



纳米技术在现实生活中的应用

主讲教师：田禾

助教：张培根

清华大学集成电路学院/微电子所



课程大纲

第一讲 纳米技术导论 2学时

第二讲 观察纳米世界 2学时

第三讲 纳米颗粒 2学时

第四讲 碳纳米材料 2学时

第五讲 微型计算机 2学时

第六讲 纳米防护技术 2学时

第七讲 纳米表面技术 2学时 (张如范)

第八讲 课程报告分享 2学时



目录

- 一、 什么是防护技术？
- 二、 纳米技术为什么能应用在防护技术上？
- 三、 纳米技术在防护技术上的应用



什么是防护技术？

防：防患于未然

护：危险发生时能够起到保护作用

纳米防护是纳米技术的一个分支，主要利用纳米材料实现对人或者物的物理/化学防护，主要应用于军事领域，包括防弹耐热、装备防腐、隐身技术、实时监测、电子防护系统等。



个人防护用品



军事防护技术



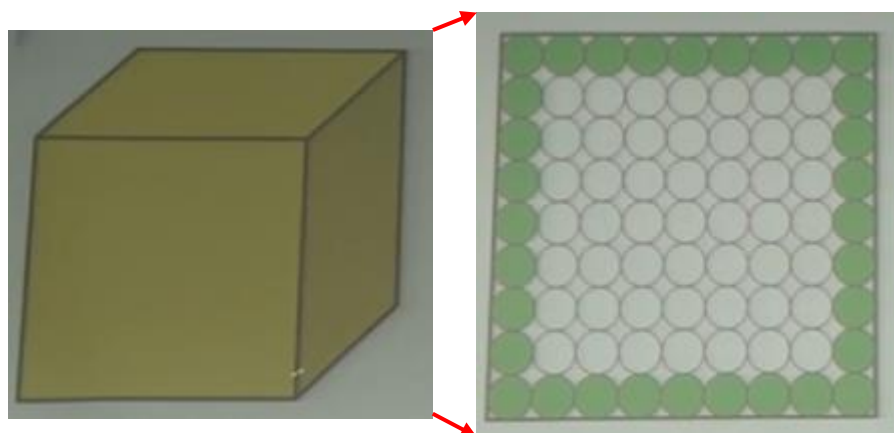
纳米技术为什么能应用在防护技术上?

1. 比表面积大
2. 量子尺寸效应
3. 碳纳米管的优异性能
4. 石墨烯的优异性能
5. 富勒烯的优异性能

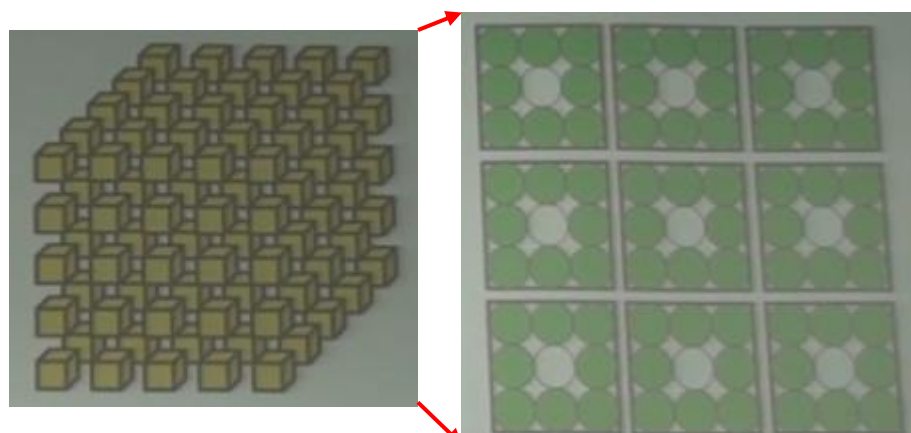


纳米技术为什么能应用在防护技术上?

1. 比表面积大: 粒子直径减小到纳米级, 不仅引起表面原子数的迅速增加, 而且纳米粒子的表面积、表面能都会迅速增加。这主要是因为处于表面的原子数较多, 表面原子的晶场环境和结合能与内部原子不同所引起的。表面原子周围缺少相邻的原子, 有许多悬空键, 具有不饱和性质, 易与其它原子相结合而稳定下来, 故具有很大的化学活性, 晶体微粒化伴有这种活性表面原子的增多, 其表面能大大增加。



传统的固体材料



纳米量级的材料



纳米技术为什么能应用在防护技术上?

利用比表面积大，纳米材料能在什么方面体现出它的优势呢?

催化剂 与反应物质接触的表面积更大

脱水剂

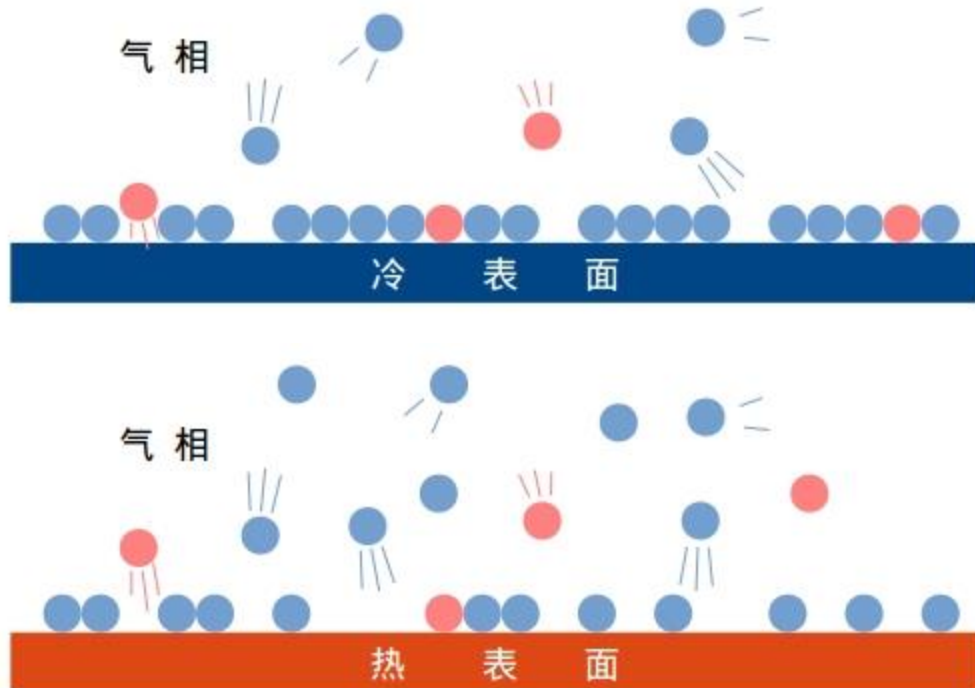
(物理) 吸附的原理 防护技术

吸附剂



纳米技术为什么能应用在防护技术上?

朗格缪尔 (Langmuir) 模型



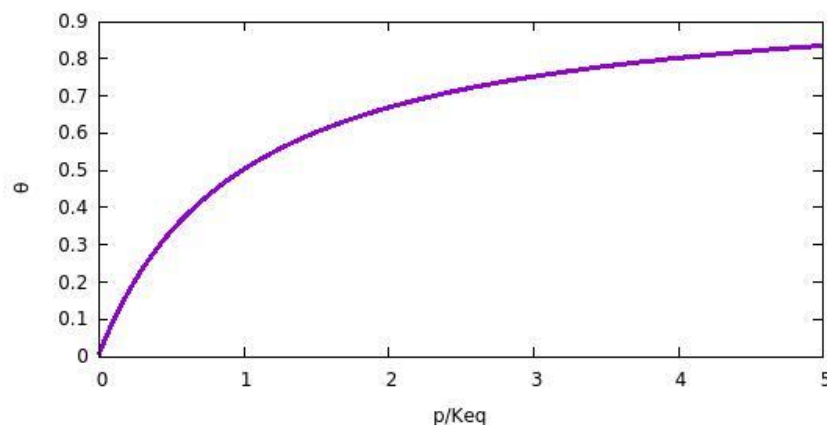
$$Total = \theta * Area$$

θ 是覆盖率, Area是表面面积
, Total是吸附总量

表面积越大吸附总量越多

这个模型假定, 分子在表面只形成一层单分子层, 而气体分子就像在表面抢车位一样。因此一个萝卜一个坑, **有多大的表面积就能吸附多少个分子。**

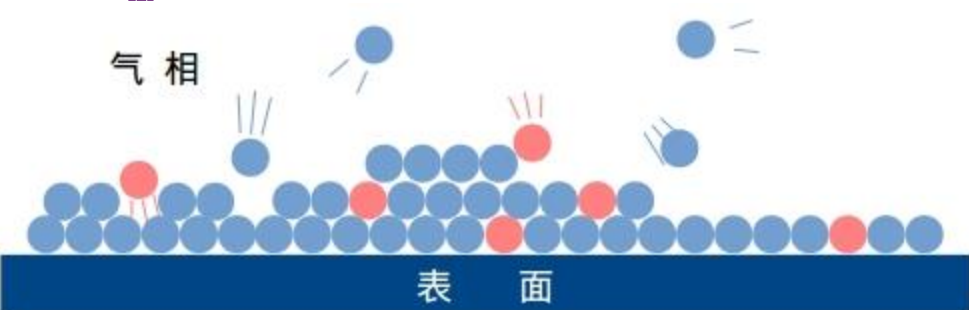
这个吸附过程当然是可逆的, 气体分子既可以“粘”到表面上, 也会从表面离开, 所以是一个**吸附—脱附的平衡态**。可以想象, 热锅上的蚂蚁通常都会跑得比较快。所以其他条件一样的话, 表面温度越高吸附率越低。



不改变物质结构, θ 和气压相关 8



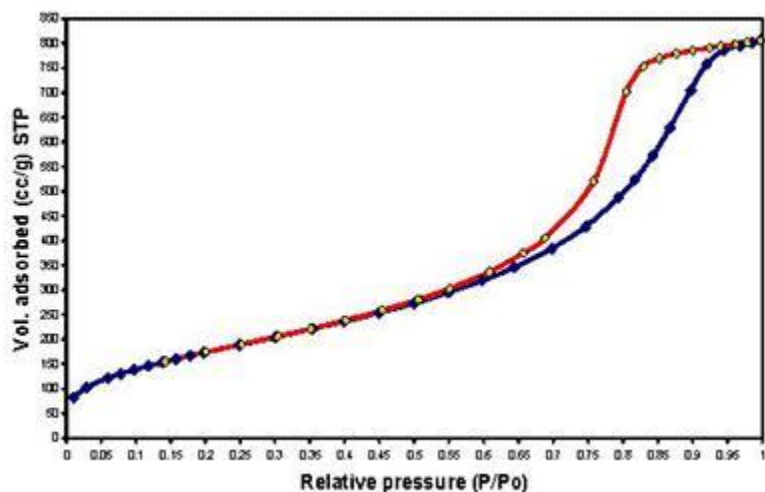
纳米技术为什么能应用在防护技术上？



实际情况是，没有任何东西的表面是一片平地，总是坑坑洼洼的。而像多孔纳米材料还有复杂的孔道。

另外，分子不一定是单层吸附的，还可以一层层堆起来。虽然越往上堆，跟表面的作用力越弱，到一定程度就吸不上了。

多层吸附的模型是由 Stephen Brunauer, Paul H. Emmett 和 Edward Teller 首先提出来的，所以叫 **BET 理论**。这里不放公式了，有兴趣的同学可以自己去找找看。



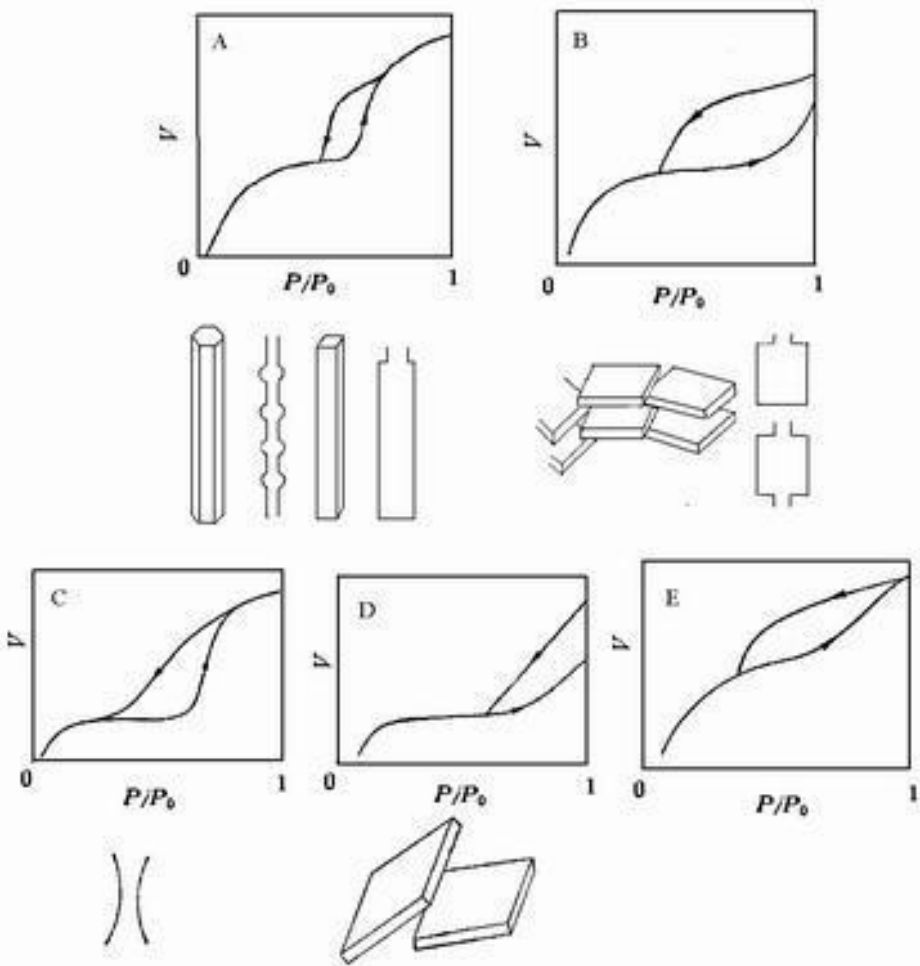
我们把固体放在一个真空室里面，先慢慢升气压，再慢慢降气压，整体的吸附——脱附过程是存在滞回的。

从这个滞后环的大小，我们可以推测出物质内部可以**有效吸附气体的表面积**。把这个表面积除以质量，就是比表面。



纳米技术为什么能应用在防护技术上?

其实，从滞后环的形状，我们可以推测出孔的形状和孔径分布。



物理吸附：物理吸附是指吸附质（可理解为污染物）与吸附剂（比如活性炭）表面的分子之间的范德华力（分子间作用力）而相互吸引发生的吸附过程。物理吸附几乎没有选择性，可逆，在高温下容易发生解吸附（吸附质与吸附剂分离）现象。

化学吸附：化学吸附是吸附质分子与吸附剂表面官能团的某些原子发生电子的转移、交换或共有，即形成化学键（如共价键）的吸附作用。化学吸附具有一定的选择性，多不可逆，且能在较高温度下保持吸附状态。

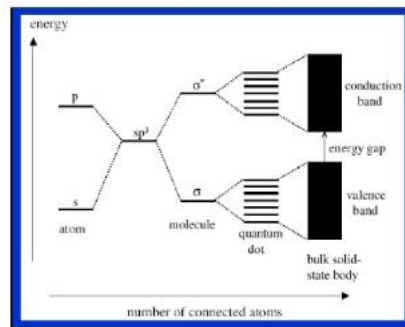
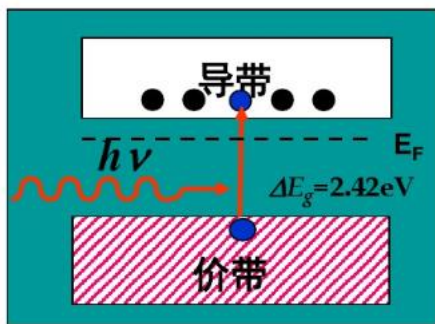
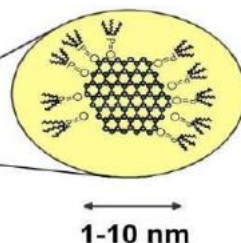
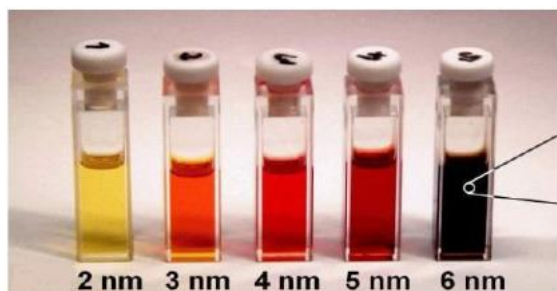
而不管是物理吸附还是化学吸附都跟吸附剂的表面有关，即吸附剂表面可提供给吸附质的“吸附位点”有关。



纳米技术为什么能应用在防护技术上?

2. 量子尺寸效应

大块材料的能带可以看成是连续的，而介于原子和大块材料之间的纳米材料的能带将分裂为分立的能级。能级间的间距随颗粒尺寸减小而增大。当热能、电场能、或者磁场能比平均的能级间距还小时就会呈现出一系列与宏观物体截然不同的反常特性，称之为量子效应。这一效应可使纳米粒子具有高的光学非线性、特异催化性和光催化性质等。

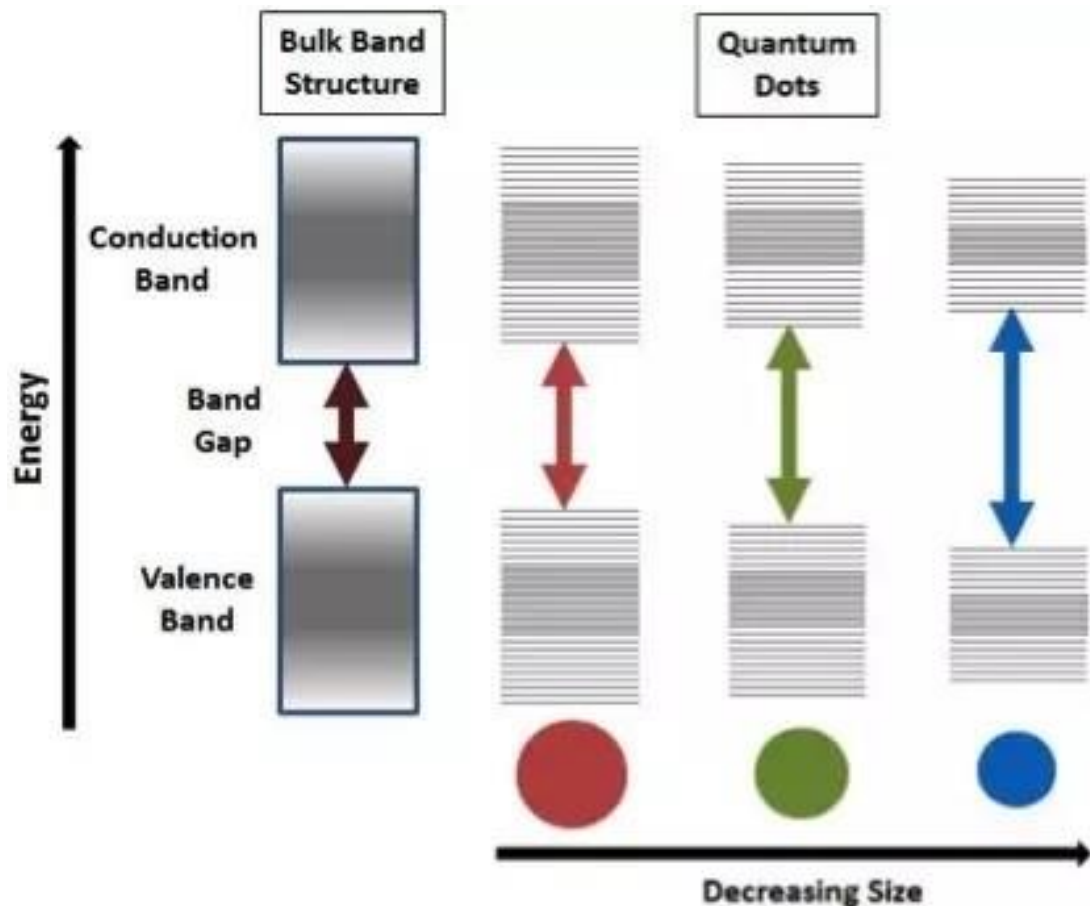


粒径减小 → 能级间隔↑ → $h\nu$ ↑ → 吸收波长↓ → 颜色变浅



纳米技术为什么能应用在防护技术上？

利用量子尺寸效应，纳米材料能在什么方面体现出它的优势呢？

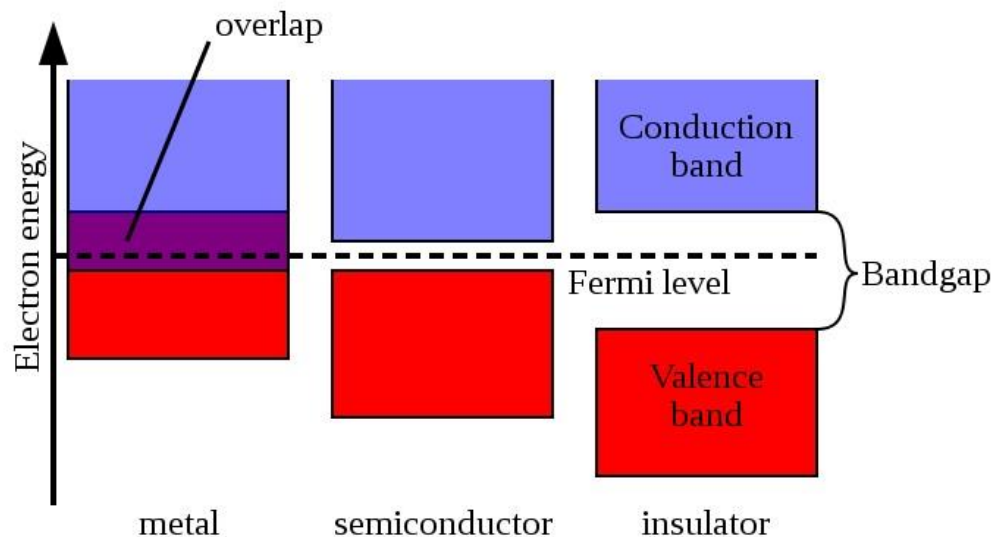
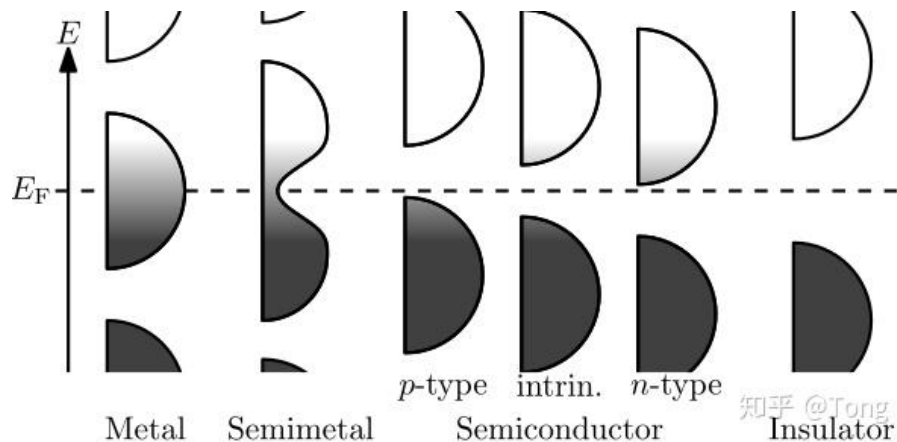
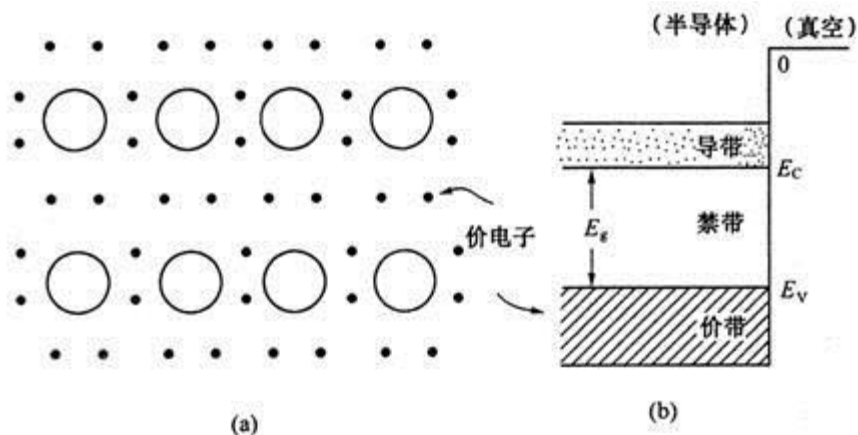


之前我们提到的量子点显示，大家还有印象吗？



纳米技术为什么能应用在防护技术上?

单质半导体，一般都是最外层四个电子

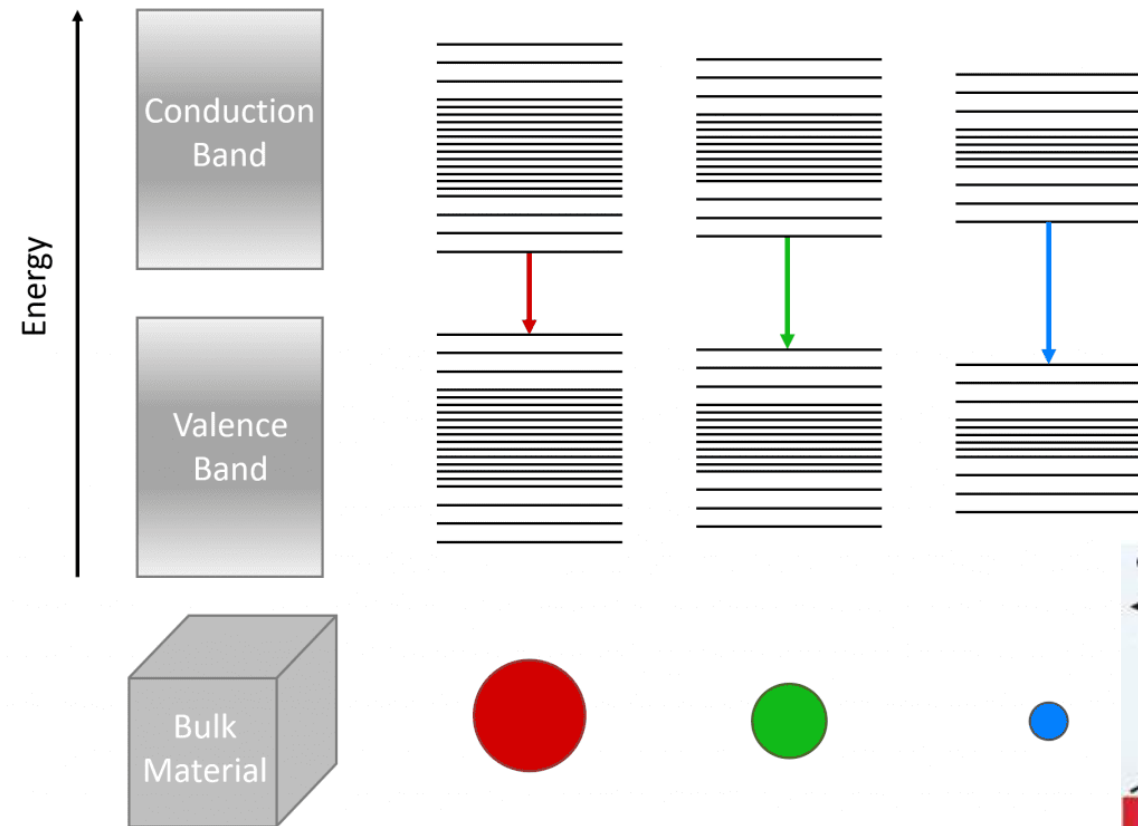


Periodic Table of the Elements

1																	18		
1 H 1.00794	2											13 B 10.811	14 C 12.0107	15 N 14.00643	16 O 15.999	17 F 18.998403	18 Ne 20.1797		
3 Li 6.941	4 Be 9.012182											11 Na 22.989769	12 Mg 24.304	13 Al 26.981538	14 Si 28.08558	15 P 30.973762	16 S 32.06	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948
19 K 39.0983	20 Ca 40.078	21 Sc 44.955912	22 Ti 47.88	23 V 50.9415	24 Cr 51.9961	25 Mn 54.938045	26 Fe 55.845	27 Co 58.933195	28 Ni 58.6934	29 Cu 63.546	30 Zn 65.38	31 Ga 69.723	32 Ge 72.64	33 As 74.9216	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.798		
37 Rb 85.468	38 Sr 87.62	39 Y 88.90584	40 Zr 91.224	41 Nb 92.90638	42 Mo 95.94	43 Tc 98	44 Ru 101.07	45 Rh 102.9055	46 Pd 106.42	47 Ag 107.8682	48 Cd 112.411	49 In 114.818	50 Sn 118.710	51 Sb 121.757	52 Te 127.6	53 I 126.905	54 Xe 131.29		
55 Cs 132.90545	56 Ba 137.327	57-71 Lanthanides	72 Hf 178.49	73 Ta 180.9479	74 W 183.84	75 Re 186.207	76 Os 190.23	77 Ir 192.222	78 Pt 195.084	79 Au 196.96657	80 Hg 200.59	81 Tl 204.3833	82 Pb 207.2	83 Bi 208.9804	84 Po 209	85 At 210	86 Rn 222		
87 Fr 223	88 Ra 226	89-103 Actinides	104 Rf 261	105 Db 262	106 Sg 266	107 Bh 264	108 Hs 277	109 Mt 268	110 Ds 271	111 Rg 272	112 Cn 285	113 Nh 286	114 Fl 289	115 Mc 290	116 Lv 293	117 Ts 294	118 Og 294		
Lanthanides		Actinides																	
La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu		Ac Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No Lr																	



纳米技术为什么能应用在防护技术上?

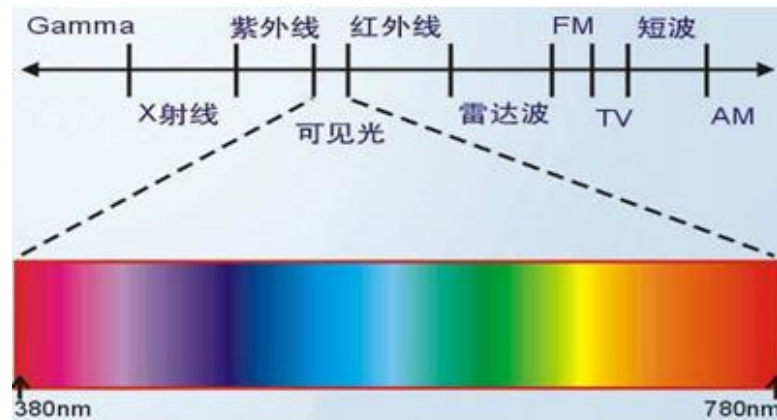


我们给一个吸收光的公式:

$$\lambda = 1240 / E_g$$

半导体吸收的光的波长为 λ (nm)
半导体的带隙为 E_g (eV)
波长小于 λ 的都能被吸收

$$E = hc / \lambda$$



可见光波长图

看到这里, 大家有什么启发吗?



纳米技术为什么能应用在防护技术上?

雷达波是什么?

大多数雷达工作在超短波及微波波段, 其频率范围在0~300000兆赫, 相应波长为10米至1毫米。

$$\lambda_{\min} = 10^{-3} \text{m} = 10^6 \text{nm}$$

$$\lambda_{\max} = 10 \text{m} = 10^{10} \text{nm}$$

我们再利用这个公式反推回去, 所需要的带隙是不是非常的小

$$\lambda = 1240 / E_g$$

$$E_g(\max) = 1240 / \lambda_{\min} = 1.24 * 10^{-3} \text{ eV}$$

$$E_g(\min) = 1240 / \lambda_{\max} = 1.24 * 10^{-7} \text{ eV}$$

显然, 自然界中的半导体, 例如 $E_g(\text{Si}) = 1.12 \text{eV}$, $E_g(\text{Ge}) = 0.66 \text{eV}$

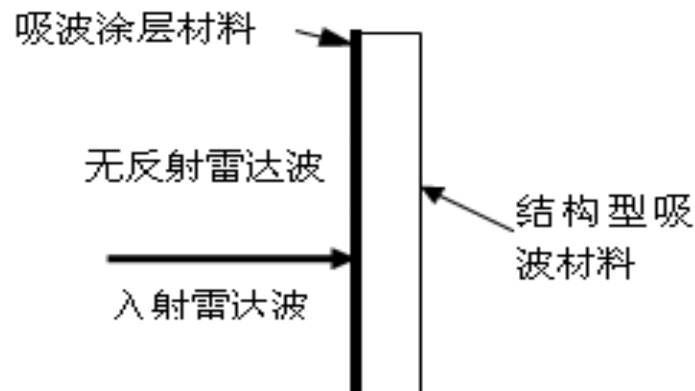
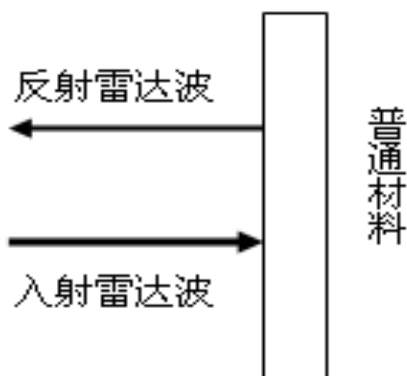
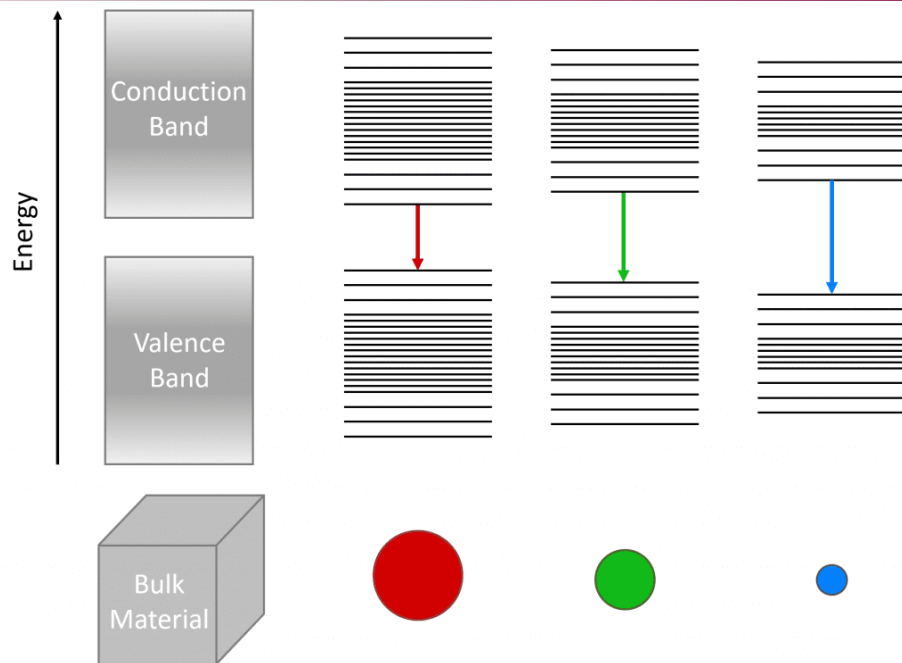
都是无法吸收雷达波的



纳米技术为什么能应用在防护技术上?

吸波效应:

纳米复合材料的界面组元所占比例大，颗粒表面原子比例高，不饱和键和悬挂键增多。**大量悬挂键的存在使界面极化，吸收频带展宽。**高的比表面积造成多重散射。纳米材料的量子尺寸效应使电子的能级分裂，而分裂的能级间距正处于微波的能量范围，为纳米材料创造了新的吸波通道。纳米材料中的原子、电子在微波场的辐射下，运动加剧，增加了电磁能转化为热能的效率，从而提高了对电磁波的吸收性能。

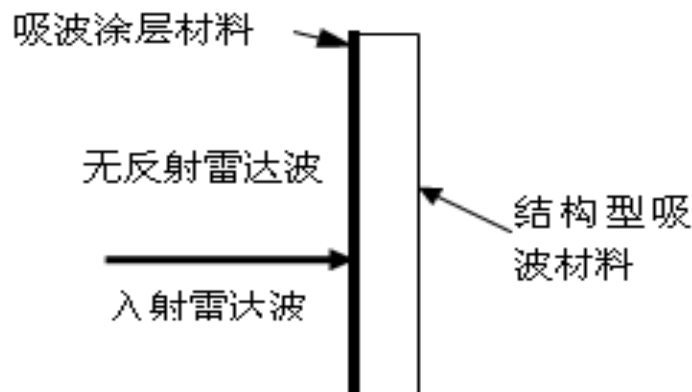
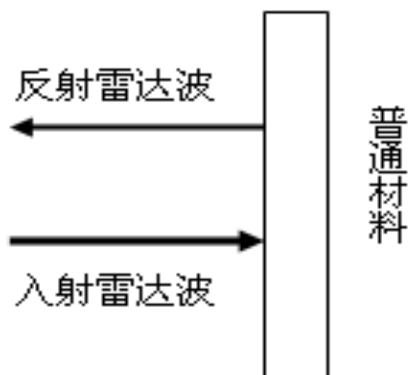
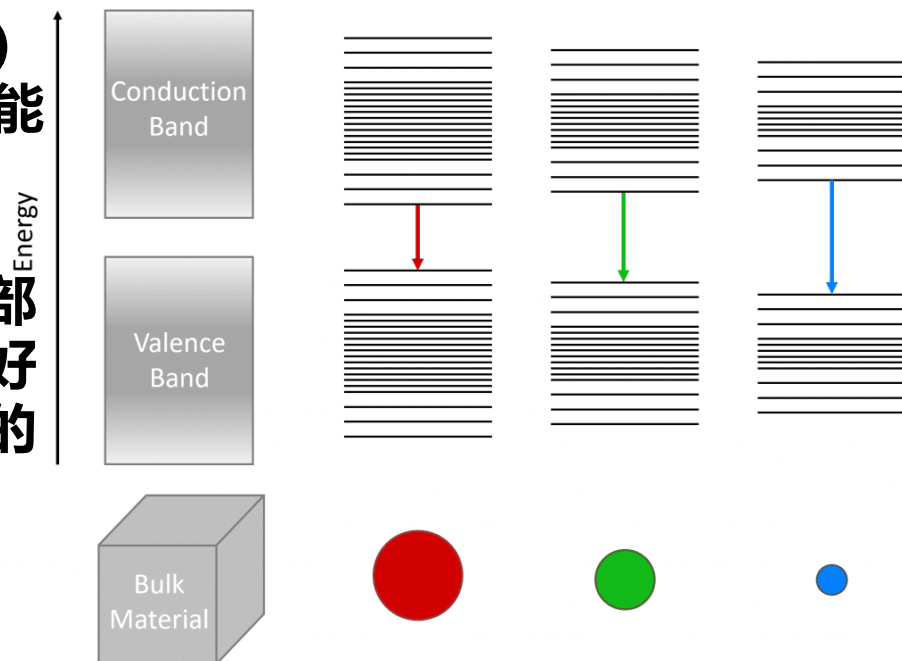




纳米技术为什么能应用在防护技术上?

量子点显示的时候我们使用的是导带 (E_c) 和价带 (E_v) 之间的间隙变大, 没有用到能带内部分裂的能隙。

而在防护技术上, 我们用的更多是能带内部带隙的分裂, 因为分裂的间隙很小, 控制好纳米颗粒的大小, 能获得吸收特定雷达波的信号。





纳米技术为什么能应用在防护技术上?

- ① 高模量和高强度；
- ② 抗拉强度50 ~ 200GPa，是钢的100倍；
- ③ 密度是钢的1/6；
- ④ 碳纳米管的硬度与金刚石相当；
- ⑤ 拥有良好的柔韧性，可以拉伸；
- ⑥ 碳纳米管的熔点很高，预计3652-3697℃

力学性能

CNT性能

热学性能

- ① 长度方向导热性能好；
- ② 垂直方向导热性能差；
- ③ CNTs有着较高的热导率

光学性能

- ① CNTs具有良好光学性能

电学性能

取决于其管径和管壁的螺旋角

- ① 管径大于6nm时，CNTs导电性能下降；
- ② 管径小于6nm时，CNTs具有良好导电性能



纳米技术为什么能应用在防护技术上?



分类	性能	性能描述	应用领域
“最”性能	最薄	厚度 0.335 nm	纳米电子器件
	最高强度	拉伸强度 130 GPa、 杨氏模量 1 TPa	复合材料
	最快电子传输	载流子迁移率 15 000 cm ² / (V · s)	传感、显示、储能
	最快传热	导热系数 5 000 W/ (m · K)	导热、散热
“特”性能	平面晶体	优异晶体结构性能	—
	超大比表面积	比表面积 2 630 m ² /g	传感、显示、储能
	良好导电性	电导率约 106 S/m	显示
	量子霍尔效应	—	纳米器件、微电子
	室温铁磁效应	—	微电子



纳米技术为什么能应用在防护技术上?

化妆品; 磁体; 消毒剂; 纺织物

医药
纳米器件
造影剂

TNT检测
沙林检测
生物检测

2次电池
太阳能电池
武器级激光
催化剂

内嵌分子

高效吸附

电子受体

自由基捕捉

光吸收

超导
半导体

完美结构

DNA亲和

滤光片
荧光显示
量子点

超导体
场发射
纳米器件

润滑剂
复合材料
超硬材料
量子特性

DNA剪裁; 基因运载; 分子药物



纳米技术为什么能应用在防护技术上?

RETURN TO ISSUE | < PREV PERSPECTIVE NEXT >

Will Any Crap We Put into Graphene Increase Its Electrocatalytic Effect?

Lu Wang, Zdenek Sofer, and Martin Pumera*

✓ Cite this: *ACS Nano* 2020, 14, 1, 21–25

Publication Date: January 14, 2020 ∨

<https://doi.org/10.1021/acsnano.9b00184>

Copyright © 2020 American Chemical Society

[RIGHTS & PERMISSIONS](#) ✓ Subscribed

Article Views

139316

Altmetric

1242

Citations

23

[LEARN ABOUT THESE METRICS](#)

自从石墨烯被发现之后，就成了材料学领域的宠儿。纯石墨烯是一种二维碳同素异形体，它作为催化剂的效率并不像一些研究人员所希望的那样高。但科学家们发现，添加少量的杂原子，如硫、钾或卤素（该过程被称为掺杂），可提高材料性能。

所以这篇文章抨击的一种现象就是，在化学催化领域，大家都在把石墨烯进行各种各样的掺杂，以提高石墨烯的催化作用。

但其实，在普通材料里面加入石墨烯、碳纳米管等纳米材料，他的性能也会得到很多提升，并且，这些已经使用到实际应用上了。



纳米技术在防护技术上的应用

1. 防弹耐热的应用

- (1) 纳米陶瓷
- (2) 碳纳米管防弹衣
- (3) 石墨烯碳纤维
- (4) 碳纳米管纤维
- (5) 散热应用

2. 在装备防腐中的应用——超双疏材料

3. 在化学防护中的应用——修饰的CNT消除神经毒剂

4. 在激光防护中的应用——纳米光学减反膜

5. 在隐身技术中的应用

- (1) 隐身分类与原理
- (2) 雷达隐身材料（吸波材料）
- (3) 热声效应隐身

6. 在实时监测中的应用——Xnano纳米泡沫材料



纳米技术在防护技术上的应用——防弹耐热

1. 在防弹耐热材料中的应用——纳米陶瓷

陶瓷有绝热、硬度大的特点，但传统陶瓷材料质地较脆、韧性差，使其在火箭发动机以及防护装甲中应用范围受限。



唐三彩马



纳米陶瓷膜

由于陶瓷粉料的颗粒大小决定了陶瓷材料的微观结构和宏观性能，如果粉料的颗粒堆积均匀，烧成收缩一致且晶粒均匀长大，那么**颗粒越小产生的缺陷越小，所制备的材料强度就相应越高**，这就可能出现一些大颗粒材料所不具备的独特性能。随着许多领域对材料提出了更高的要求 and 纳米材料及技术的广泛应用，纳米陶瓷材料应运而生。



纳米技术在防护技术上的应用——防弹耐热

纳米陶瓷材料依据性能分为两大类型：一类是**纳米结构陶瓷**，另一类是**纳米功能陶瓷**。

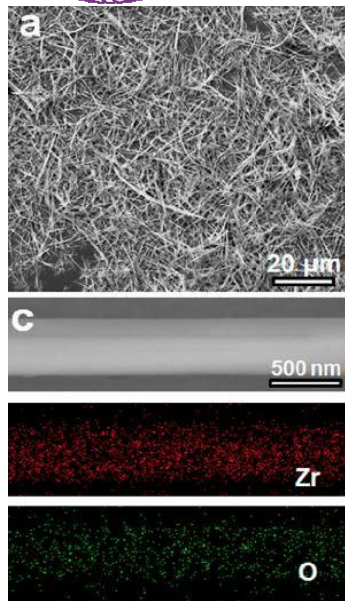
前者是在**传统陶瓷粉体中通过加入纳米颗粒**，或是**将传统陶瓷粉体纳米化**，通过在烧结凝固时控制凝固或结晶相的大小和分布，从而改变陶瓷显微结构以提高其力学性能所制得的纳米陶瓷材料，这些力学性能有硬度、强度、塑性和韧性等。

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。

纳米级 ZrO_2 粉体可以在 1250°C 烧结成陶瓷（比传统陶瓷低 400°C 以上），密度可达到理论密度的98%，具有400%的弹性形变。

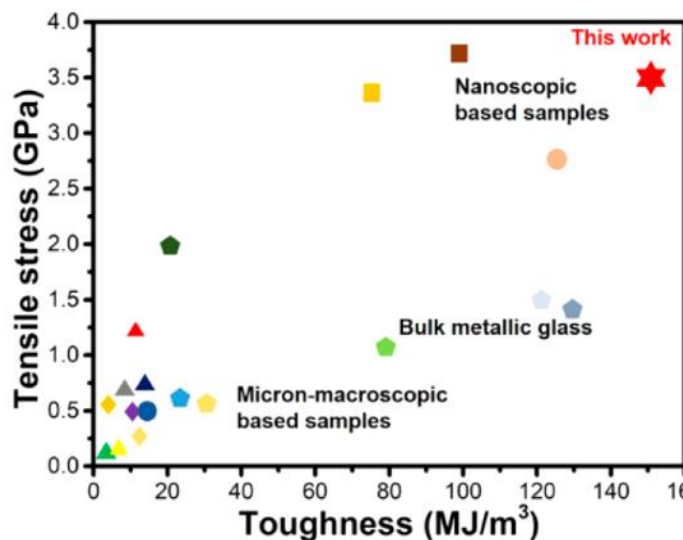


纳米技术在防护技术上的应用——防弹耐热

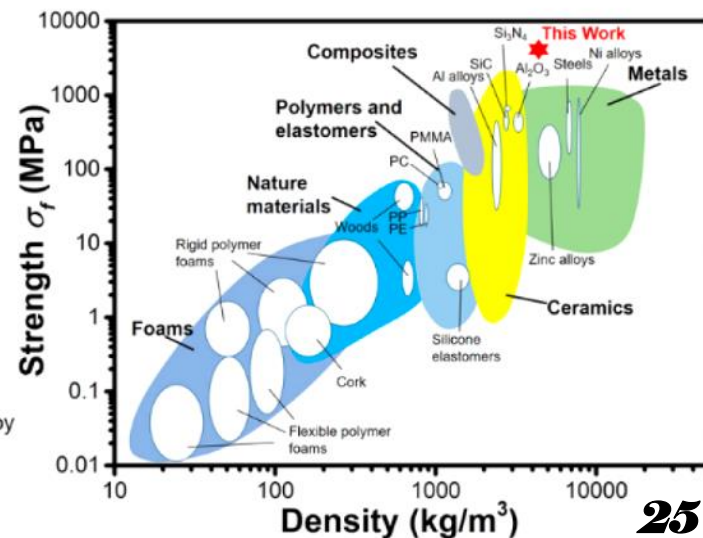


北航郭林教授团队，在**非晶氧化锆陶瓷基体中成功引入超细纳米晶**，利用非晶基体抑制内部纳米晶的晶界行为；利用纳米晶实现了非晶内部尺寸的限制，成功抑制了剪切带软化效应，出色的微观结构设计使得该一维双相氧化锆陶瓷纳米线实现了强度、弹性及韧度的同时提升。原位拉伸试验表明，上述材料的弹性应变接近~7%，极限强度为3.52 GPa，并具有~151 MJ·m⁻³的高韧性，使得该原位自生长ZrO₂复合纳米线成为目前最强、最韧的氧化锆陶瓷材料。

参考文献：10.1021/acsnano.8b09195



- ◆ KD-I(f)/SiC fibers
- ▲ GO fibers
- ▲ rGO-Ca²⁺-PCDO Fibers
- ▲ rGO Fibers
- ▲ rGO-PGMA Fibers
- ▲ rGO-Ca²⁺ Fibers
- ▲ Al₂O₃ Fiber-Ti/Al₃Ti
- ◆ Mg-17Gd-0.51Zr Alloy
- ◆ Mg-14Gd-0.50Zr Alloy
- ◆ Cu₄₉Zr₅₁ Alloy
- ◆ Ti₆₇Zr₁₁V₁₀Cu₅Be₅ BMG
- ◆ Zr_{36.6}Ti_{31.4}Nb_{5.0}Cu_{5.9}Be_{19.1} BMG
- ◆ Zr₄₈Ti₂₀V₁₂Cu₅Be₁₅ BMG
- ◆ La₇₄Al₁₄(CuNi)₁₂ BMG
- ◆ MgCu₂ Crystal-amorphous dual-phase Alloy
- ◆ Nano Cu₄₉Zr₅₁ Alloy
- Crystal zirconia Nanowires
- Amorphous zirconia Nanowires
- ★ This work



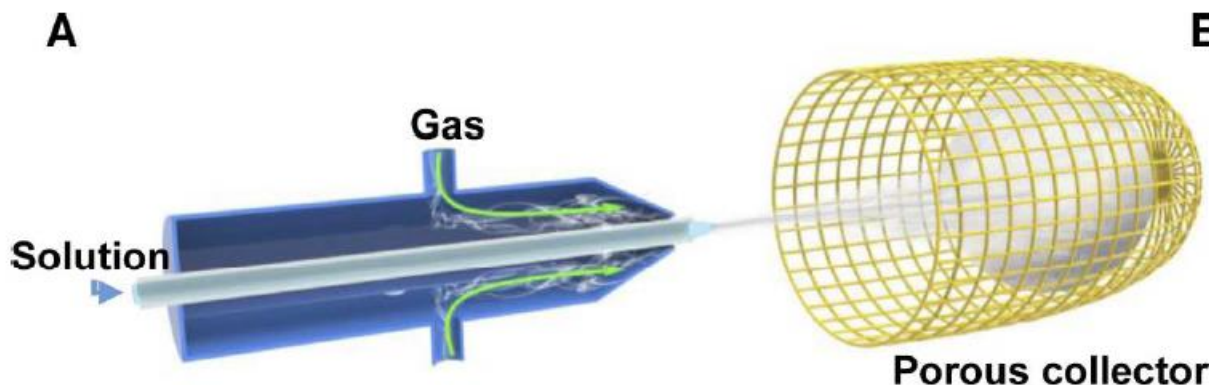


纳米技术在防护技术上的应用——防弹耐热

2017年，布朗大学与清华大学合作取得，可望低成本、大规模生产**纳米陶瓷“海绵”**，用于制造新型隔热材料、净水材料等。

研究小组采用了**电纺技术**，利用气体压力使包含陶瓷材料的溶液从极细的针孔中喷出，凝固成纳米尺度的丝线。把这些丝线收集起来加热，去除溶剂材料，剩下的就是绕成一团的陶瓷纤维，外观看上去像棉球。

这种棉球，**密度仅为 $8\text{mg}/\text{cm}^3$** ，能在 400°C 下压缩超过20%应变后迅速恢复，在 800°C 下，经过10%压缩应变的10次循环后，变化量仅为1%，并在 **$\sim 1300^\circ\text{C}$ 压缩后保持良好的可恢复性**。

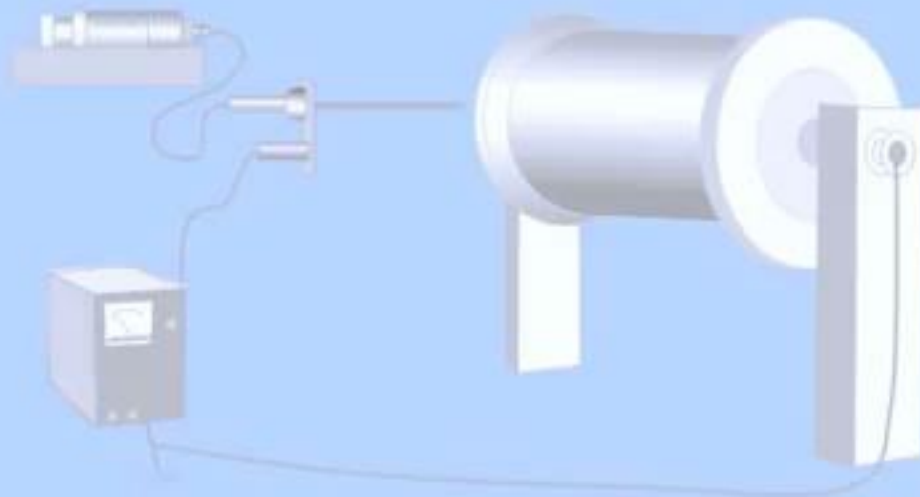


参考文献: [10.1126/sciadv.1603170](https://doi.org/10.1126/sciadv.1603170)



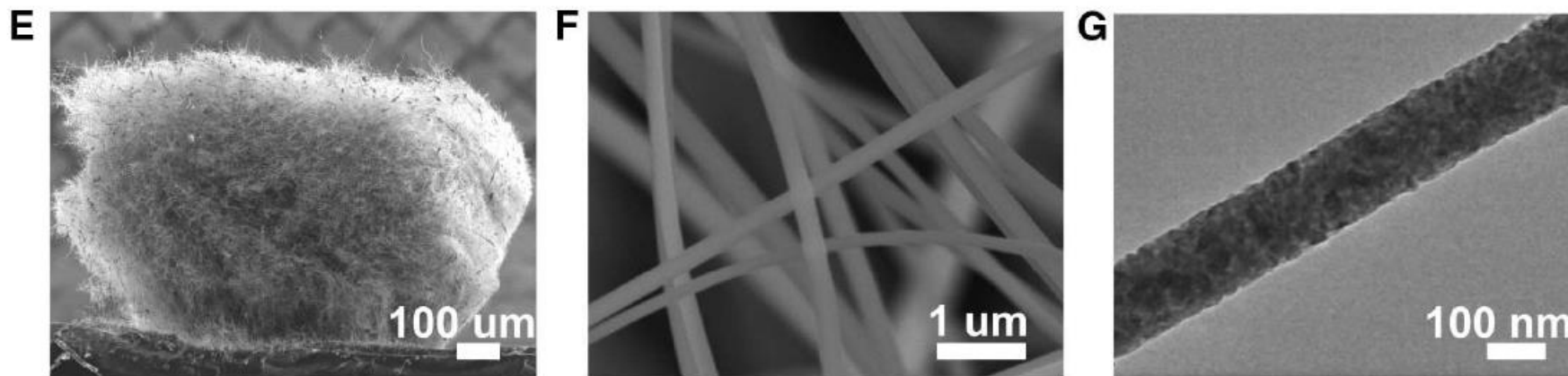
纳米技术在防护技术上的应用——防弹耐热

静电纺丝法-工作原理

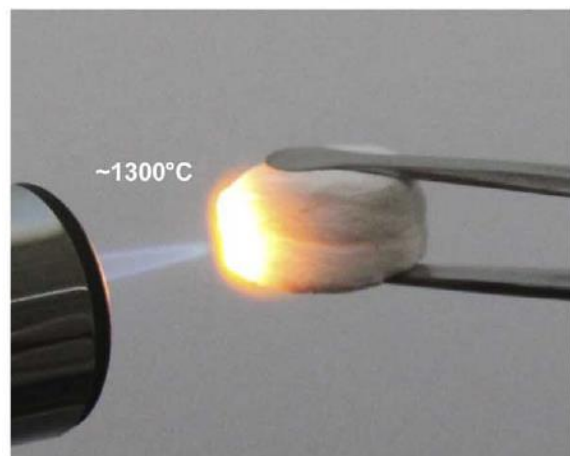




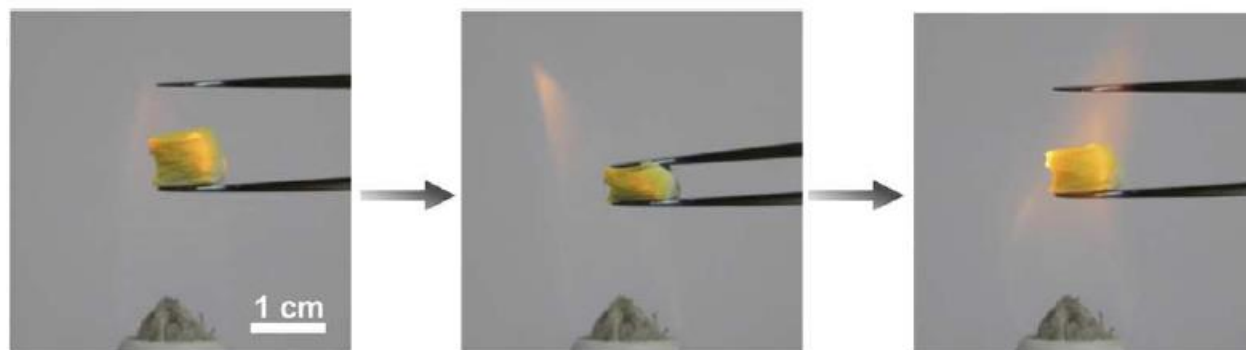
纳米技术在防护技术上的应用——防弹耐热



利用电纺技术得到的纳米陶瓷“海绵”



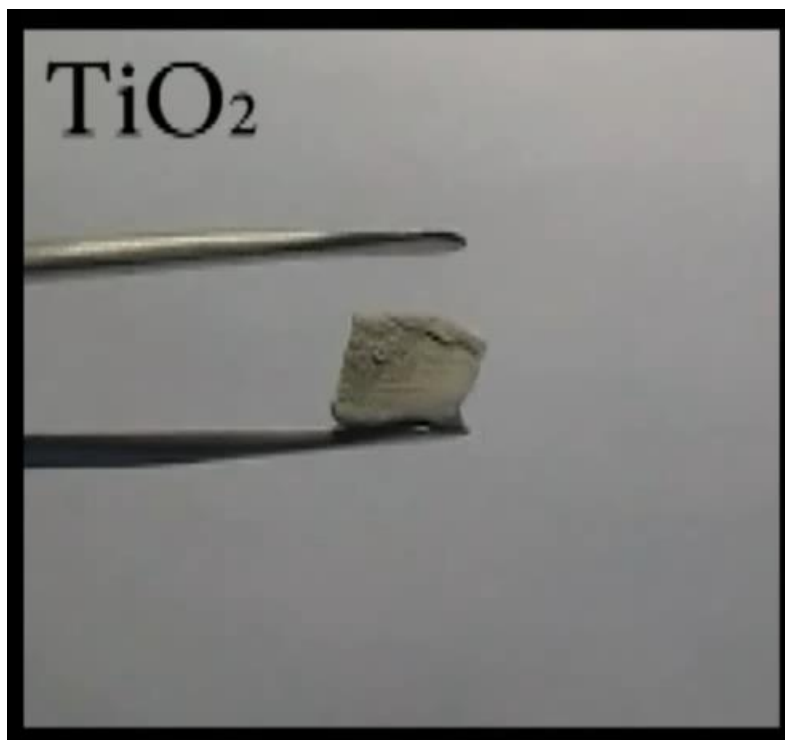
能耐受1300°C的高温



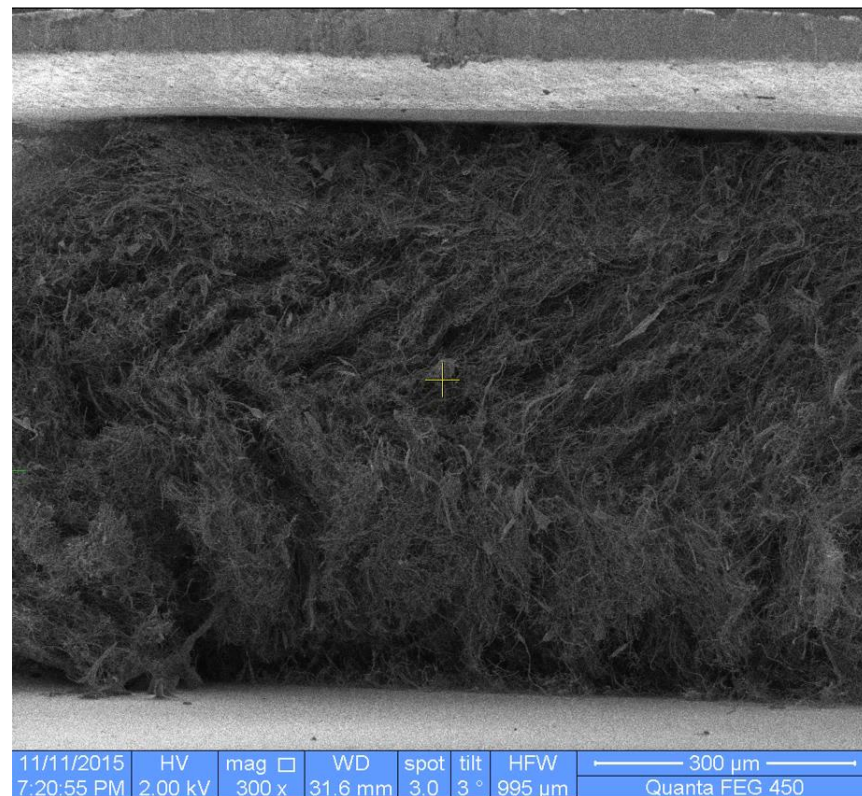
在400°C下应变后能迅速弹回



纳米技术在防护技术上的应用——防弹耐热



基于 TiO_2 , ZrO_2 , BaTiO_3
的多种纳米陶瓷海绵



原位SEM在应变条件下弹回



纳米技术在防护技术上的应用——防弹耐热



在400°C下应变



600°C的高温





纳米技术在防护技术上的应用——防弹耐热

1. 在防弹耐热材料中的应用——碳纳米管防弹衣

位于加拿大多伦多的男装定制品牌Garrison Bespoke推出的首套时尚防弹西装定制价格高达2万美元，由Garrison Bespoke与美国第19特种部队 (US 19th Special Forces) 合作开发，采用了与美军在伊拉克战争中所穿防弹衣相同的材料——碳纳米管材料，据称比采用凯夫拉纤维的防弹衣还轻50%，可以阻止常用的9mm、.22和.45口径手枪的射击。



参考网址: <https://www.rdworldonline.com/bulletproof-suit-uses-military-grade-carbon-nanotube-technology/>

防弹效果上主要是体现在弹性模量上，碳纳米管（最高1TPa）比凯夫拉纤维（最高170GPa）强6倍。



纳米技术在防护技术上的应用——防弹耐热



纳米技术在防护技术上的应用——防弹耐热





纳米技术在防护技术上的应用——防弹耐热

1. 在防弹耐热材料中的应用——石墨烯碳纤维

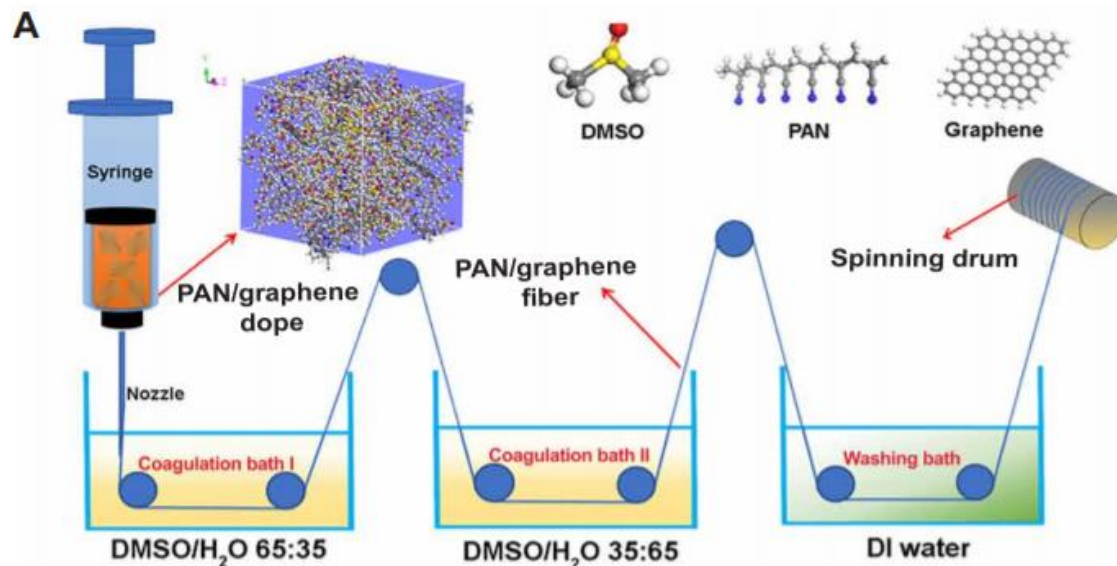
强度/重量比最高的碳纤维材料能够降低车辆、军械的重量，并提升能量转换效率，但是目前大多数的碳纤维材料是从比较贵的聚丙烯腈（PAN）得到的，这限制了在汽车工业中的应用。

在合成碳纤维的PAN/DMSO（二甲基亚砷）前驱液中加入石墨烯，通过电纺方法制备碳纤维材料，结果显示石墨烯的加入能够改善纤维的形貌、提高纤维的强度、杨氏模量，并得到更高强度的PAN/石墨烯复合材料。当石墨烯的含量为0.075 %时，复合材料的力学性能最高，材料的强度达到1916 MPa，杨氏模量达到233 GPa（对应的PAN材料强度为589MPa，杨氏模量为82GPa）。当石墨烯的含量提高为0.1%，PAN复合材料的强度降低为980MPa，断裂应变达到0.6%。

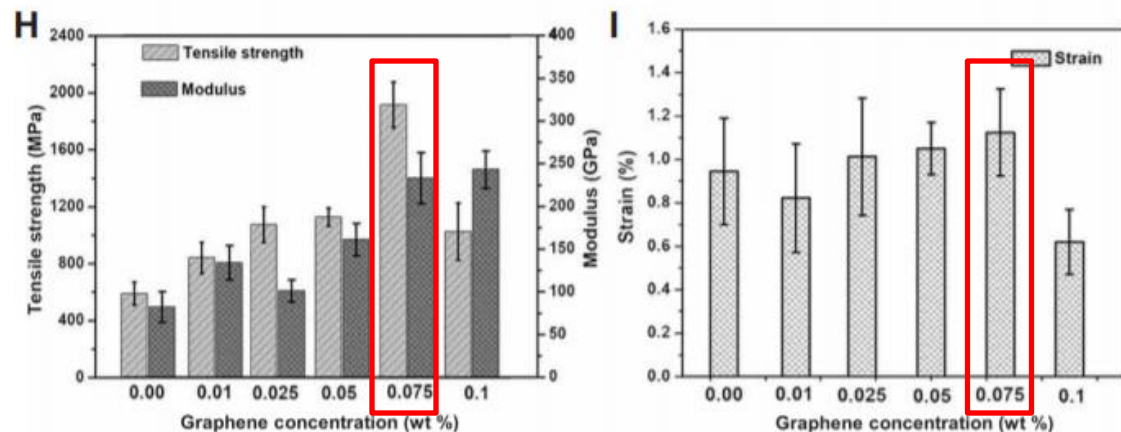
分类	性能	性能描述	应用领域
“最”性能	最薄	厚度 0.335 nm	纳米电子器件
	最高强度	拉伸强度 130 GPa、 杨氏模量 1 TPa	复合材料
	最快电子传输	载流子迁移率 15 000 cm ² / (V · s)	传感、显示、储能
	最快传热	导热系数 5 000 W/ (m · K)	导热、散热



纳米技术在防护技术上的应用——防弹耐热



并不是只要在普通材料里面掺入石墨烯或其他纳米材料性能就一定会得到提升，只有掌握了正确的掺杂方法和一定比例的掺入浓度，才能获得复合材料最高的性能情况。



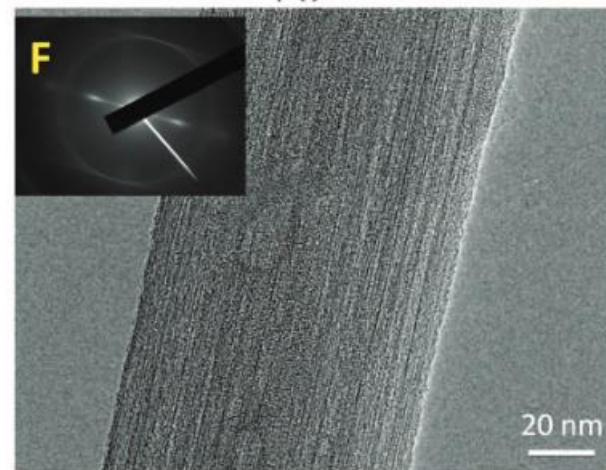


纳米技术在防护技术上的应用——防弹耐热

1. 在防弹耐热材料中的应用——碳纳米管纤维

2013年, Rice University的Matteo Pasquali课题组优化了一种湿法纺丝工艺, 制备出一种能**承重并能导电**的高品质CNT纤维。首先, 将CNT溶解在氯磺酸中, 形成类似有蛋黄酱的溶液, 然后将该溶液通过19个极小的空洞射出, 卷绕在滚筒上, 形成类似黑色棉线的细线。

仅用两根直径为24 μm 的CNT纤维就能悬挂一个重达46g的LED灯泡, 同时还能供电。



高度同向排列的CNT

参考文献: [10.1126/science.1228061](https://doi.org/10.1126/science.1228061)



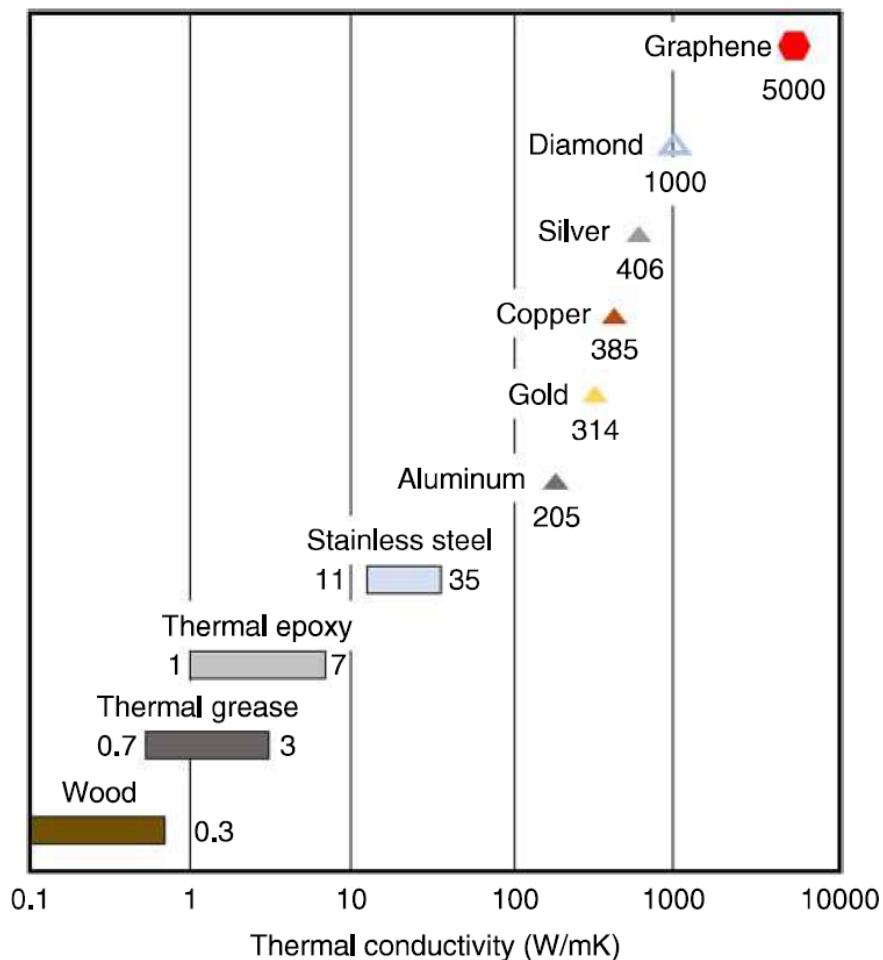
纳米技术在防护技术上的应用——防弹耐热





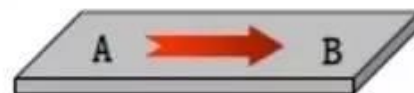
纳米技术在防护技术上的应用——防弹耐热

1. 在防弹耐热材料中的应用——散热应用

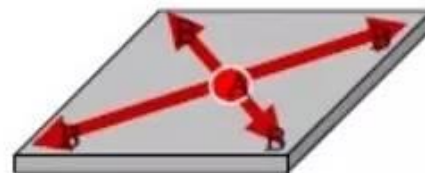


1) Thermal Transfer

导热

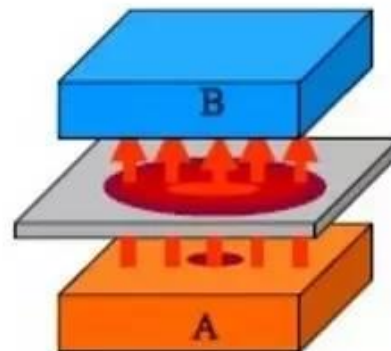


散热



2) Thermal Interface

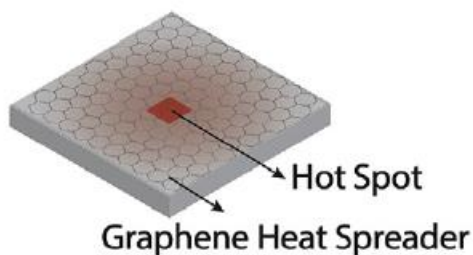
接触后热阻减小或热扩散



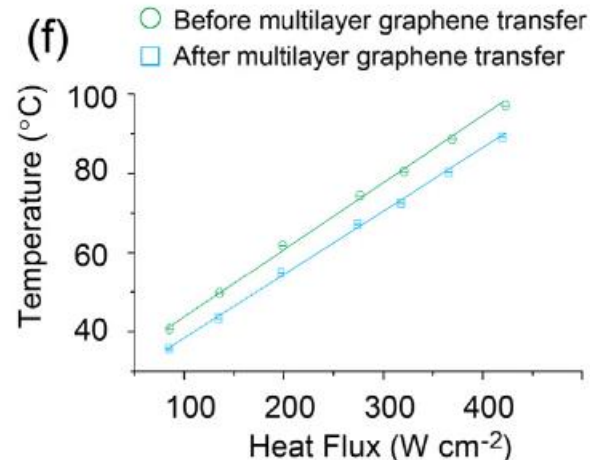
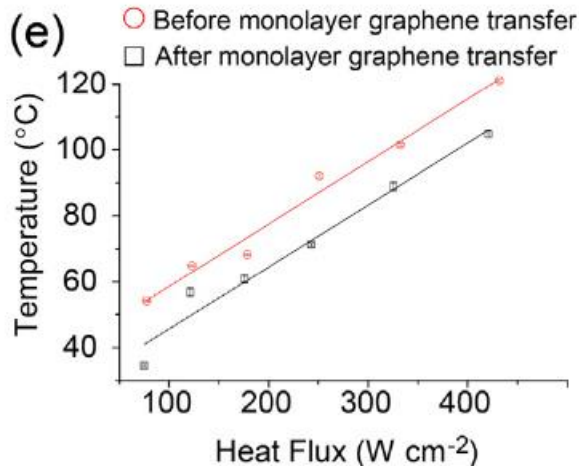
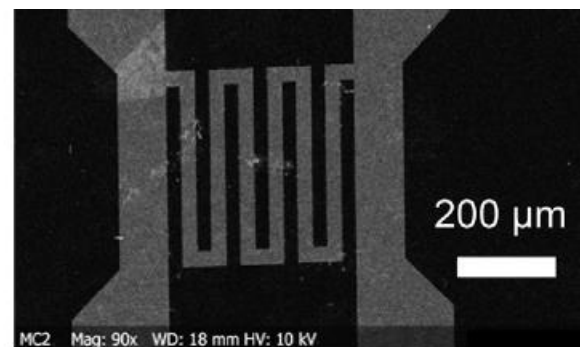
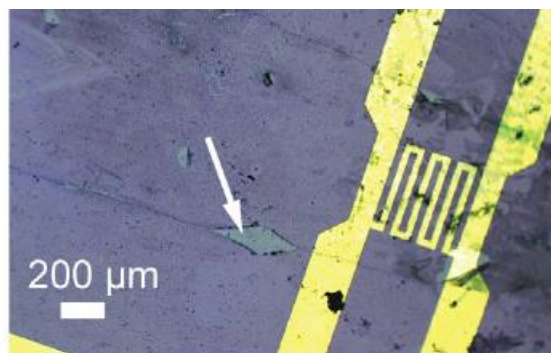


纳米技术在防护技术上的应用——防弹耐热

- Graphene
- 210 nm SiO₂
- 30 nm Au
- 150 nm Pt
- 20 nm Ti
- Thermally grown SiO₂
- Si



6. Graphene heat spreader on the thermal evaluation chip



早在2012年，上海大学的刘建影团队就把CVD的单层、多层石墨烯转移到了芯片上，他们发现的确单层CVD石墨烯薄膜的散热效果比多层的要好一些。



纳米技术在防护技术上的应用——防弹耐热

Recently, China's mobile giant Huawei announced the successful development of a graphene-assisted Li-ion battery (LIB) that holds charge for twice as long as ordinary LIBs [29]. Although the technology is proprietary, the company has indicated that graphene plays a thermal cooling role in those devices. It is likely that the spectacular thermal management capabilities of graphene are partially recovered by functionalization [27], which could play a leading role in graphene thermal management in composites. The battery remained functional at a temperature of 60°C , a temperature 10°C higher than the existing upper limit.

Under the same operating conditions, the graphene-assisted high-temperature LIB is 5°C cooler than ordinary LIBs. Over 70% of the graphene-assisted battery's capacity is left after it is recharged 2000 times at a temperature of 60°C . Less than 13% of its capacity is lost after being kept in a 60°C environment for 200 days.

Angstrom Materials, the company that first started to sell GNPs, markets a range of thermal management products based on graphene. Thermal pastes and foils are on standard offer in the catalog, with thermal conductivities on the order of 10 and 1700 W/mK , respectively. Although the thermal conductivity value for the paste may seem small, it is still higher than regular commercial thermal grease and thermal epoxy

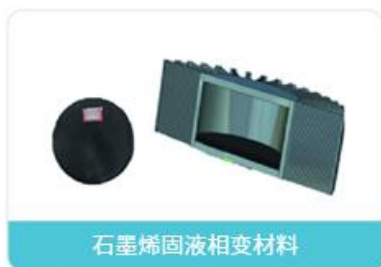
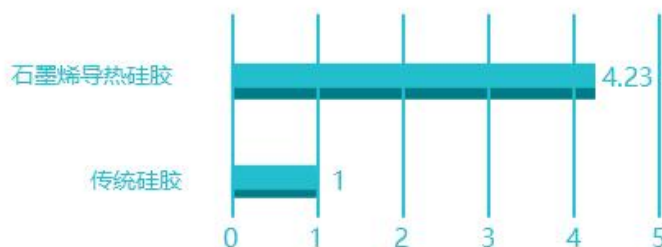


纳米技术在防护技术上的应用——防弹耐热

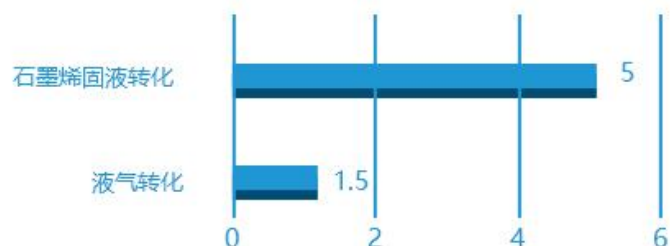
明朔科技为例



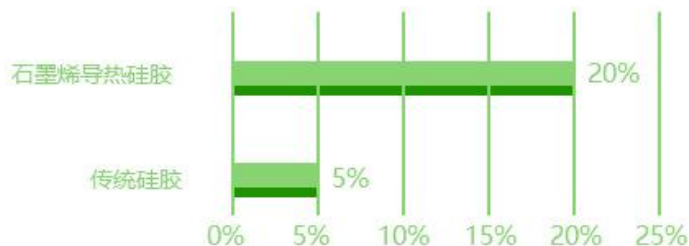
导热系数对比



可靠性对比

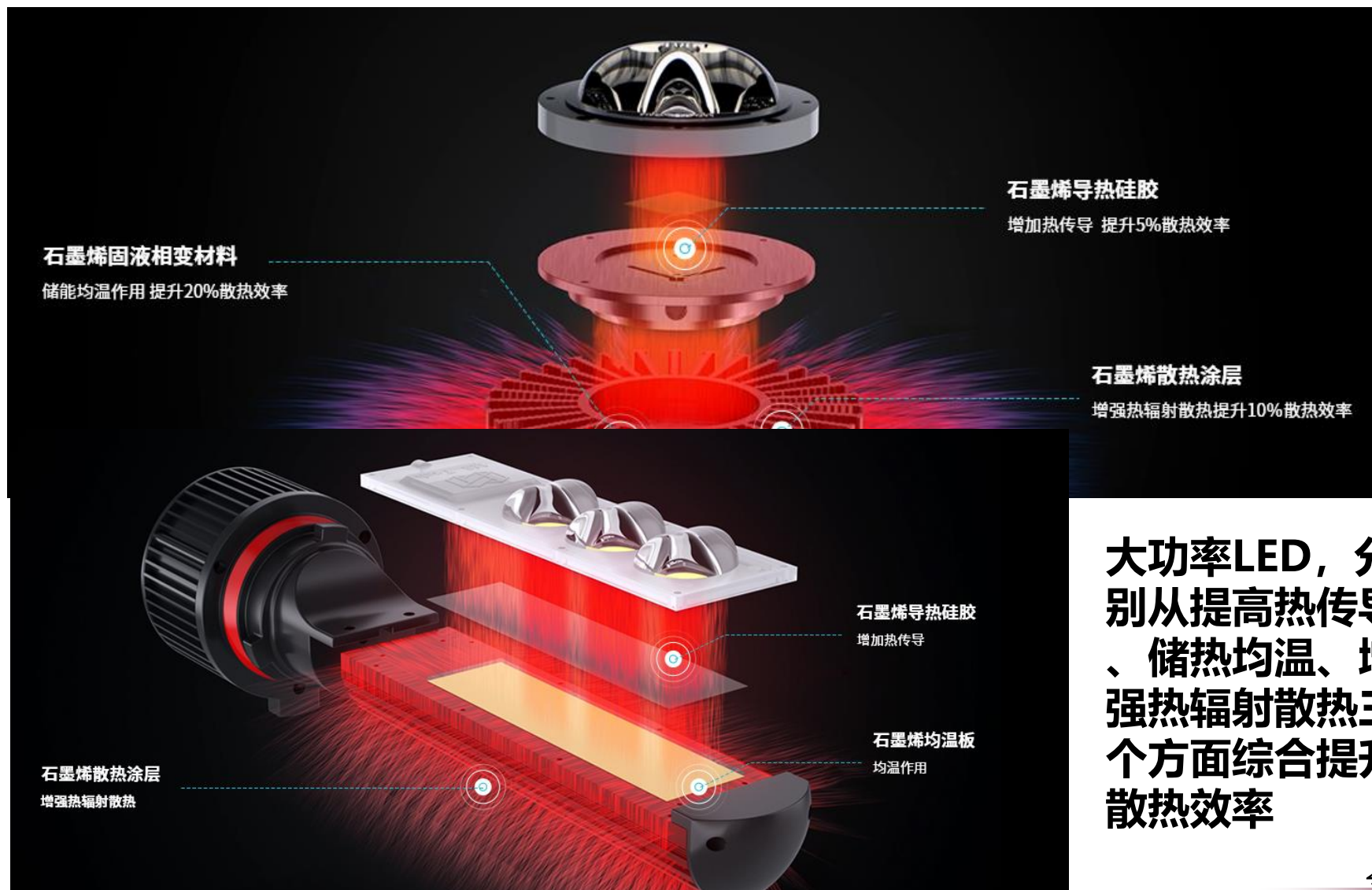


表面温降对比





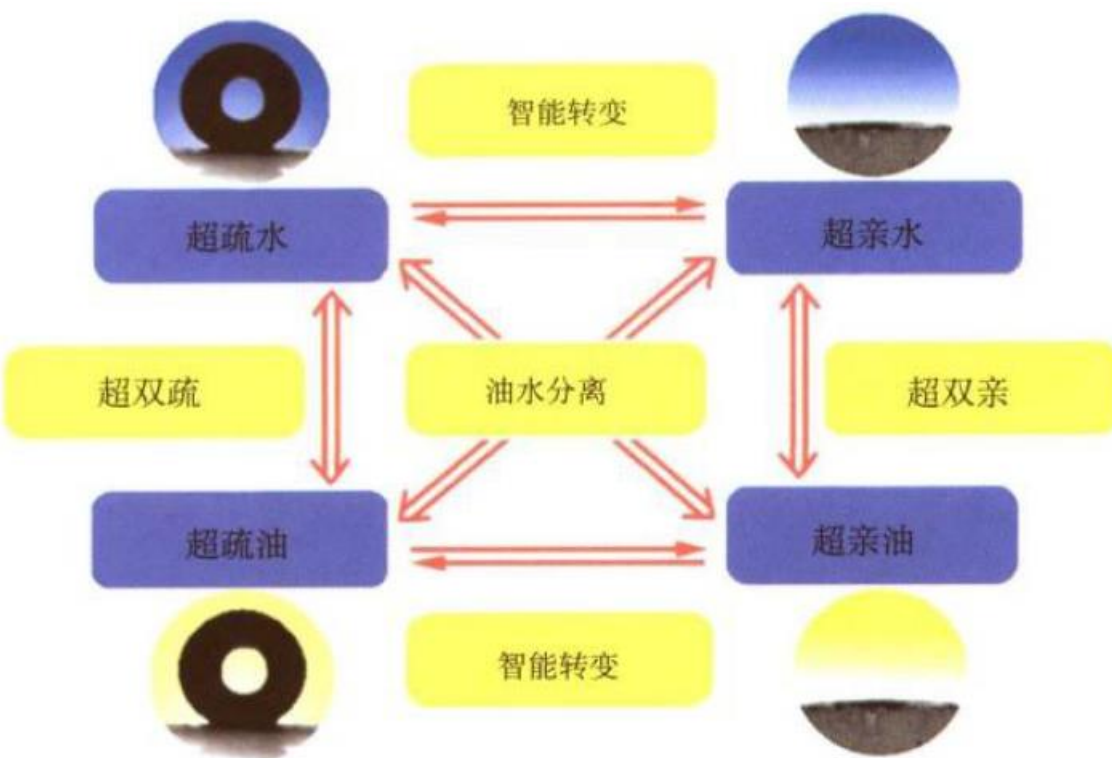
纳米技术在防护技术上的应用——防弹耐热





纳米技术在防护技术上的应用——装备防腐

2. 在装备防腐中的应用——超双疏材料



固体表面的特殊浸润性包括**超疏水**、**超亲水**、**超疏油**、**超亲油**，将这四个浸润特性进行多元组合，可以实现智能化的协同、开关和分离材料的制备。

例如，将超亲水与超亲油进行组合，可以得到超双亲材料；将超疏水与超疏油进行组合，可以得到超双疏材料。

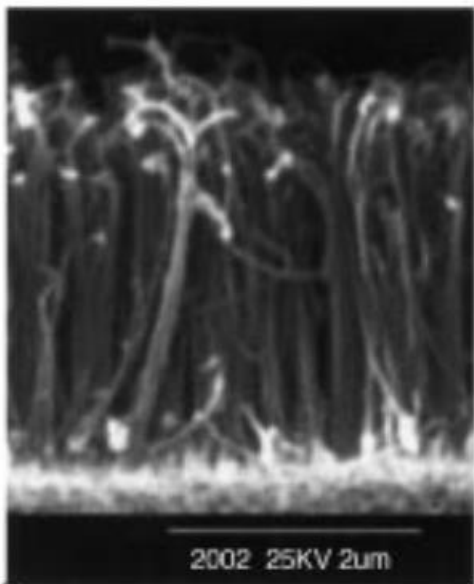
“超双疏”这一概念是由江雷院士于2000年率先提出。

参考文献: 10.1002/adma.200501961

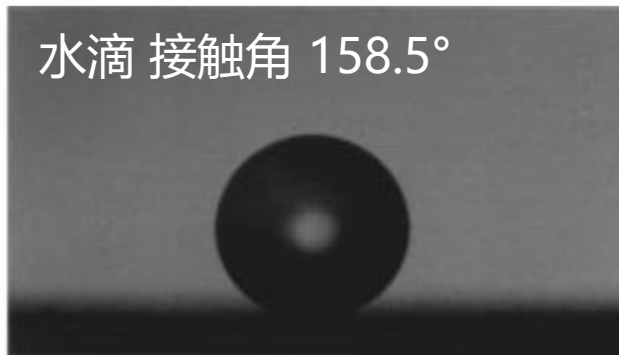


纳米技术在防护技术上的应用——装备防腐

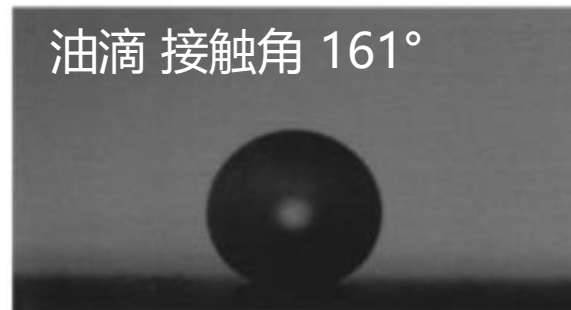
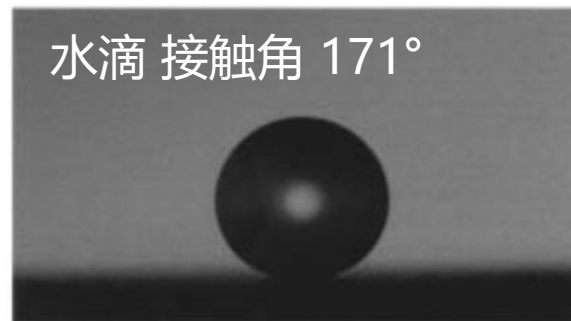
2. 在装备防腐中的应用——超双疏材料



阵列碳纳米管膜



不经氟硅烷处理的
管膜具有超疏水性



经氟硅烷处理的管
膜具有超双疏性

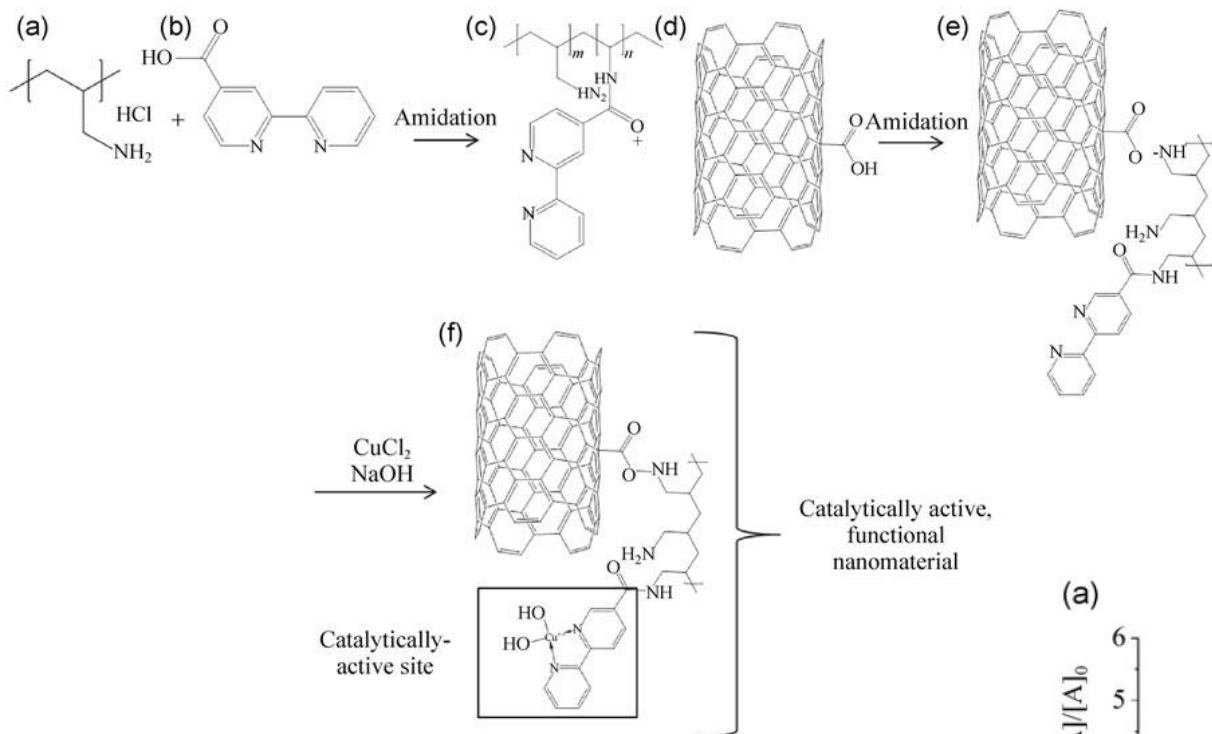
参考文献: Angew Chem Int Ed, 2001, 40(9): 1743-1746.

在2001年, 江雷院士课题组对于阵列碳纳米管膜的浸润性进行了研究, 并制备出了具有“超双疏”特性的阵列碳纳米管膜。



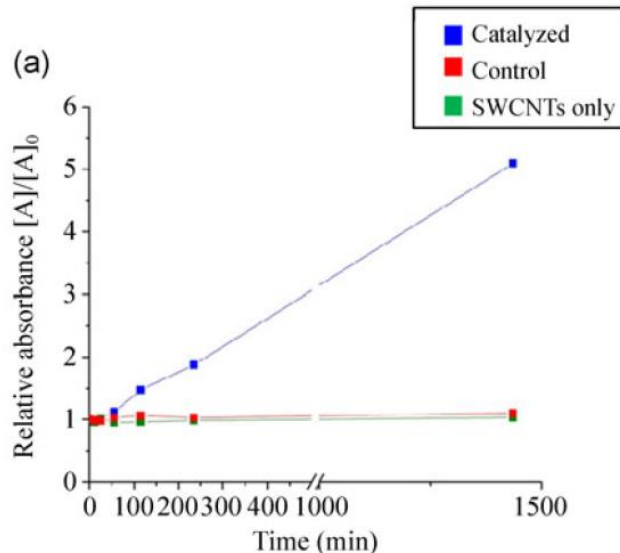
纳米技术在防护技术上的应用——化学防护

3. 在化学防护中的应用——修饰的CNT消除神经毒剂



他们先把铜基催化剂分子黏附到长管状的碳纳米管上，再把由此得到的复合物涂抹在一张小纸片上，然后把纸片放入含毒剂“模拟分子”的溶液中。

2014年，美国国家标准与技术研究所发表论文，发现铜基修饰后的CNT，可以使有机磷神经毒剂中大量气体分子的一种关键化学键断裂，从而消除该毒剂的毒性。

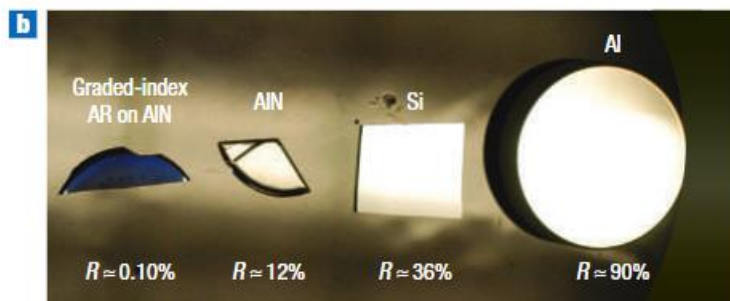
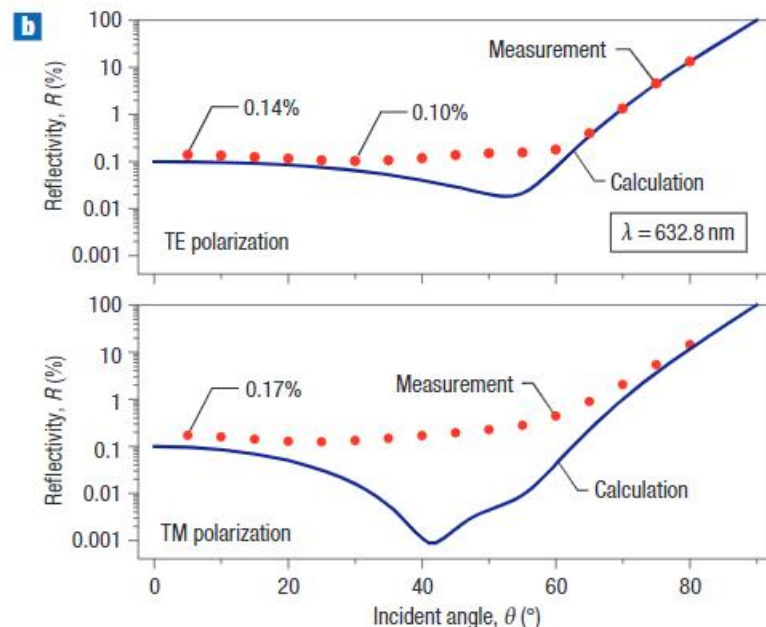
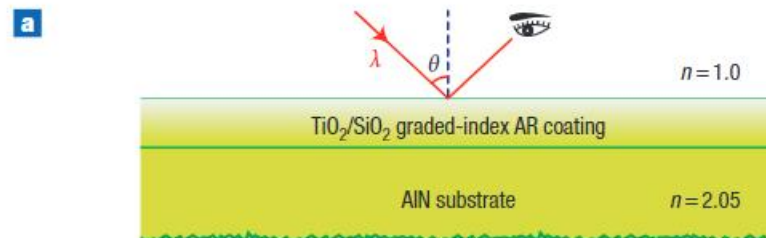
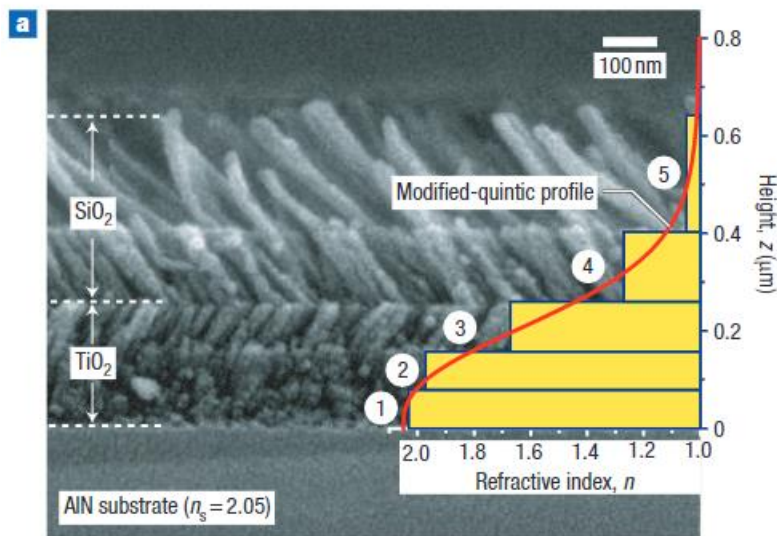


参考文献: 10.1007/s12274-014-0405-3



纳米技术在防护技术上的应用——激光防护

4. 在激光防护中的应用——纳米光学减反膜



将5层纳米棒堆叠在一起，每一层都具有不同的折射率（从最底层的2.03到顶层的1.05），从而将纳米棒涂层的反射率降为0.1%（激光防护）

参考文献：10.1038/nphoton.2007.26



纳米技术在防护技术上的应用——隐身技术

5. 在隐身技术中的应用

隐身材料

声隐身材料:包括吸声材料, 隔声材料, 消声材料等, 主要用于潜艇的螺旋桨和外壳的消声瓦, 避开敌方的声纳系统。

红外隐身材料就是要降低物体的红外辐射或者使物体的红外辐射与背景基本达到一致, 难以被敌人的红外探测器发现。红外隐身材料主要用于飞机蒙皮, 坦克外壳等部位。

可见光隐身材料一般采用颜色与环境一致的保护色材料, 形成与背景颜色接近的迷彩图案, 用于战斗机、坦克、装甲车等军用装备。

激光隐身材料用来对抗激光制导武器、激光雷达等, 这些材料对激光的反射率低而吸收率高。

雷达隐身材料 (也称吸波材料) 能吸收雷达波, 使反射波减弱甚至不反射雷达波, 从而达到隐身的目的。





纳米技术在防护技术上的应用——隐身技术

吸波材料是指能吸收投射到它表面的电磁波能量，**并通过材料的介质损耗使电磁波能量转化为热能或其它形式的能量**，一般由基体材料（或粘接剂）与吸收介质（吸收剂）复合而成。由于各类材料的化学成分和微观结构不同，吸波机理也不尽相同，但工程上还是常用**「介电常数」和「磁导率」**来评价吸波材料的反射和传输特性。而材料吸收电磁波的基本条件是：

- 1、电磁波入射到材料上时，能尽可能不反射而最大限度地进入材料内部，即要求材料满足「阻抗匹配」；
- 2、进入材料内的电磁波能迅速地几乎全部衰减掉，即要求材料满足「电磁损耗」，其中又包括：**电阻损耗、介电损耗及磁损耗**。

「电阻损耗」系电磁波在材料里感应产生电流，电流在材料内部传输受阻而转化为内能。当电导率越大时，电场引起的电流和磁场引起的涡流越大，越有利电磁能转变为热能。（**石墨烯、碳纳米管属于此类**）

「介电损耗」系电介质分子的极化需要一定的时间，而在交变电场的作用下，当这种极化落后于外电场的频率时，便产生了极化的滞后，从而产生介电损耗。

「磁损耗」系磁性材料在磁化过程和反磁化过程中有一部分能量不可逆地转变为热能所损耗的能量。（**铁氧体材料属于此类**）



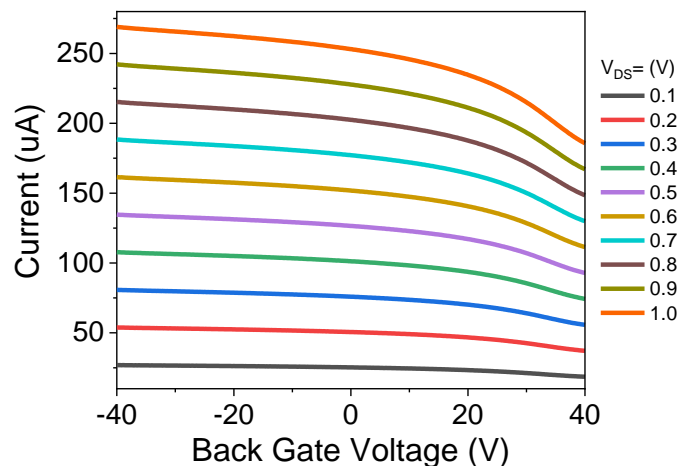
纳米技术在防护技术上的应用——隐身技术

纳米材料是众多新型吸波材料中性能最好的一种。由于纳米粒子比表面积大、表面原子比例高，悬挂的化学键增多，因此“界面极化”和“多重散射”成为重要的吸波机理。

以石墨烯吸波材料来看，导电性很好，属于“电损耗型”吸波材料，但磁导率小则磁损耗很小，限制了在微波吸收性能上的提高。

若是以石墨烯/聚合物基复合吸波材料型态呈现，由于尺寸小、比表面积大、具有高导电性，与聚合物复合成导电网络，也能提高复合材料强度，是种综合性能优良的「电阻损耗」型复合吸波材料。

再把 Fe、Co、Ni 等铁磁性金属或是铁氧体等磁体包覆或负载到石墨烯微片形成石墨烯/磁性应链复合材料，将可兼顾电导率及磁导率，可实现全频段吸波的目的。



石墨烯所能容纳的最大电流密度可以达到铜的1000倍，大面积湿法转移的单层石墨烯的电流密度都可以达到1mA/um。



纳米技术在防护技术上的应用——隐身技术

纳米吸波材料具有极好的吸波特性，同时具备吸波频带宽、兼容性好、质量轻和厚度薄等特点。纳米粒子对红外和电磁波有强烈的吸收能力主要原因有两点：

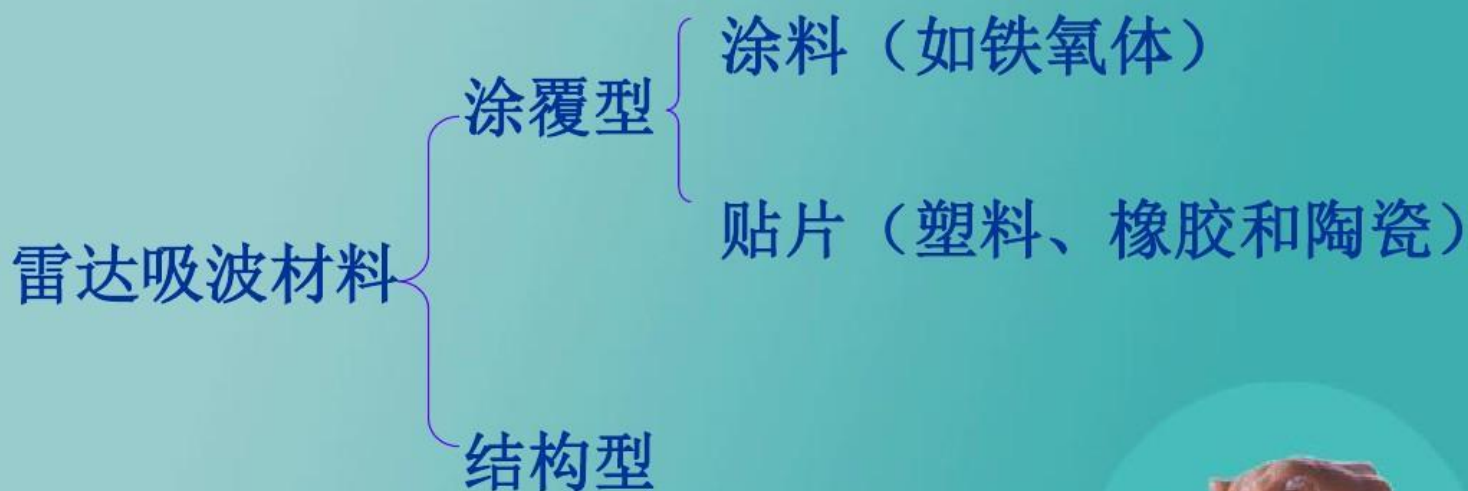
一方面由于纳米微粒尺寸远小于红外及雷达波波长，因此纳米粒子材料对这种波的透过率比常规材料要强得多，这就大大减少了波的反射率，使得红外探测器和雷达接收到的反射信号变得很微弱，从而达到隐身的目的。

另外一方面，纳米微粒材料的比表面积比常规粗粉大了3~4个数量级，对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，起到隐身作用。



纳米技术在防护技术上的应用——隐身技术

铁氧体是一种粉末材料，成本低，吸波性能好，它主要依靠自身自由电子的重排来消耗雷达波的能量，是隐身飞机上使用最多的吸波涂层。F-117、B-2、F-22 隐身飞机主要采用了铁氧体吸波涂层。



可用在飞机蒙皮，雷达天线罩等结构。**碳纤维**是最常用的结构型吸波材料，它由碳纤维骨架和碳基体（碳粒、碳化硅粉等）组成。F-117的V形垂尾、F-22的机身和机翼蒙皮采用了此吸波材料。



纳米技术在防护技术上的应用——隐身技术



F-22的飞机表面的吸波涂层分三层。第一层是在飞机蒙皮表面的底漆层，用以粘附含有银片的导电涂层；第二层即导电涂层中薄银片与聚氨酯脂混合在一起，用以传导、消散雷达波，防止雷达波回到发射源；第三层为面层，其中含有金属材料用以降低雷达波转化热量，从而减少被雷达探测的风险。



常规座舱是透波的，电磁波照射到座舱内的金属结构、驾驶员的身体、设备等散射体后会产生强烈的雷达波散射。若是给雷座舱罩上镀上一层金属膜将雷达波反射到其他方向，可使座舱雷达波散射显著降低。

F-22座舱盖上镀有纳米铟锡氧化物涂层



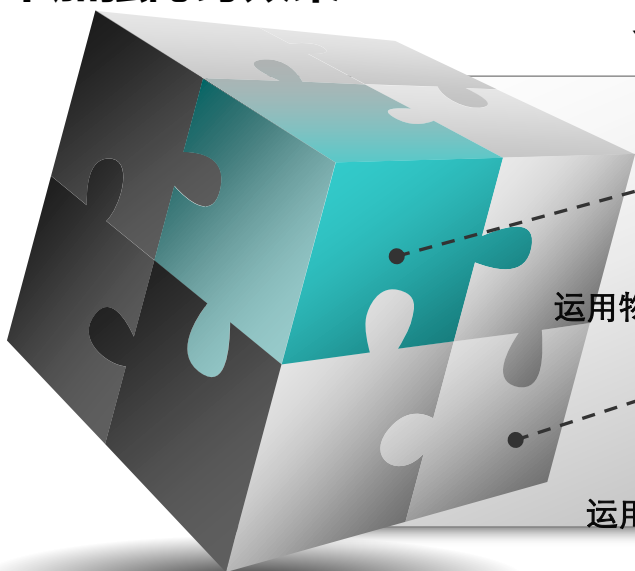
纳米技术在防护技术上的应用——隐身技术



F-117的进气道就采用了
格栅来加强隐身效果



结合了隐形所需的所有特性：怪异的外形反射
更多的电磁波，**纳米涂层**吸收大量电磁波



纳米材料与外形隐身的

结合

外形隐身

运用物理方法将电磁波反射，使得隐形飞机成为可能

纳米涂层

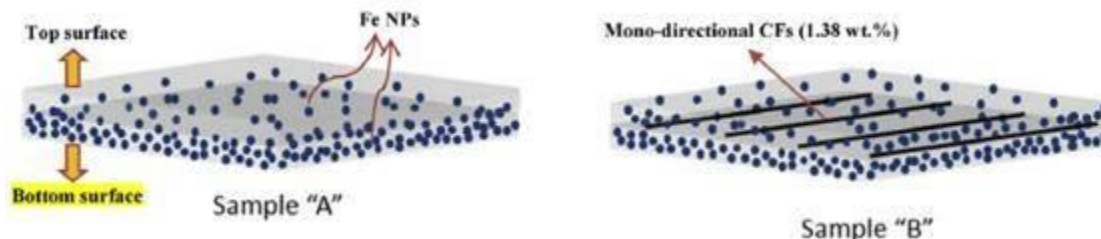
运用新材料特性吸收大量电磁波，从而为隐形飞机保驾护航



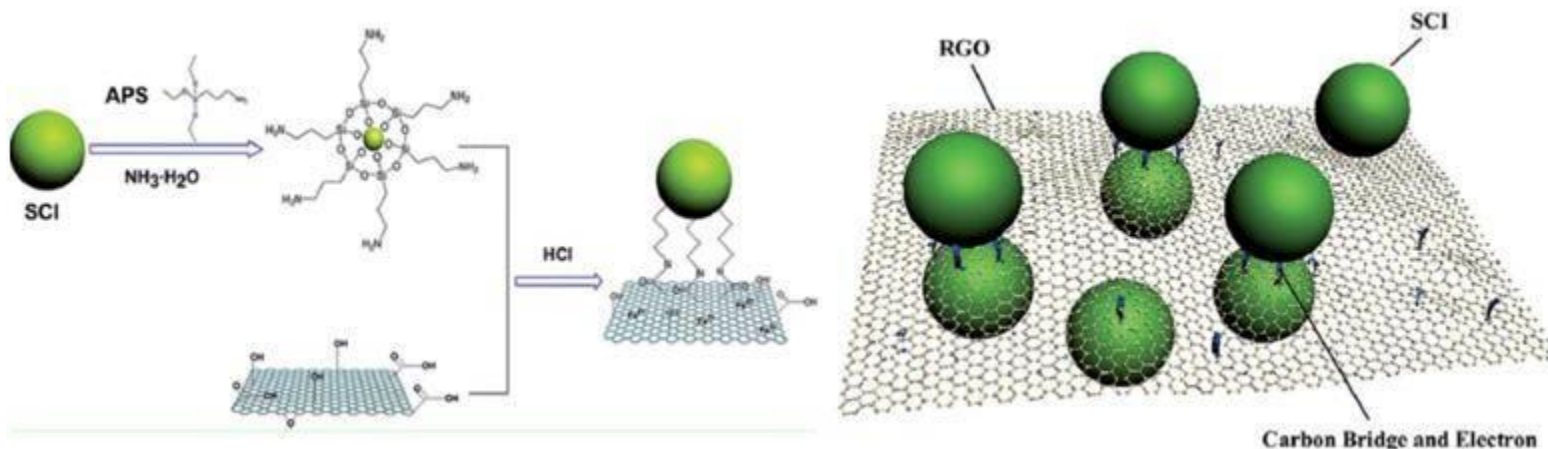
纳米技术在防护技术上的应用——隐身技术

5. 在隐身技术中的应用——雷达隐身（吸波）材料

人们尝试多种吸波剂复配使用来提高材料的电磁波吸收性能。如大连理工大学将Fe纳米粒子（Fe NPs）和碳纤维（CFs）共同加入到环氧树脂基体中,获得了优异的电磁波吸收性能。其最小反射损耗为-26.8 dB，有效吸收宽度达4.9 GHz。



不同吸波剂间的相互作用也会对吸波性能产生影响：南京航空航天大学将球状羰基铁（SCI）和还原氧化石墨（RGO）利用化学键连接起来，制备出了高效吸波剂。其有效吸收宽度达4.21GHz，最小的反射损耗低至-52.46dB。



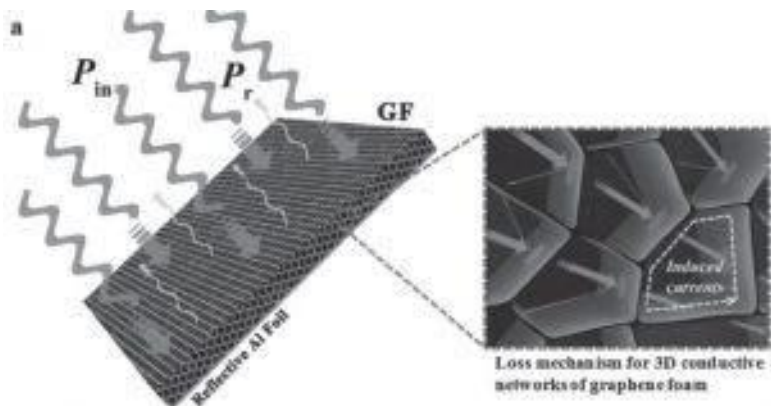
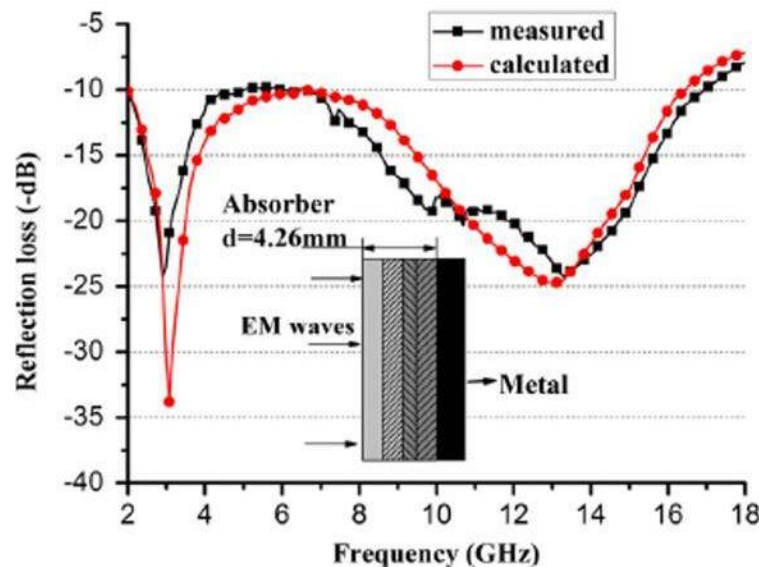


纳米技术在防护技术上的应用——隐身技术

5. 在隐身技术中的应用——雷达隐身（吸波）材料

西北工业大学的卿玉长教授等人将片状羰基铁和多壁碳纳米管混入环氧树脂中制备了复合材料。并采用不同含量的样品堆叠成多层结构，获得了优异的吸波性能。其有效吸收宽度达14.9 GHz。

除了层状结构外，科学工作者们还将聚合物基体进行发泡，降低吸波材料的密度，以期获得轻量化的吸波材料。材料中的这些泡孔能够增加电磁波在材料内部的反射，提高电磁波的吸收能力。最近，一种全碳的多孔材料展现出了超强的电磁波吸收性能：南开大学利用高温处理制备的石墨烯泡沫，有效吸收宽度达60.5 GHz。

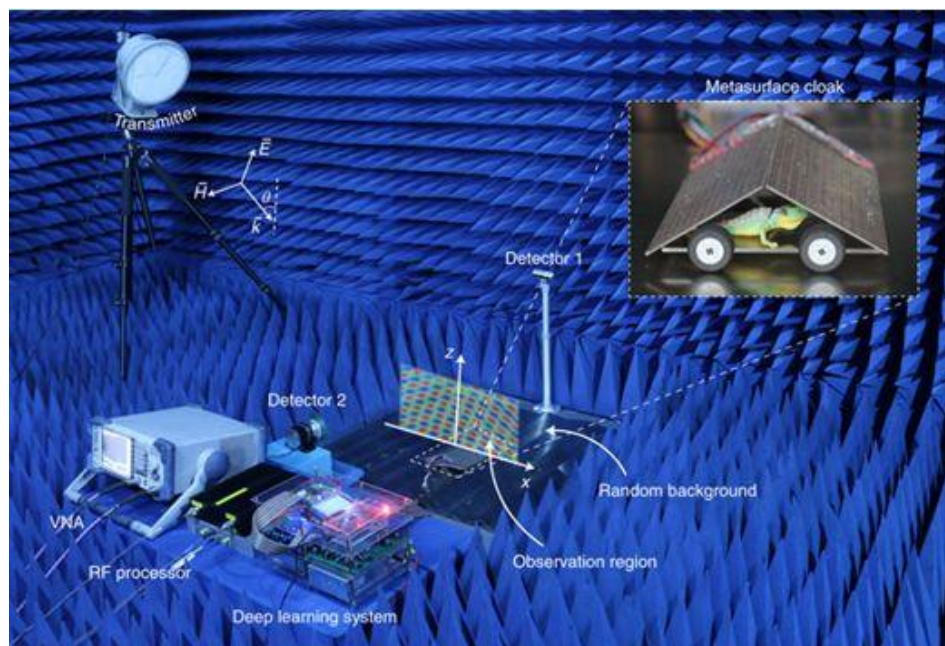




纳米技术在防护技术上的应用——隐身技术

浙江大学陈红胜团队使用纳米电磁材料，结合人工智能技术，**在微波段成功实现了智能自适应隐身器件。**

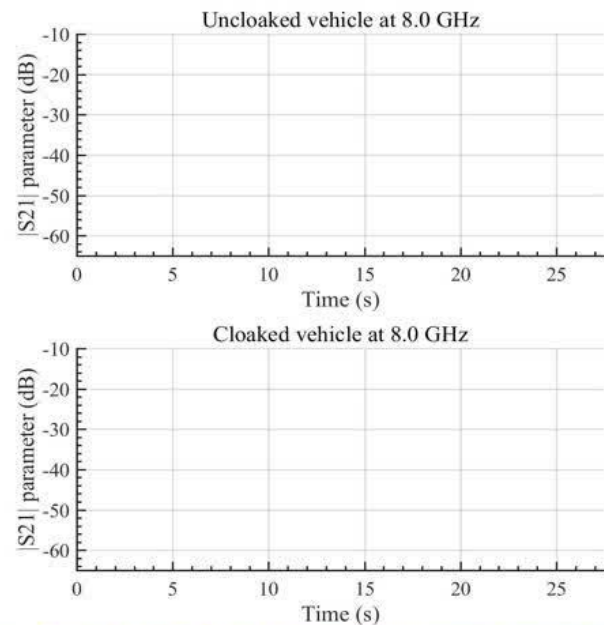
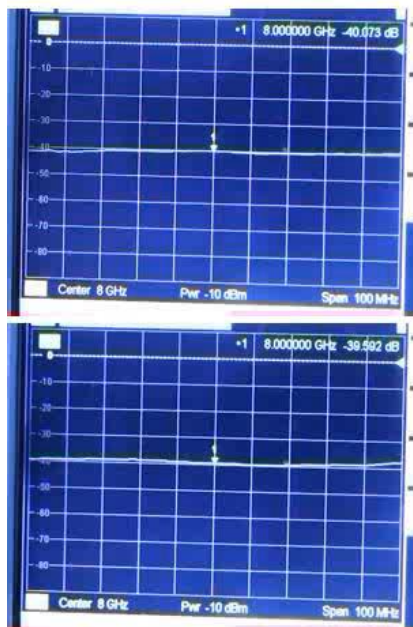
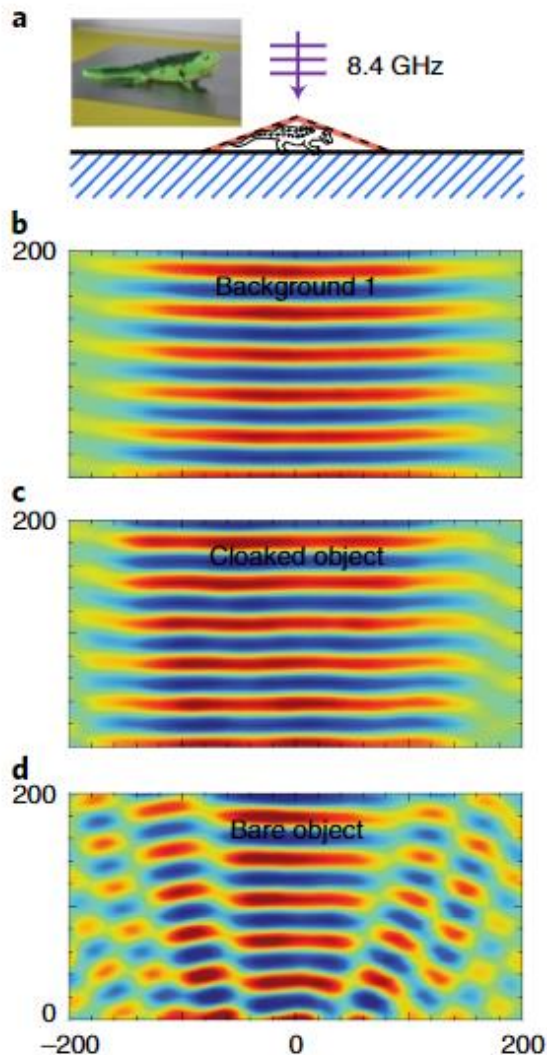
研究团队设计了一项小车智能隐身实验。探测雷达随机改变着入射波的频率、极化和入射角，而小车的任务，就是要能动态适应变化的探测信号，对雷达“隐身”。小车身披一层超薄的可重构的超表面隐身纳米材料，这身“隐身衣”由智能芯片控制，它集成了训练好的深度学习模型，能够根据输入的电磁信息快速做出决策，改变“隐身衣”的电磁响应。



当小车自由行使在凹凸不平的地面时，电磁环境探测器实时感知入射波和小车所处的背景环境，并把信息传给智能芯片。当环境发生变化，变色龙大约需要6秒时间过度到环境色；而当电磁环境发生变化时，披着智能隐身衣的小车只需要15毫秒就能自动地实时“换装”，免于电磁波的探测。

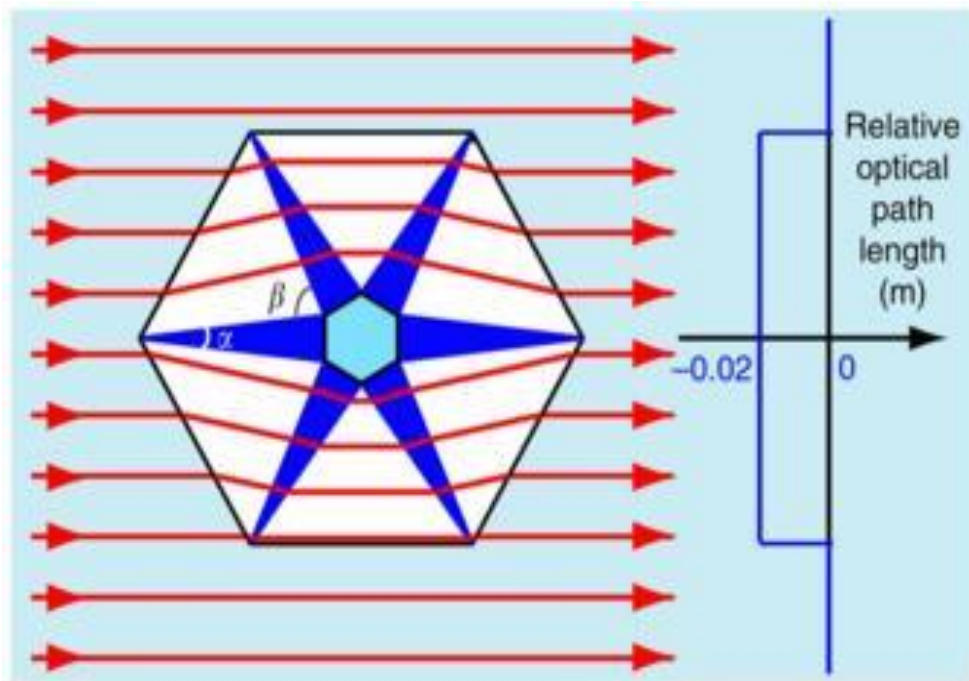
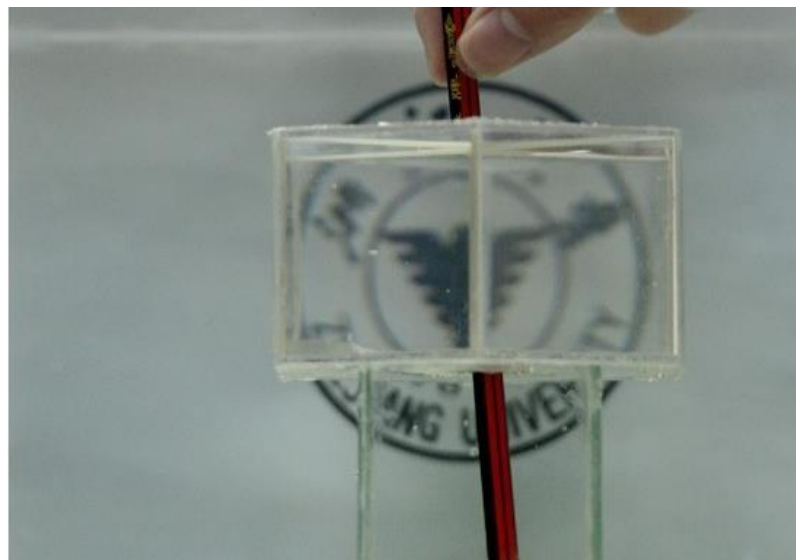


纳米技术在防护技术上的应用——隐身技术

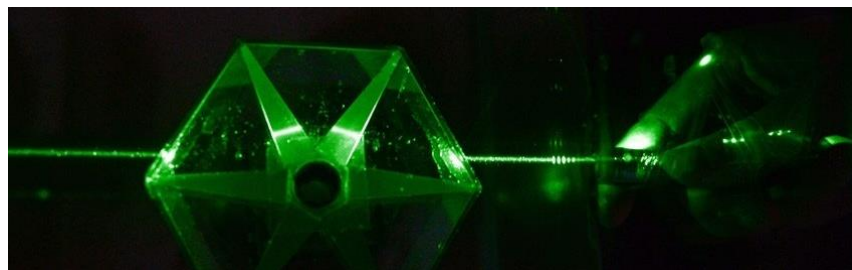




纳米技术在防护技术上的应用——隐身技术



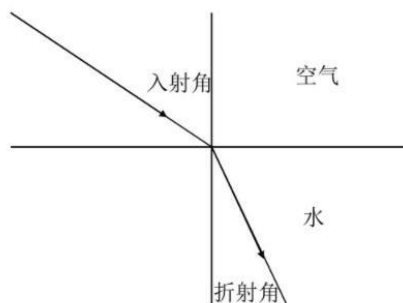
2013年，该团队研发的“隐身衣”是一个每条边5厘米的六边形柱状体，由特殊光学玻璃构成，中间是“隐身通道”。他们利用材料的选择以及组装，达到一定的参数要求，使得它能“控制”光的行走路线——一遇着隐身器，光就自然绕道，那么在这个器件区域内的物体，就不能被看到了。



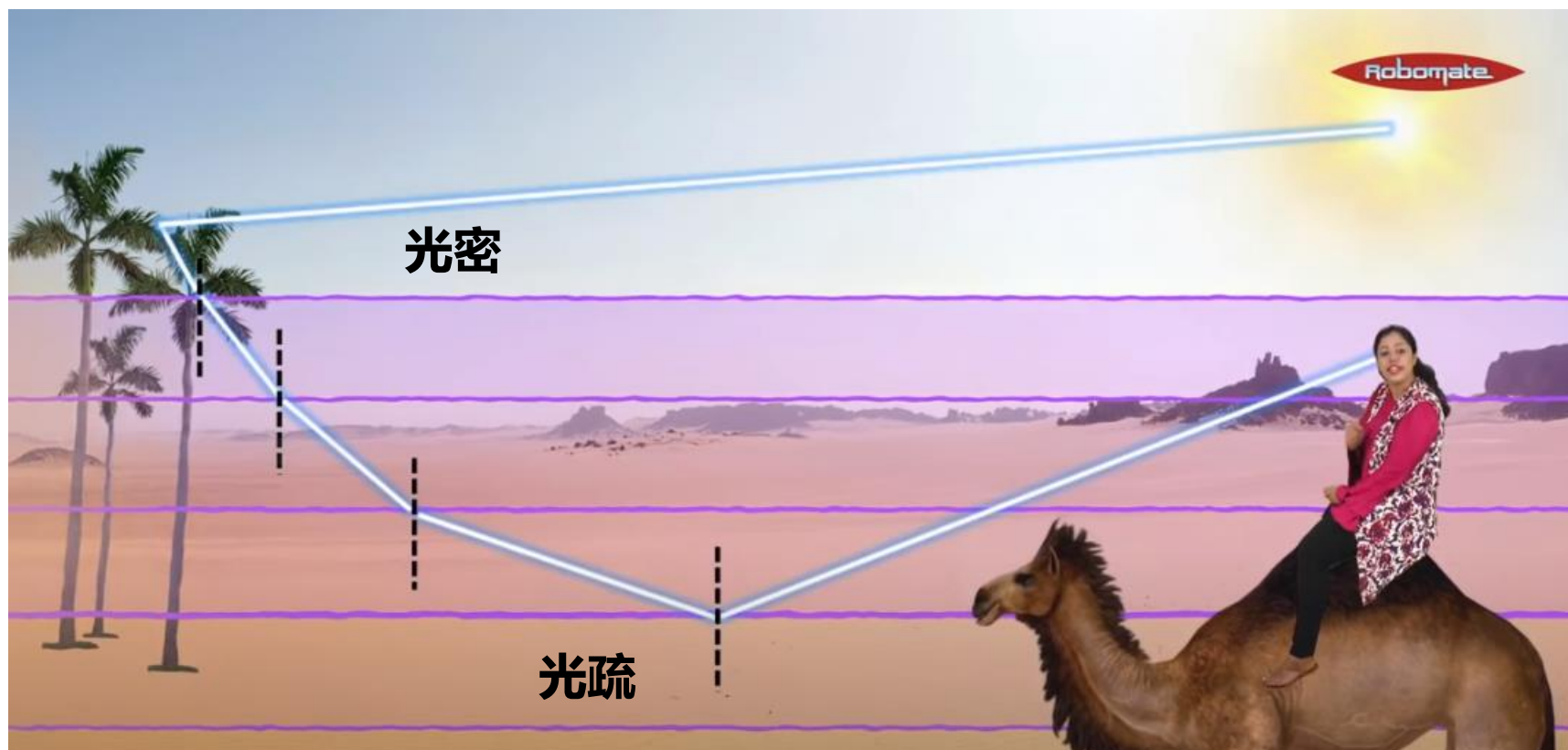
一束光在该装置内“转弯”，但穿过装置后仍按照原来的方向传播



纳米技术在防护技术上的应用——隐身技术



温度梯度导致的海市蜃楼现象

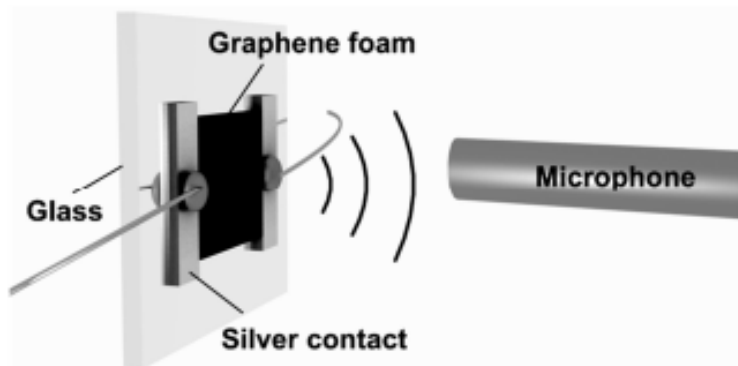




纳米技术在防护技术上的应用——隐身技术

5. 在隐身技术中的应用——碳纳米管热声效应隐身

(金属相) 碳纳米管、石墨烯的热声效应我们之前提到过



$$Q = \frac{V^2}{R} * t = V_0 \sin^2 \omega t$$

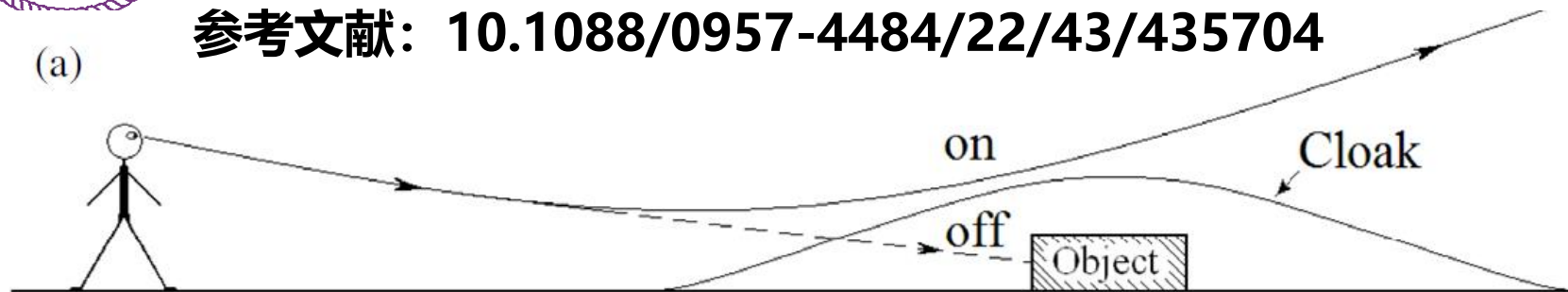
1917年Arnold和Crandall针对这一问题进行了系统的理论推导, 阐明了热声效应的物理机制, 并且给出了精确的公式描述. 他们发现要获得较大的声压信号, 导体需要满足几个条件: (1) 导电材料要足够薄; (2) 单位面积热容量尽量小; (3) 具有高的热导能迅速将热量传递至周围介质.

我们能否根据这种热声效应和海市蜃楼现象, 对于隐身技术有所启示呢?

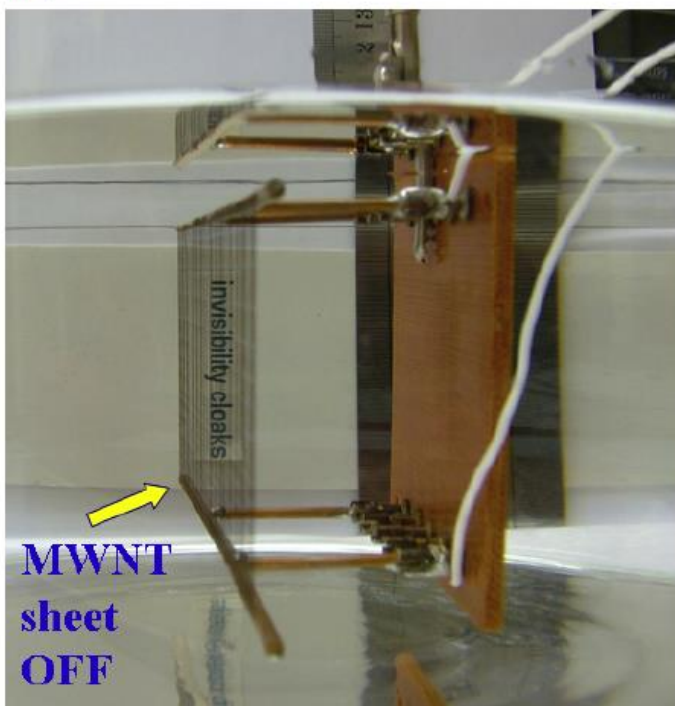


纳米技术在防护技术上的应用——隐身技术

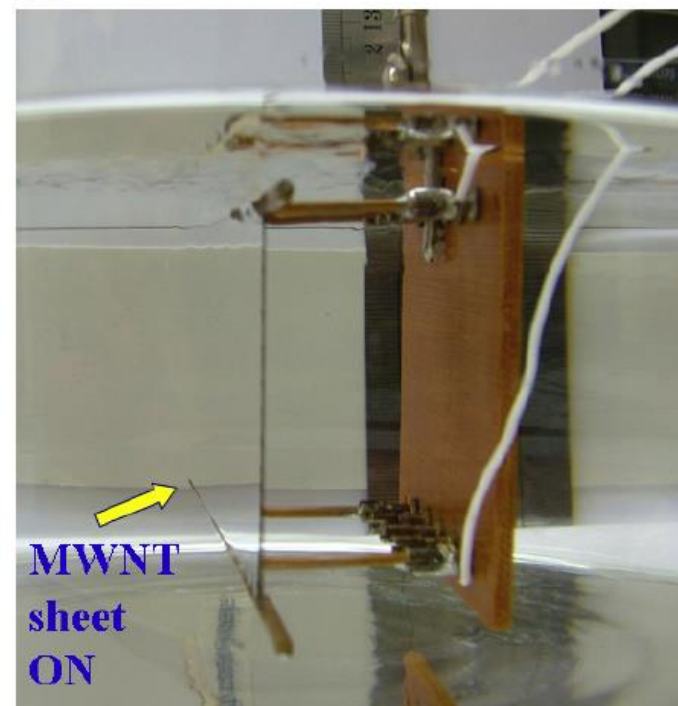
参考文献: 10.1088/0957-4484/22/43/435704



(b)



(c)



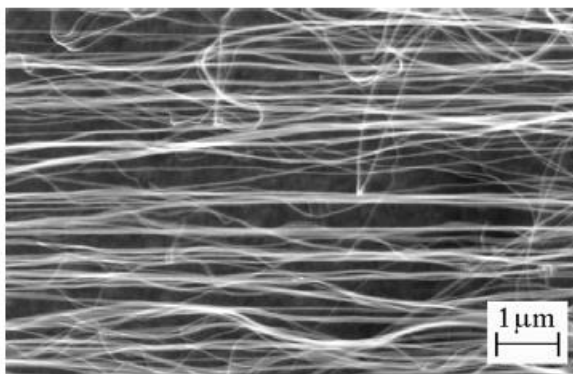


纳米技术在防护技术上的应用——隐身技术

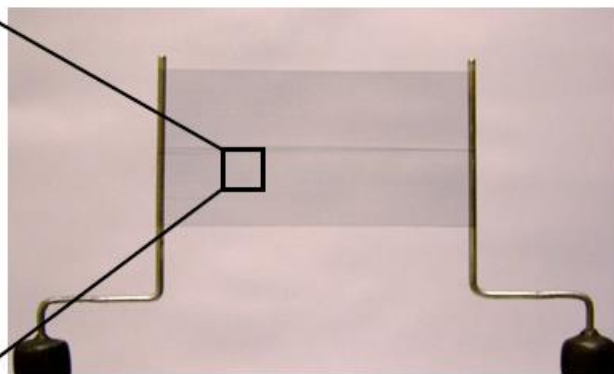




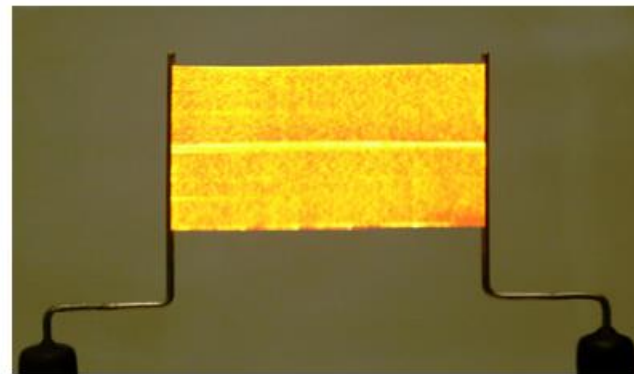
纳米技术在防护技术上的应用——隐身技术



(a)



(b)



(c)

自支撑、单向排列的碳纳米管薄膜，具有极好的耐热性，c图的温度，碳纳米管薄膜加热到了1650K.

但这种隐身技术也存在着缺陷：

1. 必须存在较大的温度梯度
2. 不稳定性，风力干扰条件下很难实现

参考文献：10.1088/0957-4484/22/43/435704



纳米技术在防护技术上的应用——实时监测

6. 在实时监测中的应用——XOnano纳米泡沫材料



XOnano泡沫，不仅能保护头部免受冲击，还能测量冲击力的大小，它是一种压电材料，电压信息能即时传输到电子设备中，显示出冲击力。

参考文章：10.1007/s10439-017-1910-9



纳米技术在防护技术上的应用——实时监测

公司主页: xonanosmartfoam.com



XOnano材料做成的枕头



XOnano材料做成的安全座椅



XOnano在橄榄球场上实时检测冲击力



课后作业

请各组积极完成下下周的PPT汇报内容，并分清各自贡献：

(1) 于下周五中午12点前向助教提交选题；

(微信私聊或邮件均可)

(2) 于第九周二中午12点前在网络学堂上提交汇报PPT。

(3) 将会在第九周周二晚上进行PPT展示，现场公布排名和发放奖品

接下来课间不休息，45分钟随堂测试

之后进行分组讨论5-10分钟