

文章编号:1673-9981(2010)04-0454-04

气相氧化铝制备及在节能灯中应用

吴春蕾, 刘 莉, 杨本意, 康 旭

(广州吉必盛科技实业有限公司, 广东 广州 510663)

摘 要:介绍了气相氧化铝制备工艺及其特性, 综述了其在节能灯中的应用研究进展, 对其未来发展进行了展望。

关键词:气相氧化铝; 制备; 节能灯

中图分类号: TB 383.1 **文献标识码:** A

无机纳米粉体材料是指颗粒尺寸介于1~100 nm的材料。当无机粒子尺寸进入纳米级别时, 会逐渐表现出表面效应、量子尺寸效应和小尺寸效应, 导致纳米粒子呈现与宏观物质显著不同的光、电、磁、声、热及超导性等特性。进而在催化、非线性光学、功能陶瓷、磁性材料、照明、航空航天、医药及新材料开发等方面有广阔的应用前景^[1]。

气相法是制备纳米粉体重要方法, 具有所得粉末纯度高、颗粒尺寸小、比表面积大、组分容易控制等优点^[2]。通过该法制备的纳米氧化铝除具备上述特点外, 还具有硬度高、耐热耐腐蚀、表面带正电性的优点, 使其在诸多高新技术行业呈现广阔应用前景, 特别是在节能照明领域, 更是发挥了关键作用。本文综述了气相纳米氧化铝制备方法及其在节能照明行业中应用, 对其发展前景进行了展望。

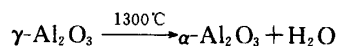
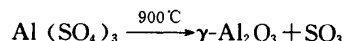
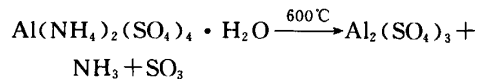
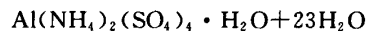
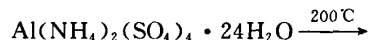
1 气相氧化铝制备

纳米氧化铝的制备核心关键是控制晶粒尺寸、缺陷尺寸、晶界宽度和晶型。气相法制备氧化铝方法主要有气相蒸发法、化学气相沉积法和惰性气体加压凝聚还原法。

1.1 气相蒸发法

通过等离子体、激光蒸发、电子束加热、电弧加热等方式将高熔点的物质蒸发汽化, 使之在气体状

态下发生物理或化学反应, 最后在惰性气体的冲撞中冷却凝聚成超细微粉。由于颗粒的形成是在很高的温度梯度下完成的, 因此制备的氧化铝颗粒很细, 且颗粒的团聚、凝聚等形态特征可以得到很好的控制, 化学反应方程式如下。



1.2 化学气相沉积法

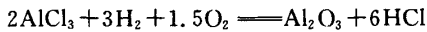
化学气相沉积法(CVD)是让一种和几种气体在高温下发生热分解或者热化学反应, 在气相中析出超微细颗粒的过程。它作为纳米粒子的合成方法具有多功能、产品纯、工艺可控性好和过程连续性等优点。利用这种方法可以大规模制备TiO₂、SiO₂、ZnO、Al₂O₃及ZrO₂等无机纳米氧化物材料。

利用化学气相沉积法制备气相氧化铝是通过使AlCl₃溶液在远离热力学计算的临界反应温度条件下, 形成很高的过饱和蒸汽压, 高温下与氢气和氧气混合气水解反应形成氧化铝, 然后高温自动凝聚形成大量的晶核, 这些晶核在加热区不断长大, 聚集成

收稿日期:2010-10-28

作者简介:吴春蕾(1972—),男,山东人,博士,高级工程师。

颗粒,进而随着惰性气流进入低温聚集区,颗粒长大,聚集、晶化停止,最终在收集器内收集到粉末^[3-4].该特殊的生产工艺是由 Degussa 公司在 60 多年前发明的,注册商标为 AEROXIDE®.气相法合成纳米氧化铝的优点是反应条件易控制、产物易精制,可通过控制反应气体来得到少团聚或不团聚的超细粉末,颗粒分散性好、粒径小、分布窄.其化学反应方程式为:



1.3 惰性气体凝聚加原位加高压法

该法通常是在真空蒸发室内充入低压惰性气体,通过加热使原料气化或形成等离子体,与惰性气体原子碰撞而失去能量,然后聚冷使之凝结成超细粉体.此法成本太高,不适合工业化生产^[6].

2 气相氧化铝的性能

气相氧化铝外观为蓬松的白色洁净粉末,原生颗粒直径在 7~40 nm 之间,原生颗粒不是孤立存在,而是团聚成几百纳米大小的团聚颗粒,颗粒间堆密度低,容易在水体系里分散,图 1 为气相法氧化铝的所拥有的独特结构的计算机模型.

气相氧化铝的另外一个特点就是纯度高,由于使用的原材料完全出自化学反应,其产品最终纯度超过 99.6%,重金属含量一般低于常规方法的检

出极限.而且有多种方法改变气相氧化铝的表面和结构.例如通过控制合成工艺,可以将氧化铝的比表面积控制在 50~150 m²/g,以满足各种应用的要求.气相氧化铝很多方面和气相二氧化硅类似,但是在光特性,热特性,电特性等方面不同于气相二氧化硅.荧光灯保护膜中应用最广泛气相氧化铝的理化性能列于表 1.

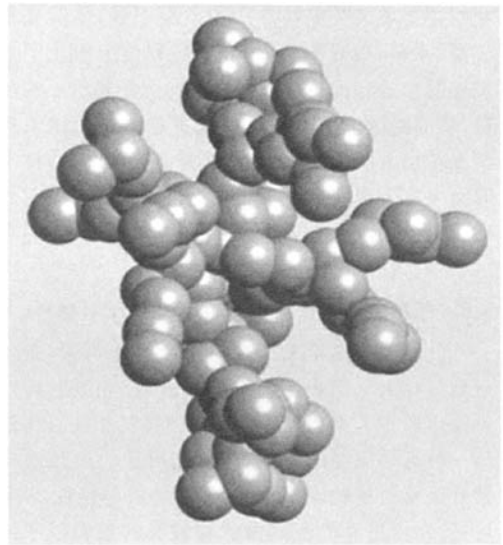


图 1 气相法纳米氧化铝形貌计算机模型

表 1 气相法氧化铝主要产品的物化数据

BET 比表面积 (/m ² ·g ⁻¹)	平均粒径 /nm	PH 值	填充密度 (/g·L ⁻¹)	105℃, 2 h 下 干燥失重 w/%	1000℃, 2h 下 灼烧减量 w/%
100±15	15	4.5~5.5	50	≤5.0	≤3.0
w(Al ₂ O ₃)/%	w(SiO ₂)/%	w(Fe ₂ O ₃)/%	w(TiO ₂)/%	w(游离 HCl)/%	w(筛余物)/%
≥99.6	≤0.1	≤0.2	≤0.1	≤0.5	≤0.05

3 气相氧化铝在节能照明中的应用

近年来,为实现低碳可持续发展、提高能源使用效率,照明用节能荧光灯被赋予了重大的意义,各国政府也花大力气推行使用荧光灯,并鼓励开发更高发光效率、更长寿命的荧光灯产品.气相法生产的氧化铝具有颗粒细、纯度高、良好的可分散性和表面带

正电的特性,它广泛的应用于节能荧光灯等领域^[6-7].

3.1 气相氧化铝作为荧光粉层加固剂

常用的直管型荧光灯和玻管弯管型的紧凑型荧光灯,荧光粉相互之间以及和玻璃表面的粘合性较差,容易产生脱粉问题,因此通常需要在荧光粉中额外添加高纯、纳米级别的颗粒进行加固.由于气相氧化铝纯度高,对紫外光和可见光的吸收极少,添加后

不影响灯管的可见光发射,因此气相纳米氧化铝粉被广泛应用到照明荧光粉加固中.气相法氧化铝的聚集体颗粒粒径在 $0.1\sim 0.2\ \mu\text{m}$,可以作为粒度为 $6\sim 10\ \mu\text{m}$ 左右的荧光粉的填充细粉,所以在荧光粉料浆中添加 $2\%\sim 5\%$ 气相氧化铝作为无机粘结剂,其表面带有正电荷,而荧光粉和玻璃均带有负电荷,因此可以明显的增强荧光粉相互之间以及和灯管之间的粘结力,避免荧光粉的脱落.另外,这些气相氧化铝还会填入荧光粉涂层的空缺之处,使荧光粉层光滑、平整,发光均匀,还在一定程度上阻止了汞向玻璃的渗透和钠从玻管内表面向荧光粉粉层的热扩散,从而减缓了玻璃管的黑化进程和黑色钠汞齐在荧光粉层上的生成,使灯管的光衰降低^[8].马林等研究结果也表明利用纳米氧化铝包覆可以保护荧光粉体、增进稳定性、改善其热劣化性能、减少汞的吸附沉积,有效降低光衰^[9].

3.2 气相氧化铝作为选择性紫外线反射材料

气相氧化铝粉末外观呈白色不透明状,光线照射到气相氧化铝表面会发生光散射.光散射特性以及原生粒子大小和集集体结构使得气相法氧化铝成为一种近乎完美的光学介质,即可作为波长选择性紫外线反射材料.图2为氧化铝的散射特性.从图2可见,在可见光的范围内各种波长的散射因子区别不大,但是在紫外区散射因子急剧上升,这意味着在相同的情况下,光的散射强度在 $254\ \text{nm}$ 处要比在 $500\ \text{nm}$ (绿光)处高出16倍;比 $800\ \text{nm}$ (红光)处的散射强度高出30倍.因此,荧光灯管内侧的氧化铝保护膜对于可见光近乎透明,但却会反射透过荧光粉层的紫外光,使其继续激发荧光粉发光,从而提高了荧光灯的发光效率.

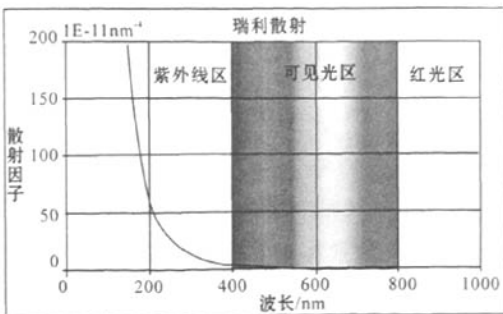


图2 气相氧化铝光散射特性

3.3 气相氧化铝作为荧光灯中汞扩散阻挡层

未应用纳米氧化铝的灯管不断有一些汞通过荧光材料层扩散到玻璃管内,形成钠汞齐,并随着时间的推移灯管渐变灰色.这种效应一方面使产生紫外线的汞损失,另一方面灰色的灯管会吸收更多的可见光将其转换成热,造成发光效率降低.为了弥补这些损失必须增加汞的用量并提高功率,但这会导致灯管更热,从而进一步加剧汞的扩散,并带来环境压力问题.如果涂覆一层氧化铝在灯管内侧作为有效的汞阻挡层,可将所需的有毒重金属用量大大减少,同时提高了荧光灯的光效、流明,延长了荧光灯的使用寿命.国际上一些著名的荧光灯制造商普遍采用这种设计生产高质量的荧光灯.表2为氧化铝保护膜和没有氧化铝保护膜荧光灯的实验数据对比结果.从表中可以看出,在同样的工艺条件下,没有氧化铝保护膜的2组荧光灯的初始光通量更强,这是由可见光通过氧化铝保护膜有 1% 左右的衰减造成的;但是1000小时后带氧化铝保护膜的1组荧光灯的光通量和光衰明显好于没有保护膜的2组荧光灯,充分显示了带氧化铝保护膜设计的优越性.

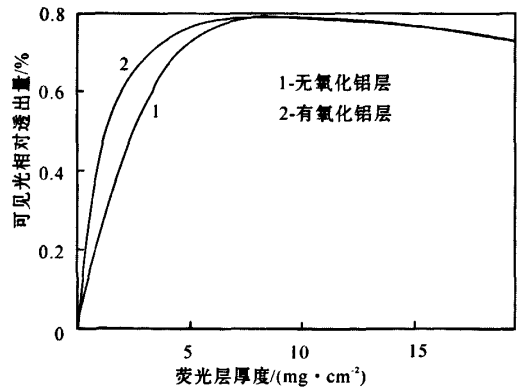


图3 荧光粉层厚度对可见光相对透出量的影响

气相氧化铝保护膜的使用,除了降低水银使用量,提高荧光灯寿命和光通量外,还可以在保持相同流明输出的情况下,降低荧光层的厚度.如果取保护膜层的厚度为 $2.2\ \text{mg}/\text{cm}^2$,并计算在此情况下,荧光粉层的厚度与荧光粉层产生的可见光的相对透出量的关系,如图3中曲线2所示.由图3可见,对于达到最大可见光透出量时候,采用氧化铝保护膜层后,荧光粉层的厚度仅为 $6.9\ \text{mg}/\text{cm}^2$,比无氧化铝

保护膜时的荧光粉层厚度(9.3 mg/cm²)薄了不少,也就是当保护膜层的厚度为2.2 mg/cm²及荧光粉产生的可见光的透出量相同时,荧光粉层的厚度可以减少约25%^[10]。

表2 气相氧化铝保护膜对紧凑型荧光灯发光效率影响

荧光灯	氧化铝保护膜	荧光粉涂层	初始光通量/Lm	1000h光通量/Lm	1000h光衰/%	2000h光通量/Lm	2000h光衰/%
1组	有	有	914	884	3.28	875.3	4.23
2组	无	有	925.3	867.6	6.23	858.33	7.24

4 结 语

气相氧化铝作为一种重要的功能材料,具有广阔的应用前景和发展潜力,国外公司和研究机构无论是在制备技术还是在应用方面都取得了显著的成就。而我国在该领域研究还处于起步阶段,特别是大规模制备,还处在探索实验时期。目前,国内气相氧化铝基本全部依赖进口,一定程度上制约了节能照明产业发展。我国“十二五”期间将对能源结构进行重点调整,加大节能力度,提高传统清洁能源利用水平,节能低碳已成为社会可持续发展必然。这也直接推动了国内节能照明产业的快速发展,使原料材料气相氧化硅供求矛盾更为突出。

以广州吉必盛科技实业有限公司为龙头的企业,已经积累了丰富的气相法合成纳米氧化硅的经验,加上广大科研院所的合作努力下,可以预计,在不久的将来,气相氧化铝的规模制备技术会产生新的突破,从而使其在节能照明以及其它高科技尖端行业开辟出更加广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] 张立德. 超微粉体制备与应用技术[M]. 北京:中国石化出版社,2001.
- [2] 张玉龙,李长德. 纳米技术与纳米塑料[M]. 北京:中国轻工业出版社,2002.
- [3] 李玲,向航. 功能材料与纳米技术[M]. 北京:化学工业出版社,2001.
- [4] 张少明,胡双启. 纳米氧化铝粉末的合成技术[J]. 稀有金属,2004,28(4):735-737.
- [5] 孙志昂,陈燕. 搅拌球磨机在 α -氧化铝超细粉碎中的应用[J]. 硅酸盐通报,1997,16(2):68-71.
- [6] 李庆丰,戴遐明. 高纯氧化铝制备新方法及其应用研究[J]. 中国粉体技术,2000(6):263.
- [7] 巩运兰,王为,高俊丽. 氧化铝多孔膜红外吸波性能研究[J]. 材料工程,1999(9):32-35.
- [8] 杨云霞,袁双龙. 节能荧光灯中纳米保护膜的应用研究[J]. 光源与照明,2008(3):1-5.
- [9] 马林,胡建国. 溶胶法荧光粉包膜及灯管涂膜的研究[J]. 光源与照明,2003(3):16-19.
- [10] 张贤利,李福生. 荧光粉层-氧化铝保护膜层光学特性的研究[J]. 照明工程学报,2001,12(1):9-11.

THE preparation of fumed alumina and its' application in energy-saving lamp

WU Chun-lei, LIU Li, YANG Ben-yi, KANG Xu

(Guangzhou GBS High-Tech & Industrial Co., Ltd., Guangzhou 510663, China)

Abstract: The characteristics and preparation of fumed alumina was reviewed in this paper. The progress of its application in energy-saving lamp area was summarized, The future developing trend of fumed alumina was also prospected.

Key words: fumed alumina; preparation; energy-saving lamp