

我国纳米材料研究进展

严东生*

冯 端*

(中国科学院 北京 100864) (南京大学 南京 210039)

关键词 纳米材料, 研究成果

纳米材料从广义上讲是指三维空间尺寸中至少有一维处于纳米量级的材料。通常分为零维材料(纳米微粒), 一维材料(直径为纳米量级的纤维), 二维材料(厚度为纳米量级的薄膜与多层膜), 以及基于上述低维材料所构成的固体。从狭义上讲, 则主要包括纳米微粒及由它构成的纳米固体(体材料与微粒膜)。

纳米材料的研究是人类认识客观世界的新层次, 是交叉学科跨世纪的战略科技领域。纳米材料科学的研究在国际上亦仅是在近十年来才得到迅速发展, 正在深入研究有关的物理、化学、材料科学的基本问题, 完整的科学体系正在形成, 应用领域正在积极开拓, 前景甚为广阔。从整体看, 我国纳米材料研究工作起步不迟, 但开始较为分散。在国家科委的部署下, 于 1992 年确定本项目为“八五”期间“攀登计划 A”的一项重要内容, 由上海硅酸盐所、南京大学、合肥固体所为主要承担单位, 以利于逐步建设成各具特色的纳米材料科学研究基地, 同时支持一些具有特色的单位, 组成有机结合的研究群体。

4 年来, 在项目专家委员会的具体组织下, 经全体研究人员的共同努力, 已完成了原定计划的目标, 在不少方面取得了创新的成果。实现了用多种物理、化学方法制备金属与合金(晶态、非晶态)、氧化物、氮化物、碳化物等化合物纳米粉体的工艺, 建立了相应的设备, 做到纳米微粒的尺寸与相组成可控, 为纳米材料的研究与开发奠定了基础。在纳米材料的表征、团聚体的起因和消除、表面吸附和脱附、纳米复合粉体的制备等方面都有所创新, 取得了重大的进展。在纳米材料的力学、磁学、光学、电学、催化等性质的研究, 以及相关的理论研究方面亦取得了一系列创新性的研究成果。绝大多数论文发表在国际、国内有影响的学术刊物上, 在国际纳米材料研究中已占有不容忽视的一席之地。

现将所取得的突出的创新成果简要介绍如下:

(1) 在大尺寸纳米氧化物体材料制备方面, 成功地研制出致密度高、形状复杂、性能优越的纳米陶瓷, 处于国际领先地位。对致密纳米氧化锆陶瓷进行室温循环拉伸疲劳试验后, 用 AFM 观察断口附近的区域, 首次发现纳米晶粒已发生了 300%—400% 的超塑性形变, 并发现通常只在金属上出现的滑移带, 而在亚微米试样断口, 则不出现这种现象, 是纳米晶小尺寸效应的一个较重要发现。利用晶界扩散模型与机制, 半定量地计算得出纳米晶粒的形变速率比亚

* 中国科学院院士

收稿日期: 1996 年 12 月 23 日

微米晶粒约大 3 个数量级,可很好地解释这一个现象。在纳米复合改性材料的研究上,也取得了可喜的进展,显著地改善了材料的强度与韧性,为纳米材料的应用提供了一个重要途径。

(2)对颗粒膜巨磁电阻效应与微结构的关系,提出了在国际上有影响的学术观点。在 Co/Cu/Ni 颗粒膜中首次发现失稳(Spinodal)调幅分解特征的相分离现象,并具有磁电阻效应。在 Fe-SiO₂ 颗粒膜中独立于国外发现由于隧穿效应导致的巨磁电阻效应。对颗粒膜巨磁电阻作为磁场传感器在原理上进行了初步的工作。在国际上首先开展了颗粒膜磁光效应和自旋共振现象的研究工作。在类钙钛矿化合物中研究了纳米颗粒尺寸对超磁电阻效应的影响,在国际上首先发现纳米类钙钛矿微粒磁熵变超过金属钆,并容易获得不同居里温度的材料系列,有可能在高、宽温磁致冷中得到应用。在铁基纳米微晶材料中采用横向磁场或在张应力下进行热处理,得到最大磁阻抗比达 100%,最高灵敏度为 600%/Oe 的磁抗材料,为研究高灵敏度磁传感器提供良好的基础,其应用研究已列入上海市新材料中心的重点资助项目。

(3)对单一纳米材料,如 Al₂O₃、TiO₂、SiO₂、MnO₂、Fe₂O₃ 纳米微粒光吸收谱与颗粒尺寸、镶嵌介质的关系进行了系统研究。在此基础上,设计了纳米复合新体系,如 Al₂O₃-TiO₂、SiO₂-Fe₂O₃ 纳米复合粉,发现在 4—25μm 波段红外吸收能力达到 92%,为进一步设计红外隐身和红外屏蔽材料提供了实验依据。对纳米介孔组装体系,如含稀土 Dy 纳米 SiO₂ 微粒嵌入多孔 Al₂O₃ 的空隙中,Mn²⁺ 掺入 SiO₂ 介孔中,Fe³⁺ 掺入纳米 Al₂O₃ 中均发现蓝绿光增强的荧光效应,有的可增强近 10 倍。此外将 C₆₀ 置于 NaX、NaY 分子筛介孔中发现甚强的光致发光现象。发现 Y₂O₃:Eu³⁺ 和 Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺ 两类稀土纳米粉体的发射光谱与微米粉体相比存在谱峰蓝移现象,并提出了相应的解释。将纳米 Ag 组装到 SiO₂ 介孔中,观察到对可见光透明到不透明可逆转变的“开关”效应,为设计纳米新器件提供了良好的前景。

(4)研制了电变色 NiO 纳米微粒膜、ITO 纳米透明导电薄膜和非晶 La_xTaO_y 纳米固体电解质薄膜,并利用上述三种薄膜首次发展了一种全固态电变色原型器件,能够在 -1.5V—+1.5V 电压驱动下,进行可逆的着色与漂白循环,寿命大于 6 000 次。采用表面光电压谱仪对 ABO₃ 型纳米薄膜材料的光致电子跃迁效应做了较为系统的观测,发现 LaFeO₃、LaCoO₃、PbTiO₃ 等纳米晶材料具有很好的光电响应特性,设计制成一种 MSM 结构的光探测器原型器件。研制的多种 Fe 系复合氧化物纳米晶材料对微波具有良好的吸收功能,在 8—18GHz 频段反射率约为 10db,是一种优良的宽频带吸波材料,且用量少、重量轻,可望成为一类新型微波吸收剂。

(5)系统开展了用液相化学还原法制备多个过渡金属元素(Fe、Co、Ni 等)和类金属(B、P)纳米非晶合金。其中含单一 P 及同时含 P、B 双类金属元素体系为首次报导,提出了 B、P 的助催化作用机理,首次用化学反应活化能判断了过渡金属和类金属元素间电子转移方向。在高压条件下,FePB 催化剂对 CO 转化率为 11.9%,C₂—C₅ 选择性高达 78%,且不易失活。因此同时含 B、P 两种类金属的非晶态合金超细微粒催化剂对合成气定向转化为低碳烃具有优良的催化稳定性。纳米钙钛矿氧化物具有优良的甲烷完全氧化催化性能,其催化反应温度比大颗粒低 150℃ 左右。

(6)将水热合成推广到非水体系中,从而建立了溶剂加压热合成技术,例如用苯热合成技术在 280℃ 制备出 30nm GaN,除六方 GaN 外,其中含少量的岩盐型 GaN。该相以前报导在 37 万大气压以上才存在,降压时即自动消失。本工作首次报导采用苯热反应在低于 50 大气压下

即存在该相,并可在室温、常压下保持稳定。有关论文发表在《Science》上,并得到审编人的好评,认为溶液热合成技术将可发展为一种重要的固体合成技术。利用乙二醇甲醚作溶剂,于 160°C 制备出 10nm 的 InP 。将 γ -射线辐照法发展成为在室温下制备纳米金属、氧化物、硫化物等材料的一种新方法。又采用离子注入法成功地制备了在 Cu 、 Ag 、 SiO_2 基质中镶嵌 $\alpha\text{-Fe}$ 、 Fe_3C 、 Co 等纳米微粒。利用磁控溅射技术,制备出不同晶粒尺寸的钛酸铅(PLT28)铁电微粒膜,发现当微粒尺寸小到 $3\text{--}5\text{nm}$ 时,仍具有非线性效应,为制备高密度显示器与动态存储器等器件提供了基础。

(7)在理论研究上,一方面跟踪纳米材料理论的国际前沿课题,另一方面将理论研究和实验相结合,两方面都取得了可喜的进展。在纳米颗粒材料的原子结构和电子结构研究、纳米颗粒体和颗粒膜复合体的输运和光学性质研究等方面取得一些创新的、达到国际先进水平的成果。突出的是:

①发展了第一性原理的分子动力学方法和以“超原子”为结构单元的计算方法,使之适合于纳米尺度材料的计算,用于研究纳米颗粒的原子结构的稳定性和电子能带结构取得了丰硕成果。

②发展了磁性颗粒系统的巨磁电阻理论,其非均匀的特征长度和电子平均自由程同属纳米量级尺度。在自旋输运、界面散射和自旋积累等机理方面取得创新成果。纠正了国际上把磁颗粒系统的输运等同于磁多层结构的CPP(电流垂直于多层平面)输运的简单理论,为巨磁电阻随颗粒尺寸变化的实验现象提供了新的物理解释。

* 简讯 *

中科院第二次野外工作会议将在年底召开

野外科学考察和定位试验观测研究是我院科研工作的重要组成部分。长期以来,我院许多科技人员,为了取得第一手科学数据,坚持在恶劣的自然条件下,进行着创造性的科研工作,积累了大量的宝贵资料,为科学的发展和我国经济建设做出了突出的贡献。

为进一步加强我院野外工作,弘扬精神文明和为科学事业献身的精神,鼓励科技人员特别是青年人继承优良传统,投身科学实践,出成果出人才,经院领导批准,将于今年12月上旬在北京召开中科院第二次野外工作会议。会议主要内容是:检阅14年来我院野外工作所取得的主要成绩;表彰不畏艰苦,克服困难,出色完成任务,为科学发展和国民经济建设做出重要贡献的8个先进集体和57位先进个人;总结交流经验,改进野外工作;贯彻落实党的十四届六中全会精神,有关精神文明建设的会议精神,出色完成“九五”各项国家任务,开拓野外科学研究工作新局面。

(陆亚洲)