

# 纳米复相陶瓷制备技术的研究现状\*

喇培清, 张秀萍, 卢学峰

(兰州理工大学有色金属新材料国家重点实验室培育基地, 兰州 730050)

**摘要** 纳米增强相在陶瓷基体中以纳米尺度稳定地均匀分布, 是制备高性能纳米复相陶瓷材料的关键。介绍了纳米复相陶瓷的特性, 几种具有广阔应用前景的纳米复相陶瓷材料的制备方法及其研究成果。存在的问题主要有纳米增强相的均匀分散, 还没有成熟的低成本、高性能且产业化的制备工艺, 指出纳米复相陶瓷的研究将围绕这 2 个问题而进行。

**关键词** 纳米复相陶瓷 制备方法 研究现状

## Research Status of Nanocomposite Ceramics Fabrication Techniques

LA Peiqing, ZHANG Xiuping, LU Xuefeng

(State Key Laboratory of Gansu Advanced Non-ferrous Metal Materials, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050)

**Abstract** Uniformly and stably distributed nanoparticles of nano scale in the ceramic is the major challenge to prepare nanocomposite ceramics with high mechanical properties. In this paper, the characteristics and several fabrication techniques and research results with broad application prospects of nanocomposite ceramics are reviewed. It is pointed out that there are some problems in preparation techniques such as how to make nanopowder homogeneously disperse in matrix and there aren't processes with low cost, excellent properties and industrialized applications. Finally, It's indicated that the nanocomposite ceramics research will focus on these two issues.

**Key words** nanocomposite ceramics, fabrication techniques, research status

## 0 前言

陶瓷材料具有耐高温、耐磨损、耐腐蚀和质量轻等一系列优良的特征, 但其脆性大、不耐热冲击、不均匀、强度差、可靠性低、加工困难等缺点, 大大限制了陶瓷的应用。随着纳米技术的广泛应用, 希望以纳米技术来克服陶瓷材料的这些缺点, 如降低陶瓷材料的脆性, 使陶瓷具有像金属一样的柔韧性和可加工性。自 1987 年德国 Karch 等<sup>[1]</sup>首次报道了纳米陶瓷的高韧性、低温超塑性行为后, 世界各国对利用纳米颗粒以解决陶瓷材料脆性和难加工性寄予厚望。但 10 多年来对单组分纳米陶瓷的研究未有突破性进展。究其原因, 一方面是陶瓷粒子本身不具有塑性变形能力, 另一方面是由于纳米颗粒的活性较高, 烧结过程中易出现晶粒的异常长大且难以致密等缺点。但若使纳米颗粒均匀地分散在异质基体组分中, 烧结过程中能使其保留在基体内, 则可以获得致密的瓷体。而纳米复合陶瓷制备工艺较接近传统陶瓷, 用现有手段就可以制备增强增韧效果明显的纳米复合陶瓷, 其是最接近实用的纳米结构材料。为此研究纳米复相陶瓷材料比研究单相纳米陶瓷材料更具有实际意义, 由此纳米复相陶瓷成为目前国际上陶瓷材料研究的热点。

纳米复相陶瓷是指通过有效的分散、复合而使异质相(第二相)纳米粒子均匀弥散地保留在陶瓷基体中而得到的

复合材料, 分为晶内型、晶界型、晶内晶界混合型、纳米-纳米复相陶瓷 4 大类。其中前三者为纳米-微米复合结构, 实际上是一种纳米粒子增强微米基体的复合材料, 纳米尺寸的二次相颗粒分布在基质材料的晶粒之中或/和晶粒之间, 二者直接键合甚至形成共格结构, 这样的微观结构, 不但可以提高陶瓷材料的力学性能, 还可以提高陶瓷材料的高温性能; 纳米/纳米复合材料是由纳米级尺寸的基质晶粒及纳米级尺寸的第二相组成, 这种微观结构使陶瓷材料具有新功能, 如可加工性及高温超塑性, 成为材料工作者关注的焦点<sup>[2]</sup>。

## 1 纳米复相陶瓷的制备

制备纳米陶瓷复合材料是使纳米级颗粒均匀地分散在陶瓷基体中, 并使这些颗粒进入基体内部形成“内晶型”结构。常用的纳米粉体制备方法按工艺过程中基体状态可分为固相法、液相法、气相等。通过这些方法可制备出各种具有纳米尺寸的金属粉体、氧化物陶瓷粉体和碳化物、氮化物等非氧化物陶瓷粉体。常用的烧结方法有无压烧结、热压烧结、热等静压烧结(HIP)、超高压烧结、放电等离子烧结、微波烧结、选择性激光烧结、烧结-锻压、爆炸烧结、反应烧结等<sup>[3-6]</sup>。

### 1.1 机械混合分散—成型—烧结法

机械混合分散法的主要过程是将基质粉末与纳米粉体

\* 国家自然科学基金资助项目(50674051)

喇培清, 男, 1971 年生, 教授, 主要从事高温合金和纳米材料的研究。E-mail: pqla@lut.cn

进行混合、球磨,然后烧结。不足之处在于球磨本身不能完全破坏纳米颗粒之间的团聚,不能保证两相组成的均匀分散,以致球磨之后颗粒团聚、沉降,造成进一步的不均匀。如果在机械混合分散的基础上使用大功率超声波破坏团聚,调整体系的pH值,使2种粉末悬浮颗粒的双电层结构具有静电稳定性,就可使最终的分散性有所改善<sup>[7-11]</sup>。

日本、德国等国家的研究者用此方法成功地合成了纳米复相陶瓷<sup>[12]</sup>,我国南京航空航天大学材料学院李顺林教授领导的课题组也成功地合成出一系列金属基纳米复合材料,如CeO<sub>2</sub>/Al、CeO<sub>2</sub>/Zn、NiO/Al、NiO/Zn、CeO<sub>2</sub>/Al-Ni、CeO<sub>2</sub>/Zn-Ni等多种功能复合材料<sup>[13]</sup>。

## 1.2 液相分散—成型—烧结法

液相分散法的主要过程为将已取得的纳米粉体分散于含有基体组分的溶液中,通过调整工艺参数,在没有析晶、团聚、沉降的情况下使体系冻结、凝胶,经热处理而得到复合粉末。用这种方法制备的纳米复相陶瓷,其显微结构更为精密,力学性能比机械球磨分散制得的样品有所提高<sup>[14,15]</sup>。

全建峰等<sup>[16]</sup>采用乙醇与丙三醇的混合液作分散剂,加入表面活性剂Triton X-100制备了纳米相SiC均匀稳定分散在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基体中的溶液,经干燥烧结后获得“内晶型”SiC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米复合陶瓷。王双等<sup>[17]</sup>利用聚聚酯作分散剂制备出均匀分散的料浆,经干燥烧结后其断裂韧性可达6.67MPa·m<sup>1/2</sup>。陈国清等<sup>[18]</sup>采用醇-水溶液加热法制备两相分散良好的纳米复合粉体,烧结后陶瓷材料的弯曲强度高达1070MPa,断裂韧性达10.42MPa·m<sup>1/2</sup>。

## 1.3 原位生成—成型—烧结法

原位生成技术作为一种突破性的复合技术而受到国内外学者的普遍重视。近年来已开发出许多纳米原位复合体系及其相关制备技术,有些已得到实际应用。原位生成的原理是:根据材料设计的要求选择适当的反应剂(气相、液相或固相),在适当的温度下借助基体之间的物理化学反应,原位生成分布均匀的第二相(或称增强相)。由于原位生成技术基本上能克服其他工艺通常出现的一系列问题,如克服基体与第二相或与增强体浸润不良,界面反应产生脆性层,第二相或增强相分布不均匀,特别是微小的(亚微米级和纳米级)第二相或增强相极难进行复合等问题,因而在开发新型金属基纳米复合材料方面具有巨大的潜力<sup>[19-21]</sup>。

兰开东等<sup>[22]</sup>利用原位生成法合成了不同纳米TiO<sub>2</sub>含量的PET纳米复合材料,结果表明原位生成的纳米粒子在基体中具有良好的分散性,其尺度在80nm左右。Sando Mut-suo等<sup>[23]</sup>将Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O粉末混合后,经湿法球磨、干燥、煅烧,再进行脉冲电流烧结(PECS),原位生成了Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co-Ni纳米复合陶瓷,金属Co-Ni的平均粒度为90nm,强度高达1000MPa。

## 1.4 复合粉末—成型—烧结法

复合粉末法是经化学、物理过程直接制取基体和弥散相均匀分散的复合粉体,然后成型烧结。其制备方法有CVD法<sup>[24]</sup>、先驱体转化法<sup>[25]</sup>、激光合成法<sup>[26,27]</sup>等。采用这种方法,复合粉体中已经包含所需的所有纳米相,纳米相在复合

粉体中已经均匀分散,不存在纳米相分散和团聚的问题。使用此方法制备纳米复合材料可获得高的强度<sup>[28,29]</sup>。

上海硅酸盐研究所利用以水作为反应剂的溶胶-凝胶法在低于500℃的温度下制备了高纯度、高均匀的纳米复合粉末,经测试,该粉末具有良好的烧结性能,烧结温度达到1200℃时材料线收缩率为14%,在1100℃下保温4h相对密度可达90%<sup>[30]</sup>。谢杰等<sup>[31]</sup>也利用溶胶-凝胶法制备了Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>(3Y)-Spinel分散良好的纳米复合粉体,烧结后在1500℃表现出良好的超塑性。

## 1.5 直接成型—烧结法

纳米颗粒在干燥、致密化过程中的再团聚和异常长大是制备纳米材料的难点之一。而直接成型法是制成均匀分散的高固相含量料浆后,直接注模成型,在引发剂或生物酶的作用下使体系快速凝胶化制得坯体,避免了颗粒烘干时的再团聚,可以实现烧结时的等比例收缩且可以制成形状复杂的部件,是陶瓷成型方法的重要进步。该法在应用于氧化物陶瓷和非氧化物陶瓷方面已取得很大的进步<sup>[32-34]</sup>。

杨金龙等<sup>[35]</sup>对陶瓷的胶凝注模成型工艺进行了研究,使用有机单体丙烯酸酯(AM),交联剂为N,N-亚甲基双丙烯酸酯(MBAM),引发剂为过硫酸胺,催化剂为N-四甲基乙二胺(TEMED),分散剂为改性聚丙烯酰胺(PMMA-NH<sub>4</sub>),氧化铝凝胶注模成型的坯体强度可达15~40MPa,足以进行机械加工,从而使特种陶瓷的成本大大降低,并具有重大的产业化意义。

## 1.6 表面改性—成型—烧结法

获得稳定分散陶瓷浆料的另一条途径是对微米或纳米陶瓷颗粒进行表面改性,提高不同颗粒作用的势垒,使陶瓷颗粒达到单分散的目的。该方法是将微米或纳米粉体表面通过化学或物理方法包裹一层氧化物或接枝小分子链或高分子链,从而改变胶粒表面的酸度、等电点及电动电位等,阻止纳米粒子的团聚,改善分散效果。使用干法分散不可能达到这一要求,液相分散法也难以彻底解决纳米相均匀稳定分散的问题。对颗粒表面进行包覆改性主要是通过沉淀反应包覆和溶胶-凝胶反应包覆<sup>[32,36-39]</sup>。

周龙捷等<sup>[40]</sup>使用无机盐共沉淀法制备了用钇铝氧化物包覆的氮化硅陶瓷粉末。其主要工艺是将一定量氮化硅粉料分散在去离子水中,利用氨水调节pH值至10,进行超声分散。然后把含Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>和AlCl<sub>3</sub>的包覆液及氨水同时加入到氮化硅悬浮液中,洗涤、抽滤、过筛造粒、煅烧得到表面改性的Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>粉料,在1000℃煅烧2h,然后表面改性Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,从粉料经凝胶注模成型和气压烧结,韦伯尔模数由未改性的8.6提高到12.4,说明材料的可靠性明显提高,抗弯强度由773.5MPa提高到814MPa。师瑞霞等<sup>[41]</sup>利用钴包覆纳米Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和TiC粉料,烧结后其弯曲强度为782MPa,断裂韧性为7.81MPa·m<sup>1/2</sup>。

## 2 发展趋势

比较目前所开发出的各种新型的纳米复相陶瓷材料合成技术,即—机械混合分散—成型—烧结法、液相分散—成型—烧结法、原位生成—成型—烧结法、复合粉末—成型—

烧结法、直接成型—烧结法、表面改性—成型—烧结法,可以看到它们各具特色,适用范围不尽相同,所制备出的各种纳米复相陶瓷材料在性能上与传统材料相比均有大幅度的提高,在发展传统复合材料与开发新型复合材料方面起着巨大的推动作用。但同时也应该认识到,这些制备技术均存在自身的局限性,其中大多数由于设备昂贵、工艺复杂且难以控制而仍处于实验室研究阶段。

其中机械混合分散法制备的粉体存在粒径分布宽且粉体分布不均匀的问题;液相分散法中起关键作用的分散剂还没有系列化的产品,研究还不够系统;表面改性法在陶瓷颗粒湿法球磨前先使纳米相初步分散,使材料性能较液相分散法有所提高,但在表面改性和后续球磨过程中仍存在纳米相分散问题;直接成型法成本低廉,可成型各种形状的复杂部件,是大批量生产高性能陶瓷的理想的方法,但制备高固相含量的陶瓷浆料是其难点之一。

近年来,人们对原位生成法和复合粉末法制备的高性能陶瓷表示了极大的兴趣。制备纳米复相陶瓷材料所要解决的首要问题是纳米增强相的分散问题,对此,这2种制备方法较为理想。但这些成果仍处于实验室阶段,如何降低成本,实现批量生产是亟待解决的问题。因此加强纳米复合粉末的制备研究,解决纳米相的均匀分散问题,加强纳米陶瓷的制备工艺研究,研制出具有高性能、复杂形状陶瓷部件的成熟工艺是以后发展的重点。

### 参考文献

- 1 Karch J, birrinaer R, Gleiter H. Ceramics ductile at low temperature[J]. Nature, 1987, 330(10): 556
- 2 马来鹏,尹衍升. 纳米复相陶瓷[J]. 山东陶瓷, 2004, 27(6): 43
- 3 Sunil Kumar C Pillai, Benoit Baron, Michael J Pomeroy, et al. Effect of oxide dopants on densification, microstructure and mechanical properties of alumina-silicon carbide nano-composite ceramics prepared by pressureless sintering[J]. J Eur Ceram Soc, 2004, 24(12): 3317
- 4 Tun K S, Gupta M. Effect of heating rate during hydrid microwave sintering on the tensile propertises of magnesium and Mg/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite[J]. J Alloys Compd, 2008, 466(1-2): 140
- 5 Li X L, Ma H A, Zheng Y J, et al. AlN ceramics prepared by high-pressure sintering with La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a sintering aid[J]. J Alloy Compd, 2008, 463(1-2): 412
- 6 冯海波,周玉,贾德昌. 放电等离子烧结技术的原理及应用[J]. 材料科学与工艺, 2003, (9): 327
- 7 Mirhashemi S, Baharvandi H R, Abdizadeh H, et al. Effect of processing temperature and fabrication method on microstructure and density of multilayer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> nanocomposites[J]. Int J Mod Phys, 2008, 22(18-19): 3254
- 8 李鹏亮,周敬恩,席生岐. 高能球磨制备立方 AlN 及其高温相变[J]. 无机材料学报, 2006, 21(4): 821
- 9 杨琳琳,刘文化,陈波. 纳米复相陶瓷[J]. 现代技术陶瓷, 2005, (2): 37
- 10 Ye Yinning, Li Jiangong, Zhou Huidi, et al. Microstructure

and mechanical properties of yttria-stabilized ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite ceramics[J]. Ceram Int, 2008, 34(8): 1797

- 11 Oh S T, Sando M, Niihara K. Processing and properties of Ni-Co alloy dispersed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites[J]. Scr Mater, 1998, 39(10): 1414
- 12 新原皓一,等. Si-C-N——粉末制造 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC 复合体构造热机械的性质[J]. 粉体粉末冶金, 1989, 36(2): 243
- 13 骆心怡,朱正吼,卢翔,等. 高能球磨制备纳米 CeO<sub>2</sub>/Al 复合粉末[J]. 热加工工艺, 2003, (2): 14
- 14 颜鲁婷,司文捷,苗赫濯. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC 纳米复相陶瓷材料的研究进展[J]. 材料科学与工艺, 2005, 13(4): 337
- 15 宋春军,徐光亮. 纳米碳化硅基复相陶瓷的分散和烧结技术研究进展[J]. 材料导报, 2006, 20(7): 23
- 16 全建峰,陈大明,等. 纳米陶瓷复合材料制备工艺中 nano-SiC 与基体 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末的均匀分散[J]. 硅酸盐通报, 2000, (3): 24
- 17 王双,孙泰礼,韩亚苓,等. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC 纳米复相陶瓷断裂韧性的研究[J]. 沈阳工业大学学报, 2005, 27(2): 148
- 18 陈国清,张凯锋,王国峰. 放电等离子烧结 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 纳米复相陶瓷及其力学性能[J]. 航空材料学报, 2004, 24(1): 1
- 19 李顺林,卢翔,等. 金属基纳米复合材料的制备技术研究[J]. 南京航空航天大学学报, 2003, 35(5): 572
- 20 Toshihiro Isobe, Keiji Daimon, et al. Preparation and properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni composite from NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel by in situ reaction sintering method[J]. Ceram Int, 2007, 33(7): 1211
- 21 裴雨辰,李嘉禄,于长清,等. 原位无压烧结制备 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复相陶瓷[J]. 材料工程, 2008, (5): 4
- 22 兰开东,孙宾,等. 原位生成法合成 PET/纳米 TiO<sub>2</sub> 复合材料[A]. 中国功能材料及其应用学术会议. 北京, 秦皇岛, 2004
- 23 Sando Mutsuo, Niihara Koichi. Meehcnical and magnetic properties of Ni-Co dispersed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites[J]. J Mater Sci, 2001, 36(7): 1817
- 24 Beaber A R, Qi L J, Hafiz J, et al. Nanostructured SiC by chemical vapor deposition and nanoparticle impaction [J]. Surf Coat Techn, 2007, 202(4-7): 871
- 25 Gasch M J, Wan J, Mukherjee A K. Preparation of a Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC nanocomposite by high-pressure sintering of polymer precursor derived powders [J]. Scr Mater, 2001, 45(9): 1063
- 26 Dez R, Tenegal F, Reynaud C, et al. Laser synthesis of silicon carbonitride nanopowders: Structure and thermal stability[J]. J Eur Ceram Soc, 2002, 22(16): 2969
- 27 Kuiry S C, Wannaparhun S, Narendra B, et al. In-situ formation of Ni-alumina nanocomposite during laser processing [J]. Scr Mater, 2004, 50(9): 1237
- 28 戴遐明. 纳米陶瓷材料及其应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 2005
- 29 Chinellato A S A, Contardi O A, Pallone E M J A, et al. Production of alumina matrix nanocomposites with inclusions of TiC and TiB<sub>2</sub>, via reactive milling[J]. Key Eng Mater, 2001, 189-191: 208
- 30 Wu Xiangwei, et al. Sol-gel synthesis and sintering of nano-size Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> powder[J]. Mater Lett, 2008, 62(6-7): 837

(下转第 31 页)

- 5 何祚祯·我国锂离子蓄电池的研发和开发已获得重要进展[J].中国自行车,2006,(8):25
- 6 Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B. Ambient and high-pressure structures of  $\text{LiMnVO}_4$  and its  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  redox energy [J]. *Electrochem Soc*, 1997, 144:1
- 7 Ohzuku T, Makimura Y. Layered lithium insertion material of  $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ : A possible alternative to  $\text{LiCoO}_2$  for advanced lithium ion batteries[J]. *Chem Lett*, 2001, 8:744
- 8 Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B. Phosphoolivines as positive electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. *Electrochem Soc*, 1997, 144:1188
- 9 周公度,郭可信·晶体和准晶体的衍射[M].北京:北京大学出版社,1995:5
- 10 戴曦,堂红辉,杨平,等· $\text{LiFePO}_4$  正极材料的研究进展[J].材料导报,2005,19(8):69
- 11 Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Masquelier in iron phosphates[J]. *Electrochem Soc*, 2001, 148(3):A224
- 12 Ravet N, et al. Electroactivity of natural and synthetic triphylite [J]. *Power Sources*, 2001, 97-98:503
- 13 Croce F, Epifanio A D, Hassoun J, et al. A  $\text{LiTi}_2\text{O}_4\text{-LiFePO}_4$  novel lithium ion polymer battery [J]. *Electrochem Solid State Lett*, 2002, 5:A47
- 14 Chung S Y, Bloking J T, Chiang Y M. A microshear test to measure bond strengths of dentin-polymer interfaces[J]. *Nature Mater*, 2002, 1:123
- 15 Hirokazu Okawa, Junpei Yabuki, et al. Synthesis of  $\text{FePO}_4$  cathode material for lithium ion batteries by a sonochemical method [J]. *Mater Res Bull*, 2007, (5):24
- 16 赖春艳,解晶莹,王可·纳米级磷酸亚铁锂/碳复合材料、固相制备方法及应用:中国,1747206A[P].2005-07-15
- 17 刘恒,孙红刚,周大利,等·改进固相法制备磷酸亚铁锂正极材料[J].四川大学学报:工程科学版,2006,36(4):74
- 18 Guo Z P, Liu H, Bewlay S, et al. Start-fine-particle carbon-enriched  $\text{Li}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{FePO}_4$  synthesized by a novel modified solid-state reaction [J]. *Synthetic Metals*, 2005, 153:113
- 19 Guo Z P, Liu H, Bewlay S, et al. A new synthetic method for preparing  $\text{LiFePO}_4$  with enhanced electrochemical performance [J]. *New Mat Electrochem Systems*, 2003, 6:259
- 20 王海燕,唐爱东,黄可龙,等·锂离子蓄电池正极材料磷酸钒盐研究进展[J].电源技术,2007,(4):337
- 21 寥世明,柏谈论·国外钒冶金[M].北京:冶金工业出版社,1985:35
- 22 Morcrette M, Wurm C, Masquelier C. On the way to the optimization of  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  positive electrode materials [J]. *Solid State Sci*, 2002, 4:239
- 23 Sebastien Patoux, Calin Wurm, et al. A comparative structural and electrochemical study of monoclinic  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  and  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  [J]. *Power Sources*, 2003, 119-121:266
- 24 Saidi M Y, Barker J, Huang H, et al. Adamson performance characteristics of lithium vanadium phosphate as a cathode material for lithium-ion batteries [J]. *Power Sources*, 2003, 119-121:266
- 25 刘素琴,唐联兴,等·新型锂离子电池正极材料  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的合成及其性能[J].中国有色金属学报,2005,(8):1294
- 26 Li Yuzhan, Zhou Zhen, et al. A promising sol-gel route based on citric acid to synthesize  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{carbon}$  composite material for lithium ion batteries [J]. *Electrochim Acta*, 2007, 52:4922
- 27 Kelong Huang, et al. Effect of doping  $\text{Ti}^{4+}$  on the structure and performances of  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  [J]. *Acta Phys Chim Sin*, 2007, 23(4):537
- 28 郭孝东,钟本和,唐艳,等· $\text{Mg}^{2+}$  掺杂对锂离子正极材料  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的影响[J].化学研究与应用,2008,(5):625
- 29 Barker J, Saidi M Y, Swpuer J L. Electrochemical insertion properties of the novel lithium vanadium fluorophosphates  $\text{LiVPO}_4\text{F}$  [J]. *J Electrochem Soc*, 2003, 150(10):A1394
- 30 Zhong Shengkui, Yin Zhoulan, et al. Synthesis and characterization of novel cathode material  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  by carbon-thermal reduction method [J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2006, 16:708
- 31 李宇展,任俊霞,周霞,等·锂离子二次电池正极材料  $\text{LiVPO}_4\text{F}$  的制备及其电化学性能的研究[J].无机化学学报,2005, 121:1597

(责任编辑 曾文婷)

(上接第 27 页)

- 31 谢杰,陈国清,王旭东.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基多元纳米复相陶瓷的制备及其超塑性[J].稀有金属材料与工程,2007,36(2):240
- 32 蔡苇,贾碧,陈刚,等·纳米复相陶瓷的制备方法综述[J].重庆科技学院学报,2006,8(3):29
- 33 朱小平,于长风,戴静·凝胶注模工艺成型氧化铝陶瓷的研究[J].中国陶瓷,2007,43(11):26
- 34 李孟瑜,张跃,谷景华·凝胶注模成型多孔氮化硅陶瓷[J].稀有金属材料与工程,2007,36(1):564
- 35 杨金龙,谢志鹏,汤强,等· $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  悬浮体的流变性 & 凝胶注模成型工艺的研究[J].硅酸盐学报,1998,26(1):41
- 36 Tatli Z, Thompson D P, Errington R J. Densification of mixed-oxide coated silicon nitride powders [J]. *Key Eng Mater*, 1997, 132-136:994
- 37 Kan Honghua, Yang Hui, Zhang Dahai, et al. Fabrication, structure and properties of in-situ reinforced  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics from sol-gel derived oxide-additive-coated powders [J]. *Key Eng Mater*, 1997, 132-136:540
- 38 Abdel Aal A. Hard and corrosion resistant nanocomposite coating for Al alloy [J]. *Mater Sci Eng*, 2008, 474(1-2):181
- 39 李永利,张久兴,乔冠军,等·3Y-TZP/BN 纳米复相陶瓷的显微组织及其性能[J].兵器材料科学与工程,2005,28(5):16
- 40 周龙捷,黄勇,等·凝胶注模成型制备高性能氮化硅陶瓷(I):助烧剂包覆氮化硅粉料对材料性能的影响[J].材料研究学报,2001,15(2):49
- 41 师瑞霞,等·钎包覆纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}_p$  复相陶瓷的力学性能及其增韧机制[J].机械工程材料,2004,28(11):28

(责任编辑 曾文婷)