

纳米材料与应用技术丛书

纳米材料 制备技术

王世敏 许祖勋 傅晶 编著



化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

纳米材料与应用技术丛书

纳米材料制备技术

王世敏 许祖勋 傅 晶 编著

化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

·北 京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

纳米材料制备技术/王世敏, 许祖勋, 傅晶编著. —北京: 化学工业出版社, 2001.12
(纳米材料与应用技术丛书)
ISBN 7-5025-3545-4

I. 纳… II. ①王…②许…③傅… III. 纳米材料-制备 IV. TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2001) 第 098366 号

纳米材料与应用技术丛书

纳米材料制备技术

王世敏 许祖勋 傅晶 编著

责任编辑: 丁尚林 窦臻

责任校对: 陈静

封面设计: 蒋艳君

*

化学工业出版社 出版发行

材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010)64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷厂印刷

北京市彩桥印刷厂装订

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 9 $\frac{3}{4}$ 字数 258 千字

2002 年 2 月第 1 版 2002 年 5 月北京第 2 次印刷

ISBN 7-5025-3545-4/TQ·1465

定 价: 26.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

出版者的话

纳米科技是20世纪80年代末、90年代初才逐步发展起来的新兴学科领域。它的迅猛发展将在21世纪促使几乎所有的工业领域产生一场革命性的变化。我国政府和广大科技工作者对于纳米科技的重要性已经有较高的认识，我国的纳米科技研究，特别是在纳米材料方面已经取得了重要的进展，并引起了国际上的关注。

在国家政策向高新技术倾斜和提倡知识创新的大气候下，为满足广大读者对新知识新技术的迫切需要，我社邀请国内有关专家编写了一套《纳米材料与纳米应用技术丛书》。该丛书各分册如下：

纳米塑料	纳米建材
纳米陶瓷	纳米粉体合成技术与应用
纳米纤维	纳米金属
纳米复合材料	纳米催化技术
纳米制备技术	纳米碳管
聚合物-无机纳米复合材料	纳米材料化学
国外纳米材料技术进展与应用	

出版这套丛书的目的是为了有效地推动纳米材料和技术研究领域的发展步伐，从而促进我国经济发展。从前瞻性、战略性和基础性来考虑，目前应更加重视纳米材料应用技术与产业化前景的研究。因此，该丛书的特点是以技术性为主，兼具科普性和实用性，同时体现前瞻性。

相信本丛书的出版对于广大从事新材料开发和纳米材料研究的科技人员会有所帮助。

化学工业出版社

2001年12月

前 言

纳米材料作为物质存在的一种新状态正逐渐为人们所接受，纳米技术和纳米材料的科学价值和应用前景已逐渐被人们所认识，纳米材料的制备及其相关性能的理论与应用研究作为一个新兴的学科领域正在形成与发展之中，并引起国内外学者越来越浓厚的兴趣。纳米材料与纳米技术被认为是 21 世纪的三大科技之一。

纳米科学技术是在纳米尺度内通过对物质反应、传输和转变的控制来创造新材料、开发器件及充分利用它们的特殊性能，并且探索在纳米尺度内物质运动的新现象和新规律。纳米材料与纳米技术所以能迅速发展，正是因它集中体现了小尺寸、复杂构型、高集成度和强相互作用以及高表面积等现代科学技术发展的特点。社会发展、经济振兴对高科技的需求越来越迫切，元器件的超微化、高密度集成和高空间分辨等要求材料的尺寸越来越小，性能越来越高，故纳米材料将得到广泛的应用。纳米材料与纳米技术的应用不仅节省资源，而且能源的消耗少，同时在治理环境污染方面也将发挥重要的作用。

纳米材料的制备是当前纳米材料领域派生出来的含有丰富的科学内涵的一个重要的分支学科。纳米材料的制备与研究向各个领域的渗透日益广泛和深入，已扩展到包括化学、光学、电子学、磁学、机械学、结构及功能材料学等领域，有的已进入实用阶段。为适应未来世纪纳米科技和纳米材料发展的需要，很有必要对纳米材料的制备技术进行总结。

纳米微粉的制备方法过去常常被分为物理方法和化学方法。科学的分类方法应该是气相法、液相法、固相法。为了改善或改变纳米粒子的分散性，提高微粒表面活性，使微粒表面产生新的物理、化学、机械性能及新的功能，改善纳米粒子与其他物质之间的相容

性，需要用物理、化学方法改变纳米微粒表面的结构和状态，实现人们对纳米微粒表面的控制（纳米微粒的表面工程），从而深入认识纳米微粒的基本物理效应，扩大纳米微粒的应用范围，所以纳米微粒表面修饰亦有十分重要的意义。纳米微粉的制备是制备其他材料的基础，一维纳米材料、二维三维纳米材料、纳米复合材料、纳米结构的制备方法与纳米微粉的制备方法密切相关，但各自有其显著的特点，故本书在参考了大量国内外文献、著作的基础上，按纳米粉末（零维）、纳米纤维（一维）、纳米膜（二维）、纳米块体（三维）、纳米复合材料、纳米结构等六类分八章全面地介绍纳米材料的制备技术。

全书由王世敏、许祖勋、傅晶编著。参加编写工作的有：傅晶（第1章、第5章），王世敏（第2章、第8章），吴会光（第3章），吴崇浩（第4章），赵雷、许祖勋（第6章），李明轩（第7章）。全书由王世敏统稿。

本书的编写得到了湖北大学胡曙光教授、程时远教授、陈祖兴教授以及化学工业出版社丁尚林先生的大力支持，在此表示诚挚的谢意！

纳米材料制备技术的研究发展迅速，制备方法日新月异，文献资料浩如烟海，难以全面收集并一一注明，疏漏与不妥之处，恳请专家和读者批评指正！

编著者

2001年10月于武昌

目 录

绪论	1
第 1 章 气相法制备纳米微粒	7
1.1 气体中蒸发法	7
1.1.1 电阻加热法	9
1.1.2 高频感应加热法	10
1.1.3 等离子体加热法	12
1.1.4 电子束加热法	20
1.1.5 激光加热法	22
1.1.6 通电加热蒸发法	24
1.1.7 流动油面上真空沉积法	25
1.1.8 爆炸丝法	26
1.2 化学气相反应法	29
1.2.1 化学气相反应法的基本原理	29
1.2.2 热管炉加热化学气相反应法	31
1.2.3 激光诱导化学气相反应法	35
1.2.4 等离子体加强化学气相反应法	50
1.3 化学气相凝聚法	55
1.4 溅射法	57
参考文献	59
第 2 章 液相法制备纳米微粒	61
2.1 沉淀法	61
2.1.1 共沉淀法	61
2.1.2 均相沉淀法	64
2.2 水解法	64
2.2.1 无机盐水解法	65
2.2.2 金属醇盐水解法	65
2.3 喷雾法	76

2.3.1	喷雾干燥法	77
2.3.2	雾化水解法	78
2.3.3	喷雾焙烧法	80
2.4	溶剂热法(高温高压)	80
2.4.1	水热法	80
2.4.2	有机溶剂热法	82
2.5	蒸发溶剂热解法	82
2.6	氧化还原法(常压)	85
2.6.1	水溶液法	85
2.6.2	有机溶液法	86
2.7	乳液法	88
2.7.1	乳液法的基本原理	88
2.7.2	微乳液的选择标准	89
2.7.3	纳米微粒的乳液法制备	91
2.8	辐射化学合成法	93
2.9	溶胶-凝胶法	95
2.9.1	溶胶-凝胶法的分类	96
2.9.2	溶胶-凝胶法的工艺原理及工艺	97
	参考文献	106
第3章	固相法制备纳米微粒	109
3.1	热分解法	109
3.1.1	草酸盐的分类	110
3.1.2	草酸盐的热分解	111
3.2	固相反应法	114
3.3	火花放电法	115
3.4	溶出法	116
3.5	球磨法	117
3.5.1	高能球磨法(以机械合金化球磨为例)的制备工艺	120
3.5.2	高能球磨法制备纳米微粒	120
	参考文献	129
第4章	纳米微粒表面修饰	130
4.1	纳米微粒的表面修饰研究及方法概述	130
4.1.1	纳米微粒的表面修饰研究	130

4.1.2	纳米微粒表面修饰的方法	131
4.2	纳米微粒表面物理修饰	132
4.3	纳米微粒表面化学修饰	137
4.3.1	酯化反应法	137
4.3.2	偶联剂法	138
4.3.3	表面接枝改性法	141
	参考文献	143
第5章	一维纳米材料的制备	145
5.1	纳米碳管的制备	145
5.1.1	电弧法	147
5.1.2	碳氢化合物催化分解法	150
5.1.3	等离子体法和激光法	153
5.1.4	其他制备方法	155
5.2	纳米碳管的纯化	157
5.2.1	气相氧化法	157
5.2.2	液相氧化法	160
5.2.3	溴化-气相氧化法	160
5.2.4	单层纳米碳管的纯化	161
5.3	纳米棒、纳米丝和纳米线的制备	161
5.3.1	激光烧蚀法(包括激光沉积法)	165
5.3.2	蒸发冷凝法	169
5.3.3	气-固生长(VS)法	169
5.3.4	溶液-液相-固相(SLS)法	170
5.3.5	选择电沉积法	170
5.3.6	模板法	171
5.3.7	聚合法	178
5.3.8	金属有机化合物气相外延与晶体的气-液-固生长法相结合	179
5.3.9	溶胶-凝胶与碳热还原法合成碳化硅和氮化硅纳米线	180
5.3.10	纳米尺度液滴外延法合成碳化硅纳米线	181
5.4	同轴纳米电缆的制备	182
	参考文献	184
第6章	二维三维纳米材料的制备	191
6.1	纳米金属与合金材料的制备	191

6.1.1	惰性气体蒸发、原位加压制备法	191
6.1.2	高能球磨法结合加压成块法	193
6.1.3	非晶晶化法	194
6.1.4	高压、高温固相淬火法	195
6.1.5	大塑性变形方法	195
6.1.6	塑性变形加循环相变方法	196
6.1.7	脉冲电流直接晶化法	196
6.1.8	深过冷直接晶化法	197
6.2	纳米陶瓷的制备	198
6.2.1	无压力烧结	198
6.2.2	应力有助烧结	200
6.3	纳米薄膜的制备	203
6.3.1	溶胶-凝胶法	205
6.3.2	电沉积法	206
6.3.3	高速超微粒子沉积法	206
6.3.4	等离子体化学气相沉积技术	208
6.3.5	溅射法	209
6.3.6	化学气相沉积法	210
6.3.7	惰性气体蒸发法	211
	参考文献	212
第7章	纳米复合材料的制备	215
7.1	纳米复合材料的分类	215
7.2	无机纳米复合材料的制备	217
7.2.1	溶胶-凝胶 (Sol-Gel) 法	217
7.2.2	高能球磨法	217
7.2.3	化学气相沉积法	218
7.2.4	RF 溅射法	219
7.2.5	无机晶体生长法	219
7.2.6	其他方法	219
7.3	有机-无机纳米复合材料的制备	220
7.3.1	溶胶-凝胶法	220
7.3.2	插层复合法	226
7.3.3	辐射合成法	229

7.3.4	纳米粒子直接分散法	230
7.3.5	纳米微粒原位生成法	232
7.3.6	前驱体法	234
7.3.7	LB膜技术	235
7.4	聚合物/聚合物纳米复合材料的制备	237
7.4.1	聚合物/聚合物分子复合材料的制备	237
7.4.2	聚合物/溶致性液晶聚合物原位复合材料的制备	238
7.4.3	纳米级聚合物微纤/聚合物复合材料的制备	239
	参考文献	240
第8章	纳米结构的制备	242
8.1	纳米结构自组织和分子自组织合成	244
8.1.1	纳米结构自组织合成	244
8.1.2	纳米结构分子自组织合成	253
8.2	厚膜模板法合成纳米阵列	255
8.2.1	模板的制备和分类	256
8.2.2	纳米结构的厚膜模板合成方法和技术要点	257
8.3	介孔固体和介孔复合体的合成	262
8.4	单电子晶体管的制备	271
8.5	碳纳米管有序阵列的化学气相法合成	274
8.6	纳米粒子和离子团与沸石的组装体系的制备	276
8.6.1	沸石结构的描述	277
8.6.2	金属纳米粒子和金属离子团簇与沸石组装体系的合成	279
	参考文献	291

绪 论

纳米是一个长度单位， $1 \text{ 纳米 (nm)} = 10^{-3} \text{ 微米 } (\mu\text{m}) = 10^{-6} \text{ 毫米 (mm)} = 10^{-9} \text{ 米 (m)} = 10 \text{ 埃}$ 。纳米科学与技术 (Nano-ST) 是研究由尺寸在 $0.1 \sim 100 \text{ nm}$ 之间的物质组成的体系的运动规律和相互作用以及可能的实际应用中的技术问题的科学技术。纳米科技主要包括：①纳米材料学；②纳米化学；③纳米体系物理学；④纳米生物学；⑤纳米电子学；⑥纳米力学；⑦纳米加工学。纳米材料是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。纳米材料的基本单元按维数可以分为三类：①零维，指其在空间三维尺度均在纳米尺度，如纳米尺度颗粒、原子团簇、人造超原子、纳米尺寸的孔洞等；②一维，指在空间有两维处于纳米尺度，如纳米丝、纳米棒、纳米管等；③二维，指在三维空间中有一维在纳米尺度，如超薄膜、多层膜、超晶格等。因为这些单元往往具有量子性质，所以零维、一维和二维基本单元又分别有量子点、量子线和量子阱之称。

纳米材料大致可分为纳米粉末（零维）、纳米纤维（一维）、纳米膜（二维）、纳米块体（三维）、纳米复合材料、纳米结构等六类。其中纳米粉末研究开发时间最长、技术最为成熟，是制备其他纳米材料的基础。

纳米粉末又称为超微粉或超细粉，一般指粒度在 100 纳米 以下的粉末或颗粒，是一种介于原子、分子与宏观物体之间处于中间态的固体颗粒材料，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。

纳米纤维指直径为纳米尺度而长度较大的线状材料，可用于微导线、微光纤（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。

纳米膜分为颗粒膜与致密膜。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；致密膜指膜层致密但晶粒尺寸为纳米级的薄膜。可用于气体催化（如汽车尾气处理）材料；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。

纳米块体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，主要用途为超高强度材料，智能金属材料等。

纳米复合材料包括纳米微粒与纳米微粒复合（0-0 复合）、纳米微粒与常规块体复合（0-3 复合）、纳米微粒与薄膜复合（0-2 复合）、不同材质纳米薄膜层状复合（2-2 复合）等。通过物理或化学方法将纳米微粒填充在介孔固体（如气凝胶材料）的纳米孔洞中，这种介孔复合体也是纳米复合材料。纳米复合材料可利用已知纳米材料奇特的物理、化学性能进行设计，具有优良的综合性能，可应用于航空、航天及人们日常生产、生活的各个领域，纳米复合材料被誉为“二十一世纪的新材料”。

纳米结构是以纳米尺度的物质单元为基础，按一定规律构筑或营造的一种新体系，它包括一维的、二维的、三维的体系。这些物质单元包括纳米微粒、稳定的团簇或人造原子、纳米管、纳米棒、纳米丝以及纳米尺寸的孔洞等。著名的诺贝尔奖获得者费曼早就提出一个令人深思的问题：“如何将信息储存到一个微小的尺度？令人惊讶的是自然界早就解决了这个问题，在基因的某一点上，仅 30 个原子就隐藏了不可思议的遗传信息……，如果有一天人们能按照自己的意愿排列原子和分子，那将创造什么样的奇迹。”今天，人们已能按照自己的意愿排列原子和分子，制备纳米结构。纳米结构体系根据构筑过程中的驱动力是靠外因，还是靠内因，大致可分为两类：一是人工纳米结构组装体系，二是纳米结构自组装体系。人工纳米结构组装体系是按人类的意志，利用物理和化学的方法人

工地将纳米尺度的物质单元组装、排列构成一维、二维和三维的纳米结构体系，包括纳米有序阵列体系和介孔复合体系等。纳米结构的自组装体系是指通过弱的和较小方向性的非共价键，如氢键、范德华键和弱的离子键协同作用把原子、离子或分子连接在一起构筑成一个纳米结构或纳米结构的花样。纳米结构具有纳米微粒的特性，如量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应等特点，又存在由纳米结构组合引起的新的效应，如量子耦合效应和协同效应等。这种纳米结构体系很容易通过外场（电、磁、光）实现对其性能的控制，这就是纳米超微型器件的设计基础。纳米结构体系是当前纳米材料领域派生出来的含有丰富的科学内涵的一个重要的分支学科。本书从广义上把纳米结构体系归结为纳米材料的一个特殊分支进行介绍。

纳米材料的物理、化学性质既不同于微观的原子、分子，也不同于宏观物体，纳米介于宏观世界与微观世界之间，人们把它叫做介观世界。当常态物质被加工到极其微细的纳米尺度时，会出现特异的表面效应、体积效应、量子尺寸效应和宏观隧道效应等，其光学、热学、电学、磁学、力学、化学等性质也就相应地发生十分显著的变化。在纳米世界，人们可以控制材料的基本性质，如熔点、硬度、磁性、电容，甚至于颜色，而不改变其化学成分。人们可以完全按照自己的意愿，合成具有特殊性能的新材料，如把优良的导体铜制作成“纳米铜”，使之成为绝缘体；把半导体硅制成“纳米硅”成为良导体；把易碎的陶瓷制作为“纳米陶瓷”，使之可以在室温下任意弯曲等等。因此纳米材料具备其他一般材料所没有的优越性能，可广泛应用于电子、医药、化工、军事、航空航天等众多领域，在整个新材料的研究应用方面占据着核心的位置。

自从 1984 年德国科学家 Gleiter 等人首次用惰性气体凝聚法成功地制得铁纳米微粒以来，纳米材料的制备、性能和应用等各方面的研究取得了重大进展，其中纳米材料制备方法的研究仍是十分重要的研究领域。

纳米材料的研究现已从最初的单相金属发展到了合金、化合

物、金属-无机载体、金属-有机载体和化合物-无机载体、化合物-有机载体等复合材料以及纳米管、纳米纤维（丝或棒）等一维材料。制备方法日新月异，如纳米微粉的制备方法有：机械粉碎法即采用新型的高效超级粉碎设备，如高能球磨机、超音速气流粉碎机等将脆性固体逐级研磨、分级，再研磨，再分级，直至获得纳米粉体，适用于无机矿物和脆性金属或合金的纳米粉体生产；液相沉淀法即将可溶性盐类溶于水或溶剂中，采用添加沉淀剂，水解剂或用蒸发、浓缩等办法使之沉淀，关键是控制成核产生的晶核的生长速度，并抑制颗粒在成核、生长、沉淀、干燥和煅烧过程的团聚，获得纳米颗粒；气相水解法即利用可蒸发或易升华物质受热形成气体或蒸气，然后在惰性气体或稀释性气体保护下与水蒸气反应水解获得纳米粉体，产物纯度高，可获得单一或混合氧化物，如气相白炭黑的生产即属于此法；溶液蒸发法即将物质溶于水或溶剂，采用喷雾干燥、喷雾热分解或冷冻干燥，获得相应金属氧化物纳米粉体，此法纯度高，粒度均匀，但能耗大，成本较高；溶胶凝胶法即利用金属盐或金属醇盐水解、聚合成均匀溶胶，经干燥和热处理得到相应氧化物纳米粉体，此法在室温下进行，计量准确，可获得单一、混合或掺杂的纳米粉体，应用十分广泛，近年来此法结合低温蔓延燃烧法，克服了溶胶凝胶法在热处理或煅烧过程中的结团现象，实用价值很高；固相反应法即不用水或溶剂，使二种或几种反应性固体在室温或低温下混合、研磨或再煅烧，得到所需纳米粉体，此法工艺较简单，无污染或污染较少，产率高，能耗低，但获得纳米粉体易结团，可以通过表面改性办法解决，是很有前途的一类新方法；蒸发冷凝法即通过电弧放电、电阻加热、高频感应加热、等离子体加热、电子束和激光在高真空或充满 Ar、N₂ 气体等保护性气体中使金属或合金受热熔融，蒸发气化，分散、冷凝成纳米颗粒，粉体通过离心、过滤或收集装置将纳米颗粒粉体与气体分离，此法适用于金属或合金纳米粉体制备，产品表面无污染，纯度高；激光气相沉积法即利用添加了光敏剂的反应性气体对特定波长激光能量的高选择性吸收，引起光敏热分解和进一步诱导一系列化学反应，

在气相中生成纳米颗粒粉体，沉积下来，该法可获得单一或混合金属氧化物、碳化物或硅化物纳米粉体，已经实现工业规模制备。纳米膜的制备方法有：化学气相沉积；等离子体沉积；LB膜 + 化学反应；层状无机物层间嵌入聚合；分子自组装等。纳米管、纳米纤维（丝或棒）的制备方法有：电弧法；激光蒸发法；有机物催化裂解法；化学气相催化沉积；等离子体催化沉积等。

近来又出现了水热（溶剂热）反应法、超临界流体的迅速扩张法、辐射合成法、微乳液法及模板合成法等新方法。上述各种方法都各有优缺点，为了便于控制制备条件、产率、粒径与粒径分布等，也常同时使用两种或多种制备技术。

我国科学家在纳米材料和纳米管制备研究方面，取得了具有重要影响的成果，引起国际科技界的很大关注。范守善先生等首次利用碳纳米管成功地制备出 GaN 一维纳米棒，并提出了碳纳米管限制反应的概念，该项成果成为 1997 年 Science 杂志评选出的十大科学突破之一；他们与美国斯坦福大学戴宏杰教授合作，在国际上首次实现硅衬底上的碳纳米管阵列的自组装生长，推进了碳纳米管在场发射和纳米器件方面的应用研究。解思深先生等利用化学气相法制备纯净碳纳米管技术，合成了大面积定向纳米管阵列，该项工作发表在 1996 年的 Science 上；他们还利用改进后的基底，成功地控制了碳纳米管的生长模式，大批量地制备出长度为 2~3mm 的超长定向纳米碳管，该项工作发表于 1998 年的 Nature 上。张立德先生等应用溶胶-凝胶与碳热还原相结合的方法及纳米液滴外延等新技术，首次合成了准一维纳米丝和纳米电缆，在国际上受到高度重视。钱逸泰先生等用 γ -射线辐射法或水热法及两者的结合，成功地制备出各种纳米粉；用溶剂热合成技术首次在 300℃ 左右制得 30mm GaN，此外，他们还利用溶剂热法制得了 InP 及 CrN、 Co_2P 、 Ni_2P 、 In_2S_3 等纳米相化合物；用催化热分解法从 CCl_4 制得纳米金刚石，该项成果发表于 1998 年的 Science 上，成为人们推崇的“稻草变黄金”的范例。

纳米粉末（零维）、纳米纤维（一维）、纳米膜（二维）、纳米

块体（三维）、纳米复合材料、纳米结构等六类纳米材料的制备方法上有的完全不同，有的相同，有的原理上相同，但在技术上有显著的差异，不同的制备技术制备相同的材料，材料性能亦有较大的差别。按纳米材料的分类分别叙述其制备工艺将更有利于了解纳米材料制备技术的全貌。