

3.8 溶胶－凝胶合成法

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

4.8.1 溶胶—凝胶法的基本概念

(1) 胶体粒子：是指 1-100nm 粒子

(2) 胶体体系是指分散介质(dispersing medium)

中含有分散相(dispersed phase)胶体粒子, 一般分为:

A. 气溶胶(Aerosol), 分散介质为气体

气-固溶胶 (s/g) 如烟, 含尘的空气

气-液溶胶 (l/g) 如雾, 云

B. 液溶胶, 分散介质为液体

液-固溶胶(Sol, dispersion), (s/l) AlOOH 、 AgI 溶胶

液-液溶胶(Emulsion), (l/l) 牛奶, 石油原油等乳状液

液-气溶胶(Foam), (g/l) 泡沫

4.8.1 溶胶—凝胶法的基本概念

C.固溶胶，分散介质为固体 (固体乳胶)

固-固溶胶(Solid dispersion), (s/s), 有色玻璃,

固-液溶胶(Solid emulsion), (l/s), 如珍珠, 某些宝石

固-气溶胶(Solid (Foam) , (g/s), 泡沫塑料



水



乳脂



水

分散相

分散介质

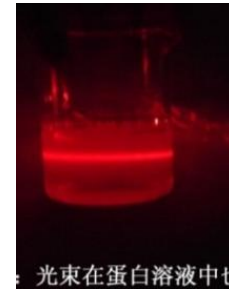
空气

水

蛋白质

4.8.1 溶胶—凝胶法的基本概念

- 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，分散的粒子大小在1~100nm之间。



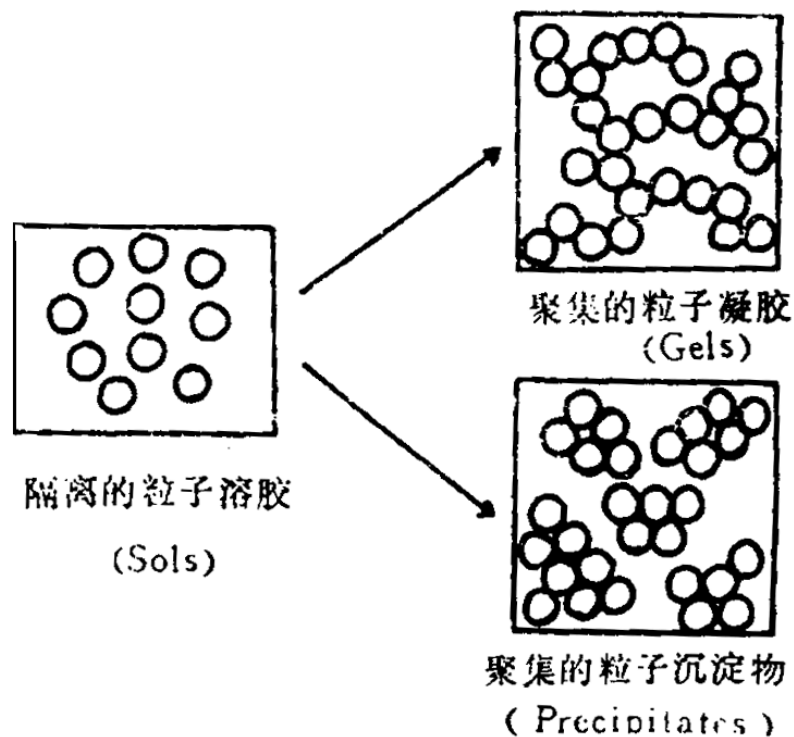
凝胶 (Gel) 是具有固体特征的胶体体系，被分散的物质形成连续的网状骨架，骨架空隙中充有液体或气体，凝胶中分散相的含量很低，一般在1%~3%之间。



溶胶	无固定形状	固相粒子自由运动
凝胶	固定形状	固相粒子按一定网架结构固定不能自由移动

*** 特殊的网架结构赋予凝胶很高的比表面积 ***

3. 溶胶与凝胶的比较



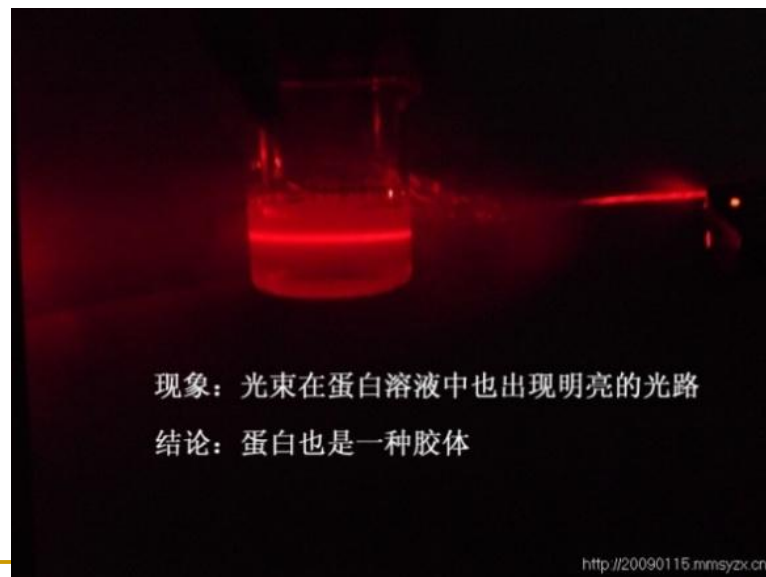
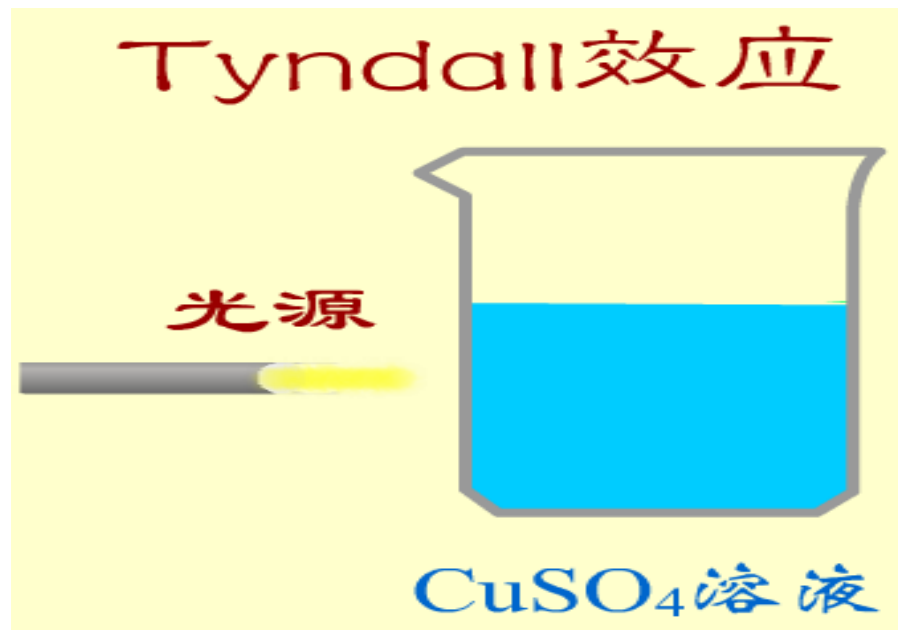
Sol: 由孤立的细小粒子或大分子组成, 分散在溶液中的胶体体系。

Gel: 是一种由细小粒子聚集而成三维网状结构的具有固态特征的胶态体系, 凝胶中渗有连续的分散相介质。

沉淀物 (precipitate) 由孤立粒子聚集体组成而区别于凝胶。

Sol的判断

1869年Tyndall发现，若令一束会聚光通过溶胶，从侧面（即与光束垂直的方向）可以看到一个发光的圆锥体，这就是Tyndall效应。其他分散体系也会产生一点散射光，但远不如溶胶显著。Tyndall效应实际上已成为判别溶胶与分子溶液的最简便的方法。



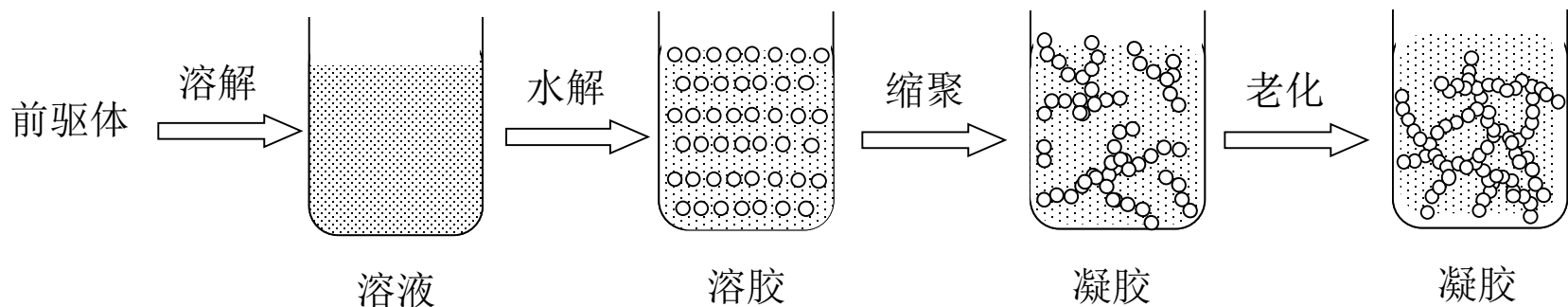
4. **凝胶时间**(gel point time): 在完成凝胶的大分子聚合过程中最后键合的时间。

5. **先驱物**(precursor): 所用的起始原料。

6. **金属醇盐**(metal alkoxide): 有机醇-OH上的H为金属所取代的有机化合物。

4.8.1 溶胶—凝胶法的基本概念

✚ **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。



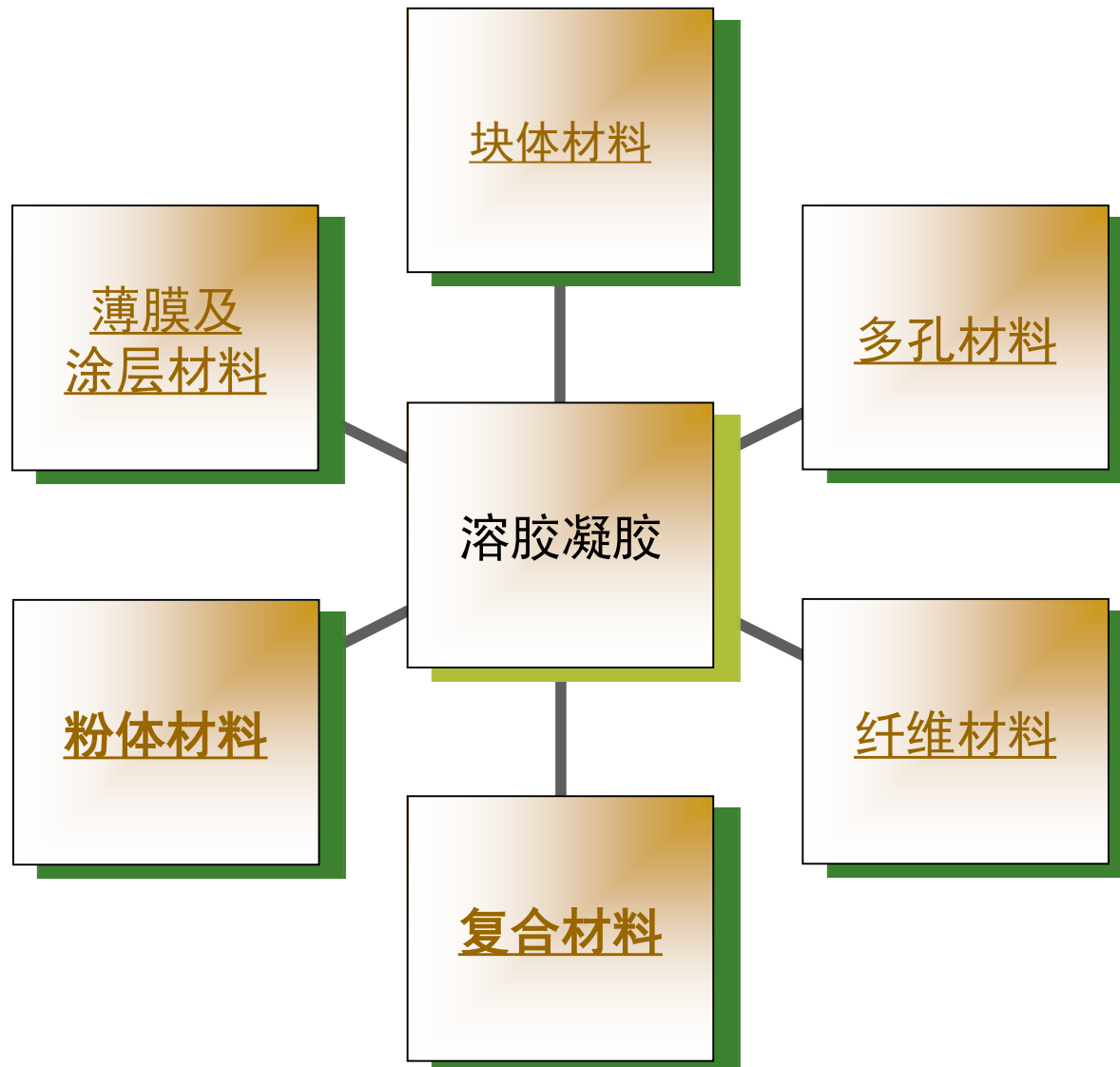
溶胶—凝胶法的优势

- 起始原料是分子级的能制备较均匀的材料
- 较高的纯度
- 组成成分较好控制，尤其适合制备多组分材料
- 可降低程序中的温度
- 具有流变特性，可用于不同用途产品的制备
- 可以控制孔隙度
- 容易制备各种形状纳米颗粒
- 可以制备薄膜、玻璃纤维、陶瓷纤维、涂层、玻璃等

溶胶—凝胶法的缺陷

- 原料成本较高(金属醇盐价格昂贵);
- 存在残留小孔洞;
- 存在残留的碳;
- 较长的反应时间;
- 有机溶剂对人体有一定的危害性;
- 所得半成品容易开裂（如薄膜），由于凝胶中液体量大，干燥时产生收缩引起;
- 制备薄膜或涂层时，厚度难以准确控制，薄膜厚度均匀性也很难控制;
- 对于含有多种金属离子的体系来说，获得没有絮凝的均匀溶胶，也很困难。

4.8.3 溶胶-凝胶法的适用范围

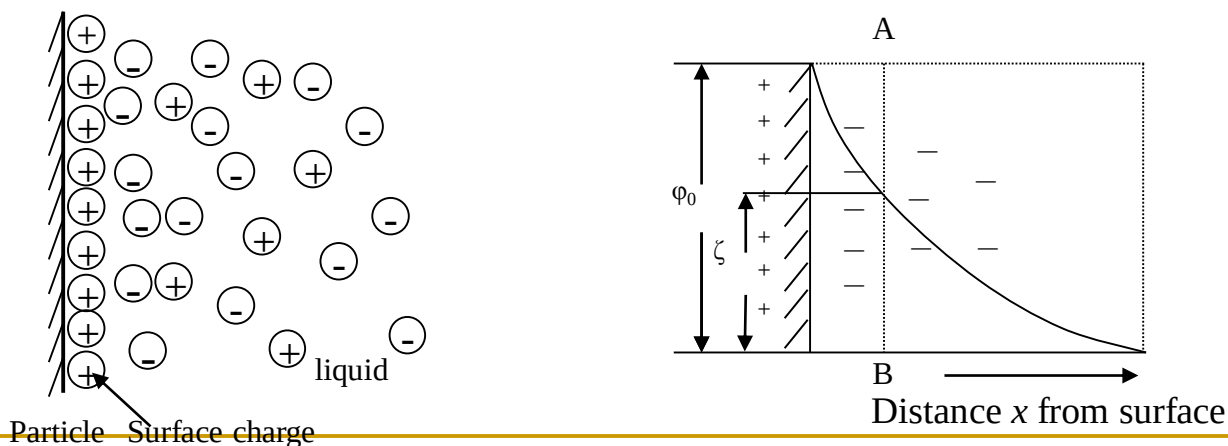


4.8.4 溶胶-凝胶法的基本原理

一、胶体稳定原理-DLVO理论

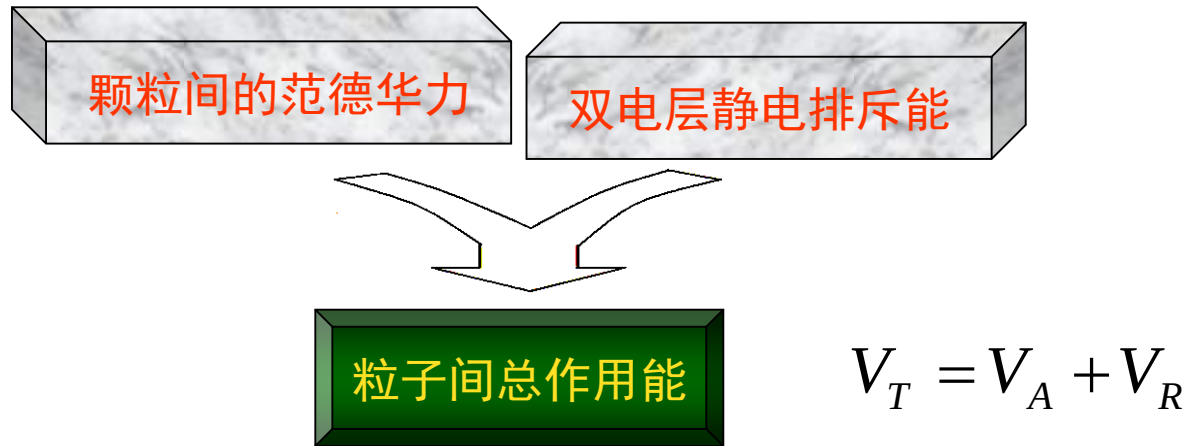
1、双电层与 ζ 电位

- 溶胶体系中，由于静电引力的存在会使溶液中的反离子向颗粒表面靠拢，并排斥同离子，固体表面电荷与溶液中反电荷形成了双电层结构。
- 被吸附的离子与固体表面结合牢固，固体和液体相对运动时，固体带动部分反离子一起滑动。**AB**面是发生电动现象时的实际滑动面，滑动面上的电位即 ζ 电位。 ζ 电位等于零时的pH点成为等电点。



4.8.4 溶胶-凝胶法的基本原理

胶体稳定原理-DLVO理论

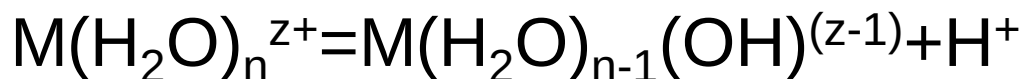


➤ 溶胶是固体或大分子颗粒分散于液相的胶体体系，具有很大的界面存在，界面原子的吉布斯自由能比内部原子高，**粒子间便有相互聚结从而降低表面能的趋势。**

➤ 增加体系中粒子间结合所须克服的能垒可使之在动力学上稳定。**增加粒子间能垒通常有三个基本途径：**(1)使胶粒带表面电荷；(2)利用空间位阻效应；(3)利用溶剂化效应。

4.8.4 溶胶—凝胶法的基本原理

- 溶剂化:



- 水解反应:

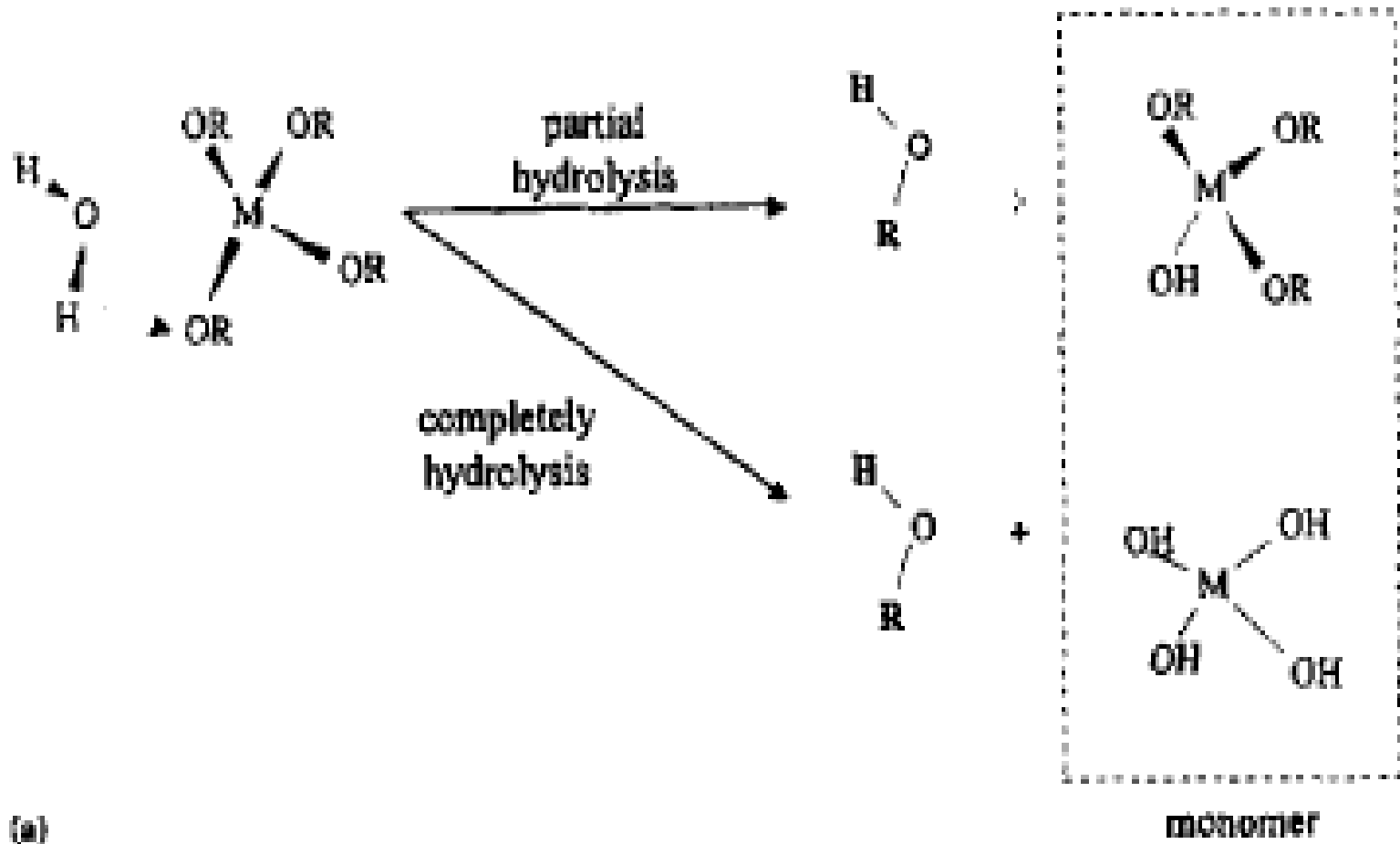


- 缩聚反应



溶胶—凝胶法的基本原理

— 水解反应机理



溶胶—凝胶法的基本原理

— 缩聚反应机理

Case I



condensation



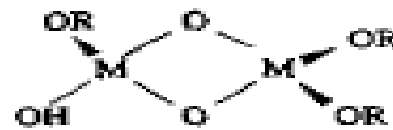
cross-link

chain-like structure

Case II



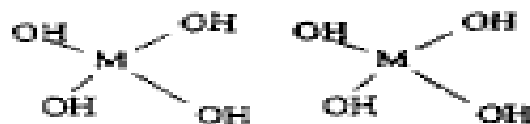
condensation



cluster

3-D structure

Case III



condensation



or/and



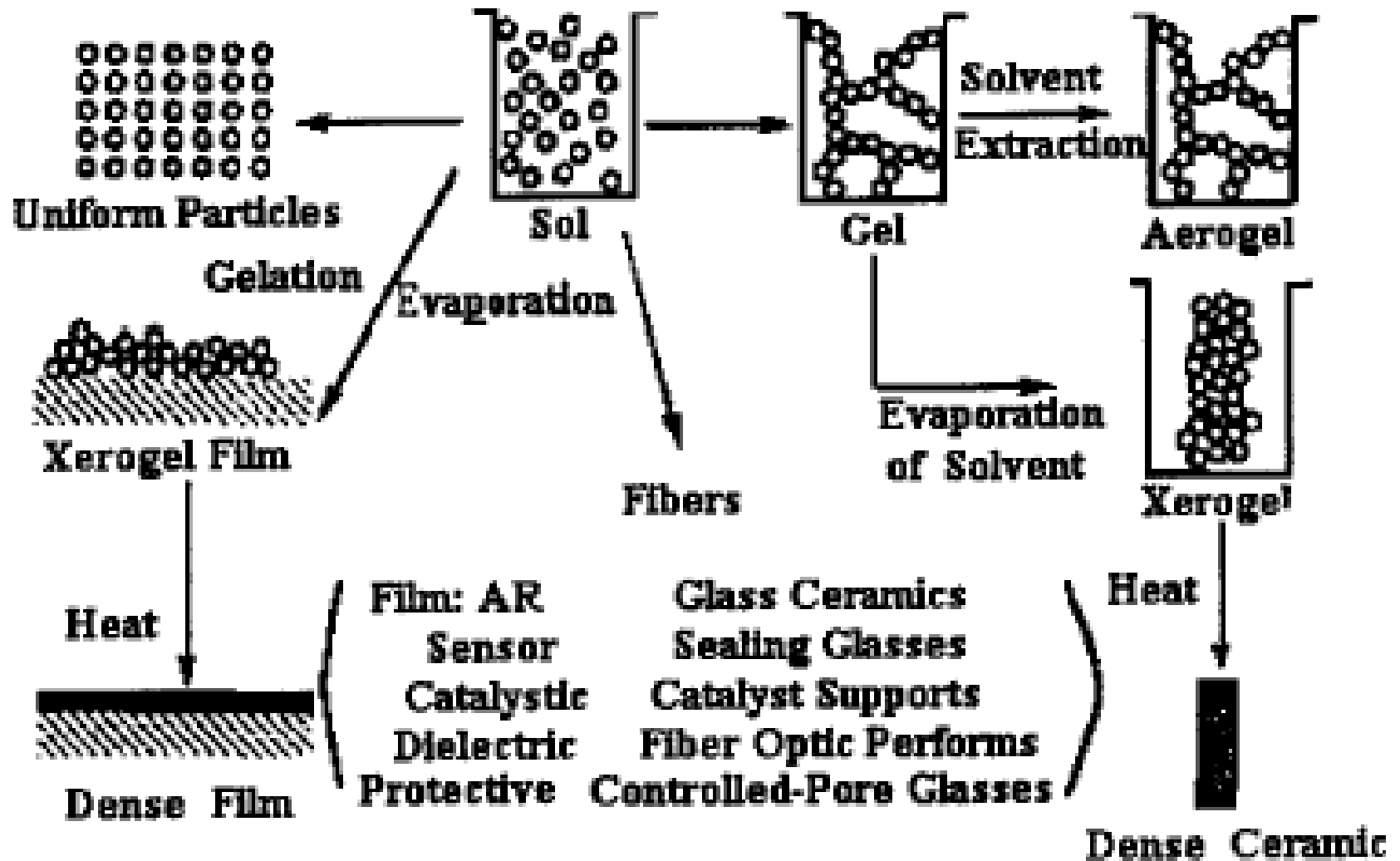
cluster

particle-like structure

polymer

(b)

溶胶—凝胶法的工艺过程



5、溶胶凝胶法分类

- 按其产生溶胶及溶胶向凝胶演变的过程机制可以分为：胶体粒子路线、有机聚合物路线和络合物法。

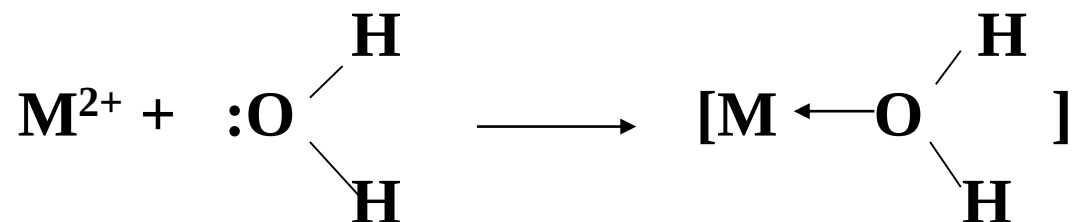
1) 胶体粒子路线：溶胶称粒子溶胶或物理胶，其制备过程称为DCS路线(Destabilization of Colloidal Solutions)。

采用无机盐或金属烷氧基化合物为前驱物，将盐或金属烷氧基化合物与过量的水反应得到凝胶状的氢氧化物沉淀，然后用电解质（常用酸）通过胶溶作用生成稳定的胶体。溶胶中微粒的大小依赖于过程的各种参数

特点：稳定，胶态粒子较大

(a)无机盐在水相中发生水解—聚合反应:

阳离子 M^{2+} 在溶剂中发生溶剂化反应: 水解反应:



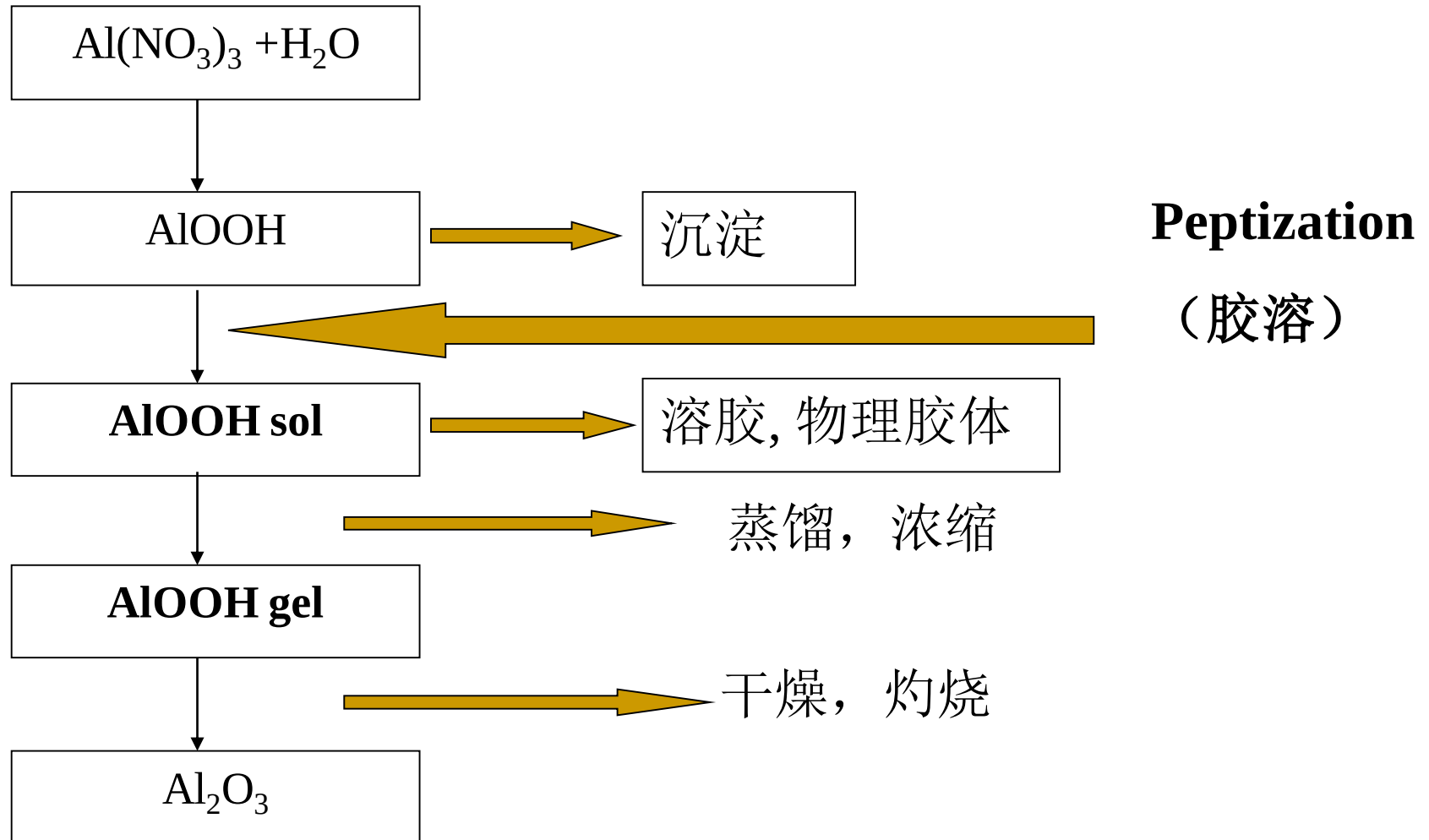
胶溶:



蒸发去溶剂, 缩合反应 (以羟基桥配聚合作用为例): 胶凝



例1. AlOOH sol

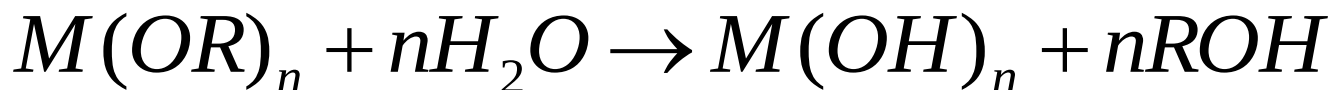


Peptization of AlOOH

2N硝酸量 (ml/100ml 胶体)	硝酸溶液 pH	胶体 pH	胶溶 H^+ 量 %
1: 100	1.70	4.42	0.998
2: 100	1.40	3.70	0.990
3: 100	1.22	3.56	0.995
7: 100	0.85	3.40	0.997
17: 100	0.47	3.22	0.998

(b)金属烷氧基化合物为前驱物

金属烷氧基化合物也称醇盐 ($M(OR)_n$ Alkoxide), 以它们为前驱物, 则需要将醇盐先溶于有机溶剂中, 再加过量水, 则发生水解反应形成氢氧化物或水合氧化物沉淀, 控制实验条件, 加入电解质使沉淀胶溶而获得溶胶:

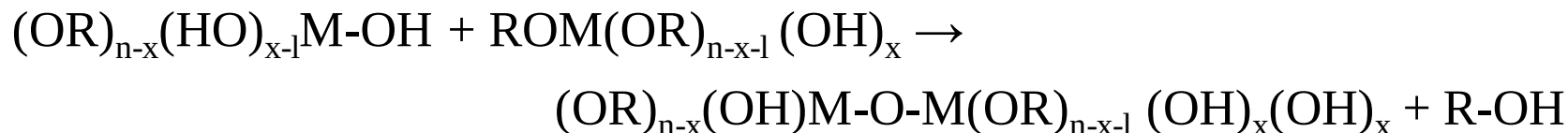


同样, 加入胶溶剂使之胶溶而成为溶胶,
然后去溶剂, 发生缩聚反应使之胶凝而成为凝胶

- 2)、**聚合物溶胶法（无机聚合物胶、化学胶）**
- 以金属醇盐为前驱物，同样，必须将醇盐溶于相应的有机溶剂中，然后控制加水量，使醇盐发生部分水解，接着进行聚合反应而形成溶胶。

溶胶-凝胶转变是以簇为单位通过缩合反应长大，直到这些胶体簇生成凝胶。**该路线可以得到比粒子胶更小的颗粒尺寸和更精细的结构**

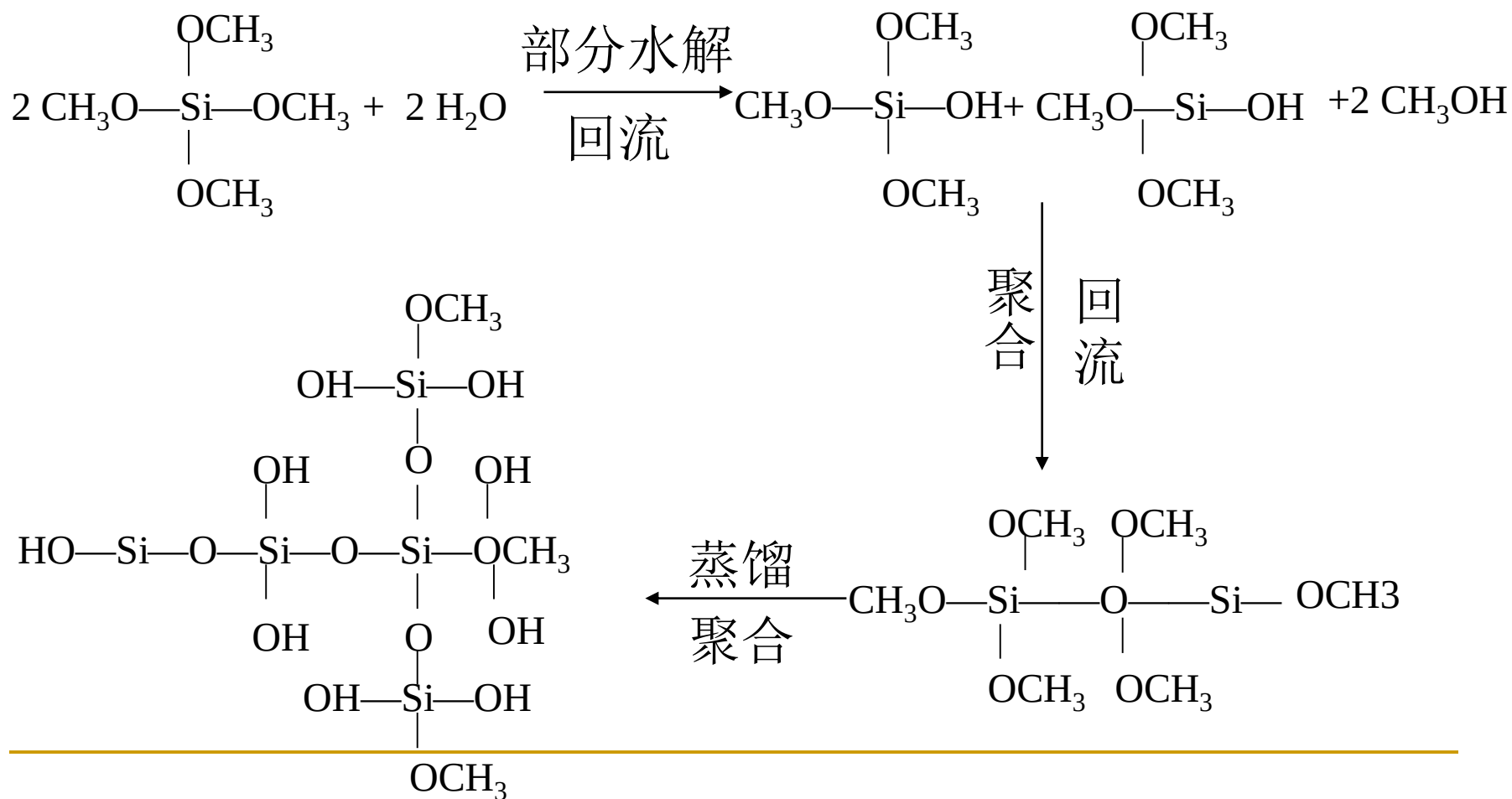
- 水解反应: $M(OR)_n + xH_2O \rightarrow M(OH)_x(OR)_{n-x} + xR-OH$
- 缩聚反应: $(OR)_{n-1}M-OH + HO-M(OR)_{n-1} \rightarrow (OR)_{n-1}M-O-M(OR)_{n-1} + H_2O$
- $m(OR)_{n-2} M(OH)_2 \rightarrow [(OR)_{n-2}M-O]_m + mH_2O$
- $m(OR)_{n-3} M(OH)_3 \rightarrow [(OR)_{n-3}M-O]_m + mH_2O + mH^+$
- 羟基与烷氧基之间也存在缩合反应：



溶胶凝胶合成中常用的醇盐

阳离子	$M(OR)_n$	阳离子	$M(OR)_n$
Si	$Si(OCH_3)_4$ $Si(OC_2H_5)_4$	Ge	$Ge(OC_2H_5)_4$
Al	$Al(O-iC_3H_7)_3$ $Al(O-sC_4H_9)_3$	Zr	$Zr(O-iC_3H_7)_4$
Ti	$Ti(O-iC_3H_7)_4$ $Ti(OC_4H_9)_4$ $Ti(OC_5H_7)_4$	Y	$Y(OC_2H_5)_3$
B	$B(OCH_3)_3$	Ca	$(OC_2H_5)_2$

以原硅酸甲酯为例



3)、络和物法:

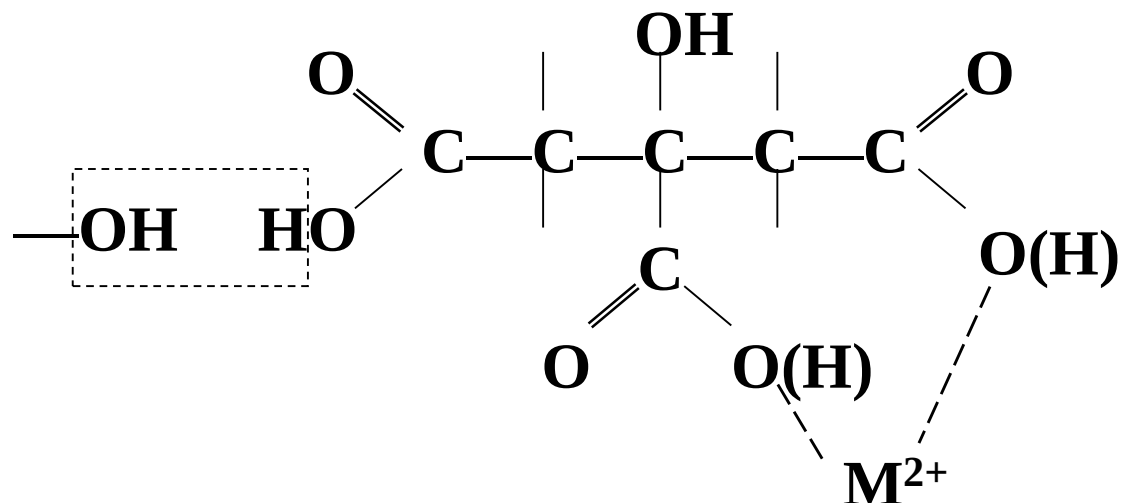
使金属离子和含羟基的羧酸形成螯合物，适当温度下缩合(使发生酯化反应)形成溶胶(Sol)，进一步蒸馏，除去生成的过量水，即进一步聚酯化反应、缩合，形成凝胶(gel)。

形成的凝胶有横向交联(3维)，还有非横向交联(非完整3维，易溶于水)。

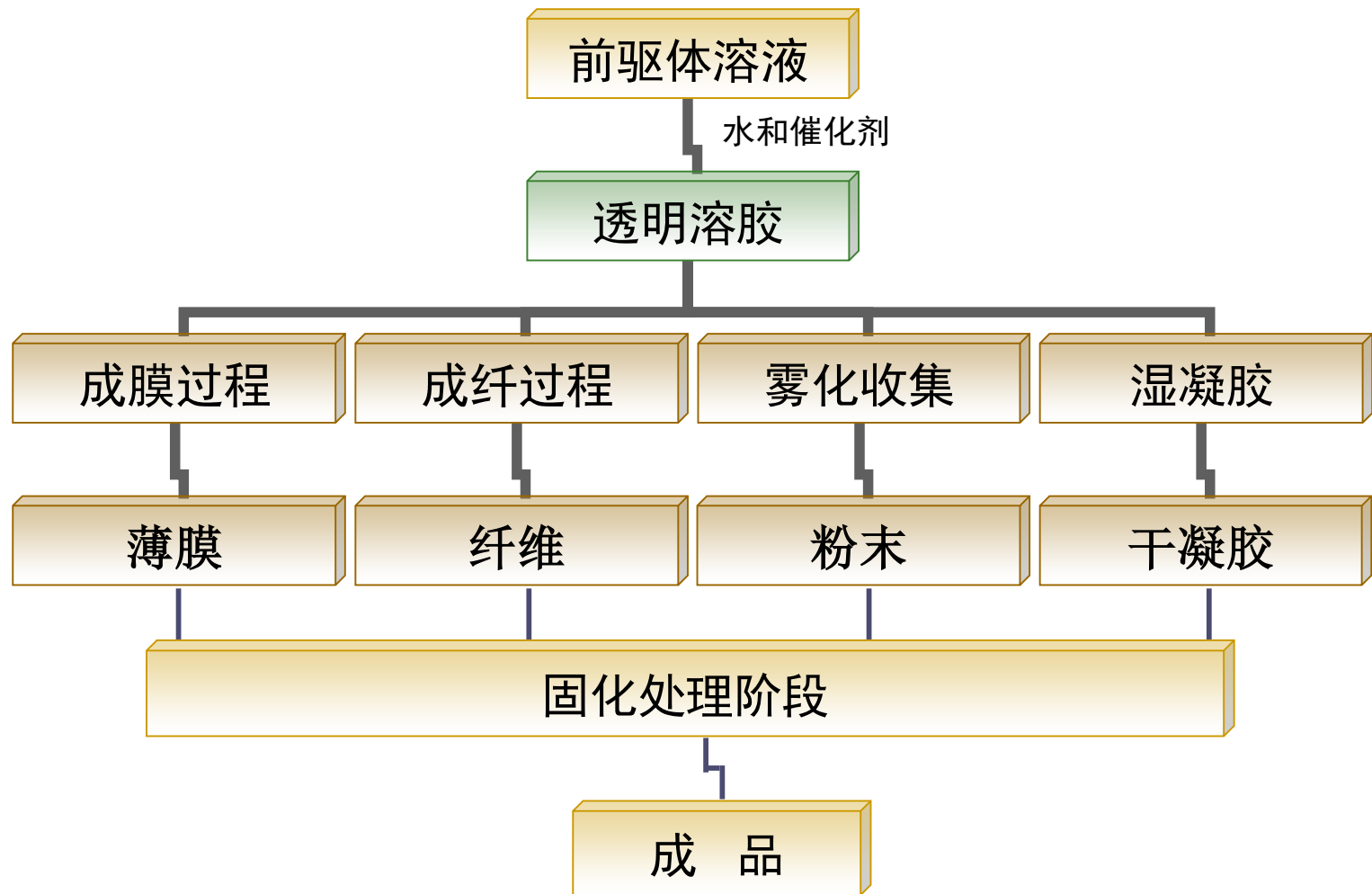
络合物溶胶-凝胶法（增加溶解度，降低水解速率）

使金属离子和含羟基的羧酸形成螯合物，适当温度下缩合（使发生酯化反应）形成溶胶（回流），进一步蒸馏，除去生成的过量水，进一步酯化、缩合，形成凝胶，然后干燥、灼烧成超微粉。

下面是常做原料用的柠檬酸的分子结构式：

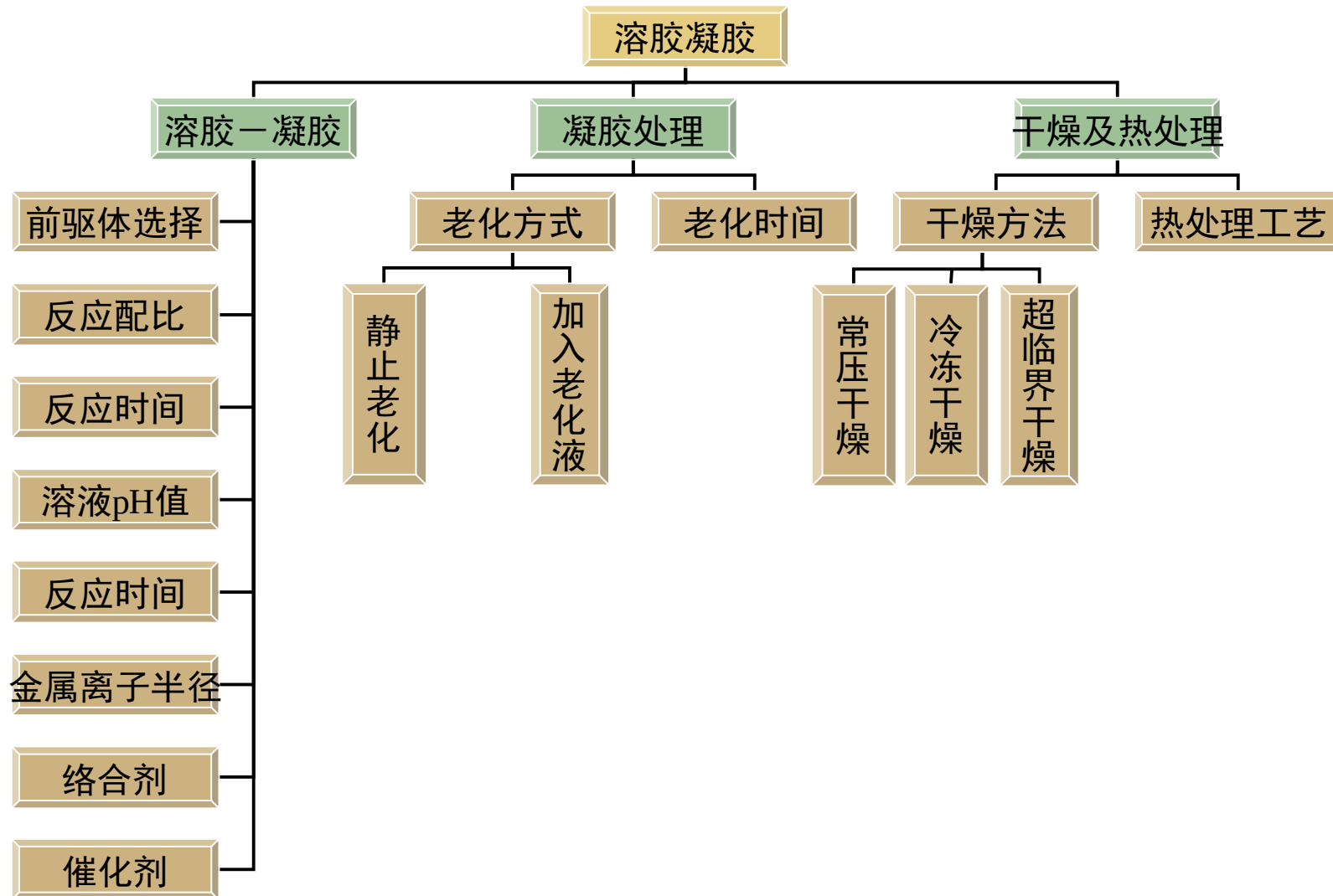


4.8.5. 溶胶-凝胶工艺过程



凝胶成型过程

4.8.5. 溶胶-凝胶工艺参数



金属醇盐的物理化学性质

表2 溶胶-凝胶原料的金属醇盐种类

金属醇盐	族	金属	醇盐实例
单金属醇盐	IA	Li, Na	$\text{LiOCH}_3(\text{s}), \text{NaOCH}_3(\text{s})$
	IB	Cu	$\text{Cu}(\text{OCH}_3)_2(\text{s})$
	IIA	Ca, Sr, Ba	$\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2(\text{s}), \text{Sr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2(\text{s}), \text{Ba}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2(\text{s})$
	IIB	Zn	$\text{Zn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2(\text{s})$
	IIIA	B, Al, Ga	$\text{B}(\text{OCH}_3)_3(\text{s}), \text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3(\text{s}), \text{Ga}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3(\text{s})$
	IIIB	Y	$\text{Y}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$
	IVA	Si, Ge	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4(\text{l}), \text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4(\text{l})$
	IVB	Pb	$\text{Pb}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4(\text{l})$
	VA	P, Sb	$\text{P}(\text{OCH}_3)_3(\text{l}), \text{Sb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3(\text{l})$
	VB	V, Ta	$\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3(\text{l}), \text{Ta}(\text{OC}_3\text{H}_7)_5(\text{l})$
	VI	W	$\text{W}(\text{OC}_2\text{H}_5)_6(\text{s})$
	稀土	La, Na	$\text{La}(\text{OC}_3\text{H}_7)(\text{s}), \text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3(\text{s})$
双金属醇盐		La-Al	$\text{La}[\text{Al}(\text{iso-OC}_3\text{H}_7)_4]_3$
		Mg-Al	$\text{Mg}[\text{Al}(\text{iso-OC}_3\text{H}_7)_4]_2, \text{Mg}[\text{Al}(\text{sec-OC}_4\text{H}_9)_4]_2$
		Ni-Al	$\text{Ni}[\text{Al}(\text{iso-OC}_3\text{H}_7)_4]_2$
		Zr-Al	$(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{Zr}[\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4]_2$
		Ba-Zr	$\text{Ba}[\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_9]_2$

表3 常用的金属醇盐

金属元素	金属醇盐
Si	$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4(\text{l})$, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4(\text{l})$, $\text{Si}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4(\text{l})$, $\text{Si}(\text{i-OC}_4\text{H}_9)_4$
Ti	$\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4(\text{s})$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4(\text{l})$, $\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4(\text{l})$, $\text{Ti}(\text{i-OC}_4\text{H}_9)_4(\text{l})$
Zr	$\text{Zr}(\text{OCH}_3)_4(\text{s})$, $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4(\text{s})$, $\text{Zr}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4(\text{s})$, $\text{Zr}(\text{i-OC}_4\text{H}_9)_4(\text{s})$
Al	$\text{Al}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3(\text{s})$, $\text{Al}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_3(\text{s})$, $\text{Al}(\text{i-OC}_4\text{H}_9)_3(\text{s})$

金属醇盐的物理特性

- M—O键的离子键分数。
- 烷氧基或芳香基(R)对氧原子的电子效应 对M—O键的极性影响。
- 金属原子要求尽可能地扩大其自身的配位数的性质，使得醇盐分子之间通过配位键而形成一定程度的齐聚或缔合(如图3-1)。

(1) 重要性：金属醇盐分子间产生缔合不仅影响醇盐自身的物化性质(溶解性、挥发性、粘度、反应动力学等)，而且影响到溶胶凝胶工艺过程和最终材料的均匀性。

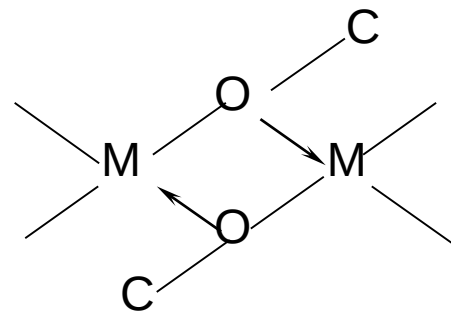


图3-1 烷氧基M-O-C键及缔合

缔合度随中心金属原子半径增大而增大，这是因为金属原子越大，它要求的配位数也越大。对于一价、二价金属元素醇盐，缔合度会更大。因为每一个金属原子仅结合一个或二个烷氧基团。

表3-5 $M(OEt)_4$ 缔合度随中心金属原子M大小的变化

化合物	$Ti(OEt)_4$	$Zr(OEt)_4$	$Hf(OEt)_4$	$Th(OEt)_4$
共价半径/Å	1.32	1.45	1.44	1.55
缔合度	2.4	3.6	3.6	6.0

表3-6 $M(OEt)_4$ 缔合度随烷基碳链长度和支链的变化

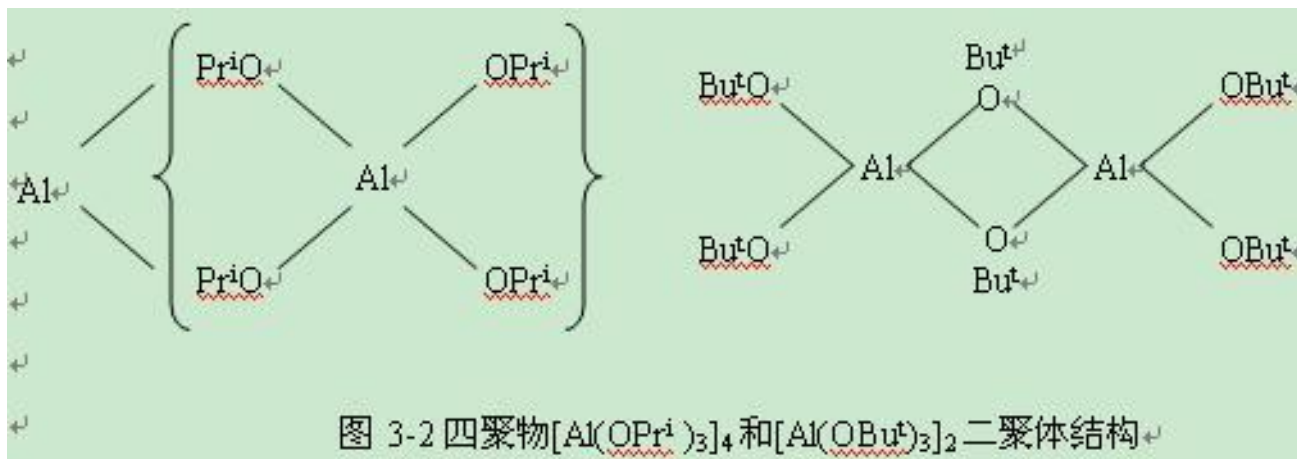
化合物	Et	Bu ⁿ	Bu ^s	Bu ^t	$CH_3(C_2H_5)_3$	$(C_2H_5)_3CH$	$(CH_3)_2(C_2H_5)C$
$Ti(OR)_4$	2.4	3.0	—	1.0	1.4	1.0	1.0
$Zr(OR)_4$	3.6	3.4	—	1.0	—	2.0	1.0
$Al(OR)_3$	4.1	3.9	2.4	1.95	4.0	2.08	1.97

4)有些醇盐溶解在醇盐中的齐聚程度与溶液浓度和溶剂特性有关。

1958年，D.C.Bradley在研究了多种金属醇盐的性质后，提出了一个简单的有关齐聚物结构的理论：“在满足所有原子有较高配位数的前提下，醇盐化合物将采用尽可能小的结构单元”（见表3-7）。

表3-7 金属醇盐的立体化学和缔合度

以铝醇盐的结构为例说明上述理论。R. C. Mehrotra等发现，由于位阻效应，异丙醇铝分子中铝的配位数为6，形成四聚物 $[\text{Al}(\text{OPr}^i)_3]_4$ ；而对于叔丁醇铝，由于受到庞大的叔丁氧基的空间位阻因素的影响，铝的配位数下降为4，形成 $[\text{Al}(\text{OBu}^t)_3]_2$ 二聚体，它们的结构如图3-2所示。



(2) 挥发性

金属醇盐的挥发性取决于烷氧基的大小和形状、中心原子的电负性和原子半径，这些因素将影响到M—O—C键的极性、金属醇盐的齐聚程度和分子间范德华力。

- 正烷基链缩短，挥发性增加；
- 烷基支链数增多使挥发性增大的效果不很明显
- 缔合度越大，挥发性越低。

(3) 粘度

金属醇盐的粘度受其分子中烷基链长和支链及缔合度的影响。

高缔合的醇盐化合物的粘度大于单体的或低齐聚的醇盐。

溶液的粘度主要取决于溶液浓度、溶剂的种类以及溶剂与醇盐分子间的相互作用、醇盐水解和缩合程度等诸因素的影响。

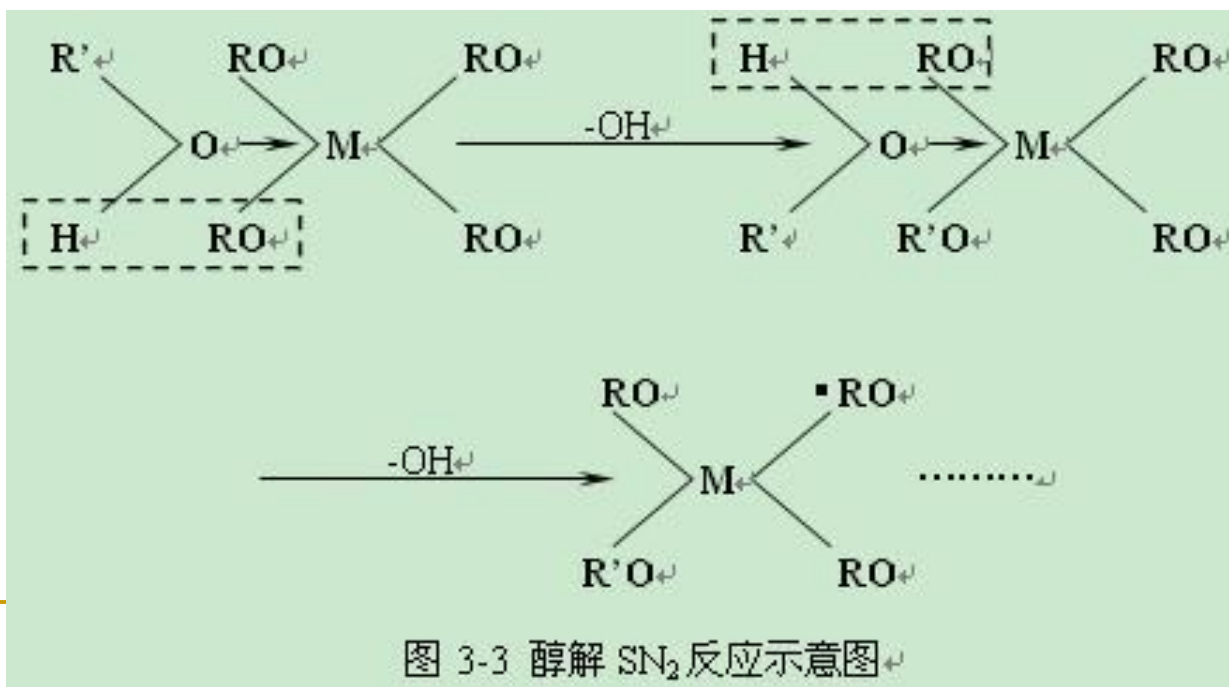
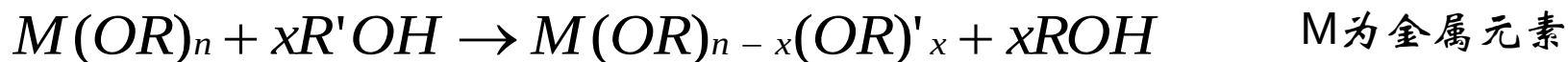
表3-9 几种钛醇盐的粘度值

Ti(OR) ₄ 中的R官能团	乙烷基	丙烷基	丁基	戊基	己基	四丁基	烯丙基	异丁烷
粘度（泊）	0.446	1.6135	0.6174	0.7924	0.6490	0.0355	0.6225	0.9740

金属醇盐的化学性质

(1) 醇解反应

醇解反应也称烷基置换反应，通常分为两种情况，一种情况是醇盐溶解在相应的母醇中，另一种情况则是溶解在与醇盐具有不同烷基的醇中。



影响因素：

1 受位阻因素的影响

反应速度依 $\text{MeO} > \text{EtO} > \text{Pr}^i\text{O} > \text{Bu}^t\text{O}$ 顺序下降。

2 还受中心金属原子的化学性质影响

硼醇盐与伯醇盐能完全反应，但不能与叔丁醇完全反应。

硅醇盐的醇解反应很慢，需要有酸或碱催化剂。

锡醇盐反应很快，无须任何催化剂就能使反应进行完全。

(2) 醇盐分子间的缔合反应

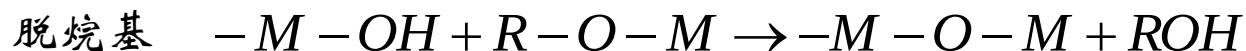
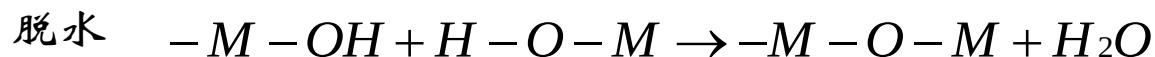
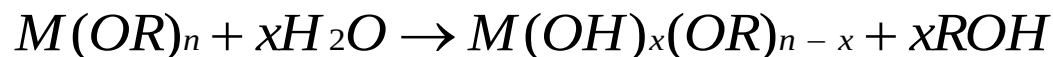
Dislich和其后的Mukherjee认为多种醇盐溶解在醇溶剂中时，醇盐分子间会发生缔合反应，这**对于合成分子级的多组分材料具有重要的意义**

。

方法：多核醇盐络合物可以在溶液中形成。己知道，电负性不同的元素或电负性接近但能增加配位数形成络合物的元素醇盐分子之间能发生缔合反应。在无水条件下，用电负性较大的元素的醇盐滴定电负性较小的元素的醇盐可生成金属醇盐。

意义：多核金属醇盐是溶胶-凝胶法制备有化学计量的氧化物系统的很有意义的原料。

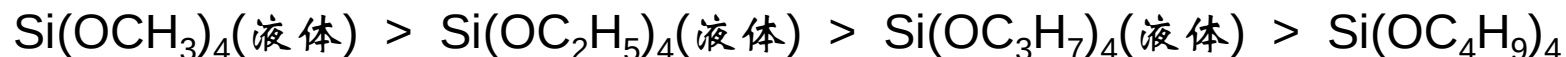
(3) 水解和缩聚反应



说明：

A分解速率和有机基团的大小有密切的关系，一般有机基团越大，分子量越大，则相应的水解速率越小。

例如：



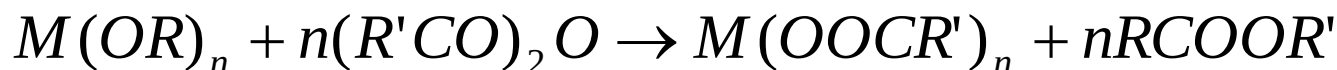
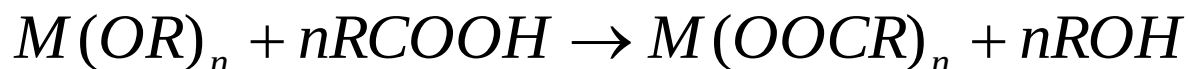
B、上述三个反应几乎是同时发生的，因此，独立地描述水解和缩聚反应过程是不可能的。

C、利用醇盐上述反应特性，在一定程度上使用合适的化学计量配比以内的水量即可控制水解程度，而产生一些称之为氧化物醇盐 $[\text{MO}_x(\text{OR})_{y-2x}]_n$ 的聚合物，例如， $\text{Ti}_7\text{O}_4(\text{Oet})_{20}$ 等。

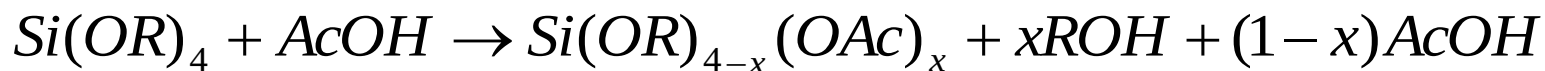
D、另外，使用合适的工艺参数，控制醇盐水解、缩聚程度，可制得“预期”结构的材料。

(4) 金属醇盐与有机酸或酸酐的反应

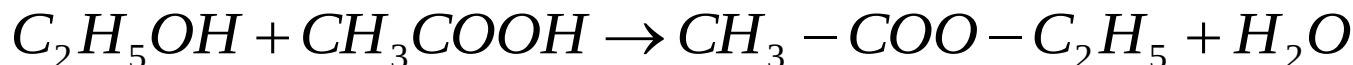
反应通式可由以下表示：



在溶胶-凝胶法中用有机酸来对金属醇盐进行化学改性。例如， $Ti(OBu)_4$ 很容易水解而产生沉淀，而用乙酸进行改性后，则较容易得到稳定的溶胶。



式中，X的值一般都要小于1。过量的乙酸反而与醇发生酯化反应：



4.8.5. 溶胶-凝胶工艺参数

溶胶-凝胶法的基本过程

1. 醇盐水解方法

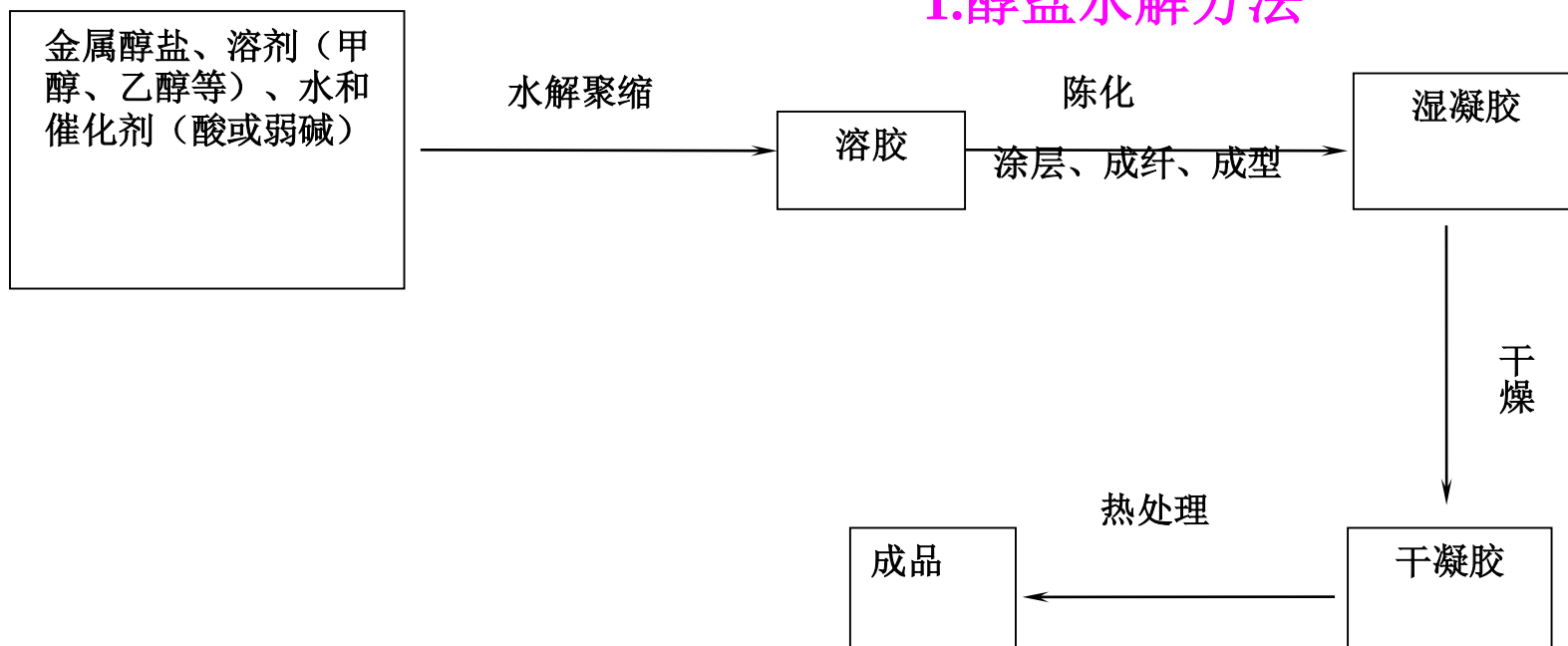


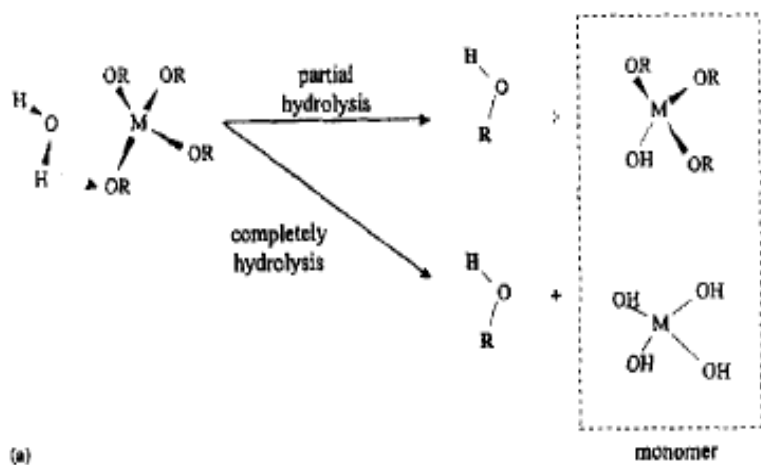
图1-1 醇盐溶胶-凝胶法基本工艺过程示意图

(1) 首先制取含金属醇盐和水均相溶液，以保证醇盐的水解反应在分子的水平上进行。由于金属醇盐在水中的溶解度不大，一般选用醇作为溶剂，醇和水的加入应适量，习惯上以水/醇盐的摩尔比计量。

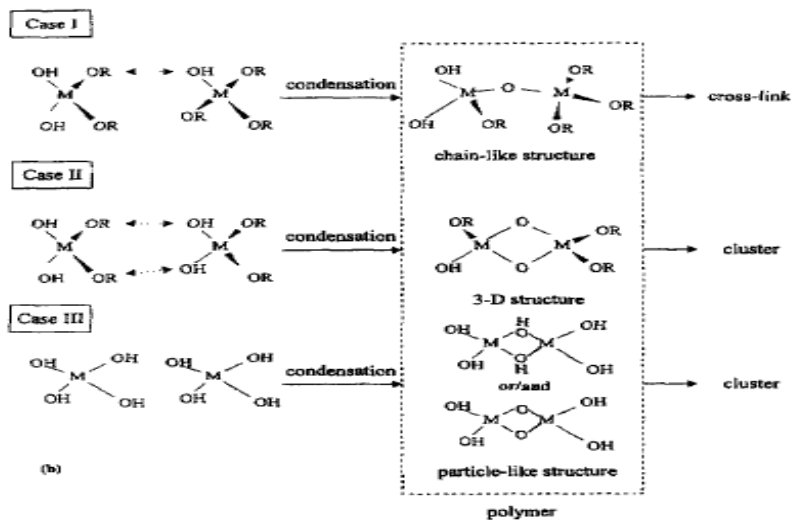
为保证前驱溶液的均相性，在配制过程中需施以强烈搅拌。

(2) 第二步是制备溶胶。

金属醇盐的水解反应和缩聚反应是均相溶液转变为溶胶的根本原因，控制醇盐的水解、缩聚的条件如：**加水量、催化剂和溶液的pH值以及水解温度**等，是制备高质量溶胶的前提；



水解反应



缩聚反应

(3) 第三步是将溶胶通过陈化得到湿凝胶。溶胶在敞口或密闭的容器中放置时，由于溶剂蒸发或缩聚反应继续进行而导致向凝胶的逐渐转变，此过程往往伴随粒子的ostward熟化，即因大小粒子溶解度不同而造成的平均粒径增加。

(4) 第四步是凝胶的干燥：冷冻干燥或超临界干燥。薄膜容易开裂。

(5) 最后对干凝结胶进行热处理。

4.8.5. 溶胶-凝胶工艺参数

1. 溶剂的选择

- 同一醇盐，由于选用的溶剂不同，其溶解度、水解速率和胶凝时间都会随之变化。
- 溶剂的饱和蒸气压高，易挥发，则干燥速度快，但也容易引起凝胶开裂。
- 溶剂的表面张力是决定凝胶内毛细管力大小的一个因素，因而也对凝胶的开裂有影响。
- 金属醇盐 醇解。

2.加水量的影响

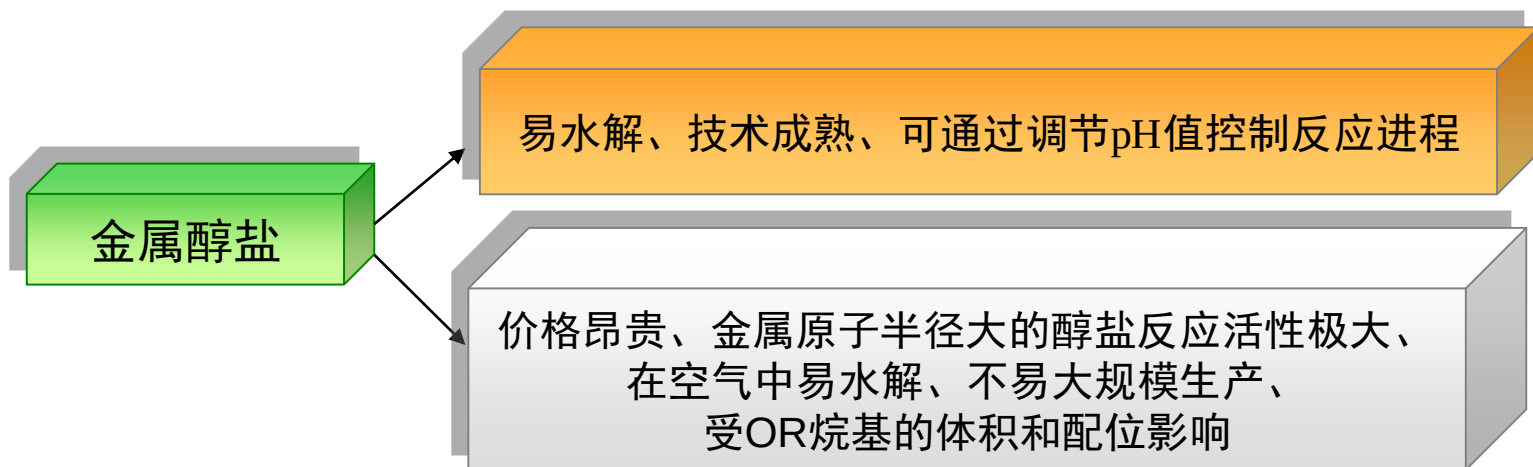
加水量对醇盐水解缩聚物的结构有重要的影响。加水量少，醇盐分子被水解的烷氧基团少，水解的醇盐分子间的缩聚易形成低交联度的产物，反之则易于形成高度联交的产物。

加水量与所制备的溶胶的粘度和胶凝时间、及水解有关。

随水量增大，胶体的浓度下降，胶凝时间延长。

4.8.5. 溶胶-凝胶工艺参数

3. 前驱体选择及浓度



- 同一种元素的不同醇盐的水解速率不同。

Chen等发现，用 $\text{Si}(\text{OR})_4$ 制备的 SiO_2 溶胶的胶凝时间随R基中C原子数增加而增大，这是因为随烷基中碳原子数增加，醇盐的水解速率下降。

- 在制备多组分氧化物溶胶时，不同元素醇盐的水解活性不同。但如果选择合适的醇盐品种，可使它们的水解速率达到较好的匹配，从而保证溶胶的均匀性。

4.8.5. 溶胶-凝胶工艺参数

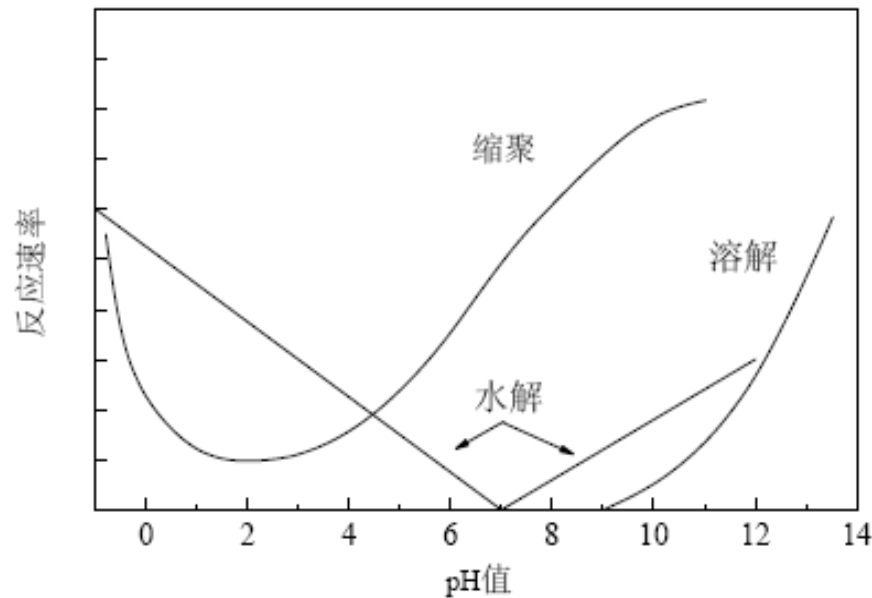
4. pH值的影响

- 1) 为调整溶胶的pH值而加入的酸或碱实际上起催化剂的作用。
- 2) 由于催化机理不同，对同一种醇盐的水解缩聚，酸催化和碱催化往往产生结构和形态不同的水解产物。因而，选择适宜的催化剂十分重要。

以正硅酸乙酯(TEOS)为例，酸催化时，醇盐水解系由 H_3O^+ 的亲电机理引起，水解速度快，但随水解进行，醇盐水解活性因其分子上一OR基团数量减少而下降，因而很难形成 $\text{Si}(\text{OH})_4$ ，其缩聚反应在完全水解前，即 $\text{Si}(\text{OR})_4$ 完全转变为 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 前已开始，因而缩聚产物的交联度低，易于形成一维的链状结构。而碱催化时，水解系由 $-\text{OH}$ 的亲核取代引起，水解速度较酸催化慢，但醇盐水解活性却随分子上基团数量减少而增大。因而所有4个 $-\text{OR}$ 基团很容易完全转变为 $-\text{OH}$ 基团，即容易生成 $\text{Si}(\text{OH})_4$ ，进一步缩聚时，便生成了高交联度的粒子沉淀。

4.8.5. 溶胶-凝胶工艺参数

4. pH值的影响 → 催化剂



pH值对TEOS水解、缩聚反应速率的影响

4. pH值的影响—催化剂的种类

由于催化机理不同，对同一种醇盐的水解缩聚，酸催化和碱催化往往产生结构和形态不同的水解产物。因而，选择适宜的催化剂十分重要。

以TEOS为例：

酸催化时，醇盐水解由 H_3O^+ 的亲电机理引起，水解速度快，缩聚反应是速率决定步骤。随水解进行，醇盐水解活性随分子上烷氧基数量减少而下降，因而很难完全水解；另外，位于末端的硅原子由于电子方面的原因优先发生反应，聚合产物交联度低，易生成少支链高聚物链状结构。

碱催化时，水解由 OH^- 亲核取代引起，聚合速度较酸催化快，水解速率较小，聚合速率成为决定步骤。但水解活性却随分子上羟基数量减少而增加，容易完全水解；另外，位于团簇中央的硅原子优先反应，因而易于生成多支链球形凝胶颗粒。

在制备纤维的溶胶-凝胶过程中，必须选用酸催化剂。

4. pH值的影响

3) 催化剂的加入量也很重要。

如 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 的水解速度很快，加水时很容易生成沉淀，但加入足量盐酸，使溶液保持一定的pH值，即使将所需的水量一次加入，也能获得稳定的溶胶。

4) 在粒子溶胶中，加入的酸或碱往往也是使粒子均匀分散形成胶体体系的胶溶剂。粒子因表面吸附溶液中的 H^+ 或 OH^- 荷电形成稳定的溶胶。显然，胶溶剂有一最佳加入量，加入量过低，会造成粒子的沉淀，过高会造成粒子的团聚，在一些要求粒子粒径小且粒径分布均匀的应用中，胶溶剂的加入量是制备溶胶时须加以重视的一个参数。

4.8.5. 溶胶-凝胶工艺参数

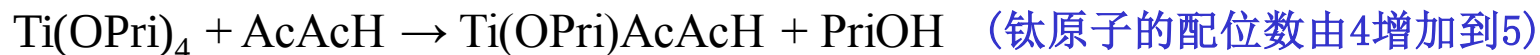
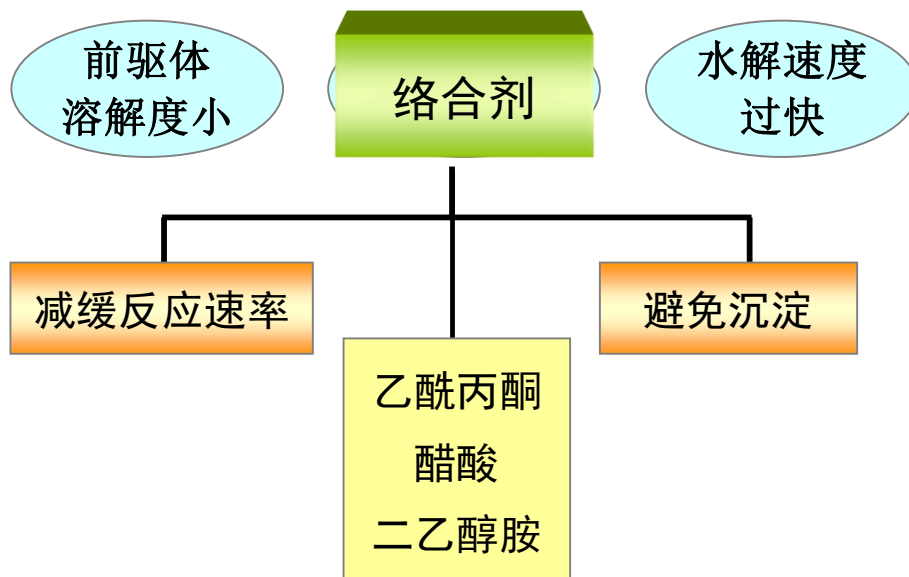
5. 反应温度的影响

- 反应温度对凝胶时间以及是否凝胶有直接关系
- 升高温度可以缩短体系的凝胶时间
- 提高温度对醇盐的水解有利

对水解活性低的醇盐（如硅醇盐），常在加热下进行水解，当体系的温度升高后，体系中分子的平均动能增加，分子运动速率提高，这样就提高了反应基团之间的碰撞的几率，而且可以使更多的前驱体原料成为活化分子，这相当于提高了醇盐的水解活性，从而促进了水解反应的进行，最终缩短了凝胶时间。

4.8.5. 溶胶-凝胶工艺参数

6. 络合剂的使用



在水解初期，(OPri)配位体首先被水移走，然而AcAc配位可保持时间相当长的时间，甚至大量的水不能去除，在水解反应最后，仍有少量的钛原子与AcAcH键合，这些配位体阻止了进一步的聚合，形成稳定的胶体溶液

4.8.5. 溶胶-凝胶工艺参数

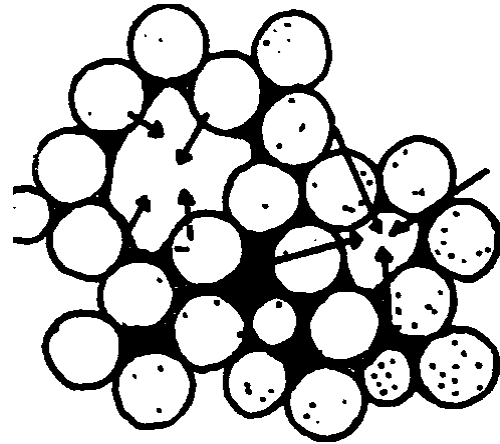
7. 凝胶干燥过程的影响因素与控制:

干燥过程是溶胶-凝胶中最耗时的工序!

- 普通干燥过程: 湿凝胶→干凝胶

-

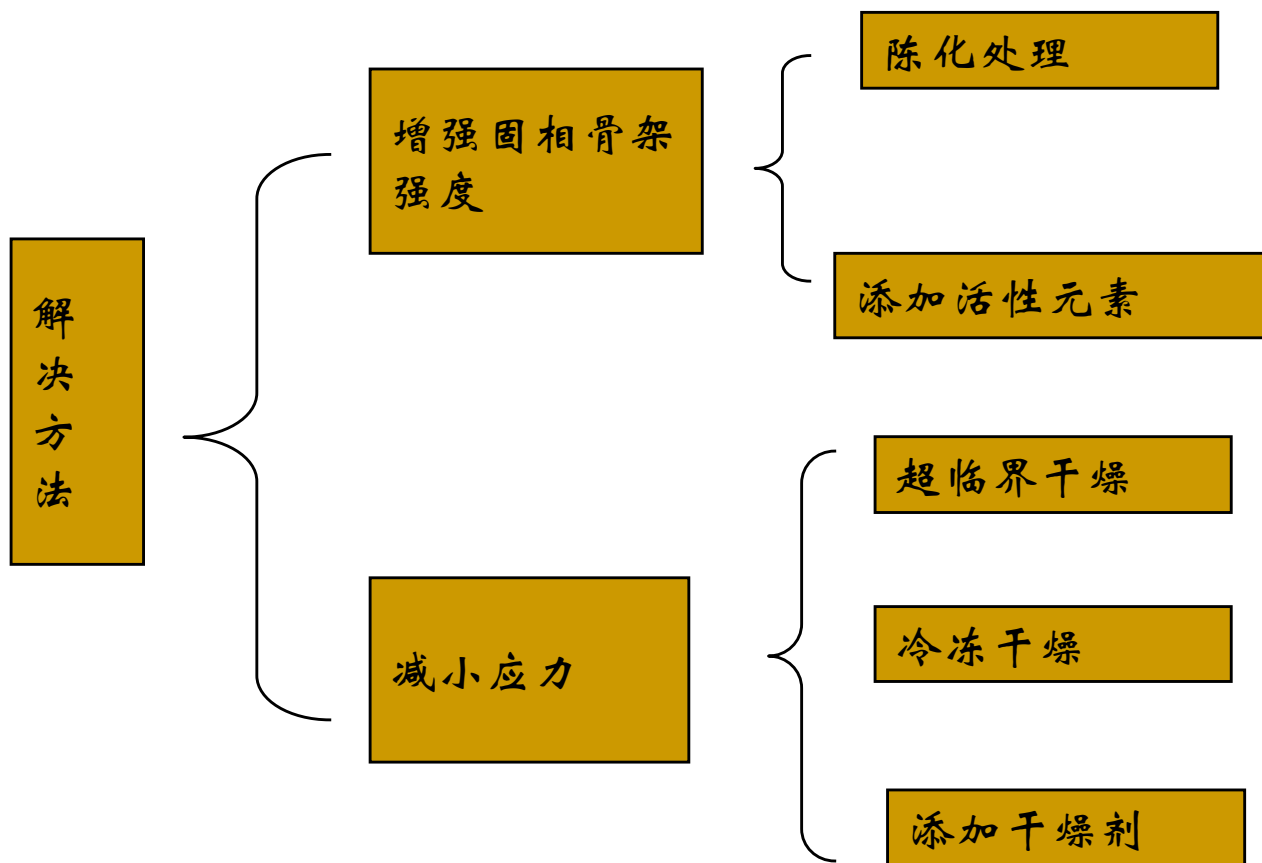
毛细管压力



- 原因: 干燥过程发生固、液体的迁移挥发, 而引起内应力。

流体在气液相交界面上存在着表面张力

4.8.5. 溶胶-凝胶工艺参数



思考题：

1. 何谓溶胶？其与真溶液的主要区别。
2. 采用溶胶凝胶法制备陶瓷粉体的主要步骤，该方法的优缺点。
3. 粒子溶胶路线与无机聚合物路线的主要区别
4. 试写出以钛酸正丁酯为前驱体，采用控制水解的方法（无机聚合物溶胶）制备TiO₂纳米粉体的工艺流程和需要考虑的主要条件。
5. 超临界干燥和冷冻干燥的定义及异同点。
6. 试写出Si(OC₂H₅)₄的加水分解反应方程式。