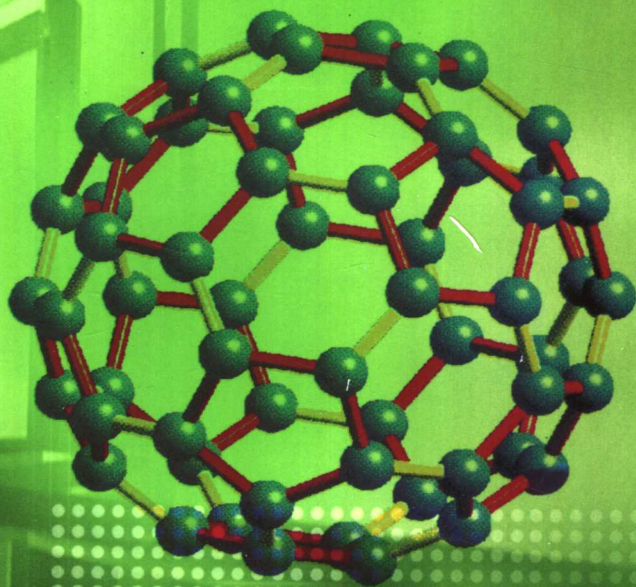


上海紧缺人才培训工程

纳米材料

NAMI CAILIAO

施利毅 等编



华东理工大学出版社

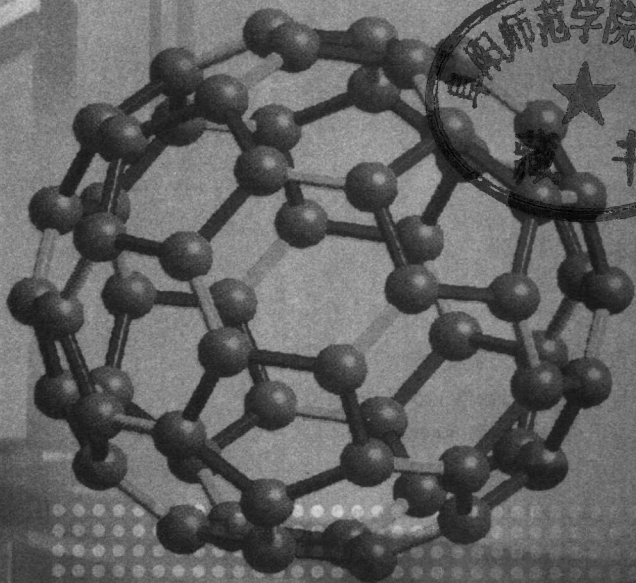
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

上海紧缺人才培训工程

纳米材料

NAMI CAILIAO

施利毅 等编



华东理工大学出版社

EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

纳米材料 / 施利毅 等编. —上海: 华东理工大学出版社, 2007. 1
ISBN 978-7-5628-2010-9

I. 纳... II. 施... 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(2006)第 142197 号

上海紧缺人才培养工程

纳米材料

施利毅 等编

.....
责任编辑 / 周永斌 周 颖

封面设计 / 王晓迪

责任校对 / 张 波

出版发行 / 华东理工大学出版社

地 址: 上海市梅陇路 130 号, 200237

电 话: (021) 64250306(营销部)

传 真: (021) 64252707

网 址: www.hdlgpress.com.cn

印 刷 / 上海长阳印刷厂

开 本 / 787 mm×960 mm 1/16

印 张 / 22.75

字 数 / 409 千字

版 次 / 2007 年 1 月第 1 版

印 次 / 2007 年 1 月第 1 次

印 数 / 1—5050 册

书 号 / ISBN 978-7-5628-2010-9/TB·15

定 价 / 35.00 元

(本书如有印装质量问题, 请到出版社营销部调换)

纳米科技发展的战略地位和商机已日渐为各国政府及人们所认识,当人们都把目光聚焦在占领纳米科技制高点和改造传统产业、培育经济增长点以带动国民经济实现跨越式发展时,对其发展起支撑作用的人才供需及人才综合素养的矛盾就显得愈加突出。据预测随着我国纳米材料技术行业的发展,近期就至少需要 10 000 名复合型科研人员。就纳米科技与产业发展的整体来说,其人才需求总量则更大,至 2010 年可能需要数十万名科研技术人员。培养造就一支高水准的纳米科技人才队伍,将是实施纳米科技发展战略的一个基础工作和重要步骤。

为此,上海紧缺人才培训工程联席会议办公室、上海市纳米科技与产业发展促进中心推出“纳米科技与应用能力”紧缺人才培训考核项目,旨在通过短期强化培训,提升纳米科技人员、高校学生及纳米科普人员的前沿学科知识水平和实验应用能力,造就一支具有创新、探索能力的纳米科技队伍,为纳米科技与产业的发展提供人才支撑。

“纳米科技与应用能力”培训分为六个系列,即“纳米科技基础”、“纳米测试”、“纳米材料”、“纳米加工”、“纳米生物医药”和“纳米电子”。

由施利毅教授等编写的《纳米材料》一书为纳米科技培训系列指定教材。该书以突出上海市在纳米材料领域取得的科研和应用实践成果为主,结合国内外在相关领域的研究进展,内容丰富而翔实。相信这本书的出版将有助于人们全面理解和掌握纳米材料的基本知识并能从中得到启迪,拓展功能纳米材料在众多领域的应用。

钮晓鸣

2006年10月

前言

纳米科学技术是 21 世纪科学发展的主流之一,是渗透于现代科学各个领域的大跨度科学,具有十分广阔的发展前景,它的迅猛发展将对几乎所有的工业领域产生根本性的变革。纳米材料是纳米科技中最活跃和最具应用潜力的主要研究方向,纳米科技的基础研究特别是纳米材料的基础研究,对促进新材料的合成和赋予传统材料新的优异性能方面,发挥着重要的作用。

为了贯彻上海市紧缺人才培训工程联席会议办公室与上海市纳米科技与产业发展促进中心推出“纳米科技与应用能力”紧缺人才培训考核项目的需求,我们编写了《纳米材料》教材,旨在满足人们了解和掌握纳米材料基本知识的需要。本书首先介绍了纳米材料的基本效应和具有的特殊性能,阐述了纳米材料家族中零维纳米粉体、一维纳米管、纳米丝、纳米棒、二维纳米薄膜材料、三维纳米块体材料以及纳米复合材料、纳米孔结构材料的制备方法,重点介绍了多种纳米功能材料性能以及它们在能源、环境、生物等高科技领域的研究进展和应用。

全书共分九章,具体分工如下:第一章由陈爱平编写;第二章由施利毅、孙卓、姜继森、杨斌、马学鸣、李和兴、王荣等编写;第三章由陈国荣、孙大林编写;第四章由张剑平编写;第五章由曹世勋、郁黎明编写;第六章由钟庆东编写;第七章由沈军编写;第八章由蓝闽波、刘

昌胜、沈鹤柏等编写；第九章由施利毅、雷红、方建慧、杨斌等编写。
本书由施利毅教授统稿，闵国全、沈纯、费立诚、冯欣等人参与了组稿
及审阅工作。

由于该书编写时间短，涉及的知识面广，因此编写中定有许多不
足之处，敬请同行专家和读者指正。

编 者

2006 年 9 月

目录

CONTENTS

第一章 纳米材料的基本特征

1.1 纳米材料概述	1
1.2 纳米材料的分类	2
1.2.1 分类方法	2
1.2.2 纳米颗粒(纳米粉末)	2
1.2.3 纳米纤维	3
1.2.4 纳米膜	3
1.2.5 纳米固体	3
1.2.6 纳米液体材料	4
1.2.7 纳米复合材料	5
1.2.8 纳米结构	5
1.3 纳米材料的基本效应	5
1.3.1 表面效应(界面效应)	5
1.3.2 小尺寸效应(体积效应)	6
1.3.3 量子尺寸效应	7
1.3.4 宏观量子隧道效应	7
1.3.5 其他效应	8
1.4 纳米材料的特殊性能	8
1.4.1 力学性能	8
1.4.2 磁学性能	9
1.4.3 热学性能	10
1.4.4 光学性能	11
1.4.5 电学性能	12
1.4.6 分散体系的动力学特性	13
1.4.7 化学特性和催化性能	13
1.4.8 生物学性能	15

第二章 纳米材料制备方法

2.1 纳米颗粒	17
2.1.1 物理法	17
2.1.2 化学法	22
2.1.3 纳米粉体表面处理	36
2.2 纳米管、线、棒	47
2.2.1 纳米管	47
2.2.2 纳米线	52
2.2.3 纳米棒	60
2.3 纳米薄膜	65
2.3.1 溶胶-凝胶法	65
2.3.2 分子束外延沉积法	67
2.3.3 金属有机化学气相沉积法	69
2.3.4 脉冲激光法	73
2.3.5 磁控溅射法	75
2.3.6 微波等离子体法	77
2.3.7 电沉积法	79
2.3.8 Langmuir-Blodgett 膜法	80
2.4 纳米块体材料的制备方法	85
2.4.1 纳米块体金属与合金的制备	85
2.4.2 纳米陶瓷的制备	89
2.5 有机聚合物基纳米复合材料	94
2.5.1 含义	94
2.5.2 插层技术	95
2.5.3 溶胶-凝胶技术	97
2.5.4 共混技术	98
2.5.5 原位分散聚合技术	100
2.5.6 其他方法	101
2.6 纳米孔结构材料	104
2.6.1 微孔材料	104
2.6.2 中(介)孔材料	113
2.6.3 大孔材料	119

参考文献	123
------------	-----

第三章 新型能源纳米材料

3.1 光电转换纳米材料	133
3.1.1 光电转换材料的工作原理	133
3.1.2 传统的光电转换材料	135
3.1.3 纳米晶化学太阳能电池	135
3.2 热电转换纳米材料	139
3.2.1 热电转换机理	139
3.2.2 纳米技术提高热电性能	142
3.3 超级电容器纳米材料	145
3.3.1 超级电容基本原理	146
3.3.2 纳米超级电容材料	147
3.3.3 超级电容器的应用前景	150
3.4 电池电极材料	151
3.4.1 锂离子电池及电极材料	151
3.4.2 燃料电池中的纳米电极材料	155
3.4.3 纳米贮氢材料	156
参考文献	161

第四章 环境净化纳米材料

4.1 纳米光催化材料	164
4.1.1 光催化原理	165
4.1.2 纳米光催化粉体的制备和光催化活性	166
4.1.3 纳米薄膜的制备、表征和光催化活性	174
4.1.4 纳米光催化材料的改性	180
4.2 汽车尾气催化净化材料	187
4.2.1 汽车尾气催化反应原理	187
4.2.2 汽车尾气催化剂的组成和性能	188
4.2.3 纳米技术在汽车尾气催化材料中的应用	189
4.3 纳米吸附材料	190
4.3.1 纳米材料的吸附作用	190
4.3.2 纳米吸附材料在污水处理中的应用	191

4.3.3 纳米吸附材料在空气净化中的应用	192
4.3.4 纳米吸附材料在环境监测中的应用	193
参考文献	193

第五章 纳米磁性材料

5.1 颗粒型纳米磁性材料	195
5.1.1 纳米磁记录介质	195
5.1.2 纳米磁性液体	196
5.1.3 纳米吸波磁性材料	198
5.2 纳米晶磁性材料	199
5.2.1 纳米晶 Fe-Co 合金材料	200
5.2.2 纳米晶 Fe-Ni 合金材料	205
5.2.3 纳米晶软磁 NiZn 铁氧体材料	209
5.2.4 纳米晶合金永磁材料	211
5.2.5 纳米晶钡铁氧体材料	212
5.3 结构型纳米磁性材料	213
5.3.1 薄膜	213
5.3.2 颗粒膜	216
5.3.3 多层膜	216
参考文献	219

第六章 纳米电热功能材料

6.1 纳米导电/抗静电材料	221
6.1.1 纳米导电/抗静电粉体	221
6.1.2 碳纳米管及纳米导电纤维材料	223
6.1.3 纳米吸波导电材料	223
6.1.4 纳米超导材料	224
6.1.5 聚合物纳米导电材料	225
6.2 纳米导热材料	227
6.2.1 纳米导热粉体材料	228
6.2.2 碳纳米管导热材料	229
6.2.3 纳米导热材料的应用	229
6.2.4 纳米导热材料的发展趋势	231

6.3 隔热保温材料	232
6.3.1 隔热保温纳米材料	232
6.3.2 隔热保温纳米无机/有机复合材料	234
6.3.3 隔热保温纳米复合膜材料	235
6.4 绝缘材料	236
6.4.1 聚酰亚胺等聚合物纳米复合绝缘材料	237
6.4.2 硅橡胶纳米复合绝缘材料	240
参考文献	241

第七章 纳米发光材料

7.1 纳米电致发光材料	244
7.1.1 电致发光的基本原理	244
7.1.2 有机纳米电致发光材料	244
7.1.3 无机纳米电致发光材料	245
7.1.4 硅基/含硅纳米电致发光材料	246
7.1.5 纳米电致发光材料的应用	248
7.2 纳米光致发光材料	248
7.2.1 光致发光的基本概念	248
7.2.2 有机纳米光致发光材料	249
7.2.3 无机纳米光致发光材料	250
7.2.4 纳米多孔光致发光材料	251
7.2.5 硅基及超晶格纳米光致发光材料	252
7.3 纳米蓄光材料	254
7.3.1 有机纳米荧光材料	254
7.3.2 无机纳米荧光材料和长余辉发光	255
7.3.3 纳米蓄光材料的应用	256
7.4 其他纳米发光材料	257
7.4.1 碳纳米管发光材料	257
7.4.2 微小纳米晶体发光	258
参考文献	258

第八章 纳米生物医药材料

8.1 纳米生物传感器材料	260
---------------------	-----

8.1.1 纳米结构光纤材料	261
8.1.2 纳米微悬梁臂	261
8.1.3 纳米金颗粒	262
8.1.4 量子点	263
8.1.5 EPR 氧生物医学传感器材料	264
8.2 纳米生物骨材料	265
8.2.1 概述	265
8.2.2 纳米生物骨材料	265
8.2.3 纳米生物骨材料的生物安全性	282
8.3 纳米生物磁性微球	283
8.3.1 纳米生物磁性微球的特性	283
8.3.2 磁性纳米粒子的制备	284
8.3.3 磁性微球的制备	285
8.3.4 磁性微球的应用	288
8.4 纳米缓释、控释给药载体材料	290
8.4.1 概述	290
8.4.2 缓释、控释给药载体材料类别	291
8.4.3 缓释、控释给药系统的释药性能评价	293
参考文献	294

第九章 其他纳米功能材料

9.1 纳米阻燃材料	297
9.1.1 纳米阻燃材料的特性	297
9.1.2 阻燃材料的分类	297
9.1.3 纳米阻燃剂的阻燃机理	300
9.2 纳米润滑材料	302
9.2.1 纳米润滑材料的特性	302
9.2.2 纳米润滑材料的种类与性能	302
9.3 纳米抛光材料	309
9.3.1 纳米抛光材料的特性	309
9.3.2 纳米抛光材料的种类与性能	310
9.3.3 纳米抛光材料的应用	313
9.4 纳米吸波材料	314
9.4.1 纳米吸波材料特性	314

9.4.2 纳米吸波材料的种类与性能	315
9.5 纳米气敏材料	318
9.5.1 纳米气敏材料的特性	318
9.5.2 纳米气敏材料的种类与性能	318
9.6 纳米铝合金复合材料	323
9.6.1 原位自生纳米铝合金复合材料	323
9.6.2 铝基纳米复合材料	323
9.6.3 颗粒增强铝基复合材料	325
9.7 纳米结构工程塑料	325
9.7.1 纳米结构工程塑料的力学性能特征	325
9.7.2 纳米结构工程塑料的结构与性能关系	328
9.7.3 纳米粒子对聚合物的增韧增强机理	329
9.7.4 聚酰胺纳米结构工程塑料的力学性能	332
9.7.5 聚烯烃纳米结构工程塑料的力学性能	335
9.7.6 环氧树脂纳米结构工程塑料的力学性能	337
参考文献	342

第一章 | 纳米材料的基本特征

1.1 纳米材料概述

纳米是一个长度单位, $1\text{ nm}=10^{-9}\text{ m}$ 。纳米材料是指在结构上具有纳米尺度调制特征的材料, 纳米尺度一般是指 $1\sim 100\text{ nm}$ 。当一种材料的结构进入纳米尺度特征范围时, 其某个或某些性能会发生显著的变化。纳米尺度和性能的特异变化是纳米材料必须同时具备的两个基本特征。

纳米尺度大于原子和分子, 而小于通常的块体材料, 是处于微观体系与宏观体系之间的中间领域, 属于介观范畴。

纳米材料与纳米技术密切相关, 纳米材料是纳米技术的基础, 纳米材料的研究和研制中又包含了很多纳米技术。

虽然早在 19 世纪, 在胶体化学的研究中, 科学家就开始对直径处于纳米尺度的粒子系统进行了研究, 但真正有效地研究纳米粒子开始于 20 世纪 60 年代, 早在 1963 年, 研究人员就用气体冷凝法制备了金属纳米粒子, 并用电镜和衍射研究了它的形貌和晶体结构。1986 年 Gleiter 等^[1]首次对纳米材料的结构和性质做了综合报道。1990 年 7 月在美国马尔的摩召开了第一届纳米科学技术 (NST) 会议, 可以作为纳米科学技术正式诞生的标志。

纳米材料的研究大致可分为三个阶段。第一阶段(1990 年以前), 人们主要是在实验室探索用各种手段合成纳米颗粒粉体或块体等单一材料和单相材料, 研究评价表征纳米材料的方法, 探索纳米材料不同于常规材料的特殊性能; 第二阶段(1990—1994 年), 人们关注的热点是如何利用纳米材料已被挖掘出来的奇特的物理、化学等性能, 设计纳米复合材料, 通常采用纳米微粒与纳米微粒复合, 纳米微粒与常规块体复合以及发展复合纳米薄膜; 第三阶段(1994 年到现在), 纳米组装体系、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体系越来越受到人们的关注, 正在成为纳米材料研究的新热点^[2-4]。

1.2 纳米材料的分类

1.2.1 分类方法

纳米材料的分类方法主要有以下几种^[5, 6]。

按材质,纳米材料可分为纳米金属材料、纳米非金属材料、纳米高分子材料和纳米复合材料。其中纳米非金属材料又可细分为纳米陶瓷材料、纳米氧化物材料和其他非金属纳米材料。

按纳米尺度在空间的表达特征,纳米材料可分为零维纳米材料即纳米颗粒材料、一维纳米材料(如纳米线、棒、丝、管和纤维等)、二维纳米材料(如纳米膜、纳米盘和超晶格等)、纳米结构材料即纳米空间结构材料(如介孔材料)。

按形态,纳米材料可分为纳米颗粒材料、纳米固体材料(也称纳米块体材料)、纳米膜材料以及纳米液体材料(如磁性液体纳米材料和纳米溶胶等)。

按功能,纳米材料可分为纳米生物材料、纳米磁性材料、纳米药物材料、纳米催化材料、纳米智能材料、纳米吸波材料、纳米热敏材料以及纳米环保材料等。

下面介绍几类典型的纳米材料。

1.2.2 纳米颗粒(纳米粉末)

把纳米颗粒归属于零维纳米材料,是因为纳米颗粒从空间三维上都限制在纳米尺度范围内。纳米颗粒研究开发时间最长,技术最为成熟,是制备很多其他纳米材料的基础。纳米颗粒一般指粒度在1~100 nm的颗粒或粉末,是一种介于原子、分子与宏观物体之间的固体颗粒材料。纳米颗粒的形态并不限于球形,还有板状、棒状、角状、海绵状等。纳米颗粒材料在催化、滤波、光吸收、医药、磁介质及新材料等方面有广阔的应用前景。例如录音带、录像带和磁盘等采用磁性微粒作为磁记录介质,随着社会的信息化,要求信息储存量大、信息处理速度快,促使磁记录用的磁性颗粒尺寸趋于纳米化。目前用金属磁粉(20 nm左右的纳米磁性颗粒)制成的金属磁带和磁盘,与普通磁带相比,它具有高密度、低噪声和高信噪比等优点。

在化学纤维制造工序中掺入铜、镍等纳米金属颗粒,可以合成导电性纤维,从而制成防电磁辐射的纤维制品或电热纤维,亦可与橡胶、塑料合成导电复合体。

1991年海湾战争,美国执行空袭任务的F-117A型隐形战斗机,其机身外表所包覆的红外和微波隐身材料中亦包含有多种纳米颗粒,它们对不同波段的电磁波有强烈的吸收能力。在火箭发射的固体燃料推进剂中添加1%质量比的

铝或镍纳米颗粒,每克燃料的燃烧热可增加近一倍。

纳米银粉、镍粉的轻度烧结体作为化学电池、燃料电池和光化学电池中的电极,可以增大与液体或气体之间的接触面积,提高电池效率,有利于电池的小型化。由纳米颗粒的轻烧结体可以制备平均孔径可达 10 nm 的高效过滤器,可用于气体同位素、混合稀有气体、有机化合物的分离和富集,也可用于发酵、医药和生物技术中。含有超顺磁性纳米颗粒制成的药剂载体,在外磁场的引导下可以将药剂集中输送到病患部位,有利于提高药效,这种“靶向”效应可望制成攻克癌症等疾病的“导弹”,减少对正常细胞组织的损伤。

1.2.3 纳米纤维

纳米纤维是直径为纳米尺度而长度较大的线状材料,归属于一维纳米材料,用于微导线、微光纤材料以及新型激光或发光二极管材料等。碳纳米管、纳米线等也是典型的一维纳米材料。

1.2.4 纳米膜

纳米膜归属于二维纳米材料,可分为颗粒膜与致密膜。颗粒膜是纳米颗粒排列在一起,颗粒之间有极为细小间隙的薄膜;致密膜指膜层致密,但晶粒尺寸为纳米级的薄膜,可用作催化材料(如用于汽车尾气处理)、过滤器材、高密度磁记录材料、光敏材料、平面显示器材料、超导材料等。例如作为光的传感器,金颗粒膜从可见光到红外光的范围内,光的吸收效率对波长的依赖性甚小,从而可作为红外线传感元件。铬-三氧化二铬颗粒膜对太阳光有强烈的吸收作用,可以有效地将太阳能转变为热能;硅、磷、硼颗粒膜可以有效地将太阳能转变为电能;氧化锡颗粒膜可制成气体-湿度多功能传感器,通过改变工作温度,可以用同一种膜有选择地检测多种气体。颗粒膜传感器的优点是灵敏度高、响应速度快、精度高、能耗低和小型化。

纳米阵列、超晶格等是近年来研究得较多的二维纳米材料。

1.2.5 纳米固体

纳米固体材料通常指由尺寸小于 15 nm 的超微颗粒在高压下压制成型,或再经一定热处理工序后所生成的致密型固体材料。纳米固体材料的主要特征是具有巨大的颗粒间界面,如由 5 nm 颗粒所构成的纳米固体,每立方厘米将含 10^{19} 个晶界,原子的扩散系数约为大块材料的 1 000 倍,从而使得纳米材料具有高韧性。通常陶瓷具有高硬度、耐磨、抗腐蚀等优点,但又具有脆性和难加工等缺点,纳米陶瓷在一定程度上可增加韧性,改善脆性。如将纳米陶瓷退火使晶粒