

纳米材料

研究与应用

NAMICAILIAO

YANJIUYUYINGYONG

李玉宝 刘 东 主编



电子科技大学出版社

纳米材料研究与应用

李玉宝 刘 东 主编



电子科技大学出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

纳米材料研究与应用 / 李玉宝, 刘东主编. —成都: 电子科技大学出版社, 2004. 12
ISBN 7-81094-501-7

I. 纳... II. ①李... ②刘... III. 纳米材料—研究 IV. TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 125328 号

内容简介

本书主要介绍纳米科技在相关领域研究及其发展情况。全书分为三个部分: 第一部分为综述篇; 第二部分为研究篇; 第三部分为应用与产业篇。内容涉及纳米科技在相关领域、国际国内及我省研究开发的基本状况, 对目前进行纳米科学与技术研究和项目的开发有指导和借鉴的作用。

纳米材料研究与应用

李玉宝 刘 东 主编

出 版: 电子科技大学出版社 (成都建设北路二段四号 邮编: 610054)
责任编辑: 曾 艺
发 行: 新华书店经销
印 刷: 成都金龙印务有限公司
开 本: 787mm × 1092mm 1/16 印张 23.625 字数 575 千字
版 次: 2005 年 1 月第一版
印 次: 2005 年 1 月第一次印刷
书 号: ISBN 7-81094-501-7/N · 1
定 价: 35.00 元

■ 版权所有 侵权必究 ■

- ◆ 邮购本书请与本社发行科联系。电话: (028) 83201635 邮编: 610054
- ◆ 本书如有缺页、破损、装订错误, 请寄回印刷厂调换。

编委会名单

名誉主编

冯崇泰 柯尊平 杨国安 涂铭旌

主 编

李玉宝 刘 东

编 委

高 量 程毅敏 周祚万 刘 颖

邱克辉 刘章节 陈俊才 董发勤

序

由于纳米科技在经济社会发展和国防建设方面具有广泛的应用前景，当今世界各国在纳米科技领域的竞争日趋激烈，各发达国家纷纷制定了发展纳米科技的纲要和规划，在研发经费上给予了高强度的支持。通过 20 多年的努力，纳米技术日渐成熟，正在引领世界科技和产业的变革和迅猛发展，引发信息、能源、生物、生态、医学和制造等领域的技术革命，并将全面带动教育、科技、经济和社会进步。为在未来国际科技和产业竞争中占据主动，我国对纳米科技的发展也高度重视，制定了国家纳米科技发展十年纲要，建立了国家纳米科学中心和工程研究中心，纳米技术已成为国家中长期科技发展的核心技术之一。

纳米技术是指在 100nm 以内的尺度和空间上研究物质的性质并利用其特殊效应的科学技术，它使人类认识和改造物质世界的手段和能力得以延伸。美国国家科学基金会(NSF)曾预言，“当我们进入 21 世纪的时候，纳米技术将对世界人民的健康、财富和安全产生重大影响，至少如同 20 世纪的抗生素、集成电路和人造聚合物那样”。

四川省纳米科技及产业的发展一直得到省委、省政府的高度重视，前期发展已经奠定了良好的科技和产业基础。2001 年通过整合四川省研发、人才和资源优势，在全国率先成立了省级纳米技术协会，专门设立了四川省纳米技术专项，成立了四川省纳米技术检测中心。近年在国家科技部等相关部委的支持下，在省内各高校、研究单位、企业的共同努力下，研究开发取得了可喜的成果，产业化迈出较大步伐，人才培养、平台建设、产业化环境营造等都取得较大进展，纳米科技对我省科技进步和经济社会发展的作用已逐渐显现出来。

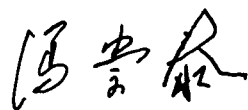
四川省纳米技术研究开发有较强的实力，四川大学、电子科技大学、西南交通大学、西南科技大学、中国工程物理研究院、中国核动力研究设计院、中国空气动力研究与发展中心、中国科学院成都有机所、攀枝花钢铁研究院等 50 余家

研发单位有一大批从事纳米技术研究的群体，形成了学科互补、各具特色的人才队伍。在“纳米二氧化钛及其应用”、“稀土磁性材料及制品”、“纳米仿生组织修复与替换材料”、“纳米生物医药技术”、“纳米晶须在隐身、吸波和民品中的应用”、“纳米电子信息材料”、“纳米核技术材料”、“纳米超硬材料”、“纳米增强塑料”、“纳米复合革制品”、“纳米纺织染整助剂”等方面已形成不少在国内占优势的研发和产业化项目，部分成果具有国际领先和先进水平。

《纳米材料研究与应用》一书集成了我省在纳米科技和产业发展方面的一些成果（不是全部成果），非常及时，很有必要。此书的出版，有利于我省与国内兄弟省份和国际同行间的相互学习与交流，将进一步推动我省纳米科技和产业的快速发展，促进国家和四川省的科技、教育以及社会、经济建设的全面进步。

谨以《纳米人赞》献给四川从事纳米领域工作的人们。

探索纳米登须弥，
硕果群映应有期；
惠国惠民大风颂，
热血丹心染红旗。



2004年8月18日

加强科技攻关，强化技术集成，
奋力推进纳米技术产业化！

杨国安

二〇〇五年一月六日

前 言

2001 年 11 月,在四川省领导冯崇泰同志、柯尊平同志、省科技厅杨国安厅长和四川大学涂铭旌院士的倡导和大力支持下,四川省纳米技术协会正式成立。从此,四川省纳米技术研究与应用步入有计划、有组织的新的发展时期。2003 年,在省委、省政府领导的关怀下,设立了四川省纳米技术专项,更加速了我省在实用纳米技术研究、开发方面的步伐。

四川省纳米材料研究与应用有长期的积累、雄厚的基础、得天独厚的资源和人才优势。早在上个世纪中叶,我省的纳米材料与技术就在尖端技术领域获得成功应用。我省有 60 余所大专院校和众多科研院所,科技队伍庞大,研发力量雄厚。攀西地区的钒钛资源和稀土资源蕴藏丰富,居世界前列;钒钛及其钢铁产业在国内外都享有盛誉。

纳米 TiO_2 已实现规模化生产,已建成生产 300 吨金红石型和 500 吨锐钛型纳米二氧化钛生产线。金红石型纳米 TiO_2 开始在涂料、油漆和塑料中获得应用;锐钛型纳米 TiO_2 在光催化、灭菌及空气净化中获得应用;敏化 TiO_2 纳米晶太阳能电池材料和纳米氧化钒催化材料研究也取得了较大进展,含钒重型钢轨已在国内铁路系统获得实际应用,这对充分利用我省丰富的钒钛资源及提高使用价值具有特别重要的意义。

纳米晶磁性功能材料研究极大地提升了我省稀土磁性材料的性能和附加值,提高了我省稀土材料产品的档次和竞争力。纳米稀土永磁材料与器件、纳米软磁材料与器件产值达到 1400 万元,利用纳米晶稀土永磁粉末制备的高性能塑料粘结复合稀土永磁材料与器件产值达到 2 亿多元。

纳米聚合物复合材料和氧化锌四针状晶须材料,提高了聚合物材料的强度及韧性,实现了抗菌、隔音、抗静电、电磁屏蔽、吸波等功能。已生产纳米聚丙烯管材用料 1500 吨,产值 1425 万元;生产纳米材料改性聚丙烯管材 350 吨,产值 490 万元;生产层状硅酸盐/PE 纳米复合材料 2470 吨,产值 1235 万元。生产纳

米氧化锌晶须 22 吨, 纳米抗菌复合材料及制品 86 吨, 抗静电材料 12 吨。这些成果提高了高分子产品的竞争力, 并带来可观的经济效益。

纳米超硬材料用于切削工具的表面涂覆, 大大改善了工具的耐磨性和使用寿命。已开发出纳米碳化钨-钴 (WC-Co) 复合粉, 生产纳米硬质合金耐磨件 23 万件, 产值 410 万美元, 利税 2000 万元。

我省纳米生物医药、纳米复合生物材料的研究及扩试生产取得较大进展, 已产生具有自主知识产权的原创性成果, 极大地推进了我省生物医药及制品产业的发展。纳米甲壳质和纳米壳聚糖等技术也将广泛应用于农业、生物医学、化学化工、食品工业、化妆品工业、轻工业、环保等领域。

另外, 超细电子陶瓷材料、纳米级结构炭黑、水性纳米涂料和碳纳米管已实现产值 2500 余万元。这些方面的研究进展对我省经济发展和增强我省经济竞争力产生了重要影响。

四川省已经制定了发展纳米技术及产业的规划。发展的基本原则是: 政府支持和行业协会引导相结合, 集成产、学、研和资源优势, 以市场为导向, 以纳米技术应用开发为主体, 坚持“有所为, 有所不为”, 突出四川纳米技术的优势和特色, 建立纳米材料与技术的新型产业, 以及用纳米技术改造和提升传统产业。

四川省纳米科技的发展得到了国家科技部等相关部委领导和专家的大力支持, 目前在我省已经建立了涉及纳米材料与技术的国家级新材料成果转化和产业化基地 4 家, 大大地促进了我省纳米科技事业的发展, 对此我们表示衷心感谢。

本书汇集了我省近年来在纳米材料研究与应用方面的一些进展, 希望与国内同行间增进了解, 相互学习, 共同促进我国纳米科技事业的发展。

李玉宝 刘 东

2004 年 12 月 21 日

目 录

综 述 篇

纳米稀土材料的研究进展	涂铭旌 刘 颖 朱达川 (1)
仿生纳米骨修复生物材料研究与发展	李玉宝 (8)
纳米氧化锌晶须抗菌材料的研究进展	周祚万 (17)
工具用纳米硬质材料的研究与应用	邹仿棧 羊建高 (32)
纳米生态建材	董发勤 袁昌来 (50)
几种无机纳米材料的研究进展与发展趋势	邱克辉 (65)
纳米纤维技术研究进展	王 桦 (72)
纳米材料科学的研究现状与未来	杨仕清 张怀武 (79)
含碳纳米管的聚合物复合材料研究进展	
.....陈 利 瞿美臻 王贵欣 张伯兰 于作龙 (83)	
壳聚糖基硬组织修复材料的研究进展	张 利 李玉宝 左 奕 周 钢 (88)
纳米中药的研究现状	钟 宁 李玉宝 王学江 (94)
交换耦合稀土永磁微观结构优化及其实现途径	
.....连利仙 刘 颖 涂铭旌 高升吉 (100)	

研 究 篇

纳米晶抗 EMI 材料及相应滤波器研究	张怀武 (105)
纳米晶化处理对抗 EMI 材料电感特性的影响	李文远 张怀武 (110)
纳米晶化对 CoNbZr 薄膜结构及阻抗的影响	
.....蒋向东 张怀武 文歧业 张万里 唐晓莉 (114)	

固相反应制备纳米网状 $\text{FeCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_5$ 复合氧化物及其电磁学性质研究	
..... 庄 稼 迟燕华 朱达川 杨定明 涂铭旌 (121)	
金属基复合纳米电磁屏蔽材料的研究	廖辉伟 庄 稼 车明霞 (129)
纳米羟基磷灰石/水凝胶复合人工角膜材料	许凤兰 李玉宝 王学江 吕国玉 (134)
新型纳米骨组织修复材料	左 奕 李玉宝 张 利 韩 劲 魏世成 (139)
无机和有机纳米抗菌材料的抗菌活性测定	吴访其 潘佳林 (146)
TiOSO_4 溶胶法制备纳米 TiO_2 薄膜及其性能表征	
..... 张 云 尹光福 周大利 赵 浪 (153)	
光催化用纳米 TiO_2 的制备研究	许述林 (158)
锐钛型纳米 TiO_2 光催化降解甲醛性能研究	杜剑桥 王兰武 邱发礼 吕绍洁 (163)
化学沉淀法合成纳米 TiO_2 粉体的方法研究	邱克辉 李峻峰 赵改青 (168)
建筑纳米涂料的性能评价	邓跃全 董发勤 徐光亮 朱桂平 古咏梅 (173)
浅谈稀土掺杂的纳米 TiO_2 发光材料	李 健 宋功宝 张宝述 刘福生 (178)
纳米 V_2O_5 催化剂的开发与研制	王金超 陈厚生 (184)
粘结剂对注射成型钕铁硼粘结磁体性能的影响	
..... 叶金文 刘 颖 周丹丹 高升吉 涂铭旌 (189)	
高性能粘结钕铁硼磁体的制备	李 军 刘 颖 高升吉 涂铭旌 (195)
CdSSe 纳晶的制备及其电调制吸收光谱	颜其礼 黄平 谢林华 (201)
NdFeB/PA 复合材料流变特性研究	宋大余 刘 颖 叶金文 涂铭旌 (205)
CuO /纳米载体催化剂上苯酚羟基化反应的研究	
..... 陈春霞 徐成华 冯良荣 张泽江 邱发礼 (211)	

纳米多孔镍基催化剂的制备及其性能研究	
.....叶金文 刘 颖 李 芳 连利仙 高升吉 涂铭旌 (219)	
由嵌段共聚物自组装形成的温敏性聚合物纳米容器.....	
.....陈向荣 丁小斌 郑朝晖 彭宇行 (224)	
纳米 CeO_2 制备的新进展	邱克辉 王艳荣 张佩聪 (228)
三元环富勒烯衍生物的有效制备技术	彭汝芳 王官武 楚士晋 (234)
聚苯胺/蒙脱石纳米复合材料的试验制备研究	孙红娟 彭同江 邓建国 (237)
纳米材料改性双峰聚乙烯管道防腐料	
.....刘忠仁 吴廷禄 赖中元 莫敬源 刘自立 肖 雪 (243)	
屏蔽紫外用金红石型纳米 TiO_2 的制备	张开坚 王兰武 阳露波 (252)
有机相中纳米银粉的制备与研究	张 云 周大利 尹光福 刘 恒 (256)
扫描探针显微镜对皮革胶原纤维纳米级精细结构探析.....	
.....吉晓江 田云飞 赵纯培 陈 红 李志强 王英梅 (260)	

应用与产业篇

无机纳米抗菌材料的现状	周祚万 楚琬晨 段小飞 (264)
纳米材料在漆包线漆中的应用	
.....许显成 孔翔飞 袁 勇 唐安斌 胡爱军 杨士勇 (269)	
稀土超长余辉蓄光发光材料产业化及其纳米发光材料研发.....	四川新力实业集团 (281)
碳纳米管的生产及应用研究进展	瞿美臻 周国民 李红荣 于作龙 (283)
聚丙烯/层状硅酸盐纳米复合材料产业化及应用	刘自立 莫敬源 肖 雪 (287)
纳米磁性材料与器件	马 达 (293)

低滞后纳米结构炭黑的开发及应用	
..... 李 安 聂绪建 周志敏 范汝新 林幽静 (298)	
纳米结构炭黑的研究开发应用前景	聂绪建 李 安 林幽静 (305)
纳米中药的应用研究	朱 斌 朱颖安 章丽云 田景美 钱 宇 (307)
聚酯啤酒瓶的最新发展概况	殷勤俭 孔 维 杜荣妮 傅 强 (326)
金红石型纳米 TiO_2 在涂料中的应用	阳露波 王兰武 张开坚 王彦华 (333)
激光惯性约束聚变研究中的微米/纳米技术研究概况	唐永建 (339)
自来水光催化深度处理技术	何明兴 张开坚 李新军 梁园园 (344)
纳米甲壳质及衍生物的国内外应用现状	龚正烈 (349)
纳米功能材料制备及应用研究	吴礼恒 杜百合 刘初平 (352)
纳米隔热反光涂料在粮油仓库的应用	
..... 杨 菁 庞金镛 李光灿 曾华富 马信康 张 虎 (356)	
聚合物纳米水分散体树脂及塑料涂装用高性能环保涂料	丁小斌 (362)

纳米稀土材料的研究进展

涂铭旌 刘 颖 朱达川

(四川大学材料学院 成都 610065)

【摘要】本文介绍了将纳米技术引入稀土产业所取得的研究成果及产业化前景,主要介绍了纳米稀土材料在永磁材料、磁致冷材料、压敏电阻、纳米稀土氧化物、纳米稀土荧光粉等研究领域所取得的研究进展。

关键词: 纳米 稀土材料

一、前言

纳米技术被美国、日本、德国、英国等国家认为是战略性高新技术,正在引发一场技术革命,纳米技术的工程应用可概括为纳米器件、高技术新材料的纳米改性以及运用纳米技术改造传统产业等三大领域。对西部地区而言,我们将纳米技术的开发与应用重点放在第二、第三个领域,近年来,我们的研究集体在纳米稀土材料开发、研究方面取得了一些研究成果,有的研究成果已经产业化,并取得了较为明显的经济效益,有更多的研究成果正在向工程化、产业化方向转化。

二、纳米 NdFeB 稀土永磁材料及其粘结永磁体

NdFeB 是第三代稀土永磁,具有最高的磁性能,用塑料粘结成型的粘结 NdFeB 永磁体与烧结 NdFeB 永磁体相比,具有工艺成型简便的特点,广泛用于计算机、电子产品及汽车等微体电机。粘结 NdFeB 永磁体是用 NdFeB 稀土合金熔炼后快速冷却成为非晶微晶,然后再经过晶化处理,转变成 NdFeB 纳米晶,使其具有很高的内禀矫顽力 H_{jc} , 据预测其最大磁能积 $(BH)_{max}$ 可达 800kJ/m^3 [1]。

近年来,全世界粘结 NdFeB 磁体产量与日俱增,总产值约达几十亿美元。它是纳米合金大批量生产、形成产业的一个典范。据专家预测:随着科学技术的发展,对 NdFeB 永磁体的生产与需求正大幅度提高,在未来几年内呈稳步增长的趋势,见图 1。

从 1989 年开始,我们开展了塑料粘结 NdFeB 永磁体关键技术攻关,取得了较显著的效果,1993 年通过了小试、中试成果的专家鉴定^[2, 3]。随后,该成果在银河复合材料厂(现改制为银河磁体公司)进行产业化^[4]。2002 年该厂向日本、韩国、美国等出口粘结磁体,创汇约 3000 万美元,成为成都高新技术开发区(西区)的支柱产业之一。

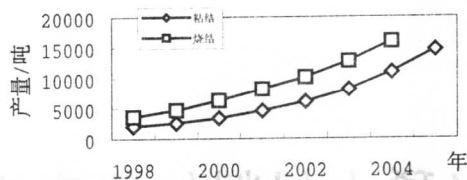


图1 1998~2005年钕铁硼用量预测

我们与绵阳西磁公司合作,研制成功了低成本纳米晶 NdFeB 双相耦合磁粉^[5],由于含 Nd 低^[6],价格下降,已批量投入生产,历年累计创产值 2000 余万元。该成果获 2000 年四川省科技进步二等奖。

在研究的基础上,进一步优化和完善了高纯净 NdFeB 永磁合金和低成本含 Pr 稀土永磁合金的熔炼铸锭技术,采用优化的钕铁硼合金成分、熔炼工艺、快淬工艺和晶化热处理工艺,制备出了高品质的快淬钕铁硼磁粉。图 2 为晶化态合金条屑自由面 AFM 照片,可见晶粒尺寸均匀细小,达到了纳米尺度,有利于磁性交换作用;经过磁选处理后,快淬 NdFeB 磁粉磁性为: $(BH)_m=16.2\text{MGOe}$ 、 $H_{cj}=8\sim 10\text{kOe}$,制备的粘结 NdFeB 磁体密度达到 6.50g/cm^3 ,磁性能 $(BH)=13.2\text{MGOe}$, $H_{cj}=9\text{kOe}$ 。含 Pr 粘结磁体磁性能为: $B_r=0.669\text{T}$, $H_{ci}=434\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$, $H_{cb}=434\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$, $(BH)_m=75\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ 。其 NdFeB 磁体经过化学气相沉积聚对二甲苯高分子薄膜涂层处理后,500h 盐雾腐蚀而未出现锈蚀。其产品如图 3 所示。

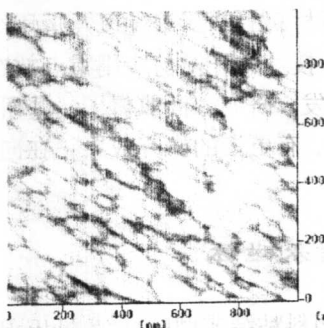


图2 晶化态合金条屑自由面 AFM 照片

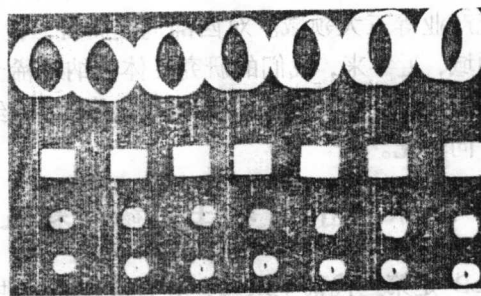


图3 经表面处理后的粘结磁体器件

三、纳米 GdSiGe 室温稀土磁致冷材料

为了拓展稀土多元合金的应用领域,瞄准国际上制冷技术的发展前沿,对 GdSiGe 室温稀土磁致冷材料及磁制冷样机关键技术进行了开发研究。通过理论计算表明, GdSiGe 合金经纳米化后,其磁热效应在一定条件下将取得最大值:即分别存在最佳耦合、最佳微晶磁矩、最佳磁熵变-磁场比及最佳微晶尺度,并且能够拓宽磁致冷工质本身的工作温度跨度。图 3 为特定的纳米尺度下,磁熵变随温度的变化曲线,图 5 表明 GdSiGe 稀土合金纳米化时,存在最佳的纳米尺度^[7]。

四、稀土及纳米改性 ZnO 压敏电阻

将微量稀土和少量纳米 ZnO 分别添加入传统配方的氧化锌压敏电阻片原料中，制成试片，用 MY-3KV 型压敏电阻测试仪测试其压敏电压，研究稀土和纳米 ZnO 对氧化锌压敏电阻片性能的影响规律。研究结果表明：加入微量稀土和少量纳米 ZnO 的试片的压敏电位梯度与传统配方的试片相比，都有了显著提高，如图 6 所示。

由图 6 可知：传统配方的试片，其 1mA 的压敏电位梯度约为 330V/mm；而加入微量稀土的试片，其 1mA 的压敏电位梯度可达约 580V/mm，较之传统配方的试片提高了约 75%；加入少量纳米 ZnO 的试片，其 1mA 的压敏电位梯度可达约 470V/mm，较之传统配方的试片提高了约 42%。

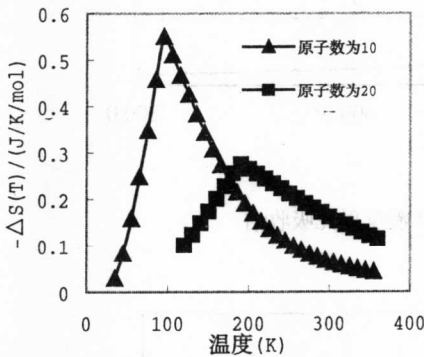


图 4 温度对磁熵变的影响

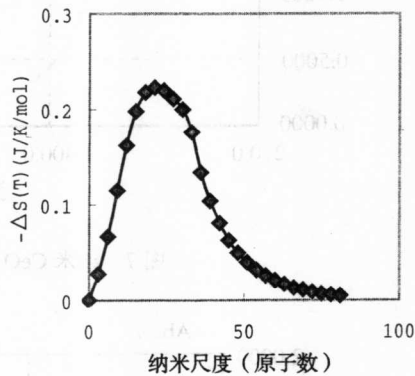


图 5 不同纳米晶尺寸对应的磁熵变

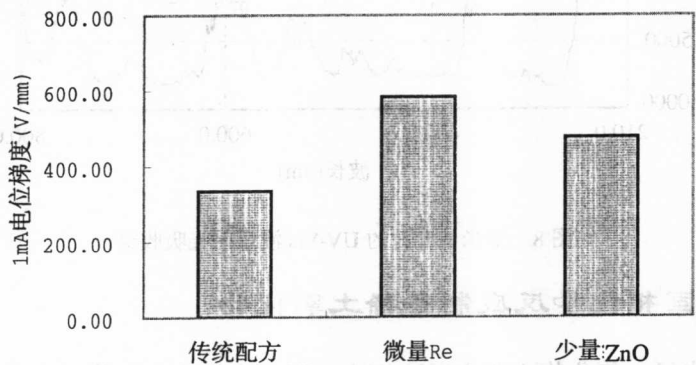


图 6 稀土氧化物对压敏电阻电位梯度的改性结果

五、纳米稀土氧化物的光学特性

纳米稀土氧化物具有很丰富的光学性能，如吸光特性、荧光特性、光致发光、电致发光

等。因而, 纳米稀土氧化物被广泛用于光学玻璃、各种功能灯(如黑光灯、保健灯、杀虫灯等)、激光材料等^[8]。例如, 纳米 CeO_2 有宽带强吸收能力, 而对可见光却几乎不吸收(如图 7 所示), 因此, 如在玻璃中掺入纳米 CeO_2 , 则可使玻璃具有防紫外线功能, 同时又不影响玻璃的透光性。另外, 纳米 Nd_2O_3 在可见光范围内具有丰富的吸收响应(如图 8 所示), 其最典型的应用是 YAG: Nd ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$: Nd^{3+}) 激光器, 纳米 Nd_2O_3 的光学特性使得 YAG: Nd 激光器具有较大的受激辐射面积, 从而激发效率高, 输出功率大。

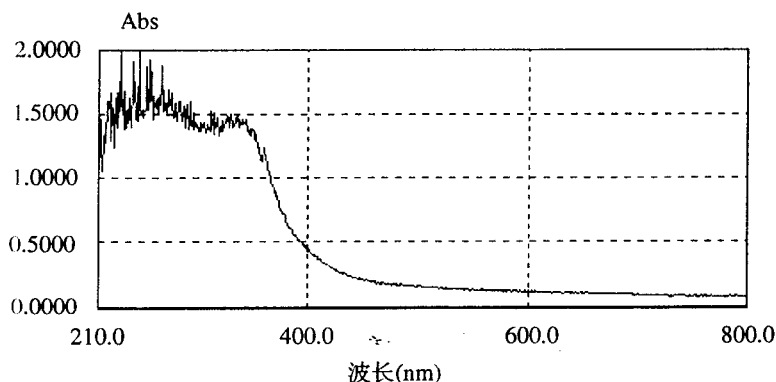


图 7 纳米 CeO_2 的 UV-Vis 漫反射光吸收谱

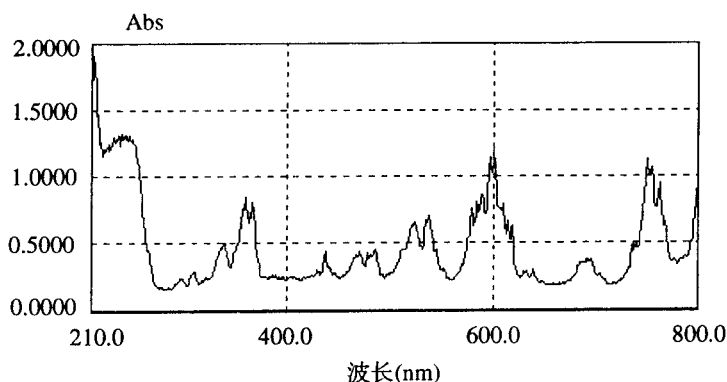


图 8 纳米 Nd_2O_3 的 UV-Vis 漫反射光吸收谱

六、球磨固相化学反应制备稀土氧化物

一般制备纳米稀土氧化物主要应用液相法, 而在液相法中以共沉淀法使用最多^[9]。到目前为止还未见采用球磨固相化学反应法制备稀土氧化物。球磨固相化学反应法是借鉴机械合金化的原理结合固相化学反应的理论, 在不引入水的前提下, 利用机械力的强咬合作用, 改善固体粒子间的接触, 使盐类反应物之间产生高效混合, 提高反应效率, 在特殊润滑剂的协同下, 高度细化反应物, 制备出前驱物, 然后在中温以下分解得到纳米稀土氧化物。因此我们首次采用该方法制备出纳米 CeO_2 。图 9 是采用硝酸铈铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ 和草酸