

颗粒表面微结构形态的化学控制对策

王雷, 晏成林, 刘美男, 罗超, 许家胜, 薛冬峰

(大连理工大学 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116012)

摘要: 为了探索新型功能材料的先进制备技术, 针对具有优异光、电性能的功能材料如 ZnO、ZnS、LiNbO₃、铜盐、镁盐等, 采用溶液反应从热力学和动力学两个重要因素出发, 合理调控其颗粒的微观生长机制, 以便在形貌、尺度以及性能等方面对这些材料实施设计与优化。通过调控溶液的 pH 值、反应物浓度、反应时间、反应温度等参数获得了核壳结构、空心结构等多形貌的功能材料, 赋予了这些材料新的功能与特性。同时从实际应用的角度总结了颗粒表面微结构形态控制的化学研究手段, 以期引导同一领域的研究开发工作。

关键词: 功能材料; 微观结构; 化学合成

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1008-5548(2007)06-0027-04

Chemical Tuning Strategy for Surface Microstructure of Particles

WANG Lei, YAN Cheng-lin, LIU Me-nan,
LUO Chao, XU Jia-sheng, XUE Dong-feng

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, School of Chemical, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

Abstract: A series chemical tuning strategy for new functional materials such as ZnO, ZnS, LiNbO₃, copper salt compounds, and magnesium salt compounds were investigated, due to their excellent optical and electrical properties. In order to optimize the shape, scale, and performance of these functional materials, new methods were well designed to control the growth behaviors of microparticles in solution from both thermodynamics and kinetics factors. The above-mentioned functional materials with core/shell structure, hollow structure, etc. were prepared by a careful study of pH and concentration of solution, reaction time and temperature. For the industrial purpose, the fabrication techniques and applications of these functional materials, particularly chemical strategies for tuning the surface microstructure of particles are summarized, which can guide the research and development work in this field and related directions.

收稿日期: 2006-11-17.

基金项目: 高等学校全国优秀博士学位论文作者专项资金, 编号: 200322; 国家自然科学基金, 编号: 20471012; 高等学校博士学科点专项科研基金, 编号: 20040141004; 新世纪优秀人才支持计划资助项目, 编号: NCET-05-0278.

第一作者简介: 王雷 (1982-), 男, 硕士研究生, 电话: 0411-88993623, 通讯联系人: 薛冬峰, 教授, 博士生导师, 电话: 0411-88993623; Email: dfxue@chem.dlut.edu.cn.

Key words: functional materials; microstructures; chemical synthesis

近年来, 具有特殊表面微结构形态的光电功能材料以其技术含量高、性能优异、附加值高等特点引起了科技界和生产企业的密切关注。

由于材料颗粒的形貌及微结构在很大程度上决定其性质和应用, 因此对颗粒的多形貌与多尺度进行合理的调控是极其必要的^[1,2]。ZnO、ZnS、LiNbO₃、铜盐、镁盐是一系列具有优异光电性能和化学特性的功能材料, 本文中采用溶液化学手段通过分析其制备过程中的热力学和动力学本质规律, 对颗粒的微观生长环境进行合理调控, 以期达到对材料的形貌、尺度和应用性能的设计与优化。

1 中空 ZnO、ZnS 的制备技术

ZnO、ZnS 是两种优良的化合物半导体, 同时由于中空结构在催化剂、光量子材料、电子元件、化学和生物学传感器等领域有着广泛的应用, 因此对于 ZnO、ZnS 等中空半导体光电功能材料的合成也越来越多地引起科研人员的重视。采用醋酸锌和尿素作为反应物, 乙二醇和水作为溶剂制备了均匀球形碱式碳酸锌[Zn₅(CO₃)₂(OH)₆]前驱物, 将其作为牺牲模板并通过一种改进的 Kirkendall 空位效应, 使用 KOH 和 Na₂S 对其进行适当的处理, 在室温下分别制备了 ZnO 和 ZnS 的中空微球及 ZnO/ZnS 的核壳结构颗粒^[1,2], 制备路线及产物的电镜照片如图 1 所示。

根据 Kirkendall 空位效应, ZnO 中空结构的形成机理是: Zn₅(CO₃)₂(OH)₆ 在强碱性溶液的驱动下电离出的 Zn²⁺ 逐步向球的外表面扩散, 溶液中的 OH⁻ 也向球表面扩散, 在球表面结合形成 ZnO 微晶。最终, Zn²⁺ 和 OH⁻ 的扩散差导致了 ZnO 中空结构的形成。ZnS 中空微球是利用 Zn₅(CO₃)₂(OH)₆ 分解出的 ZnO 与 Na₂S 溶液反应生成 ZnO/ZnS 的核壳结构, 然后在 KOH 溶液的作用下, ZnO 核发生溶解而形成的。

通过控制溶液中的微观反应环境, 制备出了具

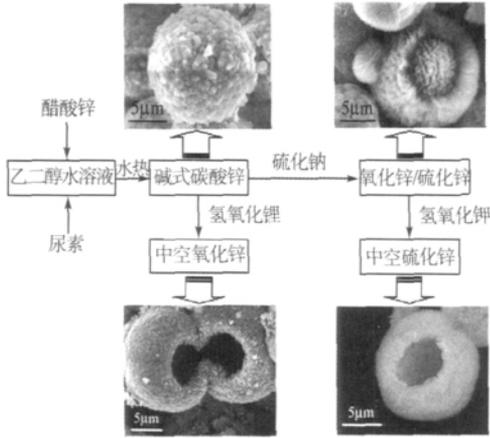


图1 空心结构的 ZnO、ZnS 微球和 ZnO/ZnS 核壳的制备路线及扫描电镜照片

有比表面积大、稳定性好等特点的 ZnO、ZnS 中空半导体颗粒,因其优良的光电性能可以被用于传感器、能量转换器、发光器、太阳能电池、药物传输、光催化等光学装置中。同时,这一新颖的制备方法突破了传统的化学气相沉积、有机模板高温蒸发、喷雾干燥等烦琐而又对设备要求较高的中空材料制备技术,以溶液化学合成手段为中空半导体及其它中空材料的制备开辟了新的途径。

2 铌酸锂粉末的制备技术

铌酸锂(LiNbO_3)晶体具有优良的压电、电光、声光、热释电和非线性光学等特性,是电光装置和声表面装置等领域的首选功能材料,在传感器、光子可调滤波器、光存储器、光电开关、通信调制器等器件上有着广泛的应用。而铌酸锂粉末在微电子器件及光催化领域也具有一定应用价值,因此铌酸锂粉末的制备也逐渐成为无机合成领域的研究热点^[5,6]。

2.1 水热法合成立方块状铌酸锂

采用一种常规的水热反应可以制备铌酸锂立方块粉末^[7]。合成路线及产物形貌如图 2 所示。

2.2 准反胶束体系合成铌酸锂中空球

采用一种反胶束路线可以合成出亚微米中空铌酸锂粉末^[8]。合成路线及各步产物形貌如图 3 所示。

通过精确控制合成条件,可制备出不同形貌和尺寸的 LiNbO_3 颗粒,实现对其光学性质的有效调控。水热反应 3~5 d 的样品其紫外可见光谱如图 4 所示,产物的不同形貌和尺寸对应着不同的紫外吸收边,反应 4 d 和 5 d 的样品与反应 3 d 的样品相比,紫外吸收边发生明显改变。由此可见,通过对产物形

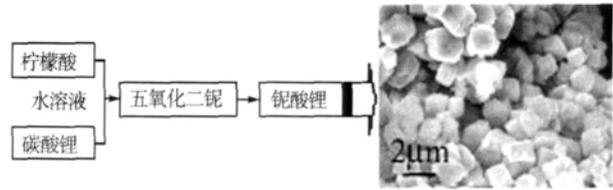
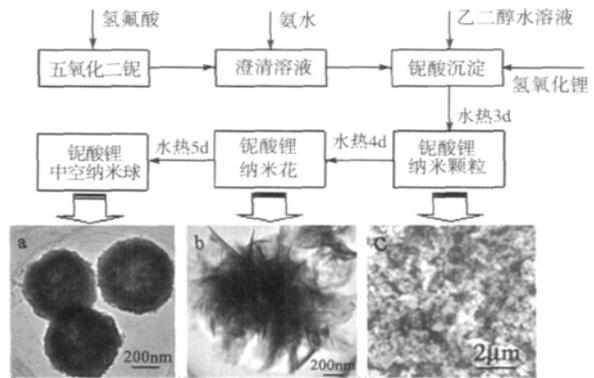


图2 立方块状铌酸锂的合成路线及产品扫描电镜照片



(a),(b)为透射电镜照片;(c)为扫描电镜照片

图3 亚微米中空铌酸锂的合成路线及产品电镜照片

态的控制可以改变其紫外吸收边位置,从而调控材料的一系列光学特性,使其在光电装置中获得更广泛的应用。此外,获得的 LiNbO_3 颗粒的特殊中空球结构具有较高的比表面积,可以对产物的催化活性产生一定的影响。此方法利用准反胶束体系达到对 LiNbO_3 形貌的控制进而调控其光学性质,进一步拓展了光电功能材料的合成技术。

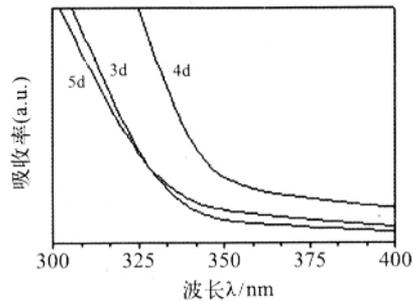


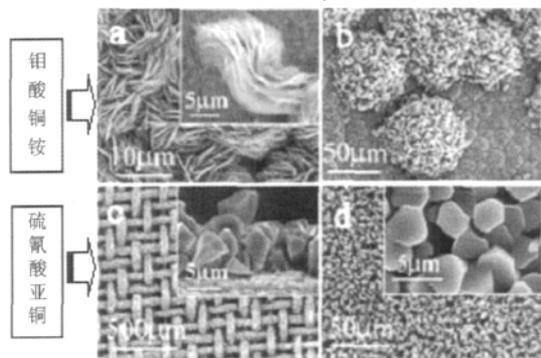
图4 不同反应时间获得的铌酸锂粉末的紫外可见光谱

3 铜盐、镁盐化合物的多形貌制备技术

铜盐、镁盐化合物在催化剂、离子交换、界面化学和光化学等领域被广泛应用,此外镁盐化合物也有着极强的增韧、补强、阻燃、抑烟之功效,因此具有可控形貌和表面微观结构的铜盐、镁盐的合成一直倍受关注。通过探索新的制备路线并控制合成时间、温度、反应物浓度、pH 值等参数,在不使用有机模板的情况下成功地获得了多形貌的铜盐、镁盐化合物。

3.1 以铜片 / 铜网为铜源的室温环境制备方法

Xu J等采用铜片室温下合成了弯曲的钼酸铜铵纳米片及等级建筑结构^[9],采用铜片或铜网室温下制备了倒锥状硫氰酸亚铜阵列^[10],如图5所示。

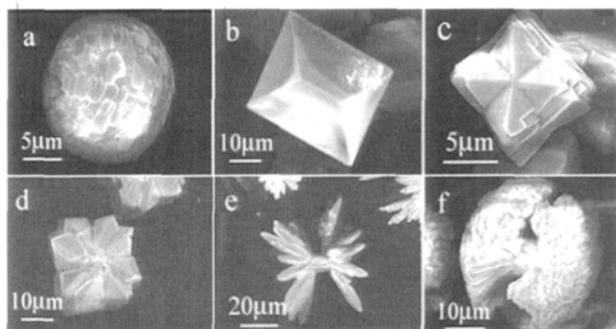


(a) 铜片、钼酸钠、甲酰胺; (b) 铜片、钼酸钠、甲酰胺、葡萄糖;
(c) 铜网、硫氰酸铵、甲酰胺; (d) 铜片、硫氰酸铵、甲酰胺

图5 以铜片 / 铜网为铜源制备的钼酸铜铵和倒锥状硫氰酸亚铜阵列的扫描电镜照片

3.2 以可溶性铜盐为铜源的水热环境制备方法

Xu J等采用水热合成法制备了具有球状结构的碱式碳酸铜和多形貌羟基磷酸铜^[11,12],如图6所示。



(a) 硫酸铜和碳酸钾制备的碱式碳酸铜; (b) 氯化铜和磷酸氢二铵制备的羟基磷酸铜; (c~f) 醋酸铜和磷酸氢二铵制备的羟基磷酸铜

图6 以可溶性铜盐为铜源制备的碱式碳酸铜和羟基磷酸铜的扫描电镜照片

3.3 鸟巢状碱式碳酸镁、氧化镁和氢氧化镁纳米花的制备

以氯化镁和尿素为原料^[13-15],通过盐酸或氨水精确调控体系的 pH 值,在水热条件下获得鸟巢状的碱式碳酸镁(图7(a)),通过煅烧该前驱物可以得到具有相似形貌鸟巢状的氧化镁(图7(b));另外,利用该方法并且通过类似的调节手段还可以获得氢氧化镁纳米花(图7(c))。

上述实验室的探索性工作表明,在不使用有机模板的情况下,通过溶液合成路线可以实现对颗粒表面微结构形态控制的目的,并且获得的产物形貌

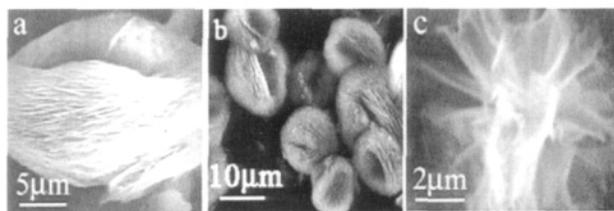


图7 鸟巢状碱式碳酸镁、氧化镁和氢氧化镁纳米花的扫描电镜照片

丰富、尺寸可调,促进了铜盐、镁盐化合物的合成研究^[16-20],在实际应用中也必定能够赋予新的功能。

在基体表面生长的钼酸铜铵和倒锥状硫氰酸亚铜阵列具有较高的致密性和稳定性,在无机膜领域有着潜在的应用、羟基磷酸铜是一种常用的芳烃催化氧化催化剂,也是目前为止催化效果最好的催化剂,通过水热法获得的产品结晶度高、形貌多样,为高性能羟基磷酸铜的制备提供了新的途径。合成的镁盐化合物具有特殊的层状结构,使颗粒获得更大的比表面积和更多的表面活性中心,可作为一种高效的催化剂使用,也可作为性能优良的阻燃、抑烟材料在建筑、冶金、材料加工、环保等领域获得应用。

4 铅笔状碳酸钡晶须的制备技术

采用氯化钡和尿素通过控制反应物的浓度比等一系列合成条件,在水热条件下可以获得铅笔状碳酸钡晶须(如图8)。产物具有较高的长径比和结晶度,可作为高温高压装置中陶瓷成分的纤维增强材料,同时也是彩色显象管、磁性材料的重要添加剂^[21]。

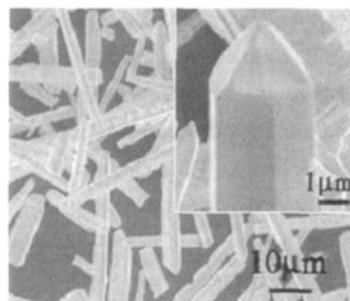


图8 铅笔状碳酸钡晶须的扫描电镜照片

5 结束语

利用溶液反应制备了形貌多样的功能材料颗粒,通过调控溶液的 pH 值、反应物浓度、反应时间、反应温度等参数达到了对颗粒表面微结构形态化学控制的目的,最终实现对材料性能的优化。这些方法深化了对颗粒多形貌与多尺度的研究,并将最终影响功能材料的器件化应用前景。

(下转第 35 页)

- ing, 2005, 83(9): 930-943.
- [22] SCUZZARELLA A, BERTOS FERNANDEZ M, SIMONS S J, et al. Expansion of cohesive gas fluidized binary solid systems [J]. Powder Technology, 2006, 163 (1-2): 18-22.
- [23] 李爱蓉, 周勇, 石炎福, 等. 原生纳米颗粒 SiO_2 中添加大粒径组分的流化性能[J]. 化工设计, 2004, 14(1): 43-45.
- [24] 李爱蓉, 周勇, 石炎福, 等. 原生纳米颗粒添加组分流态化研究[J]. 石化技术与应用, 2004, 22 (3): 165-169.
- [25] 朱庆山, 李洪钟. C 类物料磁场流态化机理研究() [J]. 化工学报, 1996, 47(1): 53-58.
- [26] ZHU Q, LI H. Fluidization of group C powder with external magnetic force: Organizing Committee of CJF- 5. Fluidization '94 Science and Technology[C]. Beijing, Chemical Industry Press, 1994: 45-52.
- [27] ZHU Q, LI H. Study on magnetic fluidization of group C powders [J]. Powder Technology, 1996, 86(2): 179-185.
- [28] 朱庆山, 李洪钟. C 类物料磁场流态化实验研究() [J]. 化工学报, 1996, 47(1): 59-64.
- [29] WU W-Y, NAVADA A, SAXENA S C. Hydrodynamic characteristics of a magnetically stabilized air fluidized bed of an admixture of magnetic and non-magnetic particles [J]. Powder Technology, 1997, 90(1): 39-46.
- [30] WU W-Y, SMITH K L, SAXENA S C. Rheology of a magnetically stabilized bed consisting of mixtures of magnetic and non-magnetic particles [J]. Powder Technology, 1997, 91(3): 181-187.
- [31] THIVEL P X, GONTHIER Y, BOLDO P, et al. Magnetically stabilized fluidization of a mixture of magnetic and non-magnetic particles in a transverse magnetic field [J]. Powder Technology, 2004, 139(3): 252-257.
- [32] 吕雪松, 李洪钟. 横向旋转磁场作用下粘性颗粒流态化质量的改善[J]. 化工学报, 2000, 51(增刊一): 223-226.
- [33] 吕雪松. 横向旋转磁场作用下液固流态化和粘性颗粒气固流态化的研究[D]. 北京: 中国科学院化工冶金研究所, 1999.
- [34] LV X, LI H. Fluidization of CaCO_3 and Fe_2O_3 particle mixtures in a transverse rotating magnetic field [J]. Powder Technology, 2000, 107(1-2): 66-78.
- [35] DAVE Rajesh N, WU Chang-yu, CHAUDHURI Bodhisattwa, et al. Magnetically mediated flow enhancement for controlled powder discharge of cohesive powders [J]. Powder Technology, 2000, 112 (1-2): 111-125.
- [36] 周涛, 葛志强, DAVE Rajesh, 等. 非磁性粘性颗粒在添加磁性大颗粒磁场流化床中的流化性能[J]. 化学工程与工艺, 2005, 21(1): 22-26.
- [37] YU Qun, DAVE Rajesh N, ZHU Chao, et al. Enhanced fluidization of nanoparticles in an oscillating magnetic field [J]. AIChE Journal, 2005, 51(7): 1971-1979.
- [38] 曾平, 周涛. 纳米 ZnO 与 SiO_2 混合物在磁场流化床中的流态化 [EB/OL]. (2006-06-2) <http://www. Shu1000. com/thesis-202/37741194>.

(上接第 29 页)

参考文献(References):

- [1] 王雷, 晏成林, 刘美男, 等. 无机功能材料新工艺研究及其工业化前景[J]. 材料导报, 2007, 21(8): 96-98: 102.
- [2] 王雷, 晏成林, 罗超, 等. 无机功能材料合成工艺研究进展 [J]. 无机盐工业, 2007, 39(6): 1-3.
- [3] YAN C, XUE D. Morphosynthesis of hierarchical hydrozincite with tunable surface architectures and hollow zinc oxide [J]. J Phys Chem B, 2006, 110(23): 11076-11080.
- [4] YAN C, XUE D. Room temperature fabrication of hollow ZnS and ZnO architectures by a sacrificial template route [J]. J Phys Chem B, 2006, 110(14): 7102-7106.
- [5] ZHANG X, XUE D, LIU X, et al. Fabrication of microdomains at the surface of near-stoichiometric lithium tantalate crystals [J]. J Phys D: Appl Phys, 2006, 39: 3103-3106.
- [6] LIU M, XUE D, LUO C. Facile synthesis of lithium niobate squares by a combustion route [J]. J Am Cera Soc, 2006, 89(5): 1551-1556.
- [7] LIU M, XUE D. A solvothermal route to crystalline lithium niobate [J]. Mater Lett, 2005, 59: 2908-2910.
- [8] LUO C, XUE D. Mild, quasi-reverse emulsion route to submicrometer lithium niobate hollow spheres [J]. Langmuir, 2006, 22(26): 9914.
- [9] XU J, XUE D, ZHU Y. Room temperature synthesis of curved ammonium copper molybdate nanoflake and its hierarchical architecture [J]. J Phys Chem B, 2006, 110(35): 17400-17405.
- [10] XU J, XUE D. Fabrication of upended taper-shaped cuprous thiocyanate arrays on a copper surface at room temperature [J]. J Phys Chem B, 2006, 110(23): 11232-11236.
- [11] XU J, XUE D. Fabrication of malachite with a hierarchical sphere-like architecture [J]. J Phys Chem B, 2005, 109(36): 17157-17161.
- [12] XU J, XUE D. Fabrication of copper hydroxyphosphate with complex architectures [J]. J Phys Chem B, 2006, 110(15): 7750-7756.
- [13] YAN C, XUE D. Novel self-assembled MgO nanosheet and its precursors [J]. J Phys Chem B, 2005, 109(25): 12358-12361.
- [14] YAN C, XUE D, ZOU L, et al. Preparation of magnesium hydroxide nanoflowers [J]. J Cryst Growth, 2005, 282: 448-454.
- [15] YAN C, XUE D. General, spontaneous ion replacement reaction for the synthesis of micro and nanostructured metal oxides [J]. J Phys Chem B, 2006, 110(4): 1581-1586.
- [16] XU J, XUE D. Five branching growth patterns in the cubic crystal system: A direct observation of cuprous oxide microcrystals [J]. Acta Mater, 2007, 55(7): 2397-2406.
- [17] XU J, XUE D. SO_4^{2-} ions direct the one-dimensional growth of $5\text{Mg}(\text{OH})_2\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [J]. Acta Mater, 2007, 55(17): 5747-5757.
- [18] 薛冬峰, 王晓丽. 一种生产扇形氧化镁晶须的方法: 中国, CN1654395[P]. 2005-08-17.
- [19] 薛冬峰, 王晓丽. 一种高长径比氧化镁晶须的制备方法: 中国, CN1676681[P]. 2005-10-05.
- [20] 薛冬峰, 王晓丽. 一种利用菱镁矿生产氧化镁晶须的方法: 中国, CN1676682[P]. 2005-10-05.
- [21] XU J, XUE D. Chemical synthesis of BaCO_3 with a hexagonal pencil-like morphology [J]. J Phys Chem Solids, 2006, 67(7): 1427-1431.