

纳米与材料

郭松柏 耿海音 主编



苏州大学出版社



走进纳米世界

丛书主编 周晓阳 徐卫兵

纳米与材料

Nanotechnology and Materials

郭松柏 耿海音 主编

苏州大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

纳米与材料 / 郭松柏, 耿海音主编; 西安交通大学
苏州附属中学编. —苏州: 苏州大学出版社, 2018. 4
(走进纳米世界 / 周晓阳, 徐卫兵主编)
ISBN 978-7-5672-2391-2

I. ①纳… II. ①郭… ②耿… ③西… III. ①纳米材料—青少年读物 IV. ①TB383—49

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 057548 号

纳米与材料

郭松柏 耿海音 主编

责任编辑 周建兰

苏州大学出版社出版发行

(地址: 苏州市十梓街 1 号 邮编: 215006)

苏州工业园区美柯乐制版印务有限责任公司印装

(地址: 苏州工业园区娄葑镇东兴路 7-1 号 邮编: 215021)

开本 890 mm×1 240 mm 1/32 印张 17.75 字数 429 千

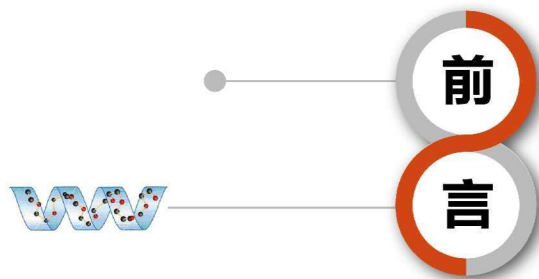
2018 年 4 月第 1 版 2018 年 4 月第 1 次印刷

ISBN 978-7-5672-2391-2 定价: 100.00 元(共八册)

苏州大学版图书若有印装错误, 本社负责调换

苏州大学出版社营销部 电话: 0512-65225020

苏州大学出版社网址 <http://www.sudapress.com>



近年来,随着纳米技术的快速发展,关于新型纳米材料的开发促使人们对纳米材料的制备、结构、性质和应用前景进行了广泛深入的研究。随着物质的超微化,纳米材料表面电子结构和晶体结构发生变化,产生了宏观物体所不具有的许多效应,如尺寸效应、量子效应、表面效应和界面效应,这些特性都使得纳米材料具有传统材料所不具备的一系列优异的力学、磁学、电学、光学和化学等宏观特性,从而使其作为一种新型材料,在宇航、电子、冶金、化工、生物和医学等领域展现出广阔的应用前景。纳米材料的研究成为当今世界材料科学、凝聚态物理、化学等领域中的一个热门课题。

“纳米与材料”课程从常见天然纳米材料出发,引出仿生纳米材料,重点介绍纳米材料的特性及其应用方向,以及目前常用的纳米材料的制备方法等,让学生对纳米材料有一个从制备方法到特性再到应用的整体概念。

目

录

第一章 天然纳米材料 —1

一、天然纳米材料 —1

二、仿生纳米材料 —6

本章问题与练习 —14

第二章 典型人造纳米材料 —15

一、典型纳米材料 —15

二、介孔材料 —21

三、纳米团簇 —26

本章问题与练习 —29

第三章 纳米材料的常见物理制备方法 —30

一、气相冷凝法 —30

二、物理粉碎法 —33

三、原子沉积法 —35

本章问题与练习 —39

第四章	纳米材料的常见化学制备方法	——40
一、溶胶—凝胶法		——40
二、微乳液法		——43
三、溶剂热法		——46
本章问题与练习		——49
第五章	纳米材料与安防	——50
一、纳米吸波材料		——50
二、纳米材料与防弹衣		——57
本章问题与练习		——59

第



章

天然纳米材料

当物质的尺寸小到纳米尺度($0.1 \sim 100\text{nm}$)时,其材料本身就会表现出特殊的性能。这种既不同于组成成分的原子、分子,也不同于宏观物质的材料即为纳米材料。

自 19 世纪 80 年代末德国学者 Gleiter 提出“纳米材料”的概念以来,纳米材料因其特殊的光学性能、电学性能以及力学性能等,受到越来越广泛的关注。在我们的实际生活中,也存在许多天然纳米材料,包括出淤泥而不染的荷叶、能飞檐走壁的壁虎、五颜六色的海藻群等。除了这些天然纳米材料外,自然界中还有许多其他类型的天然纳米材料。

一、天然纳米材料

荷叶表面具有复杂的微纳结构,使得其出淤泥而不染;壁虎脚部数以万计的纳米大小的绒毛,使得其具有飞檐走壁的本领;海藻体内不同大小的色素体,让它们在阳光下具有五颜六色的绚丽色彩。大自然这个神奇的藏宝器中还有哪些其他的天然纳米材料呢?它们又是怎样凭借纳米结构生存在自然界中的呢?

1. 绚丽的蝴蝶翅膀

阳光下,一只小小的蝴蝶在花间徜徉,它时而飞舞,时而逗留花丛;走近细看,它那飞舞的翅膀像是阳光下的霓虹灯,尽情绽放着自己的光芒。

有科学家对蝴蝶翅膀进行采样分析,最后证实蝴蝶翅膀的绚丽

颜色来源于两方面：化学色和结构色。化学色，顾名思义，是由色素产生的、和化学物质有关的色彩，这是因为蝴蝶翅膀上遍布着不同色素，这些色素可以吸收某些特定光波而反射其他光波，从而使翅膀呈现出相应的色彩，如图 1-1-1 所示。例如，黑色素使蝴蝶翅膀呈现深沉的墨色、褐色、红褐色等色彩，类胡萝卜素、花黄素、花青素能够让翅膀产生黄色、橘红色、红色等。



图 1-1-1 五颜六色的蝴蝶翅膀

结构色则由翅膀鳞片的特殊微纳结构形成，也可以相对理解成物理色。蝴蝶翅膀的鳞片表面微观结构不同，所具有的物理属性也不同，从而产生不同的颜色。一般蝴蝶翅膀上有两种类型的鳞片，它们被称为“涵盖鳞片”和“地面鳞片”，蝴蝶翅膀的结构色则来自地面鳞片（图 1-1-2）。图 1-1-2 中以紫斑环蝶为例，地面鳞片上的脊互相平行，形成规则的多层片状薄膜结构。当太阳光照射到翅膀上时，这些薄膜结构使光波发生干涉、衍射和散射，产生了比化学色更加绚丽的颜色。结构色的色彩可以因视距不同、视角不同等因素而变化，泛着金属般的光泽，又称为彩虹色。几乎所有蝴蝶都具有结构色，尤其是闪蝶科和凤蝶科的蝴蝶。绿带翠凤蝶的如荧光般的蓝色和绿色、多眼灰蝶若隐若现的淡蓝色、曲带闪蛱蝶华丽的紫色闪光都是结构色的杰作。

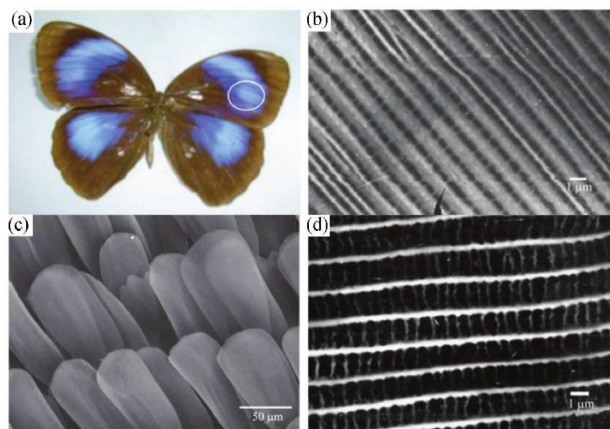


图 1-1-2 蝴蝶翅膀样本的微观形貌

大部分的蝴蝶都同时具有化学色和结构色,两者的共同作用使得蝴蝶翅膀从不同角度观察就能得到不同的光泽和美丽变幻的色彩,也使得自然界中的色彩愈加丰富、美丽而又多变。

2. 行走在水面的水黾

春夏季节,在我国南方的一些多水地区的水面上,经常能看到一群细小的昆虫静静地栖于水面,或在水面上“健步如飞”。这种昆虫叫作“水黾”,俗称“水蚊子”“水坦克”等,如图 1-1-3 所示。它们是如何在水面上自然行走的呢?

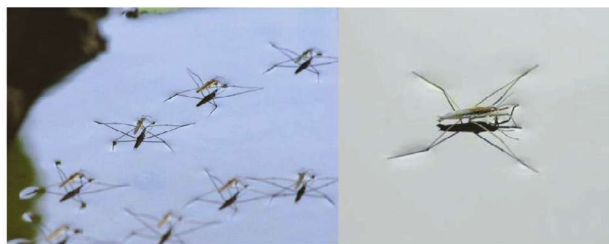


图 1-1-3 水黾浮于水面的照片

通过对水龟腿部微观结构的观察,纳米材料专家中科院院士江雷教授领导的科研小组发现水龟的这种优异的水上特性,并非是以前的学者们提出的“水龟是依靠分泌油脂所产生的表面张力效应而自由行走在水面”的看法,而是利用其腿部特殊的微纳尺度的结构效应来实现的。这一结果发表于 2003 年国际顶级期刊杂志《自然》上。从扫描电镜照片(图 1-1-4)中可以看到,水龟的腿部由很多取向一致的刚毛组成,像壁虎的腿一样。这些针状的刚毛直径在 3 微米到几百纳米不等,属于纳米尺度。大多数刚毛的长度为 50 微米,与腿的表面有一定角度的倾斜。刚毛在腿的表面上形成螺旋状纳米结构的沟槽,吸附在沟槽中的气泡形成气垫,从而形成独特的分级结构。这种分级微结构可以被看作是固—气组成的异相表面。空气被有效地吸附在这些取向的微米刚毛和螺旋状纳米沟槽的缝隙内,在其表面形成一层稳定的气膜,阻碍了水滴的浸润,从而宏观上表现出水龟腿的超疏水特性。同时,对水龟腿进行的力学测量表明:仅仅一条腿在水面的最大支持力就达到了其身体总重量的 15 倍。正是水龟腿部这种独特的微、纳米分级结构,使其在水面上行动自如,即使在狂风暴雨和急速流动的水流中也不会沉没。

水龟腿部的这种超疏水特性和力学性能的发现,将有助于在不远的将来设计新型微型水上交通工具。

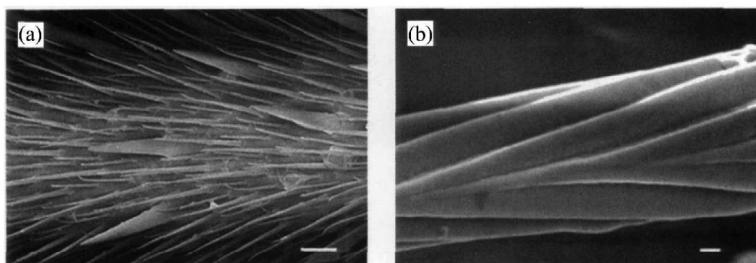


图 1-1-4 水龟腿部的 SEM 照片

3. 打不到的苍蝇

沈复有一著作《童趣》，里面有一句描写盛夏的夜晚蚊虫飞舞的名句：“夏蚊成雷，私拟作群鹤舞空。”暂且当作描写出来的是片美景，但是燥热的夏季，耳边嗡嗡飞舞的蚊虫和苍蝇，都不免让人产生狂躁的情绪。当我们下决心要动手消灭这些蚊虫和苍蝇的时候，往往才刚动手，蚊子和苍蝇就逃走了，根本打不到这些“磨人的小妖精”。难道蚊虫们有预知未来的特异功能，可以提前做出反应逃跑？

直到后来，得益于显微镜的发明，科学家们才发现，蚊虫和苍蝇之所以能及时逃跑，都要归功于它们那两只大眼睛。苍蝇的眼睛微结构如图 1-1-5 所示。



图 1-1-5 苍蝇的眼睛

蚊虫和苍蝇的眼睛由不定数量的小眼组成，结构与功能相同的小眼通过曲面阵列的形式组合，科学界定义为“复眼”，主要在昆虫及甲壳类等节肢动物的身上出现。复眼由许多半球状的感光小眼组成，每个小眼都有角膜、晶椎、视网膜细胞、色素细胞、视杆等结构，是一个独立的感光单位，小眼的数目越多，其整体视场就越大，对运动物体的分辨能力就越强。在小眼的表面上还分布着均匀排列的纳米乳突。昆虫的感光小眼的尺寸约几十微米到几百纳米不等，乳突尺寸约 100nm，如图 1-1-6 所示。

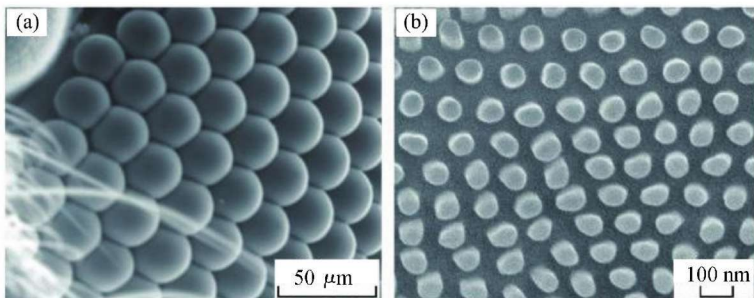


图 1-1-6 蚊子眼睛的复眼结构

一般蚊虫的复眼的分辨率都不高,视距一般是人的 $1/60 \sim 1/80$, 这是由小眼的小尺寸和小数值孔径决定的。然而复眼却有很高的灵敏度。例如,当一个目标物从眼前闪过,人眼需要 0.05s 才可辨别物体的模糊轮廓,而蝇眼只需 0.01s 便能看清其形状大小。此外,呈曲面阵列分布的小眼使得整个复眼具有接近 360° 的大视场。这些半球状的感光小眼如一面凸透镜,有聚光成像作用;同时,纳米乳突使得小眼外界的杂质包括水雾都难以污染复眼周围的环境,使得这些昆虫的眼睛具有特异的“防雾性能”,导致它们的视野不仅广阔,还尤其清晰。

二、仿生纳米材料

大自然是个天然的藏宝器,也是人类各种技术思想、工程原理及重大发明的源泉。也正是因为大自然中具有各种神奇的现象,使得向大自然学习成为发展新技术的必要,也使得生物原型成为新技术研究的关键。

1960 年,在美国召开了有史以来第一届仿生讨论会,科学家斯蒂尔将这门学科正式定名为“仿生学”,即 Bionics,意指“复制自然”和“从自然获得想法”。仿生学的研究内容随着现代科学技术的发展而不断得到丰富和发展,在仿生电子、仿生机械、仿生建筑、仿生信息

等方面都取得了很大的成果。而从这些天然纳米材料的身上,我们又能学到什么呢?

1. 仿生超疏水材料

自从“荷叶效应”被发现以来,自清洁功能受到了大家的极大关注。荷叶效应中,其自清洁功能来源于荷叶表面微米结构的乳突以及表面蜡状物的存在。那么,能否通过人为控制在材料表面同样制备出具有微纳结构的粗糙表面呢?现代建筑中大量使用的玻璃幕墙具有美观轻巧、节约能源等优点,但是目前对玻璃幕墙的清洁基本采用人工清洗,这种人工清洗的方式工作效率低、耗资大、危险性高。若将荷叶的自清洁效应应用于玻璃表面,开发出具有自清洁功能的超疏水玻璃,只要通过雨水的冲淋即可达到洁净的效果,从而替代落后的人工清洗方式。

以 BASF、BYK、STO、Degussa 等为代表的德国化工涂料公司与波恩大学合作,将荷叶效应应用到外墙涂料系统。STO 公司应用荷叶效应原理开发了微结构有机硅荷叶效应乳胶漆,其表面接触角高达 142° ,表现出了优异的自清洁能力。下雨时,雨水在墙面上成珠滚落,同时把灰尘带走,使墙面保持干燥和清洁,如图 1-2-1 所示。这就是乳胶漆的荷叶效应机理。

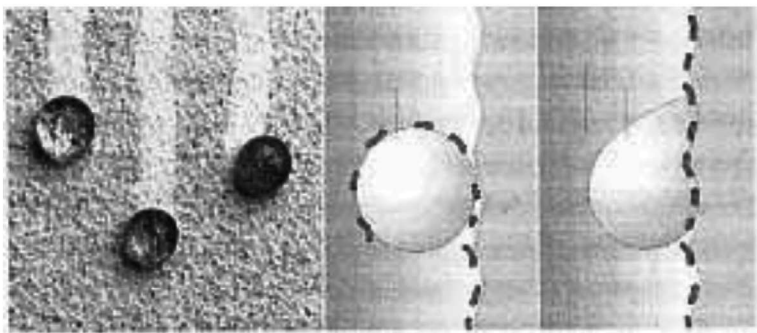


图 1-2-1 荷叶效应乳胶漆涂膜和普通乳胶漆涂膜接触到水时的现象

超疏水材料除了在建筑涂料方面有很好的应用前景之外,在交通工具方向也有很大的可开发空间。哈尔滨工业大学的潘钦敏教授从水龟腿部的特殊结构得到灵感,研制出一种新型超级浮力材料。该课题组采用多孔铜网作为基材,将其制作成数艘邮票大小的“微型船”(图 1-2-2),然后通过硝酸银等溶液浸泡处理,产生大量微纳结构,使船表面具备超疏水性。这种微型船不但可以在水面自由漂浮,且可承载超过自身最大排水量一半以上的重量,甚至当“船”的“上弦”处于水面以下时也不会沉没。产生这些现象的原因在于:船表面的大量微纳结构可在船外表面形成“空气垫”,改变了船与水的接触状态,防止船体表面被水直接打湿。这种新型材料有望用于制造具有重大潜在应用前景的水上交通工具,如水上机器人、微型环境监测器等。由于超疏水结构能大幅降低材料在水中甚至空气中的运动阻力,这项研究对设计高速水上、水下、空中等交通工具具有重要参考价值。不仅能节省能源,而且可有效提高交通工具的速度。

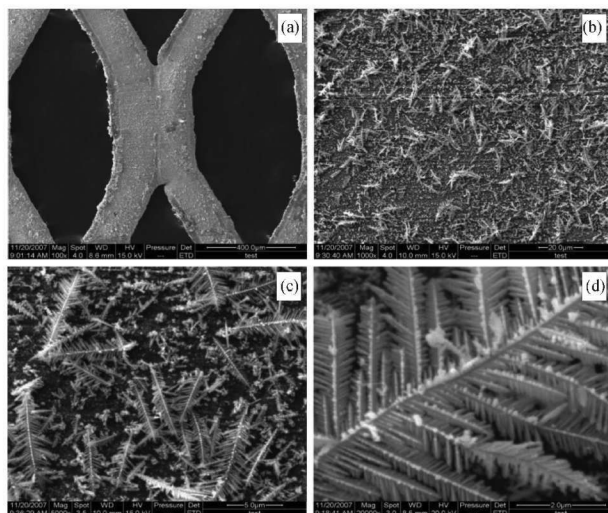


图 1-2-2 微型船体表面的 SEM 图片

同样是来自于水黽的灵感,潘钦敏教授课题组 2012 年在美国化学学会《应用材料及其表面》(*ACS Applied Materials & Interfaces*)杂志上发表了一篇关于水上机器人的研究成果;该成果被美国化学学会《新闻周刊》(*ACS Weekly News Service Presspac*)作为研究亮点进行介绍。在该研究中,作者采用具有超疏水性质的多孔泡沫镍作为原材料,做支撑腿和驱动腿以及新型驱动系统,制造出了能在水面连续跳跃的机器人(图 1-2-3)。

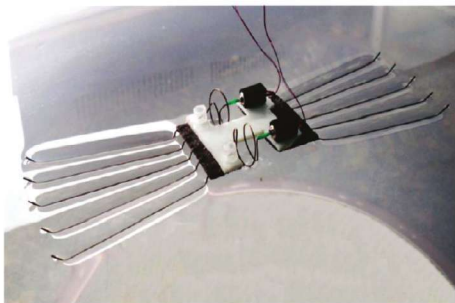


图 1-2-3 水上机器人的雏形

2. 仿生结构色材料

厦门大学的刘向阳教授在软物质及生物仿生功能材料的研究上取得了一系列突破性进展。其中,该课题组于 2013 年在国际核心期刊《先进功能材料》(*Advanced Functional Materials*)上发表了一篇文章关于无染色织布科研成果的文章。

该文章指出,普通的纺织颜色多由化学染料染色得来,这种染色技术的弊端是:不仅容易褪色,而且会造成大量的污染。如何开辟出一条不褪色、不污染、不伤人体的染色新路径呢?刘向阳教授课题组从蝴蝶翅膀的结构色理论中推断,如果能在织物表面成功“构造”出如蝴蝶翅膀般的生物微纳结构,那么,织物颜色便能呈现如蝴蝶翅膀般的亮丽色彩,且不会随时间流逝而消褪。

与化学染料染色不同,蝴蝶翅膀所呈现的鲜艳色彩更多情况下是由物理结构产生的颜色,即前文提到的结构色。这种颜色是因为生物在微观尺度上的微纳物理结构对日光中特定颜色的干涉、衍射和散射形成的。刘向阳教授课题组经过几年的不懈努力,最终成功

借助丝素蛋白在丝绸表面“构造”出一种名为“光子晶体”的结构,这种结构不仅与蝴蝶翅膀的生物结构类似,更重要的是,它是由一个个晶格“砌”成,这些晶格类似于搭建房屋所用的砖,大小尺寸可以调控,当晶格大小变化时,内部结构也会随之变化,从而反射不同的光,呈现不同的颜色(图 1-2-4)。

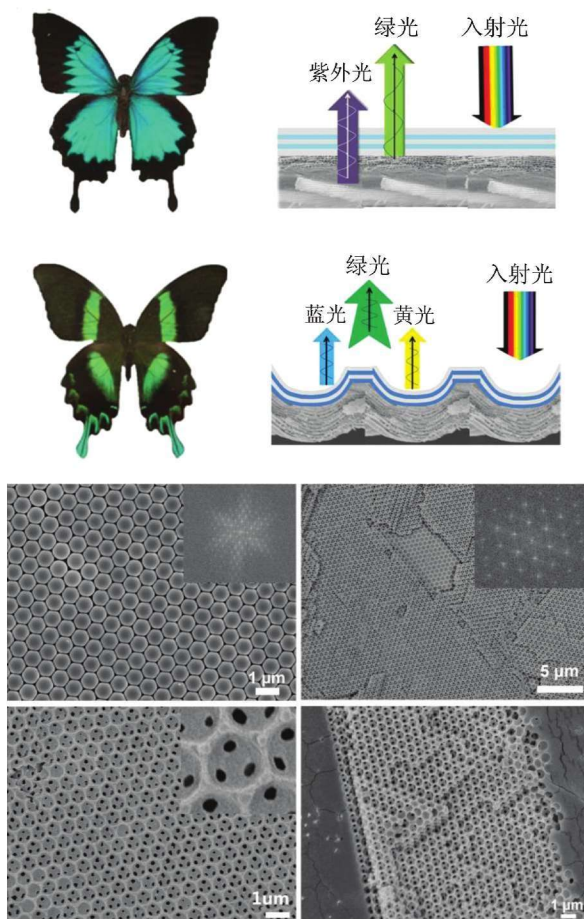


图 1-2-4 蝴蝶翅膀的结构色理论以及所得到的织物的 SEM 图片

这篇文章还对空气湿度对织布的影响进行了研究。从甲虫壳颜色变化对湿度的响应性推断,湿度对结构色也具有影响。因此,该课题组对由丝素蛋白做成的织布进行不同湿度响应性测试,得到了与甲虫壳相对应的实验结果(图 1-2-5)。这种现象可以用来进行简单的湿度传感器设计,从宏观颜色就可以判断环境湿度的变化,具有潜在的实际应用潜在性。

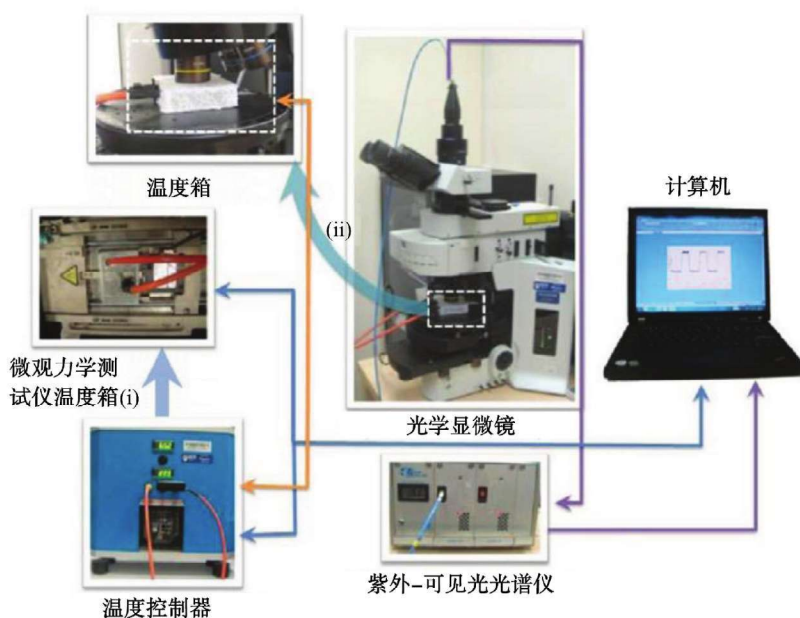


图 1-2-5 湿度对织布的响应性变化测试系统

通过设计不同的结构,达到改变材料的颜色的目的,或者通过外界环境影响结构本身,从而改变材料的颜色,美国通用电气公司(General Electric Company, GE)也做了同样的努力(图 1-2-6)。2010 年,GE 公司全球研发中心宣布将与美国多家科研院所合作开发仿生光敏传感器。据悉,这种传感器灵感来自蝴蝶翅膀本身纳米结构所带来的敏锐的感光性和化学感知特性,且具有比传统传感器灵敏度