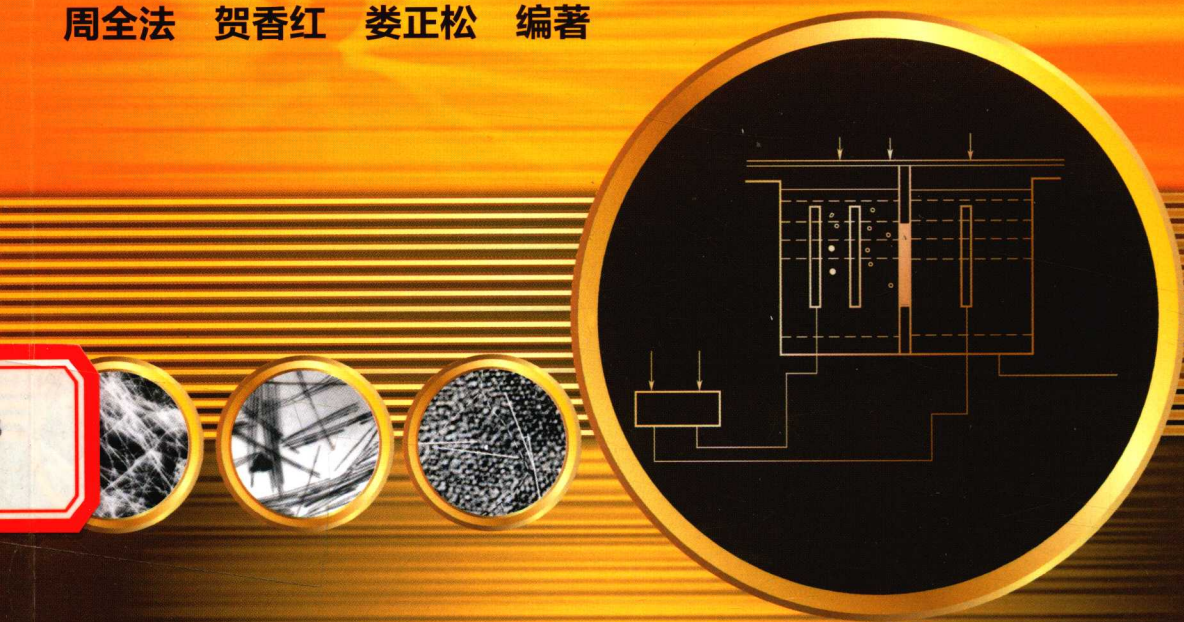




贵金属纳米材料

Precious Metals Nanomaterials

周全法 贺香红 娄正松 编著



化学工业出版社

第2版

The Second Edition

贵金属纳米材料

Precious Metals Nanomaterials

周全法 贺香红 姜正松 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

贵金属通过适当方式加工成具有纳米尺度的特定形貌和粒径的粉体或复合等先进材料,将产生普通贵金属材料所不具备的光学、电学、催化、生物特性。贵金属纳米材料在电子信息、化工、环保、能源、军工和生物医药等领域有着广阔的应用前景,成为人们竞相研发并产业化的对象。

本书吸收国内外最新研究成果,全面介绍了纳米技术和纳米材料研究进展、贵金属深加工基础知识,重点介绍了贵金属纳米材料的制备方法、产业化过程和分析方法,对贵金属纳米材料在电子、化工、医药等领域的应用以及产业化过程中的环境保护问题进行了必要的论述。此外,还对包括纳米材料的吸附性质和催化性质、化学还原法制备银纳米链状材料及其近红外吸收特性与光热转换性质、贵金属核壳纳米结构的合成及其表面等离子体共振特征与光学性质、多羟基法合成贵金属纳米颗粒、贵金属杂化纳米结构的催化性质等进行全面补充介绍。

本书可供从事贵金属材料、贵金属深加工、冶金、化工、新材料等领域的科技人员和研究人员参考,也可作为大专院校相关专业师生的教学参考书或教材。

图书在版编目(CIP)数据

贵金属纳米材料/周全法,贺香红,姜正松编著. —2版. —北京:
化学工业出版社, 2016. 11
ISBN 978-7-122-27662-9

I. ①贵… II. ①周…②贺…③姜… III. ①贵金属-纳米材料-
研究 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 166674 号

责任编辑:朱彤

装帧设计:刘丽华

责任校对:边涛

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:北京云浩印刷有限责任公司

装订:三河市瞰发装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张16 字数343千字 2017年1月北京第2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: 68.00 元

版权所有 违者必究

第二版前言

贵金属包括金、银、铂、钯、钌、铑、钨和铱 8 种元素。将贵金属通过适当方式加工成具有纳米尺度的特定形貌和粒径的粉体或复合等先进材料,将产生普通金属材料所不具备的光学、电学、催化、生物特性,在电子信息、化工、环保、能源、军工和生物医药等领域有着广阔的应用前景,成为人们竞相研发并产业化的对象。

贵金属纳米材料是指运用纳米技术开发和生产、尺寸在 100nm 以下(或含有相应尺寸纳米相)的含有贵金属的材料。近年来国内外在贵金属纳米材料的制备、表征、性能及应用等方面取得了丰硕成果。

编著者在对《贵金属纳米材料》第一版进行修订的过程中,在保留第一版体系和主要内容的基础上,尽量吸收国内外最新研究成果,全书补充和修订内容包括纳米材料的吸附性质和催化性质、化学还原法制备银纳米链状材料及其近红外吸收特性与光热转换性质、贵金属核壳纳米结构的合成及其表面等离子体共振特征与光学性质、多羟基法合成贵金属纳米颗粒、贵金属杂化纳米结构的催化性质等。

本书编著工作主要由周全法教授、贺香红博士和娄正松教授等完成。其中,第 1 章“纳米技术和纳米材料研究进展”由娄正松等修订;第 2 章“贵金属深加工基础”由周全法等修订;第 3 章“贵金属纳米材料的生产和制备方法”由贺香红等修订;第 4 章“贵金属纳米材料在工业上的应用”由周全法和贺香红等修订;第 5 章“贵金属纳米材料分析”由贺香红等修订;第 6 章“贵金属纳米材料产业化过程中的环境保护”由周全法等修订。全书由周全法和贺香红负责统稿和定稿。在修订完善过程中,得到了国家科技支撑计划项目(2014BAC03B06)和联合国开发计划署项目(UNDP20141201)的资助,许多修订内容也是上述两个项目研究的成果。化学工业出版社为本书的出版付出了很多劳动,在此表示衷心感谢。

由于作者水平有限,加上时间仓促,书中难免存在疏漏,敬请读者不吝指正。

周全法

2016 年 9 月

第一版前言

本书编写目的是为了将纳米技术引入贵金属深加工这一传统产业，提升贵金属产品的技术含量和档次，解决我国贵金属行业国家放开管制后作为贵金属深加工产品的贵金属纳米材料的科研和产业发展方向问题。

在 20 世纪末诞生并在 21 世纪展现良好发展前景的纳米技术，已经在电子、化工、机械、医药、军工等行业得到了一定应用。作为纳米技术研究对象的纳米材料已经在上述行业和领域展现出优异的性能，纳米材料的产业化问题已经成为材料产业人们关注的主要问题之一。贵金属作为纳米技术最早的研究对象之一，因其特有的化学稳定性、资源的稀缺性和工业应用范围的扩大，使得贵金属纳米材料成为人们竞相产业化的对象。

本书简要介绍了纳米技术和纳米材料研究进展、贵金属深加工基础知识，重点介绍了贵金属纳米材料的制备方法、产业化过程和分析方法，对贵金属纳米材料在电子、化工、医药等领域的应用以及产业化过程中的环境保护问题进行了必要的论述。全书共六章，第一章由李中春、蔡亚和尚通明等编写；第二章由周全法和王琪编写；第三章由尚通明、蔡亚、李中春和周全法等编写；第四章由周全法、刘维桥和贺香红等编写；第五章由贺香红和刘维桥等编写；第六章由马飞和周全法等编写。全书由周全法统稿和定稿。本书得到了江苏技术师范学院著作出版基金的资助，在此表示衷心感谢。

由于作者编写水平有限，加上时间仓促，书中不妥之处在所难免，恳请读者不吝指正。

周全法

2007 年 10 月

目 录

第1章 纳米技术和纳米材料研究进展	1
1.1 纳米、纳米技术和纳米材料	1
1.1.1 纳米科学与技术	1
1.1.2 纳米材料的分类	2
1.1.3 纳米效应	3
1.1.4 纳米特性	4
1.2 纳米技术和材料研究概述	7
1.2.1 纳米技术进展概述	8
1.2.2 纳米材料研究概述	18
1.2.3 纳米材料应用概述	19
1.3 贵金属纳米材料及其分类	20
1.3.1 非负载型贵金属纳米材料	21
1.3.2 负载型贵金属纳米材料	24
1.3.3 贵金属新型原子簇	25
1.3.4 贵金属膜材料	27
1.3.5 贵金属纳米复合材料	27
1.4 贵金属纳米材料产业化	28
1.4.1 生产工艺的切实可行性	28
1.4.2 中试	28
1.4.3 基建和设备采购安装	28
1.4.4 试生产	29
参考文献	29
第2章 贵金属深加工基础	33
2.1 银的深加工基础	33
2.1.1 硝酸银	33
2.1.2 氧化银	36
2.1.3 氰化银钾	37
2.2 金的深加工基础	39
2.2.1 氯金酸	39
2.2.2 氰化亚金钾	40
2.2.3 亚硫酸金盐	43
2.2.4 金水	44

2.3 铂族金属的深加工基础	46
2.3.1 铂的深加工	46
2.3.2 钯的深加工	50
2.3.3 铑的深加工	53
2.3.4 钌的深加工	55
2.3.5 铱和铱的深加工	57
2.4 熔铸和机械加工	59
2.4.1 金、银及其合金的熔铸	59
2.4.2 铂族金属及其合金的熔铸	60
2.4.3 贵金属及其合金的机械加工	61
参考文献	63
第3章 贵金属纳米材料的生产和制备方法	64
3.1 高能球磨法生产纳米厚度片状银粉	66
3.1.1 生产工艺	66
3.1.2 生产操作注意事项	67
3.1.3 片状银粉的标准	67
3.2 化学还原法制备非负载型贵金属纳米粉体	68
3.2.1 化学还原法制备超细和纳米金粉	68
3.2.2 化学还原法制备纳米银粉	70
3.2.3 化学还原法制备银纳米链状材料	71
3.2.4 化学还原法制备纳米氧化银	73
3.2.5 液相化学还原法制备纳米钯粉	74
3.2.6 多羟基法合成贵金属纳米颗粒的生长机制	74
3.3 光化学合成法制备纳米厚度片状银粉	82
3.3.1 制备方法	82
3.3.2 片状纳米银颗粒的形成过程	82
3.3.3 表面形貌	84
3.3.4 辐照强度和波长的影响	85
3.4 在表面活性剂分子有序组合体中制备贵金属纳米材料	85
3.4.1 表面活性剂分子有序组合体	86
3.4.2 反胶束中制备贵金属纳米材料	89
3.4.3 微乳液中制备贵金属纳米材料	90
3.4.4 溶致液晶中制备贵金属纳米材料	91
3.5 含银电子浆料的生产	91
3.5.1 含银电子浆料	91
3.5.2 生产工艺	92
3.6 负载型贵金属纳米粉体的制备	93
3.6.1 浸渍法	93
3.6.2 离子交换法	93
3.6.3 吸附法	93

3.6.4 醇盐法	93
3.7 贵金属纳米复合材料的制备	93
3.7.1 贵金属纳米单元与高分子直接共混	94
3.7.2 高分子基体中原位生成贵金属纳米粒子	94
3.7.3 贵金属纳米粒子存在下单体分子原位聚合生成高分子	95
3.7.4 贵金属纳米粒子和高分子同时生成	95
3.8 贵金属核壳纳米结构的合成	95
3.8.1 贵金属核壳纳米粒子的制备方法	95
3.8.2 单/双/多贵金属核壳体系的合成	100
3.8.3 基于金纳米棒的核壳纳米结构的合成及形成机制	102
3.9 贵金属纳米材料的形貌控制	109
3.9.1 Au (金)	109
3.9.2 Ag (银)	110
3.9.3 Pt (铂)	111
3.9.4 Pd (钯)	112
3.10 贵金属纳米材料的其他物理制备方法简介	114
3.10.1 爆炸丝法	114
3.10.2 热物理法	115
3.10.3 惰性气体沉积法	115
3.10.4 流动油面上真空沉积法	116
3.10.5 等离子体法	117
3.10.6 电阻加热法	117
3.10.7 溅射法	118
3.10.8 真空蒸发镀膜方法	119
3.10.9 电沉积法	121
参考文献	121
第4章 贵金属纳米材料在工业上的应用	126
4.1 贵金属纳米材料在电子工业中的应用	126
4.1.1 纳米银和金在电子工业中的应用	126
4.1.2 纳米贵金属在微电子工业中的应用	128
4.2 贵金属纳米材料在催化剂行业中的应用	129
4.2.1 金催化剂的应用	129
4.2.2 钯催化剂的应用	133
4.2.3 铂催化剂的应用	133
4.2.4 银催化剂的应用	134
4.3 贵金属纳米材料在医药行业中的应用	135
4.3.1 纳米银抗菌剂在临床治疗中的应用	135
4.3.2 纳米银抗菌剂在抗菌材料中的应用	136
4.4 贵金属纳米材料在生物分析领域中的应用	137
4.4.1 纳米金探针在 DNA 检测中的应用	137

4.4.2	纳米金探针在免疫分析中的应用	138
4.4.3	纳米金探针在单细胞分析中的应用	139
4.4.4	纳米金探针在靶向药物中的应用	140
4.4.5	纳米金技术在生物传感器中的应用	140
4.5	纳米贵金属在电分析化学中的应用	142
4.6	贵金属纳米材料在其他行业中的应用	144
	参考文献	145
第5章	贵金属纳米材料分析	150
5.1	纳米材料的一般分析方法	150
5.1.1	纳米材料的化学成分分析	150
5.1.2	纳米颗粒的表征	151
5.2	贵金属纳米材料的取样和预处理	155
5.2.1	贵金属纳米粉体材料	155
5.2.2	贵金属纳米复合材料	156
5.2.3	贵金属合金	157
5.3	贵金属元素的定性和定量化学分析	158
5.3.1	贵金属标准溶液的配制与储存	158
5.3.2	贵金属元素的定性分析	160
5.3.3	贵金属元素的定量分析	160
5.4	贵金属元素的仪器分析	168
5.4.1	吸光光度法	169
5.4.2	原子吸收光谱法	172
5.4.3	电感耦合等离子体发射光谱法	175
5.4.4	高效液相色谱法	177
5.4.5	化学计量学	177
5.5	贵金属纳米材料的颗粒和形貌分析	178
5.5.1	透射电镜观察	178
5.5.2	扫描电镜观察	181
5.5.3	原子力显微镜观察	182
5.5.4	粒径分布分析	183
5.5.5	X射线粉末衍射线宽法分析	184
5.6	贵金属纳米材料的性能测试与分析	186
5.6.1	光学性能及其测试、分析	186
5.6.2	催化性能及其测试、分析	200
	参考文献	203
第6章	贵金属纳米材料产业化过程中的环境保护	205
6.1	贵金属纳米材料清洁生产技术	205
6.1.1	概述	205
6.1.2	废有机溶剂回收技术	206
6.2	贵金属纳米材料生产中的废水治理	208

1.1 纳米、纳米技术和纳米材料

纳米 (nanometer) 是一个长度单位 (用 nm 表示), 1nm 等于十亿分之一米 (10^{-9}m), 相当于 10 个氢原子一个接一个排列起来的长度 (氢原子是最小的原子, 它的直径约为 0.1nm)。将一个长度单位与“科学”、“技术”、“材料”甚至“世纪”等名词组合起来, 构成“纳米科学”、“纳米技术”、“纳米材料”和“纳米世纪”等新的名词。主要原因在于, 从 20 世纪 70~80 年代开始, 人们发现, 许多物质一旦被制成纳米尺度范围的“纳米材料”后, 它们在磁、光、热、电、催化、生物、机械等方面的性质会发生很大变化, 具有常规材料所不具备的许多奇异或反常的性质。由于纳米技术和纳米材料的现实和潜在的巨大应用前景, 将对人类的发展起重要作用, 因此有人形象地把 21 世纪称为“纳米世纪”。意思是在 21 世纪, 人类认识世界的精度将达到纳米尺度范围, “21 世纪将是纳米材料在许多新现象、新性能、新应用方面开花结果的时代”。纳米技术已成为划时代的高新技术, 它已成为各国科技界研究开发和关注的焦点。纳米技术的迅速发展, 可能引起 21 世纪一次新的产业革命, 甚至未来战争的面貌和形态也将因纳米科技的发展而发生根本的变化。

1.1.1 纳米科学与技术

纳米科技是在纳米尺度范围内认识和改造自然, 通过直接操作原子和分子来创造新物质的一门科学。它诞生于 20 世纪 80 年代末, 是由化学、物理学、生物学、电子学等多门学科交叉而形成的一门综合学科, 是物理学、化学等基础理论学科的微观研究与当代精密仪器和先进分析、测试技术等高新技术手段相结合的结晶。纳米科学与技术主要包含下列四方面的内容。

1.1.1.1 纳米材料及其应用

所谓纳米材料, 广义上是指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。纳米材料是纳米科学与技术的物质基础。在纳米尺度下, 物质中电子的性质以及原子之间的相互作用受颗粒尺度大小的影响很大。因此, 就有可能在不改变物质的化学成分的前提下, 改变诸如熔点、磁性、颜色等材料的基本性质, 扩大材料的应用范围和领域。目前, 各类具有新型特性和效应的纳米材料已经逐

步在电子、机械、化工、医药、计算机和军事等领域得到了应用，其潜在的工业和商业价值已经引起了世界各国的广泛关注。

1.1.1.2 纳米动力学及其应用

纳米动力学的主要研究对象是微机械和微电机，或称为微型电动机械系统(MEMS)。用原子和分子直接组装成纳米机器，不但速度、效率比现有机器大大提高，而且其功能之多、应用范围之广和污染程度之小都是现有机器无法比拟的。例如，用纳米生物部件和纳米无机化合物组装成的纳米机器人，尺度比人的红细胞还小，这种机器人的问世将会使人类的医疗发生深刻的革命，医生可运用纳米机器人清除动脉脂肪沉积物，打通血栓。也可以通过把多功能纳米机器人注入血管内，进行体检和治疗。可以预料，MEMS的出现将会使世界高新技术产生新的飞跃，从而在较大程度上改变人类的生活。

1.1.1.3 纳米生物学和纳米药理学及其应用

纳米生物学是在纳米尺度上认识生物大分子的精细结构及其与功能的联系，并进而进行裁剪和嫁接，制造具有特殊功能的生物大分子的科学，对深入认识生命科学中的一系列重大问题将起到重要作用。纳米科技向基因工程渗透，使人们有可能根据自己的需要，制造出多种多样新的“生物产品”，导致农、林、牧、副、渔业发生一场深刻的革命。纳米尺度的药物粒子在水中有高的溶解度，从而大大提高药物的疗效。运用纳米技术可以实现靶向给药，不但能提高疗效，而且可以大大减小药物的毒副作用。

1.1.1.4 纳米电子学及其应用

传统的微电子器件经过几十年的发展已经几乎达到了极限。当线宽小于 $0.1\mu\text{m}$ (100nm) 时，相关材料的量子效应就要显现出来，传统的电路设计方法将不再适用。纳米电子学研究纳米电子器件、纳米结构的光电性质、纳米电子材料的表征以及原子操纵和原子组装。纳米电子器件将以其体积小、响应速度快和功耗小的优异性能出现在人们面前，对社会的冲击将会比硅集成电路大得多。

1.1.2 纳米材料的分类

由于新型纳米材料层出不穷，给纳米材料下一个简单的定义并不容易。我国在国际上率先制定了《纳米材料术语》(GB/T 19619—2004) 标准，从纳米尺度、纳米结构单元与纳米材料等三个层面对纳米材料进行了定义。

① 纳米尺度 1~100nm 范围的几何尺度。

② 纳米结构单元 具有纳米尺度结构特征的物质单元，包括稳定的团簇或人造原子团簇、纳米晶、纳米微粒、纳米管、纳米棒、纳米线、纳米单层膜及纳米孔等。

③ 纳米材料 物质结构在三维空间至少有一维处于纳米尺度，或由纳米结构单元组成的且具有特殊性质的材料。

根据纳米粒子的组合方式和形态，通常分为纳米粉体、纳米纤维、纳米膜和纳米块体材料等四类。

1.1.2.1 纳米粉体材料

纳米粉体材料又称为超微粉或超细粉,一般指粒度在 100nm 以下的粉末或颗粒,是一种介于原子、分子与宏观物体之间的固体颗粒材料。可用于高密度磁记录材料、吸波隐身材料、磁流体材料、防辐射材料、单晶硅和精密光学器件的抛光材料、微芯片导热基片与布线材料、微电子封装材料、光电子材料、先进的电池电极材料、太阳能电池材料、高效催化剂、高效助燃剂、敏感元件、高韧性陶瓷材料、人体修复材料、抗癌制剂等。纳米粉体材料开发的时间最长、技术最为成熟,是生产其他三类纳米材料的基础。值得一提的是金、银、铂、钯等贵金属的纳米级粉体材料或其合金粉体材料在电子、化工、医药等领域有着广泛的应用,是贵金属深加工的主要方向之一。

1.1.2.2 纳米纤维材料

纳米纤维材料是指直径为纳米尺度而长度较长的线形材料。可用于纳米导线、纳米光纤(未来量子计算机与光子计算机的重要元件)材料、新型激光或发光二极管材料等。

1.1.2.3 纳米膜材料

纳米膜材料分为颗粒膜材料和致密膜材料两类。颗粒膜是纳米颗粒粘在一起,中间有极为细小的间隙的薄膜。致密膜是指膜层致密但晶粒尺寸为纳米级的薄膜。纳米膜材料可用于气体催化(如汽车尾气处理)、过滤器材料、高密度磁记录材料、光敏材料、平面显示器材料、超导材料等领域。

1.1.2.4 纳米块体材料

纳米块体材料是将纳米粉末高压成型或控制金属液体结晶而得到的纳米晶粒材料。主要用于超高强度材料和智能金属材料等。

1.1.3 纳米效应

纳米材料主要由纳米晶粒和纳米晶界两部分组成。纳米材料突出的结构特征是晶粒的尺寸很小,晶界原子的比例很大。这些结构特征导致纳米材料产生一些奇异的特性,如量子尺寸效应、小尺寸效应、表面界面效应和宏观量子隧道效应等。

1.1.3.1 量子尺寸效应

随着粒子尺寸的变小,粒子的电子结构发生变化,金属费米能级附近的电子能级由准连续变为离散能级的现象,以及纳米半导体粒子最高被占分子轨道(HOMO)和最低空分子轨道(LUMO)间的能量差随粒子尺度的减小而增大的现象均称为量子尺寸效应。当能级间距大于热能、磁能、静磁能、静电能、光子能量或超导态的凝聚能时,必须要考虑量子尺寸效应。由此导致的纳米微粒在催化、磁、光、声、热、电以及超导等微观特性和宏观性质表现出与宏观块体材料显著不同的特点。由于纳米材料的量子尺寸效应,半导体纳米材料的吸收和发射光谱也会随着粒径和组分的不同而发生改变。不同尺寸的 CdTe 纳米晶和 CdSe/ZnS 核壳纳米晶在紫外线照射下发出不同颜色的荧光^[1]。因此,通过改变纳米晶的尺寸和组分,就可实现对发光半导体

纳米材料的光谱调控,进而应用于荧光免疫分析和荧光成像研究。

1.1.3.2 小尺寸效应

当粒子的尺寸与光的波长、物质波波长以及超导态的相干波长或透射深度等相当或更小时,粒子与波的相互作用就不同于大尺度粒子体系,晶体周期性边界条件将被破坏,表面层附近原子密度减小。由于这些变化导致光、电、磁、热、声和力学等性质发生变化,出现一些奇异的现象和性质,如粒子的形态可以在单晶、多晶和孪晶之间连续转变,永磁性粒子可以转变为超顺磁性粒子,吸收光的位置可以发生移动等。这些由于粒子尺度变化所引起的物性变化称为小尺寸效应。

1.1.3.3 表面界面效应

纳米微粒表面原子与总原子数之比随粒径的变小而急剧增大,由此所引起的性质变化称为表面界面效应。球形颗粒的比表面积(表面积/体积)与直径成反比。随着颗粒直径的变小,比表面积将会显著地增加。当微粒达到纳米尺度时,表面原子所占比例由微米尺度时的1%~2%急剧增长到超过50%,同时表面能迅速增加,从而使这些表面原子具有很高的活性而极不稳定。这是纳米粒子具有极高活性的原因。可以用于高效催化剂、助燃剂和芯片用导电浆料等。

在贵金属深加工领域,超细银粉、片状银粉、超细金粉和其他超细贵金属粉体在电子元器件制造、化工催化剂的制备和陶瓷及其他高科技领域的应用量逐年增加。将贵金属制成纳米数量级的粉体材料,利用其极高的表面活性,将对后续产业和产品的升级起非常重要的作用。

1.1.3.4 宏观量子隧道效应

电子具有粒子性又具有波动性,因此存在隧道效应。隧道效应是微观体系中的一个独特现象,是指能量小于势垒高度的粒子仍有可能越过势垒。近年来,人们发现纳米粒子体系的一些宏观物理量,如磁化强度等也具有隧道效应,称为宏观的量子隧道效应,如超细纳米镍微粒在低温时仍保持超顺磁性。宏观量子隧道效应对基础研究和应用都有很重要的意义。量子尺寸效应、宏观量子隧道效应将会是未来微电子、光电子器件的基础,或者它确立了现存微电子器件进一步微型化的极限。当微电子器件进一步微型化时必须要考虑上述量子效应,如量子共振隧穿二极管、三极管、晶体管就是利用量子效应制成的新一代电子器件。

1.1.4 纳米特性

1.1.4.1 光学性质

当黄金被细分到小于光波波长的尺寸时,它就失去了原有的富贵光泽而呈黑色。事实上,所有的金属在超微颗粒状态都呈现为黑色。尺寸越小,颜色越深,银白色的铂(白金)变成铂黑,金属铬变成铬黑。这是由于金属超微颗粒对光的反射率很低,通常可小于1%,大约几微米的厚度就能完全消光。纳米材料的这个特性可以用来制作高效率的光热、光电等转换材料,高效率地将太阳能转变为热能或电能,或应用于红外敏感元件的制备和红外隐身技术等。

1.1.4.2 热学性质

纳米粒子的熔点不同于块体材料。一般来说,纳米粒子的熔点都大大低于块体材料,当颗粒小于10nm时尤为显著。例如,银的常规熔点为960.5℃,而超微银颗粒的熔点可低于100℃。因此,超微银粉制成的导电浆料可以进行低温烧结,此时元件的基片不必采用耐高温的陶瓷材料,甚至可用塑料。采用超微银粉浆料,可使膜厚均匀,覆盖面积大,既省料又具高质量。日本川崎制铁公司采用0.1~1μm的铜、镍超微颗粒制成导电浆料可代替钯与银等贵金属。超微颗粒熔点下降的性质对粉末冶金工业具有一定的吸引力。例如,在钨颗粒中加入0.1%~0.5%(质量)的超微镍颗粒后,可使烧结温度从3000℃降低到1200~1300℃,可用于在较低的温度下烧制大功率半导体管的基片。此外,由纳米粒子组成的材料的比热容和热膨胀系数也与块体材料有显著的不同。

1.1.4.3 磁学性质

小尺寸的超微颗粒的磁性与大块材料显著不同。大块的纯铁矫顽力约为80A/m,而当颗粒尺寸减小到20nm以下时,粒子的磁畴由多畴变为单畴,矫顽力可增加1000倍,若进一步减小其尺寸,矫顽力逐渐减小。当Fe粒子的尺寸小于6nm时,矫顽力降为零,呈现出超顺磁性。利用磁性超微颗粒具有高矫顽力的特性,已制成高存储密度的磁记录磁粉,大量应用于磁带、磁盘、磁卡以及磁性钥匙等。利用超顺磁性,人们已将磁性超微颗粒制成用途广泛的磁性液体。

1.1.4.4 力学性质

陶瓷材料在通常情况下呈脆性,然而由纳米颗粒制成的陶瓷材料却具有良好的韧性。因为纳米材料具有大的界面,界面的原子排列相当混乱,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,是因为它是由羟基磷酸钙与胶质体等构成了纳米复合材料。呈纳米晶粒的金属要比传统的粗晶粒金属硬3~5倍。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,应用前景十分宽广。

1.1.4.5 吸附性质

吸附是相接触的不同相之间产生的结合现象。吸附可分成两类:一类是物理吸附,即吸附剂与吸附相之间是以范德华力之类较弱的物理力来结合;另一类是化学吸附,即吸附剂与吸附相之间是以化学键相结合。纳米微粒由于有大的比表面积和表面原子配位不足,与相同组成的大块材料相比有较强的吸附性。纳米微粒的吸附性与被吸附物质的性质、溶剂以及溶液的性质有关。纳米粉体表面的结构不完整,只有通过吸附其他物质,才可以使材料稳定。因此,纳米粉体的表面吸附特性远大于常规粉体。利用纳米金属粉体,可以在低压下储存氢气,大幅降低氢气爆炸的危险。

1.1.4.6 催化性质

催化剂在许多化学化工领域中起着举足轻重的作用,它可以控制反应时间、提高反应效率和反应速率。纳米催化并非有别于传统催化的新兴领域,因为大多数传统工业催化剂的尺寸本身就是纳米级的。但不可否认,正是在纳米材料合成技术日臻成熟

以及表征手段不断丰富的基础上,科学家才逐渐认识到催化剂活性、选择性、稳定性与催化剂的尺寸、形貌、组成、元素空间分布等因素的关系,为从分子水平上认识催化剂的构效关系提供了可能,同时也为催化剂的设计奠定了基础。因此,纳米催化作为一门古老又年轻的学科,具有重要的科学研究价值和工业应用前景。

纳米微粒表面活性中心多,为它作为催化剂提供了必要条件。纳米微粒作为催化剂,可大大提高反应效率,控制反应速率,甚至使原来不能进行的反应也能进行。例如,块体黄金几乎是催化惰性的。20世纪80年代,Haruta等^[2~3]发现金纳米粒子的CO催化氧化活性,当负载的金粒子在2~5nm之间时,其催化性能更为突出。

纳米材料的催化性能不仅与纳米粒子的尺寸和组分有关,还与其微观结构有着十分密切的关联。具有不同形貌和暴露晶面的纳米材料,在催化活性和选择性上往往存在显著的差异。科学家们在研究大单晶催化剂时发现催化剂材料的不同晶面会表现出不同的催化活性。Somorjai和Ertl等研究发现在Fe催化剂催化合成氨的反应中暴露不同晶面的Fe表面催化活性存在显著差异^[4~5]。李亚栋课题组成功地合成了一系列具有特定形貌的Co₃O₄纳米晶和CeO₂纳米晶,并分别考察其在甲烷催化燃烧和CO催化氧化反应中的催化性能。实验结果表明其各个晶面的催化活性存在显著差异^[6~7]。除此之外,纳米材料的表面缺陷等也会对其性能起着十分重要的作用。Liu等^[8]报道采用不同的合成方法得到的CeO₂纳米棒在催化CO氧化反应中催化性能差别很大,通过X射线光电子能谱和正电子湮灭谱分析发现所制备的CeO₂样品表面有氧空位的存在。两种样品中存在不同浓度和类型的氧空位,导致其表面活性氧的活化和传输速率不同,因此具有不同的催化活性。

(1) 纳米金属催化剂 纳米金属催化剂主要包括纳米贵金属催化剂和纳米过渡金属催化剂。贵金属催化剂又是金属催化剂中性能最为优越的。2010年诺贝尔化学奖授予钯配合物催化的交叉偶联反应,这类反应因其对有机化合物碳骨架的构建具有高效性和精确性而在制药和电子工业中得到广泛应用。近些年的研究表明,纳米钯也可以催化这类反应的发生,相比于传统的均相钯配合物催化剂,纳米钯具有可回收利用、无配体污染、低金属流失等优势,有望成为传统均相钯配合物催化剂的替代品^[9]。

过渡金属催化剂是现代化工主导型催化剂之一,在催化剂领域占有十分关键的作用,如合成氨的铁系催化剂、燃料油品加氢精制用钴系催化剂以及甲醇合成用铜系催化剂等。纳米材料合成技术的突破,使传统的过渡金属催化剂更新换代有了更大可能,如何引入纳米合成技术,研制结构规整、性能优越、性价比高的新型过渡金属催化剂,成为催化化学家面临的巨大挑战。

(2) 半导体纳米微粒的光催化 太阳能是取之不尽、用之不竭的自然资源,人类赖以生存的石化资源,如石油、煤和天然气等都直接或间接地来自地球植物的光合作用。利用太阳光分解水制氢,实现从太阳能到化学能的直接转化,被认为是制取氢气最方便、最简洁的途径之一。自1972年Fujishima和Honda发现TiO₂单晶电极光电分解水制氢以来^[10],光催化分解水制氢研究一直受到科学界的高度重视,吸引着各国科学家不断去探索和研究。纵观近40年来国内外光解水制氢已有的研究成果,不

难发现,目前光催化制氢研究的核心是探寻具有高量子效率、高可见光利用率和高稳定性的廉价光催化剂^[11,12]。此外,半导体纳米微粒的光催化剂在光的照射下,价带电子跃迁到导带,价带的空穴把周围的氧气和水分子激发成极具活性的 $\cdot\text{OH}^-$ 及 $\cdot\text{O}^{2-}$ 自由基,这些氧化力极强的自由基几乎可分解大部分对人体或环境有害的有机物及部分无机物,完成对有害物质的降解。由 Carey 等利用 TiO_2 晶体光催化降解水中有机污染物^[13],开启了半导体在环境污染治理领域中基础应用研究。半导体光催化技术可以直接使用太阳光为光源,具有能耗低、不需要特殊昂贵的仪器设备、无二次污染、对有机染料没有选择性等优点,是一种理想的环境污染治理和清洁能源技术,具有巨大的技术优势和应用前景。因此,半导体纳米微粒的光催化效应可以应用在环保、水质处理、有机物降解、失效农药降解等方面。

(3) 过渡金属氧化物纳米材料催化作用 过渡金属氧化物纳米材料在催化领域受到科学家的广泛关注。2009 年《自然》杂志报道了 Sheng 等将 Co_3O_4 纳米棒用于一氧化碳低温催化氧化^[14]。利用纳米催化材料的形貌效应,使金属氧化物能够较多地暴露高活性晶面,从而表现出很好的 CO 氧化性能。通过对制备条件的精确调控,成功地制备出了结构规整的 Co_3O_4 纳米棒,其中活性 (110) 晶面占纳米棒表面的 40% 以上。由于 (110) 晶面含有较多的 CO 氧化的 Co^{3+} 活性位,即使在 -77°C 水蒸气存在的条件下仍然可以实现 CO 的完全转化,其反应速率是通常四氧化三钴纳米粒子的 10 倍以上。过渡金属氧化物纳米材料在太阳能电池方面也引起研究兴趣。Law 等^[15]用相对温和的液相化学法合成了 ZnO 纳米线并以此作为染料敏化太阳能电池阳极材料。这种纳米线电极因其具有有序的拓扑结构能够加快电子的传输速率,为提高染料敏化太阳能电池在红光光谱的量子效率提供了可能。磁性氧化物纳米材料在生物医学中也得到应用。Yang 等^[16]报道了 SiO_2 包覆的单分散 Mn_3O_4 纳米晶,通过与荧光染料表面修饰后成功应用于癌细胞的磁共振成像和荧光成像。此外,过渡金属氧化物纳米材料在锂离子电池方面也得到了广泛应用。例如,李亚栋课题组报道 LiCoO_2 纳米材料在电池中的应用^[17]。首先合成了不同形貌的 CoO 纳米材料,然后与 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 反应后,得到了不同形貌的 LiCoO_2 正极材料。两种不同形貌的 LiCoO_2 正极材料具有显著不同的电化学性能,有助于揭示纳米材料性能和结构之间的密切关系。Kim 等^[18]将水热反应得到的 $\beta\text{-MnO}_2$ 纳米棒通过固相反应得到了具有一维棒状结构的 LiMn_2O_4 锂离子电池正极纳米材料。由于这种一维结构的电子传输和大的表面积,该材料具有良好的电学性能和应用价值,进一步说明纳米结构与性能有很大关联。

1.2 纳米技术和材料研究概述

纳米技术可以理解为纳米材料的制造和应用技术,其基本特征是在纳米尺度范围内认识和改造自然,通过直接操纵原子和分子及其少量聚集体来创造新物质和应用新物质,包括纳米材料的制造技术,纳米材料向各个领域(含高科技领域)应用的技术,在纳米空间构筑一个器件以实现对原子、分子的操纵,在纳米微区内对物质传输