

第三章 典型的纳米材料合成方法

总体而言，目前对纳米材料的研究主要有两个方面。一是探索新的合成方法，发展新型的纳米材料。二是系统地研究纳米材料的性能、微结构和谱学特征等，对常规材料探究纳米材料的特殊规律，建立描述和表征纳米材料的新概念和新理论。

目前，关于纳米材料的制备科学的研究主要集中于两个方面：①纳米粉末制备技术、理论机制和模型，目的是改进纳米材料的品质和产量；②纳米粉末的固结技术，以获得密度和微结构可控的块体材料或表面覆层。

材料结构的纳米化可以通过多种制备途径来实现。这些方法可大致归类为两步过程。两步过程是将预先制备的孤立纳米颗粒固结成块体材料。制备的方法包括物理气相沉积(PVD)、化学气相沉积(CVD)、微波等离子体、低压火焰燃烧、电化学沉积、溶胶凝胶过程、溶液的热分解和沉淀等。其中，PVD法以惰性气体冷凝法最具代表性。一步过程则是将外部能量引入或作用于母体材料，使其产生相或结构转变，直接制备出块体纳米材料。例如，非晶材料晶化、快速凝固、高能机械球磨、严重塑性形变、滑动磨损，高能粒子辐照和火花蚀刻等。

3.1 物理方法

工业上采用的粉碎设备，虽然技术设备不同，但粉碎机制大同小异。一般的粉碎作用力都是这几种力的组合，如球磨机和振动磨是磨碎与冲击粉碎的组合；雷蒙磨是压碎、剪碎与磨碎的组合；气流磨是冲击、磨碎与剪碎的组合等。

3.2 化学方法

3.2.1 气相分解法

当采用金属卤化物气相热解制备相应金属微粒时，通常还需要在反应体系中加入 H_2 与 NH_3 一类的还原性气体。这类反应通常不仅仅是单元的气相分解反应问题，而是多元反应。

3.2.2 沉淀法

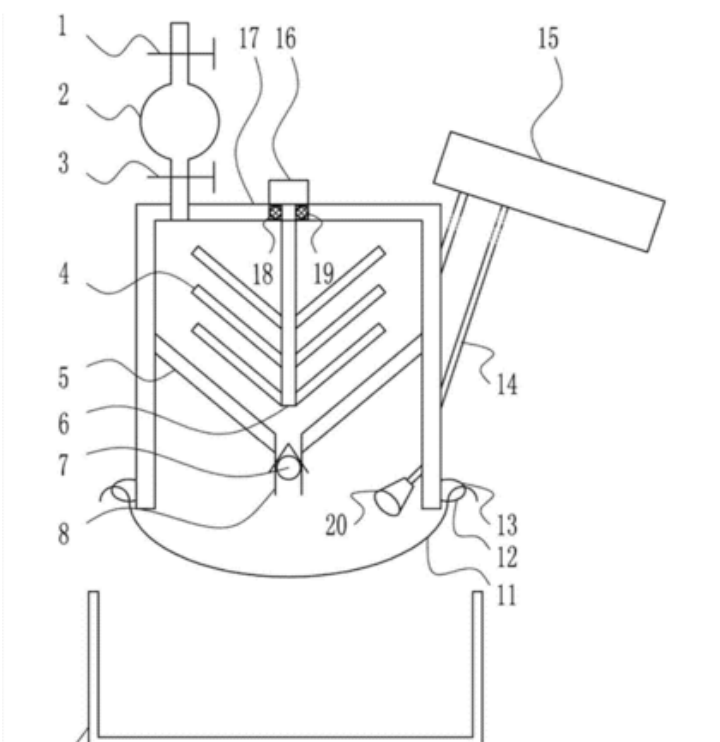
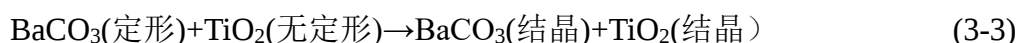
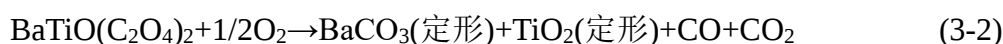


图 3.1 草酸盐进行化合物沉淀的合成装置

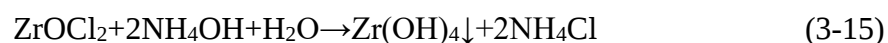
图 3.1 所示的是利用草酸盐进行化合物沉淀的合成装置，作为化合物沉淀法的合成例子，已经对草酸盐化合物做了很多试验，例如由 $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{BaSn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaZrO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 分别合成 BaTiO_3 、 BaSnO_3 、 CaZrO_3 等。此外，也有为得到 LaFeO_3 而利用 $\text{LaFe}(\text{CN})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 之类的氰化物的报道。化合物沉淀法是一种能够得到组成均匀性优良的微粉的方法，不过，要得到最终化合物微粉，还要将这些微粉进行加热处理。在热处理之后，微粉沉淀物是否还保持其组成的均匀性尚有争议。例如，在 Ba 、 Ti 的硝酸盐溶液中加入草酸沉淀剂后，形成了单相化合物 $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{H}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 沉淀；在 BaCl_2 和 TiCl_4 的混合水溶液中加入草酸后也可得到单一化合物 $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 沉淀。由 $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 合成 BaTiO_3 微粉， $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 沉淀由于煅烧，发生热解：



BaTiO_3 并不是由沉淀物 $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 微粒的热解直接合成，而是分解为碳酸钡和二氧化钛之后，再通过它们之间的固相反应来合成的。因为由热解而

得到的碳酸钡和二氧化钛是微细颗粒有很高的活性，所以这种合成反应在 450°C 的低温就开始，不粒，过要得到完全单一相的钛酸钡，必须加热到 750°C。在这期间的各种温度下，很多中间产物参与钛酸钡的生成，而且这些中间产物的反应活性也不同。所以， $\text{BaTiOO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 沉淀所具有的良好化学计量性就丧失了。几乎所有利用化合物沉淀法来合成微粉的过程中，都伴随有中间产物的生成，因而，中间产物之间的热稳定性差别越大，所合成的微粉组成不均匀性就越大。这种方法的缺点是适用范围很窄，仅对有限的草酸盐沉淀适用，如二价金属的草酸盐间产生固溶体沉淀。

四方氧化锆或全稳定立方氧化锆的共沉淀制备就是一个很普通的例子。用 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 Y_2O_3 （化学纯）为原料来制备的纳米粒子的过程如下： Y_2O_3 用盐酸溶解得到 YCl_3 ，然后将和 Y_2O_3 配制成一定浓度的混合溶液，在其中加 NH_4OH 后便有 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 和 $\text{Y}(\text{OH})_3$ 的沉淀粒子缓慢形成，如图 3.2 所示。反应式如下：



得到的氢氧化物共沉淀物经洗涤、脱水、煅烧可得到具有很好烧结活性的 $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ 微粒。

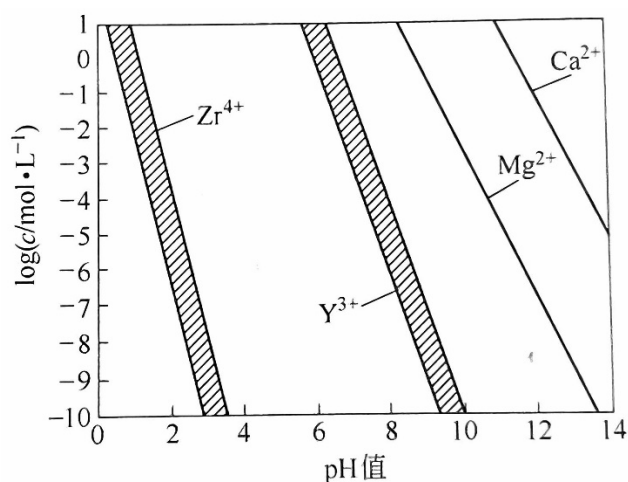


图 3.2 水溶液中锆离子和稳定剂离子的浓度和 pH 值的关系

3.2.3 液相热法

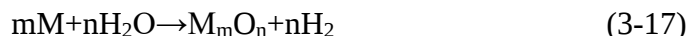
3.2.3.1 水热法

水热法常被引申为常温常压难进行的反应,可制备氧化物或少数一些对水不敏感的硫化物。

水热法的分类

水热反应依据反应类型的不同可分为水热氧化、水热还原、水热沉淀、水热合成、水热分解、水热结晶等。其中水热结晶用得最多。水热法不仅在实验室里得到了应用和持续的研究,而且已实现了产业规模的人工水晶水热生长。

(1) 水热氧化。典型反应式可表示为:



其中, M 可为铁、铬及合金等。

(2) 水热还原。典型反应式可表示为:



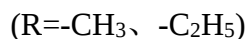
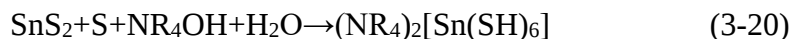
其中, Me 可为铜、银等。

(3) 水热沉淀。例如:



水热沉淀即可溶性盐与加入的沉淀剂形成氧化物或含氧酸盐。

(4) 水热合成。例如:



即氧化物、氢氧化物等于水热下化合成新相。水热合成的优点在于可直接生成氧化物,避免了一般液相合成方法需要经过煅烧转化成氧化物这一步骤,从而极大地降低乃至避免了硬团聚的形成。值得注意的是,水热合成过程中的温度、压力、样品处理时间以及溶液的成分、酸碱性、所用的前驱体种类、有无矿化剂和矿化剂的种类等对所生成的氧化物颗粒的大小、形式、体系的组成、是否为纯相等有很大的影响。

(5) 水热分解。典型反应式可表示为:



即氢氧化物或含氧盐在酸性或碱液中水热分解形成氧化物粉体,或氧化物粉体分散为细粉的过程。

(6) 水热结晶。例如:



非晶态氢氧化物、氧化物或凝胶为前驱体,在水热条件下结晶成新品粒,避免沉淀-煅烧和 Sol-Gel 中粉体的团聚。水热结晶主要是溶解-再结晶机理:首先将原料在水热介质里溶解,以离子、分子团的形式进入溶液,利用强烈对流(釜内上下部分的温度差而在釜内溶液产生)将这些离子、分子或离子团运输到放有子晶的生长区(即低温区)形成过饱和溶液,继而结晶。

近年来,还发展出电化学水热法以及微波水热合成法。前者将水热法与电场相结合,而后者用微波加热水热反应体系。

水热法的特点:在水热条件下,水可以作为一种化学组分起作用并参加反应,既是溶剂又是矿化剂,同时还可作为压力传递介质;通过参加渗析反应和控制物理化学因素等,实现无机化合物的形成和改性,既可制备单组分微小晶体,又可以制备双组分或多组分的特殊化合物粉末。除克服某些高温制备不可避免的硬团聚等,还具有粉末细(纳米级)、纯度高、分散性好、均匀、分布窄、无团聚、晶型好、形状可控、利于环境净化和生产成本低等特点。用水热法制备的粉体一般无需烧结,这就可以避免在烧结过程中晶粒会长大而且杂质容易混入等缺点。影响水热合成的因素主要有:温度的高低、升温速度、搅拌速度以及反应时间等。

(1) 水热条件下,水对反应的进行起到了如下重要的作用:

- ①有时作为化学组分参与化学反应。
- ②作为反应和重排的促进剂。
- ③压力传递介质的作用。
- ④起溶剂的作用。
- ⑤可提高物质的溶解度。

(2) 水热条件下晶体生长包括以下步骤:

- ①溶解阶段:营养料在水热介质里溶解,以离子、分子团的形式进入溶液。
- ②运输阶段:由于体系中存在十分有效的热对流以及常的区和生长区之间的浓度差,这些离子,分子或离子团被运输到生长区。

③结晶阶段：离子、分子或离子团在生长界面上的吸附、分解与脱附；吸附物质在界面上的运动；结晶。

(3) 晶体在水热条件下生长有如下优点：

①水热晶体是在相对较低的热应力条件下生长，因此其位错密度远低于高温熔体中生长的晶体的位错密度。

②水热晶体生长使用相对较低的温度，因而可得到其他方法难以获取的物质低温同质异构体。

③水热法晶体生长是在一密闭系统里进行的，可以控制反应气氛而形成氧化或还原反应条件，实现其他方法难以获得的物质的某些物相生成。

④水热反应体系存在溶液的快速对流和十分有效的溶质扩散，因此水热结晶具有较快的生长速率。

但是并非所有晶体都适合在水热环境里生长。判断适合采用水热法的一般原则是：结晶物质各组分的一致性原则；结晶物质具有足够高的溶解度；溶解度的温度系数有足够大的绝对值；中间产物通过改变温度较容易分解。

(4) 水热法与一般湿化学法相比较所具有的优势：

①水热可直接得到分散且结晶良好的微粒，无需作高温灼烧处理，避免了可能形成的微粒硬团聚。水热过程中通过调节反应条件可控制纳米微粒的晶体结构、结晶形态与晶粒纯度。

②该法生产的粉体有较低的表面能，所以粉体无团聚或少团聚，这一特性使粉体烧结性能大大提高，因而该法特别适用于陶瓷生产。

水热反应介质：水是水热合成中最为常用和传统的反应介质，在高温高压下，水的物理化学性质发生了很大的改变，其密度、黏度和表面张力大大降低，而蒸汽压和离子积则大为上升。在 1000°C ， $15\sim 20\text{ GPa}$ 的条件下，水的密度为 $1.7\sim 1.9\text{ g/cm}^3$ ，如果离解为 H_3O^+ 和 OH^- ，则水已相当于熔融盐。 500°C ， 0.5 GPa 的条件下，水的黏度仅为正常条件下的 10% ，分子和离子的扩散迁移速率大大加快。在超临界区域，水介电常数在 $10\sim 30$ ，此时，电解质在水溶液中完全解离，反应活性大大提高。温度的提高，可以使水的离子积急剧升高（ $5\sim 10$ 个数量级），有利于水解反应的发生。

水热合成装置：高压反应釜是进行水热反应的基本设备，高压容器一般用特

种不锈钢制成，釜内衬有化学惰性材料，如 Pt、Au 等贵金属和聚四氟乙烯等耐酸碱材料。高压容器的类型可根据实验需要加以选择或特殊设计。常见的有自紧式高压反应釜、外紧式高压反应釜、内压式高压反应釜等，加热方式可采用釜外加热或釜内加热。如果温度压力不太高，方便实验过程的观察，也可部分采用或全部采用玻璃或石英设备。根据不同实验的要求，也可设计外加压方式的外压釜，能在反应过程中提取液、固相研究反应过程的流动反应釜等。

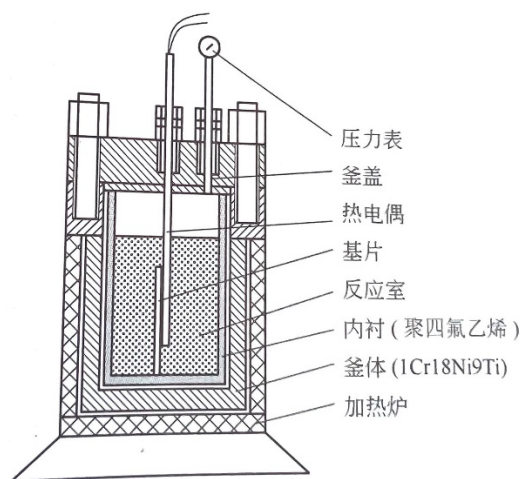


图 3.3 简易水热反应釜

国内实验室常用于无机合成的简易水热反应釜如图 3.3 所示，釜体和釜盖用不锈钢制造，釜体和釜盖用 6~8 个螺栓连接。如反应釜体积较小 ($<100\text{ ml}$) 也可直接在釜体和盖设计丝扣，直接相连，以达到较好的密封性能。内衬材料是聚四氟乙烯。采用外加热方式，以烘箱或马弗炉为加热源。由于内衬材料为聚四氟乙烯，使用温度应低于聚四氟乙烯的软化温度 (250°C)。釜内压力由加热介质产生，可通过装填度在一定范围进行控制，室温开釜。

水热合成程序：在水热合成实验中，应注意以下原则：

- (1) 以溶液为反应物。
- (2) 创造非平衡条件。
- (3) 尽量用新鲜的沉淀。
- (4) 尽量避免引进外来离子。
- (5) 用表面积大的固体粉末。
- (6) 创造合适的化学反应个体或胚体。
- (7) 利用晶化反应的模板剂。

(8) 选择合适的溶剂。

(9) 优化配料顺序。

实验室常用的水热合成大多都是在中温中压（100~240 °C，120 MPa 下进行的。水热合成是一类特殊的合成技术，有诸多的因素影响着实验的安全和合成的成败。其中填充度是一个重要的因素。填充度是指反应物占封闭反应釜空间的体积分数。水的临界温度是 374 °C，在此温度下水的相对密度是 0.33，这意味着 30% 的填充度在临界温度下实际上就是气体。因此，在实验中既要保证反应物处于液相传质的反应状态，又要防止由于过大的填充度而导致过高的压力而引起爆炸。但是，高压不仅可以加快分子的传质和碰撞加快反应速率，有时还会改变热力学的化学平衡。因此，在水热反应中，保持一定的压力是必要的。通常填充度应控制在 60%~80% 为宜。

水热法制备的基本原理：水热法是利用高温高压的水溶液使那些在大气条件下不溶或难溶的物质溶解，或反应生成该物质的溶解产物，通过控制高压釜内溶液的温差使其产生对流以形成过饱和状态而析出生长晶体的方法。

水热法制备的方法：水热法制备纳米粉体的化学反应过程最早是在地质学领域性开的，在无机合成化学及材料制备中，是在流体参与的高压容器进行。在高温密封容器中一定填充度的溶媒膨胀充满整个容器从而产生很高的压力。（外压式高压釜则通过管道输入高压流体产生高压。）

为了使反应较快和较充分地进行，通常还需要在高压釜中加入各种矿化剂。水热法一般以氧化物或氢氧化物作为前驱体，它们在加热过程中的溶解度随温度升高而增加，最终导致溶液过饱和并逐渐形成更稳定的氧化物新相。

反应过程的驱动力就是最后可溶的前驱体或中间产物与稳定氧化物之间的溶解度差。严格来讲，水热技术中几种重要的纳米粉体制备方法或反应过程的原理不完全相同，并非都可用这种“溶解-沉积”机理来解释。反应过程中有关矿化剂的作用、中间产物和反应条件对产物的影响等。

水热合成制备的优点与局限性

(1) 水热合成制备纳米粉体的优点如下：

① 可获得通常条件下难以获得几纳米到几十纳米的粉体。

② 粉体粒度分布窄，团聚程度低、成分纯净，结晶发育完整，并具有良好的烧

结活性等。

③制备过程污染小，成本低。

④特别适合于零维、一维氧化物材料的制备、研究、开发。

(2) 水热合成制备纳米粉体的局限性如下：

①由于反应在密闭的容器中进行，无法观察其生长过程，不直观。

②水热法需要高温高压步骤，对生产设备的依赖性比较强，设备要求高（耐高温高压的钢材，耐腐蚀的内衬）、技术难度大（温压控制严格）、成本高，影响和阻碍了水热法的发展。

③一般只能制备氧化物粉体，关于晶核形成过程和晶体生长过程的控制影响因素等很多方面缺乏深入研究，目前还没有得出令人满意的解释。

④安全性能差。

因此，目前水热法有向低温低压发展的趋势，即温度 <1 压力接近 1.01×10^5 Pa(1 个标准大气压) 的水热条件。

3.2.3.2 溶剂热法

有机溶剂热法是 20 世纪 90 年代以来逐渐发展起来的无机纳米材料制备技术。在制备碳化物、氮化物、磷化物等无机化合物时，由于反应物对水敏感而无法使用水热合成法，这时采用有机溶剂作反应介质，就能够利用这种非水介质的一些特性来完成许多水溶液条件下无法进行的反应，从而合成一些具有特殊性质和结构的纳米材料。

此外，由于大多数化学方法在制备无机纳米材料时都存在一个致命的缺陷，即所制备出来的纳米粉体很难避免表面羟基的存在，而表面羟基的存在将对颗粒的性质起着严重的破坏作用。当采用有机溶剂替代水作为反应介质时，可有效避免固体表面羟基的存在，提高纳米材料的分散性，因此，有机溶剂热法逐渐成为无机纳米材料的重要合成技术。

有机溶剂热法的合成原理：有机溶剂热法合成采用类似于水热法的原理，在高温、高压溶剂热的条件下，提供一个在常压条件下无法得到的特殊的物理化学环境。使前驱物在反应系统中得到充分的溶解，并达到一定的过饱和度，从而形成原子或分子生长基元，进行成核结晶生成粉体或纳米晶，这样制备出在水溶液

中无法长成、易氧化、易水解或对水敏感的材料。反应过程的驱动力是可溶的前驱物或中间产物与稳定新相之间的溶解度差。

尽管在有机溶剂热反应中不能绝对避免无水，如作为反应物的盐的结晶水和反应生成的水，但由于以下两点原因的存在使得水对产物的影响变得可以忽略：第一，有机溶剂热反应的高温高压条件使得有机溶剂对水的溶解度大为增加，实际上对水起到了稀释作用；第二，相对于大大过量的有机溶剂，水的量小得可以忽略。

溶剂热法的分类：根据化学反应类型的不同，溶剂热法制备粉体可以分为以下几类。

(1) 溶剂热结晶。这是前驱体的常规脱水过程，首先反应物固体溶解于溶剂中，然后生成物再从溶剂中结晶出来。此法可以制备很多单一或复合氧化物。

(2) 溶剂热液-固反应。体系中由溶剂与粉体或其他固体发生反应。

(3) 溶剂热元素反应。两种或多种元素在有机溶剂中直接发生反应，许多硫属元素化合物都可用此法直接合成。

(4) 溶剂热分解。某些化合物在溶剂热条件下分解成新的化合物，进行分离而得单一化合物微粉。

(5) 溶剂热还原。反应体系中发生氧化还原反应，II~V 族半导体可通过该方法得到。

有机溶剂的作用：溶剂能影响反应路线，对于同一个反应，若选用不同的溶剂，可能得到不同的目标产物，或得到产物的颗粒大小、形貌不同，同时也能影响颗粒的分散性。因此，选用合适的溶剂和添加剂，一直是溶剂热反应的一个研究方向。

溶剂选择应遵循下列原则：

(1) 溶剂应该有较低的临界温度。因为具有低临界温度的溶剂其黏度较低，使得离子的扩散更加迅速，这将有利于反应物的溶解和产物的结晶。

(2) 对于金属离子而言，溶剂应该有较低的吉布斯溶剂化能，因为这将有利于产物从反应介质中结晶。

(3) 溶剂不能与反应物反应，及在所选择的溶剂中不会发生反应物的分解。

(4) 在选择溶剂时，还应考虑溶剂的还原能力以至于共结晶析出的可能性。

溶剂热反应中常用的溶剂有：乙二胺、甲醇、乙醇、二乙胺、三乙胺。溶剂热反应中常用的溶剂有：胺、吡啶、苯、甲苯、二甲苯、1,2-二甲基乙烷、苯酚、氨水、二氧化碳、甲酸等。在溶剂热反应过程中溶剂作为一种化学组分参与反应，既是溶剂，又是矿化的促进剂，同时还是压力的传递媒介。溶剂热反应路线主要是由钱逸泰领导的课题组研究并广泛应用的。

甲醇、乙醇、乙二醇等具有还原性，在有机溶剂热反应中，除可作为溶剂外还可作为还原剂。Song 等用甲醇（或乙醇）溶剂热反应还原 Ru 生成 Ru 单质；Zhang 等用甲醇溶剂热还原 KMnO_4 制得 9~15nm 的 Mn_2O_3 ；庞文琴等在乙二醇溶剂中合成了具有三维骨架结构的磷酸铁晶体。

乙二胺是在溶剂热反应过程中应用较多的溶剂，乙二胺为二齿配体。由于 N 的强螯合作用，在乙二胺体系中，乙二胺除了作溶剂外，还可作为配位剂或螯合剂，即先与离子生成稳定的配离子，配离子再缓慢与反应物生成产物。谢毅等在 160℃ 下，以 1,2-二甲氧基乙烷为溶剂和配合剂用溶剂热法成功制得 10~12nm 的 $\text{In}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$ ($x=0\sim0.55$) 固溶体。

苯由于其稳定的共轭结构，是溶剂热合成的优良溶剂，钱逸泰等利用苯热合成技术制备出粒径为 30 nm 的 GaN 纳米晶。

聚醚类溶剂是制备纳米磷化铟的优选溶剂，在聚醚体系中，于 160℃ 可制备出纳米磷化铟材料。反应过程中，首先生成磷化铟团簇，随着热处理时间的增长而长大，相互结合成非晶颗粒，最后晶化为纳米磷化铟。

有机溶剂热法的特点及分类

有机溶剂热法的特点

有机溶剂热反应是将含有前驱体和有机溶剂的体系置于高温高压密闭容器中，反应一定时间后，经分离和热处理得到产物，因而，与其他方法相比，有机溶剂热反应具有如下特点。

(1) 反应条件温和。溶剂热条件下，反应在有机溶剂中进行，可在较低的温度和压力下制备出通常在极端条件（如超高压）下才能存在的性能独特的亚稳相，如金刚石的制备。

(2) 在加压条件下，溶剂的性质（密度、黏度、分散作用）与通常条件下相比变化很大，使得常规条件下难以进行的反应能够得以实现。

(3) 有机溶剂具有沸点低、介电常数小和黏度较大等特点,在同样温度下,溶剂热合成可达到比水热合成更高的气压,有利于产物的结晶。

(4) 溶剂热合成的密闭条件有利于那些对人体健康有害的毒反应体系进行,减少环境污染,而且在有机溶剂中进行的反应够有效地抑制产物的氧化过程或空气中氧的污染,有利于产品的纯化。

(5) 由于较低的反应温度,反应物中的结构单元可以保留在物中而不受破坏,有利于有机溶剂的官能团和反应物或产物作用,生成一些新型的催化和储能方面有潜在应用的纳米材料。

(6) 非水溶剂的采用使得溶剂热法可选择的原料的范围大大扩大,如氟化物、氮化物、硫属化合物等均可作为溶剂热反应的原材料。同时,非水溶剂在亚临界或超临界状态下独特的物理化学性质极大地扩大了所能制备的目标产物的范围。

(7) 能够有效地避免表面羟基的存在,这是其他多种化学方法包括共沉淀法、溶胶-凝胶法、金属醇盐水解法、水热法、微乳液法、模板法等都无法比拟的。

有机溶剂热法的分类

溶剂热合成纳米材料有许多途径,目前已报道的方法主要包括:溶剂热元素反应、溶剂热结晶、溶剂热沉淀、溶剂热分解、溶剂热还原等。

(1) 溶剂热元素反应。两种或多种元素在有机溶剂中直接发生反应,如 Cd 粉和 S 粉在乙二醇胺溶剂中于 120~190 °C 反应 3~6 h,可得到 CdS 纳米棒。许多硫属元素化合物可通过这种方法直接合成。

(2) 溶剂热结晶。这是一种以氢氧化物为前驱体的常规脱水过程,首先将反应物固体溶解于溶剂中,然后生成物再从溶剂中结晶出来。此法可以制备很多单一或复合氧化物。

(3) 溶剂热沉淀。体系中由溶剂与粉体或其他固体发生反应。典型的例子是苯体系中 GaN 的合成:在 GaCl₃ 的苯溶液中, Li, N 粉体与 GaCl₃ 于 280 °C 反应 6~16 h 可生成立方相 GaN,同时含有少量岩盐相 GaN。InP、InAs、CoS₂ 等也可用这种方法制备。

(4) 溶剂热分解。某些化合物在溶剂热条件下分解成新的化合物,进行分离而得单一化合物微粉。如以甲醇为溶剂, SbCl₃ 和硫脲通过溶剂热分解反应可

合成辉锑矿 (Sb_2S_3) 纳米棒。同样, 将 BiCl_3 与硫脲在乙醇溶液中混合, 采用溶剂热分解技术于 140°C 下反应 12h, 可制得长约 500 nm、宽约 30 nm 的正交相 Bi_2S_3 纳米棒。

(5) 溶剂热还原。反应体系中发生氧化还原反应, III~V 族半导体可通过该法得到。

3.2.4 溶胶凝胶法

图 3.4 为溶胶、凝胶和沉淀的区别

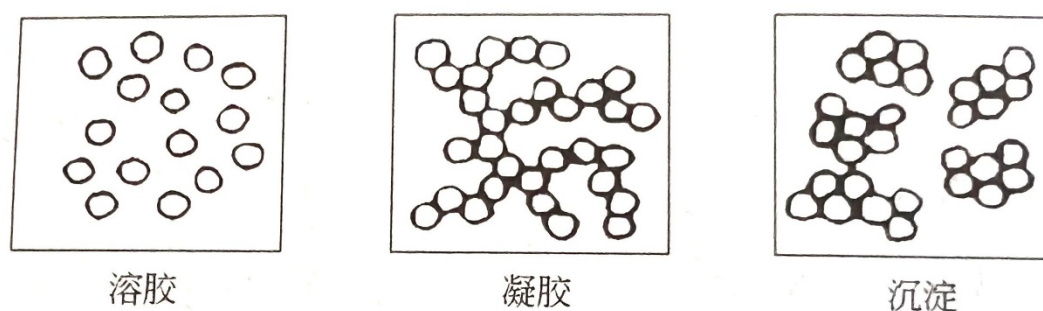


图 3.4 溶胶、凝胶和沉淀的区别

胶体 (colloid) 是一种分散相粒径很小的分散体系, 分散相粒子的重力可以忽略, 粒子之间的相互作用主要是短程作用力。

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, 分散的粒子大小为 $1\sim 1000\text{nm}$ 。

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 $1\%\sim 3\%$ 。

简单来讲, 溶胶-凝胶法就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。

溶胶-凝胶法的特点

(1) 溶胶-凝胶法与其他方法相比具有许多独特的优点:

①化学均匀性好: 由于溶胶-凝胶法中所用的原料首先被分散到溶剂中而形

成低黏度的溶液，因此，就可以在很短的时间内获得分子水平的均匀性，在形成凝胶时，反应物之间很可能是在分子水平上被均匀地混合。

②高纯度：粉料（特别是多组分粉料）制备过程中无须机械混合。

③颗粒细：胶粒尺寸小于 $0.1\mu\text{m}$ 。

④该法可容纳不溶性组分或不沉淀组分：不溶性颗粒均匀地分散在含不产生沉淀组分的溶液中，经胶凝化，不溶性组分可自然地固定在凝胶体系中。不溶性组分颗粒越细，体系化学均匀性越好。

⑤与固相反应相比，化学反应将容易进行，而且仅需要较低的合成温度。一般认为，溶胶-凝胶体系中组分的扩散在纳米范围内，而固相反应时组分扩散是在微米范围内，因此反应容易进行，温度较低。

⑥选择合适的条件可以制备各种新型材料。

（2）溶胶-凝胶法也存在一些问题：

①目前所使用的原料价格比较昂贵，有些原料为有机物，对健康有害。

②通常整个溶胶-凝胶过程所需时间较长，常需要几天或者几周。

③凝胶中存在大量微孔，在干燥过程中又将会逸出许多气体及有机物，并产生收缩。

溶胶-凝胶技术的发展史：溶胶-凝胶法的研究可追溯到 1846 年，法国化学家 Ebelmen 等研究人员用 SiCl_4 与乙醇混合后，发现在湿空气中发生水解并形成了凝胶，这一发现当时未引起化学界和材料界的注意，随后 Graham 研究发现 SiO_2 凝胶中的水可以被有机溶剂置换，此现象引起化学家的注意。经过长时间探索，逐渐形成胶体化学学科。直到 20 世纪 30 年代，Geffcken 等证实用这种方法，可以制备氧化物薄膜。1971 年，德国 Dislich 报道了通过金属醇盐水解得到溶胶，经胶凝化，再在 $923\sim 973\text{K}$ 的温度和 100N 的压力下进行处理，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，引起了材料科学界的极大兴趣和重视。1975 年 B.E.Yoldas 和 M. Yamane 制得整块陶瓷材料及多孔透明氧化铝薄膜。在 20 世纪 30~70 年代，这个阶段把胶体化学原理应用到了制备无机材料获得初步成功，引起人们的重视，认识到该法与传统烧结、熔融等物理方法的不同，引出“通过化学途径制备优良陶瓷”的概念，并称该法为化学合成法。

此外，该法在制备材料早期就注重控制材料的微观结构，因而引出“超微结

构工艺过程”的概念，进而认识到利用溶胶-凝胶可对材料性能进行剪裁。20 世纪 80 年代以来，溶胶-凝胶技术在玻璃、氧化物涂层、功能陶瓷粉料，尤其是传统方法难以制备的复合氧化物材料、高临界温度（ T_c ）氧化物超导材料的合成中均得到成功的应用。

近年来，溶胶-凝胶法与其他方法结合对该法进行了重大改进。如溶胶-凝胶法与共沸蒸馏技术相结合（彭天右等采用溶胶-凝胶结合异相共沸蒸馏成功地制备了单分散、球形、超细粉体）、溶胶-凝胶法结合超临界流体干燥技术（北京化工大学张敬畅等用溶胶-凝胶法结合超临界流体干燥技术制备了纳米级 TiO_2 ，实现了干燥晶化一步完成）以及硬脂酸凝胶法（该法利用硬脂酸作络合剂，有效地把原料中的金属离子分开，并且由于在高温处理时硬脂酸可以阻碍氧化物粒子烧结，因而有利于获得粒径小、团聚少的氧化物纳米粒子）。

溶胶-凝胶法的分类：采用溶胶-凝胶法制备材料的具体技术或工艺过程很多，但按其生产溶胶-凝胶过程机制主要分为：传统胶体型、无机聚合物型和络合物型。

溶胶-凝胶法早期采用传统胶体型成功地制备出核燃料，其过程在制备粉末方面表现出一定特长，目前此型技术仍受重视。

20 世纪 80 年代前后，科学家对溶胶-凝胶法科学和技术研究主要集中在无机聚合物型，由于此型溶胶-凝胶过程易于控制，多组分体系凝胶及后续产品从理论上说相当均匀，而且易于从溶胶或凝胶出发制备出各种形状的材料。目前很多研究工作主要集中在无机聚合物型溶胶-凝胶法的制备和应用方面。

由于无机聚合物型制备过程一般需要可溶于有机溶剂的醇盐作为前驱体，而许多低价态金属醇盐都不溶于有机溶剂，这使得无机聚合物型溶胶-凝胶过程在制备材料应用方面受到一定程度的限制。为此，人们让金属离子先形成络合物，将其变成可溶性产物，然后经过络合型溶胶-凝胶过程形成凝胶。此法可以把各种金属离子均匀地分布在凝胶中，从而显示出溶胶-凝胶最基本的优越性。目前大多采用多元羧酸和有机胺作为络合剂，可形成相当稳定、均匀的透明凝胶。

基本原理的概述：溶胶-凝胶法的基本原理是以液体的化学试剂配制金属无机盐或金属醇盐前驱物，前驱物溶于溶剂形成均匀的溶液，溶质与溶剂形成均匀的溶液，溶质与溶剂产生水解或醇解反应，反应生成物经聚集后，一般生成 1

nm 左右的粒子并形成溶胶。通常要求反应物在液相下均匀混合、均匀反应，反应生成物是稳定的溶胶体系。在这段反应过程中不应该有沉淀生成。经过长时间放置或干燥处理溶胶会转化为凝胶。

可以看出，无论所用的前驱物（起始原料）为无机盐或金盐，其主要反应步骤都是前驱物溶于溶剂（水或有机溶剂）经均匀的溶液，溶质与溶剂发生水解或醇解反应，反应生成物聚集物 1 nm 左右的粒子并组成溶胶，溶胶经蒸发干燥转变为凝胶。因此更全面地看，此法应称为 SSG 法，即溶液-溶胶-凝胶法。

溶胶-凝胶法的三个过程：溶胶-凝胶法包括以下几个过程：溶胶的制备、溶胶-凝胶转化、凝胶干燥。

（1）溶胶的制备。有两种方法可以制备溶胶：

①先将部分或全部组分用适当沉淀剂沉淀出来，经解凝，使原来团聚的沉淀颗粒分散成原始颗粒。这种原始颗粒的大小一般在溶胶体系中胶核的大小范围，因而可制得溶胶（如 TiO_2 加酸溶解）。

②由同样的盐溶液出发，通过对沉淀过程的仔细控制，使首先形成的颗粒不致团聚为大颗粒而沉淀，从而直接得到胶体溶胶。

鉴别：颜色透明，没有絮状的不溶物。

（2）溶胶-凝胶转化。溶胶中含大量的水，在凝胶化过程中，使体系失去流动性，形成一种开放的骨架结构。

实现胶凝作用的途径有以下两个：

①化学法：通过控制溶胶中的电解质浓度（静电作用聚集，如加入电解质）。

②物理法：迫使胶粒间相互靠近，克服斥力，实现胶凝化（压作用，如离心、溶剂挥发）。

（3）凝胶干燥。一定条件下（如加热）使溶剂蒸发，煅烧后得到粉料，干燥过程中凝胶结构变化很大（收缩）。

溶胶-凝胶法在制备纳米材料方面的应用现状

溶胶-凝胶技术是制备纳米结构材料的特殊工艺，这不仅因为它从纳米单元开始，而且在纳米尺度上进行反应，最终制备出具有纳米结构特征的材料。因此，如果按尺寸来划分工艺，可以说溶胶-凝胶技术是纳米制备工艺最合适的选择。目前，溶胶-凝胶法可制得的无机材料主要分为：块状材料、纤维材料、涂层和薄

膜材料、超细粉末材料及复合材料等。

块状材料：溶胶-凝胶法制备的块状材料是指每一维尺度大于 1 mm 的各种形状并无裂纹的产物。通过此方法制备的块状材料具有在较低温度下形成各种复杂形状并致密化的特点。现主要用于制备光学透镜、梯度折射率玻璃和透明泡沫玻璃等。在凝胶中通过离子交换或离子浸析的方法很容易形成成分梯度。因此溶胶-凝胶法制备梯度折射率玻璃是一种非常有前途的制备方法。

另外，对于一些用传统制备方法难以制备的块状材料，人们也在尝试使用 S-G 法，并且已经获得了成功。如复合钙钛矿型材料，被认为是迄今为止品质因素（Q）值最高的一种材料。此材料的烧结性能很差，要在 1600°C 以上的高温中才能烧结，为此一些学者用添加烧结助剂的方法来改善其烧结性能。但杂相或烧结助剂的引入，总会不同程度地降低 Q 值。因此单相、成分均匀的 BMT 粉料是制备微波介质材料的关键。采用 Sol-Gel 法制备 BMT 粉料，将粉料烧结成块，其烧结温度比传统固相反应法低 600°C 左右。

纤维材料：溶胶-凝胶法可用于制备纤维材料。当分子前驱体经化学反应形成类线性无机聚合物或络合物间呈类线性缔合时，使体系黏度不断提高，当黏度值达 10~100 Pa·s 时，通过挑丝或漏丝法可从凝胶中拉制成凝胶纤维，经热处理后可转变成相应玻璃或陶瓷纤维。例如，采用醇化物作为前驱体能制备出可纺的 Al_2O_3 、 Al_2O_3 - SiO_2 （ SiO_2 的质量分数为 0~15%）陶瓷纤维，其杨氏模量达 150 GPa 以上。 Al_2O_3 - SiO_2 耐热纤维历来是利用离心法使溶液从旋转的容器孔中喷出制备的，因此是短纤维。但采用 Sol-Gel 法使制造长纤维成为可能。另外，还可制备出用于陶瓷或高分子材料补强剂的 TiO_2 、 ZrO_2 、 ZrO_2 - Al_2O_3 陶瓷纤维和高临界温度（ T_c ）的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超导陶瓷纤维。

纳米薄膜材料：溶胶-凝胶法是一种液相制备纳米薄膜的方法。近年来，许多人利用溶胶-凝胶法制备纳米薄膜材料。其基本步骤是先用金属无机盐或有机金属化合物在低温下液相合成溶胶，然后采用提拉法(dip-coatin)或旋涂法(spin-coating)，使溶液吸附在衬底上，经胶化过程(golating)成为凝胶，凝胶经一定温度处理后即可得到纳米晶薄膜。膜层与基体的适当结合可获得基体材料原来没有的电学、学、化学和力学等方面的特殊性能。目前，采用溶胶-凝胶法通过对膜厚控制已制备出由 Ta_2O_5 、 SiO_2 - TiO_2 和 SiO_2 - B_2O_3 - Al_2O_3 - BaO 等组成的减反射膜，

其反射率仅为 1%，使太阳能电池效率提高 48%。由 $\text{SiO}_2\text{-BaO}$, $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 形成膜经过化学处理后，不仅能控制膜的孔结构，而且还能在控制膜厚度方向上形成梯度。这些梯度折射率膜在激光上得到很有价值的应用，如当激光波长为 $1.06\mu\text{m}$ 时，其反射率为 0.15%~0.70%，同时这些膜激光损坏阈值比一般减反射膜大 4 倍。目前此法的主要应用是制备减反射膜、波导膜、着色膜、电光效应膜、分离膜、保护膜、导电膜、敏感膜、热致变色膜、电致变色膜等。采用溶胶-凝胶法得到了纳米镶嵌复合薄膜主要有 $\text{Co(Fe,Ni,Mn)-SiO}_2$, $\text{CdS(ZnS,PbS)-SiO}_2$ 。由于溶胶的前驱体可以提纯，且溶胶-凝胶过程在常温下可液相成膜，设备简单，操作方便，因此溶胶-凝胶法是常见的纳米薄膜的制备方法之一，其缺点是工艺控制不好的话容易产生微细裂纹。

超细粉末：运用溶胶-凝胶法，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。这是由于凝胶中含有大量液相或气孔，使得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的颗粒度。目前，采用此法已制备出种类众多的氧化物粉末和非氧化物粉末。如在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时将凝胶处理后可获得颗粒度为 $0.1\sim0.5\mu\text{m}$ 的 $\text{NaZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 晶相粉末；在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 时将凝胶处理后可制备出平均粒径为 $0.4\mu\text{m}$ 的 α -粉末；在 $1350\text{ }^\circ\text{C}$ 时将凝胶处理后可形成粒径为 $0.08\sim0.15\mu\text{m}$ 的 O 晶相粉末；在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时将凝胶处理后可形成粒径较小的粉料，此粉料可熔融形成玻璃，其熔融温度比常规方法低 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 。在一定的气流速度和压力下可制得最小颗粒尺寸为 8.9 nm 的纳米级 $\text{SiCC-Si}_3\text{N}_4$ 复合超细粉末。

纳米复合材料：“纳米复合材料”一词是 20 世纪 80 年代初由 Komarneni 提出来的，与单一相组成的纳米材料不同，它是由两种或两种以上的固相至少在一个方向以纳米级大小复合而成的复合材料。

溶胶-凝胶法制备纳米复合材料，可以把各种添加剂、功能有机物或分子、晶种均匀地分散在凝胶基质中，经热处理致密化后，此均匀分布状态仍能保存下来，使得材料更好地显示出复合材料的特性。由于掺入物可多种多样，因而运用溶胶-凝胶法可生成种类繁多的复合材料，主要有：补强复合材料、纳米复合材料和有机-无机复合材料等。如有机掺杂 SiO_2 复合材料，这类材料可作为发光太阳能收集器、固态可调激光器和非线性光学材料等。起初是将有机着色剂分子直接添加

到溶液里通过溶解而引入 SiO_2 中，凝胶化后着色分子分布于 Si-O 网络中。这种材料的一个明显缺点是常存在连通的残余气孔，原因是有机物在高温下将发生分解，故凝胶化后不能将其加热到足够高的温度使 SiO_2 致密化，而用溶胶-凝胶法，则克服了这一缺陷。

纳米掺杂微晶半导体玻璃是应用最为广泛的三阶非线性光学材料。1983 年，Jai 曾报道，包含 CdS 和 CdSe 微晶的硅酸盐滤色玻璃具有较高的三阶非线性效应和快速开关效应，该材料曾计划用于光开关装置，但由于熔融法不能精确控制化学组成和纯度，且微晶的分布和粒径很难控制，因此该材料长时间使用后易产生光致变黑现象。为解决上述问题，20 世纪 80 年代后期以来，许多研究者开始以溶胶-凝胶法替代熔融法，大大提高了材料的性能。

印度 Kundu 等研究人员，采用溶胶-凝胶法以 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料制备纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 复合材料，首先制出凝胶，干燥后在 $100 \sim 1200^\circ\text{C}$ 下进行热处理，形成含各种尺寸 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒的纳米复合材料。

3.2.5 冷冻干燥法

冷冻干燥是利用冰晶升华的原理，在高度真空的环境下，将已冻结了的食物物料的水分不经过冰的融化直接从冰固体升华为蒸汽，一般真空干燥物料中的水分是在液态下转化为汽态而将食品干制，故冷冻干燥又称为冷冻升华干燥。

含水的生物样品，经过冷冻固定，在低温高真空的条件下使样品中的水分由冰直接升华达到干燥的目的，在干燥的过程中不受表面张力的作用，样品不变形。

真空冷冻干燥技术是将湿物料或溶液在较低的温度 ($-10^\circ\text{C} \sim -50^\circ\text{C}$) 下冻结成固态，然后在真空 ($1.3 \sim 13$ 帕) 下使其中的水分不经液态直接升华成气态，最终使物料脱水的干燥技术。中国是原料药生产大国，因此该技术应用前景十分广阔。但是，应当引起注意的是，真空冷冻干燥技术在我国推广得非常迅速，相比之下，其基础理论研究相对滞后、薄弱，专业技术人员也不多。并且，与气流干燥、喷雾干燥等其他干燥技术相比，真空冷冻干燥设备投资大，能源消耗及药品生产成本较高，从而限制了该技术的进一步发展。因此，切实加强基础理论研究，在确保药品质量的同时，实现节能降耗、降低生产成本，已经成为真空冷冻干燥技术领域当前面临的最主要的问题。

制品的冷冻干燥过程包括冻结、升华和再干燥 3 个阶段。

(1) 冻结：

先将欲冻干物料用适宜冷却设备冷却至 2°C 左右，然后置于冷至约 -40°C (13.33 Pa) 冻干箱内。关闭干燥箱，迅速通入制冷剂(氟里昂、氨)，使物料冷冻，并保持一段时间，以克服溶液的过冷现象，使制品完全冻结，即可进行升华。

(2) 升华：制品的升华是在高度真空下进行的，在压力降低过程中，必须保持箱内物品的冰冻状态，以防溢出容器。待箱内压力降至一定程度后，再打开罗茨真空泵(或真空扩散泵)，压力降到 1.33 Pa ， -60°C 以下时开始升华，升华的水蒸气在冷凝器内结成冰晶。为保证冰的升华，应开启加热系统，将搁板加热，不断供给冰升华所需的热量。

(3) 再干燥：在升华阶段内，冰大量升华，此时制品的温度不宜超过最低共熔点，以防产品中产生僵块或产品外观上的缺损，在此阶段内搁板温度通常控制在 $\pm 10^{\circ}\text{C}$ 之间。制品的再干燥阶段所除去的水分为结合水分，此时固体表面的水蒸气压呈不同程度的降低，干燥速度明显下降。在保证产品质量的前提下，在此阶段内应适当提高搁板温度，以利于水分的蒸发，一般是将搁板加热至 $30\sim 35^{\circ}\text{C}$ ，实际操作应按制品的冻干曲线(事先经多次实验绘制的温度、时间、真空度曲线)进行，直至制品温度与搁板温度重合达到干燥为止。

3.2.6 喷雾法

喷雾干燥法：用炉子进行焙烧就成为微粉。以镍、锌、铁的硫酸盐一起作为初始原料制成混合溶液，进行喷雾就可制得粒径为 $10\sim 20\mu\text{m}$ ，由混合硫酸盐组成的球状颗粒。将这种球状颗粒在 $800\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 进行焙烧就能获得镍、锌铁氧体。这种经焙烧所得到的粉末是 200 mm 左右的一次颗粒的凝集物，经涡轮搅拌机处理，很容易成为亚微米级的微粉。以高功率为特点的特殊微波技术在其应用中，为了激起自旋波，必须要有高临界磁场。所以要求铁氧体的粒径小，但提高临界磁场，又常产生材料介电特性的劣化。众所周知，这种劣化主要是材料的不均匀性所引起的。用这种装置，以同样的方法得到的 Mg-Mn 铁氧体能够实现材料的高临界磁场。另外，材料的介电损耗也小。

雾化水解法：合成方法：铝醇盐的蒸气通过分散在载体气体中的氯化银核后

冷却，生成以氯化银为核的铝的丁醇盐气溶胶。这种气溶胶由单分散液滴构成，让这种气溶胶与水蒸气反应来实现水解，从而成为单分散性氢氧化铝颗粒，将其焙烧就得到氧化铝颗粒。

喷雾焙烧法：硝酸镁和硝酸铝的混合溶液经此法可合成镁、铝尖晶石，溶剂是水与甲醇的混合溶液，粒径大小取决于盐的浓度和溶剂浓度，溶液中盐浓度越低，溶剂中甲醇浓度越高，其粒径就变得越大。

3.3 其他方法

3.3.1 微乳液法

1. 微乳液法的基本原理

微乳颗粒在不停地做布朗运动，不同颗粒在相互碰撞时，组成界面的表面活性剂和助表面活性剂的碳氢键可以互相渗入。与此同时，“水池”中的物质可以穿过界面进入另一颗粒中。阴离子表面活性剂的微乳液电导渗滤现象就是由于“水池”中的阳离子不断穿过微乳界面，在颗粒间跃迁时所形成的长程导电链所致。微乳液的这种物质交换的性质使在“水池”中进行化学反应成为可能。

纳米微粒的微乳液制备法正是微乳液“水池”作为“微反应器”的又一重要应用，也就是微乳液“水池”间可以进行物质交换的例证。通常是将两种反应物分别溶于组成完全相同的两份微乳液中，然后在一定条件下混合。两种反应物通过物质交换而彼此相遇，发生反应。如微乳颗粒大小控制在几十埃，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。研究表明，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。再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，最后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。

2. 微乳液的选择标准

适合于制备纳米微粒的微乳液应符合下列条件：①结构参数（颗粒大小、表面活性剂平均聚集数）和相行为应有较多的研究；②在一定组成范围内，结构比较稳定；③界面的强度应较大。

从相行为角度考虑，微乳液可分为 WinsorI、II、III、IV 四种类型。其中只

有 WinsorIV 型，即均相微乳液，才适合制备纳米微粒。因此，对微乳液的相行为必须清楚，根据微乳液的相区变化寻找各组分合适的组成比。纳米微粒形成前后，微乳液“水池”中离子浓度有所变化，只有微乳液各组分比例合适时，离子浓度的改变才不会导致微乳液结构较大的变化。

微乳颗粒界面强度对纳米微粒的形成过程及最后产物的质量均有很大影响，如果界面比较松散，颗粒之间的物质交换速率过大，则产物的大小分布不均匀。影响界面强度的因素主要有：①含水量；②界面醇含量；③醇的碳氢链长。微乳液中，水通常以缔合水（或束缚水）和自由水两种形式存在，前者使极性头排列紧密，后者则与之相反。随含水量的增大，缔合水逐渐饱和，自由水的比例增大，使得界面强度变小。醇作为助表面活性剂，存在于界面表面活性剂分子之间。通常醇的碳氢链比表面活性剂的碳氢链短，因此界面醇量增加时，表面活性剂碳氢链之间的空隙增大，颗粒强度下降。一般而言，微乳液中总醇量增加时，界面醇量也增加，但界面醇与表面活性剂摩尔数之比值存在一最大值。超过此值后再增加醇，醇就主要进入连续相。如前所述，界面中醇的碳氢键越短，界面空隙越大，界面强度越小。AOT 微乳液具有很特殊的性质，在不含助表面活性剂时，与油、水一起即可形成微乳液。因此，该体系界面强度很大，但将醇引入时，界面强度明显下降。

3.3.2 超声辅助法

早在 1927 年超声的辅助作用就受到了重视，但直到 20 世纪 80 年代高强度超声设备发展后，超声化学才真正开始活跃起来，近年来发展更为迅速，已广泛应用于合成化学、材料科学、生物和化工等许多领域。超声波技术作为一种物理的手段和工具，能够在化学反应常用的介质中产生一系列接近于极端的条件，如急剧放电、产生局部的和瞬间的几千开尔文的高温、几千个大气压的高压等，这种能量不仅能够激发或促进许多化学反应、加快化学反应速率，甚至还可以改变某些化学反应的方向，产生一些令人意想不到的效果和奇迹。

近年来，超声波因其操作简单、易于控制、周期短、效率高等优点已在纳米材料的制备方面日益受到重视。纳米技术的发展使超声波在纳米材料制备方面具有诱人的应用前景。超声在材料科学中的应用主要是合成具有纳米结构的金属或

合金、氧化物、碳化物、硫化物等功能化合物，特别是催化剂、生物材料的制备、聚合物的合成及其表面修饰改性等。但目前大多还处于实验室阶段，还不能应用于大批量的工业生产，这方面已发展起来的制备方法主要包括超声分解法、超声还原法、超声沉淀法等。目前，超声波几乎能够应用于化学的各个领域中，逐渐形成了一门将超声学及超声波技术与化学紧密结合的崭新科学-超声化学。

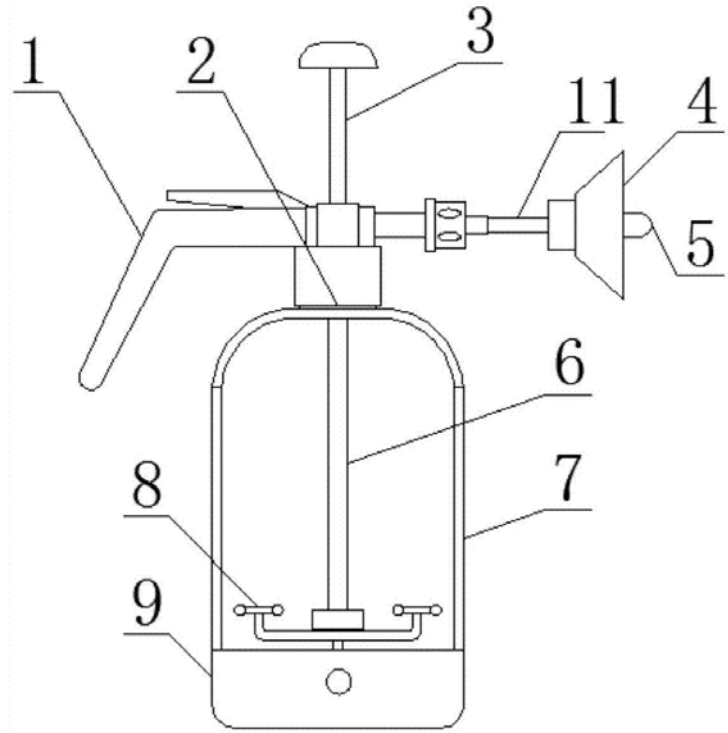


图 3.5 喷雾始烧装置

超声化学法的作用原理：超声波在介质中的传播过程中存在着一个正负压强的交变周期。在正压相位时，超声波对介质分子挤压，改变了液体介质原来的密度，使其增大；而在负压相位时，使介质分子变得稀疏，进一步离散，介质的密度则减小。当用足够大振幅的超声波作用于液体介质时，在负压区内介质分子间的平均距离会超过使液体介质保持不变的临界分子距离，液体介质就会发生断裂，，形成微泡，微泡进一步长大成为空化气泡。这些气泡一方面可以重新溶解于液体介质中，也可能上浮并消失；另一方面随着声场的变化而继续长大，直到负压达到最大值，在紧接着的压缩过程中，这些空化气泡被压缩，其体积缩小，有的甚至完全消失。当脱出共振相位时，空化气泡就不再稳定了，这时空化气泡内的压强已不能支撑其自身的大小，即开始溃陷或消失，这一过程称为空化作用或孔蚀作用，具体设备如图 3.5 所示。

功率超声波的频率范围为 20~100 kHz，声化学研究使用的超声波频率范围为 200~2000 kHz，其中功率超声主要利用了超声波的能量特性，而声化学则同时利用了超声波的频率特性。图 3.6 为超声空化机理图。在纳米材料的制备中多采用功率超声，其中，有的利用了空化过程的高温分解作用，有的利用了超声波的分散作用（如超声雾化），有的利用了超声波的机械扰动对沉淀形成过程的动力学影响，以及超声波的剪切破碎机理对颗粒尺寸的控制作用。实际上，到底哪一种机制在起主导作用取决于纳米材料的制备途径以及溶剂和反应体系的性质。

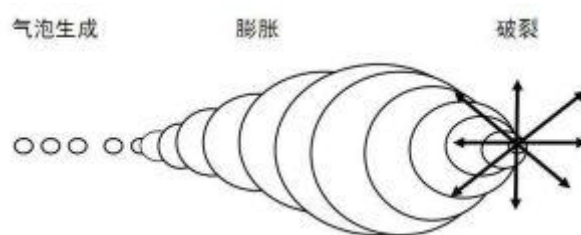


图 3.6 超声空化机理图

电化学法：电化学沉积法是指利用电荷正负吸引，使其带电，然后再沉淀的制备方法，实验装置相对比较简单，花费较低，实验过程容易控制，是一种简单有效的纳米材料制作方法。可用以制备银纳米材料。

电化学还原法制备纳米材料：电化学还原法是电化学方法的一种，此方法利用金属的电沉积理论，通过金属离子在阴极上的还原反应，控制电解速度，在阴极的电解液中收集沉积到金属并通过其他科学方法制备成纳米材料的方法。具有设备简单、操作方便。易于控制、反应条件温和、制得的纳米微粒纯度高、对环境污染少等优点，其实质也是电解的一种。可用于制备 Pt、Ni 纳米材料。

3.3.3 自组装法

分子自组装的分类及层次划分：分子自组装有两大类，静态自组装和动态自组装。目前多数自组装的研究都集中在静态自组装，动态自组装尚处于研究的初级阶段。随着计算机电路的不断最小化以及纳米技术的飞速发展，对于小体积、多功能、结构复杂的纳米级构造单元的需求越来越多，而自组装技术是现有技术中实际可行的构筑各种各样的纳米结构的方法之一。

分子自组装技术是一种“从小至大”材料组装的方法，是制备纳米材料的一类重要方法，它提供了解决“从大至小”方法极限问题的一条新思路。

分子自组装的驱动方式：分子识别是主体（或受体）对客体（或底物）选择性结合并产生某种特定功能的过程，它是实现自组装的前提和关键。在这里分子识别并不是单纯指分子之间的相互识别，也指组装体各个部件之间的相互识别，分子识别包括两方面的内容：

（1）分子（或模块）之间的尺寸，几何形状的相互识别。

（2）分子对氢键、正负电荷、 π - π 相互作用等非共价键相互作用的识别。

自组装能否实现取决于基本结构单元的特性，即外在驱动力，如表面形貌、形状、表面官能团和表面电势等，使最后的组装体具有最低的自由能。经研究表明，内部驱动力是实现自组装的关键，包括范德华力、氢键、静电力等只能作用于分子水平的非共价键力和那些能作用于较大尺寸范围的力，如表面张力、毛细管力等。组装体中各部分的相互作用多呈现加和性与协同性，并具有一定的方向性和选择性，其总的结合力不亚于化学键。自组装过程就是这种弱相互作用结合的体现，分子识别是形成高级有序组装体的关键。

分子自组装纳米材料：通过自组装技术可以得到许多具有新奇的光、电、催化等功能和特性的自组装材料，特别是广泛关注的自组装膜材料。自组装膜材料是生物膜及生物矿化机制的模拟物，利用自组装的原理仿生合成出性能优良和具有多级结构的膜材料，包括单层膜、多层膜、复合膜。由于自组装膜材料的结构容易表征，又是走向实用化器件的原形，其在非线性光学器件、化学生物传感器、信息存储材料以及生物大分子合成方面都有广泛的应用前景。在自组装材料方面，除了自组装膜材料，研究较多的就是用于催化和分离的高性能高效率的多孔材料，以及纳米线、纳米棒、纳米管等一系列纳米材料，值得一提的是，自组装纳米材料最近发展很快，有许多分子器件都是基于这些自组装纳米材料实现的；另外，自组装技术在光子晶体、液晶等光电晶体材料、生物医用材料等方面都有广泛的应用。

分子自组装器件：早在 1989 年，著名电子学家 Chiabrera 就从理论上指出了微电子元件的物理极限。人们设想如果能够实现微观分子器件的组建，则完全有望突破微电子元件的物理限制，大大提高电路的集成程度与计算机的运行速度。目前，国际上已经生产出最小线宽为 $0.13\mu\text{m}$ 的硅集成电路，但当进一步发展到最小线宽小于 100 nm，即所谓纳米电子器件时，却受到光刻技术精度的限制，

传统的装置也不能顺利完成其操作，为解决这些困难，分子电子学应运而生，但也有人认为在微电子学与分子电子学之间应该有个过渡-纳米电子学。但无论是宏观的微电子器件，微观的分子器件还是纳米器件，自组装技术都充分发挥了它的作用，在一定程度上大大促进了电子器件的发展。

目前，分子自组装技术还没有达到成本经济，操作熟练可以利用生产线的程度，但又要克服传统微电子器件的局限，定向自组装技术能够克服上述这些局限，在一定程度上解决微元件组装所面临的困难。定向自组装技术具有对大批量微元件在三维空间上并行、相对准确对位组装的能力，从而为电子器件的组装从传统的方法到分子自组装的方法的过渡奠定了基础。

分子自组装技术作为一种组装制备方法已经应用于科学的各个前沿领域，在现代尖端材料方面也必将发挥重要的作用，以朝着实际应用及工业化的方向发展。然而合成或组装实用化的功能分子组装体在今后一段时期仍是十分重要和艰巨的任务，一旦突破必将带动信息、材料、生物等方面的产业技术革命。

3.3.4 模板法

与上述聚碳酸酯膜模板法制备纳米线的电化学沉积不同，J.Christine 等提出了另一种方法聚合物模板法，他们先用电化学法在玻璃碳电极上镀一层聚丙烯酸乙酯膜，经 DMF 洗去未反应的单体后，置入以 DMF 为溶剂，含四乙铵高氯酸盐（TEAP）和吡咯（Py）的电解槽中，在 0.5mA 的恒电流下进行电化学聚合，即可得到直径约为 600nm、长度约为 300 μ m 的聚吡咯（PPY）纳米线。

3.3.5 纳米压印技术

Nanoimprinting Technology (NIL) 纳米压印技术是制备纳米尺度图案的一种方法。这种方法工艺简单，成本低廉，可大规模生产，且生产出来的图案具有很高的分辨率。在这里，纳米尺度的图案是由压印模具压印光刻胶再加上后续的工艺步骤制备形成的。光刻胶一般由单分子或聚合物构成，且固化方式为热固化或紫外固化。压印模具与光刻胶之间的粘附力需要被精确控制以获得最合适的压印效果

NIL 技术广泛应用于电子学、光子学、光电子学和生物等领域。在电子学领

域，NIL 技术已经被用来制备场效应管（MOSFET），有机薄膜晶体管（O-TFT）和单电子存储器等；在光子学和光电子学领域，NIL 技术在亚波长的共振光栅过滤器，偏振镜，波片，抗反射结构，光子集成电路以及等离子器件等方面都有深入的研究和应用。近来，NIL 技术被用来缩小生物分子排序器件的尺寸使得排序的量级更小，更有效。

NIL 技术是一种固有的三维图案化技术。压印模具可以由多层垂直堆叠的方法来制备。两层结构的复制只需要一个压印步骤，这使得芯片制造商可以降低芯片制造成本，提高产品的生产量。如上所述，纳米压印材料不需要调成为对给定波长的光具有高的分辨率和灵敏度。因此，更大范围的不同性能的材料都可以应用在纳米压印技术中。这种增加了的材料可变性，给化学家们提供的更自由的空间去设计新功能材料，而不是牺牲抗腐蚀性的聚合物材料。一种功能材料也许可以直接通过纳米压印在芯片上形成图案而不需要放在下面的转移层材料。成功的使用一种新型功能材料可以有效的降低生产成本，并通过减少许多困难的制造工艺来提高生产能力。

纳米压印技术分为三个步骤。

第一步是模板的加工。一般使用电子束刻蚀等手段，在硅或其他衬底上加工出所需要的结构作为模板。由于电子的衍射极限远小于光子，因此可以达到远高于光刻的分辨率。

第二步是图样的转移。在待加工的材料表面涂上光刻胶，然后将模板压在其表面，采用加压的方式使图案转移到光刻胶上。注意光刻胶不能被全部去除，防止模板与材料直接接触，损坏模板。

第三步是衬底的加工。用紫外光使光刻胶固化，移开模板后，用刻蚀液将上一步未完全去除的光刻胶刻蚀掉，露出待加工材料表面，然后使用化学刻蚀的方法进行加工，完成后去除全部光刻胶，最终得到高精度加工的材料。

3.3.6 水解法

水解法也是合成无机纳米粉体材料常用的方法（又称水解沉淀法），是在高温下先将一定浓度的金属盐水解，生成水合氧化物或氢氧化物沉淀，再加热分解得到纳米粒子的一种方法。

水解法包括无机水解法、金属醇盐水解法、强迫水解法、微波水解法等，其中以金属醇盐水解法最为常用，其最大特点是从物质的溶液中直接分离出所需要的粒径小、粒度分布窄的超微粉末。该法具有制备工艺简单、化学组成能精确控制、粉体的性能重复性好及得率高等优点，其不足之处是原料成本高，若能降低成本，则具有极强的竞争力。

无机盐水解法：除了金属和部分碱土金属的盐类不易水解外，绝大多数的金属盐类在水溶液中都能发生水解反应，生成可溶性碱式盐，如 $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})\text{Cl}$ 等，难溶性碱式盐，如 $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$ 、 SbOCl 、 BiONO_3 等，及难溶性含氧酸，如 H_2SnO_3 、 H_2TiO_3 、 H_2SiO_3 等。

利用金属的氯化物、硫酸盐、硝酸盐溶液，通过胶体化的手段合成超细微粒，是比较常见的制备金属氧化物或水合金属氧化物的方法。水解法是通过控制水解条件来合成单分散球形微粒，因而水解反应的影响因素在微粒的制备中占有重要地位。

(1) 金属离子的本性。一般来说，金属离子所带的电荷越高，半径越小，离子极化作用越强，越容易水解。为了得到均匀分散的纳米溶胶，通常控制较低金属离子浓度，或在溶液中加入表面活性剂、配位螯合剂。

(2) 反应温度。水解反应是一个吸热反应，升高温度有利于水解反应的进行。由此得到的纳米材料一般为多晶体，且可直接得到氧化物。只要金属离子的浓度、溶液的 pH 值控制准确，即可得到均匀分散的纳米粉体。加热的方法可采用电热恒温法和微波辅助法。

(3) 溶液的酸度。在水解反应中，均会有 H^+ 产生，因而，只要能够减小溶液的酸度，便可有利于水解反应向正向进行，得到纳米氧化物的水合物沉淀或溶胶。

用金属的无机盐水解法制备纳米材料时，存在着固、液相分离困难，杂质离子难以除净，难以得到高纯的纳米粉体。为此，以金属醇盐，可表示为 $[\text{M}(\text{OR})_n]$ ，水解为基础的工艺被广泛采用。

金属醇盐水解法：金属醇盐水解法是利用一些金属有机醇盐能溶于有机溶剂并可能发生水解，生成氢氧化物或氧化物沉淀的特性来制备超细粉末的一种方法。

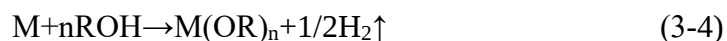
金属醇盐的特性：金属醇盐可用一般式 $\text{M}(\text{OR})_n$ 表示。由于氧原子的强电

负性，使 M-O 键强烈地极化，极化程度和金属 (M) 的电负性也有关。醇盐的性质随着金属的不同电负性而变化。S、P、Si 和 Ge 的电负性很大，它们的醇盐具有强烈的共价键性质，有很好的挥发性，几乎是以单分子状态存在。而碱土金属和碱金属的正电性很大，具有较强的离子性，一般为多聚体状态。在醇盐中，如果金属 (M) 相同，烷氧基中 R 的供电子效应越大，M-O-R 共价性越强。

金属醇盐的制备：自 1846 年，Ebelman 等首次报道叔异戊醇硅盐的制备后，有关金属醇盐制备的越来越多。特别是近几十年来，金属醇盐化学和开发应用进展迅速，现在元素周期表中有 69 种元素已被制成各种醇盐。

单金属醇盐的制备分为以下几种：

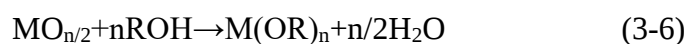
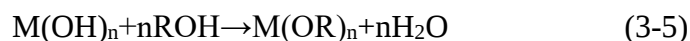
①由金属和醇反应制备。碱金属、碱土金属、镧系等元素可以与醇直接反应生成金属醇盐和氢。



其中，R 为有机基团，如烷基-C₃H₇、-C₄H₉ 等；M 为金属，如 Li、Na、K、Ca、Sr、Ba 等强正电性元素在惰性气氛下直接溶于醇而制得醇化物。但是 Be、Mg、Al、Y、Yb 等弱正电性元素必须在催化剂 HgCl₂、HgI₂ 存在下进行反应。催化剂的作用机理目前尚不清楚，估计是形成活泼的金属表面。另外，La、Si 及 Ti 的醇盐也可用这种方法制备。

②由金属氢氧化物、氧化物与醇反应制备。金属氢氧化物、氧化物直接与醇反应或醇交换反应等获得醇盐。

对于正电性小的元素醇盐可由下述平衡反应制备，生成的水不断被除去，致使反应平衡向右移动。



该方法已被成功用于 B、Si、Ge、Sn、Pb、As、Se、V 和 Hg 的醇盐制备。反应完成的程度主要取决于醇的沸点、醇的支链化程度和所用的溶剂。

③由金属卤化物与醇反应制备。如果金属不能与醇直接反应可以用卤化物代替金属。

金属醇盐的水解方式：例如，烷氧基金属有机化合物，如 Ti(OC₂H₅)₄ 等的水解，通常要经历水解、缩聚两个主要过程，缩聚中金属氢氧化物经脱水而形成无

机网络，生成的水和醇从系统中挥发而造成网络的多孔性。这样得到的一般是低黏度的溶胶，将其放置于模具中成型或成膜后，溶胶中颗粒逐渐交联而形成三维结构的网络，开始了溶胶的胶凝化过程，溶胶的黏度明显增大，最终成为坚硬的玻璃体。如在适当的黏度下对凝胶进行抽丝，则可得到纤维状材料。

水解法主要有两种：一种是 Massart 水解法，另一种是滴定水解法。这两种方法的本质区别就在于前者是将金属盐混合液加入碱液中，而后者恰恰相反，是将碱液缓缓加入铁盐混合溶液中，即前者的反应环境为碱性，后者为中性或弱酸性。

金属醇盐水解这种制备方法有以下特点。

(1) 采用有机试剂作金属醇盐的溶剂，由于有机试剂纯度高，因此氧化物粉体纯度高。

(2) 可制备化学计量的复合金属氧化物粉末。复合金属氧化物粉末最重要的指标之一是氧化物粉末颗粒之间组成的均一性，用醇盐水解法能获得具有同一组成的微粒。

3.3.7 固相化学法

固相化学法是指由固体物质直接参与的反应来制备新物质的方法，它的最大特点在于它的始端就采用实现污染预防的科学手段，从根本上减少以及杜绝污染源，固相化学反应不需要溶媒，从根本上减少了污染源，从而避免了环境污染，所以固相反应具有绿色化学的特点，是一种先进的、符合时代潮流的化学反应及合成方法。

固相化学法的定义：固相化学法既包括经典的固-固反应，也包括固-气反应和固-液反应。可见，所有固相化学反应都是非均相反应。

固相化学反应无论在提高反应速率、产率，还是在提高反应选择性方面均较溶液法具有显著优势。固相化学合成不仅减少了能耗，节约了溶媒，避免了环境污染、毒害性及爆炸性等，而且提高了反应的空间效率。因此，研究固相化学反应既有重要的理论意义，也具有广泛的应用前景。

固相化学法的分类：固相化学反应法包括固相热分解法、高温固相化学反应法、中热固相反应法、低温固相反应法和室温固相化学反应法。

一般认为,反应温度低于 100 °C 的为低温固相反应,反应温度介于 100~600 °C 之间的为中热固相反应,反应温度高于 600 °C 的为高温固相反应。每一种固相反应的特征各有不同,不可替代,在合成化学中将充分发挥各自的优势。

固相热分解法制备超微粉比较简单,但分解过程中易产生有毒气体,对环境造成污染,且生成的粉末易团聚,需要进行二次粉碎,成本较高。

高温固相化学反应法利用混合氧化物在高温下发生化学反应来制备复合氧化物纳米粉体。此法反应温度较高,难以控制生成物的粒度和纯度,能源耗费大,现在纳米微粒制备已较少采用。

中热固相反应虽然起步较晚,但由于可以提供重要的机理信息,并可获得动力学控制、只能在较低温度下稳定存在而在高温下分解的介稳化合物,甚至在中热固相反应中可使产物保留反应物的结构特征。由此而发展起来的前体合成法、熔化合成分法、水热合成法的研究特别活跃,对指导人们按照所需设计并实现反应意义重大。高温和中热固相法在稀土-无机物复合材料制备方面也有很多的应用。高温固相法的特点:合成过程中能耗大,但是污染小,操作简单,易控制。

由于固相化学反应的特殊性,人们为了使之在尽量低的温度下发生,已经做了大量的工作。例如,在反应前尽量研磨混匀反应物以改善反应物的接触状况及增加有利于反应的缺陷浓度;用微波或各种波长的光等预处理反应物以活化反应物等,从而发展了各种降低固相反应温度的方法。已见文献报道的有如下方法:前体法 (precursor method); 置换法 (metathesis method) 共沉淀法 (coprecipitation method); 熔化法 (flux method); 水热法 (hydrothermal method); 微波法 (microwave method); 气相输运法 (gas phase transportation method); 软化学法 (chimie douce method, soft chemistry method); 自蔓延法 (self-propagation high-speed synthesis method); 机械力化学法 (mechanochemistry method); 分子固体反应法 (reaction of molecular solids method)。

这些方法虽然有些没有能够把反应温度降低到室温,但是在低温固相反应中也具有十分重要的借鉴意义。

室温固相化学反应法是近几年发展起来的一种新型合成方法。该法在室温下对反应物直接进行研磨,合成一些中间化合物,再对化合物进行适当处理得到最终产物。由于它从根本上消除了溶剂化作用,使反应在一个全新的化学环境下进

行，因而有可能获得在溶液中不能得到的物质。与液相法和气相法相比，室温固相化学反应法既克服了传统湿法存在的团聚现象，也克服了气相法能耗高的缺点，充分体现了固相合成无须溶剂、产率高、节能等优点，符合 21 世纪材料合成绿色化、清洁化的要求。但室温固相法化学反应多数反应剧烈，放热多，由于反应的热控问题不能完全解决，纳米微粒只能自然生成，要得到均匀的颗粒，还有很多问题需进一步研究。

固相化学法制备无机纳米材料：在制备无机纳米材料方面，固相化学法主要有以下几种：反应烧结法、微波固相法、熔盐法、前驱物固相反应法、微波烧结法、气相-液相-固相生长法等。

反应烧结法：它是将多种氧化物粉体混合、煅烧，然后经过机械球磨获得粉体材料的一种方法。其优点是所采用的设备和工艺简单，适合工业化生产，是现在使用最多的一种方法。但也存在一些缺点：机械手段的混合无法消除原料微观分布的不均匀，使扩散过程难以进行，因而原料难以充分反应，不容易得到高纯的目的相；由于细化过程主要是通过机械粉碎手段，容易引入一些杂质，从而损坏材料的功能；机械化不能保证材料组分分布的微观均匀性，而且粒度难以达到所需要的程度；制备的材料反应活性较差，陶瓷的烧结温度较高。

微波固相法：微波固相合成是最近几年来刚刚兴起的一个研究领域，它的出现为快速制备高质量的新材料和制备具有新性能的传统材料提供了一个重要的技术手段，同时也为材料科学提出了许多新的研究课题。

微波法的原理是利用电场对带电粒子产生作用力使之迁移或旋转，从而对体系产生热效应作用。当微波作用到物质时，可能产生电子极化、原子极化、界面极化及偶极转向极化。其中偶极转向极化对物质的加热起主要作用。

与传统无机合成方法相比，它具有效率高、速度快、反应产物组成结构均匀、质量高等优点。微波合成可以成百上千倍地提高反应速率，而且较为经济，收率高，操作方便，因此已被用于很多反应中。微波能直接穿透样品，里外同时加热，不需传热过程，瞬时可达一定温度；无热惯性。通过调节微波输出功率，可使样品的加热情况无惰性改变，便于实现反应的瞬时升、降温控制和自动控制；能量利用很高（达 50%~70%），大大节约了能量；微波还可以有选择地进行加热。

熔盐法：熔盐法是通过在常规固相反应中引入低熔点盐作为助溶剂来合成物

质的一种新方法。低熔点盐的引入导致合成过程中有液相出现，大大加快了离子的扩散速率，因此，这种方法相对于常规固相法来讲，具有工艺简单、合成温度低、保温时间短、物相纯度高的特点。它的合成温度比常规固相法低得多，显示了熔盐法在低温合成单相材料方面有巨大的应用前景。熔盐法的缺点是在热处理时若密封不好，高温下挥发的氯化钾、氯化钠等助溶剂易侵蚀材料和元件。

前驱物固相反应法：制备固体无机化合物的方法很多，传统的方法为高温固相混合物反应，虽然这种方法从热力学角度是可行的，但是从反应机理分析，此种固相反应为扩散控制，控制过程复杂，并且能耗大，成本高（在温度超过 1200°C 时反应才较明显，在 1500°C 混合加热数天反应才能完全）。这不仅极大地浪费能源、增加反应难度，而且对那些介稳中间物或动力学控制的化合物的制备是不可取的。随后人们又陆续发明了多种固体无机化合物的制备方法，其中前驱物固相反应法就是一种高效率、低能耗、易操作的好方法。

前驱物固相反应法属于软化学合成方法的概念范畴，通常做法是在中低温或溶液中制备一个易受热分解的、有确定组成的中间体（单相固溶体）或前驱物，然后在较低温度下对中间体或前驱物进行加热分解。制备前驱物不能制备的介稳态固相产物或动力学控制的化合物。制备前驱物所选用的盐往往是阴离子易受热分解的盐，如草酸根离子。这样所得到的前驱物在较低温度下就能分解，从而缩短了反应时间、降低了能耗、简化了操作难度。前驱物固相反应法使反应物在分子态水平上达到均匀混合，充分接触。克服了扩散控制步骤的阻碍，使活化能降低，因而使反应能在较温和的条件下实现。

3.3.8 微波烧结法

微波烧结是指用微波来替代传统的热源，对物料或压制成型的料坯进行辐射并达到一定的高温，从而完成烧结过程。微波加热过程中，由于材料内部整体地吸收微波能并被快速均匀加热而不会引起开裂或在试样内形成热应力；同时，快速烧结使得材料内部形成均匀的细晶体结构和高的致密度，改善了材料的性能。

微波烧结制备陶瓷，特别是在氧化锆陶瓷的制备中具有广泛的研究和应用。氧化锆陶瓷以及氧化锆增韧陶瓷是高性能陶瓷中的重要一族，它除了具有一般近代陶瓷所具备的特性外，还具有优异的热性能和电性能。曲世明等在合成 ZrO_2

陶瓷材料过程中，对样品采用混合加热，在其周围放置一定数量的 SiC 棒，利用 SiC 棒发生的热量间接加热 ZrO_2 样品。

此外，掺杂有助于微波加热，由于掺杂会引起样品内部产生大量的空穴，在高频电场的作用下，空穴与掺杂离子形成瞬时偶极子，并且偶极子激烈地振动，它们之间的摩擦就会产生大量的热。Cheng 等研究发现，微波烧结掺入 0.05%（质量分数）MgO 的 Al_2O_3 陶瓷，比未掺杂的产品具有更好的显微结构。在此值得指出的是，在选择掺杂剂（或添加剂）的种类和数量时，通常将提高材料的微波偶合性能与改善烧结后产品的性能综合在一起考虑，即所选择的添加物应该同时具有烧结助剂、微波感受剂及改性剂等多重作用。