

超微粉体制备与应用技术

张立德 主编

中国石化出版社

超微粉体制备与应用技术

张立德 主编

中国石化出版社

内 容 提 要

本书由国内该领域著名专家撰写。全书分为两大部分,共14章。第一部分较系统地介绍了超微粉体材料的基本内涵、特性、合成、表面改性、表征,其中纳米材料是重点。第二部分以较大篇幅介绍了超微粉体(特别是纳米粉体)材料的应用,主要涉及功能涂层、陶瓷、磁性材料和器件、气敏材料的器件、催化、医药、石油化工等领域,并对纳米材料和技术的发展及应用进行了展望。

本书适合超微及纳米粉体材料研究、开发、生产、管理人员,涂层、陶瓷、磁性、气敏材料、催化、医药、石油化工及有关专业科技人员、工程技术人员及高等院校有关专业师生阅读。

图书在版编目(CIP)数据

超微粉体制备与应用技术/张立德主编.

—北京:中国石化出版社,2001.1

ISBN 7-80043-970-4

I.超…II.张…III.①工程材料,超微粉体材料—制备②工程材料,超微粉体材料—应用
IV.TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 02386 号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271859

<http://press.sinopec.com.cn>

中国石化出版社照排中心排版

海丰印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

*

850×1168 毫米 32 开本 17.125 印张 459 千字 印 1—3000

2001 年 4 月第 1 版 2001 年 4 月第 1 次印刷

定价:36.00 元

主 编 简 介

张立德，1939年出生，辽宁省营口市人，研究员。1964年毕业于北京大学物理系，1968年中科院金属研究所研究生毕业。1980~1981年在德国马普学会金属研究所进修。

1981年筹建中科院固体物理研究所，曾任该所所长。1987年率先在国内开展纳米材料研究，创建了中科院固体物理研究所纳米材料与纳米结构研究室和纳米材料应用发展中心。主要从事纳米材料与纳米结构的研究。现为国家重点基础研究发展规划项目“纳米材料与纳米结构”、国家攀登预选项目“纳米材料科学”首席科学家，S863新材料和技术主题战略规划专家，国家纳米材料科技协调指导委员会委员和技术专家，中科院纳米科技中心学术委员会副主任，中国颗粒学会超微颗粒专业委员会主任，中国材料学会理事。获国家发明奖1项，中科院和安徽省科技进步一等奖、二等奖各1项，中科院发明一等奖1项、自然科学三等奖1项。获发明专利9项。发表论文250余篇。1994年撰写出版了我国第一部纳米材料专著《纳米材料学》，此后又出版了专著《纳米材料和纳米结构》，编著了《纳米新星》和《纳米材料》。

《超微粉体制备与应用技术》

主编及主要撰稿人

主 编 张立德

撰稿人 (按章排序)

张立德 研究员 中国科学院固体物理研究所 合肥市 230031

都有为 教授 南京大学化学系 南京市 210093

陈祖耀 教授 中国科学技术大学化学系 合肥市 230026

李春忠 教授 华东理工大学技术化学物理研究所
上海市 200237

古宏晨 教授 华东理工大学技术化学物理研究所
上海市 200237

牟季美 教授 中国科学技术大学材料科学与工程系
合肥市 230026

戴遐明 教授 清华大学核能研究中心 北京市 102201

吴玉程 教授 合肥工业大学材料科学与工程学院
合肥市 230009

袁志好 副教授 清华大学物理系 北京市 102201

张志琨 教授 青岛化工学院材料科学技术系 青岛市 266042

崔作林 教授 青岛化工学院材料科学技术系 青岛市 266042

沈瑜生 教授 中国科学技术大学材料科学与工程系
合肥市 230026

高学云 博士 中国科学院固体物理研究所 合肥市 230031

张劲松 副研究员 中国科学技术大学经济学院 合肥市 230026

陈月珠 教授 石油大学 北京市 102200

李 勇 高级工程师 中国科学院固体物理研究所
合肥市 230031

俞 行 高级工程师 化工科学技术研究总院
北京市 100083

序

人类刚刚进入 21 世纪，在世界范围内就出现了研究纳米材料和技术的热潮，我国科技工作者和各行各业企业家也对这一领域给予了足够的关注。纳米材料是纳米科技领域中最活跃和接近实际应用的重要分支，它为新材料的合成和传统材料的改造提供了新的机遇。超微粉体材料以及这个家族中最富有活力的纳米材料将在对传统产品的改造和增加高科技含量中充当重要的角色。在这种形势下，人们迫切需要了解和掌握超微粉体材料的科学知识。《超微粉体制备与应用技术》这本书正是适应这种需要而编写的，全书分为两大部分共 14 章，均由我国该领域著名的专家撰写。第一部分主要介绍了超微粉体材料的基础知识，包括超微粉体材料的基本内涵、特性、制备方法、表面修饰改性和评价表征，其中纳米粉体材料是这一部分介绍的重点。第二部分主要介绍了超微粉体材料的应用，特别着重介绍了纳米超微粉体的应用，涉及到多方面的应用领域，内容丰富，许多方面扩展到学科应用的前沿。它包括超微粉体材料在陶瓷、气敏材料和器件、磁性材料和器件、功能涂层、催化和光催化、医药、石油化工等方面的应用。我相信这本书的出版将有助于人们学习和掌握超微粉体材料的基本

基础知识，从中得到启发，拓展超微粉体材料的应用。通过知识创新、技术创新和产品创新，推动我国纳米材料研究和纳米技术产业的发展，为国民经济和社会发展多做贡献。

师昌绪

2001年2月7日

前 言

粉体材料是材料领域的一个重要分支。为了提高材料的性能，组成材料的基本单元细微化一直是人们追求的目标。粉体颗粒的细化可以提高陶瓷材料、粉末冶金材料、化工材料、涂层材料和药物材料的综合性能。自 20 世纪 50 年代，人们一直致力于金属合金、陶瓷粉体材料等的超细化。通常把粉体材料划分为两大部分，其一是宏观粉体材料，颗粒的粒径一般为微米级或大于微米，人们把微米级的粉体材料称为超细粉体材料(Superfine Powder)。20 世纪 70 年代，人们采用先进的制造技术已能将粉体材料的粒径达到亚微米。在小于 $1\mu\text{m}$ 的范围内，粉体材料具有新的特性，特别是当粉体颗粒的粒径小于 100nm ，由于小尺寸效应、表面效应和量子尺寸效应使它具有与超细颗粒不同的特性，光、热、磁、电的性质都与常规的粗颗粒不同。表现出奇特的特性，这引起了人们极大的兴趣。1987 年人们用纳米尺度的颗粒制备了陶瓷和离子晶体，强度和韧性同步增长，在较高的温度下还表现出了超塑性，这引起了人们极大的兴趣。日本科学家把小于 $1\mu\text{m}$ 的粉体材料称为超微粉体材料(Ultrafine Powder)。20 世纪 80 年代，人们又把尺度小于 100nm 并且具有特异物理性能的粉体材料定义为纳米材料(Nanopowders)。从尺寸定义的角度，纳米粉体材料是超微粉体材料的一个重要组成部分。从性能和未来发展趋势来看，纳米粉体材料是超微粉体材料最富有活力和应用潜力的重要组成部分，它也是纳米材料领域的重要组成部分。纳米材料是一个较宽的材料领域，它包埋三维的块体材料、二维的薄

膜材料和一维的纳米丝、纳米管、纳米棒以及准零维的纳米颗粒。纳米粉体材料是由纳米颗粒组成。近年来，人们又把低维的纳米结构单元，如纳米颗粒、纳米丝、纳米管、纳米棒，按一定规律排列起来，形成一种新型的纳米结构。它包括纳米有序阵列体系、介孔复合体系、纳米多层膜等。从这个意义上来说，纳米粉体材料仅仅是纳米材料家族中的一个成员，因此纳米粉体材料既属于超微粉体材料范畴，也属于纳米材料范畴。

由于社会发展、经济振兴和国家安全的需要，对材料的性能要求越来越高。超微粉体材料无疑在国民经济的各个领域中将发挥重要的作用。2000年3月，美国政府公布了一个报告，题目是“启动纳米科技，迎接下一个工业革命”，指出纳米技术是下一个工业革命的指导技术之一。这是因为纳米技术向新材料领域、电子元器件和计算机、医药和健康、能源与环境、生物与农业、宇航和交通、国防和国家安全以及先进制造技术等各个领域的渗透已出乎人们的预料之外。面对新的挑战，能否抓住发展纳米技术的机遇是关系到国家生存、国际竞争和快速发展的关键问题。世界各国，特别是发达国家，都纷纷制定发展纳米技术的规划。人们迫切地需要了解和掌握纳米材料技术的基本知识，为此我们组织，国内该领域著名专家编写了《超微粉体制备与应用技术》这本书以满足读者的需要。本书重点介绍纳米粉体材料及其应用，当然，也以一定的篇幅介绍了微米粉体的制备和应用。

全书分为两大部分，共14章。第一部分共6章，主要介绍超微粉体材料的基础知识，包括基本内涵、特性、气相和液相合成方法、表面改性、表征。第二部分共8章，主要介绍超微粉体材料的应用，主要包括超微粉涂层材料、磁性纳米粉体材料、气敏材料及应用，超微粉光催化、催化特性及应用，超微粉在陶瓷、医药、石油化工中的应用。本书还对纳米材料和纳米技术的发展、应用进行了展望。由于篇幅的限制，有关纳米结构的最新进展未作重点介绍。

限于编者知识的局限性和水平，加之纳米材料领域发展速度很快，许多新的知识和成果在本书反映得还不够全面，一些应用领域也还未涉及，敬请读者原谅。由于同样的原因，书中定有许多疏漏和错误之处，恳请读者赐教和指正。

感谢师昌绪院士为本书作序。

各章作者的热情支持以及中国石化出版社有关同志的积极推动和仔细审阅书稿，是本书得以完稿和出版的必不可少的前提，在此一并致谢。

编 者

目 录

第一章 导论	(1)
第一节 纳米科学技术的基本概念和内涵	(2)
第二节 纳米材料和技术领域的研究对象及发展历史	(6)
第三节 纳米材料与其他学科的交叉、渗透	(11)
第四节 纳米结构研究的进展和趋势	(14)
第五节 纳米家族中的重要成员——纳米半导体	(16)
一、光学特性	(16)
二、光电转换特性	(18)
三、电学特性	(18)
第六节 纳米材料在高科技中的地位	(19)
第二章 超微粉体材料特性	(23)
第一节 导言	(23)
第二节 量子尺寸效应	(25)
第三节 宏观量子隧道效应	(28)
第四节 光学性质	(30)
第五节 电学性质	(39)
第六节 磁学性质	(41)
第七节 磁电阻性质	(51)
第八节 热学性质	(61)
第九节 催化性质	(67)
第十节 力学性质	(70)
参考文献	(77)
第三章 气相合成超微粉体材料	(80)
第一节 气相合成原理	(82)

一、气相合成超微粉体生成条件	(83)
二、气相合成中的粒子成核	(86)
三、气相合成中的粒子生长及粒径控制	(88)
四、气相合成中的粒子凝聚	(89)
五、气相合成中的粒子形貌控制和表面修饰	(91)
第二节 物理气相合成	(92)
一、蒸发-冷凝法中的几个基本问题	(93)
二、真空蒸发-冷凝法	(96)
三、惰性气体蒸发-冷凝法	(97)
四、蒸发-冷凝法中的加热方式	(99)
第三节 化学气相反应合成	(103)
一、金属超微粉	(104)
二、氧化物超微粉	(104)
三、氮化物超微粉	(106)
四、碳化物超微粉	(107)
五、化学气相反应合成进展	(108)
六、化学气相反应合成中的加热方式	(113)
第四节 超微粒子膜气相合成进展	(118)
一、超微粒子粉末膜	(119)
二、多晶和非晶超微粒子膜	(121)
三、超微颗粒膜制备	(132)
参考文献	(133)
第四章 液相合成超微粉体材料	(138)
第一节 液相化学合成技术的特征与类型	(138)
第二节 沉淀法合成超微粉体材料	(139)
一、共沉淀法	(139)
二、均匀沉淀法	(141)
第三节 溶剂蒸发法合成超微粉体材料	(145)
一、喷雾干燥法	(146)
二、喷雾热解法	(146)
三、冷冻干燥法	(153)
第四节 醇盐水解法合成超微粉体材料	(159)

第五节 溶胶-凝胶法合成超微粉体材料	(161)
一、胶体的性质	(161)
二、正离子水解制备溶胶	(162)
三、溶胶-凝胶法制备超微粉体材料	(163)
第六节 水热合成超微粉体材料	(164)
一、高温高压下溶液的水解	(164)
二、盐溶液的水热反应	(165)
三、包含相变的水热反应过程	(167)
四、金属水热反应制备氧化物超微粉体	(168)
第七节 非水溶液反应合成超微粉体材料	(169)
一、四氯化硅与氨的液相反应	(169)
二、氯硅烷与氨和胶的反应	(171)
三、液相反应合成其他非氧化物超微粉体	(172)
第八节 液相合成超微粉体材料过程的工程特征	(173)
参考文献	(177)
第五章 超微颗粒的表面改性	(180)
第一节 表面吸附	(180)
一、低分子化合物的吸附	(180)
二、高分子吸附	(184)
三、氢键的形成	(185)
第二节 分散和增强	(187)
一、表面润湿	(187)
二、分散系的稳定	(188)
三、流变学和增强	(192)
第三节 高能表面改性	(195)
一、基本概念	(195)
二、高能表面改性方法的应用	(196)
第四节 机械-化学反应表面改性	(199)
一、机械-化学反应表面改性基本原理	(199)
二、机械-化学反应表面改性方法的应用	(199)
第五节 局部化学反应改性	(203)
一、基本概念	(203)

二、局部化学反应改性方法的应用	(203)
第六节 表面包覆改性	(217)
一、基本概念	(217)
二、表面包覆改性方法的应用	(217)
第七节 胶囊化改性	(221)
一、概述	(221)
二、胶囊制备的基本方法及其应用	(221)
三、无机质微胶囊的生成机理与物性的调节方法	(230)
参考文献	(236)
第六章 超微粉体的表征	(237)
第一节 粒径测定方法	(237)
一、透射电镜观察法	(238)
二、X 射线衍射线宽法(谢乐公式)	(239)
三、比表面积法	(239)
四、X 射线小角散射法	(243)
五、拉曼散射法	(244)
六、激光衍射散射法	(245)
七、沉降法	(251)
第二节 超微粉的形状、微结构和缺陷	(256)
一、金属超微粉的形状和结构	(256)
二、硅、氧化物、氮化物超微粉的形状和结构	(261)
三、结构与缺陷	(264)
参考文献	(269)
第七章 超微粉体在结构与功能陶瓷中的应用	(270)
第一节 陶瓷材料	(270)
一、陶瓷材料的基本概念	(270)
二、陶瓷材料的分类	(271)
三、陶瓷材料制造工艺简介	(272)
第二节 粉体超微化对陶瓷材料的影响	(273)
一、粉体超微化对陶瓷烧结过程的影响	(273)
二、粉体超微化对陶瓷显微组织和性能的影响	(278)
第三节 超微粉体在结构与功能陶瓷中的应用	(284)

一、氧化物陶瓷	(285)
二、非氧化物陶瓷	(292)
参考文献	(299)
第八章 超微粉涂层材料	(301)
第一节 超微粉涂层材料与制备方法	(302)
一、超微粉涂层材料的特点	(302)
二、超微粉涂层材料的种类	(302)
三、超微粉涂层材料的制备方法	(306)
第二节 超微粉涂层材料的成分与性能设计	(318)
一、超微粉涂层设计的一般原则	(318)
二、表面涂层材料的成分与性能设计	(320)
第三节 超微粉涂层材料的组成、性能及应用	(322)
一、超微粉涂层材料的组成概述	(322)
二、超微粉涂层材料的性能类别	(323)
三、超微粉涂层材料的性能	(324)
四、超微粉涂层材料的应用	(331)
第四节 超微粉涂层材料的发展方向	(334)
参考文献	(335)
第九章 磁性纳米粉体材料及应用	(337)
第一节 磁记录介质	(339)
一、氧化物磁粉	(340)
二、金属(合金)磁粉	(346)
三、氮化铁磁粉	(362)
第二节 磁性液体	(365)
一、生成磁性液体的条件	(365)
二、磁性液体的制备	(367)
三、磁性液体的基本特性	(374)
四、磁性液体的应用	(375)
五、复合磁性液体的特性	(381)
第三节 磁粉在复印、医疗中的应用	(383)
一、复印用磁粉	(383)
二、磁粉在医疗中的应用	(384)

参考文献	(386)
第十章 超微粉体的光催化特性及应用	(387)
第一节 光吸收特性	(387)
一、吸收边蓝移	(387)
二、吸收边红移	(388)
第二节 光催化特性	(389)
第三节 光电化学性能	(396)
参考文献	(402)
第十一章 超微粒子催化剂	(405)
第一节 国内外研究现状	(405)
第二节 超微粒子催化剂的制备	(413)
一、超微粒子催化剂的化学制备法	(413)
二、物理法制备负载型催化剂	(414)
第三节 纳米材料作为催化剂应用中的几个基础问题研究	(415)
一、相结构研究	(416)
二、层结构及壳结构	(419)
三、纳米催化剂表面缺陷研究	(420)
四、纳米粒子中的氢及其作用	(422)
第四节 氢电弧等离子体法纳米金属催化剂应用实例	(423)
一、在硝基苯加氢中的应用	(424)
二、在苯加氢中的应用	(426)
三、在乙炔聚合中的应用	(430)
四、纳米粒子催化剂对于一氧化碳催化氧化活性的研究	(436)
参考文献	(437)
第十二章 超微粉气敏材料及应用	(441)
第一节 金属氧化物和复合氧化物半导体材料	(442)
一、金属氧化物和复合氧化物半导体中的点缺陷和导电性质	(442)
二、金属氧化物和复合氧化物半导体局域能级在禁带中的位置	(444)
三、施主和受主气体	(445)
四、氧化物和复合氧化物半导体表面的空间电荷区	(446)

五、氧化物半导体上的化学反应	(447)
六、气体敏感的灵敏度	(449)
七、金属氧化物和复合氧化物半导体气敏元件结构	(450)
八、影响半导体气敏灵敏度的主要因素	(450)
第二节 各种金属氧化物和复合氧化物半导体气敏元件	(451)
一、 SnO_2 系气敏元件	(452)
二、 Fe_2O_3 系气敏元件	(456)
三、锌锡系和镉锡系复合氧化物半导体	(461)
四、p 型半导体—— LaFeO_3 系	(465)
五、其他	(470)
参考文献	(473)

第十三章 超微粒子在医药中的应用

第一节 纳米医用材料简述	(475)
第二节 纳米粒子在细胞分离和细胞染色中的应用	(477)
一、细胞分离	(477)
二、细胞内部染色	(478)
第三节 表面包覆的磁性纳米粒子在药物中的应用	(480)
第四节 纳米机器人在医学中的应用	(481)
一、医疗纳米机器人概念	(481)
二、人造机械红细胞	(482)
三、免疫反应和细胞识别	(483)
四、驱动和控制识别系统	(484)
第五节 红色纳米硒的特性	(486)
一、吸收利用	(486)
二、清除活性氧自由基	(489)
三、杀伤肿瘤细胞	(490)
四、免疫调节作用	(491)
五、抑制移植性肿瘤生长作用	(492)
六、急性毒性	(493)
七、与谷胱甘肽的反应速率	(494)
第六节 红色纳米硒的应用	(494)
一、延缓衰老保健作用	(494)