

·学科进展·

纳米颗粒材料制备科学与工程基础研究进展

孙宏伟* 唐晋* 梁文平* 李春忠† 古宏晨†

(* 国家自然科学基金委员会化学科学部,北京 100085;† 华东理工大学,上海 200237)

[摘要] 纳米结构材料一般由纳米颗粒、纳米晶及纳米薄膜等结构组装而成,其特异性能也取决于这些基本构成单元,因此纳米颗粒的制备在纳米技术领域占有重要地位。基于“纳米颗粒材料制备科学与工程基础研究”国家自然科学基金重点项目所取得的重要进展及成果,本文论述了不同结构及组成的纳米颗粒的制备方法及其形态控制策略,提出了纳米颗粒化学制备过程的工程特征及放大策略,分析了纳米颗粒材料表面处理技术及相关理论问题,对有待开展研究的领域和方向提出了建议。

[关键词] 纳米颗粒制备,工程特征,表面处理

纳米科学与技术是一个涉及面广、多学科交叉的新兴研究领域,近年来在全世界范围得到了飞速发展并受到社会的广泛关注。可以预期纳米科技的发展可使材料加工和产品制造发生根本性的变革,并赋予材料和产品新的功能特性。美国国家科学基金会认为“纳米技术将引导 21 世纪工业革命”^[1],美国国家科学基金会指出“当我们进入 21 世纪的时候,纳米技术将对世界人民的健康、财富和安全产生重大影响,至少如同 20 世纪的抗生素、集成电路和人造聚合物那样”。纳米颗粒是人们研究开发最早的纳米材料之一,在微电子、生物医药等领域已显示出广泛的应用前景。作为材料和器件的基本构成单元(Building blocks),纳米颗粒的制备与加工是纳米家族的重要组成部分^[2]。针对纳米颗粒制备技术的基础研究以及相关新概念,1991 年美国国家科学基金会提出了一个称之为“超细颗粒工程”(Ultrafine Particle Engineering)的动议^[3],事实上是一个微米、纳米颗粒工程研究计划。在深入调研及广泛征求意见并经专家组研讨的基础上,1996 年国家自然科学基金委员会将“纳米颗粒材料制备科学与工程基础研究”项目列入“九五”重点资助计划,由华东理工大学对纳米颗粒材料的制备及相关问题进行了较为系统而深入的研究,在纳米颗粒制备工艺及机理、制备

过程工程规律及颗粒表面处理技术与理论等方面取得了重要成果。本文将简要介绍该项目的主要进展,并提出后续研究的思路。

1 纳米颗粒制备方法学和结构形态控制

针对纳米颗粒的气相和液相化学合成,华东理工大学开发或发展了多种不同的制备方法,如热化学气相合成^[4-6]、微波等离子体^[7-9]和射频等离子体化学合成^[10]制备金属、金属氧化物、金属的氮碳化物以及复合的纳米颗粒,气相燃烧制备纳米氧化物及其复合纳米颗粒材料^[11],液相还原合成 Cu、Ag、Cr、Fe-Cr-V 等金属纳米颗粒材料^[12],而采用沉淀技术制备不同结构和形态的纳米铁黄、碳酸钙等颗粒材料则已经实现了工业化生产^[13]。利用不同的合成方法制备不同种类、形态和结构的纳米颗粒材料,并对纳米颗粒的形成机理和性能控制原理进行了系统研究。

在利用共沉淀制备钇钽氧化物复合纳米颗粒材料时,发现沉淀物形貌与体系中阳离子有关,钠离子存在有利于球形颗粒的获得, NH_4^+ 有利于立方形颗粒的生成,钾离子存在则导致颗粒形态趋于针状^[14]。利用液相还原合成金属纳米颗粒时,发现 PVP 加入可以使镍粉颗粒趋向球形,颗粒的团聚也

本文于 2001 年 3 月 29 日收到。

受到一定的抑制,而利用明胶在金属颗粒表面强烈吸附的特性,可以抑制颗粒生长和团聚,使颗粒细化^[15]。

喷雾热解制备纳米颗粒时,产物的形态和结构控制是过程的关键^[15]。对于锰锌铁氧体的喷雾热解制备过程,采用硝酸类化合物作为前驱体时,喷雾热解过程符合液滴-粒子转变机理,容易产生空心颗粒或破碎球壳。

在铁黄合成过程中添加一些阴离子和阳离子调节剂,可以改善铁黄形态^[16]。掺杂阳离子部分进入晶格,导致铁黄粒子结构发生变化,表现在晶胞常数和热特性变化等方面。掺杂阳离子对铁黄孪晶系数也有一定影响,减小枝叉的作用依次为硅>锌>锰>镁>铬。在利用微波和高频等离子体化学气相反应合成纳米颗粒时,反应器结构参数、混合方式、反应温度和浓度等因素对反应历程、产品组分和粒子形态具有明显影响^[7-9]。利用这一技术获得了高纯度纳米 Si_3N_4 、 TiO_2 、 TiN 和 Mo 粉等多种单组分、多组分以及复合纳米颗粒材料。纳米 Si_3N_4 颗粒材料经1GPa高压压制制备的复合材料,具有普通氮化硅所不具备的特异介电特性,其晶型转变规律和反常电学行为可以利用电传导模型和逾渗理论解释。

2 纳米颗粒材料制备工程

以纳米针状 FeOOH 、纳米 CaCO_3 的气液固三相合成体系为背景,研究了纳米颗粒材料液相合成过程混合理论、流变特征和传质规律。以流态化化学气相包覆、纳米颗粒材料的化学气相冷凝和纳米颗粒材料的燃烧合成过程为背景,研究了纳米颗粒材料气相反应过程的工程特征。

2.1 合成体系流变学

纳米颗粒材料的化学合成包括化学反应、单体成核和颗粒生长等过程,这些过程的相对速率在很大程度上决定了其形态特征。混和和传质等对化学反应速率有很大影响,合成体系的流变特性等会通过改变混和与传质特性而影响纳米颗粒形态。另一方面,对于超细颗粒制备过程放大,即要在维持适当浓度和温度分布等条件下扩大装置,又要使在小尺度装置上合成物质的形态和结构在材料制备规模装置中实现。因此,对于超细颗粒液相制备过程的放大,必须考虑体系的流变特征,特别是对于具有固相重建性相变纳米颗粒的合成过程,这一规律在纳米铁黄颗粒合成过程得到明确验证。

对于纳米 CaCO_3 和临苯二甲酸二锌酯体系,在

初期为典型的反触变性流体。在高剪切速率时具有剪切增稠的趋势,静置10h后的悬浮体已完全转化为正触变性,表明纳米颗粒在流变特性上的确与常规悬浮体显著不同。这些研究结果对于 CaCO_3 纳米颗粒的合成和应用具有重要意义。

2.2 合成体系传质规律

纳米颗粒合成体系传质规律的研究是在纳米针状铁黄和纳米碳酸钙等合成体系中实现的^[17]。对于铁黄合成体系流变特性,按照传质理论,在铁黄合成初期反应速率应随反应时间而逐渐减小,在反应中后期反应速率应基本不变,实验得到的速率特征与理论相符。

在用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 CO_2 反应制备纳米碳酸钙的过程中,碳酸钙快速形成反应过程可能存在两种机制: CO_2 吸收控制和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶解控制。为了制备粒度均一、分布窄的纳米颗粒,应尽量控制 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶解控制。随温度升高,反应初期出现 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶解控制阶段消失,过程转变为完全 CO_2 吸收控制。随着 CO_2 分压的增大,反应初期出现 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶解控制阶段,但持续时间很短,很快恢复为 CO_2 吸收控制。随 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浓度降低,反应初期的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶解控制加剧;当 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浓度<3%时,过程完全为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶解控制。

2.3 纳米颗粒气相合成的工程特征

化学气相冷凝(CVC)反应器中的传递现象类似于撞击射流过程和冷壁CVD过程,理论计算发现在低雷诺数时直管出口处出现旋涡。随雷诺数和直管出口与撞击板距离的减小,轴向中心速度的衰减梯度和径向最大速度的最大值增加,而沿撞击板压力减小最快^[18]。回转炉化学气相包覆实现了在氧化铝粒子表面均匀包覆 TiO_2 膜。在该包覆过程同时存在成核包覆和成膜包覆,成膜包覆有利于提高包覆层的均匀性和致密性。通过控制反应物浓度、反应温度的方法可以控制反应速率和传质速率的相对大小,达到控制成膜包覆的目的。

3 纳米颗粒的表面改性及分散稳定性

3.1 无机表面改性及应用^[19]

纳米颗粒可以通过团聚实现平稳流化,使纳米颗粒流态化气相化学修饰成为可能。利用该技术可以在脱水、包覆的同时,得到还原完全的氧化硅包覆 Fe_3O_4 纳米颗粒,具有良好的防烧结作用,显示出较高的矫顽力和比饱和磁化强度。反应时间(包覆和还原同时进行)增加,矫顽力虽然变化不大,但比饱

和磁化强度略有下降,这是因为 SiO_2 包覆量的增加导致了非磁性物质的增加,使得比饱和磁化强度有所降低。

3.2 纳米颗粒分散体系相互作用机理与超分散剂分子结构设计^[20]

利用设计的溶剂化链与锚固基团,编排并合成了一系列具有不同分子结构的超分散剂,其中主要包括端羧基、端羟基、端叔胺基、端季铵基聚 12-羟基硬脂酸(分别记为 CTPHSA、HTPHSA、ATPHSA、TTPHSA)、端羧基聚 ϵ -己内酯(CTPCL)、端胺基聚丙烯酸酯(ATPA)、端磷酸酯基聚(顺丁烯二酸酐-环氧丙烷(PTMP)),另外还包括 CTPHSA 及 CTPCL 与多乙烯多胺及聚乙烯亚胺的反应产物,即具有梳状结构的 CLPHSA 和 CLPCL。超分散剂的吸附牢度与锚固基团种类、数目以及颗粒的表面状况有关。

3.3 固液界面高分子的吸附规律^[21]

对浓分散系分散稳定研究,采用了一个特定的例子:纳米二氧化硅颗粒在水中形成的浓分散系来进行,对其形成稳定的浓分散系的方法、机理、规律进行了研究,主要对纳米二氧化硅颗粒的润湿性能、固液界面的离子吸附性能、形成的分散系流变性能进行了考察,并对最终形成的稳定的浓分散系进行了应用性能评价,从而得到了一个较为理想的稳定的浓分散系。

4 纳米颗粒材料的应用技术及相关理论

4.1 复合骨修复材料及生物相容性^[22,23]

通过液相沉淀法合成羟基磷灰石和 β -磷酸钙、利用微观混合合成超细磷酸氢钙、采用高温固相反应合成磷酸四钙。通过控制体系反应条件和晶体生长调节剂的种类与浓度等因素,得到了高纯棒状 HAP,不仅降低了结晶所需的活化能,加速了产物的成核生长速率,缩短了材料的凝结时间,而且棒状 HAP 晶种,可诱导水化产物的定向生长,提高固化体的抗压强度。实验研究和理论分析均表明晶种的引入可加快水化反应进程,但引起固化体强度的降低。CPC 的生物相容性研究表明:材料无毒、无致癌、致畸变、致突变性,是一种良好的生物医用材料。

4.2 纳米光催化技术及理论^[24]

半导体多相光催化法是治理环境污染的新技术,采用 TiOSO_4 热水解法、sol-gel 法可以制备出高活性的纳米 TiO_2 粉末光催化剂。将活性炭的吸附净化和 TiO_2 光催化净化耦合在一起时,可以明显提高光催化的反应速度,减少了光催化中间产物的二次

污染,同时对活性炭起到原位再生的作用。通过对光化学反应器中辐射能传递行为的研究,考虑光子透过光催化剂的量对双通量模型修正后,可有效描述反应器内的辐射能分布和辐射能吸收速率。把电子和空穴在光催化剂表面发生直接复合过程,加入光催化反应主要基元步骤里,可以对气固相光催化基元反应动力学进行分析。光催化反应可简单分解为光子传递、表面作用、扩散步骤三个速率控制步骤。基于这些理论研究结果设计的新型气固相间歇循环式光催化反应器具有很高的催化效率。

5 有待开展研究的领域和方向

作为纳米结构和器件的基本构成单元,纳米颗粒必须通过加工组成特定结构、材料及器件时,才能发挥其特异性能而应用于各领域,如电子、生物、医药、催化等。纳米颗粒的加工、组装工程及相关科学问题研究成为近期有待开展的工作。

5.1 基于纳米颗粒的自组装及相关科学问题

利用纳米颗粒通过自组装等方法制备不同的纳米结构,如一维(或准一维)的纳米链、二维或三维的纳米颗粒网状结构材料,这些纳米结构材料显示出许多不同于纳米颗粒的应用性能^[25],最近进展是将分子自组装技术和量子线应用于光电器件和计算机器件。针对纳米颗粒的自组装,重点研究纳米颗粒组装的科学基础、结构控制原理,为材料基本构成单元的控制及规模制备提供基础。

5.2 纳米结构及功能材料加工

基于纳米颗粒制备纳米结构及功能材料,重点研究纳米材料加工过程的界面结构、化学物理作用、特殊的化学反应行为、电子传导特征以及传质等工程问题,探索影响纳米结构材料行为及性能的极限尺度,为纳米材料的性能控制及规模生产提供理论基础^[26]。

5.3 纳米颗粒在生物医药领域的应用基础

纳米颗粒在生物医药领域具有重要应用,如癌症检测与治疗、细胞及蛋白质分离、导向及控制释放药物等。借助与生物学、药理学、化学及物理学,探索纳米颗粒在生物及医药领域应用中涉及的表面修饰与加工、纳米颗粒的自组装及无机/有机复合过程的理论问题。

参 考 文 献

- [1] Committee on Technology of National Science and Technology Council, NATIONAL NANOTECHNOLOGY INITIATIVE: Leading to the Next

- Industrial Revolution, February 2000, Washington, D. C., USA.
- [2] Siegel R W, Hu E, Roco M C. Nanostructure Science and Technology, A World Wide Study, IWCN Report. National Science and Technology Council. 1997.
- [3] Siegel R W, Hu E, Roco M C. R&D Status and Trends in Nanoparticles, Nanostructured Materials, and Nanodevices in the United States. World Technology Evaluation Center, January 1998.
- [4] Shi L, Li C, Chen A et al. Morphology and structure of nanosized TiO₂ particles synthesized by gas-phase reaction, Mater. Chem. Phys., 2000, **66**:51—57.
- [5] Shi Liyi, Li Chunzhong et al. Morphology and properties of ultrafine SnO₂-TiO₂ coupled semiconductor particles. Mater. Chem. Phys., 2000, **62**:62—67.
- [6] 施利毅,李春忠,古宏晨等.气相合成二氧化钛超细粒子的形态及光催化性能.环境科学学报,2000,**20**(2):134—138.
- [7] Liu B, Gu H et al. Synthesis of TiN by Microwave Carbothermal Reduction of TiO₂. Acta Metallurgica Sinica, 1998,**11**(4):291—295.
- [8] Liu B, Gu H, Chen Q. Preparation of nanosized Mo powder by microwave plasma chemical vapor deposition method. Mater. Chem. Phys., 1999, **59**(3): 204—209.
- [9] 程起林,赵斌,刘兵海等.微波等离子体法制备纳米钼粉.华东理工大学学报,1998, **24**(6): 692—698.
- [10] 洪若瑜,李洪钟,李春忠等.高频等离子体化学气相沉积制备氮化硅超细粉的工艺研究.化工冶金,1996, **17**(3):273.
- [11] Zhu Y, Li C, Chen A. Synthesized of Nanosized Titania Powders with a High Rutile Crystalline Phase Using a Combustion Reaction, Proceedings of ICETS 2000-ISAM. Beijing: New World Press, 2000, 317—320.
- [12] 程起林,赵斌,古宏晨.纳米钼粉的制备研究.高等学校化学学报,2000, **21**(2):263—266.
- [13] Zhu Y, Wu Q. Synthesis of magnetite nanoparticles by precipitation with forced mixing. J. Nanopart. Res., 1999, **1**(3), 393—396.
- [14] 高玮,古宏晨.稀土草酸盐沉淀过程中颗粒大小的控制.稀土,2000,**21**(1):11—13.
- [15] Zhao X, Zheng B, Gu H et al. Preparation of Phase Homogeneous Mn-Zn Ferrite Powder by Spray Pyrolysis. J. Mater. Res., 1999, **14**(7), 3 073—3 082.
- [16] 李春忠,蔡世银,朱以华.掺杂对铁黄合成过程及铁黄形态的影响.化学物理学报,1997, **10**(5): 440.
- [17] 李春忠,古宏晨等.铁黄制备技术工业放大.化工进展,1997, (3):45—48.
- [18] 孙志刚,朱以化,李春忠.化学气相冷凝合成纳米颗粒反应器研究:1.流体流动过程模拟.华东理工大学学报,1998,**24**(6): 694—700.
- [19] Zhu Y, Li C, Wu Q. The process of ultrafine particle by surface hydrolysis reaction in a fluidized bed reactor. Surf. Coat. Technol., 2000, **135**(1):14—17.
- [20] Zhang X, Wang Z, Hu L. Adsorption of hyperdispersants having a poly-ε-caprolactone solvatable chain on magnetic particles. Colloids Surf., A, 1997, **122**(1—3):237—242.
- [21] 王相田,胡英.固液界面高分子吸附研究:模型的建立和验证.化工学报,1998,**49**(4):434—440.
- [22] Liu C, Shen W. Evaluation of the biocompatibility of nonceramic hydroxyapatite. Journal Endodontics, 1997,**23**(8): 490—493.
- [23] 刘昌胜,陈飞跃,黄粤等.原料颗粒对磷酸钙骨水泥水硬化过程的影响.硅酸盐学报,1999,**27**(2): 139—147.
- [24] 陶国忠,古宏晨,陈爱平等. Sol-Gel 法制备 TiO₂ 粉末的光催化性能研究.华东理工大学学报,2000, **26**(1):62—65.
- [25] Storhoff J J, Mirkin C A. Programed materials synthesis with DNA. Chem. Rev., 1999, **99**:1 849—1 862.
- [26] Committee on Technology of National Science and Technology Council, National Nanotechnology Initiative: The Initiative and its Implementation Plan. July 2000, Washington, D. C., USA.

BASIC STUDY ON THE PREPARATION SCIENCE AND ENGINEERING OF NANOPARTICLES

Sun Hongwei* Tang Jin* Liang Wenping* Li Chunzhong† Gu Hongchen†

(* Department of Chemical Sciences, NSFC, Beijing 100085; † East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract Nanoparticle manufacturing is an essential component of nanotechnology because the specific properties are realized at the nanoparticle, nanocrystal or nanolayer level, and assembling of precursor particles and related structures is the most generic route to generate nanostructure materials. Based on the basic study of East China University of Science and Technology on the “Preparation Science and Engineering of Nanoparticles” sponsored by National Science Foundation of China, the generating method of nanoparticles, the nanoparticulate dispersions and coatings, as well as the scaleup and control of nanoparticle processing are discussed and summarized.

Key words nanoparticle preparation, engineering properties, dispersions and coatings