

纳米材料的结构与性质

刘芳^①

(云南省文山学院生化系 云南省文山县学府路 66 号 663000)

摘要 纳米材料是近几年最受关注的新材料之一,以其高表面活性,特殊的尺寸效应、光电效应、催化效应、广阔的应用前景等特点成为当今热点研究领域之一。当物质的结构单元小到纳米数量级时,会产生特异的表面效应、体积效应和量子效应,其电学、磁学、光学和化学性质也相应地发生显著性的变化,呈现出常规材料不具备的优越性能。

关键词 纳米材料; 结构; 性质

中图分类号: O657. 1; O657. 39

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2011) 02-0735-04

1 引言

材料是划分时代的标志,是高新技术发展以及现代文明的重要物质基础之一。随着现代科学技术的迅速发展,对各类材料的要求愈来愈高,纳米材料就是在这种高技术需求的背景下产生的^[1]。

1959 年,诺贝尔物理奖获得者费曼(Feynman)在美国加州理工学院召开的美国物理学会年会上做了题为《在底部还有很大空间》的演讲。他从“由下而上的方法”出发,提出从单个分子甚至原子开始进行组装,以达到设计要求。他说道,“至少依我看来,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。”并预言,“当我们对细微尺寸的物体加以控制的话,将极大的扩充我们获得物性的范围”。他所说的物体就是现在的纳米,这一预言被科学界视为纳米材料萌芽的标志,费曼并不知道怎么去实现纳米技术。20 世纪 70 年代,科学家开始从不同角度提出有关纳米科技的构想,1974 年,科学家唐尼古奇最早使用纳米技术一词描述精密机械加工。20 世纪 70 年代后期,麻省理工学院德雷克斯勒教授提倡纳米科技的研究,但当时多数主流科学家对此持怀疑态度。纳米科技的迅速发展是在 80 年代末 90 年代初。80 年代初德国材料科学家格莱特(Gleiter)教授利用惰性气体凝集的方法制备出纳米颗粒,并用 X 射线衍射等测试其内部结构,对纳米材料的结构和性能作了综合报道,提出了纳米晶体的概念,成为了纳米材料的创始者。1982 年,科学家发明了研究纳米的重要工具——扫描隧道显微镜,揭示了一个可见的原子、分子世界,对纳米科技发展产生了积极的促进作用。随后,美国、德国和日本科学家先后制成多种纳米材料粉末及烧结块体材料,开始了纳米材料及技术的研究时代。为了总结和交流纳米材料的研究成果,推动纳米技术的发展,1990 年 7 月在美国召开了“第一届纳米科学与技术讨论会”,这是纳米材料发展的一个里程碑^[2]。以后,各国科学家积极参与了对纳米材料物理和化学性能的研究,不断地发现纳米材料的特殊性能,使之成为材料科学领域研究的热点。纳米材料对新材料的设计和开发以及人们对固体材料本质结构性能的

① 联系人,手机:(0) 15308761695; E-mail: lflyd7125315@126.com

作者简介:刘芳(1981—),女,云南省宣威市人,讲师,主要从事化学教学工作。

收稿日期:2010-07-02;接受日期:2010-08-05

认识都具有十分重要的价值,因此被科学家们誉为“21 世纪最有前途的材料”^[3]。

事实上,世界上早就有纳米材料存在,天体的陨石碎片,人体和兽类的牙齿都是由纳米微粒构成的。而浩瀚的海洋则是一个庞大超微粒的聚集场所^[4]。据研究认为中国古代字画之所以历经千年而不褪色,是因为所用的墨是由纳米级的碳黑组成。中国古代铜镜表面的防锈层也被证明是由纳米氧化锡颗粒构成的薄膜。只是当时的人们没有清楚的了解而已^[5]。到 80 年代科学家才惊奇地发现,由几个到几千个原子组成的纳米颗粒既不同于宏观的大块物体,也不同于单个的原子和分子,而是一个颇具“个性”的奇特的群体^[6]。

2 纳米材料的微观结构

纳米级的颗粒是由数目极少的原子或分子组成的原子群或分子群,是一种典型的介观系统。因此,从结构上看,它是由两种组元构成的,即材料的体相组元晶体原子和界面组元晶界。若是常规材料,截面应该是一个完整的晶体结构,但对于纳米晶来说,由于晶粒尺寸小,界面组元在整个材料中所占的比例极大,晶界缺陷所占的体积比也相当大,尽管每个单独的分界面可能具有一个二维局部或局部的有序结构,但从一个局部界面到另一个局部界面的周期不同,由所有这样的界面原子组成的界面,其原子排列方式均不同。因此,在整体上构成了一种与晶态和玻璃态均有较大差别的、崭新的微观结构^[7]。

由于纳米粒子的这种特殊类型的结构,导致纳米材料具有一系列新异的物理、化学特性,而且这些特性是其他固体材料或常规材料根本所不具有的特性。

3 纳米材料的特性

3.1 尺寸效应

当超细微粒子尺寸与光波波长及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尺寸相当或更小时,周期性的边界条件将被破坏从而产生一系列新奇的性质^[8]。

3.1.1 特殊的光学性质

纳米金属的光吸收性显著增强。粒度越小,光反射率越低。所有的金属在超微颗粒状态都呈现为黑色。尺寸越小,颜色愈黑。金属超微颗粒对光的反射率通常可低于 1%,约几微米的厚度就能完全消光。相反,一些非金属材料在接近纳米尺度时,出现反光现象。纳米 TiO₂、纳米 SiO₂、纳米 Al₂O₃ 等对大气中紫外光具有很强的吸收性。

3.1.2 热学性质的改变

固态物质超细化后其熔点显著降低。当颗粒小于 10nm 数量级时尤为显著。例如,金的常规熔点为 1064℃,当颗粒尺寸减小到 2nm 尺寸时熔点仅为 327℃左右;银的常规熔点为 670℃,而超微银颗粒的熔点可低于 100℃。

3.1.3 特殊的磁学性质

小尺寸的超微颗粒磁性与大块材料有显著的不同,大块的纯铁矫顽力约为 80 A/m,而当颗粒尺寸减小到 20nm 以下时,其矫顽力可增加 1 千倍,当颗粒尺寸约小于 6nm 时,其矫顽力反而降低到零,呈现出超顺磁性。利用磁性超微颗粒具有高矫顽力的特性,已做成高贮存密度的磁记录磁粉,大量应用于磁带、磁盘、磁卡等。利用超顺磁性,人们已将磁性超微颗粒制成用途广泛的磁性液体。

3.1.4 特殊的力学性质

纳米材料的强度、硬度和韧性明显提高。纳米铜的强度比常态提高 5 倍;纳米金属比常态金属硬 3-5 倍。纳米陶瓷材料具有良好的韧性,因为纳米材料具有大的界面,界面的原子排列相当混

乱,原子在外力变形的条件下很容易迁移,因此表现出甚佳的韧性与一定的延展性。例如,氟化钙纳米材料在室温下可以大幅度弯曲而不断裂。

3.2 表面与界面效应

与宏观物体相比,纳米粒子因为表面原子数目增多,比表面积增大^[1]。这会导致无序度增加,同时晶体的对称性变差,其部分能带被破坏,因而出现了界面效应^[9]。较大的比表面积和小尺寸的纳米粒子,导致位于表面的原子占有相当大的比例,原子配位不足,表面原子的配位不饱和性导致大量的悬空键和不饱和键,表面能高,因而这些表面原子具有高的活性^[10]。纳米材料较高的化学活性,使其具有了较大的扩散系数,大量的界面为原子扩散提供了高密度的短程快扩散路径。这种表面原子的活性就是表面效应。纳米粒子的表面界面效应,主要表现为:(1)熔点降低,这是由于表面原子存在振动弛豫,即振幅增大,频率减小;(2)比热增大。

3.3 宏观量子隧道效应

量子隧道效应是从量子力学的粒子具有波粒二象性的观点出发的,解释粒子能够穿越比总能量高的势垒,这是一种微观现象。近年来,发现一些宏观量(如微颗粒的磁化强度和量子相干器的磁通量等)也具有隧道效应,称为宏观量子隧道效应^[11]。用此概念可以定性解释纳米镍晶粒在低温下继续保持超顺磁性现象。量子尺寸效应和宏观量子隧道效应将是未来微电子器件的基础,或者说它确立了现存微电子器件进一步微型化的极限。如在制造半导体集成电路时,当电路的尺寸接近波长时,电子借助隧道效应而溢出器件,器件便无法工作。经典电路的物理极限尺寸大约为 $0.25\mu\text{m}$ ^[12,13]。

3.4 介电限域效应

随着纳米晶粒粒径的不断减小和比表面积不断增加,其表面状态的改变将会引起微粒性质的显著变化。例如,当在半导体纳米材料表面修饰一层某种介电常数较小的介质时,相对于裸露在半导体纳米材料周围的其他介质而言,被包覆的纳米材料中电荷载体的电力线更易穿过这层包覆膜,从而导致它与裸露纳米材料的光学性质相比发生了较大的变化,这就是介电限域效应。当纳米材料与介质的介电常数数值相差较大时,使产生明显的介电限域效应。纳米材料与介质的介电常数相关越大,介电限域效应就越明显,在光学性质上就表现为明显的红移现象。同时介电限域效应越明显,吸收光谱的红移也就越大^[14]。

参考文献

- [1] 王文亮,李东升,巩育军等. 21 世纪最有前途的材料 I——纳米材料的结构与化学特性[J]. 延安大学学报(自然科学版), 2000, 19(4): 56—60.
- [2] 陈景先. 21 世纪的新材料——纳米材料[J]. 世界有色金属, 1999, (1): 33.
- [3] 张梅,陈焕春,杨绪杰等. 纳米材料的研究现状及展望[J]. 导弹与航天运载技术, 2000, (3): 11—16.
- [4] 张秀荣. 纳米材料的分类及其物理性能[J]. 现代物理知识, 2002, 14(3): 42—43.
- [5] 翟华嶂,李建保,黄勇. 纳米材料和纳米科技的进展、应用及产业化现状[J]. 材料工程, 2001, (3): 43—48.
- [6] 杨芸,刘渝,张改莲. 纳米材料与纳米技术的应用[J]. 化学教育, 2001, (3): 3—5.
- [7] 文玉华,周富信,刘曰武. 纳米材料的研究进展[J]. 力学进展, 2001, 31(1): 47—61.
- [8] 董伟,范微. 跨世纪的新材料——纳米材料[J]. 化学教育, 1999, (7-8): 8—10.
- [9] 翟庆洲,裘式纶,肖丰收等. 纳米材料研究进展——纳米材料结构与化学性质[J]. 化学研究与应用, 1998, 10(3): 8—17.
- [10] 陈改荣. 纳米材料的特性及进展[J]. 平原大学学报, 2000, 17(4): 41—43.
- [11] 石士考. 纳米材料的特性及其应用[J]. 大学化学, 2001, 16(2): 39—42.

- [12] 陈月辉, 赵光贤. 纳米材料的特性和制备方法及应用[J]. 橡胶工业, 2001, 51(3): 182—188.
- [13] 杜仕国, 施冬梅, 邓辉. 纳米材料的特异效应及其应用[J]. 自然杂志, 2000, 22(2): 101—106.
- [14] 王焕英. 纳米材料的制备及应用研究[J]. 衡水师专学报, 2002, 4(2): 44—74.

Structure and Character of Nano-Materials

LIU Fang

(Department of Biology and Chemistry, Wenshan College, Wenshan, Yunnan 663000, P. R. China)

Abstract Nano-materials are one of the novel materials which scientists are paying more and more attention, due to its high surface active, special size effect, photoelectric effect, catalytic effect and wide application potential. When the size of material decreases to nano scale level, special surface effect, volume effect, quantum effect were observed, electrical character, magnetic characters, optical character and chemical characters of material changed greatly. Nano-materials have high performance, but none of normal materials.

Key words Nano-Materials; Structure; Character

封四：“保质、高效——《光谱实验室》主要特色”的附件 1

主编不编与主编不主

闲下翻阅地方杂志,有标明主编也有不标的。这倒各随其规而悉听其便。但也有令人疑惑的事,比如记忆中某人在某部门任行政要职,突然间成为一个地方杂志的主编(并非顾问或名誉主编)。是同名还是改了行?无意中渐渐知道,有一些确系既未改行也未重名的,是在“遥控”机制中兼了职。

兼职这事不好妄论,但主编要编,却可以论定。因为,抛开真正的编辑者或者为了某人之名而拉大旗,或者为了某部门捐赠拨款之利而钓大鱼,暂且不去论它。那些遥兼主编的同志真的能够切切实实地履行主编的职责吗?如果并不能切切实实地履行,还是以不挂虚名为好,免得闹出盗名欺世的笑话。

说白一些,“空头主编”并没有看到主编也是一种重要的专职业务岗位,来不得任何一点“名存实亡,失其所业”。这正像企业家不敢贸然兼之,科学家和学者不敢贸然兼之一样,编辑尤其是总其成的主编,同样不好贸然兼之,因为,这是有责、权、利的问题,有术业专长的的问题,也还有“法人”而不是声名徒自远扬的问题。

由此还想到“期刊衙门”与“编辑官”。由于体制方面的原因,编辑部门机关化的倾向颇严重,而编辑头们把自己首先当成“官员”而后才是编辑的意识,也很根深蒂固。人们觉得“处级和尚”可笑,局级企业也不妥,殊不知局级处级报刊杂志大约也不那么顺理成章啊!

大概是那个所谓的“官本位”或曰“行政级本位”作祟,刊物升级之风曾经有些洋洋乎盈耳。也是这样一个原因,不仅出现生拉硬扯“空头主编”的事,也还出现了“主编不主”的现象:当主编而不主编务,干吗非要挂这个衙呢?

主编,“是名也,止于是实也”。随着行政机关同企事业单位的逐渐分开,编辑终究会成为编辑。此前,主编不编与主编不主,首先应当纳入革除之列。一些人一定还要去当“空头主编”而不干实事,不妨赠以孟子的一句话:“先生之志则大矣,先生之号则不可”。

其实,主编挂名,这种杂志原本也不该核准的。从法律角度上思量,不是这样么?

(原载 1988 年 1 月 6 日《新闻出版报》,作者:冯并)