

纳米科学与技术丛书 3

纳米材料

刘吉平 廖莉玲 编著

33



科学出版社
www.sciencep.com

纳米科学与技术丛书

无机纳米材料

刘吉平 廖莉玲 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书为《纳米科学与技术丛书》之一。纳米技术作为纳米科技的重要组成部分,将对 21 世纪的社会、经济、科学技术产生巨大的影响。无机纳米材料是纳米材料中的重要部分,本书首次对其进行系统阐述。

本书共分 5 章,介绍纳米材料的基本概念及特性,并分别对纳米氧化物、纳米复合氧化物、纳米金属及合金,以及其他无机纳米材料的制备方法和在各领域的应用,作了详细的介绍。本书不仅是作者及其研究生们多年研究成果的总结,同时还对无机纳米材料行业的最新发展前景和科研现状作了介绍。

本书可供大专院校相关专业的师生、科研人员、企业家和从事超细粉体研究生产人员等参考。

图书在版编目(CIP)数据

无机纳米材料/刘吉平,廖莉玲编著. —北京:科学出版社,2003

(纳米科学与技术丛书)

ISBN 7-03-010611-3

I. 无… II. ①刘… ②廖… III. 无机材料-纳米材料 IV. TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 052917 号

责任编辑:卢秀娟 黄 海 / 责任校对:刘小梅

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:曹 烨

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

源海印刷有限责任公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2003 年 7 月第 一 版 开本:A5(890×1240)

2003 年 7 月第一次印刷 印张:6 1/8

印数:1—3 000 字数:176 000

定价:18.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)

序

享有盛誉的美国科学促进协会第 167 届年会在旧金山落下帷幕,纳米技术是该会的一大主题。目前,美国、日本、欧洲各国都在争夺纳米科技制高点。美国政府制定了纳米技术战略,它与 21 世纪信息技术战略并列为最优先研究开发的重点。日本政府在其《2001 年度科学技术振兴重点指针》中,把纳米技术列为重点,并成立了专门机构。西欧国家对纳米技术的投入也已达数亿美元,还将纳米技术列入欧盟 2002~2006 年科研框架计划。

“纳米热”的形成与新经济密切相关,新经济以知识经济为基础,以面向 21 世纪的高新技术产品为特征。在新经济时代必须发展纳米技术,生产纳米产品,营造纳米经济。如果说网络技术是新经济的血管,纳米技术则是新经济的血液。纳米材料作为一种新材料,将引起产业结构的变化,为新经济创造有形财富。纳米技术还是新旧经济的纽带,应用到传统工业领域,将使老产品更新换代。纳米技术给人类带来的变化丝毫不亚于蒸汽机、计算机。

纳米科学研究取得了一系列重大进展,使纳米材料成为替代硅和其他半导体材料的最佳候选者。参加美国科学促进协会年会的各国专家认为,纳米材料将会引起一场“计算机革命”。人们看到,在一些领域,纳米技术已经得到应用,正在向产业化进军。美国、日本、欧洲各国已越来越清楚地意识到纳米技术在新经济和综合国力竞争中的分量。这是一场世界性的角逐,也是一个难得的发展机遇。

为迎接纳米时代的到来,我国也加快了纳米技术的科研和产

业化部署。国家主席江泽民在人民大会堂会见“2001 国际纳米材料高层论坛与技术应用研讨会”的部分与会代表时指出,中国纳米材料的研究已经具有了很好的基础,国家给予了高度重视和支持。在我国刚刚制定的“十五”计划中,把发展新材料和纳米科技作为科技进步和创新的重要任务。发展纳米材料与技术应用对发展我国高科技和国民经济建设具有战略性意义。江泽民表示,希望大会通过交流,了解西方各国如何结合他们自己的实际,定位他们的纳米科技发展战略,以便进一步明确我国纳米科技发展的思路,促进我国纳米材料产业的跨越式发展。

纳米科技对人类思维方式也将产生重大影响。纳米科技的微观特性将促使人类重视形象思维,也就是把分解、分析、假设、推理、推导为主的逻辑思维与整体、直觉、综合、致美为主要的形象思维并重,这是工业革命之后,新的产业革命到来之际应具备的创新思维。

本书作者不仅涉猎了大量中外文文献,同时也是其多年来呕心沥血在纳米材料研究与应用成果的结晶。本书详细介绍了纳米科学与技术的基本概念,纳米粉体的制备技术,无机纳米材料的应用以及对社会产生的影响,对无机纳米发展方向的预测,反映了作者与研究生们的工作范围及广博的知识,对纳米行业全面的了解。本书不局限于枯燥的专业描述,而是力求深入浅出,读来生动有趣,令人耳目一新,能使各专业研究人员在更大的背景下了解纳米科学与技术。

师昌绪

前 言

纳米科学与技术是 20 世纪科技发展的结晶,是 21 世纪的三大科技之一。无机纳米材料是纳米科技的重要组成部分之一,它的研究与开发应用将对纳米科学与技术以及其他学科、产业和社会,产生深远的影响。

本书涉及纳米粉体的制备与加工工艺以及应用研究,它是纳米技术的重要分支领域,涵盖了化工、材料、电子、军事、制造、产业等各个交叉领域,以及由纳米技术引发的社会问题等各方面。

此前已出版过几本纳米方面的专著和较初级的读物,本书作者力图从无机纳米材料的制备、表征、生产等不同角度深入浅出地进行阐述,使其适于专业人士、企业家和领导干部以及对纳米科学感兴趣者阅读。作为抛砖引玉,如果本书能激起您的兴趣,启发您的灵感,作者将感到非常高兴。

作者不仅查阅了大量文献,而且从事了大量的科学研究实践。本书还重点介绍了许多纳米材料科技工作者的相关工作,在此向所有提供这些文献的作者表示衷心的感谢;同时本书也汇聚了作者和同事们与研究生们多年的工作,研究生孙洪强、田军、张艾飞、刘莉、刘家安、郝向阳等为本书的撰写提供了大量的资料,本课题组姜仁富副教授、贵大勇副教授为本书收集整理了大量的资料,北京防护材料与技术研究所闫帆、何妙坤为本书的录入付出了辛勤的劳动,北京理工大学化工与材料学院、北京防护材料与技术研究所以及学术界众多专家为本书的编写提出了不少宝贵意见,在此一并致谢!

由于作者学识有限,时间仓促,疏漏和错误在所难免,恳请广大读者谅解并给予批评指正。

目 录

序

前言

第 1 章 纳米材料基本概念	1
1.1 纳米材料的定义	1
1.2 纳米材料的结构及结构表征	2
1.2.1 纳米材料的结构	2
1.2.2 纳米材料的结构表征	3
1.3 纳米粒子的特性	16
1.3.1 表面效应	17
1.3.2 体积效应	18
1.3.3 量子尺寸效应(小尺寸效应)	19
1.3.4 宏观量子隧道效应	21
1.4 纳米材料的性能	22
1.4.1 力学性能	22
1.4.2 电学性质	24
1.4.3 磁学性质	26
1.4.4 热学性质	27
1.4.5 光学性质	29
1.4.6 化学性质	30
参考文献	33
第 2 章 纳米氧化物的制备与应用	34
2.1 纳米氧化物的制备	34
2.1.1 气相法	34
2.1.2 液相法	36
2.1.3 固相法	43

2.2 纳米氧化物的应用	44
2.2.1 纳米二氧化硅	44
2.2.2 纳米二氧化钛	51
2.2.3 纳米氧化锌	64
2.2.4 纳米氧化镍	69
2.2.5 纳米氧化铝,氧化镁,氧化锆	72
2.2.6 纳米氧化锡	74
2.2.7 纳米氧化铁	75
2.2.8 纳米稀土氧化物	81
2.2.9 其他纳米氧化物	81
参考文献	82
第3章 纳米复合氧化物的制备与应用	84
3.1 纳米复合氧化物的制备	84
3.1.1 共沉淀法	84
3.1.2 包敷法	87
3.1.3 溶胶-凝胶法	88
3.1.4 水热法	91
3.1.5 微乳液法	91
3.1.6 喷雾热解法	92
3.1.7 固相法	93
3.2 纳米复合氧化物的应用	94
3.2.1 纳米铁酸盐	94
3.2.2 纳米二氧化钛复合氧化物	96
3.2.3 纳米锂复合氧化物	99
3.2.4 纳米稀土复合氧化物	100
3.2.5 其他纳米复合氧化物	102
参考文献	102
第4章 纳米金属及合金的制备与应用	104
4.1 纳米金属及合金的制备	105
4.1.1 气相法	105

4.1.2 液相法	113
4.1.3 固相法——高能球磨法	118
4.2 纳米金属及合金的应用	121
4.2.1 纳米 WC 硬质合金	121
4.2.2 纳米金超微粒子	122
4.2.3 纳米镍	125
4.2.4 纳米铂系金属	128
4.2.5 纳米铁、钴	130
4.2.6 NdFeB 系纳米复合永磁合金	135
4.2.7 纳米铜和纳米银	138
参考文献	139
第 5 章 其他无机纳米材料	141
5.1 纳米 SiC 的制备与应用	141
5.1.1 纳米 SiC 的制备	141
5.1.2 纳米 SiC 的应用	144
5.2 纳米碳酸钙的制备与应用	149
5.2.1 碳酸钙的分类	149
5.2.2 沉淀碳酸钙的工业现状	150
5.2.3 超细碳酸钙的制造技术	151
5.2.4 合成碳酸钙的理论研究现状	154
5.2.5 碳酸钙粒子的表面处理	156
5.2.6 超细碳酸钙的应用进展	157
5.3 纳米快离子导体的制备与应用	161
5.3.1 纳米快离子导体的制备方法	162
5.3.2 纳米快离子导体的离子导电性	163
5.4 III-V 族半导体纳米粒子的合成与应用	165
5.5 纳米硅薄膜的制备与应用	170
5.5.1 纳米硅薄膜的制备	170
5.5.2 纳米硅薄膜的光电性能	176
5.6 硅气凝胶纳米材料的制备与应用	177

5.6.1 硅气凝胶的制备与应用	178
5.6.2 硅气凝胶材料的力学性能	180
参考文献	182

第 1 章 纳米材料基本概念

人类对自然界的认识是不断发展的,从肉眼对自然界物质的感观,不断深入并逐渐发展为宏观和微观两个层次。通常人们把肉眼能看见的称为宏观物质,而以分子、原子为最大起点,称之为微观物质。介于宏观与微观之间还存在一种介观体系,从广义上讲,凡是出现量子相干现象的体系都统称为介观体系,包括了微米、亚微米和纳米到团簇“尺寸”的范围。

大约在 1861 年,随着胶体化学的建立,科学家们开始提出并对直径为 $1\sim 100\text{nm}$ 的粒子进行研究,直到 20 世纪 60 年代科学家们才有意识提出并把纳米粒子作为研究对象来探索其中的奥秘。1959 年,诺贝尔奖获得者、著名物理学家理查德·费曼曾预言:“毫无疑问,当我们得以对细微尺度的事物加以操作的话,将大大扩充我们可能获得物性的范围。”1962 年,久保及其合作者发展了量子限域理论,从而推动了实验物理学家对纳米微粒进行探索。1990 年 7 月在美国巴尔的摩召开的全世界第一届纳米科学技术学术会议之后,纳米材料引起了世界各国材料界和物理界极大的兴趣与高度重视,直至形成世界性的“纳米热潮”。

团簇和纳米微粒以及人造原子等是构成纳米结构块体、薄膜、多层膜以及纳米结构的基本单元,这是研究纳米材料的基础。

1.1 纳米材料的定义

纳米材料是指晶粒尺寸小于 100nm 的单晶体或多晶体,由于晶粒细小,使其晶界上的原子数多于晶粒内部的,即产生高浓度晶界,因而使纳米材料有许多不同于一般粗晶材料的性能,如强度和硬度增大、低密度、低弹性模量、高电阻、低热导率等^[1,2]。正因为纳米材料具有这些优良性能,因此纳米材料是 20 世纪材料科学发展的顶尖,在各领域中有着广泛的应用。

纳米(nanometer)是一个单位长度,简写为 nm 。 $1\text{nm} = 10^{-3}\mu\text{m} = 10^{-6}\text{mm}$

$= 10^{-9}\text{m}$ 。在原子物理中还常使用埃($\text{\AA}$)作单位, $1\text{\AA} = 10^{-10}\text{m}$, 所以 $1\text{nm} = 10\text{\AA}$ 。氢原子的直径为 $1\text{\AA}$, 那么 1nm 相当于 10 个氢原子一个挨一个排起来的长度。由此可知纳米是一个极小的尺寸, 它代表了人们对自然界物质认识的一个新的层次, 即从微米进入到纳米。

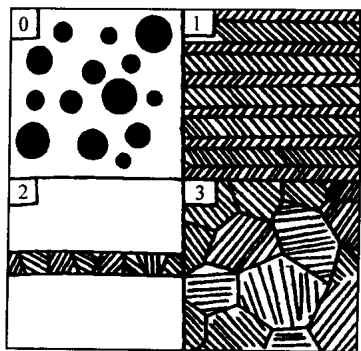


图 1.1 4 种纳米材料结构示意图
0—零维纳米材料, 原子簇或由其形成的纳米粒子长径比等于 1 到 ∞ , 因此其中包括纤维; 1——维纳米材料, 在一个方向上改变成分或厚度的多层膜; 2——二维纳米材料, 颗粒膜; 3——三维纳米材料, 纳米相材料

在过去的几年中人们已经制备出了纳米结构材料。从广义上讲, 合成纳米结构材料具有下列结构特点:

- (1) 原自畴(晶粒或相)尺寸小于 100nm ;
- (2) 很大比例的原子处于晶界环境;
- (3) 各畴之间存在相互作用。

纳米材料按其结构可分为 4 类: 晶粒尺寸至少在一个方向上在几个纳米范围内的称为三维纳米材料; 具有层状结构的称为二维纳米材料; 具有纤维结构的称为一维纳米材料; 具有原子簇和原子束结构的称为零维纳米材料。纳米材料结构示意图如图 1.1 所示。

1.2 纳米材料的结构及结构表征

1.2.1 纳米材料的结构

Gleiter 认为纳米材料是其晶粒中原子的长程有序排列和无序界面成分的组合, 纳米材料具有大界面 ($6 \times 10^{25} \text{m}^3 / 10\text{nm}$ 晶粒尺寸), 晶界原子达 $15\% \sim 50\%$ 。对于纳米材料晶界的结构有 3 种不同的理论: (1) Gleiter 的完全无序说。这种假说认为纳米晶粒间界具有较为开放的结构, 原子排列具有随机性, 原子间距较大, 原子密度低, 既无长程有序, 又无短程有序。(2) Seagel 的有序说。有序说认为晶粒间界处含有短程有序的结构单元, 晶粒间界处原子保持一定的有序度, 通过阶梯式移动实现局部能量的最低状

态。(3)叶恒强、吴希俊的有序无序说。该理论认为纳米材料晶界结构受晶粒取向和外场作用等一些因素的限制,在有序和无序之间变化。纳米材料是一个定态的细微结构,存在状态分明清楚,因而用模糊概念对其进行描述,我们认为显然不太妥当。

1.2.2 纳米材料的结构表征

纳米材料的结构一般分为两种,即纳米粒子的结构和纳米块体材料的结构。而块体材料又可分为纳米粒子压制而成的三维材料、涂层、非晶态固体经过高温烧结而形成的纳米晶粒组成的材料、金属形变造成的晶粒碎化而形成的纳米晶粒材料,还有用物理机械方法制成的纳米金属间化合物或合金。

纳米粒子的结构研究表明,纳米粒子可以由单晶或多晶组成的。不同的制备工艺可以制造出不同形状的纳米粒子。立方形和纺锤形纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 TEM 照片如图 1.2 所示。

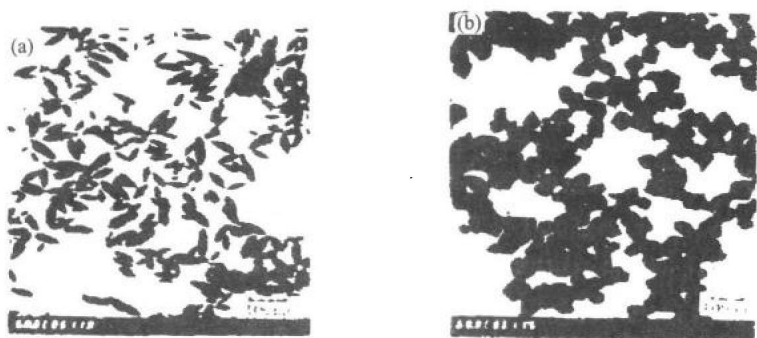


图 1.2 立方形 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (a)和纺锤形 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (b)的 TEM 照片

纳米粒子和纳米块体材料的晶粒结构主要用透射电子显微镜、高分辨电镜及隧道扫描电镜直接观察,也可使用 X 射线衍射、光电子能谱、红外光谱等测试手段进行表征。

1. 透射电子显微镜、高分辨电镜^[4]

透射电子显微镜(简称透射电镜)发展较早,技术理论较成熟,分辨率

高,因此得到广泛应用。其主要由电子光学系统、真空系统和供电系统等3部分组成。如图1.3所示。

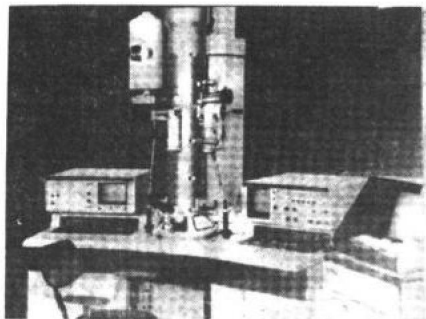


图 1.3 高分辨率透射电镜

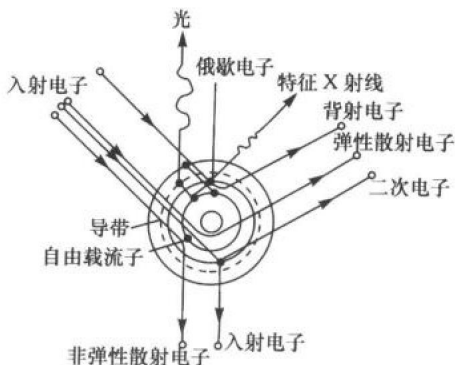


图 1.4 入射电子与原子交互作用产生的各种信息的示意图

○—入射电子; ●—原子中的核外电子
或二次电子

我们知道,任何物质都是由原子组成的,在固体物质中原子线度约 $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{Å}$,而原子与原子间的距离为几埃,因而原子之间是非常空的。当一束高能电子穿过很薄的试样时,大量电子将直接穿过物质,而有一部分电子则与原子核或核外电子发生作用,这些相互作用只有在非常接近原子核或电子的情况下才会发生。由于原子核或电子都带有电荷,这种相互作用往往使入射电子改变方向,产生散射。如图1.4所示。

图1.4所产生的这种散射作用可分为两种:(1)当入射电子非常靠近原子核时,由于核的质量比电子大得多,因而入射电子和原子核几乎没有能量交换,而是以较大的角度 α_e 散射,这种叫弹性散射;(2)当入射电子与核外电子相撞时,由于两者质量相当,入射电子将一部分能量传递给原子的外围电子,并是以较小的角度 α_i 散射,这种叫非弹性散射。一个电子被样品原子散射的能力,是用原子的散射截面 $\sigma_i(\alpha)$ 表征。实际样品中的原子是非自由的,它们或者像生物组织那样属于非晶态的无规则排列,或者像晶体那

样是有规则的排列。

由于透射电镜能精确读出 $1\text{\AA}$ 的原子, 而 $1\text{nm} = 10\text{\AA}$, 因而透射电流能判读出纳米材料, 在纳米材料应用研究中透射电镜显示出特别重要的地位。它不仅用于纳米粒子形貌的观察, 还可以用于纳米复合材料的表征。 SnO_2 纳米晶的透射电镜照片如图 1.5 所示, 用改性蒙脱土和纳米 Ni 粉增强 PA6 的透射电镜图如图 1.6 所示。

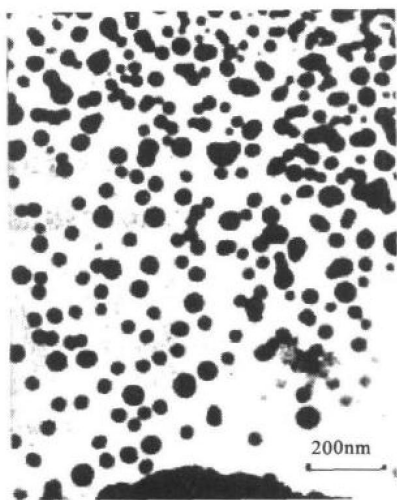


图 1.5 SnO_2 纳米晶的透射电镜照片

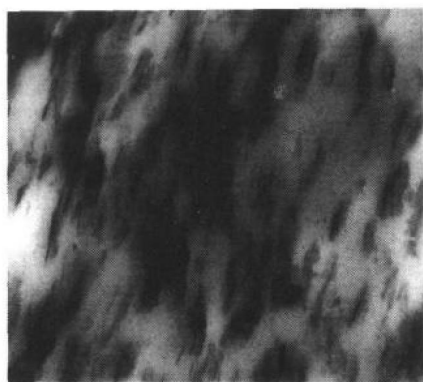


图 1.6 用改性蒙脱土和纳米 Ni 粉增强 PA6 的透射电镜图

2. X 射线衍射仪^[5]

X 射线衍射仪是按晶体对 X 射线衍射的几何原理设计制造的衍射实验仪器。在测试过程, 由 X 射线管发射出的 X 射线照射到试样上产生衍射现象, 用辐射探测器接收衍射线的 X 射线光子, 经测量电路放大处理后在显示或记录装置上给出精确的衍射线位置、强度和线形等衍射信息。X 射线衍射仪的基本组成包括: X 射线发生器、衍射测角仪、辐射探测器、测量电路以及控制操作和运行软件电子计算机系统。X 射线衍射测试系统如图 1.7 所示。

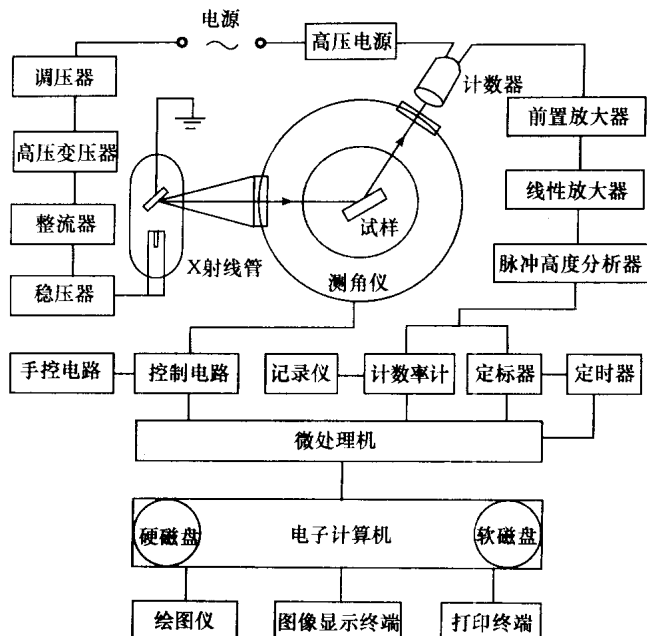


图 1.7 衍射仪基本结构方框图

测角仪是X射线衍射仪的核心组成部分。测角仪的结构示意图如图1.8所示。试样台位于测角仪中心，试样台的中心轴ON与测角仪的中心轴(垂直图面)O垂直。试样台既可以绕测角仪中心轴转动，又可以绕自身的中心轴转动。在试样台上装好试样后，要求试样表面严格地与测角仪中

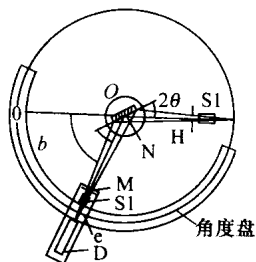


图 1.8 测角仪示意图

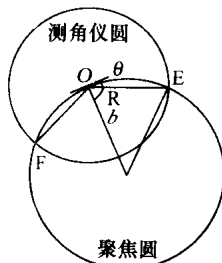


图 1.9 测角仪的衍射几何

心轴重合。入射线从 X 射线管焦点 F 发出,经入射光阑系统 S_1 、H 投射到试样表面产生衍射,衍射线经接收光阑系统 M、 S_2 、G 进入计数器 D。X 射线管焦点 F 和接收光阑 G 位于同一圆周上,把这个圆周称为测角仪(或衍射仪)圆,把该圆所在的平面称为测角仪平面。试样台和计数器分别固定在两个同轴的圆盘上,由两个步进马达驱动。在衍射测量时,试样绕测角仪中心轴转动,不断地改变入射线与试样表面的夹角 θ ,计数器沿测角仪圆运动,接收各衍射角 2θ 所对应的衍射强度。

测角仪的扫描范围:正向(逆时针零度以上) 2θ 角可达 165° ;负向(顺时针零度以下) 2θ 角可达 -100° 。 2θ 测量的绝对精度为 0.02° ,重复精度为 0.001° 。

X 射线衍射研究纳米氮化硅粉末和 SnO_2 纳米晶时,衍射结果如图 1.10~1.11 所示。

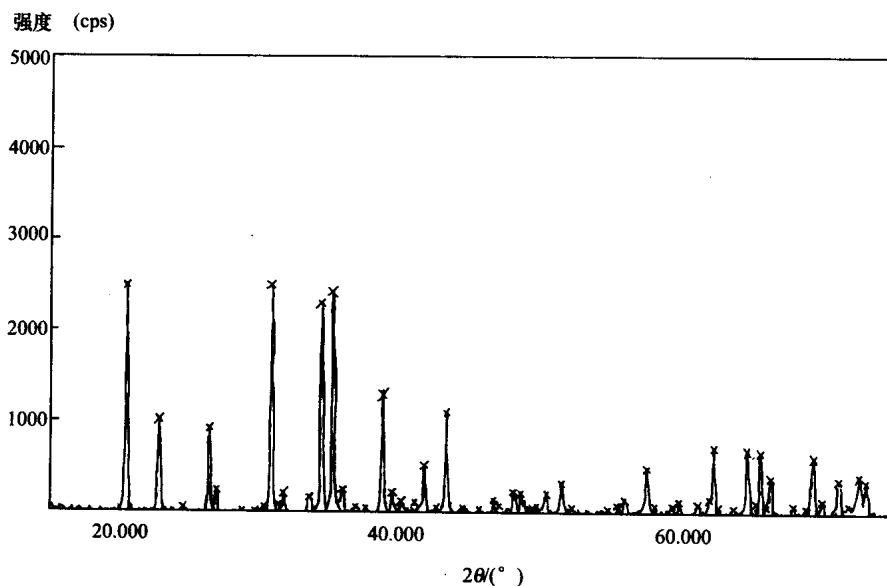


图 1.10 纳米氮化硅粉末衍射图