

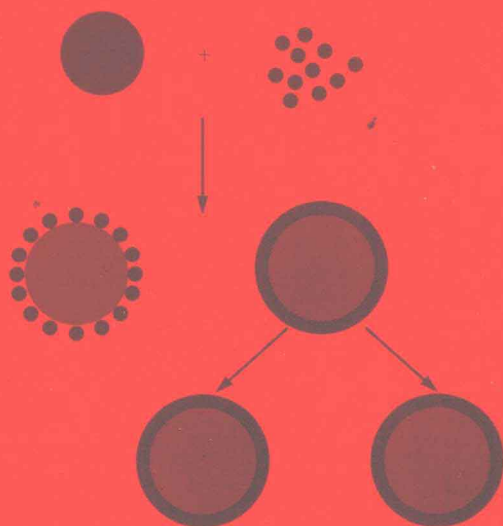
郑水林 编著

# 超微粉体

## 加工技术与应用

CHAOWEI FENTI  
JIAGONG JISHU YU YINGYONG

第二版



化学工业出版社

郑水林 编著

# 超微粉体

## 加工技术与应用

CHAOWEI FENTI

JIAGONG JISHU YU YINGYONG

第二版



化学工业出版社

· 北京 ·

本书是在 2005 年 1 月出版的《超微粉体加工技术与应用》第一版基础上,参考该领域近几年最新的学术和技术研究成果重新修订而成。

全书在综述粒径小于  $1\mu\text{m}$  的超微粉体应用基础上,论述了超微粉体的应用和特性;介绍了机械物理法和化学方法制备超微粉体的原理与工艺设备、超微粉体的分散与表面改性、超微粉体制备实践以及超微粉体的表征方法。全书共 6 章,包括绪论、超微粉体特性、超微粉体制备、超微粉体的分散与表面处理、超微粉体制备实践及超微粉体的性能表征等。

本书可供广大从事粉体工程、粉体制备与处理领域的工程技术人员、科研人员及在校大专院校有关专业师生阅读和参考。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

超微粉体加工技术与应用/郑水林编著. —2 版. —北京:  
化学工业出版社, 2011.9  
ISBN 978-7-122-11667-3

I. 超… II. 郑… III. 纳米材料-加工 IV. TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 129169 号

---

责任编辑: 朱 彤  
责任校对: 宋 夏

装帧设计: 刘丽华

---

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)  
印 装: 北京云浩印刷有限责任公司  
710mm×1000mm 1/16 印张 18 字数 352 千字  
2011 年 10 月北京第 2 版第 1 次印刷

---

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899  
网 址: <http://www.cip.com.cn>  
凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

---

定 价: 55.00 元

版权所有 违者必究

# 第一版前言

粒径小于  $1\mu\text{m}$  的超微粉体是一种有独特性能的用途广泛的功能性材料。随着科学技术的进步和现代高新技术和新材料产业的迅速发展，这种超微粉体的性质、应用性能、用途以及加工和表征技术已成为现代粉体技术和粉体工程领域的前沿科学。

本书是在作者给研究生讲授的“超微粉体加工技术”讲义的基础上撰写完成的。全书包括超微粉体的特性和应用、超微粉体的制备方法和设备、超微粉体的分散和表面处理技术以及表征技术等。本书总结了超微粉体的应用以及超微粉体的特性，并重点介绍超微粉体的加工技术，特别是超微粉体的机械化和工业化加工技术，包括机械和化学制粉方法及设备、分散技术与表面处理技术等，并在系统介绍知识的基础上突出其实用性。

超微粉体加工技术是一个新兴的粉体加工技术领域，目前一些提法还不统一。尽管作者在撰写过程中阅读和参考了大量的相关著作及论文，也进行了较长时间的酝酿和思考，但书中还可能存在不足之处，欢迎专家学者及广大读者批评斧正。

郑水林  
2004年6月于北京

## 第二版前言

粒径小于  $1\mu\text{m}$  的超微粉体是一种有独特性能的用途广泛的功能性粉体材料。随着科学技术的进步和现代高新技术和新材料产业的迅速发展,这种超微粉体的性质、应用性能、用途以及加工和表征技术已成为现代粉体技术和粉体工程领域的前沿科学技术。

本书是在 2005 年 1 月化学工业出版社出版的《超微粉体加工技术与应用》第一版基础上,参考该领域近几年的最新学术和技术研究成果重新修订而成:全书综述了超微粉体的应用;论述了超微粉体的特性;介绍了机械物理法和化学方法制备超微粉体的原理与工艺设备、超微粉体的分散与表面改性、超微粉体制备实践以及超微粉体的表征方法。全书共 6 章,包括绪论、超微粉体特性、超微粉体制备、超微粉体的分散与表面处理、超微粉体制备实践及超微粉体的性能表征等。本书主要修订内容涉及超微粉体的应用、超微粉体的机械制备与化学合成、超微粉体的表面改性、超微粉体的制备实践以及表征方法。其中超微粉体的化学合成与制备实践以及表面改性是本次修订的重点部分。本书第二版保留了原版特点和风格,补充了该领域新的科学和技术发展,希冀实现系统、精练、学术性与应用性统一的初衷。

超微和纳米粉体加工与应用是正在迅速发展的学科。尽管作者在修订过程中,进行了多年酝酿和思考,但书中还肯定存在不足之处,欢迎专家学者及广大读者批评斧正。

郑水林  
2011 年 7 月

# 目录

---

## 第 1 章 绪 论

---

|                           |    |
|---------------------------|----|
| 1.1 超微粉体与现代产业发展 .....     | 2  |
| 1.1.1 结构与功能陶瓷 .....       | 2  |
| 1.1.2 催化材料 .....          | 3  |
| 1.1.3 涂层材料 .....          | 4  |
| 1.1.4 电子信息材料 .....        | 6  |
| 1.1.5 能源和环保 .....         | 7  |
| 1.1.6 生物医药 .....          | 10 |
| 1.1.7 有机/无机复合材料 .....     | 11 |
| 1.1.8 其他 .....            | 11 |
| 1.2 超微粉体加工技术的主要研究内容 ..... | 12 |
| 1.3 超微粉体加工技术的发展趋势 .....   | 13 |

---

## 第 2 章 超微粉体特性

---

|                       |    |
|-----------------------|----|
| 2.1 表面效应 .....        | 14 |
| 2.2 量子效应和量子隧道效应 ..... | 15 |
| 2.2.1 量子尺寸效应 .....    | 15 |
| 2.2.2 宏观量子隧道效应 .....  | 18 |
| 2.3 光学性质 .....        | 19 |
| 2.4 电学性质 .....        | 23 |
| 2.5 磁学性质 .....        | 25 |
| 2.6 磁电阻性质 .....       | 28 |
| 2.7 热学性质 .....        | 31 |
| 2.8 催化性质 .....        | 32 |
| 2.9 力学性质 .....        | 34 |

|                          |    |
|--------------------------|----|
| 2.10 超微分散体的溶液性质 .....    | 38 |
| 2.10.1 超微颗粒在溶液中的运动 ..... | 38 |
| 2.10.2 超微颗粒在溶液中的吸附 ..... | 41 |
| 2.10.3 流变性 .....         | 45 |

---

### 第 3 章 超微粉体制备

---

|                       |     |
|-----------------------|-----|
| 3.1 机械粉碎法 .....       | 48  |
| 3.1.1 概述 .....        | 48  |
| 3.1.2 机械粉碎法制备原理 ..... | 49  |
| 3.1.3 超微粉碎设备 .....    | 58  |
| 3.1.4 超微分级设备 .....    | 85  |
| 3.2 化学法 .....         | 91  |
| 3.2.1 气相合成 .....      | 92  |
| 3.2.2 液相合成 .....      | 113 |

---

### 第 4 章 超微粉体的分散与表面处理

---

|                           |     |
|---------------------------|-----|
| 4.1 超微粉体的分散 .....         | 139 |
| 4.1.1 超微颗粒的作用力 .....      | 139 |
| 4.1.2 超微颗粒的分散原理 .....     | 143 |
| 4.1.3 颗粒在不同介质中的分散特性 ..... | 144 |
| 4.1.4 超微粉体的分散方法 .....     | 144 |
| 4.1.5 超微颗粒分散性的表征与评价 ..... | 158 |
| 4.2 超微粉体的表面改性 .....       | 160 |
| 4.2.1 超微粉体表面处理的方法 .....   | 161 |
| 4.2.2 表面改性剂及其应用 .....     | 174 |
| 4.2.3 表面改性工艺与设备 .....     | 195 |

---

### 第 5 章 超微粉体制备实践

---

|                         |     |
|-------------------------|-----|
| 5.1 机械物理法 .....         | 202 |
| 5.1.1 超微无机矿物粉体 .....    | 202 |
| 5.1.2 超微与纳米金属 .....     | 214 |
| 5.1.3 不互溶体系纳米结构材料 ..... | 214 |
| 5.1.4 纳米金属间化合物 .....    | 215 |

|       |                  |     |
|-------|------------------|-----|
| 5.1.5 | 聚合物/无机物纳米复合材料的制备 | 218 |
| 5.1.6 | Li 铁氧体纳米粒子       | 219 |
| 5.2   | 化学法              | 223 |
| 5.2.1 | 超微与纳米金属          | 223 |
| 5.2.2 | 超微与纳米氧化物         | 224 |
| 5.2.3 | 纳米碳酸钙            | 250 |
| 5.2.4 | 超微与纳米硫酸钡         | 253 |
| 5.2.5 | 超微与纳米氮化物         | 254 |

---

## 第 6 章 超微粉体的性能表征

---

|       |            |     |
|-------|------------|-----|
| 6.1   | 粒度及其分布     | 257 |
| 6.1.1 | X 射线小角度散射法 | 259 |
| 6.1.2 | X 射线衍射线宽法  | 259 |
| 6.1.3 | 沉降法        | 260 |
| 6.1.4 | 激光散射法      | 260 |
| 6.1.5 | 库尔特计数器     | 261 |
| 6.1.6 | 电镜法        | 261 |
| 6.1.7 | 比表面积法      | 262 |
| 6.2   | 比表面积       | 262 |
| 6.3   | 团聚体的表征     | 263 |
| 6.3.1 | 团聚系数法      | 263 |
| 6.3.2 | 瓶颈数法       | 263 |
| 6.3.3 | 素坯密度-压力法   | 264 |
| 6.3.4 | 压汞法        | 264 |
| 6.3.5 | 多状态比较法     | 265 |
| 6.3.6 | 团聚指数表示法    | 266 |
| 6.4   | 显微结构分析     | 266 |
| 6.4.1 | 透射电子显微镜    | 266 |
| 6.4.2 | 扫描电子显微镜    | 267 |
| 6.4.3 | 高分辨电子显微镜   | 267 |
| 6.4.4 | 扫描隧道显微镜    | 268 |
| 6.5   | 成分分析       | 268 |
| 6.5.1 | 化学分析法      | 269 |
| 6.5.2 | 特征 X 射线分析法 | 269 |
| 6.5.3 | 原子光谱分析法    | 269 |



|       |                         |     |
|-------|-------------------------|-----|
| 6.5.4 | 质谱法 .....               | 270 |
| 6.5.5 | 中子活化分析 .....            | 271 |
| 6.6   | 表面分析 .....              | 271 |
| 6.7   | 晶态的表征 .....             | 273 |
| 6.7.1 | X 射线衍射法 .....           | 273 |
| 6.7.2 | 电子衍射法 .....             | 273 |
| 6.8   | 表面润湿性的表征 .....          | 273 |
| 6.8.1 | 润湿接触角 .....             | 274 |
| 6.8.2 | 活化指数 .....              | 274 |
| 6.9   | 表面吸附类型、包覆量与包覆率的表征 ..... | 275 |
| 6.9.1 | 吸附类型 .....              | 275 |
| 6.9.2 | 包覆量与包覆率 .....           | 276 |

# 第 1 章

## 绪 论

何为超微粉体或超微颗粒？目前这一名词还没有明确的定义。“超微粉体或超微颗粒”与“微细粉体与微细颗粒”之间没有明确的界限，将什么颗粒称为超微颗粒也是因人而异的。日本学者一ノ濑升、尾崎义治、贺集诚一郎等人所著的《超微颗粒导论》中，将粒径  $1\sim 100\text{nm}$  范围内的颗粒定义为超微颗粒。我国纳米材料专家张立德主编的《超微粉体制备与应用技术》中，将小于  $1\mu\text{m}$  的粉体称为超微粉体 (Ultra-fine Powder) 或超微粉体材料。但是，有一种普遍的意见，就是将亚微米级颗粒，即  $1\mu\text{m}$  以下的颗粒称为超微颗粒，这正好与稳定颗粒分散体系，即胶体的颗粒直径  $10^{-1}\sim 10^{-3}\mu\text{m}$  相一致。由于一般所说的粉体是指颗粒的集合体，因此，将粒径小于  $1\mu\text{m}$  的粉体定义为超微粉体是较为恰当的。

20 世纪 80 年代以来，人们又将粒度或尺寸小于  $100\text{nm}$  ( $1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$ ) 的粉体称为纳米粉体 (Nano-powder)。从粒度或尺寸定义的角度，纳米粉体是超微粉体的一个重要组成部分。从性能和未来发展趋势来看，纳米粉体是超微粉体中最富有活力和应用潜力的部分，也是纳米材料领域的重要组成部分。但是纳米粉体不能等同于纳米材料，这是因为纳米和微米、毫米、米一样，本身的物理意义只是“度量尺度”，某种粒度分布小于  $100\text{nm}$  的粉体只有显示出所谓的“纳米效应”或“特殊功能”才能称之为纳米材料。纳米材料是一个较宽的材料领域，它包括三维的块体材料、二维的薄膜材料（纳米薄膜）和一维的纳米丝、纳米管、纳米棒以及纳米颗粒。纳米粉体是由纳米颗粒组成，它也可以分为准零维的纳米粉体，一维（针状）纳米粉体和二维（薄片状）纳米粉体。因此，如果某种纳米粉体具有纳米效应或区别于普通粉体（如粒度大于  $1\mu\text{m}$  粉体）的特殊功能，

那么它既属于超微粉体或超微材料范畴，也属于纳米材料范畴。

## 1.1 超微粉体与现代产业发展

超微粉体具有不同于原固体材料或较粗粒粉体的表面效应和体积效应（量子尺寸效应），表现出独特的光学、电学、磁学、热学、催化性质和力学等性质。因此，超微粉体广泛用于新型陶瓷材料、催化材料、涂层材料、信息材料、磁性材料、生物医药材料、有机/无机复合材料、功能纤维材料、润滑减磨材料等，与现代产业发展，尤其是高新技术产业，如电子信息、生物医药、现代化工、航空航天、新材料、新能源以及环保等产业的发展密切相关。

### 1.1.1 结构与功能陶瓷

结构与功能陶瓷统称为陶瓷材料，它是超微粉体应用的重要领域之一。同时，由于高纯超微粉体的应用，使得陶瓷材料在微观结构和其他性能，尤其是韧性方面有了质的飞跃。

结构陶瓷是指那些具有优异的机械性能及优良的耐高温、耐腐蚀性，因而可用于工程结构件的陶瓷材料；功能陶瓷是指那些具有特殊的电、磁、光、声、热等特性，因而可用于各种功能器件的陶瓷材料。

陶瓷是人类最早使用的材料之一，在人类发展史上起着重要作用。直到现在，陶瓷仍是人类生活和生产中不可缺少的一种材料。陶瓷产品的应用范围遍及国民经济的各个领域。不仅在人们的日常生活中不能没有陶瓷，就是在工业、国防及科学研究中也同样不能缺少陶瓷。这是因为陶瓷有着许多其他材料无法比拟的优异性能，如耐磨损、耐腐蚀、耐高温高压、硬度大、不会老化等，能够在其他材料无法承受的恶劣环境条件下工作。但是，陶瓷材料的一个主要缺点，也是最大的弱点，就是其脆性。具体表现为：在外力作用下，不发生显著变形即告破坏。这一缺点使得陶瓷材料难以作为结构材料使用，在很大程度上限制了它的应用范围。如何克服陶瓷材料的脆性、提高陶瓷材料的韧性便成为长期以来科学家们一个努力方向。

除了脆性这一最大的弱点之外，陶瓷材料还存在其他方面的一些弱点，如加工困难。由于陶瓷是脆性材料，同时硬度又比其他材料大，很难像普通材料一样对陶瓷材料进行切割、刨磨、钻孔等操作。又如，陶瓷材料的烧结温度很高，设备投资大，能耗高，不利于环境保护。如何使陶瓷材料能在较低温度下完成烧结，并具有较好的可加工性，也是研究人员长期以来试图解决的问题。

陶瓷材料的制备工艺主要包括制粉、成型和烧结三步。上述陶瓷材料缺点的

克服，在很大程度上取决于超微粉体制备技术的进步。陶瓷科学工作者研究表明，原料粒度越细，材料的烧成温度越低，烧结体越致密，强度和韧性越高。当原料粒度达到纳米粒级时，其烧结温度比普通陶瓷粉体的烧结温度降低数百摄氏度，制取的纳米陶瓷具有高韧性和低温超塑性行为，而且硬度极高。例如，在 100℃ 下，纳米 TiO<sub>2</sub> 的显微硬度达到 1274.86kPa，而普通 TiO<sub>2</sub> 陶瓷的显微硬度低于 196.13kPa。

制备这些结构和纳米陶瓷的超微粉体包括 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZnO、BaTiO<sub>3</sub> 等氧化物以及 SiC、BC、WC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、ZrN 等特种粉体。

陶瓷颜料和特种釉料是超微或纳米粉体在现代陶瓷中应用的另一个领域。这是因为超微和纳米粉体的应用可以显著提高色料的着色力、光性、色泽等性能并可以减少昂贵的陶瓷颜料和特种釉料的用量。

### 1.1.2 催化材料

超微粉体显著的表面效应和体积效应（比表面积大、表面所占的体积百分数大、表面原子数多、表面原子配位不全等使表面的活性位置增加、表面活性中心增多）决定了超微粉体具有良好的催化活性和催化反应选择性。目前在高分子聚合物氧化、还原及合成反应中直接用超微或纳米态铂黑、银、铜、氧化铝、氧化铁等作为催化剂，显著提高了反应效率；利用纳米镍作为火箭固体燃料反应催化剂，燃烧效率可提高 100 倍。纳米催化剂的催化反应选择性还表现出特异性。例如，用硅载体纳米镍催化剂对丙醛的氧化反应研究表明，镍粒径在 5nm 以下时，反应选择性发生急剧变化——醛分解得到控制，生产丙醇的选择性迅速上升。超微 TiO<sub>2</sub> 对一些聚合反应具有明显的催化作用，可用于马来酸酐的催化聚合。磁性纳米铁粒子可制成 Ziegler-Natta 催化剂用于烯烃的聚合，形成磁性纳米复合聚合物材料；以粒径小于 100nm 的镍和铜锌合金的纳米粉体为主要成分制成的催化剂可使有机物氢化的效率提高到传统镍催化剂的 10 倍；纳米级的铁、镍与  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合轻烧结体可以代替贵金属用于汽车尾气的净化剂。

利用超微或纳米粉体的光催化功能可以制备一类具有广阔应用前景的光催化剂。采用纳米微粒作为光催化剂的理论基础在于其量子尺寸效应。纳米二氧化钛所具有的量子尺寸效应使其导电和价电能级变成分立的能级，能隙变宽，导电电位变得更负，而价电电位变得更正。这使其获得了更强的氧化还原能力，对催化反应是十分有利。许多研究者在纳米二氧化钛光催化处理有机废水和大气中的有机污染物方面进行大量的研究工作，结果发现纳米二氧化钛作为光催化剂可以处理卤代脂肪烃、卤代芳烃、有机酸类、酚类、硝基芳烃、取代苯胺等以及空气中的甲醇、甲苯、丙酮等有害污染物，是一种用于处理有机废水和废气、改善环境的有效方法。光催化剂中研究最多的是光分解水的反应，其中以在纳米半导体材

料表面负载贵金属、金属氧化物或在半导体表面修饰染料、导电高聚物等来逐步提高光分解水的效率的方法较多。如果纳米粉体或纳米材料的光催化活性能使光分解水的效率成倍或几十倍的增大,那将会对太阳能的光化学存储起巨大的推动作用。

### 1.1.3 涂层材料

作为超微粉体的主要功用之一是将超微粉体与表面技术结合起来,形成表面复合涂层。这种涂层可使基体表面的机械、物理和化学性能得到提高,赋予基体表面新的力学、热学、光学、电磁学和催化敏感等功能,达到材料表面改性和功能化的目的。超微涂层的实施对象既可以是传统基体材料,也可以是粉体颗粒或纤维,用于表面修饰、包覆、改性或增加新的特性。

超微粉体涂层材料的品种很多,包括金属及合金超微粉体、陶瓷超微粉体,以及金属-陶瓷超微粉体、碳/金刚石纳米粉体等,除自身形成涂层材料外,还可以与金属及合金、无机材料、高分子材料基体结合,制备出复合涂层材料。根据超微粉体涂层的组成可将其分为三类:即单一超微粉体涂层体系;两种或两种以上超微粉体涂层体系;添加超微粉体的涂层体系。

#### (1) 金属与合金超微粉体涂层材料

单独超微金属粉体主要有镍、铜、铁、钴等充当涂层基体成分或打底;金属合金超微粉以这几种金属为基,添加其他元素,如铝、铬、碳、硼、硅、锡、磷、钨等,形成镍基、铁基、铜基、钴基合金超微粉涂层。

#### (2) 无机非金属材料与陶瓷超微粉涂层材料

主要包括:氧化物涂层材料、碳化物涂层材料以及氮化物和硼化物涂层材料、金属陶瓷复合材料涂层等。

氧化物在超微粉体涂层材料中占有相当的分量,常用的氧化物涂层材料有 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 等,氧化物之间还可以形成二元,甚至多元复合超微粉体涂层,如 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 稳定的 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ 等复合超微粉体涂层。

碳化物超微粉体涂层的主要代表有 $\text{SiC}$ 、 $\text{BC}$ 、 $\text{TiC}$ 、 $\text{WC}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 等;氮化物超微粉体涂层如 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{ZrN}$ 等;硼化物涂层材料如 $\text{BC}$ 、 $\text{B}_4\text{C}$ 、 $\text{TiB}_2$ 等。

单一的超微粉体涂层材料性能发挥有限,更多的是形成复合超微粉体涂层材料。金属陶瓷复合材料就是明显的例子,如将碳化钨加入到镍、钴、铁基中,形成了所谓的硬质合金。与传统的硬质合金材料相比,超微粉体硬质合金涂层既有高的硬度、抗磨性能,同时又有更低的脆性。

#### (3) 塑料与高分子复合材料涂层

在塑料与高分子材料基料中添加复合超微粉体,形成塑料或高分子材料基的

涂层,如在树脂中加入填充材料二氧化钛、二氧化硅等,随着涂层固化,超微粒子起到强化、增强增韧等作用。

#### (4) 石墨/金刚石涂层或薄膜

这是近几年来研究最为活跃的涂层材料之一,在现代高技术、新能源和新材料领域具有良好的应用前景。原料主要涉及超微石墨化和金刚石化微粉、碳纳米管等。

超微或纳米涂层材料按其用途可分为结构涂层和功能涂层两类。

① 结构涂层 包括高强、高硬和耐磨涂层。

② 功能涂层 包括热功能涂层、光功能涂层、电功能涂层、磁功能涂层、催化敏感涂层等,如自润滑涂层;耐热、耐高温和抗氧化涂层、磁记录涂层以及耐蚀、防护和装饰涂层等。

超微粉体和纳米涂层广泛用于航空航天飞行器的防护涂层、微波滤波和吸波涂层、紫外线防护涂层和“隐身”涂层等。这些涂层技术与军用航空和航天技术密切相关。

隐身技术是当代军事领域中举世瞩目的高新技术之一,它与激光、巡航导弹并称为当代军事技术的三大革命,受到世界各国的重视。目前的隐身技术主要有反声呐探测技术、反雷达探测技术、反光学探测技术和反红外探测技术。美国的隐身技术最先进,1991年海湾战争中,美国第1天出动的战斗机就躲过了伊拉克严密的雷达监视网,迅速到达首都巴格达上空,直接摧毁了电报大楼和其他军事目标,在历时42天的战斗中,执行任务的飞机达1270架次,使伊军方95%的重要军事目标被毁,而美国战斗机却无一架受损。这场高技术战争一度使世界震惊。为什么伊拉克的防空雷达系统对美国战斗机束手无策?为什么美国的导弹击中伊拉克的军事目标如此准确?空对地导弹击中伊拉克的坦克为什么有极高的命中率?一个重要原因是美国F117型战斗机表面包覆了红外与微波隐身材料,它具有优异的宽频带微波吸收能力,可以逃避雷达的监视。而伊拉克的军事目标和坦克等武器没有防御红外线探测的隐身材料,很容易被美国战斗机上灵敏的红外探测器所发现,并通过先进的激光制导炸弹准确击中。

美国隐形战斗机表面上的隐身材料就含有多种超微粒子,它们对不同波段的电磁波有强烈的吸收能力。为什么超微粒子,特别是纳米粒子对红外和电磁波有隐身作用呢?主要原因有两点:一是纳米微粒尺寸远小于红外及雷达波波长,因此纳米微粒材料对这种波的透过率比常规材料要大得多,这就大幅度减少了雷达波的反射率,使得红外探测器和雷达接收到的反射信号变得很微弱;二是纳米微波材料的比表面积比一般粉体材料大2~4个数量级,对红外光和电磁波的吸收率比常规材料大得多,这就使得红外探测器和雷达得到的反射信号强度显著降低,因此很难发现被探测目标,起到了隐身作用。

有几种超微或纳米粉体,特别是由轻元素组成的纳米粉体材料很可能在隐身

材料上发挥作用,如纳米氧化铝、氧化铁、氧化硅和氧化钛的复合粉体与高分子纤维结合对中红外波段有很强的吸收性能,这种复合体对该波段的红外探测器有很好的屏蔽作用。纳米磁性材料,特别是类似铁氧体的纳米磁性材料填入涂料中,既有良好的吸波特性,又有良好的吸收和耗散红外线的功能,加之相对密度小,在隐身方面的应用上有一定优势。另外,这种材料还可以与驾驶舱内信号控制装置相配合,通过开关发出干扰,改变雷达波的反射信号,使波形畸变或变化不定,干扰和迷惑雷达操纵员,达到隐身目的。纳米级的硼化物,碳化物,包括纳米纤维和纳米碳管在隐身材料方面的应用也将大有作为。

### 1.1.4 电子信息材料

#### (1) 微电子材料

超微粉体应用于电子材料的代表性例子是厚膜材料。它是将二氧化硅粉体与导电金属粉混合后均匀地分散于有机溶剂中制成浆料,即所谓的厚膜浆。这种浆料经网板印刷涂在陶瓷基板上,然后烧成,用于电阻器、电容器等电路元件以及电路元件间的连接或电子线路的连接导体。

用于导电浆的导电性超微粉体有 Au、Pt、Pd、Ag、Cu、Ni 等;用于电阻浆的粉体有 RuO<sub>2</sub>、Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、MoO<sub>3</sub>、LaB<sub>6</sub>、C 等;用于介电体浆料的超微粉体有 BaTiO<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub> 等。导电浆料的导电成分大多是贵金属。但也使用 Cu、Ni 等非贵金属。

在集成电路板基板的封装材料中,要使用高纯超细硅微粉,它与环氧树脂结合完成芯片和元器件的黏结封固。对于大规模和超大规模集成电路板不仅要求硅微粉纯度高、粒度细,而且还要求颗粒形状为球形。此外,超微和纳米二氧化硅还用于半导体硅片、集成电路的层间膜、平面显示器、微电机系统等精细抛光。制作高性能超薄氧化铝基板要使用粒径特别均匀的高纯氧化铝超微粉体,这种氧化铝膜可使传输线路微细化,还可用于振荡板、传感器基板以及与金属结合的散热性基板等。

#### (2) 磁记录材料

现代社会信息量飞速增加,需要记录的信息量不断增多,要求记录材料高性能化,特别是记录高密度化。高记录密度的记录材料与超微粉体有密切关系。例如,要求每平方厘米可记录 1000 万条以上信息,那么,一条信息要求被记录在  $1\sim 10\mu\text{m}^2$  中,至少具有 300 阶段分层次的记录,在  $1\sim 10\mu\text{m}^2$  中至少必须有 300 个记录单位。若以超微颗粒作为记录单元,可使记录密度显著提高。作为磁记录单位的磁性粒子的大小必须满足:①颗粒的长度应远小于记录波长,粒子的宽度应该远小于记录深度;②一个单位的记录体积中应尽可能有更多的磁性粒子。因此,作为磁记录的粒子要求为单磁畴针状微粒,其体积要求尽量小;但不得小于

变成超顺磁性的临界尺寸（约 10nm）。目前所用的录像磁带的磁体大小为 100~300nm（长径）、10~20nm（短径）的超微粒子。磁带一般使用的磁性超微粒为铁或氧化铁的针状粒子。

目前用约 20nm 的超微磁性颗粒制成的金属磁带、磁盘已经商品化，其记录密度可达到每厘米记录  $400 \sim 4 \times 10^7$  的信息单元。与普通磁带相比，具有高密度、低噪声和高信噪比等特点。

此外，利用超微粉体或纳米粉体材料可研制出响应速度快、灵敏度高、选择性好的各种不同用途的传感器。例如，利用生物纳米传感器可获取生命体内各种生化反应的生化信息和电化学信息。另有研究表明，纳米二氧化硅光学纤维对波长大于 600nm 的光的传输损耗小于 10dB/km，此值比普通二氧化硅材料的光传输损耗小很多。纳米级金属微粒以晶格形式沉积在硅表面后，可以成为高效电子元器件。

## 1.1.5 能源和环保

环境保护与能源是全人类面临的影响人类生存和发展的两大问题。环境保护主要涉及：固体废弃物的无害化处理；水资源净化、污染控制和污水的处理；空气的净化、污染治理和控制等。超微粉体或纳米技术在环境保护产业和“绿色”或清洁能源产业中有重要的应用前景。

### 1.1.5.1 环境保护

对空气和水污染治理的关键在于污染物的降解过程本身也应该是环保的，即不能产生对人体和环境有害的副产品。光催化的作用过程就具有“绿色”特征。光催化剂在室温或接近室温的温度下起作用，氧气的最终来源是分子态氧（比  $H_2O_2$  和  $O_3$  等还弱的氧化剂）。正是由于光催化作用的这一特点，纳米粒子及纳米复合材料的光催化（Photocatalysis）成为一项正在蓬勃发展的应用于水和空气净化及修复的高新技术。

#### (1) 空气净化

用超微或纳米粉体材料，如  $SnO_2$ 、 $ZnO$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $TiO_2$  等制备与组装汽车尾气传感器，通过对汽车尾气排放的监控，及时对超标排放进行报警，并调控合适的空燃比，减少富油燃烧，达到减少有害气体排放和燃油消耗的目的。这部分半导体传感器主要是利用材料的电阻随环境气氛浓度的变化而改变的特性，通过变化值可以获得环境气氛的状况。

利用纳米粉体材料还可以制备汽车尾气的净化器，如超细的 Fe、Ni 与  $Fe_2O_3$  混合轻烧结体代替贵金属作为汽车尾气净化器，可以降低成本，提高效率。

要从根本上解决空气污染问题，仅采用对汽车尾气排放的报警和监控的措施



是远远不够的,还必须在石油提炼过程中重视脱硫,降低燃料中的硫含量。纳米粉体材料可在脱硫工艺中提高脱硫效率。例如用 55~70nm 的钛酸钴 ( $\text{CoTiO}_3$ ) 作为催化活体,以多孔硅胶或  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷作为载体的催化剂进行高效脱硫。采用 30~60nm 的白色球状钛酸锌 ( $\text{ZnTiO}_3$ ) 作为吸附脱硫剂,较固相烧结法制备的钛酸锌粉体效果明显提高,经催化的石油中硫的含量小于 0.01%。

研究表明,复合稀土化合物的纳米级粉体有极强的氧化还原性能。以活性炭作为载体、纳米  $\text{Zr}_{1/2}\text{Ce}_{1/2}\text{O}_2$  粉体为催化活性体的汽车尾气净化催化剂,由于其表面存在  $\text{Zr}^{4+}/\text{Zr}^{3+}$  及  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ ,电子可以在其三价和四价之间传递,因此具有很强的电子得失能力和氧化还原性,再加上纳米粉体的比表面积大、吸附能力强,它在氧化一氧化碳的同时还原氮氧化物,使它们转化为对人体和环境基本无害的气体——二氧化碳和氮气。科学工作者的下一个研究目标是研制新一代可在汽车发动机汽缸里发挥催化作用的纳米催化剂,使汽油在燃烧时就不产生 CO 和  $\text{NO}_x$ ,这将彻底解决燃油污染问题。

锐钛型纳米  $\text{TiO}_2$  及其他纳米光催化材料可用于室内空气的净化,特别是气态有机污染物,如甲醛、甲苯的去除。纳米光催化材料对净化甲醛、甲苯等室内污染物的净化不同于活性炭及其他多孔材料,如硅藻土、硅藻岩、凹凸棒石等仅仅靠吸附(存在饱和吸附,被吸附物在一定的温度、湿度条件还可能脱附),而是将其催化降解为二氧化碳和水,可以重复作用,因此是彻底的去除;如将纳米  $\text{TiO}_2$  负载固定在硅藻土表面的复合材料不仅具有吸附室内甲醛、甲苯等的功能,而且可在阳光和灯光的照射下借纳米  $\text{TiO}_2$  的光催化功能将吸附的甲醛、甲苯等降解为二氧化碳和水。

## (2) 污水处理

污水处理就是将污水中的有毒有害物质、悬浮物、泥沙、铁锈、异物污染物、细菌病毒等从水中除去。由于传统的水处理方法效率低、成本高、存在二次污染问题,污水治理一直得不到很好解决。纳米粉体或纳米技术在水污染物的去除方面是最有希望的潜在领域。因为许多有毒有害污染物,无论是有机的还是无机的,通过纳米粒子的光催化作用分别可以完全矿物化或氧化为无害的最终化合物。室温非均匀催化具有以下优势。①在水介质和较大的 pH 值(1~14)范围内适用,而且适用于低浓度体。②不需要添加剂(只需要来自空气中的氧气)。③沉积能力大,可以回收获得贵金属。④可以与别的去污方法联用。⑤制备的薄膜透明。⑥直接利用太阳光、太阳能、普通光源来净化环境,不产生二次污染。

### 1.1.5.2 能源

#### (1) 制氢和储氢

除了太阳能、水能、风能和生物能等再生能源外,氢能以其独有的优势和丰