

# 溶液燃烧法制备无机材料研究进展

吉可明, 孟凡会, 李 忠\*

(太原理工大学煤化工研究所, 煤科学与技术教育部和山西省重点实验室, 山西 太原 030024)

**摘要:** 溶液燃烧法是一种新型无机材料制备工艺, 介绍了该法制备无机材料的特点和过程, 阐述了燃料种类和用量、助剂、pH 以及微波加热等因素对溶液燃烧过程及材料性质的影响, 综述了制备荧光材料、催化材料、电池材料、磁性材料和染料等方面的研究进展。

**关键词:** 溶液燃烧法; 无机材料; 燃料

中图分类号: TQ53

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)05-0022-04

## Recent advance in inorganic material prepared by solution combustion synthesis

JI Ke-ming, MENG Fan-hui, LI Zhong\*

(Key Laboratory of Coal Science and Technology of Ministry of Education and Shanxi Province, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** Solution combustion (SC) is a new process to prepare various inorganic materials. In this paper, the characteristics and process of SC are introduced, and the effects of preparation conditions, such as fuel, ratio of fuel to oxidant, promoter, pH, microwave, etc., on SC process and nature of inorganic materials are discussed. The SC application in preparation of phosphors, catalysts, battery and electrode materials, magnetic material and pigments are introduced as well.

**Key words:** solution combustion synthesis; inorganic material; fuel

溶液燃烧法是近年来发展较快的无机材料制备方法, 具有制备周期短、操作简便、设备投资少等特点, 且制备的无机材料种类丰富, 应用范围广泛, 理化性质优良, 受到人们广泛关注和持续研究<sup>[1]</sup>, 其制备过程是将无机金属盐和燃料等配制成溶液, 在一定条件下发生高放热的高温化学燃烧反应, 随后形成无机材料。

### 1 溶液燃烧制备过程的影响因素

溶液燃烧反应在点燃后数秒内迅速完成, 如图 1 所示<sup>[2]</sup>。燃料种类和用量、燃料助剂、溶液 pH 和加热方式等是影响燃烧过程的主要因素。

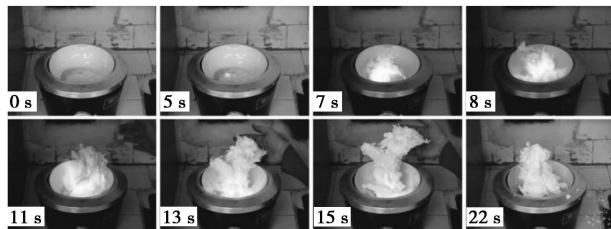


图 1 溶液燃烧过程

#### 1.1 燃料的种类和用量

溶液燃烧过程中, 金属盐作为氧化剂, 有机燃料作为还原剂, 其加入量可根据推进剂化学理论计算,

即通过反应体系中氧化剂的总氧化价和还原剂的总还原价确定化学计量比, 若燃料含量超过化学计量比称为富燃体系, 少于化学计量比称为贫燃体系<sup>[3]</sup>。Jung 等<sup>[3]</sup>发现, 采用甘氨酸和尿素为燃料制备含 Ni 无机材料时, 富燃条件下产物为金属 Ni 颗粒, 而在贫燃或化学计量燃烧条件下只能形成 NiO 物相。周俊艺等<sup>[4]</sup>采用乙二醇燃料合成含 Ni 无机材料时, 乙二醇过量 50% 以上可制得纳米金属 Ni, 化学计量比时得到纳米 NiO, 低于化学计量比 50% 时产物为无定形粉体。Yu 等<sup>[5]</sup>在以甘氨酸为燃料制备  $(\text{In}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_3$  系列产物的过程中发现, 燃料用量较少时产物粒径较小, 甘氨酸/金属硝酸盐  $(G/N) = 5/6$  时产物粒径约为 20 nm, 明显小于  $G/N = 5/4$  时的 50 nm。产物粒径的差别可能与燃烧温度的变化有关。Murugan 等<sup>[6]</sup>在以尿素、甘氨酸和聚乙二醇 (PEG) 作燃料制备 Mn/CeO<sub>2</sub> 无机材料时发现, 尿素分解产生碱性环境, 产物中 Mn 为 +4 价; 尿素加入量减少, 溶液 pH 下降, Mn<sup>3+</sup> 和 Mn<sup>2+</sup> 增加。甘氨酸与 Mn<sup>2+</sup> 可以形成稳定的配合物, 产物中 Mn<sup>2+</sup> 较多。使用 PEG 作燃料, 产物中也易形成 Mn<sup>2+</sup>。Samantaray 等<sup>[7]</sup>采用不同燃料制备的纳米 ZrO<sub>2</sub>-MoO<sub>3</sub> 复合材料的 SEM 照片见图 2, 表

收稿日期: 2013-12-02; 修回日期: 2014-03-07

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (2012CB723105); 山西省青年基金 (2013021007-4); 太原理工大学青年基金 (2012L040)

作者简介: 吉可明 (1987-), 男, 博士生; 李忠 (1964-), 男, 博士, 教授, 研究方向为能源化学, 通讯联系人, 0351-6018526, lizhong@tyut.edu.cn。

明不同燃料制得的产物形貌差别显著。尿素作燃料的产物为蓬松的海绵状,六亚甲基亚胺作燃料的产物表面具有很多细长的大孔结构,而甘氨酸作燃料的产物具有致密而规整的形貌,产物粒径分别为30、49、9 nm。甘氨酸与金属阳离子形成双配体,控制  $Zr^{+4}$  的水解,产物粒径小,粒径分布范围窄。

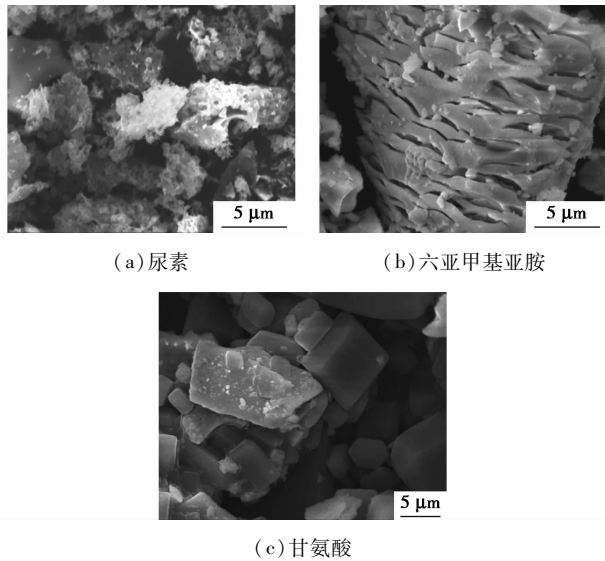


图2 不同燃料制备  $ZrO_2-MoO_3$  复合材料 SEM 照片

使用混合燃料可以调节燃料的燃烧性质,影响燃烧过程,从而影响无机材料的性质。Ianos 等<sup>[8]</sup>采用尿素、甘氨酸和  $\beta$ -丙氨酸燃料制得  $MgAl_2O_4$  无机材料的 XRD 表征见图3,采用单一燃料制备的产物均为无定形产物,经过后续的高温焙烧才能结晶,而采用混合燃料直接形成纳米晶粒,无需再焙烧。Chandradass 等<sup>[9]</sup>发现柠檬酸和草酸混合燃料的比例对产物纳米  $LaAlO_3$  形貌和粒度影响显著,当比例为1:3时产物晶粒最小(23.6 nm),团聚不明显。

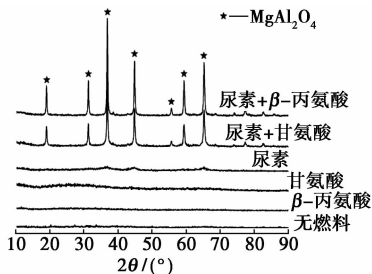


图3 不同燃料燃烧产物的 XRD 图

## 1.2 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。陈伟凡等<sup>[10]</sup>在制备  $CeO_2$  时发现,溶液中加入  $NaCl$  可以使  $CeO_2$  更加分散,产物比表面积由  $14.10 \text{ m}^2/\text{g}$  显著增大至  $156.74 \text{ m}^2/\text{g}$ ,其作用机理如图4所示。在燃烧过程中,体系产生瞬间高温,在形成的  $CeO_2$  纳米晶粒表面析出盐皮,阻止其生长,随后快速冷却,氧化铈纳米晶粒镶嵌在  $NaCl$  盐中,再通过洗涤和干燥,形成了高分散的纳米  $CeO_2$  颗粒。

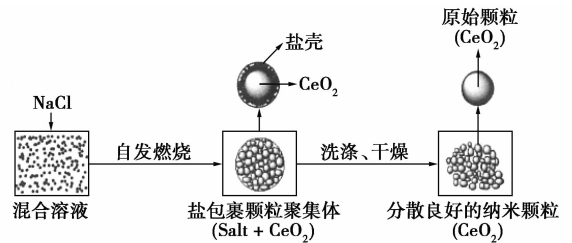


图4 盐助剂作用机理

Tahmasebi 等<sup>[11]</sup>燃料制备了纳米  $Al_2O_3-ZrO_2$  复合氧化物,SEM 照片示于图5。以尿素为燃料时产物为层状聚集体,孔隙率较大,平均尺寸  $>40 \mu\text{m}$ ;而添加淀粉助剂后的产物聚集体减小为  $13 \mu\text{m}$ 。Bai 等<sup>[12]</sup>采用尿素和甘氨酸混合燃料制备纳米  $MgAl_2O_4$  时发现,加入淀粉后燃烧释放气体增加,燃烧温度降低,随着淀粉加入量增大,产物比表面积先增大后减小,形貌和孔结构也有显著改变。

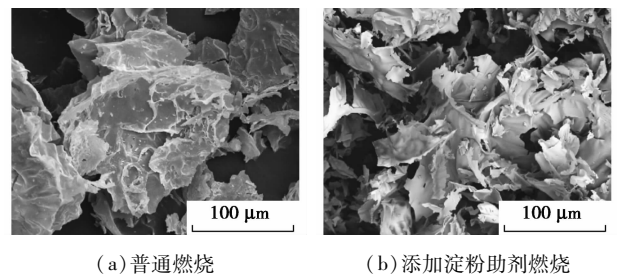


图5 不同燃烧产物的 SEM 图普通燃烧

## 1.3 pH

Hosseini 等<sup>[13]</sup>在以柠檬酸为燃料制备  $Y_3Al_5O_{12}$  时发现,燃烧速率随溶液 pH 上升而加快。pH = 1 时产物为单一物相的  $Y_3Fe_5O_{12}$ ,而 pH = 7 时产物为无定形粉体。Mohebbi 等<sup>[14]</sup>以甘氨酸为燃料制备  $Ni/NiO$  负载  $Y_2O_3-ZrO_2$  发现,金属阳离子在酸性条件下形成单配位配合物,碱性条件下形成双配位配合物,溶液 pH 上升,燃烧速率增大,产物晶粒尺寸减小,比表面积增大。李小慈等<sup>[15]</sup>采用柠檬酸为燃料制备  $LaFeO_3$  的研究表明,随着溶液 pH 增大,产

物粒径和物相均发生改变。溶液 pH 为 5、7、9 时,产物为纳米  $\text{LaFeO}_3$ , 平均晶粒尺寸分别为 29.4、37.2、32.3 nm; pH 为 13 时, 产物为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  物相和无定形相的混合物。

#### 1.4 微波加热

微波辐射具有加热速度快、热效高的特点, 应用于溶液燃烧法代替传统加热方式点燃溶液<sup>[3,14,16-17]</sup>。Pradal 等<sup>[16]</sup>以尿素为燃料采用微波加热制备了  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$  荧光材料, 材料纯度高, 晶粒为纳米尺寸, 且前驱体价格低廉, 制备过程简单。Tahmasebi 等<sup>[17]</sup>以尿素为燃料制备  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$  复合材料时发现, 微波加热制备的纳米材料颗粒细小 ( $<20\text{ nm}$ ), 粒径分布范围窄,  $\text{ZrO}_2$  晶体在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  体相中分散更均匀, 但比表面积较小。

## 2 溶液燃烧制备无机材料

### 2.1 荧光材料

Luo 等<sup>[18]</sup>以乙醇为燃料进行溶液燃烧, 随后在  $1000^\circ\text{C}$  还原气氛下热处理制备了能够发射绿色光和近红外光的纳米  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb},\text{Pr}$  荧光材料, 若通过退火处理可以增强其绿色发光, 减少近红外发光, 发光强度接近固相法制得的块状材料。陈哲等<sup>[19]</sup>采用溶液燃烧法制备纳米  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$  蓝色荧光材料时, 发现点燃温度较低, 燃烧不充分, 产物有杂相且发光性能低; 点燃温度过高, 产物颗粒烧结严重, 颗粒形貌变差; 在  $600^\circ\text{C}$  最佳点燃温度制备的产物晶型单一, 形貌规整, 粒径分布窄, 发光性能优良。游艳等<sup>[20]</sup>以尿素为燃料制备  $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$  蓝色荧光材料时, 发现尿素加入量为化学计量数的 2 倍时, 样品发射强度最大, 加入适量  $\text{H}_3\text{BO}_3$  可以提高材料发射光强度。

### 2.2 催化材料

溶液燃烧法制备的无机材料具有颗粒尺寸小、粒径均匀、比表面积大等特点<sup>[1]</sup>, 适于作为催化剂载体使用。Roy 等<sup>[21]</sup>以甘氨酸为燃料制备了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体, 随后对其表面改性, 用于制备负载型 Ni 基催化剂, 其活性金属表面积大, 分散度高, 粒径小, 在乙醇液相重整反应中催化活性优良。Liang 等<sup>[22]</sup>以尿素为燃料一步制备得到不同载体的 Co 基催化剂, 其苯酚的液相分解活性以  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{Co}/\text{SiO}_2 < \text{Co}/\text{TiO}_2$  的顺序依次上升, 但是  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  稳定性最好,  $\text{Co}/\text{TiO}_2$  稳定性最差。Colussi 等<sup>[23]</sup>以  $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2$  为燃料制备了  $\text{CeO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  负载的 Pt 基和 Pd 基催化剂, 其中 Pd 基催化剂含有高活性 Pd

中心 (Pd II) 且 Pd 粒径较小, 在丙烷和二甲醚的催化燃烧中活性明显高于浸渍法, 而不同方法制备的 Pt 基催化剂性质和催化性能没有明显差别。Zhao 等<sup>[24]</sup>以乙二醇为燃料制备的  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂能量过滤透射电子显微镜 (EFTEM) 照片示于图 6, 催化剂中 Ni 被  $\text{Al}_2\text{O}_3$  包裹, 不易烧结和团聚失活, 高温稳定性好, 而且 Ni 晶粒尺寸小, 比表面积大, 低温活性好, 在  $280^\circ\text{C}$  甲烷化反应中 CO 转化率高于浸渍法制备的催化剂约 40%。Dinka 等<sup>[25]</sup>将  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$  和活性  $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体加入溶液进行燃烧制得氧化铁催化剂, 在蒸汽重整反应中 12 h 内总碳转化率接近 100%。

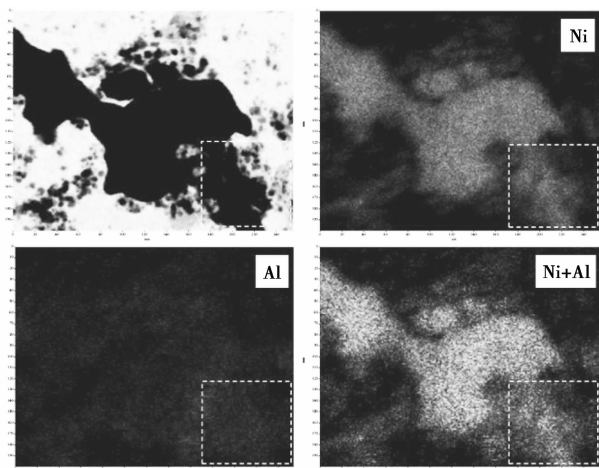


图 6 催化剂 EFTEM 照片

### 2.3 电池材料

Periasamy 等<sup>[26]</sup>采用溶液燃烧法制备得到  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  材料, 其初始放电能力随放电电压不同而变化, 可以多次循环使用。Fey 等<sup>[27]</sup>以六亚甲基二异氰酸酯为燃料制备纳米  $\text{LiMnO}_4$  材料, 其粒径约 30 nm, 结晶度良好, 可用作电池阴极材料。最佳条件制备的  $\text{LiMnO}_4$  在电压 3.0 ~ 4.3 V, 充放电速率 0.1 C 条件下可循环充放电 202 次。雷泽等<sup>[28]</sup>合成了  $(\text{ZrO}_2)_{0.87}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.11}(\text{Mn}_2\text{O}_3)_{0.02}$  ( $11\text{ScSZ}-2\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) 粉体, 比表面积达  $28.6\text{ m}^2/\text{g}$ , 粒度均匀。以  $11\text{ScSZ}-2\text{Mn}_2\text{O}_3$  粉体为原料制备的电解质薄膜可用于制备单元电池的低温电输出性能良好,  $650^\circ\text{C}$  和  $700^\circ\text{C}$  下的最大输出功率密度分别为  $0.55$ 、 $0.90\text{ W}/\text{cm}^2$ 。

### 2.4 磁性材料和染料

溶液燃烧法也可用于制备磁性材料和染料。Dinesha 等<sup>[29]</sup>制备了 Co 和 Fe 掺杂的纳米 ZnO 纳米磁性材料, 具有孔道结构发达, 室温铁磁性, 且在

300 ~ 650 K DC 导电性能随温度上升而提高,随 Co 含量的上升而下降。Mestre 等<sup>[30]</sup>以尿素为燃料制得  $\text{Fe}_{1-\psi}\text{Co}_\psi\text{Cr}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq \psi \leq 1$ ) 复合氧化物染料,存在很多尖晶石氧缺陷,不经过热处理即可在釉料中表现出很强的着色力。

### 3 结语

溶液燃烧法制备过程简便迅速,广泛应用于无机材料的制备。燃料的种类和用量是影响无机材料性质的主要因素,加入燃料助剂、调节溶液 pH 或使用微波加热等方法可以改变燃烧温度、还原能力、金属离子的配合状态、气体生成量等,从而影响材料的组成和性质。溶液燃烧法可以制备荧光材料、催化材料、电池材料、磁性材料和染料等无机材料,具有较好的发展前景。

### 参考文献

- [1] Patil K C, Aruna S T, Mimani T. Combustion synthesis: An update [J]. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2002, 6 (6): 507 - 512.
- [2] Ianos R, Barvinschi P. Solution combustion synthesis of calcium zirconate,  $\text{CaZrO}_3$ , powders [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2010, 183 (3): 491 - 496.
- [3] Jung C H, Jalota S, Bhaduri S B. Quantitative effects of fuel on the synthesis of Ni/NiO particles using a microwave-induced solution combustion synthesis in air atmosphere [J]. *Materials Letters*, 2005, 59 (19/20): 2426 - 2432.
- [4] 周俊艺, 李小慈, 姚莹莹, 等. 溶液燃烧法一步合成纳米 NiO 和 Ni [J]. *化学研究与应用*, 2011, 23 (2): 234 - 238.
- [5] Yu J, Duan L B, Wang Y C, *et al.* Influence of fuel-to-oxidizer ratio on the magnetic properties of Fe-doped  $\text{In}_2\text{O}_3$  nanoparticles synthesized by solution combustion method [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2009, 182 (6): 1563 - 1569.
- [6] Murugan B, Ramaswamy A V, Srinivas D, *et al.* Effect of fuel and its concentration on the nature of Mn in Mn/CeO<sub>2</sub> solid solutions prepared by solution combustion synthesis [J]. *Acta Materialia*, 2008, 56 (7): 1461 - 1472.
- [7] Samantaray S, Mishra B G, Pradhan D K, *et al.* Solution combustion synthesis and physicochemical characterization of ZrO<sub>2</sub>-MoO<sub>3</sub> nanocomposite oxides prepared using different fuels [J]. *Ceramics International*, 2011, 37 (8): 3101 - 3108.
- [8] Ianos R, Lazău I, Păcurariu C, *et al.* Solution combustion synthesis of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  using fuel mixtures [J]. *Materials Research Bulletin*, 2008, 43 (12): 3408 - 3415.
- [9] Chandrass J, Kim K H. Mixture of fuels approach for the solution combustion synthesis of  $\text{LaAlO}_3$  nanopowders [J]. *Advanced Powder Technology*, 2010, 21 (2): 100 - 105.
- [10] 陈伟凡, 李凤生, 于吉义, 等. 盐助溶液燃烧法制备高比表面氧化铈纳米粉体 [J]. *中国稀土学报*, 2006, 24 (4): 408 - 413.
- [11] Tahmasebi K, Paydar M H. The effect of starch addition on solution combustion synthesis of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ZrO<sub>2</sub> nanocomposite powder using urea as fuel [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2008, 109 (1): 156 - 163.
- [12] Bai J, Liu J, Li C, *et al.* Mixture of fuels approach for solution combustion synthesis of nanoscale  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  powders [J]. *Advanced Powder Technology*, 2011, 22 (1): 72 - 76.
- [13] Hosseini Vajargah S, Madaah Hosseini H R, Nemati Z A. Synthesis of nanocrystalline yttrium iron garnets by sol-gel combustion process: The influence of pH of precursor solution [J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2006, 129 (1/2/3): 211 - 215.
- [14] Mohebbi H, Ebadzadeh T, Hesari F A. Synthesis of nano-crystalline (Ni/NiO)-YSZ by microwave-assisted combustion synthesis method: The influence of pH of precursor solution [J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 178 (1): 64 - 68.
- [15] 李小慈, 李润生, 周俊艺, 等. pH 值对溶液燃烧法制备纳米  $\text{LaFeO}_3$  的影响 [J]. *功能材料*, 2011, 42 (s3): 391 - 394.
- [16] Pradal N, Potdevin A, Chadeyron G, *et al.* Structural, morphological and optical investigations on  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$  elaborated by a microwave induced solution combustion synthesis [J]. *Materials Research Bulletin*, 2011, 46 (4): 563 - 568.
- [17] Tahmasebi K, Paydar M H. Microwave assisted solution combustion synthesis of alumina-zirconia, ZTA, nanocomposite powder [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509 (4): 1192 - 1196.
- [18] Luo X X, Cao W H. Ethanol-assistant solution combustion method to prepare  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}, \text{Pr}$  nanometer phosphor [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 460 (1/2): 529 - 534.
- [19] 陈哲, 严有为, 尹懿, 等. 点燃温度对溶液燃烧合成 BAM 形貌和发光性能的影响 [J]. *材料导报*, 2009, 23 (4): 18 - 20.
- [20] 游艳, 姚山山, 李元元, 等. PDP 用蓝色荧光粉的研究进展 [J]. *材料导报*, 2010, 24 (3): 54 - 58.
- [21] Roy B, Loganathan K, Pham H N, *et al.* Surface modification of solution combustion synthesized Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst for aqueous-phase reforming of ethanol [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35 (21): 11700 - 11708.
- [22] Liang H, Ting Y Y, Sun H, *et al.* Solution combustion synthesis of Co oxide-based catalysts for phenol degradation in aqueous solution [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 372 (1): 58 - 62.
- [23] Colussi S, Gayen A, Llorca J, *et al.* Catalytic performance of solution combustion synthesized alumina- and ceria-supported Pt and Pd nanoparticles for the combustion of propane and dimethyl ether (DME) [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51 (22): 7510 - 7517.
- [24] Zhao A, Ying W, Zhang H, *et al.* Ni- $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts prepared by solution combustion method for syngas methanation [J]. *Catalysis Communications*, 2012, 17: 34 - 38.
- [25] Dinka P, Mukasyan A S. In situ preparation of oxide-based supported catalysts by solution combustion synthesis [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109 (46): 21627 - 21633.

小的油品具有较好的保油率。

## 2 高吸油树脂

高吸油树脂是近年来研究较多的新型功能高分子材料,通常由含有亲油性基团的单体聚合而成,通过引入特殊交联剂使树脂分子内部构成三维网状交联结构。吸油时,油分子由于浓度梯度向树脂内部扩散,与树脂大分子链的亲油性基团发生溶剂化作用,当大量的油分子进入到树脂的网络结构中时,高分子链段开始伸展,树脂发生溶胀,但是由于交联点的存在网络结构会产生一定的回弹力,树脂充分溶胀而不溶解。因此,较之传统天然吸油材料,高吸油树脂具有吸附量大、吸油种类多、油水选择性好、受压不漏油等优点,可应用于各种吸附材料、芳香剂、杀虫剂、纸张和橡胶添加剂等。

根据交联方式的不同,高吸油树脂的网络交联结构有化学交联和物理交联2种。

### 2.1 化学交联

化学交联作用通常将含有2个或2个以上不饱和键的双烯单体和亲油性单体共聚,通过共价键将分子链连接在一起,形成三维交联网状结构。常见的化学交联剂有二乙烯基苯、*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺和乙二醇二丙烯酸甲酯等烷烃、芳烃和丙烯酸酯类<sup>[10]</sup>。化学交联由于共价键的作用,分子链束缚较强,分子链伸展往往需要克服较大的空间位阻,所以化学结构稳定,保油性较好,但饱和吸油率低,重复使用性能较差。

吴奎等<sup>[11]</sup>以二乙烯基苯为交联剂,利用悬浮聚合法制备了甲基丙烯酸酯类自溶胀型高吸油树脂,研究发现,随着交联剂用量的增加,吸油树脂的吸油倍率先增大后减小,当二乙烯基苯的用量为单体用量的1%时,树脂的吸油性能最好。这主要是因为交联剂用量小,不利于三维网络结构的形成;交联剂用量过大时,树脂高分子链的弹性扩张力和三维网络中能够容纳油分子的空间缩小,吸油率降低。

Gao等<sup>[12]</sup>以丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸甲酯为共聚单体,*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺为化学交联剂,利用辉光放电产生的等离子体引发共聚,制备出吸油性能良好的高吸油树脂,饱和吸油率近40倍。Reem等<sup>[13]</sup>分别以三羟甲基丙烷三甲基(TPTm)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TPT)作为交联剂,制备出肉桂酰氧乙基甲基丙烯酸甲酯(CEMA)/丙烯酸二十二酯(DCA)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)/丙烯酸二十二酯(DCA)2种共聚物,结果表明,树脂用TPTm作交联剂时比用TPT时具有更完善的交联结构,CEMA/DCA共聚物的吸油性能较MMA/DCA共聚物更好,前者的网络结构更具弹性。

### 2.2 物理交联

物理交联作用是靠大分子链的缠结或相互作用的微区形成交联区,分子间相互作用力包括氢键和范德华力。由于分子间作用力相比于共价键的作用力要弱很多,大分子链的伸展所需能量较低,因此物理交联形成的网络弹性较好,吸油速率较快。但由于物理交联作用比较复杂,利用单一物理交联作用制备高吸油树脂的报道较少,部分学者在化学交联中引入物理交联以考察物理交联对高吸油树脂结构和性能的影响。

单国荣、徐萍英等<sup>[14-16]</sup>以苯乙烯和丙烯酸丁酯为聚合单体,以二甲基丙烯酸乙二醇酯为化学交联剂,引入聚丁二烯柔性大分子链使高吸油树脂产生部分物理交联,制备了化学-物理复合高吸油树脂。研究了物理交联的热力学性质和松弛性质,建立了物理交联模型,并对比了单一化学交联和化学-物理复合交联对吸油倍率和吸油速率的影响,发现物理交联的引入使树脂吸油倍率和吸油速率均有明显提高,树脂吸油性能最佳时的单体配比和化学交联剂的用量也明显改变,这主要是因为物理交联的引入增加了分子网络的弹性模量,改变了树脂的三维网络结构,说明用物理交联部分代替化学交联来改善高吸油树脂吸油倍率低和吸放油可逆性差的问题是可行的。

(上接第25页)

[26] Periasamy P, Kim H S, Na S H, *et al.* Synthesis and characterization of  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  prepared by a combustion solution method for lithium batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 132(1/2): 213-218.

[27] Fey G T K, Cho Y D, Kumar T P. Nanocrystalline  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  derived by HMTA-assisted solution combustion synthesis as a lithium-intercalating cathode material[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2006, 99(2/3): 451-458.

[28] 雷泽, 韩敏芳. 溶液燃烧法合成  $11\text{ScSZ}-2\text{Mn}_2\text{O}_3$  电解质粉体及其应用[J]. *电源技术*, 2010, 34(3): 253-256.

[29] Dinesha M L, Jayanna H S, Mohanty S, *et al.* Structural, electrical and magnetic properties of Co and Fe co-doped ZnO nanoparticles prepared by solution combustion method[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 490(1/2): 618-623.

[30] Mestre S, Palacios M D, Agut P. Solution combustion synthesis of (Co, Fe) $\text{Cr}_2\text{O}_4$  pigments[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012, 32(9): 1995-1999. ■