

ZIMANYAN RANSHAOFA HECHENG
NAMI TAO CI FENMO

自蔓延燃烧法合成 纳米陶瓷粉末

仝玉萍 著



中国水利水电出版社
China Water & Power Press

ZIMANYAN RANSHAOFA HECHENG
NAMI TAO CI FENMO

自蔓延燃烧法合成 纳米陶瓷粉末

仝玉萍 著



中国水利水电出版社
China Water & Power Press

内 容 提 要

本书介绍了自蔓延燃烧合成法的定义、分类及其在合成高分散纳米陶瓷材料粉末方面的优势。重点介绍了盐助自蔓延燃烧合成法,该方法在传统燃烧合成法基础上引入了惰性盐,是一种简单、可控的软化学法。本书共5章,绪论、尖晶石型 AB_2O_4 系列纳米晶的盐助自蔓延法合成、烧绿石型 $A_2B_2O_7$ 系列纳米晶的盐助燃烧法合成、钙钛矿型 $NiTiO_3$ 系列纳米粒颜料的合成、结论。

本书可供物理化学材料相关专业及从业人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

自蔓延燃烧法合成纳米陶瓷粉末 / 仝玉萍著. — 北京: 中国水利水电出版社, 2015. 12
ISBN 978-7-5170-3998-3

I. ①自… II. ①仝… III. ①燃烧—纳米材料—陶瓷—粉末 IV. ①TQ174.6

中国版本图书馆CIP数据核字(2015)第321337号

| | |
|------|---|
| 书 名 | 自蔓延燃烧法合成纳米陶瓷粉末 |
| 作 者 | 仝玉萍 著 |
| 出版发行 | 中国水利水电出版社 (北京市海淀区玉渊潭南路1号D座 100038) 网址: www.waterpub.com.cn E-mail: sales@waterpub.com.cn 电话: (010) 68367658 (发行部) |
| 经 售 | 北京科水图书销售中心(零售) 电话: (010) 88383994、63202643、68545874 全国各地新华书店和相关出版物销售网点 |
| 排 版 | 北京时代澄宇科技有限公司 |
| 印 刷 | 北京京华虎彩印刷有限公司 |
| 规 格 | 184mm×260mm 16开本 7.75印张 184千字 |
| 版 次 | 2015年12月第1版 2015年12月第1次印刷 |
| 定 价 | 30.00元 |

凡购买我社图书,如有缺页、倒页、脱页的,本社发行部负责调换

版权所有·侵权必究

前 言

无机陶瓷粉末因其具有高的化学稳定性、热稳定性和耐腐蚀性能以及在传统及高精尖领域的应用受到众多研究者的关注。目前的研究工作一方面集中于探索新的绿色可行的制备技术合成高性能产物,提高其使用性能;另一方面通过改变材料的微观组成比如形貌、尺寸、组成等合成高性能的材料。基于此,本书研究内容为:主要采用在传统溶液燃烧法基础上, KCl, NaCl 或 LiCl 作为助盐试剂,以甘氨酸或柠檬酸作为燃料,以金属硝酸盐作为氧化剂,通过控制燃料和盐的用量,探索环境友好的低能高效合成手段,合成系列纳米金属复合氧化物陶瓷粉末。

具体研究内容如下:

(1) 通过盐助自蔓延燃烧法合成尖晶石 AB_2O_4 系列纳米晶。以 $MgAl_2O_4$ 为例,通过改变实验参数,优化反应路径,得出较优合成路线。其较优路径为:即当甘氨酸:金属:盐=2:1:1(物质的量之比)且所加盐为 LiCl 时, 700°C 可合成结晶性较好的 $MgAl_2O_4$ 纳米晶。讨论盐在反应过程中的作用及盐种类对产物的影响,探索反应机理及合成过程的动力学特性。采用上述较优路径合成了 $CoAl_2O_4$ 系列纳米粒子,研究了 $CoAl_2O_4$ 的晶体增长动力学行为。采用稀土粒子 Y、La、Nd、Sm、Eu 等对 $CoAl_2O_4$ 的 Al 位进行了部分取代,合成了不同掺杂系列纳米晶材料,计算了晶粒的大小、晶胞参数及畸变率。分析了温度对产物的大小及形貌的影响。分析了不同掺杂产物的色度性质及红外反射性能。经掺杂的 $CoAl_2O_4$ 产物具有高红外反射率,其值达到 90% 以上。同时合成了高分散的立方八面体型 $MnCr_2O_4$ 尖晶石材料,通过 XRD、SEM 等手段对产物进行了系统表征,得出了合成高分散八面体型 $MnCr_2O_4$ 纳米晶的较优路径。

(2) 采用盐助自蔓延燃烧法合成烧绿石型 $A_2B_2O_7$ 系列纳米材料。合成了 $Ln_2Zr_2O_7$ 及 $Ln_xLn'_{2-x}Zr_2O_7$ 系列纳米粒子。采用 XRD、Raman、IR、UV-vis、SEM、TEM 等谱短系统研究了 Ln 位部分取代的 $Ln_xLn'_{2-x}Zr_2O_7$ 系列化合物的结构及形貌特征。结果表明, Ln 位置可以被其他镧系元素取代,而不改变其晶型。Ln' 与 Ln 可以互相取代,产物为单一晶相的固溶体。通过盐助甘氨酸法制备了高分散的,粒度分布均匀,粒子尺寸约 15~30 nm 的 $Ln_xLn'_{2-x}Zr_2O_7$ 系列化合物。采用荧光光谱研究了产物的荧光活性。

采用盐助甘氨酸法合成了烧绿石型 $Ln_2Sn_2O_7$ 及 B 位部分掺杂的 $Ln_2Sn_xZr_{2-x}O_7$ (Ln=La, Nd, Sm, Eu, Dy, Er) 系列化合物。与未掺杂的相比,对于 $Ln_2Sn_xZr_{2-x}O_7$ 系列, XRD 结果表明, B 位可以被其他元素置换, Zr 部分取代 Sn 掺杂进入晶格中,合成产物为单一晶相的固溶体。电镜结果表明此法合成的 $Ln_2Sn_xZr_{2-x}O_7$ 纳米晶为高分散的立方结构的晶体,晶体形貌规整,尺寸在 20~50nm。对其不同煅烧温度、不同掺杂量的产物的荧光活性

进行了研究。

同时,制备了 $Y_{2-x}Ln_xZr_2O_7$ 系列化合物,并通过 XRD 等手段研究产物的物相组成和结构,并对烧结过程的动力学特性进行了分析。运用晶体生长动力学理论推导出晶粒长大活化能的计算公式,通过计算得出 $YLaZr_2O_7$ 、 $YNdZr_2O_7$ 、 $YSmZr_2O_7$ 、 $YDyZr_2O_7$ 、 $YErZr_2O_7$ 的活化能分别为 45.6kJ/mol、38.9kJ/mol、38.1kJ/mol、33.1kJ/mol、17.7kJ/mol。表明 Er 离子取代所需活化能最低,反应最易进行。

(3) 采用盐助自蔓延燃烧法合成钙钛矿型的 $NiTiO_3$ 基无机颜料,对产物进行系统表征。结果表明该法合成的 $NiTiO_3$ 纳米颜料,色度好,产品分散性好,粒度分布均匀,晶粒尺寸小。通过对不同温度下颜料的色度进行分析比较,得出颜料的黄度在 $800^{\circ}C$ 时达到最大。研究获得优良稳定色度颜料的最佳条件,并研究不同掺杂离子对产物结构及色度的影响,研究其红外反射率,获得 $NiTiO_3$ 对掺杂离子的最大包容量。研究产物的近红外反射性能,得出最佳掺杂离子,获得高性能彩色冷颜料,为其作为隔热墙体外涂层材料奠定了理论基础。

在本书的研究过程中,得到了众多认识的帮助和支持。本书感谢作者的博士生导师南京理工大学陆路德教授,在此向他致以深切的谢意和崇高的敬意!研究期间,作者还得到了华北水利水电大学赵顺波教授、霍洪媛教授的帮助,以及南京理工大学的汪信教授、刘孝恒教授、朱俊武教授、郝青丽副教授等前辈的帮助和指点,在此表示由衷的感谢!最后,向所有关心和帮助过我的同志们表示诚挚的感谢!

感谢河南省高校青年骨干教师计划项目(编号:2012GGJS-103)和华北水利水电大学校级教学名师培育计划以及科技创新人才计划等对本书研究及出版的资助!

由于材料的性能受其多方面因素的控制和制约,本书的研究有一定的局限性。受专业素养、理论水平及可操作性能力的制约,本书研究中的方法、结构安排、文字表达等方面定会存在问题,敬请各位同行专家本着关心和爱护的态度,予以批评指正。

作者
2015年11月

目 录

前言

| | |
|--|----|
| 第 1 章 绪论 | 1 |
| 1.1 燃烧合成的定义 | 1 |
| 1.2 自蔓延燃烧合成的分类 | 1 |
| 1.3 自蔓延燃烧合成纳米陶瓷粉末的研究进展 | 6 |
| 1.4 盐助自蔓延法的研究现状 | 8 |
| 1.5 本书的主要研究内容 | 9 |
| 本章参考文献 | 10 |
| 第 2 章 尖晶石型 AB_2O_4 系列纳米晶的盐助自蔓延法合成 | 15 |
| 2.1 概述 | 15 |
| 2.2 试剂与仪器 | 17 |
| 2.3 $MgAl_2O_4$ 纳米晶的盐助燃烧法合成 | 21 |
| 2.4 $CoAl_2O_4$ 纳米颜料的合成 | 31 |
| 2.5 稀土掺杂 $CoAl_2O_4$ 纳米晶的制备与表征 | 35 |
| 2.6 $MnCr_2O_4$ 纳米晶的盐助燃烧法合成及表征 | 40 |
| 2.7 MCr_2O_4 ($M=Zn, Mg$) 纳米晶的合成 | 44 |
| 2.8 本章小结 | 47 |
| 本章参考文献 | 48 |
| 第 3 章 烧绿石型 $A_2B_2O_7$ 系列纳米晶的盐助燃烧法合成 | 50 |
| 3.1 概述 | 50 |
| 3.2 实验部分 | 53 |
| 3.3 盐助燃烧法 $Ln_2Zr_2O_7$ 系列纳米晶 | 54 |
| 3.4 盐助燃烧法合成 $Ln_{2-x}Re'_xZr_2O_7$ 纳米晶 | 63 |
| 3.5 盐助燃烧法合成 $Ln_2Sn_2O_7$ 纳米晶 | 73 |
| 3.6 盐助燃烧法合成 $Ln_2Sn_{2-x}Zr_xO_7$ 纳米晶 | 80 |
| 3.7 盐助燃烧法合成 $Y_{2-x}Ln_xZr_2O_7$ 系列纳米晶 | 90 |
| 3.8 本章小结 | 94 |
| 本章参考文献 | 95 |

| | |
|--|-----|
| 第 4 章 钙钛矿型 NiTiO_3 系列纳米粒颜料的合成 | 99 |
| 4.1 概述 | 99 |
| 4.2 实验部分 | 101 |
| 4.3 NiTiO_3 纳米颜料的合成 | 102 |
| 4.4 稀土掺杂 NiTiO_3 纳米颜料的合成 | 107 |
| 4.5 本章小结 | 112 |
| 本章参考文献 | 112 |
| 第 5 章 结论 | 115 |
| 5.1 MgAl_2O_4 尖晶石材料的合成及反应机理 | 115 |
| 5.2 CoAl_2O_4 基尖晶石蓝色颜料的合成及性能 | 115 |
| 5.3 MCr_2O_4 ($\text{M}=\text{Mn}$ 、 Zn 、 Mg) 尖晶石纳米晶的合成及表征 | 115 |
| 5.4 $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 及 $\text{Ln}_x\text{Ln}'_{2-x}\text{Zr}_2\text{O}_7$ 系列纳米粒子的合成及性能 | 116 |
| 5.5 $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 及 $\text{Ln}_2\text{Sn}_x\text{Zr}_{2-x}\text{O}_7$ 系列纳米粒子的合成及性能 | 116 |
| 5.6 $\text{Y}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ 系列化合物的合成及结构表征 | 117 |
| 5.7 NiTiO_3 及 $\text{Ni}_{1-x}\text{Re}_x\text{TiO}_3$ 纳米颜料的合成及性能 | 117 |

第 1 章 绪 论

1.1 燃烧合成的定义

燃烧通常被定义为是一种氧化还原过程或者电子转移过程，在这个放热反应过程中燃料被氧化，氧化剂被还原。燃烧过程通常为一多相反应，伴随着高温高压过程^[1]。燃烧合成 (combustion synthesis) 法被认为是燃烧过程的产物。燃烧过程自身释放出大量的热量，热量被用来产生各种前驱体粉末，比如金属或者陶瓷粉末^[2]。近年来采用燃烧合成法合成了各种先进陶瓷材料，催化剂以及纳米粉末^[3]。在燃烧合成中，析出相可以是气相、液相或者固相。

例如式 (1.1) 所示的燃烧反应过程为一经典的铝热剂反应^[4]：



在这个反应中，氧化铁被用来氧化铝在高放热反应中，在反应器皿的底部生成液态铁。这个反应能够进行是因为 Al_2O_3 的反应焓低于 Fe_2O_3 的反应焓。

1.2 自蔓延燃烧合成的分类

1.2.1 高温自蔓延燃烧合成法

自蔓延高温燃烧合成法 (self-propagating high temperature synthesis, SHS) 最早是在 1967 年由 Merzhanov、Borovinskaya 和 Shkiro 等^[5-7]发现的，后来被用来合成各种化合物包括氮化物等^[8-12]。它是一种利用化学反应自身放热，使化学反应持续进行，最终合成所需材料的新技术。混合物粉末在通电线圈，激光，冲击波或者其他能源的作用下点火反应^[13-15]。SHS 过程的基础是能发生强烈的放热反应，使反应本身得以以反应波的形式维持下去^[16]。其最大的特点是自发热和自维持，合成过程中不需要外部能源供给，是制备无机化合物高温材料的一种新方法。其反应过程如图 1.1 所示，可观察到通过混合物粉末燃烧的燃烧波^[17]。近年来，也有不少研究者采用此法合成了陶瓷粉末。Nersisyan HH 等^[18]以 Si 和 C 作为起始原料，将适量的 KClO_3 与之混合维持其自蔓延燃烧体系促进了 Si 的碳化，合成了中空的 SiC 微球，并探讨了合成机理 (图 1.2、图 1.3)。Su Xiaolei 等

人^[19]采用燃烧法在 N_2 或者 Ar 气氛下合成了 B、N 共掺杂的 SiC 粉末 (图 1.4)。

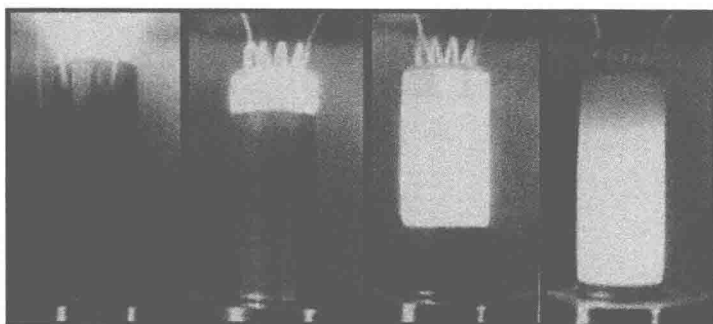


图 1.1 SHS 反应过程的燃烧波^[17]

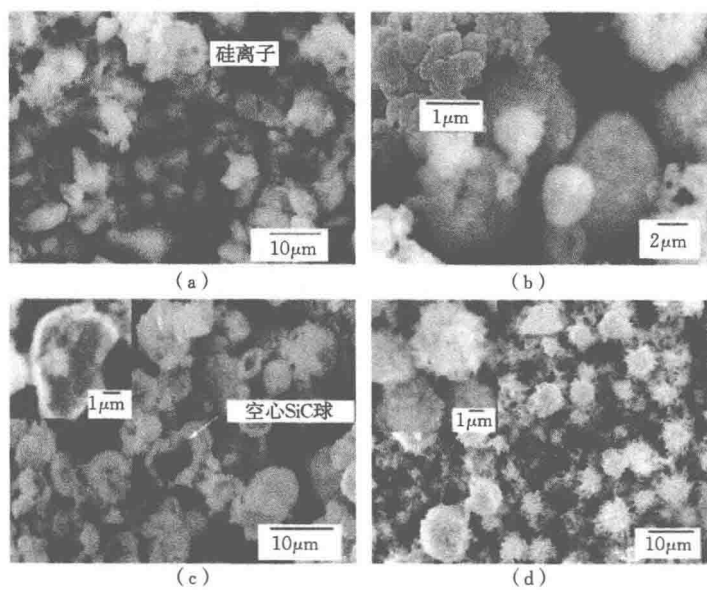


图 1.2 燃烧合成法合成的 SiC 微球的 SEM 照片^[18]

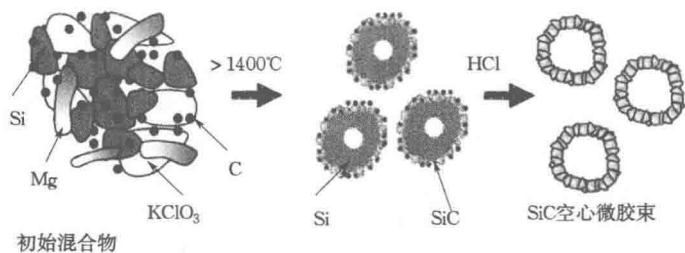


图 1.3 燃烧合成法合成的 SiC 微球的合成机理示意图^[18]

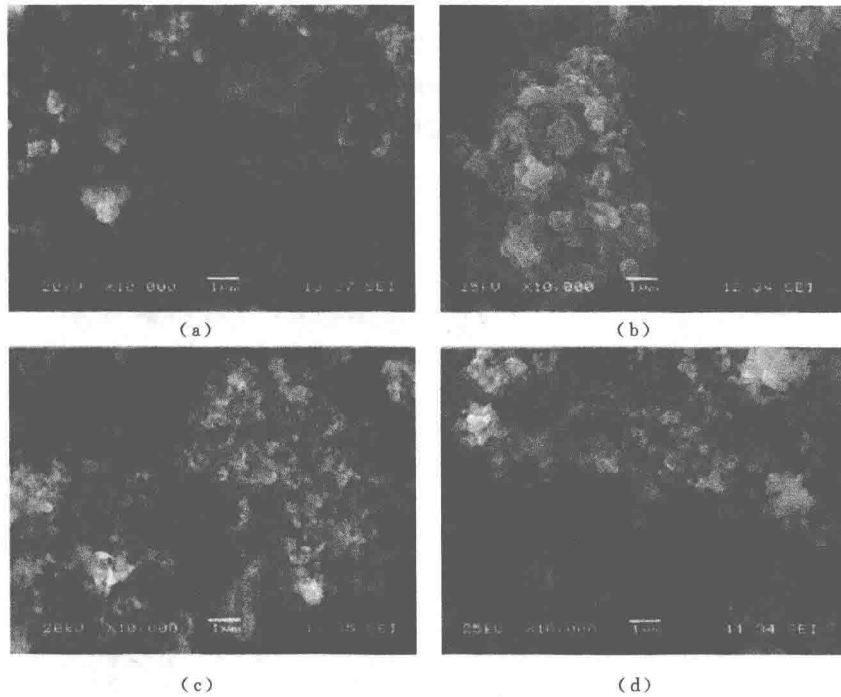


图 1.4 燃烧法合成的 B, N 共掺杂的 SiC 粉末的 SEM 照片^[19]

需要注意的是, 高温自蔓延燃烧法反应混合物需要提前预热到一定温度才能维持自蔓延燃烧反应波。燃烧波最快可达到 25cm/s。反应时间为 s 的数量级, 相对于传统固相反应来说, 反应速度非常快。燃烧后, 需要对产物进行后处理^[20]。到目前为止, 采用自蔓延燃烧法合成的产物已有上千种。除了一些功能性和结构性的金属、氧化物、陶瓷、复合物、耐火陶瓷粉末等, 一些有机物也能通过燃烧合成法合成, 比如聚哌嗪丙二酸酯等。产物可以是无定形的粉末、晶体粉末、团聚体、纤维、金属铸块等, 也可以使大块材料或者表面涂层。其相和晶型通常依靠后处理过程, 比如冷却的速度等过程控制。

根据文献 [21], 自蔓延燃烧的产物通常可被分为以下几类:

- (1) 耐火化合物 (碳化物、硼化物、氮化物、硅化物、金属氧化物)。
- (2) 金属氢化物。
- (3) 硫属化合物。
- (4) 金属间化合物 (铝化合物、镍化合物、锆化合物、磷化物)。
- (5) 固溶体 (单一相)。
- (6) 多元体系 (多相)。

1.2.2 低温自蔓延燃烧合成法

低温燃烧合成法 (low-temperature combustion synthesis, LCS) 是近年来得到广泛研究的制备材料的新方法, 它和自蔓延高温燃烧合成通称为燃烧合成^[22,23]。1988 年, 印

度科学家 Patil K. C. 等^[24]首次以金属盐的饱和水溶液（氧化剂）和有机燃料（还原剂）为原料，利用氧化还原反应自身所放出的热量，使反应在较低的温度下（1000~1600℃）以自蔓延燃烧的方式进行，在几十秒至数分钟内制备了成分均匀的超细粉体，如图 1.5 所示。此后，溶液燃烧合成成为制备各种纳米材料的研究热点之一。

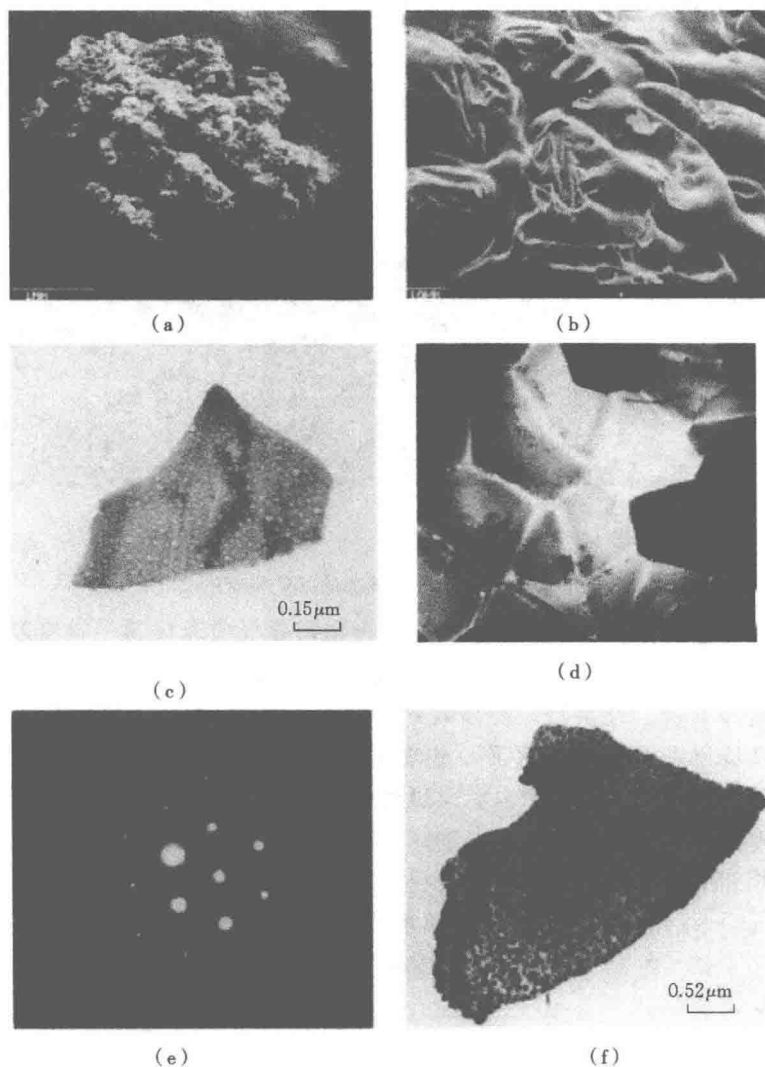


图 1.5 SEM 照片

- (a) 泡沫结构的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; (b) 泡沫结构的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的表面;
 TEM 照片: (c) 单个 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶粒; (d) 团聚结构的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$;
 (e) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的电子衍射图; (f) 约 50% t- ZrO_2 均匀分布的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 阵列^[24]

根据所用原料的不同，可以大致将低温燃烧合成分为两大类：

一类是通常采用金属硝酸盐或者高氯酸盐为氧化剂，以有机物（羧酸、氨基酸、肼及肼的衍生物、乙二胺、尿素等）为燃料，通过反应混合物之间的氧化还原反应发生自蔓延

燃烧, 利用燃烧过程自身的放热, 达到合成产物的目的。目前此类合成按引燃前驱体的存在状态不同又可以分为两类:

(1) 引燃氧化剂和还原剂的混合水溶液直接进行燃烧合成, 即将金属硝酸盐(氧化剂)和有机燃料(还原剂)的混合水溶液加热到 100°C 以上, 溶液沸腾、浓缩、起泡、冒烟、起火、迅速燃烧, 自蔓延燃烧维持数秒至数分钟得到泡沫状氧化物粉体。通常采用的还原剂有羧酸、甘氨酸、尿素、乙二醇、胍及其衍生物等有机物, 其中最常用的燃料是尿素。该方法也就是通常所说的溶液燃烧合成(solution combustion synthesis, SCS), Patil K. C. 等使用该法合成大量的超细和纳米复合氧化物^[25-27]。王艳萍等人也用甘氨酸作燃料合成了系列钙钛矿 LaMO_3 ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) 纳米晶^[28-30]。Y. Cai 等^[31]采用燃烧法以硝酸银和硝酸锌作为氧化剂, 葡萄糖作为还原剂合成了蜂窝状的 Ag/ZnO 复合材料(图1.6)。Mohammed Dahbi 等^[32]以蔗糖为燃料, 硅源、Li 和 Fe 源作为氧化剂将其混合采用燃烧法合成了具有好的电化学活性的 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 阳极材料用在锂离子电池方面。A. S. Prakash 等人^[33]以环六亚甲基四胺 $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ (HMT) 为燃料, 通过溶液燃烧法成功合成了二元($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)、三元(MAl_2O_4)、四元($\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$)复合氧化物。

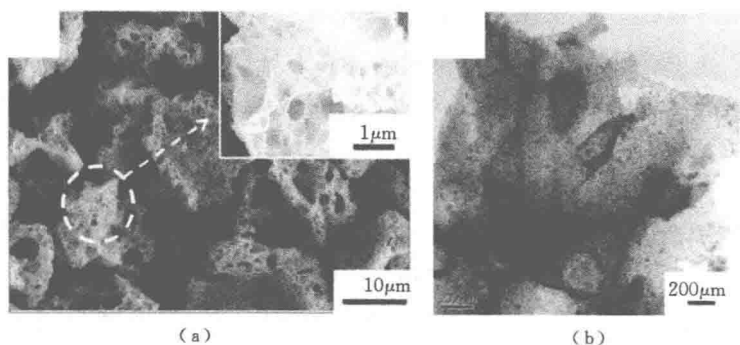


图 1.6 燃烧法合成的蜂窝状的 Ag/ZnO 复合材料的 SEM 照片^[31]

(2) 采用络合剂形成溶胶——凝胶进行燃烧合成, 即将硝酸盐与络合剂混合得到水溶液, 将溶液中的水分在 $50\sim 80^{\circ}\text{C}$ 逐渐蒸发, 形成透明的溶胶, 溶胶在 $100\sim 120^{\circ}\text{C}$ 蒸发得到干凝胶, 在 $200\sim 300^{\circ}\text{C}$ 迅速发生自蔓延燃烧, 适当温度煅烧, 该方法即通常所说的Pechini法^[34], 是Pechini于1967年发明的一种合成粉体的方法, 也称为凝胶燃烧合成(gel combustion synthesis, GCS)。目前最常用的络合剂是柠檬酸, 常加入乙二醇起交联作用, 以促进凝胶前驱体网状结构的形成^[35]。后来Kalaiselvi等人报道了采用甘氨酸作为络合剂合成了锂电池用的 LiFePO_4/C 复合物阳极材料^[36]。Milica Vujkocić等采用甘氨酸和丙二酸复合燃料, 合成了 LiFePO_4/C (C含量为13.4%)复合物, 经检测, 该复合物具有高的防电量达到 106mAh/g ^[37]。

另一类是以自身氧化还原化合物为前驱体的燃烧合成。通常原料有羧酸盐、金属羧酸胍盐或其固溶体, 它们在反应中起到燃料作用的同时, 也提供产物所需的金属离子。一般通过分解和燃烧反应来生成氧化物粉体, 如 $\text{PbTiO}(\text{OH})_2(\text{N}_2\text{H}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在 350°C 下加热分解, 伴随着 NH_3 、 H_2O 、 CO_2 和 N_2 的排放, 生成 PbTiO_3 。但是通常金属羧酸

胼盐的合成产率较低,只有20%左右,需时较长且不是所有的金属都能形成羧酸胼盐。此外,许多前驱体分解时所放热量不足以维持自蔓延进行,需要借助外界热源完成反应,所以不适于生成温度要求较高的氧化物的合成,目前研究较少。此法已合成的产物有少数单一氧化物,铁氧体,钛酸盐、锰酸盐、锆酸盐、PZT、PLZT^[38]等。

1.3 自蔓延燃烧合成纳米陶瓷粉末的研究进展

自1988年Patil K. C.等首先提出低温燃烧合成后,由于具有设备简单,操作方便,合成反应瞬间完成,产物晶粒度小、组分均匀、活性高等优点,广泛用于合成各种超细氧化物。过去几年里,已经开展的燃烧合成法主要通过选择燃料,改变燃料/氧化剂的比率来控制产物的性质,如Purohit R. D.等^[39]以甘氨酸为燃料,Ce(NO₃)₃·6H₂O为氧化剂,采用溶液燃烧法直接合成了比表面积75m²/g的纳米CeO₂(图1.7);Dong Y. C.等^[40]分别以柠檬酸、丙氨酸和甘氨酸为原料,用微波诱导溶液燃烧法合成了比表面积为48.5~59.5m²/g的Ce_{1-x}Sm_xO_{2-x/2};王艳萍等以甘氨酸为燃料,合成了钙钛矿型LaMO₃(M=Fe, Co, Ni)^[28-30];陈伟凡等以盐助甘氨酸法合成了具有好的分散性的LaMnO₃^[41]以及合成了大约9nm的高分散的NdCoO₃^[42],通过乙二醇燃烧法合成了高比表面的CeO纳米粉体^[43,44]。Chick L A等^[45]1989年提出甘氨酸-硝酸盐法(glycine-nitrate process, GNP),使用甘氨酸制备了一系列陶瓷粉体包括纳米La_{0.84}Sr_{0.16}CrO₃, La_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃、Xie P. B.等^[46]同样采用GNP,通过改变燃料/氧化剂的摩尔比制备了20~40nm的La_xSr_{1-x}MnO₃,但成像不好;Manoharan S. S.等^[47]以四甲基三嗪为燃料用溶液燃烧法快速制备了一些超细钙钛矿型粉体,其中LaCoO₃燃烧后得无定形前驱体,700℃煅烧1h才成相,比表面积为3.5~4.8m²/g;Aruna S. T.等^[48,49]也以四甲基三嗪为燃烧剂用溶液燃烧法制得了燃料电池阴极材料LaMn_{1-x}Co_xO₃和La_{1-x}Sr_xMnO₃,反应按氧化剂/燃料=1,调节不同的x值,研究了产物的成像和传导等性质;Civera A.等^[50]以尿素为燃料,采用低温燃烧法制得了LaMnO₃,并研究了加入NH₄NO₃对产物物相和比表面积的影响(图1.8)。

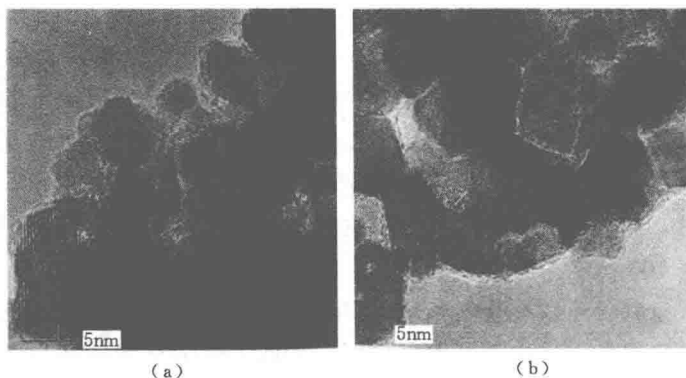


图1.7 样品CeO₂的TEM照片

(a) 燃料不足的产品;(b) 化学计量比所得产物^[39]

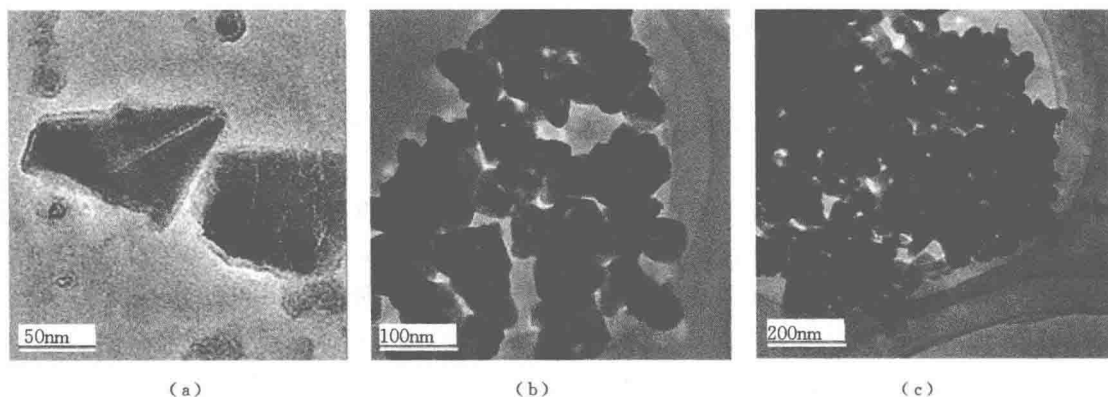


图 1.8 LaMO_3 纳米晶 TEM 照片
(a) LaFeO_3 ; (b) LaCoO_3 ; (c) LaNiO_3 ^[50]

目前,已报道有多种方法来合成纳米陶瓷粉末,传统固相反应法、共沉淀法、水热法、水合肼法、溶胶-凝胶法、机械研磨法、微波烧结法等^[51-59]。但是这些方法均存在这样那样的缺点。例如,传统固相反应法,该方法中反应是从固体间的接触部分通过离子扩散来进行的,因其具有无需溶剂、产率高、低能耗和工艺简单等优点近年来得到广泛的关注^[60-65]。如人们制备烧绿石型化合物时,氧化物原料及稀土氧化物(Ln_2O_3)等通常在 1500°C 反应 $1\sim 2\text{d}$ ^[66-70]。但其缺点就是反应需在相当高的温度下,较长的反应时间,这也决定了所得到的产物粒径较大,且团聚较厉害,比表面小,结晶度差,这也大大抑制了催化性能的发挥;同时反应物经研磨后直接焙烧,以致不能较好混合且容易造成反应物蒸发损失,导致非化学计量,直接影响产物的结构完整性、颗粒均一性及颗粒的形貌。共沉淀法合成纳米粒子方法简单,但是产物纯度低,且分散性较差,团聚较严重,大大影响产品的使用性能。

自蔓延燃烧法合成产物的优点可大致总结如下:

- (1) 低能量损耗。因为大部分能量可在反应中自身提供。
- (2) 实验过程简单。
- (3) 降低了后处理温度。与传统固相反应相比,煅烧温度大大降低。
- (4) 可以合成新材料。比如一些介稳相,奇特的微观结构材料等。
- (5) 可以制备纯材料。由于反应步骤少,高温挥发降低了污染的风险。
- (6) 可以合成多组分粒子。

以往的对纳米复合氧化物溶液燃烧合成的研究主要集中在:①研究不同燃料参与的燃烧反应;②通过调节反应体系中燃料/氧化剂比率研究其对产物结构和性能的影响;③将燃烧法和其他技术相结合进行研究,如微波引燃燃烧反应等,但是都尚未很好地解决溶液燃烧所得产物团聚烧结的问题。

1.4 盐助自蔓延法的研究现状

盐助自蔓延燃烧法指的是在传统自蔓延燃烧合成法的基础上引入惰性盐作为助盐试剂的一种软化学合成法。

近年来,许多研究论文报道了关于盐助自蔓延燃烧法在合成高分散纳米粒子方面的应用。作者课题组利用盐助自蔓延燃烧法以甘氨酸或尿素等作为燃料成功合成了烧绿石型的 LnZr_2O_7 系列纳米符合氧化物,尖晶石型的 MgAl_2O_4 系列纳米晶以及钙钛矿系列的 NiTiO_3 等纳米陶瓷粉末材料^[71-76],研究发现可溶性惰性盐引入到还原性混合物前驱体中在煅烧过程中能有效阻止纳米晶体的团聚,提高了产物的分散性。南昌大学的陈伟凡等人采用盐助自蔓延燃烧法以乙二醇为燃料,合成了大比表面积的 Ce 基纳米粒子,以及钙钛矿型的 LnMnO_3 和 NdCoO_3 纳米晶^[77-81]。南京工业大学的宋军等^[66]采用盐助自蔓延燃烧法合成了可控的 Fe_2O_3 纳米晶。Niu Jing 等人^[82-84]以 NaCl 、 KCl 或 MgCl_2 为添加剂,采用盐助自蔓延燃烧法合成了高质量的 AlN 陶瓷颗粒以及混合 α/β - SiAlON 粉末(图 1.9)。盐的加入一定程度上提高了产品的分散性,大大提高了其比表面积,从而提高了产品在催化,吸附等方面的使用性能(图 1.10)。

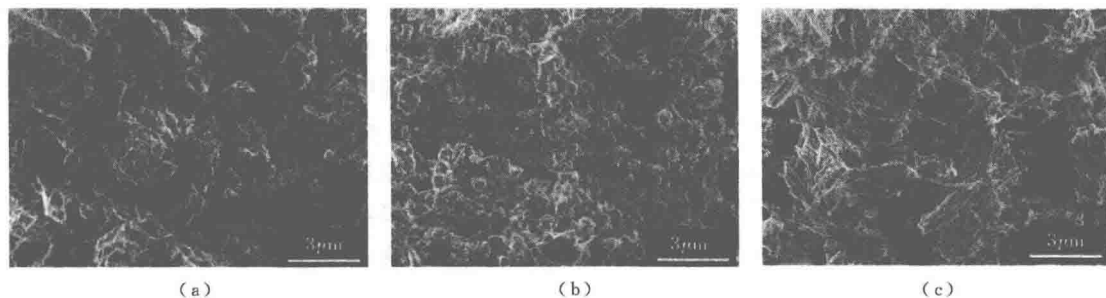


图 1.9 盐助燃烧法合成的 AlN 陶瓷粒子^[67]

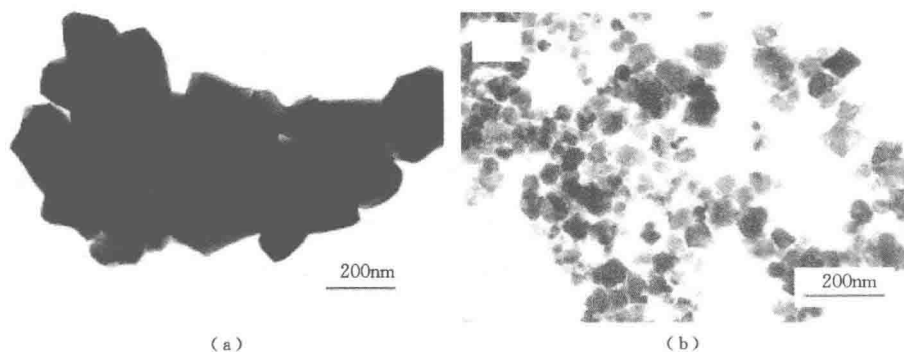


图 1.10 (一) 不同盐用量的条件下所合成产物的 TEM^[65]

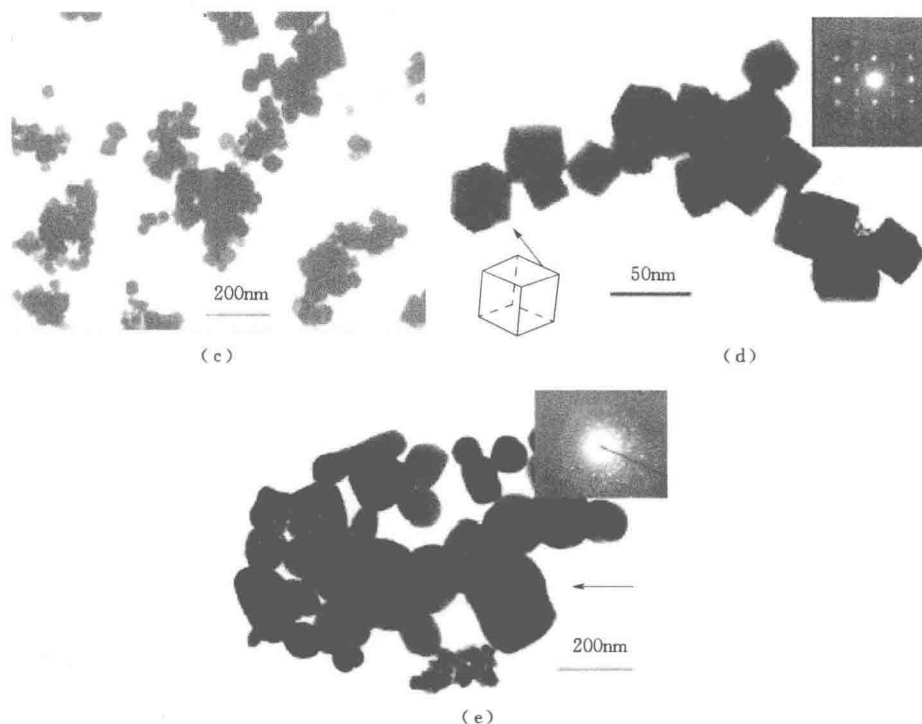


图 1.10 (二) 不同盐用量的条件下所合成产物的 TEM^[65]

1.5 本书的主要研究内容

本书主要采用 KCl, NaCl 或 LiCl 作为助盐试剂, 以甘氨酸或柠檬酸作为燃料, 以金属硝酸盐作为氧化剂, 通过控制燃料和盐的用量, 合成了系列纳米金属复合氧化物陶瓷粉末。

(1) 在传统溶液燃烧法基础上, 以 KCl、NaCl、LiCl 等作为助盐试剂, 水为溶剂, 无毒的甘氨酸或尿素为燃料, 探索环境友好的低能高效合成手段。通过盐助自蔓延燃烧法合成尖晶石 AB_2O_4 系列纳米晶, 通过改变实验参数, 优化反应路径, 得出较优合成路线。讨论盐在反应过程中的作用及盐种类对产物的影响, 探索反应机理及合成过程的动力学特性。合成 $MgAl_2O_4$ 、 $CoAl_2O_4$ 、 $CoAl_{2-x}Re_xO_4$ 以及 $MnCr_2O_4$ 尖晶石材料。

(2) 采用盐助自蔓延燃烧法合成烧绿石型系列纳米材料。采用 XRD、Raman、IR、UV-vis 等手段对产物进行了结构表征, 通过 SEM、TEM 等对产物进行了形貌分析, 采用荧光光谱研究了产物的荧光活性。合成 $Ln_2Zr_2O_7$ 基复合材料、 $Ln_2Sn_2O_7$ 基复合纳米粉体以及 $Y_2Zr_2O_7$ 基纳米材料。

(3) 采用盐助自蔓延燃烧法合成钙钛矿型的 $NiTiO_3$ 基无机颜料, 对产物进行系统表征。研究获得优良稳定色度颜料的最佳条件, 并研究不同掺杂离子对产物结构及色度的影

响, 研究其红外反射率, 得出最佳掺杂离子, 获得高性能彩色冷颜料。

本章参考文献

- [1] Maximilian Lackner. High Pressure Processes in Chemical Engineering [J]. Process Eng Engineering Gm bH, 2010.
- [2] Varma A, Rogachev AS, Mukasyan AS, CtC. Combustion synthesis of advanced materials: principles and applications [J]. Adv Resonance, 2000, 5: 50-70.
- [3] Kashinath C Patil, S T. Aruna, Tanu Mimani. Combustion synthesis: an update, Current Opinion in Solid State and Materials [J]. Science, 2002 (6): 507-512.
- [4] Thermitite, <http://en.wikipedia.org/wiki/Thermitite>, 2009.
- [5] Merzhanov, A G, Borovinskaya I P, and Shkiro V M. (1984) USSR *Invention Bull.*, 1967, 32: 3.
- [6] Merzhanov AG. (ed) *Collection of Scientific Articles*, Territoria, Chernogolovka, 2003, 368 p.
- [7] Merzhanov A G. *Combustion Processes and Material Synthesis*, ISMAN, Chernogolovka, 1999, 512 p.
- [8] Merzhanov A G, Borovinskaya I P and Volodin Y E. *Dokl. Phys. Chem.*, 1972, 206: 833.
- [9] Loryan V E, Borovinskaya I P, Smirnov K L and Titov S G. *Int. J. Self Propag. High Temp. Synth.*, 2012, 21 (1): 41-44.
- [10] Cano, I G, Borovinskaya I P, Rodriguez M A and Grachev V V. (2002) *J. Am. Ceram. Soc.*, 2002, 85 (9): 2209-2211.
- [11] Mukasyan A S and Borovinskaya I P. *Int. J. Self Propag. High Temp. Synth.*, 1992, 1 (1): 55-63.
- [12] Zakorzhevskii V V and Borovinskaya I P. *Int. J. Self Propag. High Temp. Synth.*, 2011, 20 (3): 156-160.
- [13] Y F Wang, C S Wang, X M Pan, C. Dong. Laser-induced combustion synthesis of Zr-Ti-Al-Ni amorphous-based alloys [J]. *Materials Letters*, 2005, 59 (19-20): 2574-2578.
- [14] Yun Yang, Kun Yang, Zhi-Ming Lin, Jiang-Tao Li. Mechanical-activation-assisted combustion synthesis of SiC [J]. *Materials Letters* 2007, 61 (3): 671-676.
- [15] Hung-Pin Li. An investigation of the ignition manner effects on combustion synthesis [J]. *Materials Chemistry and Physics* 2003, 80 (3): 758-767.
- [16] 刘海涛, 杨邨, 张树军, 等. *无机材料合成* [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003, 300.
- [17] What is combustion synthesis? <http://www.spaceflight.esa.int/users/materials/research/combust/intro.html>, 2009.
- [18] H H Nersisyan, H I Won, C W Won, J H Lee. Synthesis of hollow SiC microglobules by a combustion method [J]. *Microporous and Mesoporous Materials* 2009, 117: 368-371.
- [19] X L Su, W C Zhou, J Xu, J B Wang, X H He, C Fu. Preparation and dielectric property of B and N-coped SiC powder by combustion synthesis [J]. *Journal of Alloys and Compounds*. 2013 (551): 343-347.
- [20] U. Schubert N. Hüsing. *Synthesis of Inorganic Materials*, 2nd edition, WILEY-VCH, (2004). 24.
- [21] A G Merzhanov, A E Sytschev, *About Self-Propagating High-Temperature Synthesis* 2009.