

The synthesis and characterization of nanomaterials

2022/9/6

1. the methods to synthesize and to characterize

纳米材料合成与表征

纳米材料合成方法

- 球磨法
- 剥离法
- 化学气相沉积法
- 水热溶剂热法
- 高温液相法
- 溶胶-凝胶法
- 仿生材料合成法

纳米材料表征方法

- X-射线粉末衍射
- 透射电镜
- 扫描电镜
- 原子力显微镜
- X-射线光电子能谱
- 红外光谱分析
- 拉曼光谱分析
- 热失重分析
- 比表面积分析

2

2. 安排, 考勤, 考核

上课时间与地点: 线上/301-1314

9/06~12/27 18:30~21:20

考试形式:

- 出勤 (20%)
- 期中考试 (40%) 开卷
- 期末考试 (40%) 开卷

15

3. What is the nanomaterials?

The materials whose size along one or more orientations is below 100 nm or that are consist of them

1.2 纳米材料及性质

纳米材料是指在三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围($10^{-9} \sim 10^{-7}\text{m}$)或由它们作为基本单元构成的材料。

--纳米材料四大效应

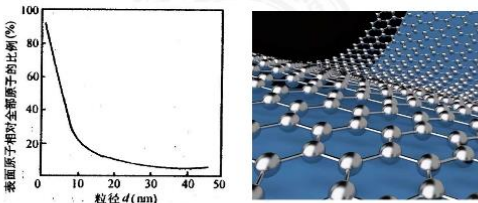
- 表面效应
- 量子尺寸效应
- 小尺寸效应
- 量子隧道效应

15

4. 四大效应, 表面效应、量子尺寸效应、小尺寸效应和量子隧道效应。

表面效应

➤ 纳米粒子表面原子数与总原子数之比随粒径的变小而急剧增大后引起的性质上的变化。



表面原子数占全部原子数的比例和粒径之间的关系

苏州大学
Soochow University

20 表面原子数占总原子数比例急剧增加。

量子尺寸效应

➤ 当粒子尺寸极小时，费米能级附近的电子能级将由准连续态分裂为分立能级的现象。

➤ 量子尺寸效应可导致纳米颗粒的磁、光、声、电、热以及超导电性与同一物质原有性质有显著差异，即出现反常现象。

➤ 例如金属都是导体，但纳米金属颗粒在低温时，由于量子尺寸效应会呈现绝缘性。



苏州大学
Soochow University

21 费米能级附近的电子能级由准连续分

裂为分立能级

小尺寸效应

当纳米粒子尺寸与德布罗意波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，对于晶体其周期性的边界条件将被破坏，对于非晶态纳米粒子其表面层附近原子密度减小，这些都会导致电、磁、光、声、热力学等性质的变化，这称为小尺寸效应。



苏州大学
Soochow University

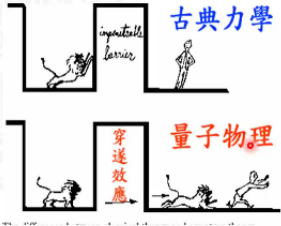
22 晶体周期性边界条件被破坏。非晶态

纳米粒子的表面附近原子密度减小。

量子隧道效应

微观粒子具有穿越势垒的能力称为隧道效应。一些宏观量，例如微粒的磁化强度、量子相干器件中的磁通量等亦具有隧道效应，它们可以穿越宏观系统的势垒而产生变化，称为宏观量子隧道效应。

- 电子既具有粒子性又具有波动性，因此存在隧道效应。
- 量子尺寸效应、宏观量子隧道效应将会是未来微电子、光电子器件的基础，或者说它确立了现存微电子器件进一步微型化的极限，当微电子器件进一步微型化时必须考虑上述的量子效应。



23

穿越势垒的能力-隧道效应。概率表

征。可见量子力学笔记详细推导计算。

5. 一些特性：

纳米材料的一些奇异特性

- 纳米金属的熔点比普通金属低几百度；
- 纳米磁性材料的磁记录密度可比普通的磁性材料提高10倍；
- 纳米陶瓷的强度和韧性显著提高
- 纳米复合材料对光的反射度极低，但对电磁波的吸收性能极强，是隐形技术的突破；
- 纳米材料颗粒与生物细胞结合力很强。
- 催化活性增强
- 以粒径小于300nm的Ni和Cu-Zn合金的超细微粒制成的催化剂，可使有机物氢化的效率提高到传统镍催化剂的10倍。

24

6. 分类：0D, 1D, 2D, 3D

1.3 纳米材料分类

- ☒ **零维**: 纳米颗粒 (nanoparticle)
- ☒ **一维**: 纳米棒(nanorod)、纳米线(nanowire) 纳米带 (nanobelt) 、纳米管 (nanotube)
- ☒ **二维**: 纳米片 (nanosheet 、nanoflake)
- ☒ **三维**: 纳米立方块等 (nanocube,)

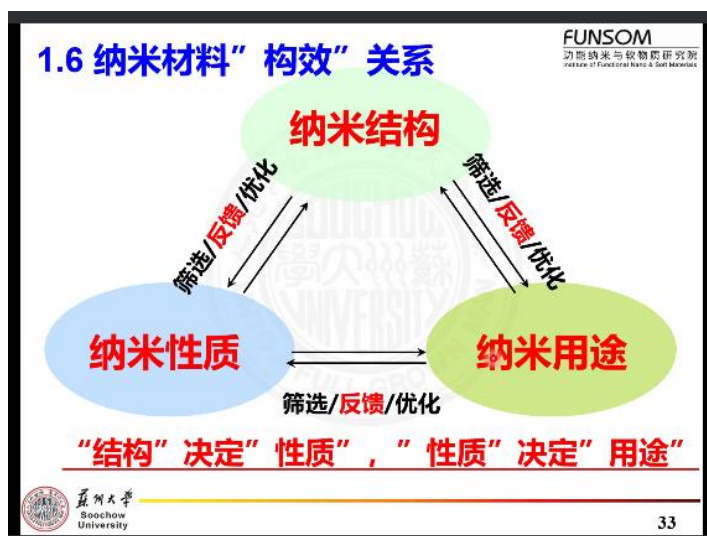
21

线一般较管状长。

7. transition metal disulfide (过渡金属二硫化物) – 2D.

8. 表征：形貌，结构，组成，性能。

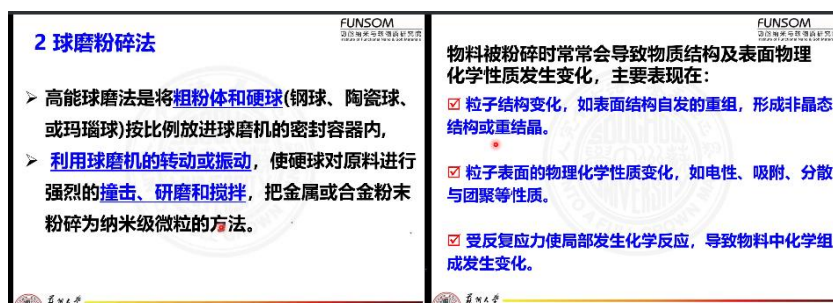
9. 构效关系：



10. 纳米材料合成技术。



11. 球磨：



FUNSOM
功能材料与能源材料研究所
Functional Materials and Energy Materials Research Institute

高能球磨法制备纳米材料的特点

- 高能球磨法制备的纳米金属与合金结构材料产量高，工艺简单，并能制备出用常规方法难以获得的高熔点的金属或合金纳米材料。
- 晶粒尺寸不均匀，易引入某些杂质。

12.剥离：

FUNSOM
功能材料与能源材料研究所
Functional Materials and Energy Materials Research Institute

3. 剥离法

采用自上而下剥离法制备二维纳米材料的过程中，只需打破三维层状前驱体中二维纳米结构片层之间的弱相互作用力，因此相比于自下而上的合成法，自上而下的剥离法更加节能，操作流程也相对简便。

在自上而下的剥离法中，液相剥离法由于具有成本低、可控性高、易实现规模化制备等优点，已经成为科研界和工业界极为关注和最为看好的制备二维纳米材料的一类方法。

对于液相剥离法，三维层状晶体处于液相环境中，并在物理作用和(或)化学作用下其片层间的弱相互作用力被极大削弱，最后在溶液形成稳定分散的二维纳米材料。

FUNSOM
功能材料与能源材料研究所
Functional Materials and Energy Materials Research Institute

3 剥离法

- 固相剥离法
 - 机械剥离法
- 液相剥离法
 - 离子交换法
 - 氧化还原法
 - 直接超声剥离法
 - 插层剥离法
 - 选择性刻蚀法
 - 剪切剥离法

I. 固相剥离

FUNSOM
功能材料与能源材料研究所
Functional Materials and Energy Materials Research Institute

3.1 固相剥离法：机械剥离法

- 固相剥离法是使用黏性胶带将其粘在过渡金属硫化物块状材料上然后撕开，不断地重复这一过程即获得少数层甚至单层过渡金属硫化物纳米材料。
- 基本原理：利用胶带的黏附力减小过渡金属硫化物层与层之间的范德华作用力，从而剥离得到少数层甚至单层的二维纳米材料。

II. 液相剥离

FUNSOM
功能材料与能源材料研究所
Functional Materials and Energy Materials Research Institute

3.2 液相剥离法：离子交换

- 离子交换法是基于外界离子与层状晶体层间离子的离子交换，将水合能力更强水合半径更大的离子引入到层间，以增大层状晶体的片层间距，削弱片层之间的弱相互作用力，从而实现层状晶体的液相剥离，最终获得相应的二维纳米材料。
- 在离子交换法中，实现离子进入材料层间的驱动力主要来源于离子渗透压平衡。
- 最常见的层间带有水合离子的粘土有蒙脱土。在离子交换作用下，这些层状粘土可发生液相剥离，产生相应的二维纳米粘土片层。

FUNSOM
功能材料与能源材料研究所
Functional Materials and Energy Materials Research Institute

- 离子交换法也可用于层状双金属氢氧化物的剥离。层状双金属氢氧化物可看作是一种阴离子粘土，其二维结构片层之间也含有一层水合离子层。
- 与通常所指的粘土不同，双金属氢氧化物的水合离子层中所含的是阴离子。因此，在双金属氢氧化物的离子交换剥离过程中，所涉及到的交换离子是阴离子。
- 离子交换法作为液相剥离三维层状晶体制备二维纳米材料的一种常用方法，适用于层间含有可交换离子的层状材料。
- 该方法最突出的优点是剥离过程相当温和，而缺点则是离子交换过程缓慢，因此剥离效率不高。

FUNSOM
功能材料与能源材料研究所
Functional Materials and Energy Materials Research Institute

3.3 液相剥离法：插层剥离

- 三维层状晶体是通过相应的二维纳米结构片层以弱相互作用力结合而成，这使得一些分子或离子能够在一定条件下进入层状晶体的层间，导致层状晶体产生局部应变，使其层间距增大，片层之间相互作用力减弱，导致层状晶体的剥离能(Exfoliation energy)降低，最终在合适的环境中很容易发生剥离产生相应的二维纳米材料。
- 通常，超声、搅拌、离心常被用于插层层状晶体液相剥离的辅助手段。基于插层法制备二维纳米材料的技术，已经被广泛应用于多种三维层状晶体材料，比如石墨、过渡金属二硫化物、层状碳氮化物等。

FUNSOM
功能材料与能源材料研究所
Functional Materials and Energy Materials Research Institute

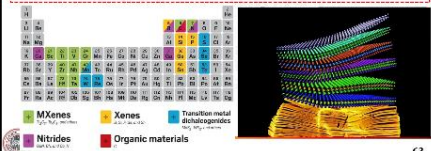
- 有机锂化合物是一种常用的插层剂，早已被应用于过渡金属二硫化物的插层剥离。其中正丁基锂是最常用的一种。
- 在锂离子插层剥离过渡金属二硫化物的过程中，主要涉及两个步骤，首先是锂离子进入层状二硫化物晶体的层间，形成锂离子插层结构。
- 由于离子反渗透作用，锂离子插层的二硫化物在水溶液中发生体积膨胀，最终由于液相剥离而产生相应的二硫化物的二维纳米片层。

- 氧化石墨可溶于多种溶剂并在其中发生剥离，产生其相应的二维纳米材料--**氧化石墨烯(Graphene oxide)**，氧化石墨烯在被还原之后(如：**热还原、化学还原、光催化还原、电化学还原、溶剂热还原**)可转变为石墨烯。因此，氧化石墨烯也被看成是石墨烯的官能化衍生物。
- 由于基于氧化还原法制得的石墨烯具有较大的结构缺陷，使得该方法所得石墨烯在**能带结构、电学性质、热学性质**等方面都与理想石墨烯相去甚远，虽然结构缺陷和残余官能团使得CMG不具备理想石墨烯的一些优异物理性质，但却赋予了CMG在其它领域的潜在应用，比如：催化、传感等领域。



3.5 液相剥离法：选择性刻蚀

选择性刻蚀法是通过有目的地**蚀刻掉三维层状晶体中特定原子层**，留下目标二维纳米片层结构。目前，选择性刻蚀法已被成功应用于二维纳米材料金属碳/氮化物MXenes的制备，其前驱体是一类被称为MAX相的三维层状晶体。它是一类三元金属碳化物/氮化物。目前有六十多种纯MAX相层状晶体，比如： Ti_3AlC_2 、 Ti_2AlC 、 Ta_4AlC_3 。



- 在将 Ti_3AlC_2 加入到氢氟酸溶液中进行选择性蚀刻剥离过程中，可观察到气泡的出现，这来源于以上反应过程中产生的氢气。**由于整个过程是在一个富含羟基和氟离子的液相环境中进行**，因此 Ti_3C_2 上裸露的钛原子很可能被羟基或/和氟原子继续修饰，这些表面修饰基团被称为终止基团。

- 基于选择性刻蚀法，同样使用氢氟酸作为蚀刻剂成功地将层状晶体 Ta_4AlC_3 中的Al层蚀刻掉，**剥离得到了二维纳米材料 Ta_4C_3** 。

- 在基于选择性刻蚀法制备二维纳米材料的过程中，最重要的一步便是**合适蚀刻剂的选择**，**环境友好、无毒绿色、成本低廉的蚀刻剂**才能有效地将选择性刻蚀法推向二维纳米材料的规模化可控制备，最终才能真正发挥二维纳米材料的实际应用。

3.6 液相剥离法：直接超声剥离

- 超声技术在二维纳米材料的液相剥离制备法中作为一种辅助手段，**对层间作用力已大大减弱的层状晶体材料实现完全剥离**。
- 直接超声剥离法在N-甲基吡咯烷酮(NMP)中剥离石墨制得了稳定分散的石墨烯，其中单层石墨烯的产量约为1 wt%。在直接超声剥离中，溶剂的选择至关重要，**溶剂表面能与石墨表面能($70 \sim 80 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$)相匹配有利于单层石墨烯的获得**，相应于溶剂的表面张力应在 $40 \sim 50 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 。
- 直接超声剥离制备石墨烯的机理被认为是**超声波所引发的声空化、声剪切力使得层状石墨晶体发生剥离**，**声空化过程涉及到机械剪切力，以及微气泡的生成、生长、以及内破裂**，声剪切力有利于石墨在溶液中的剥离和石墨烯的分散。

- 针对于石墨的直接超声剥离制备石墨烯，其最常用的有机溶剂有**NMP、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)**。除此之外，人们也陆续发现其他一些溶剂也能用于直接超声剥离以分散石墨烯。如，**邻二氯苯、六氟苯、八氟甲苯、五氟苯酮、五氟吡啶**等。

- 与氧化还原法制备石墨烯相比，直接超声剥离法获得的石墨烯具有**更高完整度的 sp^2 杂化碳原子结构**，这主要由于直接超声剥离法不涉及对石墨烯结构产生较大破坏作用的强氧化处理步骤。

- 在直接超声剥离制备石墨烯过程中，与石墨表面张力相匹配的**多为沸点较高且具有一定毒性的有机溶剂**，因此在操作和使用过程中需要非常小心。

直接超声剥离法的缺点主要表现在三个方面：

- 首先，**局部高强度的超声会打碎二维纳米片层**，使其尺寸减小，边缘缺陷的相对含量也随之增大；
- 其次，**较高的超声功率会造成一些稳定性较低的溶剂发生分解**，从而产生自由基；
- 最后，该方法制得的**石墨烯分散液的浓度通常不高**，难以直接应用于某些对浓度要求较高的领域。

3.7 液相剥离法：剪切剥离

- 剪切剥离法(Shear exfoliation)是一种基于剪切力剥离层状晶体制备相应二维纳米材料的液相剥离法。与直接超声剥离法类似，**由于在制备过程中只涉及物理作用力，剪切剥离法制得的二维纳米材料同样具有较高质量**。
- 在应用剪切剥离法制备石墨烯的过程中，一定量的层状石墨薄片被首先加入到有机溶剂中或含表面活性剂的水溶液中，接着在**搅拌器产生的高速剪切作用下石墨发生剥离**，最后对剥离产生的悬浮液进行离心处理，可得到含有高品质的单层或几层石墨烯的分散液。