

SYMPOSIUM
PROCEEDINGS OF C-MRS



'96中国材料研讨会

功能材料

Functional Materials

中国材料研究学会

C-MRS

I-2

化学工业出版社

'96 中国材料研讨会论文集

I

功能材料

Functional Materials

2

低维材料

中国材料研究学会 (C-MRS)

化学工业出版社

·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

功能材料=Functional Materials/中
国材料研究学会组织编写. -北京: 化学工业出版社, 19
97.9
('96 中国材料研讨会论文集: 第 1 卷)
ISBN 7-5025-1974-2

I. 功… II. 中… III. 功能材料-研究-文集 IV. TB39-
53

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (97) 第 12878 号

功能材料

中国材料研究学会 (C-MSR)

责任编辑: 夏叶清 徐蔓

封面设计: 于 兵

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

新华书店北京发行所经销

中国文联印刷厂印刷装订

*

开本 787 × 1092 毫米 1/32 印张 31 字数 771 千字

1997 年 9 月第 1 版 1997 年 9 月北京第 1 次印刷

印数: 1—600

ISBN 7-5025-1974-2 /TQ · 987

定 价: 240.00 元

版权所有 盗印必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 请与本社发行部调换

前 言

本书是中国材料研究学会（C-MRS）组织编写的《'96 中国材料研讨会会议论文集》之一。“中国材料研讨会”是中国材料研究学会组织的最重要的学术年会，一般每逢双年举行大型、跨学科的一系列会议，规模为 1 千人左右。“'96 中国材料研讨会”于 1996 年 11 月 17 日至 21 日在北京召开。参加会议的有来自高等院校、科研院所、工矿企业及有关领导机关的材料科学家、工程师、企业家及研究生共 1000 余人。研讨会期间还成功地举办了“第一届中韩双边新材料研讨会”及“材料微观分析和特殊条件下的力学测试新技术讲座”。会议共收到论文 1300 余篇，有 11 位国内外著名科学家和部门领导在大会上作了综合报告，其余论文分 24 个分会进行宣讲和墙报展示交流。24 个分会名称为：

1. 半导体材料与外延膜（中韩双边）
2. 磁性材料（中韩双边）
3. 材料的表面与界面（中韩双边）
4. 光学与光电子材料
5. 人工晶体
6. 超导材料
7. 智能材料及结构（与中国航空学会新材料专业委员会联办）
8. 纳米材料
9. 金刚石膜及相关材料
10. 生物材料（医用）
11. 天然生物材料与仿生材料
12. 功能性有机高分子材料
13. 高聚物基及金属基复合材料
14. 新型陶瓷及陶瓷基复合材料
15. 新型建材
16. 核材料
17. 材料疲劳与断裂
18. 材料腐蚀与防护
19. 环境材料
20. 材料设计
21. 材料制备与加工新技术
22. 材料与体育
23. 材料艺术与考古
24. 材料科学前沿

本次大会的论文涉及面广，内容新颖，学术水平高，反映了我国（及韩国）在新材料研究与工程应用方面的最新成果。所有论文均按照规定的评审程序和正式的出版要求进行审查和统一排版。最终收集在本论文集集中的论文共 1073 篇，分三卷，七个分册。

第一卷为新型功能材料（含三个分册），第二卷为材料设计与加工（含两个分册）；第三卷为生物及环境材料（含两个分册）。本三卷论文集为 1995 年出版的《'94 秋季中国材料研讨会会议论文集》四卷（十个分册）之继续。

本书对从事材料开发和研究的科学工作者、工程技术人员、大专院校师生以及有关领导机关的人员均有重要的参考价值。

为了提高本论文集的出版质量，对全书共 1000 篇论文进行了统一排版。作者有几千人，遍布于全国各省市近 200 个单位和韩国的十几个单位。由于与诸多作者联系不便，正式排版后未能请作者本人作最终校对，是为遗憾，请各界同仁鉴谅并予以指正。考虑到材料科学和应用技术的发展日新月异，今后将继续定期召开类似研讨会，并将会议交流论文汇集册，正式出版，祈望材料界有关人士予以大力支持。

'96 中国材料研讨会论文集编辑委员会

顾问 师昌绪 严东生

主任 李恒德

副主任 韩雅芳 李成功 钟家湘 侯静泳

委员 (以姓氏笔划为序)

丁培道	于 翹	王天民	王中光	王占国
王崇愚	王震西	方俊人	孔梅影	石力开
石永康	卢 柯	冯 端	吕反修	刘伯操
朱道本	严东生	李家治	李最雄	沈荣熹
沈德忠	吴荫顺	吴维岌	周本濂	周克崧
周邦新	周寿增	周 廉	杨大智	杨 桂
张立德	张国定	张振亚	林彰达	洪友士
欧阳世翕	闻立时	徐恒昌	徐惠彬	袁冠森
俞耀庭	顾秉林	顾觉生	饶 渤	黄尚廉
郭景坤	崔福斋	屠海令	曾汉民	蒋民华
Hyun M. Jang (韩国)	Seung-Ki Joo (韩国)			
Teasuk Jang (韩国)				

统编 侯静泳

目 录

第一部分 纳米材料.....	1
纳米材料研究的现状和发展趋势 张立德.....	2
溶剂热合成技术制备 III-V 族纳米材料及其表征 谢毅 钱逸泰 王文中等.....	7
钛酸钡纳米粉的 Sol-Gel 法制备 舒中俊 曹传宝 朱鹤孙等.....	13
SiCp / Al 纳米复合材料的制备研究 刘哲浩 王爱民 丁炳哲等.....	18
纳米 SiCp 含量对 SiCp/Al MMC 的影响 肖以亮 沈以赴 李亚利等.....	22
采用固相热解法制备纳米碳管 梁 勇 李亚利 于瀛大.....	27
超高压低温烧结纳米非晶 Si ₃ N ₄ 粉 李亚利 梁 勇 郑 丰.....	32
溶胶-沉淀法制备超细 ZnO 顾 达 胡黎明.....	36
用冲击波合成法制备纳米铁酸锌粉体 刘建军 贺红亮 谭 华.....	40
纳米金刚石粉制备方法的改进和解团聚问题的初步试探 徐 康 金增寿.....	44
纳米结构 CoWO ₄ -WO ₃ 复合粉的研制 魏明坤 程军毅 吴伯麟.....	48
碳纳米管制备碳化硅纳米晶须 韩伟强 范守善 李群庆.....	52
纳米级针状 α -Fe ₂ O ₃ 的制备研究 魏 雨 郑学忠 刘晓林 贺会兰.....	56
膺火花脉冲电子束烧蚀特性和纳米晶粒的制备 韩丽君等.....	60
Ni 含量对碳弧法中纳米粒子及纳米管催化作用的影响分析 张海燕 薛新民 何艳阳.....	63
正交设计优化纳米 TiO ₂ 的合成工艺条件 李晓娥 祖 庸.....	67
均匀沉淀法制备纳米 TiO ₂ 的研究 任 莉 祖 庸.....	71
高温高压合成锰镍复合氧化物半导体块状纳米材料 王疆瑛 叶 俐 陶明德等.....	76
化学共沉淀法制备尺寸可控纳米级钛酸盐化合物 汪国忠 张立德.....	79
电镀纳米镍缺陷的正电子研究 吴秋允 孙秀魁.....	82
不同压力和温度处理对 NiFe ₂ O ₄ 纳米固体结构的影响研究 隋郁 许大鹏 郑凡磊.....	87
碳化铝超微粉制备及结构不稳定性研究 卢金山 杨海滨 邹广田.....	92
新型纳米合金 Al _{93.7-x} Fe _{4.3} V _{0.7} Si _{1.7} Mm _x 的微观结构与力学性能 曾梅光 王建强 贾 威.....	96
纳米 Al ₂ O ₃ 烧成陶瓷的显微结构 郑秀华 钟家湘 乔 蕾.....	100
C ₆₀ -Ag 纳米膜的制备及结构和物性分析 侯建国 徐文涛 王衍等.....	104
碘化亚锡纳米颗粒的表面丛聚 杨晓东 叶小燕 张济忠.....	108
直流偏磁场控制的 Fe 基纳米晶软磁条带的巨磁致电阻抗效应 陈 国 杨介信 杨燮龙.....	112
铁纳米微晶的微结构及低温比热的研究 童晓树 金 铎 方克明等.....	117

纳米材料湿度敏感特性研究 徐宝琨 王 兢 刘国范.....	123
纳米 SnO ₂ 的反常电导特性研究 熊小敏 郑广平 张进修.....	126
氧化物涂层粒径控制及复合材料光学特性 徐明霞 刘 岩 徐廷献.....	130
稀土纳米材料的荧光特性 李 强 高 濂 严东生.....	134
超细吸收剂颗粒的聚集状态对其电磁波吸收和散射性能的影响 葛副鼎 朱静 陈利民..	138
取向碳纳米管的制备及其喇曼光谱的研究 李文治 解深思 张 昊.....	142
Fe-Ni 纳米晶粉芯磁谱研究 陈允鸿 范跃明 陆怀先.....	146
纳米二氧化钛(Q-TiO ₂)的表面化学及 EPR 特性研究 李新勇 吴 鸣 孙奉玉.....	150
ZnFe ₂ O ₄ 纳米晶光伏电池光电化学性质的研究 李新勇 王复东 吴 鸣.....	155
铁酸锌尖晶石纳米晶体的合成及晶粒长大动力学 李新勇 吴 鸣 王复东.....	159
多孔 Al ₂ O ₃ /纳米 Cr ₂ O ₃ 复合体的光吸收带峰位的可调性 牟季美 蔡维理 张立德.....	164
纳米 NiO 与多孔 Al ₂ O ₃ 组装体系的光吸收特征 蔡维理 牟季美 张 岚.....	167
Al ₂ O ₃ 纳米结构材料的超声研究 胡建恺 郑军璇 蔡树芝.....	172
纳米晶 Fe-B-Si 合金蠕变的研究 孔庆平 肖梦 雷蔡彬.....	176
液体弥散纳米 Ag 颗粒的制备与光吸收 费广涛 张立德.....	179
纳米银/介孔二氧化硅复合体的光学特性 蔡伟平 张立德.....	183
纳米添加氧化铝陶瓷 李广海 张立德.....	187
超细粉润滑剂的开发前景与研究 何峰 张正义 史或芳等.....	191
纳米物质在矿产勘查中的应用 刘应汉 任天祥 汪明启.....	194
四种纳米金属在乙炔聚合中的作用 张志琨 殷晓东.....	199
纳米 Al ₂ O ₃ 、亚微米 TiC 陶瓷刀具材料研究 李云凯 钟家湘.....	204
纳米 Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ (3Y)复相陶瓷的微波烧结 李云凯 钟家湘 张劲松.....	207
纳米级氧化物粉剂制备中试放大研究 卫志贤 李晓娥 祖庸等.....	210
喷雾热解合成多组分复合粒子形态与组分偏析控制 赵新宇 黄粤 李春忠等.....	215
喷雾热解过程中颗粒形貌的控制 I 模型研究 古宏晨 周晓东 胡黎明.....	220
团簇的结构和振动谱研究 田德诚 夏海波 石 兢 胡安明.....	225
机械球磨法研究 Cu-Ti-Fe-Nb 系的非晶形成和晶化机制 姜太平 刘浩哲 王爱民等...	231
CoxFe _{3-x} O ₄ 液相外延过程及机理研究 魏 群 郁凤军 胡黎明.....	235
新型纳米多孔材料气凝胶的研究 王 珏 沈 军 翁志农.....	239
Fe _{73.5} Cu ₁ Nb ₃ Si _{13.5} B ₉ 非晶合金在强电场中纳米晶化的研究 马常祥 赖祖涵 涂长军.....	243
高纯 AlN 及复合 Al-AlN 纳米粉末的制备及热处理 李红东 杨海滨 邹广田.....	247
纳米氧化铁粉体的合成及其性质的研究 霍丽华 刘尔生 徐浩等.....	250
NiO-Fe ₂ O ₃ 复合氧化物气敏材料研究 杨晓娟等.....	255
溶胶-凝胶法制备纳米 TiO ₂ 过程中的凝胶干燥工艺研究 张秀成 李晓娥 陈立宇.....	258
固相配位化学反应法合成 ZnO 纳米粉体 王疆英 贾殿增 陶明德.....	261
不互溶 Pb-Al 二元系中纳米复合结构的机械合金化合成及电镜分析 朱 敏 李伯林	

李 隆 等.....	264
纳米 AlNp/Al 复合材料的结构和显微硬度研究 孙向成 杨明川 宋小平等	268
非晶态和晶态两种氧化铝粉的相变与红外光谱 古堂生 林光明.....	272
铬酸锶镧超细粉末的合成 卢旭晨 季会明 徐廷献 贾 静	277
纳米陶瓷的高频介电性能研究 崔作林 郝春成 杜芳林	280
纳米 SiC、Si ₃ N ₄ 、Si/C/N 微粉的气相合成方法 盘毅 谢凯 安立华	285
掺杂纳米硅薄膜的研制 王子欧 刘 明 何宇亮.....	289
第二部分 金刚石膜及相关材料.....	292
金刚石薄膜在 Si ₃ N ₄ 陶瓷衬底上的生长特征 周灵平 靳九成 李绍禄等.....	293
制备大面积金刚石膜之 EACVD 装置的设计 范 鹏 冉均国 郑昌琼等.....	297
EACVD 法制备金刚石膜时热丝温度随工艺参数的变化规律 范 鹏 冉均国 郑昌琼	301
金刚石薄膜 X 射线窗口的研究 袁志聪 冉均国 郑昌琼等.....	304
金刚石薄膜葡萄糖传感器的研究 刘 燕 冉均国 郑昌琼等.....	308
微波等离子体合成金刚石薄膜成核的研究——成核工艺条件对成核的影响——刘 燕 冉均国 郑昌琼等.....	313
金刚石膜异质外延在硅衬底上外延组态的研究 高巧君 尤力平 彭晓芙等.....	318
CVD 法生长金刚石膜直热丝结构的研究 彭晓芙 林增栋 高巧君.....	322
非晶金刚石薄膜的制备及其性能研究 赵建平 王 曦 陈智颖.....	326
渗铬对钢上生长金刚石膜的影响 龙冲生 李卫军 邹从沛.....	330
CVD 金刚石涂层与硬质合金合衬底间附着力的研究 张志明 何贤昶 沈荷生等...	334
硬质合金刀具上金刚石涂层刀具的抛光研究 沈荷生 张志明 何贤昶等.....	337
用拉伸法测量硬质合金刀具上金刚石薄膜的附着力 何贤昶 沈荷生 张志明等.....	340
金刚石膜探测 α 粒子的初步结果 孙亦宁 李敬起 郭晚士等.....	344
超薄金刚石膜的生长 石成儒 郝天亮等.....	348
在沉积过程中离子轰击对金刚石膜取向的影响 张文军 姜 辛.....	352
VCAD 法沉积 DLC 膜的研究与应用 (1) — DLC 膜制备、性能与结构研究 袁镇 海 谢致薇 郑健红等	356
VCAD 法沉积 DLC 膜的研究与应用 (2) — DLC 膜在扬声器振动膜上的应用研究 谢致薇 郑健红 袁镇海等.....	361
人造金刚石生长中的反应势垒研究 王季陶 黄忠强 张 卫等.....	365
电子回旋共振微波等离子体法合成金刚石 任育峰 江莹冰 张红霞等.....	370
氢分子注入人造金刚石及其光学性质的研究 马忠权 郑毓峰.....	374
动物试验用金刚石膜钛棒 唐才先 杜素梅等.....	379

金刚石厚膜激光热电转换器件及应用 罗廷礼 石尔岩 王少岩等.....	383
DC Plasma Jet 大面积金刚石厚膜沉积研究 钟国仿 王 亮 唐伟忠等.....	387
廉价制备大面积金刚石膜的高功率直流等离子体喷射设备的研制 藏建民 潘存海 唐才先等.....	392
稀土金属及混合稀土金属抛光金刚石膜技术 付一良 吕反修 杨 让等.....	396
促进金刚石薄膜形核的超声预处理研究 王四根 唐伟忠 吕反修等.....	400
金刚石薄膜刀具的研制 王 光 余京陵 王万青.....	404
热压气相生长金刚石薄膜的动力学模型 杨国伟 廖 静	406
Fabrication and Characterization of Polycrystalline Diamond Thin Film Coated Silicon Field Emitter Arrays Chia-Fa Chen etal	
使用金刚石膜的 SOD 抗辐射材料的研制 金曾孙 顾长志.....	415
金刚石膜内晶粒尺寸和取向对其热导率的影响 顾长志 金曾孙 吕宪义等.....	419
在硬质合金上用巴基管作孕育剂沉积金刚石膜的研究 曾效舒 刘玉东 高志栋等...	423
用磁控溅射方法合成 C_3N_4 陈守元 姚淑德.....	428
C-N 多晶的离子束合成及分析 姚淑德 陈守元 马 军等.....	431
离子注入法制备 $\beta-C_3N_4$ 的研究 顾有松 潘礼庆 赵敏学等.....	435
碳氮薄膜的真空磁过滤弧沉积及其光学性能 陈智颖 俞跃辉 赵建平.....	440
热丝辅助射频溅射法制备 CN_x 薄膜 彭 军 张 平 贺德行等.....	444
晶态 C_3N_4 薄膜的合成与结构分析 王恩哥 陈 岩 郭丽萍等.....	447
不同衬底材料对立氮化硼薄膜生长的影响 陈光华 郭永平 马锡英等.....	448
立方氮化硼薄膜的制备及生长机理研究 马锡英 杨今漫 郭永平等.....	452
离子束增强沉积立方氮化硼薄膜的研究 况园珠 黄小刚 尤大伟等.....	455
磁控溅射制备 c-BN 薄膜 赵永年 王 波 陶艳春等.....	459
磁控弧光放电增强等离子体—活化反应离子镀膜方法制备立方氮化硼薄膜研究 赵永 年 何志 陶艳春等.....	461
SiC 埋层的制备与结构特征 严 辉 黄世平 郭伟民等.....	464
SiC 埋层中元素化学性质的研究 严 辉 黄世平 郭伟民等.....	468
氮、硼掺杂富勒烯 ESR 研究 陈光华 张兴旺 谢二庆.....	472
用 IBAD 制备的 Si_3N_4 薄膜结构与机械性能 陶 毅 张济忠 王 宇等.....	476
Si_3N_4/SiO_2 薄膜驻极体电荷动态特性研究 黄志强 徐 改 沙临庄等.....	481

第一部分 纳米材料

主编：张立德 卢 柯

本部分共有文章70篇。包含的内容主要有：纳米材料的制备方法，纳米粉团的团聚、分散、吸附与脱附，纳米材料的结构与表征，纳米材料的光特性、电特性、磁特性、敏感特性、催化特性，高性能纳米陶瓷及纳米涂层材料，功能纳米复合材料及其应用，纳米晶复合第四代稀土永磁合金的实验研究等。

纳米材料研究的现状和发展趋势

张立德

中国科学院固体物理研究所 合肥230031

摘要 本文详细阐述了纳米材料研究的现状和发展趋势,讨论了纳米材料不同研究阶段的内涵、特点和取得的成果;分析了纳米材料发展的几个热点领域,对纳米材料发展的趋势进行了展望。

1996年,有关纳米材料科学的国际会议和洲际会议召开了20多次,其中比较大的国际会议有5次,它们分别是国际第三届纳米材料学术会议(1996年7月,夏威夷),国际第四届纳米科技会议(1996年9月,北京),国际纳米材料学术会议(1996年5月,罗马),欧洲纳米材料会议(1996年10月,柏林),国际纳米科技会议(1996年10月,慕尼黑)。有关纳米材料科技的学术论文,每年以20%的速度增加,仅就国际上几种著名的学术刊物(影响因子超过3.0)上发表的有关纳米材料的重要学术论文几乎每期都有相当数量,有关纳米材料的专利,1996年比90年代初期增加近两倍。纳米材料研究发展速度之快,对各个领域影响之深,出乎人们意料之外。特别是纳米材料的应用研究已影响到许多领域,逐渐渗透到传统工业和高科技企业。美国自1994年11月到1995年11月连续召开两次大型的纳米材料商业化会议,由政府牵头,由科学家、企业家和商业家参加,共同商讨纳米材料的应用和开发。欧洲共同体科学基金会资助欧洲纳米材料应用会议每年一次。日本纳米材料的应用研究已渗透到各个领域,并有纳米材料的商品出售。面对这种形势,如何在“八五”研究的基础上布署“九五”纳米材料的研究是关系到我国纳米材料研究能不能在国际上占有一席之地,能不能对我国高科技企业及国民经济产生重要影响的大问题,我们必须重新思考纳米材料研究的布局,把握好研究方向,明确基础研究和应用研究的目标。为了解决好这一问题,必须对国际纳米材料研究的态势、特点、动向和发展趋势作认真的分析。

纳米材料研究的现状、特点和发展趋势

一、纳米材料研究的三个阶段

自70年代纳米颗粒材料问世以来,80年代中期在实验室合成了纳米块体材料,至今已有20多年的历史,但真正成为材料科学和凝聚态物理研究的前沿热点是在80年代中期以后。从研究的内涵和特点大致可划分为三个阶段。第一阶段(90年以前)主要是在实验室探索用各种手段制备各种材料的纳米颗粒粉体,合成块体(包括薄膜),研究评估表征的方法,探索纳米材料不同于常规材料的特殊性能。对纳米颗粒和纳米块体材料结构的研究在80年代末期一度形成热潮。研究的对象一般局限在单一材料和单相材料,国际上通常把这类纳米材料称纳米晶或纳米相(nanocrystalline or nanophase)材料。第二阶段(1994年前)人们关注的热点是如何利用纳米材料已挖掘出来的奇特物理、化学和力学性能,设计纳米复合材料,通常采用纳米微粒与纳米微粒复合(0-0复合),纳米微粒与常规块体复合(0-3复合)

及发展复合纳米薄膜(0-2复合),国际上通常把这类材料称为纳米复合材料。这一阶段纳米复合材料的合成及物性的探索一度成为纳米材料研究的主导方向。第三阶段(从94年到现在)纳米组装体系、人工组装合成的纳米结构的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的热点。国际上,把这类材料称作为纳米组装材料体系(nanostructured assembling system)或者称为纳米尺度的图案材料(patterningmater on the nanometre scale)。它的基本内涵是以纳米颗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,其中包括纳米阵列体系、介孔组装体系、薄膜嵌镶体系。纳米颗粒、丝、管可以是有序或无序地排列。如果说第一阶段和第二阶段的研究在某种程度上带有一定的随机性,那么这一阶段研究的特点更强调按人们的意愿设计、组装、创造新的体系,更有目的地使该体系具有人们所希望的特性。著名诺贝尔奖金获得者,美国物理学家费曼曾预言“如果有一天人们能按照自己的意愿排列原子和分子...,那将创造什么样的奇迹”。就像目前用STM操纵原子一样,人工地把纳米微粒整齐排列就是实现费曼预言,创造新奇迹的起点。美国加利福尼亚大学洛伦兹伯克力国家实验室的科学家在Nature上发表论文,指出纳米尺度的图案材料是现代材料化学和物理学的重要前沿课题。可见,纳米结构的组装体系很可能成为纳米材料研究的前沿主导方向。

二、 纳米材料研究的特点

1. 纳米材料研究的内涵不断扩大

第一阶段主要集中在纳米颗粒(纳米晶、纳米相、纳米非晶等)以及由它们组成的薄膜与块体,到第三阶段纳米材料研究对象又涉及到纳米丝、纳米管、微孔和介孔材料(包括凝胶和气凝胶),例如气凝胶孔隙率高于90%,孔径大小为纳米级,这就导致孔隙间的材料实际上是纳米尺度的微粒或丝,这种纳米结构为嵌镶、组装纳米微粒提供一个三维空间。纳米管的出现,丰富了纳米材料研究的内涵,为合成组装纳米材料提供了新的机遇。

2. 纳米材料的概念不断拓宽

1994年以前,纳米结构材料仅仅包括纳米微粒及其形成的纳米块体、纳米薄膜,现在纳米结构的材料的含意还包括纳米组装体系,该体系除了包含纳米微粒实体的组元,还包括支撑它们的具有纳米尺度的空间的基体,因此,纳米结构材料内涵变得丰富多彩。

3. 基础研究和应用研究出现并行发展的新局面, 纳米材料的应用成为人们关注的热点

经过第一阶段和第二阶段的研究,人们已经发现纳米材料所具备的不同于常规材料的新特性,对传统工业和常规产品会产生重要的影响。日本、美国和西欧都相继把实验室的成果转化为规模生产,据不完全统计,国际上已有20多个纳米材料公司经营粉体生产线,其中陶瓷纳米粉体对常规陶瓷和高技术陶瓷的改性、纳米功能涂层材料的制备技术和涂层工艺、纳米添加功能油漆涂料的研究、纳米添加塑料改性以及纳米材料在环保、能源、医药等领域的应用,磨料、釉料以及纸张和纤维填料的纳米化研究也相继展开。纳米材料及其相应的产品从1994年开始已陆续进入市场,所创造的经济效益以20%速度增长。

三、 纳米材料的发展趋势

1. 在纳米材料制备科学和技术研究方面一个重要的趋势是加强控制工程的研究,这包括颗粒尺寸、形状、表面、微结构的控制。由于纳米颗粒的小尺寸效应、表面效应和量子尺寸效应都同时在起作用,它们对材料某一种性能的贡献大小、强弱往往很难区分,是有利的作用,还是不利的作用更难以判断,这不但给某一现象的解释带来困难,同时也给设

设计新型纳米结构材料带来很大的困难。如何控制这些效应对纳米材料性能的影响, 如何控制一种效应的影响而突出另一种效应的影响, 这都是控制工程研究急待解决的问题。国际上近一两年来, 纳米材料控制工程的研究主要有以下几个方面: 一是纳米颗粒的表面改性, 通过纳米微粒的表面包敷异性物质和表面的修饰可以改变表面带电状态、表面结构和粗糙度; 二是通过纳米微粒在多孔基体中的分布状态(连续分布还是孤立分布)来控制量子尺寸效应和渗流效应; 三是通过设计纳米丝、管等的阵列体系(包括有序阵列和无序阵列)来获得所需要的特性。

2. 近年来引人注目的几个新动向

(1) 纳米组装体系蓝绿光的研究出现新的苗头

日本Nippon钢铁公司用电化学阳极腐蚀方法获得6H多孔碳化硅, 发现了蓝绿光发光强度比6H碳化硅晶体高100倍; 多孔硅在制备过程中经紫外辐照或氧化也发蓝绿光; 含有Dy和Al的SiO₂气凝胶在390nm波长光激发下发射极强的蓝绿光, 比多孔Si的最强红光还高出1倍多, 250nm波长光激发发出极强的蓝光。

(2) 巨电导的发现

美国霍布津斯大学陈等人(Chen et al)在SiO₂-Au的颗粒膜上观察到极强的高电导现象, 当金颗粒的体积百分比达到某临界值时, 电导增加了十四个数量级; 纳米氧化镁 钼薄膜经氢离子注入后, 电导增加8个数量级。

(3) 颗粒膜巨磁电阻尚有潜力

1992年, 纳米颗粒膜巨磁电阻发现以来, 一直引起人们的关注, 美国布朗大学肖等人(Xiao et al)最近在4K的温度下, 几个特斯拉的磁场, R/R 上升到50%, 目前这一领域研究追求的目标是提高工作温度, 降低磁场。如果在室温和零点几特斯拉磁场下, 颗粒膜巨磁阻能达到10%, 那么就将接近适用的使用目标。目前国际上科学家们正在这一领域努力。

(4) 纳米组装体系设计和制备有新进展

美国加利福尼亚大学化学工程系成功地把纳米Au颗粒组装到DNA的分子上形成纳米晶分子组装体系; 加拿大科学家成功地在新鲜的云母解理面上合成了薄的有序介孔SiO₂膜; 美国利用自组装技术将几百支单壁纳米碳管组成晶体索“Ropes”, 这种索具有金属特性, 室温下电阻率小于 $10^{-4} \Omega/\text{cm}$; 一个值得记忆的工作是纳米三碘化铋组装到尼龙(nylon-11), 在X射线照射下具有强的光电导性能, 利用这种性能为发展数字射线照相奠定了基础。

纳米材料几个热点领域的新进展

一、纳米组装体系的设计和研制

目前的研究对象主要集中在纳米阵列体系; 纳米嵌镶体系; 介孔与纳米颗粒复合体系和纳米颗粒膜。目的是根据需要设计新的材料体系, 探索或改善材料的性能, 目标是为纳米的器件的制作进行前期准备, 如高亮度固体电子显示屏, 纳米晶二极管、真空紫外到近红外特别是蓝、绿、红光控制的光致发光和电子发光管等都可以用纳米晶作为主要的材料, 国际上把这种材料称为“量子”纳米晶(Quantum nanocrystal), 目前在实验室中已设计出的纳米器件有Si-SiO₂的发光二极管, Si掺Ni的纳米颗粒发光二极管, 用不同纳米尺度的CdSe做成红、绿、蓝光可调谐的二极管等。介孔与纳米组装体系和颗粒膜也是当前纳米组装体系重要研究对象, 主要设计思想是利用小颗粒的量子尺寸效应和渗流效应, 根据需要对材料整体性能进行剪裁、调整和控制达到常规材料不具备的奇特性质, 这方面的研究将

成为世纪之交乃至下一个世纪引人注目的前沿领域。纳米阵列体系的研究目前主要集中在金属纳米颗粒或半导体纳米颗粒在一个绝缘的衬底上整齐排列的二维体系。研究的目的是：电的开关效应，光的开关效应以及光学非线性效应和光致发光、电致发光特性。研究此种体系的关键是试样的获得。纳米尺度的刻蚀技术已广泛地用于制备纳米阵列体系。纳米颗粒膜主要是研究体系的电学特性和磁特性。美国Johns-Hopkins University的Chien等在SiO₂金属颗粒膜中控制金属纳米颗粒尺寸和金属纳米颗粒所占的体积百分比，研究体系的电导变化，当金属小颗粒的体积百分比达到某临界值时，电导增加了十四个数量级。颗粒膜的磁学性质，主要是研究它的巨磁阻(GMR)效应。目前，这种颗粒膜的GMR效应的研究主要在Co(Ni, Fe) / Ag (Cr) 等体系上进行。虽然这种体系的GMR效应还不如多层膜系统，但是，由于制备工艺相对简单，仍有诱人的前景。

纳米颗粒与介孔固体组装体系，近年来出现了新的研究热潮。人们设计了多种介孔复合体系，不断探索其光、电及敏感活性等重要性质。这种体系一个重要特点是即有纳米小颗粒本身的性质，同时通过纳米颗粒与基体的界面耦合，又会产生一些新的效应。整个体系的特性与基体的孔洞尺寸，比表面以及小颗粒的体积百分比数有密切的关系。可以通过基体的孔洞将小颗粒相互隔离，使整个体系表现为纳米颗粒的特性；也可以通过空隙的连通，利用渗流效应使体系的整体性质表现为三维块体的性质。这样可以根据人们的需要组装多种多样的介孔复合体。目前，这种体系按支撑体的种类可划分为：无机介孔和高分子介孔复合体两大类。小颗粒可以是：金属，半导体，氧化物，氮化物，碳化物。按支撑体的状态也可分为有序介孔和无序介孔复合体。两年来，关于这种体系的研究，Nature 和 Science 等主要杂志已刊登了近百篇论文，已形成了新的热点。

二、高性能纳米结构材料的合成。

对纳米结构的金属和合金重点放在大幅度提高材料的强度和硬度，利用纳米颗粒小尺寸效应所造成的无位错或低位错密度区域使其达到高硬度、高强度。纳米结构铜或钨的块体材料的硬度比常规材料高50倍，屈服强度高12倍；对纳米陶瓷材料，着重提高断裂韧性，降低脆性，纳米结构碳化硅的断裂韧性比常规材料提高100倍，n-ZrO₂+Al₂O₃、n-SiO₂+Al₂O₃的复合材料，断裂韧性比常规材料提高4~5倍，原因是这类纳米陶瓷庞大体积分数的界面提供了高扩散的通道，扩散蠕变大大改善了界面的脆性。

三、纳米添加传统材料改性。

在这一方面出现了很有应用前景的新苗头，高居里点、低电阻的PTC陶瓷材料，添加少量纳米二氧化钛可以降低烧结温度，致密速度快，减少Pb的挥发量，大大改善了PTC陶瓷的性能，尺度为60nm的氧化锌压敏电阻、非线性阈值电压为100V/cm，而4μm的氧化锌，阈值电压为4kV/cm，如果添加少量的纳米材料，可以将阈值电压进行调制，其范围在100V~30kV之间，可以根据需要设计具有不同阈值电压的新型纳米氧化锌压敏电阻，三氧化二铝陶瓷基板材料加入3%~5%的27nm纳米三氧化二铝，热稳定性提高了2~3倍，热导系数提高10%~15%。纳米材料添加到塑料中使其抗老化能力增强，寿命提高。添加到橡胶可以提高介电和耐磨特性。纳米材料添加到其他材料中都可以根据需要，选择适当的材料和添加量达到材料改性的目的，应用前景广阔。

四、纳米涂层材料的设计与合成

这是近1~2年来纳米材料科学国际上研究的热点之一，主要的研究聚焦在功能涂层上，包括传统材料表面的涂层、纤维涂层和颗粒涂层，在这一方面美国进展很快，80nm的二氧

化锡及40nm的二氧化钛、20nm的三氧化二铬与树脂复合可以作为静电屏蔽的涂层，80nm的BaTiO₃可以作为高介电绝缘涂层，40nm的Fe₃O₄可以作为磁性涂层，80nm的Y₂O₃可以作为红外屏蔽涂层，反射热的效率很高，用于红外窗口材料。近年来人们根据纳米颗粒的特性又设计了紫外反射涂层，各种屏蔽的红外吸收涂层、红外涂层及红外微波隐身涂层，在这个方面的研究逐有上升的趋势，目前除了设计所需要的涂层性能外，主要的研究集中在喷涂的方法，大部分研究尚停留在实验室阶段，日本和美国在静电屏蔽涂层、绝缘涂层工艺上有所突破，正在进入工业化生产的阶段。

五、纳米颗粒表面修饰和包覆的研究

这种研究主要是针对纳米合成防止颗粒长大和解决团聚问题进行的，有明确的应用背景。美国已成功地在ZrO₂纳米颗粒表面包覆了Al₂O₃，在纳米Al₂O₃表面包覆了ZrO₂，SiO₂表面的有机包覆，TiO₂表面的有机和无机包覆都已在实验室完成。包覆的小颗粒不但消除了颗粒表面的带电效应，防止团聚，同时，形成了一个势垒，使它们在合成烧结过程中(指无机包覆)颗粒不易长大。有机包覆使无机小颗粒能与有机物和有机试剂达到浸润状态。这为无机颗粒掺入高分子塑料中奠定了良好的基础。这些基础研究工作，推动了纳米复合材料的发展。美国在实验室中已成功的把纳米氧化物表面包覆有机物的小颗粒添加到塑料中，提高了材料的强度和熔点。同时防水能力增强，光透射率有所改善。若添加高介电纳米颗粒，还可增强系统的绝缘性。在封装材料上有很好的应用前景。

溶剂热合成技术制备III-V族纳米材料及其表征

谢毅^{a,b} 钱逸泰^{a,b} 王文中^b 张庶元^a 张裕恒^a

^a 中国科学技术大学结构分析开放实验室 合肥 230026

^b 中国科学技术大学应用化学系 合肥 230026

摘要 建立了溶剂热合成技术,分别在聚醚和苯的体系中,利用IIIA族卤化物和碱金属的VA化合物在溶剂的近临界状态下实现直接反应制得10nmInP和30nmGaN。通过UV-Vis和PL光谱的分析研究了纳米InP从团簇到纳米晶的形成过程。XRD和HRTEM研究表明所制得的纳米GaN除了大部分的六方相外,还含有少量原来在 3.7×10^{10} Pa才存在的岩盐型GaN。

引言

纳米半导体随粒径减小到一定程度显示出量子尺寸效应。例如掺Mn的3.5~7.5nm的ZnS,其光致发光激发光谱蓝移1.02eV,发光量子效率高达18%,且发光衰变比块材ZnS:Mn²⁺快五个数量级,这显然与普通ZnS不同^[1]。

GaN等III-V族化合物是重要的可见光(红、绿、蓝、RGB)半导体发光材料,理论计算表明,III-V族纳米半导体材料的量子尺寸效应比II-VI族化合物更显著^[2]。但III-V族纳米半导体材料由于其制备上存在着许多困难,因而至今研究较少。

传统的固相法通过反应: $Al_2O_3 + 2BH_3 \longrightarrow 2AB + 3H_2O$ (A=In,Ga,B=N,P)来制备III-V族化合物^[3]。但由于制备温度高达800℃,无法制得纳米晶体材料。近年来,利用已含有In-P或Ga-N键的金属有机化合物在较低温度下热解制得III-V族化合物,需要在较高温度下退火以改善产物的结晶度^[4,5]。

本文建立了在有机溶剂体系中实现IIIA族卤化物和碱金属的VA化合物的直接化学反应用以制备III-V族化合物纳米材料,分别在聚醚和苯的体系中制得10nmInP^[6]和30nmGaN^[7]。

实验方法

(1) InP的制备 溶解于乙二醇二甲醚的InCl₃和Na₃P置于高压釜中,160℃下反应12h。

(2) GaN的制备 溶解于苯的GaCl₃和Li₃N置于高压釜中,于280℃或300℃下反应4h。上述反应完毕的产物使用合适的溶剂洗涤数次后,然后置于真空干燥箱中80℃下干燥数小时。

吸收光谱使用UV-240 Shimadzu UV-Vis吸收光谱仪测量,以空白溶液作参比;光致发光(PL)光谱使用Hitachi 800荧光分光光度仪在室温下测得,最大激发波长为254nm,滤光片的波长为310nm。XRD在室温用D/Max-γA转靶X射线衍射仪上进行;高分辨电子显微分析在JEOL-2010电子显微镜上进行。

结果和讨论

在溶剂热合成法制备纳米InP时,选择合适的配位剂是关键。IIIA族卤化物由于IIIA族金属离子的Lewis酸性一般是以二聚体形式存在,而乙二醇二甲醚能够打开这些卤化物的二聚体结构,形成离子配合物,这有效地抑制了InP颗粒的生长^[8]。实验证明用其它配位剂如1,4-二氧六环作溶剂时,也能得到InP,但其粒径非常大。这是因为1,4-二氧六环只能与InCl₃形成配合物,但不具有打开二聚体结构的能力。作为配位剂的另一个必需条件是不能含有活泼氢,否则配位剂会与Na₃P反应而得不到InP。

我们发现在用溶剂热合成技术制备纳米InP时,InP褐色颗粒在进行反应0.5h后就开始出现,InP产量随着反应时间的延长而逐渐增加,

通过XRD分析产物的物相可知,最初的产物InP中包含着大量的非晶,随着反应时间的增长,非晶成分逐渐减少。在反应10小时后,非晶产物基本上都转化为纳米晶(XRD图如图1)。

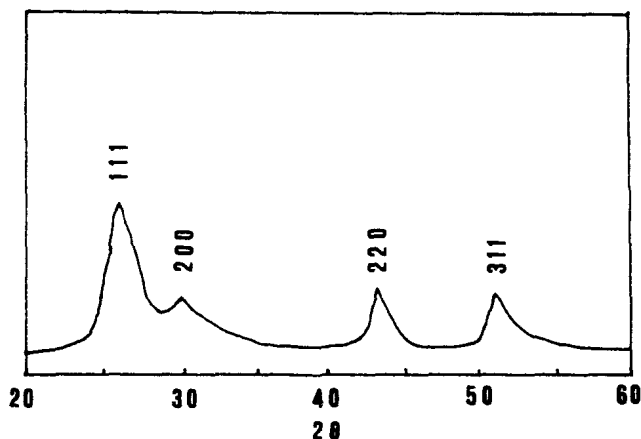


图1. 纳米InP的XRD图谱

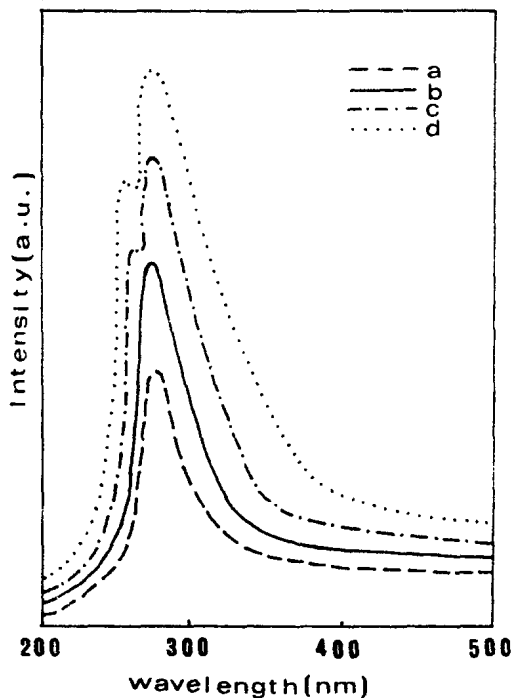


图2 不同热处理时间下溶液的UV-Vis光谱
a-0.5h; b-3h; c-6h; d-12h