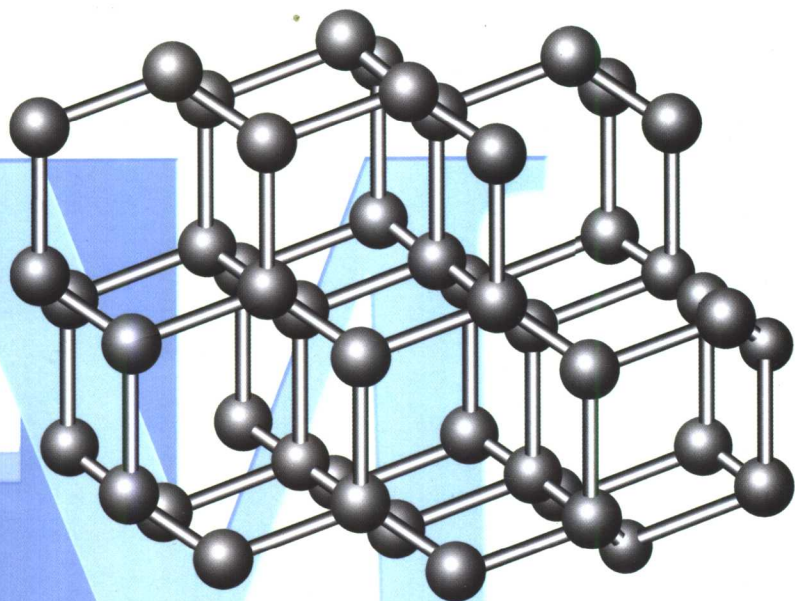


纳 米 材 料 改 性 技 术 丛 书

Nanoceramic Materials and Their Applications

纳米陶瓷材料及其应用

戴遐明 主编



国防工业出版社

<http://www.ndip.cn>

内 容 简 介

本书系统地介绍了准零维(纳米颗粒)、准一维(纳米棒(丝)或管)、准二维(纳米膜)及三维(纳米陶瓷块材)纳米陶瓷材料的制备方法、微观结构、性能特点及其应用价值。

适合材料领域生产、科研、产品开发与设计的工程技术人员阅读,也可作为高等院校相关专业的师生的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

纳米陶瓷材料及其应用 / 戴遐明主编. —北京: 国防工业出版社, 2005.6

(纳米材料改性技术丛书)

ISBN 7-118-03871-7

I. 纳... II. 戴... III. 纳米材料-应用-陶瓷
IV. TQ174.75

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 024738 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 20½ 390 千字

2005 年 6 月第 1 版 2005 年 6 月北京第 1 次印刷

印数: 1—4000 册 定价: 38.00 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

序

清华大学核研院戴遐明教授和他的四位同事一起合作编写了《纳米陶瓷材料及其应用》。他们几位在陶瓷领域有多年的研究经历,现在也都在第一线承担着很多工作,能拿出时间花巨大精力写成这本书的确是十分难能可贵的。

在书中的第一章,作者曾提到过,1959年 Feynman(1965 获诺贝尔奖)所做的一个经典报告“*There is plenty of room at the bottom*”,Feynman 在那个报告里一开头就提出了一个命题——为什么人们就不能把 24 卷的《大英百科全书》写到一个大头针的针顶上?他算了一笔账:一个大头针直径是 1.6mm,如果把它线性放大 25000 倍,放大后的针顶面积约是 1520m^2 ,这个面积正好相当于全部 24 卷《大英百科全书》的总面积。也就是说,人们若能把《大英百科全书》的字都缩小 25000 倍就可以了。拿其中的句号来说,这个点缩小之后的直径还有 $80\text{\AA}$,它相当 23 个原子间距,这个小面积上还有 1000 个原子。他认为这样尺度的材料是可以作成的,关键在于人们要能对一个个原子进行操作和控制。他说:“*The principles of physics, as far as I know, do not speak against the possibility of maneuvering things atom by atom.*”。Feynman 在报告中作了很多带有实用性的畅想,以上就是信息存储纳米化的一个例子。将近 50 多年过去了,尽管他当时的许多畅想并没有实现,但他早在 20 世纪 50 年代末就提出的思想和命题几十年来启发了人们的追求和努力,正在向他所说的“*great future*”趋近。

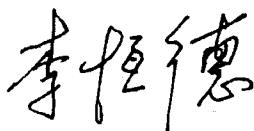
1995 年另一位诺贝尔奖学者 Smalley 也做了一个著名的报告,他的命题是 200 年以来的工业革命对人类带来的一系列新的问题,诸如人口膨胀、大气恶化、能源消耗等。他提出为了人类的可持续生存必须走高技术的新路,以解决所面临的一系列问题。他提出人们要向生物、向细胞学习,去制造纳米尺度的东西,要利用太阳能,而且要利用一个个光量子的能量。他说他提出的是一些小小的事,只是这些事情本身非常之大,大到够人们今后几十年的追求。

看来,他们关心的科学问题,信息、能源、生物技术都和纳米尺度的材料相关,也可以说都将以纳米材料为基础。材料科学及工程的四个要素就是材料的制备、结构、性能和应用,纳米陶瓷也是如此,这正是本书所涵盖的范围。作者们编写此书时是按纳米的维度来展开这些要素的,零维、一维、二维和三维,按这样理出一套

头绪。我只看了第一章的一部分,就觉得颇引人入胜,其立论也很有特色。

应该指出,即使是纳米陶瓷这样一个具体有限的范围,有关这一领域的工作也是浩如瀚海的,它的研究进程很快,可以说日新月异。一本书也只能是这一领域的一个有限度的微缩。尽管如此,还是得有人去写,希望它能有助于有兴趣的读者们对纳米陶瓷进行了解。

中国材料研究学会名誉理事长
中国工程院院士



2005年3月于清华园

前 言

自从“纳米材料”这个现代科学术语刚一出现,它就受到了人们足够的重视。时至今日,全世界差不多每一家有实力的大学、研究机构甚至大企业集团,都会有一支专门从事纳米材料和纳米技术研究的队伍,而且它们都集中了本单位的精兵强将。你可以随意登录一个国际网站,用“nano center”查询一下,立即会令人瞠目地显示出一大堆结果来。可以说,“纳米”一词已经变得妇孺皆知了。另一方面,近几年来,关于纳米材料负面影响的担心也时有耳闻。其实,这也从一个侧面反映人们对它的关心和重视。

能使如此多的人们趋之若鹜、能使几乎全社会都为之关心的纳米材料和纳米技术当然有其非同寻常的诱人之处。而且,无论怎么说,无论你有什么想法,纳米时代的即将到来,已是一个不争的事实。作为一个负责的材料科学工作者,应该而且必须抓住机遇,面对挑战,以满腔的热情、科学的态度,去积极研制、开发出真正有效而实用的纳米材料,取其所长,避其所短,美化生活,造福人类。

迄今为止,关于纳米材料和纳米技术方面已有大量的文章和专著论述过,但是在纳米陶瓷,特别是关于不同形态纳米陶瓷材料的制备与处理、结构与性能表征以及应用开发等方面,还缺乏一本内容适度而又相对系统的专著,本书的写作目的即在于此。

本书比较系统地介绍了准零维即纳米粉、准一维即纳米棒(丝)或管、准二维即纳米膜及三维即纳米陶瓷块材这四种形态纳米陶瓷材料的制备方法、微观结构、性能特点及其应用价值。书中注重实用性和可操作性,强调图文并茂,而对有关理论则力求深入浅出,重点介绍其结论,不作系统阐述和推导,并注意结合自己的实际经验和体会给予力所能及的分析和评述。希望以此能对广大纳米陶瓷材料的研究者、生产者以及该领域中的高校师生们的工作和学习有所裨益。若能对我国纳米陶瓷材料研究及其产业化水平的提高起到点滴作用,我们将感到十分欣慰。

全书共分六章。第一、四章由戴遐明教授执笔,第二章由艾德生副教授执笔,第三章由李庆丰副教授执笔,第五章由邓长生教授执笔,第六章由董利民副教授执

笔。全书由戴遐明教授筹划和统稿。

在本书编写过程中,曾得到清华大学北京精细陶瓷实验室各位师生的大力鼓励和支持,书中也多处引用了他们的研究成果,在此谨表衷心谢意。

衷心地感谢尊敬的李恒德院士为本书作序。

纳米陶瓷材料是一门崭新的学科,它的研究和开发涉及多方面的学科交叉。由于笔者水平所限,书中疏漏与错误之处在所难免,恳请诸位读者不吝赐教!

编 著 者

2005 年 2 月于清华园

目 录

第1章 绪论	1
1.1 物质世界的尺度范围——宏观世界与微观世界	1
1.2 纳米材料	3
1.2.1 纳米材料的概念	3
1.2.2 纳米材料的出现及其相关背景简介	4
1.2.3 纳米材料的特性简介	9
1.3 纳米陶瓷材料	13
1.3.1 陶瓷材料的概念	13
1.3.2 纳米陶瓷材料及其研究内容	15
1.3.3 关于纳米材料可能存在问题的思考	18
参考文献	19
第2章 零维纳米陶瓷材料之一——纳米陶瓷粉体的性能及表征	20
2.1 引言	20
2.2 纳米陶瓷粉体的粒度及其测量	25
2.2.1 颗粒和粒径的概念	25
2.2.2 粒径测定方法	28
2.3 粉末颗粒形状	31
2.4 纳米粉体的比表面积及其测定	32
2.5 纳米粉体的比表面能	34
2.6 纳米粉体的活化指数	34
2.7 纳米粉体的包覆率	35
2.8 纳米陶瓷粉体的表面电性	37
2.9 纳米粉体的表面润湿性	41
2.9.1 概念	41
2.9.2 测定润湿接触角的方法	42
2.9.3 相对润湿接触角	44
2.10 纳米粉体的光谱表征	46

参考文献	50
第3章 零维纳米陶瓷材料之二——纳米陶瓷粉体的制备及应用	55
3.1 粉体的固相合成	55
3.1.1 粉体固相合成的基本原理	56
3.1.2 固-固合成工艺	57
3.1.3 固-气反应	60
3.1.4 固-液反应	61
3.2 液相法制备纳米陶瓷颗粒	63
3.2.1 化学法	63
3.2.2 物理法	78
3.2.3 气-液反应	86
3.3 气相合成纳米陶瓷粉体	87
3.3.1 气相合成粉体的基本原理	87
3.3.2 主要工艺简介	92
3.4 纳米颗粒的应用	98
3.4.1 纳米陶瓷颗粒与高分子的复合材料	99
3.4.2 纳米涂料	100
3.4.3 纳米陶瓷催化剂	102
3.4.4 在医学中的应用	104
3.4.5 纳米陶瓷颗粒的其他应用	106
参考文献	109
第4章 一维纳米陶瓷材料	112
4.1 引言	112
4.2 一维纳米陶瓷材料的制备	114
4.2.1 纳米陶瓷棒(丝)的制备	114
4.2.2 纳米陶瓷管的制备	137
4.2.3 纳米陶瓷电缆的制备	149
4.3 一维纳米陶瓷材料的结构特征	152
4.3.1 纳米陶瓷棒(丝)的结构特征	153
4.3.2 纳米陶瓷管的结构特征	156
4.3.3 纳米陶瓷电缆的结构特征	165
4.4 一维纳米陶瓷材料的性能及其应用	167
4.4.1 一维纳米陶瓷材料的性能特点及其表征方法	167

4.4.2 纳米碳管的主要特性及其应用	170
4.4.3 一维纳米非碳陶瓷材料的主要特性及其应用	175
参考文献	188
第5章 二维纳米陶瓷材料——陶瓷纳米薄膜	197
5.1 引言	197
5.2 陶瓷纳米薄膜的沉积和表征	198
5.2.1 概述	198
5.2.2 陶瓷纳米薄膜的沉积	198
5.2.3 陶瓷纳米薄膜的表征	211
5.3 陶瓷纳米超硬薄膜	212
5.3.1 概述	212
5.3.2 超晶格多层涂层材料	214
5.3.3 陶瓷纳米复合超硬涂层	220
5.4 纳米金刚石薄膜	223
5.4.1 金刚石的结构和基本性质	223
5.4.2 纳米金刚石膜和涂层	225
5.4.3 应用	228
5.5 陶瓷超导薄膜	228
5.5.1 概述	228
5.5.2 YBCO 晶体结构和基本性质	229
5.5.3 YBCO 超导薄膜材料的制备	231
5.6 稀土氧化物巨磁阻薄膜	238
5.6.1 概述	238
5.6.2 结构	240
5.6.3 电磁特性和影响因素	242
5.6.4 薄膜和器件	245
5.7 纳米陶瓷介电薄膜	246
5.7.1 概述	246
5.7.2 薄膜的制备	248
5.7.3 铁电薄膜的尺寸效应	249
5.8 其他陶瓷纳米薄膜	255
5.8.1 电致变色涂层	255
5.8.2 纳米晶 TiO_2 太阳能电池	259
5.8.3 纳米气体传感器材料	262

参考文献	263
第6章 三维纳米陶瓷材料	271
6.1 引言	271
6.1.1 三维纳米陶瓷材料的定义	271
6.1.2 纳米陶瓷研究进展	276
6.2 纳米陶瓷的制备	278
6.2.1 纳米陶瓷的成形	278
6.2.2 纳米陶瓷的烧结	280
6.3 单相纳米陶瓷的制备	281
6.3.1 TiO_2 纳米陶瓷	281
6.3.2 纳米 ZrO_2 陶瓷	282
6.3.3 纳米复合陶瓷	289
6.4 纳米复合增强增韧机理	305
6.5 纳米陶瓷的结构、性能及其应用	306
6.5.1 纳米陶瓷的结构	306
6.5.2 纳米陶瓷的性能	308
6.6 纳米陶瓷的应用及展望	313
参考文献	315

第 1 章 绪 论

1755 年,康德在他的“宇宙发展史概论”中宣称“给我物质,我就能用它造出一个宇宙来”。这就是说,我们周围所有的客观存在都是物质。

物质的存在是以空间的占有为其标志的。这里我们先来就物质世界的空间尺度问题作一简单探讨。

1.1 物质世界的尺度范围——宏观世界与微观世界

科学界一般把作为研究对象的物质世界分为宏观和微观两个范畴。所谓“宏观世界”(macrocosm)是相对肉眼看不见的“微观世界”(microcosm)而言,它应是目力所及的,具体的上下限并未严格界定。应该认为其下限是人的肉眼所能分辨的最小尺度。通常人们对尺寸微小的物件多以“其薄如纸”、“细如发丝”来形容。由此可以推定这一尺度约在数十 μm ,充其量也就是 10^{-5}m 。“目力所及”的上限若以肉眼在地面上观察,即便是登高望远,也不过区区几十公里,好在可以“举首望明月”的方法仰望太空,还可以借助于天文仪器的帮助。当然借助天文望远镜观测已经超出“目力所及”的概念了,不过一般仍将其划在宏观的范围,而并未另外定义“超宏观”。迄今为止,人类所观察到的最遥远的星系距我们已达约 150 亿光年,折合 $1.4 \times 10^{26}\text{m}$,可将此定为宏观世界的上限,相信还会向更大的尺度扩展。

所谓微观世界系指人的目力所不能企及的分子、原子以下的尺寸范围。其上限通常可取 1mm 亦即 10^{-9}m ,而其下限则会随人类的认识水平而有所变化。原子物理中从对核场内短程相互作用力——核力作用半径的计算得知原子核的尺寸在 10^{-13}cm 亦即 10^{-15}m 量级,这也就是质子和中子的尺度量级。而夸克和轻子的尺度则为 10^{-19}m 。可见微观世界的尺度差异已达 10^{10} 倍了。

无论是宏观世界还是微观世界中的客观存在,既然都是物质,就理所当然地具有许多共性。比如:它们都有自己的质量、动量、能量等,都处于不断的运动中,这些运动又都会遵从一定的客观规律……但是,正如它们尺度上的天渊之别一样,它们的存在状态及所遵从的运动规律本身也是截然不同的。

对于宏观世界,人类已经观测研究了几千年。正是在总结前人对宏观世界各种物理现象研究成果的基础上,牛顿提出了著名的三大定律,建立了经典力学。它的正确性来自于对万千物理现象的总结,更为数百年来科学技术的无数实践所证

实。在经典力学中,通常是将研究对象的宏观物体视为一个没有尺寸的几何质点。该质点集中了物体的全部质量 m ,在任何给定时刻 t ,它应具有确定位置坐标 (x_0, y_0, z_0) 、确定的速度 v_0 和动量 mv_0 。如果此时它受到一个外力 f ,则它必将产生一个沿该力方向的加速度 a ,只要知道该物体的质量、该力的方向和大小,我们即可求得任意 t 时刻该物体的速度(v)、动量(mv)及其所在位置 $(x, y, z,)$ 等描述该状态参数的精确值:

$$f = ma \quad v(t) = v_0 + at \quad mv(t) = m(v_0 + at)$$

$$x(t) = x_0 + v_0 t + \frac{1}{2} at^2$$

⋮

然而,到微观世界中,人们发现这一套处理方法不灵了。首先,这些微观粒子不能再以具有精确坐标 $(x, y, z,)$ 的几何点来描述。因为在某给定时刻 t ,在某一 $\Delta x \Delta y \Delta z$ 内,它们都有存在的可能,当然各点的几率不尽相同。而且,人们还发现这些微观粒子在某方向上位置的不确定性和其动量的不确定性是相关联的,存在着如下关系:

$$\Delta x \Delta p_x \geq \hbar, \quad \Delta y \Delta p_y \geq \hbar, \quad \Delta z \Delta p_z \geq \hbar$$

这就是著名的海森堡测不准关系。在众多科学家们的努力下,描述微观粒子状态及其运动规律的理论——量子力学诞生了。在量子力学中,人们用波函数 $\psi(r, t)$ 来描述微观粒子在空间的存在,波函数在空间某点的强度和在该点找到粒子的几率成比例。在某一势场 $u(r)$ 内微观粒子运动所遵从的不是牛顿运动方程而是薛定谔方程:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(r, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(r, t) + u(r) \psi(r, t)$$

其次,微观世界中,粒子的运动速度都很大,是可以和光速相比拟的。这时,物质的质量不再能视为一成不变了

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \beta^2}} \quad \text{式中} \quad \beta = \frac{v}{c}$$

v 为该微观粒子速度, c 为光速。

而且,在这里,时间(Δt)和空间(长度 Δl)的度量也要随着粒子的运动速度而有所变化

$$\Delta t \rightarrow \Delta t' \quad \Delta l \rightarrow \Delta l'$$

$$\Delta l' = \Delta l \sqrt{1 - \beta^2}, \quad \Delta t' = \frac{\Delta t}{\sqrt{1 - \beta^2}}$$

再者,在微观世界中,粒子能量的增减与传递不再是连续变化,而是量子化的。其最小单位——能量子为

$$\varepsilon = h\nu$$

式中: h 为普朗克常数, ν 为该能量子的频率。这就是1900年普朗克为解释黑体辐射现象时所提出的量子假说。在这一假说提出之初,人们简直无法接受,认为那不过是侥幸成功的数学把戏,因此,并未引起太多的注意。但正是它,揭示了事情的本质,不仅很好地解释了诸如连续X射线短波限、光电效应及固体比热容等多种物理现象,而且直接或间接地催生了从玻尔模型到量子力学、固体量子论等一整套近代物理理论。

从上面的简单回顾,我们不难看出,宏观世界和微观世界的差别之大。当然,此二者并非彼此完全独立、互不相干的,因为每一个宏观物体都是由无数个微观粒子构成的。人类科学就是在对不同尺度范围客体物质的逐步认识中得以发展并被系统化的。1959年12月,诺贝尔奖金获得者理查德·费曼(R.P. Feynman)在美国物理学会年会上所做的著名报告的标题即为:“there's plenty of room at the bottom”。他这里所说的“bottom”不能理解为一般的“底部”,而应理解为“边界”或“尽头”,其意思就是:看似尽头的地方,往往有巨大的发展空间。因为一方面在这种地方往往存在着许多有别与一般规律的特殊现象,另一方面,某一范围的边界或尽头就意味着接近于另一个新的范围。翻开迄今的科学史,不难发现:每当人们的研究对象进入一个新的尺度范围时,就会发现大量的新现象、新规律,就会出现自然科学的大发展。16、17世纪,伽利略、牛顿所推动的经典力学大发展正是起源于哥白尼、开普勒在天文学上的一场革命,而19世纪末20世纪初现代物理学的大发展也正是从X射线、放射性这些来自于微观世界新现象的发现所引发的。

1.2 纳米材料

1.2.1 纳米材料的概念

现在我们来关注一下宏观世界的“底部”,亦即介于上述宏观和微观之间的一个尺度范围——纳米尺度里的一些情况。纳米是微米的千分之一,故按中国的习惯,又称之为毫微米,记为nm。

$$1\text{nm} = 10\text{\AA} = 1 \times 10^{-3}\mu\text{m} = 1 \times 10^{-6}\text{mm} = 1 \times 10^{-9}\text{m}$$

所谓纳米尺度一般指 $1\text{nm} \sim 100\text{nm}$,这是当前材料研究中的一个热点区域。人们普遍感兴趣的纳米材料即是指与这个尺度范围相关的各类材料。这里所说的“相关”又分为两种情况:

- (1) 该材料至少有一维尺度在纳米范围,即 $1 \sim 100\text{nm}$ 。比如材料只有一维方

向上是在纳米尺度,其余两维方向上相对很大,即宏观来看该材料呈膜状,故这类材料被称之为纳米膜;如果材料有两维尺度在纳米范围,只有一维相对很大,即呈线状,则称之为纳米线,中空者称之为纳米管;如果三维方向上均为纳米尺度则被称之为纳米颗粒,它们的集合则为纳米粉。由于从宏观角度看纳米颗粒在三维方向上都很小,均可忽略不计,故又被称之为零维材料。同理,纳米线、纳米管又被称之为二维材料,纳米膜则被称之为二维材料。当然,严格说来,它们并非真正意义上的几何点、线和面,故应该分别称之为准零维材料、准一维材料及准二维材料,但为简便计,常将“准”字略去。在本书以后的章节中也将一律如此简化处理。

(2) 材料由纳米尺度的微结构组装而成。这类微结构包括纳米尺度的晶体或非晶体颗粒、晶界及气孔等。这样的组装自然可以得到三维尺度都很大的材料,被称之为三维纳米材料。本书中,我们认为此概念也适用于纳米膜,就是说所谓“纳米膜”是指不仅其厚度在纳米范围,而且一般情况下晶粒尺寸也应在纳米量级的薄膜。

1.2.2 纳米材料的出现及其相关背景简介

“纳米材料”一词正式出现于 20 世纪 80 年代中期。一般认为是德国萨尔大学的 Gleiter 教授等人首先提出的。那是 1984 年,他们在惰性气体下,用蒸发-冷凝法制备出了具有清洁表面的金属纳米粒子,随后又在真空中将其原位加压成晶粒微细的纳米固体,并提出了纳米材料的界面结构模型。后来,大量实验发现这种由纳米晶粒构成的纳米材料呈现了一系列常规材料所没有的奇异特性,比如室温塑性等等。由此引起了全世界材料界的轰动而竞相予以强烈关注。

实际上,纳米材料的出现并非如此简单,它是众多科学家们长期、大量研究成果的积累,是与 20 世纪科学界许多重大发现密不可分的。下面我们就将一些相关背景作一简单介绍。

首先是纳米粒子的研究和制造。早在第二次世界大战期间甚至更早,“超微粒子”的制造技术就开始为人们所注意。比如当时日本陆军提出一项用于研发决战兵器的“ケ”计划,其核心内容是研发一种自动跟踪红外线光源的导弹,其中需重点研究的关键材料就是作为红外线吸收体的“铎媒”——铎超微粒子。它是用蒸发法制造的黑色超微粉体,其粒径随蒸发工艺参数而变化。这种铎超微粉及其制作工艺并非由日本人当时发明的。在此前的欧美文献中,即有用真空蒸发法制备铎超微粉用作红外线吸收体的详细报道,只是发现其性能几天后就会劣化,因而无法实用。对此,纪本和男等通过研究发现劣化原因在于其中含有 ZnO 及从加热源——钨丝蒸发出来的 WO_3 ,于是改用在 N_2 、Ar 或 He 等惰性气氛中蒸发,从而得到了纯的、性能很好的铎超微粉。后来还进一步制出了 Ni 和 Fe 的超微粉。其粒径非常细,经测定,1.33kPa N_2 下制得的 Ni 粉粒径仅为 10nm,同样压力的 He 下制得的则为

3.5nm,是正宗的纳米粒子。

差不多与此同时,德国的迪高沙(Degussa)公司也在研制另一种超微粉——白炭黑,并于1941年研发成功了用 SiCl_4 氢氧焰水解法制造白炭黑的新技术。该产品当时的应用目的显然主要是军工方面,我们这里不必去考证了。反正这种白炭黑目前已广泛用于橡胶、涂料、粘合剂、油墨、医药、催化剂、塑料以至食品、化妆品等众多领域,是一种极具战略价值的高技术产品。这些白炭黑的粒径都很细,从迪高沙公司质量指标看,该类产品分多种档次,其一次粒径都在40nm以下,最细者仅为7nm。由于是气相法生产,粉很疏松,即团聚较轻,确属纳米粉体。

日本的“ケ”计划早已因战败而终止,但人们对超微粒子的兴趣却并未因此而消退。纪本、上田等人的实验一直坚持到1949年才因条件实在困难而暂停。但对超微粒子的研究一直未停。1962年久保亮五提出了关于超微金属粒子电子性质的著名理论。对于久保理论曾在很长一段时间内存在不同看法。后来久保本人及一些其他科学家比如Denton等人又做了一定程度的修正和完善。迄今为止,其正确性已得到大量实验现象的证明。

在理论发展的同时,实验技术也在不断进步。主要表现为下述两方面:

(1) 检测技术的不断改进,特别是一些新的可以观测到更深层次的、更微细结构的检测设备被一一发明、制造出来并投入了使用。比如在20世纪三四十年代,人们还无法直接观测到超微粒子的形貌和大小,只能靠间接方法来测得。纪本、上田等人是用电子衍射德拜环的宽度来计算的。影响因素多,计算很麻烦,费时费力,误差又大。60年代初,高压电镜技术日臻成熟。1963年第一批超微粒子电镜照片在日本出现,从此人们可以直观地看到这些超微粒子的实际形貌和大小。为了观测、研究深层次的物质结构及其相关特性,1978年末,IBM苏黎世实验室的Binnig G和Rohrer H等人开始了扫描隧道显微术的研究工作,并于1980年在 CaIrSn_4 上获得了第一张单原子台阶图像。因为这一成就,这两位科学家与发明电子显微镜的E. Ruska一道获得了1986年度的诺贝尔物理学奖。美中不足的是:STM是利用隧道电流进行表面形貌及表面电子结构性质研究的,因此人们无法用它来直接观察研究绝缘体样品和表面覆盖了较厚氧化层的样品。为此,G. Binnig又和C. F. Quate等人在斯坦福大学开展了新的研究工作并于1986年发明了第一台原子力显微镜。1987年,Quate等人用此设备获得了第一张热解氮化硼这一正宗绝缘材料的高分辨原子图像。

(2) 材料合成技术的持续进步。这几十年间,运用一些先进手段的新材料合成技术不断涌现出来。拿制备粉体工艺过程中的加热方式来说吧,在20世纪50年代以前,人们只知道用化学火焰或一般电阻加热。1960年出现了第一台激光器,同样是在20世纪60年代初,具有实用意义的电弧等离子体发生器开始出现。这两者都是能量高度集中且非常有利于化学反应进行的加热方式。它们的出现很

自然地被人们应用到粉体的合成中。于是就在 20 世纪 70 年代,先后出现了超微粉体的等离子合成技术和激光合成技术。这两种技术均可制得粒径在数十 nm 甚至更细且分散较好的超微粉。此外,一种特殊的电阻加热技术——电爆炸合成粉体技术,虽然早在 1946 年即由美国芝加哥大学的 R. Abranis 提出,但真正被认真研究并达到实用化的还是在 70 年代,且主要应归功于苏联的科技工作者们。在薄膜制备技术方面,随着高真空技术、半导体技术的发展,这几十年间出现了多种先进的 PVD、CVD、PCVD 及 LCVD 等制膜工艺。正是这些工艺的发明和成熟,使得我们能够制备得各种高质量的超薄膜,可以是单层的亦可是多层的,可以是单一物质的,亦可以是多种成分的复合。

正是在这种种理论、合成工艺及检测技术等研究成果的基础上,纳米材料才得以出现,并被人们深入研究而逐步展现其“特殊魅力”。

要考察纳米材料的出现特别是此后“纳米热”的形成历史,还不能不提及富勒烯家族的研究及发现过程。约从 20 世纪 60 年代末起,天文学家们就在研究宇宙空间中星际漫射带的物质组成问题。英国科学家 Sussex 大学的 H. Kroto 在经过一段研究考察之后,幻想有一天能发现 HC_{33}N 等长的碳链大分子。1985 年,他与美国微波光谱学家 Curl 与 Smalley 合作,用后者研制的团簇束流发生器进行了激光蒸发石墨的试验以和星际漫射带对照,看是否能发现长的碳链分子。结果,在飞行时间质谱中发现了非常强的 C_{60} 信号,还有 C_{70} 。在经过多次认真严格的重复实验之后,他们最终确信: C_{60} 是一种可以控制并能重复的碳元素的结构形态,而且大胆设想 C_{60} 分子结构类似一个足球,60 个碳原子分别形成 20 个六边形和 12 个五边形共同构成的笼型结构。为了纪念创立了网格球顶的建筑师巴克明斯特·富勒(Buckminster fuller),特将 C_{60} 命名为巴克明斯特·富勒烯。从此,富勒烯即作为 C_{60} 为代表的结构类似的碳同素异型体的统称,富勒烯家族从此诞生。凭借发现 C_{60} 这一贡献,Kroto 等三人获得了 1996 年诺贝尔化学奖。但正如 Kroto 本人所指出的那样,实际上 C_{60} 及富勒烯家族的发现是全球众多科学家共同努力的结果。首先 Kroto 承认,他进行的这项研究实际上是从他们与加拿大的几位光谱学家及天文学家们进行相关的工作衍化而来的。而且,他后来才知道日本科学家 Eiji Osawa 早在 1970 年即提出了这种分子,并在次年他与 Yoshida 合编的一本书中还进一步讨论了它。此外,早在 1972 年,俄罗斯科学家 Bocharov 等人就发表了 Hückel 计算。在美国,Davidson 也于 1980 年研究了 Hückel 计算,然后 Jones(以 Daedalus 的假名)提出了他关于巨大富勒烯分子的设想,而他的这一设想又是受到了 Thompson D 的名著《论生长和形成》(on Growth and Form)的启发。在澳大利亚,1985 年,Birch 等人就获得了名为“Technigas”的发生器专利,用此发生器总能生产出一些 C_{60} 分子。这就是说,实际上在那一段时间里,不同国家的许多科学家都在这方面取得过这样那样的成果。Kroto 等人 1985 年在 Nature 上发表了关于发现 C_{60} 的文章以后立刻激起一

股新的研究热潮。不过,尽管当时许多人都已能制备出含 C_{60} 的样品,但纯 C_{60} 产物还是在 5 年以后,由德国的 Heidelberg 和美国的 Tucson 联合研究小组提取出来的。同样需要指出的是,他们的这一成果是在许多理论研究特别是瑞典的 Rosen 及其合作者们关于光谱研究的帮助和激励下取得的。

1991 年,被 Kroto H 戏称为 C_{60} “高个子堂兄弟”的纳米碳管又由日本学者 Iijma S 发现。他采用与制备 C_{60} 类似的装置,在 13.3kPa(100Torr)的 Ar 气氛中用直流电弧蒸发碳源,结果在负极上得到一些直径为 4nm ~ 30nm、长度可达 $1\mu\text{m}$ 的“丝状石墨产物”。通过用高分辨电镜对其进行观测研究,发现这些石墨产物并不是什么“细丝”,而是空心的,呈无缝管状的结构,纳米碳管从此得名。其实,这种石墨“细丝”早在 20 世纪 70 年代就有人用碳氢化合物热解再进行热处理的方法制得了。但当时只认为是得到了石墨“细丝”而已。正是这种无缝管状的“细丝”的发现引起了全球科技界的轰动,因为这种特殊结构的碳纳米材料具有多种特殊的性能,它的出现可能给人类今天的许多工业领域特别是结构和电气工程带来一场深刻的革命。

上述这些,只是将近几十年人类在相关方面研究成果的概略情况简单回顾了一下。实际上,人类与纳米材料的交道,特别是在使用和制造纳米颗粒方面远非自 20 世纪开始。比如:“墨”是我们中华民族的文房四宝之一,考古发掘说明早在 2000 多年前的秦代就出现了用“松烟”与胶黏剂制成的人工“墨”。所谓“松烟”就是将松树砍伐来烧制成的“烟”,也就是炭黑。据宋代晁贯之的《墨经》里说:到了汉代“松烟之制尚矣”。且“汉贵扶风麋南山之松”,说明当时“松烟制墨”已很普及了,且已经出现了“品牌”问题。连大诗人曹植都知道“墨出青松烟”。烧制松烟的具体工艺和设备在明代的“天工开物”中有图文并茂的记载。以我们现在的标准来衡量,其设施(见图 1-1)当然很简陋,但就其基本过程来看实在是一种典型的气相工艺。尾部的“清烟”是用来制“贡墨”的,其量很少,但粒度很细,具体的数值已无从知道,但应该(起码其中相当大一部分)是纳米粒子。

在其他国家也可以找到这样的事例。比如古罗马有一种漂亮的装饰玻璃杯——Lycurgus 杯,它起源于公元 4 世纪,是显示古罗马 Lycurgus 国王神话的珍贵物件。在透射光下,它呈现红宝石一样的红色,而在反射光下看它则呈现出美丽的黄绿色。研究发现:产生这种神奇现象的原因,在于制作者在硅基玻璃中弥散了大量微细的黄金晶体。其粒度据美国地球化学协会主席 M.F.Hochella 认为在纳米量级。

当然,在古代人们只是使用这些纳米颗粒某些方面的性能,对它们本身则缺乏必要的认识。到了 19 世纪中叶,随着胶体化学的出现,人类对胶体开始进行比较系统的研究。胶体粒子的尺度为 $10\text{\AA} \sim 1000\text{\AA}$ 亦即 $1\text{nm} \sim 100\text{nm}$,正是今天我们定义的纳米粒子尺度范围。不过,在胶体化学中人们感兴趣的是胶粒结构(胶核、吸附层、扩散层)及其电动现象,实际主要是在连续液相介质中分散的固相粒子表面的荷电情况,而对固相粒子本身则研究得很少。