

纳米技术与纳米材料

张志□摇崔作林摇著

国防工业出版社

· 北京 ·

摇摇摇摇图书在版编目 (CIP)数据

摇纳米技术与纳米材料 张志明, 崔作林著 北京 : 国防工业出版社 (重印)

摇陈月苑编 北京 :

摇 I ①纳... II ①张... ②崔... III ①纳米材料 IV ①材料

摇中国版本图书馆 CIP 数据核字 ()第 号

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 号)

(邮政编码)

腾飞胶印厂印刷

新华书店经售

*

开本 印张 插页 千字

年 月第 版 年 月北京第 次印刷

印数 册 定价 元

(本书如有印装错误, 我社负责调换)

本书的出版得到
华夏英才出版基金的资助

序摇摇一

纳米科学与技术是 21 世纪的高新技术。纳米技术与纳米材料是纳米科学的重要组成部分。《纳米技术与纳米材料》一书的著者张志□和崔作林教授多年来从事纳米材料的研究工作,并获多项科研成果。其中“高熔点纳米金属催化剂制备方法”获 1997 年国家发明二等奖。本书是作者及其所在研究单位多年从事这方面工作的积累和查阅大量国内外有关文献资料的总结。

本书内容包括纳米科学与技术的基本概念、纳米材料的结构和优异性能,针对纳米材料的表面效应、纳米材料的缺陷、小尺寸效应、量子效应进行了分析讨论,同时对于纳米相块体材料、纳米非晶态材料和纳米晶态材料的特性作了阐述;本书还讲解了纳米材料的制备方法,包括物理法、丰富多样的化学法和球磨方法等;本书的另一个重点是讨论纳米材料的应用以及纳米科技的新进展,联系实际说明纳米材料在科学技术和国民经济以及国防科技等方面都具有广阔的应用前景;最后又讨论了纳米科技应用的新结合点。

本书内容丰富,素材新颖,层次分明。可作为从事纳米科学的高年级大学生、研究生和科技工作者的参考书。

我深信,本书的出版将推动我国纳米材料和技术的发展。

中国科学院物理研究所 梁敬魁
中国科学院院士

1997 年 猿月 源日

序 摇摇二

在人类进入二十一世纪之际,科学技术发展的潮流对社会的发展、生存环境改善及人体健康的保障都将作出更大的贡献。新的世纪内,信息科学技术和生命科学技术是当前科学技术发展的主流,它们的发展将使这些科学技术逐步走向更好、更快、更强和更加对环境友好的境地。

一种非常普遍的观点认为,信息和生命科学技术能够进一步发展的共同基础是纳米科学技术。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实现创造新的材料、器件和充分利用它们的特殊的性能,并且探索在纳米尺度内物质运动的新现象和新规律。纳米是一种几何尺寸的量度单位,它的长度为一米的十亿分之一(即十的负九次方),略等于一万个原子排列起来的长度。它正好处于以原子、分子为代表的微观世界和以人类活动空间为代表的宏观世界的中间地带,也是物理学、化学、材料科学、生命科学以及信息科学发展的新领地。纳米材料中包含了若干个原子、分子,使得人们可以在原子层面上进行材料和器件的设计和制备。通俗地说,纳米材料一方面可以被当作一种“超分子”,充分地展现出量子效应,而另一方面它也可以被当作一种非常小的“宏观物质”,以致于表现出前所未有的特性。纳米技术和纳米材料集中体现了小尺寸、复杂构型、高集成度和强相互作用以及高比表面积等现代科学技术发展的特点,其中最应该指出的是纳米技术和纳米材料是将量子力学效应工程化或技术化的最好场合之一。众所周知,微米尺度的加工技术和结构或材料是当代微电子工业的支柱。纳米技术(包括制备和加工等)和纳米材料正是微加工技术和微电子学等科学技术发展的必经之路。

科学界和工程技术界以及产业界的有识之士都充分地认识到纳米技术和纳米材料不但将成为明天高新技术产业的源头,而今天也在应用上呈现出令人惊叹的结果。西方发达国家政府和大的企业纷纷启动了发展纳米技术和纳米材料的研究计划。我国在科学技术部、国家自然科学基金委员会、教育部和中国科学院等有关部门的支持下,先后在攀登计划、~~愿~~863计划、国家重大基础研究项目、基金委重大项目、科学院创新工程中立项,对纳米技术和纳米材料中的重大科学技术问题开展了广泛、深入的研究,取得了显著成效,提高了我国纳米技术和纳米材料研究的国际地位。

值此之际,青岛化工学院的张志□和崔作林教授所著《纳米技术与纳米材料》一书的出版,是对纳米技术和纳米材料工作发展的必要回顾。本书对于有志于进入本领域工作的科学技术人员,是一本很好的入门书。书中简要地回顾了纳米技术和纳米材料的发展史,还对纳米材料的制备、表征和结构特点以及它们的应用都进行了阐述,对初学者大有裨益。本书还包括了大量的有关纳米技术和纳米材料的文献,也集中反映了我国的一些纳米科技成果,并对国内外纳米科技的新发展进行了跟踪。这些内容对于从事纳米科技研究的科学技术人员也有所帮助。本书的最大特点是将纳米科技的研究和实际应用相结合,它集中总结了青岛化工学院的研究人员十年来在纳米粉体制备、纳米催化剂研究和实际应用的成果,相信对于从事纳米科技研究的科学技术人员也有所启迪,产业界的朋友也会对本书产生兴趣。

国家重点基础研究项目
“纳米材料和纳米结构”首席科学家

解思深

前摇摇言

纳米技术和纳米材料的科学价值和应用前景已逐渐被人们所认识,纳米科学与技术被认为是 21 世纪的三大科技之一。为适应未来世纪纳米科技和纳米材料发展的需要,很有必要对于前面的工作做一个总结。

人们利用纳米科技在纳米尺寸范围内认识和改造自然,通过直接操纵和安排原子、分子而创造新物质。纳米技术的出现标志着人类改造自然的能力已延伸到原子、分子水平,标志着人类科学技术已进入一个新的时代——纳米科技时代。纳米的概念已渗入到力学(纳观断裂力学)、药物学、生物学、物理学、化学、电子学、机械学、材料科学等等领域。本书名为《纳米技术与纳米材料》,因为纳米材料是纳米科技的重要组成部分。

作者在吉林大学打下了材料科学与原子分子物理学的学科基础,曾先后承担和完成国家教委优秀年轻教师基金、国家自然科学基金、山东省科委、山东省自然科学基金和青岛市科委资助的项目,并多次获奖。作者的课题组于 1989 年开始纳米材料的制备和催化性能的研究,1990 年在青岛市计委的组织下承担国家“八五”重点科技攻关项目“纳米材料的制备及在石油化工中的应用”,经过多年的努力,研制成功多电极氢电弧等离子法纳米粉体制备设备及工艺,制备出三十多种纳米金属、纳米合金、纳米氧化物等粉体,制备的纳米粉体结晶性好、粒径均匀、平均为 10 nm 且分布窄,还具有表面清洁、无硬团聚、分散性好、杂质含量低等特点。纳米催化剂的制备和应用研究也取得重要进展,作者采用纳米粉体及物理加载法制备多种纳米催化剂,圆满完成项目,并通过专家鉴定,评价为“纳米材料的氢电弧法制备设备与工艺达到国际先进

水平 , 纳米材料的催化应用处国际前列水平 ” ; 目前拥有年产吨级纳米粉体 (金属及氧化物) 和年产吨级纳米钯催化剂的技术 , 已向国内大专院校 , 科研单位批量提供纳米粉体和催化剂 , 并向两家企业转让项目 ; 已获批有关纳米催化剂的国家专利十项。 “ 纳米材料的结构与催化功能研究 ” 与 “ 有机分子薄膜离解方法 ” 获省科技进步二等奖 , “ 高熔点纳米金属催化剂的制备方法 ” 1995 年获国家技术发明二等奖。

目前 , 作者主要从事纳米材料的物理法、化学法、球磨法的制备及纳米材料的结构性能和应用研究。作者所在的实验室是山东省纳米材料工程技术重点实验室 , 也是山东省纳米材料工程技术研究中心。在纳米材料的应用中 , 主要推出的纳米科技产品有下列几种 : 纳米金属粉体、纳米金属催化剂、纳米无机抗菌剂、纳米碳基吸收剂 , 应用于石油化工工业、纺织与塑料等民用工业及国防工业。

纳米科技的发展要依靠科学实验和生产实践的推动 , 要靠科技界多学科的交叉 , 以及与企业界的通力合作才能办到。本书介绍纳米科技的基本概念 , 纳米科学技术的发展史 , 纳米材料的结构和优异特性 , 纳米材料的制备方法 , 纳米材料的应用和发展前景 , 以及纳米科技的最新进展。

作者希望本书能起到抛砖引玉的作用 , 目的在于推动纳米科技的发展。

本书包括了作者查阅的大量文献 , 重点阐述了国内外一些纳米材料专家们的部分工作 , 同时也包括了作者所在的课题组多年工作的总结。

因为此书的成稿时间比较短 , 作者的水平有限 , 错误在所难免 , 恳请广大读者给予批评指正。

张志焜 崔作林
1995 年 9 月 10 日

目 录

第 1 章 纳米科学与技术的基本概念.....	1
1.1 纳米科学与技术	1
1.2 纳米科学技术的发展史	2
1.3 纳米材料是纳米科技的重要组成部分	3
1.4 纳米材料的定义	4
参考文献	5
第 2 章 纳米材料的结构和优异性能	6
2.1 纳米材料的结构	6
2.2 纳米金属粒子的结晶形态和尺寸分布	7
2.2.1 富勒烯家族	8
2.2.2 纳米粒子尺寸分布的测定	9
2.3 纳米材料的结构相变	10
2.4 表面效应	11
2.5 纳米材料的结构缺陷	12
2.6 载射线衍射数据随晶粒尺寸、应变和 缺陷量的改变	13
2.6.1 应用 载射线衍射线形精炼方法和线形 分析方法研究纳米 缺陷和 的缺陷	14
2.7 小尺寸效应	15
2.7.1 特殊的力学性质	15
2.7.2 特殊的热学性质	16
2.7.3 特殊的光学性质	17
2.7.4 特殊的磁性	18
2.7.5 引人注目的化学性质	19
2.8 纳米相块体材料	20

团簇晶粒	苑
原子缺陷和位错	苑
微孔	苑
晶界	苑
稳定性	苑
纳米固体材料的力学性能	苑
摇 异 纳米非晶态材料和纳米晶材料	苑
摇 异 量子效应	愿
摇 参考文献	愿
第 章 纳米材料的制备	愿
摇 异 制备团簇和纳米粒子的物理法	愿
团簇成核的经典理论	愿
团簇或纳米粒子制备技术	愿
使用团簇和纳米粒子装配材料	愿
团簇的物理和化学性质	愿
摇 异 溅射、热蒸发方法与激光蒸发技术的比较	员
概述	员
实现过饱和的方法	员
粒子成核与生长	员
纳米粒子的形成和尺寸分布	员
纳米粒子制备工艺中对流的影响	员
纳米粒子的收集	员
摇 异 氢电弧等离子体法制备纳米粒子	员
摇 异 纳米粒子的化学合成	员
简述	员
纳米粒子的液相成核及长大	员
超细粒子的稳定性	员
纳米材料的制备	员
摇 异 溶胶—凝胶法	员
简介	员

第 3 章 溶胶—凝胶法	3
3.1 溶胶—凝胶法概述	3
3.2 溶胶—凝胶法制备氧化物的合成	5
3.3 溶胶—凝胶法制备凝胶形成的无粉工艺	10
3.4 溶胶—凝胶法制备工艺中的时效和脱水	15
3.5 溶胶—凝胶法制备凝胶的烧结成型	20
3.6 溶胶—凝胶法可以制备纳米结构材料的基材	25
3.7 溶胶—凝胶法溶胶—凝胶方法的展望	30
第 4 章 机械合金化	35
4.1 机械合金化概述	35
4.2 机械合金化技术发展概况	40
4.3 机械合金化工艺过程分析	45
4.4 机械合金化技术在新材料开发上的应用	50
4.5 球磨法在制备纳米晶材料中的应用	55
参考文献	60
第 5 章 纳米材料的应用	65
5.1 纳米材料在化工产品中的应用	65
5.2 纳米材料在环保健康方面的应用	70
5.3 纳米材料概述	75
5.4 纳米材料半导体光催化	80
5.5 纳米材料反应率、表面反应和量子效应	85
5.6 纳米材料在医药卫生领域的应用	90
5.7 纳米材料在电子工业产品中的应用	95
5.8 纳米材料在电子功能材料中的应用	100
5.9 纳米材料在微电子加工、生物分子器件和分子电子器件中的应用	105
5.10 纳米材料纳米催化	110
5.11 物理法制备纳米金属催化剂	115
5.12 纳米金属催化剂的结构设计及制备表征	120
5.13 纳米催化剂的制备	125
5.14 纳米金属催化剂的反应特性评估	130
5.15 超细非晶态合金催化	135

参考文献	源
第 缘章 纳米结构的测试技术和仪器	苑
缘 扫描隧道显微镜的基本原理	苑
缘 其他类似的检测仪器	愿
缘 原子力显微镜 (粤云)	愿
缘 激光检测原子力显微镜 (粤云)	怨
缘 低温 葬	怨
缘 真空 葬	园
缘 弹道电子发射显微镜 (月葬)	园
缘 纳米结构检测技术的应用研究	员
缘 实现原子操纵	员
缘 实验和样品的准备	猿
缘 应用实例	怨
参考文献	园
第 远章 纳米科技应用的新结合点	员
远 纳米催化剂制备新思路	员
远 真空喷镀法制备纳米催化剂	员
远 高分子稳定金属簇催化剂	圆
远 温控相转移催化剂	猿
远 纳米组装和纳米微球	源
远 纳米电子器件	远
远 分子开关	远
远 使用固态工作物质的磁冰箱	苑
远 纳米线生长的新机理	愿
远 纳米技术发展动向	园
远 光刻技术将发生革命	园
远 改进和扩大硅芯片的应用	员
远 纳米技术促进配套技术发展	圆
远 纳米科学与技术要在应用中求得发展	猿
参考文献	缘

第 1 章 纳米科学与技术的基本概念

1.1 纳米科学与技术

在广博的自然界、生物界中早已充满了纳米科学的内涵。高比表面易于产生对于阳光光合作用的高活性,已在生机勃勃的植物群体中存在了几亿年。在坚硬的齿的外表面排列着纳米尺寸的微晶,也早已在人类和动物的牙齿中存在。考古学家观察到了几千年前制备的古铜器和古瓷器表面至今完好无损,这些表面均是由纳米级的晶粒组成。

在自然界里,纳米科技及分子机器实际上早已存在。动、植物按最微基准来定义,就是这些“纳米机器”的组合体。这些纳米机器中最为人熟知的就是蛋白质、核糖核酸(即 RNA)以及辅助细胞再生修复和辅助制造蛋白质的酶。

纳米(nanometer)是一个长度单位,简称为 nm。

1 nm = 10^{-9} m。在原子物理中还常使用埃作单位(Å),1 Å = 10^{-10} m,所以 1 nm = 10 Å。氢原子的直径为 1 Å,所以 1 nm 等于 10 个氢原子一个挨一个排起来的长度。由此可知纳米是一个极小的尺寸,但它又代表人们认识上的一个新的层次,从微米进入到纳米。

纳米科技指的是什么呢?纳米科学技术是 20 世纪末诞生并正在蓬勃发展的一种高新科技。它的内容是在纳米尺寸范围内认识和改造自然,通过直接操纵和安排原子、分子而创造新物质。它的出现标志着人类改造自然的能力已延伸到原子、分子水平,标志着人类科学技术已进入一个新的时代——纳米科技时代。许多专

家预测,纳米科技必将成为 21 世纪的主导新技术之一。

纳米机器可能做出器官再生、环境复原等许多惊人之举。近几年来,人们在制造分子机器方面已取得许多突破性的进展。能攻击病菌的抗生素,就是一个杰出的例子。人类一旦制造出了新型纳米机器,就可以使它像脱氧核糖核酸 (DNA) 以及它的伴生酶那样,根据所储存的指令或控制输入来完成各种通常方法不能完成的任务。

纳米技术会将人类带入一个奇迹层出不穷的时代。科学家认为,如果能在原子尺寸基准上控制纳米机器的结构造型,那么纳米技术就将给我们带来数不尽的新产品、新工艺、新技术和潜在的利益。

首先,纳米技术能够改变材料制造业的现状,制造出纯度很高的材料。第二,纳米机器可以奇迹般地回收并提取微量元素,如果使用其他方法来回收,这些微量元素会散失到环境中去,纳米机器还能清除废水中的有毒化学物质。第三,纳米技术可以制造超级嗅觉器,用来检测毒品、炸药、工厂泄露物质等等。第四,纳米机器可以奇迹般地缩短产品从设计到批量生产所需的时间。纳米机器每秒能完成数十亿次操作,目前,需几天或几个月完成的事情,有可能在几分乃至几秒钟内完成。第五,使用纳米机器,可以使传统的装配工艺变成一次成型工艺。它可以做修理工作,其工作范围从消除发动机零件的腐蚀损坏与细小裂纹到医治患者的病变、修复损坏的器官、进行人体肢体再生、人体整容等。第六,纳米逻辑器件具有先进水平,亿倍于目前微处理器和随机存取存储器芯片的容量。纳米机器不仅可以控制单个电子,而且可以控制单个光子,实现通信瞬时化。

纳米科技的诞生是以扫描隧道电子显微镜和原子力显微镜的发明为先导的。1981 年美国贝尔实验室公司在瑞士的苏黎世实验室的教授 拜耳斯曼和 耶耶博士发明了扫描隧道电子显微镜 (Scanning Tunneling Microscope, 简称为 STM)。这是目前为止进行表面分析的最精密的仪器,可以直接观察到原子。它的横向分

分辨率达 10^{-10} 米,纵向分辨率达 10^{-10} 米。两位博士因发明 扫描隧道显微镜 而于 1986 年获得诺贝尔物理奖。

由于 扫描隧道显微镜 的发明,不仅可以直接观察原子、分子,而且能够利用 扫描隧道显微镜 直接操纵和安排原子和分子,这就实现了人们由来已久的两个幻想,一是直接看到原子,二是按人们的意愿去安排原子、分子,这在人类科学史上是一个巨大的进步。

下面简单介绍一下 扫描隧道显微镜 原理及应用中取得的成果。扫描隧道显微镜 是利用量子力学中的隧道效应对样品表面进行分析观察的。隧道效应是量子力学中的微观粒子所具有的特性,即在电子能量低于它要穿过的势垒高度时,由于电子具有波动性而具有穿过势垒的几率,量子力学称为隧道效应 (量子穿隧效应)。扫描隧道显微镜 就是利用此效应而工作的测量仪器,它通过针尖 (探针) 与样品表面保持恒定距离而移动 (扫描) 时,通过测量隧道效应电流而对表面形貌进行观察。

扫描隧道显微镜 的详细工作原理在此不深入探讨,只是将用 扫描隧道显微镜 观察原子、分子和直接操纵、安排原子的结果予以介绍。首先是美国加州的 扫描隧道显微镜 研究室,利用 扫描隧道显微镜,于低温下在 铜表面 的表面上将 100 个氦 (He) 原子排布成最小的 扫描隧道显微镜 商标,此后日本的研究室实现了在室温下进行单原子操纵,以原子空穴的形式写下了 “扫描隧道显微镜” 的字样。利用 扫描隧道显微镜 按照需要排布单个原子的能力显然可以构成高密度的数据储存器件,其密度比目前的磁盘要高十亿倍。这势必引起信息技术新一轮革命,当然目前尚存在写读速度问题。

1990 年 扫描隧道显微镜 的专家 扫描隧道显微镜 进一步利用 扫描隧道显微镜 能快速重复地在 铜表面 同一位置上 “拾” 起或 “放” 下一个氦原子的功能,原则上创造了一个单原子的双级开关装置。这可能导致原子级的计算机开关器件的诞生。

纳米科技中纳米加工具有更广泛的含义,例如纳米刻蚀术 (扫描隧道显微镜刻蚀) 也是在纳米尺度上制备产品的方法之一。目前微电子技术中最细的刻线为几分之一微米,即几百纳米,而利用 扫描隧道显微镜 中针尖与表面相互作用原理可以进行纳米级的刻蚀。现在

我国已能用 扫描电镜刻出 0.1 微米的细线。这种技术具有非常重要的实用价值。一是可制备高密度的存储器。日本 日立公司研制出超高密度记录技术,记录密度为目前磁盘的 100 倍,日立计划在 21 世纪初实现实用化、产业化。到那时,在一张邮票大小的衬底上可记下 100 万页报纸刊登的内容。二是可与分子束外延技术结合,制造出三维纳米量子器件,这将对微电子、激光技术、光电技术产生革命性影响。

纳米科技是一门多学科交叉的、基础研究和应用开发紧密联系的高新技术,如纳米生物学、纳米电子学、纳米化学、纳米材料学和纳米机械学等新学科。纳米不仅是一个空间尺度上的概念,而且是一种新的思维方式,即生产过程越来越细,以致于在纳米尺度上直接由原子、分子的排布制造具有特定功能的产品。

纳米科学与技术的另一个分支是纳米生物学,它是在纳米尺度上认识生物大分子的结构和功能的关系,并在此基础上按人的意志去合成、制造具有特定功能的生物大分子,使生命科学研究更上一层楼。这些都属于纳米科技的范畴。

纳米科技方面取得的初步成果,已引起各发达国家的极大重视,美国最早成立了纳米科技研究中心,开展了预研究。许多大学和研究室、公司参与研究,扫描电镜等纳米技术产品已初步实现产业化,并已将纳米加工列为国家关键技术。日本制定了庞大的国家计划开展纳米技术的研究,创办“原子工厂”,将利用原子、分子直接制造产品这个战略付诸行动。

我国政府对纳米科技予以了足够的重视。1995 年 5 月召开的纳米科技发展战略学术研讨会上,与会者统一了认识,认为纳米科技是正在兴起的跨世纪的战略性的科技领域,纳米科技处于重大突破时期,并且提出加强纳米科技研究项目与国家其他的重大计划之间的衔接与统筹安排,对有重大应用前景的实验室小试成果应纳入国家有关计划或由有关工程研究中心予以安排,以期迅速转化为实际生产力。会上制订了纳米科技发展战略对策,对发展我国纳米科技进行部署,其中将纳米材料的制备科学与性能研究

列入“八五”重点项目。

我国的纳米科技已取得重大进展。中科院化学所的白春礼研究员等研制出 纳米材料,并用其进行了石墨表面刻蚀,刻出线宽为 10 纳米的“中国”字符。中科院北京真空物理实验室研究了一种新的表面原子操纵方法,在室温下,成功地在单晶硅表面上提走硅原子,形成宽度为 10 纳米(约 100 个硅原子)的线条。同时他们还实现了原子可提、可植的有序移植原子技术。他们使用扫描隧道显微镜获得了硅原子字“毛泽东”。这些技术的突破是我国纳米科技的重大进展,在高密度信息储存、纳米电子器件、量子阱器件、新型材料的组成和物种再选等方面具有非常重要和广泛的应用。

1994 年 8 月在 纳米技术发明 100 周年之际,纳米国际会议在北京举行,出席会议的人不多,一共十几个人,其中包括 纳米的发明者之一 詹姆斯·阿莫斯博士。江泽民主席会见了与会专家。詹姆斯·阿莫斯回国后,给江泽民写了一封信,信中写道:

“我很高兴地记得您 8 月 10 日会见十几位参加 纳米国际会议科学家的情景,我对您讲的话很感兴趣,您所讲的话和所有‘道听途说’的消息显然不同。在炎热的夏天,每天运往上海的 10 万个西瓜就很说明问题。这表明‘使经济运转起来’并不难,而清理由此遗留下来的存在于各方面的问题却是十分困难的。发展经济是人类的责任,它所涉及的一切正是人类所面临的挑战。”

“我非常希望这次纳米科学和技术会议能在中华人民共和国留下印记。许多人认为纳米科技仅仅是遥远的未来基础科学的事情,而且没有什么实际意义。但我确信,纳米科技现在已经具有了与 100 年前微米科技所具有的希望和重要意义。”

“100 年前,微米成为新的精度标准,奠定了工业革命的基础。最早和最好学会使用微米技术的国家,都在工业发展中占据了巨大的优势,同样,未来的科技将属于那些明智地接受纳米作为新标准并首先学习和使用它的国家。”

“我们应记住,微米技术曾同样地被认为对使用牛耕地的农民是无关紧要的,的确,微米技术与牛和耕犁毫无关系,但它却改