中图分类号： TQ174 文献编号： 1005-1198 (2023) 04-0303-13
文献标识码： A DOI： 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2023.04.004

综合评述

湿化学法制备先进陶瓷粉体的研究现状

王浩[1]，谭可[1]，崔凯[1]，王坤[2]，程传兵[3]，李伶[1]，宋涛[1]，
张永翠[1]，王浩然[1]，张霞[1]，李魏[1]

[1] 山东工业陶瓷研究设计院有限公司，山东 淄博 255000
[2] 中国建筑材料科学研究总院有限公司，北京 100024
[3] 齐鲁工业大学，济南 250300

摘 要：湿化学法可以获得尺寸（从微米到纳米级的尺度）和形状（如粉末、纤维、薄膜或块状）可控的先进陶瓷粉体，并且具有较高的反应活性和纯度，是制备先进陶瓷粉体的重要技术手段。本文阐述了几种典型的湿化学法：共沉淀法、溶胶凝胶法、溶剂热法、喷雾热解法、喷雾干燥法、火焰喷雾热解法等在先进陶瓷粉体制备方面的研究现状，总结归纳了湿化学法中急需解决的问题以及未来发展的一些趋势。

关键词：湿化学法；化学沉淀法；溶剂蒸发法；先进陶瓷粉体

Research Status of Advanced Ceramic Powders Prepared by Wet Chemical Method

WANG Hao[1], TAN Ke[1], CUI Kai[1], WANG Kun[2], CHENG Chuan-Bing[3], LI Ling[1], SONG Tao[1], ZHANG Yong-Cui[1], WANG Hao-Ran[1], ZHANG Xia[1], LI Wei[1]

[1] Shandong Industrial Ceramic Research & Degisn insitute Co.Ltd., Zibo 255000, China
[2] China Building Materials Academy Co.,Ltd., Beijing 100024, China
[3]Qilu University of Technology, Jinan 250300, China

Abstract: The wet chemical method is an important technical synthesis that allows the attainment of advanced ceramic powder with controlled size (from micron to nanometer scale) and shape (such as powder, fibers, films, and monoliths), and with high reactivity and purity. Recent research status of several commonly used wet chemical methods such as co-precipitation, sol-gel,

收稿日期： 2022–10–15 **收到修改稿日期：** 2023–05–05
第一作者： 王 浩(1996-)，男，山东淄博人，硕士。E-mail: 17854118554@163.com。
通讯作者： 谭 可(1995-)，男，山东德州人，硕士。E-mail: tank1995@163.com。

solvothermal, spray pyrolysis, spray drying, and flame spray pyrolysis is expounded. The problems that need to be solved urgently and future development trend of wet chemical method are also summarized.

Keywords: Wet chemical method; Chemical precipitation; Solvent evaporation; Advanced ceramic powders

陶瓷可分为传统陶瓷和先进陶瓷，前者一般是由粘土（塑性原料）、二氧化硅（填料）和长石（助熔剂）等无机非金属固体制备；后者由氧化物、硝酸盐化合物、碳化物和硼化物等人工合成的优质原料制备而成。大多数传统陶瓷不是完全致密的，而且在微米级尺寸或者更高尺寸范围内存在孔隙。先进陶瓷与传统陶瓷不同，其具有更高的强度、更好的韧性、更宽的工作温度区间等特点，这些特点构成了现代陶瓷元件[1]。由于先进陶瓷广泛而多样的应用范围，发展优越的合成途径，可靠的表征技术，以及深入理解材料结构与性能的关系，是提升先进陶瓷材料应用价值的关键问题[2]。

湿化学法，又称为液相化学合成法，是目前实验室和工业生产上一种常规的陶瓷粉体合成方法，其基本流程是按照所制备材料的化学计量比，选择合适的可溶性金属盐类配制成溶液，再通过各种途径使金属离子均匀沉淀或结晶出来得到所需粉体的前驱体，最后将前驱体加热分解得到陶瓷粉体。按照前驱体的制备方式，湿化学法可分为两大类方法，一类是通过溶液反应生成沉淀的化学沉淀法，包括共沉淀法、溶剂热法、溶胶凝胶法、微乳液法等；另一类是由溶液中的盐类迅速析出得到前驱体的溶剂蒸发法，包括喷雾热解法、喷雾干燥法、火焰喷雾热解法、冷冻干燥法等。在大多数情况下，湿化学法涉及的温度，pH 值和前驱体浓度变化以及外部添加试剂（氧化剂，还原剂以及稳定剂等）都会对陶瓷粉体的性质产生一定的影响[3]。目前湿化学法可用于合成：

（1）氧化物和非氧化物；

（2）二元、三元和多元组分；

（3）纯相物质和掺杂相的物质；

（4）稳态和亚稳态先进陶瓷粉体材料。

1 化学沉淀法

1.1 共沉淀法

共沉淀法是将原料（一般是含有阳离子的无机盐）溶于溶剂中，将适量的沉淀剂（氢氧化物、碳酸盐或碳酸氢盐等）通过搅拌使其与阳离子溶液混合均匀，促使阳离子达到过饱和状态生成不溶性的沉淀，经过陈化、过滤、洗涤、烘干等过程后获得目标产物的前驱体，然后将前驱体进行烧结处理后得到粉体。其中，沉淀过程是共沉淀法的关键步骤，直接决定了粉体的基本性质。沉淀过程可以分为混合、成核与晶粒长大三个阶段。晶体生长速率与溶液的浓度成正相关，溶液浓度较高时有利于晶体成核，形成分散度高的沉淀，溶液浓度较低时，沉淀产物较少但晶粒尺寸较大且更加完整[4]。提高反应温度能够在一定程度上减缓成核速率，促进晶粒的生长。pH 值会影响溶液过饱和度

以及颗粒之间的团聚程度。pH 值越大，颗粒间分散性较好且分布更均匀，但当 pH 超过一定值时，颗粒之间团聚的现象会加剧[5]。溶液与沉淀剂的混合方式对沉淀也会产生影响，混合方式一般分为正滴、共滴以及反滴法三种[6]。共沉淀法多用于多相化合物或固溶体的制备，而且因实验条件简单、易于合成、纯度高、粒度分布均匀，便于精确设计化学组分等特点，是制备陶瓷粉体的常用方法。

廖列文等采用共沉淀的方法，以稀土硝酸盐为原料，尿素为沉淀剂，添加具有粒径控制作用的聚合物分散剂，探究了沉淀剂与金属离子的浓度比对产物形貌的影响，结果表明随着沉淀剂浓度的增加，产物粒径呈现先减小后增大的趋势，最终在合适沉淀剂与金属离子的浓度比的条件下制备了粒径均匀可控、没有明显团聚的纳米稀土氧化物 Y_2O_3[7]。刘敏娜等对传统的直接沉淀法制备纳米氧化锌进行了改进，对反应温度、搅拌速度、投料方式及洗涤条件等多种因素对产物纳米氧化锌的影响进行了研究，制备出了六方晶型且颗粒形貌为球形或椭球形的纳米级的 ZnO[8]。共沉淀法也可用于多相化合物的制备，例如，Yasukawa 等采用改进的草酸盐共沉淀法，控制硝酸盐溶液中 Pb 与 Ba 的摩尔比，通过 Ba-Pb 草酸盐的煅烧，得到 $BaPbO_3$ 和少量 PbO 组成的混合良好的精细颗粒，经液相烧结，得到了致密化的 $BaPbO_3$ 基陶瓷材料[9]。Wang 等以硝酸盐为原料，以碳酸氢铵为沉淀剂，快速合成了活性较高的 10 mol%-Y_2O_3 掺杂 CeO_2 纳米粉体，并且其前驱体粒径超细，呈球形，分散性好[10]。共沉淀法还可以用于固溶体的制备，Li 等采用改进的缓冲溶液共沉淀法制备了 $Pb_{0.97}La_{0.02}(Zr_{0.75}Ti_{0.08}Sn_{0.17})O_3$ 反铁电陶瓷，实验结果表明当沉淀溶液 pH 值在 8.9~9.0 范围内时，与传统固相反应法制备的陶瓷粉体相比，共沉淀法制备的样品具有更大的电场诱导相变和更高的击穿强度，为大功率储能电容器和脉冲功率的应用奠定了基础[11]。Wang 等采用共沉淀法制备了新型的磷酸锆钠类型的陶瓷 $Ca_{0.5}Sr_{0.5}Zr_{4-x}Sn_xP_6O_{24}$(x=0.2)，实验结果表明了 Sn^{4+}取代 Zr^{4+}能有效提高烧结性能，使得该陶瓷材料具有较高的机械强度和优良的热物理性能，是一类良好的耐高温材料[12]。

1.2 溶剂热法

溶剂热法是一种溶剂（无论是水溶剂还是非水溶剂）在室温以上、压力超过 1 atm 的封闭体系中发生单相或多相反应的过程。溶剂热法比其他常规的陶瓷合成方法有很多优势。从陶瓷粉末生产的角度来看，混合、搅拌和煅烧等需要高能耗的加工步骤在溶剂热反应的过程中不是必要的，而且溶剂热法可以从溶液中直接沉淀已经结晶的粉体，可以更好地控制成核、生长和老化步骤的速率和均匀性，有效缓解了粉体堆积的缺点[13]。溶剂热合成受热力学和动力学两个参数的影响，其中，热力学参数主要与温度和压力有关，而且所需溶剂在沸点（T_b）以上，尤其是在临界温度（T_c）时，所合成的粉体会具有不同的性质；动力学参数主要与反应时间、前驱体性质和溶剂有关[3]。溶剂热法中用到的试剂，其化学组成与目标材料的化学组成相一致，此外，前驱体和络合剂的浓度在控制合成纳米晶体的形状方面发挥着重要的作用。溶剂不同，溶剂与反应过程中溶解的金属离子形成配合物的能力不同，所形成的晶相也不同。溶剂热合成使用的溶剂主要包括：

（1）质子极性溶剂，如 H_2O, NH_3, HF, HCl 和 HBr 等；

（2）非质子极性溶剂，如二甲亚砜、丙酮、N,N-二甲基甲酰胺和四氢呋喃等；

（3）非极性溶剂，如四氯化碳、二氯乙烷、苯、二甲苯和 CO_2 等。表 1 列举了一些用于溶剂热法的溶剂、临界温度点、临界压力点以及所得到的产物。

表 1 溶剂热技术中常用溶剂的临界温度(T_c)和压力(P_c)点以及可以合成的产物

Table 1 Critical temperature (T_c) and pressure (P_c) points of solvents commonly used in solvothermal synthesis and the products that can be synthesized

Solvent	T_c (℃)	P_c (MPa)	Products that can be synthesized
H_2O	374.1	22.1	Oxide, carbonate, silicate
CO_2	31.2	7.4	Oxide, sulfide, selenide
Ammonia	132.3	11.3	Amide, imide, nitride
Ethanol	243	6.4	Oxide, sulfide, hydrolysis sensitive compounds
Methanol	240	8.0	Oxide, sulfide, hydrolysis sensitive compounds
Ethylene glycol	372	7.7	Oxide, sulfide, hydrolysis sensitive compounds

目前用于溶剂热合成的装置有间歇高压釜和连续流动高压釜，如图 1 所示。临界值以下的溶剂热合成法通常使用聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压釜，使用温度可达 260℃（低于聚四氟乙烯的熔点），并且根据高压釜体积的大小可以达到相应的压力[14]。连续溶剂热合成的原理是通过将压缩的冷前驱体与足够的热水流混合，使冷前驱体的温度迅速提高到接近临界或超临界条件。这种方法由于温度变化更快、更均匀，晶粒形成更快，一般产生的晶粒尺寸会更均匀且更细小[15]。

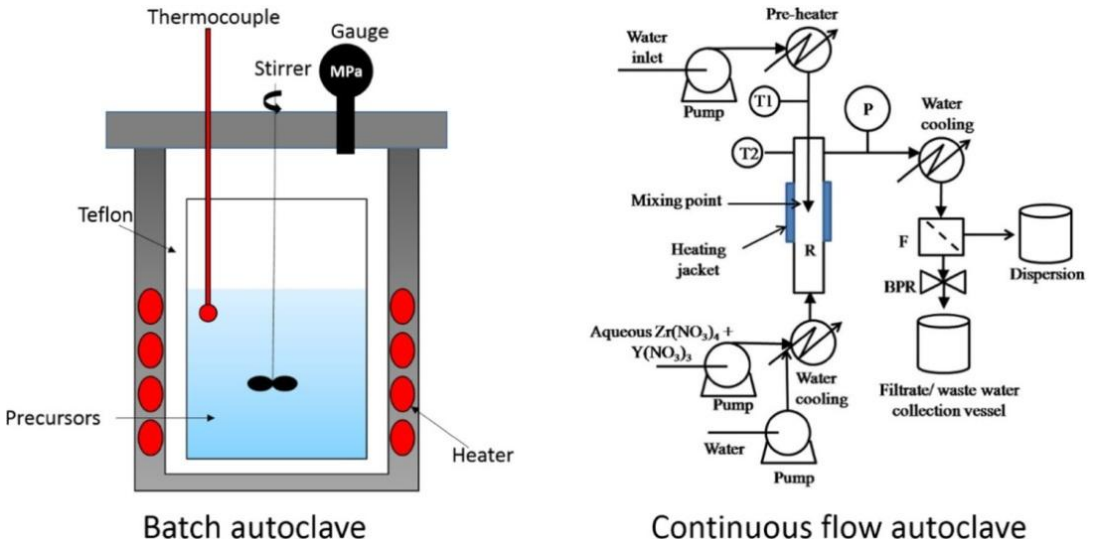

图 1 用于溶剂热合成的高压釜：间歇高压釜和连续流动高压釜的装置图[3]

Fig.1 Autoclaves used for the solvothermal synthesis: batch and continuous flow autoclave[3]

在大多数情况下，水热法合成的材料类型是氧化物、磷酸盐、碳酸盐与硅酸盐等。Chen 等先按照一定比例将 $ZnCl_2$、NaOH 等添加剂混合之后得到前驱体，然后将前驱体放置于高压釜中升温反应，冷却后得到氧化锌颗粒，其结果表明随着 pH 值的增加，氧化锌的晶体尺寸增大，结晶性增强[16]。翟学良等以四丁氧基钛和氢氧化钡为原料，采用水热法制备了均匀分散的四方相钛酸钡粉体，并且实验结果表明时间、碱度、温度的适当增加有利于四方相钛酸钡的形成[17]。此外，通过选择合适的溶剂，非水溶剂热法可用于合成氮化物、硫化物和硼化物等非氧化物粉体。周媛等以乙二醇为助溶

剂通过溶剂热合成 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 粉体，通过控制溶剂的组分、温度以及前驱体浓度等因素成功制备了分布均匀且为微米级别的正方形粉体颗粒[18]。Sun 等以 $ZrOCl_2·H_2O$，硼粉和氨水为原料，以极快的升温速率达到溶剂热的反应温度，探究了不同反应温度对产物晶型结构的影响，制备了纯度高，比表面积大，粒径约为 300 nm 的超细 ZrB_2 陶瓷粉体[19]。Yu 等以超临界条件下的氨为溶剂，以金属镓、铝为前驱体，通过溶剂热法合成了微观结构为精细颗粒的氮化镓(GaN)和氮化铝(AlN)两种氮化物[20]。溶剂热法也通常与其它工艺手段结合来制备性能更优异的粉体材料。Li 等采用沉淀法大规模合成了粒径可控的 ZnS 纳米粉体，再经溶剂热处理后，闪锌矿相稳定性显著提高，即后续的高温煅烧处理之后保留了组成陶瓷的闪锌矿相，而未处理的粉末转变为纤锌矿相，其光学性质远不及闪锌矿相[21]。Tian 等提出了一种低功率超声辅助水热法剥离二维结构的六方氮化硼的方法，与单纯超声法相比，超声辅助水热法可以得到结晶度高、层数少的氮化硼纳米片；与只进行水热法相比其产率更高，此方法为生产其他高产率、高结晶度的层状材料开辟了新的途径[22]。

1.3 溶胶凝胶法

溶胶凝胶的过程可以描述为分子前驱体在溶液中经过缩聚反应形成氧化网络，通过水解或非水解过程制备出氧化物和非氧化物粉体。溶胶凝胶法已经用于探索新的低温合成路线，以较短的时间制备化学均匀的前驱体，进而生产陶瓷粉体[3]。一般来说，溶胶凝胶工艺包括以下步骤[23]：

（1）通过在有机溶剂中溶解金属有机前驱体或通过在水中溶解无机盐制备均相溶液。

（2）用合适的试剂处理均匀溶液，经过水解和缩合反应形成胶体溶液。

（3）增加分散相的浓度或改变外部条件（pH、溶剂等），使颗粒之间形成强烈的接触并形成凝胶。

（4）干燥：在正常条件下，干燥去除凝胶中溶剂后的凝胶被命名为“干凝胶”，其体积通常会比原始的湿凝胶减少 5~10 倍；当凝胶通过超临界干燥过程干燥时，就会产生气凝胶，而且产生的收缩相对较小。干凝胶和气凝胶具有较高的孔隙率和比表面积，多用于制备致密陶瓷。

（5）烧结。

1.3.1 水解溶胶凝胶法

在溶胶凝胶水解过程中，水是氧供体，可以来自溶剂，也可以在反应过程中生成。前驱体可以是无机金属盐的水溶液，也可以是金属有机化合物(醇盐、乙酸盐或乙酰丙酮酸盐)。其中使用最多的是金属醇盐，具有以下优点：

（1）可溶于极性溶剂，均一性高；

（2）易于通过以下反应转化为相应的氧化物：

①水解反应：醇脱水剂的氧原子亲核攻击时，醇氧基(－OR)被取代，形成相应的金属氢氧化物。在水解过程中，溶解的前驱体变成固体溶胶，胶体颗粒在液体中分散:

$$M-O-R + H_2O \leftrightarrow M-OH + R-OH \quad (1)$$

②缩合反应：溶胶通过缩合反应形成凝胶，凝胶是一种相互连接的、刚性的、多孔的无机网络，包围着连续的液相。羟基化合物之间的缩合反应生成 M－O－M 键并且释放水分：

$$M-OH + OH-M \leftrightarrow M-O-M + H_2O \quad (2)$$

此外，醇盐类配合物与羟基配合物也会发生缩合反应:

$$M-O-R + OH-M \leftrightarrow M-O-M + R-OH \quad (3)$$

通过改变溶胶凝胶的条件不仅能合成陶瓷粉体，还可以获得块状、纤维状和各种涂层[24]，扩大了该方法的应用范围。吕学鹏等以水、乙醇、氨水和正硅酸四乙酯为原料，采用溶胶凝胶法研究了水和正硅酸四乙酯的不同溶液配比对 SiO_2 粉体粒度和分散性的影响，制备了粒度为 120 nm 且分散性较好的 SiO_2 粉体，有着良好的微波介电性能[25]。Najaf 等以水和 N,N-二甲基甲酰胺为溶剂，通过调节 pH 值以及在溶胶中加入适量的羧甲基纤维素铵盐，经过控制工艺时间和温度成功制备了晶粒尺寸小于 10 nm 的 B_4C 陶瓷粉体，该方法通过在分子尺度上混合原料，成功降低了碳化硼的合成温度[26]。随着工艺技术的不断发展，溶胶凝胶法也往往结合其他方法来制备陶瓷粉体。Zhao 等采用内凝胶法和两步氮化法制备了粒径在 680 μm 的范围内并且尺寸均匀以及无裂纹缺陷的 ZrN 陶瓷微球，其中，作者通过调节温度，制备了稳定的锆溶胶，在此基础上采用两步氮化法制备了高纯氮化物，解决了板坯的开裂问题和板坯尺寸分布问题，实现了氧化物向氮化物的高转化率[27]。李全明等人为了减少凝胶干燥过程中繁琐的工艺条件以及粉体形成的团聚，以硝酸钇、硝酸铝为原料，将溶胶凝胶和低温自燃烧两种工艺结合，得到了均匀分散、粒度为纳米级别的超细钇铝石榴石粉体[28]。

1.3.2 非水解溶胶凝胶法

非水解溶胶凝胶法的氧供体不是水，此方法省略了水解的步骤，直接异质聚合，由于有机组分中溶剂、前驱体分子的有机配体、表面活性剂在反应体系中的多种作用，在溶胶凝胶过程中容易实现原子级的均匀混合，而且会明显降低粉体的合成温度。人们已经开发了几种非水解合成金属氧化物和混合金属氧化物的途径，涉及到前驱体(金属卤化物、醇盐、乙酰丙酮等)与供氧体(金属醇盐、醚、醇、乙酸、醛、酮等)的反应。在金属-氧-金属键形成过程中最常见的缩合步骤如下式所示[3]。公式 4 表示金属卤化物与金属醇盐之间的缩合反应:

$$M-X + M-O-R \leftrightarrow M-O-M + R-X \quad (4)$$

公式 5 表示两个金属醇盐的缩合反应：

$$M-OR + RO-M \leftrightarrow M-O-M + R-O-R \quad (5)$$

公式 6 表示金属羧酸盐与金属醇盐的反应：

$$M-O-COR + R-O-M \leftrightarrow M-O-M + RO-COR \quad (6)$$

Gadient 等采用非水解溶胶凝胶法，在不使用表面活性剂的情况下，研究了两种不同的钒前驱体 VCl_3 和 $VOCl_3$ 在较低温度下的反应，结果表明两种前驱体在 250℃均可以生成 V_2O_5，其结晶性良好并且具有微米级的尺寸[29]。Chen 等采用非水解溶胶凝胶法制备了镁稳定钛酸铝粉体，研究了不同镁源对钛酸铝低温合成以及稳定化效果的影响，测试结果表明镁粉或氟化镁在 750℃时均不能稳定钛酸铝，而无水醋酸镁和乙醇镁可以与前驱体混合物中的醇铝和醇钛发生异质缩合反应，促进镁离子在 750℃时进入到钛酸铝晶格，起到低温稳定钛酸铝以及提高其热稳定性的效果[30]。吕等采用四氯化硅和正硅酸四乙酯等原料，加入催化剂无水氯化铁，通过非水解溶胶凝胶法制备出 SiO_2 干凝胶，然后将其与炭黑以 3：2 的质量比在氩气气氛下进行碳热还原制备 SiC 粉体，得到了纯度较高，晶粒尺寸细小且粒径均匀的 SiC 粉体[31]，但使用石英砂为硅源时，颗粒聚集现象严重，粒径较大且不均匀[31]。

1.4 微乳液法

微乳液法是两种不相混溶的液体(如水相和油相)在表面活性剂(通常是表面活性剂和助表面活性剂的混合物)的作用下形成溶液，经过成核、聚结、团聚、热处理得到陶瓷粉体的方法，所需的烧结温度低且得到的粉体纯度高。表面活性剂将油水界面张力降至超低值时，就会形成微乳液，从而使两种不相混溶的液体通过热运动自发分散，形成一种透明或半透明而且热力学稳定的均相液体[32]。根据连续相的不同，微乳液可分为油包水（W/O）型、水包油（O/W）型和双连续型。油包水(W/O)型微乳液，也被称为反相微乳液，是水相分散在连续的油相中。水包油(O/W)型微乳液正好相反，是将油滴分散在连续的水相中。而双连续型微乳液属于一种中间态，其油相和水相都是连续相。在微乳液合成的过程中，反应物的浓度，表面活性剂的含量以及水含量等都会对产物的形貌和性质产生影响[33]。

微乳液法可用于简单氧化物的制备。林健健等以正庚烷为油相，硝酸钇溶液为水相，司盘 80 为表面活性剂，采用反相微乳液法合成了氧化钇前驱体粉体。其中，作者探究了水与油相体积比对氧化物前驱体形貌以及烧结性能的影响，发现当水相含量的增加，乳液静止一段时间后会发生分层现象，使得包藏的水分不易除去，烧结后的粉体颗粒直径偏大，当选取水含量为油相的 5%时，经煅烧后得到的氧化钇颗粒直径在 30~40 nm 且形貌接近球形，分散性好、活性高[34]。潘荣楷等以四水合硫酸锆为原料，通过油酸/正丁醇/氨水体系合成了四方晶型的氧化锆，其形状为球形且粒径在 20 nm 左右，而且可以通过调节 pH 值来回收反应后微乳体系中的油相(油酸和正丁醇)，大大降低了生产成本[35]。微乳液法也可用于多元组分的制备。邓兆等采用水／OP-10／正己醇／环己烷微乳液体系，以氢氧化钡和钛酸四丁酯为反应起始物，通过调节水与表面活性剂物质的量比可以调控产物粒径的大小，最终在低温常压下制备了粒径小，分散性高，且四方相和立方相共存的 $BaTiO_3$ 纳米粉体[36]。唐艳云等以 OP-10/正戊醇/环己烷四元油包水微乳体系中的微乳液滴为纳米微反应器，通过微反应器中增溶的硫酸锆、四氯化钛、硫酸锡和沉淀剂发生反应，调控金属离子的浓度与水相含量，制备出了粒度细小均匀，基本无团聚的纳米$(Zr_{0.8},Sn_{0.2})TiO_4$ 粉体[37]。

2 溶剂蒸发法

2.1 喷雾热解法

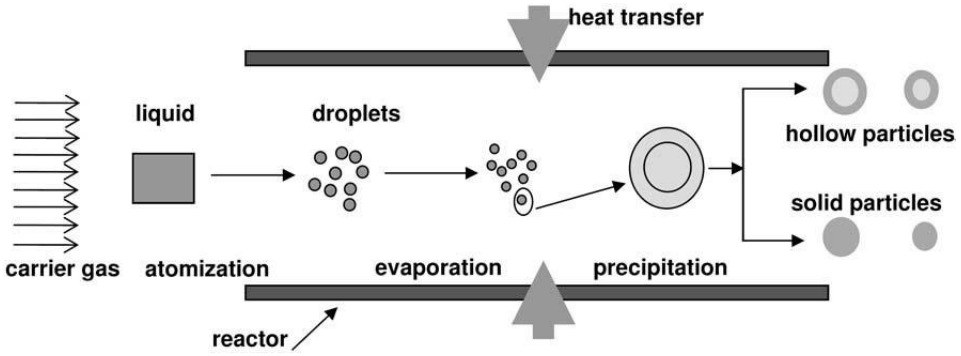

图 2 喷雾热解法的基本步骤[39]

Fig.2 Basic steps of spray pyrolysis[39]

喷雾热解法的原理是使用喷雾发生器将含有溶剂（如水）和含有金属以及非金属元素溶质的前驱体溶液转化为小液滴的喷雾，然后在热环境中进行溶剂蒸发和溶质沉淀，只要工艺温度足够高，就会发生化学分解，形成最后的粉体颗粒[38,39]，喷雾热分解的基本流程如图 2 所示。喷雾热分解的工艺流程简单，一步成型，具备可批量化生产等优点，可用于制备高纯度、均匀组分、单分散的精细陶瓷粉体。

Kang 等在硝酸银溶液中加入纳米氧化锌粉末，制备出胶体溶液作为前驱体，采用喷雾热解法得到 ZnO/Ag 复合粉末。其中，通过改变复合前驱体中氧化锌与银的质量比，得到的 ZnO/Ag 复合粉末的尺寸在 0.85~1.24 μm 之间，而且其颗粒呈现出实心球状的形貌[40]。Esparza-Ponce 等以乙酰丙酮锆、醋酸钙的水溶液为原料，采用喷雾热解法，探究了炉温对粉体微观结构的影响，结果表明当炉温在 650℃以下时，粉体为非晶态结构，当炉温继续升高时，粉体为四方相与立方相共存的晶态结构；最终在适当溶液浓度，炉温以及载气流量一定的条件下，制备了平均粒径为 40~350 nm 且呈细球形的 $Ca_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.85}$ 纳米粉体[41]。周晓东等选择醋酸氧锆、聚乙烯醇、硝酸钇来制备前驱体溶液，利用双流体喷嘴，采用喷雾热分解法制备出了长度为 1~5cm，直径为 1~ μm 的不连续纤维，而且通过控制前驱体溶液的浓度、流量及加热速率可以得到实心或空心纤维，可以有效地控制纤维中的渣球含量[42]。Maria 等利用超声雾化装置，将加热区温度设置为 700~1200℃，通过调整工艺参数，成功制备出空心氧化钇稳定的立方相氧化锆微球，而且结果表明其尺寸随加热温度的升高而减小。该球体具有核壳结构，外部坚硬，内部多孔，而且由于隔热性能的提高，理论上非常适合用于热防护材料[43]。

2.2 喷雾干燥法

喷雾干燥技术与喷雾热分解相似，不同之处在于没有化学分解的过程而且其干燥温度较低[38]。Sang 等采用喷雾干燥法，以葡萄糖为成孔剂，通过调节前驱体溶液 pH 值以及合适的进料速度，制备了粒径约为 2~5 μm，晶粒尺寸约为 11 nm，比表面积为 39.6 m^2/g 的二氧化锡多孔球并且对正丁醇表现出较好的气敏性能[44]。Contreras 等将硝酸钙与水合氧化锆凝胶混合并采用喷雾干燥法制备了分散性好、纯度高的氧化钙部分稳定氧化锆颗粒，此外，还可以根据具体的技术应用，通过调节 pH 值得到不同比表面积的粉体颗粒[45]。Pal 等将溶胶凝胶法与喷雾干燥技术相结合，制备了介孔 TiO_2 微球。与喷雾干燥法一般工艺路线不同，他们采用了相对较低的干燥温度，通过改变预水解和喷雾干燥处理的参数，并对预煅烧的 TiO_2 样品进行超声后进一步水解和冷凝，实现了对形貌、单分散性、比表面积和孔径等物理性质的控制，最终合成了平均孔径为 4~6nm 以及比表面积为 150m^2/g~162m^2/g 的 TiO_2 微球，为在较低温度下连续快速制备具有高比表面积的功能介孔 TiO_2 基材料开辟了一条新途径，从环境和工业的角度都具有重要的应用价值[46]。

2.3 火焰喷雾热解法

火焰喷雾热分解，也称为液体火焰喷雾法，其原理是将含有所需化合物的盐的前驱体溶解在可燃溶剂中，然后喷射并点燃以形成喷雾火焰，燃料和前驱体燃烧产生的热量导致溶剂和前驱体的固体成分完全蒸发和燃烧，最终在收集装置中收集所产生的粉体颗粒。一个典型的火焰气溶胶反应器包括一个前驱装置（起泡器或蒸发器），一个伴随气体输送系统的燃烧器和一个收集产品颗粒的过滤装置[47]，其装置示意图如图 3 所示。火焰喷雾热解法可以使用单组元或者多组元的前驱体高效地

合成高比表面积的纳米粉体，而且还可以将计算流体动力学与气相颗粒形成模型相结合，为火焰反应器的改进和可能的新设计提供了独特的可能性，对于合成非团聚或弱团聚纳米陶瓷粉体具有潜在的应用价值[48]。

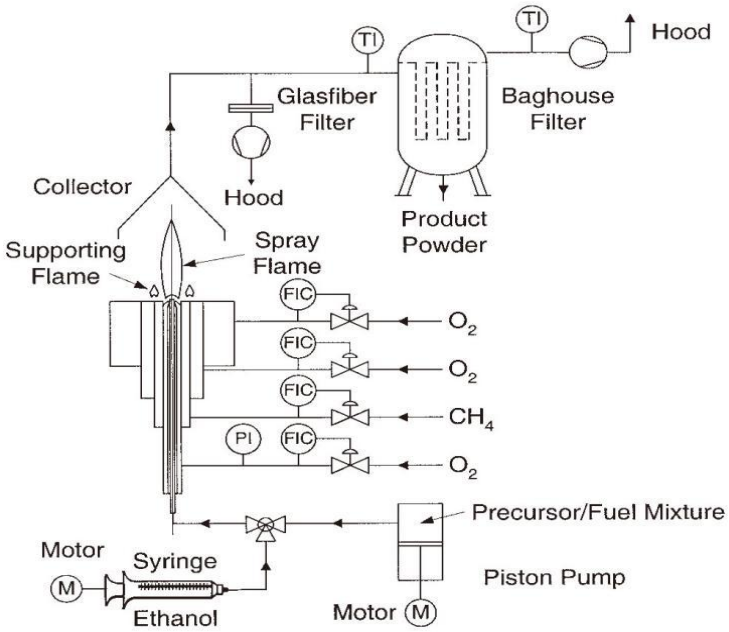

图 3 典型的火焰喷雾热装置示意图[47]

Fig.3 Schematic diagram of a typical flame spray thermal device[47]

Brewster 等用超声波发生器将乙酸钡、钛酸盐溶液雾化，将液滴送入环形火焰(H_2/空气)反应器的核心，采用喷雾热解法制备了致密、高熔点（1620℃）、结晶性好的 $BaTiO_3$ 粉体，并且通过实验发现适当地增加温度和停留时间，颗粒可以由非球形多孔形态转变为球形致密形态[49]。Mueller 等在较高的粉末生产速率（600g/h）下，以正丙氧锆为原料，采用火焰喷雾热解法通过改变分散气体流量和前驱体浓度，可将 ZrO_2 的平均粒径控制在 6~35nm 之间，且晶体结构主要为四方相（质量分数为 80%~95%）[47]。Jossen 等采用火焰喷雾热解法，在 350g/h 的生产速率下，通过降低前驱体溶液的含水量，制备出了平均粒径为 8~31nm 的氧化钇稳定的氧化锆并且发现氧化钇含量(高达 10mol%)对粉体的粒径和形貌影响不大[50]。

2.4 冷冻干燥法

冷冻干燥法的基本原理是将陶瓷料浆中的水等液体介质在低温下凝固，再通过一定条件的晶体生长，然后在低压或者真空环境下升华而留下具有晶体形貌的孔道，最后经高温处理得到特殊微观结构的多孔陶瓷[51,52]，其基本流程如图 4 所示。目前，冷冻干燥法主要使用的溶剂是水，也会使用挥发性良好的有机溶剂如异丙醇、叔丁醇、坎烯等。冷冻干燥法的优点是可以通过选择不同的溶剂，在保持坯体宏观形貌的基础上，利用不同液体介质的凝固行为制备不同形貌的微观结构，进而可以有效控制多孔陶瓷的孔径大小及分布等因素[52]。

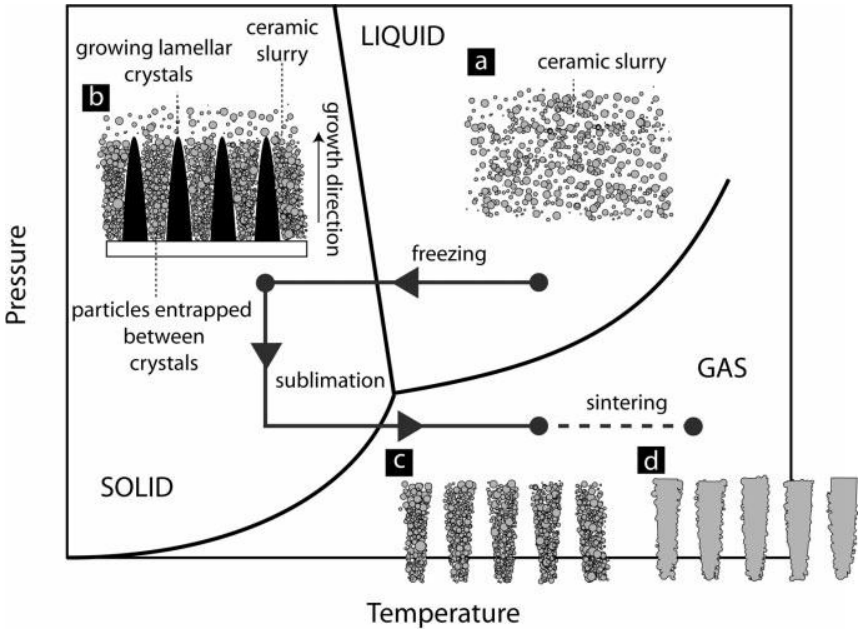

图 4 冷冻干燥的基本流程[52]

Fig.4 Basic route of freeze drying[52]

孙肖坤等以水作为溶剂，采用冷冻干燥法制备了具有低介电、定向双峰孔径分布的多孔 Si_3N_4 陶瓷，并研究了粘结剂与固相含量对陶瓷力学性能以及孔隙结构的影响，发现当固相含量为 40%时，Si_3N_4 陶瓷的气孔率为 40.6%，抗弯强度可达 95 MPa[53]。Liu 等采用聚乙烯醇辅助冷冻干燥法，研究了聚乙烯醇与硝酸锌的质量比对 ZnO 纳米粉体形貌的影响，结果表明随着其质量比的增加，粉体直径逐渐减小，分散性变差，最终在合适质量比的条件下制备了分散良好的超细氧化锌纳米粉体[54]。Zeng 等人用氯化铝溶液和氨水反应生成一水合氧化铝沉淀，在 80℃可控加热条件下，用硝酸将沉淀转化为透明溶胶，再经冷冻干燥与煅烧后得到了平均粒径为 42nm 的α-$A1_2O_3$ 粉体[55]。Ren 等采用冷冻干燥法制备了高孔隙、开放互连孔结构的 TiO_2 样品，研究了粘结剂的浓度对样品微观结构的影响，随着粘结剂浓度的增加，冰晶的生长方式由树枝状向平行柱状转变，其升华后的孔形貌由长孔变为柱状孔并且孔径缩小[56]。

3 总结与展望

湿化学法是制备先进陶瓷粉体的重要方法，各种湿化学法共有的优点是各种原料可以在分子甚至原子级水平上达到充分混合，易于添加微量的有效成分，而且煅烧前驱体的温度较固相法低，适当控制工艺可以获得纯度高、分散性好、组份均匀的陶瓷粉体。但无论是化学沉淀法还是溶剂蒸发法，它们各自都具有一些缺点。在化学沉淀法中，共沉淀法有时不易选取合适的沉淀剂，而且沉淀剂易作为杂质混入沉淀物中；溶剂热法对设备要求高，由于晶体生长的优先取向，粉体形貌不容易控制；溶胶凝胶法一般采用昂贵的金属醇盐为原料，有毒且具有污染性，另外干燥时凝胶容易发生团聚现象，颗粒间烧结性差；微乳液法制备过程使用了大量的表面活性剂，很难从最后获得的前驱体中除去。溶剂蒸发法虽然省略了化学沉淀法中过滤与洗涤的过程，但是其所需的设备昂贵，所需

溶剂具有局限性，而且小颗粒的生产成本较高，不易控制粉体的物相组成，许多研究尚处于实验室阶段。

为了实现高质量先进陶瓷粉体的生产，可以结合其他制备方法来改进单一生产工艺中存在的问题。例如，可以通过各种湿化学制备方法的结合，如水热-溶胶凝胶法，共沉淀-水热法，溶胶凝胶-喷雾干燥等方法；也可以将湿化学法结合超声、微波辐射等物理手段来向实现超细、高纯、分散性好、易于烧结等高性能陶瓷粉体的工业化生产方向发展。此外，为了扩展先进陶瓷粉体的应用范围，满足特定的应用要求，还需要对湿化学法制备过程中各单元流程的基础理论进行深入研究，理解粉体结构与性能的关系，不断完善湿化学法的制备工艺。

参考文献

[1] AYODE O T, UGOCHUKWU O P, CHEN G, et al. Advanced ceramic components: Materials, fabrication, and applications [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2020, 85: 34-65.

[2] ZARKOV A, KAREIVA A, TAMASAUSKAITE-TAMASIUNAITE L. Advances in Functional Inorganic Materials Prepared by Wet Chemical Methods [J]. Crystals, 2021, 11(8): 943.

[3] GONZALO-JUAN I , RIEDEL R. Ceramic synthesis from condensed phases [J]. ChemTexts, 2016,2(2): 6.

[4] 韦向红, 苏静, 吕奕菊, 等. 草酸盐共沉淀法合成 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ 及电化学性能 [J]. 化工新型材料, 2012, 40(012): 110-113.

[5] 范素华, 任嗥, 张书香, 等. 共沉淀法合成 Bi 掺杂钛酸钡基介电陶瓷的研究 [J]. 陶瓷学报, 2003, 24(4): 5.

[6] 姜翠玉, 宋浩, 宋林花, 等. 基于反滴加-共沉淀法的水基 Fe_3O_4 磁流体制备及性能表征 [J]. 中国石油大学学报：自然科学版, 2010, 34(6): 5.

[7] 廖列文, 尹国强, 崔英德, 等. 均匀沉淀法合成纳米 Y_2O_3 研究[J]. 稀土, 2005, 26(06): 41-45

[8] 刘敏娜, 王桂清, 罗成, 等. 纳米氧化锌的制备与表征[J]. 精细化工中间体, 2002, 32(2): 4.

[9] YASUKAWA M , KONO T. Preparation of dense $BaPbO_3$-based ceramics by a coprecipitation and their thermoelectric properties [J]. Journal of alloys and compounds, 2006, 426(1-2): 420-425.

[10] WANG Y, MORI T, LI J G, et al. Low-temperature preparation of dense 10 mol%-Y_2O_3-doped CeO_2 ceramics using powders synthesized via carbonate coprecipitation [J]. Journal of materials research, 2003, 18(5): 1239-1246.

[11] LI G, YANG T Q, WANG J-F, et al. Preparation of PLZST antiferroelectric ceramics by hydroxide coprecipitation method [J]. Ceramics International, 2013, 39: 345-348.

[12] WANG Y, ZHOU Y, TONG N, et al. Crystal structure, mechanical and thermophysical properties of $Ca_{0.5}Sr_{0.5}Zr_{4-x}Sn_xP_6O_{24}$ ceramics [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 784: 8-15.

[13] RIMAN R E, SUCHANEK W L, LENCKA M M. Hydrothermal crystallization of ceramics [J]. Annales de Chimie Science des Matériaux, 2002, 27(6): 15-36.

[14] ADSCHIRI T, HAKUTA Y, SUE K, et al. Hydrothermal synthesis of metal oxide nanoparticles at supercritical conditions [J]. Journal of Nanoparticle Research, 2001, 3(2): 227-235.

[15] GONZALO-JUAN I, FERRARI B, COLOMER M, et al. Synthesis and dispersion of yttria-stabilized zirconia (YSZ) nanoparticles in supercritical water [J]. Materials Chemistry and Physics, 2012, 134(1): 451-458.

[16] CHEN D, JIAO X, GANG C. Hydrothermal synthesis of zinc oxide powders with different morphologies [J]. Solid State Communications, 1999, 113(6): 363-366.

[17] 翟学良. 水热法制备四方相 $BaTiO_3$ 及其晶相转化机理 [J]. 硅酸盐学报, 2000, 28(4): 5.

[18] 周媛, 蔡艳芝, 李玉祥, 等. 乙二醇溶剂热法制备 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 陶瓷粉体[J].功能材料,2018, 49(10): 6.
[19] SUN G, WANG H, WANG W M, et al. Synthesis of Ultra-Fine ZrB_2 Powder by Borothermal Reaction under High Heating Rate [J]. Advanced Materials Research, 2009, 66: 77-80.
[20] COLLADO C, LAI-TIONG W, LARGETEAU A, et al. Solvothermal synthesis of nitrides[J]. High Pressure Research, 2001, 20(1-6): 143-148.
[21] LI C, XIE T, DAI J, et al. Hot-pressing of zinc sulfide infrared transparent ceramics from nanopowders synthesized by the solvothermal method [J]. Ceramics International, 2017: 747-752.
[22] TIAN Z, CHEN K, SUN S, et al. Crystalline boron nitride nanosheets by sonication-assisted hydrothermal exfoliation [J]. Journal of Advanced Ceramics, 2019, 8(1): 72-78.
[23] DANKS A E, HALL S R, SCHNEPP Z. The evolution of 'sol–gel'chemistry as a technique for materials synthesis[J]. Materials Horizons, 2016, 3(2): 91-112.
[24] GARIBAY'ALVARADO J A, REYES-LóPEZ S Y. Sol–Gel Ceramics for SEIRAS and SERS Substrates [J]. Crystals, 2021, 11(4): 439.
[25] 吕学鹏, 胡杰, 陈贤, 等. 溶胶-凝胶法制备 SiO_2 材料及其微波介电性能研究[J].电子元件与材料, 2017, 36(12): 5.
[26] NAJAFI A, GOLESTANI-FARD F, REZAIE H. Sol-gel synthesis and characterization of B_4C nanopowder [J].Ceramics International, 2018, 44(17): 21386-21394.
[27] ZHAO S, XU R, MA J, et al. Preparation and microstructure characterization of crack-free zirconium nitride microspheres by internal gelation combined with two-step nitridation [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2020, 95(2): 398-407.
[28] 李全明, 邱发贵, 张梅, 等. 溶胶凝胶燃烧法合成 YAG 纳米粉 [J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(A01): 4.
[29] GADIENT J, LIVINGSTONE V, KLINK D, et al. Low temperature synthesis of nanocrystalline V_2O_5 using the non-hydrolytic sol–gel method [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2019, 89(3): 663-671.
[30] 陈俊华, 尹丽, 江峰, 等. 非水解溶胶-凝胶法制备镁稳定化钛酸铝 [J]. 中国陶瓷, 2021, 57(5): 5.
[31] 吕东风, 刘云, 康剑, 等. 非水解溶胶-凝胶法结合碳热还原法制备β-SiC 粉体 [J]. 耐火材料, 2017, 51(6): 4.
[32] DEBUIGNE F, JEUNIEAU L, WIAME M, et al. Synthesis of organic nanoparticles in different W/O microemulsions [J]. IEEE, 2000, 16(20): 7605-7611.
[33] 杨哲, 郭爽, 张永民. 微乳液的基本理论及应用[J]. 中国洗涤用品工业, 2020,(8): 9.
[34] 林健健, 沈建兴, 桑元华. 微乳液法制备 Nd:Y_2O_3 纳米陶瓷粉体及性能表征 [J]. 山东轻工业学院学报: 自然科学版, 2010, 24(1): 4.
[35] 潘荣楷, 陈静, 陈小凤, 等. 微乳法制备纳米氧化锆及其结构分析[J]. 应用化工, 2008, 37(11): 4.
[36] 邓兆, 张仕钧, 林松, 等. 微乳液法低温制备纳米 $BaTiO_3$ 粉体[J].武汉理工大学学报, 2009,31(23): 5.
[37] 唐艳云, 黄国华, 徐运贵. 微乳液法制备 $Zr_{0.8}Sn_{0.2}TiO_4$ 微波介质陶瓷粉体 [J]. 大众科技, 2009,(2): 2.
[38] ESLAMIAN M, SHEKARRIZ M. Recent advances in nanoparticle preparation by spray and microemulsion methods [J]. Recent Patents on Nanotechnology, 2009, 3(2): 99-115.
[39] ESLAMIAN M, AHMED M, ASHGRIZ N. Modelling of nanoparticle formation during spray pyrolysis [J]. Nanotechnology, 2006, 17(6): 1674.
[40] KANG Y, PARK S. Preparation of zinc oxide-dispersed silver particles by spray pyrolysis of colloidal solution [J]. Materials Letters, 1999, 40(3): 129-133.
[41] ESPARZA-PONCE H, REYES-ROJAS A, ANTúNEZ-FLORES W, et al. Synthesis and characterization of spherical calcia stabilized zirconia nano-powders obtained by spray pyrolysis [J]. Materials Science and Engineering: A, 2003, 343(1-2): 82-88.
[42] 周晓东, 古宏晨. 喷雾热分解法制备氧化锆纤维的过程研究[J]. 无机材料学报, 1998, 13(3): 401-406.

[43] PEREZ-PAGE M, GUZALOWSKI R, MUCHE D N, et al. Synthesis of porous yttria-stabilized zirconia microspheres by ultrasonic spray pyrolysis [J]. Materials Letters, 2017, 188: 41-44.
[44] SANG L, XU G, CHEN Z, et al. Synthesis and characterization of Au-loaded SnO_2 mesoporous spheres by spray drying and their gas sensing property [J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2020, 105: 104710.
[45] CONTRERAS-GARCíA M, ESPITIA-CABRERA I, SERRATO-RODRíGUEZ J, et al. Synthesis and processing of Ca-PSZ pellets by a spray-drying method [J]. Materials research bulletin, 2000, 35(7): 1171-1186.
[46] PAL M, WAN L, ZHU Y, et al. Scalable synthesis of mesoporous titania microspheres via spray-drying method[J]. Journal of colloid and interface science, 2016, 479: 150-159.
[47] MUELLER R, JOSSEN R, PRATSINIS S E, et al. Zirconia nanoparticles made in spray flames at high production rates [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2004, 87(2): 197-202.
[48] KAMMLER H K, MäDLER L, PRATSINIS S E. Flame synthesis of nanoparticles [J]. Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology, 2001, 24(6): 583-596.
[49] BREWSTER J H, KODAS T T. Generation of unagglomerated, Dense, $BaTiO_3$ particles by flame-spray pyrolysis [J]. AIChE journal, 1997, 43(S11): 2665-2669.
[50] JOSSEN R, MUELLER R, PRATSINIS S E, et al. Morphology and composition of spray-flame-made yttria-stabilized zirconia nanoparticles [J]. Nanotechnology, 2005, 16(7): S609.
[51] DEVILLE S, SAIZ E, NALLA R K, et al. Freezing as a path to build complex composites [J]. Science, 2006, 311(5760): 515-518.
[52] DEVILLE S. Freeze-casting of porous ceramics: a review of current achievements and issues [J]. Advanced Engineering Materials, 2008, 10(3): 155-169.
[53] 孙肖坤, 孙孟勇, 刘小冲, 等. 冷冻干燥法制备高气孔率、低介电的 Si_3N_4 陶瓷[J].材料导报, 2020.
[54] LIU B, YOU Y, ZHANG H, et al. Synthesis of ZnO nano-powders via a novel PVA-assisted freeze-drying process [J]. RSC advances, 2016, 6(111): 110349-110355.
[55] ZENG W, RABELO A A, TOMASI R. Synthesis of α-Al_2O_3 Nanopowder by Sol-Freeze Drying Method [J]. Key Engineering Materials, 2001, 189-191: 16-20.
[56] REN L, ZENG Y P, JIANG D. Preparation of porous TiO_2 by a novel freeze casting [J]. Ceramics international, 2009, 35(3): 1267-1270.