

纳米金属氧化物:复合分散法制备及分散性

廖海达^{*,1,2} 钟莲云¹ 马少妹¹ 吴伯麟³ 张联盟²

(¹ 广西民族大学化学与生态工程学院, 南宁 530006)

(² 武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

(³ 桂林工学院有色金属材料及其加工新技术教育部重点实验室, 桂林 541004)

摘要: 通过采用水热晶化与荷电复合分散法制备 γ -AlOOH、 R -TiO₂ 和 α -Al₂O₃ 纳米晶体粉末, 利用 TEM 和激光粒度分析仪等手段研究了纳米颗粒水热晶化与荷电复合分散的分散效果及其工艺条件, 并探讨了金属氧化物纳米颗粒水热晶化与荷电复合分散机理。结果表明, 晶化与荷电复合分散可明显改善金属氧化物纳米颗粒在液相中的分散稳定性, 所制得的 AlOOH、TiO₂ 和 Al₂O₃ 纳米颗粒在水中分散放置 24 h 后的透光率的变化率 D_{24} 还可分别保持为 94.1%、87.7% 和 82.2%; 在水中分散后的粒径分布统计的平均粒径分别为 67、70 和 143 nm。

关键词: 纳米颗粒; 复合分散; 水热晶化; 荷电

中图分类号: 0611.62

文献标识码: A

文章编号: 1001-(2008)10-1643-07

Nanosized Metal Oxides: Preparation by Composite Dispersing Method and Dispersity

LIAO Hai-Da^{*,1,2,3} ZHONG Lian-Yun¹ MA Shao-Mei¹ WU Bo-Lin³ ZHANG Lian-Meng²

(¹ College of Chemistry and Ecological Engineering, Guangxi University for Nationalities, Nanning 530006)

(² State Key Lab of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing,

Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

(³ Key Laboratory of New Processing Technology for Nonferrous Metals and Materials,

Ministry of Education of China, Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi 541004)

Abstract: γ -AlOOH, R -TiO₂ and α -Al₂O₃ nanocrystal powders were prepared by a charge composite dispersing method of hydrothermal crystallization. TEM, SEM and laser particle size analysis were used to study dispersion effect and technical conditions of hydrothermal crystallization and charge composite dispersion process. And a mechanism for hydrothermal crystallization and charging composite dispersion of metal oxides nanoparticles was suggested. The results show that the composite method can improve particle dispersion stability in liquid. The change rate of transmittance(D_{24}) of the prepared γ -AlOOH, TiO₂ and Al₂O₃ nanoparticles at 24 h after dispersion in water is 94.1%, 87.7% and 82.2%, respectively. The average particle sizes are respectively 66.52 nm, 69.53 nm and 143 nm.

Key word: nanoparticle; composite dispersion; hydrothermal crystallization; charging

金属氧化物纳米颗粒材料广泛应用于制作催化剂、精细陶瓷、复合材料、磁性材料、荧光材料、敏感材料及红外吸收材料等^[1]。但由于纳米颗粒具有极大的比表面积和较高的表面能,在制备、储存及随后

的应用加工过程中极易发生粒子团聚,导致失去纳米颗粒所具备的物性和功能^[2-4],因而如何制备在空气和液相介质中都能稳定分散的纳米颗粒成为当前纳米材料研究的重要课题。采用复合分散法制备金

收稿日期:2008-03-24。收修改稿日期:2008-07-28。

国家 973 计划前期研究专项项目(No.2005CCA00200); 广西自然科学基金 (No.桂科自 0640041,0229014); 广西科学研究与技术开发计划 (No.桂科基 0141033)资助。

*通讯联系人。E-mail: lhd21c@tom.com.

第一作者:廖海达,男,54岁,副教授;研究方向:纳米粉体与功能材料。

属氧化物纳米颗粒是解决纳米颗粒分散问题的一种有效的方法。

复合分散是集两种或两种以上的分散方法的优点于一体的高效分散方法^[3,5]。复合方法大多为利用表面化学修饰分散克服物理分散在停止外力作用后容易重新团聚的缺陷。采用表面改性与静电复合分散法可使超细碳酸钙粉末和超细滑石粉末在空气中的分散指数由 1.0 分别提高到 1.53~1.56 和 1.54~1.68 左右^[3]。采用在水热法制备纳米颗粒的过程中同时进行表面修饰,可制备出分散性良好的纳米钛酸钡粉体,该工艺利用水热晶化降低颗粒表面能而利于颗粒的分散,同时利用同步进行的表面修饰进一步提高颗粒的分散性能^[6]。一般来说,由溶胶-凝胶法制得的金属氧化物及其水合物纳米颗粒,其晶体内部存在缺陷,使纳米颗粒具有较高的表面能,假如不进行表面改性处理,容易团聚在一起^[7]。采用一般的水热处理工艺可使晶粒发育比较完整、晶格内部缺陷少,而在水热过程中,控制水热条件使颗粒荷电而增强颗粒间的排斥力,可大大提高纳米颗粒分散的稳定性。

前驱物的晶化与荷电过程存在着颗粒发育完整与粒径控制的矛盾。荷电过程有利于粒径的控制,但不利于颗粒尤其是颗粒表面的发育完整。本研究采用既适合颗粒晶化和发育又可使颗粒荷电并使颗粒的发育长大控制在纳米尺寸范围内的工艺条件,使颗粒的晶化发育、荷电与晶粒尺寸控制同时进行。通过 TEM、XRD 和激光粒度分析仪等手段研究了不同条件下的水热晶化与荷电过程和最终产物的粒度、形貌及其分散性能,并探讨金属氧化物纳米颗粒在液相中水热晶化与荷电复合分散的机理。

1 实验部分

1.1 分散性能评价

样品悬浮液或溶胶透光率比值测定。

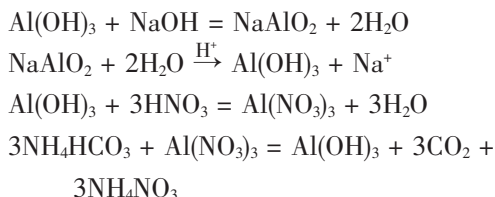
在不经表面修饰、无分散剂或添加剂以及无其它附加条件(超声波分散、球磨分散等)的情况下,将一定量的各个样品分别直接加到蒸馏水中,配成相同浓度悬浮液或溶胶,按相同的放置时间间隔在紫外-可见分光光度计(UV/Vis916 型,澳大利亚 GBC 公司)上测定它们的透光率(光源 $\lambda=810\text{ nm}$),求出初始透光率 T_0 与一定时间间隔的透光率 T_n 的变化率 $D=T_0/T_n \times 100\%$ (间隔 24 h 记为 $D_{24}=T_0/T_{24} \times 100\%$)。一般来说,一定时间间隔内, D 值越大,透光

率变化越小,颗粒的分散性越好。

1.2 前驱物的制备

1.2.1 $\gamma\text{-AlOOH}$ 晶体粉末的前驱物的制备

按质量分数 $\text{NaOH}/\text{Al}(\text{OH})_3=0.6$,将液碱和氢氧化铝加入反应釜中,加入去离子水调成铝浓度为 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的浆料,在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 下碱溶 1 h,过滤,加酸中和滤液,洗涤析出的沉淀,酸溶洗净的沉淀并配成铝浓度为 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液,在搅拌下将碳酸氢铵溶液($1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)加入酸溶所得的溶液中,将反应得到的沉淀用加有添加剂的去离子水在板框压滤机上洗涤,将所得的滤饼调成铝浓度为 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 浆料,加入适量的硝酸,在 $80\text{ }^\circ\text{C}\times 2\text{ h}$ 条件下进行胶溶,喷雾干燥得到无定型 AlOOH 干粉,作为 $\gamma\text{-AlOOH}$ 晶体粉末的前驱物。反应过程如下:

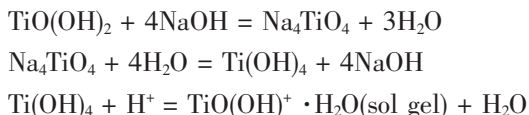


1.2.2 Al_2O_3 前驱物制备

用去离子水将自分散型纳米 $\gamma\text{-AlOOH}$ 晶体粉末调成一定浓度的浆料并加入 4wt% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶种(按占 Al_2O_3 产物计)搅拌均匀就可制得 Al_2O_3 前驱物。

1.2.3 TiO_2 前驱物制备

在工业级偏钛酸中加入去离子水调成浆状,在搅拌下加热至 $80\text{ }^\circ\text{C}$,按质量分数 $\text{NaOH}/\text{TiO}(\text{OH})_2=1.9$,缓慢加入 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 的 50% 的 NaOH 溶液, $80\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 4 h 后,加入到去离子水中并用硝酸调节反应体系的 pH 值至 4~5,过滤,用去离子水洗涤沉淀至近中性,在所得的正钛酸沉淀中加入 10wt% 的胶溶剂和添加剂,在保持近沸下将正钛酸胶溶为半透明的溶胶,得到 TiO_2 前驱物。反应过程如下:



1.3 前驱物的水热晶化与荷电处理和煅烧

将 $\gamma\text{-AlOOH}$ 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $R\text{-TiO}_2$ 的 3 种前驱物分别分成两大份,3 种前驱物的各一份分别置于高压釜中,分别在不同的水热温度、水热时间、胶溶剂浓度和前驱物浓度等条件下进行水热晶化与和荷电复合分散处理,过滤,用去离子水洗涤滤饼后,调成浆

料进行喷雾干燥(进口温度 190 ℃,出口温度 100 ℃),然后分别在 150、150 和 600 ℃下煅烧 1 h,分别得到自分散型纳米 γ -AlOOH 晶体粉末、纳米 α -Al₂O₃ 晶体粉末和金红石型纳米 R -TiO₂ 晶体粉末,分别称为 A 粉、B 粉和 C 粉。3 种前驱物的各另一份,分别加入 HNO₃ 或晶种,在 80 ℃下搅拌 2 h 后,按上述相同的方法和条件进行喷雾干燥和煅烧,得到的粉体分别为 a 粉、b 粉和 c 粉。

1.4 纳米颗粒晶化、荷电及物相的测定和表征

利用 X 射线衍射仪(D/MAX2500PC 型,转靶,18 kW,日本理学株式会社)测定产物的物相及晶化度(主要测试条件:Cu K α 辐射,靶压 40 kV,靶电流 200 mA,扫描速度 0.02°/0.12 s,扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim 90^\circ$ 闪烁计数器记录衍射强变)。通过激光粒度与 ζ 电位分析仪(Nano-ZS90 型,马尔文仪器公司)测定产物的 ζ 值,分析产物的荷电状况。

1.5 纳米颗粒分散/团聚状态的观察与测试

在不经表面修饰、无分散剂或添加剂以及无其它附加条件(超声波分散、球磨分散等)的情况下,将一定量的各个样品分别直接加入到蒸馏水中,配成相同浓度的溶胶或悬浮液,然后利用高分辨透射电镜(JEM-2010F 型,日本电子株式会社)(加速电压:

200 kV)和激光粒度与 ζ 电位分析仪(Nano-ZS90 型,马尔文仪器公司)观察样品的粒子的形貌、粒径分布和分散/团聚状态。

2 结果与讨论

2.1 水热晶化与荷电过程

2.1.1 前驱物浓度的影响

当前驱液浓度过低时,不能保证水热体系中金属氧化物及水合物颗粒形成所需的过饱和度而不能结晶析出,使产物中没有固相粒子;但是当前驱物浓度过高时,前驱液的粘度太大,没有足够的流动性,使溶解沉积过程的传质产生困难,前驱物难以发生晶形转变,并且还有一部分粘到釜壁上。实验结果表明,前驱物浓度控制在 $0.4\sim 0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,既可以保证较好的流动性,从而保证水热处理效果,又能提高水热结晶产物的产率。

2.1.2 HNO₃ 用量[以 $R(\text{HNO}_3/\text{前驱物物质的量的比表示})$]的影响

图 1(a)(b)为 γ -AlOOH、 α -Al₂O₃ 和 R -TiO₂ 三者的前驱物经不同条件(R 值、水热时间和水热温度)的处理后煅烧得到的样品分别在水中分散后的 D_{24} - R 关系图。图中曲线 AlOOH(A)、曲线 Al₂O₃(B)和曲线 TiO₂

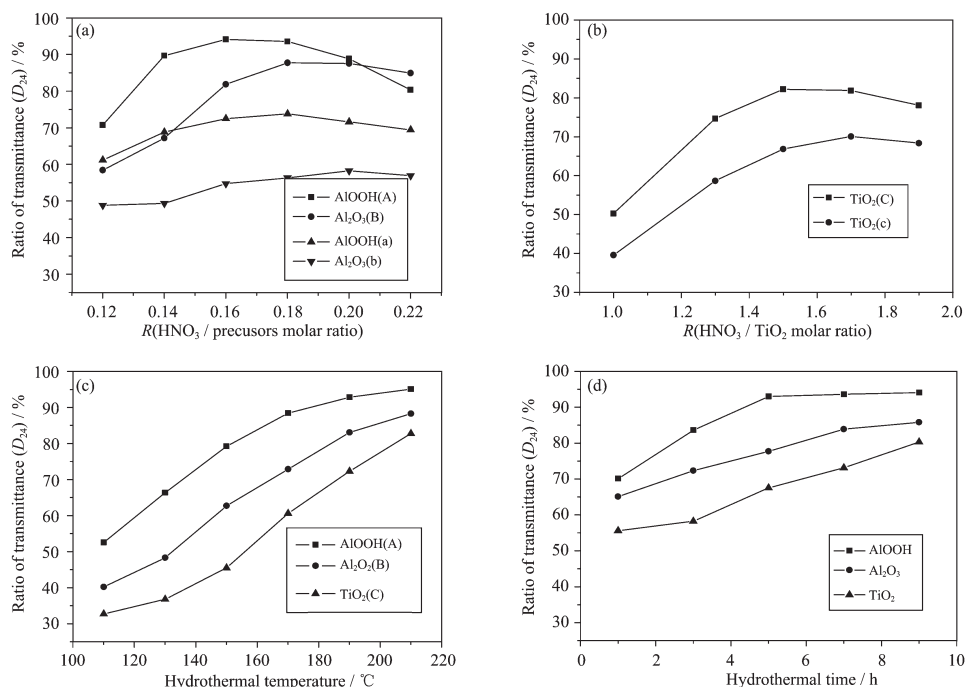


图 1 3 种前驱物经不同条件(R 值、水热时间和水热温度)的处理后煅烧得到的样品分别在水中分散后的 D_{24} -处理条件关系图

Fig.1 D_{24} -treatment condition relation graph of samples dispersed in water, prepared by treatment and calcination of the three kind precursors under different conditions(R value, hydrothermal time and hydrothermal temperature)

(C)分别为相应的前驱物,在水热时间为 5 h,水热温度分别为 150、190 和 180 °C 以及不同 R 值(HNO_3 /相应前驱物物质的量的比)的条件下水热处理后再分别经 100~190、1 150 和 600 °C 干燥或煅烧所得各种产物的 D_{24} - R 值关系曲线。由图可见, AlOOH 、 Al_2O_3 和 TiO_2 的 D_{24} 随着 R 值的增大而增大,但当 R 值大于 0.16 后, AlOOH 的 D_{24} 值显著下降;在 R 值分别为 0.18 和 1.5 时, Al_2O_3 和 TiO_2 的 D_{24} 值分别达到最大值,但最大值后两者的曲线下降较缓。

图 1(a)(b)中曲线 AlOOH (a)、曲线 Al_2O_3 (b)和曲线 TiO_2 (c)分别为相应的前驱物,采用一般的处理方法得到的样品分别在水中分散后的 D_{24} - R 关系图。由图可见,曲线较平缓,且 D_{24} 值较低,这表明采用一般处理方法得到的样品在水中的分散性能不如经水热晶化与荷电处理得到的样品。

结果表明,在水热过程中,硝酸用量对产物的分散性能有较大的影响。这是由于在水热过程中加入适量 HNO_3 可促使前驱物进一步胶溶并均化,同时,在高温下促进前驱物溶解,使原来的生长基元解离而生成新的生长基元并与溶质分子建立动态平衡^[8],从而利于生长基元按所需的晶型进行晶化和构造晶粒。其机理被认为是 HNO_3 中的 H^+ 首先作用于金属氧化物中的桥氧键($-\text{Me}-\text{O}-\text{Me}-$)上的氧原子^[9],发生桥氧键断裂、溶解而形成生长基元(如 $[\text{Al}_4(\text{OH})_{12}]^0$ 、 $[\text{Al}_5(\text{OH})_{15}]^0$ 、 $\equiv\text{Ti}-\text{OH}$ 、 $-\text{O}(\text{OH})\text{Ti}(\text{OH})\text{O}-$)等,并且在 H^+ 进一步的作用下经羟聚相互结合、重排形成具有一定晶型的晶核,进而形成微晶。大量的微晶按晶面匹

配原则,聚集成具有一定形貌的次级粒子,并且在水热晶化条件下生长并晶化成具有结晶度更高、发育比较完整、晶格内部缺陷少以及颗粒表面能较低的纳米粒子,使粒子处于低能状态,减弱了粒子间的范德华作用力,从而利于纳米粒子在液相中的分散。同时,在水热过程中,在实验设计和控制的条件下,一方面,在温度较高的水热环境中,加入的 HNO_3 中的 H^+ 可促进构成金属氧化物及水合物粒子表面晶格中的 OH^- 离子优先部分溶解^[5],使之有过剩的阳离子 MeO^{n+} 而带正电(经过水热晶化与荷电处理得到 AlOOH 、 Al_2O_3 和 TiO_2 颗粒在水中的 ζ 电势值分别高达 49.63、40.1 和 39.8 mV,高于一般方法处理得到的样品,见表 1);另一方面, H^+ 吸附在粒子表面, NO_3^- 分布在粒子周围,从而在粒子表面形成双电层,粒子上过剩的阳离子和双电层使粒子间处于相互排斥状态。这就是颗粒的荷电过程。由此可知,这两各方面的作用可控制粒子的粒径,这两个作用的过程就是粒子水热的荷电过程。适量的 HNO_3 对粒子的晶化影响较小,而可促进这两个方面的作用,使粒子间排斥力大于的吸引力,从而使所制得的粒子具有较高的分散稳定性。若 HNO_3 加入量不足,则不能充分发挥这两个方面的作用;若加入 HNO_3 过量,粒子表面电荷密度增大,粒子周围的 NO_3^- 浓度也增大,反而压缩了双电层,使粒子间排斥力变小,并随着 HNO_3 添加量的增大,氧化物的酸溶程度增大,粒子的双电层被破坏,同时粒子的晶化也被抑止,从而降低粒子的分散稳定性。

表 1 两种方法处理得到的样品分别在水中的平均 ζ 电位值

Table 1 Average ζ potential value of samples obtained in water by two treating method

Average ζ potential value / mV					
AlOOH		Al_2O_3		TiO_2	
Powder A	Powder a	Powder B	Powder b	Powder C	Powder c
49.6	23.8	40.1	22.4	39.9	21.1

2.1.3 水热温度和保温时间

图 1(c)中的曲线分别为 γ - AlOOH 、 α - Al_2O_3 和 R - TiO_2 三者的前驱物,在 R 值分别为 0.16、0.18 和 1.5,水热时间为 5 h 以及不同的水热温度的条件下水热处理后再分别经 100~190、1150 和 600 °C 干燥或煅烧所得各种产物的 D_{24} -水热温度关系曲线;图 1(d)中的曲线分别为 γ - AlOOH 、 α - Al_2O_3 和 R - TiO_2 三者的前驱物,在 R 值分别为 0.16、0.18 和 1.5,水热温度分别为 150、190 和 180 °C 以及不同的水热时间的条件下水热处理后再分别经 100~190、1 150 和

600 °C 干燥或煅烧所得各种产物的 D_{24} -水热时间关系曲线。

由图 1(c)可看出,3 种前驱物在水热过程中的温度曲线都较陡,表明 3 种前驱物受温度影响较大。这可认为提高水热温度有利于前驱物的溶解,建立溶解-结晶平衡,同时利于为 H^+ 提供足够的能量进攻金属氧化物中的桥氧键,促进新的生长基元重排而构成具有一定晶型的晶核、微晶进而晶化成具有结晶度更高的纳米粒子,这个过程就是粒子水热的晶化过程。图 1(d)中,保温时间的曲线较平缓,表明

R 值及水热温度为较佳值时,保温时间的影响较平缓,但延长保温时间,可使晶体趋于完整。

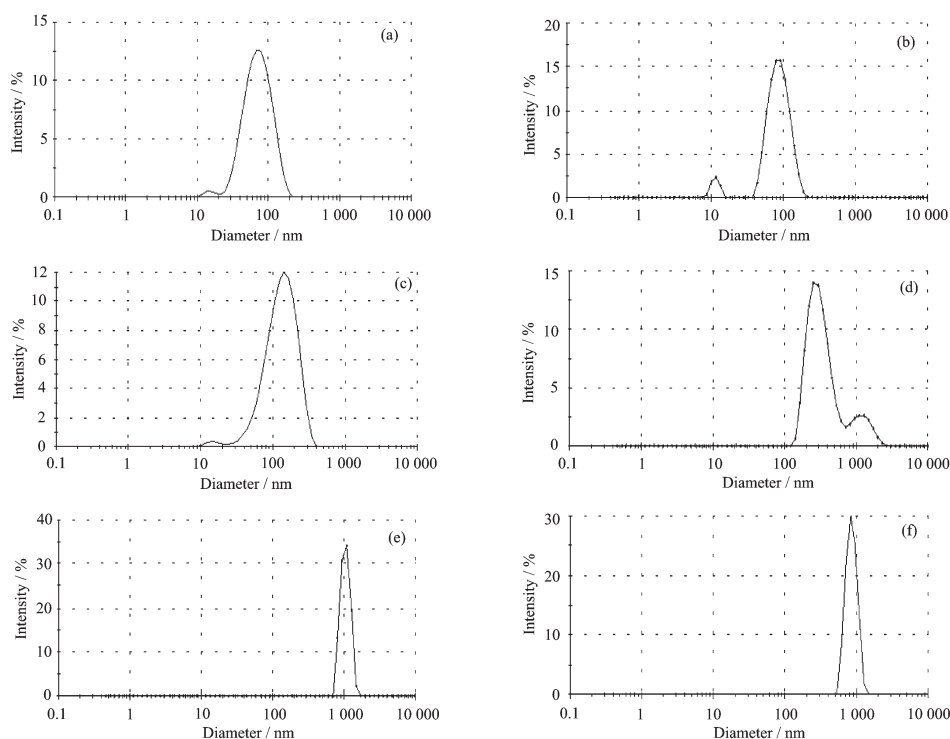
综上所述,可看出本研究采用同步法进行水热晶化与荷电处理,就是调整和控制适宜的实验条件,使 AlOOH 、 Al_2O_3 和 TiO_2 3 种前驱物在 R 值分别为 0.16、0.18 和 1.5 的条件下,尽可能使水热温度分别控制在 150、190 和 180 $^{\circ}\text{C}$ 以上,并适当延长水热时间,就可以既在合适的 R 值下保证有足够的 H^+ 与金属氧化物及水合物粒子表面晶格中的 OH^- 离子作用,使粒子表面阳离子过剩以及让 H^+ 被粒子吸附在其表面上构成双电层而荷电,又可以保证新的生长基元能在较高温度的水热环境中有足够的能量和时

间进行重排、构成微晶而晶化。

2.2 复合分散效果

2.2.1 粒径分布

图 2 为不经表面修饰改性的 A、B、C 和 a、b、c 粉 6 种样品,在无任何分散剂或添加剂的情况下,分别直接加入到蒸馏水中自动溶散后得到的粒径分布统计图。由图可看出,经水热晶化与荷电处理得到的 AlOOH 、 Al_2O_3 和 TiO_2 晶体粉末,在水中的粒径分布较窄且平均粒径较小,平均粒径分别为 67、70 和 143 nm;采用一般方法处理得到的 AlOOH 、 Al_2O_3 和 TiO_2 样品在水中分散的平均粒径分别为 629、1 165 和 1 340 nm。



(a) Powder A: average particle size 67 nm; (b) powder B: average particle size 70 nm; (c) Powder C: average particle size 143 nm; (d) powder a: average particle size 629 nm; (e) Powder b: average particle size 1 165 nm; (f) powder c: average particle size 1 340 nm

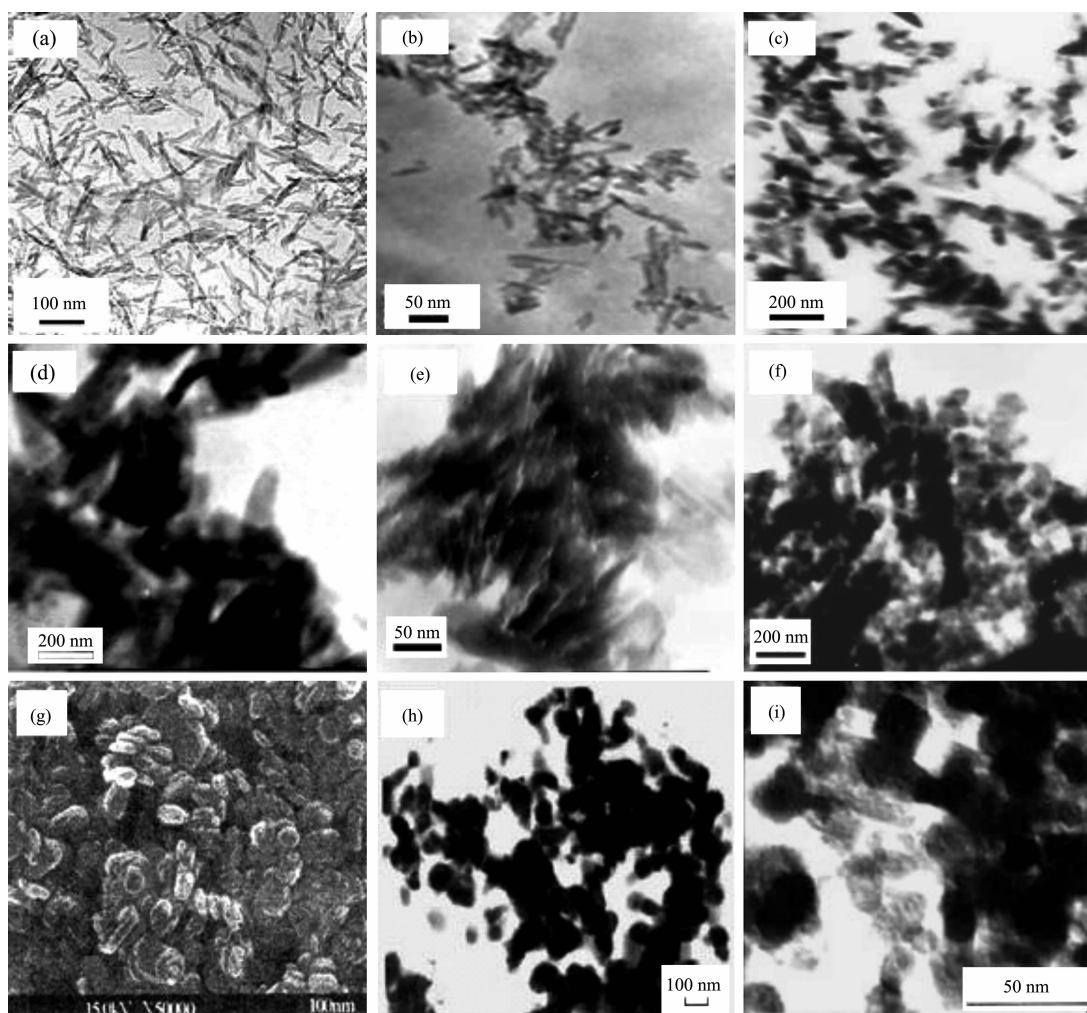
图 2 两种方法处理得到的样品分别在水中分散的粒径分布统计图

Fig.2 Particle size distribution curves of samples treated with the two methods in water

2.2.2 TEM 分析

不经表面改性的 A、B、C 和 a、b、c 粉 6 种样品的晶体粉末,在无任何分散剂或添加剂的条件下,直接加入到蒸馏水中自动溶散后所得的 TEM 照片如图 3 所示。由图可看出,3 种前驱物经水热晶化与荷电处理和煅烧后得到的纳米 AlOOH 、纳米 Al_2O_3 和纳米 TiO_2 晶体粉末在水中分散均匀,无明显团聚现象,平均粒径与用激光粒度分析仪测得的粒径分布统计所得的基本一致。尤其是纳米 AlOOH 晶体粉

末,在水中达到了稳定性较高的单分散状态;而 3 种前驱物不经水热晶化与荷电处理而直接煅烧得到的产物,则团聚较严重。图 3 中的(g)、(h)和(i)分别为对比样品纳米 $\text{AlOOH}^{[10]}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3^{[11]}$ 和 $\text{TiO}_2^{[12]}$ (分别称为 g、h、i 粉)的 TEM 照片。A、B、C 粉和 g、h、i 粉制备条件及其粒径、形貌和分散性能的对比如表 2 所示。由表 2 可看出,水热晶化与荷电复合分散法,工艺条件温和,但样品粒径较小且分布均匀、分散性能较好。



(a), (b), (c) are respectively TEM photographs of Powders A, B, C; (d), (e), (f) are respectively TEM photographs of powders a, b, c; (g) is SEM photograph of powder i; (h), (i) are respectively TEM photographs of powders h, i.

图 3 A、B、C 粉和 a、b、c 粉 6 种样品以及对比样品的 TEM 或 SEM 照片

Fig.3 TEM or SEM photographs of powders A, B, C and powders a, b, c and control samples

表 2 6 种样品制备条件及其粒径、形貌和分散性能的对比

Table 2 Comparison on preparation conditions, diameter, morphology and dispersion property of six samples

Sample		hydrothermal temperature / °C	hydrothermal time / h	crystal seed / wt%	average diameter / nm	morphology	dispersion property
AlOOH	A	150	5	no	67	acicular	good
	g	360	8	3	150	thin section	general
Al ₂ O ₃	B	190	5	4	70	acicular	better
	h	190	1	4	110	sphere-like	general
TiO ₂	C	180	5	no	143	rod-like	good
	i	160	6	no	20	sphere-like	/

2.3 XRD 分析

图 4 为 3 种前驱物经水热晶化与荷电处理和煅烧后得到的纳米 γ -AlOOH、纳米 α -Al₂O₃ 和纳米 R -TiO₂ 的晶体粉末的 XRD 图。由图可看出, γ -AlOOH

溶胶、钛酸溶胶 2 种前驱物经水热晶化与荷电处理后, 分别在 1 150、600 °C 较低的温度下煅烧就可使前驱物完全转相成稳定晶型(α -Al₂O₃ 和 R -TiO₂) 的纳米粒子。由图可看出, 纳米 AlOOH 的半高宽较大, 说

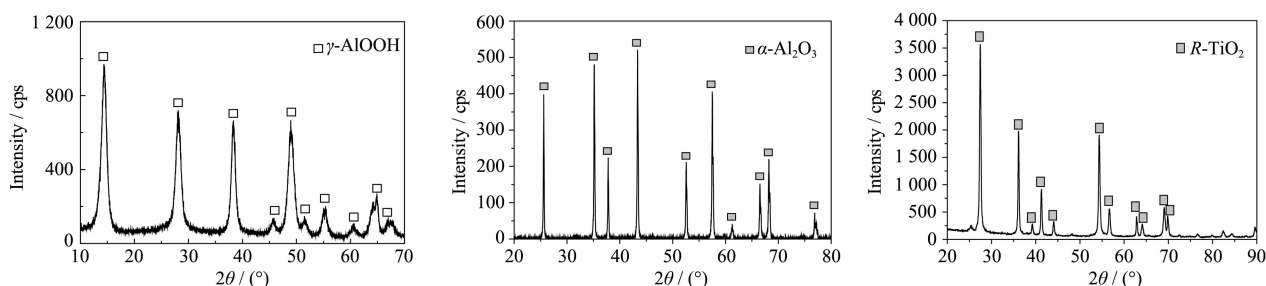


图 4 A、B 和 C 粉样品的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of powders A, B and C samples

明水热晶化荷电法制备的 AlOOH 颗粒的整体尺寸小; TiO_2 和 AlOOH , 尤其是 TiO_2 的衍射峰较高, 说明经水热晶化荷电处理可以得到发育较完整、缺陷较少纳米晶粒, 因而分散性比不经过水热晶化与荷电处理的产物的分散性好。

2.4 自分散特征

综合图 2 图 3 可知, 采用水热晶化与荷电复合分散处理制备的金属氧化物及其水合物纳米颗粒, 具有良好的分散性能, 尤其是纳米 $\gamma\text{-AlOOH}$ 晶体颗粒具有特别优异的分散性能: 在无分散剂和添加剂的情况下, 在水中或 N,N -二甲基甲酰胺中能自动分散成无明显团聚的单分散稳定状态。据此, 笔者认为这是纳米颗粒的一种自分散现象, 并提出纳米粉体自分散的特征在于: 在不经表面修饰改性, 无分散剂、添加剂以及其它附加条件(超声波分散、球磨分散等)的条件下, 纳米粉体在水溶液和某些有机溶剂中能自动分散成无明显团聚的单分散稳定状态, 平均粒径 $<100\text{ nm}$ 。

3 结 论

在纳米金属氧化物及其水合物粒子的前驱物的水热过程中, 通过加入适量的 HNO_3 及添加剂促进两个方面的作用: 在温度较高的水热环境中, HNO_3 中的 H^+ 可使构成金属氧化物及水合物粒子表面晶格中的 OH^- 离子优先部分溶解, 使之有过剩的阳离子 MeO^{n+} 而带正电; H^+ 吸附在粒子表面, NO_3^- 分布在粒子周围的液相中, 在粒子表面形成双电层, 使粒子荷电而使粒子间处于相互排斥状态。同时, 在控制适宜的条件下, 促使粒子晶化, 降低粒子表面能, 荷电和晶化双管齐下使粒子具有较高的分散稳定性。

在液相中, 对于纳米颗粒, 尤其是对于金属氧化物及其水合物纳米颗粒的分散, 水热晶化与荷电复合分散法是一种有效的方法。它集晶化降低颗粒表

面从而达到表面改性效果的分散处理以及荷电分散处理的优势于一体, 因而它既可使纳米颗粒达到稳定分散的效果, 同时又可避免因表面改性而使颗粒表面失去了原本性质。

参考文献:

- [1] TANG Bo(唐 波), GE Jie-Chao(葛介超), WANG Chun-Xian(王春先), et al. *Chemical Industry and Engineering Progress (Huagong Jinzhan)*, **2002**, **21**(10):707~712
- [2] Gleiter H. *Zeitschrift fur Metallkunde*, **1984**, **75**(4):263~268
- [3] REN Jun(任 俊), LU Shou-Ci(卢寿慈), SHEN Jian(沈 健), et al. *Chinese Science Bulletin(Kexue Tongbao)*, **2000**, **45**(21):2289~2292
- [4] FANG Qi-Xue(方启学). *Mine & Metallurgy(Kuangye)*, **1999**, **8**(4):23~28,32
- [5] REN Jun(任 俊), SHEN Jian(沈 健), LU Shou-Ci(卢寿慈). *Science and Technology of Particle Dispersion(颗粒分散科学与技术)*. Beijing: Chemical Industry Press, **2005**.48~50,236
- [6] WU Wei(毋 伟), CHEN Jian-Feng(陈建峰), LU Shou-Ci(卢寿慈). *Surface Modification of Ultrafine Powder(超细粉体表面修饰)*. Beijing: Chemical Industry Press, **2004**.191
- [7] FAN Zhong-Li(范中丽), JIA Zhi-Jie(贾志杰). *J. of Synthetic Crystals(Rengong Jingti Xuebao)*, **2003**, **32**(4):356~360
- [8] SHI Er-Wei(施尔畏), ZHONG Wei-Zhuo(仲维卓), LUAN Huai-Shun(栾怀顺), et al. *J. Inorg. Mater.(Wuji Cailiao Xuebao)*, **1992**, **7**(3):300~306
- [9] LÜ De-Yi(吕德义), BIAN Fei-Rong(卞飞荣), XU Ke(许 可), et al. *J. Inorg. Mater.(Wuji Cailiao Xuebao)*, **2007**, **22**(1):59~64
- [10] MAO Ai-Xia(毛爱霞), LU Hong-Xia(卢红霞), LI Zhi-Hui(李智慧), et al. *Bull. Chinese Ceram. Soc.(Gui Suan Yan Tong Bao)*, **2006**, **25**(4):202~207.
- [11] XU Ke-Jing(许珂敬), YANG Xin-Chun(杨新春), TIAN Gui-Shan(田贵山), et al. *J. Chinese Ceram. Soc.(Gui Suan Yan Xue Bao)*, **2001**, **29**(6):576~579
- [12] HUANG Hui(黄 晖), LUO Hong-Jie(罗宏杰), YANG Ming(杨 明), et al. *Bull. Chinese Ceram. Soc. (Guisuanyan Tongbao)*, **2000**, **4**:8~12