

王永康 王立 等编著

纳米材料科学与技术



SCIENCE AND
TECHNOLOGY
OF NANOMATERIALS



浙江大學出版社

纳米材料科学与技术

王永康 王立 等编著

浙江大学出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

纳米材料科学与技术 / 王永康, 王立等编著. — 杭州:
浙江大学出版社, 2002. 3
ISBN 7-308-02973-5

I. 纳... I. ①王... ②王... III. 纳米材料—技术
IV. TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 007674 号

责任编辑 邹小宁
封面设计 俞亚彤
出版发行 浙江大学出版社
(杭州浙大路 38 号 邮政编码 310027)
(网址: <http://www.zjupress.com>)
(E-mail: zupress@mail.hz.zj.cn)
排 版 浙江大学出版社电脑排版中心
印 刷 浙江上虞印刷厂
开 本 850mm×1168mm 1/32
印 张 8.5
字 数 230 千
版、印次 2002 年 3 月第 1 版 2002 年 3 月第 1 次印刷
印 数 0001—5000
书 号 ISBN 7-308-02973-5/TB·025
定 价 22.00 元

目 录

第 1 篇 纳米材料与纳米技术

第 1 章 纳米材料与纳米技术的基本内涵	2
1.1 纳米材料和纳米技术研究的兴起与发展	2
1.2 纳米材料的基本性质	7
1.3 纳米材料的分类	8
主要参考文献	11
第 2 章 纳米材料的制备和表征	13
2.1 纳米粉体和块体材料的制备	13
2.2 纳米复合材料的制备	17
2.3 分子自组装的合成方法	21
2.4 纳米材料的表征	24
主要参考文献	28
第 3 章 纳米材料的结构及其性能	30
3.1 纳米材料的结构	30
3.2 纳米材料的热稳定性	32
3.3 纳米材料的表面研究	35
3.4 纳米材料的扩散性	35
3.5 纳米材料的其他性能	36

2016年10月

主要参考文献	44
第 4 章 纳米材料的应用	47
4.1 纳米材料在环境科学中的应用	47
4.2 纳米复合材料的应用	50
4.3 纳米碳管在锂离子电池应用中的研究	51
4.4 纳米材料在涂料中的应用	52
4.5 纳米带的潜在应用性能	54
主要参考文献	55

第 2 篇 纳米材料科学与技术专题报告

第 5 章 纳米磁性材料	56
5.1 纳米磁性材料及其分类	57
5.2 纳米晶软磁材料	57
5.3 纳米晶复合永磁材料	80
5.4 纳米巨磁电阻与巨磁阻抗材料	89
主要参考文献	104
第 6 章 高分子功能纳米复合材料	111
6.1 高分子功能纳米复合材料的特性及原位聚合 方法	111
6.2 原位法制备高分子纳米磁性复合材料	112
6.3 原位法制备高分子纳米导电性复合材料	125
6.4 小结	133
主要参考文献	133
第 7 章 纳米金属材料	135
7.1 纳米金属材料的特性	135
7.2 纳米金属材料的奇异性研究	138
7.3 纳米金属材料的制备方法	144
7.4 纳米金属材料产品及其应用	156

7.5 我国纳米金属材料的研究进展	166
主要参考文献	169
第 8 章 纳米陶瓷材料	172
8.1 纳米陶瓷材料	173
8.2 纳米复合陶瓷	183
8.3 纳米抗菌陶瓷	188
主要参考文献	192
第 9 章 纳米无机非金属材料	194
9.1 概 述	194
9.2 无机非金属纳米粉的合成	195
9.3 几种常见的纳米无机非金属材料	198
主要参考文献	215
第 10 章 纳米涂层材料及其技术	218
10.1 概 述	218
10.2 纳米涂层的制备方法	218
10.3 纳米涂层材料	221
10.4 纳米涂层的组织结构及其界面结构	224
10.5 纳米涂层的性能及其功用	231
10.6 纳米涂层的发展前景	234
主要参考文献	234

第 3 篇 国内外发展纳米材料及纳米技术的策略

第 11 章 美国“国家纳米技术计划”	237
11.1 美国“国家纳米技术计划”的由来	237
11.2 美国“国家纳米技术计划”的主要内容	238
11.3 美国在纳米材料和纳米技术方面的投入及 主要涉及的研究领域	240
第 12 章 日本“纳米材料工程计划”	243

12.1	“纳米材料工程计划”的提出及主要内容·····	243
12.2	日本在纳米材料和纳米技术方面的投入及 主要项目计划·····	245
第 13 章	欧共体国家纳米科技发展战略 ·····	247
13.1	德国的纳米科技发展战略·····	247
13.2	法国的纳米科技发展战略·····	247
13.3	英国的纳米科技发展战略·····	248
13.4	欧洲委员会的纳米科技发展战略·····	249
第 14 章	我国纳米材料和纳米技术的发展现状 ·····	250
14.1	我国纳米科技项目计划及主要科研力量·····	250
14.2	我国政府高度重视纳米科技的发展·····	252
14.3	中科院纳米科技中心成立·····	253
14.4	开展纳米科技国际合作·····	254
第 15 章	国内部分省市纳米材料和技术发展的现状 ·····	255
15.1	北京市政府倡导推进纳米技术产业·····	255
15.2	上海市拟建立纳米技术产业化基地·····	255
15.3	天津市国家级纳米技术产业化基地成立·····	256
15.4	山东省着手制定纳米技术创新计划·····	257
15.5	江苏省重视纳米材料技术及其研究开发应用·····	257
15.6	浙江省支持纳米材料研究与产业化发展·····	258
15.7	大连市建成国内最大新材料基地·····	258
15.8	宁波市纳米材料应用开发现状及发展思路·····	258
	主要参考文献·····	264
后 记	·····	265

第 1 篇

纳米材料与纳米技术

纳米材料与纳米技术是正在兴起的研究和发展的领域。“纳米技术”这一词是 Taniguchi 在 1974 年提出的,指的是提高材料机械加工和制成精度,20 世纪 80 年代 Drexler 通过介绍分子加工的概念推广了这一说法。但严格地说,纳米技术还不是一项技术,因为可以把构思转变成商品所需的、完全的、有用的技术组合几乎还没出现过。纳米材料泛指物质晶粒度在 $1\sim 100\text{nm}$ 之间的材料。

20 世纪 80 年代初,德国科学家 Gleiter 开车行走在旅行路上,周围是细沙粒组成的沙漠,在观赏风景时,一个想法突然出现在他的脑海中,如果材料是由极细小的组分形成,那么,材料的性能会有什么变化?回到实验室,Gleiter 教授等人首次用惰性气体凝聚法制备了具有清洁表面的纳米粒子,然后在真空室中原位加压成纳米固体,并提出纳米材料界面结构模型。

此后,各国的科学家进行了大量的工作,进入 20 世纪 90 年代,纳米材料和纳米技术引起许多科学家的重视,取得不少令人瞩目的成绩。2000 年,美国总统签发了“国家纳米技术推进计划”(National Nanotechnology Initiative, NNI),提出在未来 20 年可能要达到的七大目标,并在 2001 年年度财政预算案中专为此项计划追加投资 2.25 亿美元,总投资近 5 亿美元。美国政府的这一举措进一步引起了世界范围内对纳米材料与纳米技术的广泛关注。

第 1 章 纳米材料与纳米技术的基本内涵

1.1 纳米材料和纳米技术研究的兴起与发展

虽然纳米技术和纳米材料的提出还不到 30 年,但纳米材料的应用却可以追溯到古代。玛雅蓝漆是一种纳米混合材料。这种漆呈现蓝色的原因以及它的抗酸性、抗生物腐蚀性还没完全搞清楚,对从 Jaina Island 取来的真实样品进行高分辨电子显微镜观察、X 射线微观分析和电子能量损失分析,可以发现针状的坡缕石晶体,其化学式为 $Mg_5(Si, Al)_8O_{20}(OH)_2 \cdot 8H_2O$, 形成平均粒径为 1~4nm 的超晶格,超晶格的形成可能是和蓝紫色的分子混合的结果。在非晶 SiO_2 基质的表面上有金属镁(Mg)纳米颗粒。只有当这种纳米颗粒和超晶格同时存在时,才能得到这美丽的蓝颜色。

1857 年, Faraday 合成了胶体金,其制备过程和纳米催化剂的性质被深入研究了 70 年。

第二次世界大战期间,日本陆军曾计划发展一种能命中具有红外线辐射的导弹,探测器中的红外辐射吸收剂就是使用了减压下蒸发制备的锌黑——纳米材料。

20 世纪 40 年代早期,沉淀、烟熏制得的 SiO_2 纳米颗粒代替精细炭黑颗粒被用于增强橡胶的耐磨度。此后,非晶纳米 SiO_2 被广泛应用。60 年代和 70 年代,用于磁记录的金属纳米粉末发展起来了。

1962 年,日本物理学家 Kubo 在金属粒子理论研究中发现,由于超微粒子中原子数的减少,使能带中的能级间隔加大,变为不连续能级,金属超微粒子中电子能级具有类似孤立原子中能级的不连续性。在低温下,即费米能级附近的平均能级间隔大于 kT (T 是开氏温度, k 是玻尔兹曼常数)时,金属超微粒显示出与块体材料有显著不同的物理性质。后来,人们把金属超微粒材料的这种效应称为久保效应。继后又提出了著名的久保理论,也就是超微颗粒的量子限制理论

或量子限域理论,从而推动了实验物理学家向纳米尺度的微粒进行探索。

1963年,Uyeda及其合作者用气体冷凝,通过在高纯的惰性气体中蒸发和冷凝过程获得清洁表面的超微粒子,并对单个金属超微粒子的形貌和晶体结构进行了透射电子显微镜研究。

1970年,江崎与朱兆祥考虑到量子相干区域的尺度,首先提出了半导体超晶格的概念,这是按照一定的规则将一定厚度的纳米薄层人工堆积起来的结构。随后,利用分子束外延技术,张立纲和江崎等制备了能隙大小不同的半导体多层膜,在实验室中实现了量子阱和超晶格,观察到了极其丰富的物理效应。量子阱和超晶格的研究成为半导体物理学最热门的领域。

Taniguchi在1974年提出“纳米技术”,指的是提高材料机械加工和制成精度。

1984年,西德Gleiter教授用惰性气体蒸发原位加压法制备了具有三维纳米块状试样的纳米微粒,然后在真空室中原位加压成纳米固体,制成具有清洁表面的纳米晶体Pb,Cu,Fe等,并提出了纳米材料界面结构模型。随后发现CaF₂纳米离子晶体和纳米陶瓷在室温下出现良好的韧性,使人们看到了陶瓷增韧的新的战略途径。

1985年,Kroto等采用激光加热石墨蒸发并在甲苯中形成碳的团簇。质谱分析发现C₆₀和C₇₀的新谱线,而C₆₀具有高稳定性的新奇结构,而且物理性质也很奇特。纯C₆₀固体是绝缘体,用碱金属掺杂之后就成为具有金属性的导体,适当地掺杂成分可以使C₆₀固体成为超导体。

1988年,发现巨磁阻效应,Fe-Si-B-Nb-Cu纳米微晶软磁材料问世。

1991年,日本的Iijima发现纳米碳管,由于纳米碳管在结构上的特殊性(径向尺寸为纳米量级,轴向尺寸为微米量级)而表现为典型的一维量子材料。它的电子波函数在管的圆周方向的周期性和管的轴向的平移不变性,不但大大地纯化了理论工作,而且已作出了很

多的预测:如理论预测纳米碳管的性质随结构的变化而变化,它可由绝缘体变为半导体,也可由半导体变为金属;另外,它的物理性质亦很奇特,如当在平行于纳米碳管的轴向加一磁场时,具有金属导电性的纳米碳管表现出 Aharonov-Bohm 效应,也就是说,在这种情形下通过纳米碳管的磁通量是量子化的。另外,纳米碳管还由于它具有很短的—C—C—键,而具有最高的强度;它还具有超常的磁阻、导热性等。更有趣的是,在纳米碳管内部可以充填各种物质如金属、氧化物等,这不仅可以制备出最细的导线或全新的一维材料,在未来的分子电子学器件或纳米电子学器件中得到应用;而且它还给化学家提供了进行纳米化学反应的最细的试管,当然它还是供研究毛细现象机理的最细的毛细管。另一方面,也可以在纳米碳管的外面进行包覆,用不同的材料来包覆纳米碳管已成为当前研究的重要方向。

1990年7月,在美国巴尔的摩召开了首届国际纳米科学技术会议。在会上,各国科学家们对纳米科技的前沿领域和发展趋势进行了讨论和展望,并决定出版《纳米结构材料》、《纳米生物学》和《纳米技术》等3种杂志。到目前为止,已举办过4次有关纳米科技的国际会议和举办过5次有关纳米材料的国际学术会议。

20世纪90年代开始,纳米科技得到迅速发展,新名词、新概念不断涌现,像纳米电子学、纳米材料学、纳米机械学、纳米生物学等。

2001年,留美的3位中国科学家(王中林教授、潘正伟博士和戴祖荣博士)又为纳米世界迎来一位新客人——“纳米带”,这是世界上首次发现并合成出半导体氧化物的纳米级带状结构材料。

纳米科技是21世纪科技产业革命的重要内容之一,是可以与产业革命相比拟的,它是高度交叉的综合性学科,包括物理、化学、生物学、材料学和电子学。它不仅包含以观测、分析和研究为主线的基础学科,同时还有以纳米工程与加工学为主线的技术科学。

纳米在物理学中只是一个长度单位,但是在纳米科技中却有更深层的意义,它不仅意味着其空间尺度,而且提供了一种全新的认识方法和实践方法。与以往的科技领域不同的是,纳米科学技术几乎

涉及了现在所有的科学技术领域,并引发了纳米电子学、纳米生物学、纳米化学及纳米材料科学、纳米机械工程学、纳米天文地质学等密切相关而又自成体系的科学新领域。所谓纳米技术主要包括以下四个方面:

(1) 纳米材料(或超微粒子,尺度小于 100nm 的粒子)

纳米材料包括材料的制备、表面特征以及应用等。在纳米尺度下,物质中电子的波动性以及原子的相互作用将受到尺寸大小的影响。如能得到纳米尺度的结构,就可能在不改变物质化学成分的情况下控制材料的基本性质,如熔点、磁性、电容甚至颜色等。纳米材料具有异乎寻常的性能,用超微粒子烧成的陶瓷,硬度可以更高,但不脆裂;无机超微粒子加入到橡胶中,由此做成的轮胎将大大减少磨损,延长寿命。

(2) 纳米动力学(nanodynamics)

纳米动力学主要是微机械和微机电,或总称为微型电动机械系统(minisize electromotion mechanism system, MEMS)。这主要用于有传动机械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,而宽度误差只允许万分之一。虽然此研究目前尚未真正进入纳米尺度,但有很大的潜在科学价值和经济价值。

(3) 纳米生物学和纳米药理学

有了纳米技术,可以研究生物分子间的相互作用,研究磷脂、脂肪酸双层平面生物膜和 DNA 的精细结构等,还可用自组装方法在细胞内放入零件或组件构成新的材料或新的药物,即使是微米粒子的细粉,也大约有半数不溶于水,但如粒子为纳米尺度(即超微粒子),则可溶于水。

(4) 纳米电子学(nanoelectronics)

纳米电子学包括基于量子效应的纳米电子器件、纳米结构的光性质与电性质、纳米电子材料的表征以及原子操纵和原子组装等。

科学家给我们勾勒了一幅若干年后的蓝图:纳米电子学将使量子元件代替微电子器件,巨型计算机能装入口袋;通过纳米化,易碎的陶瓷可以变成柔性的,成为一种重要材料,世界上还将会出现 $1\mu\text{m}$ 以下的机器甚至机器人;纳米技术还能为药物的传输提供新的方式和途径,对基因进行定点等。

我国纳米材料基础研究在过去的10年取得了令人瞩目的重要研究成果。已能采用多种物理、化学方法制备金属与合金(晶态、非晶态及纳米微晶)、氧化物、氮化物、碳化物等化合物纳米粉体,建造相应的设备,做到纳米微粒的尺寸可控,并制成了纳米薄膜和块材;在纳米材料的表征、团聚体的起因和消除、表面吸附和脱附、纳米复合微粒和粉体的制取等各个方面都有所创新,取得了重大的进展,成功地研制出致密度高、形状复杂、性能优越的纳米陶瓷;在世界上首次发现纳米氧化铝晶粒在拉伸疲劳中应力集中区出现超塑性形变;在颗粒膜的巨磁电阻效应、磁光效应和自旋波共振等方面做出了创新性的成果;在国际上首次发现纳米类钙钛矿化合物微粒的磁熵变超过金属Gd;设计和制备了纳米复合氧化物新体系,它们的中红外波段吸收率可达92%,在红外保暖纤维中得到应用;发展了非晶完全晶化制备纳米合金的新方法;发现致密纳米合金中的反常Hall-Petch效应。

近年来,我国在功能纳米材料研究上取得了较显著的成果,引起了国际上的关注:一是大面积定向碳管阵列合成,即利用化学气相法高效制备纯净纳米碳管技术。用这种技术合成的纳米管,孔径基本一致,约20nm,长度约 $100\mu\text{m}$,纳米管阵列面积达到 $3\text{mm}\times 3\text{mm}$,其定向排列程度高。这种大面积定向纳米碳管阵列,在平板显示的场发射阴极等方面有着重要应用前景。这方面的文章发表在1996年的美国《科学》杂志上。二是超长纳米碳管制备。首次大批量地制备出长度为 $2\sim 3\text{mm}$ 的超长定向纳米碳管阵列。这种超长纳米碳管比现有纳米碳管的长度增大 $1\sim 2$ 个数量级。该项成果已发表于1998年8月出版的英国《自然》杂志上。英国《金融时报》以“纳米碳管进入长

的阶段”为题介绍了有关长纳米管的工作。三是氮化镓纳米棒制备。首次利用纳米碳管作模板成功地制备出直径为3~40nm、长度达微米量级的发蓝光氮化镓一维纳米棒,并提出了纳米碳管限制反应的概念。该项成果被评为1998年度中国十大科技新闻之一。四是硅衬底上纳米碳管阵列研制成功,推进纳米碳管在场发射平面和纳米器件方面的应用。五是一维纳米丝和纳米电缆合成。应用溶胶-凝胶与碳热还原相结合的新方法,首次合成了碳化钽(TaC)纳米丝外包覆绝缘体 SiO_2 和TaC纳米丝外包覆石墨的纳米电缆,以及以其他纳米丝为芯的纳米电缆,当前在国际上仅少数研究组能合成这种材料。该项成果的论文在瑞典召开的1998年第四届国际纳米会议上宣读后,许多外国科学家给予高度评价。六是用苯热法制备纳米氮化镓微晶。发现了非水溶剂热合成技术,首次在300℃左右制成粒度达30nm的氮化镓微晶。还用苯合成制备氮化铬(CrN)、磷化钴(Co_2P)和硫化锑(SbS)纳米微晶。该项成果的论文发表在1997年的《科学》杂志上。七是用催化热解法制成纳米金刚石,在高压釜中用中温(70℃)催化热解法使四氯化碳和钠反应制备出金刚石纳米粉。该项成果的论文发表在1998年的《科学》杂志上。美国《化学与工程新闻》杂志上还发表题为“稻草变黄金:从四氯化碳(CCl_4)制成金刚石”一文,予以高度评价。

1.2 纳米材料的基本性质

1. 小尺寸效应

当纳米微粒的尺寸与光波的波长、传导电子德布罗意波长以及超导态的相干长度或透射深度等物理特征尺寸相当或更小时,周期性的边界条件将被破坏,声、光、电、磁、热、力学等特性均会出现新的小尺寸效应。

2. 表面与界面效应

纳米微粒尺寸小、表面大,位于表面的原子占相当大的比例(见表1.1.1),纳米粒子粒径的减小,最终会引起其表面原子活性的增

大,从而不但引起纳米粒子表面原子输送和构型的变化,同时也引起表面电子自旋构象和电子能谱的变化。上述情况,被称之为“表面与界面效应”。

表 1.1.1 纳米微粒尺寸与表面原子数的关系

纳米微粒尺寸, nm	包含总原子数	表面原子所占比例, %
10	3×10^4	20
4	4×10^3	40
1	30	99

3. 量子尺寸效应

对照微粒的量子尺寸效应早在 1962 年就从理论上进行了研究,日本科学家 Kubo 给量子尺寸效应下了定义:当粒子尺寸减小时,费米能级附近的电子能级便出现了由准连续变为离散能级的现象。Kubo 早就提出过能级间距的计算方法,并给出著名公式

$$\delta = \frac{1}{3} E_F / N$$

式中, δ 为能级间距; E_F 为费米能级; N 为总电子数。

宏观物体包含无限个原子(即所含电子数 $N \rightarrow \infty$), 于是 $\delta \rightarrow 0$, 即大粒子或宏观物体的能级间距几乎为零; 而纳米微粒包含的原子数有限, N 值很小, 导致有一定的值, 即能级间距大于静电能、光能时, 这就导致纳米微粒的电、光特性与宏观特性显著不同, 这种效应称为量子尺寸效应。

1.3 纳米材料的分类

随着实验技术手段的创新和研究的深入, 纳米材料的新的特性不断被发现, 新的种类也层出不穷。由于种类繁多、性能各异, 对其进行分类是十分必要的。本节将其划分为纳米微粒、纳米固体和纳米组装体系三类。

1.3.1 纳米微粒

纳米微粒是指晶粒度处在 1~100nm 之间的粒子的聚集体。它

是处于该几何尺寸的各种粒子聚集体的总称。纳米微粒的形态有球形、板状、棒状、角状、海绵状等。构成纳米微粒的成分可以是金属或氧化物,也可以是其他各种化合物。纳米微粒的应用范围很广。

1.3.2 纳米固体

纳米固体是由纳米微粒聚集而成的凝聚体。虽然可从不同角度将其分为许多种类,但他们都具有一个共同特征,与普通材料相比,纳米材料的界面体积显著提高。

1. 按几何形态分类

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。纳米块状材料通常是指由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,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。当材料的限度在一维方向上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量子线。

2. 按组成颗粒的结构状态分类

固态物质一般分为晶体、非晶和准晶三类。晶体具有周期性的、长程有序的空间结构;非晶则具有远程无序、近程有序的空间结构特征;准晶是同时具有长程准周期性平移序和非晶体旋转对称性的固态有序相的空间结构。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。具有短程有序的非晶态纳米微粒组成的纳米固体成为纳米非晶体。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,日本科学家曾经用急冷的方法成功地进行了制备。

3. 按组成相数分类

从纳米材料固体组成相数划分,纳米固体可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。不同材料的纳米微粒或两种及两种以上的纳米微粒至少在一个方向上以纳米尺寸复合而成的纳米固体成为纳米复合材料。纳米复合材料的概念最早是由 Roy 等人于 20 世纪 80 年代初提出的,大致又可分为三种类型:第一种是 0-0 复合,即不同成分、不同相或不同种类的纳米微粒与纳米微粒之间复合而成的纳米固体。第二种是 0-2 复合,即把纳米微粒分散到二维的薄膜材料中。它又可分为均匀弥散(纳米微粒在薄膜中均匀分布,人们可根据需要控制纳米微粒的粒径及粒间距)和非均匀弥散(纳米微粒随机混乱地分散到薄膜基体中)两种形式。第三种是 0-3 复合,即把纳米微粒分散到常规的三维固体中。纳米复合材料兼有纳米材料与复合材料的许多优点。由于纳米微粒体积小,复合难度不大,因而这种材料备受人们的关注。

4. 按导电性能分类

与一般固态物质相类似,从导电性能的差异来看,纳米固体又可分为纳米绝缘体、纳米半导体和纳米导体。在纳米量级尺度上,导体与绝缘体的划分不是一成不变的。如金属 Au 的颗粒膜上就发现了电阻反常现象,据此被认为电阻的尺寸效应应是其原因。纳米半导体中电子结构发生了较大变化,电子的能级变成了准分离状态,最低激子能级也向高能端移动,出现了所谓的量子尺寸效应,因此,纳米半导体也称为量子限域半导体。另外值得一提的是,将晶粒尺寸由微米量级降至纳米量级,固体电解质的离子导电率得到大幅提高。

纳米固体种类繁多,许多并不只是属于以上某一种,而是同时具有几个种类的特征。除此以外,人们还可以从许多新的角度对纳米固体进行分类,如从纳米微粒之间键的形式出发可分为纳米金属材料、纳米离子晶体和纳米陶瓷,也可以将具有某种突出性能的纳米固体归为一类,如纳米磁性材料。

1.3.3 纳米组装体系

20 世纪 80 年代,法国的 Lehn 教授指出材料化学合成可以借鉴自组装的办法,其基本思想是:①若干分子能够在合适的条件下自组装成纳米团簇,或在精心设计的模板约束下组装成特定的纳米微结