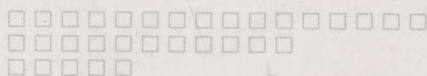




普通高等教育食品类专业“十二五”规划教材  
高等学校食品类国家特色专业建设教材

# 现代食品工程技术

XIANDAI SHIPIN GONGCHENG JISHU



谢岩黎◎主编

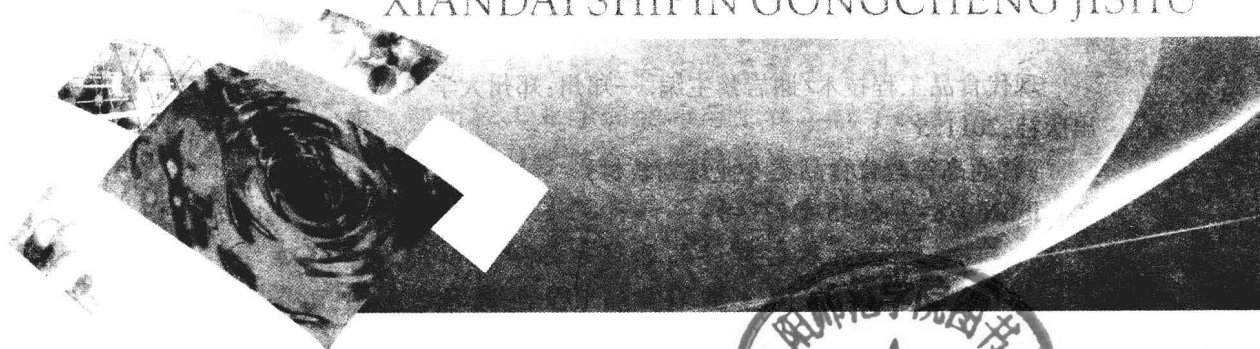
 郑州大学出版社



普通高等教育食品类专业“十二五”规划教材  
高等学校食品类国家特色专业建设教材

# 现代食品工程技术

XIANDAI SHIPIN GONGCHENG JISHU



谢岩黎◎主编



郑州大学出版社

## 内 容 提 要

本书主要介绍了近年来食品工程领域涌现的一些新技术、新方法,中心主题就是向读者综合性地介绍各种技术的基本原理、特点、工艺路线、相关设备以及工业应用概况等,同时对新技术可能带来的一些新问题也进行了深入讨论。全书分 18 章;每一章内容介绍了该技术的基本概念、发展概况及其在食品工业中的应用现状。

本书可作为高等院校和科研单位从事食品科学与工程研究的科技工作者、教师和本科生、研究生的参考用书。

## 图书在版编目(CIP)数据

现代食品工程技术/谢岩黎主编. —郑州:郑州大学出版社,2011.5

(普通高等教育食品类专业规划教材)

ISBN 978-7-5645-0403-8

I. ①现… II. ①谢… III. ①食品工程学—高等学校—教材 IV. ①TS201.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 024763 号

郑州大学出版社出版发行

郑州市大学路 40 号

出版人:王 锋

全国新华书店经销

南阳市风雅印务有限公司印制

开本:787 mm×1 092 mm

印张:24.75

字数:588 千字

版次:2011 年 5 月第 1 版

邮政编码:450052

发行部电话:0371-66966070

1/16

印次:2011 年 5 月第 1 次印刷

---

书号:ISBN 978-7-5645-0403-8

定价:40.00 元

本书如有印装质量问题,由本社负责调换



## 编写指导委员会

(按姓氏笔画排序)

- |     |                        |
|-----|------------------------|
| 王茂增 | 河北工程大学农学院副教授           |
| 艾志录 | 河南农业大学食品科学技术学院教授       |
| 刘全德 | 徐州工程学院食品生物工程学院副教授      |
| 刘延奇 | 郑州轻工业学院食品与生物工程学院教授     |
| 孙俊良 | 河南科技学院食品学院教授           |
| 朱 珠 | 吉林工商学院食品工程分院教授         |
| 权伍荣 | 延边大学农学院食品科学系教授         |
| 张凤宽 | 吉林农业大学发展学院生物食品学院教授     |
| 张进忠 | 安阳工学院生物与食品工程学院教授       |
| 李新华 | 沈阳农业大学食品学院教授 博导        |
| 汪东风 | 中国海洋大学食品科学与工程学院教授 博导   |
| 肖安红 | 武汉工业学院食品科学与工程学院教授      |
| 邵秀芝 | 山东轻工业学院食品与生物工程学院教授     |
| 陆启玉 | 河南工业大学粮油食品学院教授 博导      |
| 陈从贵 | 合肥工业大学生物与食品工程学院教授      |
| 岳田利 | 西北农林科技大学食品科学与工程学院教授 博导 |
| 侯玉泽 | 河南科技大学食品与生物工程学院教授      |
| 胡耀辉 | 吉林农业大学食品科学与工程学院教授 博导   |
| 章超桦 | 广东海洋大学食品科技学院教授 博导      |
| 蔺毅峰 | 运城学院生命科学系教授            |
| 阙建全 | 西南大学食品科学学院教授 博导        |



主 编 谢岩黎

副 主 编 谭洪卓 管 骁

编写人员 (按姓氏笔画排序)

吕莹果 刘建娟 何保山

赵丽丽 谢岩黎 谢新华

管 骁 谭洪卓



近年来,我国高等教育事业快速发展,取得了举世瞩目的成就,为我国经济社会的快速、健康和可持续发展以及高等教育自身的改革发展做出了巨大贡献。但是,高等教育质量还不能完全适应经济社会发展的需要,迫切需要进一步深化高等学校教育教学改革,提高人才培养的能力和水平,更好地满足经济社会发展对高素质创新性人才的需要。为此,国家实施了高等学校本科教学质量与教学改革工程,进一步确立了人才培养是高等学校的根本任务,质量是高等学校的生命线,教学工作是高等学校各项工作的中心的指导思想,把深化教育教学改革,全面提高高等教育教学质量放在了更加突出的位置。

专业建设、课程建设和教材建设是“质量工程”的重要组成部分,是提高高等教育教学质量的关键。“质量工程”实施以来,在专业建设、课程建设方面取得了明显的成果,而教材是这些成果的直接体现,同时也是深化教学内容和教学方法改革的重要推动力。为此,教育部要求加强新教材和立体化教材建设,提倡和鼓励学术水平高、教学经验丰富的教师,根据教学需要编写适应不同层次、不同类型院校,具有不同风格和特点的高质量教材。郑州大学出版社按照这样的要求和精神,在教育部食品科学与工程专业教学指导委员会的指导下,在全国范围内,对食品类专业的培养目标、规格标准、培养模式、课程体系、教学内容等,进行了广泛而深入的调研,在此基础上,组织全国二十余所学校召开了食品类专业教育教学研讨会、教材编写论证会,组织学术水平高、教学经验丰富的一线教师,吸收了近年来食品类专业教育教学经验和成果特别是各校特色专业建设成果,编写了本套系列教材。

教育教学改革是一个不断深化的过程,教材建设是一个不断推陈出新、反复锤炼的过程,希望这些教材的出版对食品类专业教育教学改革和提高教育教学质量起到积极的推动作用,也希望使用教材的师生多提意见和建议,以便及时修订、不断完善。

**编写指导委员会**

**2010年11月**



从目前国内外市场信息分析情况看,食品工业主要是向着功能化、绿色有机化、工程化和方便化发展。现代工程技术是食品工业发展的关键技术,随着高新技术在食品工业中的应用,促进了新品种资源的选育,提高了加工转化效率,加快了新品种的研发和食品中营养因子、功能因子、有效因子的分离与提取,完好地保存了食品原有的色、香、味和营养素,推动了食品研究开发的跨越式发展。现代食品工程技术为顺利实现上述目标提供了根本保障,并在自身发展过程中不断融入现代分子生物学、物理学、计算机科学、化学工程、环境工程、机械工程和材料科学等学科知识,逐步发展成为一门综合性交叉学科。

现代食品工程技术是我国普通高校食品科学与工程专业课程体系的重要组成部分,通过该课程的学习,旨在使大学生对现代食品工程中涌现的新技术及其在食品工业中的应用、安全等问题有较前沿的认识。本书编写组成员结合多年食品科学教学与科研的实际经验,并跟踪近年来国内外新的工程技术研究进展,详细论述了一些现代食品工程技术理论和应用情况。本书立足于启发性和可读性,并尽可能兼顾科学性、系统性、实用性与前沿性,可作为高等院校食品科学及相关专业学科的专业教材,也可供食品生产的科研和工程技术人员在设计新工艺、开发新产品时参考,对业内的管理决策人员也不失为一本好的参考资料。

本书第1章、第2章、第14章由河南工业大学谢岩黎博士编写;第4章、第5章、第6章由国家粮食局科学研究院谭洪卓博士和辽宁省沈阳市产品质量检测研究院赵丽丽共同编写;第7章、第8章、第9章由上海理工大学管骁博士编写;第10章、第11章由河南农业大学谢新华博士编写;第12章、第13章由河南工业大学何保山博士编写;第17章、第18章由河南工业大学刘建娟博士编写;第3章、第15章和第16章由河南工业大学吕莹果博士编写。

在本书的编写过程中参阅了大量的相关文献,因篇幅有限,未能一一列出,在此谨向这些文献的作者表示衷心的感谢!限于编者学识水平和经验,书中难免有错误和疏漏之处,恳请专家、读者批评指正!

编者

2010年7月



|     |                           |     |
|-----|---------------------------|-----|
| 第1章 | 纳米技术及纳米食品 .....           | 1   |
| 1.1 | 纳米与纳米技术概述 .....           | 2   |
| 1.2 | 纳米技术在食品工业中的应用 .....       | 8   |
| 1.3 | 纳米食品的安全性 .....            | 16  |
| 第2章 | 食品微胶囊技术 .....             | 20  |
| 2.1 | 微胶囊技术概述 .....             | 21  |
| 2.2 | 微胶囊心材、壁材及辅材 .....         | 22  |
| 2.3 | 微胶囊的制备方法 .....            | 29  |
| 2.4 | 微胶囊技术在食品工业中的应用及展望 .....   | 40  |
| 第3章 | 微粉碎和超微粉碎技术 .....          | 44  |
| 3.1 | 微粉碎和超微粉碎技术概述 .....        | 45  |
| 3.2 | 微粉碎和超微粉碎制备技术 .....        | 48  |
| 3.3 | 微粉碎和超微粉碎技术在食品工业中的应用 ..... | 53  |
| 第4章 | 食品超高压技术 .....             | 60  |
| 4.1 | 超高压技术概述 .....             | 61  |
| 4.2 | 超高压对食品组分和微生物的影响 .....     | 66  |
| 4.3 | 超高压装置 .....               | 69  |
| 4.4 | 超高压技术在食品加工中的应用 .....      | 74  |
| 第5章 | 油炸技术及油炸食品 .....           | 81  |
| 5.1 | 油炸技术及油炸食品概述 .....         | 82  |
| 5.2 | 油炸对食品组分的影响 .....          | 84  |
| 5.3 | 油炸工艺技术与设备 .....           | 91  |
| 5.4 | 油炸食品质量与控制 .....           | 101 |
| 第6章 | 远红外技术、微波技术、超声波技术 .....    | 105 |
| 6.1 | 远红外技术 .....               | 106 |
| 6.2 | 微波技术 .....                | 115 |
| 6.3 | 超声波技术 .....               | 123 |
| 第7章 | 高分子分离膜与膜分离技术 .....        | 129 |
| 7.1 | 膜分离技术概述 .....             | 130 |

|        |                           |     |
|--------|---------------------------|-----|
| 7.2    | 膜分离技术基本原理 .....           | 133 |
| 7.3    | 膜分离技术在食品工业中的应用现状与前景 ..... | 148 |
| 第 8 章  | 食品超临界流体萃取技术 .....         | 153 |
| 8.1    | 超临界流体萃取技术概述 .....         | 154 |
| 8.2    | 超临界流体萃取技术基本原理 .....       | 160 |
| 8.3    | 超临界流体萃取技术在食品工业中的应用 .....  | 165 |
| 8.4    | 超临界流体萃取技术的发展前景 .....      | 176 |
| 第 9 章  | 分子蒸馏技术 .....              | 178 |
| 9.1    | 分子蒸馏技术概述 .....            | 179 |
| 9.2    | 分子蒸馏技术的基本理论 .....         | 180 |
| 9.3    | 分子蒸馏技术的分离流程与主要设备 .....    | 183 |
| 9.4    | 分子蒸馏技术在食品工业中的应用 .....     | 186 |
| 9.5    | 分子蒸馏技术展望 .....            | 189 |
| 第 10 章 | 食品冷杀菌技术 .....             | 192 |
| 10.1   | 超高压杀菌技术 .....             | 193 |
| 10.2   | 高压脉冲电场杀菌 .....            | 197 |
| 10.3   | 脉冲强光杀菌 .....              | 200 |
| 10.4   | 磁场杀菌 .....                | 202 |
| 10.5   | 电离辐射杀菌 .....              | 203 |
| 10.6   | 激光杀菌 .....                | 206 |
| 10.7   | 电解、交变电流杀菌 .....           | 209 |
| 第 11 章 | 食品包装及无菌包装技术 .....         | 211 |
| 11.1   | 食品包装概述 .....              | 212 |
| 11.2   | 食品包装发展趋势 .....            | 212 |
| 11.3   | 无菌包装技术 .....              | 218 |
| 第 12 章 | 食品制冷技术 .....              | 228 |
| 12.1   | 冷冻干燥技术 .....              | 229 |
| 12.2   | 冷冻浓缩技术 .....              | 234 |
| 12.3   | 流化速冻技术 .....              | 241 |
| 12.4   | 冷冻粉碎技术 .....              | 249 |
| 第 13 章 | 食品保鲜技术 .....              | 253 |
| 13.1   | 气调保鲜技术 .....              | 254 |
| 13.2   | 辐射保鲜技术 .....              | 262 |
| 13.3   | 化学保鲜技术 .....              | 269 |
| 第 14 章 | 转基因技术及转基因食品 .....         | 277 |
| 14.1   | 转基因技术概述 .....             | 278 |
| 14.2   | 转基因技术在食品领域的应用 .....       | 282 |

|        |                      |     |
|--------|----------------------|-----|
| 14.3   | 转基因食品的安全性及其管理 .....  | 288 |
| 第 15 章 | 食品生物技术 .....         | 299 |
| 15.1   | 生物技术概述 .....         | 300 |
| 15.2   | 酶促反应工程 .....         | 300 |
| 15.3   | 发酵工程 .....           | 312 |
| 第 16 章 | PCR 技术、基因芯片技术 .....  | 322 |
| 16.1   | PCR 技术 .....         | 323 |
| 16.2   | 基因芯片技术 .....         | 330 |
| 第 17 章 | 生物传感器技术 .....        | 343 |
| 17.1   | 生物传感器概述 .....        | 344 |
| 17.2   | 生物传感器的基本原理 .....     | 344 |
| 17.3   | 生物传感器的分类 .....       | 346 |
| 17.4   | 生物传感器在食品工业中的应用 ..... | 352 |
| 第 18 章 | 智能检测技术 .....         | 357 |
| 18.1   | 机器视觉技术 .....         | 358 |
| 18.2   | 虚拟仪器技术 .....         | 362 |
| 18.3   | 多传感器信息融合技术 .....     | 365 |
| 18.4   | 软测量技术 .....          | 368 |
| 18.5   | 智能检测系统的抗干扰技术 .....   | 371 |
| 18.6   | 智能检测系统的控制技术 .....    | 375 |
| 参考文献   | .....                | 384 |

纳米空间是介于宏观和微观之间的相对独立的中间领域,1 nm 等于  $10^{-9}$  m,相当于 10 个氢原子的大小。纳米技术的出现标志着人类改造自然的能力已延伸到原子、分子水平。纳米粒子具有表面效应、量子尺寸效应、小尺寸效应、宏观量子隧道效应;纳米材料具有特殊的力学性质、特殊的热学性质、特殊的光学性质、特殊的磁学性质和特殊的电学性能。科学家发现,在纳米的世界里,物质发生了质的飞跃,比如纳米陶瓷克服陶瓷材料的脆性,具有像金属一样的柔韧性和可加工性。随着人们生活水平的提高,人类对食品的卫生、安全等各方面的要求也越来越高,运用纳米技术将食物原料按照人们指令,对原子、分子进行重新组合、配制,从而提供给人类有效、准确、适宜的健康食品。目前,纳米技术已经应用于食品工业的多个领域,如利用纳米技术制造纳米食品、纳米包装材料、食品安全的纳米检测技术等。

## 第 1 章

# 纳米技术及纳米食品

## 1.1 纳米与纳米技术概述

### 1.1.1 纳米技术的发展

纳米技术是 20 世纪 80 年代末、90 年代初迅速发展起来的一项高新科学技术,引起人们的极大关注。人类对客观世界的认识分为两个层次:一是宏观领域,二是微观领域。宏观领域是指以人的肉眼可见的物体为最小物体开始为下限,上至无限大的宇宙天体;微观领域是以分子、原子为最大起点,下限是无限的领域。这个领域包括了从微米、亚微米、纳米到团簇尺寸(从几个到几百个原子以上尺寸)的范围。其基本粒子:电子、质子、中子等;亚粒子:夸克。纳米科学主要研究对象是纳米技术和纳米结构。纳米技术是指在纳米量级进行的科学、工程和技术等多学科交叉研究的一门科学。纳米技术加深了人们对于物质构成和性能的认识,使人们在物质的微观空间内研究电子、原子和分子运动的规律和特性,运用纳米技术我们可以在原子、分子的水平上设计并制造出具有全新性质和各种功能的材料。由于纳米材料表现出的新特性和新功效,纳米技术的迅速发展将引发一场新的工业革命。继信息科技、材料科学等高精尖应用领域之后,纳米技术的应用深入到生命科技和传统产业方面,已广泛应用于材料、化工、医药、通信、能源等领域,逐步影响着人们的衣、食、住、行。纳米的内涵不仅仅指空间尺度,更重要的是建立了一种崭新的思维方式,人类将利用越来越小、越来越精确的物质和越来越精细的技术来满足更高层次的要求。纳米科学以空前的分辨率,为人类揭示了一个可见的原子、分子世界,是人类按照自己的意志操纵单个原子或分子组装具有特定功能的产品,从而极大地改变人类的生产和生活模式。

1959 年,美国著名的物理学家、诺贝尔奖获得者理查德·费曼认为:“物理学的规律不排除一个原子一个原子地制造物质的可能性。毫无疑问,当我们得以对纳微尺度的事物加以操纵的话,将大大地扩充我们可能获得物性的范围。”费曼对纳米技术的最早梦想,成为一个光辉的起点,人类开始了对纳米世界的探求。1981 年随着扫描隧道显微镜(scanning tunneling microscope, STM)的发明,人类可研究 0.1 ~ 100 nm 长度的物体,诞生了一门纳米科学。STM 的出现,标志着人类在对微观尺度的探索方面进入到一个全新的领域。作为纳米科技重要研究手段的 STM 也被形象地称为纳米科技的“眼”和“手”。所谓“眼睛”,即可利用 STM 直接观察原子、分子以及纳米粒子的相互作用与特性。所谓“手”,是指 STM 可用于移动原子、构造纳米结构。

1990 年 4 月,美国 IBM(International Business Machines Corporation, IBM)公司的 Eigler 等人利用扫描隧道显微镜,在超真空环境中用 STM 针尖移动吸附在金属镍(Ni)表面上的氙(Xe)原子,将 35 个氙原子在镍表面上移动排列出 5 个原子高的“IBM”的构图,每个字母高 5 nm, Xe 原子间最短距离约为 1 nm。这张放大的照片登在《Time》周刊上,被称为当年最了不起的公司广告。这种原子搬迁的方法就是使显微镜探针针尖对准选中的 Xe 原子,使针尖接近 Xe 原子,使原子间作用力达到让 Xe 原子跟随针尖移动到指定位置而不脱离 Ni 的表面,用这种方法可以排列密集的 Xe 原子链。1994 年,中科院化学所用自制的扫描隧道显微镜,在石墨晶体表面刻写出一幅中国地图,并写出“中国”两

个字。两幅图像和文字的线条宽度只有 10 nm。中科院化学所的科技人员利用纳米技术在石墨表面通过搬迁碳原子绘制出世界上最小的中国地图。

1991 年,日本 NEC 公司基础研究实验室的电子显微镜学者饭岛澄男(S. Iijima)在高分辨透射电子显微镜下检验石墨电弧设备中产生的球状碳分子时,意外发现了由管状的同轴纳米管组成的碳分子,这就是现在被称作的“Carbon nanotube”,即碳纳米管。碳纳米管是指用纳米技术将碳做成的细管,是由石墨碳原子层卷曲而成,径向尺层控制在 100 nm 以下。电子在碳纳米管的运动在径向上受到限制,表现出典型的量子限制效应,而在轴向上则不受任何限制。碳原子既然可以排列成足球的形状,就可以排列成圆筒形。球形只能扩大成为越来越大的球;圆筒形却可以加长,成为一根纤维。于是科学家就用碳元素组成了一种圆筒材料——碳纳米管。人们制成的碳纳米管,其直径已达到 1.4 nm,每一圈由 10 个六边形组成。要进一步增强它的强度,需要长度跟直径之比达到 20 : 1。碳纳米管是由石墨中一层或若干层碳原子卷曲而成的笼状“纤维”,内部是空的,外部直径只有几到几十纳米。其密度为钢的 1/6,强度是钢的 100 倍(见图 1.1)。碳纳米管是极好的储氢材料,在未来的以氢为动力的汽车上将得到应用。诺贝尔化学奖得主斯莫利教授认为,纳米碳管将是未来最佳纤维的首选材料,将被广泛用于超微导线、超微开关以及纳米级电子线路等。

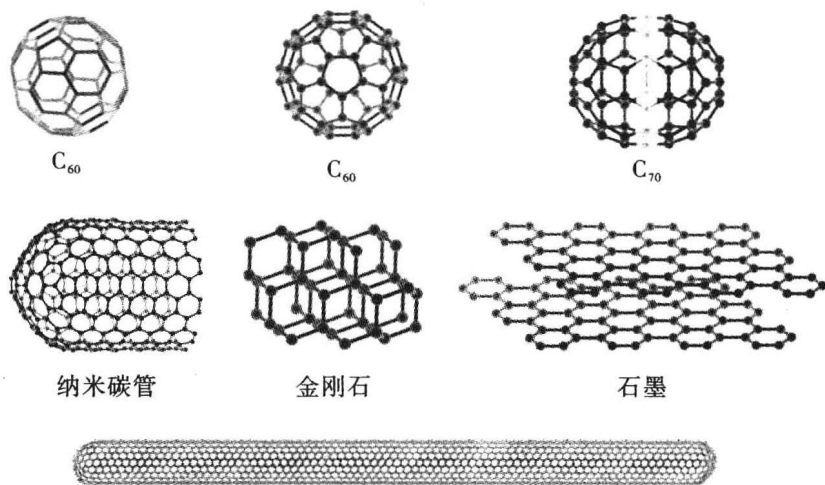


图 1.1 纳米碳管

科学家发现,在纳米的世界里,物质发生了质的飞跃。比如硅晶体是不发光的,但纳米硅却会发光;陶瓷在通常情况下是很硬、很脆的,如果采用纳米粉体制成纳米陶瓷,它也可以具有韧性;纳米材料还具有超塑性,室温下的纳米铜丝经过轧制,其长度可以从 1 cm 延伸到 100 cm,其厚度可以从 1 mm 减小到 0.01 mm。在相关技术领域,发达国家率先开展了纳米包装、纳米保鲜、纳米粉碎、纳米传递系统等技术研究,其成果在实际生产中得到应用并产生显著社会效益。美国从 2001 年正式实施国家纳米技术行动计划(national nanotechnology initiative, NNI),重点扶持纳米农业生物技术领域,在基础技术研究、应用研究和产品开发方面都取得了长足的进步。

2003年9月,美国农业部首次展望了纳米技术在农业和食品上的应用前景,认为纳米技术将改善食品生产、加工、包装、运输和消费等各个环节。日本的纳米食品和营养物研究近年来发展较快,日本太阳化学株式会社事业部利用纳米水平的界面控制技术,开发了营养输送系统(nutrition delivery system, NDS),成功实现了多孔二氧化硅纳米多孔材料(nano porous material, NPM)的规模化大批量生产。目前全球有200多家公司活跃在与食品相关的纳米技术产品的研发上,投入市场的产品主要是食品和饮料纳米包装材料、纳米营养物等。我国农业技术领域的纳米研究起步于20世纪90年代中期,1995年我国开始了将纳米材料添加到传统原料中改进功能的研究工作。2003年起在原有微胶囊研究的基础上,开展了纳米脂质体、微乳等制备技术的研究。2007年我国现代农业技术领域863计划中,将“农业生物制造与食品精细加工技术及产品”列为重点项目,旨在以纳米食品、纳米食品原料和包装材料为主要目标,攻克食品纳米加工过程的关键技术,开发新型纳米食品和原材料。

### 1.1.2 纳米技术的概念与纳米粒子的特性

#### 1.1.2.1 纳米技术的基本概念

纳米是nanometer的译名,是一种几何尺寸的度量单位,1 nm等于 $10^{-9}$  m,相当于10个氢原子的大小。纳米空间是介于宏观和微观之间的相对独立的中间领域。通常当物质颗粒小到纳米级(1~100 nm)以后,这种物质就可以被称为纳米物质或纳米材料。如图1.2所示,个别原子的直径只有几分之一纳米,10个氢原子的并列跨度只有1 nm,病毒大小约为100 nm。纳米结构是生命现象中的基本结构,因为从蛋白质、DNA、RNA到病毒,大小都在1~100 nm,所以细胞中的细胞器和其他的结构单元都是执行某种功能的“纳米机械”,细胞就像一个个“纳米车间”,植物中的光合作用等是“纳米工厂”的典型例子。



图 1.2 尺寸大小和纳米结构材料与化学、生物试剂的相容性

纳米技术是指在纳米尺度(0.1~100 nm)上研究通过操纵原子、分子结构的特性及其相互作用原理,使它们重新排列组合,从而具有特定的功能,或对其进行研究,掌握其原子和分子的运动规律和特性的崭新的高新技术学科。主要包括:纳米体系物理学、纳米化学、纳米材料学、纳米生物学、纳米电子学、纳米加工学和纳米力学。是融科学前沿和高技术于一体的完整体系。它的出现标志着人类改造自然的能力已延伸到原子、分子水平,标志着人类科学技术已进入一个新的纳米科技时代。

纳米结构是以纳米尺度的物质单元为基础,按一定规律构筑或组装一种新的体系。

它包括一维、二维和三维体系。纳米组装体系是以纳米颗粒或纳米丝、纳米管及纳米尺寸的孔洞为基本单元在一维、二维和三维空间组装排列成具有纳米结构的体系。根据纳米结构体系构筑过程中的驱动力是靠外因,还是靠内因,大致可分为两类:一是人工纳米结构组装体系;二是纳米结构自组装体系。所谓人工纳米结构组装体系是指按人类的意志,利用物理和化学的方法人工地将纳米尺度的物质单元组装,排列构成一维、二维和三维的纳米结构体系。所谓纳米结构的自组装体系是指通过弱的和较小方向性的非共价键,如氢键、范德瓦耳斯键和弱的离子键协同作用把原子、离子或分子连接在一起构筑成一个纳米结构或纳米结构的式样。

制造纳米产品的技术路线可分为两种:“自上而下”(top down)是指通过微加工或固态技术,不断在尺寸上将人类创造的功能产品微型化。如切割、研磨、蚀刻、光刻印刷等。“自下而上”(bottom up)是指以原子分子为基本单元,根据人们的意愿进行设计和组装,从而构筑成具有特定功能的产品,这种技术路线将减少对原材料的需求,降低环境污染,如化学合成、自组装、定位组装等。

组成相或晶粒结构的尺寸控制在 100 nm 以下的具有特殊功能的材料称为纳米材料(nanomaterials)。即三维空间中至少有一维尺寸小于 100 nm 的材料或由它们作为基本单元构成的具有特殊功能的材料。第一,这种材料至少有一个方向是在纳米的数量级上。比如说纳米尺度的颗粒,或者是分子膜的厚度在纳米尺度范围内;第二,由于量子效应、界面效应、表面效应等,使材料在物理和化学上表现出奇异现象(见图 1.3)。比如物体的强度、韧性、比热、电导率、扩散率等完全不同于或大大优于常规的体相材料。

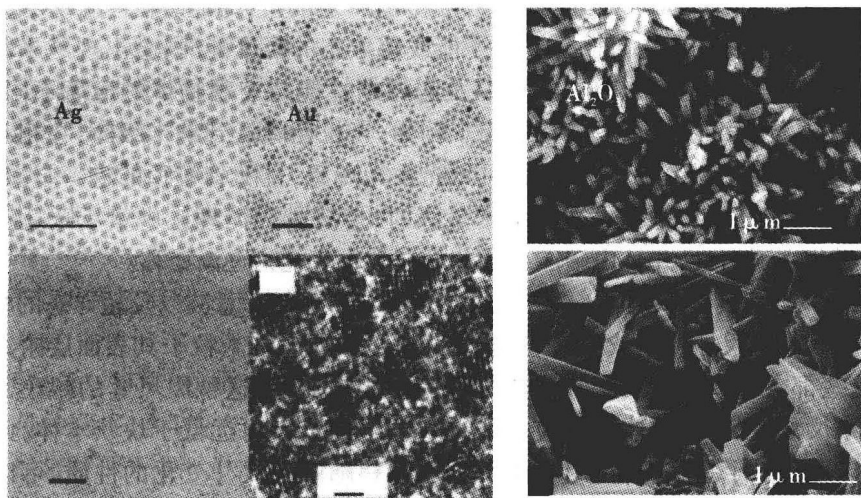


图 1.3 纳米金属材料的电镜图

#### 1.1.2.2 纳米粒子的特性

(1) 表面效应 当粒子直径接近原子直径时,绝大部分的原子都集中在粒子的表面。表面原子处于不饱和状态,极不稳定,会发生瞬间迁移,不断地转移变换位置。当这些表面原子遇到其他原子时,就会很快与之结合并趋于稳定。由于纳米粒子尺寸小、表面原子数多(表 1.1)、表面原子配位数不足和表面能高,因而其化学活性是很高的。像这种因

纳米粒子的表面原子数与总原子数之比随粒径的变小而急剧增大引起物理性质巨大变化的现象,称为纳米材料的“表面效应”。随着物质粒径的减小,比表面积大大增加。如粒径 5 nm 的颗粒,表面的体积百分数占 50%,粒径 2 nm 时,表面的体积百分数增加到 80%。庞大的比表面,键态严重失配,出现许多活性中心,使纳米材料具有极强的吸附能力。这使得纳米粒子对于无论是促使物质腐败的氧原子、氧自由基,还是产生其他异味的烷烃类分子等,均具有极强的抓俘能力,使其具有防腐抗菌功能。

表 1.1 纳米微粒尺寸与表面原子数的关系

| 纳米微粒尺寸 $d/\text{nm}$ | 包含总原子数            | 表面原子所占比例 |
|----------------------|-------------------|----------|
| 10                   | $3 \times 10^4$   | 20%      |
| 4                    | $4 \times 10^3$   | 40%      |
| 2                    | $2.5 \times 10^2$ | 80%      |
| 1                    | 30                | 99%      |

(2)量子尺寸效应 当粒子尺寸达到纳米量级降低到某一值时,费米能级附近的电子能级由连续态分裂成离散能级的现象为量子尺寸效应。早在 20 世纪 60 年代 Kubo 给出了能级间距  $\delta$  与组成原子数  $N$  间的关系式: $\delta = E_F / (3N)$ ,  $E_F$  为费米能级。对常规物体,因包含有趋近无限多个原子,故常规材料的能级间距几乎为零( $\delta \rightarrow 0$ ),电子能级表现为准连续性;对于纳米粒子,因含原子有限, $\delta$  有一定的值,即能级发生了分裂。当能级间距大于热能、磁能、静电能、静磁能、光子能或超导态的凝聚能时,会出现纳米材料的量子效应,从而使其磁、光、声、热、电特性以及超导电性能与宏观物体的显著不同,如特异的光催化性、高光学非线性及电学特征等。例如,当粒径降低到纳米级时,在粗晶态状态下难以发光的间接带隙半导体,表现出可见光发光现象,且随着粒径的进一步减少,发光强度逐渐增强,这是因为颗粒尺寸为纳米量级时,传统的固体理论中量子跃迁选择定则的作用减弱并逐渐消失,并且由于能级的分裂导致发光光谱逐渐蓝移。

(3)小尺寸效应(体积效应) 当纳米粒子尺寸与德布罗意波以及超导态的相干长度或透射深度等物理尺寸相当或比它们更小时,对于非晶态纳米粒子其表面层附近原子密度减小,这些都会导致电、磁、光、声、热力学等性质的变化,这种因尺寸的减小而导致的变化称为小尺寸效应,也叫体积效应。如纳米粒子的熔点可远低于块状本体,此特性为粉末冶金工业提供了新工艺;利用等离子共振频移随颗粒尺寸变化的性质,可以通过改变颗粒尺寸,控制吸收边的位移,构造具有一定频宽的微波吸收纳米材料,用于电磁波屏蔽、隐形飞机等。

随着晶粒尺寸的变小,纳米磁性材料的磁有序状态将发生本质的变化。粗晶状态下,为铁磁性的材料,当颗粒尺寸小于某一临界值时可转变成超顺磁状态。如  $\alpha\text{-Fe}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$  粒径分别为 5 nm、16 nm 和 20 nm 时转变为超顺磁体。这种奇特的磁性转变主要是由于小尺寸效应造成的。

(4)宏观量子隧道效应 近年来,人们发现一些宏观量,例如微粒的磁化强度、量子相干器件中的磁通量等亦具有隧道效应,它们可以穿越宏观系统的势垒而产生变化,故

称为宏观量子隧道效应。在两块导电物体之间夹一层绝缘体,若在两个导体之间加上一定的电压,通常是不会有电流从一个导体穿过绝缘层流向另一导体的,即两个导体之间存在着势垒,像隔着一座山一样,假如这层势垒的厚度很窄只有几个纳米,由于电子在空间的运动呈现波动性,根据量子力学的计算,电子将穿过而不是越过这层势垒,从而形成电流。如同在山腰部打通了一条隧道而火车通过隧道那样,这种现象称为隧道效应,微观粒子具有穿越势垒的能力称为隧道效应。

### 1.1.2.3 纳米材料的特殊性能

当材料的结构具有纳米尺度调制特征时,将呈现许多特异的性能。

(1)特殊的力学性质 陶瓷材料在通常情况下呈脆性,然而由纳米超微颗粒压制成的纳米陶瓷材料却具有良好的韧性,这是因为纳米材料具有很大的界面和比表面积,界面的原子排列相当混乱,原子在外力变形条件下自己容易迁移,因此表现出甚佳的韧性与一定的延展性,使陶瓷材料具有新奇的力学性能,这就是所谓的“摔不碎的陶瓷碗”。

传统陶瓷材料质地较脆,韧性、强度较差,其应用受到限制。纳米陶瓷可克服陶瓷材料的脆性,具有像金属一样的柔韧性和可加工性。 $\text{CaF}_2$ 纳米材料在室温下可大幅度弯曲而不断裂,人的牙齿所以有很高的强度,是因为它是由磷酸钙等纳米材料构成的。纳米金属固体的硬度要比传统的粗晶体材料硬3~5倍,至于金属—陶瓷复合材料则可在更大的范围内改变材料的力学性质,应用前景十分广阔。

(2)特殊的热学性质 固态物质在其形态为大尺寸时,其熔点是固定的,超细化化后却发现其熔点将显著降低,当颗粒小于10 nm时尤为显著。例如,金的常规熔点为1064℃,当颗粒尺寸减小到10 nm时,熔点则降低27℃,当颗粒尺寸减少到2 nm时的熔点仅为327℃左右;银的常规熔点为670℃,而超微银颗粒的熔点可低于100℃。因此,超细银粉制成的导电浆料可以进行低温烧结,此时元件的基片不必采用耐高温的陶瓷材料,甚至可用塑料。采用超细银粉浆料,可使膜厚均匀,覆盖面积大,既省料又具高质量。日本川崎制铁公司采用0.1~1 μm的镍超微颗粒制成导电浆料可代替钯与银等贵金属。超微颗粒熔点下降的性质对粉末冶金工业具有一定的吸引力。例如,在钨颗粒中附加0.1%~0.5%重量比的超微镍颗粒后,可使烧结温度从3000℃降低到1200~1300℃,以至可在较低的温度下烧制成大功率半导体管的基片。

(3)特殊的光学性质 当黄金被细分到小于光波波长的尺寸时,即失去了原有的富贵光泽而呈黑色。事实上,所有的金属在超微颗粒状态都呈现为黑色。尺寸越小,颜色越黑,银白色的铂(白金)变成铂黑,金属铬变成铬黑。由此可见,金属超微颗粒对光的反射率很低,通常可低于1%,大约几微米的厚度就能完全消光。利用这个特性可以作为高效率的光热、光电等转换材料,可以高效率地将太阳能转变为热能、电能。此外又可以应用于红外敏感元件、红外隐身技术等。

(4)特殊的磁学性质 人们发现鸽子、海豚、蝴蝶、蜜蜂以及生活在水中的趋磁细菌等生物体中存在超微的磁性颗粒,使这类生物在地磁场导航下能辨别方向,具有回归的本领。磁性超微颗粒实质上是一个生物磁罗盘,生活在水中的趋磁细菌依靠它游向营养丰富的水底。通过电子显微镜研究表明,在趋磁细菌体内通常含有直径为 $2 \sim 10^{-2} \mu\text{m}$ 的磁性氧化物颗粒。小尺寸的超微颗粒磁性与大块材料显著不同,大块的纯铁矫顽力为80 A/m,而当颗粒尺寸减小到 $2 \times 10^{-2} \mu\text{m}$ 以下时,其矫顽力可增加1000倍,若进一步减