

翟秀静 金哲男 编著

超细粉制备

THE PRODUCTION OF SUPERFINE POWDER



NEUPRESS
东北大学出版社



东北大学资助

超 细 粉 制 备

翟秀静 金哲男 编著

东北大学出版社

· 沈阳 ·

© 翟秀静 金哲男 2002

图书在版编目 (CIP) 数据

超细粉制备 / 翟秀静, 金哲男编著. — 沈阳: 东北大学出版社, 2002.12

ISBN 7-81054-824-7

I. 超… II. ①翟… ②金… III. 超细粉 (金属) — 粉末技术
IV. TF123.7

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 091561 号

出 版 者: 东北大学出版社

地址: 沈阳市和平区文化路 3 号巷 11 号

邮编: 110004

电话: 024—83687331 (市场部) 83680267 (社务室)

传真: 024—83680180 (市场部) 83680265 (社务室)

E-mail: neuph @ neupress.com

http: // www. neupress. com

印 刷 者: 东北大学印刷厂

发 行 者: 东北大学出版社

幅面尺寸: 140mm × 203mm

印 张: 5.125

字 数: 130 千字

出版时间: 2002 年 12 月第 1 版

印刷时间: 2002 年 12 月第 1 次印刷

责任编辑: 孟 颖

封面设计: 唐敏智

责任出版: 杨华宁

定 价: 10.00 元

前 言

纳米科学技术是 21 世纪蓬勃发展的学科，纳米材料是纳米科技领域中最为活跃和接近实际应用的重要分支。纳米材料是一个范围较广的领域，它包括三维的纳米结构材料、二维的纳米膜材料、一维的纳米丝(包括纳米管和纳米棒)及零维的纳米粉体材料。近年来又出现了纳米有序陈列体系、介孔复合体系、纳米多层膜等，纳米粉体材料是纳米材料家族中的一个成员。

20 世纪 70 年代，人们把尺寸小于 $1\mu\text{m}$ 的粉体称为超微粉(Ultrafine Powder)；20 世纪 80 年代，又把尺寸小于 $100\mu\text{m}$ 并且具有特异物理性能的粉体定义为纳米粉体(Nano Powder)；超细粉(Superfine Powder)则被赋予了“超微”和“纳米”兼备的概念。本书重点介绍纳米粉体材料。

超细粉材料是纳米材料领域的重要组成部分，也是纳米材料中研究早、范围广、产量大和制备技术相对成熟的部分。由于表面效应、体积效应和量子尺寸效应的影响，超细粉显示出奇特的物理化学性质。超细粉的应用已经渗透到国防、环境、能源、医疗、电子和民用等领域，它的研究正日益深入发展，将在国民经济的各个领域发挥重要作用。

材料制备与高新技术的结合是新材料发展的标志之一，超细粉制备技术的发展推动了先进制备技术的创新。本书介绍了等离子体技术、激光技术、微波技术及电子束技术等高新技术的应用，还介绍了机械合金化、水热合成、燃烧合成和超临界技术与超细粉制备

的结合。超细粉制备的方法、技术、工艺、设备与原理的论述可以满足学生学习的需要。

全书共7章。第一章、第二章和第三章为基础知识(金哲男编写),主要介绍了超细粉的发展、超细粉的理论研究和超细粉的物理化学特性。第四章为超细粉制备技术(翟秀静编写),重点介绍了气体蒸发法、化学气相沉积法(CVD法)、溅射法、微波合成法、燃烧合成法、机械合金化法、水热合成法、羰基法、溶胶-凝胶法和溶液蒸发法等合成超细粉的方法。第五章为超细粉的应用(符岩编写),介绍了超细粉作为磁性材料、催化材料、陶瓷材料、光学材料、医学与生物材料在国民经济各个领域的应用。第六章为超细粉的检测(符岩编写),介绍了超细粉的粒度、粒度分布和结构表征的检测方法,同时介绍了相关仪器的原理、结构和使用方法。第七章为超细粉的表面修饰(金哲男编写),介绍了超细粉的表面处理方法,主要有表面包覆改性、表面沉积和机械化学改性等。

纳米材料领域发展迅速,新知识与新成果不断涌现,新的制备技术也层出不穷,本书反映得还不够全面。由于编著者的水平所限,书中还会有疏漏之处,请读者批评指正。

编者

2002年11月

目 录

1 绪 论	1
1.1 基本概念	1
1.2 纳米材料的发展历史	2
1.3 纳米材料的发展阶段	3
1.4 纳米材料与其他学科的关系	4
1.5 纳米材料与超细粉	5
2 超细粉的基础概论	7
2.1 表面效应	7
2.2 体积效应	9
2.3 量子尺寸效应	9
2.4 宏观量子隧道效应.....	10
3 超细粉的结构与性能	12
3.1 超细粉的结构研究.....	12
3.2 纳米微晶的结构特点.....	12
3.3 超细粉的形貌与表征.....	16
3.4 超细粉的物理特性.....	18
3.5 超细粉的化学特性.....	25
4 超细粉的制备技术	29
4.1 气体蒸发法.....	29
4.2 化学气相沉积法 (CVD 法)	38
4.3 溅射法.....	44

4.4	燃烧合成法	45
4.5	微波合成法	52
4.6	机械合金化法	62
4.7	羰基法	69
4.8	溶胶-凝胶法	78
4.9	溶液蒸发法	84
4.10	水热法	90
4.11	激光合成技术	93
5	超细粉的应用	97
5.1	超细粉在陶瓷材料方面的应用	97
5.2	磁性超细粉的应用	99
5.3	超细粉在催化方面的应用	109
5.4	超细粉在光学方面的应用	112
5.5	超细粉在医学与生物工程中的应用	114
5.6	超细粉在其他方面的应用	116
5.7	超细粉的应用前景和展望	117
6	超细粉的检测技术	118
6.1	超细粉的粒径检测	119
6.2	粒径分布的测定	123
6.3	比表面积测定	123
6.4	超细粉的微观结构研究	124
6.5	相关仪器	125
7	超细粉的表面修饰	152
7.1	超细粉表面修饰的方法	152
7.2	超细粉表面修饰的应用	152
	参考文献	155

1 绪 论

人类所处的物质世界可分为两个领域：一是宏观领域；二是微观领域。

宏观领域，其下限以人的肉眼可见的物体开始，上限是无限大的宇宙天体，这是一个无限的领域。

微观领域，以原子、分子为最大起点，下限是时间和空间的无限领域。

在宏观和微观两个领域之间，存在一个不同于宏观和微观的介观领域，这个领域包括微米、亚微米、纳米到团簇尺寸。纳米是十亿分之一米，纳米体系通常指 1~100nm 的尺寸范畴。

早在 1959 年，诺贝尔奖获得者、著名的物理学家理查德·费曼就预言：“毫无疑问，当我们得以对细微尺度的事物加以操纵的话，将大大扩充我们可能获得物性的范围。”1991 年，IBM 公司的首席科学家 Armstrong 说：“我相信纳米科技将在信息时代的下一阶段占中心地位，并发挥革命的作用，正如 20 世纪 70 年代初以来微米科技已经起的作用那样。”

1.1 基本概念

① 纳米：一个长度单位， $1\text{nm} = 10^{-9}\text{m} = 10\text{\AA}$ 。

② 纳米科学：研究尺寸在 1~100nm 之间的物质组成体系的运动规律和相互作用的科学。

③ 纳米技术：在 1~100nm 范围内，研究电子、原子和分子运动规律与特征的学科。

④纳米科技的范畴:纳米科技包括纳米材料学,纳米化学,纳米物理学,纳米生物学,纳米电子学,纳米力学及纳米加工学等。

⑤纳米材料:指在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。

1.2 纳米材料的发展历史

早在一千多年以前,人类的祖先将燃烧蜡烛的烟雾制成的炭黑用做墨的原料和调色的染料,这是最早的纳米材料。

1861年,建立胶体化学,科学家们开始了针对直径为1~100nm的粒子的体系的研究。

1962年,久保等人开始研究金属超微粒子,并提出了久保理论,推动了向纳米尺度的探索工作。

1963年,R. Vyeda等用气体冷凝法制备了超细微粒,并用透射电镜研究了微粒的结构。

1970~1980年,用量子尺寸效应解释超微颗粒的某些特性获得了成功。

1984年,H. Gleiter等人用气体蒸发法制备了纳米粒子,然后加压制成纳米固体,并提出了纳米材料界面结构模型。

1985年,Kroto等人用激光加热石墨时发现了 C_{60} 和 C_{70} ,掀起了研究 C_{60} 的热潮。

1990年,在美国的巴尔的摩召开了第一届纳米科学技术国际学术会议,纳米材料学作为一个相对独立的学科从此诞生。

1994年,在美国波士顿召开的MRS秋季会议上正式提出了纳米材料工程,开始形成纳米材料的研究与应用的新局面。

1.3 纳米材料的发展阶段

纵观纳米材料的发展,大致分为三个阶段。

第一阶段(1990年以前),主要是在实验室探索制备纳米颗粒、纳米膜的手段和方法,研究评估表征的方法和纳米材料的特殊性能。

第二阶段(1990~1994年),研究的热点是利用纳米材料的奇特的物理、化学和力学性能,设计纳米复合材料,包括0—2复合的膜材料,0—3复合的固体材料和0—0复合的微粒复合材料。

第三阶段(1994年至今),发展到纳米组装体系、人工组装合成的纳米结构材料。它的基本内涵是以纳米颗粒、纳米丝为基元,在一维、二维和三维空间组装排列成纳米结构体系。第三阶段已突破了第一阶段和第二阶段在研究方面的某些随机性,已进入了强调按人的意志设计、组装、创造新的体系。纳米结构的组装体系很可能成为纳米材料研究的前沿。

高精度纳米结构材料的制备技术应在以下几个方面发展和应用。

- ①机械合金化工艺和技术;
- ②化学合成工艺和技术;
- ③生物学制备技术;
- ④燃烧合成技术;
- ⑤等离子体合成技术;
- ⑥磁控溅射技术;
- ⑦喷雾合成技术;
- ⑧纳米材料的评价与测量技术。

1.4 纳米材料与其他学科的关系

纳米材料科学是原子物理、凝聚态物理、胶体化学、固体化学、配位化学、化学反应动力学、表面与界面化学等多学科交叉汇合而出现的新学科生长点。纳米材料中涉及的许多未知过程和新现象难以用传统的物理化学理论加以解释,纳米材料研究的进展将给 21 世纪的物理化学研究带来新的机遇。

(1) 纳米材料与凝聚态物理

纳米材料的尺寸与电子的德布洛意波长、超导相干波长及玻尔半径相似,电子被局限在一个体积十分微小的空间,电子运输受到限制,电子平均自由程很短,电子的局域性和相干性增强。由于纳米体系包含的原子数少,导致宏观的准连续能带消失,能级出现了分立的状态,并且量子效应十分显著,使纳米体系的光、热、电、磁等物理性质出现违反常规的新奇特性,极大地丰富了 21 世纪凝聚态物理的研究范围。

(2) 纳米材料与表面效应

随着粒径减小,比表面增大,造成键态严重失配,出现许多活性中心,表面出现非化学平衡、非整数配位的化学价,造成纳米体系的化学性质不同于平衡体系的化学性质,为化学学科的发展带来了新的机遇。

(3) 纳米材料与催化反应

纳米材料将在催化领域中起重要作用,纳米材料的出现改善了传统催化剂的性能和效果,提高了催化反应速度,优化了反应路径。例如,由于将原常规尺寸的催化剂制成了 30nm 的纳米材料,有机化学中的加氢、脱氢催化反应速度提高了 15 倍。

由于纳米材料的加入,光催化获取能源和处理废物的研究已明显地加快了进展速度。纳米 TiO_2 光催化制氢已有相当的突破。

(4) 纳米材料与复合材料

纳米材料的诞生极大地丰富了传统复合材料的内容。纳米金属粒子加入常规陶瓷材料中可以改善材料的力学性质;纳米陶瓷材料加入金属中可以细化晶粒;半导体纳米粒子加入玻璃或高分子聚合物中提高了三阶非线性系数;纳米复合材料呈现特异性能,如红外光吸收性能、微波吸收性能、磁致冷性能等。纳米材料之间的复合使复合材料的研究迈上了新的台阶。

(5) 纳米材料与医药领域

将纳米磁性材料作为药物载体制成“生物导弹”实现了纳米材料与医药学科的交叉和渗透,纳米微粒在医疗临床诊断、放射性治疗等方面的应用更体现了纳米材料在医学领域的直接应用,纳米药物、纳米医用材料(纳米牙科材料、纳米假肢材料等)已经发挥了重要作用。

纳米生物科学将在生命科学领域有突破性进展,这一领域的成功将为纳米材料开辟更广阔的应用空间。

(6) 纳米合成为新材料的合成提供新途径和新思路

纳米尺度的合成为人类设计新型材料,特别是为人类按照自己的意愿设计和探索所需要的新型材料打开了大门,人们已将过去难以实现的有序相和无序相、晶态相和金属玻璃、铁磁相和反铁磁相、铁电相和顺电相复合在一起,制备出有特殊性能的新材料。

1.5 纳米材料与超细粉

纳米材料是纳米科技的基础,按基元维数可分为三类。

①零维,指纳米颗粒、原子团簇等,在空间三维均在纳米尺度。

②一维,在空间有两维处于纳米尺度,如纳米丝、纳米棒和纳米管等。

③二维,在空间有一维纳米尺度,如纳米膜、超晶格等。

因为这些单元具有量子性质,所以零维、一维和二维基本单元又

分别被称为量子点、量子线和量子阱。

纳米材料到目前为止可分为六类:纳米粉体(零维)、纳米丝(一维)、纳米膜(二维)、纳米块体(三维)、纳米复合材料和纳米结构材料。其中纳米粉体开发时间最长,技术最为成熟,是制备其他纳米材料的基础。

纳米粉体常被称为超细粉,但也有人认为超细粉的范围可扩展到 $1\sim 1000\text{nm}$ ($1\mu\text{m}$),本书主要是讨论 $1\sim 100\text{nm}$ 范围内的颗粒材料的性质、制备技术、应用和检测方法等。

2 超细粉的基础概论

2.1 表面效应

超细(纳米)粒子尺寸小,表面能高,位于表面的原子数占全部原子数的比例大。

图 2-1 是表面原子数占全部原子数的比例与粒径之间的关系,表 2-1 是粒子尺寸与表面原子数的关系。

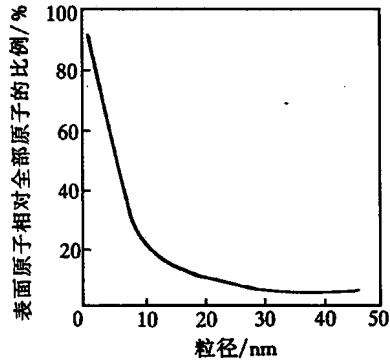


图 2-1 表面原子数占全部原子数的比例与粒径的关系

表 2-1 纳米粒子粒径与表面原子数的关系

粒径/nm	总原子数/个	表面原子数/个	表面原子所占比例/%
1	30	29.7	99
2	2.5×10^2	2.0×10^2	80
4	4×10^3	1.6×10^3	40
10	3×10^4	6×10^3	20

随着粒径减小,表面原子数迅速增加,当粒径为 5nm 时,表面粒子数占 50%,比表面积为 $180\text{m}^2/\text{g}$;粒径为 2nm 时,表面粒子数增加到 80%,比表面积猛增到 $450\text{m}^2/\text{g}$;如此庞大的比表面,导致键态严重失配,出现许多活性中心和表面台阶。同时,由于表面能高,表面原子也极不稳定,很容易与其他原子结合。金属粒子在空气中会燃烧,纳米无机粒子在空气中会吸附气体并与气体反应,纳米粒子容易团聚且难以分开,在筛分过程中不流动。

图 2-2 介绍了纳米粒子活性高的原因。设单一纳米粒子粒径为 30nm,立方结构,球形。

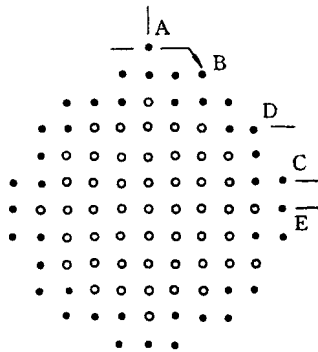


图 2-2 单一纳米粒子的二维平面图

图中实心圆代表位于表面的原子,空心圆代表位于内部的原子。显然,表面原子近邻配位不完全,例如,“E”原子缺少一个近邻,“D”原子缺少两个近邻,而“A”原子则缺少三个近邻。这样的原子极不稳定,遇到其他原子就会很快与之结合,以达到稳定化。这种表面原子的活性可以引起纳米粒子表面原子输送和构型的变化,发生晶格伸缩效应,使晶格常数变小,同时也引起表面电子自旋构像和电子能谱的变化。

2.2 体积效应

体积效应也叫小尺寸效应。当粒子的尺寸与光波波长、德布洛意波长等尺寸相当时,晶体的周期性边界条件被破坏,非晶体的颗粒表面层附近原子密度减小,导致光、电、磁、声等特性呈现小尺寸效应。例如,光吸收显著增加;磁性由有序态转向无序态;声子谱发生改变等。纳米金属颗粒的熔点远远低于块状金属,金的熔点为1337K,纳米金的熔点降到600K,而纳米银的熔点甚至在373K。

纳米粒子的体积效应为实用技术开辟了新领域。例如,纳米磁性液体广泛用于电声器件、阻尼器件、旋转密封和润滑等领域;利用等离子共振频率随尺寸变化的性质制造出用于电磁波屏蔽和隐形飞机的纳米材料。

2.3 量子尺寸效应

当粒子尺寸下降到一定值时,费米能级附近的电子能级由准连续能级变为分立能级的现象称为量子尺寸效应。量子尺寸效应还包括纳米半导体粒子存在不连续的最高被占据分子轨道、最低未被占据的分子轨道能级,而使能带变宽现象。20世纪60年代,Kubo采用电子模型求得金属超细粒子的能级间距为

$$\delta = \frac{4E_F}{3N}$$

式中, E_F 为费米能级; N 为微粒中的原子数。宏观物质包含无限多的原子($N \rightarrow \infty$),由上式可知 $\delta \rightarrow 0$ 。对于纳米微粒,包含原子数有限, N 值较小, δ 有一定的值,即能级间距发生分裂。这种量子尺寸效应导致超细粒子的磁、光、声、热、电性与宏观特性有着显著的不同。

量子尺寸效应可以解释超细粒子的比热容、磁化率、催化性质和光谱线的频移与粒子所含电子数的奇偶有关,也可以解释导体转变为绝缘体的现象。以超细银粉为例,利用久保关于能级间距的公式做如下的计算。

$$\text{由公式} \quad E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}$$

$$\delta = \frac{4}{3} \cdot \frac{4E_F}{3N}$$

$$\text{得} \quad \frac{\delta}{k_B} = \frac{8.7 \times 10^{-18}}{d^3}, \quad \text{K} \cdot \text{cm}^3$$

式中, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$; h 为普朗克常数; k_B 为玻尔兹曼常数; d 为微粒直径。

当 $T = 1\text{K}$ 时, 能级最小间距 $\frac{\delta}{k_B} = 1$, 代入上式求得 $d = 14\text{nm}$ 。

根据久保理论, 只有 $\delta > k_B T$ 时能级才能发生分裂, 从而产生量子尺寸效应。当纳米银粒径 $d < 14\text{nm}$, 它转变为绝缘体; 如果温度高于 1K , 则要求 $d \ll 14\text{nm}$, 银才能变为绝缘体。金属转变为绝缘体除了满足 $\delta > k_B T$ 外, 还要满足电子寿命 $\tau > \frac{11}{\delta}$ 的条件。

量子尺寸效应给纳米材料带来一系列特殊性质, 如高的光学非线性、特异的催化性能和光催化性能等。

2.4 宏观量子隧道效应

微观粒子具有贯穿势垒的能力称为隧道效应。超细粒子的一些宏观量, 例如磁化强度, 量子相干器件中的磁通量也有隧道效应, 故称为宏观量子隧道效应。有人采用扫描隧道显微技术控制磁性纳米粒子, 用量子相干磁强计研究低温条件下微粒磁化率对频率的依赖性, 证实了在低温下确实存在磁的宏观量子隧道效应。

宏观量子隧道效应的研究对基础研究和实际应用具有重要意义