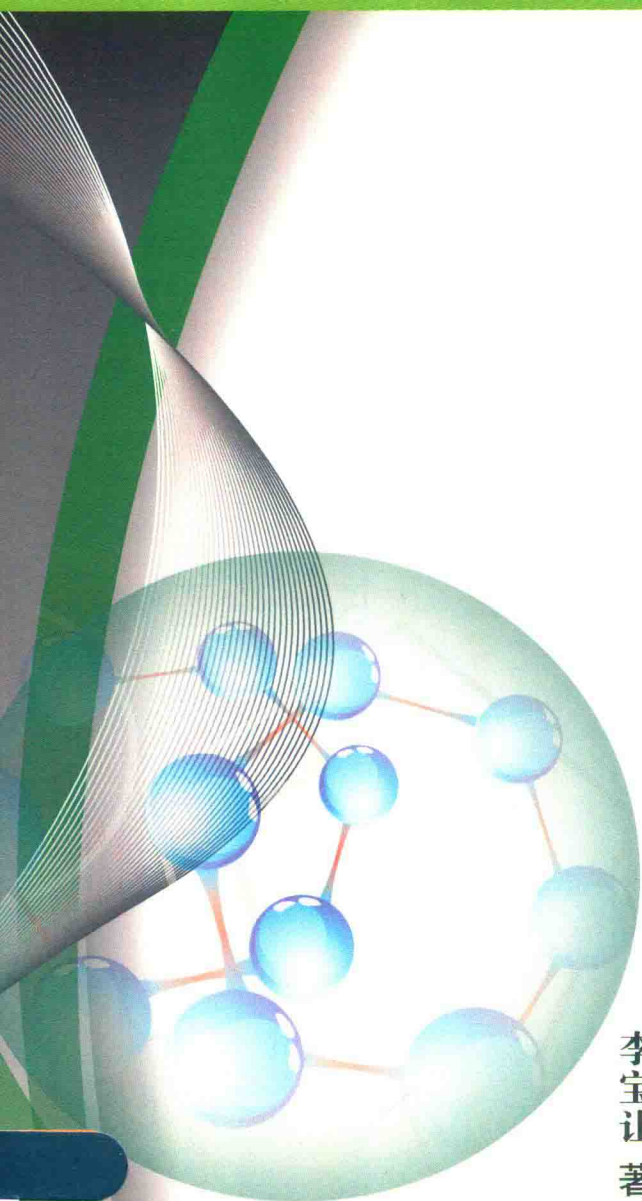


NAMI RONGYAN HECHENG JISHU

纳米熔盐合成技术

李宝让 著



中国建材工业出版社

纳米熔盐合成技术

李宝让 著

中國建材工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

纳米熔盐合成技术/李宝让著. —北京: 中国建材工业出版社, 2014. 9

ISBN 978-7-5160-0975-8

I. ①纳… II. ①李… III. ①纳米材料—熔盐—合成
IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 221846 号

纳米熔盐合成技术

李宝让 著

出版发行: 中国建材工业出版社

地址: 北京市海淀区三里河路 1 号

邮编: 100044

经销: 全国各地新华书店

印刷: 北京京华虎彩印刷有限公司

开本: 787mm×1092mm 1/16

印张: 8

字数: 200 千字

版次: 2014 年 9 月第 1 版

印次: 2014 年 9 月第 1 次

定价: 35.00 元

本社网址: www.jcbs.com.cn 微信公众号: zgjcgycbs

本书如出现印装质量问题, 由我社发行部负责调换。联系电话: (010) 88386906

前言

熔盐法是用于合成陶瓷粉体的一种常见的方法，因其过程简单、环保、成本低廉而受到材料研究者的普遍关注。近些年来，随着纳米合成技术的发展，熔盐方法得到不断的开发和进展，到目前为止，用于合成陶瓷粉体的熔盐法已经开始和湿化学方法一样在纳米材料合成领域具有举足轻重的地位，成为纳米合成的主流方法之一。

近些年来，国内外关于熔盐法研究的文献逐年递增，而且针对熔盐技术的创新型改进报道屡见不鲜，我国材料工作者在该领域的研究成果也普遍受到国际社会的认可，但是，国内关于熔盐合成研究的系统性论著公开出版的较少。鉴于此，笔者基于近十年纳米合成技术的研究和近三十年国内外的文献报道，撰写此书，希望能给国内的材料研究者和材料研究爱好者以科学的启迪，以实现科研工作者之间的借鉴和交流。

本书分五章详细介绍了国内外关于熔盐合成技术的研究进展，重点介绍了熔盐技术在纳米合成领域的广泛应用，针对熔盐合成技术的形核和生长，给出了理论模型的探讨和部分研究性结论，尤其值得一提的是笔者在介绍熔盐合成技术的各个研究领域的同时，结合自身科研心得，给出了相关领域进一步可能的研究方向和面临的科学挑战，这对于从事熔盐合成研究的工作者或者是攻读学位的研究生来讲具有特殊的意义。因此，本书的内容除了适合于从事材料科研的工作者外，还适合于高等学校的研究生教学和科研。

笔者在撰写此书时，因篇幅所限，书中引用了部分硕士/博士论文的研究成果以及引用的文献不能一一注明，在此向相关作者表示感谢！在检索文献过程中，特别是一些国内比较难查的文献，得到常会彬、崔磊、尚伟、张得浈等人的帮助，特此表示感谢，同时感谢出版社编辑为本书出版付出的辛勤劳动，最后我特别感谢我的家人在我撰写此书时给我的无私帮助，谨以此书献给我的家人和朋友们！

由于时间和精力所限，加上作者水平有限，书中难免有不足之处，错误和缺点在所难免，欢迎广大读者不吝赐教。

作 者

2014/08/31 于北京

目 录

第一章 熔盐合成简介	1
1.1 熔盐法	1
1.2 熔盐法的特点	5
1.3 熔盐法的历史	12
第二章 熔盐合成技术原理	18
2.1 成核理论	22
2.2 生长理论	34
2.3 温度和时间对颗粒尺寸的影响	36
2.4 熔盐环境下的生长动力学实例	38
2.5 熔盐环境下特殊长大的观察	40
2.6 熔盐合成盘片的生长动力学研究	41
第三章 煅烧制度对熔盐合成产物的影响研究	44
3.1 煅烧温度对熔盐合成产物形貌的影响	44
3.2 保温时间对熔盐合成产物形貌的影响	48
3.3 反应物原料对熔盐合成产物形貌的影响	52
3.4 熔盐种类对熔盐合成产物形貌的影响	56
3.5 熔盐数量对熔盐合成产物形貌的影响	68
第四章 熔盐技术在低维纳米材料合成领域的应用	73
4.1 纳米粉体熔盐合成	76
4.2 一维纳米结构的熔盐合成	82
4.3 特殊纳米结构的熔盐合成	97
4.4 复合熔盐合成技术	105
第五章 TGG 理论简介	111
5.1 模板的选择	112
5.2 模板的熔盐合成	113
5.3 TGG/RTGG 的生长动力学原理	115
主要参考文献	117

第一章 熔盐合成简介

1.1 熔盐法

熔融盐主要是指盐的熔融态液体，通常说的熔融盐是指无机盐的熔融体。形成熔融态的无机盐其固态大部分为离子晶体，在高温下熔化后形成离子熔体，最常见的熔融盐是由碱金属或碱土金属与卤化物、硅酸盐、碳酸盐、硝酸盐以及磷酸盐组成的。熔融盐高温下具有一定的稳定性，能够在较宽温度范围内保持低的蒸气压，低的黏度，较高的离子迁移和扩散速度，同时具有高的热容量和导电率，这些性质使熔融盐在工业中有广泛的用途，如图 1-1 所示。总的来讲，主要体现在以下几方面：

- (1) 作为电解提取金属的电解质；
- (2) 在原子能工业中，作为燃料溶剂和传热介质；
- (3) 晶体材料的制备；
- (4) 在能源领域中的应用：如用熔融盐作为电解质的熔融盐燃料电池；
- (5) 在化学工业中的应用：如石油精炼、有机物的分解、高温催化、热腐蚀、高温电化学抗腐等。此外，熔融盐还有一个重要性质，就是高温下还具有可以溶解各种不同材料的能力等性质，这种性质使熔融盐在材料工业，尤其是陶瓷

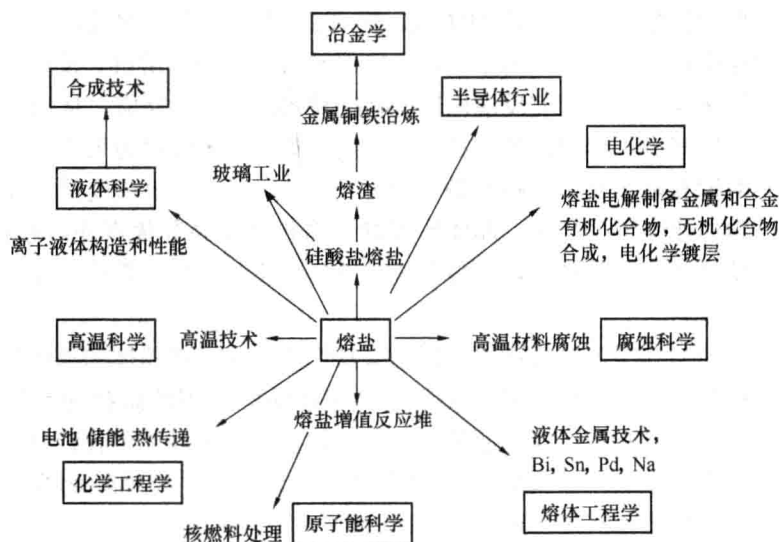


图 1-1 熔盐应用示意图

粉体合成技术中得到广泛的应用，发展到今天已经成为陶瓷粉体合成的主要技术之一。

在陶瓷粉体合成技术中，所谓熔盐合成法就是采用一种或数种低熔点的熔盐类作为反应介质，将这些介质和原始反应物混合后，在一定温度下煅烧，使合成反应在液态的熔融盐的介质中完成，反应结束后，采用合适的溶剂将盐类溶解，经过滤洗涤后即可得到合成最终产物的一种合成陶瓷粉体的方法。因此，熔盐法合成粉体的合成过程可以用图 1-2 表示。

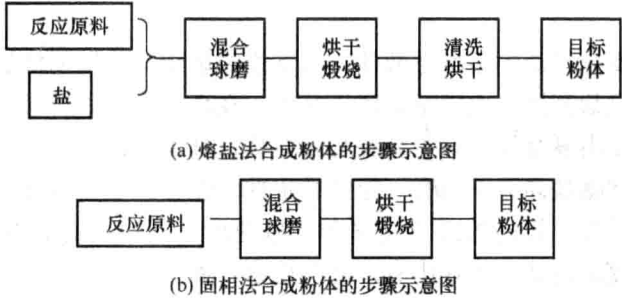


图 1-2 熔盐法、固相法合成粉体的过程比较示意图

熔盐法是在较低的温度和较短的时间内合成具有特定组分的各向异性的粉体的简便方法之一。和传统的固相合成方法相比较，无论从制备工艺流程还是选择采用的原材料等都很相似，唯一的区别是熔盐的使用，两种方法的比较如图 1-2 所示。

熔盐合成法的典型特点是作为反应介质的低熔点盐在合成过程中以液相出现，同时反应物在其中有一定的溶解度，因此，和传统的固相合成方法比较，反应过程中需要的扩散在液态媒质中实现，而不是固-固扩散，因此，可以大大加快反应合成速率；另一方面，由于存在反应原料在熔盐中的溶解，反应物在液相中可以实现原子尺度混合，使反应由固-固反应转化为固-液反应，从而能够实现合成粉体的粒度减少、形貌改变和良好分散度。如图 1-3 所示为采用硝酸盐为熔盐，利用硝酸镧和氟化氨为原料制备 $\text{LaF}_3 \cdot \text{Eu}^{3+}$ 。除了合成温度低、保温时间短、合成的粉体化学成分均匀、晶体形貌好、物相纯度高等优点外，通过图 1-2 可以看出：熔盐法的工艺简单，盐易分离，并且可重复使用，符合目前材料研究领域的环保要求。

熔盐法中盐的选择非常关键，不同的熔盐性质对所合成粉体的形貌和性质影响显著，是控制粉体合成形貌的核心因素。熔盐法中使用的熔盐通常包括两大类：一类是金属或者合金熔液，通常用于半导体行业的单晶体生长；另外一类是氧化物或者盐类，一般用于陶瓷粉体的合成。一般来说，为确保熔盐合成的效果，通常熔盐选择需要满足一定的要求：

(1) 反应物通常需要在选择的熔盐中有一定或者有限的溶解度。为确保合成

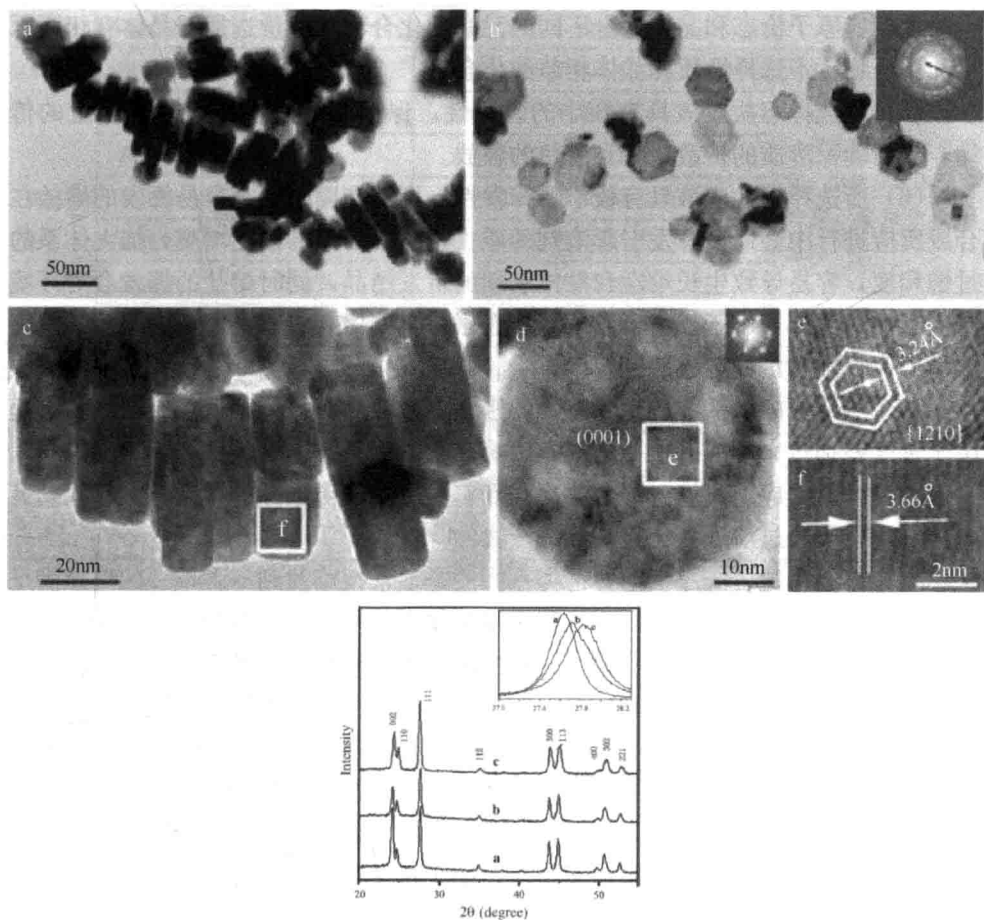


图 1-3 熔盐方法合成的 $\text{LaF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米盘表征

* J. Nanopart. Res 12 (2010) 161—168

反应的过程在原子级别上完成，通常对晶体材料的溶解度要求在 10~50wt% 左右。此外，在生长温度范围内还需要有一定的溶解度的温度系数，该温度系数能够明显影响合成产物的生长速率。

(2) 熔盐熔点要足够低，一般来说，所使用的熔盐熔点首先要低于要合成的主晶相的反应形成温度；选择熔盐的沸点一般要尽量高，以方便选择和确保较宽的生长温度范围。

(3) 所选择熔盐在反应过程中一般不能和原料以及最终产物发生任何化学反应，确保在尽可能宽的温度范围内不形成任何稳定的化合物。

(4) 所使用的熔盐在晶体中的固溶度要尽可能小，以避免熔盐作为杂质进入

晶体，通常情况下的原则是：选择那些和晶体不容易形成固溶体的盐；选择原子半径大或者原子价态和晶体完全不同的元素的化合物；尽量选择与晶体有相同原子的化合物；不选择性质和晶体相似的化合物。

(5) 所选择熔盐应该具有较小的黏滞性，保证合成过程中溶质和能量的传输，从而确保溶质的扩散速率和潜热的释放。

(6) 所选择熔盐应该具有较小的挥发性、毒性和腐蚀性。容易挥发的熔盐在合成反应进行中会通过挥发引起溶剂的减少，导致熔液的浓度增高，加大体系的过饱和度，容易导致生长难度和晶体表面的自发结晶，同时熔盐的挥发会对环境产生影响。此外，由于反应合成通常是在坩埚范围内完成，所以选择熔盐不能腐蚀坩埚，否则对坩埚造成破坏。

(7) 所选择的熔盐在熔融状态下的密度尽量和晶体材料相近，否则容易引起由于密度差别过大形成的上下熔液，影响产物的生长和化学成分。

(8) 合成反应结束熔融混合物冷却到室温后，针对选择的熔盐，能够找到有效溶剂，以便通过清洗纯化最终合成产物。

在具体的熔盐合成过程中，值得一提的是通常很难找到一种单一的熔盐满足上述所有条件，所以在实际操作过程中很少使用单一盐，更多的场合选择使用复合盐，即多种低熔点的盐混合使用，这样做的优点就是熔盐各个组分之间可以取长补短，而且复合盐的成分和比例不受约束，因此可以改善熔盐的性质。

表 1-1 给出了常见的熔盐材料种类。陶瓷粉体合成中最常见的熔盐是由碱金属或者碱土金属与卤化物、硅酸盐、碳酸盐、硫酸盐、硝酸盐以及磷酸盐等组成，这些盐除了满足上述提及的熔盐技术要求外，还有一个典型的特征是离子熔体，使熔盐体系由阴离子和阳离子组成，阴阳离子进一步通过尺寸和扩散速率控制合成反应动力学。

表 1-1 常见的用于陶瓷粉体合成的熔盐材料及其性质

种类	熔盐名称	熔点	性质	应用情况
氯化物	氯化钠	801℃ (1074 K)	氯化钠型结构或食盐结构	相当普遍，目前文献表明：氯化锌、氯化铅等氯化物也可用于熔盐合成，在此不再列出
	氯化钾	770℃	无色细长菱形或立方晶体，或白色结晶小颗粒粉末	
	氯化钙	782℃	无色立方结晶体，白色或灰白色	
氟化物	氟化钠	993℃	无色立方或四方结晶	使用比较少，尤其是氟化铅等，这和氟化物熔点偏高、挥发、环境污染有关
	氟化钙	1402℃	等轴晶系，呈立方体、八面体或者十二面体。无色结晶或白色粉末	
	氟化铅	855℃	白色结晶或粉末，低温时正交结构，高温时立方结构	
	氟化锂	848℃	白色粉末或立方晶体	

种类	熔盐名称	熔点	性质	应用情况
氧化物	氧化硼	445℃ (718.13K)	无色玻璃状固体, 很难形成晶体	常见用于形成玻璃相, 熔盐合成中应用较少, 常用于反应原料
	氧化铋	824℃	黄色粉末, 不溶于水	
	氧化钽	1923℃	无色立方晶体	
	氧化铅	888℃	红色四方晶体和黄色正交晶体	
	氧化钨	795℃	外观呈微黄色	
	氧化钾	770℃	白色结晶或结晶性粉末	
	氧化锂	1567℃ (1840K)	白色粉末或硬壳状固体	
氢氧化物	氢氧化钾	360~406℃	白色粉末或片状固体	常见, 原料中难溶, 如五氧化二铌或者合成反应相对困难时使用, 常常是氢氧化钾/氢氧化钠混合使用居多
	氢氧化钠	318.4℃	白色半透明, 片状或颗粒结晶固体	
	氢氧化钡	350℃	白色粉末	
	氢氧化锂	471℃	白色四方晶系晶体	
硫酸盐	硫酸钡	1580℃	无色斜方晶系晶体或白色无定型粉末	常见, 反应原料中一般含有硫酸盐的时候, 合成粉体尺寸相对大
	硫酸钠	884℃	单斜、斜方或六方晶系	
	硫酸钾	1069℃	无色或白色六方形或斜方晶系结晶或颗粒状粉末	
硝酸盐	硝酸钠	306.8℃	为无色透明或白微带黄色菱形晶体	相当普遍, 这和硝酸盐熔点低, 容易水洗等因素有关, 而且近些年来使用硝酸盐有不断降低合成温度的趋势
	硝酸钾	334℃	无色透明棱柱状或白色颗粒或结晶性粉末	
	硝酸钡	590℃	无色或白色有光泽的立方结晶, 微具吸湿性	

1.2 熔盐法的特点

目前, 从国内外公开发表文献看, 陶瓷粉体的合成方法一般包括传统固相合成方法、湿化学合成方法以及熔盐合成法。

1.2.1 固相合成

固相合成方法是早期普遍使用合成电子陶瓷粉体的方法, 典型的固相合成方法步骤如图 1-2 (b) 所示, 一般包括按照一定的化学计量比例进行配料、原料混合、高温煅烧等。一般来说, 选择的原料为氧化物或者碳酸盐, 煅烧温度则根据目标粉体所具有的材料体系不同而不同, 为了克服两种固相聚集体所引起的反应慢及改善产物的不均匀性, 常采取间歇研磨再重复高温烧结。值得一提的是,

这是电子陶瓷粉体合成方法中最简单的，也是应用尤其是工业上应用最广泛的方法之一。固相合成反应存在的主要问题：

(1) 反应过程中有明显的中间相形成，多种原料混合煅烧时，如果发生相变，往往会改变合成反应的动力学和热力学；

(2) 合成的目标粉体的颗粒尺寸较大，一般为微米级别，而且会存在普遍的团聚；

(3) 个别材料体系由于要求的合成温度高，因而不能通过固相合成方法制备；

(4) 在合成过程中主要依赖于固-固扩散完成合成反应，由于存在中间相，所以往往会存在很多扩散需要逾越的相界面，导致扩散速率有限，如图 1-4 为 Wagner 等人在研究 MgAl_2O_4 固相合成机理时给出的形成 MgAl_2O_4 以后的扩散示意图。

在合成反应进行过程中，金属阳离子能够透过已经生成的 MgAl_2O_4 沿着相反方向相互扩散，而氧离子保持在原来的晶格位置不动。扩散反应过程中，为了保持电中性，镁离子向氧化铝侧扩散，同时铝原子则向氧化镁侧扩散，在 $\text{MgO}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 界面上铝离子和氧化镁反应形成 MgAl_2O_4 ；在 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 界面上镁离子和氧化铝反应形成 MgAl_2O_4 。在氧化镁和氧化铝界面上形成的 MgAl_2O_4 将反应物分隔开，因此增加了扩散距离，从而降低了反应合成的速率。因此，固相合成过程中往往需要较高的温度和较长的保温时间。

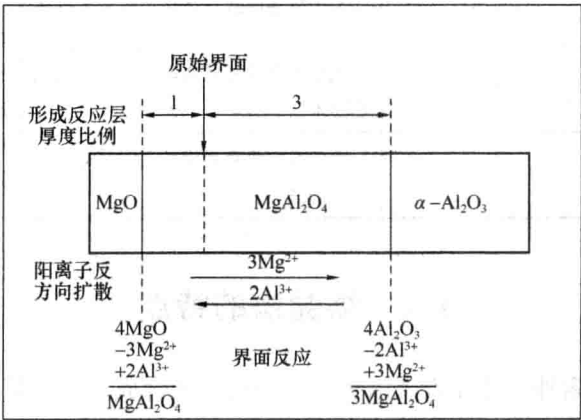


图 1-4 MgAl_2O_4 固相合成时反应合成体系的示意图

* Inter. Mater. Reiv58 (2013) 68-112

1.2.2 熔盐合成法

玻璃法和熔盐法都是从固相合成方法演变而来的，本质相同，只不过是使用的高温液态媒质和冷却方式有所不同，事实上，在熔盐合成法的不断研究过程中，玻璃法中的玻璃化媒质也常常用到熔盐中来，如氧化硼。如前面所述，由于

合成过程中有液相出现，可以大大加快反应过程中离子的扩散速率，所以，熔盐法在一定程度上可以减少甚至消除传统固相合成中出现的中间相，降低反应合成温度。图 1-5 是利用固相和熔盐两种技术合成 MFe_2O_4 ($M=Mg, Zn, Ni$) 粉体时的相变比较。图中虚线表示固相合成，实线代表的是熔盐合成，其中熔盐为硫酸锂和硫酸钾。从图中，我们很容易看到熔盐方法的相变过程大大快于传统固相合成法。

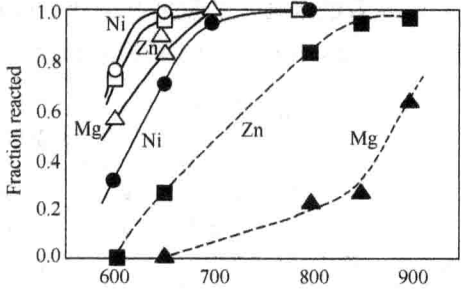


图 1-5 固相合成和熔盐合成的相变动力学比较

* Advances in Ceramics—Synthesis and Characterization,
Processing and Specific Applications

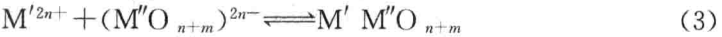
反应原料和目标产物在熔盐中的溶解度是熔盐促进相变动力学的因素之一，也是熔盐法效果的决定因素。如果使用的若干种原料均能够全部溶解于使用的熔盐，则反应合成过程通过熔融盐中的离子运动和离子反应完成。一般来说，对于目标合成的单元氧化物合成来讲，通常遵循如下反应式：



而对于目标合成的多元氧化物合成，反应式则为：



在上述合成反应中，反应有效的前提是 M' 和 M'' 有相同的酸基性质。一般情况下，如果 M'' 的酸性性质强于 M' ，则上述反应式可以改写为如下形式：



按照 Lux-Flood 酸碱理论，酸被定义为一个氧离子受体，而碱则是一个氧离子供体，因此，熔融盐的碱度在目标产物的合成中能起到重要作用。例如，在采用氯化物硝酸盐合成 $LaCoO_3$ 时发现，通过在熔盐中加入 Na_2O_2 增加碱度有利于 $LaCoO_3$ 的合成。这说明在熔盐法合成过程中，熔融盐的碱度是一个重要的影响因素，高的碱度有助于上述反应过程中的金属含氧阴离子 $(M'' O_{n+m})^{2n-}$ 的形成，从而进一步加速目标产物的合成。如果使用的若干种原料不溶或者部分能够全部溶解于使用的熔盐，则反应合成过程除了受控于熔融盐中的离子运动外，还和固-固扩散有关。

上述研究表明：熔盐条件下，除了实现反应在一定的液态媒质中通过离子-离

子或者离子-颗粒接触的方式来完成外,主要的合成反应过程一般还和熔盐的碱度有关。除了上述影响合成反应的因素外,熔盐本身具备的阴离子种类也是影响相变动力学的因素之一,如图 1-6 所示为不同阴离子盐、如碳酸盐、硫酸盐、氯化物盐合成 $\text{Bi}_3\text{NbTiO}_9$ 陶瓷粉体时的动力学曲线对比。

不同的阴离子还明显影响最终目标粉体的形貌。事实上,影响粉体形貌的因素很多,如熔盐/原料的比率,煅烧温度,保温时间等等,这是传统固相无法实现的,正是由于熔盐这样的特点,随着纳米技术的发展和熔盐合成技术的开发,目前熔盐法已经被广泛用来合成不同维数,不同形貌的纳米粒子。

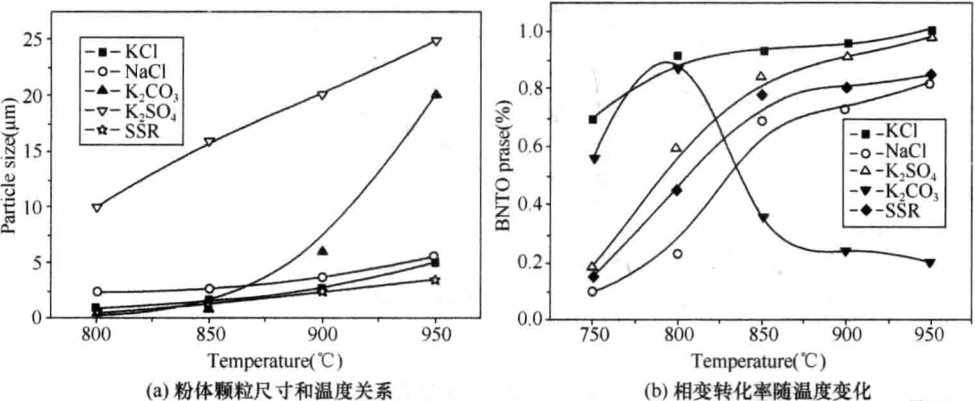
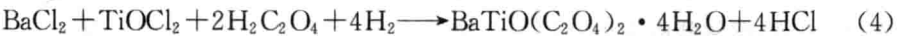


图 1-6 熔盐制备 $\text{Bi}_3\text{NbTiO}_9$ 陶瓷粉体

1.2.3 化学合成法

(1) 共沉淀法

共沉淀的原理是通过形成中间沉淀物,通常是水合氧化物或草酸盐,来制备多组分的陶瓷氧化物。共沉淀法要求严格控制溶液的状态,以保证所有阳离子都能够沉淀,从而在分子尺度上保持化学均匀性。因此,共沉淀在制备过程中能形成均匀混合物,掺杂方便,其化学均匀性在煅烧时也能保持不变。如通过向钡和钛的氯化物混合溶液中添加草酸并且控制溶液的 pH 值、温度和反应物浓度可以得到草酸氧钛钡的沉淀物。



沉淀物在过滤、洗涤、烘干收集之后,在 700 $^{\circ}\text{C}$ 下煅烧,将煅烧产物研磨至 0.4 ~ 1.0 μm 尺寸就得到 BaTiO_3 粉体。这种方法已经应用于 BaTiO_3 粉体的制备。但是共沉淀析出氢氧化物中的洗涤和干燥程序(如水洗涤、溶剂洗涤、共沸蒸馏)对于烧结粉体的机械性能可能会有重大的影响,因为它们会影响粉体的聚集程度,在设计共沉淀方法制备陶瓷粉体时要将其考虑其中。目前这种沉淀技术涉及熔盐的应用,尽管还不像共沉淀法被广为报道。

(2) 溶胶-凝胶

溶胶凝胶技术最早是在 20 世纪 50 年代后期,为了制造 $\text{ThO}_2\text{-UO}_2$ 陶瓷用于高温热核反应堆球形燃料粉末而开发的。溶胶-凝胶制备可分为五个阶段。起始物料,如金属盐,通过化学方法转化为分散氧化物,加入到稀酸或水中形成胶状分散体(溶胶)。除去溶胶中的水和/或阴离子可以得到以球状、纤维、碎片为形态的坚硬的凝胶。在空气中煅烧凝胶,在盐分解后可以得到氧化物产物。例如,制备二氧化铈溶胶首先要向硝酸铈(Ⅲ)中加入 $\text{NH}_3(\text{aq})\text{-H}_2\text{O}_2$ 。再经过仔细地洗涤铈的水合物以除去夹带的电解质,其中沉淀与 HNO_3 形成胶体溶液,其粒径大小约为 8nm。如图 1-7 所示为硅溶胶示意图。

(3) 水热合成

水热技术是应用比较普遍的化学合成方法,其主要特点是能提供一个相对较低的合成温度,如当应用于陶瓷粉体的合成时,水热技术一般涉及金属盐、氧化物或者氢氧化物的溶液或者悬浮液,升温高度和压力大约在 300°C 和 100 MPa。

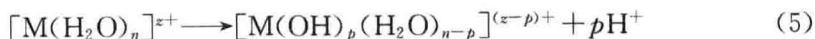
该方法的主要优点是能直接到达亚微米的级别,氧化物粉体具有窄的粒径分布,和胶-凝胶工艺比较,避免了后续的煅烧步骤。

水热合成法的优点是可以从 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 和 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的悬浮液中制备 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 来说明。获得单相亚微米级铁素体的温度为 325°C ,与之相对应的通过传统固相合成法用 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 BaCO_3 的混合物煅烧的温度为 $1150\sim 1250^\circ\text{C}$ 。对于 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的合成来说,混合锶(Ⅱ)和铁(Ⅲ)的氢氧化物产生共沉淀,将其在 $160\sim 220^\circ\text{C}$ 温度范围下加热 5h,得到锶铁氧体粉末,直径约 $2\mu\text{m}$ 的片状晶体。与 1250°C 的传统固相合成法相比,该反应温度相对较低。



图 1-7 硅溶胶透射电镜
*J. Mater. Chem. 7 (8)
(1997) 1297-1305

水解过程发生反应的方程式可以用如下公式表示:

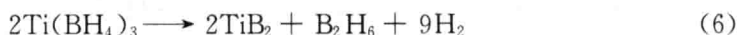


上述水解反应在水热条件下比室温环境的反应要更显著,可以从电解液中直接形成氧化物粉体,这种类型的反应成为强制水解。如通过加热 pH 值为 0.5 的 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ 溶液可以获得颗粒直径为 $1\sim 10\text{nm}$ 的单斜 ZrO_2 粉体。

(4) 无水溶液反应

液相合成反应发生在无水溶液中,溶液或者反应物可能是惰性的,它可以用于合成非氧化物粉体,如 Si_3N_4 。将溶于环己烷-苯溶剂的 $\text{SiCl}_4(\text{I})$ 和 $\text{NH}_3(\text{I})$ 在 -40°C 处理,进行界面反应,产生非晶态固体 $\text{Si}(\text{NH})_2$,然后在 1400°C 下加

热分解为 α - Si_3N_4 。合成产物为等轴晶粒，尺寸为 $0.1\sim 0.2\mu\text{m}$ ，包含 95% 的 α - Si_3N_4 和 5% 的 β - Si_3N_4 。其他的金属氮化物也可用类似的界面反应合成，比如晶粒尺寸为 $0.1\sim 1\mu\text{m}$ 的立方相的氮化钒可以通过在 NH_3 的气氛下于 1500°C 分解 $\text{VCl}_4(\text{I})$ 和 $\text{NH}_3(\text{I})$ 反应产物而获得。对于硼化物，反应如下所示：



B_2H_6 和 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 反应的产物 $\text{Ti}(\text{BH}_4)_3$ ，在二甲苯气氛下于 140°C 分解获得高纯度聚集态的 TiB_2 粉末，其晶粒尺寸为 $0.1\sim 0.2\mu\text{m}$ 。而立方相的 ZnS 是在室温下由 H_2S 通入二乙基锌溶液获得的。

无水溶液反应的主要特点：一是具有低的分解温度，二是容易进行纯化，所以产生粉体比其他方法，如固相合成法，合成的粉体含有更少的杂质。目前无水反应已经被延伸到氧化物和包含金属氯化物及金属醇的缩聚物，这被称为是无水解溶胶-凝胶反应，相关主要反应如下所示。

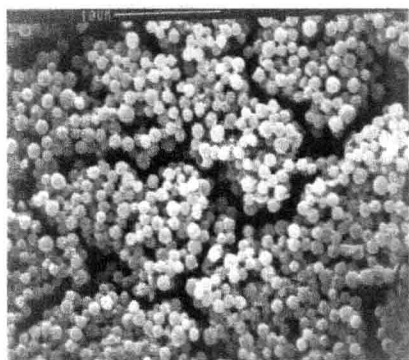


图 1-8 气溶胶合成粉体图片

* J. Mater. Chem. 7 (8) (1997) 1297—1305

(5) 气溶胶法

气溶胶法用于粉体制备可以采取两种途径。第一种方法涉及从反应物中产生过饱和蒸气，然后均匀形核；第二种方法涉及通过不同的方法产生液滴，对于这些液滴进行加热至产生固体颗粒。典型的气溶胶制备 $\text{Si}(\text{N}, \text{C})$ 陶瓷粉体工艺为：首先将 $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ 经过氨解反应获得硅氮烷前驱体 $[\text{CH}_3\text{SiH}_n\text{NH}]_n$ ，其中 $n=3$ 或 4，然后将前驱体在 NH_3 气氛中于 1000°C 下分解为蒸气。气态产物快速地聚合产生纳米尺寸 $\text{Si}(\text{N}, \text{C})$ 体系的陶瓷粉体。可以通过

气动雾化或者超声雾化来产生液滴，这些液滴被气体载体干燥并运送到一个炉子中，分解为氧化物粉体。与传统的粉体合成方法相比，气溶胶法能够产生尺寸从微米级向下到 100nm 的球形颗粒，而且具有高纯度和化学均一性。图 1-8 所示为由超声雾化制备得到的 $\text{Y}_{2.82}\text{Tb}_{0.18}\text{Ga}_{2.5}\text{Al}_{2.5}\text{O}_{12}$ 粉体。

(6) 微乳液法

微乳液最早起源于美国化学工程师在制备皮革上光剂时获得的“透明乳状液”，此后在 1943 年被证实是球形或者圆柱形颗粒的分散体系，1958 年正式被命名为微乳液。微乳液法是指通过两种互不相溶的溶剂在表面活性剂的作用下形成乳液，在微泡中经成核、聚结、团聚、热处理后得纳米粒子。因此，微乳液通常由表面活性剂、助表面活性剂、溶剂和水（或水溶液）组成。微乳液法的优点

是合成粉体粒径分布窄，粒子间不易聚结，稳定性好；纳米材料的界面性质获得改善，可获得特殊性质的纳米微粒。

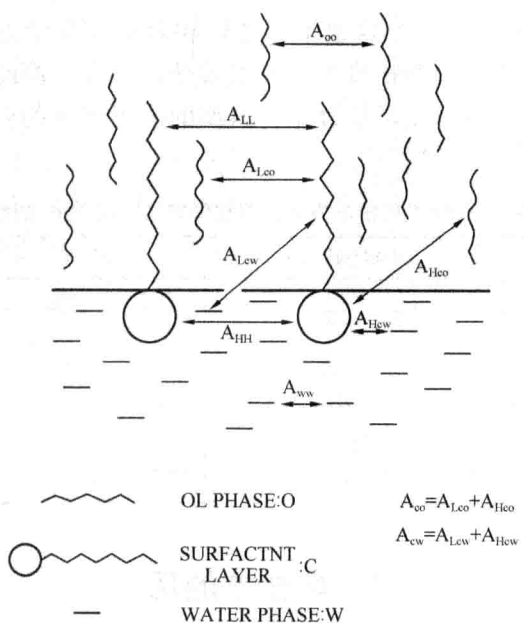


图 1-9 油/表面活性剂/水体系界面区的相互作用能

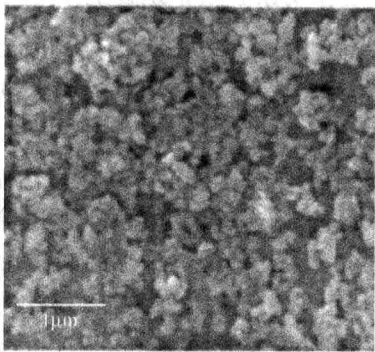


图 1-10 微乳液合成 Ni-Ce-B
非晶粉体示意图

* 化学与生物工程，29（2012）54-57

微乳液的形成机理主要是瞬时负界面张力机理。其原理示意图如 1-9，图 1-10 为采用微乳液合成 Ni-Ce-B 油/水界面的张力在表面活性剂作用下降低，形成乳状液，当加入助表面活性剂后，表面活性剂和助表面活性剂吸附在油/水界面上，产生混合吸附，油/水界面张力进一步迅速降低，甚至产生瞬时负界面张力，所以体系将自发扩张界面，直至界面张力恢复为零或微小的正值而形成微乳液。