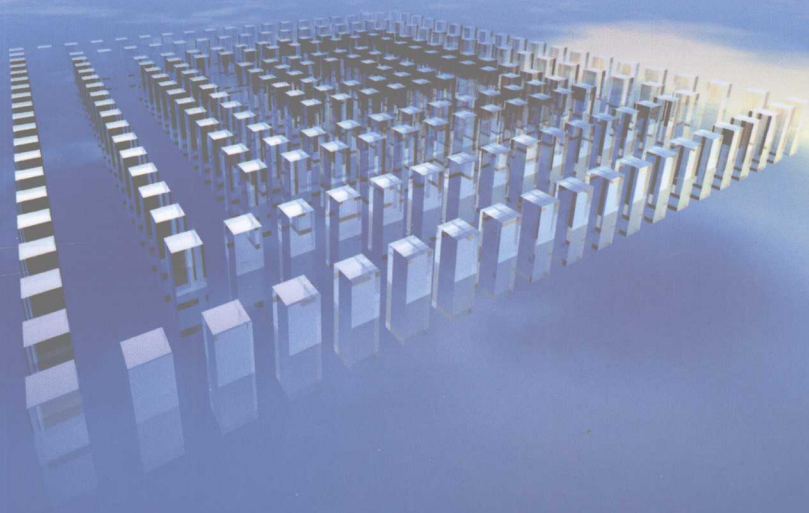


电沉积 纳米晶材料技术

DIANCHENJI NAMIJING CAILIAO JISHU

屠振密 李 宁 编著
胡会利 曹立新



国防工业出版社
National Defense Industry Press

电沉积纳米晶材料技术

屠振密 李 宁 编著
胡会利 曹立新

国防工业出版社

· 北京 ·

内 容 简 介

本书主要包括:电沉积纳米晶概述;电沉积纳米材料的制备方法 & 原理;电沉积单金属纳米晶及其纳米复合镀层的制取方法、特性和应用;电沉积纳米合金及其纳米复合镀层的制取方法、特性和应用;电沉积纳米材料的应用和发展。其重点主要是介绍电沉积技术制备单金属、合金及复合镀层等纳米材料的方法、镀液性能和镀层的微观结构及特性以及应用。

本书可供从事电沉积技术的教学、科研和工程技术人员阅读和使用,也可供大专院校和科研机构的相关专业,如应用化学、电化学工程、腐蚀与防护及金属材料专业的师生和研究人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

电沉积纳米晶材料技术/屠振密等编著. —北京:国防工业出版社,2008.5

ISBN 978-7-118-05552-8

I. 电... II. 屠... III. 纳米材料 IV. TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 003949 号

※

国防工业出版社 出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100044)

北京奥鑫印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 710×960 1/16 印张 18 字数 343 千字

2008 年 5 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—4000 册 定价 36.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)68428422

发行邮购:(010)68414474

发行传真:(010)68411535

发行业务:(010)68472764

前 言

材料科学的发展是正在兴起的新技术革命的重要组成部分,纳米材料具有独特的结构和优异的功能特性,近年来纳米材料技术的应用和发展,大大地促进和提高了它的科技含量及使用性能,特别对目前发展的小型化、轻量化、智能化和环保化的产品有重要意义。

电沉积技术是利用电化学方法对材料表面进行表面处理与表面改性,它的应用及发展已有百余年的历史,并已经得到广泛的应用,如轻工业、机械、电子、电机、造船、石油和航空航天等领域。近几年来纳米材料技术的飞速发展,大大地促进了电沉积技术的发展和應用,这是目前电沉积技术发展的大好机遇。

本书主要汇集了现今国内外电沉积纳米材料的最新科研成果,并搜集和参阅了有关各类参考文献 200 余篇,其内容主要包括电沉积纳米材料的制取方法和原理、纳米材料的特性以及纳米材料的应用和发展。该书共分七章:第一章 纳米材料概述;第二章 电沉积纳米材料的制备原理;第三章 电沉积单金属纳米材料工艺、特性及应用;第四章 电沉积单金属纳米复合镀层工艺、特性及应用;第五章 电沉积纳米合金工艺、特性及应用;第六章 电沉积纳米合金复合材料工艺、特性及应用;第七章 电沉积纳米材料的应用和展望。

编写此书的目的主要是介绍和推广已有的电沉积纳米材料的研究成果和研究方向,并希望本书的出版能够促进我国纳米表面技术及其应用的发展,也为我国采用电沉积法制备新型纳米材料尽微薄之力。

全书由屠振密教授主编,李宁教授统稿;第一章由屠振密、胡会利和李宁编写;第二章由屠振密和胡会利编写;第三章由曹立新编写;第四章由曹立新和屠振密编写;第五章由屠振密编写;第六章由胡会利编写;第七章由屠振密和曹立新编写。

本书在编写过程中参阅和引用了大量的国内外同行的文章、数据和插图;还得到了安茂忠教授的大力支持,也得到了程瑾宁、郑剑、高鹏、于元春、毕四富和刘海萍等的积极帮助,国防工业出版社对本书的出版也给予了大力支持,在此一并表示衷心的感谢。

由于编者水平所限,书中缺点难免,敬请读者批评指正。

目 录

第一章 纳米材料概述.....	1
第一节 纳米材料的概念.....	1
一、纳米尺寸	1
二、纳米技术	1
三、纳米材料与纳米技术的发展	2
第二节 纳米材料的制备.....	3
一、纳米材料的制备方法	3
二、电化学法制备纳米材料	3
三、影响电沉积晶粒尺寸的主要因素	4
第三节 纳米晶材料的特性.....	5
一、力学性能	5
二、光学性能	5
三、电学性能	6
四、磁学特性	6
五、半导体特性	7
六、析氢催化特性	7
七、耐蚀性能	7
第四节 纳米材料的表征方法.....	8
一、电子显微分析术	9
二、扫描探针显微术	11
三、常用成分分析方法	14
四、X射线衍射分析	16
五、纳米材料的粒度分析	17
参考文献	19
第二章 电沉积纳米材料的制备原理	21
第一节 直流电沉积法原理	21
一、在工艺上得到电沉积纳米晶的措施	21
二、直流电沉积纳米晶的原理	21

第二节 脉冲电沉积法原理	22
一、脉冲电沉积的特点	23
二、脉冲电沉积纳米晶的控制步骤	23
三、脉冲电沉积纳米晶注意事项	24
四、脉冲极限电流密度和直流的极限电流密度的关系	24
五、脉冲电沉积纳米晶的优点	25
第三节 复合电沉积法原理	25
一、纳米复合电沉积的特点	25
二、复合电沉积机理	26
第四节 喷射电沉积法原理	26
一、喷射电沉积的特点	26
二、喷射电沉积的应用	26
第五节 超声电沉积法原理	27
一、超声波电沉积纳米晶的特点	27
二、超声波电沉积机理	27
第六节 电刷镀复合电沉积法原理	27
一、电刷镀复合电沉积的特点及机理	27
二、电刷镀纳米复合镀层的特点和应用	28
参考文献	28
第三章 电沉积单金属纳米晶材料工艺、特性及应用	30
第一节 电沉积铜纳米晶材料	30
一、电沉积铜纳米线	30
二、电沉积铜纳米镀层	42
第二节 电沉积锌纳米晶材料	49
一、电沉积锌纳米镀层	49
二、电沉积锌纳米线	54
第三节 电沉积铁纳米晶材料	56
一、电沉积铁纳米晶工艺及特性	56
二、电沉积铁纳米线	56
第四节 电沉积钴纳米晶材料	59
一、电沉积钴纳米膜	59
二、电沉积钴纳米线	60
三、电沉积钴纳米颗粒	62
第五节 电沉积镍纳米晶材料	64
一、电沉积镍纳米镀层	64

二、电沉积镍纳米线	71
三、电沉积镍纳米管	76
四、电沉积纳米镍点阵	77
第六节 电沉积金纳米晶材料	78
一、电沉积金纳米线	78
二、电沉积金纳米微粒	82
第七节 电沉积银纳米晶材料	83
一、电沉积银纳米膜	83
二、电沉积银纳米颗粒	87
第八节 电沉积其他单金属纳米晶材料	90
一、电沉积铂纳米材料	90
二、电沉积铅纳米材料	91
三、电沉积钯纳米材料	92
参考文献	93
第四章 电沉积单金属纳米复合镀层工艺、特性及应用	96
第一节 电沉积单金属纳米复合镀层	96
一、电沉积 Cu 基纳米复合镀层	96
二、电沉积镍基纳米复合镀层	98
三、电沉积 Ag/n-SiO ₂ 纳米复合镀层	107
四、电沉积 Sn/n-TiO ₂ 纳米复合镀层	109
第二节 电刷镀单金属纳米复合材料工艺、特性及应用	110
一、电刷镀纳米 Ni/n-Al ₂ O ₃ 复合镀层	111
二、电刷镀纳米 Ni/n-SiO ₂ 复合镀层	114
三、电刷镀纳米 Ni/n-C 纳米管复合镀层	116
四、电刷镀纳米 Ni/n-ZrO ₂ 复合镀层	119
五、电刷镀纳米 Ni/n-MoS ₂ 复合镀层	121
参考文献	122
第五章 电沉积纳米合金材料工艺、特性及应用	124
第一节 电沉积纳米二元合金	124
一、电沉积纳米锌基二元合金工艺、特性及应用	124
二、电沉积纳米镍基二元合金工艺、特性及应用	135
三、电沉积纳米钴基二元合金工艺、特性及应用	155
四、电沉积纳米铁基二元合金工艺、特性及应用	168
五、电沉积纳米锡基二元合金工艺、特性及应用	175

第二节 电沉积纳米三元合金	183
一、电沉积纳米 Co-Ni-Fe 合金	183
二、电沉积纳米 Ni-Fe-Co 合金	186
三、电沉积纳米 Ni-Fe-Cr 合金	189
四、电沉积纳米 Co-Ni-P 合金	190
五、电沉积纳米 Cu-Ni-P 合金	194
六、电沉积纳米 Ni-Mo-Co 合金	196
第三节 电沉积半导体纳米合金	197
一、电沉积半导体纳米 CdS 合金	197
二、电沉积半导体纳米 Pb-Se 合金	199
三、电沉积半导体纳米 Cd-Se 合金	204
四、电沉积半导体纳米 Ag ₂ Se 合金	208
五、电沉积半导体纳米 Ag ₇ Te ₄ 合金 (从非水溶液中电沉积)	210
六、电沉积半导体纳米 Bi ₂ Te ₃ 合金	213
七、电沉积半导体纳米 Pb-Te 合金	215
八、电沉积半导体纳米 Bi-Sb 合金	216
九、电沉积半导体纳米 Ag-Se-Te 合金	217
十、电沉积半导体纳米 Bi ₂ Te _{3-y} Se _y 合金	218
第四节 电沉积纳米铂铅合金及金属氧化物	220
一、电沉积纳米 Pt-Pd 合金簇	220
二、电沉积纳米 SnO ₂ 薄膜	221
三、电沉积纳米 SnO ₂ 等氧化物	222
四、电沉积纳米 Fe ₂ O ₃ 壁	225
参考文献	230
第六章 电沉积合金纳米复合材料工艺、特性及应用	234
第一节 电沉积镍磷纳米复合镀层	234
一、电沉积 Ni-P/纳米 SiC 复合镀层	234
二、电沉积 Ni-P/纳米 WC 复合镀层	240
三、电沉积 Ni-P/纳米金刚石复合镀层	243
四、电沉积 Ni-P/纳米 Si ₃ N ₄ 复合镀层	246
五、电沉积 Ni-P/纳米 Al ₂ O ₃ 复合镀层	247
六、电沉积 Ni-P/纳米 SiO ₂ 复合镀层	250
第二节 电沉积镍钴纳米复合镀层	253
一、电沉积 Ni-Co/纳米金刚石复合镀层	253

二、电沉积 Ni-Co/纳米 SiC 复合镀层	255
三、电沉积 Ni-Co/纳米 Si ₃ N ₄ 复合镀层	258
第三节 电沉积镍钨纳米复合镀层	261
一、电沉积 Ni-W/纳米 SiC 复合镀层	261
二、电沉积 Ni-W/纳米 ZrO ₂ 复合镀层	263
三、电沉积非晶态 Ni-W-B/纳米 ZrO ₂ 复合镀层	265
四、电沉积 Ni-W/纳米 Si ₃ N ₄ 复合镀层	266
第四节 电沉积镍铁纳米复合镀层	268
第五节 电沉积锌镍纳米复合镀层	270
参考文献	273
第七章 电沉积纳米材料的应用及展望	275
第一节 电沉积纳米材料的应用	275
一、化工方面的应用	277
二、电子工业中的作用	277
三、医药卫生和生物领域中的应用	277
四、环保健康方面的应用	278
五、机械工业方面的应用	278
第二节 纳米材料的发展	279
参考文献	279

第一章 纳米材料概述

第一节 纳米材料的概念

一、纳米尺寸

纳米微粒,通常是指 $1\text{nm} \sim 100\text{nm}$ 范围内的固体微粒,可以是非晶体、微晶聚集体或微单晶(纳米晶是指在纳米范围内的单晶固体微粒),微粒尺寸上的变化和限制将会产生新的物理和化学现象。

纳米材料^[1]微粒正好处于从单个原子到块体材料的过渡区。当纳米材料微粒接近 10nm 或更小时,其形状可为球形、椭球形或多面体形状,从而具有不同的高对称性,通常被称为纳米颗粒;而纳米材料的尺寸在一个或两个方向逐渐增大时,它可能变为一维的棒或线,或者是二维的圆盘或平面,具有对称性,它们分别被称为纳米线、纳米管或纳米薄膜。

纳米薄膜^[2]是指由尺寸在纳米量级的晶粒构成的薄膜,或将纳米晶粒镶嵌于薄膜中构成的复合膜或共沉积形成的复合镀层,或者每层厚度在纳米量级的单层或多层膜,有时也称为纳米晶粒薄膜和纳米多层膜。其性能强烈依赖于晶粒的尺寸、膜的厚度、表面粗糙度以及多层膜的结构。与普通薄膜相比,纳米薄膜具有许多独特的性能,如具有巨电导、巨磁电阻效应、巨霍尔效应、催化效应、光敏效应、高密磁效应等,因而越来越受到人们的重视。

纳米薄膜的应用类型,可分为以下几种:纳米磁性膜、光学膜、气敏膜、润滑膜、耐蚀膜、耐高温膜以及纳米多孔膜等。

二、纳米技术

纳米技术是基础科学的一部分。我们知道化学是研究原子和分子的,它研究物质的尺寸普遍小于 1nm ,而凝聚态物理通常是研究大于 100nm 的原子或分子排列,在以上两个领域之间存在一个断层,这个断层是研究 $1\text{nm} \sim 100\text{nm}$ 之间的粒子,这就是纳米技术研究的范围,也就是研究由 10 个 $\sim 10^6$ 个原子或分子构成的粒子形成的领域。

纳米技术是指在纳米尺度下(1nm~100nm)对物质进行制备、研究和工业化,以及利用纳米尺度物质进行交叉研究和工业化的一门综合性的技术体系。它的本质是一种可以在分子水平上,一个原子、一个原子地来创造具有全新分子形态的结构的手段,使人类能在原子和分子水平上操纵物质;它的目标是通过在原子、分子水平上控制结构来发现这些特性,学会有效的生产和运用相应的工具,合成这些纳米结构,最终直接以原子和分子来构造具有特定功能的产品。

三、纳米材料与纳米技术的发展

早在 19 世纪 60 年代初期,就有人发表文章谈及微小体系的微粒或超微粒的概念。1857 年首先发现纳米晶,1959 年费曼在多次报告中提到的微小体系,这就是纳米尺寸的原子团;1962 年日本人久保(Kubo)等人曾提出微小颗粒费米面附近电子能级量子化,这实际上是最早期纳米微粒的理论探讨。20 世纪 60 年代初期,日本科学家首先在实验室内制备成功纳米颗粒。直到 20 世纪 80 年代初期,作为一种纳米材料把纳米颗粒定义限制为 1nm~100nm 范围,并对一些纳米颗粒的结构、形态和特性进行了比较系统的研究,还在用量子尺寸效应解释超微粒的某些特性方面获得了成功。

在纳米结构材料领域方面重要的发展始于 20 世纪 80 年代。1983 年加拿大 Erb 教授首先发表了“电沉积纳米晶”的文章,1984 年德国 Gieiter 教授等人,首次采用惰性气体凝聚法制备了具备清洁表面的纳米粒子,并提出了纳米材料界面结构模型。1989 年 McMahon 和 Erb 教授在 Microstr. Sci. 杂志上发表了一篇“电沉积镍—磷纳米晶”的论文,1990 年 7 月在美国召开了国际第一届纳米科学技术学术会议,正式把纳米材料作为材料科学的一个新分支公布于世,这标志着纳米材料科学作为一个相对比较独立的学科。1994 年 Erb 和 Abdelmounam MEI - Sherik 在美国申请了专利(U.S.Pat.5352266),在 2002 年“美国电镀工作者和表面精饰协会”(AESF)特成立了“电沉积纳米结构材料分委员会”。此后,纳米材料引起了世界各国材料和物理界的极大兴趣和广泛重视,很快形成了世界性的“纳米热”。

纳米材料的发展,第一阶段 1990 年以前主要是在实验室内探索,可以采用各种手段制备各种材料的纳米颗粒、粉体、合成块体和薄膜,并探索纳米材料不同于常规材料的特殊性能。研究的对象一般局限在单一的纳米晶或纳米相材料。第二阶段 1990 年—1994 年,人们关注的热点是如何挖掘出纳米材料奇特的物理、化学、力学或机械性能,从而设计出具有特殊功能的纳米复合材料。第三阶段从 1994 年直到现在,纳米组装体系,如人工自组装合成的纳米结构材料体系和纳米尺度图案材料,已经受到人们的极大关注。研究的对象涉及到纳米线、纳米管、纳米多层膜、微孔和介孔(孔道直径为 2nm~50nm)材料等。

第二节 纳米材料的制备

一、纳米材料的制备方法

纳米材料的组成一般分为两种类型:一类是由纳米粒子组成的;另一类是在纳米粒子间有较多的孔隙或无序原子或另一种材料。或者纳米粒子镶嵌在另一种基质材料中,就属于第二类称为复合材料,由于纳米材料在光学、电学、催化、敏感等方面具有很多特殊性能,因此得到广泛的应用。

在过去 20 年里,约有 200 多种不同的方法可制取不同形式的纳米结构材料,最基本的可归纳为以下五种类型:

- (1) 气相法,如物理或化学气相沉积、惰性气体凝聚等;
- (2) 液相法,如快速固化、雾化等;
- (3) 固相法,如机械研磨、非晶态初始晶化等;
- (4) 化学法,如溶胶、凝胶法、沉积法等;
- (5) 电化学法,如电沉积法、复合电沉积法、化学镀法等。

二、电化学法制备纳米材料

制备纳米材料的电化学方法有很多种,综合起来有以下几种类型^[3]:

- (1) 按电沉积方法,可分为直流法、交流法、脉冲法和复合电沉积法等;
- (2) 按纳米材料组分,可分为单金属、合金、复合镀层等;
- (3) 按纳米材料成型状态,可分为纳米膜(纳米多层膜、纳米梯度膜)、纳米管、纳米线、纳米块和纳米粉等;
- (4) 按电沉积溶液类型:可分为水溶液、有机溶剂和熔体等;
- (5) 按纳米层特性,可分为高硬度耐磨镀层、高耐蚀镀层、耐高温氧化镀层、电接触功能镀层、减摩润滑镀层、催化功能和磁性能镀层以及半导体(硫化物、氧化物和碲化物等)等;
- (6) 按纳米材料应用类型:可分为功能性、防护性及装饰性等。

电化学法制备纳米晶材料的优点有^[4,5]:

- (1) 电沉积层具有独特的高密度和低孔隙率,结晶组织取决于电沉积参数,通过控制电流、电压、电解液组分和工艺参数,就能精确地控制膜层的厚度、化学组分、晶粒组织、晶粒大小和孔隙率等;
- (2) 适合于制备纯金属纳米晶膜、合金膜及复合材料膜等各种类型膜层;
- (3) 电沉积过程,过电势是主要推动力,容易实现、工艺灵活、易转化;

- (4) 可在常温常压下操作,节约了能源,避免了高温引入的热应力;
- (5) 电沉积易使沉积原子在单晶基质上外延生长,易得到较好的外延生长层;
- (6) 有很好的经济性和较高的生产率,投资低,经济效益好。

三、影响电沉积晶粒尺寸的主要因素

1. 电沉积的过电势

电沉积是一种电化学过程,其研究的重点是“阴极沉积”。为了得到纳米晶,过电势和电流密度是关键。过电势越高,其反应阻力越大,这将有利于新晶核的生成和抑制晶粒的成长。电化学理论研究表明:电结晶反应的成核速率(常用电流 I 表示)与过电势有如下关系:

$$\text{二维成核: } \ln I = A - B/\eta$$

$$\text{三维成核: } \ln I = A - B/\eta^2$$

式中: A, B 为常数; η 为过电势。

另外,电沉积纳米晶材料是由两个步骤控制的:①形成高的晶核数;②控制晶核的成长。以上两个条件可以由控制化学和物理参数来实现,晶核的大小和数目可由过电势(η)来控制。可用 Kelvin 电化学公式来表示:

$$\tau = \frac{2\delta V}{ze_0|\eta|}$$

式中: τ 为临界晶核形成的半径; δ 为表面能量; V 为晶体中原子体积; z 为元电荷数; e_0 为元电荷; η 为过电势。

由 Kelvin 公式可看出,当具有高的过电势时,就可形成小的晶核,有利于形成纳米晶。

2. 添加剂

有许多不饱和有机化合物和含有容易被还原元素(如含 S, Se 等)的有机物以及有些表面活性剂都容易在阴极上被还原,这样就抑制了金属离子在阴极上的还原,于是提高了金属电沉积反应的过电势,使晶粒尺寸减小,这类添加剂常称为晶粒细化剂,如在镀镍溶液中常加入糖精、香豆素和硫脲等。

3. 配位剂

配位剂可以和金属离子形成稳定的配合物,使金属离子在阴极上电沉积困难,从而提高了在阴极上电沉积反应的过电势,有利于电沉积层晶粒的细化,常用的配合剂有柠檬酸盐、酒石酸盐、焦磷酸盐、氰化物及 EDTA 等。

4. 电沉积时形成合金

与单金属相比,合金更容易形成较细的晶粒,因为与另一金属离子共沉积形成合金时,有可能提高阴极过电势,减少吸附原子的表面扩散,致使合金晶粒细化。

5. 复合电沉积

镀液中加入第二相纳米微粒时,当纳米微粒与基质金属共沉积过程中,微粒作为基质形核核心,有利于加速微粒的沉积,增加晶粒形核速率和数目,并作为抑制相阻止基质镀层晶粒长大,促使复合镀层晶粒细化,可在电流密度较小时就得到纳米晶。

6. 脉冲电沉积

采用脉冲技术有利于电沉积法制取纳米晶。

7. 镀液组分和工艺条件

镀液的组分和浓度以及温度、pH 值、液流喷射和搅拌速度、电流密度等都会影响电沉积晶粒的大小。

第三节 纳米晶材料的特性

当超微米粒子尺寸不断减小,在一定条件下,会引起材料宏观物理、化学、力学等性质上的变化,通常称为小尺寸效应。另外,由于纳米微粒尺寸小,表面能高,这一现象称为纳米微粒的表面效应。表面效应是指纳米粒子的表面原子数与总原子数之比,会随着纳米粒子尺寸的减小而大幅度的增加,于是粒子的表面能和表面张力也随着增加,从而引起纳米粒子的性质变化,其性能比传统材料有明显的改善和提高,尤其是具有超硬度、超模量效应等的特殊性。

一、力学性能

目前对力学性能研究较多的是纳米材料的硬度、韧性和耐磨性等。如纳米 Ni-W 合金的硬度可高达 700HV, 并有良好的韧性,弯曲 180°不脆裂^[6-8]。

(1) 硬度:材料的硬度对于材料系统的粒度和成分有比较强烈的依赖性,另一影响因素是组分材料的相对含量,如图 1-1^[9]所示。

(2) 韧性:膜层结构对材料的韧性影响较大,膜层材料的组分含量是主要的影响因素。多层膜也可以提高材料的韧性,能明显改善和提高其性能。

(3) 耐磨性:纳米膜材料的耐磨性比通常的材料要高,这与晶粒的大小、晶体结构、晶粒界面以及纳米多层膜邻层界面上的位错、滑移障碍比传统材料大得多。因此,滑移阻力比传统材料大。

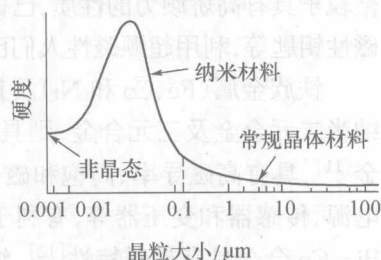


图 1-1 晶粒尺寸变化
对硬度的影响

二、光学性能

纳米超微粒膜具有特殊的紫外—可见光吸收光谱。当黄金(Au)被细分到小于

光波之长的尺寸时(即为几百纳米),会失去原有的光泽而呈现黑色,实际上所有金属呈超微粒子时均为黑色,尺寸越小,颜色越黑。银白色的白金(Pt)变为铂黑,银变为银黑,镍变为镍黑等。这表明金属超微粒对光的反射率很低,一般低于1%。大约有几百纳米的厚度即可消光,利用此特性可制作高效光热、光电转换材料,可高效地将太阳能转化为热能、电能。此外,又可作红外敏感元件、红外隐身材料等。

三、电学性能

常规的导体(如金属),当尺寸减小到纳米数量级时,其电学性能发生很大变化。研究表明,材料的导电性与材料颗粒的临界尺寸有关,当材料颗粒大于临界尺寸时,将遵守常规电阻与温度的关系,当材料尺寸小于临界尺寸时,它可能失掉材料原本的电性能。有人在 $\text{Au/n-Al}_2\text{O}_3$ 的颗粒膜上观察到电阻的反常现象,随纳米 Al_2O_3 颗粒含量的增加,电阻不但不减少,反而急剧增加。

四、磁学特性

人们发现蝴蝶、蜜蜂和鸽子等生物中存在超微磁性颗粒,这使这些动物在磁场中能辨别方向,具有回归的本领。磁性微粒就像是一个生物罗盘,生活在水中的超微细菌依靠它可游向营养丰富的水底。

研究表明,这些生物体内的磁颗粒是大小为 20nm 的磁性氧化物,小尺寸超微粒子的磁性比大块材料要强许多倍,20nm 的纯铁粒子的矫顽力是大块铁的 1000 倍,但当尺寸在减少到 6nm 时,其矫顽力反而又下降到零,表现出所谓超顺磁性。利用超微粒子具有高矫顽力的性质,已做成高储存密度的磁记录粉,用于磁带、磁盘、磁卡及磁性钥匙等,利用超顺磁性人们已研究出应用广泛的磁流体,用于密封等。

铁族金属(Fe、Co 和 Ni)及其合金都有良好的磁性能,铁族金属电沉积制备的纳米二元合金及三元合金,则具有更好的磁性能,如纳米 $\text{Ni-Fe}^{[10]}$ 和 Fe-Ni 合金^[11],具有高磁导率、高饱和磁化强度和低损耗,并能改善高温磁性,已用于开关电源、传感器和变压器等,有利于实现小型化、轻量化及多功能化。另外,已知纳米 Bi-Co 合金具有超磁特性^[12],纳米 Fe-Pt 合金还具有很好的永磁功能^[13],并可制成纳米线。

随着电子工业的迅速发展,对磁记录密度的要求也越来越高,性能优异的磁芯头材料是当前最急需的。 Co-Ni-Fe 合金^[14]具有很高的饱和磁化通密度(B_s)和低的矫顽力(H_c), $\text{Co}_{65}\text{Ni}_{12}\text{Fe}_{23}$ 对发展软磁性材料,具有很大的吸引力,该膜的饱和磁通密度为 $B_s = 2.1\text{T}$,矫顽力为 $H_c = 1.2\text{Oe}$ ($1\text{Oe} = 80\text{A/m}$),这种特性对磁记录头是非常需要的。最近研究用电沉积法可得到 Co-Ni-Fe 软磁膜,其平均晶粒尺寸接近 10nm,晶体结构为面心立方晶系和体心立方晶系(fcc-bcc)混相组成。

纳米 Co-Ni-P^[15]合金具有良好的垂直矫顽磁性,可用于磁记录装置及微机械系统的驱动器。纳米 Sn-Ni 合金也具有较好的磁性和优良的耐蚀性,主要用于电子工业,如印制线路板等。

五、半导体特性

纳米 Pb-Se 合金^[16, 17]、Bi₂Te₃^[18]、Bi-Sb 合金^[19, 20]和 Bi-Te-Se^[21]合金等是优良的半导体材料,在制造微电子器件中具有诱人的特性,如磁性、光学特性等,多用于传感器以及制冷器件。

纳米 Bi_{1-x}Sb_x 合金是优良的半导体制冷材料,具有使制冷器件小型化、质量轻、无噪声、不使用传热介质及无污染等优点;纳米 Pb-Se、Cd-Se 和 Bi-Sb 合金是很好的光电半导体敏感材料,可广泛用于太阳能电池、光电管、照明设备和光探测器等。

纳米 Zn-Te 合金是良好的半导体热电材料,多用于制冷器件。

六、析氢催化特性

许多合金具有良好的析氢催化特性,如 Ni-Mo、Pd-Fe 合金等,电沉积的纳米 Ni-Mo 合金^[22],则具有更高的析氢催化特性,用于电解水能大大降低能量消耗。已知纳米 Pd-Fe 合金具有很好的析氢特性^[23],在室温下就具有快速吸氢动力学特性,即使在真空中也不需活化。

Pt 和 Pd 等金属都有很好的催化活性,被广泛用于某些反应的催化剂,通常用于汽车燃料中芳香烃的加氢催化,但存在的问题是由于燃料中含有少量硫(S),生成的 H₂S 容易使催化活性中毒,而纳米 Pt-Pd 合金,不仅对芳香烃的加氢有更好的催化作用,还能阻抑 H₂S 的中毒^[24]。

七、耐蚀性能

许多合金通常具有比单金属好的耐蚀性,而纳米晶合金则具有更高的耐蚀性,如 Zn-Ni 合金镀层具有优良的耐蚀性,而纳米 Zn-Ni 合金则有更高耐蚀性,利用线性极化法测纳米 Zn-Ni 合金的极化电阻为 $R_p = 1688 \Omega/\text{cm}^2$,而常规的 Zn-Ni 合金仅为 $300 \Omega/\text{cm}^2$,纳米 Ni-Zn 合金的极化电阻比常规 Zn-Ni 合金高 5 倍以上。从腐蚀速率就能看出纳米 Ni-Zn (Zn 质量分数为 28%) 合金具有很高的耐蚀性,如图 1-2^[25]所示。

纳米 Ni-Cu 合金具有很好的力学性

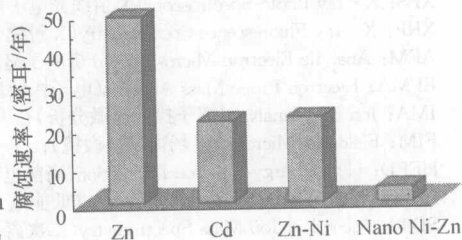


图 1-2 几种不同牺牲性镀层
腐蚀速率的比较

能、电性能、催化活性和耐蚀性,特别是含 Ni70% (质量分数) 纳米 Ni-Cu 合金具有更优异的耐蚀性,在海水、酸、碱和一些氧化性及还原性环境中都具有很高的稳定性^[26]。还有纳米 Ni-P^[27]、Ni-Co^[28]、Ni-Fe^[10, 29] 和 Fe-Ni 合金^[11] 等,比相应的常规合金有更高的耐蚀性。

第四节 纳米材料的表征方法

众所周知,纳米材料的性质强烈依赖于其尺寸、形状和结构。纳米材料的表征对于认识纳米材料的行为和特性而言是不可缺少的,其目的在于实现纳米技术、控制其行为和设计具有超性能的纳米材料新体系。考虑到纳米材料的表征技术种类繁多^[30, 31],本节侧重于介绍纳米材料的形貌、成分及结构的表征,对材料的性能表征不做介绍。常用的各种分析方法列于表 1-1。

表 1-1 常用分析方法

研究内容	分析方法
表面形貌 表面原子排列 表面微观结构、缺陷	HEED、LEED、FIM、FEM、STM、AFM、AEM SEM、FE-SEM、TEM、AEM、STEM、LEED、FIM、FEM、STM、AFM
化学成分	EPMA、IMA、XRF、SIMS、XPS、AES、UPS、ISS
表面化学状态 原子价状态、结合状态 原子能带结构	XPS、UPS、ESR、AES XPS、UPS、FEM
晶体结构	XRD、RHEED

注: SEM: Scanning Electron Microscope(扫描电子显微镜);
 FE-SEM: Field Emission Scanning Electron Microscope(场发射扫描电子显微镜);
 TEM: Transmission Electron Microscope(透射电子显微镜);
 FEM: Field Emission Microscope(场发射显微镜);
 AFM: Atom Force Microscope(原子力显微镜);
 STM: Scanning Tunneling Microscope(扫描隧道显微镜);
 XRD: X-ray Diffraction(X射线衍射);
 AES: Auger Electron Spectroscopy(俄歇电子能谱);
 XPS: X-ray Photo Spectroscopy(X射线光电子能谱);
 XRF: X-ray Fluorescence Spectrometry(X射线荧光光谱);
 AEM: Analytic Electron Microscope(分析电子显微镜);
 EPMA: Electron Probe Mass Analysis(电子探针显微分析);
 IMA: Ion Microanalysis(离子探针显微分析);
 FIM: Field Ion Microscope(场离子显微镜);
 HEED: High Energy Electron Diffraction(高能电子衍射);
 LEED: Low Energy Electron Diffraction(低能电子衍射);
 SIMS: Secondary Ion Mass Spectrometry(二次离子质谱);
 UPS: Ultraviolet Photo Spectroscopy(紫外光电子能谱);
 ISS: Ion Scattering Spectroscopy(离子散射谱);
 RHEED: Reflection High Energy Electron Diffraction(反射高能电子衍射)