

6. 液相法(二)

- ✓ 沉淀法(Precipitation)
- ✓ 溶胶-凝胶法 (Sol-Gel)
- ✓ 微乳液法(Microemulsion)

2022-10-10

沉淀法

☑ 沉淀法通常是在溶液状态下将不同化学成分的物质混合，在混合溶液中加入适当的沉淀剂制备纳米粒子的前驱体沉淀物。再将此沉淀物进行干燥或煅烧，从而制得相应的纳米粒子。

☑ 存在于溶液中的离子 A^{+} 和 B^{-} 结合，形成晶核，由晶核生长和在重力的作用下发生沉降，形成沉淀物。

☑ 当颗粒粒径成为1微米以上时就形成沉淀。

沉淀物的粒径取决于核形成与核成长的相对速度。

即核形成速度低于核成长，那么生成的颗粒数就少，单个颗粒的粒径就变大。

沉淀法示意图



沉淀条件： $[A^+].[B^-] \geq K_{sp}$

K_{sp} 溶度积

沉淀物的粒径取决于核形成与核成长的相对速度。即核形成速度低于核成长，那么生成的颗粒数就少，单个颗粒的粒径就变大。



沉淀法主要分为：直接沉淀法、共沉淀法、均匀沉淀法、水解沉淀法、化合物沉淀法等

沉淀法-共沉淀

在含有多种阳离子的溶液中加入沉淀剂后，所有离子完全沉淀的方法称为共沉淀法。根据沉淀的类型可分为单相共沉淀和混合共沉淀。



关键在于：如何使组成材料的多种离子同时沉淀？

- 高速搅拌
- 过量沉淀剂
- 调节pH值

沉淀法-共沉淀： 均匀沉淀

在金属盐溶液中加入沉淀剂时，沉淀剂浓度在局部会变得很高。

均匀沉淀法是不外加沉淀剂，而是使沉淀剂在溶液内缓慢地生成，消除了沉淀剂的局部不均匀性。

如：将尿素水溶液加热到70°C 左右，就会发生如下水解反应



生成了沉淀剂 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$

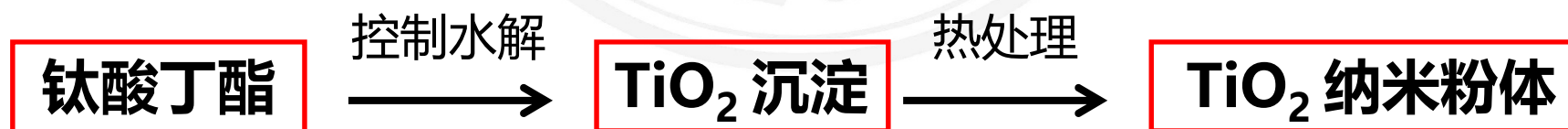


沉淀法-水解沉淀

有很多化合物可用水解生成沉淀，通过控制其水解条件可用来制备纳米粒子。反应的产物一般是氢氧化物或水合物。因为原料是水解反应的对象是金属盐和水。若使用的是高纯度的金属盐，就很容易得到高纯度纳米粒子。

无机盐水解法 如： $\text{Fe}^{3+} \xrightarrow{\text{水解}} \text{Fe}(\text{OH})_3 \xrightarrow{\text{加热}} \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (纳米粒子)

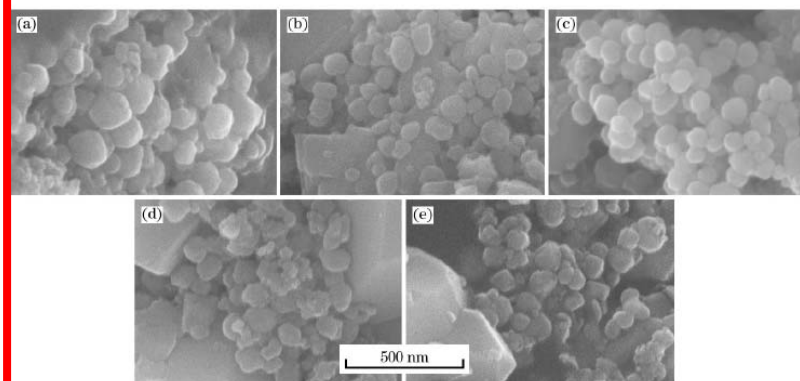
金属醇盐水解法



1.2 实验方法

称取一定质量的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 用去离子水配制一定浓度的 FeCl_3 溶液, 用盐酸调节溶液的 pH 值, 将溶液置于烧杯中搅拌均匀后进行加热, 并恒温一段时间促进 Fe^{3+} 形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体, 然后静置至室温, 取上层液体, 用磁力搅拌器边搅拌边缓慢滴加氨水, 直至刚好完全生成大量沉淀, 再用去离子水多次反复洗涤沉淀至 pH 值呈中性, 将沉淀物在 80°C 条件下烘干、研磨后放置在马弗炉中焙烧得到产物。

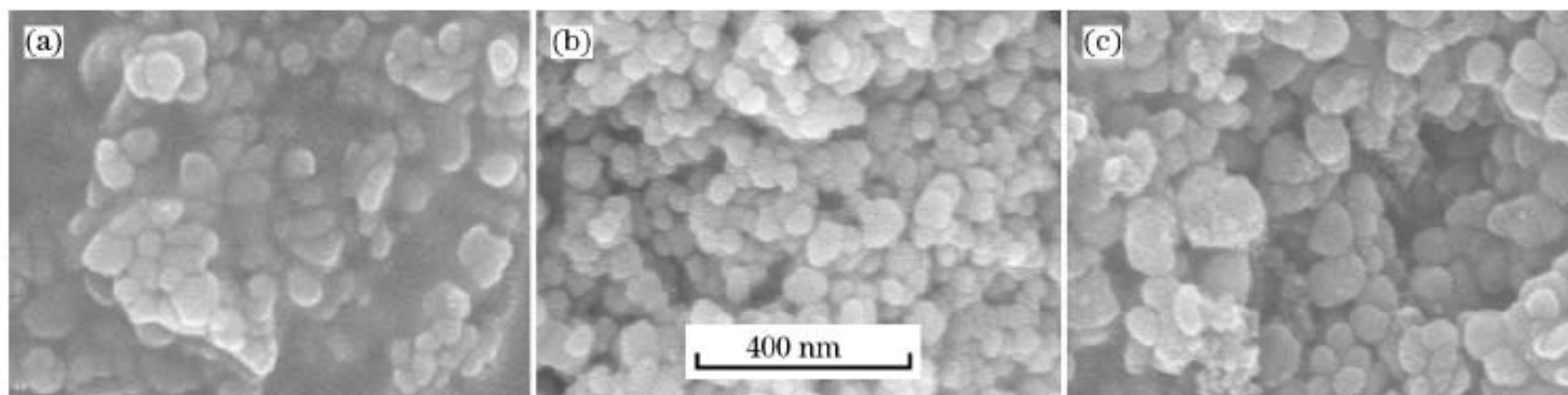
不同温度



(a) 300 °C; (b) 350 °C; (c) 400 °C; (d) 450 °C; (e) 500 °C。

图4 前驱体在不同温度下焙烧制备样品的SEM照片

不同浓度



(a) 0.03 mol/L; (b) 0.05 mol/L; (c) 0.07 mol/L。

图3 不同 FeCl_3 溶液浓度条件下制备样品的SEM照片



Chelator-Free Labeling of Metal Oxide Nanostructures with Zirconium-89 for Positron Emission Tomography Imaging

Liang Cheng,^{*,†,‡,§} Sida Shen,[†] Dawei Jiang,^{‡,||} Qitong Jin,[†] Paul A. Ellison,^{‡,§} Emily B. Ehlerding,[‡] Shreya Goel,[‡] Guosheng Song,[†] Peng Huang,^{||,§} Todd E. Barnhart,[‡] Zhuang Liu,^{*,†,§} and Weibo Cai^{*,‡,§,||}

EXPERIMENTAL METHODS

Materials. GdCl_3 , TiCl_4 , TeCl_4 , EuCl_3 , ErCl_3 , YCl_3 , YbCl_3 , CeCl_4 , MoCl_6 , and TaCl_5 were obtained from Sigma-Aldrich. NaOH was obtained from Sinopharm Chemical Reagent Co. Deionized water used in all experiments was obtained from a Milli-Q water system.

Synthesis of Metal Oxide (M_xO_y) Nanostructures. In a standard experiment, 10 μmol of metal chloride precursor was dissolved in distilled water and stirred at room temperature. Then a solution containing an equal mole of NaOH was added dropwise. The solution changed from colorless to turbid gradually, indicating the formation of hydrated metal oxide nanomaterials. After reaction for 49 h, hydrated metal oxide nanomaterials were collected by centrifugation, and repeatedly washed with distilled water at least three times. The sample was then incubated in a 100 °C oven to remove the hydrate from the hydrated metal oxide to obtain the metal oxides.

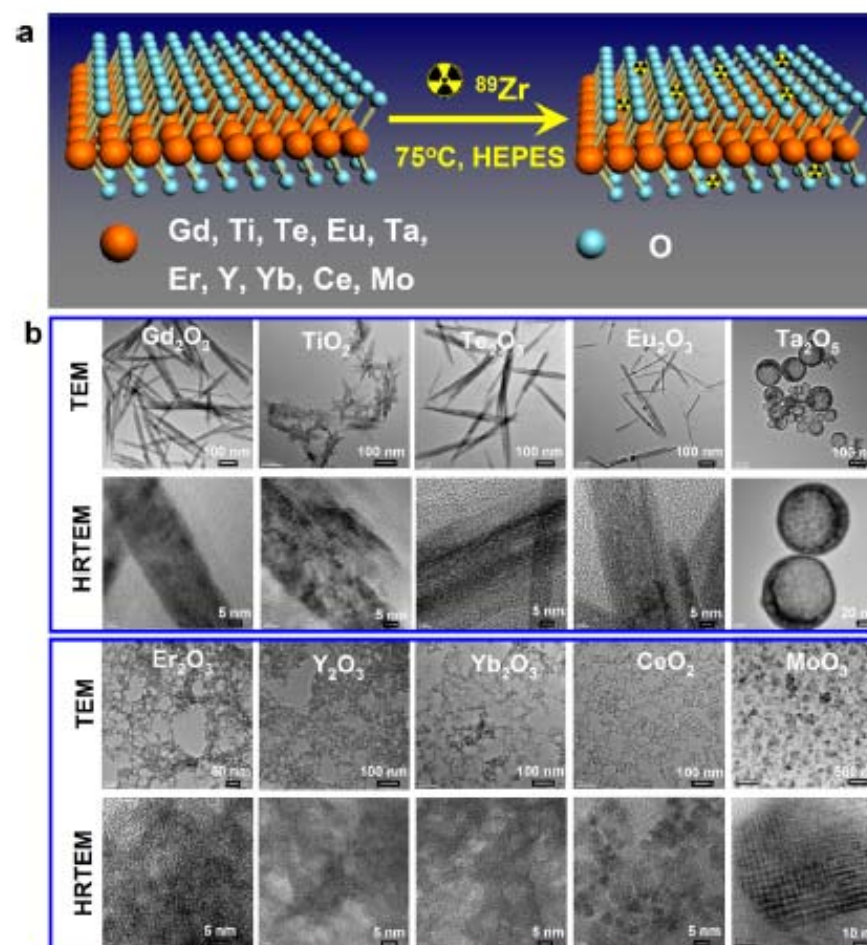


Figure 1. Characterization of different types of metal oxide (M_xO_y) nanostructures. (a) Schematic illustration showing the chelator-free labeling of a metal oxide (M_xO_y) with ^{89}Zr . (b) TEM and magnified TEM images of M_xO_y nanomaterials including Gd_2O_3 nanorods, TiO_2 nanorods, Te_2O_3 nanorods, Eu_2O_3 nanorods, Ta_2O_5 nanospheres, Er_2O_3 nanoparticles, Y_2O_3 nanoparticles, Yb_2O_3 nanoparticles, CeO_2 nanoparticles, and MoO_3 nanoparticles.



6. 液相法(二)



溶胶-凝胶法

微乳液法



概念和名词解释

(1) 胶体粒子：是指 $10\text{-}10000\text{\AA}$ (1000 nm) 粒子

(2) 胶体体系是指分散介质中含有分散相胶体粒子，

一般分为：

A. 气溶胶

B. 液溶胶

C. 固溶胶

“溶胶-凝胶法”中的“溶胶”，一般是指液-固溶胶(Sol)

溶胶-凝胶合成法

胶体体系的特点：

- 多相不均匀性
- 多分散性，胶团结构
- 聚结的不稳定性
- 胶团组成与结构的不确定性

胶体溶液（溶胶）与真溶液的区别：

- 热力学上不稳定的物系
- 多相体系，分散相与分散介质存在相界面

溶胶-凝胶合成法

溶胶 (Sol) :

是具有液体特征的胶体体系，分散的粒子是固体或者大分子，分散的粒子大小在1 ~ 100nm之间。

凝胶 (Gel) :

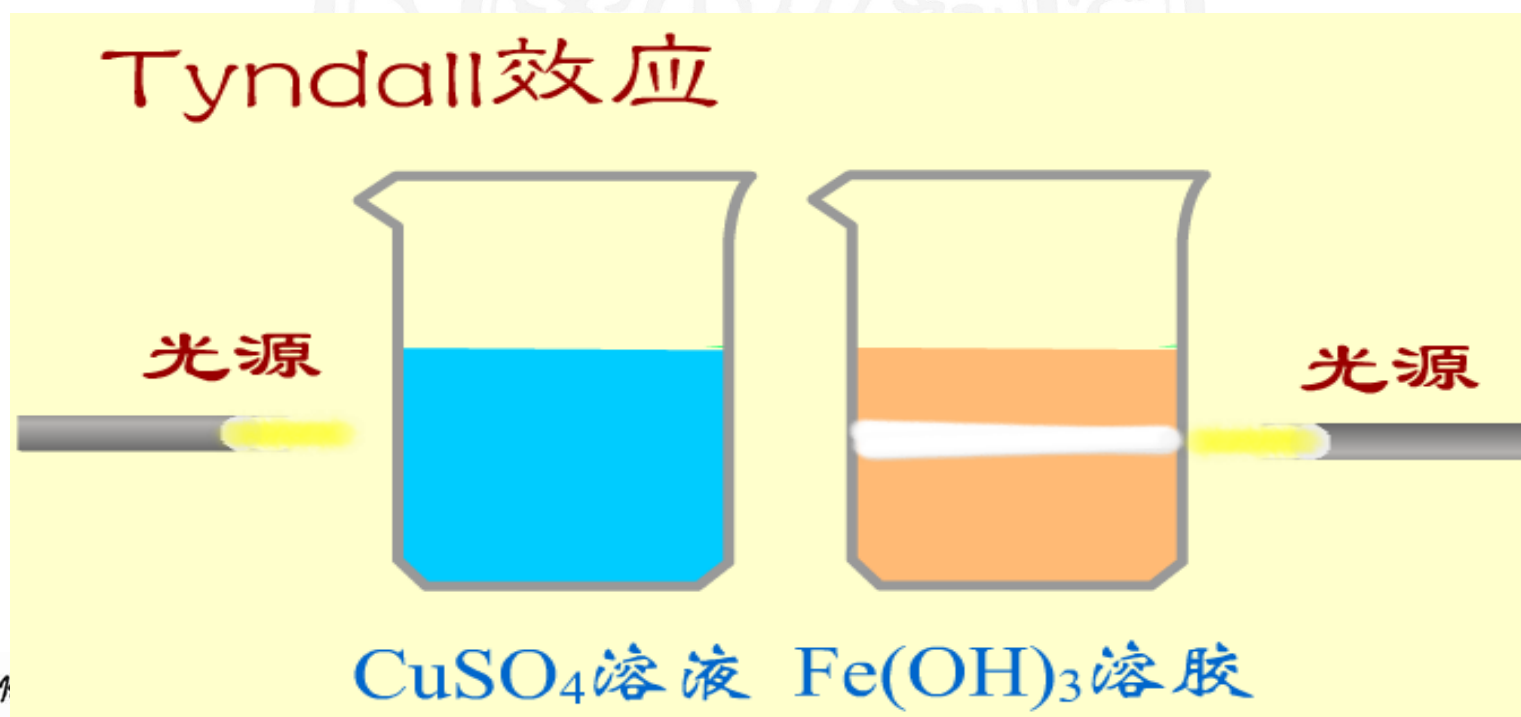
是具有固体特征的胶体体系，被分散的物质形成连续的网状骨架，骨架空隙中充有液体或气体。凝胶中分散相的含量很低，一般在1% ~ 3%之间。

<u>溶胶</u>	无固定形状	固相粒子自由运动
<u>凝胶</u>	固定形状	固相粒子按一定网架结构固定不能自由移动

*** 特殊的网架结构赋予凝胶很高的比表面积 ***

Sol 的判断

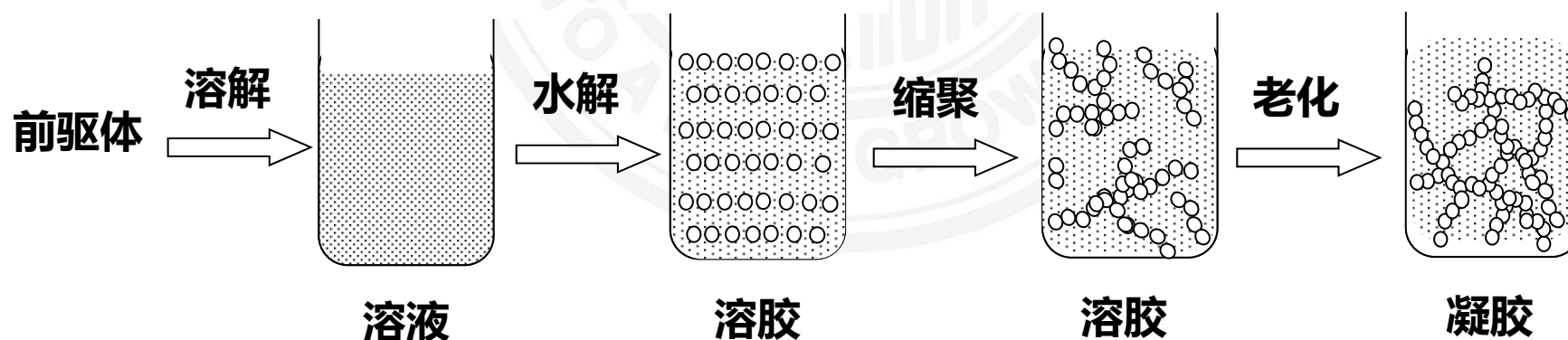
1869年Tyndall发现，若令一束会聚光通过溶胶，从侧面（即与光束垂直的方向）可以看到一个发光的圆锥体，这就是Tyndall效应。其他分散体系也会产生一点散射光，但远不如溶胶显著。Tyndall效应实际上已成为判别溶胶与分子溶液的最简便的方法。



溶胶的胶凝当**溶胶**发生热、化学变化，或溶剂失去时，使胶体粒子浓度增加，粒子之间距离靠近，或者电荷为零，从而使胶体粒子的构成分子之间缩聚或聚合，形成具有分散液体在空隙或胶团内的三维网络结构，其过程称为胶凝，胶凝的产物就叫**凝胶**。

溶胶-凝胶法:

是用含高化学活性组分的化合物作前驱体，在液相下将这些原料均匀混合，并进行水解、缩合化学反应，在溶液中形成稳定的透明溶胶体系。溶胶经陈化，胶粒间缓慢聚合，形成三维空间网络结构的凝胶。凝胶网络间充满了失去流动性的溶剂，形成凝胶。凝胶经过**干燥、烧结固化**制备出分子乃至纳米亚结构的材料。



发展历史

- ✓ 1846年Ebelmen发现凝胶;
- ✓ 20世纪30年代W.Geffcken采用金属醇盐制备氧化物薄膜;
- ✓ 1971年Dislich制备了 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$ 多组分玻璃;
- ✓ 1975年Yoldas 和 Yamane得到整块陶瓷和透明氧化铝膜;
- ✓ 80年代后, 玻璃、氧化物涂层功能陶瓷粉料、复合氧化物陶瓷材料。

先驱体(前驱物):所用的起始材料。

金属醇盐:

有机醇-OH上的H被金属所取代的有机化合物。

- ✓ 金属醇盐是有机金属化合物的一个种类，可用通式 $M(OR)_n$
- ✓ 其中M为金属元素，如 Si, Ti, Zr, Al, B等，烷基
 $R = C_mH_{2m+1}$ ，n等于金属的离子价。
- ✓ 习惯上，常把正硅酸盐、正硼酸盐、正钛酸盐等称为烷基正酯。
例如，硅乙醇盐 $Si(OEt)_4$ 一般称为正硅酸酯（TEOS）。
- ✓ 迄今为止，周期表中的几乎所有金属元素都可被合成金属醇盐。

溶胶-凝胶合成中常用的醇盐

阳离子	$M(OR)_n$	阳离子	$M(OR)_n$
Si	$Si(OCH_3)_4$ $Si(OC_2H_5)_4$	Ge	$Ge(OC_2H_5)_4$
Al	$Al(O-iC_3H_7)_3$ $Al(O-sC_4H_9)_3$	Zr	$Zr(O-iC_3H_7)_4$
Ti	$Ti(O-C_3H_7)_4$ $Ti(OC_4H_9)_4$ $Ti(OC_5H_7)_4$	Y	$Y(OC_2H_5)_3$
B	$B(OCH_3)_3$	Ca	$Ca(OC_2H_5)_2$



原料种类		实例	作用
金属化合物	金属醇盐	$M(OR)_n$ ($Si(OC_2H_5)_4$ 、 $PO(OC_2H_5)_3$)	溶胶-凝胶法最合适的原料，提供金属元素
	金属乙酰丙酮盐	$Zn(COCH_2COCH_3)_2$	金属醇盐的替代物
	金属有机酸盐	醋酸盐 ($M(C_2H_3O_2)_n$) ($Zn(CH_3COO)_2$ 、 $Ba(HCOO)_2$)、草酸盐 ($M(C_2O_4)_{n-2}$)	金属醇盐的替代物
水		H_2O	水解反应的必须原料
溶剂		甲醇、乙醇、丙醇、丁醇（溶胶-凝胶主要的溶剂）、乙二醇、环氧乙烷、三乙醇胺、二甲苯等（溶解金属化合物）	溶解金属化合物，调制均匀溶胶
催化剂及螯合剂		盐酸、P-甲苯磺酸、乙酸、琥珀酸、马来酸、硼酸、硫酸、硝酸、醋酸；氨水、氢氧化钠；EDTA和柠檬酸等	金属化合物的水解催化或螯合作用
添加剂	水解控制剂	乙酰丙酮等	控制水解速度
	分散剂	聚乙烯醇（PVA）等	溶胶分散作用
	干燥开裂控制剂	乙二酸草酸、甲酰胺、二甲基甲酰胺、二氧杂环乙烷等	防止凝胶开裂



金属醇盐	族	金属	醇盐实例
单金属醇盐	IA IB IIA IIB IIIA IIIB IVA IVB VA VB VI 稀土	Li, Na Cu Ca, Sr, Ba Zn B, Al, Ga Y Si, Ge Pb P, Sb V, Ta W La, Na	LiOCH ₃ (s), NaOCH ₃ (s) Cu(OCH ₃) ₂ (s) Ca(OCH ₃) ₂ (s), Sr(OC ₂ H ₅) ₂ (s), Ba(OC ₂ H ₅) ₂ (s) Zn(OC ₂ H ₅) ₂ (s) B(OCH ₃) ₃ (s), Al(OC ₃ H ₇) ₃ (s), Ga(OC ₂ H ₅) ₃ (s) Y(OC ₄ H ₉) ₃ Si(OC ₂ H ₅) ₄ (l), Ge(OC ₂ H ₅) ₄ (l) Pb(OC ₄ H ₉) ₄ (l) P(OCH ₃) ₃ (l), Sb(OC ₂ H ₅) ₃ (l) VO(OC ₂ H ₅) ₃ (l), Ta(OC ₃ H ₇) ₅ (l) W(OC ₂ H ₅) ₆ (s) La(OC ₃ H ₇)(s), Nb(OC ₂ H ₅) ₃ (s)
双金属醇盐		La-Al Mg-Al Ni-Al Zr-Al Ba-Zr	La[Al(iso-OC ₃ H ₇) ₄] ₃ Mg[Al(iso-OC ₃ H ₇) ₄] ₂ , Mg[Al(sec-OC ₄ H ₉) ₄] ₂ Ni[Al(iso-OC ₃ H ₇) ₄] ₂ (C ₃ H ₇ O) ₂ Zr[Al(OC ₃ H ₇) ₄] ₂ Ba[Zr(OC ₂ H ₅) ₉] ₂

常用的金属醇盐

金属元素	金属醇盐
Si	$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4(\text{l})$, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4(\text{l})$, $\text{Si}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4(\text{l})$, $\text{Si}(\text{i-OC}_4\text{H}_9)_4$
Ti	$\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4(\text{s})$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4(\text{l})$, $\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4(\text{l})$, $\text{Ti}(\text{i-OC}_4\text{H}_9)_4(\text{l})$
Zr	$\text{Zr}(\text{OCH}_3)_4(\text{s})$, $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4(\text{s})$, $\text{Zr}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4(\text{s})$, $\text{Zr}(\text{i-OC}_4\text{H}_9)_4(\text{s})$
Al	$\text{Al}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3(\text{s})$, $\text{Al}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_3(\text{s})$, $\text{Al}(\text{i-OC}_4\text{H}_9)_3(\text{s})$

金属醇盐的选择:

- ✓ 宜选择易于水解，而且容易溶于多数有机溶剂中的醇盐

如：含有金属离子的醇盐（metal alkoxides），

这一类的例子有 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ；（简称为TEOS），

$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ 等

- ✓ 除此之外，因为有些金属的醇盐难以合成，甚至无法合成。

而有些金属的醇盐虽然可以合成，但用于化学制备不方便或不合适，可以以无机金属盐类作为先驱体。

例如 I—II 主族金属的醇盐一般都是非挥发性的固体，并且在有机溶剂中的溶解度很低，因此就失去了其易于通过蒸发或再结晶进行纯化的优点。



有机或无机金属盐的选择：

当选择金属盐类作为先驱体时，需选择那些易溶于有机溶剂，易分解而且分解后的残留物尽量少的物质。

- ✓ 在无机盐类中，一般优先选用硝酸盐。因为其他盐类，如硫酸盐和氯化物，热稳定性一般比硝酸盐高，因此在最终产品中有时很难将相应的阴离子去除。
- ✓ 在有机酸盐中，乙酸盐应用最广泛。此外，甲酸盐、草酸盐、鞣酸盐等也被用来提供相应的金属离子。

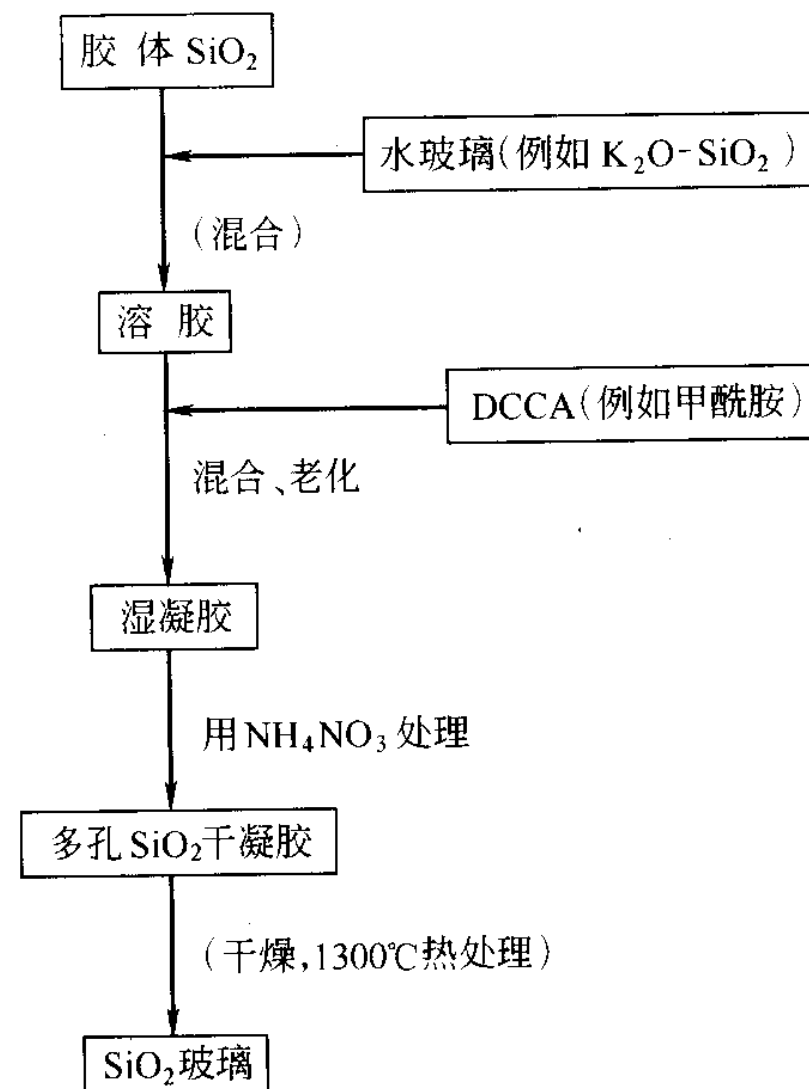
溶胶-凝胶合成法分类

按照溶胶的形成原理和过程则可归纳为3类：

1. 胶体法
2. 配合物
3. 水解-聚合反应法

胶体法

传统的胶体法（亦称粒子溶胶-凝胶法）直接以超细固体颗粒为原料，通过调节pH值或加入电解质来中和固体颗粒表面电荷，形成溶胶，再通过溶剂蒸发使系统形成凝胶。



胶体法制备石英玻璃的工艺流程

配合物法

- ✓ 通常用金属醇盐、硝酸盐或乙酸盐为原料，由配合反应形成具有较大或复杂配体的配合物，再由氢键建立凝胶网络，形成凝胶。
- ✓ 起初是采用柠檬酸作为配合剂，但它只适合部分金属离子，且其凝胶易潮解。现在采用**单元羧酸和胺作为配合剂**，可形成**相当稳定而又透明的凝胶**。
这种方法目前仍只是很少地被用于制作一些薄膜和纤维材料

水解—聚合反应法

是研究最多和应用最广的一种方法。

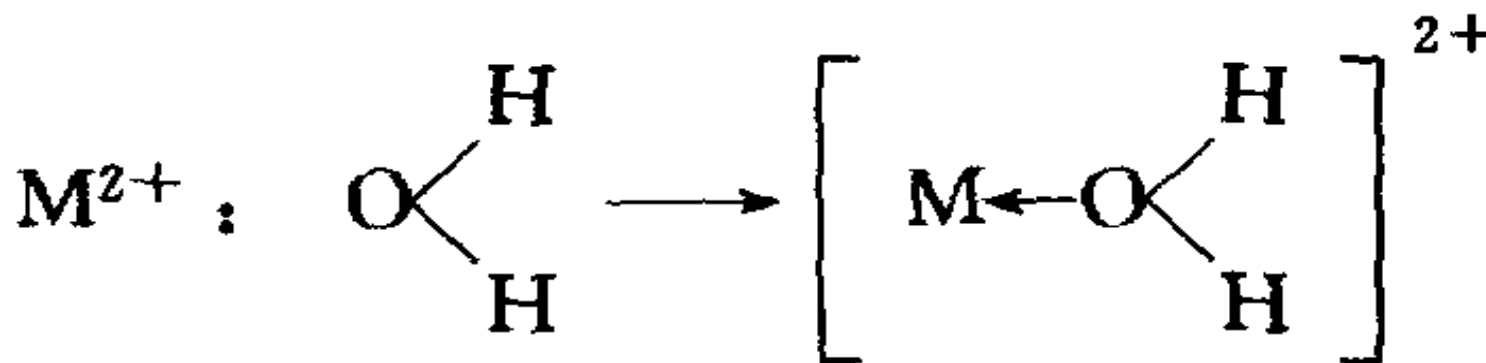
按照所使用的原料不同，

该法又可分为以：

- ✓ 无机盐或无机化合物为原料及其在水溶液中的水解—聚合反应为基础的无机溶胶-凝胶法（胶体工艺）
- ✓ 以金属醇盐或金属的有机化合物为原料及其在醇溶剂的水解—聚合反应为基础的醇盐溶胶-凝胶法（聚合工艺）。

无机盐的水解过程

无机盐的阳离子 M^{2+} ，特别是高价态的金属离子，或小半径的正两价金属离子，在水溶液中会首先与偶极水分子发生溶剂化反应。



由于溶剂化对过渡金属阳离子起作用，所形成的水合阳离子 $M(H_2O)_x^{2+}$ ，由离子键向部分共价键过渡，水分子变得更加显示相对的酸性（这种溶剂化产物会发生水解放出质子而起酸的作用）。

无机盐的水解-缩聚反应



■ **凝胶化**

脱水凝胶化

碱性凝胶化

胶粒脱水, 扩散层中电解质浓度增加, 凝胶化能垒逐渐减小



A^- —— 凝胶过程中所加入的酸根离子。

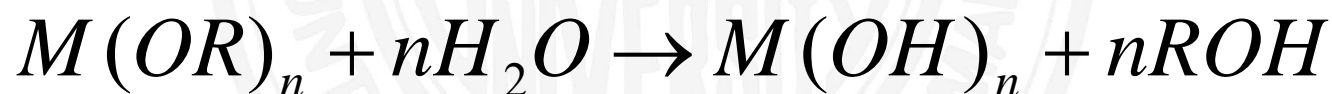
当 $x=1$ 时, 形成单核聚合物;

在 $x>1$ 时, 形成多核聚合物。

M^{z+} 可通过 O^{2-} 、 OH^- 、 H_2 或 A^- 与配体桥联。

醇盐为前驱物

金属烷氧基化合物也称醇盐 ($M(OR)_n$ Alkoxide), 以它们为前驱物, 则需要将醇盐先溶于有机溶剂中, 再加过量水, 则发生水解反应形成氢氧化合物或水合氧化物沉淀。控制实验条件, 加入电解质使沉淀胶溶而获得溶胶:



同样, 加入胶溶剂使之胶溶而成为溶胶, 然后去溶剂, 发生缩聚反应使之胶凝而成为凝胶。

金属醇盐在水中的性质受**金属离子半径、电负性和配位数**等因素影响。

金属离子半径越大，电负性越小、最适合配位数越大、配位不饱和度也越大，金属醇盐的水解活性就越强。

金属醇盐水解反应：



醇盐的水解-缩聚反应



□ 羟基与烷氧基之间也存在缩合反应：



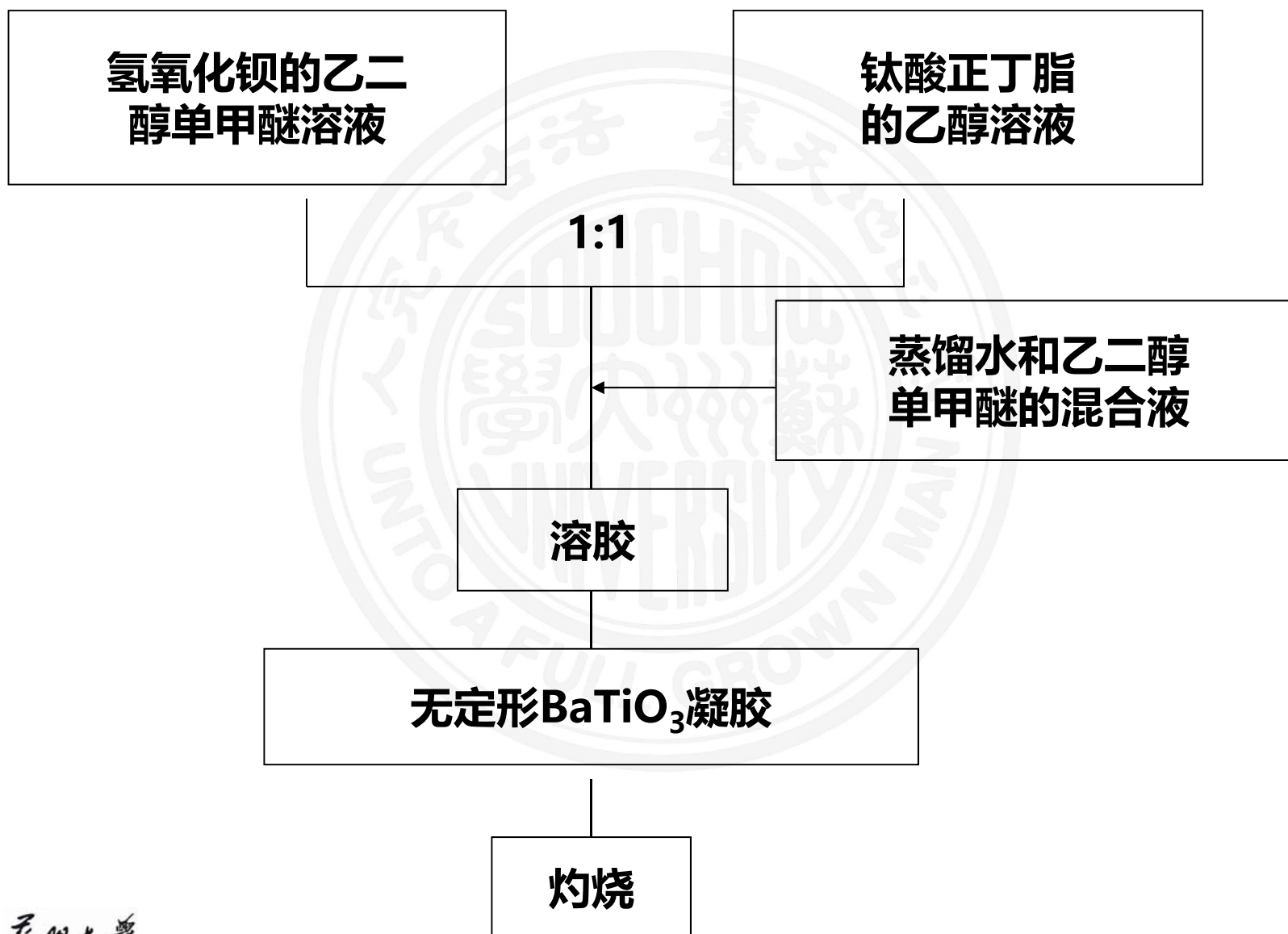
- 以醇盐如 $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ 、 $\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 或金属无机盐如 AlCl_3 为起始原料溶于溶剂中，制成溶液，在一定的条件下通过水解-聚合，形成稳定的溶胶。
- 通过胶凝作用转化成凝胶，再经干燥、热处理和烧结最终得到特定无机材料。

- **溶胶的制备：溶剂化作用，水解与聚合**
- **溶胶向凝胶的转变：胶凝作用**
- **凝胶向特定无机材料的转变：高温热处理**

Sol-Gel 过程类型	化学特征	凝胶	前驱体	应用
胶体型	调整pH值或加入电解质使粒子表面电荷中和，蒸发溶剂使粒子形成凝胶	<ol style="list-style-type: none"> 1.密集的粒子形成凝胶网络 2.凝胶中固相含量较高 3.凝胶透明，强度较弱 	前驱体溶胶是由金属无机化合物与添加剂之间的反应形成的密集粒子	粉末 薄膜
无机 聚合物型	前驱体水解和聚合	<ol style="list-style-type: none"> 1.由前驱体得到的无机聚合物构成的凝胶网络 2.刚形成的凝胶体积与前驱体溶液体积完全一样 3.证明凝胶形成的参数—凝胶时间随着过程中的其它参数变化而变化 4.凝胶透明 	主要是金属烷氧化物	薄膜 块体 纤维 粉末
络合物型	络合反应导致较大混合配合体的络合物的形成	<ol style="list-style-type: none"> 1.由氢键连接的络合物构成凝胶网络 2.凝胶在湿气中可能会溶解 3.凝胶透明 	金属醇盐、硝酸盐或醋酸盐	薄膜 粉末 纤维

溶胶凝胶法制备陶瓷微粉例

- 以无机盐为前驱体，采用粒子溶胶路线制备 Fe_2O_3 微粉；
- 以金属烷氧基化合物为前驱体，制备 Al_2O_3 微粉
- 以金属烷氧基化合物为前驱体，制备 BaTiO_3 微粉
- 以金属烷氧基化合物为前驱体，采用溶胶凝胶路线，配合水热处理，制备 TiO_2 粉体。



凝胶化过程的简述:

缩聚反应形成的聚合物或粒子聚集体长大为小粒子簇，后者逐渐相互连接成为一个横跨整体的三维粒子簇连续固体网络。这种形成凝胶的过程和粒子团聚形成沉淀的过程完全不同。

溶液—溶胶—凝胶的转变过程没有明显的界限。在形成凝胶时，由于液相被包裹于固相骨架中，整个体系失去活动性。

热处理的目的是消除干凝胶中的气孔，使制品的相组成和显微结构满足产品的性能要求。

在加热过程中，干凝胶先在低温下脱去吸附在表面的水和醇，265~300 °C烷氧基被氧化，300°C以上则脱去结构中的羟基。

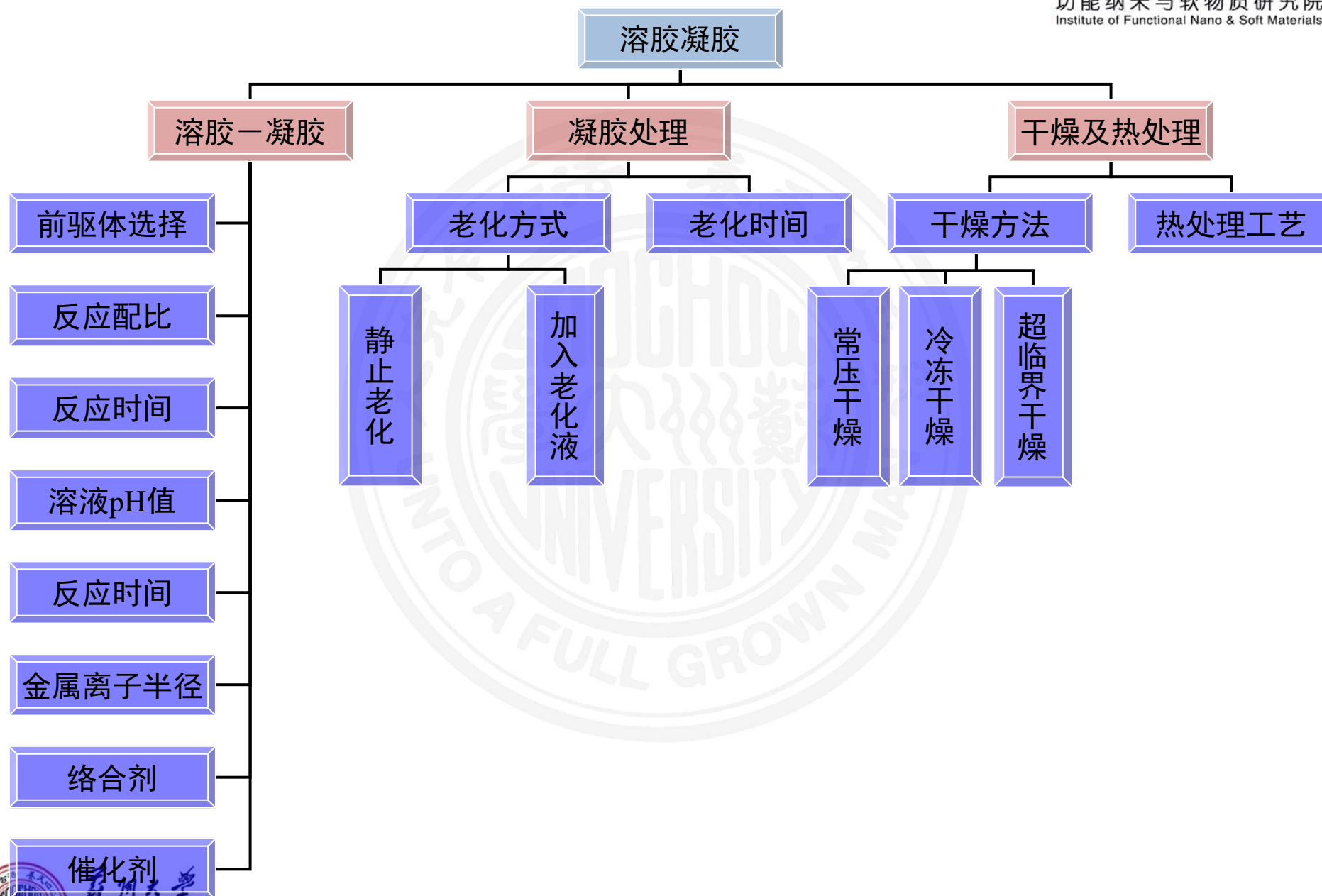
热处理的条件控制：

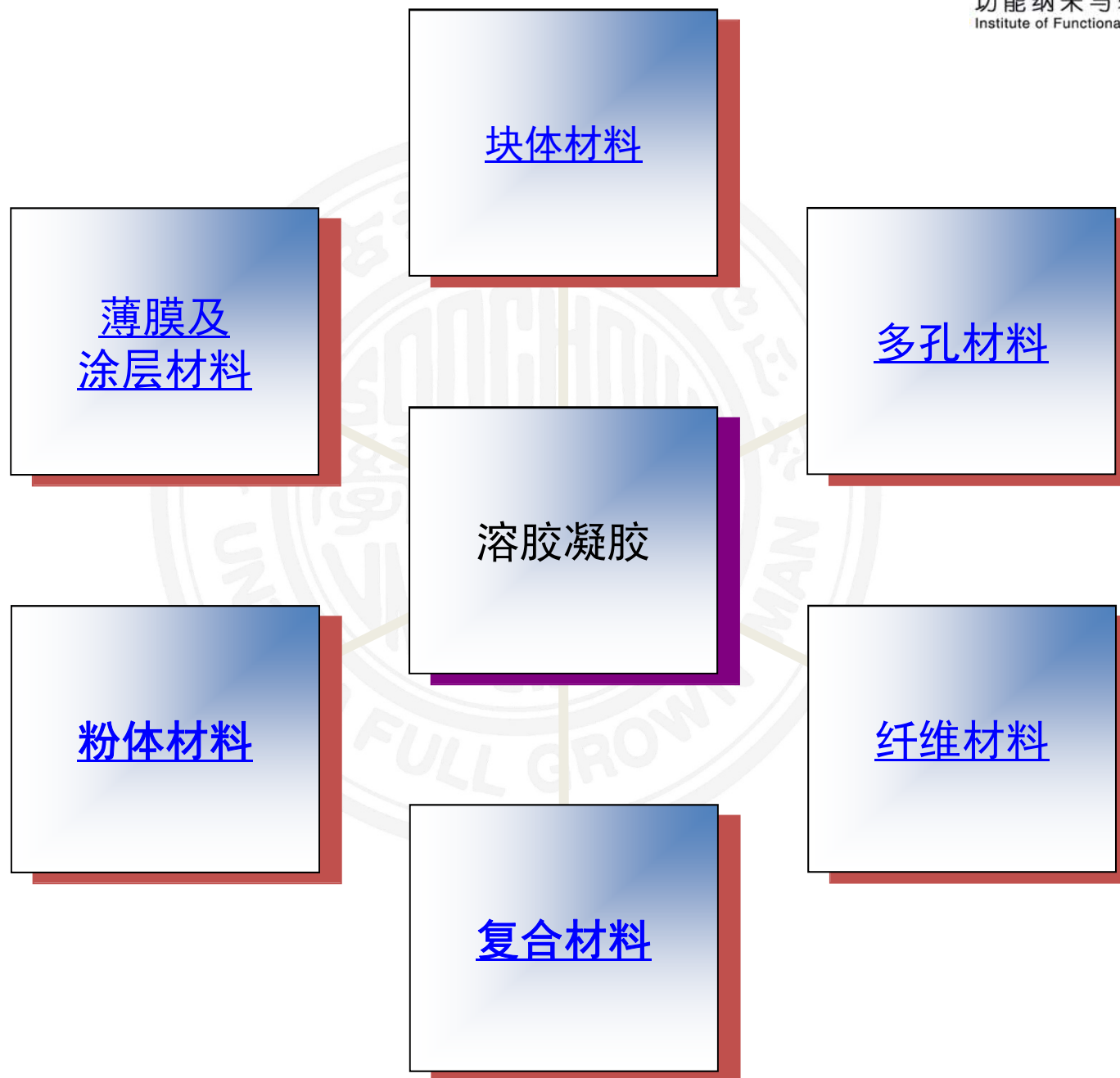
1. 升温速度：由于热处理伴随有较大的体积收缩和各种气体（如 CO_2 ， H_2O ， ROH ）的释放，加之烷氧基在未充分氧化时还可能碳化，在制品中留下碳质颗粒，所以升温速度不宜过快。

2.热处理温度：在保证有机物去除及反应充分进行的前提下，
尽量降低煅烧温度。由于干凝胶的高比表面积和高活性，达到致密烧结的温度常比粉体坯料的烧结温度低数百度。

3.烧结时间：达到一定致密度所需的烧结时间可根据开孔模型或闭孔模型从理论上计算。**采用热压烧结可以缩短烧结时间，提高制品质量。**

4.升温制度：热处理中的升温制度将决定产物是玻璃态或是晶态材料。





溶胶-凝胶法特点

溶胶-凝胶技术的优点:

- 低温或温和的反应条件，不涉及高温反应，避免杂质引入，可以制备纯净的样品以及不能经受高温热处理的材料；
- 灵活多样的合成手段，从溶液开始制备，便于掺杂其它组分和控制各个组分的比例，并且达到分子水平上混合；
- 根据需要可以在不同的阶段得到同一组成的粉体、薄膜、纤维或块状材料。该技术广泛应用于玻璃、粉末、纤维、晶须、薄膜及其它复合材料的制备进入了其应用发展的高峰期。

溶胶-凝胶法制备超细粉体的特点:

- **温和的制备反应条件;**
- **纯度高;**
- **颗粒细, 易于制备纳米尺度的粉体, 粒径分布窄;**
- **分散性好, 活性高, 烧结温度比高温固相反应温度低得多;**
- **化学组成与相组成均匀, 尤其对多组分体系**
- **以此粉体为前驱物, 所得的功能材料性质优异**

溶胶-凝胶法优点:

- 工艺简单，设备低廉，烧结温度低；
- 增进了多元组分体系的化学均匀性；
- 反应过程易于控制；
- 化学计量准确且易于改性；
- 产物组分均匀，纯度高；
- 在制备粉体、薄膜、纤维方面有独特的优越性

溶胶-凝胶法缺点:

- 所用原料多为有机化合物，成本较高，而且有些对人们的健康有害
- 反应涉及大量的过程变量如pH、反应物浓度比、温度、有机物杂质等会影响凝胶或晶粒的孔径(粒径)和比表面积，使其物化特性受到影响，从而影响合成材料的功能性；
- 工艺过程时间较长，有的处理过程时间长达1~2个月；
- 所得到半成品制品容易产生开裂，这是由于凝胶中液体量大，干燥时产生收缩引起；
- 采用溶胶-凝胶法制备薄膜或涂层时，薄膜或涂层的厚度、厚度均匀性难以准确控制；
- 对于含有许多金属离子的体系很难获得没有絮凝的均匀溶胶。

溶胶-凝胶法制膜工艺优点

- 工艺设备简单，无需真空条件或真空昂贵设备；
- 工艺过程温度低，这对于制备含有易挥发组分或在高温下易发生相分离的多元系来说尤其重要；
- 可以大面积在各种不同形状、不同材料的基底上制备薄膜，甚至可以在粉末材料的颗粒表面制备一层包覆膜；
- 易制得均匀多组分氧化物膜，易于定量掺杂，可以有效地控制薄膜成分及微观结构。

采用溶胶 - 凝胶合成法，将所需成分的前驱物配制成混合溶液，经凝胶化、热处理后，一般都能获得性能指标较好的粉末。

凝胶中含有大量液相或气孔，在热处理过程中不易使粉末颗粒产生严重团聚
同时此法易在制备过程中控制粉末颗粒度。

溶胶凝胶制备陶瓷粉体

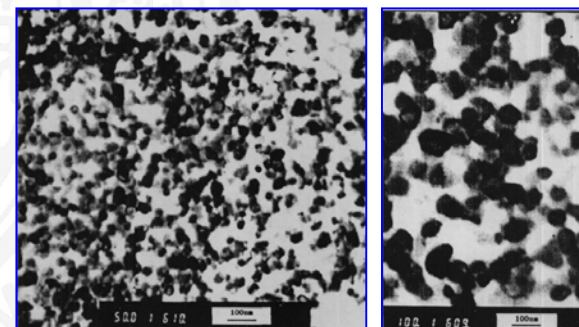
具有制备工艺简单、无需昂贵的设备

大大增加多元组分体系化学均匀性

反应过程易控制，可以调控凝胶的微观结构

材料可掺杂范围宽，化学计量准，易于改性

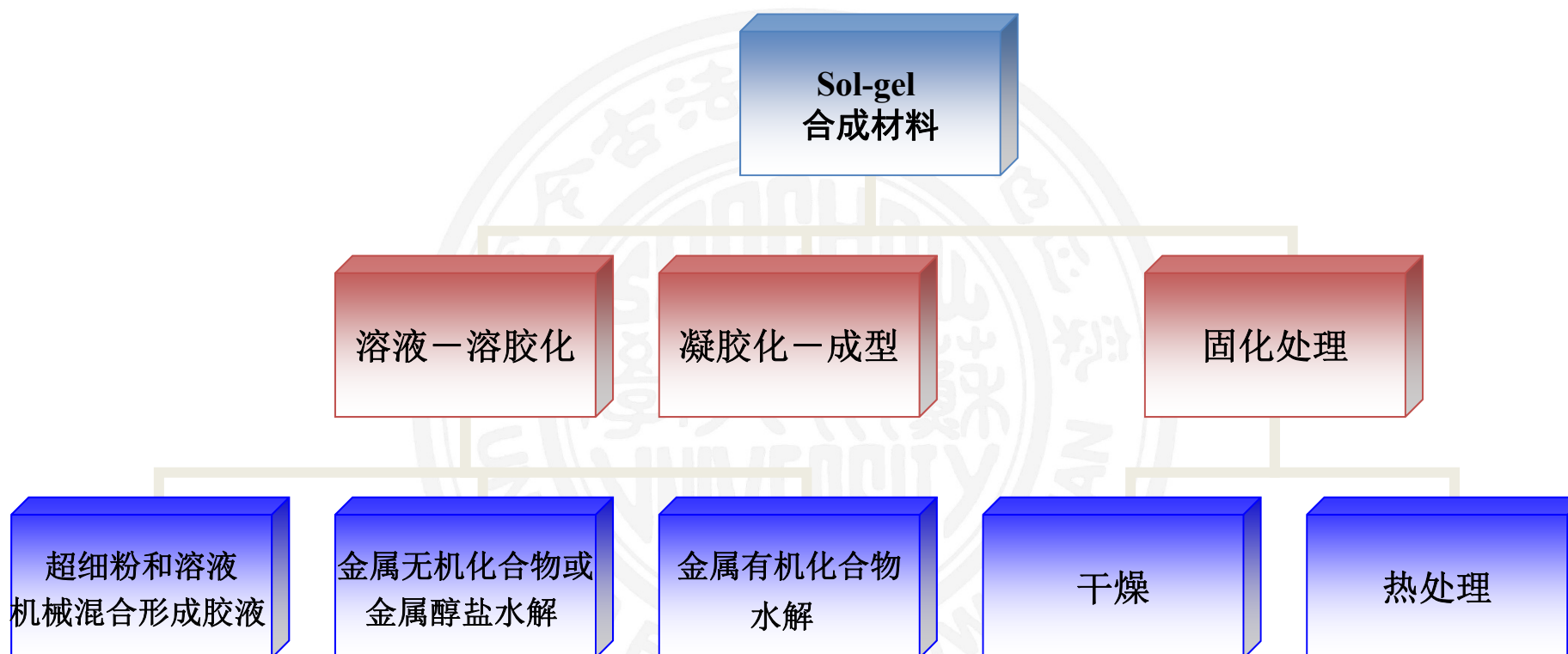
产物纯度高等



钛酸四丁酯体系纳米 TiO_2 粉末



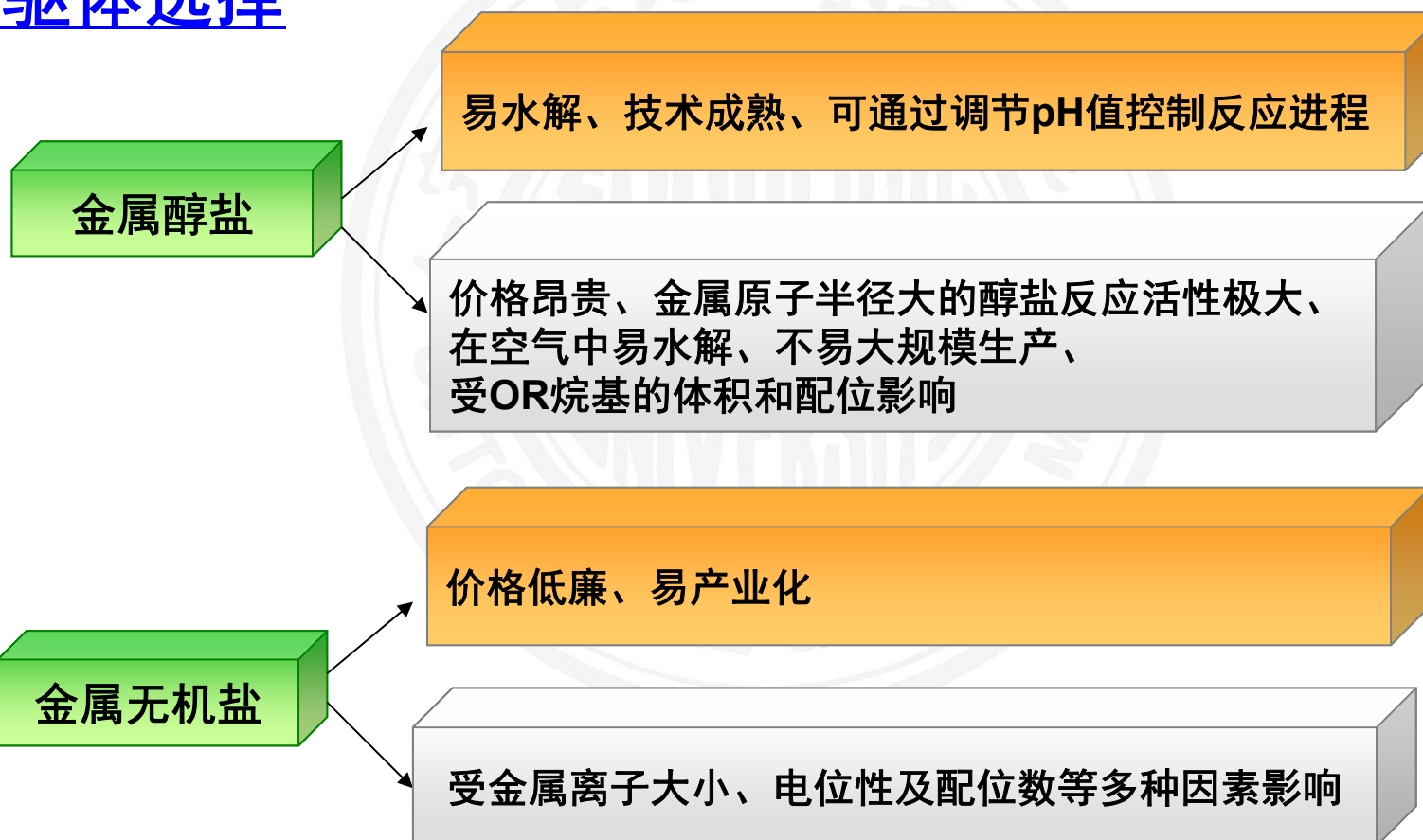
溶胶-凝胶合成法合成工艺及应用



溶胶-凝胶工艺过程

溶胶-凝胶合成法合成工艺及应用

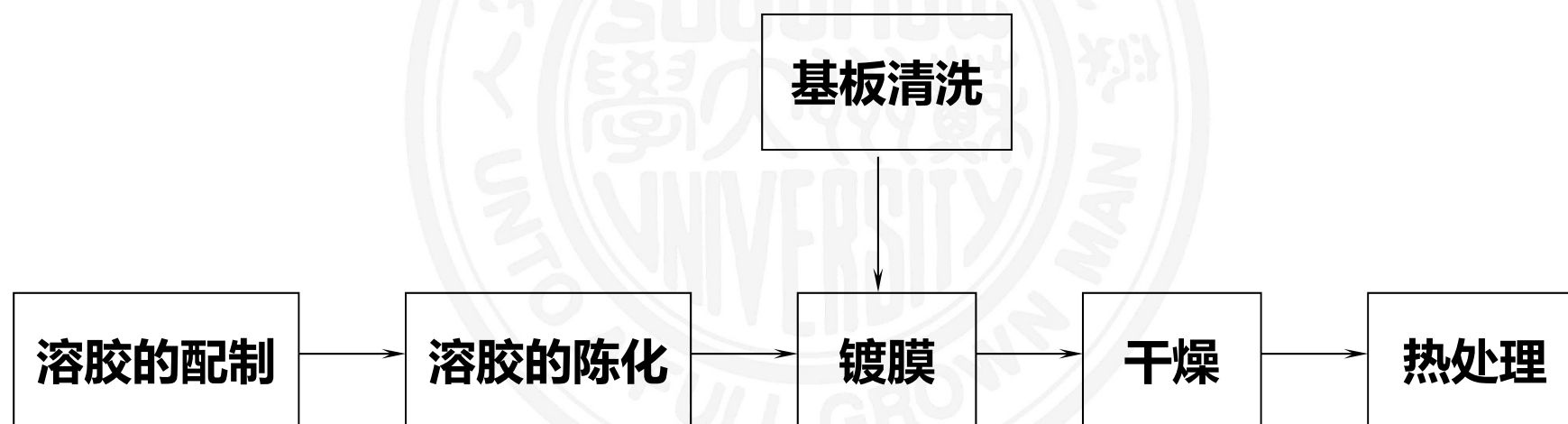
前驱体选择



溶胶-凝胶合成法合成工艺及应用

溶胶-凝胶法制备薄膜的工艺方法

薄膜制备过程有**二大关键环节**：**溶胶制备**和**薄膜涂覆**。



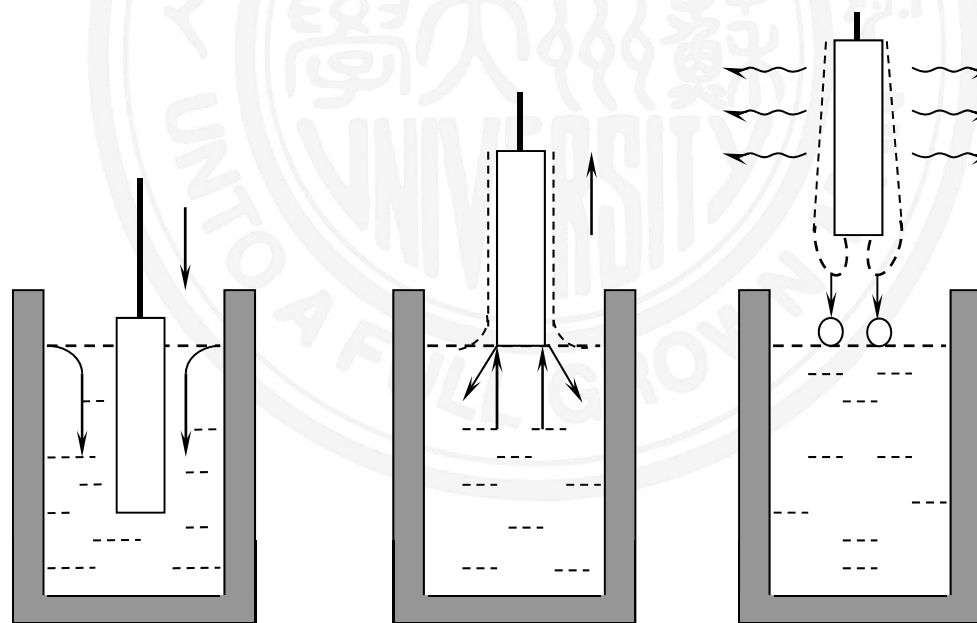
溶胶-凝胶法制备薄膜的工艺流程图

溶胶-凝胶合成法合成工艺及应用

1) 浸渍提拉法

提拉速度为1~20cm/min。

薄膜的厚度：取决于溶胶的浓度、粘度和提拉速度。



溶胶-凝胶合成法合成工艺及应用

2) 旋转涂覆法:

旋转涂覆技术也称自旋涂镀技术，基体绕一根与涂层面垂直的轴转动；也可以在特制的匀胶机上进行

薄膜的厚度：**取决于溶胶的浓度和匀胶机的转速。**

匀胶机转速参考表

基板直径或对角线长 (cm)	匀胶机转速 (转/分)
10 ~ 20	7000 ~ 5000
20 ~ 40	5000 ~ 4000
60 ~ 40	4000 ~ 3500
60 ~ 80	3500 ~ 3000

溶胶-凝胶合成法合成工艺及应用

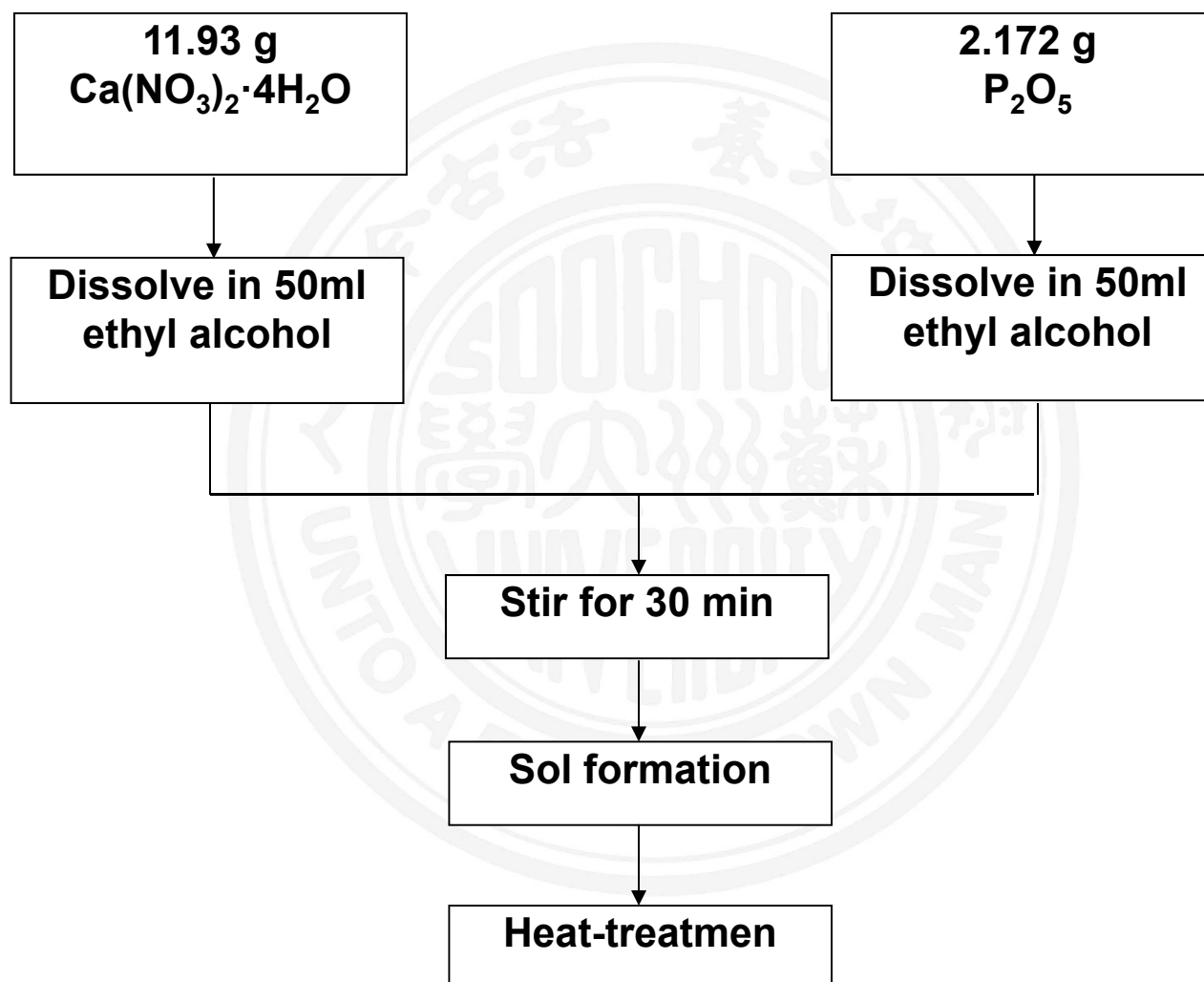
薄膜的干燥

沉积到基板表面的凝胶膜在干燥过程中体积逐渐收缩。同时凝胶膜在基板表面的附着力逐渐增大，导致膜沿与基板平行方向上的收缩受阻，使基板表面产生张应力。当膜在基板表面附着牢固后，其体积收缩只能表现为厚度方向上的收缩。

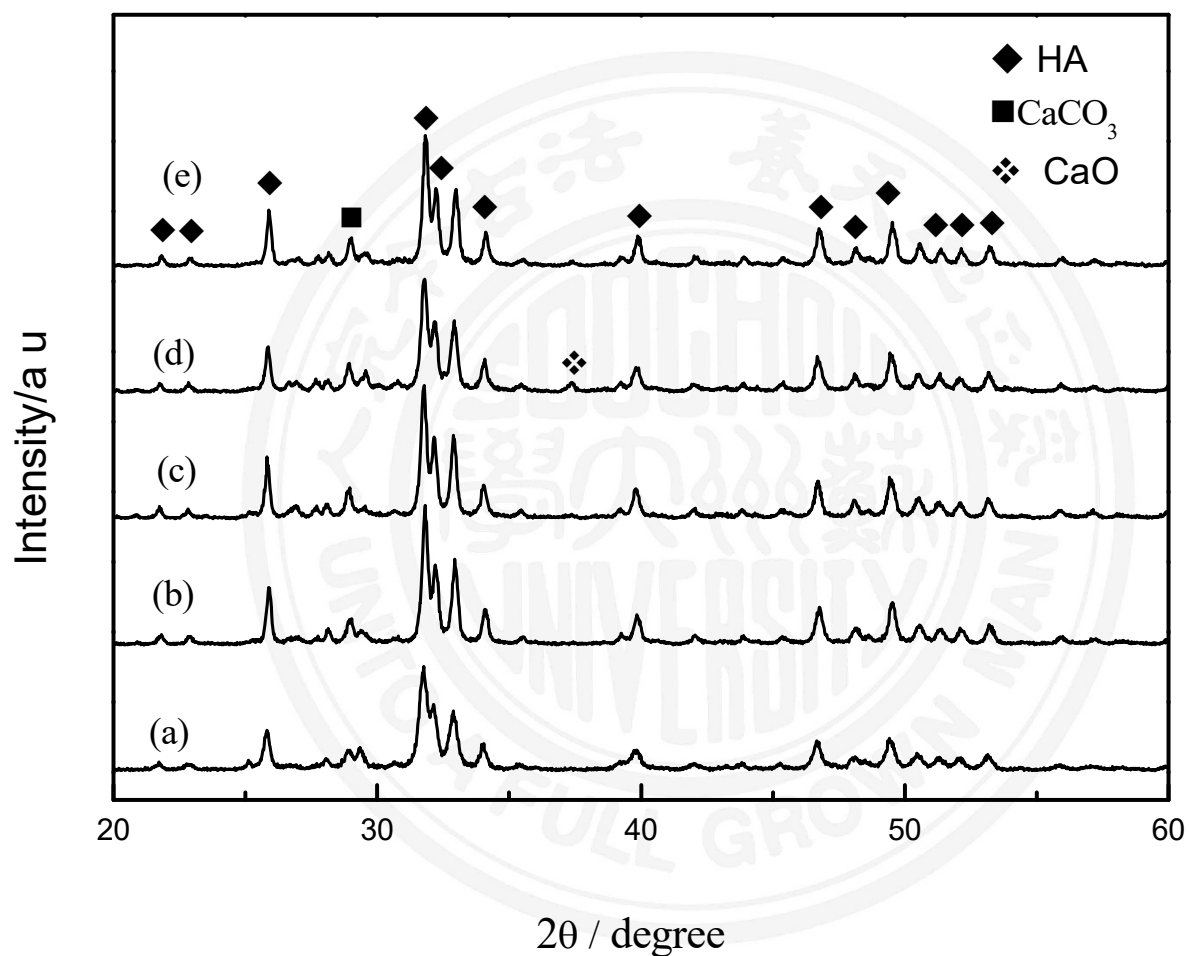
薄膜的烧结处理

彻底排除水份和使用有机物燃烧挥发，需将凝胶膜在450~500℃热处理即可。

溶胶-凝胶合成法合成工艺及应用



羟基磷灰石粉体的制备



不同煅烧温度下粉体的XRD图谱

(a) 500°C (b) 550°C (c) 600°C (d) 650°C (e) 700°C

6. 液相法(二)



微乳液法



微乳液法

- **乳液法**：利用两种互不相溶的溶剂在表面活性剂的作用下形成一个均匀的乳液，从乳液中析出固相，这样可使**成核、生长、聚结、团聚**等过程局限在一个微小的球形液滴内，从而可**形成球形颗粒，又避免了颗粒之间进一步团聚**。
- **方法的关键**：使每个含有前驱体的水溶液滴被一连续油相包围，前驱体不溶于该油相型乳液中，也就是要形成油包水（W/O）型乳液。
- **特点**：**非均相的液相合成法，具有粒度分布较窄并且容易控制。**

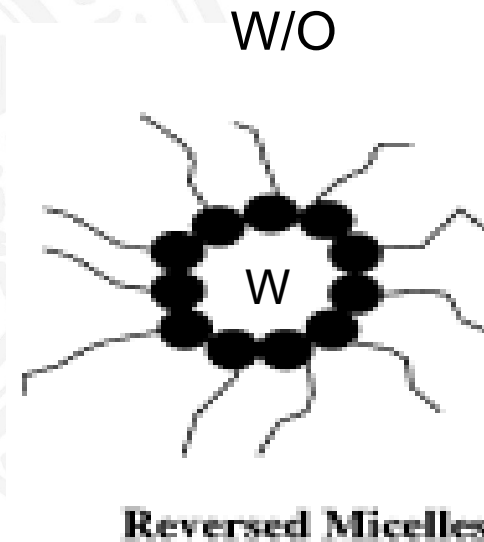
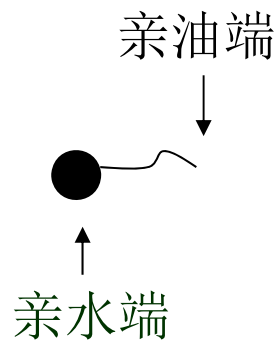
微乳液法制备纳米材料发展历史

- ✓ 早期认为：油和水不能完全混溶，但可以形成不透明的乳状液分散体系；
- ✓ 1928年美国化学工程师Rodawald在研制皮革上光剂时意外地得到了“透明乳状液”；
- ✓ 1943年Hoar和Schulman证明了这是大小为8 ~ 80nm的球形或圆柱形颗粒构成的分散体系；
- ✓ 1958年Schulman给它定名为微乳液（microemulsion），意思是微小颗粒的乳状液；
- ✓ 60-90年代，微乳液的理论方面得到一定程度的发展；
- ✓ 90年代以来微乳液的应用研究得到快速发展。

- 微乳液基本原理
- 影响微乳法制备无机纳米材料的因素
- 微乳法合成无机纳米材料

微乳液基本原理

微乳液是由两种互不相溶液体在表面活性剂的作用下形成的热力学稳定的、各向同性、外观透明或半透明的液体分散体系，分散相直径约为1-100 nm。

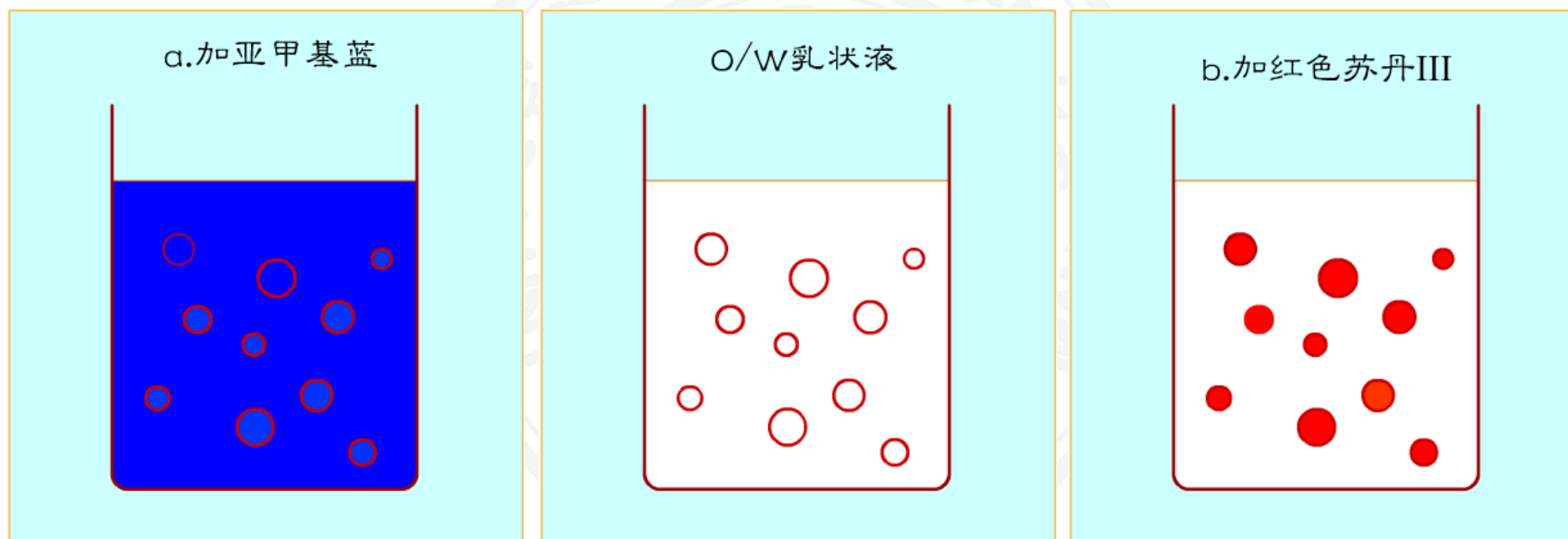


习惯上将不溶于水的有机物称油，将不连续以液珠形式存在的相称为内相，将连续存在的液相称为外相。

检验水包油乳状液

加入水溶性染料如亚甲基蓝，
说明水是连续相。

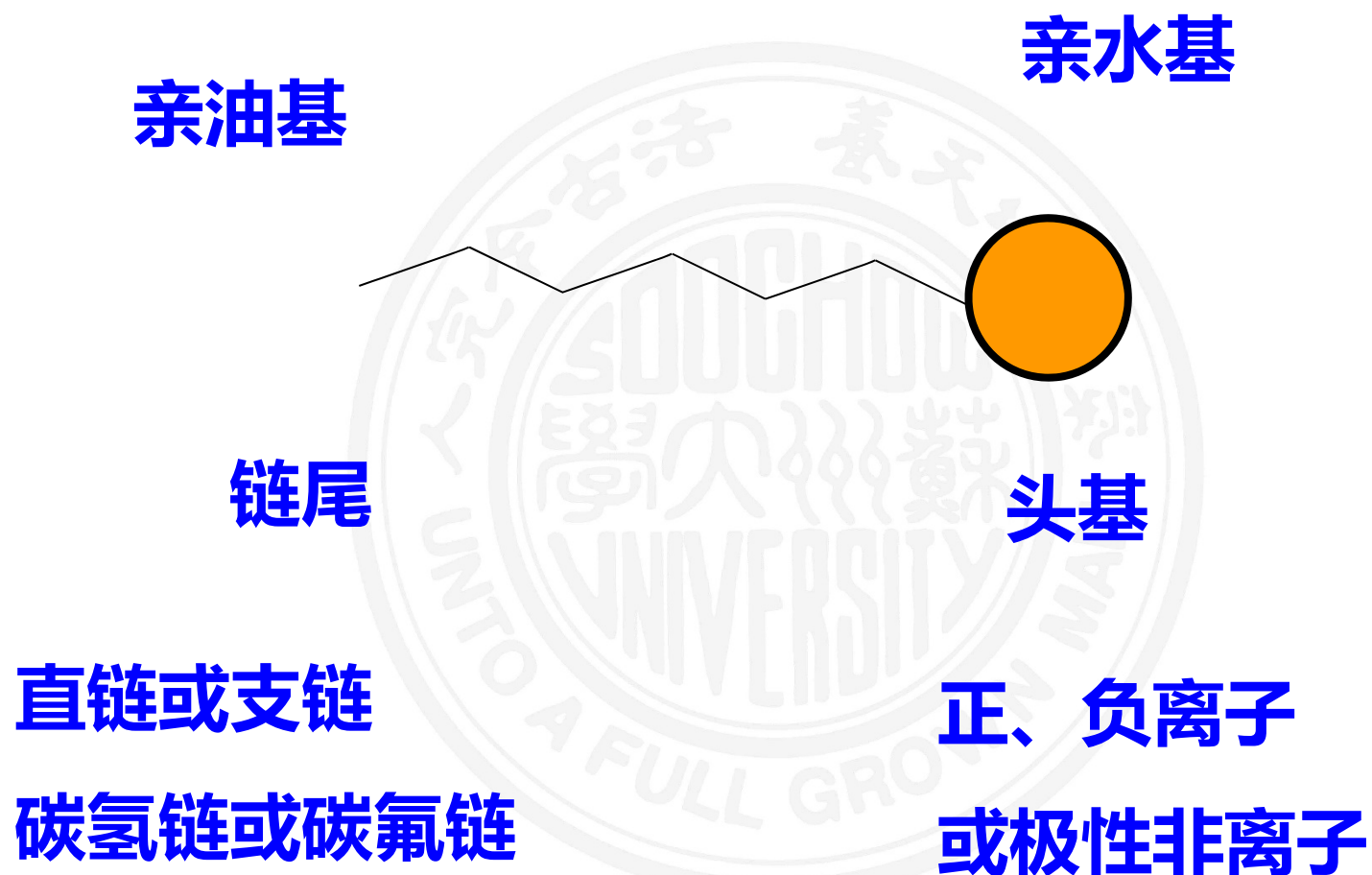
加入油溶性的染料红色苏丹
Ⅲ，说明油是不连续相。



表面活性剂

FUNSOM

功能纳米与软物质研究院
Institute of Functional Nano & Soft Materials

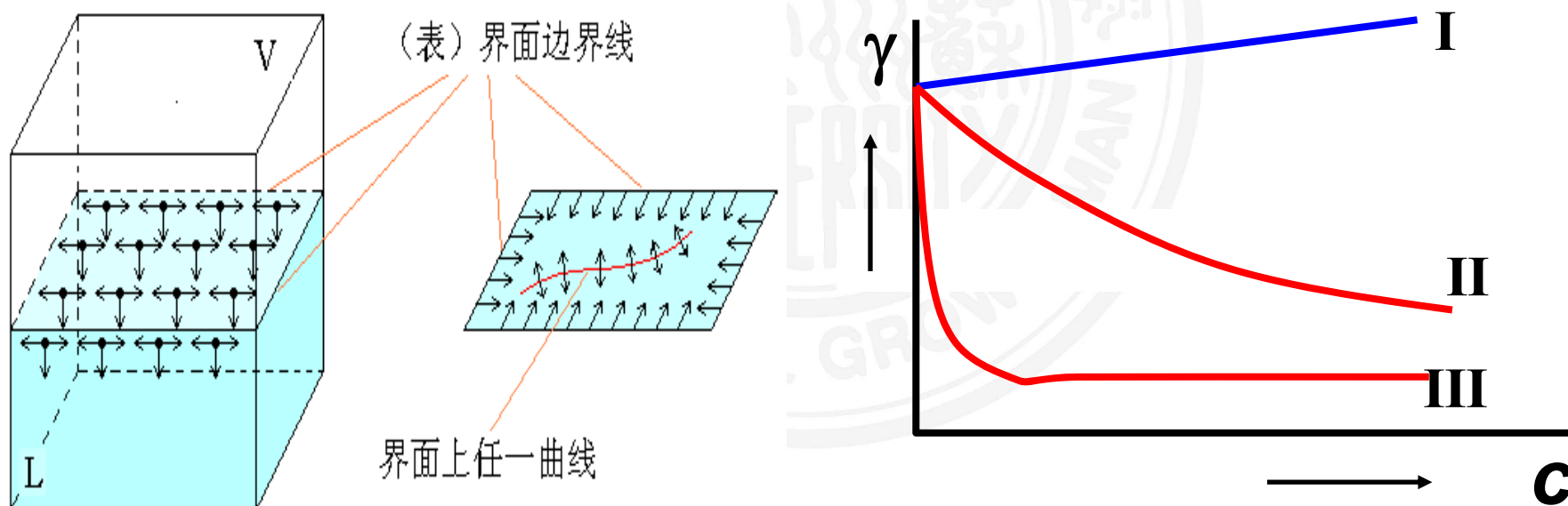


苏州大学
Soochow
University

溶液的表面张力 (γ)

引起液体表面收缩的单位长度上的力

对于溶液，溶质的加入将改变溶液的表面张力



第Ⅲ类曲线

特点：初始低浓度时， γ 随浓度增加急剧下降，但到一定浓度后几乎不再变化。

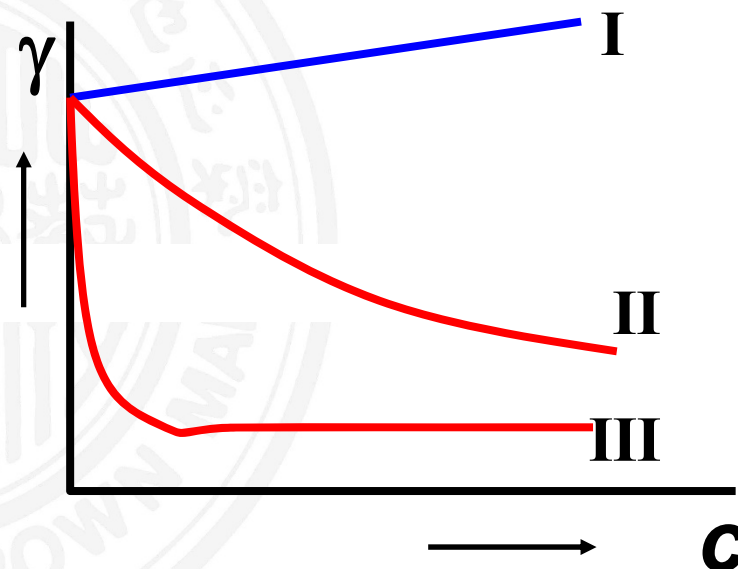
溶质：表面活性剂

有8个以上碳的有机酸盐、

有机胺盐、

磺酸盐、

苯磺酸盐



乳状液的类型转化

O/W型和W/O型乳状液相互转化的现象，通常称为反相。

- ✓ **外加物质（乳化剂、电解质等）；**
- ✓ **增加内相物质使其体积超过一定值；**
- ✓ **环境条件（温度等）。**

微乳液体系

组成:

- ✓ 水溶液
- ✓ 有机溶剂: C6-C8直链烃或环烷烃
- ✓ 表面活性剂: 阴离子(AOT), 阳离子(CTAB十六烷基三甲基溴化铵) 非离子(Triton X (聚氧乙烯醚类))

作用: (1) 增加表面活性, 降低油水界面张力

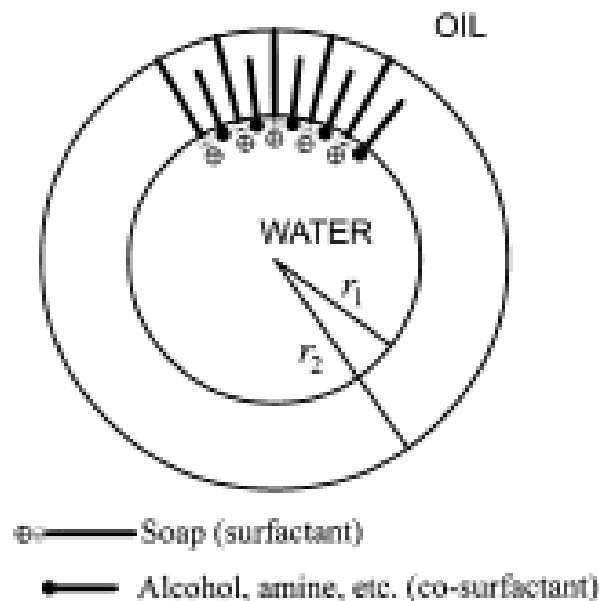
(2) 阻止液滴聚集, 提高稳定性

- ✓ 助表面活性剂: 脂肪醇, 胺

作用: (1) 降低界面张力;

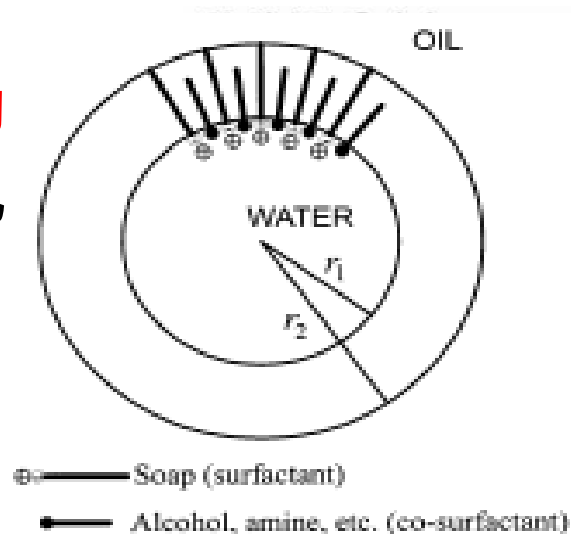
(2) 增加界面膜的流动性;

(3) 调整表面活性剂HLB值(表面活性剂的亲水性)。



增加柔性, 减少微乳液生成时所需的弯曲能, 使微乳液液滴易生成

- **定义：**微乳液中，微小的“水池”被**表面活性剂和助表面活性剂**所组成的单分子层界面所包围而形成微乳颗粒，其大小可控制在几十至几百个埃之间。



“水池”

- 微小的“水池”尺度小且彼此分离，因而构不成水相，通常称之为“准相”。
- **作用：**这种特殊的微环境，或称“**微反应器**”是多种化学反应，如**酶催化反应、聚合物合成、金属离子与生物配体的络合反应**等理想的介质，且反应动力学也有较大的改变。
- 微乳颗粒在不停地作布朗运动，不同颗粒在互相碰撞时，组成界面的表面活性剂和助表面活性剂的碳氢链可以互相渗入。与此同时，“水池”中的物质可以穿过界面进入另一颗粒中。

纳米微粒的微乳液制备法原理

将微乳液“水池”作为“微反应器”，利用微乳液“水池”间可以进行物质交换的原理制备纳米粉体

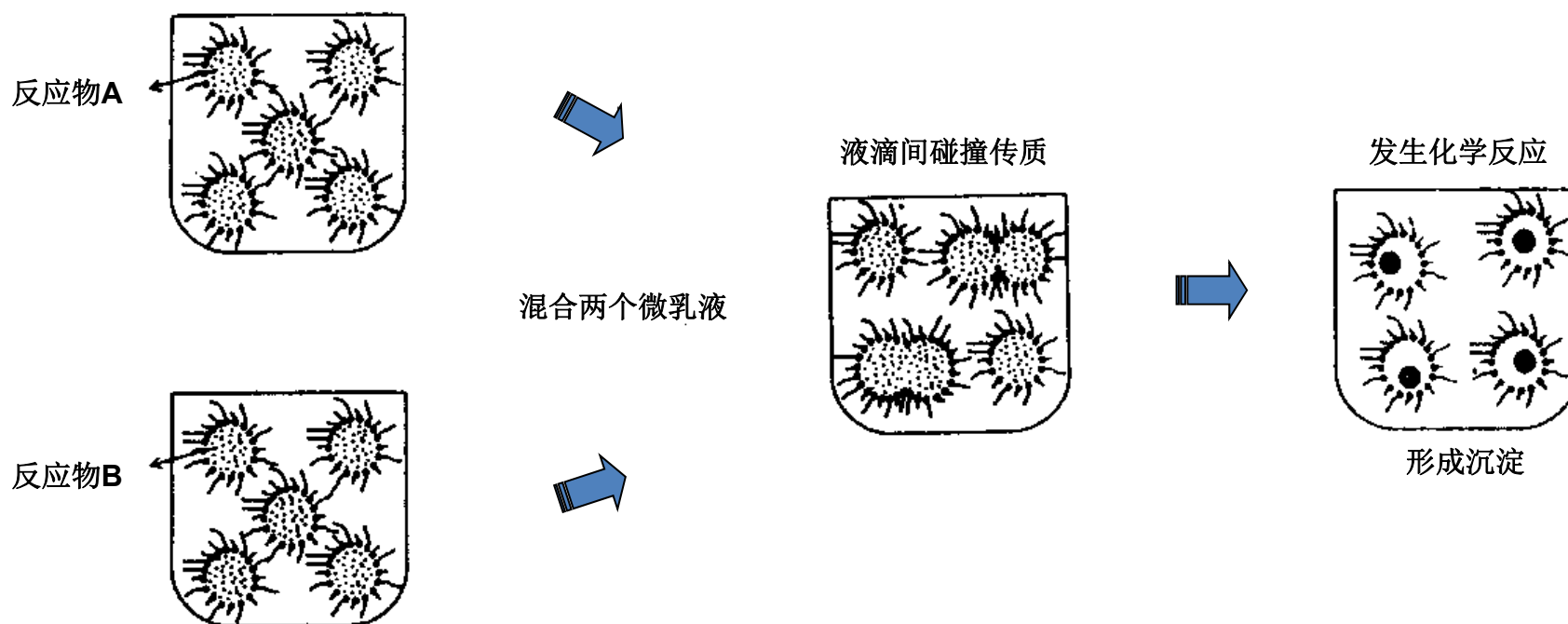
- ✓ 将两种反应物分别溶于组成完全相同的两份微乳液中；
- ✓ 一定条件下混合；
- ✓ 两种反应物通过物质交换而彼此遭遇，产生反应，纳米微粒可在“水池”中稳定存在；
- ✓ 通过超速离心，或将水和丙酮的混合物加入反应完成后的微乳液中等办法使纳米微粒与微乳液分离；
- ✓ 以有机溶剂清洗以去除附着在微粒表面的油和表面活性剂；
- ✓ 在一定温度下进行干燥处理，即可得到纳米微粒的固体样品。

在微乳液界面强度较大时，反应产物的生长将受到限制。
如微乳颗粒大小控制在几十个埃，则反应产物以纳米微粒的形式分散在不同的微乳液“水池”中。

W/O型微乳液中超细颗粒形成的机理

(1) 两种微乳液混合

两微乳液A、B混合碰撞聚结形成AB沉淀



1) 两个微乳液混合; 2) a: 含不同反应物的水核进行物质交换, b: A 进入含B的水核内; 3) 成核过程; 4) 核生长过程。

Fe_2O_3 基纳米粉体的微乳液法制备及其气敏性

姜秀榕, 沈水发, 潘海波, 陈耐生

(福州大学化学化工学院, 福建 福州 350002)

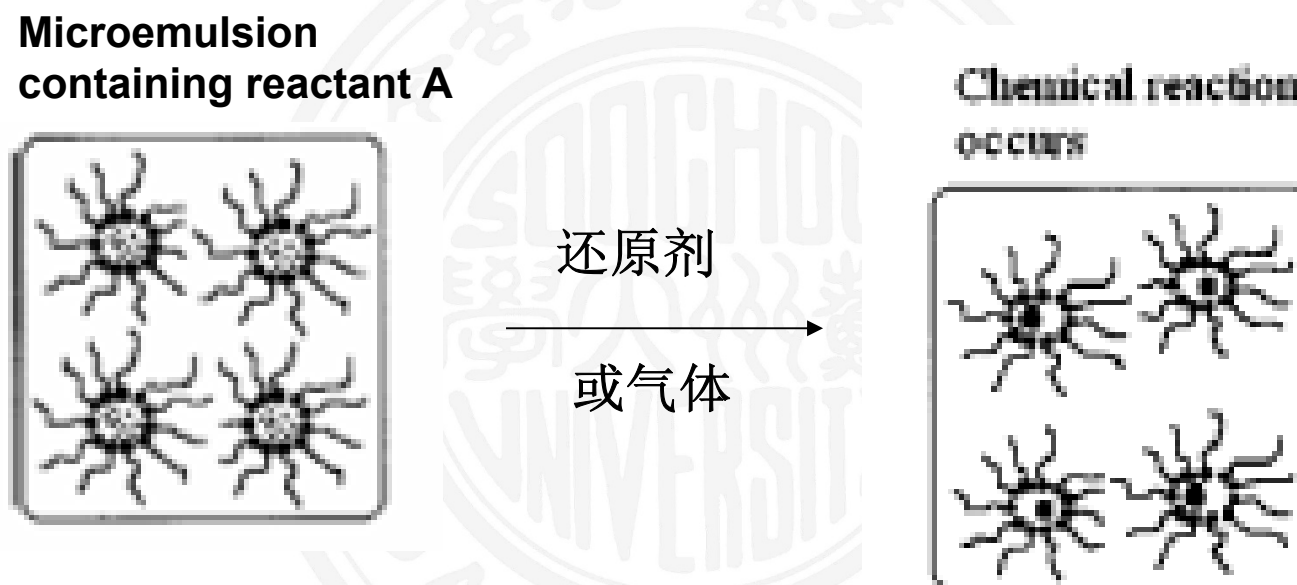
The preparation of nano Fe_2O_3 powder via W /O microemulsion method
and its gas sensitivity

1 粉体的制备

先配制微乳液A和B, A的水相为 Fe^{3+} 和 Sn^{4+} 、 Au^{3+} 的混合溶液, B的水相为氨水溶液(其中表面活性剂聚乙二醇辛基苯基醚含量为32.8% (质量分数, 下同)、油相环己烷含量为43.8%、助表面活性剂正己醇含量为16.4%、水相含量为7%)。剧烈搅拌下将B慢慢加入A中, 继续搅拌2h后, 用高速离心机分离(10000 r/min, 20 min), 沉淀物用无水乙醇洗涤数次, 再用去离子水洗涤, 直至无 Cl^- 检出干燥, 得氧化铁前驱体, 经400 °C下灼烧1 h后得到氧化铁粉体。

(2)向微乳液中直接加还原剂或气体

将气体鼓入阳离子可溶盐（微乳液）发生反应后形成氢氧化物或氧化物沉淀



还原剂通常为 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NaBH_4 , H_2

气体通常为 NH_3 , H_2S

将还原剂加入到可溶金属盐（微乳液）发生还原反应后形成金属沉淀



微乳液法制备 CoAl_2O_4 天蓝纳米陶瓷颜料^{*}

曹丽云^{**1}, 邓 飞², 张新河², 朱振峰², 黄剑锋²

(1. 陕西科技大学化学与化工学院, 陕西 咸阳 712081;

2. 陕西科技大学材料科学与工程学院, 陕西 咸阳 712081)

关键词: 微乳液; 前驱液离子浓度; CoAl_2O_4 陶瓷颜料; 纳米晶

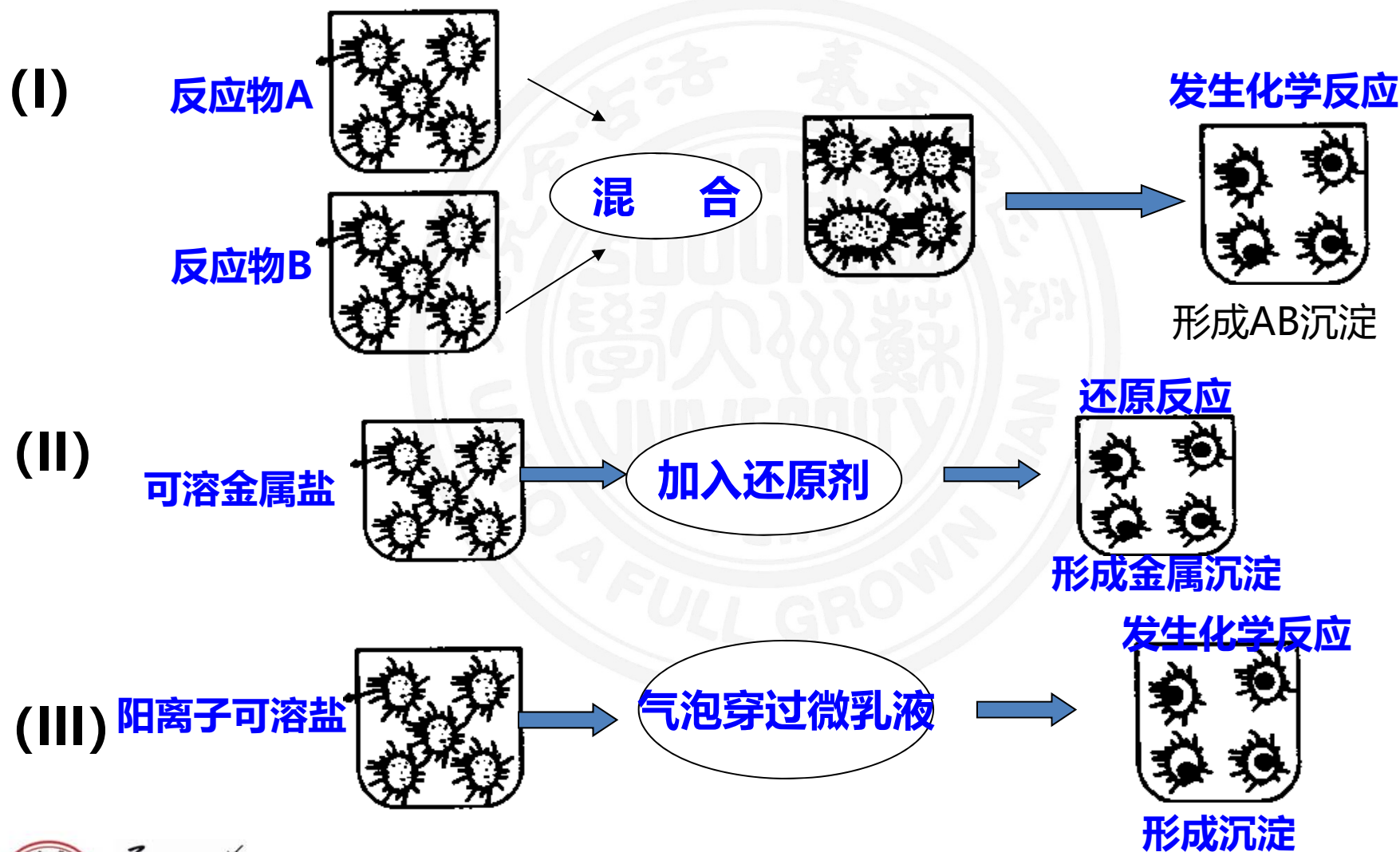
Preparation of Nano - CoAl_2O_4 Blue Ceramic Pigment by Microemulsion Process



CoAl₂O₄ 天蓝纳米陶瓷颜料的制备采用如下几个步骤:

- 1) 25℃下,将Span80和Tween60的复合表面活性剂和正己醇的助表面活性剂按照一定的比例混合,在搅拌中缓慢加入一定量的120#汽油,不停搅拌30min至澄清透明备用。**
- 2) CoCl₂ 和Al (NO₃)₃ 按照CoCl₂ :Al(NO₃)₃ = 1: 2 (摩尔比)的比例混合,分别配制成Co²⁺质量百分比浓度为6%、8%和10%的前驱体水溶液,在搅拌下向上述汽油液中缓慢滴加Co²⁺、Al³⁺混合溶液,制得外观澄清的含有Co²⁺, Al³⁺的微乳液。**
- 3) 不断搅拌中向上述微乳液中通入NH₃ 气至pH值为9,生成混合氢氧化物纳米粒子并沉淀完全,滴加适量破乳剂丙酮并烘干乳液。**
- 4) 所得的干燥粉体在马弗炉中于1000℃保温40min,合成钴铝尖晶石陶瓷颜料。**

微乳液制备的方式总结



纳米粒子的收集

- ✓ 沉淀灼烧法 - 用离心沉淀法收集含有大量表面活性剂及有机溶剂的粒子，经灼烧得到产品。此法虽然简单，但粒子一经灼烧就会聚集，使粒径增大很多，而且表面活性剂被烧掉，浪费很大。
- ✓ 烘干洗涤法 - 让含有纳米粒子的微乳液在真空箱中放置以除去其中的水和有机溶剂，残余物再加同样的有机溶剂搅拌，离心沉降，再分别用水和有机溶剂洗涤以除去表面活性剂。此法未经高温处理，粒子不会团聚，但需要大量溶剂，且表面活性剂不易回收，浪费较大。
- ✓ 絮凝、洗涤法 - 在已生成有纳米粒子的微乳液中加入丙酮或丙酮与甲醇的混合液，立刻发生絮凝。分离出絮凝胶体，用大量的丙酮清洗，然后再用真空烘干机干燥即得产品。



影响微乳法制备无机纳米材料的因素

纳米尺寸的“水池”是制备纳米粒子的关键，所以选择合适的微乳系统是材料制备的前题。

影响因素

- 表面活性剂性质的影响
- 水/表面活性剂摩尔比的影响
- 反应温度和时间的影响

A 表面活性剂

表面活性剂性质决定微乳体系中“水池”界面性质，对纳米粒子的形貌和粒径具有关键作用。

H₂O/S浓度比

表面活性剂浓度恒定时，H₂O/S 浓度之比 ω_0 越小，液滴越小，形成的被活性剂包裹的核越小，最终的 粒子尺寸就越小。

$$\text{水核半径} \propto \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{表面活性剂}}$$

在一定的W（水与表面活性剂的摩尔数之比）范围内，“水池”半径 R_w 与W近似呈线性关系。根据 R_w 与W的关系，可根据某个W时的 R_w 值推算出另一W时的 R_w 值。

B 反应物浓度的影响

反应物浓度较低时，用于形成成核中心的粒子数量较少，因此反应之初只形成少量的成核中心，导致粒径较大；

增加反应物浓度，成核数目增多，粒径尺寸降低；

继续增加反应物浓度，成核数目达到一定程度时保持不变，此时离子浓度继续增加就会导致粒子粒径的增大。

适当调节反应物的浓度，可使制取粒子的大小受到控制。理论上，在最优反应物浓度条件下可获得最小的粒子粒径。

Ravet et al(1987)利用成核过程解释这一现象：

$$\frac{\text{Reducing agent}}{\text{metal}} = 3 \sim 5$$

C 反应温度和时间

温度低 → 反应可能不会发生

温度高 → 产物可能聚集，使粒径变大

反应时间 → 直接影响产物的形貌

其它因素： pH值，还原剂和沉淀剂的性质等

微乳液法的特点

- ✓ 粒径分布较窄，易控制，可以较易获得粒径均匀的纳米微粒。
- ✓ 通过选择不同的表面活性剂分子对粒子表面进行修饰，可获得所需特殊物理、化学性质的纳米材料。
- ✓ 粒子表面包覆表面活性剂分子，不易聚结，稳定性好。
- ✓ 纳米粒子表面的表面活性剂层类似于一个活性膜，该层可以被相应的有机基团取代，从而制得特定需求的纳米功能材。
- ✓ 纳米微粒表面的包覆，改善了纳米材料的界面性质，同时显著地改善了其光学、催化及电流变等性质。

微乳法制备无机纳米材料

- 金属单质和合金纳米微粒的制备
- 金属氧化物的制备
- 金属硫化物纳米微粒的制备
- 其它无机化合物纳米微粒的制备

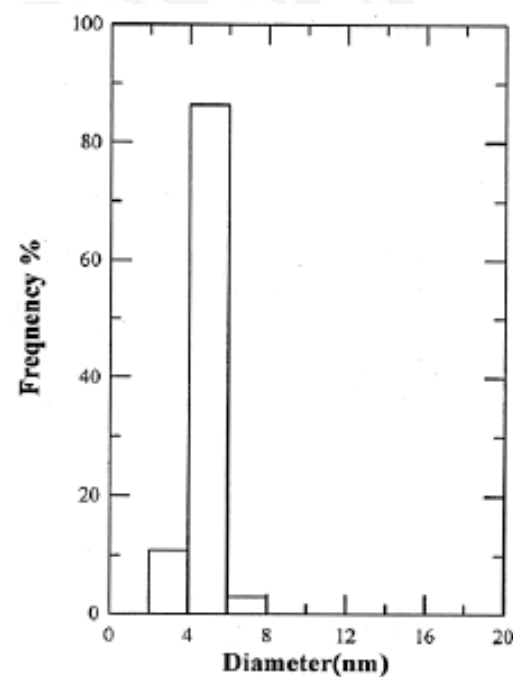
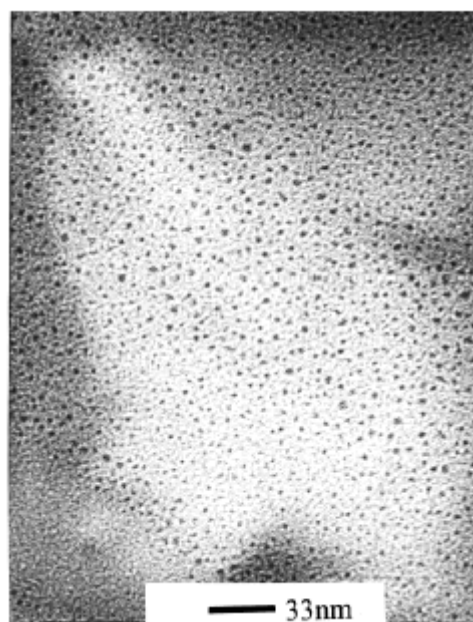
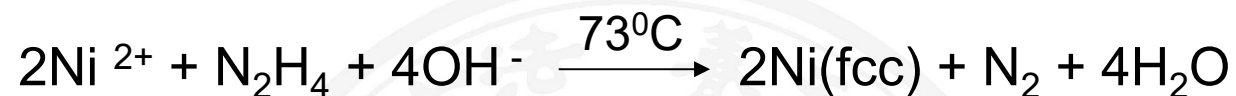


Representative Examples Of Nanoparticulate Metals Prepared by Reduction in Microemulsions

metal	starting material	surfactant	reducing agent	reaction conditions	product size (nm)
Co	CoCl ₂	AOT	NaBH ₄	pH ~ 13	< 1
Ni	NiCl ₂	CTAB	N ₂ H ₄ ·H ₂ O		4
Cu	Cu(AOT) ₂	AOT	N ₂ H ₄		2–10
	Cu(AOT) ₂	AOT	NaBH ₄		20–28
Se	H ₂ SeO ₃	AOT	N ₂ H ₄ ·2HCl		4–300
Rh	RhCl ₃	PEGDE	H ₂		3
Pd	PdCl ₂	PEGDE	N ₂ H ₄ ·H ₂ O	pH ~ 7	4
Ag	AgNO ₃	PEGDE	NaBH ₄		3–9
Ir	IrCl ₃	PEGDE	H ₂	70 °C	3
Pt	H ₂ PtCl ₆	PEGDE	N ₂ H ₄ ·H ₂ O		3
Bi	BiOCIO ₄	AOT	NaBH ₄	Ar atm	2–10



CTAB-H₂O-*n*-hexanol体系中用还原法合成金属镍



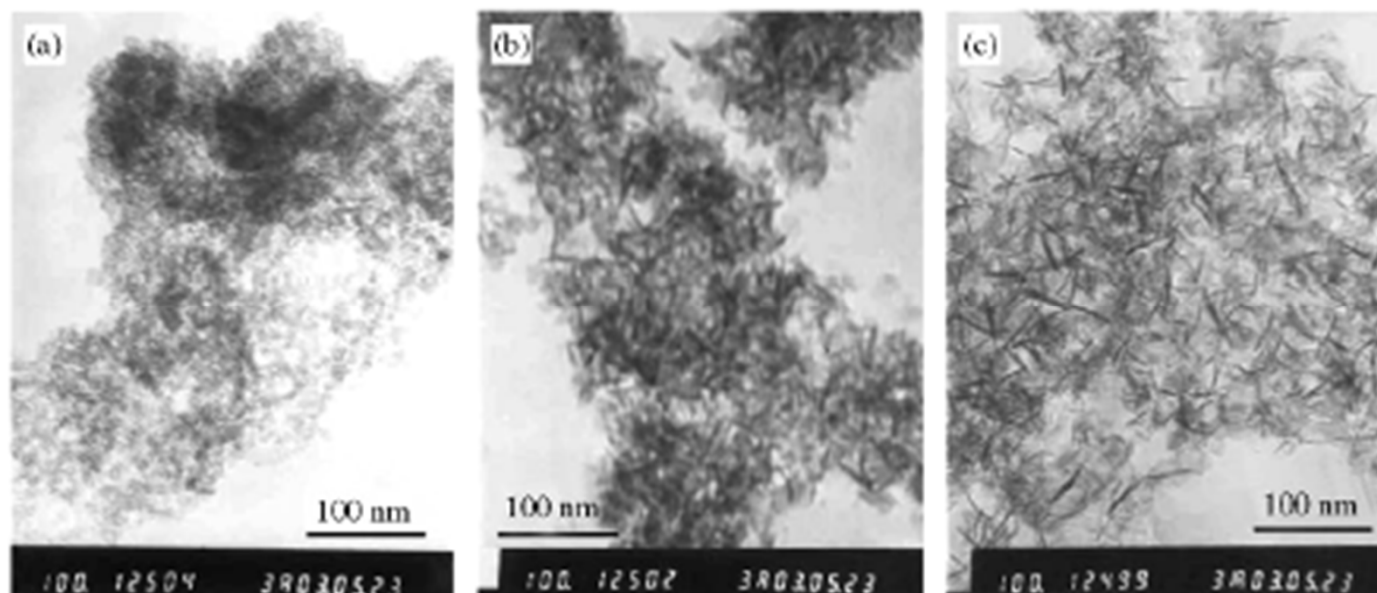
Transmission electron micrograph and size distribution of nickel nanoparticles.
[NiCl₂] = 0.05 M; [N₂H₅OH] = 1.0 M; water/CTAB/*n*-hexanol = 22/33/45; 73 ° C



Synthesis of Ni–Co needle-like alloys

Compositions of the microemulsion system used for the synthesis of alloys

	Microemulsion I	Microemulsion II	Wt%
Aqueous phase	0.5 M NiCl_2 + 0.5 M CoCl_2	0.5 M NaOH + 5 M $\text{H}_4\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	20
Surfactant	CTAB	CTAB	15
Cosurfactant	<i>n</i> -butanol	<i>n</i> -butanol	12
Oil phase	<i>n</i> -octane	<i>n</i> -octane	53



a) $t=10$ min

b) $t=50$ min

c) $t=150$ min

合成金属氧化物

Survey from the Literature of Oxides Prepared from Microemulsions

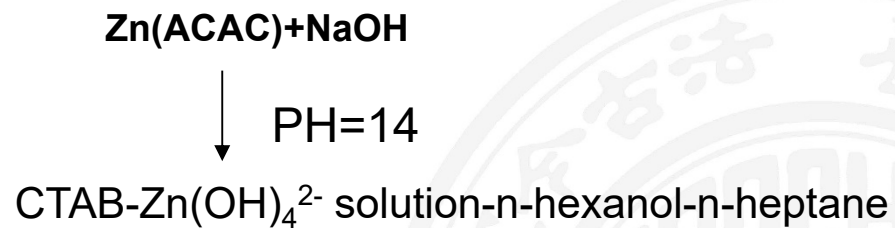
oxide	starting material	surfactant	precipitating agent	reaction conditions	product size (nm)
LiNi _{0.8} Co _{0.2} O ₂	LiNO ₃ Ni(NO ₃) ₂ Co(NO ₃) ₂	NP-10	kerosene	calcined 400–800 °C	19–100
Al ₂ O ₃	AlCl ₃	Triton X-114	NH ₄ OH	calcined 600–900 °C	50–60
TiO ₂	Ti(O·Pr) ₄	AOT	H ₂ O		20–200
Mn _{1-x} Zn _x Fe ₂ O ₄	Mn(NO ₃) ₂ Zn(NO ₃) ₂ Fe(NO ₃) ₃	AOT	NH ₄ OH	calcined 300–600 °C	5–37
Fe ₃ O ₄	FeCl ₂	AOT	NH ₄ OH		~2
Fe ₃ O ₄	FeCl ₃	AOT	NH ₄ OH		10
CoCrFeO ₄	FeSO ₄ CoCl ₂ CrCl ₃	SDS	CH ₃ NH ₂	calcined 600 °C	6–16
CoFe ₂ O ₄	Fe(NO ₃) ₃ CoCl ₂ FeCl ₃	SDS	CH ₃ NH ₂	dried 100 °C	6–9
Ni _{1-x} Zn _x Fe ₂ O ₄	Ni(NO ₃) ₂ Zn(NO ₃) ₂ Fe(NO ₃) ₃	AOT	NH ₄ OH	calcined 300–600 °C	5–30
CuM ₂ O ₅ (M = Ho, Er)	Cu(NO ₃) ₂ NO(NO ₃) ₃ Er(NO ₃) ₃	CTAB	(NH ₄) ₂ CO ₃	calcined 900 °C	25–30
Y ₃ Fe ₅ O ₁₂	Y(NO ₃) ₃ Fe(NO ₃) ₃	Igepal CA-520	NH ₄ OH + (NH ₄) ₂ CO ₃	calcined 600–1000 °C	3
YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	Y(OAc) ₃ BaCO ₃ Cu(OAc) ₂	Igepal CA-430	oxalic acid		3–12
SnO ₂	SnCl ₄	AOT	NH ₄ OH	calcined 600 °C	30–70
BaFe ₁₂ O ₁₉	Ba(NO ₃) ₂ Fe(NO ₃) ₃	CTAB	(NH ₄) ₂ CO ₃	calcined 950 °C	5–25
CeO ₂	Ce(NO ₃) ₃	CTAB	NH ₄ OH	calcined 500–700 °C	6–10



微乳法合成ZnO 纳米线

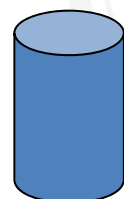
FUNSOM

功能纳米与软物质研究院
Institute of Functional Nano & Soft Materials



stirring

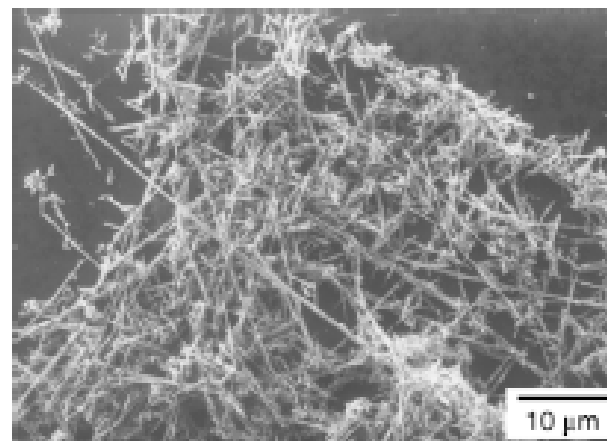
autoclave



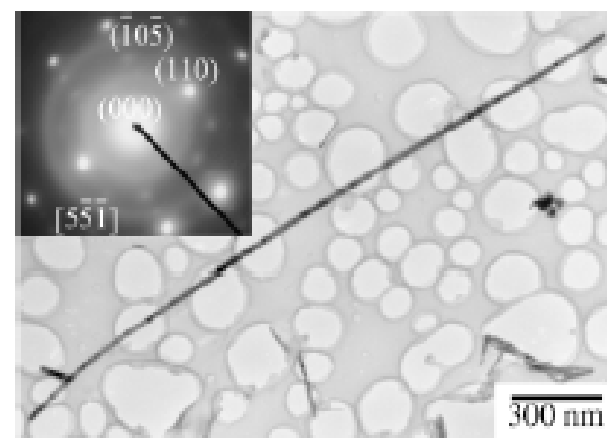
140°C 13h

diameter: 30-150nm

Single crystal structure



SEM image of ZnO nanowires



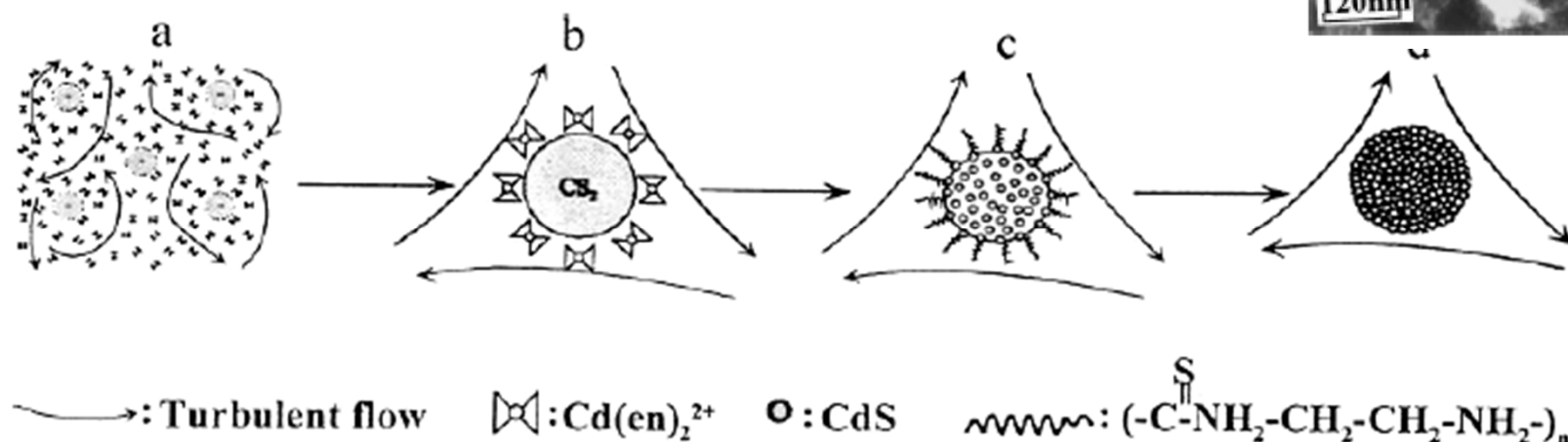
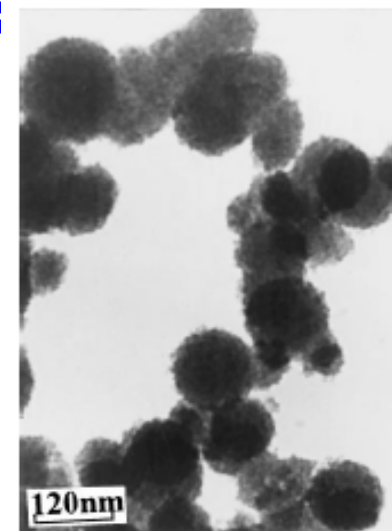
TEM image of single ZnO nanowires



苏州大学
Soochow
University

金属硫化物纳米微粒的制备

在CS₂-water-ethylenediamine中合成CdS 纳米球



Schematic presentation of the formation of CdS nanospheres.



其它无机化合物纳米微粒的制备

- ✓ 李亚栋研究小组在Triton X—环己烷—正戊醇微乳系统中合成 CaSO_4 纳米棒(线), PbSO_4 纳米片晶;
- ✓ 王雪松等则在Span 80和Tween 60作为复合乳化剂的微乳系统中合成了纳米尖晶石型 MgFe_2O_4 ;
- ✓ Ohde等在水和超临界二氧化碳微乳系统中制备了 AgX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)纳米粒子。

方法总结:

- ✓ 实验装置简单，操作方便，应用领域广；
- ✓ 可有效的控制微粒的粒度和形貌；
- ✓ 可制备均匀的双金属和混合金属氧化物材料。
- ✓ 单次制备的催化剂**数量有限**；溶剂的**回收和循环使用**对商业应用来说仍是一个挑战。