

纳米材料 和纳米结构

——国家重大基础科研项目新进展

◎ 张立德 解思深 主编



化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

纳米材料和纳米结构

——国家重大基础科研项目新进展

张立德 解思深 主编



化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

· 北京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

纳米材料和纳米结构:国家重大基础研究项目新进展/
张立德,解思深主编.—北京:化学工业出版社,2004.12
ISBN 7-5025-6355-5

I. 纳… II. ①张… ②解… III. 纳米材料
IV. TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 123584 号

纳米材料和纳米结构

——国家重大基础研究项目新进展

张立德 解思深 主编

责任编辑:陈志良

文字编辑:徐雪华

责任校对:陶燕华

封面设计:于兵

*

化学工业出版社 出版发行
材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话:(010)64982530

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

*

新华书店北京发行所经销

北京永鑫印刷有限责任公司印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 29¼ 字数 730 千字

2005 年 3 月第 1 版 2005 年 3 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-6355-5/TB·98

定 价:75.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

张立德



1939年生，辽宁营口人。1964年北京物理学系毕业，1968年中国科学院研究生毕业。1979~1980年德国马普金属研究所访问学者，1981年至今中国科学院固体物理研究所工作，现任资深研究员、博士生导师。曾任中国科学院固体物理研究所所长。现任中国科学院固体物理研究所学位委员会主任。自1996年起，先后担任国家攀登预选项目“纳米材料科学”和973项目“纳米材料和纳米结构”首席科学家。01课题“纳米结构组装体系的设计合成”负责人。2000年担任国家纳米科技指导协调委员会委员。现任中国颗粒学会副理事长；仪器仪表材料学会副理事长；兼任“中国物理快报”、“物理化学学报”、“功能材料”、“材料导报”编委。

自1987年开始从事纳米材料研究，发展了多种“自下而上”的纳米技术，制备了多种复杂纳米结构和纳米有序阵列，在纳米科技领域发表SCI论文300多篇，出版有关纳米材料专著和编著8部。获国家和省部级奖8项，获发明专利14项，已实施4项，培养博士生和硕士生50多名，其中两名毕业的博士生获中国科学院院长特别奖，2004年被中国科学院评为优秀博士生导师。

解思深



1942年生，山东青岛人。1965年北京物理学系毕业，1983年获中国科学院博士学位。中国科学院物理研究所研究员，中国科学院院士。

近十年主要从事纳米碳管和一维纳米材料的合成、结构和物理性质的研究。现任中国科学院纳米科技中心主任。1999年开始担任国家重大基础研究项目(973项目)“纳米材料和纳米结构”首席科学家。02课题“纳米碳管及其阵列体系的制备、物性和应用”负责人。中国科学院知识创新工程重大项目“纳米科学技术”首席科学家。

自1992年在国内率先开展碳纳米管的合成、结构和物理性质的研究，近几年也开展了相关纳米材料的研究。发表SCI论文200余篇，2000年获ISI Citation Classic Award。有关工作还分别被国内评为1998年、2000年十大基础研究进展之一，也被评为1999年十大科技新闻之一。1999年获桥口隆吉基金奖；2000年获何良何利科学技术进步奖。获国家自然科学基金两项。两名毕业的博士生获中国科学院院长特别奖。

范守善



1947年生，山西晋城人。清华大学教授，中国科学院院士。1970年毕业于清华大学，1973~1975年在清华大学工程物理系固体物理研究班学习，1978~1981年清华大学工程物理系研究生，获理学硕士学位，其后一直在清华大学任教。曾在MIT、哈佛大学和斯坦福大学做访问学者。现任清华大学凝聚态物理研究所所长、清华大学材料科学与工程研究院副院长、清华-富士康纳米科技研究中心主任。国家973项目“纳米材料和纳米结构”03课题“半导体及相关材料准一维纳米体系的合成、物性和应用”负责人。

长期从事新型功能材料的制备与物性研究，近十余年的研究方向集中在纳米材料与结构的控制合成、表征和应用研究。在一维纳米材料的控制合成和生长机理研究方面取得了比较系统的研究成果。发表SCI论文60余篇，其中有3篇发表在“Nature”杂志、2篇发表在“Science”杂志。研究成果曾被列入中国十大科技新闻(1998年)、科技部十项基础研究成果(1998年)和中国高等学校十大科技进展(1998年和2002年)。1999年获教育部首届“长江学者成就奖”二等奖。



江 雷

1965年生，江苏镇江人。1987年毕业于吉林大学物理系固体物理专业，1990年在该校化学系物理化学专业获硕士学位。1992~1994年作为中日联合培养的博士生在日本东京大学留学，回国获博士学位。1994~1996年在日本东京大学做博士后。1996~1999年在日本神奈川科学院任“光机能变换材料计划”、“光电控制界面结构相变研究组”组长。1999年4月入选中国科学院“百人计划”回国工作。现任中国科学院化学研究所研究员，吉林大学客座教授，博士生导师，分子科学中心学术委员会副主任；北京市人民政府专家顾问团顾问；国家科技部863计划纳米科技专项总体专家组组长。国家973项目“纳米材料和纳米结构”04课题“纳米材料表面界面优化设计和修饰改性”负责人。曾获得日本文部省青年特别奖励基金。2000年获中国化学会青年化学奖。2000年获中国科学院十大杰出青年，2001年获国家自然科学基金委员会杰出青年基金资助，2002年获中国科学院百人计划终评优秀奖，2003年获中国科学院优秀博士生导师奖，2003年获BSF青年知识创新奖，2003年获中国青年科技奖。主持或参加国家973项目、863项目及“十五攻关”项目。在国内外学术刊物上发表论文100余篇，已申请国家专利70余项。



卢 柯

1965年生，甘肃华池人，1990年获博士学位。现任中国科学院金属研究所所长，沈阳材料科学国家（联合）实验室主任，中国科学院院士。国家973项目“纳米材料和纳米结构”05课题“金属及合金纳米材料力学性能和应用”负责人。主要从事金属纳米材料及亚稳材料等研究。发展了一种制备金属纳米材料的新方法——非晶完全晶化法，系统研究了纳米材料的本质结构特征和性能，发现了纳米金属铜的室温超塑延展性。建立了过热晶体熔化的动力学极限理论，并获得了金属纳米薄膜的稳定过热。发展了金属材料表面纳米化的新技术，并大幅度降低了铁的表面氮化温度。最近，研究了纳米孪晶可大幅度提高铜的强度而同时保持其高导电性。这些研究成果丰富并推动了材料科学的发展。他在多个国际学术组织中任职，并荣获第三世界科学院TWNSO技术奖等多项奖励。



高 谦

1945年生，上海市人。研究员，博士生导师，世界陶瓷科学院院士。中国硅酸盐学会结构陶瓷专业委员会主任，国家攀登计划“纳米材料与纳米结构”项目专家委员，国家973项目“纳米材料和纳米结构”06课题“纳米陶瓷体材料的力学性能和应用”负责人。主要研究领域包括各种纳米氧化物、氮化物单相、多相粉体的合成，纳米陶瓷及纳米复相陶瓷的制备与性能研究以及纳米粉体、碳纳米管分散和改性等方面的工作。在国内外重要学术刊物上发表学术论文500余篇，申请国家专利47项，获授权15项。出版了《纳米陶瓷》、《纳米氧化钛光催化材料及应用》、《纳米粉体的分散及表面改性》、《纳米复相陶瓷》四本学术专著。荣获2002年上海市科学技术进步奖二等奖和2003年上海市科学技术进步奖一等奖。



钱逸泰

1941年生，江苏无锡人。1962年山东大学化学系毕业到中国科学技术大学工作至今，教授，博士生导师，中国科学院院士。中国科学技术大学化学与材料学院院长；中国化学会副理事长；安徽省化学会理事长。曾任“美国固体化学”编委。国家973项目“纳米材料和纳米结构”07课题“纳米材料化学制备的新方法、新技术的研究”负责人。

1982~1985年，1989~1990年在美国布朗大学访问，先后从事铁系催化剂的费-托过程研究和薄膜制备。1992~1993年在美国普渡大学从事热分析研究。回国后从事纳米材料化学制备和超导材料制备。发表论文300余篇。纳米材料的溶剂热合成获2001年国家自然科学二等奖和2000年中国科学院自然科学一等奖。新超导材料的探索获1998年安徽省自然科学二等奖，编著的教材《结晶化学导论》获2002年安徽省优秀教材二等奖。2002年还获得了安徽省重大科技成就奖。培养博士生40多名，已经有20多名成为教授。5人获国家杰出青年基金。3人为长江特聘教授。



都有为

1936年生，浙江杭州人。南京大学物理系教授，博士生导师。长期从事磁学与磁性材料的教学与研究。曾任国家攀登计划“纳米材料科学”项目专家委员会委员，国家攀登预选计划“纳米材料科学”项目首席科学家，国家973项目“纳米材料和纳米结构”08课题“纳米功能材料的特性和应用”负责人，南京大学纳米科学与技术研究中心主任等职。编著《铁氧体》、《磁记录材料》等书10本，他与他所领导的科研组发表论文500余篇，获国家专利8项，在磁性功能材料领域中作出众多创新性工作。培养博士生80余人，获2000年度与2003年度全国优秀博士论文指导教师称号。获国家、省、部级科技奖10项。兼任上海交通大学、石油大学（华东）、西南师范大学，西安交通大学教授，兰州大学应用磁学开放实验室学术委员会主任等职。



刘邦贵

1961年生，四川什邡人。1982年在西安电子科技大学获物理学学士学位，1986年在四川大学获理论物理硕士学位，1989年在西北大学获理论物理博士学位。1989~1991年在中国科学院物理研究所做博士后，出站后留所做科研工作。现任研究员、博士生导师、中国科学院物理研究所理论研究室副主任。国家973项目“纳米材料和纳米结构”09课题“纳米材料和纳米结构若干基本理论问题”负责人。主要从事纳米体系和固体的结构、电子与自旋物理研究；以及实用纳米结构与高级磁性材料的计算设计。在国际主要期刊发表论文约50篇，在国际、国内主要学术会议做邀请报告约20次。1995年获德国洪堡Research Fellow，2004年获美国加州大学Berkeley Scholar，获北京市科技进步一等奖和中国科学院知识创新奖各一项。

前 言

1999年12月在科技部大力支持下,国家重大基础研究项目(973项目)“纳米材料和纳米结构”正式启动,时间是五年,这标志着中国纳米材料和纳米结构的研究进入了一个崭新阶段。在国际纳米科技的热潮中,中国拥有一支不可忽视的研究力量,项目组确定的研究目标是:获得一批国际水平的研究成果,使中国在纳米材料和纳米结构研究和应用总体水平进入国际先进行列,争取作出若干原创性的工作,在国际上占有一席之地。要解决的科学问题是:纳米材料和纳米结构奇特物性的起因;纳米材料界面中物质和能量传输的新规律;纳米材料结构和性能的稳定性;纳米尺度下物理量的探测和评估。项目分为9个课题,01课题是纳米结构组装体系的设计合成,承担单位是中国科学院固体物理研究所;02课题是纳米碳管及其阵列体系的制备、物性和应用,承担单位是中国科学院物理研究所;03课题是半导体及相关材料准一维纳米体系的合成、物性和应用,承担单位是清华大学;04课题是纳米材料表面界面优化设计和修饰改性,承担单位是中国科学院化学研究所;05课题是金属及合金纳米材料力学性能和应用,承担单位是中国科学院金属研究所;06课题是纳米陶瓷体材料的力学性能和应用,承担单位是中国科学院上海硅酸盐研究所;07课题是纳米材料化学制备的新方法、新技术的研究,承担单位是中国科学技术大学;08课题是纳米功能材料的特性和应用,承担单位是南京大学;09课题是纳米材料和纳米结构若干基本理论问题的研究,承担单位是中国科学院物理研究所、固体物理研究所和南京大学等。五年来,在项目组全体科技人员的努力下,取得了在国际有重要影响的研究成果。在新知识创新方面,发现了一些新现象、新规律,在纳米材料的生长动力学及纳米尺度的可控生长、纳米材料增强增韧及超塑性机理、纳米结构强发光的起因、间接跃迁转变为直接跃迁机理、准一维纳米结构中的量子相干和量子输运等方面的研究,作出了在国际上有显示度的成果。在新技术创新方面,发展了纳米功能材料的组装技术;纳米结构的自组织生长技术;二元协同纳米界面材料的复合技术;纳米材料、纳米结构的稳定化技术。在新材料创新方面,合成了一批有实用价值的纳米新材料,其中非碳纳米管、同轴纳米电缆、超双疏截面材料、超长超细纳米碳管及大面积合成纳米有序阵列的制备受到了国际关注,申请了一批拥有自己知识产权的发明专利,部分结果已在实际中获得了应用。这些科研成果推动了我国纳米材料的研究和产业化进程,为我国在该领域的研究处于国际前列贡献了力量。五年来,项目组共发表SCI论文1200余篇,被引用6000多次,其中在“Nature”和“Science”杂志上发表论文5篇,影响因子大于6的杂志上发表论文59篇,在国际会议上做邀请报告59次,获得发明专利36项,获得国家自然科学二等奖4项,省部级自然科学一等奖8项。为了进一步促进学术交流,回报社会,我们主编了《纳米材料和纳米结构——国家重大基础研究项目新进展》一书,主要汇编了国家重大基础研究项目纳米材料和纳米结构取得的最新进展,并对纳米材料今后的发展进行了展望,对我国纳米材料研究今后的发展提出一些建议,供大家参考。

张立德 解思深

2004年10月

目 录

| | |
|---|----|
| 第 1 章 纳米科技导论 | 1 |
| 1.1 纳米冲击波在世界产生的影响 | 1 |
| 1.2 纳米技术的潜力和影响 | 2 |
| 1.3 纳米技术的推动力 | 3 |
| 1.4 纳米技术对各个领域的影响 | 4 |
| 1.5 纳米学科领域的拓展 | 7 |
| 第 2 章 碳纳米管的制备、表征和性能 | 12 |
| 2.1 多壁碳纳米管的可控制合成——小直径碳纳米管、连续碳纳米管 | 12 |
| 2.1.1 小直径碳纳米管 | 12 |
| 2.1.2 多壁碳纳米管阵列的可控制合成 | 20 |
| 2.2 单壁、双壁碳纳米管的可控制合成 | 30 |
| 2.2.1 单壁碳纳米管的可控制合成 | 30 |
| 2.2.2 双壁碳纳米管的浮动催化法制备 | 40 |
| 2.3 高温溶剂热合成碳纳米材料 | 51 |
| 2.3.1 高温溶剂热合成碳纳米管 | 51 |
| 2.3.2 碳空心球及无定形碳球的合成 | 57 |
| 2.3.3 碳空心锥制备与表征 | 58 |
| 2.4 单壁、双壁碳纳米管的共振拉曼散射研究 | 60 |
| 2.4.1 双壁碳纳米管的共振拉曼光谱 | 60 |
| 2.4.2 取向单层碳纳米管阵列的偏振拉曼光谱研究 | 67 |
| 2.5 纳米管的生长、缺陷结构和物理特性的分子动力学模拟和第一原理计算 | 69 |
| 2.5.1 单壁碳纳米管的自组装生长的分子动力学模拟 | 69 |
| 2.5.2 碳纳米管上缺陷组装机理的分子动力学模拟研究 | 70 |
| 2.5.3 碳纳米管的弹性和强度 | 72 |
| 2.5.4 单壁碳纳米管储氢性能的理论研究 | 74 |
| 2.5.5 束缚于碳纳米管中的氢分子凝聚和相变 | 76 |
| 2.5.6 含氮碳纳米管的几何构型和电子结构的第一原理计算 | 77 |
| 2.5.7 III-V 化合物管状结构及其电子结构的理论探索 | 79 |
| 2.5.8 甲烷与碳纳米管的碰撞反应研究 | 80 |
| 2.5.9 束缚于纳米空间的原子、分子碰撞反应动力学研究 | 81 |
| 2.6 碳纳米管的性质研究和应用 | 83 |
| 2.6.1 碳纳米管束的拉伸性质研究 | 84 |
| 2.6.2 单根多壁碳纳米管的径向压缩性质的研究 | 86 |
| 2.6.3 多层碳纳米管的热学性质研究 | 88 |
| 2.6.4 多层碳纳米管的电输运性质研究 | 90 |

| | | |
|------------|---------------------------|------------|
| 2.6.5 | 多层碳纳米管在高压下的行为 | 93 |
| 2.6.6 | 碳纳米管的场发射性质及其显示应用 | 97 |
| 2.6.7 | 碳纳米管的应用 | 103 |
| | 参考文献 | 105 |
| 第3章 | 纳米线和纳米带 | 113 |
| 3.1 | 纳米线的气相合成和表征 | 113 |
| 3.1.1 | 气相法生长纳米线的机理 | 113 |
| 3.1.2 | 元素纳米线 | 114 |
| 3.1.3 | 二元化合物纳米线 | 116 |
| 3.1.4 | 多元化合物纳米线 | 121 |
| 3.2 | 同轴纳米电缆的合成与表征 | 124 |
| 3.2.1 | 激光烧蚀法合成同轴纳米电缆 | 125 |
| 3.2.2 | 溶胶-凝胶与碳热还原及蒸发-凝聚法合成同轴纳米电缆 | 126 |
| 3.2.3 | 化学气相沉积法合成同轴纳米电缆 | 126 |
| 3.3 | 纳米带的合成与表征 | 129 |
| 3.3.1 | 元素纳米带 | 129 |
| 3.3.2 | 二元化合物纳米带 | 130 |
| 3.3.3 | 多元化合物纳米带 | 133 |
| 3.4 | 纳米线和纳米带的光学特性 | 136 |
| 3.4.1 | 本征发光 | 137 |
| 3.4.2 | 非本征发光 | 138 |
| 3.5 | 纳米线和纳米带的输运特性 | 141 |
| 3.5.1 | 量子扩散区的输运现象 | 142 |
| 3.5.2 | 弹道区电子输运 | 144 |
| 3.6 | 纳米线和纳米带的热学特性 | 151 |
| 3.6.1 | 热膨胀的基本理论和测量 | 151 |
| 3.6.2 | 纳米颗粒热膨胀和熔点研究 | 154 |
| 3.6.3 | 纳米线和纳米带的结构相变和热膨胀特性 | 155 |
| 3.7 | 纳米线和纳米带的谱学特性 | 159 |
| 3.7.1 | 拉曼光谱和红外光谱 | 159 |
| 3.7.2 | X射线光电子能谱(XPS) | 161 |
| 3.7.3 | 电子能量损失谱(EELS) | 163 |
| 3.7.4 | 电子顺磁共振(EPR) | 163 |
| 3.7.5 | 小结 | 164 |
| | 参考文献 | 165 |
| 第4章 | 纳米结构和纳米阵列 | 171 |
| 4.1 | 氧化铝模板的制备技术 | 172 |
| 4.1.1 | 氧化铝模板的制备 | 172 |

| | | |
|-------|---------------------------|-----|
| 4.1.2 | 氧化铝模板的结构与表征 | 174 |
| 4.1.3 | 氧化铝模板有序通道阵列形成机理的探索 | 174 |
| 4.2 | 大面积有序孔洞材料的制备 | 176 |
| 4.2.1 | 滴涂法 | 177 |
| 4.2.2 | 旋涂法 | 178 |
| 4.2.3 | 垂直提拉法 | 178 |
| 4.3 | 有序纳米阵列的合成与表征 | 179 |
| 4.3.1 | 基于氧化铝模板合成的有序纳米阵列 | 179 |
| 4.3.2 | 基于二维胶体晶体模板合成的有序纳米阵列 | 199 |
| 4.4 | 纳米颗粒与自组装 | 202 |
| 4.5 | 纳米阵列的运输特性 | 207 |
| 4.6 | 纳米阵列的光学特性 | 211 |
| 4.6.1 | 光致发光 | 211 |
| 4.6.2 | 光吸收 | 216 |
| 4.6.3 | 光偏振 | 219 |
| 4.7 | 纳米阵列的磁学特性 | 222 |
| 4.8 | 纳米阵列的谱学特性 | 229 |
| 4.8.1 | 拉曼散射光谱 | 229 |
| 4.8.2 | 能量损失谱 | 231 |
| 4.8.3 | X 光电子能谱 | 232 |
| 4.8.4 | 电子顺磁共振谱 | 233 |
| | 参考文献 | 234 |

| | | |
|--------------|--------------------------------|------------|
| 第 5 章 | 纳米多孔材料的制备技术 | 241 |
| 5.1 | 介孔材料及其分类 | 241 |
| 5.2 | 介孔复合体及组装技术 | 243 |
| 5.3 | 介孔材料的评价技术 | 244 |
| 5.3.1 | 滞后圈与孔形状结构 | 245 |
| 5.3.2 | 孔径分布的计算 | 246 |
| 5.4 | 介孔组装体系的制备技术及性质研究 | 247 |
| 5.5 | 干凝胶及气凝胶制备技术 | 251 |
| 5.6 | MCM-41 有序介孔材料制备技术 | 253 |
| 5.6.1 | MCM-41 介孔分子筛的发展历史 | 253 |
| 5.6.2 | MCM-41 的基本含义, 结构和组成 | 254 |
| 5.6.3 | MCM-41 的合成方法 | 255 |
| 5.6.4 | MCM-41 的形成机理 | 256 |
| 5.6.5 | MCM-41 的结构表征 | 258 |
| 5.6.6 | 介孔分子筛 MCM-41 的一些优异性质及其用途 | 260 |
| 5.6.7 | MCM-41 介孔组装体的研究现状 | 260 |
| | 参考文献 | 260 |

| | |
|---|-----|
| 第6章 纳米界面与薄膜 | 263 |
| 6.1 二元协同纳米界面材料的设计原理 | 263 |
| 6.2 超疏水纳米界面材料的合成与表征——从自然到仿生的超疏水纳米界面材料 | 265 |
| 6.2.1 植物叶表面的疏水性 | 266 |
| 6.2.2 纳米结构产生高接触角 | 267 |
| 6.2.3 外场刺激下的超亲水-超疏水可逆开关 | 269 |
| 6.2.4 纳米结构与微米结构结合产生低滚动角 | 270 |
| 6.2.5 表面微米结构的排列影响滚动各向异性 | 272 |
| 6.3 颗粒膜的合成与表征 | 273 |
| 6.3.1 颗粒膜的制备 | 273 |
| 6.3.2 颗粒膜的表征 | 276 |
| 6.4 颗粒膜的磁学特性 | 279 |
| 6.4.1 颗粒体系中的静磁特性 | 279 |
| 6.4.2 颗粒膜中的输运特性 | 283 |
| 6.5 颗粒膜的巨磁电阻效应 | 285 |
| 6.5.1 金属-金属型颗粒膜的巨磁电阻效应 | 285 |
| 6.5.2 金属-绝缘体型颗粒膜的磁电阻效应 | 291 |
| 6.6 纳米磁性薄膜的霍尔效应研究 | 295 |
| 6.6.1 M-I型颗粒膜的巨霍尔效应研究 | 297 |
| 6.6.2 M-M型颗粒膜的巨霍尔效应的研究 | 301 |
| 6.7 颗粒膜的磁光效应 | 303 |
| 6.7.1 Fe-SiO ₂ 颗粒膜的磁光效应 | 303 |
| 6.7.2 Co-Ag颗粒膜的磁光效应 | 304 |
| 6.7.3 Fe-Si合金薄膜的磁光效应 | 304 |
| 6.8 纳米磁性薄膜的应用 | 306 |
| 6.8.1 高密度读出磁头 | 306 |
| 6.8.2 磁电阻效应传感器 | 308 |
| 6.8.3 磁随机存储器 | 310 |
| 6.8.4 自旋晶体管 | 311 |
| 参考文献 | 312 |
| | |
| 第7章 纳米金属体材料 | 316 |
| 7.1 纳米金属体材料制备和表征 | 316 |
| 7.1.1 纳米金属体材料的制备 | 317 |
| 7.1.2 纳米金属体材料的结构及其表征 | 320 |
| 7.2 纳米金属的力学性质 | 327 |
| 7.2.1 强度 | 327 |
| 7.2.2 塑性 | 330 |
| 7.2.3 弹性模量 | 332 |
| 7.2.4 应变强化 | 332 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 7.2.5 | 超塑性 | 333 |
| 7.2.6 | 蠕变 | 334 |
| 7.3 | 纳米金属的热稳定性 | 334 |
| 7.4 | 纳米晶软磁材料制备与性质 | 342 |
| 7.4.1 | 纳米晶材料中组元对磁性的影响 | 343 |
| 7.4.2 | 退火处理中降温速率对磁性的影响 | 345 |
| 7.4.3 | 纳米晶表面应力场及晶粒内位错的稳定性 | 345 |
| 7.4.4 | 纳米晶条带的表面改性 | 346 |
| 7.4.5 | 纳米晶中的马氏体转变 | 348 |
| 7.4.6 | 纳米晶软磁条带磁化过程中的弛豫 | 349 |
| 7.4.7 | 磁化机制与晶粒尺寸的关系 | 350 |
| 7.4.8 | 小结 | 350 |
| 7.5 | 纳米复合稀土永磁材料 | 351 |
| 7.5.1 | 纳米复合 NdFeB 永磁体中非晶相对交换耦合作用的影响 | 352 |
| 7.5.2 | Dy 元素对富 B 体系纳米复合 NdFeB 的热行为和磁性能的影响以及该体系工艺参数的制定 | 353 |
| 7.5.3 | 元素添加对磁性能的改善 | 353 |
| 7.6 | 纳米晶磁制冷材料 | 354 |
| 7.6.1 | 磁制冷概念及国内外研究概况 | 354 |
| 7.6.2 | 纳米晶磁制冷材料 | 355 |
| | 参考文献 | 357 |

第 8 章 纳米陶瓷与纳米复相陶瓷

| | | |
|-------|---|-----|
| 8.1 | ZnO 纳米陶瓷 | 365 |
| 8.1.1 | 沉淀法制备 ZnO 纳米粉体 | 365 |
| 8.1.2 | ZnO 纳米陶瓷的烧结与性能 | 366 |
| 8.1.3 | ZnO 纳米陶瓷的电学性能 | 368 |
| 8.2 | SiC-Al ₂ O ₃ 纳米复相陶瓷 | 369 |
| 8.2.1 | SiC-Al ₂ O ₃ 纳米复合粉体的制备 | 369 |
| 8.2.2 | SPS 烧结 SiC-Al ₂ O ₃ 纳米复相陶瓷的制备与力学性能 | 370 |
| 8.3 | Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ (3Y)-SiC 纳米复相陶瓷 | 372 |
| 8.3.1 | Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ (3Y)-SiC 纳米复合粉体的制备与表征 | 372 |
| 8.3.2 | Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ (3Y)-SiC 烧结体的制备与显微结构观察 | 373 |
| 8.3.3 | Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ (3Y)-SiC 纳米复相陶瓷的力学性能 | 376 |
| 8.4 | ZTA/LaAl ₁₁ O ₁₈ 纳米复相陶瓷 | 377 |
| 8.4.1 | ZTA/LaAl ₁₁ O ₁₈ 纳米复相陶瓷的制备 | 377 |
| 8.4.2 | ZTA/LaAl ₁₁ O ₁₈ 纳米复相陶瓷的显微结构与力学性能研究 | 378 |
| 8.5 | TiN-Al ₂ O ₃ 、TiN-Si ₃ N ₄ 纳米复相导电陶瓷 | 381 |
| 8.5.1 | TiN-Al ₂ O ₃ 、TiN-Si ₃ N ₄ 纳米复相陶瓷的制备 | 381 |
| 8.5.2 | TiN-Al ₂ O ₃ 、TiN-Si ₃ N ₄ 纳米复相陶瓷的表征与导电性能研究 | 381 |

| | | |
|-------------|--|------------|
| 8.6 | CNTs-Al ₂ O ₃ 纳米复相陶瓷 | 385 |
| 8.6.1 | 碳纳米管在水性介质中的分散 | 386 |
| 8.6.2 | CNTs-Al ₂ O ₃ 纳米复合粉体的制备 | 387 |
| 8.6.3 | CNTs/Al ₂ O ₃ 纳米复相陶瓷的制备及力学性能 | 388 |
| 8.7 | CNTs-HAp 纳米复相陶瓷 | 390 |
| 8.7.1 | 原位沉积法制备 CNTs-HAp 纳米复合粉体 | 391 |
| 8.7.2 | 热压烧结制备 CNTs-HAp 纳米复相陶瓷 | 392 |
| | 参考文献 | 394 |
| 第9章 | 纳米材料化学制备的新技术、新方法研究 | 395 |
| 9.1 | 溶剂热合成氮、硼、碳、磷等化合物的纳米材料 | 396 |
| 9.1.1 | 碘输运溶剂热制备六方相和岩盐相 GaN | 396 |
| 9.1.2 | HPN ₂ 和 BN 纳米管与纳米空心球的合成 | 397 |
| 9.1.3 | 还原-碳化法制备 SiC 纳米线 | 400 |
| 9.1.4 | 用碳纳米管为原料合成 TiC 空心球 | 400 |
| 9.1.5 | α-Si ₃ N ₄ 纳米晶的低温制备 | 401 |
| 9.2 | 纳米材料的溶剂热、水热合成机理研究 | 402 |
| 9.2.1 | 乙二醇、单胺配体溶剂热合成硫族化合物纳米材料 | 402 |
| 9.2.2 | In ₂ O ₃ 和 MnS 介稳相纳米材料的溶剂热合成 | 405 |
| 9.2.3 | Te、硫化物及氧化物纳米材料的水热合成及形成机制 | 407 |
| 9.2.4 | 表面活性剂对 Ni 和 Te 的形状控制 | 412 |
| 9.3 | 复合溶剂热体系中纳米材料的合成 | 414 |
| 9.3.1 | 利用丙三醇-水为溶剂制备了 Bi ₂ S ₃ 纳米带和 Cu 纳米线 | 414 |
| 9.3.2 | 原位-前驱物模板-界面反应路线制备纳米空心球 | 416 |
| 9.3.3 | 以乙二醇-水为复合溶剂合成了规则几何形状的 PbS 闭合纳米线 | 417 |
| 9.3.4 | 1-D Te 纳米结构的控制合成 | 418 |
| 9.4 | 纳米材料制备新方法研究 | 419 |
| 9.4.1 | γ 射线辐照法合成纳米材料 | 419 |
| 9.4.2 | 微波辅助制备纳米材料 | 421 |
| 9.4.3 | 多元醇回流法合成纳米材料 | 422 |
| 9.4.4 | 熔盐法制备纳米材料 | 423 |
| 9.4.5 | 超声辅助制备纳米材料 | 423 |
| 9.4.6 | 室温条件下合成纳米材料 | 423 |
| | 参考文献 | 424 |
| 第10章 | 纳米体系的若干理论问题研究 | 426 |
| 10.1 | 表面纳米结构的生长与稳定性理论 | 426 |
| 10.1.1 | 引言 | 426 |
| 10.1.2 | 表面活性剂参与的异质原子岛生长的反应形核理论 | 426 |
| 10.1.3 | 表面三维原子岛的退化机理 | 427 |

| | | |
|--------|-----------------------------|------------|
| 10.1.4 | CO 分子对 Pt 原子岛形状的控制机理 | 427 |
| 10.1.5 | 实际纳米结构生长的相场模型 | 428 |
| 10.1.6 | 小结 | 429 |
| 10.2 | 自旋电子学材料的第一原理研究与设计 | 429 |
| 10.2.1 | 引言 | 429 |
| 10.2.2 | 方法与参数 | 430 |
| 10.2.3 | 闪锌矿过渡金属化合物 | 430 |
| 10.2.4 | 纤锌矿结构的半金属铁磁体 | 432 |
| 10.2.5 | 小结 | 433 |
| 10.3 | 纳米结构的量子性质及其相关效应 | 433 |
| 10.3.1 | 引言 | 433 |
| 10.3.2 | 量子尺寸效应 | 434 |
| 10.3.3 | 库仑阻塞效应 | 435 |
| 10.3.4 | Fano 效应 | 437 |
| 10.3.5 | Kondo 效应 | 439 |
| 10.4 | 团簇及团簇催化性质 | 440 |
| 10.4.1 | 引言 | 440 |
| 10.4.2 | 团簇结构 | 440 |
| 10.4.3 | 团簇的催化及氧化性质 | 442 |
| 10.4.4 | 构造新的团簇组分和结构来设计新的高效催化剂 | 446 |
| 10.5 | 准二维体系中的 d-波超导电性 | 449 |
| 10.5.1 | 引言 | 449 |
| 10.5.2 | 准二维 Hubbard 模型中的超导相变 | 450 |
| 10.5.3 | 有关计算方法 | 451 |
| 10.5.4 | 小结 | 451 |
| | 参考文献 | 452 |
| | 结束语 | 454 |

第 1 章

纳米科技导论

1.1 纳米冲击波在世界产生的影响

“我的预算支持一项价值 5 亿美元的重要的新国家纳米技术计划。……能够在原子和分子水平上操纵物质。想像一下这样的可能性：强度为钢的 10 倍而质量只有钢的一小部分的材料；把国会图书馆的所有信息压缩进一个方糖大小的装置；在癌肿瘤只有几个细胞大小时就能探测出来。我们的一些研究目标也许需要 20 年或更长时间来完成，但这正是联邦政府发挥重要作用的原因所在。”这是美国前总统克林顿 2000 年在加州理工大学的讲话，如今四年已经过去了，从纳米技术崛起，到纳米技术在各个领域的拓展，它发展之快，对社会经济影响之深，超出了人们意料，纳米冲击波正在冲击各个领域。

在新兴的纳米科学和纳米工程领域中，一个引人瞩目的技术就是能按人的意志和需要精确地搬迁原子和分子，构筑新的纳米结构，这种对原子和分子进行控制的技术，使人们的创新能力延伸到纳米尺度空间。这将引起一场新的认知革命，这将使人们对纳米尺度物质的构成和新型纳米结构器件的构筑在原理上有所理解和认识。这些发展可能会改变几乎所有物体包括从疫苗到计算机到汽车轮胎直到还没有想像过的物体的设计和制造方式。因此，纳米技术可以与工业革命以来蒸汽机技术、电器化技术和微电子技术相比拟，将对未来社会发展产生深远的影响。一场以纳米技术为主导推动各个领域生产方式的变革，正在掀起 21 世纪一次新的产业革命。

布什总统执政以来，十分重视发展纳米技术。从 2001 年以来，美国政府对纳米科技的投资每年递增 20%~30%，2002 年投资高达 6.3 亿美元，2003 年增加到 7.5 亿美元，从现在开始的后 4 年，美国政府对发展纳米技术的投入将增加到 35 亿美元，到 2010 年纳米技术对美国 GDP 的贡献将达到 1 万亿美元。日本重新制定了发展纳米科技的计划，政府投资和企业的投资猛增，与美国发展纳米科技的总投入不相上下。欧盟也加快了发展纳米科技的步伐，2002 年的投资为 4.5 亿美元，2003 年增加到 6 亿美元。亚洲的韩国、中国的台湾确定了以市场为牵引、加快发展纳米科技的战略，到 2006 年韩国政府的投入为 9.8 亿美元，中国台湾为 6 亿美元。新加坡、印度、以色列、泰国、澳大利亚、南非都纷纷出台发展纳米科技的计划。目前，世界上已形成了发展纳米科技“三大板块”的格局，即美国、亚洲和欧盟。纳米科技的研究和发展已进入一个新阶段，它对世界的影响越来越重要。

美国国家纳米启动计划 (NNI) 起草组的组长、前美国科学技术主席助理 Neal Lane 博士说：“如果人们问我哪个科学和工程领域最有可能在未来产生突破性成就，我认为会是纳

米科学和工程。”

1.2 纳米技术的潜力和影响

纳米科学和工程的前景并非无人问津。1998年3月，美国前总统科学顾问 Jahu H. Gibbons 博士认为纳米技术是决定 21 世纪经济发展的五大技术之一。一些政府部门已在积极进行纳米科学研究与开发。美国国家科学基金会 1991 年开始实行纳米微粒合成和加工计划，1994 年启动国家纳米制作用户网络，并在 1998 财政年度预算中强调了纳米科学和工程。美国国防部 1997 年把纳米技术列为一个战略性研究目标。

1999 年 5 月 12 日，诺贝尔奖获得者 Richard Smalley 在向参议院科学和空间分委员会做的证言中总结道：“我们将有能力建造与物理特征长度（电子平均自由程、波尔半径和超导相干长度）尺度相当的物体。大胆地向这个新领域迈进，符合我们国家的最佳利益。”1999 年 6 月 22 日，美国科学委员会基础研究分委员会组织了一次听证会，主题是“纳米技术：纳米科学的现状及未来十年的展望”。分委员会主席，密执安州的 Nick Smith 在为听证会的总结中说：“纳米技术是在健康、制造、农业、能源使用和国家安全等方面取得突破的希望，已有足够的信息显示需要积极地为这个领域提供资金。”

2003 年美国政府把发展纳米技术列为九大技术之首，作为仅次于反恐斗争第二位重要任务提到议事日程。

纳米技术将引起一场各个领域生产方式的变革，也将改变未来人们生活方式和工作方式。

纳米技术将使目前的计算机硬盘和软盘的存储密度大大提高，芯片的存储能力还将提高 10 万~100 万倍，单位面积的存储密度将达到 $10^{11} \sim 10^{12}$ bit，这样就能把美国国会图书馆的所有资料缩进一个方糖大小的装置。自下而上组装构筑新的器件，制造新的物质成为纳米技术中一条重要的工作方式，这样不但能节省原材料、减少污染、节省能源，而且可以按照人们需要设计自然界存在的（仿生技术）或者自然界上不存在的新的物质。开发强度为钢的 10 倍而质量只有钢的几分之一轻质高强纳米结构的材料，并用这种纳米材料制造交通、宇航、海洋技术所需要的新型交通工具及其相应的部件；用纳米技术还可以使计算机的速度再提高 1000~10 万倍，能耗再降低 10 万~100 万倍，纳米晶体管和芯片的尺度进一步缩小，在此基础上制造的计算机性能更加优越，它将使今天的奔腾 IV 相形见绌；作为纳米技术的重要组成部分，纳米生物医药和医疗方式将出现一场新的变革，基因芯片和靶向治疗技术都将为医疗诊断产生变革，利用基因芯片能精确地分析人体血液中的血糖含量、酸碱度以及血液中各种组织的健康状况，可以对人体各个器官健康的程度做出判断，实现疾病的早期诊断，通过靶向诊断和治疗技术，可以对早期癌变进行预测；纳米技术对空气中 20nm 的污染物和水中 200nm 的污染物的清除能力是其他技术不能代替的，用纳米技术可以实现对细菌和病毒的抑制，控制它们的繁殖能力，有利于人体的健康；利用纳米材料和技术设计新型太阳能电池，可以使太阳能到电能的转换效率提高 1 倍。

纳米技术对人文科学和社会科学各个领域也将产生很大影响，人们必须以创新的思路研究纳米科技对科学、教育、道德、法律等各个领域的影响。这种研究能帮助人们分清潜在的问题，指导人们今后如何对可能需要采取的措施进行有效干预。

如何抑制纳米技术的负面影响，最大限度地发挥纳米技术的积极作用，这不仅是科学家

的责任，也必须在道德、法律等方面制定新的规范，促进纳米技术和社会协同发展。

我们知道科学技术是人创造的，科学技术的应用也是由人来执行的。科学技术是双刃剑，如原子核裂变的发现，可以用来建造核电站，为人类造福，也可以用来制造原子弹，用于战争残害人类；计算机的制造为人类带来极大的利益，但计算机病毒却为人类应用计算机带来灾害；人类发明的激素，可以在医生指导下治病，但是把它用于人类食物——甲鱼和鳙鱼的生长，将极大损害人的健康；克隆技术可以使濒临死亡的物种复生，但克隆人则违反了人类道德的基本准则。对发展纳米技术，我们必须保持清醒头脑，充分认识可能出现的负面效应，研究抑制负面效应的措施，发挥纳米材料和纳米技术的优越性，以造福于人类，回报社会，促进经济发展。

因此，随着纳米科技的发展和纳米科技迅速进入社会，也必将促进人文科学的发展。哲学、经济学、社会学、法律学等领域必然充实新内涵，反映纳米科技对社会影响。

1.3 纳米技术的推动力

纳米尺度上的新特性并不一定能根据大尺度上观察到的特性来预测。最重要的性能改变不是由尺寸量级减少引起的，而是由于纳米尺度特有的或在纳米尺度时变得显著起来的现象引起的。这种现象已经被人们发现，如尺寸效应、表面界面效应和宏观量子效应。一旦有可能控制特征尺寸，也就有可能提高材料的性能和装置的功能，以至超过我们现在知道的甚至认为是可行的那些性能和功能。减小结构尺寸可以带来诸如碳纳米管、量子线和量子点、薄膜、以基因（DNA）为基础的纳米结构、纳米结构激光器等具有独特性能的实体。假若我们能够发现和充分利用基础原理，这些新形式的材料和装置将预示一个科技革命时代的到来。

理查德·费曼在1959年发表了著名的演讲“在介于微观和宏观领域有大量创新的空间”。他的预见激励着人们——如果谁能在原子/分子尺度按人的意志来制作材料和装置，那将是振奋人心的新发现。他指出，要想使这样的事情发生，得需要一组新的小型化仪器来操纵和测量这些小“纳米”结构的性能。

理查德这位物理大师的预见，终于在20世纪80年代得到实现。这些设备包括扫描隧道显微镜、原子力显微镜、近场显微镜，它们为测量和操纵纳米结构提供了观察手段和操作技术。与此同时，计算能力也在扩大，这使对纳米尺度材料性能的模拟成为可能。这些新工具和技术引起了整个科学界的兴奋。当材料的尺度与物理特征长度（电子平均自由程、波尔半径、超导相干长度、磁畴大小等）相当时，材料就出现了新的奇异特性，甚至出现一些意想不到的新现象和新规律，很难用传统的模型和理论进行解释，表征测试技术和相应的测试工具均发生很大的变化，这个尺度范围一般在100nm左右。进而言之，并不是材料的三维尺度都达到纳米级才出现新的特性，实际上材料至少有一维尺度达到纳米级，就会出现不能被传统模型和理论所解释的不同新特性。因此，很多学科科学家正热切地制作和分析纳米结构，以求发现发生在单个原子/分子和成千上万的分子之间的中间尺度上的新现象。纳米结构通过亚微尺度组装（理想的状态是利用自组织、自组装和人工组装），“自下而上”生成实体，而不是用“自上而下”的超小型方法把较大的结构变成较小的结构，这就为材料制造提供了新的范例。到目前为止，人们对纳米结构构筑原理的理解十分肤浅，对自然界特别是海洋生物存在着大量的天然纳米结构形成的过程、方法和原理知道的甚少，仿生纳米技术是当