



水热温度对硫酸铝尿素沉积产物晶型和脱水动力学的影响

王 峻, 王 晶, 刘 超

(大连交通大学 材料科学与工程学院 无机超细粉体制备及应用辽宁省重点实验室, 大连 116028)

摘 要: 采用水热法, 以硫酸铝 ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) 为原料、尿素为沉淀剂, 在一定的醇水比例下(体积比 2:1), 制备出具有不同形貌的氧化铝前驱体, 用 SEM、XRD 和 TG-DSC 分析对粉体的微观结构及热分解过程进行了研究。结果表明: 相同条件下, 水热处理温度影响氧化铝前驱体的微观形貌及向 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转变的温度, 随水热处理温度的提高, 其相结构由无定形态向结晶度高的薄水铝石相转变, 而其煅烧产物向 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转变的温度逐渐升高。利用 Doyle-Ozawa 法和 Kissinger 法计算经水热温度为 100、140 和 160 $^\circ\text{C}$ 处理获得产物热分解过程的表观活化能, 通过该两种方法得到的表面活化能平均值分别为 150.68、155.46、171.09 kJ/mol。用 Kissinger 法确定了反应级数、频率因子和不同水热处理温度下产物的热分解速率方程。

关键词: 氧化铝前驱体; 热分解; 表观活化能; Doyle-Ozawa 法; Kissinger 法

中图分类号: TB321

文献标志码: A

Effects of hydrothermal temperature on crystalline and thermolysis kinetics of aluminum sulfate deposited product

WANG Jun, WANG Jing, LIU Chao

(Liaoning Key Laboratory for Fabrication and Application of Superfine Inorganic Powders,
Faculty of Materials Science and Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, China)

Abstract: Alumina precursors with different morphologies were synthesized using $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ as reactant, urea as precipitator and mixture solution of ethanol and water (volume ratio of 2:1) as solvent by a hydrothermal treatment method. The microstructures, thermolysis processes of as-synthesized powders were characterized by X-ray diffraction(XRD), scanning electron microscopy(SEM), differential scanning calorimeter and thermo gravimetric analysis(TG-DSC). The results show that, under the same conditions, hydrothermal temperature affects the morphology of the alumina precursor and the phase transition temperature of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. With increasing the hydrothermal temperature, their phases change from amorphous to boehmite with high crystallinity, at the meantime, the phase transition temperature of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ of their calcined products increase gradually. The average apparent activation energies of thermolysis of precursors obtained on three hydrothermal temperature 100, 140 and 160 $^\circ\text{C}$ are calculated to be 150.68、155.46 and 171.09 kJ/mol, using the Doyle-Ozawa and Kissinger methods, respectively. The reaction order and frequency factor are determined by Kissinger method. The kinetics equations of thermolysis of precursors obtained at different hydrothermal temperatures are deduced.

Key words: alumina precursor; thermolysis; apparent activation energy; Doyle-Ozawa method; Kissinger method

超细氧化铝粉体因其具有高熔点和高硬度、良好的耐磨、耐蚀及绝缘性能被广泛用于制造结构和功能

材料^[1]。氧化铝存在 α 、 β 、 γ 、 θ 、 δ 、 ζ 、 η 、 ϵ 、 κ 、 ρ 、 χ 等十多种不同的 Al_2O_3 晶型。目前, 采用固相法、

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51274052)

收稿日期: 2014-08-25; 修订日期: 2015-03-07

通信作者: 王 晶, 教授, 博士; 电话: 0411-84109776; E-mail: wangjing@djtu.edu.cn

气相法和液相法等多种制备方法根据氧化铝粉体的形貌特点主要合成出了球形、中空球形、花状、立方形、板状、菱形、针状或纤维状等几种氧化铝粉体形貌^[2-7], 其中超细球形氧化铝粉体在精密研磨和催化领域具有巨大的市场需求和广阔的应用前景, 中空氧化铝也具有耐高温耐腐蚀, 且具备比表面积大、壁厚薄和表面平整的优势, 适于用作分子筛膜的载体等应用。超细氧化铝粉体存在多种合成方法, 其中液相法中的水热法由于其制备出的样品形貌可控、晶体结晶度高、缺陷少、不易团聚的优点, 被广泛用于制备超细粉体、无机薄膜、微孔材料等^[8-10]。

热分析作为一种系统的研究方法, 用于研究物质的反应动力学真正建立和发展于上世纪 50 年代^[11-13]。热分析技术的出现使人们可以研究固体材料在变温(或等温)条件下进行的各类物理化学变化的反应动力学, 从而形成一种“非等温动力学”的分支^[14-17]。动力学的分析方法也有很多, 其中 Doyle-Ozawa 法的特点是避免了因反应机理函数的假设不同而可能带来的误差, 这也是 Ozawa 法的一个突出的优点, 而 Kissinger 法是通过 DSC 曲线的峰值温度 T_m 来计算的, 前提是在不同的升温速率下峰值处的 α 值相近^[17]。杨琪等^[18]采用氯化铝和氢氧化钠为原料制备出了 γ -AlOOH, 并对其运用 Kissinger 法进行动力学分析, 得出羟基脱出激活能为 167.62 kJ/mol, 但是没有制备出特殊形貌的产物, 本文作者采用水热方法制备出球形和中空的氧化铝前驱体, 由于用一种热分析方法进行热分解动力学研究并没有说服力, 因此, 本文作者采用常见的 Doyle-Ozawa 和 Kissinger 热分析方法对获得的氧化铝前驱体进行热分解动力学研究, 测定了氧化铝前驱体的热分解动力学参数, 为了解氧化铝的热性能、分解机理和应用提供了依据。

1 实验

1.1 样品的制备

实验所用原料水合硫酸铝和无水乙醇均为国产, 分析纯。配制 0.02 mol/L 的硫酸铝乙醇水溶液, 其中乙醇与水的体积比为 2:1, 向配好的溶液中加入尿素, 尿素与硫酸铝摩尔比为 10:1。将配制好的溶液加入带聚四氟乙烯内胆的高压釜中, 填充度为 70%。分别在 100、140 和 160 °C 下水热处理 24 h, 自然冷却至室温, 获得白色产物分别命名为 H100、H140、H160。用去离子水清洗数次, 然后在 60 °C 条件下干燥 12 h, 得到白色粉末。对获得的白色粉末分别在 600 °C 和 1200 °C

下煅烧 3 h, 分别命名为 H100-6、H100-12、H140-6、H140-12、H160-6、H160-12, 未经过煅烧的产物分别命名为 H100-0、H140-0 和 H160-0。

1.2 检测方法

利用荷兰帕纳科公司生产的 Empyrean X 射线衍射仪对产物的晶相结构进行表征(Cu K_α 辐射, $\lambda=0.15418$ nm)。通过扫描电子显微镜(日本 JEOL 公司 JSM-6360LV 型)观察产物的形貌和粒径。采用德国耐驰 STA449F3 同步热分析仪测定样品在升温速率为 5、10、15、20、25 K/min, 从室温升温到 1200 K 条件下的 TG-DSC 曲线。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析结果

对不同水热温度下处理获得的产物及其煅烧产物进行 XRD 分析(见图 1)。由图 1(a) 可知, H100-0 产物 XRD 曲线上没有明显的衍射峰, 说明产物呈无定形结构; H140-0 和 H160-0 产物的 XRD 谱在 2θ 为 14.485°、28.181°、38.337°、48.930°、49.212° 等处存在明显的衍射峰, 与标准 PDF 卡片(83-2384)相似, 可知产物为薄水铝石相。对比 140 °C 和 160 °C 的 XRD 谱还可以发现, 水热处理温度的提高不影响产物 XRD 衍射峰出现的位置, 但对衍射峰强度有明显的影响, 随水热处理温度提高, 衍射峰强度增强, 这表明产物的结晶度得到提高。

将上述 3 种水热温度下处理获得的产物分别在 600 °C 和 1200 °C 煅烧 3 h, 并进行 XRD 分析, 见图 1(b)和(c)。由图 1(b)可知, H100-6 产物在 2θ 为 45.91°、66.95° 处有两个弥散的衍射峰, 近似于无定形状态, 与标准卡片(75-0921)相似, 可知产物为 ρ -Al₂O₃。H140-6 和 H160-6 产物 XRD 谱在 2θ 为 37.675°、46.867°、67.635°附近都出现了 3 个比较明显的衍射峰, 与 PDF 标准卡片(77-0396)相似, 比较得知产物为 γ -Al₂O₃ 相。同时从图中还可以看出, 随水热处理温度的提高, 600 °C 煅烧产物 XRD 衍射峰的峰型更尖锐, 峰的强度也逐渐增高, 表明 γ -Al₂O₃ 结晶度与前驱体水热产物的结晶度存在对应关系, 前驱体结晶度高, 其煅烧产物的结晶度也高。由图 1(c)可以看出, 经 1200 °C 煅烧产物随水热处理温度不同存在明显的区别, H100-12 产物 XRD 衍射峰与标准 PDF 卡片(75-1865)相似, 可知为 α -Al₂O₃ 相, H140-12 产物为 α -Al₂O₃ 和 θ -Al₂O₃ 混相结构, H160-12 产物与 PDF 卡

片(88-0107)相似, 可知为 θ - Al_2O_3 相。

从图 1 的 XRD 分析结果可以看出, 随水热处理温度提高, 氧化铝前驱体结晶度提高, 从而导致向 α - Al_2O_3 相转变温度也逐渐提高。

2.2 SEM 分析结果

图 2 所示为不同水热温度下处理及煅烧获得产物的 SEM 像。由图 2(a)可以看出, H100-0 产物呈光滑球体, 球体尺寸不均匀, 约为 5 μm , 球体间有孪生现象。

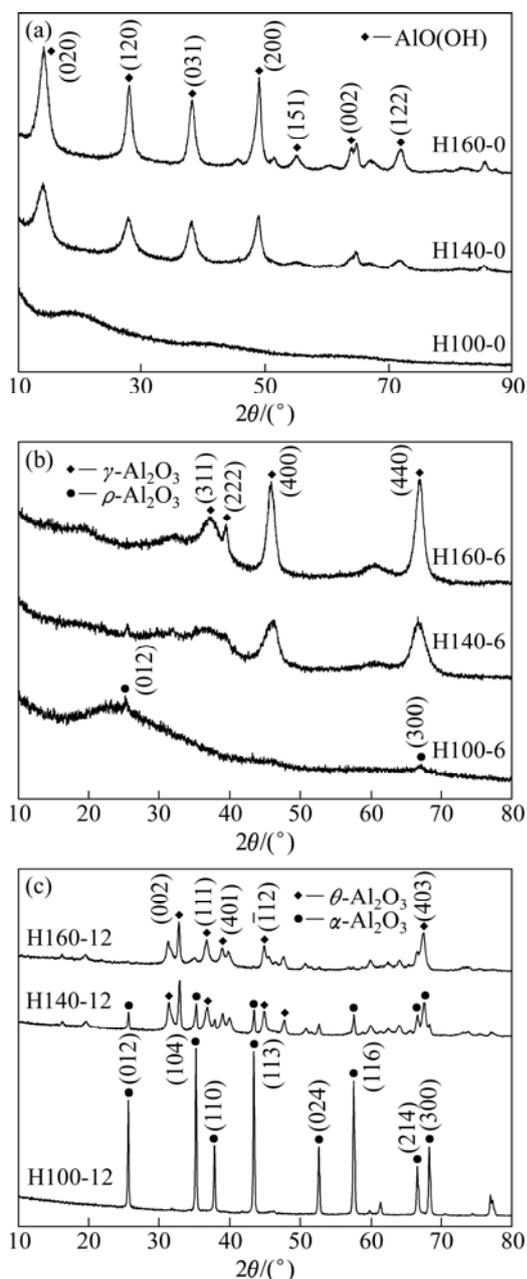


图 1 不同水热温度处理获得产物及煅烧产物 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of products obtained by hydrothermal treatment at different temperatures and their calcined products: (a) Without calcining; (b) 600 °C; (c) 1200 °C

象。H100-6 产物仍保持球形, 但球体尺寸变小(见图 2(b)); H100-12 产物仍保持球形, 但有团聚现象(见图 2(c)); H140-0 产物呈球形核壳结构(见图 2(d)), 外壳由片组装构成, 内核呈球形, 煅烧后核壳球体出现部分破损(见图 2(e)); H140-12 和 H140-6 形貌基本相似(见图 2(f))。继续升高水热处理温度, H160-0 产物呈现中空壳状球形(见图 2(g)); 外壳仍由片组装而成, 煅烧后也出现部分破损(见图 2(h)); H160-12 产物的中空球尺寸变小(见图 2(i))。对照煅烧产物与其前驱体图片可以看出, H160-6 产物基本保持了氧化铝前驱体的显微形貌。

碱性强弱是影响形貌的主要原因, 当温度较低时, 溶液中的尿素不完全分解, 使体系的碱性较弱, 此时的成核过程为均相成核, 形成的物相为碱式硫酸铝 $(\text{H}_3\text{O})\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ 。各个晶面都能充分发育, 此时晶体生长倾向于表面自由能的最低形态, 从而形成了实心球形貌, 当温度升高时, 体系的碱性变强, 中间产物碱式硫酸铝会发生溶解再结晶过程, 根据负离子配位多面体生长基元理论的界面模型可知, 溶液中有薄水铝石相生成。此时, AlOOH 为了降低自身表面能, 又受到球体表面吸附电荷的作用, 因此, 生成的 AlOOH 会聚集在球的周围而形成球形的核壳结构。

2.3 TG-DSC 分析

在不同升温速率下测定不同水热温度下获得产物的 TG-DSC 曲线如图 3 所示。

从图 3 中可以看出, 3 个水热温度处理下产物的 TG-DSC 曲线都存在两个吸热峰。第一个吸热峰在 300~500 K 之间, 对应 TG 曲线上的第一质量损失阶段, 随水热处理温度的提高, 质量损失分别为 5%~9%、3%~6%和 1%~3%, 该段质量损失为粉体表面吸附水和表面结构水的脱除引起; 在 600~800 K 之间出现第二个吸热峰, 对应 TG 曲线上的第二个质量损失阶段, 质量损失均在 10%左右, 此阶段质量损失为内部结构水脱除引起。对比 3 个水热温度处理下产物的 TG-DSC 曲线, 可以看出三者的主要区别在于两个吸热峰的大小不同, 随水热处理温度的提高, 第一个吸热峰明显减弱, 而第二个吸热峰峰形加强, 同时峰顶对应温度向高温方向移动, 表明产物随水热处理温度的提高, 其热分解温度也逐渐提高, 与前面 XRD 分析结果对照可知, 这是由产物的结晶度提高所致。

2.4 热分解动力学

利用 Doyle-Ozawa 法、Kissinger 法计算 3 个水热温度处理下获得产物质量损失第二阶段——热分解过

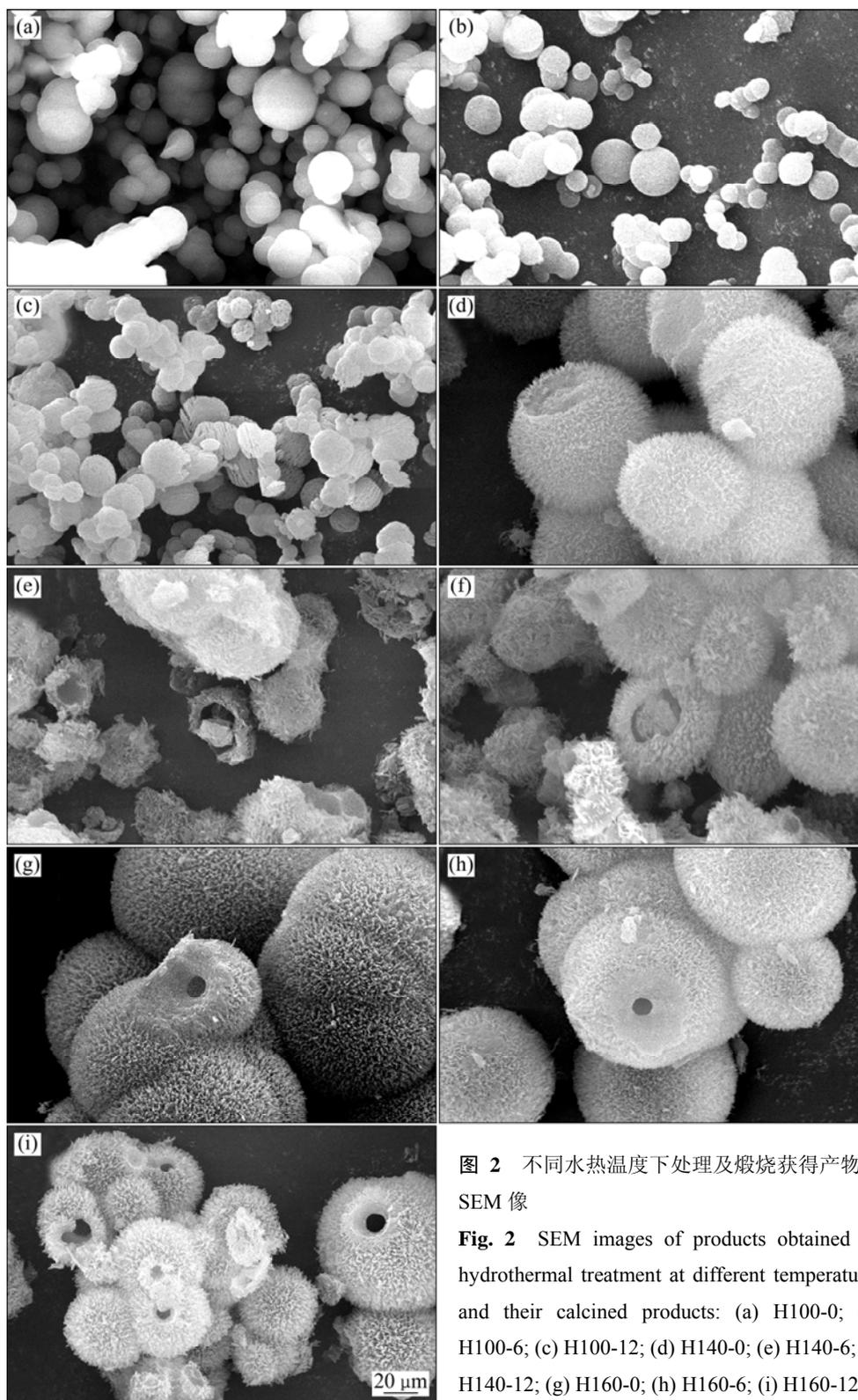


图 2 不同水热温度下处理及煅烧获得产物的 SEM 像

Fig. 2 SEM images of products obtained by hydrothermal treatment at different temperatures and their calcined products: (a) H100-0; (b) H100-6; (c) H100-12; (d) H140-0; (e) H140-6; (f) H140-12; (g) H160-0; (h) H160-6; (i) H160-12

程的表观活化能。由 Doyle-Ozawa 法知, 在一定转化率 α 下, 作 $\lg\beta-1/T$ 图, 其中 β 为升温速率, T 为吸热峰温度, 通过各直线的斜率 $-0.4567E/R$ 可计算热分解过程的表观活化能 E 。表 1 所列为 3 个水热温度(θ 表

示水热温度)下获得产物的 TG-DSC 曲线中在不同升温速率下第二个热分解吸热峰在不同反应度下对应的温度, 其中转化率 α 是通过 TG 测试中实测的质量变化数据作图后得到的。

表 1 第二吸热峰对应不同升温速率的各反应度下的温度

Table 1 Temperature of second endothermic peaks under different heating rates and reaction degrees

$\beta/(\text{K}\cdot\text{min}^{-1})$	$\theta/^\circ\text{C}$	T/K									
		5%	15%	25%	35%	45%	55%	65%	75%	85%	95%
5	100	598.7	616.4	630.9	643.3	656.6	668.5	679.8	691.0	705.7	723.0
	140	596.0	618.1	637.1	652.6	666.3	678.1	689.3	700.3	712.1	727.9
	160	672.5	686.8	698.4	707.5	715.4	722.1	728.2	734.3	741.1	751.5
10	100	626.3	641.7	654.8	667.2	678.3	689.9	700.8	711.8	726.8	744.3
	140	624.2	642.6	658.3	672.6	685.5	697.4	708.2	719.6	732.3	747.7
	160	695.3	708.9	719.4	728.1	735.1	741.5	747.3	753.6	761.0	771.0
15	100	634.7	650.1	663.8	675.9	688.3	699.2	710.6	723.9	736.8	754.6
	140	626.2	646.7	665.2	679.4	693.5	705.0	717.1	728.8	742.9	760.5
	160	702.4	715.0	725.1	733.1	740.3	746.8	752.6	759.0	767.2	778.0
20	100	639.5	655.7	670.4	683.3	695.7	706.8	717.9	730.2	745.0	765.5
	140	630.7	651.5	669.0	683.9	697.2	709.2	721.0	732.9	745.3	764.2
	160	708.9	721.3	731.0	739.4	746.2	752.5	758.9	765.2	772.8	784.2
25	100	643.2	658.0	671.7	684.8	697.3	708.5	720.5	733.3	746.8	765.3
	140	642.7	661.9	678.3	692.5	705.8	717.9	729.7	741.6	755.2	774.4
	160	719.6	731.3	741.0	749.5	756.7	762.2	768.8	775.4	782.8	794.8

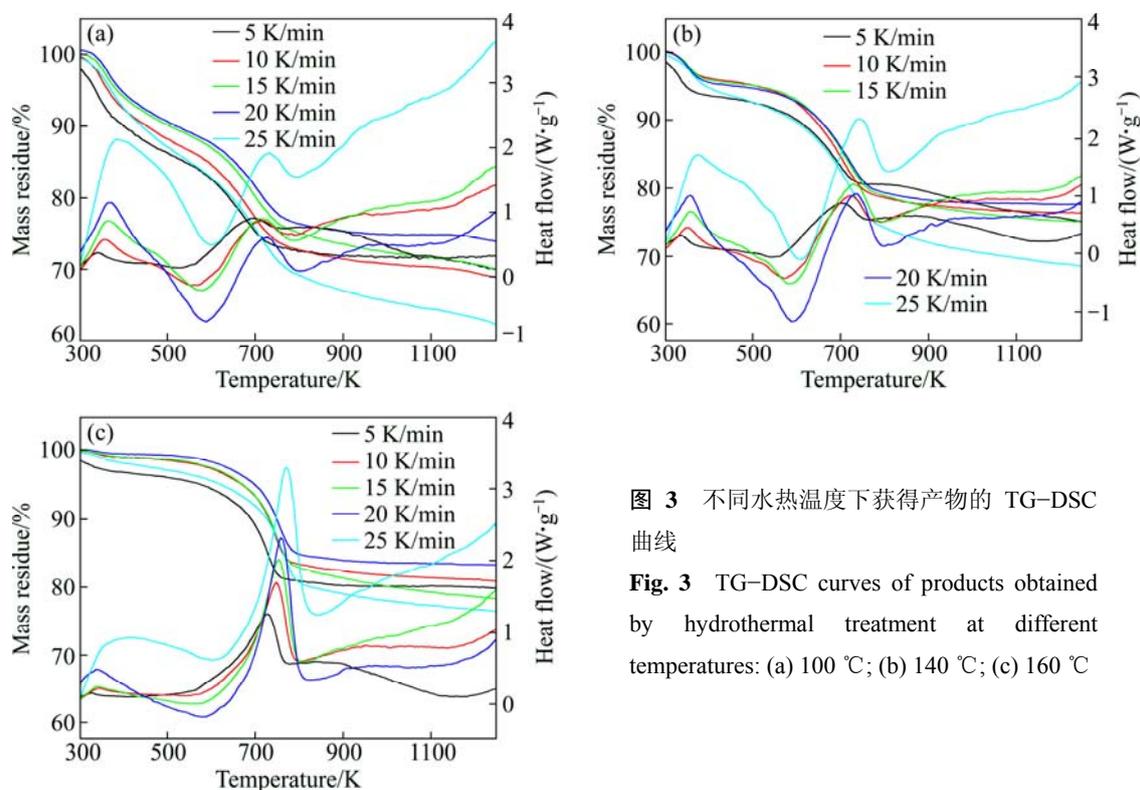


图 3 不同水热温度下获得产物的 TG-DSC 曲线

Fig. 3 TG-DSC curves of products obtained by hydrothermal treatment at different temperatures: (a) 100 °C; (b) 140 °C; (c) 160 °C

由 Doyle-Ozawa 法求吸热峰活化能的 $\lg\beta-1/T$ 图见图 4。由图 4 各直线斜率求得的 3 个水热温度下获得产物热分解吸热峰对应不同反应度下的活化能及其相关系数 r^2 列于表 2, 由表 2 可知, 3 个温度下热分

解吸热峰反应过程的表观活化能平均值分别为 136.46、148.26、170.95 kJ/mol。从表 2 也可以看出, 起初的几组数据中, α 很小时, 活化能稍微偏小, 可能是分解初期相变机理不同或实验误差造成的, 由于

上述原因, 该值可能比准确值稍低。根据 Kissinger 法, 以 $\lg(\beta/T_m^2)$ 对 $1/T_m$ 作图(其中 T_m 为峰值温度), 通过斜率 $-E/R$ 求反应的活化能。根据表 3 中的数据, 绘出 3 个温度下热分解吸热峰的 $\lg(\beta/T_m^2)-1/T_m$ 图, 见图 5。由图 5 各直线斜率求得的 3 个温度下热分解吸热

峰的活化能及其相关系数列于表 3 中。

由表 3 可知, 3 个水热温度下处理产物热分解过程的表观活化能平均值分别为 164.90、162.67、171.23 kJ/mol。两种方法计算的活化能如表 4 所示。由表 4 对比可以看出, 3 个水热处理温度下获得产物热分解

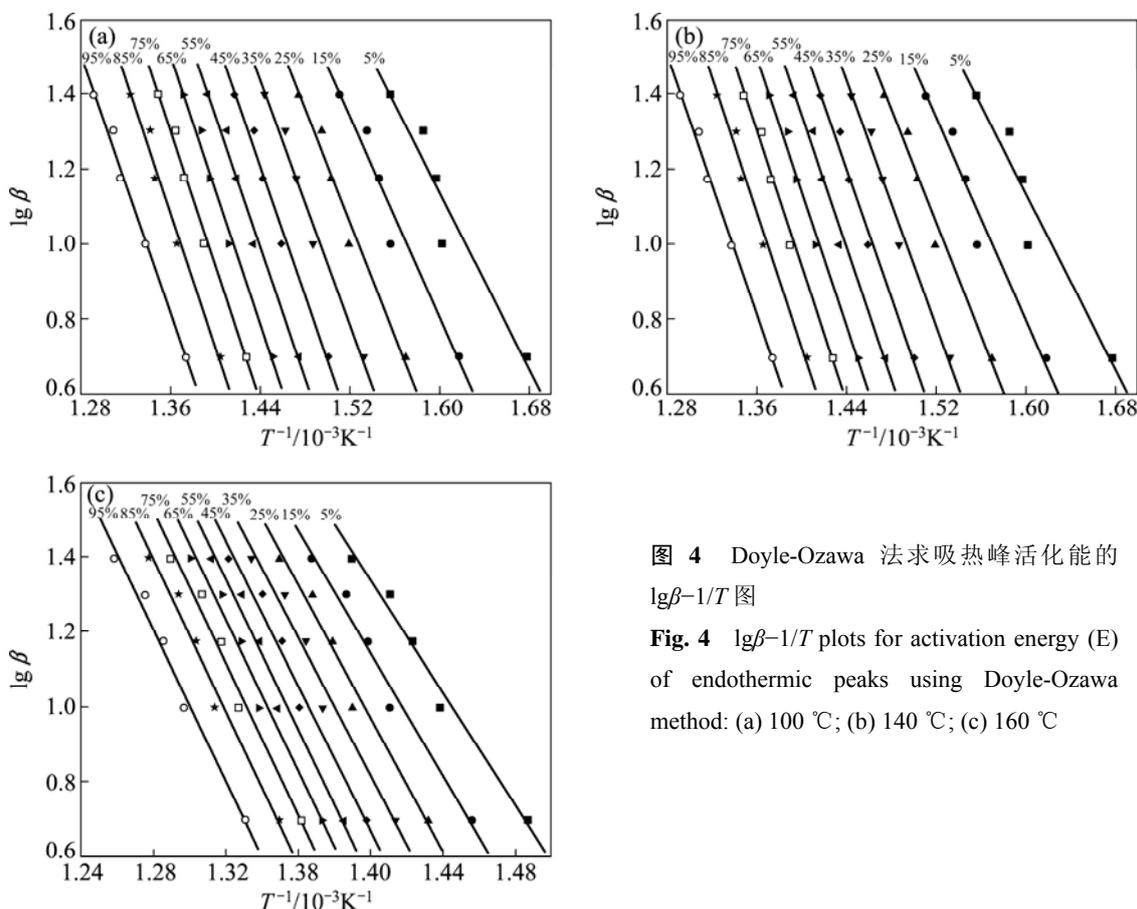


图 4 Doyle-Ozawa 法求吸热峰活化能的 $\lg\beta-1/T$ 图
Fig. 4 $\lg\beta-1/T$ plots for activation energy (E) of endothermic peaks using Doyle-Ozawa method: (a) 100 °C; (b) 140 °C; (c) 160 °C

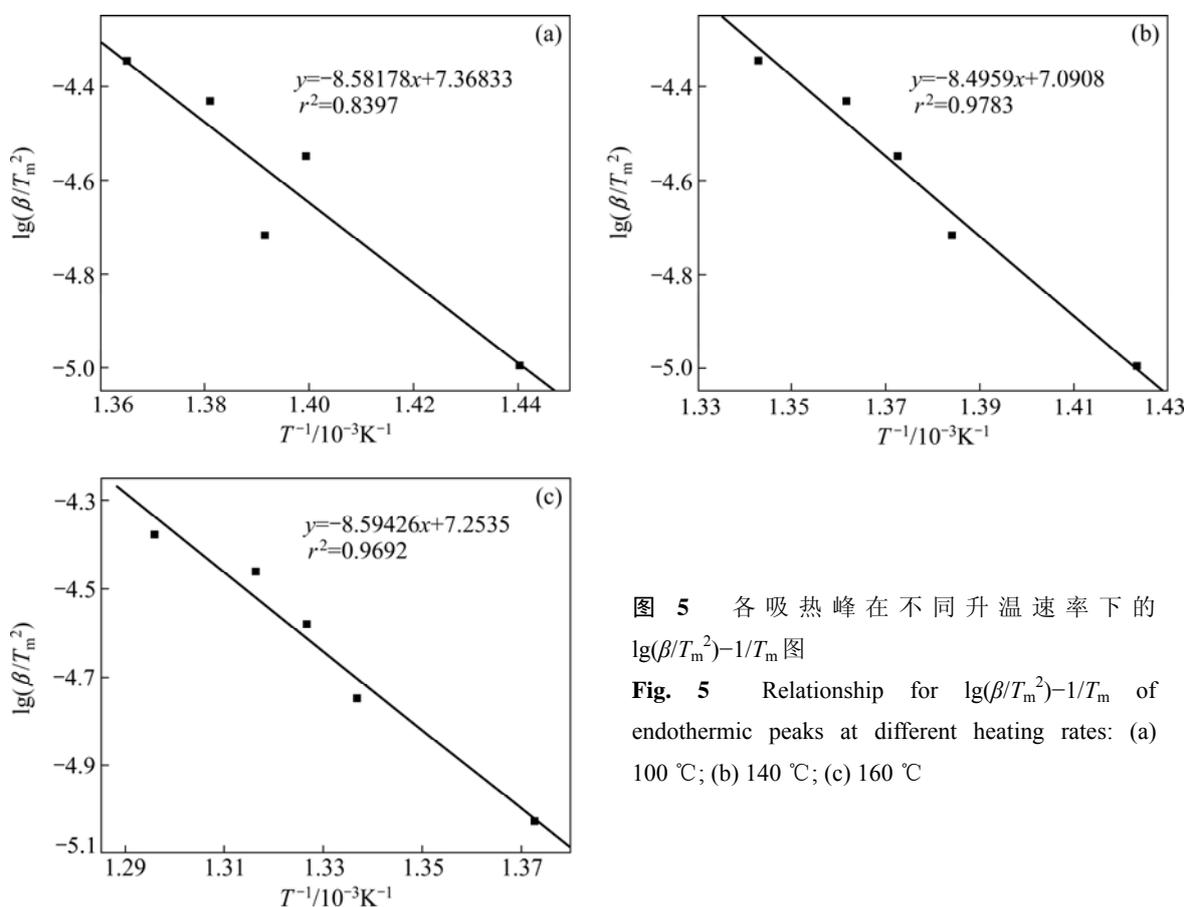
表 2 不同温度下热分解吸热峰对应不同反应度下的活化能及其相关系数

Table 2 Activation energies and correlation coefficient of three endothermic peak at different temperatures

$\alpha/\%$	100 °C		140 °C		160 °C	
	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	r^2	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	r^2	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	r^2
5	105.542	0.9498	107.037	0.9255	136.113	0.9829
15	117.993	0.9563	123.079	0.9555	149.506	0.9801
25	124.852	0.9639	138.145	0.9760	161.392	0.9784
35	128.537	0.9690	149.162	0.9824	168.017	0.9759
45	136.456	0.9795	156.315	0.9850	174.967	0.9755
55	144.249	0.9806	161.006	0.9856	182.719	0.9782
65	148.167	0.9859	163.143	0.9889	183.647	0.9792
75	146.836	0.9868	164.520	0.9897	184.667	0.9785
85	156.384	0.9851	162.894	0.9827	185.012	0.9813
95	155.627	0.9806	157.305	0.9910	183.447	0.9846
Average	136.460		148.260		170.950	

表3 3个水热温度时获得的产物不同升温速率下的峰值温度 T_m 、峰形指数 I 、反应级数 (n) 、频率因子 (A) Table 3 Peak maximum temperature (T_m), peak shape index (I), reaction order (n), frequency factor (A) and activation energy (E) at different heating rates

$\beta/(\text{K}\cdot\text{min}^{-1})$	100 °C				140 °C				160 °C			
	T_m/K	I	n	$A/10^{11}$	T_m/K	I	n	$A/10^{11}$	T_m/K	I	n	$A/10^{11}$
5	694.3	0.616	0.989	5.18	702.6	0.896	1.193	2.88	728.5	2.292	1.908	7.04
10	718.6	0.367	0.763	4.00	722.5	0.900	1.195	2.88	748.0	2.068	1.812	6.69
15	714.6	0.593	0.970	5.08	728.6	0.976	1.245	3.00	753.7	1.999	1.781	6.58
20	724.1	0.685	1.043	5.46	734.4	1.020	1.273	3.07	759.7	1.940	1.755	6.48
25	732.5	0.564	0.946	4.96	744.5	0.918	1.207	2.91	771.6	1.799	1.690	6.24
Average		0.565	0.942	4.94	0.942	1.223	2.95	0.942	728.5	2.020	1.789	6.61

图5 各吸热峰在不同升温速率下的 $\lg(\beta/T_m^2)-1/T_m$ 图Fig. 5 Relationship for $\lg(\beta/T_m^2)-1/T_m$ of endothermic peaks at different heating rates: (a) 100 °C; (b) 140 °C; (c) 160 °C

表观活化能采用两种不同方法计算得到的结果不完全一致,取两者平均值,得到3个温度下产物的热分解表观活化能分别为150.68、155.46、171.09 kJ/mol,该结果与杨琪等^[18]的结果相似,两种方法得到结果不同的原因是因为在直线斜率的不同,Doyle-Ozawa法是对整个吸热峰进行分析,不同反应度时的直线斜率也不同,计算的最终结果需要将所有反应度对应的斜率取平均值,这种方法的优点是可以降低一些相关性较

差的直线斜率,而Kissinger法是通过单个峰的峰值做直线拟合,该方法数据较少,不能排除相关性较差的直线,得到的结果误差可能较大。根据Arrhenius公式和表3和4,得到3个水热温度下产物热分解的速率方程分别表达如下:

1) 100 °C水热处理

$$d\alpha/dt = 4.941 \times 10^{11} e^{-19833/T} (1-\alpha)^{0.942}$$

2) 140 °C水热处理

$$d\alpha/dt=2.948 \times 10^{11} e^{-19566/T} (1-\alpha)^{1.223}$$

3) 160 °C 水热处理

$$d\alpha/dt=6.606 \times 10^{11} e^{-20595/T} (1-\alpha)^{1.789}$$

表 4 由 Doyle-Ozawa 法和 Kissinger 法计算的表观活化能

Table 4 Apparent activation energy calculated by Doyle-Ozawa and Kissinger methods

Method	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$		
	100 °C	140 °C	160 °C
Doyle-Ozawa	136.46	148.26	170.95
Kissinger	164.90	162.67	171.23
Average	150.68	155.46	171.09

3 结论

1) 采用水热法, 以硫酸铝($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$)为原料、尿素为沉淀剂, 在一定的醇水比例下(体积比 2:1), 经不同水热温度处理分别制备出了球形、核壳结构和中空结构的氧化铝前驱体。随水热处理温度的提高, 氧化铝前驱体由无定型结构向薄水铝石结构转变, 相应的 600 °C 煅烧产物由 $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ 向结晶度高的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转变, 1200 °C 煅烧产物则随水热处理温度的提高, 由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 向 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 混相结构再向 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相转变, 表明随水热处理温度的提高, 产物结晶度提高, 从而导致 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的形成温度提高。

2) 利用 Doyle-Ozawa 法和 Kissinger 法计算得到 3 个水热温度处理获得产物的热分解过程的表观活化能分别为 150.68、155.46、171.09 kJ/mol。用 Kissinger 法确定了反应级数和频率因子, 确定了 3 个水热处理温度下产物的热分解速率方程分别为 $d\alpha/dt=4.941 \times 10^{11} e^{-19833/T} (1-\alpha)^{0.942}$, $d\alpha/dt=2.948 \times 10^{11} e^{-19566/T} (1-\alpha)^{1.223}$ 和 $d\alpha/dt=6.606 \times 10^{11} e^{-20595/T} (1-\alpha)^{1.789}$ 。

REFERENCES

[1] 袁 杰, 于站良, 陈家辉, 宋 宁, 和晓才. 高纯氧化铝粉制备研究进展[J]. 材料导报, 2014, 28(1): 75-78.
YUAN Jie, YU Zhan-liang, CHEN Jia-hui, SONG Ning, HE Xiao-cai. Development of methods to prepare high purity $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ powder[J]. Materials Review, 2014, 28(1): 75-78.

[2] 李广慈, 柳云骐, 刘 迪, 刘理华, 刘晨光. 不同形貌纳米薄水铝石的水/溶剂热合成及其催化应用[J]. 化工进展, 2010, 29(7): 1215-1222.
LI Guang-ci, LIU Yun-qi, LIU Di, LIU Li-hua, LIU Chen-guang. Hydrothermal/solvothermal synthesis and potential catalytic

application of nanoscale boehmite with different morphologies[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2010, 29(7): 1215-1222.

- [3] 孟宪锋, 吴秀勇, 张昌军. 花状氧化铝粉体的制备与表征[J]. 山东农业大学学报(自然科学版), 2011, 42(4): 511-514.
MENG Xian-feng, WU Xiu-yong, ZHANG Chang-jun. Preparation and characterization of flower-like alumina powder[J]. Journal of Shandong Agricultural University (Natural Science), 2011, 42(4): 511-514.
- [4] CHEN X Y, ZHANG Z J, LI X L, LEE S W. Controlled hydrothermal synthesis of colloidal boehmite ($\gamma\text{-AlOOH}$) nanorods and nanoflakes and their conversion into $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanocrystals[J]. Solid State Communications, 2008, 145: 368-373.
- [5] ZHANG L M, LU W C, CUI R R, SHEN S S. One-pot template-free synthesis of mesoporous boehmite core-shell and hollow spheres by a simple solvothermal route[J]. Materials Research Bulletin, 2010, 45(4): 429-436.
- [6] MA M G, ZHU Y J, XU Z L. A new route to synthesis of γ -alumina nanorods[J]. Materials Letters, 2007, 61: 1812-1815.
- [7] LI Y C, HUANG C M, WANG S C, WANG J X. Hydrothermal synthesis and thermal decomposing method for synthesizing alumina nanorods[J]. Journal of Inorganic Materials, 2008, 23(1): 121-124.
- [8] 廖 华, 廖其龙, 王 辅. 水热法合成 α -氧化铝空心微球[J]. 中国粉体技术, 2010, 16(6): 14-17.
LIAO Hua, LIAO Qi-long, WANG Fu. Synthesis of α -alumina hollow micro-spheres by hydrothermal method[J]. China Powder Science and Technology, 2010, 16(6): 14-17.
- [9] YOSHIMURA M, BYRAPPA K. Hydrothermal processing of materials: Past, present and future[J]. Journal of Materials Science, 2008, 43: 2085-2103.
- [10] 王 晶, 徐 冰. 铝盐前驱体对水热法制备薄水铝石微观结构的影响[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(6): 1821-1825.
WANG Jing, XU Bing. Effect of aluminum salt precursors on microstructure of boehmite prepared by hydrothermal treatment[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(6): 1821-1825.
- [11] 阳富强, 吴 超, 刘 辉, 潘 伟, 崔 燕. 硫化矿石自燃的热分析动力学[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2011, 42(8): 2469-2474.
YANG Fu-qiang, WU Chao, LIU Hui, PAN Wei, CUI Yan. Thermal analysis kinetics of sulfide ores for spontaneous combustion[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2011, 42(8): 2469-2474.
- [12] VYAZOVKIN S, WIGHT C A. Isothermal and non-isothermal kinetics of thermally stimulated reactions of solids[J]. International Reviews in Physical Chemistry, 1998, 17(3): 407-433.
- [13] 邓晓燕, 崔作林, 杜芳林, 彭 春. 纳米二氧化钛的热分析表

- 征[J]. 无机材料学报, 2001, 16(6): 1089–1093.
- DENG Xiao-yan, CUI Zuo-lin, DU Fang-lin, PENG Chun. Thermal analysis characterization of nanosized TiO_2 [J]. Journal of Inorganic Materials, 2001, 16(6): 1089–1093.
- [14] PRASAL T H, KANUNGO S B, RAY H S. Non-isothermal kinetics: Some merits and limitations[J]. Thermochimica Acta, 1992, 203(1): 503–514.
- [15] 杭祖圣, 谈玲华, 黄玉安, 应三九, 徐复铭. 非等温热重法研究 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 热分解动力学[J]. 功能材料, 2011, 42(2): 329–332.
- HANG Zu-sheng, TAN Ling-hua, HUANG Yu-an, YING San-jiu, XUN Fu-ming. Non-isothermal kinetics studies on the thermal decomposition of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ by TG method[J]. Journal of Functional Materials, 2011, 42(2): 329–332.
- [16] 李新军, 吕海波, 石西昌, 周红, 李元高. 粉末注射成形低温热脱蜡的非等温动力学[J]. 中国有色金属学报, 1997, 7(3): 112–115.
- LI Xin-jun, LU Hai-bo, SHI Xi-chang, ZHOU Hong, LI Yuan-gao. Low temperature thermal debinding non-isothermal kinetics of paraffin wax in pim[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1997, 7(3): 112–115.
- [17] 周红, 曾文明, 陈启元. 合成三水硬铝石热分解动力学的DSC研究[J]. 中国有色金属学报, 1993, 3(2): 40–43.
- ZHOU Hong, ZENG Wen-ming, CHEN Qi-yuan. Kinetics studies of DSC on the thermal decomposition of diaspora synthesis[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1993, 3(2): 40–43.
- [18] 杨琪, 胡文彬. 水热合成的纳米 $\gamma\text{-AlOOH}$ 的热分解动力学[J]. 无机材料学报, 2010, 25(1): 96–100.
- YANG Qi, HU Wen-bin. Thermal decomposition kinetics of $\gamma\text{-AlOOH}$ nanocrystalline prepared by hydrothermal method[J]. Journal of Inorganic Materials, 2010, 25(1): 96–100.

(编辑 李艳红)