



# 纳米材料 的制备及应用研究

李晓俊 刘丰 刘小兰 主编

山东大学出版社

# 纳米材料的制备及应用研究

主 编 李晓俊 刘 丰 刘小兰  
副主编 王晓丽 周鲁彦 孙长高

山东大学出版社

## 图书在版编目(CIP)数据

纳米材料的制备及应用研究/李晓俊著. — 济南: 山东大学出版社, 2006. 7

ISBN 7-5607-3212-7

- I. 纳...
- II. 李...
- III. 纳米材料—研究
- IV. TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 083278 号

山东大学出版社出版发行

(山东省济南市山大南路 27 号 邮政编码:250100)

山东省新华书店经销

济南景升印业有限公司印刷

850×1168 毫米 1/32 6.75 印张 168 千字

2006 年 7 月第 1 版 2006 年 7 月第 1 次印刷

定价:15.00 元

**版权所有,盗印必究**

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社营销部负责调换

# 前 言

近年来,纳米材料技术已经成为化学家以及物理学家研究的热点之一。由于材料达到纳米尺度后,将体现出与传统材料不同的性质,使得其显示出独特的性能。这种新型的材料已经引起越来越高的重视。美国、日本、德国等对它的研究一直处于领先地位,我国在纳米材料的基础研究方面也处于世界领先水平,但是在纳米材料的应用方面我国需要进一步加大力度,才能赶上第一集团的快速发展的步伐。相信随着我国生产力水平的不断提高,科学技术的进步,以及广大科研工作者孜孜不倦的工作,我国的纳米材料研究与纳米材料应用水平都将会会有飞速的提高。

为了介绍纳米材料的制备和应用方面的研究情况,特编写此书。此书是我们课题组在总结山东省科学院新材料研究所的科研工作基础上,结合编者在中国科学技术大学学习研究期间的工作,针对纳米材料的实际应用,介绍了纳米材料在制备和应用方面的研究情况。希望能为我国科学技术人员以及广大群众了解有关知识和技术提供帮助。

本书从纳米材料的性能、制备方法以及实际应用等角度,对纳米材料作一介绍。由于编者主要从事材料化学研究,因此本书主要偏重于化学方面的方法和性质研究。受作者水平所限,加之收集资料尚不够完备,疏漏错误之处企盼读者不吝赐教。

在编写过程中,中国科学技术大学钱逸泰院士准确的科学研究方向感和科学的研究方法,山东省科学院新材料研究所曹树梁研究员持之以恒的研究态度,孟宪铎研究员在高分子材料应用领域独到的见解,李国安研究员在结构材料方面清晰的方法,都使我受益匪浅。在他们的指导和帮助下此书得以顺利出版,在此特表示感谢。

李晓俊

2005年11月于山东省科学院新材料研究所

## 导 论

材料是人类社会进步的基础。材料的开发与应用在人类文明史上起了极为关键的作用。历史上的石器时代、铜器时代、铁器时代等的命名就是以材料的发展为基础的。材料与能源、信息并立为当代技术的三大支柱,而且信息与能源技术的发展也离不开材料技术的支持。

纳米材料指的是颗粒尺寸为  $1\sim 100\text{nm}$  的粒子组成的新型材料,它属于超微粒子范围( $1\sim 1000\text{nm}$ )。由于尺寸小,比表面和量子尺寸效应使它具有不同于常规固体的新特性。1962年,Kubo等指出超微金属粒子中小于  $10\text{nm}$  的粒子具有强烈的保持电中性的趋向,提出了自由电子数目少,并不遵从 Fermi 统计,尺度小的 Kubo 效应。1963年,Ryozi Oyeda等采用在惰性气体中蒸发与凝聚的方法——气体蒸发法,来生产较纯净的超微粒子。1976年,Granqvist和Buhrman改进了从电阻丝上蒸发的传统技术,提出了从一个可调节温度的熔炉在减压的惰性气体中蒸发以产生超微金属粒子的方法,发现粒子直径取决于蒸发速率、惰性气体压力及惰性气体的种类,并对粒子大小的分布形式提出了解释。不但纳米微粒具有许多独特的性质,而且由它构成的二维薄膜以及三维固体也表现出不同于常规块状材料和薄膜的性质。1984年,H. Gleiter首先对纳米材

料(块材)进行了研究。1986年, Gleiter等指出这种材料具有一种新型的固态结构,其性质与处于晶态或玻璃态的同种材料的性质大不相同。这就为纳米材料的研究、发展和应用开辟了广阔的前景。1~100nm的微小体系目前已经成为材料科学以及化学等学科的前沿热点。由于它的尺寸小、比表面大及量子尺寸效应,使之具有常规粗晶材料不具备的特殊性能,在光吸收、敏感、催化及其他功能特性等方面展现出引人注目的应用前景。

纳米材料科学的研究主要包括两个方面:一是系统地研究纳米材料的性能、微结构和谱学特征,通过与常规材料对比,找出纳米材料特殊的规律,建立描述和表征纳米材料的新概念和新理论,发展完善纳米材料科学体系。二是发展新型的纳米材料。纳米尺度材料的合成为人们设计新型材料,特别是人类按自己的意志设计和探索所需要的新材料打开了新的大门。

早在1861年,随着胶体化学的建立,科学家就开始对直径为1~100nm的粒子的体系进行研究。真正有意识地研究纳米粒子可追溯到20世纪30年代的日本,当时为了军事需要而开展了“沉烟试验”。但受到实验水平和条件限制,虽用真空蒸发法制成世界上第一批超微铅粉,但光吸收性能很不稳定。直到20世纪60年代,人们才开始对分立的纳米粒子进行研究。1963年, Uyeda等发展了气体蒸发冷凝法并制得金属纳米微粒,对其形貌和晶体结构进行了电镜和电子衍射研究。20世纪50年代以来, Feynman曾设想“如果有一天能按人的意志安排一个个原子和分子将会产生什么样的奇迹”? 1982年扫描隧道显微镜(STM)被 G. Binnig等发明,以空前的分辨率为我们揭示了一个“可见”的原子、分子世界。至20世纪80年代末, STM已发展到不仅是一种观察手段,而且是一个可排布原子的工具。1990年人们首次用STM进行原子、分子水平的操作。

1984年,德国 H. Gleiter等人将气体蒸发冷凝获得的纳米铁粒子,在真空条件下原位压制成纳米固体材料,使纳米材料研究成

为材料科学中的热点。1990 年在美国举办了第一届国际纳米科学技术会议,这标志着纳米科学技术趋于成熟。1991 年出现了碳纳米管,其质量只有钢的  $1/7$ ,而强度却比钢大 10 倍。1997 年美国成功地移动了单个原子,该技术可望用于量子计算机。

国际上发达国家对这一新的纳米材料研究领域极为重视,投入相当的人力和物力进行研究。例如,美国星球大战计划、西欧各国联合制定的尤里卡计划及日本等国发展高技术的计划中,都列入纳米材料的研究与开发。日本的纳米材料的研究经历了两个“七年计划”,已形成两个纳米材料研究制备中心。德国也在 Aushurg 建立了纳米材料制备中心,发展纳米复合材料和金属氧化物纳米材料。1992 年,美国将纳米材料列入“先进材料与加工总统计划”,将用于此项目的研究经费增加 10%,增加资金 1.63 亿美元。美国 Illinois 大学和纳米技术公司建立了纳米材料制备基地。我国近年来已形成一些具有特色的研究集体和研究基地,在纳米材料的制备、表征、性能及理论研究方面取得了国际水平的创新成果,在国际纳米材料研究领域占有一席之地,为赶超世界先进水平打下了基础。在纳米制备科学中,纳米粉体的制备由于其显著的应用前景发展得较快。此外,纳米线、纳米管以及纳米器件和纳米高分子复合材料由于其特殊的优异性能,也得到了长足的发展。

纳米材料的发展使得纳米材料的定义也有了新的更加清晰的概念。纳米材料是指颗粒或尺寸至少在一维尺寸上为纳米级(nm),且必须具有截然不同于块状材料的电学、光学、热光、化学或力学性能的一类材料体系。纳米粒子结构的特殊性使它具有与传统固体材料不同的许多特殊性质,成为材料科学领域中跨世纪的材料科学研究的热门课题。科学家们把纳米材料誉为“21 世纪最有前途的材料”。同时,由于纳米材料的特殊性能,当纳米材料与高分子材料进行复合时,使得纳米/高分子复合材料相比以往传统的高分子材料,也体现出不同的性能,所有这些性能的改进都具有重要的意义。



# 目 录

导 论	(1)
第一篇 纳米材料的基本性质及其制备	(1)
第一章 纳米微粒及纳米材料的性质	(3)
第二章 纳米粉体材料制备的基本方法	(10)
第三章 纳米材料的制备研究	(30)
第一节 非晶晶化法制备纳米材料	(30)
第二节 $\gamma$ -辐照非水体系制备纳米银粉及其表征	(48)
第三节 非水体系 $\gamma$ -射线辐射制备纳米金属粉	(51)
第四节 硫化物纳米微粒的 $\gamma$ -辐照法合成	(62)
第五节 还原—溶液聚合协同效应制备纳晶—高聚物 复合材料	(76)
第六节 还原—本体聚合协同效应制备纳晶—高聚物 复合材料	(92)
第七节 非水体系制备复相纳米微粉	(96)
第二篇 纳米材料及其复合材料的性能研究	(101)
第一章 纳米光催化材料性能研究	(103)
第一节 纳米材料在光催化剂领域的研究与应用	(103)

---

第二节	金属丝网负载纳米二氧化钛薄膜的制备及性能研究·····	(111)
第三节	光催化材料的涂层表面技术制备及其效果研究·····	(117)
第二章	纳米材料在敏感材料领域的研究进展和发展前景·····	(123)
第三章	纳米材料在润滑材料领域的研究与应用·····	(131)
第四章	纳米材料在化学镀领域的研究·····	(139)
第五章	氧化锌半导体纳米材料的研究·····	(148)
第六章	纳米材料改性聚氨酯灌封胶的制备·····	(153)
第七章	纳米高分子复合材料研究·····	(158)
第一节	纳米材料在纺织品领域的研究与应用·····	(164)
第二节	纳米材料在 PET 工程塑料中的应用研究 ···	(170)
第三节	纳米材料在环氧树脂中的应用·····	(180)
第四节	纳米材料在硅橡胶中的应用·····	(187)
第五节	纳米材料在人造板用无醛胶黏剂中的应用 ···	(193)

# 第一篇

## 纳米材料的基本性质及其制备



# 第一章 纳米微粒及纳米材料的性质

纳米微粒的性质:纳米微粒具有大的比表面,表面原子数、表面能和表面张力随粒径的下降而急剧增加。

## 一、热学性能

纳米微粒的熔点、开始烧结温度和晶化温度均比常规粉体低得多,原因是其颗粒小,纳米微粒表面能高。比表面原子数多,表面原子近邻配位不全,活性大,体积远小于大块材料,因此纳米粒子熔化时所需增加的内能要小得多,致使熔点急剧降低。20nmPb 微粒较大块 Pb 熔点降低 288K;常规 Ag 熔点远高于 1173K,而纳米 Ag 微粒低于 373K 开始熔化。将粉末先用高压压制成形,然后在低于熔点的温度下使这些粉末互相结合成密度接近常规材料的块材,满足这一条件的最低加热温度称为烧结温度。由于尺寸小,表面能高,压制成块状材料后的界面具有高能量,在烧结中高的界面能成为原子运动的驱动力,有利于界面中孔洞收缩,空位团湮灭,因此在较低温度下即可烧结。几种常规材料与纳米材料烧结温度的对比值如表 1-1 所示:

表 1-1 常规材料与纳米材料烧结温度

材料类型	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	TiO <sub>2</sub>
常规	2073~2173K	>2273K	1600K
纳米级	1423~1773K	1773~1873K	773K

### (一) 比热

由热力学理论可知：

在等容过程中  $ds = C_v \cdot dT/T$ ,  $\Delta S = \int C_v/T \cdot dT$

在等压过程中  $ds = C_p \cdot dT/T$ ,  $\Delta S = \int C_p/T \cdot dT$

可见,体系的比热主要由熵来贡献。在温度不太低,电子熵可以忽略,体系主要由振动熵和组态熵来贡献。纳米结构材料的界面结构原子分布比较混乱,与常规材料相比,由于界面体积百分数比较大,因而纳米材料熵对比热的贡献比常规粗晶材料大得多,因此可以推测纳米结构材料的比热比常规材料高得多。T. Pupp 等人的试验结果也证实了这一点。在非常低的温度下,考虑到电子熵对于体系熵的贡献,对于普通金属(非磁性,非超导),低温下的比热由公式  $C = \gamma T + \beta T^3$  给出。与块状材料相比,纳米晶体材料比热提高,晶粒尺寸越小,比热增加得越大。当  $T > 1K$  时,比热之增加起因于颗粒表面的弱束缚的原子的爱因斯坦振荡。当  $T < 1K$  时,当磁场强度大时,比热  $C$  的强烈增加是由于核的赛曼分裂(对 Cu 而言,  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{65}\text{Cu}$  核赛曼分裂)导致对比热贡献  $C_N = b_N T^{-2}$ ,  $C = \gamma T + \beta T^3 + b_N T^{-2} + C_s$ 。其中  $\gamma, \beta, b_N, C_s$  为恒量,  $C_s$  表示两级非简并肖脱基反常,它的能级分裂为  $E = g\mu B \cdot B$ , 当  $T < 1K, B = 0$  时,磁激发是大的反常比热的原因。

### (二) 热膨胀

纳米晶体材料的晶态组分对过量热膨胀系数贡献不大,界面部分的平均热膨胀可能约比晶格膨胀大三倍。通过改变晶粒尺寸(晶体的体积分数)和化学成分,纳米晶体材料的热膨胀可调节到

晶体晶格膨胀值和界面膨胀值之间的任何给定值。

### (三) 热稳定性

纳米结构材料庞大比例的界面一般能量较高,这就为颗粒长大提供了驱动力,它们通常处于亚稳态。通常加热退火过程将导致纳米微粒长大,但当退火温度较低时,晶粒尺寸保持不变,随着退火温度的增加,晶粒生长的速度加快。晶粒尺寸随退火时间变化经验公式:

$$D = kt^n$$

$D$ : 晶粒直径

$k$ : 速率常数

$t$ : 退火时间

纳米材料退火实验观察到颗粒尺寸在相当宽的温度范围内无明显长大,但当退火温度  $T$  大于  $T_c$  时( $T_c$  为临界温度),晶粒突然长大。

## 二、磁学性能

### (一) 超顺磁性

磁性参数与物质的晶粒大小、形状、第二相分布及缺陷有着密不可分的关系。纳米微粒尺寸小到一定临界值时进入超顺磁状态,矫顽力  $H_c \rightarrow 0$ ,这可归为以下原因:由于小尺寸下,当各向异性性能减小到可与热运动能相比拟时,磁化方向就不再固定在一个易磁化方向,易磁化方向作无规律的变化,结果导致超顺磁性的出现。不同种类的纳米磁性微粒显现超顺磁性的临界尺寸是不相同的。

纳米晶 Fe 不存在常规的畴结构,又由于纳米晶体中晶粒取向混乱,加上晶粒磁化的各向异性,使得磁化交互作用仅限于几个晶粒范围内,长程交互作用受到障碍。铁的饱和磁化强度  $M_s$  主要取决于短程结构,由于纳米晶 Fe 的界面的原子间距较大,导致

纳米晶 Fe 的  $M_s$  下降。由于纳米材料颗粒尺寸很小,当温度下降到某一特征温度(Neel 温度)  $T_N$  时,纳米晶顺磁体转变为反铁磁体。对于纳米结构块体,界面体积分数很大,界面的磁各向异性常数  $K$  比晶粒内部小,使得磁有序的弛豫时间  $\tau$  变小,磁有序易实现,因此超顺磁峰降低。

## (二) 矫顽力

纳米微粒尺寸高于超临界尺寸时通常呈现高的矫顽力  $H_c$ , 对于纳米微粒高矫顽力的起源有两种解释:一致转动模式和球链反转磁化模式。前者基本内容是:当粒子尺寸小到某值时,每个粒子就是一个单磁畴,实际上成为一个永久磁铁,要使这个磁铁去掉磁性,必须使每个粒子整体的磁矩反转,这需要很大的反向磁场,即单磁畴状态微粒具有较高的矫顽力。都有为等采用球链反转模式计算了纳米 Ni 微粒的矫顽力。

由于静磁作用,球形 Ni 微粒形成链状,对于由  $n$  个球形粒子构成的链的情况,矫顽力

$$H_c n = \mu(6Kn - 4Ln)/d^3$$

$$Kn = \sum_{j=1}^{n-1} (n-j)/nj^3$$

$$Ln = \sum_{j=1}^{n-1} [n - (2j-1)]/[n(2j-1)^3]$$

式中:  $n$  为球链中的颗粒数,  $\mu$  为颗粒磁矩,  $d$  为颗粒间距。

## (三) 居里温度

居里温度  $T_c$  为物质磁性的重要参数,通常与交换积分  $J_e$  成正比,并与原子构型和间距有关。对于纳米微粒,由于小尺寸效应和表面效应而导致纳米粒子的本征和内禀的磁性变化,因此具有较低的居里温度。Apai 等人用 EXAFS 方法直接证明了 Ni, Cu 的原子间距随着颗粒尺寸减小而减小。Standwik 等人用 X 射线衍射法表明 5 nm 的 Ni 微粒点阵参数比常规块材收缩 2.4%。根据铁磁性理论,对于 Ni, 原子间距小将会导致  $J_e$  的减小,从而  $T_c$



随粒径减小而下降。

#### (四)磁化率

纳米微粒的磁性与它所含的总电子数的奇偶性密切相关。每个微粒的电子数的宇称可称为奇或偶。一价金属的微粉,一半粒子的宇称为奇,另一半为偶,两价金属的粒子的宇称为偶,电子数为奇或为偶的粒子磁性有不同的温度特点。电子数为奇数的粒子集合体的磁化率服从居里-外斯定律  $X=C/(T-T_c)$ ,量子尺寸效应使磁化率遵从  $d^{-3}$  规律。电子数为偶数的系统,  $X \propto K_B T$ ,并遵从  $d^2$  规律。它们在高场下为泡利顺磁性。纳米磁性金属的  $X$  值是常规金属的 20 倍。

### 三、光学性能

纳米结构材料红外吸收谱有蓝移和宽化的特性。这主要由于下述原因引起的:小尺寸效应和量子尺寸效应;晶体场效应;尺寸分布效应;界面效应。

#### (一)宽频带强吸收

当尺寸减小到纳米级时各种金属纳米微粒几乎都呈黑色,它们对可见光的反射率极低,强吸收率导致粒子变黑。因为纳米粒子大的比表面导致平均配位数下降,不饱和键和悬键增多,与常规大块材料不同,没有一个单一的、择优的键振动模。而存在一个较宽的键振动模分布,这就导致了纳米粒子红外吸收带的宽化。

#### (二)蓝移现象

与大块材料相比,纳米微粒的吸收带普遍存在蓝移现象,即吸收带移向短波方向。其原因归纳如下:一是量子尺寸效应,由于颗粒尺寸下降能隙变宽。Ball 等认为已被电子占据分子轨道能级与未被占据分子轨道之间的宽度(能隙)随颗粒直径减小而增大是产生蓝移的根本原因。另一种是表面效应,由于纳米微粒颗粒小,大的表面张力使晶格畸变,晶格常数变小。对纳米氧化物和氮化物