

溶胶 - 凝胶法在纳米粉体制备中的应用

任书霞¹, 杨丹²

(1. 石家庄铁道学院材料科学与工程分院, 河北 石家庄 050043; 2. 武警石家庄指挥学校, 河北 石家庄 050051)

摘要: 溶胶 - 凝胶法是制备纳米粉体的一种低温工艺, 具有制品纯度高、化学均匀性好、颗粒细、可容纳不溶性组分和不沉淀组分、掺杂分布均匀、合成温度低、成分容易控制、工艺设备简单等优点。本文介绍了溶胶 - 凝胶法的概念、工艺原理及其在 TiO₂、ZrO₂、BaTiO₃、Al₂O₃ 等纳米粉体制备方面的应用, 提出了溶胶 - 凝胶法制备纳米粉体的局限性及发展方向。

关键词: 纳米粉体; 溶胶 - 凝胶法; 粉体制备

中图分类号: TB383 **文献标识码:** A

文章编号: 1008-5548(2006)01-0000-00

Application of Sol-Gel Methods to Preparation of Nano-structured Particles

REN Shu-xia¹, YANG Dan²

(1. School of Materials Science and Engineering, Shijiazhuang Institute of Rail, Shijiazhuang 050043; 2. Shijiazhuang Command School of the Chinese Armed Police, Shijiazhuang 050051, China)

Abstract: The sol-gel methods are low temperatures process of preparing nano-structured materials, they have many advantages that the prepared materials are of high purity, good chemical homogeneity, fine particle size, the preparing temperature is low and the composition is easily controlled, ect. The general conception and mechanism and application of sol-gel methods of preparing nano-structured particles such as TiO₂, ZrO₂, BaTiO₃, Al₂O₃ and others were introduced, and the limit and development trends were proposed.

Key words: nano-structured particles; sol-gel methods; preparation of particles

纳米材料是由极细晶粒组成、特征尺寸在纳米数量级 (1~100 nm) 的固体材料。由于这种材料粒子的粒径介于块状物体与原子、分子之间, 其特性明显不同于本体物质和微观粒子, 具有量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应, 展现出许多优异的力学、热学、光学、磁学和电学等性质和新的规律, 因而世界各国都对这种新材料给予了极大的关注。目前, 纳米材料的制备技术在纳米科学研究中占据极为重要的地位。纳米粉体的制备方法主要分 3 大类: 气相法、液相法和固相法。其中, 液相法中溶胶 - 凝胶 (sol-gel) 法由于具有许多独特的优点而在纳米粉体的制备与合成中有着十分重要的作用, 越来越受到人们的重视。

1 溶胶-凝胶法概述

溶胶 - 凝胶 (sol-gel) 法是制备材料的湿化学法中的一种

收稿日期: 2005-04-13。

第一作者简介: 任书霞(1975-), 女, 硕士。

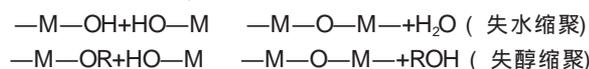
方法, 该法是指金属醇盐或无机盐化合物经过溶液、溶胶、凝胶而固化, 再经热处理而形成氧化物或其他化合物固体的方法, 其特点是反应物在液相下均匀混合并进行反应生成稳定的溶胶体系 (不产生沉淀), 放置一段时间后转变为凝胶, 采用蒸发脱去液体, 而不是机械脱水成干凝胶, 再在低于传统烧成的温度下烧成制品, 所以与其他制备方法相比, 制品具有纯度高、化学均匀性好、颗粒细、可容纳不溶性组分和不沉淀组分、掺杂分布均匀、合成温度低、成分容易控制、工艺设备简单等优点^[1]。

溶胶 - 凝胶法的研究最早可追溯到 1846 年, 当时 J.J. Ebelmen^[2] 发现用 SiCl₄ 与乙醇在湿空气中混合后发生水解并生成凝胶, 但这个发现并未引起科学界的注意。到 1971 年德国 H. Dislich 报道其通过金属醇盐水解得到溶胶, 经凝胶化, 在一定温度和压力下得到 SiO₂-B₂O₃-Al₂O₃-Na₂O-K₂O 玻璃, 才引起了材料科学界的极大兴趣和重视。此后, 尤其自 20 世纪 80 年代以来, 研究者发现若在制备材料初期进行控制, 可使粉体粒子达到纳米级甚至分子级水平, 也就是说在材料制造早期就着手控制材料的微观结构, 可对材料的性能进行剪裁, 这一重大发现使溶胶 - 凝胶技术飞速发展。

溶胶 - 凝胶法制备纳米粉体的基本原理是: 将前驱体 (无机盐或金属醇盐, 以金属醇盐为例) 溶于溶剂 (水或有机溶剂) 中, 形成均相溶液, 以保证前驱体的水解反应在均匀的水平上进行; 前驱体与水进行的水解反应, 水解反应为:



此反应可延续进行, 直至生成 M(OH)_x, 与此同时也发生前驱体的缩聚反应, 分两种:



在此过程中, 反应生成物聚集成 1 nm 左右的粒子并形成溶胶; 经陈化, 溶胶形成三维网络而形成凝胶; 将凝胶干燥以除去残余水分、有机基团和有机溶剂, 得到干凝胶; 干凝胶研磨后, 煅烧, 除去化学吸附的羟基和烷基团, 以及物理吸附的有机溶剂和水, 得到纳米粉体。

2 溶胶-凝胶法在纳米粉体制备中的应用

2.1 制备 TiO₂ 纳米粉体

TiO₂ 是一种重要的无机功能材料, 除广泛应用于精细化工领域外, 还因其具有许多特异的功能应用于电子工业中。制备具有锐钛矿型结构的纳米 TiO₂ 粉体是提高、改进其各种功能的有效途径之一。在 TiO₂ 纳米粉体的制备方法中, 采用溶胶 - 凝胶法具有设备投资少、易于控制、操作简单、颗粒大小均匀、纯度高、比表面积大、光催化活性高等一系列优点。如余家国等^[3] 用该法制备了锐钛矿型 TiO₂ 纳米粉体, 甲基

橙水溶液的光催化降解实验表明, TiO_2 纳米粉体的光催化活性明显高于普通 TiO_2 粉体; 陶国忠^[14]、沈伟韧^[15]等人采用制备的锐钛矿型 TiO_2 纳米粉体具有优异的催化性也证实了上面的结论; 而且用溶胶-凝胶法在玻璃墙上沉积一层 TiO_2 粉体, 使玻璃透明度可变、采光度可调。此外, 将溶胶-凝胶法和其他方法结合起来, 与单纯的溶胶-凝胶工艺制备的 TiO_2 纳米粉体颗粒更加均一细小。如张朝平^[16]等人将溶胶-凝胶法和微乳法相结合, 以钛酸丁酯为前驱体醇解为溶胶的方法制备凝胶, 再将其分散于微乳中进行化学裁剪制备了 TiO_2 纳米粉体的粒径为 30~51 nm, 较单一的溶胶-凝胶法制备的粉体粒径 (40~80 nm) 小。

2.2 制备 ZrO_2 纳米粉体

制备 ZrO_2 纳米粉体的方法很多, 溶胶-凝胶法被认为是一种可进行工业生产的有效方法。Viadimer V. Sridic^[7]等采用该法制备了高活性的 ZrO_2 纳米粉体, 但由于用到了价格昂贵的醇盐没有推广。赵青等人^[8]避开使用昂贵的醇盐, 采用分解不会产生有害气体的草酸为沉淀剂, 也制备了 ZrO_2 纳米粉体, 这种改性的溶胶-凝胶法在聚沉前加入分子量大小不同的表面活性剂, 聚沉后采用无水乙醇超声分散, 且能有效地消除团聚现象。近来, 国外开始研究在溶胶-凝胶过程中附加声场, DelaRosa 等人^[9]还发现应用超声波可以改变硅凝胶的结构, 凝胶中含有更小的颗粒。Chaumont 等人^[10]的研究也证明, 经超声波处理的溶胶和凝胶含有更少的活性水分子以及羟基等基团, 得到的 ZrO_2 凝胶更均匀、密度更大, 而且能有效的防止 ZrO_2 粉体聚集现象。

2.3 制备 BaTiO_3 纳米粉体

BaTiO_3 具有良好的介电性, 是电子陶瓷领域应用最广泛的材料之一。现代技术要求陶瓷粉料具有高纯、超细、粒径分布窄等特性, 而传统的 BaTiO_3 固相合成法制得的粉体颗粒粗且硬, 无法满足高科技的要求, 所以液相法是制备 BaTiO_3 纳米粉体的一种重要方法, 其中溶胶-凝胶法和溶液-沉淀法最为常用, 但前者优于后者。如栾伟玲等人^[11]分别采用溶胶-凝胶法和溶液-沉淀法合成了 BaTiO_3 纳米粉体, 对比结果表明, 前者制备的粉体的煅烧温度 600, 平均粒径为 19 nm, 颗粒均匀分布; 后者制得的粉体的煅烧温度 800, 平均粒径为 42 nm, 存在部分团聚; 而且前者的具有更好的烧结活性, 烧结密度较高, 介电性能较好。柏朝晖等人^[12]也采用溶胶-凝胶工艺的半醇盐法成功制备出了 BaTiO_3 纳米粉体, 同时探讨了溶剂、pH 值及热处理工艺对粉体性能的影响。栾伟玲^[13]等人研究了溶剂、pH 值、加水量、陈化时间和煅烧温度对用 BaTiO_3 纳米粉体形成和显微结构的影响, 结果表明溶液的 pH 值控制在 8 以上, 通过调整工艺参数来实现晶粒的均匀生长, 从而得到颗粒较小、分散性好、少团聚的 BaTiO_3 纳米粉体。

2.4 制备 Al_2O_3 纳米粉体

Al_2O_3 纳米粉体能够提供高的介电强度、低电损耗因子和高电阻系数, 且具有相当的硬度和非常高的抗压强度、刚性、耐高温性。目前, 在国内外制备 Al_2O_3 纳米粉体的方法中, 有机醇盐溶胶-凝胶法制得的粉体性能优于其他方法, 可制得粒度细、粒径分布窄、表面活性高的 Al_2O_3 纳米粉体, 如王

晶等人^[14]以自制的异丙醇铝、异丙醇锆为原料, 制备了粒径为 20~30 nm 的 Al_2O_3 粉体。采用溶胶-凝胶法时, 适当地控制溶液的 pH 值、溶液浓度、反应温度和反应时间效果会更好。由于溶胶-凝胶法制备 Al_2O_3 的粉体通过蒸馏或重结晶技术保证了原料的纯度, 整个工艺过程无杂质离子引入, 纳米粉体的纯度较高。但是在高温热处理时, 易使粉体颗粒快速团聚, 因此引入冷冻、加压干燥法或形成乳浊液等技术能减小粉体颗粒的团聚现象, 如在制备 Al_2O_3 粉体过程中, 在溶胶中加入微乳液, 可有效地起到反团聚效果, 制得粉体平均粒径仅为 5.4 nm^[15]。

2.5 制备其它纳米粉体

张洪涛^[16]等人以两种有机金属化合物为原料, 通过合理粉体控制反应条件, 用溶胶-凝胶法制备出 α - SiC 凝胶粉体, 然后在 Ar 气氛、900~1300 下热处理, 制备出了纯度很高、颗粒尺寸在 10 nm 左右的 α - SiC 纳米粉体。位民^[17]采用溶胶-凝胶法合成 α - BaB_2O_4 纳米粉体, 通过在反应体系中添加一种表面改性剂 HYPO, 改变了颗粒的表面状态, 防止了氧桥键的形成, 从而避免了颗粒的团聚, 产物经 500 煅烧后, 粉体的平均粒径为 70 nm, 颗粒分布均匀。周立群^[18]等人用正硅酸乙醇、正丁醇、水及硅钨酸为原料, 用溶胶-凝胶法合成了 $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ 纳米粉体, $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 和 SiO_2 以共价键牢固结合, 粉体为典型的非晶态, 平均粒径为 33 nm。牛淑云^[19]等人以聚乙二醇为络合剂, 采用络合溶胶-凝胶法制备了 Y_2O_3 。黎大兵等人^[20]采用溶胶-凝胶法与低温燃烧法相结合, 由硝酸盐与柠檬酸合成的凝胶, 经低温燃烧后即直接形成了粒径为 20~30 nm 的具有英石结构的单相 CeO_2 _{0.9x}($\text{GdO}_{1.5}$)_x(Sm_2O_3)_{0.1} 系列纳米粉体。王疆瑛等^[21]等人以 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、柠檬酸为原料, 在 600 热分解 2 h 的条件下, 合成了 NiMn_2O_4 纳米粉体 (~50nm), 合成温度为较传统的固相反应法低 300, 且所得粉末的团聚为软团聚, 粉体呈多面体形状。沈晓冬^[22]以无机盐为原料, 在溶胶-凝胶过程中加有了机分散剂, 干燥前采用有机脱水剂, 制备出了 SnO_2 纳米粉体, 该方法合成的纳米 SnO_2 能从分子水平控制材料的均匀性和粒度, 最终得到高纯、超细、均匀的粉体 (8 nm 左右)。

此外, 在制备纳米粉体的基础上, 采用溶胶-凝胶法还可以制备纳米薄膜及纳米复合材料等。制备纳米薄膜一般步骤是先金属无机盐或有机金属化合物在低温下液相合成溶液, 然后采用匀胶法、提拉法或旋涂法, 使溶液吸附在衬底上, 经胶化过程成为凝胶, 再经一定温度的处理后得到纳米薄膜。如包定华等人^[23]温度 25, 湿度为 50% 的实验室条件下, 采用匀胶法制备薄膜, 匀胶速度 3500 r/min, 匀胶时间 20 s, 湿膜在空气中干燥形成凝胶膜, 热处理后即得具有不同晶相的 TiO_2 纳米薄膜。目前, 采还可制备的纳米薄膜还有 MgO 、 BaTiO_3 、 FeO_3 、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x$ 等纳米薄膜; 制备的纳米镶嵌薄膜主要有 $\text{Co}(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Mn})/\text{SiO}_2$ 、 $\text{CdS}(\text{ZnS}, \text{PbS})/\text{SiO}_2$ 。溶胶-凝胶法制膜纯度高, 成膜温度低, 能大面积成膜, 但也存在成本高、处理时间长等缺点。在制备纳米复合材料方面, 印度科学家发展协会 Kundu^[1]等人, 以 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}_4\text{Ti}$ 为原料制备纳米 α - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合材料, 首先制出凝胶, 干燥后

在 100~200 进行热处理,形成含各种尺寸 Fe_2O_3 颗粒的纳米复合材料。日本人采用该方法制得了 $\text{SiO}_2/(\text{AlOOH})_n$ 、 SiO_2/AgCl -玻璃、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 结构单元尺寸为几纳米的复合材料。我国的鲁圣国^[24]等人采用溶胶-凝胶法两步水解的制备工艺,第一次水解的 pH 值在 1.0~2.0 之间,第二次水解 pH 值在 10~11.5 之间,得到了尺寸为 3~6 nm 的分散在二氧化硅玻璃中的 CdS 半导体微晶,且随着 CdS 半导体微晶尺寸减小,纳米复合材料的吸收边和荧光峰表现出明显的蓝移现象。目前,采用溶胶-凝胶法得到的纳米复合材料还有 $\text{Cu}(\text{Pt}, \text{Ni})-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cu}(\text{Ni})-\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Co}(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Mn})-\text{SiO}_2$ 、 $\text{CdS}(\text{ZnS}, \text{PbS}, \text{CuCl}, \text{CdHgTe}, \text{HgTe})-\text{SiO}_2$ 。

溶胶-凝胶法是制备纳米粉体的一种有效方法,具有极大的潜在应用前景。但它也有一定的局限性,制备纳米粉体的关键在于金属醇盐的合成,控制水解-聚合反应形成溶胶凝胶和热处理工艺等 3 方面,而金属醇盐比较昂贵,合成工艺研究在我国很少,难以实行大型化的生产;而且影响溶胶凝胶形成的因素如溶液 pH 值、溶液浓度、反应温度、反应时间和催化剂等没有深入的研究,使溶胶凝胶方法低温合成高性能材料的本质原因还不明确,从而难以在更低的温度下合成高性能的纳米粉体;再者,制备粉体时,粒子的团聚现象明显,影响烧结体的致密度和微观结构的均匀性,降低了材料的高温性能。这些因素都限制着它的发展,这些问题都有待于进一步的解决。所以,纳米粉体的溶胶-凝胶法合成机理,寻求代替金属醇的其它前驱体;控制颗粒形状、分布、粒度、性能的技术;纳米的收集、防止团聚及能和溶胶-凝胶法结合起来优化粉体的有效方法成为我们今后研究的主要方向。

参考文献(References):

- 王世敏,许祖勋,傅晶编著.纳米粉体制备技术[J].北京:化学工业出版社,2002.
- Briuker C J, Scherer G W. Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of S-G Processing[M]. Academic Press, INC, 1990.
- 余家国,赵修建. TiO_2 纳米粉体的溶胶-凝胶工艺制备和光催化活性表征[J].中国粉体技术, 2000, 6(2): 6-10.
- 陶国忠,古宏晨,陈爱平,等. sol-gel 法制备 TiO_2 粉末的光催化研究[J].华东理工大学学报, 2002, 26(1): 62-65.
- 沈伟韧,贺飞,赵文宽,等. TiO_2 纳米粉体的制备及光催化活性[J].武汉大学学报, 1999, 45(4): 389-392.
- 张朝平,黄毅,申德君,等. 溶胶-微乳液化学剪裁制备 TiO_2 纳米颗粒[J].稀有金属, 2002, 26(4): 257-261.
- Viadimir V Sridic, Radovan P Omorjan. Electrical conductivity of sol-gel derived yttrium-stabilized zirconia[J]. Ceramics International, 2001, 27(8): 89-101.
- 赵青,常爱民,简家文,等. 改性溶胶-凝胶法制备 ZrO_2 纳米粉及其团聚控制[J].材料科学与工程学报, 2003, 21(5): 683-686.
- DelaRosa F N, Esquivias, Craievich A F, et al. Structural study of silicasonogels[J]. J Non-cryst Solids, 1990, (2): 211.
- Chaumont D, Craievich A, Zarzycki A, Effect of ultrasound on the formation of ZrO_2 sol sand wet gels[J]. J Non-cryst Solids, 1992, (4): 147-148.
- 栾伟玲,高濂,郭景坤,等. BaTiO_3 纳米粉体的制备和性能[J].无机材料学报, 1998, 13(4): 457-462.
- 柏朝晖,王学荣,张希艳. 溶胶-凝胶法制备 BaTiO_3 纳米粉体[J].长春理工大学学报, 2002, 25(4): 7-9.
- 栾伟玲,高濂,郭景坤,等. 溶胶-凝胶制备纳米 BaTiO_3 粉体的影响因素[J].无机材料学报, 1999, 14(6): 861-865.
- 陈龙武. 微乳液反应法制备氧化铝(含水)超细微粒[J].高等学校化学学报, 1995, 16(1): 13-16.
- 王晶,邱竹贤,谢朋,等. 有机醇盐 sol-gel 法纳米 Al_2O_3 粉体制备及特征[J].有色金属, 2001, 22(2): 90-93.
- 张洪涛,徐重阳,许辉. sol-gel 法制备纳米碳化硅粉体的研究[J].功能材料, 2000, 31(4): 366-368.
- 位民. BaB_2O_4 纳米粉体的制备[J].人工晶体学报, 2000, 29(1): 83-86.
- 周立群,柳士忠,樊瑛. $\text{H}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ 纳米粉体的溶胶-凝胶法合成与表征[J].湖南大学学报, 2002, 24(1): 56-58.
- 牛淑云,傅晓燕,玉占君,等. 络合溶胶-凝胶法制备纳米级 $\text{Y}_2\text{O}_3(\text{Eu}, \text{Dy})$ 发光体[J].辽宁师范大学学报, 2003, 26(3): 272-274.
- 黎大兵,胡建东,连建设,等. 纳米粉体 $\text{CeO}_2_{0.9x}(\text{GdO}_{1.5})_x(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.1}$ 的溶胶-凝胶低温燃烧合成[J].硅酸盐学报, 2001, 29(4): 340-343.
- 王疆瑛,陶明德. NiMn_2O_4 纳米粉体的制备[J].材料研究学报, 1996, 10(2): 180-182.
- 沈晓冬,吕军华,周宏庆,等. 溶胶-凝胶法制备 SnO_2 纳米粉体及表征研究[J].南京工业大学学报, 2003, 25(1): 69-72.
- 包定华,顾豪爽,邝安详,等. sol-gel 法合成 TiO_2 纳米粉体和薄膜[J].无机材料学报, 1996, 11(3): 453-458.
- 鲁圣国,韩玉,张良莹,等. 含纳米 CdS 玻璃的溶胶-凝胶制备和性质[J].硅酸盐学报, 1994, 22(1): 71-76.

(上接第 47 页)

- 李颖,唐明,聂元秋. 纳米级 SiO_x 与硅灰对水泥浆体需水量的影响[J].沈阳建筑工程学院学报(自然科学版), 2002, 18(4): 278-281.
LI Yin, TANG Ming, NIE Yuan-qiu. Effect of nano- SiO_x and silica fume on cement paste water demand [J]. Journal of Shenyang Architecture and Civil Engineering University (Natural Science), 2002, 18(4): 278-281. (in Chinese)
- 王芳. XPM 水泥基防水复合型外加剂在混凝土结构工程中的应用[J].铁道标准设计, 2003, (5): 54-55.
WANG Fang. Application of cement base waterproof composite-XPM admixture in concrete engineering [J]. Railway Standard Design, 2003, (5): 54-55. (in Chinese)
- 焦恒,周万城. 雷达波吸收剂研究进展[J].材料导报, 2000, (3): 11-12.
JIAO Heng, ZHOU Wan-cheng. Progress of radar wave absorber [J]. Materials Review, 2000, (3): 11-12. (in Chinese)
- 阎鑫,胡小玲,岳红,等. 雷达波吸收剂材料的研究进展[J].材料导报, 2001, (1): 62-64.
YAN Xin, HU Xiao-ling, YUE Hong, et al. Progress of radar wave absorber materials [J]. Materials Review, 2001, (1): 62-64. (in Chinese)