

综述

纳米金属氧化物的制备及应用研究的若干进展

汪信* 陆路德

(南京理工大学材料化学研究室, 南京 210094)

综述了氧化物及复合氧化物纳米晶的各种制备方法及其特点, 重点介绍了有机配合物前驱体法、聚乙二醇法、明胶法和硬脂酸法制备氧化物纳米晶的原理、特点以及在磁性材料、电磁波吸收材料、催化剂和塑料改性方面的若干应用。

关键词: 纳米材料 氧化物 软化学

分类号: O611.12

一九七八年十月我们荣幸作为文革后第一批研究生来到南京大学配位化学研究所学习。开学不久, 戴安邦教授为全体研究生作了题为“无机化学的进展”的学术报告, 把我们带入了内容极为丰富的科学领域。虽然我们离开南京大学已有多年, 虽然戴先生今年已离我们而去, 但他的学术思想、治学态度和为人品格无时无刻都在影响着我們, 是我们进步的一种动力。十多年来我们一直把从南京大学学到的知识和理工科大学的教学、科研结合起来, 取得了一些成果, 下面主要介绍一些无机纳米材料的研究工作。

1 复合氧化物纳米晶的制备方法

传统的复合氧化物的制备通常是以固态的氧化物或金属碳酸盐为原料, 球磨后经高温固相反应, 再粉碎得到复合氧化物的粉体。由于是高温反应, 不仅制备的产物粒径大、分布宽, 而且某些组分易于挥发或发生偏析, 这种方法一般不宜用来制备纳米氧化物。纳米复合氧化物的制备通常是采用软化学法, 即通过反应原料的液相混合使各金属元素高度分散, 从而可以在较低的反应温度和较温和的化学环境下制备纳米材料。采用的方法主要有共沉淀法、溶胶-凝胶法、有机配合物前驱体法等。

1.1 共沉淀法

共沉淀法是液相化学反应合成金属氧化物纳米颗粒最早采用的方法。沉淀法成本较低, 但有如下问题: 沉淀物通常为胶状物, 水洗、过滤较困难; 沉淀剂作为杂质易混入; 沉淀过程中各种成分可能发生偏析, 水洗时部分沉淀物发生溶解。此外由于大量金属不容易发生沉淀反应, 因此这种方法适用面也较窄。

1.2 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是另一类重要的制备纳米复合材料的方法。该方法不仅可以用来制备无机

收稿日期: 1999-11-22。

教育部博士点基金资助项目(No. 1999028802)。

* 通讯联系人。

第一作者: 汪信, 男, 51岁, 博士生导师; 研究方向: 材料配位化学。

氧化物纳米材料,还可以制备有机/无机的杂化复合材料。传统的溶胶-凝胶法一般采用有机金属醇盐为原料,通过水解、聚合、干燥等过程得到固体的前驱物,最后再经适当热处理得到纳米材料。由于采用金属醇盐为原料,使该方法成本较高。由于凝胶化过程较慢,因此一般合成周期较长。另外,一些不容易通过水解聚合的金属如碱金属较难牢固地结合到凝胶网络中,从而使得该方法制得的纳米复合氧化物种类有限。

1.3 有机配合物前驱体法

有机配合物前驱体法是另一类重要的氧化物纳米晶的制备方法。其原理是采用容易通过热分解去除的多齿配合物,如柠檬酸为分散剂,通过配合物与不同金属离子的配合作用得到高度分散的复合前驱体,最后再通过热分解的方法去除有机配体得到纳米复合氧化物。同溶胶-凝胶法相比,有机配合物前驱体法原料来源广、价格便宜,一些不能水解聚合的金属离子也可以通过该方法制得复合氧化物纳米晶。早期该方法采用的配体大多是柠檬酸、乙二胺四乙酸等小分子,由于不同金属离子的不同配位能力,小分子配体在形成复合前驱体的过程中一部分金属离子容易发生偏析现象,使得金属离子的混合效果不尽理想。

采用大分子配体则可能较好地克服以上问题。大分子配体由于分子链上有较多的配位反应活性点,使配体与金属离子间有较强的相互作用。另外,由于大分子链的机械阻隔作用,可以进一步减轻偏析现象的发生,在热分解生成纳米晶的过程中还可以防止纳米晶的团聚。聚乙二醇(PEG)、淀粉、明胶的分子链上含有大量可与各种金属离子有配位作用的羟基、羧基和氨基等功能基团,易溶于水,而且这些高分子分散剂可以在较低的温度分解去除,因此这些分子是较理想的有机配体。该方法的基本步骤是:首先将可溶于水的金属有机酸盐、硝酸盐等与这些大分子分散剂溶于水中,混合均匀后再缓慢脱水得到凝胶,凝胶经适当热处理即可得到各种不同粒径的氧化物。通过控制制备条件,可以在纳米尺度调控纳米粒子的大小。例

如采用明胶法时通过控制明胶的交联程度和热处理温度就可以得到 6~150nm 的纳米 TiO₂ (如图 1 所示)。采用这种方法,已成功制备了粒径可在 5~100nm 范围内调控的纳米 TiO₂、La₂O₃、TiO₂/Al₂O₃ 以及一系列尖晶石型和钙钛矿型复合氧化物纳米晶^[1~2]。

上述这些方法大多是以水作溶剂,一些金属离子在水溶液中很容易发生水解反应并进而生成沉淀,从而影响不同金属离子的均匀分散。采用硬脂酸法则可以克服这一问题。硬脂酸是一种两亲性的有机酸,端基的羧基几乎同所有金属离子都有较强的配位作用,其用作表面活性剂已在许多领域得到应用。另外由于硬脂酸的熔点较低(约 70℃),它本身可以用作各种金属盐的溶剂。将金属氧化物、氢氧化物、硝酸盐或有机酸盐溶于熔融的硬脂酸中,由于硬脂酸兼有配合剂和表面活性剂的双重作用,各种金属离子在液相可以达到高度均匀稳定的混合。由于合成过程中不需水的参与,从而防止了金属离子的水解沉淀现象,大大拓展了该

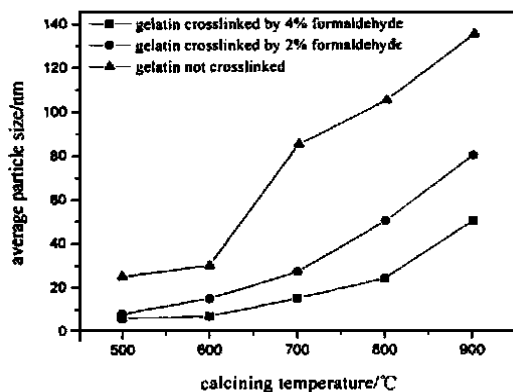


图 1 明胶的交联程度与热处理温度对 TiO₂ 粒径的影响

Fig. 1 Dependence of particle of TiO₂ on the crosslinked extent of gelatin and calcining temperature

方法的应用范围。此外,不同于共沉淀法,各金属元素在制备过程中不损失,而且不会引入外来杂质,因此产物的各组分含量可以通过控制原料的加入量得到精确控制。另外,该方法生产设备简单、操作方便、生产周期短,是一种较理想的制备混合或复合氧化物纳米材料的方法。采用这种方法,已成功地制备了一系列六角晶型、尖晶石型铁氧体以及 La_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Y_2O_3 及其混合氧化物的纳米晶材料^[3-12]。

2 复合氧化物纳米晶的性质及应用

2.1 氧化物纳米晶的光谱性质

纳米晶的光谱性质有其特殊性。红外吸收谱研究表明,随着晶粒尺寸的减小,红外吸收峰趋于宽化。这是随着粒径减小,纳米晶的比表面积增大,表面原子所占比例增大,由于界面原子与内层原子的差异导致了红外吸收峰的宽化。此外,由于纳米晶的表面存在大量断键,产生的离域电子在表面和体相之间重新分配,使该区域的力常数增大,键的强度增大,从而导致红外区的吸收频率上升,红外吸收峰发生蓝移。

2.2 氧化物纳米晶的磁性质和吸波特性

纳米铁氧体的磁性质研究表明,六角晶系铁氧体的磁性质也与晶粒尺寸有关。当粒径小于 10nm 时呈现超顺磁特性。当粒径小于 30~50nm 时,材料的矫顽力 H_c 和剩余磁化率 m_r 随粒径的减小而迅速下降;粒径在 50~200nm 之间时, H_c 和 m_r 均达到最大值,具有单畴颗粒特性。当粒径继续增大时,铁氧体颗粒由单畴向多畴转变, H_c 和 m_r 随粒径增大而缓慢下降;此外,材料的磁性质还与掺杂元素的种类和含量有关。图 2 是 CoTi 掺杂的 M 型钡铁氧体的矫顽力 H_c 随掺杂量及热处理温度的变化关系。

纳米材料的电磁特性研究表明,六角晶系铁氧体纳米晶具有优良的电磁波吸收特性。在测试频率范围 8~12GHz 内,吸收达到 20dB 以上。由于采用硬脂酸合成的铁氧体纳米晶粒度均匀、粒径小、比表面积大,可与其它树脂形成良好的纳米复合材料,还可以通过改变掺杂元素的种类和含量方便地调节材料的电磁参数进而拓宽材料的吸波范围,这类材料可望被用作高效宽频带的吸波剂而在国防工业和日常生活中发挥重要作用。图 3 是纳米 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{W}$ 型铁氧体的电磁参数随 Co 掺杂量的不同的变化关系。

2.3 氧化物纳米晶的催化性质

我们还首次发现了 Na^+ 掺杂的纳米 TiO_2 对一些聚合反应具有明显的催化作用^[15,16]。例如,在纳米 TiO_2 的催化作用下,双马来酰亚胺的固化温度降低 40~50℃,而玻璃化转变温度可以提高 50℃。纳米 TiO_2 还对马来酸酐的均聚具有催化作用,在其催化下可以得到端基无苯环的聚马来酸酐。此外,纳米 TiO_2 制备方法的不同,其催化活性也不一样。表 1 列出了不同方法制备的纳米 TiO_2 对双马来酰亚胺固化温度的影响。

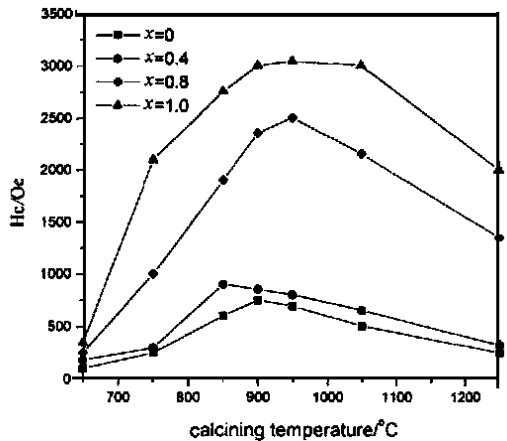


图 2 纳米 $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ 矫顽力与掺杂量及热处理温度的关系

Fig. 2 Coercivity H_c of nanostructured $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ versus Co content and calcining temperature

表 1 不同纳米 TiO₂ 对双马来酰亚胺固化温度的影响

Table 1 Dependence of the Cured Temperature of Bismaleimide on Various

precursor of TiO ₂	PEG	Ti(OBu) ₄	TiCl ₄	Ti(SO ₄) ₂
cured temperature/°C	210	240	283	243

采用 PEG 法制备的一些纳米复合氧化物对汽车尾气的净化具有明显的催化作用, 为开发高效价廉的汽车尾气催化剂指出了一条新的制备思路。另外, 还发现纳米氧化物还可以催化一些火炸药的爆炸反应。例如, 少量纳米 La₂O₃ 可使 TNT 炸药的爆速提高 10%; 一些纳米氧化物还可以降低固体发射药的燃速温度系数, 并能明显提高燃速。这一发现可能为含能材料的改性提供了新的方向。

2.4 氧化物纳米晶对塑料的增强增韧作用

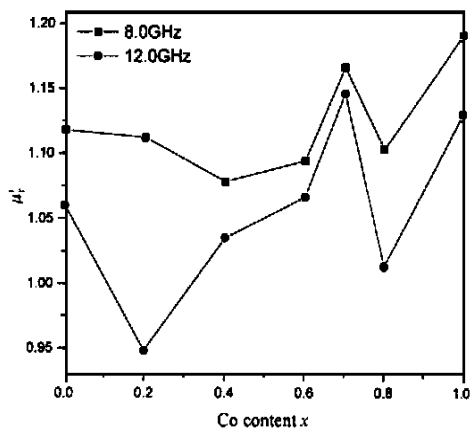
无机纳米填充改性聚合物材料是纳米材料应用的另一个重要方面。刚性的无机粒子填充到聚合物材料后可以提高聚合物材料的刚性、硬度和耐磨性等性能, 但普通的无机粉体填料填充改性聚合材料时在增强这些性能的同时大都会降低聚合物材料的强度和韧性。而纳米无机材料由于粒径小、比表面积大, 与聚合物材料复合后, 与基体材料间有很强的结合力, 不仅能提高材料的刚性和硬度, 还可起到增强增韧效果。例如, 适量纳米 TiO₂ 加入到环氧树脂或不饱和树脂后, 可以使材料的缺口冲击强度成倍提高。最近发现, 纳米材料经特殊的表面化学改性后, 填充到废旧电视机外壳材料中, 不仅可以增强增韧废料使其使用性能达到甚至超过好料的水平, 而且改性后材料的伸缩率降低、流变性能更好, 大大地改善了材料的加工性能, 提高了成品率。

3 纳米氧化物材料的研究展望

随着氧化物纳米材料制备技术的不断发展和成熟, 人们已经可以方便地制备出不同粒径、不同组分、不同结构的各种类型的纳米复合氧化物。这些研究成果为我们进一步研究纳米氧化物材料的微观结构、特殊性质奠定了坚实的基础。在纳米尺度系统研究各组分间的相互作用, 结构与性能的关系, 研究纳米材料的特性尤其是对石油裂解反应、对有机污染物和汽车和工业废气处理的催化作用, 研究纳米催化剂的负载技术和防团聚技术、纳米材料的表面化学改性技术等将是今后纳米氧化物材料研究的重要内容。采用纳米氧化物材料填充改性聚合物材料对新材料的开发也是非常有意义的工作。

参 考 文 献

- [1] XIONG Gang, WANG Xin, LU Lir De, YANG Xur Jie *J. Solid State Chem.*, **1998**, **141**, 70.
- [2] LIU Xiaoheng, WANG Heng Zhi, CHEN Dar Yong, WANG Ying, LU Lir De, WANG Xin *J. Appl. Polym. Sci.*, **1999**, **73**, 2569.

图 3 纳米 (Zn_{1-x}Co_x)₂W 型铁氧化物的电磁参数随 Co 掺杂量的变化关系Fig. 3 Dependence of μ_r on the Co content x

- [3] WANG XiaoHui, LI Dan, LU LuDe, WANG Xin, ZHANG LiangSheng, LIU YiHua *Materials Letter*, **1996**, **28**, 203.
- [4] WANG Xiao Hui, LI Dan, LU LuDe, WANG Xin *J. Alloys and Compounds*, **1996**, **237**, 45.
- [5] LI Dan, WANG Xiao Hui, XIONG Gang, YANG Xu Jie, LU LuDe, WANG Xin *J. Mater. Sci. Lett.*, **1997**, **16**, 493.
- [6] XIONG Gang, ZHI Zheng Liang, YANG Xu Jie, LU LuDe, WANG Xin *J. Mater. Sci. Lett.*, **1997**, **16**, 1064.
- [7] WANG Xiao Hui, XIONG Gang, WANG Xin *J. Mater. Sci. Lett.*, **1997**, **16**, 1606.
- [8] WANG Xiao Hui, XIONG Gang, YANG Xu Jie, LU LuDe, WANG Xin *J. Magn. Magn. Mater.*, **1998**, **189**, 96.
- [9] LI Dan(李 丹), WANG XiaoHui(王晓慧), YANG Xu Jie(杨绪杰), LU LuDe(陆路德), WANG Xin(汪 信) *Gongneng Cailiao(Journal of Functional Materials)*, 1996, 27, 332.
- [10] XIONG Gang(熊 纲), YANG Xu Jie(杨绪杰), WANG Xiao Hui(王晓慧), LU LuDe(陆路德), WANG Xin(汪 信) *Wuji Cailiao Xuebao(Journal of Inorganic Materials)*, **1998**, **13**(4), 613.
- [11] XIONG Gang(熊 纲), YU Shan Jiang(于山江), YANG Xu Jie(杨绪杰), LU LuDe(陆路德), WANG Xin(汪 信) *Gongneng Cailiao(Journal of Functional Materials)*, **1998**, **29**(1), 92.
- [12] XIONG Gang(熊 纲), YANG Xu Jie(杨绪杰), WANG Xiao Hui(王晓慧), LU LuDe(陆路德), WANG Xin(汪 信) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chemical Journal of Chinese Universities)*, **1998**, **19**(9), 1467.
- [13] WANG Xin, CHEN Dao Yong, MA WeiHua, YANG Xu Jie, LU LuDe *J. Appl. Polym. Sci.*, **1999**, **71**, 665.

Progress of Preparation and Applications of Metal Oxide Nanocrystallines

WANG Xin LU LuDe

(Materials Chemistry Laboratory, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094)

The preparative methods of nanostructured metal oxides are reviewed. Particularly the principles and features of the organic coordination precursor methods, including polyethylene glycol, gelatin and stearic acid methods, are discussed. The oxide nanocrystals has been used as magnetic and microwave absorbing materials, catalysts and strengthening fillers for modification of plastics.

Keywords: nanostructured material oxide soft chemistry