

纳米材料的物理和化学制备方法

郑晓丽 李宏昭 (北京电子科技职业学院, 北京 100176)

摘要: 根据纳米材料定义, 按照几何尺寸和几何形状可对纳米材料进行分类; 按照制备纳米材料的原理, 可以将制备纳米材料的方法分为物理方法和化学方法, 并且每种方法各有优缺点。

关键词: 纳米材料; 制备方法

1 纳米材料的诞生

纳米材料和纳米科技被广泛认为是二十一世纪最重要的新型材料和科技领域之一, 纳米技术促进着纳米材料的发展, 人类对纳米材料的研究是在高技术领域或继信息技术和生命科学之后的又一个里程碑。纳米材料概念的确立是八十年代中期, 德国科学家 Gleiter 成功地用惰性气体凝聚法制得纯物质的纳米细粉后, 又在高洁净真空的条件下原位加压成形, 得到纳米微晶块体, 宣告了纳米材料的诞生。

2 纳米材料的定义

纳米材料是指任意一维的尺寸小于 100nm 的晶体、非晶体、准晶体以及界面层结构的材料。随着对纳米材料的研究广泛展开, 纳米粉料、粉末冶金或陶瓷烧结得到的块体均作纳米材料。

纳米材料可以是金属及其合金、非金属、陶瓷以及半导体。纳米微粒可以是晶态的, 准晶态的或是非晶态的。

3 纳米材料的分类

纳米材料种类多, 分类方法也较多, 其中既能表征材料的几何尺寸, 又能够描述与材料特性密切相关的几何形状的分类法是比较合适的。狭义上, 纳米材料主要包括纳米微粒及其构成的纳米固体。

3.1 纳米颗粒材料

纳米颗粒材料也称为超微粒子, 一般粒径在几纳米到几百纳米之间。由于表面能高, 致使颗粒成球状, 易聚集不容易分散。

3.2 纳米针状材料

纳米针状材料是指针状材料的直径尺寸为纳米级。该针状体的细长比 (长度与直径比) 一般为 5~10, 如金属磁粉。细长比大于 10 的材料为针状材料, 细长比更大的材料为纳米丝材料。

3.3 纳米薄膜材料

纳米薄膜材料是指膜厚为一到几百纳米的材料。这种膜可以是致密的, 也可以是多孔的。此膜在光学及气体分离方面具有广泛的应用前景。

3.4 纳米块状材料

纳米块状材料通常是通过纳米颗粒原位加压及快速淬火方法获得, 也可借助非晶材料的低温退火获得。该材料的主要特点是晶界密度高, 性能优异, 如稀土永磁材料。

4 纳米材料的制备

纳米材料的研究主要包括纳米材料制备及纳米材料结构和性能的分析 and 测试。材料科学的研究非常强调材料的制备。材料科学的形成和发展正是材料制备方法由经验型的技艺向科学原理指导下的实践的转变。

4.1 制备纳米材料的物理方法

4.1.1 气相法

气相法包括气相反应法和蒸气冷凝法。

4.1.1.1 气相反应法

该法是利用反应物在气态下发生化学反应或物理变化而形成纳米级粉末。常用的方法有真空蒸发法、电弧等离子法、高频等离子法及化学气相反应法。反应气氛对所制备的纳米级粉末的类型有很大影响。如果反应气氛是惰性气体 (Ar、He) 或者是还原气体, 就获得纳米级金属粉末; 如果在氧化性气氛下就获得纳米级氧化物粉末; 如果在 N_2 或 NH_3 气氛下就获得纳米级氮化物粉末; 如果原料中混有碳或 CH_4 、 C_2H_2 时, 就可获得纳米级碳化物粉末。

4.1.1.2 蒸汽冷凝法

Gleiter 用蒸汽冷凝法来合成和制备纳米材料, 其用来合成和制备纳米材料的装置是惰性气体凝聚原位加压成形法制备纳米材料的基础。该装置真空度可达到 10^{-5} Pa 以下。在高真空蒸发室内通入低压惰性气体, 使样品加热, 其所生成蒸汽雾化为原子雾并与惰性原子发生碰撞而失去能量, 从而凝聚形成纳米尺寸的团簇并在液氮冷阱上聚集起来, 最后得到纳米粉体。此法优点是可在体系中装备原位加压装置, 使收集到的纳米粉体进行原位压结固化。在制备过程中可通过调整蒸发速率、惰性气体类型及压力调控, 来改变产物粒子的尺寸。

4.1.2 机械合金化法

机械合金化法是把两种或两种以上物质在高能球磨机上球磨, 使材料之间发生界面反应。用这种方法可以获得超细及非平衡相结构的纳米晶粒、过饱和固溶体、亚稳定结构的非晶或纳米晶材料。高能球磨法也能处理金属间化合物, 如 Ni_3Al 经 50h 高能球磨后, 由原来的有序结构转变为无序结构, 最终成为非晶与纳米晶的混合物。该方法的缺点是在球磨过程中易引入杂质。

4.1.3 磁控溅射法

磁控溅射法是采用高能粒子撞击靶材表面的原子或分子, 交换能量或动量, 使得靶材料表面的原子或分子

从靶材料表面飞出后沉积到基片上形成纳米材料。该装置真空度可达 10^{-6} Pa 以下, 制备样品时靶材无相变, 化合物的成分不易发生变化, 制备的薄膜附着力强, 可生长金属及其合金、非金属、金属氧化物等纳米薄膜和纳米颗粒。

4.1.4 等离子体法

等离子体法是利用在惰性气氛或反应性气氛中通过直流放电使气体电离产生高温等离子体, 从而使原料溶液化合蒸发, 蒸汽达到周围冷却形成超微粒。该法是制备高纯、均匀、粒径小的氧化物、氮化物、碳化物、金属和金属合金纳米微粒的最有效方法。同时, 该方法可以制备高沸点金属纳米微粒以及含有挥发性组分的合金。

4.1.5 分子束外延法

分子束外延可以制备单晶薄膜, 真空度高达 10^{-17} – 10^{-14} Pa。源材料经高温蒸发, 产生分子束流, 与衬底交换能量后, 经表面吸附、迁移、成核、生长成膜。生长系统配有多种监控设备可对生长过程进行瞬时测量分析, 对生长细节进行精确监控。生长环境洁净、温度低, 晶体完整性好、组分精确、厚度均匀、各层之间界面平整, 超晶格具有严格周期性, 是半导体超晶格和量子阱制备的核心技术。

4.2 化学制备方法

4.2.1 羰基金属热分解法

羰基金属络合物具有低温下易分解的特点。通过控制热分解温度、羰基物的浓度及反应器内部压力等因素来制备形状和粒度不同的金属及合金粉末。羰基金属不但可在气相中热分解, 也可以在油中热分解。

4.2.2 液相沉淀法

在金属盐溶液中加入适当沉淀剂得到沉淀物, 再将此沉淀煅烧形成纳米粉体, 即液相沉淀法。根据沉淀方式, 该法可分为直接沉淀法、共沉淀法和均匀沉淀法。为防止在沉淀过程中发生严重团聚, 在制备过程中会引入冷冻干燥、超临界干燥和共沸蒸馏等技术。此法操作简单, 成本低, 但易引进杂质, 难以获得粒径小的纳米粉体。

4.2.3 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是在温和条件下, 将金属的有机或无机化合物等原料经水解, 缩聚等反应, 由溶胶转变为凝胶, 再在比较低的温度下烧结成无机材料。该法设备简单, 易制备质好、高纯、超微的产品, 适用于能形成浓的溶胶且可以转变为凝胶的氧化物系, 但也有工艺控制困难, 工艺时间长, 间歇式工艺等主要缺陷。

4.2.4 Langmuir-Blodgett 膜法

Langmuir-Blodgett (L-B) 膜法, 是把一端亲水一端疏水的两亲化合物稀溶液滴铺在水中, 待溶剂挥发后两亲分子在水气界面上形成疏水端朝向空气, 亲水端指向水中的直立状分散排布, 借助障板横向挤压得到有序单分子膜。该法无需昂贵设备及超高真空系统, 工艺简单

易行, 能将膜的有序性和厚度控制在分子水平上, 得到超薄、有序、大面积无缺陷单分子膜及功能性 L-B 膜, 这为应用 L-B 膜技术组装无机材料, 制作纳米器件提供了一个途径。

4.2.5 水热、溶剂热法

水热法是在高压釜内, 以水溶液作为反应体系, 通过将反应体系加热至临界温度, 并在高压环境下而进行的材料合成的方法。水起到液态或气态传递压力的媒介, 在高压下绝大多数反应物均能全部或部分溶解于水, 促使反应在液相或气相中进行, 因此可获得纯度高、晶形好、单分散、形状及大小可控的纳米粒子。但水热法只适用于对水不敏感的一些材料的制备。高温高压溶剂热法的开拓, 已成为新材料合成的重要途径。

4.2.6 喷雾热解法、喷雾水解法

喷雾热解法是将金属盐溶液以喷雾状喷入高温气氛中, 引起溶剂的蒸发、金属盐的分解、过饱和以固相析出, 得到纳米粉体。喷雾水解法是将醇盐溶液喷入高温气氛中制成溶胶, 再与水蒸气反应, 水解形成分散颗粒, 煅烧后获得氧化物纳米粉体。喷雾热解法要求高温及真空条件, 可制备粒径在小于 $1\ \mu\text{m}$ 的粒子, 生产效率高, 适合连续作业。

5 小结

本文在对纳米材料进行分类的基础上, 按照纳米材料制备原理将其制备方法分为物理制备方法和化学制备方法, 并对各种制备方法的优点和缺点进行了总结。纳米材料的制备一直是科学研究重点, 其将不断吸收基础科学和工程学的最新成果, 产生更多新的制备方法, 实现纳米材料结构的控制和调节, 促进纳米材料的产业化发展。

参考文献:

- [1] 杜仕国, 施冬梅, 邓辉. 纳米材料的特异效应及其应用 [J]. 自然杂志, 1999, 22(2): 102-105.
- [2] 周裁民, 杨雄波, 许瑞珍. 纳米材料的研究现状及发展趋势 [J]. 科技信息, 2008(17): 17-18.
- [3] 洪广言. 第四届无机化学讨论会论文集 [C]. 北戴河, 1992.
- [4] 严东生, 冯端. 我国纳米材料研究进展 [J]. 中国科学院院刊, 1997(5): 364-366.
- [5] 曹茂盛, 邓启刚. 气相合成氮化铁纳米粉末及其物性表征 [J]. 无机化学学报, 1996, 12(1): 88-91.
- [6] 刘艳生, 王金玉, 张克宏. 气相反应法合成超细粉末过程中的 γ 3 和晶型的研究 [J]. 无机材料学报, 1994, 9(3): 298-302.
- [7] Gleiter H. and Marquardt P. Nanocrystalline Structures-an Approach to New Materials [J]. Z. Metallkunde, 1984(75): 263-267.
- [8] Noboru I. Superfine Particle Technology [J]. Springer-Verlag London Limited, 1992. 164.