

# 超微粒子的合成与应用

PREPARATION AND APPLICATION OF ULTRAFINE PARTICLES

张启超 杨 隽 吕荣中

Zhang Qichao Yang Jun Lu Rongzhong

(应用化学系) (冶金及材料工程系)

**摘 要** 本文全面系统地介绍了国内外合成超微粒子的基本原理和方法,并简述了超微粒子的主要品种和应用前景。

**关键词** 超微粒子应用;合成;原理

**ABSTRACT** In this paper, basic principles and methods about preparing ultrafine particles at home and abroad are systematically introduced, and the main species of ultrafine particles and their future applications are briefly discussed.

**KEY WORDS** Ultrafine particles applications, preparation, principle

## 一、前 言

超微粒子指的是粒径比光波要短(100nm以下)而性质处于本体物质和原子之间的物质。近年来,由于超微粒子在磁、催化、烧结、光学等方面所显示出的独特性能,使得它作为新型材料极可能在许多领域中得到广泛应用。它的特性是由于具有很小的粒径而引起的表面效应。例如,其表面能显著提高,催化活性大大增加。鉴于它的独特性能和对材料科学的应用,因而对超微粒子的合成和新机理的探讨已经成为十分活跃的科学研究领域。

## 二、合成超微粒子的基本原理和方法

由于合成超微粒子的种类不同,所需原料各异,因而制备超微粒子的基本原理也不尽相同。但概括起来,主要是利用溶度积原理、水解原理和胶溶原理,以及高温物质的气化与凝缩、溶剂的蒸发,借助气相中的氧化还原反应等制取超微粒子。基于以上原理,可以把超微粒子的制取方法分为固相、液相和气相三种方法进行讨论<sup>[1]</sup>,概述如下。

本文于1988年1月28日收到。

### 1. 固相法

这是一种固体盐的气体还原法，通过边还原边分解，最终得到金属及金属氧化物。例如，把  $\text{SiCl}_4$  在氢氧焰中高温分解，就可得到固体微粒  $\text{SiO}_2$ 。另一种办法是通过气流粉碎，但仅靠超微粉碎技术想得到  $100 \text{ \AA}$  以下的超微粒子是极为困难的。

### 2. 液相法

如图1所示，液相法分为“沉淀法”和“溶剂蒸发法”

#### (1) 沉淀法：

沉淀法是由液相进行化学制取最普通的方法，把沉淀剂加入金属盐溶液中进行沉淀处理，再将沉淀物加热分解，得到所需的最终化合物产品。根据最终产物的性质，也可不进行热分解工序，但沉淀过程必不可少。沉淀法也是多种多样，有胶体化学法、金属醇盐水解法、共沉淀法、均匀沉淀法，以及利用还原获得贵金属超微粒子的方法等。

#### 1) 胶体化学法

众所周知，把碱性沉淀剂的水溶液加入金属盐的溶液中，控制适宜条件，可以制得水溶胶，在工业生产中，采用传统方法，是不能从水溶液中直接取出胶体粒子的，且胶体粒子表面能大，在进行最终热处理时，干燥凝聚和烧结的问题难于解决，因此很难制得超微粒子。

近年来日本伊藤征司朗等人，采用胶体化学方法，成功的制取了粒径在  $100 \text{ \AA}$  以下的超微粒子氧化铁、二氧化钛，氧化铝等<sup>[2]</sup>。该法的特点是首先采用离子交换法、化学絮凝法、胶溶法制得透明性阳性水合金属氧化物的水溶胶，以阴离子表面活性剂如  $\text{DBS}$  进行憎水性处理，然后用有机溶剂进行冲洗制得有机溶胶体，经脱水和减压蒸馏，在低于所用表面活性剂分解温度下进行热处理，即得到无定形球状的超微粒子产品。

作者借鉴胶体化学法研制了超微粒子氧化铁，产品粒径、色相和分散性与文献值相近<sup>[3]</sup>。但如何提高经济效益，防止环境污染，提高有机溶剂再循环使用等有待进一步完善解决。

#### 2) 金属醇盐水解法

金属醇盐一般具有挥发性，因而易于精制，由于它见水易于分解，这就不必再加其它沉淀剂，它纯度高，适合制取超微粒子粉末，特别适宜于金属陶瓷粉末制造。国内外对此课题研究极为重视。现以  $\text{BaTiO}_3$  制取为例：

调制钡醇盐和钛酸盐，反应如下：

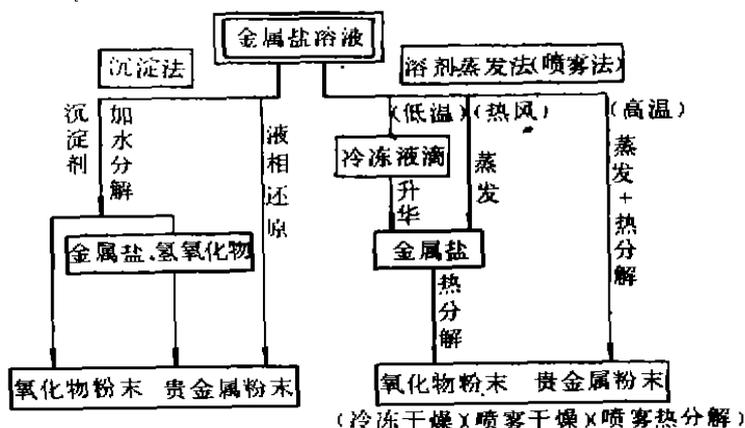
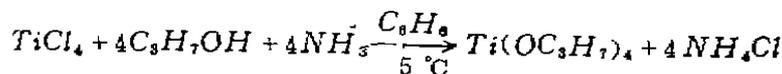
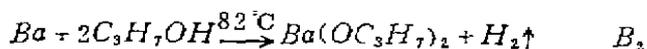
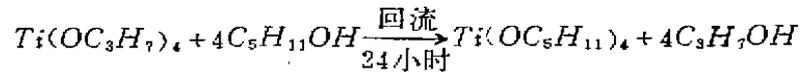
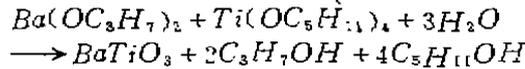


图1 粉末的液相制取法



以1:1的摩尔比加入Ba和Ti,对Ba(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>和Ti(OC<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>4</sub>进行精制,在2小时的回流后加纯水进行水解,从而制得BaTiO<sub>3</sub>,反应如下:



采用异丙醇或苯作为金属醇盐的稀释剂,制得的BaTiO<sub>3</sub>粒径为50—150Å。

同理可制得超微粒子HfTiO<sub>3</sub>、SrTiO<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>等一系列复合超微粒子陶瓷粉末。〔4〕〔5〕

利用此法制取精细陶瓷粉末最重要问题之一就是原料金属醇盐的合成及成本。

### 3) 共沉淀法

把沉淀剂加入混合液中得到均质的混合沉淀物,这种方法叫共沉淀法。例如把pb、Zr、Ti的混合水溶液加入草酸乙醇溶液中,使组分元素与草酸盐共沉,进而加入NH<sub>3</sub>水,最后加热分解得到pb(Zr<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub>超微粒子。铁酸盐等超微粒子也是用这种方法制得的。〔6〕

### 4) 均匀沉淀法

此法的特点是,所用的沉淀剂是在溶液中缓慢生成的,这就避免了沉淀剂的局部不均匀性。由于控制了生成沉淀剂的反应速度,把过饱和度控制在最小范围内,这样所得到的沉淀物杂质少,缺陷少。但由于沉淀时形成的晶核数口少,也难以制得粒径小的微粒。

本法所用代表性试剂是尿素,尿素在溶液中水解生成氨水,它起到了沉淀剂的作用,提供金属氢氧化物和碱式盐。若采用氨基磺酸时水解得到的是与之共存的金属硫酸盐沉淀。球形含水碱式硫酸铝等的合成为制取超微粒子Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>提供了原料。

用沉淀法制取超微粒子粉末尚有不少问题有待解决。例如水洗、过滤及不同金属进行沉淀时因P<sup>H</sup>值的差异,水解速度不同,采用共沉淀法很难得到均匀沉淀物,解决这些问题的办法可用下述溶剂蒸发法。

### (2) 溶剂蒸发法

这种方法是把金属盐溶液作成微小的液滴,再进行加热使溶剂蒸发。蒸发溶剂的方法有二种,即喷雾干燥(热分解)法和冻结法。

#### 1) 喷雾干燥法

通过喷雾器把金属盐溶液作成微细液滴,用热风进行干燥形成金属盐的微细粉末,再进行热处理就可得到预期的产品。另一种改良法就是把金属盐的水溶液喷入高温气氛中作成纯气态的产物,这种方法叫喷雾热分解法。

#### 2) 冻结干燥法

这种方法是把金属盐的水溶液制成微细液滴,用干冰—丙酮冷却,并喷雾喷入低温有机溶剂中(一般喷入乙烷中),使其急速冷冻,在低温减压条件下,直接把冰升华,除去水分,作成无水金属盐,再加热得到预期产品。

### 3. 气相法

气相法分为两种,即蒸发—凝缩法和气相反应法,前者是物理法,后者是化学法。

#### (1) 蒸发—凝缩法

将所需物质通过高温加热使其气化并冷却凝缩成超微粒子,此法的特点是将金属在几—几十毫米汞柱压力下,在惰性气体He、Ar中蒸发,凝缩。蒸发时金属原子与气体相碰撞,

作气相生长, 形成超微粒子, 在适宜的基板上捕捉超微粒子。为使金属蒸发, 加热方式多数采用电阻加热法、高频加热法或等离子加热法。本法最大优点就是在惰性气氛中金属原子通过气化处理得到超微粒子, 微粒表面光洁, 粒度非常均匀, 但所得到的超微粒子由于其反应性极强, 生成后相同微粒易于凝聚结合, 不过这一缺点目前已经解决。<sup>[7]</sup>

## 2) 气相反应法

这种方法是把金属氧化物及金属醇盐等挥发性金属化合物的蒸气在气相中进行热分解或水解, 然后与 $O_2$ 、 $NH_3$ 、甲烷等气体反应制取超微粒子。还可合成氯化物、氮化物、碳化物之类的超微粒子化合物。当前所用的超微粒粉末多数是用这种方法制得的。

例如, 把碳氢化合物加热分解制得碳黑, 使锌蒸气燃烧氧化就得到氧化锌; 把 $TiCl_4$ 氧化分解就得到 $TiO_2$ ; 把 $SiCl_4$ 在氢氧焰中高温分解就得到干法微粉 $SiO_2$ 。

由气相反应法制取微细粉末的实例归纳如表 1。

表 1 用气相反应制取微粉体的生成实例

气 相 反 应	温 度 $^{\circ}C$	生 成 物
氯化物, 羟基氯化物的 $N_2O_2$ 氧化	$\sim 400^{\circ}C$ 175—500	$Nb_2O_5, MoO_3, WO_3, B_2O_3, V_2O_5$ $Al_2O_3$ + 羟基氯化铝
氯化物的含氧酸	1010—1700	$TiO_2, Al_2O_3, ZrO_2, SiO_2, ZnO, Cr_2O_3,$ $Fe_2O_3$
氯化物, 羟基氯化物的含氧酸	7500°K 等离子体	$\sigma-Cr_2C_3, \delta-Al_2O_3, Cr_2C_3-Al_2O_3$ 固溶体 $TiO_2$ (锐钛矿)
氯化物的氢还原	800	$Mo, W$
甲烷, 氯化氢中氯化物的氢还原	$\sim 3000$ 等离子体	$TaC, TiC, NbC$ $TiC$
在 $N_2$ 气中挥发物氧化物和 $NH_3$ 的反应		$BN$
挥发性氯化物和 $NH_3$ 的反应	1500—2000	$AlN, Si_3N_4, BN, Zr_3N_4, TiN$
在 $N_2$ 气氛中氯化物的氢还原	$\sim 3000$	$TaN$
挥发性氧化物的氢还原	$H_2-F_2$ 焰	$W, Mo, W-Mo$ 合金, $W-Re$ (3°c)
用碳进行 $SiO_2$ 的还原	电弧 1400	$SiC$ $SiC$
挥发性金属氯化物的水解	火焰	$SiO_2, Al_2O_3$
金属醇盐蒸气的热分解	320—450	$TiO_2, ZrO_2, HfO_2, ThO_2, Y_2O_3, Dy_2O_3,$ $Yb_2O_3$
金属烷基的燃烧氧化		$Al_2O_3$
用甲烷进行氧化物的还原	等离子体	$SiC$

利用气相法所获得的金属超微粒子具有比表面积大, 粒径整齐, 低温下易烧结, 磁性优异, 耐风化性好和光洁表面……等优异性质, 因而在工业上已取得多方面的应用<sup>[8]</sup>。

### 三、合成超微粒子的实例及其应用

#### 1. 铁系氧化物:

合成的超微粒子铁系氧化物有透明性超微粒子氧化铁和 $r$ -磁性氧化铁。六十年代国外正式使用气流粉碎技术制得高分散性透明氧化铁颜料,除超微粉碎技术外,采用化学法亦能制得。如美国Allied Chemical公司以 $FeCl_3$ 和 $NO_2$ 在 $285^\circ C-420^\circ C$ 反应制得粒度0.5微米的超微铁红。意大利蒙特迪生公司用碱处理亚铁盐制得0.1微米的球形超微铁红。在70年代后国内对透明性氧化铁颜料的研制也取得可喜成果。<sup>[9,10]</sup>超微粒子氧化铁,具有无机物中最高紫外线吸收能力,透明性优异,耐热性高,分散性好,贮存性稳定。据报导,日本富士钛公司以钛白付产硫酸亚铁为原料,开发了超微粒子氧化铁新技术,于1983年在神户工场内建立了生产装置,产品除用作紫外线吸收剂外,制成的印刷薄膜具有出类拔萃的透明度,并用于保存食品的包装材料,对涂料和塑料重整需用量极大。<sup>[11]</sup>

(日本)北本达治等人研制了磁性超微粒子 $r$ -氧化铁,其制备方法见<sup>[12]</sup>。用作磁性录音带的磁记录体,要求。

(1) 磁性微粒尺寸应比记录波长小。

(2) 单位记录体积中容纳的磁性微粒数应尽量多。

为了满足上述条件,每个磁性微粒的体积应尽可能小。即磁带所用的磁体本身就是磁的超微粒子。现代视频带所用的磁体为粒径 $0.2\sim 0.3$ (长径) $\times 0.02\mu m$ 短径的超微粒子。

#### 2. 超微粒子二氧化钛

近年来日本钛工业公司和日本帝国公司都开发了平均粒径 $0.02\sim 0.05$ 微米超微粒子 $TiO_2$ 。并在宇部工厂建立了月产数吨超细 $TiO_2$ 的中试装置,产品已供应市场。超细 $TiO_2$ 其特点吸收紫外线强,粒度分布均匀,且分散性好。可作用化妆品原料;透明性薄膜;包装材料。还可用作涂料、润滑剂、树脂油墨的着色剂。由于比表面高的特点,被用作精细陶瓷、触媒和吸收剂认为是很有前途的。<sup>[13]</sup>

#### 3. 高纯超微粒子氧化镁:

日本宇部化学公司开发了一种纯度在99.5%以上的高纯超微 $MgO$ ,在山县宇部市研究所建立月产数吨的中试装置,产品已有出售,受到用户欢迎和高度评价。高纯超微 $MgO$ ,绝缘好,耐热性高,活性高,最适用烧结精细陶瓷和电子材料的辅助材料以及橡胶塑料的添加剂等<sup>[14]</sup>。

#### 4. 超微粒子氢氧化铝:

日本轻金属公司开发和研制了一种特细氢氧化铝,粒径0.2微米,粘度低,流动性好,质量稳定,主要用作阻燃剂,是隔音绝热的好材料。该公司一年能销售600吨的氢氧化铝粉末。

#### 5. 氧化锆精细陶瓷

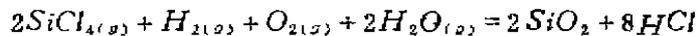
日本东洋曹达公司开发了世界上抗弯强度最高的氧化锆精细陶瓷,与碳化硅和氮化硼相比,强度高2—3倍。近年来日本新技术开发事业团采用水热法研制氧化锆系超微粒子又取得可喜成果。氧化锆的性质和用途如下:<sup>[4]</sup>

- (1) 热传导率小 ( $\gamma_2O_3-PSZ$  0.07卡/cm, °C sec, RT—800°C)
- (2) 热膨胀系数大, 接近金属 ( $SZ$   $92 \times 10.0 \times 10^{-4}$  RT—1000°C)
- (3) 耐化学腐蚀性优异
- (4) 折射率大 (2.1—2.2)

(5) 机械强度和韧性高 ( $\gamma_2O_3-PSZ$  100—120kg/mm<sup>2</sup>) 根据以上性质可不断的开发氧化锆的新用途<sup>[13]</sup>。总之氧化锆精细陶瓷, 除作为结构材料和耐热材料外, 也是热、电、化学及机械性能上具有独特优异性能的功能材料, 产品可望作为高级研磨材料以及高速透平轴承, 各种泵结构材料及电子工业用的压电元件, 各种传感元件等。

#### 6. 超微粒SiO<sub>2</sub>:

利用气相沉淀法制取SiO<sub>2</sub>微粉体反应如下:



产品具有良好的机械性能, 可用作新型精细陶瓷材料, 国内对此项课题尚处研制实验室阶段。<sup>[12]</sup>

#### 7. 微细硫酸钡

近年来由于颜料、造纸和橡胶工业的发展, 要求微细均匀的硫酸钡作辅助剂或添加剂, 而X—射线双重造影技术的发展要求更微细均匀的硫酸钡。国内已研制成功, 经医院临床实验认为产品细小均匀, 抗凝聚性好, 附壁性好, 且壁厚适中, 胃小区显示率高, 是X—射线双重造影较好的诊断药物。<sup>[13]</sup>

#### 8. 高纯超微粉碳酸钙:

日本石灰工业所, 独自开发了高纯超微碳酸钙, 纯度达99.9%, 粒径0.2—0.5微米, 产品已用于电子材料, 陶瓷电容器等尖端工业中, 我国天津化工研究院也研制成功, 产品性能达国外同类产品质量水平。原材料立足国内, 生产适合国情, 可用于橡胶、塑料及各种工业制品中。

合成的超微粒子品种甚多, 在此不作一一叙述。

## 四、结 束 语

近年来, 由合成的超微粒子提供的新型材料, 表现出具有许多奇异特性, 如磁特性、催化特性、烧结特性、光学特性、以及低温方面的诸特性, 并发现从没有过的新机理。日本超微粒子科学技术府, 日本真空技术公司及建设精细化学研究所……都正在逐项立项加以研究。可以断言, 超微粒子将在化学、物理学、生物科学、材料科学……等方面开创广阔的应用前景。

## 参 考 文 献

- [1] 伊藤征司朗. 粉体工业, 1987, 19(5):29~36
- [2] 伊藤征司朗. 色材, 1984, 57(7):394~402
- [3] 张启超等. 超微粒子氧化铁的制备. 重庆大学学报, 1987, 10(3):81~88

- [4] R&D专门委员会机能素材分科会.化学工学, 1986, 50(7):446
- [5] 张庆芝.超微粒子的制备及其应用.无机盐工业, 1985, (12):1~13
- [6] Kiyama M. Bull.Chem.Coc., Jpn: 1978, 51:134
- [7] 贺集成一郎.色材, 1984, 57(1):386~393
- [8] 曾昭仪等.透明性氧化铁制造工艺.涂料工业, 1982, (2):28
- [9] 夏曙雷.国外合成氧化铁颜料发展概况.涂料工业, 1982, (2):32~39
- [10] 北本达治.日本の科学及技术1984, 25:72
- [11] 史荣华.国外精细陶瓷的进展.无机盐工业, 1987, (5):20
- [12] 韩文鑫.  $\text{SiO}_2$ 型精细结构陶瓷的初步研究.哈尔滨科学技术大学学报, 1987, (1):63~65
- [13] 王万武.微细硫酸钡的制备.化学世界, 1983, (1):6