

低维金属氧化物 纳米材料

LOW-DIMENSIONAL METAL
OXIDE NANOMATERIALS

杨华明 张向超 欧阳静 著



科学出版社

低维金属氧化物纳米材料

杨华明 张向超 欧阳静 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书主要介绍金属氧化物纳米材料最新研究进展, ZnO 基纳米材料、SrTiO₃ 纳米材料、ZrO₂ 介孔材料、Ce_xZr_{1-x}O₂ 介孔材料、TiO₂ 基纳米薄膜的制备、表征与性能以及离子掺杂 TiO₂ 的计算模拟等。本书内容对低维金属氧化物纳米材料的学术研究、理论探索、应用推广都有重要的参考价值。

本书可供从事纳米材料或功能材料研究与应用的科技工作者参考, 也可作为高等院校材料、化学、化工、能源、环境等相关专业高年级本科生和研究生的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

低维金属氧化物纳米材料 / 杨华明, 张向超, 欧阳静著. —北京: 科学出版社, 2012

ISBN 978-7-03-034365-9

I. ①低… II. ①杨…②张…③欧… III. ①氧化物-金属材料-纳米材料-研究 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 098095 号

责任编辑: 朱 丽 / 责任校对: 钟 洋

责任印制: 钱玉芬 / 封面设计: 耕者设计工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京佳信达胶印有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2012 年 5 月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2012 年 5 月第一次印刷 印张: 26 1/2

字数: 520 000

定价: 98.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

作为纳米技术发展的基础,纳米材料是纳米科技领域最富有活力、研究内涵十分丰富的学科分支。金属氧化物作为一类重要的新型无机功能材料,在电子工业、陶瓷工业、航天航空、军工以及生物工程等领域具有广泛的应用前景,近年来随着纳米科技的迅猛发展,备受材料、化学、环境、能源等研究领域学者的广泛关注。低维金属氧化物纳米材料由于其独特的物理和化学性质,在光电子、光催化、光电池、传感器和微电子等方面展现出极大的应用潜力。探索和发展具有特定维度、形貌、尺寸的金属氧化物纳米材料控制合成新技术,进而构筑功能化的纳米结构体系元器件,将为纳米材料的规模化制备和纳米器件的功能性提高等提供崭新的思路,对推动该类材料进入实际应用领域有着深远的影响。

本书是作者结合在低维金属氧化物纳米材料领域的研究经历和大量研究工作,围绕材料制备、表征、性能和应用的研究思路,系统总结研究成果编写而成的。全书共分7章,第1章介绍纳米材料的发展、特点、应用、趋势以及金属氧化物的基本性能、制备方法、应用领域和表征手段;第2章在概述 ZnO 纳米材料的基础上,介绍 ZnO、SnO₂/ZnO 和 Co : ZnO 纳米材料的冷冻干燥制备技术与结构表征;第3章在概述 SrTiO₃ 纳米材料的基础上,介绍 SrTiO₃、Sr_{1-x}Mn_xTiO₃ 纳米材料的碱熔法和溶剂热法制备技术及结构性能表征;第4章介绍 ZrO₂ 的结构特点、性质与应用以及 ZrO₂ 介孔材料的制备与表征;第5章介绍 Ce_xZr_{1-x}O₂ 纳米粉体的制备与表征以及 Ce_xZr_{1-x}O₂ 介孔材料的水热法、络合法、溶剂挥发自组装法(EISA)制备与结构性能表征;第6章在概述 TiO₂ 薄膜的基础上,介绍 TiO₂ 薄膜和金属氧化物-TiO₂ 复合薄膜的溶胶-凝胶法制备及结构性能表征;第7章介绍离子掺杂 TiO₂ 薄膜的实验研究和计算模拟研究进展以及离子掺杂 TiO₂ 薄膜的溶胶-凝胶法制备、结构性能表征和基于第一性原理的计算模拟理论研究。

本书的研究工作得到了国家自然科学基金项目和教育部新世纪优秀人才支持计划基金的资助;在撰写过程中得到了很多前辈、单位领导和同事的热情帮助与支持;得到了国内同行及作者历年研究生(张向超、欧阳静、敖伟琴、聂沙、陶秋芬、阚开静)的大力支持和帮助,张向超博士和欧阳静博士参与了全书的整理工作,在此一并表示衷心感谢。

由于本书所涉及的领域属于材料科学的热点,其内容又涉及许多复杂的科学问题,加之作者水平有限,书中不足之处恳请读者批评指正。

杨华明

2011年12月于长沙

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 纳米材料的特性	1
1.1.1 纳米科技的发展	1
1.1.2 纳米材料的特点	5
1.1.3 纳米材料的应用	9
1.1.4 纳米材料的展望	10
1.2 纳米金属氧化物	12
1.2.1 纳米金属氧化物的基本性能	12
1.2.2 纳米金属氧化物的制备方法	12
1.2.3 纳米金属氧化物的应用领域	14
1.2.4 纳米金属氧化物的表征手段	17
参考文献	25
第 2 章 ZnO 基纳米材料的制备、表征及性能	28
2.1 纳米 ZnO	28
2.1.1 纳米 ZnO 的结构	28
2.1.2 纳米 ZnO 的性质	28
2.1.3 纳米 ZnO 的应用	29
2.1.4 纳米 ZnO 的制备方法	31
2.1.5 ZnO 基复合材料	33
2.2 纳米 ZnO 的制备与表征	36
2.2.1 实验流程	36
2.2.2 热重分析	37
2.2.3 物相分析	38
2.2.4 红外分析	40
2.2.5 形貌观察	41
2.2.6 冷冻干燥法的机理探讨	42
2.2.7 光学性能研究	46
2.3 SnO ₂ /ZnO 纳米材料的制备与表征	52
2.3.1 实验流程	53
2.3.2 热重分析	53

2.3.3	物相分析	56
2.3.4	形貌观察	59
2.3.5	光学性能研究	59
2.3.6	SnO ₂ /ZnO 纳米材料的光催化活性机制探讨	62
2.3.7	电化学性能研究	63
2.4	Co: ZnO 纳米材料的制备与表征	64
2.4.1	实验流程	65
2.4.2	热重分析	65
2.4.3	物相分析	65
2.4.4	Co 在 ZnO 中的存在形式探讨	67
2.4.5	形貌观察	68
2.4.6	光学性能研究	70
	参考文献	71
第3章	SrTiO ₃ 纳米材料的制备与表征	76
3.1	SrTiO ₃ 概述	77
3.1.1	SrTiO ₃ 的结构	77
3.1.2	SrTiO ₃ 粉体的制备方法	78
3.1.3	SrTiO ₃ 的应用	82
3.1.4	SrTiO ₃ 的掺杂	86
3.1.5	掺杂 SrTiO ₃ 的应用	88
3.2	碱熔法制备 SrTiO ₃ 粉体	91
3.2.1	实验过程	92
3.2.2	原料的影响	92
3.2.3	物相分析	95
3.2.4	形貌分析	96
3.2.5	生长机制分析	99
3.2.6	光学性能研究	100
3.3	溶剂热法制备 SrTiO ₃ 粉体	104
3.3.1	实验流程	104
3.3.2	物相分析	105
3.3.3	形貌分析	108
3.3.4	光学性能研究	109
3.4	碱熔法制备 Sr _{1-x} Mn _x TiO ₃ 粉体及表征	111
3.4.1	实验过程	112
3.4.2	物相分析	112
3.4.3	形貌观察	114

3.4.4 光学性能研究	115
3.5 溶剂热法制备 $\text{Sr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{TiO}_3$ 粉体及表征	117
3.5.1 实验流程	117
3.5.2 物相分析	118
3.5.3 结晶学表征	119
3.5.4 形貌分析	120
3.5.5 光学性能研究	122
参考文献	125
第4章 ZrO_2 与 ZrO_2 介孔材料	130
4.1 ZrO_2 的结构	130
4.1.1 ZrO_2 的晶体结构	130
4.1.2 ZrO_2 的掺杂稳定	133
4.2 ZrO_2 的性质与应用	134
4.2.1 ZrO_2 的力学性质与应用	134
4.2.2 ZrO_2 的电学性质与应用	138
4.2.3 ZrO_2 的光学性质与应用	143
4.2.4 ZrO_2 的热学性质与应用	147
4.2.5 ZrO_2 的化学性质与应用	150
4.3 ZrO_2 的制备	158
4.4 ZrO_2 介孔粉体的制备与性质	160
4.4.1 XRD 分析	161
4.4.2 SEM 分析	161
4.4.3 N_2 等温吸附/脱附分析	162
4.4.4 Raman 分析	163
4.4.5 UV-vis 吸收光谱	164
4.4.6 PL 谱分析	164
参考文献	167
第5章 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 纳米粉体及介孔材料	173
5.1 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 纳米粉体的制备与表征	175
5.1.1 实验过程	175
5.1.2 XRD 结果分析	178
5.1.3 TEM 结果分析	180
5.1.4 Raman 光谱分析	181
5.1.5 TPR 分析	183
5.1.6 OSC 分析	184

5.1.7	还原后的晶体结构变化分析	185
5.1.8	热分析和氧交换可逆性分析	187
5.1.9	表面羟基的吸附和原位分析	190
5.2	水热法制备 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 介孔材料与表征	193
5.2.1	实验过程	197
5.2.2	N_2 -等温吸附/脱附分析	198
5.2.3	以 Gemini 表面活性剂为模板制备介孔结构的机制分析	202
5.2.4	XRD 分析	206
5.2.5	Raman 散射谱分析	207
5.2.6	TEM 分析	208
5.2.7	氧交换可逆性测试	210
5.2.8	TPR 测试分析	211
5.2.9	OSC 测试分析	213
5.2.10	还原后的结构分析	213
5.2.11	红外与原位测试分析	215
5.3	络合法制备 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 介孔材料与表征	219
5.3.1	XRD 结果分析	220
5.3.2	TEM 分析	221
5.4	EISA 法制备 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 介孔材料与表征	222
5.4.1	XRD 结果分析	223
5.4.2	TEM 分析	225
5.5	$\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 固溶体和介孔材料的 XPS 分析	226
	参考文献	230
第 6 章	TiO_2 基纳米薄膜的制备与表征	235
6.1	引言	235
6.2	TiO_2 纳米薄膜概述	236
6.2.1	TiO_2 的结构特点	236
6.2.2	TiO_2 薄膜的制备方法	238
6.2.3	TiO_2 薄膜的应用	243
6.3	TiO_2 薄膜的制备与表征	248
6.3.1	引言	248
6.3.2	TiO_2 薄膜的制备与表征	249
6.3.3	预处理对 TiO_2 薄膜结构和性能的影响	256
6.3.4	择优取向 TiO_2 薄膜的制备与表征	265
6.4	金属氧化物- TiO_2 薄膜的制备与表征	273

6.4.1 引言	273
6.4.2 Y_2O_3 - TiO_2 复合薄膜的制备与表征	274
6.4.3 CuO - TiO_2 复合薄膜的制备与表征	286
6.4.4 SiO_2 - TiO_2 复合薄膜的制备与表征	296
6.4.5 CeO_2 - TiO_2 复合薄膜的制备与表征	308
6.4.6 SiO_2 - CeO_2 - TiO_2 复合薄膜的制备与表征	316
参考文献	325
第7章 离子掺杂 TiO_2 薄膜的制备、表征与计算模拟	332
7.1 引言	332
7.2 离子掺杂 TiO_2 薄膜的研究现状	333
7.2.1 贵金属沉积	333
7.2.2 金属离子掺杂	334
7.2.3 非金属离子掺杂	336
7.2.4 复合半导体	337
7.2.5 其他改性手段	338
7.3 TiO_2 计算模拟的研究现状	339
7.3.1 TiO_2 微观结构的计算模拟	339
7.3.2 掺杂改性 TiO_2 的计算模拟	341
7.3.3 TiO_2 计算模拟的展望	342
7.4 离子掺杂 TiO_2 薄膜的制备与表征	343
7.4.1 引言	343
7.4.2 不同 Ni^{2+} 掺杂量 TiO_2 薄膜的制备与表征	344
7.4.3 不同金属离子掺杂 TiO_2 薄膜的制备与表征	351
7.4.4 不同非金属掺杂 TiO_2 薄膜的制备与表征	355
7.4.5 不同离子共掺杂 TiO_2 薄膜的制备与表征	361
7.5 TiO_2 基纳米材料的第一性原理计算模拟	374
7.5.1 引言	374
7.5.2 计算方法	375
7.5.3 TiO_2 三种晶型的电子结构与光学性能	381
7.5.4 非金属掺杂 TiO_2 的电子结构与光学性能	388
7.5.5 金属离子掺杂 TiO_2 的电子结构与光学性能	397
7.5.6 N 和 Bi 共掺杂 TiO_2 的电子结构与光学性能	404
参考文献	408

第 1 章 绪 论

1.1 纳米材料的特性

1.1.1 纳米科技的发展

材料的使用和发展是标志人类进步的重要里程碑。材料是人类社会生活的物质基础,材料的发展导致时代的变迁,推进人类的物质文明和社会进步,如“石器时代”、“铜器时代”和“铁器时代”等。在人类即将进入知识经济信息时代的今天,材料与能源、信息并列为现代科学技术的三大支柱,其作用和意义是不言而喻的。现代科学技术的迅猛发展,使得适应高新技术的各种新型功能材料犹如雨后春笋,不断涌现,它们赋予高新技术以新的内涵,促进了高新技术的发展和应用的实现。

纳米科技(nano science and technology)是 20 世纪 80 年代末期诞生并正在崛起的新科技,纳米科技的研究内容包括:创造和制备优异性能的纳米材料;设计、制备各种纳米器件和装置;探测和分析纳米区域的性质和现象。纳米科技主要包括纳米物理学、纳米化学、纳米材料学、纳米生物学、纳米电子学、纳米加工学和纳米力学等 7 个相对独立的部分。它们所研究的领域是介于宏观与微观世界的层次,一直延伸到分子、原子水平,这标志科学技术进入了一个新的时代,以纳米新科技为中心的新科技革命必将成为 21 世纪的主导。美国 IBM 公司首席科学家 Armstrong 说:“正像 20 世纪 70 年代微电子技术产生了信息革命一样,纳米和纳米以下的结构是下一阶段科技发展的一个重点,会是一次技术革命,从而将是 21 世纪又一次产业革命”^[1,2]。纳米新科技将成为 21 世纪科学的前沿和主导科学,目前正处于基础研究阶段,是化学、物理、生物、材料、电子等多种科学交叉汇合点^[3]。

美国著名物理学家、诺贝尔奖获得者理查德·费曼(Richard Feynman)1959 年在名为“*There is Plenty of Room at the Bottom*”的演讲中就提出一个令人深思的问题:“如何将信息储存到一个微小的尺度?令人惊讶的是自然界早就解决了这个问题,在基因的某一点上,仅 30 个原子就隐藏了不可思议的遗传信息……如果有一天人们能按照自己的意思排列原子和分子,那将创造什么样的奇迹。”今天纳米科技的问世以及它所具有的奇特物性正在对人们的生活和社会的发展产生重要的影响,费曼的预言已成为新世纪科学家最感兴趣的研究热点^[4,5]。

人类对物质的认识可分为两个层次:一是宏观;二是微观。宏观领域是指以人的肉眼可见的最小物体为下限,上至无限大的宇宙天体;微观领域是以原子和分子

为最大起点,而下限是无穷的领域。一些描述宏观和微观体系的学科相继建立,如力学、天体物理学、原子核物理、量子力学等。然而在宏观和微观领域之间存在着 一块近年来才引起人们极大兴趣和有待开拓的“处女地”,也即所谓的介观体系。广义上的介观体系包括团簇、纳米体系和亚微米体系,但目前通常把亚微米级体系 ($0.1 \sim 1 \mu\text{m}$) 有关现象的研究称为介观体系,从而纳米体系和团簇就从介观范围独立出来。纳米粒子一般指尺寸在 $1 \sim 100 \text{ nm}$ 之间的粒子,处在原子团簇和宏观物体交界的过渡区域。为了区别纳米颗粒、微细颗粒、原子团簇,图 1-1 给出了颗粒尺寸分布^[6]。

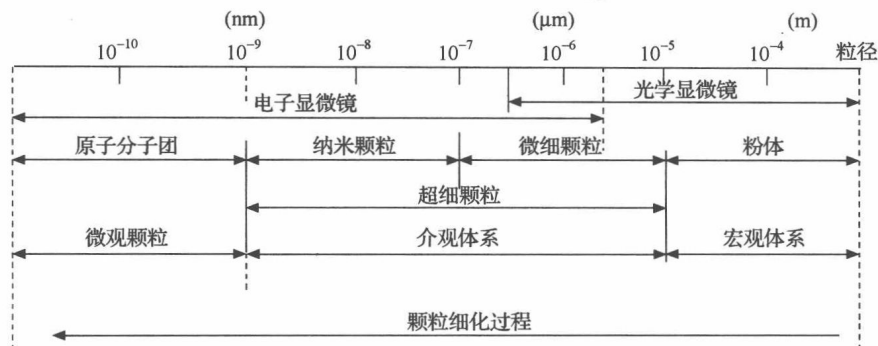


图 1-1 各类颗粒的粒径范围

事实上,早在远古时代,纳米技术就已经出现在人们的日常生活中。例如,大约在两千年前,古希腊人和古罗马人就利用在头发纤维中形成黑色的硫化铅纳米晶体,从而染黑白色的头发和羊毛。然而,古人只是偶然应用了从自然界中合成的纳米结晶体(5 nm 的硫化铅晶体),从而获得了一种永久性的、不会损伤头发的染料。他们并不懂现代意义上的纳米科技,缺乏有效的纳米制备技术,对于纳米材料仅限于应用,无法人为研究^[7]。

人工制备纳米材料的历史至少应该追溯到一千多年前。中国古代利用燃烧蜡烛来收集的炭黑作为墨的原料以及用于着色的颜料,就是最早的纳米材料;中国古代铜镜表面的防锈层,经检验证实为纳米氧化锡颗粒构成的一层薄膜,但当时人们并不知道这是由人的肉眼根本看不到的纳米尺度小颗粒构成的。早在 1861 年,随着胶体化学(colloid chemistry)的建立,科学家们就开始了对于直径为 $1 \sim 100 \text{ nm}$ 的粒子系统[所谓胶体(colloid)]的研究,但是当时的化学家们并没有意识到这样一个尺寸范围是人们认识世界的一个新层次,而是从化学的角度作为宏观体系的中间环节进行研究^[8]。1962 年,久保(Kubo)及其合作者针对金属超微粒子的研究,提出了著名的久保理论,也就是超微颗粒的量子限制理论或量子限域理论,从而推动了实验物理学家向纳米尺度的微粒进行探索^[9]。1963 年 Uyeda 及其合作

者用气体冷凝法(gas-condensation method),通过在高纯的惰性气体中的蒸发和冷凝过程获得清洁表面的超微颗粒,并对单个金属超微粒的形貌和晶体结构进行了透射电子显微研究^[10]。1967年,Kimoto等考虑到量子相干区域的尺度,首先提出了半导体超晶格的概念^[11]。20世纪70代末到80年代初,对一些纳米颗粒的结构、形态和特征进行了比较系统的研究。1984年,Bininging和Rohrer研制成功了扫描隧道显微镜(STM),为在纳米尺度上对表面进行改性和排布原子提供了观察工具。描述金属微粒费米面附近电子能级状态的久保理论日臻完善,在用量子尺寸效应解释超微颗粒的某些特征上获得成功^[12]。

利用现代科技研制出第一块纳米材料的是德国萨尔兰大学格莱特(Gleiter)教授,他于1984年首次采用惰性气体凝聚法制备了具有清洁表面的纳米晶体Pd、Cu、Fe^[13]等粒子,然后在真空室中原位加压成纳米固体,并提出了纳米材料界面结构模型。1987年,美国Argonne实验室Siegel博士用同样的方法制备出了纳米TiO₂多晶^[14]。1985年,Kroto等采用激光加热石墨蒸发并在甲苯中形成碳的团簇。1986年11月召开了第一届超细结构材料会议;1988年美国能源部召开专题研讨会“团聚及团簇组装材料相关的研究战略”,表现出对这一前沿领域的高度重视;1989年,美国斯坦福大学科学家搬动原子,写下“STANFORD”,同年美国又召开“具有亚微米尺度材料的研究战略”专题研讨会;1990年,美国IBM公司两位科学家在4K超真空环境中用STM将Ni(110)表面吸附的Xe原子在电场作用下逐一搬迁,最终以35个Xe原子排成“IBM”字样,每个字高仅为5 nm,Xe原子间距约1.2 nm,同年7月,第一届国际纳米科技会议在美国巴尔的摩召开,正式公布纳米材料科学成为材料科学的一个新的分支。

从1992年开始,两年一届的世界纳米材料会议分别在墨西哥、德国、美国、瑞典举行,正式把纳米材料科学的新分支公之于世。从此,纳米材料及其技术开始蓬勃发展,其研究领域也在不断拓展,这一领域的国际竞争态势已经形成^[15,16]。其大致形势如下:

美国自2001年正式实施国家纳米技术计划(National Nanotechnology Initiative, NNI)以来,其纳米科技无论在基础研究还是在应用研究和产品开发方面都取得了长足的进步。2004财年,美国加大力度执行该计划,并制定了新的战略目标:到2010年要培养80万纳米科技人才,确保美国在21世纪上半叶占据纳米科技发展的领导地位。美国布什总统提交国会的2005年预算方案中,国家纳米计划的预算为9.82亿美元,比2001年时的投入翻了一番。由总统科技顾问委员会(President's Commission on Industrial Competitiveness, PCAST)对这个跨部门计划进行评估,拟定NNI的战略计划,用一些重大的挑战性的课题来指导该计划,并制定对计划实施过程中取得成果的鉴定标准^[17]。

日本将科技创新立为国策。1995年,日本政府明确提出“科学技术创新立国”

战略,并提出了 21 世纪初重点发展的科技领域,即生命科学、信息通信、环境科学、纳米材料、能源、制造技术、社会基础设施以及以宇宙和海洋为主的前沿研究领域;同时,日本政府还强化了科技领域的竞争机制,加大对科技基础设施的投入,并出台相应的政策,培养和吸引国内外优秀人才进入科技领域。

欧盟力图建成世界上最具竞争力的知识经济组织。2002 年 11 月,欧盟正式启动第六框架研究计划,整合欧洲的科研力量,确定信息科技、纳米科技、航空航天科技、食品安全科技、资源环境科技为优先领域,支持跨地区、跨领域的研发活动,特别是联合企业的研发活动,建设欧洲研究区,加强科技基础设施建设,鼓励人力资源建设和人才流动。2003 年 3 月,欧盟委员会决定,加大对科技的投入,至 2010 年,欧盟的年科研经费总额将从当时的占 GDP 的 1.7% 提高到 3%。

俄罗斯力图重振科技大国雄风。进入新世纪,俄罗斯政府认识到,基础研究和最重要的应用研究与开发是国家经济增长的基础,是决定国家国际地位的重要因素。2002 年,俄罗斯政府制定“俄罗斯联邦至 2010 年及未来的科技发展基本政策”,将发展基础研究、最重要的应用研究与开发列为国家科技政策支持的首位,规定基础研究优先领域既要考虑国家利益,又要考虑世界科学、工艺和技术的发展趋势,并要求根据科学、工艺和技术的优先领域开展最重要的应用研究和开发,解决国家面临的综合科技与工艺问题。为此,政府加大了科技投入,加强了国家调控,积极推进国家创新体系建设,提高科技成果的转化率,发展科技创新队伍,并通过专项行动计划,支持科学与教育的结合,大力支持先进制造技术、信息科技、航空航天科技等领域的发展。

韩国力图成为亚太地区的科学研究中心。1997 年 12 月,韩国政府制定了“科学技术革新五年”计划,提出 2002 年政府对研发的投入达到政府预算的 5% 以上,从根本上改变韩国科技现状,提升韩国的科技实力。

我国的纳米科技研究,特别是在纳米材料方面取得的重要进展,引起了国际社会的关注。我国纳米材料和技术的应用开发始于 20 世纪 90 年代中期,是在纳米材料和技术研究的基础上发展起来的。80 年代末,我国政府开始重视纳米材料和技术的研究,科技部、国家自然科学基金委员会、中国科学院、教育部和经济发达的省市通过攀登项目、863 项目、重大基金项目以及攻关项目等对纳米材料的基础研究和应用研究进行支持,总投资约为 8000 万元。2000 年 10 月,中国共产党十五届五中全会通过《中共中央关于制定国民经济和社会发展第十个五年计划的建议》,明确提出了将新材料和纳米科学的进展作为“十五”规划中科技进步和创新的重要任务。这为我国 21 世纪初纳米科技的快速发展奠定了重要的基础。

目前,我国拥有一支比较精干的纳米科技研究队伍,主要集中在中国科学院的有关研究所和诸如北京大学、清华大学、中国科学技术大学等国内一批知名高校。为集中本系统内的纳米研究的主要力量,北京大学和中国科学院还相继成立了各

自的纳米科技研究中心。

1995年,德国科技部对各国在纳米技术方面的相对领先程度的分析中,我国在纳米材料方面与法国同列第五等级,前四个等级为日本、德国、美国、英国和北欧。从受资助项目来看,我国的研究力量主要集中在纳米材料的合成和制备、扫描探针显微学、分子电子学以及极少数纳米技术的应用等方面。但是应该意识到,由于条件所限,我国对纳米材料的研究工作大多数还只能集中在硬件条件要求不太高的一些领域。虽然我国科学家在碳纳米管、纳米材料的若干领域已取得了一些很出色的研究成果,但国家在纳米科技领域的总体水平与美、日、欧相比,差距还是很大的,尤其是在纳米器件方面的差距更为明显^[18,19]。

1.1.2 纳米材料的特点

“纳米”是一个尺度的度量,它的长度是1米的十亿分之一(10^{-9} m),略等于4~5个原子排列起来的长度。它正好处于以原子、分子为代表的微观世界和以人类活动空间为代表的宏观世界的中间地带,也是物理、化学、材料科学、生命科学以及信息科学发展的新领地。一般说来,把组成相或晶粒结构控制在100 nm以下的长度尺寸的材料称为纳米材料^[20]。

作为纳米技术发展的基础,纳米材料是纳米科技领域最富有活力、研究内涵十分丰富的学科分支。自1861年以来,随着胶体化学的建立,人们开始了对直径1~100 nm的粒子系统即所谓胶体的研究,但真正有意识地把纳米粒子作为研究对象始于20世纪60年代。从广义的概念来说,纳米材料是指在三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围或由它们作为基本单元构成的材料,即纳米材料是物质以纳米结构按一定方式组装成的体系,或纳米结构排列于一定基体中分散形成的体系,包括纳米超微粒子、纳米块体材料和纳米复合材料等。如果按照材料的维数来划分,纳米材料的基本单元可分为三类:①零维(量子点),指在空间三维尺度均在纳米尺度,如纳米尺度颗粒、原子团簇等;②一维(量子线),指在空间有两维处于纳米尺度,如纳米线(棒)、纳米管等;③二维(量子阱),是指在三维空间中只有一维处于纳米尺度,如超薄膜、多层膜、超晶格等。材料的某一维、二维或三维方向上的尺寸达纳米范围(1~100 nm)尺寸时,可将此类材料称为低维材料,参见图1-2^[21]。



图1-2 低维材料

构成纳米材料的物质的类别可以有多种,分为金属纳米材料、半导体纳米材料、纳米陶瓷材料、有机-无机纳米复合材料及纳米介孔固体与介孔复合体材料等。随着纳米材料的不断发展,研究内涵不断拓宽,研究对象也不断丰富,已不仅仅涉及纳米颗粒、颗粒膜、多层颗粒膜、纳米线(棒),而且也涉及无实体的纳米空间材料,如微孔和介孔材料(包括凝胶和气凝胶),有序纳米结构及其组装体系材料等。更重要的是,新的研究对象还在不断涌现,比如最近出现的纳米带、纳米环,它兼具一维与二维的特点,可以将其称为准一维纳米材料,另外还有像纳米桥、纳米花、纳米塔等分等级同质和异质纳米结构也已经成为当今的研究热点。纵观纳米材料的发展历史,大致可以分为三个阶段,第一个阶段限于合成纳米颗粒粉体或合成块体等单一材料和单相材料;第二个阶段则集中于各类纳米复合材料的研究;第三个阶段表现为对纳米自组装、人工组装合成的纳米阵列体系、介孔组装体系、薄膜嵌镶体系等纳米结构材料的关注。纳米材料的研究内涵也从最初的纳米颗粒以及由它们所组成的薄膜与块体,扩大至纳米丝、纳米管、微孔和介孔材料等范畴。

纳米材料是纳米科技研究的重点,主要包括:纳米材料物理、纳米材料制备技术(纳米粉体、纳米薄膜、纳米非晶晶化材料)、纳米材料的测试与纳米新材料研制及其应用。根据各种形式分类:

- (1) 根据材料的结构可分为:纳米超微粉末、纳米多层薄膜、纳米结构;
- (2) 根据材料的组成可分为:纳米金属材料、纳米陶瓷材料、纳米复合高分子材料(纳米塑料、纳米橡胶、纳米胶黏剂、纳米涂料、纳米纤维)和纳米复合材料等;
- (3) 根据材料的物性可分为:纳米磁性材料、纳米非线性光学材料、纳米铁磁体、纳米超导材料、纳米热电材料等,其中纳米磁性材料包括高密度磁记录介质材料、磁流体、纳米磁性吸波材料、纳米磁性药物、纳米微晶永磁或软磁材料、室温磁制冷材料等;
- (4) 根据材料的应用可分为:纳米电子材料、纳米光电子材料、纳米光催化材料、纳米生物医用材料、纳米敏感材料、纳米储能材料等,其中纳米生物医用材料包括纳米药物、纳米骨和齿修复材料、纳米抗菌材料和纳米生物材料等;
- (5) 根据力学性能可分为:纳米增强陶瓷材料、纳米改性高分子材料、纳米耐磨及润滑材料、超精细研磨材料等;
- (6) 根据光学性能可分为:纳米吸波(隐身)材料、光过滤材料、光导电材料、感光或发光材料、纳米改性颜料、抗紫外线材料等;
- (7) 根据热学性能可分为:纳米热交换材料、低温烧结材料、低温焊料、特种非平衡合金等;
- (8) 根据表面活性可分为:纳米催化材料、吸附材料、防污环境材料等。

纳米材料由纳米粒子(或称为纳米结构单元)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,而是一种典型的介观系统。纳米粒子由于其尺寸与物质的许多特征长度,如电子的德布罗意波长、超导相干长度、隧穿势垒厚度、铁磁性临界尺寸相当,使得晶体周期性的边界条件被破坏;纳米微粒的表面层附近的原子密度减小;电子的平均自由程很短,而局域性和相干性增强。尺寸下降还使纳米体系包含的原子数大大下降,宏观固定的准连续性能带转变为离散的能级,从而具有量子尺寸效应、表面效应、小尺寸效应和宏观量子隧道效应等,使得纳米材料显示出许多既不同于微观的原子、分子,又不同于宏观物体的奇异物理、化学特性,即它的光学、磁学、力学、热学、电学以及化学性质和块体材料相比将会有显著不同。由此可见,纳米技术把人们探索自然、创造知识的能力延伸到了宏观和微观物体之间的介观系统。在纳米领域发现新现象,认识新规律,提出新概念,建立新理论,将为构筑纳米材料科学体系新框架奠定基础,也将极大丰富纳米物理学和纳米化学等新领域的研究内涵^[22]。下面将叙述纳米材料的主要效应和奇异的理化性质。

1.1.2.1 电子能级的离散性

1962年,Kubo提出对于小颗粒的大集合体,其电子能态与块体材料截然不同。由于颗粒尺寸进入到纳米级时,量子效应导致原块体金属的准连续能级产生离散现象。Kubo认为超微粒靠近费米面附近的电子状态是受尺寸限制的简并电子气,其能级为准粒子态的不连续能级,准粒子之间交互作用可忽略不计。当相邻二能级间平均能级间隔 $K_B T \ll \delta$ (相邻二能级间平均能级间隔) 时,这种体系费米面附近的电子能级分布服从泊松(Poisson)分布^[9]。

$$P_n(\Delta) = \frac{1}{n!} (\Delta/\delta)^n \exp(-\Delta/\delta) \quad (1-1)$$

式中: Δ 为二能态之间间隔; $P_n(\Delta)$ 为对应的 Δ 的概率密度; n 为这二能级间的能级数。若 Δ 为相邻能级间隔,则 $n=0$ 。

1.1.2.2 量子尺寸效应^[1]

当粒子尺寸下降到某一值时,金属费米能级附近的电子能级由准连续变为离散的现象及纳米半导体微粒存在不连续的最高被占据的分子轨道与最低未被占据的分子轨道之间能级间隙变宽的现象称为量子尺寸效应。当能级间距大于热能、磁能、静电能、光子能量或超导态的凝聚能时,这时就必须考虑量子尺寸效应,这会导致纳米微粒磁、光、热、电及超导电性与宏观性能有着显著的不同。

量子尺寸效应产生最直接的影响就是纳米材料吸收光谱的边界蓝移。这是由于在半导体纳米晶粒中,光照产生的电子和空穴不再自由,即存在库仑力作用,此电子-空穴对类似于宏观晶体材料中的激子。由于空间的强烈束缚导致激子吸收

峰蓝移,边带以及导带中更高激发态均相应蓝移,并且其电子-空穴对的有效质量越小,电子和空穴受到的影响越明显,吸收阈值就越向更高光子能量偏移,量子尺寸效应也越显著。

1.1.2.3 表面效应^[23]

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 给出了纳米微粒尺寸与表面原子数的关系。表 1-1 说明,随着粒径减小,表面原子数迅速增加,表面积急剧变大,表面能迅速增加。例如粒径为 10 nm 时,比表面积为 $90 \text{ m}^2/\text{g}$;粒径为 5 nm 时,比表面积为 $180 \text{ m}^2/\text{g}$;粒径下降到 2 nm,比表面积猛增到 $450 \text{ m}^2/\text{g}$ 。由于表面原子数增多,原子配位不足及表面能高,这些表面具有很高的活性,极不稳定,很容易与其他原子结合。如金属纳米粒子在空气中会燃烧,无机纳米粒子暴露在空气中会吸附气体,并与气体进行反应。

表 1-1 纳米粒子尺寸与表面原子数的关系

纳米微粒尺寸/nm	包含原子总数/个	表面原子所占比例/%
20	2.5×10^5	10
10	3.0×10^5	20
5	4.0×10^3	40
2	2.5×10^2	80
1	3.0×10^1	99

1.1.2.4 小尺寸效应^[8]

当超微粒的尺寸与光波波长、德布罗意波长及超导态的相干长度或投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。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;声子谱发生改变。这些小尺寸效应为实用技术开拓了新的领域,例如纳米级强磁性颗粒(Fe-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。人们还利用等离子共振频率随颗粒尺寸变化的性质来控制吸收边的位移,制成具有一定频宽的微波吸收材料,用于电磁波屏蔽、隐形飞机等。

1.1.2.5 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,如微粒的磁化强度,量子相干器件中的磁通量等也具有隧道效应,称为宏观量子隧