

无机功能材料合成工艺研究进展

王浩钰

辽宁科技大学 辽宁鞍山 114051

摘要: 材料是诸多领域发展突破的基础, 材料学的研究水平在很大程度上决定了国家的工业水平以及发展潜力。因此材料领域的进步对于社会的发展进步具有重要的意义。目前来看, 无机功能材料作为现代材料学的重要领域, 随着其研究更加深入, 已有越来越多的无机功能材料被应用于生产实践中, 其优异的性能以及广阔的应用场景, 也使得无机功能材料研究成为材料学领域的研究重点。对于无机功能材料来说, 在生产过程中所应用的和合成工艺对材料性能以及材料生产效率具有重要影响, 想要进一步发挥无机功能材料在社会经济发展过程中的积极作用, 就需要重视对于无机功能材料合成工艺的研究, 从而进一步提升相关材料性能, 并为材料的大规模工业提供技术条件, 基于以上认识, 本文从无机功能材料的概念出发, 结合无机功能材料的分类, 探究现阶段无机功能材料的研究进展, 希望该研究能够为无机功能材料合成工艺的发展提供一定的启发。

关键词: 无机功能材料; 合成工艺; 研究

Research progress on synthesis technology of inorganic functional materials

Haoyu Wang

Liaoning University of Science and Technology, Anshan, Liaoning 114051

Abstract: Materials are the basis for breakthroughs in many fields. The research level of materials science determines the industrial level and development potential of a country to a large extent. Therefore, progress in the field of materials is of great significance to the development and progress of society. At present, as an important field of modern materials science, inorganic functional materials have been more and more applied in production practice with the deepening of its research. Their excellent properties and wide application scenarios also make the research of inorganic functional materials become the focus of the field of materials science. For inorganic functional materials, the application and synthesis process in the production process has an important impact on material properties and material production efficiency. In order to further play the positive role of inorganic functional materials in the process of social and economic development, it is necessary to pay attention to the research of inorganic functional materials synthesis technology, so as to further improve the performance of related materials, without providing technical conditions for the large-scale industry of materials. Based on the above understanding, this paper starts from the concept of inorganic functional materials, combined with the classification of inorganic functional materials, to explore the current research progress of inorganic functional materials, hoping that the research can provide some inspiration for the development of inorganic functional materials synthesis technology.

Keywords: inorganic functional materials; Synthesis process; Research

现阶段无机功能材料在社会生产生活中得到了广泛的应用, 具有广阔的应用场景以及较高的商业价值。在无机功能材料生产中, 合成工艺的应用是关键。现阶段针对不断拓展的无机功能材料市场, 亟需更加科学完善的合成工艺作为支撑, 从而进一步提升无机功能材料的性能以及生产效率, 这不仅能够在很大程度上促进无机功

能材料产业的兴起, 同时对于产业升级转型也具有重要的意义, 因此需要重视对无机功能材料合成工艺的研究, 不断优化无机功能材料的合成工艺。

一、无机功能材料的概念

无机材料是指用一种无机材料或与其它材料相混合而成的一种材料。无机功能性材料往往具有特殊的电、

磁、光、热、以及生物特性。相关材料在信息、生物、能源、军事等技术和医学领域都有广泛的应用。此外无机功能材料对于传统行业的改造升级也具有重要的意义,如建筑业、农业以及化工业在发展升级的过程中都需要无机功能材料的支撑。无机功能材料种类繁多,应用范围广阔,发展潜力十分突出,具有非常重要的战略地位。无机功能材料按用途可划分为微电子材料、光电材料和传感器材料、信息材料,生物医学材料,生态环境材料。随着信息时代的不断发展,无机功能材料在促进和支持高技术的发展壮大中发挥着重要的作用,同时也是21世纪的信息、生物、能源、环保、航天等高新技术领域的重要支撑材料,是世界上最重要的材料之一,相关材料的发展与应用也是未来高新技术产业发展的关键。

二、无机功能材料中空结构制备技术

2.1 ZnO, ZnS中空微米球的制备

氧化锌、硫化锌是一种新型的高性能无机材料,在传感器、荧光体、压电材料等方面得到了广泛的应用。在此背景下氧化锌、硫化锌等材料的研究与开发生产也受到了普遍关注。现阶段针对氧化锌、硫化锌材料的制备,主要有气相法、液相法、固相法等几种工艺,其中直接沉淀法、均匀沉淀法、水热法已经成功地实现了工业化生产。但就现有的生产情况来看,这3种工业化工工艺都不完善,例如,特种结构制品的生产能力受到限制,需要对现有的工艺进行适当的改造,以适应大型生产的需要。在这种情况下可以引入ZnO, ZnS中空微米球制备工艺。

中空结构一般都是用模板法制备,但由于模板的存在,导致生产过程变得更加复杂,而且成品极易含有杂质。针对这一问题采用改进克肯达耳效应的制备方法能够获取ZnO、ZnS的中空微米粒。将乙二醇水溶液中添加醋酸锌和尿素,通过盐酸或氨水的准确调整pH值,获得球状碱性碳酸锌 $[Zn_5, (CO_3)(OH)_6]$ 前驱物,并将其放入KOH溶液中,在此基础上,通过在球状前驱体表面上扩散 $Zn_5 (CO_3)_2 (OH)_6$ 解离出的 Zn^{2+} ,使其与 OH^- 在球状前驱体的表面上形成了ZnO粒子,从而形成了中空微米球。ZnS中空微米球是由 $Zn_5, (CO_3)(OH)_6$ 经过球状的 $Zn_5, (CO_3)(OH)_6$ 分解而形成的。氧化锌与硫化钠反应,形成ZnO/ZnS核壳,然后在KOH中逐步溶解ZnO核。

2.2 LiNbO₃中空微米球的制备

铌酸锂LiNbO₃是一种集压电、电光、声光于一体的重要铁电材料。由于其具有独特的性质,如热电性、光折变性、非线性光学特性等,目前已被广泛地应用于光调制器、存储器、二次谐波产生等领域。目前,国内外对铌酸锂粉末的研究主要集中在溶胶-凝胶工艺上,使

用的是金属醇盐,但得到的铌酸锂粒子分布比较均匀。然而,由于其易燃、易湿、价格昂贵,已成为制约其大规模生产的瓶颈。在这种情况下就可以采用一种以乙二醇/水溶液为准反相微乳液体系,在水加热条件下,制备出一种新型的LiNbO₃型空心微米球。LiNbO₃空心微米粒的形成可以通过奥氏成熟机制来解释。在反应的早期,LiNbO₃的生长基元是在准反相微乳液中形成的,随着反应的进行,LiNbO₃的晶体会慢慢地形成。晶体取向生长,以减少表面能量,形成花形粒子LiNbO₃。从奥氏成熟机制看,花型粒子中央的缺陷密度越大,其溶解速度越快,越容易在中心处溶解,最终在表面结晶长大,从而形成中空微米粒。这种中空结构可以改善LiNbO₃性能,从而使其在光电器件、催化剂等方面得到更多的应用。利用反相微乳液系统对氧化铌进行控制,其形态和性能的研究也为水热法合成材料的中空结构提供了新的思路。

三、材料阵列制备技术

3.1 ZnO, ZnS阵列的制备

一维氧化锌、锌硫化锌纳米阵列由于其优良的光电特性,在光电子技术中有着广阔的应用前景。其主要的生产工艺有:气相、CVD、液相模板、水热法等。与气相法比较,液相法设备简单,条件温和,可大面积成膜。采用锌板作为阵列和锌源,在水加热条件下可成功地制备了ZnO纳米棒阵列、ZnO/ZnS纳米线阵列以及ZnS纳米管阵列。

3.2 硫氰酸亚铜阵列的制备

通过化学方法,在常温条件下通过使用铜丝网板或铜板作为阵列材料,可在常温条件下制备CuSCN。

四、多种形貌金属氧化物的制备技术

现阶段,液相法的生产控制和设备放大技术是比较成熟的,相对于固相法、气相法而言,其更具竞争力。针对多种形貌金属氧化物的制备,可以应用新型的离子交换技术,该技术以不同的物质溶解程度为驱动力,能够较好的地制备出一系列具有不同形态的微纳金属氧化物。以碱性碳酸镁为先驱体,在6种不同的金属盐溶液中进行金属离子交换,煅烧 $Mg_5 (CO_3)_4 (OH)_2$ 的金属碳酸盐先驱体。得到MgO、Mn₂O₃、CdO、ZnO、CaO、Al₂O₃、CuO等微粒。在这个过程中通过调节系统pH、反应时间、 $Mg_5 (CO_3)_4 (OH)_2$ 前驱体形态,实现对金属氧化物形态的控制,并可应用于其它多形态金属氧化物的合成。此工艺具有操作方便、设备简单等优点,为工业化扩大生产提供了有利条件。

五、铜盐、镁盐化合物制备技术

5.1 多种形貌铜盐化合物的制备

采用水热法合成了一类具有独特形态的铜类化合物,包括碱性碳酸铜、羟基磷酸铜等。传统制备工艺铜与铝

的氧化水热固相反应需要高温、高压、高设备。而新型制备工艺以可溶性盐钼酸钠和乙酸铜为反应剂,解决了固相工艺中物料不均匀的问题;通过水热法可以控制产品的形态。同时采用铜薄板作为铜原料,在常温条件下,以铜为原料,生产工艺简便,生产费用更低。

5.2 MgO晶须和球形MgO的制备

以菱镁矿石为原料,经煅烧、水磨后,以 Na_2CO_3 , H_2O_2 为先驱体,并对先驱体进行分别煅烧得到高长径比MgO晶须、扇形MgO晶须、晶粒MgO。用菱镁矿石为原料制备的MgO晶须及其它具有特定形态的MgO的工艺,不仅为MgO的生产和发展开辟了新途径,而且对于镁盐产品的应用也具有重要的意义。

六、微/纳米金属氧化物的制备工艺

与块状金属氧化物相比,微/纳米金属氧化物在磁性、光、电、催化等方面有着广泛的应用前景。现阶段的研究主要选择 Mn_2O_3 , ZnO , CuO 为等研究对象,在不同溶解度的作用下进行离子交换反应,利用碱性碳酸镁与其对应的金属盐溶液作为反应原料,采用室温、水热反应两种有效的控制方法,在温和条件下,可以生产出多种形态的金属氧化物。

在制备生产过程中所应用的金属盐溶液为: MnSO_4 , CDSO_4 , $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CaCl_2 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, CuCl_2 , CuCl_2 。该制备工艺还可以应用于其他过渡金属、碱土金属的氧化物的制备。同时这种工艺方法无需复杂的工艺参数调节,无需对工艺参数进行严格控制,只需少量投资即可实现大规模生产,从而为其工业化生产提供了新的机会。

七、多形貌轻质氧化镁的制备工艺

轻质氧化镁又称为工业氧化镁,是一类重要的镁基功能材料,在冶金、建筑、医疗、催化剂等领域有着广泛的应用。目前,工业上主要采用白云石碳化法、卤水一纯碱法等工艺,其工艺路线为一系列环节合成碳酸镁,再经过煅烧工艺得到轻质氧化镁。虽然目前的工业生产技术已经比较成熟,但是还存在着一些改进的余地。由于材料的组织和形态对其性能有重要影响,所以具有特殊形态的轻质氧化镁具有更广阔的应用前景。以氯化镁、尿素、六次甲基四胺为主要原料,通过均匀沉淀技术,能够得到了一系列具有特殊形貌、大比表面积和高活性的轻质氧化镁。

八、CdTe纳米晶体的水相合成

目前常用的水相法合成碲化镉纳米晶体,但其反应温度较低,难以得到优质的碲化镉。由于晶体生长缓慢,合成所需的时间较长,所以采用在密闭系统中进行反应的水热法合成碲化镉。在水热条件下,部分学者采用热还原法制备了碲化镉纳米晶体。同时,研究人员还对前

驱体的制备工艺进行了改良,利用硼氢化钠和碲化钠反应生成碲化氢,取代了硫酸和碲化物,从而获得碲化氢气体。由于碲化氢的存在,可降低合成成本,并可减少对环境的污染。在水相合成碲化镉时,所添加的巯基丙酸保护剂对镉具有很好的配合作用,能够与镉盐形成稳定的络合物,从而使镉纳米晶体得到稳定和分散,但同时降低了溶液中的镉离子含量;由于其对碲化镉的生长有一定的抑制作用,所以必须借助外部的能量来加速它的成长。现有的合成工艺大都在较高的温度下进行,温度过高会使稳定剂的分子结构发生变化,从而使合成的碲化镉的稳定性降低。此外,在高温下,尤其是在密闭的条件下,难以直接观测到结晶的生长;大部分都是靠自己的经验,导致合成过程的可控性下降,不利于批量生产,同时也会影响到合成产物的重复性。

九、总结

无机功能材料往往具有十分特殊的物理化学性质,相关材料在诸多行业领域均有应用。现阶段随着我国产业不断向高端发展,对于无机功能材料的性能也有了更高的要求,这就需要不断改进生产工艺,完善生产细节,从而提升无机功能材料的性能与生产效率。材料合成环节作为无机功能材料重要的生产环节,对于材料的性能具有直接的影响,因此需要加强对无机功能材料合成工艺的研究,从而提升相关材料的产能与性能,并为相关行业的发展提供技术保障。

参考文献:

- [1]樊海明.新型有机无机杂化纳米生物功能材料复合制备及控制机理.陕西省,西北大学,2014-04-25.
- [2]谢亚茹.微球形多孔层状无机功能材料的制备及性能研究[D].北京化工大学,2010.
- [3]张信.无机功能材料的湿化学法制备工艺[D].大连理工大学,2009.
- [4]朱甲子.新型无机功能材料的制备与表征[D].北京化工大学,2009.
- [5]纳米层组装制备无机层状纳米功能材料的基础研究.陕西省,陕西师范大学,2008-07-03.
- [6]裘式纶.纳米无机功能材料的合成制备表征与应用[C]//第十四届全国固态离子学学术会议暨国际能量储存与转换技术论坛论文摘要集,2008:24.
- [7]王雷,晏成林,刘美男,罗超,许家胜,薛冬峰.无机功能材料新工艺研究及其工业化前景[J].材料导报,2007(08):96-98+102.
- [8]周剑平.新型杂化功能材料制备与结构表征[D].安徽大学,2006.
- [9]陈荣.无机功能材料的组合设计、制备和筛选[J].无机化学学报,2001(01):149-150.