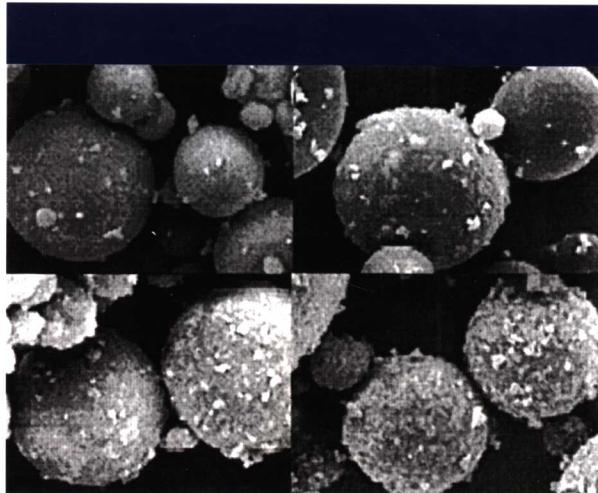


盖国胜 主编

超微粉体技术



Chemical Industry Press



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

超微粉体技术/盖国胜主编. —北京：化学工业出版社，2004.5
ISBN 7-5025-5545-5

I. 超… II. 盖… III. 纳米材料 IV. TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 043869 号

超微粉体技术

盖国胜 主编

责任编辑：郎红旗

文字编辑：林丹

责任校对：陈静 边涛

封面设计：关飞

*

化 学 工 业 出 版 社 出 版 发 行

材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话：(010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京密云红光印刷厂印装

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 11 1/4 字数 297 千字

2004 年 6 月第 1 版 2004 年 6 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5545-5/TB·41

定 价：28.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者，本社发行部负责退换

序

进入 21 世纪以来，信息、生物和新材料技术带动了超微粉体技术研究的深入发展。超微粉体技术不再仅仅局限于粉碎、分级等简单的物理单元作业——即使是在那些简单的物理单元作业中，新材料、计算机和测控技术的应用，已经使得它们发生了巨大变化——而是在新的技术平台上渗透到材料科学、化学、现代物理学、生物学、医学等各个学科领域。目前，超微粉体已广泛应用于宇航、国防工业、磁记录设备、计算机工程及核工业等领域，它不仅在高科技领域有着不可替代的作用，同时，也给传统产业带来生机和活力。超微粉体技术的一个突出的发展趋势是纳米化，纳米技术是现代科学和技术相结合的产物，它涉及几乎所有的基础科学和工程技术领域，甚至有人提出纳米技术将会迅速改变物质产品的生产方式，导致重大的社会变革。正像 20 世纪 70 年代微电子技术引发了信息革命一样，纳米技术将成为下一次技术革命的核心。

随着我国科学与工业技术的进步，超微粉体技术作为一门工程学科在国民经济的发展中正在扮演着举足轻重的角色。它涉及各种材料的制备、干燥、分散、表征、分级、表面修饰、填充、造粒过程，不仅在化工、电子、信息、生物、建材、国防、环保等行业，而且在与人们日常生活密切相关的纺织、食品、医药等行业都获得了广泛的应用。

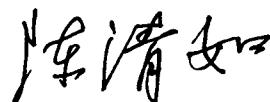
在过去的 20 多年中，盖国胜博士带领他的研究开发队伍一直致力于粉体加工技术方面的研究和开发工作，在超微粉体的加工、制备、分散、改性、设备研制和工业矿物原料的表面纳米化修饰等方面积累了丰富的经验。这为本书的写作打下了良好的基础。

《超微粉体技术》一书的作者根据自己多年的研究经验，从浅显易懂的基础知识和基本概念入手，详细地论述了国内外超微粉体

技术的研究现状和研究成果，介绍了该领域最具代表性的研究方向，因此本书的编写既考虑到普通读者的需求，又兼顾专业研究人员的需要，具有较强的系统性和针对性，是了解超微粉体技术及其应用的重要参考书。

《超微粉体技术》一书倾注了作者对超微粉体技术发展的希望和感情，我衷心地祝愿清华大学粉体工程研究室的研究工作将会不断深入，衷心希望本书在帮助人们了解超微粉体技术进而推动中国在该领域的发展方面发挥更大的作用。

中国工程院院士 中国矿业大学



2004年1月

前　　言

随着我国科学与工业技术的进步，超微粉体技术作为一门工程学科越来越显得重要。本书介绍了超微粉体制备、分级技术、设备、表面修饰、分散、表征以及超微粉体改性复合材料的机理，论述了超微粉体技术在纺织、食品、建材、矿业、信息、化工、医药、国防等行业的应用。为了普及这一技术，加快超微粉体工程技术的发展，本书的作者们将自己多年研究成果和工业应用经验整理成书，并力求使全书有系统性和可读性。由于超微粉体技术涉及的行业较多、内容复杂，设备、工艺、产品间的关系交错、复杂，进行更详细的介绍是比较困难的，因此书中可能有讨论得不够的地方，殷切希望读者批评指正。

本书作者力图兼顾深度与广度，采用深入浅出的阐述，使其既适于科研工作人员、大专院校师生，也适于政府部门领导和企业家以及对纳米科学和超微粉体技术感兴趣者阅读。作为抛砖引玉，如果本书能激起读者的兴趣，启发读者的灵感，作者将感到非常欣慰。

本书各章节编写人员如下：第1章盖国胜、郝向阳；第2章第1节、第2节盖国胜，第3节、第4节郝向阳、张以河；第3章张以河、郝向阳、付绍云；第4章杨玉芬、樊世民；第5章任俊；第6章付绍云、张以河；第7章郝向阳、张军；第8章盖国胜、郝向阳。

本书在编写过程中参阅了大量的文献，在此谨向这些文献的作者们表示衷心的感谢。

作　　者

2004年于北京

目 录

第1章 绪论	1
1.1 超微粉体技术的基本概念	1
1.1.1 对超微粉体技术的再认识	1
1.1.2 超微粉体	1
1.1.3 超微粉体技术形成的基础	2
1.2 超微粉体的性质	3
1.2.1 表面效应	4
1.2.2 体积效应	4
1.2.3 光学性质	5
1.2.4 电磁性质	5
1.2.5 化学和催化性能	6
1.2.6 力学性质	6
1.3 超微粉体技术的研究范畴	7
参考文献	9
第2章 超微粉体的制备与处理	10
2.1 超细粉碎及其设备	10
2.1.1 机械冲击式粉碎	10
2.1.2 气流粉碎	15
2.1.3 高细球磨	24
2.1.4 振动磨	25
2.1.5 搅拌磨	28
2.1.6 新型超细粉碎及其设备	31
2.2 微米级粉体的分级及其设备	35
2.2.1 重力式超细分级	35
2.2.2 惯性分级	36
2.2.3 离心式分级	37
2.3 纳米粉体的制备	42

2.3.1 固相法	42
2.3.2 气相法	43
2.3.3 化学气相沉积法	45
2.3.4 液相法	49
2.4 碳纳米管	63
2.4.1 富勒烯	63
2.4.2 碳纳米管的特性	64
2.4.3 碳纳米管的制备	66
2.4.4 性能和应用	71
参考文献	84
第3章 超微粉体的表征	87
3.1 粒度的测试方法及仪器	87
3.1.1 电镜观察	88
3.1.2 激光粒度分析	88
3.1.3 沉降法	91
3.1.4 电超声粒度分析	92
3.1.5 库尔特粒度仪	92
3.2 化学成分的表征	93
3.2.1 傅里叶变换远红外光谱	93
3.2.2 紫外-可见光谱	94
3.2.3 X射线光电子能谱	95
3.2.4 广延X射线吸收精细结构光谱	95
3.3 超微粉体的形貌/结构分析	96
3.3.1 晶态的表征	96
3.3.2 扫描电镜	97
3.3.3 透射电镜	97
3.3.4 扫描探针显微镜	97
3.3.5 电声显微技术	103
3.3.6 场离子显微镜	104
3.3.7 谱分析法	104
参考文献	106
第4章 超微粉体的表面修饰	107
4.1 超微粉体的表面物理修饰	107

4.1.1 表面修饰的意义	107
4.1.2 表面修饰法的分类	108
4.1.3 干法包覆产生背景	109
4.1.4 干法包覆技术与设备	111
4.1.5 物理包覆技术的应用	117
4.2 超微粉体的表面化学修饰	121
4.2.1 化学镀法	122
4.2.2 沉淀法	122
4.2.3 溶胶-凝胶法	123
4.2.4 溶胶法	123
4.2.5 醇盐水解法	123
4.2.6 非均相凝固法	124
4.2.7 非均匀形核法	124
4.2.8 化学沉积颗粒包覆法	125
4.2.9 等离子体处理法	125
参考文献	127
第5章 超微粉体的分散	130
5.1 超微粉体分散体系	130
5.1.1 超微粉体分散体系的分类	130
5.1.2 分散相与分散介质	131
5.1.3 分散剂	131
5.2 超微粉体在液体中的分散	135
5.2.1 超微粉体表面的润湿性	135
5.2.2 超微粉体的亲液性和疏液性	136
5.2.3 超微粉体在液相中分散的途径	137
5.3 超微粉体在空气中的分散	143
5.3.1 粒间引力是团聚的根源	144
5.3.2 超微粉体在空气中分散的主要途径	145
5.4 超微粉体分散的评价方法	147
5.4.1 超微粉体在液体中分散的评价方法	147
5.4.2 超微粉体在空气中分散的评价方法	148
参考文献	150
第6章 超微粉体填充改性机理	152

6.1	导论	152
6.2	超微粉体填充复合材料的强度	153
6.2.1	颗粒尺寸及含量的影响	153
6.2.2	颗粒-基体界面粘接的影响	155
6.2.3	层状超微颗粒的影响	156
6.3	超微粉体填充复合材料的模量	157
6.3.1	颗粒尺寸的影响	157
6.3.2	颗粒含量和颗粒-基体界面的影响	158
6.3.3	层状超微颗粒的影响	158
6.4	超微粉体填充复合材料的断裂韧性/断裂能	159
6.4.1	颗粒尺寸和含量的影响	159
6.4.2	颗粒含量和颗粒与基体界面的影响	160
6.4.3	层状超微颗粒的影响	160
6.5	总结	162
	参考文献	163
第7章	超微粉体技术的应用	166
7.1	在纺织工业中的应用	166
7.1.1	超微粉体在服装材料中的应用	166
7.1.2	纳米服装面料	166
7.1.3	使用纳米级纤维的服装面料	174
7.1.4	纳米纤维的市场	176
7.2	在食品保健品中的应用	177
7.2.1	食品中的应用	177
7.2.2	保健品中的应用	179
7.2.3	化妆品中的应用	182
7.3	在涂料中的应用	183
7.3.1	纳米涂料的制备方法	184
7.3.2	纳米 ZnO 和 SiO ₂ 改性涂料	184
7.3.3	建筑涂料	185
7.3.4	随角异色效应涂料	188
7.3.5	红外反射材料	188
7.3.6	静电屏蔽涂料	189
7.3.7	耐磨涂料	189

7.3.8	二元协同纳米界面材料	190
7.4	在塑料中的应用	193
7.4.1	层状硅酸盐改性尼龙	193
7.4.2	超微粉体阻燃塑料	199
7.4.3	超微粉体改性有机玻璃	204
7.4.4	超微粉体改性聚氯乙烯	204
7.4.5	超微粉体改性聚丙烯	206
7.4.6	超微粉体改性聚苯乙烯	206
7.4.7	超微粉体改性塑料在汽车上的应用	207
7.5	在包装材料及农膜中的应用	209
7.5.1	包装材料	209
7.5.2	农膜	213
7.6	在橡胶工业中的应用	214
7.6.1	纳米 TiO ₂ 、ZnO、Al ₂ O ₃ 改性橡胶	214
7.6.2	纳米 Fe ₂ O ₃ 改性橡胶	214
7.6.3	纳米 CaCO ₃ 改性橡胶	214
7.6.4	纳米白炭黑改性橡胶	215
7.6.5	废旧橡胶轮胎的处理与利用	218
7.7	在硅酸盐与矿冶工程中的应用	224
7.7.1	非金属矿物的加工	224
7.7.2	建材工业	225
7.7.3	精细陶瓷	227
7.7.4	金属	235
7.8	在催化、能源中的应用	237
7.8.1	催化剂	237
7.8.2	能源	244
7.9	在环保领域中的应用	247
7.9.1	废气处理	247
7.9.2	污水处理	249
7.9.3	固态废物处理	252
7.9.4	噪声控制	253
7.9.5	多样化绿色产品	253
7.10	在 IT 行业中的应用	254

7.10.1 光材料	254
7.10.2 磁性材料	256
7.10.3 电流变流体	264
7.10.4 纳米器件	265
7.10.5 计算机	267
7.10.6 传感器	268
7.11 在家电中的应用	275
7.11.1 功能材料	276
7.11.2 纳米增强/抗菌/磁性塑料	277
7.12 在生物医学工程中的应用	280
7.12.1 肝癌预诊	280
7.12.2 药物	281
7.12.3 人造器官	294
7.12.4 “非典”与自洁公共设施	298
7.13 在国防中的应用	302
7.13.1 提高常规武器装备的性能	303
7.13.2 在弹药上的应用	304
7.13.3 在防护材料中的应用	305
7.13.4 军服面料	307
7.13.5 隐身材料	307
7.13.6 电子对抗	310
7.13.7 耐烧蚀防热材料	310
7.13.8 智能微尘	311
参考文献	313
第8章 超微粉体技术发展展望	317
8.1 超微粉体技术的近期研究主题	317
8.2 国外纳米技术发展战略	321
8.2.1 纳米技术研发策略及趋势	322
8.2.2 美国国家纳米计划	324
8.2.3 亚洲地区的纳米计划	329
8.2.4 欧洲的纳米计划	331
8.3 中国纳米技术研发状况	332
8.3.1 国内的研发现状	332

8.3.2 中国的纳米发展战略	334
8.4 纳米技术对产业革命的影响	337
8.4.1 纳米技术就是未来	337
8.4.2 纳米技术将领导下一场产业革命	338
参考文献	341

第1章 绪论

1.1 超微粉体技术的基本概念

1.1.1 对超微粉体技术的再认识

粉体作为固体物料的特殊形式广泛存在于自然界、工业生产和人们的生活中。宏观上的粉体在微观上都是由无数个细小的颗粒组成的，颗粒微细化和功能化的量变过程促成了粉体宏观特性的质变，为粉体材料和相关产品带来许多新性能。

对粉体的研究，涉及的学科和行业非常广泛。超微粉体技术就是在众多与固相物质使用和处理有关的学科中综合归纳而成的交叉学科，它在不同层次上对各专业学科所涉及粉粒体及其过程的共性问题进行研究，具有横断性。超微粉体技术的独特属性，首先体现在它以粉粒体作为物质存在的特殊形式为认识的基点，以探索粉体及有关过程的规律和解决应用问题为目标。作为交叉学科，它没有确切的研究规则和评价准则，只受具体研究对象的工艺特性和价值观的制约。

1.1.2 超微粉体

不同文献对超微粉体的定义各不相同。本书把粒径小于 $100\mu\text{m}$ 的粉体都称为超微粉体或超细粉体。超微粉体按大小可分为纳米粉体、亚微米粉体、微米粉体等。一般而言，人们把粒径在 $1\sim100\text{nm}$ 即 $0.001\sim0.1\mu\text{m}$ 之间的粉体称为纳米粉体， $0.1\sim1\mu\text{m}$ 之间的粉体称为亚微米粉体， $1\sim100\mu\text{m}$ 之间的粉体称为微米粉体。本书作者的观点认为，纳米粉体是超微粉体的一部分。本书也将从粉体的角度探讨纳米技术，因为超微粉体技术与纳米技术有很大的交叉带。

纳米科学是研究 $1\sim100\text{nm}$ 范围内物质所特有的现象和功能的

科学，是研究在千万分之一到十亿分之一米的尺度范围内原子、分子和其他类型物质的运动和变化的科学。超微粉体是由原子或分子组成的，随着粉体粒径的缩小，粉体所包含的分子原子的数目也在减少，当粉体只包含几十个原子、分子或成千个原子和分子“组合”在一起，即处于纳米尺度时，表现出既不同于单个原子、分子的性质，也不同于宏观物质的性质。有时这种组合被称为“超分子”或“人工分子”，以区别于正常的原子和分子。这种“超分子”往往具有人们意想不到的性质。超微粉体的尺寸已经接近原子，这时量子效应已开始影响到物质的性能和结构。如金属 Cu 到纳米级就成为电的不良导体； SiO_2 具有优良的绝缘性，当达到 20nm 时开始导电。由于纳米微粒的独特结构状态，因而赋予由其构成的纳米结构以新的特性和功能，而这些特性和功能是传统材料和器件所没有的。由于纳米微粒的独特结构状态，使其产生了表面效应、体积效应和量子尺寸效应等，从而使纳米材料表现出光、电、磁、吸附、催化以及生物活性等特殊功能。狭义的纳米技术是以纳米科学为基础制造新材料、新器件，研究新工艺的方法和手段。纳米科学与技术有时合称为纳米技术，即研究结构尺度在 1~100nm 范围内材料的性质及其应用。纳米科学与技术实际上就是同一小堆原子（团簇）甚至于同单个的原子或分子打交道的一门学科。在纳米领域，各传统学科之间的界限开始模糊，各学科高度交叉和融合。

总之，超微粉体技术应该是研究 $1\text{nm} \sim 100\mu\text{m}$ 范围内物质所特有的现象和功能的科学与技术。超微粉体技术的定义各文献中不完全相同，在学术界也有争议，将随着这门学科的发展而不断完善。

1.1.3 超微粉体技术形成的基础

诺贝尔奖获得者 H. A. 西蒙说过，交叉学科不应该是人为形成的，而应该是对一个真正科学机会的反应。只有当两个或更多的不同领域的知识在解决某些特定问题上变得相互联系起来时，富有成效的交叉学科研究才能得以发展。超微粉体技术的形成也是走过

了这样一条道路，其形成基础有 4 点：第一，众多学科的粉粒体知识储备达到了一体化或正在向这个方向发展，除了各学科的工艺性差异外，对超微粉体技术研究的界限日益模糊，所使用的语言和概念框架日益接近；第二，在粉体知识储备中蕴含着不同学科学者共同感兴趣的一系列相互联系的具体问题，如超细粉碎和分级的问题就引起了材料、化工、电子、冶金、医药等学科学者的共同关注；第三，一些共同性的问题借助于不同学科提供的观念、工具、技术手段和研究技巧得到了解决，如激光粒度测定和颗粒微观结构图像分析等；第四，全球经济一体化进程的加快以及中国入世后产业结构的变化，使得加工业在中国再度崛起，而面向世界市场的产品需要先进加工技术的支撑，这为超微粉体技术的研究与发展提供了前所未有的历史机会。

超微粉体技术正在从以下几个方面完善：第一，缺少系列的标准来规范该技术的健康发展，给技术交流与推广带来困难，甚至出现商业上的误会和误导，如纳米作为长度量词的概念泛滥、超细作为形容词的夸大化；第二，基础研究与应用开发容易脱节，超微粉体应用开发落后于制备技术的发展，应该是市场导向而不是科学导向；第三，开展专题性国内外学术交流活动，提倡合理合法有消化吸收能力的拿来主义，避免研究上的重复劳动，加速科技进步；第四，超微粉体技术的形成是渐变过程，它来自不同学科人员共同的努力，涉足这里的学者，需要在一门与超微粉体技术相关的学科中打下坚实的基础，以一种严谨的科学态度来增加对超微粉体技术这一交叉学科的贡献。

1.2 超微粉体的性质

本节主要介绍超微粉体中较独特的纳米粉体的性质。纳米粉体处在原子簇和宏观物体交界的过渡区域，从通常的关于微观和宏观的观点看，这样的系统既非典型的微观系统，亦非典型的宏观系统，是一种典型的介观系统，它具有如下效应，并由此派生出传统固体不具有的许多特殊性质。

1.2.1 表面效应

固体材料的表面原子与内部原子所处的环境是不同的。当粉体粒径远大于原子直径时，表面原子可以忽略；但当粒径逐渐接近于原子直径时，表面原子的数目及其作用就不能忽略，而且这时晶粒的表面积、表面能和表面结合能等都发生了很大的变化，人们把由此而引起的种种特异效应统称为表面效应。随着纳米材料粒径的减小，表面原子数迅速增加。例如，当粒径为 10nm 时，表面原子数为完整晶粒原子总数的 20%；而粒径为 1nm 时，其表面原子百分数增大到 99%，此时组成该纳米晶粒的所有约 30 个原子几乎全部分布在表面。由于表面原子周围缺少相邻的原子，有许多悬空键，具有不饱和性，易与其他原子相结合而稳定下来，故表现出很高的化学活性。随着粒径的减小，纳米材料的表面积、表面能及表面结合能都迅速增大。

1.2.2 体积效应

当粉体体积减小时，将会出现两种情况：一种是物质本身的性质不发生变化，只有那些与体积密切相关的性质发生变化，如半导体电子自由程变小、磁体的磁区变小等；另一种是物质本身的性质也发生了变化，因为纳米粒子是由有限个原子或分子组成，改变了原来由无数个原子或分子组成的集体属性，当纳米材料的尺寸与传导电子的德布罗意波长相当或更小时，周期性的边界条件将被破坏，磁性、内压、光吸收、热阻、化学活性、催化性及熔点等与普通晶粒相比都有很大变化。这就是纳米材料的体积效应，它使纳米粒子和固体呈现许多奇异的物理性质、化学性质，出现一些“反常现象”，这种特异效应为纳米材料的应用开拓了广阔的新领域。例如，随着纳米材料粒径的变小，其熔点不断降低，烧结温度也显著下降，从而为粉末冶金工业提供了新工艺；利用等离子共振频移随晶粒尺寸变化的性质，可通过改变晶粒尺寸来控制吸收波的位移，从而制造出具有一定频宽的微波吸收纳米材料，用于电磁波屏蔽、隐形飞机等。

1.2.3 光学性质

当金属材料的晶粒尺寸减小到纳米量级时，其颜色大都变成黑色，且粒径越小，颜色越深，表明纳米粒子的吸光能力很强。纳米粉体的吸光过程还受其能级分离的量子尺寸效应和晶粒及其表面上电荷分布的影响，由于晶粒中的传导电子能级往往凝聚成很窄的能带，因而造成窄的吸收带。例如，半导体 Si 和 Ge 都属于间接带隙半导体材料，通常情况下难以发光，但当它们的粒径分别减小到 5nm 和 4nm 以下时，由于能带结构的变化，就会表现出明显的可见光发射现象，且粒径越小，发光强度越强，发光光谱逐渐蓝移。进一步的研究发现，其他纳米材料如纳米 CdS、SnO、Al₂O₃、TiO₂ 和 Fe₂O₃ 等也具有粗晶状态下根本没有的发光现象，如高度的光学非线性。

当微粒被细分到小于光波波长的尺寸（即几百纳米）时，黄金（Au）会失去原有的光泽而呈现黑色，银白色的铂变为铂黑等。实际上，所有的金属超微粒子均为黑色，尺寸越小，色彩越黑。这表明金属超微粒对光的反射率很低，一般低于 1%，大约有几纳米的厚度即可消光。利用此特性可制作高效光热、光电转换材料，可高效地将太阳能转化为热电能。此外又可作为红外敏感元件、红外隐身材料等。

1.2.4 电磁性质

金属粉体中的原子间距会随粒径的减小而变小，因此，当金属晶粒处于纳米范畴时，其密度随之增加。这样，金属中自由电子的平均自由程将会减小，导致电导率降低，由于电导率按 $\sigma \propto d^3$ (d 为粒径) 规律急剧下降，因此原来的金属良导体实际上已完全转变成为绝缘体，这种现象称为尺寸诱导的金属-绝缘体转变。

纳米粒子与粗晶粒子在磁结构上也有很大的差异。通常磁性材料的磁结构是由许多磁畴构成的，畴间由畴壁分隔开，通过畴壁运动实现磁化。而在纳米材料中，当粒径小于某一临界值时，每个晶粒都呈现单磁畴结构，而矫顽力显著增长，例如，纳米 Fe 和 Fe₂O₃ 单磁畴的临界尺寸分别为 12nm 和 40nm。随着纳米晶粒尺