

纳米材料——21世纪的新型材料

Nano Material——The New Material in the 21th Century

奇 云

(安徽省淮南市淮南医科专业学校, 讲师)

纳米科技(nano science and technology, 简称NanoST)是一门多学科、基础研究和应用开发紧密联系的新科技。纳米科技的诞生和发展, 开辟了人类认识世界的新层次。通过它, 人们能够直接利用原子、分子进行生产, 制备出仅包含几十个到几万个原子的超细微粒——纳米微粒, 并把它作为基本构成单元, 适当排列成一维的量子线、二维的量子面、三维的纳米固体。

纳米固体材料(nanometer sized materials)有一般晶体材料和非晶体材料都不具备的优良特性, 它的出现使凝聚态物理理论受到了挑战。世界上几个发达国家都投入了很大力量, 对这种将在21世纪的科学进步中充当重要角色的材料进行了基础理论研究和应用研究。

一、纳米固体材料的发展状况

1984年, 德国萨尔州材料物理研究所所长格莱特(H. Gleiter)教授及其合作者萨尔布吕肯(Saarbrücken)在实验室里制造出一种新型的固体材料, 它是由尺度为纳米量级的超细微粒压制烧结而成的人工凝聚态固体。1986年, 他们做了首次报道, 指出这种材料具有新型的固态结构, 基本性质与处于晶态或非晶态的同种材料大相径庭, 并将此材料称为纳米固体。前西德、日本、美国 and 原苏联对此种新材料表现出极大关注, 迅速开展了这类材料结构、性能、制备和应用的全面研究。1987年, 美国西格尔(R.W. Siegel)成功地制出纳米陶瓷材料 TiO_2 。1988年, 原苏联成功地制造出千克级的纳米固体。1990年, 美国利用离子溅射技术, 成功地在多晶Al表面上喷涂一层12纳米厚的纳米MO晶体, 首次制成性能优良的纳米晶体与传统多晶复合材料。

我国在1986年开始对纳米材料进行研究, 当时主要是研制纳米微粒。中科院固体物理研究所

于1987年开始纳米固体的研究工作, 已研制成功几种小块纳米固体。1989年中科院等离子体物理研究所制备出纳米微粒, 并在探索研制大块纳米固体和纳米薄膜材料方面取得重要进展。中科院安徽光学机械研究所制成 Si_3N_4 超微粉, 产量已达千克级, 与硅酸盐研究所合作制成陶瓷, 性能大为改善, 且降低了烧结温度。1990年3月26~28日, 中科院有关学部在合肥召开了首届全国纳米固体材料研讨会, 已制定出我国发展纳米材料的规划, 揭开了我国纳米固体研究的新篇章。1991年10月, 第二届全国纳米固体材料研讨会又在合肥召开。

二、纳米固体的制备方法

制备纳米固体的方法是多种多样的, 条件是要先制出尺度为几个纳米且具有随机取向的微粒。

目前, 制备纳米微粒的方法可分为三大类: 物理方法, 主要包括蒸发冷凝法、离子溅射法、机械研磨法、低温等离子体法、氢脆法、电火花和爆炸法等; 化学方法, 主要包括水热法、水解法、熔融法等; 综合方法, 主要包括激光诱导化学沉积、等离子加强化学沉积等。

纳米微粒经加压烧结后即成纳米固体。目前, 制备纳米固体的常用方法是蒸发冷凝加原位加压。这种方法是在一个装有加热器和冷却棒的超高真空(1.0×10^{-8} 毫巴以上)的密封室内, 充入低压(1 000~2 000帕)惰性气体氦或氩。将初始材料(如铁)置于坩锅内, 用加热器逐渐加热, 使其蒸发。蒸发后的初始材料(如铁)原子与惰性气体原子(如氦)相互碰撞, 并沉积在-77K的冷阱上, 从而形成尺寸为几个纳米的松散粉末。当系统重新抽到小于 10^{-7} 帕高真空时, 将粉末收集在专门装置中, 并在真空中对微粒施加5~10兆帕的压

力, 将其压成纳米晶体材料。用质谱仪、气相色谱、X射线荧光原子吸收谱等方法测定杂质浓度表明, 蒸发引入的金属杂质浓度小于 10^{-4} 原子%。氮浓度小于50ppm。金属的纳米晶体材料密度可达理论密度的80~90%。用透射电镜法、小角度X射线或中子衍射法测定Fe、Cu、Au、Pd等纳米晶体材料, 可制备到平均晶粒尺寸为5~10纳米。如果同时蒸发数种初始材料, 可制得复合纳米固体。纳米非晶体固体是1988年开始研制的。当把非晶固体材料制成纳米非晶固体材料时, 其短程有序度下降。

三、纳米固体的结构特点

通常的固体材料以构成它们的原子、分子结构的有序性为特征, 可分为晶态或非晶态。在晶态固体材料的内部, 原子在很大范围内保持有规则、有次序的排列, 称其具有长程有序结构。而在非晶态固体材料的内部, 原子的排列方式仅在几个原子距离的近程范围内才呈有规则排列, 称之短程有序或近程有序结构。

纳米微粒是自然界物质结构的一个层次, 它的尺度大于原子簇(clusters)小于通常的超细微粒(ultra-fine particle), 一般在1~100纳米之间。处在微观粒子和宏观物体交界的过渡区域的纳米微粒, 具有许多既不同于微观粒子, 又不同于宏观物体的特性。由纳米微粒压制烧结而成的纳米固体, 结构上是由两种组元构成: 一是具有纳米尺度的颗粒, 称之为“颗粒组元”, 它由颗粒中的所有原子构成; 一是这些颗粒之间的分界面, 称为“界面组元”。由于组成纳米固体的颗粒极小, 便使得界面组元所占的比重显著增大。例如, 当纳米微粒直径为5纳米时, 材料中界面组元的体积将占全部体积的50%左右。即材料中一半左右的原子是分布在界面内。而且, 这样大量的纳米微粒又使得材料每立方厘米体积内就存在有 10^{19} 个不同的界面结构, 材料中的界面组元就是所有这些界面结构的组合, 且所有界面的原子间距又各不一样。所以, 这些界面的平均结果将导致各种可能的原子间距取值——连续值在界面组元中的均匀分布。界面组元内的原子排列无序度、混乱度高于传统晶态和非晶态。格莱特用X射线衍射、电子显微镜高分辨术、穆斯堡尔谱(Mössbauer)和正电子湮没寿命谱对6纳米的纯铁纳米固体的界面结构进行了系统研究, 提出了纳米晶体界面是“类气态”(gas-like)结构的观点。他认为, 纳米固体中的这种界面组元, 不同于长程有序的晶态固体, 也不同于短程有序的非晶态固体, 是处于一种无序程度更高的类似于气态的物质结构, 构成了与所有已知的固

态结构完全不同的特点, 是固体物质的一种新的状态。著名金属学家、哥廷根大学的哈森(P. Haasen)教授对纳米固体表示了很大的兴趣。他认为, 如果对纳米固体结构模型作傅里叶变换, 就可以直接将不同模型与实验结果相对照。研究者对由纳米微粒(6~15纳米)压制烧结成的纳米非晶氮化硅固体的结构进行了系统的研究, X光径向分布函数(XRDF)、电子自旋共振(ESR)、红外吸收光谱和康普顿轮廓实验的结果表明, 纳米态氮化硅不同于 α - Si_3N_4 和 β - Si_3N_4 , 也与非晶氮化硅有区别, 在占20~30%的庞大界面区域, 包含很多配位数不全的不饱和键和悬键, 键长基本一样, 但排列十分混乱, 空隙较多, 界面的键结构可能存在与氮化硅颗粒内短程序不同的短程结构, 界面中低动量电子数量多。由于纳米微粒的物相不同, 纳米固体可分为纳米晶体材料(nanocrystalline materials)和纳米非晶体材料(nanoglass materials)。前者具有长程序的晶状结构, 而颗粒间的分界面是既没有长程序也没有短程序的无序结构。这种结构特点是有序部分尺寸极小, 一般为5~15纳米, 含有的分子很少(约几百个分子), 界面部分占总体积的百分比很大(约50%), 缺陷结构极多(大于70%)。

四、纳米固体的基本特性和理化性质

当纳米微粒的尺寸与光波的波长、传导电子德布罗意波长以及超导态的相干长度或透射深度等物理特征尺寸相当或更小时, 周期性的边界条件将被破坏, 声、光、电、磁、热力学等特性均会出现新的小尺寸效应。例如光吸收显著增加, 并产生吸收峰的等离子共振频移; 由磁有序态向磁无序态, 超导相向正常相的转变; 声子谱的改变。纳米微粒尺寸小, 表面大, 位于表面的原子占相当大的比例。如: 粒径为4纳米的微粒, 包含4 000个原子, 表面原子占40%; 粒径为1纳米的微粒, 包含30个原子, 表面原子占99%。随着粒径的减小, 表面原子所占比例数迅速增大, 这是由于粒径小, 表面原子增多所致。例如, 粒径为10纳米时, 比表面积为 $90\text{米}^2/\text{克}$; 粒径为5纳米时, 比表面积为 $180\text{米}^2/\text{克}$, 粒径下降到2纳米, 比表面积增至 $450\text{米}^2/\text{克}$ 。这样高比例的比表面积, 使处于表面的原子数越来越多, 增大了纳米粒子的活性。例如, 金属的纳米粒子在大气中会燃烧, 无机材料的纳米粒子在大气中会吸附气体并与之进行反应。这种表面原子的活性, 不但引起纳米粒子表面原子输送和构型的变化, 同时也引起表面电子自旋构象和电子能谱的变化。上述情况, 被称之为“表面与界面效应”。纳米微粒中所含原子数有限, 这就

导致能级间距发生分裂。而当颗粒中所含原子数随着尺寸减小而降低时,费米能级附近的电子能级将由准连续态分裂为分立能级。当能级间距大于热能、磁能、静磁能、静电能、光子能量或超导态的凝聚能时,就导致纳米微粒磁、光、声、热、电以及超导电性与宏观特性有显著不同,称之为“量子尺寸效应”。微观粒子具有贯穿势垒的能力称为隧道效应。近年发现一些宏观量,例如微粒的磁化强度、量子尺寸效应通量等亦具有隧道效应,称为“宏观量子隧道效应”。宏观量子隧道效应的研究对基础研究及应用都有重要意义。

上述的小尺寸效应、表面界面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应是纳米微粒与纳米固体的基本特性,它使纳米微粒和纳米固体呈现出许多奇异的理化性质。概括起来有以下几个方面:

1. 高强度与高韧性

据称,颗粒为6纳米的纳米固体铁的断裂应力,比常规铁材料高近12倍,硬度高2~3个数量级。长期以来,人们不断探求的陶瓷增韧,在纳米陶瓷晶体中获得解决。室温下合成的纳米TiO₂陶瓷晶体能被弯曲,其塑性形变竟然高达100%,而且具有与烧结陶瓷相同的韧性,这很可能来自低应变率下的晶粒间界之间的加速扩散流。

2. 高比热和热膨胀

铜的纳米晶体材料(8纳米)在110~293K之间的平均热膨胀系数为 31×10^{-6} 。这比单晶铜(16×10^{-6})增加了一倍。由于纳米晶体中的颗粒组元对热膨胀系数变化作用不大,可以推算界面组元的热膨胀系数应高达 60×10^{-6} 。纳米晶体Pd(6纳米)的比热比其多晶态增大29%(15K)至53%(300K),而非晶态与晶态Pd相差仅4%。在纳米晶体Cu中也观察到类似的结果。

3. 高导电率和扩散率

纳米固体中存在的浓度极大且具有高度无序结构的界面,使得内部原子输送出现异常现象,导致自扩散系数的剧烈增大。如:纳米固体铜在353K温度下的自扩散系数达 2×10^{-18} 米²/秒,比大晶粒铜块的自扩散系数大14~16个数量级。高的扩散速度使纳米固体反应能在室温和低温下进行。纳米固体中的量子隧道效应使电子输运表现出反常现象,某些合金的电导率可下降百倍以上。纳米导体的电导与温度关系也出现反常现象,一般电阻随温度变化很小,但在一定温度下电阻出现突然下降现象。纳米半导体对杂质和环境影响比传统半导体敏感得多,出现许多奇特现象,如N型CdSe纳米半导体,随着使用介质环境的不同,当变成P型半导体纳米硅氢合金中氢的含量大于原子含量的5%时,电导下降2个数量级。纳米固体的电导热系数随颗粒尺寸的减小而下降,甚至出

现负值。

4. 高磁化率和高矫顽力

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。纳米铁磁金属Fe具有很低的饱和磁矩,为传统多晶Fe的1/2,比具有良好软磁特性的非晶Fe的饱和磁矩低80%,而矫顽力大大高于相应的非晶和多晶材料。纳米尺度的强磁性颗粒(Fe—Co合金、氧化铁等),当颗粒尺寸为单畴临界尺寸时,具有甚高的矫顽力,可制成磁性信用卡、磁性钥匙、车票等,还可以制成磁性液体,广泛地用于电声器件、阻尼器件、旋转密封、润滑、选矿等领域。纳米顺磁金属具有较高的磁化率,如纳米Sb的磁化率是普通多晶Sb的20倍。纳米固体的量子尺寸效应使磁化率遵从不同的温度规律,电子数为奇数的粒子集合其磁性遵从居里—外斯定律,量子尺寸效应使磁化率遵从d³规律,电子数为偶的系统磁化率遵从d²规律。

5. 电磁波的吸收

纳米固体在较宽的频谱范围内,显示出对电磁波均匀的强吸收性能。纳米半导体或绝缘体的红外吸收和拉曼光谱与传统晶态和非晶态不同,表现为均匀吸收的特性,没有像晶态那样的尖锐特征吸收峰,更没有像非晶态所具有的既宽又矮的特征吸收峰。纳米固体在较宽的电磁波谱范围内表现极强的吸波性。有报道,纳米复合多层膜在7—17吉赫频率范围内的吸收峰高达14分贝,在10分贝水平的吸收频宽为2吉赫,吸收效率比传统多晶材料提高十几个数量级。这种高效率频带的吸收是现有吸收材料无法比拟的。在现代战争中颇具威慑作用的战略轰炸机、导弹等攻击型飞行器,为了能有效地吸收敌方防空雷达射来的电磁波而使之几乎不反射,成为所谓的“隐身飞机”,需要在外壳包上某种吸波材料(又称隐身材料)。而厚度几十纳米的纳米固体薄膜的吸波效果,与比它厚1 000倍的现有吸波材料相同。若能采用纳米薄膜制成吸波材料,必将使战略武器的实战性能大为提高。

五、纳米固体的应用前景

纳米固体的应用目前尚处于初始阶段,但却显示出诱人的前景。

1. 在工程上的应用

(1) 高熔点材料的烧结

那些通常在高温下烧结的材料,如SiC、WC、BN等,若处于纳米态下,在较低温度下就可进行烧结,并且不用添加剂仍然保持良好的性能。这是因为界面很大,熔点低。

(2) 复相材料的烧结

第一届全国镁学术会议在北京召开

1992年8月24日至26日在北京召开了第一届全国镁学术会议。会议由中国生物物理学会和中国科学院生物物理研究所共同组织。来自全国18个省、市、自治区和解放军的科研、教学、医疗、卫生系统的65名专家、学者出席了这次多学科的基础理论与医学实践相结合的学术交流会。会议收到论文近70篇,大会发言30多篇,并对某些专题进行了热烈讨论,为代表们提供了充分的交流机会。

镁是人体的必需元素,在体内可以激活300多种酶。镁几乎参与了体内所有的代谢过程,并在蛋白质的合成中发挥着重要作用。镁有保钾与拮抗钙的重要作用。会上交流表明,我国对镁的生物学作用的研究,无论在临床应用还是基础理论方面都取得了可喜的成绩。

在临床方面,代表们报告了在心血管系统疾病(心律失常、心衰、急性心肌梗塞)、呼吸系统疾病(肺心病、支气管哮喘)、消化系统疾病(胆绞痛)、内分泌系统疾病(糖尿病、甲亢)、泌尿系统疾病(肾绞痛、泌尿系结石)、神经系统疾病(椎体外系统疾病等),以及小儿惊厥、妊娠中毒症等疾病的治疗中镁所发挥的重要作用,特别是在治疗急性心肌梗塞等危重病人时,镁剂有着独特的作用。会上还首次报告了镁在治疗耳聋方面的成功经验。

在基础理论方面,报告了在人工膜和天然膜系统中 Mg^{2+} 作用的研究,实验结构证明 Mg^{2+} 通过影响膜中酸性磷脂的物理状态,改变了膜中某些蛋白的构象,通过构象传递激活有关的酶。在缺血心肌保护研究中,报告了ATP-MgCl₂复合物能明显减轻心肌缺血和再灌注的损伤。基础理论方面的研究结果为镁在临床中所显示的作用提供了一定的理论基础。

会议还专门讨论了镁剂(包括高镁中草药)的开发研究。

专家们指出,为进一步加强镁的研究,要特别注意镁测定中的质质控制。

会议认为,我国应进一步加强镁的生物学作用基础理论方面的研究,以便更好地开展与国际上镁研究的交流。

(聂玉生、赵霖)

(责任编辑 刘先曙)

复相材料的不同相的熔点,不同相的相变温度使得烧结较困难。纳米微粒的小尺寸效应和表面效应,不仅使其熔点下降,相变温度也降低,在低温下就能进行固相反应,因此可得到烧结性能好的复相材料。日本用这种方法制备了Sm—Co纳米合金和复相陶瓷材料。

(3)轻烧结合体

轻烧结合体是以纳米微粒构成的块状海绵体(其密度只有原物质的1/10)。利用其巨大的表面和纳米微粒的小尺寸效应,可制成过滤器、电波电极、热交换器、化学成分探测器等多种用途的器件。法国Grenoble核能中心用纳米Ag作为热交换材料把稀释致冷机(He^3 — He^4)的极限温度由20mk降低到2mk。

2. 在催化反应方面的应用

纳米微粒表面有效反应中心多,这就提供了纳米粒子做催化剂的必要条件。如:直接用纳米微粒铂黑、银、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 等在高分子高聚物氧化还原及合成反应中做催化剂,可大大提高反应效率,很好控制反应速度和温度。也可把纳米微粒掺合到发动机的液体或气体烧料中,在火箭固体燃料中掺合Al的纳米微粒,提高燃烧效率。

3. 在传感器上的应用

纳米固体具有巨大的表面和界面,对外界环境温度、光、湿气等十分敏感。外界环境的改变会迅速引起表面或界面离子价态和电子运输的变化。特点是响应速度快,灵敏度高。

利用纳米NiO、FeO、CoO、CoO— Al_2O_3 和SiC的载体温度效应引起电阻变化,可制成温度传感器;利用纳米LiNbO₃、LiTiO₃、PZT和SrTiO₃的热电效应,可制成红外检测传感器;利用纳米ZnO₂、SnO₂和 γ -Fe₂O₃的半导体性质,可制成氧敏传感器。

4. 在磁记录上的应用

磁性纳米微粒由于尺寸小,具有单磁畴结构、矫顽力很高的特性,用它制做磁记录材料,可以大大提高信噪比,改善图像质量。日本松下电器公司已制成纳米级微粉录像带,具有图像清晰,信噪比高,失真小等优点。

5. 在生物医学工程上的应用

可以将各种纳米粒子注入到人体各个部位,检查病变和治疗。此外,用纳米SiO₂微粒进行定位病变治疗,可以减少副作用。

系统地研究纳米固体还是近几年的事。目前,对这种新型人工凝聚态的结构和物理性能研究,已经为物理、化学、材料科学等学科开拓了一个崭新的研究领域,并将导致一系列具有新颖性能和广泛用途的新材料问世。

(责任编辑 肖庆山)