

高等学校“十一五”规划教材

纳米材料 的 制备与应用技术

李群 主编



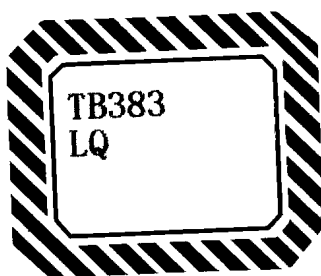
化学工业出版社

TB383
LQ

高等学校“十一五”规划教材

纳米材料的制备与应用技术

李 群 主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书首先介绍了纳米材料科学产生的背景和发展历程,继而介绍了纳米粒子、纳米材料的制备原理和方法,纳米粒子与材料的表面改性原理与方法,纳米粒子与材料的特有表征方法,纳米材料在橡塑材料、纺织材料、光学材料、磁性材料、陶瓷等无机材料、化工与催化、环境等诸多领域及相关产品中的应用原理与方法,最后介绍了纳米粒子与纳米材料的安全性问题与安全性研究方法。

本书既可作为应用化学专业本科或研究生教材及教学参考书使用,同时也适合材料、化工、纺织、印染、制药、精细化工、环保等专业的学生用作教材,亦可供相关专业工程技术、科研人员参考、使用。

图书在版编目(CIP)数据

纳米材料的制备与应用技术/李群主编. —北京:化学工业出版社, 2008. 7

高等学校“十一五”规划教材

ISBN 978-7-122-03393-2

I. 纳… II. 李… III. 纳米材料-高等学校-教材
IV. TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 107788 号

责任编辑: 宋林青

文字编辑: 徐雪华

责任校对: 郑捷

装帧设计: 史利平

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 装: 三河市延风印装厂

787mm×1092mm 1/16 印张 22 $\frac{3}{4}$ 字数 593 千字 2008 年 9 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: 39.80 元

版权所有 违者必究

主 编：李 群

副 主 编：张 霞 李庆余 但建明 吴进怡

编写人员（按姓氏拼音排序）：

陈 永	但建明	韩国志	李庆余	李 群
刘 辉	刘志勇	彭桂花	王红强	王 毅
吴进怡	张 霞	赵昔慧		

前 言

众所周知,包括纳米材料在内的先进材料是 21 世纪三大高新技术领域之一。而纳米材料与技术又是我国与世界发达国家几乎同步发展,最有可能赶超世界先进水平技术领域之一。所以,了解或掌握纳米材料的特性、制备原理和方法以及应用技术及其研究方法对高级人才的培养具有重要现实意义。

“纳米材料”的命名出现在 20 世纪 80 年代,它是指三维空间中至少有一维处于 $1\sim 100\text{nm}$ 或由它们作为基体单元构成的材料,纳米材料是纳米科技发展的重要基础。1990 年在美国举办了第一届国际纳米科学技术会议,决定出版“纳米技术”、“纳米结构材料”、“纳米生物学”三种学术刊物,标志着纳米技术研究走向正规和成熟。随后,1991 年美国将纳米技术列入了“政府关键技术”,1993 年德国提出今后 10 年重点发展的 9 个关键技术领域中有 4 个涉及纳米技术;日本、欧盟等也都斥巨资用于纳米材料与纳米技术的开发;我国也将纳米材料与纳米技术列入了“863”、“973”计划和“十五”、“十一五”规划,并由科技部、国家计委、教育部、中国科学院和国家自然科学基金委员会等单位成立了全国纳米科技指导协调委员会,统筹规划全国的纳米科技研究方向。在 2001 年 7 月联合下发的《国家纳米科技发展纲要》中提出我国纳米科技在今后 $5\sim 10$ 年的发展主要目标是:在纳米科学前沿取得重大进展,奠定发展基础;在纳米技术开发及其应用方面取得重大突破;逐步形成精干的、具有交叉综合和持续创新能力的纳米科技骨干队伍;建立全国性的纳米科技研究发展中心和以企业为主体的产业化基地,以促进基础研究、应用研究和产业化的协调发展。在 2006 年初国务院制定的《2006~2020 年国家中长期科学和技术发展规划》中将纳米科学列入了这段时期内基础科学研究的四个主要方向之一,将纳米材料和纳米器件作为发展先进材料的重点目标。

人们之所以特别瞩目纳米材料,是因为纳米材料具有宏观材料所不具备的特殊性质,即所谓的表面效应、小尺寸效应、量子效应和宏观量子隧道效应。纳米材料的应用已渗透到军事、生物、高分子材料、电子、医疗、环境、生活日用品等几乎所有的生产和研究领域。1999 年,纳米技术逐步走向市场,全年纳米产品的营业额达到 500 亿美元,预计到 2010 年可高达 14400 亿美元。

纳米材料的制备及其应用原理和方法不仅仅适合于指导纳米材料的设计和生产,它对诸如军事、生物、高分子材料、电子、医疗、环境、生活日用品等纳米应用产品的设计和生产具有普遍的指导意义。尽管目前相关的科技书已有多种版本,但适合作为教科书的版本仍然较少。所以,作者按照教育部高教司函[2005]195 号中关于“十一五”国家级教材规划原则,根据教育部教学指导委员会建设“具有不同风格和特色的专业教材”的精神,依据《普通高等学校本科理工类专业规范》,组织国内部分高校编写了本部教材,旨在编写一本能满足化学、化工、应用化学及其相关专业教学要求的教科书。

本教材编写组始终本着“面向未来、质量第一”的原则进行工作,广泛听取了有关专家教授的宝贵意见,参阅了大量国内外有关教材和资料。本书的主要思路 and 基本要求如下:

1. 首先把纳米材料学作为一门新兴的交叉性边缘学科,介绍其诞生的背景和过程,同

时重点介绍纳米学原理、纳米技术与应用,内容要能体现本科教育重理论基础教育的传统,同时体现本书学以致用、理论与实践相结合的特色。

2. 纳米产品的范围很广泛,同时考虑到各高校的优势学科和地域经济的不同,所以本书尽可能多地编入了多个领域纳米产品制备、性能与应用方法。一方面体现满足本科教育对知识的宽口径需求,另一方面也体现满足不同高校的特色方向的侧重性需求。

3. 章末编入思考题和参考资料,便于学生对重点内容的把握和练习,同时也为学生拓展知识面提供了便捷的途径。同时也体现尊重别人的知识产权。

4. 编写时注意到本书的主要适用对象是应用化学、化学、化工、材料、轻化工、环保等本科专业学生,目的是提供给他们作为专业选修课教材。所以,注重了理论知识的铺垫和应用实例与示范,便于教师易悟易教、学生易学易懂。

5. 体现创新性。作为一本教材,在内容上不一定能创新,但做到充分反映到目前为止本领域的理论基础和最新成果与研究现状。本教材在编写思路 and 知识组合技巧上是一种全新的尝试。

目前全国设有应用化学、化学、化工及相关专业的高等院校超过 300 所。纳米技术是 21 世纪的关键高新技术之一,在上述专业的本科生中开设《纳米材料的制备与应用技术》课,对培养具有 21 世纪知识结构的人才很有必要。

本教材编写组由青岛大学(李群、赵昔慧)、东北大学(张霞、王毅)、新疆石河子大学(但建明、刘志勇)、广西师范大学(彭桂花、李庆余、王红强)、海南大学(陈永、吴进怡)、南京工业大学(韩国志)、河北师范大学(刘辉)等七所院校组成。编写分工如下:第 1 章由韩国志执笔;第 2 章由吴进怡、但建明执笔,其中,2.2 由吴进怡编写,陈永对内容进行了部分修订,2.1, 2.3 由但建明编写;第 3、4 章由张霞执笔,其中,第 4 章 4.1.7 由刘辉执笔;第 5 章由陈永执笔;第 6 章由李群执笔;第 7、8 章由王毅执笔;第 9 章由赵昔慧执笔;第 10 章由彭桂花执笔;第 11 章由李庆余、王红强执笔;第 12 章由刘志勇执笔,全书由李群修改统稿。

在本教材的编写过程中,参编单位的各位教授、博士付出了辛勤的劳动。在此教材即将出版之际,感谢各位编写人员的积极参与,感谢 2006~2010 年教育部化学类教学指导分委员会以及应用化学专业协作组有关专家关心,感谢化学工业出版社的支持,也感谢参与该教材编写的有关高校的领导和专家的大力支持和帮助。

由于本教材体系在国内尚属首次建立,笔者学识有限,疏漏和不足之处在所难免,敬请各位读者批评指正,不胜感激。

《纳米材料的制备与应用技术》编写组
2008 年 6 月

目 录

第 1 章 纳米技术与纳米材料的由来及研究进展	1
1.1 纳米材料的涵义与特性	1
1.1.1 纳米材料的涵义	1
1.1.2 纳米材料的分类	2
1.1.3 纳米材料的特性	2
1.1.4 纳米材料的基本物理化学特性	4
1.2 纳米技术的由来与研究进展	6
1.2.1 纳米技术的由来	6
1.2.2 纳米技术的研究进展	8
1.3 几种典型的纳米材料	13
1.3.1 纳米纤维	13
1.3.2 碳纳米管	15
1.3.3 纳米二氧化钛	16
思考题	18
参考文献	18
第 2 章 纳米材料的表征方法	20
2.1 纳米材料的常规表征法	20
2.1.1 纳米材料的化学表征法	20
2.1.2 纳米材料的仪器表征法	22
2.2 纳米材料的特有表征法	36
2.2.1 透射电镜法 (TEM)	36
2.2.2 扫描电镜法	41
2.2.3 隧道扫描电镜法	47
2.2.4 原子力显微镜法	52
2.3 纳米材料的其他表征法	58
2.3.1 粒度分析法	59
2.3.2 比表面积法	64
思考题	64
参考文献	65
第 3 章 纳米粒子的制备方法	67
3.1 物理方法	67
3.1.1 气体冷凝法 (气体中蒸发法)	67
3.1.2 球磨法	73

3.1.3 溅射法	76
3.2 化学方法	77
3.2.1 化学沉淀法	77
3.2.2 溶胶-凝胶法	82
3.2.3 微乳液法	86
3.2.4 高温高压溶剂热法	88
3.2.5 燃烧合成法	89
3.2.6 模板合成法	90
3.2.7 电解法	90
思考题	90
参考文献	90

第4章 典型纳米材料的制备 92

4.1 无机纳米材料的制备	92
4.1.1 纳米二氧化钛的制备	92
4.1.2 纳米氧化锌的制备	97
4.1.3 纳米氢氧化镁与氧化镁的制备	99
4.1.4 纳米碳酸钙的制备	105
4.1.5 纳米氧化铝和纳米氢氧化铝的制备	111
4.1.6 介孔 SiO_2 与纳米 SiO_2 微粉的制备	116
4.1.7 铁氧化物的制备	123
4.2 碳纳米管的制备	132
4.2.1 碳纳米管的应用	133
4.2.2 碳纳米管的制备	133
4.2.3 定向多壁碳纳米管的制备	143
4.3 生物纳米材料的制备	145
4.3.1 仿生纳米材料的设计与制备	145
4.3.2 智能纳米凝胶的合成	146
4.3.3 纳米药物载体材料的制备	149
4.4 纳米金属的制备	150
4.4.1 纳米金属制备概述	150
4.4.2 纳米金属的制备实例	152
4.5 金属和半导体自组装有序纳米结构薄膜	165
4.5.1 自然蒸发组装法	165
4.5.2 水-气界面自组装	167
4.5.3 层层自组装 (LBL) 水溶性纳米粒子	171
4.5.4 热处理自组装无机纳米粒子膜	172
4.5.5 气相沉积自组装 (CVD)	173
思考题	174
参考文献	174

第5章 纳米材料的改性 179

5.1 纳米材料团聚及原因	180
---------------	-----

5.2 纳米材料改性的原理	182
5.2.1 表面物理改性	182
5.2.2 表面化学改性	184
5.3 改性方法	188
5.3.1 溶胶-凝胶法	188
5.3.2 沉淀法	192
5.3.3 异质絮凝法	194
5.3.4 非均相成核法	195
5.3.5 微乳液法	195
5.3.6 化学镀	197
5.3.7 气相沉积法	200
5.3.8 聚合物表面包覆改性	201
5.3.9 纳米材料表面包碳	205
5.3.10 等离子体处理法	208
思考题	209
参考文献	209

第6章 纳米材料在纺织印染工业中的应用	211
6.1 纳米材料在防辐射（防紫外）功能纺织品中的应用	211
6.1.1 应用原理	212
6.1.2 应用方法与实例	215
6.2 纳米材料在抗菌功能纺织品中的应用	220
6.2.1 应用原理	221
6.2.2 应用方法与实例	225
6.3 纳米材料在远红外保健功能纺织品中的应用	227
6.3.1 应用原理	227
6.3.2 应用方法与实例	230
6.4 纳米材料在负离子保健功能纺织品中的应用	231
6.4.1 负离子及其保健作用	231
6.4.2 负离子发生材料的制备	233
6.4.3 应用方法与实例	234
6.5 纳米材料在芳香保健功能纺织品中的应用	235
6.5.1 芳香的来源和医疗保健作用	235
6.5.2 芳香微胶囊的制备	237
6.5.3 应用方法与实例	239
6.6 纳米材料在阻燃功能纺织品中的应用	240
6.6.1 纳米阻燃材料在阻燃功能纺织品中应用原理	241
6.6.2 纳米材料在阻燃功能纺织品中应用实例	242
6.7 纳米材料在印染中的应用	243
6.7.1 纳米颜料在喷墨印花中的应用	243
6.7.2 纳米材料在染色工艺中的应用（染色/固色等）	246
6.8 纳米材料在疏水亲水纺织品制备中的应用	248

6.8.1 超疏水表面与荷叶效应	248
6.8.2 超疏水性织物表面的制备原理	248
6.8.3 超双疏三防纺织品的生产实例	249
思考题	249
参考文献	250
第7章 纳米材料在环保中的应用	252
7.1 纳米材料在废水治理方面的应用	252
7.1.1 水污染状况	253
7.1.2 纳米过滤材料在废水处理中的应用	256
7.1.3 纳米光催化材料在废水处理中的应用	256
7.1.4 纳米吸附材料在废水处理中的应用	262
7.2 纳米材料在气体净化方面的应用	263
7.3 处理固体垃圾	267
思考题	267
参考文献	267
第8章 纳米材料在光学方面的应用	269
8.1 红外反射材料	269
8.2 光吸收材料	271
8.3 隐身材料	272
8.3.1 隐身技术及其发展	272
8.3.2 隐身材料及其发展	273
8.3.3 纳米隐身涂料的制备	276
8.3.4 纳米隐身涂料的发展趋势	276
思考题	277
参考文献	277
第9章 纳米技术在磁性材料方面的应用	278
9.1 概述	278
9.2 几种纳米磁性材料	278
9.2.1 磁记录材料	278
9.2.2 巨磁电阻材料	280
9.2.3 磁性液体材料	282
9.2.4 软磁铁材料	286
思考题	288
参考文献	288
第10章 纳米材料在催化方面的应用	290
10.1 金属纳米粒子的催化作用	290
10.1.1 超细贵金属催化剂的催化应用	291
10.1.2 超细过渡金属催化剂的催化作用	294

10.2 半导体纳米粒子的光催化作用·····	298
10.2.1 半导体纳米粒子的光催化原理·····	298
10.2.2 半导体纳米粒子的应用方法与实例·····	298
思考题·····	302
参考文献·····	302
第 11 章 纳米材料在精细化工方面的应用 ·····	304
11.1 陶瓷增韧·····	304
11.1.1 陶瓷概述·····	304
11.1.2 纳米陶瓷的性能·····	305
11.1.3 纳米陶瓷的主要增韧机理·····	306
11.1.4 纳米陶瓷的应用·····	307
11.2 纳米复合涂料·····	309
11.2.1 纳米涂料在环境领域的应用·····	310
11.2.2 纳米涂料在功能涂层材料领域的应用·····	313
11.2.3 其他领域应用方法与实例·····	315
11.3 纳米材料在胶黏剂工业中的应用·····	316
11.3.1 纳米技术改性胶黏剂的原理·····	316
11.3.2 纳米材料改性胶黏剂的应用实例·····	319
11.4 纳米技术在化妆品方面的应用·····	322
11.4.1 纳米复合材料的光学性质·····	322
11.4.2 应用方法与实例·····	323
11.5 纳米材料在化工助剂中的应用·····	328
11.5.1 纳米材料在塑料制品中的应用·····	328
11.5.2 纳米塑料的其他性能·····	333
11.5.3 纳米材料在橡胶制品中的应用·····	333
思考题·····	334
参考文献·····	334
第 12 章 纳米材料的安全性及安全性研究 ·····	337
12.1 纳米材料安全性及研究意义·····	338
12.2 纳米材料安全性的研究方法·····	341
12.2.1 毒理性研究·····	343
12.2.2 病理性研究·····	347
12.3 其他安全性研究·····	350
12.3.1 纳米毒性的修饰化学与纳米生物效应的应用·····	350
12.3.2 建立纳米技术的安全性评估·····	350
12.3.3 职业安全与卫生标准体系建设及意义·····	351
思考题·····	352
参考文献·····	353

第 1 章

纳米技术与纳米材料的由来及研究进展

1.1 纳米材料的涵义与特性

1.1.1 纳米材料的涵义

纳米是一种比微米 (μm) 还小的长度单位, 1 纳米 (nm) 等于 $10^{-3}\mu\text{m}$, 10^{-9}m , 即十亿分之一米, 1nm 相当于头发丝直径的十万分之一。

“纳米材料”的命名出现在 20 世纪 80 年代, 它是指三维空间中至少有一维处于 1~100nm 或由它们作为基体单元构成的材料。纳米材料又称为超微颗粒材料, 由纳米粒子组成。纳米粒子处在原子簇和宏观物体交界的过渡区域, 从通常的关于微观和宏观的观点看, 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、小尺寸效应和宏观量子隧道效应。当人们将宏观物体细分成超微颗粒 (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将会有显著的不同。

纳米材料是纳米科技发展的重要基础。纳米材料其实并不神秘和新奇, 自然界中广泛存在着天然形成的纳米材料, 如蛋白石 (见图 1-1)、陨石碎片、动物的牙齿、贝壳、海洋沉积物等就都是由纳米微粒构成的。人工制备纳米材料的实践也已有 1000 年的历史, 中国古代利用蜡烛燃烧之烟雾制成炭黑作为墨的原料和着色的染料, 就是最早的人工纳米材料。如, 安徽的徽墨, 其颗粒就可以是纳米级的, 非常非常细, 从烟道里扫出来后一遍遍地筛, 研制出来的墨非常均匀、饱满, 写字力透纸背, 墨粒子实际就是纳米颗粒。更为有趣的是, 中国古铜镜镜面的防锈层经检测也是由纳米 SnO_2 颗粒构成的薄膜。

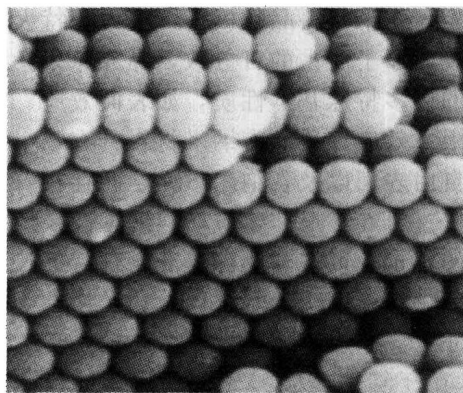


图 1-1 蛋白石表面的纳米微观结构

1.1.2 纳米材料的分类

从不同的角度，纳米材料可以划分成以下几类：

(1) 按照结构分

①零维纳米材料：该材料在空间三个维度上尺寸均为纳米尺度，即纳米颗粒，原子团簇等；②一维纳米材料：该材料在空间二个维度上尺寸为纳米尺度，即纳米丝、纳米棒、纳米管等，或统称纳米纤维；③二维纳米材料：该材料只在空间一个维度上尺寸为纳米尺度，即超薄膜、多层膜、超晶格等；④三维纳米材料，亦称纳米相材料（如，纳米介孔材料）。其结构分别如图 1-2 所示。

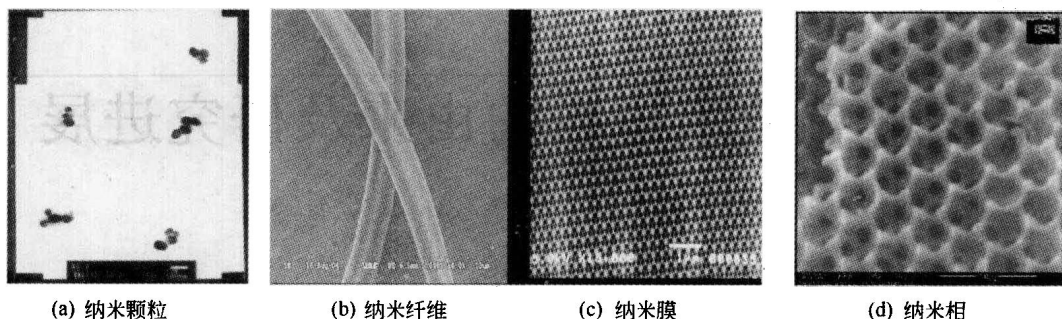


图 1-2 纳米颗粒、纤维、膜、相

(2) 按化学组分分 可分为纳米金属、纳米晶体、纳米陶瓷、纳米玻璃、纳米高分子和纳米复合材料。

(3) 按材料物性分 可分为纳米半导体、纳米磁性材料、纳米非线性光学材料、纳米铁电体、纳米超导材料、纳米热电材料等。

(4) 按应用分 可分为纳米电子材料、纳米光电子材料、纳米生物医用材料、纳米敏感材料、纳米储能材料等。

(5) 按纳米材料有序性分 可分为结晶纳米材料及非晶纳米材料。纳米材料可以是单晶，也可以是多晶；可以是晶体结构，也可以是准晶或无定形相（玻璃态），可以是金属，也可以是陶瓷、氧化物、氮化物、碳化物或复合材料。

1.1.3 纳米材料的特性

纳米材料晶粒极小，表面积特大，在晶粒表面无序排列的原子百分数远远大于晶态材料表面原子所占的百分数，晶界原子达 15%~50%，导致了纳米材料具有传统固体所不具备的许多特殊基本性质，如表面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应和介电限域效应等。所有纳米材料具有三个共同的结构特点：即纳米尺度结构单元、大量的界面或自由表面以及各纳米单元之间存在着或强或弱的交互作用。

(1) 小尺寸效应 当纳米微粒尺寸与光波的波长、传导电子的德布罗意波长以及超导态的相干长度或穿透深度等物理特征尺寸相当时，晶体周期性的边界条件将被破坏，声、光、力、热、电、磁、内压、化学活性等与普通粒子相比均有很大变化，这就是纳米粒子的小尺寸效应（也称体积效应）。如纳米微粒的熔点可以远低于块状金属，强磁性纳米颗粒（Fe-Co 合金等）为单畴临界尺寸时，具有高矫顽力等。通常金属纳米粒子的直径小于 10nm 时，就会失去金属光泽，事实上，所有的金属在纳米颗粒状态都呈现黑色。尺寸越小，颜色愈

黑，熔点大大降低，具有高强度、高韧性、高比热、高导电率、对电磁波高吸收等特点（见表1-1）。金属纳米颗粒对光的反射率很低，通常可低于1%，大约几千纳米的厚度就能完全消光。利用这个特性，纳米材料可以作为高效率的光热、光电等转换材料，可以高效率地将太阳能转变为热能、电能。此外又有可能应用于红外敏感元件、红外隐身技术等。

表 1-1 金属纳米材料与固体材料的物性对比

材料名称	材料性质	固体材料	纳米材料
Fe	熔点/℃	1540	33
Fe	密度/(g/cm ³)	7.9	0.25
Pd	比热容/[J/(g·K)]	0.24	0.37
Cu	热膨胀系数/ $\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$	16	31
Pd	杨氏模量/GPa	123	88
Sb	磁化率	-1	20
Al	临界超导温度/℃	1.2	3.2

(2) 表面效应 纳米微粒由于尺寸小、表面积大、表面能高、位于表面的原子占相当大的比例（见表1-2），这些表面原子处于严重的缺位状态，因此其活性极高，极不稳定，遇见其他原子时很快结合，使其稳定化。这种活性就是表面效应。用高倍率电子显微镜对直径为2nm的Au颗粒进行电视摄像，发现这些颗粒没有固定的形态，随着时间的变化会自动形成各种形状，如立方八面体、十面体、二十面体、多晶体等，它既不同于一般固体，又不同于液体，是一种准固体。在电子显微镜的电子束照射下，表面原子仿佛进入了“沸腾”状态，尺寸大于10nm后这种颗粒结构的不稳定性才消失，并进入相对稳定的状态。纳米颗粒的表面活性很高，在空气中金属颗粒会迅速氧化而燃烧。为防止自燃，可采用表面包覆或有意识地控制氧化速率，使其缓慢氧化生成一层极薄而致密的氧化层，确保表面稳定。利用表面活性，金属纳米颗粒有望成为新一代的高效催化剂和贮气材料以及低熔点材料。某些纳米金属粉末可作为制备动物生长素药物的新型添加剂，还可用于免疫分析。纳米材料的表面与界面效应不但引起表面原子的输运和构型变化，而且可引起自旋构像和电子能谱的变化。纳米材料的高催化活性和高反应性，以及纳米粒子容易团聚，与此有关。

表 1-2 粒子直径与表面原子数的关系

粒子直径/nm	粒子中的原子数	表面原子的比例/%
20	2.5×10^5	10
10	3.5×10^4	20
5	4.0×10^3	40
2	2.5×10^2	80

(3) 量子尺寸效应 当粒子尺寸下降到最低值时，费密能级附近的电子能级会由准连续态变为分立能级，吸收光谱阈值向短波方向移动，这就好像一个圆锥体的麦堆，从远处看，其边缘是光滑连续的，从近处看，并不是连续的，而是一个一个的麦粒。纳米微粒的声、光、电、磁、热以及超导体与宏观特性有着显著的不同，称为量子尺寸效应。对于纳米粒子而言，当尺寸小于一定程度时，能带变得不再连续。对于多数金属纳米微粒，其吸收光谱恰好处于可见光波段，从而成为光吸收黑体；对于半导体纳米材料，可观察到谱线随微粒尺寸减小而产生蓝移现象，同时具有光学非线性效应。例如，导电的金属在纳米颗粒时可以变成绝缘体，磁矩的大小和颗粒中电子的奇偶数有关，比热容亦会出现反常变化，光谱线会产生向短波长方向的移动，这就是量子尺寸效应的宏观表现。因此，对纳米颗粒在低温条件下必须考虑量子效应，原有宏观规律已不再成立。

(4) 宏观量子隧道效应 隧道效应是指微观粒子具有贯穿势垒的能力, 后来人们发现一些宏观量, 如磁化强度、量子相干器件中的磁通量等也具有隧道效应, 称之为宏观量子隧道效应。宏观量子隧道效应和量子尺寸效应共同确定了微电子器件进一步微型化的极限和采用磁带磁盘进行信息储存的最短时间。例如, 在制造半导体集成电路时, 当电路的尺寸接近电子波长时, 电子就通过隧道效应而溢出器件, 使器件无法正常工作, 经典电路的极限尺寸大概在 250nm。目前研制的量子共振隧道晶体管就是利用量子效应制成的新一代器件。

1.1.4 纳米材料的基本物理化学特性

纳米材料的物理、化学性质既不同于微观的原子、分子, 也不同于宏观物体, 纳米介于宏观世界与微观世界之间, 人们把它叫做介观世界。当常态物质被加工到极其微细的纳米尺度时, 会出现特异的表面效应、体积效应、量子尺寸效应和宏观隧道效应等, 其光学、热学、电学、磁学、力学、化学等性质也就相应地发生十分显著的变化。在纳米世界, 人们可以控制材料的基本性质, 如熔点、硬度、磁性、电容, 甚至于颜色, 而不改变其化学成分。人们可以完全按照自己的意愿, 合成具有特殊性能的新材料。

(1) 电学性质 银是优良的良好导体, 10~15nm 的银微粒电阻突然升高, 失去了金属的特征, 变成了非导体, 纳米金属微粒在低温会呈现电绝缘性; 对用金属与非金属复合成的纳米颗粒膜材料, 改变组成比例可使膜的导电性质从金属导电型转变为绝缘体; 具有半导体特性的纳米氧化物粒子在室温下具有比常规的氧化物高的导电特性, 因而能起到静电屏蔽作用。纳米静电屏蔽材料用于家用电器和其他电器的静电屏蔽具有良好的作用。一般的电器外壳都是由树脂加炭黑的涂料喷涂而形成的一个光滑表面, 由于炭黑有导电作用, 因而表面的涂层就有静电屏蔽作用。如果不能进行静电屏蔽, 电器的信号就会受到外部静电的严重干扰。例如, 人体接近屏蔽效果不好的电视机时, 人体的静电就会对电视图像产生严重的干扰。为了改善静电屏蔽涂料的性能, 日本松下公司已研制成功具有良好静电屏蔽的纳米涂料, 所应用的纳米微粒有 Fe_2O_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 , ZnO 等。这些具有半导体特性的纳米氧化物粒子在室温下具有比常规的氧化物高的导电特性, 因而能起到静电屏蔽作用。

(2) 热学性能 纳米颗粒的熔点、开始烧结和晶化温度均比常规粉体的低得多。由于颗粒小, 纳米微粒的表面能高、比表面原子数多, 使得这些表面原子近邻配位不全, 活性大以及体积远小于大块材料的纳米粒熔化所需的内能小得多, 这就使得纳米微粒熔点急剧下降; 纳米微粒尺寸小, 表面能高, 压制成块材后的界面具有高能量, 在烧结中高的界面能成为原子运动的驱动力, 有利于界面中的孔洞收缩, 空位团的湮没, 因此, 在较低的温度下烧结就能达到致密化的目的, 即烧结温度降低。

(3) 化学活性 纳米粒子的比表面很大, 表面原子数很多, 使得纳米材料具有较高的化学活性。许多纳米金属微粒室温下在空气中就会被强烈氧化而燃烧; 将纳米 Cr 和纳米 Cu 粒子在室温下进行压结就能够反应形成金属间化合物; 无机材料的纳米粒子暴露在大气中会吸附气体, 形成吸附层, 因此可利用纳米粒子的气体吸附性做成气敏元件, 对不同气体进行检测。

另外纳米粒子具有很高的催化活性, 作为新一代催化剂备受国内外重视。作为催化剂, 颗粒愈细或载体比表面愈大, 催化效果愈好。纳米粒子具有无细孔, 无其他成分, 使用条件温和、使用方便等优点, 对某些有机化合物的氢化反应, 纳米级的 Ni、Cu 或 Zn 是极好的催化剂, 可用来代替昂贵的 Pt 或 Pd。一般粒径为 30nm 的 Ni 可使加氢或脱氢反应速度提高 15 倍。

(4) 力学性能 与传统材料相比, 纳米材料的力学性能有显著的变化。常规多晶试样的

屈服应力 H (或硬度) 与晶粒尺寸 d 符合 Hall-Petch 关系, 即:

$$H = H_{v0} + Kd^{-1/2}$$

其中, H_{v0} 为一常数; K 为一正常数。

纳米晶体材料的超细及多晶界面特征使它具有高的强度与硬度, 表现为正常的 Hall-Petch 关系、反常的 Hall-Petch 关系和偏离 Hall-Petch 关系, 即强度和硬度与粒子尺寸不呈线性关系。纳米材料不仅具有高强度和硬度, 而且还具有良好的塑性和韧性。且由于界面的高延展性而表现出超塑性现象。从上面的公式可以看出, 纳米粒子的力学性能和粒子的尺寸密切相关, 粒子越小, 硬度越大。

大量研究表明, 纳米陶瓷材料具有超塑性性能, 所谓超塑性是指材料在一定的应变速率下产生较大的拉伸应变。陶瓷材料在通常情况下呈脆性, 然而由纳米超微颗粒压制成的纳米陶瓷材料却具有良好的韧性。因为纳米材料具有大的界面, 界面的原子排列是相当混乱的, 原子在外力变形的条件下很容易迁移, 因此表现出甚佳的韧性与一定的延展性, 使陶瓷材料具有新奇的力学性质。美国学者报道氟化钙纳米材料在室温下可以大幅度弯曲而不断裂。研究表明, 人的牙齿之所以具有很高的强度, 是因为它是由磷酸钙等纳米材料构成的。呈纳米晶粒的金属要比传统的粗晶粒金属硬 3~5 倍。至于金属-陶瓷等复合纳米材料则可在更大的范围内改变材料的力学性质, 其应用前景十分广泛。

(5) 纳米材料的光学性质 纳米粒子一个最重要的标志是尺寸与物理的特征量相差较大。例如, 当纳米粒子的粒径与玻尔半径以及电子的德布罗意波长相当时, 处于表面态的原子、电子与处于小粒子内部的原子、电子的行为有很大差别, 这种表面效应和量子效应对纳米微粒的光学特性有很大的影响, 甚至使纳米微粒具有同样材质的宏观大块物体不具备的新的光学特性。

① 线性与非线性性质 纳米材料的光学性质研究之一为其线性光学性质。纳米材料的红外吸收研究是近年来比较活跃的领域, 主要集中在纳米氧化物、氮化物和纳米半导体材料上, 如纳米 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 SnO_2 中均观察到了异常红外振动吸收, 纳米晶粒构成的 Si 膜的红外吸收中观察到了红外吸收带随沉积温度增加出现频移的现象, 非晶纳米氮化硅中观察到了频移和吸收带的宽化且红外吸收强度强烈地依赖于退火温度等现象。对于以上现象的解释基于纳米材料的小尺寸效应、量子尺寸效应、晶场效应、尺寸分布效应和界面效应。目前, 纳米材料拉曼光谱的研究也日益引起研究者的关注。

纳米材料光学性质研究的另一个方面为非线性光学效应。纳米材料由于自身的特性, 光激发引发的吸收变化一般可分为两大部分: 由光激发引起的自由电子-空穴对所产生的快速非线性部分; 受陷阱作用的载流子的慢非线性过程。其中研究最深入的为 CdS 纳米微粒。由于能带结构的变化, 纳米晶体中载流子的迁移、跃迁和复合过程均呈现与常规材料不同的规律, 因而其具有不同的非线性光学效应。

纳米材料非线性光学效应可分为共振光学非线性效应和非共振非线性光学效应。非共振非线性光学效应是指用高于纳米材料的共振吸收光照射样品后导致的非线性效应。共振光学非线性效应是指用波长低于共振吸收区的光照射样品而导致的光学非线性效应, 其来源于电子在不同电子能级的分布而引起电子结构的非线性, 电子结构的非线性使纳米材料的非线性响应显著增大。目前, 主要采用 Z-扫描 (Z-SCAN) 和 DFWM 技术来测量纳米材料的光学非线性。此外, 纳米晶体材料的光伏特性和磁场作用下的发光效应也是纳米材料光学性质研究的热点。通过以上两种性质的研究, 可以获得其他光谱手段无法得到的一些信息。

② 宽频带强吸收 大块金属具有不同颜色的光泽, 这表明它们对可见光范围各种颜色

(波长)的反射和吸收能力不同。当尺寸减小到纳米量级时,各种金属纳米粒子几乎都呈黑色,它们对可见光的反射率极低。

③ 蓝移现象 与大块材料相比,纳米粒子的吸收带普遍存在“蓝移”现象,即吸收带移向短波方向,利用这种蓝移现象可以设计波段可控的新型光吸收材料。

④ 其他光学性能 除上述特征外,纳米材料的荧光性能、纳米微粒强烈的反射红外线的功能、纳米微粒对紫外光很强的吸收能力等光学性能都有自己新的特点,不同于常规材料。利用其特性可制作高效光热、光电转换材料,可高效地将太阳能转化为热能、电能。此外又可作为红外敏感元件、红外隐身材料等。对纳米材料进行表面修饰后,纳米材料具有较大的非线性光学吸收系数。类似的现象在许多纳米微粒中均被观察到,这使得纳米微粒的光学性质成为纳米科学研究的热点之一。

(6) 纳米材料的磁学性质 纳米粒子的小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应等使得它具有常规粗晶材料所不具备的磁特性。对用铁磁性金属制备的纳米粒子,粒径大小对磁性的影响十分显著,随粒径的减小,粒子由多畴变为单畴粒子,并由稳定磁化过渡到超顺磁性。这是由于在小尺寸下,当各向异性减少到与热运动能可相比拟时,磁化方向就不再固定在一个易磁化方向上,磁化方向作无规律的变化,结果导致超顺磁性的出现。

1.2 纳米技术的由来与研究进展

1.2.1 纳米技术的由来

纳米技术是指在纳米尺寸范围内认识和改造自然,它研究1~100nm之间的物质组成体系的运动规律和功能特性,及其在实际生产和生活中的应用技术。其最主要的特征就是“小”。想像一下这样的可能性:“强度为钢的10倍的材料而重量只有钢的一部分;把美国国会图书馆的所有信息缩进一个只有方糖大小的器件中;能检测出只有几个细胞大小的肿瘤”。这是美国前总统克林顿为“新国家纳米技术”做的宣传词。纳米学科领域包括纳米物理学、纳米电子学、纳米材料学、纳米机械学、纳米生物学、纳米医学、纳米信息技术、纳米制造等。

最早提出纳米尺度上科学与技术问题的科学家是著名物理学家、诺贝尔奖获得者理查德·费曼(1918~1988年),1959年,费曼预言,人类可以用小的机器制作更小的机器,最后将变成根据人类意愿,逐个地排列原子,制造“产品”,这是关于纳米技术最早的梦想。20世纪70年代,科学家开始从不同角度提出有关纳米科技的构想。1974年,科学家唐尼古

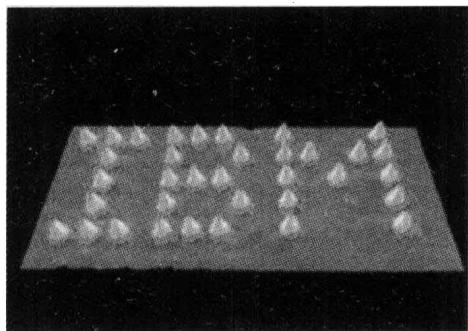


图 1-3 原子搬迁写成的 IBM 图像

奇最早使用纳米技术一词描述精密机械加工。1982年,德国科学家宾宁(G. Binnig, 1947~)和瑞士科学家罗勒(H. Rohrer, 1933~)发明了研究纳米的重要工具——扫描隧道显微镜(scanning tunneling microscope, STM),使人类在大气和常温下看见原子、分子成为了现实,它是人类探索纳米世界和技术的里程碑。1989年美国斯坦福大学搬走原子团“写”下斯坦福大学的名字,1990年IBM公司使用扫描探针移动35个原子,组成了IBM三个字母(见图1-3),创造了人类最“微乎其微”