

张立德 牟季美 著

纳米材料学

Nami Cailiaoxue

辽宁科学技术出版社

NAMICAILIAOXUE

纳米材料学

● 张立德 著
牟季美



辽宁科学技术出版社

(辽)新登字 4 号

图书在版编目(CIP)数据

纳米材料学/张立德,牟季美著. —沈阳:辽宁科学技术出版社,1994.10

ISBN 7-5381-1887-X

I. 纳… I. ①张… ②牟… III. 材料科学 N. TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(94)第 09487 号

辽宁科学技术出版社出版

(沈阳市和平区北一马路 108 号 邮政编码 110001)

辽宁省新华书店发行 辽宁地质研究所印刷厂印刷

开本:850×1168 1/32 印张:10 3/4 字数:270,000 插页:2
1994 年 10 月第 1 版 1994 年 10 月第 1 次印刷

责任编辑:刘 红 韩延本	版式设计:于 浪
封面设计:曹太文	责任校对:周 文
插图:潘 成	王春茹

印数:1—1945 定价:精装 20.00 元 平装 15.00 元

71.22
5

内容简介

纳米材料学包括两个层次，一是纳米微粒，二是由纳米微粒构成的三维固体或二维薄膜。全书共包括十一章，第一章为绪论，第二至第七章详细地介绍了纳米微粒的制备、表征方法、特性、结构和应用。为了便于读者阅读，在这部分内容中增加了一些必要的基础知识。第八至第十一章比较系统地总结了纳米材料的新进展，特别是关于纳米结构的薄膜和块体材料的物理特性、谱学特征、微结构和制备方法等方面，包括了90年代国内外最新研究成果，内容丰富，涉及面广。本书可以作为高等学校研究生教材，也可作为从事物理、化学和材料科学研究的科技人员的参考书。

前 言

纳米材料学科是近年来刚刚兴起并受到普遍关注的一个新的科学领域，它涉及到凝聚态物理、化学、材料、生物等许多领域的知识，该学科的诞生和发展开辟了人们认识自然的新途径，势必对凝聚态物理学和材料科学产生深远的影响。80年代以来，凝聚态物理学的一些重要的突破，例如，多孔硅、 C_{60} 、布基洋葱、布基管、介观系统等都与纳米结构有密切的关系；新型纳米材料的出现及纳米尺度的合成又把材料科学的发展推进到一个新层次，这就使纳米材料的研究成为材料科学与凝聚态物理研究的一个“热点”。在这种情况下，人们迫切需要比较系统地了解有关纳米材料的知识。目前尚没有一本比较全面地描

述纳米材料科学的著作，为了适应这种需要，我们在总结近十年来国内外有关超微粒子和纳米固体研究成果的基础上进行了系统地归纳，撰写了《纳米材料科学》一书。

本书分为两大部分，第一部分主要介绍纳米微粒的制备、评估、物理和化学特性、微结构和应用前景；第二部分主要介绍了纳米结构材料，包括纳米块状材料和纳米薄膜材料，根据最新研究成果，着重介绍了纳米结构材料的特性、谱学特征、微结构，对制备方法和应用前景也作了一些评述。本书力求从材料物理的高度描述纳米材料研究的最新成果，对尚未解决的大量问题及发展趋势也提出了一些看法，试图引导读者去深入思考。由于本书涉及的知识面广，内容比较新颖，为了使读者在不查阅大量参考书的情况下就能理解本书跨学科的许多内容，我们在每一章节的开头简单地介绍了一些有关的基础知识。

本书第一部分主要由中国科技大学材料系牟季美撰写；第二部分主要由中国科学院固体物理所张立德撰写。中国科技大学近代物理系官竹芳撰写了第十章第十二节。

在本书的编写过程中得到了国家科委攀登计划纳米材料科学项目专家组、国家科委基础高技术司基础处、国家自然科学基金委材料部、数学物理学部、中国科学院基础局物理处的领导同志的大力支持；另外，中国科技大学把本书的内容作为硕士研究生的基础课程进行讲授，牟季美同志在讲授过程中得到了教师和学生们的有益帮助，对本书的内容、编排提出了宝贵意见，在此一并表示感谢。

由于我们学识疏陋，水平有限，加之这门新型学科正处于飞快发展之中，在内容的取舍和叙述上难免有不妥之处，望读者予以指正。

作 者

1994 年 3 月

目 录

前言	1
第一章 绪论	1
参考文献	6
第二章 纳米微粒的基础.....	8
2.1 纳米微粒的基本概念	8
2.2 电子能级的不连续性	9
2.2.1 久保(kubo)理论	9
2.2.2 电子能级的统计学和热力学	12
2.3 量子尺寸效应.....	19
2.4 小尺寸效应	20
2.5 表面效应	21
2.6 宏观量子隧道效应	23
参考文献	24
第三章 纳米微粒结构与物理特性.....	26
3.1 结构与形貌	26
3.2 物理特性	30
3.2.1 热学性能	30

3.2.2 磁学性能	32
3.2.3 光学性能	38
3.2.4 纳米微粒分散物系的动力学性质	44
3.2.5 表面活性及敏感特性	46
参考文献	47
第四章 纳米微粒的化学特性	50
4.1 吸附	50
4.1.1 非电解质的吸附	51
4.1.2 电解质吸附	52
4.2 纳米微粒的分散与凝聚	53
4.2.1 分散	53
4.2.2 微粒的团聚	55
4.3 流变学	57
4.3.1 典型胶体分散系的粘性	58
4.3.2 纳米 Al_2O_3 悬浮液的粘度	59
4.3.3 磁性液体的粘度	60
4.3.4 双电层对粘性的影响	64
参考文献	65
第五章 纳米微粒的制备	66
5.1 气相法制备纳米微粒	67
5.1.1 低压气体中蒸发法(气体冷凝法)	67
5.1.2 活性氢——熔融金属反应法	69
5.1.3 溅射法	69
5.1.4 流动液面上真空蒸馏法	70
5.1.5 通电加热蒸发法	71
5.1.6 混合等离子法	72
5.1.7 激光诱导化学气相沉积(LICVD)	73
5.2 液相法制备纳米微粒	76
5.2.1 沉淀法	76
5.2.2 喷雾法	84

5.2.3 水热法(高温水解法)	85
5.2.4 溶剂挥发分解法	86
5.2.5 溶胶—凝胶法(胶体化学法)	88
参考文献	91
第六章 纳米微粒尺寸的评估	93
6.1 透射电镜观察法	94
6.2 X 射线衍射线线宽法(谢乐公式)	95
6.3 比表面积法	95
6.4 X 射线小角散射法(Small Angle X-ray Scattering, SAXS)	100
6.5 喇曼(Raman)散射法	101
参考文献	101
第七章 纳米微粒的应用	103
7.1 磁性材料	103
7.1.1 磁流体	103
7.1.2 磁记录	104
7.2 超微粒传感器	105
7.2.1 气体传感器	107
7.2.2 红外线传感器	108
7.3 在生物和医学上的应用	109
7.3.1 细胞分离	109
7.3.2 细胞内部染色	110
7.3.3 表面包敷的磁性纳米粒子在药物上的应用	111
7.4 纳米微粒的活性及其在催化方面的应用	113
7.4.1 金属纳米粒子的催化作用	114
7.4.2 带有衬底的金属纳米粒子催化剂	114
7.5 光学应用	117
7.5.1 光学纤维	117
7.5.2 红外反射材料	118

7.5.3 紫外吸收材料	121
参考文献	121
第八章 纳米结构材料——纳米结构材料的基本概念及其构成	123
第九章 纳米结构材料的性能	127
9.1 力学性能	127
9.1.1 Hall-Petch 关系	128
9.1.2 模量	133
9.1.3 超塑性	136
9.1.4 强度、硬度、韧性和塑性	141
9.2 热学性质	144
9.2.1 比热	144
9.2.2 热膨胀	147
9.2.3 热稳定性	150
9.3 纳米结构材料中的扩散问题	157
9.3.1 自扩散与溶质原子的扩散	157
9.3.2 溶解度	161
9.3.3 界面的固相反应	169
9.4 光学性质	171
9.4.1 红外吸收	171
9.4.2 掺杂引起的可见光范围荧光现象	177
9.4.3 紫外光到可见光的发射谱	179
9.5 磁性	185
9.5.1 饱和磁化强度	187
9.5.2 抗磁到顺磁性的转度及顺磁到反铁磁转变	187
9.5.3 超顺磁性	188
9.5.4 纳米微晶 Er 中的磁相变	189
9.5.5 居里温度	191
9.6 电学性质	191
9.6.1 纳米结构材料的电阻(电导)	192

9.6.2 介电特性	196
9.6.3 压电效应	208
参考文献	211
第十章 纳米材料的微结构	217
10.1 纳米材料的结构特点	217
10.2 纳米材料界面的结构模型	219
10.2.1 类气态(gass-like)模型	220
10.2.2 有序模型	220
10.2.3 结构特征分布模型	221
10.3 纳米材料界面的 X 光实验研究	222
10.3.1 类气态模型的诞生及争论	223
10.3.2 有序结构模型的实验依据	227
10.3.3 纳米非晶材料界面的径向分布函数(RDF)研究	229
10.4 界面结构的电镜观察	230
10.5 穆斯堡尔(Mössbauer)谱学研究	233
10.6 纳米材料结构的内耗研究	238
10.6.1 界面粘滞性的研究	238
10.6.2 退火过程中纳米材料结构变化的内耗研究	240
10.7 正电子湮没(PAS)研究	241
10.7.1 纳米结构材料缺陷的研究	242
10.7.2 烧结过程中纳米材料致密化的研究	247
10.8 纳米材料结构的核磁共振(NMR)研究	249
10.9 喇曼(Ramam)光谱	253
10.10 电子自旋共振(ESR)的研究	259
10.10.1 基本概念	260
10.10.2 ESR 研究纳米材料的实验结果	265
10.11 纳米结构材料中的缺陷	271
10.11.1 位错	274
10.11.2 三叉晶界	277

10.11.3 空位、空位团和孔洞	279
10.12 康普顿轮廓法	280
10.12.1 康普顿轮廓(Compton Profile)与电子动量密度分布的关系	281
10.12.2 实验装置和数据处理	283
10.12.3 纳米材料的康普顿轮廓	284
参考文献	289
第十一章 纳米结构材料的制备	293
11.1 纳米金属与合金材料的制备	293
11.1.1 惰性气体蒸发、原位加压制备法	293
11.1.2 高能球磨法	295
11.1.3 非晶晶化法	302
11.2 纳米相陶瓷的制备	303
11.2.1 无压力烧结(静态烧结)	304
11.2.2 应力有助烧结(烧结——锻压法)	306
11.3 轻烧结体(Green Pack)	311
11.4 纳米薄膜的制备	312
11.4.1 纳米薄膜的制备方法	313
11.4.2 纳米薄膜的特性	319
参考文献	323
结束语	325

第一章

绪 论

人类对物质的认识可分为两个层次：一是宏观，二是微观。所谓宏观是指所研究的对象尺寸很大，在宏观的时间空间坐标中它的下限是有限的，而上限是无限的，一般把人的肉眼可见的物体称最小物体。宏观大的物体一般是指天体。例如地球、行星、恒星及至银河系。随着科学技术的发展，天文观测仪器的出现，人们对宏观物体的认识不断深化，人们对宏观认识的尺度已经延伸到几亿和几十亿光年。在这个基础上，一些科学领域相继建立，如力学、地球物理学、天体物理学、空间科学等。所谓微观是指原子、分子、以及原子内部的原子核和电子，比原子核更小的基本粒子，比如中子、质子、介子（ π 介子）、超子等。在微观的时空内，上限一般定义为原子和分子，但下限是无穷尽的。

19 世纪末到 20 世纪初,人们对微观世界的认识已延伸到十分微小的层次,时间已缩短到 n 秒、 p 秒和 f 秒的数量级。一些描述这些微观体系的学科相继建立,如原子核物理、粒子物理、量子力学等。然而在原子、分子和宏观物体中间领域是人们尚未认识和开拓的“处女地”。在这个领域中三维尺寸都很小的细小体系出现了许多既不同于宏观物体,也不同于微观体系的奇异现象。在微米和亚微米的细小体系中 Aharonov 和 Bohm⁽¹⁾ 预计了一束电子分成两束,它们的位相不同,再重新相遇时会产生电子波函数相干现象,从而导致电导的波动性。以后 Chambers⁽²⁾ 和 Webb 等⁽³⁾ 用实验观察到电子束的振幅振荡,证实 Aharonov 和 Bohm 的预言。这在 80 年代中期的凝聚态物理学中一度引起轰动。差不多在相同的时间,团簇 (cluster) 的研究引人注目,也成为凝聚态物理中的热门课题。团簇的尺寸范围一般定义为 1nm 以下原子聚集体,它是由几个到几百个原子构成。1985 年 Kroto 等⁽⁴⁾ 用极光加热石墨蒸发并在甲苯中形成碳的团簇。用质谱发现了 C_{60} 和 C_{70} 的新的谱线,而 C_{60} 具有高稳定的新奇结构,即由 60 个 C 原子组成封闭的足球形,它是由 32 面体构成,其中有 20 个六边形 (类似于苯环) 和 12 个五边形所构成。这种结构与常规的 C 的同素异形体金刚石结构和石墨层状结构完全不同,而且物理性质也很奇特。加了碱金属会产生超导现象。进一步研究又指出 C 原子的团簇在幻数 (构成 cluster 的原子数) 为 20、24、28、32、36、50、60 和 70 具有高稳定性。

团簇的研究正处于多种学科交叉的范围,从原子物理、凝聚态物理、量子化学、表面科学、材料科学甚至核物理学引入的概念和方法交织在一起,构成了当今团簇物理学。在团簇和亚微米级体系之间又存在一个十分引人注目的新的微小体系,即纳米体系,这个体系的范围通常定为 $1\text{--}100\text{nm}$ 左右。纳米微粒就是这个体系的典型代表,它属于超微粒子范围 ($1\text{--}1000\text{nm}$),由于尺寸

小、比表面大和量子尺寸效应使它具有不同于常规固体的新的特性。原来是良导体的金属,当尺寸减小到几个 nm 时就变成了绝缘体;原来是典型的共价键无极性的绝缘体,当尺寸减小到几 nm 或十几 nm 时电阻大大下降,甚至可能导电;原是铁磁性的粒子可能变成超顺磁性,矫顽力为 0;原是 p-型半导体在纳米状态下为 n-型半导体;常规固体在一定的条件下物理性能是稳定的,在纳米态下,颗粒尺寸对性能产生强烈的影响。不但纳米微粒具有许多独特的性质,而且由它构成的二维薄膜以及三维固体也表现出不同于常规块状材料和薄膜的性质。例如,由纳米颗粒构成的纳米陶瓷在低温下出现良好的延展性,纳米 TiO_2 和纳米 CaF_2 块体都表现了良好的塑性。纳米陶瓷具有的这些优越性能在 80 年代中一度引起人们极大的兴趣。有人预计纳米陶瓷很可能发展成为跨世纪的新材料,使陶瓷材料的研究出现一个新的飞跃,这是因为纳米陶瓷所表现出来的良好延展性使人们为陶瓷增韧奋斗 100 多年之久的悠悠不倦的探索 and 追求成为现实。正是由于上述原因,1—100 μm 的微小体系目前已经成为材料科学、物理学以及化学等学科的前沿热点。1990 年 7 月在美国巴尔基摩召开了国际第一届纳米科学技术学术会议(Nano Science and Technology, 简 NST),正式把纳米材料科学作为材料科学的一个新的分支公布于世。纳米材料科学的诞生标志着材料科学已进入了一个新的层次,人们的认识又延伸到过去不被人注意的纳米尺度。

关于介观(Mesoscopy)的概念是 80 年代中才问世的。它是指介于宏观与微观之间的领域,从广义上来说,凡是出现量子相干现象的体系统称为介观体系,它应该包括团簇、纳米体系和亚微米体系,即由约 0.1 μm 到 1 μm 。但是目前通常把亚微米级(<1 μm)体系有关现象的研究,特别是电现象的研究称之为介观领域。对介观体系的物理问题研究称介观物理,这样,团簇和纳米体系就从这种“狭义”的介观范围独立出来。纳米材料可划分为

两个层次：一是纳米微米，二是纳米固体（包括薄膜）。大部分都是用人工制备的，属于人工材料，但是自然界中早就存在纳米微粒和纳米固体。例如天体的陨石碎片，人体和兽类的牙齿以及十分珍贵的蛋白石等都是由纳米微粒构成的。此外，浩瀚的海洋就是一个庞大超微粒子的聚集场所，原先认为海洋中非生命的亚微米的粒子（ $0.4-1.0\mu\text{m}$ ）具有很丰富的浓度，约为 $10^6-10^7/\text{ml}$ ，最近 Mark L. Wells 等人在南太平洋发现小于 120nm 的海洋胶体粒子的浓度至少是亚微米粒子的 3 倍，而且深度分布奇特，通过对这些纳米粒子的研究，可以了解海洋、生命的起源以及获取开发海洋资源的信息。

人工制备纳米材料的历史至少应该追溯到 1000 多年前，中国古代利用燃烧的蜡烛的烟雾制成碳黑作为墨的原料以及用于着色的染料，这就是最早的纳米材料。中国古代的铜镜表面的防锈层经检验证实为纳米 SnO_2 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。约 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 $1-100\text{nm}$ 的粒子系统即所谓胶体（colloids）的研究，但是当时的化学家们并没有意识到在这样一个尺寸范围是人们认识世界的一个新的层次，而是从化学的角度作为宏观体系的中间环节进行研究。人们自觉地把纳米微粒作为研究对象探索纳米体系的奥秘，从而用人工制造方法来获得纳米粒子那是在本世纪 60 年代。1963 年，Ryozi Vyeda 及其合作者发展了所谓的气体蒸发法（gas evaporation method）或称气体冷凝法（gas-condensation method），即通过在纯净的惰性气体中的蒸发和冷凝过程获得较干净的超微粒，并对单个金属微粒的形貌和晶体结构进行了电镜和电子衍射研究。70 年代末到 80 年代初，对纳米微粒结构、形态和特性进行比较系统的研究。描述金属微粒费米面附近电子能级状态的 Kubo 理论日臻完善，在用量子尺寸效应解释超微粒