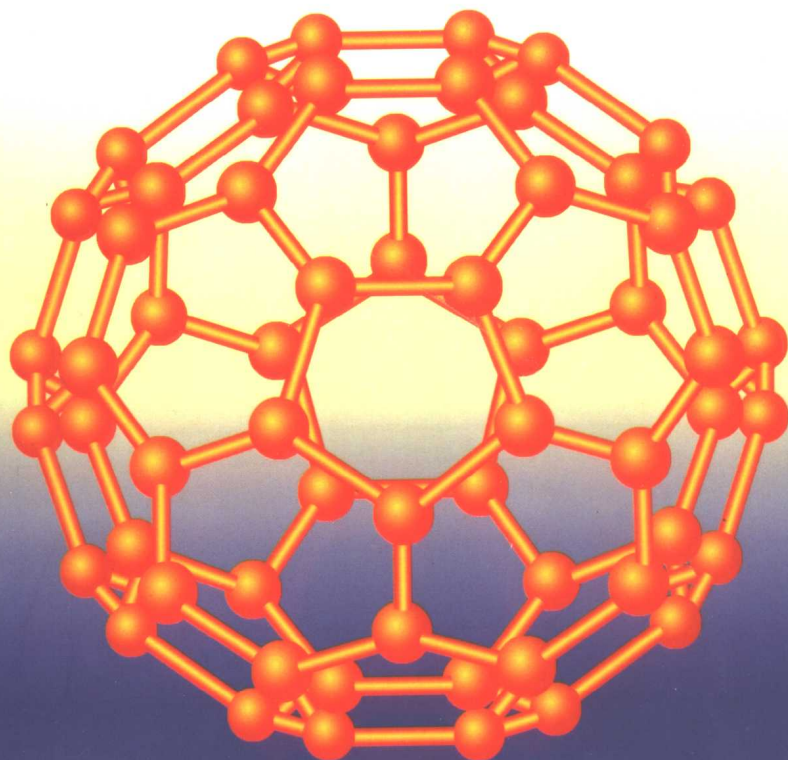


纳米材料技术

周瑞发 韩雅芳 陈祥宝 编著



国防工业出版社

纳米材料技术

周瑞发 韩雅芳 陈祥宝 编著

国防工业出版社

·北京·

图书在版编目(CIP)数据

纳米材料技术/周瑞发等编著. —北京:国防工业出版社, 2003. 7

ISBN 7-118-03115-1

I. 纳... II. 周... III. 纳米材料 IV. TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 037105 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)

新艺印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 850×1168 1/32 印张 16¼ 423 千字

2003 年 7 月第 1 版 2003 年 7 月北京第 1 次印刷

印数: 1—5000 册 定价: 25.00 元

(本书如有印装错误, 我社负责调换)

序 言

纳米科学技术是一门新兴学科,纳米材料是纳米科学技术的重要组成部分,又是纳米科学技术的物质基础。纳米技术是上世纪中叶才提出来的概念,到 20 世纪 80 年代扫描隧道电子显微镜和原子力显微镜问世以后,纳米技术才得到实质性的进展。纳米技术涉及范围极其广泛;从学科来看,除材料科学以外,还有信息电子学和磁学、医学和药物学,以及纳米微型机械学与纳米尺度的检测学等;从应用领域来看,除材料以外,还有信息、机械制造、建筑、航空航天航海、医药卫生和国家安全等。所以 2001 年美国克林顿总统提出纳米技术可导致比信息技术或生物技术影响更为广泛的新一代产业革命。为此,各工业发达国家对纳米科学技术莫不给予很大的投入,而且历年都大幅度增加,这说明各国对纳米技术的高度重视。我国在 2002 年成立了国家纳米科学技术指导与协调委员会,主要目的是使我国纳米科学技术得到有序发展,因而制定了纳米发展纲要。尽管如此,由于我国科学技术基础比较薄弱,普及程度不够高,对新生事物往往认识不清或存在分歧意见,往往造成失误,特别对正处于产业化阶段的纳米材料来说,个别人利用人们对纳米材料的无知,打着纳米材料的旗号而成为发财的手段,因此,亟需出版一批深入浅出、通俗易懂的有关纳米材料的科普读物。

纳米材料技术是一本较系统地介绍纳米材料技术的科普著作。这本书的作者根据公开发表的文献及专著,经过整理综合编著而成。本书的特点是从概述纳米材料发展历程开始,接着介绍纳米材料的基础植被技术和现有测试方法,继而对几种典型的纳米材料,如粉体、薄膜、晶体、复合材料等进行了描述,最后综合分析了纳米材料的开发应用概况及未来发展前景。本书在一定程度上反映了纳米材料

技术所取得的成果和现阶段的水平,它是一本较系统、较完整的科普著作,无疑对我国纳米材料技术的普及能发挥积极作用,对从事纳米技术研究、开发、生产与应用的科技工作者也有参考价值。

应该指出,纳米材料技术正处于创建阶段,其发展日新月异,研究内涵不断扩大,创新成果和专利技术仍在高速增加,作为科普性的著作,既不可能做到深入细致,也不可能包罗无遗,因而疏漏、错误之处在所难免,希望广大读者批评指正,以利更新、补充和修正。

师昌绪
2002.12.15

前 言

纳米科学与技术是 20 世纪末的创新成果,21 世纪最具发展潜力的高新技术,纳米材料与纳米结构是其核心,纳米材料是其物质基础和重要组成部分。纳米材料技术是在纳米尺度下探索新材料和结构在化学、电学、磁学、光学、力学、结构和生物等的特殊行为,探索其合成、制备、表征、应用的技术。世界各国将纳米材料技术列为发展的前沿,目标是实现基本单元在原子和分子级上的控制,由其量子效应、物质局域性、巨大的表面和界面效应,使物质的很多性能赖以发生质变,从而达到最终组装可实用的材料、结构、新器件、系统、达到促进本国和世界纳米科技和产业的发展,引导“新的工业革命”。

本书是在两院院士师昌绪指导下,由北京航空材料研究院周瑞发研究员执笔,经韩雅芳、陈祥宝研究员审查修改,共同编著而成。编著目的是普及纳米材料技术知识,传播国内外纳米材料技术信息,综合该领域当前的最新技术进展和成就,促进纳米材料技术的发展。

本书内容包括纳米材料技术概述,纳米材料性质与显微组织表征,薄膜材料的性能表征,纳米材料制备技术,纳米粉体材料,纳米薄膜与涂层材料,纳米晶材料,纳米复合材料,纳米电子材料和纳米材料技术的开发应用,共 10 章。前 4 章侧重概述与基础技术,后 6 章论述各类纳米材料及应用,讨论了纳米材料技术的应用前景与发展方向。本书所用资料均为公开发表的文献、著作,经整理综合编著而成。为了便于读者理解,作者采取理论解释与实验相结合的方法来论述,提高其普及性。为了提高对纳米材料技术研究、生产、应用的参考价值,作者注意在全面综合基础上汇集新的制备方法、质量检测性能表征方法 and 应用背景,使本书在一定程度上反映纳米材料技术发展的新成果和水平,并成为具有较系统完整内容的科学普及著作,

对普及纳米材料技术知识,促使纳米新材料技术的应用与发展发挥积极作用。

作者在编写过程中对引用文献、资料作了一些取舍、补充、变动,目的是便于读者理解,请原作者或原资料引用者谅解。限于作者水平有限,纳米材料技术发展迅速,诸多理论问题未有定论,难免有不及的专业和领域,错误与疏漏在所难免,文责自负谨望不吝赐正,当不胜感激。

作 者

内 容 简 介

纳米科学技术是 20 世纪末获得创新成果,21 世纪初最具发展潜力的新兴学科。作为物质、技术基础的纳米材料技术,得到领先发展,处于核心地位,率先崭露头角,显现优异特性,得到世人关注和广为人知,成果卓著。本书在此背景下,依据收集国内外的最新成果和资料,运用理论联系实际的方法编写而成,是至今系统论述纳米材料技术的专著。旨在普及科学知识,促进科研、开发应用和提供高等院校师生参考。内容包括概述、纳米材料性质与显微组织表征、薄膜材料的性能表征、纳米材料制备技术、纳米粉体材料、纳米薄膜与涂层材料、纳米晶材料、纳米复合材料、纳米电子材料和纳米材料技术的开发应用,共十章。全书内容新鲜、信息知识丰富,图文并茂,专业应用实例众多,赋有较多理论验证解释,是通俗易懂能获得读者衷爱,具有广泛参考价值的纳米材料技术著作。

目 录

第 1 章 概述	1
1.1 纳米材料技术的发展历史	1
1.1.1 纳米材料技术的发展历程	1
1.1.2 纳米材料技术研究方法的转变	3
1.1.3 纳米科技在 20 世纪末的发展概况	3
1.2 纳米材料与结构的奇异特性	5
1.2.1 尺寸效应	5
1.2.2 表面与界面效应	5
1.2.3 体积效应	6
1.2.4 量子尺寸效应	6
1.2.5 宏观量子隧道效应	7
1.3 中国纳米科技研究概况与创新成果	7
1.3.1 中国纳米科技基金研究项目范畴	7
1.3.2 中国纳米材料技术研究取得的创新成果	9
1.4 纳米科技发展的特点及社会影响	10
1.4.1 纳米科技发展的特点	10
1.4.2 纳米科技发展的社会影响	11
1.5 纳米科学技术发展趋向	13
1.5.1 美国“国家纳米技术倡议”	13
1.5.2 美国 2001 年投入与分配	14
1.5.3 中国纳米科技发展趋向	14
1.5.4 开发纳米技术产业的规模预测	14
1.5.5 需求牵引,市场驱动发展趋向	15
1.5.6 重点开发领域、应用方向与竞争态势	16
参考文献	17
第 2 章 纳米材料性质与显微组织表征	18
2.1 纳米材料性质	18

2.1.1 纳米粉体材料的性质	18
2.1.2 纳米固体材料的性质	24
2.2 纳米材料的显微组织表征	34
2.2.1 纳米粒子的表征	36
2.2.2 纳米材料化学成分表征	37
2.2.3 纳米材料表面分析	38
2.2.4 纳米材料热分析	43
2.2.5 高分辨电子显微镜(HREM)分析	45
参考文献	46
第3章 薄膜材料的性能表征	48
3.1 薄膜材料的力学性能	48
3.1.1 薄膜的附着性能——界面结合强度	48
3.1.2 薄膜的硬度	59
3.1.3 薄膜的弹性模量	63
3.1.4 薄膜韧性	65
3.1.5 薄膜强度	68
3.1.6 薄膜内应力及其测试方法	70
3.2 金属薄膜材料的电学性质	76
3.2.1 连续金属薄膜的导电性质	76
3.2.2 不连续金属薄膜的导电性质	82
3.3 介质薄膜的电学性质	87
3.3.1 介质薄膜的绝缘性能	87
3.3.2 介质薄膜的介电性能	90
3.3.3 介质薄膜的压电性质	94
3.3.4 介质薄膜的热释电性质	97
3.3.5 介质薄膜的铁电性质	99
3.4 半导体薄膜的性质	101
3.4.1 单晶半导体薄膜的性质	101
3.4.2 多晶半导体薄膜的性质	104
3.4.3 非晶半导体薄膜的性质	106
3.4.4 氧化物半导体薄膜的性质	108
3.5 特种新型薄膜材料的性能	111
3.5.1 超导薄膜的性能	111

3.5.2 磁性薄膜的性质	113
3.5.3 金刚石薄膜的性质	117
参考文献	119
第4章 纳米材料制备技术	121
4.1 纳米粉体制备技术	122
4.1.1 金属粉体制备技术	122
4.1.2 陶瓷粉体制备技术	127
4.1.3 模拟生物矿化制备技术	143
4.2 纳米薄膜制备技术	151
4.2.1 真空蒸发镀膜方法	151
4.2.2 溅射镀膜方法	154
4.2.3 离子镀膜方法	160
4.2.4 化学气相沉积法(CVD)制膜	166
4.2.5 溶液镀膜方法	171
4.3 聚合物纳米材料制备技术	176
4.3.1 超声辐照制备方法	177
4.3.2 力化学粉碎制备法	178
4.3.3 辐照制备法	180
4.3.4 微乳液制备方法	180
4.4 纳米复合材料制备技术	186
4.4.1 纳米复合 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 陶瓷制备	186
4.4.2 纳米无机、有机复合材料的制备	189
4.5 半导体纳米材料的合成方法	194
4.5.1 溶液生成法	195
4.5.2 溶胶—凝胶法	198
4.5.3 模板生成法	200
4.6 仿生制备与分子自组装合成技术	201
4.6.1 仿生制备技术探索	201
4.6.2 分子自组装合成技术	204
参考文献	210
第5章 纳米粉体材料	212
5.1 纳米金属粉体材料	212
5.1.1 Fe-Si 纳米粉体材料	212

5.1.2	Ni-Cu-Zn 纳米粉体材料	215
5.1.3	钨合金纳米粉体材料	217
5.1.4	碳包覆金属纳米粉体材料	219
5.1.5	非溶混体系纳米粉体材料	220
5.2	纳米陶瓷粉体材料	223
5.2.1	纳米氧化物粉体材料	223
5.2.2	等离子体制备纳米粉体	232
5.2.3	纳米 Si/C/N 系陶瓷粉体材料	237
5.3	纳米功能陶瓷粉体材料	241
5.3.1	改性 PbTiO_3 纳米粉体材料	241
5.3.2	BaTiO_3 纳米粉体材料	242
5.3.3	BiFeO_3 纳米粉体材料	246
5.3.4	纳米复合压敏陶瓷粉体材料	249
	参考文献	252
第 6 章	纳米薄膜与涂层材料	254
6.1	纳米多层膜材料	254
6.1.1	Fe/TiC 纳米多层膜材料	254
6.1.2	$\text{Fe-N}/\text{Ti-N}$ 纳米多层膜材料	257
6.1.3	Fe/FeN 纳米多层膜材料	259
6.1.4	Fe/RE 纳米多层膜材料	261
6.1.5	Fe/Cu 和 Fe/Ag 纳米多层膜材料	263
6.1.6	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 纳米多层膜材料	265
6.2	纳米晶薄膜材料	268
6.2.1	PZT 纳米晶薄膜材料	268
6.2.2	PLT 纳米晶薄膜材料	270
6.2.3	TiO_2 纳米晶薄膜材料	273
6.2.4	纳米金属颗粒薄膜材料	274
6.3	纳米复合薄膜材料	278
6.3.1	纳米颗粒 Cu/SiO_2 复合薄膜材料	278
6.3.2	Cu-TiC 纳米晶复合薄膜材料	280
6.3.3	$\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米复合薄膜材料	282
6.3.4	纳米 CaCO_3 /聚乙烯复合(土工膜)材料	285
6.3.5	纳米复合镶嵌薄膜材料	288

6.3.6 Fe-Si-B 纳米晶软磁材料	291
6.3.7 Ag-C ₆₀ 纳米结构薄膜材料	293
6.4 纳米晶硅薄膜材料	294
6.4.1 纳米晶硅薄膜的特性	294
6.4.2 纳米晶硅薄膜阻光层材料	297
6.5 纳米晶涂层材料	300
6.5.1 Ni-Cr-Al 系纳米晶涂层材料	300
6.5.2 纳米晶与组分对氧化特性的影响	302
参考文献	303
第 7 章 纳米晶材料	305
7.1 金属纳米晶材料	305
7.1.1 铜纳米晶材料	306
7.1.2 FeCuNbSiB 纳米晶合金	308
7.2 陶瓷纳米晶材料	310
7.2.1 氧化物陶瓷纳米晶材料	310
7.2.2 非氧化物陶瓷纳米晶材料	325
7.2.3 复合金属氧化物纳米晶材料	331
参考文献	349
第 8 章 纳米复合材料	350
8.1 纳米碳复合材料	350
8.1.1 纳米碳粉吸波复合材料	350
8.1.2 纳米 C _f 波导复合材料	352
8.1.3 含纳米碳粉的碳/酚醛防热层材料	354
8.1.4 聚氨酯/纳米碳复合材料	357
8.2 纳米增强、增韧结构型复合材料	359
8.2.1 纳米增强、增韧金属基复合材料	359
8.2.2 纳米增强、增韧陶瓷基复合材料	362
8.2.3 纳米增强、增韧聚合物基复合材料	370
8.3 纳米功能型复合和自组装合成材料	378
8.3.1 纳米功能型复合材料	378
8.3.2 纳米自组装合成材料	385
参考文献	390
第 9 章 纳米电子材料	392

9.1 纳米线材料	392
9.1.1 纳米碳纤维材料	392
9.1.2 碳纳米管材料	394
9.1.3 硅、硼纳米线材料	397
9.1.4 Ag 纳米线材料	398
9.2 纳米导电材料	400
9.2.1 无机导电胶材料	400
9.2.2 纳米导电复合材料	403
9.3 纳米颗粒膜材料	406
9.3.1 掺 Sn C ₆₀ 纳米半导体薄膜材料	406
9.3.2 Co-C 纳米颗粒膜磁记录介质材料	408
9.3.3 GaAs/SiO ₂ 纳米颗粒膜材料	410
9.4 半导体量子材料	415
9.4.1 半导体量子点材料	415
9.4.2 半导体量子线材料	419
参考文献	423
第 10 章 纳米材料的开发应用	425
10.1 纳米材料应用领域与产品发展趋势	425
10.1.1 世界各国纳米科学技术发展概况	425
10.1.2 纳米材料应用的领域	425
10.1.3 纳米材料高技术产品发展趋势	426
10.2 纳米粉体材料的应用	427
10.2.1 纳米粉体材料应用概述	427
10.2.2 纳米 SiO _{2-x} 粉体材料的应用	431
10.2.3 纳米 ZnO 粉体及 nm-ZnO/乙二醇悬浮液合成与应用	435
10.3 纳米润滑材料	438
10.3.1 超细金属粉末润滑剂	438
10.3.2 含纳米稀土化合物润滑材料	440
10.3.3 含纳米金刚石润滑油	445
10.4 纳米增强橡胶复合材料	447
10.4.1 纳米 ZnO/橡胶复合材料	447
10.4.2 硅橡胶/黏土纳米复合材料	449
10.4.3 纳米增强橡胶—金属粘接复合材料	450

10.5 纳米催化材料	452
10.5.1 纳米材料催化剂的应用	452
10.5.2 纳米 TiO_2 光催化剂材料	453
10.6 纳米环境保护和建筑材料	462
10.6.1 纳米抗菌材料	462
10.6.2 纳米复合涂料	464
10.6.3 纳米塑料	469
10.6.4 纳米彩色防水卷材	474
10.7 纳米电池材料	476
10.7.1 纳米氢氧化镍在电池中的应用	476
10.7.2 锂离子电池中纳米碳管的应用	477
10.7.3 敏化 TiO_2 纳米晶太阳能电池	480
10.8 纳米材料技术用于纺织材料	485
10.8.1 纳米微粒在纺织材料中应用的技术基础	485
10.8.2 纳米微粒在纺织品中的应用	487
10.8.3 二元协同纳米界面技术	489
10.9 纳米生物医学材料	490
10.9.1 纳米羟晶/胶原仿生骨	491
10.9.2 纳米类骨磷灰石晶体	492
10.9.3 β -HPAT/NVP 共聚纳米凝胶	496
10.9.4 氢化泼尼松/羟基丁酸酯—羟基戊酸酯共聚物毫微球	498
参考文献	501

第 1 章 概 述

在 20 世纪 60 年代,著名的诺贝尔奖获得者 Feynman 曾预言:如果我们对物体微小规模上的排列作某种控制,我们就能使物体得到大量异常的特性,看到材料的性能产生丰富的变化。预言中指的的材料即是现在的纳米材料。

纳米材料指的是晶粒尺寸为纳米级(10^{-9}m)的超细材料。它的尺寸大于原子簇,小于通常的晶粒,一般为($1 \sim 10^2$)nm。包括体积分数近似相等的两部分:一是直径为几或几十纳米的粒子,二是粒子间的界面。纳米材料是人类为实现幻想,满足高新技术发展的需求,科学技术不断进步,认识逐渐深化,经过半个世纪努力发展起来的新材料,已成为世界各国研究和发展的热点和重点,正在形成新兴产业,带动高新技术的发展,产生巨大的经济效益和社会影响。

1.1 纳米材料技术的发展历史

1.1.1 纳米材料技术的发展历程

(1)孕育萌生阶段

如表 1.1 所示,早在 1860 年胶体化学诞生起,对粒径约($1 \sim 100$)nm 的胶体粒子即开始研究,受到研究手段的限制,进展缓慢。1929 年,用金属为电极,在空气中进行弧光放电,制得金属氧化物溶胶。1940 年首次用 TEM 对金属氧化物烟状物进行观测和研究。1945 年提出用蒸发方法在低压惰性气体中获得金属超微颗粒。截至 1959 年,Feynman 提出预言,指出此类材料具有特殊性能。1962 年,Kubo 发现金属超微粒子与块体材料的热性质不同。开始对纳米粒子性质进行观测。

表 1.1 纳米材料技术的发展历程

时 间	相 关 研 究 进 展
1860	胶体化学诞生,开始对粒径约(1~100)nm的胶体粒子进行研究
1929	Kohlshuthe 用金属作电极,在空气中进行弧光放电,制得金属氧化物溶液
1940	Ardeume 首次利用 TEM 对金属氧化物的烟状物进行观测和研究
1945	Buk 提出在低压惰性气体中获得金属超微颗粒的蒸发方法
1959	P. Feynman 发表演讲,预言该类材料的特殊性能
1962	R. Kubo 发现金属超微粒子与块状物质的热性质不同,提出 Kubo 效应
1975	日本、法国、美国科学家利用 NMR、TEM、XRD 对纳米粒子进行研究
1984	Gleiter、Siegel 利用原位加压成形得到纳米微晶块体
1989	IBM 公司的科学家实现用单个 Xe 原子排列拼写出“IBM”商标
1990	在美国召开第一届国际纳米科学技术会议;我国在中科院固体物理所召开首次纳米固体讨论会。此后,世界交流活动频繁,基础和应用研究领域拓宽
1991	Iijima 制备出直径为 4~10 μm 的多壁碳纳米管,成果相继问世
1992	我国首次把“纳米材料科学”列入“攀登计划”。世界竞争形势加剧,投入加大
1993—至今	纳米材料及其技术开始蓬勃发展,领域拓宽,产业化加快,市场在扩大

(2) 探索研究阶段

从 1984 年起,德国萨尔兰大学 Gleiter 和美国阿贡实验室 Siegel 相继研制成功纯物质细粉。Gleiter 在高洁净真空条件下制得 Fe 粒子(6nm),经原位加压成形、烧结成纳米微晶块体,使纳米材料跨入新阶段。经过几年较为广泛和深入的研究后,1990 年 7 月在美国召开首届纳米科学技术国际会议,正式宣布纳米材料科学是材料科学的新分支。中国科学院固体物理所在 1990 年召开首次纳米固体讨论会。此后,纳米科学技术成为世界各国的研究热点,国际交流活动频繁,基础和应用研究领域不断拓宽。直径(4~10) μm 的多壁碳纳