

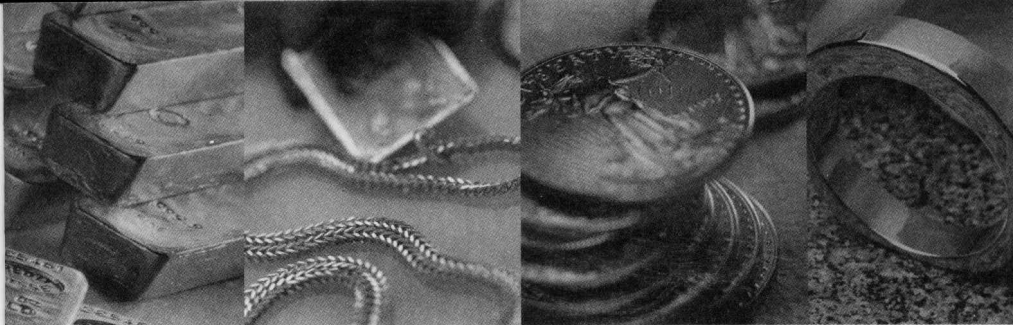


贵金属 纳米材料

周全法 刘维桥 尚通明 等编著



化学工业出版社



贵金属 纳米材料

周全法 刘维桥 尚通明 等编著



化学工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

贵金属纳米材料/周全法, 刘维桥, 尚通明等编
著. —北京: 化学工业出版社, 2008.1
ISBN 978-7-122-01510-5

I. 贵… II. ①周…②刘…③尚… III. 贵金属-纳
米材料-研究 IV. TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 177964 号

责任编辑: 朱 彤

文字编辑: 王 琪

责任校对: 陈 静

装帧设计: 关 飞

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: 北京市兴顺印刷厂

850mm×1168mm 1/32 印张 12 字数 308 千字

2008 年 1 月北京第 1 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: 30.00 元

版权所有 违者必究

前 言

本书编写目的是为了将纳米技术引入贵金属深加工这一传统产业，提升贵金属产品的技术含量和档次，解决我国贵金属行业国家放开管制后作为贵金属深加工产品的贵金属纳米材料的科研和产业发展方向问题。

在 20 世纪末诞生并在 21 世纪展现良好发展前景的纳米技术，已经在电子、化工、机械、医药、军工等行业得到了一定应用。作为纳米技术研究对象的纳米材料已经在上述行业和领域展现出优异的性能，纳米材料的产业化问题已经成为材料产业人们关注的主要问题之一。贵金属作为纳米技术最早的研究对象之一，因其特有的化学稳定性、资源的稀缺性和工业应用范围的扩大，使得贵金属纳米材料成为人们竞相产业化的对象。

本书简要介绍了纳米技术和纳米材料研究进展、贵金属深加工基础知识，重点介绍了贵金属纳米材料的制备方法、产业化过程和分析方法，对贵金属纳米材料在电子、化工、医药等领域的应用以及产业化过程中的环境保护问题进行了必要的论述。全书共六章，第一章由李中春、蔡亚和尚通明等编写；第二章由周全法和王琪编写；第三章由尚通明、蔡亚、李中春和周全法等编写；第四章由周全法、刘维桥和贺香红等编写；第五章由贺香红和刘维桥等编写；第六章由马飞和周全法等编写。全书由周全法统稿

和定稿。本书得到了江苏技术师范学院著作出版基金的资助，在此表示衷心感谢。

由于作者编写水平有限，加上时间仓促，书中不妥之处在所难免，恳请读者不吝指正。

周全法

2007 年 10 月

目 录

第1章 纳米技术和纳米材料研究进展	1
1.1 纳米、纳米技术和纳米材料	1
1.1.1 纳米科学与技术	2
1.1.2 纳米材料的分类	4
1.1.3 纳米效应	5
1.1.4 纳米特性	8
1.2 纳米技术和材料研究概述	10
1.2.1 纳米技术进展概述	10
1.2.2 纳米材料研究概述	21
1.2.3 纳米材料应用概述	24
1.3 贵金属纳米材料及其分类	32
1.3.1 非负载型贵金属纳米材料	34
1.3.2 负载型贵金属纳米材料	38
1.3.3 贵金属新型原子簇	38
1.3.4 贵金属膜材料	41
1.3.5 贵金属纳米复合材料	41
1.4 贵金属纳米材料产业化	42
1.4.1 生产工艺的切实可行性	43
1.4.2 中试	43
1.4.3 基建和设备采购安装	44
1.4.4 试生产	44
参考文献	45
第2章 贵金属深加工基础	48
2.1 银的深加工基础	49

2.1.1	硝酸银	49
2.1.2	氧化银	53
2.1.3	氰化银钾	56
2.2	金的深加工基础	60
2.2.1	氯金酸	61
2.2.2	氰化亚金钾	63
2.2.3	亚硫酸金盐	67
2.2.4	金水	70
2.3	铂族金属的深加工基础	74
2.3.1	铂的深加工	76
2.3.2	钯的深加工	82
2.3.3	铑的深加工	89
2.3.4	钌的深加工	94
2.3.5	铱和铱的深加工	97
2.4	熔铸和机械加工	101
2.4.1	金、银及其合金的熔铸	102
2.4.2	铂族金属及其合金的熔铸	104
2.4.3	贵金属及其合金的机械加工	105
	参考文献	107
第3章	贵金属纳米材料的生产和制备方法	108
3.1	高能球磨法生产纳米厚度片状银粉	111
3.1.1	生产工艺	112
3.1.2	生产操作注意事项	113
3.1.3	片状银粉的标准	114
3.2	化学还原法制备非负载型贵金属纳米粉体	115
3.2.1	化学还原法制备超细和纳米金粉	115
3.2.2	化学还原法制备纳米银粉	119
3.2.3	化学还原法制备纳米氧化银	121
3.2.4	液相化学还原法制备纳米钯粉	123

3.3 光化学合成法制备纳米厚度片状银粉	124
3.3.1 制备方法	125
3.3.2 片状纳米银颗粒的形成过程	125
3.3.3 表面形貌	128
3.3.4 辐照强度和波长的影响	129
3.4 在表面活性剂分子有序组合体中制备贵金属纳米材料	130
3.4.1 表面活性剂分子有序组合体	130
3.4.2 反胶束中制备贵金属纳米材料	137
3.4.3 微乳液中制备贵金属纳米材料	138
3.4.4 溶致液晶中制备贵金属纳米材料	140
3.5 含银电子浆料的生产	141
3.5.1 含银电子浆料	142
3.5.2 生产工艺	143
3.6 负载型贵金属纳米粉体的制备	144
3.6.1 浸渍法	144
3.6.2 离子交换法	145
3.6.3 吸附法	145
3.6.4 醇盐法	145
3.7 贵金属纳米复合材料的制备	146
3.7.1 贵金属纳米单元与高分子直接共混	146
3.7.2 高分子基体中原位生成贵金属纳米粒子	147
3.7.3 贵金属纳米粒子存在下单体分子原位聚合生成高分子	148
3.7.4 贵金属纳米粒子和高分子同时生成	148
3.8 贵金属纳米材料的其他物理制备方法简介	149
3.8.1 爆炸丝法	149
3.8.2 热物理法	150
3.8.3 惰性气体沉积法	151
3.8.4 流动油面上真空沉积法	151
3.8.5 等离子体法	153

3.8.6 电阻加热法	154
3.8.7 溅射法	156
3.8.8 真空蒸发镀膜方法	158
3.8.9 电沉积法	160
参考文献	162
第4章 贵金属纳米材料在工业上的应用	165
4.1 贵金属纳米材料在电子工业中的应用	165
4.1.1 纳米银和金在电子工业中的应用	165
4.1.2 纳米贵金属在微电子工业中的应用	169
4.2 贵金属纳米材料在催化剂行业中的应用	170
4.2.1 金催化剂的应用	171
4.2.2 钯催化剂的应用	178
4.2.3 铂催化剂的应用	179
4.2.4 银催化剂的应用	181
4.3 贵金属纳米材料在医药行业中的应用	182
4.3.1 纳米银抗菌剂在临床治疗中的应用	182
4.3.2 纳米银抗菌剂在抗菌材料中的应用	185
4.4 贵金属纳米材料在生物分析领域中的应用	187
4.4.1 纳米金探针在 DNA 检测中的应用	187
4.4.2 纳米金探针在免疫分析中的应用	190
4.4.3 纳米金探针在单细胞分析中的应用	191
4.4.4 纳米金探针在靶向药物中的应用	192
4.4.5 纳米金技术在生物传感器中的应用	193
4.5 纳米贵金属在电分析化学中的应用	197
4.6 贵金属纳米材料在其他行业中的应用	200
参考文献	203
第5章 贵金属纳米材料分析	212
5.1 纳米材料的一般分析方法	212

5.1.1	纳米材料的化学成分分析	213
5.1.2	纳米颗粒的表征	214
5.2	贵金属纳米材料的取样和预处理	223
5.2.1	贵金属纳米粉体材料	223
5.2.2	贵金属纳米复合材料	226
5.2.3	贵金属合金	228
5.3	贵金属元素的定性和定量化学分析	229
5.3.1	贵金属标准溶液的配制与储存	230
5.3.2	贵金属元素的定性分析	233
5.3.3	贵金属元素的定量分析	234
5.4	贵金属元素的仪器分析	250
5.4.1	吸光光度法	250
5.4.2	原子吸收光谱法	254
5.4.3	电感耦合等离子体发射光谱法	260
5.4.4	高效液相色谱法	263
5.4.5	化学计量学	264
5.5	贵金属纳米材料的颗粒和形貌分析	265
5.5.1	透射电镜观察	265
5.5.2	扫描电镜观察	271
5.5.3	原子力显微镜观察	272
5.5.4	粒径分布分析	275
5.5.5	X射线粉末衍射线宽法分析	277
5.6	贵金属纳米材料的性能测试与分析	280
5.6.1	光学性能及其测试、分析	280
5.6.2	催化性能及其测试、分析	288
	参考文献	290
第6章	贵金属纳米材料产业化过程中的环境保护	294
6.1	贵金属纳米材料清洁生产技术	294
6.1.1	概述	294

6.1.2 废有机溶剂回收技术	296
6.2 贵金属纳米材料生产中的废水治理	301
6.2.1 含酸、碱废水的处理与利用	301
6.2.2 含氰废水的处理	306
6.2.3 含重金属废水处理	315
6.3 贵金属纳米材料生产中的废气治理	326
6.3.1 二氧化硫废气的治理	326
6.3.2 氮氧化物废气的净化	336
6.4 贵金属纳米材料生产中的固废治理	348
6.4.1 固体废物的收集和运输	349
6.4.2 危险废物的固化/稳定化	350
6.4.3 危险废物的处置	360
参考文献	366

第1章

纳米技术和纳米材料研究进展

1.1 纳米、纳米技术和纳米材料

纳米 (nanometer) 是一个长度单位 (用 nm 表示), 1nm 等于十亿分之一米 (10^{-9}m), 相当于 10 个氢原子一个接一个排列起来的长度 (氢原子是最小的原子, 它的直径约为 0.1nm)。将一个长度单位与“科学”、“技术”、“材料”甚至“世纪”等名词组合起来, 构成“纳米科学”、“纳米技术”、“纳米材料”和“纳米世纪”等新的名词。主要原因在于, 从 20 世纪 70~80 年代开始, 人们发现, 许多物质一旦被制成纳米尺度范围的“纳米材料”后, 它们在磁、光、热、电、催化、生物、机械等方面的性质会发生很大变化, 具有常规材料所不具备的许多奇异或反常的性质。认识和研究这些性质需要使用不同于传统的技术和工具, 这些材料和性质有其自身特有的规律, 构成了一门特殊的科学, 但一时又难以找到十分贴切的自然科学术语并在世界范围内统一标识这些材料、技术和这门科学, 因此把这些材料的几何特征范围、技术研究对象的几何尺寸“纳米”放在了相关材料和技术之前, 慢慢地、约定俗成地形成了诸如“纳米材料”、“纳米技术”等新的名词。由于纳米技术和纳米材料的现实和潜在的巨大应用前景, 将对

人类的发展起重要作用，因此有人形象地把 21 世纪称为“纳米世纪”。

1.1.1 纳米科学与技术

纳米科技是在纳米尺度范围内认识和改造自然，通过直接操作原子和分子来创造新物质的一门科学。它诞生于 20 世纪 80 年代末，是由化学、物理学、生物学、电子学等多门学科交叉而形成的一门综合学科，是物理学、化学等基础理论学科的微观研究与当代精密仪器和先进分析、测试技术等高新技术手段相结合的结晶。纳米科学与技术主要包含下列四方面的内容。

1.1.1.1 纳米材料及其应用

所谓纳米材料，广义上是指三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围或由它们作为基本单元构成的材料。纳米材料是纳米科学技术的物质基础。在纳米尺度下，物质中电子的性质以及原子之间的相互作用受颗粒尺度大小的影响很大。因此，就有可能在不改变物质的化学成分的前提下，改变诸如熔点、磁性、颜色等材料的基本性质，扩大材料的应用范围和领域。目前，各类具有新型特性和效应的纳米材料已经逐步在电子、机械、化工、医药、计算机和军事等领域得到了应用，其潜在的工业和商业价值已经引起了世界各国的广泛关注。

1.1.1.2 纳米动力学及其应用

纳米动力学的主要研究对象是微机械和微电机，或称为微型电动机械系统（MEMS）。用原子和分子直接组装成纳米机器，不但速度、效率比现有机器大大提高，而且其功能之多、应用范围之广和污染程度之小都是现有机器无法比拟的。例如，用纳米生物部件和纳米无机化合物组装成的纳米机器人，尺度比人的红细胞还小，这种机器人的问世将会使人类的医疗发生深刻的革命，医生可运用纳米机器人清除动脉脂肪沉积物，打通血栓。也可以通过把多功能纳米机器人注入血管内，进行体检和治疗。可以预料，MEMS的出现将会使世界高新技术产生新的飞跃，从而在较大程度上改变人类的生活。

1.1.1.3 纳米生物学和纳米药物学及其应用

纳米生物学是在纳米尺度上认识生物大分子的精细结构及其与功能的联系，并进而进行裁剪和嫁接，制造具有特殊功能的生物大分子的科学，对深入认识生命科学中的一系列重大问题将起到重要作用。纳米科技向基因工程渗透，使人们有可能根据自己的需要，制造出多种多样新的“生物产品”，导致农、林、牧、副、渔业发生一场深刻的革命。纳米尺度的药物粒子在水中有高的溶解度，从而大大提高药物的疗效。运用纳米技术可以实现靶向给药，不但能提高疗效，而且可以大大减小药物的毒副作用。

1.1.1.4 纳米电子学及其应用

传统的微电子器件经过几十年的发展已经几乎达到了极限。当线宽小于 $0.1\mu\text{m}$ (100nm) 时, 相关材料的量子效应就要显现出来, 传统的电路设计方法将不再适用。纳米电子学研究纳米电子器件、纳米结构的光电性质、纳米电子材料的表征以及原子操纵和原子组装。纳米电子器件将以其体积小、响应速度快和功耗小的优异性能出现在人们面前, 对社会的冲击将会比硅集成电路大得多。

1.1.2 纳米材料的分类

纳米材料是指由纳米数量级 (通常指 $1\sim 100\text{nm}$) 的极细颗粒组成的固体材料, 根据纳米粒子的组合方式和形态, 通常分为纳米粉体、纳米纤维、纳米膜和纳米块体材料等四类。

1.1.2.1 纳米粉体材料

纳米粉体材料又称为超微粉或超细粉, 一般指粒度在 100nm 以下的粉末或颗粒, 是一种介于原子、分子与宏观物体之间的固体颗粒材料。可用于高密度磁记录材料、吸波隐身材料、磁流体材料、防辐射材料、单晶硅和精密光学器件的抛光材料、微芯片导热基片与布线材料、微电子封装材料、光电子材料、先进的电池电极材料、太阳能电池材料、高效催化剂、高效助燃剂、敏感元件、高韧性陶瓷材料、人体修复材料、抗癌制剂等。纳米粉体材料开发

的时间最长、技术最为成熟，是生产其他三类纳米材料的基础。值得一提的是金、银、铂、钯等贵金属的纳米级粉体材料或其合金粉体材料在电子、化工、医药等领域有着广泛的应用，是贵金属深加工的主要方向之一。

1.1.2.2 纳米纤维材料

纳米纤维材料是指直径为纳米尺度而长度较长的线形材料。可用于纳米导线、纳米光纤（未来量子计算机与光子计算机的重要元件）材料、新型激光或发光二极管材料等。

1.1.2.3 纳米膜材料

纳米膜材料分为颗粒膜材料和致密膜材料两类。颗粒膜是纳米颗粒粘在一起，中间有极为细小的间隙的薄膜。致密膜是指膜层致密但晶粒尺寸为纳米级的薄膜。纳米膜材料可用于气体催化（如汽车尾气处理）、过滤器材料、高密度磁记录材料、光敏材料、平面显示器材料、超导材料等领域。

1.1.2.4 纳米块体材料

纳米块体材料是将纳米粉末高压成型或控制金属液体结晶而得到的纳米晶粒材料。主要用于超高强度材料和智能金属材料等。

1.1.3 纳米效应

纳米材料主要由纳米晶粒和纳米晶界两部分组成。纳

米材料突出的结构特征是晶粒的尺寸很小，晶界原子的比例很大。这些结构特征导致纳米材料产生一些奇异的特性，如量子尺寸效应、小尺寸效应、表面界面效应和宏观量子隧道效应等。

1.1.3.1 量子尺寸效应

随着粒子尺寸的变小，粒子的电子结构发生变化，金属费米能级附近的电子能级由准连续的能带变为分立的能级，半导体粒子出现最高被占分子轨道（HOMO）和最低空分子轨道（LUMO）。HOMO 和 LUMO 间的能量差随粒子尺度的减小而增大，当能级间距大于热能、磁能、静磁能、静电能、光子能量或超导态的凝聚能时，就会导致纳米微粒的磁、光、声、热、电以及超导性与宏观特性有着显著的不同。这就是量子尺寸效应。

1.1.3.2 小尺寸效应

当粒子的尺寸与光的波长、物质波波长以及超导态的相干波长或透射深度等相当或更小时，粒子与波的相互作用就不同于大尺度粒子体系，晶体周期性边界条件将被破坏，表面层附近原子密度减小。由于这些变化导致光、电、磁、热、声和力学等性质发生变化，出现一些奇异的现象和性质，如粒子的形态可以在单晶、多晶和孪晶之间连续转变，永磁性粒子可以转变为超顺磁性粒子，吸收光的位置可以发生移动等。这些由于粒子尺度变化所引起的物性变化称为小尺寸