

研究简报

一种新的制备纳米微粒的方法—快速均匀沉淀法

郭学锋 丁维平 颜其洁*

(南京大学化学系亚微观固态化学研究所, 南京 210093)

关键词: 快速均匀沉淀法 纳米微粒 硫化镍 磷酸铁
分类号: O614 O648

纳米微粒是指颗粒尺寸为纳米量级(1~100nm)的超细微粒,当粒子尺寸进入纳米量级时,其本身具有量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应,因而在催化、非线性光学、磁性材料、医药及新材料等方面有广阔的应用前景^[1]。九十年代以来,纳米微粒和纳米材料的研究已引起世界各国的高度重视,其制备方法概括起来分为三大类:固相法、液相法和气相法。其中液相法由于制备形式的多样性,操作简便,粒度可控等特点而备受人们重视。近年来,液相法制备纳米颗粒的新方法不断涌现^[2,3],推动着纳米材料科学的不断发展。本方法是在综合各种液相法的基础上,发展的一种新的制备纳米微粒的技术—快速均匀沉淀法。其特点是利用酸度、温度对反应物解离的影响,在一定条件下制得含有所需反应物的稳定前体溶液,通过迅速改变溶液的酸度、温度来促使颗粒大量生成,并借助表面活性剂防止颗粒团聚,从而获得均分散纳米颗粒。该法具有实验设备简单、操作方便、产率高和制得的纳米微粒大小均一等特点。利用该法,我们已制备出如 NiS、FePO₄ 等硫化物和磷酸盐的纳米微粒。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

样品的 XRD 分析在 Shimadzu-XD-3A 衍射仪上进行(Cu K α 射线),粒子的大小形貌在 JEOL JEM-100S 透射电镜上进行观察。除表面活性剂聚乙二醇辛基苯基醚(OP)和十二烷基硫酸钠(SDS)为化学纯外,其它试剂均为分析纯。

1.2 制备

1.2.1 硫化镍纳米微粒的制备

快速均匀沉淀法(Quick Homogeneous Precipitation Method, 简称 QHPM)采用一定比例的硫代乙酰胺(TAA)/Ni(NO₃)₂ (4:1~8:1 摩尔比)配制成溶液,用 HNO₃ 或 NH₃ 调节 pH=1~2,用 0.22 μ m 的微孔膜过滤,恒温陈化一段时间后,将该起始溶液迅速倒入剧烈搅拌着的含有表面活性剂 OP 的冷氨水中(氨水预冷至 0~2℃),混合完毕再继续轻微搅拌 5 分钟左右(最终溶液 pH=5.0)。接着静置一段时间后,离心分离并用蒸馏水、丙酮等多次洗涤,得到黑色硫化镍纳米微粒。

收稿日期:1999-09-08。收修改稿日期:1999-10-28。

国家重点基础研究规划项目(973)(No. G1999064508)。

* 通讯联系人。

第一作者:郭学峰,男,26岁,在读博士研究生;研究方向:纳米及多孔材料。

传统均匀沉淀法制备硫化镍微粒依照文献^[4]进行。

1.2.2 磷酸铁纳米微粒的制备

以含等化学计量的 H_3PO_4 (A. R.) 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (A. R.) 作为起始溶液, 用 $0.22\mu\text{m}$ 的微孔滤膜过滤后, 在一定的温度下迅速倒入剧烈搅拌着的含十二烷基硫酸钠 (SDS) 的冷氨水中。再继续轻微搅拌 5 分钟左右 (最终溶液 $\text{pH} = 5.0$)。离心分离并用蒸馏水多次洗涤, 得到磷酸铁纳米微粒。

2 结果与讨论

不同方法制备的硫化镍微粒用 Shimadzu-3A 型 X 射线粉末衍射仪检测均为无定形结构, 与 Grau 等^[5]的结果一致。透射电子显微镜观测纳米微粒的大小和形貌如图 1(a)、(b) 所示, 可见快速均匀沉淀法制得的纳米 NiS 微粒 ($5 \sim 10\text{nm}$) 较之传统方法粒径 ($150 \sim 400\text{nm}$) 要小得多, 且分散较好, 大小均一。在硫化镍微粒制备过程中均采用了硫代乙酰胺 (TAA) 作为硫源, TAA 水溶液在酸性和一定温度下水解, 均匀地释放出 H_2S , 但传统的均匀沉淀法^[4]整个制备过程都在起始溶液中进行, 由于 TAA 释放硫源是缓慢进行的, 使得溶液过饱和度不太高时就会产生晶核并逐渐生长, 因此制得的粒子较大 (一般在 100nm 以上), 而且由于酸度的影响, 使得沉淀得率不高^[5]。为了克服传统方法的缺点, 我们采用了新的方法 (快速均匀沉淀法): 首先制得含有所需反应物的稳定前体溶液, 然后将之迅速分散到预冷的氨水中。其特点在于 (i) 较好的均匀性: 均匀沉淀法的关键是作为沉淀反应物的组分 A 和组分 B 分布均匀。由于 TAA 的均匀水解, 使得前体溶液中反应物金属离子 (组份 A) 与硫源 (组份 B, 主要包括 H_2S 、 HS^- 和 S^{2-}) 分布得很均匀。在前体溶液被分散的短暂过程中二者仍保持相对均匀性, 因此实际上保持了均匀沉淀法的特点。(ii) 快速沉淀: 一定浓度的氨水迅速有效地消除了阻碍沉淀生成的酸效应, 这不但使得胶粒大量生成, 而且大大地提高了得率。在本方法中, 使用氨水有两个突出的优点: 一是氨水作为碱性溶液并不引入其他杂金属离子; 二是氨水的碱性较弱, 不易产生氢氧化物等杂质沉淀。(iii) 迅速冷却: 前体液分散到预冷液中, 无明显的温度梯度, 并且降低了沉淀的溶度积 (K_{sp}), 使得相对过饱和度更大, 生成的粒子更多更小。此外, 本方法还有效地避免了传统均匀沉淀法中反应器壁对粒子大小、形貌的影响^[4]。

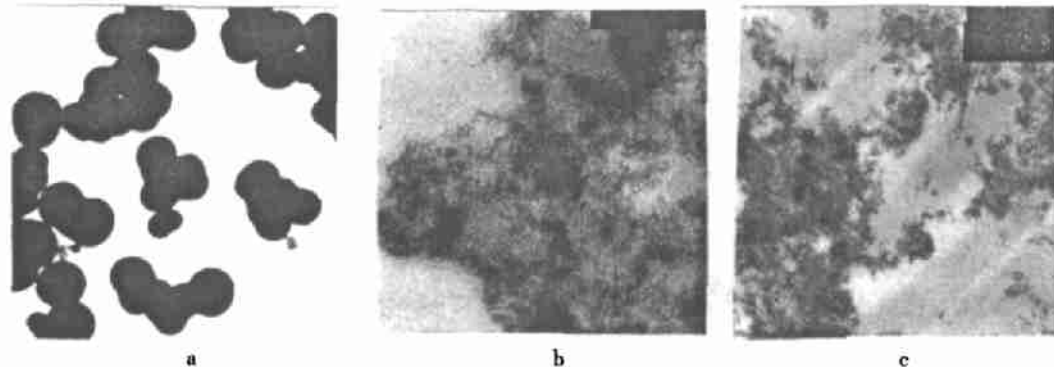


图 1 NiS 颗粒的 TEM 照片

Fig. 1 TEM photos of NiS particles

(a): traditional homogeneous precipitation method ($\times 10000$)

(b): QHPM, with 5% OP (v/v) ($\times 50000$)

(c): QHPM, with 1.5% OP (v/v) ($\times 50000$)

本方法的原理和特点同样适用于磷酸盐纳米微粒(如磷酸铁)的制备,使用该法得到的磷酸铁纳米微粒仍为无定形结构,将其大小、形貌与一般沉淀反应(将磷酸氢二钠溶液加入到剧烈搅拌着的硝酸铁溶液中)得到的磷酸铁微粒相比较,如图2(a)和(b)所示。可见,本方法制得的微粒比后者分散性更好,且粒子大小均一性(15~25nm)也明显优于后者(5~80nm)。

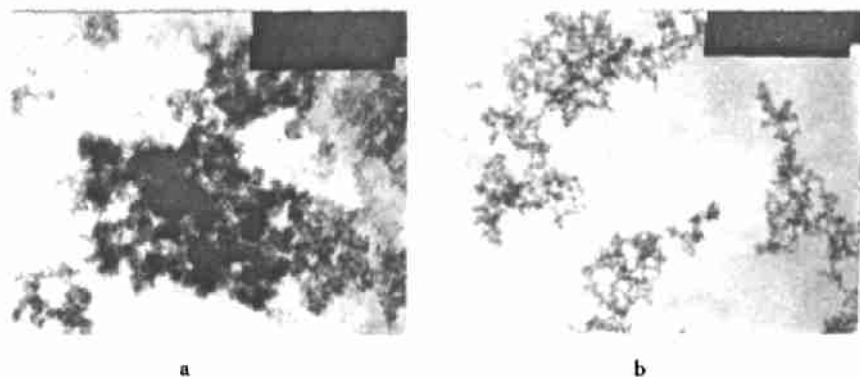


图2 FePO_4 颗粒的 TEM 照片

Fig. 2 TEM photos of FePO_4 particles

(a): normal precipitation ($\times 50000$)

(b): QHPM ($\times 50000$)

实验发现,表面活性剂的用量对纳米微粒的大小影响较大。例如:对于制备 NiS 纳米微粒,不加表面活性剂(OP),其粒径在 30nm 左右(有较多团聚);加入不同量的表面活性剂,可得到不同粒径大小的纳米微粒。当表面活性剂加入量过少时(低于 0.5% V/V),生成的纳米微粒反而大于不加表面活性剂时微粒尺寸(50nm 左右,团聚)。这可能是由于表面活性剂的量太少,不足以完全包裹生成的纳米微粒,反而由于表面活性剂 OP 的高分子长链对微粒的搭桥作用,而使微粒易于接触长大。当加入表面活性剂的量适中时,对生成的纳米微粒能起到有效的包裹作用,可以防止微粒的聚集长大,从而获得较小的纳米微粒(图 1(c));当加入表面活性剂的量较多时,对生成的纳米晶核就能迅速包裹,从而阻碍晶核的进一步生长,获得尺寸更小的纳米微粒(图 1(b))。实验中也发现,混合液的总量和搅拌的剧烈程度对微粒的尺寸分布也有较大影响。一般来说,较大的混合液量对应着较强的搅拌,可以使得微粒的尺寸分布仍然保持比较狭窄。

3 总 结

本方法综合了各种沉淀法的特点,提高了溶液浓度,降低反应温度,消除酸效应和减少反应时间,在适当条件下,使得溶液中可迅速大量成核并保持溶液中反应组分分布相对均匀,从而获得了粒径细小的均分散纳米微粒。

参 考 文 献

- [1] ZHANG Li-De(张立德), MOU Ji-Mei(牟季美) *Nano-Material Science*(纳米材料学). Shenyang: Liaoning Province Science & Technology Press, **1994**.
- [2] YIN Ya-Dong, XU Xiang-Ling et al *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1998**, (016), 1641.
- [3] ZHOU Gen-Tao(周根陶), LIU Shuang-Huai(刘双怀), ZHENG Yong-Fei(郑永飞) *Kexue Tongbao*(Chinese Sci. Bull), **1996**, **41**(4), 321.
- [4] Matijevic E., Wilhelmy D. M. *J. Colloid Interface Sci.*, **1982**, **86**, 476.
- [5] Grau Jason, Akinc Mufit *J. Am. Ceram. Soc.*, **1996**, **79**(4), 1073.

A New Method of Preparing Nanoparticle —Quick Homogeneous Precipitation

GUO Xue-Feng DING Wei-Ping YAN Qi-Jie*

(Department of Chemistry, Institute of Mesoscopic Solid State Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

A new method of preparing nanoparticle – quick homogeneous precipitation method was developed. Some nanoparticles(for example, NiS and FePO₄ particles) could be easily obtained by this method with high yield. The nanoparticles as prepared show good dispersion and narrow size distribution. The influence of the surfactant has been discussed.

Keywords: **quick homogeneous precipitation method** **nanoparticle**
 nickel sulfide **iron (III) phosphate**