



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

现代化学功能材料

史鸿鑫 主编



化学工业出版社

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

现代化学功能材料

史鸿鑫 主编



化学工业出版社

·北京·

本书共 10 章，主要介绍化学功能材料的主要种类、制备方法及其应用。针对化学功能材料的发展前沿、国内外最新研究成果，结合编者多年来的科研和教学的实践和体会，力求达到内容新颖、材料翔实、反映国际先进水平。本书可以作为高等院校材料、化学工程与工艺、应用化学等相关专业的研究生、本科生教学用书，也可用作大专、中专和高等职业技术学院相关专业的教学参考书，也可作为材料、化工等相关领域的工程技术人员的参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

现代化学功能材料 / 史鸿鑫主编. —
出版社，2009. 6
普通高等教育“十一五”国家级规划教材
ISBN 978-7-122-05296-4
I . 现 … II . 史 … III . 化工材料：功能材料 - 高等学校 - 教材 IV . TB34

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 060293 号

责任编辑：杨 菁
责任校对：王素芹

文字编辑：林 丹
装帧设计：韩 飞

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）

印 刷：北京永鑫印刷有限责任公司

装 订：三河市万龙印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 25 1/2 字数 684 千字 2009 年 8 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询：010-64518888(传真：010-64519686) 售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：48.00 元

版权所有 违者必究

前　　言

材料科学是 21 世纪重点发展的学科之一，涉及冶金、机械、化工、电子、生物、航空航天、军事、信息等部门。材料科学自身的发展为生物技术、能源技术和信息技术提供了必不可少的、性能优异的各种基础材料，为它们的发展起到推动作用。而生物技术、能源技术和信息技术的发展，对材料科学提出了新的要求，或者直接应用于材料的研究和生产之中，反过来又促进了材料科学的发展。材料科学已成为发达国家研究开发、激烈竞争的领域，其发展水平将对其它高新技术领域产生极其重要的影响。功能材料是材料科学的一个重要分支，也是衡量材料领域技术水平的标志之一。因此大力发展功能材料，对于抢占 21 世纪高新技术制高点，推动科学技术的进步，加速现代化进程有十分现实的意义。为了满足发展的需要，培养具有功能材料专业知识的专门人才显得尤为重要和迫切。许多面向大学本、专科学生，企业工程技术人员的材料学和功能材料方面的书籍已经出版，但鲜有化学功能材料方面的教材或专著面世。21 世纪材料领域的发展主流将是高新技术的开发和应用，其学科基础将不可避免地拓展到信息科学、化学、电子学、生物学、光学等学科。多学科交叉融合是推动功能材料进步的一个有效途径，特别是材料学和化学化工的相互交融，为化学功能材料的发展注入新的活力。

21 世纪从事化学功能材料产品开发和生产的研究人员与工程技术人员应是新知识、新技术的拥有者。《现代化学功能材料》正是为了适应这种发展趋势，为培养化学功能材料领域高级专门人才和精英的需要而编写出版的。本书的第 1 章～第 3 章和第 8 章由史鸿鑫编写，第 4 章和第 5 章由王农跃编写，第 6 章和第 7 章由项斌编写，第 9 章和第 10 章由高建荣编写。全书由史鸿鑫统稿。本书的初稿已经在研究生教学中使用多年，在此实践基础上经补充和调整部分内容，重新撰写而成。《现代化学功能材料》主要介绍化学功能材料的主要种类、制备方法及其应用。针对化学功能材料的发展前沿、国内外最新研究成果，结合编者多年来的科研和教学的实践与体会，力求达到内容新颖、材料翔实、反映国际先进水平。我们希冀通过《现代化学功能材料》的阅读和教学，能够培养一大批具有一定创新思维和创新能力的化学功能材料高级专门人才。

《现代化学功能材料》的读者一般应具备无机化学、有机化学、物理化学、结构化学、分析化学、量子化学、普通物理学等课程的基础知识。本书对于有关的基本公式将不作推演，对相关的基础性内容也不作叙述。本书重点介绍化学功能材料的性能、制备规律和应用方面的内容。在每一章列出了一些主要的参考文献，以便于读者进行深入的了解和研究。在此谨向被《化学功能材料概论》所引用文献的原创者们表示深深的谢意。

《现代化学功能材料》可以作为高等院校材料、化学工程与工艺、应用化学等相关专业的研究生、本科生教学用书，也可用作大专、中专和高等职业技术学院相关专业的教学参考书。它为学生提供必需的化学功能材料的性质、生产和应用方面的知识和技能，为今后从事化学功能材料的研究、开发、生产和应用等工作打下良好的基础。本书也可作为材料、化工等相关领域的工程技术人员的参考书。本书涉及的学科知识面较宽，知识点较新，为了便于理解，采用了通俗易懂的叙述方式，文字相对简明扼要和深入浅出。

鉴于编者水平的局限，疏漏甚至错误在所难免，恳请读者不吝赐教。

史鸿鑫
2009 年 4 月于杭州

目 录

第 1 章 绪论	1
第 2 章 纳米材料	3
2.1 概述	3
2.2 纳米材料的特性	4
2.2.1 物理性质	5
2.2.2 物化性质	5
2.2.3 光学特性	7
2.2.4 量子尺寸效应	7
2.2.5 量子隧道效应	7
2.2.6 其它特殊性质	7
2.3 纳米材料的制备方法	8
2.3.1 纳米材料制备方法简介	8
2.3.2 沉淀法	11
2.3.3 水热法	12
2.3.4 溶胶-凝胶法	13
2.3.5 微乳液法	14
2.3.6 电化学法	17
2.3.7 超声化学法	19
2.3.8 模板法	21
2.3.9 自组装法	25
2.3.10 碳纳米管的制备	28
2.3.11 纳米陶瓷的制备	29
2.3.12 纳米薄膜的制备	31
2.4 纳米材料的应用	33
2.4.1 纳米材料在纺织工业中的应用	34
2.4.2 纳米材料在医学和生物工程上 的应用	37
2.4.3 纳米技术在军事上的应用	40
2.4.4 纳米材料在化工方面的应用	42
2.4.5 环境保护方面的应用	48
2.4.6 纳米陶瓷的应用	50
2.4.7 碳纳米管的应用	51
参考文献	52
第 3 章 催化新材料	54
3.1 概述	54
3.2 固体酸催化剂	54
3.2.1 概述	55
3.2.2 负载试剂型催化剂	58
3.2.3 杂多酸	61
3.2.4 超强酸	64
3.2.5 分子筛	68
3.2.6 固体酸催化剂的应用	69
3.3 纳米催化剂	75
3.3.1 纳米催化剂的结构及特性	76
3.3.2 纳米催化剂的制备方法	77
3.3.3 纳米催化剂的表征	77
3.3.4 纳米催化剂的催化性能	84
3.4 手性催化剂	86
3.4.1 基本概念	86
3.4.2 手性催化剂	87
3.4.3 手性催化反应动力学和热力学	87
3.4.4 手性催化剂的结构	89
3.4.5 手性金属络合物催化剂	91
3.4.6 高分子手性催化剂在不对称合 成中的应用	98
3.5 生物催化剂	101
3.5.1 对酶和生物催化剂概念的认识	101
3.5.2 生物催化剂的种类和在化学合 成中的应用	103
3.5.3 生物催化剂在不对称合成中的 应用	110
3.5.4 生物催化剂的固定化	115
3.5.5 生物催化剂在化工中的应用	119
参考文献	123
第 4 章 有机硅材料	127
4.1 概述	127
4.2 有机硅材料的分类	127
4.2.1 有机硅单体	127
4.2.2 硅油	128
4.2.3 硅橡胶	128
4.2.4 硅树脂	128

4.3 有机硅聚合物的通性	129	4.10.4 分子结构对聚硅氧烷高温性能的影响	156
4.3.1 表面张力	129	4.11 有机硅在医药和农药上的应用	156
4.3.2 特殊柔顺性	129	4.11.1 医药用新型有机硅材料	156
4.3.3 化学惰性	129	4.11.2 制剂配方的组分	157
4.3.4 耐水与拒水性	129	4.11.3 医用消泡剂	158
4.4 有机硅表面活性剂	129	4.11.4 药物缓释、控释体系	158
4.4.1 有机硅表面活性剂的结构和应用	129	4.11.5 有机药物合成	159
4.4.2 有机硅表面活性剂的应用	133	4.11.6 新型抗菌防腐剂——有机硅季铵盐	159
4.5 有机硅胶黏剂	135	4.11.7 具有生物活性的有机硅化合物及应用	159
4.5.1 硅树脂胶黏剂	135	4.12 有机硅在纺织行业的应用	161
4.5.2 硅橡胶胶黏剂	136	4.12.1 有机硅柔软剂	161
4.5.3 硅烷偶联剂	137	4.12.2 有机硅防水剂整理织物的研究	164
4.6 有机硅压敏胶黏剂	138	4.13 有机硅在皮革工业中的应用	166
4.6.1 基本组分及制备机理	138	4.13.1 含硅皮革加脂材料	166
4.6.2 有机硅压敏胶的分类	139	4.13.2 鞣剂	167
4.6.3 有机硅压敏胶的改性	140	4.13.3 有机硅改性皮革涂饰材料	167
4.7 无溶剂型有机硅防粘剂	140	4.13.4 功能性有机硅类皮革助剂	168
4.7.1 乳液型有机硅防粘剂	141	4.14 有机硅在涂料工业中的应用	169
4.7.2 溶剂型有机硅防粘剂	142	4.14.1 有机硅高聚物涂料结构与性能	169
4.7.3 无溶剂型有机硅防粘剂	142	4.14.2 有机硅改性聚合物涂料	171
4.7.4 有机硅防粘剂的应用	143	4.14.3 有机硅水性涂料	173
4.8 有机硅密封胶	144	4.14.4 涂料助剂	173
4.8.1 有机硅密封胶的分类及特点	144	4.15 有机硅在造纸上的应用	174
4.8.2 聚氨酯密封胶	146	4.15.1 有机硅离型纸的生产	174
4.8.3 触变性酮肟型有机硅密封胶	147	4.15.2 有机硅纸张柔软剂	175
4.8.4 单组分改性有机硅密封材料	148	4.15.3 有机硅材料在造纸印刷工业中的应用	177
4.9 有机硅消泡剂	149	参考文献	177
4.9.1 有机硅消泡剂消泡机理	150		
4.9.2 有机硅消泡剂分类	150		
4.10 有机硅耐高温弹性体	153		
4.10.1 聚硅氧烷的热稳定性	153		
4.10.2 聚硅氧烷的分子结构	153		
4.10.3 聚硅氧烷的合成	155		

第5章 膜材料	179		
5.1 概述	179	5.3.3 复合膜的制备	193
5.1.1 膜分离技术	179	5.4 膜分离装置	193
5.1.2 膜分离技术的基本原理	182	5.4.1 在食品工业中的应用	193
5.1.3 膜分离技术的特点	186	5.4.2 在制药业中的应用	194
5.2 膜材料的分类	186	5.4.3 在废水处理中的应用	195
5.2.1 无机膜材料	187	5.4.4 在气体分离上的应用	195
5.2.2 有机膜材料	189	5.4.5 在石油化工中的应用	196
5.2.3 功能化膜	190	5.4.6 在染料生产中的应用	196
5.3 膜的制备方法	191	5.4.7 在纯水制备上的应用	197
5.3.1 无机膜的制备	191	5.5 高分子分离膜	197
5.3.2 有机高分子膜的制备	192	5.5.1 纤维素膜材料	197

5.5.2 聚酰(亚)胺膜材料	198	5.8.1 分子筛膜的分类	215
5.5.3 聚烯烃膜材料	200	5.8.2 分子筛膜的制备方法	217
5.5.4 有机硅膜材料	200	5.8.3 分子筛膜的缺陷及缺陷的消除	220
5.5.5 液晶复合高分子膜	202	5.9 炭膜	220
5.5.6 高分子金属络合物膜	203	5.9.1 炭膜的分类	220
5.6 纳滤膜	204	5.9.2 炭膜分离机理	221
5.6.1 纳滤膜的分离机理与性能	204	5.9.3 支撑炭膜的制备	222
5.6.2 纳滤膜的制备方法	206	5.9.4 非支撑炭膜的制备	223
5.6.3 操作条件对 NF 膜分离性能的影响	207	5.10 无机膜	223
5.6.4 物料性质对 NF 膜分离性能的影响	209	5.10.1 无机膜的分类	224
5.7 超滤膜	210	5.10.2 无机膜的特点	224
5.7.1 超滤原理	210	5.10.3 无机膜的制备	224
5.7.2 超滤膜的种类及特性	212	5.10.4 无机膜的表征方法	226
5.7.3 超滤膜的技术特点	213	5.10.5 陶瓷膜	227
5.7.4 超滤、反渗透和微滤的关系	213	5.10.6 结构参数对性能的影响	229
5.7.5 超滤膜的改性	214	5.10.7 膜材料性质的影响	230
5.8 分子筛膜	215	5.10.8 溶液性质对膜过程的影响	230
		5.10.9 操作参数对分离过程的影响	231
		参考文献	231
第 6 章 生物活性物质			
6.1 生物工程	234	6.3.5 植物源生物化学农药	247
6.1.1 概述	234	6.3.6 动物源生物化学农药	249
6.1.2 生物工程与农业	235	6.3.7 微生物源生物化学农药	249
6.1.3 生物工程与健康	236	6.4 生物表面活性剂	250
6.1.4 生物工程与化学工业	237	6.4.1 概述	250
6.2 生化试剂	242	6.4.2 特点	251
6.3 生物农药	243	6.4.3 分类	252
6.3.1 概述	243	6.4.4 制备	254
6.3.2 植物体农药	245	6.4.5 应用	257
6.3.3 动物体农药	246	参考文献	260
6.3.4 微生物体农药	246		
第 7 章 有机氟材料			
7.1 理化性质	261	7.6.1 直接氟化法	290
7.2 分类	262	7.6.2 芳伯胺重氟化法	290
7.3 氟氯烃及代用品	262	7.6.3 卤原子交换法	291
7.4 含氟精细化学品	265	7.6.4 脱硝基氟化法	293
7.4.1 芳香族氟化物	265	7.6.5 氟正离子氟化法	293
7.4.2 含氟医药	266	7.6.6 电化学氟化法	296
7.4.3 含氟农药	275	7.6.7 聚合氟化方法	298
7.4.4 含氟表面活性剂	280	7.6.8 其它氟化方法	299
7.5 含氟聚合物	288	参考文献	299
7.6 氟化物的制备	290		
第 8 章 电子化学品			
8.1 概述	301	8.2 光致抗蚀剂	302

8.2.1 深紫外光刻胶	303	8.3.6 铁电液晶	335
8.2.2 248nm深紫外光刻胶	306	8.4 高纯试剂和气体	338
8.2.3 193nm光刻中的光致抗蚀剂	308	8.4.1 超净高纯试剂	339
8.3 液晶	311	8.4.2 超净高纯试剂的应用	343
8.3.1 液晶的结构	311	8.4.3 超净高纯试剂的制备技术及配 套处理技术	344
8.3.2 液晶的种类	313	8.4.4 典型高纯化学试剂的制备	346
8.3.3 液晶的特性与应用	316	8.4.5 典型高纯气体的制备	349
8.3.4 主链型液晶高聚物	321		
8.3.5 侧链型液晶高聚物	329	参考文献	352
第9章 智能材料			353
9.1 概述	353	9.3.3 磁场响应凝胶	357
9.2 智能无机材料	354	9.3.4 电场响应凝胶	357
9.2.1 无机智能结构材料	354	9.3.5 pH响应凝胶	357
9.2.2 电致变色材料	354	9.3.6 化学物质响应凝胶	358
9.2.3 灵巧陶瓷材料	355	9.3.7 温度/pH响应性凝胶	359
9.3 智能高分子材料	355	9.4 智能药物释放体系	359
9.3.1 温敏性凝胶	356	9.5 智能材料展望	360
9.3.2 光敏性凝胶	356		
		参考文献	361
第10章 功能色素材料			362
10.1 概述	362	10.6.1 有机二阶非线性光学材料	381
10.2 有机功能色素的分类	362	10.6.2 有机三阶非线性光学材料	383
10.3 有机光导材料	363	10.7 化学发光材料	390
10.4 激光染料	366	10.7.1 化学发光的原理	390
10.4.1 激光的产生	366	10.7.2 化学发光材料	391
10.4.2 染料激光原理	367	10.8 喷墨打印用和热扩散转移成像技术 用功能色素	393
10.4.3 典型激光染料	368	10.8.1 喷墨打印用功能色素	393
10.5 有机电致发光功能色素材料	373	10.8.2 热扩散转移成像技术用功能 色素	395
10.5.1 载流子传输材料	375		
10.5.2 发光材料	376		
10.5.3 有机悬挂体系电致发光材料	380		
10.6 有机非线性光学材料	380	参考文献	397

第1章 絮 论

材料科学是21世纪高新技术之一，它将与生物、能源、信息等技术一起成为研究与发展的热点。材料科学自身的发展为生物技术、能源技术和信息技术提供了必不可少的、性能优异的各种基础材料，为它们的发展起到了推动作用。而生物技术、能源技术和信息技术的发展，对材料科学提出新的要求，或者直接应用于材料的研究和生产中，反过来又促进了材料科学的新发展。有人将21世纪称为能源、信息和材料的世纪，鉴于材料的重要性，又称之为新材料的世纪。无疑在21世纪人们将会更加重视现有材料的应用潜力的发掘和新型材料的研制。

一般固体材料为应用最广泛的一类材料，根据其组成可以分为：金属材料、无机非金属材料、有机高分子材料和复合材料四类。根据材料的特性和用途，可将其分为结构材料和功能材料两大类。利用结构材料的力学性能制造可承受一定负荷的设备、零件、建筑结构等；利用功能材料的某些特殊物理性能，可制造各种电子器件、光敏元件、绝缘材料等。根据材料内部原子排列情况，可将其分为晶态和非晶态材料。而根据材料的热力学状态，又可将其分为稳态和亚稳态材料。

功能材料是指材料本身受外界环境（化学或物理）刺激，产生特定的功能，具有敏锐的应答能力，可进行选择性、特异性工作，如光功能、生物功能、分离功能、导电功能、磁性功能、医用功能等。功能材料是一类新兴材料，它具有能量转换的特异功能。通常是把光、磁、声、热和机械力等的能量转换为相应的电信号，然后通过电信号来控制或接收这些能量或信息。例如电脑、电眼、电鼻、电耳等器件，就是分别采用记忆、光电、气敏、压电晶体等材料制成的。

功能材料按其显示功能的过程分为一次功能和二次功能。一次功能是当向材料输入的能量和从材料输出的能量属于同种形式时，材料起能量传送部件作用，又称载体，主要功能包括：

- ① 力学功能，如惯性、黏性、流动性、润滑性、成型性、超塑性、高弹性、恒弹性、振动性和防振性；
- ② 声功能，如吸音性、隔音性；
- ③ 热功能，如隔热性、传热性、吸热性和蓄热性；
- ④ 电功能，如导电性、超导性、绝缘性和电阻；
- ⑤ 磁功能，如软磁性、硬磁性、半硬磁性；
- ⑥ 光功能，如透光性、遮光性、反射光性、折射光性、吸收光性、偏振性、聚光性、分光性；
- ⑦ 化学功能，如催化作用、吸附作用、生物化学反应、酶反应、气体吸收；
- ⑧ 其它功能，如电磁波特性（常与隐身相联系）、放射性。

二次功能是当向材料输入的能量和输出的能量属于不同形式时，材料起能量转换部件作用，又称高次功能，主要功能包括：

- ① 光能与其它形式能量的转换，如光化反应、光致抗蚀、光合成反应、光分解反应、化学发光、感光反应、光致伸缩、光生伏特效应、光导电效应；

2 | 现代化学功能材料

② 电能与其它形式能量的转换，如电磁效应、电阻发热效应、热电效应、光电效应、场致发光效应、电光效应和电化学效应；

③ 磁能与其它形式能量的转换，如热磁效应、磁冷冻效应、光磁效应和磁性转变；

④ 机械能与其它形式能量的转换，如压电效应、磁致伸缩、电致伸缩、光压效应、声光效应、光弹性效应、机械化学效应、形状记忆效应和热弹性效应。

目前常用的功能材料有三大类：信息功能材料（集成电路材料、记忆合金材料、信息储存材料、光导纤维与光电通信、敏感材料及传感器）、能源功能材料（高临界温度超导材料、永磁材料、太阳能转换材料以及有机导电高分子、分离膜与生物机能模拟材料）、生物材料与智能材料。包括功能材料在内的新材料是支撑一切高技术的基础，而化学工业则是材料科学的基础。未来精细化工将向新材料特别是功能性材料方向发展。有机硅材料、有机氟材料、纳米材料、膜材料、生物活性材料、催化新材料、电子用化学材料、智能材料、功能色素材料等以有机合成和化学化工为基础的一批功能性新材料已经崭露头角，它们在电子、通信、计算机、航空、航天、军事、医药、化工、纺织、造纸、皮革、机械、建筑、生物等领域有着广泛的应用，并且有强劲的发展势头，必将成为新的经济增长点和研究热点。《现代化学功能材料》从化学的角度介绍有机硅材料、有机氟材料、纳米材料、膜材料、生物活性材料、催化新材料、电子化学材料、智能材料和功能色素材料，在许多方面将突破传统的功能材料的概念，介绍它们的分类、合成方法、应用和发展趋势等有关知识，引发读者对功能材料的兴趣，进而投身于功能材料的研究开发和生产应用中去。

功能材料属于高新技术的范畴，是 21 世纪重点发展的领域。例如纳米材料在国家尖端技术、航空航天领域、国防建设中的导弹及新型兵器等方面有十分重要的作用。有机硅材料和有机氟材料在日常生活的许多地方有新的用途。膜材料和新型催化材料在化工领域有不可替代的地位。电子用化学品、智能材料和功能色素等都是崭露头角的新材料。与传统的化工原料、中间体和化学品不同，这些化工材料是在近期迅速发展起来的，具有特殊的功能性、具有很高的技术含量和附加值，是国际化工界竞争最激烈的焦点之一。功能材料的发展水平直接标志着一个国家的科学技术水准，因此世界强国纷纷投入巨资研究开发。编写《现代化学功能材料》，介绍材料科学领域的热点和研究动态，旨在使化学新材料这一 21 世纪的高新技术成为贴近人们生活、触手可及、实实在在的技术，并利用这些技术，推动我国化学功能材料事业的向前发展。

第2章 纳米材料

2.1 概述

纳米材料是指平均粒径在纳米量级（1~100nm）范围内的固体材料的总称。纳米材料由于平均粒径小，处于宏观与微观的过渡区，表面原子多，比表面积大，表面能高，因而其性质既不同于单个原子和分子，也不同于普通的颗粒材料，常常显示出独特的量子尺寸效应、表面效应，宏观量子隧道效应等特性，并具有普通材料所没有的奇异功能，因而引起人们的广泛兴趣和高度重视。纳米材料是采用纳米技术制备出来的新型材料，伴随着纳米技术的不断成熟而发展。纳米科学与技术是一个融科学前沿和高科技于一体的完整体系。所谓纳米技术，是指研究由尺寸在 0.1~100nm 之间的物质组成的体系运动规律和相互作用，以及可能的实际应用中的技术问题，即通过微观环境下操作单个原子、分子或原子团、分子团，以制造具有特定功能的材料或器件为最终目的的一门崭新的科学技术。纳米技术是 21 世纪科技产业革命的重要内容之一，它是与物理学、化学、生物学、材料科学和电子学等学科高度交叉的综合性学科，包括以观测、分析和研究为主线的基础科学，以纳米工程与加工学为主线的技术科学。纳米技术主要包括纳米电子、纳米机械和纳米材料等技术领域。

对纳米材料的研究始于 19 世纪 60 年代，随着胶体化学的建立，科学家就开始对纳米微粒系统的研究。而真正将纳米材料作为材料科学的一个独立分支加以研究，则始于 20 世纪后半叶。1959 年诺贝尔奖获得者理查德·费曼提出了纳米材料的概念：“我不怀疑，如果我们对物质微小规模上的排列加以某种控制的话，我们就能够使物质具有各种可能的特性”。1982 年 Boutonn  t 首先报道了应用微乳液制备出纳米颗粒：用水合肼或者氢气还原在 W/O 型微乳液水核中的贵金属盐，得到了单分散的铂、钯、铑、铱金属颗粒（3~5nm）。1984 年德国物理学家 Gleiter 首次用惰性气体蒸发原位加热法制备了具有清洁表面的纳米块材料，并对其各种物性进行了系统的研究。1987 年美国和德国同时报道，成功制备了具有清洁界面的陶瓷二氧化钛。

20世纪80年代末，IBM公司的研究人员发现用电子显微镜的电子探针，可以随意一次拾起物质极小的构块并将它移动。为了证明这一点，科研人员取出35个氩原子，将它们不断移来移去，并拼写出一个非常小的“IBM”字样来。随后，这种“拼图绝活”便普及起来。IBM用微小的金块制成一幅比例为10亿分之一的世界地图；斯坦福大学的科学家则将小说《双城记》的第一页缩微25000倍。从那时起，用各种方法制备的人工纳米材料已多达数百种。人们开始广泛地探索新型纳米材料，系统地研究纳米材料的性能、微观结构、谱学特征以及应用前景，取得了大量具有理论意义和重要应用价值的结果。

进入 20 世纪 90 年代，国外纳米材料的研制与应用开始步入实质性的工业阶段。1990 年第一届国际纳米科学技术会议在美国召开，标志着纳米科学的诞生。纳米材料科学正式作为材料科学的分支，标志着材料科学进入了一个新的阶段。1992 年，世界上第一本“纳米结构材料”杂志创刊。从 1992 年起，两年一届的世界纳米会议先后在墨西哥、德国、美

国、瑞典等国举行。于是世界各国先后对这种材料给予了极大的关注，并纷纷将其列入近期高科技术开发项目，投入巨资组织力量，竞相加紧研究纳米技术。例如美国自 1991 年开始，把纳米列入政府关键技术，1992 年启动“总统倡导的材料 R&D 项目”，以促进超细及纳米材料应用的商业化。1993 年美国再次启动“联邦先进材料及过程”项目，进一步推动纳米技术的商业化。1994 年第一届“世界纳米材料及涂层”商业性会议在美国召开。

当前，从欧美到日本正在纳米技术领域进行一场世界性的竞争，将其作为 21 世纪工业革命的关键技术。仅美国政府部门在纳米技术基础研究方面的投资，就从 1997 年的 1.16 亿美元增加到 2001 年的 4.97 亿美元。德国把纳米技术列为 21 世纪科研创新的战略领域，19 家科研机构建立了专门的纳米技术研究网。日本政府决定设立“关于在战略上推进纳米技术的恳谈会”，主要负责研究和制定今后日本纳米技术研究开发的重点课题及实行“产官学”联合攻关的方针政策。日本通产省从 2001 年起实施为期 7 年的“纳米材料工程”计划，每年投资 50 亿日元。日本科技厅在 2001 年设立了“纳米材料研究中心”，其预算费用为 32.5 亿日元。据估计，1999 年世界纳米技术的总营业额为 500 亿美元，2003 年增加到约 1000 亿美元，2010 年将达到 14400 亿美元。纳米技术的市场潜力巨大。

中国有组织地研究纳米材料始于 20 世纪 80 年代末，主要集中在中国科学院和大学。1993 年中国科学院北京真空物理实验室操纵原子成功写出了“中国”二字，标志我国进入国际纳米科技前沿。1998 年清华大学在国际上首次成功制备出直径为 3~50nm、长度达微米级的氮化镓半导体一维纳米棒。不久中国科学院物理研究所合成了世界上最长（达 3mm）、直径最小的超级纤维碳纳米管。1999 年上半年北京大学电子系在世界上首次将单壁竖立在金属表面，组装出世界上最细、性能良好的扫描隧道显微镜用探针。1999 年中国科学院金属研究所合成出高质量的碳纳米材料，用作新型储氢材料，一举跃入世界水平。这个研究所还在世界上首次直接发现了纳米金属的超塑延展性。中国对纳米技术的研究覆盖了基础理论和应用领域。基础研究包括纳米微粒的结构与物理性质，纳米微粒的化学性质，纳米微粒的制备与表面修饰等；应用研究包括纳米制品和纳米复合材料。经过十多年的研究，已有许多纳米材料问世，并将纳米材料用于微电子、光电、机械、半导体、计算机等领域，以及用于高档涂料、合成纤维、塑料、橡胶等高分子材料的改性。

2.2 纳米材料的特性

纳米是一种度量单位， $1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$ 。有人作过一个形象的描述，1nm 的物体放在一个乒乓球上，就像一个乒乓球放在地球上。拿小东西原子比，1nm 约为 5 个氢原子排列成线的长度。一般把直径在 1~100nm 之间的颗粒叫做纳米微粒。

人们对客观物质世界的认识分为宏观世界和微观世界两个方面。对宏观世界的观察可从肉眼可见的物体到地球、银河系之外，乃至几十亿、数百亿光年之遥的空间。而微观世界是指原子、分子、中子及其内部世界。随着科学的发展，人们在掌握了宏观物质世界即物体本身的各种特性的同时，还掌握了微观物质的构成及其特性。而在微观世界和宏观世界过渡区，即三维尺度在 1~100nm 之间的物质与微观物质和宏观物质相比，在性质上有很大的差异。进入纳米空间，出现了人们在通常思路下想象不到的现象，发生了多种效应，开拓了新的应用空间。一旦物质进入纳米级后，其性质与原来宏观情况下所表现出来的性质有天壤之别。人们发现当物质被粉碎到纳米微粒时，所得的纳米材料不仅光、电、磁特性发生变化，而且具有辐射、吸收、催化、杀菌、吸附等许多新的特性，如小尺寸效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应、表面和界面效应等。

2.2.1 物理性质

2.2.1.1 比表面积

纳米材料颗粒的平均粒径小于100nm。一般当粒径为20nm左右时称为超微细粉，当粒径为20~100nm时称为超细粉。表征纳米微粒的一个重要的指标是比表面积 S_w ，它与粒径的关系如公式(2-1)：

$$S_w = \frac{K}{\rho D} \quad (2-1)$$

式中 S_w ——粒子的比表面积， m^2/g ；

D ——平均粒径；

ρ ——理论密度；

K ——常数，对球形和立方体粒子， $K=6$ ；

只要已知纳米微粒的理论密度，根据公式(2-1)就可求出比表面积 S_w ，结果见表2-1。

表 2-1 纳米微粒平均粒径与比表面积的关系

$\rho/(\text{g}/\text{cm}^3)$	$S_w/(\text{m}^2/\text{g})$			实例
	$D=10\text{nm}$	$D=60\text{nm}$	$D=100\text{nm}$	
2.3~2.5	240~260	48~52	24~26	B_4CBN
3.3~3.4	180~190	36~38	18~19	$\text{Si}_3\text{N}_4, \text{MgO}$
4.0~4.9	120~150	24~50	12~25	$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2$
5.4~5.7	100~110	20~22	10~11	$\text{TiN}, \text{Y}_2\text{O}_3$
8.3	70	14	7	NbN
15.3	40	8	4	WC

由公式(2-1)可知，随着颗粒尺寸的减小纳米微粒的表面积迅速增加。纳米氧化锡的比表面积随粒径的变化很显著，10nm时比表面积为 $90.3\text{m}^2/\text{g}$ ，5nm时比表面积增加到 $181\text{m}^2/\text{g}$ ，而当粒径小于2nm时，比表面积猛增到 $450\text{m}^2/\text{g}$ 。

2.2.1.2 表面与界面效应

比表面积是纳米微粒重要的性质之一，其主要特征与纳米微粒表面结构有关。因为纳米结构在微粒表面产生了原子表面层，而且纳米微粒的比表面积很大，所以位于表面的原子占有相当大的比例（表2-2），表面能也高。

表 2-2 纳米微粒尺寸与表面原子数的关系

粒径/nm	20	10	5	2	1
总原子个数	250000	30000	4000	250	30
表面原子比例/%	10	20	40	80	99

从表2-2可以看到，处于表面的原子数随粒径的减小而迅速增加。由于这些表面原子所处的晶体场环境及结合能与内部的原子有所不同，存在着大量的表面缺陷和许多悬挂键，具有高度的不饱和性，因而这些原子极易与其它原子相结合而稳定下来，使得表面原子具有很大的化学活性，从而使纳米粒子表现出强烈的表面效应。纳米材料的这个特性，使其能与某些大分子发生键合作用，提高分子间的键合力，使添加了纳米材料的复合材料的强度、韧性大幅度提高。

2.2.2 物化性质

2.2.2.1 表面位能

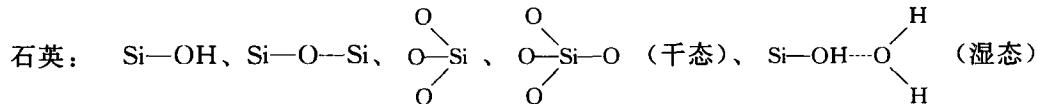
纳米材料的比表面积大，表面能高，吸附作用很强，很难使粒子均匀分散。特别是采用物理方法制备的纳米微粒，机械能转变为微粒的表面能时容易产生集聚。纳米粒子表面层内

往往含有官能团。

碳酸钙: Ca^{2+} 、 CO_3^{2-} ;

硅灰石: Ca^{2+} 、 SiO_3^{2-} ;

滑石粉: $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 、 OH^- 、 $\text{Si}-\text{O}^-$;



这些表面层内官能团带有电荷, 决定了粒子表面电性。而电荷类型及其大小将明显影响纳米微粒之间的相互作用。粒子之间的静电作用可以用 Derjapin、Verway、Overbeek 提出的 DLVO 理论来说明。当两个带电粒子相互接近时, 由于粒子之间的电荷作用产生静电力, 同时也存在着范德华力作用, 粒子之间相互作用的总位能可以用公式(2-2) 表示:

$$E = E_r + E_a \quad (2-2)$$

式中 E_r ——排斥力位能;

E_a ——吸引力位能。

对于排斥力位能, Verway 和 Overbeek 提出用公式(2-3) 来计算:

$$E_r = \frac{\epsilon D^2 E_0^2}{R} \quad (2-3)$$

式中 ϵ ——介质的介电常数;

D ——粒子的半径;

E_0 ——粒子的表面位能;

R ——粒子的间距。

对于两个半径为 D 的球形粒子, 其吸引力位能可用 Hamaker 提出的公式(2-4) 计算:

$$E_a = -\frac{AD}{12} \times \frac{1}{H_0} \quad (2-4)$$

式中 A ——Hamaker 常数, 数值为 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-5}$ J;

H_0 ——粒子间的最短距离, 其值可用 $H_0 = 2R - D$ 来计算。

处于高度活化状态的纳米微粒的表面能很高。例如 10nm 铜离子表面能为 9.4×10^4 J/mol, 5nm 时为 1.88×10^6 J/mol; 而 10nm 氧化锡微粒的表面能高达 4.08×10^5 J/mol, 5nm 时为 8.17×10^5 J/mol, 2nm 时竟高达 2.04×10^6 J/mol。这样高的比表面积和表面能使纳米微粒具有极强的化学活性, 譬如金属纳米微粒在空气中会燃烧, 一些氧化物纳米微粒暴露在空气中会吸附气体, 并与气体进行反应等。另外, 由于纳米微粒表面原子的畸变也引起表面电子自旋构像和电子能谱的变化。所以纳米材料具有新的光学及电学性能。例如一些氧化物、氮化物和碳化物的纳米微粒对红外线有良好的吸收和发射作用, 对紫外线有良好的屏蔽作用。

当其它条件一定时, 由公式(2-3) 可知, 排斥力位能 E_r 与粒子半径 D 的平方成正比; 由公式(2-4) 可知, 吸引力位能 E_a 与粒子的半径 D 成正比。当粒子半径减小, 排斥力位能 E_r 减小的幅度要比吸引力位能 E_a 减小的幅度大得多, 所以微粒间总位能 E 表现为吸引力位能, 微粒间相互作用表现为吸引力, 容易聚集成团, 难以稳定保存, 这是纳米材料制备过程中必须解决的问题之一。

2.2.2.2 熔点

纳米材料熔点下降, 其下降值 ΔT_e 可用公式(2-5) 计算:

$$\Delta T_e = \frac{E}{R \ln X_e} - S \quad (2-5)$$

式中 E ——过剩的表面位能；

R ——气体常数；

X_e ——最大熔融温度；

S ——熔融熵。

对过剩表面位能 E 可用公式 (2-6) 计算：

$$E = 3V_m E_0 R \quad (2-6)$$

式中 V_m ——摩尔体积；

E_0 ——粒子的表面位能。

公式(2-6) 仅适用于直径在 $10\sim20\text{nm}$ 的粒子。

由于纳米材料由几个原子或分子组成，原子和分子之间的结合力减弱，这时其改变三态所需的热能相应减少，因此纳米材料的熔点降低。银的熔点为 900°C ，而纳米银粉的熔点仅为 100°C 。最明显的是金，它的熔点在 1000°C 以上，但金的纳米微粒只在常温下就会熔化。一般纳米材料的熔点为原来块状材料的 $30\%\sim50\%$ 。除了熔点降低之外，纳米材料的开始烧结温度和晶化温度也有不同程度的降低。

2.2.3 光学特性

光按其波长大致可分为以下几个区域。

γ 、 α 射线	$<100\text{nm}$
UV 线	$100\sim340\text{nm}$
可见光	$340\sim760\text{nm}$
红外线	$760\text{nm}\sim20\mu\text{m}$
微波 (雷达波)	$>20\mu\text{m}$

粒径小于 300nm 的纳米材料具有可见光反射和散射能力，它们在可见光范围内是透明的，但对紫外光具有很强的吸引和散射能力（当然吸收能力还与纳米材料的结构有关）。与纳米材料的表面催化氧化特性相结合，以纳米 SiO_2 、 TiO_2 、 ZnO 填充的涂料具有消毒杀菌和自清洁功能。除了熔点降低之外，纳米材料的开始烧结温度和晶化温度也有不同程度的降低。纳米材料显示出独特的电磁性能，它们对不同波长的雷达波和红外线具有很强的吸收作用，在军事隐身涂层中具有良好的应用前景。不同粒径的纳米填料对光的反射和散射效应是不同的，可产生随入射光角度不同而变色的效应。将胶体金应用于高级轿车罩面漆，可产生极华贵透明红灯彩效果。

2.2.4 量子尺寸效应

当量子尺寸下降到一定值时，费米能级附近的电子能级由准连续变为离散能级现象。宏观物体包含无限个原子，能级间距趋于零，即大粒子或宏观物体的能级间距几乎为零。而纳米粒子包含的原子数有限，能级间距发生分裂。块状金属的电子能谱为准连续带，而当能级间距大于热能、磁能、静磁能、静电能、光子能量或超导的凝聚态能时，必须考虑量子效应，这就导致纳米微粒磁、光、声、热、电以及超导电性与宏观特性的显著不同，这称为量子尺寸效应。

2.2.5 量子隧道效应

量子隧道效应是从量子力学观点出发，解释粒子能够穿越比总能量高的一种微观现象。近年来发现，微粒子的磁化强度和量子相干器的磁通量等一些宏观量也具有隧道效应，即宏观量子隧道效应。研究纳米微粒的这种特性，对发展微电子学器件将有重要的理论和实践意义。

2.2.6 其它特殊性质

- (1) 强度高 纳米铁晶体 (6nm) 的强度比多晶铁提高 12 倍，硬度提高 $2\sim3$ 个数量级。

(2) 韧性大 美国 Argonne 实验室制成的纳米 CaF_2 陶瓷晶体在室温下可弯曲 100%。室温下纳米 TiO_2 陶瓷晶体表现出很高的韧性，压缩至原长度的 1/4 仍不破碎。

(3) 扩散率高 纳米晶体的自扩散速率为传统晶体的 $10^{16} \sim 10^{19}$ 倍，是晶界扩散的 100 倍。高的扩散速率使纳米材料的固态反应可在室温或低温下进行。

(4) 电导率低 纳米固体中的量子隧道效应使电子输运表现出反常现象。例如纳米硅氢合金中氢的含量大于 5 % (原子百分数) 时，电导率下降 2 个数量级，并出现通道电阻效应。纳米材料的电导率随颗粒尺寸的减小而下降。

(5) 高磁化率和高矫顽力、低饱和磁矩和低磁耗 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一半。

(6) 热容高 一般纳米金属材料的热容是普通金属的 2 倍。

(7) 耐腐蚀性好 如纳米 $\text{Al}_{1.92}\text{Cr}_{0.08}\text{O}_2$ 薄膜既耐强酸又耐强碱。

(8) 热膨胀可调 可用于具有不同热膨胀系数材料的连接。

2.3 纳米材料的制备方法

纳米材料按结构和空间形状可以分为四类：

- ① 具有原子簇和原子束结构的零维纳米材料，如粒径 $0.1 \sim 100\text{nm}$ 粉体纳米材料；
- ② 有纤维结构的一维线性纳米材料；
- ③ 具有二维结构的层状纳米材料；
- ④ 晶体尺寸至少有一个方向在几个纳米范围的三维纳米材料。

对纳米材料制备方法的探索是纳米材料研究的热点之一。这是因为即使同一成分的材料由于制备方法的不同，其物理性质也会有很大的差别。此外，不同的制备方法也可获得不同的纳米晶体金属结构。譬如使用气体冷凝法和机械合金法可获得三维等轴微晶；采用气相沉积或电沉积只可得到二维的层状纳米结构；利用化学气相沉积则可得到线状纳米结构。

2.3.1 纳米材料制备方法简介

2.3.1.1 按学科类型分类

目前世界上制备纳米材料的方法很多，按学科类型分有物理法和化学法两种。物理法主要指粉碎法，其基本思路是将材料由大化小，即将块状物质粉碎而获得超微粉。化学法又叫构筑法，由下极限的原子、离子、分子通过成核和长大两个阶段来加以制备。

(1) 物理方法 物理方法一般是将原料加热蒸发使之成为原子或分子，再控制原子和分子的凝聚，生成纳米超微粒子。根据加热方式和蒸发原理的不同又可分为惰性气体蒸发法和氢电弧等离子体法等。

① 惰性气体法 在低压的惰性气体中，加热金属使其蒸发后形成纳米微粒。纳米微粒的粒径分布受真空室内惰性气体的种类、气体分压及蒸发速度的影响。通过改变这些因素，可以控制微粒的粒径大小及其分布。如果按加热方式区分又有电阻加热法、高频感应加热法、等离子体喷雾法、电子束加热法和激光加热法等。

② 激光加热蒸发法 以激光为热源，使气相反应物内部很快地吸收和传递能量，在瞬间完成气相反应的成核、长大和终止。采用 CO_2 激光器加热可制得 BN 、 SiO_2 、 MgO 、 Fe_2O_3 、 LaTiO_3 等纳米材料。

③ 氢电弧等离子体法 使用混入一定比例氢气的等离子体，加热熔融金属。电离的氢气溶入熔融金属，然后释放出来，在气体中形成了金属的超微粒子。此法的特征是混入等离子体中的氢气浓度增加，使超微粒子的生成量增加。

④ 高压气体雾化法 要采用高压气体雾化器，在 $-40\sim-20^{\circ}\text{C}$ 将氮气和氩气以 3 倍于音速的速度射入熔融材料的液流内，熔体被粉碎成极细颗粒的射流，然后骤冷得到超细微粒。此法可生产粒度分布窄的纳米材料。

⑤ 机械合金法 此法是一种很可能成为批量生产纳米颗粒材料的方法。将合金粉末在保护气氛中，在一个能产生高能压缩冲击力的设备（如高频摇动的高能球磨机）中进行研磨，它在三个互相垂直方向上运动，但只在一个方向上有最大的运动幅度。金属组分在很细的尺寸上达到均匀混合。此法可将金属粉末、金属间化合物粉末或难混溶粉末研磨成纳米颗粒。在大多数情况下，只需研磨几个小时或十几个小时就足以形成要求的纳米颗粒。钛合金和钛金属间化合物采用机械合金化法可制得 10nm 左右的颗粒。通过高能球磨已制备出纯元素（C、Si、Ge）、金属间化合物（NiTi、Al₂Fe、Ni₃Al、Ti₃Al 等）、过饱和固溶体（Ti-Mg、Fe-Al、Cu-Ag 等）、三组元合金系（Fe/SiC、Al/SiC、Cu/Fe₃O₄）等各种类型的纳米材料。

(2) 化学制备法 制备纳米粒子和纳米材料的方法主要是化学合成法。化学制备法一般是通过物质之间的化学反应来实现的。在化学反应，物质之间的原子按一定比例重新组排，从而得到所需化学组成的材料。化学法包括沉淀法和水解法等。

① 沉淀法 在溶液状态下，将各成分原子混合，然后加入适当的沉淀剂来制备前驱体，再将此沉淀物进行煅烧，分解成为纳米级氧化物粉体。沉淀物的粒径取决于沉淀时核形成与核成长的相对速率。

② 水解法 以无机盐和金属醇盐与水反应得到氢氧化物和水化物的沉淀，再加热分解的方法。

另外，喷雾分解法、喷雾焙烧法、水热氧化法等也都是制备纳米微粒的常用方法。

2.3.1.2 按物质状态分类

纳米材料制备方法按物质状态分有气相法、液相法和固相法三种。

(1) 气相法 直接利用气体或通过各种手段将物质变为气体，使之在气态下发生物理或化学反应，冷却后得到纳米微粒。此法包括气体凝聚法、真空蒸发法、高压气体雾化法、等离子体法、激光加热蒸发法、溅射法、物理气相沉积法和化学气相沉积法等。其中气相化学合成法是传统的方法。

1941 年德国迪高沙公司开发出气相 SiCl₄ 氧焰水解法制造白炭黑的新技术，在此基础上经过一些工艺改进生产出纳米级金属氧化物 TiO₂、ZrO₂ 和 Al₂O₃ 等。利用气相法获得白炭黑是目前国际上唯一能够大规模工业生产的纳米材料。与沉淀法、炭化法和溶胶-凝胶法相比，气相化学合成法有如下的优点。

- ① 原料易得，具有挥发性，易水解，产品不需再粉碎，过程连续，自动化程度高。
- ② 物质浓度小，生成粒子的凝聚少，颗粒的粒径在 7~20nm 之间。
- ③ 改变反应条件可控制颗粒的平均粒径，最大比表面积可达 400m²/g 以上。
- ④ 产物的表面整洁，纯度可高达 98.8% 以上。
- ⑤ 因表面具有氢键网络，作为补强填料使用性能优越。

(2) 液相法 液相法是采用微观层次上性能受到控制的源物质，取代传统工艺中那些未受几何化学控制或仅有几何控制的生原料，即采用化学途径对材料性能进行“裁减”。液相法包括水热法、沉淀法、喷雾热解法、溶胶-凝胶法、溶液蒸发法、微乳液法等，其中水热法、溶胶-凝胶法、沉淀法较为常用。

① 水热法 水热法是在密闭容器中，以水或其它液体为介质在高温（100~374°C）、高压（P≤15MPa）下合成，再经分离和热处理得到纳米材料的方法。根据水热法反应条件的不同，此法又可分为水热氧法、水热晶法，水热分解、水热沉淀和水热合成等。具体方法为：250mL 高压釜，配有精密温度和压力测控仪。选用合适的反应前驱体如 TiO₂ 粉体和