

国家自然科学基金项目

纳米氧化锌制备 原理与技术

马正先 姜玉芝 韩跃新 张士成 编著

中国轻工业出版社



nanmiyanghuaxin zhibei
yuanti yu jishu

纳米氧化锌制备原理与技术

马正先 姜玉芝 韩跃新 张士成 编著

 中国轻工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

纳米氧化锌制备原理与技术/马正先等编著. —北京:

中国轻工业出版社, 2009.6

国家自然科学基金项目

ISBN 978-7-5019-6867-1

I: 纳… II: 马… III: 纳米材料-氧化锌-制备
IV. TN304.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 075863 号

内 容 提 要

本书介绍了氧化锌纳米材料的结构、制备原理与技术、纳米氧化锌的表征方法, 主要包括氧化锌的晶体结构与光谱特征, 氧化锌纳米粉体的化学沉淀法、水热法、微乳液法、溶胶-凝胶法、喷雾热解法、固相等制备原理与表征方法, 丝(线)状、棒状、带状、梳状、笼形、核-壳形等不同形态本征与掺杂氧化锌纳米结构的气相法、电化学沉积法、溅射沉积法、溶胶-凝胶法等制备原理与技术。此外, 本书还介绍了纳米氧化锌的形成机理与动力学分析等内容。

本书是氧化锌纳米材料制备与表征方面一部较为系统和完整的科技参考书, 可供从事纳米材料特别是纳米氧化锌研究与开发等工程技术人员参考, 也可作为纳米材料、矿物材料、粉体工程、矿物加工工程等专业研究生的教学参考书。

责任编辑: 李 颖 责任终审: 劳国强 封面设计: 灵思舞意
版式设计: 王培燕 责任监印: 张 可

出版发行: 中国轻工业出版社 (北京东长安街6号, 邮编: 100740)

印 刷: 北京京都六环印刷厂

经 销: 各地新华书店

版 次: 2009年6月第1版第1次印刷

开 本: 787×1092 1/16 印张: 24

字 数: 550千字

书 号: ISBN 978-7-5019-6867-1 定价: 50.00元

读者服务部邮购热线电话: 010-65241695 85111729 传真: 85111730

发行电话: 010-85119845 65128898 传真: 85113293

网 址: <http://www.chlip.com.cn>

Email: club@chlip.com.cn

如发现图书残缺请直接与我社读者服务部联系调换

80792K5X101HBW

前 言

氧化锌是一种独特的材料,具有半导体、压电和焦热电等多重特性。纳米结构的氧化锌由于其在电子学、光学和光子学方面的卓越性质已经引起广泛关注。纳米氧化锌与普通氧化锌相比,由于其尺寸介于原子簇和宏观微粒之间,具有纳米材料的体积(小尺寸)效应、表面效应、宏观量子隧道效应、Kubo(久保)效应等许多宏观材料所不具有的特殊性质,显示出诸多特殊性能(如压电性、荧光性、无毒和非迁移性、吸收和散射紫外线能力等)和用途。氧化锌纳米粉体已经在磁、光、电、敏感、抗菌消毒、紫外线屏蔽等方面显示出普通氧化锌粉体所不具备的特殊功用,是一种应用前景广阔的新型功能材料。

纳米氧化锌是一种具有多变结构的功能材料,具有多种生长形态,它的外形非常丰富,比任何已知的纳米材料甚至包括碳纳米管还要丰富。在特定的生长条件下,已经合成出氧化锌纳米带、纳米丝(线)、纳米笼、纳米梳、纳米环、纳米螺旋/纳米弹簧、纳米弓、纳米螺旋桨等多种形态结构。这些独特而新颖的纳米结构明确地显示出氧化锌在结构和性质上均可能是所有纳米材料中纳米结构最丰富的家族。由于纳米结构的生物安全性,氧化锌纳米结构在光电子学、传感器、变换器以及生物医学等领域具有广泛的潜在应用。

本书系统介绍了氧化锌纳米材料的制备原理与技术、纳米氧化锌的形成机理及其相关热力学与动力学等内容。在介绍纳米材料一般制备技术和氧化锌晶体结构的基础上,以制备原理为主线介绍了氧化锌纳米粉体的不同制备方法与技术,主要包括化学沉淀法、水热法、微乳液法、溶胶-凝胶法、喷雾热解法、固相等制备方法,介绍了纳米氧化锌粉体的表征技术,形成机理、热力学与动力学分析等内容;在氧化锌纳米结构的制备与表征等方面,主要以氧化锌纳米丝为主线,介绍了不同形态的本征与掺杂氧化锌纳米结构的各种制备原理与方法,介绍的主要制备技术方法有气相法、电化学沉积法、溅射沉积法、溶胶-凝胶法等,介绍的主要结构形态有丝(线)状、棒状、带状、梳状、笼形、核-壳形、介孔结构、双晶结构等,同时还介绍了不同氧化锌纳米结构形成机制、不同氧化锌纳米结构的特性及其潜在应用。

作者近几年来一直从事纳米材料特别是氧化锌纳米材料的研究开发工作,完成了包括国家自然科学基金在内的多项相关研究课题。因此,本书的内容主要来源于作者近几年在氧化锌纳米材料研究中所取得的研究成果,同时也吸收了部分国内外氧化锌纳米材料研究中所取得的最新研究成果,其目的是力求系统、全面地将氧化锌纳米材料的最新研究动态,包括氧化锌纳米材料的制备原理和技术、特性和潜在应用前景等展现给广大的读者。

作者对书中引用文献的所有著作权人表示感谢!

由于作者水平有限,书中难免存在错漏之处,敬请广大读者指正。

作 者

2008 年 1 月

目 录

1 绪论	1
1.1 纳米科技与纳米材料	3
1.2 纳米材料的特性	4
1.3 纳米材料的分析技术与表征	6
1.3.1 纳米材料的粒度分析与表征	6
1.3.2 纳米材料表面分析	9
1.3.3 纳米材料结构分析	10
1.3.4 纳米粉体的分散性表征	12
1.3.5 纳米粉体的表面修饰与表征	13
1.4 氧化锌的特性及应用	14
1.4.1 普通氧化锌的特性与用途	14
1.4.2 纳米氧化锌的特性与用途	15
参考文献	17
2 氧化锌的晶体结构与光谱特征	18
2.1 氧化锌的晶体结构	18
2.2 氧化锌的光谱特征	19
2.2.1 X 射线衍射	19
2.2.2 紫外-可见光漫反射吸收光谱	20
2.2.3 红外光谱	22
2.2.4 拉曼光谱	23
2.2.5 表面光电压谱	24
2.2.6 电子顺磁共振谱	25
2.3 纳米氧化锌的性能评价与表征方法	26
2.3.1 颗粒形貌与尺寸	26
2.3.2 物相组成与结构	26
2.3.3 光催化特性	27
2.3.4 抗菌特性	27
参考文献	27
3 纳米材料制备技术	29
3.1 化学制备法	29
3.1.1 化学沉淀法	29

3.1.2	水解法	31
3.1.3	溶胶—凝胶法	32
3.1.4	水热法	36
3.1.5	溶剂热合成法	38
3.1.6	热分解法	38
3.1.7	微乳液法	41
3.1.8	化学还原法	43
3.1.9	其它化学制备法	45
3.2	化学物理合成法	47
3.2.1	喷雾法	47
3.2.2	化学气相沉积法	49
3.2.3	溶剂蒸发法	53
3.2.4	化学辐照法	56
3.2.5	其它化学物理方法	57
3.3	物理方法	58
3.3.1	蒸发冷凝法	58
3.3.2	机械合金化法	61
3.3.3	非晶晶化法	62
3.3.4	其它物理方法	63
参考文献		63
4	纳米氧化锌粉体的制备与表征	69
4.1	化学沉淀一步法制备纳米氧化锌	69
4.1.1	制备条件与制备工艺	69
4.1.2	反应温度的影响	70
4.1.3	反应时间的影响	71
4.1.4	反应物浓度的影响	73
4.1.5	反应物浓度比的影响	74
4.2	化学沉淀—热分解二步法制备纳米氧化锌	76
4.2.1	制备条件与制备工艺	76
4.2.2	沉淀反应条件的影响	78
4.2.3	热分解反应条件的影响	85
4.3	水热法制备纳米氧化锌	90
4.3.1	传统水热晶化工艺制备纳米氧化锌	90
4.3.2	水热盐溶液卸压工艺制备纳米氧化锌	98
4.3.3	连续超临界水热法制备纳米氧化锌	101
4.4	微乳液法制备纳米氧化锌	107
4.4.1	微乳液法制备工艺	107

4.4.2	$n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{AEO}_3 + \text{AEO}_9}$ 比值对产物 ZnO 粒径的影响	108
4.4.3	反应物浓度对产物 ZnO 粒径的影响	109
4.4.4	老化温度及时间对产物粒径的影响	110
4.4.5	煅烧温度和时间对产物粒径的影响	110
4.5	溶胶-凝胶 (Sol-Gel) 法制备纳米氧化锌	111
4.5.1	溶胶-凝胶法制备工艺	111
4.5.2	反应物浓度的影响	113
4.5.3	溶剂用量的影响	114
4.5.4	改性剂用量的影响	114
4.5.5	胶溶剂种类的影响	114
4.6	喷雾热解法制备纳米氧化锌	114
4.6.1	传统喷雾热解法制备纳米氧化锌	115
4.6.2	盐助喷雾热解法制备纳米氧化锌	119
4.6.3	火焰喷雾热解法制备纳米氧化锌	124
4.7	固相法制备纳米氧化锌	129
4.7.1	直接机械力化学法制备纳米氧化锌	129
4.7.2	机械力化学法与其它工艺相结合制备纳米氧化锌	130
4.8	纳米氧化锌其它制备方法	139
4.8.1	激光法	139
4.8.2	化学气相沉积法	139
4.8.3	超重力气液反应技术	141
	参考文献	142
5	氧化锌纳米结构	148
5.1	概述	148
5.2	气相法——使用催化剂	151
5.2.1	Au 作催化剂	151
5.2.2	Ni 和 NiO 作催化剂	160
5.2.3	Cu 作催化剂	162
5.2.4	Sn 作催化剂	163
5.3	气相法——不用催化剂	164
5.3.1	在石墨片上沉积 ZnO 纳米结构	164
5.3.2	在石英管内壁上沉积 ZnO 纳米结构	168
5.3.3	在硅基层上沉积 ZnO 纳米结构	175
5.3.4	在 GaN/Si 基层上沉积 ZnO 纳米结构	200
5.3.5	在玻璃基层上沉积 ZnO 纳米结构	202
5.3.6	在多晶 Al_2O_3 基层上沉积 ZnO 纳米结构	204
5.3.7	在 SiO_2/Si 晶片上沉积 ZnO 纳米结构	207

5.3.8 在碳纤维上生长 ZnO 纳米结构	209
5.4 电化学沉积法	211
5.5 溅射沉积法	223
5.6 溶胶-凝胶法	226
5.7 水热法	230
5.8 掺杂纳米结构	237
5.8.1 Sn 掺杂 ZnO 纳米结构	237
5.8.2 In 掺杂 ZnO 纳米结构	246
5.8.3 Cd 掺杂 ZnO 纳米结构	249
5.8.4 Pb 掺杂 ZnO 纳米结构	252
5.8.5 Cu 掺杂 ZnO 纳米结构	255
5.8.6 Sc 掺杂 ZnO 纳米结构	264
5.8.7 As 掺杂 ZnO 纳米结构	267
5.8.8 Dy 掺杂 ZnO 纳米结构	279
5.8.9 Co 掺杂 ZnO 纳米结构	281
5.8.10 S 掺杂 ZnO 纳米结构	285
5.8.11 其它元素掺杂 ZnO 纳米结构	288
5.9 介孔纳米结构	290
5.10 核-壳纳米结构	297
5.11 双晶纳米结构	303
5.12 氧化锌纳米笼	307
5.13 其它氧化锌纳米结构	312
参考文献	316
6 纳米氧化锌的形成机理与动力学分析	326
6.1 一步法水溶液中纳米氧化锌的形成机理	326
6.1.1 热力学分析	326
6.1.2 结晶动力学分析	332
6.1.3 纳米氧化锌形成机理模型	333
6.1.4 反应条件对结晶的影响	336
6.2 化学沉淀-热分解二步法前驱物的形成机理	337
6.3 化学沉淀-热分解二步法前驱物的热分析	338
6.3.1 碱式碳酸锌的热分析	338
6.3.2 草酸锌的热分析	339
6.4 化学沉淀-热分解二步法前驱物热分解机理与动力学分析	341
6.4.1 碱式碳酸锌的热分解机理与动力学分析	341
6.4.2 草酸锌的热分解机理与动力学分析	347

6.5 水热条件下纳米氧化锌的形成机理	350
6.5.1 经典成核生长理论	350
6.5.2 负离子配位多面体生长基元理论模型	356
6.6 喷雾热解条件下纳米氧化锌的形成机理	361
6.6.1 前驱物的喷雾热分解机理	361
6.6.2 火焰喷雾热分解机理	366
参考文献.....	370

1 绪 论

长期以来,人类对客观物质世界的认识主要集中在宏观和微观两个层次上。所谓宏观,是指所研究的对象尺寸很大,在宏观的时间、空间坐标中,它的下限是有限的,一般把肉眼可见的物体称为最小的物体;而上限是无限的,宏观大的物体一般是指天体,例如地球、行星、恒星乃至星系。随着科学技术的发展,观测天体的各种先进仪器逐渐出现,人们对宏观世界的认识也在不断深入,目前人们已经可以“看到”几十亿光年的星体。在对宏观认识的基础上,相继建立了诸如天体力学、天体物理学、地球物理学等一系列空间科学,提出了诸如广义相对论、宇宙大爆炸说等描述宇宙的理论,认识到浩瀚宇宙的无穷尽。所谓微观,是指所研究的对象尺寸很小,在微观的时间、空间坐标中,它的下限是无限的。对微观世界的时间认识上,已缩短到纳秒(10^{-9}s)、皮秒(10^{-12}s)和飞秒(10^{-15}s)数量级;在微观世界的空间认识上,上限一般定义为原子和分子,而下限却是无限的,微观世界就是光子、原子、分子以及原子内部的原子核和电子,以及比原子核更小的比如中子、质子、介子、超子等基本粒子。一些描述微观体系的学科也相继建立,如:原子核物理学、粒子物理学、量子力学、量子化学等。随着这些研究的深入,微观粒子的尺度越来越小,对其细分越来越困难。因此,在微观尺度上也陷入到无限。

然而,就在对上述两个极端尺度区域进行苦苦追求之时,人们自然看到了在它们中间还有许多尚未研究的尺度领域,存在着人们尚未认识和开拓的“处女地”,这就是宏观尺度与微观尺度之间的介观(Mesoscopy)领域,即其尺度处于 $1\sim 100\text{nm}$ 范围内的物质世界,这就是所谓的纳米物质世界。在一定意义上,纳米物质就是纳米材料,即含有纳米结构的材料。

回顾历史,不难发现纳米材料早就被人们所生产和利用,并且在自然界和生物界中也存在着难以数计的纳米结构。

在古代,我国就已经非常熟练地能以简单方法制备和利用纳米材料。著名文房四宝中的墨就含有炭的纳米微粒,先用动物或植物的蜡做成蜡烛,再用光滑的陶瓷在蜡烛火焰的上方收集烟雾,经冷凝后变成很细的炭粉,作为墨的原料或着色染料,科学家们将这种炭粉誉为最早的纳米材料;中国古代的铜镜表面防锈层是由 SnO_2 颗粒构成的薄膜,但在当时的条件下人们并不知道纳米材料的概念,没有意识到、也没有任何手段来分析这些纳米小颗粒。

环视自然,就会发现自然界中包括了无数的天然纳米结构材料,包括金属、无机非金属、各种盐和碱、岩石和泥土等。多种矿物材料如蒙脱石、膨润土、海泡石、伊利石、滑石、凹凸棒石、电气石、珍珠岩、硅灰石、氟化云母等均包含有 $10\%\sim 30\%$ 的纳米材料,其形态包括纳米颗粒、纳米棒、纳米片和纳米多孔材料等。

自然界中的纳米结构不只是非生命的,也有许多是生命体内的,例如:人的骨头、牙齿、细胞内部的结构、钠离子通道等等;研究发现蜜蜂、大海龟的体内存在磁性的纳米粒

子,这种磁性的纳米粒子具有“罗盘”的作用,可以为它们的活动导航;鹅、鸭、鸳鸯等在水中嬉戏、觅食,却不见它们的羽毛被水打湿,原因就是它们的羽毛排列非常整齐,且羽毛与羽毛之间的缝隙极小,小到纳米尺度,所以水分子无法穿透层层羽毛,但羽毛却极为通气,故能在水中保持身体的干燥;出污泥而不染的荷花,正是因为其表面的纳米结构而使其保持自我清洁;自然界的叶子、树的组织等等无不体现着纳米结构的存在,特别是其神奇的有序性组装等等。

纳米材料和技术是纳米科技最富有活力、研究内涵十分丰富的学科分支。“纳米”是一个尺度的度量单位,最早把这个术语用到技术上是在1974年底;但是以“纳米”来命名的材料是在20世纪80年代,它作为一种材料的定义把纳米颗粒限制到1~100nm范围。实际上,对这一范围材料的研究还更早一些。

1861年,随着胶体化学(colloid chemistry)的建立,科学家们开始对1~100nm的粒子系统(colloids)进行研究。但受限于当时的科学技术水平,化学家们并没有意识到这样一个尺寸范围是一个人类认识世界的崭新层次,而仅仅是从化学角度作为宏观体系的中间环节进行研究。

20世纪初,有人开始用化学方法制备作为催化剂使用的铂超微颗粒。1929年,Kehlshuthe用Al、Cr、Cu、Fe等金属作电极,在空气中产生弧光放电,得到了15种金属氧化物的溶胶。同年,Welesley等人开始对超微颗粒进行X射线试验研究。1940年,Ardeume首次采用电子显微镜对金属氧化物的烟状物进行观察。1945年,Balk提出在低压惰性气体中获得金属超微粒子的方法。现在看来,20世纪上半叶的研究特点是,人类已经自觉地把纳米微粒作为研究对象来探索纳米体系的奥秘。

20世纪50年代末,Y. Aharonov和D. Bohm预计,在微米、亚微米的细小体系中,一束电子分成两束,以形成不同的位相,重新相遇后会产生电子波函数相干现象,从而导致电导的波动性。20世纪60年代初,R. G. Chambers等人观察到了电子束的波动性,证明了Y. Aharonov的预言。几乎在同一时期,日本理论物理学家R. Kubo在金属超微粒子的理论研究发现,金属粒子显示出与块状物质不同的热性质,被科学界称为Kubo效应。1963年,Ryozi Uyedo及其合作者发展了气体蒸发法(gas evaporation method)或称为气体冷凝法(gas condensation method),通过在纯净气体中的蒸发和冷凝过程获得了单个金属微粒的形貌和晶体结构。

20世纪70年代末,美国MIT的W. R. Cannon等人发明了激光驱动气相合成数十纳米尺寸的硅基陶瓷粉末(Si、SiC、Si₃N₄),从此,人类开始了大量生产纳米材料的历史。1977年,MIT的德雷克斯提出,从模拟活细胞中生物分子的人工类似物出发可以组装和排布原子,并称之为纳米技术(Nano Technology)。20世纪70年代末到80年代初,人类对纳米微粒的结构、形态和特性进行了比较系统的研究,在描述金属微粒方面可达电子能级状态的Kubo理论日臻完善,在用量子尺寸效应解释超微粒等特性方面也获得了极大成功。

1984年,原联邦德国萨尔蓝大学Gleiter教授采用惰性气体蒸发原位加压法制备了具有清洁界面的Pd、Cu、Fe等多晶纳米固体。1987年,美国Argon实验室Siegel博士用同样方法制备了人工纳米材料TiO₂等晶体。20世纪90年代初,采用各种方法制备的人工纳

米材料已多达百种,其中,引起科技界极大重视的纳米粒子当属团簇粒子。团簇的尺寸一般在1nm以下,由几个到几百个原子构成。1985年,美国科学家Kroto等人用激光加热石墨蒸发法在甲苯中形成碳的团簇 C_{60} 和 C_{70} 。1991年,日本NEC公司电镀专家Iijima在用HRTEM检查 C_{60} 分子时意外发现了完全由碳原子构成的纳米碳管。

纳米材料因其特殊的性质越来越受到人们的极大重视,通过不懈的努力研究,已逐渐发展成为以纳米材料为基础的一门科学——纳米科学与技术。

1.1 纳米科技与纳米材料

20世纪90年代初出现的纳米科学技术(NanoST),是现代物理(量子力学、介观物理和混沌物理等)与以物理学为基础的先进工程技术(扫描隧道显微镜、计算机、微电子学等技术)相结合的产物^[1]。纳米科学技术的含义是指在纳米尺度(1~100nm)上研究物质(包括原子、分子的操纵)的特性和相互作用,以及利用这些特性的多学科交叉的科学与技术。纳米科技主要包括:①纳米材料学;②纳米化学;③纳米体系物理学;④纳米生物学;⑤纳米电子学;⑥纳米力学;⑦纳米加工学。纳米科技是未来信息科技与生命科技进一步发展的共同基础,将促使人类认知的革命,并将引发一场新的工业革命^[2]。纳米技术即将成为21世纪经济增长的新动力^[3]。

2000年3月,美国政府推出了促进纳米技术繁荣的报告,明确指出:启动纳米技术促进计划,关系到美国在21世纪的竞争实力。从前瞻性和战略性的高度发展纳米技术产业,全方位向高技术传统产业渗透和注入纳米技术刻不容缓,是关系到我国在未来世界政治经济竞争格局中能否处于有利地位的关键问题。纳米技术的切入,为产业的业态升级将带来新的机遇,并对国民经济的进一步发展起到推动作用^[4]。

从古至今,材料一直在扮演着划分时代的主角,每个时代的划分都是以出现的代表性材料而命名的,材料的开发与应用在人类社会进步史上起着极为关键的作用,整个人类社会的物质文明史也是一部材料发展史。所以,人们通常把材料、信息和能源并列为现代科学技术的三大支柱,这三大支柱是现代社会赖以生存和发展的基本条件之一,而信息与能源技术的发展离不开材料技术的支持,因此材料科学显得尤为重要。材料工业将成为未来社会发展的重要组成部分^[5]。

纳米材料是指在三维空间内至少有一维处于纳米尺度范围或由它们作为基本单元构成的一种具有特殊性能的新型超细材料。纳米材料的分类有多种不同的方法,从几何角度来说,其尺寸范围大于原子簇而小于通常的微粒,处在原子簇和宏观物体交界的过渡区域。按维数可以把纳米材料分为三类:零维,指空间三维尺寸均在纳米尺度范围,如纳米颗粒、原子团簇等;一维,指空间三维尺寸有两维处在纳米尺度范围,如纳米管、纳米棒、纳米丝(线)、纳米带等;二维,指在三维空间内有一维处在纳米尺度范围,如超薄膜、多层膜、超晶格等。按材料属性可分为:纳米金属材料,如Au、Ag、Cu、Mo、Ta、W等;纳米氧化物材料,根据氧化物组成的不同,可进一步分为金属氧化物纳米材料(如 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 CuO 等)、非金属氧化物纳米材料(SiO_2 等)、两性金属氧化物纳米材料(如 ZnO 、 Al_2O_3 等)、稀土金属氧化物纳米材料(如 ZrO_2 、 WO_3 、 Y_2O_3 、

La₂O₃ 等); 纳米硫化物材料, 如 ZnS、CdS、MnS 等; 纳米复合材料, 按用途可以分为纳米复合催化剂、纳米复合塑料、纳米复合涂料、纳米复合纤维、纳米生物仿生材料、纳米复合黏合剂等, 按性能分有纳米复合光电转换材料、纳米复合光学材料、纳米复合磁性材料、纳米复合耐磨材料、纳米复合增强剂等, 按形态可分为纳米复合粉体、纳米复合膜材、纳米复合型材等, 按基体材料可分为环氧树脂、不饱和树脂、丙烯酸酯树脂、聚烯烃树脂、聚酰胺等基体构成的纳米复合材料, 按分散性组分可分为氧化物、硫化物、含氧酸盐、纳米片状黏土矿物等构成的纳米复合材料, 按制备方法又可分为填充纳米复合材料、插层纳米复合材料和杂化纳米复合材料等; 含氧酸盐纳米材料, 如硫酸盐类、铁酸盐类、钛酸盐类、碳酸盐类、磷酸盐类等含氧酸盐; 碳(硅)化合物纳米材料, 如 SiC、MoSi₂ 等; 氮(磷)等化合物纳米材料, 如氮化物纳米材料 TiN、Si₃N₄, 磷化合物纳米材料 GaP, 卤化物纳米材料 AgBr 等。按功能可分为半导体型纳米材料, 如硅的氧化物(SiO₂)、过渡金属氧化物(Fe₂O₃、ZnO)、过渡金属硫化物(ZnS、CdS)和过渡金属化合物(CdSe、Cd₃P、CdTe)等; 磁性纳米材料, 又可分为磁性纳米微晶材料(包括磁性微晶永磁材料和磁性微晶软磁材料)、磁性纳米微粒材料(包括磁记录介质、磁性液体、磁性药物、吸波材料等)、磁性纳米有序阵列、磁性纳米结构材料等; 光敏型纳米材料, 如 ZnO、TiO₂、W₂O₅ 等; 增强型纳米材料, 如 SiO₂、CaCO₃、Al₂O₃、Si₃N₄、SiC、ZrO₂、CaO、MgO 等。按纳米材料的来源, 可分为合成纳米材料和天然纳米材料。

纳米材料是纳米科技的重要组成部分^[6], 是纳米科技发展的重要基础^[2]。纳米材料被美国材料学会誉为“21 世纪最有前途的材料”。纳米材料学包括纳米粉体的制备、纳米粒子的物理效应研究(体积效应、表面效应、量子尺寸效应、量子隧道效应等)、纳米材料的性能研究(力、电、光、磁、吸收、催化、敏感等)及其相关的结构分析与表征^[7]等。

国际上发达国家对这一新的纳米材料研究领域极为重视。日本对纳米材料的研究已经历了两个七年计划, 形成了两个纳米材料研究制备中心。德国也在 Ausburg 建立了纳米材料制备中心, 发展纳米复合材料和金属氧化物纳米材料。1992 年, 美国将纳米材料列入“先进材料与加工总计划”, 将用于此项目的研究经费增加 10%, 增加资金 1.63 亿美元, 并在美国 Illinois 大学和纳米技术公司建立了纳米材料制备基地。

我国著名科学家钱学森也认为“纳米左右和纳米以下的结构将是下一阶段科技发展的一个重点, 是一次技术革命, 从而将引起 21 世纪又一次产业革命”。

1.2 纳米材料的特性

当材料的颗粒尺寸小至纳米量级时, 与普通块体材料相比, 显示出以下许多特殊的性质。

体积(小尺寸)效应: 当颗粒的尺寸与光波波长、德布罗意波长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, 晶体周期性的边界条件将被破坏, 非晶态纳米颗粒的表面层附近原子密度减小。声、光、电磁、热力学等特性均会呈现新的尺寸效应。例如, 光吸收显著增加, 并产生吸收峰的等离子共振频移、磁有序态转变为磁无序

态、超导相可以转变为正常相、声子谱发生改变等。

表面（界面）效应：它是指纳米颗粒的表面原子与总原子数之比随纳米颗粒尺寸的减小而大幅度增加（见表 1.1），粒子的表面能及表面张力也随之增大，从而引起纳米粒子性质的变化。纳米粒子表面原子所处的晶体场环境及其结合能与内部原子有所不同，存在许多悬空键，并具有不饱和性质，因而极易与其它原子相结合而趋向稳定，所以具有很高的化学活性。这种化学活性不仅引起纳米粒子表面原子结构的变化，同时也引起表面电子自旋构象和电子能谱的变化。

表 1.1 纳米颗粒尺寸与表面原子数的关系

纳米颗粒直径/nm	包含总原子数/个	表面原子所占比例/%
100	3000000	2
20	250000	10
10	30000	20
5	4000	40
2	250	80
1	30	99

宏观量子隧道效应：微观粒子具有的贯穿势垒的能力称为隧道效应。近年来，人们发现一些宏观量，如粒子的磁化强度、量子相干器件的磁通量以及电荷等也具有隧道效应，它们可以穿越宏观系统的势垒而产生变化，故称之为宏观量子隧道效应。宏观量子隧道效应的研究对基础研究及实际应用都有着重要意义。它限定了磁带、磁盘进行信息存储的时间极限。量子尺寸效应、隧道效应将是未来微电子器件的基础，或者说它确立了现有微电子器件进一步微型化的极限。因此，当微电子器件进一步细微化时，必须要考虑上述量子隧道效应。

量子尺寸（久保）效应：它是指当粒子尺寸下降到某一值时，费米能级附近的电子能级由准连续能级变为分立能级的现象。1963 年日本科学家久保（Kubo）对此进行了理论研究，并给出了能级平均间距 δ 与颗粒中所含电子数 N 、费米能级 E_f 之间的著名公式： $\delta = 4E_f / (3N) \propto d^{-3}$ 。对于大粒子或宏观物体包含无限个原子，导电电子数 $N \rightarrow \infty$ ，由上式可知，能级间距 $\delta \rightarrow 0$ ，即能级是连续的。而对于纳米颗粒，所包含原子数有限， N 值很小，于是 δ 就有某一定值，即能级分裂。当能级间距 δ 大于热能、磁能、静磁能、静电能、光子能量或超导态的凝聚能时，必须考虑量子尺寸效应，这就会导致纳米颗粒的光、电、磁、热、声及超导电性与宏观特性有着显著不同。例如，纳米微粒的磁化率、比热容与所包含电子奇偶性有关，光谱线的频移、催化性质、介电常数变化等也与所包含电子数的奇偶性有关。例如，纳米 Ag 颗粒在温度为 1K 时出现量子尺寸效应（即由导体变为绝缘体）的临界粒径为 20nm。把随颗粒尺寸减小，能隙加宽发生“蓝移”的现象称为量子尺寸效应。

上述纳米颗粒的基本物理效应均是在金属纳米颗粒的基础上建立和发展起来的。实际上，这些基本物理效应和相应的理论，除了适合金属纳米颗粒外，同样也适合其它纳米颗

粒,并适合团簇和亚微米超微粒子。

科学研究表明,当颗粒尺寸小于100nm时,由于量子尺寸效应,小尺寸效应,表面和界面效应及宏观量子隧道效应,物质的很多性能将发生质变。从而呈现出既不同于宏观物体,又不同于单个独立原子的奇异现象:熔点降低,蒸气压升高,活性增大,声、电、光、磁、热、力学等物理性能出现异常。

正是由于纳米材料具有宏观材料所不具备的许多奇异而特殊的性质,使其在力学、热力学、磁学、生物活性、光吸收、敏感、催化及其它功能特性等方面展示出引人注目的应用前景。

人们对纳米材料的广泛重视和浓厚兴趣,极大地推动了各种纳米材料的研制与开发。纳米材料的制备方法与制备工艺不断完善,新的制备技术也在不断推出。纳米材料特殊性能和材料合成机理的研究不断引向深入,同时展现出许多新的或潜在的应用前景;纳米材料的应用日益得到重视,具有优异性能的纳米材料正逐步深入人类生活的每一个角落。

1.3 纳米材料的分析技术与表征

1.3.1 纳米材料的粒度分析与表征

纳米颗粒的粒度分析与表征方法很多,下面介绍几种常用的方法。

(1) 透射电镜观察法

用透射电镜可观察纳米粒子平均直径或粒径分布。

该方法是一种颗粒度观察测定的绝对方法,因而具有可靠性和直观性。首先将纳米粉体制成的悬浮液滴在涂有炭膜的电镜用Cu网上,待悬浮液中的载液(例如乙醇)挥发后,放入电镜样品台,尽量多拍摄有代表性的电镜像,然后由这些照片来测量粒径。测量方法有以下几种:①交叉法,用尺或金相显微镜中的标尺任意地测量约600颗粒的交叉长度,然后将交叉长度的算术平均值乘以统计因子(1.56)来获得平均粒径;②测量约100个颗粒中每个颗粒的最大交叉长度,颗粒粒径为这些交叉长度的算术平均值;③求出颗粒的粒径或当量粒径,画出粒径与不同粒径下颗粒数的分布图,用分布曲线中峰值对应的颗粒尺寸作为平均粒径。用这种方法往往测得的颗粒粒径是团聚体的粒径,这是因为在制备超微粒子的电镜观察样品时,首先需用超声波分散法,使超微粉分散在载液中,有时候很难使它们全部分散成一次颗粒,特别是纳米粒子很难分散,结果在样品Cu网上往往存在一些团聚体,在观察时容易把团聚体误认为是一次颗粒。电镜观察法还存在一个缺点就是测量结果缺乏统计性,这是因为电镜观察用的粉体量极少,这就有可能导致观察到的粉体粒子分布范围并不代表整体粉体的粒径范围。

(2) X射线衍射线线宽法(谢乐公式)

电镜观察法测量得到的是颗粒度而不是晶粒度。X射线衍射线线宽法是测定颗粒晶粒度的最好方法。当颗粒为单晶时,该法测得的是颗粒度,颗粒为多晶时,该法测得的是组成单个颗粒的单个晶粒的平均晶粒度。这种测量方法只适用晶态的纳米粒子晶粒度的表征。实验表明晶粒度小于等于50nm时,测量值与实际值相近,反之,测量值往往小于实际值。

晶粒度很小时, 由于晶粒细小可引起衍射线的宽化, 衍射线半高强度处的线宽度 B 与晶粒尺寸 d 的关系为

$$d = \frac{K\lambda}{B\cos\theta} \quad (1-1)$$

式中 K ——修正系数, 通常取 $K=0.89$;

λ ——波长;

θ ——衍射角;

B ——单纯因晶粒度细化引起的宽化度, 单位为弧度, B 为实测宽度 B_M 与仪器宽化 B_S 之差:

$$B = B_M - B_S \quad (1-2)$$

或

$$B^2 = B_M^2 - B_S^2 \quad (1-3)$$

B_S 可通过测量标准物 (粒径 $>10^{-4}\text{cm}$) 半峰值强度处的宽度得到。 B_S 的测量峰位与 B_M 的测量峰位尽可能靠近, 最好是选取与被测量纳米粉体材料相同的粗晶样品来测得 B_S 值。

在计算晶粒度时还需注意以下问题: ① 应选取多条低角度 X 射线衍射线 ($2\theta \leq 50^\circ$) 进行计算, 然后求得平均粒径。这是因为高角度衍射线的 $K_{\alpha 1}$ 与 $K_{\alpha 2}$ 双线分裂开, 这会影测量线宽化值; ② 当粒径很小时, 例如 d 为几纳米时, 由于表面张力的增大, 颗粒内部受到大的压力 ($p=2\gamma/r$, γ 为颗粒表面能, r 为颗粒半径), 结果颗粒内部会产生第二类畸变, 这也会导致 X 射线线宽化。因此, 为了精确测定晶粒度, 应当从测量的半高宽度 B_M 中扣除二类畸变引起的宽化。在大多情况下, 很多人用谢乐公式计算晶粒度时未扣除二类畸变引起的宽化。

(3) 比表面积法

测定比表面积的方法有很多, 常用的有气体吸附法 (BET 法)、透过法和浸润热法。

下面仅就 BET 法及其原理简要说明如下。

BET 吸附理论认为气体在颗粒表面吸附是多层的, 且多分子吸附键合能来自于气体凝聚相变能。BET 方程为^[7]:

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)p}{V_m C p_0} \quad (1-4)$$

式中 p ——吸附平衡时的氮气压力;

p_0 ——吸附温度下氮气的饱和蒸气压;

V ——平衡吸附量;

V_m ——单分子层饱和吸附量;

C ——与吸附热及凝聚热有关的常数。

对于大多数的固体表面吸附, $C \gg 1$, 故 (1-4) 式可近似地表示为:

$$V_m = \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)V \quad (1-5)$$

式 (1-5) 是 BET 单点吸附方程, 利用它可以在相对压力为 $p/p_0 = 0.05 \sim 0.35$ 的范围内测出一个平衡吸附量 V 与相应的平衡压力 p , 就可计算出样品的单分子层饱和吸附量

V_m 。若已知每个被吸附氮分子的横截面积 σ (取 $16.2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$)，则样品的质量比表面积为：

$$S_m = \frac{V_m N_A \sigma}{M m} = \frac{V_m N_A \sigma}{22410 m} = 4.35 \frac{V_m}{m} \quad (\text{m}^2/\text{g}) \quad (1-6)$$

或 体积比表面积 $S_v = 4.35 \frac{V_m \rho}{m} \quad (\text{m}^2/\text{cm}^3) \quad (1-7)$

式中 N_A ——阿佛伽德罗常数， 6.023×10^{23} ；

m ——样品质量，g；

V_m ——单分子层饱和吸附量， cm^3 ；

M ——气体摩尔质量，g/mol；

ρ ——样品密度， g/cm^3 。

通过比表面积的测定，还可以据此计算纳米粉体颗粒的粒径（假设颗粒为球形）：

$$d = \frac{\phi_s}{\rho S_m} \quad (1-8)$$

式中 ϕ_s 为颗粒的表面形状系数。对于球形颗粒， $\phi_s = \pi$ ；对于立方体形颗粒， $\phi_s = 6$ ；对于圆锥形颗粒， $\phi_s = 0.81\pi^{[8]}$ 。

用 BET 法来测定比表面积时，控制测定精度的主要因素为颗粒的形状及缺陷，如气孔、裂缝等，这些因素造成测量结果的负偏差。比表面积的测定范围约为 $0.1 \sim 10000 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

(4) X 射线小角散射法

小角散射是指 X 射线衍射中倒易点阵原点 (000) 结点附近的相干散射现象，其值为 $10^{-2} \sim 10^{-1} \text{ rad}$ 数量级。衍射光的强度在入射光方向最大，随衍射角增大而减少，在角度 ε_0 处则变为 0， ε_0 与波长 λ 和粒子的平均直径 d 之间近似满足下列关系式：

$$\varepsilon_0 = \frac{\lambda}{d} \quad (1-9)$$

在实际测量中，假定粒子大小均匀，则散射强度 I 与颗粒转动惯量的回转半径 R 之间的关系为

$$\ln I = a - \frac{4\pi^3}{3\lambda^2} R^2 \varepsilon^2 \quad (1-10)$$

式中 a ——常数。

R 与粒子的质量 m 及它相对于重心的转动惯量 I_0 的关系满足下式：

$$I_0 = mR^2 \quad (1-11)$$

如果得到 $\ln I - \varepsilon^2$ 直线，由直线斜率 σ 得到 R

$$R = \sqrt{\frac{0.75\lambda^2}{\pi^2}} \cdot \sqrt{-\sigma} = 0.49 \sqrt{-\sigma} \quad (1-12)$$

如果颗粒为球形，则

$$R = \sqrt{\frac{3}{5}} r = 0.77r \quad (1-13)$$

式中 r ——球半径，由式 (1-12) 和式 (1-13) 可求得颗粒的半径。

(5) 拉曼散射法

拉曼 (Raman) 散射法可测量纳米晶晶粒的平均粒径，粒径由下式计算：