

液相化学法制备纳米粉体材料的研究进展

邓祥义^{1,2} 向 兰¹ 金 涌¹

(1. 清华大学化学工程系, 北京 100084; 2. 黄石高等专科学校, 黄石 435003)

摘要:液相化学法是制备纳米粉体材料的常用方法。从方法的改进与完善、技术的组合与创新方面综述了液相法制备纳米粉体材料的研究进展。总结了我国在纳米粉体材料研究中所取得的成果,最后指出了今后急需解决的问题。

关键词:纳米粉体;液相化学法;制备

中图分类号:TB383;TQ03-39

文献标识码:A

Advances on synthesis of nano-powders by liquid chemical methods

DENG Xiang-yi^{1,2}, XIANG Lan¹, JIN Yong¹

(1. Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

2. Huangshi College, Huangshi 435003, China)

Abstract: Liquid chemical method is widely used to synthesize nano-powders. Advances on the preparation of nano-powders by liquid chemical method were summarized in terms of the improvement of the method and the combination and innovation with related technologies. The present situation of nano-powder synthesis in China was reviewed and existing problems were pointed out.

Key words: nano-powder; liquid chemical method; synthesis

纳米材料是近 10 多年发展起来的新型功能材料,指的是在三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围(1~100 nm)或由它们作为基本单元构成的材料^[1]。由于纳米粒子的表面原子数与体相原子数之比随颗粒尺寸的减小而急剧增大,从而显示出体积效应、量子尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应^[2],在光、电、磁、力学、化学等方面呈现出一系列独特的性质,具有广泛的用途。纳米材料的合理制备是其应用基础,制备方法可归纳为固相法、气相法和液相法,其中尤以液相化学法应用最广^[3]。自从 1984 年德国 Saarlandes 大学教授 Gleiter 用惰性气体蒸发、原位加压法制备了 Pd、Cu、Fe 等纳米晶体^[4],1987 年美国 Argon 实验室用同样的方法制备出 TiO₂ 纳米陶瓷^[5],尤其是 1990 年在美国 Baltimore 召开了

国际第一届纳米科学技术会议后,纳米材料的研究得到了长足发展。

1 液相化学法制备纳米粉体的原理与特点

据不完全统计,目前制备纳米材料的化学方法多达上百种,其中液相化学法就有 30 余种。其原理是:选择一至几种可溶性金属化合物配成溶液,再选择合适的沉淀剂或通过水解、蒸发、升华等过程,将含金属离子的化合物沉淀或结晶出来,经热处理后得到纳米粉体^[6]。与其他方法比较,液相化学法的特点是产物的形貌、组成及结构易于控制、过程简单、适用面广,常用于制备金属氧化物或多组分复合纳米粉体^[7]。

常用的液相化学法包括沉淀法、溶胶-凝胶法、

收稿日期:2001-08-07

基金项目:国家自然科学基金(50174532)、中国石油化工股份有限公司科技开发基金、中国石油天然气股份有限公司科技风险创新基金等资助。

作者简介:邓祥义,男,1956 年生,黄石高等专科学校副教授(现为清华大学化工系访问学者),主要从事合成氨、无机材料及其环保的教学与科研工作。

微乳液法、水解法、喷雾热解法、水热法等。沉淀法在纳米粉体的制备中得到了广泛应用,它的特点是原料易得、过程简单,可大批量生产,但易混入杂质,同时分离也较麻烦;溶胶-凝胶法的特点是合成温度低、产物纯度高、粒径分布窄,尤其适合于制备粒径在几十纳米以下的超细粉体,缺点是产物的烧结性能较差、粒子的团聚现象突出;微乳液法,也称反胶团法,是近年来发展起来的一种制备纳米粉体的方法,此法的优点是设备简单、适应面广,但微乳液的可控制备难度较大;水解法可分为无机盐水解法和金属醇盐水解法两类,其中尤以金属醇盐水解法居多,特点是工艺简单、过程易控、产物纯度高、粒径小、分散好、可大规模生产^[8],不足之处是金属醇盐原料成本较高;喷雾热解法简称 SP 法(spray pyrolysis),又称喷雾焙烧法或溶液蒸发分解法,其特点是采用液相物质为前驱体,通过喷雾热解过程直接得到最终产物,不需过滤、洗涤、干燥、烧结等过程,因此产品纯度高、分散性好、粒度均匀可控,尤其适合于制备多组分复合超细纳米粉体,但存在原料成本高、能耗大等问题;水热法是近年来发展起来的一种制备纳米粉体的方法,主要用于常温、常压下难以反应的体系,尤其是电子及功能陶瓷粉体的制备,该法对设备的要求较高。

2 液相化学法制备纳米粉体的研究进展

2.1 方法的改进与完善

各种液相化学制备法都有其优点和缺点,为此人们做了不少工作来加以改进和完善,以期用快速简便的方法制备高分散纳米粉体。譬如:杨昆山等^[9]在合成 PbTiO_3 纳米颗粒的共沉淀体系中加入表面活性剂,在沉淀颗粒表面形成可阻止粒子团聚的保护层,从而制备出粒径分布窄、分散性较好的 PbTiO_3 纳米粉体;而刘杏芹等^[10]以无机盐代替传统有机原料,用溶胶-凝胶法制备出平均粒径为 2~3

nm 的 SnO_2 纳米晶粒,克服了有机原料成本高、毒性大且反应时间长等缺点;Nagano 等^[11]把等离子体技术与喷雾热解过程结合起来,成功合成出 La_2NiO_4 等纳米粉体,既加快了反应速率,又使得粒度细、分布均匀;Wang 等^[12]以乙醇等非水溶剂为反应介质,在高温、高压条件下制备出平均粒径为 7 nm 的窄分布立方晶型 CeO_2 球状颗粒,探索出利用溶剂热制备纳米粉体的新途径。另外,潘庆谊及陈振华等人^[13,14]还分别从表面活性剂、助剂和醇盐的合理选择及工艺条件的精确控制方面对微乳液法和醇盐水解法进行了改进和完善。

2.2 技术的组合与创新

为了使液相化学法在技术经济上更具竞争力,许多研究者经过不断探索,成功地进行了一些技术上的组合和创新,取得了明显效果。譬如:为了控制粒径和形貌相继出现了模板法和螯(络)合物分解法。

模板法的原理是利用多孔玻璃、沸石分子筛、大孔离子交换树脂等结构基质具有的特有孔道或笼状结构,通过一系列反应制得一定形貌及粒径的纳米粒子,如 Wang 等^[15]将 Na-Y 型沸石与 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液混合,离子交换后形成 Cd-Y 型沸石,经干燥后与 H_2S 气体反应,在分子筛八面体沸石笼中生成特定形状及粒径的超细 CdS 纳米粉体。

而螯(络)合物分解法的原理是金属离子与 NH_3 、乙二胺四乙酸等配体形成常温稳定的螯(络)合物,在适宜的温度和 pH 值时,螯(络)合物被破坏,金属离子重新释放出来,与溶液中的 OH^- 离子及外加沉淀剂、氧化剂(H_2O_2 、 O_2 等)作用生成不溶性的金属氧化物、氢氧化物、盐等沉淀物,进一步处理可得纳米粒子,如赵振国等^[16]以氨水、乙二胺四乙酸二钠和巯基丙酸钠为原料,用螯(络)合物分解法制备出了具有一定粒径和形状的 ZnO 纳米粉体。

为了加快反应速度、改善团聚行为,又相继出现

(上接第 18 页)

- [13] 陈昭琼,童志权. 锰离子催化氧化脱除烟气中 SO_2 的研究[J]. 环境科学, 1995, 16(3): 32~34
- [14] 孙佩石, 宁平. 几种金属离子液相催化氧化 SO_2 研究[J]. 硫酸工业, 1989(5): 38~42
- [15] 宁平, 孙佩石, 宋文彪. 冶炼厂 SO_2 烟气化学催化吸收扩大实验研究[J]. 环境科学, 1997, 18(4): 45~48
- [16] 里森费尔德 F C, 科耳 L(美). 气体净化[M]. 沈余生等译. 北京: 中国建筑工业出版社, 1982
- [17] 宁平, 宋文彪, 孙佩石. 液相催化氧化低浓度 SO_2 废气生产多效复肥研究[J]. 昆明工学院学报, 1991, 16(2): 51~56
- [18] 王鸿良, 宋文彪, 王家驹. 液相催化氧化: 氨中和法处理低浓度 SO_2 的研究[J]. 昆明工学院学报, 1992, 17(4): 84~87
- [19] 宁平, 宋文彪, 孙佩石. 液相催化氧化净化低浓度 SO_2 生产复肥研究[J]. 环境科学, 1991, 12(5): 10~14
- [20] 马广大. 大气污染控制工程[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1985
- [21] 杨德俊, 韩宝晋, 段辉富, 等. 烟气脱硫新方法及其装置[P]. CN, 1073613A. 1993-06-30 完