

《高新技术科普丛书》编委会

主任

路甬祥 中国科学院院长，中国科学院院士，
中国工程院院士

委员

汪家鼎 清华大学教授，中国科学院院士
闵恩泽 中国石油化工集团公司石油化工科学研究院
教授，中国科学院院士，中国工程院院士
袁 权 中国科学院大连化学物理研究所研究员，
中国科学院院士
朱清时 中国科学技术大学教授，中国科学院院士
孙优贤 浙江大学教授，中国工程院院士
张立德 中国科学院固体物理研究所研究员
徐静安 上海化工研究院（教授级）高级工程师
冯孝庭 西南化工研究设计院（教授级）高级工程师

国家科普知识重点图书

高新技术科普丛书

纳 米 材 料

张立德 编著

化学工业出版社

· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

纳米材料/张立德编著. —北京: 化学工业出版社,
2000. 11

(高新技术科普丛书)

ISBN 7-5025-3013-4

I. 纳… II. 张… III. 纳米材料-普及读物 IV.
TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 75195 号

高新技术科普丛书

纳 米 材 料

张立德 编著

责任编辑: 陈志良

责任校对: 李 丽 李 林

封面设计: 田彦文

化学工业出版社出版发行

(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

北京云浩印刷厂印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 4 $\frac{3}{4}$ 字数 122 千字

2000 年 11 月第 1 版 2002 年 6 月北京第 5 次印刷

ISBN 7-5025-3013-4/TQ · 1315

定 价: 10.00 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

序

数万年来，人类一直在了解、开发、利用我们周围的自然界，同时不断地认识着自身，科学技术也从一开始就随着人类的生存需求而产生和发展着。人类发展史充分验证了邓小平“科学技术是第一生产力”的论断。科学技术的发展，促进了人类文明和社会的发展。

21 世纪是信息时代，21 世纪是生命科技的世纪，21 世纪是新材料和先进制造技术迅速发展和广泛应用的时代，21 世纪是高效、洁净和安全利用新能源的时代，21 世纪是人类向空间、海洋、地球内部不断拓展的世纪，21 世纪是自然科学发生重大变革、取得突破性进展的时代。科学技术的发展、新技术的不断涌现，必将引起新的产业革命，对我国这样的发展中国家来说，既是挑战，也是机遇，而能否抓住发展机遇，关键在于提高全民族的科学文化水平，造就一支具有科学精神、懂得科学方法、具有知识创新和技术创新能力的高素质劳动者队伍。所以，发展教育和普及科学知识、弘扬科学精神、提倡科学方法是我们应对世纪挑战的首要策略。为此，1999 年 8 月，江总书记在视察中国科学院大连化学物理研究所时进一步强调了科普工作的重要性：“在加强科技进步和创新的同时，我们应该大力加强全社会的科学普及工作，努力提高全民族的科学文化素质。这项工作做好了，就可以为科技进步和创新提供广泛的群众基础。”

为了普及和推广高新技术，化学工业出版社组织几位两院院士和专家编写了《高新技术科普丛书》。本套丛书的特点是：介绍当今科学产业中的一些高新技术原理、特点、重要地位、应用及产业化的现状与发展前景；突出“新”，介绍的新技术、新理论和新方法不仅经实践证明是成熟、可靠的，而且是有应用前景的实用技术；力求深入浅出，图文并茂，知识性、科学性与通俗性、可读性及趣味性的统一，并充分体现科学思想和科学精神对开拓创新的重要作用。

《高新技术科普丛书》涉及与我国经济和社会可持续发展密切相关的高新技术，第一批9个分册包括绿色化学与化工、基因工程技术、纳米技术、高效环境友好的发电方式——燃料电池、最新分离技术（如超临界流体萃取、吸附分离技术、膜技术）、化学激光、生物农药等。本套丛书以后还将陆续组织出版多种高新技术分册。相信该套科普丛书对宣传普及科技知识、科学方法和科学精神，正确地理解、掌握科学，提高全民族的素质将会起到积极的作用。

洛角祥

2000年9月

前 言

21 世纪的前 20 年，是社会发展、经济振兴高速发展的关键时期，一场以节省资源和能源、合理利用资源和能源、优化人类生存环境的新工业革命已经到来。正像 20 世纪 70 年代微米技术在世纪之交的信息革命中起着关键作用一样，纳米技术将成为这场新工业革命的主导作用之一。所谓纳米科技就是人们在纳米尺度的空间内，认识自然、进行知识技术和产品创新的新科技。1990 年 7 月，在美国召开了第一次国际纳米科技会议，至今已召开了 6 次大型国际会议。纳米科技包括纳米材料学、纳米电子学、纳米机械加工学、纳米生物学、纳米化学、纳米力学、纳米物理学和纳米测量学等若干领域。纳米科技向各个领域的渗透，速度之快，影响面之广出乎人们的意料之外。在纳米科学的基础上产生了纳米技术，所谓纳米技术是指纳米材料和物质的获得技术、组合技术以及纳米材料在各个领域的应用技术。就纳米材料领域而言，它包括准零维纳米颗粒材料和纳米粉体材料，它们的粒径小于 100nm，是超微粉体材料（小于 $1\mu\text{m}$ ）最富有活力的组成部分，纳米管、纳米棒、纳米丝、纳米电缆等被称之为准一维纳米材料；纳米颗粒膜、纳米薄膜和纳米多层膜，属于准二维纳米材料的范畴；由纳米颗粒和纳米纤维构成的三维体材料，通常称之为块体材料，这种材料纳米的结构单元是无规则分布的。近年来，纳米材料领域出现了一个新的趋势，这就是研究纳米结构的热潮。所谓纳米结构就是将纳米结构单元（纳米晶、纳米颗粒、纳米管、纳米棒和纳米单层膜等）按照一定的规律规则地排列成二维和三维的结构，人们有更多的自由度去设计和合成纳米结构，有人称纳米结构将给纳米材料合成和应用带来新的机遇，甚至是一场革命。我们编辑这本书主要以纳米材料领域为重点，比较系统地介绍纳米材料的基本概念、研究成果和应用前景，主要包括

纳米材料的基本结构单元、性能并按研究对象的分类，简单介绍纳米金属材料、纳米磁性材料、纳米陶瓷材料、纳米复合材料、敏感和医用材料、介孔固体和有序介孔固体。由于篇幅的限制，有关纳米结构的最新进展未作重点介绍。为了满足读者的需要，本书还简单地介绍了纳米材料的应用。

由于作者知识有限，加之纳米材料领域发展速度很快，许多新的知识和成果在本书中反映得不够全面，请读者原谅。

感谢卢柯、都有为、梁勇、王世兴、张晔等同志为本书的编著提供了宝贵的资料。

张立德

2000年9月

目 录

第 1 章 导论	1
1.1 纳米科技的基本概念和内涵	2
1.2 纳米材料和技术领域研究的对象和发展的历史	5
1.3 纳米材料与其他学科的交叉、渗透	10
1.4 纳米结构研究的进展和趋势	12
第 2 章 纳米结构单元	16
2.1 团簇	16
2.2 纳米微粒	17
2.3 人造原子	18
2.4 纳米管、纳米棒、纳米丝和同轴纳米电缆	20
2.4.1 碳纳米管	20
2.4.2 纳米棒、纳米丝和纳米线	26
2.4.3 同轴纳米电缆	35
第 3 章 纳米材料的性能	39
3.1 纳米材料的基本物理效应	39
3.1.1 小尺寸效应	39
3.1.2 表面效应	40
3.1.3 量子尺寸效应	40
3.1.4 宏观量子隧道效应	41
3.2 奇特的物性	42
3.3 扩散及烧结性能	45
3.4 力学性能	46
3.5 超塑性	47
3.6 光电性能及纳米半导体	48
第 4 章 纳米金属材料	51
4.1 纳米金属材料的制备	51
4.1.1 纳米晶体材料的几种主要制备合成技术	51

4.1.2 块状致密纳米晶体材料合成研究	52
4.2 金属纳米晶体的微观结构	54
4.2.1 晶界结构	54
4.2.2 晶粒结构	55
4.2.3 结构稳定性	55
4.3 金属纳米晶体材料的性能	57
4.4 金属纳米晶体材料的新进展	59
第5章 纳米磁性材料	60
5.1 纳米微晶软磁材料	60
5.2 纳米微晶永磁材料	61
5.3 纳米磁记录材料	61
5.4 磁性液体	62
5.5 纳米磁性颗粒膜材料	62
5.6 巨磁电阻材料	63
第6章 纳米陶瓷材料	64
6.1 纳米陶瓷的制备方法	65
6.2 纳米陶瓷的应用领域	65
6.2.1 纳米硅基陶瓷的制备	66
6.2.2 陶瓷的纳米复合改性剂	67
6.2.3 纳米硅基陶瓷粉的应用	69
6.2.4 纳米硅基陶瓷粉及其应用发展前景	70
第7章 有机-无机纳米复合物	71
7.1 有机-无机纳米复合材料的制备方法	71
7.1.1 溶胶-凝胶 (Sol-Gel) 法	72
7.1.2 聚合物网眼限域复合法	73
7.1.3 LB 及 MD 膜技术	74
7.2 有机-无机纳米复合体系的分类	75
7.2.1 无机纳米微粒的表面有机物修饰	75
7.2.2 有机无机互为填充	78
7.2.3 超晶格有机-无机纳米复合物	79
7.3 有机-无机纳米复合材料的表征	83
7.4 有机-无机纳米复合材料的研究展望	84
第8章 纳米传感材料和纳米医用材料	86

8.1	纳米传感材料	86
8.1.1	气敏传感材料	87
8.1.2	红外线传感材料	87
8.2	纳米医用材料	89
8.3	发展趋势与技术前沿	90
8.3.1	细胞分离	91
8.3.2	细胞内部染色	92
8.3.3	表面包敷的磁性纳米粒子在药物上的应用	93
第9章	介孔固体和介孔复合体	95
9.1	介孔固体	96
9.2	介孔固体的特征	96
9.3	介孔固体的制备	97
9.4	介孔固体的应用	98
9.5	介孔复合体	99
9.5.1	有序介孔复合体	99
9.5.2	无序介孔复合体	100
9.5.3	银/二氧化硅介孔复合体	101
第10章	介孔分子筛 MCM-41——一种新型有序介孔固体	103
10.1	MCM-41 介孔分子筛的发现	103
10.2	MCM-41 的基本含义、结构和组成	104
10.2.1	基本含义	104
10.2.2	MCM-41 的结构	104
10.2.3	MCM-41 骨架的化学组成	105
10.2.4	MCM-41 的合成方法	105
10.2.5	MCM-41 的形成机理	107
10.3	MCM-41 的结构表征	109
10.3.1	小角 X 射线衍射技术	109
10.3.2	高分辨电子显微镜	110
10.3.3	低温 N ₂ 吸附-脱附曲线	110
10.3.4	魔角旋转 ²⁹ Si 固体核磁共振谱	111
10.3.5	MCM-41 结构参数之间的几何关系	111
10.4	介孔分子筛 MCM-41 的一些优异性质及其用途	112
10.5	MCM-41 介孔组装体的研究现状	113

第 11 章 纳米材料的应用	114
11.1 纳米材料在高科技中的地位	114
11.2 陶瓷增韧	117
11.3 磁性材料	118
11.4 纳米微粒的活性及其在催化方面的应用	126
11.5 光学应用	131
11.6 在其他方面的应用	134
11.7 纳米材料在我国的应用	136
参考文献	139

第 1 章 导 论

人类对客观世界的认识是不断发展的。从认识直接用肉眼能看到的事物开始，然后不断深入，逐渐发展为二个层次：一是宏观领域；二是微观领域。这里的宏观领域，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；这里的微观领域是以分子原子为最大起点，直至在时间和空间坐标中，下限是无限的领域。然而，在宏观领域和微观领域之间，存在着一块近年来才引起人们极大兴趣和开拓的“处女地”。在这个不同于宏观和微观的所谓介观领域，由于三维尺寸都很细小，出现了许多奇异的崭新的物理性能。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。以相干量子输运现象为主的介观物理应运而生，成为当今凝聚态物理学的热点。从广义上来说，凡是出现量子相干现象的体系统称为介观体系，包括团簇、纳米体系和亚微米体系。但是，目前通常把亚微米级（ $0.1\sim 1\mu\text{m}$ ）体系有关现象的研究，特别是电输运现象的研究称为介观领域。这样，纳米体系和团簇就从这种“狭义”的介观范围独立出来。我们就有了纳米体系。早在 1959 年，著名的理论物理学家、诺贝尔奖金获得者理查德·费曼曾预言：“毫无疑问，当我们得以对细微尺度的事物加以操纵的话，将大大扩充我们可能获得物性的范围”。在这里，通常界定为 $1\sim 100\text{nm}$ 的范围的纳米体系是细微尺度的事物的主角。IBM 公司的首席科学家 Armstrong 在 1991 年曾经预言：“我相信纳米科技将在信息时代的下一阶段占中心地位，并发挥革命的作用，正如 70 年代初以来微米科技已经起的作用那样”。这些预言十分精辟地指出了纳米体系的地位和作用，有预见性地概括了从现在到下个世纪的材料科技发展的一个新的动向。这也就是纳米材料体系的吸引人之处，随着对纳米材料体系和各种超结构体系研究的开展和深

入，他们的预言正在逐渐成为现实。

1.1 纳米科技的基本概念和内涵

纳米科学技术(Nano-ST)是20世纪80年代末期刚刚诞生并正在崛起的新科技,它的基本涵义是在纳米尺寸($10^{-10} \sim 10^{-7}\text{m}$)范围内认识和改造自然,通过直接操作和安排原子、分子创新新物质。

早在1959年,美国著名的物理学家,诺贝尔奖获得者 Feyrman 就设想:“如果有朝一日人们能把百科全书存储在一个针尖时并能移动原子,那么这将给科学带来什么!”这正是对纳米科技的预言,也就是人们常说的小尺寸大世界。

纳米科技是研究由尺寸在0.1~100nm之间的物质组成的体系的运动规律和相互作用以及可能的实际应用中的技术问题的科学技术。

在纳米体系中,电子波函数的相关长度与体系的特征尺寸相当,这时电子不能被看成处在外场中运动的经典粒子,电子的波动性在输运过程中得到充分的展现:纳米体系在维度上的限制,也使得固体中的电子态,元激发和各种相互作用过程表现出与三维体系十分不同的性质,如量子化效应,非定域量子相干,量子涨落与混沌,多体关联效应和非线性效应等等。对这些新奇的物理特性的研究,使得人们必须重新认识和定义现有的物理理论和规律,这必将导致新概念的引入和新规律的建立,如纳米尺度上的能带、费米能级及逸出功将意味着什么?另外,在纳米化学中,对表面的化学过程,如原子簇化合物的研究对吸附质/载体系统的电子性质和对基底表面结构的影响;在纳米生物学中,除了对细胞、膜、蛋白和DNA的微观研究外,还要解决人工分子剪裁以及进行分子基因和物种再构;在纳米电子学中,电阻的概念已不是欧姆定律;在纳米力学中,机械性质如弹性模量、弹性系数、摩擦和粗糙概念亦有质的变化。作为纳米科技中的一个重要领域的纳米加工学,也将以崭新的方式进行原子的操纵和纳米尺度的加工以及进行纳米器件的加工和组装,并进一步研究器件的特性及运行机理。

纳米科技的前景是诱人的，其发展速度也令人吃惊。有关这方面的论文急剧增长。

1990年7月，在美国巴尔的摩召开了国际首届纳米科学技术会议。在会上，各国科学家们对纳米科技（主要包括：纳米电子学、纳米机械学、纳米生物学和纳米材料学）的前沿领域和发展趋势进行了讨论和展望，并决定出版三种杂志：“纳米结构材料”、“纳米生物学”和“纳米技术”。到目前为止，有关纳米科技的国际会议已开过4次，有关纳米材料的国际学术会议也开了4次。1996年已在中国召开第四届纳米科技学术会议，有关纳米材料的会议，每两年召开一次，首届纳米材料会议在墨西哥召开，1994年在德国斯图加特召开了第二届国际纳米学术会议，第三届国际会是在美国夏威夷召开的，1998年，在瑞典斯德哥尔摩召开了第四届纳米材料会议，2000年，将在日本仙台举行第五届国际纳米材料会议。纳米科技是21世纪科技产业革命的重要内容之一，是可以与产业革命相比拟的，它是高度交叉的综合性学科，包括物理、化学、生物学、材料科学和电子学。它不仅包含以观测、分析和研究为主线的基础学科，同时还有以纳米工程与加工学为主线的技术科学，所以纳米科学与技术也是一个融科学前沿和高技术于一体的完整体系。

纳米科技主要包括：① 纳米体系物理学；② 纳米化学；③ 纳米材料学；④ 纳米生物学；⑤ 纳米电子学；⑥ 纳米加工学；⑦ 纳米力学。

这7个分支是相对独立的。隧道显微镜在纳米科技中占有重要的地位，它贯穿到7个分支领域中，以扫描隧道显微镜为分析和加工手段所做工作有一半以上。应当指出的是：由于电子学在人类的发展和生活中起了决定性的作用，因此在纳米科技的时代，纳米电子学也将继续对人类社会的发展起更大的作用。因此在纳米科技的各个分支学科的研究中，应当重视纳米电子学的研究；特别是利用扫描隧道电子显微镜（STM）的相关技术进行超高密度信息存储的研究。

纳米科学所研究的领域是人类过去从未涉及的非宏观、非微观

的中间领域，从而开辟人类认识世界的新层次，也使人们改造自然的能力直接还原到分子、原子，这标志着人类的科学技术进入了一个新时代——纳米科技时代。以纳米新科技为中心的新科技革命必将成为 21 世纪的主导。

Nano 新科技诞生才几年，就在几个重要的方面有了重要的进展。

(1) 美国商用机器公司 (IBM) 两名科学家利用 STM 直接操作原子，成功地在 Ni (镍) 基板上，按自己的意志安排原子组合成“IBM”字样，日本科学家已成功地将硅原子堆成一个“金字塔”，首次实现了原子三维空间立体搬迁。1991 年 IBM 的科学家还制造了超快的氩原子开关。专家们预计，这一突破性的纳米新科技研究工作将可能使美国国会图书馆的全部藏书存储在一个直径仅为 0.3m 的硅片上。据英国“科学与共同政策”杂志报道，科学家们最近制造出一种尺寸只有 4nm 的复杂分子，具有“开”和“关”的特性，可由激光计算机提供可能的技术保证。

(2) 近年来刚刚发展起来的纳米材料出现许多传统材料不具备的奇异特性，已引起科学家的极大兴趣。德国萨尔大学格莱德和美国阿贡国家实验室席格先后研究成功纳米陶瓷氟化钙和二氧化钛，在室温下显示良好的韧性，在 180°C 经受弯曲并不产生裂纹，这一突破性进展，使那些为陶瓷增韧奋斗将近一个世纪的材料科学家们看到希望。英国著名材料科学家卡恩在“Nature”杂志上撰文说：纳米陶瓷是解决陶瓷脆性的战略途径。纳米材料在光吸收、催化、敏感特性和磁性方面都表现出明显不同于同类传统材料的特性，在高新技术应用上显示出广阔的应用前景。

(3) 作为纳米科学技术的另一个重要分支——纳米生物学在 20 世纪 90 年代初露头角，面向 21 世纪，它的发展前途方兴未艾。纳米生物学在纳米尺度上认识生物大分子的精细结构及与功能的联系，并在此基础上按自己的意愿进行裁剪和嫁接，制造具有特性功能的生物大分子，这使生命科学的研究上了一个新的台阶，势必在解决人类发展的一系列重大问题上起到十分重要的作用。纳米科技

使基因工程变得更加可控，人们可根据自己的需要，制造多种多样的生物“产品”，农、林、牧、副、渔业也可能因此发生深刻变革，人类的食品结构也将随之发生变化，用纳米生物工程、化学工程合成的“食品”将极大丰富食品的数量和种类，纳米科技的出现很可能为解决人类由于人口迅速增长所面临刻不容缓的问题提供新途径。

(4) 纳米微机械和机器人是十分引人注目的研究方向，纳米生物机器和纳米生物部件零件的研制，用原子和分子直接组装成纳米机器不但其速度、效率比现有机器大大提高，而且应用范畴之广，功能特殊无污染是现有机器人无法比拟的。纳米生物“部件”与纳米无机化合物及晶体结构“部件”相组合，用纳米微电子学控制形成纳米机器人，尺寸比人体红细胞小，这种纳米机器人的问世将使未来高技术出现新的飞跃，人类的医疗也因之发生深刻的革命，许多疑难病症将得到解决。医生可能应用纳米机器人直接打通脑血栓，清出心脏动脉脂肪沉积物，也可以通过把多种功能纳米微型机器注入血管内，进行人体全身检查和治疗。药物也可以制成纳米尺寸，直接注射到病变部位，大大提高医疗效果，减少副作用。目前，纳米科学技术正处于重大突破的前期，它取得的成绩已经使人们为之震动，并引起关心未来发展的科学家们的思考。

美国 IBM 公司首席科学家 Armstrong 说：“正像 70 年代微电子技术产生了信息革命一样，纳米科学技术将成为下一世纪信息时代的核心”，著名科学家钱学森也预言：“纳米和纳米以下的结构是下一阶段科技发展的一个重点，会是一次技术革命，从而将是 21 世纪又一次产业革命”。纳米新科技将成为 21 世纪科学的前沿和主导科学。目前正处于基础研究阶段，是物理、化学、生物、材料、电子等多种学科交叉汇合点。

1.2 纳米材料和技术领域研究的对象和发展的历史

纳米材料和技术是纳米科技领域富有活力研究内涵十分丰富的科学分支。“纳米”是一个尺度的度量，最早把这个术语用到技术上是 1974 年底在日本出现，但是以“纳米”来命名的材料是在 20 世

纪 80 年代。它作为一种材料的定义把纳米颗粒限制到 $1\sim 100\text{nm}$ 范围。实际上,对这一范围的材料的研究历史更早些。在纳米材料发展初期,纳米材料是指纳米颗粒和由它们构成的纳米薄膜和固体。现在,广义地,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。如果按维数,纳米材料的基本单元可以分为三类:① 零维,指在空间三维尺度均在纳米尺度,如纳米尺度颗粒、原子团簇等;② 一维,指在空间有两维处于纳米尺度,如纳米丝、纳米棒、纳米管等;③ 二维,指在三维空间中有一维在纳米尺度,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,对零维、一维和二维的基本单元分别又有量子点、量子线和量子阱之称。纳米材料也存在于自然界中,但是为数不多。大多是人工制造的。

早在一千多年以前,我们的祖先就有了制造和使用纳米材料的历史。如我国古代利用燃烧蜡烛的烟雾制成炭黑作为墨的原料以及用于作色的染料,就是最早的纳米材料。

约 1861 年,随着胶体化学的建立,科学家们开始了对于直径为 $1\sim 100\text{nm}$ 的粒子系统的研究。但是当时的化学家们只是从化学角度把它们作为宏观体系的一个中间环节来研究。直到 20 世纪 60 年代,科学家们才开始有意识地把纳米粒子作为研究对象来探索纳米体系的奥秘。

1962 年,久保及其合作者针对金属超微粒子的研究,提出了著名的久保理论,也就是超微颗粒的量子限制理论或量子限域理论,从而推动了实验物理学家向纳米尺度的微粒进行探索。

1963 年, R. Vyeda 及其合作者用气体冷凝法,通过在高纯的惰性气体中的蒸发和冷凝过程获得清洁表面的超微颗粒,并对单个的金属超微颗粒的形貌和晶体结构进行了透射电子显微镜研究。

1970 年江琦与朱兆祥考虑到量子相干区域的尺度,首先提出了半导体超晶格的概念。这是按照一定的规则将一定厚度的纳米薄层人工堆积起来的结构。随后利用卓以和发展的分子束外延技术,张立纲和江琦等制备了能隙高低不同的半导体多层膜,在实验中实现