

纳米 AgCl 粉体的室温固相制备技术研究

Preparation of AgCl Nanopowders by Solid-phase

Reaction at Room Temperature

张 燕¹, 宋玉苏¹, 王源升²

(1 海军工程大学 理学院化学与材料系,

武汉 430033; 2 海军工程大学 训练部, 武汉 430033)

ZHANG Yan¹, SONG Yu-su¹, WANG Yuan-sheng²

(1 Department of Chemistry and Materials, School of Sciences,

Naval University of Engineering, Wuhan 430033, China; 2 Administrative

Office of Training, Naval University of Engineering, Wuhan 430033, China)

摘要: 以 KCl 和 AgNO₃ 为原料, 通过加入分散剂并采用其对产物层层包覆的方式对传统的室温固相反应进行改进, 制备出纳米 AgCl 粉末, 并通过 TEM 及 XRD 对颗粒进行了测试表征。结果表明: 通过“包覆”式固相反应制备工艺获得的 AgCl 呈规则球形, 立方晶型结构, 分散性高, 平均粒径约 20 nm, 较传统方法制备的颗粒更加均匀细小。

关键词: 固相反应; 分散剂; 纳米; AgCl

中图分类号: T Q047 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)08-0044-04

Abstract: AgCl nanopowders were prepared by improved solid state reactions at room temperature with dispersant wrapping the production. Characteristics of the nanomaterials were characterized by TEM and XRD. The results showed that the particle sizes of AgCl were about 20nm with the shape of sphericity and the configuration of cubic crystal. The AgCl powders had smaller sizes and its distribution was more identical than the ones prepared by traditional method.

Key words: solid-phase reaction; dispersant; nanopowder; AgCl

纳米材料由于自身的小尺寸效应及表面效应在很多领域得到广泛的应用, 同时推动了纳米粉体合成方法的进展^[1-3], 其中固相反应作为一种新的合成方法受到广泛关注^[4-6]。但常规的固相反应是以纯固态物质为反应物, 且采用一次投料的方式, 容易导致产物在极短的时间内大量生成, 出现颗粒相互黏连及团聚现象。采用固相反应制备 AgCl 的报道很少^[7], 且制备出的 AgCl 颗粒粒径约为 50nm。以传统方法制备的 AgCl 粉体为原材料的 Ag/AgCl 电极已经不能满足现代探测技术需要的灵敏度高、自噪声小等要求^[8,9]。因此, 本工作采用湿固相反应技术, 借助聚乙二醇的分散作用, 对制备工艺在各个工序进行优化, 制备纳米 AgCl 颗粒, 并对其微观形态结构进行测试分析, 以期对高精度的 Ag/AgCl 电极制备提供材料支持。

1 实验

1.1 试剂及测试方法

实验用硝酸银, 氯化钾, 聚乙二醇 1000

(PEG 1000), 无水乙醇, 均为分析纯; 二次蒸馏水为实验室自制。反应制得的产物经二次蒸馏水超声波分散后, 采用透射电镜对 AgCl 粉末进行特征分析, 并对干燥的固体粉末进行 XRD 分析。对常规制备的 AgCl 粉末进行透射电镜分析, 以与本实验制备的粉末作对比。

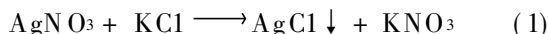
1.2 样品的制备

制备纳米 AgCl 的方法及步骤: (1) 室温下将分散剂 PEG 溶于二次蒸馏水中, 充分搅拌, 配成浓度为 0.005 mol/L 的溶液; (2) 避光环境下, 用电子分析天平分别称取一定量的 KCl 和 AgNO₃ 固体, 并分别在分散剂溶液润湿状态下碾磨数分钟, 使 PEG 在固体上分散均匀, 并使固体颗粒更加分散; (3) 分多次将润湿的 AgNO₃ 固体与碾磨好的 KCl 混合, 每次混合后充分碾磨, 使二者充分反应; (4) 将得到的 AgCl 固体用二次蒸馏水、无水乙醇超声清洗 (由于常温下 AgCl 的溶解度非常小, 只有 1.88×10^{-3} g/L^[10], 所以多次清洗不会造成产物的大量损失); (5) 将 AgCl 沉淀进行减压抽滤, 真空干燥, 碾磨, 即得 AgCl 固体粉末。

2 结果与讨论

2.1 制备原理

AgNO₃ 本身带有 2 个结晶水且熔点较低, 具备了低热固相反应的条件^[7]。当两个固体物质反应生成产物时, 需要经历成核和晶核长大两个过程。如果反应中的成核速度远大于晶核生长速度, 则有可能得到超细的产物粒子。AgNO₃ 与 KCl 进行固相反应, 可极大地提高反应分子间的碰撞机会, 促进物质间的扩散, 使分子间物质交换频繁, 从而得到超细的纳米材料。生成纳米 AgCl 颗粒的化学方程式如下:



2.2 制备工艺优化

现代探测技术要求探测电极的高灵敏度, 欧美国家在这方面的研究领先于中国^[8]。作为高性能探测电极的原料要求粉体的高纯、超细及粒径分布高度均一, 因此, 必须对传统的 AgCl 粉体制备方法进行改进。制备过程中的沉淀、洗涤、干燥、碾磨等工序都会对粒径产生影响, 要实现粉体团聚状态的控制, 必须对制备的整个过程严加控制, 且鉴于 AgCl 具有见光分解的特性, 整个制备过程需在避光环境下完成。

2.2.1 沉淀过程的优化

(1) 引入合适的分散剂

聚乙二醇为非离子型化合物, 其结构式为 H-(O-CH₂-CH₂-)_n-OH, 根据 *n* 取值的不同, 其分子量各异。由于常温下 PEG1000 易溶于水, 可得到分散性较好的溶液, 有益于纳米颗粒的制备。另外, 其较好的水溶性也使产物容易洗涤, 得到较纯净的粉体, 以减小 AgCl 用于电极制备时由于污染带来的误差。PEG 中, -O- 为极性基团, 因而亲水, 而碳链部分为非极性基团, 憎水。PEG 在无水状态时为锯齿型长链结构, 溶于水且达到一定的浓度后, 便借分子间引力而相互聚集, 在水溶液内部发生缔和, 其亲水性的氧原子伸向水相产生分子弯曲, 且与水接触形成外壳而将疏水性的碳链包于其内^[11], 同时碳链逃离水相, 最终形成类似五元环的曲折型链状结构(如图 1 所示), 此结构可对颗粒起到包覆的作用, 使颗粒呈现微胞状态, 不仅限制了单个颗粒的长大, 同时使颗粒之间相互排斥, 有效地防止颗粒之间的团聚。此外, 这种大分子的缔和结构还可起到立体阻碍膜的功效, 具有较好的分散效果, 对高分散度纳米群体的制备起到积极的促进作用。

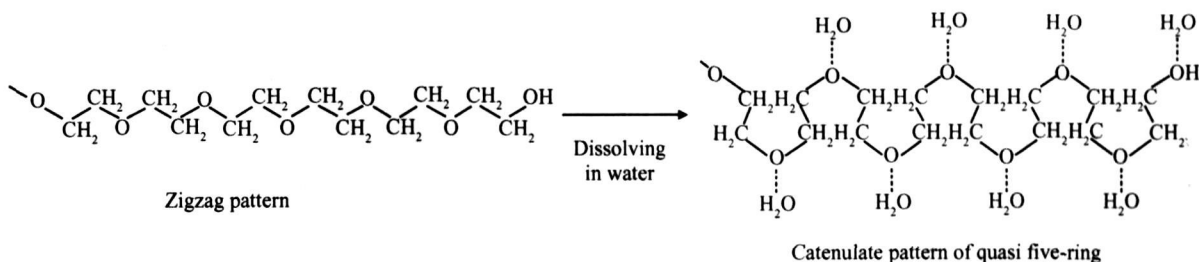


图 1 聚乙二醇在水溶液中的存在形式

Fig 1 Form variation of PEG in water

(2) 物料状态的改进

原材料混和前, 分别将 KCl 和 AgNO₃ 在碾磨下用 PEG 进行分散, 这样每种反应物在反应前便呈现微胞状态, 同时自身分散性得到大大提高。

(3) 投料方式的改进

卤化银表面一般更容易吸附 Cl⁻ 而带负电荷, 如果反应体系中 Ag⁺ 过量, 带负电荷的 AgCl 颗粒表面就会因吸附 Ag⁺ 而长大, 并且 Ag⁺ 与 Ag⁺ 之间也容易聚集, 此时 AgCl 容易聚集形成较大颗粒^[12]。相反, 如果反应体系中 Cl⁻ 过量, 则 AgCl 颗粒之间则会相互排斥, 对颗粒的团聚具有一定的阻碍作用。因此, 本实验在制备 AgCl 时, 分批将 AgNO₃ 加入大量的 KCl 中, 不仅保证了整个反应过程中 KCl 过量, 而且由于分散剂的存在, 可使产物被“层层”包覆, 从而制备出超细的

颗粒。具体过程概述如下: 将分散剂润湿的 AgNO₃ 少许缓慢加入 KCl 中, 外力搅拌下进行固相反应, 以提高反应分子间的碰撞机会, 提高成核速度。等到第一批硝酸银与过量的 KCl 反应完毕并使生成的 AgCl 在搅拌的作用下均匀分布到反应体系各处, 然后再加入第二批 AgNO₃, 此时 AgNO₃ 仍然是和大量的 KCl 固体接触, 与先前生成 AgCl 接触的几率很小, 有效地避免了 AgCl 粒子之间由于相互碰撞而长大或黏连。如此使反应产物分批生成, 直至反应完毕。由于外力的混合作用及分散剂的存在, 使得每一批生成的 AgCl 很快就被分散剂所包覆, 或者说 AgCl 就是在分散剂形成的包覆球中生成, 而引入下一批 AgNO₃ 的同时也会引入 PEG, 这些分散剂除了对新生成的产物进行包覆分散外, 也会对以前生成的 AgCl 进行包覆修补, 从

而实现产物的“层层”包覆,有效地控制了晶核的长大及颗粒间的团聚。

(4) 搅拌

AgCl 颗粒形成后,作用于它的另一个作用力是搅拌,搅拌的作用越强烈,系统内形成的颗粒越小,同时已形成的较大的 AgCl 颗粒也会被打碎,由一个粒子分化成几个更小的粒子。分化出的纳米颗粒外表面仍被 PEG 包覆,并呈分散状态,从而在一定程度上阻碍了颗粒间的团聚和颗粒的继续长大。颗粒自身具有的表面张力有使其稳定存在的趋势,此二力相互作用的结果,使体系达到一定的动态平衡,并使颗粒以一定的粒径均匀地分布到体系中。

然而长时间的剧烈搅拌必然会导致体系的温度升高,从而加剧晶核的长大,因此,本实验在制备过程中采取间歇式搅拌,每一批产物生成后停止搅拌一定的时间,给体系以降温的余地。

(5) 洗涤,干燥和碾磨

用二次蒸馏水将吸附于 AgCl 上的过量的反应物洗涤后,再换无水乙醇进行分散剂的漂洗。整个洗涤过程采用超声装置,使产物得到进一步的分散。脱水采用减压抽滤和真空干燥的方式,且干燥的过程中间断性地对 AgCl 粉末进行碾磨。这是因为,随着水分的不断蒸发,颗粒间毛细管力不断增加,容易导致颗粒间的硬团聚,采用碾磨的方法可避免或减少团聚体的

产生,从而得到高分散性的纳米粉体。

2.2.2 纳米颗粒的形成过程分析

实验制备 AgCl 纳米颗粒的形成过程如图 2 所示。整个过程包括物质扩散、化学反应、成核和晶核生长四个阶段,当成核速度大于生长速度时,有利于生成纳米微粒。首先,反应前将每一种反应物用分散剂进行修饰,使反应物更加分散,避免反应时速度过快,导致颗粒的聚集。同时由于少量水的存在,形成湿固相反应,对物质的扩散和反应可起到促进作用。匀速碾磨下,被分散剂包裹着的氯化钾和硝酸银充分混合,两种物质之间相互碰撞、扩散,当二者接触达到一定的浓度时,反应物在分散剂水核中开始发生产物生成的化学反应。随着扩散及化学反应的进行,生成的 AgCl 晶核逐渐增多,最后在每个水核内同时存在多个不同粒径大小的 AgCl 晶核。由于反应体系中少量水的存在,使得这些颗粒不断“熟化”,即由于小颗粒的溶解度大,大颗粒的溶解度小,从而小颗粒不断溶解,大颗粒不断长大,生成的那些彼此分散的小颗粒发生重组,最终生成一些粒径略大的 AgCl 颗粒。此时,这些晶核仍然被分散剂所包覆,避免了与其它晶核的团聚。另外,反应体系中存在许多分散剂水核,每一个水核都可以看作是一个“微反应器”,在每一个“微反应器”中都进行着上述生成纳米颗粒的反应。随着反应物的不断减少,反应速度减慢,扩散终止,足够长的时间后,反

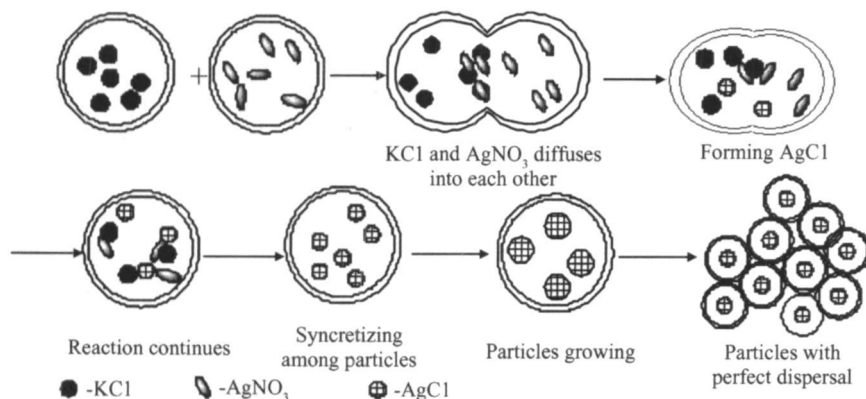


图 2 AgCl 纳米颗粒的形成过程示意图

Fig 2 Schematic view for the formation of AgCl

应容器中便存在了大量的 AgCl 纳米颗粒。

2.2.3 AgCl 颗粒的性能表征

(1) TEM 形貌及粒径表征

图 3 为按照常规方法,并不加分散剂的情况下制备的 AgCl 颗粒的透射电镜图片。可见此种 AgCl 颗粒呈明显的聚集态,颗粒之间黏连严重,甚至多个颗粒生长在一起,难以区分单个的纳米微粒,呈现出形状不规则的块状粘结物。

图 4 为 PEG1000 制备的 AgCl 颗粒的 TEM 照片。从图 4 中可以看出, AgCl 纳米颗粒呈现很规则的球形,颗粒之间界线分明,呈分散性分布,颗粒粒径分布均匀,其尺寸平均约为 20nm。当粒子处于纳米量级时,具有较高的比表面能,粒子在范德华力的作用下会相互聚合而降低其表面能,由于分散剂的引入及各工序的严格控制,没有出现颗粒相互黏连的现象。因此,改进后的方法实现了纳米粉体的团聚控制。

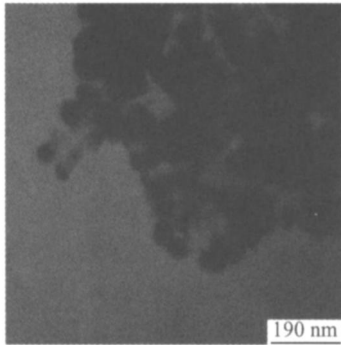


图3 常规制备 AgCl TEM 形貌

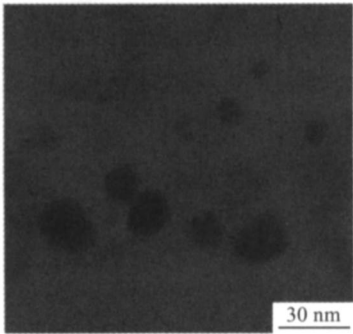


图4 纳米 AgCl TEM 形貌

Fig. 3 TEM image of AgCl prepared by original method

Fig. 4 TEM image for AgCl nano-powders

(2) XRD 晶型结构表征

AgCl 的 XRD 图谱(示于图 5)中有尖锐的晶体结构衍射峰,说明产物为典型的晶体结构。没有杂峰出现,表明产物较纯。把图 5 中 9 个较强衍射峰的 2θ 角度及其宽化衍射峰对应的标准 AgCl 的晶面列于表 1。将此衍射图谱及表 1 数据与 PDF 卡中样品的标准数据相比较可知,本实验制备的 AgCl 具有典型的立方结构。由 Scherrer 公式^[13]可以计算粒径的大小,计算结果与透射电镜的测试结果相一致。

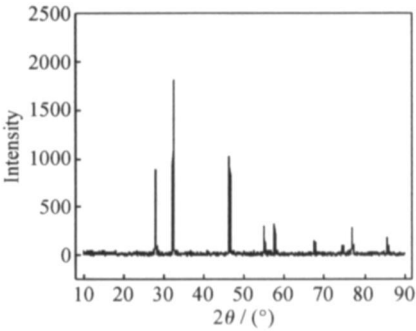


图5 AgCl 纳米颗粒的 XRD 图

Fig. 5 XRD for AgCl nano-powders

表 1 实验制备 AgCl 对应标准晶面

Table 1 Standard (h k l) of prepared AgCl

2θ/(°)	27.900	32.320	46.284	54.866	57.524	67.501	74.723	76.783	85.721
(h k l)	(1 1 1)	(2 0 0)	(2 2 0)	(3 1 1)	(2 2 2)	(4 0 0)	(3 3 1)	(4 2 0)	(4 2 2)

3 结论

(1)通过引入分散剂对传统的固相反应在物料状态和投料方式上进行了改进,并采用间歇性搅拌和间断性碾磨干燥的方式对制备工艺进行了优化,获得了纳米 AgCl 粉末。

(2)TEM 结果显示,采用改进后的方法制备出的纳米 AgCl 为规则球形,颗粒之间界线分明,呈高分散状态,且粒径分布均匀,大小约为 20nm。XRD 结果显示,其结构为典型的立方晶体。

参考文献

[1] 张立德,牟季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京: 科学出版社, 2000.

[2] 程起林,赵斌,古宏晨. 米铬粉的制备研究[J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(2): 263- 266.

[3] SUSLICK KS, CE GJ. Applications of ultrasound to materials chemistry[J]. Annu Rev Mater Sci, 1999, 29: 295- 326.

[4] YE X R, JIA D Z, YU J Q et al. One step solid state reactions at ambient temperatures: a novel approach to nanocrystal synthesis [J]. Adv Mater, 1999, 11(11): 941- 942.

[5] 李娟,李清文,夏熙. 纳米 MnO₂ 粉体的固相合成及其电化学性能 [J]. 应用化学, 1999, 16(3): 103- 105.

[6] 由万胜,王铁博,王恩波,等. 室温固相反应制备 Keggin 结构杂多

酸铵盐纳米粒子[J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(11): 1636- 1638.

[7] 李清文,曹雅丽,李娟,等. 室温固相反应制备 AgX 纳米粉末[J]. 化学物理学报, 1999, 12(1): 100- 103.

[8] Applied Physics Laboratory, University of Washington. Electrode and electric field sensor evaluation[R]. San Diego: SPAWAR Systems Center, 2001.

[9] BENHAILES B, LACOUR P, PELLET M, et al. A study of VLF antennas immersed in sea water: theoretical, numerical and experimental results [J]. IEEE Antennas and Propagation Magazine, 1996, 37(5): 19- 29.

[10] 傅献彩,沈文霞,姚天扬,等. 物理化学(下册)[M]. 第五版. 北京: 高等教育出版社, 2006.

[11] 陆明. 分散剂及其应用技术[M]. 北京: 兵器工业出版社, 2007.

[12] 刘春艳,陈习意,王宇杰. 氯化银水溶胶的性质及介质影响[J]. 化学物理学报, 1997, 10(1): 45- 46.

[13] 宋美荣,李志荣,杨鹤,等. 亲油性 AgCl 纳米微粒的制备与表征 [J]. 化学研究, 2002, 13(3): 1- 4.

收稿日期: 2007-11-07; 修订日期: 2008-03-26

作者简介: 张燕(1978—), 女, 博士生, 研究方向为船用材料工程, 联系地址: 武汉市海军工程大学理学院化学与材料系(430033)。E-mail: yanzh_163@163.com