

纳米材料的合成技术及其研究进展*

李道华¹, 喻永红²

(1.西昌学院, 四川 西昌 615022; 2.四川省普格县中学, 四川 普格 615300)

【摘要】 本文介绍了纳米材料的合成技术,在总结归纳的基础上对纳米材料的制备方法进行比较,分析了其优缺点及适用的范围,并介绍了相关的研究进展。

【关键词】 纳米材料; 纳米科学技术; 合成技术; 研究进展

【中图分类号】TQ31 **【文献标识码】**B **【文章编号】**1008-6307(2004)01-0059-05

The Preparation Techniques and Scientific Development of Nanostructured Materials

LI Dao-hua¹, YU Yong-hong²

(1.Xichang College, Xichang, 615022, Sichuan, P R China; 2.Puge Middle School, Puge, 615300, Sichuan, P R China)

Abstract: This paper mainly introduces the preparation methods of nanostructured materials. On the basis of summary and induction, all the preparation methods are compared and their advantages and disadvantages as well as application scope are indicated. Meanwhile the related latest development is also introduced.

Key Words: nanostructured materials; nano-science and technology; preparation techniques; scientific development

0 引言

纳米材料是20世纪80年代中期发展起来的一种全新的粒度为纳米级(1~100 nm)的材料。纳米科学技术是融直观物理、量子力学等现代科学为一体并与超细加工、计算机、扫描隧道显微镜等先进工程技术相结合的多方位、多学科的高科技。纳米粒子介于原子或分子和宏观物体交界的过渡区域,是数目有限的原子或分子组成的聚集体。纳米粒子具有壳层结构,表面层原子占很大比例且是无序的类气状结构,粒子内部则存在有序-无序结构。正是由于上述结构的特殊性,导致纳米粒子及其纳米材料粒子及其构成的纳米固体,具有体积效应、表面与界面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应,并呈现出既不同于宏观物体,又不同于单个原子或分子的特殊的力学、光、电、声、热、磁、超导、化学、催化和生物活性等特性。纳米材料在国防、电子、化工、核技术、冶金、航空、陶瓷、轻工、催化剂、医药等领域具有重要

的应用价值,在材料科学、凝聚态物理学、机械制造、信息科学、电子技术、生物遗传、高分子化学以及国防和空间技术等领域有广阔的应用前景。

例如,利用等离子共振频移随颗粒尺寸变化的性质,可以改变颗粒尺寸控制吸收边的位移,制成具有一定频宽的微波吸收材料,用于电磁波屏蔽、隐形飞机等;表面与界面效应、量子尺寸效应,使得纳米半导体具有超快速光学非线性响应及(室温)光致发光特性;纳米导体粒子具有优异的光电催化活性,可用于光解水、CO₂和N₂固定化、光催化降解污染物和光催化有机合成等方面。纳米半导体粒子构成的纳米晶光伏电池,利用太阳作为辐射光源即可获得很高的光电转换效率,而纳米半导体的高比表面、高活性和特殊的物性等,则使之成为应用于传感器方面最有前途的材料;宏观隧道效应的研究,确立了现有微电子器件进一步微型化的极限,构成了未来微电子器件的基础。

收稿日期:2003-12-28

*基金项目:四川省教育厅自然科学基金重点项目(2002A114)和四川省教育厅青年基金资助项目(2000-B33)。

作者简介:李道华(1966—),男,西昌学院副教授。主要从事配位化学和纳米材料的研究。

正是基于纳米材料所具有的独特结构、性质和应用价值,这一领域已成为21世纪材料学研究的热点。无论是美国的“信息高速公路”、“星球大战计划”,欧共体的“尤里卡计划”,还是我国的“863计划”,都将纳米材料研究列为重要发展项目。科学家们更是将这种材料誉为“21世纪最有前途的材料”。纳米科学技术的发展必将对生产力的发展产生深远的影响,并可能从根本上解决人类面临的一系列如粮食、健康、能源及环保等重大问题。制备高纯、超细、均匀的纳米微粒,发展新型的纳米材料,就显得格外重要。通常,纳米微粒制备的要求是:(1)表面洁净;(2)粒子形状及粒径、粒度分布可控,防止粒子团聚;(3)易于收集;(4)有较好的稳定性;(5)产率高。随着纳米微粒研究的深入,对纳米超细微粒提出了不同的物理、化学特性需求,而解决问题的关键就在于研究、发展新的合成技术。

纳米超细微粒的制备方法很多,总体上可分为物理方法和化学方法,以物料状态来分可归纳为固相法、液相法、气相法,进而发展、衍生出模板合成法等。

1 固相法

1.1 固相物质热分解法

利用前体化合物的热分解制备纳米微粒。特点:粉末易固结,需再次粉碎,成本较高。

1.2 物理粉碎法

利用介质和物料间相互研磨和冲击,或通过冲击波等诱导爆炸反应,合成单一或复合纳米粒子。特点:操作简单,但产量低,成本较高,产物不纯,粒度比易控制且分布不均匀。

1.3 机械合金化法(MA法)

利用高能球磨法,控制适当的球磨条件以获得纳米级晶粒的纯元素、合金或复合材料,是一个由大晶粒变为小晶粒的物理粉碎过程。特点:工艺简单,制备效率高,能制备出常规方法难以获得的高熔点金属和合金纳米材料,成本较低,适用于制备纯金属纳米材料,还可以制得互不相溶体系的固溶体、纳米金属间化合物及纳米金属陶瓷复合材料等。但制备中易引入杂质,纯度不高,颗粒分布也不均匀。

1.4 非晶晶化法

通过晶化过程的控制,将非晶体材料转变为纳米材料是常用的方法。卢柯^[1]等人制备出纳米晶Ni-

P合金带,先用急冷法将Ni₈₀P₂₀的熔体制成非晶态合金条带,然后在不同温度退火,使非晶带晶化成有纳米晶构成的条带。已使用该法制备出Ni基、Fe基、Co基、Pd基等多系列的纳米晶体。特点:工艺过程简单,成本低,产量大,晶体粒度和变化易控制,而且界面清洁致密,样品中无微孔隙。

1.5 室温、近室温固相化学合成法

室温、近室温固相反应近年来取得了很大的研究进展,室温、近室温固-固相化学反应经历四个阶段:扩散-反应-成核-生长。不同的反应体系成核速度大于生长速度,有利于生成纳米微粒;如果生长速度大于成核速度,则形成块状晶体。笔者与南京大学忻新泉教授在(近)室温下通过固相化学反应合成了颗粒大小均匀、晶粒形貌为近似球形粒状、平均粒径在100nm以下的纳米晶^[2,3]。特点:操作方便,合成工艺简单,可直接得到结晶良好的微粉体,无中间步骤,不需要高温灼烧处理,转化率高,粒径均匀,且粒度可控,污染少,同时又可以避免或减少液相中易出现的硬团聚现象,以及由中间步骤和高温反应引起的粒子团聚现象。改变反应物、反应物配比、掺入惰性物质、加入微量溶剂或表面活性剂、研磨不同的时间等固相反应条件对合成纳米晶的晶粒形貌、粒度和粒径分布有一定影响。

图1和图2分别为(近)室温固相化学反应合成的ZnS和CeO₂纳米晶的TEM图(透射电镜照片)。用固相化学反应合成纳米超细微粒,有可能提高、改善纳米材料的性能,扩大纳米材料的应用范围,并实现纳米材料的规模化和产业化。

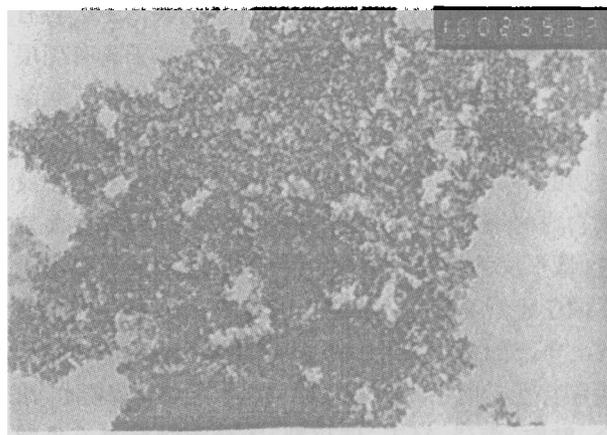
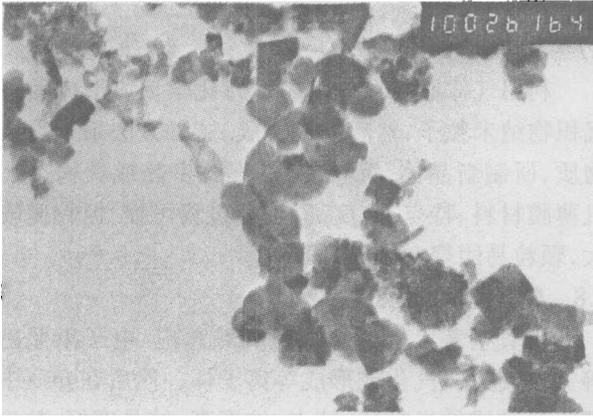


图1 ZnS纳米晶的TEM图(1:10⁵)

Fig.1 TEM photograph of nanocrystalline ZnS

图2 CeO₂纳米晶的TEM图(1:10⁵)Fig.2 TEM photograph of nanocrystalline CeO₂

2 液相法

2.1 水热合成法

在高压釜里的高温高压反应环境中,用水作为反应介质,使得通常难溶或不溶的物质溶解,反应还可进行重结晶。水热技术具有两个特点,一是其相对低的温度,二是在封闭容器中进行,避免了组分挥发。水热条件下粉体的制备有水热结晶法、水热分解法、水热合成法、水热脱水法、水热氧化法和水热还原法等^[3]。特点:粒子纯度高,粒径分布窄,晶形好且大小可控,在水热过程中可通过实验条件的调节控制纳米颗粒的晶体结构、结晶形态与晶粒纯度,但晶化时间较长。

2.2 溶剂热合成技术

溶剂热合成技术在原理上与水热合成技术相似,以有机溶剂代替水,是水热法的发展。非水溶剂同时也起传递压力、媒介和矿化剂的作用。李亚栋等人^[4]用中温催化裂解法在700℃左右,以廉价的四氯化碳和金属钠为原料合成了金刚石纳米粉。采用溶剂热法还合成了Si₃N₄^[5]、SiC^[6]、TiC、InP、InAlP、InAs、CoS₂、Co₉S₈纳米晶及其其它二元金属硫属化合物纳米晶和CdE(E=S、Se、Te)纳米线^[7]、SiC纳米棒及多层碳纳米管。

2.3 表面化学修饰法

利用胶体化学方法制成表面键联修饰剂的纳米粒子。特点:粒度可控,纳米粒子表面缺陷得到改善,但易发生絮凝和粒子团聚。

2.4 化学沉淀法

将沉淀剂加入包含一种或多种离子的可溶性盐溶液中,使其发生水解反应,形成不溶性的氢氧化

物、水合氧化物或盐类而从溶液中析出,然后将溶剂和溶液中原有的阴离子洗去,得到沉淀后进行热处理,包括直接沉淀、共沉淀、均匀沉淀等。特点:操作简单,适合于制备纳米氧化物粉体等材料。但易引进杂质,纯度较低,粒度不易控制,颗粒粒径较大,产物损失多。

2.5 胶体化学法

通过离子反应生成沉淀后,经化学絮凝和胶溶制得水溶胶,再以阴离子表面活性剂处理,有机溶剂萃取、脱水和减压蒸馏,经热处理即得纳米微粒。特点:粒度小且粒径可控,但易发生粒子团聚。有机溶剂的循环使用,污染等问题有待解决。

2.6 溶胶-凝胶法(Sol-Gel)

通过控制金属醇盐或非醇盐的水解,将反应物在一定的条件下水解制成溶胶,利用溶剂、催化剂、配合剂等把溶胶变成凝胶,凝胶干燥、热处理后制得一系列不同粒径的纳米微粒。特点:可制备纯度高、粒度小、粒径分布窄、化学活性高的单组份或多组份纳米微粒。

2.7 pichat法

利用聚合物特有的官能团将金属粒子配位在骨架内,反应物组元通过短程扩散反应生成纳米粒子。特点:粒度可控,粒径均匀,粒度分布窄,并可制得多元复合氧化物粒子。

2.8 微乳液法

反应物组元和絮凝剂制成微乳液,在一定的微区内控制胶粒成核和生长,热处理后得到纳米微粒。特点:粒子分散性好,但粒径较大且不易控制。

2.9 溶液蒸发和热分解法

通过喷雾干燥、焙烧和燃烧等方法,使盐溶液快速蒸发、升华、冷凝、脱水或分解,得到所需纳米微粒。

2.10 电解法

通过水溶液或熔盐电解,制备纳米材料。特点:可制得用通常方法不能制备或难以制得的高纯金属纳米微粒,尤其是电负性大的金属粉末。

2.11 原位生成法

无机粒子不是预先制备,而是在反应中原位生成,聚合物基质可以预先制备,也可以在复合过程中形成。例如,将水溶性聚合物与金属离子螯合后,用还原剂还原金属离子,便可以原位制得纳米复合材料。

3 气相法

3.1 真空蒸发冷凝法

在高纯惰性气氛(Ar, He)下,对蒸发物质进行真空加热蒸发,使金属原子气化或形成等离子体,蒸气在气体介质中骤冷形成纳米粒子。通过调节蒸发温度场和气体压力等参数,可以控制纳米微粒的尺寸。1984年Gleiter^[8]等用惰性气体沉积和原位成型方法,研制成Pd、Cu、Fe等纳米级金属材料;1987年Siegles^[9]用该方法制备了纳米级TiO₂陶瓷材料。特点:纯度高,结晶度好,粒度可控且分布均匀。但技术条件很高,仅适用于制备低熔点、成分单一的物质,在合成金属氧化物、氮化物等高熔点物质的纳米微粒时还存在局限性。

3.2 高频感应加热法

以高频感应线圈作热源,使原料物质在低压惰性气体中蒸发,冷却凝聚成纳米颗粒,特点:纯度高,粒度分布窄,稳定性好,但成本较高,难以蒸发高沸点金属。

3.3 高压气体雾化法

利用高压气体雾化器将-20℃ ~ -40℃的氮气和氩气以3倍于音速的速度射入熔融材料的液流内,熔体被破碎成极细颗粒的射流,然后急剧骤冷,得到纳米微粒。特点:微粒粒径小,粒度分布窄。

3.4 激光加热蒸发法

以激光为快速加热源,使气相反应物分子内部很快吸收和传递能量,在瞬间完成气相反应的成核、生长和终止。特点:可迅速生成表面洁净、粒度均匀可控的纳米微粒,但激光器效率低,能量消耗较大,成本较高,难以规模化合成。

3.5 气相等离子体沉积法

利用激光、电弧等使有机金属化合物蒸气产生等离子体,通过自由基反应合成纳米粒子。特点:粒径可控,无粘结,粒度分布均一。

3.6 溅射法

在惰性气氛或活性气氛下在阳极板和阴极蒸发材料间加上几百伏的直流电压,使之产生辉光放电,放电中的离子撞击在阴极的蒸发材料靶上,靶材的原子就会由表面蒸发出来,蒸发原子被惰性气体冷却凝结或与活性气体反应而形成超细颗粒,该方法可以制备高熔点金属超细粉,若将蒸发材料靶做成几种元素(金属或化合物)的组合,还可以制备复合材料的超细粉。特点:微粒粒径小、分布窄,粒度整

齐。

3.7 化学气相沉积法

利用气体原料在气相中进行化学反应形成固态沉积物纳米粒子,然后形成薄膜,这种方法用于提纯物质,研制新晶体,沉积各种单晶、多晶或玻璃态无机薄膜材料。特点:纯度高,工艺过程可控,但粒度较大,颗粒易团聚和烧结。

3.8 物理气相沉积法

用真空蒸发、激光、电弧高频感应、电子束照射等方法使原料汽化或形成等离子体,然后在介质中骤冷凝结成纳米粒子。特点:纯度高,结晶度好,粒度可控,但技术设备条件高。

4 模板合成法

模板技术是指采用具有纳米孔道的基质材料中空隙作为模板,进行纳米材料的合成。模板可以分为硬模板和软模板,以适宜尺寸和结构的模板,如多孔玻璃、沸石分子筛、大孔离子交换树脂、高分子化合物、表面活性剂和Nafion膜等结构基质作主体,在其中合成为客体的纳米微粒。根据所用模板中微孔的类型,可以合成粒状、管状、线性和层状结构的材料。高分子模板和表面活性剂模板具有模板类型可调的特点,通过改变溶液类型、浓度或配比,可以实现多种纳米材料如纳米颗粒、纳米线以及纳米介孔材料的合成。特点:粒径可控,粒径分布窄,易掺杂,反应易控制,但易引入杂质且成分表征困难。

5 自组装技术

利用分子之间的相互作用,如静电力、氢键以及疏水作用等,组装成有序纳米结构的过程。利用自组装技术,从分子水平上控制粒子的形状、尺寸、取向和结构。如LB膜技术便是利用两亲分子在气-液界面上的定向吸附,再转移到固体载片上形成无机-有机纳米复合材料^[10]。表面活性剂分子在溶液中的自组装及一些特殊结构的共聚物的自组装是近年来所谓仿生合成的研究热点之一。

6 超声技术

6.1 超声波-化学沉淀法

在利用化学沉淀反应制备纳米材料的过程中,使用超声波作用,能使沉淀的平均粒径大大减小,粒径分布更窄。超声波的主要作用是增加成核的速率

并改变颗粒的形状。超声波除了在沉淀生成阶段会影响沉淀颗粒的形貌外,在沉淀的陈化阶段超声波仍然可以发挥影响力,超声波除了其简单的物理作用外,对沉淀反应还会产生一些特殊作用。

6.2 超声波-电化学法

声电化学是将超声波与电化学相结合的一种方法,其中超声波对电化学过程起促进和物理强化作用。Richardson等人^[11]在超声波作用下采用脉冲高电压电解金属硝酸盐的二甲亚砷溶液,在抛光银电极的表面制得了超导体前驱体Ti-Pb-Sr-Ca-Cu的纳米薄膜。在超声波存在下,由于超声空化对传质的强化作用使镀件电流增加了4倍,镀层更为紧密,形貌更为均匀。Delplancke等人^[12]在同一电极上同时采用脉冲超声和脉冲电流,得到粒径为100nm分布很窄的结晶金属粉末。这是由于在该过程中超声波的空化作用能够加快电解速度,促进新相的生成,而且对晶体的定向长大产生干扰作用。

6.3 超声雾化-热分解法

超声雾化利用了超声波的高分散机制,将超细粉末目标物的前驱体溶解于特定溶剂中配成一定浓

度的母液,经过超声雾化器产生微米级的雾滴并被载气带入高温反应器中发生分解,从而可得到均匀的超细粉体材料,材料颗粒的大小可以通过母液浓度的调整得到方便的控制。

Okuyama等人^[12]报道了采用超声喷雾-高温分解方法制备ZnS和CdS超细颗粒的方法。使用的母液为 $Zn(NO_3)_2$ 或 $Cd(NO_3)_2$ 与 $SC(NH_2)_2$ 的混合水溶液,当母液的起始浓度变化时,可以得到亚微米到微米级的颗粒。实验发现反应炉的温度分布会影响颗粒的性质,而且制备颗粒的平均直径与溶液中金属硝酸盐浓度的 $1/3$ 次方呈正比。

6.4 金属有机物热分解法

利用超声空化作用产生的局部高温环境对金属有机物或配合物进行热分解,用于制备金属单质或金属合金。Koltypin等^[13]将纯的 $Ni(CO)_4$ 、 $Fe(CO)_5$ 或其癸烷溶液声解分别制得了粒径10nm的无定型Ni和无定型Fe纳米颗粒,颗粒大小在很大程度上依赖于溶液浓度。需要说明的是超声空化产生的是微观或介质范围内高温“热点”,而溶液的宏观温度并无多大变化。

注释及参考文献:

- [1] Li Y, Qian Y T, Liao H W, et al. A reduction-pyrolysis-catalysis synthesis of diamond[J]. Science, 1998, 281, 246.
- [2] 李道华, 叶向荣, 忻新泉. 纳米材料的室温(湿)固相化学反应合成[J]. 化学研究与应用, 1999, 11(4), 415-418.
- [3] 李道华, 叶向荣, 忻新泉. $BaCO_3$ 纳米晶的固相反应合成[J]. 应用化学, 1999, 16(5), 97-99.
- [4] Tang K, Hu J, Lu Q, et al. A novel low-temperature synthetic route to crystalline Si_3N_4 [J]. Adv. Mater., 1999, 11, 653.
- [5] Hu J, Lu Q, Tang K, et al. A new rapid reduction-carbonization route to nanocrystalline β -SiC[J]. Chem. Mater., 1999, 11, 2369.
- [6] Yu S H, Han Z H, Yang J, et al. Synthesis and formation mechanism of La_2O_3 via a novel solvothermal pressure-relief process[J]. Chem. Mater., 1999, 11, 192.
- [7] Zhao Han-Ying, Douglas E P, Harrison B S, et al. Preparation of CdS nanoparticles in salt-induced block copolymer micelles[J]. Langmuir, 2001, 17: 8428-8433.
- [8] Huang Li-min, Guo Wan-ping, Deng peng, et al. Investigation of synthesizing MCM-41/ZSM-5 composites[J]. J Phys Chem B, 2000, 104: 2817-2823.
- [9] Bharathi S, Nogami M, Ikeda S. Layer by layer Self-Assembly of Thin films of metal hexacyanoferrate multilayers [J]. Langmuir, 2001, 17: 7418-7471.
- [10] Richardson K A, De Groot P A J, Lanchester P C et al. J. Electroanalytical Chem., 1997, 420(1-2): 21-24.
- [11] Delplancke J-L, Di Bella V, Reisse J et al. MRS Symposium, 1995, 372: 75-81.
- [12] Okuyama K, Lenggono I W, Tagami N et al. J. Mater. Sci., 1997, 32(5): 1229-1237.
- [13] Koltypin K, Tsuto K, Okuyama K et al. Aerosol Sci. & Tech., 1993, 19(4): 468-477.