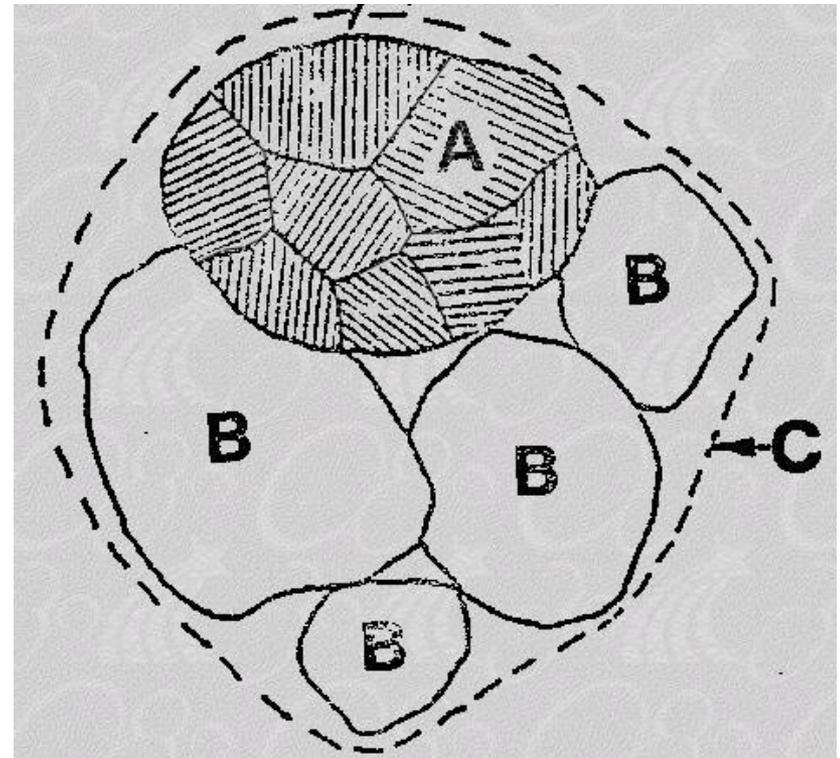


3.4 液相法制备陶瓷粉体

➤ 粉体的粒度 (particle size)

由于细颗粒的团聚作用，粉体一般是大量颗粒的聚合体。习惯上也把聚合体称为颗粒。

按ISO3252定义，晶粒 (A)、颗粒 (B)、聚合体 (C) 的区别如右图所示。



固相法： 粉碎法
固相反应法
自蔓延法，
低温燃烧合成
凝胶浇注法

气相法： 蒸发法
(磁控，激光) 溅射法
等离子体喷涂法
化学气相淀积(CVD)法
气溶胶法
化学喷雾热解法

液相法： 沉淀法 (共沉淀、均相沉淀法)
水热合成法
燃烧
溶胶-凝胶法等

液相合成技术特点

- ◆可以精确控制化学组成；
- ◆易添加微量有效成份，制备多成份均一微粉；
- ◆粉体表面活性好；
- ◆颗粒形状和粒径易控；

沉淀法分类

(1) **均相沉淀法** 沉淀剂慢慢地生成

(2) **共沉淀法** { (i) 单相共沉淀
(ii) **混合物共沉淀**

(3) **水解沉淀法**

3.4.1 均相沉淀法

一、均匀沉淀法原理：

- 是利用某一化学反应，使溶液中的构成产物的阴离子（或阳离子）在溶液中缓慢地、均匀地产生出来，从而形成沉淀的方法。

- **生成沉淀的途径主要有：**

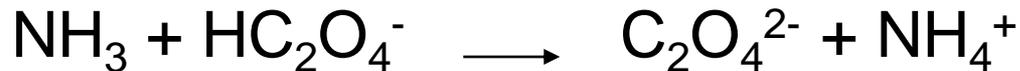
- 1) 沉淀剂缓慢的化学反应，导致 H^+ (OH^-) 离子变化，溶液pH值变化，使产物溶解度逐渐下降而析出沉淀



- 2) 沉淀剂缓慢的化学反应，释放出沉淀离子，达到沉淀离子的沉淀浓度而析出沉淀



- 3) 混合作用

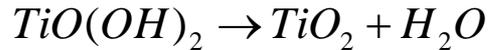
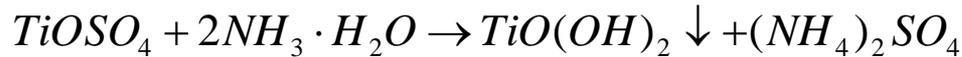
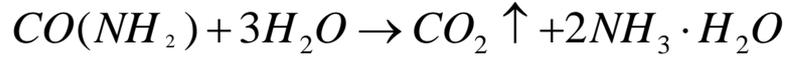


最常用的沉淀剂有尿素($CO(NH_2)_2$)和六甲基四胺($(CH_2)_6N_4$),

其反应机理如下：

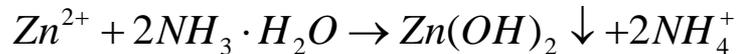
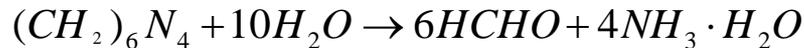
1、尿素作沉淀剂(制备TiO₂)

常温下，该溶液体系无明显变化，当加热至70°C以上时，尿素就发生如下水解反应：



- 这样在溶液内部生成沉淀剂NH₄OH。若溶液中存在金属离子将NH₄OH消耗掉，不致产生局部过浓现象。当NH₄OH被消耗后，(NH₂)₂CO继续水解，产生NH₄OH。
- 因为尿素的水解是由温度控制的，故只要控制好升温速度，就能控制尿素的水解速度，这样可以均匀地产生沉淀剂，从而使沉淀在整个溶液中均匀析出。

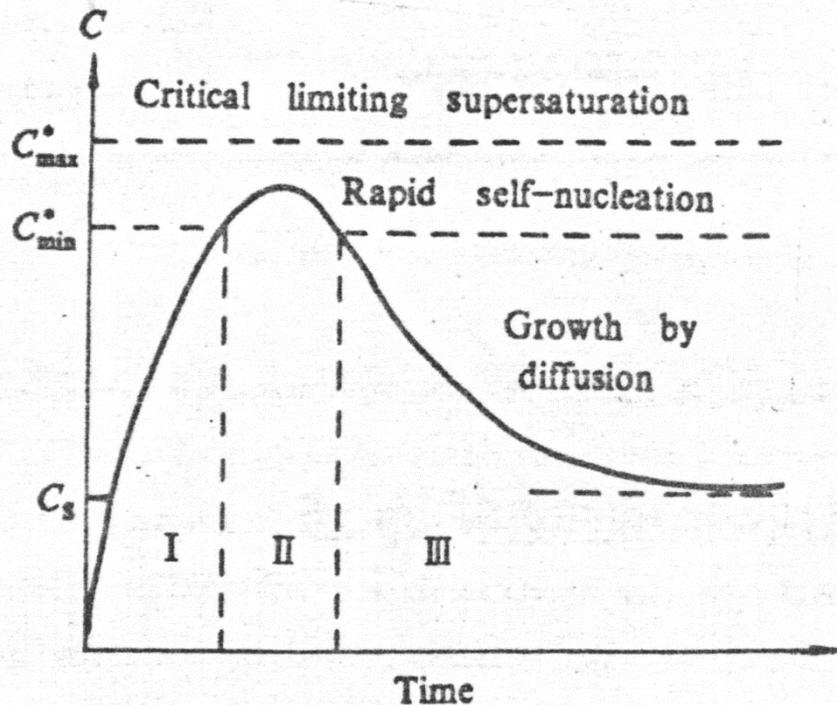
2、六甲基四胺作沉淀剂(制备ZnO)



三、均匀沉淀法特点

- 1) 加入溶液的沉淀剂不立即与沉淀成分反应，而是通过化学反应在溶液中均匀释放构晶离子
- 2) 避免沉淀剂局部过浓的不均匀现象，使过饱和度控制在适当的范围内，从而控制沉淀粒子的生长速度，能获得粒度均匀、纯度高的超细粒子。
- 3) 用于粒子表面改性：均匀、可控的过饱和度，使可在粒子表面非均相成核，通过粒子表面的其他材料复合或外延生长而使粒子改性。如： CoFe_2O_4 包覆的 $\text{r-Fe}_2\text{O}_3$

四、均匀沉淀法理论基础-沉淀过程动力学模型(amer model)



I无晶核生成 II成核阶段
III生长阶段

为了从液相中析出大小均一的固相颗粒，必须使成核和生长这两个过程分开。

为使成核与生长尽可能分开，必须使成核速率尽可能高而生长速率适当的慢，应尽可能压缩阶段II。在阶段III必须使浓度低于最低过饱和浓度，以免生成新核。

四、均匀沉淀法理论基础

根据化学反应动力学理论，晶核的生成速率为：

$$N = K \exp \left[- \frac{16\pi\sigma^3 M^2}{3R^3 T^3 \rho (\ln S)^2} \right]$$

σ ——液固界面张力

M ——溶质的分子质量

ρ ——溶质颗粒的密度

S ——溶液的过饱和度

K ——反应速率常数

由上式可以看出，晶粒的生成速率对过饱和度**S**十分敏感，**S**愈大，界面张力 **σ** 愈小，所需活化能愈低，生成速率愈大。

四、均匀沉淀法理论基础

另一过程是核的生长过程，即在过饱和溶液中形成晶粒以后，溶质在晶粒上不断地沉积，使晶粒不断长大。晶粒线性生长速率的普遍式为

$$R = A\Delta Gv \exp(-B/T)$$

式中A、B——与系统性质有关的常数

ΔGv ——固态分子的自由能变化

$$\Delta Gv = VRT \ln S$$

四、均匀沉淀法理论基础

当晶粒的生成速率小于生长速率时，有利于生成大而少的粗粒子；当生成速率大于生长速率时，有利于纳米颗粒的形成。因此，为了获得纳米粒子须保证晶粒的生成速率大于生长速率。

通常通过使反应在较大的过冷度或高的过饱和度下进行来达到成核速率大于生长速率。

五、影响粉体制备的因素

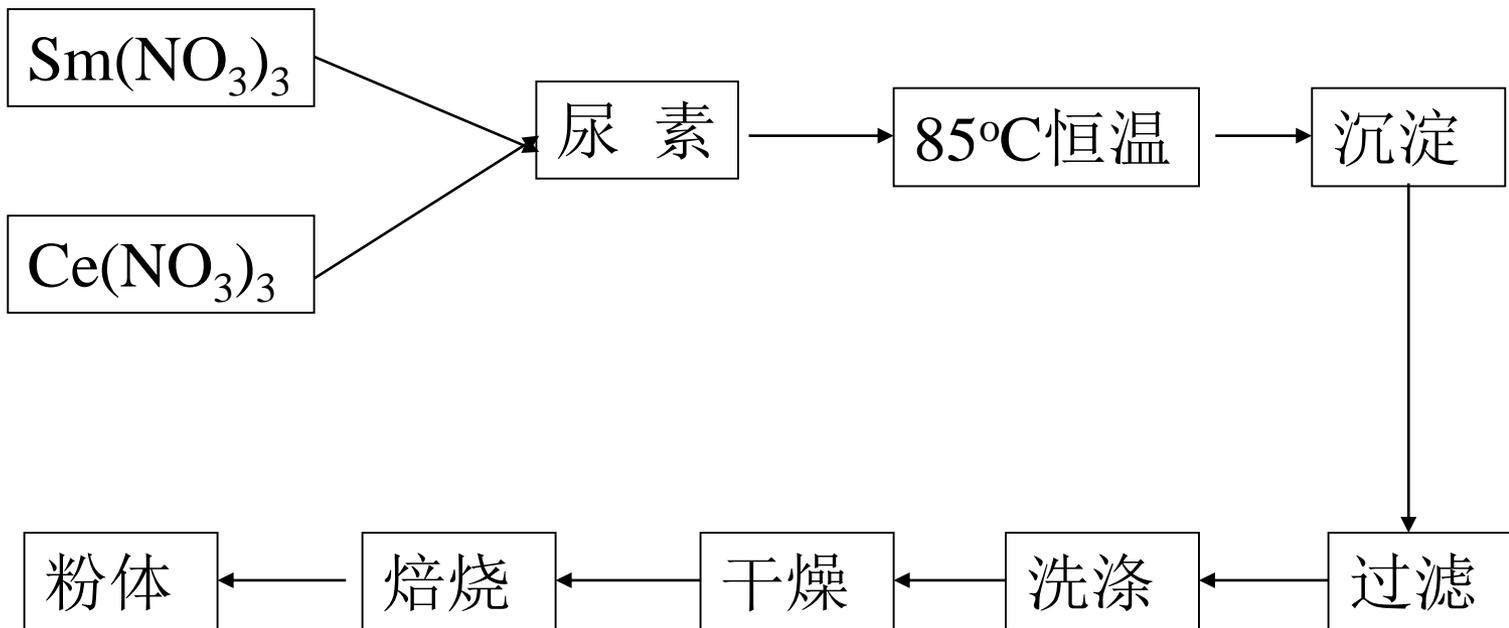
- 1、过饱和度
- 2、反应物配比
- 3、反应温度
- 4、反应时间
- 5、煅烧温度和时间
- 6、表面活性剂

① 过饱和度

过饱和度越大，生成（成核）速率越快。加快成核速率，降低生长速率，有利于生成粒径细小的晶粒。实际上过饱和度增加的同时也有利于晶核的生长，但随着过饱和度的进一步提高，生成速率增长不占优势，因此，在溶液中析出的纳米氧化物粒径就会小。

① 过饱和度

均相沉淀法Sm掺杂的氧化铈（SDC）



① 过饱和度



试剂浓度与粒子尺寸

	$[M^{4+}]$	[urea]	晶粒尺寸(nm) (谢乐公式计算)	粒子尺寸(nm) (TEM)
a	0.4M	4.0M	8.6	~10
b	0.2M	2.0M	9.2	~10
c	0.05M	2.0M	9.6	~60
d	0.1M	1.0M	11	40~50
e	0.01M	1.0M	12	~50
f	0.005M	1.0M	8.6	~50

② 反应物配比

当反应物浓度一定时，尿素 / 反应物（摩尔比）越大，溶液中的 OH^- 浓度越大，过饱和度增加，有利于生成小粒径粒子沉淀。同时，过量的尿素还能保证在一定反应时间内与反应物充分反应，提高了产物产率。

③ 反应温度

● 反应温度对沉淀剂的水解反应速率影响很大，从而强烈地影响到沉淀剂的生成速率。如 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 作为均匀沉淀剂时， 60°C 以下在酸、碱、中性溶液中并不发生水解；随着温度升高，水解速率开始加快，最初 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 转化成 $\text{NH}_4\text{COONH}_2$ ，然后形成 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ，再分解成 NH_3 、 H_2O 和 CO_2 ，水解生成的 NH_3 、 H_2O 均匀分布于溶液中。随着水解度增加，溶液 OH^- 浓度逐渐增大，在整个溶液中便均匀地生成沉淀。温度越高，沉淀生成量越大。

● 但在较高温度(接近或高于其熔点 132.7°C 时)， $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 会发生副反应生成缩二脲、缩三脲和三聚氰酸等，溶液中 NH_3 的有效浓度反而下降。因此，沉淀反应的温度应选择不超过 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 的熔点温度。

● 反应温度也影响成核和生长速率。

④ 反应时间

- 由于尿素水解随停留时间的增大而增大，因而要得到高的产率，就必须维持一定的反应时间。
- 保持适当的反应时间可使粒度分布相对变窄。
- 反应时间过长，会引起纳米氧化物粒子的再生长，造成粒径分布宽化，

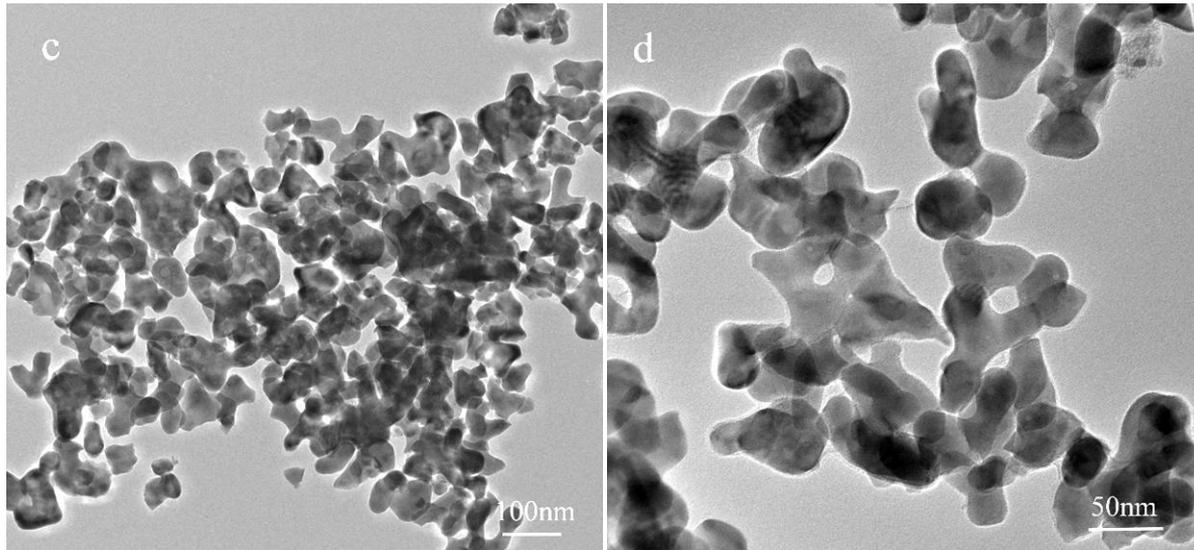
⑤ 煅烧温度和时间

煅烧温度过高、时间过长都会使纳米氧化物粒径增大，所以，在保证沉淀煅烧完全的基础上，煅烧温度越低、时间越短越好。

⑥ 表面活性剂

表面活性剂的用量对纳米微粒的大小影响较大。

- 当表面活性剂加入量过少时，生成的纳米微粒反而大于不加表面活性剂时微粒尺寸。这可能是表面活性剂的用量太少，不足以完全包裹生成的纳米粒子，反而由于表面活性剂的高分子链对微粒的搭桥作用，而使微粒易于接触长大；
- 加入适量的表面活性剂时，对生成的纳米微粒能起到有效的包裹作用，可以防止微粒的聚集长大，从而获得较小的纳米微粒；



尿素为沉淀剂制备LuAG粉体的TEM照片 c: 1000°C, d: 1000°C, 添加HPC)

表 添加HPC前后，粉体在1000°C煅烧2h后的比表面积和晶粒尺寸

沉淀剂		比表面积/m ² ·g ⁻¹	颗粒尺寸/nm
碳酸氢铵	没有HPC	18.98	47.0
	添加HPC	20.67	43.1
尿素	没有HPC	15.19	58.7
	添加HPC	19.57	45.6

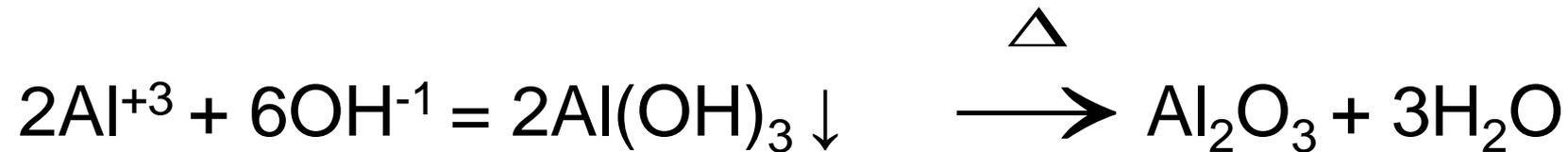
3.4.2 共沉淀法

3.4.2 沉淀法制备超细粉体

定义：利用各种盐类的水溶液与沉淀剂（OH⁻、CO³⁻、SO⁴⁻、C2O²⁻ 等）反应，生成不溶于水的氢氧化物、碳酸盐、硫酸盐、草酸盐等，再将沉淀加热分解得到所需的化合物。

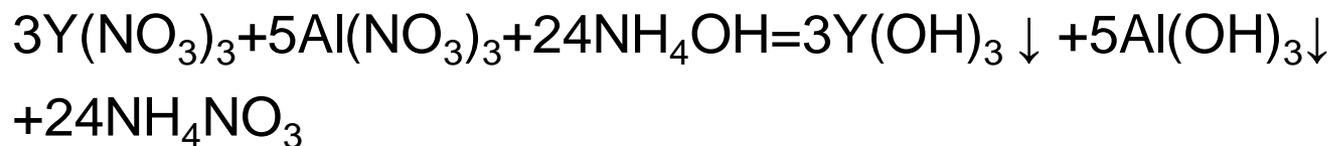
● 反应剂（沉淀剂）

金属离子溶液 \longrightarrow 沉淀 \downarrow

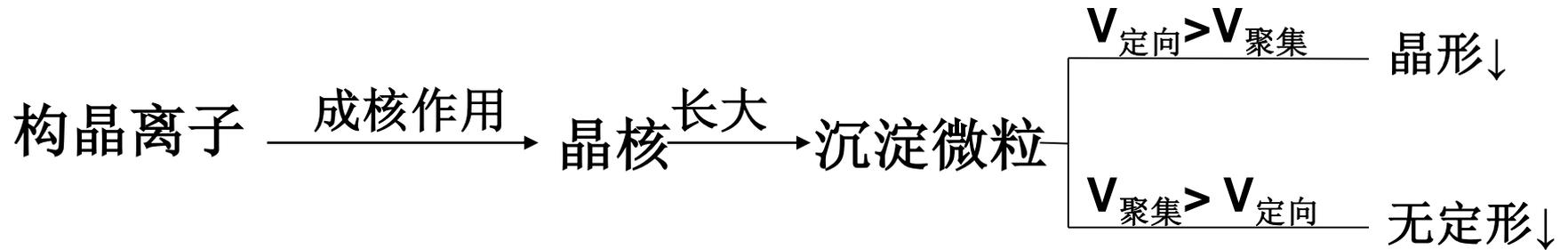


3.4.2 共沉淀法

定义：利用同一沉淀剂，使溶液中含有的两种或两种以上的阳离子一起沉淀下来，生成沉淀混合物或固溶体前驱体，过滤、洗涤、热分解，得到复合氧化物的方法。



一、共沉淀的原理



二、共沉淀法的优缺点：

共沉淀法的优点

1. 成本低
2. 相对容易大批量生产
3. 产品转化率高

缺点： 共沉淀条件苛刻，金属离子性能差异（热力学、动力学）使不同阳离子很难按化学计量比沉淀下来。

★注意选择尽可能使溶度积差别不大的沉淀剂和性能相似的金
属离子，否则会分步沉淀，使沉淀物混合不均匀。

二、共沉淀法的优缺点：

- 为了避免共沉淀法本质上存在的分别沉淀倾向，可以采用提高沉淀剂的浓度的**逆加法**，**激烈的搅拌**等。这些操作只能在某种程度上能防止分别沉淀。
- 在利用共沉淀法添加微量成分时，并没有实现微观程度上的组成均匀性。即共沉淀法在本质上还是分别沉淀，其沉淀物是一种混合物。

二、共沉淀法的优缺点：

◆沉淀反应的加料方式

- 1、**顺加（单注）法**：将沉淀剂加到金属盐溶液中；
特点：随着沉淀剂的耗尽，溶度积小的离子优先析出
- 2、**逆加（单注）法**：将金属盐加到沉淀剂中；
特点：一般沉淀剂过量，从而该方式有利于共沉淀；
- 3、**并加（双注）法**：将盐溶液和沉淀剂同时按比例加到反应器中
特点：沉淀物的组成可比较均匀

三、沉淀法制备微粉的影响因素

沉淀条件不同，后续处理方式不同，得到不同沉淀物，产生不同性能的粉体。

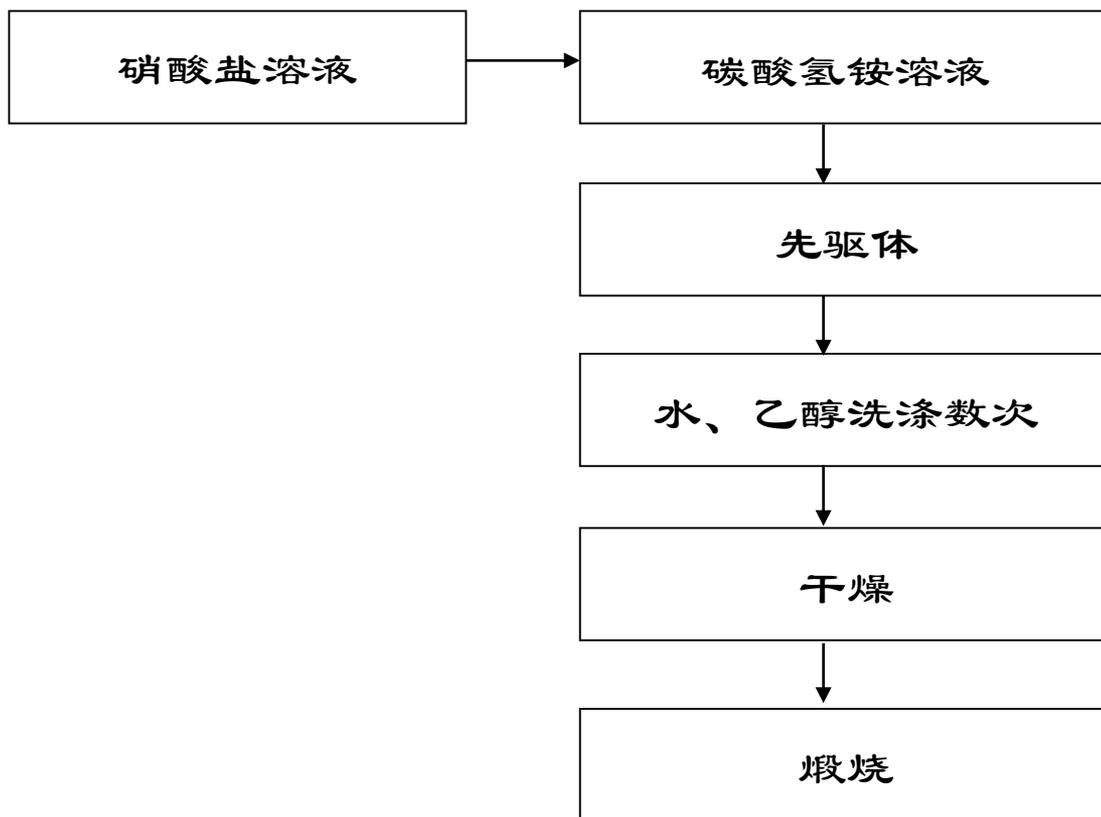
- ◆ 沉淀剂、溶剂的选择
- ◆ 阳离子的化学配比 $3Y(NO_3)_3 + 5Al(NO_3)_3 + 24NH_4OH = 3Y(OH)_3 \downarrow + 5Al(OH)_3 \downarrow + 24NH_4NO_3$
- ◆ （过饱和度相关）金属离子浓度与沉淀剂浓度、不同沉淀物的溶度积、溶液的酸碱度、
- ◆ （成核、长大均相关）温度
- ◆ 加料方式
- ◆ 两种溶液混合的方式和均匀化速率（如搅拌）

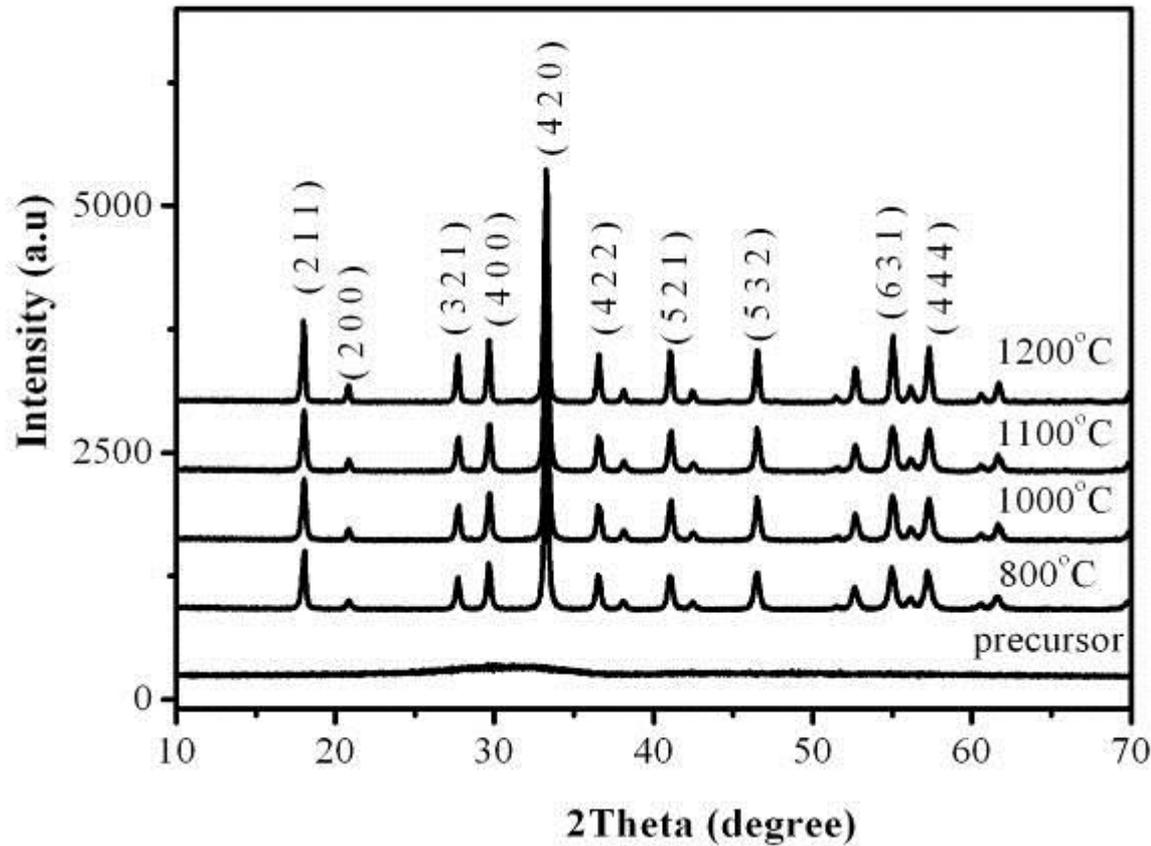
原则：让不同阳离子按照计量比沉淀。

- ◆ 反应副产物的去除方法
- ◆ 固液分离、洗涤和沉淀物的干燥
- ◆ 沉淀物的煅烧（升温程序！）

实例1、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 的制备

共沉淀流程图

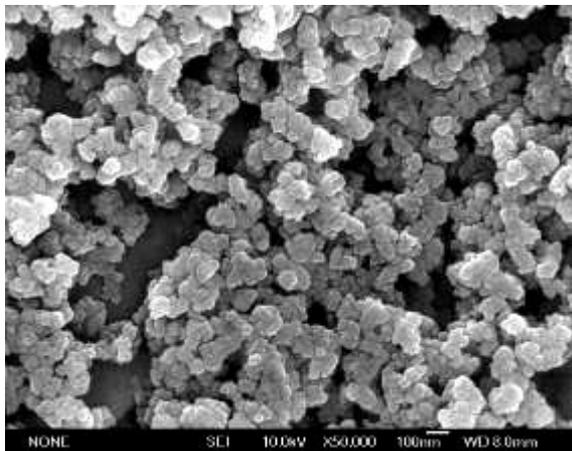




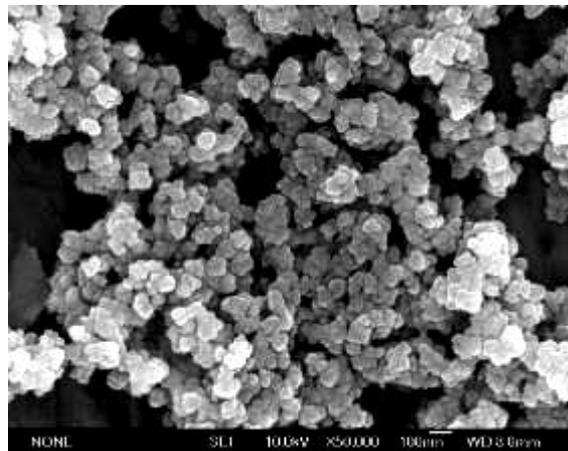
800°C时, 先驱体由无定形态转变为YAG纯相, 随煅烧温度的升高, 结晶进一步完善, 晶粒长大.

煅烧温度对粉体形貌影响

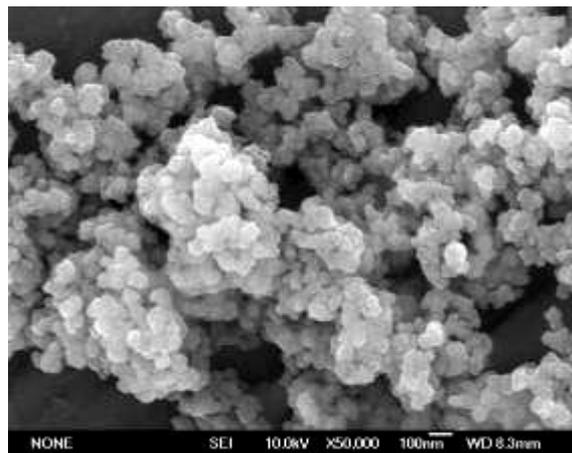
实例1、 $Y_3Al_5O_{12}$ 的制备



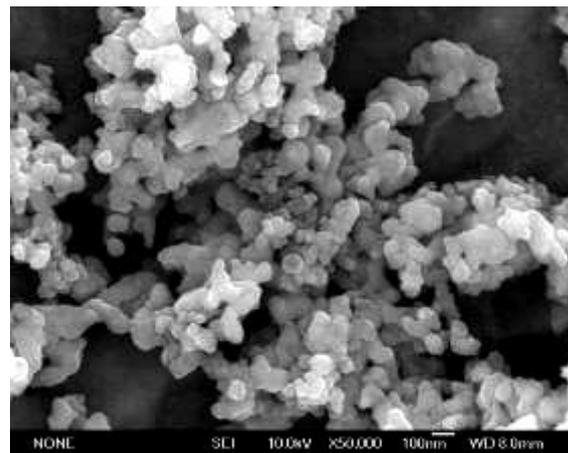
800°C



1000°C



1100°C

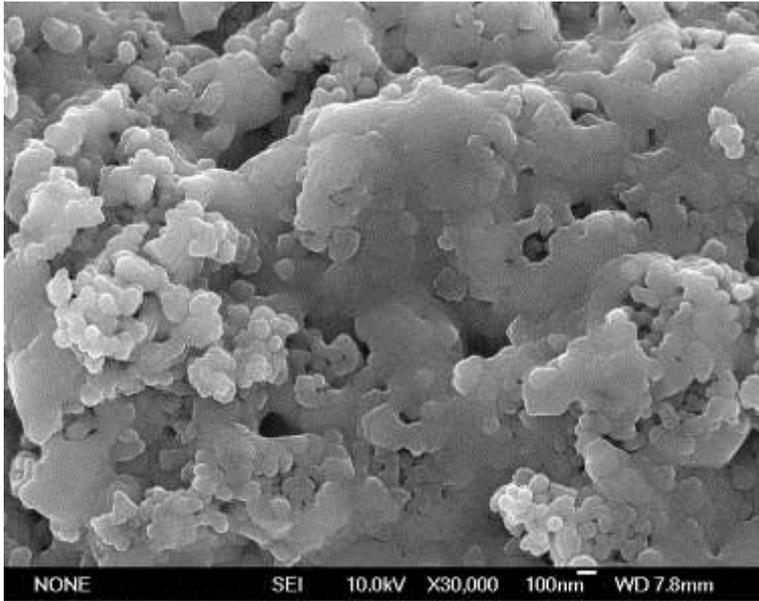


1200°C

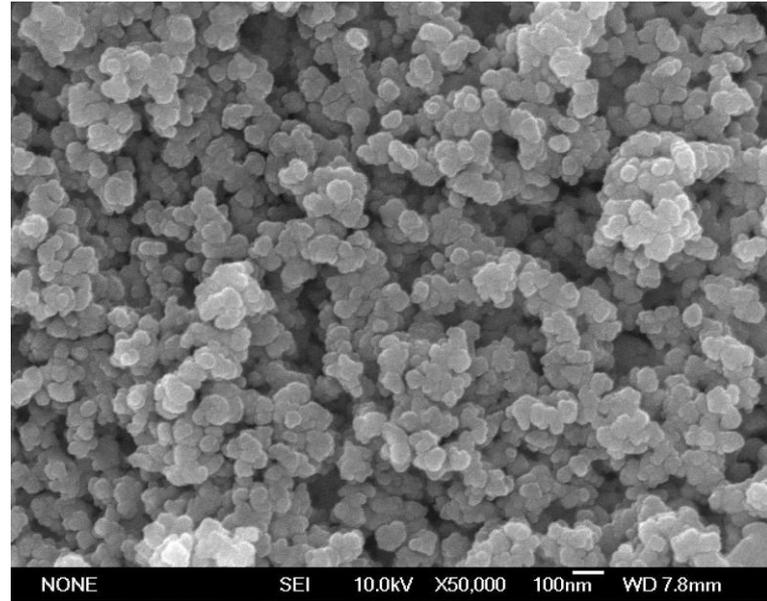
颗粒基本呈球形，颗粒尺寸分布均匀，没有明显团聚存在；随煅烧温度的提高，颗粒长大，在温度高于1100°C时，部分颗粒出现烧结现象。

实例1、 $Y_3Al_5O_{12}$ 的制备

沉淀剂对粉体形貌影响

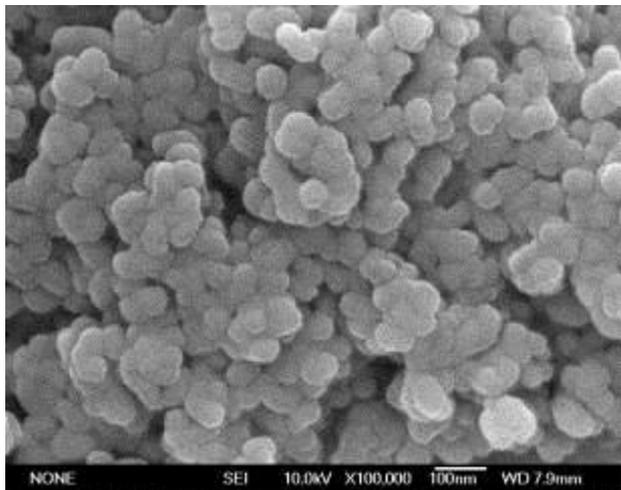


$NH_3 \cdot H_2O$ 作为沉淀剂

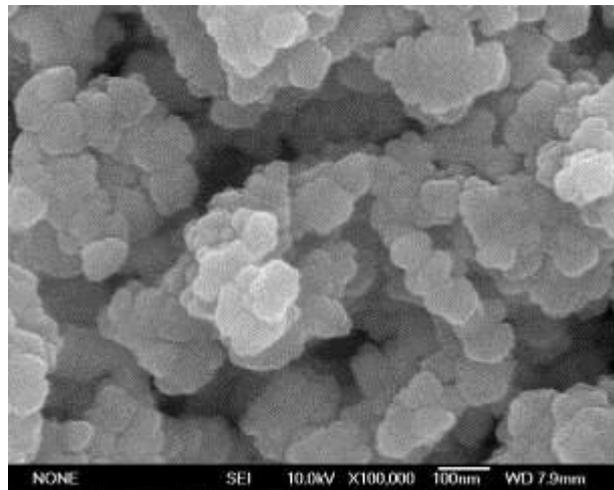


NH_4HCO_3 作为沉淀剂

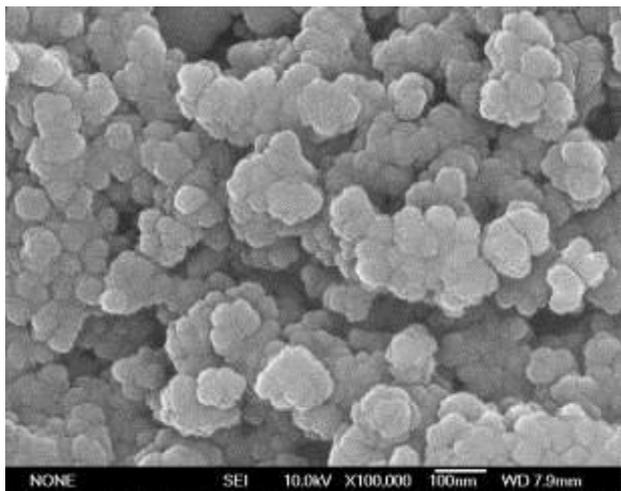
经过 $1000^\circ C$ 煅烧后， $NH_3 \cdot H_2O$ 作沉淀剂所得粉体团聚严重，烧结活性差，而 NH_4HCO_3 作沉淀剂所得粉体为球形，基本无硬团聚，烧结活性好。



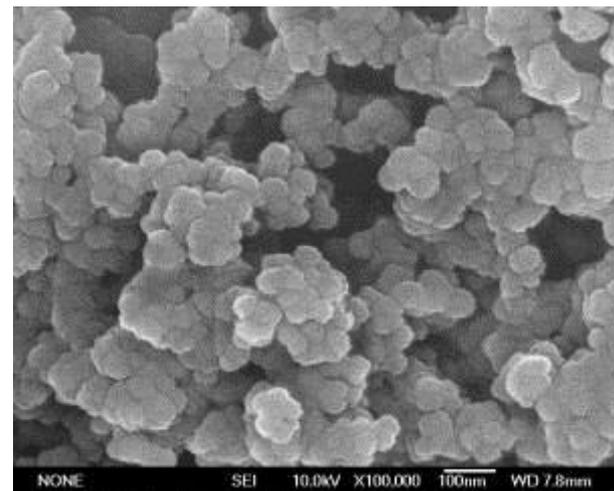
$[Al^{3+}] = 0.05M$



$[Al^{3+}] = 0.15M$



$[Al^{3+}] = 0.30M$

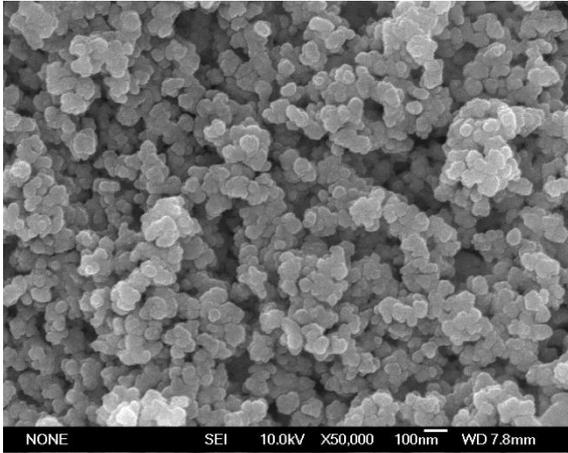


$[Al^{3+}] = 0.50M$

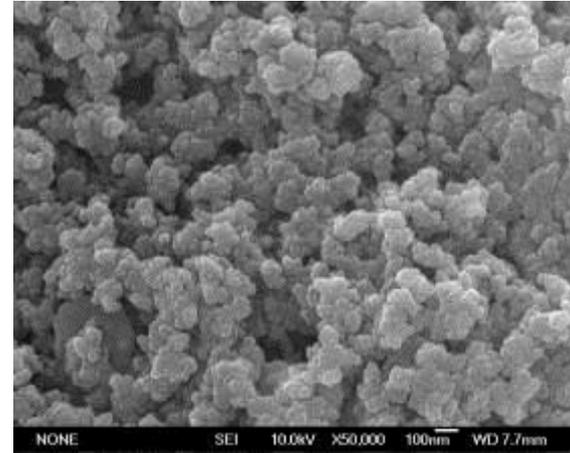
盐溶液浓度对粉体形貌影响不大，颗粒基本为球形，在50 nm左右，无硬团聚。

实例1、 $Y_3Al_5O_{12}$ 的制备

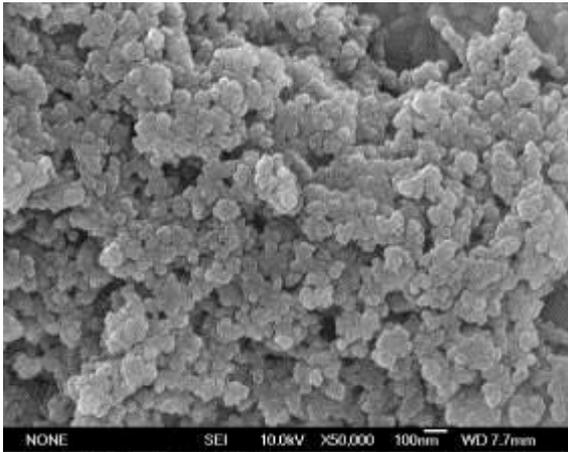
滴定速度对粉体形貌影响



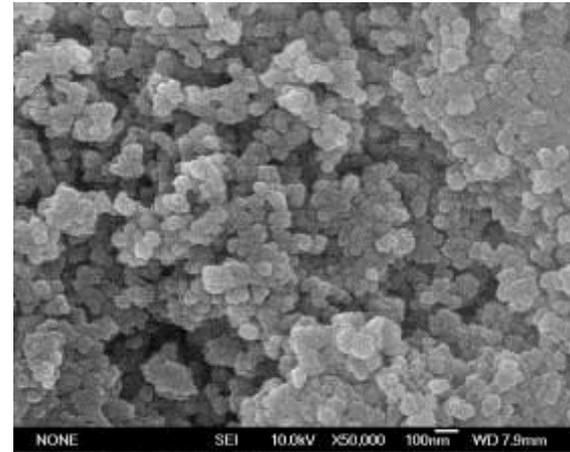
45ml/h



100ml/h



150ml/h

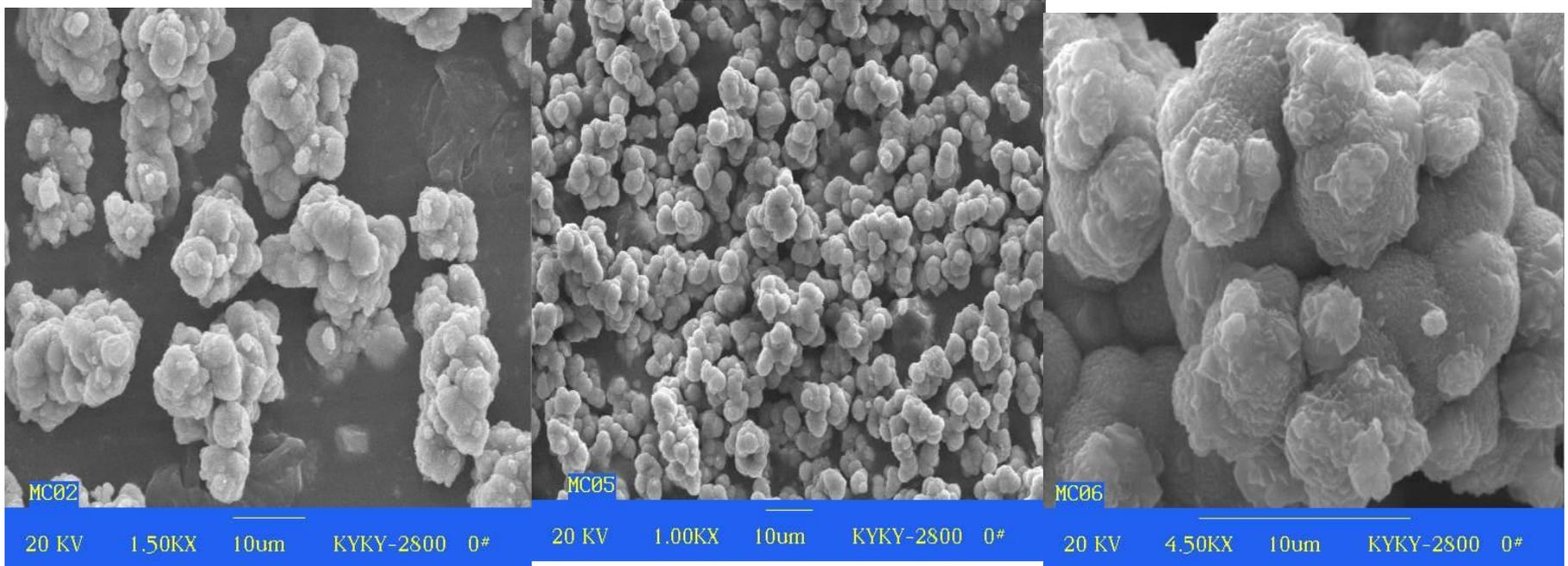


300ml/h

滴定速度对粉体形貌影响不大，颗粒都基本为球形，无硬团聚。

实例2、 MnCO_3 的制备

1.1 沉淀剂滴加方式对粉体形貌的影响



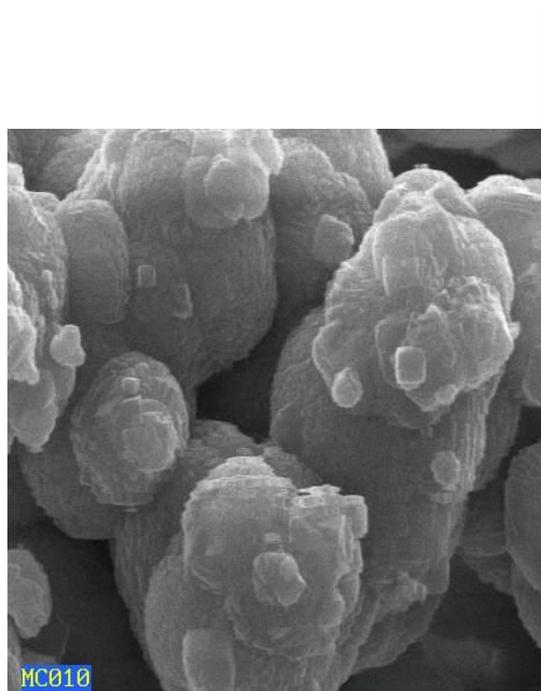
顺加

逆加

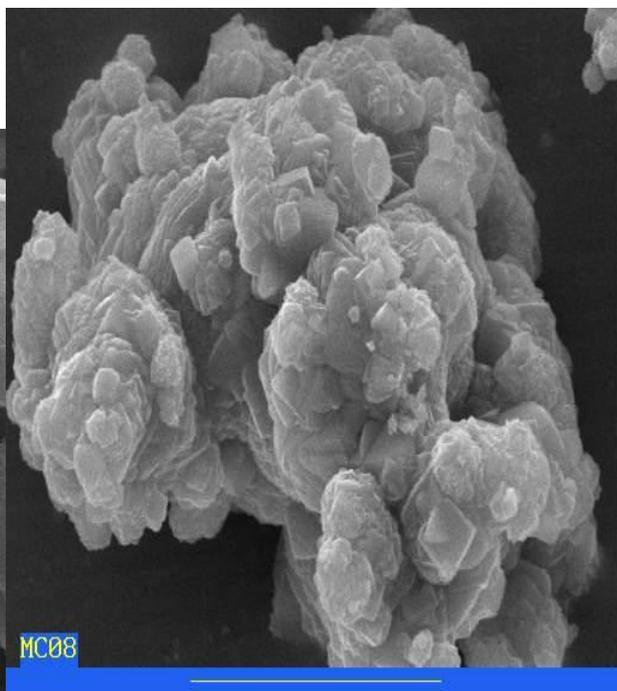
双注加

实例2、 MnCO_3 的制备

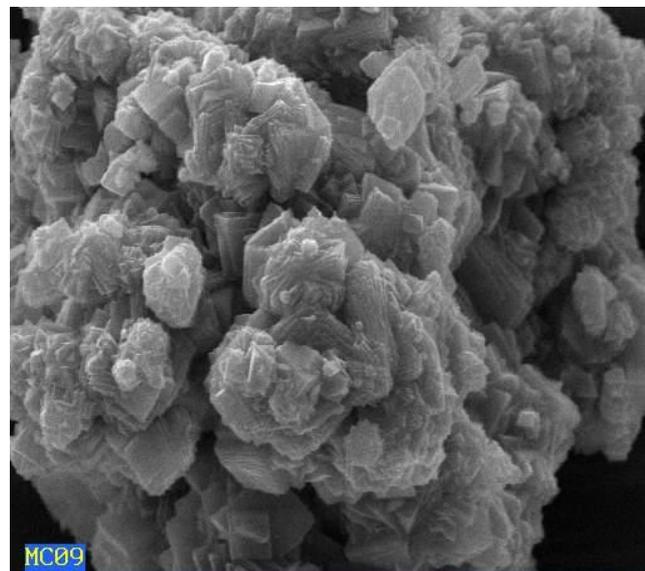
1.2 反应温度对粉体形貌的影响



8°C



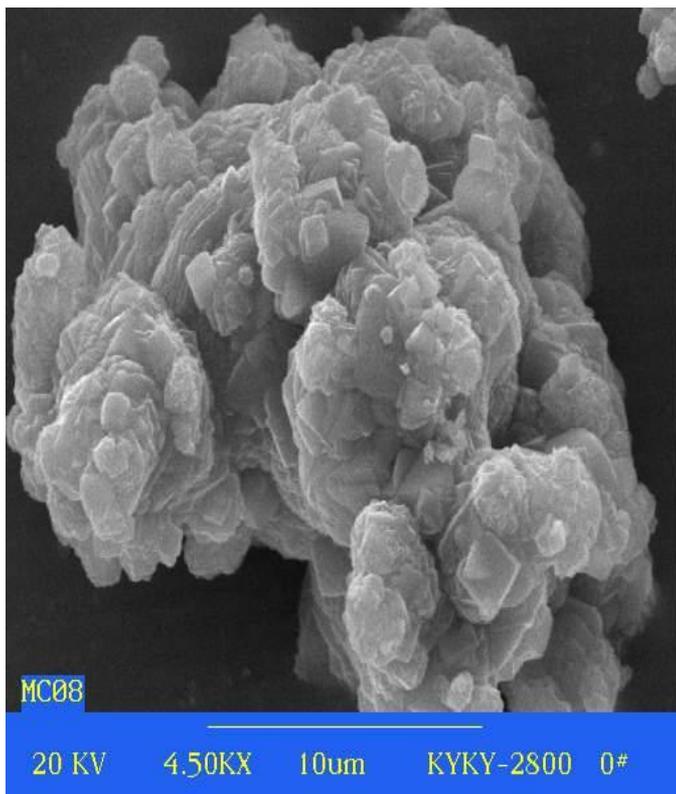
20°C



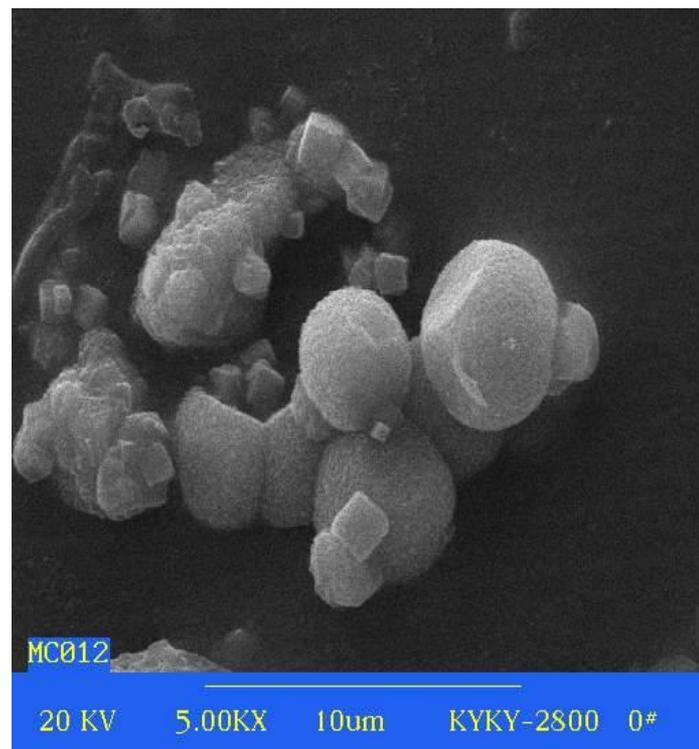
50°C

实例2、 MnCO_3 的制备

1.3 搅拌方式对粉体形貌的影响



搅拌器

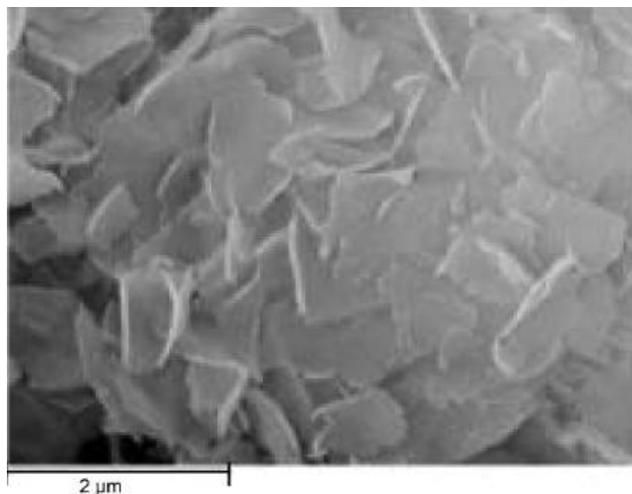
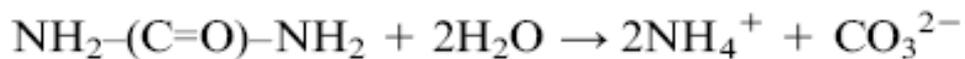


磁子搅拌

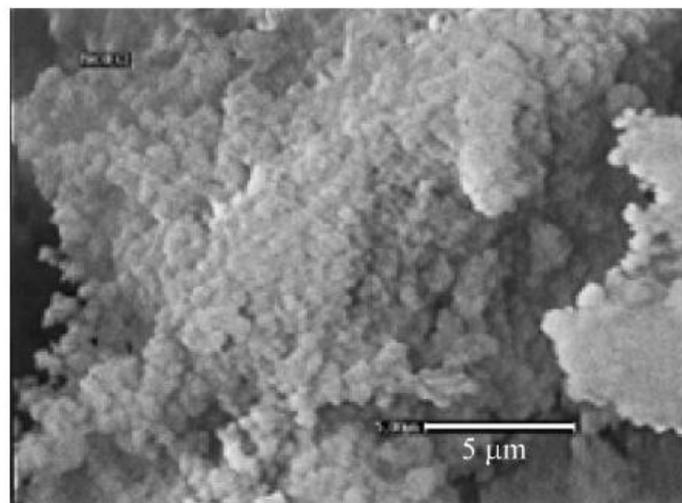
MgAl-CO₃的共沉淀法制备—溶剂的影响



[MgAl-CO₃] synthesized by the urea method in water



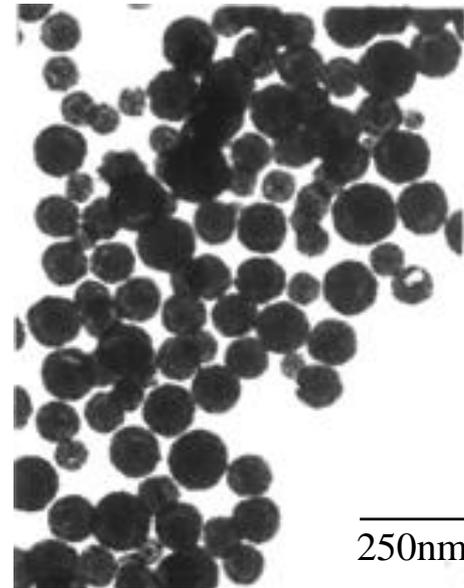
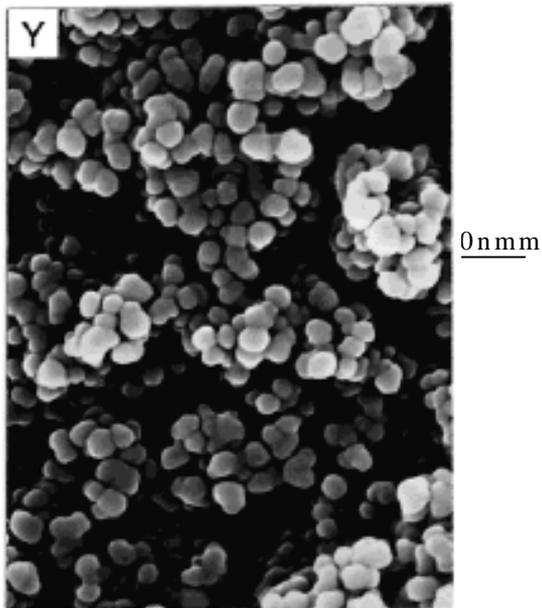
[MgAl-CO₃] in water/ethylene glycol (1/1)



[MgAl-CO₃] in water/ethylene glycol (1/4)

共沉淀和均相沉淀比较

b



a共沉淀法

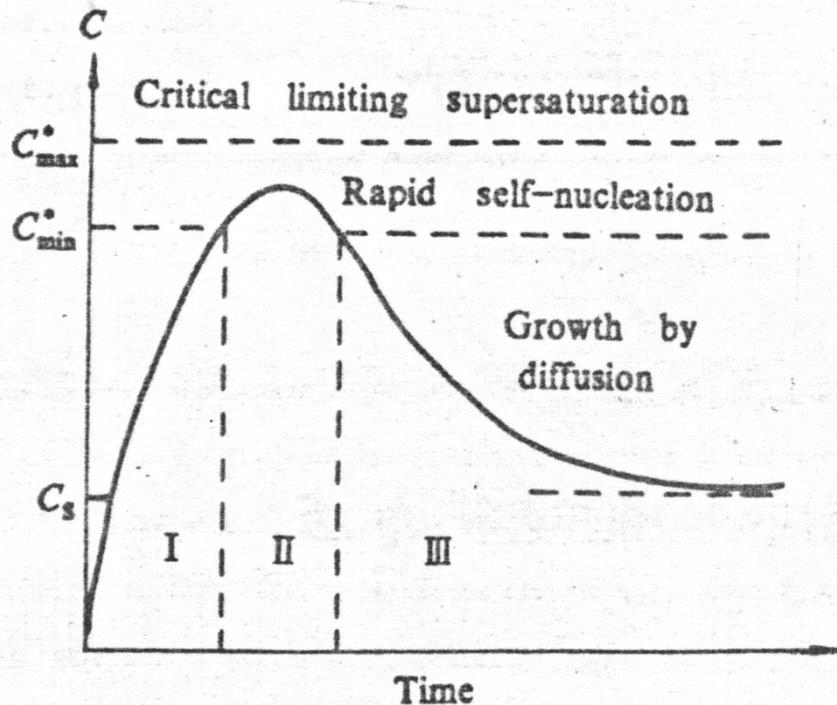
b均相共沉淀法

不同制备方法下CeO₂粉体的形貌

小 结

- 粉体的形貌与粉体的制备工艺密切相关，以沉淀法制备超微粉体时，应注意：
 - 1、沉淀剂的选择
 - 2、反应前驱物及沉淀剂的起始浓度、溶剂、温度，反应时间，**PH**值和搅拌、加入方式
 - 3、粉体的形貌直接影响了粉体的性能。

理论基础-沉淀过程动力学模型(amer model)



I无晶核生成 II成核阶段
III生长阶段

为了从液相中析出大小均一的固相颗粒，必须使成核和生长这两个过程分开。

为使成核与生长尽可能分开，必须使成核速率尽可能高而生长速率适当的慢，应尽可能压缩阶段II。在阶段III必须使浓度低于最低过饱和浓度，以免生成新核。

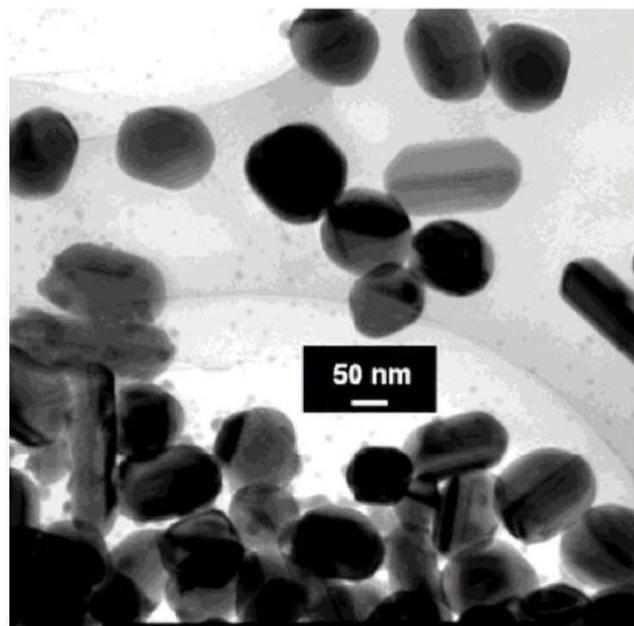
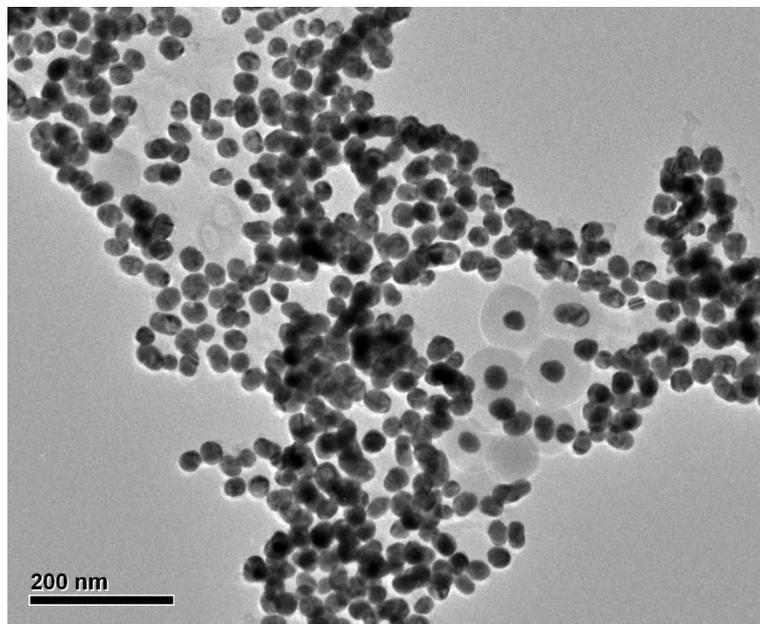
- **Lamer model** 应用实例：银纳米颗粒的制备—用来说明成核和晶粒长大以及反应过程的精细化控制

长过程中聚集所占的比例。如果欲合成小尺寸的粒子，需要前期很高的过饱和度，这个可以通过强的还原剂及高活性的金属离子及金属离子不发生络合，此时形成核的原子所占的比重大，最终粒子的尺寸会较小；欲合成大尺寸的粒子，需要体系的反应速度较慢，导致形成的核数较少，形成核的原子所占的比重较小，这个可以通过弱的还原剂或金属离子发生络合实现。合成大尺寸的粒子也可以通过种子生长法或不断的添加单体实现。

成核要快

- **Lamer model** 应用实例：金、银纳米颗粒的制备—用来说明成核和晶粒长大以及反应过程的动力学控制

还原剂的选择：



柠檬酸钠还原法制备金纳米颗粒 图 1.12 经典的Lee - Meisel 柠檬酸钠还原法合成的银纳米粒子的TEM图。

Lamer model 应用实例：金、银纳米颗粒的制备—用来说明成核和晶粒长大以及反应过程的动力学控制

根据纳米晶生长动力学，如果体系是反应控制，则满足 $\frac{dc}{dt} = -A \cdot e^{-\frac{Ea}{RT}} \cdot [c]^n$

(2.1) 其中 c 是反应物浓度， A 是活化能系数， Ea 是活化能， t 是反应时间， T 是温度， n 是反应级数。可以看出，如果体系是反应控制的话， $\frac{dc}{dt}$ 和 T 是指数关系，而且，粒子生长过程中，尺寸大或者小的粒子生长速度是一样的，如果初始粒子不是单分散的，随着反应进行，大粒子生最终体系仍不是单分散的^[6]。

如果体系是扩散控制，则满足 $\frac{dc}{dt} = -\frac{2rR}{3\eta a_0} \cdot T \cdot (c_b - c_s)$ (2.2) 其中，

r 是粒子扩散球半径， η 是粘度系数， a_0 是粒子尺寸， T 是反应温度， c_s 是粒子处单体浓度， c_b 是溶液相单体浓度，可见，如果体系是扩散控制， $\frac{dc}{dt}$ 和 T 是线性关系。在此体系中，尺寸大的粒子，生长速度越慢，如果初始粒子不是单分散的，随着反应进行，大粒子生长的慢，小粒子生长的快，最终体系会趋近于单分散^[7]。

Lamer model 应用实例：金、银纳米颗粒的制备—用来说明成核和晶粒长大以及反应过程的动力学控制

由于水相柠檬酸钠还原硝酸银体系中，粒子的单分散性差，尺寸分布比较宽，且尺寸可控性较差，而水相柠檬酸钠还原氯金酸体系中，粒子的单分散性好，尺寸可控性好，对此，我们想研究下，两者体系会不会是不同的模型体系？

在 100 mL 体系中，固定氯金酸的浓度为 2.5×10^{-4} M，柠檬酸钠的浓度是 5.0×10^{-4} M，即柠檬酸钠与氯金酸的比是 2: 1，分别做温度是 60°C，70°C，80°C，90°C，99°C 时的单体监测：将含氯金酸的浓度为 2.5×10^{-4} M 的 100 mL 溶液加热至所需温度后，将柠檬酸钠加入，开始计时，分别在不同的反应时间取出部分样品用冰水冷却，并稀释在 1 M HCl/1M NaCl 的强酸强盐的溶液中，放置一段时间后，测紫外吸收光谱，取 314 nm 处的吸收值来计算溶液中氯金酸的单体的浓度。

pH 值为 8.3 条件下，硝酸银的单体监测过程如下：在 100 mL 体系中，固定 AgNO_3 的浓度是 1.0×10^{-3} M，还原剂 Na_3Ct 的浓度是 7.0×10^{-3} M，此时溶液 pH 值为 8.3，分别做温度是 60°C，70°C，80°C，90°C，99°C 的单体检测，将 95 mL 水加热至所需温度后，加入 4 mL 0.17 M 的 Na_3Ct ，待温度稳定后，加入 1 mL 0.1 M 的 AgNO_3 之后计时，在不同的反应时间取出约 1.5 mL 样品用冰水冷却，之后取 400 uL 溶液在 13000 rpm 转速下离心 15min，取上清 200 uL 稀释 20 倍之后，取出 200 uL 加入含 1,10-菲洛啉 (PHEN)，2, 4, 5, 7-四溴荧光素 (TBF) 的醋酸-醋酸钠缓冲溶液 (EPA) 中，之后测紫外-可见吸收光谱，在 550 nm 处的吸收值用来计算溶液中 Ag^+ 的量。

Lamer model 应用实例：金、银纳米颗粒的制备—用来说明成核和晶粒长大以及反应过程的动力学控制

离子浓度 c --反应时间 t 的关系曲线；

求出某一反应时间 t_1 不同温度下(T_1, T_2, T_3, T_4, T_5)的 $(dc/dt)_{t_1}$,

根据(T_1, T_2, T_3, T_4, T_5)的 $(dc/dt)_{t_1}$,做 dc/dt -- T 温度曲线, 线性关系, 则扩散控制; 指数关系, 则浓度控制

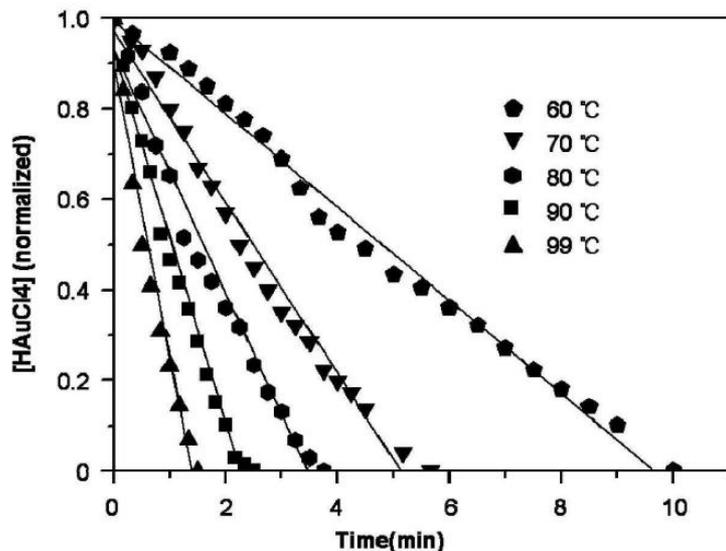


图 2.1 柠檬酸钠与氯金酸比是 2: 1 的不同温度的单体消耗

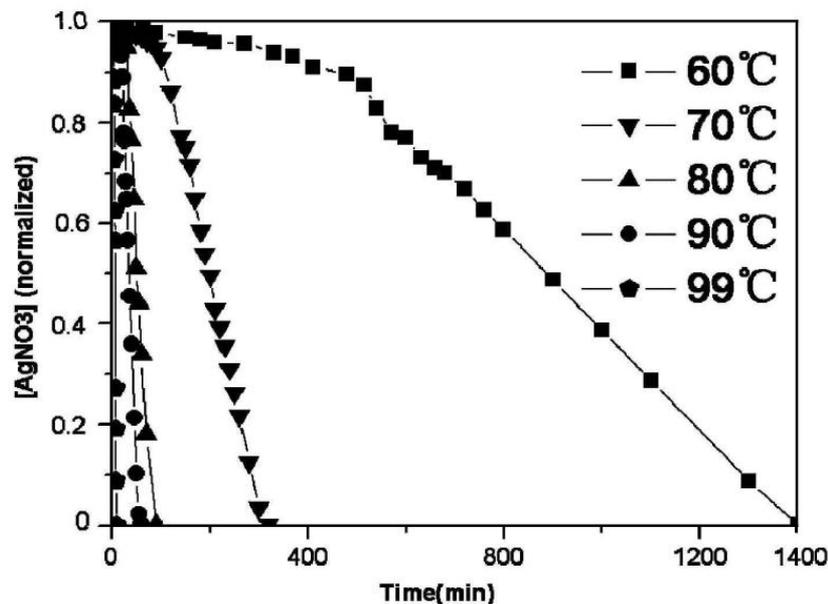


图 2.3 不同温度的 pH 值为 8.3 条件下的柠檬酸钠还原硝酸银的单体消耗

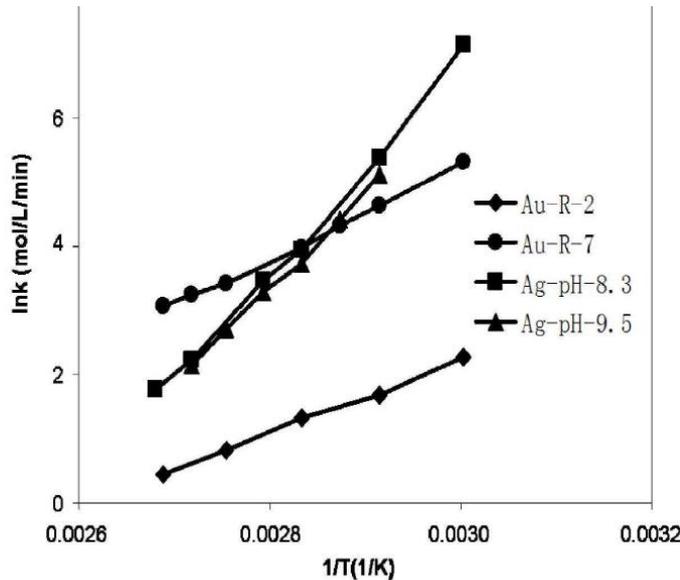
为保证数据可靠性, 可以在不同时间点 t_2, t_3 等做同样处理。

Lamer model 应用实例：金、银纳米颗粒的制备—用来说明成核和晶粒长大以及反应过程的动力学控制

似。对此，我们选择反应速度保持不变的一段，对其求导，计算出的数用 k 表示。

k 与 T 的关系曲线及 $\ln k$ 与 $1/T$ 的函数曲线如图 2.5 和 2.6。

根据 2.1 方程，可以得出，如果体系是反应控制，则满足 $\ln k$ 与 $1/T$ 成线性关系，而根据 2.2 方程，如果体系是扩散控制，则满足 k 与 T 成线性关系，比较图 2.5 和 2.6，可以发现， $\ln k$ 与 $1/T$ 明显呈线性关系，说明，所有以上体系都是反应控制模型。由于 $-\ln k = E_a/RT$ ，根据此公式可以计算出上述不同条件的反应活化能 E_a ，如表 1.1 所示。



猜测不成立

图 2.6 柠檬酸钠与氯金酸比例是 2: 1 和 7: 1 以及 pH 分别为 8.3 和 9.5 条件下的柠檬酸钠还原硝酸银的 $\ln k$ 与 $1/T$ 的函数曲线

- **Lamer model** 应用实例：银纳米颗粒的制备—用来说明成核和晶粒长大以及反应过程的精细化控制

如何获得粒度分布均匀的单分散银纳米颗粒？

于生物医学领域的进一步应用。而球形银纳米粒子水相合成普遍采用的方法是硼氢化钠还原和柠檬酸钠还原。但是由于硼氢化钠是强还原剂，其活性较难调控，合成的粒子在 10 nm 以下；而柠檬酸钠的活性较弱，合成的粒子较大，且单分散性较差，通过调节柠檬酸钠活性而调控尺寸的效果也不很理想。而种子生长法，虽然能够调控尺寸，但过程较繁琐且条件不易控制。与硼氢化钠和柠檬酸钠相比，抗坏血酸的还原活性介于两者之间，且活性可调性大，有望实现单分散球形银纳米粒子的尺寸调控。

Lamer model 应用实例：金、银纳米颗粒的制备—用来说明成核和晶粒长大以及反应过程的动力学控制

表 1.1 不同反应条件活化能

不同 反应条件	0.25mM HAuCl ₄ R=2	0.25mM HAuCl ₄ R=7	AgNO ₃ 1 mM pH=8.3	AgNO ₃ 1 mM pH=9.5
E _a (J/mol)	59894	47556	137679	121866

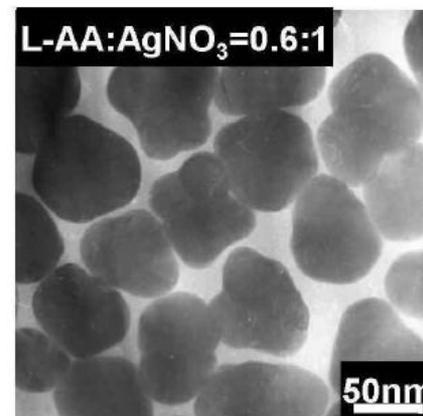
由表一可以看出，在水相柠檬酸钠还原硝酸银体系中，活化能明显大很多，也就是说反应不易进行，前期成核速度太慢，反应过程中不是一次成核，而是多次成核，又由于体系是反应控制，前期粒子的多分散性会导致最终粒子分布宽，由于粒子的尺寸不均一，体系多次成核，最终粒子的尺寸调控也较难进行。

Lamer model 应用实例：金、银纳米颗粒的制备—用来说明成核和晶粒长大以及反应过程的动力学控制

欲获得尺寸可控的单分散的银粒子，需要用较强的还原剂，使体系避免多次成核，为此，我们比较了几种比较强的还原剂，其优缺点如下：

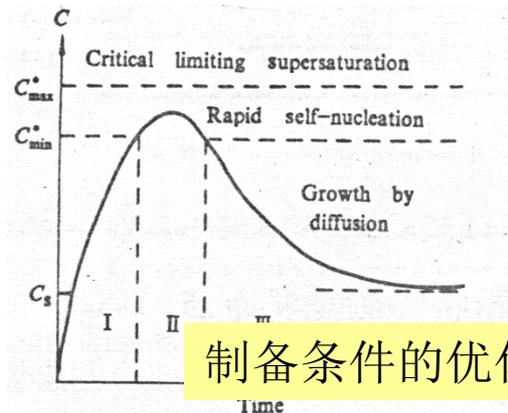
表 1.2 部分较强还原剂比较

还原剂	hydrazine	hydroxylamine	Ascorbic acid
还原电位	-0.09	-1.42	-0.06
对比	既是还原剂，又充当配体，体系较复杂	一般以盐酸盐形式存在，含有Cl，会与硝酸银络合，严重降低反应速度	还原能力适中，合适



可以发现：抗坏血酸是比较合适的还原剂，我们选择它来做水相还原 AgNO_3 的还原剂。

Lamer model 应用实例：银纳米颗粒的制备—用来说明成核和晶粒长大以及反应过程的精细化控制



- ✓ 应尽可能压缩阶段II---成核要快
 - ✓ 在阶段III必须使浓度低于最低过饱和浓度，以免生成新核
- 一次成核是形成单分散粒子的必要条件。

反应要够快

制备条件的优化:

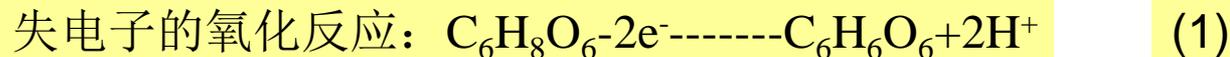
一般核数及核的尺寸取决于反应的电动势、温度、反应物、配体的浓度及溶剂的性质。

一个过渡金属粒子的经典反应为： $M^{n+} + n e^{-} \longrightarrow M^0$ (2), 相应的还原

剂的还原反应为： $X^m - n e^{-} \longrightarrow X^{m-n}$ (3), 由于反应的 ΔG 必须有利,

才能使反应进行, 对于此氧化还原反应过程, 可以用溶液的电动势 E 来反映, 如

抗坏血酸在水中非常容易溶解, 其半反应式为:

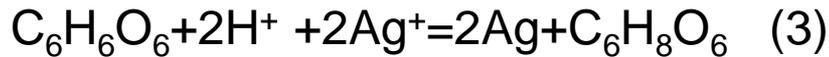


- **Lamer model** 应用实例：银纳米颗粒的制备—用来说明成核和晶粒长大以及反应过程的精细化控制

制备条件的优化：



(1)+(2):



若反应（2）电动势大于0.06V，则反应（3）能顺利进行

电动势 是错的，G与电动势关系式，写出来

还原剂还原金属粒子的电动势 $E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{X^m}}{c_{m^+} \cdot c_{X^{m-n}}}$ (5)，将半反

热力学上可行

应式（5）代入，可得 $E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6} \cdot [\text{H}^+]^2}{c_{m^+} \cdot c_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6}}$ (6)，由此，可以得出在抗

坏血酸还原体系，体系的电动势随着氢离子的浓度增大而减小，即抗坏血酸还原活性随着 pH 值升高增强。因此，可以通过改变溶液的 pH 值来调控体系的成核与生长。

电动势和活化能及反应速度什么关系？

Lamer model 应用实例：银纳米颗粒的制备—用来说明成核和晶粒长大以及反应过程的精细化控制

如图 2.8 是不同抗坏血酸与硝酸银比例下 Ag^+ 的消耗曲线。当其比例在理论计量比之下即 0.5:1 时，随着其比例的降低，单体消耗速度逐渐变慢，且不同比例下差别较大。而比例在 0.5:1 之上时，随着比例的增大，单体消耗速度逐渐变快，且速度差别较小。这个可能是由于抗坏血酸的浓度达到一定程度后，其

制备条件的优化：
抗坏血酸（还原剂）和硝酸银（氧化剂）比例

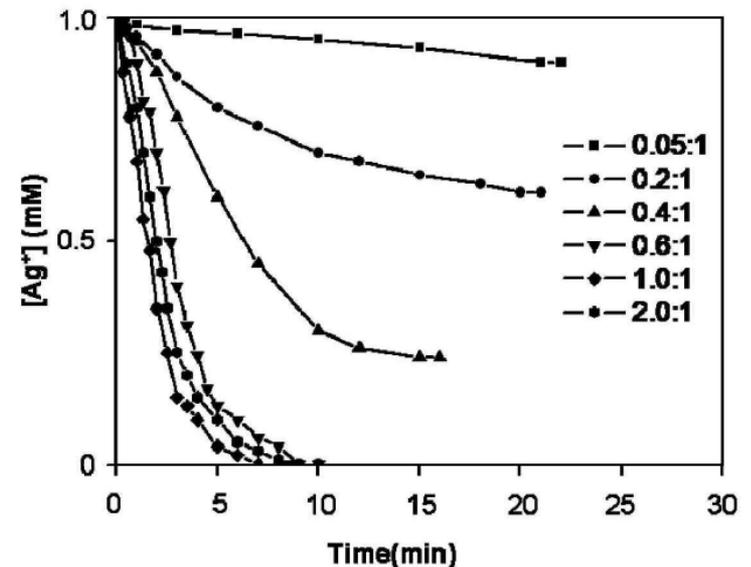


图 2.8 不同抗坏血酸与硝酸银比例下，单体消耗曲线

LaMer model 应用实例：银纳米颗粒的制备—用来说明成核和晶粒长大以及反应过程的精细化控制

还原能力与浓度的关系不大。根据 LaMer 模型，可以知道，在固定反应温度及配体和溶剂的情况下，粒子的尺寸取决于体系形成的核数，即体系的反应速度。因此，对于抗坏血酸与硝酸银的比例分别是 0.6: 1, 1.0: 1, 2.0: 1 的反应，粒子的尺寸应该差别不大。图 2.9 显示这三个比例下的粒子尺寸分别是 63 nm, 62nm, 62 nm, 很好了证实我们的猜想。可见，当单体完全被抗坏血酸还原的情

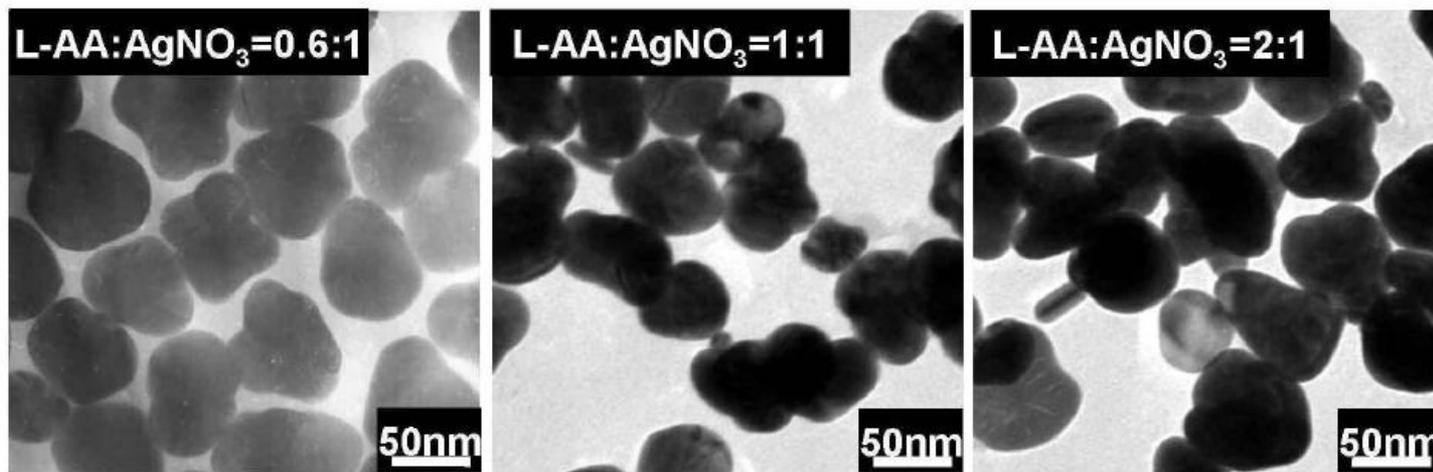


图 2.9 抗坏血酸与硝酸银比例分别为 0.6: 1, 1: 1, 2: 1 条件下，粒子的透射电镜照片

制备条件的优化：
抗坏血酸（还原剂）和硝酸银（氧化剂）比例

Lamer model 应用实例：银纳米颗粒的制备—用来说明成核和晶粒长大以及反应过程的精细化控制

通过改变体系 pH 值控制银纳米粒子尺寸

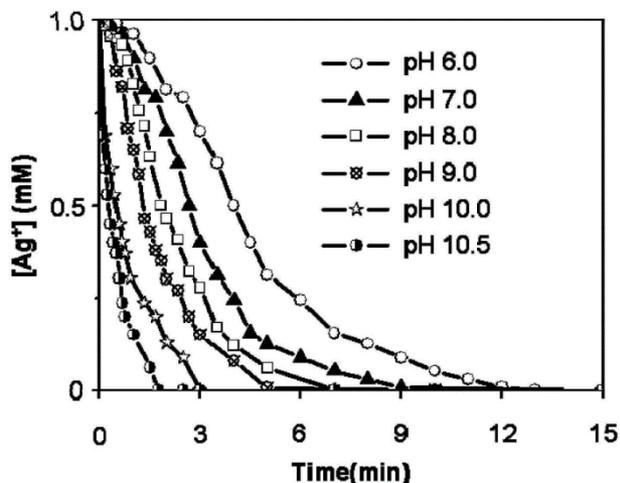
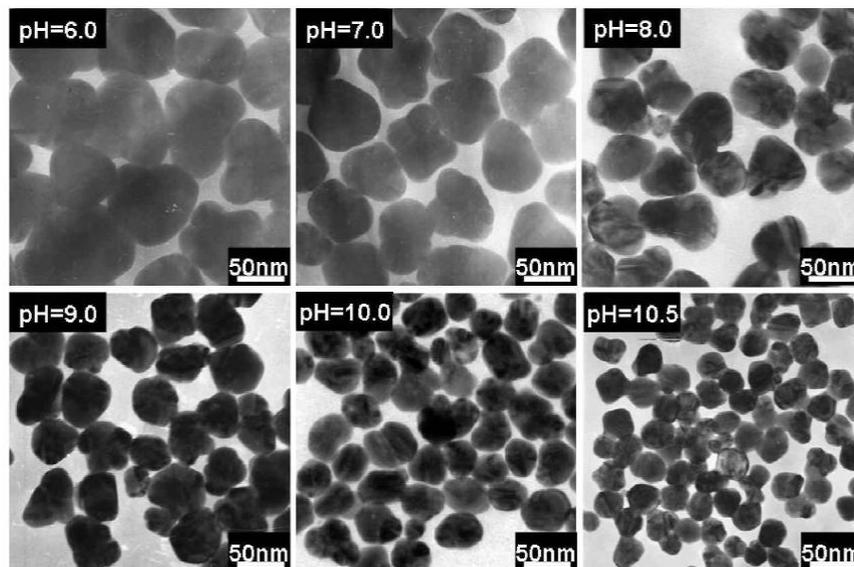
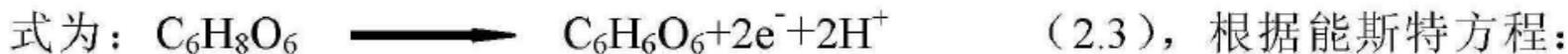


图 2.12 pH 值分别为 6.0, 7.0, 8.0, 9.0, 10.0, 10.5 条件下的 30 °C 水浴中的单体消耗曲线



抗坏血酸的活性随着 pH 值的升高而增强的理论依据是：抗坏血酸的半反应



$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{C_6H_6O_6} \cdot [H^+]^2}{c_{C_6H_8O_6}} = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{C_6H_6O_6}}{c_{C_6H_8O_6}} - \frac{RT \ln 10}{nF} pH \quad (2.4)$$

，这说明

抗坏血酸的电位随着 pH 值的增大逐渐减小，即越负，活性越大。

思考题

- 从 dc/dt 曲线上，怎样判断成核结束、晶粒开始长大？
- 有无其他方式？

动力学和热力学相结合---物理化学

反应速率、成核速率、生长速率分别计算并比较

电动势和活化能及反应速度什么关系？

lamer模型详细解释？