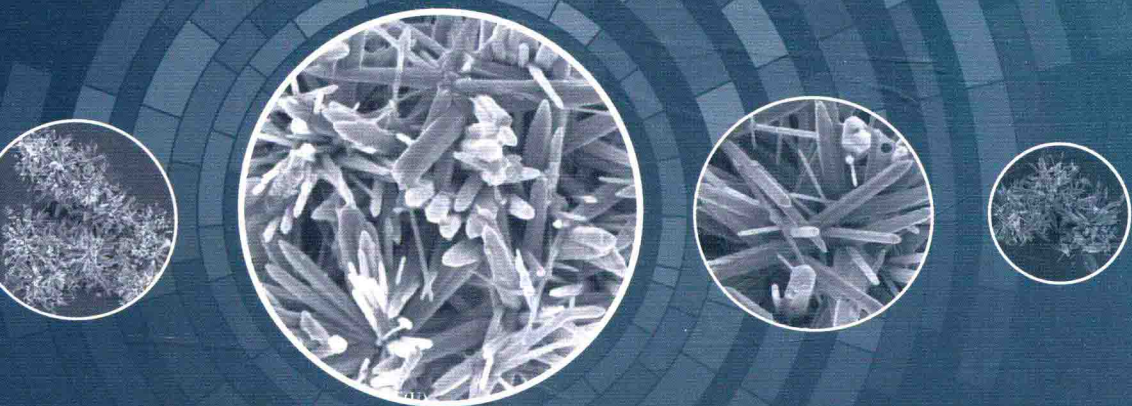


YANGHUAXIN NAMI CAILIAO ZHIBEI
JI YINGYONG

氧化锌纳米材料制备 及应用

杨立荣 王春梅 著



化学工业出版社

YANGHUAXIN NAMI CAILIAO ZHIBEI
JI YINGYONG

氧化锌纳米材料制备 及应用

杨立荣 王春梅 著



化学工业出版社

· 北 京 ·

氧化锌纳米材料是一种多功能性的新型无机材料,其具有一系列优异性能和十分诱人的应用前景,因此,研发氧化锌纳米材料已成为许多科技人员关注的焦点。

《氧化锌纳米材料制备及应用》围绕多孔 ZnO 薄膜和纳米 ZnO 粉体的制备、性能测试及应用进行了研究。全书共 7 章,主要研究了表面活性剂辅助电化学沉积法、络合物溶胶-凝胶法制备多孔 ZnO 薄膜,表面活性剂辅助直接沉淀法制备 ZnO 纳米结构材料以及金属离子掺杂纳米 ZnO 的表征及发光性能等。

本书对于从事无机非金属材料、透明导电氧化物(或透明氧化物半导体)、染料敏化太阳能电池、新能源材料与器件等领域的科研人员和技术人员,以及高等学校相关专业师生具有参考价值。

图书在版编目(CIP)数据

氧化锌纳米材料制备及应用/杨立荣,王春梅著.
北京:化学工业出版社,2016.8
ISBN 978-7-122-27410-6

I. ①氧… II. ①杨… ②王… III. ①氧化锌-纳米材料-材料制备-研究 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 141321 号

责任编辑:袁海燕
责任校对:王素芹

文字编辑:向 东
装帧设计:王晓宇

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装 订:三河市宇新装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张 12¼ 字数 209 千字 2016 年 9 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 58.00 元

版权所有 违者必究

I 前言 I

I FOREWORD I

ZnO 是 II-VI 族化合物 n 型半导体, 具有较宽的带隙、较大的激子结合能和稳定的化学性质, 显示出近 UV 发射、透明导电性和压电性能。其中纳米 ZnO 因其特殊的量子尺寸效应、界面效应和量子限域效应, 在光、磁、力等方面具备了薄膜材料所不具备的许多优异性能, 从而使其在太阳能电池、光催化、光电探测器、二极管、传感器等领域广泛应用。

作者近几年来一直从事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。本书的完成得到国家自然科学基金 (E020405)、天津市应用基础研究重点项目 (033802311)、河北省自然科学基金 (E2015209317) 的支持。书中围绕多孔 ZnO 薄膜的制备进行了研究, 将表面活性剂 SDS 和 CTAB 引进到电沉积液中参与反应, 分别得到层状和卷曲的薄片状多孔 ZnO 薄膜, 分析了 SDS 和 CTAB 在多孔结构形成中的作用; 利用无机盐络合溶胶-凝胶法和 PEG 辅助的溶胶-凝胶法分别制备了介孔 ZnO 薄膜和大孔 ZnO 薄膜, 对形成多孔薄膜的因素进行了分析和表征; 利用沉淀法制备了不同形貌的 ZnO 纳米材料; 研究了过渡金属离子铁、铜共掺杂的氧化锌的结构, 并对其光学性能进行了表征。

《氧化锌纳米材料制备及应用》所述湿化学法成膜是低成本、大面积制备 ZnO 多孔薄膜的有效方法, 也为合成其他功能薄膜提供了思路和方法。本书对于从事无机非金属材料、透明导电氧化物 (或透明氧化物半导体)、染料敏化太阳能电池、新能源材料与器件等领域的科研人员和技术人员, 以及高等学校相关专业师生具有参考价值。

本书的出版得到华北理工大学材料科学与工程学院“材料科学与工程河北省重点学科”的资助。本书在写作过程中, 天津大学靳正国教授、华北理工大学封孝信教授和刘志刚教授给予了指导和支持, 化学工业出版社有关同志为本书的出版付出了辛勤的劳动, 在此一并表示诚挚的谢意!

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, 本书难免有不足之处, 敬请各位同行专家和广大读者指正。

著者

2016 年 5 月

I 目 录 I

CONTENTS

第 1 章 绪论	1
1.1 纳米科技与纳米材料	1
1.2 纳米材料与能源、环境的关系	2
1.3 纳米材料简介	3
1.3.1 纳米材料特性	3
1.3.2 纳米材料分类	7
1.3.3 纳米材料的表征	7
1.4 纳米半导体材料的特殊性质	21
1.4.1 光学性质	21
1.4.2 光催化特性	22
1.4.3 光电转换特性	22
1.4.4 电学特性	22
1.4.5 表面活性与敏感特性	23
第 2 章 氧化锌纳米材料的制备	25
2.1 氧化锌的结构和基本性质	25
2.2 氧化锌纳米材料的制备	28
2.2.1 水热合成法	28
2.2.2 电化学生长法	30
2.2.3 化学气相沉积法	31
2.2.4 溶胶-凝胶法	34
2.2.5 沉淀法	35
2.2.6 磁控溅射	36
2.2.7 分子束外延	37
2.2.8 原子层沉积	39
第 3 章 表面活性剂辅助电化学沉积制备多孔 ZnO 薄膜	41
3.1 表面活性剂的作用及分类	41
3.1.1 表面活性剂的作用	41
3.1.2 表面活性剂的分类	42
3.2 利用表面活性剂调控纳米材料的形貌	43
3.2.1 表面活性剂在纳米材料合成中的作用	44

3.2.2	表面活性剂聚集体在辅助纳米材料合成中的作用机理	45
3.3	表面活性剂在纳米氧化锌合成与制备中的作用	49
3.3.1	表面活性剂的特性	49
3.3.2	离子型表面活性剂辅助合成纳米氧化锌	50
3.3.3	非离子型表面活性剂辅助合成纳米氧化锌	52
3.3.4	表面活性剂对纳米氧化锌的性能的影响	53
3.4	电化学沉积法	55
3.4.1	电化学沉积的基本理论及影响因素	55
3.4.2	电沉积 ZnO 薄膜的体系	58
3.5	表面活性剂辅助电化学制备 ZnO 薄膜	59
3.5.1	实验方案	60
3.5.2	电化学沉积 ZnO 薄膜的原理及特点	61
3.6	SDS 参与的电沉积 ZnO 薄膜	62
3.6.1	循环伏安 (CV) 曲线	62
3.6.2	薄膜的晶体结构分析	64
3.6.3	沉积电压对薄膜表面形貌的影响	64
3.6.4	溶液中 Zn^{2+} 浓度对薄膜表面形貌的影响	65
3.6.5	SDS 含量对薄膜表面形貌的影响	65
3.6.6	ZnO 薄膜表面元素含量	67
3.6.7	光学性能表征	70
3.7	CTAB 参与的电沉积 ZnO 薄膜	71
3.7.1	循环伏安 (CV) 图	71
3.7.2	XRD 分析	71
3.7.3	不同 CTAB 含量的薄膜 SEM 图	72
3.7.4	不同沉积电压对薄膜形貌的影响	72
3.7.5	ZnO 薄膜表面元素含量	73
3.7.6	ZnO 薄膜光学性能表征	75
3.8	机理分析	76
3.9	本章小结	77

第 4 章 溶胶-凝胶法制备纳米 ZnO 多孔薄膜 79

4.1	溶胶-凝胶法	79
4.1.1	溶胶-凝胶技术的发展过程	79
4.1.2	溶胶-凝胶技术的特点	80
4.1.3	溶胶-凝胶技术的实现途径	81
4.1.4	溶胶-凝胶法的工艺过程	85
4.1.5	溶胶-凝胶法的影响因素	88
4.1.6	溶胶-凝胶法在材料合成中的应用	89

4.1.7	溶胶-凝胶法制备薄膜的方法	93
4.2	无机盐络合溶胶-凝胶法制备介孔 ZnO 薄膜	96
4.2.1	无机盐络合物溶胶-凝胶法	96
4.2.2	试验方案	99
4.2.3	凝胶的红外光谱分析	101
4.2.4	干凝胶的 DTA-TG 分析	102
4.2.5	制备条件和参数对薄膜的影响	103
4.2.6	ZnO 薄膜的光学性能	109
4.2.7	ZnO 薄膜的比表面积和孔分布	111
4.3	PEG 辅助的溶胶-凝胶法制备多孔 ZnO 薄膜	114
4.3.1	模板组装化学	114
4.3.2	实验方案	117
4.3.3	聚乙二醇的结构特性	118
4.3.4	$\text{Zn}(\text{AC})_2\text{-Pr}^i\text{OH-DEA-PEG}$ 系胶体的性质	119
4.3.5	多孔结构形成过程的影响因素	122
4.3.6	性能表征	125
4.4	本章小结	129
第 5 章	表面活性剂辅助直接沉淀法制备 ZnO 纳米结构材料	130
5.1	沉淀法	130
5.1.1	沉淀法的基本原理及特点	130
5.1.2	沉淀法制备粉体反应中单体颗粒的核化与生长	131
5.1.3	沉淀法在制备氧化锌材料中的应用	132
5.2	直接沉淀法制备 ZnO 纳米材料	133
5.2.1	实验方案	133
5.2.2	实验方法	134
5.3	直接沉淀法制备 ZnO 纳米材料	134
5.3.1	物相及形貌分析	134
5.3.2	形成机理分析	135
5.4	PVA 辅助的直接沉淀法制备 ZnO 纳米材料	136
5.4.1	物相及形貌分析	136
5.4.2	PVA 作用机理分析	138
5.5	CTAB 辅助直接沉淀法制备 ZnO 纳米材料	138
5.5.1	物相及形貌分析	138
5.5.2	CTAB 作用机理分析	138
5.6	制得不同形貌的纳米氧化锌的原因分析	140
5.7	紫外-可见光吸收光谱	140
5.8	本章小结	141

第 6 章 金属离子掺杂纳米 ZnO 的表征及发光性能	142
6.1 半导体氧化锌的发光理论	142
6.1.1 半导体中的能带	142
6.1.2 与发光有关的缺陷	143
6.1.3 掺杂半导体理论	144
6.1.4 载流子的复合	147
6.2 常用发光表征方法	149
6.2.1 光致发光谱	149
6.2.2 拉曼光谱	151
6.3 ZnO 的光学性质	153
6.3.1 激子复合发光	155
6.3.2 带间跃迁发光	156
6.3.3 杂质或缺陷能级跃迁发光	156
6.4 实验方案	156
6.5 络合物结构分析	157
6.6 干凝胶的热分析	158
6.7 物相组成及形貌分析	158
6.8 红外光谱分析	162
6.9 金属离子掺杂纳米 ZnO 的光学性能	163
6.9.1 紫外-可见-近红外吸收光谱	163
6.9.2 金属离子掺杂纳米 ZnO 的 PL 图谱	165
6.10 本章小结	167
第 7 章 氧化锌纳米材料的应用	168
7.1 氧化锌纳米材料在能源中的应用	168
7.1.1 氧化锌的室温光致发光	168
7.1.2 氧化锌在新型光伏电池中的应用	170
7.1.3 氧化锌在透明导电薄膜中的应用	178
7.1.4 氧化锌的压电效应	179
7.2 氧化锌纳米材料在环境中的应用	180
参考文献	184

第1章

绪 论

1.1 纳米科技与纳米材料

纳米科学技术 (Nano-ST) 是 20 世纪 80 年代末诞生并正在崛起的新科技, 它的基本涵义是在纳米尺寸范围内 ($10^{-9} \sim 10^{-7} \text{ m}$) 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。当物质小到 $1 \sim 100 \text{ nm}$ 时, 由于其量子效应、物质的局域性以及极大的表面和界面效应, 物质的许多性能发生质变, 呈现出许多不同于宏观物体、也不同于单个孤立原子的奇异现象。纳米科技的最终目标是直接利用原子、分子即物质在纳米尺度上表现出来的新颖的物理、化学和生物学特性制造出具有特定功能的新物质。纳米科学技术是现代科学 (计算机技术、微电子、扫描隧道显微镜技术、核分析技术) 结合的产物。纳米科学技术包括三个研究领域: 纳米材料、纳米器件和纳米尺度的检测与表征, 纳米材料是纳米科技的基础, 纳米器件的研制水平和应用程度是人类是否进入纳米科技时代的重要标志, 纳米尺度的检测与表征是纳米科技研究必不可少的手段和理论与实验的重要基础。纳米新技术成为 21 世纪科学的前沿和主导科学, 目前它正处于基础研究阶段, 是物理、化学、生物、材料、电子等学科交叉汇合点。

纳米材料和纳米结构是当今新材料研究领域中最富有活力、对未来经济和社会发展有着十分重要影响的研究对象, 也是纳米科技中最为活跃、最接近应用的重要组成部分。纳米材料有两层含义: 其一, 至少在某一维方向, 尺度小于 100 nm , 如纳米颗粒、纳米线和纳米薄膜, 或构

成整体材料的结构单元的尺度小于 100nm, 如纳米合金中的晶粒直径; 其二, 在纳米尺度范围, 具有不同于常规材料的、优异的特性。正因为纳米材料具有不同于常规材料的优异特性, 使得纳米材料是目前发展最快、应用最现实的纳米科技领域之一, 尤其在改造传统材料方面蕴涵着巨大潜力。纳米材料制备和应用研究中所产生的纳米技术成为目前的主导技术。

1.2 纳米材料与能源、环境的关系

能源是人们生活中不可缺少的物质。当今支撑世界经济发展的能源主要是化石能源, 即煤炭、石油和天然气。这些能源资源都是亿万年前古代太阳能的积存, 远古的生物质吸收了太阳辐射能而生长, 但是经过地壳变化, 翻天覆地, 把这些生物质埋藏在地下, 受地层压力和温度的影响, 慢慢地变成了碳氢化合物——可以燃烧的矿物质。然而, 这种漫长的地质年代和地壳的巨大变化, 已不可能在地球上重复出现。因此将煤炭、石油和天然气称为不可再生的能源。据专家们估计, 在世界常规能源中, 除煤炭因储量较多尚可维持较长时间外, 目前已探明的石油或天然气储量将在大约 50~100 年内开采完。煤炭资源虽然较丰富, 但作为不可再生的能源在未来仍然面临短缺的危机。

与此同时, 由于过多地和不合理地使用煤炭、石油和天然气等化石能源, 在世界范围已造成严重的环境污染, 主要表现在全球气候变暖、臭氧层破坏、酸雨蔓延、生物多样性丧失、海洋污染、土地沙化等方面。全球环境问题已经对人类的生存与发展构成了极大的威胁。1992 年在巴西里约热内卢召开了规模空前的联合国“环境与发展”首脑大会, 通过了《环境与发展宣言》和《21 世纪议程》, 为在全球范围内实现可持续发展制定了行动纲领, 使可持续发展成为世界各国共同追求的目标。这就迫使人们不得不高效利用现有能源并将多余的能源储存起来, 与此同时不断探求新的、高效的、清洁的能源, 以求世界持续发展。

随着经济的发展, 目前环境问题日益突出, 受到广泛关注。同时, 环境问题的有效解决途径之一在于高效利用现有能源, 寻找高效、清洁的能源。对于石油化工, 最重要的是催化剂。合成比表面积大、尺度均匀、形状可控和多功能复合型纳米材料在催化上大有用武之地。能量储存是科学家研究了一个世纪的问题。自然界有各种能源, 例如雷电能和风能, 这些

能源的能量是瞬时的或随时间变化的。如何把这些能量在发电高峰时储存起来,而在发电低峰时供给出去,一直是科学和技术的大难题。纳米材料有可能提供新的高效率的蓄电池材料。利用它们快速的电子和离子输运过程来设计和实现快速充电而缓慢放电的新型电池材料。解决能源再生、能源回收和能量转换问题是有效利用现有能源的必经之路。

由于独特的物理化学性能,纳米材料在传感器技术上是大有可为的。利用纳米材料的大表面积,可以制造出具有高灵敏度、高选择性、高稳定性和高重复性的应用于气体、化学和生物化学领域的纳米传感器(nanosensor)。这些传感器可以监视和检测环境,例如水的质量、毒气的扩散、血液的成分变化等。用纳米工程设计的多孔材料可以有效地清理污染,进行废物处理和回收,以及净化水资源。无论是采用光催化技术还是催化燃烧技术处理空气污染物或水污染物,纳米结构材料的深入研究以及有关反应机理与工艺的探索,都将对有关环境问题的解决起到重要作用。

已经有很多关于纳米材料在环境与能源的应用研究的报导,在未来的有关研究中,要充分重视减少材料与能源消耗、提高效率 and 稳定性等制备工艺的研究。相信随着研究的不断深入,含有多种组成和多种结构的复合材料、规则排列或有序构造的纳米结构材料,一定会在环境和能源方面发挥越来越重要的作用。

1.3 纳米材料简介

纳米材料是纳米科技发展的重要基础,也是纳米科技领域中最具活力、研究内涵十分丰富的学科分支。自1861年以来,随着胶体化学的建立,人们开始了对直径 $1\sim 100\text{nm}$ 的粒子系统即所谓胶体的研究,但真正有意识地把纳米粒子作为研究对象始于20世纪60年代。纳米材料科学是原子物理、凝聚态物理、胶体化学、固体化学、配位化学、化学反应动力学和表面、界面科学等多种学科交叉汇合而出现的新学科生长点。

1.3.1 纳米材料特性

处于纳米尺度下的物质,其电子的波性以及原子之间的相互作用将受到尺度大小的影响,诸如热学性能、磁学性能、电学性能、光学性能、力学性能和化学活性会出现与传统材料迥然不同的性质,表现出的独特性能

无法用传统的理论体系解释。以下是导致纳米材料表现独特性能的六种基本效应。

1.3.1.1 小尺寸效应

当超微粒子的尺寸与光波波长、德布罗意波长以及超导态的相干波长或透射深度等物理特征尺寸相当或更小时，周期性的边界条件将被破坏，非晶态纳米微粒的颗粒表面附近原子密度减小，导致声、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；磁有序态向磁无序态、超导相向正常相的转变；声子谱发生改变等。人们曾用高分辨率电子显微镜对 2nm 超细金颗粒的结构的不稳定性进行观察，跟踪纪录颗粒形态在观察中的变化，发现颗粒形态可以在单晶与多晶、单晶之间进行连续的转变，这与通常的熔化相变不同，并提出了准熔化相的概念。又如，2nm 的金颗粒熔点为 600K，随着粒径增加熔点迅速上升，块体金的熔点为 1337K。随着颗粒尺寸的量变，在一定条件下会引起颗粒性质的质变。这种由于颗粒尺寸变小所引起的宏观物理性质的变化称为小尺寸效应。

1.3.1.2 表面与界面效应

纳米微粒尺寸小，比表面积大，位于表面的原子占相当大的比例。随着粒径减小，表面急剧变大，引起表面原子数迅速增加。例如颗粒粒径为 10nm 时，其比表面积为 $90\text{m}^2/\text{g}$ ；粒径为 5nm 时，其比表面积为 $180\text{m}^2/\text{g}$ ；粒径为 2nm 时，其比表面积为 $450\text{m}^2/\text{g}$ 。这样高的比表面积，使处于表面的原子数越来越多，大大增强了纳米粒子的活性。例如：无机材料的纳米粒子暴露在大气中会吸附气体，并与气体进行反应。表面粒子活性高的原因在于它缺少近邻配位的表面原子，极不稳定，很容易与其它原子结合。这种表面原子的活性不但引起纳米粒子表面原子输运和结构的变化，同时也引起表面电子自旋构象和电子能谱的变化。图 1-1 给出了一个简单的示意图，说明了表面的原子（A、B、C、D 和 E）比处于内部的原子的配位有较明显的减少，如 A 原子缺少三个近邻，B、C、D 原子各缺少两个近邻，E 原子缺少一个近邻，它们均处于不稳定状态，近邻缺位越多越容易与其它原子结合。

1.3.1.3 量子尺寸效应

日本科学家久保（Kubo）给量子尺寸效应下了如下定义：当粒子尺寸下降到最低值时，费米能级附近的电子能级由准连续变为离散能级现

宏观量子隧道效应的研究对基础研究及实际应用都有重要的意义。它限制了磁带进行信息储存的时间极限。利用量子尺寸效应、隧道效应将会是未来微电子器件的基础，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细微化时，必须要考虑上述的量子效应。

1.3.1.5 库仑阻塞效应

库仑阻塞效应是 20 世纪 80 年代在介观领域中发现的极其重要的物理现象之一。当体系的尺度进入到纳米级（一般金属离子为几个纳米，半导体粒子为几十纳米），体系是电荷“量子化”的，即充电和放电过程是不连续的，充入一个电子所需的能量 E_c 为 $e^2/2C$ ， e 为一个电子的电荷； C 为小体系的电容，体系越小， C 越小，而能量 E_c 越大。这个能量称为库仑阻塞能。换句话说，库仑阻塞能是前一个电子对后一个电子的库仑排斥能，这就导致了对一个小体系的充放电过程，电子不能集体传输，而是单电子的逐个传输。通常把小体系这种单电子传输行为称为阻塞效应。如果两个量子点通过一个“结”连接起来，一个量子点上的单个电子穿过能垒到另一个量子点，在一个量子点上所加的电压 ($V/2$) 必须克服 E_c ，即 $V > e/C$ 。通常，库仑阻塞和量子隧穿都是在极低温情况下观察到的，观察的条件是 $(e^2/2C) > k_B T$ 。有人已做了估计，如果量子点的尺寸为 1nm 左右，可以在室温下观察到上述效应。当量子点尺寸在几十纳米范围时，观察上述效应必须在液氮温度下。其原因是体系的尺寸越小，电容 C 越小， $e^2/2C$ 越大。利用库仑阻塞效应可以设计出下一代的纳米结构器件，如单电子晶体管和量子开关等。由于库仑阻塞效应的存在，电流随电压的上升不再是线性，而是在 $I-V$ 曲线上呈现锯齿形状的台阶。

1.3.1.6 介电限域效应

介电限域是纳米微粒分散在异种介质中，由于界面引起体系介电增强的现象，主要来源于微粒表面和内部局域场的增强。当介质的折射率与微粒的折射率相差很大时，产生了折射率边界，这就导致微粒表面和内部的场强的比入射场强明显增加，这种局域场的增强称为介电限域。一般来说，过渡金属氧化物和半导体微粒都可能产生介电限域。纳米微粒的介电限域对光吸收、光化学、光学非线性等会有重要的影响。因此在分析这一材料的光学现象的时候，既要考虑量子尺寸效应，又要考虑介电限域。

1.3.2 纳米材料分类

纳米材料种类繁多，对其科学分类是规范表征纳米材料的前提。表 1-1 给出了我国和 ISO 标准依据外部尺寸对纳米材料的分类。可以看出，在我国纳米材料研究领域，通常分为零维纳米材料、一维纳米材料和二维纳米材料；而在国际标准中，却对应分为三维纳米材料、二维纳米材料和一维纳米材料。这是因为我国标准所称“零维”“一维”和“二维”系指材料外部尺寸不在纳米尺度范围的三维空间维度，而 ISO 标准所称“三维”“二维”和“一维”系指材料外部尺寸在纳米尺度范围的三维空间维度。比较而言，ISO 标准的纳米材料分类比较直观、容易理解，采用 ISO 标准的分类，更有利于科技信息的交流。

表 1-1 纳米材料的分类

空间尺寸	我国	ISO	示例
材料的三个外部尺寸均在纳米尺度	零维纳米材料(0D)	三维纳米材料(3D)	纳米粒子、纳米胶囊、量子点、富勒烯等
材料的两个外部尺寸均在纳米尺度,第三个外部尺寸大于 100nm	一维纳米材料(1D)	二维纳米材料(2D)	纳米纤维、纳米管、纳米棒、纳米线等
材料的一个外部尺寸均在纳米尺度,另外两个外部尺寸大于 100nm	二维纳米材料(2D)	一维纳米材料(1D)	纳米薄膜、纳米板等

1.3.3 纳米材料的表征

纳米材料的表征是对纳米材料的性质和特征进行的客观表达，主要包括尺寸、形貌、结构和成分等方面的表征，见表 1-2。

表 1-2 纳米材料的表征

特性	表 征 参 数
尺寸	粒径、直径或长度、长径比、厚度等
形貌	粒子形貌、团聚度、表面形态、形状等
结构	晶体结构、表面结构、分子、原子的空间排列方式、缺陷、位错、孪晶界等
成分	主体化学组成、表面化学组成、原子种类、价态、官能团等
其他	应用特性,如分散性、多孔性、光学性能、表面电荷等

尺寸表征是对纳米材料进行的最基本表征,是区别于传统材料的首要特征,也是判断是否为纳米材料的必要条件。通常,纳米材料的尺寸包括纳米粒子的直径或当量直径、晶粒尺寸、纳米管/纤维的长度、直径或端面尺寸、纳米薄膜的厚度等。形貌表征也是纳米材料表征的重要组成部分,纳米材料具有多种不同的几何形貌,不仅包括粒子、球、管、纤维、环和面等,还包括颗粒度及其分布、表面粗糙度和均匀性等。结构表征一般包括两个方面的内容,一方面指纳米晶粒的晶体结构、晶面结构、晶界以及存在的各种缺陷,如点缺陷、位错、孪晶界等;另一方面指纳米材料的分子结构。纳米材料的成分表征分为主体化学组成、表面化学组成和微区化学组成的表征,包括元素组成、价态以及杂质等。

需要注意的是,除了尺寸、形貌、结构和成分等基本表征参数之外,还有一些对纳米材料的特定应用产生影响的性能参数,如团聚度、表面带电性;同时,不同类型的纳米材料也具有各自不同的表征参数,如纳米粒子的分散性、流变性、振实密度、表观密度,纳米管的对称性、在基质中的强度、与基质的相容性,纳米膜的表面多孔性等,这些都有可能对纳米材料的应用产生重要影响。在实际应用中,应根据需要进行具体的参数选取和表征。

目前,纳米材料的测试技术较多,权威标准的测试是获得纳米材料足够信息、准确可靠评价纳米材料性能和特征的必要手段。

1.3.3.1 X射线衍射法(X-ray diffraction, XRD)

X射线衍射法可用于纳米晶体材料结构分析、尺寸测试和物相鉴定。

波长在 $0.05\sim 0.25\text{nm}$ 之间的X射线与晶体中的原子间距相当,当其通过晶体时发生衍射现象。基于衍射线的宽度与材料晶粒大小有关这一现象,X射线衍射线宽化法(X-ray diffractometry line broadening method, XRD-LB)可用来测定纳米材料的晶粒尺寸。当晶粒小于 100nm 时,晶粒尺寸 d 与衍射线的本征宽化度 B 满足谢乐公式:

$$d=0.89\lambda/(B\cos\theta) \quad (1-2)$$

式中 λ ——X射线波长;

θ ——布拉格角(半衍射角)。

该方法测定的结果是最小不可分的粒子的平均尺寸;因此,只能得到较宏观的测量结果,此外,采用该方法进行测试时,需要用X射线衍射仪校正标准物质对仪器进行校正。目前,该方法已建立有关的国家标准包括 GB/T 23413、GB/T 15989、GB/T 15991 等。

XRD 物相分析是基于纳米多晶样品产生的衍射角的位置以及衍射线的强度来测定各组分的结晶情况、所属晶相、晶体结构以及各种元素在晶体中的价态、成键状态等,可用于未知物的成分鉴定。但分析的不足之处在于灵敏度较低,一般只能测定含量在 1% 以上的物相;定量分析的准确度也不高,一般在 1% 的数量级。同时,所需要的样品量较大,一般需要几十至几百毫克,才能得到比较准确的结果。由于非晶态的纳米材料不会对 X 射线产生衍射,所以一般不能用此法对非晶纳米材料进行分析。

1.3.3.2 X 射线小角散射法 (small angle X-ray scattering, SAXS)

X 射线小角散射法是利用 X 射线在倒易点阵原点 (000 结点) 附近的相干散射现象来测定长周期结构和纳米粒子尺寸分布的分析方法。其中,散射角 ϵ_0 、波长 λ 和粒子的平均直径 d 之间近似满足式 (1-3) 关系:

$$\epsilon_0 = \lambda / d \quad (1-3)$$

由于 X 射线波长一般在 0.1 nm 左右,而可测量的散射角 ϵ_0 为 $10^{-2} \sim 10^{-1}$ rad,所以 d 的测量范围在几纳米至几十纳米之间。

SAXS 可用于纳米级尺度的各种金属、无机非金属、有机聚合物粉末以及生物大分子、胶体溶液、磁性液体等颗粒尺寸分布的测定,也可对各种材料中的纳米级孔洞、偏聚区、析出相等的尺寸进行分析研究。其测试范围为 1~300 nm,测量结果所反映的是一次颗粒的尺寸,具有典型的统计性,且制样相对比较简单,对粒子分散的要求也不像其他方法那样严格。但该方法本身不能有效区分来自颗粒或微孔的散射,且对于密集的散射体系,会发生颗粒散射之间的干涉效应,导致测量结果有所偏低。关于该方法的标准有 GB/T 13221、GB/T 15988 等。为了保证测试结果的可靠性和重复性,应对仪器的性能和操作方法进行校核,一般推荐采用粒度分布已定值的纳米粉末标样或经该方法测定过粒度分布的特定样品进行试验验证,其中粒径偏差应控制在 10% 以内。

1.3.3.3 电子显微镜法 (electron microscopy)

电子显微镜法是对纳米材料尺寸、形貌、表面结构和微区化学成分研究最常用的方法,一般包括扫描电子显微镜法 (scanning electron microscopy, SEM) 和透射电子显微镜法 (transmission electron microscopy, TEM)。

SEM 是利用入射电子束与表面相互作用所产生的二次电子、背散射电子、特征 X 射线等来观察材料表面特性的分析技术。SEM 的特点是放