

溶胶凝胶自燃烧法合成金属与合金材料研究进展

张新伟 华正和 蒋毓文 杨绍光

Progress in sol-gel autocombustion synthesis of metals and alloys

Zhang Xin-Wei Hua Zheng-He Jiang Yu-Wen Yang Shao-Guang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 098101 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.098101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.098101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I9>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

钛酸锶钡纳米管的制备及其红外吸收性能研究

Preparation of BST nanotube and its infrared absorption properties

物理学报.2015, 64(11): 118101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.118101>

离子镀制备 Cr/W 混合过渡层的氘气辐照效应研究

Irradiation effect of deuterium or hydrogen on Cr/W mixed transitional layers prepared by double ion beam deposition

物理学报.2015, 64(2): 026101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.026101>

铌对钨中氦行为影响的第一性原理研究

Effects of niobium on helium behaviors in tungsten: a first-principles investigation

物理学报.2014, 63(4): 046103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.046103>

两相钛合金再结晶退火组织与织构演变的蒙特卡罗模拟

Monte Carlo simulations of microstructure and texture evolution during annealing of a two-phase titanium alloy

物理学报.2013, 62(18): 186103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.186103>

采用 Al/TaN 叠层电极提高 Si 基 Ge PIN 光电探测器的性能

Improvement on performance of Si-based Ge PIN photodetector with Al/TaN electrode for n-type Ge contact

物理学报.2012, 61(18): 186105 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.186105>

专题: 庆祝南京大学物理学科成立 100 周年

溶胶凝胶自燃烧法合成金属与合金材料研究进展*

张新伟 华正和 蒋毓文 杨绍光†

(南京大学物理学院, 固体微结构物理国家重点实验室, 人工微结构科学与技术协同创新中心, 南京 210093)

(2014 年 12 月 30 日收到; 2015 年 2 月 17 日收到修改稿)

本文综述了溶胶凝胶自燃烧法制备金属与合金材料的研究进展, 详细介绍了该方法的实验原理和技术路线, 通过实例介绍了该方法在制备金属和合金材料中的具体应用. 通过这一系列的工作介绍, 我们证实可以把传统的溶胶凝胶法制备氧化物材料的技术拓展到金属与合金材料的制备, 希望能够对材料研究的实验工作有所帮助.

关键词: 溶胶凝胶, 自燃烧, 金属与合金, 磁性材料

PACS: 81.20.Fw, 81.20.Ka, 61.82.Bg, 75.50.Cc

DOI: 10.7498/aps.64.098101

1 引言

金属与合金在建筑业、制造业以及人们的日常生活中有着广泛的应用, 其重要性不言而喻. 金属磁性材料是金属材料很好的例子, 如金属 Fe, Co, Ni 或者它们的合金, 以及它们与氧化物组成的复合材料, 在许多领域都有重要的应用: 例如高密度磁记录、磁性吸波、磁致热治疗、磁性催化、环境治理等. 传统的金属磁性纳米材料的合成方法有: 共沉淀法、化学气相沉积法、化学还原法、声化学法、微波法、激光热解法、氢气退火法、热蒸发冷凝法等^[1-4].

溶胶凝胶法是材料制备的常用方法, 它具有工艺简单、设备价格低廉、节约能源、材料的掺杂范围广泛、反应过程易于控制等优点; 更重要的是这种方法能够在原子分子层次上实现均匀混合, 对于制备均匀材料和均匀掺杂具有特别的优势, 使得在其发明一百多年以来, 在材料制备领域得到了非常广泛的应用^[5-8]. 但是一直以来, 溶胶凝胶方法基本被局限在氧化物材料的合成制备方面. 自燃烧法也是材料合成的常用方法^[9-12], 它的最大特点是利用反应过程中的持续放热从而实现整个反应过程

的自我维持, 除了最初的点燃程序之外, 反应过程中不需要额外提供能量, 这在大规模生产中可以有效地节约能源.

人们把溶胶凝胶和自燃烧两种制备材料的方法结合起来, 利用两种方法的优点, 提出了一种新型的材料制备的方法: 溶胶凝胶自燃烧法 (sol-gel autocombustion)^[13]. 由于这种方法的种种优势, 该方法被提出之后, 在金属氧化物的合成方面得到了广泛应用^[14-17], 取得了大量的研究成果. 最近几年, 经过我们研究小组的研究探索, 成功地把溶胶凝胶自燃烧法拓展到金属与合金材料的制备方面, 合成了多种金属及合金材料^[18], 并研究了相关材料的性质. 在溶胶凝胶自燃烧法合成金属与合金材料的研究中, 国内研究者主要侧重于实验参数调控、产物形貌、磁学性质等基础研究; 而国外研究者主要侧重于材料的应用研究. 本文结合我们前期的实验工作, 就溶胶凝胶自燃烧方法的技术、原理、条件优化, 以及该方法在多种材料的合成与应用方面的研究进展做一个简单综述.

2 溶胶凝胶自燃烧法

溶胶凝胶自燃烧法是一种结合了传统溶胶凝

* 江苏省自然科学基金 (批准号: BK2009245) 和国家自然科学基金 (批准号: 61176087) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: sgyang@nju.edu.cn

胶法和自燃烧法的新型材料合成方法,传统溶胶凝胶法和自燃烧法的优点在溶胶凝胶自燃烧法中得到保留,同时,该方法还弥补了传统溶胶凝胶法和自燃烧法各自的不足之处.在利用传统溶胶凝胶法制备材料时,需要外界提供高温环境和长时间的退火过程;自燃烧法过程中化学反应产生的热量,刚好可以提供高温环境.在利用传统自燃烧法制备材料时,原料的混合是一系列机械过程(比如固体原料的搅拌、压制等)^[19],费时费力而且混合效果不好;溶胶凝胶法却能够非常简单地实现原料的原子分子级均匀混合.溶胶凝胶自燃烧法制备氧化物的反应利用了两者的优势,现在我们进一步利用了反应中产生的还原性气氛在自身高温环境下的还原作用,把这种方法拓展到金属材料的制备领域.

2.1 典型的实验方法和技术路线

典型的溶胶凝胶自燃烧法合成金属与合金材料的流程图如图1所示.以溶胶凝胶自燃烧法合成金属Ni的过程为例,图1可以表述如下:第一步,把5 mmol的硝酸镍($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶解在30 ml蒸馏水中,用磁力搅拌器搅拌,彻底溶解.第二步,加入5 mmol的柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$),继续搅拌,直到获得澄清透明溶液,接着一边搅拌一边缓慢地滴入氨水调节pH值(当溶液中出现的沉淀随着搅拌消失速度变慢的时候即可,此时测pH值一般为6—7之间).第三步,把调节好pH值的溶液倒入塑料烧杯,放入烘箱中,在90 °C到95 °C下烘干得到亮绿色的透明干凝胶.第四步,将制得的干凝胶放在石英管中,再把石英管放在水平管式炉中,在氮气或氩气保护下点燃干凝胶.点燃后可以观察到石英管内有大量白色气体涌出,把产生的气体通入盛有水的烧杯,可以看到水中有大量气泡冒出.第五步,当不再有气体释放时,在惰性气体保护下关掉炉子或将石英管中装有产物的区域移出炉腔便于冷却.第六步,样品冷却到室温后便可以取出,得到蓬松状样品.整个过程无需利用 H_2 等还原性气体进行退火处理,工艺简单,操作方便.

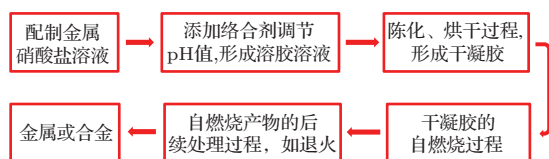


图1 溶胶凝胶自燃烧法合成金属与合金的流程图^[18]

Fig. 1. Flow diagram of the sol-gel autocombustion synthesis of metals and metal alloys^[18]

2.2 较为重要的影响因素

溶胶凝胶自燃烧法虽然工艺简单,但是影响产物纯度、形貌、物理化学性质的因素有很多.比如,溶胶溶液配制过程中的搅拌时间、是否做超声处理、是否煮沸,凝胶的烘干温度、烘干时间,空气湿度,干凝胶自燃烧时的环境气氛,等等;除了这些因素之外,较为重要的影响因素有:络合剂的选择、燃料(柠檬酸、氨基乙酸等)和氧化剂(硝酸盐)的比例、pH值的调节、点燃温度等.

溶胶凝胶过程可以认为是:络合剂分子在金属硝酸盐溶液中与金属离子生成络合物(或者叫做配合物),络合物之间相互交联缩聚逐渐形成三维立体网络,随着水分和其他溶剂的蒸发,溶胶慢慢失去流动性从而向凝胶转变,进一步脱水并降温之后形成干凝胶.可以看出,络合剂在这一过程中起着至关重要的作用.常见的络合剂有:柠檬酸(citric acid)、氨基乙酸(glycine)、草酸(oxalic acid)、联氨(hydrazine)、聚丙烯酸(polyacrylic acid)等.不同的络合剂因为含有不同的官能团所以它们的络合能力也就不同.而络合能力的差异使得最终产物的物相、形貌、性质也有很大的差异.比如,Wu等^[20]在二氧化硅掺杂镍锌铁酸盐的制备和研究中发现,使用三种不同的络合剂:柠檬酸、联氨、氨基乙酸,产物的晶粒大小分别为18 nm, 22 nm, 34 nm.

pH值的调节也是影响溶胶凝胶自燃烧反应的重要因素之一,它不但能影响原料溶液中金属络合物的形成,而且能够影响自燃烧反应的剧烈程度.在用柠檬酸作为络合剂的溶胶凝胶自燃烧实验中研究者发现,随着pH值的升高自燃烧反应会更加剧烈^[21,22].研究发现,调节pH值时使用的氨水是造成这种现象的原因.氨水容易跟原料溶液中的硝酸根形成硝酸铵,他们在干凝胶的XRD图谱中观察到了硝酸铵的衍射峰,这说明氨水在凝胶烘干后以硝酸铵的形式保留在干凝胶中,硝酸铵在自燃烧反应发生时受热分解放出大量热量从而加速了自燃烧反应的速度^[23].

在溶胶凝胶自燃烧反应时,络合剂的分解会产生还原性气氛,硝酸盐的分解会产生氧化性气氛.为表述简单起见,我们把原材料中的络合剂称为燃料,把硝酸盐称为氧化剂.关于燃料跟氧化剂的比例对最终产物的影响,在后面关于制备金属镍的研究中将会有比较清楚的讨论.另外,干凝胶的自燃烧反应过程可以用不同的温度点燃,不同的点燃温

度也会影响最终产物的纯度和性质,这一点在后面关于溶胶凝胶自燃烧法制备 Co-Ni 合金的讨论中会有更为清楚的认识.

溶胶凝胶自燃烧法的这些重要的影响因素同时也是实验的可控因素,通过对这些因素的控制可以实现对金属与合金材料的颗粒大小、晶粒大小、物相组成、物理化学性质等进行细致调节,这也是溶胶凝胶自燃烧法制备金属与合金的优点之一.

3 溶胶凝胶自燃烧法合成金属的实验探索过程

把溶胶凝胶自燃烧法从传统的制备金属氧化物材料拓展到制备金属材料是一个重要的突破. 从对该方法的探索中,我们能够更为清楚地了解到该方法的实验原理. 下面对这方面的探索过程进行简单介绍.

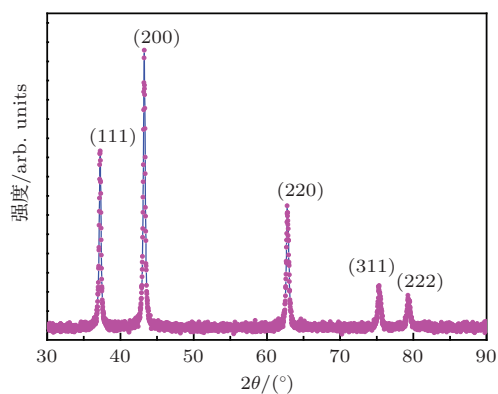


图2 溶胶凝胶自燃烧法制备 NiO 时产物的 XRD 图谱
Fig. 2. XRD pattern of the product from the preparation of NiO by sol-gel autocombustion.

溶胶凝胶自燃烧法是比较有效的制备纳米金属氧化物的方法,我们曾经尝试用该方法制备 NiO 纳米颗粒. 工作中采用硝酸镍为原材料,柠檬酸作为络合剂. 跟前人的工作相似,在相关研究中,我们发现产物的 XRD 图谱确实显示为纯相的 NiO (如图 2). 但是利用 SQUID 对产物的磁性测量发现,如图 3(a) 的 $M-H$ 曲线所示,在温度为 5 K 和 300 K 下样品都表现出明显的铁磁性. 众所周知, NiO 是典型的反铁磁材料,其奈尔温度约为 523 K^[24],那么 5 K 和 300 K 时 NiO 的铁磁性应该另有来源. 为了分析其中的原因,我们又测量了产物在外磁场为 $H = 100$ Oe 时的 $M-T$ 曲线,测量结果如图 3(b) 所示. 结果显示,磁矩随着温度的升高有一个明显的跃变点,该跃变点对应的温度为 630 K,这正是

金属 Ni 的居里温度. 该样品 630 K 以上表现为顺磁性,在此温度以下表现为铁磁性,所以我们有理由怀疑该样品中含有金属 Ni,图 3(a) 中出现的铁磁性应该来自于金属 Ni 而不是 NiO,也就是说产物中极有可能存在金属 Ni. 这是一个意外的结果,我们发现溶胶凝胶方法可以制备金属材料. 我们尝试了各种实验条件,经过细致调节各个实验参数,最终用惰性气体保护下燃烧干凝胶的溶胶凝胶自燃烧方法制备出了纯的金属 Ni^[25]. 研究发现,实验参数对产物的影响很大,图 4 是柠檬酸和硝酸镍在不同比例条件下产物的 XRD 图谱,可以看出比例太大或太小都不能得到纯的金属 Ni,两者摩尔比在 1:1 附近才可以得到纯的金属 Ni.

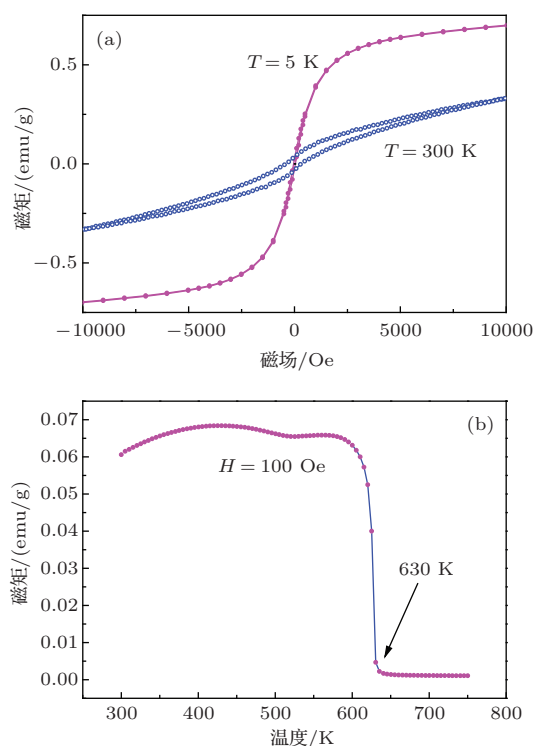


图3 (a) 溶胶凝胶自燃烧法制备 NiO 时产物的 $M-H$ 曲线; (b) $M-T$ 曲线 ($1 \text{ Oe} = (1000/4\pi) \text{ A/m}$)
Fig. 3. Magnetic measurements of the product from the preparation of NiO by sol-gel autocombustion. (a) $M-H$ curve; (b) $M-T$ curve.

溶胶凝胶法制备氧化物是一种常识性的技术,溶胶凝胶法制备出金属有点出人意料. 为了探究溶胶凝胶自燃烧法合成出金属 Ni 的原理,我们对 Ni 的干凝胶的燃烧过程做了质谱联动的热重-差热分析 (MS-TG-DTA),在氩气环境下从室温加热到 600°C,对燃烧产生的气体进行质谱分析. 从图 5(a) 所示干凝胶的 TG-DTA 曲线^[25]可以看出,在 244 °C 附近出现一个非常尖锐的放热峰,该放

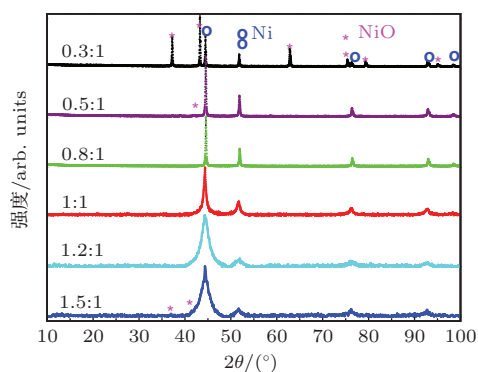


图4 不同柠檬酸和硝酸镍比例下合成金属 Ni 时产物的 XRD 图谱 [25]

Fig. 4. XRD patterns of the products from sol-gel autocombustion with different citric acid/nickel nitrate stoichiometric ratios as indicated [25].

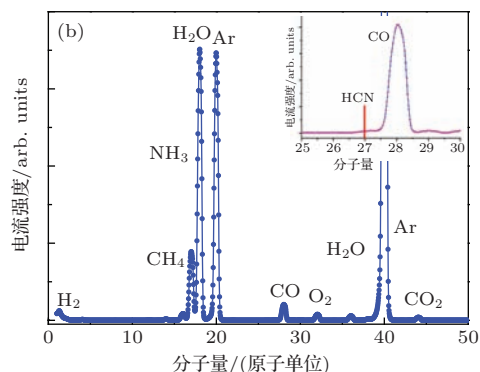
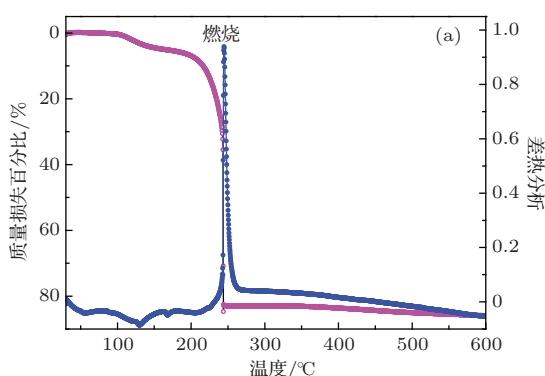


图5 (a) 溶胶凝胶自燃烧法合成金属时处理干凝胶的 TG-DTA 曲线 [25]; (b) MS 曲线 [26]

Fig. 5. The thermal and mass spectrometry measurements of the gel. (a) TG-DTA curves [25]; (b) mass spectrometry curves [26].

热峰伴随着样品质量的剧烈下降。这一剧烈的放热过程毫无疑问就是干凝胶的自燃烧过程,说明该反应在非常低的温度下就可以进行,这对于材料的合成来说显然是一个大的优势。图 5 (b) 是燃烧过程中放出气体的质谱分析结果 [26],可以清晰地看出,除了有 H_2O , CO_2 , O_2 , NH_3 等气体和保护气体 Ar 气之外,还有 H_2 , CH_4 和 CO 三种还原性气体。我们推断,在干凝胶的自燃烧过程中可能存在如下

五个反应: 1) 燃料(如柠檬酸)跟氧化剂(如硝酸镍)的氧化还原反应; 2) 硝酸镍分解产生氧化镍的反应; 3) 一部分的柠檬酸受热分解释放出 H_2 , CH_4 和 CO ; 4) 还原性气体 H_2 , CH_4 和 CO 与氧化性气体的放热反应; 5) 新鲜生成的 H_2 , CH_4 和 CO 具有非常强的还原性,它们在燃烧放热形成的高温环境下将氧化镍还原成 Ni 的金属单质。这就是溶胶凝胶自燃烧法合成金属的原理。

4 溶胶凝胶自燃烧法合成各种金属与合金材料

4.1 溶胶凝胶自燃烧法合成金属 Ni, Co, Ag, Bi, Cu 与 Co-Ni 合金等

作为溶胶凝胶自然烧法制备金属的应用例证,我们又使用相应金属硝酸盐作为金属来源制备 Co, Cu, Ag, Bi 四种金属,按照实验流程图,实验过程跟制备金属镍相近。合成过程中各种干凝胶前驱物的光学照片如图 6 所示。可以看出,不同金属与合金的干凝胶的颜色差别很大; Ni 的干凝胶为亮绿色, Co 的干凝胶为紫红色, Ag 的干凝胶为白色, Bi 的干凝胶为淡黄色, Cu 的干凝胶为蓝绿色。最终产物的 XRD 图谱如图 7 所示,从图中可以清晰地看出各种纯相金属单质已经制备成功。

值得一提的是,图 7 中金属 Co 的 XRD 图谱显示为面心立方 (fcc) 结构,这显然与一般块体金属 Co 的六角密堆 (hcp) 结构不同。Deshpande 等 [27] 的研究发现,溶胶凝胶自燃烧存在一个快速的升温 and 降温过程。如图 8 所示,时间-温度曲线在 700 s 附近有一个尖锐的峰(最高温度 T_m 可达 $1200^\circ C$),这代表着温度的急剧升高和急剧下降,温度变化率 dT/dt 约为 $1000^\circ C/s$ 。这与前面图 5 (a) 所示的 TG-DTA 曲线中在自燃烧时所出现的尖锐放热峰是一致的。自燃烧过程中产生的快速升温 and 快速降温(类似淬火)过程使得产物的物相可能保持在亚稳相。

溶胶凝胶自燃烧法合成的金属与合金的颗粒尺寸一般比较小,大都在几纳米到一百纳米之间 [25]。图 9 (a) 是金属 Ni 的透射电镜照片,颗粒尺寸为 20 nm 左右;图 9 (b) 是金属 Ag 的透射电镜照片,颗粒尺寸为 50 nm 左右。从 Ni 晶粒的高分辨像可以看出清晰的晶格条纹,这说明产物中的金属 Ni 晶化效果良好。Ni 的条纹间距为 0.203 nm,刚好

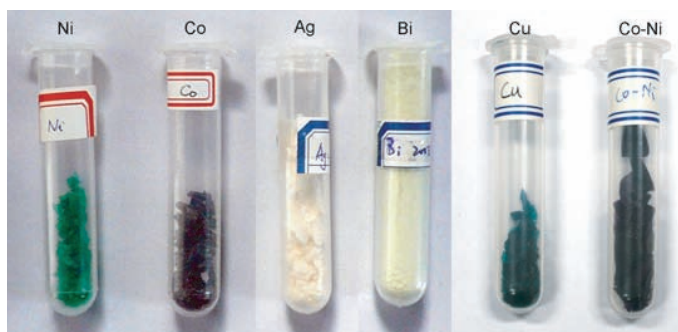


图6 几种干凝胶的光学照片 [18]

Fig. 6. Optical photographs of several dried gels [18].

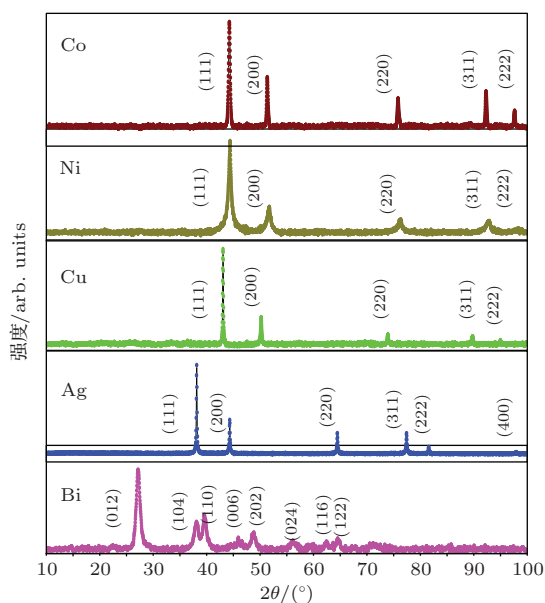


图7 溶胶凝胶自燃烧法合成的几种金属单质的XRD图谱 [25]

Fig. 7. XRD patterns of the simple metals from sol-gel autocombustion [25].

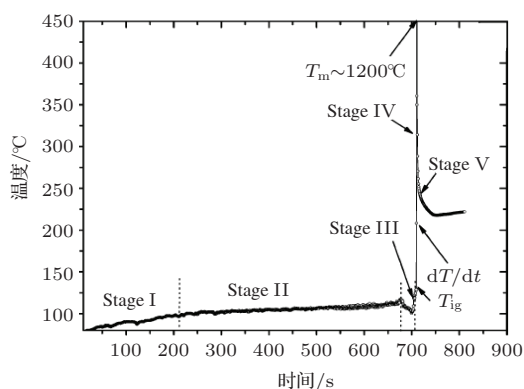


图8 甘氨酸-硝酸铁凝胶在空气中燃烧过程的时间-温度曲线 [27]

Fig. 8. Temperature-time profile for the glycine-iron nitrate system in air [27].

对应于面心立方结构的Ni的(111)晶面间距,这与XRD图谱中(111)面的衍射峰对应的晶面间距符

合. 对产物的高分辨电镜研究同样证实了金属Ag的形成. 由于纳米材料表现出很多优于块体材料的性质, 所以溶胶凝胶自燃烧方法在金属纳米材料的合成领域有重要的应用前景.

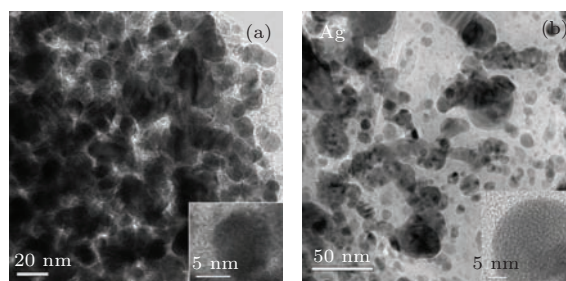


图9 (a) 溶胶凝胶自燃烧法合成的金属Ni的TEM图 [25]; (b) 金属Ag的TEM图 [25] (插图为高分辨电镜照片 [25])

Fig. 9. (a) TEM images of the prepared nickel (b) TEM images of the prepared silver metals. Inset: high-resolution TEM images of one grain [25].

以上实验结果说明了溶胶凝胶自燃烧法制备金属是完全可以实现的. 在初期实验的基础上, 我们根据溶胶凝胶自燃烧法的特点, 把该方法拓展到其他金属与合金的合成. 下面再介绍利用溶胶凝胶法易于对金属原子均匀混合这一特点制备Co-Ni合金的研究结果.

Co-Ni合金粉末是典型的磁性金属纳米材料, 在催化、软磁材料、磁性吸波材料等领域具有很好的应用前景. 利用硝酸钴和硝酸镍做为金属源, 制备出的Co-Ni合金的干凝胶为深紫色(如图6所示). 用溶胶凝胶自燃烧法合成出的Co-Ni合金在氮气或氩气保护下继续退火10到20 min可以获得Co-Ni合金粉末 [28]. 通过优化实验条件, 能够显著增强Co-Ni合金粉末的磁性. 如图10(a)所示, $Co_{0.5}Ni_{0.5}$ 合金的饱和磁矩随着点燃温度的提高而变大, 在600 °C之后饱和磁矩基本不再变化; 在配制溶胶溶液时加入乙醇与不加乙醇相比, 可以使各

点燃温度下 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ 合金的饱和磁矩明显增大. 饱和磁矩增大的原因, 我们认为是: 这些实验条件的变化提高了 Co-Ni 合金的纯度. 图 10 (b) 是最优实验条件下 $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x$ 合金的饱和磁矩随 Co 含量的变化曲线, 其中实线为理论值, 实心点为该实验的实验值; 可以看出, 饱和磁矩随 Co 含量的增加成

线性变大趋势, 这与斯莱特-泡利曲线非常符合. 另外, 从图 10 (b) 还可以看出, 实验值与理论值相比的误差很小, 这除了能说明产物的纯度很高之外, 还说明了产物中 Co 和 Ni 两种组分能够得到精确控制并达到原子级均匀混合, 这正是溶胶凝胶自燃烧法优点的体现.

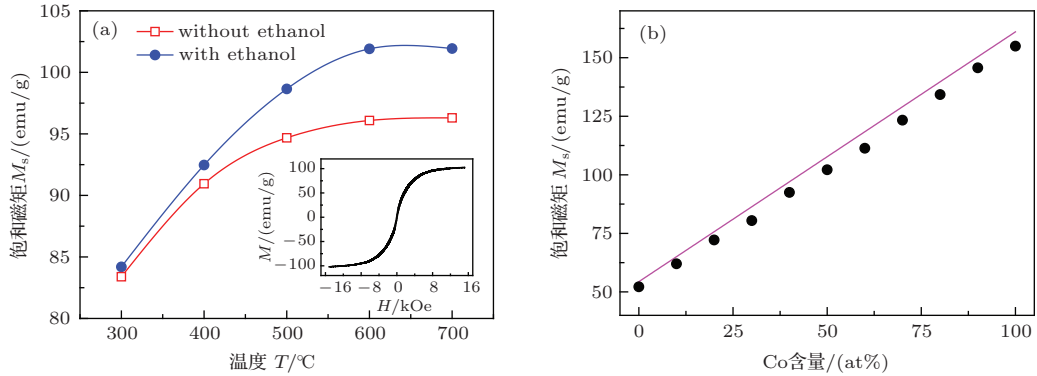


图 10 (a) $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ 合金的饱和磁矩随点燃温度的变化曲线 [28]; (b) $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x$ 合金的饱和磁矩随 Co 含量的变化曲线 [28]
 Fig. 10. (a) The saturation magnetization of $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ alloys with and without ethanol as a function of activating temperature [28]; (b) the saturation magnetization of $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x$ alloys as a function of Co content [28].

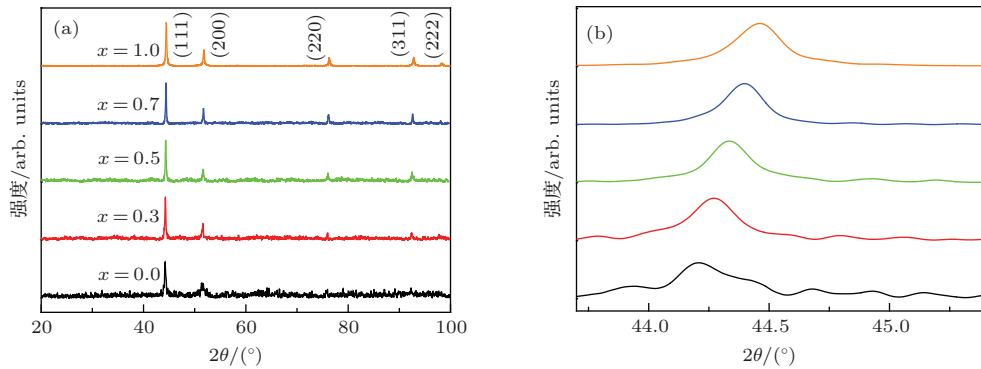


图 11 (a) $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x$ 合金的 XRD 图谱 [28]; (b) (111) 面衍射峰的放大图 [28]
 Fig. 11. (a) XRD patterns of $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x$ alloys [28]; (b) amplified XRD patterns of $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x$ alloys [28].

不同成分 $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x$ 合金的 XRD 图谱如图 11 (a) 所示, 可以看出, 这里制备出的所有 Co-Ni 合金都具有 fcc 结构, 除了两个单质样品外没有分离的 Co 或者 Ni, XRD 没有探测到其他杂相. 另外, 从图 11 (b) 可以看出, 不同成分 $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x$ 合金 (111) 面的衍射峰随着 Ni 元素的比例增加缓慢向高角度移动, 这种现象非常符合 Vegard's law [29]. 根据 Vegard's law, $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x$ 合金 (111) 面的晶面间距可表示为 $d = (1-x)d_{\text{Co}} + xd_{\text{Ni}}$, 其中 d_{Co} 为 Co 的 (111) 面的晶面间距, d_{Ni} 为 Ni 的 (111) 面的晶面间距; 因为 $d_{\text{Co}} > d_{\text{Ni}}$, 所以当 x 增大时 d 的值会减小, 根据 Bragg 公式, $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x$ 合金 (111) 面的衍射峰自然要向高角度方向移动. 利用溶胶凝胶自燃

烧法成功制备 Co-Ni 合金充分体现了溶胶凝胶自燃烧法的优点, 同时为我们提高金属纳米材料的磁性能提供了很好的启示.

Li 等 [30-32] 通过改变溶胶凝胶自燃烧法中不同的实验参数, 甚至在空气中 (不需要氩气或氮气作为保护气体) 也能制备出金属 Ni 纳米颗粒. 他们发现, 在 250 到 350 °C 之间煅烧的产物为 hcp 结构的金属 Ni, 而 750 °C 煅烧的产物为 fcc 结构的金属 Ni; 产物颗粒的大小随煅烧温度的升高而增大. 此外, 他们还用溶胶凝胶自燃烧法制备出了 Ni-Co, Ni-Fe 合金纳米颗粒 [33,34], 结果发现, 在加入表面活性剂的情况下颗粒的尺寸可小至 10 nm 以下, Ni_3Fe 合金在室温下表现出典型的铁磁性.

Kumar 等用相似的方法在溶液中也合成了金属 Ni 纳米颗粒, 他们发现金属 Ni 能够形成的原因同样是来源于自燃烧过程中产生的还原性气体对金属氧化物的还原作用^[35].

4.2 溶胶凝胶自燃烧法制备 Ni-Ag 不互溶合金

在前面的讲述中, 我们提到自燃烧时存在一个快速升温后快速降温的过程, 这一过程类似于淬火, 可以用于制备亚稳相的材料. 我们曾经尝试用溶胶凝胶自燃烧法制备非常特殊的 Ni-Ag 合金材料. 之所以说该材料特殊是因为 Ni 和 Ag 完全不互溶, 即使在熔化状态下也是两相分离的. 完全不互溶合金是指不同元素的金属原子相互混合时, 混合热为正值, 它在热力学平衡状态下是两相分离的. 对于 Ni-Ag 不互溶体系来说, 它的混合热可以达到 +23 kJ/mol, 这使得 Ni-Ag 体系不但在固体状态下无法均匀混合, 而且即使在高温液态下仍然不互溶. 那么, 寻找合适的 Ni-Ag 合金的制备方法, 就是一项很有挑战性而且非常有意义的工作. 常见的 Ni-Ag 合金的制备方法有: 蒸汽淬火法、机械研磨法、激光脉冲沉积法等^[36]. 这些方法都是通过一个剧烈的非平衡过程来克服大的混合热, 从而实现了 Ni-Ag 不互溶合金的合成.

我们尝试利用溶胶凝胶自燃烧法的淬火特性合成了 Ni-Ag 合金. 合成过程中, 使用络合能力更强、使自燃烧过程更为剧烈的氨基乙酸代替柠檬酸作为络合剂, 硝酸镍与硝酸银的摩尔比配置为 1:1. 干凝胶自燃烧过程中发现, 燃烧反应明显比之前合成金属的过程更加剧烈, 燃烧产生的气体成爆炸式地一次性从石英管中排出.

从产物的 XRD 图谱(如图 12)可以明显地看出, Ni-Ag 不互溶合金(倒三角符号所标识的)已经生成^[37]. 同时, 图 12 中还出现了属于面心立方结构的金属 Ni 的全套衍射峰(圆点符号所标识的)和同样属于面心立方结构的金属 Ag 的全套衍射峰(方框符号所标识的), 除此之外图谱中不含其他杂相. 图 12 中有四个衍射峰分别被标识为 Ni-Ag 合金的 (100), (110), (012), (112) 晶面的衍射峰, 这四个面都是面心立方结构的衍射消光面, 由于 Ag 和 Ni 的原子散射因子的巨大差异使得这四个面的几何结构因子的平均值不为零, 导致了本该消光的衍射晶面被观察到. 高分辨电镜研究的结果也观察到了这几个晶面. 从 XRD 图谱的结构精修计算结果

可以看出, Ni-Ag 不互溶合金所占的摩尔百分比为 33.1%. 另外, 产物的透射电镜高分辨率像同样证明了 Ni-Ag 不互溶合金的合成成功. 而且产物在长时间(几个月)放置后, 物相的稳定性很好.

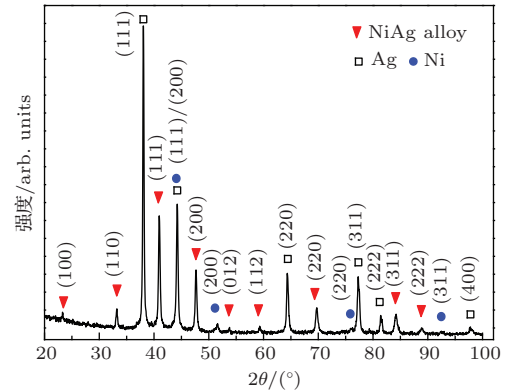


图 12 溶胶凝胶自燃烧法合成 Ni-Ag 时产物的 XRD 图谱^[37]

Fig. 12. The XRD pattern of the as-synthesized product from sol-gel auto-combustion^[37].

溶胶凝胶自燃烧法制备 Ni-Ag 不互溶合金的机理与之前制备金属单质和普通合金的机理基本上是一样的, 简单地说就是在干凝胶的自燃烧过程中把金属从氧化物中还原出来. 制备 Ni-Ag 合金的关键问题是, 如何阻止热力学驱动力带来的合金相的分离. 类似的问题有人做过研究^[38], 他们发现, 已经均匀混合的不互溶合金降温时, 热力学驱动力会促使同类金属原子相互团聚, 而这个热力学驱动力的大小与环境温度和临界混合温度的间距有关. 所谓临界混合温度是指, 在这个温度以上不同金属原子可以自发地均匀混合, 在这个温度以下不同金属原子不能自发地均匀混合. 比如对于 Ag-Cu 不互溶合金, 虽然固态下不互溶, 但是在液态下能互溶, 它的临界混合温度接近于 800 K^[39], 800 K 同时也是 Ag-Cu 合金的液化温度. 对于 Ni-Ag 合金来说, 在液态下也不互溶, 它的临界混合温度大概为 2800 K. 另外, 在热力学驱动力的作用下金属原子的团聚是需要一定时间的, 而这种团聚会受到物质分布梯度能量 (gradient energy term) 的阻止. 而且随着温度的降低原子的移动性也会下降, 这也能进一步减弱原子的团聚. 所以, 降温速度是问题的关键. 如果降温速度足够快, 在同类金属原子的团聚导致合金相分离发生之前温度下降到常温, 那么就会有足够多的金属原子均匀混合, 形成不互溶合金. 因此, 溶胶凝胶自燃烧法的快速降温过程使得完全不互溶合金的制备得以实现.

4.3 溶胶凝胶自燃烧法制备金属 Fe, Ni 多孔泡沫

多孔纳米结构材料具有大比表面积、超低密度、高强重比等众多优点,所以在催化、气敏、光学、机械等方面^[40-42]具有很好的应用前景.许多具有多孔纳米结构的金属氧化物泡沫,如 V_2O_5 ^[43], TiO_2 ^[44], SiO_2 ^[45],Fe的氧化物等^[27]相继被合成出来并有着广泛的应用.对于具有多孔结构的金属泡沫来说除了具有多孔结构的优点之外,还具有其独特的金属特性,比如良好的导电性、导热性、可选择催化活性、金属延展性等.这使得多孔结构金属泡沫成为材料制备领域的前沿课题^[46].但是,在这些制备过程中还存在一些问题,比如,产物中含有剧毒的氰根和氰化物(如氰氢酸HCN);合成工艺复杂,原料比较昂贵;产量较低,产物性质不太理想.这些问题的存在促使我们寻找新型的合成多孔结构金属泡沫的方法.溶胶凝胶自燃烧法合成金属的过程工艺简单、原料廉价、产量高;干凝胶的自燃烧过程中能够迅速释放出大量气体,使产物形成多孔结构的可能性较大;而且释放出的气体中不含有毒的HCN(图5(b)的内插图中分子量为27处未出现任何峰).所以溶胶凝胶自燃烧法合成多孔结构的金属泡沫是非常值得尝试的工作.

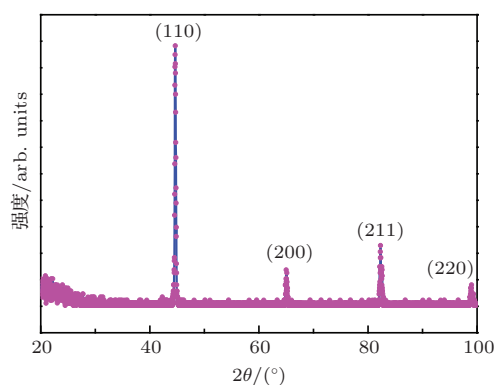
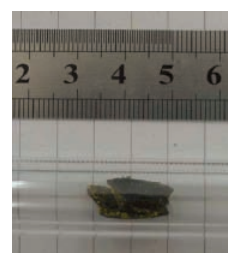


图13 金属Fe泡沫的XRD图谱^[26]

Fig. 13. XRD pattern of the iron foam^[26].

金属Fe的活泼性比Co, Ni, Ag等金属的活泼性更强,所以要把Fe从它的金属氧化物中还原出来要比Co和Ni更加困难.研究中发现,溶胶凝胶自燃烧过程的还原性可以通过在原料溶液中添加适量的无水乙醇得到提高^[26].经过细致的调试工作,优化实验条件,溶胶凝胶自燃烧法制备多孔结构的金属Fe泡沫终于获得成功.实验流程与前面的介绍类似,具体的实验细节这里不再赘述.对实

验条件的调节过程中发现,燃料氧化剂比例对实验结果的影响巨大,柠檬酸的含量过少或者过多都会导致实验的失败,燃料/氧化剂摩尔比例为1.25:1时能得到纯的金属Fe(如图13).



(a)



(b)

图14 (a) 溶胶凝胶自燃烧法制备金属Fe时的干凝胶^[26]; (b) 干凝胶自燃烧后产物的光学照片^[26]

Fig. 14. (a) Optical photographs of the iron dried gel^[26]; (b) product from the autocombustion of the same dried gel^[26].

如图14(a)和(b)所示,比较干凝胶和干凝胶自燃烧后产物的光学照片可以看出,产物的体积与干凝胶的体积相比明显发生了膨胀,产物体积大约是干凝胶体积的10倍.我们知道干凝胶自燃烧过程中还伴随着质量的急剧减少,所以产物的密度会非常小.测量发现,产物密度大约为 0.002 g/cm^3 ,那么该产物毫无疑问可以称为金属Fe泡沫.产物的颜色与之前溶胶凝胶自燃烧法合成金属的颜色有所不同,不是黑色,而是银灰色.在对产物进行研磨时还发现,在研钵表面残留的产物发出明亮的金属光泽.另外,从图15(a)所示的SEM和图15(b)所示的TEM图片中可以清晰地看到产物的多孔结构^[26].从SEM图上看,这些孔径大都在50—500 nm之间;从TEM图上看,多孔结构是由尺寸约为200 nm宽、600 nm长的不规则纳米颗粒连接而成的.多孔结构产生的原因,很有可能是由干凝胶自燃烧时剧烈的气体释放过程造成的.

用振动样品磁强计(VSM)对产物的磁性进行测量,发现常温下样品具有清晰的磁滞回线(如图16所示),饱和磁矩为 $155\text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$,矫顽力为 1.59 kA/m ,说明产物是磁性很强的软磁材

料^[26]. 但是与常温下块体金属Fe的饱和磁矩(217 A·m²/kg)相比较小. 可以推断, 多孔纳米结构的金属Fe泡沫应该含有少量非晶杂质, 这些杂质极有可能是金属Fe纳米颗粒在取样时表面被部分氧化形成的, 包括 α -Fe₂O₃和Fe₃O₄. 其中 α -Fe₂O₃是反铁磁的; Fe₃O₄是铁磁性的, 但是Fe₃O₄的饱和磁矩(常温下约为92 A·m²/kg)远小于金属Fe的饱和磁矩. 所以, 实验测量到的Fe泡沫较大的饱和磁矩也能说明产物的纯度较高.

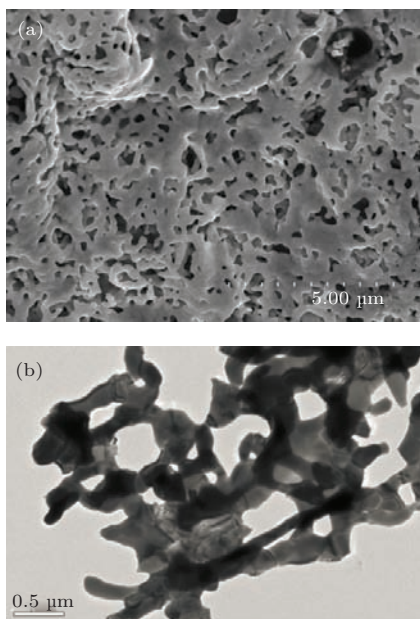


图15 (a) 溶胶凝胶自燃烧法制备的多孔结构金属Fe的SEM图^[26]; (b) TEM图^[26]

Fig. 15. (a) SEM images^[26]; (b) TEM images of the 600 °C-ignited sample from the sol-gel autocombustion^[26].

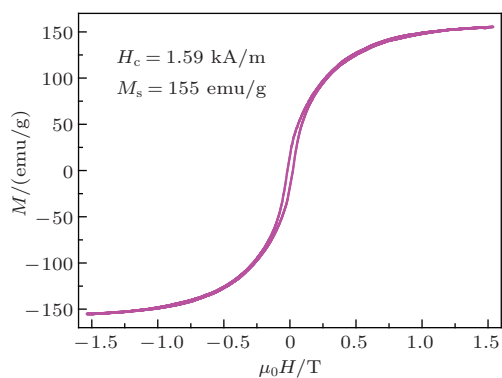


图16 金属Fe泡沫在室温下的磁滞回线^[26]

Fig. 16. Room temperature magnetic hysteresis loop of iron foam^[26].

Gao等用溶胶凝胶自燃烧法制备出了金属Ni泡沫, 他们同样发现产物具有明显的多孔结构和很大的比表面积, 而多孔结构中的孔径在300 nm

左右^[47].

这种多孔结构的金属Fe或金属Ni泡沫具有良好的透气性、导电性、导热性、软磁性, 在隔音、电磁屏蔽、燃料电池、催化、等离子共振等领域具有很好的应用前景.

4.4 溶胶凝胶自燃烧法制备 Zn_xCd_{1-x}S 纳米颗粒

ZnS, CdS 和三元合金 Zn-Cd-S 是重要的半导体材料, 由于其特殊的光学和电学性质, 使得它们在许多领域有着广泛的应用^[48,49]. 传统的 Zn_xCd_{1-x}S 纳米颗粒的制备方法主要有两种: 第一种方法是水热法或溶剂热法^[50], 第二种方法是注入法^[51]. 这两种方法各有利弊, 水热法实验操作简便但是产物的具体组分很难控制, 注入法能够实现产物组分的精确控制但是制备过程太复杂且不易大规模生产. 我们首次用溶胶凝胶自燃烧法制备出了不同组分的 Zn_xCd_{1-x}S 纳米颗粒^[52], 弥补了水热法和注入法各自的不足之处同时保留了它们各自的优点, 并成功实现了 Zn_xCd_{1-x}S 纳米颗粒的高含量 Mn 掺杂^[53].

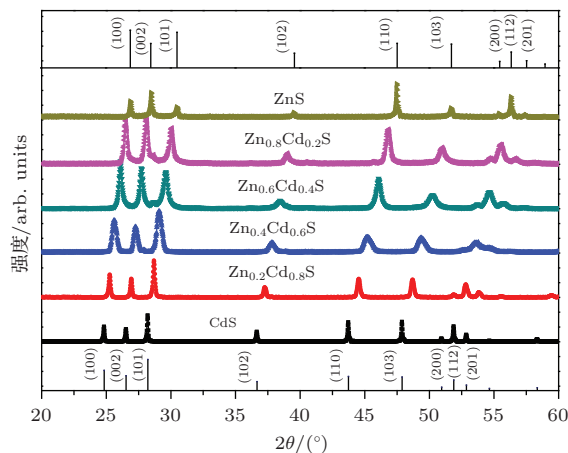


图17 溶胶凝胶自燃烧法制备的 Zn_xCd_{1-x}S 纳米颗粒的 XRD 图谱^[52]

Fig. 17. The XRD patterns of the Zn_xCd_{1-x}S samples from sol-gel autocombustion^[52].

制备过程中 Zn 和 Cd 的离子源仍为相应硝酸盐, 而络合剂选为硫脲(CH₄N₂S), 硫脲在高温分解时能释放出 H₂S 气体, 从而提供一个硫化环境. 整个过程的反应原理如前所述. 如图 17 所示, 所制备出的 ZnS, CdS 和 Zn_xCd_{1-x}S 纳米颗粒均为纤锌矿结构. 为了便于比对, 图 17 的底部和顶部分别提供了 CdS 和 ZnS 的纤锌矿结构的标准衍射谱. 通过比对可以发现, 所制备的 CdS 和 ZnS 纳

米颗粒的衍射谱与标准衍射谱完全一致; 随着产物中 Zn 含量的增加, 所有 $Zn_xCd_{1-x}S$ 产物的衍射峰向高角度缓慢移动 (符合 Vegard's law); 这证明了溶胶凝胶自燃烧法制备 ZnS, CdS 和 $Zn_xCd_{1-x}S$ 纳米颗粒的成功. 经过 TEM 分析, 颗粒尺寸平均为 100 nm 左右. 另外, 通过分析晶格参数与组分的相互关系, 还说明了 $Zn_xCd_{1-x}S$ ($0 \leq x \leq 1$) 固溶体中各组分是均匀混合的. 对产物的 EDX 分析又证明了各组分是能够得到精确控制的.

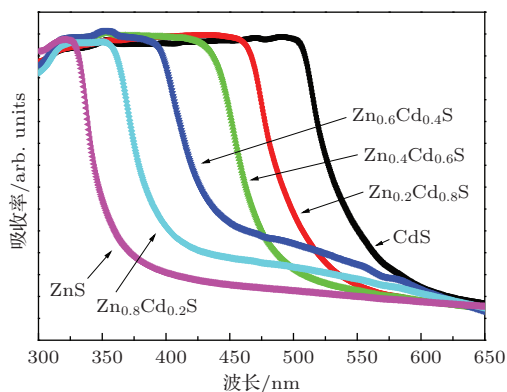


图 18 溶胶凝胶自燃烧法制备的 $Zn_xCd_{1-x}S$ 纳米颗粒的 UV-Vis 吸收谱 [52]

Fig. 18. UV-Vis spectrums of the $Zn_xCd_{1-x}S$ samples from sol-gel autocombustion [52].

从图 18 所示的 $Zn_xCd_{1-x}S$ 的紫外-可见吸收光谱 (UV-Vis 谱) 可以看出, 6 种产物都具有陡峭的吸收边, 吸收边随着产物中 Zn 含量的增加从 CdS 的 500 nm 蓝移到 ZnS 的 326 nm, 经过分析这并非来源于纳米颗粒的小尺寸产生的量子限制效应 [50], 而是来源于 $Zn_xCd_{1-x}S$ 中组分的改变所引起的带隙宽度的改变. 另外, 从这六种产物的 PL 发光光谱可以看出, 随着产物中 Zn 含量的增加, 缺陷发光峰一致向短波长移动, 产物的本征发光峰也同样随着 Zn 含量的增加而蓝移.

上述结果充分说明了溶胶凝胶自燃烧法可以通过精确控制产物的组分来实现对产物能带的控制, 从而使 $Zn_xCd_{1-x}S$ 纳米颗粒在发光二极管 (LED)、平板显示、光感应器件等方面的应用具有更为精确的可控因素.

4.5 溶胶凝胶自燃烧法制备金属-非金属复合材料

由于不同元素的原子被还原为单质的条件不同, 可以利用溶胶凝胶自燃烧法制备金属-非金属复合材料 [54], 比如以 SiO_2 为基体的金属- SiO_2 复

合材料. 这方面的工作本质部分是运用溶胶凝胶自燃烧合成金属. 2012 年 Warren 等在该方向做了一些拓展工作 [55]. 他们以异氰酸丙基三乙氧基硅烷 (ICPTS) 作为制备 SiO_2 的 Si 源, 以 *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF) 作为溶剂, 以金属醋酸盐作为金属离子源, 以氨基酸或缩氨酸作为形成金属配合物的络合剂, 通过比较复杂的工艺制备出溶胶凝胶前驱体. 制备过程中他们把溶胶凝胶前驱体与四氢呋喃 (THF) 均匀混合, 然后把经过 pH 值调节之后的溶胶凝胶浇注到多孔聚苯乙烯模板的孔洞里面 (如图 19), 再经过热处理过程形成多孔结构的以碳和二氧化硅为基体的金属纳米材料. 这种方法制备出的金属 Pd 多孔纳米复合材料可以显著提高其导电性, 它的导电率比 SiO_2 纳米材料的导电率大三个数量级, 所以这种材料有望成为电池、燃料电池、太阳能电池的电极材料.

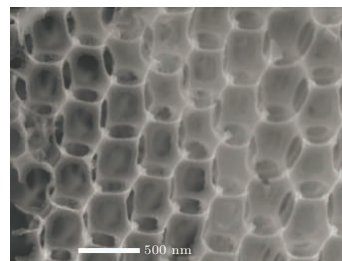


图 19 用聚苯乙烯小球阵列形成的胶体模板成型 Pd-L 异亮氨酸溶胶凝胶前驱体 [55]

Fig. 19. Colloidal crystal templating of a palladium-L-isoleucine sol-gel precursor by a polystyrene sphere array [55].

2014 年, Xu 等改进并简化了上述方法, 制备出 SiO_2 包裹金属 Ni 与合金 Ni_3Fe 的磁性纳米颗粒 [56,57]. 在他们的制备工作中, 不是把溶胶凝胶前驱体浇注到多孔模板里面进行热处理, 而是把通过低温蒸发与烘干得到的干凝胶直接放入石英管式炉中在氩气环境、不同温度下进行煅烧获得最终产物. 这里的煅烧过程就包含了干凝胶自燃烧过程中的点燃-燃烧-退火过程. 在他们的研究中, 对 750°C 下煅烧 2 h 的产物进行了 EDX 分析. 分析发现, 煅烧后的产物中明显含有 C, O, Si, Ni 四种元素. 四种元素中 Ni 的原子百分比含量为 4.53%, 根据 XRD 分析产物中不存在 NiO 的相, 所以可以认为 4.53% 为金属 Ni 的含量. 虽然该含量相对于其他三种元素来说并不高, 但是与其他磁性纳米复合物材料 [55] 相比金属含量并不算低 [56]. 对产物的磁性分析如图 20 所示. 从图中的 ZFC (零场冷却) 曲线可以看出, 随着温度的变化, 磁化率存在

一个最大值, 这个最大值所对应的温度称为阻塞温度(blocking temperature, T_B). 对于 350 °C 下煅烧 8 h 产物的阻塞温度约为 8 K (如图 20), 这说明该产物具有超顺磁性. 他们对产物在 300 K 时的 $M-H$ 磁化曲线的分析发现, 金属 Ni 纳米颗粒的磁矩即使在外磁场达到 30 kOe 时仍然没有饱和, 矫顽力也近乎为零, 这同样说明产物是超顺磁性的. 另外, 他们用同样的方法制备出的 Ni_3Fe/SiO_2 纳米颗粒也具有相似的磁学性质 [57], 这里不再做过多介绍.

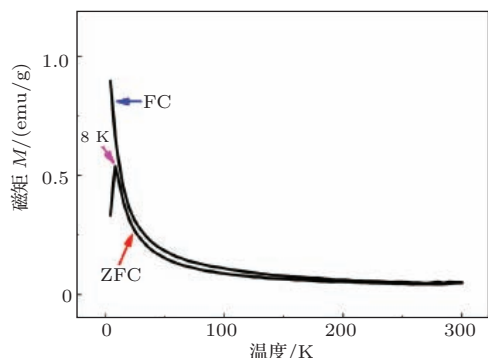


图 20 溶胶凝胶自燃烧法制备金属 Ni-SiO₂ 磁性纳米颗粒的 ZFC/FC 曲线 [56]

Fig. 20. Field-cooled (FC) and zero-field-cooled (ZFC) Ni-SiO₂ samples from sol-gel autocombustion [56].

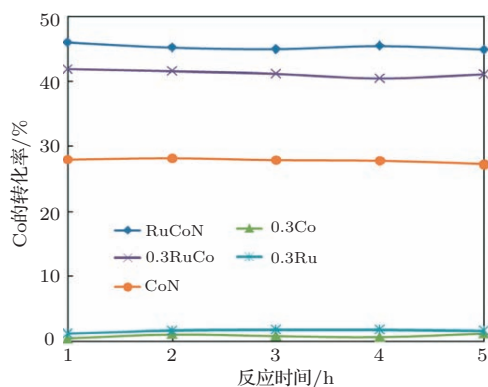


图 21 溶胶凝胶自燃烧法在不同条件下制备的 Ru-Co/SiO₂ 催化剂的费托合成反应活性曲线 [62]

Fig. 21. Fischer-Tropsch synthesis activity curves of the Ru-Co/SiO₂ catalysts prepared by sol-gel autocombustion in different conditions [62].

Xu 等制备的金属与合金纳米颗粒尺寸较小 (5—20 nm), 是以 C 和 SiO₂ 为基体的纳米复合材料. 这种磁性纳米复合材料不但能够有效地防止磁性纳米颗粒在空气中的氧化, 而且可以防止磁性颗粒在磁偶极子的相互作用下产生的聚集现象.

我们用溶胶凝胶自燃烧法制备出不同含量 Al 掺杂的反铁磁-铁磁复合材料 Cr₂O₃/Co, 研究了这

类材料的交换偏置效应(exchange bias effect). 发现 Al 含量的不同可以显著影响交换偏置效应的强弱, Cr₂O₃ 与金属 Co 之间的耦合作用提高了 Co 纳米颗粒的超顺磁性的截止温度 [58]. 这类复合材料有望应用在高密度存储器件上.

最近, 溶胶凝胶自燃烧法已经应用到制备金属-非金属复合催化剂的工作中. 比如, Shi 等用该方法制备出了低温合成用的 Cu/ZnO 催化剂 [59] 和 Cu-ZnO/SiO₂ 催化剂 [60] 以及费托合成用的 Co/SiO₂ 催化剂 [61], Phienluphon 等用该方法制备了费托合成用的 Ru 促进的 Co/SiO₂ 催化剂 [62], Tao 等用该方法制备了用于把 CO₂ 转化成甲烷的 Ni-Ce_xZr_{1-x}O₂ 催化剂 [63]. 图 21 是费托合成反应活性曲线, 从中可以看出, 溶胶凝胶自燃烧法制备的这类催化剂具有很好的反应活性和长时间的稳定性.

5 结论与展望

溶胶凝胶方法制备氧化物材料是一门非常成熟的材料制备技术, 现在我们结合自燃烧手段把这个技术拓展到制备金属与合金材料方面. 该方法结合了溶胶凝胶和自燃烧两种技术的优点, 在材料制备方面具有几个明显的优势: 所需要的原材料容易获取, 价格便宜; 工艺过程简单易行; 工作温度非常低, 不需要高温设施; 材料成分可以达到原子级均匀; 产品呈现纳米尺度且大小比较均匀; 自然产生一个急剧升温后又急剧降温的过程; 容易跟其他物质形成均匀复合材料; 自燃烧过程具有自维持性, 不需要外界额外提供能量; 易于实现工业化生产. 正是在利用这些优势的基础上, 人们已经成功地通过溶胶凝胶自燃烧方法制备了 Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Bi 等单质金属, Co-Ni, Ni-Ag, Fe-Ni, Zn-Cd-S 等合金, 以及 Pd-SiO₂, Co-SiO₂, Ni-SiO₂ 等金属-非金属复合材料等. 可以预计, 这种新的方法必将在纳米材料、磁性材料、轻质多孔材料、电池电极材料、催化材料等领域发挥重要的作用.

参考文献

- [1] Shin S J, Kim Y H, Kim C W, Cha H G, Kim Y J, Kang Y S 2007 *Current Applied Physics* **7** 404
- [2] Sun Y P, Li X Q, Cao J, Zhang W X, Wang H P 2006 *Advances in Colloid and Interface Science* **120** 47

- [3] Inaba M, Awa M, Akiyoshi E, Otake Y 1986 *Journal of Materials Science Letters* **5** 16
- [4] Gleiter H 1989 *Progress in Materials Science* **33** 223
- [5] Hench L L, West J K 1990 *Chemical Reviews* **90** 33
- [6] Lu Y F, Ganguli R, Drewien C A, Anderson M T, Brinker C J, Gong W L, Guo Y X, Soyez H, Dunn B, Huang M H, Zink J I 1997 *Nature* **389** 6649
- [7] Lu Y, Yin Y D, Mayers B T, Xia Y N 2002 *Nano Letters* **2** 183
- [8] Murata K, Aoki M, Suzuki T, Harada T, Kawabata H, Komori T, Ohseto F, Ueda K, Shinkai S 1994 *Journal of the American Chemical Society* **116** 6664
- [9] Moore J J, Feng H J 1995 *Progress in Materials Science* **39** 243
- [10] Kecskes L J, Niiler A 1989 *Journal of the American Ceramic Society* **72** 655
- [11] Rice R W 1991 *Journal of Materials Science* **26** 6533
- [12] Mukasyan A, Dinka P 2007 *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis* **16** 23
- [13] Roy S, Dassharma A, Roy S N, Maiti H S 1993 *Journal of Materials Research* **8** 2761
- [14] Chakrabarti N, Maiti H S 1997 *Materials Letters* **30** 169
- [15] Sivakumar P, Ramesh R, Ramanand A, Ponnusamy S, Muthamizhchelvan C 2011 *Materials Research Bulletin* **46** 2204
- [16] Ahlawat A, Sathe V G, Reddy V R, Gupta A 2011 *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **323** 2049
- [17] Hou J G, Qu Y F, Ma W B, Shan D 2007 *Journal of Materials Science* **42** 6787
- [18] Jiang Y W 2012 *Ph. D. Dissertation* (Nanjing: Nanjing University) (in Chinese) [蒋毓文 2012 博士学位论文(南京: 南京大学)]
- [19] Rice R W 1991 *Journal of Materials Science* **26** 6533
- [20] Wu K H, Ting T H, Li M C, Ho W D 2006 *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **298** 25
- [21] Pathak L C, Singh T B, Das S, Verma A K, Ramachandrarao P 2002 *Materials Letters* **57** 380
- [22] Pradeep A, Priyadharisini P, Chandrasekaran G 2008 *Materials Chemistry and Physics* **112** 572
- [23] Yue Z X, Guo W Y, Zhou J, Gui Z L, Li L T 2004 *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **270** 216
- [24] Srinivasan G, Seehra M 1984 *Phys. Rev. B* **29** 6295
- [25] Jiang Y W, Yang S G, Hua Z H, Huang H B 2009 *Angewandte Chemie* **121** 8681
- [26] Hua Z H, Deng Y, Li K N, Yang S G 2012 *Nanoscale Research Letters* **7** 129
- [27] Deshpande K, Mukasyan A, Varma A, 2004 *Chem. Mater.*, **16** 4896
- [28] Hua Z H, Cao Z W, Deng Y, Jiang Y W, Yang S G 2011 *Materials Chemistry and Physics* **126** 542
- [29] Denton A R, Ashcroft N W 1991 *Physical Review A* **43** 3161
- [30] Li P Y, Jiang W, Li F S 2013 *Chem. Lett.* **42** 816
- [31] Li P Y, Zhang P, Li F S, Jiang W, Cao Z H 2013 *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **68** 261
- [32] Li P Y, Jiang W, Li F S 2013 *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **66** 533
- [33] Li P Y, Syed X, Meng X K 2012 *Journal of alloys and compounds* **512** 47
- [34] Li P Y, Cao Z H, Meng X K 2012 *Dalton Trans* **41** 12101
- [35] Kumar A, Wolf E E, Mukasyan A S 2011 *AIChE Journal* **57** 2207
- [36] Liu Q X, Wang C X, Zhang W, Wang G W 2003 *Chemical Physics Letters* **382** 1
- [37] Jiang Y W, Yang S G, Hua Z H, Gong J F, Zhao X N 2011 *Materials research bulletin* **46** 2531
- [38] Ma E 2005 *Progress in Materials Science* **50** 413
- [39] Murray J L 1984 *Metallurgical Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science* **15** 261
- [40] Xu J, White T, Li P, He C H, Han Y F 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 13172
- [41] Kucheyev S O, Hayes J R, Biener J, Huser T, Talley C E, Hamza AV 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 053102
- [42] Biener J, Hodge A M, Hamza A V, Hsiung L M, Satcher J H 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 024301
- [43] Chandrappa G T, Steunou N, Livage J 2002 *Nature* **416** 702
- [44] Arabatzis I M, Falara P 2003 *Nano. Lett.* **3** 249
- [45] Carn F, Saadaoui H, Masse P, Ravaine S, Julian-Lopez B, Sanchez C, Deleuze H, Talham D R, Backov R 2006 *Langmuir* **22** 5469
- [46] Bao Z H, Ernst E M, Yoo S, Sandhage K H 2009 *Adv. Mater.* **21** 474
- [47] Gao D Q, Yang G J, Zhu Z H, Zhang J, Yang Z L, Zhang Z P, Xue D S 2012 *Journal of Materials Chemistry* **22** 9462
- [48] Fang X S, Ye C H, Zhang L D, Wang Y H, Wu Y C 2005 *Advanced Functional Materials* **15** 63
- [49] Ye C H, Fang X S, Li G H, Zhang L D 2004 *Applied Physics Letters* **85** 3035
- [50] Kim M R, Park S Y, Jang D J 2010 *Journal of Physical Chemistry C* **114** 6452
- [51] Li Y C, Ye M F, Yang C H, Li X H, Li Y F 2005 *Advanced Functional Materials* **15** 433
- [52] Jiang Y W, Gong J F, Yang S H, Lan C Y, Yang S G 2012 *Materials Research Innovations VOL* **16** 257
- [53] Jiang Y W, Lan C Y, Yang S H, Yang S G 2012 *Materials Letters* **89** 269
- [54] Yang S G, Jiang Y W, Hua Z H, Huang H B 2009 *CN Patent ZL2009 1 0030207 2*
- [55] Warren S C, Perkins M R, Adams A M, Kamperman M, Burns A A, Arora H, Herz E, Suteewong T, Sai H, Li Z 2012 *Nature Materials* **11** 460
- [56] Xu L Q, Huang H F, Tang S L, Chen L Y, Xie R, Xia W B, Wei J, Zhong W, Du Y W 2014 *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **69** 130
- [57] Xu L Q, Chen L Y, Huang H F, Xie R, Xia W B, Wei J, Zhong W, Tang S L, Du Y W 2014 *Journal of Alloys and Compounds* **593** 93
- [58] Yang S H, Liu S J, Jiang Y W, Yang S G 2012 *Materials Research Innovations* **16** 47
- [59] Shi L, Zeng C Y, Jin Y Z, Wang T J, Tsubaki N 2012 *Catalysis Science & Technology* **2** 2569
- [60] Shi L, Yang R Q, Tao K, Yoneyama Y, Tan Y S, Tsubaki N 2012 *Catalysis Today* **185** 54
- [61] Shi L, Jin Y Z, Xing C, Zeng C Y, Kawabata T, Imai K, Matsuda K, Tan Y S, Tsubaki N 2012 *Applied Catalysis A: General* **435-436** 217
- [62] Pienluphon R, Shi L, Sun J, Niu W Q, Lu P, Zhu P F, Vitidsant T, Yoneyama Y, Chen Q J, Tsubaki N 2014 *Catalysis Science & Technology* **4** 3099
- [63] Tao K, Zhou S H, Zhang Q J, Kong C L, Ma Q X, Tsubaki N, Chen L 2013 *RSC Advances* **3** 22285

SPECIAL ISSUE — Celebrating 100 anniversary of physical science in Nanjing University

Progress in sol-gel autocombustion synthesis of metals and alloys*

Zhang Xin-Wei Hua Zheng-He Jiang Yu-Wen Yang Shao-Guang[†]

(School of Physics, Nanjing University, National Laboratory of Solid State Microstructures, Collaborative Innovation Center of Advanced Microstructures, Nanjing 210093, China)

(Received 30 December 2014; revised manuscript received 17 February 2015)

Abstract

This paper is an overview of the progress of sol-gel autocombustion synthesis of metals and metal alloys. Sol-gel is a convenient method to synthesize a variety of oxides by mixing of different elements at an atomic level. Autocombustion synthesis is a self-sustaining process caused by the heat generated from its exothermic reaction. By combining these two methods, the sol-gel autocombustion method is introduced in the synthesis of metals and metal alloys. The experimental principle and technological route are introduced in detail in this review. By using metal nitrate, citric acid etc. as starting materials, the dried gels are prepared through sol-gel routine. Under the protection of inert gas, the autocombustion could be activated at low temperature in a tube furnace. After the autocombustion was activated, the gel burned violently, and a large amount of white gas was released. During heating the gel, mass spectrum shows that the H₂, CO and CH₄ are evidently identified near the combustion temperature. They are well known reducing agents, which can be used in the redox reaction for synthesizing metals from oxides. Based on the data obtained from the TG-DTA and mass spectrum analysis, it is speculated that there are mainly five reactions appearing during the burning of the gel at high temperature: exothermic reaction between fuel and oxidant; metal oxide(s) formation by decomposition of the nitrate(s); generation of CH₄, CO and H₂ by the decomposition of CH_x containing groups of complexing agent; exothermic reaction between CH₄/CO/H₂ and oxidant; the reduction of metals from their corresponding metal oxides by CH₄ and H₂ in nascent product. The application of this method to the synthesis of metals and metal alloys is shown by realized examples. This method shows many advantages in the synthesis of metals, such as simple apparatus, inexpensive raw materials, a relatively simple preparation process, and fine powder products with high homogeneity. Moreover, very low temperature is required to activate the reaction, and then the combustion can continue to take place without needing additional energy supply. This method has potential applications in experimental material researches.

Keywords: sol-gel, autocombustion, metals and alloys, magnetic materials

PACS: 81.20.Fw, 81.20.Ka, 61.82.Bg, 75.50.Cc

DOI: 10.7498/aps.64.098101

* Project supported by the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (Grant No. BK2009245), and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61176087).

† Corresponding author. E-mail: sgyang@nju.edu.cn