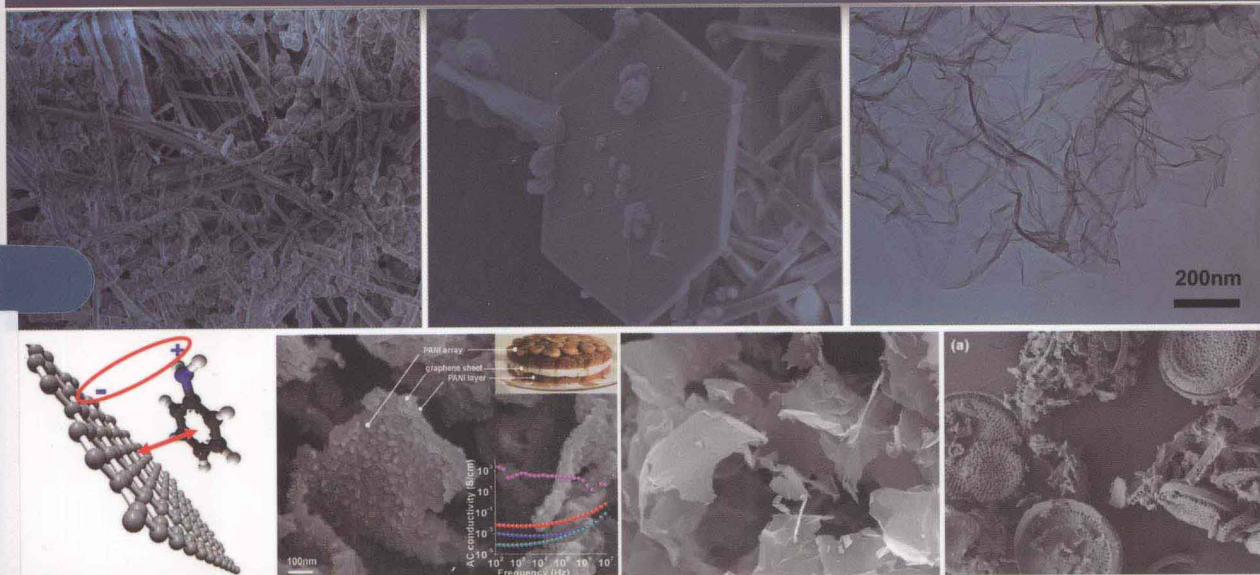


高等学校教材

材料制备化学

Preparative Chemistry of Materials

张以河 主编



化学工业出版社

高等学校教材



中国地质大学(北京)研究生教材基金资助

材料制备化学

张以河 主编

夏志国 安琪 黄洪伟 副主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书结合作者多年来从事新材料制备化学领域的科研进展和研究生教学及培养实践,较系统地介绍了相关材料制备化学的理论、方法和实例。全书以纳米材料、碳材料、光功能材料以及复合材料为主要对象,围绕各类材料的制备化学问题,分成三部分介绍:第一部分是纳米材料制备化学,分别介绍了零维、一维、二维纳米材料,超分子材料及纳米矿物材料的制备化学;第二部分是先进功能材料制备化学,介绍了碳材料、稀土发光材料和非线性光学材料等功能材料制备化学;第三部分是复合材料制备化学,分别介绍了无机/无机复合材料、无机/有机高分子复合材料制备化学和工业固体废弃物综合利用绿色制备化学。本书的主要特色在于对当前材料科学领域的研究热点与前沿的制备化学问题进行重点阐述,不求面面俱到,但求有的放矢。本书实用性强,除了介绍先进材料制备化学中的相关原理和方法,还介绍了制备实例、性能和应用前景。

本书可作为材料科学与工程、材料学、材料物理与化学、高分子材料、复合材料、无机非金属材料、应用化学、化学、化学工程、岩石矿物材料学、矿物加工、资源循环利用科学与工程等专业的研究生或高年级本科生教材,也可用于从事以上专业研发、教学、生产等工作人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

材料制备化学/张以河主编. —北京:化学工业出版社, 2013.10
高等学校教材
ISBN 978-7-122-18420-7

I. ①材… II. ①张… III. ①材料制备-应用化学-高等学校-教材 IV. ①TB3②TQ

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 216140 号

责任编辑: 窦臻
责任校对: 顾淑云

文字编辑: 林媛 颜克俭
装帧设计: 王晓宇

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京市振南印刷有限责任公司

装 订: 三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 16 字数 403 千字 2013 年 11 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 40.00 元

版权所有 违者必究

编写人员名单

主 编 张以河

副主编 夏志国 安 琪 黄洪伟

其他编者

佟望舒 胡 攀 沈 博 何 颖

栾兴龙 孟祥海 王 凡 陆荣荣

张志磊 张 锐 孟子霖 蒋绍宾

前 言

材料制备化学作为材料科学领域的一个重要学科分支，是新材料研究的基础，对于纳米材料的合成及其修饰工艺、功能材料的制备及表征、复合材料的设计与制备及其界面化学问题的研究等领域的发展具有重要意义。材料制备化学也是材料科学与工程、应用化学、化学等相关专业的骨干基础课程，内容涉及无机化学、有机化学、物理化学、胶体与界面化学、高分子化学、晶体材料学、高分子材料、复合材料学、无机材料工艺学等多门课程。本书结合作者多年来在材料制备化学和相关领域的科研进展与研究生教学及培养实践编著而成。本书内容针对当前材料科学领域的研究热点与前沿，着重阐述相关材料制备化学的理论、方法和实例，具有很强的新颖性、实用性和可读性。

本书作者多年来一直从事新材料制备化学等领域的研究和教学工作，在多年科研积累的基础上，结合为有关专业研究生讲授“材料制备化学”课程的教学实践，逐渐形成了“材料制备化学”研究生课程的基本体系，并编写了相应的讲义，本书即是在此讲义基础上修改补充完善而成。本书以纳米材料、功能材料和复合材料的制备化学为主要特色，围绕材料制备化学分成三条主线进行介绍：第一条主线是纳米材料制备化学，分别详细介绍了零维、一维、二维纳米材料，超分子材料及纳米矿物材料的制备化学，结合作者在上述领域的研究成果，对纳米材料制备化学进行了系统的总结；第二条主线是典型先进功能材料制备化学，结合近年来功能材料科学领域的研究热点，分别介绍了碳材料、稀土发光材料和非线性光学材料制备化学；第三条主线是复合材料制备化学，分别介绍了无机/无机复合材料、无机/有机高分子复合材料制备化学和工业固体废物综合利用绿色制备化学。

本书由张以河任主编，夏志国、安琪、黄洪伟任副主编。全书由张以河负责设计大纲和统稿，夏志国和佟望舒协助统稿和全书文字、图表的校对。各章节编写人员如下：第1章，张以河、沈博编写；第2章，黄洪伟、张以河、何颖编写；第3章，张以河、安琪、佟望舒、栾兴龙编写；第4章，安琪、栾兴龙编写；第5章，张以河、沈博、胡攀、孟子霖编写；第6章，夏志国编写；第7章，黄洪伟编写；第8章，张以河、胡攀编写；第9章，张以河、沈博、张志磊、张锐、蒋绍宾编写；第10章，张以河、孟祥海、王凡、陆荣荣编写；本书的编著和出版得到中国地质大学（北京）研究生教材基金资助。

随着科学技术的进步，各种新材料层出不穷，许多新材料也在不断发展中，其应用领域日益广泛，因而材料制备化学也在不断发展。由于作者的水平有限，本书只能起到抛砖引玉的作用，不足之处在所难免，敬请读者指正。本书在编著过程中除了介绍作者自己的科研成果之外，还参阅、引用了其他相关文献，在此谨向所引用文献的作者们表示衷心的感谢。

作者

2013年8月

目 录

第 1 章 绪论	1	参考文献	27
1.1 材料制备化学概述	1		
1.2 纳米及纳米矿物材料制备化学	2	第 3 章 一维、二维纳米材料制备化学	29
1.2.1 纳米材料制备化学	2	3.1 一维纳米材料简介及制备方法	29
1.2.2 纳米矿物材料制备化学	3	3.1.1 液相法制备	29
1.3 碳材料及光功能材料制备化学	4	3.1.2 气相机理生长	30
1.4 矿物相关复合材料制备化学	5	3.1.3 模板法	30
1.5 材料制备化学发展趋势	6	3.2 纳米管材料制备化学	31
		3.2.1 硅纳米管	31
第 2 章 零维(球状)纳米材料制备		3.2.2 金属纳米管	31
化学	8	3.2.3 氧化物纳米管	32
2.1 零维纳米材料简介	8	3.2.4 氮化物纳米管	36
2.1.1 量子点	9	3.3 纳米棒材料制备化学	38
2.1.2 纳米晶	10	3.3.1 银纳米棒	38
2.1.3 纳米团簇	10	3.3.2 氧化物纳米棒	38
2.2 溶胶-凝胶法制备化学	10	3.3.3 氮化镓纳米棒	40
2.2.1 概念	10	3.3.4 碳化硅纳米棒	40
2.2.2 原理	11	3.4 纳米线材料制备化学	41
2.2.3 发展历史	11	3.4.1 硅纳米线	41
2.2.4 具体制备方法及应用举例	12	3.4.2 金属纳米线	42
2.2.5 优缺点	13	3.4.3 氧化物纳米线	43
2.3 水热合成法制备化学	13	3.4.4 氮化物纳米线	44
2.3.1 概念	13	3.4.5 碳化物纳米线	46
2.3.2 原理	14	3.5 纳米带材料制备化学	46
2.3.3 发展历史	14	3.5.1 硅纳米带	46
2.3.4 具体制备方法及应用举例	14	3.5.2 氧化物纳米带	46
2.3.5 优缺点	15	3.5.3 氮化物纳米带	48
2.4 共沉淀法制备化学	16	3.6 二维纳米材料简介	48
2.4.1 直接共沉淀法	17	3.7 二维材料的制备方法	49
2.4.2 均匀共沉淀法	17	3.7.1 机械剥离	49
2.4.3 共沉淀法影响因素	18	3.7.2 溶液相合成及剥离	49
2.5 模板法制备化学	19	3.7.3 LB 薄膜制备化学	49
2.5.1 表面活性剂模板	19	3.7.4 化学气相沉积	50
2.5.2 合成高分子模板	20	参考文献	51
2.5.3 生物模板法	23		
2.6 微波法制备化学	25	第 4 章 超分子材料制备化学	54
2.6.1 微波加热	25	4.1 超分子材料简介	54
2.6.2 微波法在零维材料制备中的		4.2 超分子体系作用力及影响因素	56
应用	25	4.2.1 结合常数	56

4.2.2 分子间作用力	57
4.3 代表性主客体识别体系、超分子功能体系	58
4.3.1 代表性主客体识别体系	58
4.3.2 代表性超分子功能体系	62
4.4 超分子作用的规律及特点	64
4.4.1 熵效应	64
4.4.2 锁和钥匙原理	65
4.4.3 协同效应	66
4.4.4 模板效应	66
4.4.5 多价相互作用	67
4.5 热力学和动力学影响	67
4.6 超分子体系形成的方式——自组装	68
4.7 超分子材料的应用	69
4.7.1 超分子催化	69
4.7.2 超分子载体	70
4.7.3 超分子表面改性	71
参考文献	71

第5章 碳材料制备化学

5.1 碳材料简介	73
5.1.1 焦炭	73
5.1.2 炭黑	74
5.1.3 膨胀石墨	74
5.1.4 热解石墨	74
5.1.5 人造金刚石	75
5.1.6 碳纤维及碳纳米管	75
5.1.7 富勒烯	76
5.1.8 石墨烯	76
5.2 一般碳材料制备化学	76
5.2.1 碳纤维制备化学	76
5.2.2 膨胀石墨制备化学	85
5.3 碳纳米管纳米材料制备化学	85
5.3.1 电弧放电法制备碳纳米管	85
5.3.2 激光蒸发法制备碳纳米管	86
5.3.3 化学气相沉积法制备碳纳米管	87
5.3.4 其他制备方法	87
5.4 富勒烯纳米材料制备化学	88
5.4.1 C ₆₀ 简介	88
5.4.2 C ₆₀ 的制备	88
5.5 石墨烯纳米材料制备化学	89
5.5.1 石墨烯简介	89
5.5.2 石墨烯的制备	90
5.6 活性炭材料制备化学	93
5.6.1 活性炭简介	93

5.6.2 活性炭制备化学	94
5.7 生物炭材料制备化学	97
5.7.1 竹炭	97
5.7.2 植物类活性炭	99
参考文献	102

第6章 稀土发光材料制备化学

6.1 从矿物发光性到稀土发光材料	104
6.1.1 矿物发光	104
6.1.2 稀土、稀土元素与稀土发光材料	104
6.2 稀土发光材料简介	105
6.2.1 照明用稀土发光材料	106
6.2.2 显示用稀土发光材料	108
6.2.3 长余辉稀土发光材料	109
6.2.4 下转换发光材料	109
6.2.5 上转换发光材料	110
6.2.6 闪烁体材料	111
6.2.7 电子俘获发光材料	111
6.2.8 光放大材料	112
6.2.9 OLED与稀土/高分子杂化材料	112
6.2.10 纳米发光材料	112
6.3 稀土发光材料结构设计与制备化学基础	112
6.3.1 基于矿物结构设计稀土发光材料	112
6.3.2 稀土发光材料固相合成化学基础	114
6.4 稀土发光材料软化学制备方法	117
6.4.1 溶胶-凝胶法	118
6.4.2 水热合成法	121
6.4.3 沉淀法	124
6.4.4 微波辐射合成法	125
6.4.5 燃烧合成法	128
6.5 氟化物基质纳米发光材料的制备化学	130
6.5.1 水热/溶剂热合成方法	130
6.5.2 有机/无机前驱体热分解法	132
6.5.3 沉淀合成方法	133
6.5.4 微乳液法	133
6.5.5 模板合成法	133
参考文献	134

第7章 非线性光学晶体材料制备化学

136

7.1 非线性光学晶体材料概述	136	8.4 硅藻土及其纳米复合材料制备化学	170
7.1.1 非线性光学晶体材料	136	8.4.1 硅藻土及其复合材料简介	170
7.1.2 非线性光学晶体的分类	137	8.4.2 硅藻土/二氧化钛纳米复合材料制备及其应用	172
7.1.3 非线性光学晶体材料的性能	137	8.4.3 硅藻土/氧化亚铜纳米复合材料制备及其应用	173
7.2 非线性光学晶体材料结构设计及制备方法	138	8.4.4 硅藻土纳米复合材料及其抗菌应用	174
7.2.1 非线性光学晶体材料结构设计	138	8.5 沸石及其纳米复合材料制备化学	176
7.2.2 非线性光学晶体材料制备方法	139	8.5.1 沸石及其无机复合材料简介	176
7.3 半导体型非线性光学晶体材料制备化学	140	8.5.2 沸石/TiO ₂ 复合材料制备化学	177
7.3.1 单质半导体型制备化学	141	8.5.3 沸石/纳米银复合材料制备化学	177
7.3.2 二元化合物半导体型制备化学	141	8.5.4 沸石/锌复合材料制备化学	178
7.3.3 三元化合物半导体型制备化学	143	8.5.5 石油化工中沸石催化复合材料制备化学	179
7.4 含氧酸盐型非线性光学材料制备化学	144	8.6 海泡石及其无机复合材料制备化学	182
7.4.1 硼酸盐非线性光学晶体材料制备化学	144	8.6.1 海泡石及其无机复合材料简介	182
7.4.2 磷酸盐非线性光学晶体材料制备化学	151	8.6.2 海泡石/二氧化钛无机复合材料制备化学	185
7.4.3 铈酸盐非线性光学晶体材料制备化学	153	8.6.3 海泡石/氧化亚铜无机复合材料制备化学	186
7.4.4 碘酸盐、钛酸盐非线性光学晶体材料制备化学	154	参考文献	186
7.5 有机非线性光学材料制备化学	155	第9章 无机/有机复合材料制备化学	188
7.5.1 有机晶体的结构特点	156	9.1 概述	188
7.5.2 有机晶体的分类	156	9.2 矿物无机/有机复合材料研究进展	188
7.5.3 有机晶体的生长方法	156	9.3 溶胶凝胶原位生成制备化学	190
参考文献	159	9.3.1 溶胶凝胶法简介	190
第8章 无机/无机复合材料制备化学	161	9.3.2 溶胶凝胶法制备复合材料	191
8.1 概述	161	9.4 层状硅酸盐原位插层聚合有机-无机纳米复合材料制备化学	193
8.2 超细碳酸钙及其无机复合材料制备化学	161	9.4.1 层状硅酸盐插层制备化学	194
8.2.1 超细碳酸钙	161	9.4.2 层状硅酸盐插层复合材料制备化学	198
8.2.2 超细碳酸钙制备方法	162	9.5 层状硅酸盐柱撑复合材料制备化学	201
8.2.3 超细碳酸钙化学包覆钛白制备化学	163	9.5.1 柱撑层状硅酸盐的制备原理	201
8.2.4 超细碳酸钙无机复合材料制备化学	164	9.5.2 柱撑层状硅酸盐的制备方法与其工序	201
8.3 水滑石(类水滑石)及其无机复合材料制备化学	165	9.5.3 柱撑层状硅酸盐制备的工艺条件及影响因素	202
8.3.1 水滑石及其复合材料简介	165	9.5.4 柱化剂的分类	202
8.3.2 水滑石(类水滑石)制备化学	166	9.5.5 小结	203
8.3.3 水滑石(类水滑石)无机复合材料制备化学	167	9.6 熔融插层复合材料制备化学	204
		9.6.1 静态退火熔融插层	204
		9.6.2 剪切共混熔融插层	205

9.6.3 熔融插层机理	207
9.7 层链状硅酸盐矿物材料制备化学	208
9.7.1 凹凸棒石、海泡石制备化学	208
9.7.2 凹凸棒石、海泡石高分子 复合材料制备化学	211
参考文献	214

第 10 章 工业固体废物综合利用绿色制备

化学	217
10.1 工业固体废物资源综合利用简介	217
10.2 粉煤灰矿物聚合材料制备化学	218
10.2.1 矿物聚合物	218
10.2.2 矿物聚合物的性质	219
10.2.3 矿物聚合物反应机理	220
10.2.4 粉煤灰矿物聚合物	222
10.3 赤泥絮凝剂、胶凝材料、复合材料 制备化学	223
10.3.1 赤泥絮凝剂制备化学	225
10.3.2 赤泥胶凝材料制备化学	226
10.3.3 赤泥复合材料制备化学	227

10.4 尾矿综合利用绿色制备化学	229
10.4.1 制备白炭黑	229
10.4.2 矿山回填	230
10.4.3 制备建筑材料	232
10.5 化学石膏绿色制备化学	234
10.5.1 主要化学石膏分类及其来源	234
10.5.2 工业副产石膏应用的必要性	237
10.5.3 工业副产石膏的加工与利用	238
10.6 保险粉残渣综合利用绿色 制备化学	242
10.6.1 保险粉残渣的形成	242
10.6.2 物化特性及成分分析	243
10.6.3 分离及钻井用固体润滑剂的 制备	243
10.7 工业粉尘综合利用绿色制备化学	244
10.7.1 工业粉尘补强橡胶材料	244
10.7.2 含铁粉尘制备炼铁用氧化 球团	245
参考文献	245

第 1 章 绪论

1.1 材料制备化学概述

材料是指这样的一些物质，这些物质的性能使其能用于结构、机器、器件或其他产品。例如，金属、岩石、陶瓷、半导体、超导体、玻璃、高分子聚合物、木材、复合材料等都属于材料的范畴。根据材料在人类社会中所起的作用，以及社会经济对它的限制，材料可定义为人类社会所能接受的、经济地制造有用器件的物质。材料在人类生活中的重要性不言而喻。材料、信息和能源是支撑起人类文明大厦的三大支柱，而材料又是人类一切生产和生活水平提高的物质基础，同时也支撑着其他新技术的进步，天然材料和人造材料已经成为人们生活中不可分割的组成部分，材料已经与食物、居住空间、能源和信息并列一起组成人类的基本资源。而其中，能源的开发、提炼、转化和储运；信息的传播、储存、利用和控制；居住空间的构建等都离不开材料。材料与人类的出现和进化有着密切的联系，因而它们的名字已经作为人类文明的标志，例如，石器时代、青铜器时代和铁器时代。

材料的种类繁多，用途广泛。依据不同的标准，可以将材料划分为若干类。例如，按照来源，可以将材料分为天然材料和人造材料两类；按照用途，可以将材料划分为结构材料 and 功能材料两类；按照化学属性，可以将材料划分为金属材料、陶瓷材料、高分子材料和复合材料四类。材料的性能是由材料的内部结构决定的，结构是理解和控制材料性能的中心环节。从材料学的角度看，材料的性能取决于材料内部结构，而材料的内部结构又取决于成分和制备、加工工艺。所有的材料归根结底都来自于大自然，不论天然材料和人造材料，要使其服务于人类的生产生活，必须要对其进行一定的加工，实际上人工材料就是由天然材料制备而来，如黏土的烧结制备陶瓷材料；石油的炼化合成制备高分子材料等。上述这些问题也就引出了材料制备化学的研究。

不同的制备方法所引起的化学变化不同，带来材料内部结构的不同。材料组分间的结合类型，如金属键、离子键、共价键、分子键等，都会随着制备方法的不同而改变，进而影响材料的力学、磁学、热学、光学甚至耐腐蚀性能。正确地选择材料制备方法，得到理想的材料组织，突出材料的使用性能，是材料制备的主要目的。因此，材料制备化学不仅是对于材料本征结构、物理与化学性质的基础研究，还是针对于材料的性能优化及复合、新型功能特性材料的研究与开发都具有重要的意义。

矿物材料作为众多材料科学问题研究的基础，在材料科学研究领域，矿物材料的形成机制对于新材料结构具有重要的启示意义。同时，矿物材料本身所指代的是天然产出的具有一种或几种可资利用的物理化学性能或经过加工后达到以上条件的矿物。进一步地，矿物材料可以通过复合、加工开发成具有各种不同应用的新型材料。因此，本书将侧重于矿物材料研究领域的特色，研究纳米材料制备化学、碳材料及光功能材料制备化学及复合材料制备化学，涵盖了材料制备化学领域所关注的几个重要类别。下面，我们也将这几类材料的制备化学作一个大致地介绍。

1.2 纳米及纳米矿物材料制备化学

1.2.1 纳米材料制备化学

纳米材料的概念首次由德国科学家 Gleiter 在 20 世纪 80 年代末期提出, 当时纳米材料指的是颗粒粒度小于 100nm 的粉体材料 (Gleiter, 1992)。这类粒子处于在原子簇和宏观物体交界的过渡区域。从通常的微观和宏观的观点来看, 这样的系统既非典型的微观系统亦非典型的宏观系统, 是一种典型的介观系统。它具有表面效应、量子尺寸效应、小尺寸效应和宏观量子隧道效应。当人们将宏观固体细分成超微颗粒 (纳米级) 后, 它将显示出许多奇异的特性, 即它的光学、热学、电学、磁学、力学以及化学方面的性质和大块固体时相比会有显著的不同。经过 20 多年的发展, 纳米材料已不局限于纳米颗粒。在纳米材料不断发展的今天, 只要长、宽、高中有一个维度在 100nm 以下的材料都可称为纳米材料, 比如宽高两个维度在纳米级的碳纳米管和纳米纤维, 或只在高度上为纳米级的石墨烯和纳米片层。

由于表现出来的优越性质, 纳米材料受到越来越多的关注。纳米材料的形态和状态取决于纳米材料的制备方法, 制备工艺的研究和控制对纳米材料的微观结构和性能具有重要的影响。所以, 国内外研究人员一直致力于研究纳米材料的合成与制备方法, 纳米材料的制备技术一直是纳米科学领域的一个重要研究课题。纳米材料的合成和制备方法层出不穷, 既有物理法也有化学法, 同时还有物理化学法结合的微波法、超声沉淀法等。

(1) 物理法 物理法是最早采用的纳米材料制备方法。例如, 球磨法、电弧法、惰性气体蒸发法等, 这类方法是采用高能耗的方式使得材料颗粒细化到纳米量级。物理法制备纳米材料的优点是产品纯度高, 缺点是产量低、设备成本高。

(2) 化学法 化学法是采用化学合成的方法合成制备出纳米材料, 例如沉淀法、水热法、相转移法、界面合成法、溶胶凝胶法等, 由于纳米材料的合成都在溶液中进行, 所以这类方法也叫做化学液相法。此外, 还有化学气相法, 例如, 激光化学气相反应法、化学气相沉积法等。化学法的优点是所合成的纳米材料均匀且可大量生产、设备投入小; 缺点就是会有杂质, 导致产品不纯。

(3) 物理化学法 物理化学法是在纳米材料的制备过程中, 把物理方法引入化学法中, 将物理法与化学法的优点结合起来, 提高化学法的效率或是解决化学法达不到的效果。例如, 超声沉淀法、激光沉淀法、微波合成法等。

常见不同纳米材料的制备方法见表 1-1。

表 1-1 常见纳米材料的制备方法

材料类别	物理法	化学法	物理化学法
纳米粉体	惰性气体沉淀法 蒸发法 球磨法 爆炸法 喷雾法	化学气相沉淀法 均相共沉淀法 水热法 相转移法	辐射化学合成法
纳米片层	等离子蒸发法	溶胶凝胶法	超声沉淀法
纳米膜材料	激光溅射法 溶剂挥发法	胶体化学法 电沉积法 气相沉积法	激光化学法 超声剥离法

续表

材料类别	物理法	化学法	物理化学法
纳米管	电弧放电法	还原法 水解法 化学气相沉积法	激光蒸发法

1.2.2 纳米矿物材料制备化学

纳米矿物材料应是纳米材料科学的一个分支。矿物颗粒处于纳米粒级或本身包含三维空间中某一维的纳米量级时,利用这些纳米空间或粒径经一系列工艺制备之后,这种材料就成为纳米矿物材料(曹明礼,2006)。很多矿物如黏土矿物、石墨等层状矿物,其矿物单元层及其层间的空间即为纳米量级,还有某些硅酸盐矿物,如沸石以及坡缕石等晶体结构中包含有纳米孔道结构,用它们制备的材料具有各种特异性能。在制备纳米矿物材料时除制备一系列结构材料外,还引入了团簇及纳米材料制备的一系列原理、工艺和方法,这无疑给纳米矿物材料开拓出更加广阔的应用前景。另外随着粉体制备技术的发展,有些粉碎过程已能达到纳米量级,无疑这给纳米矿物材料的研究提供了强有力的支撑。

纳米矿物材料可以区分为天然纳米矿物材料和人工纳米矿物材料。天然纳米矿物材料主要是一些层链状硅酸盐矿物,如蒙脱石等。由于这类矿物本身即为纳米尺度或很容易通过破坏较弱的层间、链间氢键而分离为纳米尺度,因而较早作为纳米材料被利用。此外大洋锰结核中的含铁矿物,其颗粒粒度为 5~10nm;又如某些煤矸石中的硅质微粒,其颗粒粒度可达 15~20nm,这些都是天然的纳米矿物材料。而随着科技的发展,不少矿物材料可以通过人工合成的方式得到,如非层状硅酸盐、碳酸盐、磷酸盐、硼酸盐、氟化物、氧化物、硫化物等人工矿物材料。由于这类矿物材料是从无到有人工合成出来的,因此可以通过控制实验条件及反应时间等方式控制其在某一维度上保持纳米,从而得到人工纳米矿物材料。无论是天然还是人工纳米矿物材料,常可作为补强材料、助滤剂、脱色剂、保鲜剂、催化剂等用于塑料、造纸、石油、饮品和化工等行业。

人工纳米矿物材料的制备方法大致可分为两类。一类是物理方法,利用超微粉碎及一些新方法,如激光汽化或高温电阻蒸发等应用;另一类是化学柱撑或合成法,利用无机合成法制备纳米矿物粉体,如制备纳米莫来石以及纳米刚玉等。制备的关键是如何控制颗粒的大小和获得较窄且均匀的粒度分布。这里我们主要介绍纳米矿物材料的化学法制备。

(1) 化学合成法 这种方法利用无机合成法制备纳米矿物材料,常用的方法有化学气相合成、水热法、液相沉积等。如国防科技大学的李斌用化学气相合成法制备粒径为 50~70nm 的 SiC 粉体。这类方法有着操作简单、设备要求不高、易于大规模制备等优点,从而得到广泛的应用。

(2) 溶胶凝胶法 将烷氧基金属或金属盐等前驱物在一定的条件下水解缩合成溶胶,然后经溶剂挥发或加热等处理使溶胶转化为凝胶。溶胶凝胶法合成纳米复合材料的特点在于该法可在低温条件下进行,反应条件温和,能够掺杂大剂量的无机物和有机物,可制备出高纯度、高均匀度的材料,易于加工成型并在加工的初级阶段就可以在纳米尺度上控制材料结构。目前该方法常用于 SiO₂ 和 TiO₂ 纳米颗粒的制备,如中国地质大学的张以河研究小组就有过相关报道。除此之外,其他氧化物的纳米粉体的制备手段也在不断开发中,如中南大学的王小锋等采用聚丙烯酰胺凝胶法制备得到 BeO 纳米粉体。

(3) 超声沉淀法 超声波用于超微细颗粒合成的研究异常活跃,如将超声波用于分子筛的合成,可使 Na 分子筛的合成时间缩短、粒径减小、催化活性提高,这归结为超声波的机

械作用、空化作用和热作用。中南大学开展了超声沉淀法制备系列超细粉体的研究,在超声波作用下分别合成了纳米 ZnO 、纳米 Al_2O_3 和纳米 CeO_2 ,颗粒粒度分布均匀、分散性好。超声沉淀制备超细粉体是探索粒度大小与分布可控的高质量纳米粉体合成方法的有益尝试,同时超声设备的大型化也使该技术有望投入工业应用。

(4) 机械力化学 机械力化学是研究在给固体物料加机械能量时固体形态、晶体结构等发生变化,并诱导物理化学的一门科学。用此法已合成了纳米氧化铁、 β -磷酸三钙、钛酸钙纳米晶等粉体,其工艺设备简单。如以 CaO 、 TiO_2 为原料,采用行星球磨机进行混合粉磨,产品经 X 射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)检测为钛酸钙纳米晶,晶粒尺寸为 20~30nm;磷酸三钙作为磷酸钙陶瓷的基本原料,要求粉末粒径小,以保证陶瓷材料的强度和其他性能,以磷酸二氢钙和氢氧化钙为原料,采用搅拌磨机粉磨合成了磷酸三钙陶瓷粉体,降低了产品的粒度。

(5) 等离子体和微波等离子体合成法 等离子体化学气相沉积是 20 世纪 70 年代末发展起来的纳米薄膜制备技术,可方便地控制薄膜厚度和组成结构,并可获得质量稳定、致密、稳定性好的薄膜,降低反应温度,拓展了新的低温沉积领域。采用等离子体化学沉积技术已合成了 TiN 、类金刚石膜等多种产品,反应过程无须其他助剂,薄膜材料的粒度可控制在纳米级到亚微米级。微波等离子体化学反应是将微波能转换为气体分子的内能,使之激发、离解,电离成活性物种从而发生化学反应。目前关于微波等离子体化学反应的研究在国际上呈明显上升趋势,国内在微波等离子技术上的研究尚处起步阶段,但进展较快。据报道,通过 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 TiCl_4 、 AlCl_3 等与 O_2 的等离子体反应,已制得了约 10nm 的 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 Al_2O_3 纳米材料。

本书将分三章介绍纳米材料及矿物纳米材料制备化学,包括零维(球状)纳米材料制备化学(第 2 章),一维、二维纳米材料制备化学(第 3 章)和超分子材料制备化学(第 4 章)。

1.3 碳材料及光功能材料制备化学

功能矿物材料是研究矿物的组成、结构、物理化学性能及其使用效能之间的相互关系,以及在光、电、磁、声、热和力等作用下所产生的功能性质,因而,功能矿物材料所涉及的研究领域广泛。例如,近年来以石墨烯为代表的碳材料的研究,使得“碳”这种元素以及与之相关的碳材料研究成为材料科学领域的一个热点课题,而有关碳材料的制备化学成为我们关注的焦点。再比如,选择合适的矿物材料作为发光材料基质,一方面对于拓展稀土发光材料在照明、显示等高新技术领域的应用深度具有重要的影响;另一方面对于发挥我国非金属矿产资源优势,促进国民经济发展具有重要的意义。此外,探索合成具有新颖性能的一类矿物结构无机功能晶体材料,对于深化我国在晶体材料,特别是非线性光学晶体材料研究领域的深度与广度都具有深远的意义。下面,我们对本书相关的三种矿物相关的功能材料制备化学简介如下。

碳在整个宇宙中都大量存在,同样,碳在地球上也广泛存在,其丰度列在第 14 位。地球上的碳大约 90%以碳酸钙的形式存在。同时,碳是地球生命的基础,存在于所有动植物中。地球上天然单质碳存在于金刚石、石墨、无烟煤矿中,但是天然优质金刚石、石墨矿非常稀少,大量的碳制品是人工合成的。人工合成碳材料的出现大大丰富了碳材料科学的研究领域。除了碳材料,稀土有工业“黄金”之称,由于其具有优良的光电磁等物理特性,能与

其他材料组成性能各异、品种繁多的新型材料,其最显著的功能就是大幅度提高其他产品的质量和性能。其中的稀土发光材料在照明与显示领域具有重要的应用前景。历史上,人类对发光的认识始于矿物的发光。成分和结构是矿物材料学研究的两大课题,同时也是发光学领域中影响材料发光性质的两大因素。本书也将从矿物的角度介绍稀土发光材料及其相关的制备化学问题。研究材料的晶体结构与应用性能一直以来是材料学研究领域的基础科学问题,合成具有新颖性能的一类矿物结构无机功能晶体材料,这是晶体材料学界的一个重要问题。而我国在非线性光学晶体的研究方面起步较早,做了大量开创性的研究,在这一领域处于世界领先水平。近30多年来,人们在研究与探索非线性光学晶体材料方面作了大量工作,取得了丰硕的研究成果,涌现出一批又一批性能优良的非线性光学晶体。同时,人们采用晶体工程等科学方法来探索与研制各种新型的非线性光学晶体材料,向科学的更深层次的方向发展,所以寻找与合成性能优异的新型非线性光学晶体一直是一个非常重要的课题,成为该领域人们关注的热点之一。

本书将分三章介绍功能矿物材料制备化学,包括碳材料制备化学(第5章)、稀土发光材料制备化学(第6章)和非线性光学晶体材料制备化学(第7章)。

1.4 矿物相关复合材料制备化学

复合材料是由两种或两种以上物理和化学性质不同的物质组合而成的一种多相固体材料。复合材料的组分材料虽然保持其相对独立性,但复合材料的性能却不是组分材料性能的简单加和,而是有重要的改性。矿物复合材料是指组成复合材料的多种组分中,含有一种或多种矿物组分从而使材料具有新性能的多相固体材料。这里所谓的矿物组分指,除金属矿石、矿石燃料、宝石以外的其化学成分或技术物理性能可资工业利用而具有经济价值的所有非金属矿物。目前矿物复合材料制备其主要研究重点在于矿物的改性及其复合工艺上。

矿物的改性是指用物理、化学、机械等方法对矿物进行处理,根据应用的需要有目的地改变矿物的物理化学性质或赋予其新的功能,以满足现代新材料、新工艺和新技术发展的需要。在塑料、橡胶、胶黏剂等高分子材料工业及高聚物基复合材料领域中,矿物如碳酸钙、高岭土、滑石等都有广泛的应用。而矿物与有机高聚物的表面或界面性质不同,相容性较差,因而难以在基质中均匀分散,直接或过多地填充往往容易导致材料的某些力学性能下降以及易脆化等缺点。因此,除了粒度和粒度分布的要求之外,还必须对矿物填料进行改性,以改善其与有机高聚物基体的相容性,提高填料基体的界面结合力,从而提高填料在基料中的分散度,增强材料的机械强度,提高材料的综合性能。

矿物改性的方法包括物理法、化学法及插层与柱撑改性。

(1) 物理法 物理法改性主要有物理涂覆改性、润湿与浸渍、热处理改性。其目的在于通过涂覆、润湿、热处理等手段在矿物表面包覆其他物质,使其与基体的相容性得到改善,可以更好地参与到复合材料的制备中去。

(2) 化学法 矿物表面化学改性包括化学包覆、沉淀反应、机械力化学、胶囊化改性、高能表面改性。化学法改性的目的在于通过化学手段改善矿物表面的基团、晶型结构及反应活化能等。矿物填料经表面化学改性后可以有效改善填料本身的粒度分布,提高矿物与有机基体之间的相容性,改善矿物粉体在基体中的分散性能,提高材料的综合性能。

(3) 插层与柱撑改性 矿物插层改性是指利用层状结构的矿物粉体颗粒晶体层之间结合力较弱和存在可交换阳离子等特性,通过离子交换反应或者化学反应改变粉体的界面性质和

其他性质的改性方法。矿物插层改性主要有 3 种方式：机械插层法、熔融插层法和溶液插层法。

随着矿物复合材料应用领域的拓宽，老的复合工艺日臻完善，新的复合方法不断涌现。矿物复合工艺是矿物复合材料的发展基础和条件。根据矿物复合材料类型的不同，矿物复合材料的复合工艺主要有矿物力化学包覆复合、矿物吸附与负载复合、矿物烧结复合、矿物插层复合、矿物共混挤出复合、矿物混炼复合等。

本书将分三章介绍矿物复合材料制备化学，包括无机/无机复合材料制备化学（第 8 章）、无机/有机复合材料制备化学（第 9 章）和工业固体废物综合利用绿色制备化学（第 10 章）。

1.5 材料制备化学发展趋势

材料制备化学是材料学的一个分支，研究各种材料在制备过程中的化学性质，研究的范围涵盖整个材料领域，研究包括无机和有机的各类应用材料制备过程中的化学变化。今后材料制备化学的研究方向主要包括以下几个方面。

（1）新的制备路线的开发及理论研究 随着高科技的发展与实际应用的要求，特定结构材料的制备、合成以及相关技术路线与规律的研究日益显示其重要性。此外，具有特定结构与化学同性的表面与界面的制备，层状化合物与其特定的多型体，各类层间嵌插结构与特定低维结构材料的制备，低维固体与其他特定结构的配合物或簇合物的制备等，也是重要的研究课题。从以往的经验来看，开发出一条新材料制备路线或技术，往往能带动一大片新物质或新材料的出现。如溶胶-凝胶合成路线的出现，为纳米态与纳米复合材料，玻璃态与玻璃复合材料，陶瓷与陶瓷基复合材料，纤维及其复合材料，无机膜与复合膜，溶胶与超细微粒，微晶，表面、掺杂以及杂化材料等的开发与新物种的出现，起到了极其重要的作用。研究其新材料制备规律以及相关的合成技术，这对发展材料产业与材料科学来说是非常重要的。

（2）绿色（节能、洁净、经济）制备与工艺的基础性研究 现有的材料制备反应，经常会产生多种副产品，这给环境带来极大的威胁。为此，研究充分利用原料和试剂中所有的原子，减少以至完全排除污染环境的副产品的材料制备反应，已成为追求的目标。这对科学技术必然提出新的要求，对材料制备化学更是提出了挑战，同时也提供了学科发展的机会。近年来，绿色化学、环境温和化学、洁净技术、环境友好过程等已成为众多化学家关心的研究领域。绿色合成完整的定义是：一种理想的（最终是实效的）合成是指用简单的、安全的、环境友好的、资源有效的操作，快速、定量地把价廉、易得的起始原料转化为设计的目标分子。这些标准的提出实际上已在大方向上指出实现绿色合成的主要途径。下列一些有关的基础性研究方向引起了众多合成化学家与材料制备化学家的充分重视；如环境友好催化反应与催化剂的开发研究，电化学合成与其他软化学合成反应的开发，经济、无毒、不危害环境反应介质的研究开发，以及从理论上研究“理想合成”与高选择性定向合成反应的实现等，都已成为材料制备化学关心与研究的方向。

（3）仿生材料的制备与材料制备中生物技术的应用 仿生材料将成为 21 世纪材料制备化学中的前沿领域。一般用常规方法进行的非常复杂的材料制备过程，若利用仿生学则将变为高效、有序、自动进行的合成，比如许多生物体的硬组织（如乌贼骨）是一种目前尚不能用人工合成制得的具有均匀孔度的多孔晶体；又如动物的牙齿其实是一种极其精密结构的陶瓷

等。因而,仿生材料无论从理论及应用来看都将具有非常诱人的前景。

(4) 功能材料的复合、组装与杂化 近年来,下列方向深受人们注意。①材料的多相复合。主要包括纤维(或晶须)增强或补强材料的复合、第二相颗粒弥散材料的复合、两(多)相材料的复合、无机物和有机物材料的复合、无机物与金属材料的复合、梯度功能材料的复合以及纳米材料的复合等。②材料组装中的宿主一体化学,这是既令人向往又很复杂的研究领域,如在微孔或介孔骨架宿主下进行不同类型化学个体的组装,如能生成量子点或超晶格的半导体团簇,非线性光学分子,由线性导电高分子形成的分子导体,以及在微孔晶体孔道内自组装等所用的组装路线主要通过离子交换、各类气相沉积,“瓶中造船”、微波分散等技术。③无机/有机纳米杂化。无机/有机杂化体系的研究是近年来迅速发展的新兴边缘研究领域。它将无机与高分子学科中的加聚、缩聚等化学反应,无机化学中的溶胶凝胶过程配合研制出的新型杂化材料。这些材料具备单纯有机物和无机物所不具备的性质,是一类完全新型的材料,将在纤维光学、波导、非线性材料等方面具有广泛的应用前景。

参考文献

- [1] 曹明礼. 非金属纳米矿物材料. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [2] 张以河. 矿物复合材料. 北京: 化学工业出版社, 2013.
- [3] Gleiter H, Adv. Mater. 1992, 4, 7.

第2章 零维（球状）纳米材料制备化学

2.1 零维纳米材料简介

纳米材料广义上是三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围或者由该尺度范围的物质为基本结构单元所构成的材料的总称。由于纳米尺寸的物质具有与宏观物质所迥异的表面效应、小尺寸效应、宏观量子隧道效应和量子限域效应，因而纳米材料具有异于普通材料的光、电、磁、热、力学、机械等性能。欧盟则将纳米材料定义为一种由基本颗粒组成的粉状或团块状天然或人工材料，这一基本颗粒的一个或多个三维尺寸在1~100nm之间，并且这一基本颗粒的总数量在整个材料的所有颗粒总数中占50%以上。根据物理形态划分，纳米材料大致可分为纳米粉末（纳米颗粒）、纳米纤维（纳米管、纳米线）、纳米膜、纳米块体和纳米相分离液体等五类。三维尺寸均为纳米量级的纳米粒子或人造原子被称为零维纳米材料。

目前，描述零维纳米材料的概念较多，有纳米粒子（nano-particle）、超微粒子（ultra-fine particle）、超微粉（ultrafine powder）和烟粒子（smoke particle），相关的还有量子点（quantum dot）、纳米晶（nano-crystal）、团簇（cluster）及纳米团簇（nano-cluster）。它们的尺寸范围稍有区别。

由于维度的受限，使得零维纳米结构体系受着诸多物理效应的作用，而被赋予了众多优越物理性能。具体体现在如下6个方面。

（1）量子尺寸效应 当粒子尺寸下降到某一程度时，金属费米面附近的电子能级由准连续变为离散的现象，纳米半导体微粒的最高被占据的分子轨道（HOMO）和最低未被占据的分子轨道（LUMO）能级之间的能隙变宽现象，称为量子尺寸效应。

（2）小尺寸效应 纳米微粒的尺寸与光波的波长、德布罗意波长、超导态的相干长度或穿透深度等物理尺寸相当或更小时，晶体的周期性边界条件被破坏，非晶态纳米微粒的表面附近的原子密度减小，导致声、光、电、磁、热、力学等性质呈现新的小尺寸效应。如：光吸收显著增加，并产生吸收峰的等离子共振频移；磁有序态向无序态转变，超导态向正常态转变；声子谱发生改变；纳米颗粒的熔点降低等。

（3）表面效应 纳米微粒的表面原子数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变化称为表面效应。和体内原子相比，表面上的原子大多缺少一个或数个近邻原子，配位不足，有大量的悬键或不饱和键存在，因而具有高的表面活性，易与其他原子结合，使表面得到稳定。例如：金属的纳米粒子在空气中会燃烧，无机的纳米微粒暴露在空气中会吸附气体，并与气体发生反应。纳米颗粒表面层的物理性质和电子结构也与体内十分不同，比如在比热容测量中考虑晶格振动的贡献：

$$c = AVT^3 + BST^2$$

体内声子热容正比于 T^3 ，也正比于微粒的体积，表面部分声子热容正比于 T^2 及表面面积 S ，当比表面积很大时，表面部分声子贡献对物质热容的贡献不能忽略。

（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