

纳米材料与应用技术丛书

纳米建材

咸才军 主编



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 建 材

咸才军 主编

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

纳米建材/咸才军主编. —北京: 化学工业出版社,

2003.7

(纳米材料与应用技术丛书)

ISBN 7-5025-4632-4

I. 纳… II. 咸… III. 纳米材料-应用-建筑材
料 IV. TU5

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 055719 号

纳米材料与应用技术丛书

纳 米 建 材

咸才军 主编

责任编辑: 王秀鸾 刘俊之

责任校对: 陶燕华

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

北京管庄永胜印刷厂印刷

三河市宇新装订厂装订

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 8¼ 字数 211 千字

2003 年 8 月第 1 版 2003 年 8 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4632-4/TQ·1766

定 价: 24.00 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

前 言

纳米材料和纳米科技科学价值和应用前景已逐渐被人们所认识, 纳米科技将成为 21 世纪世界科学的前沿和主导科学。

广义而言, 纳米材料是指在三维空间中至少有一维处于纳米尺度 ($1\sim 100\text{nm}$) 范围或由它们作为基本单元构成的材料。如果按维数分类, 纳米材料的基本单元可以分为三类: ①零维, 指空间三维尺度均在纳米尺度, 如纳米尺度颗粒、原子团簇等; ②一维, 指在三维空间中有二维处于纳米尺度, 如纳米丝、纳米棒、纳米管等; ③二维, 指在三维空间中有一维处于纳米尺度, 如超薄膜、多层膜、超晶格等。

纳米科技是研究尺寸在 $1\sim 100\text{nm}$ 之间的物质所组成体系的运动规律和相互作用以及可能的实际应用技术问题的科学技术。纳米科技主要包括: 纳米体系物理学、纳米化学、纳米材料学、纳米生物学、纳米电子学、纳米加工学、纳米力学。

建筑材料是非常传统古老的材料, 其制造及应用技术伴随着新的科学技术的发展而发展, 利用新科技新工艺改造传统材料对提升传统制造行业工装技术、工艺水平有重要意义。

为推广纳米技术在建材工业中的应用, 使广大科技人员、企业管理人员、技术工人进一步了解和掌握纳米技术的基本知识和纳米技术对建材技术的推动作用, 并利用这一高新技术研制生产出性能更好的建筑材料与制品, 提高现有建筑材料及制品性能, 进一步提高企业的经济效益, 我们在参阅了大量国内外纳米技术研究和应用资料的基础上, 结合自己的科研成果编写了本书。本书共分 9 章, 在简要介绍了纳米材料和纳米科技的基本知识的基础上, 重点介绍了新型建筑材料、纳米复合建筑涂料、纳米孔超级绝热材料、纳米光催化技术及其在建材中的应用、纳米材料在防水密封材料中的应

用、纳米塑料、纳米抗菌材料及其应用、纳米材料在混凝土材料中的应用等内容。

本书注重应用，由浅入深，文字通俗易懂，技术实用可行。可供从事纳米材料应用技术研究、建筑材料等行业的工程技术人员、企业管理人员、技术工人和有关教学人员参考。

本书由咸才军主编，并编写了第1章、第2章、附录并完成了全书的统稿审稿工作。郭保文编写了第3章、第9章。倪文编写了第4章。刘红军编写了第5章。李勇峰编写了第6章。关延涛编写了第7章。杨飞华编写了第8章。

鉴于编者水平所限，书中错漏在所难免，恳请同行专家和广大读者给予批评指正。

本书在编写过程中参阅了大量的文献资料，在此向这些文献资料的作者们表示衷心的感谢。

编者

2003年7月

内 容 提 要

本书重点介绍了新型建筑材料、纳米复合建筑涂料、纳米孔超级绝热材料、纳米光催化技术及其在建材中的应用、纳米材料在防水密封材料中的应用、纳米塑料、纳米抗菌材料及其应用、纳米材料在混凝土材料中的应用等内容。使广大科技人员、企业管理人员、技术工人进一步了解和掌握纳米技术的基本知识和纳米技术对建材技术的推动作用，并利用这一高新技术研制生产出性能更好的建筑材料与制品，提高现有建筑材料及制品性能，进一步提高企业的经济效益，具有实际指导意义。

本书注重应用，由浅入深，文字通俗易懂，技术实用可行。可供从事纳米材料应用技术研究、建筑材料等行业的工程技术人员、企业管理人员、技术工人和有关教学人员参考。

目 录

第 1 章 纳米科技——我国高科技产业的希望	1
1.1 纳米材料与纳米科技的基本概念	1
1.1.1 纳米材料的科学概念	1
1.1.2 纳米材料的主要特性及其物理本质	2
1.1.3 纳米技术及其简要发展历程	6
1.1.4 纳米材料的主要制备方法	7
1.1.5 纳米材料的应用	8
1.2 纳米科技——全球科技战略制高点	9
1.3 我国纳米科技与产业的发展水平	12
1.4 纳米科技为传统产业带来新希望	14
1.4.1 电子信息产业	14
1.4.2 生物医药产业	15
1.4.3 环保与能源产业	15
1.4.4 传统产业改造	15
第 2 章 新型建筑材料	19
2.1 新型建筑材料分类	19
2.2 新型建材的发展方向——绿色建材	20
2.2.1 绿色建筑材料及其发展	20
2.2.2 健康绿色建筑的基本要求	22
2.2.3 建筑材料是室内空气的重要污染源	23
2.3 建筑工程、建筑材料与环境保护	26
2.3.1 建筑工程造成的环境问题	26
2.3.2 环境对建筑物的影响	27
2.3.3 现代建筑、建筑材料与自然的协调	28
第 3 章 纳米复合建筑涂料	29
3.1 建筑涂料的基本组成	29
3.1.1 乳胶涂料的组分及作用	29

3.1.2	乳胶涂料的成膜机理	31
3.1.3	乳胶涂料的制造工艺	32
3.1.4	乳胶涂料的配方及性能	33
3.1.5	我国建筑涂料主要发展方向	38
3.2	几种重要的纳米材料	39
3.2.1	纳米碳酸钙粉体	39
3.2.2	纳米硅氧化物	42
3.2.3	纳米 TiO_2	48
3.2.4	纳米 ZnO	50
3.3	纳米材料的表面处理与分散	51
3.3.1	纳米粒子的分散技术	52
3.3.2	化学法改性分散技术	53
3.4	纳米材料改性有机颜料色浆	56
3.4.1	关于有机颜料	56
3.4.2	有机颜料色浆	58
3.4.3	纳米改性色浆	59
3.5	纳米材料在建筑涂料中的应用	61
3.5.1	纳米 TiO_2 在建筑涂料中的应用	62
3.5.2	纳米 SiO_2 在建筑涂料中的应用	64
3.5.3	纳米 CaCO_3 在建筑涂料中的应用	66
3.5.4	纳米 ZnO 在建筑涂料中的应用	68
第4章	纳米孔超级绝热材料	72
4.1	新型绝热材料及制品现状和发展趋势	72
4.1.1	国外新型绝热材料及制品工业世纪回顾	72
4.1.2	我国新型绝热材料及制品现状和发展趋势	74
4.2	热传递方式	76
4.2.1	热传递的三种基本形式	77
4.2.2	三种热传递的方式在绝热材料中的表现	78
4.3	纳米效应	79
4.3.1	零对流效应	79
4.3.2	无穷多遮热板效应	80
4.3.3	长路途效应	80
4.4	纳米孔超级绝热材料的制备	81

4.4.1	SiO ₂ 气凝胶的制备	81
4.4.2	含有 SiO ₂ 气凝胶的纳米孔超级绝热材料的制备	83
4.5	纳米孔超级绝热材料的性能与应用	87
4.5.1	纳米孔超级绝热材料的性能	87
4.5.2	纳米孔超级绝热材料的应用	92
第 5 章	纳米光催化技术及其在建材中的应用	96
5.1	半导体与纳米材料	97
5.1.1	系统研究纳米材料的性能、微结构和光谱光特征	98
5.1.2	开发和研制新的纳米材料	98
5.2	纳米半导体的特殊性质	101
5.2.1	光学特性	101
5.2.2	光催化特性	104
5.2.3	光电转换特性	105
5.2.4	电学特性	105
5.3	纳米光催化材料的发展及其基本原理	106
5.3.1	纳米光催化材料的发展历史	106
5.3.2	纳米光催化的基本原理	106
5.3.3	纳米光催化材料的应用研究领域	108
5.3.4	目前纳米半导体光催化技术存在的问题	110
5.4	二氧化钛的结构和特征	111
5.4.1	二氧化钛的基本结构	111
5.4.2	二氧化钛的物化性质	113
5.5	纳米二氧化钛的光催化原理及特点	114
5.5.1	光催化基本原理	114
5.5.2	影响光催化反应的因素	119
5.5.3	光催化技术特点和优势	122
5.6	纳米光催化材料的制备方法	125
5.6.1	二氧化钛粉体的制备	125
5.6.2	纳米粉体的干燥技术	127
5.6.3	二氧化钛薄膜的制备	128
5.7	纳米光催化技术在建材中的应用	130
5.7.1	纳米 TiO ₂ 在陶瓷方面的应用	131
5.7.2	纳米 TiO ₂ 在玻璃方面的应用	132

5.7.3 纳米 TiO_2 在其他建材中的应用	135
5.8 纳米光催化技术在建材中的应用展望	135
第6章 纳米材料在防水密封材料中的应用	137
6.1 防水密封材料	137
6.2 纳米材料在橡胶类防水材料中的应用	138
6.2.1 纳米粉体对橡胶体填充法的一般原理及性能	138
6.2.2 改性彩色防水橡胶卷材	140
6.2.3 运动场地材料	141
6.3 纳米材料改性橡胶密封胶带	141
第7章 纳米塑料	145
7.1 概述	145
7.2 纳米塑料的种类	147
7.2.1 金属和无机非金属纳米塑料	147
7.2.2 有机纳米塑料	151
7.3 纳米塑料制法和产品	152
7.3.1 纳米塑料制法	152
7.3.2 纳米塑料产品	153
7.3.3 纳米塑料的性能	154
7.4 纳米塑料的研究进展	162
7.4.1 插层复合法纳米塑料	162
7.4.2 纳米尼龙	166
7.4.3 纳米聚烯烃	167
7.4.4 纳米聚氯乙烯塑料	168
7.4.5 有机纳米塑料	172
7.4.6 金属纳米塑料	173
7.4.7 可工业化生产的纳米塑料	173
第8章 纳米抗菌材料及其应用	176
8.1 纳米抗菌材料的分类及研究现状	176
8.1.1 功能材料和纳米抗菌材料技术	176
8.1.2 纳米抗菌材料的概念与分类	176
8.1.3 纳米抗菌材料的特性	180
8.1.4 纳米抗菌材料的研究现状及意义	180
8.2 纳米抗菌材料的制备及机理探讨	182

8.2.1 纳米抗菌材料的制备方法	183
8.2.2 纳米抗菌材料制备的一般工艺	184
8.2.3 几种常用纳米抗菌剂的制备	185
8.2.4 纳米抗菌材料的抗菌机理	187
8.3 纳米抗菌材料的抗菌效果评价	188
8.3.1 影响纳米抗菌材料抗菌效果的因素	188
8.3.2 纳米抗菌材料抗菌效果的评价	191
8.4 纳米抗菌材料的应用	193
8.4.1 引言	193
8.4.2 纳米抗菌材料在塑料中的应用	195
8.4.3 纳米抗菌材料在化学建材中的应用	195
8.4.4 纳米抗菌材料在医学中的应用	196
8.4.5 纳米抗菌材料在纺织工业中的应用	198
8.4.6 纳米抗菌材料在陶瓷工业中的应用	198
第9章 纳米材料在混凝土材料中的应用	200
9.1 硅粉及其在混凝土中的应用	200
9.2 高性能混凝土	202
9.2.1 混凝土技术进入了高科技时代	202
9.2.2 高性能混凝土的组成	203
9.2.3 高性能混凝土的性能	203
9.3 硅粉在混凝土中的应用	204
9.3.1 硅粉的填充性及火山灰活性作用	204
9.3.2 硅粉对混凝土性能的影响	206
9.3.3 硅粉混凝土的耐久性	208
9.3.4 硅粉混凝土的微结构	210
9.4 关于硅粉混凝土的一些思考	210
附录 纳米材料产业现状与发展趋势	212
附录A 国外纳米材料产业现状与发展趋势	212
A.1 纳米材料是发达国家重点推进的战略产业	212
A.2 重点研究领域与力量分布	215
A.3 专利申请量与论文数量急剧增加	216
A.4 纳米材料产业初具规模	216
A.5 纳米材料市场发展前景	217

附录 B 我国纳米材料产业现状	217
B.1 我国纳米材料研发现状	217
B.2 我国纳米材料产业化现状	227
B.3 专利状况	232
B.4 “纳米热”现象透析	235
附录 C 我国纳米材料产业发展存在的差距和问题	236
C.1 与国际水平比较的差距	236
C.2 科研创新体系不健全	237
C.3 应用开发和产业化滞后	238
附录 D 加快我国纳米材料产业发展的对策措施	239
参考文献	242

第1章 纳米科技——我国高科技产业的希望

2000年初,时任美国总统克林顿先生在国会发表重要演讲,决定设立“美国国家纳米发展计划”(NNI计划),自那以后,世界各国纷纷开始加大对纳米科技的投入,中国也迅速开始了一场轰轰烈烈的“纳米科技”热,到2001年,全国已有专业从事纳米科技的企业500多家,各种打着纳米标记的产品也纷纷亮相,有许多科学家在大力宣传纳米科技,一大批企业家、投资家也在热情关注,然而同时又有许多科学工作者面对迅速膨胀的纳米热在呼吁“当心假纳米”、“纳米科技还是很遥远的事情”等,面对这样的现状,更多的人开始迷茫,不知所措。那么纳米科技到底是怎么一回事呢,让我们一起来客观地分析一下。

1.1 纳米材料与纳米科技的基本概念

1.1.1 纳米材料的科学概念

纳米(nm)是长度单位,1纳米是 10^{-9} 米(十亿分之一米),对宏观物质来说,纳米是一个很小的单位,比如,人的头发丝的直径一般为7000~8000nm,人体红细胞的直径一般为3000~5000nm,一般病毒的直径也在几十至几百纳米大小,金属的晶粒尺寸一般在微米量级;对于微观物质如原子、分子等以前用埃(Å)来表示,1埃相当于1个氢原子的直径,1纳米是10埃。

一般认为纳米材料应该包括两个基本条件:一是材料的特征尺寸在1~100nm之间,二是材料此时具有区别于常规尺寸材料的一些特殊物理化学特性。

根据概念中特征尺度的不同,纳米材料又可以分为以下几类:

① 纳米粉体材料:材料的三维尺度(粒径)都在1~100nm之间;

② 纳米薄膜（或层状）材料：材料有一维尺度（厚度）在1~100nm之间，包括由其构成的复合多层膜，还包括纳米片状材料以及由其构成的纳米层状结构材料（如天然蒙脱土材料等）；

③ 纳米线：材料在两维方向上处于纳米量级，而在长度方向上较长，如纳米碳管等；

④ 纳米块体（结构）材料：其晶粒或微观特征尺寸在1~100nm之间，如纳米晶金属或纳米复合材料等；

⑤ 纳米孔材料：具有孔径在1~100nm之间的多孔结构材料。

可以看到，在各种纳米材料的组成中都包括了它的组成单元——纳米微粒和这些组成单元之间的界面或它们的表面。因此，纳米材料和相关技术研究的内容和目标可分为如下几方面。

① 纳米材料制备科学技术的研究：目标是制备和合成各种纳米材料，包括纳米微粒的制备问题以及用它们进一步获得有各种预期结构的材料。

② 基本物理、化学性质的研究：包括研究纳米颗粒和纳米微区内的物性、纳米微粒的界面的作用以及纳米颗粒之间的相互作用；找出普遍的内在规律，建立有关的理论框架；发展纳米材料科学及相关的学科。

③ 开拓纳米材料的应用领域：包括利用纳米材料对传统材料及其相应的产品进行改性；发展新型纳米相及复合材料；发展量子力学原理性器件和纳米器件。提高高科技含量，增加市场的竞争力。

④ 相关技术的研究：纳米微区内的加工、生长技术和测试技术的研究。为纳米技术的应用提供有关材料方面的信息和依据，这包括零维、一维、二维和三维纳米结构元器件的加工、纳米尺寸范围的表面加工、超薄层（纳米尺度）及横向纳米结构的分析技术等。

1.1.2 纳米材料的主要特性及其物理本质

纳米材料与常规材料的区别不仅在于尺度的不同，最重要的是在于物理化学性能的变化，正是由于这些变化，为科学研究开辟了

一个崭新的领域，更为产品开发提供了新的手段和技术。这也是人们之所以重视纳米材料的根本原因。目前一般认为纳米材料具有表面效应、小尺寸效应和量子隧道效应等。

(1) 表面效应

表面效应是指纳米粒子的表面原子与总原子数之比随着纳米粒子尺寸的减小而大幅度增加，粒子的表面能及表面张力也随着增加，从而引起纳米粒子性质的变化。纳米粒子的表面原子所处的晶体场环境及结合能与内部原子有所不同，存在许多悬空键，并具有不饱和性质，因而极易与其他原子相结合而趋于稳定，所以，具有很高的化学活性。

球形颗粒的表面积与直径的平方成比例，其体积与直径的立方成正比，故其比表面（表面积/体积）与直径成反比，即随着颗粒直径变小，比表面积会显著增大。假设原子间距为 $3 \times 10^{-4} \mu\text{m}$ (0.3nm)，表面原子只占一层，粗略估算表面原子所占的比例如下表所示。

直径/nm	1	5	10	100
原子总数 N	30	4000	3000	3000000
表面原子所占比例/%	100	40	20	2

从上表可见，对直径大于 100nm 的颗粒，表面效应可忽略不计。当直径小于 10nm 时，其表面原子数激增，超微粒子的比表面积总和可达 $100\text{m}^2/\text{g}$ 。

超微粒子表面活性很高，利用表面活性的特点，金属超微粒子可望成为新一代高效催化剂及储氢材料，所以刚刚制备出的纳米金属超微粒子，如果不经过钝化处理在空气中会自燃。

(2) 小尺寸效应

当超微颗粒尺寸不断减小，在一定条件下，会引起材料宏观物理、化学性质上的变化，称为小尺寸效应。

(3) 宏观量子隧道效应

量子效应是指当粒子尺寸下降到某一值时，金属费米能级附近的电子能级由准连续变为离散现象，纳米半导体微粒存在不连续的被占据的最高分子轨道能级，并且存在未被占据的最低的分子轨道能级，同时，能隙变宽。由此导致的纳米微粒的催化、电磁、光学、热学和超导等微观性和宏观性质表现出与宏观块体材料显著不同的特点。

下面简单探究一下产生这些变化的物理本质，以便使我们清楚世界范围内产生“纳米热”的本质。材料达到纳米量级时在以下方面可能产生变化。

(1) 纳米材料中电子的强关联或相干性

体系的尺寸逐渐减少到纳米尺度时，电子之间的相互作用会得到加强。因为电子被严格地限制在一个很小的区域内，电子波函数受到材料的内表面的散射，而散射波和入射波的相互叠加，使得所有电子的波函数都相互关联在一起，成为强关联电子系统，而不能再把它们看成是彼此无关的自由电子，从而改变了这些纳米尺度材料的物性。

(2) 纳米材料中能级分裂和电子的变化

当尺度减少到纳米尺度时，原来的电子能级会发生进一步的分裂，使得体系所处的基态的性质也会相应发生变化，当然电子能级的分裂使得电子占据各能级也发生了变化。当电子被激发到高能级时，通过光辐射的途径返回低能态的概率也会发生相应的变化。这一变化可能使得量子辐射的强度也发生变化，或者说使某些谱线的强度加强。当然由于电子能级的分裂，相应的光谱线也会发生移动。

(3) 纳米材料中的激发态和激子过程

当电子被激发时，在原来的能级处会留下一空穴。电子-空穴之间的相互作用使得电子-空穴在一定的时间内重新复合。与此同时，电子或空穴也会在材料内部扩散。如果电子或空穴扩散到材料表面，被表面态所捕获的时间小于电子-空穴对的寿命时，那么不管是电子或是空穴将首先被表面捕获，而留下激发态的电子或是空穴，而保持相当高的浓度，由此，可以看到纳米尺度材料中的激发