

清华大学学术专著

微纳米颗粒复合 与功能化设计

Micro-Nanometer Particle Composition and Functional Design

盖国胜 等 著
Gai Guosheng et al.



清华大学出版社

清华大学学术专著

微纳米颗粒复合 与功能化设计

Micro-Nanometer Particle Composition and Functional Design

盖国胜 等 著
Gai Guosheng et al.



清华大学出版社
北京

内 容 简 介

将某种微纳米尺度的颗粒包覆于另一种较大尺度的颗粒表面或弥散分布于其中,就可以获得具有良好的分散性、流动性、表面化学活性和特定的电、磁、热、光学等性能的复合颗粒,这种复合颗粒是合成、制造新型材料的基本原料。从颗粒复合的工艺入手,还可以实现对材料的结构及功能的设计与调控。本书就是介绍在不改变粉体颗粒的化学性质的前提下,采用物理或者是物理化学方法对粉体颗粒进行上述技术处理的学术专著。本书内容共有 10 章,包括微纳米颗粒的理化特性与表面修饰、无机矿物颗粒表面有机改性技术、非金属矿物颗粒表面的纳米化修饰、复合微珠的制备及其性能、球形化金属基复合颗粒的制备与性能表征、无机聚合物复合粉体的制备、超微细颗粒整形技术、颗粒表面形貌的分形表征、复合粉体的填充特性。

本书可供复合材料、粉末冶金、化工、生物医药等行业的工程技术人员阅读,也可供高校及科研院所从事上述研究和教学的人员参考。

版权所有,侵权必究。侵权举报电话:010-62782989 13501256678 13801310933

图书在版编目(CIP)数据

微纳米颗粒复合与功能化设计/盖国胜 等著. —北京:清华大学出版社,2008.1
(清华大学学术专著)

ISBN 978-7-302-16322-0

I. 微… II. 盖… III. 纳米材料—粉体—颗粒—研究 IV. TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 162275 号

责任编辑:黎 强

责任校对:赵丽敏

责任印制:王秀菊

出版发行:清华大学出版社

地 址:北京清华大学学研大厦 A 座

<http://www.tup.com.cn> 邮 编:100084

c-service@tup.tsinghua.edu.cn

社 总 机:010-62770175 邮购热线:010-62786544

投稿咨询:010-62772015 客户服务:010-62776969

印 装 者:北京铭成印刷有限公司

经 销:全国新华书店

开 本:153×235 印 张:29.5 字 数:495 千字

版 次:2008 年 1 月第 1 版 印 次:2008 年 1 月第 1 次印刷

印 数:1~3000

定 价:68.00 元

本书如存在文字不清、漏印、缺页、倒页、脱页等印装质量问题,请与清华大学出版社出版部联系调换。联系电话:(010)62770177 转 3103 产品编号:023487-01



作者简介

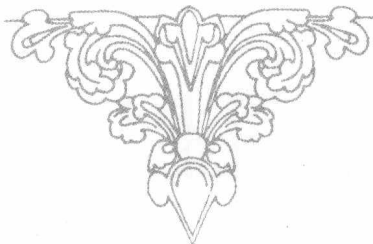


盖国胜 男，工学博士，教授。1958年出生于山东。1977年考入武汉理工大学机械系，1983年在该校研究生班学习。1985年赴日本东北大学进修粉体技术；1987年回国后在山东建材学院工作并担任粉体工程研究所所长。1989年考入中国东北大学矿物工程系攻读博士学位。1992年在清华大学化学工程系从事博士后研究，1994年出站后在清华大学工程力学系工作，1998年转入材料科学与工程系从事科研和教学工作。现任清华大学材料科学与工程系能源环境材料研究所副所长、粉体工程研究室主任，兼任中国建材联合会粉体技术分会秘书长，九三学社中央社会服务咨询委员会副主任，《Powder Handling and Processing》、《中国粉体技术》等杂志编委。

围绕粉体加工技术在新材料、矿物和生物资源方面的应用，形成了在国内外具有影响力的四个研究方向：(1)功能性超微细粉体的制备与应用；(2)植物资源超细粉体的制备和功能化开发；(3)特殊物料微细化及相关加工工艺；(4)微纳米颗粒复合与整形处理。

基于上述研究获得的成果有：国家技术发明二等奖1项，省部级科技成果奖9项；通过省部级鉴定的科技成果12项；获得授权发明专利7项，实用新型专利6项；发表学术论文130多篇，其中被SCI收录18篇，EI收录26篇，ISTP收录10篇；已出版粉体技术专著2部，参编粉体技术专著3部。培养博士研究生(含博士后)12名、硕士研究生26名。建立了在国内具有影响力的粉体工程实验室，拥有11套粉体工程专用实验设备及国内唯一的由日本引进的大型微纳米颗粒复合装置。

在从事上述研究工作的同时，还特别注意研究成果的转化和相关的技术服务，有些成果已在国内外多家企业得到应用，获得了明显的效益。截至2007年底，累计为企业新增产值超过29亿元，创造直接经济效益达8亿元以上。



序

我国开展颗粒学与粉体技术的研究已经有数十年的时间了,在这期间,我国几代研究人员克服各种困难,紧紧跟踪世界颗粒技术的发展脚步,在基础理论研究和应用技术开发等方面缩短了我国与世界先进水平之间的差距,取得了巨大的进步。

在颗粒技术中,尺度处于微纳米之间的颗粒既是物体的一种微观形态,又是宏观加工技术一种非常重要的对象,在电子、冶金、食品、生物、医药、军工、化工、机械、新材料和传统建材等领域扮演着日益突出的角色,粉体技术已经成为国民经济中不可或缺的一类重要技术。随着科技的发展与进步,有关粉体制备的基础性研究与应用技术的开发工作也在不断深入与完善,人们不仅从物理尺度上追求越来越小,而且从多尺度的思维方法,从颗粒的微观成分、结构、形态,乃至从新材料的设计、新功能的开发、新学科的拓展等方面努力寻求突破,目的就是进一步充实、发展粉体加工和制备技术,更好地满足国民经济建设的需要。

我与盖国胜很早就相识了。他从1980年代初开始从事粉体技术的研究与应用工作,他不仅潜心专注于粉体加工与制备技术的研究,也很重视具体的产业化应用工作,积累了颇为丰富的经验。

清华大学粉体工程研究室在盖国胜的带领下,从研制非金属矿物原料的超细粉碎、分级与表面改性装备开始,逐渐转向以颗粒的微观结构、表面形貌和尺度的控制为研究目标,通过颗粒界面设计,利用机械力化学法或化学沉积法在介观尺度上实现颗粒复合,改善了复合材料的宏观性能;利用高速冲击或高温熔融调整颗粒形状、微观堆积与接触状态,改善了材料的加工性能,形成了有特色的研究方向。这本专著就是在这些研究工作的基础上编写整理而成的,因而本书具有鲜明的前沿性和实用性特点,我相信本书的出版不仅可以为从事粉体技术研究的科技人员、大专院校的师生带来有益的启发,而且会有助于推进颗粒学乃至颗粒技术的研究和开发。

因此,我热切期待着《微纳米颗粒复合与功能化设计》一书的早日面世。

中国颗粒学会副理事长,中国工程院院士,
西安建筑科技大学校长

徐德龙

2007年8月于西安

前 言

随着材料及相关产业的发展,粉体作为工业原料的一种常见形式,其加工处理技术在不断创新,应用范围也在不断拓展。单纯的超细粉碎、分级和合成技术已经不能满足终端制品性能的要求,人们不仅要求粉体原料具有微纳米级的超细粒度和理想的粒度分布,也对粉体颗粒的成分、结构、形貌及特殊性能提出了日益严苛的要求。

近年来,粉体表面有机改性、颗粒表面整形、微纳米颗粒复合等技术均得到了长足的发展,“通过颗粒微观结构与组分的设计处理,实现粉体(材料)宏观性能调控”的技术路线已经被人们认可并获得应用。随着颗粒设计技术的发展,成分、功能单一的粉体原料有望具备期望的功能并成为更具特色的复合粉体产品,为下游产品的设计与生产提供理想的原料。

将某种物质的微小颗粒包覆于另一种颗粒表面或弥散分布于其中,就可以获得多种性质不同的复合颗粒,这样不仅可以有效地避免单一微纳米级超细颗粒的团聚问题,还可以获得复合协同功能,提高颗粒的分散性、流动性、表面化学活性和电、磁、热、光学等性能。这样的技术处理就是颗粒的功能化和复合化,这也是构建介观(微纳米级)新物质的重要途径。

与微观分子层面上的物质结构设计(化学反应合成)和宏观层面上的制品性能设计(机械加工组合)不同,颗粒的复合是微纳米级尺度的微小颗粒之间的有序复合,在不改变粉体化学性质的前提下,对粉体从形貌、物理或者是物理化学的层面上进行处理(包括将不同的颗粒按照新的目的进行重组),即可实现宏观粉体性质的控制,制备出无法通过化学反应来合成的新材料。

笔者从1982年就开始致力于颗粒技术,特别是超细粉体技术的研究与开发,并将其作为主攻方向。近十年来,笔者在原有的超细粉碎、分级与表面改性技术的基础上,又带领科研团队以构成粉体原料的基本单元(颗粒)的微观结构、表面形貌和尺度的控制为目标,进行了长期不懈的探索,在微纳米级颗粒的包覆、颗粒界面设计、利用机械力化学法或化学沉积法在介观尺度上进行颗粒复合并改善复合材料的宏观性能、超微细颗粒形状的球形

化处理、利用高速冲击或高温熔融改变颗粒形状、调整颗粒的微观堆积与接触状态并改善材料的加工性能等方面积累了比较丰富的经验,形成了清华大学粉体工程研究室特色和方向发展。本书就是在上述研究和开发工作基础上编写而成的。笔者希望本书的编写和出版不仅能够对过去已有的研究工作全面的梳理和总结,而且能够为我国的颗粒学研究和相关技术的开发应用提供必要的借鉴和帮助。

本书共分10章,具体内容和编写人员分述如下:第1章,绪论(盖国胜);第2章,微纳米颗粒的理化性能与表面修饰方法(盖国胜、杨玉芬、吕兴栋);第3章,无机矿物颗粒表面有机改性技术(盖国胜、陈贤树、杨玉芬);第4章,非金属矿物颗粒表面的纳米化修饰(盖国胜、樊世民);第5章,复合微珠的制备及其性能(盖国胜、杨玉芬);第6章,球形化金属基复合颗粒的制备与性能表征(盖国胜、王富祥、黄明君);第7章,无机聚合物复合粉体的制备(盖国胜、郝向阳、黄明君、赖茂柏);第8章,超微细颗粒整形技术(盖国胜、杨玉芬、黄明君、张军);第9章,颗粒表面形貌的分形表征(盖国胜、李金萍、杨玉芬);第10章,复合粉体的填充特性(盖国胜、杨玉芬、郝向阳、邱峰)。全书最后由杨玉芬负责整理,由盖国胜负责审订和统稿。

本书的编写特点可以归纳为:以实验分析为主,以复合材料为对象,以技术应用为目标。目前,功能化设计的微纳米粉体材料除可用于塑料、橡胶生产外,还可用于涂料、陶瓷、电子元器件、医药、食品、饲料、环保等诸多的行业或领域。从这个意义上说,本书既是涉及众多行业或领域的技术性学术专著,又是具有鲜明的实用性特点的集成之作。

在本书即将付梓之际,笔者谨感谢国家自然科学基金项目(编号50474003)的资助和先进材料教育部重点实验室的帮助。笔者还要特别感谢多年来对本人领导的研究和开发工作给予理解和支持的各位同事和研究者们。没有他们的帮助,就没有粉体工程研究室的多年积累,就没有这本书。因此,笔者要向上述编写人员和其他朋友表示诚挚的感谢!

由于笔者的能力和水平有限,加之编写过程有些仓促,书中可能会有一些错讹,敬请各位读者给予批评指正。本人的联系信箱是:gaigs@tsinghua.edu.cn。

盖国胜

2007年6月于北京清华园

目 录

序	1
前言	3
第 1 章 绪论.....	1
1.1 粉体与颗粒	1
1.1.1 粉与粒的概念.....	1
1.1.2 粉与粒的关系.....	1
1.1.3 介观颗粒物性.....	2
1.2 颗粒的复合设计	3
1.2.1 颗粒复合.....	3
1.2.2 颗粒复合的要素与应用.....	4
1.3 复合颗粒的制备	4
1.3.1 化学反应.....	5
1.3.2 机械力加工.....	5
1.4 颗粒复合与材料多尺度设计	6
1.4.1 混合与复合的差异.....	6
1.4.2 应用举例.....	8
参考文献.....	9
第 2 章 微纳米颗粒的理化特性与表面修饰	10
2.1 颗粒的物理性能.....	10
2.1.1 粒度与粒度分布	10
2.1.2 颗粒的形状	12
2.1.3 颗粒的比表面积	17

2.1.4	颗粒的堆积特性	18
2.1.5	颗粒的电性能	21
2.1.6	颗粒的热性能	25
2.2	颗粒的化学性能	28
2.2.1	颗粒的表面能与表面活性	28
2.2.2	界面的吸附特性	30
2.2.3	表面的润湿性	31
2.2.4	凝聚与分散	32
2.3	微纳米颗粒的表面修饰方法	39
2.3.1	表面有机改性	39
2.3.2	表面无机包覆	39
2.3.3	颗粒整形技术	47
	参考文献	47

第3章	无机矿物颗粒表面有机改性技术	51
3.1	概述	51
3.1.1	矿物粉体表面改性的目的和作用	51
3.1.2	研究现状	54
3.1.3	典型的矿物粉体及其应用	58
3.2	表面改性工艺及技术路线	60
3.2.1	颗粒的分散性	60
3.2.2	典型矿物粉体的表面改性	64
3.3	三转子连续改性装置	66
3.3.1	筒体	68
3.3.2	分散、改性部件	68
3.3.3	转子和定子	69
3.3.4	工艺及辅助系统设计	69
3.4	表面改性的性能试验	71
3.4.1	试验条件	71
3.4.2	检测与表征	73
3.4.3	结果与分析	74

3.5 不同改性方法的对比·····	82
3.5.1 高速混合搅拌机改性试验·····	82
3.5.2 振动磨改性试验·····	83
3.5.3 高速冲击式粉体表面改性机性能试验·····	83
3.5.4 湿法改性试验·····	84
3.5.5 试验结果分析·····	85
参考文献·····	87
 第4章 非金属矿物颗粒表面的纳米化修饰·····	 89
4.1 概述·····	89
4.2 非均匀形核法·····	92
4.2.1 反应机理·····	92
4.2.2 原料与辅助材料·····	94
4.2.3 实验装置·····	94
4.2.4 制备与表征方法·····	96
4.3 重质碳酸钙表面的纳米化修饰·····	97
4.3.1 小型实验系统与影响因素分析·····	98
4.3.2 中试系统试验·····	104
4.3.3 性能表征·····	106
4.3.4 包覆层厚度·····	111
4.3.5 复合颗粒包覆层与基体结合强度·····	114
4.3.6 表面纳米化结构的形成过程·····	118
4.3.7 工业性试验·····	122
4.4 硅灰石表面的纳米化修饰·····	131
4.4.1 小型实验系统的影响因素·····	132
4.4.2 中试系统试验·····	134
4.4.3 复合硅灰石性能表征·····	135
4.4.4 包覆层厚度·····	139
4.4.5 复合颗粒包覆层与基体结合强度·····	140
4.4.6 表面纳米化修饰过程·····	144
4.5 白云石表面的纳米化修饰·····	147

4.5.1	影响因素	148
4.5.2	性能表征	150
4.5.3	包覆层厚度	152
4.5.4	包覆层与基体结合强度	153
4.5.5	体系温度的变化	155
4.6	矿物粉体表面纳米化修饰机理	156
4.6.1	生成物形核机制	156
4.6.2	表面纳米化修饰过程的模拟	157
4.6.3	机理分析的作用	160
	参考文献	161
第5章	复合微珠的制备及其性能	167
5.1	微珠填料的特性	167
5.1.1	概述	167
5.1.2	纯化粉煤灰的表面改性	171
5.2	粉煤灰的基本特征	171
5.2.1	粉煤灰的化学组成	171
5.2.2	粉煤灰的结构特征	173
5.2.3	微珠的物理性能	174
5.2.4	粉煤灰的活性	178
5.2.5	微珠作填料的应用	180
5.3	表面修饰技术	185
5.3.1	表面有机化改性	185
5.3.2	表面包覆	186
5.4	复合微珠的制备与性能	187
5.4.1	实验条件	187
5.4.2	复合微珠制备工艺	188
5.4.3	性能与表征	191
5.5	粉煤灰表面改性的机理	222
5.5.1	影响白度的因素	222
5.5.2	反应机理	227

5.5.3 复合粉煤灰微珠界面的结合特征.....	234
参考文献.....	239

第6章 球形化金属基复合颗粒的制备与性能表征..... 250

6.1 概述	250
6.1.1 球形化金属基复合颗粒产生的背景.....	250
6.1.2 金属基复合粉末的制备方法.....	251
6.1.3 微细颗粒的形貌处理.....	256
6.1.4 研究的内容.....	256
6.2 颗粒复合化系统	258
6.2.1 颗粒复合化系统的组成及工作原理.....	258
6.2.2 PCS的操作条件	258
6.2.3 PCS的功能及应用	260
6.3 球形 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ 复合颗粒的制备	261
6.3.1 原料.....	262
6.3.2 工艺优化.....	264
6.3.3 混合粉末的机械分散.....	265
6.3.4 用 PCS 实现颗粒复合与球形化	268
6.3.5 MD 与 PCS 组合工艺	273
6.4 SiC/Al 复合颗粒的制备	276
6.4.1 原料.....	277
6.4.2 制备工艺.....	278
6.4.3 参数优化.....	278
6.4.4 结果与分析.....	279
6.5 球形 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ 复合颗粒的烧结性能	283
6.5.1 成型与检测.....	284
6.5.2 结果与分析.....	284
参考文献.....	289

第7章 无机聚合物复合粉体的制备..... 295

7.1 概述	295
--------------	-----

7.2 导电复合粉体的制备	298
7.2.1 原料与设备	298
7.2.2 包覆与成型	298
7.3 导电复合粉体的制备实验	299
7.3.1 特导电炭黑包覆超高分子量聚乙烯的形貌	299
7.3.2 乙炔炭黑包覆超高分子量聚乙烯的形貌	302
7.3.3 碳纳米管包覆超高分子量聚乙烯的形貌	304
7.3.4 乙炔炭黑包覆高密度聚乙烯的形貌	308
7.3.5 导电复合材料的渗流阈值	308
7.3.6 导电复合材料的阻温特性	314
7.3.7 导电复合材料切片的形貌	319
7.3.8 工艺的影响	322
7.4 导热型复合粉体	324
7.4.1 研究背景	324
7.4.2 国内外研究现状	325
7.4.3 聚合物基复合材料的导热模型	328
7.4.4 样品的制备与表征	330
7.4.5 性能与分析	333
参考文献	345

第8章 超微细颗粒整形技术	351
8.1 概述	351
8.2 PCS系统在金属粉末整形中的应用	352
8.2.1 钛粉整形	352
8.2.2 铁粉整形	359
8.3 石墨整形	360
8.3.1 锂离子电池石墨质负极材料的发展	362
8.3.2 石墨质负极材料	365
8.3.3 天然石墨微粉整形	366
8.3.4 石墨粉体充放电性能对比	371
8.4 硅微粉的球形化	372

8.4.1 硅微粉球形化的方法	373
8.4.2 球形化硅微粉的特征	374
8.4.3 硅微粉球形化技术对比	374
8.4.4 球形化硅微粉生产工艺	375
参考文献	378
第9章 颗粒表面形貌的分形表征	381
9.1 概述	381
9.1.1 分形	381
9.1.2 颗粒表面形貌与形貌参数	383
9.1.3 形状因子	384
9.2 微细颗粒表面的分维值	387
9.2.1 分形维数	387
9.2.2 分数维与粉体性质的关系	390
9.2.3 微细颗粒边界的分维计算	392
9.2.4 颗粒截面约定分维计算	399
9.3 颗粒表面微观形貌的分形模拟	400
9.3.1 利用发生器方法模拟 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 颗粒轮廓	401
9.3.2 利用 Julia 集合模拟 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 颗粒轮廓	403
参考文献	403
第10章 复合粉体的填充特性	405
10.1 概述	405
10.2 复合碳酸钙的填充性能	407
10.2.1 实验	407
10.2.2 力学性能测试与分析	407
10.2.3 PP/碳酸钙复合材料断口形貌	409
10.2.4 PP/碳酸钙复合材料结构分析	410
10.3 复合硅灰石的填充性能	411
10.3.1 复合硅灰石粉体填料	411
10.3.2 PP/硅灰石复合材料的性能	413

10.3.3	复合矿物粉体的增韧增强机理	418
10.4	复合粉煤灰微珠的填充性能	420
10.4.1	粉煤灰作填料的特点	420
10.4.2	PP/粉煤灰复合材料的力学性能	422
10.4.3	增韧机理	426
10.5	复合碳酸钙在涂料中的应用	427
10.5.1	概述	427
10.5.2	吸油量	428
10.5.3	沉降性能(悬浮性能)	429
10.5.4	分散性能	430
10.5.5	涂料的制备与性能	431
10.6	钛白粉复合碳酸钙在涂料中的应用	433
10.7	木塑复合发泡材料的制备与性能	434
10.7.1	概述	434
10.7.2	国内外研究现状	435
10.7.3	实验设计与过程	437
10.7.4	结果与分析	441
	参考文献	449

索引	452
----------	-----

第1章 绪论

1.1 粉体与颗粒

1.1.1 粉与粒的概念

人类对客观世界的认识是从微观、介观和宏观等不同层次上进行的,人类的认知范围与内容是随着人类认识世界的能力的提高而不断扩大与深入的。对于粉体技术来说,从构成原子的微粒子到充满无数天体的茫茫宇宙,它们都在不同尺度上反映了颗粒(个体)与粉体(群体)之间的密切关系。

顾名思义,“粉”乃将米粉碎而成,“粒”乃米的独立存在,这两个字形象地表明了古人对粉体和颗粒的认识。“一尺之棰,日取其半,万世不竭。”这是《庄子·天下》中对物质微细化过程的直接描述,它形象简洁地阐明了颗粒无限可分的概念。《金刚经》也记录过释迦佛陀多次以恒河中沙尘颗粒个数来比喻宇宙之大:河中沙粒之多,再以一粒沙比喻成为一条河,又可以无穷无尽地放大到无垠的空间。

古代先贤早已对颗粒构成的大千世界有了众多精辟的论述,这种无限、不断可分与放大的“尽虚空,遍法界”的多尺度思想和宽广的意境对人们今天更好地认识粉体、认识颗粒仍有着极其重要的启发作用。

1.1.2 粉与粒的关系

粉体是由大量颗粒及颗粒间的空隙所构成的集合体,是物质介于流体和固体之间的一种特殊的存在形式。颗粒是构成粉体的最小单元,工程研究的宏观对象多为粉体,进一步深入的研究对象则是微观颗粒。颗粒微观尺度和结构的量变,必将带来粉体宏观特性的质变。

从颗粒存在形式上来区分,有单颗粒和由单颗粒聚集而成的团聚颗粒,