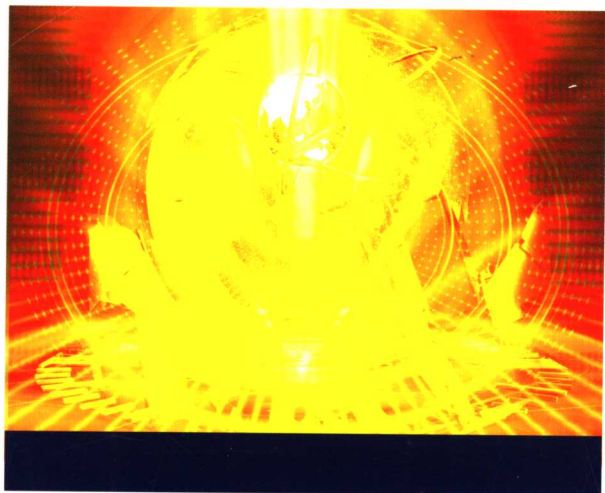


曹明礼 曹明贺 编著

非金属纳米 矿物材料



Chemical Industry Press



化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

非金属纳米矿物材料

曹明礼 曹明贺 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

非金属纳米矿物材料/曹明礼, 曹明贺编著. —北京:
化学工业出版社, 2005. 8
ISBN 7-5025-7602-9

I. 非… II. ①曹…②曹… III. 非金属矿物-纳米
材料 IV. TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 101377 号

非金属纳米矿物材料

曹明礼 曹明贺 编著

责任编辑: 朱 彤

文字编辑: 颜克俭

责任校对: 蒋 宇

封面设计: 潘 虹

*

化 学 工 业 出 版 社
材料科学与工程出版中心 出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010) 64982530

(010) 64918013

购书传真: (010) 64982630

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

*

新华书店北京发行所经销

北京云浩印刷有限责任公司印装

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 9½ 字数 257 千字

2006 年 1 月第 1 版 2006 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-7602-9

定 价: 29.00 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

内 容 提 要

非金属纳米矿物材料作为一类重要的纳米材料正日益展现出其旺盛的生命力，而且由于我国拥有丰富的非金属矿产资源，因此，大力研究非金属纳米矿物材料对于我国相关产业的发展具有积极和现实的意义。本书以非金属纳米矿物材料为材料基础，系统介绍了该类纳米材料的种类、结构和性能，并对纳米矿物材料的提纯技术进行了归纳和总结；不仅对天然纳米矿物材料进行了论述，而且对人工合成非金属纳米材料以及在非金属纳米材料基础上的复合纳米材料也进行了论述，对非金属纳米材料的制备方法进行了重点介绍。

本书内容丰富，具有较高实用价值，可以作为无机非金属材料专业、矿物材料专业、矿物加工工程等学科的教学用书或教学参考书，也可供广大从事材料、化工等领域的科研人员和工程技术人员使用或参考。

· 1 ·

前 言

与信息技术一样,随着纳米技术的产生,纳米科技时代必将对人类生活和生产方式产生广泛而深刻的影响。纳米技术现在的发展水平只相当于计算机和信息技术在20世纪50年代时的发展水平。人们研究基本的纳米尺度现象的工具和对这些现象的理解水平还只是初步的。要想实现纳米技术的目标,尚有很多基础科学问题需要解答,包括对分子自组装的理解、如何构筑纳米器件、复杂的纳米结构系统是如何运作的等。只有在物理、化学、材料科学、电子工程学以及其他学科的很多方面得到充分发展的情况下,才能真正地形成一项具体的纳米技术。

非金属纳米矿物材料作为一类重要的纳米材料正日益展现出其旺盛的生命力。随着纳米矿物材料的迅速发展,一些重要问题也变得突出起来,这是由于超纯、超细是纳米矿物材料的先决条件。首先,提纯技术是极富挑战性的课题,尤其在超细条件下,这一点显得尤为突出。在非金属矿物中由于同质多相变体及其密度接近的矿物分离提纯显得尤为重要。其次,团聚和分散是纳米矿物材料面临的最重要问题,过去的研究是把团聚和分散割裂开来,其实应全面地研究才有可能提供相关的实用技术。因此,深入研究纳米矿物材料中的有机-无机复合分散体系的各种参数,可为制备高性能的有机-无机复合材料准备基础资料。纳米矿物晶体的研究现在还没有开始进行,应着重对纳米矿物单晶体的研究;加强纳米材料中界面的生长、运移和形态的研究,为制备复杂纳米材料从而使其具有多功能化提供技术上的支持。矿物纳米空间结构的几何构型、空间电荷构型、原子配位、物理化学性质及其内外表面的过渡部位都要仔细研究,其次研究矿物纳米空间中反应体系大小、类型、反应中间态及其控制条件和影响因素,其中团簇、分子、原子及其他活动物

质在纳米空间的状态、对内壁的修饰、自我裁剪、自我组装及形成新的功能都要给予重视。我国拥有丰富的非金属矿物资源，大力发展非金属纳米矿物材料对我国 21 世纪的产业发展具有重要意义。

本书中以非金属纳米矿物材料为材料基础，系统介绍了该类纳米材料的种类、结构和性能，并对纳米矿物材料的提纯技术进行了归纳。书中不仅对天然纳米矿物材料进行了论述，而且对人工合成非金属纳米材料以及非金属纳米材料基础上的复合纳米材料进行了论述，对非金属纳米材料的制备方法进行了介绍。另外，还对纳米材料的结构表征手段进行了较为全面的总结。希望读者通过本书的阅读，能了解和掌握非金属纳米矿物材料的相关知识，并对促进我国有效开发和利用非金属纳米矿物原料做出贡献。

由于作者水平有限，书中不当之处在所难免，恳请读者批评指正。

编 者

2005 年 3 月

目 录

1 绪论	1
1.1 纳米材料的概念和种类	1
1.2 纳米材料的发展历史和现状	2
1.3 纳米微粒特性	4
1.3.1 量子尺寸效应	5
1.3.2 小尺寸效应	5
1.3.3 表面效应	6
1.3.4 宏观量子隧道效应	7
1.4 纳米材料的主要特殊物理化学特性	7
1.4.1 光性能	8
1.4.2 热性能	9
1.4.3 力学性能	9
1.5 非金属矿物纳米材料概述	10
1.5.1 非金属矿物纳米材料的特点	10
1.5.2 非金属无机纳米矿物的结构特征	11
1.5.3 纳米矿物材料种类	13
1.5.4 非金属纳米矿物资源的研究意义	17
2 非金属矿物纳米材料种类	22
2.1 天然纳米矿物材料	22
2.1.1 石墨	22
2.1.2 沸石	24
2.1.3 高岭土	29
2.1.4 凹凸棒石黏土	33
2.1.5 海泡石黏土	35
2.1.6 膨润土	40

2.1.7	累托石黏土	46
2.1.8	蛭石	47
2.1.9	硅藻土	48
2.1.10	珍珠岩	51
2.2	合成非金属纳米矿物材料	53
2.2.1	纳米 CaCO_3	53
2.2.2	纳米 TiO_2	56
2.2.3	纳米 SiO_2	61
2.2.4	炭黑	66
2.3	非金属矿物纳米复合材料	68
2.3.1	概述	68
2.3.2	黏土矿物在纳米复合材料中的作用	70
2.3.3	纳米复合材料举例	73
3	非金属纳米矿物的选矿与提纯	79
3.1	准备作业	79
3.2	非金属矿物选矿与提纯的基本原理	81
3.2.1	概述	81
3.2.2	拣选和摩擦洗矿	83
3.2.3	重力选矿	85
3.2.4	浮选	95
3.2.5	磁选与电选	103
3.2.6	超细颗粒的分选技术	110
3.2.7	化学提纯	126
4	纳米材料的制备技术	138
4.1	概述	138
4.1.1	物理方法	138
4.1.2	化学方法	140
4.1.3	物理化学方法	141
4.2	纳米材料的制备技术	141
4.2.1	气相合成方法	141

4.2.2	液相合成方法	146
4.2.3	固相合成方法	161
4.2.4	其他合成方法	164
4.3	纳米复合材料的制备技术	169
4.3.1	概述	169
4.3.2	非金属纳米材料复合技术	170
4.4	非金属纳米矿物粉体的制备技术	177
4.4.1	制备方法	177
4.4.2	纳米矿物粉体的改性	178
4.5	沸石和分子筛材料的合成	181
4.5.1	沸石和分子筛材料的合成	182
4.5.2	层柱型多孔性材料的合成	184
5	非金属纳米材料结构表征	193
5.1	概述	193
5.2	电子显微技术	195
5.2.1	透射电子显微技术	196
5.2.2	扫描电子显微技术	198
5.3	探针显微技术	203
5.3.1	扫描隧道显微镜	203
5.3.2	原子力显微镜	205
5.3.3	磁力显微技术 (MFM)	207
5.4	X射线技术	208
5.4.1	概述	208
5.4.2	X射线衍射分析方法	209
5.5	光谱分析	214
5.5.1	核磁共振谱	214
5.5.2	红外光谱	217
5.5.3	拉曼光谱	219
5.5.4	紫外光谱 (UV)、可见光谱 (VIS) 分析	222
5.5.5	原子光谱分析	226

5.5.6	分子荧光光谱分析	231
5.6	能谱分析	233
5.6.1	俄歇电子能谱 (AES)	233
5.6.2	X 射线光电子能谱分析	235
5.6.3	紫外光电子能谱分析	238
5.7	其他分析方法	239
5.7.1	质谱法	239
5.7.2	光子相关谱法	240
5.7.3	比表面积法	243
5.7.4	热分析技术	244
5.7.5	沉陷法	245
5.7.6	中子活化分析	246
5.7.7	电声显微技术	246
6	非金属纳米材料的应用	247
6.1	在催化、能源、环境保护领域中的应用	247
6.1.1	催化剂	247
6.1.2	能源	249
6.1.3	环境保护	251
6.2	在生物和医学上的应用	261
6.3	在材料工业中的应用	263
6.4	在电子与电气工业中的应用	266
6.5	纳米材料在涂料中的应用	269
6.6	纳米材料在润滑剂中的应用	272
6.7	纳米材料在材料制备方面的应用	275
6.8	纳米材料在功能性纺织品中的应用	279
6.9	新型非金属纳米材料——碳纳米管的应用	282
参考文献		286

1 绪 论

1.1 纳米材料的概念和种类

纳米科学技术被认为是 21 世纪头等重要的科学技术。纳米科学技术将改变几乎每一种人造物体的特性,材料性能的重大改进以及制造方式的重大变化,将在新世纪引起一场新的工业革命。纳米是长度单位,1 纳米是十亿分之一米,即 $1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$ 。如果将人类所研究的物质世界对象按长度单位加以描述,那么在太空和宇宙的研究中,人类能观测到的最远距离是 10^{26}m ,约 100 亿光年。也就是说,这个星系的光信号要经历 100 亿年才能到达地球。在原子世界的研究中,人类研究的最小尺寸为 10^{-19}m ,这样大小的粒子有夸克和轻子,夸克包括下、上、奇异、粲、底、顶 6 种;轻子也有 6 种,即电子、电子中微子、缪子、缪子中微子、陶子和陶子中微子。纳米尺度一般指 $1\sim 100\text{nm}$ 之间。对于纳米科技的含义,国内外有多种说法。一般来说,纳米科学是研究纳米尺度范畴内原子、分子和其他类型物质运动和变化的科学,而在同样尺度范围内对原子、分子等进行操纵和加工的技术则为纳米科技。纳米科技的深刻内涵不仅仅是尺度的纳米化,更重要的是纳米科技使人类迈入一个崭新的微观世界领域。在此领域内物质的运动将受量子原理的主宰。

纳米科学技术是基于纳米尺度的物理、化学、生物学、材料、制造、信息、环境、能源等多学科构成的一个新兴的学科交叉体系。其内涵极其丰富,包括理、工、人文学科交叉,甚至涉及法律、社会、伦理道德。纳米科技是涉及基本原理、关键技术和广泛应用的科学技术体系,大致可划分为基础、技术和应用三个层次,因此纳米科技的研究和发展是系统工程,包括:①基础研究支撑的

创新思想和概念；②工艺、技术研究支撑的技术革命和革新；③测试和表征，乃至标准的建立和完善；④产业化的组织和实施；⑤市场的开拓和发展。

材料的某一维、二维或三维方向上的尺度达纳米范围（1~100nm）尺寸时可将此类材料称为低维材料，如超细粒子为零维材料，纳米线或管为一维材料，纳米厚度薄膜为二维材料。

按照材料的几何形状特征，可以把纳米材料分为：①纳米颗粒与粉体；②纳米碳管和一维纳米线；③纳米带材；④纳米薄膜；⑤中孔材料，如多孔碳、分子筛；⑥纳米结构材料；⑦有机分子材料。

1.2 纳米材料的发展历史和现状

纳米概念是1959年末，诺贝尔奖获得者里查德·费曼在一次讲演中提出的。他在题为“*There is plenty of room at the bottom*”的讲演中提到，人类能够用宏观的机器制造出比其体积小的机器，而这较小的机器可以制作更小的机器，这样一步步达到分子尺度，即逐渐缩小生产装置，以至最后直接按意愿排列原子来制造产品。他思索着“为什么我们不能把24卷百科全书写到一个针尖上去呢？”并肯定地回答了这个问题。他预言，化学将变成根据人们的意愿逐个地准确放置原子的技术问题，这是最早具有现代纳米概念的思想。1974年，日本学者Taniguchi提出了Nanotechnology一词。1981年，德国科学家、纳米材料的先驱者H. Gleiter提出nanostructure of solid的概念，且发展了具有纳米晶粒尺寸和大量界面、并具有各种特殊性能的材料。1982年，G. Buining和H. Rohrer发明了扫描隧道显微镜。由于该设备具有在原子和纳米尺度进行观察及操纵原子的功能，这两位发明人和在纳米、原子尺度观察和加工领域显示巨大威力的电子显微镜的发明人Ruska共同获得了1984年的诺贝尔物理学奖。1989年有文献又提到了纳米结构材料的新概念，它包括零维、二维和三维材料。20世纪80年代末，出现了表征纳米尺度的重要工具——扫描隧道显微镜（STM）

和原子力显微镜 (AFM)，它们是认识纳米尺度和纳米物质世界的直接工具，极大地促进了纳米尺度上对物质的结构以及结构与性质的关系的认识。1990 年在美国巴尔的摩召开的第一届纳米技术会议上统一了概念，正式提出纳米材料学、纳米生物学、纳米电子学和纳米机械学的概念，并决定出版纳米结构材料、纳米生物学和纳米技术的正式刊物。从此，这些术语广泛应用在国际学术会议、研讨会和协议书中，纳米技术的研究成为全球瞩目的焦点。

20 世纪 90 年代纳米材料得到快速发展。美国、英国、法国、德国、日本、俄罗斯等国家几乎同时提出了国家级的纳米科技战略规划。美国政府为了使纳米科学技术在世界上取得并保持领先地位，2000 年美国总统克林顿在国会上提出了“国家纳米技术倡议”，全面部署纳米技术战略计划，主要侧重于战略性、长期性、基础性和社会性。美国的纳米科学技术研究范围广泛，总体上处于世界领先水平，尤其在纳米结构的基础研究和纳米尺度的各种超微器件方面，如量子型电子器件、超微结构的生物传感器、生物芯片技术、微机电系统及纳米探针等都在世界上起先导作用。

日本已把纳米技术列为材料科学的四大重点研究开发项目之一，并指定了纳米技术基础研究的重点，如利用分子探针技术测量的控制原子水平上的结构，利用电子束技术观测并形成原子尺度结构的技术及观测并操纵有机分子结构等。

欧洲在纳米技术方面，既有统一合作的泛欧计划，又有充分发挥各自主权国家作用的重点计划。在著名的尤利卡 (EUREKA) 计划中，就包含有纳米技术计划。

德国于 1991~2000 年实施了教育与研究部 (BMMF) 计划，政府每年投资 6 千万美元，用于微系统中纳米技术的研究。目前估计有近 100 所大学和 160 家公司参与微系统的研究和商业化开发。

法国实施的是国家微科学技术计划，财政拨款每年约 1.2 亿美元，受资助的项目有 130 项。另外，还有同欧盟技术信息计划挂钩，并获得相应资助的约 100 家法国公司和 25 家法国大学。

其他欧洲国家，如英国、荷兰、瑞士、瑞典、丹麦都有自己的

纳米研究计划。如英国的“纳米技术联系计划”，在机械、光学、电子等领域中都有相关的纳米技术研究项目。瑞士在 2000 年和 2003 年投入 130 亿瑞士法郎用于“探索知识”计划。

就欧洲和日本等发达国家以及整个世界的工业体系的转移和对国民经济的影响程度来看，非金属材料所占比重已越来越大于金属材料。因此，非金属材料是 21 世纪体现一个国家工业生产能力的重点。

我国是纳米科学技术研究较早的国家之一。从 20 世纪 80 年代中期开始，我国有关部门就支持扫描探针显微镜（SPM）的研制及其在纳米尺度上科学问题的研究。在国家“863”高技术计划、国家科委的“攀登计划”（1990～1999 年）和国家科技部制定的“973”计划中都有纳米科技项目。

我国纳米技术的产业化总体上处于世界先进行列，有不少产品性能居世界领先地位。目前，我国纳米材料粉体规模生产线已有 20 多条，实现了碳纳米管、钛基纳米粉体材料、纳米碳酸钙、纳米氧化硅、纳米硅基陶瓷粉料、纳米专用涂料的工业化生产。在纳米氧化物方面，有纳米氧化锌、纳米氧化钛、纳米氧化硅、纳米氧化锆、纳米氧化镁、纳米氧化镍、纳米氧化铬、纳米氧化锰以及纳米氧化铁等。另外，在纳米金属和纳米碳化物等方面也取得可喜成绩。从我国的实际情况出发，开展一系列适合本国国情的纳米材料制备技术和相应的基础研究，将是今后纳米领域的研究重点。

1.3 纳米微粒特性

纳米粒子是由数目较少的原子或分子组成的原子群或分子群，其表面原子是既无长程有序，又无短程有序的非晶层，而在粒子内部存在着结晶完好、周期性排布的原子。正是由于纳米粒子的这种特殊结构类型，导致了纳米粒子特殊的表面效应和量子体积效应等特性，并由此产生许多与宏观块状样品不同的理化性质。当小粒子尺寸进入纳米量级时，其本身具有量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应，因此展现出许多特有的性质。在催

化、滤光、光吸收医药、磁介质及新材料等方面有广阔的应用前景，同时也将推动基础研究的发展。对纳米材料的特性进行以下阐述。

1.3.1 量子尺寸效应

量子尺寸效应是指粒子尺寸减小时，体积缩小，粒子内的原子数减少而造成的效应。日本科学家久保（Kubo）给量子尺寸效应下了如下定义：当粒子尺寸降到最小值时，出现费米能级附近的电子能级由准连续变为离散能级的现象。此时处于离散能级的电子将给纳米粒子带来一系列特殊性质，如高的光学非线性、超导电性和光催化特性。上述3个效应是纳米粒子与纳米材料的基本特性，它使纳米粒子和纳米材料出现了许多奇异的物理、化学性质。当粒子尺寸下降到某一值时，金属费米能级附近电子能级由准连续变为离散能级的现象和纳米半导体微粒存在不连续的最高被占据分子轨道和最低未被占据的分子轨道能级，能隙变宽现象均为量子尺寸效应。

能带理论表明，金属费米能级附近电子能级一般是连续的。这一点只有在高温或宏观尺寸情况下才成立。对于仅有有限个导电电子的超微粒来说，低温下能级是离散的。对于宏观物体包含无限个原子（即导电电子数目趋近于无穷大），此时能级间距趋近于零，即对大粒子或宏观物体能级间距几乎为零；对于纳米粒子，所包含的原子数有限，电子数目小，这就导致能级间距有一定值，即能级发生分裂。当能级间距大于热能、磁能、静磁能、静电能、光子能量或超导态的凝聚能时，这时必须考虑量子尺寸效应，这会导致纳米微粒磁、光、声、电、热以及超导电性能与宏观特性有着显著不同。

1.3.2 小尺寸效应

当超细微粒的尺寸与光波波长、德布罗意波长以及超导态的相干长度或透射深度等物理特征尺寸相当或更小时，晶体周期性的边界条件将被破坏；非晶态纳米微粒的颗粒表面层附近原子密度减小，导致声、光、电、磁、热力学等特性呈现新的小尺寸效应。例

如，光吸收显著增加并且产生吸收峰的等离子共振频移；磁有序态向磁无序态转变；超导相向正常相的转变；声子谱发生改变等。这些小尺寸效应为实用技术开拓了很多新领域，如纳米尺寸的强磁性颗粒，当颗粒为单磁畴临界尺寸时，具有很高的矫顽力，可制成磁性信用卡、磁性钥匙、磁性车票等；还可以制成磁性液体，广泛用于电声器件、阻尼器件、旋转密封、润滑、选矿等领域。纳米微粒的熔点可远低于块状金属。例如，2nm 的金颗粒熔点为 600K，随粒径增加，熔点迅速增加，块状金熔点为 1337K。纳米银粉熔点可降低到 373K，此特性为粉末冶金工业提供了新工艺。利用等离子共振频率随颗粒尺寸变化的性质，可以改变颗粒尺寸，控制吸收边的位移，制造具有一定频宽的微波吸收纳米材料，可用于电磁波屏蔽、隐形飞机等。

1.3.3 表面效应

表面与界面效应是指纳米粒子表面原子与总原子数之比，随粒径的减小而急剧增大后引起性质上的变化。纳米微粒尺寸小，表面能高，位于表面的原子占相当大的比例。表 1-1 给出纳米微粒尺寸与表面原子数的关系。

表 1-1 纳米微粒尺寸与表面原子数的关系

纳米微粒尺寸/nm	包含总原子数	表面原子所占比例/%
10	3×10^4	20
4	4×10^3	40
2	2.5×10^2	80
1	30	99

表 1-1 说明随着粒径减小，表面原子数迅速增加。这是由于粒径小，表面积急剧增大所致。例如，粒径为 10nm 时，比表面积为 $90\text{m}^2/\text{g}$ ；粒径为 5nm 时，比表面积为 $180\text{m}^2/\text{g}$ ；粒径下降到 2nm，比表面积猛增到 $450\text{m}^2/\text{g}$ 。这样高的比表面，使处于表面的原子数越来越多，同时表面能迅速增加，例如 Cu 纳米粒径从 100nm 减小到 1nm，Cu 微粒的比表面积和表面能增加了 2 个数量

级。随着粒径减小，粒子的比表面积急剧变大。高的比表面积使处于表面的原子数增多，导致表面能和表面结合能的迅速增加。同时由于表面原子周围缺少相邻原子，存在许多悬空键，容易与其他原子相结合而稳定下来，故具有很高的化学活性；并且表面原子的活性也会引起表面电子自旋构象和电子能谱的变化，从而赋予纳米粒子低密度、低流动速率、高吸气性、高混合性等特点。

由于表面原子数增多，原子配位不足；另外，由于表面能较高，使这些表面原子具有高的活性，极不稳定，很容易与其他原子结合。例如，金属的纳米粒子在空气中会燃烧，无机的纳米粒子暴露在空气中会吸附气体，并与气体进行反应。

1.3.4 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。近年来，人们发现一些宏观量，例如微颗粒的磁化强度、量子相关器件中的磁通量等亦具有隧道效应，称为宏观的量子隧道效应。早期曾用来解释超细镍微粒在低温继续保持超顺磁性。近年来，人们发现 Fe-Ni 薄膜中畴壁运动速度在低于某一临界温度时基本上与温度无关。于是，有人提出量子力学的零点振动可以在低温起类似热起伏的效应，从而使零温度附近微颗粒磁化矢量的重取向，保持有限的弛豫时间，即在绝对零度仍然存在非零的磁化反转率。相似的观点解释高磁晶各向异性单晶体在低温产生阶梯式的反转磁化模式，以及量子干涉器件中的一些效应。宏观量子隧道效应的研究对基础研究及实用都有着重要意义。

1.4 纳米材料的主要特殊物理化学特性

纳米材料因为颗粒变小，达到原子簇和宏观体交界的过渡区域，具有一系列重要特性。如前面所述，主要是表面、界面效应，小尺寸效应和量子尺寸效应。这些特性给纳米粒子带来一系列新颖、特殊的物理化学性质，这些特殊的物理、化学性质会给各个领域带来诸多的光、声、电、磁、热重要特性。这些特性有些已被人们认识和应用并引起极大重视，有些还在不断认识过程之中。现在