
3.5 燃烧法制备陶瓷粉体

刘敏

材料科学与工程系

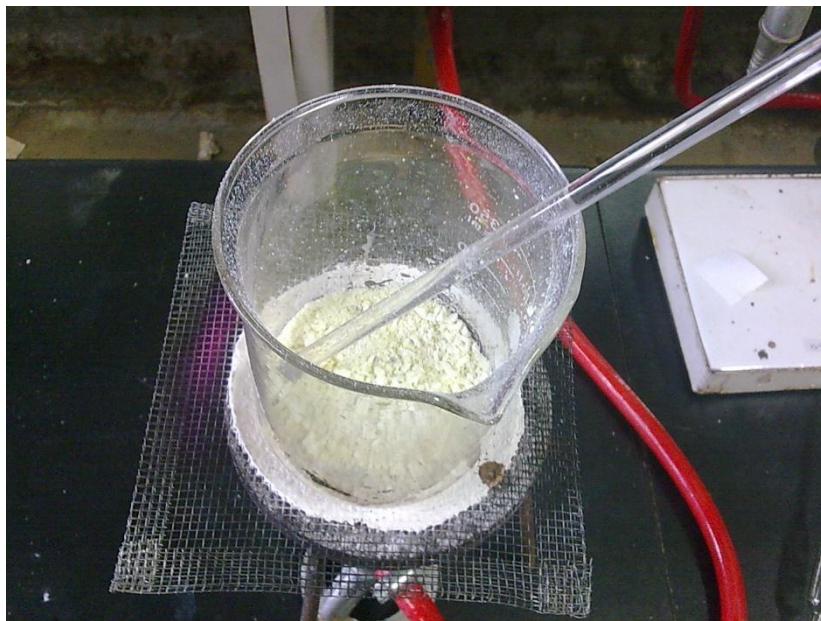
地址：合肥微尺度物质科学国家实验室（畴）#15-001

Email: liumin1106@ustc.edu.cn

Tel: 0551-63607330

柠檬酸做燃料制备Sm掺杂CeO₂

http://www.tudou.com/programs/view/RFTzy8Xmd8/?resourceId=80361007_06_02_99



最终粉体图片

一、原理

燃烧合成 (Combustion Synthesis, 缩写 CS), 也称自蔓延高温合成 (Self-propagating High-temperature Synthesis, 缩写 SHS), 是一高放热的化学体系经外部能量诱发局部化学反应 (点燃), 形成其前沿 (燃烧波), 使化学反应持续蔓延, 直至整个反应体系, 最后达到合成所需材料目的的技术^[52, 53]。在燃烧合成看似简单的过程背后, 深含着复杂的化学和物理化学转变, 要想获得满意的产品, 就必须了解整个反应机理以及各种因素对燃烧合成过程的影响。

一、原理

如果将自蔓延的燃烧区描述为燃烧波的话，试样被点燃后，燃烧波以稳定的速度向一定方向传播时，燃烧波就在试样(或空间)内建立起温度、转化率和热释放率的关系，这种关系如图 2-1 所示^[54]。图中燃烧波从右向左蔓延。

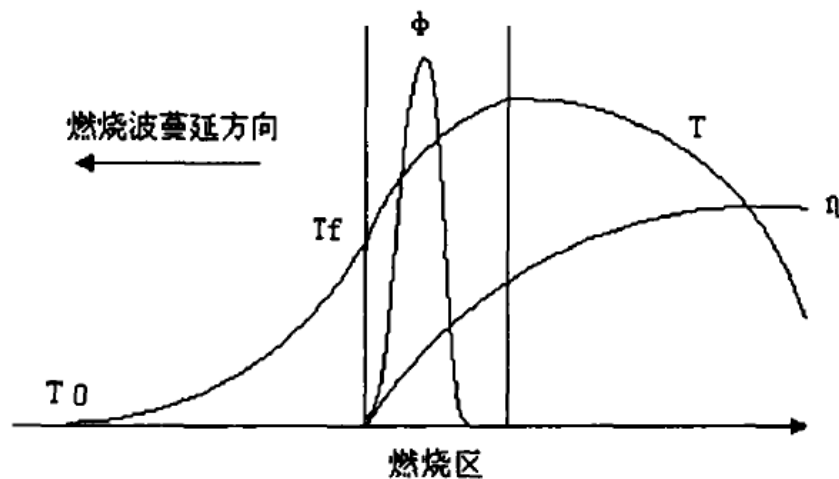


图 2-1 燃烧波中温度 T 、转化率 η 和热释放速率 ϕ 示意图

一、原理

如果在燃烧波蔓延传递过程中的某一瞬间，来考察试样（或空间）的温度分布情况，可将其分为未受热影响区、预热区、初始燃烧区、二次化学和结构转变区、冷却区、产物区，其温度分布情况如图 2-2 所示^[54]。

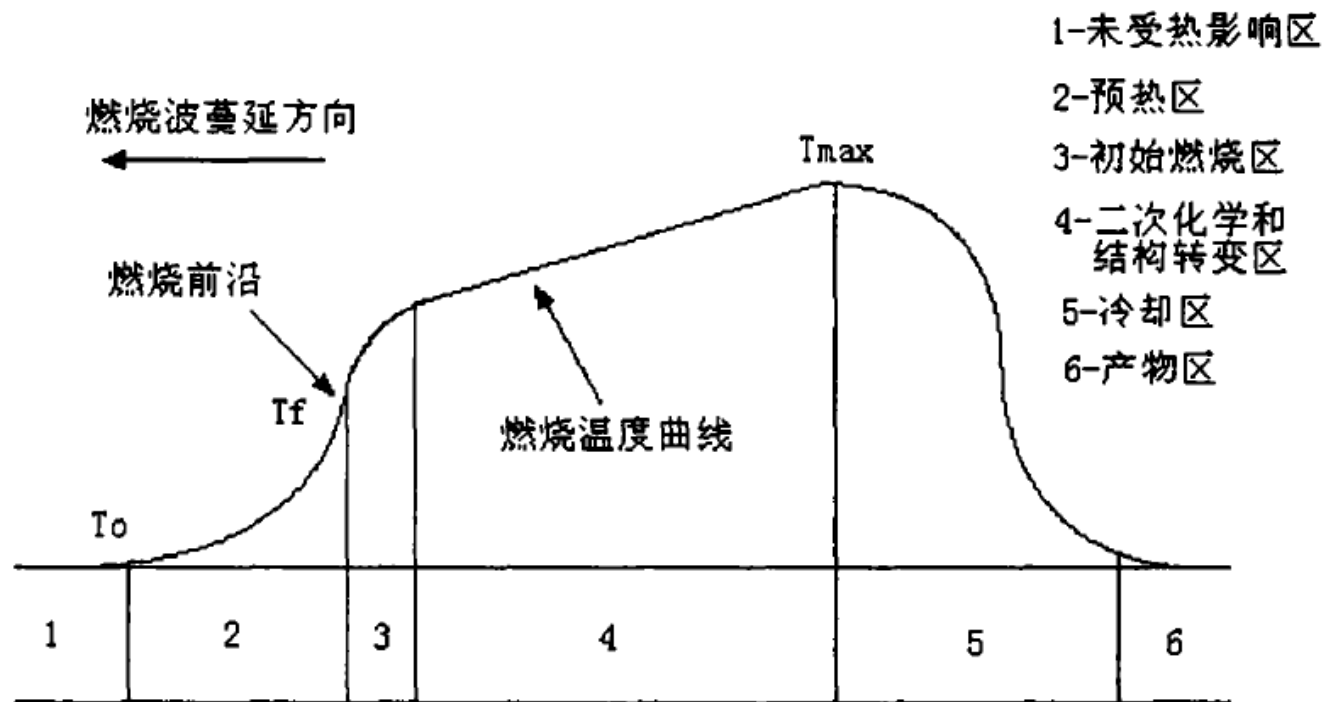


图 2-2 自蔓延燃烧温度分布示意图

二、燃烧法特征

- 燃烧过程实际上是氧化剂(通常为金属的硝酸盐)和燃料(多为有机化合物)之间所发生的氧化还原反应。
- 这种氧化还原反应会放出大量的热,可以使氧化物直接从前驱体的混合物中结晶出来。与此同时,反应过程中会产生 N_2 、 CO_2 、 H_2O 等气体。
- 大量气体的产生不仅阻止了颗粒之间的接触,而且有助于反应所产生热量的迅速扩散,从而防止产物的烧结。
- 因此,用燃烧反应所得到的产物,其一次粒子的粒度可在几十个纳米以内,如果燃料选择的好且量合适,不易形成硬团聚。

二、燃烧法特征

自蔓延高温合成

低温燃烧合成(Low-temperature Combustion Synthesis, LCS)

这种燃烧反应的特点是点火温度低($150\sim 200^{\circ}\text{C}$),燃烧
火焰温度低($1000\sim 1400^{\circ}\text{C}$),

LCS 的优势在于：其反应过程在溶液中进行，能保证化学计量比的精确性和产物成分的均匀性，特别适于合成掺杂的多组分化合物；相对于 SHS，其工艺简单、快捷，不需特殊的设备；所得到氧化物粉体晶粒尺寸多为 300nm 以下，所以 LCS 法在制备氧化物超细粉特别是纳米氧化物粉末方面具有潜力。

三、流程图

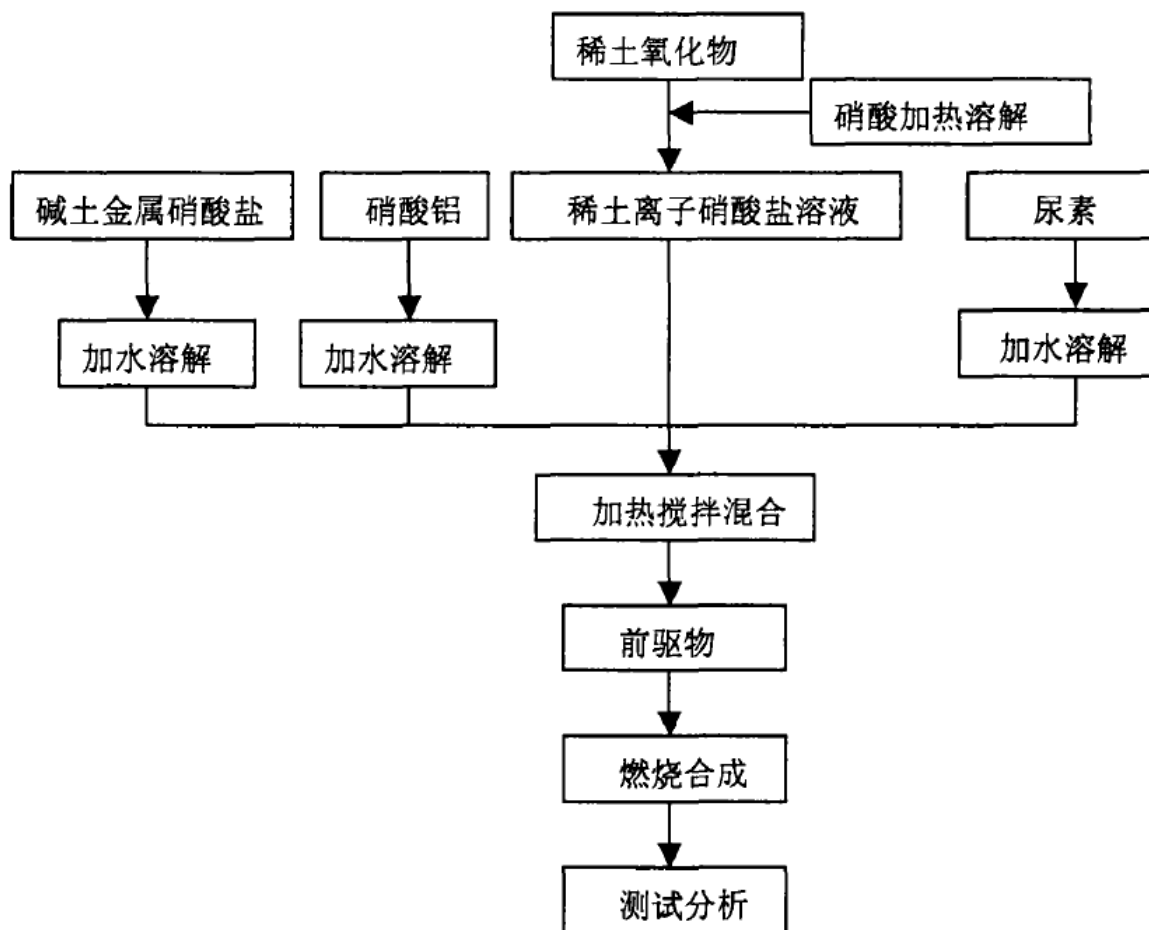


图 2-3 实验工艺流程简图

四、燃烧法的影响因素

- 燃烧过程中，**燃料的本性、燃料与氧化剂**的配比等因素会对诸如产生气体的数量、燃烧反应速率、火焰温度产生很大的影响，最终影响到产物的性质。
- 目前为止，用于燃烧法制备粉体的燃料有**乙二醇、甘氨酸、柠檬酸**、尿素、乙二酰二胍、**碳酰肼**等。

1) 燃料的选择

料。还原剂则多半选用有机化合物，要求结构、组分简单，含碳量少，以免燃烧后碳残留而污染产物，而且在高温中反应缓和，释放的气体无毒，同时易溶于水，在水溶液中对金属离子具有较强的络合力，以免在燃烧挥发途中析出某一组分晶体，破坏了整体的均匀性。

- 相同还原能力条件下（如还原 1mol O_2 ），放出的热量和气体量---决定反应温度
- 溶解度
- 络合能力
- 分子量
- 还原能力等

盐类的选择

氧化剂通常是构成产物化学组成的阳离子硝酸盐，要求水溶性好，以适应溶液配料。

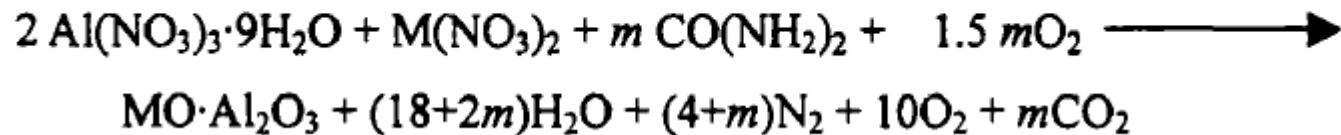
水的用量

溶解原料时，应该在保证各原料溶解并能充分混合均匀的前提下，蒸馏水的加入量应该尽可能的少。

3) 燃料/盐 (还原剂/氧化剂)

: MAl_2O_4 (M 代表 Mg、Ca、Sr 或 Ba)

其反应方程式如下:



m 是尿素的使用量, m 值对反应的放热具有决定性作用, 从而决定了燃烧反应能否自我维持进行。

3) 燃料/盐（还原剂/氧化剂）

S.R.Jain 等人根据推进剂化学中的热化学理论，推导出另一种新的计算方法：该方法是

把 O 作为唯一的氧化元素，其原子价为正值，即+2；C、H 及

其金属阳离子作为还原元素，其原子价为负值，分别为-4、-1 和-2（或-3），而 N 元素被认为中性，原子价为零；把各组份（包括氧化剂和还原剂）中的氧化元素按此计算的原子价总和与相应的还原元素的原子价总和之比，称为元素化学计量系数，以 φ_c 表

$$\varphi_c = \frac{\sum \text{氧化剂和还原剂中各氧化元素的原子价}}{\sum \text{氧化剂和还原剂中各还原元素的原子价}}$$

3) 燃料/盐 (还原剂/氧化剂)

- 1) $\varphi_c=1$ 时, 表明氧化剂和燃料的组份配比符合化学计量比, 反应能够保证进行到底, 燃烧完全, 释放的热量可以达到理论值。
- 2) $\varphi_c<1$ 时, 表明燃料过量, 释放的热量可能超过理论值。
- 3) $\varphi_c>1$ 时, 表明燃料不足, 燃烧可能不完全, 释放的热量偏低。

C, N, H, O 等的最终存在状态。比如在燃烧反应的最终产物中 N 元素实际上除 N_2 外, 还可能存在 NO_2 , NO 或以一般的形式 N_xO_y 存在。另外, 反应式配比的计算中并没有考虑到氧气的参与, 这实际上是一种理想的情况, 因而上述所得到的配比只是理论值,

实际配比需在此基础上加以调整,

3) 燃料/盐 (还原剂/氧化剂)

为例, 若要合成 1mol MAl_2O_4 , 需要 2mol 的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 1mol 的 $\text{M}(\text{NO}_3)_2$,
2mol $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的化合价为:

$$2 \times (+3+0+(-2) \times 9) = -30$$

1mol $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 的化合价为:

$$1 \times (+2+0+(-2) \times 6) = -10$$

尿素 ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) 的重还原价为:

$$+4+(-2)+0+(+1) \times 4 = +6$$

所以合成 1mol SrAl_2O_4 所需要的理论尿素量为:

$$(30+10) / 6 = 6.67 \text{ mol}$$

以上计算的是纯理论值, 假设的前提是燃烧产物为 CO_2 、 H_2O 和 N_2 。事实上燃烧的产物相当复杂, 尤其可能有不同价态的 N 的氧化物, 所以实际需要的尿素量可能与这个理论值有所出入。

3) 燃料/盐 (还原剂/氧化剂)

尿素用量的确定

根据理论计算的结果，1mol 碱土金属硝酸盐和 2mol 硝酸铝组成的混合体系，需要 6.67mol 尿素。但是实际的尿素用量与理论计算量有一定差别。

表 3-2 尿素用量对合成产物的影响

Table 3-2 Influence of dosage of carbamide to samples

样品编号	尿素和硝酸铯的摩尔比	实验现象	样品发光情况
1	3 : 1	燃烧不充分，产物体积膨胀约 3 倍	无
2	4 : 1	燃烧较充分，产物体积膨胀约 4 倍	微弱发光
3	5 : 1	燃烧较充分，产物体积膨胀约 6 倍	较亮发光
4	6 : 1	燃烧充分，产物体积膨胀约 8 倍	明亮发光
5	6.67 : 1	燃烧完成后仍有少量白烟，产物体积膨胀约 8 倍	明亮发光
6	7 : 1	燃烧完成后仍有少量白烟，产物体积膨胀约 8 倍	较亮发光
7	8 : 1	燃烧完成后仍有明显白烟，产物体积膨胀约 8 倍	微弱发光

封闭，氧气的量相对开放气氛略显不足，

4) 点燃温度

将装有前驱物的坩埚放入预先升到一定温度的马弗炉中进行燃烧反应，此时的炉温对产物质量有很大的影响。温度太低，水份蒸发慢，燃烧反应不能启动。炉温过高，反应能迅速启动，但是反应过于剧烈，会导致一些高温相的生成，影响发光效果。同时可能会由于原料升温过快，其中水分残留过多，残留水分可能被包裹在原料形成的外壳中，与尿素在高温下分解生成含 OH 基的碱式化合物，影响合成产物的发光效果^[60]。由于各种碱土金属铝酸盐相的生成温度不同，显然燃烧反应引发温度对产物的影响也不同，下面分别进行讨论。

表 3-4 不同温度引发燃烧合成的现象和产物发光效果

Table 3-4 Phenomenon and luminescence of combustion sample at different ignition temperature

样品 编号	引发 温度	温度燃烧合成时的现象	产物发光效果
19	T ₁	大量刺激性白烟产生, 燃烧现象不显著, 整个过程需要十几分钟	无发光
20	T ₂	有刺激性白烟, 可见燃烧发生, 反应过程约需要 10 分钟	无发光
21	T ₃	刺激性白烟较弱, 燃烧发生, 反应过程约需要 6 分钟	发光较弱
22	T ₄	基本无刺激性白烟产生, 燃烧较剧烈, 反应过程约需要 5 分钟	发光效果较好
23	T ₅	基本无刺激性白烟产生, 燃烧过程较剧烈, 反应过程需要 4 分钟	发光效果好
24	T ₆	基本无刺激性白烟产生, 燃烧过程剧烈, 反应过程需要 3 分钟	发光效果好
25	T ₇	基本无刺激性白烟产生, 燃烧过程剧烈, 反应过程需要 3 分钟	发光效果较好

从表 3-4 可以看出， T_1 引发的燃烧合成反应现象不明显，其原因可能是由于引发温度较低，尿素和硝酸盐脱水分解未能同步进行，尿素已经大量分解而硝酸盐还没有分解，所以未能成功引发燃烧合成反应。 T_2 的温度条件已经能引发燃烧

反应，但由于引发过程时间过长，尿素分解消耗较大，致使燃烧反应不充分，所以合成物未见发光现象。 T_3 引发的合成物具有了发光性，但燃烧仍不充分，使发光效率不高。 T_4 能较好的引发燃烧，产物发光性也较好。 T_5 引发的合成产物的发光性在这一组样品中相比最好，随着温度再升高，燃烧过程剧烈程度增加，发光效果反而有所降低，这可能是因为引发温度过高，致使燃烧过程过于剧烈，燃烧合成时体系温度过高而有其它高温物相生成，从而导致发光性能降低。

5) 气氛

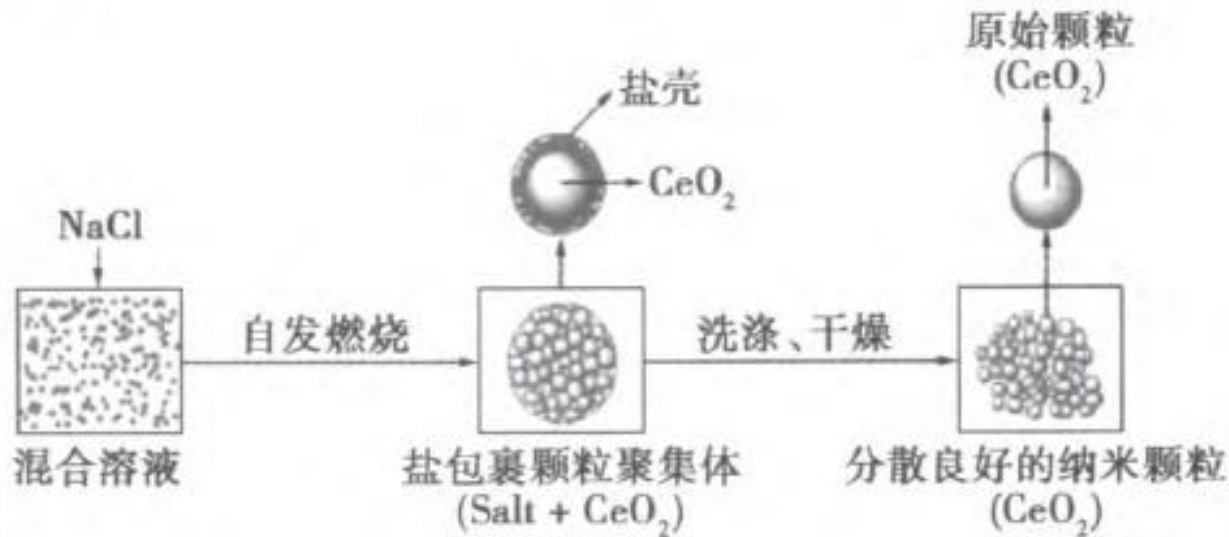
表 3-3 不同气氛环境的燃烧的现象和产物发光效果

Table 3-3 Phenomenon and luminescence of combustion sample in different ambience

样品 编号	气氛环境	燃烧现象	反应产物发光 效果
8	还原气氛环境	有大量刺激性白烟产生，燃烧未能引发	无发光现象
9	开放气氛环境	燃烧时发出耀眼白光，燃烧反应剧烈，持续时间较短	发光很弱
10	相对封闭气氛 环境	可听见被燃烧顺利引发，燃烧持续时间较长	发光效果较好

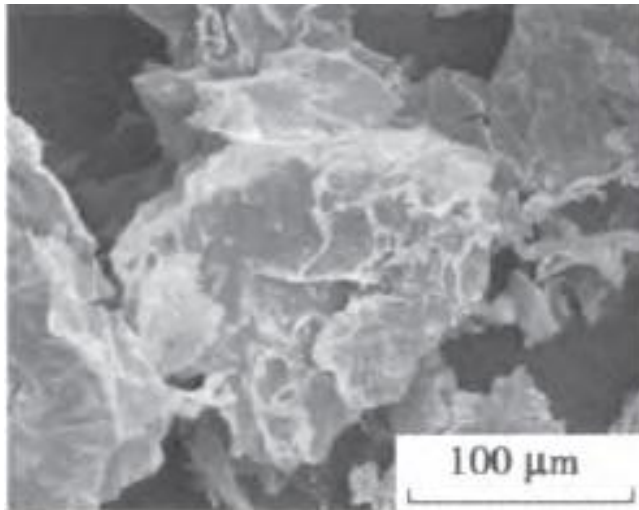
6) 助剂

燃烧过程短促而剧烈，如不能及时散热，极易造成局部过热，使产物局部烧结形成硬团聚，分散性变差，表观粒径增大，比表面积下降。在燃料中加入助剂可以改变燃烧反应速度，影响燃烧过程，改善产物聚集状态。

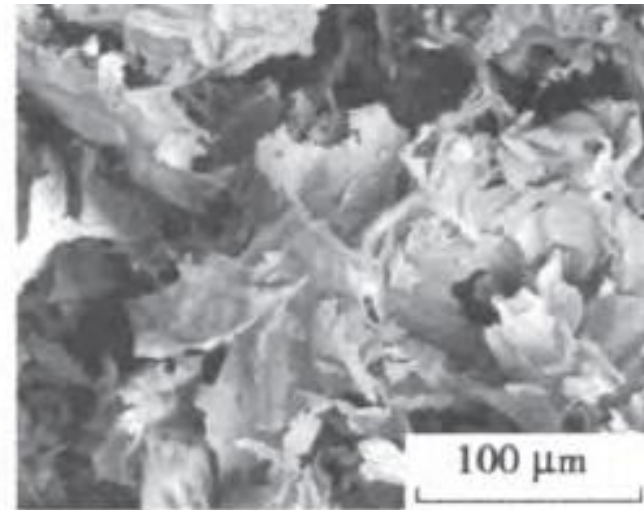


盐助剂作用机理

6) 助剂



(a) 普通燃烧



(b) 添加淀粉助剂燃烧

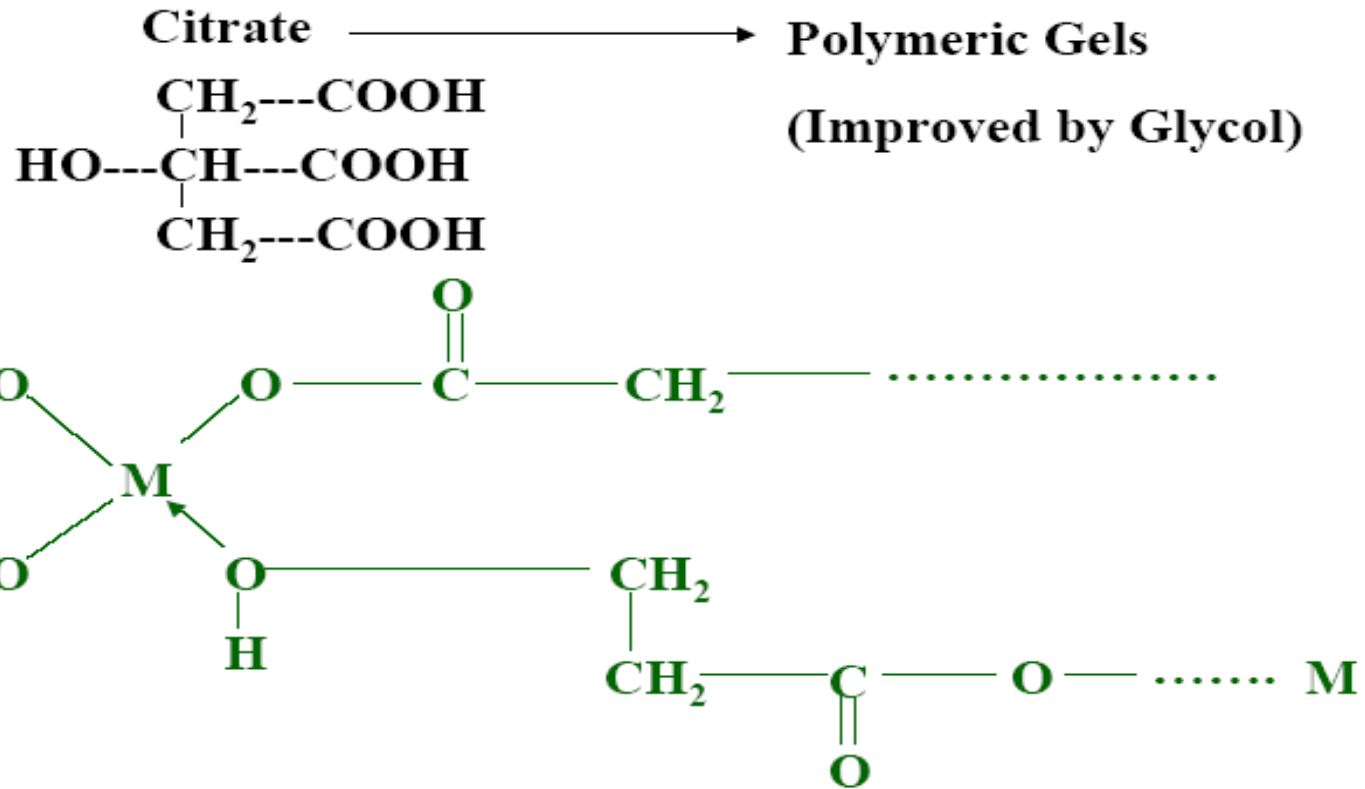
采用尿素和甘氨酸混合燃料制备纳米MgAl₂O₄的SEM图



二) 柠檬酸配合物燃烧法

- 配合物燃烧法工艺是利用柠檬酸作为燃料，而含有合成材料的金属离子的硝酸盐作为氧化剂，在一定的温度下发生燃烧，从而合成粉末材料。
- 这种方法能够提高材料在低温下相的纯度和烧结的密度。
- 这种方法制备的粉体有一定的粒度分布（符合正态分布）。

Pechini's Method

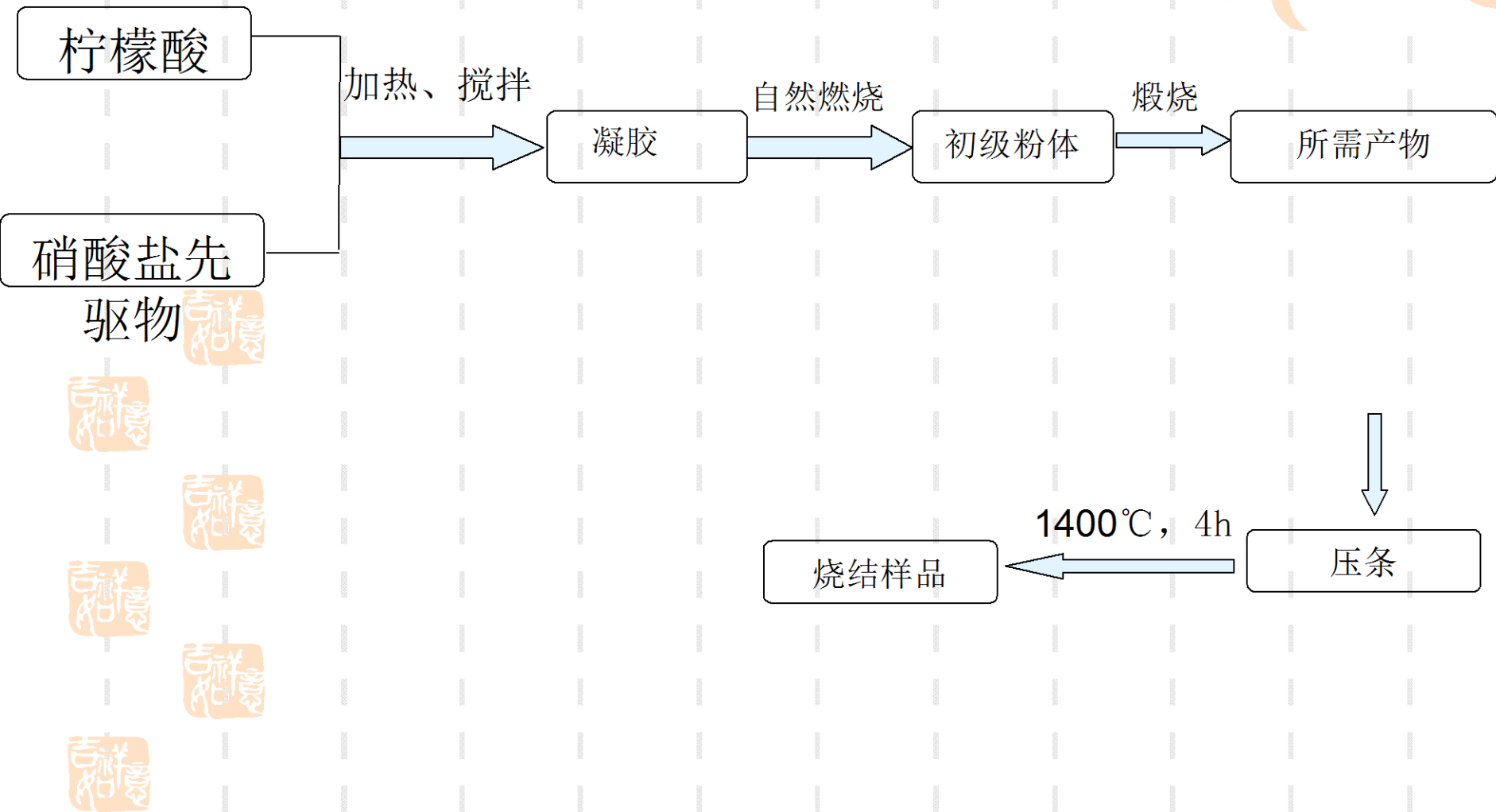


The Pechini's Process is not so effective for the preparation of nano-sized oxides.

采用配合物自燃法的优点

- ◆ 配合物**自燃法**工艺是利用柠檬酸作为燃料，而含有合成材料的金属离子的硝酸盐作为氧化剂，直接在一定的温度下发生**燃烧**，从而合成粉末材料。
- ◆ 这种方法能够**提高**材料在低温下**相的纯度和烧结的密度**。

吉祥如意



柠檬酸燃烧法制备二氧化铈

不同燃料的对比:

1) 柠檬酸-硝酸盐燃烧过程

六水合硝酸亚铈和一水合柠檬酸按摩尔比1:2的比例称取，溶解于蒸馏水中，可得一透明溶液。将此溶液在 150°C 左右的热盘上加热，大部分水分被蒸发后，溶液粘度逐渐增加。继续加热，粘稠状液体开始发泡，并转变为棕色树脂状物质。这时，用镊子轻碰一下，即发生自燃。燃烧过程在5秒内完成，并伴随着粉末的喷射。

2) 乙二醇-硝酸盐燃烧过程

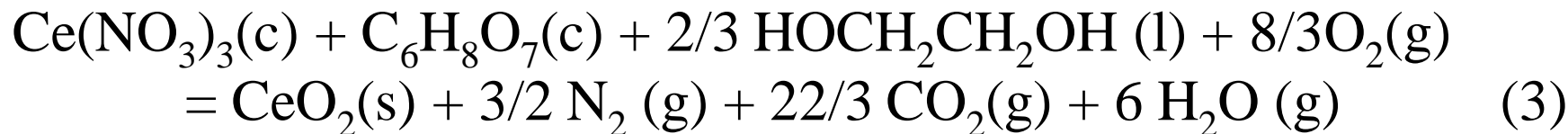
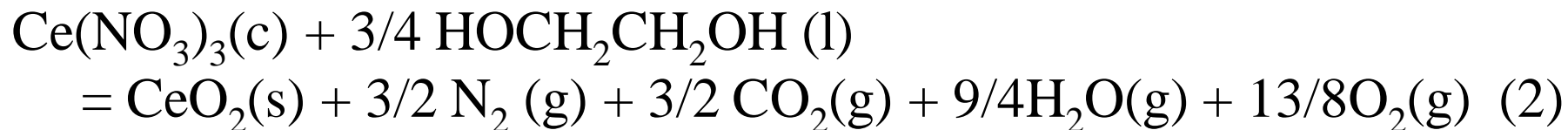
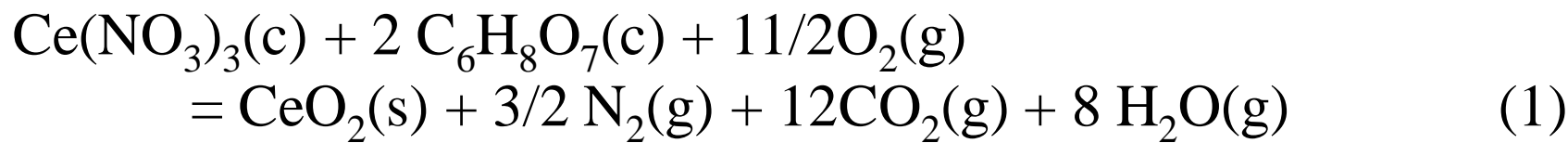
六水合硝酸亚铈和乙二醇按摩尔比4:3的比例溶于少量的蒸馏水中，将所得透明溶液在150℃左右的热盘上加热，大部分水分被蒸发后，溶液粘度逐渐增加，并且开始发泡。继续加热至燃烧过程发生，得一种淡黄色粉状固体。

3) 乙二醇-柠檬酸-硝酸盐燃烧过程

六水合硝酸亚铈事先配制成一定浓度的溶液，在其中加入一水合柠檬酸和乙二醇，使硝酸盐与柠檬酸的摩尔比为1:1，柠檬酸与乙二醇的摩尔比为3:2。将此溶液在电炉上加热，随着水分的蒸发，溶液粘度逐渐增加，并发泡成为淡黄色树脂状物质。继续加热，则发生自燃过程，并伴随着粉末的喷射。最后得到淡黄色粉末。

热力学分析

由于燃烧反应是一强放热过程，假设产物中 N_2 、 CO_2 和 H_2O 都是以气体的形式存在。三个燃烧反应过程可以用下列方程式表示：



对于任意一个化学反应，其反应焓都可以用参与反应的各物质的生成焓来求算，表示式如下：

$$\Delta_r H_m^\circ = \sum_B (\gamma_B \Delta_f H_m^\circ) \quad (4)$$

式中 γ_B 为各物质的化学计量数，对于反应物来说是负值，对于产物来说是正值。热力学中，最高火焰温度被认为是在绝热等压条件下反应放出的热使产物所能够升高的温度。

因此，理想情况下，燃烧反应所能够达到的最高火焰温度可以由下式来计算：

$$Q = -\Delta_r H_m^\circ = \int_{298}^T \sum_B (\gamma_B C_{p,m})_{products} dT \quad (5)$$

式中 Q 是产物在绝热条件下所能吸收的最大热量， $C_{p,m}$ 是产物在标准压力下等压摩尔热容。利用各种物质的热力学数据（表1），我们可以计算出以上三个反应的反应焓和最高火焰温度（所得结果列于表2）。

Table 1 Relevant thermodynamic data [9,10]

Compound	$\Delta_f H_m^\circ$ (KJ/mol)	$C_{p,m}$ (J/mol \cdot K)
Ce(NO ₃) ₃ (c)	-1225.9	—
C ₆ H ₈ O ₇ (c)	-1543.9	—
HOCH ₂ CH ₂ OH (l)	-455.3	—
CeO ₂ (c)	-1088.7	61.63
O ₂ (g)	0	29.96+0.00418T
N ₂ (g)	0	28.58+0.00376T
CO ₂ (g)	-393.5	44.22+0.00879T
H ₂ O (g)	-241.8	30.54+0.01029T

(c): Crystalline; (l): Liquid; (g): Gas; T: Absolute temperature.

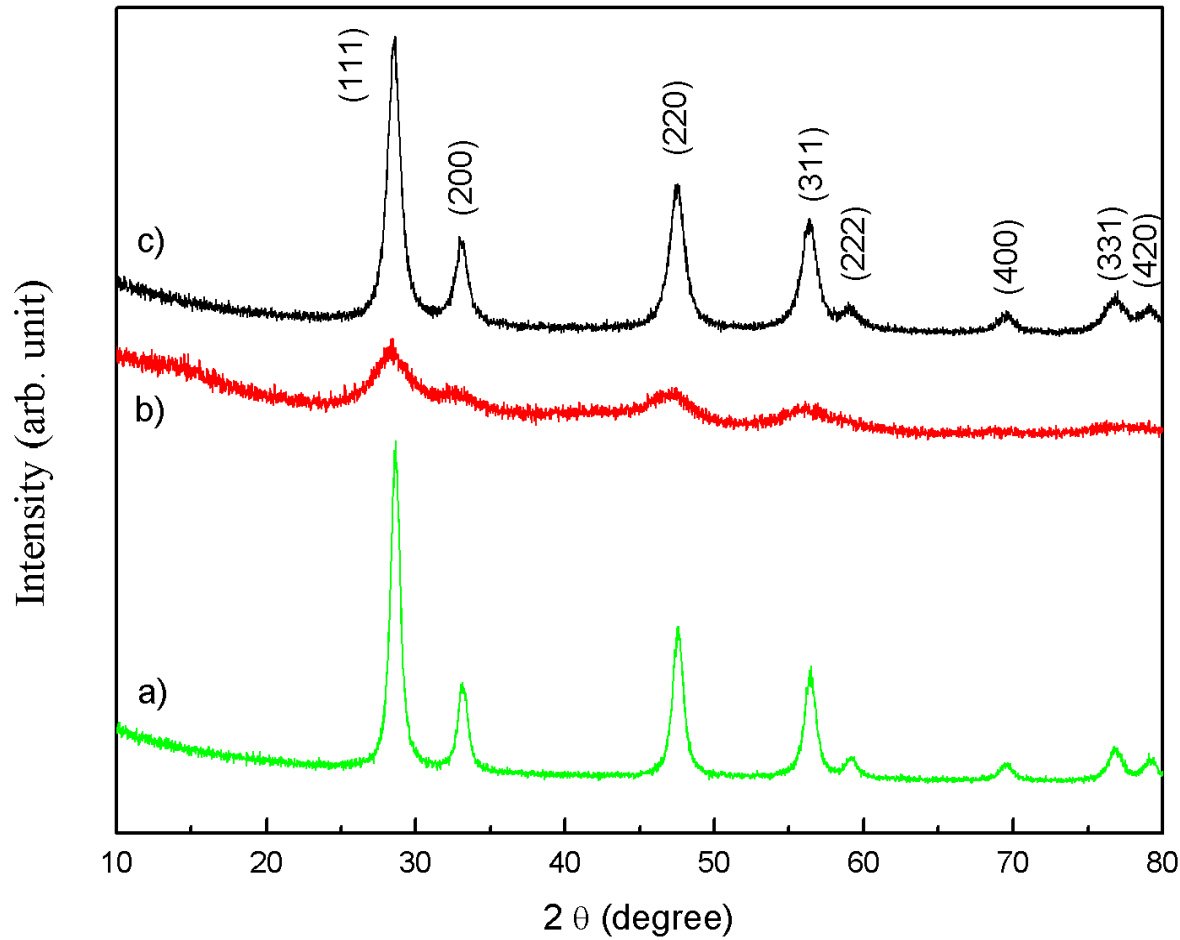


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of the samples prepared using (a) citric acid, (b) glycol, (c) citric acid and glycol as fuels

Table 2 Effect of fuels on adiabatic flame temperature, crystallite size (D_{XRD}) and particle size (D_{BET}) of CeO_2 powders

fuel	$\Delta_r H_m^\circ$ (KJ/mol)	Adiabatic flame temperature ($^\circ\text{C}$)	Amount of gases produced (mol)	D_{XRD} (nm)	D_{BET} (nm)
citric acid	-3431.74	3827	21.5	11.16	22.37
glycol	-655.70	1927	6.9	3.48	8.51
citric acid –glycol (柠檬酸- 乙二醇)	-2314.15	2910	14.8	8.18	19.96

从表2可以看出，用柠檬酸作为燃料时燃烧反应所放出的热量最多，相应的火焰温度也最高；用乙二醇作为燃料时燃烧反应所放出的热量最少，相应的火焰温度也最低。

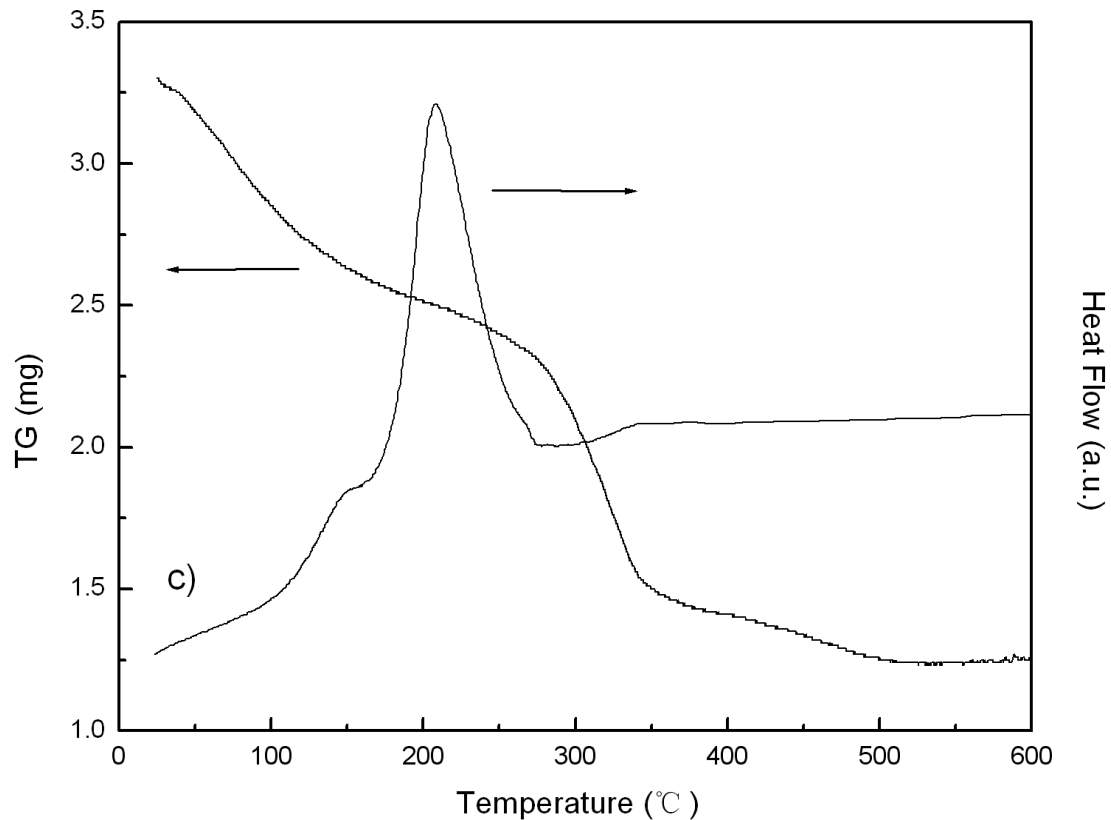


Fig. 1 DTA and TGA curves of the resins prepared using (c) citric acid and glycol as fuels

$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的TG/DTA曲线显示，在低于 350°C 的温度下，硝酸盐就可以完全分解成 CeO_2 ，从上面的TG/DTA曲线也看出，分解形成 CeO_2 的温度不大于 550°C 。

从表2我们可以看到，三个燃烧反应的最高火焰温度都非常高。当然，实际火焰温度不可能达到这么高的程度，但是仍然会远远高于前驱物以及硝酸亚铈的分解温度。因此，从理论上说，这些前驱物的自燃过程是能够使 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分解生成 CeO_2 晶体的。

一般来说，燃烧反应的火焰温度越高，相应产生气体的物质的量就越大。

一方面，火焰温度高会使得结晶尺寸增大，容易发生烧结过程，降低粉体的比表面积，易于形成硬团聚。

另一方面，燃烧过程释放的气体能够带走反应热，冷却产物温度，使火焰温度降低，阻止晶体的进一步生长；限制一次粒子间的相互接触，减小烧结可能性，利于形成多孔型粉体。

因此，两者之间存在着竞争关系。从表2中我们可以看出，火焰温度越高，粉体的结晶尺寸越大，比表面积越小。也就是说，火焰温度是起着主导作用的。这个结果与许多其它研究者[11]的结论相同。

三 (2)、甘氨酸-硝酸盐法 (*glycine-nitrate process, GNP*)

- 1991年提出。
- 甘氨酸-硝酸盐法是一种自维持的燃烧合成方法，以金属硝酸盐作氧化剂，以甘氨酸作为燃料，通过两者反应时瞬时释放的大量热量完成氧化物粉体的制备。
- **甘氨酸作用：**络合剂+燃料剂，反应的焰温可达1100-1400°C

甘氨酸



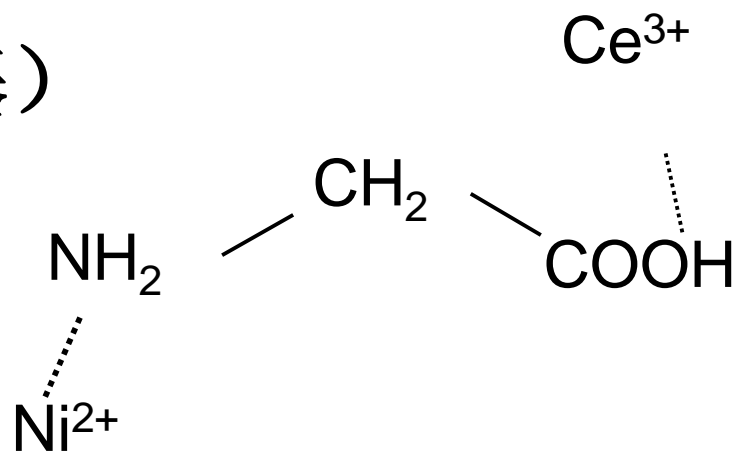
■ 络合剂（氨基、羧基）

■ 还原剂，释热大

■ 燃点低（~200°C）

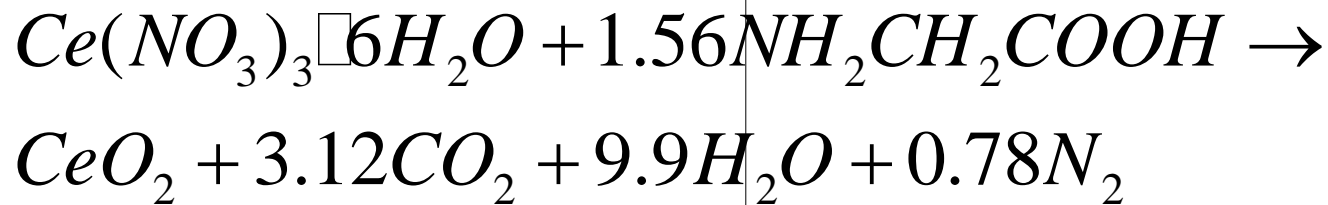
■ 网状结构

■ 适合制备多元复合氧化物



氧化还原反应

- 还原剂：甘氨酸
- 氧化剂：硝酸盐



$$\Delta H^0 = -209.37 \quad \text{kcal}$$

当前无法显示此图像。

优点：利用硝酸盐-甘氨酸反应时释放的大量热量在瞬间内生成金属氧化物，既避免了传统的固相反应制备的粉体烧结活性差、混合不均匀的缺点，又避免了湿化学法中沉淀剂难以选择的问题。

与柠檬酸或EDTA-硝酸盐热分解法相比，其初始点燃温度较低，燃烧反应更迅速，残碳量更少。可以严格控制组分含量，制备出成分均一、比表面积大的多组份复合氧化物超细粉体。

粉体蓬松，颗粒细小，粉体活性高，生产成本低

缺点：反应无法控制，粉体收集困难。

GNP法粉体制备中，甘氨酸与金属硝酸盐的比例对反应的进行有着决定性的作用。

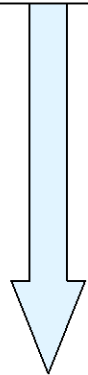
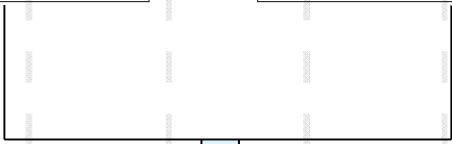
实施例： $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 粉体的制备

$\text{Ba Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 粉体的制备

吉祥

甘氨酸

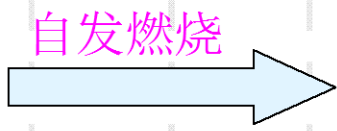
硝酸盐先驱物



搅拌, 加热



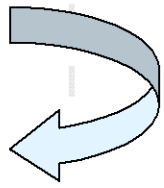
粘稠状凝胶



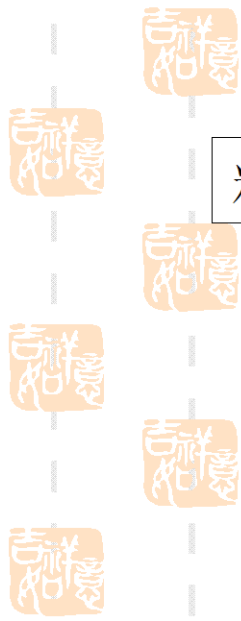
自发燃烧

初级粉体

所需产物

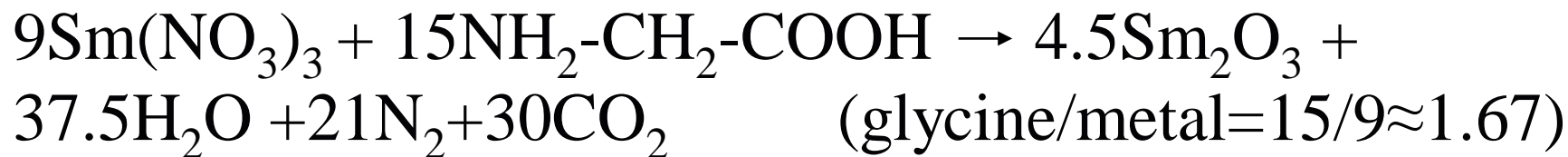
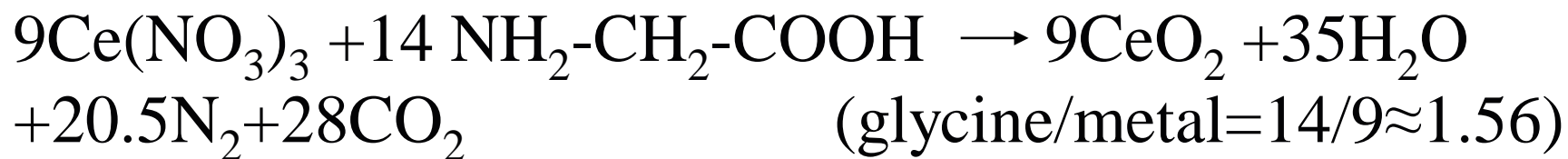


650°C 锻烧



Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}粉体的制备

假设在反应过程中，甘氨酸与金属硝酸盐完全反应，且反应的气相生成物为H₂O, CO₂ and N₂，则两者的比例计算如下：



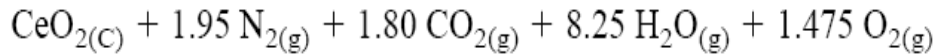
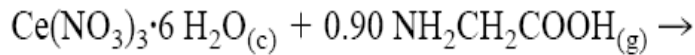
制备Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} (SDC) 粉体时，金属离子与甘氨酸的总摩尔（M_{甘氨酸}/M_{SDC}）比为1.58。

$$\Delta H^0 = (\sum n\Delta H_f^0)_{\text{products}} - \sum n\Delta H_f^0_{\text{reactants}}$$

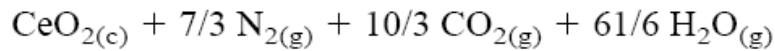
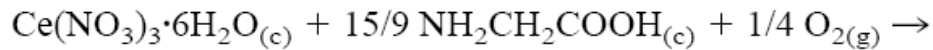
Relevant thermodynamic data

Compound ^a	ΔH_f^0 (kcalmol ⁻¹)	C_p (kcalmol ⁻¹ K ⁻¹)
Ce(NO ₃) ₃ ·6 H ₂ O _(c)	-729.14	—
NH ₂ CH ₂ COOH _(c)	-79.71	—
CeO _{2(c)}	-260.20	14.73
O _{2(g)}	0	5.92 + 0.00367T ^{b,c}
N _{2(g)}	0	6.50 + 0.0010T ^b
CO _{2(g)}	-94.051	10.34 + 0.00274T ^b
H ₂ O _(g)	-57.796	7.20 + 0.0036T ^b
NO _{2(g)}	-33.2	—

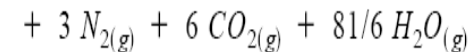
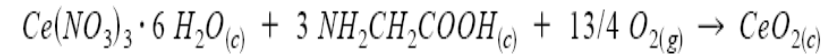
甘氨酸与金属离子的比例的确定



$$\Delta H^0 = -105.43 \text{ kcal}$$



$$\Delta H^0 = -221.79 \text{ kcal}$$



$$\Delta H^0 = -636.48 \text{ kcal}$$

Effect of glycine-to-nitrate molar ratio on adiabatic flame temperature and total number of mol of gases evolved

Glycine-to-nitrate molar ratio	Adiabatic flame temperature (°C)	Total number of mol of gases
0.30	766	13.47
0.416	892	14.43
0.55	1248	15.83
0.75	1562	18.76
1.0	2229	22.50

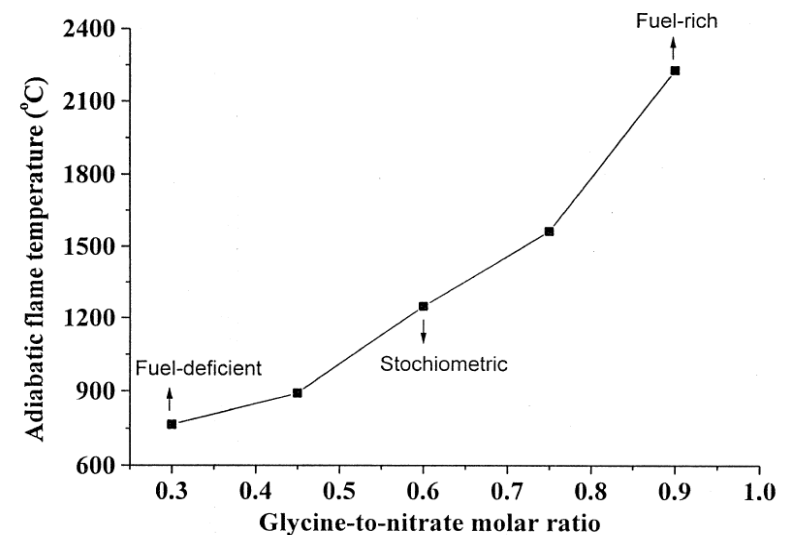


Fig. 1. Variation of adiabatic flame temperature as a function of glycine-to-nitrate molar ratio.

甘氨酸与金属离子的比例的确定

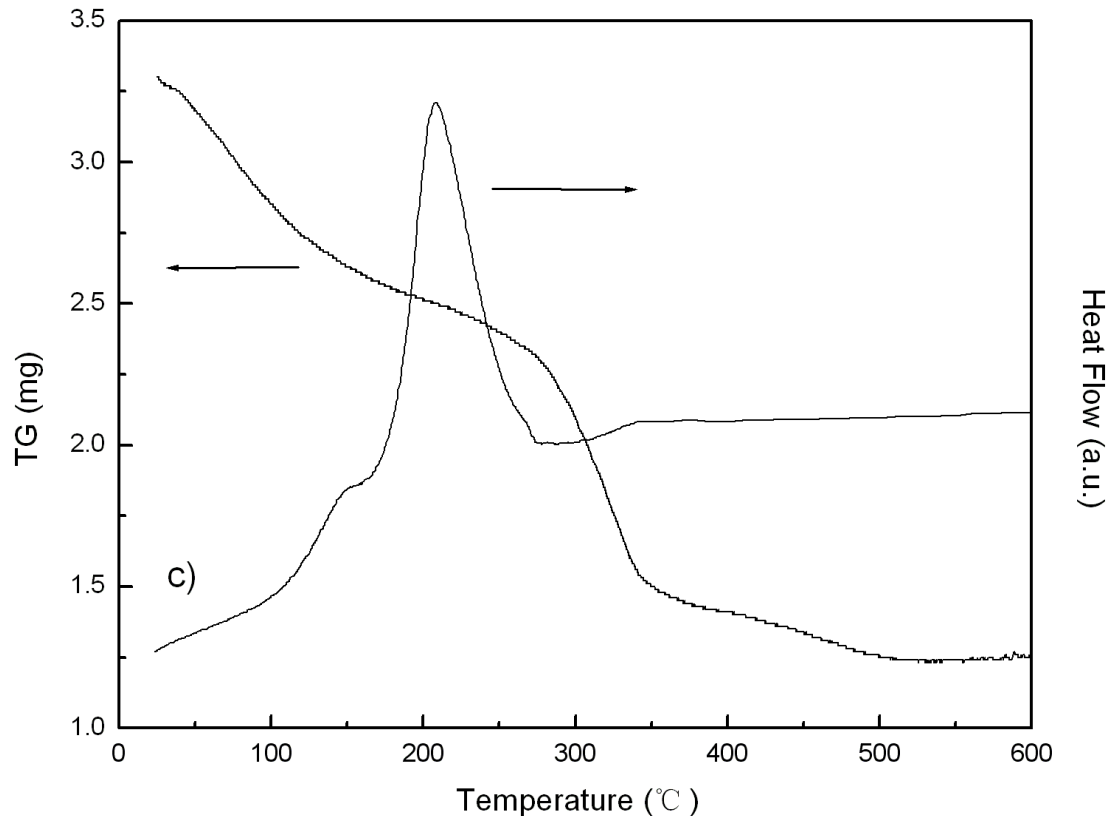


Fig. 1 DTA and TGA curves of the resins prepared using (c) citric acid and glycol as fuels

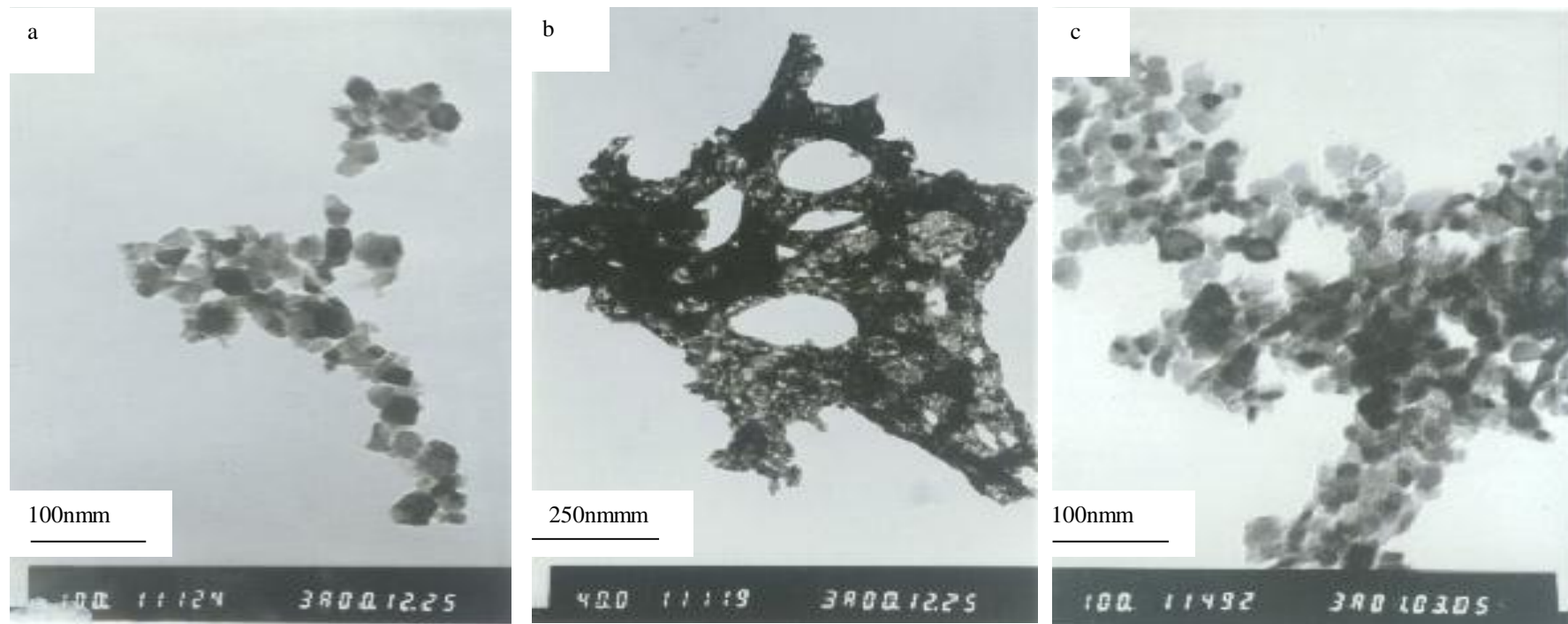
甘氨酸与金属离子的比例的确定

在硝酸盐溶液中加入甘氨酸充分混合，使甘氨酸与金属阳离子总摩尔数之比为0.7~3.4。

在充分搅拌下，于70℃左右蒸发溶剂，得到粘稠的凝胶，直接加热至燃点(大约200℃)，使发生燃烧反应(反应时间约为10~20秒)，得到初级粉体。

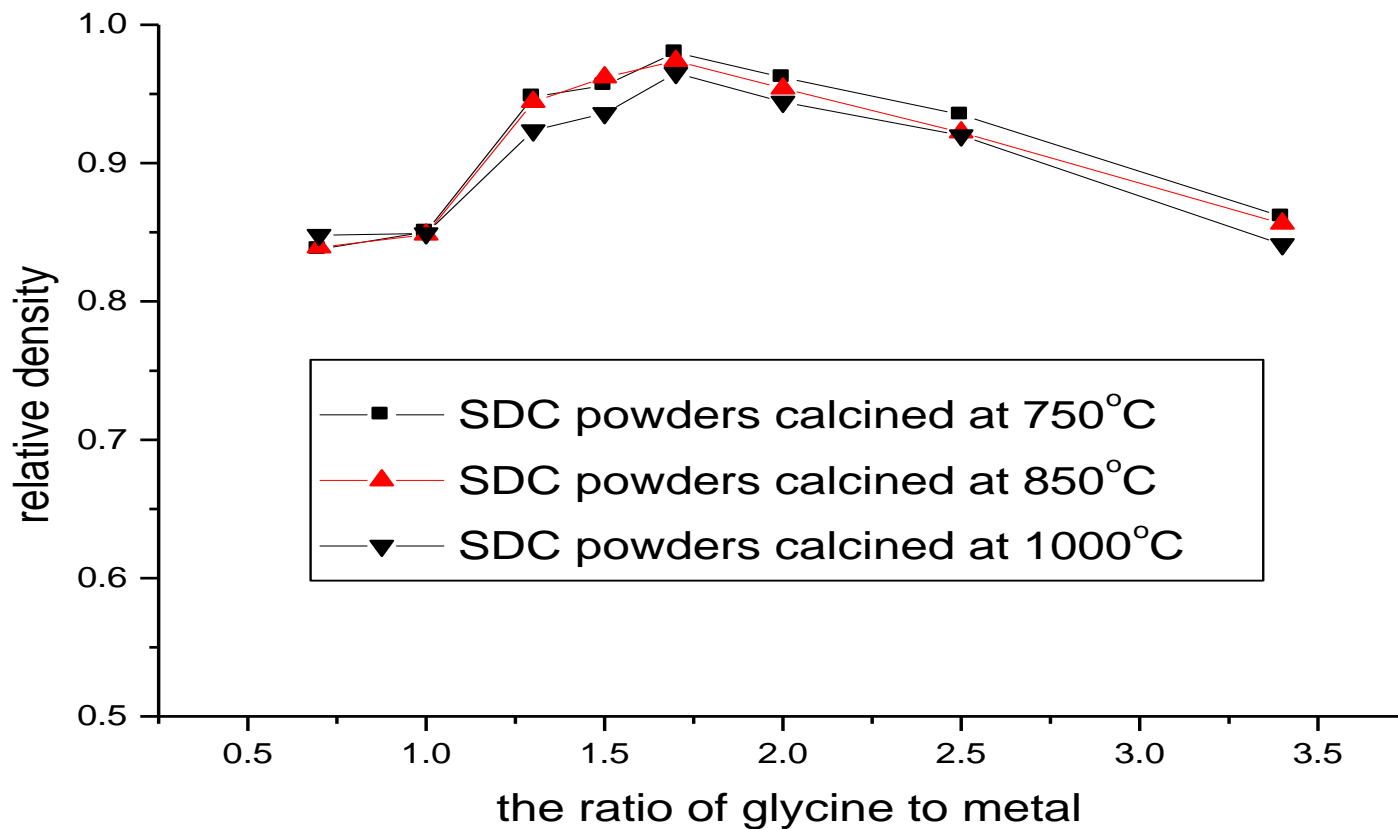
甘氨酸与金属离子的比例的确定

甘氨酸与金属硝酸盐的比例对粉体性能有着重要影响。



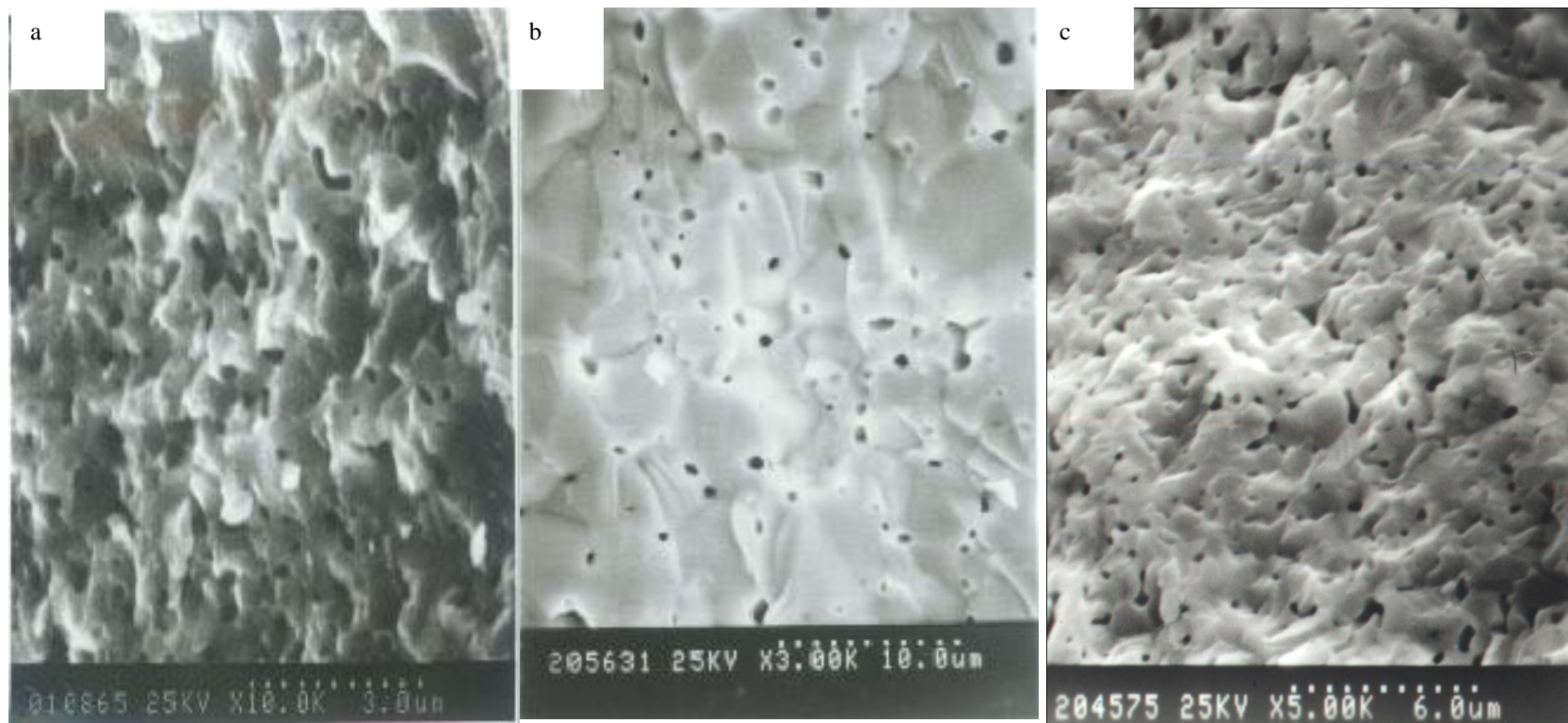
不同 $M_{\text{甘氨酸}}/M_{\text{SDC}}$ 下制备得到的SDC粉体（750°C灼烧）的TEM照片。 $M_{\text{甘氨酸}}/M_{\text{SDC}} =$ (a) 0.7, (b) 1.0-2.5, and (c) 3.4

甘氨酸与金属离子的比例的确定



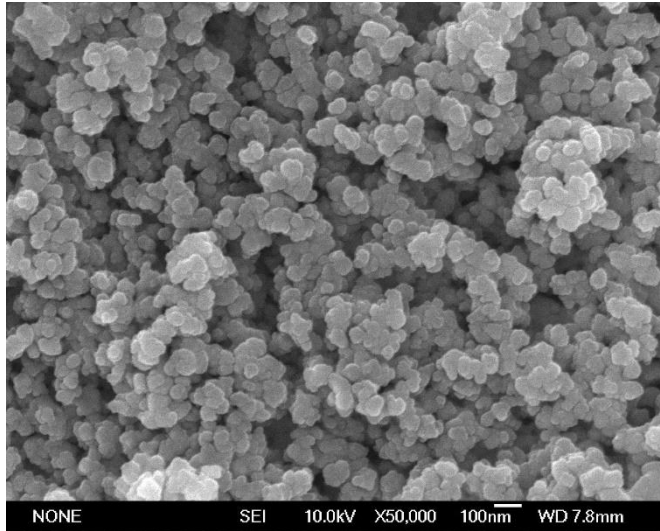
1500°C下烧结样片的致密度与SDC粉体制备时对应的甘氨酸/金属离子的关系

甘氨酸与金属离子的比例的确定

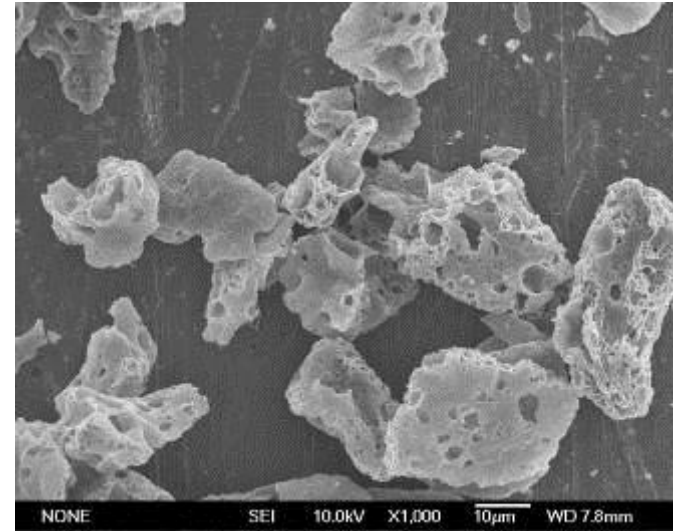


烧结体（1500°C）断面形貌与甘氨酸/金属离子比例的关系

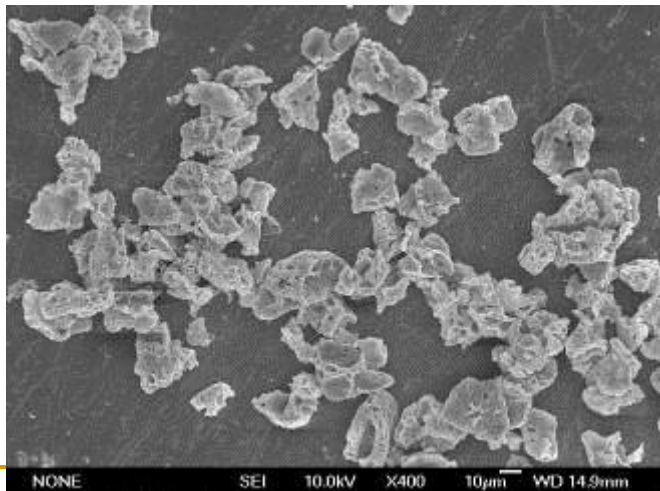
$$M_{\text{甘氨酸}} / M_{\text{SDC}} = \text{(a) } 0.7, \text{ (b) } 1.5, \text{ (c) } 3.4$$



共沉淀法



sol-gel 燃烧法



燃烧法

燃烧法和sol-gel燃烧法所得粉体颗粒粗大，形状不规则，且表面有气孔。而共沉淀法所得粉体基本为球形，50 nm左右，很少硬团聚。

燃烧法制备粉体缺点：团聚厉害

盐助溶液燃烧合成是在溶液燃烧合成的基础上，向配好的原料溶液中加入一定种类和一定量的盐，溶解，再引燃的一种方法。LCS 燃烧产物存在网状结构，团聚严重，分散性差。这种影响在溶液燃烧合成中同样存在。通过向燃烧前驱体溶液中加入一定量的某种可溶性盐可以解决这一问题。其原理是加入的可溶性盐，在燃烧反应过后，能包裹在产物粒子的表面，从而阻止产物的团聚。

团聚改善：盐助溶液燃烧合成

盐助溶液燃烧法最早由陈伟凡于 2005 年提出，并首先用此法制备了铈基氧化物^[68]和钙钛矿型化合物^[69]，获得了超细均匀，形貌规整的粉体。所加的盐为惰性的 NaCl/KCl，解决了粒子间的团聚问题，并能促进产物成相，合成的粒子细小均匀。

团聚改善：盐助溶液燃烧合成

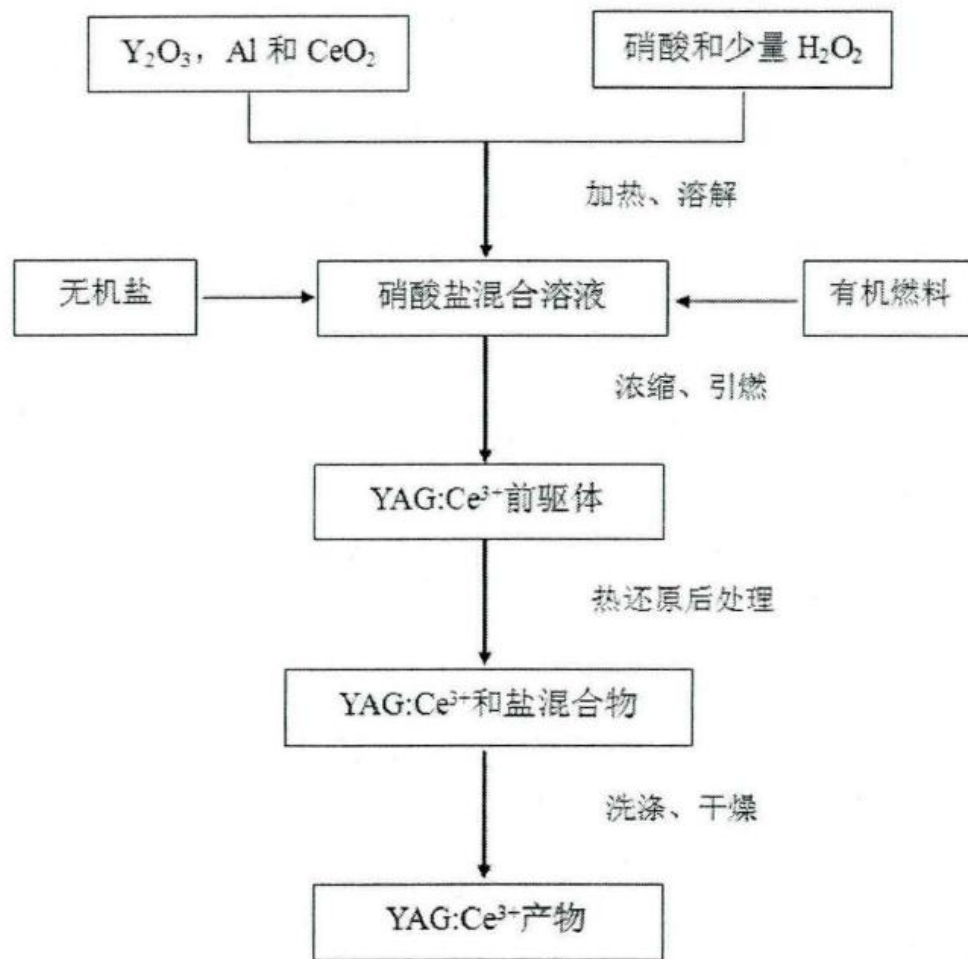
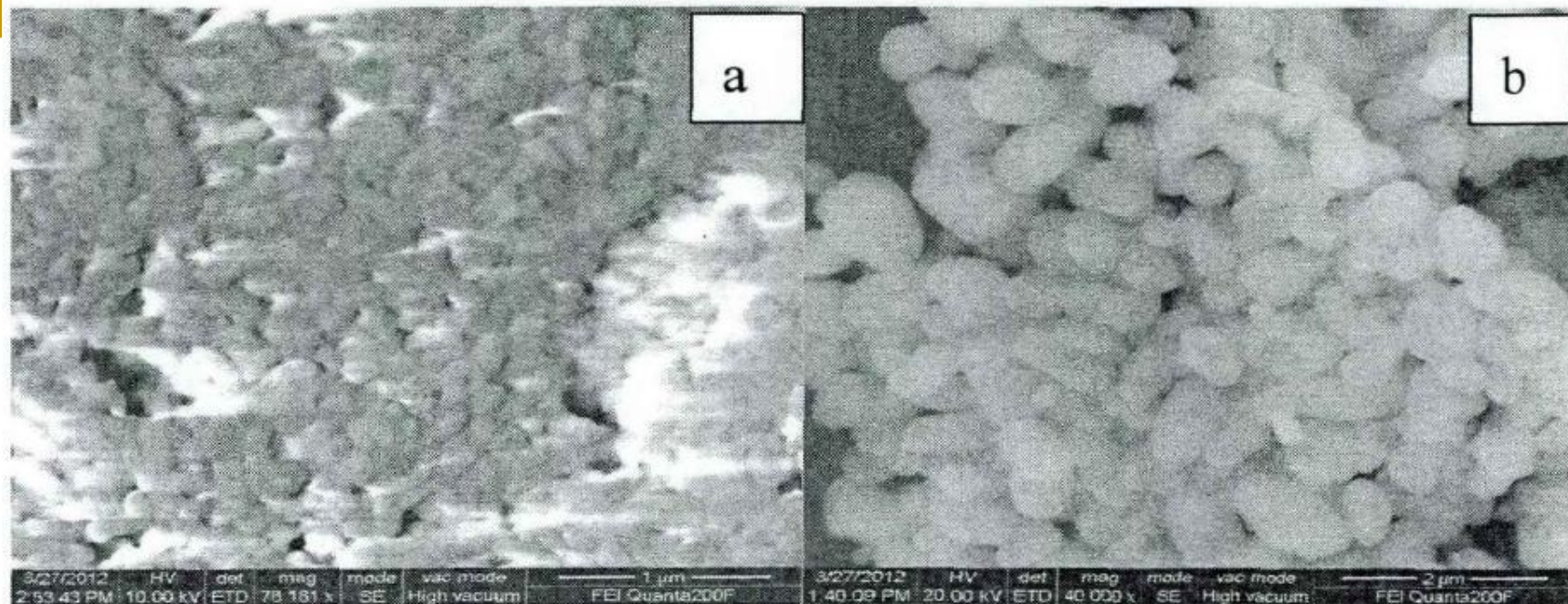


图 2.3 微波盐助溶液燃烧合成 YAG:Ce³⁺ 的流程图

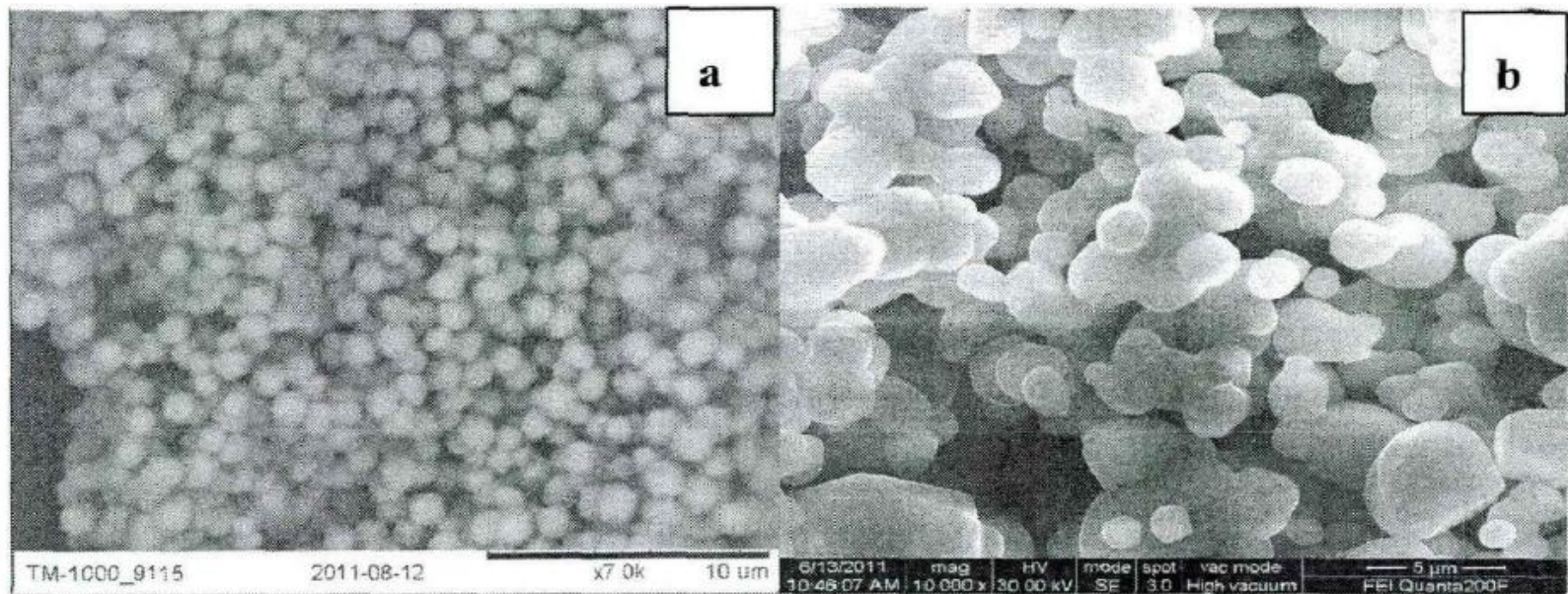
团聚改善：盐助溶液燃烧合成—YAG:Ce橙色荧光粉



加NaCl助剂前后YAG:Ce的SEM形貌图

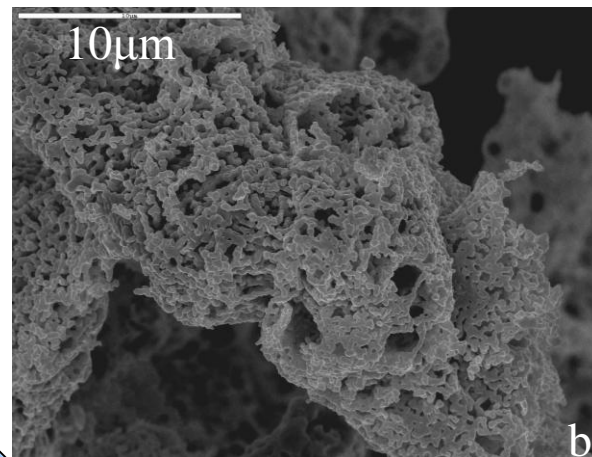
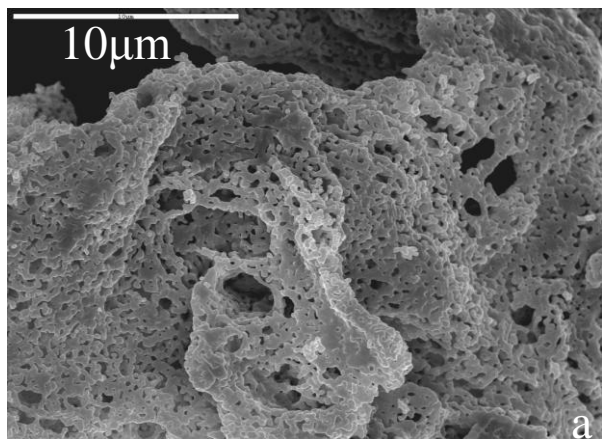
团聚改善：盐助溶液燃烧合成—YAG:Ce橙色荧光粉

(a) 以乙二醇为燃料 KF 和 NH_4NO_3 辅助微波溶液燃烧合成 的YAG:Ce粉体



(b)商用YAG:Ce粉体的SEM形貌图

硝酸铵加入量对粉体形貌的影响(钕掺杂 BaCeO_3)

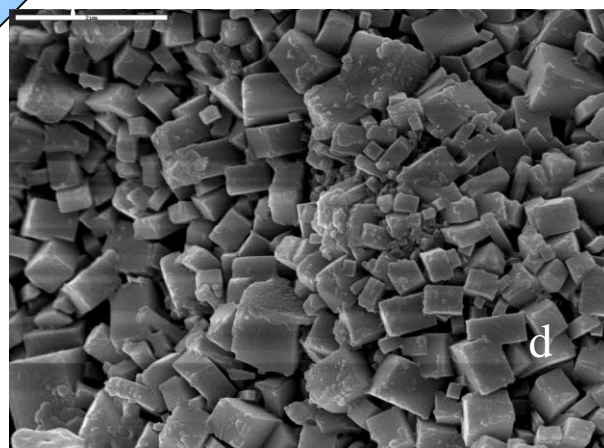
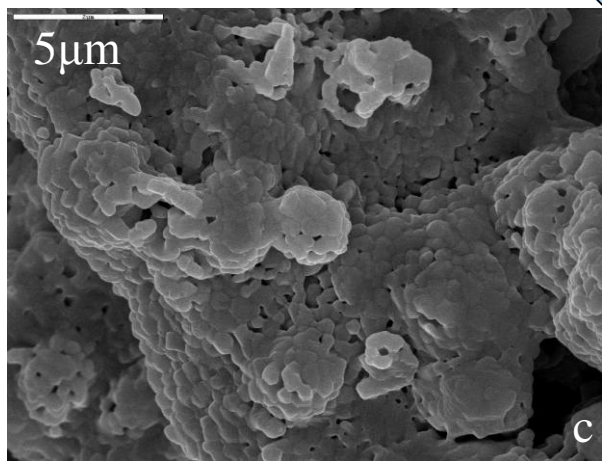


M硝酸铵:

$M_{\text{Ba}^{2+}} =$

a:0; b:2.5;

c: 5; d:7.5



子的形貌大小。传统的溶液燃烧合成的粒子常常会出现团聚现象，颗粒比较大，通常会在溶液燃烧合成的前驱体溶液中添加一定的盐助剂来制备分散度较高的粒子。

但是

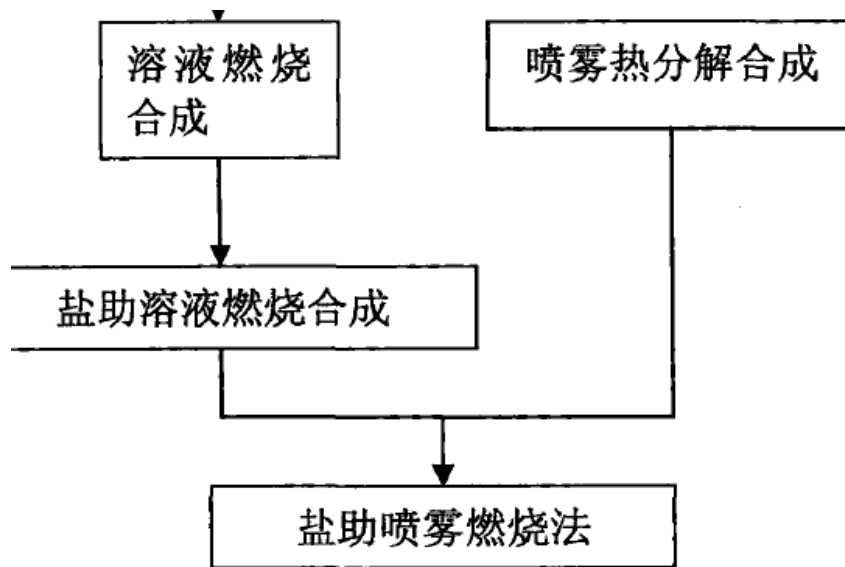
但是在制备一些在加热浓缩过程中容易出现沉淀造成偏析现象的材料时，偏析的发生使得燃烧反应开始进行的时候已经是处于不均匀的状态，前文提到

喷雾热解法

喷雾热解法一般来讲是指将调配好的金属盐溶液喷入高温环境中，使溶剂快速蒸发甚至燃烧，金属盐在高温条件下迅速发生热分解反应，从而直接得到产物粉体。此种方法的显著优点是能够连续不间断地制备粉体，生产效率比较高，制备的粉体球形度较好，粒径均一。

采用喷雾热解法合成的荧光粉球形度好、颗粒组成相同、无需加助熔剂、无需研磨和烧结、反应温度低、无团聚、粒径分布窄、结晶度高、发光效率高、适合工业大规模生产。

缺点：粒度大小不均。



1.5 盐助喷雾燃烧法思路图

团聚改善：盐助喷雾燃烧法

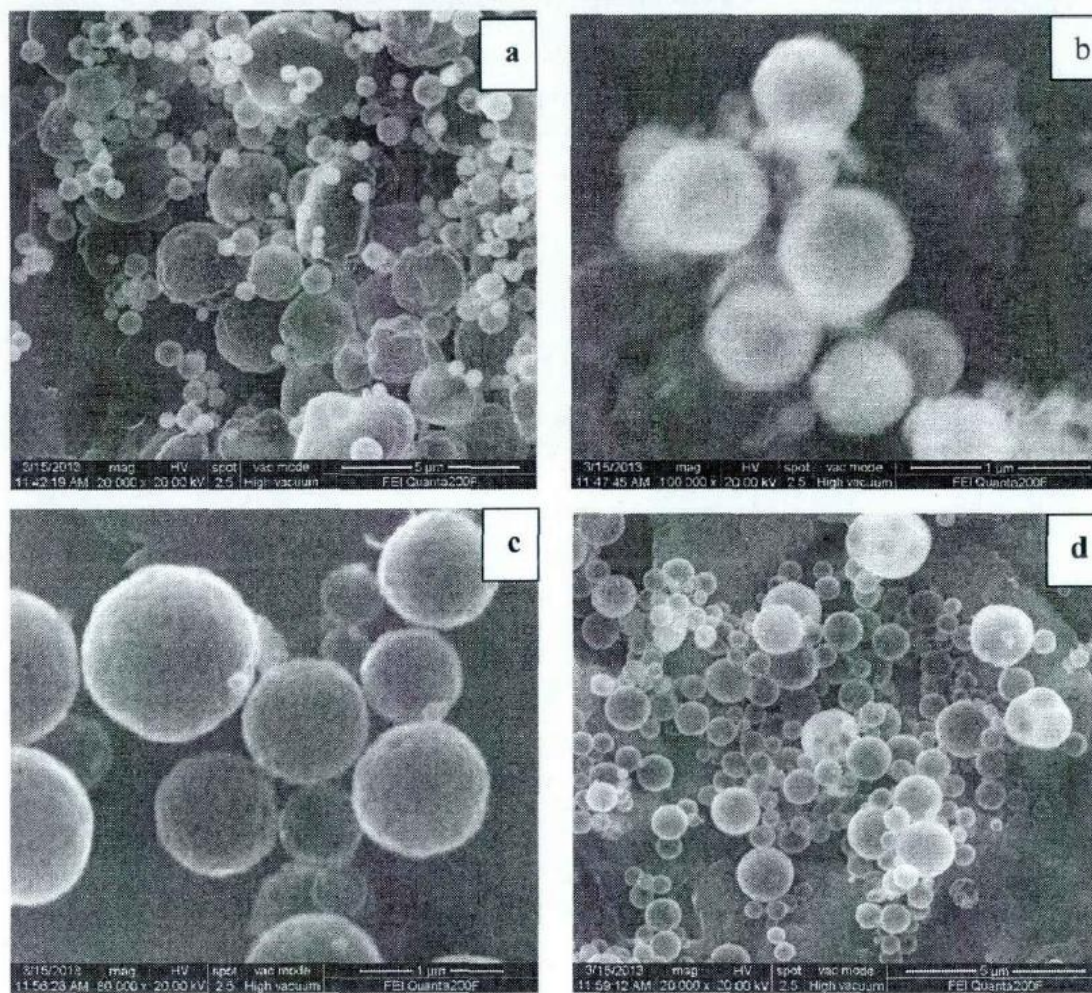


图 4.4 $1000^{\circ}C$ 时喷雾燃烧法制备的 $Y_{0.95}NbO_4:0.05Eu^{3+}$ 的 SEM 图(盐/Nb=1)

(a) 不加盐; (b) Li_2SO_4 ; (c) $NaCl$; (d) KCl ;

柠檬酸法参考文献

- ◆ N.M. Sammes, R. Ratnaraj, M.G. Fee, J. Mater. Sci. 29(1994)4319.
- ◆ Masashi Mori, Nigel M. Sammes, Sintering and thermal expansion characterization of Al-doped and Co-doped lanthanum strontium chromites synthesized by the Pechini method, Solid state Ionics 146(2002)301~312.

自燃法参考文献

- ◆ Amitava Chakraborty, R.N. Basu, H.S. Maiti, Low temperature sintering of $\text{La}(\text{Ca})\text{CrO}_3$ prepared by an autoignition process, *Materials Letters* 45(2000)162~166.

思考题

1. 针对燃烧法制备粉体中含碳问题，有什么改进措施？
2. 燃烧法制备中，有哪些措施控制颗粒大小？
3. 燃烧法制备粉体团聚严重原因？
- 4 YAG:ce hollow sphere?