

纳米材料

制备与改性

陈永 编著



万卷出版公司

纳米材料制备与改性

Preparation and Modification of Nanomaterials

陈 永 编著

 万卷出版公司

© 陈 永 2008

图书在版编目 (CIP) 数据

纳米材料制备与改性 / 陈永著. —沈阳: 万卷出版公司, 2008.7

ISBN 978-7-80759-114-6

I. 纳… II. 陈… III. ①纳米材料—制备 ②纳米材料—改性 IV.

TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 096730 号

出版发行: 万卷出版公司

(地址: 辽宁省沈阳市和平区十一纬路 29 号 邮编: 110003)

印刷者: 辽宁广播电视报社印刷厂

经销者: 全国新华书店

幅面尺寸: 889mm×1194mm 1/32

字 数: 297 千字

印 张: 10.5

版 次: 2008 年 7 月第 1 版 2008 年 7 月第 1 次印刷

责任编辑: 刘铁丹

装帧设计: 贺忠彬

责任校对: 曹 锋

版式设计: 贺忠彬

ISBN 978-7-80759-114-6

定 价: 25.00 元

联系电话: 024-23284442

邮购热线: 024-23284454

传 真: 024-23284448

E-MAIL: vpc@mail.lnpgc.com.cn

网 址: <http://www.chinavpc.com>

内 容 提 要

纳米材料的制备和改性是纳米科技的重要内容。本书在广泛收集国内和国际最新文献的基础上,以纳米材料制备为出发点,重点介绍纳米材料的制备方法和原理,以及纳米材料的改性。其中包括气相法、液相法和固相法制备纳米材料的方法和原理、介孔材料、纳米碳材料、纳米氧化钛和氧化锌的制备。

本书适合从事纳米技术和相关领域的科技人员,高校师生阅读和参考。

前 言

纳米科技是 20 世纪 80 年代发展起来的新型学科, 逐渐被人们接受并熟悉, 在科技和工业各个领域具有广泛的应用前景, 已成为世界关注的重要科技前沿。经过科研人员努力, 纳米材料研究已经取得重要进展。

本书以纳米材料制备为出发点, 重点介绍纳米材料的制备方法和原理, 以及纳米材料的改性。在广泛收集国内和国际最新文献的基础上, 总结了作者和广大科研工作者在纳米材料领域的研究成果, 加以整理编辑而成。主要向读者介绍纳米材料的研究成果, 制备方法和基本原理, 达到交流经验的目的, 以促进国内纳米科技进一步向前发展。

本书共分八章, 第一章对纳米材料的定义、分类和特殊性能进行了概述。第二章、第三章和第四章分别介绍了气相法、液相法和固相法制备纳米材料的方法和原理。第五章介绍了各种纳米材料的改性方法。第六章叙述了介孔材料的制备方法和原理。第七章介绍了纳米碳材料的制备。第八章介绍了纳米氧化钛和一维纳米氧化锌的制备及应用。

本书第 1 章由洪玉珍编写, 第 2、5、6、7 由陈永、洪玉珍(海南大学)编写, 第 3 章由刘英明(佳木斯大学)编写, 第 4、8 章由马艳平(海南大学)编写。全书由陈永统稿, 我的学生李玲参与了部分插图的绘制和书稿的编辑, 在此表示感谢。本书力图详细介绍纳米材料的制备和改性方法。由于时间仓促加上纳米材料研究日新月异的快速发展, 很多新方法和新工艺难以全面收集。再者, 水平有限, 疏漏和错误难免, 希望广大读者给予批评指正, 我们将不胜感激。

编者

于海南大学

2008 年 5 月

目 录

第一章	纳米材料的特性	1
1.1	纳米材料简介	1
1.1.1	纳米材料定义	1
1.1.2	纳米材料的分类	2
1.1.3	纳米技术	3
1.1.4	发展简史	3
1.1.5	我国纳米技术发展状况	7
1.2	纳米材料的特异性能	8
1.2.1	表面效应	14
1.2.2	小尺寸效应	16
1.2.3	量子尺寸效应	17
1.2.4	宏观量子隧道效应	18
1.3	纳米材料的物理和化学性质	19
1.3.1	热学性能	19
1.3.2	磁学性能	20
1.3.3	电学性能	21
1.3.4	光学性能	21
1.3.5	力学性能	23
1.3.6	化学特性	23
1.4	纳米材料的应用	27
1.4.1	化工领域的应用	27
1.4.2	微电子学上的应用	29
1.4.3	新材料领域的应用	30
1.4.4	光电领域的应用	31
1.4.5	医学上的应用	31
1.4.6	自组装体系的应用	32
	参考文献	33
第二章	气相法制备纳米材料	34
2.1	气相法原理和影响因素	35
2.1.1	气相法原理	35

2.1.2	气相法制备纳米材料的生成条件	35
2.1.3	气相法的粒子成核	36
2.1.4	粒子生长及粒径控制	37
2.1.5	气相法中的粒子凝聚	38
2.2	气相法的设备及加热方式	39
2.2.1	常用的加热方法	39
2.2.3	气体控制系统	42
2.2.4	排气处理系统	42
2.3	物理气相沉积法制备纳米材料	42
2.3.1	蒸发凝聚法	42
2.3.2	溅射法	46
2.4	化学气相沉积法	47
2.4.1	电阻加热化学气相沉积法	51
2.4.2	激光诱导化学气相沉积法	54
2.4.3	等离子体化学气相沉积	57
2.5	气相法制备一维纳米材料	60
2.5.1	一维单质纳米材料	61
2.5.2	一维化合物纳米材料	62
2.5.3	气相生长一维纳米材料合成机理	65
2.5.4	气相法合成一维纳米材料研究进展	72
	参考文献	76
第三章	液相法制备纳米材料	78
3.1	沉淀法	78
3.1.1	共沉淀法	78
3.1.2	均匀沉淀法	81
3.1.3	水解法	84
3.1.4	沉淀转化法	84
3.2	化学氧化还原法	84
3.2.1	水溶液氧化还原法	84
3.2.2	多元醇还原法	87
3.3	喷雾法	87
3.3.1	喷雾干燥法	88
3.3.2	喷雾水解法	88

3.3.3	喷雾焙烧法	89
3.3.4	喷雾热解法	89
3.3.5	冷冻干燥法	90
3.4	溶剂热合成法	92
3.4.1	水热法	92
3.4.2	溶剂热法	95
3.5	溶胶-凝胶法	96
3.5.1	溶胶-凝胶的发展历程	96
3.5.2	溶胶-凝胶的基本原理	96
3.5.3	溶胶-凝胶法的制备过程	98
3.6	辐射化学合成法	100
3.6.1	γ 射线辐照法	100
3.6.2	电子辐照法	102
3.6.3	紫外红外光辐照分解法	102
3.6.4	微波辐射法	102
3.7	微乳液法	103
3.7.1	胶束理论	103
3.7.2	胶束的结构	105
3.7.3	微乳液的形成及结构	106
3.7.4	微乳液的形成机理	108
3.7.5	纳米材料的制备	109
3.7.6	纳米壳核结构空心球的制备	113
3.8	溶液法合成一维纳米材料机理	117
3.8.1	高度各向异性的晶体结构	117
3.8.2	模板合成	118
3.8.3	溶液-液-固过程	121
3.8.4	溶剂热合成	122
	参考文献	122
第四章 固相法制备纳米材料		123
4.1	热分解法	123
4.2	固相反应法	124
4.3	机械粉碎法	125
4.3.1	球磨法	125

4.3.2	反应性球磨法	130
	参考文献	131
第五章	纳米材料的改性	132
5.1	纳米材料需要改性的原因	132
5.1.1	纳米材料团聚及原因	133
5.2	纳米材料改性的原理	137
5.2.1	表面物理改性	138
5.2.2	表面化学改性	140
5.3	改性方法	147
5.3.1	溶胶-凝胶法	147
5.3.2	沉淀法	153
5.3.3	异质絮凝法	156
5.3.4	非均相成核法	158
5.3.5	微乳液法	159
5.3.6	化学镀	162
5.3.7	气相沉积法	167
5.3.8	聚合物表面包覆改性	168
5.3.9	纳米材料表面包碳	173
5.3.10	等离子体处理法	177
	参考文献	179
第六章	介孔材料的制备	184
6.1	多孔材料	184
6.1.1	多孔材料的分类	184
6.1.2	介孔材料的发展历程	187
6.2	介孔材料分类、结构特点及表征技术	188
6.2.1	分类	189
6.2.2	介孔材料的特点	189
6.2.3	介孔材料的表征	190
6.3	介孔材料的合成	193
6.3.1	表面活性剂和无机物种间的作用方式	197
6.3.2	溶胶-凝胶法	199
6.3.3	溶剂热法	200
6.3.4	不同体系介孔材料的制备	202

6.4	介孔材料合成机理	210
6.4.1	表面活性剂和胶束结构	210
6.4.2	液晶模板机理	218
6.4.3	协同作用机理	219
6.4.4	真液晶模板机理	220
6.4.5	广义液晶模板机理	220
6.4.6	棒状自组配机理	221
6.4.7	电荷密度匹配机理	222
6.4.8	层状折皱机理	223
6.5	影响介孔材料结构的因素	223
6.5.1	孔径调节	223
6.5.2	产物形貌控制	226
6.6	介孔材料的改性	226
6.6.1	杂原子取代	227
6.6.2	负载金属催化剂	228
6.6.3	有机-无机嫁接	230
6.7	介孔材料的应用	232
6.7.1	催化领域的应用	232
6.7.2	吸附和分离领域的应用	232
6.7.3	纳米反应器	233
	参考文献	233
第七章	纳米碳材料的制备	240
7.1	碳材料的基本结构	240
7.2	富勒烯	242
7.2.1	C ₆₀ 的发现	242
7.2.2	富勒烯的结构、性质和应用	243
7.2.3	富勒烯的制备	245
7.3	纳米碳管的制备	247
7.3.1	电弧法	249
7.3.2	激光蒸发法	252
7.3.3	催化热解法	253
7.3.4	纳米碳管阵列	257
7.4	纳米碳管的生长机理	258

7.4.1	催化热解法	259
7.4.2	电弧法和激光蒸发法	259
7.4.3	单壁纳米碳管	260
7.5	纳米碳管的提纯	262
7.6	纳米碳纤维的制备	265
7.6.1	制备方法	265
7.6.2	影响纳米碳纤维生长的主要因素	267
7.6.3	纳米碳纤维的生长机理	268
7.7	螺旋碳纤维	272
7.7.1	螺旋碳纤维的制备	272
7.7.2	螺旋碳纤维生长机理	273
	参考文献	276
第八章	纳米二氧化钛和氧化锌的制备	279
8.1	二氧化钛的制备和性能	279
8.1.1	二氧化钛的物理性能	279
8.1.2	纳米 TiO_2 制备	281
8.1.3	纳米 TiO_2 的光催化原理	288
8.1.4	纳米光催化 TiO_2 的应用领域及现状	304
8.2	一维纳米氧化锌的性质及制备	308
8.2.1	ZnO 的晶体结构	308
8.2.2	ZnO 一维纳米材料的形貌与结构	309
8.2.3	ZnO 一维纳米结构的制备方法	312
8.2.4	氧化锌的应用	320
	参考文献	322

第一章 纳米材料的特性

1.1 纳米材料简介

纳米材料是指微观结构至少在一维方向上受纳米尺度（1-100 nm）限制的各种固体超细材料，包括零维纳米微粒；一维纳米材料；二维纳米微粒膜（涂层）及三维纳米材料。

纳米材料并非是近几十年才“发明”的神奇材料，人类对于纳米材料的制备和利用已经有很长的历史。据研究，中国古代字画之所以历经千年而不褪色，是因为所用的墨是由纳米级的碳黑组成。中国古代铜镜表面的防锈层也被证明是由纳米氧化锡颗粒构成的薄膜，只是当时的人们没有清楚的了解而已。在一百多年前建立起来的胶体化学，其研究的对象也是纳米颗粒。但是，人类真正开始对纳米材料进行系统的研究则是近几十年的事。

在近年来的研究中，纳米材料的研究和应用领域迅速拓宽，内涵不断扩展，受到广泛关注。

1.1.1 纳米材料定义

纳米（nm），如同厘米、分米和米一样，是长度的度量单位。具体地说，一纳米等于十亿分之一米的长度，或千分之一微米。在英语里纳米用“nanometer”表示，Nano 一词来源于希腊文“nanus”，矮小之意。目前，纳米材料定义为基本单元的颗粒或晶粒尺寸至少在一个维度上小于 100 nm，且必须具有与常规块体材料截然不同的光、电、热、化学或力学性能的一类材料体系。纳米材料的奇异性是由其基本单元的尺寸及其特殊的界面、表面结构所决定的。

传统理论和材料是基于临界范围普遍大于 100 nm 的假设，当材料的颗粒缩小到只有几纳米到几十纳米时，材料的性质发生了意想不到的变化。由于组成纳米材料的微粒粒径小，其界面原子数量比例极大，即比表面积大，使得纳米材料具有不同于块体材料和单个分子的独特性能—表面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道

效应,从而具有许多与传统材料不同的物理、化学性质,而这些性质不能被传统的模式和理论所解释。

纳米技术就是研究结构尺寸在 1-100 nm 范围内材料的性质和应用。它的本质是一种可以在分子水平上,一个原子一个原子地来创造具有全新分子形态和结构的手段,使人类能在原子和分子水平上操纵物质;其目标是通过在原子、分子水平上控制结构来发现这些特性,学会有效的生产和运用相应的工具,合成这些纳米结构,最终直接以原子和分子来构造具有特定功能的产品。它在电子、光学、化工、陶瓷、生物和医药等方面的重要应用而引起人们的高度重视。

因而,不同学科的科学家制备了各种各样的纳米结构并研究了其性能,试图发现并解释单个分子、原子在纳米级范围内不能被传统的模式和理论所解释的现象,这些工作奠定了纳米技术的基础,推动了纳米技术的发展。

1.1.2 纳米材料的分类

纳米材料是指在三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围(1-100 nm)或由它们作为基本单元构成的材料。根据原子排列的对称性和有序程度,同传统材料一致,纳米固体材料可分为纳米晶态材料、纳米非晶态材料和纳米准晶态材料。按照空间维数纳米固体材料则也可以分为三类:(1)零维纳米材料,指在空间三维尺度均在纳米量级的材料,如纳米颗粒、原子团簇等;(2)一维纳米材料,指在空间中有二维处于纳米尺度的材料,如纳米线(棒)、纳米管、纳米带等;(3)二维纳米材料,指在三维空间中有一维处于纳米尺度的材料,如薄膜、分子束外延膜、纳米片等。因为这些单元往往具有量子性质,所以对零维、一维和二维的基本单元分别又有量子点、量子线和量子阱之称。

随着纳米材料的不断发展,研究内涵不断拓宽,研究对象也不断丰富,已不仅仅涉及到纳米颗粒、颗粒膜、多层颗粒膜、纳米线(棒),也涉及到无实体的纳米空间材料,如纳米碳管及其填充物、微孔和介孔材料(包括凝胶和气凝胶)、有序纳米结构及其组装体系材料等,而且新的研究对象也在不断涌现。

1.1.3 纳米技术

很长一段时间以来,人们研究的主要方向是大块物质;更进一步讲,是组成微粒的尺寸在 10^{-7} m (100 nm) 以上的物质。组成微粒的尺寸在1-100 nm之间的物质则表现完全不同的特性。常规方法制造、研究物质的性质基本上取决于组成元素的不同;而纳米材料的性质除了与元素组成有关,还取决于组成微粒的大小和微粒间的联系方式,它们往往表现出新颖的物理、化学特性。纳米技术的目标是通过在原子、分子水平上控制结构来发现这些特性,以及有效利用这些性质来解决一些实际问题。

纳米科技是面向尺寸在 1-100 nm 之间的物质组成的体系的运动规律和相互作用以及在实际应用中实现特有功能和智能作用的技术问题,发展纳米尺度的探测和操纵。它从思维方式的概念表明生产和科研的对象将向更小的尺寸、更深的层次发展,将从微米层次深入至纳米层次。纳米科学技术是以许多现代先进科学技术为基础的科学技术,是现代科学(量子力学、介观物理、分子生物学)和现代技术(计算机技术、微电子和扫描隧道显微镜技术、核分析技术)结合的产物。纳米科学与技术主要包括:纳米体系物理学、纳米化学、纳米材料学、纳米生物学、纳米电子学、纳米加工学、纳米力学等七个相对独立又相互渗透的学科。纳米材料的制备和研究是整个纳米科技的基础。

1.1.4 发展简史

在早期的科学研究过程中,人们不知不觉中已经进入了纳米领域。如:

1860 年,胶体化学诞生,开始对粒径约 1-100 nm 的胶体粒子进行研究。

1929 年, Kohlshuthe 用金属作电极,在空气中进行弧光放电,制得金属氧化物溶液。

1940 年, Ardeume 首次利用 TEM 对金属氧化物的烟状物进行观测和研究。

1945 年, Buk 提出在低压惰性气体中获得金属超微颗粒的蒸发

方法。

然而，最早提出纳米尺度科学和技术问题的是美国著名物理学家、诺贝尔奖金获得者查理德·费曼（Richard Feynman）。1959年他在美国加州理工学院召开的美国物理学会年会所作的一次题为“在底部还有很大空间（There is Plenty of Room at the Bottom）”的演讲中，他向同事们提出了一个新想法。从石器时代开始，人类从磨尖箭头到光刻芯片的所有技术，都与一次性地削去或者融合数以亿计的原子以便把物质做成有用的形态有关。他以“由下而上的方法（bottom up）”出发，提出从单个分子甚至原子开始进行组装，以达到设计要求。他说道，“至少依我看来，物理学的规律不排除一个原子一个原子地制造物品的可能性。”并预言，“如果人们可以在更小尺度上制备并控制材料的性质，将会打开一个崭新的世界。”这一预言被科学界视为纳米材料萌芽的标志。

1962年，日本物理学家久保亮武（R. Kubo），在研究金属粒子理论中发现，由于超微粒子中原子数的减少，使得能带中能级间距加大，变为不连续能级，金属超微粒子的电子能级具有像孤立原子中的能级的不连续性。这就是著名的久保理论。

70年代，科学家开始从不同角度提出有关纳米科技的构想，1974年，科学家唐尼古奇最早使用纳米技术一词描述精密机械加工。

1975年，日本、法国、美国科学家利用NMR、TEM、XRD对纳米粒子进行研究。

1981年，苏黎世IBM研究所Binnig和Rohrer发明研究纳米世界的重要工具—扫描隧道显微镜，为我们揭示了一个可见的原子、分子世界，对纳米科技发展产生了积极促进作用。

1984年，德国教授Gleiter利用惰性气体凝集的方法制备出纳米颗粒，从理论及性能上全面研究了相关材料的试样，提出了纳米晶体材料的概念。

1985年，Kroto和Smalley等人发现了被誉为“明星碳”的 C_{60} 分子，由此获得诺贝尔奖，并将纳米材料的研究推向一个高潮。

1986年,第一台原子力显微镜(AFM)问世。同年在美国圣地亚哥召开第一届STM国际会议。1990年7月,第一届国际纳米科学技术会议在美国巴尔的摩举办,标志着纳米科学技术的正式诞生。

1990年,IBM公司阿尔马登研究中心的科学家成功地对单个的原子进行重排,他们使用扫描探针的设备,在金属镍的表面把36个氩原子移动到各自的位置,组成了IBM三个字母,这是纳米技术取得一项关键突破。

1991年,日本筑波NEC实验室Iijima教授首次用高分辨电镜观察到碳纳米管。它的质量是相同体积钢的六分之一,强度却是钢的100倍,不仅具有良好的导电性能,还是目前最好的导热材料。纳米碳管优异的导热性能使它在计算机芯片中有广阔的应用前景,也可用于发动机、火箭等的各种高温部件的防护材料。研究表明,碳纳米管的中空管腔不仅可以充当微型试管、模具或模板,而且将第二种物质束缚在这个空间还会诱导使其具备在宏观材料中没有的结构和行为。

1996年,Smalley研究组制备了定向排列的单壁碳纳米管束。除了碳纳米管外,科研人员还合成了其它材料的纳米管,如 MoS_2 、BN和SiN纳米管等。

1997年,美国纽约大学科学家发现,DNA(脱氧核糖核酸)可用于建造纳米层次上的机械装置。2000年,美国朗讯公司和英国牛津大学的科学家用DNA的碱基配对机制制造出了一种每条臂长只有7 nm的纳米级镊子。同年,美国科学家首次成功地运用纳米技术移动单电子。利用这种先进的手段,可以研制出速度和存贮容量比现在高出成千上万倍的量子计算机。现在使用的个人计算机的CPU速度都是以MHz衡量的,到时可能要用亿赫兹来计算。

1999年,巴西和美国科学家在进行纳米碳管实验时发明了世界上最小的纳米“秤”,它能够称量十亿分之一克的物体,即相当于一个病毒的重量;此后不久,德国科学家研制出能称量单个原子重量的秤,打破了美国和巴西科学家联合创造的纪录。同年,美国科学家在单个分子上实现有机开关,证实在分子水平上可以发展电子和计算装置。中科院沈阳金属所的卢柯小组在纳米材料及相关亚稳材料领域取得

了突出的成绩。他利用非晶完全晶化制备致密纳米合金,该方法已与惰性气体蒸发后原位加压法、高能球磨法成为当时制备金属纳米块材的三种主要方法之一。

2001年初,中国科技大学朱清时的研究小组首次直接拍摄到能够分辨出化学键的 C_{60} 单分子图像,这种单分子直接成像技术为解析分子内部结构提供了有效的手段,使科学家可以人工“切割”和重新“组装”化学键,为设计和制备单分子级的纳米器件奠定了基础。同年3月,王中林研究组利用高温固体气相法,在世界上首次合成了具有独特形态且无缺陷的半导体氧化物纳米带状结构。

由于纳米技术不可估量的经济效益和社会效益,包括为信息产业的电子、光电子的继续发展和提高提供新的技术;为制造业、国防、航空和环境应用提供更物美价廉的材料;对医疗、医药和农业上加速生物进步将起的作用。人类可以预计在21世纪,纳米科技将会改变人造物体的特性,产生工业革命。IBM的前首席科学家约翰·阿姆斯特朗在1991年写道“我相信纳米科学和技术将会是下一个信息时代中心,就像在七十年代的微米引起的革命一样”。纳米材料及其技术开始蓬勃发展,领域拓宽,产业化步伐加快,市场扩大,世界竞争态势正在形成。

随着现代科技的不断发展,各种先进的研究手段不断涌现,各个国家对于科技的发展也都给予了高度的重视。近年来,一些国家纷纷制定相关战略或者计划,投入巨资抢占纳米技术战略高地。2002年至2006年实施的欧盟《第六个框架计划》对纳米技术空前地重视,欧盟成员国每年将数百万欧元的公共资金投向企业、研究机构、大学及其它积极从事纳米技术研究的团体,其中德国专门建立了纳米技术研究网;2000年2月,白宫正式发布了“国家纳米技术计划(National Nanotechnology Initiative, NNI)”,提出了美国政府发展纳米科技的战略目标和具体战略部署,标志着美国进入全面推进纳米科技发展的新阶段,将纳米计划视为下一次工业革命的核心。

材料是一切事物的物质基础。从科学技术的发展历史看,一种崭新技术的实现,往往需要崭新材料的支持。如果没有1970年制成的使