科学通报
第41卷 第4期 CHINESE SCIENCE BULLETIN 1996年2月

一种新的制备超微粉末的方法——沉淀转化法*

周根陶①② 刘双怀② 郑永飞①
(中国科学技术大学 ① 地球和空间科学系，② 应用化学系，合肥 230026)

关键词 沉淀转化法 超微粉末 氧化铜 氢氧化镍 氧化镍

超微粒子是指颗粒尺寸大于原子簇(cluster)而小于微粉(fine powder)，一般在1～100 nm之间．当小粒子尺寸进入纳米量级时，显示出了普通大颗粒材料不具有的特性[1～6]，即小尺寸效应、表面与界面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应．目前伴随着超微粉研究与应用，其制备新方法不断出现，概括起来分3大类：固相法、液相法和气相法[8,9]．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超微粉的技术——沉淀转化法．其理论依据是根据难溶化合物溶度积(k_{sp})的不同，通过改变沉淀转化剂的浓度、转化温度以及借助表面活性剂来控制颗粒生长和防止颗粒团聚，获得单分散超微粒子．该法具有实验设备简单、原料成本低、工艺流程短、操作方便、产率高等优点．利用该法我们已经成功的制备出了$Ni(OH)_2$, NiO, CuO, $La(OH)_3$, ZnO, $Co(OH)_2$和Co_3O_4等氢氧化物和氧化物超微粉．

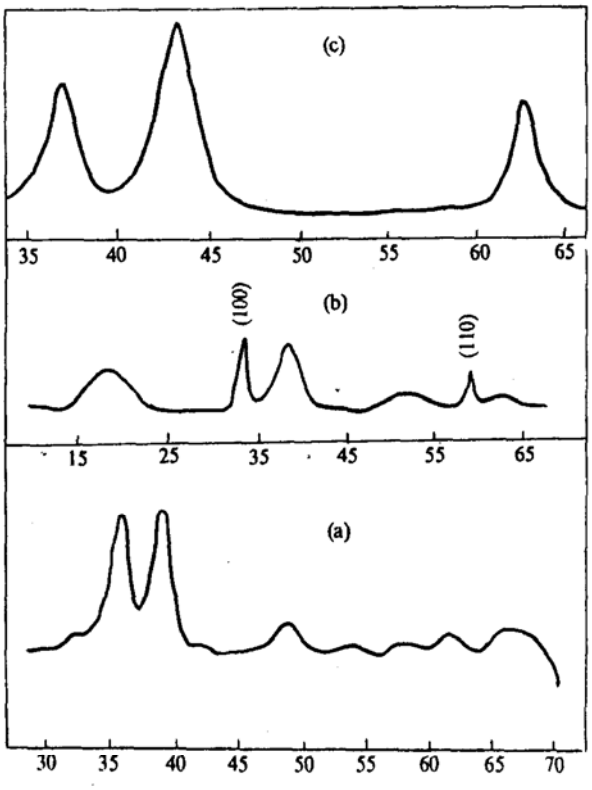

图1 超微粉末的X射线衍射图
(a) CuO, (b) $Ni(OH)_2$, (c) NiO

超微粉制备过程如下：(1)氧化铜超微粉：准确称取一定量的$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$(A.R.)配制成溶液，与化学计量一定浓度的无水碳酸钠溶液反应，生成浅蓝色碱式碳酸铜沉淀，磁搅拌至无气泡产生，加入一定量的表面活性剂吐温-80，继续搅拌0.5 h，再加入一定浓度化学计量的碳酸钠溶液，一定温度加热搅拌1 h，过滤并用蒸馏水洗涤三次以上，得到黑色氧化铜超微粉末；(2)氢氧化镍及氧化镍超微粉：方法与(1)相似，以$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$为源物质，草酸钠为沉淀剂，氢氧化钠作沉淀转化

1995-04-10收稿，1995-10-06收修改稿
*国家自然科学基金和中国科学院专项基金资助项目
**周根陶．二氧化钛超微粉末的制备、结构和性能研究．中国科技大学硕士论文，1993

剂，加入一定量的吐温－80作为阻聚剂，于一定温度下转化1 h，由于不同阴离子的存在，得到不同形状氢氧化镍超微粉，氢氧化镍在一定温度下脱水得到氧化镍超微粉．用Rigaku MAX-RD型X射线粉末衍射仪检测超微粒子的相组成和晶粒大小，用Hitach H-800型透射电子显微镜观测超微粒子的大小和形貌，结果如图1和图2所示．

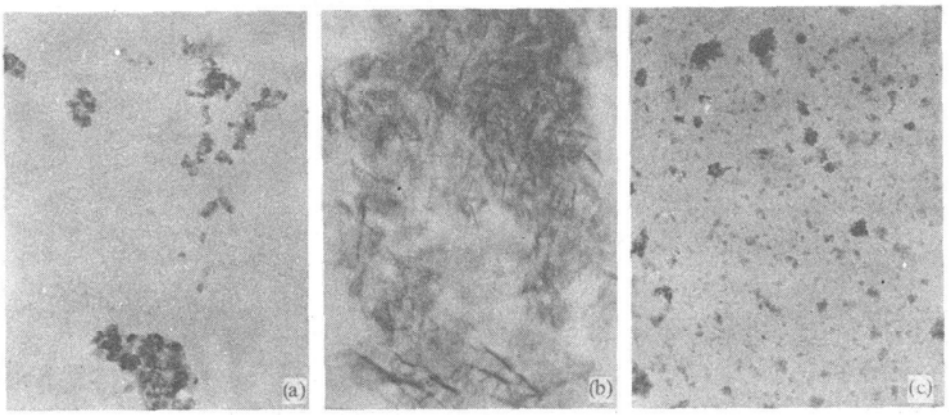

图2 超微粉末的TEM照片

(a) CuO，250℃ 热处理1 h，×40 000; (b) NiO，针形，×80 000; (c) NiO，薄片形，×16 000

实验发现，沉淀转化的程度受表面活性剂和温度的影响较大，对于氧化铜超微粉，未加表面活性剂的试样在80℃转化1 h，XRD谱图中，氧化铜和碱式碳酸铜两相共存，而且氧化铜相的衍射峰不宽化，氧化铜颗粒较大，同样温度下加入一定量表面活性剂，得到单相超细氧化铜；相同浓度表面活性剂存在下，低于80℃转化1 h，氧化铜和碱式碳酸铜两相共存，但氧化铜衍射峰明显宽化．对于氢氧化镍超微粉，温度低于40℃，沉淀转化不完全，XRD谱图中氢氧化镍和草酸镍两相共存，转化温度在40℃以上，得到单相氢氧化镍，而且氢氧化镍呈现两种不同的衍射峰形，除(100)和(110)衍射外，其他衍射粉宽化为“馒头峰”，表明这些衍射面有较大的结构畸变，从TEM照片可以看出，除去NO_3^-得到的氢氧化镍为针形，而NO_3^-存在下得到的氢氧化镍为薄片状，不同阴离子存在影响化合物胶体粒子的形状，已有诸多文献报道[10~14]．此外，随着表面活性剂浓度的降低，氧化铜和氢氧化镍超微粒长大，同时结合表面活性剂对沉淀转化程度影响的结果．由此可以得出，表面活性剂可能起着两方面作用，一方面防止先沉淀($Cu_2(OH)_2CO_3$, NiC_2O_4)进一步聚集和老化，另一方面阻碍新生成沉淀(CuO, $Ni(OH)_2$)颗粒的长大和团聚．改变转化剂的浓度的实验结果表明，对于氧化铜和氢氧化镍超微粉，转化剂碳酸钠和氢氧化钠的浓度分别在0.5～0.2 mol/L和0.1～0.05 mol/L范围内时，沉淀均能转化完全，但转化剂浓度过低，生成的超微粒子反而略有增大，这可能是由于转化剂浓度过低，其提供的OH^-浓度亦很低，导致生成超微粒的晶核浓度低，绝对晶核数目少，由这些少量的晶核生长成的超微粒颗粒较大．

参 考 文 献

1 Uehara M, Barbara B, Dieny B *et al*. Staircase behaviour in the magnetization reversal of a chemically disordered magnet at low temperature. Phys Lett, 1986, 114A(1): 23～26

2 上田良二. 超微粒子研究の生い立ちと將来展望. 应用物理(日), 1981, 50(2): 174～177
3 Kubo R. Electronic properties of metallic fine particles I. J Phys Soc of Jap, 1962, 17(6): 975～986
4 Reed M A, Frensly W R, Matyi R J *et al*. Realization of a three-terminal resonant tunneling device: the bipolar quantum resonant tunneling transistor. Appl Phys Lett, 1989, 54(11): 1 034～1 036
5 Hayashi C. Ultrafine particles. Phys Today, 1987, (12): 44～51
6 张立德,牟季美. 物理学与新型(功能)材料专题系列介绍 III. 开拓原子和物质的中间领域 —— 纳米微粒与纳米固体. 物理, 1992, 21(3): 167～173
7 段 波,赵兴中,李国星等. 超微粉制备技术的现状与展望. 材料工程, 1994, (6): 5～8
8 赵于文. 超微粉末的功能、制备及应用. 现代化工, 1991, (5): 52～58
9 林主锐. 超微粒子の將来. 应用物理(日), 1981, 50(2): 178～182
10 Matijevic E, Scheiner P. Ferric hydrous oxide sols III. preparation of uniform particles by hydrosis of Fe (III)-Chloride, -nitrate, and -perchlorate solutions. J Colloid and Interface Sci, 1978, 63(3): 509～524
11 Matijevic E. Production of monodispersed colloidal particles. Ann Rev Mater Sci, 1985, 15: 483～515
12 Matijevic E. Collid science of ceramic powders. Pure Appl Chem, 1988, 60(10): 1 479～1 491
13 郝 策,王泽新,韩恩山等. 非离子型微乳状液制备均匀分散硫化镉. 高等学校化学学报, 1993, 14(5): 714～716
14 Matijevic E, Wan Peter Hu. Preparation and properties of monodispered colloidal particles of lanthanide compounds I. gadolinnium, europium, terbium, samarium, and cerium(IV). J Colloid and Interface Science, 1987, 118(2): 506～523