

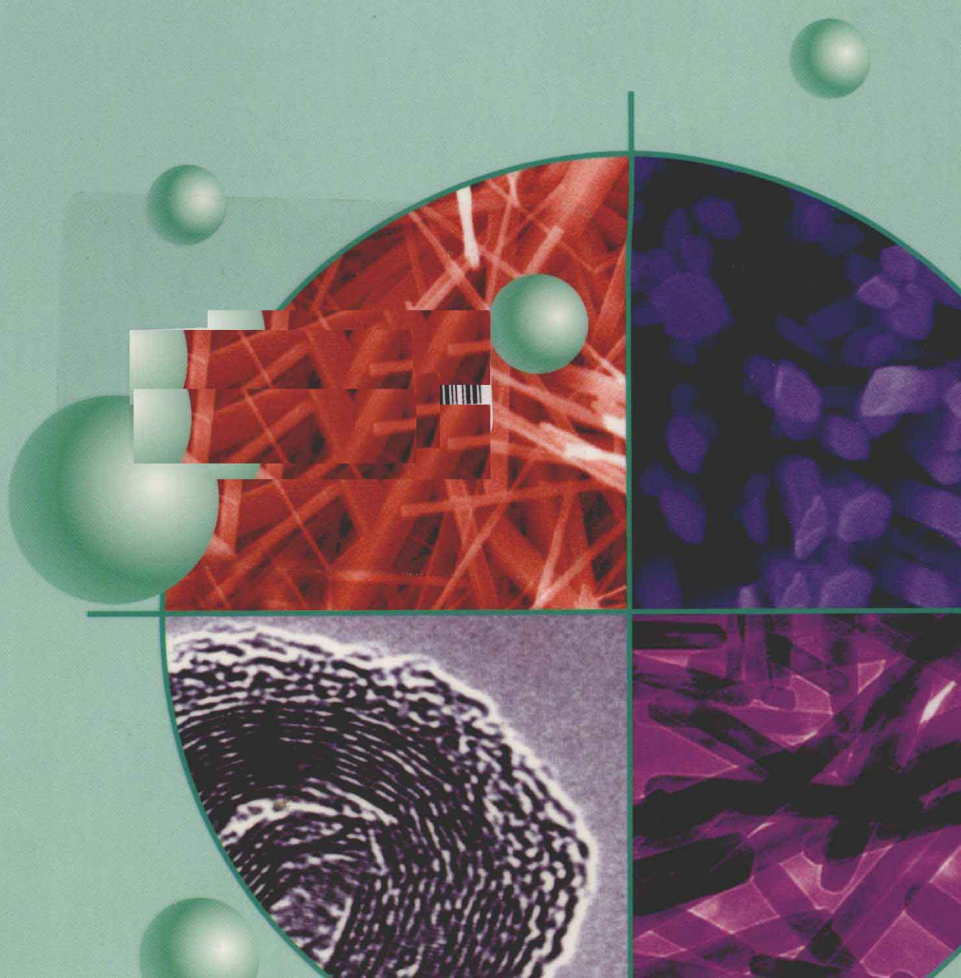


普通高等教育“十一五”国家级规划教材

纳米材料导论

主 编 唐元洪

副主编 裴立宅 赵新奇



湖南大学出版社

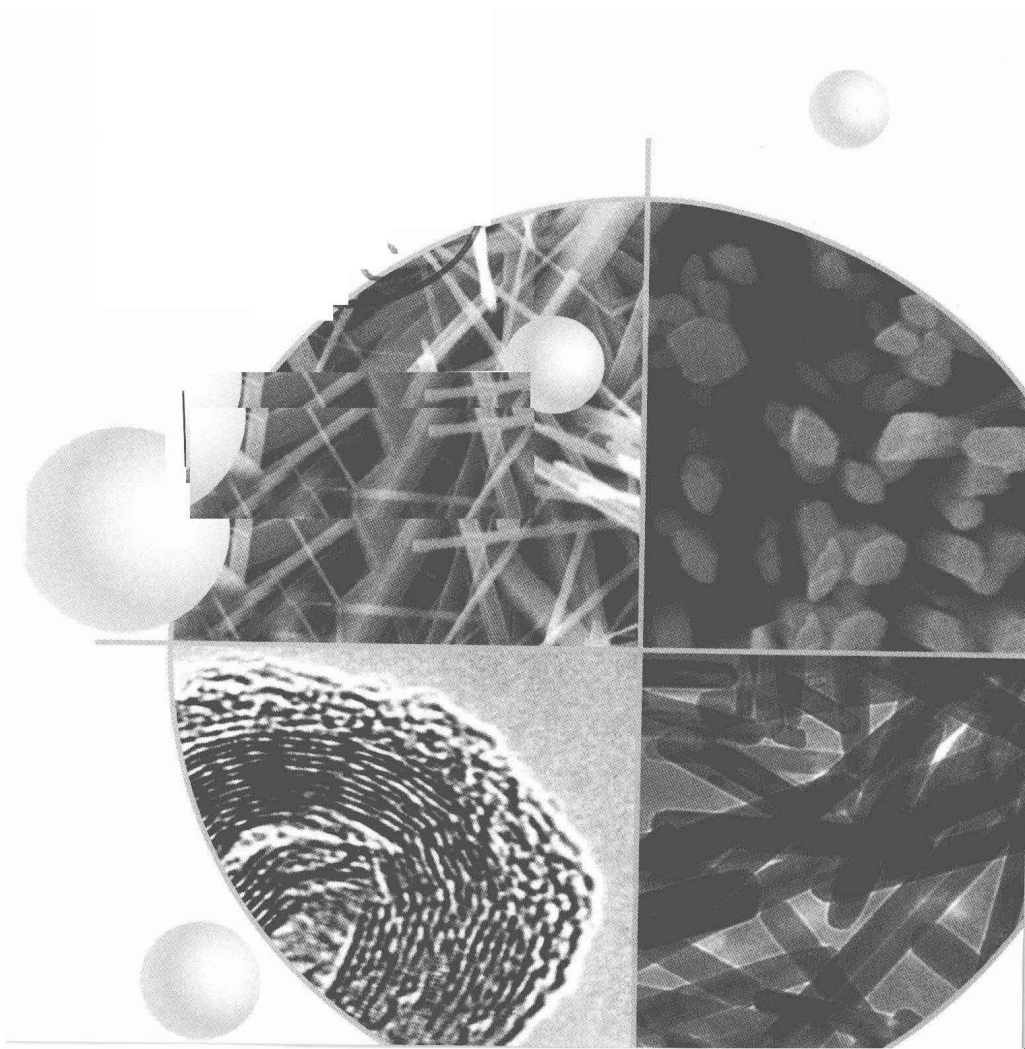


普通高等教育“十一五”国家级规划教材

纳米材料导论

主 编 唐元洪

副主编 裴立宅 赵新奇



湖南大学出版社

内 容 简 介

该教材系统介绍了纳米材料的相关概念、发展历史,不同种类纳米材料的制备方法、分析测试方法及其应用的最新研究进展,还介绍了各国对纳米材料的发展规划及纳米材料产业化前景。该教材可作为材料科学与工程、材料化学、物理、电子等相关专业的本科生、研究生教材,也可供从事纳米科学与技术研究的人员阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

纳米材料导论/唐元洪主编. —长沙:湖南大学出版社, 2010. 12

ISBN 978 - 7 - 81113 - 911 - 2

I. ①纳… II. ①唐… III. ①纳米材料—高等学校—教材

IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 233710 号

纳米材料导论

Nami Cailiao Daolun

主 编: 唐元洪

责任编辑: 严小涛

特邀编辑: 何 晋

责任校对: 全 健

出版发行: 湖南大学出版社

责任印制: 陈 燕

社 址: 湖南·长沙·岳麓山

邮 编: 410082

电 话: 0731 - 88822559(发行部), 88821334(编辑室), 88821006(出版部)

传 真: 0731 - 88649312(发行部), 88822264(总编室)

电子邮箱: pressyanxt@hnu.cn

网 址: <http://hnupress.com>

印 装: 长沙利君谦印刷厂

开本: 787×1092 16 开

印张: 22.25

字数: 515 千

版次: 2011 年 6 月第 1 版

印次: 2011 年 6 月第 1 次印刷

印数: 1~3 000 册

书号: ISBN 978 - 7 - 81113 - 911 - 2/TB · 8

定价: 39.00 元

前 言

21 世纪信息、生物技术及能源、环境、先进制造技术的高速发展对材料提出了新的需求。元件的小型化、智能化、高集成、高密度存储和超快传输以及航空航天、新型军事装备和先进制造技术等对材料的尺寸要求越来越小,对材料性能要求越来越高。新材料的开发是未来十年社会发展、经济振兴、国力增强最有影响力的战略研究领域,而纳米材料将发挥重要作用。

0.1~100 nm 介于微观与宏观之间,科学家称之为“介观”。20 世纪 80 年代以来,这个领域吸引了一大批科学家的研究兴趣,如今已形成了新兴的科学技术,称为纳米科学技术。纳米科学技术包括三个方面,即纳米材料、纳米器件和纳米测量与表征,其中纳米材料是纳米科学技术发展的基础。纳米材料学是关于纳米材料的性质、合成、结构、变化规律及其应用的一门学科。

本书内容涉及纳米科学与技术的主要发展历程和一些基本概念及纳米科技的研究方法,并列举了大量纳米材料的应用实例。可作为材料科学与工程、材料化学、物理、化学、电子等相关专业本科生、研究生教材,也可供从事纳米科学与技术研究的人员阅读参考。

本教材共分五章,结合作者多年来在纳米材料方面的研究成果,系统介绍了纳米材料的相关概念、发展历史,不同种类纳米材料的制备方法、分析测试方法及其应用的最新研究进展以及各国对纳米材料的发展规划和纳米材料产业化前景,并总结了纳米材料的最新研究进展。我们对该书中介绍的每一种纳米材料的制备方法都提供最新的应用实例,尽可能同时给出国内和国外的研究成果,通过对比介绍,使学生对真正意义上的纳米材料及其应用有更清晰的了解。在介绍纳米材料性能检测时,列举了性能检测设备的代际关系,展示了纳米材料在我国的发展状况及纳米材料在学科中的地位,对学生的学习能起到较大的促进作用。全书由湖南大学材料科学与工程学院唐元洪教授,安徽工业大学材料科学与工程学院、分子工程与应用化学研究所裴立宅副教授,湖南大学材料科学与工程学院赵新奇副教授撰写,并由唐元洪教授最后统稿。

本书在撰写过程中除了总结了作者的一些研究成果外,还参考了国内外一些学者的著作和文献,特向有关作者致谢,并向在本书编写、出版过程中给予帮助和支持的所有人员表示谢意。

由于作者水平有限,书中难免存在一些不当之处,敬请同行、读者批评指正。

编 者
2010 年 12 月

目 次

| | |
|----------------------------|----|
| 第 1 章 概 述 | 1 |
| 1.1 引 言 | 1 |
| 1.1.1 什么是纳米 | 1 |
| 1.1.2 什么是材料 | 1 |
| 1.1.3 纳米材料的研究范围 | 2 |
| 1.1.4 纳米材料的研究目的 | 2 |
| 1.2 纳米材料的相关概念 | 3 |
| 1.2.1 纳米材料 | 3 |
| 1.2.2 纳米技术 | 8 |
| 1.2.3 纳米科学技术 | 9 |
| 1.3 纳米材料的发展历史 | 9 |
| 1.3.1 自然界的纳米结构 | 9 |
| 1.3.2 纳米科技概念的提出与发展 | 10 |
| 1.3.3 国际纳米科技大事 | 11 |
| 1.3.4 国际纳米科技成果 | 12 |
| 1.4 纳米材料的研究意义 | 16 |
| 1.4.1 纳米技术的研究热点 | 17 |
| 1.4.2 纳米科技的应用 | 17 |
| 1.4.3 我国纳米技术目前产业化状况 | 19 |
| 1.4.4 发展纳米技术的重要科学意义 | 21 |
| 第 2 章 纳米材料的制备 | 22 |
| 2.1 纳米材料的制备方法分类 | 22 |
| 2.2 零维量子点的制备方法 | 23 |
| 2.2.1 湿化学合成方法 | 23 |
| 2.2.2 外延生长 | 23 |
| 2.2.3 SK 生长模式 | 24 |
| 2.3 纳米粉末的制备方法 | 26 |

| | | |
|------------|-------------------------|------------|
| 2.3.1 | 气相法 | 26 |
| 2.3.2 | 液相法 | 35 |
| 2.3.3 | 固相法 | 42 |
| 2.4 | 一维纳米材料的制备方法 | 46 |
| 2.4.1 | 一维硅、锗纳米材料 | 47 |
| 2.4.2 | 一维金属纳米材料 | 67 |
| 2.4.3 | 其他一维纳米材料的制备方法 | 75 |
| 2.5 | 二维薄膜纳米材料的制备方法 | 77 |
| 2.5.1 | 薄膜纳米材料制备的化学方法 | 77 |
| 2.5.2 | 薄膜纳米材料制备的物理方法 | 87 |
| 2.6 | 三维块体纳米材料的制备方法 | 102 |
| 2.6.1 | 纳米陶瓷 | 102 |
| 2.6.2 | 纳米晶金属块体材料 | 111 |
| 2.6.3 | 块体金属基纳米复合材料 | 114 |
| 2.6.4 | 钙钛石型纳米块体复合氧化物 | 117 |
| 第3章 | 纳米材料的分析与表征 | 120 |
| 3.1 | 电子显微镜与显微结构分析 | 120 |
| 3.1.1 | 扫描电子显微镜(SEM) | 121 |
| 3.1.2 | 透射电子显微镜(TEM) | 128 |
| 3.2 | 扫描探针显微镜(SPM) | 142 |
| 3.2.1 | 扫描隧道显微镜(STM) | 144 |
| 3.2.2 | 原子力显微镜(AFM) | 154 |
| 3.3 | X射线衍射分析(XRD) | 160 |
| 3.3.1 | X射线衍射分析基础 | 161 |
| 3.3.2 | X射线衍射理论基础 | 161 |
| 3.3.3 | X射线衍射仪结构 | 164 |
| 3.3.4 | XRD样品的制备方法 | 167 |
| 3.3.5 | XRD在纳米材料中的应用 | 168 |
| 3.4 | 光谱技术 | 173 |
| 3.4.1 | 红外(IR)和拉曼(Raman)光谱 | 174 |
| 3.4.2 | 光致发光(PL)光谱 | 180 |
| 3.4.3 | X射线光电子能谱(XPS) | 183 |
| 3.4.4 | X射线精细结构吸收光谱(XAFS) | 188 |
| 3.4.5 | 俄歇电子能谱(AES) | 195 |
| 3.4.6 | 核磁共振(NMR)光谱 | 203 |
| 3.4.7 | 电子自旋共振(ESR)光谱 | 206 |
| 3.4.8 | 原子发射光谱(AES)及原子吸收光谱(AAS) | 207 |

| | |
|------------------------|------------|
| 3.4.9 穆斯堡尔谱(Mossbauer) | 208 |
| 3.5 纳米材料的粒度分析 | 211 |
| 3.5.1 粒度分析方法 | 211 |
| 3.5.2 粒度分析的样品制备 | 214 |
| 3.5.3 粒度分析在纳米材料中的应用实例 | 214 |
| 3.6 纳米材料的电学分析 | 217 |
| 3.6.1 载流子浓度与迁移率 | 218 |
| 3.6.2 场发射特性 | 219 |
| 3.6.3 电子输运特性 | 220 |
| 第4章 纳米材料的应用 | 222 |
| 4.1 纳米材料在电子学方面的应用 | 222 |
| 4.1.1 引言 | 222 |
| 4.1.2 纳米电子器件概述 | 223 |
| 4.1.3 纳米场效应晶体管 | 226 |
| 4.1.4 纳米存储器 | 237 |
| 4.1.5 纳米发电机 | 238 |
| 4.1.6 量子点器件 | 241 |
| 4.1.7 量子计算机 | 243 |
| 4.1.8 谐振隧穿器件 | 244 |
| 4.1.9 纳米有机电子器件 | 244 |
| 4.1.10 其他应用 | 247 |
| 4.2 纳米材料在磁学方面的应用 | 249 |
| 4.2.1 磁记录介质 | 250 |
| 4.2.2 磁性液体 | 251 |
| 4.2.3 磁性药物 | 252 |
| 4.2.4 吸波材料 | 252 |
| 4.2.5 在巨磁电阻中的应用 | 253 |
| 4.2.6 在材料分离中的应用 | 253 |
| 4.3 纳米材料在传感器方面的应用 | 255 |
| 4.3.1 在葡萄糖电化学传感器中的应用 | 255 |
| 4.3.2 在免疫传感器中的应用 | 256 |
| 4.3.3 硅纳米线在传感器中的应用 | 257 |
| 4.4 纳米材料在生物医学领域的应用 | 262 |
| 4.4.1 疾病诊断方面的应用 | 262 |
| 4.4.2 疾病治疗方面的应用 | 263 |
| 4.4.3 细胞分离 | 264 |
| 4.4.4 细胞内部染色 | 264 |

| | | |
|--------|----------------------------|-----|
| 4.4.5 | 纳米材料在医药方面的应用 | 265 |
| 4.4.6 | 纳米生物器件 | 266 |
| 4.5 | 纳米材料在能源方面的应用 | 270 |
| 4.5.1 | 在生物燃料电池中的应用 | 270 |
| 4.5.2 | 在太阳能电池中的应用 | 271 |
| 4.5.3 | 在超级电容器中的应用 | 274 |
| 4.5.4 | 储 能 | 276 |
| 4.6 | 纳米材料在环境工程方面的应用 | 277 |
| 4.6.1 | 纳米材料在大气污染治理方面的应用 | 277 |
| 4.6.2 | 纳米材料在水污染治理方面的应用 | 278 |
| 4.6.3 | 在其他环保领域的应用 | 280 |
| 4.6.4 | 可能存在的负面效应 | 280 |
| 4.7 | 纳米材料在化工方面的应用 | 282 |
| 4.7.1 | 在催化方面的应用 | 282 |
| 4.7.2 | 在涂料方面的应用 | 283 |
| 4.7.3 | 在其他化工方面的应用 | 283 |
| 4.8 | 纳米材料在航空航天方面的应用 | 283 |
| 4.8.1 | 固体火箭推进剂 | 284 |
| 4.8.2 | 增韧陶瓷结构材料 | 284 |
| 4.8.3 | 纳米改性聚合物基复合材料 | 284 |
| 4.8.4 | 红外敏感元件 | 285 |
| 4.8.5 | 隐身材料 | 285 |
| 4.8.6 | 耐烧蚀防热材料 | 285 |
| 4.9 | 纳米材料在汽车上的应用 | 286 |
| 4.9.1 | 应用于汽车车身和车架 | 286 |
| 4.9.2 | 应用于汽车动力系统 | 288 |
| 4.9.3 | 应用于悬架及制动系统 | 290 |
| 4.9.4 | 应用于汽车轮胎 | 290 |
| 4.9.5 | 在汽车尾气机外净化中的应用 | 291 |
| 4.9.6 | 汽车纳米材料的安全问题 | 291 |
| 4.10 | 纳米材料在建筑材料中的应用 | 292 |
| 4.10.1 | 在建筑涂料中的应用 | 292 |
| 4.10.2 | 在混凝土材料中的应用 | 294 |
| 4.10.3 | 在陶瓷材料中的应用 | 295 |
| 4.10.4 | 在其他材料中的应用 | 296 |
| 4.11 | 纳米材料在纺织品、食品及其包装方面的应用 | 296 |
| 4.11.1 | 在纺织品方面的应用 | 296 |
| 4.11.2 | 在食品方面的应用 | 297 |

| | |
|-------------------------|------------|
| 4.11.3 在食品包装方面的应用 | 298 |
| 4.12 纳米材料在其他方面的应用 | 299 |
| 4.12.1 在农业上的应用 | 299 |
| 4.12.2 在体育上的应用 | 300 |
| 4.12.3 在木材工业上的应用 | 301 |
| 4.12.4 在卷烟工业上的应用 | 301 |
| 4.12.5 在舰船上的应用 | 302 |
| 4.12.6 在油墨及纸张上的应用 | 304 |
| 第5章 纳米材料的发展规划及前景 | 306 |
| 5.1 世界纳米材料的研发战略及发展前景 | 306 |
| 5.1.1 纳米材料的研发战略、投入及产出 | 306 |
| 5.1.2 中国纳米材料及其科技发展规划 | 308 |
| 5.1.3 美国纳米材料及其科技的发展 | 310 |
| 5.1.4 日本纳米材料及其科技的发展 | 315 |
| 5.1.5 欧洲共同体纳米材料及其科技的发展 | 316 |
| 5.1.6 德国纳米材料及其科技的发展 | 317 |
| 5.1.7 英国纳米材料及其科技的发展 | 319 |
| 5.1.8 法国纳米材料及其科技的发展 | 319 |
| 5.1.9 其他国家纳米材料及其科技的发展 | 321 |
| 5.2 纳米材料的产业化前景 | 322 |
| 5.2.1 纳米技术产业化蓄势待发 | 322 |
| 5.2.2 纳米技术风险研究受到重视 | 323 |
| 5.2.3 中国纳米材料产业化现状及前景 | 323 |
| 参考文献 | 329 |

第 1 章

概 述

1.1 引 言

1.1.1 什么是纳米

如果将人类所研究的物质世界对象用长度单位加以描述,我们可以得到人类智力所延伸到的物质世界范围。目前,人类能够加以研究的物质世界的最大尺度是 10^{23} m(约 10 亿光年),这是我们已观测到的宇宙大致范围。人类所研究物质世界的最小尺度为 10^{-9} m。

“纳米”是长度单位,是 1 mm 的百万分之一,相当于 10 个氢原子一个挨一个排起来的长度。例如原子的直径在 0.1~0.3 nm 之间,人类的遗传物质 DNA 直径小于 3 nm。研究小于 10^{-10} m 以下的原子内部结构属于原子核物理、粒子物理的范畴。所以纳米具有两层含义,首先纳米是空间尺度的单位,其次纳米是思考问题的方式,即由原来的从毫米、微米级尺度考虑问题过渡到从原子、分子级层次考虑问题。

1.1.2 什么是材料

1.1.2.1 材料的概念

材料是指可以用来制造有用的构件、器件或物品的物质。

1.1.2.2 材料的重要性

材料是世界的基础,是人类从事生产和生活的物质基础。材料的发展取决于社会生产力和科学技术的进步,同时又推动社会经济和科学技术的发展。

1.1.2.3 材料的分类

(1)根据材料的组成与结构的特点,材料可以分为金属材料、无机非金属材料、有机高分子材料、复合材料等。

(2)根据材料的性能特征,材料可以分为:

①结构材料。

主要利用材料的力学性能,主要用于工程建筑、航空航天、机械装备等,如各种构件、连接件、运动件、传动件、紧固件、工具、模具等,在受力条件下工作。力学性能主要包括强度、硬度、塑性、耐磨性和韧性等指标,是主要性能指标;有时还需要考虑环境的特殊要求,

如高温、低温、腐蚀介质等；另外，结构件需要有优良的可加工性能，如铸造性、冷（或热）成形性、可焊接性、可切削加工性等。

②功能材料。

主要利用材料的物理性能，即在电、磁、声、光、热等方面具有特殊的性质。可以分为：
磁性材料：包括硬磁材料、软磁材料、磁流体等。

电子材料：包括半导体材料、绝缘材料、超导材料、介电材料等。

信息记录材料：包括磁记录材料、光记录材料等。

光学材料：包括发光材料、感光材料、吸波材料、激光材料等。

敏感材料：包括压敏材料、光敏材料、热敏材料、温敏材料、气敏材料等。

能源材料：包括核燃料材料、推进剂、太阳能光电转换材料、储能材料、固体电池材料等。

除此之外，还有阻尼材料、形状记忆材料、生物材料、功能薄膜等。这些功能性材料应用于装备中具有独特功能的核心部件，在高新技术中占有重要地位。

(3)根据材料的用途，可以分为建筑材料、能源材料、航空材料、生物材料及电子材料等。

1.1.3 纳米材料的研究范围

大千世界按照空间尺度可依次分为宇观、宏观、介观、微观四个范围。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，人们称之为介观世界，其研究范围如图 1-1 所示。

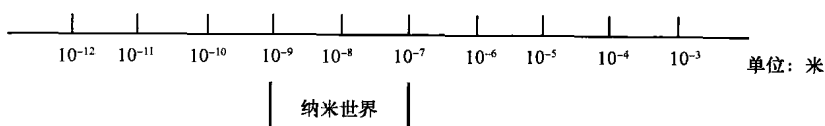


图 1-1 纳米材料研究的范围

1.1.4 纳米材料的研究目的

众所周知，物质是由原子组成的，而原子的尺寸为纳米量级，原子排列方式不同，性能差异巨大。例如由碳元素组成的同素异构体金刚石和石墨，两者虽然都是由碳元素构成，但是前者为立方金刚石结构，后者为层状石墨结构，所以其性质完全不同，其结构示意图如图 1-2 所示。而纳米材料的研究目的是控制原子的排列方式，获取我们希望得到的材料，其示意图如图 1-3 所示。目前的研究已经达到可以控制原子的排列方式，制备出具有特殊性能的新材料。

纳米材料、纳米科技是 20 世纪 80 年代末期兴起的，涉及物理学、化学、材料学、生物学、电子学等多学科交叉的新的分支学科。

本教材主要介绍纳米材料、纳米科技的相关新概念、新知识、新理论、新技术、新工艺，使读者们了解并掌握纳米材料学的相关基础知识、研究热点、应用及研究进展。

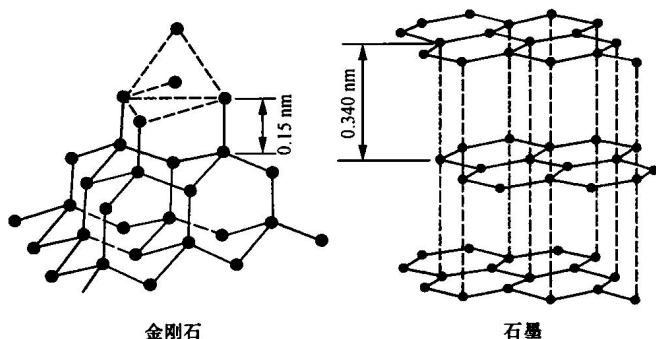


图 1-2 由碳元素组成的同素异构体

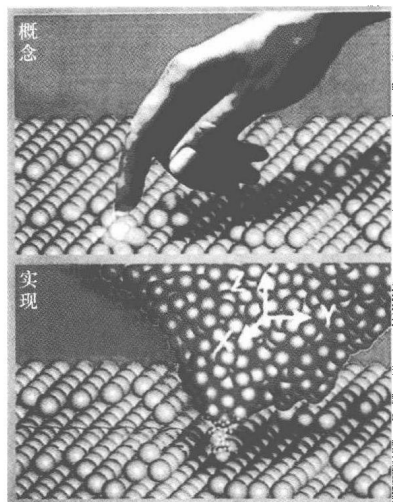


图 1-3 实现原子可控操作示意图

1.2 纳米材料的相关概念

1.2.1 纳米材料

纳米材料是指在纳米量级(1~100 nm)内调控物质结构制成具有特异功能的新材料,其三维尺寸中至少有一维小于100 nm,且性质不同于一般的块体材料。其实纳米材料的使用古已有之,中国古代字画之所以历经千年而不褪色,是因为所用的墨是由纳米级的碳黑构成的,而中国古代铜镜表面的防锈层也被证明是由纳米氧化锡颗粒构成的。

纳米材料学家研究纳米材料不仅仅看它的尺寸,若要准确把握“纳米材料”的概念,就须注意两点:①不是什么材料到了纳米尺度都有活性,如轻质碳酸钙就没有。科学家们仅仅把那些到了纳米尺度后,性能发生了突变,对人类有应用价值的材料称为纳米材料。所以,不要一听到纳米材料,就只想到纳米尺度的材料。②现在已用纳米粉体材料合成了具有特异性能的量子点、薄膜、多层膜、颗粒膜、块体材料和一维管、棒、线材料及复合材料,通称为纳米材料。所以,不要一听到纳米材料,就只想到纳米粉体材料。

另外,纳米材料具有潜在的危害性。纳米材料具有反常特性,即原本物质不具有的性能。如原本不导电的物质,在颗粒变小后有可能导电;有些原来不易燃的物质在纳米尺度下也可能导致爆炸。2003年,《自然》杂志发表了美国纽约罗切斯特大学研究人员在实验鼠身上完成的实验结果,直径为35 nm的碳纳米粒子被老鼠吸进身体后,能够迅速出现在大脑中处理嗅觉的区域内,并不断堆积起来。他们认为碳纳米粒子是同“捕捉”香味的大脑细胞一道进入大脑的。2004年4月,美国化学学会在一份研究报告中指出,碳60会对鱼的大脑产生大范围的破坏,这是研究人员首次找到纳米微粒可能给水生物种造成毒副作用的证据。以上结果都说明纳米材料对人类健康和环境也存在危害。

1.2.1.1 纳米材料的特性

纳米材料具有尺寸小、比表面积大、表面能高及表面原子比例大等特点,因此纳米材料表现出块体材料所不具有的新型特性。

(1)小尺寸效应。

纳米材料中的微粒尺寸小到与光波波长或其他相干波长等物理特征尺寸相当或更小时,晶体周期性的边界条件被破坏,非晶态纳米微粒的颗粒表面层附近的原子密度减小,使得材料的声、光、电、磁、力学等特性出现改变而导致新的特性出现的现象,称为纳米材料的小尺寸效应。

特殊的光学性质:事实上,所有的金属在超微颗粒状态时都呈现黑色,尺寸越小,颜色越黑。由此可见,金属超微颗粒对光的反射率很低,通常低于1%,大约几微米的厚度就能完全消光。具有此种特性的纳米材料可以作为高效率的光热、光电等转换材料。

特殊的热学性质:固态物质在其形态为大尺寸时,熔点固定,超细微化后却发现其熔点将显著降低,当颗粒小于10 nm量级时尤为显著。例如金的常规熔点为1064 °C,当颗粒尺寸减小到10 nm时,其熔点将降至约327 °C。

特殊的磁学性质:鸽子、海豚、蝴蝶、蜜蜂等生物体存在超微的磁性颗粒,从而使这些生物在地磁场导航下能辨别方向,具有回归的本领,而磁性超微颗粒实质上是一个生物磁罗盘。

特殊的力学性质:陶瓷材料通常情况下呈脆性,然而由纳米超微颗粒压制而成的纳米陶瓷却具有良好的韧性。这是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,因此表现出甚佳的延展性。呈纳米晶粒的金属要比传统的粗晶粒金属硬3~5倍,而由纳米晶粒构成的铜片的塑性变形可超过5100%,如图1-4所示。

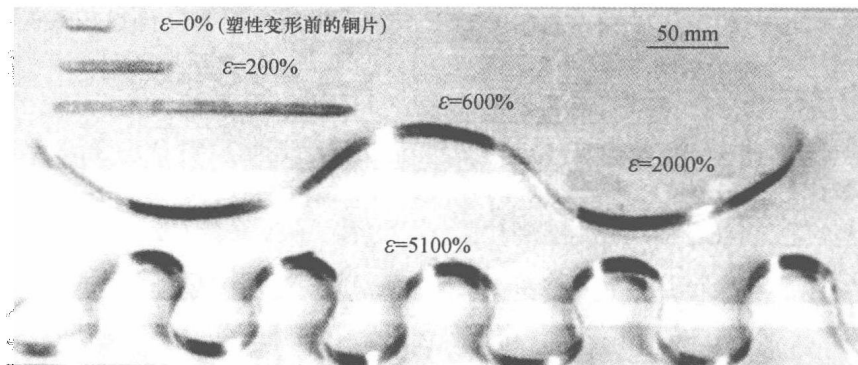


图 1-4 纳米铜的超塑延展性

小尺寸效应还表现在超导电性、介电性能、声学特性及化学性能等方面。

(2)量子尺寸效应。

纳米材料中微粒尺寸达到与光波波长或其他相干波长等物理特征尺寸相当或更小时,金属费米能级附近的电子能级由准连续变为离散并使能隙变宽的现象,称为纳米材料的量子尺寸效应。这一现象的出现使纳米银与普通银的性质完全不同,普通银为良导体,

而纳米银在粒径小于 20nm 时却是绝缘体。同样,纳米材料的这一性质也可用于解释为什么二氧化硅从绝缘体变为导体。

(3) 宏观量子隧道效应。

纳米材料中的粒子具有穿过势垒的能力,称为隧道效应。宏观物理量在量子相干器件中的隧道效应称为宏观隧道效应。例如具有铁磁性的磁铁,其粒子尺寸达到纳米级时,即由铁磁性变为顺磁性或软磁性。

(4) 表面效应。

纳米材料由于其组成材料的纳米粒子尺寸小,微粒表面所占有的原子数目远远多于相同质量的非纳米材料粒子表面所占有的原子数目。随着微粒粒径的减小,其表面所占粒子数目呈几何级数增加。例如微粒半径从 100 nm 减小至 1 nm,其表面原子占粒子中原子总数从 20% 增加到 99%,这是由于随着粒径的减小,粒子比表面积增加,每克粒径为 1 nm 粒子的比表面积是粒径为 100 nm 粒子的比表面积的 100 倍。

单位质量粒子表面积的增大,表面原子数目骤增,使原子配位数严重不足。高表面积带来的高表面能,使粒子表面原子极其活跃,很容易与周围的气体反应,也很容易吸附气体,这一现象即被称为纳米材料的表面效应。超微颗粒的表面与大块物体的表面是十分不同的,若用高倍率电子显微镜对金超微颗粒进行观察,可实时观察到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、多孪晶等。这既不同于一般固体,也不同于液体,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 10 nm 后才看不到这种颗粒结构的不稳定性,这时微颗粒具有稳定的结构状态。利用纳米材料的这一性质,人们可以在许多方面使用纳米材料来提高材料的利用率和开发纳米材料的新用途。例如提高催化剂的效率、吸波材料的吸收率、涂料的遮盖率及杀菌剂的效率等。

以上几种效应体现了纳米材料的基本特征。除此之外,纳米材料还有在此基础上的其他特性,例如纳米材料的介电限域效应、表面缺陷、量子隧穿等。这些特性使纳米材料表现出许多奇异的物理、化学性质,出现很多从未出现的“反常现象”,从而引起了人们的极大兴趣。例如:一般钛酸铅、钛酸钡和钛酸银等是典型铁电体,但当尺寸进入纳米数量级就会变成顺电体;铁磁性物质进入纳米尺寸,由于多磁畴变成单磁畴显示出极高的矫顽力;当粒径为十几纳米的氮化硅微粒组成纳米陶瓷时,已不具有典型共价键特征,并且界面键结构出现部分极性,在交流电下电阻变小。

纳米材料由于尺寸变小而体现出的新特性,给广大科技工作者带来了广阔的想象空间和无限的创造世界可能。发现材料的新性能,开发材料的新功能,制备材料的新器件以及研究因纳米材料的奇异特性所带来的创造火花,将给人类文明带来新天地。

1.2.1.2 纳米材料的分类

(1) 按化学组分分类。

主要包括纳米金属材料、纳米陶瓷材料、纳米高分子材料、纳米复合材料等。

(2) 按材料的物性分类。

主要包括纳米半导体、纳米磁性材料、纳米铁电体、纳米超导材料、纳米热电材料等。

(3) 按应用分类。

主要包括纳米电子材料、纳米光电子材料、纳米磁性材料、纳米生物医用材料、纳米敏感材料、纳米储能材料等。

(4)按空间尺度分类。

根据空间尺度分类,可以分为零维、一维、二维及三维纳米材料,其示意图如图 1-5 所示。

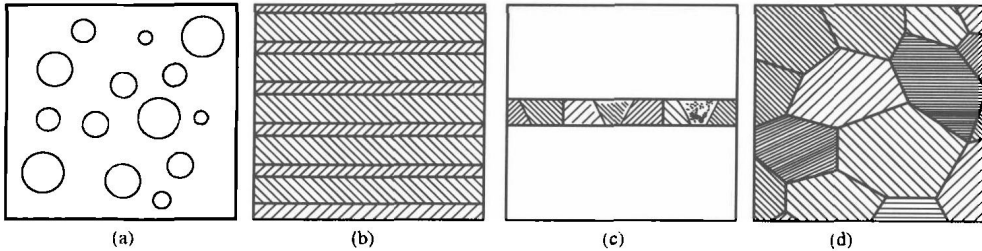


图 1-5 纳米材料示意图

(a)零维;(b)一维;(c)二维;(d)三维

①零维纳米材料。

指在空间三维尺度均在纳米尺度的纳米材料,如零维原子簇或簇组装,超微粉或超细粉,如图 1-6 为铁纳米点的 TEM 图像。此种纳米材料是开发时间最长、技术最成熟,也是生产制备其他种类纳米材料的基础材料,主要用于微电子封装材料、光电子材料、高密度磁记录材料、太阳能电池材料、吸波隐身材料、高效添加剂、高韧性陶瓷材料、生物医药等。

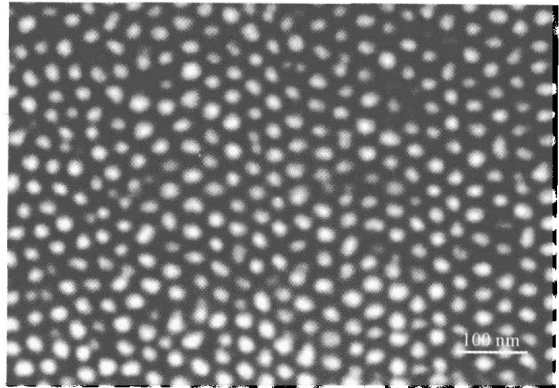


图 1-6 铁纳米点的 TEM 图像

②一维纳米材料。

指在空间有两维方向上处于纳米尺度,而第三维为宏观尺寸,如纳米线/丝、纳米棒、纳米管、纳米纤维、纳米带等。此种纳米材料的种类繁多,又可以细分为一维无机纳米材料、一维有机纳米材料等。

以一维无机纳米材料为例来说明此种纳米材料的分类。一维无机纳米材料可以分为数种:一维碳纳米材料,如碳纳米管、碳纳米线及碳纳米纤维等;一维硅、锗纳米材料,如硅纳米线、硅纳米管、硅纳米带、锗纳米线等;金属及其他合金纳米线,如 Au、Ag、Cu、Ni 等及其合金纳米线、纳米管及纳米带等;一维氧化物及氢氧化物纳米材料,如氧化锌纳米线/纳米带/纳米环,二氧化硅、二氧化锗、氢氧化镁纳米线、纳米管等,如图 1-7 所示 ZnO 纳米环的 SEM 图像;一维氮化物纳米材料,如氮化硅、氮化硼、氮化铝、氮化镓纳米线、纳米管等;一维碳化物纳米材料,如碳化硅、碳化硼纳米线、纳米管等;一维硫化物及硒化物纳米材料,如 PbS、CdS、PbSe 纳米线、纳米管等;其他一维无机纳米材料,如硼纳米线及 III~V 族纳米线/管等。

③二维纳米材料。

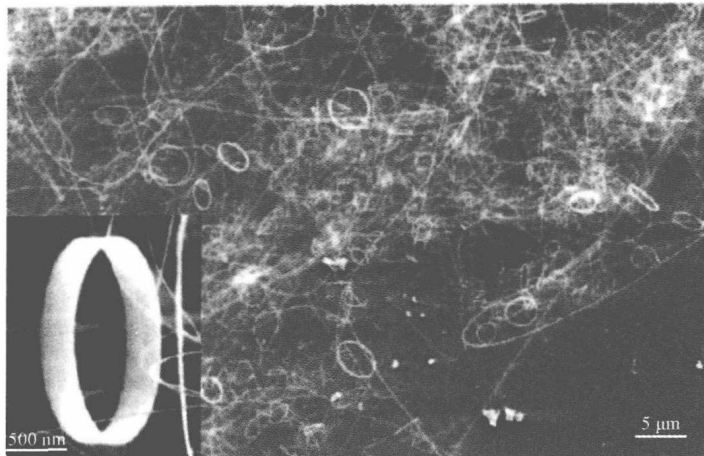


图 1-7 ZnO 纳米环的 SEM 图像

在一维方向上尺寸被限制为纳米量级的层状结构,即在两个空间坐标上的延展,如厚度为纳米尺寸的金刚石薄膜,分为颗粒膜(中间有极为细小的间隙)与致密膜(膜层致密),用于高密度磁记录材料、气体催化材料、平面显示器材料、光敏材料等。

④ 三维纳米材料。

在三个空间坐标的延续,也就是通常所说的块体材料,由最小构成单元为纳米结构的材料构成,用于超高强度材料、智能金属材料、纳米陶瓷等。

1.2.1.3 纳米材料的微观结构

“纳米晶体(nanocrystalline)材料”或“纳米相(nanophase)材料”是单相或多相的多晶体,其晶粒尺度至少有一维是纳米级(典型的为1~100 nm)。这类材料可含晶体相、准晶相或非晶相,但至少有一相是晶体相,这些相可以是金属、陶瓷、高分子或复合物。在纳米晶体材料中,纳米晶粒和由此而产生的高浓度晶界是它的两个重要特征。纳米相材料跟普通的金属、陶瓷和其他固体都是由同样的原子组成,只不过这些原子排列成了纳米级的原子团,成为组成这些新材料的结构粒子或结构单元。

(1) 晶界结构。

最初对纳米单质金属界面结构的研究结果表明纳米晶体中的界面与普通多晶体中的界面结构不同,表现出近程无序、长程也无序的高度无序状态,呈现出类似气体结构的所谓“类气态结构(gas-like)”。近年来,这一结论受到来自实验结果的挑战。实验结果表明界面上的原子既存在有序排列(和粗晶多晶体相同),也存在无序排列(和粗晶多晶体情况不同)。有序和无序原子结构在界面中所占的比例与材料制备和处理工艺过程有关。无序结构是一种亚稳态结构,在外界的作用下会放出能量而转变为低能有序结构。

(2) 晶粒结构。

以前人们普遍认为纳米晶体中的晶粒内部和普通多晶体一样具有完整的晶体结构,因而分析其结构和性能时,往往忽略晶粒内部的作用而只考虑界面作用。但是近年的研究表明纳米尺寸颗粒内部的结构与传统的普通多晶体有很大差异,表现为点阵偏离、晶格畸变和晶粒内部的密度降低。

(3) 结构稳定性。

纳米晶体中大量的晶界处于热力学亚稳态,在一定条件下将向较稳定的亚稳态或稳定态转化,一般表现为固溶脱溶、晶粒长大或相变三种形式。纳米晶体一旦发生晶粒长大成粗晶材料,就会失去其优异性能。因此,纳米晶体的热稳定一直是一个重要的研究课题。

1.2.2 纳米技术

对于纳米物质世界而言,纳米技术就是在纳米物质世界的认识过程中出现的各种工具、手段以及产生的具体方法、技能。纳米技术是在纳米尺度或水平上研究应用原子及分子现象及其结构信息的技术,是以纳米科学为基础制造新材料、新器件,研究新工艺的方法和手段。在纳米科学发展过程中,出现了纳米技术,其中包括概念性的纳米技术和实用性的纳米技术。

1.2.2.1 概念性的纳米技术

概念性的纳米技术可以分为三种:

第一种是1986年提出的分子纳米技术,即在纳米尺度上对物质(存在的种类、数量和结构形态)进行精确的观测、识别与控制的应用研究新技术。根据这一概念,可以使组合分子的器件实用化,从而可以任意组合所有种类的分子、原子在纳米尺度上制造具有特定功能的产品,实现生产方式的飞跃。

第二种概念把纳米技术定位为微加工技术的极限,也就是通过纳米精度的“加工”,形成纳米尺度结构的技术。这种纳米级的加工技术,也是半导体微型化即将达到的极限。现有技术即便发展下去,从理论上讲最终会达到极限。例如,如果把电路的线幅变小,将使构成电路的绝缘膜变得极薄,这样将破坏绝缘效果。此外,还有发热和振动等问题。为了解决这些问题,研究人员正在研究新型的纳米技术。

第三种概念即纳米加工技术。摆脱长度性质的纳米技术概念,趋向于纳米结构化范畴,利用高分辨透射电子显微镜、原子力显微镜等现代化加工工具,进行原子操作,形成纳米化图案和文字。通过纳米加工技术,制造用于信息存储的纳米阵列等。

1.2.2.2 实用性的纳米技术

实用性的纳米技术包含以下四个主要方面:

第一方面是纳米材料的制备和表征。控制纳米尺度的结构,不改变物质的化学成分,就能调控纳米材料的基本性质,如熔点、磁性、介电常数等。

第二方面是纳米动力学,主要是微机械和微电机,或总称为微型电动机系统(MEMS),用于有传动机械特征的微型传感器和执行器、光纤通信系统、特种电子设备、医疗和诊断仪器等。MEMS用的是一种类似于集成电路设计和制造的新工艺,特点是部件很小,刻蚀的深度往往要求数百微米,而宽度相对误差只允许万分之一。虽然此研究目前尚未进入纳米尺度,但有很大的潜在科学价值和经济价值。

第三方面是纳米生物学和纳米药理学。新的药物即使是微米粒子的细粉,也大约有半数不溶于水。但如果粒子为纳米尺度,即超微粒子,则可溶于水,此时纳米级药物将发挥巨大的效能。