

高等学校规划教材

GAODENG XUEXIAO GUIHUA JIAOCAI

纳米材料的制备及应用

黄开金 主编



冶金工业出版社

<http://www.cnmip.com.cn>

高等学校规划教材

纳米材料的制备及应用

黄开金 主编

北京
冶金工业出版社
2009

内 容 提 要

本书共4章。纳米材料的制备是纳米技术研究的最重要的基础技术,是纳米特性研究、纳米测量技术、纳米应用技术及纳米产业化的前提条件,也是纳米材料研究者始终关注和研究的重点。目前世界各国对纳米材料的研究主要包括制备、微观结构、宏观物性和应用4个方面。本书着重介绍了国内外已经规模化生产纳米材料的各种制备技术的工艺和设备,同时对常见的纳米金属、纳米金属氧化物、纳米羟基磷灰石、碳纳米管等典型纳米材料的应用进行了较全面的介绍。

本书可以作为大专院校纳米材料及相关专业师生的参考书,也可供纳米材料制备及应用领域的研究开发、工程应用的研究人员及相关工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

纳米材料的制备及应用/黄开金主编. —北京:冶金工业出版社,2009.4

高等学校规划教材

ISBN 978-7-5024-4859-2

I. 纳… II. 黄… 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(2009)第030668号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷39号,邮编100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 postmaster@cnmip.com.cn

责任编辑 尚海霞 美术编辑 李 心 版式设计 张 青

责任校对 卿文春 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-4859-2

北京兴华印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2009年4月第1版,2009年4月第1次印刷

787 mm × 1092 mm 1/16;15.75印张;420千字;243页;1-3000册

33.00元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街46号(100711) 电话:(010)65289081

(本书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

前 言

纳米材料与同质的块体材料相比,表现出特殊的光学、电学、热学、磁学、力学等性能,因而引起国内外科学工作者的特别关注。纳米材料的制备是纳米技术研究的最重要的基础技术,是纳米特性研究、纳米测量技术、纳米应用技术及纳米产业化的前提条件,也是纳米材料研究者始终关注和研究的重点。目前世界各国对纳米材料的研究主要包括制备、微观结构、宏观物性和应用4个方面。纳米材料的规模化制备是纳米材料能够大面积推广应用的前提,也是目前纳米材料推广应用遇到的最大障碍,即由于纳米材料规模化制备技术的不完善,导致纳米材料的价格居高不下,从而严重制约了纳米材料的大面积推广应用,因此国内外纳米材料工作者正竭尽全力开发新的规模化制备技术。目前国内有关集中介绍纳米材料规模化制备技术和典型应用方面的书籍不多,多散见于不同的专著或教材之中,而且介绍的内容不够系统,这给初学者和从事纳米技术开发及应用的工程技术人员带来极大的不便。

本书集中介绍了国内外已经规模化生产纳米材料的各种制备技术的工艺和设备,同时对常见的纳米金属、纳米金属氧化物、纳米羟基磷灰石、碳纳米管等典型纳米材料的应用进行了较全面的介绍。书中所引用的大量文献资料基本都是近10年的,具有较强的时效性,也有助于读者了解纳米材料制备技术和应用发展的最新趋势。在此谨向这些作者致以深切的感谢。

本书反映了编者近几年来从事纳米材料制备及应用课程教学改革成果,希望对纳米材料制备及应用课程的教学内容起到抛砖引玉的作用。本书可以作为大专院校纳米材料及相关专业师生的参考书,也可供从事纳米材料制备及应用领域的研究开发、工程应用的研究人员及相关工程技术人员参考。

本书在编写及出版过程中,得到了冶金工业出版社的大力支持和帮助,同时也得到了华中科技大学教学改革基金(项目编号:0610)和精品教材基金(项目编号:0121110005)的资助,在此一并致以衷心的感谢。

由于编者水平有限,加之全书在结构及内容上都融入了编者的理解及观点,不足之处在所难免,恳请读者给予批评指正。

编 者
2009年1月

目 录

1 纳米科技基础知识	1
1.1 引言	1
1.2 纳米科学技术的发展史	2
1.3 纳米材料的特性	4
1.4 纳米材料的分类	5
参考文献	6
2 纳米材料典型制备技术的工艺和设备——物理方法篇	8
2.1 引言	8
2.2 等离子体法制备纳米材料	9
2.2.1 等离子体的概念、特性及分类	9
2.2.2 等离子体法制备纳米材料的特点	10
2.2.3 等离子体加热物理气相合成法的设备和工艺	11
2.2.4 氢电弧等离子体法制备纳米材料的设备和工艺	14
2.3 丝电爆炸技术制备纳米材料的设备和工艺	28
2.3.1 丝电爆炸技术的原理	28
2.3.2 丝电爆炸技术的特点	30
2.3.3 影响丝电爆炸技术纳米颗粒尺寸大小和分布的因素	30
2.3.4 丝电爆炸技术的设备	30
2.4 激光—感应复合技术制备纳米材料的设备和工艺	40
2.4.1 激光—感应复合加热技术的原理	40
2.4.2 激光—感应复合加热技术的特点	40
2.4.3 激光—感应复合加热技术的温度场和技术特征	41
2.4.4 影响激光—感应复合加热技术纳米颗粒尺寸大小和分布的因素	43
2.5 高能球磨法制备纳米材料的设备和工艺	47
2.5.1 高能球磨法的基本原理	47
2.5.2 高能球磨法的反应机理	48
2.5.3 高能球磨法的影响因素	49
2.5.4 高能球磨法制备纳米晶体材料的机制	50
2.5.5 高能球磨法制备纳米材料的工艺参数	51
2.5.6 高能球磨机的分类和工作原理	51
参考文献	56

3 纳米材料典型制备技术的工艺和设备——化学方法篇	59
3.1 催化裂解法制备碳纳米管的设备和工艺	59
3.1.1 催化裂解法制备碳纳米管的原理	59
3.1.2 催化裂解法制备碳纳米管的特点	60
3.1.3 催化裂解法制备碳纳米管的分类和工作原理	60
3.1.4 催化裂解法制备碳纳米管的影响因素	62
3.1.5 催化裂解法制备碳纳米管的机理	64
3.1.6 其他催化裂解法制备碳纳米管的设备	65
3.2 激光诱导化学气相沉积法制备纳米材料的设备和工艺	67
3.2.1 激光诱导化学气相沉积法的原理	67
3.2.2 激光诱导化学气相沉积法的特点	68
3.2.3 激光诱导化学气相沉积法的影响因素	68
3.2.4 激光诱导化学气相沉积法的设备特征	69
3.3 超重力法制备纳米材料的设备和工艺	71
3.3.1 超重力的概念及其实现方法	72
3.3.2 超重力法制备纳米材料的基本原理	73
3.3.3 超重力法制备纳米材料的特点	74
3.3.4 超重力法制备纳米材料的影响因素	74
3.3.5 超重力法制备纳米材料的设备特征	78
3.4 燃烧火焰—化学气相冷凝法制备纳米材料的设备和工艺	81
3.4.1 燃烧火焰—化学气相冷凝法制备纳米材料的基本原理	81
3.4.2 燃烧火焰—化学气相冷凝法制备纳米材料的特点	82
3.4.3 燃烧火焰—化学气相冷凝法制备纳米材料的影响因素	83
3.4.4 燃烧火焰—化学气相冷凝法制备纳米材料的设备特征	83
3.5 溶胶—凝胶法制备纳米材料的工艺	86
3.5.1 溶胶—凝胶法制备纳米材料的基本原理	86
3.5.2 溶胶—凝胶法制备纳米材料的工艺过程	87
3.5.3 溶胶—凝胶法制备纳米材料的特点	88
3.5.4 溶胶—凝胶法制备纳米材料的影响因素	88
3.6 化学沉淀法制备纳米材料的工艺	93
3.6.1 化学沉淀法制备纳米材料的基本原理	94
3.6.2 化学沉淀法制备纳米材料的特点	94
3.6.3 化学沉淀法制备纳米材料的工艺过程和影响因素	94
参考文献	97
4 纳米材料的典型应用	99
4.1 纳米铝粉在固体推进剂中的应用	99
4.1.1 推进剂的概念、分类及发展方向	99
4.1.2 固体火箭发动机尾烟产生的原因	100

4.1.3	金属燃烧剂在固体推进剂中的作用	101
4.1.4	纳米铝在固体推进剂中的应用	102
4.2	纳米铝粉在高能炸药中的应用	107
4.2.1	炸药和含铝炸药的概念	107
4.2.2	含铝炸药的研究现状	108
4.2.3	纳米铝在高能炸药中的应用现状	111
4.3	纳米铜在宫内节育器中的应用	112
4.3.1	宫内节育器 IUD 的概念和分类	112
4.3.2	宫内节育器 IUD 的避孕机理	113
4.3.3	含铜 IUD 腐蚀的研究现状	116
4.3.4	含铜 IUD 的优缺点	118
4.3.5	开展新型宫内节育器 IUD 材料研制的意义	120
4.3.6	聚合物基纳米金属铜复合材料作为 IUD 材料的理论基础	120
4.3.7	纳米金属铜/聚合物复合材料的制备方法	122
4.3.8	纳米铜/低密度聚乙烯复合材料的表征	122
4.3.9	纳米铜/低密度聚乙烯复合材料在模拟宫腔液中的腐蚀行为	123
4.4	纳米铜在润滑油中的应用	126
4.4.1	润滑油及其添加剂的重要性	126
4.4.2	纳米润滑油添加剂的优点	126
4.4.3	纳米润滑油添加剂作用原理	127
4.4.4	纳米润滑油添加剂种类	127
4.4.5	纳米铜颗粒在润滑油中的分散稳定性研究	128
4.4.6	纳米铜添加剂的摩擦学作用机理	128
4.4.7	纳米铜润滑油添加剂的摩擦学特性	130
4.4.8	纳米铜润滑油添加剂发展的新趋势	131
4.4.9	纳米铜润滑油添加剂应用实例	132
4.5	纳米银在抗菌材料中的应用	132
4.5.1	银用于抗菌杀菌的历史	133
4.5.2	银应用于现代医学的形式	133
4.5.3	纳米银的抗菌特点	134
4.5.4	纳米银的抗菌机理	135
4.5.5	含银无机抗菌材料的种类	136
4.5.6	含银无机抗菌材料的发展方向	138
4.5.7	纳米银抗菌剂的应用情况	138
4.6	纳米铁在磁记录材料中的应用	142
4.6.1	物质磁性的本质	143
4.6.2	磁记录的过程	143
4.6.3	纳米磁性材料的介观磁性	143
4.6.4	纳米铁磁性材料的特性和应用领域	144
4.7	纳米氧化锌在紫外屏蔽剂中的应用	144
4.7.1	太阳紫外线辐射及其生物效应	145

4.7.2	紫外线的防护及紫外屏蔽剂的分类	146
4.7.3	紫外屏蔽原理	147
4.7.4	纳米氧化物的紫外屏蔽特性	147
4.7.5	影响纳米氧化物紫外屏蔽性能的因素	148
4.7.6	纳米氧化物紫外屏蔽的基本原理	149
4.7.7	纳米氧化锌在紫外屏蔽剂中的应用	150
4.8	纳米二氧化钛在紫外屏蔽剂中的应用	153
4.8.1	纳米二氧化钛在化妆品中的应用	154
4.8.2	纳米二氧化钛在防紫外纺织品中的应用	157
4.8.3	纳米二氧化钛在抗紫外玻璃中的应用	158
4.9	纳米氧化锌在光催化剂中的应用	160
4.9.1	纳米氧化锌光催化机理	160
4.9.2	纳米氧化锌单一光催化剂的应用	160
4.9.3	纳米氧化锌复合光催化剂的应用	167
4.10	纳米二氧化钛在光催化剂中的应用	171
4.10.1	纳米二氧化钛光催化机理	171
4.10.2	纳米二氧化钛光催化剂存在的主要问题及改进措施	172
4.10.3	影响纳米二氧化钛光催化剂的因素	174
4.10.4	纳米二氧化钛光催化剂的应用	174
4.11	纳米氧化锌在气敏传感器中的应用	177
4.11.1	气体传感器的工作原理和分类	178
4.11.2	金属氧化物半导体气体传感器的气敏机理	178
4.11.3	影响金属氧化物气体传感器灵敏度的因素	178
4.11.4	氧化锌气敏传感器的研究进展	182
4.11.5	纳米氧化锌气敏传感器的应用	184
4.12	纳米二氧化硅在塑料中的应用	193
4.12.1	塑料的定义与分类	194
4.12.2	纳米二氧化硅在热固性塑料中的应用	194
4.12.3	纳米二氧化硅在热塑性塑料中的应用	197
4.13	纳米二氧化硅在阻燃材料中的应用	200
4.14	纳米羟基磷灰石在人工骨中的应用	204
4.14.1	骨的基础知识	204
4.14.2	羟基磷灰石的特点	207
4.14.3	纳米羟基磷灰石的特点	208
4.14.4	纳米羟基磷灰石(nHA)复合材料	210
4.15	碳纳米管在场效应管中的应用	217
4.15.1	晶体管的定义和分类	218
4.15.2	晶体管的发展历史	218
4.15.3	场效应晶体管	219
4.15.4	碳纳米管场效应晶体管	220
	参考文献	232

1 纳米科技基础知识

1.1 引言

纳米,即毫微米,是一个长度的计量单位,简称为 nm。其英文为 nano 或 nanometer,由描述物体大小的英文字头 nano 和“米”的英文 meter(代号为 m)组合而成;nano 来源于希腊语“侏儒(dwarf)”,用于描述物体大小,代号为 n。 $1\text{ nm} = 10^{-9}\text{ m}$,即十亿分之一米。图 1-1 是纳米尺度尺寸比较图。

目前人类对客观世界的认知存在 3 个领域(见图 1-2),即宏观领域、微观领域和介观领域。其中宏观领域是指以人的肉眼可见的最小物体开始为下限,上至无限大的宇宙天体;微观领域是指以分子、原子为最大起点,下限是无限的领域;介观领域是指介于宏观和微观之间的领域,包括了从微米、亚微米、纳米到团簇尺寸的范围。

纳米科学技术,简称纳米科技,是 20 世纪 80 年代末诞生的新科技,它的基本含义是:在纳米尺寸范围内认识和改造自然,通过直接操作和安排原子、分子创制新的物质。纳米科技是研究由尺寸在 $0.1 \sim 100\text{ nm}$ 之间的物质组成的体系的运动规律、相互作用以及可能的实际应用中的技术问题的科学技术。

纳米技术是单个原子、分子层次上对物质的种类、数量和结构形态进行精确的观测、识别和控制的技术,是在纳米尺度内研究物质的特征和相互作用,并利用这些特性制造具有特定功能产品的高新技术。

因此,人们通常把在 $1 \sim 100\text{ nm}$ 空间内制备、研究和工业化纳米材料,以及利用纳米尺度($1 \sim 100\text{ nm}$)物质进行交叉研究和工业化的综合技术叫做纳米技术。

由此可见,纳米科学研究的领域是人类过去从未涉及的非宏观、非微观的中间领域,开辟了人类认识世界的新层次,也使人们改造自然的能力延伸到分子、原子水平,这标志着人类的科学技术进入了一个新时代,即纳米科技时代。纳米科技是 21 世纪科技产业革命的重要内容之一,可以与产业革命相比拟,是高度交叉的综合性学科,主要包括七方面相对独立的内容,即纳米体系物理学、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。

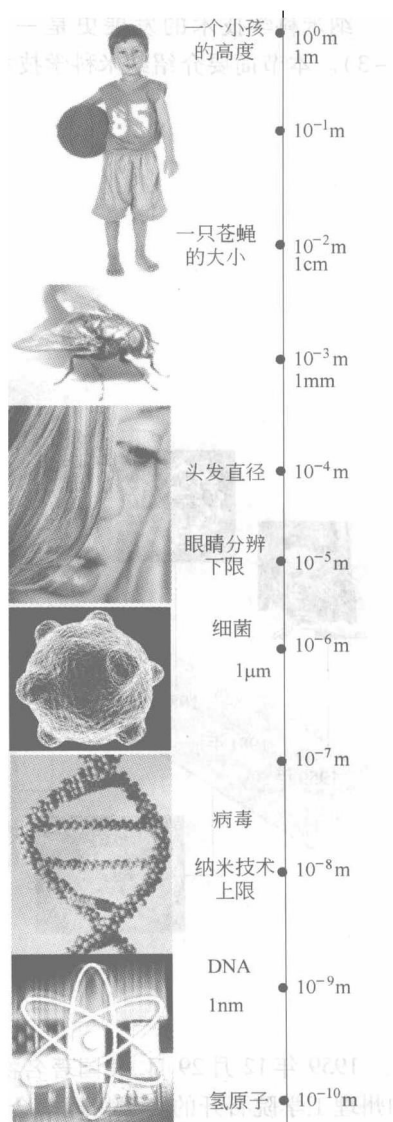


图 1-1 纳米尺度尺寸比较图

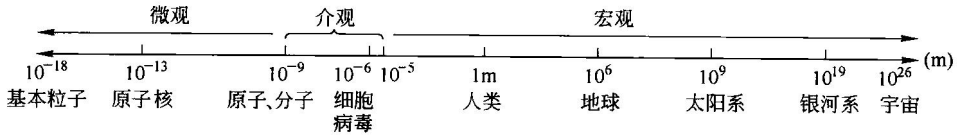


图 1-2 人类探索世界的不同层次

下面从纳米科学技术的发展史、纳米材料的特性和纳米材料的分类 3 个方面进行介绍。

1.2 纳米科学技术的发展史

纳米科学技术的发展史是一个由幻想到现实的过程,其中不乏里程碑式的事件(见图 1-3)。本节简要介绍纳米科学技术发展史中具有划时代意义的大事。

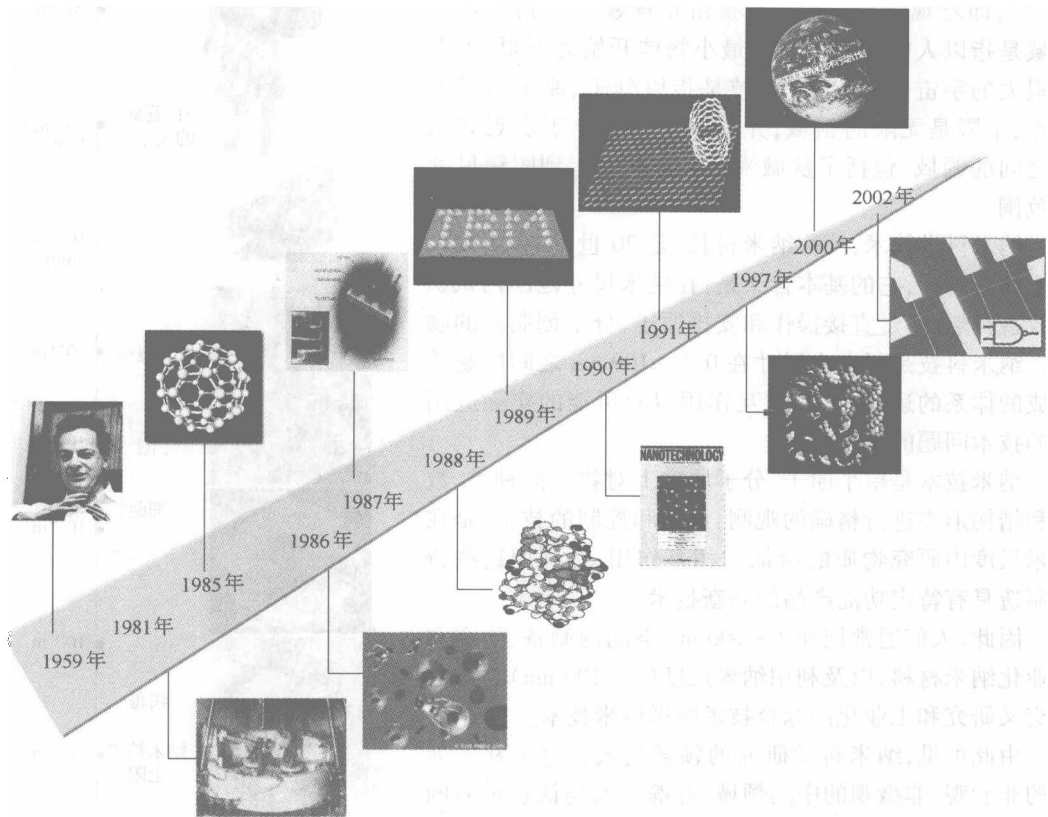


图 1-3 纳米科技发展的里程碑节点

1959 年 12 月 29 日,美国著名物理学家、诺贝尔奖获得者 R. P. 费曼(Richard P. Feynman)在加州理工学院召开的美国物理学会年会会议上做了一次富有想象力的演说,即“在物质底层有大量的空间”。他指出:“倘若我们能按意愿操纵一个个原子,将会出现什么奇迹?”他还说:“我想谈的是关于操纵和控制原子尺度上的物质的问题,这方面确实大有发展潜力——我们可以采

用切实可行的方式进一步缩小器件的尺寸。我不打算讨论我们将如何做到这一点,而只想谈谈原则上我们能做些什么。……现在我们还没有走到这一步仅仅是因为我们没有在这方面花足够的时间和精力。”费曼的这些想法即使在当时的科学界都认为是科学幻想,可谁能知道在30年后,他这次历史性的演讲,不仅预测了纳米技术将会崛起,而且变成了现实。

1962年,日本东京大学的物理学家久保亮武(Ryogo Kubo)教授在研究金属粒子理论时提出了金属超微粒中电子能级具有类似孤立原子中的能级的不连续性观点^[1],推动了向纳米尺度的微粒进行探索。

1974年,日本东京理科大学(Science University of Tokyo)的谷口纪男(Norio Taniguchi)教授首次使用“纳米技术(nanotechnology)”这个词,用来描述精细机械加工^[2]。用这一个新词来强调当时的微米科技已不足以满足工业界的要求,需要有新的技术和新的精度标准。

1981年,麻省理工学院空间系统实验室的K. E. 德雷克斯勒(K. Eric Drexler)教授在其发表的一篇极富想象力的论文^[3]中首次提出“分子制造”的观点。1986年,他在自己的著作《创造的动力》中对分子纳米技术的思想进行了系统的阐述,并大胆预测:如果能造出纳米级大小的机器人,并按人类设计的程序逐个地控制分子甚至原子,并按人的意愿移动到化学上合理的任何一种结构中,人类将能制造任何可能制造的东西。

1981年,德国博士生G. 比尼格(Gerd Binnig)在H. 罗勒尔(Heinrich Rohrer)教授的指导下,在瑞士苏黎世的IBM实验室里做“导体间的电子隧道效应问题”博士论文研究时发明了看得见原子的扫描隧道显微镜(STM, scanning tunneling microscopy)^[4],实现了人类直接“看”到单个原子的愿望!这是迈向纳米技术重要的里程碑。比尼格和罗勒尔也因此获得了1986年的诺贝尔物理学奖。

1984年,德国萨尔兰大学的物理学家H. 格莱特(H. Gleiter)等人^[5]首次采用惰性气体蒸发冷凝法制备了具有清洁表面作用的纳米Fe、Cu、Pd等金属粉末,然后在真空室中原位加压制得纳米固体,从而使纳米材料进入了一个新的阶段。

1985年,英国Sussex大学的诺贝尔奖获得者H. W. 科罗脱(H. W. Kroto)教授以及美国得克萨斯州Rice大学的R. 斯麦利(R. Smalley)教授和R. 科尔(R. Curl)教授等人,采用激光加热石墨蒸发并在甲苯中形成直径大约是1 nm的C₆₀足球烯分子^[6],于是在全世界兴起了C₆₀的研究热潮。他们三人因此而获得1996年的诺贝尔化学奖。

1987年7月,美国阿贡(Argonne)国家实验室的Siegel博士在美国纽约召开的界面科学与工程学术会议上首次报告纳米TiO₂多晶陶瓷具有良好的韧性^[7],这一突破性进展造成第一次世界性纳米热潮。

1989年,美国国际商业机器公司(IBM, International Business Machines)阿尔马登(Almaden)研究中心的D. M. 爱格勒(D. M. Eigler)和E. K. 施维仁(E. K. Schweizer)博士成功地用扫描隧道显微镜在镍金属(110)表面移动氩原子,对单个原子进行重排,将35个氩原子排布成了世界上最小的IBM商标^[8],实现了人类另一个幻想——直接操纵单个原子。原理上这也是实现了费曼的设想:按人的意愿排布一个个原子来构建纳米器件。从此,人类迈向纳米技术的征途真正开始了。

1990年,在美国东海岸的巴尔的摩(Baltimore)召开第二届国际STM会议的期间,召开了第一届国际纳米科学与技术会议,这次会议标志着一个将微观基础理论研究当代高科技紧密结合起来新型学科——纳米科技正式诞生了。会议正式提出了纳米材料学、纳米生物学、纳米电子学和纳米机械学的概念,并决定出版《纳米技术》、《纳米结构材料》和《纳米生物学》三种国际性专业期刊。从此,一门崭新的具有潜在应用前景的科学技术——纳米科技得到了全世界科技

界的密切关注。

1991年,日本 NEC 公司筑波研究所的饭岛澄男(Sumio Iijima)发现了碳纳米管(carbon nanotube)^[9],它是由石墨碳原子层弯曲而成的碳管,直径一般为几个纳米到几十个纳米,管壁厚度仅为几个纳米。碳纳米管的质量是相同体积钢的1/6,而强度却是钢的10倍,于是,碳纳米管立刻成为纳米研究热点之一。

2000年1月21日,当时的美国总统克林顿在加州理工学院正式宣布一项新的国家计划——国家纳米技术推进计划(NNI, National Nanotechnology Initiative),指出纳米技术对保持美国科学技术和经济的领先地位非常重要。美国政府这一举措引起了世界范围的广泛关注,新一轮科技竞争从此拉开帷幕。

1.3 纳米材料的特性

纳米材料又称为超微颗粒材料,由纳米粒子组成。纳米粒子也叫超微颗粒或纳米颗粒,是纳米材料基元,一般是指尺寸在1~100 nm间的粒子,是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也非典型的宏观系统,是一种典型的介观系统。它具有表面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应。当人们将宏观物体细分成超微颗粒(纳米级)后,它将显示出许多奇异的特性,即它的光学、热学、电学、磁学、力学以及化学方面的性质和大块固体时相比,将会有显著的不同。

在宏观领域中,某种物质固体的理化特性一般与该固体颗粒的尺度大小无关。但人们在追求材料超微化过程中发现,当物质颗粒小于100 nm时,物质本身的许多固有特性均发生质的变化,呈现出奇异的物理、化学性质,出现了所谓的“反常”现象。这种现象称为“纳米效应”。具体情况如下:

(1) 纳米材料的表面效应。纳米材料的表面效应是指纳米粒子的表面原子数与总原子数之比随粒径的变小而急剧增大后所引起的性质上变化的现象,如图1-4所示。从图中可以看出,粒径在10 nm以下时,表面原子数的比例迅速增加。当粒径降到1 nm时,表面原子数比例达到约90%以上,原子几乎全部集中到纳米粒子的表面。由于纳米粒子表面原子数增多,表面原子配位数不足和高的表面能,这些原子易与其他原子相结合而稳定下来,因此具有很高的化学活性。

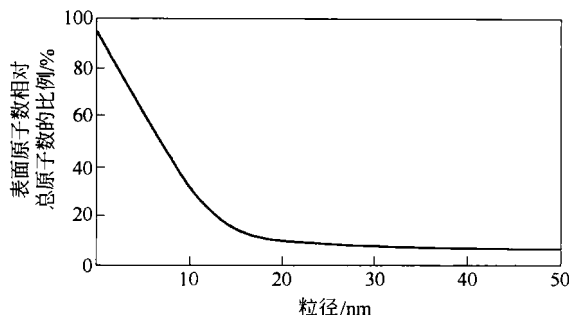


图1-4 粒径大小对表面原子数的影响

表面效应的主要影响有:表面化学反应活性增强、催化活性增强、纳米材料的稳定性降低、铁磁质的居里温度降低、熔点降低、陶瓷材料烧结温度降低、晶化温度降低、纳米材料呈现超塑性和超延展性、介电材料呈现高介电常数、出现吸收光谱的红移现象等。

(2) 纳米材料的小尺寸效应。纳米材料的小尺寸效应是指由于颗粒尺寸变小而引起材料的宏观物理或化学性质变化的现象。纳米颗粒尺寸小,表面积大,在熔点、磁性、热阻、电学性能、光学性能、化学活性和催化性等方面会呈现出与大尺寸颗粒明显不同的特性。例如,金属纳米颗粒对光的吸收效果显著增加、纳米微粒的熔点降低等。小尺寸效应的主要影响有:材料的强度与硬度提高、金属材料的电阻升高、呈现宽频带强吸收性质、磁有序态向磁无序态的转变、超导相向正常相的转变、非导电材料的导电性出现、磁性纳米颗粒的高矫顽力等。

(3) 纳米材料的量子尺寸效应。量子尺寸效应是指当粒子尺寸下降到接近或小于激子玻尔半径,费米能级附近的电子能级由准连续能级变为分立能级的现象。量子尺寸效应带来的能级改变、能级变宽,使微粒的发射能量增加,光学吸收向短波方向移动,直观上表现为样品颜色的改变。

量子尺寸效应的主要影响有:导体向绝缘体的转变、吸收光谱的蓝移现象、纳米颗粒的发光现象等。

(4) 纳米材料的宏观量子隧道效应。微观粒子具有贯穿势垒的能力,称为隧道效应。纳米材料中的粒子具有穿过势垒的能力,因此具有隧道效应。此外,一些宏观物理量如微颗粒的磁化强度、量子相干器件中的磁通量等也显示出隧道效应,称为宏观的量子隧道效应。例如,用来表征具有铁磁性磁铁的宏观物理量——磁化强度。当磁铁粒子尺寸达到纳米级时,磁铁即由铁磁性变为顺磁性或软磁性,对应的磁化强度由较大值变为较小值甚至为零。宏观量子隧道效应以及量子尺寸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的量子效应。例如,在制造半导体集成电路时,当电路的尺寸接近电子波长时,电子就通过隧道效应而溢出器件,使器件无法正常工作,经典电路的极限尺寸大概在 $0.25\ \mu\text{m}$ 。目前研制的量子共振隧道晶体管就是利用量子效应制成的新一代器件。

总之,由于纳米材料的上述四大特性,造就了纳米材料特殊的物理和化学性质,特别是在力学、热学、磁学、光学、电学等方面,与同质的块体材料呈现巨大的差异。这也是人们开展研究纳米材料的源泉所在。

1.4 纳米材料的分类

纳米材料是纳米科学技术的基础。现代材料和物理学家所称的纳米材料是指固体颗粒小到纳米尺度的超微粒子和晶粒尺寸小到纳米量级的固体和薄膜。

从广义上讲,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。其分类可以有不同的方法。

如果按维数分,纳米材料的基本单元可以分为零维、一维和二维三类。其中零维纳米材料是指在空间三维尺度均在纳米尺度的材料,如纳米尺度颗粒、原子团簇等;一维纳米材料是指在空间有两维处于纳米尺度的材料,如纳米丝、纳米棒、纳米管等;二维纳米材料是指在三维空间中有一维在纳米尺度的材料,如超薄膜、多层膜、超晶格等。因为这些单元往往具有量子性质,所以对零维、一维和二维的基本单元分别又有量子点、量子线和量子阱之称。

如果按材料结构分,纳米材料可分为纳米微粒、纳米固体和纳米组装体系三个层次。

纳米微粒是指线度处于 $1\sim 100\ \text{nm}$ 之间的粒子的聚合物,它是处于该几何尺寸各种粒子聚合体的总称。纳米微粒的形态并不限于球形,还有片状、棒状、针状、星状、网状等。一般认为,微观粒子聚合体的线度小于 $1\ \text{nm}$ 时,称为簇,而通常所说的微粉的线度又在微米级。纳米微粒的线度恰好处于这两者之间,所以又称作超微粒。构成纳米微粒的成分可以是金属或金属氧化物

或其他各种类的化合物。

纳米固体是由纳米微粒聚集而成的凝聚体,从几何形态的角度可将纳米固体划分为纳米块状材料、纳米薄膜材料和纳米纤维材料。这几种形态的纳米固体又称作纳米结构材料。纳米块状材料通常是指由表面洁净的纳米微粒经高压形成的三维凝聚体。纳米薄膜则是指二维的纳米固体。纳米薄膜又可分为两类:一种是由纳米粒子组成的薄膜;另一种是在纳米微粒间有较多的孔隙、无序原子或其他材料的薄膜,如纳米微粒镶嵌在另一种基体材料中的颗粒膜就属此类。当材料的线度只在二维方向被限制在纳米量级时,就形成了纳米纤维,也叫一维纳米材料或一维量子线。

按照纳米固体中纳米微粒结构状态的不同,可将其分为纳米晶体、纳米非晶体和纳米准晶材料。包含的纳米微粒为晶态的纳米固体就是纳米晶体。在显微结构上,它有两种组元:一种是晶体组元,其原子位于晶粒内格点上;另一种是界面组元,原子位于晶粒间的界面上。它们都达到了纳米量级尺度,因而又有纳米微晶材料的说法。由具有短序的非晶态纳米微粒组成的纳米固体称为纳米非晶体。而将只有取向对称性的纳米级准晶微粒弥散在基体中时,就得到了纳米准晶材料。

根据纳米固体的组成材料相数的多少,纳米固体可以分为纳米相材料和纳米复合材料。由单相纳米微粒构成的纳米固体通常称为纳米相材料,如纳米氧化物等。由不同材料的纳米微粒或两种及两种以上的固相的纳米微粒,至少在一个方向上以纳米微粒级尺寸复合而成的纳米固体称为纳米复合材料。

纳米组装体系是指由人工组装合成的纳米结构的材料体系,也叫纳米尺度的图案材料。它是纳米微粒以及它们组成的纳米丝和管为基本单元,在一维、二维和三维空间组装排列成具有纳米结构的体系。

纳米微粒、丝、管可以是有序或无序的排列,其特点是能够按照人们的意愿进行设计,使整个体系具有人们所期望的特性,因而该领域被认为是材料化学和物理学的重要前沿课题。纳米组装体系又可分为纳米阵列体系、介孔组装体系和薄膜镶嵌体系。

应该指出的是,纳米材料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、人体和兽类的牙齿都是由纳米微粒构成的。蜜蜂的体内也存在磁性的纳米粒子,这种磁性的纳米粒子具有“罗盘”的作用,可以为蜜蜂的活动导航。人工制备纳米材料的历史至少可以追溯到1000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染料,这种炭黑就是最早的纳米材料;中国古代铜镜表面的防锈层,经检验证实为由纳米氧化锡颗粒构成的一层薄膜。

参 考 文 献

- [1] Kubo R. Electronic properties of metallic fine particles[J]. Journal of the Physical Society of Japan, 1962, 17(6): 975 ~ 986.
- [2] Taniguchi N. On the basic concept of nanotechnology[C]. In: Japan Society of Precision Engineering ed. Proceedings of International Conference of Precision Engineering. Tokyo: Japan Society of Precision Engineering, 1974, Part II:18 ~ 23.
- [3] Drexler K E. Molecular engineering: an approach to the development of general capabilities for molecular manipulation[J]. Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America, 1981, 78(9): 5275 ~ 5278.

-
- [4] Binning G, Rohrer H, Gerber C, et al. Tunneling through a controllable vacuum gap[J]. Applied Physics Letters, 1982,40(2): 178 ~ 180.
- [5] Birringer R, Gleiter H, Klein H P, et al. Nanocrystalline materials: an approach to a novel solid structure with gas-like disorder[J]. Physics Letters A, 1984, 102(8): 365 ~ 369.
- [6] Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, et al. C₆₀: Buckminsterfullerene[J]. Nature, 1985,318(6042): 162 ~ 163.
- [7] Siegel R W, Hahn H, Ramasamy S, et al. Structures and properties of nanophase TiO₂ [J]. Journal de Physique Colloque, 1988,49(C-5): 681 ~ 686.
- [8] Eigler D M, Schweizer E K. Positioning single atoms with a scanning tunneling microscope[J]. Nature, 1990, 344(6266): 524 ~ 526.
- [9] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991,354(6348):56 ~ 58.

2 纳米材料典型制备技术的工艺和设备

——物理方法篇

2.1 引言

纳米材料的制备是纳米技术研究的最重要的基础技术,是纳米特性研究、纳米测量技术、纳米应用技术及纳米产业化生产的必备前提条件,也是纳米材料研究者始终关注和研究的重点。目前,世界各国对纳米材料的研究主要包括制备、微观结构、宏观物性和应用等4个方面。其中规模化纳米材料的制备研究是纳米材料推广应用的根本保证,因而被各国列为重点发展项目。

目前,纳米材料的制备方法很多。根据是否发生化学反应可分为物理方法和化学方法两类;根据制备状态的不同,可分为气相法、液相法和固相法三类;按反应物状态可分为干法和湿法两类;按照纳米材料形成物态可分为纳米粒子、纳米薄膜和纳米块材制备。图2-1所示是按照制备状态不同的分类情况。

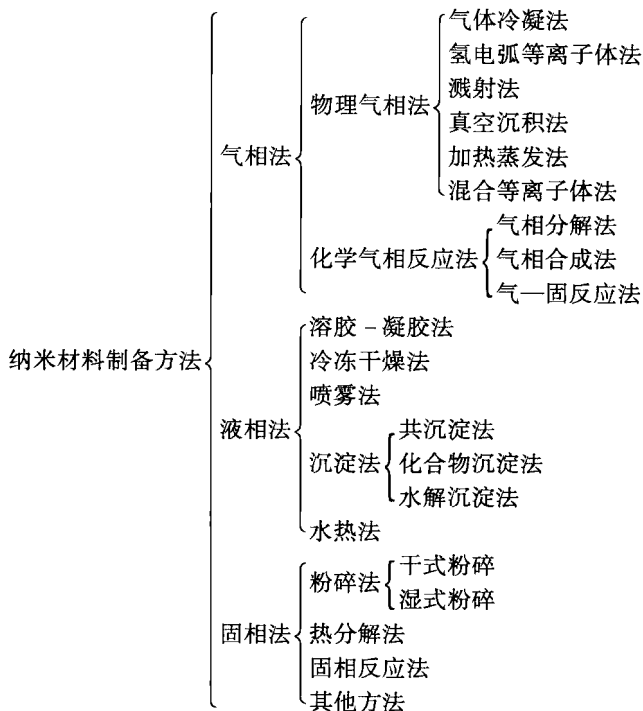


图2-1 纳米材料制备方法的分类

气相法指直接利用气体或者通过各种手段将物质变为气体,使之在气体状态下发生物理或化学反应,最后在冷却过程中凝聚长大形成纳米材料的方法。其特点是表面清洁、粒度粒径分布窄、粒度容易控制、颗粒分散性好。其优势是通过控制可以制备出液相法难以制得的金属碳化物、氮化物、硼化物等非氧化物纳米材料。使用的加热源通常有电阻加热、等离子加热、高频感应

加热、电子束加热、激光加热、电弧加热、微波加热等。应该指出的是,不同的加热方法制备出的纳米材料的量、品种、粒径大小及分布存在一些差别。

液相法是通过各种途径使均相溶液的溶质和溶剂分离,溶质形成一定形状和大小的颗粒,得到所需粉末的前驱体,热解后得到纳米微粒。液相法具有设备简单、原料容易获得、纯度高、均匀性好、化学组成控制准确等优点,主要用于氧化物系纳米粉体的制备。

固相法是纳米粉体由固相原料制得,按其加工的工艺特点可分为机械粉碎法和固相反应法两类。前者主要指高能球磨法,后者又分为燃烧法和热分解法。燃烧法是把金属盐或金属氧化物按配方充分混合、研磨后进行煅烧,发生固相反应后,直接得到纳米陶瓷粉体或再进行研磨得到纳米陶瓷粉体。热分解法则是利用金属化合物的热分解来制备纳米陶瓷材料。

下面分别介绍目前已经或可以工业化生产的纳米材料制备方法。应该指出的是,用于纳米材料工业化生产的技术应该具备的基本条件是:在保证产品品质的前提下,应具有高产率的特点,因此所开发的技术必须是连续和批量生产技术;能量利用率高;所用原材料的价格便宜、容易获取;对环境无污染。

2.2 等离子体法制备纳米材料

2.2.1 等离子体的概念、特性及分类

所谓等离子体就是被激发电离气体,达到一定的电离度($>10^{-4}$),气体处于导电状态,这种状态的电离气体就表现出集体行为,即电离气体中每一带电粒子的运动都会影响到其周围带电粒子,同时也受到其他带电粒子的约束。由于电离气体整体行为表现出电中性,也就是电离气体内正负电荷数相等,称这种气体状态为等离子体态。由于它的独特行为与固态、液态、气态都截然不同,所以称为物质第四态。图2-2所示是水的四种物质状态。总之,等离子体是由大量自由电子和离子及少量未电离的气体分子和原子组成,且在整体上表现为近似于电中性的电离气体。

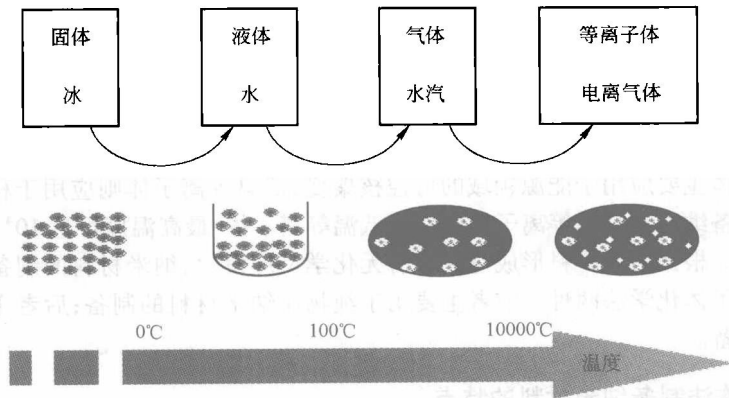


图2-2 水的四种物质状态

等离子体具有德拜(Debye)屏蔽(见图2-3)和准中性(见图2-4)的特性。德拜屏蔽是指在等离子体中引入电场,经过一定时间,等离子体中的电子、离子将移动,屏蔽电场的现象;准中性是指在等离子体内部,正、负电荷数几乎相等的现象。等离子体存在的基本条件有三个:一是空间尺度要求,即等离子体线度远大于德拜长度($\lambda_D \ll L$);二是时间尺度要求,即等离子体碰撞时间、存在时间远大于特征响应时间($\tau \gg \tau_p$);三是集体体要求,即在德拜球中粒子数足够多($N_D = n_e(4\pi\lambda_D^3/3) \gg 1$),具有统计意义。