

第十章 纳米材料在其他方面的应用

10.1 纳米材料在催化剂中的应用

纳米微粒由于尺寸小，表面所占的体积百分数大，表面的键态和电子态与颗粒内部不同，表面原子配位不全等导致表面的活性位置增加，这就使它具备了作为催化剂的基本条件。最近，关于纳米微粒表面形态的研究指出，随着粒径的减小，表面光滑程度变差，形成了凸凹不平的原子台阶，这就增加了化学反应的接触面。有人预计超微粒子催化剂在 21 世纪很可能成为催化反应的主要角色。尽管纳米级的催化剂还主要处于实验室阶段，尚未在工业上得到广泛的应用，但是它的应用前途方兴未艾。

催化剂的作用主要可归结为三个方面：一是提高反应速度，增加反应效率；二是决定反应路径，有优良的选择性，例如只进行氢化、脱氢反应，不发生氢化分解和脱水反应；三是降低反应温度。纳米粒子作为催化剂必须满足上述的条件。近年来科学工作者在纳米微粒催化剂的研究方面已取得一些成果，显示了纳米粒子催化剂的优越性。高铬酸钾粉可以作为炸药的有效催化剂，以粒径小于 0.3mm 的 Ni 和 Cu-Zn 合金的超细微粒为主要成分制成的催化剂，可使有机物氢化的效率是传统镍催化剂的 10 倍，超细 Pt 粉、WC 粉是高效的氢化催化剂。超细的 Fe、Ni 与 γ -Fe₂O₃ 混合轻烧结体可以代替贵金属而作为汽车尾气净化剂；超细 Ag 粉，可以作为乙烯氧化的催化剂；超细 Fe 粉，可在 QH6 气相热分解(1000~11000℃)中起成核的作用而生成碳纤维。Au 超微粒子固载在 Fe₂O₃、Co₃O₄、NiO 中，在 70℃时就具有较高的催化氧化活性。

近年来发现一系列金属超微颗粒沉积在冷冻的饶腔基质上，特殊处理后将具有断裂 C-C 键或加成到 C-H 键之间的能力。例如 Fe 和 Ni 微颗粒可生成 M_xC_yH_z 组成的准金属有机粉末，该粉末对催化氢化具有极高的活性。纳米 Ti 在可见光的照射下对碳氢化合物也有催化作用，利用这样一个效应可以在玻璃、陶瓷和瓷砖的表面涂上一层纳米 TiO₂ 薄层，有很好的保洁作用，日本东京已有人在实验室研制成功自洁玻璃和自洁瓷砖。这种新产品的表面有一薄层纳米 TiO₂，在光的照射下任何粘污在表面上的物质，包括油污、细菌在光的照射下由纳米 TiO₂ 的

催化作用，使这些碳氢化合物物质进一步氧化变成气体或者很容易被擦掉的物质。纳米 TiO_2 光致催化作用给人们带来了福音，高层建筑的玻璃、厨房容易粘污的瓷砖的保洁都可以很容易地进行。日本已经制备出保洁瓷砖，装饰了一家医院的墙壁，经使用证明，这种保洁瓷砖有明显的杀菌作用。目前，关于纳米粒子的催化剂有以下几种，即金属纳米粒子催化剂，主要以贵金属为主，如 Pt 、 Rh 、 Ag 、 Pd ，非贵金属还有 Ni 、 Fe 、 Co 等。第二种以氧化物为载体，把粒径为 $1\sim 10\text{nm}$ 的金属粒子分散到这种多孔的衬底上。衬底的种类很多，有氧化铝、氧化硅、氧化镁、氧化钛、沸石等。第三种是碳化钨、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 等纳米粒聚合体或者是分散于载体上。

1、金属纳米粒子的催化作用

贵金属纳米粒子作为催化剂已成功地应用到高分子高聚物的氢化反应上，例如纳米粒子铑在氢化反应中显示了极高的活性和良好的选择性。烯烃双键上往往连有尺寸较大的基团，致使双键很难打开，若加上粒径为 1nm 的铑微粒，可使打开双键变得容易，使氢化反应顺利进行。

2、带有衬底的金属纳米粒子催化剂

这种类型催化剂用途比较广泛，一般采取化学制备法，概括起来有以下几种：

浸入法。将金属的纳米粒子($<2\text{nm}$)均匀分散到溶剂中，再将多孔的氧化物衬底浸入该溶剂中使金属纳米粒子沉积在上面，然后取出。这种方法仅适用于衬底上含有少量纳米粒子的情况。例如用这种方法制备的 $\text{n-Rh} / \text{Al}_2\text{O}_3$ 中铑的含量仅占 1% 。

离子交换法这种方法的基本过程是将衬底(沸石、 SiO_2 等)表面处理使活性极强的阳离子(如 H^+ 、 Na^+ 等)附着在表面上，再将衬底放入含有复合离子的溶液中。复合阳离子有 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2^{4+}$ ， $\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_2^+$ 等，由于发生了置换反应，即衬底上的活性阳离子取代了复合阳离子中的贵金属离子，这样在衬底的表面上形成了贵金属的纳米粒子。

吸附法把衬底放入含有 $\text{Rb}_6(\text{CO})_6$ 、 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 等聚合体的有机溶剂中，将吸附在衬底上的聚合体进行分解，还原处理，就在衬底上形成了粒径约 1nm 的金属纳米粒子。

蒸发法这种方法是将纯金属在惰性气体中加热蒸发，形成纳米粒子，直接附

着在催化剂衬底上。此方法的优点是纯度高、尺寸可控。

醇盐法将金属的乙二醇盐与含有衬底元素的醇盐混合，首先形成溶胶，然后使其凝胶化、熔烧、还原形成了金属纳米粒子，并分散在衬底材料中。

这里还应指出的是，有的纳米粒子合金的活性远远高于常规催化剂的活性，它们对高分子的氢化还原和聚合反应有良好的催化作用。例如： $n\text{-Co-Mn/SiO}_2$ ，对乙烯的氢化反应显示出高活性， $n\text{-Pt-Mo}$ / 沸石在丁烷氢化分解反应中其催化作用远远高于传统催化剂。

金属纳米粒子催化剂还有一个使用寿命问题，特别是在工业生产上要求催化剂能重复使用，因此催化剂的稳定性尤为重要。在这方面金属纳米粒子催化剂目前还不能满足上述要求，如何避免金属纳米粒子在反应过程中由于温度的升高、颗粒长大还有待进行研究。

3、半导体纳米粒子的光催化

半导体的光催化效应发现以来，一直引起人们的重视，原因在于这种效应在环保、水质处理、有机物降解、失效农药降解等方面有重要的应用。近年来，人们一直致力于寻找光活性好、光催化效率高、经济价廉的材料，特别是对太阳敏感的材料，以便利用光催化开发新产品，扩大应用范围。所谓半导体的光催化效应是指：在光的照射下，价带电子跃迁到导带，价带的孔穴把周围环境中的羟基电子夺过来，羟基变成自由基，作为强氧化剂将物质氧化，变化如下：酯醇醛酸 CO_2 ，完成了对有机物的降解。具有这种光催化半导体的能隙既不能太宽，也不能太窄，对太阳光敏感的具有光催化特性的半导体能隙一般为 $1.9\sim 3.1\text{eV}$ 。纳米半导体比常规半导体光催化活性高得多，原因在于：由于量子尺寸效应使其导带和价带能级变成分立能级，能隙变宽，导带电位变得更负，而价带电位变得更正。这意味着纳米半导体粒子具有更强的氧化和还原能力。纳米半导体粒子的粒径小，比粗颗粒更容易通过扩散从粒子内迁移到表面，有利于得或失电子，促进氧化和还原反应。

常用的光催化半导体纳米粒子有 TiO_2 (锐铁矿相)、 Fe_2O_3 、 CdS 、 ZnS 、 PbS 、 PbSe 、 ZnFe_2O_4 等。主要用处：将这类材料做成空心小球，浮在含有有机物的废水表面上，利太阳光可进行有机物的降解。美国、日本利用这种方法对海上石油泄露造成的污染进行处理。采用这种方法还可以将粉体添加到陶瓷釉料中，使其

具有保洁杀菌的功能，也可以添加到人造纤维中制成杀菌纤维。锐钛矿白色纳米 TiO_2 粒子表面用 Cu^+ 、 Ag^+ 离子修饰，杀菌效果更好。这种材料在电冰箱、空调、医疗器械、医院手术室装修等方面有着广泛的应用前景。铅化的 TiO_2 纳米粒子的光催化可以使丙炔与水蒸气反应，生成可燃性的甲烷、乙烷和丙烷；铂化的 TiO_2 纳米粒子，通过光催化使醋酸分解成甲烷和 CO_2 。还有一个重要的应用是，纳米 TiO_2 光催化效应可以用来从甲醇水溶液中提取 H_2 。

4、纳米金属、半导体粒子的热催化

金属纳米粒子十分活泼，可以作为助燃剂在燃料中使用。也可以掺杂到高能密度的材料，如炸药，增加爆炸效率；也可以作为引爆剂进行使用。为了提高热燃烧效率，将金属纳米粒子和半导体纳米粒子掺杂到燃料中，以提高燃烧的效率，因此这类材料在火箭助推器和煤中作助燃剂。目前，纳米 Ag 和 Ni 粉已被用在火箭燃料作助燃剂。

10.2 纳米材料在陶瓷领域中的应用

陶瓷材料具有硬度高、化学性质稳定、热膨胀系数小等一系列优良特性在能源、军工、机械、化工、电子信息等各个领域具有广泛应用。但它其存在高脆性，限制了其在某些高端领域的应用，如何改善陶瓷材料的“高脆性”这一弱点，一直是陶瓷材料研究者所关心的问题。随着科技的不断发展，特别是纳米粉体制备的不断发展，纳米复合陶瓷为解决陶瓷材料的高脆性提供了新的思路。

所谓纳米陶瓷，是指显微结构中的物相具有纳米级尺度的陶瓷材料，也就是说晶粒尺寸、晶界宽度、第二相分布、缺陷尺寸等都是在纳米量级的水平上。其尺寸的纳米化大大提升了晶界数量，使材料的超塑性和力学性能大为提高，极为有效地克服了传统陶瓷的弊端。

1、纳米陶瓷的分类

纳米陶瓷材料依据性能可分为两大类型：一类是纳米结构陶瓷，另一类是纳米功能陶瓷。前者是在传统陶瓷粉体中通过加入纳米颗粒，或是将传统陶瓷粉体纳米化，通过在烧结凝固时控制凝固或结晶相的大小和分布，从而改变陶瓷显微结构以提高其力学性能所制得的纳米陶瓷材料，这些力学性能有硬度、强度、塑性和韧性等；后者是通过添加具有独特功能的纳米相或颗粒，或本身在常规微米

级时未能完全表现出来的通过超细化而具有特殊功能的纳米陶瓷材料,对于纳米功能陶瓷在保证一定功能的基础上有时需要兼顾一定的力学性能。它们的出现,克服了工程陶瓷的许多不足,并对材料的力学、电学、热学、磁光学等性能产生重要影响,为代替工程陶瓷的应用开拓了新领域。

2、“纳米级”陶瓷的应用

(1) 防护与涂层领域: 纳米化陶瓷具有极小的热导率和特殊的电磁性能,所以人们常通过一定的物理和化学方法,将其均匀地包覆在物体表面,用作隔热、抗氧化、耐磨、生物、压电和吸波涂层。因此纳米陶瓷涂料被广泛应用于: 内外墙建筑板材, 防火材料板, 电烤盘, 电加热器, 电熨斗, 微波炉, 煎炒锅, 电饭锅等家用产品及汽车轮胎, 摩托车配件, 电子电路板, 发动机配件等工业用产品, 如图 10.1 所示。



图 10.1 不粘锅用纳米陶瓷涂料

(2) 纳米陶瓷刀具: 传统的刀具使用的是钢铁材料制成, 在使用的过程中难免会发生卷刃的现象, 而使用纳米陶瓷制成的刀具则不会有这种问题。纳米陶瓷刀具, 有着比钢铁刀具更为强劲的硬度, 即使是用铁锤大力敲打, 也不会产生丝毫的变形, 像手术刀、切刀、砍刀、野战刀、螺丝刀等领域都已经出现了纳米陶瓷刀具, 现已得到了较大的发展。如: 东北大学团队开发具有自主知识产权的新一代 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti(C,N)-TiNi}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Ti(C,N)}$ 等系列纳米陶瓷复合材料刀具制备技术, 通过纳米增强相的细化晶粒、内晶强化、残余应力强化等多种机制显著提高了刀具材料的综合性能, 超过了国际上陶瓷刀具的标准, 如图 10.2 所示。



图 10.2 纳米陶瓷刀具

(3) 航天航空领域：纳米陶瓷具有高耐热性、高温抗氧化性、低密度、高断裂韧性、抗腐蚀性和耐磨性，这些特性可提高航空发动机的涡轮前温度，从而提高发动机的推重比和降低燃料消耗，以提高发动机的效率、可靠性与工作寿命。例如，SiC 陶瓷基体中引入 SiC 纤维或碳纤维制备的 SiC/SiC、C/SiC 纳米复合陶瓷，其弥补了陶瓷材料的缺陷，具有耐高温、抗氧化、耐腐蚀、抗冲击等性能，主要应用在航空航天领域中生产发动机燃烧室内衬、喷口导流叶片等产品，如图 10.3 所示。



图 10.3 SiC/SiC 纳米复合陶瓷应用于航空发动机喷口导流叶片示意图

(4) 生物医学材料：要使生物陶瓷契合某些特殊的生理行为，必须满足以下要求：(1) 对生物体友好，无毒、无刺激、无致癌等效果；(2) 满足一定的应力要求，能起到支撑、摩擦等特殊作用；(3) 能与人体其他组织相互结合。而纳米陶瓷材料极好地满足了以上条件，这为其在生物医学方面的发展奠定了基础。纳米复合陶瓷已成为骨骼、牙齿和关节等组织的置换材料，氧化铝与氧化锆复合的陶瓷已成功应用于人体的髋关节及膝关节。而陶瓷手术刀以及生物液体纳米陶瓷过滤膜等医用工具也是结构陶瓷在医用领域的另一应用方向。

10.3 纳米材料在磁性中的应用

1、巨磁电阻材料

磁性金属和合金一般都有磁电阻现象，所谓磁电阻是指在一定磁场下电阻改变的现象，人们把这种现象称为磁电阻。所谓巨磁阻就是指在一定的磁场下电阻急剧减小，一般减小的幅度比通常磁性金属与合金材料的磁电阻数值约高 10 余倍。巨磁电阻效应是近 10 年来发现的新现象。

2、新型的磁性液体和磁记录材料

1963 年，美国国家航空与航天局的帕彭首先采用油酸为表面活性剂，把它包覆在超细的 Fe_3O_4 微颗粒上(直径约为 10nm)，并高度弥散于煤油(基液)中，从而形成一种稳定的胶体体系。在磁场作用下，磁性颗粒带动着被表面活性剂所包裹着的液体一起运动，因此，好像整个液体具有磁性，于是，取名为磁性液体。生成磁性液体的必要条件是强磁性颗粒要足够小，以致可以削弱磁偶极矩之间的静磁作用，能在基液中作无规则的热运动。例如对铁氧体类型的微颗粒，大致尺寸为 10nm，对金属微颗粒，通常大于 6nm。在这样小的尺寸下，强磁性颗粒已丧失了大块材料的铁磁或亚铁磁性能，而呈现没有磁滞现象的超顺磁状态，其磁化曲线是可逆的。为了防止颗粒间由于静磁与电偶矩的相互作用而聚集成团，产生沉积，每个磁性微颗粒的表面必需化学吸附一层长链的高分子(称为表面活性剂)，高分子的链要足够长，以致颗粒接近时排斥力应大于吸引力。此外，链的一端应和磁性颗粒产生化学吸附，另一端应和基液亲和，分散于基液中。由于基液不同，可生成不同性能、不同应用领域的磁性液体，如水基、煤油基、短基、二醋基、聚苯基、硅油基、氟碳基等。

磁性液体的主要特点是在磁场作用下可以被磁化，可以在磁场作用下运动，但同时它又是液体，具有液体的流动性。在静磁场作用下，磁性颗粒将沿着外磁场方向形成一定有序排列的团链簇，从而使得液体变为各向异性的介质。当光波、声波在其中传播时(如同在各向异性的晶体中传播一样)，会产生光的法拉第旋转、双折射效应、二向色性以及超声波传播速度与衰减的各向异性。此外，磁性液体在静磁场作用下，介电性质亦会呈现各向异性。这些有别于通常液体的奇异性质，为若干新颖的磁性器件的发展奠定了基础。

利用磁性液体可以被磁控的特性，人们利用环状永磁体在旋转轴密封部件产

生一环状的磁场分布，从而可将磁性液体约束在磁场之中而形成磁性液体的“O”形环，且没有磨损，可以做到长寿命的动态密封。这也是磁性液体较早、较广泛的应用之一。此外，在电子计算机中为防止尘埃进入硬盘中损坏磁头与磁盘，在转轴处也已普遍采用磁性液体的防尘密封。

在精密仪器的转动部分，如 X 射线衍射仪中的转靶部分的真空密封，大功率激光器件的转动部件，甚至机械人的活动部件亦采用磁性液体密封法。此外，单晶炉提拉部位、真空加热炉等有关部件的密封等，磁性液体是较为理想动态密封方式之一。

通常润滑剂易损耗、易污染环境。磁性液体中的磁性颗粒尺寸仅为 10nm，因此，不会损坏轴承，而基液亦可用润滑油，只要采用合适的磁场就可以将磁性润滑油约束在所需的部位。

增进扬声器功率。在音圈与磁铁间隙处滴入磁性液体，由于液体的导热系数比空气高 5~6 倍，从而使得在相同条件下功率可以增加 1 倍。

磁性液体的添加对频响曲线的低频部分影响较大，通常根据扬声器的结构，选用合适粘滞性的磁性液体，可使扬声器具有较佳的频响曲线。

作阻尼器件。磁性液体具有一定的粘滞性，利用此特性可以阻尼掉不希望的系统中所产生的振荡模式。例如，步进电机是用来将电脉冲转换为精确的机械运动，其特点是迅速地被加速或减速，因此，常导致系统呈振荡状态。为了消除振荡而变为平滑的运动，仅需将少量磁性液体注入磁极的间隙中，在磁场作用下磁性液体自然地定位于转动部位。

磁性液体被磁化后相当于增加磁压力，以致在磁性液体中的物体将会浮起，好像磁性液体的视密度在随着磁场增加而增大。利用此原理可以设计出磁性液体比重计，磁性液体对不同比重的物体进行比重分离，控制合适的磁场强度可以使低于某密度值的物体上浮，高于此密度的物体下沉，原则上可以用于矿物分离。例如，使高密度的金与低密度的砂石分离，亦可用于城市废料中金属与非金属的分离。

磁性液体还有其它许多用途，如仪器仪表中的阻尼器、无声快速的磁印刷、磁性液体发电机、医疗中的造影剂等等，不再一一例举，今后还可开拓出更多的用途。

用作磁记录材料。近年来各种信息量飞速增加，需要记录的信息量也不断增加，要求记录材料高性能化，特别是记录高密度化。高记录密度的记录材料与超微粒有密切的关系。例如，要求每 1cm^2 可记录 1000 万条以上信息，那么，一条信息要求被记录在 $1\sim 10\text{mm}^2$ 中，至少具有 300 阶段分层次的记录，在 $1\sim 10\text{mm}^2$ 中至少必须要有 300 个记录单位。若以超微粒作记录单元，会使记录密度大大提高。

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，用它制作磁记录材料可以提高信噪比、改善图像质量。作为磁记录单位的磁性粒子的大小必须满足以下要求：颗粒的长度应远小于记录波长；粒子的宽度(如可能，长度也包括在内)应该远小于记录深度；一个单位的记录体积中，尽可能有更多的磁性粒子。

磁性纳米微粒除了上述应用外，还可作光快门、光调节器(改变外磁场，控制透光量)、激光磁艾滋病毒检测仪等仪器仪表、抗癌药物磁性载体、细胞磁分离介质材料、复印机墨粉材料以及磁墨水和磁印刷等。

10.4 纳米材料在光学领域的应用

纳米微粒由于小尺寸效应使它具有常规大块材料不具备的光学特性，如光学非线性、光吸收、光反射、光传输过程中的能量损耗等，都与纳米微粒的尺寸有很强的依赖关系。研究表明，利用纳米微粒的特殊的特性制成的各种光学材料将在日常生活和高技术领域得到广泛的应用。目前关于这方面研究还处在实验室阶段，有的得到了推广应用。下面简要介绍一下各种纳米微粒在光学方面的应用。

1、红外反射材料

纳米微粒用于红外反射材料上主要制成薄膜和多层膜来使用。

结构上，导电膜最简单，为单层膜，成本低。金属-电介质复合膜和电介质多层膜均属于层膜，成本稍高。在性能上，金属-电介质复合膜红外反射性能最好，耐热度在 2000°C 以下。电介质多层膜红外反射性良好并且可在很高的温度下使用($<900^\circ\text{C}$)。导电膜虽然有较好的耐热性能，但其红外反射性能稍差。

纳米微粒的膜材料在灯泡工业上有很好的应用前景。高压钠灯以及各种用于

拍照、摄影的碘弧灯都要求强照明，但是电能的 69% 转化为红外线，这就表明有相当多的电能转化为热能被消耗掉，仅有一少部分转化为光能来照明。同时，灯管发热也会影响灯具的寿命。如何提高发光效率，增加照明度一直是亟待解决的关键问题，纳米微粒的诞生为解决这个问题提供了一个新的途径。20 世纪 80 年代以来，人们用纳米 SiO_2 和纳米 TiO_2 微粒制成了多层干涉膜，总厚度为微米级，衬在有灯丝的灯泡罩的内壁，结果不但透光率好，而且有很强的红外线反射能力。有人估计这种灯泡亮度与传统的卤素灯相同时，可节省约 15% 的电。

2、优异的光吸收材料

纳米微粒的量子尺寸效应等使它对某种波长的光吸收带有蓝移现象。纳米微粒粉体对各种波长光的吸收带有宽化现象。纳米微粒的紫外吸收材料就是利用这两个特性。通常的纳米微粒紫外吸收材料是将纳米微粒分散到树脂中制成膜，这种膜对紫外有吸收能力依赖于纳米粒子的尺寸和树脂中纳米粒子的掺加量和组分。目前，对紫外吸收好的几种材料有：30~40nm 的 TiO_2 纳米粒子的树脂膜； Fe_2O_3 纳米微粒的聚酯树脂膜。前者对 400nm 波长以下的紫外光有极强的吸收能力，后者对 600nm 以下的光有良好的吸收能力，可用作半导体器件的紫外线过滤器。

最近发现，纳米 Al_2O_3 粉体对 250nm 以下的紫外光有很强的吸收能力，这一特性可用于提高日光灯管使用寿命上。我们知道，日光灯管是利用水银的紫外谱线来激发灯管壁的荧光粉导致高亮度照明。一般来说，185nm 的短波紫外光对灯管的寿命有影响，而且灯管的紫外线泄漏对人体有损害，这一关键问题一直是困扰日光灯管工业的主要问题。如果把几个纳米的 Al_2O_3 粉掺合到稀土荧光粉中，利用纳米紫外吸收的蓝移现象有可能吸收掉这种有害的紫外光，而且不降低荧光粉的发光效率，在这方面的试验工作正在进行。

目前，用纳米微粒与树脂结合用于紫外吸收的例子是很多的。例如，防晒油、化妆品中普遍加入纳米微粒。我们知道，大气中的紫外线主要是在 300~400nm 波段，太阳光对人体有伤害的紫外线也是在此波段。防晒油和化妆品中就是要选择对这个波段有强吸收的纳米微粒。最近研究表明，纳米 TiO_2 、纳米 ZnO 、纳米 SiO_2 、纳米 Al_2O_3 、纳米云母都有在这个波段吸收紫外光的特征。这里还需要强调一下，纳米添加时颗粒的粒径不能太小，否则会将汗毛孔堵死，不利于身体健

康。而粒径太大，紫外吸收又会偏离这个波段。为了解决这个问题，应该在具有强紫外吸收的纳米微粒表面包敷一层对身体无害的高聚物，将这种复合体加入防晒油和化妆品中，既发挥了纳米颗粒的作用，又改善了防晒油的性能。塑料制品在紫外线照射下很容易老化变脆，如果在塑料表面涂上一层含有纳米微粒的透明涂层，这种涂层对 300~400nm 范围有较强的紫外吸收性能，这样就可以防止塑料老化。汽车、舰船的表面上都需涂上油漆，特别是底漆主要是由氯丁橡胶、双酚树脂或者环氧树脂为主要原料，这些树脂和橡胶类的高聚物在阳光的紫外线照射下很容易老化变脆，致使油漆脱落，如果在面漆中加入能强烈吸收紫外线的纳米微粒就可起到保护底漆的作用。因此研究添加纳米微粒使之具有紫外吸收功能的油漆是十分重要的。

红外吸收材料在日常生活和国防上都有重要的应用前景。一些经济比较发达的国家已经开始用具有红外吸收功能的纤维制成军服供部队使用，这种纤维对人体释放的红外线有很好的屏蔽作用。众所周知，人体释放的红外线大致在 4~6mm 的中红外频段，如果不对这个频段的红外线进行屏蔽，很容易被非常灵敏的中红外探测器所发现，尤其是在夜间人身安全将受到威胁，从这个意义上来说，研制具有对人体红外线进行屏蔽的衣服是很有必要的。而纳米微粒小，很容易填充到纤维中，在拉纤维时不会堵喷头，而且某些纳米微粒具有很强的吸收中红外频段的特性。纳米 Al_2O_3 、纳米 TiO_2 、纳米 SiO_2 和纳米 Fe_2O_3 的复合粉就具有这种功能。纳米添加的纤维还有一个特性，就是对人体红外线有强吸收作用，这就可以增加保暖作用，减轻衣服的重量。有人估计用添加红外吸纳米粉的纤维做成的衣服，其重量可以减轻 30%。

3、隐身材料

“隐身”这个名词，顾名思义就是隐蔽的意思。近年来，随着科学技术的发展，各种探测手段越来越先进。例如，用雷达发射电磁波可以探测飞机；利用红外探测器也可以发现放射红外线的物体。当前，世界各国为了适应现代化战争的需要，提高在军事对抗中的实力，也将隐身技术作为一个重要研究对象，其中隐身材料在隐身技术中占有重要的地位。1991 年海湾战争中，美国第一天出动的战斗机就躲过了伊拉克严密的雷达监视网，迅速到达首都巴格达上空，直接摧毁了电报大楼和其它军事目标，在历时 42 天的战斗中，执行任务的飞机达 1270 架次，使

伊军 95%的重要军事目标被毁，而美国战斗机却无一架受损。这场高技术的战争一度使世界震惊。为什么伊拉克的雷达防御系统对美国战斗机束手无策？为什么美国的导弹击中伊拉克的军事目标如此准确？空对地导弹击中伊拉克的坦克为什么有极高命中率？一个重要的原因就是美国战斗机 F-117A 型机身表面包覆了红外与微波隐身材料，它具有优异的宽频带微波吸收能力，可以逃避雷达的监视。而伊拉克的军事目标和坦克等武器没有防御红外线探测的隐身材料，很容易被美国战斗机上灵敏红外线探测器所发现，通过先进的激光制导武器很准确地击中目标。

美国 F-117A 型飞机蒙皮上的隐身材料就含有多种超微粒子，它们对不同波段的电磁波有强烈的吸收能力。为什么超微粒子，特别是纳米粒子对红外和电磁波有隐身作用呢？主要原因有两点：一方面由于纳米微粒尺寸远小于红外及雷达波波长，因此纳米微粒材料对这种波的透过率比常规材料要强得多，这就大大减少波的反射率，使得红外探测器和雷达接收到的反射信号变得很微弱，从而达到隐身的作用；另一方面，纳米微粒材料的比表面积比常规粗粉大 3~4 个数量级，对红外光和电磁波的吸收率也比常规材料大得多，这就使得红外探测器及雷达得到的反射信号强度大大降低，因此很难发现被探测目标，起到了隐身作用。

目前，隐身材料虽在很多方面都有广阔的应用前景，但当前真正发挥作用的隐身材料大多使用在航空航天与军事有密切关系的部件上。对于上天的材料有一个要求是重量轻，在这方面纳米材料是有优势的，特别是由轻元素组成的纳米材料在航空隐身材料方面应用十分广泛。有几种纳米微粒很可能在隐身材料上发挥作用，例如纳米氧化铝、氧化铁、氧化硅和氧化钛的复合粉体与高分子纤维结合，对中红外波段有很强的吸收性能，这种复合体对这个波段的红外探测器有很好的屏蔽作用。纳米磁性材料，特别是类似铁氧体的纳米磁性材料放入涂料中，既有优良的吸波特性，又有良好的吸收和耗散红外线的性能，加之比重轻，在隐身方面的应用上有明显的优越性。另外，这种材料还可以与驾驶舱内信号控制装置相配合，通过开关发出干扰，改变雷达波的反射信号，使波形畸变，或者使波形变化不定，能有效地干扰、迷惑雷达操纵员，达到隐身目的。纳米级的硼化物、碳化物，包括纳米纤维及纳米碳管在隐身材料方面的应用也将大有作为。

10.5 纳米材料在医学生物材料的应用

毫无疑问，纳米材料在不断发展的医学和制药应用中的重要性。与电子行业一起并与之密切合作，这是最大和发展最快的研发领域之一。通过使用纳米材料和纳米技术改善人类健康的潜力被广泛认为是巨大的。已成定局的是，以下对这些领域发展的简要说明不能公正地说明这些领域当前活动的广度和范围，即使是摘要形式。此处的目的只是为了说明所追求的总体方向，以造福于涉及医疗应用（如医疗植入物或诊断设备）的设计社区的专业部分。因此，本节简要回顾了纳米材料和纳米技术在几个主要领域的潜在医学和制药应用，包括生物传感、诊断、干预和药物输送。

生物传感技术可以使用纳米材料和纳米技术来增加我们对细胞的基本理解和一系列疾病特异性现象的理解。纳米材料正在探索作为生物传感器和生物标记。生物传感器对生物分子做出反应。与各种生物配体结合的纳米颗粒可以被设计成与特定的细胞靶标结合。例如，纳米线已经被覆盖了只与待测量的特定蛋白质结合的物质。当蛋白质结合到纳米线上时，它们的电导发生了足够的变化，以便进行检测和测量。如前所述，纳米颗粒表现出许多与光有关的非常有趣的特性，包括荧光。使用荧光纳米颗粒可以对细胞进行生物颜色标记和随后的跟踪。其他类型的纳米材料的性质，如磁性，也被探索用于类似的路径跟踪。光谱或磁共振成像(MRI)等监测技术也有可能得到改进。在光谱学中，某些纳米粒子，如金，会导致化学信号放大。在 MRI 监测中，超顺磁性铁颗粒被用来诱导特定的信号。其他方法也用于酶和蛋白质分析。

诊断技术在很大程度上依赖于与各种疾病标志物相关的检测和传感。纳米颗粒已经被探索用于检测特定的病毒和癌前细胞以及其他细胞。纳米级的树枝状大分子在这里很重要。树枝状大分子是人工合成的三维分支分子，可能非常复杂。人们已经探索了各种生物分子来使纳米树枝状大分子功能化，目的是检测特定类型的蛋白质或其他表征某些疾病的物质。它们在诊断成像中也很有用。树枝状大分子还可以携带荧光标记进行跟踪。类似的方法使用超顺磁性氧化铁来识别特定类型的疾病细胞中的目标分子标记，然后通过核磁共振系统进行检测。

诊断设备的整个领域和纳米材料的作用显然超出了本书的范围，但探索纳米尺寸的“实验室”值得引起关注。具有诊断功能的越来越小的设备的价值早已被认

识到。微型机电系统(MEMS)的早期目标探索是芯片上实验室(参见图 10.4)。随着对纳米机电系统(NEMS)设备的探索,向小型化的努力一直在继续,这不仅是为了方便,也是因为它们潜在的广泛的分布式应用潜力(量身定做的“个人诊断实验室”)。这些设备的本质依赖于设备对接触到的液体(或气体)进行采样,然后使用生物传感器或其他技术(如基于光的设备)对其进行特定标记分析,并传达结果。要做到这一点,需要许多纳米技术,以及了解气体和液体在微小尺寸下的行为。



图 10.4 “芯片上的实验室”

纳米级诊断设备的一个特点是采样气体和流体需要微小的通道和容器。后者通常也必须在这些微小的通道内移动。这些尺度的流体运动与通常在宏观尺度上理解的完全不同,没有很好地理解,并且在诱导运动方面存在许多问题。纳米流体领域解决了这些许多问题。基于电泳(电感应运动)的特定方法在这里很有趣,其他技术也是如此。

药物输送涉及将药物运送到体内特定的目标部位,这是医学和健康的一项基本任务;长期以来,这一直是一个巨大的开发和研究领域。目前的递送系统已得到很好的发展,包括口服、鼻腔、静脉内、肺部和粘膜给药。糖尿病等特定条件在很大程度上决定了最有效的分娩方式。药物有很多递送问题。它们可能表现出生物不相容性、缺乏稳定性或溶解度或吸附特性差的迹象。例如,一些肽和蛋白质在生物环境中降解,这反过来又限制了它们的功效。每年都会开发出许多不溶于水的新药。这限制了它们的使用,因为运送到目标位置很困难,而且它们的生物利用度有限。一个希望是,当这些药物呈纳米颗粒形式时,它们可以更容易地递送而不降解,并且它们的生物利用度将增加。

纳米材料有望在新的递送系统中发挥重要作用,因为它们的颗粒类型、尺寸和分布、表面积和电荷以及其他特性相关的功能化可能性。纳米颗粒-药物偶联

物引起了极大的兴趣。与较大的纳米粒子相比，非常小的纳米粒子即使在循环系统的最小血管（如毛细血管、小动脉和小静脉）中也不太可能导致阻塞，并且不太可能表现出某种形式的沉降。渗透更容易，内吞作用（细胞摄取）过程也是如此。纳米材料也可以主要用作载体。聚合物涂层特别有趣。他们承诺能够将药物运送到指定地点，并根据目标触发机制帮助控制释放。纳米涂层可以允许使用大部分不溶性药物或可能具有更大活性甚至毒性的药物。已经探索过的涂层可能很薄——只有几纳米厚。

对于糖尿病患者的胰岛素递送等特定条件，肽和蛋白质的肺部递送是有趣的，因为它们具有非侵入性特征和提供具有增加吸收潜力的大表面积。鼻腔给药可直接进入黏膜表面吸收部位，但其功效已被证明低且潜在的黏膜损伤存在问题。口服给药简单且具有成本效益，但胃肠道中的胰岛素渗透性有限，并且可能发生药物降解。纳米粒子有可能被设计成可生物降解和生物相容的，并且在生物环境中更稳定；它们很可能被证明是有效的生物活性大分子载体。基于聚合物的纳米颗粒，例如聚乙二醇 (PEG) 涂层的聚乳酸 (PLA) 纳米颗粒，是蛋白质递送的一个特别有趣的研究领域。PEG 涂层可以帮助在肠或鼻粘膜内和穿过肠或鼻粘膜运输包封的蛋白质。化学稳定性得到改善。纳米微粒药物偶联物有望改善胰岛素的递送。

尽管有潜在的好处，但围绕利用纳米材料进行药物输送的有益方法的许多问题的研究才刚刚开始。例如，一个特别有趣的问题是各种纳米颗粒类型和形式可能与其他细胞相互作用的方式，包括通过攻击外来物质在人体免疫系统中发挥基本作用的巨噬细胞。关于其他问题，包括基本功效、潜在的有害副作用等，似乎还有无数的研究尚未完成。

10.6 纳米技术在航空航天中的应用

1、纳米卫星

纳米卫星，又叫“纳星”，通常指重量小于 10 公斤、具有实际应用价值的卫星。纳米卫星由于体积小、成本低、可快速发射和批量生产、隐蔽性好、生存能力强，特别适用于未来空天战争和信息化战争，具有巨大的军事应用价值。

美国于 1993 年首次提出纳米卫星的概念，纳米卫星采用 MEMS（微型机电

一体化系统)中的多重集成技术,利用大规模集成电路的设计思想和制造工艺,不仅把机械部件像电子电路一样集成起来,而且把传感器、执行器、微处理器以及其他电学和光学系统都集成于一个极小的几何空间内,形成机电一体化的、具有特定功能的卫星部件或分系统,使装置轻巧、坚固,可靠性提高,从而出现更多优势:一是卫星具有可重组性;二是分布式的星座结构,可以大大提高卫星的生存能力;三是纳米卫星重量轻,可不使用大型运载工具进行发射,其成本可比一般卫星大大降低;四是分布式的星座结构,可以多次发射;五是纳米卫星的研制将不再需要大型的实验设施和高跨度厂房,而可以在大学、研究所的实验室里进行,给研制工作带来了极大的方便,也降低了研制费用。

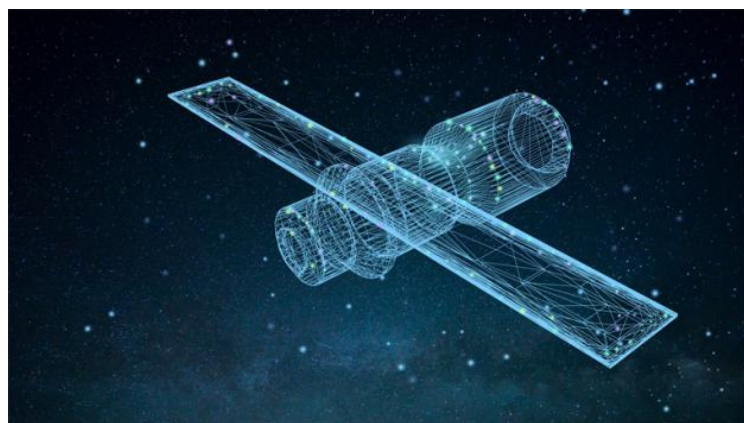


图 10.5 纳米卫星

纳米卫星对通讯事业的发展——物联网时代的助力器。物联网自从其诞生以来,已经引起世界各国的巨大关注,并被认为是继计算机、互联网和移动通信网之后的第三次信息产业浪潮。21 世纪,我们的生活方式在被物联网影响,传统的各项产业也在物联网影响下快速升级。超过 20 家新公司承诺通过利用大量生产并使用更低成本,即低空飞行的“纳米卫星”(如酒瓶盒或更小尺寸)来降低物联网卫星设备和每月服务价格,并在世界上最偏远的地区或网络范围以外的设备来收集数据。纳米卫星一般在低轨道使用,常采用搭载发射,成本低,因此特别适合稀路由、非实时的低成本通信应用。目前被炒得火热的 5G 技术并不是万能的,依然需要 Wi-Fi6 进行室内覆盖,同时纳米卫星则是确保整个世界处于联网状态所必需的条件。以后,我们将看到更多网状的纳米卫星网络在地球上空工作。

2、碳纳米管——太空缆绳

碳纳米管是最近几十年,纳米技术成熟之后才发展起来的一种全新材料,和

传统的钢铁等金属材料以及羊毛等纤维材料不同，碳纳米管是一种非常奇特的物质，它是一种全部由碳原子组成的管状结构，因为不含有其他杂质原子，碳纳米管的强度非常之高，比现有最强大的材料还要高出数万倍，而且因为呈中空的结构，碳纳米管还可以用于制造拥有特殊性质的材料，比如利用它制造纳米级别的超微型管道或引擎等，或利用它的优良导电性制造下一代半导体芯片。

纳米碳管的一种可能具有突破性的应用，是用于太空升降机。用其做成的太空缆绳，与钢或其他特质不同的关键是它能支持住自身的质量而不会断掉。这就提供了一种把人或物品提升到外层太空的可能方法，也许将成为人类移居外星球的最理想方法。而中国自本世纪初开始，就已经开始了对碳纳米管技术的研发，直至 2013 年，中国已经成功制造出了长 50 厘米的碳纳米管，在短短几年内，中国又实现了制造 70 厘米碳纳米管的突破，随着中国对碳纳米管技术的不断深入，未来中国很有可能会制造出 1 米长的碳纳米管，尽管跟太空电梯计划中的上万公里碳纳米管缆绳仍然有很长距离，但能做到 1 米长已经是里程碑式的意义，此后的碳纳米管技术发展只会越来越快，实现上万公里长只不过是时间问题，如图 10.6 所示。

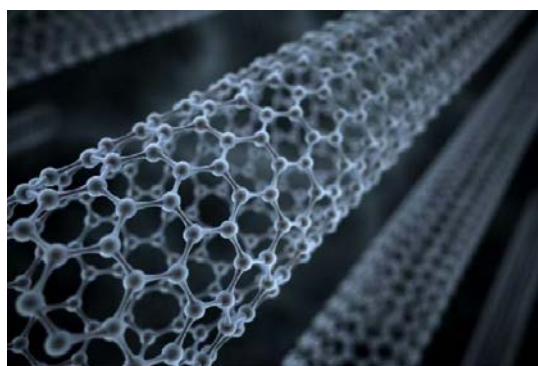


图 10.6 碳纳米管

一旦碳纳米管技术成熟，太空电梯也将逐渐从幻想走进现实，相比于传统的火箭运输方式，太空电梯有着得天独厚的优势，其中最显著的优势就在成本上，太空电梯运输一千克的货物只需要 500 美元，而即使是可回收式火箭，运输一千克货物也要一万美元，低廉的运输成本，将极大促进世界航天业的发展，人类不仅能在太空搭建更多大型太空站，甚至建立近地轨道基地，使人类进入太空就如同坐客机一样便捷，同时卫星数量也会大幅增加，从而实现全球无死角联网，这将给人们的生活带来极大便利，如图 10.7 所示。



图 10.7 太空电梯想象图

3、纳米流体流动强化传热

如今新型航天器(如大型航天器、无人自主深空探测器、小卫星和纳米卫星等)的研制需求日益迫切,而航天器的电子器件及设备的功率日趋增大,所以对航天器热控制技术和液体回路系统提出了更新更高的要求。航天器所处的空间电子器件散热困难,传统的纯液体工质和常规的散热措施难以满足热负荷日益增长的航天器热控系统的需要。目前,航天器液体回路系统采用的传热工质是一种冰点低、比热大、粘度小、无毒的化合物,具有适合在航天器中使用的独特优点,但由于它的导热系数极低,很难满足航天器不断增长的高强度、高负荷传热的要求。

纳米流体是指以一定的方式和比例在液体中添加纳米级金属或金属氧化物粒子,形成一类新的传热工质。已进行的研究表明,在水、乙二醇等常规液体中添加纳米粒子,可以显著增加液体的导热系数和对流换热系数,显示了纳米流体在强化传热领域具有广阔的应用前景。目前实验研究已证明,纳米流体强化传热技术应用于航天器热控系统是可行的。

4、纳米材料在航天器材上的应用

航空航天领域因其有着高科技的地位,对材料性能有特殊要求,例如高强度、低密度、耐高温、耐腐蚀、耐摩擦、耐高压等。而应用纳米材料可减小航天器电子元器件的体积和质量,并提高其可靠性。

(一) 固体火箭推进剂

固体火箭推进剂主要由固体氧化剂和可燃物组成,其燃烧速度取决于氧化剂与可燃物的反应速度,它们之间反应速度的大小主要取决于固体氧化剂和可燃物接触面积的大小以及催化剂的催化效果。目前,纳米材料在固体推进剂中的应用

已成为国内外研究的热点。研究的重点主要集中在以下三个方面：纳米金属粉、纳米燃烧催化剂和氧化剂。

1) 纳米金属粉在固体推进剂中的应用研究

纳米金属粉作为燃料曾广泛应用于固体推进剂，如应用较多的纳米铝粉，可提高推进剂的能量和燃烧稳定性；采用纳米镁粉可提高火药的能量和改善其点火性能；用纳米镍粉可提高推进剂的燃速并降低临界压力。

因此，纳米金属粉的应用对推进剂性能的改善起着非常重要的作用，目前国内外的研究表明，纳米金属粉的粒度是决定其作用效果的关键因素之一，并影响着推进剂的燃烧性能。

2) 纳米级过渡金属氧化物催化剂在固体推进剂中的应用研究

催化剂不仅是固体推进剂一种优异的性能调节剂，而且是提高推进剂燃烧性能的必备组分，又是推进剂特征信号中的主要组分，减少其使用量是增加推进剂的能量水平、降低特征信号的途径之一。纳米材料粒径小，比表面积大，表面原子率高，具有很高的化学活性，作为催化剂材料可显著提高催化效率。

3) 纳米氧化剂在固体推进剂中的作用

燃烧性能是评价推进剂综合性能的主要技术指标，而推进剂主要组分（如固体氧化剂）粒径的超细化有利于提高其燃烧性能。高氯酸铵是复合和改性双基推进剂常用的氧化剂，其具有较高的热稳定性、低吸湿性、优良的化学稳定性及较低机械感度，而且原料易得，生产工艺简单，在改性双基推进剂中倍受青睐。

（二）涂层材料

纳米材料用作涂层可提高工作的耐磨性、抗剥蚀性和抗氧化能力。研究表明，用 CNTs 作为金属表面上的复合涂层可以获得超强耐磨性和自润滑性，其耐磨性要比轴承钢高 100 倍，摩擦系数为 0.06—0.1，同时还具有高温稳定性和耐腐蚀性等。

在液体火箭发动机关键零组件中应用纳米技术，大大拓展了这些零件的使用范围。如在重载、高 DN 值轴承表面上采用纳米级材料粉末涂层，可提高其寿命和可靠性。在动密封和其他具有相对运动的摩擦副面喷镀上一层纳米级金属或非金属粉末就能极大地提高它们的抗磨损、耐高温和防腐蚀性；采用纳米磁性材料，探索发动机新型密封结构，可使发动机密封发生根本性改变等。

（三）雷达及红外隐形材料

隐身技术作为提高武器系统生存和突防能力、提高总体作战效能的有效手段，受到世界各军事大国的高度重视，所以隐身材料的发展和应用是隐身技术发展的关键因素之一。

纳米材料具有的小尺寸和量子尺寸效应等特性，使金属、金属氧化物和某些非金属材料在细化过程中，处于表面的原子越来越多，悬挂键增多、界面极化增强，为吸波材料应用提供了可能性。纳米材料由于具有特殊的光学性能，有可能实现高吸收、宽频段、质轻层薄、红外微波吸收兼顾的要求，是一种非常有发展前途的新型军事雷达波吸收剂，如图 10.8 所示。采用纳米粒子与聚合物制成的复合材料，能吸收和衰减电磁波和声波，减少散射和反射，具有极好的隐身性能。



图 10.8 B-2 隐形轰炸机

10.7 纳米技术在环境保护中的应用

由于纳米 TiO_2 除了具有纳米材料的特点外，还具有光催化性能，使得它在环境污染治理方面将扮演极其重要的角色。

1、降解空气中的有害有机物

近年来，随着室内装潢涂料油漆用量的增加，室内空气污染越来越受到人们的重视。调查表明，新装修的房间内空气中有机物浓度高于室外，甚至高于工业区。目前已从空气中鉴定出几百种有机物质，其中有许多物质对人体有害，有些是致癌物。对室内主要的气体污染物甲醛、甲苯等的研究结果表明，光催化剂可以很好地降解这些物质，其中纳米 TiO_2 的降解效率最好，将近达到 100%。其降解机理是在光照条件下将这些有害物质转化为二氧化碳、水和有机酸。纳米 TiO_2

的光催化剂也可用于石油、化工等产业的工业废气处理,改善厂区周围空气质量。

2、降解有机磷农药

有机磷农药是 70 年代发展起来的农药品种, 占我国农药产量的 80%, 它的生产和使用会造成大量有毒废水。这一环保难题, 使用纳米 TiO_2 来催化降解可以得到根本解决。

3、处理毛纺染整废水

用纳米 TiO_2 催化降解技术来处理毛纺染整废水, 具有省资、高效、节能, 最终能使有机物完全矿化、不存在二次污染等特点, 显示出良好的应用前景。

4、解决石油污染问题

在石油开采运输和使用过程中, 有相当数量的石油类物质废弃在地面、江湖和海洋水面, 用纳米 TiO_2 可以降解石油, 解决海洋的石油污染问题。

5、处理城市生活垃圾

用纳米 TiO_2 可以加速城市生活垃圾的降解, 其速度是大颗粒 TiO_2 的 10 倍以上, 从而解决大量生活垃圾给城市环境带来的压力。

6、高效的杀菌剂

一般常用的杀菌剂 Ag、Cu 等能使细胞失去活性, 但细菌被杀死后, 可释放出致热和有毒的组分如内毒素。内毒素是致命物质, 可引起伤寒、霍乱等疾病。利用纳米 TiO_2 的光催化性能不仅能杀死环境中的细菌, 而且能同时降解由细菌释放出的有毒复合物。在医院的病房、手术室及生活空间细菌密集场所安放纳米 TiO_2 光催化剂还具有除臭作用。

7、自洁作用

纳米 TiO_2 由于其表面具有超亲水性和超亲油性, 因此其表面具有自清洁效应, 即其表面具有防污、防雾、易洗、易干等特点。如将 TiO_2 玻璃镀膜置于水蒸气中, 玻璃表面会附着水雾, 紫外线光照射后, 表面水雾消失, 玻璃重又变得透明。在汽车挡风玻璃、后视镜表面镀上 TiO_2 薄膜, 可防止镜面结雾。实验表明, 镀有纳米 TiO_2 薄膜的表面与为镀 TiO_2 薄膜的表面相比, 前者显示出高度的自清洁效应。一旦这些表面被油污等污染, 因其表面具有超亲水性, 污染不易在表面附着, 附着的少量污物在外部风力、水淋冲力、自重等作用下, 也会自动从 TiO_2 表面剥离下来, 阳光中的紫外线足以维持 TiO_2 的薄膜表面的亲水特性, 从而使

其表面具有长期的自洁去污效应。这一特性的开发利用将改变人们对涂层功能的认识，从而给涂层材料带来新的革命。今后将广泛应用于汽车表面涂层、建筑物玻璃外墙等。由于纳米 TiO_2 光催化剂具有良好的化学稳定性、抗磨损性能好、成本低、制备的薄膜透明等优点，已成为目前最引人注目的环境净化材料，更重要的是能直接利用太阳光、太阳能、普通光源来净化环境。

总之，随着纳米材料和纳米技术基础研究的深入和实用化进程的发展，特别是纳米技术与环境保护和环境治理进一步有机结合，许多环保难题诸如大气污染、污水处理、土壤修复等将会得到解决。我们将充分享受纳米技术给人类带来的洁净环境。

10.8 纳米技术在机械方面的应用

（一）纳米技术在机械中的应用

纳米材料因其特殊的结构，产生出四大效应：小尺寸效应、量子效应（宏观量子隧道效应）、表面效应和界面效应，从而具有传统材料不具有的物理、化学特性。纳米材料的这些特性使它的应用领域十分广阔，比如它的力学性能和电学性能可使它成为高强度、超硬、高韧性、超塑性材料以及绝缘材料、电极材料和超导材料等；它的热学性能使它成为低温烧结材料、热交换材料和耐热材料等等一些其它方面的性能。正因为它所具有这些特殊性能使它在机械中的应用前景十分广阔。

1、无摩擦的微型纳米轴承

轴承是机械工程中必不可少的配件，在通常的轴承体积比较大，润滑功能不是很好，一般会借助润滑剂，寿命也不是很长，而微型纳米轴承几乎没有摩擦且直径仅为一根头发的万分之一。纳米由于密度比较高，体积非常的小，安装起来不占空间，自身的摩擦力非常的小，与通常的以硅或氮化硅制造的微型机械装置的最小摩擦极限相比，纳米轴承仅为其千分之一。在使用寿命方面非常的长，能够借助于任何的润滑剂，对于轴承领域来说是一次非常了不起的革命。纳米轴承在很多的方面已经开始使用，效果良好，在未来应会有良好的应用前景。

2、纳米材料刀具

纳米材料刀具是最近几年被研发的，更多地研究根据物理学的原理，通过力

学进行设计，能够更好地运用力学，正是因为设计的合理，采用纳米材料钢可以提高刀具的锋利度和刃口持久性，以及材料方面的因素其使用寿命远远高于其他的刀具，很多业内专家都在专攻如何将钢材处理到纳米这样细微的程度。在人们的传统观念里刀具使用寿命非常的低，所以纳米材料刀具对于整个发展史来说有着跨时代的意义，未来的刀具在不断地更加的精密多样化。

在医学领域，纳米刀已被美国、欧盟等国家和地区批准进入临床应用。可以预期，这将会给实质性肿瘤（包括早期肿瘤），或因患者年龄或合并疾病等因素不能耐受手术者，或因肿瘤大小、位置等因素不能被手术切除的，也难以被目前常规消融技术消融的患者，提供了全新的治疗手段。从而提高肿瘤的效应率，使患者生存受益。相对于传统的消融技术，纳米刀消融技术最大的优势在于，它不依靠温度进行消融，不会造成血管和神经的严重伤害。虽然纳米刀消融技术是一项最新的癌症治疗消融技术，但它安全又高效对人体的损伤也较少。

3、磁性液体密封

磁性液体(有的也叫磁性流体或者铁磁性液体)是由磁性纳米颗粒，经过特殊处理均匀分散到液体当中与其混合而成的一种固液相混的胶状液体。它既具有液体的流动性，又具有磁性。磁性液体密封技术就是利用磁性液体对磁场的响应特性而实现的。磁性液体自 20 世纪 60 年代问世以来，逐步被人们所认识，应用也在逐步扩展。磁性液体密封是比较成熟的技术之一，尤其在真空密封方面正在发挥越来越大的作用。

当我们把制作精良的磁性液体注入到由高性能的永久磁铁、导磁良好的极靴、轴所构成的磁回路的间隙中，在磁场的作用下，磁液在间隙中形成数个液体“O”型圈，其数量与设计的凸牙个数相等，当磁性液体受到压差作用时，磁性液体在非均匀磁场中微略移动，产生了对抗压差的磁力，从而达到新的平衡，起到了密封作用，这就是磁性液体的密封原理，如图 10.9 所示。在密封件内部由于只有导磁体与液体的接触密封，因此它具有以下优点：严密的密封性、寿命长、基本无污染、高速性能好、低摩擦，低磨损、低发热、良好的修复性等等优点。

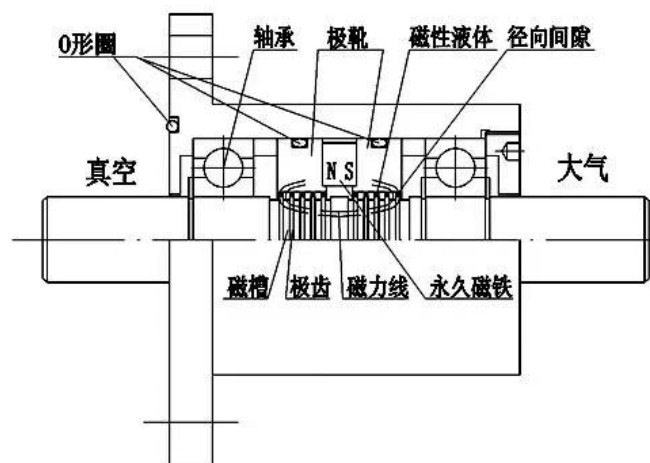


图 10.9 磁性液体密封设备简图

4、纳米马达

从自然演化、生命活动，到人类的生产生活，都离不开驱动，即通过一定作用方式使得物质产生定向运动。驱动过程中，往往伴随着能量的传递和转换。将其他形式的能量转化为机械能的机器称为马达。自然界中有形态功能各异的精密生物马达，为生命活动提供了基础保障。宏观世界里，人类也发明了多种马达，在机械、航空航天、交通运输等领域发挥着不可替代的作用。当人类认识世界的视角以及制造工艺的精度逐渐进入纳米尺度，开发类似生物马达的人工纳米马达，已成为学术界和工程界共同追逐的梦想。

近些年，随着科学技术的快速发展，人造马达已经实现从宏观尺度到纳米尺度的重要突破。1983 年，索维奇（Sauvage）等人将两个环状分子连成链状，并将其命名为索烃，迈出了通往分子机器的第一步。在之后的研究中，他们发现索烃中一个环分子接收能量后可以绕着另一个环旋转，这是非生物分子机器的雏形。随后在 1991 年，斯托达特（Stoddart）等人以极高的产率成功制备了轮烷，加热时环分子可以绕链转动。在此基础上，该团队还成功研制了分子电梯、分子肌肉和分子芯片等。费林加（Feringa）等人则在 1999 年首次成功制备了一种在光作用下能够持续朝一个方向转动的分子马达。为了表彰这三位科学家为分子马达作出的卓越贡献，他们被授予了 2016 年诺贝尔化学奖，这无疑是对这个新兴领域的极大鼓舞，也预示着机器微型化的发展迈出了极重要的一步

当今世界正处于新科技革命的前夜，纳米科技作为发展最快的前沿领域之一，必将涌现出大量革命性成果影响和改变人类的生活。郭万林等人提出的水伏效应

可以利用纳米功能材料从水中捕获电能从而实现绿色发电；希尔斯（Hills）等人制备了一个由碳纳米管构成的 16 位微处理器（RV16X-NANO），它可完全替代同类型的商用处理器。我国工业领域对于纳米芯片的应用，也正逐步追上世界前列，比如中兴通讯在 5G 无线基站的主控芯片上已经实现了自研 7nm 芯片的市场商用。作为目前纳米科技领域重点关注的研究对象之一，纳米马达在诸多领域如药物输运、微创手术、环境治理、传感监测等等都有着广阔的应用前景，其结构设计、驱动原理、运动控制、制备方法等方面已经取得了重要进展。

5、纳米汽车发动机材料

纳米复合氧化锆是目前最成功应用在工业上的纳米材料之一，纳米复合锆系列材料显著地提高了材料的耐高温性能和导氧及储氧功能，被广泛应用在欧美市场上最新汽车发动机及尾气排放控制系统中。以纳米锆材料为基础开发出的催化剂材料在催化性能及反应器微型化方面同样达到了国际先进水平。

6、纳米润滑剂

磨损、疲劳、腐蚀是机械材料失效的三种主要形式。磨损造成的经济损失十分巨大，而纳米润滑剂能够很好地解决机械磨损问题。纳米润滑剂是采用纳米技术改善润滑油分子结构的纯石油产品，它不会对润滑油添加剂、稳定剂、处理剂、发动机增润剂和减磨剂等产品产生不良作用，只是在零件金属表面自动形成纯烃类单个原子厚度的一层薄膜。由于这些微小烃类分子间的相互吸附作用，能够完全填充金属表面的微孔，最大可能地减小金属与金属间微孔的摩擦。与高级润滑油或固定添加剂相比，其极压可增加 3 至 4 倍，磨损面减小 16 倍。由于金属表面得到了保护，减小了磨损，使用寿命成倍增加。

（二）纳米加工技术与微型机械

相对于传统机械而言、微型机械具有体积小和质量小、能耗低、集成度和智能化程度高等特点。应当强调的是，微型机械并不是传统机械的简单微型化，它远远超出了传统机械的概念和范畴，而是基于现代科学技术，并作为整个纳米技术的重要组成部分，在一种崭新的思维方法指导下的产物。微型机械在尺度、结构、材料、制造方法和工作原理等方面，都与传统机械截然不同，因而微型机械学的学科基础、研究内容和研究手段等，传统机械学不同，而具有独特的学科系统，构成一门崭新的学科。

随着微型机械技术的不断发展,微小型化的趋势正在一步步变为现实,目前已经有大量的微型机械或微型系统被研究出来。例如:尖端直径为 5 微米的微型镊子可以夹起一个红血球;尺寸为 7 毫米×7 毫米×2 毫米的微型泵,流量可达 250 微升/分钟;日本丰田公司已用微小的部件组装成一辆只有米粒大小,能开动的微型汽车;德国工程师制成了一架只有黄蜂大小并能升空的直升机、肉眼几乎看不见的发动机以及供化工行业使用的火柴盒大小的反应器,德国还创造了 LIGA 工艺,制成了悬臂梁、执行机构以及微型泵、微型喷嘴、湿度、流量传感器以及多种光学器件;美国加利福尼亚大学的研究人员用微型铰链、齿轮和发动机组装成一个蚂蚁大小的人造昆虫,可以在地上爬来爬去;美国加州理工学院在飞机翼面粘上相当数量的 1 毫米的微梁,控制其弯曲角度以影响飞机的空气动力学特性;美国大批量生产的硅加速度计把微型传感器(机械部分)和集成电路(电信号源、放大器、信号处理和正检正电路等)一起集成在硅片上 3 毫米×3 毫米的范围内;日本研制的数厘米见方的微型车床可加工精度达 1.5 微米的微细轴,制作出微型机器蜘蛛,如图 10.10 所示。

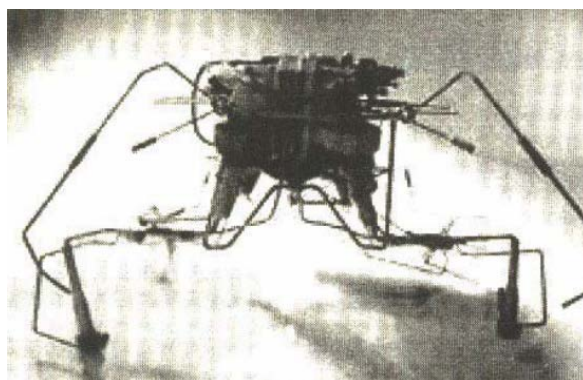


图 10.10 微型机器蜘蛛

微型机械加工技术的发展时间不长,就显示出了巨大的生命力。首先,微型机械体积小、重量轻、性能可靠、坚固耐用。美国贝尔实验室的研究人员曾使一个微型机械震动了二千万次而没有损坏。科学家解释说:“如果一只苍蝇从墙上摔到地面,它不会受伤,因为它太小了。但是若换成一头大象,那它必定会受伤。”;其次,由于微型机械技术只能大批量制造,因此可以大幅度降低生产成本。例如:美国贝尔实验室采用微型电子机械技术制造的微型光学调制器,其芯片每块成本只有几美分,而过去则要花费 5000 美元。微型机械产品将以其价格低廉和优良

性能赢得市场。在生物工程、化学、微分析、光学、国防、航天、工业控制、医疗、通讯及信息处理、农业和家庭服务等领域有着潜在的巨大应用前景。

10.9 纳米技术在电子计算机的应用

现代计算机所用的芯片是以半导体硅为基本材质而构成的大规模集成电路。商品化大规模集成电路上元器件的尺寸约在 0.35 微米(即 350 纳米),称为微(米)电子器件。而纳米计算机指的是它的基本无器件尺寸在几到几十纳米范围。

随着晶体管元器件尺寸的缩小,芯片上集成的元器件越来越多,计算机处理器的功能也越来越强。当晶体管的尺寸进一步缩小,达到 0.1 微米(100 纳米)以下时,半导体晶体管赖以工作的基本原理将受到较大的限制,甚至严重到使器件不能正常工作。那么就要通过研究,突破 0.1 微米界线,实现纳米级器件。长期以来,通过研究不同的原理实现纳米级计算,目前提出了四种不同的工作机制,它们有可能发展成为未来纳米计算机技术的基础。这四种工作机制是:电子式纳米计算技术,基于生物化学物质与基于 DNA 的纳米计算技术,机械式纳米计算技术,量子波相干计算技术。

1、电子式纳米计算机

像硅微电子计算技术一样,电子式纳米计算技术仍然是利用电子的运动来对信息进行处理。所不同的是,前者利用固体材料的整体特性,大量的电子参与工作所呈现的统计平均规律;而后者利用的是在一个很小的空间(纳米尺度)内,有限电子运动所表现出来的量子效应,如隧道效应,或称隧道穿透(隧穿)现象。

纳米电子数字计算机要求有纳米级的二态器件,即具有开和关(是和否)或“1”和“0”两种状态的纳米开关或纳米晶体管。它们用来记录和处理纳米尺度下的二进制数字(1 和 0)。下面我们一起探讨几种纳米级二态器件和纳米晶体管,包括单电子晶体管,量子点,共振隧穿器件,微米—纳米电子混合器件等。

单电子晶体管和量子点器件是通过控制少量电子隧穿附近栅极电场的位阱,表现了有类似微电子晶体管的开关与放大作用。共振隧穿器件是利用双位垒势能阱中电子波的共振及电子隧穿原理而设计的,也可达到开关和放大的目的。微米—纳米电子混合器件是将量子效应纳米电子器件与一个通常的硅体效应晶体管结合起来而构成一个多态开关器件。

这些量子效应纳米电子器件的制造仍然沿用了微电子学固态结构的加工方式,只是尺寸更小,工作原理不同。

2、基于生化物质与基于 DNA 的纳米计算机

通过将自然界中一些生化物质进行改造,用于某些计算过程。例如基于 DNA 的计算及基于菌视紫质的数据存储。

基于 DNA 的计算是利用 DNA 片段去求解一个复杂的图论问题。彩用 DNA 分子亚基序列代表一个“网络或”的顶点。试管中生化反应产生的大量平行动作随机地形成了 DNA 亚基序列,这些序列的复合画出了求解中可能的任意路径。这是目前正在探索的四种纳米计算技术中惟一进行了实际计算演示的一种纳米计算机。

基于菌视紫质的数据存储是利用一种蛋白质——菌视紫质进行了光存储。菌视紫质满足了对存储介质所要求的几个性能:对可见光灵敏,可光写光擦;高分辨率,不易疲劳,实时全息;相当宽的动态范围;低散射;化学稳定性好,存储寿命可延长。目前这种光存储介质已开始在许多实验室内进行模拟试验。

3、机械式纳米计算机

这种纳米计算机类似于微型马达,利用分子大小的活动连杆和分子大小的绕轴承旋转的齿轮进行计算。可以用机械拼合过程,将原子或分子积木式地逐个安放来组装成微型机械系统。一旦组装成功,它们就能像一个极度缩小的、可复杂编程的机械计算器那样对比特信息进行运算。

不过,目前要制作这样的系统还有许多困难。即使可用扫描隧道显微镜缓慢地逐个地将原子或分子亚单元装配成这些手工式部件,那也是极为繁琐的。要大量、可靠地制作,将会遇到更多的困难。随着能平行地构建许多纳米级元件的扫描隧道显微镜阵列的改进和完善,这些问题可能会逐渐地得到解决。此外,某些有选择的化学反应和化学自结合方式也可能有助于实现这种机械纳米计算机。

4、量子波相干计算机

按量子机理,一个体系的每一纳米元件的某个量子态可用一个波来描述。量子计算中将比特信息用某个纳米元件的一个量子态(如一个原子的自旋取向)来表征,而与量子态相对应的量子波能被方便地利用和操纵。精心地预先设定量子体系内各元件的量子态,可通过元件的量子波的相干性来完成所希望的计算。借

助于波的相干图案,可以光速完成所有分立路径的计算,这是一种快速、平行的计算。这些元件量子波的相长干涉图案对应于问题的正确解,而相消干涉则对应于问题的不正确解。

10.10 特殊纳米材料——量子点

1、量子点简介

量子点(Quantum dots, QDs)又称为半导体纳米晶体,是由有限数目的原子组成,三个维度尺寸均在纳米数量级。量子点一般为球形或类球形,是由半导体材料(通常由 IIB~VIA 或 IIIA~VA 元素组成)制成的、稳定直径在 2~20 nm 的纳米粒子。量子点是在纳米尺度上的原子和分子的集合体,既可由一种半导体材料组成,如由 IIB、VIA 族元素(如 CdS、CdSe、CdTe、ZnSe 等)或 IIIA、VA 族元素(如 InP、InAs 等)组成,也可以由两种或两种以上的半导体材料组成。

量子点其实不是“点”,由于量子点三个维度的尺寸都在 100nm 以下,长得特别像一个非常非常小的点状物。量子点内部的电子在各方向上的运动都受到限制,所以量子点的量子局限效应特别明显。由于量子局限效应会导致量子点的电子能级结构与单个原子类似,是一种不连续的结构,因此量子点又被称为“人造原子”。1981 年,前苏联固态物理学家 Alexey I. Ekimov 在玻璃基体中发现量子点;1985 年美国哥伦比亚大学化学学家 Louis E. Brus 教授在胶体中发现量子点,如图 10.11 所示。

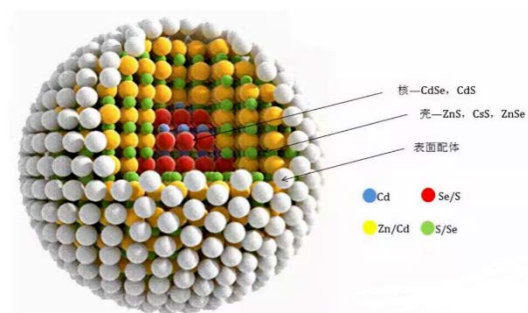


图 10.11 球形量子点晶粒示意图

2、量子点的奇妙特性

量子点的发射光谱可以通过改变量子点的尺寸大小来控制。量子点所

产生的具体颜色取决于其自身大小，不同尺寸的量子点发射的光波长（颜色）不同，越大波长越长（颜色越红），越小波长越短（颜色越蓝），以 CdTe 量子点为例，当它的粒径从 2.5nm 生长到 4.0nm 时，它们的发射波长可以从 510nm（绿色）红移到 660nm（红色），所以量子点可以发射五颜六色的图案，如图 10.12 所示。



图 10.12 不同尺寸大小与结构的量子点经能量诱发后发出不同的颜色

量子点的小尺寸结构，使准连续的能带演变为类似于分子的分立能级结构，导致其具有许多块体材料和分子级别材料所不具备的特殊小尺寸效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应、量子介电限域效应和独特的表面效应等性质，可反复激发而引起荧光共振能量转移效应，调谐材料的光学和电学等性质，从而具有一系列新异光电性能。量子点还具有很好的光稳定性、宽的激发谱和窄的发射谱、较大的斯托克斯位移、良好的生物相容性、荧光寿命长等特点。

量子点按其几何形状，可分为箱形量子点、球形量子点、四面体量子点、柱形量子点、立方量子点、盘形量子点和外场（电场和磁场）诱导量子点；按其电子与空穴的量子封闭作用，量子点可分为 1 型量子点和 2 型量子点；按其材料组成，量子点又可分为元素半导体量子点，化合物半导体量子点和异质结量子点。此外，原子及分子团簇、超微粒子和多孔硅等也都属于量子点范畴。

3、量子点的合成方法

量子点的合成方法包括外延技术（如 MBE/MOVPE/LPE 等）以及化学方法（如金属有机合成法、水相合成法、连续离子层吸附反应法、微乳液法、

溶胶-凝胶法、溶剂热法、共沉淀法等）和电场约束法等。其中外延生长法是一种衬底材料上成核生长出量子点的方法，该方法生长出的量子点很容易与传统半导体器件结合。另外具有较高电荷传输效率和较少的表面缺陷，但由于反应过程中需要高真空或超高真空，因此该方法制备的量子点成本较高；化学溶液生长法制备出的量子点多为胶状，具有成本低，产率大，发光效率高等优点，但电导率较低，因此大大限制了其在电学器件中的应用。

4、量子点的广泛应用

（一）生物医学领域：量子点因具有足够的稳定性、良好的水溶性、不损伤细胞或生物体、足够强的荧光以便良好的观察和研究的所有特点，可作为荧光探针，成为生物分子检测的尖端技术，推动生物显像技术和生物制药技术的迅速发展，给疾病的诊断和治疗带来巨大进步。量子点在生物上的应用最为广泛也最为成熟，与传统荧光材料相比，利用量子点具有宽吸收谱、窄荧光谱、高稳定性的特点，研究者不仅可以定量研究药物的疗效，甚至能够实时监测药物的作用机制。主要的应用有细胞成像和分子示踪两方面。与细胞标记相比，分子示踪对技术要求更进一步。在实际临床上，研究者不仅可以检测细胞的动向，同时可以定向研究药物在病体中的起效趋势，具有实时分析的重要意义。

新加坡国立大学 Chwee Teck Lim 和 David Tai Leong 课题组制备出生物兼容性且成本低廉的过渡金属二硫族化合物（TMD）量子点，利用过渡金属氧化物或氯化物和硫族元素前驱体来快速合成出多种 TMD 量子点并将进行生物医学应用，结果显示 MoS_2 量子点中硫缺陷通过光动力效应增强了癌细胞中的氧化应激产生，如图 10.13 所示。

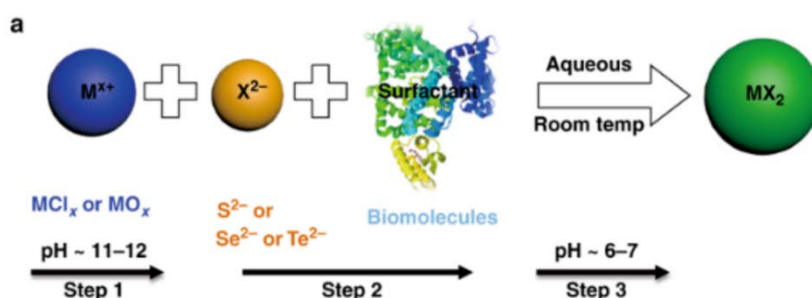


图 10.13 TMD 量子点合成示意图

加拿大国立科学研究院马冬玲教授课题组开发了由超顺磁性 Fe_3O_4 纳米粒子和发射峰位于第二生物窗口（II-BW）的光致发光 PbS/CdS 量子点组成的自组装超纳米粒子。该纳米粒子表现出超凡的光致发光性能以及出色的光和胶体稳定性以及可忽略的细胞毒性，并且展现出了热治疗癌症的可能性，如图 10.14 所示。

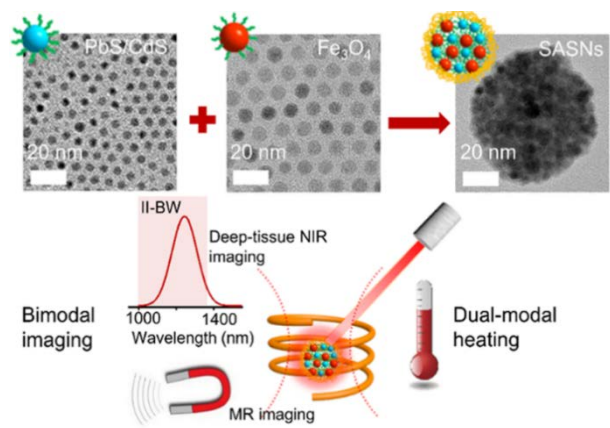


图 10.14 SASN (II-BW) 合成与检测机理示意图

（二）太阳能电池和光催化领域：I—III—VI族化合物多为直接窄带隙半导体材料，与太阳光谱匹配，且吸光系数大，是性能优异的太阳能电池光吸收层材料，提高光电转换效率，有望实现太阳能电池的低成本化。

量子点太阳能电池是第三代太阳能电池，也是目前最尖端、最新的太阳能电池技术。它主要通过两个效应来大幅度增加光电转换效率：第一个效应是来自具有充足能量的单光子激发产生多激子；第二个效应是在带隙里形成中间带，可以有多个带隙起作用，来产生电子空穴对。此外，它还可通过其它效应，减缓热电子-空穴对的冷却、提高电荷载流子之间的俄歇复合过程和库仑耦合、并且通过对于载流子进行三维限制，使跃迁过程不必满足动量守恒，从而提高转换效率。

（三）显示器领域：量子点被誉为“人类有史以来发现的最优秀的发光材料”，在显示领域最重要的应用就是量子点电视。它与传统液晶电视的不同主要在于采用了不同的背光源，从而带来性能上的诸多不同，比传统 LED 背光的传统液晶电视在画面质量与节能环保上更具优势，已成为业内液晶电视新的发展方向，其原理如图 10.15 所示。

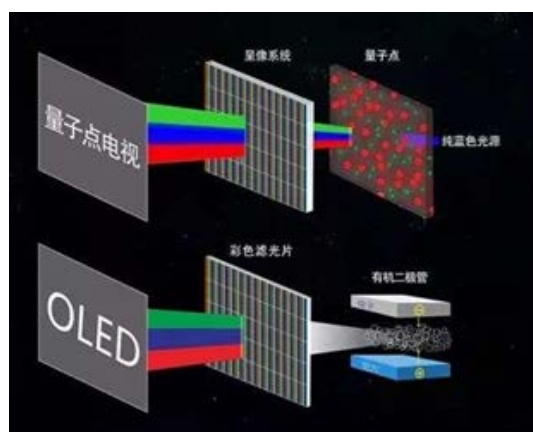


图 10.15 量子点电视成像原理示意图

发光亮度、外量子效率和寿命是量子点发光二极管走向实际应用的三大指标。现有的研究表明：对于量子点发光二极管来说，高亮度和高外量子效率（EQE）是很难同时实现的。如何制备出高亮度、高外量子效率且长寿命的量子点发光二极管是研究的热点。河南大学杜祖亮、李林松课题组与中国科学技术大学张振宇课题组报告了一种同时具有高亮度和高外量子效率的 CdSe/ZnSe 核/壳结构量子点。所获得的红、绿、蓝三基色量子点发光二极管器件的最高亮度分别为 356000 cd/m^2 、 614000 cd/m^2 和 62600 cd/m^2 ，最高外量子效率分别为 21.6%、22.9%和 8.05%，且红色和绿色器件的寿命为 1600000 h，蓝色器件寿命为 7000 h。