

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C01B 13/14

C04B 35/01 C06B 33/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410020553. X

[43] 公开日 2005 年 1 月 26 日

[11] 公开号 CN 1569617A

[22] 申请日 2004. 5. 13

[21] 申请号 200410020553. X

[71] 申请人 大连理工大学

地址 116024 辽宁省大连市甘井子区凌工路 2 号

[72] 发明人 李晓杰

[74] 专利代理机构 大连理工大学专利中心

代理人 侯明远

权利要求书 2 页 说明书 11 页

[54] 发明名称 氧化物粉末的爆轰合成方法

[57] 摘要

本发明属于物理或化学方法领域，提供了一种氧化物粉末的爆轰合成方法。其特征是以氧化物前驱体组成可稳定爆轰的爆炸物，通过引爆这种爆炸物，使氧化物前驱体在爆轰的高温、高压下反应生成氧化物粉末、纳米氧化物粉末、分子间混合的复式氧化物粉末；还可以向以上的爆炸物中添加惰性粒子，合成出纳米氧化物包覆粉末。本发明的效果和益处是，可以将元素周期表上所有能形成固体氧化物的元素制成纳米氧化物、复式氧化物、包覆粒子。该方法还具有大的前驱体选择范围，可采用多种前驱体合成出各种形态的纳米氧化物，可生产分子尺度上均匀的复式化合物，并能稳定控制、大量合成出球型、大比表面积、分散性好的纳米粉体和亚稳的纳米氧化物。

ISSN 1008-4274

1. 一种氧化物粉末的爆轰合成方法，其特征在于：

a) 以氧化物前驱体组成稳定爆轰的爆炸物，引爆这种爆炸物，在爆轰反应的产物中合成出氧化物粉末、纳米氧化物粉末、分子间混合的复式氧化物粉末的方法；

b) 以氧化物前驱体组成稳定爆轰的爆炸物，并在其中加入稳定的惰性粉末颗粒，通过引爆这种爆炸物，在爆轰产物中合成纳米氧化物，使纳米氧化物沉积在稳定的惰性颗粒表面，制成纳米氧化物包覆粉的方法。

2. 根据权利要求1所述的氧化物粉末的爆轰合成方法，其特征在于：其中所述的氧化物前驱体是稳定爆轰的单质爆炸物，包括固体、液体、气体形式的无机或有机爆炸物。

3. 根据权利要求1所述的氧化物粉末的爆轰合成方法，其特征在于：其中所述的包含氧化物前驱体稳定爆轰的爆炸物是无机、有机或两者的混合物，包括固体、液体、溶液、胶体、气溶胶、乳液、气体或它们的混合形态。

4. 根据权利要求1或3所述的氧化物粉末的爆轰合成方法，其特征在于：其中所述的固体氧化物前驱体是活性的，参与爆轰化学反应或发生热分解，固体氧化物的前驱体包括单质元素、无机盐、有机盐、酸、碱、含水氧化物、陶瓷。

5. 根据权利要求1、3或4所述的氧化物粉末的爆轰合成方法，其特征在于：其中所述的固体氧化物的前驱体包括硝酸盐、亚硝酸盐、氯酸盐、高氯酸盐、亚氯酸盐、次氯酸盐、碘酸盐、溴酸盐、高价氧化物、金属粉、

低价氧化物、醇盐、氢化物、碳化物、氮化物、氯化物、草酸盐、醋酸盐、硫化物、磷化物、碳酸盐、氢氧化物、含结晶水的氧化物、固体氧化物的含氧酸及盐，以及它们的混合物、复式化合物、溶液、混合溶液。

6. 根据权利要求1或3所述的氧化物粉末的爆轰合成方法，其特征在于：其中所述的固体氧化物的前驱体是惰性的，为氧化物、复式氧化物粉末。

7. 根据权利要求1所述的氧化物粉末的爆轰合成方法，其特征在于：其中所述的惰性粉末颗粒，为金属、氧化物、碳化物、氮化物、硅化物、硼化物、碳粒或它们的混合物、复式化合物。

氧化物粉末的爆轰合成方法

技术领域

本发明属于物理或化学方法领域，特别涉及到一种用爆轰高温高压合成氧化物粉末的方法。

背景技术

纳米粉体为纳米数量级(10^{-9} m)的超细颗粒,其尺寸范围在1~100nm量级。由于颗粒极为细小,使其晶界上的原子数目多于晶粒内部,具有高浓度晶界,且有大量处于晶粒内缺陷中心的原子。因此,纳米粉体具有小尺寸、表面与界面、量子尺寸和宏观量子隧道等效应,与同样成分组成的大颗粒微粉相比,纳米材料往往展现出许多其它结构材料无法比拟的特有性质,如超塑性、低弹性、低密度、高强度、大磁阻、低热导性、不寻常的软铁磁性、可观的磁热效应和相当大的比表面积以及透明性等等。由于纳米材料具有这样一些特性,使其在航天技术、电子、冶金、化学、生物和医学等方面有着广阔的应用前景。80年代初,随着纳米材料的问世,这种新材料引起了人们的极大关注。目前,纳米材料的制备和性质研究已成为材料科学领域内一个十分活跃而具有强大生命力的热点。并得到工业界越来越广泛的重视。

纳米氧化物有着广泛的工业用途。除了作为优异的高温陶瓷材料外,如纳米TiO₂、纳米ZnO、纳米MgO、纳米SiO₂、纳米Al₂O₃、纳米云母、纳米氧化铁等均可被用于作为化学触媒、杀菌材料、光降解材料、紫外与红外吸收材料,以及电磁或红外隐身材料等。

另外,许多复式氧化物陶瓷也都有着广泛的用途,如钇钡铜氧、镧锶铜氧等

被发现有高温超导性； $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 、 $Y_2O_3:Tb^{3+}$ 为优良的发光材料；稀土激活的碱土铝酸盐、碱土硅酸盐是优质长余晖材料；纳米铁氧体为磁性材料；钛酸铅、钛酸钡、锆钛酸铅等可作为压电晶体材料使用；钨酸锆是优异的负热膨胀材料、锰酸锂是新兴的锂电池正极材料，复式氧化物还被用作声光、磁光、电光材料等等。

这些氧化物的合成尤其是纳米氧化物的合成过程是相当复杂繁琐的，而复式氧化物陶瓷常常要求分子尺度上的均匀性，这都使工艺条件往往难于控制、合成成本大大增加、而产量往往又极低。

目前，常用的纳米粉末合成方法大体可分为固相、液相和气相合成三大类。

固相法系指利用机械粉碎、电火花爆炸、高能机械球磨等方法来制备纳米粉体。其中，高能机械球磨法是近年来发展起来的一种能够大量制备纳米粉末的方法，它无需从外部供给热能。在干燥环境中进行高能球磨，使大晶粒变为小晶粒。固相法除了用来制备单质纳米材料外，还可以通过颗粒间的固相反应直接合成纳米陶瓷粉复合材料。固相法虽具有操作简单、成本较低、易制备混合物等优点，但易引入杂质，使产品纯度降低，颗粒分布也不均匀、一般很难使混合物达到均匀混合。

气相法主要是指利用蒸发、化学气相沉积，以及气相化学反应而合成纳米粉末的方法。在惰性气体中对金属及其化合物进行加热蒸发、对蒸气冷凝可以制备清洁表面的纳米粒子，又被称为惰性气体冷凝法(Inert Gas Condensation, 简称IGC), 其加热方式有电加热、电爆炸、激光、电弧、等离子体加热等，但这种方法比较适合制备金属等熔点低、成分单一的纳米颗粒，近十几年来，虽然通过改变加热方法，如采用电弧法、等离子体法和激光束等方法来加热前驱物，成功地制备了 MgO 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 和 Y_2O_3 等高熔点纳米粉体。但这些改进成本高，使

其大规模的应用受到限制。化学气相沉积 (Chemical Vapor Deposition, 简称 CVD) 是以金属、金属化合物等为原料, 通过热源、电子束、激光辐射、等离子体作用, 使之气化, 进而在气相中进行化学反应, 并控制产物的凝聚、生长, 最终制得纳米粉体。CVD 可以在远低于材料熔点温度下合成纳米材料, 因此在非金属粒子和高熔点化合物合成方面几乎取代了惰性气体冷凝法。CVD 制得的纳米粉纯度高, 而且可以控制反应气氛进而使粒度可控, 但其技术设备要求较高, 产量较小。气相合成方法中最成熟的合成方法之一就是气相燃烧合成 (Gas Phase Combustion), 如高温气相水解合成纳米氧化钛, 是利用氢氧混合气与四氯化钛一起燃烧, 可大量地合成出各种晶型的纳米氧化钛; 还有一种方法是气相氧化法, 即在高温下加热氧和四氯化钛混合气体, 使之分解为氯气与纳米氧化钛; 这两种方法也被用于大量制取纳米二氧化硅; 气相燃烧和气相氧化虽然可以大量制取纳米氧化钛、氧化硅, 但一则是能量消耗高, 二则是产生大量腐蚀性气体, 对设备要求极高。一般气相法得到的纳米粉具有较好的分散性和较高的化学纯度, 获得混合氧化物较为困难。

液相法即湿化学法, 是纳米材料制备中比较广泛应用而活跃的一个领域。这种方法又可以大体分为溶剂蒸发法、微乳液法、沉淀法和溶胶-凝胶法。溶剂蒸发法是将溶解度大的盐溶液雾化成小液滴, 使其中的盐类均匀迅速地从溶液中析出, 再将析出物加热分解, 从而得到细微的氧化物纳米粉。它又包括冷冻干燥法、喷雾热分解法和喷雾干燥法三种。这类方法具有可连续进行、制备能力大而且制得粒子细小、分散性好等特点。但对操作条件的要求高, 需要大量的化学溶剂。微乳液法是将金属盐和一定的沉淀剂混合形成微乳状液, 并在较小的微区内控制胶粒成核、生长, 再经热处理而得到纳米粒子。该法用于 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 等的制备, 其粒子单分散性好, 但粒径的控制较为困难, 而且制得

的粒子表面往往包裹有表面活性剂分子。沉淀法是湿化学中比较重要的制备纳米粉体的方法之一。其原理是通过加入沉淀剂或在高温高压下,在水溶液和蒸气等流体中使溶液发生水解。从而生成不溶性氢氧化物或盐类,经洗涤、热分解制得纳米氧化物。用这种方法制得的纳米粒子很多,如: ZrO_2 、 $Cr_2O_3-Al_2O_3$ 、 $Al_2O_3-SiO_2$ 、 TiO_2 、 $PbTiO_3$ 等。这一合成方法中最具有潜力的是水热法和近年来出现微波水热法。

溶胶—凝胶法(sol-gel)是先使金属醇盐和无机盐水解形成溶胶,再聚合生成凝胶、获得化学组成均匀的溶胶—凝胶,最后经过干燥、焙烧制得纳米粉。以近年来出现的用硝酸盐制备溶胶—凝胶,然后燃烧合成纳米氧化物粉末的方法最具发展潜力。该方法的特点通常是采用廉价的原料、简单设备,而且所得样品粒径小、纯度较高、有一定的分散性。其缺点是在溶胶—凝胶干燥、焙烧过程中耗费较高的热能,同时会产生大量污染性气体。

而爆轰法具有合成反应速度快、合成设备简单、易放大产量的特点。但目前爆轰合成法尚只有一种应用,即利用TNT混合炸药中多余的碳份合成纳米金刚石粉,还有一些报道是在炸药中加入石墨粉末,对石墨实行高压物理破碎的方法。爆轰合成法所合成的纳米金刚石产量最高可达炸药用量的8%,由于采用的炸药为TNT与RDX或PETN这类高能炸药混合物,炸药成本较高,炸药在合成金刚石成本中约占200~350元/kg。

发明内容

本发明的目的是:提供一种合成各种氧化物、复式氧化物、纳米氧化物的方法,实现复式氧化物分子尺度上的匀化,并可在一般尺度粉末表面包覆纳米氧化物。同时,解决纳米氧化物合成的精确控制、减少污染、将降低能耗。

实现本发明的技术方案如下:

以氧化物先驱体组成可爆轰的合成纳米氧化物爆炸物，通过引爆这种爆炸物，使氧化物先驱体在爆轰的高温、高压下产生分解，并与爆轰气体中的氧、水、可燃物质产生充分反应，从而合成出氧化物、复式氧化物和纳米氧化物。

工业炸药通常分为单质炸药和混合炸药两大类，混合炸药中是由氧化剂、可燃剂、敏化剂、性能调节剂组成，而这些剂型既可以是液体，也可以是固体、气体。通常的氧化剂是硝酸盐、亚硝酸盐、次氯酸盐、氯酸盐、高氯酸盐、金属氧化物，以及硝酸、高氯酸、气态和液态氧等；可燃剂一般有木粉、燃油、氢、金属粉等可燃物质；敏化剂可使用单质炸药、气泡等，主要是增加爆轰的敏感性；而性能调节剂主要是根据炸药的不同用途作为调整其性能添加的物质，可以是活性的，也可以是惰性的。因此，在合成纳米氧化物的方法中，氧化物先驱体既可以是单质的炸药，也可以作为氧化剂加入，或者作为可燃剂、敏化剂、调整剂加入，所采用的氧化物先驱体有很大的选则范围。

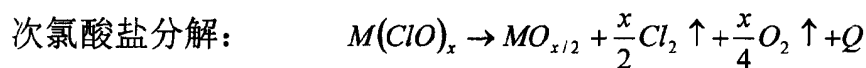
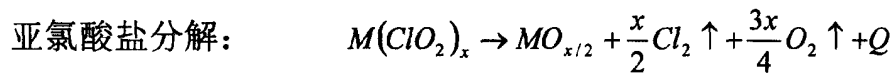
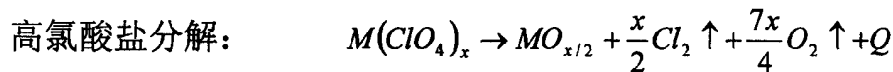
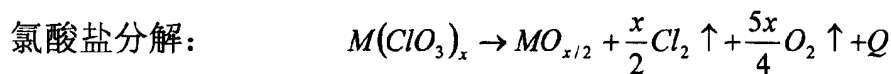
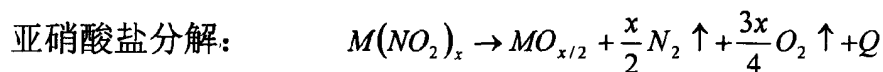
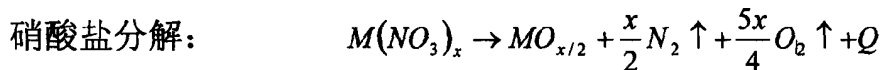
氧化物先驱体在爆轰波中的反应过程十分复杂，这与氧化物先驱体的结构、化学活性、化学反应形式、气体产物量有极大的关系。大体上可将氧化物先驱体区分成高活性、产气量大的一类；高活性、不产气或吸气的一类；低活性热分解类和惰性体类。

对于高活性、产气量大的一类先驱体，在爆轰时氧化物先驱体中的金属离子（或半导体、稀土元素）将充分参与爆轰反应。在爆轰反应区内高温高压会使氧化物的先驱体快速电离，在反应结束后金属离子与氧离子在气态爆轰产物中发生聚合，然后结晶、长大，但由于高压的爆轰产物迅速膨胀、降温，氧化物的晶粒长大过程也将随之停止，于是可生成尺度极小的纳米氧化物。而且在粒子高速凝聚过程中，晶粒的择优生长方向作用不大，因此易形成球型粒子。这类氧化物先驱体包括了大量含金属离子（或半导体、稀土元素）的无机化合

物与有机化合物，包括自身能发生爆炸性分解的单质化合物（即炸药）、能提供大量氧气的氧化剂、可提供大量燃烧热量并在燃烧后产生大量气体的燃料和能与爆轰产物发生强烈水化反应的化合物。

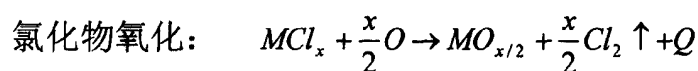
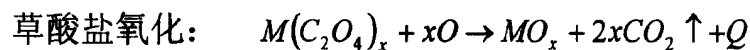
单质包括了如雷酸银、 $Mg(NO_3)_2 \cdot 3C_2H_5OH$ 、苦味酸盐、高氯酸盐等等；

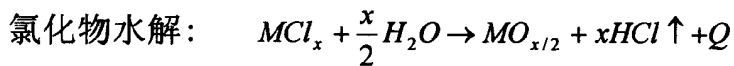
以氧化剂形式为氧化物前驱体，即是使用在加热状态下分解为氧化物与并大量放氧的化合物，以及它们的溶液形式作为前驱体，如：硝酸盐、硝酸氧盐、亚硝酸盐、亚氯酸盐、氯酸盐、高氯酸盐和高价态氧化物等，氧化物的先驱体将有如下分解方式（其中 M 代表金属或半导体元素， Q 代表反应热， x 代表化合价可以是分数）：



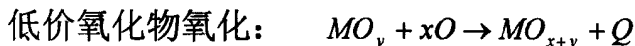
也可以使用溴酸盐、碘酸盐形式加入，对于铬氧化物合成还可以使用铬酐、重铬酸铵等。

当选择可燃剂形式作为氧化物前驱体时，即采用可以在氧中燃烧的化合物或产生强烈水解反应的化合物作为前驱体，如氢化物、氮化物、硫化物、磷化物、氯化物、草酸盐、醋酸盐、醇盐等有机盐、硅烷、硼烷等烷类衍生物等。氧化物的先驱体在爆轰出的活性氧中，将发生如下氧化与水解反应：

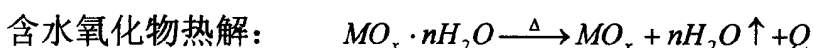


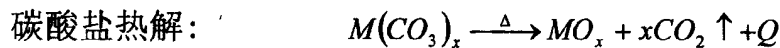
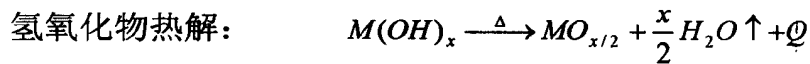


对于高活性、不产气或吸气的一类前驱体，这一类前驱体在爆轰反应过程中可能发生熔化、气化和高速的表面反应。气化将与氧发生充分反应，其反应过程与前者相近；对于发生熔化的前驱体，在爆轰波的强烈压力与高速气流下将被破碎、雾化为纳米颗粒，并与氧化合为氧化物；熔化和气化类的前驱体也可以产生球型纳米粉。对于发生固态表面化学反应一类的前驱体，将会一边与爆轰气体中的氧、水反应，一边被反应高温、高压和高速气流破碎成不规则的纳米粉。这类前驱体以单质粉、缺氧的氧化物为主，在爆轰过程中发生如下氧化反应。



对于低活性热分解类前驱体，这类前驱体不参与爆轰化学反应，但在爆轰反应中发生热解，释放出大量的气体物质。如含水氧化物（尤其是含结晶水的氧化物）、氢氧化物、能热解成固态氧化物的含氧酸及其盐、氧化物胶体、碳酸盐、硫酸盐等都属于这一类。这类材料在爆轰反应区内吸收大量的反应热和非等熵压缩热，但在反应区中由于爆轰压力远高于前驱体中气体物质的临界压力，因此，在爆轰反应区中气体产物不会大量地溢出前驱体，而在爆轰产物的膨胀区，前驱体外界压力快速下降，前驱体中的气体产物会高速膨胀，蒸发的水和分解的气体会在氧化物内部形成巨大的压力，气体向氧化物外部强烈溢出，将从内部对氧化物粒子形成爆破作用，所以会对粒子造成破碎细化，并同时在粒子上产生气化孔洞，形成大比表面积的粒子。具有代表性的这类反应如下：





最后一类前驱体是完全惰性的氧化物粒子或其他易碎化合物，当前驱体作为惰性组分加入炸药中时，纳米粒子的形成主要依靠热机械效应产生破碎作用。易碎的前驱体粒子会在爆轰的高温下形成不均匀的温升，不均匀的温升产生热应力与热裂纹，在爆轰高压下粒子会进一步发生物理粉碎。这里除热作用外与研磨效应没有本质的区别，唯一的好处是当爆轰产物全部是气体时，不会混入其他固体杂质。但是如果使用这类完全惰性的前驱体与其他类的前驱体共同加入炸药中进行爆轰时，这将提供给我们一种在惰性的前驱体表面涂覆纳米氧化物的新方法。这时我们可以不限于氧化物，可以使用各种稳定的陶瓷粉末、金属、碳等作为纳米载体，而在炸药中加入有较强活性的氧化物前驱体，在爆轰过程中新生的氧化物会向载体颗粒表面沉积、生长，于是就可以制出了表面涂覆纳米氧化物的复合粒子。

综上所述，利用爆轰法不但可以制备各种形态纳米氧化物粒子，纳米表面陶瓷，如果利用混合盐、尤其是利用已经达到分子间混合的溶液、胶体在爆轰中分解，还可以制造出分子间均匀的复式氧化物，如钇钡铜氧、镧锶铜氧等高温超导陶瓷； $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ 发光材料；稀土激活的碱土铝酸盐、碱土硅酸盐、纳米铁氧体、钛酸铅、钛酸钡、锆钛酸铅、钨酸锆、锰酸锂等。因此，爆轰合成方法是一种通用的氧化物合成方法，可以将元素周期表上所有能形成固体氧化物的元素制成纳米氧化物、复式氧化物和包覆粒子。

另外，由于爆轰合成的纳米粒子形态与爆轰状态、所选择前驱物有着极大的关系，因此，也就可通过调节前驱物、前驱物状态，以及爆轰速度、爆轰压力、爆热等爆轰参数，有效地对纳米氧化物的结晶形式、颗粒大小施行控制。

而这些参数均可以通过炸药成分、密度、形态实行控制，并且对于一种确定的炸药配比，这些参数也是非常容易固定的。因此，爆轰合成法也就是一种易于调节和控制纳米颗粒尺度、晶型，并能稳定其粒度、晶型的好方法。

具体技术方案可按如下步骤进行：

首先，选则适当的氧化物前驱体，按照炸药组分计算其氧平衡，根据氧平衡配入适当的氧化剂和燃烧剂。为保证制出混合物能正常爆轰，加入一定的敏化剂，如单质炸药、混合炸药、孔隙等。按所需制备的氧化物和前驱体特性，可采用粉末炸药、压装炸药、浇铸炸药，或调制成液体炸药、水胶炸药、乳化炸药、浆状炸药，以及气体混合型和气体悬浮型炸药。

然后，将这种炸药置入密封的爆轰容器中引爆（引爆方式不限，可采用雷管、高压放电、激光、微波、高能粒子束等方式起爆），回收其固体产物就可获得所需的纳米氧化物。纳米氧化物的尺度、晶型、比表面积等参数可由混合物的爆轰参数调节。

本发明的效果和益处是：

1、本发明是一种普适的合成氧化物的方法，可以将元素周期表上所有能形成固体氧化物的元素制成纳米氧化物、复式氧化物、包覆粒子。

2、具有大的前驱物选择范围，可采用多种前驱体合成纳米氧化物。如可使用铝粉、氢氧化铝、铝溶胶、硝酸铝、铝醇盐合成纳米氧化铝；使用钛粉、普通氧化钛、偏钛酸、钛溶胶、硝酸钛、硝酸氧钛、四氯化钛、三氯化钛、二氯化钛、钛醇盐、草酸钛等制备纳米氧化钛。这将有利于合成各种形态的纳米颗粒，同时也利于降低合成成本，使该合成方法成为是一种简单、廉价的制取纳米氧化物的方法。

3、本发明是一种适用于合成混合型纳米氧化物的方法；如可用钇钡铜的硝

酸盐作为先驱体制备钇钡铜氧化合物；使用硝酸钡、硝酸钛制备纳米钛酸钡。

4、该方法可以用于制备具有纳米氧化物包覆表面的复合粉末。

5、可通过控制爆炸物的爆轰参数，稳定控制所合成纳米粉末性能。

6、由于爆轰合成过程是一种气态合成过程，可合成出球体、大比表面积、分散性好的纳米粉体。

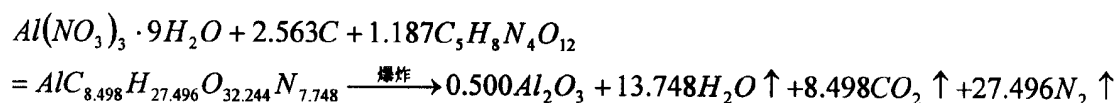
7、由于爆轰合成过程的合成速度极快，在1~10微秒量级，可以合成出亚稳的纳米氧化物。

8、本发明是一种适用于大量合成纳米材料方法，一般每公斤混合物可生产出纳米氧化物100~500克，所以纳米氧化物产量只受爆炸容器大小的限制，以单次爆破5kg混合物容器计，每日按100次爆破计，可日产50~250kg纳米粉；而当使用大型容器或多个容器进行合成时，纳米粉产量将有更大幅度的提高，达到日产吨到十几吨是完全可能的。

具体实施方式

实施例1

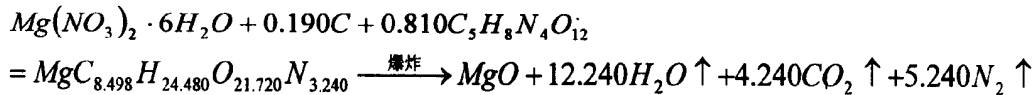
将九水硝酸铝、泰安炸药粉各1kg混合，加入82克木炭粉，爆轰按如下化学方程进行，达到了氧平衡：



将上述炸药置入直径3米的球型容器中用8号雷管引爆，可得到135g纳米氧化铝，为直径小于50nm的球型粉末。

实施例2

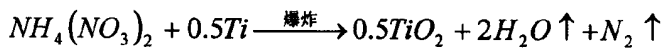
将六水硝酸镁、泰安炸药粉各1kg混合，加入9克木炭粉，爆轰按如下化学方程进行，达到了氧平衡：



将上述炸药置入直径 3 米的球型容器中用 8 号雷管引爆，可得到 157g 纳米氧化镁，为直径小于 50nm 的球型粉末。

实施例 3

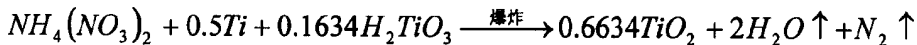
将 2kg 硝酸铵粉混合加入 600g 钛粉，爆轰按如下化学方程进行，达到了氧平衡：



将上述炸药置入直径 3 米的球型容器中用 50g 太安引爆，可得到 1kg 纳米氧化钛。

实施例 4

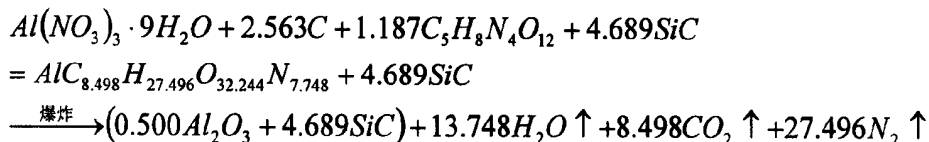
将 2kg 硝酸铵粉混合加入 600g 钛粉，再加入 200 克偏钛酸，爆轰按如下化学方程进行，达到了氧平衡：



将上述炸药置入直径 3 米的球型容器中用 50g 太安引爆，可得到 1.32kg 纳米氧化钛。

实施例 5

将九水硝酸铝、泰安炸药粉各 1kg 混合，加入 82 克木炭粉，再加入 500 克碳化硅微米粉，爆轰按如下化学方程进行，达到了氧平衡：



将上述炸药置入直径 3 米的球型容器中用 8 号雷管引爆，可得到 635g 纳米氧化铝涂覆表面的碳化硅粉。