

纳米科学与技术丛书

碳 纳 米 材 料

刘吉平 孙洪强 编著

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本书为《纳米科学与技术丛书》之一,纳米技术是21世纪的高科技前沿技术。本书紧跟当代纳米技术发展的最新成就和前沿,系统地阐述了碳纳米材料科学的理论 and 应用,全面地介绍了作者从事该领域的研究成果以及国内外碳纳米材料研究的最新进展。通过本书反映碳纳米材料领域的研究现状,希望为科研工作者提供新思路和应用信息,为企业家、投资商提供决策材料。本书共分6章,内容涉及碳纳米材料的三个重要研究领域——富勒烯、碳纳米管和纳米金刚石,重点介绍其制备、结构特征、性能表征和测试、分离纯化、计算方法和应用等。

本书可供大专院校有关材料专业的师生、纳米材料与技术的研发人员、工程师、企业家等参考阅读。

图书在版编目(CIP)数据

碳纳米材料/刘吉平,孙洪强编著.—北京:科学出版社,2004
(纳米科学与技术丛书)

ISBN 7-03-010612-1

. 碳... . 刘... 孙... . 碳—纳米材料 . TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 052916 号

责任编辑:卢秀娟 黄 海 / 责任校对:包志虹

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:曹 烨

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2004年3月第 一 版 开本:A5(890×1240)

2004年3月第一次印刷 印张:7 1/2

印数:1—3 000 字数:223 000

定价:23.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换 科印)

序

纳米科学技术是当今国际上最活跃的前沿领域之一,纳米技术通过操纵物质的原子、分子结构,实现对材料功能的控制。它使人类认识和改造物质世界的手段和能力延伸到原子和分子领域。纳米技术的最终目标是直接利用原子和分子及物质在纳米尺度表现出来的新颖的物理、化学和生物学特性制造出具有特定功能的产品。普遍认为,纳米技术是信息和生命科学技术能够进一步发展的共同基础,将对人类社会产生深远影响。这可能改变几乎所有产品的设计和制造方式,实现生产方式的飞跃,甚至改变人们的思维方式和生活方式。

纳米材料是指固体微粒小到纳米量级的超微粒子和晶体尺寸小到纳米量级,且具有小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应及宏观量子隧道效应等特点的固体和薄膜。碳纳米科学是纳米科学的基础研究领域之一,它主要研究富勒烯、碳纳米管、纳米金刚石的合成、分离、修饰、性质和应用的一门科学,这是碳材料研究的一个重大拓展和深入。纳米材料是纳米技术的基础,而碳纳米管又可称为纳米材料之王,在新兴的纳米技术的开发性研究中,举足轻重。它的出现,对于电子、机械、医药、化工、能源等工业领域,将产生深远的影响。

《碳纳米材料》一书是作者经过大量实验并系统地分析和整理编写而成,反映了作者对各国碳纳米科学研究动态及最新文献的及时跟踪,是作者及其研究生在该领域的研究成果标志性的现实总结,完整地反映了当前碳纳米科学的发展全貌。作者还系统地论述了碳纳米科学相关的基础理论知识、表征和测试技术、应

用领域和计算方法,在此基础上详细介绍了富勒烯和碳纳米管的结构、制备、性能表征和测试、计算和应用等各个领域的进展,还列出许多重要文献,供读者进一步研究。本书取材新颖,内容系统。

该书作者注重理论基础和工程应用相结合,详细介绍了各个材料在多个领域的应用和潜在应用,探讨了材料某些方面的发展趋势。

因此,该书的出版对于从事碳纳米材料研究的科学工作者以及实际的工程技术人员有着一定的参考价值。

师昌绪

前 言

纳米材料是纳米技术的基础,而碳纳米管又可称为纳米材料之王。碳纳米材料在纳米材料技术开发中举足轻重,它将影响到国民经济的各个领域。

本书涉及碳纳米材料的众多领域,如富勒烯、碳纳米管、碳纳米纤维、纳米金刚石等,论述了它们的结构、特性、制备、纯化、表征、应用。文中对于富勒烯的修饰、合成和碳纳米管的制备、表征和应用做了详细介绍,并特别介绍了碳纳米管在电子、复合材料、储氢领域的应用。

现在出版的纳米材料书中,以章节篇幅介绍碳纳米材料的为多,涉及的方面较窄且不太详细。本书包括了当前碳纳米材料研究的热点,具有一定的广度和深度,采用深入浅出的阐述,使其适用性大大增加,既可适用于专业研究者,也可适用于广大企业界。

本书是在广泛收集国际和国内最新文献的基础上,总结作者及广大研究者在碳纳米材料领域的研究成果,经过系统地分析整理编写而成。本书内容直接取材于国内外期刊上发表的学术论文和研究生学位论文。编写本书的目的在于向读者介绍碳纳米材料研究的最新进展,并力求全面反映各个主要领域的学术水平和动态,以达到交流研究经验、推动碳纳米科学发展的目的。

应当指出,我国在碳纳米材料的某些领域虽然已取得一些很出色的研究成果,但纳米科技领域的总体研究水平与美国、日本、欧洲相比,差距还是很大的。然而,依靠我国碳纳米科学工作者的艰苦努力,一定能够在本学科发展的前沿领域作出自己的贡献,以推动我国经济 and 改革开放的发展。

由于作者水平有限,涉足纳米碳科学甚为肤浅,谬误之处在所难免,敬请广大读者见谅并提出批评赐教。在此表示衷心的感谢。

作 者

目 录

序

前言

第 1 章	绪论.....	1
1.1	纳米科技	1
1.2	纳米材料	8
第 2 章	碳纳米材料的分类	17
2.1	碳纳米材料发展简史.....	17
2.2	碳纳米材料的分类.....	21
2.2.1	纳米金刚石	23
2.2.2	碳纳米洋葱	23
第 3 章	富勒烯	28
3.1	C_{60} 的发现	28
3.2	国内研究概况.....	29
3.3	富勒烯的合成.....	31
3.4	富勒烯的化学合成.....	40
3.5	富勒烯的分离纯化.....	43
3.6	富勒烯的结构特征.....	44
3.7	富勒烯计算的理论方法.....	49
3.7.1	从头算方法	49
3.7.2	相关能校正	52
3.7.3	密度泛函理论基本原理	53
3.8	富勒烯的应用.....	55
3.9	富勒烯的修饰.....	57
3.10	富勒烯金属包合物	70
3.11	C_{60} 吸附在不同表面的取向问题	75

3.12	C ₆₀ 的撞击	81
3.13	异质富勒烯	83
第 4 章	碳纳米管的制备	97
4.1	纳米碳纤维	97
4.2	碳纳米管的结构与性能表征	102
4.2.1	碳纳米管结构	102
4.2.2	碳纳米管制备历史	105
4.2.3	碳纳米管的结构表征和性能测试	107
4.2.4	碳纳米管的填充和修饰	126
4.3	碳纳米管的制备	128
4.3.1	制备概述	128
4.3.2	无基体催化裂解法	147
4.3.3	碳纳米管的纯化	164
第 5 章	碳纳米管的应用研究	182
5.1	碳纳米管的储氢应用	182
5.2	碳纳米管在电子科学领域中的应用	191
5.3	碳纳米管在高分子复合材料中的应用	200
5.4	碳纳米管在军事领域中的应用	202
5.4.1	碳纳米管在高弹性混纺材料中的应用	206
5.4.2	碳纳米管在生物工程中的应用	206
5.5	碳纳米管在其他领域中的应用	207
第 6 章	纳米金刚石的制备与应用	212
6.1	纳米金刚石的爆炸合成法	212
6.2	爆炸法制备纳米金刚石的结构与特性	213
6.2.1	颗粒状态	213
6.2.2	结构研究	214
6.2.3	爆炸合成纳米聚晶金刚石的特性	215
6.2.4	其他性质	215
6.3	纳米金刚石的应用	216
结束语		227

第 1 章 绪 论

1.1 纳 米 科 技

在人们所认识的微观世界中,有一个十分引人注目的微小体系,即纳米体系。纳米(nanometer)的“nano”在希腊语中有“矮小”的意思。纳米是一种计量的长度单位,符号 nm,1 纳米即十亿分之一米,1 纳米约是最小的氢原子半径的 27 倍,相当于人发直径的十万分之一。早在 1959 年,美国的诺贝尔奖获得者、物理学家费曼所作的题为“在底层还有多大空间”(There is Plenty of Room at the Bottom)的演讲中曾指出“至少以我来看,物理学的规律不排除一个原子一个原子地制造物品的可能性。”这实际上预示着纳米技术的出现。

纳米科学是 20 世纪 80 年代末期诞生并迅速发展起来的前沿科学领域,它的基本涵义是在纳米尺寸($10^{-10} \sim 10^{-7}$ m)的范围内认识自然并改造自然,人为操作并安排原子、分子,创造自然界新物质。1990 年 7 月在美国巴尔的摩召开了第一届国际纳米科学会议,并创办了《纳米技术》刊物,标志着纳米科学的诞生。纳米科学与技术是指在纳米尺度上研究物质(包括原子和分子)的特性和相互作用,以及利用这些特性的多学科科学和技术。英国的 Aobert Franks 教授定义纳米技术(nanotechnology)为“在 0.1 ~ 100 纳米尺度范围的物质世界,其实质就是要操纵原子和分子,目的是直接用原子、分子制造具有特定功能的产品。”它包括纳米生物学、纳米电子学、纳米化学、纳米材料学和纳米机械学等新兴学科。

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。此时的电子与处在场外中运动的经典粒子是不同的,电子的波动性在输送过程中得到充分的展现。由于纳米体系在维度上的限制,固体微粒中的电子态、原激发态和相互作用过程中的其他状态明显表现出三维体系不同的许多性质,例如量子化效应,量子涨落与混沌,非定域量子相干,多体关联效应以及

非线性效应等。对于这些在此之前未见过的稀奇古怪的物理特性研究,使人们对现有的物理理论必须重新认识和定义,并对自然界物质存在的规律重新进行认识,这就需引入自然界物质的新概念并建立认识自然界的新规律,譬如纳米尺度上的能带、费米能级以及逸出功等新概念。除此之外,还有:在纳米化学中,对表面的化学过程,包括原子簇化合物的研究对吸附/载体系统中的电子性质和对基体表面结构的影响;纳米金刚石的制备技术和应用将对高精度加工技术带来创新;纳米炭粉在电子技术和印刷业中将掀起创新的革命;在纳米能量学中,除了纳米储能材料(如储氢材料、储天然气材料、储其他能量、燃料材料)可作为新型燃料材料之外,更大的用途是在军事上,1g 储氢材料爆炸的威力相当于 22g 的 TNT 的能量,在潜艇燃料方面以及潜艇复合供氧、燃烧等方面的用途及其这些材料长储性能与使用安全性等方面的关系;在纳米电学中,电阻的概念已不再是欧姆定律所能描述的;在纳米医学中,病人的治疗、疼痛与药物吸收,已不再是片剂或其他形式,大可有药到病除之魅力,除此之外,还要研究对局部单相-协同效应的治疗作用;在纳米生物中,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;在纳米力学中,弹性模量、强性系数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加工和组装,并进一步研究器件的特性运行机理。

纳米技术通过操纵物质的原子、分子结构,实现对材料功能的控制。它使人类认识和改造物质世界的手段和能力延伸到原子和分子尺度。纳米技术的最终目标是直接以原子和分子及物质在纳米尺度表现出来的新颖的物理、化学和生物学特性制造出具有特定功能的产品。普遍认为,纳米技术是信息和生命科学技术能够进一步发展的共同基础,将对人类社会产生深远影响。这可能改变几乎所有产品的设计和制造方式,实现生产方式的飞跃,甚至改变人们的思维方式和生活方式。

从技术创新的趋势看,现代技术创新的趋势是更小、更价廉、更快、性能更好。工业界必须通过越来越小的机械容限来提高产品质量。众所周知,集成电路的发展经历了“硅时代”和“信息时代”。集成电路在近 30 年的发展中,遵循着在硅片上晶体管集成的数量每 18 月增一倍的摩尔指数增长规律。目前,其一个硅片的线宽为 0.25 μm ,晶体管在单片硅上的集成数达

到 16000 个。研究指出,集成电路元件到了 50nm 的尺度就将达到物理极限。如果电子器件的集成能力继续成指数攀升的话,就像预测的那样,到那时电子器件按设计和运行原理必定要发生很大的变化,科学家认为,到 2005 ~ 2010 年摩尔定律将不再起作用。如果半导体技术已经接近此极限,那么开发新材料、提出晶体管结构新设计和运算新理论已迫在眉睫,这是挑战也是商机。从实际来看,集成电路和系统的小型化意味着在制造中用料小、能耗小。更小的产品运输便利、便于使用。很多方面都证明了小型化的优越性。为了适应科技发展的需要,科技向纳米尺度范围推进很有益处,很有必要,可以说开发纳米技术既是“科学驱动”也是“市场驱动”。

纳米技术具有通用性,它可应用于很多领域。如新的分析技术在化轻工业(检测水的质量)、卫生、制药业和化学工业等有相似的应用。下面列举的纳米技术将应用于很多工业部门:集成传感器系统和控制光子学;液晶机器人技术;机器人传感器全息术;虚拟现实的图像处理与分析;电池表面工程;智能化的仪器用材料;超精细工程表面涂层;生物材料和光技术;扫描探针显微镜薄膜;显示技术;传导聚合物计量学。纳米结构在信息存储能力和计算能力方面有巨大的潜力,它们的集成度非常高,传递信息的速度非常高,它们对于所有类型的光源(从高性能的通信激光到普通的照明光源)来说可极大地降低能量需求。在近几年里,已经在 1 ~ 100nm 的范围内发现很多新的现象,在此尺度下有很多新的进展,纳米尺度的新现象的发现、新工艺、新实验工具和模拟工具的兴起,为纳米技术的进一步发展提供了新的契机。由于纳米技术向人类揭示一个可见的原子、分子世界,人们可按自己的意愿操纵单个原子和分子,实现对微观世界的有效控制,生产出具有特定功能的产品,纳米技术向我们展示了一幅诱人的蓝图:纳米电子学将使量子元件代替电子器件,能给药物的传输提供新的方式和途径;将药物储存在碳纳米管中,并通过一定的机制来激发药剂的释放,使可控药剂变为现实,对基因进行点样检测,将会有能力修复或更换人体损坏的器官;在军事方面,利用昆虫平台,把分子机器人例如昆虫的神经网络中控制昆虫飞向敌方收集情报,使目标丧失功能;超强轻型新材料有可能使太空旅行变得便利……就像美国前总统克林顿所说:“设想一下这些可能性:材料将 10 倍于钢的强度而重量只有其十分之一,美国国会图书馆内所有的信息可以压缩在一块

方糖那样大小的微器件之中。”可以说未来几乎所有现代技术领域的创新和技术进步都离不开纳米技术。美国的诺贝尔奖获得者罗纳德·霍夫曼教授说：“纳米技术是控制具有复杂特性的大大小小的结构的真正的方法，它是未来的方法。”诺贝尔奖获得者斯莫雷教授认为纳米技术是制造者的终结技术。

纳米尺度结构可能成为诸多技术创新的基础，应加强了解纳米尺度结构的生物、化学、电子、磁性、光学等方面的特性，才能更好地利用它们。纳米尺度合成与加工，某些单个的纳米尺度结构可以直接用于作为特定用途的材料或器件，而某些纳米结构只有在其被组合成为更大的结构时才能体现其价值，应加强开发能够组合原子、分子的试验手段。纳米尺度的表征和操纵，开发新的测量标准和新的操纵原子分子的实验手段，以提高测量和控制纳米结构物质的能力。对纳米尺度的物质建立模型和数值模拟，加速应用新概念和高性能计算机，加强开发新的模拟工具，对纳米结构的特性、新现象和过程建立理论模型并进行数值模拟。用以指导纳米系统的设计、合成、检测和试验，这对纳米技术的研究开发是极为重要的，因为我们不能“看见”在纳米尺度下的实验结果。纳米器件和系统，采用新技术，对纳米结构的特性在应用上加以创新。

经过世界上众多科学家对纳米技术的探索，目前，研究人员已经能在实验室操纵原子，纳米技术已有很大的发展，有些纳米技术已在材料、微电子学、生物工程、医学等领域得到了应用。

1984 年德国萨尔兰大学的 Gleiter 和美国阿贡实验室的 Siegel 相继成功地制出了纳米粒子，使纳米材料进入了一个新阶段。之后科学家又研究出了纳米薄膜、纳米涂层、纳米线材、纳米陶瓷、纳米软磁合金、纳米管、纳米生物材料等纳米材料。纳米结构材料可应用于制药、生物工程、电子学、光磁器件和结构以及具有专门特性的涂层等方面。

科学家利用纳米电子学，已研制出了单电子晶体管；红、绿、蓝三基色可调谐纳米发光二极管；利用纳米丝、纳米棒制成托阿米探测器等纳米器件。如日本的单电子研究法覆盖了记忆、逻辑和基本特性，重点是制造单电子记忆器件，日本的研究人员已成功制造出能在室温下运行的单电子记忆器件。美国已研制出了由激光驱动只有 4nm 的纳米开关。美国威斯康星大学已

研制出可容纳单电子的量子点,利用量子点可制成体积小、耗能少的单电子器件,在微电子和光电子领域将获得广泛地应用。

纳米技术与生物技术结合推动纳米生物技术的发展,如既能降低成本又能提高分析速度的卫星分析技术,能在极短地时间内识别病菌或污染物,这一新技术已在许多方面得到应用,包括 DNA 分析、细胞分离和在测量单细胞对各种治疗成分反应的基础上寻找新药。它还可以用于食品、制药业、化学工业、疾病预防和控制以及环境监测。

利用纳米微粒作为载体的病毒诱导物已经取得了突出的进展,现已用于临床动物实验。

模拟原子的技术已取得了进展,细胞多级方法(CMM)可以在原子层次上模拟上百万个原子的晶体。

美国能源部支持的研究有很大的进展。半导体纳米晶的光学特性可用于标记并跟踪在生物细胞中的分子。薄层量子阱结构可生产高效、低能耗的光源和光电池。

在有机纳米结构器件方面的进展:有机纳米结构太阳电池,有机光发射(OLEDs),有机薄膜晶体管,已设计出了由 10 ~ 20 个有机薄膜组成的电路。

科学家已开发了分子自组装技术,旨在把纳米粒子组合成超分子结构,他们设计出的分子结构单元能以预先设定的方式自动结合形成更大的分子结构,用该技术可以制备包括电路元件和新型聚合物在内的所有材料。目前已有自组装的实例。

这些研究结果虽然代表了纳米技术的进展,但仍然存在许多挑战。

150 年前,微米成为新的精度标准,并成为工业革命的技术基础,最早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,未来的技术优势将属于那些明智地接受纳米作为新标准,并首先研究和使用它的国家。纳米技术的基本概念是 1959 年提出的,直到 70 年代中期萌发了原子制造机器的想法。1989 年美国 IBM 公司的科学家首先用 35 个氩原子拼装成了“IBM”三个字母构成的商标,随后,用 48 个铁原子排列组成了日文汉字中的“原子”两字。这一成果引起了广泛关注。纳米技术的前景是诱人的,其发展速度也令人吃惊,有关方面的论文急剧增长,随之得到了各

国政府与研究机构的重视和极大的支持。

因此,科技发达国家为抢占这一高新技术生长点、制高点,都竞相将其列为面向 21 世纪的战略性的基础研究的优先项目,在人力、财力、物力上大力投入。美国在 1992 年把它列入 20 世纪末、21 世纪初的 10 大研究方向中的 5 个项目,美国国防部每年拨款 3500 万美元用于微系统研究。1995 年,日本宣布将其列为今后 10 年的 4 大基础科技项目之一,是一个为期 10 年、耗资 225 亿美元、有 26 家公司参加的微系统研究项目。1993 年,德国提出了 10 年重点发展的 9 个领域 80 项关键技术,原子测控技术涉及其中 4 个领域 12 个项目,每年拨款 6500 万美元支持微系统研究。1995 年,欧盟的一项研究报告称:10 年内纳米技术的开发将成为仅次于芯片制造的世界第二大制造业,到 2010 年,纳米技术市场的价值将达到 400 亿英镑。澳大利亚在 1993 年就将原子测控技术列为 21 世纪最优先开发的项目。中国国家科委在 1992 年已将“纳米材料研究项目”列为国家“八五”重点科委攻关计划。中国科学院在知识创新试点工程实施中已将“碳纳米管和其他纳米材料”的研究和开发列入首批启动的重大项目之一。

纳米技术距离市场化还有多久?有关专家根据计算机硬件的发展历史与精密技术的开发,即从计算机以来真空管的晶体管到集成电路到超大规模集成电路,我们看见器件的尺度越来越小,但逻辑元件的成本和性能在提高。照此推断,开发纳米技术应在 2010~2020 年的时间范围。

日本的研究人员认为,纳米技术的中期应用主要是通过减小芯片尺寸来改进电子器件,设计新药,“绿色”污染过滤,制造超敏感传感器等等。而长期应用应是“智能化”的模拟反应材料,构造采用“top down”直到原子层次、纳米点和自组装材料的方法设计的“智能”材料。

领导美国纳米机器人研究的 Nadrian Seeman 教授认为,能完全控制的纳米器件或许要经过 10~20 年才能实现。他认为,已经有极为成功的纳米技术系统:我们称其为生命。纳米技术所有目标几乎都集中在生物系统,我们试图在纳米技术应用方面所作的大部分可以称之为“仿生”,及应用生物系统对不同组分的结构原理,为了不同的目的也利用生物系统的各个组分。

纳米突破所应具备的支撑条件(基础设施):基础研究设施、人才培养(利用纳米技术开发、制造各种新产品将需要更高层次的人力资源)和广泛

的生产能力。这些是促进纳米技术研究与开发和工业发展所必须具备的条件。例如计算数学、利用计算机建模和进行数值模拟、对新工具的掌握和新标准的理解、前沿研究所需的先进仪器(可利用国内外的)及其配置等等都是应具备的基本条件。计算机和计算技术在纳米结构的研究中起到极其重要的作用。纳米尺度系统的人工制造和图像依赖计算机控制的扫描显微镜和计算机加强的数据分析,自组装系统和纳米结构动力学需要详细的计算模型,必须用大量的计算资源和应用超高性能的计算机以了解纳米结构的量子动力学,必须具有虚拟现实工具将纳米尺度的结构图像与理论意念和创意图像联系起来。需考虑的关键问题是:探索或生产专门材料;采用先进的制造工艺;探索制造、测试、组装和检测所需的专门工具;安装超清洁制造设施;为开发高层次的人力资源提供适当的培训设施;密切注视纳米新技术开发的各个阶段存在的商机。

探索纳米技术的理论任务艰巨,当物质的尺寸小到纳米级时,会出现很多新发现,而用传统的理论和模式无法理解,很多宏观或微观的机理和定律已不适用。因此需要探索用于纳米尺度的新理论,人们对新理论所涉及的范畴尚不是十分清楚。但一般认为应包括以下方面:先进的生产和工艺技术,以产生具有可控制特性的纳米结构(包括化学的、生物自组装技术和人工结构的材料);在介观尺度下模拟结构的生长动力学和组装过程的先进方法;纳米结构的稳定性、动力学特性和混沌行为;表征原子核、分子尺度的纳米级磁阿里并具有敏感和空间分辨率的方法,包括基于新概念和新原理的仪器和纳米传感器;量子控制和原子操纵的工具和概念,包括激光和原子阱技术及光波导;生物结构怎样编码并利用信息的有关理论和计算研究;计算系统结构和纳米尺度机器人系统的新知识;新的卫生保健技术;利用细胞生物学和材料科学的功能纳米结构等。

对纳米技术的研究,目前主要是在理想的实验室环境下发现的特性、批量生产和低成本方面的潜力等问题,对新创新精密产品尚未具有以商业化为基础的批量生产技术。

在纳米技术和科学研究的各个阶段都要寻求高收益并承担风险,缺乏广泛地跨学科研究和教育的支持。日本认为,他们在发展纳米技术的道路上所遇到的障碍不是技术障碍而是技术开发的组织结构问题。日本的研究

开发实验室的组织管理是非常纵向的,各个实验室或研究小组之间缺乏交流和联系,甚至在一栋楼里也是如此。日本表明需要将研究领域进行混合,多建立一些像 RIKEN 和 NAIR 这样的跨学科机构。

对于纳米研究的研究方式 (approaches),国内学者提出了“从小到大”(bottom up)和“从大到小”(top down)两种方式。“top down”的方式是利用机械和刻蚀技术制造纳米尺度结构。而“bottom up”是应用一个原子一个原子或一个分子一个分子创造有机和无机结构。“top down”或“bottom up”可以用来衡量纳米技术发展的水平。

纳米技术研究正以降低结构纬度的方式(top down)挖掘重要的市场潜力。这就要求技术发生变化直到能在原子尺度上进行操纵并可用于生产。因此,从微电子学到纳米电子学的技术进步的驱动力更强。到目前为止,世界上已有 10 多年致力于生产具有几何结构的微型化的产品的历史。但是“top down”方法的潜力有限,因为当该技术向更小的方向发展时,产品的成本就会攀升,要维持产品容限极为困难。

如果“top down 战略”的优势能与“bottom up 战略(自组织生长,纳米尺度是可再生的)”优势相结合,那么,纳米技术的发展就将会有附加的条约。尽管据称单电子器件是架起“top down”和“bottom up”的桥梁,但要寻求到两种方式的最佳结合点仍是难点。

1.2 纳 米 材 料

自从日本和德国科学家(Ryozi Vyeda 和 Gleither)分别于 1983 年和 1984 年在实验室获得了有几千个原子组成的纳米颗粒和三维纳米相材料后,全世界便掀起了纳米材料的研究热潮。

纳米材料是指固体微粒小到纳米量级的超微粒子(或称纳米粉)和晶体尺寸小到纳米量级的固体和薄膜。目前定义其尺寸范围为 0.1 ~ 100nm。纳米固体如此之小,以致人的肉眼根本无法看见,需要借助 20 万倍以上的电子显微镜才能看得清楚。

纳米材料按其结构可以分为 3 类。具有原子团簇和纳米微粒的称为零维纳米材料;晶粒尺寸在两个方向在纳米范围内的称为一维纳米材料;具有

纳米尺寸的称为二维纳米材料以及各种形式的复合材料。按化学组成,可分为纳米金属、纳米陶瓷、纳米玻璃、纳米高分子和纳米复合材料,按照材料物性可分为纳米半导体、纳米磁性材料、纳米非线性光学材料、纳米铁电体、纳米超导材料、纳米热电材料等。按应用可分为纳米电子材料、纳米光电子材料、纳米生物医用材料、纳米敏感材料、纳米储能磁性材料等。

纳米微粒具有大的比表面积、表面原子数,表面能和表面张力随粒径的下降急剧增加,表现出小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应及宏观量子隧道效应等特点,从而导致纳米微粒的热、磁、光、电特性和表面稳定性等不同于正常离子,这就使得它具有广阔的应用前景。

金属是导体,但纳米金属微粒在低温由于量子尺寸效应会呈现电绝缘性。铁磁性的物质进入纳米级(约 5nm),由于有多畴变成单畴而显示极强顺磁效应;当粒径为十几纳米的氮化硅微粒组成了纳米陶瓷时,已不具有典型共价键特征,界面键结构出现部分极性,在交流电下电阻很小;化学惰性的金属铂制成纳米微粒(铂黑)后却成为活性极好的催化剂。众所周知,金属由于光反射显现各种美丽的特征颜色,金属的纳米微粒光反射能力显著下降,通常可低于 1%,由于小尺寸和表面效应使纳米微粒对光吸收表现极强能力;由纳米微粒组成的纳米固体在较宽谱范围显示出对光的均匀吸收性,纳米复合多层膜在 7~17GHz 频率的吸收峰高达 14dB,在 10dB 水平的吸收频宽为 2GHz;颗粒为 6nm 的纳米 Fe 晶体的断裂强度比多晶 Fe 提高 12 倍;纳米 Cu 晶体自扩散是传统晶体的 $10^{16} \sim 10^{19}$ 倍,是晶界扩散的 10^3 倍;纳米金属 Cu 的比热容是传统 Cu 的 2 倍;纳米固体 Pb 热膨胀提高 1 倍;纳米 Ag 晶体作为稀释制冷机的热交换器效率较传统材料高 30%;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 1/2。

由于在纳米结构材料中有大量的界面,这些界面为原子提供了短程扩散途径。与单晶材料相比,纳米结构材料具有较高的扩散率。较高的扩散率对于蠕变、超塑性等力学性能有显著影响,同时可以在较低的温度下对材料进行有效的掺杂,在较低温度下不混溶金属可以形成新的合金相。

材料处于纳米晶状态时,材料的固溶扩散能力往往可大幅地提高。液相和固相金属都不能混溶,当处于纳米晶状态时,会发生固溶,生成合金。典型的例子有 Ag-Fe, Cu-Fe 系统。因此纳米晶的制备过程,就可以作为一

种制造固溶合金的新型方法。许多实验证明固溶能力的提高源于界面的弹性应变。

扩散能力的提高,也可以使一些通常较高温度才能形成的稳定或介稳定相在较低温度下就可以存在。例如,在纳米状态下,120 °C 就可以发现 Pb_3Bi 的存在,这一温度大大低于以前的实验温度。

纳米微粒尺寸小,表面能高,压制成块后的界面具有高能量,高的界面能成为原子运动的驱动力,有利于界面中的孔洞收缩,因此,在较低温度下烧结就能达到致密化的目的,即烧结温度降低。所谓烧结温度,是指把粉末先加压成型,然后在低于熔点的温度下使这些粉末相互结合,密度接近于材料的理论密度的温度。常规氧化铝烧结温度在 1973 ~ 2073K,而纳米氧化铝可在 1423 ~ 1673K 烧结,致密度可达 99.0% 以上。常规氮化硅烧结温度高于 2073K,纳米氮化硅烧结温度可降低 300 ~ 400K。纳米氧化钛在 1273K 加热呈现出明显的致密化,而晶粒仅有微小的增加。 TiO_2 不需要添加任何助剂,粒径为 12nm 的 TiO_2 可以在低于常规烧结温度 400 ~ 600K 下进行烧结。其他的实验也表明,烧结温度降低是纳米结构材料的普遍现象。

纳米微粒具有超顺磁性或高的矫顽力。由于在小尺寸下,当各向异性能减小到与热运动能可相比拟时,磁化方向就不再固定在一个易磁化方向,磁化方向将呈现超起伏,结果导致超顺磁性的出现。例如四氧化三铁和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒径分别为 16nm 和 20nm 时变成超顺磁体。磁化强度 M_p 可以用朗之万公式来描述,当 $\mu H / k_B T \leq 1$ 时, $M_p \approx \mu^2 H / 3 k_B T$, μ 为粒子磁矩,在居里点附近没有明显的 χ 值突变,例如,粒径为 85nm 的纳米镍微粒,矫顽力 $H_c \rightarrow 0$,这说明它们进入了超顺磁状态。

当纳米微粒尺寸高于超顺磁临界尺寸处于单畴状态时通常呈现高的矫顽力 H_c 。例如,用惰性气体蒸发冷凝的方法制备纳米铁微粒,随着颗粒变小饱和磁化强度 M_s 有所下降,但矫顽力却显著地增加,粒径为 16nm 的铁微粒,矫顽力在 5.5K 时达 $1.6 \times 10^6 / 4\pi(\text{A/m})$ 。室温下铁微粒的矫顽力仍保持 $1.0 \times 10^6 / 4\pi(\text{A/m})$ 。Fe-Co 合金的矫顽力高达 $2.0 \times 10^6 / 4\pi(\text{A/m})$ 。

纳米粒子的一个最重要的标志是尺寸与物体的特征量相差不多。例如,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,大的比表面使处于表