

纳米材料化学 及其应用

■ 朱 红 主编



清华大学出版社 · 北京交通大学出版社

纳米材料化学及其应用

朱 红 主编

清华大学出版社
北京交通大学出版社

· 北京 ·

内 容 简 介

本书首先从纳米材料及纳米化学的基本概念入手,详细介绍纳米粒子的各种制备方法和表征检测方法。并对纳米材料中的一个新的分支——超分子化学作介绍,以便读者对这个新的分支有足够的了解。然后从纳米材料在各个领域的应用着手,详细介绍纳米材料在各个领域的应用原理、应用方法和应用现状。

本书是按由浅入深、由理论到实践的结构安排内容的,既能使未曾接触过纳米材料的读者能够循序渐进地学习纳米材料的相关知识,也能够适应对纳米材料有一定了解的读者有选择性地选读自己还缺乏的相关知识。

本书比较适合作为应用化学专业和材料化学专业本科生和硕士研究生的必修课程,还可作为化学相关学科博士研究生的选修课程。

本书封面贴有清华大学出版社防伪标签,无标签者不得销售。

版权所有,侵权必究。侵权举报电话:010-62782989 13501256678 13801310933

图书在版编目(CIP)数据

纳米材料化学及其应用/朱红主编. —北京:清华大学出版社;北京交通大学出版社, 2009.8
ISBN 978-7-81123-788-7

I. 纳… II. 朱… III. 纳米材料-应用化学 IV. TB383

中国版本图书馆CIP数据核字(2009)第122499号

责任编辑:吴嫦娥

出版发行:清华大学出版社 邮编:100084 电话:010-62776969 <http://www.tup.com.cn>
北京交通大学出版社 邮编:100044 电话:010-51686414 <http://press.bjtu.edu.cn>

印刷者:北京鑫海金澳胶印有限公司

经 销:全国新华书店

开 本:185×260 印张:17.75 字数:444千字

版 次:2009年8月第1版 2009年8月第1次印刷

书 号:ISBN 978-7-81123-788-7/TB·16

印 数:1~3 000册 定价:38.00元

本书如有质量问题,请向北京交通大学出版社质监组反映。对您的意见和批评,我们表示欢迎和感谢。
投诉电话:010-51686043, 51686008; 传真:010-62225406; E-mail: press@bjtu.edu.cn。

前 言

在 21 世纪,材料、能源和信息是构成社会文明和国民经济的三大支柱。材料的发展水平始终是时代进步和社会文明的标志,从某种意义上讲,人类文明的发展史就是一部创造材料和利用材料的历史。而材料的所有性能都是其化学成分和组织结构在一定外界因素作用下的综合反映。因此,材料化学是从化学的角度研究材料设计、制备、组成、结构、表征、性质和应用的一门科学。它既是材料科学的一个重要分支,又是化学学科的一个组成部分,具有明显的交叉学科、边缘学科的特点。随着国民经济的迅速发展以及材料科学和化学科学领域的不断进步,作为新兴学科的材料化学的发展日新月异。

纳米科学和技术是 20 世纪末发展起来的一门新兴学科,是 21 世纪的三大高新技术领域之一。纳米材料是在三维空间中至少有一个维度处在纳米尺度($1\sim 100\text{ nm}$)或由其作为基本单元构成的材料。这些尺度下的材料在声、光、电、磁及热力学等性能上会出现许多非常新奇的现象,很难用传统物理、化学理论进行解释。经过十几年的发展,纳米材料已经在信息、能源、环境、生命、军事、建筑等行业得到广泛应用。各国政府对纳米科技也非常重视,相继投入了大量的人力和物力进行研究和开发。

《纳米材料化学及其应用》一书,是根据纳米科技和材料化学相互交叉、渗透的特点,把各自的优点有机融合在一起,在充分借鉴国内外相关教材和资料文献的基础上编写而成。

本书首先从纳米材料化学的相关概念入手,介绍纳米材料的制备化学和分析手段,及纳米超分子化学,以及纳米材料在石油化工、电子信息、军事、航空航天、生物医药、纺织品、建筑、金属表面改性以及环境治理上的应用。内容由浅入深,图文并茂,适合于应用化学、化学工程、材料学、环保等专业的学生,目的是提供给他们作为专业课或选修课教材。

全书共分为 12 章,第 1、2 章由朱红编写,第 3 章由赵炜编写,第 4、5 章由王芳辉编写,第 6 章由杨圣杰编写,第 7 章由江红编写,第 8、10 章由张永明编写,第 9、12 章由许韵华编写,第 11、13 章由杨玉国编写。北京交通大学理学院化学系的研究生们为本书的编写制图等做了许多工作,北京化工大学的于书平副教授为本书的编写提出了许多宝贵意见,在此一并致谢。

由于编者学识有限,时间仓促,疏漏和错误在所难免,恳请广大读者谅解并给予批评指正。

本书受北京交通大学教材出版基金资助。

编者

2009.7

目 录

第1章 基本概念	1
1.1 纳米材料导论	1
1.1.1 纳米材料的特性	2
1.1.2 纳米材料表现出的奇特性质	3
1.2 材料化学的基本概念	4
1.2.1 材料化学的内涵	4
1.2.2 材料设计	5
1.2.3 分子设计	5
1.3 纳米材料化学导论	5
◇ 参考文献	7
第2章 纳米材料的制备化学	8
2.1 纳米材料制备概述	8
2.2 化学气相法	9
2.2.1 化学气相反应法	9
2.2.2 化学气相凝聚法	13
2.2.3 化学气相沉积法	14
2.2.4 惰性气体蒸发法	14
2.3 化学液相法	19
2.3.1 沉淀法	19
2.3.2 水解法	20
2.3.3 喷雾法	21
2.3.4 溶剂热法	21
2.3.5 氧化还原法	22
2.3.6 微乳液法	23
2.3.7 溶胶-凝胶法	24
2.3.8 模板法	25
2.4 化学固相法	26
2.4.1 热分解法	27
2.4.2 固相反应法	27
◇ 参考文献	28

第3章 纳米材料的表征	30
3.1 原子力显微镜	30
3.1.1 原子力显微镜基础知识	30
3.1.2 原子力显微镜操作模式	34
3.1.3 原子力显微镜在纳米材料研究中的应用	40
3.2 俄歇电子能谱	43
3.2.1 俄歇电子能谱基础知识	43
3.2.2 俄歇电子能谱实验技术	47
3.2.3 俄歇电子能谱分析技术	48
3.2.4 俄歇电子能谱在纳米材料研究中的应用	54
3.3 X射线结构分析技术	65
3.3.1 X射线衍射基础知识	65
3.3.2 X射线衍射实验技术	67
3.3.3 X射线衍射在纳米材料研究中的应用举例	72
3.4 振动光谱分析技术	81
3.4.1 红外光谱	82
3.4.2 拉曼光谱	85
3.5 粒度分析技术	88
3.5.1 激光粒度分析法	88
3.5.2 沉降法粒度分析	89
3.5.3 电超声粒度分析法	90
3.6 近场光学显微镜	90
3.6.1 基础知识	90
3.6.2 应用举例	92
◇ 参考文献	92
第4章 纳米超分子化学	95
4.1 基本概念	95
4.2 分子自组装及应用	98
4.2.1 冠状化合物的分子组装	98
4.2.2 环糊精的分子组装	102
4.2.3 杯芳烃的分子组装	103
4.2.4 其他合成受体的分子组装	104
4.2.5 环肽的分子组装	105
4.2.6 纳米材料的应用实例	106
4.3 分子机器	106
4.3.1 分子机器的化学构件	107
4.3.2 分子机器的一些类型	111
4.3.3 展望	113
◇ 参考文献	113

第5章 纳米材料在石油与化工行业中的应用	115
5.1 纳米技术在油田中的应用	115
5.1.1 纳米技术在驱油中的应用	115
5.1.2 纳米技术在钻井液完井液中的应用	116
5.1.3 纳米技术在增注剂方面的应用	117
5.1.4 纳米技术在采油堵水中的应用	118
5.1.5 纳米技术在破乳剂中的应用	119
5.1.6 纳米技术在油田污水处理中的应用	119
5.1.7 纳米粒子在石油管丝扣油润滑添加剂中的应用	120
5.1.8 纳米技术在油田其他方面的应用	120
5.2 纳米材料在化工行业中的应用	120
5.2.1 纳米材料在催化领域的应用	120
5.2.2 纳米材料在高分子材料中的应用	123
5.2.3 纳米材料在化妆品中的应用	126
5.2.4 纳米材料在粘合剂和密封胶改性中的应用	131
5.2.5 纳米材料在油墨改性中的应用	131
◇ 参考文献	132
第6章 纳米材料在电子信息领域中的应用	135
6.1 纳米电子学的应用	135
6.1.1 传统集成电路的极限与纳米集成电路的应用	135
6.1.2 纳米技术在微电子学中的应用	137
6.2 纳米光材料	137
6.2.1 纳米材料的光学性能	137
6.2.2 纳米晶太阳能电池	139
6.2.3 纳米发光功能材料	141
6.2.4 光子晶体和光子存储	143
6.2.5 量子点激光器	147
6.2.6 光电脑	150
6.3 纳米磁性材料	150
6.3.1 巨磁阻材料	150
6.3.2 磁记录材料	151
6.3.3 纳米微晶软磁材料	153
6.3.4 纳米微晶稀土永磁材料	154
6.3.5 新型的磁性液体	154
6.3.6 纳米磁制冷工质	156
6.4 纳米技术在自组装上的应用	156
◇ 参考文献	157
第7章 纳米材料在军事及航空航天领域中的应用	158

7.1 纳米材料在武器装备中的应用	158
7.1.1 纳米技术在武器装备中的技术进展	158
7.1.2 纳米材料在武器中的应用举例	159
7.2 纳米材料在航空航天领域的应用	162
7.2.1 纳米材料在航天器结构材料上的应用	162
7.2.2 纳米材料在航天器功能材料上的应用	163
7.3 纳米吸波材料	167
7.3.1 纳米技术在吸波材料中的应用	167
7.3.2 纳米吸波材料概述	167
7.3.3 纳米吸波材料吸收剂的分类	168
7.3.4 纳米吸波材料的制备及其应用	170
7.4 纳米传感材料	174
7.5 纳米技术对未来战争的影响	175
◇ 参考文献	176
第8章 纳米材料在生物医药领域的应用	179
8.1 纳米医药技术	179
8.1.1 载荷纳米粒的脑内递药系统	179
8.1.2 隐形纳米粒的靶向性	180
8.1.3 纳米医药技术在恶性肿瘤的治疗应用	181
8.2 纳米给药技术	184
8.2.1 纳米药学的研究内容与特点	184
8.2.2 纳米抗菌药物	186
8.2.3 纳米微粒药物	186
8.2.4 表面进行分子包敷的磁性纳米粒子药物	187
8.2.5 纳米中药	187
8.3 纳米生物技术	188
8.3.1 纳米生物材料	188
8.3.2 生物芯片技术	189
8.3.3 分子马达	189
8.3.4 纳米探针	190
8.4 纳米诊疗技术	191
8.4.1 临床诊断与监测	191
8.4.2 临床治疗	193
◇ 参考文献	196
第9章 纳米材料在纺织品行业中的应用	199
9.1 功能性纤维	199
9.1.1 抗菌除臭纤维/织物	199
9.1.2 抗紫外线化纤织物	202

9.1.3 反射红外线(含抗红外线)型化纤	204
9.1.4 防静电产品	205
9.1.5 二元协同纳米界面材料	206
9.1.6 其他纳米纺织功能材料	206
9.2 智能纺织	207
9.3 纳米技术在印染上的应用	208
9.4 纳米纺织物产业化前景	209
◇ 参考文献	209
第10章 纳米材料在建筑行业中的应用	211
10.1 在陶瓷中的应用	211
10.1.1 纳米陶瓷的性能	211
10.1.2 纳米陶瓷的制备	212
10.1.3 典型的纳米陶瓷——TiO ₂ 纳米陶瓷	214
10.1.4 纳米复相陶瓷	220
10.2 在涂料中的应用	223
10.2.1 纳米涂料的分类	223
10.2.2 纳米涂料在国内外开发应用的现状	226
10.2.3 纳米涂料的制备技术	229
10.2.4 纳米涂料领域现存的问题	230
10.2.5 纳米涂料领域的应用展望	230
10.3 纳米材料在建材工业中的应用	231
10.3.1 纳米光触媒建材涂料	231
10.3.2 粘合剂和密封胶	231
10.3.3 纳米抗菌地板	231
10.3.4 纳米碳酸钙原位聚合 PVC 树脂	232
10.4 在混凝土中的应用	232
10.4.1 混凝土材料的发展趋势	232
10.4.2 纳米材料在水泥混凝土中的应用	233
◇ 参考文献	235
第11章 纳米材料在金属表面改性中的应用	238
11.1 纳米颗粒对涂覆层的功能改性	238
11.1.1 纳米化学复合镀	238
11.1.2 纳米复合电镀	241
11.1.3 纳米离子镀膜技术(物理气相沉积)	246
11.1.4 纳米热喷涂技术	247
11.1.5 纳米电刷镀技术	247
11.2 材料表面的纳米晶化	247
11.2.1 钢铁材料表面自身纳米晶化的研究现状	248

11.2.2 钢铁材料表面自身纳米晶化的应用前景	249
11.2.3 纳米晶化在电化学防护中的应用	250
11.3 减摩技术中纳米颗粒的原位动态修复	251
11.3.1 纳米添加剂技术	251
11.3.2 纳米固体润滑干膜技术	252
◇ 参考文献	253
第 12 章 纳米材料在环境保护方面的应用	255
12.1 纳米技术在治理有害气体方面的应用	255
12.1.1 空气中硫氧化物的净化	255
12.1.2 汽车尾气净化催化剂	255
12.1.3 石油脱硫催化剂	256
12.1.4 纳米燃油添加剂	256
12.1.5 煤炭用助燃催化剂	257
12.2 纳米过滤技术	257
12.3 纳米 TiO_2 与环境保护	258
12.3.1 纳米 TiO_2 的特性	258
12.3.2 纳米 TiO_2 在水处理方面的应用	259
12.3.3 纳米 TiO_2 在空气净化方面的应用	260
12.3.4 纳米 TiO_2 在处理固体废弃物方面的应用	261
12.3.5 纳米自清洁玻璃	261
12.4 在其他环保领域的应用	265
12.4.1 噪声控制	265
12.4.2 防止电磁辐射	265
12.5 膨润土——天然纳米材料在环保和荒漠化治理中的应用	265
12.5.1 膨润土在环境保护中的应用	266
12.5.2 膨润土在废气处理中的应用	266
12.5.3 膨润土在软水剂、澄清剂中的应用	267
12.5.4 膨润土在沙漠化治理中的应用	267
12.6 碳纳米管在环境保护中的应用	268
12.6.1 碳纳米管的结构与性质	268
12.6.2 碳纳米管在环境保护中的应用	269
◇ 参考文献	271

第1章

基本概念

1.1 纳米材料导论

纳米是一个长度单位, $1\text{ 纳米 (nm)}=10^{-3}\text{ 微米 }(\mu\text{m})=10^{-6}\text{ 毫米 (mm)}=10^{-9}\text{ 米 (m)}=10\text{ 埃}$ 。纳米科学与技术是研究尺寸在 $0.1\sim 100\text{ nm}$ 的物质组成体系的运动规律和相互作用以及可能在实际应用中的技术问题的科学技术。纳米科技主要包括纳米材料学、纳米化学、纳米体系物理学、纳米生物学、纳米电子学、纳米力学、纳米加工学。纳米技术是指用纳米材料制造新型产品的科学技术。它是现代科学(混沌物理、量子力学、介观物理学、分子生物学、化学)和现代技术(计算机技术、微电子和扫描隧道显微镜技术、核分析技术、合成技术)结合的产物。纳米科学技术又将引发一系列新的科学技术,如纳米电子学、纳米材料学、纳米机械学等。在新的世纪,纳米将带给人们更多功能超常的生产生活工具,把人们带向一个从未见过的生活环境。纳米材料是指在三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围或由它们作为基本单元构成的材料。纳米材料的基本单元按维数可以分为三类:零维,指其空间三维尺度均在纳米尺度范围内,如纳米颗粒、原子簇、人造超原子、纳米尺寸的孔洞等;一维,指其空间有两维处于纳米尺度范围内,如纳米丝、纳米棒、纳米管等;二维,指其三维空间中有一维在纳米尺度范围内,如超薄膜、多层膜、超晶格等。因为这些单元往往具有量子性质,所以零维、一维和二维基本单元又分别有量子点、量子线和量子阱之称。

纳米材料大致可分为纳米粉末(零维)、纳米纤维(一维)、纳米膜(二维)、纳米块体(三维)、纳米复合材料、纳米结构六类。其中,纳米粉末研究开发时间最长、技术最成熟,是制备其他纳米材料的基础。

纳米粉末又称为超微粉或超细粉,一般指粒度在 100 nm 以下的粉末或颗粒,是一种介于原子、分子与宏观物体之间处于中间物态的固体颗粒材料,可用于高密度磁记录材料、吸波隐形材料、磁流体材料、防辐射材料、单晶硅和精密光学器件抛光材料、微芯片导热基片与布线材料、微电子封装材料、光电子材料、先进的电池电极材料、太阳能电池材料、高效催化剂、高效助燃剂、敏感元件、高韧性陶瓷材料、人体修复材料和抗癌制剂等。

纳米纤维是指直径为纳米尺度的线状材料,可用于微导线、微光纤材料、微型激光或发光二极管材料等。

纳米膜分为颗粒膜与致密膜。颗粒膜是纳米颗粒粘在一起,中间有极为细小的空隙的薄膜;致密膜指膜层致密但晶粒尺寸为纳米颗粒的薄膜。可用于气体催化材料,过滤材料、高

密度磁记录材料, 光敏材料、平面显示器材料、超导材料等。

纳米块体是将纳米粉末高压成型或控制金属液体结晶而得到的纳米晶粒材料, 主要用途为超高强度材料, 智能金属材料等。

纳米复合材料包括纳米微粒与纳米微粒复合 (0-0 复合)、纳米微粒与常规块体复合 (0-3 复合)、纳米微粒与薄膜复合 (0-2 复合)、不同材质纳米薄膜层状复合 (2-2 复合) 等。通过物理或化学方法将纳米微粒填充在介孔固体 (如气凝胶材料) 的纳米孔洞中, 这种介孔复合体也是纳米复合材料。纳米复合材料可利用已知纳米材料奇特的物理、化学性能进行设计, 具有优良的综合性能, 可被用于航空、航天及人们日常生产、生活的各个领域, 纳米复合材料被誉为“21 世纪的新材料”。

纳米结构是以纳米尺度的物质单元为基础, 按一定规律构筑或营造的一种新体系, 它包括一维的、二维的、三维的体系。这些物质单元包括纳米微粒、稳定的团簇或人造原子、纳米管、纳米棒、纳米丝及纳米尺寸的孔洞等。现今, 人们已经能按照自己的意愿排列原子和分子, 制备纳米结构。纳米结构体系根据构筑过程中的驱动力是靠外因还是内因, 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。人工纳米结构组装体系是按人类的意志, 利用物理和化学的方法人为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, 包括纳米有序阵列体系和介孔复合体系等。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、范德华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花样。纳米结构具有纳米微粒的特性, 如量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应等特点, 又存在由纳米结构组合引起的新的效应, 如量子耦合效应和协同效应等。这种纳米材料体系很容易通过外场 (电、磁、光) 实现对其性能的控制, 这就是纳米超微型器件的设计基础。纳米结构体系是当前纳米材料领域派生出来的含有丰富科学内涵的一个重要分支学科。

1.1.1 纳米材料的特性

纳米微粒是由有限数量的原子或分子组成的、保持原来物质的化学性质并处于亚稳状态的原子团或分子团。当物质的线度减小时, 其表面原子数的相对比例增大, 使单原子的表面能迅速增大。到纳米尺度时, 此种形态的变化反馈到物质的结构和性能上, 就会显示出奇异的效应, 主要可分为以下 4 种最基本的特性。

1. 小尺寸效应

纳米材料中的微粒尺寸小到与光波波长或德布罗意波波长、超导态的相干长度等物理特征相当或更小时, 非晶态纳米微粒的颗粒表面层附近原子密度减小, 使得材料的声、光、电、磁、热、力学等性质出现改变而导致新的特性产生的现象, 就叫作纳米材料的小尺寸效应。

例如, 纳米材料的光吸收明显加大, 并产生吸收峰的等离子共振频移; 非导电材料的导电性出现; 磁有序态向磁无序态转化, 超导相向正常相转变; 金属熔点明显降低。

这些特性的发现, 使人们可利用它来改变以往的金属冶炼工艺, 通过改变颗粒大小控制材料吸收波长的位移, 以制得具有一定吸收频宽的纳米吸收材料, 用于电磁波屏蔽、防射线辐射、隐形飞机等领域; 还可以根据这一效应设计许多特性优越的器件。

2. 表面效应

纳米材料由于其组成材料的纳米粒子尺寸小,微粒表面所占有的原子数目远远多于相同质量的非纳米材料粒子表面所占有的原子数目。随着微粒子粒径变小,其表面所占粒子数目呈几何级数增加。例如,微粒子粒径从 100 nm 减小到 1 nm,其表面原子占粒子中原子总数从 20% 增加到 99%。因为,随着粒径减小,粒子比表面积增大,每克粒径为 1 nm 的粒子比表面积是每克粒径为 100 nm 粒子比表面积的 100 倍。

单位质量粒子比表面积的增大,表面原子数目的骤增,使原子配位数严重不足。高比表面积带来的高表面能,使粒子表面原子极其活跃,很容易与周围的气体反应,也容易吸附气体。这一现象就叫作纳米材料的表面效应。

利用这一性质,人们可以在许多方面使用纳米材料来提高材料的利用率和开发纳米材料的新用途。例如,提高催化剂效率、吸波材料的吸波率、涂料的遮盖率、杀菌剂的效率等。

3. 量子尺寸效应

在纳米材料中,微粒尺寸到达与光波波长或其他相干波长等物理特征尺寸相当或更小时,金属费米能级附近的电子能级由准连续变为离散,而纳米半导体微粒存在不连续的最高被占据分子轨道,以及最低未被占据的分子轨道能级、能隙变宽现象叫作纳米材料的量子尺寸效应。

这一现象的出现使纳米银与普通银的性质完全不同,普通银为良导体,而纳米银在粒径小于 20 nm 时却是绝缘体。同样,纳米材料的这一性质也可用于解释为什么纳米 SiO_2 从绝缘体变为导体。

4. 宏观量子隧道效应

纳米材料中的粒子具有穿过势垒的能力叫作隧道效应。宏观物理量的量子相干器件中的隧道效应叫作宏观隧道效应。例如磁化强度,具有铁磁性的磁铁,其粒子尺寸到达纳米级时,即由铁磁性变为顺磁性或软磁性。

1.1.2 纳米材料表现出的奇特性质

1. 特殊的力学性质

由于纳米材料具有很大的界面,而界面的原子序列是相当混乱的,这就导致了原子在外力作用下容易迁移,从而使其表现出很强的韧性及延展性。

在 Al_2O_3 陶瓷材料中加入少量的纳米 SiC ,性能有显著的提高,抗弯强度由原来的 (300~400)MPa 提高到 (1.0~1.5)GPa,断裂韧性也提高了 40%。

2. 特殊的热学性质

纳米材料具有特殊的热学性能,如:熔点下降,金常规熔点为 1 064 °C,而 10 nm 的金粒熔点为 1 037 °C,2 nm 的金粒熔点为 327 °C;银的常规熔点为 670 °C,纳米银熔点 <100 °C。纳米微粒的熔点、开始烧结温度和晶化温度均比常规粉体低得多。由于颗粒小,纳米微粒表面能高、比表面原子数多,这些比表面原子近邻配位不全,活性大及纳米微粒体积远小于大块材料,因此纳米粒子熔化时所增加的内能小得多,这就使得纳米微粒熔点急剧下降。

3. 特殊的磁性质

纳米物质当其颗粒达到足够小时,则呈现出超顺磁性。磁性超细微颗粒具有高的矫顽力。如 Fe-Co 合金,氧化铁作为高贮存密度的磁记录磁粉,大量应用于磁带、磁盘、磁卡等。

4. 特殊的光学性质

当纳米粒子的粒径与超导相干波长、玻尔半径以及电子的德布罗意波波长相当时,小颗粒的量子尺寸效应十分显著。与此同时,大的比表面积使处于表面上的原子、电子与处于小颗粒内部的原子、电子的行为产生很大的差异,这种表面效应和量子尺寸效应对纳米微粒的光学特性有很大的影响,甚至使纳米微粒具有同样材质的宏观大块物体所不具备的新的光学特性。

5. 特殊的电学性质

众所周知,银是优良的导体,但是 10~15 nm 的银微粒电阻突然升高,失去了金属的特征,变成了非导体。典型共价键结构的氮化硅、二氧化硅等,当尺寸达到 15~20 nm 时电阻却大大下降,用扫描隧道显微镜观察时不需要在其表面镀导电材料就能观察到其表面的形貌。

6. 特殊的化学活性

纳米粒子随着粒径减小,表面原子数迅速增加,表面能增高。由于表面原子增多,原子配位不足及高的表面能,使表面原子有很高的化学活性,极不稳定,很容易与其他原子结合。化学惰性的 Pt 制成纳米微粒后成为活性极好的催化剂。纳米科学技术是在纳米尺度内通过对物质反应、传输和转变的控制来创造新材料、开发器件及充分利用它们的特性,并探索在纳米尺度内物质运动的新现象和新规律。纳米材料与纳米技术所以能迅速发展,正是因为它集中体现了小尺寸、复杂构型、高集成度和强相互作用以及高表面积等现代科学技术发展的特点。社会发展、经济振兴对高科技的需要越来越迫切,元器件的超微化、高密度集成和高空间分辨等对材料的尺寸要求越来越高。

纳米材料的物理、化学性质既不同于微观的原子、分子,也不同于宏观物体,纳米介于宏观世界与微观世界之间,人们把它叫作介观世界。在纳米世界,人们可以控制材料的基本性质,如熔点、硬度、磁性、电容,甚至颜色,而不改变其化学组分。因此,纳米材料具备其他一般材料所没有的优越性能,可广泛应用于电子、医药、化工、军事、航空航天等众多领域,在整个新材料的研究应用方面占据着核心的位置。

1.2 材料化学的基本概念

1.2.1 材料化学的内涵

材料化学是研究材料的制备、组成、结构、性能及其应用的一门学科的科学。它既是材料科学的一个重要分支,又是化学学科的一个组成部分,具有明显的交叉学科、边缘学科的性质,并且是材料科学的核心部分,具有明显的应用理科性质。材料化学在理论和实践上的

重要性是不言而喻的。

1.2.2 材料设计

材料设计始于20世纪50年代,材料设计工作者可以根据指定的性能,设计出材料的晶体结构或分子组成,从而制造出所需材料。为了能达到这一目的,“材料设计”必须包括以下四个方面。第一,人们必须全面而系统地掌握各种材料的结构与性能的关系。材料的固有性能是材料使用的基本依据,如有超导性才有超导材料,有难熔性才可能成为耐热合金等。而物质的固有性能取决于其电子结构、原子结构和化学键结构,了解了各种结构与性能的关系,原则上就可用固体物理、量子化学和分子动力学及计算机模拟等方法,根据人们对新材料的性能要求找到合适的材料的结构。第二,材料的使用性能虽非材料物质所固有,但材料一旦使用后,其使用过程的变化(疲劳断裂、腐蚀、抗辐照等)往往是材料应用成败的关键,利用人工智能或计算机模拟方法预报使用性能及改进方法,则是材料设计的重要内容。第三,材料的成分和结构是材料设计的中心环节。一方面,只有查明成分、结构和性能关系,才能按指定性能“设计”材料的成分和结构;另一方面,只有查明材料的制备、加工和产品成分、结构的关系,才能为指定性能的材料“设计”制造、加工的方法和条件,以控制材料的成分和结构,这两个问题是材料设计的核心和关键。第四,运用传感器对正在准备或加工中的材料做现场实时监测,采集信息,并利用专家系统对制备、加工过程做智能控制,以提高材料质量、重现性和成品率。即通过实现智能加工制造出预定性能的材料(和器件),这也是材料设计的最终目标。

1.2.3 分子设计

所谓分子设计(CAD),是指按照预定的性能要求设计新型分子,它运用量子力学方法处理分子结构与性能的关系,应用数学方法和计算机技术,按科学理论计算,确定新型分子的合成路线,再运用各种手段与技巧将目标分子合成出来。分子设计突破了传统的纯经验性的合成方法。用计算机模拟化学体系的微观结构和运动,并用数值运算、统计求和方法对系统的平衡热力学、动力学、非平衡输运等性质进行理论预测。分子模拟是化学CAD的重要组成部分。

1.3 纳米材料化学导论

对纳米技术进行多方权衡后,将纳米世界置于基础科学的范畴似乎是合适的。化学是研究原子和分子的,是一个研究物质尺寸普遍小于1 nm的领域;而凝聚态物理涉及的是由无限的键合原子或分子排列所形成的尺寸大于100 nm的物质,在这两个领域之间存在一个显著的断层。这种断层指的是研究对象尺寸为1~100 nm的粒子。

在纳米尺度领域里,量子化学和传统的物理定律是不适用的。在强化学键存在的材料

里, 价电子的离域是广泛的, 离域的程度随体系尺寸的不同而变化。这种离域效应与由于尺寸变化而引起的结构变化协同作用, 将导致依赖于尺寸的化学和物理性质产生变化。实际上, 纳米材料的很多性质依赖于纳米粒子的尺寸, 这些性质包括磁性、光性质、熔点、比热容和表面反应性。此外, 当这样的超细粒子固结为大尺寸的固体时, 这些大块材料有时就会表现出一些新的性质。

试想, 由两种、三种或更多种元素所组成的大量具有不同尺寸的粒子, 它们在组成或尺寸上的每一种变化都可以产生不同的物理和化学性质。显然, 近乎无数的可能性已展现在我们面前。这个新的团簇/纳米材料领域处于传统的化学和固体物理学领域之间, 涉及电子学、天文学、数学和工程学等众多学科。因此, 必须对纳米科学领域进行跨学科研究以取得进展。重要的方面包括合成、物理性质和化学性质的研究。但目前最重要的是合成方面, 寻找创造性的反应合成法是非常重要的, 它必须能得到产量达几克或几千克的纯净材料。

另一种衡量纳米晶体尺寸范围的方法是将纳米晶体与现实世界中其他的微小物质进行比较, 有助于让人们理解更细小的物质。

纳米晶体, 特别是在 $1\sim 100\text{ nm}$ ($100\sim 70\,000$ 个原子) 范围内的纳米晶体, 是一座介于分子和凝聚态物质之间的桥梁。在这样的尺度范围内, 物质的性质会因大小的变化而发生变化。对于像 ZnO 、 CdS 和 Si 这样的半导体来说, 其带隙 (使一电子从价态跃迁到导体所需的能量) 会发生变化。在某些情况下, 如果带隙处于可见光范围内, 这种现象就意味着在 $1\sim 10\text{ nm}$ 范围内颜色会随尺寸的变化而变化。此外, 熔点也会在这个尺寸范围内发生变化, 比热容也一样。对 Fe 、 Co 、 Ni 、 Fe_3O_4 等磁性材料而言, 磁学性能也依赖于尺寸。特别是颗粒内磁场反转的矫顽力 (或磁性记忆) 也取决于尺寸。此外, 颗粒内在磁场强度也依赖于尺寸。

纳米科技的发展给人们展现了神奇的纳米新世界, 同时也使化学工作者面临诸多新的挑战。人们已经发现, 当物质的尺寸逐渐变小而进入纳米领域时, 会表现出许多不同于宏观“大块”物质的神奇性质: 陶瓷可以摔不碎, 金属可以不导电, 等等。这些神奇的特性给新材料的制备和新器件的开发提供了广阔的空间。那么, 如何制备这些纳米尺度的物质呢? 化学家对此有着责无旁贷的义务。

从化学的角度来看, 纳米材料是原子数目在 $10^3\sim 10^9$ 的原子或分子的某种聚集体。化学家对小分子的合成已经积累了相当丰富的经验, 而这个尺度的东西对化学家来说, 是个“庞然大物”, 是一种新的挑战。

传统化学的研究对象通常包含着天文数字的原子或分子。例如, 1 cm^{-3} 的烧杯中装满 $1\text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的硫酸铜水溶液, 其中铜离子的个数达 6.023×10^{23} 个, 因此, 通常所测得的体系的各种物理化学性质都是大量粒子的平均行为。实际上, 热力学规律成立的前提条件是由大量粒子组成的体系。那么, 当研究对象变成纳米尺度的物质、纳米尺度的微观世界, 变成一个原子或一个分子时, 是否还会遵循我们从课本上学到的传统理论和规律呢? 如何检测、评价这种纳米体系的化学性质呢? 这是化学家遇到的新问题。

显而易见, 纳米科技的发展给化学工作者提出了许多新的课题, 同时也为化学自身的发展提供了新的机遇。纳米材料化学就是在这样的背景下, 作为化学和材料学的一个新的分支诞生的。作为发展中的新学科, 现阶段还很难给纳米材料化学下一个严格的定义。考虑到物质特性发生显著变化的尺寸基本是在 100 nm 以下, 我们不妨说, 纳米材料化学是研究原子

以上、100 nm 以下的纳米世界中各种材料的化学问题的科学。

参考文献

- [1] 杨志伊. 纳米科技. 北京: 机械工业出版社, 2004.
- [2] 陈泽民. 近代物理与高新技术物理基础: 大学物理续编. 北京: 清华大学出版社, 2001.
- [3] 姜桂兴. 世界纳米科技发展态势分析. 世界科技研究与发展, 2008, 30 (2): 237-240.
- [4] 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构. 北京: 科学出版社, 2001.
- [5] 张礼. 近代物理学进展. 北京: 清华大学出版社, 1997.
- [6] 闻立时, 黄荣芳. 纳米科技普遍性原理的探讨. 功能材料, 2007, 38 (A08): 2927-2930.
- [7] 陈俊才. 浅谈我国纳米科技的发展状况. 技术与市场, 2008 (5): 121-122.
- [8] 李凤生. 超细粉体技术. 北京: 国防工业出版社, 2001.
- [9] 张志焜, 崔作林. 纳米技术与纳米材料. 北京: 国防工业出版社, 2000.
- [10] 阎守胜, 甘子钊. 介观物理. 北京: 北京大学出版社, 2000.
- [11] 夏晔. 纳米技术的应用领域广阔. 湖南农业, 2008 (5): 27-27.
- [12] 吉云亮, 刘红宇. 纳米材料特性及纳米技术应用探讨. 中国西部科技, 2007 (7): 7-8, 28.
- [13] 徐国财, 张立德. 纳米复合材料. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [14] 高濂, 李蔚. 纳米陶瓷. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [15] 赵冬. 纳米技术与纳米武器. 北京: 军事谊文出版社, 2001.
- [16] 吴大诚, 杜仲良, 高绪珊. 纳米纤维. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [17] 尾崎义治, 贺集诚一郎. 纳米微粒导论. 赵修建, 张联盟, 译. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1991.
- [18] 冯翠菊. 纳米材料的奇异特性. 现代物理知识, 2008 (4): 5-7.
- [19] 汶秀玲. 浅谈纳米材料的特性及应用. 中国新技术新产品, 2008 (10): 94.