

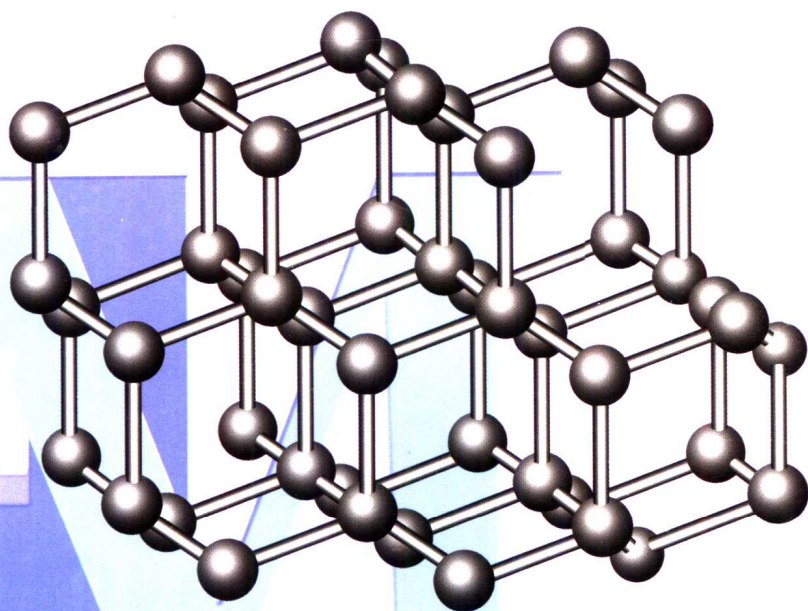
纳 米 材 料 改 性 技 术 丛 书

Nanometer Modifier for Materials

纳米改性剂

主编 张玉龙 高树理

副主编 李长德 齐贵亮 王喜梅



國防工業出版社

<http://www.ndip.cn>

纳米材料改性技术丛书

纳 米 改 性 剂

主编 张玉龙 高树理

副主编 李长德 齐贵亮 王喜梅

国防工业出版社

·北京·

内 容 简 介

本书全面系统地介绍了纳米改性剂的发展概况,层状纳米改性剂、刚性纳米碳酸钙改性剂、无机纳米粒子改性剂、碳纳米管改性剂、纳米纤维改性剂、光电材料纳米改性剂、磁性材料纳米改性剂、隐身材料纳米吸波改性剂等的性能、制备方法及应用。

本书可供从事纳米材料研究和塑料、橡胶、陶瓷、涂料等材料研究的工程技术人员阅读参考,也可作为高等院校相关专业的师生参考书。

图书在版编目(CIP)数据

纳米改性剂/张玉龙,高树理主编. —北京:国防工业出版社,2004.1

(纳米材料改性技术丛书)

ISBN 7-118-03263-8

I. 纳... II. ①张...②高... III. 纳米材料—改性剂 IV. TQ047.5

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 087785 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)

北京奥隆印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 787×960 1/16 印张 27¼ 524 千字

2004 年 1 月第 1 版 2004 年 1 月北京第 1 次印刷

印数:1—5000 册 定价:39.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

前 言

世纪之交出现的纳米技术是研究电子、原子和分子在 $0.1\text{nm} \sim 100\text{nm}$ 空间运动规律和特征,并按照人的意志操纵电子、原子和分子,制备人们所需要的具有特定功能特性的制品或材料的一门新兴高技术学科。纳米技术涵盖纳米电子、纳米机械和纳米材料等技术领域,如同 20 世纪七八十年代的微电子技术和计算机技术一样,纳米技术是 21 世纪崭新的高技术,对它的研究与应用必将带来新的技术革命。然而,目前尚可实现实用化的纳米技术仅有纳米材料改性常规材料的改性技术,所以,纳米改性剂可以说是当前纳米技术研究的核心技术。

为了促进纳米技术对现有材料性能改性的研究,在参照国内外大量文献资料的基础上,根据研究过程中积累的经验与教训,我们编写了《纳米改性剂》一书。书中主要介绍了代表层状粘土改性剂的蒙脱土改性剂、代表刚性粒子增韧剂的 CaCO_3 纳米改性剂、富勒烯杰出代表——碳纳米管、高性能光电材料改性用半导体纳米改性剂、可提高磁性材料性能的纳米改性剂和备受各国军方关注的隐身材料纳米改性剂等制备、性能和应用,并列举了大量应用实例供参考。

本书注重实用,由浅入深,图文并茂,语言通俗易懂,技术实用可行,可供从事纳米材料研究、塑料、橡胶、陶瓷、涂料、胶粘剂和功能材料研究、改性研究、加工和应用的技术人员、工人和有关教学人员参考。若此书能对我国纳米材料研究与应用发挥一定的作用,能对我国材料工业和产品制造业技术进步有一定的帮助,作者将感到无比的欣慰。

由于水平有限,文中错误在所难免,恳请读者予以批评指正。

作者

2003 年 6 月

目 录

第1章 概述	1
1.1 纳米改性剂的发展概况	1
1.2 纳米改性剂的技术原理	4
1.3 纳米改性剂的应用	14
1.4 进入实用推广阶段的纳米材料技术——二元协同的纳米 界面材料与应用方向	19
第2章 层状纳米粘土改性剂	21
2.1 纳米粘土	21
2.2 纳米粘土改性方法——插层改性法	25
2.3 纳米粘土插层改性复合材料的种类与结构	30
2.4 纳米粘土改性复合材料的性能	35
2.5 纳米粘土改性复合材料的应用前景	39
2.6 纳米粘土改性塑料与橡胶实例	39
第3章 刚性纳米碳酸钙(CaCO_3)改性剂	75
3.1 概述	75
3.2 纳米碳酸钙的制备	77
3.3 纳米碳酸钙的表面改性	79
3.4 纳米碳酸钙的性能	80
3.5 纳米碳酸钙的应用	81
3.6 改性效果	82
3.7 纳米 $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$ 复合粒子改性剂	84
3.8 纳米 CaCO_3 改性中的注意事项	88
3.9 纳米 CaCO_3 改性实例	91
第4章 无机纳米粒子改性剂	121

4.1	概述	121
4.2	纳米二氧化钛(TiO_2)改性剂	140
4.3	纳米 SiO_2 改性剂	166
4.4	纳米 ZnO 改性剂	203
4.5	其他纳米改性剂	211
第 5 章	碳纳米管改性剂	224
5.1	概述	224
5.2	碳纳米管的制备技术	227
5.3	碳纳米管(CNT)的结构与作用	242
5.4	碳纳米管的性能及改性应用	250
5.5	碳纳米管的研究进展	253
5.6	碳纳米管的应用	255
5.7	碳纳米管改性剂的改性实例	259
第 6 章	纳米纤维改性剂	276
6.1	概述	276
6.2	纳米碳纤维改性剂	280
6.3	纳米级聚丙烯腈碳纤维毡	289
6.4	纳米石墨纤维的储氢性能	294
6.5	纳米导电纤维及其在改性增强塑料中的应用	297
6.6	抗菌纳米纤维改性剂及其抗菌母料	300
第 7 章	光电材料纳米改性剂	306
7.1	概述	306
7.2	纳米半导体材料改性剂在聚合物基复合材料改性中的 应用	309
7.3	纳米导电改性剂	317
7.4	纳米半导体改性剂的应用——纳米超晶格热电材料的 制备	332
7.5	纳米发光材料改性剂	337
7.6	纳米荧光粉体改性剂	343

第 8 章 磁性材料纳米改性剂.....	348
8.1 纳米永磁改性剂	348
8.2 纳米磁性塑料	356
8.3 纳米晶双相复合永磁合金	359
8.4 铁系磁性纳米改性剂	373
8.5 铁磁性纳米 Co 改性剂	375
8.6 纳米磁性材料的应用前景	378
8.7 纳米磁性材料的研究进展	382
第 9 章 隐身材料纳米吸波改性剂.....	387
9.1 概述	387
9.2 纳米改性吸波材料	391
9.3 纳米隐身材料	407
9.4 隐身技术与隐身武器装备的发展	417
主要参考文献.....	425

第 1 章 概 述

纳米技术是世纪之交出现的一种高新技术,主要是研究原子、电子和分子在 $0.1\text{nm}\sim 100\text{nm}$ 空间运动的规律与特点,并按照人的意志直接操作单个原子或分子,研究人们所需要的、具有特定功能或材料的一门新兴学科。纳米技术主要包括纳米电子、纳米机械、纳米加工、纳米测量和纳米材料等科学领域。然而,目前能实现的只有纳米材料的改性技术。

纳米改性剂是指颗粒尺寸在纳米量级($1\text{nm}\sim 100\text{nm}$)的超细材料,它的尺寸大于原子簇而小于通常的微粉,处在原子簇和宏观物体交界的过渡区域。纳米改性剂科学是凝聚态物理、胶体化学、配位化学、化学反应动力学、表面、界面等学科的交叉学科,是现代材料科学的重要组成部分。纳米改性剂在结构、光电和化学性质等方面的诱人特征,引起材料学家的浓厚兴趣,使之成为材料科学领域研究的热点。纳米改性剂对新材料的设计与发展以及人们对固体材料本质结构性能的认识都具有十分重要的价值,科学家们把这种材料誉为“21 世纪最有前途的材料”。

1.1 纳米改性剂的发展概况

数百万年前,大自然就已制造出优异的纳米复合材料,诸如骨骼、珠母贝壳等。但是,直到最近的 10 年,科学家们才开始认识到,并探索纳米改性剂在各方面的应用。

人工制备纳米改性剂的历史可以追溯到 1000 多年前。我国古代利用燃烧蜡烛的烟雾制成炭黑作为墨的原料以及用于着色的染料,这可能就是最早的纳米颗粒材料;我国古代铜镜表面的防锈层,经检验证实为纳米氧化锡颗粒构成的一层薄膜,这大概是最早的纳米薄膜材料。但当时人们并不知道这是由人的肉眼根本看不到的纳米尺度小颗粒构成的新材料。

人们自觉地把纳米相材料作为研究对象始于 20 世纪 50 年代,德国的 Kanzig 观察到了 BaTiO_3 中的极性微区,尺寸在 $10\text{nm}\sim 100\text{nm}$ 之间。后来苏联的 G.A.Smolensky 假设复合钙钛矿铁电体中的介电弥散是由于存在 Kanzig 微区导致成分不均引起的。从这种意义上说,纳米相结构早就在铁电陶瓷中存在,并对电性能产生影响,只是当时人们对此还缺乏足够认识。

20 世纪 60 年代,著名的物理学家诺贝尔物理奖获得者 Richard Feynman 首次提出人工合成纳米粒子的设想;日本的 Ryoyo Kubo 在对金属纳米粒子研究的基础上提出了纳米久保效应;德国的 Gleiter 和美国的 R.W.Sigel 等人对纳米粒子的制备和结构与性能作了研究;1968 年,瑞士的 Veprek 小组利用化学传输法,在氢等离子体气氛中,制备出将纳米硅晶粒子镶嵌于非晶态硅氢网络中的复合薄膜。20 世纪 80 年代初,人们对纳米微粒结构、形态和特性进行了比较系统的研究,而且用于描述金属微米面附近电子能级状态的久保理论日趋完善,在用量子尺寸效应解释超微粒子的某些特性方面取得了成功。

纳米改性剂作为新材料类别的概念直到 1984 年由德国 Gleiter 教授提出。Gleiter 教授用惰性气体蒸发原位加压法,制备出具有清洁界面的纳米晶体钨、铜、铁等。1967 年美国阿贡实验室的 Sigel 博士也用同样的方法制备出纳米氧化钛多晶体。到目前为止,已用这种方法制备的纳米改性剂达上百种。

用纳米改性剂与其他基体材料(如树脂、橡胶、陶瓷和金属)制成的纳米复合材料概念,于 1988 年以后逐渐被人们所接受。由于纳米复合材料种类繁多和纳米相复合粒子所具备的独特性能,一经形成即被世界各国所关注,并看好其广泛的应用前景。这一研究中又以日、美、德等国开展的研究比较深入、系统和先进。美国的 Academic 出版社出版了《纳米结构材料与技术手册》一书,五卷近 2000 万字。概括了世界发达国家对纳米材料研究与应用的成果。总的说来,目前纳米复合材料可分为三类:①0—0 复合型,即不同成分、不同相或不同种类的纳米粒子复合而成的纳米固体材料,这种材料通常采用原位压块相转变等方法实现,结构具有纳米非均匀性,也称为聚集型;②0—3 复合型,即纳米粒子分散在常规三维固体中,另外,介孔固体亦可作为复合母体通过物理或化学方法将纳米粒子填充在介孔中,形成介孔复合的纳米复合材料;③0—2 复合型,即把纳米粒子分散到二维的薄膜材料中,它又可分为均匀弥散和非均匀弥散两类,称为纳米复合薄膜材料。有时也把不同材质构成的多层膜如超晶格也称为纳米复合薄膜材料。纳米塑料则属于第二类纳米复合材料之列。这三种纳米复合材料代表了纳米材料技术的三个发展阶段。

第一阶段(20 世纪 90 年代之前)主要是在实验室探索用各种手段制备各种材料的纳米颗粒粉体,合成块体(包括薄膜),研究评估表征的方法,探索纳米材料不同于常规材料的特殊性能,研究的对象一般局限于单一材料和单相材料(又称为纳米晶或纳米相材料);第二阶段(1994 年前)研究的重点是如何利用纳米材料已挖掘出来的奇特物理、化学和力学性能,设计纳米复合材料(如纳米塑料等),通常将纳米粒子与纳米粒子的复合称为 0—0 复合,纳米粒子与常规块状材料复合称为 0—3 复合材料,用纳米材料制备的薄膜称为 0—2 复合材料;第三阶段(从 1994 至今)研究的重点是纳米组装体系、人工组装合成纳米结构材料(又称为纳米尺度图案材料)。这种纳米材料内涵是以纳米颗粒及其所组成的纳米丝和管为基本单元

在一维、二维和三维空间组装排列成具有纳米结构的体系,其中包括纳米阵列体系、介孔组装体系和薄膜嵌镶体系。

自 20 世纪 80 年代初纳米技术概念形成以来,世界各国先后对这一材料技术给予极大的关注,纷纷将这一先进的材料技术列入近期高新技术开发项目。如美国的“星球大战”计划、西欧的“尤里卡”计划、日本的创造科学技术推进事业和中国的“863 规划”及“九五计划”均将纳米材料技术研究列为重点项目。最近我国为推动纳米技术的发展,又成立了国家纳米技术研究指导委员会。

美国自 1991 年开始,把纳米技术列入了“政府关键技术”、“2005 年战略技术”。日本在 6 年前实施了为期 10 年、耗资 2.25 亿美元的纳米技术研究开发计划。德国在 1993 年提出了今后 10 年重点发展的 9 个领域关键技术,其中 4 个领域涉及纳米技术。欧洲联盟委员会在 1995 年发表的一份研究报告则预测,今后 10 年内,纳米技术的开发将成为仅次于芯片制造的世界第二大制造业。

美国 FJND/SVP 研究机构指出:任何一个经营基础材料的美国企业,如果现在还不采取积极措施投入超细粉末(纳米级)材料研究开发应用,则在今后 5 年内势必处于竞争劣势地位。

1992 年,在美国举行了几个有关纳米材料研究与应用的国际会议。如美国试验材料协会(ASTM)举办的《1992 年春季和秋季会议》,讨论了纳米相态和纳米晶态结构,纳米相态和纳米共混物,超微粉微观结构和降解行为;《NATO/AST 年会》;《第一届国际纳米结构会议》;《纳米相态讨论会》等。1992 年起,《纳米结构物质(Nanostructured Material)》杂志在美国创刊发行。

1994 年 10 月,第二届国际纳米材料会议在德国举行。这标志着纳米材料已成为材料科学、凝聚态、物理化学等领域的焦点。有关方面的研究与开发在世界范围内迅速展开,如美国、日本、德国、俄罗斯、英国、法国、乌克兰、中国等。

1999 年 5 月,美国陆军先进材料试验室和单兵装甲防护试验室召开了有军方、科研院所、政府部门和企业代表参加的《纳米材料用于装甲防护的可行性研讨会》。会上将纳米改性剂技术作为提高现役装甲防护材料性能的核心技术来研究。

我国在纳米改性剂技术研究方面尽管起步较晚,但目前在理论研究和材料技术研究等方面已基本赶上世界工业发达国家的水平,具备了一定的开发优势。特别是在纳米改性剂应用研究领域,如用纳米改性剂技术改性塑料、橡胶、胶粘剂、密封剂、涂料、聚合物基复合材料、陶瓷、电子封装材料以及精细化工产品等方面处于领先地位。这就为诸多行业产品提高档次水平、升级换代奠定了坚实的技术基础。

最近我国在纳米改性剂技术方面取得了七项重大研究成果:①合成了大面积定向碳纳米管阵列;②制备出超长的碳纳米管;③制备出氮化镓纳米棒;④研制出硅衬底上的碳纳米管阵列;⑤研制出准一维纳米丝和纳米电缆;⑥用苯热法制备出

纳米氮化镓微晶;⑦用催化热解法制备出纳米金刚石。

德国科学技术部对纳米改性剂技术未来市场的潜力分析和预测认为,2000年以后,纳米材料结构器件市场容量约 6375 亿美元,纳米材料薄膜器件市场容量为 340 亿美元,纳米粉体、纳米复合陶瓷及其他复合材料市场容量为 5457 亿美元,纳米超精度加工技术市场容量 238 亿美元,纳米材料的评价技术测量手段市场容量为 27.2 亿美元。市场的突破口很可能在信息、通信、微电子、环境、医药、军事等领域。这样大的市场前景,这样大的经济效益,理所当然会引起各国的重视。

1.2 纳米改性剂的技术原理

纳米改性剂特别是纳米粒子的尺寸范围通常是 $1\text{nm}\sim 100\text{nm}$ 。当粒子尺寸减小到纳米级的某一尺寸(其值近似于或小于某一物性的临界尺寸),则材料的这一物理性质会发生突变,与同组分的常规材料的性能完全不同,且同类材料的不同性能也有不同的临界尺寸,对同一性能,不同材料相应的临界尺寸也有差异,所以纳米级材料性能表现出强烈的尺寸依赖性。

1.2.1 纳米改性剂(粒子)结构

纳米粒子按成分分可以是金属,也可以是非金属,包括无机物和有机高分子等;按相结构分可以是单相,也可以是多相;根据原子排列的对称性和有序程度分,有晶态、非晶态、准晶态。纳米粒子的形状及其表面形貌也多种多样,其表面上可观察到原子台阶。纳米级材料(粒子)尺寸小,比表面积大,位于表面上的原子占相当大的比例。因此,一方面纳米级材料(粒子)表现为具有壳层结构,其表面层结构不同于内部完整的结构(包括键态、电子态、配位数等);另一方面纳米级材料(粒子)的体相结构也受到尺寸制约,而不同于常规材料的结构,且其结构还与制备方法有关。从原子间相互作用来考虑,构成材料的化学结合力主要有四种:范德华力、共价键、金属键和离子键。由于材料的结合力性质与原子间距有关,而纳米级材料(粒子)内部的原子间距与相应的常规材料不同,其结合力性质也就相应地发生变化,表现出尺寸依赖性。具有闭壳层电子结构的金属,如Ⅱ主族的Ca、Mg等,其纳米级材料(粒子)内部的原子间距比常规块材的要大,相应地结合力性质从金属键向范德华力转变;而其他具有开壳层电子结构的金属如Cu、Al等,则表现出不同的变化趋势,粒子尺寸变小,原子间距也变小,而结合力性质向共价键和离子键转变;常规的Si、Ge等材料是典型的共价键型材料,而其纳米级材料(粒子)表现出金属键的性质;常规的离子键材料,如金属卤化物等,其纳米级材料(粒子)带有共价键的性质,且主要是由于表面原子的贡献。由此可见,几乎所有的纳米级材料

(粒子)都部分地失去了其常规的化学结合力性质,表现出混杂性,这已经被许多理论和实验[红外光谱(IR)、核磁共振波谱(NMR)及 X 射线光电子能谱(XPS)等]证实。

1.2.2 纳米改性剂(粒子)的特征

1.2.2.1 综合效应

当材料的尺寸进入纳米量级时,材料就具有其原先材料所不具备的三大效应。

1. 体积效应

体积效应又称小尺寸效应。当纳米粒子的尺寸与传导电子的德布罗意波长以及超导态的相干波长等物理尺寸相当或更小时,其周期性的边界条件将被破坏,光吸收、电磁、化学活性、催化等性质和普通材料相比发生很大变化,这就是纳米粒子的体积效应。纳米粒子的体积效应不仅大大扩充了材料的物理、化学特性范围,而且为实用化拓宽了新的领域。例如,纳米尺度的强磁性颗粒可制成磁性信用卡;纳米材料的熔点远低于其原先材料的熔点,这为粉末冶金提供了新工艺;利用等离子共振频率随颗粒尺寸变化的性质,制造具有一定频宽的微波吸收纳米材料,用于电磁波的屏蔽等。

2. 表面(或界面)效应

表面(或界面)效应是指纳米粒子表面原子与总原子数之比,随粒径的变小而急剧增大后所引起的性质上的变化。表 1-1 给出了纳米粒子尺寸与表面原子数的关系。

表 1-1 纳米粒子尺寸与表面原子数的关系

粒子半径/nm	原子数/个	表面原子所占比例/%
20	2.5×10^5	10
10	3.0×10^4	20
2	2.5×10^2	80
1	30	90

从表 1-1 可以看出,随着粒子半径的减小,表面原子数迅速增加。这是由于粒径减少,表面积急剧变大所致。由于表面原子数的增加,表面原子周围缺少相邻的原子,具有不饱和性质,大大增强了纳米粒子的化学活性,使其在催化、吸附等方面具有常规材料无法比拟的优越性。纳米粒子优异的催化性能已在光催化降解污染物、光催化有机合成等方面有了实际应用价值。

3. 宏观量子隧道效应

微观粒子具有贯穿势垒的能力称为隧道效应。纳米粒子的磁化强度等也具有

隧道效应,它们可以穿越宏观系统的势垒而产生变化,这被称为纳米粒子的宏观量子隧道效应。它的研究对基础研究及实际应用都具有重要意义。它限制了磁盘等信息存储的极限,确定了现代微电子器件进一步微型化的极限。

1.2.2.2 纳米改性剂(粒子)的表面特性

对于纳米改性剂的研究是从金属粉末、催化剂、陶瓷等领域开始的。它具有良好的特性,如低密度、低流动速率、高吸气性、高混合性、弱压缩性等。这些特性都与其表面的性质有关。

1. 物理性质

纳米改性剂是指平均粒径在 100nm 以下的粒子。按习惯,超细粉(20nm~100nm)、超微细粉(~20nm)均可统称超微粉、超微颗粒。表征纳米粒子的另一个标准是比表面积 S_w ,它与粒径的关系见式(1-1)和表 1-2。

$$S_w = \frac{K}{\rho \cdot D} \quad (1-1)$$

式中 S_w ——粒子的比表面积(m^2/g);

D ——平均粒径(nm);

ρ ——理论密度(g/cm^3);

K ——常数,对于球形、立方体粒子, $K=6$ 。

表 1-2 平均粒径 D 与比表面积 S_w 关系

项 目		$S_w/(\text{m}^2/\text{g})$					
D/nm	100	24~26	18~19	12~25	10~11	7	4
	60	48~52	36~38	24~50	20~22	14	8
	10	240~260	180~190	120~250	100~110	70	40
$\rho/(\text{g}/\text{cm}^3)$		2.3~2.5	3.3~3.4	4~4.9	5.4~5.7	8.3	15.3
举 例		B_4CBN	Si_3N_4 SiC MgO AlN	Al_2O_3 TiO_2 TiB_2	TiN Y_2O_3	NbN	WC

比表面积是纳米粒子重要的性质之一,其主要特征与纳米粒子表面结构有关。由于纳米结构与粒子表面结构有关,也就是说纳米结构在粒子表面产生了原子表面层。假设粒子表面层厚度为 0.5nm~1.0nm(约 2 个~4 个原子宽),表面层内原子所占比例与粒子粒径关系见图 1-1。

采用透射电子显微镜(TEM)、X 射线衍射(XRD)、罗曼光谱(Raman)散射证明,粒子表面层内并非“气体状”自由结构层,而是与粒子粒径、制备方法相联系的高度对称、低密度的不稳定结构层。

2. 物化性质

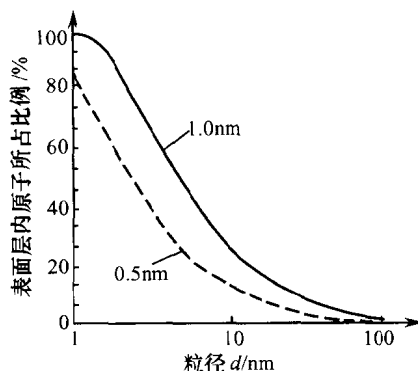
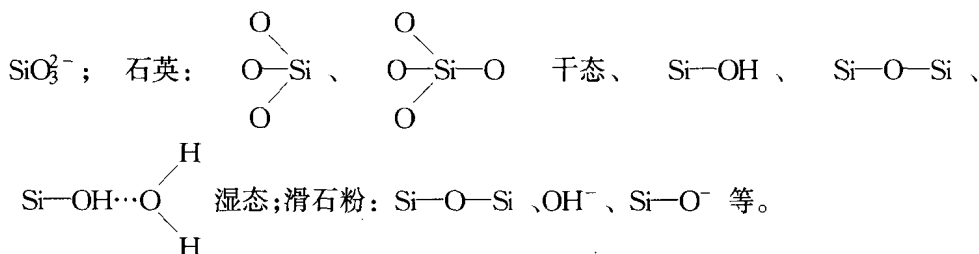


图 1-1 粒径与粒子表面层内原子所占比例关系

纳米材料比表面积大,表面能高,吸附作用很强,难以均匀分散,特别是物理法制备的粒子,机械能转变为粒子表面能,容易产生集聚。

纳米粒子表面层内,往往含有官能团,如碳酸钙: Ca^{2+} 、 CO_3^{2-} ; 硅灰石: Ca^{2+} 、



这些表面层内官能团带有电荷,决定了粒子表面电性。而电荷类型及大小将影响粒子之间的作用。粒子之间的静电作用,可以用 Deriapien-Landau-Verway-Overbeek 提出的 DLVO 理论来说明。当两个带电粒子靠近时,粒子之间由于电荷作用产生静电力,同时还存在范德华力作用。粒子间相互作用的总位能 V 为

$$V = V_r + V_a \quad (1-2)$$

式中 V_r ——排斥力位能;

V_a ——引力位能。

对排斥力位能 V_r , E.J.W. Verway 和 J.T.G. Overbeek 提出计算公式

$$V_r = \frac{\epsilon \cdot D^2 \cdot \psi_0^2}{r} \quad (1-3)$$

式中 ϵ ——介质的介电常数;

ψ ——粒子的表面位能;

r ——粒子的间距;

D ——粒子的半径。

对于两个半径为 D 的球形粒子,其引力位能 V_a 可用 Hamaker 提出的计算公式

$$V_a = - \frac{A \cdot D}{12} \cdot \frac{1}{H_0} \quad (1-4)$$

式中 H_0 ——粒子间的最短距离,其值可用 $H_0 = 2r - D$ 来求得;

A ——Hamaker 常数,数值为 $10^{-19}\text{J} \sim 10^{-21}\text{J}$ 。

当其他条件一定,由式(1-3)可知,排斥力位能 V_r 与粒子的半径 D 平方成正比;由式(1-4)可知,引力位能 V_a 与粒子的半径 D 成正比。当粒子的半径 D 减小,排斥力位能 V_r 减少的幅度远大于引力位能 V_a 减小的幅度,因此粒子间总位能 V 表现为引力位能,粒子间相互作用表现为引力,容易凝集成团,纳米材料熔点下降,其下降值 ΔT_e 用下式计算

$$\Delta T_e = E/R \ln X_e - S \quad (1-5)$$

式中 E ——过剩的表面能;

S ——熔融熵;

R ——气体常数;

X_e ——最大熔融浓度。

对过剩表面能 E ,可用下式计算

$$E = 3V\sigma R \quad (1-6)$$

式中 V ——摩尔体积;

σ ——粒子的表面能。

式(1-5)仅适用于粒径在 $10\text{nm} \sim 20\text{nm}$ 的粒子。

1.2.2.3 纳米改性剂内在特性

如上所述,正是由于小颗粒尺寸进入纳米量级后,其结构和原子间相互作用发生了上述变化。一方面尺寸的减小会导致材料周期性边界条件的破坏,以及材料的电子能级或能带结构的尺寸依赖性;另一方面粒子表面原子比例的增大,导致表面能和活性的增大,从而产生了小尺寸效应、表面或界面效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应等,在化学、物理(热、光、电磁等)性质方面表现出特异性。

化学性质方面,例如,金属纳米粒子在空气中易氧化,甚至燃烧,而纳米粒子对催化反应的意义尤为重要。纳米粒子不仅可具有常规材料所没有的催化性能,且可以有特征反应,在提高催化反应效率、优化反应路径、提高反应速度和定角度等方面,提供了新的途径。这是由于纳米粒子比表面积大,活性位置增加,且其电子

结构随尺寸的变化会导致其催化选择性发生变化的缘故所致。

物理性能方面,由于纳米粒子尺寸小,表面能高,其熔点、开始烧结温度和晶化温度比常规粉体低;尺寸小于某一临界尺寸后,材料的电阻会发生突变,例如,金属会变为非导体,且材料的电阻温度系数及电阻与温度系数的线性关系也发生变化;铁磁性材料粒子的尺寸减小至单畴态时,通常呈现高的矫顽力,进一步减小尺寸,则受热扰动影响,表现为超顺磁性。而纳米粒子的光学性能由于受量子尺寸效应和表面效应的影响,其变化尤为显著。对光吸收性能,一方面由于能隙变宽而导致纳米粒子的吸收带与常规材料相比普遍“蓝移”,但对表面修饰后的纳米粒子还要考虑介电局域效应的影响(通常导致吸收带“红移”),实际的频移由两种作用的相对大小决定,而对纳米金属粒子,其等离子共振频率发生位移,且半高宽随粒子尺寸的减小而增大;另一方面,由于纳米粒子具有大的比表面积,不饱和键和“悬挂键”增多,存在一个较宽的键振动模的分布,导致吸收的频带较宽。对光发射性能,纳米粒子出现常规材料没有的新的发光现象,且发光谱受其束缚的电荷载体的影响很大。纳米半导体粒子的光电性能也有特异性,不仅具有优异的光电催化活性,即粒子有更强的还原及氧化能力,更高的催化活性,且光电催化选择性与粒径有关,而且具有优异的光电转换特性。

以上所述基本上是考虑均相纳米粒子,复相纳米粒子又产生了许多新的性能,例如具有双层结构的纳米粒子 CdSe-ZnO 等,其电子运动行为、能级结构的变化导致粒子的光学性能、光电催化性能等的改变。表面修饰的纳米粒子实际也属于复相粒子,就要考虑介电局域等效应的影响。

1.2.2.4 纳米塑料的结构与性能

由于纳米塑料有着单一材料所不具备的可变结构参数(复合度、联结型、对称性、标度、周期性等),改变这些参数可以在很宽的范围内大幅度地改变纳米塑料的物理性质;且纳米塑料的各组元间存在协同作用而产生多种复合效应,所以,纳米塑料的性能不仅与纳米粒子的结构性能有关,还与纳米粒子的聚集结构和其协同性能、高聚物基体的结构性能、粒子与基体的界面结构性能及加工复合工艺等有关。

通过调控纳米塑料的可变结构参数,利用其复合效应可以使材料获得最佳的整体性能。在化学性能方面,主要表现出优良的催化性能:纳米粒子负载在高分子衬底上,既发挥了纳米粒子的特异催化性,又保证了其催化稳定性(聚合物基体阻止纳米粒子团聚)。在力学性能方面,纳米粒子的加入能极大地改善材料的力学性能:日本丰田中央研究院和宇部研究所、中国科学院化学研究所等在纳米粘土/尼龙6方面做了大量工作,发现该材料具有高强度、高模量、高热变形温度等优异性能。在物理功能方面,一方面由于纳米粒子自身的量子尺寸效应和界面效应,另一方面由于纳米粒子之间的相互作用及粒子与高分子基体的相互作用,造成纳米/尼

龙在声、光、电、磁、介电等功能领域与常规材料有所不同。纳米金属粒子与纳米塑料的导电渗滤阈值比常规材料的要小,纳米 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 ZnO 等半导体纳米粒子加入树脂中可获得良好的静电屏蔽性,而且可以改变材料的颜色;纳米粒子加入高分子基体中能较自由地控制复合体系的折射率,并提高三阶非线性系数;纳米氧化物粒子与高聚物复合具有良好的微波吸收性能;纳米 Al_2O_3 粒子与橡胶复合可以提高橡胶的介电性和耐磨性;当高分子基体本身具有功能效应时,纳米粒子与之耦合又能产生新的性能,如纳米粒子 TiO_2 、 WO_3 等与聚苯胺的复合材料具有光致变色性,在半导体高分子 MEH—PPV 中复合进 TiO_2 纳米粒子, TiO_2 纳米粒子体系能通过散射放大发射光,成为窄光谱的固体高分子激光二极管等等。而 0—3(或 2)型纳米塑料的物理功能效应,即活性组元是标度在纳米尺度的微粒,它的效应对材料的主体性能起主要作用,因此着重研究纳米粒子的聚集结构和其协同性能等对材料性能的影响,以及纳米粒子聚集结构的形成机制。

1. 纳米粒子的聚集结构特性

纳米粒子的聚集结构描述的是纳米粒子在树脂基体中的分散分布形态,它与粒子的表面性质、基体性能及树脂的加工工艺和复合方式等因素有关,直接决定着粒子的协同效应。在树脂基体中,纳米粒子可以是有序分布,通常指其位置的分布具有长程周期性(一维、二维或三维有序,以及复式多模有序),也可以是无序分布。用来描述其结构特性的常用参数有几何参数,包括粒径分布、粒间距和拓扑参数等。它们可能有确定的值,也可能用某一分布函数描述,给出一个统计平均值,这与纳米粒子与高聚物的复合方式和加工工艺等有关。但在无序分布中,存在一类聚集结构。采用上述结构参数常常无法完全反映出其特征,就是分形结构。分形是描述无规体系结构特性的一种理论,分为线性分形和非线性分形两大类。线性分形结构在一定尺度范围内具有自相似性和标度不变性,没有特征长度,常用分形维数来定量的描述,它又可分为有规分形和无规分形。非线性分形可以分为自仿射分形、自反演分形和非平方分形,对结构的描述用多重维数来表征。分形揭示了一大类无规体系的内在规律性——标度不变性,这在材料体系中是普遍存在的,与复合材料通常是在远离热力学平衡态的非线性过程中形成的体系有关,可以用相关函数来区分分形结构和真正的无序结构。在实际体系中,仅用一个分形维数来描述其复杂的结构常常是不够的,要引入多重分形。

2. 纳米粒子体系的协同特性

纳米粒子在基体中的聚集结构不同(包括有序性、对称性、粒径分布及粒间距分布函数、分形维数等方面),它的协同性能也不一样。

对有序的纳米粒子聚集(分散)结构,粒子在基体中的位置构成一种超结构,有长程周期性。通过控制这种结构上的周期特征对材料的谐振和干涉效应影响很大。而改变粒子体系的对称性能可调节材料的物理性能,如粒子分散在与之折射