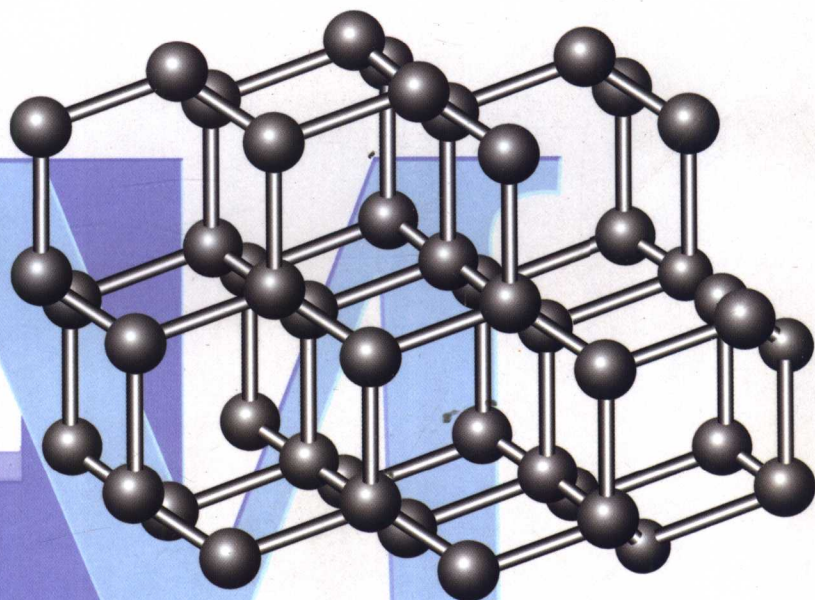


纳米材料改性技术丛书

The Treatment Technology and Application of Micrometer-Nanometer Powders

微纳米粉体后处理技术及应用

李凤生 崔平 杨毅 姜炜 编著



国防工业出版社
National Defense Industry Press

纳米材料改性技术丛书

微纳米粉体后处理技术及应用

李凤生 崔平 杨毅 姜炜 编著

国防工业出版社

·北京·

内 容 简 介

本书较全面系统地介绍了微纳米粉体后处理技术的基本理论及应用概况,主要包括微纳米粉体的分散处理技术、纯化处理技术、分级处理技术、表面改性处理技术、复合处理技术、胶囊化处理技术及表面处理技术等的基本原理、工艺及方法,以及这些技术在军民各领域的应用。

本书可供从事纳米、微米粉体后处理技术基础理论研究的人员参考,也可供从事粉体制备、应用及后处理技术的工程技术人员参考,还可作为大、中专及高等院校相关专业学生及研究生的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

微纳米粉体后处理技术及应用 / 李凤生等编著. —北京:国防工业出版社,2005.9
(纳米材料改性技术丛书)
ISBN 7-118-04096-7

I. 微... II. 李... III. 纳米材料—粉末技术
IV. TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 091521 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)

北京奥鑫印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 710×960 1/16 印张 27 517 千字

2005 年 9 月第 1 版 2005 年 9 月北京第 1 次印刷

印数:1—4000 册 定价:45.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)68428422

发行邮购:(010)68414474

发行传真:(010)68411535

发行业务:(010)68472764

前 言

微纳米粉体技术是随着现代科学技术的发展而发展起来的一门跨学科的高新技术,是材料科学的一个重要新分支。微纳米粉体,尤其是纳米粉体具有很大的比表面积、很高的表面能及表面活性,因而具有许多大块材料所不具备的优异的光、电、磁、热及力学等特性和表面与界面效应、量子尺寸效应以及小尺寸效应。

然而,微纳米颗粒的表面能很高、表面活性大,以单个颗粒形式存在时,处于不稳定状态,颗粒之间往往会自动相互吸引靠近,以使自身转变成稳定状态。这种现象极易引起微纳米颗粒发生团聚,使得其表面能降低,表面活性降低,导致微纳米颗粒诸多优异的特性完全丧失,实际使用效果不佳。因此,微纳米粉体在制备过程中或制备完成后必须立即进行后处理,使其既能稳定地保持以单个颗粒存在而不发生团聚,又使每个微纳米颗粒仍能保持很高的表面能与表面活性,以使其在实际使用时真正表现出优异的微纳米特性。

另外,微纳米粉体为适应某些特殊使用环境与要求,以及提高微纳米粉体的实际使用功能,通常会对其进行分级、分散、纯化、活化、复合以及形状与形貌和表面色泽等后处理。因此,微纳米粉体的后处理,是微纳米粉体技术不可或缺的重要组成部分。微纳米粉体后处理技术是解决目前制约微纳米粉体,尤其是纳米粉体大规模工业化应用的关键技术。

然而,至今为止,国内外全面系统地介绍微纳米粉体后处理技术的专著很少,许多读者及企业迫切希望这类专著的出版。应国防工业出版社及诸多读者和企业的要求,作者编著了此书,献给广大读者,以促进我国微纳米粉体后处理技术的发展,使其更好地为国民经济建设服务。

本书内容包括:微纳米粉体的分散处理,纯化处理,分级处理,表面改性处理及活化处理,复合处理,微胶囊化处理以及表观处理等。

本书共分八章,第一章由李凤生教授执笔,第二章、第四章及第七章由崔平博士执笔,第三章和第六章由杨毅博士执笔,第五章和第八章由姜炜博士执笔。全书由李凤生教授主编,参与本书资料收集及校稿与文字整理工作的有刘建勋博士、刘冠鹏博士、王英会硕士、于吉义硕士、刘渊硕士以及杨永林硕士等。

本书的内容大多是作者领导的国家特种超细粉体工程技术研究中心多年来在

这方面研发工作的总结,同时也参考并引用了国内外许多同仁在这方面的研究成果、论文与著作。编著此书还得到了南京理工大学国家特种超细粉体工程技术研究中心诸多工程技术人员及博士后、博士生、硕士生、法国留学生的大力支持与帮助,他们是宋洪昌教授、刘宏英研究员、白华萍高工、邓国栋工程师、张汝冰博士后、徐华蕊博士后、王作祥博士后、周继东博士后、刘磊力博士后、罗付生博士后、顾志明博士后、毋伟博士后、付延明博士、张智洪博士、陈伟凡博士、郭效德博士、谈玲华博士以及张付清硕士、丁中建硕士、曹新富硕士等,在此一并表示衷心感谢。

由于微纳米粉体后处理技术涉及面很广,是一门多学科交叉的高新技术,作者才疏学浅,书中疏漏和错误之处在所难免,恳请读者批评指正。

编 著 者

2005 年 3 月

目 录

第一章 绪论	1
第一节 微纳米粉体的基本特性及在国民经济与国防中的作用和意义	1
一、微纳米粉体的基本特性	1
二、微纳米粉体在国民经济与国防领域的作用与意义	3
第二节 微纳米粉体后处理的目的、意义及重要性	5
第三节 微纳米粉体后处理的主要任务与技术途径及处理方法分类	6
第四节 微纳米粉体后处理效果的评价	7
一、直接检测法	7
二、间接评价法	10
参考文献	11
第二章 微纳米粉体的分散处理	12
第一节 微纳米粉体分散处理的目的及意义	12
第二节 微纳米粉体分散处理的基本原理及技术途径	14
一、基本概念	14
二、分散稳定性表征方法及评价	15
三、微纳米粉体产生团聚的原因	17
四、微纳米粉体团聚与解聚的基本原理与途径	19
第三节 微纳米粉体的物理分散处理	35
一、机械搅拌分散	35
二、超声波分散	36
三、干燥分散	37
四、高能处理分散	39
第四节 微纳米粉体的化学分散处理	40
一、表面化学修饰	41
二、分散剂分散	45
参考文献	47

第三章 微纳米粉体的纯化处理	51
第一节 微纳米粉体纯化处理的目的与意义	51
第二节 微纳米粉体的化学法纯化处理	54
一、化学法纯化处理的原理与方法	54
二、微纳米粉体制备过程中的化学法纯化处理	54
三、现有微纳米粉体的化学法纯化处理	64
第三节 微纳米粉体的物理法纯化处理	66
一、物理法纯化处理的原理与方法	66
二、微纳米粉体固—固分离纯化处理	66
三、微纳米粉体液—固分离纯化处理	69
四、微纳米粉体气—固分离纯化处理	76
第四节 典型微纳米粉体的纯化处理	78
一、纳米二氧化钛的纯化处理	78
二、高纯度微纳米金属镍粉纯化处理	81
三、碳纳米管的纯化处理	84
参考文献	91
第四章 微纳米粉体的分级处理	96
第一节 微纳米粉体分级的概念、目的、意义及分类	96
一、微纳米粉体分级的概念、目的及意义	96
二、微纳米粉体的分级方法分类	98
第二节 微纳米粉体分级处理原理	99
一、重力场分级处理原理	99
二、离心力场分级处理原理	100
三、惯性力分级处理原理	102
四、减压分级处理和迅速分级处理原理	102
五、筛分分级处理原理	104
第三节 微纳米粉体分级处理及设备	107
一、干式分级处理及设备	107
二、湿式分级处理及设备	125
三、超临界分级处理及设备	149
四、正在研究中的其他分级处理及方法	151
参考文献	152
第五章 微纳米粉体的表面改性处理	156

第一节 微纳米粉体表面改性处理的目的、意义及内容	156
一、微纳米粉体表面处理的目的与意义	156
二、微纳米粉体的表面特性	159
三、表面改性处理的内容与途径概述	182
第二节 微纳米粉体表面改性处理方法	206
一、微纳米粉体表面改性处理用改性剂的作用及选择原则	206
二、微纳米粉体表面改性处理用改性剂的种类及性质	206
三、微纳米粉体表面改性处理实例	223
四、微纳米粉体改性处理用改性剂的发展趋势	238
第三节 微纳米粉体表面活化处理方法	240
一、微纳米无机粉体表面活化处理	240
二、微纳米金属粉体表面活化处理	244
参考文献	245
 第六章 微纳米粉体的复合处理	250
第一节 微纳米粉体复合处理的目的与意义及主要技术途径概述	250
一、微纳米粉体复合处理的目的与意义	250
二、微纳米粉体复合处理的主要技术途径与方法分类	253
第二节 机械混合法制备微纳米复合材料	253
一、机械混合法制备微纳米复合材料的原理	253
二、机械混合法制备微纳米复合材料的方法及工艺过程与设备	254
第三节 机械化学法制备微纳米复合材料	257
一、机械化学法制备微纳米复合材料的原理	257
二、机械化学法制备微纳米复合材料的方法与工艺过程	259
三、微纳米 RDX/Al 复合粒子的机械化学反应	260
四、微纳米片状金属的机械合金化	266
五、双向搅拌研磨制备微纳米 SiO_2/CaO 复合粒子	271
第四节 化学法制备微纳米复合材料	279
一、化学法制备微纳米复合材料的原理	279
二、液相化学法制备微纳米复合材料	281
三、气相化学法制备微纳米复合材料	314
四、固相化学法制备微纳米复合材料	328
第五节 物理法制备微纳米复合材料	330
一、物理法制备微纳米复合材料的基本原理与分类	330
二、物理法制备微纳米复合材料的应用	335

参考文献	353
第七章 微纳米粉体胶囊化处理	360
第一节 微纳米粉体胶囊化处理的目及意义	360
第二节 微纳米粉体胶囊化处理的方法与工艺及设备	363
一、微胶囊化方法的分类及其说明	365
二、微胶囊化方法	367
第三节 微纳米粉体胶囊化处理在各领域的应用与评价	385
一、微纳米粉体胶囊化处理在各领域的应用	385
二、微纳米胶囊化处理的评价	394
参考文献	396
第八章 微纳米粉体的表观处理	399
第一节 微纳米粉体的形状处理	399
一、微纳米粉体的球形化处理	399
二、微纳米粉体的片状化处理	412
第二节 微纳米粉体的表面颜色处理	417
一、概述	417
二、微纳米粉体表面颜色处理方法分类及其说明	419
第三节 微纳米粉体的其他表观处理	420
参考文献	421

第一章 绪 论

第一节 微纳米粉体的基本特性及在国民经济与国防中的作用和意义

一、微纳米粉体的基本特性

物质经微纳米化后,尤其是处于纳米状态时,其尺度介于原子、分子与块(粒)状材料之间,故有人称之为物质的第四状态。随着物质的细化,其表面分子排列及电子分布结构和晶体结构均发生明显变化,产生了块(粒)状材料所不具有的奇特的表面效应、小尺寸效应、量子效应和宏观量子隧道效应,从而使得微纳米粉体与常规块状材料相比具有一系列优异的物理、化学及表面与界面性质,在使用时可取得超常的效果。

对于粒径为微米或亚微米的粉体,虽然其物理、化学性质与大块材料的物理、化学性质相差不太大,但其比表面积大,表面能大,表面活性高,表面与界面性质也发生了很大变化。

纳米材料,其特性既不同于原子,又不同于结晶体,可以说是一种不同于本体材料的新材料,其物理、化学性质与块状材料有明显差异。在结构上,大多数纳米粒子呈现为理想单晶,如纳米 Ni - Cu 粒子中观察到孪晶界、层错、位错及亚稳相存在,也有成非晶态或亚稳态的纳米粒子。纳米粒子的表面层结构不同于内部完整的结构,粒子内部原子间距一般比块材小,但也有增大的情况。纳米粒子只包含有限数目的晶胞,不再具有周期性的条件,其表面振动模式占有较大比例,表面原子的热运动比内部原子激烈。表面原子能量一般为内部原子能量的 1.5 倍 ~ 2 倍。德拜温度随粒子半径减小而下降。纳米微粒的电子能级结构与大块固体不同是由于电中性和电子运动受束缚等。当小颗粒尺寸进入纳米级时,其本身和由它构成的纳米固体将表现出小尺寸效应,表面与界面效应以及量子尺寸效应,并由此派生出大块固体不具备的许多特殊性质。

当粒子的尺寸与光波波长、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,周期性的边界条件将被破坏,声、光、电磁、热力学等特性均会呈现新的尺寸效应。例如,光吸收显著增加并产生吸收峰的等离子共振频移,磁有序态向磁无序态、超导相向正常相的转变。这些现象称为纳米材料的

小尺寸效应。

纳米颗粒尺寸小,表面积大,位于表面的原子占相当大的比例。随着粒径减小,表面积急剧变大,引起表面原子数迅速增加。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 $180\text{m}^2/\text{g}$;粒径小到 2nm 时,比表面积猛增到 $450\text{m}^2/\text{g}$ 。这样高的比表面积,使处于表面的原子数越来越多,大大增强了粒子的活性。例如,粒径小于 $5\mu\text{m}$ 的赤磷在空气中会自燃;纳米级某些金属在空气中也会燃烧,而且颜色发生明显变化;无机材料的纳米粒子暴露在大气中会吸附气体,并与气体进行反应。粒子表面活性高的原因在于它缺少近邻配位的表面原子,极不稳定,很容易与其他原子结合。这种表面原子的活性不但引起纳米粒子表面原子结构的变化,同时也引起表面电子自旋构像和电子能谱的变化。这些现象称为表面与界面效应。

宏观物体包含无数个原子,即大粒子或宏观物体的能级间距几乎为零;而纳米微粒包含的原子数有限, N 值很小,导致能级间距发生分裂。块状金属的电子内能谱为准连续能带,而当能级间距大于热能、磁能、静磁能、静电能、光子能量或超导的凝聚态能时,必须考虑量子效应,这就导致纳米微粒磁、光、声、热、电以及超导电性与宏观特性的显著不同,称为量子尺寸效应。例如,颗粒的磁化率、比热容与所含电子的奇偶性有关,会产生光谱线的频移、介电常数的变化等。

美国科学界将物质颗粒减小到纳米级后,能隙加宽、发生“蓝移”的现象称为量子尺寸效应。日本科学家定义,当物质颗粒尺寸下降到最低值时,费米能级附近的电子能级由准连续变为离散能级现象称为材料科学的量子尺寸效应。

上述三个效应是纳米微粒与纳米固体的基本特性。它使纳米颗粒和纳米固体呈现出许多奇异的物理、化学性质,出现一些“反常现象”。例如,金属为导体,但纳米金属微粒在低温下由于量子尺寸效应会出现绝缘性;一般钛酸铅、钛酸钡和钛酸锶等是典型铁电体,但当尺寸进入纳米数量级就会变成顺电体;铁磁性物质进入纳米尺寸(约 5nm),由于多磁畴变成单磁畴显示出极高的矫顽力;当粒径为十几纳米的氮化硅微粒组成纳米陶瓷时,已不具有典型共价键特征,界面键结构出现部分极性,在交流电下电阻变小;化学惰性的金属铂制成纳米微粒(铂黑)后却成为活性极好的催化剂。金属的纳米微粒光反射能力显著下降,通常可低于 1%;纳米微粒由于小尺寸和表面效应表现出极强的光吸收能力。颗粒为 6nm 的铁晶体,其断裂强度较之多晶铁提高 12 倍;纳米铜晶体自扩散是传统晶体的 10^{16} 倍 ~ 10^{19} 倍,是晶界扩散的 10^3 倍;纳米金属铜比热容是传统铜的 2 倍;纳米固体铅热膨胀系数提高 1 倍;纳米银晶体作为稀释制冷剂的热交换器效率较传统材料高 30%。

然而,微纳米颗粒尤其是亚微米及纳米颗粒,由于其表面能大,表面活性高,对于单一物质以单个颗粒存在时,往往处于不稳定状态,它们之间往往会相互吸引靠

近,以使自身转变成稳定状态。微纳米颗粒的这一特性将会导致微小颗粒之间发生团聚,使得其表面能减小,表面活性降低,比表面积减小,颗粒尺寸增大,因而将会导致原本优异的小尺寸效应、表面与界面效应及量子尺寸效应丧失。微纳米颗粒的这一不利特性必须解决,否则研究与制备微纳米粉体将失去实际使用意义。

二、微纳米粉体在国民经济与国防领域的作用与意义

微纳米粉体不仅是一种功能材料,而且为新的功能材料的复合与开发展现了广阔的应用前景,在国民经济与国防各领域有着广泛的应用,起着十分重要的作用。

在军事、航空、航天及电子领域,利用微纳米粉体可制造隐身材料用于隐身飞机、隐形舰船和坦克。利用纳米陶瓷粉可制成超硬塑性抗冲击材料,可用其制造坦克和装甲车复合板,这种复合板较普通坦克钢板轻 30% ~ 50%,而抗击强度可较之提高 1 倍 ~ 3 倍,是一种极好的新型复合材料。再如,将固体氧化剂、炸药及催化剂微纳米化后,制成的推进剂燃烧速度较普通推进剂的燃烧速度可提高 1 倍 ~ 10 倍,这对制造高性能火箭及导弹十分有利。在电子领域,纳米氧化铁粉可制造高性能磁性材料,纳米高纯氧化硅可制造高性能电阻材料。用高质量超细石墨可制造出高性能的显像管及电子对抗材料。纳米微粒的这些微小尺寸效应为实用技术开拓了新领域。例如,纳米尺度的强磁性材料($\text{Fe}-\text{Co}$ 合金、氧化铁等),当颗粒尺寸为单磁畴临界尺寸时,具有甚高的矫顽力,可制成磁性信用卡、磁性钥匙、磁性车票等。超顺磁性的纳米微粒还可以制成磁性液体,广泛地用于电声器件、阻尼器件、旋转密封、润滑、选矿等领域。纳米微粒的熔点可以远低于块状金属,例如 2nm 的金颗粒熔点为 600K,而块状金为 1337K,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,可以通过改变颗粒尺寸来控制吸收边的位移,制造具有一定频宽的微波吸收纳米材料,用于电磁波屏蔽、隐身飞机等。

在化工领域,催化剂纳米化后可使石油的裂解速度提高 1 倍 ~ 5 倍;赤磷微纳米化后不仅可制成高性能燃烧剂,而且与其他有机物反应可合成新的阻燃材料。油漆、涂料、染料中间体成分微纳米化后可制成高性能、高附着力的新型产品。在造纸、塑料及橡胶产品中,其固体填料如重质碳酸钙、氧化钛、氧化硅等微纳米化后可生产出高性能的铜版纸、塑料及橡胶产品。在化纤纺织行业,微纳米氧化钛、氧化硅的加入可以提高产品的质量及光滑度。

在生物医药领域微纳米技术的使用更广泛。研究表明,医药微纳米化后,外用或内服时可提高吸收率、疗效及利用率,适当条件下还可改变剂型,如微米、亚微米及纳米药粉可制成针剂使用。在医疗诊断方面,可将超细粉经适当处理后注入或服入人体内进行各种病理诊断。

在中药方面,微纳米技术的使用显得更加重要。中药材微纳米化后不仅可提高吸收率、疗效及利用率,而且还可避免传统繁杂的饮片煎煮服用。

在保健食品行业微纳米技术的使用就更广泛,如茶叶、灵芝、孢子、花粉、螺旋藻、蔬菜、水果、珍珠、蚕丝、人参、贝壳、蛇、蚂蚁、甲鱼、动物和鱼类的鲜骨及脏器的微纳米化为人类提供了大量新型纯天然高吸收率的保健食品。

日化行业是微纳米粉体使用最早的行业之一。化妆品和护肤品中的口红、粉饼、护肤膏、面膜、肥皂、牙膏、洗发液与洗澡液等产品中都含有大量的固体粉末,如钛白粉、碳酸钙、蚕丝、色素、颜料等,都希望越细越好。以口红为例,其中固体填料微纳米化后粘附力增强,涂于嘴唇上不易掉色。在皮革纺织中,微纳米蚕丝粉的加入可制出高性能、高光滑度皮革。炭黑微纳米化后可制得高质量的复印墨粉。

纳米材料可用作结构材料与功能材料。直接用纳米粉体制成纳米固体工艺上十分困难,价格上过于昂贵。当前结构材料发展的方向是复合,如微米-纳米复合化。例如 Al_2O_3 是应用广泛且廉价的一种陶瓷材料,为了改善其性能可采用微米的 Al_2O_3 与纳米的 SiC 进行复合,如 Al_2O_3 与 SiC 于 180°C 热压后在 1300°C Ar 气氛中退火 2h,其断裂强度为 1540MPa,而 Al_2O_3 仅为 560MPa,且可改善其脆性,甚至可制成陶瓷弹簧、刀具等。又如纳米/非晶复合,轻质而高强度的铝基是在非晶态材料基础上发展起来的;如 $\text{Al}_{87}\text{Ni}_{10}\text{Ce}_3$,采用熔融旋淬工艺制备成非晶合金带,再经退火获得纳米微晶 α -Al 脱溶析出,弥散于非晶态的基底中,从而具有十分优异的力学性能,在室温条件下其张力强度可高达 1.6GPa,约为非晶态材料的 1.5 倍,为通常脱溶硬化合金的 3 倍;即使在 300°C 高温下,抗张强度依旧保持在 1GPa,高于通常最好的合金 20 倍。纳米陶瓷粉与高分子材料复合,可以显著地增强工程塑料的力学性能。纳米功能材料更是丰富多彩,利用纳米材料特殊的磁、光、电等性质,可以开发出难以计数的新的元器件,将在信息、能源、医学、轻工、农业、航天、航空、交通等众多领域发挥重要作用,涉及到国民经济、国防的方方面面,从而衍生出新兴的高科技产业群。例如利用纳米 TiO_2 、 ZnO 等粉体对紫外线的吸收性质,可以制成防晒的高级化妆品、功能纤维等;利用纳米材料的巨磁电阻效应,可以制成高密度读出磁头、磁随机存储器以及各种磁传感器,其市场潜力超过 1 亿美元;纳米催化剂被誉为第四代催化剂。德国科学技术部对纳米材料和未来市场的潜力分析后预测,纳米材料结构器件市场容量为 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、纳米复合陶瓷以及其他复合材料市场容量为 5457 亿美元;纳米材料检测手段市场容量为 27.2 亿美元,市场的突破口很可能在信息、通信、微电子、环境、医药等领域。

综上所述,微纳米粉体在国民经济及国防各领域有着重要的作用和意义。它们对这些领域的技术创新及产品性能提高起着十分重要的促进作用。

第二节 微纳米粉体后处理的目的、意义及重要性

首先,微纳米粉体,尤其是纳米粉体具有很大的比表面积、很高的表面能及高表面活性,因而具有许多大块材料所不具备的优异的光、电、磁、热力学等特性、表面与界面效应、量子尺寸效应及小尺寸效应。

然而,正是由于这些特性,会导致单个颗粒的微纳米粒子,尤其是单个纳米粒子存在时,处于不稳定状态,颗粒之间往往自动相互吸引靠近,以使自身转变成稳定状态。这种现象将导致微纳米颗粒发生团聚,使得其表面能减少,表面活性降低,比表面积减小,颗粒尺寸增大。导致微纳米颗粒优异的特性完全丧失,实际使用效果十分不理想。因此,微纳米粉体制备完成后,必须立即对其进行后处理,使其能稳定地保持单个颗粒存在而不发生团聚,同时每个颗粒仍能保持很高的表面能与表面活性,以使其在实际使用时真正表现出优异的特性。

第二单一的微米或纳米粉体在实际使用中表现出的只是这种单一微纳米材料的某一特性,研究表明如果将两种或多种微纳米颗粒进行复合,制成微纳米复合粒子,由于复合协同效应,使得这种微纳米复合粒子表现出更优异的多功能特性,在使用时可以获得超常效果。因此,单一微纳米粉体制备完成后,也有必要对其立即进行后处理。在微纳米粉体进行复合时,为了获得所需的多功能特性,这种后处理将包括颗粒种类的选择、颗粒大小的选择与搭配、颗粒形状的选择、粒子之间结合能大小的计算等,这些统称为粒子设计。

第三微纳米粉体无论是采用物理法或化学法制备,在制备过程中往往会带入一些杂质,尤其是采用化学合成法制备时,往往伴随有副反应,因此制得的微纳米粉体的纯度受到影响。如纳米碳管在合成过程中往往伴随有许多副反应,许多杂质将附着或掺杂在纳米碳管中,这严重影响了纳米碳管的实际使用效果。对于某些特殊使用领域,对微纳米粉体的纯度有极高的要求,因此,对制备出的微纳米碳管要进行进一步纯化后处理,以提高其实际使用效果。

第四采用机械法或化学法制备的微纳米粉体,尤其是采用机械法制得的微纳米粉体,往往粒度范围分布很宽,这严重地影响其实际使用效果。对某些特殊应用领域,如精细抛光与研磨领域,对微纳米粉体的颗粒粒度分布范围要求很严,要求粒度分布尽可能窄。为此,必须对制备出的微纳米粉体进行分级处理,以降低粒度分布范围。

第五为适应某些特殊使用要求,对制得的微纳米粉体要进行形状、形貌及表面处理。例如,有的需要进行球形化处理,有的需要进行扁平化与片状化处理,有的需要进行抛光与光泽处理等。

由此可见,微纳米粉体制备完成后,必须进行相应的粒子表面改性与分散、纯

化、活化、复合、粒度分布、形状与形貌、颗粒外表特性等后处理,以提高微纳米粉体的实际使用效果。微纳米粉体如果不进行适当的后处理,实际使用过程中将无法完全体现其优异的特性。因此,研究微纳米粉体的后处理是十分重要和必须的。

第三节 微纳米粉体后处理的主要任务与技术途径及处理方法分类

微纳米粉体后处理的主要任务在于如何充分保持和发挥微纳米粉体的大比表面、高表面能、高表面活性,进而在实际使用过程中可以真正获得优异的光、电、磁及热力学特性及表面与界面效应、小尺寸效应和量子尺寸效应;同时,满足各种实际使用状态对微纳米粉体特性的一些特殊要求。

微纳米粉体后处理的技术途径主要有化学法与物理法两种。纯化与活化通常

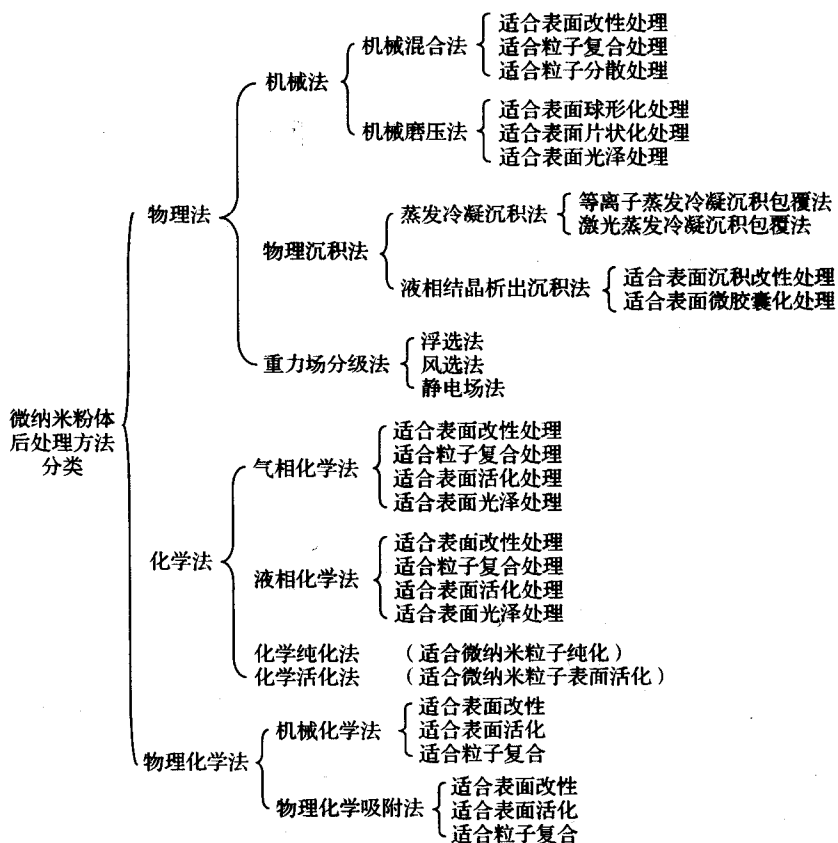


图 1-1 微纳米粉体的后处理方法分类。

是采用化学途径实现,表面改性与分散性处理及粒子复合,既可采用化学途径也可采取物理途径来实现,或采取物理与化学相结合的途径来实现。对于颗粒的形状与形貌、粒度分布及表面光泽性通常采取物理方法来实现。

微纳米粉体的后处理方法很多,为达到某一目的,有时可选用多种方法来实现。后处理方法选用的原则是,首先应考虑哪种方法可以获得最佳的处理效果,其次应考虑到哪种方法最简便易于实现,再应考虑到生产效率与生产成本及三废处理等问题。

微纳米粉体的后处理方法至今未见有人系统总结与描述,更未见对后处理方法进行科学合理的分类。本书根据作者所领导的国家特种超细粉体工程技术研究中心在这方面近 20 年的研发与产业化经验与知识,进行总结归类,如图 1-1 所示,仅供读者参考。

第四节 微纳米粉体后处理效果的评价

微纳米粉体后处理后的效果,通常通过两种途径来表征评价。第一种途径是直接检测法,采用各种仪器与设备对后处理后的粉体直接检测它的各种特性与特征。第二种途径是将后处理过的微纳米粉体直接应用于下游产品中,以通过实际应用后的效果来评价微纳米粉体的后处理效果。研究与生产实践表明,第一种方法直接、直观,但其检测结果对微纳米粉体的后处理真实效果评价不准确,指导实际应用有偏差;而第二种方法最能准确反应微纳米粉体的后处理效果,但检测与评价体系太复杂、冗长,难以用来快速指导微纳米粉体的后处理生产及工艺条件控制。

一、直接检测法

直接检测法是表征与评价微纳米粉体后处理效果最常用、最快速、最直接的方法,虽然其准确性与真实性较差,但生产中能用来快速指导生产及工艺条件的调控。因此,目前各行业仍广泛采用此方法来表征与评价微纳米粉体的后处理效果。

直接检测法所采用的仪器、具体检测方法及指标是根据微纳米粉体后处理的目的与目标来决定的。以下分别给予介绍。

(一) 纯化后处理效果的检测与评价

微纳米粉体纯化概念很宽,最典型的有成分纯化与结构纯化,也有两者兼顾。

成分的纯化在微纳米粉体后处理中占有较大比例,其目的是通过化学或物理的方法或化学与物理相结合的方法,使微纳米粉体中的一些杂质被去除。经后处理的产品通常采用成分分析的方法来检测该产品的纯度,然后根据成分分析的结果来表征评价该产品经纯化后的结果(效果),也可通过纯化前后产品的纯度对比

来评价后处理的效果。

结构纯化在微纳米材料的后处理中也相当重要,最典型的是碳纳米管的后处理。碳纳米管在合成生成过程中往往伴随有碳纤维或其他晶型生成,内孔中也往往夹杂有其他物质。实际使用过程中通常需要将非碳纳米管的结构及晶型与杂物去除,希望只保留碳纳米管的单一结构体。因此,在后处理过程要采取化学法与物理法,或两者相结合的方法使非碳纳米管的结构被去除。在这种情况下,后处理的效果通常只能靠检测碳纳米管结构的含量来表示纯化后的纯度。检测的方法通常是采用扫描电镜和透射电镜并借助 X 射线衍射来判断其晶型。

(二) 活化后处理效果的检测与评价

活化的概念在普通粉体工程中早有报导与应用,传统的概念是指为提高无机粉体与以高聚物为基料的相容性。因为无机粉料通常具有亲水性,与高聚物基料往往相容性差,因此,必须对无机粉料的表面进行改性,使其具有疏水性,这样当其与高聚物基料相混合作为填料时,具有良好的相容性。在传统粉体工程中,这种后处理称为“活化”处理。这种活化处理的效果通常采用“活化指数”来表征和评价。活化指数最简单的检测方法是将活化处理后的一定量的微纳米粉体放入一定量的水中,然后检测在水中漂浮部分的粉体质量,再采用下式计算出其活化指数,即

$$\text{活化指数} = \frac{\text{样品中漂浮部分的质量}}{\text{样品总质量}}$$

活化指数为 0~1.0,当活化指数达到 1.0 时,说明粉体的活化后处理很完全,效果最好;反之则相反。

对于微纳米金属粉体,尤其是微纳米金属催化剂,如:纳米 Ni、纳米 Pd 等,由于其表面活性很高,在制备与贮存、运输过程中极易发生表面氧化。表面发生氧化的纳米 Ni、纳米 Pd 等,将完全丧失其优异的催化活性,因此,这类材料要进入实际催化反应应用前,必须进行重新活化处理。这种活化处理与前文所述的无机粉体的活化处理方法与性质完全不同。对于微纳米 Ni 粉而言,通常是通过加氢还原法来对微纳米 Ni 粉进行表面除氧活化处理。其活化处理后的效果,通常是根据随后的实际催化效果来评价。关于这方面的评价检测体系在有关催化效果评价书中已有详细报导,在此不再重述。

(三) 表面改性处理效果检测与评价

表面改性后处理的目很多,有的是为了改善微纳米粉体在极性或非极性介质中的分散性,有的是为了改变表面润湿性、表面能、表面活性、表面吸波和光学性能等。后处理目的不同,对后处理效果的检测与评价体系与方法也不同。由于涉及面很宽,本书不可能一一介绍。本书将只对为提高微纳米粉体分散性而进行的后处理效果的检测与评价进行介绍,关于其他内容请参见其他有关专业书籍。

对于以提高分散性为目的的微纳米粉体表面改性效果的检测与评价方法有: