

本书编写人员

第1章 朱 屯

第2章 杜雪岩 王福明

第3章 王习东

第4章 连 芳 王福明

第5章 张 强 张学农 康继超

第6章 刘 超 许志宏 杨章远

李文超教授对部分章节进行了审阅

纳米材料与应用技术丛书

国外纳米材料技术进展与应用

朱 屯 王福明 王习东等编著

化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

·北 京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

国外纳米材料技术进展与应用 / 朱屯, 王福明, 王习东等编著. —北京: 化学工业出版社, 2002.6

(纳米材料与应用技术丛书)

ISBN 7-5025-3547-0

I. 国… II. ①朱…②王…③王… III. 纳米材料-研究-概况-世界 IV. TB383-11

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 027919 号

纳米材料与应用技术丛书
国外纳米材料技术进展与应用
朱 屯 王福明 王习东等编著
责任编辑: 宋向雁 丁尚林
邢 涛
责任校对: 李 丽 崔世芳
封面设计: 蒋艳君

化 学 工 业 出 版 社 出版发行
材料科学与工程出版中心
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)
发行电话: (010) 64982530
<http://www.cip.com.cn>

新华书店北京发行所经销
北京市昌平振南印刷厂印刷
三河市宇新装订厂装订
开本 850×1168 毫米 1/32 印张 8 $\frac{1}{4}$ 字数 228 千字
2002 年 6 月第 1 版 2002 年 6 月北京第 1 次印刷
ISBN 7-5025-3547-0/TQ·1467
定 价: 25.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

出版者的话

纳米科技是 20 世纪 80 年代末、90 年代初才逐步发展起来的新兴学科领域。它的迅猛发展将在 21 世纪促使几乎所有的工业领域产生一场革命性的变化。我国政府和广大科技工作者对于纳米科技的重要性已经有较高的认识,我国的纳米科技研究,特别是在纳米材料方面已经取得了重要的进展,并引起了国际上的关注。

在国家政策向高新技术倾斜和提倡知识创新的大气候下,为满足广大读者对新知识新技术的迫切需要,我社邀请国内有关专家编写了一套《纳米材料与应用技术丛书》。该丛书各分册如下:

纳米塑料	纳米建材
纳米陶瓷	纳米粉体合成技术与应用
纳米纤维	纳米金属
纳米复合材料	纳米催化技术
纳米制备技术	纳米碳管
聚合物-无机纳米复合材料	纳米材料化学
国外纳米材料技术进展与应用	

出版这套丛书的目的是为了有效地推动纳米材料和技术研究领域的发展步伐,从而促进我国经济发展。从前瞻性、战略性和基础性来考虑,目前应更加重视纳米材料应用技术与产业化前景的研究。因此,该丛书的特点是以技术性为主,兼具科普性和实用性,同时体现前瞻性。

相信本丛书的出版对于广大从事新材料开发和纳米材料研究的科技人员会有所帮助。

化学工业出版社

2001 年 12 月

前 言

20 世纪 60 年代诺贝尔物理奖获得者 Richard P. Feynman 在美国物理年会上作了极富预见性的报告：若从原子和分子水平上控制物质，将会出现新的作用力和新的效应。此后，日本率先开展了纳米物理和纳米化学的研究。K.Kimoto 利用 TEM 观察结晶行为，从而提出了“超微粒子结构”的新概念，即颗粒尺寸少于 100nm 的结构，具有小尺寸、表面与界面和量子尺寸三大效应。零维，称纳米粉；二维，称纳米线；三维，称纳米晶（包括缺陷的尺寸亦少于 100nm）。

20 世纪 70 年代 C.Hayash 研究了纳米粉体的性质、生产方法以及在物理、化学、生物领域中的应用，从而诞生了“纳米技术”，即在 $10^{-9} \sim 10^{-7}\text{m}$ 尺度上安排原子或分子。

进入 20 世纪 80 年代，纳米技术发展迅速。1981 年先后出现了扫描隧道显微镜和原子力显微镜，从而有可能从原子和分子水平上操纵物质，推动了纳米技术的迅速发展。美国斯坦福大学科技工作者可以搬运原子团，实现了原子自组装，探索合成新物质。纳米材料进入研究高峰，大量文献报道了纳米粉体的制备、表征，其特色在于探索纳米粉体合成的新方法。

我国在 20 世纪 80 年代中期开始纳米科技的研究，取得了一批具有国际水平的研究成果，诸如：纳米微晶的制备、纳米碳管和纳米线的研究，纳米陶瓷材料改性以及原子操纵技术的开发，从而建立了原子级的检测新方法等等。仅国家自然科学基金会就资助了 500 余项纳米课题，至今已取得了可喜的成绩。90 年代我国真空物理实验室实现了原子的自组装等标志性的成果，引起国际上的关注。

1990 年在美国举办了第一届国际纳米科学技术会议，这标志

着纳米科学技术趋于成熟。1991 年发现了碳纳米管，质量比钢小 6 倍，而强度却比钢大 10 倍。1997 年美国成功地移动了单个原子，该技术可望用于量子计算机。1998 年德国已建立了 6 个纳米研究中心：纳米结构、纳米应用开发、纳米技术、纳米化学、纳米加工和纳米分析中心等。

随着纳米科学技术的发展，纳米市场也日益扩大。纳米粉体首先用于先进陶瓷（纳米复合材料）、化学催化剂（13nm 的 Ni 比 30nm 的 Ni 超细粉使氢的催化反应速率提高了 15 倍）、电子工业中磁记录材料（IBM 研制的纳米巨磁阻磁头使磁盘的记录速度提高了 17 倍）、生物医学（分离细胞、制备特殊药物、定向医疗）等等，带动了纳米科技的发展。1999 年 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 等氧化物的纳米粉市场已达 500 亿美元。

纳米科技将推动各领域的技术创新。2000 年初，美国宣布实施国家纳米技术计划（NNI），包括 7 大类：材料与制造，纳米电子学和计算机技术，医疗与卫生，航空与航天，环保与能源，生物技术和农业，国家安全。其中的重点是材料、电子学和医学 3 个方面。本书在上述几个相关方面介绍了国内外发展动态和应用实例，是化学工业出版社出版的纳米材料与应用技术丛书之一。

中国金属学会冶金物化学会理事长

北京科技大学教授

李文超

2002 年 3 月

目 录

第1章 国外纳米材料最新科研进展	1
1.1 引言	1
1.1.1 WTEC 的调研	1
1.1.2 美国科学基金会的资助项目	3
1.1.3 发展概况	5
1.2 <u>纳米碳管</u>	6
1.2.1 <u>制备方法</u>	7
1.2.2 <u>碳管的纯化</u>	8
1.2.3 <u>碳管结构</u>	8
1.2.4 物理性质	10
1.2.5 化学性质	12
1.2.6 碳管器件	14
1.3 有机-无机纳米复合材料	15
1.3.1 有机-无机纳米复合材料分类	16
1.3.2 复合膜的制备	16
1.3.3 溶胶-凝胶制备法	17
1.3.4 杂化物制备过程	18
1.3.5 插层复合材料	18
1.3.6 复合材料中的无机成分	19
1.3.7 导电高分子中的无机杂化材料	20
1.4 纳米生物材料工程	22
1.5 直接用原子、分子进行组装	25
1.5.1 原子组装	25
1.5.2 分子组装	27
1.6 纳米器件	28
1.6.1 微电子技术发展前景	28
1.6.2 单电子器件	29
1.6.3 <u>探测单光子的器件</u>	31

1.6.4 纳米磁性器件	32
1.6.5 量子点激光器	35
1.7 纳米机器	35
1.7.1 纳米机器的理论研究	35
1.7.2 纳米机器的实验报道	36
1.8 纳米分子	39
1.8.1 繁枝体分子	39
1.8.2 纳米金属分子笼	41
1.8.3 纳米孔洞化合物	41
参考文献	41
第2章 纳米材料在电子信息领域中的技术进展与应用	45
2.1 纳米电子学	45
2.1.1 纳米结构的加工技术	48
2.1.2 单电子晶体管	57
2.1.3 单电子存储器	65
2.1.4 纳米芯片	69
2.1.5 纳米电脑	72
2.2 纳米光材料	80
2.2.1 纳米材料的光学性能	80
2.2.2 光子晶体和光子存储	82
2.2.3 量子点激光器	91
2.2.4 光电脑	95
2.3 纳米磁性材料	96
2.3.1 纳米材料的磁特性	96
2.3.2 纳米磁性材料的应用	97
参考文献	104
第3章 纳米材料在航空航天领域中的技术进展与应用	106
3.1 纳米复合结构材料在航空航天领域的技术进展	106
3.1.1 纳米金属材料	108
3.1.2 纳米增韧补强陶瓷	110
3.1.3 聚合物基纳米复合材料	112
3.1.4 纳米增强纤维	113
3.2 纳米复合涂层在航空航天材料中的应用	113

3.2.1	纳米涂层的制备、分类及特点	114
3.2.2	防护涂层	115
3.2.3	纳米微波涂层	118
3.2.4	纳米光学涂层	120
3.2.5	其他纳米功能涂层	124
3.3	纳米功能材料在航空航天领域的应用前景及展望	125
3.3.1	纳米传感材料	125
3.3.2	新型陶瓷与新型玻璃	127
3.3.3	微波透波与吸波材料	127
3.4	纳米材料在军事及航空航天其他领域的技术进展	128
3.4.1	纳米机器人	128
3.4.2	太空升降机	128
3.4.3	纳米技术在武器装备中的技术进展	129
	参考文献	130
第4章	纳米材料在环保和能源领域的技术进展与应用	132
4.1	纳米材料在环保领域中的应用	132
4.1.1	纳米粒子光催化原理	133
4.1.2	纳米材料在空气净化中的应用	136
4.1.3	纳米材料在污水处理中的应用与发展前景	139
4.1.4	自清洁表面	146
4.2	纳米技术在能源领域中的技术进展与应用	148
4.2.1	纳米能源材料	148
4.2.2	绿色化学能源	152
	参考文献	160
第5章	纳米材料在生物医药领域的技术进展及应用	162
5.1	常用的生物材料及其特点	162
5.1.1	生物材料的类型及特点	162
5.1.2	纳米生物材料	163
5.2	普通纳米给药系统	164
5.2.1	NP 用于抗肿瘤药物的载体	165
5.2.2	NP 用于抗感染药物的载体	167
5.2.3	NP 用于多肽蛋白类药物的载体	168
5.2.4	NP 用于眼科药物的载体	169

5.3 特殊的纳米给药系统	171
5.3.1 纳米脂质体	171
5.3.2 固体类脂纳米粒	172
5.3.3 磁性纳米载体	173
5.3.4 长循环纳米载体	175
5.3.5 温度敏感性纳米载体	176
5.3.6 pH 敏感性纳米载体	177
5.3.7 免疫纳米载体	178
5.3.8 光敏感性纳米载体	179
5.4 基因输送的纳米载体	179
5.5 纳米材料在生物学中的应用	181
5.5.1 生物大分子的物质装配及应用	181
5.5.2 反义核酸技术的应用	182
5.6 纳米材料在医学领域的应用	184
5.6.1 医用纳米材料的应用	184
5.6.2 纳米机器人	185
5.6.3 在疾病诊断方面的应用	186
5.7 纳米材料在生物医药领域的应用实例	186
5.7.1 环孢素 A 纳米乳剂的应用	186
5.7.2 磁性纳米材料在临床磁共振成像中的应用	193
5.7.3 磁性纳米材料制备的免疫磁性微球在生物医学方面的应用	198
参考文献	209
第 6 章 <u>Internet 上的纳米应用资源</u>	213
6.1 纳米政府行动	214
6.1.1 美国国家纳米行动计划	214
6.1.2 日本纳米计划	216
6.1.3 德国纳米计划	216
6.1.4 英国纳米行动计划	217
6.1.5 世界纳米结构科学和技术调查报告	218
6.2 纳米超细粉末的应用产品	218
6.2.1 纳米超细粉末生产与综合利用	219
6.2.2 各种添加剂与催化剂	226
6.2.3 抛光产品	229

6.2.4 环保与健康	230
6.3 碳纳米管	231
6.4 纳米存储设备	235
6.5 纳米生物与医药	239
6.6 搜索纳米与纳米专题数据库	243
6.6.1 通用搜索引擎	243
6.6.2 纳米专题网站	247
6.7 纳米未来	256
6.8 在 Internet 上寻找其他帮助	259
6.8.1 查找专利	259
6.8.2 邮件列表和讨论区	259
参考文献	261

第 1 章 国外纳米材料最新科研进展

1.1 引言

当某物质尺度减少至引起其物理现象突变的临界尺寸之下时，该物质产生出许多新性质。纳米材料科学和技术正是研究这个尺度下的各种科学现象和产生的技术问题的。科学家预言纳米技术将在 21 世纪发挥巨大的作用。1990 年日本政府通产省宣布了资助两项十年计划，一是原子技术计划，另一是量子装置计划，共近 2 亿美元，从而在世界上开创了大规模的纳米技术研究的先河。与此同时，日本科学促进会也资助了许多项目。日本的公司和研究所主要集中在研究纳米材料的加工和制造，包括先进的医疗诊断仪器和微电子应用等方面。

1.1.1 WTEC 的调研

纳米科学和技术是广阔的多学科领域，由于 1990 年以来该领域研究工作的爆炸性发展，美国的世界技术评估中心（World Technology Evaluation Center, WTEC）组织了一个以兰瑟莱综合技术学院（Rensselaer Polytechnic Institute）的 Siegel 教授和加州大学 Santa Barbara 分校的 Evelyn L. Hu 教授为首的 8 人小组，从 1996~1998 年进行了一次对纳米颗粒、纳米结构材料和纳米装置（更为广泛地说，是纳米科技）世界范围研究情况的调查研究。这项研究由美国国家基金会牵头提供资助，支持和参与的多是美国国防科研单位，如美国空军的科研办公室（Air Force of Scientific Research）、陆军、海军、导弹部队的相应单位，美国国家航空航天局（NASA）、美国国防高级研究计划局（Defense Advanced Research Projects Agency）和美国国家健康研究院（National Institute of Health），还有美国商业部所属的国家标准和技术研究

院 (National Institute of Standards and Technology) 以及美国国家能源部等 23 个单位。

提供资助的方面要求 WTEC 对其他国家在以下方面的研究和技术水平提出报告：纳米颗粒；纳米管；纳米层；纳米结构的合成、加工以及相关技术。特别注重用纳米颗粒加工和制造新材料、新装置以及其应用的情况。另外还要就教育、基础设施等情况进行调研，评价大学、工业研究所、技术发展部门和他们间的互动关系。世界技术评价中心的调研组还寻求建立以广泛互联网为基础的国际情报资料中心，建立国外著名单位和美国单位的联系。

因此，调研组制定了的调研目的有以下几方面^[1]。

① 评估直接以应用为目的的研究开发和以科学好奇心驱动的研究的各自的作用。

② 日本及其他国家纳米颗粒、纳米结构技术经济潜力以及在国际市场上的作用。

③ 评价对于工业制造的潜在作用。

④ 比较美国和外国的主要不同。

⑤ 认识加速科技突破方面的主要条件。

⑥ 评估科技网络的作用。

⑦ 报告工业和政府计划资助的强度。

⑧ 对研究和教育基础设施以及国际合作进行评估。

他们在调研中试图弄清楚的几个问题是。

① 当能控制纳米水平的结构时，我们能得到什么科学成果（新的性质和现象、仪器、理论、模拟方法）和利益（应用）。

② 在合成纳米结构材料和制作纳米装置时，什么是需要控制的关键参数。

③ 大概什么时候这些新技术可以变为成果。

④ 什么是推动纳米结构科学技术发展的最为根本性的科研、发展、教育方面的概念和方向。

⑤ 什么是最可能取得成果的、适合国际合作的纳米科技领域。

在两年多的时间内，他们访问过美国 42 所大学以及欧洲的英

国、法国、德国、比利时、荷兰、瑞士、瑞典及亚洲日本和中国台湾等国家和地区的许多大学及研究机构，还和德国、瑞典、俄罗斯的同行举行了三次专题讨论会。从 1998 年起发表了《纳米粉体研究和发展的现状和趋向》（R&D Status and Trends in Nanoparticles），《美国的纳米结构和纳米装置》（Nanostructured Materials, Nanodevices in the United States）以及一本在俄国圣彼得堡的学术报告文集。另外，还建立了一个网站 [<http://itri.loyola.edu/nano/views/top.htm>]，随时报道相关的活动和研究动态以及各方面的反应。

他们提交的最终报告的主要技术内容有：导言及方法论；纳米颗粒/纳米层——纳米结构的合成与制造；分散和涂层；高比表面积材料；功能纳米结构和纳米装置；固化材料和部件；生物途径和应用。

1.1.2 美国科学基金会的资助项目

美国科学基金会是 20 世纪 90 年代后期美国纳米研究的主要资助单位，他们通过各学部向纳米科技研究提供资助，同时也有交叉学科的活动。包括以下几方面^[2]

① 先进材料加工计划，涉及纳米结构材料的产生、性质和表征。

② 超细材料工程，具有特定性质纳米颗粒的加工合成，尤其是高速生产方法。

③ 建立国家纳米制造用户网络（NNUN），联系 5 所从事构造纳米结构的大学的研究人员和设备。最初，着重于电子工业的小型化。

④ 开发纳米科学和技术的仪器（NANO-95 项目），旨在开发在原子尺度下测量分子、团簇、纳米颗粒和纳米结构的新型设备。

⑤ 次微米气溶胶团聚（加州大学洛杉矶分校）。

⑥ 用于磁性材料的纳米复合材料（纽约州大学布法罗分校）。

⑦ 电场在纳米颗粒火焰反应器中的作用（辛辛那提大学）。

美国科学基金会资助的基础研究项目可以概括为以下几个

方面。

① 产生和加工具有期望性质的纳米结构的先进技术，包括化学和生物自组装技术以及人造结构材料。

② 纳米结构的稳定性、动态性质和无序行为。

③ 在原子和分子尺度下表征纳米材料的方法，基于新概念和新原理、灵敏度不断提高的、具有特别分辨能力的新仪器、新传感器。

④ 量子控制和原子操作，包括激光和原子陷阱（atomic trapping）技术，光学波导器。

⑤ 生物结构如何翻译密码和利用信息的理论和计算机研究。

⑥ 计算机体系的结构和纳米尺度机器人系统新知识。

⑦ 新的健康保健技术。

⑧ 将细胞生理学和材料科学应用于功能纳米材料。

主要实施的项目有：利用激光膨胀过程产生纳米粒子（明尼苏达大学）；电火花蚀刻制备纳米晶体（加州大学圣巴巴拉分校）；利用微乳胶液控制纳米颗粒的产生（麻省理工学院）；产生纳米尺度强化复合材料的燃烧过程（华盛顿大学）；激光消融法（laser ablation）高速生产微细粒子（得克萨斯大学）；粒子-粒子及粒子-基体的相互作用（普度大学）。

美国科学基金会工程学科最初感兴趣的领域有以下几方面^[3]

① 减少微电子和光学组件的体积以及产生具有高强机械及摩擦性能的材料方面，主要包括：通过气溶胶、胶体、等离子、燃烧、生物分子、大分子化学产生和装配具有可控组成、尺度和表面性质的纳米前驱物的方法。

② 纳米结构设计，包括合成具有活性及特别性能的纳米层状物和涂层，产生并将团簇和纳米颗粒组装为功能纳米结构的方法；生物协助的组装技术；固体表面和催化剂颗粒的纳米结构；具有精密尺寸和鲜明特征的单分子膜以及采用仿生原理生成的多层次结构的陶瓷膜；用于产生特别成核图谱和具有新的孔状结构的陶瓷模板的高分子材料；用表面活性剂和聚合物自组装具有纳米结构的分离

介质；用块状共聚物、高支链及树枝状聚合物组装成高序结构材料；在控制条件下用等离子方法进行粒子和其他表面的改性。

③ 介观结构生长动力学和组装过程的物理、数学、化学及生物模型模拟技术。介观尺度下，现有关于分子水平（小于 1nm）的物理、化学理论以及用于宏观尺度（大于 100nm）的热力学都不再适用，不能用于模拟 1~100nm 范围内的传递现象，从而说明这个范围内各种长度和时间尺度的传递机理，因此需要发展新的方法。

④ 多层次过程的模拟及纳米结构性质的预测。

⑤ 基于新概念和新原理、具有特别分辨能力的新仪器、新传感器；次微米尺度物质的热物理性质的测量方法；具有纳米分辨能力及微秒响应速度的传感器；可在室温下操作的红外探测器；应用薄膜技术的化学和生物传感器；在线测量技术。

⑥ 加工技术的基本原理：传递（纳米流体，热过程）、混合、分离、生物分离；分析代谢作用途径、形貌、化学、热、生物稳定性的纳米传感器；纳米尺度下外加电场及磁场的作用；纳米制造过程、纳米机械学。

1.1.3 发展概况

纳米技术包括如纳米颗粒的合成、加工，以及具有纳米结构的材料的制造等。这个领域中的研究和发展的重点包括产生具有特定性质的纳米颗粒，研究将它们加工为有特别工程技术性质和功能的纳米结构的凝聚态材料，引进新的设计概念、装置和制造方法；利用纳米材料的高比表面积和量子尺寸效应，以及许多宏观材料所不具有的特别性质，开创新的材料学原理，制造新型装置和仪器；合成和加工纳米颗粒和纳米结构材料所需要的新气溶胶和胶体方法，热化学、等离子或燃烧的途径及其新装置。这是一个多学科的交汇。这个领域的研究也会促进对纳米尺度所具有的新现象和新过程的认识，进一步发展新的模型和实验工具，产生新的设计原理和制造方法。

工业界也认识到纳米技术以块状、复合或涂层材料的形式，在光电工程、磁记录、陶瓷和特殊金属工程，生物工程和微制造技术

(如微电子机械系统)方面有巨大的发展前景。美国的世界技术评估中心的调研组注意到,纳米结构材料或纳米加工装置从医药、生物工程、涂料、电子到特别性质的光学和磁性装置、结构和涂层方面的研究已经在欧洲、日本、中国和其他国家启动。他们认为从总体上讲,在合成和组装研究方面美国稍占先,欧洲,日本次之;在生物方法和应用领域美国、欧洲占先,日本稍后;纳米分散和涂层方面美国与欧洲相近,日本随后;高比表面材料方面美国明显领先,欧洲、日本次之;纳米装置领域日本占先,欧洲、美国随后;固体材料方面也是日本领先,美国、欧洲次之^[1]。

据统计,全世界发表的有关纳米科技的文章数量,从1980年至今呈指数增长,尤其是1990年后,每两年增长一倍,其中以美国最多,约占28%,日本次之,占15%,德国、中国、法国各占7%~9%,英国、俄罗斯各占4%。

由于纳米材料科技涉及的学科领域极多,近年的发展又快,很难在一篇文章中全面介绍。下面重点就纳米碳管、有机-无机纳米复合材料、纳米生物材料工程、直接用原子分子进行组装、纳米器件、纳米机器、纳米大分子几个方面,对近年的研究概况作稍微细致的评介,供读者参考。

1.2 纳米碳管

1991年Iijima^[4]首次正式报道合成纳米碳管以来,有关工作取得了长足进展,已成为纳米科技中最受瞩目的部分之一。纳米碳管可以看作是分子尺度的纤维,结构与富勒烯有关。物理学家特别重视它的电性质,而化学家则把它视为“纳米试管”,材料学家对它的韧性、强度和弹性感兴趣,从事开发应用的研究人员则对于它展示的应用前景充满希望。

纳米碳管外径在1~50nm,长度一般从几到几百 μm ,管壁分为单层和多层。单层碳管是1993年才合成的。多层管如同由许多单层管套叠在一起组成,近来已经有人成功地进行了拆分^[5]。合成的碳管往往端部有封口,封口结构是半个富勒烯小球,接近于正