

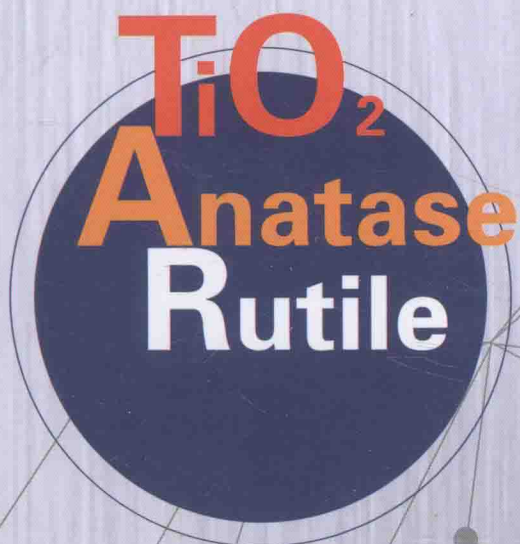
Nami eryanghuatai de shengchan yu yingyong

NANO TITANIUM DIOXIDE

纳米二氧化钛

的生产与应用

王 杏 魏唯濂 魏绍东◎著



贵州出版集团
Guizhou Publishing Group
贵州科技出版社

Nami eryanghuatai de shengchan yu yingyong

NANO TITANIUM DIOXIDE

纳米二氧化钛

的生产与应用

王 杏 魏唯濂 魏绍东◎著

TiO_2
Anatase
Rutile



贵州出版集团
Guizhou Publishing Group
贵州科技出版社

图书在版编目(CIP)数据

纳米二氧化钛的生产与应用 / 王杏, 魏唯濂, 魏绍东著. ——贵阳: 贵州科技出版社, 2014. 7
ISBN 978 - 7 - 5532 - 0240 - 2

I. ①纳… II. ①王… ②魏… ③魏… III. ①二氧化钛 - 纳米材料 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 125194 号

出版发行	贵州出版集团 贵州科技出版社
地 址	贵阳市中华北路 289 号(邮政编码:550004)
网 址	http://www.gzstph.com http://www.gzkj.com.cn
经 销	全国各地新华书店
印 刷	贵阳科海印务有限公司
版 次	2014 年 7 月第 1 版
印 次	2014 年 7 月第 1 次
字 数	270 千字
印 张	11
开 本	787 mm × 1 092 mm 1/16
书 号	ISBN 978 - 7 - 5532 - 0240 - 2
定 价	27.00 元

前 言

二氧化钛(英文名称为 titanium dioxide 或 titania)俗称钛白粉,分子式为 TiO_2 ,具有无毒、最佳的不透明性、最佳白度和光亮度,以及很好的化学稳定性、耐候性、着色力、遮盖力等十分卓越的物理、化学、光学和颜料性能,因此被广泛应用于涂料、塑料、造纸等工业,已成为世界无机化工产品中三种最大销售值商品之一,仅次于合成氨和磷酸。近年来,国外在大力开发二氧化钛的新应用领域,如环保脱销催化剂(或环保脱销催化剂载体)、二氧化钛溶胶无机粘合剂、吸附剂、紫外线吸收剂、钛纤维、纳米二氧化钛、光催化剂二氧化钛等。二氧化钛有如此众多与国民经济发展息息相关的用途,因此二氧化钛消费量的多寡,可以衡量一个国家经济发展和人民生活水平的高低。

纳米二氧化钛,亦称纳米钛白粉。从尺寸大小来说,通常产生物理、化学性质显著变化的细小微粒的尺寸在 100 nm 以下,其外观为白色疏松粉末,具有抗紫外线、抗菌、自洁净、抗老化等功效,可用于化妆品、功能纤维、塑料、油墨、涂料、油漆、精细陶瓷等领域。我国的科学工作者对纳米二氧化钛的制备工艺进行了很多的研究工作,取得了显著的成就,但工业化生产和产品应用与国外相比仍存在着较大的差距。以硫酸法二氧化钛生产过程中的中间产品硫酸氧钛为原料制备纳米二氧化钛粉体,具有原料来源广泛、价格便宜、工艺简单、利于工业化生产等优点,是大规模低成本制备纳米二氧化钛粉体的重要途径。

《纳米二氧化钛的生产与应用》一书,为人们了解纳米二氧化钛这一实用的新型材料提供了很好的帮助。本书从纳米二氧化钛晶体结构和光催化原理入手,对纳米二氧化钛的生产现状进行了介绍,对采用各种原料制备纳米二氧化钛的方法进行了比较,并对工业生产纳米二氧化钛的方法进行了介绍,详细介绍了纳米二氧化钛在涂料、塑料、功能纺织品、化妆品和光催化等领域的应用。

在本书的写作过程中,得到了国家化工行业生产力促进中心钛白分中心毕胜主任、东华工程科技股份有限公司(原化工部第三设计院)和贵州东华工程股份有限公司的领导和专家的大力支持,在此谨表示衷心的感谢。

由于作者水平有限,不足之处在所难免,敬请读者多加批评指正。

著 者
2014 年 5 月

第一章 绪 论	(1)
第一节 纳米的基本概念	(1)
一、纳米的基本概念及内涵	(1)
二、纳米材料概述及其分类	(3)
三、纳米材料制备技术发展的三个阶段	(3)
第二节 纳米材料术语	(3)
一、分 类	(3)
二、纳米材料术语的定义	(4)
第三节 纳米微粒	(8)
一、微粒的分类	(8)
二、微粒的粒径	(9)
三、微粒的粒径分布	(10)
第四节 纳米材料的基本特性	(11)
一、表面效应	(11)
二、小尺寸效应	(11)
三、量子尺寸效应	(12)
四、宏观量子隧道效应	(13)
五、介电限域效应	(13)
第五节 纳米技术的应用及其前景	(14)
一、纳米技术在陶瓷领域方面的应用	(14)
二、纳米技术在微电子学上的应用	(14)
三、纳米技术在生物工程上的应用	(15)
四、纳米技术在光电领域的应用	(16)
五、纳米技术在化工领域的应用	(16)
六、纳米技术在医学上的应用	(18)
七、纳米技术在分子组装方面的应用	(18)
八、纳米技术在其他方面的应用	(19)

第二章 二氧化钛和纳米二氧化钛	(20)
第一节 二氧化钛的结构	(20)
第二节 二氧化钛的应用	(23)
一、颜料级二氧化钛的应用	(23)
二、非颜料级二氧化钛的应用	(25)
第三节 国内外二氧化钛市场概况及需求	(26)
一、国外二氧化钛市场概况及需求	(26)
二、国内二氧化钛市场概况及消费构成	(27)
第四节 硫酸法与氯化法生产工艺比较	(29)
一、原料路线的选择	(30)
二、硫酸法二氧化钛生产流程	(36)
三、氯化法二氧化钛生产工艺	(39)
第五节 纳米二氧化钛光催化反应机理	(41)
一、纳米二氧化钛的性质	(41)
二、纳米二氧化钛的光催化机理	(41)
三、纳米二氧化钛光催化降解的影响因素	(43)
四、纳米二氧化钛光催化剂的掺杂改性	(46)
第六节 二氧化钛的生物学效应	(46)
一、纳米二氧化钛的特性	(46)
二、纳米二氧化钛的生物毒性	(46)
三、生物效应机制探索	(48)
第七节 纳米材料标准化	(49)
一、《纳米材料术语》GB/T19619—2004	(49)
二、《纳米粉末粒度分布的测定——X 射线小角散射法》GB/T 13321—2004	(50)
三、《气体吸附 BET 法测定固态物质比表面积》GB/T 19587—2004	(50)
四、《纳米镍粉》GB/T 19588—2004	(51)
五、《超微细碳酸钙》GB/T 19590—2004	(51)
六、《纳米氧化锌》GB/T 19589—2004	(51)
七、《纳米二氧化钛》GB/T 19591—2004	(52)
第八节 纳米二氧化钛的标准	(53)
一、纳米二氧化钛标准的范围	(53)
二、产品分类	(53)
三、产品标准(GB/T 19591—2004)	(53)
第三章 纳米二氧化钛的现状与发展	(55)
第一节 国外纳米二氧化钛的生产现状	(55)
第二节 我国纳米二氧化钛的现状	(59)

第三节 纳米二氧化钛的发展建议	(63)
一、纳米二氧化钛生产的特点	(63)
二、我国纳米二氧化钛生产的发展建议	(64)
第四章 纳米二氧化钛的制备方法	(66)
第一节 纳米二氧化钛制备原料与主要制备方法	(66)
一、硫酸氧钛及其主要制备方法	(66)
二、钛醇盐及其主要制备方法	(66)
三、四氯化钛及其主要制备方法	(67)
第二节 以硫酸氧钛为原料制备纳米二氧化钛	(68)
一、沉淀法	(68)
二、胶溶法	(72)
三、水热法	(73)
四、其他制备方法	(74)
第三节 以钛醇盐为原料制备纳米二氧化钛	(77)
一、溶胶—凝胶法	(77)
二、反应试剂的选择	(78)
三、制备溶胶体系中影响因素的研究	(80)
四、热处理	(81)
五、结 语	(83)
第四节 以四氯化钛为原料制备纳米二氧化钛——液相法	(83)
一、水解法	(83)
二、四氯化钛强迫水解法	(85)
三、中和水解法	(86)
四、四氯化钛络合法	(87)
五、微乳液法	(88)
六、其他制备方法	(89)
七、结 语	(89)
第五节 以四氯化钛为原料制备纳米二氧化钛——气相法	(90)
一、气相氢氧焰水解法	(90)
二、气相氧化法	(91)
三、气体燃料燃烧法	(92)
四、常压微波等离子体气相法	(93)
五、高频等离子体化学气相淀积法	(93)
六、结 语	(94)
第六节 二氧化钛纳米管的制备及应用	(94)
一、二氧化钛纳米管的合成	(95)

二、二氧化钛纳米管的形成机理	(97)
三、二氧化钛纳米管的应用	(98)
四、结 语	(99)
第七节 纳米二氧化钛薄膜制备方法	(99)
一、二氧化钛薄膜的液相制备方法	(99)
二、二氧化钛薄膜的物理气相沉积制备方法	(101)
三、二氧化钛薄膜的化学气相沉积制备方法	(103)
四、二氧化钛薄膜的电化学制备方法	(103)
五、二氧化钛薄膜的喷雾热分解制备方法	(104)
六、二氧化钛薄膜的自组装制备方法	(104)
七、结 语	(104)
第五章 纳米二氧化钛的表面改性	(105)
第一节 纳米二氧化钛的团聚机理	(105)
第二节 纳米二氧化钛表面改性方法	(107)
一、无机包覆改性	(107)
二、有机包覆改性	(111)
三、结 语	(113)
第六章 纳米二氧化钛的工业生产	(115)
第一节 几种制备技术的比较	(115)
第二节 水解反应	(116)
一、间歇式搅拌反应釜水解工艺	(116)
二、直接蒸汽加热、快速冷却的水解沉淀工艺	(118)
第三节 水解产物的过滤洗涤	(120)
一、几种常用水洗设备的介绍	(120)
二、三种洗涤过滤方式的比较	(122)
三、洗涤过滤设备的选择	(122)
四、设备的选型计算	(123)
五、结 语	(125)
第四节 纳米二氧化钛的煅烧	(125)
一、金红石型纳米二氧化钛的煅烧原理	(125)
二、常用的干燥与煅烧方式	(126)
三、旋流动态煅烧炉与旋转闪蒸干燥器组合煅烧	(127)
四、煅烧条件及要求	(127)
五、系统设备配套选型	(128)
六、结 语	(129)

第七章 纳米二氧化钛的应用.....	(130)
第一节 纳米二氧化钛在涂料中的应用.....	(130)
第二节 纳米二氧化钛在塑料中的应用.....	(133)
一、在通用塑料中的应用	(133)
二、在抗菌塑料和保鲜薄膜中的应用	(133)
三、在热固性塑料中的应用	(134)
四、其 他	(134)
第三节 纳米二氧化钛在功能纺织品上的应用.....	(135)
一、抗紫外线纺织品	(135)
二、抗菌纺织品	(135)
三、自清洁纺织品	(136)
四、空气净化纺织品	(136)
五、抗静电纺织品	(137)
六、其他功能纺织品的开发	(137)
七、纳米二氧化钛用在纺织上可以替代聚乙烯醇	(138)
八、纳米二氧化钛在纺织品上的固着技术	(138)
第四节 纳米二氧化钛在化妆品上的应用.....	(139)
一、紫外线	(139)
二、纳米二氧化钛紫外线遮蔽能力的影响因素	(140)
三、纳米二氧化钛对皮肤的作用和影响	(141)
四、化妆品防晒剂的选择原则	(142)
五、新型防晒剂	(142)
第五节 纳米二氧化钛光催化的应用.....	(143)
一、光催化	(143)
二、光触媒的优点	(144)
三、光触媒纳米二氧化钛的应用	(146)
四、产业与发展现况	(148)
五、纳米二氧化钛光催化在医学上的应用	(150)
六、在废水处理中的应用	(152)
七、在空气净化中的应用	(154)
第六节 其他应用.....	(155)
第七节 发展展望.....	(158)
参考文献.....	(159)

第一节 纳米的基本概念

一、纳米的基本概念及内涵

诺贝尔奖获得者 Feynman 在 20 世纪 60 年代曾经预言:如果我们对物体微小规模上的排列加以某种控制的话,我们就能使物体得到大量的异乎寻常的特性,就会看到材料的性能产生丰富的变化。他所说的材料就是现在的纳米材料。

就像毫米、微米一样,纳米(nanometer, nm)是一个尺度概念,是 1m 的十亿分之一,相当于 10 个氢原子一个挨一个排起来的长度。当物质到纳米尺度以后,在 1~100nm 这个范围空间内,物质的性能就会发生突变,出现特殊性能。这种既不同于原来组成的原子、分子,也不同于宏观物质的特殊性能构成的材料,即为纳米材料。如果仅仅是尺度达到纳米,而没有特殊性能的材料,也不能叫纳米材料。过去,人们只注意原子、分子或者宇宙空间,常常忽略这个中间领域,而这个领域实际上大量存在于自然界,只是以前没有认识到这个尺度范围的性能。

1984 年德国萨尔兰大学(Saarland University)的 Herbert Gleiter 以及美国阿贡国家试验室(Argonne National Laboratory, 简称 ANL)的 Siegel 相继成功制得了纯物质的纳米细粉。Gleiter 在高真空的条件下将粒径为 6nm 的 Fe 粒子原位加压成形,烧结得到纳米微晶块体,从而使纳米材料进入了一个新的阶段。第一个真正认识到它的性能并引用纳米概念的是日本科学家,他们在 20 世纪 70 年代用蒸发法做了超微离子,并通过研究它的性能发现:一个导电、导热的铜、银导体做成纳米尺度以后,它就失去原来的性质,表现出既不导电、也不导热的特性。磁性材料也是如此,像铁钴合金,将其做成 20~30 nm 大小,磁畴就变成单磁畴,它的磁性要比原来高 1 000 倍。

自 1990 年 7 月在美国巴尔的摩(Baltimore, 巴尔的摩市,也译作巴的摩尔市)召开了第一届纳米科学技术国际会议以来,纳米材料科学作为一个相对独立的学科诞生了。此后,纳米材料引起了世界各国材料学界、物理学界和化学界的极大兴趣和广泛重视,很快形成了世界范围的“纳米热”。我国政府和有关部门也较早认识到纳米科技的重要性,并予以积极地

推动和财政支持。国家科学技术委员会出台的“攀登计划”(1990~1999)中,就有纳米科技项目,并给予连续10年的专项支持;1999年,科技部又制定了“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;在国家“863”高技术计划中,也列有不少纳米材料的应用研究项目。

纳米材料的研究主要分成两个方面:

(1)系统研究纳米材料的性能、微结构和谱学特征,通过和常规材料(微米材料)相比较,找出纳米材料的特殊规律,建立和表征纳米材料的新概念和新理论,发展和完善纳米材料科学体系。

(2)开发和研究新的纳米材料。

纳米技术的内涵非常广泛,它包括纳米材料的制造技术,纳米材料向各个领域应用的技术(含高科技领域),在纳米空间构筑一个器件实现对原子、分子的翻切、操作以及在纳米微区内对物质传输和能量传输新规律的认识,等等。但是,我们不要把纳米技术仅仅看做是纳米材料,也不能把纳米材料仅仅理解为纳米粉体。纳米粉体仅仅是纳米材料的一个内涵,实际上纳米丝、纳米管、纳米线、纳米电缆、纳米薄膜、三维纳米块体、复合材料等都是纳米材料,范围相当广泛。另外,纳米材料不单纯是固态的,也有液态的,例如纳米水,其是用高频超声处理,使水分子结成小汽团。

纳米科技是研究由尺寸在0.1~100nm之间的物质组成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: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。这七个部分相对独立。隧道显微镜在纳米科技之中占有重要地位,它贯穿到七个领域中,以扫描隧道显微镜为分析和加工的手段占有一半以上。扫描隧道显微镜(scanning tunneling microscopy, STM)工作原理见图1-1。

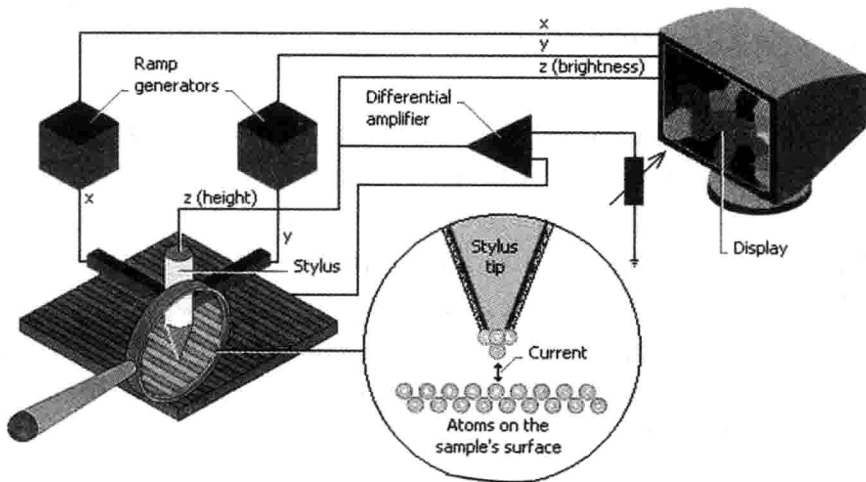


图1-1 扫描隧道显微镜(STM)工作原理

二、纳米材料概述及其分类

纳米材料是指在三维空间中至少有一维处在纳米尺度范围,或由它们作为基本单元构成的材料。如果按维数,纳米材料的基本单元可分为3类:①零维,指在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,指在空间中有两维处于纳米尺度,如纳米丝、纳米管、纳米棒等;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,所以对零维、一维、二维的基本单元又分别有量子点、量子线、量子阱之称。

三、纳米材料制备技术发展的三个阶段

第一阶段:单一材料和单相材料。即纳米晶或纳米相(Nanocrystalline or Nanophase)。

第二阶段:纳米复合材料。通常采用纳米微粒与纳米微粒的复合(0-0复合)、纳米微粒同常规块体之间的复合(0-3复合)及复合纳米薄膜(0-2复合)。

第三阶段:纳米组装体系(Nanostructured assembling system)、纳米尺度的图案材料(Patterning materials on the nanometer scale)。它的基本内涵是纳米颗粒以及纳米丝、管为基本单元在一维、二维及三维空间之中组装排列成具有纳米结构的体系(图1-2)。其中包括纳米阵列体系、介空组装体系、薄膜镶嵌体系。纳米颗粒、丝、管可以有序地排列而不同于第一、第二阶段中带有一定程度的随机性质。

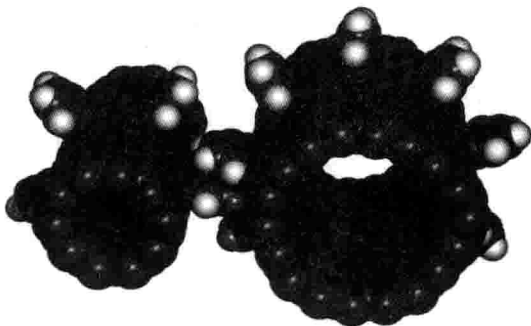


图1-2 纳米结构的体系

第二节 纳米材料术语

一、分类

纳米材料术语分为6类:一般概念;纳米材料的种类;纳米材料的特性;纳米材料的制备方法;纳米材料的处理方法;纳米材料的表征方法。

二、纳米材料术语的定义

(一) 一般概念

纳米尺度(nanoscale):在 $1 \sim 100\text{nm}$ ($1 = 10^{-9}\text{m}$)范围内的几何尺度。

纳米结构单元(nanostructure unit):具有纳米尺度结构特征的物质单元,包括稳定的团簇或人造原子团簇、纳米晶、纳米颗粒、纳米管、纳米棒、纳米线、纳米单层膜及纳米孔等。

纳米材料(nanomaterial):物质结构在三维空间中至少有一维处于纳米尺度,或由纳米结构单元构成的且具有特殊性质的材料。

纳米技术(nanotechnology):研究纳米尺度范围物质的结构、特性和相互作用,以及利用这些特性制造具有特定功能产品的技术。

纳米结构体系(nanostructure system):以纳米结构单元为基础,按照一定规则排列成的结构体系。

纳米组装体系(nanostructure assembling system):利用物理和化学方法人工地将纳米结构单元在一维、二维和三维空间组装排列成具有纳米结构和特定功能的体系。

纳米器件(nanodevice):利用纳米材料和纳米技术制造出具有特殊性能的器件。

碳纳米管(carbon nanotubes):由碳原子主要以 SP^2 杂化(SP^2 hybridization,是指一个原子同一电子层内由一个 ns 轨道和两个 np 轨道发生杂化的过程。原子发生 SP^2 杂化后,上述 ns 轨道和 np 轨道便会转化成为三个等价的原子轨道,称为“ SP^2 杂化轨道”)方式相互连接形成的单层或多层石墨片卷曲成同轴嵌套中空 of 的准一维管状纳米碳材料,管的外径在纳米量级。

原子团簇(atom cluster):几个至几百个原子的聚集体。

纳米颗粒(nanoparticle):纳米尺度的固体粒子。

团粒(aggregate):由于表面活性或范德华力的吸引而使颗粒聚集在一起,形成尺寸较大的团聚体。

(二) 纳米材料的种类

1. 按形态分类

纳米粉末(nanopowder):离散纳米颗粒的集合体。

纳米纤维(nanofiber):直径处于纳米尺度的线(管)状材料。

纳米薄膜(nanofilm):厚度为纳米尺度并具有特殊性能的薄膜。

纳米块体(nanobulk):三维大尺寸纳米晶材料。

纳米孔(nanopore):孔径为纳米尺度的孔隙。

2. 按晶体状态分类

纳米晶材料(nanocrystalline material):由纳米尺度的晶粒组成的材料。

纳米非晶材料(nanoamorphous material):由非晶态纳米颗粒组成的材料。

3. 按化学成分分类

金属纳米材料(metallic nanomaterial):以金属与合金为主要组分的纳米材料。

无机非金属纳米材料(inorganic non-metallic nanomaterial):以无机非金属材料为主要组分的纳米材料。

高分子纳米材料(polymer nanomaterial):以高分子化合物为主要组分的纳米材料。

纳米复合材料(nanocomposites):纳米材料与其他材料复合而成的材料。

4. 按功能与应用分类

结构纳米材料(nanostructural material):通过对材料的纳米化或掺杂复合,使其强度、韧度、耐磨性、耐候性等的一项或多项性能得到显著改善的材料。

功能纳米材料(functional nanomaterial):通过对纳米材料纳米化或掺杂复合,使其物理和化学功能如光、电、声、磁、热及耐腐蚀等特性得到显著改善的功能材料。

生物医用纳米材料(nanobiomaterial):能够代替生物器官、组织或增强其功能以达到治疗目的,且具有生物相容性的材料。

(三) 纳米材料的特性

小尺寸效应(small size effect):当纳米结构单元的尺寸与某些物理特征尺寸相当或更小时,使得材料产生出新的特殊性质的现象。

表面效应(surface effect):纳米颗粒表面原子数与总原子数之比随粒度变小而急剧增大后,引起材料性质发生显著变化的现象。

量子尺寸效应(quantum size effect):纳米颗粒尺寸下降到一定值时,费米能级附近的电子能级由准连续能级变为离散能级,并使能隙变宽的现象。

宏观量子隧道效应(macroscopic quantum tunneling effect, MQT):纳米颗粒的一些宏观量(如颗粒的磁化强度、量子相干器件中的磁通量等),具有穿越宏观系统的势垒而产生变化的现象。

(四) 纳米材料的制备方法

1. 纳米粉末的制备方法

(1) 物理方法。

惰性气体沉积法(inert gas deposition):在低压惰性气体气氛或高真空中,利用激光、等离子、高频感应等方法使原料蒸发气化、冷凝,制备纳米粉末的方法。

物理粉碎法(physical crushing):通过机械粉碎或电火花爆炸等制备纳米粉末的方法。

高能球磨法(high energy ball mill):利用高能球磨机内部硬球的转动或振动对粉末进行强烈的撞击、研磨和搅拌(球磨时可充保护气体),制备纳米粉末的方法。

溅射法(sputtering):经加速的高能离子轰击材料表面,使材料发射出中性的及电离的原子和原子团,制备纳米粉末的方法。

喷雾法(spraying):将溶液通过各种物理手段进行雾化,制备纳米粉末的方法。

(2) 化学方法。

化学气相沉积法(chemical vapor deposition, CVD):利用挥发性化合物的蒸气,通过化学反应合成所需要的物质,在保护气体中快速冷凝,制备纳米粉末的方法。

沉淀法(precipitation):通过化学反应生成的沉淀物,再经过滤、洗涤、干燥或加热分解,制备纳米粉末的方法。

水热合成法(hydrothermal synthesis):在一定的温度和压力等条件下先在水溶液或水蒸气等流体中合成,再经分离和热处理,制备纳米粉末的方法。

溶胶-凝胶法(sol-gol process):化学物经溶液、溶胶、凝胶而固化,再经热处理,制备氧化物或其他化合物纳米粉末的方法。

微乳液法(microemulsion):两种互不相溶的液体在表面活性剂的作用下形成一个均匀的微乳液,从微乳液中析出固相,经热处理后制备纳米粉末的方法。

2. 其他纳米材料的制备方法

快速凝固法(rapid solidification):将金属或合金熔化后注入金属模具中,通过模具的快速热传导提高成核速率,并抑制晶粒长大,制备金属纳米晶材料的方法。

非晶晶化法(crystallization of amorphous solid):通过控制非晶态固体的晶化动力学过程,使其结晶且晶粒为纳米尺度,制备金属纳米晶材料的方法。

强烈塑性变形法(strong plastic deformation):在准静态压力作用下,利用强烈塑性变形使金属或合金的晶粒逐渐碎化成纳米晶,制备纳米块体材料的方法。

原位复合法(in-situ composite):在基体内原位反应生成一种或几种稳定的纳米增强体(纳米颗粒、晶须、纤维),制备纳米材料的方法。

插层复合法(intercalation hybrid):采用层状无机物作为主体,有机单体作为客体插入主体的夹层间,制备有机/无机纳米复合材料的方法。

模板合成法(template synthesis):在含有高密度纳米孔洞的模板上,利用物理、化学或生物化学方法向其中填充各种金属、非金属或半导体材料,进行纳米材料合成的方法。

自组装法(self-assembly):利用分子之间的相互作用,如静电力、氢键、疏水性缔合等,组装成有序纳米材料的方法。

(五) 纳米材料的处理方法

表面修饰(surface decoration):对纳米材料表面进行物理、化学或生物化学处理,使其具有特定的性质。

钝化处理(passivating treatment):为了防止纳米粉体发生变化或在大气中自燃,在初始颗粒表面生成钝化薄膜等的处理。

(六) 纳米材料的表征方法

(1)扫描探针显微术(scanning probe microscopy, SPM):利用测量扫描探针与样品表面相互作用所产生的信号,在纳米级或原子级的水平上研究物质表面的原子和分子的几何结构及相关的物理、化学性质的分析技术。

(2)扫描隧道显微术(scanning tunneling microscopy, STM):利用曲率半径为原子尺度的金属针尖在导体或半导体样品表面扫描,在针尖与样品间加一定电压,利用量子隧道效应来获得反映样品表面微区形貌及电子态的图像的分析技术。

(3) 原子力显微术 (atomic force microscopy, AFM): 利用一个固定在微悬臂上的针尖对样品表面进行扫描, 通过测量针尖与样品表面间垂直方向微弱的原子作用力的变化获得样品表面微区的三维结构、化学组分和物理性能的分析技术。

(4) 扫描近场光学显微术 (scanning near-field optical microscopy, SNOM): 利用孔阑限制的光纤维扫描探针, 在距离样品表面一个波长以内探测样品表面的光学特性变化, 将光信号的变化转换成图像, 获得样品表面结构及光学特性的分析技术。

(5) 扫描热显微术 (scanning thermal microscopy, STHM): 通过控制、调节表面盖有镍层的钨丝探针针尖与样品间距进行恒温扫描, 观察样品表面微区形貌的分析技术。

(6) 磁力显微术 (magnetic force microscopy, MFM): 通过测量扫描探针与样品间磁力的变化信号来观察样品表面微区形貌和磁特性的分析技术。

(7) 扫描电子显微术 (scanning electron microscopy, SEM): 利用扫描入射电子束与样品表面相互作用所产生的各种信号 (如二次电子、X 射线谱等), 采用不同的信号检测器来观察样品表面形貌和化学组分的分析技术。

(8) 透射电子显微术 (transmission electron microscopy, TEM): 把经加速和聚集的电子束投射到非常薄的样品上, 电子与样品中的原子碰撞而改变方向, 从而产生立体角散射。散射角的大小与样品的密度、厚度相关, 因此可以形成明暗不同的影像, 影像将在放大、聚焦后在成像器件 (如荧光屏、胶片以及感光耦合组件) 上显示出来。

由于电子的德布罗意波长非常短, 透射电子显微镜的分辨率比光学显微镜高的很多, 可以达到 $0.1 \sim 0.2 \text{ nm}$, 放大倍数为几万 ~ 百万倍。因此, 透射电子显微镜可以用于观察样品的精细结构, 甚至可以用于观察仅仅一列原子的结构, 比光学显微镜所能够观察到的最小的结构还要小数万倍。TEM 在物理学和生物学相关的许多科学领域都是重要的分析方法, 如癌症研究、病毒学、材料科学, 以及纳米技术、半导体研究等。

在放大倍数较低的时候, TEM 成像的对比度主要是由于材料不同的厚度和成分造成对电子的吸收不同而造成的。而当放大倍数较高的时候, 复杂的波动作用会造成成像的亮度的不同, 因此需要专业知识来对所得到的像进行分析。通过使用 TEM 不同的模式, 可以通过物质的化学特性、晶体方向、电子结构、样品造成的电子相移以及通常的对电子吸收来对样品成像。

(9) 透射电镜 - 图像分析法 (transmission electron microscopy-image analysis): 利用电子显微镜成像结合图像分析系统测量纳米粉末的形貌和粒度分布的分析方法。

(10) X 射线衍射法 (X-ray diffractometry, XRD): 根据物质的 X - 射线衍射图谱特征, 对其物相和结构等进行测定的分析方法。

(11) X 射线衍射线宽化法 (X-ray diffractometry line broadening method, XRD-LB): 根据晶粒纳米化和 (或) 晶格畸变所引起的衍射线宽化现象来测定晶粒尺寸和晶格畸变的分析方法。

(12) X 射线小角散射法 (small angle X-ray scattering, SAXS): 一种区别于 X 射线大角 (2θ 从 $5^\circ \sim 165^\circ$) 衍射的结构分析方法。利用 X 射线照射样品, 相应的散射角 2θ 转小 ($5^\circ \sim 7^\circ$), 即为 X 射线小角散射。用于分析特大晶胞物质的结构分析以及测定粒度在几十纳米以

下超细粉末粒子(或固体物质中的超细空穴)的大小、形状及分布。对于高分子材料,可测量高分子粒子或空隙大小和形状、共混的高聚物相结构分析、长周期、支链度、分子链长度的分析及玻璃化转变温度的测量。

小角散射效益来自物质内部 $1 \sim 100\text{nm}$ 量级范围内电子密度的起伏,当一束极细的 X 射线穿过一纳米粉末层时,经粉末颗粒内电子的散射,X 射线在原光束附近的极小角域内分散开来,其散射强度分布与粉末粒度及分布密切相关。

20 世纪初,伦琴发现了比可见光波长小的辐射。由于对该射线性质一无所知,伦琴将其命名为 X 射线。到 20 世纪 30 年代,人们以固态纤维和胶态粉末为研究物质发现了小角度 X 射线散射现象。当 X 射线照射到试样上时,如果试样内部存在纳米尺度的电子密度不均匀区,则会在入射光束周围的小角度范围内出现散射 X 射线,这种现象称为 X 射线小角散射或小角 X 射线散射。

(13) 拉曼光谱法(Raman spectrometry):以单色光照射试样,有一小部分入射光与样品分子碰撞后产生非弹性散射,由于此谱线的产生往往涉及分子的振动能级的变化(注:该方法已被普遍应用于测定试样的组成、分子结构等)。

(14) 红外吸收光谱法(infrared absorption spectroscopy):研究红外辐射与试样分子振动和(或)转动能级相互作用。利用红外吸收谱带的波长位置和吸收强度来测定样品组成、分子结构等的分析方法。

(15) 穆斯堡尔谱法(mossbauer spectrometry):利用物质中特定的原子核对于 γ 射线的共振吸收,测量原子核与其核外环境(核外电子、近邻原子及晶体结构等)之间的相互作用,从而得到核外电子、近邻原子及晶体结构等信息的分析方法。

(16) 光子相关谱法(photon correlation spectroscopy):用一单色激光光束照射分散于液体中的颗粒,在某一角度(通常为 90°)连续记录被颗粒散射的光,并传送至相关器,应用散射光强度自相关函数计算出颗粒的平均粒度和粒度分布宽度的分析方法。

(17) BET 法(BET absorption method):根据压力和吸附量的关系,用 BET 方程计算出粉末表面气体单分子层的吸附量,进而求比表面积的方法。

(18) 气体吸附法(gas absorption):在液氮温度下,通过测量分析样品的氮气吸附-脱附等温线,用 Kelvin 公式计算出多孔材料孔径分布的方法。

(19) 压汞仪法(mercury porosimetry):对水银施加压力,渗入多孔材料中,根据水银压入的孔半径与压力成反比的关系,求得多孔材料孔径分布的方法。

第三节 纳米微粒

一、微粒的分类

微粒可分为晶粒、单微粒、二次微粒、团聚体、软团聚、硬团聚。

晶粒:指单相微粒,即微粒内无晶界及气孔,晶粒内部物质均匀。