

单体浓度对聚丙烯酰胺凝胶法制备纳米 BeO 粉体的影响^①

王小锋, 王日初, 彭超群, 李婷婷, 刘兵

(中南大学材料科学与工程学院, 湖南长沙 410083)

摘要: 采用聚丙烯酰胺凝胶法制备纳米 BeO 粉体, 研究凝胶网络反应机理和单体浓度对凝胶前驱体的热分解过程和粉体特征的影响。结果表明: 聚丙烯酰胺凝胶的三维结构网络将硫酸铍盐细化、分离, 并且在后续的煅烧过程中阻止氧化物粉体的团聚, 因此获得的 BeO 粉体为纳米级。凝胶前驱体内的盐被细化, 使其热分解温度明显降低。当单体浓度为 20% (质量分数) 时, 热分解温度下降幅度最大, 约为 160 °C; 粉体的平均颗粒尺寸也最小, 约为 11 nm, 且粒度分布范围较窄。随着单体浓度降低, 热分解温度下降幅度减少, 粉体颗粒的尺寸增加且分布范围变宽。

关键词: 纳米粉体; BeO; 聚丙烯酰胺凝胶法; 单体浓度; 热分解

中图分类号: TF123

文献标识码: A

文章编号: 0253-6099(2010)06-0103-05

Effect of Monomer Concentration on Synthesis of BeO Nanopowders via Polyacrylamide Gel Method

WANG Xiao-feng, WANG Ri-chu, PENG Chao-qun, LI Ting-ting, LIU Bing

(School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China)

Abstract: BeO nanopowders were synthesized by polyacrylamide gel method. The formation mechanism of gel-network and the effect of monomers concentration on decomposition of precursor gel and properties of BeO nanopowders were also investigated. The results show that the sulfate salt is disintegrated and entrapped by the auxiliary three-dimensional tangled network of polyacrylamide gel, which prevents the aggregation of the oxide powders during the later calcination process. Therefore, nano-sized BeO powders are obtained. Due to the disintegration of the salt, its thermo-decomposing temperature declines obviously. When the monomer concentration is 20% (mass fraction), the decline degree of the thermo-decomposing temperature is the highest, around 160 °C. The average particle size of powders with narrow particle distribution is about 11 nm. With the increase in the monomer concentration, the decline degree of the thermo-decomposing temperature becomes smaller, and the average particle size and distribution range of the powders increase.

Key words: nanopowders; BeO; polyacrylamide gel method; monomer concentration; thermal decomposition

纳米粉体的性能在很大程度上决定其制备的陶瓷的性能, 因此确定纳米粉体的制备方法与性能之间的关系, 从而获得性能优异的纳米粉体至关重要^[1-2]。传统的通过高温煅烧制备纳米粉体的方法存在许多缺点, 如晶粒长大不可控、化学成分不均匀、粒度分布范围宽等^[3-4]。湿化学法如溶胶-凝胶法能够避免这些缺点, 且具有制备过程易控和粉体性能可调等优点^[3], 但传统的溶胶-凝胶法在制备过程中往往需要使用价格昂贵的金属醇盐, 因此纳米粉体的制备成本偏高^[5]。

聚丙烯酰胺凝胶法是一种利用凝胶中的三维网络结构为载体制备超细或纳米粉体的新型的溶胶-凝胶

方法^[6-7]。它具有工艺简单、效率高和成本低廉等优点^[5,8]。此外, 该方法在粉体制备过程中所形成的高分子网络将生成的粉体颗粒之间相互阻隔, 减少其接触的机会, 从而避免团聚的产生。目前, 聚丙烯酰胺凝胶法已用于制备各种超细或纳米粉体, 如 2SiO₂-3Al₂O₃ (莫来石)^[6]、YBa₂Cu₃O_{7-x}^[6]、α-Al₂O₃^[4,8]、ZnO^[9]、Zr₂O₃^[10]、BiO₂^[11] 和固体燃料电池用氧化物粉体^[4,12] 如 Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}^[4]、Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92}^[4] 和 La_{0.85}-Sr_{0.15}Ga_{0.85}Mg_{0.15}O_{2.85}^[12] 等。虽然该方法应用广泛, 但针对制备条件对粉体制备过程和粉体性能影响的研究还很少。

本文分析了聚丙烯酰胺凝胶法的制备机理, 并研

① 收稿日期: 2010-06-08

作者简介: 王小锋 (1980-), 男, 湖北天门人, 博士研究生, 主要从事纳米粉体制备及电子陶瓷材料研究。

究了粉体的制备条件——单体浓度对凝胶前驱体热分解过程及所制备粉体性能的影响。

1 实验

1.1 材料制备

实验原料为硫酸铍($\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 99.8%); 丙烯酰胺(AM, $\text{C}_2\text{H}_3\text{CONH}_2$, 分析纯); N, N' -亚甲基双丙烯酰胺(MBAM, $(\text{C}_2\text{H}_3\text{CONH}_2)_2\text{CH}_2$, 分析纯); 过硫酸铵(APS, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 分析纯); 去离子水(H_2O , 工业纯)。聚丙烯酰胺凝胶法制备粉体的过程为: 精确称取 APS 配置浓度为 10% (质量分数) 的溶液, 称取 $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 配成浓度为 1.5 mol/L 溶液 4 份。往盐溶液中分别加入一定量的单体 AM 和交联剂 MBAM (AM/MBAM 质量比为 20:1), 经搅拌均匀直至溶液透明。其中, 单体浓度分别为 5%、10%、15% 和 20% (质量分数)。然后, 再加入 0.5 mL 已配置的引发剂 APS 溶液, 并进行水浴加热, 待温度升至 60 °C 后, 该溶液转变为凝胶。为了保证有机单体反应充分, 继续保持恒温 1 h。将所得凝胶前驱体放入真空干燥箱内, 在 80 °C 下干燥 48 h, 除去水分。根据热重分析的实验结果, 凝胶前驱体在 700 °C 下煅烧 2 h, 得到纳米 BeO 粉体。为了防止有机物在升温过程中发生碳化, 控制升温速率为 5 °C/min。

1.2 分析方法

采用热重分析仪(TG, STA 449C, NETZSCH)在升温速率为 5 °C/min、气氛为空气的条件下分析凝胶前驱体加热中的分解变化; 采用日本理学 D/Max2550VB + 型 X 射线衍射仪(XRD)研究粉体的物相组成; 采用 CM-300 型透射电子显微镜(TEM)观察粉体的形貌和粒径; 采用 ASAP 2010 型比表面与孔分析仪测试粉体的比表面积。

2 结果与讨论

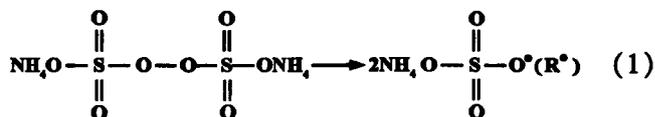
2.1 聚合反应机理

聚丙烯酰胺凝胶法制备粉体时, 水溶液中的有机单体 AM 发生高分子自由基链式聚合反应, 同时 AM 与交联剂 MBAM 发生典型的交联聚合反应。通常, AM 的自由基聚合反应分为链引发、链增长和链终止三步基元反应^[13-14]。

1) 链引发。链引发是形成单体自由基的反应。实验采用热分解型引发剂过硫酸铵(APS, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$)引发反应。链引发分为两步。首先水溶液中的 APS 在热作用下均裂分解形成具有很高活性的初级自由基(式(1))。然后它分别将 AM 和 MBAM

分子中的烯键打开并与之加成, 形成单体自由基(式(2)和式(3))。其中, APS 分解是吸热反应, 活化能高, 分解速率小, 因此反应须加热激活。而单体自由基的形成成为放热反应, 活化能低, 反应速率大。

初级引发:



单体引发:

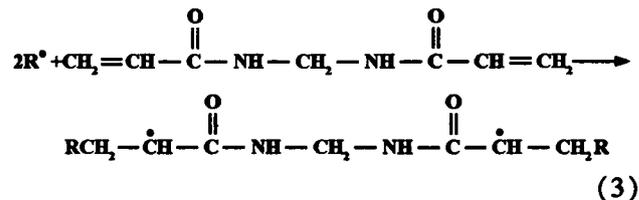


图1 自由基聚合反应的引发反应

2) 链增长。所得单体自由基打开烯类分子的 π 键, 加成, 形成新自由基(式(4))。新自由基的活性并不衰减, 继续与烯类单体连锁加成, 形成结构单元更多的链自由基(式(5)和式(6))。链增长是一个强放热反应, AM 的聚合热为 82 kJ/mol, 且其活化能很低, 约为 11 ~ 15 kJ/mol, 增长速率极高, 在 0.01 s 至几秒内, 就可使聚合度达到 $10^2 \sim 10^4$, 速度难以控制^[14]。

链增长反应:

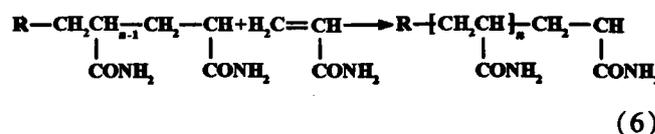
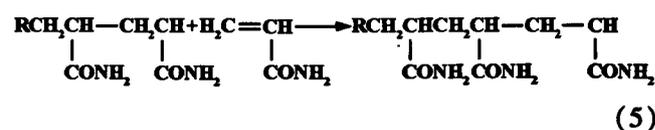
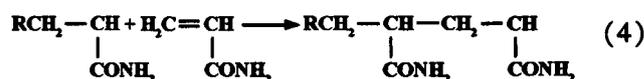


图2 自由基聚合反应的链增长反应

3) 链终止。随着反应的进行, 水溶液中的自由基浓度迅速增加。高活性的自由基彼此间亦易相互作用而终止, 形成稳定的聚合物分子。终止反应有偶合和歧化两种方式。偶合终止是两链自由基的独电子相互结合成共价键的反应, 其结果是大分子的聚合度是两个链自由基重复单元数之和(式(7))。采用引发剂引

发并无链转移时,大分子两端均为引发剂残基。歧化终止是一个链自由基夺取另一个链自由基的氢原子或其他原子的终止反应,其结果是聚合度与链自由基的单元数相同,每个分子只有一端为引发剂残基,而另一端为饱和基团或不饱和基团,两者各半(式(8))。实际上,AM 在自由基聚合过程中常常伴随着链转移反应发生,即链自由基有可能从单体、引发剂、溶剂和聚合物等低分子或大分子上夺取一个原子而终止,并使这些失去原子的分子成为新的自由基继续新链的增长,聚合反应继续进行。

在 AM 进行自由基聚合反应的同时,形成的 AM 链又会与交联剂 MBAM 发生交联聚合反应,构成交联结构(式(9)和式(10))。

链终止反应:

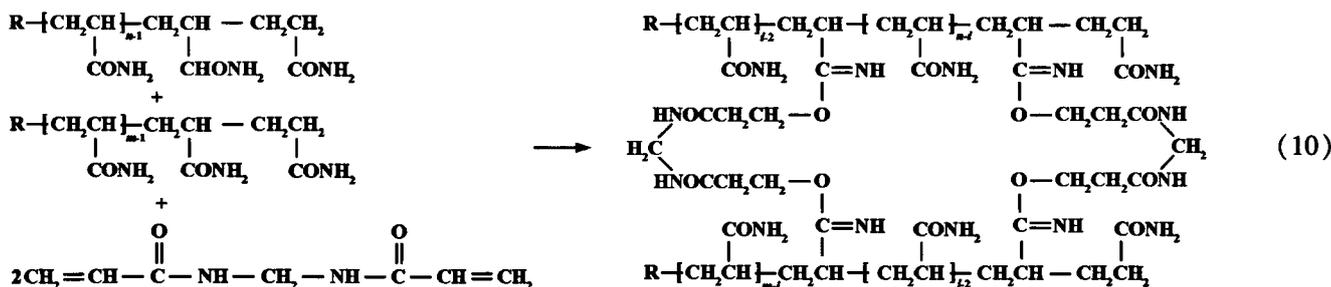
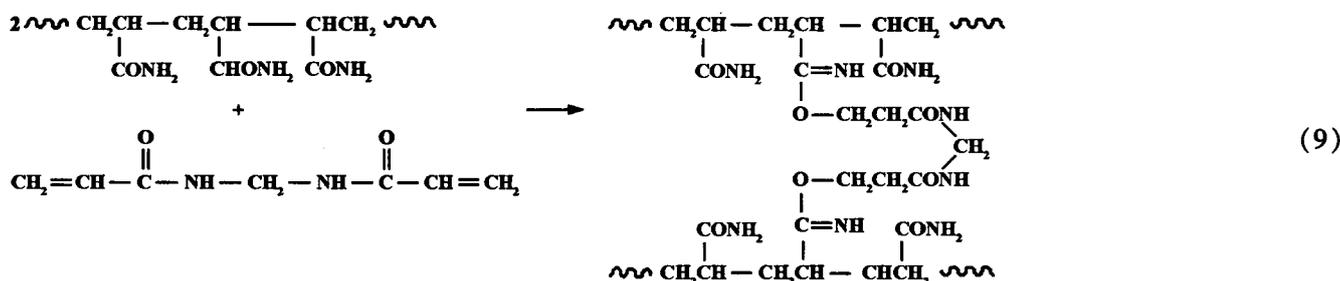


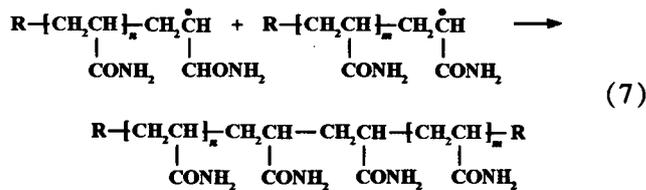
图4 AM-MBAM 的自由基交联聚合反应

2.2 单体浓度对凝胶前驱体热分解的影响

图5所示为不同单体浓度制备的凝胶前驱体的热重分析曲线。由图5可知,随着温度升高,各凝胶前驱体的质量开始逐渐降低,当温度达到某一值后,质量保持恒定。显然,凝胶前驱体内的聚丙烯酰胺凝胶和硫酸铍盐在升温过程中发生了热分解。TAHMASEB-POUR 的研究表明^[10],聚丙烯酰胺凝胶在热分解的过程中,存在两个放热峰,对应的温度分别约为330℃或500℃,且当温度达到600℃就已分解完全,因此凝胶前驱体在600℃以上的热分解对应于硫酸盐的分解。

对比图5中的各热重分析曲线可知,在250~550℃的温度范围内,各凝胶前驱体均存在两次较大的质量损失,且随单体浓度的增加,凝胶前驱体的质量损失

耦合反应:



歧化终止:

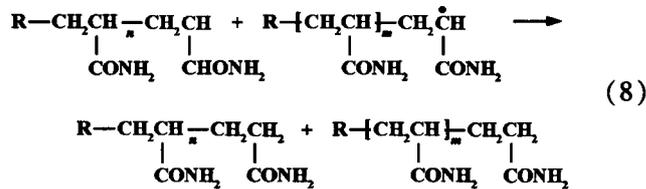


图3 自由基聚合反应的链增长反应

表现得更加明显。显然,这一现象是因为聚丙烯酰胺凝胶的热分解而产生。当单体浓度较高时,凝胶前驱体中聚丙烯酰胺凝胶的含量较多,因此其热分解产生的质量损失表现得较明显;而当单体浓度较低时,聚丙烯酰胺凝胶的含量较少,其热分解产生的质量损失相对较少,所以在热分解曲线上的差别不明显。

对比图5中的各热重分析曲线还可发现,各凝胶前驱体热分解达到恒重的温度,即凝胶前驱体内硫酸铍盐的热分解平衡温度均高于600℃,且随着单体含量的增加而降低。表1所列采用不同AM浓度制备的凝胶前驱体的热分解平衡温度。当单体浓度为20%时,凝胶前驱体内硫酸铍盐的热分解平衡温度最低为690℃,大大低于普通硫酸铍盐的热分解平衡温

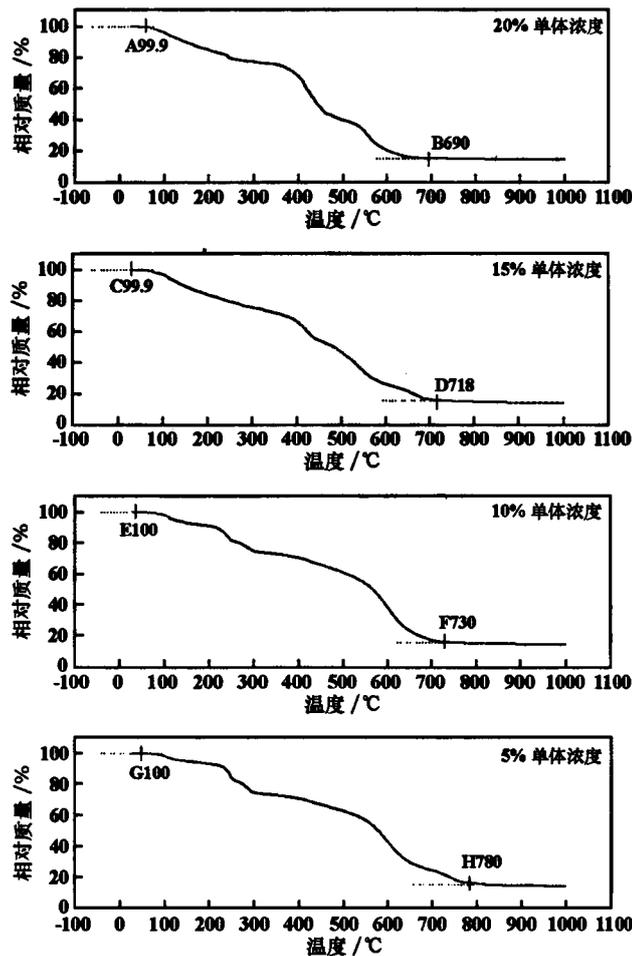


图5 不同单体浓度制备的凝胶前驱体的热重分析曲线

度(约 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[15])约 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。聚丙烯酰胺凝胶法在制备纳米粉体的过程中单体 AM 和交联剂 MBAM 通过交联聚合反应形成三维网络结构的高分子链将盐溶液分隔、细化,因此凝胶前驱体内细化的硫酸铍盐的热分解平衡温度必定降低。当单体浓度增加时,凝胶前驱体内凝胶的交联密度增加,即高分子链的三维网络结构更加密实,使得硫酸铍盐的细化程度增加,因此其热分解平衡温度下降。

表1 采用不同 AM 浓度制备的凝胶前驱体的热分解平衡温度

AM 浓度(质量分数)/%	完全分解温度/ $^{\circ}\text{C}$
5	780
10	730
15	718
20	690

2.3 单体浓度对粉体性能的影响

图6所示为煅烧采用不同单体浓度制备的凝胶前驱体所得 BeO 粉体的 XRD 图。煅烧条件均为: $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 h。

由图6可知,当单体浓度为 10%、15%、20% (质量分数)时,图中各特征峰的位置均与 $\alpha\text{-BeO}$ 的标准谱(JPCDS, No 35-0818)完全一致,故所得 BeO 粉体均为典型的六方纤锌矿结构。而当单体浓度为 5% (质量分数)时,除 $\alpha\text{-BeO}$ 的 XRD 特征峰外,还含有 BeSO_4 的特征峰。这表明将采用 5% (质量分数)单体浓度制备的凝胶前驱体在 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下煅烧 2 h,凝胶前驱体中的 BeSO_4 仍没有分解完全,即其分解平衡温度远高于 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。可见,XRD 分析与热重分析的结果基本一致。

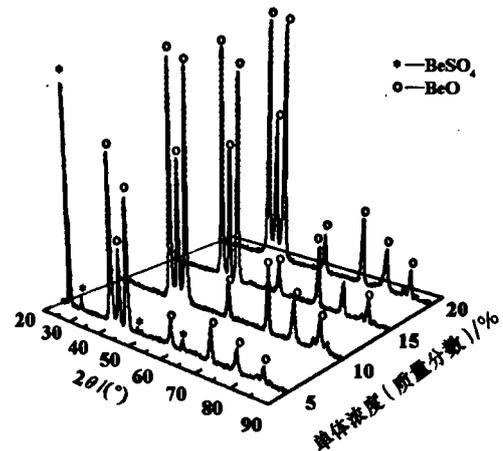


图6 煅烧采用不同单体浓度制备的凝胶前驱体所得产物的 XRD 图

表2所列所得 BeO 粉体的比表面积和平均颗粒尺寸。可见,随着单体浓度的增加,BeO 粉体的比表面积逐渐增大,平均粒径相应地减小。图7所示为所得粉体的透射电镜照片。从图7可以看出,粉体粒度的变化趋势与前面的结果也一致,且粉体的形状均为类球形。当单体浓度为 20% (质量分数)时,粉体粒径最小,约为 $6\text{--}14\text{ nm}$,粒度分布范围较窄;随着单体浓度降低,粉体粒径的尺寸增加且分布范围变宽。根据聚丙烯酰胺凝胶法的原理,单体浓度的增加将使凝胶的交联密度增加,凝胶前驱体内硫酸铍盐的细化程度增加,因此粉体的平均粒径也会降低。

表2 煅烧采用不同单体浓度制备的凝胶前驱体所得 BeO 粉体的比表面积和平均粒径

单体浓度/%	比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	平均粒径 /nm
5 ¹⁾	—	—
10	121.81	14.1
15	143.11	12.2
20	162.01	11.1

1) 所得粉体中含有 BeSO_4 , 如图6所示。

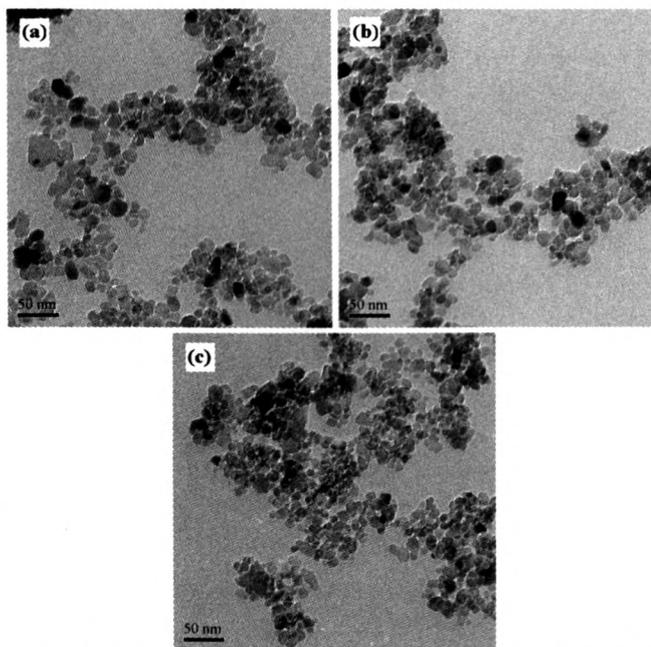


图7 煅烧采用不同单体浓度制备的凝胶前驱体所得 BeO 粉体的透射电镜照片(700 °C, 2 h)
(a) 10%; (b) 15%; (c) 20%

3 结 论

以硫酸铍为原料,采用聚丙烯酰胺凝胶法成功制备了纳米级的 BeO 粉体。聚丙烯酰胺凝胶内的三维结构网络将硫酸铍盐溶液细化、分隔,从而降低凝胶前驱体内盐的热分解温度,并且在后续的煅烧过程中阻止粉体的团聚,因此可制得纳米级的 BeO 粉体。当单体浓度为 20% (质量分数)时,热分解温度下降幅度最大,约为 160 °C,粉体的平均颗粒尺寸也最小,约为 11 nm,且粒度分布范围较窄。随着单体浓度的降低,热分解温度下降幅度减少,粉体颗粒的尺寸增加且分布范围变宽。

参考文献:

[1] Vladimir V Srdic, Markus Winterer. Comparison of nanosized zirconia synthesized by gas and liquid phase methods[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2006, 26(15): 3145 - 3151.

- [2] Wang J A, Valenzuela M A, Salmones J, et al. Comparative study of nanocrystalline zirconia prepared by precipitation and sol-gel methods [J]. Catalysis Today, 2001, 68(1-3): 21 - 30.
- [3] Igor Djerdj, Denis Arcon, Zvonko Jaglicic, et al. Nonaqueous synthesis of metal oxide nanoparticles: Short review and doped titanium dioxide as case study for the preparation of transition metal-doped oxide nanoparticles[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2008, 181(7): 1571 - 1581.
- [4] Tarancón A, Dezanneau G, Arbiol J, et al. Synthesis of nanocrystalline materials for SOFC applications by acrylamide polymerization[J]. Journal of Power Sources, 2003, 118(1/2): 256 - 264.
- [5] Wang H, Gao L, li Weiqun, et al. Preparation of nanoscale α -Al₂O₃ by the polyacrylamide gel method[J]. NanoStructured Materials, 1999, 11(8): 1263 - 1267.
- [6] Douy A, Odier P. The polyacrylamide gel: a novel route to ceramic and glassy oxide powders[J]. Materials Research Bulletin, 1989, 24(9): 1119 - 1126.
- [7] Douy A. Polyacrylamide gel: an efficient tool for easy synthesis of multicomponent oxide precursors of ceramics and glasses[J]. International Journal of Inorganic Materials, 2001, 3(7): 699 - 707.
- [8] Tahmasebpour M, Babaluo A A, Shafiei S, et al. Studies on the synthesis of α -Al₂O₃ nanopowders by the polyacrylamide gel method. Powder Technology, 2009, 191(1-2): 91 - 97.
- [9] 邵忠宝, 李国荣. 高分子网络凝胶法制备纳米 ZnO 粉料[J]. 材料研究学报, 2001, 15(6): 681 - 685.
- [10] Tahmasebpour M, Babaluo A A, Razavi Aghjeh M K. Synthesis of zirconia nanopowders from various zirconium salts via polyacrylamide gel method[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2008, 28(4): 773 - 778.
- [11] Chuanyi Pan, Xuehui Li, Furong Wang, et al. Synthesis of bismuth oxide nanoparticles by the polyacrylamide gel route[J]. Ceramics International, 2008, 34(2): 439 - 441.
- [12] Ning Liu, Yupeng Yuan, Majewski P, et al. Synthesis of La_{0.85}Sr_{0.15}Ga_{0.85}Mg_{0.15}O_{2.85} materials for SOFC applications by acrylamide polymerization[J]. Materials Research Bulletin, 2006, 41(3): 461 - 468.
- [13] 潘祖仁. 高分子化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [14] 方道斌, 郭睿威, 哈润华. 丙烯酰胺聚合物[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [15] Dollimore D, Konieczny J L. The thermal decomposition of beryllium oxalate and related materials[J]. Thermochemica Acta, 1998, 318(1/2): 155 - 163.