

普通高等教育“十一五”规划教材

纳米材料

霍洪媛 仝玉萍 李玉河 编著
陆路德 主审

PUTONG GAODENGJIAOYU SHIYIWU GUIHUA JIAOCAI



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

普通高等教育“十一五”规划教材

纳米材料

霍洪媛 仝玉萍 李玉河 编著
陆路德 主审



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

内 容 提 要

本书以纳米材料的制备及结构性能表征为重点,比较全面和系统地介绍了纳米材料的基本效应、结构以及在不同领域的应用等内容。全书共分6章,分别为:纳米材料的基本效应、纳米材料的结构、纳米粒子的制备方法、纳米材料的表征方法、几种典型纳米材料的制备与表征、纳米材料的应用。

适合高等院校材料学、化学、化工等相关专业师生作为教材使用,也可供科研单位专业人士的参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

纳米材料 / 霍洪媛, 仝玉萍, 李玉河编著. -- 北京
: 中国水利水电出版社, 2010.9
普通高等教育“十一五”规划教材
ISBN 978-7-5084-7871-5

I. ①纳… II. ①霍… ②仝… ③李… III. ①纳米材料—高等学校—教材 IV. ①TB383

中国版本图书馆CIP数据核字(2010)第175732号

书 名	普通高等教育“十一五”规划教材 纳米材料
作 者	霍洪媛 仝玉萍 李玉河 编著 陆路德 主审
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 (营销中心)
经 售	北京科水图书销售中心(零售) 电话: (010) 88383994、63202643 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	北京市地矿印刷厂
规 格	184mm×260mm 16开本 9.25印张 248千字
版 次	2010年9月第1版 2010年9月第1次印刷
印 数	0001—1500册
定 价	20.00元

凡购买我社图书,如有缺页、倒页、脱页的,本社营销中心负责调换

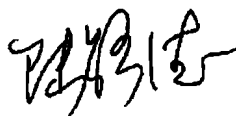
版权所有·侵权必究

序

自 20 世纪 80 年代开始出现纳米研究热以来，在世界范围内，各国的学者、工程技术人员从各个不同方面、不同层次，用各种方法对纳米科学与技术进行了空前广泛的研究与探讨，得到了大量的实验数据，提出了种种理论和模型，当然也进行了不同学术观点的交锋。但是，纳米材料在工程技术领域不断地得到广泛的开发与应用，纳米新产品不断出现，给人们展示了诱人的前景。

本书作者在材料方面有丰富的科研与教学经验。十多年前，他们涉足纳米领域，从事纳米材料特别是氧化物复合氧化物纳米材料的制备、表征到应用的研究，取得了第一手的实验资料，在所研究的方向上多有独创；不仅如此，作者在纳米理论方面也颇有建树。在此基础上，又利用各自的教学经验，总结工作，上升理论，写成此书；全书文风端正、朴实，深浅恰当。既可作为教学用书，也可作为科研参考书。无论是初学者还是有一定经验的，都值得一读。

本书是由一个有作为的年轻科研及教学创新团队编写而成，从成长过程中可以看到他们：工作，孜孜不倦；探真，步步为营；做人，心心相印；求知如盼甘露，忠事业胜爱生命。因此，能在较短时间取得了不菲的成绩。作为他们的一位老师和挚友，感到非常高兴与欣慰。在本书出版之际写序以表祝贺。



白俄罗斯国家工程院外籍院士

2010 年 8 月 10 日于南京

前 言

纳米科学技术于 20 世纪 80 年代末期兴起,进入 21 世纪,纳米技术飞速发展,纳米市场也日益扩大,人类因此亦迈入了纳米材料时代。纳米材料不仅在传统领域,而且在高、精、尖领域表现出相当可观的应用前景,已渗透到军事、生物、电子、医疗、环境、能源、信息、生活日用品等几乎所有的生产和研究领域。因此,世界各国都十分重视包括纳米材料在内的纳米技术的研究开发。

关于纳米材料的书籍已有多种版本,本书作者旨在编写一部适合材料学、化学、化工等相关专业教学使用的教科书。本书通过对国内外近年来发表的有关论文、科研成果以及作者的部分研究成果进行系统的总结,编写而成。全书以纳米材料的制备及结构性能表征为重点,比较全面和系统地介绍了纳米材料的基本效应、结构以及在相关领域的应用等内容。

全书共分 6 章。第 1 章介绍纳米材料的基本效应;第 2 章介绍纳米材料的结构;第 3 章介绍纳米粒子的制备方法,并结合典型实例进行阐述;第 4 章介绍纳米材料的表征方法,并通过实例分析对表征手段进行理解、把握;第 5 章结合作者的研究工作较为详细地介绍了几种典型纳米材料的制备及结构性能表征;第 6 章介绍纳米材料的应用。第 1 章、第 2 章的 2.1 节、第 3 章由霍洪媛执笔;第 2 章的 2.2 节和 2.3 节、第 4 章、第 6 章的 6.1 节、6.3 节由李玉河执笔;第 5 章,第 6 章的 6.2 节、6.4 节、6.5 节由仝玉萍执笔。全书由霍洪媛统稿,由南京理工大学陆路德教授主审。

本书在编写过程中参阅了大量的文献资料,在此向这些文献资料的作者表示诚挚的谢意。

特别要感谢南京理工大学陆路德教授在百忙之中精心审阅了书稿,并给出了许多指导意见,使本书质量得到很大提高。

纳米材料是一门新的学科,由于作者学识水平有限,书中难免有些错漏和不足之处,敬请读者批评指正。

编者

2010 年 6 月

目 录

序

前言

第 1 章 纳米材料的基本效应	1
1.1 纳米材料和纳米结构	1
1.2 纳米材料的分类	2
1.3 纳米材料的基本效应	3
1.3.1 表面效应	3
1.3.2 小尺寸效应	4
1.3.3 量子尺寸效应	5
1.3.4 量子隧道效应	6
1.3.5 介电限域效应	6
参考文献	7
第 2 章 纳米材料的结构	8
2.1 纳米粒子	8
2.1.1 纳米流体材料	9
2.1.2 纳米涂层	10
2.2 纳米固体材料	11
2.2.1 纳米薄膜	12
2.2.2 纳米晶体材料	12
2.2.3 富勒烯与碳纳米管	13
2.2.4 纳米带	15
2.3 纳米态水	16
参考文献	17
第 3 章 纳米粒子的制备方法	19
3.1 物理方法	19
3.1.1 机械粉碎法	19
3.1.2 气体中蒸发法	23
3.1.3 溅射法	25
3.2 化学方法	26
3.2.1 化学沉淀法	26

3.2.2	溶胶—凝胶法	27
3.2.3	微乳液法	28
3.2.4	高温高压溶剂热法	29
3.2.5	低温燃烧合成法	30
	参考文献	32
第4章	纳米材料的表征方法	35
4.1	化学组成和物相分析	35
4.1.1	X射线衍射分析	35
4.1.2	原子光谱分析法	41
4.2	振动光谱技术	42
4.2.1	红外光谱	43
4.2.2	拉曼光谱	46
4.2.3	紫外—可见吸收光谱	49
4.3	电子显微镜和显微结构分析	52
4.3.1	透射电子显微镜 (TEM)	52
4.3.2	扫描电子显微镜 (SEM)	59
4.3.3	扫描隧道显微镜 (STM)	64
4.3.4	原子力显微镜 (AFM)	67
4.4	纳米材料的粒度分析	69
4.4.1	粒度分析方法	69
4.4.2	检测实例	71
	参考文献	73
第5章	几种典型纳米材料的制备与表征	76
5.1	一元金属氧化物的制备与表征	76
5.1.1	纳米 TiO_2 的制备与表征	76
5.1.2	纳米 NiO 的制备与表征	78
5.2	多元金属氧化物的制备与表征	82
5.2.1	烧绿石型稀土锆酸盐的制备与表征	82
5.2.2	钙钛矿型纳米晶的制备与表征	96
5.3	碳纳米管的制备与性能	104
5.3.1	碳纳米管的性能	105
5.3.2	碳纳米管的制备	106
	参考文献	109
第6章	纳米材料的应用	112
6.1	在能源领域中的应用	112
6.1.1	储氢	112
6.1.2	蓄热及能源转换	114

6.1.3 保温节能	116
6.2 在环保化工方面的应用	117
6.2.1 纳米材料在废水治理方面的应用	117
6.2.2 纳米抗菌材料在环保工业的应用	119
6.2.3 功能涂料	121
6.3 在光学方面的应用	124
6.3.1 红外反射材料	124
6.3.2 光吸收材料	124
6.4 在生物医药方面的应用	126
6.4.1 纳米生物医用材料	127
6.4.2 纳米药物载体	128
6.4.3 纳米药物输送、控释系统	130
6.4.4 应用实例	130
6.5 在催化领域中的应用	130
6.5.1 金属纳米粒子的催化作用	131
6.5.2 半导体纳米粒子的光催化作用	133
6.5.3 纳米材料在石油化工方面的催化作用	133
6.5.4 纳米材料在燃料工业方面的催化作用	134
参考文献	135

第 1 章 纳米材料的基本效应

1.1 纳米材料和纳米结构

1959 年，著名的诺贝尔奖得主理查德·费曼（Richard Feynman）就设想，“如果有一天人们可以按照自己的意志排列原子和分子，那会产生什么样的奇迹”，“毫无疑问，如果我们对细微尺度的事物加以控制的话，将大大扩充我们可以获得物性的范围”，他首次提出了“纳米”材料的概念。今天，纳米科技的发展使费曼的预言已逐步成为现实。纳米材料的奇特物性正在对人们的生活和社会的发展产生重要的影响。

纳米是一种长度单位， 1nm 等于 10^{-9}m 。纳米材料的命名出现在 20 世纪 80 年代，它是指任何至少有一个维度的尺寸处于 $0.1\sim 100\text{nm}$ （又一说 $1\sim 100\text{nm}$ ）或由它们作为基本单元构成的材料。纳米材料可以是晶体或准晶或非晶体。纳米材料的基本单元或组成单元可由原子团簇、纳米微粒、纳米线或纳米膜组成，它既可以是金属材料，也可无机非金属材料和高分子材料。

纳米材料是由两种结构组元构成：一是晶体组元；二是界面组元（晶界相）。晶体组元由所有纳米晶粒中的原子组成，各原子都排列有序地分布在其晶格位置上。界面组元是由各个纳米晶粒的表面原子所形成的晶粒间的界面原子组成。当晶粒尺寸减小，晶界相的相对体积占整个晶体的体积比例增大，对于纳米晶，处于晶界相的原子可达 $15\%\sim 50\%$ 。晶界相结构是以相邻晶粒的相对取向和界面的倾角而决定，如果晶粒取向随机，那么所有的晶粒间界相将会显示出不同的结构，所有晶界相的原子间距都不尽相同。按照统计意义来说，不具有择优的原子间距。所以平均结果将导致各种可能的原子间距取值，也就是说，界面组元的结构，既不具有晶体的长程有序排列，也不具备非晶态的短程有序。可是，从另一角度看，界面原子是由晶粒表面原子转化而成的，因此，它又具有某种特殊的序，这便是纳米材料结构的特殊所在。

纳米结构是指其尺寸介于原子、分子并小于 100nm 的一种显微组织结构。纳米材料是具有这种纳米结构的材料，如由原子团簇、纳米微粒、纳米孔洞、纳米线、纳米薄膜这些纳米结构组成的材料就是纳米材料。

纳米结构与纳米材料其实并不神秘和新奇，自然界中，存在着大量的纳米结构。如蛋白石、陨石碎片、动物的牙齿、贝壳、海洋沉积物等就都是由纳米结构构成的材料。一些自然现象如螃蟹的横行、海龟在大西洋的巡航等都是由

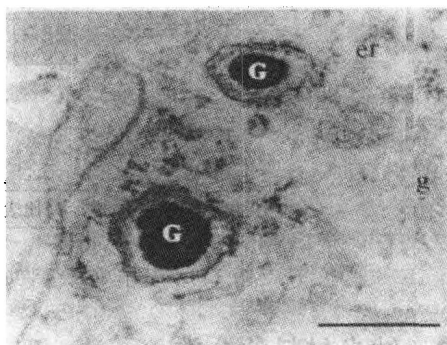


图 1.1 蜜蜂腹部的磁性纳米颗粒

于生物体内（鸽子、海豚、石鳖、蜜蜂、人的大脑等）含有天然的纳米磁性粒子，比如磁性细菌所起的作用。图 1.1 所示为蜜蜂腹部的磁性纳米颗粒。图 1.2 为石鳖齿舌中含有大量一维磁性纳米丝，一维纳米丝的丝由许多磁性柱构成，柱内是单畴粒子的集合，其生物功能未必只是加强齿舌的耐磨性。

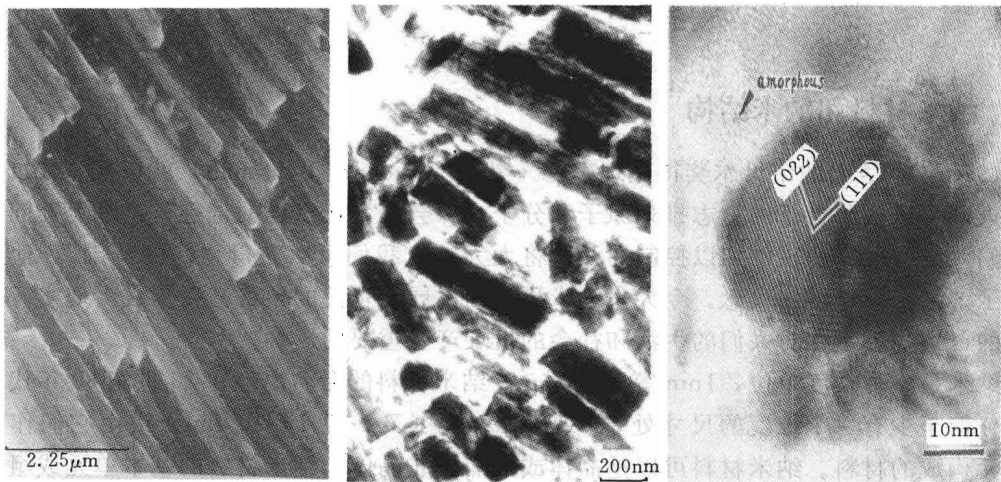


图 1.2 石鳖齿舌中的一维磁性纳米丝

在生物学中，纳米结构是驱动组蛋白等细胞的“机器”，是线粒体、叶绿体、核糖体的组成部分。在沸石矿中板条围成的空洞也是一种天然的纳米结构。应用纳米结构，可将它们组装成各种分散层与包覆层、高比表面材料、功能纳米器件和固化材料，如图 1.3 所示。当纳米结构由有限数量的原子组成时，可适用于原子尺度的精细工程，这是纳米技术的基础。纳米结构的基本特性，特别是电、磁、光等特性是由量子效应所决定的，使纳米材料的性能具有尺寸效应，从而纳米结构具有许多大于 $0.1\mu\text{m}$ 的显微组织所不具备的特性。纳米结构与纳米材料在科学内涵上既有联系又有一定的差异。

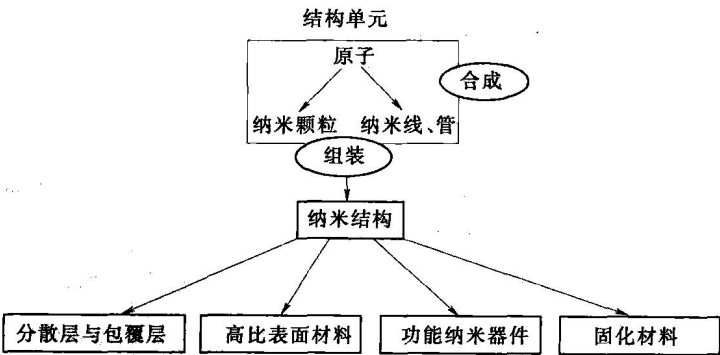


图 1.3 基本单元组装成纳米结构、纳米材料及器件的示意图

1.2 纳米材料的分类

纳米材料可以从不同的角度划分成以下几类：

1. 按维度分

纳米材料通常按照维度进行分类，可分为零维、一维、二维和三维四种类型。零维纳米材料，如原子团簇、纳米微粒等，该材料是指在空间三个维度上均在纳米尺度；一维纳米材料，如纳米线等，是指在空间两个维度上在纳米尺度；二维纳米材料，如纳米薄膜等，是指在空间一个维度上在纳米尺度；三维纳米材料，如纳米块体，也称纳米相材料。

2. 按化学组成分

纳米材料可分为纳米金属、纳米陶瓷、纳米玻璃、纳米氧化物、纳米高分子和纳米复合材料。

3. 按材料物理性质分

纳米材料可分为纳米半导体、纳米磁性材料、纳米非线性光学材料、纳米铁电体、纳米超导材料、纳米热电材料等。

4. 按应用分

纳米材料可分为纳米电子材料、纳米光电子材料、纳米生物医用材料、纳米敏感材料、纳米触能材料等。

5. 按纳米材料有序性分

纳米材料可分为结晶纳米材料及非晶纳米材料。

1.3 纳米材料的基本效应

材料的结构组织决定着材料的性能。材料的显微结构的形貌、粒径及其分布直接关系到该材料的性能。当人们将宏观物体粉碎为超微颗粒后，它将显示出许多奇异的特性，即它的光学、热学、电学、磁学、力学及化学方面的性质和大块固体时相比将会有显著的不同。而这些特性的出现主要是由其表面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应和量子隧道效应和介电限域效应等所引起的。

1.3.1 表面效应

表面效应，是指随着粒径的变小，纳米粒子的表面层原子数与总原子数之比急剧增大所引起的物质性质上的变化。例如，粒径为 20nm 的 Au 粒子（Au 原子的原子半径为 130pm）的表面层 Au 原子所占的质量分数，为 7.6%，而 5nm 的 Au 粒子为 26.4%；粒径为 10nm 时，比表面积为 $90\text{m}^2/\text{g}$ ，粒径下降到 2nm，比表面积增加到 $450\text{m}^2/\text{g}$ （比表面积与粒径成反比）。

随着粒径的减小，粒子的比表面积、比表面能及比界面结合能都迅速增大。这是由于表面层原子处于非对称的力场，致使表面层原子处在高能状态。表面层原子与内部原子所受的力不平衡，表面层的原子主要受到来自内部一侧的作用力，因此原子配位数不饱和，极易与外界原子相结合而趋向稳定，因而表面层原子化学活性高，具有比内部过剩的所谓表面能。最常见的纳米颗粒极易相互团聚的情况就是一个明显的例证。利用其高表面能，纳米粒子可以广泛应用作为催化剂和化学助剂。

鉴于纳米粒子其比表面积大，表面活化中心多，催化活性和选择性大大优于常规催化剂，甚至以往一些不能进行反应的都能够完全进行。纳米催化剂，国际上誉为第四代催化

剂。据报道, 纳米金属催化剂催化 NH_4ClO_4 广泛用在火炸药领域; 纳米催化剂对光解水制 H_2 以及一些有机合成反应具有明显的光催化活性; 对催化氧化、还原以及裂解反应有着很高的活性和选择性。如何提高反应速率和效率, 以及如何优化反应途径成为人们的研究重点。

例如, 纳米 Ni 粉作为火箭固体燃料反应触媒, 燃烧效率可提高 100 倍; 用 Rh 超微粒作光解催化剂, 比常规催化剂效率提高 2~3 个数量级; 粒径 30nm 的 Ni 可把加氢和脱氢反应速度提高 15 倍; 纳米超微 Fe_2O_3 粉可以在低温下将 CO_2 催化分解为 C 和 H_2O ; 纳米超微 Ag 粉可以作为乙烯氧化的催化剂; 纳米超微 B 粉、纳米 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 粉可作为炸药的有效催化剂等。

作为助剂可提高与改善某些制品性能, 纳米材料以其独到的优势已经提供了多种性能优越的助剂。

纳米材料在化妆品加工中, 替代有机化合物作为新型的防晒剂和抗菌剂, 具有无毒、无味、无刺激、热稳定、光稳定和化学稳定等优异性。例如纳米复合银系抗菌剂, 以其杀菌快速和长效见长, 可用于化妆品、卫生用品、涂料、水处理、搪瓷、化纤、塑料和建材等领域。

橡胶工业中, 应用纳米 CaCO_3 等材料取代传统的补强、耐磨和抗老化添加剂的炭黑和高能耗、高成本的白炭黑, 并且会改变橡胶制品一贯的黑色外观, 使其具有色彩丰富、性能优异和极富吸引力的性价比。

有机玻璃生产中, 添加经表面改性的纳米 SiO_2 , 可增强有机玻璃抗紫外线辐射性能, 提高使用寿命与抗老化能力; 在有机玻璃中添加纳米 Al_2O_3 , 可以提高其产品的高温冲击韧性, 并且不影响透明度。

1.3.2 小尺寸效应

当物质的颗粒减小至纳米尺度时, 引起物质的宏观物理、化学性质上发生显著的变化, 称为小尺寸效应, 从而使得材料在力学、热学、光学及磁性等方面显示出优异性质。久保理论是小尺寸效应的典型例子。例如光吸收增强, 所有金属材料的颗粒当减小到超微粒状态时, 都会失去其原来的光泽色彩, 而呈现黑色, 并且粒度越细越黑, 利用这种特性可制造高效光热、光电转换材料, 作高效太阳能收集器材, 制作电镜—核磁共振波谱仪的吸波器材, 还可制作红外敏感元件以及红外隐身材料等。磁学方面, 磁有序态向磁无序态转变、超导相向正常相转变, 人们已经制作成高储存密度的磁记录粉, 可用于磁带、磁盘、磁卡以及磁性钥匙等。

同时, 小尺寸效应使材料的强度、硬度等显著增加, 因为纳米相的各种材料, 其组织结构基本上是由微细的晶粒和大量的界面所构成, 众所周知, 普通粗晶粒材料中的形变结构是位错运动的结构, 而纳米相材料的位错几乎不存在, 缺乏可移动的位错去改进纳米材料的塑性, 纳米相金属块体材料的硬度要比传统的粗晶材料硬 3~5 倍也就不难理解了。传统的陶瓷材料呈脆性, 而纳米粒子制成的陶瓷却有着良好的韧性。原因在于它的组织结构具有大量密集的界面, 界面原子排列相当混乱。如遇到能发生形变的外力作用时, 这些原子很容易迁移, 因此, 表现出韧性和一定的延展性, 使陶瓷具备着新颖的力学性能。这

就是当前一些展销会上推出的所谓“摔不碎的陶瓷碗”。例如，纳米 TiO_2 陶瓷在室温下可以弯曲，其塑性变形可达 100%，硬度和强度是普通 TiO_2 陶瓷的 3~4 倍。

另外，纳米粒子的熔点比同质宏观尺度的固体材料的熔点要低，因为进入纳米粒度的材料，粒子中包含的原子数目不很多，其表面原子比内部原子热运动激烈。实验表明，粒径为 2nm 的 Au 颗粒，其熔点由块体 Au 的 1064℃ 降到 327℃；平均粒径为 40nm 的 Cu，其熔点由普通固体 Cu 的 1053℃ 降到 750℃。纳米粒子粉末的熔点下降对粉末冶金工业和陶瓷工业的生产工艺技术具有很大改善和益处，对相关生产部门有着很大的吸引力。例如，在钨粉中加入 0.1%~0.5% 质量比的纳米 Ni 粉，粉末冶金过程的烧结温度可由原来的 3000℃ 降到 1200~1300℃，对能源消耗与生产效率均有改善。

1.3.3 量子尺寸效应

纳米微粒的尺寸小到某一值时，金属费米能级附近的电子能级由准连续变为离散能级的现象，和纳米半导体微粒存在不连续的最高被占据分子轨道和最低未被占据分子轨道能级的现象，以及能隙变宽现象均称为量子尺寸效应 (The Quantum Size Effect)。小尺寸系统的量子效应，是指电子的能量被量子化，形成分立的电子态能级，电子在该系统中的运动受到约束。自由电子能量量子化的最直接的结果表现在，当在金属颗粒的两端加上电压不合适时就不导电。这是一种奇妙的现象，当金属纳米颗粒从外电路上得到了一个额外的电子时，金属粒就具有了负电性，它的库仑力足以排斥下一个电子从外电路再进入金属粒内，于是切断了电流的连续性。

早在 20 世纪 60 年代，久保 (Kubo) 采用一电子模型求得金属纳米晶粒的能级间距 δ 为：

$$\delta = 4E_f / 3N \quad (1.1)$$

式中 E_f ——费米势能；

N ——粒子中的总电子数。

式 (1.1) 指出能级的平均间距与组成粒子中的自由电子总数成反比。能带理论表明，金属费米能级附近电子能级一般是连续的，这一点只有在高温或宏观尺寸情况下才成立。对于只有有限个导电电子的超微粒子来说，低温下能级是离散的，对于宏观物质包含无限个原子 (即导电电子数 $N \rightarrow \infty$)，由式 (1.1) 可得能级间距 $\delta \rightarrow 0$ ，即对大粒子或宏观物体能级间距几乎为零；而对纳米粒子，所包含原子数有限， N 值很小，这就导致 δ 有一定的值，即能级间距发生分裂。当能级间距大于热能、磁能、静磁能、静电能、光子能量或超导态的凝聚能时，必须考虑量子尺寸效应。量子尺寸效应会导致纳米粒子磁、光、声、热、电以及超导电性与宏观特性有着显著不同。同时处于分立的量子化能级中的电子的波动性给纳米粒子带来一系列特殊性质，如高的光学非线性，特异的催化和光催化性、强氧化性和还原性等。比如，导电的金属在制成纳米粒子时，可能变成半导体或绝缘体；磁矩的大小与颗粒中电子数量是奇数还是偶数有关。物料的比热容亦会出现反常现象；光谱线会产生向短波长方向的移动；催化活性与原子数目多少由微妙的联系，多一个或少一个原子会悬殊地影响活性的高低。这就是量子效应的客观表现。因此，对纳米粒子在低温下必须考虑量子效应，原有的宏观规律已不再成立。

1.3.4 量子隧道效应

电子在一定条件下能像火车穿过隧道那样穿越势垒，电子贯穿势垒参与导电过程的效应称为隧道效应。电子既具有粒子性又有波动性，即波粒二象性。近年来，人们发现一些宏观量，例如微颗粒的磁化强度、量子相干器件中的磁通量等亦有隧道效应，称为宏观的量子隧道效应。宏观量子隧道效应是基本的量子现象之一，即当微观粒子的总能量小于势垒高度时，该粒子仍能穿越这一势垒。早期曾用来解释纳米 Ni 粒子在低温继续保持超顺磁性。近年来人们发现 Fe—Ni 薄膜中畴壁运动速度在低于某一临界温度时基本上与温度无关。

量子隧道效应是一个普遍适用的规律，它是许多物理现象的基础，能在电子学领域中得以实现。像隧道二极管和应用隧道效应测量磁场的微小变化，扫描隧道显微镜同样基于量子隧道效应的原理来直接观察到物质表面的原子结构，以及用它来解释为什么会存在核放射的实质。事实上，原子核内中子和质子凝聚起来的力是如此强大，以至使得不可能脱离原子核，要知道原子核中的质子带有正电荷，而中子不带有电荷，它们怎么聚集在一起形成原子核？科学研究表明，质子与中子间强大的吸引力是靠相互交换介子产生的，根据介子假说，介子能传递电磁力强得多的核力，因此能将质子和质子结合起来。但这种引力只能在极短的距离内引起作用。这种粒子后来终于被发现，而介子传递的力被称为“强力”。什么原因使质子和质子、质子和中子结合在一起？量子力学的解释是有一个称为“强力”的特殊的力把它们连接在一起。

总之，宏观量子隧道效应的研究对基础研究及实用都有着重要的意义，它限定了磁带、磁盘进行信息贮存的时间极限。量子尺寸效应、隧道效应将会是未来电子器件的基础，或者它确立了现存微电子器件进一步微型化的极限。当电子器件进一步细微化时，必须要考虑上述的量子效应。比如，设计与制造半导体集成电路时，当电路的尺寸接近电子波长时，电子就会通过隧道效应而溢出器件，以至器件无法正常工作。

1.3.5 介电限域效应

随着纳米晶粒粒径的不断减小和比表面积不断增加，其表面状态的改变将会引起微粒性质的显著变化。例如，当在半导体纳米材料表面修饰一层某种介电常数较小的介质时，相对裸露于半导体纳米材料周围的其他介质而言，被包覆的纳米材料中电荷载体的电力线更易穿过这层包覆膜，从而导致它比裸露的纳米材料的光学性质发生了较大的变化，这就是介电限域效应。当纳米材料与介质的介电常数数值相差较大时，便产生明显的介电限域效应，此时，带电粒子间的库仑作用力增强，结果增强了电子—空穴对之间的结合能和振子强度，减弱了产生量子尺寸效应的主要因素——电子—空穴对之间的空间限域能，即此时表面效应引起的能量变化大于空间效应所引起的能量变化，从而使能带间隙减小，反映在光学性质上就是吸收光谱表现出明显的红移现象。

一般来说，过渡族金属氧化物和半导体微粒都可能产生介电限域效应。纳米微粒的介电限域对光吸收、光化学、光学非线性等都会有重要的影响。在分析纳米材料的光学现象时，不仅要考虑量子尺寸效应，还要考虑介电限域效应。过渡族金属氧化物，如 Fe_2O_3 、 Co_2O_3 、 Cr_2O_3 和 Mn_2O_3 等纳米粒子分散在十二烷基苯磺酸钠中出现了光学三阶非线性增

强效应。 Fe_2O_3 纳米粒子测量结果表明, 三阶非线性系数比在水中高两个数量级。这种三阶非线性增强现象归结于介电限域效应。

上述的量子尺寸效应、表面效应、小尺寸效应、量子隧道效应及介电限域效应都是纳米微粒与纳米固体的基本特性。除此之外, 纳米材料还有在此基础上的表面缺陷、量子隧穿等。这些特性使纳米微粒和纳米固体表现出许多奇异的物理、化学性质, 出现一些“反常现象”。例如金属为导体, 在低温时纳米金属微粒由于量子尺寸效应会呈现电绝缘性; 一般 PbTiO_3 、 BaTiO_3 和 SrTiO_3 等是典型铁电体, 但当其尺寸进入纳米数量级就会变成顺电体; 铁磁性的物质进入纳米尺度 (约 5nm) 时, 由多畴变成单畴, 于是显示极强顺磁效应; 当粒径为十几纳米的 Si_3N_4 微粒组成了纳米陶瓷时, 已不具有典型共价键特征, 界面键结构出现部分极性, 在交流电下电阻很小; 化学惰性极高的金属 Pt 制成纳米粒子 (铂黑) 后, 却成为活性极好的催化剂; 金属由于光反射现象呈现出各种美丽的颜色, 而金属的纳米粒子光反射能力显著降低, 通常可低于 1%, 由于小尺寸和表面效应使纳米粒子对光吸收表现极强能力; 由纳米粒子组成的纳米固体在较宽谱范围显示出对光的均匀吸收性, 纳米复合多层膜在 7~17GHz 频率的吸收峰高达 14dB, 在 10dB 水平的吸收频宽为 2GHz; 颗粒为 6nm 的纳米 Fe 晶体的断裂强度较之多晶 Fe 提高 12 倍; 纳米 Cu 晶体自扩散是传统晶体的 $10^{16}\sim 10^{19}$ 倍, 是晶界扩散的 103 倍; 纳米金属 Cu 的比热是传统纯 Cu 的两倍; 纳米固体 Pd 热膨胀提高一倍; 纳米 Ag 晶体作为稀释致冷机的热交换器效率较传统材料高 30%; 纳米磁性金属的磁化率是普通金属的 20 倍, 而饱和磁矩是普通金属的 1/2。

参 考 文 献

- [1] 张志焜, 崔作林. 纳米技术与纳米材料 [M], 北京: 国防工业出版社, 2001.
- [2] 杨向萍, 段学臣, 周建. 纳米 TiO_2 的制备方法及其进展 [J]. 稀有金属及硬质合金, 2001 (1): 33-35.
- [3] 张全勤, 张继文. 纳米技术新进展 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2005.
- [4] 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构 [M]. 北京: 科学技术出版社, 2002.
- [5] 倪星元, 沈军, 张志华. 纳米材料理化特性与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [6] 丁秉钧. 纳米材料 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2004.

第2章 纳米材料的结构

纳米材料之所以性能优异，是由于材料的微观组织结构上与普通材料不同，其晶粒细小、界面层与本体相能起不同的作用的缘故。由此，决定了纳米材料具有许多迥异于普通材料的独特性质。

常规材料中其结构组成的基本颗粒直径尺寸，小至几微米，大到几毫米，这样的颗粒包含原子的数目多达数十亿个。但当物料颗粒进入到纳米尺度，原子的数目就大大减少，只有几百到几万个。

人们通常对微细的概念形象地用头发丝直径的粗细来对比描述，其实发丝直径不过 $50\sim 70\mu\text{m}$ ，单个细菌肉眼是看不见的（人眼的最高视力只能辨别到 $20\mu\text{m}$ 的微小物体），其在显微镜下测得约为 $3\sim 5\mu\text{m}$ ，蛋白质的尺寸为 $1\sim 20\text{nm}$ 。最小的物质单元当属原子，H 原子直径为 0.1nm ，O 原子直径为 0.12nm ，一般金属原子为 $0.3\sim 0.4\text{nm}$ 。所以在 1nm 长度内大致相当于 $4\sim 5$ 个原子排列的尺寸。如果在 1nm^3 的各方位上排布 5 个原子，这样在整体晶粒中则可容纳 125 个原子，处于六面体表层面上的原子就有 98 个，约占原子总数 $4/5$ 。基于这种原因，就决定着纳米粒子或者由纳米粒子而构成的块体材料具有特异的性能。

曾有学者这样讲：“所谓自然科学不是告诉我们为什么，而是研究自然界怎样变化的科学。”自然科学说到底还是认识自然现象，研究其结构的科学。在此基础上分别介绍一下当前纳米材料的结构与其拥有的奇异性能。

前面我们提到，以纳米尺度为基准，按照维度将纳米材料可分为零维、一维、二维和三维四种类型。低维结构的纳米材料各有其独特的性质和用途，尤其显示了纳米材料独特的价值，同时是构成高维纳米材料的基本组元，能够影响或决定所构成材料的根本性能。纳米材料按其结构形态可分为纳米粒子、纳米固体材料和纳米态水。当然，这个分法并不是绝对的，比如纳米粒子与纳米固体材料之间有交叉。

2.1 纳米粒子

纳米粒子是指物质的某些维的尺度处于纳米数量级，通常以粉体集合体出现，是纳米材料最初级和最基本的组成形式。一般尺寸为 $1\sim 100\text{nm}$ 。在自然界中存在着大量纳米粒子，如烟尘、各种微粒子粉尘、大气中的各类尘埃物等。纳米粒子的尺寸小于血液中红血球（大小为 $6000\sim 9000\text{nm}$ ）的千分之一，是细菌（大小为 $2000\sim 3000\text{nm}$ ）的几十分之一，与病毒的大小相当。由于其大小处在微观粒子（包括原子、分子和基本粒子）与宏观物体之间的过渡区域，因而也被看作介观领域，属于新的材料领域。

当物质颗粒减小到纳米尺度时，则其构成物质粒子的可由为数不多的原子结合而成所谓“原子团簇”，或由分子结合而成所谓“超分子结构”，以至数目达几万至几十万个原子

组成的超微粒子结构。正是这一尺度下的粒子结构，决定了其具有特殊的小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应及宏观量子隧道效应。从而表现出不同于普通晶态和非晶态的性质，比如特殊的力学、电学、光学、磁学、热学以及强烈的化学活性、催化活性和烧结性能等。

当粒径逐渐接近若干个原子直径时，粒子表面层原子占总原子的百分数急剧增加，纳米粒子的比表面积、比表面能和比界面结合能都迅速增大。由此而带来一系列效应，使得纳米粒子之间、纳米粒子与其他粒子之间的界面相互作用异常强烈。应用受到一定程度的限制，制备出理想的纳米粒子成为众多科研工作者的目标。近 10 年来，人们采用激光技术、等离子体技术、电子束技术和离子束技术等高技术制备了一系列高质量的纳米粒子，获得了粒度均匀、高纯、超细、球状、分散性好、粒径分布窄、比表面积大的优良粉体。

纳米粒子（粉体）可用于加工成纳米流体材料、纳米悬浮液和纳米气溶胶、纳米导电浆料和纳米导电糊、纳米绝缘糊、纳米介电糊和纳米黏结材料等；还可用于制作纳米涂层、纳米薄膜、纳米复合材料等。其次，纳米微粒与常规材料的复合，对传统材料特别是金属材料、塑料、橡胶以及高分子材料的改性及扩充功效有着重大意义。

2.1.1 纳米流体材料

1995 年美国 Argonne 国家实验室的 Choi 等率先提出了纳米流体的概念。纳米流体是指以一定的方式在液体介质中添加纳米粒子或纳米管而形成的悬浮液，因此纳米流体材料主要是指在液体或气体中悬浮纳晶粒子的材料。因为纳米颗粒具有大的比表面积，而热量正需要通过颗粒与液体的界面传递，无疑纳米流体具备良好的导热能力。最近的试验表明，由于固体粒子的导热系数比液体大几个数量级，在流体中悬浮纳晶粒子同不含悬浮粒子的同一流体相比，这种纳米流体可大幅度提高导热系数和传热速率。

近年来，国内外学者对纳米流体的研究主要集中在：纳米流体体系的选择，纳米流体的制备及稳定性研究，纳米流体热导率影响因素及模型研究，纳米流体强化传热机理研究等方面。

常温下固体材料的导热系数比流体要大 2 个数量级，而作为水、醇、油等传统流体本身的导热系数和比热容都很小，这极大地限制了其换热效率的提高。可以想象，在流体中加入纳米颗粒，将会提高其导热系数。中国科学院上海硅酸盐研究所谢华清等人对 SiC 纳米粉体悬浮液的导热系数作了研究，试验结果表明：对于所研究的悬浮液，其有效导热系数相对增加量，随固相粒子加入量成线性增加；固相颗粒形貌对有效导热系数相对增加量有显著影响；基体液体虽对有效导热系数相对增加量无明显影响，但有效导热系数的绝对量，是由基体液体的导热系数决定。王伟等采用试验方法研究了 Al_2O_3 纳米流体在不同温度下在换热器中的对流换热特性以及压降特性，实验表明，这种纳米流体能提高对流换热系数 21%，增加压降 69%。前人的研究表明，纳米流体能强化换热，文献 [7] 研究了石墨纳米颗粒在水平管换热器中的层流对流换热系数，当体积率为 2.5% 时，在 50℃ 时传热系数比基液提高 22%，而在 70℃ 时，传热系数比基液提高 15%。

纳米流体在工业发展中的应用前景是可观的，流体中悬浮纳米固体颗粒，制备成均匀而稳定的纳米流体材料成为现实。同时，制备出导热系数高、换热性能好、传质效果强的纳米流体必定会促进其在能源、化工、微电子、信息等领域的发展。因此，纳米流体的制