

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO TIỀN CHẤT AMMONIUM ALUM TỪ NHÔM HYDROXIT ỨNG DỤNG TRONG SẢN XUẤT Al_2O_3 TINH KHIẾT

Đến tòa soạn 10-05-2024

La Thế Vinh, Mai Hữu Thuận, Nguyễn Thị Hồng Phụng*

Đại học Bách khoa Hà Nội

* Email: phuong.nguyenthihong@hust.edu.vn

SUMMARY

RESEARCH ON FABRICATION OF AMMONIUM ALUM PRECURSORS FROM ALUMINUM HYDROXIDE, APPLY IN PRODUCTION OF PURE Al_2O_3

The demand for high-purity (over 99%) and fine (particle size less than $1\ \mu\text{m}$) aluminum oxide powder is increasing because this type of powder is essential in various industries such as semiconductor manufacturing, optical devices (LEDs, lasers, etc.), microelectronic components, and medical ceramics (artificial bones and joints). The properties of Al_2O_3 materials, which are highly resistant to corrosion and wear and have good thermal conductivity, make them valuable. In this study, pure and fine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ aluminum oxide powder were prepared using the sol-gel method. The result is a sol system, including nano-sized $\text{Al}(\text{OH})_3$, which bonds and forms a transparent gel permeated by urea solution and $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ complex ions. The formed gel is calcined at 300°C to produce γ -alumina, which then transitions to $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ at temperatures above 1000°C .

Keywords: Ammonium alum, purified aluminum oxide, aluminum hydroxide, AAS.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Một trong những sản phẩm được thị trường yêu cầu là bột oxit nhôm có độ tinh khiết cao và mịn, có nhu cầu rất lớn trong các ngành công nghiệp tiên tiến. Oxit nhôm dạng γ được sử dụng để sản xuất các chất xúc tác và chất mang xúc tác, chất hấp phụ, chất làm sạch môi trường không khí, chất hấp phụ trong các quá trình làm khô sâu của khí [1-3]. Oxit nhôm dạng $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (corundum) có độ mịn cao được sử dụng trong sản xuất các loại gốm cao nhôm (bao gồm gốm sứ trong suốt, áo giáp và gốm sinh học), làm chất độn trong vật liệu chịu lửa, lót khuôn đúc, trong sản xuất vật liệu chịu mài mòn và các bộ phận của van đường ống... [4-6].

Oxit nhôm $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ tinh khiết và kích thước mịn hiện nay được sản xuất chủ yếu theo các phương pháp sau như: Thủy phân nhôm alkoxit, nhôm alkoxit thu được từ một phản ứng giữa nhôm kim loại và các nhóm rượu. Thủy phân nhôm alkoxit sẽ tạo ra nhôm hydroxit sau đó được chuyển hóa thành bột oxit nhôm [7-9], phương pháp ngưng tụ hơi hóa học thông thường (tăng nhiệt độ và giảm áp suất sẽ tạo điều kiện thuận lợi cho sự tạo thành $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [10]), Phương pháp phân hủy nhiệt các muối vô cơ của nhôm: muối vô cơ amoni nhôm cacbonat hydroxit (AACH) có công thức $\text{NH}_4\text{AlO}(\text{OH})\text{HCO}_3$ được nung nóng ở 230°C để sản xuất Al_2O_3 thông qua sự

phân hủy nhiệt [11]. Trong nghiên cứu của Wong và cộng sự cho rằng khi tăng nhiệt độ và giảm áp suất sẽ tạo điều kiện thuận lợi cho sự tạo thành α - Al_2O_3 [10].

Tính chất của sản phẩm thu được phụ thuộc nhiều vào phương pháp tạo ra tiền chất của chúng. Việc tìm ra các điều kiện để khống chế quá trình chế tạo tiền chất rất quan trọng, là một trong những bước nghiên cứu cốt lõi chế tạo oxit nhôm chất lượng cao. Phương pháp sol- gel trong nghiên cứu này là một phương pháp đầy hứa hẹn để tạo ra các pha alumina với các đặc tính cụ thể. Hơn nữa, tổng hợp alumina thường tạo ra một hỗn hợp các pha alumina (θ , γ , δ) và các pha này chuyển thành pha ổn định α -alumina bằng cách nung ở nhiệt độ cao [13-20]. Quá trình ban đầu trong quá trình tổng hợp alumina theo phương pháp sol-gel là hình thành sol. Các ion nhôm hoặc nhôm alkoxit được thủy phân trong các điều kiện được kiểm soát để tạo ra các loại nhôm thủy phân [21-31]. Do khả năng kiểm soát phản ứng thủy phân, nhôm alkoxit đã được sử dụng để chuẩn bị các pha alumina mong muốn và màng ôxit nhôm trong suốt. Tuy nhiên nhôm alkoxit là những chất rất dễ phản ứng và khó đạt được sự kiểm soát thủy phân mong muốn. Các ion nhôm dẫn đến các tiền chất của nhôm được hình thành trong quá trình trung hòa nhanh chóng các muối nhôm có tính axit trong nước. Các kết tủa được tạo thành là các hydroxit vô định hình với các thành phần trong nước khác nhau. Tùy thuộc vào môi trường hóa học trong quá trình già hóa [14], những các sản phẩm có thể được chuyển hóa thành tinh thể hydroxit $\text{Al}(\text{OH})_3$, hoặc oxit hydroxit AlOOH . Hỗn hợp dung dịch muối nhôm và urê bão hòa ban đầu cho thấy urê phối hợp với ion nhôm thông qua sự thay thế các phân tử nước trong lớp vỏ phối trí của Al^{3+} bằng urê đã kiểm soát quá trình thủy phân và tạo mầm tinh thể trong bước đầu

tiên của quá trình hình thành nhôm hydroxit do nhiệt phân urê ở 90°C sẽ được kết quả theo yêu cầu.

2. THỰC NGHIỆM

2.1 Nguyên liệu

a) Nguyên liệu điều chế ammonium alum

- Ammonium alum được điều chế từ nhôm hydroxide, acid sulfuric và amoni sulfat.

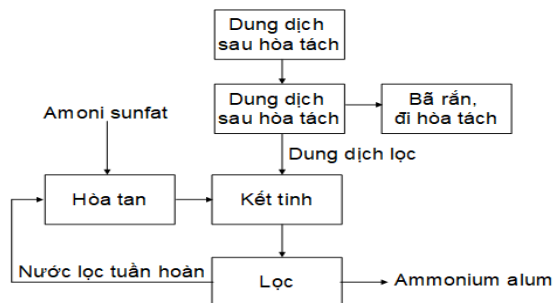
- Một số đặc tính của ammonium alum - có công thức hóa học $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (AAS) là hợp chất muối vô cơ có dạng hạt tinh thể nhỏ màu trắng, tan nhanh trong nước và được biết đến như là chất keo tụ các tạp chất trong nước, làm chúng kết dính lại và ngưng tụ, làm trong nước thải và được ứng dụng rộng rãi trong nông nghiệp, xử lý nước,... Độ hòa tan của ammonium alum (AAS) và nhôm sunfat (AS) phụ thuộc nhiều vào nhiệt độ như được thể hiện trên bảng 1.

Từ bảng 1 cho thấy độ hòa tan của các muối này đều tăng khi tăng nhiệt độ dung dịch với mức độ tăng khác nhau. Ở nhiệt độ thấp độ hòa tan của AAS nhỏ và tăng mạnh khi nhiệt độ tăng. Quy luật này có thể được sử dụng để kết tinh tách tương đối triệt để AAS ra khỏi dung dịch nước cái. Trong khi đó AS có độ tan lớn ngay cả ở nhiệt độ thấp nên quá trình thu hồi khó khăn hơn, hoặc cần tiếp tục cô đặc bay hơi nước.

b) Nguyên liệu tổng hợp tiền chất ammonium alum $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Nguyên liệu để chế tạo AAS có thể được lấy từ sản phẩm của công đoạn hòa tách nhôm hydroxit bằng dung dịch axit sunfuric. Amoni sunfat là hóa chất dạng kỹ thuật. Các hóa chất dùng cho phân tích là dạng hóa chất tinh khiết (Xilong, China)

2.2 Phương pháp nghiên cứu



Hình 1. Sơ đồ chế tạo AAS từ dung dịch sau hòa tách

Sau khi hòa tách, huyền phù được lọc bỏ cặn không tan (và thu hồi quay lại quá trình hòa tách) và thu được dung dịch có chứa muối nhôm sunfat. Muối amoni

sunfat được định lượng sau đó hòa tan sau đó trộn vào dung dịch sau lọc. Quá trình hình thành muối kép diễn ra và AAS kết tinh dưới dạng hạt rắn màu trắng. Sơ đồ quy trình thực nghiệm có thể mô tả trên hình 1.

c) Phương pháp đánh giá kết quả

Phương pháp định lượng các phối liệu được sử dụng để đánh giá quá trình kết tinh của muối kép AAS. Ngoài ra, cấu trúc của AAS thu được có thể được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X, phân tích hình ảnh và phương pháp phân tích nhiệt được sử dụng để đánh giá độ bền nhiệt của sản phẩm tạo thành.

Bảng 1. Sự phụ thuộc độ hòa tan của ammonium alum và nhôm sunfat vào nhiệt độ

Hợp chất	Công thức	Độ hòa tan, g muối khan/ 100 g nước ở nhiệt độ, °C					
		0	20	40	60	80	100
Aluminum ammonium sulfate dodecahydrate	$\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	2,6	6,59	12,36	21,1	35,2	109,2 (95 °C)
Aluminum sulfate octadecahydrate	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	31,2	36,44	45,6	58	73	89

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Chế tạo $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ từ dung dịch sau hòa tách

Thực nghiệm chế tạo muối kép $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ được tiến hành trên quy mô thí nghiệm, và nó có thể mở rộng ra quy mô lớn hơn. Thí nghiệm điển hình được chỉ ra như sau:

Dung dịch nước cái thu được từ quá trình hòa tách 260 g nhôm hydroxit vào 1 lit dung dịch axit sunfuric 5M ở 95 °C, trong 2 h, tốc độ khuấy trộn 500 vòng/ phút, được lọc tách cặn không tan và được trộn với khoảng 400 ml (gồm 300 ml nước và 220 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). Huyền phù được khuấy đều và để nguội tự nhiên, sau đó cho vào làm lạnh đến 4 °C nhằm thu hồi phần lớn AAS tạo ra.. Sau quá trình lọc nước cái khỏi kết tủa và rửa bằng 100 ml nước. AAS được để khô tự nhiên và thu

được 1377 g tinh thể muối kép $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Hiệu suất thu hồi nhôm khoảng 91%. Đối với các mẫu tuần hoàn nước cái và tuần hoàn bã chưa phản ứng thì hiệu suất thu hồi nhôm gần như định lượng.

Như vậy, dựa vào đặc tính AAS có độ hòa tan nhỏ ở nhiệt độ thấp ta có thể thu hồi được phần lớn muối nhôm dưới dạng muối kép, phục vụ cho chế tạo các hợp chất khác của nhôm.

3.3 Phân tích cấu trúc tinh thể của sản phẩm AAS tổng hợp được

Các tinh thể AAS thu được có độ kết tinh cao, dưới dạng các hạt lớn và các hạt có góc cạnh rõ ràng và có thể nhìn thấy bằng mắt thường.

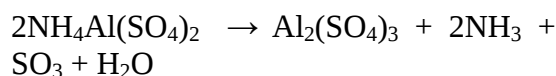
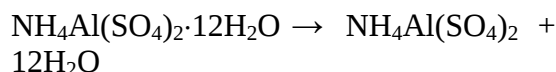
Để xác định cấu trúc tinh thể của sản phẩm thu được, mẫu AAS được nghiền mịn nâng cao tính đồng đều và tránh hiện

tượng định hướng ưu tiêu trong phương pháp nhiễu xạ tia X mẫu bột. Giảm độ nhiễu xạ tia X của sản phẩm tổng hợp được đo trên máy *PANalytical X'Pert*, sử dụng tia Cu K α 1 ($\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$) ghi đo ở nhiệt độ phòng, góc quét từ $5-80^\circ$, bước quét 0.02° . Kết quả đo nhiễu xạ tia X của mẫu AAS được chỉ ra trên hình 3a.

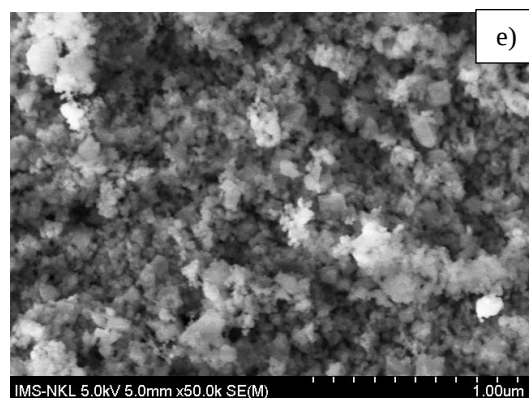
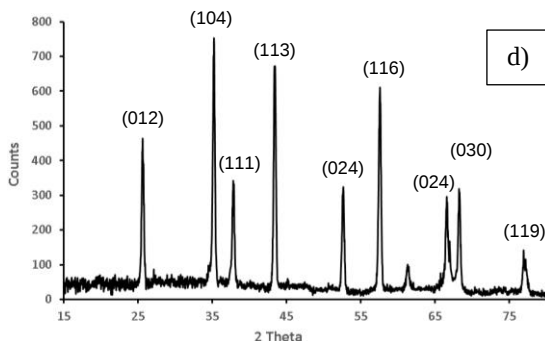
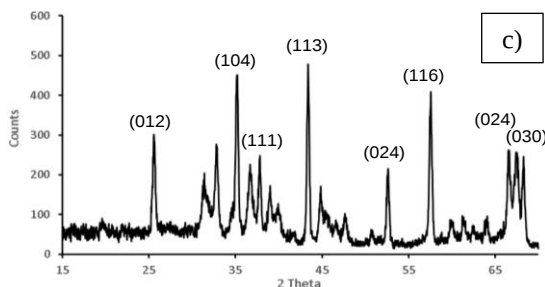
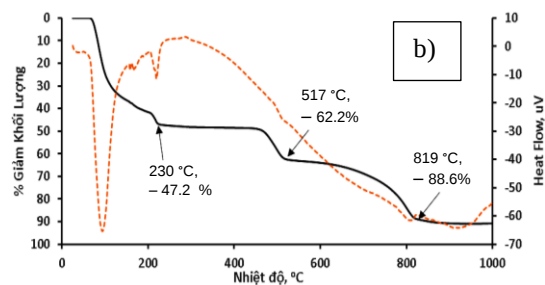
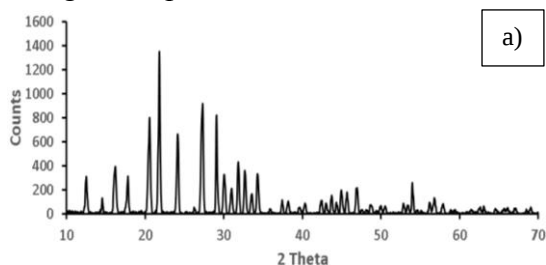
Phổ nhiễu xạ cho thấy mẫu AAS kết tinh dung dịch hòa tách nhôm hydroxit và amoni sunfat vật liệu thu được là đơn pha, hoàn toàn phù hợp với giảm độ nhiễu xạ dạng bột của $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ đã được các tác giả khác công bố [7-9].

3.4 Độ bền nhiệt của sản phẩm AAS

Để khảo sát độ bền nhiệt của mẫu AAS đã kết tinh, một lượng nhỏ mẫu được tiến hành phân tích nhiệt TG-DTA được đo từ từ $25 - 1000^\circ\text{C}$, tốc độ gia nhiệt 10°C/phút , trong môi trường không khí, tốc độ thổi khí 20 mL/phút trên máy Thermo Plus VE02 của Rigaku. Phổ phân tích nhiệt của mẫu AAS kết tinh được chỉ ra ở hình 3b. Kết quả phân tích nhiệt chỉ ra rằng, khi nâng nhiệt độ của mẫu, một loạt quá trình thay đổi khối lượng liên tiếp xảy ra cùng với hiệu ứng nhiệt của các quá trình biến đổi đó. Các quá trình biến đổi có thể biểu diễn qua một số bước cơ bản sau:



Đây là các quá trình giảm khối lượng pha rắn và thu nhiệt mạnh như được chỉ ra trên giản đồ phân tích nhiệt.



Hình 3. a) Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu AAS thu được sau khi nung $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ở 1100°C trong 6 h; b) Giản đồ phân tích trong lượng TG (đường liền màu đen) và dòng nhiệt DSC (đường nét đứt màu đỏ) của ammonium alum kết tinh; c)

Nhiễu xạ tia X mẫu thu được sau khi nung $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ khi nung ở 1100°C trong 2 h;

d) Nhiễu xạ tia X mẫu thu được sau khi nung $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ khi nung ở 1100°C trong 6 h;

d) Ảnh chụp sản phẩm $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ thu được sau khi nung AAS

Các hợp chất trung gian có thể được hình thành và kết quả tính toán độ giảm khối lượng lý thuyết theo các phương trình phản ứng và kết quả đo phân tích nhiệt được chỉ ra trên bảng 2.

Bảng 2. Các hợp chất có thể hình thành trong quá trình nung $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ và % độ giảm khối lượng lý thuyết

Hợp chất	$\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Al_2O_3
M_0	453,33	237,15	342,15	101,96
$M_{\text{lt}} \%$	0	47,69	62,26	88,75
$M_{\text{tn}} \%$	0	47,2	62,2	88,6

Từ bảng 2 cho thấy độ giảm khối lượng đo được rất gần gũi với giá trị tính toán từ phương trình phản ứng hóa học. Như vậy, sự mất nước bắt đầu xảy ra ở nhiệt độ $> 80^\circ\text{C}$ và kết thúc ở khoảng 230°C , tương ứng với % sự giảm khối lượng là 48.7% (lý thuyết: 47.69 %). Muối kép khan $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ bắt đầu phân hủy trong khoảng nhiệt độ từ 415°C đến 517°C . Trong khoảng nhiệt độ này sự phân hủy chỉ xảy ra với muối amoni, hợp chất thu được là muối nhôm sunfat khan với % độ giảm khối lượng là 62.2 % (so với lý thuyết là 62.26 %). Và cuối cùng là sự phân hủy của muối nhôm sunfat khan, bắt đầu ở nhiệt độ trên 600°C , và cơ bản kết thúc ở 820°C , tạo thành sản phẩm Al_2O_3 , tương ứng với % độ giảm khối lượng là 88.6 % (lý thuyết 88.75 %).

Đồ thị về dòng nhiệt (heat flow) cho thấy có một quá trình tỏa nhiệt xảy ra ở nhiệt độ trên 900°C . Điều này phù hợp với quá trình chuyển pha từ $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ sang $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ [8-10].

Kết quả phân tích nhiệt cũng phù hợp với định hướng sử dụng ammonium alum làm tiền chất để chế tạo $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ theo phương pháp phân hủy nhiệt ở nhiệt độ cao. Những thông số trong giản đồ phân tích

nhiệt sẽ định hướng việc lựa chọn các điều kiện công nghệ cho quá trình nhiệt phân AAS để chế tạo $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$

3.5. Tổng hợp $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ từ ammonium alum và khảo sát cấu trúc, hình thái hạt

a) Tổng hợp $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ bằng phương pháp phân hủy nhiệt $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Muối kép được nghiền nhỏ bằng cối mã nhào, cho vào cốc chịu nhiệt. Mẫu được cho vào lò nung, tốc độ gia nhiệt là $15^\circ\text{C}/\text{phút}$ từ nhiệt độ phòng đến 900°C , giữ ở nhiệt độ này 30 phút, sau đó nhiệt độ tiếp tục được nâng lên 1100°C , tốc độ gia nhiệt $10^\circ\text{C}/\text{phút}$. Mẫu được giữ ở nhiệt độ này trong các khoảng thời gian khác nhau để tìm thời gian tối ưu cho quá trình nung mẫu, và sau đó được làm nguội tự nhiên xuống nhiệt độ phòng. Phổ nhiễu xạ tia X dạng bột được dùng để khảo sát các pha tinh thể có trong sản phẩm. Phổ này cũng được đo trên cùng một thiết bị và sử dụng cùng thông số như khi đo mẫu muối kép $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Hình 3c là phổ nhiễu xạ tia X của mẫu được nung ở 1100°C trong 2 h.

Kết quả cho thấy $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ là một trong những pha chính, bên cạnh $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$. Các peaks tương ứng với chỉ số Miller thuộc về pha $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$, các peaks còn lại thuộc về pha $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ [10,11]. Như vậy, sau 2 h nung ở 1100°C , mẫu vẫn còn pha $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$. Để chuyển hóa hoàn toàn sang pha $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$, kéo dài thời gian hoặc tăng nhiệt độ nung là cần thiết. Chính vì vậy, mẫu tiếp theo được nung theo quy trình trên và giữ ở 1100°C trong 6 h. Phổ nhiễu xạ X cho thấy sản phẩm là đơn pha $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ như được thể hiện trên hình 3d.

b) Hình thái của sản phẩm $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$

Sản phẩm của quá trình nung AAS ở nhiệt độ 1100°C , trong 6 h thu được có màu trắng, dạng toi xốp (do quá trình

nung sinh ra khí ở nhiệt độ cao, giảm thiểu quá trình dính kết của các hạt alpha).

Để hiểu rõ hơn về hình thái bề mặt của sản phẩm tạo thành, ảnh SEM được chụp trên máy HITACHI S-4800 với cường độ phóng đại 800.000 lần. Từ ảnh SEM trên hình 3e cho thấy sản phẩm thu được là các hạt cơ bản tương đối đồng đều, có kích thước nhỏ, khoảng 50 nm.

4. KẾT LUẬN

Tiền chất AAS có thể được chế tạo từ nhôm hydroxit, sau công đoạn hòa tách, loại bỏ phần cặn không hòa tan thu được dung dịch nhôm sunfat. Dung dịch này được phối trộn với dung dịch ammoni sunfat để tạo thành muối kép ít tan dễ dàng tách ra khỏi dung dịch khi hệ được làm nguội, sau đó làm lạnh để kết tinh phần lớn muối AAS.

Hiệu suất thu hồi các tinh thể AAS đạt trên 91% tính theo lượng nhôm hydroxit ban đầu đưa đi hòa tách khi chưa tuần hoàn dung dịch nước cái. Còn khi dung dịch nước cái được sử dụng tuần hoàn lại trong quy trình thì hiệu suất thu hồi muối nhôm hầu như định lượng.

Cấu trúc tinh thể của sản phẩm tổng hợp được tương tự như cấu trúc tinh thể của muối kép amoni nhôm sunfat, $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Giảm độ phân tích nhiệt cũng cho giá trị độ giảm khối lượng gần gũi với độ giảm khối lượng tương ứng với quá trình nhiệt phân của muối kép $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Sản phẩm của quá trình nhiệt phân $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ở nhiệt độ 1100 °C là oxit nhôm có cấu trúc alpha, và quá trình phân hủy nhiệt của muối $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ có thể được sử dụng để chế tạo alpha Al_2O_3 .

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Matveev, V.A., Maiorov, D.V., (2019). Effect of the Ammonium Aluminium

Carbonate Hydroxide Preparation Method on Morphological Properties of Aluminium Oxide. *J. Inorg. Chem*, **64**, 438–444.

[2] Gavrilova, N.N., Kruglaya, T.I., Myachina, M.A. et al, (2018). γ - Al_2O_3 Based Structured Carrier for Catalytic Membranes, *Glass Ceram*, **75**, 26–31.

[3] Khokhlova, T. D., (2019). Synthesis, Structural Characteristics, and Adsorption Properties of Macroporous Alumina. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, **93(8)**, 1589–1591.

[4] Matveev, V.A., Maiorov, D.V., (2019). Synthesis, Structural Characteristics, and Adsorption Properties of Macroporous Alumina. *J. Inorg. Chem.*, **64**, 438–444.

[5] Lutsyk, V.I., Zelenaya, A.E., (2018). Russ. T–x–y Diagram of MgO – SiO_2 – Al_2O_3 System: Microstructure Design. *J. Inorg. Chem.*, **63**, 1087–1091.

[6] V. A. Mikheev, V. Sh. Sulaberidze, and V. D. Mushenko, (2017). Effect of the Ammonium Aluminium Carbonate Hydroxide Preparation Method on Morphological Properties of Aluminium Oxide. *J. Instr*, **60**, 275.

[7] R. Venkatesh and S.R. Ramanan, (2002). Influence of processing variables on the microstructure of sol–gel spun alumina fibres. *Materials Letters*, **55**.

[8] S.D. Mo, Y.N. Xu, and W.Y. Ching, (1997). *Journal of the American Ceramic Society*, **80**, 1193.

[9] S. Bhaduri, E. Zhou, and S.B. Bhaduri, (1996). Auto ignition processing of nanocrystalline α - Al_2O_3 . *Nanostructure Materials*, **7**, 487.

[10] P.J. Skrdla and R.T. Robertson, (2003). Investigation of alcohol dehydration by a cobalt (II) sulfate-promoted γ -alumina catalyst inside a gas chromatograph injection port. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **194**, 255.

[11] J. Sanchez-Valente, X. Bokhimi, and F. Hernández, (2003). Active sulfated alumina catalysts obtained by hydrothermal treatment. *Langmuir*, **19**, 3583.

- [12] J. Temuujin, T. Jadambaa, K.J.D. Mackenzie, P. Angerer, F. Porte, and F. Riley, (2000). Thermal formation of corundum from aluminium hydroxides prepared from various aluminium salts. *Bulletin of Materials Science*, **23**, 301.
- [13] H. Schaper and L.L. Vanreijen, (1984). A quantitative investigation of the phase transformation of gamma to alpha alumina with high temperature DTA. *Thermochimica Acta*, **77**, 383.
- [14] K. Wefers and C. Misra, (1987). Sol-gel synthesis of transparent alumina gel and pure gamma alumina by urea hydrolysis of aluminum nitrate. *Technical Paper No. 19 Alcoa Research Laboratories Center (Pittsburgh, PA 15069, USA)*.
- [15] H.C. Stumpf, A.S. Russel, J.W. Newsome, and C.M. Tucker, (1950). Thermal Transformations of Aluminas and Alumina Hydrates-Reaction with 44% Technical Acid. *Industrial and Engineering Chemistry*, **42**, 1398.
- [16] B.C. Lippens and J.H. DeBoer, (1964). Study of phase transformations during calcination of aluminum hydroxides by selected area electron diffraction. *Acta Crystallographica*, **17**, 1312.
- [17] K.J. Morrissey, K.K. Czanderna, C.B. Carter, and R.P. Merrill, (1984). Growth of α -Al₂O₃ Within a Transition Alumina Matrix. *Journal of the American Ceramic Society*, **67**, C-88.
- [18] S.J. Wilson and J.D.C. McConnell, (1980). A kinetic study of the system γ -AlOOH-Al₂O₃. *Journal of Solid State Chemistry*, **34**, 315.
- [19] Y.H. Chiou, M.T. Tsai, and H.C. Shih, (1994). The preparation of alumina fibre by sol-gel processing. *Journal of Materials Science*, **29**, 2378.
- [20] I. Levin, L.A. Bendersky, D.G. Brandon, and M. Ruhle, (1997). Cubic to monoclinic phase transformations in alumina. *Acta Materialia*, **45**, 3659.
- [21] I. Levin, W.D. Kaplan, D.G. Brandon, H. Mulleijans, and M. Ruhle, (1996). Phase Boundaries among the Metastable Precursor Phases to α -Al₂O₃. *Materials Science Forum*, **207**, 749.
- [22] C.J. Brinker and G.W. Scherrer, Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing (Academic Press, San Diego, 1990), Chap. 1 and 2.
- [23] Y. Berkovich, A. Aserin, E. Wachtel, and N. Garti, (2002). Preparation of amorphous aluminum oxide-hydroxide nanoparticles in amphiphilic silicone-based copolymer microemulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, **245**, 58.
- [24] S. Kureti and W. Weisweiler, (2002). A new route for the synthesis of high surface area γ -aluminium oxide xerogel. *Applied Catalysis, A: General*, **225**, 251.
- [25] J.K. Pradhan, P.K. Gochhayat, I.N. Bhattacharya, S.C. Das, and R.K. Panda, (2003). Wet chemical synthesis of low bulk density aluminium hydroxide powder. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **78**, 577.
- [26] F. Dumeignil, K. Sato, M. Imamura, N. Matsubayashi, E. Payen, and H. Shimada, Applied Catalysis, (2003). Modification of structural and acidic properties of sol-gel-prepared alumina powders by changing the hydrolysis ratio A: *General*, **241**, 319.
- [27] I. Le Bihan, F. Dumeignil, E. Payen, and J. Grimblot, (2002). Chemistry of preparation of alumina aerogels in presence of a complexing agent. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **24**, 113.
- [28] K. Kamiya, N. Hioki, T. Hashimoto, and H. Nasu, (2001). Formation of α -alumina around 500° C in alkoxy-derived alumina gels under ambient pressure-effects of starting solution composition and seeding. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **20**, 275.
- [29] N. Yao, G.X. Xiong, Y.H. Zhang, M.Y. He, and W.S. Yang, (2001). Preparation of novel uniform mesoporous alumina catalysts by the sol-gel method. *Catalysis Today*, **68**, 97.
- [30] M.M. Haridas and J.R. Bellare, (1999). Gellability zone for aluminium alkoxides. *Ceramics International*, **25**, 613.
- [31] A. Pierre, R. Begag, and G. Pajonk, (1999). Structure and texture of alumina aerogel monoliths made by complexation with ethyl acetoacetate. *Journal of Materials Science*, **34**, 4937.