

# 溶胶-凝胶化学的发展和应用

传统的胶体化学研究简单分散体系的稳定、絮凝、沉淀或电泳等物理化学现象,而溶胶-凝胶化学则不同,溶胶本身包含“由溶液到胶体”的意思,即从单相的溶液体系通过一定的化学反应逐渐生成胶体粒子,从而形成胶体分散体系。如果化学反应持续进行,胶体粒子就会不断长大直至溶胶失去流动性形成凝胶。虽然溶胶-凝胶化学是一个应用性很强的研究方向,但鉴于其化学基础研究涉及溶液中的化学反应动力学、胶体成核理论、胶体粒子生长理论及多相体系的化学反应等复杂的过程,同时由于胶体粒子尺寸处于纳米尺度,在微观结构表征方面存在难度,所以,溶胶-凝胶化学的基础研究极有挑战性。

## 溶胶-凝胶化学的发展与研究重点

溶胶-凝胶化学的发展大致经历了3个阶段:第1阶段,各种金属有机化合物被用作合成溶胶的前驱体,进行广泛的溶胶合成控制研究,同时提出相应的溶胶生长及微观结构模型;第2阶段,由凝胶制备各种单功能体材料;第3阶段,通过分子结构设计调变材料的性能,主要集中在有机/无机复合材料或杂化材料的合成和应用研究。

用金属醇盐、硅醇盐或可水解无机盐作前驱物,将其溶于溶剂(如水或醇)中,加入催化剂或其他辅助试剂控制反应,前驱物发生水解或醇解反应,继而缩聚成纳米尺度的粒子而形成溶胶。过渡金属的有机化合物一般水解非常迅速,所以在制备溶胶时需要加入水解抑制剂以免形成沉淀,正是这种不利因素催生了非水体系的溶胶凝胶化学,比如钛醇盐和锆醇盐的醇解,为金属氧化物溶胶合成控制提供了有益的替代方法。

而以硅醇盐为代表的有机硅前驱体则需要使用酸或碱催化剂以促进其水解和缩聚。正是由于硅醇盐的水解反应易于控制,再加上硅和碳的相容性,使得利用硅醇盐或其他有机官能化的烷氧基硅为反应起始物制备的各种各样结构或形貌的氧化硅和有机改性氧化硅凝胶成为一类重要的溶胶-凝胶产物;而氧化硅/有机聚合物复合或共聚产物则是溶胶-凝胶化学的另一研究重点。

溶胶凝胶化学的研究难点在于反应机理,重点是反应控制。在应用中,溶胶凝胶过程易受温度、湿度等条件的影响,因此对制备环境要求较高,是生产中必须注意的。

## 溶胶-凝胶化学的应用领域

经过几十年的发展,溶胶-凝胶化学已经为多个种类的材料提供了新的技术可行性,例如:通过避免高温反应而产生稳定的非平衡材料,通过分子设计制备有机/无机聚合物或进行形貌控制,纳米复合物,多孔材料的合成和设计,奇异的配位、价态和化学计量材料(如激光材料和光敏材料),室温液态应用技术(如光学涂层或电子器件涂层)等。当今使用溶胶-凝胶化学方法生产的材料的主要应用领域如下。

1) 光学,用于光学薄膜、液态调谐激光器、新型光学玻璃等,优点在于便于光学性能裁剪,可将有机光活性分子引入无机骨架,与有机聚合物相比光学质量高。可以创造原子级别均匀的新型玻璃活陶瓷材料。

2) 电学,用于信息存储、介电材料、离子传导、无电渗漏涂层等。优点在于方法简单、低温处理和性能可控。

3) 力学,用于抗摩擦涂层、润滑涂层、低表面能涂层等。优点在于能够和有机聚合物、特殊改性剂进行杂化形成兼具强附着力、硬度和韧性综合性能的涂层。

4) 热学,用于隔热涂层、气凝胶轻质隔热体材料、导热涂层。

5) 催化,用于高比表面催化剂。由凝胶得到催化剂载体,精确控制孔结构导致分子识别和高度选择性。

## 溶胶-凝胶方法的优势及不足

溶胶-凝胶法作为一种低温的湿化学方法在材料研究领域有重要的作用,它为多种功能性分子提供了普遍适用的嫁接基础,从而使通常非常敏感或稳定性较差的功能分子在无机骨架上获得较大程度的稳定,为实现其各自独特的功能提供了物性的保证。另一方面,利用溶胶-凝胶法的多变性,可以对不同元素族类的分子进行结构上的裁剪,实现

真正原子级别上的分子可设计排布,从而获得高度均匀的多元化合物。通过调整聚合物单体的聚合过程和金属醇盐的溶胶过程二者的相对顺序,甚至可以得到无机骨架和有机聚合物的互穿复合物。也可以通过桥联分子的作用实现无机段和有机聚合物链的嵌段共聚等众多的有机/无机杂化或复合方法。

溶胶凝胶技术的重要优点是对环境危害少,因为是液相合成,不合格产品或者废品可以通过凝胶化固定下来,再通过适当处理变废为宝。这些变化多端的过程可以产生纷繁复杂的产物,极大丰富了工业原料的种类,在涂料、薄膜、纤维、陶瓷、玻璃、医用缓释剂等材料领域大放异彩。

溶胶凝胶技术也有不足之处。过程耗时较多是其一,对于希望快速更新换代的技术需求,溶胶凝胶产品研发很难在短时间内完成。这在中国尤其明显,企业对溶胶凝胶技术没有长期稳定的人员投入,当需要新技术时,为了缩短研制时间,在溶胶凝胶合成条件上采用激烈的手段,往往难以达到目标。其次,由于反应机理很难彻底研究清楚,合成过程控制过多依赖经验,对产业工人要求高,使溶胶凝胶技术不容易自动控制,这是现代技术所力有不逮的地方。此外,作为一种流体,在实际应用中,溶胶的流体力学性质会随时间变化,这也给生产带来不便。

无论制备方法多么多变或复杂,溶胶-凝胶法的最终使用可以归结到几种具体的形式,而最为重要的两种使用形式是块体和薄膜的形式。如果开辟一种特殊的溶胶-凝胶方法以制备成薄膜,还要涉及到比块体材料更多、更复杂的问题。于是,非水体系溶胶凝胶法、结合溶剂热法的溶胶-凝胶法等创新方法被发明出来,为传统的方法注入了新鲜概念,并不断为材料领域增添新的成员。溶胶凝胶法是个老而弥新的方法,研究还在不断深入。

## 文徐耀

作者简介 中国科学院西安光学精密机械研究所,研究员。

(责任编辑 王丽娜)