

第10章 纳米材料

1. 纳米材料的种类
2. 纳米材料的特性
3. 纳米材料的制备
4. 纳米材料的应用

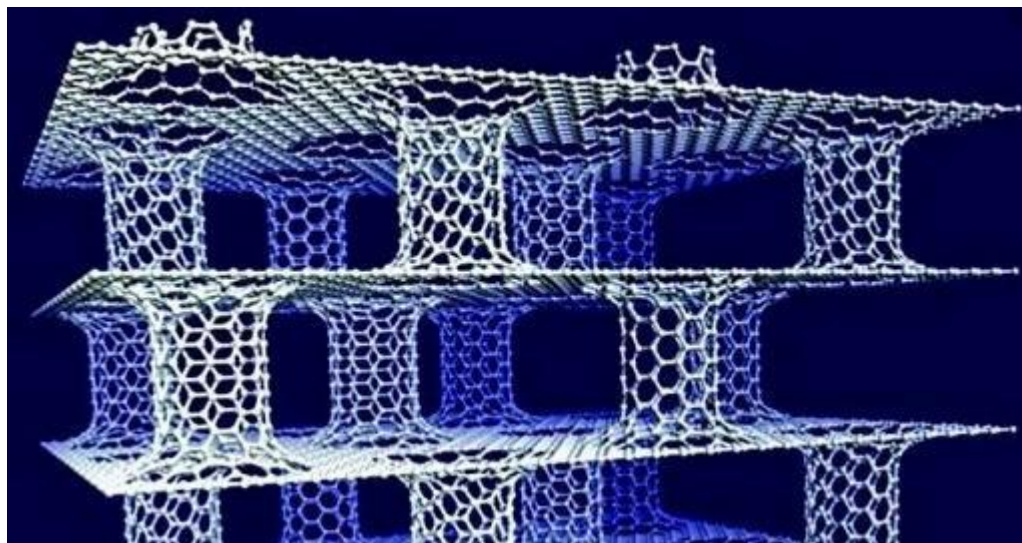
学习目的

1. 了解材料的种类
2. 了解纳米效应及其对纳米材料性质的影响
3. 理解纳米材料的制备原理及方法
4. 了解纳米材料的应用

定义

- 纳米材料——微观结构至少在一维方向上受纳米尺度（1nm~100nm）调制的各种固体超细材料，或由它们作为基本单元构成的材料。

※ **巨大突破!** 中国科学家研发的纳米新材料即将面世，航天领域也将受益



科学问题：塑料便宜方便，但有不易降解、污染环境等问题。
新型可降解材料是很多国家都在突破的一个目标!

研究创新：2020年11月23日，中国的中科院以及中国科技大学等团队，研发出了仿生结构高性能新型碳纤维纳米材料。

- 无毒无害、生产成本低、可降解
- 可用于航天领域

10.1 纳米材料的种类

按照维数划分



一维

指在空间中有两维处于
纳米尺度
如纳米丝、纳米棒、纳
米管等

零维

指在空间三维方向
均为纳米尺度的颗粒、原
子团簇等

二维

指在空间中有一维
在纳米尺度
如超薄膜、多层膜等

10.2 纳米材料的特性

- 纳米效应

- 小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应

- 纳米材料的特殊性质

- 当粒子的尺寸减小到纳米量级，由于纳米效应而导致声、光、电、磁、热性能呈现新的特性

10.2.1 纳米效应

1. **小尺寸效应**当超微粒子的尺寸与光波波长、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、热力学等特性均会呈现新的尺寸效应。

2. 表面与界面效应

- 纳米微粒尺寸小，表面大，位于表面的原子占相当大的比例。随着粒径减小，表面急剧变大，引起表面原子数**迅速增加**。
- **表面粒子活性高**的原因在于它缺少近邻配位的表面原子，极不稳定，很容易与其他原子结合。这种表面原子的活性不但引起纳米粒子表面原子输送和结构的变化，同时也引起表面电子自旋构象和电子能谱的变化。

3. 量子尺寸效应

- 当粒子尺寸下降到某一值时，金属费米能级附近的电子能级由准连续变为离散能级的现象，以及纳米半导体微粒存在不连续的最高被占据分子轨道和最低未被占据的分子轨道能级，这些能隙变宽现象均称为量子尺寸效应。
- 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，这时必须要考虑量子尺寸效应，这会导致纳米微粒磁、光、热、电以及超导电性与宏观特性有着显著的不同。

4. 宏观量子隧道效应

- **量子隧道效应**是量子力学中的微观粒子所有的特性，即在电子能量低于它要穿过的势垒高度的时候，由于电子具有波动性而具有穿过势垒的几率。
- 宏观物理量，例如微颗粒的磁化强度，量子相干器件中的磁通量等也显示隧道效应，称为**宏观量子隧道效应**。
- 在制造半导体集成电路时，当电路的尺寸接近电子波长时，电子就通过隧道效应而溢出器件，使器件无法正常工作。

10.2.2 纳米材料的特殊性质



光学
热学
电学
磁学
力学
化学特性

(1) 光学性质

- 纳米颗粒的**表面效应和量子尺寸效应**对其光学特性有很大的影响。
- 主要表现
 - **宽频带强吸收**——大的比表面导致了平均配位数下降，不饱和键和悬键增多纳米粒子呈黑色、极低反射率
 - **蓝移现象**
 - **量子限域效应**
 - **纳米微粒的发光**

宽频带强吸收

- 纳米粒子呈黑色、极低反射率
- 纳米氮化硅、碳化硅及氧化铝粉末对红外有一个宽带吸收谱
 - 大的比表面导致了平均配位数下降，不饱和键和悬键增多，存在一个较宽的键振动模的分布
 - 可以作为高效率的光热、光电等转换材料，也可以应用于红外敏感元件、红外隐身技术等。

蓝移现象

- 蓝移——吸收带移向短波方向。
- 解释：
 - 量子尺寸效应。由于颗粒尺寸下降能隙变宽，这就导致光吸收带移向短波方向。
 - 表面效应。由于纳米微粒颗粒小，大的表面张力使晶格畸变，晶格常数变小，键长的缩短导致纳米微粒的键本征振动频率增大，结果使光吸收带移向了高波数。

•量子限域效应

半导体纳米微粒的半径小于激子波尔半径时，电子的平均自由程受小粒径的限制，被局限在很小的范围，空穴很容易与它形成激子，引起电子和空穴波函数的重叠，这就很容易产生激子吸收带。激子带的吸收系数随粒径下降而增加，即出现激子增强吸收并蓝移，这就称为量子限域效应。纳米半导体微粒增强的量子限域效益使它的光学性质不同于常规半导体。

(2) 热学性质

- **熔点**：纳米微粒的表面能高、比表面原子数多，这些表面原子近邻配位不全，活性大以及体积远小于大块材料，因此纳米粒子熔化时所需增加的内能小得多，这就使得纳米微粒**熔点急剧下降**。
- **比热容和热膨胀系数增大**：
 - 纳米金属 Cu 的比热容是传统纯Cu的2倍；
 - 纳米固体Pd 的热膨胀比传统Pd材料提高1倍；
 - 纳米Ag作为稀释致冷机的热交换器效率比传统材料高30%

(3) 电学性质

- 银是优良的良好导体，(10~15)nm的银微粒电阻突然升高，失去了金属的特征，变成了非导体。
- 典型的共价键结构的氮化硅、二氧化硅等，当尺寸达到(15~20)nm时电阻却大大下降，用扫描隧道显微镜观察时不需要在其表面覆盖导电膜就能观察到其表面的形貌。

(4) 磁学性质

- 纳米物质当其颗粒达到足够小时，则呈现出超顺磁性。磁性超细微颗粒具有高的矫顽力。
- 磁性材料进入纳米尺寸后，磁化率也会发生明显变化。纳米磁性金属的磁化率是宏观状态下的 20 倍，而饱和磁矩是宏观状态下的 1/2。
- 磁性超微颗粒——生物磁罗盘
- 高矫顽力——制作高贮存密度的磁记录磁粉
- 超顺磁性——制作磁性液体。

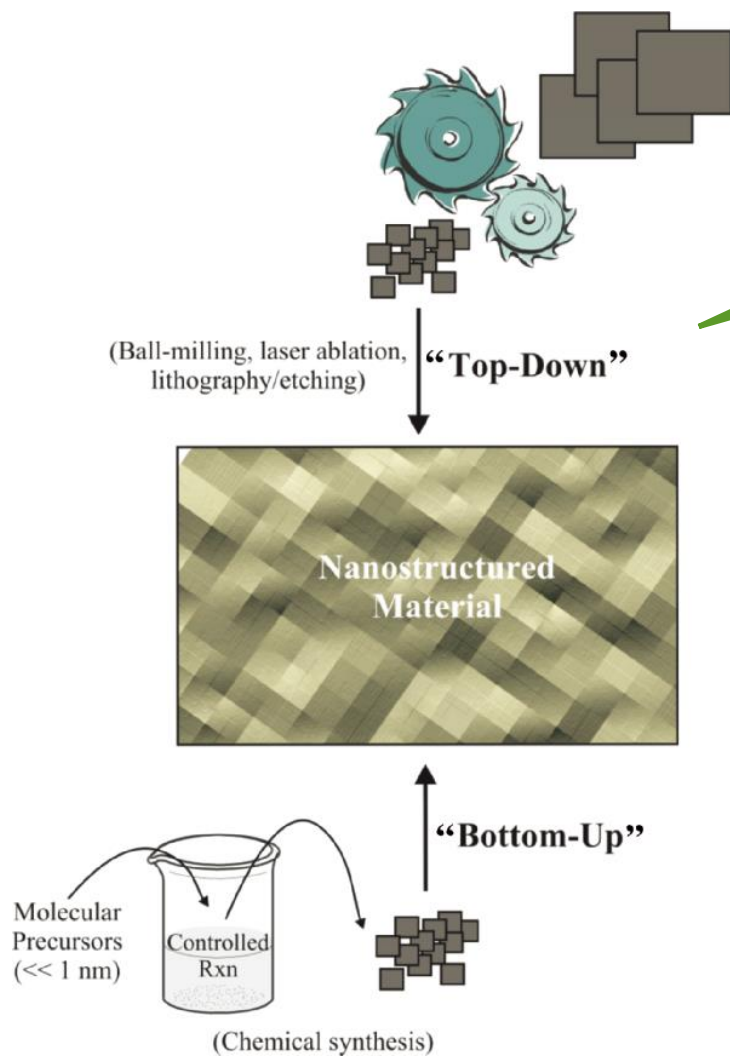
(5) 力学性质

- 主要表现为强度、硬度、韧性的变化。
- 由于纳米材料具有很大的界面，而界面的原子序列是相当混乱的，这就导致了原子在外力作用下容易迁移，从而使其表现出很强的韧性及延展性。
- 在 Al_2O_3 陶瓷材料中加入少量的纳米SiC，性能有显著的提高，抗弯强度由原来的(300 ~ 400)MPa提高到(1.0 ~ 1.5)GPa，断裂韧性也提高了40%。
- 晶粒大小为6 nm 的铜其硬度比粗晶铜高5倍。
- 呈纳米晶粒的金属要比传统的粗晶粒金属硬3~5倍。

(6) 化学特性

- 随着粒径减小，表面原子数迅速增加，表面能增高。由于表面原子增多，原子配位不足及高的表面能，使表面原子有很高的化学活性，**极不稳定**，很容易与其他原子结合。
- 主要表现在**催化性能的提高**
 - 粒径为 30nm 的催化剂可把一般催化剂作用下的有机化学加氢和脱氢反应**速度提高15倍**。
 - 利用纳米镍粉作为火箭固体燃料的反应催化剂燃烧效率提高100倍。
 - 化学惰性的Pt制成纳米微粒Pt后成为活性极好的催化剂。
 - TiO_2 ——光催化剂。

10.3 纳米材料的制备



自上而下

自下而上

10.3.1 物理方法

1. 物理粉碎法

- 高能球磨法
- 电火花爆炸法
- 高能气流粉碎法

高能球磨法

——利用球磨机的转动或振动，使硬球对原理进行强烈的撞击、研磨和搅拌，将金属或合金粉碎为纳米级颗粒。

使用范围：用于制备金属、化合物的纳米粉体以及纳米固溶体。

优点：操作简单、成本低；

缺点：易引入杂质，粉体粒径分布不均匀

电火花爆炸法

——利用物料在两极放电产生电活化爆炸而形成超微粒。

优点：操作简单、成本低；

缺点：纯度低，粒径分布不均匀。

高能气流粉碎法

——将常规粉体加入到气流磨中，利用高速气流或热蒸气的能量使固体颗粒之间发生激烈的冲击、碰撞、摩擦而被较快粉碎。

优点：粒度细、分布均匀、表面光滑、纯度高、活性大。

2. 物理气相沉积法 (PVD)

原理：气相中的原子、分子处于过饱和状态时，将会成核析出固相或液相。

- 惰性气体蒸发—凝聚法
- 旋转油面真空沉积法
- 溅射源法

惰性气体蒸发—凝聚法

——在一定的压力和惰性气体环境中把原料蒸发，蒸发原子会与惰性气体原子相互碰撞而失去能量，从而冷却，造成很高的局部过饱和，导致均匀的成核过程。

加热源：电阻、高频感应、等离子体、激光、电子束

影响因素：惰性气体种类、压力、蒸发温度、蒸发源与冷凝阱的距离。

旋转油面真空沉积法

——以流动的液面作为基体，让蒸发物沉积在油面上，并形成纳米粉体。

特点：可得到粒径小于10nm的各类纳米粒子。

缺点：将纳米粒子从油相中分离比较困难。

溅射法

——将两块金属板平行放置在一定压力的惰性气体环境中，在两极间加直流电压，使其产生辉光放电，产生的离子撞击在阴极上，靶材中的原子就会由其表面蒸发出来，形成超微粒子。

优点：粒子收率高，粒径均匀，适合于制备高熔点金属纳米粒子

影响因素：两极板间的电压、电流和气体压力。

10.3.2 化学方法

1. CVD法

- 关键是在远高于热力学临界反应温度条件下反应，反应产物迅速生成，形成很高的过饱和蒸气压，从而自动凝聚形成大量的晶核。这些晶核在加热区不断长大，聚集成颗粒。
- 由于气相中的粒子成核及生长的空间增大，制得的产物微粒细小，形貌均一，具有良好的分散性。
- 反应常常在封闭容器中进行，保证了粒子具有更高的纯度，有利于合成高熔点无机化合物微粒。

3. 液相沉淀法



- 沉淀的生成要经历成核、生长两个阶段。这两个阶段的相对速率决定了生成粒子的大小和形状。当晶核的形成速率高，而晶核的生长速率低时，可以得到纳米分散系。

成核速率

$$r_N = k \frac{c-s}{s}$$

(s为溶解度, c-s为过饱和度)

晶核生长速率

$$r_G = k \frac{D-d}{\delta} (c-s)$$

(D为粒子的扩散系数, d为粒子的表面积, δ 为粒子的扩散层厚度)

- ①假定开始时 $(c-s)/s$ 值很大, 形成的晶核很多, 因而 $(c-s)$ 值就会迅速减小, 使晶核生长速率变慢, 这就有利于胶体的形成;
- ②当 $(c-s)/s$ 值较小时, 晶核形成得较少, $(c-s)$ 值也相应地降低较慢, 但相对来说, 晶核生长就快了, 有利于大粒晶体的生成;
- ③如果 $(c-s)/s$ 值极小, 晶核的形成数目虽少, 但晶核生长速率也非常慢, 此时有利于纳米微粒的形成。

沉淀法制备纳米材料技巧

➤ 采用低温沉淀方法

——提高反应物过饱和度；增加了介质的粘度（影响粒子在介质中的扩散速率）

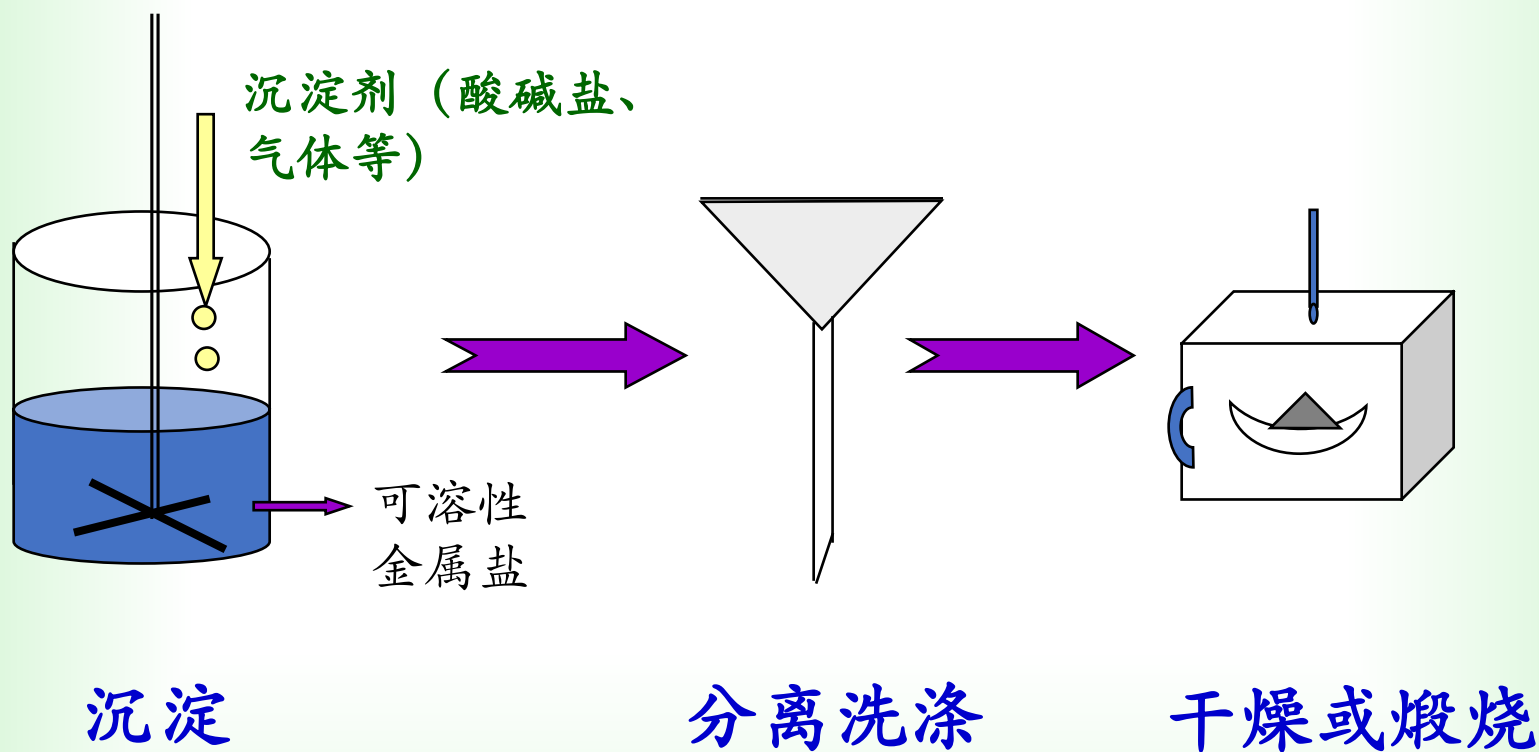
➤ 在极低浓度下完成沉淀反应

——过饱和度足以引起大量晶核形成，但晶核的生长却受到溶液中反应物浓度的限制

➤ 在醇介质中完成沉淀反应

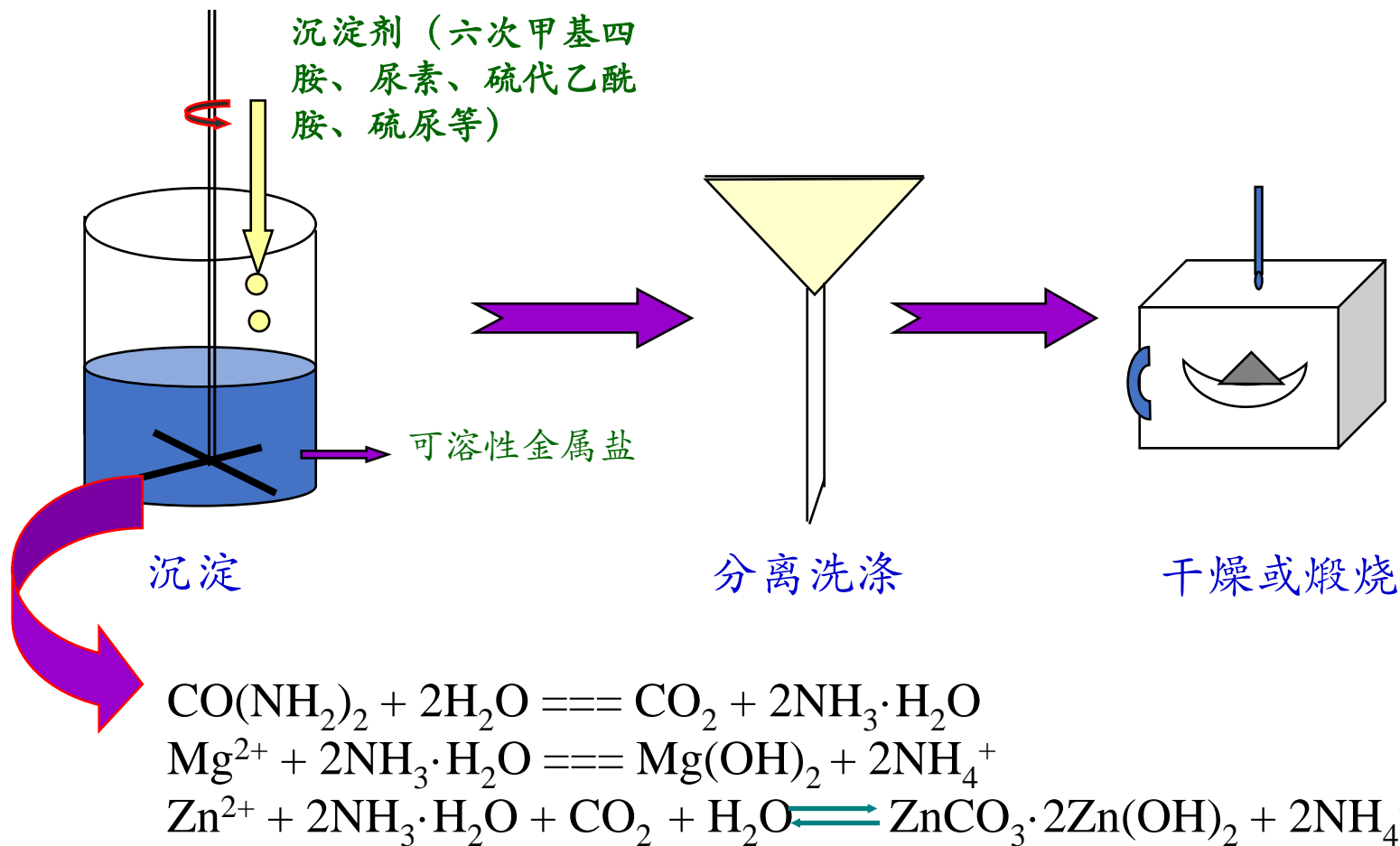
——沉淀剂在醇介质中溶解度更小，过饱和度将更大；反应物电离度较水中要小得多，金属离子的移动速度也可能小得多，因而晶核的生长也可能缓慢得多；醇的表面张力比水小得多，有利于干燥过程中减弱粒子团聚

直接沉淀法



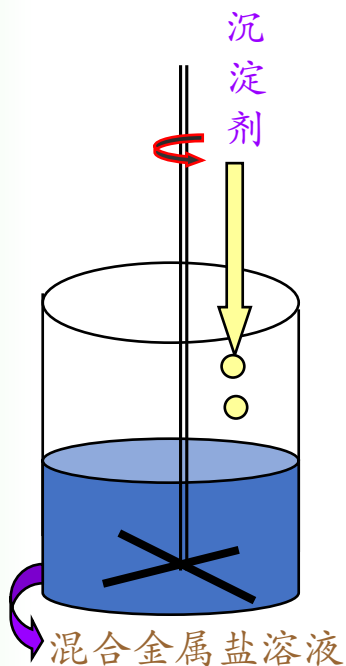
直接沉淀反应具有**非平衡**特点，得到的纳米粒子粒径分布宽，容易团聚，粒子的分散性也较差。

均匀沉淀法

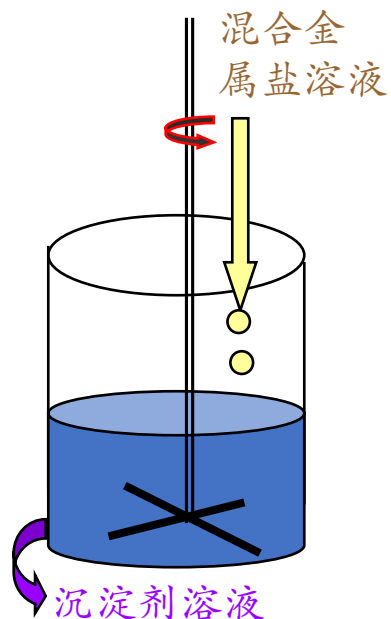


均匀沉淀反应具有非平衡或接近平衡的特点，得到的纳米粒子密实、粒径小、分布宽，团聚较少。

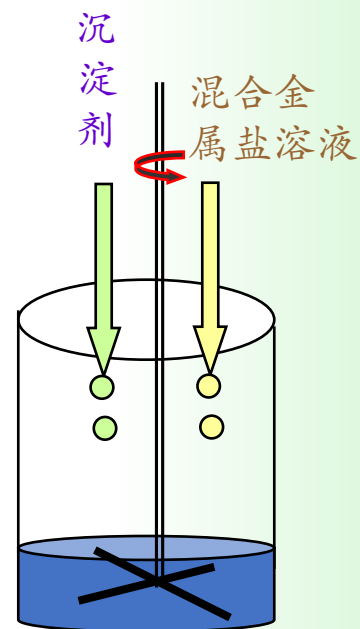
共沉淀法



顺序共沉淀



反序共沉淀



并流共沉淀

常用于制复合纳米微粒，但因沉淀有先有后而使产物粒度不均匀。

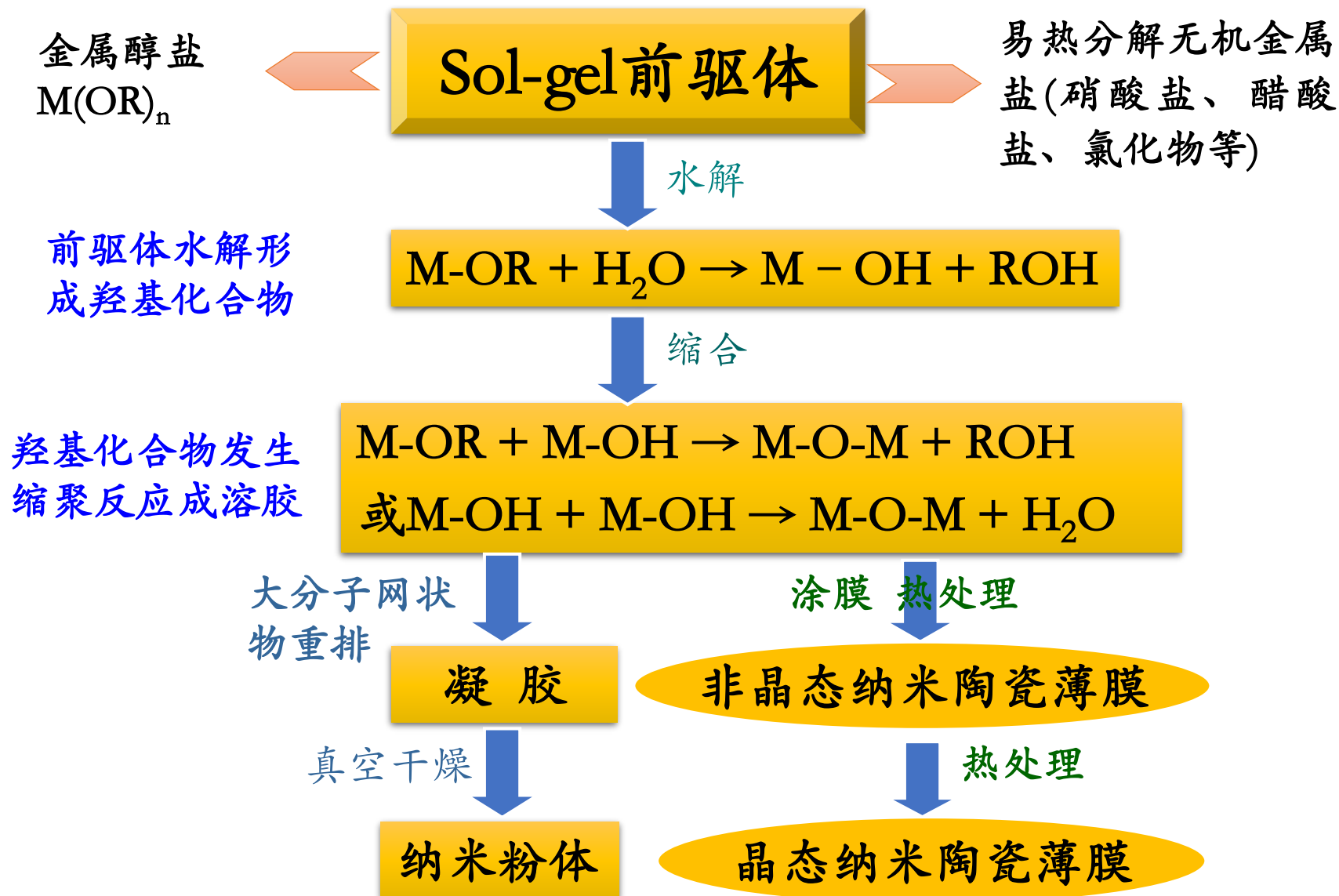
混合盐中任意金属离子来说，因沉淀剂过量，其浓度已超过溶度积 K_{sp} ，因而产物中各组分分散均匀

沉淀制备的整个过程中各离子的浓度相同，生成的粒子在组成、性质、大小、分布上差异较小。

4. 溶胶凝胶法

溶胶-凝胶技术是指金属有机或无机化合物经过溶液、溶胶、凝胶而固化，再经相应的热处理而形成氧化物或其它化合物的方法。由于这种方法在材料制备初期就进行控制，其均匀性可达到亚微米级、纳米级甚至分子水平。目前，溶胶-凝胶法应用范围十分广泛，可用于光电材料、磁性材料、催化剂及其载体、生物医学陶瓷及高机械强度陶瓷材料的制备。

溶胶凝胶法



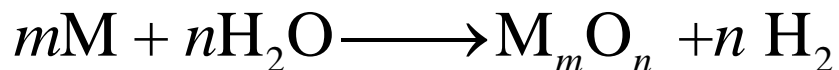
5. 水热法

特点：高温高压下迅速氧化，可连续生产，原料便宜，无需高温煅烧处理，所得粉体一般具有高的烧结活性。

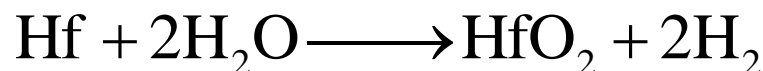
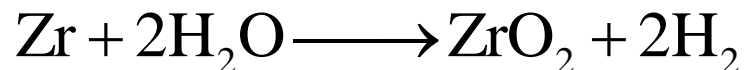
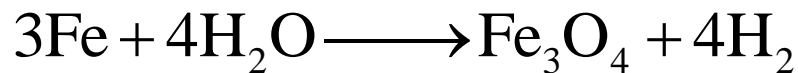
• 水热氧化法

- 将金属、金属间氧化物或合金，和高温高压的纯水、水溶液、有机介质反应生成新的化合物

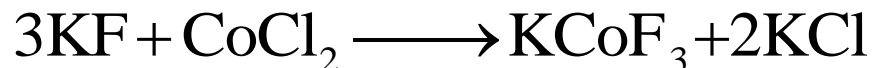
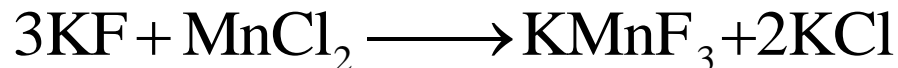
通式



实例

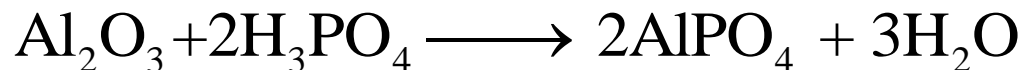
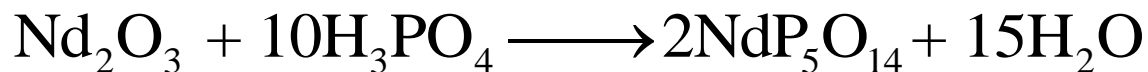


- **水热沉淀法**在水热条件下进行沉淀反应生成新的化合物



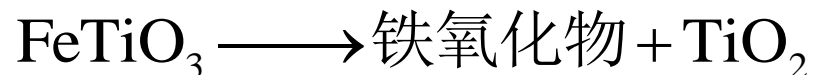
- **水热合成法**

在水热条件下使两种以上原料反应生成化合物。



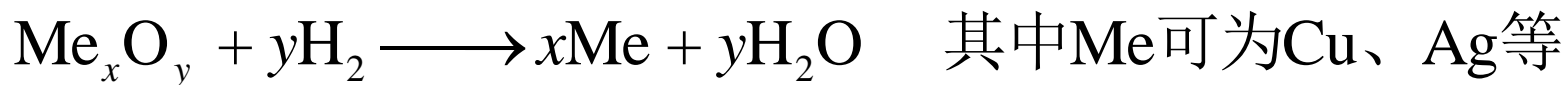
- 水热分解法

- 在水热条件下分解化合物生成有用的化合物。



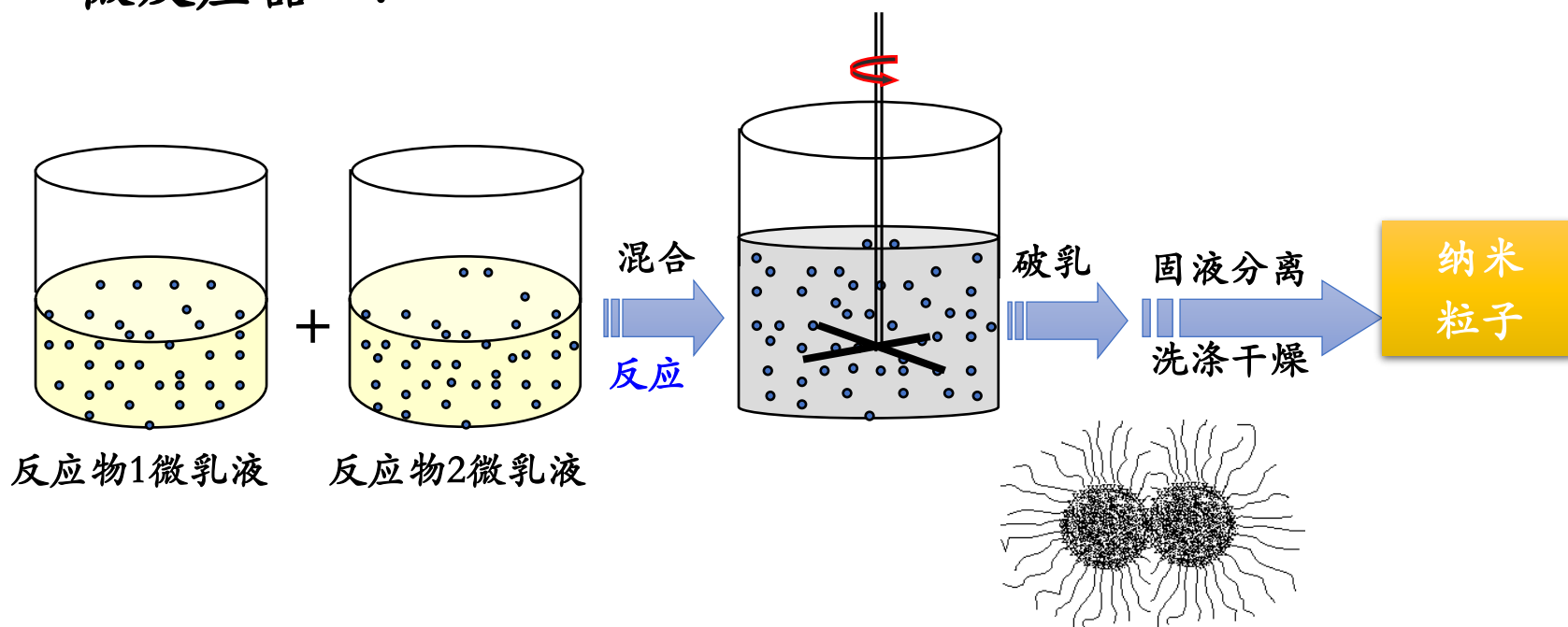
- 水热还原法

- 在水热条件下还原氧化物生成金属。



6. 微乳液法

- 微乳液通常是由表面活性剂、助表面活性剂(通常为醇类)、油类(通常为碳氢化合物)组成的透明的、各向同性的热力学稳定体系。微乳液中，微小的“水池”为表面活性剂和助表面活性剂所构成的单分子层包围成的微乳颗粒，其大小在几至几十个nm间，这些微小“水池”彼此分离，就是“微反应器”。



7. 模板合成法

- 利用基质材料结构中的空隙作为模板进行合成，产物的大小及形状被模板所限制。
- 硬模板
 - 分子筛、多孔氧化铝、以及经过特殊处理的多孔高分子薄膜等
- 软模板
 - 由表面活性剂分子聚集而成的胶团、反胶团、囊泡等

10.3.3 纳米体的分散及稳定化

- 纳米体易于团聚的原因

- 表面效应
- 布朗运动
- 范德华力和氢键

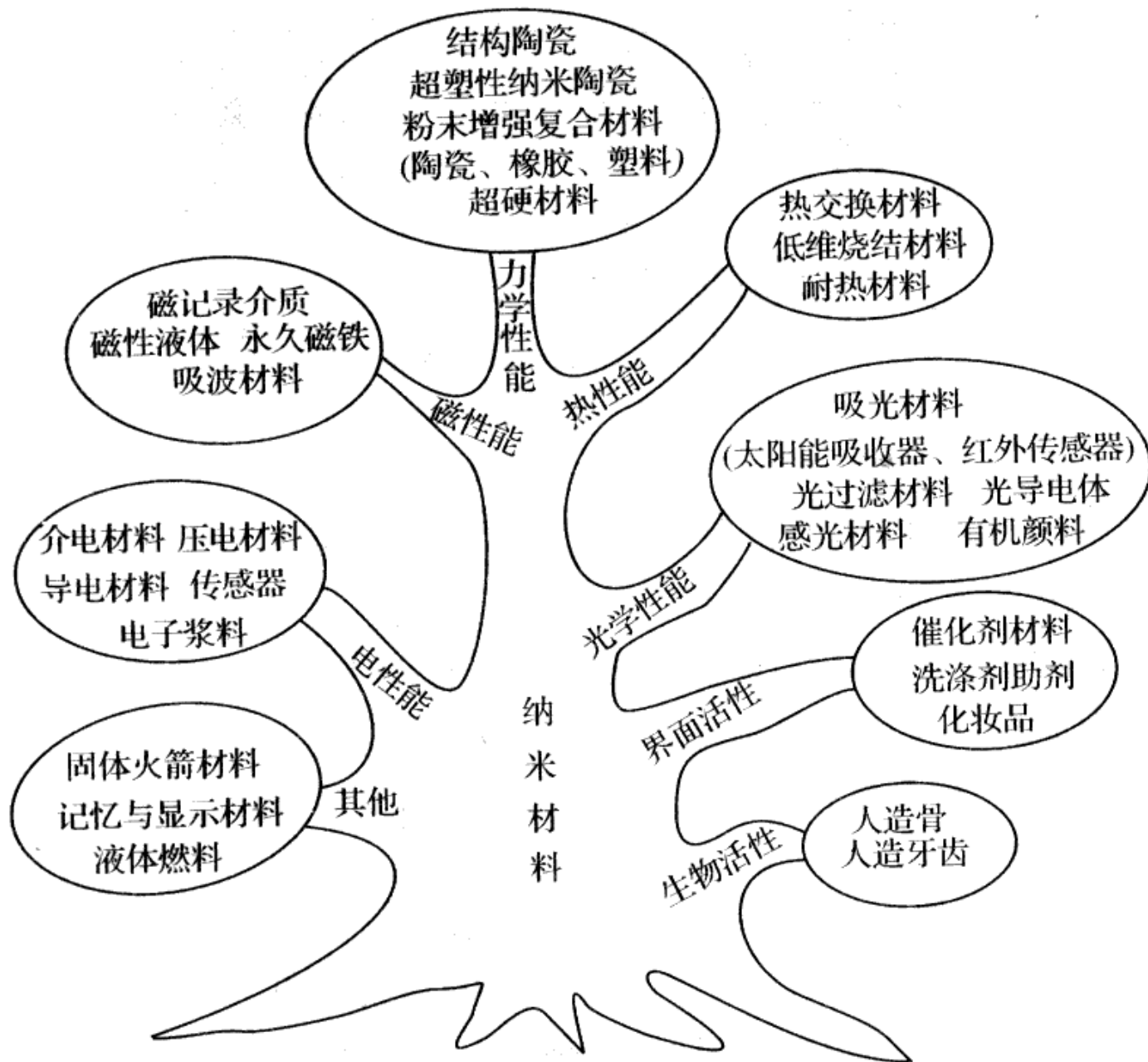
- 克服团聚的途径:

对纳米粒子进行表面改性

- 物理改性
- 化学改性

10.4 纳米材料的应用

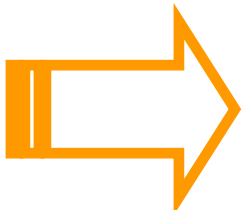
- 力学方面的应用
- 光学方面的
- 磁学方面的应用应用
- 电学方面的应用
- 催化方面的应用



纳米技术实例

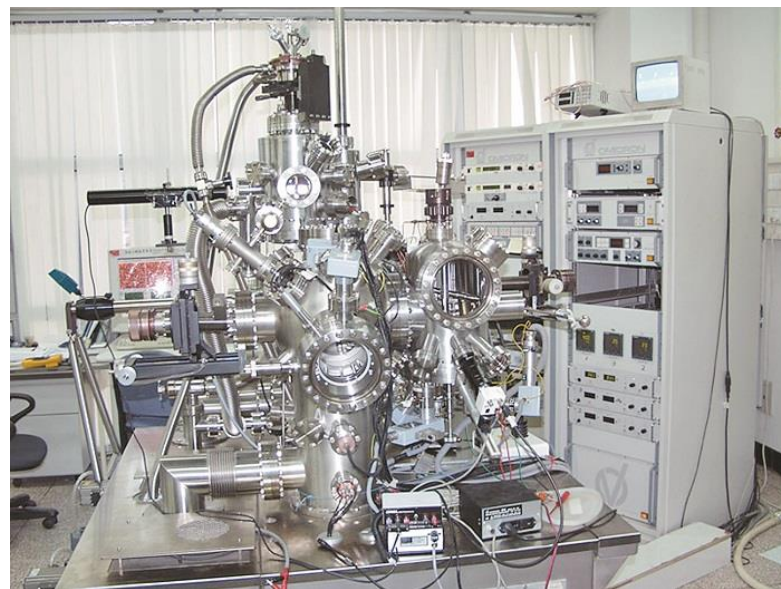
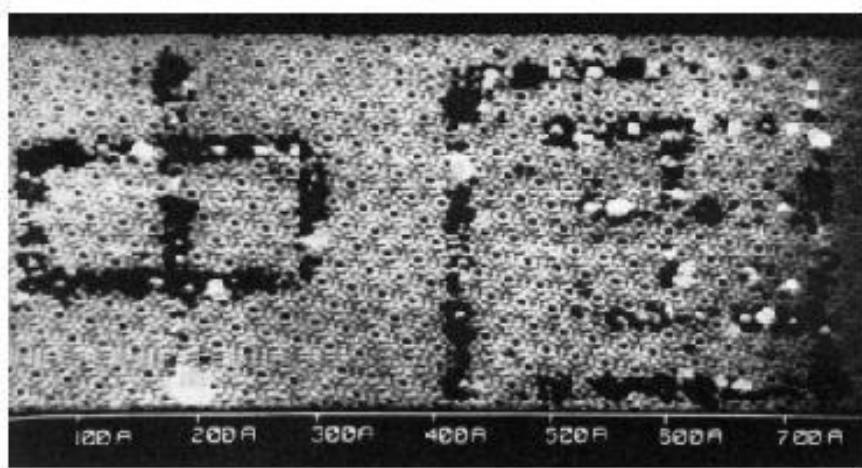


原子操纵术：利用 SEM 探针移动原子，形成文字图形。



纳米推进器：利用生物分子马达与金属螺旋桨，制造出每秒可旋转八次的纳米推进器，这是人类首度结合人工材料及生物分子制造出比病毒还小的组件。

实例：1993年底至1994年初，我国科学家利用超高真空扫描隧道显微镜，在硅重构表面上开展了原子操纵的研究，取得了世界水平的成果。通过移走硅原子，在硅表面“写”出的最小汉字--**中国**。



扫描隧道显微镜

本章小结

本章重点掌握内容

- 掌握纳米效应及其对纳米材料性质的影响
- 掌握纳米材料的制备原理及方法



本章基本了解内容

- 了解纳米材料的种类
- 了解纳米材料的应用

