

纳米颗粒的液相合成技术

杜仕国* 施冬梅 韩其文

(军械工程学院三系, 石家庄 050003)

摘要: 论述了目前常用的液相合成技术(包括沉淀法、溶剂蒸发法、水热法、溶胶-凝胶法和微乳液法)制备纳米颗粒的技术特点、研究现状及其进展。

关键词: 纳米颗粒; 制备; 液相合成

1 前言

纳米颗粒是指粒径尺寸在 $1 \sim 100\text{nm}$ 之间, 处于原子簇和宏观物体交界区域内的微粒子^[1]。由于纳米颗粒具有不同于一般颗粒材料的表面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应, 呈现出许多奇特的物理化学性能, 因此在化学、电子、冶金、宇航、生物和医学等领域具有广阔的应用前景, 被认为是“21 世纪最有前途的材料”。

纳米颗粒的制备方法可归纳为固相法、气相法和液相法三大类。其中, 液相化学反应合成法是目前实验室和工业上最为广泛采用的方法。本文主要讨论目前常用的液相合成技术, 包括沉淀法、溶剂蒸发法、水热法、溶胶-凝胶法和微乳液法制备纳米颗粒的技术特点、研究现状及其进展。

2 沉淀法

沉淀法主要包括直接沉淀法、共沉淀法和均匀沉淀法。例如将 $\text{Ba}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$ 和 $\text{Ti}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_4$ 溶于异丙醇中, 加水分解即可得到沉淀的 BaTiO_3 ; 而共沉淀法则是向 BaCl_2 和

TiCl_4 或 Ba 和 Ti 的硝酸盐的混合水溶液中滴入草酸, 得到高纯度的 $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 沉淀, 经过滤、洗涤后在 550°C 以上的高温下进行热分解即得 BaTiO_3 纳米颗粒^[2]。

均匀沉淀法是在溶液中加入某种物质, 使之通过溶液中的化学反应缓慢地生成沉淀剂, 可避免浓度不均匀现象, 使过饱和度控制在适当的范围内, 从而控制颗粒的生长速度, 获得纯度高、粒度均匀的纳米颗粒。常用的试剂是尿素, 其水溶液在 70°C 左右可发生分解反应而生成 NH_4OH , 起到沉淀剂的作用, 得到金属氢氧化物或碱式盐沉淀。

文献[3]报道了采用直接沉淀法合成 MgO 纳米颗粒的原理和工艺条件。以 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为原料, 可以合成平均粒径为 62nm 的球状立方晶型 MgO , 其分散性良好且收得率较高。若以 MgCl_2 和 $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 为原料, 通过均匀沉淀法则可以制得粒度分布均匀, 平均粒径为 30nm 的球形 MgO 纳米颗粒^[4]。其最佳工艺条件为: 反应温度 $110 \sim 125^\circ\text{C}$, 反应时间 $4 \sim 5\text{h}$, 反应物摩尔配比为 $\text{MgCl}_2 : (\text{NH}_2)_2\text{CO} = 1 : 4.5$, 在 450°C

* 杜仕国, 硕士, 副教授, 军械工程学院三系试验中心, 从事材料改性及功能材料应用的教学和研究工作。

收稿日期: 1999-07-02

下煅烧 4h。

由于共沉淀法可在制备过程中完成反应及掺杂过程,因此较多地应用于功能陶瓷材料的制备^[5]。以 H_2TiO_3 、 H_2O_2 、 NH_3 和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 为原料,且最佳配比为 $\text{H}_2\text{TiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{NH}_3 = 1:8:2$,在冰浴条件下用共沉淀法合成 CaTiO_3 纳米颗粒,初级粉经 400°C 、2h 煅烧后粒径小于 10nm,粒径与煅烧温度和时间成正比。文献[6]则报道了以分析纯的 SbCl_3 和 $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为原料, H_2O_2 作氧化剂,经 400°C 预烧后,在 750°C 成功地制备出缺陷烧绿石型复合氧化物 $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_6$ 的纯纳米颗粒,并根据化学共沉淀与常规固相反应法的差异和锑酸所特有的热分解规律提出了相应的反应机理。

近来,采用共沉淀法合成 ZrO_2 纳米颗粒已日趋成熟,有很多 ZrO_2 陶瓷粉体可用共沉淀工艺制得,如 $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2 - \text{MgO}$ 以及 $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 等^[7~9]。研究表明,在共沉淀法合成 ZrO_2 纳米颗粒的过程中,溶液的 pH 值、沉淀处理工艺、煅烧温度和干燥工艺等是影响沉淀及颗粒性能的主要因素。

通过对传统的共沉淀法进行改进,可以进一步提高纳米颗粒的制备效果。杨昆山等^[10]在合成 PbTiO_3 纳米颗粒的过程中,在共沉淀体系中加入了一种表面活性剂,使沉淀颗粒表面形成保护层,从而减少了颗粒表面非架桥羟基的存在,防止沉淀颗粒的凝聚生长,成功地制备出粒径小且粒径分布范围较窄的 PbTiO_3 纳米颗粒。李新勇等^[11]也采用改进的共沉淀法合成半导体 ZnF_2O_4 。以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 为原料,加入 NaOH 调节 pH 值,将混合物在 100°C 沸腾 1h,经离心、洗涤、烘干得初始纳米晶体,在 $100 \sim 800^\circ\text{C}$ 范围内煅烧 1h,得到浅棕红色、粒径为 $3 \sim 30\text{nm}$ 的均匀的纳米颗粒。目前,共沉淀法已被广泛用于制备钙钛矿型材料、尖晶石型材料、敏

感材料、铁氧体以及荧光材料等等。

3 溶剂蒸发法

根据溶剂的蒸发方式和化学反应发生与否,可分为喷雾干燥法、喷雾热分解法和冷冻干燥法。

喷雾干燥法是将金属盐溶液喷入热风,溶剂迅速蒸发从而析出金属盐的纳米颗粒。喷雾热分解法则是将溶液喷入高温气氛中,使溶剂蒸发和金属盐的热分解同时进行,从而用一道工序制得氧化物纳米颗粒的方法。采用喷雾法生成的氧化物颗粒一般为球状,流动性好且易于处理,因而在无机物制备、催化剂及陶瓷材料合成等方面得到了广泛的应用。例如用分析纯 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 作前驱体原料,按一定比例配制成溶液后,将其喷入高温加热的石英管内,在雾化器压力为 0.138MPa,热解温度 750°C 的工艺条件下,即可得到平均粒径为 29nm 的 CoMnNiO 多元复合氧化物颗粒^[12]。Zhang 等^[13]还研究了喷雾热分解法中原材料和初始溶液饱和度对 ZrO_2 纳米颗粒粒径、形态和均匀性的影响,结果表明,以 $\text{ZrO}(\text{OH})\text{Cl}$ 和 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 为最佳原料,初始溶液饱和度约为 10^{-2} 时,即可得到球形纳米颗粒。

为了提高喷雾法生产效率,最近又发展了等离子体喷雾热分解制备纳米颗粒的新技术,从而大大加速了制备过程中的各种物理化学反应。Nagano 等^[14]采用感应耦合等离子体喷雾热解技术合成了 La_2NiO_4 及 $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{NiO}_4$ 纳米颗粒,其原料为 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sr}(\text{CO}_3)_2$ 和 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液,通过在载气氩气中超声喷雾,进入感应耦合等离子体加热区,可以得到 $20 \sim 50\text{nm}$ 的 La_2NiO_4 球形粒子。等离子体加热温度高、清洁、沉积速度快,易获得均匀、细小的纳米颗

粒,尤其适用于合成多元氧化物。

冷冻干燥法的基本原理是将金属盐溶液喷雾到低温有机溶剂中,使其迅速冷冻,然后在低温减压条件下升华,最后脱水并加热分解即可得到氧化物纳米颗粒。这种方法的突出优点是制得的纳米颗粒粒度小,纯度高且均匀性好。

4 水热法

水热法由于其独特的优异性能而广泛应用于功能陶瓷领域。文献[15]报道了水热条件下,以KOH作催化剂,在较短合成时间内,制得晶粒尺寸为12~14nm的锆钛酸铅(PZT)纳米颗粒。进一步的研究表明,其显著的热效应温度比PbO产生显著挥发时的温度低113.45℃,从而为精确控制PZT化学组成,防止在烧结过程中PbO产生显著挥发找到了新的途径。目前,在用水热法合成 ZrO_2 纳米颗粒方面还有许多的研究报道^[16,17]。由于直接从溶液中生成 ZrO_2 ,避免了一般液相合成技术中需要经过高温煅烧等可能混入杂质的步骤,通过控制一系列复杂的反应,便可控制颗粒尺寸、成份甚至控制颗粒形状。

水热法在硫化物半导体纳米颗粒的合成方面也有较多报道。Qian等^[18]利用水热技术在较低的温度和密闭高压环境条件下,进行了ZnS纳米颗粒的合成研究。将适量的分析纯 Na_2S 和 $ZnAc_2$ 溶液混合后,在150℃下保温10h,冷却后经过滤、洗涤及真空干燥得到平均粒径为6nm的球形立方晶系ZnS,且粒径分布较窄,其红外光谱在400~5000 cm^{-1} 范围内有很好的透射率。

在水热法的基础上,以有机溶剂代替水,在新的溶剂体系中设计新的合成路线,可以扩大水热法的应用范围。Wang等^[19]将纯度为99.9%的 $Ce(NO_3)_3 \cdot H_2O$ 与乙醇混合配成溶液,并置于有聚四氟乙烯作内衬的不锈钢

容器内加热至130℃,保温12h,冷却后用乙醇洗涤、烘干得到黄色的球状立方晶系 CeO_2 纳米颗粒,平均粒径为7nm,粒径分布窄,其晶化度比用水作溶剂的要高。

通过选择苯、甲苯或乙二醇二甲醚等非水溶剂,利用溶剂热合成技术在较低的温度下还可以合成出CdS、 In_2S_3 、 Sb_2S_3 、 CoS_2 以及 SnS_2 等硫化物纳米颗粒^[20]。因而在纳米颗粒的实际制备中具有广泛的应用价值。

5 溶胶-凝胶法(Sol-Gel法)

Sol-Gel法在制备结构陶瓷和功能陶瓷材料方面有广泛的应用。David等^[21]以 $ZrCl_4$ 和水合 YCl_3 为原料,用此法合成了3%稳定的四方 ZrO_2 多晶体(TZP)粉。该粉在550℃煅烧2h后粒径为40nm,且在高于1220℃、压力为23MPa条件下烧结1h,密度可达到理论密度。(Pb,Ca) TiO_3 (PCT)材料具有良好的铁电、压电、热释电及光学特性,包定华等^[22]以醋酸铅、 $Ca(NO_3)_2$ 和钛酸丁酯为原料,采用Sol-Gel法成功地制备了PCT纳米颗粒,并通过XRD、DTA、FTIR以及TEM等技术对纳米颗粒的结构进行了研究。结果表明,颗粒呈椭球状,粒径为30~50nm,分散性好。PCT纳米颗粒的红外吸收光谱的特征频率产生展宽现象。文献[23]则用类似的方法对 $BaTiO_3$ 纳米颗粒的合成进行了研究。当Ti/Ba摩尔比在1.000~1.045范围时, $BaTiO_3$ 颗粒主要以团聚体形式存在,平均粒径33nm左右,随着粒径的增大,晶体结构由立方钙钛矿向四方钙钛矿结构转变。熊纲等^[24]报道了一种以硬脂酸为分散剂,用Sol-Gel法合成 Y_2O_3 纳米颗粒的新方法。在600℃进行热处理可得到粒径为7~10nm的立方晶系 Y_2O_3 颗粒,晶化合温度较一般的合成方法低200℃以上,且粒径随热处理温度的升高而增大,粒径分布窄、分散性好、无硬团聚现象产生。FTIR

研究表明,由于表面效应引起了 Y_2O_3 吸收峰的展宽及红外吸收峰的蓝移。

近年来, Sol-Gel 法也作为一种有效途径被应用于制备金属/非晶基体纳米复合材料。Monaci 等^[25]采用 Sol-Gel 技术制得 Ni/SiO₂ 复合纳米颗粒。先将 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (TEOS)的乙醇溶液与 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 混合,其摩尔比为乙醇:TEOS: H_2O =3.85:1:10.2, $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{SiO}_2)=7\%$, pH=4。然后使凝胶缓慢蒸发脱水,并将其研磨成粉,在高温还原气氛中进行还原,结果表明,还原温度与时间对所形成的复合纳米颗粒粒径影响不大,其粒径为 5nm。文献[26]专门讨论了 Sol-Gel 法合成 SiO₂ 纳米颗粒过程中的一些影响因素,并进行了工艺条件的优化,结果得到粒径范围在 1~20nm 之间的多种 SiO₂ 颗粒,可用作纳米级微孔基体材料。林殷茵等^[27]以 FeCl_3 为原料,选择合适的 Sol-Gel 工艺得到 Fe/Si 摩尔比高达 4.5/1 的均匀凝胶,通过控制 SiO₂ 的含量和热处理温度来控制颗粒的相结构和晶粒尺寸,从而制得 Fe/SiO₂ 复合纳米颗粒。

文献[28]则报道了以 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (PIES)和 TEOS 混合物为原料,经一系列处理后得到粒径尺寸为 0.9~5 μm 的凝胶体,然后在氩气气氛中 1500~1800℃下进行热处理,得到粒径约为 40nm 的 β -SiC,其纯度高达 99.12%。

6 微乳液法

近年来,利用 W/O 型微乳液合成纳米颗粒的技术得到了很大的发展^[29,30]。这种方法的实验装置简单、操作方便,并且可以人为控制粒径,因此在纳米颗粒的制备中具有极其广泛的应用前景。

由于微乳液的结构从根本上限制了颗粒的生长,使纳米颗粒的制备变得容易。在 W/O 微乳液中的水核被表面活性剂和助表

面活性剂所组成的单分子界面层所包覆,故可以看作是一个“微型反应器”,其大小可控制在几十至几百个埃之间,尺度小且彼此分离,是理想的反应介质^[31]。

Motte 等^[32]讨论了反应物浓度 x 对 CdS 粒径的影响,在 AOT/异辛烷/ H_2O 微乳液体系中,,当 $x=[\text{Cd}^{2+}]/[\text{S}^{2-}]=1$ 时, CdS 粒径最大, $x=2$ 时 CdS 粒径最小,这是由于当反应物之一过剩时,反应物离子碰撞几率增大,成核过程比反应物等量时要快,生成的纳米颗粒粒径也就越小。另外,选择合适的表面活性剂对纳米颗粒的生成亦至关重要。潘庆谊等^[33]研究了由阴离子表面活性剂组成的微乳液在合成 SnO₂ 纳米颗粒中的应用,探讨了阴离子表面活性剂类型及助表面活性剂对 SnO₂ 纳米颗粒平均晶粒度的影响,用高斯逼近法和科西逼近法测定纳米 SnO₂ 的平均晶粒度。结果表明,由 AES 或 K12 和丁醇组成的微乳液可得到平均颗粒尺寸<20nm,平均晶粒度只有 6nm 左右的均匀分散的 SnO₂ 颗粒。

目前用微乳液技术合成纳米颗粒的报道还有许多,主要包括纳米催化剂、半导体材料、磁性材料、陶瓷材料以及超导材料等^[34~36]。

7 结束语

纳米颗粒的制备技术是其物性研究以及纳米颗粒材料获得应用的基础。液相法合成纳米颗粒成本低,并且可精确控制产物组成,因而具有广泛的发展前景,是目前制备氧化物纳米颗粒的常用方法。尽管这方面的技术应用取得了一定的进展,并且已经使部分纳米颗粒材料形成产业化,但总体上仍处于实验室研究或小规模生产阶段,在制备技术研究中还存在团聚、粒径大小不均匀、纯度低以及性能不够稳定等问题。今后应在纳米颗粒

的合成机理、形态控制和工程应用等方面开展深入的研究,从而促使我国纳米颗粒材料的应用和开发向更高的水平迈进。

参考文献

- 1 Siegel R W. Nanostructured Mater, 1994, 4(1): 121.
- 2 杜仕国. 功能材料, 1997, 28(3): 237.
- 3 张近. 化学工程, 1999, 27(2): 34
- 4 张近. 功能材料, 1999, 30(2): 193.
- 5 张燕红, 邱向东, 赵谢群等. 稀有金属, 1997, 21(6): 451.
- 6 刘亚飞, 刘杏芹. 功能材料, 1999, 30(1): 4.
- 7 Zhang Z, Inman D. Rare Metals, 1995, 14(2): 91.
- 8 Du Y, Inman D. Br Ceram Trans, 1996, 95(5): 189.
- 9 Du Y, Inman D. J Mater Sci Lett, 1996, 15(21): 1884.
- 10 杨昆山, 陈种菊, 马红霞. 功能材料, 1998, 29(1): 79.
- 11 李新勇, 冯良波, 吕功煊等. 高等学校化学学报, 1995, 16(10): 1496.
- 12 曹茂盛. 超微颗粒制备科学与技术, 哈尔滨工业大学出版社, 1995.
- 13 Zhang S C, Gary L M. J Am Ceram Soc, 1990, 73(1): 61.
- 14 Nagano M, Ichinose H, Mizoguchi Y, Mater Lett, 1994, 21: 387.
- 15 惠春, 徐爱兰, 徐毓龙等. 功能材料, 1997, 28(3): 324
- 16 Cheng H M, Wu L J, Ma J M. J Mater Sci Lett, 1996, 15(10): 895.
- 17 Lencka M, Anderko A. J Am Ceram Soc. 1995, 78(10): 2609.
- 18 Qian Y T, Su Y, Xie Y et al. Mater Res Bull, 1995, 30: 601.
- 19 Wang C Y, Qian Y T, Xie Y et al. Mater Sci Eng, 1996, B39: 160.
- 20 Yu S H, Shu L, Wu Y S et al. Mater Res Bull, 1998, 33: 1207.
- 21 David L, Bourell P. J Am Ceram Soc, 1993, 76(3): 705.
- 22 包定华, 翟继卫, 张良莹等. 功能材料, 1999, 30(2): 182.
- 23 吴淑荣, 李东升, 畅柱国等. 功能材料, 1999, 30(2): 179.
- 24 熊纲, 于山江, 杨绪杰等. 功能材料, 1998, 29(1): 92.
- 25 Monaci R, Musini A, Piccaluga G et al. Mater Sci Forum, 1995, 195: 1.
- 26 曾庭英, 刘剑波, 邱勇等. 功能材料, 1997, 28(3): 268.
- 27 林殷茵, 刘秦, 张良莹等. 硅酸盐通报, 1999, (2): 6.
- 28 朱孝信. 材料开发与应用, 1998, 13(5): 28.
- 29 王笃金, 吴瑾光, 徐光宪. 化学通报, 1995, 9: 1.
- 30 Kim W Y, Hanaoka T. Appl Catal A, 1997, 155: 283.
- 31 施利毅, 华彬, 张剑平. 功能材料, 1998, 29(2): 136.
- 32 Motte L, Petit C, Boukanger L et al. Langmuir, 1992, 8: 1049.
- 33 潘庆谊, 徐甲强, 刘宏民等. 无机材料学报, 1999, 14(1): 83.
- 34 Liz L, Lopez Quintela M A, Mira J et al. J Mater Sci, 1994, 29: 3793.
- 35 Horst H, Rolf H. Mater Lett, 1996, (27): 287.
- 36 Santosh K H, Anand R M, Sharad G D. J Phys Chem, 1996, 100: 5858.

LIQUID—PHASE SYNTHESIS TECHNIQUES OF NANOMETER PARTICLES

Du Shiguo Shi Dongmei Deng Hui

(Dept. 3, Ordnance Engineering College, Shijiazhuang 050003)

Abstract: The technical characteristics, research status and recent progress in preparing nanometer particles by liquid—phase synthesis including precipitation, solvent evaporation, hydrothermal, sol—gel and microemulsion techniques have been reviewed in the paper.

Key words: nanometer particles; manufacture; liquid—phase synthesis