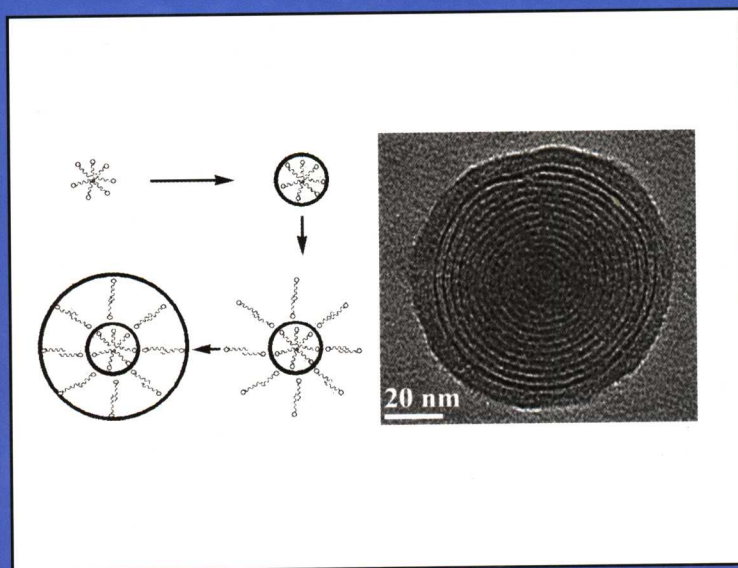


21 世纪科学版化学专著系列

软化学方法导论

汪 信 郝青丽 张莉莉 编著

CH



科学出版社

21 世纪科学版化学专著系列

软化学方法导论

汪 信 郝青丽 张莉莉 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是介绍软化学方法的一部专著。全书分为五章:第1章为绪论;第2章分类介绍软化学方法的基本过程,包括无机纳米晶、纳米颗粒、纳米薄膜,以及层状化合物的化学合成工艺;第3章简单介绍相关测试手段的基本原理,着重介绍它们在软化学领域中的应用;第4章较详细地介绍一些化学材料的软化学合成步骤及产物的表征;第5章介绍软化学工艺在无机物表面处理中的应用。第4、第5两章中的实例主要来自作者研究小组的工作,初学者可以通过重复部分实验,在实践中领会软化学方法的本质。

本书可供材料化学、化学工艺以及相关领域的高年级本科生、研究生和工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

软化学方法导论/汪信,郝青丽,张莉莉 编著. —北京:科学出版社,2007
(21世纪科学版化学专著系列)

ISBN 978-7-03-018674-4

I. 软… II. ①汪… ②郝… ③张… III. 材料科学:应用化学
IV. TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 027776 号

责任编辑:杨 震 吴伶俐 / 责任校对:赵桂芬

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:陈敬

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京佳信达艺术印刷有限公司

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2007年3月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2007年3月第一次印刷 印张:24 3/4

印数:1—3 000 字数:488 000

定价:60.00 元

如有印装质量问题,我社负责调换

前 言

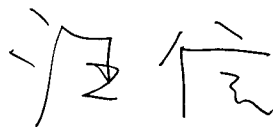
自从人类发明陶瓷以来,高温固相反应一直是制备无机材料的重要方法。人们早就发现,反应颗粒越细越能改善其流动性,同时获得较大的接触面积,升高温度则有利于固体中的原子扩散,因而反应往往在 1000°C 以上才能顺利进行,但这种方法能耗高、污染重、产物的尺寸比较大,难以得到超细颗粒。

值得注意的是,经过数亿年的进化,很多生物体具有在温和条件下合成无机材料的本领。例如,硅藻能在室温下直接用水溶液中的硅酸构筑硅化细胞壁,现已发现硅藻糖蛋白富含酸性残基及鼠李糖等,这些有机大分子在 SiO_2 形成初期和成核阶段起着重要作用。受生物合成的启示,科学家们一直在探索溶液体系中温和条件下制备无机材料的方法。20 世纪 70 年代,法国科学家把这一方法称为软化学(法文 *chimie douce*, 英文 *soft chemistry*)方法。应当指出的是,该领域的研究工作早在“软化学”这一术语出现之前就开始了。如今,硬化学和软化学已成为材料合成化学的两只翅膀,共同为材料合成领域的腾飞提供动力。

30 多年来,随着纳米材料和纳米技术的迅速发展,软化学方法得到广泛的应用,其内涵也在不断丰富,不仅成为一类精细的无机化学工艺,而且已向高分子领域延伸。然而,这一领域的专著并不多见。经过多年的教学和科研实践,我们感到有必要编写一部介绍软化学原理、方法和应用的书籍,供材料化学、化学工艺以及相关领域的高年级本科生、研究生和工程技术人员参考。经过努力,终于在今年脱稿。

在本书的写作过程中,得到陆路德教授、杨绪杰教授、刘孝恒教授、王晓慧教授、李丹博士、熊纲博士、王艳萍博士、朱俊武博士、杨娟博士、车剑飞博士、陈海群博士、姚超博士、吴东辉博士等师生们的大力支持和帮助,同时,本书大量引用了国内外学者的相关工作,在此一并表示衷心感谢!

由于作者学识有限,错误和不当之处在所难免,恳请读者批评指正。



2006 年 11 月于南京理工大学

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
参考文献	6
第 2 章 软化学方法的基本过程	7
2.1 软化学方法的基本原理	7
2.2 软化学方法的分类	8
2.2.1 溶胶-凝胶法	8
2.2.2 微乳液法	16
2.2.3 沉淀法	18
2.2.4 微波辐射法/超声波法	21
2.2.5 水热/非水溶剂热合成法	22
2.2.6 淬火法	24
2.2.7 自组装技术	24
2.2.8 电化学法	33
2.3 层状化合物的层间软化学	38
2.3.1 无机层状化合物	39
2.3.2 层间软化学方法在纳米材料领域中的应用	46
2.3.3 石墨层间化合物	52
2.4 本章小结	57
参考文献	57
第 3 章 软化学体系及产物的表征技术	65
3.1 X 射线衍射分析	65
3.1.1 X 射线衍射原理	66
3.1.2 X 射线衍射仪	68
3.1.3 样品制备	69
3.1.4 X 射线衍射分析的若干应用	69
3.2 电子显微分析	75
3.2.1 透射电子显微镜	76
3.2.2 扫描电子显微镜	84
3.3 原子力显微镜	88

3.3.1	AFM 的工作原理	88
3.3.2	AFM 的样品制备	89
3.3.3	AFM 的若干应用	89
3.4	X 射线光电子能谱	93
3.4.1	XPS 的基本原理	93
3.4.2	样品制备方法	94
3.4.3	XPS 的若干应用	95
3.5	X 射线荧光光谱法	97
3.5.1	X 射线荧光光谱分析的基本原理	98
3.5.2	X 射线荧光光谱仪	99
3.5.3	XRF 的若干应用	100
3.6	电感耦合等离子体光谱	101
3.6.1	ICP 分析原理及特点	101
3.6.2	ICP 光谱法的仪器装置简介	102
3.6.3	ICP 的若干应用	103
3.7	热分析技术	104
3.7.1	热重法	104
3.7.2	差热分析法(DTA)	106
3.7.3	差示扫描量热法(DSC)	108
3.8	红外与拉曼光谱分析法	110
3.8.1	傅里叶变换红外光谱	110
3.8.2	拉曼光谱	115
3.9	紫外-可见光谱法	118
3.9.1	紫外-可见光谱的基本原理——有机、无机化合物的电子光谱	119
3.9.2	紫外-可见光谱的若干应用	119
3.10	中子衍射	122
3.10.1	中子衍射的相关原理	122
3.10.2	中子衍射的特点	122
3.10.3	中子衍射的应用	123
3.11	粒度分析	123
3.11.1	激光粒度分析仪的工作原理	123
3.11.2	激光粒度分析仪装置	123
3.11.3	激光粒度分析法的样品制备	124
3.11.4	激光粒度分析法的应用	125
3.12	电化学方法	126

3.12.1 粉末微电极	126
3.12.2 纳米粒子复合电极	126
3.12.3 电化学技术原理	127
3.12.4 纳米结构电极的应用	129
3.13 本章小结	130
参考文献	130
第4章 无机纳米颗粒及层状化合物的软化学制备	136
4.1 一元纳米金属氧化物(氧族化合物)的制备	136
4.1.1 纳米 TiO_2	136
4.1.2 纳米 Fe_2O_3	160
4.1.3 纳米 CuO	171
4.1.4 纳米 Cu_2O	178
4.1.5 纳米 La_2O_3	184
4.1.6 纳米 ZrO_2	188
4.1.7 纳米 NiO	194
4.1.8 纳米 Y_2O_3	196
4.1.9 纳米 SnSe	197
4.1.10 纳米 PbSe	199
4.1.11 纳米 CdS	201
4.2 多元纳米金属氧化物的制备	203
4.2.1 超细钡铁氧体	203
4.2.2 纳米 ABO_3 (钙钛矿型)	216
4.2.3 尖晶石型纳米晶	231
4.2.4 其他复合物纳米粉末	236
4.3 层状化合物	253
4.3.1 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 和 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	253
4.3.2 $\text{K}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$)	258
4.3.3 $\text{K}_2\text{Ln}_{2-x}\text{Ln}'_x\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	270
4.3.4 关于中间产物 $\text{KLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{9.5}$ 的研究	275
4.3.5 层间软化学反应	277
4.4 本章小结	284
参考文献	285
第5章 无机物表面处理的软化学方法	293
5.1 概述	293
5.1.1 无机物表面改性的目的	293

5.1.2 表面改性的软化学方法	293
5.2 纳米 TiO_2 表面的无机物包覆	300
5.2.1 超声场中纳米 TiO_2 表面包覆 SiO_2	300
5.2.2 超声场中纳米 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (或 Al_2O_3) 表面包覆 TiO_2	310
5.3 硬脂酸及硅烷偶联剂对超细 TiO_2 表面有机改性	316
5.3.1 硬脂酸对纳米 TiO_2 有机表面改性	316
5.3.2 硅烷偶联剂对纳米 TiO_2 有机表面改性	323
5.4 纳米粒子表面接枝改性研究	327
5.4.1 直接法接枝聚缩醛改性纳米粒子	328
5.4.2 偶联剂法接枝聚缩醛改性纳米粒子	330
5.4.3 甲苯二异氰酸酯桥联法接枝聚缩醛改性纳米粒子	332
5.4.4 缩合法接枝改性纳米粒子	339
5.4.5 纳米粒子的无机-有机复合改性	344
5.5 溶胶-凝胶法碳纤维的无机表面涂层处理	348
5.5.1 Al_2O_3 、YSZ 涂层改性碳纤维	349
5.5.2 Al_2O_3 、YSZ 涂层碳纤维/环氧基复合材料	354
5.6 超细红磷的微胶囊化及其在工程塑料中的应用	359
5.6.1 溶胶-凝胶法	359
5.6.2 无机-有机多层包覆法	364
5.7 导电有机膜的表面修饰	366
5.7.1 自组装技术	367
5.7.2 电化学法	374
5.8 本章小结	382
参考文献	382

第 1 章 绪 论

无机化学工业是最重要的基础工业之一,从传统意义上说,它包括硫酸工业、纯碱工业、氯碱工业、合成氨工业、化肥工业和无机盐工业;更广义地说,无机化学工业也包括无机非金属材料 and 精细无机化学品工业,如陶瓷、催化剂、电子材料、无机颜料等的生产。

无机化学工艺的历史可追溯到公元前 4500 年至公元前 2500 年我国的制陶技术,更为复杂的炼丹术起源于战国时代,当时的燕国已有人开始炼丹。到了秦汉,炼丹术有了进一步的发展,炼丹家建造出炉灶,用矿物和植物炼丹制药。东汉末年的魏伯阳写了一部炼丹专著《周易参同契》。到了东晋,著名炼丹家葛洪完成一部炼丹巨著——《抱朴子》,分内篇二十卷,外篇五十卷。

近代无机化学工艺的起步完全与工业革命联系在一起。1746 年,英国人 J. Roebuck 采用铅室代替玻璃瓶,建成世界上第一座铅室法硫酸厂;1775 年,法国人 N. Leblanc 提出以食盐为原料与碳酸作用生产纯碱的方法;1861 年,比利时人 E. Solvay 开发了索尔维法。出现直流发电机后,于 1893 年开始用食盐饱和水溶液以电解法生产烧碱和氯气。到 19 世纪末叶,形成了以硫酸、纯碱、烧碱、盐酸为主要产品的无机化学工业。

20 世纪初,很多化学家积极从事合成氨的基础理论研究和工艺条件试验。德国物理化学家 F. Haber 和工程师 C. Bosch 在高温、高压和有催化剂存在的条件下,利用氮气和氢气成功地直接合成出氨。1910 年,InP 的制备成功,使 III~V 族化合物在 20 世纪的半导体工业中得到广泛应用。30 年代末,稳定化的 ZrO_2 (YSZ) 和 $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的合成,兴起了固态电解质的研究以及燃料电池新化学能源的开发和利用。50 年代初期,随着 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_{3x}:\text{Sb},\text{Mn}$ 发光材料的合成,又进入了高效和节能的荧光照明时代。60 年代末,红色荧光体 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 的发现和应用,推动了彩色电视的发展,不仅丰富了人们的文化生活,而且大大推动了传媒业的发展。当然,最近出现的大面积液晶和等离子显示屏,又把显示技术推向新的高度。80 年代以来,随着装置规模大型化,热能综合利用有了较大发展,工艺与热力、动力系统的结合,降低了单位产品的能耗,推动了化工系统工程的发展。1986 年,陶瓷态的复合金属氧化物 LaBaCuO 的合成及其高温超导性的发现,改变了人们对超导体的认识,可能会导致固体理论的重大突破。如果能再把它形成复合材料,那么对今后的众多科技领域发展的影响将不可估量。目前正在积极研究的多元金属氟化物玻璃纤维,其红外光透明度比硅玻璃高数百倍,如果获得成功和应用,将可

以把光纤通信的距离扩展到 5000km 以上,其传递信息的效果可以和空间卫星通信相媲美。从现代科技发展史可以看出,材料是制约发展的关键,若某种材料问题未能很好地解决,就会使生产滞后很长一段时间^[1,2]。

国民经济的三大支柱产业包括能源、信息和材料,而材料又是能源和信息产业技术的物质基础。天然化石能源的有效利用,新能源的开发,信息工程中的信息采集、处理和执行等都需要各种功能材料。新材料的发明、应用和开发往往是人类社会文明发展进程的里程碑。例如,焦炭和钢铁的生产开始了资本主义的工业革命,石油的催化裂解促进了塑料工业和高分子产业的发展,而信息时代的进步与智能材料的发明和应用密不可分。因此,一种新的固态化合物的合成及其功能特性的发现和实际应用,往往可以导致一个新的科技领域的产生和一种新产业的兴起,以至于可以提高整个社会的物质文化生活水平^[2]。

固体化学是 20 世纪 60 年代迅速发展起来的学科,它借助于固体物理的理论,依据化学本身对物质结构和成键复杂性的深刻理解,以及所掌握的精湛的化学反应技术,在寻找和开发新的功能材料方面做出了巨大的贡献。例如,可以进行分子设计和剪裁;可以运用新的反应步骤,在非常规的极端条件下(超高温、超高压、电离辐射等)或者在非常和缓的条件下(如溶液溶胶-凝胶过程等),合成出新的化合物,并发展成为新材料和新器件。因此,化学,特别是固体化学,又是材料科学的基础。固体物理、固体化学和材料化学,相互渗透交叉、融合配合,共同形成现代固体科学,共同担负着解决新材料的科学技术问题,三者互为基础、互相促进、互相依赖、密不可分^[2]。

自然界的生物体中存在着众多的复合材料,如骨骼、人齿、贝壳等之所以具有极大的耐压强度等特性,就是由于它们都是由具有一定结构的复合材料构成的,因此可以采取仿生的途径来开发新材料。

在漫长的生物进化中,生物矿化成为生物体在温和条件下制备无机纳米材料的巧妙手段。20 世纪 70 年代,人们发现一种趋磁细菌,它们能够沿着磁力线运动,其细胞内含有对磁场有敏感性、起运动导向作用的磁小体,磁小体颗粒为单畴极的纳米晶。图 1-1 为这种细菌的透射电镜照片,从中可以看出,大小约 $3\mu\text{m}$ 的细菌中规整地排列着 30~50nm 的磁性纳米晶^[3]。

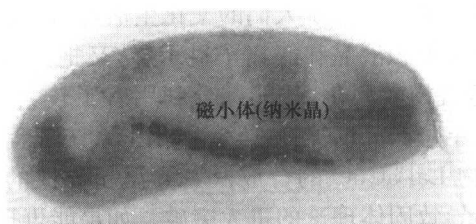


图 1-1 一种趋磁细菌的透射电镜照片

研究表明,该磁性纳米晶的结晶度极高,尺寸分布窄,化学组成为高纯度的 Fe_3O_4 ,通常在(111)方向生长。它的形成是一个相当复杂的过程,包含细胞吸收铁离子、磁小体泡囊的形成、铁离子被输运到磁小体泡囊及磁小体泡囊中受控的矿化等。图 1-2 描述了一种磁小体纳米晶的形成机理模型^[4],通过外部膜和细胞质膜后, Fe(III) 进入细菌细胞,被还原成 Fe(II) , Fe(II) 经过磁小体膜进入磁小体膜泡囊,又被氧化形成水合 Fe(III) 氧化物,之后水合氧化物中 $1/3$ 的 Fe(III) 被还原,脱水后形成 Fe_3O_4 。应当指出的是,磁小体膜中含有特殊的 Mam 蛋白,在铁离子氧化还原时,pH 的控制、晶体的成核等方面均起着至关重要的作用。

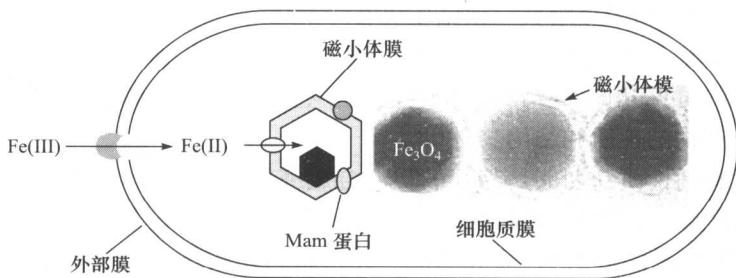


图 1-2 一种磁小体纳米晶的形成机理模型

在自然界,像这种利用少量有机大分子完成和操纵分子成核、生长,最后形成纳米功能材料或结构材料的现象十分普遍,人们已从生物矿化过程中了解到一些基本规律。受生物合成的启示,科学家们一直在探索溶液体系中和温和条件下制备无机材料的方法。20 世纪 70 年代,法国科学家把这一方法称为软化学方法(法文 chimie douce,英文 soft chemistry)^[5]。经过几十年的发展,尤其是纳米科技的需求和推动,软化学方法已成为一种精细无机化学工艺。目前这种观念已被科技界普遍接受,如果说软化学合成是指在相对温和条件下的制备工艺的话,那么它的领域就不再被限定在某一传统的科学范围,实际上可以认为其是一种新的思维方式,或是一种制备具有目标成分和结构的固态化合物的新理念。当化合物具有高熔点,在一般低温或中温条件下难以达到成分和结构均匀的情况下时,软化学方法却能获得预期成分和结构的化合物。调整和控制溶液中的化学反应,以合适的形式获得所需的成分和结构,而不需要高温处理、研磨或粉末压制。这种“软和弱”的方法克服了传统的“硬和热”的方法缺陷,并且使一些功能化合物的合成成为可能。

随着国民经济的高速发展,信息、能源、生命、交通、环境、国防以及高科技对新型材料的需要比以往更为迫切。对材料应用的广泛性、使用条件的复杂性和使用过程中的安全可靠性的要求也越来越高。为了满足 21 世纪国民经济对材料的需求,开展新材料的研究和开发新型材料是一项重要的战略任务。目前制备和加工材料的传统方法已相当成熟,对金属材料来说,大多采用熔炼法,对无机非金属材料

料来说,大多采用高温固相反应法(烧结、扩散)。然而,一些理论预测可以存在的化合物尚不能合成。人们对物质的认识和掌握还只限于或来源于一个较窄的“窗口”,即在地面上的环境中与目前技术水平所能达到的条件下去认知和掌握。从化学的角度可以采取两个途径去扩展认识的“窗口”,即硬化学(hard chemistry)和软化学(soft chemistry)。换句话说,硬化学和软化学已成为材料合成化学的两只翅膀,共同为材料合成领域的腾飞提供动力。

硬化学的概念是在比较极端条件下的化学,即在超高温、超高压、强辐射、无重力、仿地、仿宇宙等条件下探索新物质的合成,并原位、实时地研究其反应、结构和物理性质。例如,利用金刚石双顶砧压机在 4000K 和 $>3 \times 10^6 \text{ atm}$ ($\sim 3 \times 10^{11} \text{ Pa}$) 的条件下合成 C-Si-Ge 体系中的未知化合物,并同时用 X 射线衍射、拉曼散射、红外光谱、紫外-可见光谱、Brillouin 散射、核磁共振、电导、显微镜等观察手段,研究反应过程及产物的性质和结构。

无机材料的性质和功能是与其最初的合成或制备过程密切相关的,不同的合成方法和合成路线,所得到的材料在其组成、结构、价态、凝聚态、缺陷等方面均有所不同,从而决定了材料的性质和功能。无机材料结构与性质所携带的这种合成基因可以通过合成过程中的化学操作来调变。虽然苛刻或极端条件下的合成可以导致具有特定结构与性能材料的生成,但是由于其苛刻条件对实验设备的依赖与技术上的不易控制性,以及化学上的不易操作性而减弱了材料合成的定向程度。温和条件下的合成化学——即“软化学合成”,则正是具有对实验设备要求简单及化学上的易控性和可操作性特点,因而在无机材料的合成化学领域中显得越来越重要^[6]。

人们对软化学合成的研究兴趣,一方面来自对新材料的需求;另一方面软化学方法本身可以提供研究化学反应和反应性的条件。1996 年,在由美国、日本、英国三方主编的新版期刊《固体与材料科学新观点》中,以题为“固体的合成与反应性”的综述文章首先强调重新兴起的低温和中温软化学合成方法的深层意义,认为软化学过程除了包括传统的离子交换、镶嵌化学、前驱体(precursor)化学和溶胶-凝胶过程外,新兴的低温和中温条件合成化学是值得重视的软化学合成路线^[7]。

当一个化学反应在溶液中进行的时候,从反应物到产物之间的过渡态势垒是必须克服的。化学家们很早就知道这一过程的最高反应势垒往往是制备反应的决速步骤,此反应势垒的大小在很大程度上取决于溶剂的性质,特别是在极性溶剂中的化学反应。在极性溶剂中,反应物分子与溶剂分子之间存在着电荷的不平衡,因此它们之间存在着很强的静电相互作用。但是,溶剂化动力学[即溶质分子以多快的速率改组(调整)自身以适应反应过程中的不断改变的电荷]也是非常重要的。水——最常用的溶剂,就是一个恰当的例子。J. T. Hynes^[8]用化学方法证明,溶剂化动力学过程是由溶液中溶剂分子的倾斜或扭曲等惯性反应决定的,而不是由

溶剂分子的扩散和再定向运动决定的。

如何表征一个溶剂分子以多快的速率调整以适应溶液中不断变化的电荷分配呢? 实验证明, 超速激光光谱仪的含时荧光(time-dependence fluorescence, TDF)技术是解决这一问题的有效手段。作为一个典型的例子, 溶液中的一个染料分子被电子激发到一电荷分配与初始状态不同的激发态, 溶剂分子处于不平衡状态, 具有新的电荷分布, 因此必须进行动力学调整以获得新的平衡。如果溶剂分子的激发态具有荧光性质, 那么溶剂分子自我调整过程中的荧光频率变化——斯托克斯(Stokes)频变就可以用 TDF 跟踪监测到。

对于一个研究溶剂化的化学家来说, “惯性”这一术语具有两个方面的含义: 一是指溶剂分子是自由流动的, 也就是说, 溶剂化过程中没有分子间的相互作用。但就是这一运动改变了溶剂-溶质间的相互作用, 也因此影响了斯托克斯频变。二是准周期振荡运动, 如振动, 在溶质和其他溶剂分子之间存在扭转振荡, 这种振动对含有氢键的溶剂分子(如水和甲醇)十分重要。对于水, 这一振动过程较快, 因为氢键终止这一运动的过程很容易^[8]。

总之, 反应速率与长程溶剂化动力学关系密切。当电子过渡势垒较低时, 反应就容易发生, 而且电子传递经过过渡态可以在较温和的条件下进行, 这是溶剂化动力学的决定性作用所在。

软化学方法就是通过选择不同的溶剂, 降低反应势垒, 使反应在温和的条件和缓慢的进程中以可控制的步骤进行, 实现材料的制备。例如, 溶胶-凝胶法是经过源物质→分子的聚合、缩合→团簇→胶粒→溶胶→凝胶→热解等步骤, 可以制得具有指定组成、结构和物性的纳米微粒、薄膜、纤维、致密或多孔玻璃、致密或多孔陶瓷、复合材料等, 也可以直接形成器件。金属有机化学气相沉积(MOCVD)、生物矿化都属于软化学反应, 这样得到的材料物性优于常规反应合成的材料。用软化学方法制作材料和器件, 已形成新的产品和产业。例如, 新型光学玻璃(UV-IR 全透明玻璃, 径向折射梯度玻璃等), 具有特殊微结构的玻璃态陶瓷, 化学性质均一和粒度分布集中的陶瓷粉末, 复合陶瓷, 修饰表面电学、光学、化学及机械性能的涂层, 以及可以调节室温的电色窗玻璃, 大面积图像电色显示屏等都是用溶胶-凝胶方法制作的^[9~12]。

30 多年来, 软化学发展迅速, 应用十分广泛, 并向有机高分子领域延伸, 形成了庞大的知识体系^[13~16]。本书主要介绍软化学基本原理、常用的软化学方法、软化学中的表征手段、软化学方法合成各种功能材料的应用实例等几个方面, 循序渐进地阐明软化学方法及其在材料制备中的应用。

全书分为五章。第1章为绪论, 简单介绍一些历史和背景。第2章介绍软化学的含义, 分类阐述几种软化学方法的基本原理和适用范围, 着重讨论一些典型的软化学合成路线, 包括无机纳米晶、纳米颗粒、纳米薄膜以及层状化合物的合成方

法。第3章介绍软化学体系及产物表征的一些技术,简单叙述各种仪器的基本原理,举例介绍各种表征方法在软化学领域中的应用。第4章举例说明软化学方法在合成各种材料中的应用。第5章介绍软化学方法在无机物表面处理中的应用。第4章和第5章中的实例主要来自汪信研究小组的工作,初学者可以通过重复这些实验,在实践中领会软化学方法的含义。

参 考 文 献

- 1 张立德,牟庆美. 纳米材料和纳米结构. 北京:科学出版社, 2001
- 2 苏勉曾. 材料化学展望. 大学化学, 1995, 10(3): 10~16
- 3 Buerlein E. The biomineralisation of nano- and micro-structures. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany. 2000
- 4 Schüler D. The biomineralization of magnetosomes in magnetospirillum gryphiswaldense. Int. Microbiol., 2002, 5: 209~214
- 5 Livage J. Le Monde, October 26th. 1977
- 6 徐如人,庞文琴. 无机合成和制备化学. 北京:高等教育出版社, 2001
- 7 冯守华,徐如人. 无机合成与制备化学研究进展. 化学进展, 2000, 12(4): 445~457
- 8 Hynes J T. Wet chemistry. Nature, 1994, 369: 439~440
- 9 汪信,陆路德. 纳米金属氧化物的制备及应用研究的若干进展. 无机化学学报, 2000, 16(2): 213~217
- 10 Fendler J H. Self-assembled nanostructured materials. Chem. Mater., 1996, 8: 1616~1624
- 11 Burda C, Chen X, Narayanan R, El-Sayed M A. Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. Chem. Rev., 2005, 105(4): 1025~1102
- 12 Stupp S I. Introduction; functional nanostructures. Chem. Rev., 2005, 105(4): 1023~1024
- 13 Rouxel J, Tournoux M, Brec R. Soft chemistry routes to new materials: chimie douce. Trans. Tech. Publications. 1994
- 14 Agarwala R P. Soft chemistry leading to novel materials. Scitec Publications, Switzerland. 2001
- 15 Yoshimura M. Soft solution processing; concept and realization of direct fabrication of shaped ceramics (nano-crystals, whiskers, films, and/or patterns) in solutions without post-firing. J. Mater. Sci., 2006, 41(5): 1299~1306
- 16 汪信,刘孝恒. 纳米材料化学. 北京:化学工业出版社, 2006

第2章 软化学方法的基本过程

随着科学技术的不断进步和社会需求的不断增长,人们对基础性材料之一——粉体的粒径、纯度、形貌及微结构提出了越来越高的要求。由于传统的高温固相烧结法制得的粉体粒径大且分布范围宽,杂质含量高且波动性大,在一定程度上影响了纳米材料的性能。因此,高温固相法已不能满足科技发展的要求。相对于传统的通过高温固相的“硬环境”而言,软化学方法是一种在低温低压的“软环境”中制备粉体材料的方法,近年来已广泛用于功能纳米材料的制备。作为一类先进的材料制备手段,软化学方法接近自然过程,因其反应条件温和,且生产出的纳米颗粒高纯超细、性能优异,引起了人们的广泛关注^[1~5]。因此,加强软化学稳定体系的基础理论及应用研究,对于开发新的功能材料、提高材料的性能、不断拓展新的应用空间,以及提高我国在这一领域的竞争力具有重要的意义。

2.1 软化学方法的基本原理

BaTiO_3 是电子工业中非常重要的材料,传统的制备方法为高温固相反应法,需要消耗大量的能源。从图 2-1(a)的热力学分析可知,制备 BaTiO_3 的 5 种反应式中,溶液反应所消耗的能量最低,软化学方法就是实现这种反应的手段^[6]。图

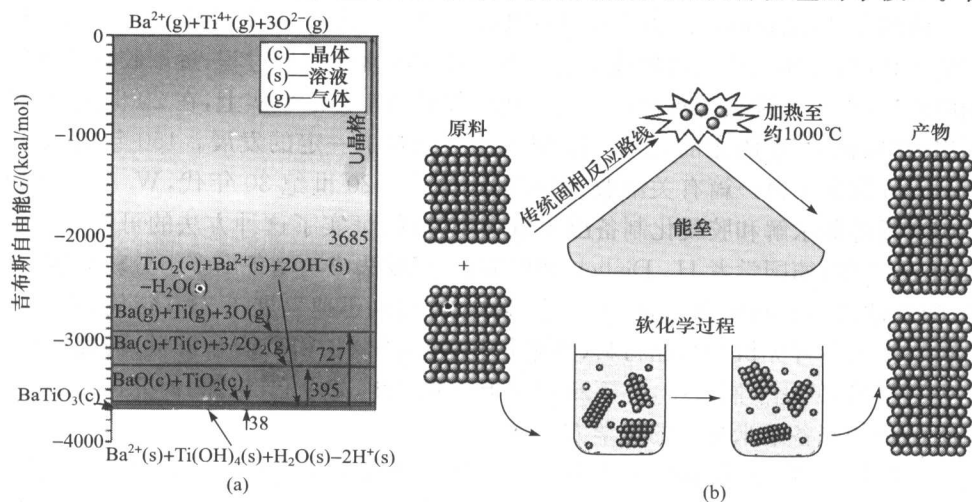


图 2-1 298K 时生成 BaTiO_3 的能量图(a)和软化学合成法的基本过程(b)

2-1(b)进一步描述了基本的软化学过程,其特点是,在温度相对较低的条件下通过化学反应使“硬”结构拼块与“软”溶剂或有机分子连接起来,该过程产生由“硬”的单元与“软”的大分子组成的前驱体产物,一些“硬”的拼块溶解在“软”的溶剂中,形成具有“软”特性的流体。该流体中含有作为硬核的多核阳离子的复合物,这种复合物是通过在适当的溶剂中溶解前驱体并控制反应参数来聚积纳米级的结构拼块制得的。因此,软化学方法是相对于传统的高温固相的“硬化学”而言的,它是通过化学反应克服固相反应过程中的反应势垒,在温和的反应条件下和缓慢的反应进程中,以可控制的步骤一步步地进行化学反应,实现制备新材料的方法。用此方法可以合成组成特殊、形貌各异、性能优异的材料,这些性质是传统的高温固相反应难以达到的。

2.2 软化学方法的分类

软化学方法的种类较多,包括溶胶-凝胶法、微乳液法、沉淀法、微波辐射法/超声波法、水热/非水溶剂热合成法、淬火法、自组装技术、电化学法等。本章将简单介绍各类方法的基本过程。

2.2.1 溶胶-凝胶法

人类文明发展史中,陶瓷技术起到相当重要的作用,而现代软化学技术的应用引起了陶瓷工业的革命性变化,一种新的陶瓷制造技术——溶胶-凝胶(Sol-Gel)制备技术已用于生产各种高性能陶瓷。

溶胶-凝胶法在软化学方法中具有特殊的地位。溶胶-凝胶技术是一种由金属有机化合物、金属无机化合物或上述两者混合物经水解缩聚过程,逐渐胶化并进行相应的后处理,最终获得氧化物或其他化合物的新工艺。事实上,在20世纪70年代出现“软化学”术语之前,溶胶-凝胶技术已经有了一定的发展。150年前,J. J. Ebelmen发表了第一篇有关溶胶-凝胶的论文^[7]。20世纪30年代,W. Geffcken利用金属醇盐水解和胶凝化制备出了氧化物薄膜,证实了这种方法的可行性。但直到1971年,德国学者H. Dislich利用溶胶-凝胶法成功制备出多组分玻璃后,溶胶-凝胶法才引起科技和工业界的广泛关注,并得到迅速发展^[8]。80年代后,这一方法被引入各种无机纳米晶材料(铁电材料、超导材料、粉末冶金材料、陶瓷材料、薄膜材料等)的化学制备中,并不断被赋予新的内涵,如今它已成为研究得最多、应用最广泛的制备纳米材料的化学方法之一。

溶胶是指有一定结构的超细固体颗粒悬浮分散在液相中,并不停地进行布朗(Brown)运动的亚稳态液状体系。这些超细固体颗粒称为胶粒,它们的结构和形态因胶粒间的相互作用而随时可能处在变化之中。从热力学的角度看,溶胶属于

亚稳定体系,因此胶粒有发生凝聚或聚合的趋向。稳定溶胶中粒子的粒径很小,通常为1~10nm,其表面积很大。凝胶的形成是由于溶胶中胶体颗粒或高聚物分子相互交联,空间网络状结构不断发展,最终溶胶液失去其流动性,粒子呈网状结构,这种充满液体的非流动半固态的分散体系称为凝胶。经过干燥,凝胶变成干凝胶或气凝胶,呈现一种充满孔隙的结构。

简单地说,溶胶-凝胶法的过程是:用制备所需的各液体化学品(或将固体化学品溶于溶剂)为原料,在液相下将这些原料均匀混合,经过水解、缩合(缩聚)的化学反应,形成稳定的透明溶胶液体体系,溶胶经过陈化,胶粒间逐渐聚合,形成凝胶。凝胶再经过低温干燥,脱去其溶剂而成为具有多孔空间结构的干凝胶或气凝胶。最后,经过烧结、固化,制备出致密的氧化物材料^[8]。

溶胶是否能向凝胶发展取决于胶粒间的相互作用是否能克服凝聚时的势垒。因此,增加胶粒的电荷量,利用位阻效应和溶剂化效应等都可以使溶胶更稳定,凝胶更困难;反之,则容易产生凝胶^[8]。

由溶胶制备凝胶的方法有:①溶剂挥发或冷冻;②加入不良溶剂;③加入电解质;④利用化学反应产生不溶物。

溶胶-凝胶法制备材料的核心就是通过溶胶化这种软化学方法,将原料通过形成溶胶,再经过凝胶、固化处理等过程形成最终产品。

2.2.1.1 溶胶-凝胶法的基本过程

溶胶-凝胶法制备过程可以分为5个阶段^[4,8]:①经过源物质分子的聚合、缩合、团簇、胶粒长大形成溶胶。②伴随着前驱体的聚合和缩聚作用,逐步形成具有网状结构的凝胶,在此过程中可形成双聚、链状聚合、准二维状聚合、三维空间的网状聚合等多种聚合物结构。③凝胶的老化,在此过程中缩聚反应继续进行直至形成具有坚实的立体网状结构。④凝胶的干燥,同时伴随着水和不稳定物质的挥发过程。由于凝胶结构的变化使这一过程非常复杂,凝胶的干燥过程又可以分为4个明显的阶段,即凝胶起始稳定阶段、临界点、凝胶结构开始塌陷阶段和后续塌陷阶段(形成干凝胶或气凝胶)。⑤热分解阶段,在此过程中,凝胶的网状结构彻底塌陷,有机物前驱体分解、完全挥发,同时提高目标产物的结晶度。经过以上5个阶段,即可以制得具有指定组成、结构和物理性质的纳米微粒、薄膜、纤维、致密或多孔玻璃、致密或多孔陶瓷、复合材料等。

传统的溶胶-凝胶法多以有机金属醇盐为原料,可以借助于局部-电荷模型(partial-charge model)来理解金属醇盐及溶剂化金属离子的形成、稳定性及反应活性。其表达式为^[4]

$$\delta_i = \frac{(\bar{\chi} - \chi_i^0)}{k \sqrt{\chi_i^0}} \quad (2-1)$$