

纳米微粒的润滑 和自修复技术

乔玉林 编著
徐滨士 主审



国防工业出版社

National Defense Industry Press

纳米微粒的润滑和 自修复技术

乔玉林 编著
徐滨士 主审

国防工业出版社

·北京·

图书在版编目(CIP)数据

纳米微粒的润滑和自修复技术 / 乔玉林编著. —北京:
国防工业出版社, 2005.9

ISBN 7-118-03978-0

I. 纳... II. 乔... III. ①纳米材料—润滑—研究
②纳米材料—修复—研究 IV. TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 063720 号

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号)

(邮政编码 100044)

北京奥鑫印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 710×960 1/16 印张 22 419 千字

2005 年 9 月第 1 版 2005 年 9 月北京第 1 次印刷

印数: 1—4000 册 定价: 36.00 元

(本书如有印装错误, 我社负责调换)

国防书店: (010) 68428422

发行邮购: (010) 68414474

发行传真: (010) 68411535

发行业务: (010) 68472764

前 言

纳米技术是组建和利用纳米材料来实现特有功能和智能作用的高科技先进技术。纳米材料是一门在原子级设计和组建新型材料的学科。随着纳米技术的兴起和发展,促进了纳米微粒在润滑领域的应用基础研究,特别是纳米微粒在苛刻工况条件下显示出优异的润滑性能,一些纳米微粒在摩擦过程中具有一定的修复作用以及其具有环境友好性能。因此,很多摩擦学工作者寄希望于纳米微粒解决一些特殊工况和高科技的润滑难题。编著者在多年从事该领域研究及教学的基础上,结合自己的研究成果和当前国内外同行的最新研究进展,编著了此书,目的是通过介绍纳米微粒的润滑作用和自修复功能,进一步促进纳米微粒在润滑领域的广泛应用和不断发展。

本书内容包括:第1章绪论。主要讲述纳米微粒的宏观和微观特性以及纳米科技的一些发展趋势。第2章纳米微粒的制备技术。重点介绍气相法、液相法、固相法和混相法制备纳米微粒的基本原理、制备技巧和制备示范。第3章纳米微粒的表征技术。详细解说能将纳米水平的物质清晰地呈现给人们感知的分析测量技术。第4章纳米微粒的表面修饰。比较系统地介绍了纳米微粒的团聚成因与团聚的主动控制,纳米微粒的表面修饰理论与技巧。第5章纳米微粒的润滑作用。详细地介绍了纳米微粒的试验方法与技巧、总结和归纳了各种纳米微粒的摩擦行为及其作用机理,并给出了纳米微粒作为润滑添加剂的发展趋势。第6章纳米微粒的自修复功能。介绍了纳米微粒的自修复试验方法与技巧,以及一些纳米微粒在摩擦试验机、发动机台架试验中的自修复功能。

在本书的编著过程中,徐滨士院士对全书进行了仔细的审校,并提出了很多建设性意见。另外,沈阳工业大学夏延秋参加了第5章5.4节的编写工作,装甲兵工程学院史佩京为第6章提供了部分素材并参加了部分章节的校对工作,刘谦、王晓丽、孙晓峰、许一、曹永、孟令东等参加了部分章节的校对和编辑工作。装甲兵工程学院再制造工程系马世宁、梁志杰、朱有利、朱子新、梁秀兵等为本书的写作提供了许多便利和帮助,在此表示衷心感谢!

微纳米微粒的润滑和自修复技术是一门多学科交叉的新技术,限于作者水平,不当之处恳请读者和同行斧正。

感谢装备再制造技术国防科技重点实验室、国家自然科学基金重点项目(50235030)和总装“1153”项目的支持,并向书中参考文献的作者致以敬意。

作 者

2005 年 4 月于北京

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 纳米微粒的基本特性	2
1.1.1 微观特性	2
1.1.2 宏观特性	4
1.2 纳米微粒的表面特性	6
1.2.1 纳米微粒的表面能	6
1.2.2 纳米微粒的表面官能团	7
1.2.3 纳米微粒表面的润湿性	8
1.2.4 纳米微粒表面的电性	9
1.3 纳米科学和纳米技术的发展领域	10
参考文献	12
第 2 章 纳米微粒的制备技术	13
2.1 气相法制备纳米微粒	14
2.1.1 化学气相沉积法	14
2.1.2 激光团聚原子沉积法	15
2.1.3 蒸发-凝结法	16
2.1.4 化学气相冷凝法	17
2.1.5 激光诱导气相沉积法	18
2.1.6 等离子气相合成法	19
2.1.7 燃烧法	21
2.2 液相法制备纳米微粒	23
2.2.1 溶胶-凝胶法	24
2.2.2 水热法	28
2.2.3 微乳液聚合法	31
2.2.4 聚合物基模板法	35
2.2.5 沉淀法	38
2.2.6 超声法	47
2.2.7 微波合成法	51

2.2.8 醇盐水解法	52
2.2.9 氧化-还原法	53
2.2.10 γ -射线法	54
2.3 固相法制备纳米微粒	55
2.3.1 机械合金化法	55
2.3.2 爆轰法	61
2.3.3 固相合成法	63
2.4 混相法制备纳米微粒	64
2.4.1 喷雾干燥法	64
2.4.2 喷雾热解法	65
2.4.3 冷冻干燥法	66
2.4.4 超临界流体干燥法	66
2.4.5 超临界流体快速膨胀法	67
2.4.6 微波辐照法	68
2.5 纳米微粒的干燥技术	68
2.5.1 干燥过程微粒团聚的一般原理	68
2.5.2 纳米微粒的干燥技术	69
参考文献	73
第3章 纳米微粒的表征技术	75
3.1 概述	75
3.1.1 电子、离子、光子(X射线)和固体表面的相互作用	76
3.1.2 表面分析方法	76
3.1.3 纳米微粒的表征技术	78
3.2 纳米微粒粒度及形貌分析	78
3.2.1 电子显微镜法	79
3.2.2 激光光散射法	97
3.2.3 沉降法粒度分析	99
3.2.4 X射线小角散射分析法	100
3.2.5 电超声粒度分析法	102
3.2.6 粒度分析的样品制备	102
3.2.7 粒度分析方法比较	103
3.3 纳米微粒的组成分析	106
3.3.1 X射线能谱仪	106
3.3.2 俄歇电子能谱	111
3.3.3 X射线衍射的定量分析	115

3.4 纳米微粒的结构分析	116
3.4.1 X射线衍射分析	116
3.4.2 X光电子能谱分析	123
3.4.3 电子衍射(ED)	128
3.5 纳米微粒的光谱性能分析	129
3.5.1 紫外-可见光分析	130
3.5.2 红外光谱分析	133
3.5.3 拉曼光谱分析	138
3.5.4 穆斯堡尔分析	141
3.5.5 正电子湮没分析	144
3.5.6 核磁共振分析	148
3.6 纳米微粒电性能分析	153
参考文献	153
第4章 纳米微粒的表面修饰	156
4.1 概述	156
4.2 纳米微粒的团聚与控制	157
4.2.1 纳米微粒团聚的形成机理	157
4.2.2 空气中纳米微粒的团聚与分散	158
4.2.3 液体介质中纳米微粒的团聚和分散	159
4.3 纳米微粒的表面修饰技巧	173
4.3.1 表面修饰的影响因素及评价方法	173
4.3.2 表面覆盖修饰	174
4.3.3 局部化学修饰	177
4.3.4 机械化学修饰	178
4.3.5 微胶囊修饰	182
4.3.6 高能量表面修饰	183
4.3.7 沉淀反应表面修饰	185
4.4 纳米微粒表面修饰剂	185
4.4.1 修饰剂的性质与分类	185
4.4.2 常用表面修饰剂	187
4.5 纳米微粒的表面修饰规律	208
4.5.1 纳米微粒表面修饰的一般规律	208
4.5.2 表面修饰剂与纳米微粒表面成分间的相互关系	210
4.6 表面修饰剂对纳米微粒表面的修饰	210
4.6.1 硅烷偶联剂修饰纳米微粒	210

4.6.2	钛偶联剂修饰纳米微粒	212
4.6.3	超分子分散剂修饰纳米微粒	214
4.6.4	表面活性剂修饰纳米微粒	215
4.7	纳米微粒表面修饰发展趋势和存在的问题	216
4.7.1	纳米微粒表面修饰发展趋势	216
4.7.2	纳米微粒表面修饰存在的问题	217
	参考文献	218
第5章	纳米微粒的润滑作用	220
5.1	概述	220
5.1.1	纳米金属微粒在润滑油脂中的研究现状	220
5.1.2	表面改性纳米微粒的研究现状	221
5.1.3	其他类型纳米微粒的研究现状	222
5.2	纳米微粒的润滑性能的评价方法与技巧	223
5.2.1	四球试验法	223
5.2.2	梯姆肯(Timken)试验法	226
5.2.3	SRV 试验法	228
5.2.4	法莱克斯(Falex)试验法	231
5.2.5	MM-200 磨损试验法	233
5.2.6	销-盘磨损试验法	234
5.2.7	HQ-1 摩擦磨损试验法	234
5.3	纳米微粒的摩擦学行为	235
5.3.1	层状无机物的摩擦学行为	235
5.3.2	纳米金属的摩擦学行为	241
5.3.3	纳米稀土化合物的摩擦学行为	255
5.3.4	纳微米无机硼酸盐的摩擦学行为	257
5.3.5	纳米氧化物的摩擦学行为	276
5.3.6	纳米硫属化合物的摩擦学性能	285
5.3.7	纳米金刚石微粒的摩擦行为	295
5.3.8	高分子纳米微球的摩擦行为	302
5.3.9	其他类型的纳米微粒的摩擦行为	305
5.4	纳米微粒的润滑作用机理	307
5.5	存在的问题以及需重点发展的方向	310
5.5.1	存在的一些问题	310
5.5.2	发展重点和趋势	312
	参考文献	312

第 6 章 纳米微粒的自修复功能	316
6.1 概述	316
6.2 纳米微粒自修复研究方法	317
6.2.1 影响评价自修复功能的因素	317
6.2.2 自修复功能评价方法	318
6.3 一些纳米微粒的自修复功能	321
6.4 纳米微粒自修复作用机理	327
6.5 纳米自修复添加剂的发动机试验	329
6.5.1 单缸发动机加速台架试验	329
6.5.2 多缸发动机加速台架试验	335
6.5.3 自修复添加剂的实车试验	339
参考文献	341

第1章 绪 论

纳米技术是组建和利用纳米材料来实现特有功能和智能作用的高科技先进技术。这是一种从原子着手由小到大的材料合成和控制途径。纳米材料是一门在原子级设计和组建新型材料的学科。纳米科技的最高宗旨是制造出类似于动物具有感官、智能、反馈、自修复等高级功能机器的一门技术。正因为此,各国都在异常激烈地抢占自己在这未来新技术的有利地位。本章主要讲述纳米微粒的宏观和微观特性以及纳米科技的一些发展趋势。

在人类文明历史发展进程中,没有任何事物可以与科学技术对人类产生的巨大影响来比拟。从蒸汽机到晶体管,两次产业革命对人类的进步起到了巨大的推动作用。纳米技术有可能是第三次产业革命。美国政府把纳米技术认定为 21 世纪平行于生命科学、信息技术和环境科学的四大研究领域之一,先进材料和先进制造业是这四大领域的支柱。发展纳米技术的政治气候和科学环境在近几年发生了巨大的升华,形成了全球性的研究浪潮。美国从 1991 年开始,先后把纳米科技列为“政府关键技术”、“2005 年战略技术”和“国家纳米技术推进计划”(NNI)。在之后 3 年的经费资助每年从 2.5 亿美元增加至 5 亿美元,在其提出的 10 年重点发展 9 个领域的关键技术中,有 4 个领域涉及纳米技术。英国、日本、德国、法国、印度等都设有专门的纳米技术研究机构,并正在开展积极的研究。近年来,纳米科技引起了我国政府的高度重视,已将“纳米材料”列入国家八五期间重大基础研究“攀登计划”项目;制定了国家“十五”、“863”纳米专项规划;1999 年国家科学技术部制定了“国家重点基础研究发展规划(973 计划)”,其中安排了“纳米材料与纳米结构”项目。纳米技术、信息技术和生物技术现已被列为我国 21 世纪重点发展的三大技术。这说明纳米材料和纳米结构的研究在新世纪相当长的一段时间内将保持继续发展的势头。

纳米技术很可能成为 21 世纪前 20 年的主导技术,带动纳米产业的发展。世界先进国家都从未来发展战略高度重新布局纳米材料研究,纳米科技是 21 世纪可能取得重要突破的 3 个领域之一(其他两个为生命科学和生物技术,从外星球获得能源)。1999 年纳米科技年产值约为 500 亿美元,2010 年估计能达到 14400 亿美元,10 年中将增长 30 倍。纳米材料和技术领域是知识创新和技术创新的源泉,新

规律、新原理的发现和理论的建立将给基础科学提供新的机遇。

在自然界,纳米技术是很普遍的。海洋中贝壳的结构就是用片状的碳酸钙有规律叠起来的。荷叶和鸭毛不沾水的道理就在于它们的表面有一层疏水的分子薄膜。具有磁判别能力的细菌能够根据地磁场来判别它移动的方向。经分析发现它体内有一行平行排列的 Fe_3O_4 磁性颗粒,而且它们的磁矩是互相平行的。该磁矩和地磁场的相互作用,给它提供了判别南北方向的指南针。我们的祖先几百年前就有了纳米技术的产品,如古代制作的陶瓷瓶,瓶上的红颜色是含有金纳米颗粒的染料,光彩夺目,千年不变。其原理就是金表面等离子体共振峰随着尺寸的减小而发生红移,导致了永久不退色的红色。

纳米是一长度概念,1 纳米(nm)为百万分之一毫米。1nm 相当于 5 个原子并排排列起来的长度。那么原子有多大? 打个比方,把 1 个原子放大 1 亿倍,它的大小就如 1 个乒乓球,把 1 个乒乓球放大 1 亿倍,它的大小就如月球。

纳米技术的范围相当大,好像无所不包,但它必须满足两个基本条件:尺寸必须小于 100nm,同时必须具有由于尺寸效应而导致的独特的、不同寻常的或大大提高了的物理、化学或生物性能。如果在颗粒尺寸上满足了条件,但不具有由尺寸减小所产生的奇异性能,那就不是纳米技术。

1.1 纳米微粒的基本特性

1.1.1 微观特性

纳米微粒之所以表现出不同于粗晶材料的许多特性,主要是由以下几方面决定的:纳米材料由纳米微粒组成,纳米微粒的尺寸在 1nm ~ 100nm 之间。它具有以下四方面的特殊效应,并由此派生出传统固体材料不具有的许多特殊性质。

1. 界面与表面效应

随着微粒尺寸的减小,界面原子数增多,因而无序度增加,同时晶体的对称性变差,其表面能带被破坏,因而出现了界面效应。

纳米微粒由于尺寸小,表面积大(当平均粒径小于 6nm 时,比表面积达 $500\text{m}^2/\text{cm}^3$),导致位于表面的原子占有相当大的比例(当颗粒粒径小于 10nm 时,表面原子占据 20%;4nm 时,占 40%;2nm 时,占 80%;1nm 时,占有 100%),由于表面原子的化学环境与体相完全不同,存在大量悬空键,具有很多高 Miller 指数晶面、晶格缺陷、台阶、扭折等,因而表现出高化学活性,如具有高化学活性的原子一旦遇到其他原子就会很快结合,使其稳定化,这种表面的活性就是表面效应。纳米微粒的表面效应不但引起纳米微粒表面原子输运和构型变化,同时也引起表面电子自旋构象和电子能谱的变化。

纳米微粒粒度越小,界面与表面效应越显著,这一点已被大量实验数据所证实。如用高倍电子显微镜对粒径为 2nm 的纳米微粒进行电视摄像,会发现这些颗粒没有固定的形态,随着时间的变化会自动形成各种形状;它既不同于一般固体,又不同于液体,是一种称之为晶体、非晶体之外的“第三态固体”或“准固体”。在高倍电子显微镜的电子束照射下,表面原子仿佛进入了“沸腾”状态,尺寸大于 10nm 后才看不到这种颗粒结构的不稳定性,这时颗粒具有相对较高的稳定结构状态。

界面与表面效应的产生都与纳米晶体的晶界结构有关。对纳米晶粒的理论解释尚不一致,主要存在 3 种学说:①Gleiter 的完全无序说。认为晶界具有较为开放的结构,原子排列具有随机性,原子间距大、密度低,既无长程有序,亦无短程有序;②Seagel 的有序说。认为晶界处含有短程有序的结构单元,原子保持一定的有序度,通过阶梯式移动,实现局部能量最低状态;③叶恒强等的有序无序说。认为晶界结构受晶粒取向和外场作用等因素的限制,在有序和无序之间变化。

2. 量子尺寸效应

当纳米微粒的尺寸下降到某一值时,金属微粒费米面附近电子能级由准连续变为离散能级;并且纳米半导体微粒存在不连续的最高被占据的分子轨道能级和最低未被占据的分子轨道能级,使得能隙变宽,这种现象被称为纳米材料的量子尺寸效应。这一效应可使纳米微粒具有高的光学非线性、特异的催化性和光催化性等。贵金属纳米微粒作为催化剂已成功地应用到高分子高聚物的氢化反应上。例如纳米微粒铑在氢化反应中显示了极高的活性和良好的选择性。烯短双链上往往与尺寸较大的官能团-短基相邻接,致使双链很难打开,加上粒径为 1nm 的铑微粒,可使打开双链变得容易,使氢化反应顺利进行。

3. 小尺寸效应

随着颗粒尺寸的量变,在一定条件下会引起颗粒性质的质变。由于颗粒尺寸变小所引起的宏观物理性质的变化称为小尺寸效应。对纳米颗粒而言,尺寸变小,同时其比表面积亦显著增加,从而磁性、内压、光吸收、热阻、化学活性、催化性及熔点等都较普通微粒发生了很大的变化,产生一系列新奇的性质。例如金属纳米颗粒对光吸收显著增加,并产生吸收峰的等离子共振频移;小尺寸的纳米颗粒磁性与大块材料有明显的区别,由磁有序态向磁无序态、超导相向正常相转变。与大尺寸固态物质相比,纳米颗粒的熔点会显著下降。例如 2nm 的金颗粒熔点为 600K,随着粒径增加,熔点迅速上升,块状金为 1337K。

4. 宏观量子隧道效应

微观微粒具有贯穿势垒的能力称为隧道效应。近年来,人们发现一些宏观量,例如微颗粒的磁化强度、量子相干器件中的磁通量以及电荷等亦具有隧道效应,它们可以穿越宏观系统的势垒而产生变化,故称为宏观的量子隧道效应。这一效应与量子尺寸效应一起,确定了微电子器件进一步微型化的极限,也限制了采用磁带

磁盘进行信息储存的最短时间。

以上四种效应是纳米微粒与纳米固体的基本特性,它使纳米微粒和固体呈现许多奇异的物理性质和化学性质,出现一些“反常现象”。如金属是导体,但纳米金属微粒在低温由于量子尺寸效应会呈现电绝缘性;纳米磁性金属的磁化率是普通金属的 20 倍;化学惰性的金属铂制成纳米微粒(铂黑)后,却成为活性极好的催化剂等。

1.1.2 宏观特性

纳米微粒具有大的比表面积,表面原子数、表面能和表面张力随粒径的下降急剧增加。纳米微粒的小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应及宏观量子隧道效应等导致纳米微粒的热、磁、光、敏感特性和表面稳定性等不同于常规微粒,这就使得它具有广阔应用前景。

1. 热学性能

纳米微粒的熔点、开始烧结温度和晶化温度均比常规微粒的低得多。由于颗粒小,纳米微粒的表面能高、比表面原子数多,这些表面原子近邻配位不全,活性大,体积远小于大块材料的纳米微粒,熔化时所需增加的内能要小得多,这就使得纳米微粒熔点急剧下降。例如,大块 Pb 的熔点为 600K,而 20nm 球形 Pb 微粒熔点降低了 288K;纳米 Ag 微粒在低于 373K 开始熔化,常规 Ag 的熔点为 1173K 左右。

2. 力学性能

大块的三维纳米晶体材料是由等轴的纳米晶粒(1nm ~ 10nm)构成。在这些材料中,由于界面占据试样相当大的比例,所以力学参数由表面和晶界的特性决定。纳米晶体材料具有下列特征:

(1) 纳米晶体材料的弹性模量与普通晶粒尺寸的材料相同。直到晶粒尺寸非常小(例如小于 5nm),这时材料几乎没有弹性。

(2) 纳米晶体材料的硬度和屈服强度随晶粒尺寸的降低而升高,直到晶粒尺寸达到最小的晶粒尺寸范围(例如小于 20nm)。这时金属铜和钨遵循相反的(斜率相反)Hall-Petch 曲线方程。因而,对于铜和钨有一个强度最大时的晶粒尺寸。

(3) 在温度明显低于 0.5T_m(熔点)时,纳米晶体脆性材料或金属间化合物的高韧性还没得到进一步证实。对于塑性金属(普通晶粒),当晶粒尺寸降低到小于 25nm 范围内时,韧性明显降低。

(4) 在一些纳米晶体材料中已经发现,在相对于普通晶粒材料更低温度和更高应变速率的情况下产生超塑性。

3. 磁学性能

纳米微粒的小尺寸效应、量子尺寸效应、表面效应等使得它具有常规粗晶粒材料所不具备的磁特性。纳米微粒尺寸小到一定临界值时进入超顺磁状态,例如

$\alpha\text{-Fe}$ 、 Fe_2O_3 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒径分别为 5nm、16nm 和 20nm 时变成顺磁体。超顺磁状态的起源可归为以下原因:在小尺寸下,当各向异性能减小到与热运动能可相比拟时,磁化方向就不再固定在一个易磁化方向,易磁化方向做无规律的变化,结果导致超顺磁性的出现。不同种类的纳米磁性微粒显现超顺磁的临界尺寸是不相同的。

纳米材料另一重要磁学特性是 Magnetocaloric 效应,即在非磁或弱磁体中加入纳米磁微粒,并置于磁场中时,微粒的磁旋方向会与磁场相匹配,磁有序性增加,自旋磁熵降低。若过程绝热,自旋磁熵将随晶格熵增加而减小,并引起样品温度上升,由于这一过程是可逆的,因而可产生磁致冷。实验证实, $n\text{-Ga}_{3.25}\text{Fe}_{1.75}\text{O}_{12}$ 的 Magnetocaloric 效应在 6K ~ 30K 之间发生,超过此温度范围时是最好的致冷剂,有广泛的应用价值。

4. 光学性能

当纳米微粒的粒径与超导相干波长、玻尔半径以及电子的德布罗意波长相当时,小颗粒的量子尺寸效应十分显著。与此同时,大的比表面积使处于表面态的原子、电子与处于小颗粒内部的原子、电子的行为有很大的差别。这种表面效应和量子尺寸效应导致了纳米微粒具有特殊的光学特性。

(1) 宽频带强吸收。大块金属具有不同颜色的光泽,这表明它们对可见光范围各种颜色(波长)的反射和吸收能力不同。而光学知识告诉我们,当黄金被细分到小于光波波长时,即失去原有光泽而呈黑色。事实上,当尺寸减小到纳米级时各种金属纳米微粒几乎都呈黑色,因它的光吸收率高于 99%。尺寸越小,颜色愈黑,对光的吸收愈强。例如铂金纳米粒子的反射率为 1%,金纳米粒子的反射率小于 10%。这种对可见光低反射率,强吸收率导致粒子变黑。

纳米 SiN 、 SiC 及 Al_2O_3 粉对红外有一个宽频带强吸收谱。这是由于纳米粒子大的比表面积导致了平均配位数下降,不饱和键和悬键增多,与常规大块材料不同,没有一个单一的、择优的键振动模,而存在一个较宽的键振动模的分布,在红外光场作用下它们对红外吸收的频率也就存在一个较宽的分布,这就导致了纳米微粒红外吸收带的宽化。

许多纳米微粒,例如 ZnO 、 Fe_2O_3 和 TiO_2 等,对紫外光有强吸收作用,而亚微米级的 TiO_2 对紫外光几乎不吸收。这些纳米氧化物对紫外光的吸收主要来源于它们的半导体性质,即在紫外光照射下,电子被激发由价带向导带跃迁引起的紫外光吸收。主要表现为如下几方面:如纳米硅薄膜在可见光和红外光范围内,光吸收系数 α 值明显高于其他结构的硅材料。利用纳米材料这一特性可高效率地将太阳能转变为热能、电能;亦可用于红外敏感元件、雷达波吸收材料等。

(2) “蓝移”和“红移”现象。与大块材料相比,纳米微粒的吸收带普遍存在“蓝移”现象,即吸收带移向短波长方向。例如,纳米 SiC 颗粒和大块 SiC 固体的峰值

红外吸收频率分别是 814cm^{-1} 和 794cm^{-1} , 纳米 SiC 颗粒的红外吸收频率较大块固体蓝移了 20cm^{-1} 。对纳米微粒吸收带“蓝移”的解释归纳起来有两个方面。一是量子尺寸效应, 由于颗粒尺寸下降能隙变宽, 这就导致光吸收带移向短波方向。Ball 等从分子结构的角度对这种蓝移现象给出了解释: 已被电子占据分子轨道能级与未被占据分子轨道能级之间的宽度(能隙)随颗粒直径减小而增大, 这是产生蓝移的根本原因。另一种是表面效应。由于纳米微粒颗粒小, 大的表面张力使晶格畸变, 晶格常数变小。对纳米氧化物和氮化物微粒研究表明, 第一近邻和第二近邻的距离变短。键长的缩短导致纳米微粒的键本征振动频率增大, 结果使红外光吸收带移向了高波数。

在一些情况下, 粒径减小至纳米级时, 可以观察到光吸收带相对粗晶材料呈现“红移”现象。即吸收带移向长波长。

5. 催化性能

纳米微粒由于尺寸小, 表面所占的体积百分数大, 表面的键态和电子态与颗粒内部不同, 表面原子配位不全等导致表面的活性位置增加, 这就使它具备了作为催化剂的基本条件。最近, 关于纳米微粒表面形态的研究指出, 随着粒径的减小, 表面光滑程度变差, 形成了凸凹不平的原子台阶, 这就增加了化学反应的接触面。有人预计纳米微粒催化剂在下一世纪很可能成为催化反应的主要角色。催化剂的作用主要可归结为 3 个方面: ①提高反应速度, 增加反应效率; ②决定反应路径, 有优良的选择性, 例如只进行氢化、脱氢反应, 不发生氢化分解和脱水反应; ③降低反应温度。

1.2 纳米微粒的表面特性

1.2.1 纳米微粒的表面能

纳米微粒的粒径越小, 表面原子的数目就越多, 纳米微粒表面的原子与块体表面的原子不同, 处于非对称力场, 在纳米微粒表面作用着特殊的力, 处于高能状态, 为了保持平衡, 纳米微粒表面总是处于施加弹性应力的状态, 具有比常规固体表面过剩许多的能量, 以热力学术语来说, 它具有较高的表面能和表面结合能。从表 1-1 可看出: 不同粒径的铜微粒的表面能与表面结合能之比值与微粒大小的关系, 纳米微粒的表面结合能是非常大的。

纳米微粒表面能量主要来自于: 表面原子缺少近邻配位的表面原子, 它极不稳定, 具有强烈的与其他原子结合的能量。这种高能量的表面原子, 不但引起纳米微粒表面原子输运和结构的变化, 同时也引起表面电子自旋构象和电子能谱的变化, 在化学变化、烧结、扩散等过程中, 将成为物质传递的巨大驱动力, 同时还会影响到纳米相变化、晶形稳定性等平衡状态的性质。

表 1-1 铜微粒与表面能之间的关系

粒径/nm	1mol 铜原子的 粒子数/个	1 个粒子的 质量/g	表面积 /cm ²	表面能 /J	表面能/ 结合能
10	7.1×10^{18}	9.07×10^{18}	4.2×10^7	5.8×10^6	1.75
100	7.1×10^{15}	9.07×10^{15}	4.2×10^6	5.8×10^5	0.175
1000	7.1×10^{12}	9.07×10^{12}	4.2×10^5	5.8×10^4	0.0175

纳米微粒的表面能与其应用性能及与表面修饰剂的作用有很大关系,表面能越高,吸附作用越强。但对于纳米微粒来讲,表面能高易于团聚,因而难以在有机树脂中均匀分散。因此,对某些纳米微粒进行表面修饰的要求之一就是降低其表面能,使其不产生凝聚团粒,从而易于在有机高聚物中分散。

影响纳米微粒表面能的因素很多,如空气中的湿度、蒸汽压、表面吸附水、表面污染、表面吸附物等。

颗粒表面的几何不均匀性导致了颗粒表面能量的不均匀性。颗粒表面是不均匀的,有一定的粗糙度,处于表面凸出部位的高峰、棱角或台阶处的原子或分子的力场极不平衡,这些部位具有更高的能量,在吸附和化学反应中有重要作用。通常将表面能较高(约为 $100\text{mJ}/\text{m}^2 \sim 1000\text{mJ}/\text{m}^2$)的表面,如金属及其氧化物、玻璃、硅酸盐等无机固体表面称为高能表面;把表面能较低的(通常小于 $100\text{mJ}/\text{m}^2$)有机固体表面,如石蜡和各种塑料等称为低能表面。通常所说的纳米微粒表面修饰,即是 将纳米微粒的表面通过一定的物理化学手段处理,使其表面能降低,以便易于分散在表面能较低的高聚物体系的过程。

1.2.2 纳米微粒的表面官能团

纳米微粒表面的官能团决定了纳米微粒在一定条件下的吸附和化学反应活性以及电性、润湿性等。因此,对其应用性能以及与表面修饰剂分子的作用等有影响。

由于纳米微粒表面特殊的物理化学结构和对大气中水和氧的吸附,使纳米微粒表面存在着不同于内部的化学反应活性基团,即表面官能团。它是纳米微粒表面晶体结构和化学组成的反映,它和通常的化学反应官能团一样可与其他化合物起反应,但它根植于纳米微粒表面,受表面的牵制,因而这种化学反应受表面结构、相邻原子、杂质和整体表面能影响较大,且具有不均匀性。

纳米微粒的表面官能团对其应用性能及与表面修饰剂的作用都有重要的影响,决定了表面修饰剂种类、用量和修饰工艺,以及加工方式和基材的适配性,也影响纳米微粒和基材的化学成键和结合强度。例如带有羟基、晶格氧或吸附氧的纳米微粒,适合于硬脂酸类偶联剂或直接用于含有该类基团的基体中。纳米微粒表