

文章编号:1000-2278(2004)03-0186-07

湿化学法制备纳米氧化铝粉末的研究进展

宋然然 隋万美

(青岛大学理工学院物理系,266071)

摘 要

最新发展的纳米材料技术赋予了传统结构陶瓷许多优异性能,湿化学法制备纳米氧化铝粉末是对传统氧化铝陶瓷进行纳米化技术改性的重要手段。本文综述了湿化学法制备纳米氧化铝粉末工艺方法的最新进展,如溶胶-凝胶法,沉淀法,水热法和乳液法,对纳米氧化铝粉末制备技术的发展趋势进行了展望。

关键词:纳米,湿化学法,氧化铝粉末,陶瓷材料

中图分类号:TQ174.76*5 文献标识码:A

PROGRESS IN PREPARATION OF NANO-SIZED ALUMINA POWDERS BY WET CHEMICAL METHODS

Song Ranran Sui Wanmei

(Physics Department, Qingdao University,266071)

Abstract

Nanometer material, an emerging and rapidly growing field referred to as nano-technology, has brought many excellent properties to the traditional ceramics. Preparation of nano-sized alumina powders by wet chemical methods is an important technology to improve the properties of traditional alumina ceramics. This review summarizes the recent progress in various synthesis methods of nano-sized alumina powders, including sol-gel method, precipitation method, hydrothermal method, and emulsion method, etc. Furthermore, the future trend of this area is also presented.

Keywords nanometer, wet chemical method, alumina powders, ceramic materials

1 前 言

氧化铝陶瓷以其耐高温、耐腐蚀、抗氧化等优良特性,成为当今世界上生产量最大、应用最广的工业陶瓷材料之一。而最新发展起来的氧化铝陶瓷晶粒尺寸纳米化技术,使其比普通氧化铝有着更为优异的物理化学性质,在催化剂技术、精细陶瓷与功能材料等方面有着广泛的应用前景^[1]。作为起始原料的纳米氧

化铝粉体的质量好坏直接影响最终成品的质量,因此如何制备性能优良的纳米氧化铝粉体一直是研究的热点。

纳米陶瓷粉体的制备方法归纳起来可分为物理法和化学法两大类^[2],而纳米氧化铝粉多采用化学法制备,化学法包括化学气相法和湿化学法。化学气相法中原料在反应前必须完全气化,这需要消耗很多的能量,而且反应需要大量的惰性气体,这两方面导致成本偏高,不适合大批量工业化生产。湿化学法是通

收稿日期:2004-06-20

基金项目:山东省自然科学基金资助项目(编号:Y2000F08)

作者简介:宋然然,女,硕士生

过液相来合成粉体, 由于在液相中配制, 可实现分子原子水平上的均匀混合, 制得的粉体颗粒小, 高纯度, 形状规整, 粒径分布范围窄。因此, 湿化学法成为制备理想陶瓷粉末的最有希望的方法, 也是研究最多的方法^[1]。

在湿化学法制备纳米粉过程中, 从前驱体制备、陈化到干燥、煅烧的每一阶段均可导致晶粒的长大和团聚, 因此在湿化学法制粉中如何防止晶粒的长大和团聚就显得尤其重要。如纳米氧化铝粉体制备中, 过渡型氧化铝大约在 1100~1250℃ 才能转变为 α 型氧化铝, 经高温相变后晶粒的尺寸一般生长到 > 100nm, 因此如何降低相转变温度也一直是研究的重点和难点。下面介绍几种常用的湿化学法制备纳米氧化铝粉体的原理和工艺过程, 并着重介绍了近几年在颗粒细化、减少团聚和降低相转变温度研究方面取得的主要进展。

2 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是利用金属醇盐或无机盐的水解和聚合反应制备氢氧化铝均匀溶胶, 再浓缩成透明凝胶, 经过干燥、热处理等工序, 最后得到不同晶型的氧化铝。根据原料的不同可将溶胶-凝胶法分为醇铝水解法和无机盐溶胶-凝胶法。

2.1 醇铝水解法

在 90 年代初, 国内外对这种方法进行了很多研究和改进。它的主要优点是有益于制备高纯或特纯的 Al_2O_3 粉体, 这是因为此法是室温附近的湿化学反应, 原料可以用蒸馏法或重结晶法保证纯度, 同时整个工艺过程不需要添加其它离子。但是醇盐价格高, 有机溶剂多有毒性, 而且在高温热处理时, 粒子易于快速团聚。

制备过程中, 将醇铝盐(乙醇铝^[50]或异丙醇铝^[50]等)溶解于有机溶剂中, 逐滴加入蒸馏水, 醇铝盐经过水解, 聚合成溶胶, 随着水的加入溶胶转变为凝胶, 凝胶经干燥煅烧后可得到不同晶型的 Al_2O_3 超细粉末, 但是 α 相转变温度较高 (1200~1250℃), 导致 α - Al_2O_3 粒径偏大。国外有人用乙酸作稳定剂, 由异丙氧铝和二甘醇单乙基醚制得无水粘稠铝溶胶, 在

950℃ 下完成了 γ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - Al_2O_3 的相转变, 转变过程中没有出现 θ 相^[7]。

2.2 无机盐溶胶-凝胶法

与醇铝水解法相比, 无机盐溶胶-凝胶法避免了使用昂贵的醇盐和有毒的有机溶剂, 但有可能引入杂质离子, 需要对凝胶进行水洗或醇洗。根据溶胶的不同成因可大致将近年来的实验分为以下三类:

(1) 传统胶体法

在 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ^[89] 或 AlCl_3 ^[100] 等溶液中滴加氨水或 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液^[22], 控制反应条件, 在酸性(pH=4~5)和碱性环境(pH=9~10)中都可以得到稳定的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶胶。对氨水和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液的滴加顺序尚有不同观点。李明月^[9]等人认为只能将 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 滴加到氨水中才能得到稳定的勃姆石沉淀, 但也有论文^[9]是将氨水滴加到快速搅拌地 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 中得到 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶胶。

为了减少溶胶干燥及热分解过程中的团聚现象, 获得尺寸细小的纳米粉, 可采用向 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶胶中添加有机分散剂的方法。常用的分散剂有聚乙烯醇(PVA)^[9]和聚乙二醇(PEG)^[12], 利用高分子不规则的线形结构, 阻止胶体粒子之间的碰撞, 而且在干凝胶煅烧过程中, 高分子燃烧后留下的空隙使 Al_2O_3 晶粒难以团聚, 得到尺寸细小(10nm)颗粒均匀的 γ - Al_2O_3 粉体。但煅烧过程中发生明显团聚, α - Al_2O_3 颗粒尺寸达到 100~150nm^[9]。

(2) 有机聚合凝胶法(高分子网络凝胶法)

有机单体聚合形成不断生长的刚性有机聚合网络, 限制了铝离子在溶液中的移动, 在干燥和煅烧过程中, 分子接触和聚集的机会减少, 有益于形成颗粒尺寸小、团聚少的纳米粉体。其典型工艺 Pechini 法的基本过程是^[11]: 羧酸和醇的脂化, 由金属螯合物之间利用羟基羧酸和多羟基醇的聚酯作用形成聚合树脂前驱体, 而离子均匀分布在随机分枝的聚合分子间。最常用的是柠檬酸和乙二醇。在乳酸铝中加少量的乙二醇作为聚合剂, 控制柠檬酸和乙二醇的比例为 3.6 (wt); 并在聚酯反应过程中使用微波加热, 可得到比表面积为 14.7m²/g 的 Al_2O_3 粉^[12]。

与此类似, 在强酸性环境中, 蔗糖可以自聚合或与聚乙烯醇聚合生成三维网络结构的树脂。Das 等人通过这个反应, 在 600℃ 不经过 γ 相直接得到 α - Al_2O_3 粉^[13]。Mitchell 等人根据 Das 的假设, 认为

提高蔗糖溶液的浓度也可以在 600℃ 下得到 α - Al_2O_3 粉,但实验在 600℃ 只得到包含少量分散 α - Al_2O_3 的 γ - Al_2O_3 粉^[14],在 1250℃ 下煅烧得到粒径为 25nm 的松散 α - Al_2O_3 粉。他认为 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相转变缓慢是由于蔗糖聚合生成的网络树脂的分散作用使得材料的密度太低。除 Pechini 法的聚酯反应外,还可利用丙烯酰胺自由基聚合反应获得凝胶,在 1100℃ 下煅烧得到 10nm 左右的 Al_2O_3 粉体^[15]。

(3) 金属络合凝胶法

金属络合凝胶法的基本思想是由络合反应形成具有较大或复杂配体的络合物,减少前驱液中的自由离子,络合物通过氢键建立网络凝胶。在制备前驱液时添加络合剂,控制反应条件,如溶液的 pH 值、温度和浓度等,经蒸发除去溶剂后可得到凝胶。常用的络合剂有柠檬酸^[16]、三乙醇胺(TEA)等。

典型的实验过程如下:在 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中加入 TEA,生成 Al^{3+} -TEA 络合物,当摩尔比 TEA: $\text{Al}^{3+} > 6$ 时,经 1025℃ 煅烧后,制得平均粒径为 25nm 的 α - Al_2O_3 粉^[17]。若生成 Al^{3+} -TEA 络合物后加入蔗糖,可以促进络合反应进行,生成的络合物分散在蔗糖的网络结构中形成凝胶,经 1150℃ 热处理后,得到粒径约为 20nm 的 α - Al_2O_3 粉^[18]。

在干燥过程中,由于凝胶内包裹着大量的溶剂和水,因表面能和毛细管力的作用使凝胶聚结,且温度越高聚结越严重。因此,在溶胶-凝胶法制备超细粒子的过程中,凝胶干燥是工艺关键之一,虽然完全避免团聚是很困难的,但选择合适的干燥工艺和条件可以有效地控制团聚的状态,包括键合机制,团聚的尺寸和结构等。主要的干燥方法包括冷冻干燥法、加压干燥法、共沸蒸馏法及微波干燥等。

冷冻干燥法十几年前就应用在氧化物陶瓷粉体制备过程中了^[19]。在液相法制粉过程中溶胶和凝胶都吸附了大量的水作为分散介质,冷冻干燥法利用低温负压将这些水分从冷冻液中不经溶解直接升华,以达到排除液相、防止形成硬团聚的目的。由此可知冷冻干燥法包括连续的两步:胶体中溶剂的冷冻和溶剂的升华。此法中溶剂的选择非常重要,一般要求溶剂的熔点接近室温和具有较高的气压。常用的溶剂有丁醇^[20]和水^[21]。

加压干燥法是将含有有机溶剂的溶胶放入高压

釜中,控制升温,利用有机溶剂的挥发来增加体系的压力,当达到一定的温度和压力后,瞬间放压达到减少团聚的效果。以异丙醇铝两步水解制得的溶胶为原料,使用加压干燥法可制得粒径 5nm 左右的无硬团聚 Al_2O_3 粉^[6]。

共沸蒸馏法是将凝胶中的水与有机溶剂(正丁醇^[22]、甲苯^[23])形成的共沸物蒸出。由于水与正丁醇在 93℃ 形成的共沸物中水的含量达 45%,所以能有效地将水脱除,留下非常稳定的氢氧化铝-正丁醇溶胶体系,使颗粒间相互接近和形成化学键的可能性几乎被消除,从而有效地防止了硬团聚体的形成。采用这种方法干燥凝胶,经 1150℃ 煅烧,制得了尺寸分布均匀、呈球形的 α - Al_2O_3 超细粉体,其平均粒径为 68nm。

微波干燥是一种速度快、效果好、有前景的制备超微细粉的干燥方法,但是还没有关于它在氧化铝制粉中应用的报道。现在还没有针对实验要求设计的微波炉,已有的类似实验^[24]都是使用家用微波炉,不能满足实验过程中控温、排气、耐腐蚀等要求,也就不能准确控制干燥过程。微波燃烧合成法把干燥和热处理过程结合在一起,大大缩短了制粉时间,且得到的粉体具有良好的烧结性能^[25,26]。

为了进一步减少 α - Al_2O_3 粉末的粒径,降低热处理过程中 α - Al_2O_3 相变温度,采用了诸多辅助工艺措施,其中向溶胶中添加晶种被证明是一种有效的方法。不含添加剂的纯氧化铝的相转变温度高于 1200℃,而且会产生严重的团聚,得到的粉末要在 1600℃ 才能烧结致密。添加细晶 α - Al_2O_3 作为晶种后,相转变温度可降低 100℃,而且粉末在 1150℃ 就可以烧结致密(>97% TD)^[27]。作为改进,通过高纯氧化铝球磨原位引入晶种,并添加 ZnF_2 和 AlF_3 ,可显著降低亚稳态氧化铝的相转变温度。该工艺制备的铝凝胶经 900℃ 煅烧可得到平均粒径 40nm 的 α - Al_2O_3 纳米粉^[8]。

将 Pechini 聚酯过程与添加晶种两种方法结合起来,也取得了很好的结果,将相转变温度降低到 900℃^[28]。本实验中晶种的制备过程值得注意:调节 pH 值使高纯 α - Al_2O_3 粉在液体中均匀分散,然后经两次离心分离(500rpm 和 1600rpm)使颗粒沉降,以上层胶态溶液中含有的 α - Al_2O_3 作为晶种,再向此溶

液中添加柠檬酸和乙二醇。但是由于实验使用的离心分离转速较低,晶种的粒径在微米级范围,只制备出微米级氧化铝。

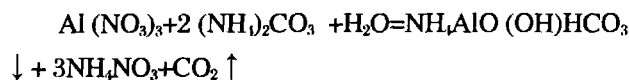
此外,利用 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 和氨水反应生成溶胶过程中的副产物 NH_4NO_3 , 或者添加适量的 NH_4NO_3 , 在分解过程中放出的大量能量 (210kJ mol^{-1}), 可达到与添加细晶 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 类似的结果^[27]。同时加入 NH_4NO_3 和细晶 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 可将相转变温度降低到 900°C 且经无水乙醇球磨后,粉末仅含有软团聚^[27]。

3 沉淀法

沉淀法就是在金属盐溶液中加入适当的沉淀剂,得到前驱体沉淀,再热解煅烧沉淀物得到纳米陶瓷粉体。沉淀法因原料成本低,设备及工艺简单,易于工业化,在生产高纯超细氧化铝粉末时有其优势。近年来研究使用的不同反应体系主要有以下三种:

3.1 硝酸铝+碳酸铵体系

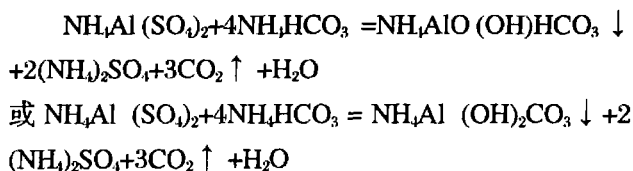
以硝酸铝为母液,碳酸铵为沉淀剂,其反应方程式为:



该反应体系在酸性($\text{pH}>5$)和碱性条件下都可以得到纳米粉体,但在碱性条件下结果较好^[30]。两种添加顺序,将 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液加入 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液^[31]或相反^[30],都可以得到碳酸铝胺($\text{NH}_4\text{AlO}(\text{OH})\text{HCO}_3$)沉淀。较好的实验结果是将 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液以一定的速度加入到 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液中, 1150°C 下煅烧沉淀可得到粒径小于 50nm 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体^[31]。

3.2 硫酸铝铵+碳酸氢铵体系

以硫酸铝铵为母液,碳酸氢铵为沉淀剂,其反应方程式为:



这是目前研究最多的反应体系^[32-35]。两种添加顺序也都可以得到沉淀。较好的实验结果是在 $\text{pH}=8$ 、 $0\sim 10.0$ 之间,按一定摩尔比例,将 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 溶液加

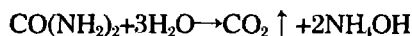
入 NH_4HCO_3 溶液中,所得沉淀经洗涤干燥即得碳酸铝胺前驱体粉末, 1050°C 下煅烧该粉末,得到粒径 $5\sim 20\text{nm}$ 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体^[32]。

采用先缓慢滴加碳酸氢铵至稍过量,然后以喷雾混合的方式,可使沉淀过程保持均相,获得平均粒径为 30nm 的 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 前驱体粉末。喷雾混合方式可使溶液的 pH 值迅速上升,有利于爆发形核,而前驱沉淀物的晶核数目越多,产物的粒径就越小^[36]。

为了避免形成严重的硬团聚,在沉淀过程中引入超声波分散^[30,34]技术手段取得了较好的结果。超声波通过空化效应、力学热学等作用,即可分散颗粒又可加速前驱体成核和控制晶核的长大和团聚。但是声强过强,会产生大量气泡,使超声波不易辐射到整个液体空间,因而在远离声源的地方作用减弱。所以,要达到良好的反团聚效果必须选择适当的声学参数。

3.3 无机盐+尿素均相沉淀体系

在反应体系中加入尿素,随着温度升高,尿素分解生成沉淀剂 NH_4OH 。



沉淀剂 NH_4OH 在溶液中均匀分布,使沉淀均匀缓慢地生成,在沉淀过程中反应容器内一直保持均相。国外有人通过计算 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 AlCl_3 三种不同体系中均相沉淀所需的反应活化能,和尿素分解过程中释放的能量对比后,证明了尿素分解过程决定了沉淀速度,而且在 AlCl_3 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 系统中的沉淀过程最终生成了溶胶,而在 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液中最终得到的是沉淀颗粒^[37]。有研究表明,在 $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]/[\text{Al}^{3+}]=5.4$ 时,调节 Al^{3+} 的浓度可以控制 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉的颗粒尺寸分布、团聚程度和气孔率^[38]。

使用尿素酶可以在室温下分解尿素,从 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液中得到 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀,经 1200°C 煅烧后,沉淀转变为松散的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体,但是溶液的浓度不可过高,以防止尿素溶解,影响到沉淀的生成^[39]。

4 水热法

水热法是指在密封的反应容器(高压釜)中,以水或有机溶剂为反应介质,通过对反应容器加热创造一个高温高压的反应环境来制备材料的方法。水热法是

制备结晶良好、无团聚超细纳米陶瓷粉体的优选方法之一。其基本原理是,在高温高压下一些氢氧化物在水中的溶解度大于对应的氧化物在水中的溶解度,于是氢氧化物溶于水同时析出氧化物。但是在高温高压下 Al_2O_3 的溶解度大于 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 所以要在热液条件下直接制备氧化铝粉体必须添加有机溶剂或其它物质,如在中性水介质中加入一定量的 KBr 粉末或用 1,4 丁二醇为反应介质,得到的粉体均为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 且 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 微晶的形貌以六角板状为主^[40]。

水热过程中的温度、压力、处理时间以及溶液的成份和所用前驱体种类等对生成的氧化物颗粒的大小形状有很大影响。采用新配制的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体为前驱物,以水为反应介质和相应的后处理,可得到长针状 Al_2O_3 晶粒,但以水和正丁醇的混合液为反应介质,得到的是板状 Al_2O_3 晶粒^[41]。

近来国外有人以 TENOH 作为 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液的胶溶剂,所得的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶胶更易于成核,再加入 $0.3\mu\text{m}$ 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为晶种,使 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 在 200°C 直接转变为亚微米级 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[42]。考虑到本实验使用的是微米级 Al_2O_3 晶种,若使用纳米级 Al_2O_3 晶种,选择合适的反应条件,是有希望获得纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 微晶体。

5 乳浊液法

乳浊液法是一种新颖的制粉方法,主要是利用 w/o 型乳浊液体系的特殊结构, Al^{3+} 可以溶解在水相中,形成极其微小而且被表面活性剂和油相包围着的水核。这些水核可使氧化铝成核、生长、聚结、团聚等过程局限在一个微小的球形液滴中,从而形成球形颗粒,又避免了颗粒之间进一步团聚。乳浊液法制粉的关键是要形成稳定的 w/o 型微乳液以及选择合适的反应条件。将 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 凝胶和油酸^[43]、矿物油^[44]等混合搅拌可得到稳定的乳浊液。

控制 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 凝胶和油酸的体积比在 45:55 到 35:65 的范围内,混合搅拌可得到稳定的乳浊液,经老化后,在无氧气的气氛中 1000°C 煅烧 30min,可得到粒径 $<60\text{nm}$ 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末。需要说明的是,作者认为在热处理过程中油酸蒸发、分解成碳,剩余的碳可以抑制 α 相变过程中的 Al_2O_3 团聚,因此在无氧气

的气氛煅烧是为了防止碳氧化,但是这些碳作为杂质对氧化铝粉的物理化学性质是有一定影响的。而一般认为,在制粉过程中添加的有机物在煅烧时的氧化可起到类似燃料的作用,碳的燃烧可大大提高周围的温度,二氧化碳等气体的排出也有利于减少粉末团聚。将乳浊液法和溶胶-凝胶法、沉淀法结合起来,如溶胶-乳浊液-凝胶法^[45]及在乳浊液中进行均相沉淀^[46]也都取得了很好的结果。目前国内对乳浊液法制氧化铝粉的研究还很少。与其它液相法相比,乳浊液在对纳米微粒表面进行包覆、修饰方面有明显的优势,值得进行深入研究。

6 发展趋势

综上所述,在纳米氧化铝粉末制备方法中,溶胶-凝胶法是目前研究最多最常用的方法;沉淀法的工艺最为简单,已应用在大规模工业生产中;水热法不需要高温煅烧,制备工艺较为简单,而且粉末团聚少,反应活性高,是一种很有发展前途的制粉方法,已经引起了高度重视;乳浊液法的研究还处于起步阶段,特别需要进一步实验发现更多的可用于超细颗粒合成的乳浊液体系,但该方法已经显示出明显的技术优势。

与固相合成工艺法相比,虽然采用湿化学法制备的氧化铝粉末粒径小,纯度高,均匀性好,相转变温度低,但在干燥及热分解过程中仍不可避免地存在团聚问题。为进一步控制最终颗粒尺寸,应着重采取措施解决干燥及热分解过程导致的颗粒长大问题。如真空干燥、冷冻干燥、共沸蒸馏、微波法干燥以及燃烧合成、水热合成等均是湿化学法制备纳米氧化铝粉末的有效技术措施。因此,应对其开展进一步的深入研究。开发具有细晶、高纯、粒度分布窄的氧化铝粉末的低成本大规模合成方法将有力促进纳米氧化铝精细材料在介电、超塑性、催化等领域的快速发展与应用。

参考文献

- 1 尹衍升,张景德. 氧化铝陶瓷及其复合材料,北京:化学工业出版社,2001.7
- 2 朱教群,梅炳初,陈艳林. 纳米陶瓷材料的制备和力学性能,佛

- 山陶瓷, 2002(1):1-4
- 3 唐阳清, 周馨我. 超细高纯氧化铝的制备, 材料导报, 1995.9 (6):39-43
- 4 余忠清, 赵秦生, 张启修. 溶胶-凝胶法制备超细球形氧化铝粉末, 无机材料学报, 1994.9 (4): 475-479
- 5 张美鸽, 林兰生. 异丙醇铝水解制备超微细高纯氧化铝, 应用化学, 1993.10(5): 99
- 6 杨咏来, 宁桂玲. 加压干燥法制备无硬团聚氧化铝纳米粉, 材料研究学报, 1999.13(1): 63
- 7 Naoufal Bahlawane, Tadahiko Watanabe. New Sol-Gel Route for the Preparation of Pure α -Alumina at 950°C, J Am Ceram Soc, 2000.83 (9):2324-2326
- 8 Yi-quan Wu, Yu-feng Zhang, Xiao-xian Huang et al. Preparation of platelike nano alpha alumina particles, Ceramics International, 2001.27(3): 265-268
- 9 李月明, 周健儿, 顾幸男等. 溶胶-凝胶法制备 Al_2O_3 纳米粉, 中国陶瓷, 2002.38(5): 4-6
- 10 曾文明, 陈念贻, 归林华等. 无机盐制备氧化铝纳米粉及其物理化学的研究, 无机材料学报, 1998.13(6): 887
- 11 Pechini M.P, U S Pat, 3330 607.1967
M. T. Hern á ndez, M. Gonz á lez. Synthesis of resins as alpha-alumina precursors by the Pechini method using microwave and infrared heating, J Eur Ceram Soc, 2002.22(16): 2861-2868
- 12 R N Das, A Bandyopadhyay, S Bose. J Am Ceram Soc, 2001.84: 2421
- 13 Mitchell Lyndon D, Whitfield P S, Margeson J et al. Sucrose synthesis of nanoparticulate alumina, J Mater Sci Lett, 2002.21 (22): 1773-1775
- 14 王宏志, 高濂, 李炜群等. 高分子网络凝胶法制备纳米 α - Al_2O_3 粉体, 无机材料学报, 2000.15(2): 356-360
- 15 陈忠, 杨松青, 蒋汉瀛. 溶胶-凝胶法制备高纯超细氧化铝, 无机盐工业, 1997.27(4):10-12
- 16 Ranjan K Pati, Jagadish C Ray, Pranchanan Pramanik. Synthesis of Nanocrystalline α -Alumina Powder Using Triethanolamine, J Am Ceram Soc, 2002.85(12): 2849-2852
- 17 A. Janbeya, Ranjan K. Patib, Saad Tahirc et al. A new chemical route for the synthesis of nano-crystalline α - Al_2O_3 powder, J Eur Ceram Soc, 2001.21(12): 2285-2289
- 18 E Ponthieu, J Grimblot, E Elaloui et al. J Mat Chem, 1993.(3): 287
- 19 Ponthieu E, Payen E, Pajonk G M. Comparison of drying Procedures for the Preparation of Alumina Powders with the System Al-Alkoxide/Tertiary Butanol/Water, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1997.8(1/2/3):201-206
- 20 顾燕芳, 胡黎明, 顾家建等. 冷冻干燥法制备高活性的氧化铝超细粒子, 硅酸盐通报, 1994.13(1): 21-25
- 21 彭天右, 杜平武, 胡斌等. 共沸蒸馏法制备超细氧化铝粉体及其表征, 无机材料学报, 2000.15(6): 1097-1101
- 22 Frazee J. Wayne, Harris Thomas M. Processing of alumina low-density xerogels by ambient pressure drying, J Non Cryst Solids, 2001.285(1-3): 84-89
- 23 Ananthakumar S, Hareesh U S, Damodaran A D et al. Microwave drying of sol-gel alumina-30 vol.-%SiC precursor for particulate ceramic matrix composites, British Ceramic Transactions, 1998.97(5):.236-239
- 24 Kiminami R.H.G.A., Morelli M R., Folz D C. Microwave synthesis of alumina powders, Am Ceram Soc Bull. 2000.79(3): 63-67
- 25 Ananthakumar S, Krishnapriya G, Damodaran A D. Thermal decomposition characteristics of boehmite gels under microwave heating and associated microstructural features, Mat Lett. 1998.35(1-2):95-99
- 26 S Rajendan. Production of Ultrafine alpha-alumina Powders and Fabrication of Fine Grained Strong Ceramics, J Mater Sci, 1994.29:5664-5672
- 27 Fuh-Shan Shiau, Tsang-Tse Fang. Low-temperature synthesis of α -alumina using citrate process with α -alumina seeding, Materials Chemistry and Physics, 1999.60(1): 91-94
- 28 Li Ji Guang, Sun Xudong. Synthesis and sintering behavior of a nanocrystalline α -alumina powder, Acta Mater. 2000.48(12): 3103-3112
- 29 王雅娟. 超声波-沉淀法制备氧化铝超细粉末, 北京化工大学硕士学位论文, 2002
- 30 要红昌, 碳酸铝铵热分解法制备超细氧化铝粉体, 郑州大学硕士学位论文, 2002
- 31 林元华, 张中太, 黄传勇等. 先驱体热解法制备高纯超细 α - Al_2O_3 粉体, 硅酸盐学报, 2000, 28(3):268-271
- 32 陈彩凤. 均相沉淀法制备纳米氧化铝粉体的研究, 江苏理工大学硕士学位论文, 2002,
- 33 陈志刚, 陈彩凤, 刘苏. 超声场中湿法制备 Al_2O_3 纳米粉工艺研究, 硅酸盐学报, 2003.31(2): 213-217
- 34 Zhongjun Li, Xun Feng, Hongchang Yao. Ultrafine alumina powders derived from ammonium aluminum carbonate hydroxide, J Mater Sci, 2004.39(6): 2267-2269
- 35 李江 潘裕柏等. 均相沉淀法制备纳米 Al_2O_3 先驱体, 中国陶瓷, 2002.38(6):13-16
- 36 Monteiro, Precipitation of Alumina Precursor Powders Using

- Urea, University of California, Berkeley. PHD.
- 37 Y ü ksel Sarikaya, Kezban Ada, T ü lay Alemdaroglu. The effect of Al^{3+} concentration on the properties of alumina powders obtained by reaction between aluminium sulphate and urea in boiling aqueous solution, *J Eur Ceram Soc*, 2002.22 (12): 1905–1910
- 38 Ferhat Kara, G ü lcan Sahin. Hydrated aluminium sulfate precipitation by enzyme-catalysed urea decomposition, *J Eur Ceram Soc*, 2000.20(6): 689–694
- 39 王步国,田明原. 水热条件下直接制备的 $\alpha - Al_2O_3$ 微晶的形态特征, *科学通报*, 1997.42(24):2663–2667
- 40 施尔畏,仲维卓,栾怀顺等. 水热法制备 $\alpha - Al_2O_3$ 微粉中氢氧化铝转变为氧化铝的过程, *无机材料学报*, 1992.7(3): 300–306
- 41 Juan Yang, Sen Mei, Jos é M F Ferreira. Hydrothermal Synthesis of Submicrometer $\alpha - Al_2O_3$ from Seeded Tetraethylammonium Hydroxide–Peptized Aluminum Hydroxide, *J Am Ceram Soc*, 2003.86(12): 2055–2058
- 42 Chih-Peng Lin, Shaw-Bing Wen, Ting-Tai Lee. Preparation of Nanometer-Sized $\alpha - Al_2O_3$ Powders by Calcining an Emulsion of Boehmite and Oleic Acid, *J Am Ceram Soc*, 2002.85(1):129–133
- 43 Y ü ksel Sarikaya; T ü lay Alemdaroglu et al. Determination of the shape, size and porosity of fine $\alpha - Al_2O_3$ powders prepared by emulsion evaporation, *J Eur Ceram Soc*, 2002.22 (3): 305–309
- 44 Ponthieu, E.; Payen, E.; Grimblot, J. Ultrafine alumina powders via a sol-emulsion-gel method, *J Non Cryst Solids*, 1992. 147–48: 598–605
- 45 Kato S, Makino T, Unuma H. Enzyme catalyzed preparation of hollow alumina precursor using emulsion template, *J Ceram Soc Jpn*, 2001.109(1268):369–371