

纳米 Al_2O_3 粉体的制备、改性及其 α 相变控制的研究

摘 要

本文首先以 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 和 NH_4HCO_3 为原料, 用沉淀法制备了一种氧化铝的新型前驱体—碳酸铝铵 (AACH), 对其制备工艺进行了研究。接着对碳酸铝铵进行了焙烧实验, 研究了其在升温过程中的相变行为, 结果表明: 纯 AACH 在 1200°C 保温 1.5h 的情况下才能 100% 转变为 α 氧化铝, 而在这样高的温度下, 粒子之间会形成烧结颈, 从而使粉体产物在形貌上出现所谓“树枝状”结构, 给粉体使用时的分散带来了困难。

为了消除这种“树枝状”结构, 本文通过掺杂 TiO_2 、 MgO 、 ZnO 等物质来降低氧化铝 α 相变温度, 从而抑制“树枝状”结构的形成, 控制粉体颗粒的粒径。结果表明: 这三种物质均有明显的降低氧化铝 α 相变温度, 促进氧化铝 α 相变的作用, 得到的焙烧产物中基本上没有“树枝状”结构。

用作催化剂载体的氧化铝粉体需要有良好的热稳定性。本文研究了 SiO_2 、 ZrO_2 这两种物质对氧化铝的热稳定性能的影响。结果表明 SiO_2 优于 ZrO_2 : 5% SiO_2 添加的样品在 1200°C 焙烧 2h 后粒子粒径仍然保持在 10nm 左右。

关键词: 碳酸铝铵 α - Al_2O_3 相变 籽晶 掺杂 热稳定性

Preparation Modification and the Control of α -Phase-Transformation of Ultrafined Al_2O_3 Powder

Abstract

A new precursor of Al_2O_3 has been synthesized by precipitation method, using $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ and NH_4HCO_3 as raw materials. Some research work has been done on the preparation process. The phase transformation behavior during heat-treatment has been studied. The results show that the α -phase-transformation of pure AACH can be completed by heating at 1200°C for two hours. But under this temperature, the alumina particles will be sintered together, which can lead to the formation of bough-like structures. And these bough-like structure will make the powder difficult to be dispersed.

To resolve this problem, TiO_2 , MgO , ZnO have been used as doping materials. The results show that these three kind of materials are effective to reduce the α -phase-transformation temperature and accelerate the α -Phase-Transformation process. No bough-like structure was found in the doping production of heat-treatment.

As far as alumina powder is concerned, on the contrary, the excellent thermal stability is needed as catalyst carrier. The effects of SiO_2 and ZrO_2 on the thermal stability of alumina powder has been studied. The results show that SiO_2 is effective to stabilize Al_2O_3 powder, which can be drawn from the fact that the particle size of the sample with 5% SiO_2 doped can be kept around 10nm after calcined at 1200°C for two hours.

Key words: AACH, α - Al_2O_3 , phase-transformation, seeds, doping, thermal stability

独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得合肥工业大学或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名：

朱瑞玉

签字日期：2004年4月9日

月 日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解合肥工业大学有关保留、使用学位论文的规定，有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人授权合肥工业大学可以将学位论文的全部或部分内 容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。

(保密的学位论文在解密后适用本授权书)

学位论文作者签名：

朱瑞玉

导师签名：

吴玉华

签字日期：2004年4月9日

签字日期：04年4月9日

学位论文作者毕业后去向：

留校

工作单位：

淮阴工学院机械工程系

电话：0517-3591021

通讯地址：

江苏省淮阴市北京北路1号

邮编：223001

致 谢

本论文工作是在导师吴玉程教授、王文芳副教授悉心指导下完成的。论文工作期间得到了中国科学院固体物理研究所所长崔平研究员、纳米技术应用与发展中心主任李勇研究员的关心和指导，并为课题的完成提供了良好的实验条件，为作者提供了良好的生活条件。导师不但传授我专业知识，还让我理解了做人的道理与为人处世的真谛，四位老师渊博的知识，严谨求实的作风和诲人不倦的精神，让我铭记难忘，必将受益终身。在此向他们表示真挚的感激之情，并致以崇高的敬意！

论文工作期间，师兄杨晔博士对我的研究工作给予了最无私的、重要的指导，对我的生活给予了无微不至的关心，在此表示最真心的感谢与祝福。

中科院固体所陈莉工程师、储昭琴分别为本工作提供 XRD 和 TEM 支持，在此表示衷心的感谢。

此外，还得到固体所：张怡高工、陈小川高工、郑康工程师、朱京鸣实验师、田兴友博士、张勇博士、何豪博士、刘文涛博士、陈晓明博士、郑瑾博士、杨树磊、陈林、胡坤等，以及我的同学：欧欣、舒霞、刘敏、王川、金云光、胡磊等的帮助，在此一并表示感谢。

最后要感谢的是我的家人：我的父母，这三年中是他们用辛勤的劳动换来的微薄薪水养活了我这个成年人！



2004 年 4 月

第一章 绪论

§ 1.1 陶瓷粉体概述

1.1.1 干粉颗粒的团聚^[1-5]

由于粉体颗粒间普遍存在范德华力和库仑力，粉体颗粒极易团聚，而且颗粒越小，团聚越严重，这给粉体使用时的分散带来困难。

陶瓷干粉的团聚又可以分为软团聚和硬团聚。软团聚的粉体颗粒之间作用力主要是范德华力和库仑力；硬团聚粉体颗粒之间除了范德华力和库仑力之外还存在着化学键合的作用，它与粉体的具体的制备工艺和过程控制有关。这两种团聚在陶瓷粉体中普遍存在，其团聚结构如图 1.1 所示：

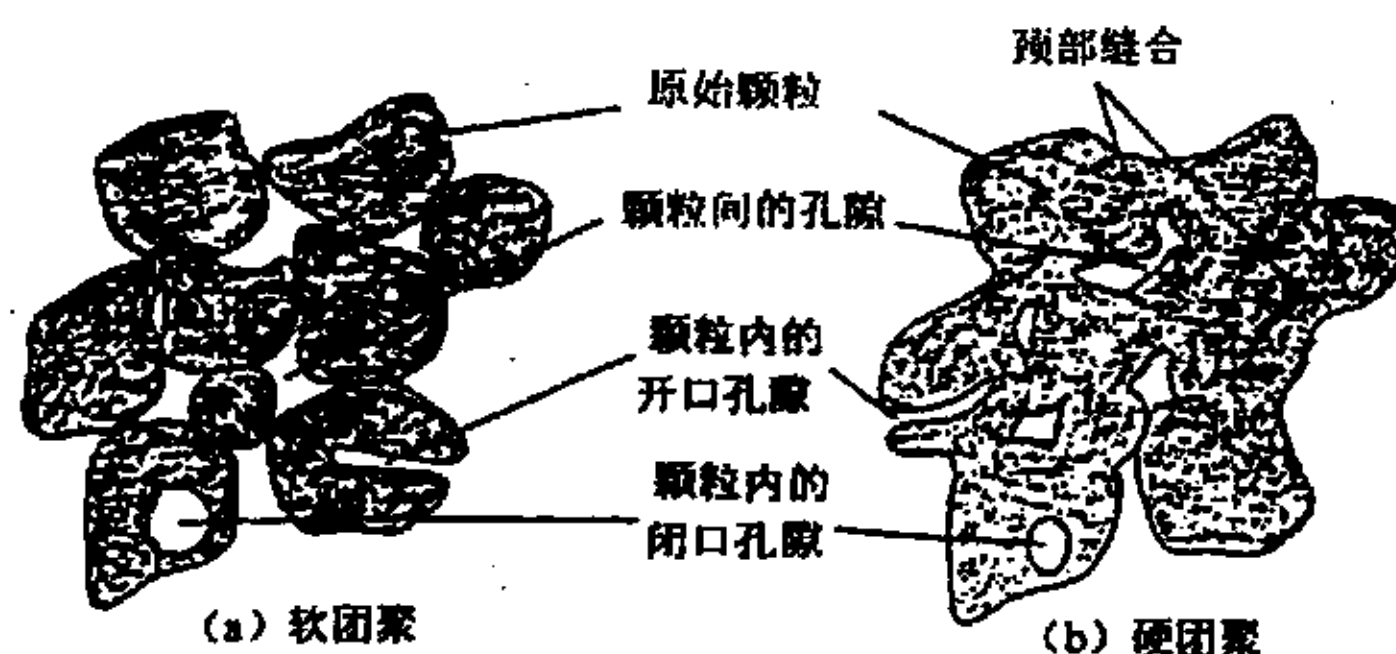


图 1.1 软团聚和硬团聚的结构

其中，软团聚可以通过一些化学的作用或施加机械能的方式加以消除；硬团聚由于颗粒之间结合紧密，只通过化学的作用是不够的，必须以大功率的超声波或球磨等机械方式来打开。

1.1.2 粉体颗粒分散在液体介质中的行为

1.1.2.1 颗粒在液体介质中的相互作用力^[2, 6]

颗粒在分散介质中的相互作用力非常复杂，除了伦敦—范德华力和库仑力外，还有溶剂化力、憎水力、毛细管力、水动力他们与液体介质直接相关。颗粒在液体中由于吸附了一层极性物质，形成溶剂化层，当颗粒相互靠近时极化层重叠，产生排斥力，即所谓的溶剂化力；如果颗粒表面被介质良好润湿，当两个颗粒接近到一定距离时，在其劲部形成液桥 (liquid bridge)，在液桥中存在一定的压力差，使颗粒相互吸引，这便是颗粒间的毛细管力；憎水力是一种长程作用力，其强度高于范德华力，它与憎水颗粒在水中趋向团聚的现象有关，其作用范围是 70nm，对此尚未有完整的理论解释；水动力普遍存在与固相

含量高的悬浮液中，当两个颗粒相互接近时，液-液间的剪切应力阻止颗粒的接近，当颗粒分开时它又表现为引力，其作用复杂。

1.1.2.2 液体介质中颗粒表面电荷来源^[2]

所有颗粒在液体介质中其表面都是带电的。就水相分散介质而言，颗粒在其中表面电荷有五中来源：1) 例如在 AgI 颗粒的水相分散系中加入 AgNO₃ 或 KI 溶液，由于 AgI 颗粒表面对 Ag⁺ 或 I⁻ 的吸附作用使颗粒表面带电；2) 由于颗粒表面的基团直接电离而带电；3) 颗粒结构中离子替换所致，如 Al³⁺ 替换 SiO₂ 中的 Si⁴⁺ 使颗粒表面电平衡破坏，从而就能吸附溶液中的离子；4) 由于颗粒表面吸附特殊离子而使颗粒表面带电；5) 由于颗粒晶体的各向异性而使颗粒表面带电。颗粒在液体介质中表面带电情况直接影响到其在液体介质中的分散行为，可以通过通过测量颗粒在液体介质中的 Zeta 电位、X 荧光光谱 (XRF)、等离子发射光谱 (ICP)、红外光谱 (IR)、原子吸收 (AAS)、核磁共振等方法来考察和分析颗粒表面的状态及特征。

1.1.2.3 颗粒表面的 Zeta 电位^[7, 8]

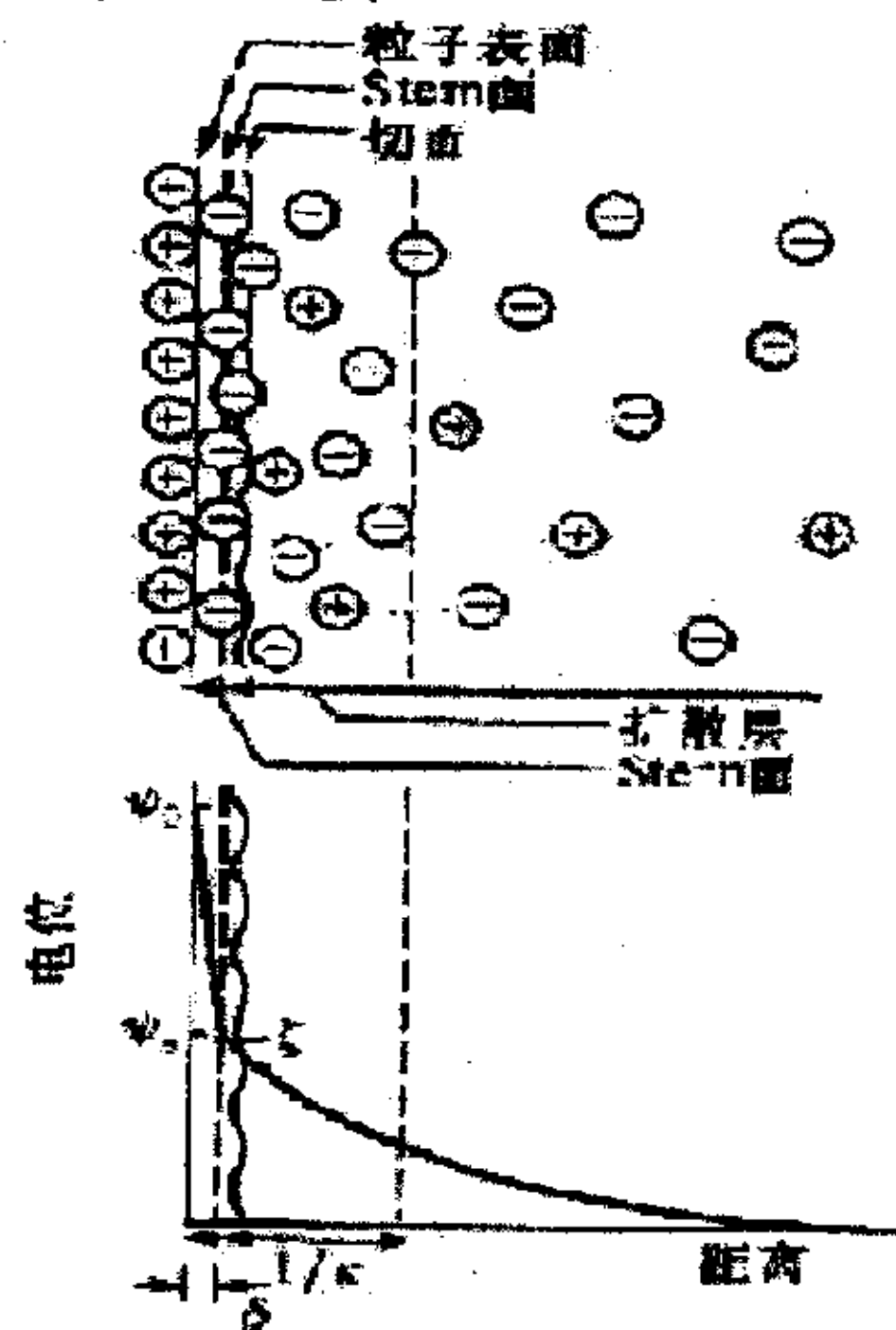


图 1.2 双电层结构及 Zeta 电位示意图

颗粒表面带有电荷，借静电库仑引力和其他引力将介质中一些反号离子紧密吸附构成紧密层。在紧密层以外的范围内，溶液中的正负离子在与颗粒间库仑力和热运动这两种作用下呈现出一定的位置分

布，这个范围称为扩散层。紧密层与扩散层之间的界面成为斯特恩（stern）层，这便构成了双电层。固体表面所吸附的水分子膜与紧密层离子的水化分子又构成了固定层，固定层以外的范围称为可动层，固定层与可动层之间的界面称为剪切面。剪切面的位置相对于介质本体处的电位差称为 ξ （Zeta）电位，它可以通过电泳仪或 Zeta 电位仪测出。图 1.2 给出了颗粒表面的双电层及 Zeta 电位结构示意图：在分散介质中颗粒带着固定层运动，固它运动时表现的是动电位，个颗粒都带同号电荷，相互排斥，这种作用能阻止颗粒间团聚，使颗粒保持分散状态。Zeta 电位的高低直接关系到粉体颗粒之间的排斥力的大小，Zeta 电位高，则排斥力大，粉体颗粒不易团聚，分散体系稳定，相反则不稳定，所以 Zeta 电位对粉体分散有相当的意义。

§ 1.2 氧化铝简述

1.2.1 氧化铝的晶体结构

氧化铝是目前氧化物中比较重要的一种，它广泛的应用在各种结构和功能陶瓷中^[9、10、11]，氧化铝有很多的晶型，不同的晶型有着不同的应用。所以有必要介绍一下氧化铝的晶体结构，以及他们之间的转变规律。

氧化铝有十几种晶型，其中常见的有 α 、 β 、 γ 、 θ 、 η 、 δ 、 κ 、 x 等，一般的分类的方法为：首先根据 O^{2-} 排列结构分成 Fcc 和 Hcp 两大类，然后再在 O^{2-} 排列结构的每一大类中再依据 Al^{3+} 的亚点阵的不同分成不同的相^[12]，见表 1.1。在这些相中， α 相是稳定相，其余是亚稳相，随着温度的升高，这些过渡型亚稳相的氧化铝都要向稳定相— α 相转变，这种相变是晶格重构型相变，是不可逆相变。

α 氧化铝的晶体结构：氧离子呈密排六方排列，铝离子依次占据其 2/3 八面体间隙，图 1.3 是 α 氧化铝晶体在 {0001} 面投影^[13]。

表 1.1 氧化铝相的分类以及相关参数

	分类						
	Fcc				Hcp		
O^{2-}							
Al^{3+}	立方	立方	单斜	斜方	三方	斜方	六方
相 (phase)	γ	η	θ	δ	α	κ	x
密度	3.65—3.67		3.6—3.65		3.99	3.98	—

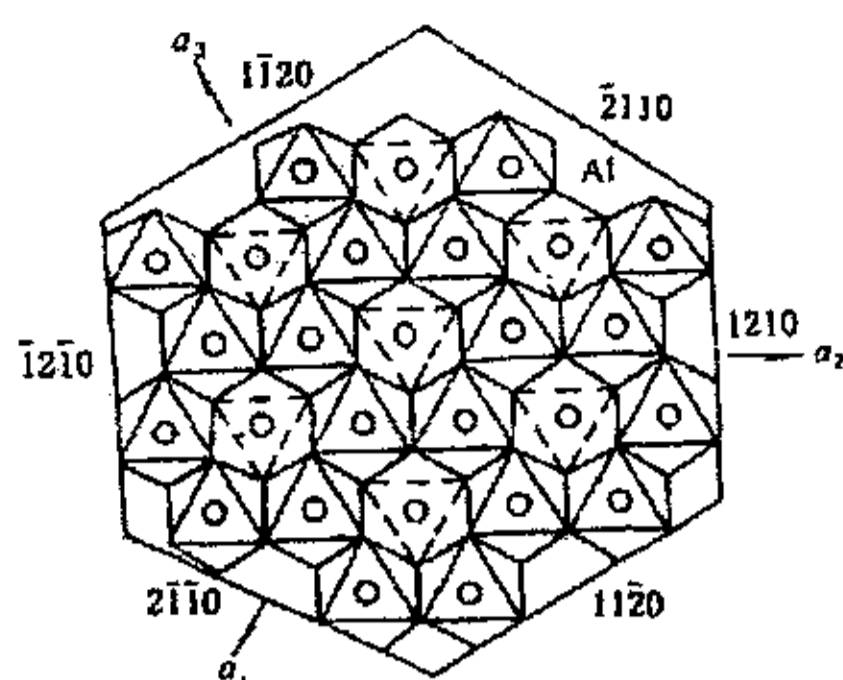


图 1.3 α 氧化铝晶体在 $\{0001\}$ 面投影

1.2.2 氧化铝的相变

由上述可知氧化铝存在很多的晶型，这些晶型中 α 相是热力学稳定相，其余的过渡相在一定的条件下（主要是升温），都会经过一定相变的途径最终转变为 α 相，以下对这种相变过程及机制做简要介绍。

1.2.2.1 过渡型相之间的相变

氧化铝过渡型相之间的相变是在氧离子为同一种排列方式下的相变，随着温度的升高，处于四面体和八面体间隙中的铝离子亚晶格的有序度提高，而且相应的晶体缺陷逐渐减少，这种相变被认为是拓扑转变^[14, 15]，即，晶体结构转变没有破坏原来晶粒的形貌，处于这种转变过程的粒子在晶粒尺寸上的变化不大。表 1.2 为古堂生^[16]利用 Scherrer 公式计算出的过渡型相氧化铝粒子的粒径和相成分的关系表，可以看出处于过渡型相的粒子的晶粒度没有较大的变化，但是在向 α 相转变后粒径急剧长大。

过渡型相之间的转变是由于铝离子局部的迁移，没有涉及到氧离子大的骨架的变化，因而所需要的能量较少^[12]，也就是说可以在较低的温度下完成，从表 1.2 可看出这一点。

表 1.2 氧化铝晶粒度与相成分的关系

Heat treatment	Phase	d/nm
Original	γ	8
1073K/2h	γ	12
1173K/2h	$\gamma + \theta$	14
1273K/2h	$\theta + \text{a little } \alpha$	16
1373K/2h	$\alpha + \text{a little } \theta$	31
1473K/2h	α	80

1.2.2.2 过渡型相到 α 相的相变

α 型的相变是由从氧离子排列为 Fcc 骨架的中间型相向氧离子排列为 Hcp 骨架的转变，属于晶格重构相变，由于涉及到离子半径较大的氧离子的移动，所以需要很多的能量，因而在没有外界能量支援的情况下，这个相变的温度就会很高，通常在 1200°C 以上^[12]。这样高的相变温度给制备纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末带来一系列不利影响：如此高的温度已经达到氧化物粉末烧结温度的下限，所以当 α 相粒子一形成就会立即长大，粒子和粒子之间产生烧结，形成烧结颈，更有可能形成“树枝状”的硬团聚的微结构^[17, 18]，使得 α 相粒子粒径增大，比表面降低；另外就工业化生产而言如此高的温度会需要很多的能耗，不利于成本的降低。

为此有必要对 α 相变的机制及其动力学过程作一探讨，以期提出一些改进的措施。

历史上人们对氧化铝的 α 相变机制有过争论，直到 1983 年 F.W.Dynys^[17] 通过对 γ 向 α 转变过程中微结构变化的研究提出氧化铝的 α 相变是一个形核、长大的过程人们对这一问题才有了较统一的认识。他认为 α 相变过程可以分为两个部分：首先是 α 相的形核，接着是 α 粒子的长大。这种过程所用的能量较大，其中能量的大部分是用来克服形核势垒^[19]。这个理论给我们的启示是，通过降低 α 相变的形核激活能不失为是降低相变温度和控制粒径长大的一个途径。但是这个理论并没有给出 α 相变过程中原子的迁移具体迁移过程以及相关的参数。

Hung-Chan Kao^[20] 给出了 θ 到 α 相转变的扩散机制，见图 1.4，从图中可以看出，氧原子是从 θ 基体穿越接口向 α 相中扩散，这样会在 θ - α 接口处产生许多空位团簇，同时扩散也导致相界

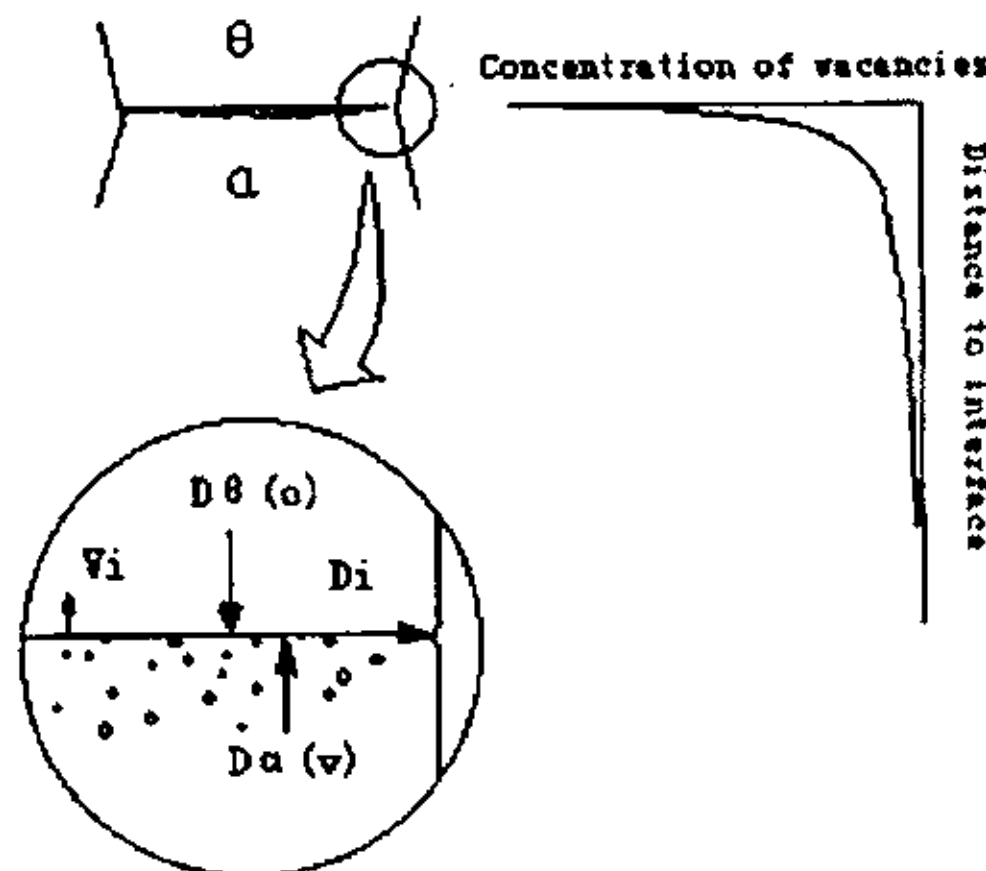


图 1.4 $\theta \rightarrow \alpha$ 相变可能的扩散路径与空位浓度分布图示

向 θ 相基体中移动。产生的空位团簇是由接近接口的浓度梯度所引起的相界扩散 (interphase boundary diffusion— D_i) 所消除的。Kao 还根据相变激活能的计算得出氧的晶格扩散是控制相变的主要因素。根据此相变机制, 只要能找出影响氧原子的晶格扩散的因素, 就有可能对 α 相变过程进行控制。

1.2.3 常见几种晶型的氧化铝的应用

1.2.3.1 γ - Al_2O_3

γ - Al_2O_3 是常用的中间型相态, 属于尖晶石型结构, 该相氧化铝制备工艺较简单, 形成温度较低, 一般在 $500-700^\circ\text{C}$ 范围内。 γ 相粒子的粒径很小, 通常在 $5-10\text{nm}$ 之间, 而且拥有巨大的比表面积。上述结构和特性赋予 γ - Al_2O_3 很多的用途。

由于巨大的比表面, γ - Al_2O_3 可以作为催化剂的载体, 用在石油化工和环保领域。但是在高温和水含量高的环境下, γ 相粒子会长大、烧结, 也有可能向稳定相 α 相转变, 而失去其大的比表面积, 导致催化剂的失效。为此, 增加 γ 相在高温条件下的稳定性是很关键的, 目前采取的方法是通过在 γ 相添加稀土元素等少量物质来改善其高温稳定性, 这些元素优先锚定在 γ - Al_2O_3 体相和表面缺陷中, 占据了表面活性位, 降低表面能, 从而有效地抑制了 Al_2O_3 相变和烧结的发生, 提高了比表面热稳定性^[21]。

1.2.3.2 β - Al_2O_3

β - Al_2O_3 是一种 Al_2O_3 含量很高的多铝酸盐矿物^[22], 是一种不纯的氧化铝, 它的化学组成可以近似地用 $\text{RO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{R}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ 来表示 (RO 指碱土金属氧化物; R_2O 指碱金属氧化物), 其结构有碱金属或碱土金属离子如 $[\text{NaO}]^-$ 层和 $[\text{Al}_{11}\text{O}_{12}]^+$ 类型尖晶石单元交叠堆积而成, 氧离子排列成立方堆积, 钠离子完全包含在垂直 c 轴的松散堆积的 $[\text{NaO}]^-$ 层平面内, 在这个平面内可以很快扩散, 在适当条件下, 它具有很高的离子电导, 在 300°C 时, 钠离子扩散系数可以达到 $1 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$, 电导率达到 $3 \times 10^{-3} \text{s/m}$, 利用上述电导性质, 可以用来制作钠硫电池的隔膜材料, 广泛地应用在电子手表、电子照相机、听诊器和心脏起搏器中。

1.2.3.3 α - Al_2O_3

α - Al_2O_3 为刚玉型结构, 属于三方晶系 $R3c$ 空间群, 该结构可以看成氧离子按六方紧密排列, 即 $\text{ABAB} \cdots$ 二层重复型, 而铝离子有序的填充于 $2/3$ 的八面体空隙中, 其原则就是在同一层和层与层之间

铝离子之间的距离应保持的最远,这样才能符合鲍林规则的。 α - Al_2O_3 是所有 Al_2O_3 型态中使用最多的一种,由于它熔点高(可达 2050°C ^[23]),耐热性强、耐腐蚀性和耐磨性均很优良,因而广泛的应用在工程和功能陶瓷中,用于集成电路的基板、高硬材料、耐磨材料、耐火材料等领域^[24]。

1.2.4 氧化铝粉体的制备

由上述可知,氧化铝在工业、国防等领域有着很多重要的应用,无论是作为粉体应用还是作为烧结体的陶瓷期间应用,超细、单分散的氧化铝粉体的制备是提高产品最终使用性能的关键所在。

以下简述一下国内外有关纳米 α 氧化铝的制备方法和现状,为本课题的选择作一个参考。

1.2.4.1 改良拜耳(Bayer)法^[25]

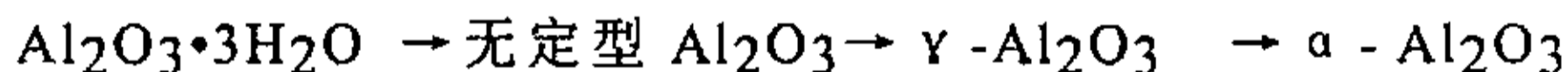
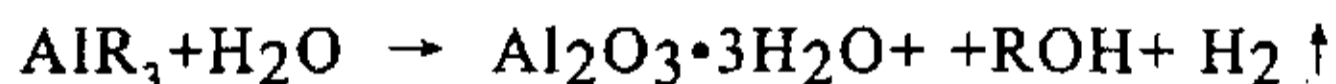
这种方法的原理是:用浓碱液把铝土矿中的铝溶出,溶出液经过数次的脱硅、脱铁等净化过程后,让得到的较纯的偏铝酸钠溶液分解得到氢氧化铝,然后再高温焙烧最终得到氧化铝,国内的郑州铝厂、山东铝厂的企业用该方法生产。

1.2.4.2 硫酸铝铵热解法^[26]

铵明矾即硫酸铝铵高温焙烧最终得到氧化铝。在升温过程中, $50\sim 80^\circ\text{C}$ 时,会被自己的结晶水溶解,继续升温到 210°C 时大部分结晶水会脱去,到 550°C 时会脱去氨气,约 900°C 时分解生成 γ - Al_2O_3 ,大约在 1250°C 时相变为 α - Al_2O_3 ,该产品作为少烧结用的原料具有较优良的性能,与此同时该生产方法存在一些不足之处:首先,被烧过程放出的 SO_2 对设备有腐蚀作用,对环境构成污染;其次,在加热过程中铵明矾脱出的结晶水会使之发生所谓热溶解现象影响产品质量。

1.2.4.3 有机铝水解焙烧法^[27]

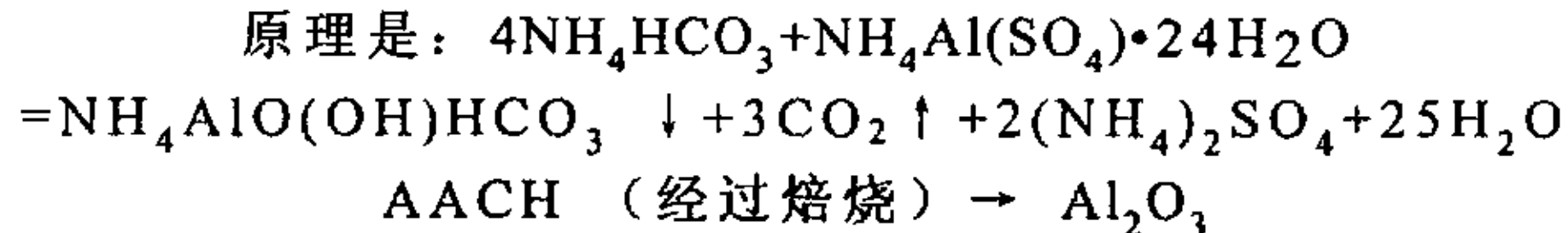
该方法的原理: $\text{Al}(\text{OR})_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{ROH}$



该法能制得性能良好的 Al_2O_3 产品,但是由于有机铝的价格高昂,导致生产成本较高,不适合大规模的工业生产。日本在利用该技术上居世界领先地位,如住友化学株式会社生产的AKP系列产品已经应用于高新技术领域,国内浙江明矾石综合利用研究所进行了生产。

1.2.4.4 碳酸铝铵热解法^[28, 29, 30, 31]

碳酸铝铵 (AACH) 热解法实际上是一种改良的铵明矾热解法, 其



这种改良的方法克服了铵明矾热解时的热溶解现象, 得到的 α - Al_2O_3 粉体粒径均匀, 成本较低, 且对环境基本上没有污染, 符合“绿色设计”的要求, 综合经济效果较好, 基于此本实验用该方法。利用该方法生产的主要是日本, 如大名公司 (Taimei) 的 TM 系列产品, 国内 80 年代开始研究, 但到目前为止用该方法生产的厂家很少。

1.2.4.5 沉淀法^[32, 33]

沉淀法是在原料溶液中添加适当的沉淀剂, 使得料液中的阳离子形成沉淀物, 再经过过滤、洗涤、干烧、煅烧等工艺得到所要的产物。该方法具体可分为直接沉淀法、均匀沉淀法等。为得到粒度分布均匀的粒子体系, 需满足 (1) 形核过程和生长过程分离, 促进成核, 控制生长; (2) 抑制粒子的团聚。

英宏、李继光等^[34]以硝酸铝和氨水为原料, 采用沉淀法制备 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 先驱沉淀物, 发明了变速滴加制备单分散纳米 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的工艺, 即首先通过缓慢滴加将 0.2mol/L 硝酸铝溶液的 pH 值调到 5.5, 然后以 25mL/min 的速度向硝酸铝的溶液中快速滴加浓度为 4.5mol/L 的氨水溶液, 从而获得颗粒尺寸小于 5nm, 分布均匀的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 先驱沉淀物。

林元华等^[29]利用 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 和 NH_4HCO_3 为原料, 控制适当的反应配比和反应体系的 pH 值, 采用沉淀反应制得 $\text{NH}_4\text{AlO}(\text{OH})\text{HCO}_3$ 先驱体化合物, 在 1050℃ 下热解, 最终获得活性超细 α 氧化铝, TEM 测得粒径约为 5~20nm, ICP 分析结果表明该粉体的 Al_2O_3 含量高达 99.98%。

1.2.4.6 溶胶—凝胶法 (sol-gel)^[35, 36]

溶胶—凝胶法是最近几十年迅速发展起来的新技术, 产品具有纯度高、化学均匀、加工温度低、可以控制颗粒尺寸等优点^[37], 被广泛地应用在制备纳米粉体中。利用铝盐 (醇盐或无机盐^[38]) 的水解和聚合反应制备氧化铝水合物 (如勃姆石、水铝石等) 的均匀溶胶后, 在浓缩成透明凝胶, 经过干燥和焙烧, 即得到氧化铝的超细粉, 目前多数人认为有四个主要参数对溶胶—凝胶化过程有重要影响, 即, 溶液的 pH 值、溶液的浓度、反应温度、反应时间, 只要适当的控制以上的

因素就可制备出性能优异的纳米粉。

1.2.4.7 冷冻干燥法

自从七十年代以来,国外就已开始研究冷冻干燥法制备超细粒子,它分为冻结、干燥、焙烧三个过程,即先将金属盐的水溶液雾化成微小液滴,然后快速冻结成固体,在低温减压下升华脱水,经焙烧得到纳米粉体。这种方法由于利用固固分离来代替固液分离,就不会产生固液分离时的表面张力,极大地减少了粉体颗粒间的团聚,可以得到化学活性良好的纳米粉体材料。Ling-Wang 等^[39]将 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液冷冻干燥后的粉体在 800°C 煅烧,所得的活性很高的氧化铝粉体经高温烧结可以达到理论密度为 99% 的氧化铝陶瓷体材料。但是该方法对雾化室和真空度的要求较高,制备效率较低。

1.2.4.8 水热合成法^[40, 41]

水热合成法也是今年来兴起的制备陶瓷粉末更有效的新方法,基本原理是利用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的溶解度,于是在氢氧化物溶入水中同时析出氧化物,这样就可避免一般湿化学法需要经过煅烧使氢氧化物转化氧化物这一容易形成硬团聚的过程,所合成的粉料中晶粒发育完整,团聚程度较轻。但水热法的“高温、高压”是有限度的,这里的“高温”是由反应器中的水蒸汽压控制的,一般只能达到 400°C 左右,且高温下的操作一方面成本较大,另一方面具有危险性。对于纳米氧化铝的制备而言,由于氢氧化铝转化为氧化铝的温度为 450°C ,曾一度限制该法在制备 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末中的应用。为此,很多人利用与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 具有等结构的晶种材料以降低相变的活化能,在较低的温度下就可获得氧化铝。

1.2.4.9 溶胶乳化法

该方法是利用微乳液的特殊结构,特别是烃相包围着水相的 W/O 型微乳体系,金属盐类可以溶解在水相中,形成极其微小而被表面活性剂、油相包围着的水核,在这些水核中发生的沉淀反应所产生的微粒可以十分微小(约 6nm),而且也很均匀,且整个制备过程可以严格重复。Chih-Peng Lin 等^[42]利用油酸作为油相,包围氧化铝的前驱体 AlOOH 的胶体,形成微乳液体系,然后在 1000°C 煅烧得到粒径为 60nm 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

1.2.4.10 气相法

气相法是利用气体或者通过等离子体、激光蒸发、电子束加热、电弧加热等方法将物质变为气体，使之在气体状态下发生物理或化学反应，最后在冷却过程中凝聚长大形成超细粉。该方法的优点是反应条件以控制、产物易精制，只要控制反应气体和气体的稀薄程度就可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。Gregory P. Johnston et al.^[43]利用激光蒸发处于氧气气氛中的铝靶，通过控制氧气的压力和光的强度，得到粒径为 3~7nm 的纳米粉 (γ 相)，然后将得到的产物在 1200℃ 煅烧转相为 α -Al₂O₃，而且粉末的粒径仍保持小的粒径。但是气相法由于产率较低，粉末的收集较困难，对设备的要求较高

§ 1.3 本课题研究的意义、内容和目的

高品质的纳米 α 氧化铝粉体有着广泛的用途。就目前国内外的高品质纳米氧化铝粉体的生产而言一般存在生产规模较小，所需的技术要求、设备要求较高，生产成本也较高，以及操作过程难控制等不利因素，这些均导致了纳米粉的价格偏高^[44]，因此探索一种过程易控制、低成本、产品品质高的氧化铝生产工艺方法有重要的现实意义和经济价值。

综合考虑我们选择用碳酸铝铵热解法来制备纳米氧化铝粉体。主要过程是：以硫酸铝铵和碳酸氢铵为主要原料，采用沉淀法制备氧化铝的前驱体碳酸铝铵，通过一些相关的处理措施，最终得到性能优异的纳米 α 氧化铝粉末。

研究目的如下：

- (1) 酸铝铵是一种新型氧化铝的前驱体，以前对这种前驱体的研究较少，本文首先较详细的研究该前驱体的制备工艺，以及焙烧过程中相变情况。
- (2) 根据实际应用需要以及氧化铝自身的相变规律，采取措施降低或者提高氧化铝粉体的 α 相变温度。
- (3) 对各种工艺条件下制得的粉体性能进行表征、评价。

第二章 碳酸铝铵的制备、相变行为及其焙烧产物表征

精细陶瓷被认为是通向 21 世纪高技术领域的基础材料之一^[26]。高新技术的不断发展，对原材料的要求越来越高，如粒度的超细化、颗粒均匀化、组份高纯化、低的烧结温度等。就 Al_2O_3 陶瓷粉体而言，从本文第一章可以知道：活性 Al_2O_3 粉体的制备方法较多，综合考虑，碳酸铝铵 $\{\text{NH}_4\text{AlO}(\text{OH})\text{HCO}_3\}$ 热解法有着生产成本低，环境污染小，易实现批量生产等优点。但是该方法存在一些不足之处： NH_4HCO_3 是按化学计量比加入，从而使 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 的滴加速度对生成产物的影响较大，这对实现批量生产构成了实际困难。

所以有必要对碳酸铝铵的生成条件进行一些探索，为批量生产服务。另一方面，有必要对这种前驱体在热处理时的相变行为进行一系列的研究，为该材料的实际应用服务。

§ 2.1 碳酸铝铵的制备

2.1.1 制备原理

2.1.1.1 湿化学法合成陶瓷粉料的原理

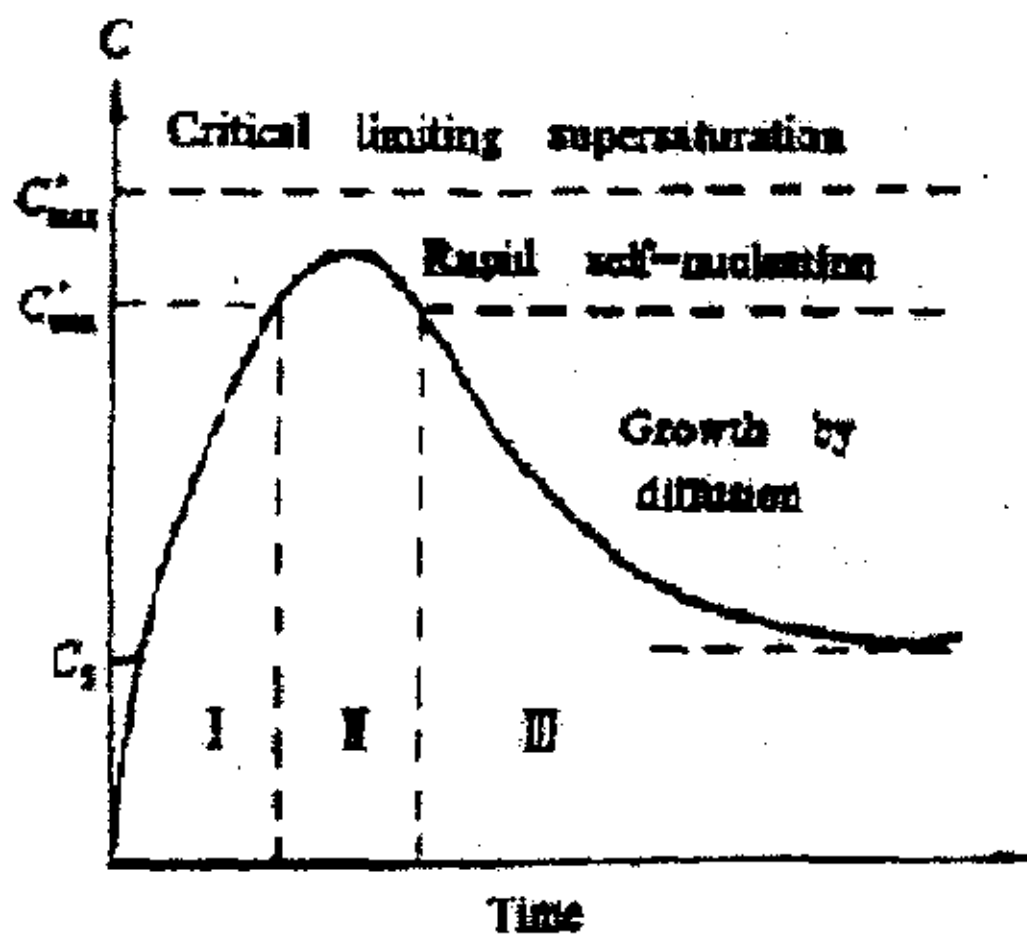


图 2.1 析出固相时液相中溶质浓度的变化

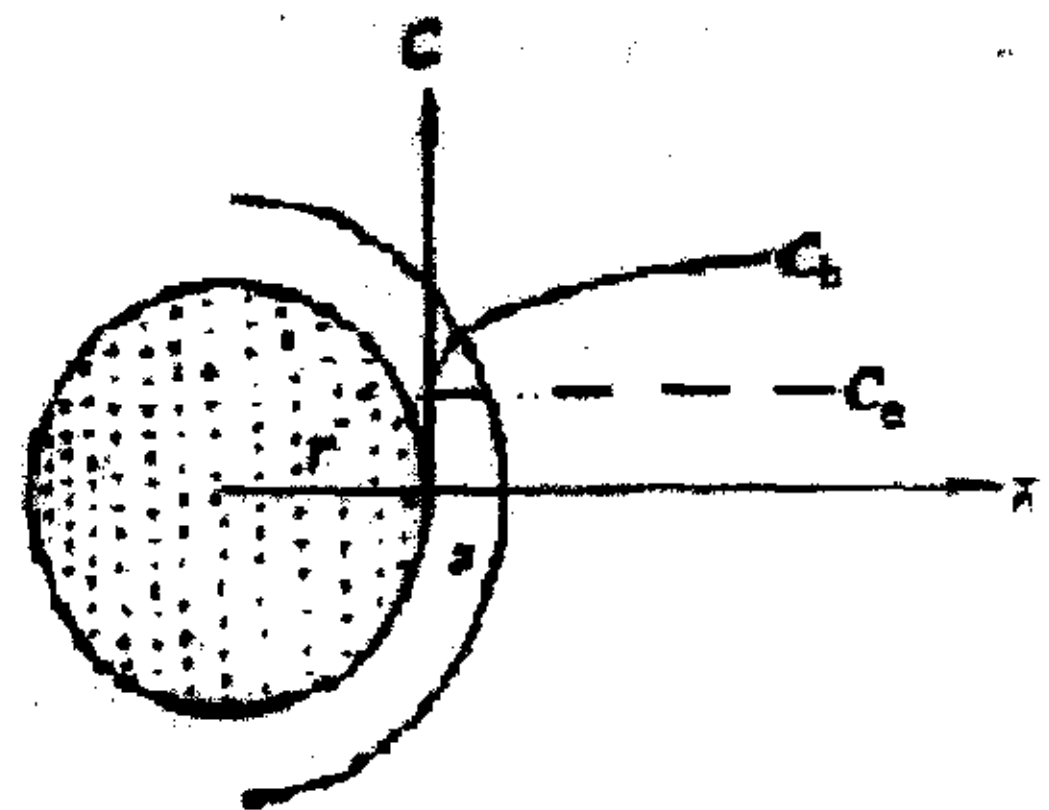


图 2.2 扩散层附近浓度的变化

合成陶瓷粉料的湿化学法就是本文绪论中说的沉淀法。液相中生成固相微粒要经过成核、生长、聚集、团聚等过程。为了得到大小均匀一致的固相颗粒，必须使已经形成的晶核同步生长，并在生长的过程中没有新的晶核形成。如图 2.1 所示，在 I 阶段，浓度尚未达到成核所要求的最低过饱和浓度 C_{\min}^* ，故没有晶核生成；当液相中溶质浓

度超过 C_{\min}^* 后进入 II 阶段，成核；阶段 III 是生长阶段。为了使成核与生长尽可能分开，必须让成核率尽可能高，而生长尽可能慢，从而尽可能压缩 II 阶段，倘若 II 阶段过宽，则在该阶段不但形核，同时伴随着生长。另外 III 阶段必须使浓度始终低于 C_{\min}^* ，以免引起新的形核，同时又必须保持在饱和浓度 C_s 以上直到生长过程结束。

图 2.2 是表示微粒在生长时其附近溶质浓度的变化。如果扩散过程是一个较慢的过程，即生长由扩散控制，考虑到 Gibbs-Thomson 效应，即在表面张力的作用下固体颗粒的溶解度 C_e 是颗粒半径 r 的函数。可以推导出正在生成颗粒半径分布的标准偏差 Δr 的变化率的表达式^[45]：

$$\frac{d\Delta r}{dt} = \frac{2\gamma DV_m^2 C_\infty}{RT} \cdot \frac{\Delta r}{r_a^2} \left(\frac{2}{r_a} - \frac{1}{r^*} \right) \quad (1)$$

式中： γ —固/液表面张力； D —溶质在液相中的扩散系数； V_m —溶质的 mol 体积； C_∞ —平面固相的溶解度； r_a —固相颗粒的平均半径； r^* —对应于溶解度为 C_b 的固相颗粒半径； C_b —在远离颗粒的液相深处溶质的浓度； R —气体常数。从式 (1) 可以得知：

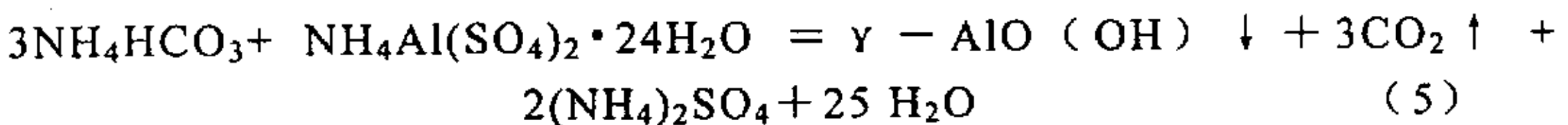
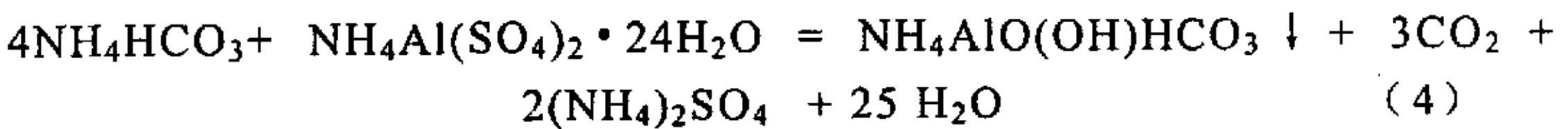
$$\text{当 } \frac{r_a}{r^*} < 2, \text{ 则 } \frac{d\Delta r}{dt} > 0 \quad (2)$$

$$\text{当 } \frac{r_a}{r^*} \geq 2, \text{ 则 } \frac{d\Delta r}{dt} \leq 0 \quad (3)$$

由于 r_a 和 r^* 都同相应的浓度相联系，式 (2) 成立的条件相当于低的过饱和浓度和明显的 Gibbs-Thomson 效应。 $d\Delta r/dt > 0$ 表明随着颗粒的生长，粒度分布的标准偏差越来越大，因此最终得到的是一宽的粒度分布。式 (3) 所对应的条件是 Gibbs-Thomson 效应极小而液相中的饱和程度很大， $d\Delta r/dt \leq 0$ ，表示最终，可有一个窄分布的颗粒集合体。

2.1.1.2 碳酸铝铵的合成原理

在不同的反应物浓度和不同的 pH 值条件下，碳酸氢铵与硫酸铝铵发生反应会得到不同的产物，如下式所示：



加腾修三等^[29]认为, $\text{NH}_4\text{AlO}(\text{OH})\text{HCO}_3$ 的生成首先是经过如下反应得到的: $\text{NH}_4^+ + \text{AlO}(\text{OH})_2^- + \text{HCO}_3^- = \text{NH}_4\text{AlO}(\text{OH})\text{HCO}_3 + \text{OH}^-$ (6)

同时存在如下反应: $\text{AlO}(\text{OH})_2^- = \text{AlO}(\text{OH}) + \text{OH}^-$ (7)

所以获得 $\text{NH}_4\text{AlO}(\text{OH})\text{HCO}_3$ 的关键是溶液中的 $[\text{NH}_4]^+$ 、 $[\text{AlO}(\text{OH})_2]^-$ 还有 $[\text{HCO}_3^-]$ 的浓度必须足够大。林浩一等人提出的主变量法绘制出的 2.0mol/L 的碳酸氢铵溶液和 0.2mol/L 的硫酸铝铵的溶液中各物种的浓度与溶液的 pH 值的关系图, 如图 2.3 所示:

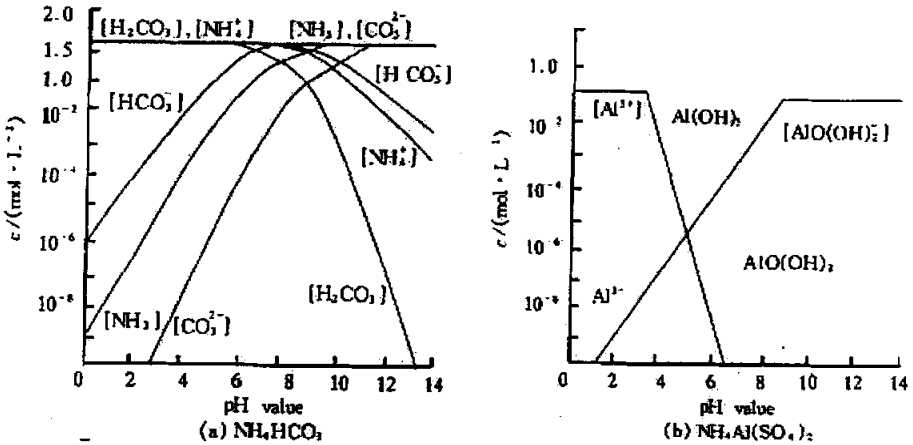


图 2.3 NH_4HCO_3 和 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 溶液中各物料的浓度与溶液 pH 值的关系

从图 2.3 看出随着 pH 值的增大, $[\text{AlO}(\text{OH})_2]^-$ 逐渐增大; 当 $\text{pH} \geq 9$ 时, $[\text{AlO}(\text{OH})_2]^-$ 浓度基本维持不变, 而此时 $[\text{NH}_4]^+$ 、 $[\text{HCO}_3^-]$ 略有下降, 因此控制碳酸氢铵的的初始浓度在 1.5mol/L 以上, 硫酸铝铵的初始浓度在 0.2mol/L 以上, 并调节反应体系的 pH 值在 8.0~10.0 之间, 使反应体系中的 $[\text{NH}_4^+]$ 、 $[\text{AlO}(\text{OH})_2]^-$ 、 $[\text{HCO}_3^-]$ 的浓度维持足够高, 就能促使体系按反应(4)进行, 得到 AACH 的沉淀。

林元华^[29]通过研究指出碳酸氢铵对硫酸铝铵的配比过剩系数对最终产品的性能、原料的利用率有很大的影响, 当配比过剩系数在 1.1 以上, 铝盐的沉淀率可达到 95%以上, 有利于原料的充分利用, 当配比过剩系数在 1.2 以上时, 所得 Al_2O_3 产品较为疏松, 不会出现硬团聚, 有利于粉体的后期处理。

2.1.2 碳酸铝铵的制备及表征

根据上述分析, 本实验的 AACH 的制备方法如下: 即, 在室温下, 将分析纯的碳酸氢铵和硫酸铝铵分别用去离子水配置成 2.5mol/L 和 0.25mol/L 的溶液, 然后将硫酸铝铵溶液滴加到剧烈搅拌的碳酸氢铵溶

液中，控制体系的 pH 值为 9 左右，反应按照 (4) 反应式进行。同时采用分散剂 (PEG) 防止极细的 AACH 粒子团聚。反应完成后，将产物过滤、洗涤、脱水。最后将滤饼放在烘箱中烘干，经过研磨，即可得到碳酸铝铵。具体的操作流程如图 2.4 所示：

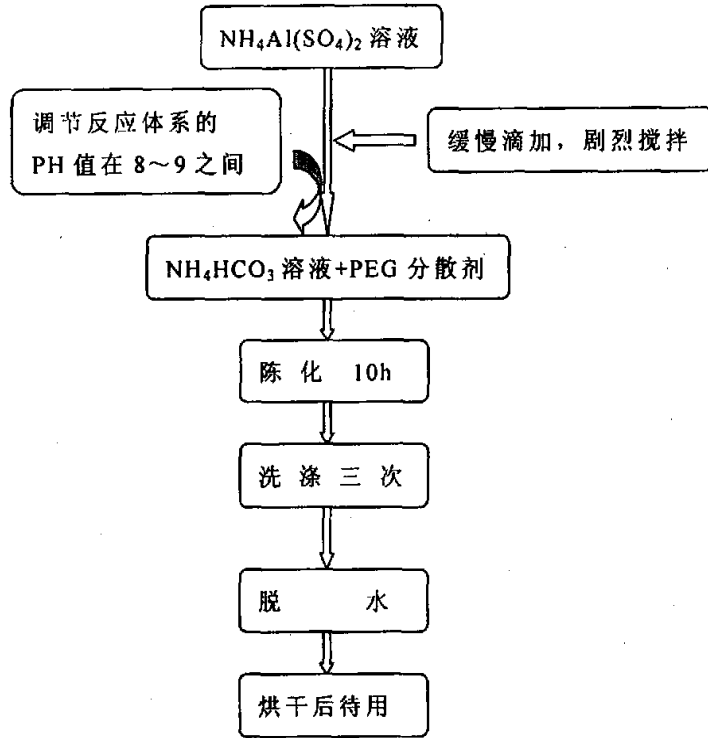


图 2.4 碳酸铝铵制备流程

产物的表征：采用 PhilipsPW 型 x 射线衍射仪 (XRD) 分析产物的物相；采用 H800 透射电镜 (TEM) 观测产物的形貌和粒径。

图 2.5 是产物 AACH 的 TEM 形貌，可以看出产物粒子极其细小，呈絮状软团聚，每个粒子的粒径小于 10nm。图 2.6 为室温下产物的 XRD 谱图，可以看出，产物为晶化完全的 AACH 相，没有其它的物质如勃姆石等，而且，同时也可以看出由于粒子细小产生了衍射峰宽化，由德拜-谢乐公式^[1]： $d = 0.89\lambda/B\cos\theta$ ，根据 $2\theta = 15.31^\circ$ 处峰的半高宽 1.311 代入谢乐公式，计算出粒子的尺寸为 9nm 左右，这跟 TEM 形貌图一致。

一般地，粒径的细小的前驱体是能得到粒径很小的焙烧产物的必要条件，因此，粒径细小的 AACH，通过焙烧就有可能制备出粒径细小的纳米氧化铝，这在下一节介绍。这是利用 AACH 作为前驱体制备

纳米氧化铝的优势之一。

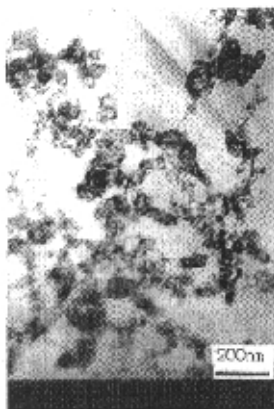


图 2.5 纯碳酸铝铵 TEM 形貌

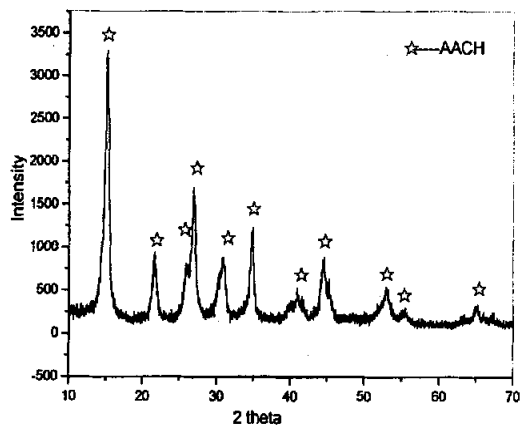


图 2.6 纯 AACH 的 XRD 衍射图谱

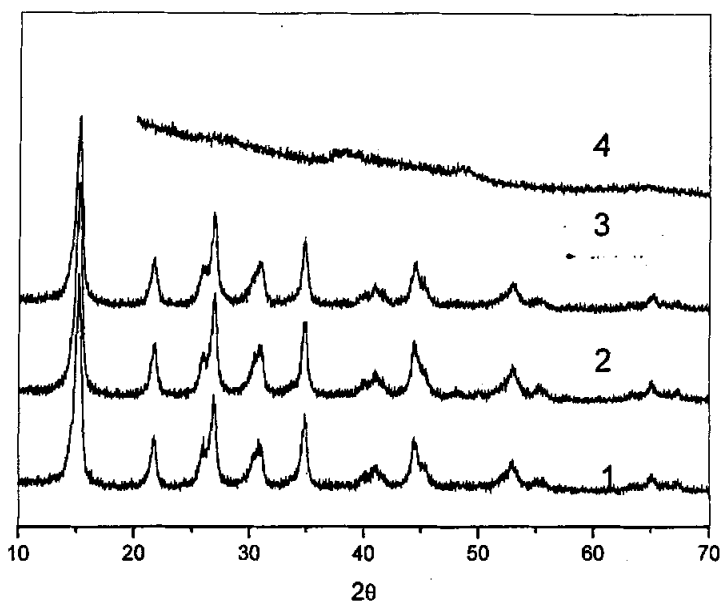


图 2.7 不同工艺条件下产物的 XRD 图谱

为了探索产物跟反应物浓度及混和方式的关系，本文特做了该方

面的研究。图 2.7 是不同工艺条件下得到的产物的 XRD 图谱，具体的工艺条件是：1[#]样，0.2mol/L 的硫酸铝铵溶液 600ml 滴加到剧烈搅拌、PH 值在 8~9 之间、浓度 2mol/L 的碳酸氢铵溶液 300ml 中；2[#]样，在其余条件不变的情况下，将硫酸铝铵和碳酸氢铵的溶液浓度调节到 0.25mol/L 和 2.5mol/L；3[#]是在其余条件不变时，将硫酸铝铵和碳酸氢铵的溶液浓度调节到 0.3mol/L 和 3mol/L；4[#]是将 300ml 的 2mol/L 的碳酸氢铵溶液滴加到 600ml 的 0.2mol/L 的硫酸铝铵溶液中。从图 2.7 可以看出，1[#]、2[#]、3[#]产物完全是 AACH，表明在混和次序不变的情况下，产物对反应物浓度并不敏感，但是当混和次序改变时，生成物是非晶态物质，得不到 AACH。

§ 2.2 碳酸铝铵焙烧过程中的相变及产物表征

前驱体碳酸铝铵制备出来后，需要经过焙烧最后才能相变成有应用价值的氧化铝。

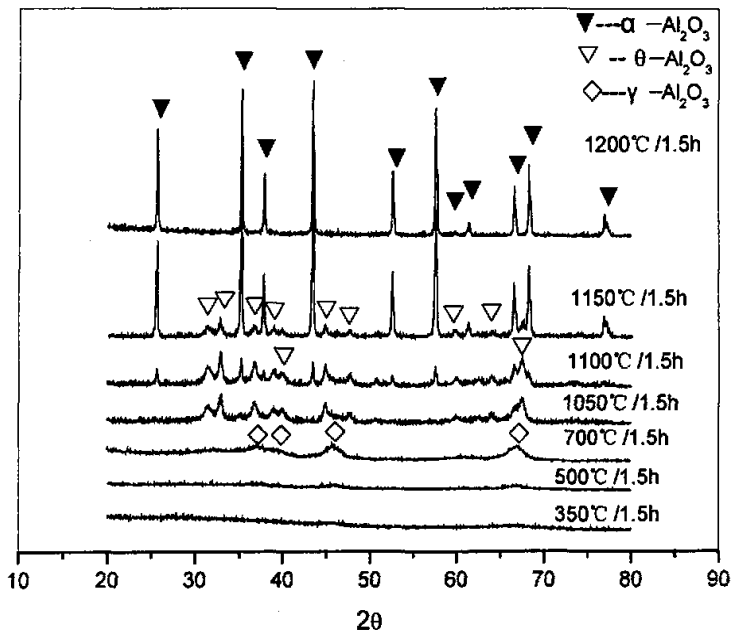


图 2.8 纯 AACH 不同温度下焙烧产物 XRD 图谱

了解前驱体 AACH 在煅烧过程中产物相的变化除了有着实际意义还有重要的理论意义。具体的操作为：将制备出的前驱体 AACH 分成

七个部分，放入到马福炉中，分别在 350℃、500℃、700℃、1000℃、1100℃、1150℃、1150℃下焙烧 1.5 小时，用 DTA 分析纯 AACH 在焙烧过程中的热变化过程；用 XRD 分析各种处理工艺下的产物的物相；用 TEM 观测粉体形貌和大小。

图 2.8 是 AACH 在不同温度和时间下焙烧后产物的 XRD 衍射图谱：350℃时产物没有明显的衍射峰，故是无定型的非晶态结构，可以判断 AACH 在该温度下发生分解释放出 CO₂、NH₄，产生无定型的氧化铝；随着温度的上升，在 500℃无定型氧化铝开始发生向 γ-Al₂O₃ 的转变，到 700℃时从衍射峰可以判断产物几乎完全转变为 γ-Al₂O₃；继续升温到 1050℃时，产物几乎是 θ 相，这时 γ-Al₂O₃ 完成了向 θ 相的转变；在 1100℃焙烧后可以看出，已有少量的 α 相出现；在 1150℃焙烧后，产物以 α 相为主，并含有少部分 θ 相；在 1200℃焙烧后产物则完全转变为 α 相。所以从图 2.8 可以得出如下关于纯 AACH 相变规律的结论，如图 2.9 所示：

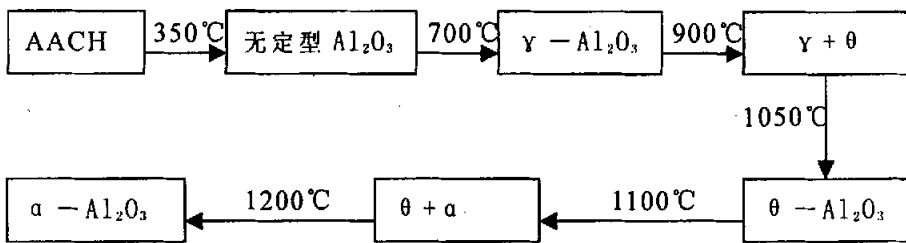


图 2.9 纯 AACH 焙烧时相变规律

图 2.10 是纯碳酸铝铵的差热扫描 (DTA) 曲线，可看出在 214℃ 处有一明显的吸热峰，这主要是因为碳酸铝铵的热分解吸热所致。DTA 曲线上 876℃ 的放热峰可能是由于 γ-Al₂O₃ 向 θ-Al₂O₃ 转变放出相变潜热形成。1230℃ 放热峰是氧化铝 α 相变引起的，这一点可以从图 2.7 的 X 射线衍射谱得到证实。

杨晔^[44]研究了 AACH 在 1150℃ 温度下保温不同时间，氧化铝向 α 相转变的转变率。纯 AACH 在 1150℃ 保温 0.5h 和 1.5h 后的产物的 alpha 相的转变率是，约 80% 和 90%，这说明氧化铝的 alpha 相变需要一个孕育时间，这也同时就验证了第一章所述的 alpha 相变的形核长大机制的正确性。这一点也可以根据相变动力学理论^[46]得出：

$$\text{转变率} \quad f = 1 - \exp(-bt^n)$$

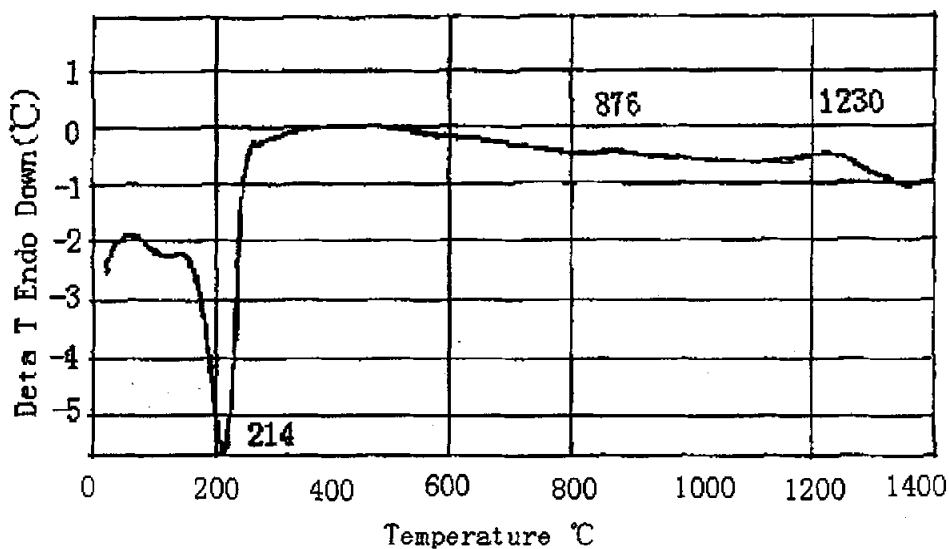


图 2.10 纯 AACH 的 DTA 曲线

从该公式可以看出为了完成 α 相变，我们可以通过下列两种途径：在很高的温度下保温较短的时间，或者在低温下延长保温时间。就工业生产而言，为了提高生产效率，就必须加快 α 相的转变速率，同时为了控制粉体粒径以提高粉体品质，就要求在较低的温度下完成转变，这就需要有一个合适的焙烧温度和保温时间。

图 2.11 是几种产物的 TEM 形貌。图 2.11 (a) 是纯碳酸铝铵在 700°C 焙烧 1.5h 产物的形貌，结合 XRD 分析可知粉体全是 γ 相的氧化铝粒子，粒子尺寸特别细小，几乎呈球形，约为 5nm 左右，有轻微的软团聚，这种较理想的形貌可能是得益于 AACH 在分解时候释放出的 CO_2 、 NH_4 起到一个搅拌的作用，阻止粒子之间的团聚，这同时说明 AACH 在制备纳米 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 方面也很有优势；(b) 是纯碳酸铝铵在 1050°C 焙烧 1.5h 产物的形貌，结合 X 射线衍射分析可知，这时 γ 相已经大部分转变为 θ 相，跟图 (a) 比较看出 θ 相粒径稍有长大，平均粒径 10nm 左右，同时粒子之间开始趋向于分区团聚，这种分区团聚可能与粒子在高温下趋向与减少表面能有关；(c) 是纯 AACH 在 1150°C 焙烧 1.5h 产物的形貌，结合 X 射线衍射谱可知，此时粉体主要是 α 相，还有很少量的没有完全转变的 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子，一次粒径为 80nm 左右，由于这时的转变温度很高，产生的粒子极易长大，形成树枝状的结构，而且团聚也比较厉害，因此有必要采取措施防止这种情况的发生。

综合图 2.11 中几种焙烧产物的 TEM 形貌可以看出：在发生 α 相转

变之前过渡型相之间的转变，粒径的变化不是很大，属于拓扑转变，只有在 θ 相向 α 相转变时粒径才急剧的长大。这跟第一章中关于氧化铝相变机制的阐述吻合。

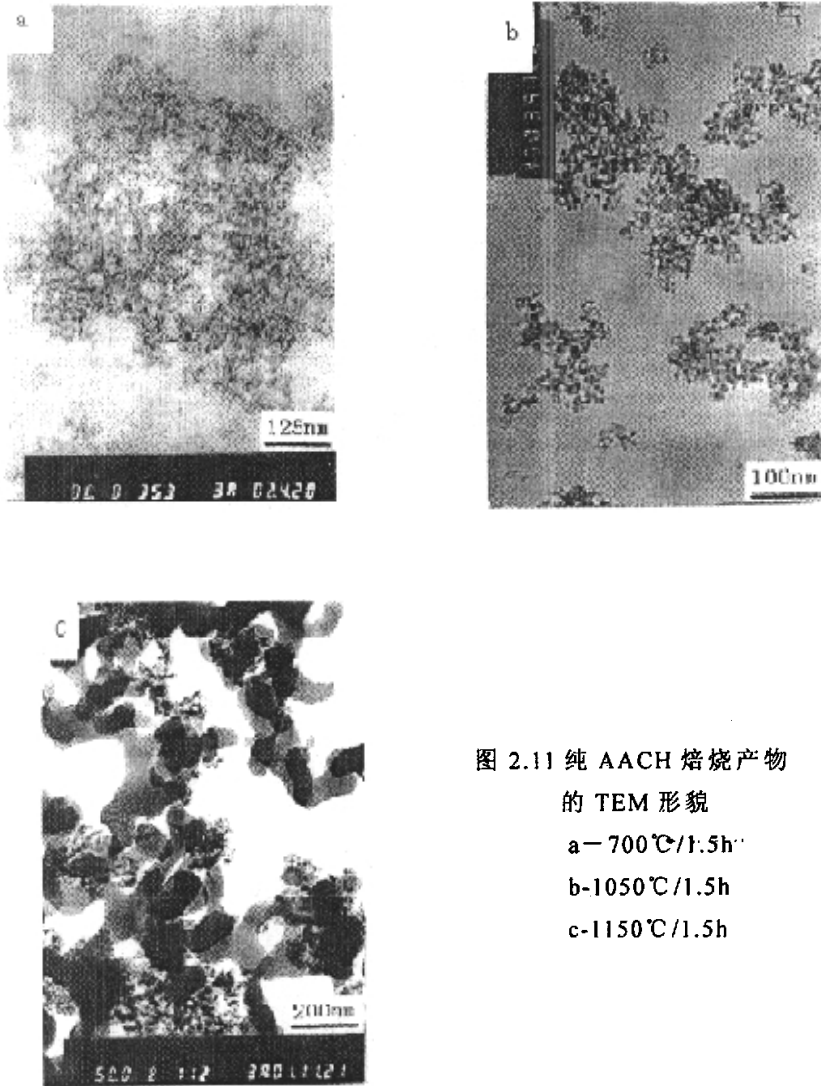


图 2.11 纯 AACH 焙烧产物的 TEM 形貌
a-700°C/1.5h
b-1050°C/1.5h
c-1150°C/1.5h

§ 2.3 本章总结

通过本章前述分析可以得出如下总结：

- (1) 通过控制 NH_4HCO_3 跟 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 溶液的浓度、混和方式、pH 值、分散剂用量以及操作流程，可以制得纳米碳酸铝铵粉体，粒径大约是 9nm。
- (2) 纯 AACH 在焙烧过程中随着温度升高，其相变过程是：
 $\text{AACH} \rightarrow \text{无定型氧化铝} \rightarrow \gamma \rightarrow \gamma + \theta \rightarrow \theta \rightarrow \theta + \alpha \rightarrow \alpha$
- (3) 在 1200°C 保温 1.5h 的情况下，纯 AACH 才能 100% 转变为 α 氧化铝，而在这样高的温度下，粒子之间会形成烧结颈，从而出现所谓“树枝状”结构，给粉体使用时的分散带来了困难，所以有必要研究如何降低相变温度，这将会在下一章进行讨论。

第三章 超微 α - Al_2O_3 粉体的制备、表征

及其 α 相变温度的控制

由上述可知,氧化铝 α 相变的温度在 1200°C 左右^[47],在这样的高温下,氧化铝已经达到了其烧结低限,所以得到的粉体粒子粒径很大,且粒子之间有“烧结颈”,粉体中普遍存在“树枝状”很难分散开的硬团聚。为了解决这个问题,必须采取措施来降低 α 相变的温度,从而抑制粉体硬团聚,改善粉体分散性能。有关这方面的报道比较多,一般地说可以通过机械球磨^[44]、籽晶掺杂等措施来降低 α 相变的温度。就籽晶掺杂而言,有 Fe_2O_3 ^[48]、 TiO_2 ^[49, 50, 51, 52, 53]、 ZnF_2 ^[54, 55]、 Cr_2O_3 ^[56]、 α - Al_2O_3 ^[57-63]、 Al_2O_3 溶胶^[64]、 CuO ^[65]、 V_2O_5 ^[66]等,对 MgO 、 ZnO 掺杂很少见报道。本章在氧化铝新型前驱体碳酸铝铵(AACH)中引入 TiO_2 、 MgO 、 ZnO 等籽晶来降低 α 相变的温度、改善粉体微结构,并对其被烧产物进行必要的性能表征。

§ 3.1 籽晶掺杂简述

为了降低 α 相变的温度,改善粉体的微结构与粉体品质,人们采用了添加籽晶的方法,根据添加物质作用的不同大致可以分成三类。

第一类是和 α 氧化铝结构几乎相同添加物,主要是 α - Fe_2O_3 ^[47],这是因为这类物质的晶体结构与 α - Al_2O_3 一致,有几乎相同的结构参数,晶格错配度在 5%以内,适合 α 新相在这类物质上外延生长,而且在高温得到的 α - Fe_2O_3 粉体有较小的粒径约为 50nm 左右,非常适合作为籽晶。因而其作用基本上等同于 α - Al_2O_3 籽晶。

第二类是晶体结构与 α - Al_2O_3 不一致的物质,包括 MgO ^[84]、 CuO 、 TiO_2 、 AlF_3 ^[68, 54]、 ZnF_2 、 V_2O_5 、活性炭^[69]等,由于它们的存在也起到与添加 α - Al_2O_3 籽晶效果一样的作用,即能促进 α 相变的进行、改善粉末的微结构,而且所用的数量也很少,因此人们也习惯称之为“籽晶”。不过它们的具体作用机理也存在差异:前六种物质是通过与 Al_2O_3 粒子之间发生反应生成一种中间相或者在中间型相与 α 相界面形成液相,而原子通过这种中间相或液相扩散比直接从过渡型相向 α 相要快,从而加快相变的动力学过程,同时改善产物微结构;而碳的作用方式与上述不一样:利用 C 的不活泼性,首先将 C 包围在过渡型相氧化铝周围,在真空中煅烧,阻碍 α 相粒子长大和团聚,从而有效地控制了

粒径,改善了粉体微结构;最后在稍低的温度下煅烧以除去体系中的C。

第三类是加入一些矿化剂(如 NH_4NO_3)或通气氛焙烧(如 HF 、 H_2O 、 Cl_2 等)。这两者作用机理相似,因为 NH_4NO_3 在高温时也要发生分解,放出气体,也相当于通入气氛。通入的气氛主要是通过和中间型相粉体颗粒表面发生作用,来加快原子的扩散,进而降低相变的温度^[70]。 NH_4NO_3 对 α 相变影响主要是下列因素^[44]:(1)样品中的硝酸铵在 320°C 分解,释放 210kJ/mol 的能量,产生氮的氧化物,继而与前驱体(AACH)中分解出来的水分生成硝酸。这一过程可能造成过渡晶型氧化铝基体中含有大量的高能缺陷,当这些缺陷部分或全部消除时,将释放出能量,有助于克服 α 氧化铝的形核势垒;(2)硝酸铵分解释放的能量破坏正常的原子排列,使过渡晶型氧化铝晶格畸变,当外界提供能量较少时,也可以转变为 α 相;(3)硝酸铵分解释放的能量可能使少量过渡型相氧化铝在较低温度下转变为 α 氧化铝,它又作为 α 相变的晶核,提高了形核密度,就使 α 相变的温度降低。

综上,前两类添加物质是完全与 $\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$ 不同的物质,而且在后处理中不易消除,相当于在 $\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉体添加了杂质。粉体中的杂质的存在对于获得纯度很高的纳米 $\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$ 是不利的,但是对于氧化铝陶瓷烧结而言,添加少量的这类杂质粒子能够促进烧结、改善陶瓷的微结构^[71]。例如在烧结体中添加微量的 TiO_2 就可以促使氧化铝晶粒各相异性明显增强,而这些细长晶粒的出现有助于提高材料的韧性。若在制备纳米 $\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉体的过程中添加这些杂质,既可以降低 α 相变的温度、改善粉体的微结构,又可以为将来的氧化铝陶瓷烧结作准备,是一个两全其美的做法。为此,我们选择 TiO_2 作为添加物来探讨杂质对 α 相变的影响。对于 NH_4NO_3 而言由于在高温下分解,成 H_2O 、 NO_2 等气体跑出,因此不会在纳米 $\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉体中残留任何固状物质。但是分解产生的 NO_2 等气体可能对环境及设备造成一定的损害,而且 NH_4NO_3 本身加热就容易爆炸,比较危险,因而不适合较大规模的工业化生产。

§ 3.2 TiO_2 掺杂对氧化铝相变及其产物的影响

关于 TiO_2 作为制备 α 氧化铝粉体的掺杂物质,研究其对 α 相变影响的文献不多,以前这方面的研究主要集中在 TiO_2 如何促进原子的扩散、控制氧化铝陶瓷烧结体中晶粒的结构及取向方面,而对于用作提高 $\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉体性能方面的报道不多。因此有必要进行这一方面的研究。一般地,作为籽晶掺杂的物质应具有粒径细小,分散均匀的特点,

为此本文选择 TiO_2 胶体作为籽晶掺杂物。

3.2.1 TiO_2 溶胶及掺杂样品的制备

用无水乙醇 30ml 稀释 17ml 的钛酸丁酯，然后缓慢滴加到 200ml 剧烈搅拌的去离子水中，继续剧烈搅拌 10min，用硝酸调节体系的 PH 值到 1~1.5 之间，搅拌 20min 之后放到 70℃ 水浴中加热搅拌，2~3 小时后成胶，调节体系的总体积为 200ml，这样就得到质量百分含量为 2% 的 TiO_2 胶体。

用天平称取一定量的 AACH，用无水酒精做分散介质，超声分散 20 分钟，再根据预先设定的成分配比用量筒量取一定体积的 TiO_2 溶胶，搅拌后再超声分散 10 分钟，最后将悬浮液在 60℃ 烘干后待用。样品代号 AT02、AT03、AT04 分别表示 TiO_2 含量为 2wt%、8wt%、4% 的样品。

3.2.2 TiO_2 溶胶掺杂样品的相变行为、相变产物表征及结果讨论

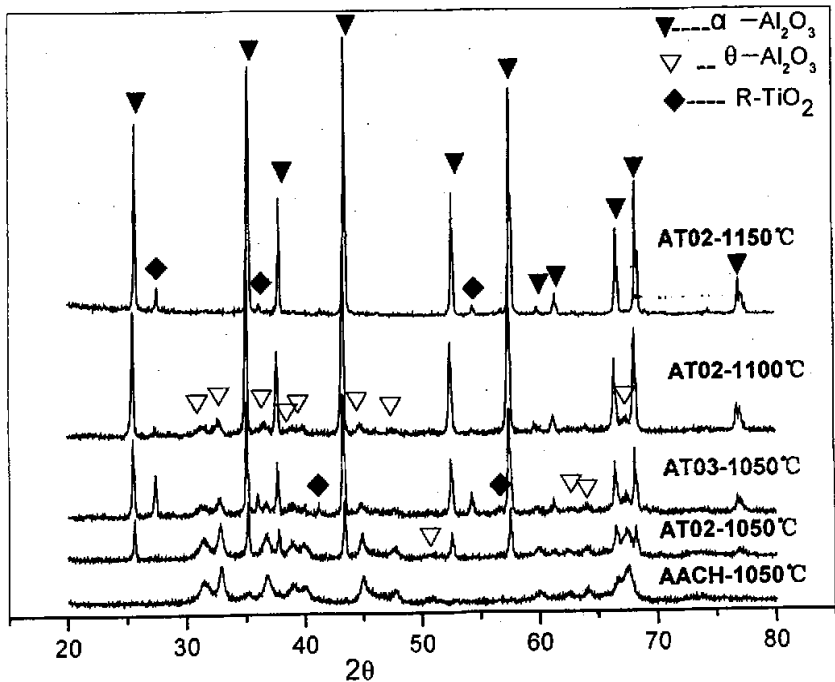


图 3.1 不同 TiO_2 掺杂量样品在各温度焙烧产物 XRD 图谱

图 3.1 是二氧化钛掺杂的样品在不同温度下焙烧的产物 XRD 图

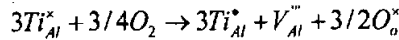
谱,可以很清楚的看到 TiO₂ 的引入对氧化铝 α 相变有明显的促进作用: 在 1050℃ 焙烧时, 纯 AACH 产物全部是 θ 相, AT02 样品焙烧产物是部分 α 相与部分 θ 相的混合物, 而 AT08 样品焙烧产物是 α 相加上少量的 θ 相, AT02 样品在 1150℃ 焙烧 1.5 小时后 α 相变全部完成, 这比纯 AACH 降低了 50℃。

比较图 3.1 中 AT02-1100℃ 与 AT02-1150℃ 两条衍射图谱可以看出: TiO₂ (Rutile) 的衍射峰逐渐增强; α-Al₂O₃ 的衍射峰向大角度方向有微小的偏移。这可能是因为: 固溶形成的 Al₂TiO₅ 容易分解^[72], 温度由 1100℃ 上升到 1150℃ 固溶进氧化铝中的钛以 TiO₂ 的形式析出来, 使得 TiO₂ 的衍射峰增强; 与 1100℃ 比较, 在 1150℃ 处理后, 氧化铝中固溶的钛离子部分析出, 使得氧化铝晶格常数变小, 从而导致氧化铝的衍射峰向大角度方向移动^[72]。由上述分析可知钛离子在氧化铝中的固溶量与处理温度、保温时间等因素有关, 对于固溶量的测量还须要作进一步的研究。

曾有报道^[49]: 氧化铝相变在掺入 TiO₂ 的情况下, 以铝空位扩散为速率控制步骤, 此时氧化铝的自扩散系数为

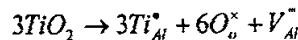
$$D^*=(C_v/S) \cdot D_v$$

式中 D* 为自扩散系数, C_v 为铝空位浓度, S 为铝的格位浓度, D_v 为铝空位的扩散系数。由上式可以看出, 铝的自扩散系数与铝的空位浓度成正比。钛在氧化铝中一般同时以三价和四价两种形式存在, 反应式为



$$K_1 = [Ti_{Al}^{\bullet}]^3 [V_{Al}^{\bullet\bullet}] / \{ [Ti_{Al}^x]^3 [p_{O_2}]^{3/4} \}$$

假设平衡常数 K₁ 较大, 即绝大部分钛以四价形式存在, 则有:



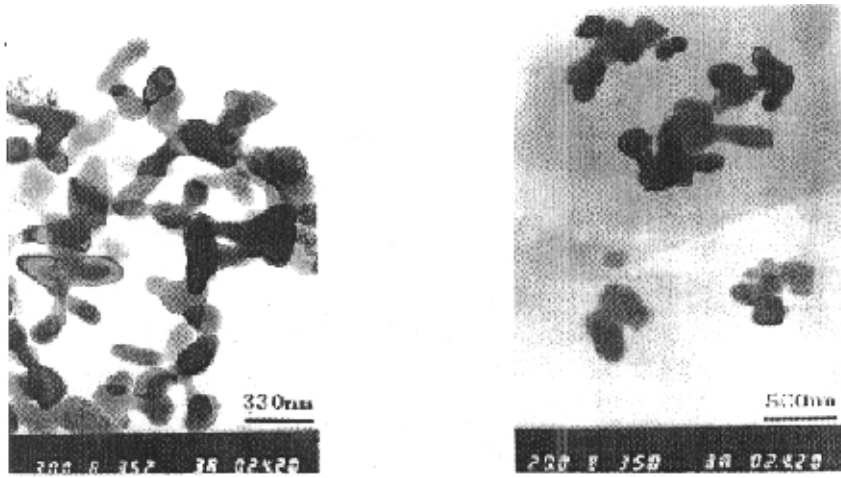
再进一步设其他杂质影响很小, 即绝大部分铝空位由钛产生, 近似有:

$$[V_{Al}^{\bullet\bullet}] \approx 1/3[Ti_{Al}^{\bullet}] \approx 1/3[Ti]_{Total}$$

所以钛的引入增加了铝的空位浓度, 加快了铝离子扩散, 从而促进了氧化铝的 α 相变, 使得 α 相变可以在较低温度下进行。

另外一般地, 在 X-Ray 衍射中杂质要具有 5wt% 以上的含量才能在衍射谱中表现出来, 而 2% TiO₂ 掺杂的样品 1100℃ 热处理的产物出现了金红石的衍射峰, 这是由于钛主要存在于粉体的表面, 衍射时 X

—Ray 首先照射到的是 TiO_2 ，使得 TiO_2 的衍射强度较大。



a. 1100℃下焙烧 1.5h

b. 1150℃下焙烧 1.5h

图 3.2 AT02 样品的焙烧产物的 TEM

图 3.2 的 a、b 分别表示 AT02 样品在 1100℃ 与 1150℃ 焙烧 1.5h 的产物 TEM 形貌。可以看出图 3.2a 中产物分散均匀，只有很少量的“树枝状”结构，一次粒径在 120nm 左右，同时 TiO_2 的存在起到了使 Al_2O_3 粒子各向异性生长的作用，使得产物粒子呈棒状 (elongated)，这会对烧结成品陶瓷韧性的提高有益，导致粒子各向异性生长的原因可能是 TiO_2 的引入改变了 Al_2O_3 各晶面能的相对大小，使不同晶面的扩散速度产生了差异。随着热处理温度提高，产物粒子一次粒径长大到 200nm 左右 (如图 3.2b 所示)，出现了部分硬团聚。

图 3.3 是 AT04 样品在 1100℃ 焙烧后产物的 TEM 形貌及电子衍射花样。可以看出随着 TiO_2 含量的增加，他对氧化铝相变的促进作用更加突出，晶粒的各向异性 (anisotropic) 生长更加明显，粒子的长径比明显增加。粒径在 90nm 左右，粒子长径比为 3~5。从 TEM 中看出除了主要的有一定长径比的氧化铝粒子外，还有少量的及细小的粒子存在，这些细小的粒子可能是部分 TiO_2 金红石相粒子加上少量的 θ 相氧化铝粒子。 α 氧化铝粒子表面有一层包覆状的阴影，这可能是 TiO_2 包覆层。

但是作者认为，并不是 TiO_2 的掺杂越多越好，因为随着氧化钛的掺杂量增加，对氧化铝的相变促进作用越来越强烈，相变过后的氧化

铝粒子会立即长大，从而得到的产物粒径分布比较宽，另外掺杂量大

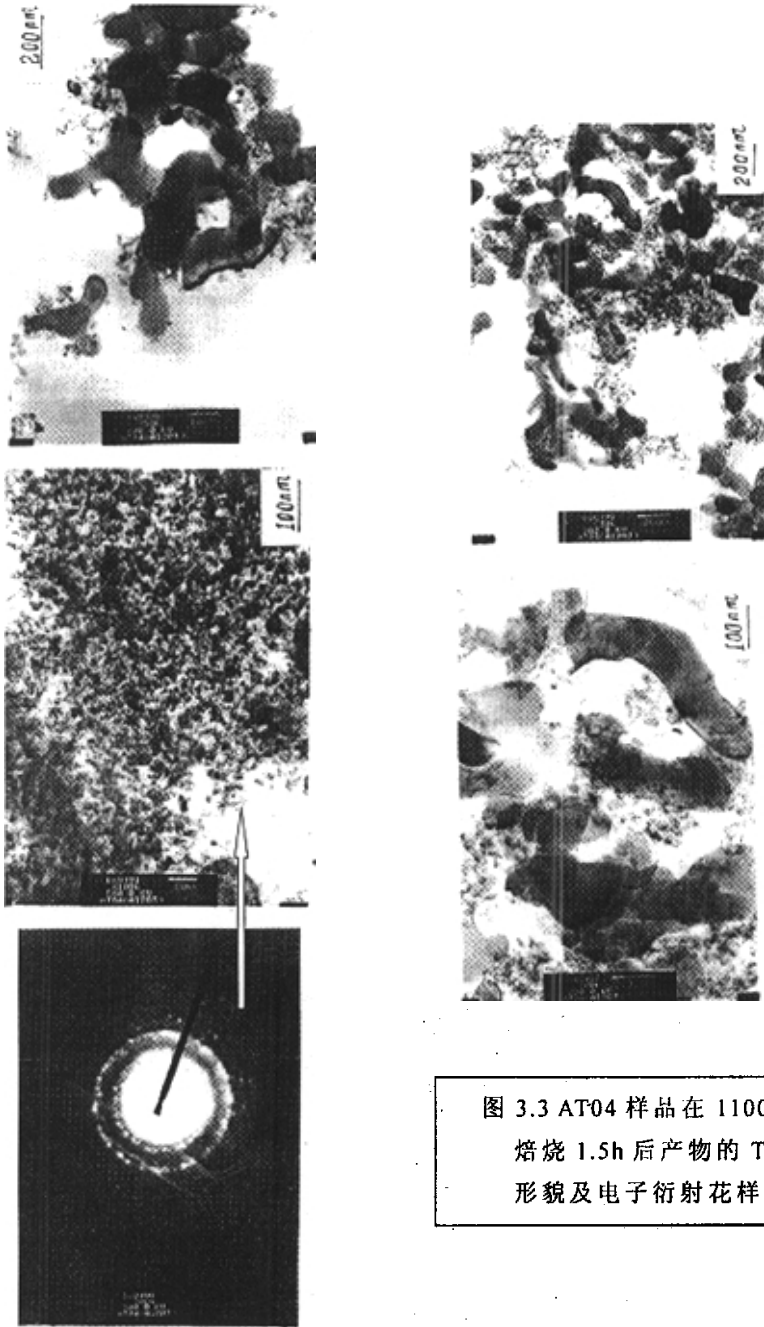


图 3.3 AT04 样品在 1100℃
焙烧 1.5h 后产物的 TEM
形貌及电子衍射花样

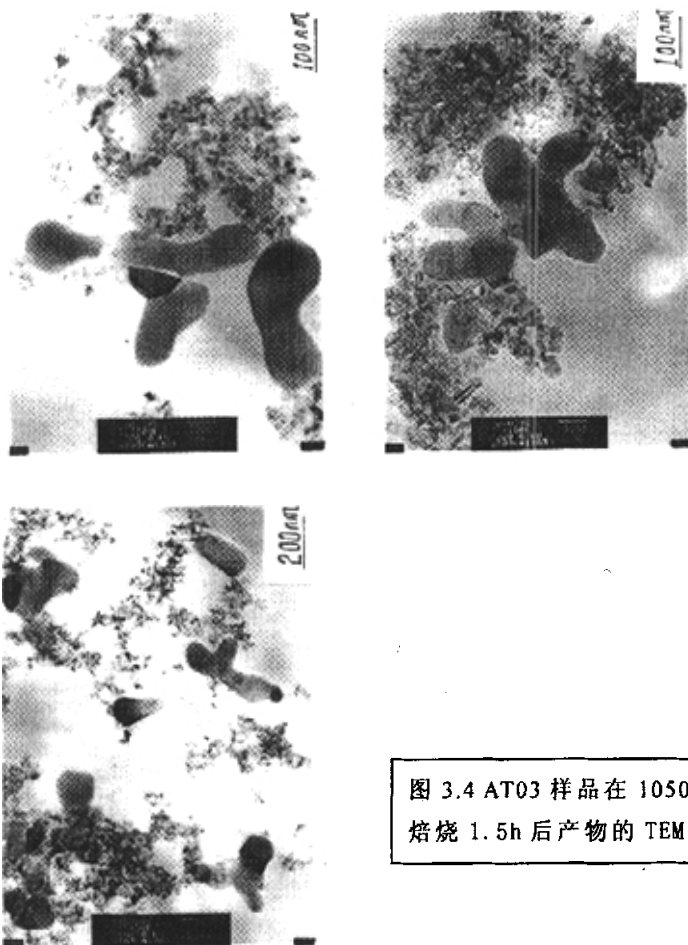


图 3.4 AT03 样品在 1050°C 焙烧 1.5h 后产物的 TEM 形貌

对获得有纯度要求的粉体显然不利。图 3.4 是 TiO_2 含量为 8% 的样品 AT03 在 1050°C 焙烧 1.5h 的产物的 TEM 形貌，可以看出粒子粒径大小很不均匀，初步估计大粒子的体积百分数在 50% 左右。

另外，添加 TiO_2 后焙烧产物粉体的分散性能有所提高，产物粉体基本上是单颗粒分散。作者认为粉体分散性的提高是由于二氧化钛的引入使氧化铝粉体表面带上较多的负电荷，从而使粒子之间产生了较大的库仑斥力。图 3.5 是不同 TiO_2 掺杂量的样品在水性体系中分散体系的等电点 (IEP) 随掺杂量的变化趋势。等电点 (IEP) 就是当分散体系中粉体表面的 Zeta 电位为零时体系的 PH 值，关于粉体粒子表面

的 Zeta 电位的定义、内涵以及其意义在本文第一章中已经有较详细的阐述。

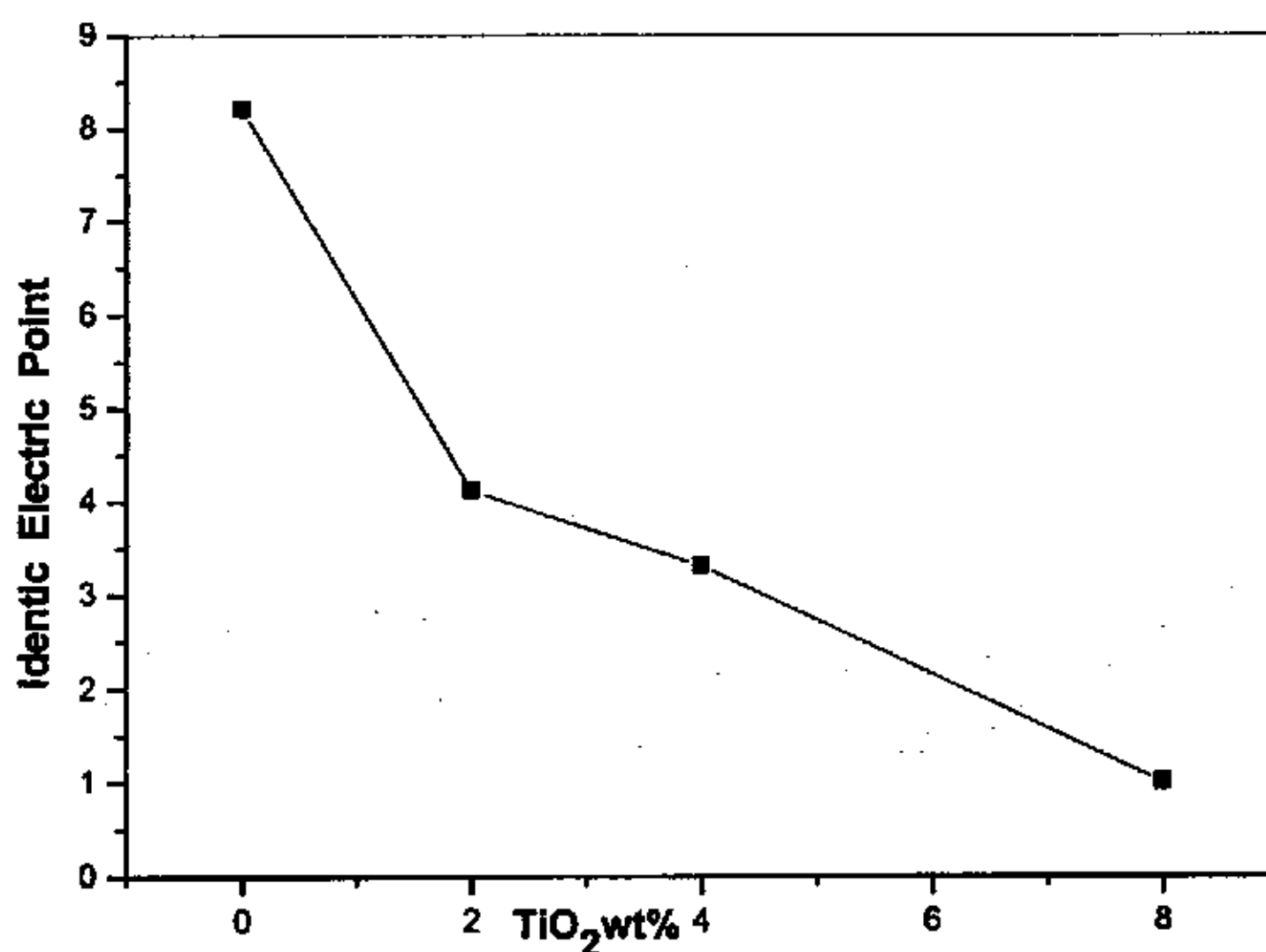


图 3.5 粉体等电点随 TiO₂ 含量变化图示

从图 3.5 可以看出，随着 TiO₂ 掺杂量的提高氧化铝粉体等电点逐渐下降。可能有以下几种原因：（1）在高温下会有少量的 Ti⁴⁺通过扩散进入氧化铝晶格替代 Al³⁺从而使粒子内表层带正电荷，在分散体系中为了保持电中性粒子表面必然会吸附负电荷，从而只有在酸性体系中才能使粒子表面的净电荷为零（此时 Zeta 电位为零）；（2）由于 TiO₂ 存在于氧化铝粒子表面，而 TiO₂ 的 IEP 是在 4~6 之间^[46]，所以也可能使得氧化铝粉体的 IEP 下降；（3）氧化铝粒子保留的其在相变过程中产生的氧原子空位也可能使粒子吸附负电荷，使 IEP 下降。

§3.3 MgO 掺杂对氧化铝相变及其产物的影响

MgO 作为一种常见的耐高温材料及陶瓷烧结添加剂已经得到了广泛的应用，倘若在制备氧化铝粉体的过程中引入 MgO 能降低氧化铝 α 相变温度，改善粉体分散性能及粉体微结构的话，此举是一举两得。所以研究 MgO 对氧化铝 α 相变得影响有着重要的现实意义，目前未见对这方面的报道，所以有必要进行这方面的研究工作。

MgO 的引入仍然要做到粒子细小，分散均匀，所以仍然使用 MgO 的溶胶 (sol) 作为 MgO 的引入方式。

3.3.1 MgO 溶胶的制备及掺杂样品的制备

溶胶-凝胶法作为一种很有实际应用价值的生产 MgO 粉体、薄膜的方法已经得到了广泛的研究^[73, 74]。

配制一定浓度的醋酸镁溶液，剧烈搅拌，缓慢滴加氨水，再用醋酸调节体系的 PH 值在 7~8 之间，再继续搅拌 30min，成胶。

根据预先设计好的掺杂浓度，取一定量的 AACH 加无水乙醇分散后，用量筒量取一定量的 MgO 溶胶混合，超声分散 10 分钟后把样品烘干待用。AM01、AM02、AM04、AM05 分别表示 5%、10%、2%、8% MgO 含量的样品。

3.3.2 MgO 掺杂的样品的相变行为、产物表征及结果讨论

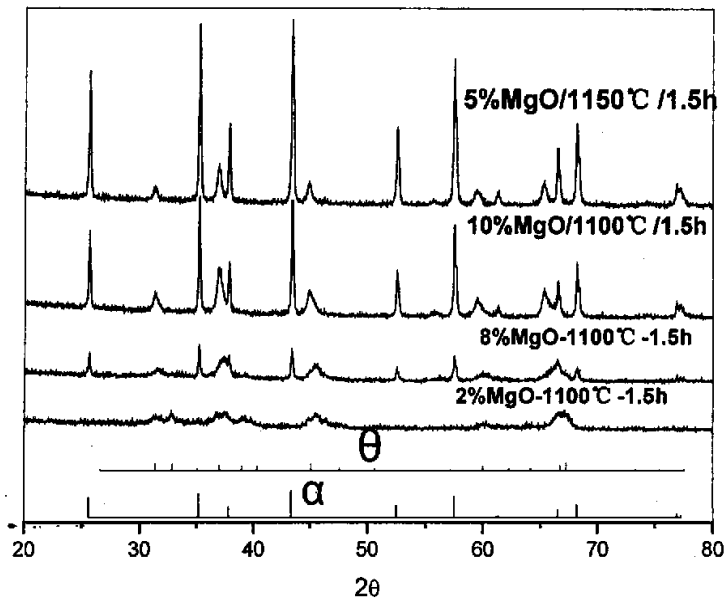


图 3.6 不同 MgO 含量的样品的焙烧产物 XRD 图谱

图 3.6 是各种 MgO 含量的样品焙烧产物的 XRD 图谱，图的下方是 α 和 θ 氧化铝的标准 XRD 图谱。除了 α 、 θ 氧化铝的衍射峰外，其余的都是 MgO 与 Al_2O_3 形成的化合物的衍射峰。从图中可以看出 MgO 的存在对氧化铝的 α 相变有着明显的促进作用。

2% MgO 添加的样品 1100°C 焙烧 1.5h 后的产物只呈现出很弱的 θ 氧化铝的衍射峰，这可能是由于此时 α 氧化铝正在形成，即晶体结构正在变化中但还没有形成完整的 α 相结构，而原来的 θ 相结构由于氧原子的扩散受到破坏，所以才会出现这种类似非晶态的背底上出现微弱的 θ 相的峰。在 1100°C 焙烧后，8%、10% MgO 掺杂的样品全部完

成了 α 相变，从产物的 XRD 衍射峰判断，产物除了 α 氧化铝外都是 MgO 跟 Al_2O_3 形成的尖晶石结构的化合物。而且，就 α 氧化铝的衍射峰而言，10% 掺杂的样品的比掺杂量为 8% 的样品的更强，这说明了 MgO 的存在不但能促进氧化铝的 α 相变，而且促进了 α 氧化铝的长大与烧结。在 1150℃ 焙烧 5% MgO 掺杂量的样品完全完成了 α 相变，这比纯的 AACH 的 α 相变温度至少降低了 50℃ 以上。从 Xray 衍射谱可以看出 MgO 是通过与氧化铝形成稳定的中间相来促进氧化铝相变的，这与 TiO_2 的相变促进机制有所不同。

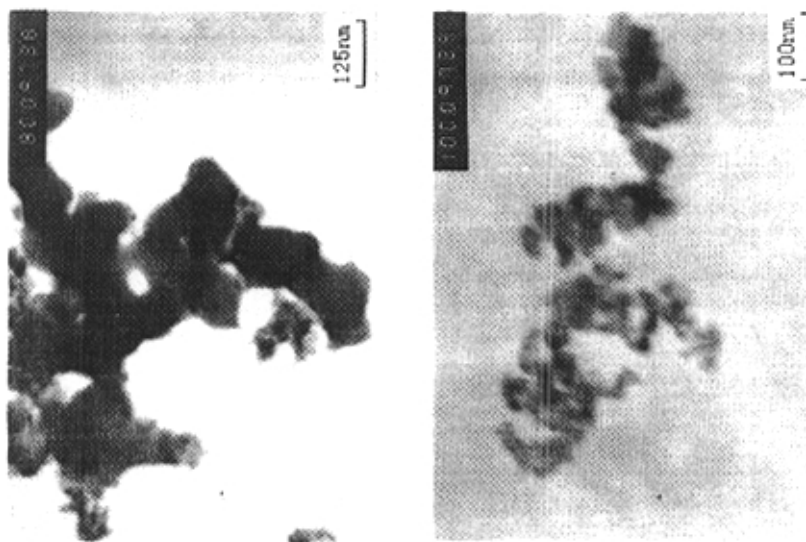


图 3.7 AM01 样品在 1150℃ 焙烧产 TEM

图 3.7 是 5% MgO 掺杂的样品 (AM01) 在 1150℃ 焙烧产物的 TEM，可以看出，虽然产物的物相是 α 氧化铝，但是粉体的微结构并不理想：粉体粒子之间出现了相互之间的烧结颈，形成了所谓“树枝状”的硬团聚。粉体一次粒径在 50nm 左右。

图 3.8 是 8% MgO 掺杂的样品 (AM05) 在 1100℃ 焙烧后产物的 TEM 形貌。可以看出，该样品的焙烧产物的微结构与分散性能良好，粉体粒子一次粒径为 30nm 左右，有轻微的软团聚，没有出现严重点烧结颈，没有“树枝状”硬团聚，粒子呈短棒状，表明粒子发生了轻微的各向异性生长现象。

比较图 3.7 和 3.8 可以看出，就粒子微结构与分散性能而言 AM05 在 1100℃ 下焙烧产物 (图 3.8) 明显优于 AM01 样品在 1150℃ 下焙烧的产物 (图 3.7)。这是由于一方面 MgO 掺杂量的提高降低了氧化铝 α

相变的温度，加速了 α 相变的动力学过程，有效的阻止了氧化铝粉体粒子之间的烧结，另一方面可能是由于 MgO 的引入使得 Al_2O_3 粉体的 IEP 发生了移动。

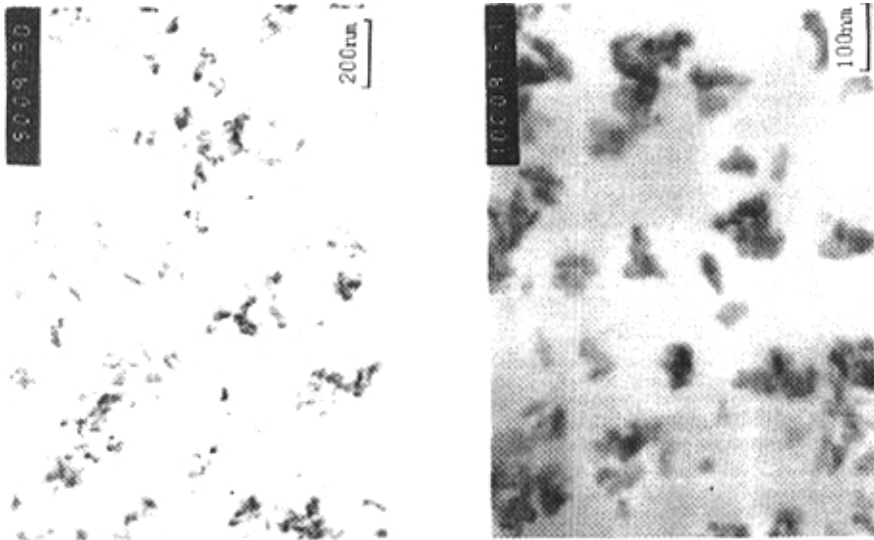


图 3.8 AM05 在 1100°C 焙烧后产物的 TEM

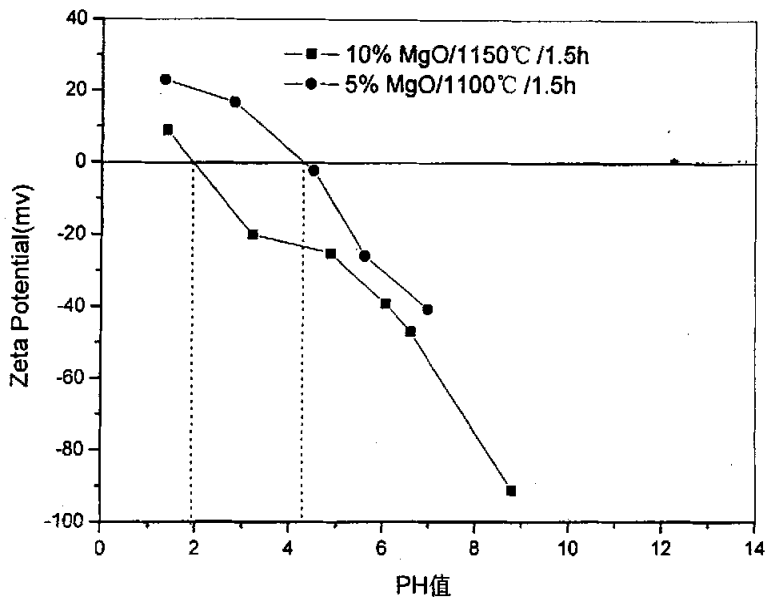


图 3.9 MgO 掺杂的氧化铝粉体样品的等电点

图 3.9 是由 MgO 掺杂对氧化铝粉体等电点的影响。由本章的图 3.5 可知，纯 α 氧化铝的 IEP 是 8.20 左右，从图 3.9 可以看出随着 MgO 掺杂量从 5% 提高到 10%，焙烧产物的 IEP 从纯 α 氧化铝 8.20 左右降低到了 4.28 和 1.91。引起等电点向酸性方向移动的原因可能是由于 Mg^{2+} 的掺入在氧化铝粉体粒子表层产生了较多的氧的空位缺陷，这些缺陷一方面加速了氧化铝 α 相变，一方面在随后的冷却过程中残留了下来，这些带正电的氧空位缺陷会吸引大量的负电荷，所以在分散体系中只有在 $[H^+]$ 浓度较高时粉体粒子表面的负电荷才能被中和，这个过程就表现为粉体的等电点 (IEP) 向酸性方向移动。

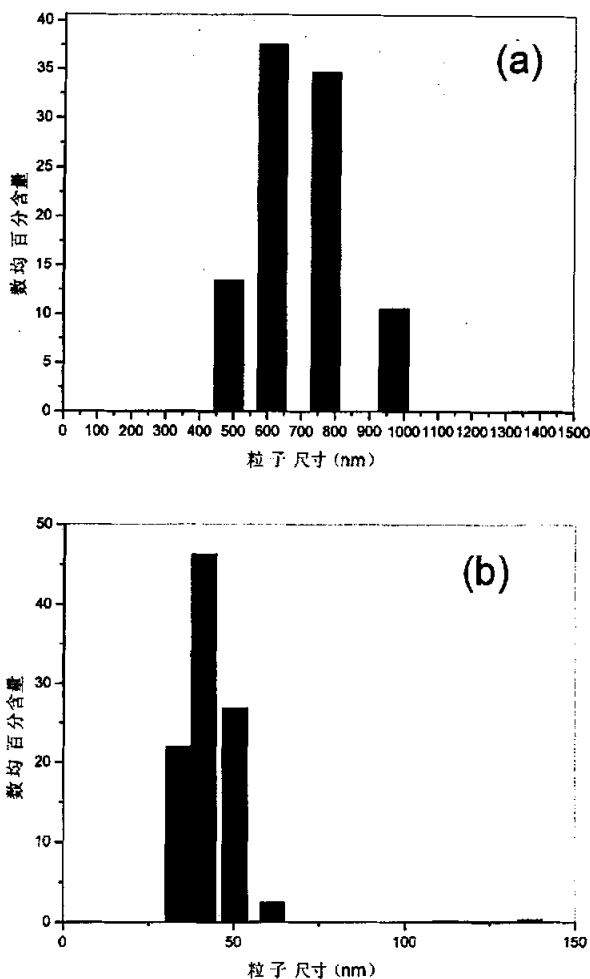


图 3.10 AM01(a)与 AM05(b)样品焙烧产物的激光粒度测试

激光粒度测试是反映粉体在实际应用中的分散性能。具体操作方法是取一定量的粉体放在一定量的分散介质中（本文用水作为分散介质），超声分散一定时间后取出分散体系稀释到一定要求后放入激光粒度仪中测试。一般来说，普通的超声分散不可能做到把粉体单颗粒分散（硬团聚一般分散不开），所以激光粒度仪测到的粒径都是粉体的团聚体的尺寸。

图 3.10(a) 是 AM01 样品在 1150℃ 焙烧产物的激光粒度分析结果。可以看出，粉体整体分散性能不佳：粒径分布较宽，从 500nm 到 1000nm 都有，70% 的集中在 600~800nm。这跟前面的 TEM 形貌分析（图 3.7）基本上一致：由于焙烧温度较高，粒子之间产生了较严重的烧结颈，形成了很多“树枝状”硬团聚，这些都为粉体的使用前的分散带来了很大的不便。

图 3.10(b) 是 AM05 样品在 1100℃ 焙烧产物的激光粒度分析结果。可以看出，该产物有着优良的分散性能：粒径分布较窄，在 30~50nm 之间，75% 集中在 40~50nm 之间。这与前面的透射电镜形貌分析（图 3.8）结果相符合。这种优良的分散性能得益于 MgO 的掺杂：MgO 掺杂降低了氧化铝粉体 α 相变得温度，加速了相变的动力学过程，阻止了粉体粒子之间的烧结，改善了粉体表面的电学性能。

§3.4 ZnO 掺杂对氧化铝相变及其产物的影响

曾有报道^[75, 76]， Zn^{2+} 能促进氧化铝的 α 相变。以前 ZnO 作为一种功能陶瓷已经得到了广泛的应用，但把 ZnO 作为一种工程陶瓷材料的添加剂的报道较少。而把 ZnO 作为 $\alpha-Al_2O_3$ 粉体制备的添加剂，则未见报道，倘若在制备 $\alpha-Al_2O_3$ 粉体时引入 ZnO，既能得到性能优越的氧化铝粉体，同时又能为以后的陶瓷的烧结降低温度，则该研究工作就有一定的现实意义。

正如前述，ZnO 的引入仍然要做到粒子细小，分散均匀，所以仍然使用 ZnO 的溶胶（sol）作为 ZnO 的引入方式。

3.4.1 ZnO 溶胶的制备及掺杂样品的制备

为了不引入杂质，选用醋酸锌 $[Zn(CH_3COO)_2]$ 来制备 ZnO 的溶胶，醋酸根粒子在后期的焙烧过程中会分解。

配置一定浓度的醋酸锌溶液，剧烈搅拌，缓慢滴加氨水，再用醋酸调节体系的 PH 值在 6~7 之间，再继续搅拌 30min，成胶。

根据预先设计好的掺杂浓度，取一定量的 AACH 加无水乙醇分散后，用量筒量取一定量的 ZnO 溶胶混合，超声分散 10 分钟后把样品

烘干待用。AZn01、AZn02 分别表示 5%、10% ZnO 含量的样品。

3.4.2 ZnO 掺杂的样品的相变行为、产物表征及结果讨论

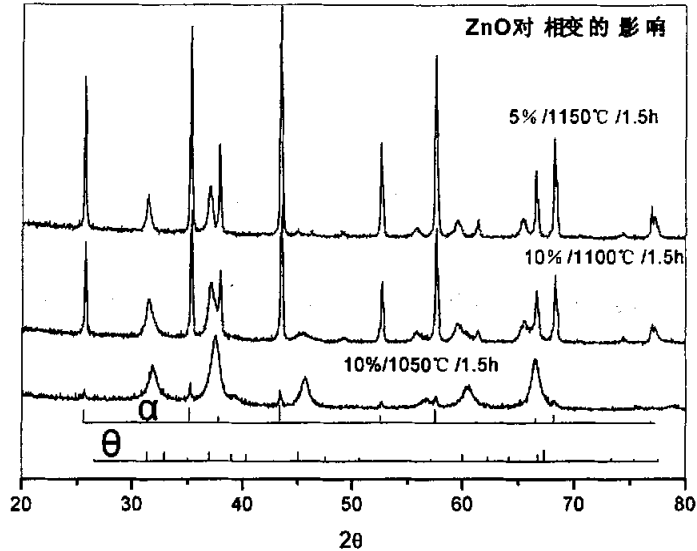


图 3.11 不同 ZnO 含量的样品的焙烧产物 XRD 图谱

图 3.11 是不同 ZnO 含量的样品的焙烧产物 XRD 图谱，图下方是 α 和 θ 氧化铝的 Xray 衍射标准谱，其余的衍射峰都是 ZnO 与 Al_2O_3 形成的具有尖晶石结构的中间相。从图中可以看出 ZnO 的掺杂对氧化铝的 α 相变有显著的促进作用：5%ZnO 掺杂量的样品在 1150°C 焙烧 1.5h 全部完成了 α 相变，比纯 AACH 降低了 50°C；10% ZnO 掺杂的样品在 1050°C 已经出现了部分 α 氧化铝；此时没有出现 θ 相氧化铝的衍射峰，而 ZnO 与 Al_2O_3 形成的中间相的衍射峰很强，这表明此时由于 ZnO 的高掺杂， Zn^{2+} 扩散到氧化铝粒子里面破坏了 θ 相氧化铝的晶体结构的完整性，产生了很多晶体缺陷，这为氧化铝 α 相变提供了必要条件；10% ZnO 掺杂的样品在 1100°C 焙烧后全部完成了 α 相变。

从 X-ray 衍射谱判断 ZnO 对 Al_2O_3 的 α 相变的促进机制与 MgO 相类似，都是通过与氧化铝形成中间相来促进原子扩散，加速相变动力学过程，从而促进氧化铝 α 相变的。

图 3.12 是 AZn01 样品在 1150°C 焙烧产物的 TEM 形貌，粉体粒子表面可能存在包覆层，由于焙烧温度较高粒子之间有较严重的烧结现象，形成了“树枝状”的硬团聚结构。另外颗粒表面没有尖锐棱角，呈现出较光滑的椭球形，这可能跟 Zn^{2+} 在氧化铝颗粒表面形成中间相的机制及性质有关。

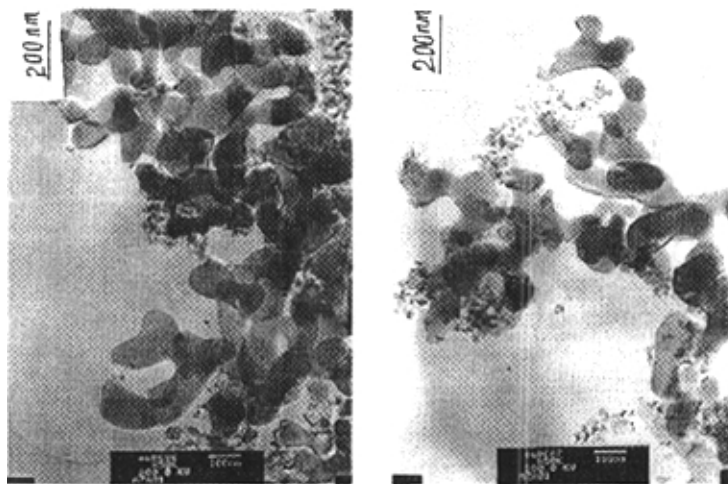


图 3.12 AZn01 样品在 1150℃ 焙烧产物的 TEM

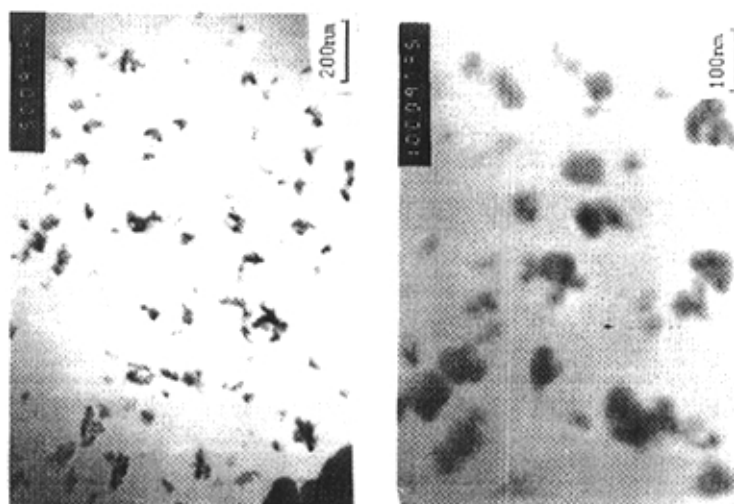


图 3.13 AZn02 样品在 1100℃ 焙烧产物的 TEM

图 3.13 是 AZn02 样品在 1100℃ 焙烧产物的 TEM 形貌，总体说来该样品的焙烧产物有着优良的品质。粉体有较优良的分散性能，除了少量的软团聚外，基本上是单颗粒分散，粒子基本上呈球形一次粒径在 40nm 左右。由于 ZnO 的掺杂降低了氧化铝 α 相变的温度（比纯 AACH 降低了 100℃），在这样的相对较低的温度下，粒子之间没有发生明显的烧结现象，另外 ZnO 掺杂的样品焙烧产物呈近似球形，这可能是 ZnO

有抑制粒子各向异性生长的作用。

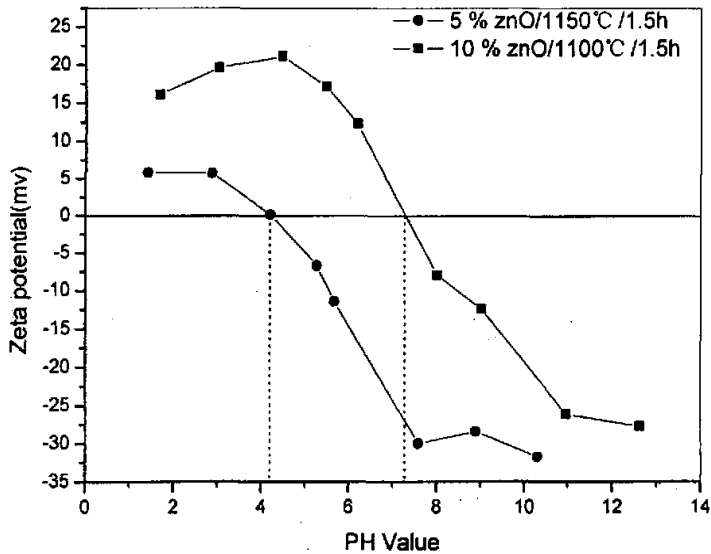


图 3.14 ZnO 掺杂对焙烧产物粉体表面 IEP 的影响

图 3.14 反映了 ZnO 的掺杂对焙烧产物粉体表面等电点 (IEP) 的影响。可以看出两种产物的等电点都相对于纯 α 氧化铝的等电点(8.20)向酸性方向偏移, AZn01 样品 (5% 掺杂) 在 1150°C 焙烧后产物的等电点 (4.19) 移动幅度 AZn02 样品 (10% 掺杂) 在 1100°C 焙烧产物的等电点 (7.27) 移动的幅度大。对该现象可能的解释是: AZn01 样品虽然 ZnO 掺杂量较低, 但是在相对较高的温度下, 由于反应扩散作用会产生更多的带正电的氧空位缺陷, 这样会导致粉体的等电点向酸性方向移动更多。

图 3.15(a) 是 AZn01 样品在 1150°C 焙烧产物的激光粒度分析结果。可以看出, 粉体整体分散性能不佳: 粒径分布较宽, 从 350nm 到 850nm 都有, 70% 的集中在 500~700nm 之间。这跟前面的 TEM 形貌分析 (图 3.12) 基本上一致: 由于焙烧温度较高, 粒子之间产生了较严重的烧结颈, 形成了很多“树枝状”硬团聚, 这些都为粉体的使用前的分散带来了很大的不便, 可以说激光粒度分析是粉体 TEM 分析的宏观上的检验。

图 3.15(b) 是 AZn02 样品在 1100°C 焙烧产物的激光粒度分析结果。可以看出, 该产物有着优良的分散性能: 粒径分布较窄, 90% 集中在 50nm 左右。这与前面的透射电镜形貌分析 (图 3.13) 结果相符合。这

种优良的分散性能得益于 ZnO 的掺杂：ZnO 掺杂降低了氧化铝粉体 α 相变得温度，加速了相变的动力学过程，阻止了粉体粒子之间的烧结，改善了粉体表面的电学性能。

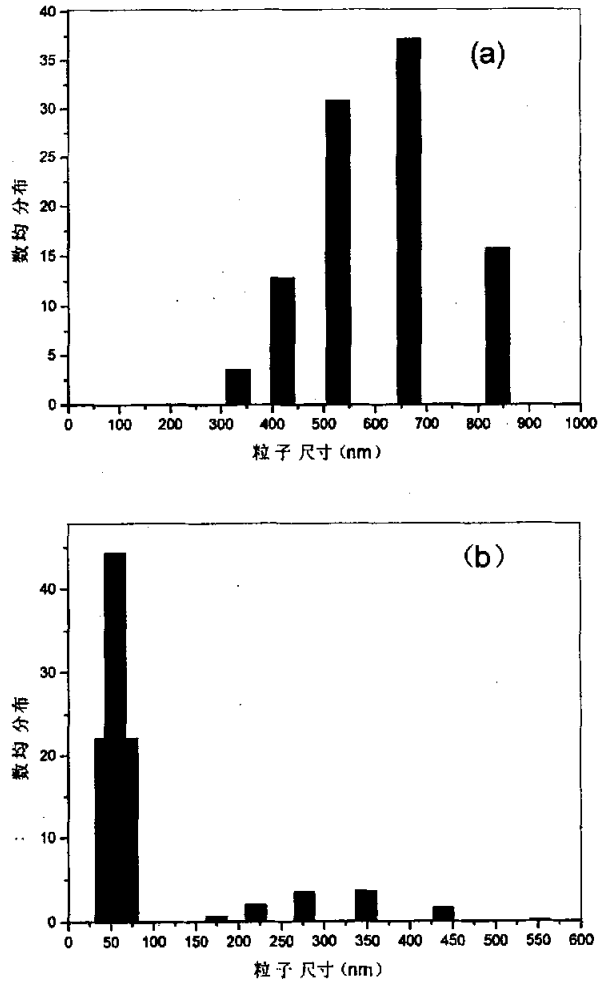


图 3.15 AZn01(a)与 AZn02(b)样品焙烧产物的激光粒度测试

§3.5 本章小结

本章探讨了 TiO_2 、 MgO 、 ZnO 等作为氧化物籽晶对氧化铝粉体 α 相变的影响，对各种籽晶掺杂的样品焙烧产物进行了表征，并做了必要的分析与讨论，得出如下总结：

(1) 掺杂 TiO_2 胶体籽晶能有效降低氧化铝 α 相变温度，2wt% 掺杂后氧化铝前驱体在 1100 °C 基本完成 α 相变。这比未掺杂的样品 α 相变温度降低了 100°C，产物中 TiO_2 大部分以金红石相出现，存在于氧化铝粒子表面，很少有“树枝状”结构的硬团聚， TiO_2 的掺杂改变了焙烧产物的粒子表面电性能，提高了粉体的分散性能。另外掺杂量不宜过大，因为这样除了对产物纯度不利外还会过分的促进粉体粒子长大与烧结从而影响产物粉体的微结构与性能。

(2) 作为一种常见到陶瓷烧结添加剂， MgO 对氧化铝的 α 相变同样有明显的促进作用，8% 掺杂的样品在 1100°C 焙烧产物粉体具有优良的品质，这得益于 MgO 掺杂降低了氧化铝 α 相变的温度，加速了 α 相变的动力学过程，有效的阻止了氧化铝粉体粒子之间的烧结，使 Al_2O_3 粉体的 IEP 发生了移动改善了粉体表面电性能。但是当焙烧温度超过 1150°C 后，掺杂样品的焙烧产物粉体品质下降。 MgO 促进氧化铝 α 相变得机制跟 TiO_2 不同， MgO 是通过于氧化铝反应来促进离子扩散的。

(3) ZnO 通常作为功能陶瓷使用，研究表明 ZnO 同样能有效的降低氧化铝 α 相变温度。10% ZnO 掺杂的样品在 1100°C 焙烧得到的 α 氧化铝粉体有着优良的品质。 ZnO 对氧化铝 α 相变促进作用的机制跟 MgO 类似，都是通过于氧化铝反应生成中间相来促进扩散，加速相变的，另外 ZnO 掺杂的样品焙烧产物呈近似球形，这可能是 ZnO 有抑制粒子各向异性生长的作用。

第四章 氧化铝粉体热稳定性的改善

4.1 引言

氧化铝粉体除了作为烧结陶瓷使用外，还作为高比表面的催化剂载体在化工、环保、宇航等领域有广泛的应用。

低温过渡型氧化铝中的 γ - Al_2O_3 由于比表面大、晶相温度范围广、表面具备酸性等特点被称为“活性氧化铝”已广泛用作为催化剂的载体。但对于汽车尾气净化、催化燃烧等高温反应体系，在实际操作中催化剂床层的温度常常 $\geq 1000^\circ\text{C}$ ， Al_2O_3 的表面烧结和 α 相变会引起表面积剧减并导致催化剂失去活性^[77]，因此，提高 Al_2O_3 粉体的高温抗烧结和抗 α 相变性能有实际意义。

4.2 氧化铝粉体比表面丢失机制与抑制措施

随着温度的升高， Al_2O_3 的粉体颗粒之间会发生烧结。烧结是 Al_2O_3 颗粒表面能降低和颗粒聚集长大的过程，是热力学自发过程，同时 Al_2O_3 颗粒失去部分表面积。在烧结过程中氧化铝晶相也会随温度的改变而变化。

另外，由过渡型氧化铝向 α 氧化铝转变颗粒会由于致密化而收缩，这种相变也同样会造成粉体比表面的损失。

Schaper 对 γ - Al_2O_3 烧结过程中比表面积减少的数据进行了动力学分析^[78]，结果表明 γ - Al_2O_3 在 $600\sim 1000^\circ\text{C}$ 的烧结是活化能为 243kJ/mol 的表面反应，而 γ - Al_2O_3 的 α 相变为活化能 600kJ/mol 的一级反应，这说明 γ - Al_2O_3 的烧结的发生先于相变过程。这表明对 γ - Al_2O_3 而言，比表面积减少主要是因为颗粒之间的烧结。

Burtin 研究了 γ - Al_2O_3 不同初始比表面积和添加剂的引入对氧化铝相变的影响，建立的 Al_2O_3 烧结动力学模型^[76]，很好地解释氧化铝初始形态(比表面积)及阳离子添加剂(离子半径和价态)对相变的影响。根据此模型Burtin还定量地考察其它因素如水蒸汽、杂质对相变的作用。

Johnson^[79]研究了 Al_2O_3 在 600°C 焙烧时的烧结问题，认为颗粒表面羟基基团对氧化铝颗粒的烧结有直接作用，并提出了相邻氧化铝颗粒间的脱羟基模型。依照Johnson的模型(如图4.1所示)， Al_2O_3 颗粒的生长是通过颗粒间相互接触部分的羟基基团脱水实现的，脱羟基过程产生了 $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ 所谓的氧桥。随着水分子不断脱去，颗粒间形成一个规整的颈状区域，当焙烧温度足够高时小颗粒粘结成大颗粒而导致表面积剧减。

在许多氧化铝载体实际使用的高温体系中(如汽车尾气净化、催化燃

烧等),水蒸汽的存在极大地促进了氧化铝载体的烧结。 Al_2O_3 的烧结速率

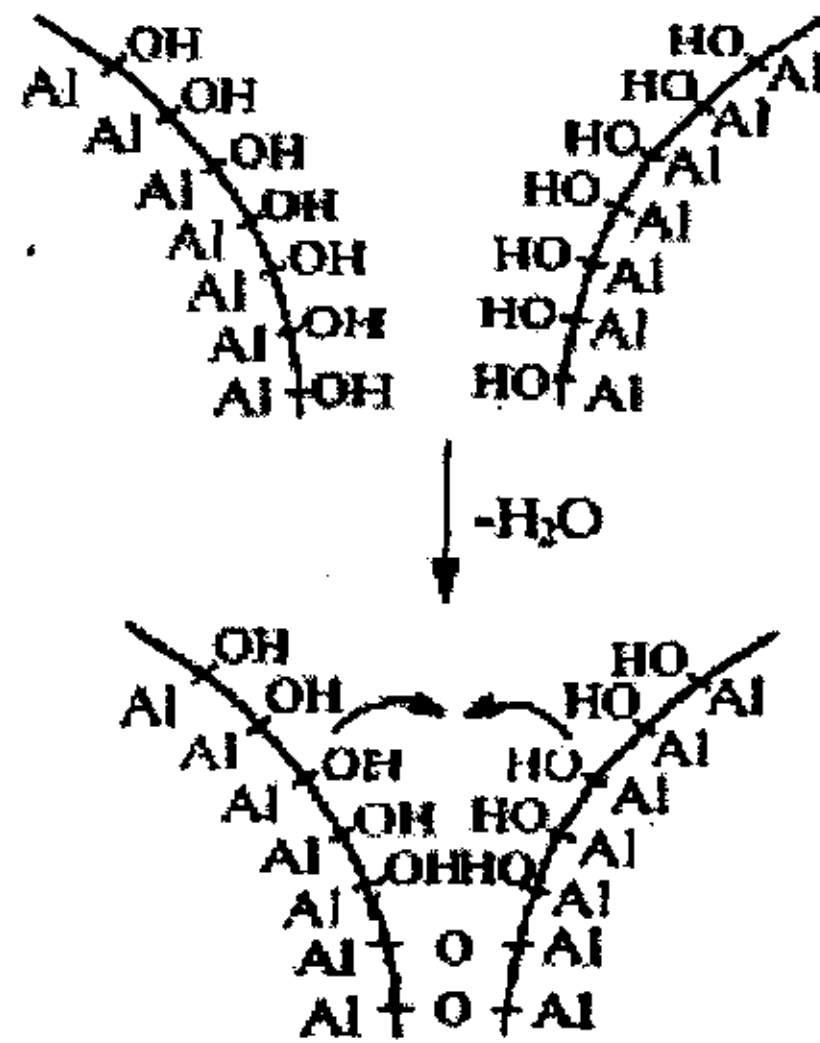


图4.1氧化铝相邻颗粒表面脱羟基示意图

与水蒸汽分压的关系为^[75] $r = k \cdot [P_{\text{H}_2\text{O}}]^{1/2}$ 。在 1150°C 下,经水蒸汽处理的 Al_2O_3 比表面积比无水条件下减少50%以上。水蒸汽的加速作用可用 Al_2O_3 表面的脱羟基模型解释,高温下,水蒸气会持续地与表面 Al_2O_3 进行水化反应从而维持了表面的羟基浓度,促使氧化铝颗粒间 $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ 桥键和颈状区域不断地形成,从而加剧烧结导致比表面积的减少。

在 Al_2O_3 粉体颗粒中(表面)中引入某些阳离子对 $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ 的烧结和相变具有显著影响。目前,引入添加剂是改善氧化铝热稳定性的重要手段之一。

根据前面描述的烧结机理,若能有效地去除氧化铝表面的羟基并减少阴、阳离子空穴就可改善氧化铝的热稳定性,阻止高温烧结和 α 相变并维持其高比表面积。用作改善氧化铝热稳定性的添加剂基本可分为四大类,即稀土金属氧化物^[80]、碱土金属氧化物、二氧化硅和其它氧化物。已有研究表明 La_2O_3 ^[81, 82]、 BaO ^[83]、 SiO_2 ^[84]对改善氧化铝的热稳定性最为有效,但它们的稳定机理各不相同。 La_2O_3 被认为是通过阻止 Al^{3+} 表面扩散起稳定作用,而 BaO 通过阻止 Al^{3+} 体相扩散而稳定 $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ 的结构, SiO_2 则是通过消除 $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ 表面的羟基从而阻止 $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ 进一步晶化^[85]。除了上述氧化物对氧化铝有稳定作用外, Li_2O 、 K_2O 、 ZrO_2 、 ThO_2 、 SnO_2 等也在一定程度上可稳定 Al_2O_3 的结构。另外,磷^[86]也能有效的抑制氧化铝比表面积的损失。

4.3 高比表面的 γ - Al_2O_3 的制备及表征

利用本文第二章介绍的方法制备氧化铝的新型前驱体—碳酸铝铵（AACH）。把碳酸铝铵在700℃焙烧1h，这样就可以得到粒径细小，高比表面的 γ - Al_2O_3 了。

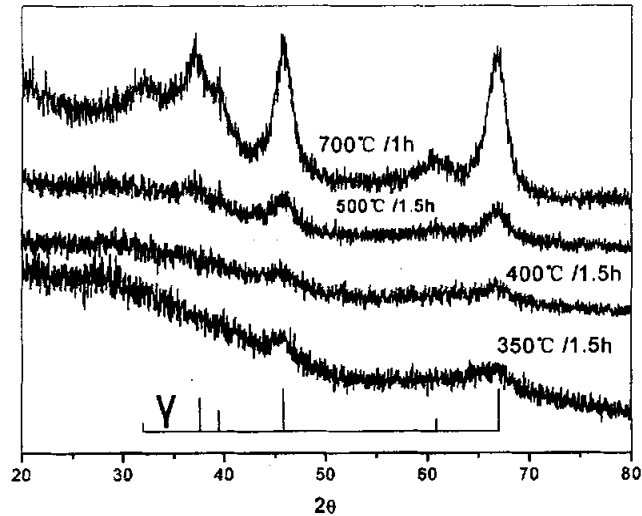


图 4.2 AACH 低温焙烧产物 XRD 图谱

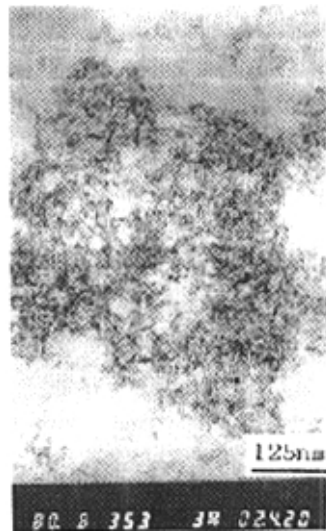


图 4.3 AACH 在 700℃焙烧 1h 产物的 TEM

图 4.2 是碳酸铝铵低温下焙烧产物的 XRD 图谱，图下方是 γ - Al_2O_3 X 射线衍射标准谱。可以看到碳酸铝铵加热分解后逐渐形成 γ - Al_2O_3 ，

温度达到 700℃ 后已经形成晶体结构完整的 γ - Al_2O_3 。由于粒子细小，Xray 衍射峰发生明显的宽化。

图 4.3 是 AACH 在 700℃ 焙烧 1h 产物的 TEM 形貌。可以看到 γ - Al_2O_3 粒子非常细小只有 10nm 左右，整体呈絮状软团聚。BET 法测出该样品的比表面积是 $203.2\text{m}^2/\text{g}$ ，假设颗粒是球形，则可以通过公式^[1]计算粉体的粒径 d:

$$d = 6 / \rho S_v$$

式中 ρ 是密度， d 粒子直径， S_v 是比表面积

γ - Al_2O_3 的密度是 $3.7\text{g}/\text{cm}^3$ ，带入公式求得 d 为 8nm，这跟图 4.3 的 TEM 形貌基本上一致。

4.4 SiO_2 、 ZrO_2 对氧化铝比表面损失、 α 相变的抑制作用及其机制探讨

由上述分析，本章选择了 SiO_2 、 ZrO_2 两种添加剂，研究其对 γ - Al_2O_3 在热处理过程中比表面损失及粒子长大以及 α 相变的抑制作用。本实验的 SiO_2 来源是商用 30% 的硅胶； ZrO_2 来源是实验室自制的氧化锆溶胶。添加方法是：先取一定量的 γ - Al_2O_3 用 95% 乙醇分散，加入添加剂后再继续超声分散 10 分钟后，把样品烘干备用。将含有添加剂的样品在高温炉中焙烧一段时间后取出测试。

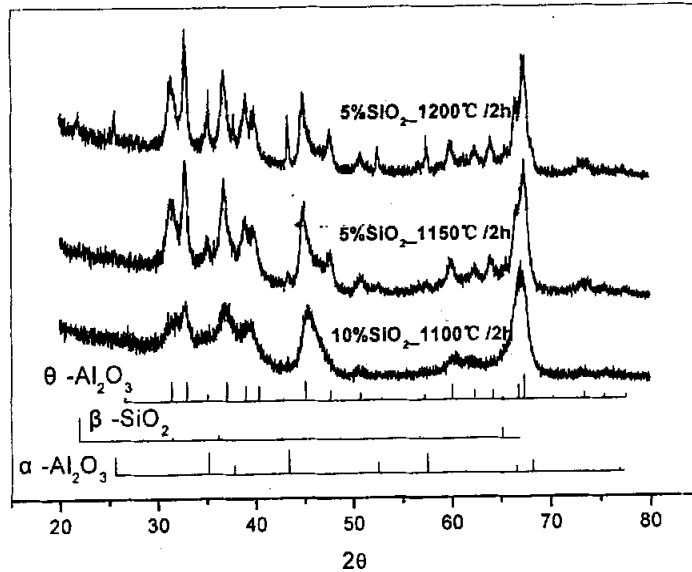


图 4.4 含有 SiO_2 的 γ - Al_2O_3 焙烧后产物 XRD 衍射谱

图 4.4 是含有 SiO_2 的 γ - Al_2O_3 样品焙烧后产物的 XRD 衍射谱，图中下方是 α - Al_2O_3 、 β - SiO_2 、 θ - Al_2O_3 的 X 射线衍射标准谱。与

本文第二章的图 2.8 比较可以看出, SiO_2 对氧化铝的 α 相变有显著的抑制作用: 纯 AACH 在 1150°C 焙烧 1.5h 后已经基本上完成了 α 相变, 而 5% SiO_2 添加的样品在 1150°C 焙烧 2h 后, 产物 Xray 衍射谱上没有出现 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的衍射峰, 经判断, 全是 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的衍射峰; 5% SiO_2 添加的样品在 1200°C 焙烧 2h 后产物 Xray 衍射谱上才出现了很微弱的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的衍射峰, 经判断该衍射谱的主要的衍射峰任然是 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, 另外还出现了很微弱的 $\beta\text{-SiO}_2$ 的衍射峰, 说明在该温度下非晶态的 SiO_2 有少量的部分已经晶化。

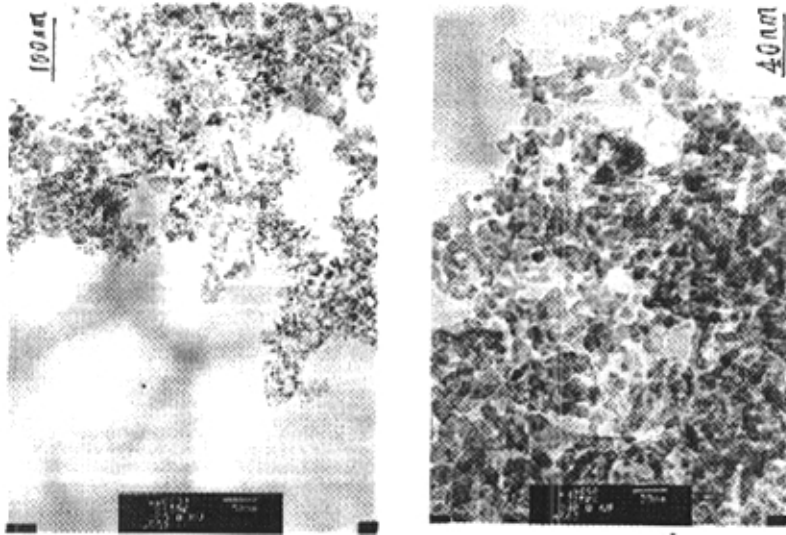


图 4.5 含 5% SiO_2 添加的样品 1200°C 焙烧 2h 后产物的 TEM

图 4.5 是含有 5% SiO_2 添加的样品在 1200°C 焙烧 2h 后产物的 TEM 形貌。可以看到, 粒子非常细小, 一次粒径只有 10nm 左右, 与初始的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相当, 这说明 SiO_2 对提高 Al_2O_3 的热稳定性非常有效。

另外比表面分析结果显示: 纯 AACH 在 1200°C 焙烧 1.5h 后产物的比表面为 $11.1\text{m}^2/\text{g}$, 而 5wt% SiO_2 添加后在 1200°C 焙烧 2h 后产物的比表面积仍维持在 $115.1\text{m}^2/\text{g}$ 。

有人认为添加的 SiO_2 生成了玻璃状表面层而抑制 Al_2O_3 相变的发生, 这跟图 4.5 的结构比较吻合— SiO_2 作为玻璃状包覆层包裹在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子表面, 在随后的高温焙烧过程中, 虽然 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 发生了向 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的

转变，但是由于表面玻璃层的阻碍，粒子之间没有发生明显得烧结，得到的 θ - Al_2O_3 粒子大小与 γ - Al_2O_3 相当，从而抑制了比表面积的损失；Johnson^[96]认为 SiO_2 是取代了 Al_2O_3 表面羟基而抑制了氧化铝粒子之间的烧结；Beguin^[87]把 SiO_2 的高温(1200℃)稳定作用归因于 Al_2O_3 表面 $-\text{AlOH}$ 被不易移动的 $-\text{SiOH}$ 取代，并在脱羟基过程中形成 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 或 $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ 桥，消除了 Al_2O_3 表面的阴离子空穴，从而抑制了粒子之间的烧结颈的形成。

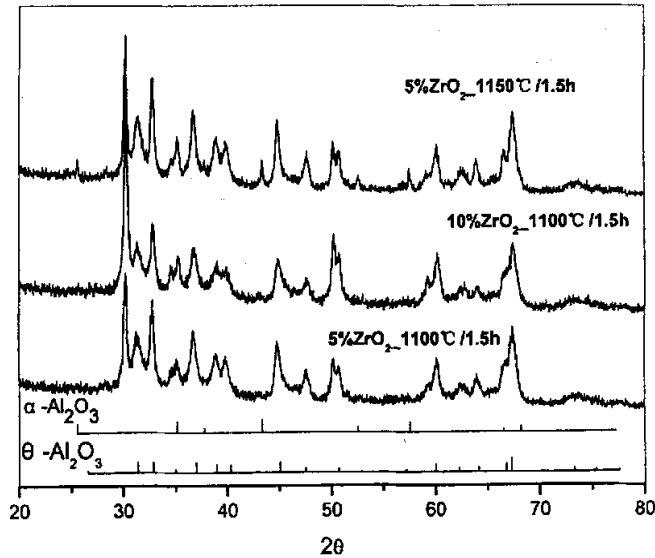


图 4.6 含有 ZrO_2 的 γ - Al_2O_3 样品焙烧后产物 XRD 衍射谱

图4.6是含有 ZrO_2 的 γ - Al_2O_3 样品焙烧后的产物的XRD衍射谱，图的下方是 α - Al_2O_3 、 θ - Al_2O_3 的X-ray衍射标准谱。与本文第二章图2.8比较，可以发现 ZrO_2 对氧化铝的 α 相变也有一定的抑制作用：纯AACH在1150℃焙烧1.5h后已经基本上完成了 α 相变，而5% ZrO_2 添加的样品在1150℃焙烧1.5h后，产物X-ray衍射谱上只出现了微弱的 α - Al_2O_3 的衍射峰，经判断，其余是 θ - Al_2O_3 的衍射峰加上一些中间固溶相的衍射峰。

ZrO_2 的引入在氧化铝表面形成反应层，阻碍了 γ - Al_2O_3 由于表面扩散而引起的烧结，从而稳定氧化铝；另外由于氧原子堆积方式的相似性和阴离子晶格排列的连续性，在反应层表面与氧化铝之间存在连贯的界面层结构，而 Al_2O_3 的热稳定性与界面层的连贯性有关。

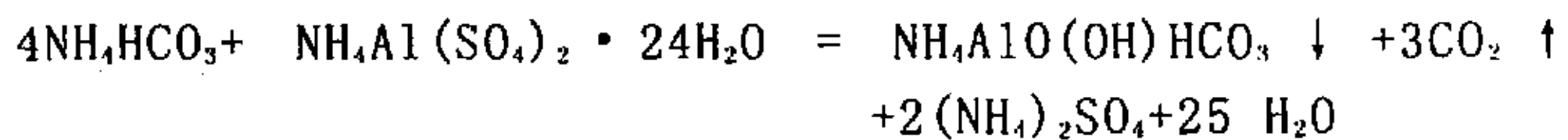
4.5 本章小结

- (1) 纯 AACH 在 700℃ 焙烧 1h 后可以得到粒径 8nm 左右, 比表面积为 $203.2\text{m}^2/\text{g}$ 的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体。
- (2) SiO_2 、 ZrO_2 对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的烧结与 α 相变都有明显的抑制作用, 在同样的条件下 SiO_2 的抑制效果比 ZrO_2 好: 5% SiO_2 添加的样品在 1200℃ 焙烧 2h 任然没有发生 α 相变, TEM 测试结果显示其粉体一次粒径跟 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 初始粒径相当; 5% ZrO_2 添加的样品在 1150℃ 焙烧 1.5h 后产物有微弱的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衍射峰。
- (3) 这两种物质对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的烧结与 α 相变抑制作用的机制不同: SiO_2 的添加一方面在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子表面形成一层玻璃状表面层抑制 Al_2O_3 相变的发生, 另一方面取代了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面的羟基而抑制了氧化铝粒子之间的烧结, 另外可能 Al_2O_3 表面 -AlOH 被不易移动的 -SiOH 取代, 并在脱羟基过程中形成 Si-O-Si 或 Si-O-Al 桥, 消除了 Al_2O_3 表面的阴离子空穴, 从而抑制了粒子之间的烧结颈的形成; ZrO_2 的稳定氧化铝的机制可能是由于 ZrO_2 的引入在氧化铝表面形成反应层, 阻碍了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 由于表面扩散而引起的烧结, 从而稳定氧化铝。

第五章 全文总结

1. 本文首先简述了陶瓷粉体团聚的概念、硬团聚与软团聚的差异，着重介绍了陶瓷粉体在介质中的分散的相关概念，包括粉体表面电荷来源、粉体粒子间相互作用力、粒子表面双电层结构等基本概念。本章还综述了氧化铝的晶型、晶体结构、氧化铝相变、几种氧化铝的应用，介绍了目前的几种氧化铝的制备方法：改良拜耳（Bayer）法、硫酸铝铵热解法、有机铝水解焙烧法、碳酸铝铵热解法、沉淀法、溶胶-凝胶法、冷冻干燥法、水热合成法、溶胶乳化法等。综合各种因素，本文选择研究碳酸铝铵热解法制备氧化铝纳米粉的工艺与改性。

2. 本文第二章首先介绍了湿化学沉淀法制备陶瓷粉体的原理，概述了碳酸铝铵（AACH）制备的理论，并做了实验验证。最后确定使用的制备工艺是：在室温下，将分析纯的碳酸氢铵和硫酸铝铵分别用去离子水配置成 2.5mol/L 和 0.25mol/L 的溶液，然后将硫酸铝铵溶液滴加到剧烈搅拌的碳酸氢铵溶液中，控制体系的 pH 值为 9 左右，反应完成后，将产物过滤、洗涤、脱水，最后将滤饼放在烘箱中烘干。反应式



接着研究了 AACH 焙烧时的相变行为，得到 AACH 焙烧过程的相变顺序为 AACH → 无定型氧化铝 → γ → $\gamma + \theta$ → θ → $\theta + \alpha$ → α 。纯 AACH 在 1200℃ 保温 1.5h 的情况下才能 100% 转变为 α 氧化铝，而在这样高的温度下，粒子之间会形成烧结颈，从而在形貌上出现所谓“树枝状”结构，给粉体使用时的分散带来了困难，所以有必要研究如何降低相变温度。

3. 本文第三章首先介绍了为了降低氧化铝粉体相变温度所采取的“籽晶掺杂”的概念，然后选择了 TiO_2 、 MgO 、 ZnO 三种氧化物作为降低氧化铝粉体 α 相变得添加剂，为了做的掺杂物的均匀分散，选用掺杂物的胶体作为引入剂，得到如下实验结论：

(1) 掺入 TiO_2 胶体籽晶后，能有效的降低氧化铝 α 相变温度，2% 掺杂后氧化铝前驱体在 1100℃ 基本完成 α 相变这比未掺杂的样品 α 相变温度降低了 100℃，产物中 TiO_2 大部分以金红石相出现，存在于氧化铝粒子表面，很少有“树枝状”结构的硬团聚， TiO_2 的掺杂改变了焙烧产物的粒子表面电性能，提高了粉体的分散性能。另外掺杂量不宜过大，因为这样除了对产物纯度不利外还会过分的促进粉体粒子长大与烧结从而影响产物粉体的微结构与性能。

(2)作为一种常见到陶瓷烧结添加剂, MgO 对氧化铝的 α 相变同样有明显的促进作用, 8% 掺杂的样品在 1100°C 焙烧产物粉体具有优良的品质, 这得益于 MgO 掺杂降低了氧化铝 α 相变的温度, 加速了 α 相变的动力学过程, 有效的阻止了氧化铝粉体粒子之间的烧结, 使 Al_2O_3 粉体的 IEP 发生了移动改善了粉体表面电性能。但是当焙烧温度超过 1150°C 后, 掺杂样品的焙烧产物粉体品质下降。MgO 促进氧化铝 α 相变得机制跟 TiO_2 不同, MgO 是通过于氧化铝反应来促进离子扩散的。

(3) ZnO 通常作为功能陶瓷使用, 研究表明 ZnO 同样能有效的降低氧化铝 α 相变温度。10% ZnO 掺杂的样品在 1100°C 焙烧得到的 α 氧化铝粉体有着优良的品质。ZnO 对氧化铝 α 相变促进作用的机制跟 MgO 类似, 都是通过于氧化铝反应生成中间相来促进扩散, 加速相变的, 另外 ZnO 掺杂的样品焙烧产物呈近似球形, 这可能是 ZnO 有抑制粒子各向异性生长的作用。

(4)总的说来不论是否加添加剂, 焙烧温度接近或高于 1150°C 的话, 焙烧产物基本上很难获得优良的品质。

4. 氧化铝粉体除了作为烧结陶瓷器件外, 高比表面的氧化铝粉体还可以作为催化剂的载体在很多领域有广泛应用。但是随着使用温度的升高和时间的延长, 氧化铝发生相变, 粉体颗粒会发生烧结导致粉体比表面积的损失, 所以研究抑制氧化铝粉体比表面积损失的方法有重要的意义。

本文第四章介绍了 SiO_2 、 ZrO_2 这两种物质对氧化铝粉体热稳定性的影响, 研究结果表明:

(1) SiO_2 、 ZrO_2 对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的烧结与 α 相变都有明显的抑制作用, 在同样的条件下 SiO_2 的抑制效果比 ZrO_2 好: 5% SiO_2 添加的样品在 1200°C 焙烧 2h 任然没有发生 α 相变, TEM 测试结果显示其粉体一次粒径跟 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 初始粒径相当: 5% ZrO_2 添加的样品在 1150°C 焙烧 1.5h 后产物有微弱的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衍射峰。

(2)这两种物质对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的烧结与 α 相变抑制作用的机制不同: SiO_2 的添加一方面在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子表面形成一层玻璃状表面层抑制 Al_2O_3 相变的发生, 另一方面取代了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面的羟基而抑制了氧化铝粒子之间的烧结, 另外可能 Al_2O_3 表面 -AlOH 被不易移动的 -SiOH 取代, 并在脱羟基过程中形成 Si-O-Si 或 Si-O-Al 桥, 消除了 Al_2O_3 表面的阴离子空穴, 从而抑制了粒子之间的烧结颈的形成; ZrO_2 的稳定氧化铝的机制可能是由于 ZrO_2 的引入在氧化铝表面形成反应层, 阻碍了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 由于表面扩散而引起的烧结, 从而稳定氧化铝。

5. 本文的创新之处

氧化铝作为一种有广阔应用前景的陶瓷材料，很多人在该材料的烧结工艺、烧结机理还有烧结助剂等方面做了大量的研究工作。本文从氧化铝原料粉制备的角度研究了焙烧工艺以及添加籽晶对氧化铝粉体品质的影响。倘若籽晶的引入既能改善粉体的品质，又能为将来的陶瓷烧结作准备，这可以说是一举两得，这是本文的创新之处。

6. 进一步工作展望

(1)对各种添加剂的作用机理进行研究；

(2)研究找出合理的添加剂用量和焙烧温度；

(3)本文属于应用基础研究工作，以后还要根据具体的产品要求找到最合理的氧化铝粉体生产工艺；

(4)碳酸铝铵作为一种新型的氧化铝前驱体有着光明的应用前途，所以有必要从工业化规模生产的角度对碳酸铝铵的制备工艺进行进一步的研究；

(5)放大实验规模，并把制得的粉体用于陶瓷块体的烧结实验。

参 考 文 献

- [1]张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [2]杨金龙, 等. 陶瓷粉末颗粒尺寸测试、表征及分散[J]. 硅酸盐通报, 1995, 5: 67~77
- [3]罗电宏, 马荣骏. 对超细粉末团聚问题的探讨[J]. 湿法冶金, 2002, 21(2): 57~61
- [4]刘大成. 粉体团聚及解决措施[J]. 中国陶瓷, 2000, 36(6): 33~35
- [5]李国栋. 氧化物超细粉团聚机理研究[J]. 硅酸盐学报, 2002, 30(5): 645~648.
- [6]任俊, 卢寿慈. 在水介质中分散剂对微细颗粒分散作用的影响[J]. 北京科技大学学报, 1998, 20(1): 7~10.
- [7]Hunter R J. Zeta Potential in Colloidal Science[M]. Academic Press, London, 1981.
- [8]陈宗淇, 王光信, 等. 胶体与界面化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2001: 160.
- [9]武福运, 刘国红, 等. 多品种氢氧化铝的应用及生产[J]. 矿产保护及利用, 2001(6): 41~44.
- [10]姚冬龄. 蒽醌法生产过氧化氢工艺中活性氢氧化铝的应用[J]. 无机盐工业, 2001, 33(5): 16~18.
- [11]周华梁. 新型环氧树脂填料氧化铝的应用实验研究[J]. 绝缘材料, 1998(2): 11~16.
- [12] Igor Levin, et al., Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences[J]. J. Am. Ceram. Soc., 81, 8 (1998): 1995~2012.
- [13] Zhi-Peng Xie, et al., Influence of α - Al_2O_3 seed on the morphology of grain growth in alumina ceramics from Bayer alumina hydroxide[J]. Materials Letters, 57(2003): 2051~2058.
- [14] YuanGo-Wang, et al., Ordering of Octahedral Vacancies in Transition Aluminas[J]. J. Am. Ceram. Soc., 81, 6, (1998), 1655~1660.
- [15] Ting C Chou, et al., Nucleation and Concurrent Anomalous Grain Growth of α - Al_2O_3 During $\gamma \rightarrow \alpha$ Phase Transformation[J]. J. Am. Ceram. Soc., 74, 9, (1991), 2270~2279.
- [16]古堂生, 林光明. 非晶态和晶态纳米氧化铝粉的相变与红外光谱[J]. 无机材料学报, 1997, 12(6): 840~844.
- [17] F. Wdynys, et al., Alpha Alumina Formation in Alum-Derived Gamma

- Alumina[J].J. Am. Ceram. Soc.,65,9,(1982),442~448.
- [18]Roger B.Bagwell,et al., Effect of Seeding and Water Vapor on the Nucleation and Growth of alpha-Al₂O₃ from gamma-Al₂O₃ [J]J. Am. Ceram. Soc.,82,4, (1999),825~832.
- [19]Masato Kumaga, et al.,Alpha Alumina Formation in Alum-Derived Gama Alumina[J] J. Am. Ceram. Soc.,68,9,(1985),500~505.
- [20]Hung-Chan Kao, et al.,kinetics and Microstructure of Heterogeneous Transformation of θ -Alumina to α -Alumina[J]. J. Am. Ceram. Soc., 83,2,(2000),362~368.
- [21]郝崇衡, 张文敏, 等.物理化学学报, 1996, 12 (11): 971~975.
- [22]尹衍升, 张景德.氧化铝陶瓷及其复合材料[M].北京: 化学工业出版社, 2001: 93~105.
- [23]Ronald G.Munro, J. Am. Ceram. Soc.,80,8,(1997),1919~1928.
- [24]张永刚; 闫裴.无机盐工业, 2001, 33 (3): 19~22.
- [25]Klug O.The 100 years development of the Bayer-alumina production. Magy Alum,1989,26(2):52~58.
- [26]张美鸽.高纯氧化铝制备技术的进展[J].功能材料, 1993, 24(2): 187~191.
- [27]Paik H N. Preparation of high-purity α -alumina by an aluminum isopropylolysis process. Yoop Hauhochi,1980,26(3):445~451.
- [28]杨晔, 吴玉程, 等.碳酸铝铵低温分解制备 α -Al₂O₃ 超细粉末[J].过程工程学报, 2002, 2 (4): 325~329.
- [29]林元华, 等.前驱体热解法制备高纯超细 α -Al₂O₃ 粉体[J]. 硅酸盐学报, 1998, 13 (6), 803~807.
- [30]李继光, 等.碳酸铝铵热分解制备 α -Al₂O₃ 超细粉[J].无机材料学报, 1998, 13 (6): 803~807.
- [31]郝臣, 等.化学法合成纳米氧化铝粉体工艺的研究[J].机械工程学报, 2002, 26 (7): 25~27.
- [32]Ji-young Park,Seong-Geun Oh, et al. Preparation of alumina oxide particals using ammonium acetate as precipitating agent[J].Materials Letters, 56(2002):429~434.
- [33]Yi-quan Wu, et al.,Preparation of platelike nano alpha alumina particals[J].Ceramics International,27(2001):265~268.
- [34]英宏, 李继光, 等. 东北大学学报, 1999, 20 (5) .
- [35]王宏志, 高濂, 等.高分子网络凝胶法制备纳米 α -Al₂O₃ 粉体[J].无机材料学报, 2000, 15 (2): 356~360.

- [36]田丁, 王修慧, 等. sol-gel 法制备高纯超细氧化铝粉体技术及产业化研究. 大连铁道学院学报, 2002, 23 (2): 78~81.
- [37]王歆, 庄志强, 等. 材料导报, 2000, 1499 (11): 42~44.
- [38]曾文明, 陈念贻等. 无机盐制备氧化铝纳米粉及其物理化学的研究[J]. 无机材料学报, 1998, 13 (6): 887~892.
- [39]Ling Wang, et al., J. Am. Ceram. Soc., 74, 11, (1991), 2934~2936.
- [40]许珂敬, 杨新春, 等. 采用引入晶种水热合成法制备 α -Al₂O₃ 纳米粉 [J]. 硅酸盐学报, 2001, 29 (6): 576~579.
- [41]Pramod K. Sharama, et al., Hydrothermal Synthesis of Nanosize alpha-Al₂O₃ from Seeded Aluminum Hydroxide[J]. J. Am. Ceram. Soc., 81, 10, (1998), 2732~2734.
- [42]Chih-Peng Lin, et al., Preparation of Nanometer-Sized α -Alumina Powders by Calcining an Emulsion of Boehmite and Oleic Acid[J]. J. Am. Ceram. Soc., 85, 1, (2002), 129~133.
- [43]Gregory P. Johnston, et al., J. Am. Ceram. Soc., 75, 12, (1992), 3294~3298.
- [44]杨晔. 纳米 α -Al₂O₃ 粉体制备及其在水性体系中的分散[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2002.
- [45]Tadao Sugimoto, Preparation of monodispersed colloidal particles[J]. Adv. Colloid and Interface Sci., 1987, 28~65
- [46]徐祖耀, 李鹏兴. 材料科学导论[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1986.
- [47]Sylvie Rossignol, Charles Kappenstein, Effect of doping elements on the thermal stability of transition alumina[J], Inorganic Materials, 2001(3), 51~58.
- [48] J. Tartaj & G.L. Messing, Anisotropic grain growth in α -Fe₂O₃-doped alumina[J], J. Euro. Ceram. Soc., 1997(17), 719~725.
- [49]王欣, 王佩玲, 等. TiO₂ 和 MgO 微量添加对 Al₂O₃ 陶瓷烧结致密化的影响[J]. 无机材料学报, 2001, 16 (5): 979~984.
- [50]Anteneh Kebede, G.L. messing, et al., Grain boundaries in Titania-Doped α -alumina with anisotropic microstructure[J], J. Am. Ceram. Soc., 80, 11, 1997, 2814~2820.
- [51]Anteneh Kebede, Altaf H. Carim, Influence of process variations on microstructure in doped sol-gel derived α -alumina[J], Materials letters, 1998, 36, 109~133.
- [52]吴振东, 叶建东. 添加剂对氧化铝陶瓷烧结和显微结构的影响[J]. 兵器材料科学与工程, 2002, 25 (1): 68~72.
- [53]R. James, L.T. Knightley, Synthesis routes to microfine biphasic

- titania-alumina powders[J], Dyes and Pigments, 2003, 56, 111~124.
- [54] 吴义权, 张玉峰, 等. 低温制备纳米 α - Al_2O_3 粉体[J]. 无机材料学报, 2001, 16 (2): 349~352.
- [55] L-A Xue, L-W Chen, Influence of additions on the γ -to- α transformation of alumina[J], Journal of Materials Sciences Letters, 1992, 11, 443~445.
- [56] Masakuni OZAWA, OSAMU KATO, et al., The effect of a Cr_2O_3 -addition on the phase transformation and catalytic properties of γ - Al_2O_3 in treatment of lean-burn exhausts[J], Journal of Materials Sciences, 1998, 33, 737~741.
- [57] 李继光, 等. 籽晶对碳酸铝铵热分解相变及 α - Al_2O_3 纳米粉烧结活性的影响[J]. 金属学报, 1999, 35 (10): 1099~1102.
- [58] 李继光. 湿化学法合成 α - Al_2O_3 纳米粉[J]. 材料研究学报, 1998, 12 (1): 105~107.
- [59] R.A. Shelleman, et al., J. Non-Crystal Solids, 82, (1986), 277~285.
- [60] A. Krell, et al., Nanostruct. Mater., 11, 8, (1999), 1141~1153.
- [61] Altaf H. Carim, et al., Conversion of Diaspore to Corundum: A New alpha-Alumina Transformation Sequence J. Am. Ceram. Soc., 80, 10, (1997), 2677~2680.
- [62] Chang-Seob et al., J. Am. Ceram. Soc., 31, (1996), 5321~5325.
- [63] Seongtae Kwon, et al., Sintering of Mixtures of Seeded Boehmite and Ultrafine α -Alumina[J]. J. Am. Ceram. Soc., 83, 1, (2000), 82~88.
- [64] Kyoung R. Han, et al., Preparation Method of Submicrometer-Sized α -Alumina by Surface Modification of γ -Alumina with Alumina Sol[J]. J. Am. Ceram. Soc., 83, 4, (2000), 750~754.
- [65] Kiyoshi Okada, et al., Effect of Divalent Cation Additives on the γ - Al_2O_3 -to- α - Al_2O_3 Phase Transition[J]. J. Am. Ceram. Soc., 83, 4, (2000), 928~932.
- [66] R.A. Shelleman, et al., Liquid-Phase-Assisted Transformation of Seeded γ -Alumina[J]. J. Am. Ceram. Soc., 71, 5, (1988), 317~322.
- [67] Yoshiko Suwa, et al., J. Am. Ceram. Soc., 68, 9, (1985), 238~240.
- [68] Keiji Daimon, et al., J. Crystal Growth, 75, (1996), 348~352.
- [69] A. Janbey, et al., J. Euro. Ceram. Soc., 21, (2001), 2285~2289.
- [70] E.M. Lopasso, et al., J. Mater. Sci., 32, (1997), 3299~3304.
- [71] Debra S. Horn, et al., Mater. Sci & Eng., A195, (1995), 169~178.
- [72] 张联盟, 方青 等, $\text{Al}_2(1-x)\text{Mg}_x\text{Ti}_{1+x}\text{O}_5$ 体系固溶体的合成及热性能

- 研究, 硅酸盐学报, 2002, 30 (4): 451~455.
- [73]陈改荣, 徐绍红, 等.硬脂酸溶胶凝胶法制备氧化镁纳米微粒的研究[J].功能材料, 2002, 33 (5): 521~523.
- [74]武光明, 符晓荣, 等.溶胶凝胶法制备 MgO 薄膜的研究[J].功能材料, 1999, 30 (6): 631~632.
- [75]刘勇, 陈小银.氧化铝热稳定性的研究进展[J].化学通报, 2001, 2: 65~70.
- [76]Burtin P,Brunelle J P,Pijolat M ,et al, Appl. Catal.,1987,34:225~238.
- [77]Arai H,Machida M, Appl. Catal.,1996,138:161.
- [78]Schaper H,Amesz D J, Doesburg E B M,et al, Appl. Catal.,1984,9:129.
- [79]Johnson M F L, J. Catal.,1990,123:245.
- [80]陈颖, 聂柞仁, 等.稀土对氧化铝凝胶加热转变过程的影响[J].中国稀土学报, 2002, 20 (2): 126~132.
- [81]Xiong G, et al, Stud. Surf. Sci&Catal,1998,119:747.
- [82]Church J S,Cant N W,Trimm D L, Appl. Catal. A,1993,101:105.
- [83]Machida M,Eguchi K, Arai J, J. Catal.,1987,103:385.
- [84]Ahlstrom-silversand A F,Odenbrand C U I,Appl.Catal.A,1997,153~57.
- [85]Arai H,Machida M, Catal. Today,191,10:81.
- [86]Richard L. Smith, Svetlana V. Yanina, Inhibition of Sintering and Surface Area Loss in Phosphorus-Doped Corundum Derived from Diaspore[J]. J.Am.Ceram.Soc., 2002,85(9), 2325~2330.
- [87]Beguin B,Garbowski E,Drimet M, J. Catal.,1991,127:595.

作者硕士期间发表论文情况：

1. 宋振亚，吴玉程，杨晔，崔平. α - Al_2O_3 微粉的制备及其 TiO_2 掺杂改性. 硅酸盐学报, 2004. (已接受)
2. 宋振亚，吴玉程，杨晔，李勇，崔平. 纳米 Al_2O_3 粉体的制备及其热稳定性的改善. 矿冶工程, 2004. (已接受)