

文章编号: 1004 - 0609(2004)10 - 1741 - 06

超临界流体干燥法(SCFD)制备纳米级铜粉^①

张敬畅, 朱分梅, 曹维良

(北京化工大学 现代催化研究所, 北京 100029)

摘要: 采用均相溶液化学还原法与超临界流体干燥法相结合的组合技术, 制备了高纯度、高分散性、高抗氧化性的立方晶系纳米级铜粉。通过考察反应体系 pH 值、反应物配比、无水硫酸铜浓度、反应温度、分散剂对反应速度及产物粒径的影响, 得出最佳工艺条件是: pH 值为 2, 无水硫酸铜与次亚磷酸钠的摩尔比为 1: 1.3, 无水硫酸铜浓度为 0.2 mol/L, 采用复合非离子型分散剂, 反应温度为 50 ℃, 反应时间为 2 h。经超临界流体干燥制得的纳米铜粉用 IR、TEM、XRD 进行了表征。结果表明, 粉体颗粒为球形, 粒径约为 25 nm; 与普通干燥法比较, 超临界流体干燥法实现了粉体干燥与表面改性一步完成。最后, 讨论了纳米铜粉对润滑油摩擦学性能的影响。

关键词: 超临界流体干燥法; 纳米铜粉; 化学还原法; 摩擦学性能

中图分类号: TF 123.2; TB 383

文献标识码: A

Preparation of nano sized copper powder by supercritical drying technique

ZHANG Jing-chang, ZHU Fen-mei, CAO Wei-liang

(Graduate School of Modern Catalyst,

Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: High stable and dispersive nanosized copper particles with spherical shape and average size of 25 nm were produced by combining the chemical reduction method with supercritical fluid drying technique. The optimum process conditions selected by test was found as follows: pH value is 2, the molar ratio of CuSO_4 to NaH_2PO_2 is 1.3, the concentration of CuSO_4 is 0.2 mol/L, reaction temperature is 50 ℃, reaction time is 2 h, using multiplex non ionic dispersant. The copper powders gotten at the best conditions were characterized by transmission electron microscopy, X-ray powder diffraction and infrared ray microscopy. Moreover, the tribology property of lubricating oil containing the nanocopper powder was also discussed.

Key words: supercritical fluid drying technique; nanosized copper; chemical reduction; tribology

纳米材料所具有的奇异性能已引起了科学家的广泛重视^[1]。纳米铜粉是重要的工业原料, 在造催化剂^[2]、高级润滑油^[3, 4]、导电胶^[5, 6]等领域有着广阔的应用前景。目前制备金属纳米微粒的方法有物理法和化学法两类, 物理法有机械粉碎法、电弧放电法、金属原子蒸气沉积法等; 化学法有微乳液法、 γ -射线辐照法、热解法、均相溶液化学还原法

等。均相溶液化学还原法因具有工艺流程短、设备简单、投资少、便于工业化等优点而受到重视。超临界流体干燥技术是近年来发展起来的化工新技术^[7], 通常与溶胶-凝胶法相结合, 是目前获得气凝胶的有效途径^[8, 9], 先后有人应用超临界干燥法制备了粒径小、比表面积大、样品纯度高的 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 ZrO_2 和 SiO_2 等^[10-12], 然而采用超临界流

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20076004); 高等学校博士点基金资助项目(2000001005)

收稿日期: 2004 - 02 - 20; 修订日期: 2004 - 05 - 25

作者简介: 张敬畅(1944 -), 女, 教授。

通讯作者: 曹维良, 教授; 电话: 010 - 64434904; E-mail: caowl@mail.buct.edu.cn

体干燥技术制备纳米单质金属粒子的研究工作还未曾见有报道。本文作者采用均相溶液化学还原法与超临界流体干燥法相结合的组合技术,成功制得了具有高纯度、高分散性、高抗氧化性的立方晶系纳米级铜粉,并用 IR、TEM、XRD 对其进行了表征,得到了一些很有意义的结论,为解决纳米铜粉的团聚与抗氧化性问题以及实现纳米铜粉的工业化生产开创了一条新的途径。

1 实验

1.1 纳米铜粉的制备

称取一定量分散剂放入 250 mL 三口瓶中,加入一定体积的去离子水,加热搅拌条件下溶解,冷却后在通氢气并不断搅拌的情况下先后加入一定体积一定浓度的硫酸铜溶液和次亚磷酸钠溶液,待溶液混合均匀,再用体积比 1:20(98% 浓硫酸:去离子水)的硫酸调节 pH 至一定值,然后以 5 °C/min 速度升温至指定的温度,恒温下至反应完全,结束,冷却,离心分离,用去离子水充分洗涤,再用无水乙醇置换产物中的水分,然后采用普通干燥法(常温下自然干燥)或超临界流体干燥法干燥,得到产物。

超临界流体干燥法步骤如下:用无水乙醇置换出产物中的残留水分后将其移入高压釜内,用无水乙醇作抽提溶剂,氮气为环境气氛,在乙醇超临界状态(262 °C, 8.5 MPa)下保持恒温恒压 30 min,然后在恒温条件缓慢释放液体,待压力降到常压后,通氮气缓慢降温,冷却后即制得产品。

1.2 纳米铜粉的表征

采用日本 HITACH-800 型透射电子显微镜观察粉体的形貌和颗粒大小。采用日本理学公司 D/MAX2500VB2+ X 射线衍射仪进行粉体的物相分析,分析条件为: Cu K α 线,波长为 1.540 56 Å,管压 40.0 kV,管流 200 mA。除特别注明外,产物粒径均按照谢乐公式计算得到。

采用德国布鲁克公司 VECTER 22 傅立叶变换红外光谱仪进行粉体结构分析,分析条件为:分辨率大于 0.5 cm $^{-1}$,扫描速度 20 次/s,扫描范围 400 ~ 4 000 cm $^{-1}$,样品以 KBr 压片。

1.3 摩擦磨损试验

将制得的纳米铜粉用超声波分散法分散于 15W-40/SF 汽油机油中,然后在波兰生产的 T-11 高温摩擦磨损试验机上进行试验。实验温度为室温,

载荷为 40 N,时间为 1 500 s;试验材料:下试样块为 45 $^{\#}$ 钢,上试样采用直径为 3.175 cm 的 45 $^{\#}$ 钢调质。

2 结果与讨论

2.1 pH 值的优化

在 CuSO $_4$ 浓度为 0.1 mol/L、 $x(\text{NaH}_2\text{PO}_2):x(\text{CuSO}_4) = 1:3$ 、反应温度为 60 °C 的溶液中加入 1 $^{\#}$ 离子型分散剂,浓度为 0.05 mol/L,采用超临界流体干燥法干燥,考察 pH 值对反应速度及产物纳米铜粒子粒径的影响,其结果见表 1。

表 1 pH 值对反应速度及产物粒径的影响

Table 1 Effect of pH value on reaction rate and size of products

pH	Time of reaction start/min	Time of reaction finish/h	Size of product/nm
1	4	2(unfinished)	42
1.5	4	0.25	42
2	12	1	43
3	140	3	44
4	660	12	40

Time record begins after pH reaches the given value.

由表 1 可知,pH 值对产物粒径影响较小,而对反应速度的影响很大。随着 pH 值的减小,反应速度明显加快。当 pH 为 1.5 时,4 min 就发生化学反应,0.25 h 反应结束,反应进行得很快;而当 pH 值为 4 时,11 h 后才出现反应现象,反应速度明显下降,因此 pH 值低对反应有利。

然而 pH 值也不能太低,因为随着游离 H $^+$ 浓度的增加,会发生下列反应,产生 P 和 H $_2$ PO $_3^-$,使 H $_2$ PO $_2^-$ 的利用率降低。



这在实验中已经得到证明,因为当 pH 值降到 1 时,反应 2 h 后,滤液仍有明显的铜离子颜色,反应进行不完全,由此可见,pH 值为 2 最好。

2.2 反应物配比的优化

pH 值为 2,其它条件与 2.1 节相同,考察次亚磷酸钠与硫酸铜摩尔比对反应速度及产物纳米铜粒子粒径的影响,其结果见表 2。

由表 2 可知,次亚磷酸钠与硫酸铜摩尔比对产物纳米铜粒子粒径的影响很小,而反应速度随着次

表 2 次亚磷酸钠与硫酸铜摩尔比对
反应速度及产物粒径的影响

Table 2 Effect of molar ratio of NaH_2PO_2 to
 CuSO_4 on reaction rate and size of products

$x(\text{NaH}_2\text{PO}_2)/$ $x(\text{CuSO}_4)$	Time of reaction start/min	Time of reaction finish/h	Size of product/nm
1	8	4(unfinished)	42
1.3	7	2	42
1.5	6	1.5	46
2	6	1	43
3	4	0.25	42

Time record begins after pH reaches the given value.

亚磷酸钠量的增加而加快。当摩尔比为 3 时, 反应 0.25 h 就结束; 而当摩尔比为 1 时, 到达反应终点的时间明显延长。实验中发现, 反应进行了 4 h 后滤液中还有 Cu^{2+} 离子颜色。当摩尔比等于 1.3, 反应 2 h 后, 滤液观察不到 Cu^{2+} 颜色, 因此选定次亚磷酸钠与硫酸铜摩尔比为 1.3。

2.3 硫酸铜浓度的优化

$x(\text{NaH}_2\text{PO}_2):x(\text{CuSO}_4) = 1:1.3$, 其它条件与 2.2 节相同, 考察硫酸铜浓度对反应速度及产物纳米铜粒子粒径的影响, 其结果见表 3。

表 3 硫酸铜浓度对反应速度及产物粒径的影响

Table 3 Effect of concentration of $x(\text{CuSO}_4)$
on reaction rate and size of products

$c(\text{CuSO}_4)/$ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	Time of reaction start/min	Time of reaction finish/h	Size of product/nm
0.05	10	2	36
0.1	7	2	42
0.2	6	2	40
0.3	6	2	43
0.4	5	2	46
0.6	4	2	57

Time record begins after pH reaches the given value.

由表 3 可知, 硫酸铜浓度对反应速度的影响很小, 而对纳米铜粒子粒径的影响较大。当硫酸铜浓度为 0.05 mol/L 时, 铜粒子粒径为 36 nm; 当硫酸铜浓度为 0.1~0.3 mol/L 时, 粒径保持在 40~43 nm, 变化比较平缓; 而当浓度为 0.6 mol/L 时, 粒径迅速增大到 57 nm。这是因为纳米颗粒从液相中析出可以分为两个阶段, 第一个阶段是成核, 这个阶段有一个最低成核浓度; 第二个阶段是核成长, 这个阶段与产物粒子的过饱和度有关。当硫酸铜浓

度很低时, 此浓度对产物形成核已有足够的过饱和度和, 但由于成核后, 溶液中 Cu^{2+} 浓度过低, 核的成长速度受到限制, 因而产物粒径较小。当硫酸铜浓度增加到某一合适的值时, 例如 0.1~0.3 mol/L, 导致爆炸式成核, 即在很短时间内形成大量晶核, 成核后, 溶液中 Cu^{2+} 浓度很小, 因而核的长大受到限制, 此时, 得到的产物粒径也相对较小。但进一步增加硫酸铜浓度, 例如 0.6 mol/L, 一方面由于成核后, 溶液中 Cu^{2+} 浓度仍有利于核的长大, 另一方面, 由于形成的晶核太多, 容易发生团聚, 因而粒径又逐渐变大。因此, 综合考虑后, 选定硫酸铜为 0.2~0.3 mol/L。

2.4 反应温度的优化

CuSO_4 浓度为 0.2 mol/L, 其它条件与 2.3 节相同, 考察反应温度对反应速度及产物纳米铜粒子粒径的影响, 其结果见表 4。

表 4 反应温度对反应速度及产物粒径的影响

Table 4 Effect of reaction temperature on
reaction rate and size of products

Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Time of reaction finish/h	Size of product/ nm
40	4	42
50	2	40
60	2	42
70	1.5	43
80	1	50

Time record begins after pH reaches the given value.

由表 4 可知, 当温度高于 50 $^{\circ}\text{C}$ 时, 随着温度的升高, 产物粒径变大。实验中发现, 当温度高于 60 $^{\circ}\text{C}$ 时, 反应产物易发生团聚现象, 产物粒径分布很不均匀, 肉眼就能看见大片铜粒子产生, 而当温度低于 40 $^{\circ}\text{C}$ 时, 反应速度明显变慢。因此, 选定温度 50 $^{\circ}\text{C}$ 为最佳。

2.5 分散剂的优化

温度为 50 $^{\circ}\text{C}$, 其它条件与 2.4 节相同, 考察分散剂对产物粒径、堆积密度及收率的影响, 其结果见表 5。

由表 5 可知, 非离子型分散剂的效果好于离子型分散剂, 得到的纳米铜粒子粒径较小, 堆积密度小。

由表 5 还可以看出, 非离子型的 3[#] 分散剂与 4[#] 分散剂相比, 3[#] 分散剂对产物的分散性较好, 堆积密度小, 收率较高; 4[#] 分散剂则能得到粒径较小

表 5 分散剂对产物粒径、堆积密度及收率的影响

Table 5 Effect of dispersant on size, bulk density and yield of products

Dispersant	Size/ nm	Bulk density/ (g·mL ⁻¹)	Yield/ %
1# (ionic)	40	2.67	60.50
2# (ionic)	38	2.77	64.12
3# (nonionic)	30	0.64	78.68
4# (nonionic)	22	1.51	72.01
1# + 3#	40	1.91	69.57
3# + 4#	25	0.58	80.15

的产物，但其软团聚严重，表现在堆积密度相对较高。将两种分散剂结合后，在协同效应下得到了分散性好、粒径较小、收率较高的产物。因此，选择 3# 分散剂与 4# 分散剂结合的复合分散剂作为反应体系的分散剂最好。

2.6 超临界流体干燥法 (SCFD) 与普通干燥法 (CDT) 的比较

在 pH 值为 2、无水硫酸铜与次亚磷酸钠的摩尔比为 1: 1.3、无水硫酸铜浓度为 0.2 mol/L、反应温度为 50 °C、采用 3# 与 4# 分析剂结合的复合分散剂、反应时间为 2 h 的相同工艺条件下，比较 SCFD 和 CDT 两种干燥方法对纳米铜粉的影响。

2.6.1 TEM 分析

采用不同干燥方法得到的纳米铜粉的透射电镜照片如图 1 所示。图 1(a) 所示为普通干燥法制得的纳米铜粉在透射电镜下的形貌，可见粉体团聚十分严重；而经超临界流体干燥技术制得的粉体分散性很好，无团聚，粒子为球形，粒径在 25 nm 左右(见图 1(b))，与前面讨论中谢乐公式的计算结果相一致。这是因为在超临界条件下，超临界流体既具有气体性质，又具有液体性质，气-液界面消失，表面张力不复存在。在这种条件下抽提溶剂，可防止颗粒的长大与团聚，使粉体在保持原微粒孔径结构的条件下得以干燥^[13, 14]，而采用普通干燥法时溶剂不具备超临界流体的这种性质，在干燥过程中，粒径长大，孔结构发生塌陷导致粉体团聚。

2.6.2 XRD 分析

图 2 所示分别为采用普通干燥法和超临界流体干燥法制得的纳米铜粉 XRD 谱。由图 2(a) 可知，普通干燥法制得的产物主要是属于立方晶系的铜，三个最强峰的晶面间距依次为：2.09 Å (1 1 1)、1.81 Å (2 0 0)、1.28 Å (2 2 0)，并含有微量的立方

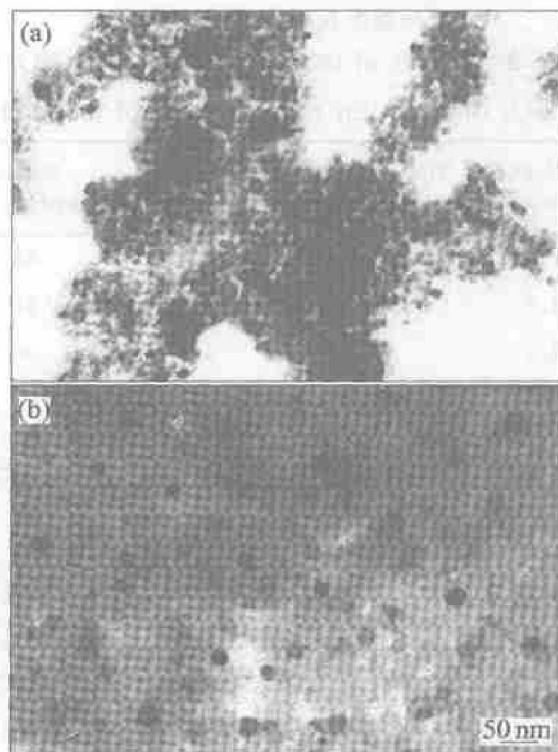


图 1 采用不同干燥方法制得的产物的 TEM 照片
Fig. 1 TEM images of products obtained by different drying techniques
(a)—CDT; (b)—SCFD

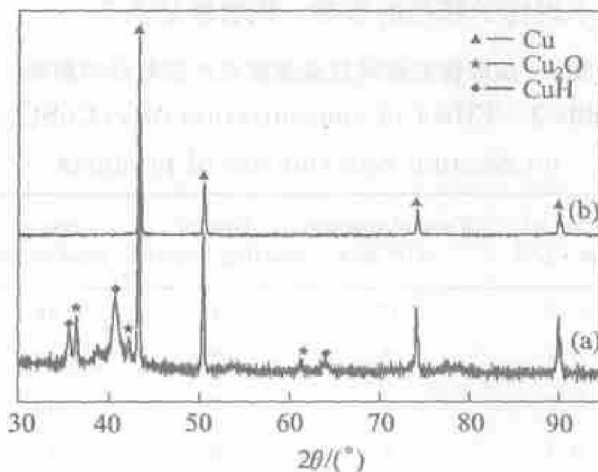


图 2 由不同干燥方法得到的产物的 XRD 谱图
Fig. 2 XRD patterns of products obtained by different drying techniques
(a)—CDT; (b)—SCFD

晶系的 Cu₂O，对应三个最强峰的晶面间距依次为：2.47 Å (1 1 1)、2.14 Å (2 0 0)、1.51 Å (2 2 0)。此外，还含有一种物质，该物质对应三个最强衍射峰的晶面间距依次为 2.22 Å、2.52 Å 和 1.45 Å，与属于六方晶系的 CuH 的三个最强峰的晶面间距 2.22 Å (1 0 1)、2.53 Å (1 0 0)、1.46 Å (1 1 0) 比较接近，而在次磷酸和氢气存在条件下，还原 Cu²⁺ 制得

CuH 是可能的。因此, 这种物质最有可能是 CuH。

由图 2(b) 可知, 经乙醇超临界流体干燥制备所得的产物为纯净的单质 Cu。这是因为乙醇本身是一种还原剂^[15, 16], 而 CuH 不稳定, 因此采用超临界干燥法时, 在高温高压条件下, 乙醇将 Cu₂O 还原成 Cu, 同时 CuH 发生分解生成单质 Cu。

2.6.3 IR 分析

图 3 所示为由超临界流体干燥法制得的粉体的红外光谱。图 3 中 3449 cm⁻¹ 处出现的峰代表 O—H 反对称伸缩振动, 1 637 cm⁻¹ 处出现的峰代表 H—O—H 的弯曲振动, 1 096 cm⁻¹ 处出现的峰代表 C—O 和 C—C 的伸缩振动, 465 cm⁻¹ 处出现的峰代表 Cu—O 的伸缩振动。这说明在超临界干燥过程中, 铜粉表面原子吸附的羟基与醇发生了缩合反应, 生成 Cu—OCH₂CH₃, 使得铜粉的表面原子受到乙氧基的保护, 从而具有很好的稳定性, 并具疏水性。这已由所制得的粉体放置两个月后仍未被氧化、粉体不能被水浸润却能被润滑油浸润的事实得到了很好的证明, 同时也说明超临界流体干燥法能够实现粉体干燥与表面改性一次完成。

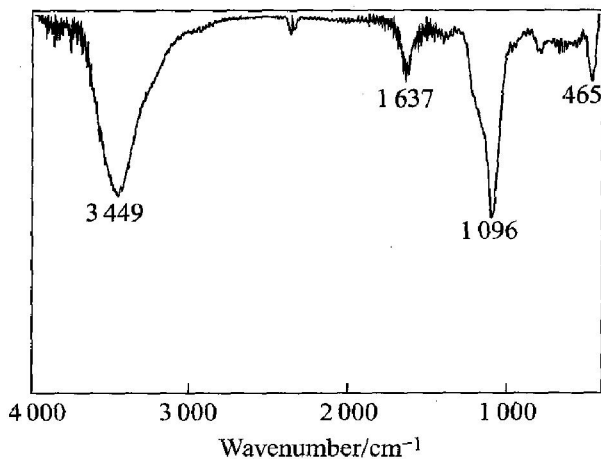


图 3 由超临界干燥法制得的产物的红外谱图

Fig. 3 IR spectrum of product obtained by supercritical fluid drying technique

2.7 纳米铜粉对润滑油摩擦学性能的影响

图 4 所示为含 0.1% 纳米铜粉的 15W-40/SF 润滑油与 15W-40/SF 基础油的摩擦力对比曲线。摩擦系数 $\mu = N/P$, 其中 N 为平均摩擦力, P 为载荷, 40 N。由图 4 可知, 15W-40SF 基础油的摩擦系数约为 0.087, 含纳米铜粉的 15W-40/SF 润滑油的摩擦系数减少到 0.062, 下降了 29%。

图 5 所示为含 0.1% 纳米铜粉的 15W-40/SF 润滑油与 15W-40/SF 基础油的磨损位移对比曲线。

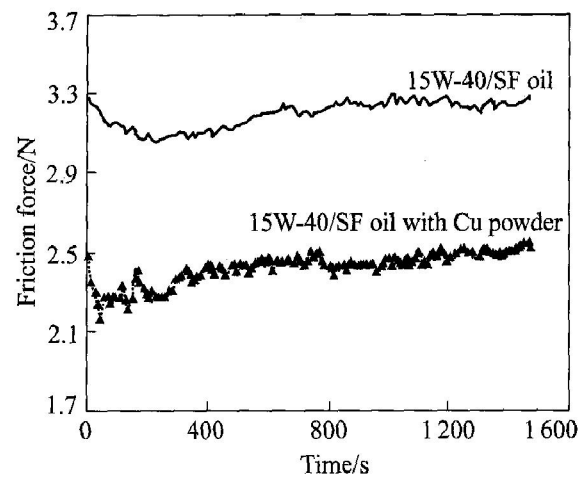


图 4 含纳米铜粉润滑油与基础油的摩擦力变化曲线

Fig. 4 Variation curves of friction force and friction time with different lubricating oils

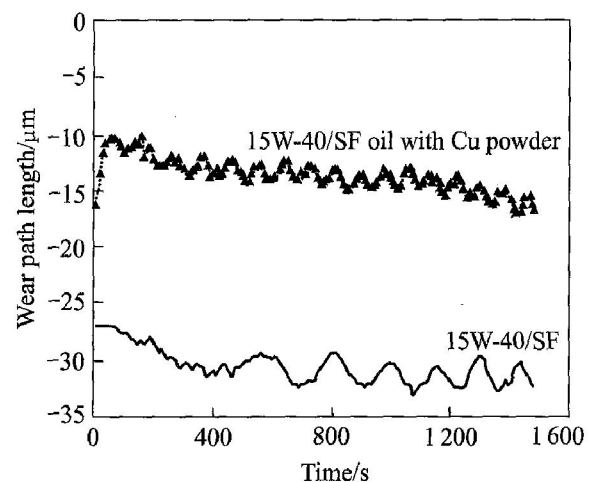


图 5 含纳米铜粉润滑油与基础油的磨损位移变化曲线

Fig. 5 Variation curves of wear path length and friction time with different lubricating oils

从图 5 可以看出, 15W-40/SF 基础油的磨损位移约为 -30 μm, 而含纳米铜粉的 15W-40/SF 润滑油的磨损位移下降到 -12.5 μm, 减少了 58%。由此可知, 纳米铜粉能够很好地改善润滑油的摩擦学性能。

3 结论

- 1) 采用均相溶液化学还原法与超临界流体干燥法相结合的组合技术, 能够制得高纯度、高分散性、高抗氧化性的立方晶系纳米级铜粉, 粒径约为 25 nm。
- 2) 在次亚磷酸钠还原无水硫酸铜的反应体系中, 制备纳米铜粉的最佳工艺条件是: pH 值为 2,

反应温度为 50 ℃, 无水硫酸铜与次亚磷酸钠的摩尔比为 1: 1.3, 无水硫酸铜浓度为 0.2~ 0.3 mol/L, 采用二组分复合非离子型分散剂, 反应时间为 2 h, 结合超临界流体干燥。

3) 采用超临界乙醇干燥法制得的纳米级铜粉粒径小, 具有表面亲油性, 将纳米铜粉添加到润滑油中, 能明显改善润滑油的摩擦学性能。

REFERENCES

[1] 魏智强, 温贤伦, 王 君, 等. 阳极弧等离子体制备镍纳米粉[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(5): 1136 - 1140.
WEI Zhī-qiang, WEN Xiān-lun, WANG Jun, et al. Preparation of Ni nanopowders by anodic arc plasma[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(5): 1136 - 1140.

[2] 陈克正, 张志琨, 崔作林, 等. 纳米铜粒子催化乙炔聚合产物的 IR 表征[J]. 高分子学报, 2000(2): 180 - 183.
CHEN Ke-zheng, ZHANG Zhī-kun, CUI Zuō-lin, et al. IR characterization of products of acetylene polymerization over nano-Cu particles[J]. Acta Polymerica Sinica, 2000(2): 180 - 183.

[3] ZHOU Jing-fang, YANG Jiān-jun, ZHANG Zhī-jun, et al. Study on the structure and tribological properties of surface-modified Cu nanoparticles[J]. Mater Res Bull, 1999, 34(9): 1361 - 1367.

[4] Tarasov S, Kolubaev A, Belyaev S, et al. Study of friction reduction by nanocopper additives to motor oil[J]. Wear, 2002, 252: 63 - 69.

[5] 林 硕, 吴年强, 李志章. 铜系复合涂料导电稳定性的研究[J]. 功能材料, 1999, 30(3): 288 - 289.
LIN Shuo, WU Nián-qiang, LI Zhī-zhang. Study on the conductivity stability of copper-filled composite paint[J]. Journal of Functional Materials, 1999, 30(3): 288 - 289.

[6] 路庆华, 和田弘. 新型导电胶的研究(1)[J]. 功能材料, 1997, 28(5): 546 - 649.
LU Qīng-hua, Wada H. Study on a new type of conductive paste(I) [J]. Journal of Functional Materials, 1997, 28(5): 546 - 649.

[7] Twari P H, Hunt A J, Lofftus K D. Ambient temperature supercritical drying of transparent silica aerogels[J]. Mater Lett, 1985, 3(9 - 10): 363.

[8] 任 慧, 丁一刚, 吴元欣, 等. 超临界流体技术在超微粒子制备中的应用[J]. 开发与应用, 2001(9): 30 - 32.

REN Hui, DIN Yī-gang, WU Yuan-xin, et al. Application of supercritical fluid technology in making ultra micron [J]. Development and Application, 2001(9): 30 - 32.

[9] 李志义, 李 岳, 丁信伟. 超临界流体在超细粉体制备中的应用[J]. 化学工业与工程技术, 2000, 21(4): 6 - 12.
LI Zhī-yi, LI Yue, DING Xin-wei. Application of supercritical fluid in micropowder formation [J]. Chemical Industry and Engineering Technique, 2000, 21(4): 6 - 12. .

[10] 张敬畅, 高玲玲, 曹维良. 纳米 TiO₂-SiO₂ 复合光催化剂的超临界流体干燥法制备及其光催化性能研究[J]. 无机化学学报, 2003, 19(9): 934 - 940.
ZHANG Jing-chang, GAO Līng-līn, CAO Wēi-liang. A study on the preparation and photocatalytic properties of TiO₂-SiO₂ nanocomposite photocatalyst by supercritical fluid drying[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2003, 19(9): 934 - 940.

[11] 甘礼华, 李光明, 岳天仪, 等. 超临界干燥法制备 Fe₂O₃-SiO₂ 气凝胶[J]. 物理化学学报, 1999, 15(7): 588.
GAN Lī-hua, LI Guāng-míng, YUE Tiān-yi, et al. Preparation of Fe₂O₃-SiO₂ aerogels by supercritical drying technique[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 1999, 15(7): 588.

[12] Zhang J C, Gao L L, Cao W L. Synthesis and characterization of TiO₂-CeO₂ nanocomposite by supercritical fluid drying [J]. J Rare Earth, 2003, 21(Suppl) : 134 - 137.

[13] Hu Z S, Dong J X, Chen G X, et al. Preparation of nanometer copper borate with supercritical carbon dioxide drying[J]. Powder Technology, 1999, 102(2): 171 - 176.

[14] 张敬畅, 曹维良, 于定新, 等. 超临界流体干燥法制备纳米级 TiO₂ 的研究[J]. 无机材料学报, 1999, 14(1): 39 - 35.
ZHANG Jing-chang, CAO Wēi-liang, YU Dīng-xīn, et al. Preparation of TiO₂ ultrafine powder in terms of SCFD technique[J]. Journal of Inorganic, 1999, 14(1): 39 - 35.

[15] Ayyappan S, Snnivasa Gopalan P, Subbanna G N, et al. Nanoparticles of Ag, Au, Pd, and Cu produced by alcohol reduction of the salts[J]. J Mater Res, 1997, 12(2): 398 - 401.

[16] Fievet F, Fievet-Vincent F, Lagier J P, et al. Controlled nucleation and growth of micrometre-size copper particle prepared by the polyol process[J]. J Mater Chem, 1993, 3(6): 627 - 632.

(编辑 何学锋)