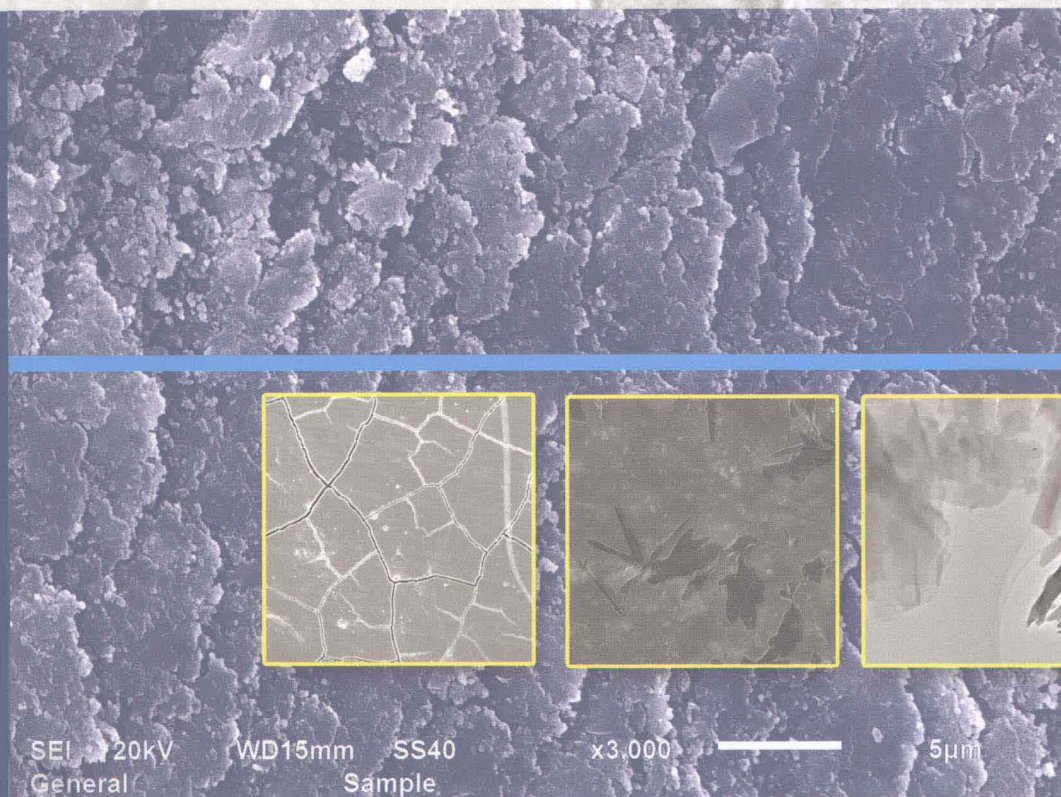


矿物纳米结构 及其高分子基 复合材料

韩 炜 李 珍 许 涛
陈 瀛 陈敬中

著



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

国际科技合作计划资助项目：水工新型防护涂层材料制备与应用的合作研究（2010DFB70470）

国家自然科学基金青年基金项目：水工混凝土防护材料插层键合机理研究（51009014）

矿物纳米结构 及其高分子基 复合材料

韩 炜 李 珍 许 涛 著
陈 瀛 陈敬中



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

内 容 提 要

本书以矿物纳米结构为基础,分别对电气石最小纳米结构及其性能、偏高岭石—高分子纳米复合材料制备及性能、蛭石—高分子纳米复合材料制备及性能的研究进行详尽的阐述。具体内容包括:提出了电气石最小、最佳微粒的思想,以此思想为主导,通过对不同条件下获得的不同粒径电气石的物理、化学性质进行测试分析,归纳出各种条件对电气石物理、化学性质的影响规律,然后综合理论计算与实际测试,总结出电气石最佳超细纳米化条件的技术路线;选用不同的有机物插层剂,对无机聚合物的主要原料偏高岭石进行插层改性,然后与有机聚合物进行纳米复合,制备聚合物—偏高岭石复合材料;研究在传统聚合物—层状硅酸盐插层复合技术的基础上,利用改性偏高岭石与有机聚合物复合,制备了性能良好的有机聚合物—无机聚合物复合材料;根据蛭石本身所具有的优异性能,对蛭石矿物进行有机化处理、天然橡胶—蛭石、尼龙66—蛭石纳米复合材料、聚丙烯—蛭石和聚氨酯—有机蛭石纳米复合材料进行了详尽的研究,为蛭石纳米复合材料的制备提供重要的理论和实际基础。

本书内容具有一定的创新性和实用性,同时能够为相关纳米矿物/高分子复合材料制备领域的研究提供较为丰富的基础试验资料,可供从事矿物纳米材料、矿物—高分子纳米复合材料、纳米科学、纳米技术以及纳米材料教学和科研的人员阅读。

图书在版编目(CIP)数据

矿物纳米结构及其高分子基复合材料 / 韩炜等著
— 北京:中国水利水电出版社,2011.11
ISBN 978-7-5084-9207-0

I. ①矿… II. ①韩… III. ①矿物—纳米材料②高分子材料:复合材料 IV. ①P574.1②TB324

中国版本图书馆CIP数据核字(2011)第247458号

书 名	矿物纳米结构及其高分子基复合材料
作 者	韩炜 李珍 许涛 陈瀛 陈敬中 著
出版发行	中国水利水电出版社 (北京市海淀区玉渊潭南路1号D座 100038) 网址: www.waterpub.com.cn E-mail: sales@waterpub.com.cn 电话: (010) 68367658 (发行部)
经 售	北京科水图书销售中心(零售) 电话: (010) 88383994、63202643、68545874 全国各地新华书店和相关出版物销售网点
排 版	中国水利水电出版社微机排版中心
印 刷	北京瑞斯通印务发展有限公司
规 格	184mm×260mm 16开本 18印张 427千字
版 次	2011年11月第1版 2011年11月第1次印刷
印 数	0001—2000册
定 价	68.00元

凡购买我社图书,如有缺页、倒页、脱页的,本社发行部负责调换

版权所有·侵权必究



前言

本书由笔者在中国地质大学（武汉）读博士期间以及华东理工大学作博士后期间的相关研究成果集结而成，以矿物纳米结构为基础，分别对电气石最小纳米结构及其性能、偏高岭石—高分子纳米复合材料制备及性能、蛭石—高分子纳米复合材料制备及性能的研究进行详尽的阐述。其中在矿物学、晶体化学的基础上提出了纳米电气石矿物的最小纳米稳定结构的计算分析方法及其模型具有一定的新意。对偏高岭石纳米插层复合材料的研究构思新颖，提出了“插层+键合”的思路，制备一种有机—无机插层键合材料，使其兼具有机材料和无机矿物键合材料的特点。研究成果在 SCI 期刊《Applied Clay Science》上发表，并引起了法国化学家 J. Davidovits 教授的关注，获邀赴法国进行相关研究的学术交流。蛭石—高分子纳米复合材料的制备研究成功地制备了纳米插层蛭石与橡胶和尼龙 66 的复合材料，并获得了优良的综合性能。这些研究具有一定的创新性和实用性，并能够为相关纳米矿物—高分子复合材料制备领域的研究提供较为丰富的基础试验资料。

笔者的这些研究成果离不开博士及博士后阶段各位老师的关怀指导以及同学、同事们的帮助。笔者的博士导师陈敬中教授以及博士后合作导师吴驰飞教授，这两位教授渊博的知识、敏锐的洞察力、严谨求实的治学态度、忘我的工作热情和高尚的人格魅力使笔者终生受益。特别要指出的是张尧博士、许涛博士、刘炜硕士为作者在本书中研究的实验、分析、测试以及数据的整理完善付出了大量的劳动，在此表示衷心的感谢。在研究过程中也受到了汪在芹教授、魏涛教授、李晓鄂教授、胡再云教授、张喜亮副教授、郭卫红副教授、李慧副教授、胡明安教授、吴秀玲教授、孟大维教授、夏华教授、何涌教授、袁曦明教授、万安娃教授、曾广策教授、邬金华研究员、徐伯俊教授、黄仲臧教授、苏印泉教授、徐建泉高级工程师、赵文俞教授、陈文怡教授、裴新美教授、张峰教授、钟桂荣教授、王建波教授、严春杰教授、张素新教授、张保民教授、周明教授、陈金银研究员、陈艳玲教授给予的相关帮助，在此也一并表示感谢。

全书共分 14 章，其中陈敬中教授及陈瀛博士主持编写了第 1 章和第 2 章，韩炜博士主持编写了第 3 章、第 4 章、第 5 章、第 6 章、第 7 章、第 13 章及第 14 章，李珍高工主持编写了第 8 章、第 9 章和第 10 章，许涛博士主持编写了第 11 章和第 12 章。

本书在科技部国际科技合作计划资助项目（编号：2010DFB70470）和国家自然科学基金青年基金项目（编号：51009014）资金的资助下得以顺利出版，对于它们的资助深表谢意。

由于笔者水平有限，书中定有许多不足之处，恳请广大读者批评指正。

韩炜

2011 年 10 月 20 日



目 录

前言

第 1 章 纳米科学与纳米技术	1
1.1 概述	1
1.1.1 人类对自然界的认识	1
1.1.2 纳米科技研究的尺度	1
1.1.3 介观领域中的纳米科技	2
1.2 新兴纳米科学	3
1.2.1 纳米科学与技术	3
1.2.2 纳米材料科学	3
1.2.3 纳米物质结构的构筑方法	3
1.2.4 纳米材料的特征	4
1.3 纳米科技与硅酸盐纳米矿物学	6
1.4 矿物纳米结构及其高分子基复合材料	7
1.4.1 电气石最小纳米结构及其性能	7
1.4.2 蛭石—高分子纳米复合材料制备及性能	8
1.4.3 偏高岭石—高分子纳米复合材料制备及性能	8
第 2 章 硅酸盐矿物的晶体化学	9
2.1 硅酸盐矿物的化学组成	9
2.1.1 形成硅酸盐矿物的主要元素	9
2.1.2 硅酸盐矿物的阳离子配位	9
2.1.3 硅酸盐矿物的阴离子特征	10
2.2 硅酸盐矿物的晶体结构特征	10
2.2.1 硅氧骨干的特征	10
2.2.2 阳离子配位的特征	11
2.3 硅酸盐矿物晶体结构与晶体化学分类	11
2.3.1 岛状基型硅酸盐矿物	11

2.3.2	环状硅酸盐矿物	12
2.3.3	链状硅酸盐矿物	14
2.3.4	层状硅酸盐矿物	17
2.3.5	架状硅酸盐矿物	22
第3章	电气石的晶体化学	25
3.1	电气石的矿物学	25
3.1.1	电气石的矿物学	25
3.1.2	电气石类矿物基本特征	29
3.2	纳米尺度下新疆阿勒泰电气石晶体化学研究	33
3.2.1	纳米尺度下电气石研究	34
3.2.2	纳米化电气石应用前景	36
3.2.3	电气石物理化学性质	37
3.2.4	电气石成因、产状及其地质学意义	40
3.2.5	电气石的应用	40
3.2.6	电气石纳米化研究	41
第4章	电气石的性质及其应用	42
4.1	新疆阿勒泰电气石纳米化的制备	42
4.1.1	电气石粉体样品的制备流程	42
4.1.2	光学显微镜下薄片的制备	43
4.2	电气石的物相及薄片性质分析	43
4.2.1	粉晶X射线分析	43
4.2.2	显微镜下薄片分析	44
4.2.3	电子探针成分分析	47
4.3	电气石的成分及晶体化学式的确定	48
4.3.1	化学成分分析及晶体化学式的计算	48
4.3.2	电子探针成分分析与晶体化学式	51
4.3.3	晶体化学式的确定	54
4.4	电气石晶胞参数的精确测定	54
4.4.1	粉晶法衍射线的指标化	54
4.4.2	粉晶法精确测定晶胞参数的方法及原理	56
4.4.3	晶胞参数的计算	58
4.5	电气石主要的物理、化学性质	59
4.5.1	电气石的热学性质	59
4.5.2	电气石的导电性和电阻率	60
4.5.3	电气石的磁性	61
4.5.4	电气石的热电性	63

4.5.5 电气石的压电性	65
4.6 电气石的成因、产状及资源分布	68
4.6.1 电气石的成因、产状	68
4.6.2 电气石的资源分布	69
4.6.3 我国电气石资源管理现状及存在的问题	71
第5章 纳米化电气石的基本特性	72
5.1 纳米结构特征	72
5.1.1 纳米结构的定义及种类	72
5.1.2 纳米微粒和纳米结构体系	73
5.1.3 纳米结构体系的特性和应用	74
5.1.4 非金属矿物纳米结构特性及应用	74
5.2 电气石纳米结构特征的分析	80
5.2.1 电气石晶体结构的纳米特征及意义	80
5.2.2 电气石纳米结构研究对象的确定	81
5.2.3 电气石微粒形态及其最小微粒的确定	84
5.2.4 电气石纳米结构特征的计算	86
5.2.5 电气石纳米结构特征的分析研究	92
5.3 电气石微粒最佳尺度的确定	94
5.3.1 电气石微粒内部结构单元数与性能的关系	94
5.3.2 电气石微粒表面结构单元比例与性能的关系	95
5.3.3 最佳微粒尺度的确定	95
5.4 实验结果与问题讨论	96
第6章 纳米化电气石矿物材料制备	97
6.1 非金属矿物纳米化的现状	97
6.1.1 纳米微粒的制备方法	97
6.1.2 非金属矿物纳米化的现状	99
6.1.3 非金属矿物纳米化方法的发展趋势	101
6.2 电气石纳米化的方法研究	103
6.2.1 制备方法的确定	103
6.2.2 电气石纳米化的工艺研究	105
6.2.3 结果讨论	114
6.3 实验结果与问题讨论	115
第7章 纳米化电气石材料特性与应用	116
7.1 电气石新的特殊性质	116
7.1.1 电气石的远红外辐射效应	116

7.1.2	电气石的释放负离子效应	117
7.1.3	电气石的吸附效应	117
7.1.4	电气石的生物电性	118
7.1.5	电气石所含矿物质和微量元素的特性	118
7.2	超细纳米化电气石的特性研究	119
7.2.1	不同粒径电气石粉体的远红外辐射研究	119
7.2.2	不同粒径电气石粉体的吸附效应研究	124
7.3	电气石自发极化效应的机理	128
7.3.1	自发极化的定义	128
7.3.2	自发极化效应与热电效应、压电效应的联系	128
7.3.3	电气石的自发极化效应	128
7.4	结果与讨论	129
7.5	纳米化电气石材料的应用	129
7.5.1	电气石的传统应用	130
7.5.2	电气石新特性的应用	131
7.6	超细纳米化电气石的应用展望	138
7.6.1	超细纳米化电气石表面效应的应用	139
7.6.2	超细纳米化电气石小尺寸效应的应用	139
7.7	实验结果与问题讨论	140
第 8 章	黏土矿物及其纳米复合材料	141
8.1	黏土矿物的晶体结构	141
8.1.1	黏土矿物的分类和化学组成	141
8.1.2	主要黏土矿物的晶体构造	142
8.2	黏土矿物的性质及胶体化学	148
8.2.1	黏土矿物的电性	148
8.2.2	黏土的水化作用	152
8.2.3	黏土矿物的吸附特性	153
8.2.4	阳离子固定作用	156
8.2.5	黏土—有机物的相互作用	156
8.2.6	黏土胶体化学	157
8.3	纳米复合的溶胶—凝胶法	166
8.3.1	制备金属纳米颗粒	166
8.3.2	制备纳米稀土	166
8.3.3	制备高分子有机—无机纳米功能材料	167
8.4	插层反应法	168

8.4.1	插层方法的指标与标准	169
8.4.2	层间插入法的要点	171
8.4.3	层间插入型纳米复合材料制法的改进	171
8.4.4	插层交换制备处理黏土	172
8.5	插层复合方法	173
8.5.1	层状化合物的插层复合方法	173
8.5.2	插层复合纳米前驱体负载催化剂的制备与应用	175
8.5.3	插层复合纳米前驱体负载聚烯烃催化剂	178
第9章	偏高岭石—聚合物复合材料的研制	181
9.1	偏高岭石及其偏高岭石—聚合物复合材料	181
9.1.1	聚合物纳米复合材料的优点	181
9.1.2	偏高岭石	181
9.1.3	偏高岭石—聚合物复合材料	182
9.2	聚合物—层状硅酸盐纳米复合材料	184
9.2.1	聚合物—层状硅酸盐纳米复合材料的特点	184
9.2.2	层状硅酸盐的结构特征	185
9.2.3	插层剂的选择	186
9.2.4	聚合物—层状硅酸盐纳米复合材料制备方法	186
9.2.5	聚合物—层状硅酸盐纳米复合材料的分类	187
9.2.6	插层复合的理论研究	187
9.2.7	聚合物—层状硅酸盐纳米复合材料的表征方法	189
9.2.8	聚合物—层状硅酸盐纳米复合材料的研究现状	191
9.2.9	聚合物—层状硅酸盐纳米复合材料的应用	194
9.2.10	聚合物—层状硅酸盐纳米复合材料的发展及问题	196
9.3	偏高岭石插层复合材料的制备、表征及机理研究	197
9.3.1	偏高岭石插层复合材料的制备	198
9.3.2	现代测试分析与表征	199
第10章	偏高岭石—聚丙烯酰胺复合材料的制备、表征及机理分析	206
10.1	前言	206
10.2	偏高岭石—聚丙烯酰胺复合材料制备与表征	206
10.2.1	化学试剂和原料	206
10.2.2	偏高岭石—聚丙烯酰胺复合材料的制备	206
10.2.3	聚合物—层状硅酸盐纳米复合材料的表征方法	207
10.2.4	偏高岭石—聚丙烯酰胺复合材料的XRD分析	207
10.2.5	偏高岭石—聚丙烯酰胺复合材料的振动光谱分析	208

10.3	实验结果与问题讨论	216
第 11 章	偏高岭石—聚乙二醇复合材料的制备、表征及机理分析	218
11.1	前言	218
11.2	偏高岭石—聚乙二醇复合材料制备与表征	218
11.2.1	高岭石—聚乙二醇复合材料制备	218
11.2.2	现代测试分析与表征	219
11.3	偏高岭石—聚乙二醇复合材料合成机理分析	223
11.4	实验结果与问题讨论	224
第 12 章	偏高岭石基无机—有机聚合物复合材料的制备、 表征及机理分析	226
12.1	前言	226
12.2	偏高岭石基无机—有机聚合物复合材料的制备	226
12.2.1	化学试剂与原料	226
12.2.2	复合材料的制备	227
12.2.3	复合材料的测试与表征	227
12.2.4	复合材料的性能测试	230
12.2.5	复合材料的机理分析	232
12.3	实验结果与问题讨论	232
第 13 章	蛭石及其纳米复合材料	234
13.1	层状硅酸盐—蛭石矿物学	234
13.1.1	蛭石成因与矿物组合	234
13.1.2	蛭石的工艺及用途	235
13.1.3	蛭石开发利用	235
13.2	蛭石的有机插层研究	236
13.2.1	制备有机插层蛭石的不同工艺	237
13.2.2	实验结果与测试分析	238
13.3	制备有机插层蛭石的不同插层剂	241
13.3.1	有机插层蛭石试验	241
13.3.2	实验结果与测试分析	242
13.3.3	结果与讨论	244
13.4	有机插层蛭石层间的结构	244
13.4.1	实验部分	244
13.4.2	实验结果与测试分析	245
13.4.3	实验结果与问题讨论	247
13.5	蛭石的有机插层研究结果与讨论	247

第 14 章 有机插层蛭石在天然橡胶和尼龙中的应用	248
14.1 有机插层蛭石在天然橡胶中的应用	248
14.1.1 实验原料与实验设备	248
14.1.2 实验结果与问题讨论	249
14.1.3 结论	253
14.2 有机插层蛭石在尼龙中的应用	253
14.2.1 实验原料与实验设备	254
14.2.2 性能测试与表征	255
14.2.3 实验结果与问题讨论	255
14.3 结论	260
参考文献	262

第 1 章 纳米科学与纳米技术

1.1 概 述

纳米科学与纳米技术是指纳米尺度上的原子与分子群体的性质与行为。这一尺度相当小，不能称为宏观，但与微观尺度相比，它又大得多。这一尺度上的科学称为中尺度科学，即纳米科学。

纳米科学与纳米技术简称纳米科技，^[1]是一个新开拓的科学研究领域。

1.1.1 人类对自然界的认识

人类对自然世界的认识始于宏观物体，又溯源于原子、分子等微观粒子，然而对纳米微粒却缺乏深入细致的研究。

客观世界主要为两个层次：一是宏观领域，二是微观领域。在宏观领域和微观领域之间，存在着一片有待开拓的介观领域，也称为中等尺度领域。纳米微粒是自然界物质结构的一个层次，它的尺度大于原子簇，一般在 1~100nm 之间。纳米微粒处于原子簇与宏观物体交界的过渡区域，属于介观体系。从微观或宏观看，这种系统既非典型的微观系统亦非典型的宏观系统。

这个体系包括了从微米、亚微米，纳米到团簇的范围，介观体系中出现了许多奇异的崭新的物理、化学特性，成为当今凝聚态物理学的热点。凡是出现量子相干现象的体系称为介观体系，包括团簇、纳米体系和亚微米体系。由于纳米体系和团簇特殊的物理性质，使之成为介观领域研究的重点。

1.1.2 纳米科技研究的尺度

纳米尺度范围一般从形式上界定为 1~100nm，但并非严格的科学界定，应根据不同研究领域，根据纳米尺度范围内物理、化学等特性确定。一些纳米科技涉及的并非纳米尺度，而是微米尺度上的结构，比纳米尺度大了 1000 倍或更多。许多情况下，纳米科技是对纳米结构的基础研究，此类结构至少有一个维的长度是 1nm 到数百个纳米。

原子是组成物质的基本单位，原子的不同方式排列使自然界多姿多彩，1nm 是 1m 的十亿分之一，是微观尺度的核心。1959 年，美国物理学家 R. Feynman 设想，在原子和分子水平上操纵和控制物质。纳米科技使人们能够直接利用原子、分子制备出仅包含几十个到几万个原子的纳米微粒，把它作为基本构成单元，适当排列成一维的量子线、二维的量子面、三维的纳米固体。纳米固体有一般晶体材料和非晶体材料都不具备的优良特性，它的出现使传统的物理学、化学、生物学、材料科学理论受到了挑战。

纳米科技是现代科学和先进技术结合的产物，它不仅为人类提供了新颖的装置，而且在物理学、化学、生物学、材料学、矿物学等领域中有广阔的前景，对于基础科学、应用科学研究来说都具有重要意义。纳米科技是一个客观世界，纳米世界是单个原子和分子的世界与宏观世界之间的神秘的结合部位。前者量子力学占支配地位；后者，则是无数原子的集体行为形成了物质的整体性质。在其小的一端，也就是 1nm 左右的尺度范围内，纳米尺寸与物质的基本结构单元相近，因此它确定了最小的天然结构，从而成为微型化过程的最极限值，不可能造出比它更小的结构了。超出 200nm 的研究问题一般归为微米尺度的问题。

1.1.3 介观领域中的纳米科技

人眼的分辨率为 0.2mm，人类只有借助现代测试分析方法才能深入认识物质世界。19 世纪，人们开始用光学显微镜研究物质宏观世界，其分辨率为 200 个 nm，研究微米尺度以上的矿物学、材料学等；从 20 世纪初以来，X 射线分析用来研究矿物、材料微观世界中原子、离子、原子团、离子团、分子、晶胞等小于纳米级有序和无序排列的情况。然而对介于两者之间（1~100nm）纳米世界中矿物、材料的纳米微粒，包括数十个至数十万个原子、离子、原子团、离子团、分子、晶胞及其纳米微粒聚合体缺乏深入研究。

A. 爱因斯坦在其博士论文中，依据糖在水中扩散的实验，计算出一个糖分子的直径大约为 1nm，其宽度就是 1nm。1nm 恰好也是一个重大科学研究领域——纳米科技的基本尺度。21 世纪，纳米尺度在科学研究中的重要性迅速地膨胀起来。

1959 年，物理学家 R. Feynman 在美国物理学会上发表了一篇极富想象力的讲话，预见到一系列科技领域中重要的问题，包括电子束与离子束制造、分子束外延生长法、纳米压印技术、透射电子显微术、单个原子操作控制、量子效应电子技术、自旋电子技术以及微电子机械系统等，也预见到了新领域的所谓“奇特”的效应。科学家们对纳米尺度的物理学、化学、生物学、材料学的研究都受到了这篇讲话的启发，而认真研究讨论纳米领域的问题是最近 20 多年才兴起的。

1979 年日本科学家桥本初次郎（H. Hashimoto）用透射电子显微镜操作原子和分子，1982 年扫描隧道显微镜的发明使人们能够直接利用原子、分子制备出仅包含几十个到几万个原子的纳米微粒，并把它作为基本构成单元，排列成量子线、量子面、纳米固体。

1984 年德国格莱特（H. Gleiter）等制造出一种纳米微粒压制烧结而成的纳米固体，1987 年美国西格尔（R. W. Siegel）制造出纳米陶瓷材料，1988 年前苏联制造出千克级的纳米固体，1990 年美国制成纳米晶与多晶的复合材料。中国科学院在 1986 年开始纳米科技研究，制备出了纳米微粒，纳米固体。

纳米固体物质包括两部分，直径为 1~100nm 的颗粒组元，微粒间的界面组元。颗粒组元是长程有序的晶体结构或短程有序的非晶体结构，界面组元是既没有长程有序也没有短程有序的无序结构。

纳米科学技术是现代科学和先进技术结合的产物，纳米科学技术在纳米物理学、纳米化学、纳米生物学、纳米材料学、纳米矿物学等领域中有广阔的前景，对于基础科学、应用科学都有重要的意义。纳米矿物学和纳米材料学研究 and 开发已成为纳米科学的重大课题，并将成为纳米科技发展的支柱学科和产业。科技工作者用透射电子显微镜、扫描隧道

显微镜、原子力显微镜,运用物理学、化学、生物学、物理化学及生物化学等,对纳米尺度物质进行研究,这是人类认识改造客观自然界一个新的层次。

新兴的纳米科学技术的发展,开辟了纳米矿物学、纳米材料学研究的全新领域,促使矿物学、材料学工作者认识改造客观世界进入一个新层次。

硅酸盐及硅酸盐矿物的纳米结构具有可操作性,利用天然矿物资源,采用现代物理学、化学、物理化学及高新纳米科学和纳米技术,对硅酸盐矿物进行纳米化制备和研究。

1.2 新兴纳米科学

1.2.1 纳米科学与技术

纳米科技研究的主要内容是:研究与制备纳米尺度(1nm至数百纳米)为核心的物理学、化学、材料学、生物学、医学等科学和技术的基本问题,研究物质纳米结构的特性和原子、分子及纳米结构单元之间的相互作用,以及利用这些新特性的、多学科交叉的科学和技术。

20世纪末纳米科学和纳米技术的产生,催生了纳米物理学、纳米化学、纳米生物学、纳米材料科学等新型学科。纳米结构体系分为两大类:一是人工纳米结构组装体系;二是纳米结构自组装体系和分子自组装体系。

纳米科技领域是一个急待开发的科学园地。纳米科技大量吸取了物理学、化学、生物学以及许多其他学科的重要成果。一大批物理学家、化学家、生物学家、材料科学家,成了纳米科技方面的专家,一些新颖的、尖端的、前沿的东西已经突现出来。

1.2.2 纳米材料科学

纳米材料是指三维空间尺度上,至少有一维处于纳米量级或由它们作为基本单元构成的材料。纳米材料具有下列关键特征:

(1) 必须至少有一个维度具有从1nm到数百个纳米的尺度。

(2) 设计过程必须体现微观的操作与控制能力,能够从根本上左右纳米尺寸结构的物理性质与化学性质。

(3) 能够组合起来形成更大的结构。

(4) 这种纳米材料结构应具有优异的电学、光学、磁学、机械、化学等性能,至少是在理论上具备这样的性能。

(5) 按设计方案将原子和分子一个一个地排列起来,而这种纳米结构具有可利用范围内的化学稳定性。

1.2.3 纳米物质结构的构筑方法

纳米材料的发展取决于能否不断发现高效率办法来构筑大小只有纳米级的物质结构,纳米物质结构构筑方法,包括物理学、化学、物理化学、生物物理、生物化学,以及多元综合方法等。

已经涌现出各种各样制造纳米结构的方法。

(1) “从上到下”的制造技术。采用了类似于雕刻的过程，也就是对材料表面上进行切削和加工，或者将另外的材料加在表面上。微芯片制造是最引人注目的一个实例，现在微芯片上的电路线宽已经缩小到了 100nm 以内。

(2) “从下到上”的制造技术。它通过自组装过程装配出较大的结构。自组装过程的原理是让原子和分子在适当的条件下自发地形成有序排列。纳米碳管及富勒烯系列就是自组装纳米结构的一个好例子。

(3) 从大到小。是指物理方法，即通过各种物理学原理，使材料、矿物等粉末化，再进一步纳米化。

(4) 从小到大。是指化学方法，即通过各种化学合成原理，使原子、分子、晶胞等组装成纳米级结构的物质。

(5) 综合方法。包括科学合理采用物理、化学、物理化学、生物物理、生物化学等方法获得纳米结构物质。

1.2.4 纳米材料的特征

1.2.4.1 纳米材料的组元与界面组元

纳米微粒在一定的物理、化学条件下生成纳米固体，纳米固体物质是由两种组元构成的，一部分直径为 1~100nm 的微粒，是具有纳米尺度的颗粒，称为“颗粒组元”，颗粒组元是长程有序的晶体结构或短程有序的非晶体结构；另一部分为微粒间的分界面，具有纳米尺度的颗粒，称为“界面组元”，界面组元是既没有长程有序也没有短程有序的无序结构。纳米固体颗粒极小，界面组元所占的比重显著增大。

纳米固体颗粒极小，界面组元所占的比重显著增大。例如纳米微粒直径为 5nm 时，界面组元的体积将占全部体积的 50% 左右。纳米固体中一半左右的原子是分布在界面内，这样大量的纳米微粒又使得纳米固体每立方厘米体积内就存在有 10^{19} 个不同的界面结构，纳米固体中的界面组元就是所有这些界面结构的组合，且所有界面原子间距又各不一样。所以，这些界面的平均结果将导致各种可能的原子间距取值在界面组元均匀分布。界面组元内的原子排列无序度、混乱度高于传统晶态和非晶态。

1.2.4.2 纳米晶体和纳米非晶体

由于纳米微粒的物相不同，纳米固体可分为纳米晶体和纳米非晶体。纳米微粒具有长程有序的晶态结构或短程有序的非晶态结构，而微粒间的分界面是既没有长程有序也没有短程有序的无序结构。这种结构特点是有序部分尺寸极小，一般为 5~15nm，含有的分子很少（约几百个分子），界面部分占总体积的百分比很大（约 50%），缺陷结构极多（大于 70%）。

1.2.4.3 纳米材料的维数

纳米结构是以纳米为尺度的物质基本单元，按一定规律构筑成一种新的体系，它包括零维、一维、二维、三维、分维、多重分维体系。这些纳米物质单元包括：纳米微粒、纳米管、纳米棒、纳米丝、纳米膜、纳米尺寸孔洞、稳定团簇以及人造原子。

1.2.4.4 纳米材料的特性

纳米材料之所以受到广泛关注，不仅仅是因为尺寸上的减小，更重要的是与之相关的物理化学性质上的巨大变化。与传统材料相比，纳米材料具有特殊的优越性。纳米微粒、纳米固体和纳米结构材料的基本特性是，小尺寸效应、表面与界面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应。这些纳米微粒、纳米固体和纳米结构材料等呈现出许多奇异的物理、化学性质，能够更多地运用在一些新型的科技领域。

1.2.4.4.1 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。非晶态纳米颗粒表面层附近原子密度减小，磁性、内压、光吸收、热阻、化学活性、催化活性以及熔点等与普通晶粒相比都有很大的变化，这就是纳米材料的小尺寸效应。它是纳米材料其他效应的基础，如随纳米粒子尺寸的减小，其光吸收显著增加，产生吸收峰等离子共振频移，由磁有序向磁无序、由超导相向正常相的转变和声子谱的改变等。纳米粒子的这些效应为实用技术开拓了新领域。比如经典的久保理论就是体积效应的典型例子。久保理论是针对金属纳米粒子费米面附近电子能级状态分布而提出的。久保把金属纳米粒子靠近费米面附近的电子状态看作是受尺寸限制的简并电子态，并进一步假设它们的能级为准粒子态的不连续能级，并认为相邻电子能级间距 S 和金属纳米粒子的直径 d 的关系为：

$$\delta = 4E_f / 3N \propto V^{-1} \propto 1/d^3$$

式中： N 为一个金属纳米粒子的总导电电子数； V 为纳米粒子的体积； E_f 为费米能级。随着纳米粒子的直径减小，能级间隔增大，电子定向移动困难，电阻率增加，从而使能隙变宽，金属导体将变为绝缘体。

1.2.4.4.2 表面与界面效应

纳米微粒尺寸小、表面积大，位于表面的原子占相当大的比例，纳米微粒尺寸与表面原子数的关系见表 1.1。纳米微粒尺寸小，表面能高，随着粒径减小，表面积急剧变大，表面原子数增加，位于表面的原子占相当大的比例。如当粒径为 10nm 时，其表面原子 5%；而粒径为 1nm 时，则表面原子比例增加到 90%。由于表面原子数增多，配位不足及高的表面能，使这些表面原子具有高的活性，极不稳定，很容易它原子结合发生反应。

表 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 (%)	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	2	2.5×10^2	80
4	4×10^3	40	1	30	99

1.2.4.4.3 量子尺寸效应

量子尺寸效应，是指当粒子尺寸下降到最低值时，费米能级附近的电子能级由准连续变为离散能级的现象。纳米微粒中所含原子数有限，这就导致能级间距发生分裂。而当颗粒中所含原子数随着尺寸减小而降低时，费米能级附近的电子能级将由准连续态分裂为分