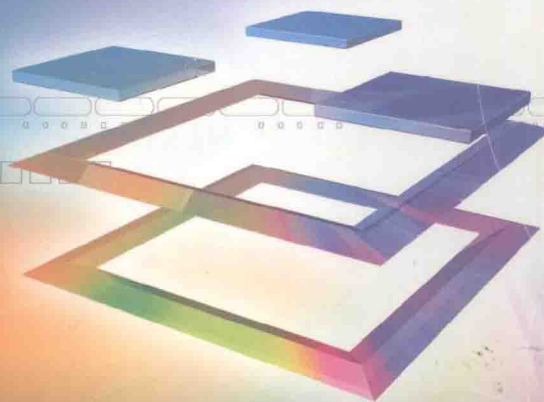


奈米研究  
與應用系列

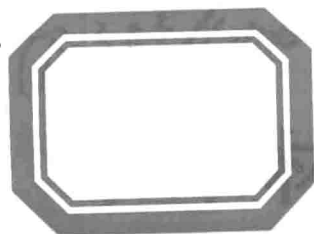


# 奈米材料原理與製備



Nanomaterial Science and  
Processing Technology

王世敏 許祖勛 傅晶 編著  
陳憲偉 校訂



# 材料原理與製備

*Material Science and Processing Technology*

王世敏 許祖勛 傅晶 編著

陳憲偉 校訂

國立交通大學應用化學所博士

五南圖書出版公司 印行

## 出版聲明

作品版權(2002.2)歸化學工業出版社所有，特此聲明，保留一切權利。繁體中文版的版權(2004.8)歸五南圖書股份有限公司所有，保留一切權利。未經出版人書面許可，不得翻印或以任何形式或方法使用本書中的任何內容或圖片版權所有。

### 國家圖書館出版品預行編目資料

奈米材料原理與製備 / 王世敏, 許祖勛, 傅晶編  
著. -- 初版. -- 臺北市 : 五南, 2004[民 93]  
面 ; 公分  
含參考書目及索引  
ISBN 957-11-3657-3(平裝)

1. 奈米技術

440.7

93011475

5E19

*Nanomaterial Science and Processing Technology*

## 奈米材料原理與製備

編 著 王世敏 許祖勛 傅晶  
校 訂 陳憲偉  
編 輯 陳佩芬

出版者 五南圖書出版股份有限公司  
發行人 楊榮川

地 址：台北市大安區 106  
和平東路二段 339 號 4 樓

電 話：(02)27055066 (代表號)

傳 真：(02)27066100

劃 撥：0106895-3

網 址：<http://www.wunan.com.tw>

電子郵件：[wunan@wunan.com.tw](mailto:wunan@wunan.com.tw)

顧 問 財團法人資訊工業策進會科技法律中心

版 刷 2004 年 8 月 初版一刷

定 價 530 元

版權所有・請予尊重

奈米科技 (Nanotechnology) 是 20 世紀 80 年代末、90 年代初逐漸發展起來的新興學科領域。它的快速發展將在 21 世紀使幾乎所有的工業領域產生變化。科技工作者在奈米科技研究方面已經取得了重要的進展。

在知識創新的環境下，為滿足讀者對新知識、新技術的需要，我們規劃了一套《奈米研究與應用系列》叢書。目前該系列叢書包括如下：

奈米時代 (Nano Times)

奈米材料 (Nano Materials)

聚合物/層狀矽酸鹽奈米複合材料 (PLS Nano Composite Materials)

奈米建材 (Nano Building Material)

奈米陶瓷 (Nano Ceramics)

奈米粉體合成技術與應用 (Nano Powder Synthesis Technology and Application)

奈米纖維 (Nano Fiber)

奈米金屬 (Nano Metal)

奈米複合材料 (Nano Composite Material)

奈米催化技術 (Nano Catalytic Technology)

奈米製造技術 (Nano Fabrication Technology)

奈米碳管 (Carbon Nanotubes)

聚合物—無機奈米複合材料 (Polymer-nano Inorganic Composite Material)

奈米材料化學 (Nano Material Chemistry)

奈米材料技術 (Nano Material Technology)

奈米光觸媒 (Nano Photocatalyst)

微米/奈米尺度傳熱學 (Micro/Nano Scale Heat Transfer)

## 2 出版者的話

奈米材料原理與製備 (Nanomaterial Science and Processing Technology)

奈米生物科技 (Nano Biotechnology)

對此系列叢書，我們秉持著出版人的堅持，會持續不斷的更新和增加新的書種。

希望本系列叢書對於從事新技術研發和奈米材料研究的科技人員有所幫助。

## 前言

奈米材料作為物質存在的一種新狀態正逐漸為人們所接受，奈米技術和奈米材料的科學價值和應用前景已逐漸被人們所認識，奈米材料的製備及其相關性能的理論與應用研究作為一個新興的學科領域正在形成與發展之中，並引起中外學者越來越濃厚的興趣。奈米材料與奈米技術被認為是21世紀的三大科技之一。

奈米科學技術是在奈米尺度內透過對物質反應、傳輸和轉變的控制來創造新材料、開發元件及充分利用它們的特殊性能，並且探索在奈米尺度內物質運動的新現象和新規律。奈米材料與奈米技術能迅速發展，正是因它集中體現了小尺寸、複雜構型、高集成度和強相互作用以及高表面積等現代科學技術發展的特點。社會發展、經濟振興對高科技的需求越來越迫切，元件的超微化、高密度集成和高空間解析等要求材料的尺寸越來越小、性能越來越高，故奈米材料將得到廣泛的應用。奈米材料與奈米技術的應用不僅節省資源，而且能源的消耗少，同時在防治環境污染方面也將發揮重要的作用。

奈米材料的製備是當前奈米材料領域含有豐富科學內涵的一個重要的分支學科。奈米材料的製備與研究向各個領域的滲透日益廣泛和深入，已擴展到包括化學、光學、電子學、磁學、機械學、結構學及功能材料學等領域，有的已進入實用階段。為適應未來世紀奈米科技和奈米材料發展的需要，很有必要對奈米材料的製備技術進行總結。

奈米微粉的製備方法過去常常被分為物理方法和化學方法。科學的分類方法應該是氣相法、液相法、固相法。為了改善或改變奈米粒子的分散性，提高微粒表面活性，使微粒表面產生新的物理、化學、機械性能及新

## 2 前 言

的功能，改善奈米粒子與其他物質之間的相容性，需要用物理、化學方法改變奈米微粒表面的結構和狀態，實現人們對奈米微粒表面的控制（奈米微粒的表面工程），從而深入認識奈米微粒的基本物理效應，擴大奈米微粒的應用範圍，因此奈米微粒表面修飾亦有十分重要的意義。奈米微粉的製備是製備其他材料的基礎，一維奈米材料、二維三維奈米材料、奈米複合材料、奈米結構的製備方法與奈米微粉的製備方法密切相關，但各自有其顯著的特點，故本書在參考了大量中外文獻、著作的基礎上，依奈米粉末（零維）、奈米纖維（一維）、奈米膜（二維）、奈米塊體（三維）、奈米複合材料、奈米結構等六類分八章全面地介紹奈米材料的製備技術。

全書由王世敏、許祖勛、傅晶編著。參加編寫工作的有：傅晶（第 1 章、第 5 章），王世敏（第 2 章、第 8 章），吳會光（第 3 章），吳崇浩（第 4 章），趙雷、許祖勛（第 6 章），李明軒（第 7 章）。全書由王世敏統稿。

本書的編寫得到了胡曙光教授、程時遠教授、陳祖興教授以及丁尚林先生的大力支持，在此表示誠摯的謝意！

奈米材料製備技術的研究發展迅速，製備方法日新月異，文獻資料浩如煙海，難以全面收集並一一註明，疏漏與不妥之處，懇請專家和讀者批評指正！

|     |   |
|-----|---|
| 緒 論 | 1 |
|-----|---|

|                 |   |
|-----------------|---|
| 第 1 章 氣相法製備奈米微粒 | 9 |
|-----------------|---|

|                    |    |
|--------------------|----|
| 1.1 氣體中蒸發法         | 10 |
| 1.1.1 電阻加熱法        | 12 |
| 1.1.2 高頻感應加熱法      | 15 |
| 1.1.3 電漿體加熱法       | 18 |
| 1.1.4 電子束加熱法       | 27 |
| 1.1.5 雷射加熱法        | 31 |
| 1.1.6 通電加熱蒸發法      | 33 |
| 1.1.7 流動油面上真空沉積法   | 34 |
| 1.1.8 爆炸絲法         | 37 |
| 1.2 化學氣相反應法        | 40 |
| 1.2.1 化學氣相反應法的基本原理 | 41 |
| 1.2.2 熱管爐加熱化學氣相反應法 | 44 |
| 1.2.3 雷射誘導化學氣相反應法  | 50 |
| 1.2.4 電漿體加強化學氣相反應法 | 70 |
| 1.3 化學氣相凝聚法        | 78 |



## 2 目 錄

|         |    |
|---------|----|
| 1.4 濺鍍法 | 80 |
| 參考文獻    | 84 |

## 第 2 章 液相法製備奈米微粒 87

---

|                  |     |
|------------------|-----|
| 2.1 沉澱法          | 88  |
| 2.1.1 共沉澱法       | 88  |
| 2.1.2 均相沉澱法      | 92  |
| 2.2 水解法          | 93  |
| 2.2.1 無機鹽水解法     | 93  |
| 2.2.2 金屬醇鹽水解法    | 94  |
| 2.3 噴霧法          | 112 |
| 2.3.1 噴霧乾燥法      | 112 |
| 2.3.2 霧化水解法      | 114 |
| 2.3.3 噴霧焙燒法      | 116 |
| 2.4 溶劑熱反應法（高溫高壓） | 117 |
| 2.4.1 水熱法        | 118 |
| 2.4.2 有機溶劑熱法     | 120 |
| 2.5 蒸發溶劑熱解法      | 121 |
| 2.6 氧化還原法（常壓）    | 125 |
| 2.6.1 水溶液法       | 125 |
| 2.6.2 有機溶液法      | 127 |
| 2.7 乳液法          | 129 |
| 2.7.1 乳液法的基本原理   | 130 |

|                      |     |
|----------------------|-----|
| 2.7.2 微乳液的選擇標準       | 131 |
| 2.7.3 奈米微粒的乳液法製備     | 133 |
| 2.8 輻射化學合成法          | 136 |
| 2.9 溶膠-凝膠法           | 139 |
| 2.9.1 溶膠-凝膠法的分類      | 141 |
| 2.9.2 溶膠-凝膠法的技術原理及技術 | 142 |
| 參考文獻                 | 157 |

### 第 3 章 固相法製備奈米微粒 161

---

|                                  |     |
|----------------------------------|-----|
| 3.1 熱分解法                         | 163 |
| 3.1.1 草酸鹽的分類                     | 164 |
| 3.1.2 草酸鹽的熱分解                    | 165 |
| 3.2 固相反應法                        | 169 |
| 3.3 火花放電法                        | 171 |
| 3.4 溶出法                          | 173 |
| 3.5 球磨法                          | 174 |
| 3.5.1 高能球磨法（以機械合金化球磨為例）<br>的製備技術 | 177 |
| 3.5.2 高能球磨法製備奈米微粒                | 179 |
| 參考文獻                             | 191 |

## 第 4 章 奈米微粒表面修飾 193

---

|                      |     |
|----------------------|-----|
| 4.1 奈米微粒的表面修飾研究及方法概述 | 194 |
| 4.1.1 奈米微粒的表面修飾研究    | 194 |
| 4.1.2 奈米微粒表面修飾的方法    | 196 |
| 4.2 奈米微粒表面物理修飾       | 198 |
| 4.3 奈米微粒表面化學修飾       | 203 |
| 4.3.1 酯化反應法          | 204 |
| 4.3.2 偶聯劑法           | 205 |
| 4.3.3 表面接枝改質法        | 209 |
| 參考文獻                 | 213 |

## 第 5 章 一維奈米材料的製備 215

---

|                  |     |
|------------------|-----|
| 5.1 奈米碳管的製備      | 216 |
| 5.1.1 電弧法        | 219 |
| 5.1.2 碳氫化合物催化分解法 | 223 |
| 5.1.3 電漿體法和雷射法   | 227 |
| 5.1.4 其他製備方法     | 229 |
| 5.2 奈米碳管的純化      | 233 |
| 5.2.1 氣相氧化法      | 233 |
| 5.2.2 液相氧化法      | 236 |
| 5.2.3 溴化－氣相氧化法   | 237 |

|        |                                  |     |
|--------|----------------------------------|-----|
| 5.2.4  | 單層奈米碳管的純化                        | 237 |
| 5.3    | 奈米棒、奈米絲和奈米線的製備                   | 238 |
| 5.3.1  | 雷射燒蝕法（包括雷射沉積法）                   | 245 |
| 5.3.2  | 蒸發冷凝法                            | 250 |
| 5.3.3  | 氣－固生長（VS）法                       | 251 |
| 5.3.4  | 溶液－液相－固相（SLS）法                   | 252 |
| 5.3.5  | 選擇電沉積法                           | 252 |
| 5.3.6  | 模板法                              | 253 |
| 5.3.7  | 聚合法                              | 264 |
| 5.3.8  | 金屬有機化合物氣相磊晶與晶體的<br>氣－液－固生長法相結合   | 265 |
| 5.3.9  | 溶膠－凝膠與碳熱還原法合成<br>碳化矽和氮化矽奈米線      | 267 |
| 5.3.10 | 奈米尺度液滴磊晶（epitaxial）法<br>合成碳化矽奈米線 | 268 |
| 5.4    | 同軸奈米電纜的製備                        | 269 |
|        | 參考文獻                             | 273 |

## 第 6 章 二維三維奈米材料的製備 283

---

|       |                |     |
|-------|----------------|-----|
| 6.1   | 奈米金屬與合金材料的製備   | 285 |
| 6.1.1 | 惰性氣體蒸發與原位加壓製備法 | 285 |
| 6.1.2 | 高效能球磨法結合加壓成塊法  | 287 |
| 6.1.3 | 非晶晶化法          | 288 |

## 6 目 錄

|       |             |     |
|-------|-------------|-----|
| 6.1.4 | 高壓、高溫固相淬火法  | 290 |
| 6.1.5 | 大塑性變形方法     | 290 |
| 6.1.6 | 塑性變形加循環相變方法 | 291 |
| 6.1.7 | 脈衝電流直接晶化法   | 291 |
| 6.1.8 | 深過冷直接晶化法    | 292 |
| 6.2   | 奈米陶瓷的製備     | 294 |
| 6.2.1 | 無壓力燒結       | 294 |
| 6.2.2 | 應力有助燒結      | 297 |
| 6.3   | 奈米薄膜的製備     | 302 |
| 6.3.1 | 溶膠-凝膠法      | 304 |
| 6.3.2 | 電沉積法        | 306 |
| 6.3.3 | 高速超微粒子沉積法   | 306 |
| 6.3.4 | 電漿體化學氣相沉積技術 | 308 |
| 6.3.5 | 濺鍍法         | 309 |
| 6.3.6 | 化學氣相沉積法     | 311 |
| 6.3.7 | 惰性氣體蒸發法     | 313 |
|       | 參考文獻        | 314 |

## 第 7 章 奈米複合材料的製備 317

---

|       |                   |     |
|-------|-------------------|-----|
| 7.1   | 奈米複合材料的分類         | 318 |
| 7.2   | 無機奈米複合材料的製備       | 320 |
| 7.2.1 | 溶膠-凝膠 (Sol-Gel) 法 | 320 |
| 7.2.2 | 高能球磨法             | 322 |

|       |                       |     |
|-------|-----------------------|-----|
| 7.2.3 | 化學氣相沉積法               | 323 |
| 7.2.4 | RF 濺鍍法                | 324 |
| 7.2.5 | 無機晶體生長法               | 324 |
| 7.2.6 | 其他方法                  | 324 |
| 7.3   | 有機－無機奈米複合材料的製備        | 325 |
| 7.3.1 | 溶膠－凝膠法                | 326 |
| 7.3.2 | 插層複合法                 | 333 |
| 7.3.3 | 輻射合成法                 | 338 |
| 7.3.4 | 奈米粒子直接分散法             | 339 |
| 7.3.5 | 奈米微粒原位生成法             | 343 |
| 7.3.6 | 前驅體法                  | 345 |
| 7.3.7 | LB 膜技術                | 346 |
| 7.4   | 聚合物／聚合物奈米複合材料的製備      | 348 |
| 7.4.1 | 聚合物／聚合物分子複合材料的製備      | 349 |
| 7.4.2 | 聚合物／溶致性液晶聚合物原位複合材料的製備 | 351 |
| 7.4.3 | 奈米級聚合物微纖／聚合物複合材料的製備   | 351 |
|       | 參考文獻                  | 353 |

## 第 8 章 奈米結構的製備 357

---

|       |                 |     |
|-------|-----------------|-----|
| 8.1   | 奈米結構自組織和分子自組織合成 | 360 |
| 8.1.1 | 奈米結構自組織合成       | 361 |
| 8.1.2 | 奈米結構分子自組織合成     | 372 |
| 8.2   | 厚膜模板法合成奈米陣列     | 375 |

## 8 目 錄

|       |                             |     |
|-------|-----------------------------|-----|
| 8.2.1 | 模板的製備和分類                    | 376 |
| 8.2.2 | 奈米結構的厚膜模板合成方法和技術要點          | 379 |
| 8.3   | 介孔固體和介孔複合體的合成               | 385 |
| 8.4   | 單電子電晶體的製備                   | 396 |
| 8.5   | 奈米碳管有序陣列的化學氣相法合成            | 400 |
| 8.6   | 奈米粒子和離子團與沸石的組裝體系的製備         | 403 |
| 8.6.1 | 沸石結構的描述                     | 403 |
| 8.6.2 | 金屬奈米粒子和金屬離子團簇<br>與沸石組裝體系的合成 | 406 |
|       | 參考文獻                        | 423 |

## 索 引 **431**

---



# 緒 論



## 2 奈米材料原理與製備

奈米 (nanometer) 是一個長度單位, 1 奈米 (nm) =  $10^{-3}$  微米 ( $\mu\text{m}$ ) =  $10^{-6}$  毫米 (mm) =  $10^{-9}$  米 (m) = 10 埃 (Å)。奈米科學與技術 (Nano-ST) 是研究由尺寸在 0.1~100nm 之間的物質所組成體系的運動規律和相互作用以及實際應用中可能面臨的技術問題的科學技術。奈米科技主要包括：

- ①奈米材料學。
- ②奈米化學。
- ③奈米體系物理學。
- ④奈米生物學。
- ⑤奈米電子學。
- ⑥奈米力學。
- ⑦奈米加工學。

奈米材料 (nanomaterial) 是指在三維空間中至少有一維處於奈米尺度範圍或由它們作為基本單元所構成的材料。奈米材料的基本單元按維數可以分為三類：

- ①零維，指其在空間三維尺度均在奈米尺度，如奈米尺度顆粒、原子團簇、人造超原子、奈米尺寸的孔洞等。
- ②一維，指在空間有兩維處於奈米尺度，如奈米絲、奈米棒、奈米管等。
- ③二維，指在三維空間中有一維在奈米尺度，如超薄膜、多層膜、超晶格等。

因為這些單元往往具有量子性質，所以零維、一維和二維基本單元又分別有量子點、量子線和量子面之稱。

奈米材料大致可分為奈米粉末 (nanopowder) (零維)、奈米纖