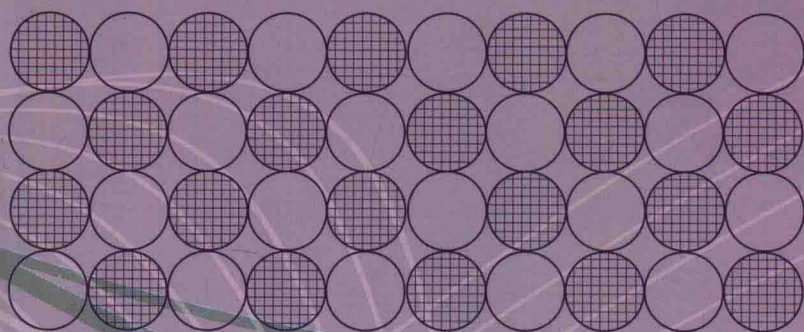
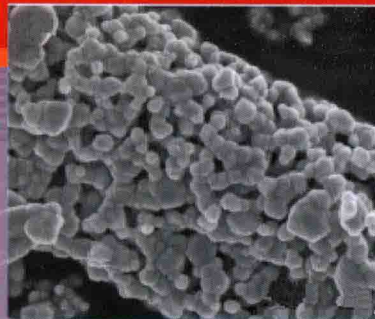
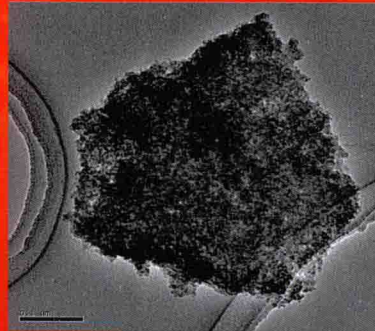
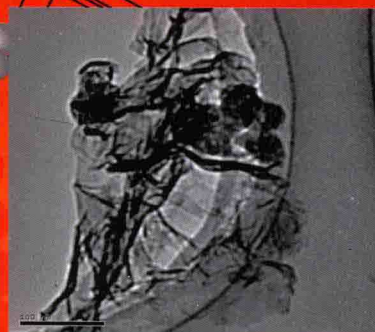
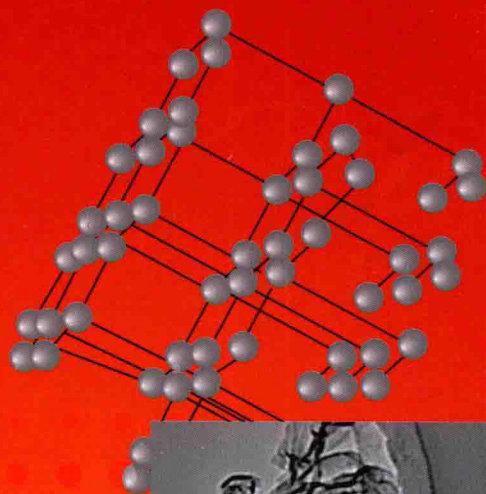


JISHU
YU
YINGYONG

粉体技术 与应用

陶珍东 徐红燕 王介强 编著

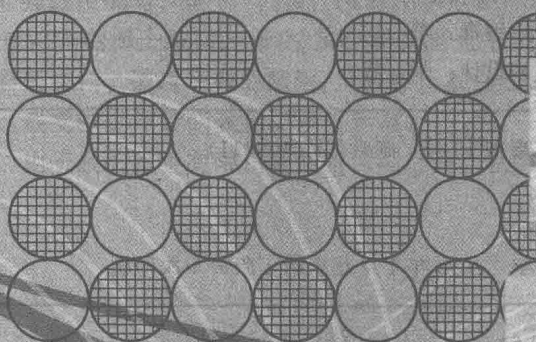
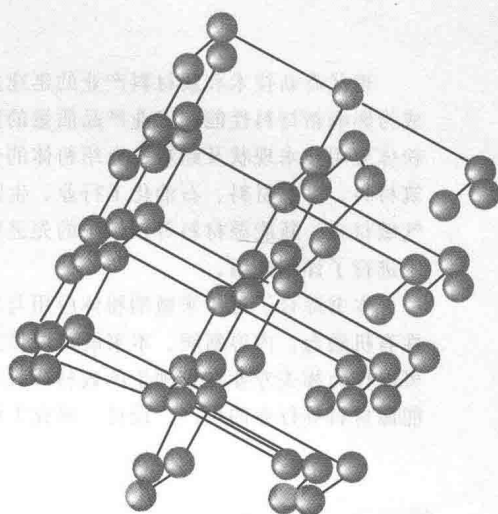


化学工业出版社

JISHU
YU
YINGYONG

粉体技术 与应用

陶珍东 徐红燕 王介强 编著



化学工业出版社

北京

现代高新技术和新材料产业的迅速发展,对现代粉体技术和粉体应用领域更加重视,粉体应用技术已成为影响新材料性能和工业产品质量的重要因素。全书内容包括:介绍粉体特别是微纳粉体的特性、微纳粉体应用技术现状及趋势;介绍粉体的分散与团聚及粒子的表面改性复合技术;分别介绍微纳粉体在建筑材料、涂层材料、石油化工行业、生物医药领域、机械工程与汽车领域、催化剂材料、电子和磁性材料、气敏材料、新能源材料等领域中的先进应用原理与技术;同时,还对粉尘危害的机理及防治处理原理与技术进行了详细介绍。

本书综合了近年来微纳粉体应用与先进技术,体现新的理论研究和技术开发成果,力求理论性与实用性有机融合,内容新颖。本书既可以作为粉体材料与工程相关行业工程技术人员和研究人员的参考书,也可以作为相关专业在校师生的教材或教学参考书,还可供建材、石油化工、生物医药、新型功能材料、新能源材料等行业的生产、设计、研究工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

粉体技术与应用/陶珍东,徐红燕,王介强编著. —北京:
化学工业出版社, 2017. 10
ISBN 978-7-122-30492-6

I. ①粉… II. ①陶…②徐…③王… III. ①粉末法
IV. ①TB44

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 206685 号

责任编辑:朱 彤

文字编辑:李 玥

责任校对:宋 玮

装帧设计:张 辉

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 刷:三河市航远印刷有限公司

装 订:三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张11 $\frac{3}{4}$ 字数285千字 2019年1月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888 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

前言

FOREWORD

微纳粉体在冶金、化工、建材、石油、医药、食品、涂料、航空航天、生物工程、机械制造、新能源等许多工业领域的应用日益广泛，在提高和改善材料性能方面具有非常重要的作用。随着科学技术的不断发展，微纳粉体在新型复合材料及功能材料的开发方面展现了广阔的应用前景。

随着微纳粉体制备技术的成熟，微纳粉体的应用技术已成为影响新材料性能和工业产品质量的重要因素。微纳粉体应用技术的研究是今后微纳粉体技术的研究方向之一，其重点是研究微纳粉体在国民经济各领域的应用并解决应用中所伴随的各种问题，如分散性能、相容性能、均化混合性能、固相烧结性能、流动性能、输送性能、包装性能及使用方式等。在功能材料、生物医药、航天等尖端科技领域，除上述应用性能外，更深入地对粉体改性及复合技术的研究显得尤为重要。

本书在介绍微纳粉体性质特点的基础上，着眼于微纳粉体应用，根据不同领域制备加工过程的特点，结合各自的工艺过程，立足于不同生产过程中的粉体作用原理，重点介绍粉体的应用方法和新的应用技术。全书分为12章：第1章介绍粉体特别是微纳粉体的特性、微纳粉体在各工业领域中的作用、微纳粉体应用技术的发展历史、现状及趋势；第2章介绍粉体的团聚与分散机理以及分散方法与技术、粉体的表面改性原理及改性及复合方法和技术；第3~11章分别介绍微纳粉体在建筑材料、涂层材料、石油化工材料、生物医药材料、机械制造、催化剂材料、电子和磁性材料、气敏材料、新能源材料等领域中的应用原理与技术；第12章介绍粉尘危害的机理及防治处理原理与技术。

本书由陶珍东、徐红燕、王介强编著。其中，第1、3、5、12章由陶珍东编写；第2、4章由王介强教授编写；第6、7、9、10章由徐红燕副教授编写。同时，第8章由周媛媛博士编写，第11章由李丽博士编写。陶珍东教授负责全书统稿和审稿。青岛大学张军博士为本书提供了大量参考资料，谨表示衷心感谢。另外，本书在编写过程中参考了大量相关资料文献，在此，谨向这些文献的作者们表示诚挚的谢意。

由于我们水平有限，难免有疏漏之处，殷切希望广大读者批评、指正。

编著者
2018年2月

第1章 绪论

1

1.1 ▶ 微纳粉体技术的研究内容及范畴	1
1.2 ▶ 微纳粉体的特性	1
1.2.1 微米及亚微米粉体的特性	2
1.2.2 纳米粉体的特性	2
1.3 ▶ 微纳粉体及微纳技术在国民经济的作用及地位	4
1.4 ▶ 微纳粉体技术发展简史和现状	5
1.5 ▶ 微纳粉体技术发展趋势	7
参考文献	7

第2章 微纳粉体的分散与团聚及粒子的表面改性与复合技术

8

2.1 ▶ 微纳粉体的分散	8
2.2 ▶ 微纳米粒子的分散与团聚	9
2.2.1 分散稳定性表征方法及评价	9
2.2.2 超细粉体产生团聚的原因	9
2.2.3 超细粉体团聚与解聚的基本原理与途径	10
2.3 ▶ 超细粉体用表面改性剂	15
2.4 ▶ 微米及亚微米粉体表面改性方法	17
2.4.1 包覆改性	17
2.4.2 沉积(淀)改性	17
2.4.3 微胶囊改性	17
2.4.4 表面化学改性	18
2.4.5 机械化学改性	18
2.5 ▶ 纳米材料的表面改性	20
2.5.1 水溶液沉积干燥法	21
2.5.2 表面活性剂法	21
2.5.3 偶联剂法	21
2.5.4 聚合物包膜法(微胶囊法)	21

参考文献	22
------------	----

第3章	微纳粉体在建筑材料中的应用技术	24
------------	------------------------	-----------

3.1 ▶ 微纳粉体在水泥生产中的应用	24
3.1.1 粉体粒度对水泥熟料煅烧过程的影响	24
3.1.2 水泥颗粒粒度对水化性能的影响	28
3.1.3 混合材料的微细化对水泥性能的影响	30
3.2 ▶ 微纳粉体在混凝土中的应用	32
3.2.1 硅粉及其在混凝土中的应用	32
3.2.2 纳米 SiO_2 应用于混凝土	32
3.2.3 纳米级碳纤维环氧树脂复合材料在混凝土中的应用	32
3.2.4 纳米 CaCO_3 粉在混凝土中的应用	33
3.2.5 纳米技术在高性能、高耐久性混凝土中的应用	33
3.2.6 纳米粉体技术改善混凝土功能	34
3.3 ▶ 微纳粉体在建筑涂料中的应用	37
3.3.1 粉体细度对建筑涂料光学性能的影响	37
3.3.2 粉体细度对填料空间位隔能力的影响	39
3.3.3 粉体细度对涂料分散性的影响	40
3.3.4 粉体细度对涂料流变性的影响	41
3.4 ▶ 微纳粉体在陶瓷生产中的应用	46
3.4.1 坯料的超细研磨	46
3.4.2 色釉料的超细粉碎	46
3.4.3 釉料细度对釉层结构的影响	47
3.4.4 釉料细度对陶瓷产品性能的影响	48
3.4.5 纳米粉体在特种陶瓷中的应用	49
3.4.6 超细粉体在建筑卫生陶瓷中的应用前景	51
参考文献	52

第4章	微纳粉体在涂层材料中的应用技术	54
------------	------------------------	-----------

4.1 ▶ 涂层材料	54
4.1.1 微纳粉体涂层材料的特点	54
4.1.2 微纳粉体涂层材料的种类	55
4.1.3 微纳粉体涂层材料的制备方法	57
4.1.4 干法制备微纳米粒子涂层的方法	60
4.2 ▶ 微纳粉体材料涂层的成分与性能设计	61
4.2.1 涂层设计的一般原则	61
4.2.2 表面涂层材料的成分与性能设计	62
4.2.3 微纳粉体涂层材料的组成、性能与应用	64
4.3 ▶ 微纳粉涂层材料的发展方向	69

参考文献	70
------------	----

第5章 微纳粉体材料在石油化工中的应用技术 71

5.1 ▶ 微纳粉体材料在润滑油中的应用	71
5.1.1 固体润滑剂添加剂与纳米粒子	71
5.1.2 纳米材料在其他润滑体系中的应用	74
5.1.3 纳米材料润滑作用机理	74
5.2 ▶ 微纳米材料与改性塑料	76
5.2.1 纳米材料与塑料复合材料	76
5.2.2 聚合物基纳米复合材料的制备方法	76
5.2.3 聚合物基纳米复合材料的功能特性	78
5.3 ▶ 微纳粉体材料改性化学纤维	79
5.3.1 抗紫外线型化纤	79
5.3.2 抗菌、抑菌、除臭型化纤	81
5.3.3 反射红外线（抗红外线）型化纤	83
5.3.4 导电型及其他功能性化纤	83
参考文献	84

第6章 微纳粉体在生物医药领域中的应用技术 85

6.1 ▶ 纳米银在抗菌材料中的应用	85
6.1.1 银用于抗菌杀菌的历史	85
6.1.2 银应用于现代医学的形式	85
6.1.3 纳米银的抗菌机理	86
6.1.4 纳米银抗菌剂的应用情况	87
6.2 ▶ 生物纳米材料	90
6.2.1 纳米微粒在生物学上的应用	90
6.2.2 纳米管在生物学上的应用	92
6.3 ▶ 药物载体	93
6.3.1 纳米药物载体研究	94
6.3.2 纳米药物载体的未来	96
6.4 ▶ 医用纳米材料	96
6.4.1 粉体的基本概念和性质	96
6.4.2 粉体性质对制剂工艺的影响	97
6.5 ▶ 展望	102
参考文献	102

第7章 微纳粉体在机械工程与汽车领域中的应用技术 103

7.1 ▶ 微纳粉体在机械领域的应用	103
--------------------------	-----

7.1.1	纳米技术在机械制造中的应用	104
7.1.2	纳米技术在机械零、器件中的应用	105
7.2	▶ 微纳粉体在汽车行业的应用	109
7.2.1	纳米材料在汽车涂料中的应用	109
7.2.2	在汽车面漆涂层的应用	111
7.3	▶ 纳米汽油和汽车润滑剂	112
7.3.1	纳米乳化剂	112
7.3.2	纳米润滑剂	112
7.3.3	汽车尾气净化	113
7.3.4	纳米发动机和电池	113
7.3.5	纳米材料在汽车轮胎的应用	113
7.3.6	纳米改性塑料在汽车上的应用	114
	参考文献	115

第8章 微纳粉体的光催化特性及应用技术

116

8.1	▶ 半导体光催化的原理	116
8.1.1	光催化反应原理	116
8.1.2	半导体光催化性能的影响因素	117
8.2	▶ 半导体光催化材料	119
8.2.1	传统半导体光催化材料	119
8.2.2	新型光催化材料	120
8.3	▶ 光催化应用技术	124
8.3.1	在环保方面的应用	124
8.3.2	在能源方面的应用	125
8.3.3	在有机合成方面的应用	125
8.3.4	在医疗卫生方面的应用	125
8.3.5	在金属防腐方面的应用	125
	参考文献	126

第9章 微纳粉体在电子材料工业中的应用技术

128

9.1	▶ 纳米电子技术	128
9.1.1	纳米结构的微加工技术	128
9.1.2	纳米电子材料的应用	129
9.2	▶ 纳米光电子技术	133
9.2.1	纳米激光器	133
9.2.2	紫外纳米激光器	133
9.2.3	微型激光器	133
9.2.4	纳米光电探测器	135

9.3 ▶ 纳米磁性学	136
9.3.1 巨磁电阻材料	137
9.3.2 磁制冷材料	137
9.3.3 纳米微晶软磁材料	137
9.3.4 纳米微晶稀土永磁材料	137
9.3.5 在磁记录方面的应用	138
参考文献	138

第10章 微纳粉体在气敏材料领域的应用技术 141

10.1 ▶ 金属氧化物的气敏性	141
10.1.1 金属氧化物气敏性工作原理	141
10.1.2 金属氧化物在气敏传感器上的应用	143
10.2 ▶ 复合金属氧化物的气敏性	144
10.3 ▶ 贵金属负载金属氧化物的气敏性	147
10.4 ▶ 有机-无机复合材料的气敏性	148
10.4.1 酞菁-无机复合气敏材料的研究进展	149
10.4.2 聚苯胺-无机复合材料的研究进展	149
10.4.3 聚吡咯-无机复合材料的研究进展	150
参考文献	150

第11章 微纳粉体在能源领域中的应用技术 153

11.1 ▶ 锂离子电池	153
11.1.1 锂离子电池简介	154
11.1.2 微纳粉体作为锂离子电池材料的研究进展	154
11.2 ▶ 超级电容器	160
11.2.1 超级电容器的发展	160
11.2.2 微纳粉体作为超级电容器电极材料的研究进展	162
11.3 ▶ 染料敏化太阳能电池	165
11.3.1 染料敏化太阳能电池概述	165
11.3.2 染料敏化太阳能电池的结构与原理	167
11.3.3 微纳粉体作为染料敏化太阳能电池材料的进展	168
11.3.4 几类有潜力的染料敏化太阳能电池	171
11.4 ▶ 结语	172
参考文献	172

第12章 微纳粉体的危害处理以及防治措施 174

12.1 ▶ 粉尘的来源	174
--------------------	-----

12. 1. 1	粉尘的危害机理	174
12. 1. 2	粉尘对人体的致病作用	175
12. 2	▶ 粉尘危害的防治措施	177
12. 2. 1	技术革新	177
12. 2. 2	消除或减弱粉尘发生源	177
12. 2. 3	限制、抑制粉尘和粉尘扩散	177
12. 2. 4	通风除尘	177
12. 2. 5	增设吸尘净化设备	178
12. 2. 6	个人防护	178
参考文献		178

第1章

绪论



1.1 微纳粉体技术的研究内容及范畴

微纳粉体技术是指微纳粉体的制备与使用的相关技术,系近几十年发展起来的一门新技术,其研究内容包括微纳粉体的制备技术,分级技术,分离技术,干燥技术,输送、混合及均化技术,表面改性技术,粒子复合技术,检测技术,制造及储运过程中的安全技术,包装、运输及应用技术等。

微纳粉体技术涉及化工、材料、医药、生物工程、食品、军工、航天、电子、机械、控制、力学、物理、化学、光学、电磁学、机械力化学、理论力学、流体力学、空气动力学等众多学科和领域,综合性强、涉及面宽,是典型的多学科交叉新领域,许多现象尚无完整、成熟的理论解释,许多技术问题有待进一步研究探索。

微纳粉体的一些基本概念尚无严格的统一定义。国外对“微纳”使用的词有“ultra fine”、“superfine”、“very fine”等。有人将粒径小于 $100\mu\text{m}$ 的粉体定义为微纳粉体;有人定义粒径 $10\sim 30\mu\text{m}$ 的粉体为微纳粉体,也有人定义粒径小于 $1\mu\text{m}$ 的粉体为微纳粉体。

我国关于微纳粉体的概念中,“微纳”、“超微”、“微纳微”等均有使用。为了避免给读者带来混乱,本书统一使用“微纳”一词。粉体粒径分布范围很宽,粒径的表示方法各不相同。根据我国微纳粉体技术领域的现状,本书定义粒径小于 $30\mu\text{m}$ 的粉体为微纳粉体。

微纳粉体通常分为微米级、亚微米级及纳米级粉体。粒径大于 $1\mu\text{m}$ 的粉体称为微米级粉体;粒径为 $0.1\sim 1\mu\text{m}$ 的粉体称为亚微米级粉体;粒径为 $0.001\sim 0.1\mu\text{m}$ ($1\sim 100\text{nm}$) 的粉体称为纳米级粉体。

1.2 微纳粉体的特性

材料经微纳处理后,尤其是处于亚微米、纳米状态时,其粒子尺度介于原子、分子与块(粒)状材料之间,故有人称之为物质的第四状态。随着材料的微纳化,其表面分子排列及电子分布结构和晶体结构均发生变化,产生了块(粒)状结构所不具有的奇特的表面效应、小尺寸效应、量子效应和宏观量子隧道效应等,从而呈现出常规块状材料所不具有的一系列

优异的物理、化学及表面与界面性质。

1.2.1 微米及亚微米粉体的特性

对于粒径为微米、亚微米粉体,其物理化学性质虽与块状材料相差不大,但其比表面积大,表面能大,表面活性高,表面与界面性质发生很大变化。因此,药品、食品、营养品及化妆品等经微纳处理达到微米级、亚微米级后,极易被人体或皮肤直接吸收,大大增加其功效。涂料中的固体成分以及染料经微纳处理后,由于其表面活性提高,界面特性得以改善,因而使其黏附力、均匀性及表面光泽性等大大提高。水泥经微纳处理后,由于固体粉粒的表面特性及活性提高,可显著提高其早期强度。火药经微纳处理后,由于表面能提高,表面活性增大,可进一步提高其燃烧速率和爆炸性。

然而,微纳粉体表面能大,表面活性高,单个微纳颗粒往往处于不稳定状态,颗粒之间往往会互相吸引,颗粒之间具有强烈的聚附作用,这会导致微纳粉体的比表面积减小,表面与界面特性趋于大块状材料,从而影响其使用效果。为了充分利用微纳粉体的表面与界面特性,必须采取一系列措施,使微纳粉体处于良好、充分的分散状态,以获得良好的使用效果。

对于单一的微米、亚微米材料,虽然其物理化学特性与同种块状材料相差不大,但当将两种性质不同的微米、亚微米材料进行复合制成复合微米、亚微米材料时,其性质将发生显著变化,表现出与原材料完全不同的特性,如熔点下降、化学活性提高、催化效果增强等,并可由此制备出性能奇特的新型功能材料。

1.2.2 纳米粉体的特性

纳米材料的性质既不同于原子,又区别于结晶体,可以说它是一种不同于本体材料的新材料,其物理化学性质与块状材料有明显差异。在结构上,大多数纳米粒子呈现出理想单晶,如在纳米 Ni-Cu 粒子中存在孪晶界、层错、位错及亚稳相,也有呈非晶态或亚稳态的纳米粒子。纳米粒子的表面层结构不同于内部的完整结构,粒子内部原子间距一般比块状材料小,但也有例外情况。纳米粒子只包含有限数目的晶胞,不再具有周期性的条件,其表面振动模式占有较大比重,表面原子的热运动比内部激烈,表面原子能量一般为内部原子的 1.5~2 倍。德拜温度随粒子半径减小而下降,导致纳米粒子的电能层级结构与块状材料不同,系由电中性和电子运动受束缚等原因所致。当小颗粒尺寸进入纳米级时,其本身及由其构成的纳米固体主要有以下三个方面的效应,并由此派生出块状材料不具备的许多特殊性质。

(1) 小尺寸效应 当微纳粒子的尺寸与光波波长、德布罗意波长以及超导态的相干长度、透射深度等物理特征尺寸相当或更小时,周期性的边界条件将被破坏,声、光、电磁、热力学等特性均会呈现新的尺寸效应,如光吸收显著增加并产生吸收峰的等离子共振频移、磁有序态向磁无序态、超导相向正常相的转变等。有人曾用装备有电视录像的高速电子显微镜对微纳金颗粒($d=2\text{nm}$)结构的非稳定性进行观察,并记录颗粒形态的实时变化,发现颗粒形态可以在单晶与多晶、孪晶之间进行连续的转变,这与通常的催化相变明显不同,并据此提出了准熔化相的概念。纳米微粒的这些微小尺寸效应为实用技术开辟了新领域。例如,强磁性纳米颗粒(Fe-Co 合金、氧化铁等)尺寸为单磁畴临界尺寸时,具有极高的矫顽力,可制成磁性卡、磁性钥匙、磁性车票等。超顺磁性的纳米微

粒还可以制成磁性液体，广泛应用于电声器件、阻尼器件、旋转密封、润滑、选矿等领域。纳米微粒的熔点远低于块状材料，例如，2nm的金颗粒熔点为600K，而块状金为1337K，此特性为粉末冶金工业提供了新工艺。利用等离子共振频率随颗粒尺寸变化的性质，可以通过改变颗粒尺寸来控制吸收边的位移，制造具有一定频宽的微波吸纳纳米材料，用于电磁波屏蔽、隐身飞机等。

(2) 表面与界面效应 微纳粉体颗粒尺寸小，表面积大，位于表面的原子占相当大的比例。随着粒径减小，表面积急剧变大，引起表面原子数迅速增加。例如，粒径为10nm时，比表面积为 $90\text{m}^2/\text{g}$ ；粒径为5nm时，比表面积为 $180\text{m}^2/\text{g}$ ；粒径小到2nm时，比表面积猛增到 $450\text{m}^2/\text{g}$ 。如此高的比表面积使处于表面的原子数越来越多，大大增强了粒子的活性。例如，粒径小于 $5\mu\text{m}$ 的赤磷在空气中会自燃，某些纳米级金属在空气中也会燃烧，且颜色发生明显变化。无机材料的纳米粒子暴露在大气中会吸附气体，并与气体进行反应。粒子表面活性高的本质原因在于它缺少近邻配位的表面原子，极不稳定，故极易与其他原子结合。这种表面原子的活性不但引起纳米粒子表面原子结构的变化，同时也引起表面电子自旋结构和电子能谱的变化。图1-1为简单立方晶格结构的原子以接近圆（或球）形配置的微纳粒子。可以看出，处于表面的原子（A、B、C、D、E）的配位数明显少于处于内部的原子，如E原子的配位数为3；B、C、D原子的配位数仅为2，A原子的配位数仅为1。它们均处于不稳定状态，配位数越少，越易与其他原子结合。

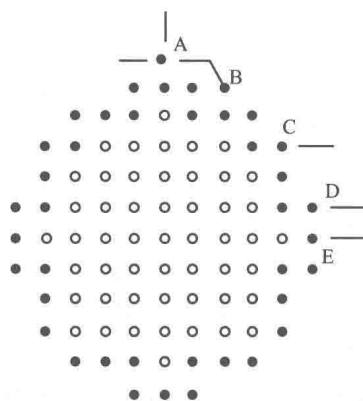


图1-1 简单立方晶格结构的原子以接近圆（或球）形配置的微纳粒子

(3) 量子尺寸效应 早在1963年，有人就对微纳粒子的量子尺寸效应进行了理论研究。半个世纪以来，量子尺寸效应在微电子学和光电子学中一直占有显赫的地位，根据这一效应已经设计出了许多具有优越特性的器件。该效应的核心问题是，材料中电子的能级或能带与组成材料的颗粒尺寸有密切的关系。对于宏观大块金属，通常用准连续能级描述金属的电子态。半导体的能带结构在半导体器件设计中十分重要。最近的研究表明，随着半导体颗粒尺寸的减小，价带和导带之间的能隙有增大的趋势，这意味着即使是同一种材料，其光吸收或发光带的特征波长也不同。1993年，美国贝尔实验室在硒化镉中发现，随着颗粒尺寸的减小，发光颜色从红色变成绿色进而变成蓝色，即发光带波长从690nm移向480nm。这种发光带或吸收带由长波长移向短波长的现象称为“蓝移”（blue shift）。能隙随颗粒尺寸减小而增大并发生“蓝移”的现象称为量子尺寸效应。1994年，美国加利福尼亚比克利实验室利用量子尺寸效应制备出了硒化镉可调谐的发光管，通过控制纳米硒化镉的颗粒尺寸实现红、绿、蓝之间的变化，这一成就突出了纳米颗粒在微电子学和光电子学中的重要地位。日本科学家久保给量子尺寸效应下了如下定义：当粒子尺寸减小到最低值时，费米能级附近的电子能级由准连续能级变为离散能级的现象，并提出了能级间距和金属颗粒直径的关系式：

$$\delta = \frac{1}{3} \times \frac{E_F}{N} \quad (1-1)$$

式中 δ ——能级间距；

E_F ——费米能级；

N ——总电子数。

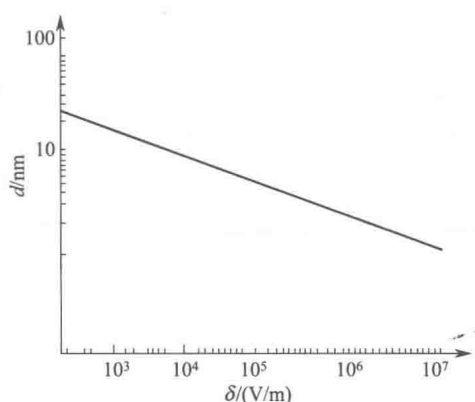


图 1-2 粒径与能级间距的关系

图 1-2 表示了金属粒子能级间距随粒径减小而增大的关系。宏观物体包含无限个原子，即大粒子或宏观物体的能级间距几乎为零；而纳米微粒包含的原子数有限， N 值很小，导致能级间距发生了分裂。块状金属的电子内能谱为准连续能带，而当能级间距大于热能、磁能、静磁能、静电能、光子能量或超导的凝聚态能时，必须考虑量子效应，这就导致纳米微粒磁、光、声、热、电以及超导电性与宏观特性的显著不同。例如，颗粒的磁化率、比热容与所含电子的奇偶性有关，会产生光谱线的频移、介电常数的变化等。近年来，人们还发现，纳米微粒在含有奇数或偶数电子时，显示出不同的催化性质。

化性质。

上述三个效应是纳米微粒与纳米固体的基本特性。它使纳米微粒和纳米固体呈现出许多奇异的物理、化学性质，出现一些“反常现象”。例如，金属多为导体，但纳米金属微粒在低温下由于量子尺寸效应会出现电绝缘性；钛酸铅、铅酸钡和钛酸锆等是典型的铁电体，但当尺寸达到纳米数量级就会变成顺电体；铁磁性物质达到纳米尺寸（约 5nm）时，由于多磁畴变成单磁畴显示出极高的矫顽力；由粒径为十几纳米的氮化硅微粒组成纳米陶瓷时，已不具有典型的共价键特征，界面键结构出现部分畸形，在交流电下电阻变小；化学惰性的金属铂制成纳米微粒（铂黑）后会成为活性极好的催化剂。金属的纳米微粒光反射能力显著下降，通常可低于 1%；由于小尺寸和表面效应使纳米微粒表现出极强的光吸收能力。颗粒粒径为 6nm 的铁晶体的断裂强度比多晶铁提高 12 倍；纳米铜晶体自扩散是传统晶体的 $10^{16} \sim 10^{19}$ 倍，是晶界扩散的 10^3 倍；纳米金属铜的比热容是传统铜的 2 倍；纳米固体铅的热膨胀系数提高 1 倍；纳米银晶体作为稀释制冷剂的热交换器效率较传统材料高 30%。

1.3 微纳粉体及微纳技术在国民经济的作用及地位

微纳粉体本身是一种功能材料，为新型功能材料的复合与开发展现了广阔的应用前景，在国民经济各领域起着极其重要的作用。

在军事、航空、航天及电子领域，利用微纳粉体可制造隐身材料用于隐身飞机、隐身舰船和坦克等。利用微纳陶瓷粉体可制成超硬塑性抗冲击材料，可用其制造坦克和装甲车复合板，这种复合板较普通坦克钢板的质量减小 30%~50%，而抗冲击强度提高 1~3 倍，是一种极好的新型复合材料；将固体氧化剂、炸药及催化剂微纳化处理后制成的推进剂的燃烧速率较普通推进剂提高 1~10 倍，这十分有利于制造高性能火箭及导弹。在电子领域，微纳氧化铁粉可制造出高性能磁性材料；微纳高纯氧化硅可制造高性能电阻材料；用高纯微纳石墨粉体可制造出高性能的显像管及电子对抗材料。

在化工领域，催化剂微纳化处理后可使石油的裂解速率提高 1~5 倍；赤磷微纳化后不仅可制成高性能燃烧机，并可与其他有机物反应合成新的阻燃材料。涂料、染料中固

体成分微纳化后可制成高性能、高附着力的新型产品。在造纸、塑料及橡胶产品中,其固体填料(如重质碳酸钙、氧化钙、氧化硅等)微纳化后可生产出高性能的铜版纸、塑料及橡胶产品。在化纤、纺织行业,微纳氧化钛、氧化硅的加入可以提高产品的质量及光滑度。

在生物医药领域,微纳技术的使用更为广泛。研究表明,医药有效成分微纳化处理后,外用或内服时可大大提高其吸收率、利用率及疗效,而且还可在适当条件下改变剂型,如微米、亚微米及纳米药粉可制成针剂。在医疗诊断方面,将微纳粉经适当处理后可注入或服入人体内进行各种病理诊断。

在中药方面,中药材微纳化后不仅可提高吸收率、疗效及利用率,而且还可避免传统繁杂的饮片煎煮服用方式,便于服用。

在保健食品行业,微纳粉体技术的使用也非常广泛,如茶叶、灵芝、孢子、花粉、螺旋藻、蔬菜、水果、珍珠、蚕丝、人参、贝壳、蛇、蚂蚁、甲鱼、动物和鱼类的鲜骨及脏器等的微纳化可成为纯天然高吸收率的新型保健食品。

日用化工行业是最早使用微纳粉体的行业之一,如化妆品、护肤品中的口红、粉饼、护肤膏、面膜、肥皂、牙膏、洗发液与沐浴液等产品中都含有大量的微纳固体粉末。钛白粉、碳酸钙、蚕丝、色素、颜料等,一般都希望越细越好。以口红为例,其中固体填料越细,黏附力越强,涂于嘴唇上越不易掉色。在皮革工业中,加入微纳蚕丝粉可制出高性能、高光滑度皮革。炭黑微纳化后可制得高质量复印墨粉。

纳米材料可用于结构材料与功能材料。直接用纳米粉体制成纳米固体工艺上十分困难,且价格昂贵。微米-纳米复合化已成为结构材料的发展方向之一。例如, Al_2O_3 的断裂强度仅为560MPa,将微米 Al_2O_3 与纳米SiC于180℃下热压后在1300℃ Ar气氛中退火2h,其断裂强度可提高至1540MPa,并可改善其脆性,甚至可制成陶瓷弹簧、刀具等。又如 $\text{Al}_{87}\text{Ni}_{10}\text{Ce}_3$,采用熔融悬淬工艺制备成非晶合金带,再经退火获得纳米微晶 $\alpha\text{-Al}$ 脱溶析出,弥散于非晶态的基底中,从而具有十分优异的力学性能,在室温条件下其抗张强度可高达1.6GPa,为非晶材料的1.5倍左右,为通常脱溶硬化合金的3倍左右;在300℃下,抗张强度依然高达1GPa,比通常最好的合金高20倍。纳米陶瓷粉与高分子材料复合,可显著改善工程塑料的力学性能。利用纳米材料特殊的磁、光、电等性质开发出的众多新元器件涉及国民经济、国防的许多方面,从而衍生出新的高科技产业群,在信息、能源、医学、轻工、农业、航天、航空、交通等众多领域发挥着重要作用。

综上所述,微纳粉体技术在国民经济各领域都有着广泛的用途,对提高产品质量起着十分重要的作用。

1.4 微纳粉体技术发展简史和现状

微纳粉体技术是20世纪60年代末70年代初随着现代科学技术的发展而发展起来的一门跨学科、跨行业的高新技术,同时也是经典粉体制备和应用技术的发展和創新。

众所周知,粉碎的历史很悠久,可以追溯到16世纪以前。19世纪中叶开发出的新概念磨机,包括许多压碎机和研磨机,如旋转碾碎机和管式球磨机等至今仍被广泛使用。再如,

喷射磨、振动磨也有 50~70 年历史。

自 20 世纪 70 年代至今,粉碎工艺不断改进,新型设备不断诞生,硬件和软件都取得了突破性进展,一个新型的技术领域——微纳粉体技术领域逐渐形成并趋于完善。

微纳粉体研究最初侧重微纳粉体的制备,重点集中在粉碎技术及设备的研究开发。20 世纪 70 年代以前,粉碎设备大多只能使物料粉碎至 325 目以下,而现代科学技术往往需要粉体粒径细至 500~1250 目,有的甚至需要粒径达亚微米或纳米,这是古老传统的粉碎技术及设备所无法实现的。因此,人们首先将重点集中在如何能获得更细粉体的技术及设备的研究上。微纳粉体制备技术及设备的研究主要从两个方面进行:①研究机械粉碎设备及相关技术;②通过化学或物理化学相结合的技术来制备微纳粉体。通过近几十年的研究开发,分别开发出了新型气流粉碎机、高效搅拌研磨机、旋转碾磨机、液流粉碎机、高速撞击式粉碎机、冷冻粉碎机等数十种类型的微纳粉碎设备。目前,采用机械粉碎法可以将物料粉碎到微米或亚微米,然而很难获得纳米级粉体。不同粉碎机械的粉碎极限也不同,一般地,气流粉碎的极限处于微米级而湿法研磨的粉碎极限可达到亚微米级。化学法、物理法及物理化学法可制得微米、亚微米和纳米级粉体,近年来,许多方法已付诸工业化应用。纳米级粉体主要是采用这类方法制备。这类方法的优点是可通过改变工艺条件来控制产品粒度。最近的研究结果表明,采用高效研磨设备也可制得纳米级产品,打破了机械法只能制备微米或亚微米级材料的界限。

随着科学技术的发展,对微纳粉体的性能提出了越来越高的要求,例如要求微纳粉体必须具有良好的分散性,与其他物料混合使用时要求具有良好的相容性。为此,微纳粉体的表面改性研究逐渐形成微纳粉体技术的另一分支——表面科学技术。微纳粉体表面改性研究包括表面改性剂研究和表面改性技术及改性设备的研究,涉及化学、物理、结构、力学、电学、磁学、光学等多学科的有关基础理论及技术。目前,这方面的许多技术及设备尚不十分成熟,有待进一步完善。

为了提高微纳粉体的性能,满足催化材料、隐身材料及复合轻质超硬材料等高新技术领域的特殊要求,微纳粉体的复合粒子制造与使用技术应运而生。微纳粉体的复合技术及与之配套的设备研究成为热点之一。研究表明,采用特殊方法将两种或更多种微纳粉体复合于一体后,其使用特性显著提高,明显优于单一微纳粉体的性能。微纳粉体的复合粒子制造技术包括化学法、物理法、物理化学法及新近发展起来的机械化学法等。微纳粉体复合粒子的组成与制造,统称为粒子设计,这一领域目前正处于研究开发阶段,是一个全新的领域,对新型功能材料的发展具有十分重要的意义,但其大规模工业应用尚待进一步研究。

随着微纳粉体制备技术的成熟,微纳粉体的应用技术研究逐步成为重要的研究内容,以纳米材料为例,目前其制备技术有些已十分成熟,但其大规模工业应用仍存在许多尚待解决的问题,因而限制了纳米材料的发展。自 20 世纪 90 年代以后,世界各国投入了大量人力、物力开展微纳粉体的应用研究,其目的在于解决纳米粉体应用中所出现的各种问题,如在复合材料制造过程中出现的烧结质量问题;医药、食品、化工生产过程中的结块、吸湿、均化、输送、包装以及安全问题等。

如前所述,我国微纳粉体技术研究起步较晚。20 世纪 80 年代末,许多单位都投入了大量人力、物力在进行研究开发和利用。然而研究开发和利用的重点大多只是基于国外引进设备和技术,或在此基础上进行一些改进,低水平重复研究较多,独立自主地进行系统理论和应用研究工作相对薄弱,人力、物力分散,缺乏统一组织和协作攻关。通过多年的微纳粉体技术各领域的不断探索研究,目前,我国有些方面的研究工作与国外相比已处于较先进水平,易燃易爆材料的微

纳粉体制备与应用及刚柔混合材料的微纳化等居国际先进水平。但总体水平与先进国家相比尚有一定差距。这主要表现在硬件和软件方面,例如,有关微纳粉体技术的基础理论工作开展甚少,缺乏全面系统的理论研究。微纳粉体制备及分级的设备品种与档次,尤其是自动控制、机电一体化方面与国外差距较大。再如,用于制造微纳研磨设备的材料及制造工艺与国外相比尚有一定差距。微纳粉体的表面改性工作,我国已开展了一定研究,而复合微纳粒子制备技术则刚刚起步,与先进国家相比差距较大。因此,我国科技工作者必须了解国外现状,努力工作,迎头赶上世界先进水平,为我国微纳粉体事业的发展,为国民经济建设做出贡献。

1.5 微纳粉体技术发展趋势

微纳粉体技术是一门跨学科跨行业的新兴技术,今后的发展仍将主要集中在微纳粉体的制备、性能以及应用三个方面。微纳粉体制备技术主要在于研究新的制备原理、新的制备方法以及新的制备设备,目的在于:

- ① 制备粒度更细、分布更窄更均匀、分散性更好、表面特性更优越的微纳粉体;
- ② 提高设备的生产能力,降低生产能耗;
- ③ 改善关键部件的耐磨性,延长使用寿命,同时避免对产品的污染;
- ④ 简化生产工艺,提高自动化水平,稳定产品质量,安全可靠生产。

另外,探求微纳粉体制备的新概念、新原理、新方法,突破传统概念,使微纳粉体制造与分级等技术获得突破性进展。

微纳粉体性能研究的目的在于通过粒子设计对粒子进行改性或复合处理,使粒子达到所需的理想性能,研究重点是一方面探寻粒子改性或复合的机理,研究出合适的理论,进而用该理论来指导粒子设计;另一方面,研究开发粒子改性或复合的新方法、新工艺和新设备,使制备出的粒子性能稳定可靠,并可用于工业化生产。另外,力求研究出新的高性能复合微纳粉体,使之具有多功能性,以提高其使用性能与价值。

微纳粉体的应用研究是今后微纳粉体技术的主要研究内容,其重点是研究微纳粉体在国民经济各领域中的应用并解决应用中所伴随的各种问题,如性能、分散、相容性、均化、混合、输送、包装及使用方式等。另外,开拓微纳粉体应用的新领域,进而引起某些技术领域的变革或革命。例如,微纳粉体技术应用到中医药领域后取消了传统的饮片煎煮服用方式,引起了中医药的革命;茶叶微纳化后冲饮使传统的泡饮方式彻底变革;纳米陶瓷、碳化钨、碳化硅等的研究成功,使烧结温度大大降低,进而可制造出超硬、超耐磨、超塑性新材料。

参 考 文 献

- [1] 李凤生.超细粉体技术 [M].北京:国防工业出版社,2000.
- [2] 张君德.超微粉体制备与应用技术 [M].北京:中国石化出版社,2001.
- [3] 张君德,牟季美.纳米材料与纳米结构 [M].北京:科学出版社,2015.
- [4] 盖国胜.超微粉体技术 [M].北京:化学工业出版社,2004.
- [5] 郑水林.超微粉体加工技术与应用 [M].北京:化学工业出版社,2005.
- [6] 许并社.纳米材料及应用技术 [M].北京:化学工业出版社,2005.
- [7] 张中太,林元华,唐子龙等.纳米材料及其技术的应用前景 [J].材料工程,2002,(3):42-48.
- [8] 铁生年,马丽莉.纳米粉体材料应用技术研究进展 [J].青海师范大学学报(自然科学版),2011,(4):10-21.
- [9] 冯异,赵军武,齐晓霞.纳米材料及其应用研究进展 [J].工具技术,2006,40(10):10-15.