

# 纳米粉体的分散 及表面改性

高濂 孙静 刘阳桥 著



化学工业出版社  
材料科学与工程出版中心

# 纳米粉体的分散及表面改性

高 濂 孙 静 刘阳桥 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**

纳米粉体的分散及表面改性/高濂，孙静，刘阳桥著。  
北京：化学工业出版社，2003.10  
ISBN 7-5025-4849-1

I. 纳… II. ①高… ②孙… ③刘… III. 纳米材料-粉  
体-表面改性 IV. TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 090894 号

---

**纳米粉体的分散及表面改性**

高 濂 孙 静 刘阳桥 著

责任编辑：裴桂芬

责任校对：洪雅姝

封面设计：关 飞

\*

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 毫米×1168 毫米 1/32 印张 9 1/4 字数 242 千字

2003 年 12 月第 1 版 2003 年 12 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4849-1/TQ·1841

定 价：30.00 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

## 序

21世纪是高科技的世纪，纳米技术的发展对世界经济的发展将起到推动作用。纳米材料的出现不仅促进了一批新产业的出现，而且也为传统产业如建筑、纺织、轻工等的发展注入了新的活力。目前纳米粉体应用最广、发挥作用最大、效果最为突出的应用领域是将纳米粉体分散到各种材料基体中，全面改善或提高原有材料各种性能。在塑料改性，高性能陶瓷的增强、增韧，橡胶材料补强，有机玻璃添加剂及电子封装材料等应用领域中，纳米粉体的分散和表面改性是实现其应用的重要环节。

《纳米粉体的分散及表面改性》一书，从纳米粉体分散所涉及的基础胶体化学理论和流变学知识入手，详细介绍了纳米粉体在水性和有机介质中常用的分散手段与技术，针对纳米粉体的不同应用需求，总结了近年来发展起来的各种纳米粉体的表面改性方法并列举实例加以阐述。同时对各种先进的纳米粉体表面化学研究手段进行了介绍。书中还单列一章，集中介绍了近十几年来发展起来的纳米陶瓷粉体的胶态成型技术。

作为纳米粉体分散方面的专著，本书翔实、深入、系统地介绍了纳米粉体分散和表面改性的基本原理、各种方法，以及重要的应用实例，不仅在理论方面给读者以启示，而且在工艺实践上也有重要的参考价值。可作为从事纳米粉体应用研究的科研工作者的参考书，也可作为纳米产业界的普及读物。

相信读者会从本书中得到有益的启发，本书的出版对于我国的纳米技术的应用发展将会起到积极的推动作用。

中国科学院院士  
中国工程院院士

康生华

2003年10月

## 内 容 提 要

本书为纳米粉体的分散及表面改性的一本专著。书中系统论述了与纳米粉体分散有关的胶体化学和流变学和材料学等相关基础理论。同时注重引入了分形等新理论对纳米粉体分散的研究成果。还根据纳米粉体的实际应用较详细地介绍了纳米粉体的表面化学，纳米粉体在液相介质中的性能表征以及纳米粉体表面改性的方法和技术。书中还介绍了陶瓷胶态成型的最新技术以及纳米粉体分散和表面改性技术的应用前景和展望。

# 目 录

<b>第1章 导论</b> .....	1
参考文献 .....	6
<b>第2章 纳米粉体分散的胶体科学基本原理</b> .....	7
2.1 胶体状态的本质 .....	7
2.2 胶体的动力学性质 .....	9
2.3 胶体的表面电荷及双电层结构 .....	11
2.3.1 胶体电荷的来源 .....	11
2.3.2 胶团结构 .....	13
2.3.3 双电层结构 .....	14
2.3.4 各种类型的双电层模型 .....	15
2.3.5 扩散双电层近似处理 .....	17
2.4 胶体的电动现象 .....	20
2.5 胶体的稳定与失稳 .....	21
2.5.1 静电稳定作用 .....	23
2.5.2 临界聚沉浓度 .....	29
2.5.3 空间位阻稳定作用 .....	31
2.5.4 高分子化合物的絮凝作用 .....	34
2.6 分子间作用力 .....	40
2.6.1 库仑作用力 .....	41
2.6.2 离子的玻恩势能 .....	42
2.6.3 溶剂效应 .....	43
2.6.4 离子-偶极作用 .....	44
2.6.5 偶极-偶极作用 .....	46
2.6.6 偶极-诱导偶极的相互作用 .....	46

2.6.7	范德华作用力	47
2.7	宏观物体的相互作用能	50
2.7.1	分子-表面相互作用	51
2.7.2	球形-表面、球形-球形的相互作用	52
2.7.3	表面和表面的相互作用	53
2.7.4	德察金近似（Derjaguin 近似）	54
2.8	Hamaker 常数的计算	56
2.8.1	微观法计算 Hamaker 常数	57
2.8.2	宏观法计算 Hamaker 常数	58
2.9	DLVO 理论	59
2.10	非 DLVO 作用力——结构化力	62
参考文献		63
<b>第 3 章</b>	<b>悬浮体的流变性</b>	<b>65</b>
3.1	流变学的基本概念	65
3.2	悬浮体的流变学模型	66
3.3	悬浮体中的作用力	70
3.4	稀胶体溶液的黏度	73
3.5	颗粒间作用力对流变行为的影响	74
3.5.1	硬球体系	76
3.5.2	柔球体系	77
3.5.3	絮凝体系	77
3.6	悬浮体的黏弹性	78
3.7	陶瓷悬浮体流变性质的影响因素	79
3.7.1	粉体影响流变性质	79
3.7.2	pH、盐浓度、添加剂影响流变性质	83
3.7.3	悬浮体的絮凝状态与反絮凝状态	88
参考文献		90
<b>第 4 章</b>	<b>纳米粉体表面化学及其在液相介质中的性质表征</b>	<b>91</b>
4.1	表面元素分析	91

4.1.1	X射线光电子能谱仪	92
4.1.2	俄歇能谱(Auger Electron Spectroscopy)	95
4.1.3	二次离子质谱	99
4.1.4	傅里叶变换红外光谱	101
4.2	液相中粉体粒度分布的测定	106
4.2.1	分析颗粒尺寸的基本原则	106
4.2.2	颗粒的平均粒径及D值	108
4.2.3	不同的测量方法给出不同的粒径平均值	109
4.2.4	平均粒径、中位粒径和众数粒径	110
4.2.5	粒径的测定方法	110
4.3	表面电荷的测定	112
4.3.1	微电泳法测定 $\zeta$ 电位	112
4.3.2	电声法测定 $\zeta$ 电位	116
4.3.3	$\zeta$ 电位的影响因素	118
4.3.4	$\zeta$ 电位的应用	121
4.4	粉体在液相中相互作用力测定	124
4.4.1	表面作用力仪	124
4.4.2	原子力显微镜	126
4.5	分形理论研究纳米粉体分散	132
4.5.1	分形理论简介	132
4.5.2	分形理论在胶体化学中的应用	134
4.5.3	计算团聚体分维值的方法	135
参考文献		141
<b>第5章</b>	<b>纳米粉体的分散</b>	144
5.1	物理法分散纳米粉体	145
5.1.1	超声波法	145
5.1.2	机械分散法	147
5.2	化学法分散纳米粉体	149
5.3	聚电解质分散剂	151

5.3.1	聚电解质的分子量	151
5.3.2	聚电解质的离解特性	152
5.3.3	聚电解质离解度对高分子链伸展度的影响	155
5.4	聚电解质在纳米粉体上的吸附	157
5.4.1	吸附等温式	157
5.4.2	吸附量的测定方法	159
5.4.3	聚合物在固体表面的吸附速率	164
5.4.4	聚电解质的吸附构型及厚度	165
5.4.5	影响聚电解质吸附量的因素	167
5.5	影响纳米粉体浆料稳定性的因素	172
5.5.1	聚电解质分子量	172
5.5.2	分散剂用量	173
5.5.3	温度	175
5.6	分散剂的优化	175
5.6.1	聚电解质分散剂的优化	175
5.6.2	高价小分子型分散剂的优化	179
5.6.3	无机溶胶分散纳米粉体	184
5.7	粉体预处理改善可分散性	186
5.7.1	酸洗改善纳米 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粉体可分散性	187
5.7.2	煅烧改善纳米 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粉体可分散性	189
5.7.3	表面包覆改善纳米 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粉体可分散性	189
5.8	多组分粉体的分散	191
5.9	纳米粉体在非水介质中的分散	194
5.9.1	非水体系中双电层理论及 DLVO 理论	194
5.9.2	非水体系中静电稳定作用	197
5.9.3	粉体表面的酸碱特性	197
5.9.4	非水体系中的空间位阻稳定作用	200
参考文献		204
第 6 章	纳米粉体的表面改性	207

6.1 溶胶-凝胶法 .....	208
6.1.1 $\text{SiO}_2$ 在纳米金属颗粒表面的包覆 .....	209
6.1.2 $\text{SiO}_2$ 在金属氧化物表面的包覆 .....	212
6.1.3 $\text{SiO}_2$ 在其它纳米粉体上的包覆 .....	213
6.1.4 其它粉体的 Sol-Gel 表面包覆 .....	214
6.2 异质絮凝法 .....	214
6.3 聚合物包裹法 (Polymer Coatings) .....	219
6.3.1 通过吸附或化学反应、共聚反应包裹在粉体表面 .....	220
6.3.2 单体在纳米粉体表面的聚合 .....	224
6.4 微波等离子体聚合法 .....	228
6.4.1 微波等离子体法合成粉体的原理 .....	228
6.4.2 陶瓷粉体在纳米颗粒表面的包覆 .....	229
6.4.3 高分子在纳米颗粒表面的包覆 .....	230
6.5 纳米粉体表面改性的其它方法 .....	231
6.5.1 非均相沉淀法 .....	231
6.5.2 等离子处理法 .....	233
6.5.3 炭粉在纳米粉体表面的包覆 .....	235
参考文献 .....	239
<b>第7章 陶瓷的胶态成型技术 .....</b>	<b>242</b>
7.1 凝胶浇注成型 .....	243
7.1.1 凝胶浇注成型简介 .....	243
7.1.2 凝胶浇注成型制备纳米 Y-TZP 陶瓷 .....	245
7.1.3 凝胶浇注成型的 Y-TZP 素坯的密度及显微结构 .....	247
7.2 直接凝固注模成型 .....	248
7.2.1 直接凝固注模成型简介 .....	248
7.2.2 直接凝固注模成型氮化硅陶瓷的工艺优化 .....	251
7.2.3 直接凝固注模成型的 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 素坯及烧结体的表征 .....	253
7.3 离心注浆成型 .....	254
7.3.1 离心注浆成型简介 .....	254

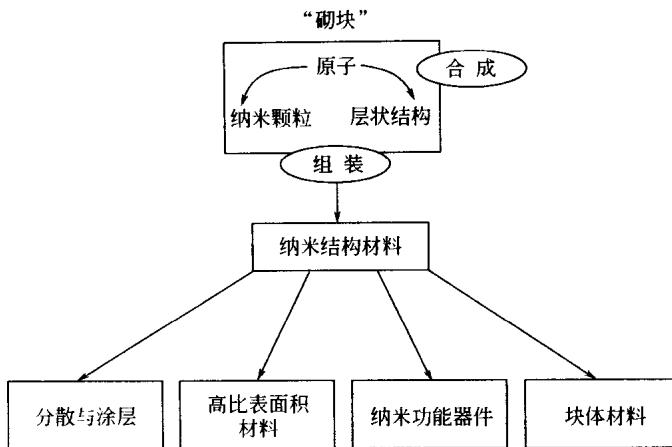
7.3.2 离心注浆成型 CeO <sub>2</sub> 纳米陶瓷 .....	255
7.4 流延成型 .....	256
7.4.1 流延成型简介 .....	256
7.4.2 流延成型基本工艺 .....	257
7.4.3 流延成型浆料的组成 .....	259
7.4.4 TiC 陶瓷的流延成型 .....	261
7.5 电泳浇注成型 .....	263
7.5.1 电泳浇注成型简介 .....	263
7.5.2 纳米氧化锌陶瓷的电泳浇注成型 .....	265
7.6 温度诱导成型 .....	267
7.6.1 温度诱导成型简介 .....	267
7.6.2 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 陶瓷的温度诱导成型 .....	269
7.7 其它胶态成型方法 .....	270
7.7.1 温度诱导凝胶化成型 .....	270
7.7.2 水基注射成型 .....	270
7.7.3 水解固化成型 .....	271
7.7.4 渗透固化法 .....	272
7.7.5 胶态振动注模成型 .....	273
参考文献 .....	273
<b>第 8 章 纳米粉体分散及表面改性技术的应用前景与展望 .....</b>	<b>275</b>
8.1 研究纳米粉体分散的意义 .....	275
8.2 纳米粉体分散研究的重要趋势 .....	276
8.3 纳米粉体表面改性的意义 .....	277
8.4 纳米粉体表面改性的应用前景 .....	277

# 第1章 导论

纳米科学是在 $0.1\sim100\text{nm}$ 的尺度范围内，研究电子、原子和分子的运动规律与特征、颗粒的组合与操纵的一门新兴学科。它是凝聚态物理、材料科学、生命科学、胶体化学、配位化学、化学反应动力学、表面、界面等多学科的综合与交叉。纳米技术则是应用纳米科学中的研究方法制造产品的一门新兴工程学科。纳米科学与纳米技术中的研究主体是纳米材料。在纳米材料的结构单元中，包含有颗粒尺寸在 $1\sim100\text{nm}$ 间的粒子——纳米颗粒，它们大于原子簇而小于通常的微粉，处于原子簇和宏观物体交界的过渡区域。纳米颗粒所具有的“小尺寸效应”、“界面效应”、“量子尺寸效应”和“宏观量子隧道效应”使纳米材料在结构、光电、磁学和化学性质等方面表现出特异性，引起科学工作者的极大兴趣。纳米材料已成为人类21世纪科学研究领域中的热点。

R. W. Siegel<sup>[1]</sup>在《纳米科学与技术》一书中，将纳米结构的研究和应用领域划分成松散的四部分：分散与涂层、高比表面积材料、功能纳米器件及块体材料，如图1-1所示。四个研究领域在应用中互有重叠。具有纳米结构的材料如金属、陶瓷、高分子、半导体、玻璃或复合材料都是由最基本的单元——“砌块”(building blocks)构成的，“砌块”包括团簇、纳米颗粒、纳米管、纳米棒、纳米线及纳米层状结构。“砌块”自身的性质如尺寸、尺寸分布、组成、形貌等均需严格控制。除此之外，“砌块”与“砌块”之间，“砌块”与基体间的界面性质对材料的最终性能也将产生重要影响。

本书包括两个主题：纳米粉体的分散和表面改性。可以看出，图1-1所涵盖的四个研究领域中都不可避免地涉及这两个主题。第一个领域，分散和涂层技术与纳米粉体的分散和表面改性密切相关。第二个领域，高比表面积材料包括多孔膜、分子筛、催化剂及



各种吸附-脱附材料，提高这些纳米材料长期的热稳定性和化学稳定性是该领域最具挑战性的研究内容。纳米粉体的改性技术将在这方面发挥重要作用。第三个领域是功能性器件，如碳纳米管作为场发射显示器的研究首先要解决碳纳米管在基体介质中的分散问题。此外，纳米粉体的分散和表面改性对第四个领域块体材料的制备及性能提高有重要意义。将纳米颗粒添加到金属、陶瓷、高分子等基体物质中，能够大大改善基体材料的各种性能。如纳米陶瓷具有延展性，纳米塑料的强度及抗老化性得到大幅度改善，各种高分子纳米复合材料的性能和玻璃化温度显著提高等。纳米颗粒的均匀分散是各种材料改性后性能能否得到提高的关键，采用各种纳米粉体表面改性技术，可以使纳米粉体的表面和基体具有兼容性。

纳米粉体的分散和表面改性被广泛应用在众多领域中，归纳如下。

(1) 化妆品 在化妆品行业，纳米粉体的分散技术具有难以置信的商业价值，因为化妆品的颜色和耐光度都是通过组分的混合而调制出来的。将一定颗粒尺寸的纳米粒子添加到防晒液中，纳米粒子可散射紫外光，但不反射可见光，因此对有害的紫外线起到防护

屏障作用。

(2) 医疗和药物 表面改性后的纳米磁性氧化铁应用于可控药物运输。可以将药物释放到指定部位，药物浓度在较长时间内维持合适的水平，防止了给药初期的降解。另外，由于纳米颗粒小，可以减少药物剂量。将具有生物活性的纳米颗粒如羟基磷灰石分散在陶瓷基体氧化铝或氧化锆中，制成具有生物活性和适宜强度的人工关节。

(3) 生物细胞分离工程 纳米粉体的表面改性在生物细胞分离上有重要应用。纳米粉体的颗粒尺寸为 15~20nm，结构一般为非晶态，将其表面包覆单分子层，包覆层的选择主要依据所要分离细胞的种类而定，一般选择与所要分离细胞有亲和作用的物质作为附着层。这种纳米粒子包覆后所形成复合体的尺寸约为 30nm。将表面改性后的纳米粒子均匀分散到含有多种细胞的聚乙烯吡咯烷酮胶体溶液中，再通过离心技术，利用密度梯度原理，使所需要的细胞很快分离出来。

(4) 纸张、涂料 将一定浓度的纳米氧化硅分散到纸浆中，可以使纸张表面更加光滑，而且对纸张有漂白作用。将纳米颗粒添加到涂料中，一方面可以起到抗紫外辐射的作用，另一方面纳米颗粒的比表面积大，能在涂料干燥时很快形成网络结构，同时增强涂料的强度和光洁度。

(5) 塑料改性<sup>[2]</sup> 将分散好的纳米颗粒均匀地添加到树脂材料中，可达到全面增强塑料性能的作用。将纳米颗粒添加到环氧树脂中，大大提高了环氧塑料的强度、韧性、延展性。纳米氧化硅与纳米氧化钛颗粒经过适当配比，添加到环氧树脂中起到抗老化的作用。利用纳米氧化硅红外强吸收特性，与其它纳米粉体一起，添加到玻璃钢中，可以制成有红外吸收性能的玻璃钢；利用氧化硅的高介电特性，可以制成高绝缘性能的玻璃钢。

(6) 陶瓷材料<sup>[3]</sup> 将纳米颗粒均匀分散到陶瓷基体中，制备成纳米复相材料，可以改善和提高材料的力学性能。典型的例子是纳米 SiC 颗粒对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub> 具有显著的增强、增韧效果。纳米 SiC

颗粒均匀包覆在  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$  纳米粉体中，经烧结过程后，制备出显微结构非常均匀的复相材料，从而使得材料的力学性能得到大幅度的提高。例如，在  $\text{SiC}-\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米复相陶瓷中，在基体  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中引入仅 5wt% 纳米  $\text{SiC}$  颗粒，复相材料的抗弯强度从 350MPa 提高到了 980MPa，提高幅度达 180%；在  $\text{SiC}-\text{ZrO}_2(3\text{Y})-\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米复相陶瓷中，5wt% 的纳米  $\text{SiC}$  颗粒和 15wt% 的纳米  $3\text{Y}-\text{ZrO}_2$  颗粒和纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  形成晶内型纳米复相陶瓷，其抗弯强度提高到 1200MPa，提高幅度高达 243%。

从所列举的各种实例看出，纳米粉体的分散和表面改性是将粒子由“砌块”状态转变成具有各种特殊性能的纳米材料的关键。

纳米颗粒最突出的物理性质是它具有非常高的比表面积。粉体的粒径尺寸为 5nm 时，表面原子占总原子数的 40%；粒径为 2nm 时，表面原子分数增加到 80%。随表面原子数的增加，不饱和键和“悬挂键”增多，无序度增加，表现出纳米体系特有的化学性质。在分散纳米颗粒之前，我们必须了解为什么纳米粉体具有强烈的团聚倾向；纳米颗粒在液相中的表面状态如何；液相中，纳米颗粒之间存在着怎样的相互作用；如何才能使颗粒保持单独的存在状态。本书的第 2 章，对此作了系统、深入浅出的介绍。

纳米粉体的分散是指将一定体积分数的纳米颗粒分散到水或其他介质中。随实际应用的不同需求，纳米颗粒所占的固相体积分数是不同的。如含有纳米粒子的化学机械抛光液的浓度必须很稀，而用于胶态成型的陶瓷粉体浆料的浓度则需要尽可能的高。因此了解纳米粉体形成的浆料可能具有哪些流变性质，如何制备高固相含量的稳定浆料，哪些因素影响浆料的流变性具有重要意义。本书第 3 章从基本的流变学术语和流体类型着手，结合第 2 章中胶体科学知识，介绍了悬浮体中存在的各种作用力及作用力对流变性质的影响。

纳米粉体被分散后，判断颗粒的分散状态是否达到了预想的要求是十分必要的。本书的第 4 章，对纳米粉体在水介质中的粒径尺寸、 $\zeta$  电位、颗粒间的相互作用力等表征方法做了详细介绍。分形

表征法是近几年来发展起来的表征颗粒在液相中分散状态的有效手段。对此，我们也作了翔实、系统的介绍。另外，结合本书的另一个主题——纳米粉体的表面改性，在第4章中，对有关粉体组成、表面元素分析的方法也作了概要性的介绍，包括X射线光电子能谱、俄歇能谱、二次离子质谱以及傅里叶变换红外光谱。

本书的第5章和第6章分别介绍了纳米粉体的分散和表面改性方法。纳米粉体的分散方法有物理法和化学法，其中化学法更为有效、常用，也更复杂。化学法是通过选择合适的分散剂，使纳米颗粒在介质中获得立体或静电立体稳定能，以克服颗粒间存在的范德华吸引作用。不同类型的分散剂在液相中有不同的性质，其中聚电解质类分散剂是最有效的一种。它们在纳米粉体上的吸附能力受到纳米颗粒本身性质的影响，体系的pH值、介质的盐浓度及分散剂自身的分子量等也会对改变吸附量，进而影响纳米粉体的分散性。第5章总结了大量的文献研究结果，对此作了系统、翔实的讨论和概括。另外，对多组分纳米粉体的分散、非水介质中纳米粉体的分散以及当前的热点研究碳纳米管在水介质中的分散也作了较详细的介绍。纳米粉体通过表面改性，可以改变粉体的润湿和附着特性；改善纳米粉体在基体中的分散行为；提高其催化性能；改善粉体与基体的界面结合能力等。本书的第6章，列举了大量纳米粉体表面改性的实例，对典型的表面改性方法如溶胶-凝胶法、异质絮凝法、高分子包覆法、微波等离子聚合法、非均相沉淀法等均作了详细介绍。对特殊的表面改性方法——炭粉在纳米粉体表面的包覆也作了概要介绍。

在本书的第7章，介绍了近20年来发展起来的陶瓷粉体的胶态成型技术。包括凝胶浇注成型、直接凝固注模成型、离心注浆成型、流延成型、电泳浇注成型、温度诱导成型等。一方面，陶瓷粉体是纳米粉体的重要组成部分；另一方面，每一种陶瓷粉体的胶态成型技术都涉及粉体的分散、稳定浆料的制备、浆料流变性能的表征，这些性质与本书第2章、第3章、第4章、第5章讨论的内容息息相关，因此，第7章成为本书的重要组成部分。在第8章结束

语中，对纳米粉体分散及表面改性技术的应用前景进行了展望。

### 参 考 文 献

- 1 Siegel R W, Hu E, Roco M C, eds. Nano Structure Science and Technology, in <http://itri.loyola.edu/nano/final/>
- 2 张玉龙, 李长德等编. 纳米技术与纳米塑料. 北京: 中国轻工业出版社, 2002
- 3 高濂, 李蔚著. 纳米陶瓷. 北京: 化学工业出版社, 2002