

高等学校教材

溶胶-凝胶 原理与技术

► 黄剑锋 编



化学工业出版社
教材出版中心

(京) 新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

溶胶-凝胶原理与技术/黄剑锋编. —北京: 化学工业出版社, 2005.7
高等学校教材
ISBN 7-5025-7242-2

I. 溶… II. 黄… III. 溶胶-凝胶法-高等学校-教材 IV. TL24

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 079732 号

高等学校教材
溶胶-凝胶原理与技术

黄剑锋 编

责任编辑: 杨 菁 陈 丽

文字编辑: 颜克俭

责任校对: 顾淑云 战河红

封面设计: 潘 峰

*

化学工业出版社 出版发行
教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

[http:// www. cip. com. cn](http://www.cip.com.cn)

*

新华书店北京发行所经销

大厂聚鑫印刷有限责任公司印刷

三河市延风装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 17¼ 字数 444 千字

2005 年 9 月第 1 版 2005 年 9 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-7242-2

定 价: 38.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

内 容 提 要

本书介绍了自溶胶-凝胶法发明以来的工艺进展及近年来溶胶-凝胶法制备材料的最新研究成果,系统归纳了溶胶-凝胶过程的基础知识。全书共12章,第1~4章介绍溶胶-凝胶法的基本知识和反应原理;第5~9章分别介绍溶胶-凝胶法制备体积材料、纤维材料、薄膜材料、纳米粉体和有机-无机复合材料的工艺方法;第10章介绍计算机模拟情况;第11章介绍已实用的相关产品;第12章介绍溶胶-凝胶过程及产品的分析测量方法。

本书适合作为本科生、硕士生及博士生教材及参考书使用,也可作为从事材料科学研究的科技人员、研究院的研究人员以及工厂企业的相关从业人员参考使用。

前 言

富有挑战性的 21 世纪把人们带进了一个关键的历史时期，一场以节省资源和能源、保护生态环境的新的工业革命正在兴起。在这场革命中，材料科学扮演着举足轻重的作用，而材料加工的革命中，溶胶-凝胶法以其设备投资简单、应用领域广泛而备受青睐。

溶胶-凝胶技术是材料学和化学相结合的交叉学科，是材料制备的重要方法。其在制备纳米材料、薄膜及涂层材料、功能材料、纤维材料以及有机-无机复合材料等领域有广泛的应用，将成为 21 世纪材料制备加工的主导技术之一。溶胶-凝胶技术包含了丰富的科学内涵，也给人们提供了广阔的创新空间。溶胶-凝胶技术的应用不但节省资源，而且对能源的消耗少，同时在治理环境污染方面也将发挥重要的作用，目前正向各个领域广泛渗透。

当前，中国还没有一本教材系统介绍溶胶-凝胶法技术原理，许多高校开设了这样一门专业课程，但是却没有相应的教材，而人们又迫切需要了解和掌握溶胶-凝胶技术的基本知识和发展趋势，为知识创新、技术创新和产品创新奠定基础。这本书内容丰富，总结了自溶胶-凝胶法发明以来的工艺进展以及最近几年溶胶-凝胶制备材料的研究最新结果，系统地归纳了溶胶-凝胶过程的基础知识。全书分为 12 章，第 1~4 章介绍溶胶-凝胶法的基本知识和溶胶-凝胶过程的反应原理；第 5~9 章分别介绍了溶胶-凝胶法制备块体材料、纤维材料、薄膜材料、纳米粉体和有机-无机复合材料的工艺方法；第 10 章介绍了目前溶胶-凝胶的计算机模拟情况；第 11 章介绍了已经实用的溶胶-凝胶法产品；第 12 章介绍了溶胶-凝胶过程及产品的分析测量方法。

本书第 1~6 章由曹丽云编写，第 7~10 章、第 12 章由黄剑锋编写，第 11 章由李启甲编写，全书由黄剑锋博士统编。本书在组稿及编著过程中，得到陕西科技大学材料科学与工程学院王秀峰教授的大力支持，研究生邓飞、马小波等亦参与了部分工作，在此一并表示感谢。

由于编者水平有限，书中不当之处在所难免，敬请广大读者提出宝贵意见。

编 者

2005 年 3 月

目 录

1 溶胶-凝胶法的基本概念和特点	1
1.1 溶胶-凝胶法基本名词术语	1
1.2 溶胶-凝胶法的基本概念	2
1.3 溶胶-凝胶技术发展的基本历程	3
1.4 溶胶-凝胶法的应用领域	6
1.4.1 材料学方面的应用	6
1.4.2 溶胶-凝胶技术在催化剂及催化剂载体方面的应用	9
1.4.3 溶胶-凝胶技术在分析化学方面的应用	10
1.4.4 其他方面	11
1.5 溶胶-凝胶法的基本过程	12
1.6 溶胶-凝胶法的特点	13
1.6.1 溶胶-凝胶法的优点	13
1.6.2 溶胶-凝胶法的缺点	14
1.7 溶胶-凝胶技术存在的问题与发展方向	14
习题	15
参考文献	15
2 溶胶与凝胶的基本物理化学特性	17
2.1 溶胶的基本物理化学特性	17
2.1.1 溶胶的运动性质	17
2.1.2 溶胶的光学特性	19
2.1.3 溶胶的电学性质	22
2.1.4 溶胶的稳定性	26
2.1.5 溶胶的流变特性	31
2.2 凝胶的基本物理化学特性	34
2.2.1 凝胶的触变性	34
2.2.2 凝胶的老化特性 (离浆特性)	35
2.2.3 凝胶的膨胀特性	36
2.2.4 凝胶的吸附特性	38
习题	39
参考文献	40
3 溶胶-凝胶法采用的原料	41
3.1 溶胶-凝胶法采用的原料分类及作用	41
3.2 溶胶-凝胶法采用的金属醇盐	41
3.2.1 金属醇盐的种类	41
3.2.2 金属醇盐的合成	42
3.2.3 金属醇盐的特性	50
习题	55

参考文献	56
4 溶胶-凝胶过程的主要反应	58
4.1 前驱体溶液的水解反应	58
4.1.1 水-金属盐体系的水解反应	58
4.1.2 醇-金属醇盐体系的水解反应	58
4.2 溶胶的缩聚反应	59
4.2.1 水-金属盐体系的缩聚反应	59
4.2.2 醇-金属醇盐体系的缩聚反应	59
4.3 润湿凝胶体的干燥过程变化	59
4.3.1 凝胶干燥的几个阶段	59
4.3.2 干燥过程导致凝胶织构破坏的作用力	60
4.3.3 维持凝胶织构的干燥技术	61
4.4 凝胶体烧结过程的变化	64
习题	65
参考文献	65
5 溶胶-凝胶法制备块体材料	68
5.1 溶胶-凝胶法制备 SiO ₂ 玻璃	68
5.1.1 前驱体溶液的制备	68
5.1.2 溶液的凝胶化转变	69
5.1.3 润湿凝胶体的干燥	71
5.1.4 干燥凝胶体的烧结	72
5.1.5 玻璃凝胶块制备的开裂问题	72
5.2 溶胶-凝胶法制备 SiO ₂ 玻璃的特点	74
5.3 溶胶-凝胶法制备其他氧化物块体及玻璃陶瓷材料	75
5.3.1 SrO-SiO ₂ 玻璃	75
5.3.2 Y-La-Si-O-N 系统氧氮玻璃的制备	76
5.3.3 Ag/SiO ₂ 多孔玻璃的制备	76
5.3.4 溶胶-凝胶法制备含纳米 CdS 的玻璃	77
5.3.5 溶胶-凝胶法制备半导体微晶玻璃	78
习题	80
参考文献	80
6 溶胶-凝胶法制备的纤维材料	82
6.1 溶胶-凝胶法制备的纤维材料种类及基本工艺原理	82
6.1.1 溶胶-凝胶法制备的纤维材料种类	82
6.1.2 溶胶-凝胶法制备纤维材料的基本工艺原理	83
6.2 溶胶-凝胶法制备 SiO ₂ 玻璃纤维	84
6.2.1 SiO ₂ 玻璃纤维的现状	84
6.2.2 溶胶-凝胶法制备高纯玻璃纤维	88
6.2.3 不同方法制备的高纯 SiO ₂ 纤维的结构及其形成	91
6.2.4 溶胶-凝胶法制备含 ZrO ₂ 的玻璃纤维	92
6.2.5 玻璃纤维的应用前景与目前的市场机遇及面临的挑战	93
6.3 溶胶-凝胶法制备其他陶瓷纤维	95

6.3.1	SiC 晶须及纤维的制备	95
6.3.2	铁电压电陶瓷纤维	97
6.3.3	高温超导纤维	99
6.3.4	溶胶-凝胶法制备 ZrO_2 纤维	100
6.3.5	莫来石纤维及晶须	102
6.3.6	氧化铝纤维	105
6.3.7	溶胶-凝胶法制备多晶钇-铝石榴石或铝酸钇纤维	109
	习题	110
	参考文献	111
7	溶胶-凝胶法制备薄膜及涂层材料	113
7.1	溶胶-凝胶法制备薄膜的工艺特征	113
7.1.1	非醇盐法制备薄膜的溶胶-凝胶工艺特征	113
7.1.2	醇盐法制备薄膜的溶胶-凝胶工艺特征	115
7.1.3	溶胶-凝胶法制膜工艺优点	116
7.2	溶胶-凝胶法制备薄膜的工艺方法	117
7.2.1	基板性质及清洗方法	117
7.2.2	涂膜	123
7.2.3	薄膜的干燥	128
7.2.4	干燥薄膜的烧结处理	128
7.3	薄膜的结构	128
7.3.1	薄膜的厚度	128
7.3.2	薄膜在基板表面的附着	130
7.3.3	薄膜的开裂问题	132
7.3.4	薄膜的微观结构	136
7.4	溶胶-凝胶法制备薄膜及涂层的应用	137
7.4.1	保护膜	138
7.4.2	光学功能薄膜	144
7.4.3	电磁功能膜	149
7.4.4	催化功能膜	149
7.4.5	分离膜	149
7.4.6	传感膜	149
	习题	149
	参考文献	150
8	溶胶-凝胶法制备纳米粉体	154
8.1	溶胶-凝胶法制备纳米粉体材料的种类	154
8.2	溶胶-凝胶法制备纳米粉体材料的过程及控制	157
8.2.1	溶胶-凝胶法制备纳米粉体材料的过程	157
8.2.2	溶胶-凝胶法制备纳米粉体材料的工艺控制	158
8.2.3	粉体团聚问题	160
8.3	溶胶-凝胶法制备几种典型的陶瓷粉体	162
8.3.1	TiO_2 纳米粉体	162
8.3.2	溶胶-凝胶法制备纳米 $\alpha-Fe_2O_3$	163

8.3.3	溶胶-凝胶法制备纳米 SiC 粉体	164
8.3.4	溶胶-凝胶法制备 BaTiO ₃	169
8.3.5	溶胶-凝胶法制备纳米羟基磷灰石	171
8.3.6	VO ₂ 纳米粉体的无机溶胶-凝胶法合成及表征	173
8.3.7	溶胶-凝胶法制备 YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 超细粉体	174
8.3.8	LaCoO ₃ 超微粉末的合成及电性质研究	175
8.3.9	溶胶-凝胶法合成 SiC-AlN 复合超细粉体	176
8.3.10	溶胶-凝胶法合成氧化铝-氧化硅纳米粉体	177
	习题	178
	参考文献	178
9	溶胶-凝胶法制备有机-无机复合材料	181
9.1	溶胶-凝胶法制备有机-无机复合材料的分类	181
9.2	溶胶-凝胶法制备有机-无机复合材料的进展	182
9.2.1	相间以化学键作用的有机-无机杂化材料	182
9.2.2	组分间以次价力作用的有机-无机杂化材料	186
9.3	有机-无机杂化材料的溶胶-凝胶合成途径	190
9.3.1	无机溶胶与有机聚合物共混	190
9.3.2	有机聚合物存在下形成无机相	190
9.3.3	无机相存在下单体聚合	191
9.3.4	有机相与无机相形成同步互穿网络	191
9.3.5	无收缩的 OIHMs 制备方法	191
9.4	溶胶-凝胶法制备有机-无机杂化材料的工艺过程及控制因素	191
9.4.1	溶胶-凝胶法制备 OIHMs 的原理	191
9.4.2	溶胶-凝胶法制备 OIHMs 的工艺步骤	192
9.4.3	溶胶-凝胶法合成 OIHMs 的影响因素	192
9.5	溶胶-凝胶法制备几种典型的有机-无机杂化材料	197
9.5.1	溶胶-凝胶法制备 PMTES/Fe ₂ O ₃ 有机-无机杂化材料	197
9.5.2	溶胶-凝胶法制备 TEOS-PDMS 杂化材料	199
9.5.3	溶胶-凝胶法制备 PMMA/ZrO ₂ (SiO ₂ 、TiO ₂ 、Al ₂ O ₃) 有机-无机杂化玻璃	200
9.5.4	溶胶-凝胶法制备新型光敏聚酰亚胺-SiO ₂ 杂化材料	202
9.5.5	溶胶-凝胶法 GPTS-TEOS-LiClO ₄ -TEG 体系杂化材料的制备	204
9.5.6	溶胶-凝胶法制备有机-无机复合光致变色膜	207
9.5.7	采用硅酸钠为硅源制备聚乙酸乙烯酯/二氧化硅杂化材料	209
9.6	溶胶-凝胶法制备有机-无机杂化材料的应用	212
9.6.1	光学材料	212
9.6.2	陶瓷材料	213
9.6.3	凝胶材料	213
9.6.4	生物材料	214
9.6.5	材料改性	214
9.6.6	其他材料	214
9.7	溶胶-凝胶法制备有机-无机杂化材料存在的局限及发展展望	215

习题	215
参考文献	216
10 溶胶-凝胶工艺及结构的计算机模拟	219
10.1 溶胶-凝胶工艺及结构的计算机模拟现状	219
10.1.1 模拟的定义	219
10.1.2 模拟的方法	219
10.1.3 模拟的原因	220
10.1.4 计算机模拟	220
10.1.5 溶胶-凝胶工艺及结构的计算机模拟	220
10.2 溶胶-凝胶工艺及结构的计算机模拟方法	221
10.2.1 有限元模拟方法	221
10.2.2 人工神经网络模拟方法	222
10.2.3 其他计算机模拟方法	225
10.3 凝胶结构的计算机模拟	225
10.3.1 胶体的分形结构	225
10.3.2 物理模型和软件的编制	227
10.3.3 模拟步骤	228
10.3.4 软件的数据结构及功能	228
10.3.5 模拟结果	229
习题	231
参考文献	231
11 已经实用的溶胶-凝胶法产品介绍	232
11.1 折射率梯度分布镜头	232
11.2 SiO ₂ 气溶胶及其应用	233
11.3 选择性吸收膜在彩色显像中的应用	234
11.4 彩色显像管表面用低反射、防静电膜	236
11.5 利用溶胶-凝胶法制备资源可循环利用玻璃瓶的着色膜	236
11.6 汽车用 HUD 选择性光反射膜的溶胶-凝胶法制备	238
11.7 汽车窗用憎水膜	239
11.8 液晶显示器用绝缘膜的制备	241
11.9 用于化妆品的防紫外照射的鳞片状粒子制备	242
11.10 在 GRATZEL 太阳能电池的应用	243
11.11 溶胶-凝胶技术在电致变色 (EC) 膜中的应用	244
11.12 利用溶胶-凝胶法对木材改质	245
习题	246
参考文献	246
12 溶胶-凝胶过程及产品的分析测量方法	247
12.1 溶胶黏度测定	247
12.2 溶胶或凝胶体的热分析	248
12.2.1 差热分析	248
12.3 溶胶或凝胶体红外光谱分析	250
12.4 激光拉曼光谱	250

12.4.1	光的瑞利散射	251
12.4.2	拉曼散射	251
12.5	溶胶或凝胶体核磁共振分析	252
12.5.1	核磁共振的基本原理	252
12.5.2	核磁共振谱线特征	253
12.5.3	核磁共振实验方法	254
12.6	溶胶体的电子自旋共振波谱分析	255
12.6.1	电子自旋共振的基本原理	255
12.6.2	电子自旋共振实验方法	255
12.7	溶胶或凝胶体及其产品的 X 射线光电子能谱分析	256
12.7.1	表面分析能谱的基本原理	257
12.7.2	谱线识别	257
12.7.3	谱峰的位移	258
12.7.4	X 射线光电子能谱实验方法	258
12.8	溶胶-凝胶产品的 X 射线衍射以及小角度散射法	259
12.8.1	X 射线衍射方法	259
12.8.2	X 射线小角度散射法	259
12.9	电子显微分析	260
12.9.1	扫描电子显微分析	260
12.9.2	透射电子显微分析	261
12.9.3	透射电镜的结构及应用	261
12.10	原子力显微镜分析	262
	习题	263
	参考文献	263

1 溶胶-凝胶法的基本概念和特点

1.1 溶胶-凝胶法基本名词术语

要了解溶胶-凝胶技术，首先必须了解一些与其相关的基本名词术语。

前驱物 (precursor): 所用的起始原料。

金属醇盐 (metal alkoxide): 有机醇—OH 基上的 H 为金属所取代的有机化合物。它与一般金属有机化合物的差别在于金属醇盐是以 M—O—C 键的形式结合，金属有机化合物则是以 M—C 键结合。

溶胶 (sol): 又称胶体溶液，是在分散体系中保持固体物质不沉淀的胶体，这里的分散介质主要是液体。溶胶中的固体粒子大小常在 1~5nm，也就是在胶体粒子的最小尺寸，因此比表面积十分大。不断深入的研究表明，溶胶不是一种物质而是一种“状态”。最简单的溶胶与溶液在某些方面有相似之处：

溶质+溶剂→溶液

分散相+分散介质→溶胶(分散系)

溶胶态的分散系由分散相和分散介质组成。分散介质可以是气体，即为气溶胶；可以是水，即水溶胶；可以是乙醇等有机液体；也可以是固体。同样，分散相也可以是气体、液体或固体，现列表 1-1 说明如下。

表 1-1 溶胶态分散系示例

分散相	分散介质	示 例	分散相	分散介质	示 例
液体	气体	雾	固体	液体	胶态石墨
固体	气体	烟	液体	固体	矿石中的液态夹杂物
气体	液体	泡沫	气体	固体	矿石中的气态夹杂物
液体	液体	牛乳			

根据分散相对分散介质的亲、疏倾向，可将溶胶分成两类。分散相具有亲近分散介质倾向的，称作乳胶，所谓水乳交融；分散相具有疏远分散介质倾向的，则称作悬胶。

凝胶 (gel): 亦称冻胶，是溶胶失去流动性后，一种富含液体的半固态物质，其中液体含量有时可高达 99.5%，固体粒子则呈连续的网络体。凝胶是一种柔软的半固体，由大量胶束组成三维网络，胶束之间为分散介质的极薄的薄层。所谓“半固体”是指表面上是固体而内部仍含液体。后者的一部分可通过凝胶的毛细管作用从其细孔逐渐排出。凝胶与溶胶是两种互有联系的状态。乳胶冷却后即得到凝胶；加电解质于悬胶后也可得到凝胶。凝胶可能具有触变性：在振摇、超声波或其他能产生内应力的特定作用下，凝胶能转化为溶胶。溶胶向凝胶转变过程主要是溶胶粒子聚集成键的聚合过程。上述作用一经停止，则凝胶又恢复原状，凝胶和溶胶也可共存，组成一个更为复杂的胶态体系。凝胶可分为易胀型（如明胶）和非易胀型（如硅胶）两类；凝胶又分为弹性凝胶和脆性凝胶。

胶凝时间 (gel point time): 在完成凝胶的大分子聚合过程中最后键合的时间。

单体 (monomer): 一种简单的化合物，它的分子间通过功能团起聚合反应得到分子量较高的化合物（聚合物）。单体一般是不饱和的或含有两个及更多功能团的小分子化合物。

聚合物 (polymer): 从至少含两个功能团的单体经聚合反应成为很大分子的化合物, 它至少含有几百乃至几百万个单体, 故常常又称它为大分子。

1.2 溶胶-凝胶法的基本概念

溶胶-凝胶法是制备材料的湿化学方法中一种崭新的方法。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过水解缩聚过程, 逐渐凝胶化及进行相应的后处理, 而获得氧化物或其他化合物的新工艺。1846年 J. J. Ebelmen 首先开展这方面的研究工作, 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, 从而证实了这种方法的可行性, 但直到1971年联邦德国学者 H. Dislich 利用溶胶-凝胶法成功制备出多组分玻璃之后, 溶胶-凝胶法才引起科学界的广泛关注, 并得到迅速发展。从80年代初期, 溶胶-凝胶法开始被广泛应用于铁电材料、超导材料、粉末冶金、陶瓷材料、薄膜的制备及其他材料的制备等。

溶胶-凝胶法研究的主要是胶体分散体系的一些物理化学性能, 所谓胶体分散体系是指分散相的大小在1~100nm之间的分散体系。在此范围内的粒子, 具有特殊的物理化学性质。分散相的粒子可以是气体、液体或固体, 比较重要的是固体分散在液体中的胶体分散体系——溶胶 (sol)。

溶胶 (sol) 是指在液体介质中分散了1~100nm粒子 (基本单元) 的体系。溶胶也是指微小的固体颗粒悬浮分散在液相中, 并且不停地进行布朗运动的体系。根据粒子与溶剂间相互作用的强弱, 习惯上将溶胶分为亲液 (lyophilic) 溶胶和憎液 (lyophobic) 溶胶两种。前者指分散相和分散介质之间有很好的亲合能力和很强的溶剂化作用。因此, 将这类大块分散相, 放在分散介质中往往会自动散开, 成为亲液溶胶。它们的固-液之间没有明显的相界面, 例如蛋白质、淀粉水溶液及其他高分子溶液等。亲液溶胶虽然具有某些溶胶特性, 但本质上与普通溶胶一样属于热力学稳定体系。憎液溶胶的分散相与分散介质之间亲合力较弱, 有明显的相界面, 属于热力学不稳定体系。

凝胶是指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, 最终使得溶胶液逐步失去流动性, 在网状结构的孔隙中充满液体的非流动半固态的分散体系, 它是含有亚微米孔和聚合链的相互连接的坚实的网路。凝胶在干燥后形成干凝胶或气凝胶, 这时, 它是一种充满孔隙的多孔结构。一般说来, 凝胶结构可分为四种: ①有序的层状结构; ②完全无序的共价聚合网络; ③由无序控制, 通过聚合形成的聚合物网络; ④粒子的无序结构。溶胶-凝胶技术是溶胶的凝胶化过程, 即液体介质中的基本单元粒子发展为三维网络结构——凝胶的过程。

溶胶是否向凝胶发展, 决定于胶粒间的作用力是否能够克服凝聚时的势垒作用。因此, 增加胶粒的电荷量、利用位阻效应和利用溶剂化效应等, 都可以使溶胶更稳定, 凝胶更困难; 反之, 则更容易形成凝胶。通常由溶胶制备凝胶的方法有溶剂挥发、冷冻法、加入非溶剂法、加入电解质法和利用化学反应产生不溶物法等。

溶胶-凝胶法制备材料属于湿化学法 (包括化学共沉淀法、水热法、微乳液法等) 中的一种, 该法利用液体化学试剂 (或将粉末溶于溶剂) 为原料 (高化学活性的含材料成分的化合物前驱体), 在液相下将这些原料均匀混合, 并进行一系列的水解、缩合 (缩聚) 的化学反应, 在溶液中形成稳定的透明溶胶液体系; 溶胶经过陈化, 胶粒间缓慢聚合, 形成以前驱体为骨架的三维聚合物或者是颗粒空间网络, 网络中充满失去流动性的溶剂, 这就是凝胶; 凝胶再经过干燥, 脱去其间溶剂而成为一种多孔空间结构的干凝胶或气凝胶; 最后, 经过烧结固化制备所需材料。

1.3 溶胶-凝胶技术发展的基本历程

从人类诞生开始,化学就和陶瓷技术交织在一起。现代湿化学作用于陶瓷的合成彻底改变了化学和陶瓷之间的关系,从而产生了新的合成技术——sol-gel(溶胶-凝胶)制备技术。要想描述 sol-gel 制备技术的历史,就必须准确理解 sol-gel 所包含的含义。已经有很多优秀的关于 sol-gel 的文献(包括综述),如 Brinker 和 Scherer 曾经将 sol-gel 定义为“用溶胶(sol)制备陶瓷材料,即将溶胶中的溶剂除去,使溶胶凝胶(gel)化”。sol 就是溶解在流体中的最小的胶质离子具备足够的活性来进行布朗运动。gel 就是包含两种固相离子,其中一种固相在液相中形成网状结构失去活性。然而“sol-gel”在大多数文献中广泛使用时,其体系既不包含 sol,也不包含 gel,它演化成了包含固溶体和胶质前驱液的陶瓷制备技术。

古代中国人做豆腐可能是最早的且卓有成效地应用 sol-gel 技术之一。现代溶胶-凝胶技术的研究始于 19 世纪中叶,利用溶胶和凝胶制备单组分化合物。由于用此法制备玻璃所需的温度比传统的高温熔化法低得多,故又称为玻璃的低温合成法。

1846 年, J. J. Ebelmen 发现 SiCl_4 与乙醇混合后在湿空气中水解并形成凝胶,制备了单一氧化物(SiO_2),但未引起注意。而真正将溶胶-凝胶技术用于材料的湿化学制备则是 20 世纪 20 年代以后的事情。20 世纪 30 年代以后,科学家系统地研究了此过程, W. Geffcken 等证明用金属醇盐的水解和胶凝化,可制成氧化物薄膜; H. Dishch 通过金属醇盐水解,制成 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$ 块状凝胶玻璃。引起了材料科学界的重视。B. E. Yoldas 和 M. Yamane 将凝胶干燥,制得了整块陶瓷以及多孔透明氧化铝薄膜。同时, Berger 与 Geffecken 于 30 年代利用溶胶-凝胶技术成功地制备了 SiO_2 薄膜。

虽然早在 1864 年 Thomas Graham 就已经开始研究硅凝胶的性能,但在随后的 100 年内, sol-gel 技术基本上没有进展。1970~1980 年间仅有 40 篇文章,到 1984 年大约有 300 篇文章发表,到 1994 年,相关文章发表数为 6000 篇左右。1981 年在意大利 Padova 举行的第一次国际凝胶法制备玻璃和玻璃陶瓷会议仅有 18 篇会议文章,1993 年在法国巴黎举行的第七次国际会议就已经达到了 220 篇会议文章。标志着 sol-gel 科学的发展已经突破了瓶颈限制,因而被认为是“爆炸性的”。

1969 年 R. Roy 采用该工艺制备出均质的玻璃和陶瓷。溶胶-凝胶科学技术的大发展源于 20 世纪 70 年代末的一些精细玻璃科学家团体,包括日本的 S. Sakka 和 M. Yamane、意大利的 V. Gottardi、法国的 J. Zarzycki、德国的 H. Schmidt 和 H. Scholze 等开展的精细玻璃研究。当时,他们正在研究用溶胶-凝胶法制备氧化物玻璃,该团体在《Non-Crystalline Solids》上发表了许多文章。

20 世纪 70 年代,人们合成了诸如 Al、In、Si、Ti、Zr、Sn、Pb、Ta、Cr、Fe、Ni、Ce 及部分稀土元素的稳定氧化物,此外多元氧化物固体材料也在此间被制备出来;另外,大面积的薄膜材料也先后用溶胶-凝胶技术制备出来。例如 TiO_2 薄膜, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 三层抗反射膜,汽车后视镜用 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 三层膜等。此后,矿物学家、陶瓷学家和玻璃学家等用此方法制成性质相同的试样,在低温下制成透明 PZT 陶瓷和 PYREX 耐热玻璃,核化学家利用此法制备核燃料,避免了危险粉尘的产生。30~70 年代这一阶段,胶体化学原理逐渐被应用到制备无机材料,并获得初步成功,引起人们对溶胶-凝胶技术的重视,认为该法与传统烧结、熔融等物理方法不同。由于这些方法的初步成功,也引出“通过化学途径制备优良陶瓷”的概念,并称其为化学合成法或 SSG 法(solution-sol-gel)。这种方法通过调整制备参数或进行胶体改性,即可将溶胶粒子尺寸控制在相当小的范围内,使均匀性达到亚微米级、纳米级甚至分子水平,进而提出将其作为性能剪裁的途径,引

出“超微结构工艺过程”的概念。用化学途径达到性能“裁剪”（“better ceramics through chemistry”）成为一个颇富感召力的口号，其实质是采用在介观层次上性能受到控制的各种源物质取代传统工艺中那些未经几何控制和化学控制（如矿物陶瓷原料）或者仅有几何控制（如普通超微、单分散粉料）的初级原料，这种从无控状态到有控状态的过渡不是一个简单的量变递进，而是在材料结构和性能上质的飞跃，从而使材料结构和性能产生质变。

一系列认识的提高使 20 世纪 80 年代成为溶胶-凝胶技术发展的第一个高峰期，关于溶胶-凝胶技术基础研究和应用研究的文献大量出现；而 90 年代兴起的纳米技术更是把溶胶-凝胶技术的应用推向一个高潮。近几年，溶胶-凝胶技术被广泛用于制备体积材料、纤维材料、薄膜及涂层材料以及纳米粉体等诸多领域。在 1986~1987 年间，《Non-Crystalline Solids》杂志上的传统玻璃的文章与溶胶-凝胶法制备玻璃的文章的比率是 5.66，在 1992 年，传统玻璃的文章为 256，而溶胶-凝胶的为 216，这一比率为 1.19。从此，越来越多的科学家转向溶胶-凝胶法制备技术领域。

与此同时，溶胶-凝胶制备技术也广泛地用于制备其他的材料，由于该法可制备超细（10~100nm）、化学组成及形貌均匀的多种单一或复合氧化物粉料，已成为一种重要的超细粉的制备方法。从而广泛应用于制备有机-无机复合材料、薄膜、精细陶瓷等。溶胶-凝胶技术大体上可分为两种：金属有机醇盐的水解或聚合；无机盐或胶体在酸或碱中的溶解。金属醇盐的受控水解已被大量用于制备粒径可控及单一形状的复合化合物粉料。这种方法是基于金属醇盐在有机溶剂中的聚合。

近几年发展起来的溶胶-凝胶手段中包括采用有机金属化合物、高聚物以及醇盐或其他物质作源物质的溶胶-凝胶法。在整个无机非金属材料领域，这些化学手段已显示了巨大的优越性和广泛的应用前景，目前与此密切相关的三个著名的国际会议已经召开多届，分别是：

- (1) International Congress on Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites
- (2) Better Ceramics through Chemistry (a Symposium at the Mat Res Soc Sping Meeting)
- (3) International Workshop on Glasses and Ceramics from Gels

此外，由日本著名的溶胶-凝胶学者作花济夫教授发起，国际上还专门开办了关于溶胶-凝胶科学与技术的专门国际期刊——“Journal of Sol-Gel Science and Technology”。该期刊自创办起，发表了大量的关于溶胶-凝胶研究的新成果，在国际上享有较高的声誉。

在过去十多年里，sol-gel 科学技术得到迅速发展，尤其在硅材料的制备和性能研究方面更是得到飞速发展。近年来，各种薄膜和涂覆技术以及有机-无机复合材料方面的研究也非常活跃，与此相反，对溶胶-凝胶科学技术本身的研究却滞后了。现在世界各国的科学家正在对各种关于溶胶-凝胶科学的问题开展深入的研究。

目前，溶胶-凝胶制备技术的研究和发展在许多国家非常活跃，其中以美国、日本、法国、德国等国家为代表。由于 sol-gel 科学是相对来说比较新的一门科学，目前主要用于开发新材料和提高已有材料的性能。大量的研究者过分关注材料体系的制备，以至于反复进行已有的研究。当然也有大量的其他材料制备研究或者对胶体化学的水解、缩聚反应等的研究，这是有重要价值的基础研究。如法国巴黎 J. Livage 教授领导的 sol-gel 液相反应的物化机理研究及 Du Pont 公司的 G. W. Scherre 所进行的凝胶的热处理理论研究等，均是 sol-gel 的应用基础研究。在应用研究方面，包括利用凝胶法获得有机染料或生物材料，其代表为 UCLA 的 Vid Avnir 和 Renata Reisfeld 等。在新产品开发及工艺发展方面，如 Florida 的 L. L. Hench 教授领导的高纯硅材料及可控硅发展研究，德国 H. Schmidt 教授领导的有机掺杂陶瓷研究小组等作了大量工作。

sol-gel 工艺尤其适合制备薄膜陶瓷材料，不仅因为液相反应温度在室温下进行具有极大的优点，而且从理论上讲，只要可以制备所需材料的前驱液，那么就可以在任何形状和任何面积的基底上制备薄膜或所需的涂层。尽管用 sol-gel 法制备大的单片集成电路的样品很昂贵，如原材料昂贵、薄膜的收缩性大及容易产生孔洞等，但用 sol-gel 法制备集成电路仍引起了科学家们很大的兴趣。

近几年，运用 sol-gel 技术制备多晶陶瓷薄膜成为新材料的研究热点之一。其中最主要的是用 sol-gel 技术制备铁电薄膜。将前驱液涂覆在基底上，或采用流延法将前驱液涂在基底上时，大气中的水蒸气立即使薄膜水解，形成凝胶。除去有机物，形成疏松的多元氧化物或无定型薄膜。在 $400\sim 830^{\circ}\text{C}$ 晶化，形成多晶，例如 BaTiO_3 、PZT、 KNbO_3 等。通过 X 衍射或电子散射可以发现，加热到 $200\sim 300^{\circ}\text{C}$ 时没有获得所需的薄膜性能，但极化后出现铁电性如 $P-E$ 电滞回线及稳定的热释电电流。用高倍显微镜可以观察到薄膜里出现自发极化方向一致的小区域（这些区域叫电畴或畴）。某种程度上说，无定型铁电薄膜有点像无定型磁体一样，作为软铁电体，其潜在的应用目前还没有得到系统的研究。通过控制前驱液的化学成分及淀积工艺过程，可以得到外延铁电单晶薄膜，比如在 LiTaO_3 单晶、 SrTiO_3 单晶、 KNbO_3 单晶基底上淀积 LiNbO_3 外延单晶薄膜。John D. Mackenzie 利用 sol-gel 制备的 LiNbO_3 外延单晶薄膜制成平面导波器，在 $1.06\mu\text{m}$ 激光器显示了优越的绿光谐波响应。为了获得良好的量子效应，科学家们正在研究制备多层氧化物薄膜。利用 sol-gel 方法进行薄膜研究无疑将会在光学和电子学方面得到很好应用。

利用 sol-gel 制备技术的另一个研究热点是制备有机-无机复合材料。主要集中在三类材料上。第一类是将有机物注入氧化物凝胶连续的微孔里，如将多甲基丙烯酸甲酯注入稳定的硅凝胶中形成透明的纳米级复合材料，以获得希望得到的性能。第二类是在氧化物凝胶矩阵中注入有机基团，例如将有机染料溶于无机氧化物溶胶-凝胶溶液中，凝胶化后，有机染料就被固定。氧化物基体提供有机染料以一定的空位，不仅如此，许多生物材料也是均匀分布于氧化物基体（主要是 SiO_2 ）中。D. Levy, B. D. Macgrath 以及 J. Livage 对这类复合材料的研究及应用作了大量的工作。尽管基础科学及试验仍在进行，他们对这类材料的应用提出了乐观的推测。第三类是有机盐在溶液中反应形成无机盐，这类复合材料具有某些优良的物理性能。例如，John D. Mackenzie 等研制了包含 80% SiO_2 及部分残余有机物的弹性材料。当有机物减少到 5% 时，合成材料的硬度将变得很大，其费克硬度系数为 $200\text{kg}/\text{mm}^2$ ，而最硬的有机材料的费克硬度系数为 $25\text{kg}/\text{mm}^2$ 。因而这种合成材料可以用做外科手术中的人工骨。

现在全世界掀起了 sol-gel 科学研究的高潮，但是，sol-gel 的应用还存在许多问题。第一个问题是寻找新材料的应用领域，找到新材料的应用领域对于公司和企业来说十分重要。第二个问题是直到 1990 年，才开始有大公司或企业参与到这项工作中来。传统的玻璃和陶瓷制造商因为经济利益，不愿采用未经实践证实的新技术。第三个问题是 sol-gel 技术发展还存在障碍。sol-gel 科学主要关注于溶液反应及多孔固体行为中的物理化学问题。由于这一技术需要的资金量太大、原材料较贵、工艺周期较长、技术相对不完善等，除非能缩短工艺周期、降低费用和建立相当规模的稳定的科研基地，否则一般的公司不愿把钱投入。此外，sol-gel 技术还没有解决凝胶在干燥过程中的剧烈收缩现象、残余羟基等有机物的除去。教育问题也是困扰 sol-gel 技术发展的一个因素，从事有关 sol-gel 技术的管理、研究、发展和应用的人才应该是经过专门培训的。世界上许多大学的陶瓷专业、材料科学专业及化学专业等都没有专门教授这门课。最后，在 sol-gel 技术的研究和发展过程中，还有学科专业的限制，处理前驱液时，陶瓷学家和材料学家不是化学家，他们对其中的化学机理的研究比较

有限。在应用方面，其范围特别广泛，从生物领域到电子工程，从催化剂到弹性材料。只有极少数的科学家或工程师才能通晓其中的奥妙，才能真正领导这类的科研。从事这个领域研究的专家应该经过各种专业知识的严格训练。以上这些因素在 sol-gel 技术发展以及应用过程中会造成一定的阻碍，要想使这门技术得到迅速发展，必须解决这些关键问题。

1.4 溶胶-凝胶法的应用领域

溶胶凝胶技术目前已经广泛应用于电子、复合材料、生物、陶瓷、光学、电磁学、热学、化学以及环境处理等各个科学技术领域和材料科学的诸多领域。

1.4.1 材料学方面的应用

溶胶-凝胶法是通过凝胶前驱体的水解缩聚制备金属氧化物材料的湿化学方法。在材料学方面，它已经广泛地应用于陶瓷、玻璃、橡胶、纳米材料、有机-无机杂化材料等诸多材料的制备和改进。在生物材料领域，用来制备生物催化剂、多功能生物传感器（提高生物传感器的响应速度）和各种新型杂化功能材料，另外还可以合成生物模拟聚集体（开拓有序和各向异性材料的新领域）、能化（生物活性）药物释放系统（利于对病人进行最有效的治疗）、将生物活性分子引入各种材料基质中以及进一步发展生物活性替代材料等；在陶瓷领域，可用来制备各种陶瓷薄膜、陶瓷玻璃纤维以及各种超细粉体等；在光学领域，可用来制造光学元件、制备稀土掺杂发光材料、光学纤维以及各种光功能材料；在磁学领域，可用来制备超细磁粉体，从而满足迅速发展的记录元件的要求。此外，溶胶-凝胶技术还可用来制备各种热敏、湿敏等材料；其在色谱技术、光分析和电分析方面的应用也备受关注，如制备各种形状、大小的复合电极、色谱固定相等。

通过溶胶-凝胶和超临界干燥制得的气凝胶是一种由胶体粒子或高聚物分子相互聚结成纳米多孔网络结构、并在孔隙中充满气态分散介质的高分散固态材料。早在 20 世纪 30 年代初，斯坦福大学 Kistler 就已经通过水解水玻璃的方法制得了二氧化硅气凝胶，但由于这种方法的制备工艺复杂和产品纯化困难而未得到发展。直到 20 世纪 80 年代以后，随着溶胶-凝胶方法研究的深入和超临界干燥技术的逐步完善，使构成气凝胶的固体微粒更趋于细化，微孔分布更趋于均匀，从而使材料的密度更低、孔隙率更高。目前的气凝胶主要是指一种以纳米量级超细微粒所聚集成的固体材料，其孔隙率可达 80%~99.8%，孔洞尺寸一般在 1~100nm 之间，而密度变化范围可达 3~600kg/m³。气凝胶结构的特异性和诱人的应用前景，引起化学家、物理学家、材料学家等的高度重视，在美国气凝胶研究被列为 20 世纪 90 年代十大热门科学技术之一。

(1) 高性能粒子探测器 当通过控制制备条件获得不同气凝胶时，它的折射率可在 1.008~1.400 范围内变化，因此气凝胶可作为切伦科夫探测器中的介质材料，用来探测高能粒子的质量和能量。

(2) 隔热材料 二氧化硅气凝胶具有高度透光率并能有效阻止环境温度的热辐射，因此被用作太阳能集热器中的透明隔热材料。此外二氧化硅气凝胶的开发已在德国、英国、比利时等国的数家公司联合开展，预计二氧化硅气凝胶窗具有广阔的市场前景。目前应用于冰箱等低温隔热系统中的隔热材料为氟里昂法制成的聚氨酯泡沫，由于该材料内含有的大量氟里昂气体的泄露会破坏大气臭氧层，对人类的生存环境产生危害，因而被淘汰，因此热导率极低的搀杂气凝胶被用作冰箱等低温系统的隔热材料。另外无机气凝胶由于其耐高温（三氧化二铝气凝胶能耐 2000℃ 高温）、超低密度等特性，而成为航空航天器上理想的隔热层。

(3) 声阻抗耦合材料 二氧化硅气凝胶纵向声传播速率极低，而声阻抗随密度变化范围大，因此是一种理想的声阻抗耦合材料。常用的压电陶瓷超声换能器的声阻 $[-1.5 \times$

107kg/(m²·s)] 与空气的声阻 [-400kg/(m²·s)] 相差甚大, 这势必大大降低声波的传播速率。

(4) 电介质材料 气凝胶的介电常数极低且连续可调, 因此可望用于高速运算的大规模集成电路的衬底材料。碳气凝胶具有网络互联、开口纳米结构, 其导电性能极其独特, 因此被用作电化学分析中的电极材料。碳气凝胶已被用来制造高效高能气电容器, 这种气电容器实际上是一种以碳气凝胶为电极的高功率密度、高能量密度电化学双层电容器, 它的比电容高达 4×10^4 F/kg。碳气凝胶可望制成储电容量大、电导率高、体积小、充放电能力强、可重复使用的新型高效可充电电池。

(5) 有机-无机杂化材料 室温或略高于室温的低温下可以在无机网络中引入有机小分子、低聚物或高聚物而最终获得具有精细结构的有机-无机杂化材料; 在溶胶阶段各组分以分子形式分散, 所以获得的杂化材料通常是纳米复合材料, 具有其他传统复合材料所不具备的性质; 此外合成的材料还具有纯度高、组分计量比准确等特点。

根据有机相与无机相间的相互作用的类型, sol-gel 法合成的有机-无机杂化材料可分成两大类: 两相间存在弱的次价力相互作用的杂化材料, 如范德华力、氢键、静电作用或亲水疏水平衡; 两相间存在强的化学键的杂化材料, 包括共价键、离子键、配位键或离子-共价键。后者由于两相间存在化学键连接, 故有效地抑制了宏观相分离, 而易于获得纳米级分散的杂化材料。

(6) 金属陶瓷涂层耐蚀材料 溶胶-凝胶制备中所使用的催化剂种类(酸、碱)对陶瓷涂层的耐蚀性影响很大, 不含氯离子催化剂的溶胶-凝胶配方, 在不锈钢上制作的二氧化硅陶瓷涂层的耐蚀性远优于含氯离子催化剂的溶胶-凝胶在不锈钢上制备的二氧化硅陶瓷涂层。Mo₂Ti 合金经 350℃ 下 1h 预氧化处理及在乙醇中浸泡处理后, 所获得的含二氧化硅陶瓷涂层的耐蚀性更佳。

(7) 纳米级氧化物薄膜材料 以 TiO₂ 薄膜为例, 掺有贵金属(如 Pt、Au)的纳米 TiO₂ 薄膜具有光催化活性高、三阶非线性光学系数大、可见光吸收及反射可选择等优点, 在大气污染治理、废水处理及光电子器件等领域具有广阔的应用前景, 因而备受人们的关注。目前, 制备纳米 TiO₂ 薄膜的方法很多, 如离子注入法、等离子体化学气相沉积法和溶胶-凝胶法等。溶胶-凝胶法具有反应温度低, 掺杂量、各组分化学计量比精确可控且可达到分子级高度均匀以及易于制备大面积薄膜等优点, 是一种理想的制膜方法。

(8) 橡胶工业的应用 溶胶-凝胶技术在橡胶工业上的优点在于它解决了传统方法中二氧化硅难分散和延迟硫化问题。应用此技术, 能够很好地控制二氧化硅的粒径和粒径分布及二氧化硅与橡胶间的界面作用等。迄今为止, 此技术在丁基橡胶、顺丁基橡胶、丁苯橡胶、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯醇、SEBS 等中的应用已有报道。

(9) 在生物材料方面的应用 ①制备生物催化剂和多功能生物传感器, 提高生物传感器的响应速度; ②合成生物模拟聚集体, 开拓有序和各向异性材料的新领域; ③生物活性药物释放系统, 利于对病人采取最有效的治疗; ④制备各种新型杂化功能生物材料, 走向实用化; ⑤生物活性分子引入各种材料基质中; ⑥进一步发展植入体内的生物活性替代材料和使用生物可降解材料, 加快组织工程的研究。表 1-2 是用溶胶-凝胶法制得的材料的形状类型。除了块状体、纤维体和薄膜涂层外, 还可制造粒状的凝胶和陶瓷。表 1-3 是用溶胶-凝胶法可直接生产的材料的化学组成, 目前所生产的材料多为氧化物。反之, 几乎全部的氧化物都可以通过该法来制造, 但实际上被研究的多为功能性玻璃和陶瓷, 当然还可以用由该法得到的氧化物为原材料, 制造其他化合物, 如氮化物等, 例如把 TiO₂ 纤维在 NH₃ 气氛中加热, 制备 TiN 纤维, 把 SiO₂ 凝胶粉末和碳粉混合, 在氮气中加热, 制备 Si₃N₄ 等。