

# 纳米银复合材料 的制备及其红外辐射性能研究

**S** TUDY ON PREPARATION  
AND INFRARED RADIATION PROPERTIES OF  
**NANOSIZED SILVER COMPOSITES**

叶晓云 著



科学出版社

# 纳米银复合材料的制备及其 红外辐射性能研究

Study on Preparation and Infrared Radiation  
Properties of Nanosized Silver Composites

叶晓云 著

科学出版社

北京

## 内 容 简 介

本书以低维功能金属/无机纳米复合材料为主要研究对象,对新型纳米银复合材料的制备与红外辐射性能进行了研究和探讨。主要内容包括核壳型纳米复合材料的制备方法及其核壳型特殊结构对材料红外辐射性能的影响;不同形貌的氧化锌和氧化银/银复合材料的生长机理和红外辐射性能;生物驻极体胶原基金属/氧化物核壳粒子复合物的制备与红外辐射性能。

本书可供高等学校相关专业的本科生及研究生作为教学用书或参考书,也可作为从事相关专业研究人员的参考书。

### 图书在版编目(CIP)数据

纳米银复合材料的制备及其红外辐射性能研究 / 叶晓云著. —北京: 科学出版社, 2017.11  
ISBN 978-7-03-055111-5

I. ①纳… II. ①叶… III. ①银-纳米材料-复合材料-材料制备②银-纳米材料-复合材料-红外辐射-性能-研究 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 268747 号

责任编辑: 王艳丽 王 威  
责任印制: 谭宏宇 / 封面设计: 殷 靓

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号  
邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

南京展望文化发展有限公司排版  
江苏凤凰数码印务有限公司印刷  
科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2017 年 11 月第 一 版 开本: B5(720×1000)  
2017 年 11 月第一次印刷 印张: 7 3/4  
字数: 137 000

定价: 72.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

## Foreword | 前 言

随着红外探测技术的提高,与之相对抗的红外隐身技术也取得了长足进步。红外低发射率材料已成为继雷达吸波材料之后隐身材料研究中的一个重要内容。隐身材料向着“薄、轻、宽、强”的方向发展。纳米材料具有良好的吸波特性,同时具备厚度薄、质量轻、频带宽、适应性强等特点,为红外低发射率材料的研究开辟了一条新的道路。其中,纳米复合材料将两种基本单元通过多种相互作用(如静电力、氢键、共价键等)组合在一起,具备单一材料无法比拟的特性,在光、电、磁、化学活性等方面呈现多样的优异特性。新型纳米复合材料的研制和发展将成为红外隐身材料研究中的一个重要内容。红外低发射率涂料一般由颜料、黏合剂和其他助剂混合调制而成。其中,颜料是影响涂层红外隐身性能的重要因素之一。因此,设计新型纳米复合颜料以有效改善目标的红外低发射率性能是红外隐身领域的热点。

本书第1章阐述纳米材料的发展,简述红外隐身材料的概况及研究意义;第2章研究二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )包覆银(Ag)和二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )包覆银(Ag)核壳纳米复合材料;第3章研究二氧化硅/银/二氧化钛( $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ )多层核壳复合材料;第4章研究二氧化硅/二氧化钛/银( $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ag}$ )多层核壳复合材料;第5章研究二氧化硅/二氧化锆/银( $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{Ag}$ )多层核壳复合材料;第6章研究不同形貌氧

化锌(ZnO)的制备技术与红外性能;第7章研究氧化锌/银(ZnO/Ag)复合材料;第8章研究胶原基纳米复合材料。

本书主要汇集了作者多年从事红外隐身材料的研究成果,得到了国家自然科学基金项目(50377005、61605027)、福建省自然科学基金项目(2009J05109、2012J01186)、福建省高校产学研合作重大项目(2017H6001)、福建工程学院科研发展基金项目(GY-Z15100)等经费的共同资助。目前,国内有关红外隐身材料的专著较少,本书既具有较高的理论参考价值,又有较为广泛的应用价值。

本书限于作者水平,书中难免存在不妥与疏漏之处,敬请读者给予批评指正。

著 者

2017年9月

# Contents | 目 录

## 前 言

第 1 章 绪论 .....	001
1.1 纳米材料 .....	002
1.1.1 纳米材料的概念 .....	002
1.1.2 纳米材料的特点 .....	002
1.1.3 纳米材料的制备方法 .....	004
1.1.4 低维纳米材料 .....	006
1.1.5 氧化锌低维材料 .....	007
1.2 纳米复合材料 .....	010
1.2.1 纳米复合材料的概念 .....	010
1.2.2 核壳纳米复合材料 .....	010
1.2.3 纳米银复合材料 .....	015
1.3 红外隐身材料 .....	017
1.3.1 红外隐身原理 .....	018
1.3.2 红外隐身材料的组成 .....	019
1.3.3 红外隐身材料研究进展 .....	021

<b>第2章</b>	<b>Ag@SiO<sub>2</sub>和Ag@TiO<sub>2</sub>核壳纳米复合材料的制备和表征</b>	025
2.1	实验部分	026
2.1.1	材料	026
2.1.2	Ag@SiO <sub>2</sub> 核壳纳米粒子的制备	026
2.1.3	Ag@TiO <sub>2</sub> 核壳纳米粒子的制备	027
2.1.4	表征	027
2.2	结果与讨论	027
2.2.1	Ag@SiO <sub>2</sub> 核壳纳米粒子	027
2.2.2	Ag@TiO <sub>2</sub> 核壳纳米粒子	032
2.2.3	红外发射率分析	036
2.3	小结	037
<b>第3章</b>	<b>SiO<sub>2</sub>/Ag/TiO<sub>2</sub>多层核壳复合材料的制备和表征</b>	038
3.1	实验部分	039
3.1.1	材料	039
3.1.2	SiO <sub>2</sub> 粒子的制备	039
3.1.3	SiO <sub>2</sub> /Ag核壳复合粒子的制备	039
3.1.4	SiO <sub>2</sub> /Ag/TiO <sub>2</sub> 多层核壳复合粒子的制备	040
3.1.5	表征	040
3.2	结果与讨论	040
3.2.1	合成机理	040
3.2.2	形貌分析	041
3.2.3	光谱分析	045
3.2.4	红外发射率分析	047
3.3	小结	048
<b>第4章</b>	<b>SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/Ag多层核壳复合材料的制备和表征</b>	050
4.1	实验部分	051
4.1.1	材料	051
4.1.2	SiO <sub>2</sub> 粒子的制备	051

4.1.3	SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> 核壳复合粒子的制备	051
4.1.4	SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> /Ag 多层核壳复合粒子的制备	051
4.1.5	表征	052
4.2	结果与讨论	052
4.2.1	形貌分析	052
4.2.2	光谱分析	055
4.2.3	红外发射率分析	058
4.3	小结	059
<b>第 5 章</b>	<b>SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Ag 多层核壳复合材料的制备和表征</b>	<b>060</b>
5.1	实验部分	061
5.1.1	材料	061
5.1.2	SiO <sub>2</sub> 粒子的制备	061
5.1.3	SiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> 核壳复合粒子的制备	061
5.1.4	SiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> /Ag 多层核壳复合粒子的制备	061
5.1.5	表征	061
5.2	结果与讨论	062
5.2.1	形貌分析	062
5.2.2	光谱分析	065
5.2.3	红外发射率分析	067
5.3	小结	068
<b>第 6 章</b>	<b>不同形貌氧化锌的制备和表征</b>	<b>070</b>
6.1	实验部分	071
6.1.1	材料	071
6.1.2	ZnO 的制备	071
6.1.3	表征	072
6.2	结果与讨论	072
6.2.1	形貌分析	072
6.2.2	机理分析	076



6.2.3	红外发射率分析 .....	078
6.3	小结 .....	079
<b>第7章</b>	<b>ZnO/Ag复合材料的制备和表征 .....</b>	<b>080</b>
7.1	实验部分 .....	081
7.1.1	材料 .....	081
7.1.2	化学沉积法制备 ZnO/Ag 复合粒子 .....	081
7.1.3	一步水热法制备 ZnO/Ag 复合粒子 .....	082
7.1.4	表征 .....	082
7.2	结果与讨论 .....	083
7.2.1	形貌分析 .....	083
7.2.2	光谱分析 .....	086
7.2.3	机理分析 .....	089
7.2.4	红外发射率分析 .....	090
7.3	小结 .....	091
<b>第8章</b>	<b>胶原基复合材料的制备和表征 .....</b>	<b>092</b>
8.1	实验部分 .....	093
8.1.1	材料 .....	093
8.1.2	Ag@TiO <sub>2</sub> 核壳粒子的制备 .....	093
8.1.3	接枝胶原(胶原)/Ag@TiO <sub>2</sub> 复合物的制备 .....	093
8.1.4	表征 .....	094
8.2	结果与讨论 .....	094
8.2.1	红外光谱分析 .....	094
8.2.2	热性能分析 .....	095
8.2.3	红外发射率分析 .....	096
8.3	小结 .....	097
	<b>参考文献 .....</b>	<b>098</b>

# 第 1 章

## 绪 论

随着探测器和图像处理过程的日益复杂、精确,以及红外探测的全天候性、隐蔽性和被动特性,红外侦察和红外制导系统对各种军事目标的威胁越来越大,如海湾战争中美国击落的飞机,有 40%是由红外制导的空空导弹击中的<sup>[1]</sup>。红外探测技术在不断发展,与之相对抗的红外隐身技术也取得了很大进步。红外隐身技术已经成为继雷达吸波材料之后吸波材料研究中的一个重要内容。隐身材料是隐身技术发展的关键。一般来说,用于红外隐身的材料应具有以下基本特性:第一,具有符合要求的热红外发射率或较强的控温能力;第二,具有合理的表面结构;第三,能与其他波段的隐身要求兼容<sup>[2]</sup>。由于现代侦察和制导技术的多元化,上述隐身材料特性中的第三项也显得尤为突出,即隐身材料必须具有多波段对抗能力。例如,隐身材料在具有较低的红外发射率即高反射率的同时,还要对抗微波侦察即对微波具有较低的反射率即高吸收率。然而一种材料很难满足多重要求,如具有较低红外发射率的金属粒子、金属片、导电高聚物等,虽然能对抗红外侦察,但在雷达波的照射下由于具有高的反射能力因而会显形。目前,各国科研工作者正在加紧研制高性能的多波段红外隐身材料。

隐身材料向着“薄、轻、宽、强”的方向发展。纳米材料因其具有极好的吸波特性,同时具备了厚度薄、质量轻、频带宽、适应性强等特点,美、俄、法、德、日等世界军事发达国家都把纳米材料作为新一代隐身材料加以研究和探索<sup>[3]</sup>。近几十年来,纳米科技的日益发展为红外低发射率材料的研究开辟了一条新的道路。其中,复合材料将两种基本单元通过多种相互作用(如静电力、氢键、共价键、生物特异性识别等)组合在一起,具备单一材料不具有的许多特殊性能,在磁性、光学性能、电磁波吸收和化学活性等方面呈现多种多样的优异特性。复合材料中的纳米粒子可

分为金属和非金属,非金属包括无机物和有机高分子等;按相结构可分为双相和多相;按原子排列的对称性和有序程度可分为晶态、非晶态、准晶态。新型纳米复合材料的研制和发展将成为红外隐身材料研究中的一个重要内容。

## 1.1 纳米材料

### 1.1.1 纳米材料的概念

纳米材料是指粒子尺寸在纳米( $10^{-9}$  m)数量级,介于宏观物体和原子簇之间且粒子直径一般在 $1\sim 100$  nm<sup>[4]</sup>。从宏观和微观来看,纳米材料既非典型的宏观系统,也非典型的微观系统,是一种典型的介观系统,具有表面效应、体积效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应等,因而具有许多奇异的光学、热学、电学、磁学、力学以及化学方面的性质。如导电性能良好的铜在纳米级不导电了;而绝缘的二氧化硅做成纳米线时就开始导电了;二氧化硅陶瓷在通常情况下是很脆的,但当粒子尺寸缩小到纳米级时,脆性的陶瓷竟然具有了韧性。由于纳米材料的特异功能,使其在国防、电子、化工、冶金、航空、轻工、通讯、仪表、传感器、生物、核技术、医疗保健等领域有着广阔的应用前景,科学家们把纳米材料誉为“21世纪最有前途的材料”。

### 1.1.2 纳米材料的特点

#### 1. 表面效应

纳米材料的表面效应是指纳米粒子的表面原子数与总原子数之比随粒径的变小而急剧增大并引起的性质上的变化。当粒子处在小尺度区域,其表面原子所占的比例会增大,随着粒子的减小,表面原子数会不断增加,并形成晶格畸变,出现晶格常数变小、吸收峰蓝移。如体相金键长为 $2.878\text{ \AA}$ ,而55个金原子聚合成团簇时,其键长为 $2.803\text{ \AA}$ 。研究表明(见表1-1),当纳米粒子的粒径小于 $1\text{ nm}$ ,表面原子的比例将迅速增加。当粒径降到 $1\text{ nm}$ 时,表面原子数比例达到99%,原子几乎全部集中到纳米粒子的表面。纳米粒子表面原子与内部原子所处的环境不同,前者的周围缺少相邻的原子,有许多悬空键,具有不饱和性质,易与其他原子结合而稳定下来,故具有很大的化学活性,不但引起纳米粒子表面原子输运和构型的变化,而且引起表面电子自旋构象、电子能级以及各种光学性质的变化<sup>[5]</sup>。

表 1-1 粒子表面的原子数与粒径的关系

粒径(nm)	包含原子总数(个)	表面原子所占比例(%)
20	$2.5 \times 10^5$	10
10	$3.0 \times 10^4$	20
5	$4.0 \times 10^3$	40
2	$2.5 \times 10^2$	80
1	30	99

## 2. 量子尺寸效应

能带理论表明,在高温或宏观尺寸情况下,物质费米能级附近的电子能级往往是连续的,即大粒子或宏观物体的能级间距几乎为零。但当粒子尺寸下降到某一值(如达到纳米级)时,金属费米能级附近的电子能级由准连续变为离散能级的现象,以及纳米半导体粒子存在不连续的最高被占据分子轨道和最低未被占据的分子轨道能级,能隙变宽现象均称为量子尺寸效应<sup>[6]</sup>。1962年,久保等采用单电子模型求得金属超微粒子的能级间距 $\delta = 4E_F/3N$ ,其中 $E_F$ 为费米能级, $N$ 为微粒中的总原子数。显然,当 $N \rightarrow \infty$ 时, $\delta \rightarrow 0$ ,即对大粒子或宏观物体,能级间距几乎为0;而对于纳米粒子,由于 $N$ 为有限值, $\delta$ 就有一定的值,即能级间发生了分裂,这就是著名的久保效应。在纳米粒子中处于分立的量子化能级中的电子的波动性带来了纳米粒子的一系列特殊性质,如高的光学非线性、特异的催化和光催化性质等。

## 3. 小尺寸效应

当纳米粒子的尺寸与光波波长、德布罗意波长以及超导态的相干长度或磁场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,非晶态纳米粒子表面层附近原子密度减小,声、光、电、磁、热力学等物性呈现显著变化,如光吸收显著增加,超导相向正常相、磁有序态向磁无序态的转变,声子谱发生改变,金属熔点降低,增强微波吸收等。利用等离子共振频移随粒子尺寸变化的性质,可以改变粒子尺寸,控制吸收边的位移,制造具有一定频宽的微波吸收入纳米材料,用于电磁波屏蔽、隐形飞机等。

## 4. 宏观量子隧道效应

微观粒子具有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,如超微粒的磁化强度,量子相干器件中的磁通以及电荷等也具有隧道效应<sup>[7]</sup>,它们可以穿越宏观系统的势垒而发生变化,故称为宏观量子隧道效应(macroscopic quantum tunneling)。

### 1.1.3 纳米材料的制备方法

#### 1. 化学气相沉积法(CVD)

气相沉积法分为物理气相沉积法和化学气相沉积法。物理气相沉积法是在低压的惰性气体中加热欲蒸发的物质,使之气化或形成等离子体,再在惰性气体中冷凝成纳米粒子。加热源可以是电阻、高频感应、电子束或激光等,其中以真空蒸发法最为常用。化学气相沉积法采用与物理气相沉积法相同的加热源将原料转化为气相,再通过化学反应生成所需要的化合物。CVD方法最先被用来制备碳纳米管,随后被发展用来制备金属氧化物等的纳米线、纳米棒。

#### 2. 激光烧蚀法

利用激光在特定的气氛下照射靶材将其蒸发,同时结合一定的反应气体,在基底或反应腔壁上沉积出纳米线(管)。采用气-液-固(VLS)生长机制合成一维纳米材料,可以通过调节催化剂颗粒的大小、反应时间来调节最终产物的直径和长度<sup>[8]</sup>。VLS生长机制通常需要适宜的温度,催化剂处于液态,与来自气相的目标材料的组元互溶形成液态共溶物,当目标组元的浓度达到过饱和后将以界面能最低的方式不断析出,从而形成一维纳米结构。这一推测已被 Yang 等人通过 Ge 和 GaN 纳米线生长过程的原位透射电镜结果所证实<sup>[9]</sup>。

#### 3. 液相合成法

液相合成方法因其所需仪器设备简单,合成条件温和,正在引起广泛的兴趣。近年来许多溶液相合成方法如自组装、低温氧化还原、水热反应及溶剂热反应等被用来制备各种类型的纳米材料。“水热”一词的出现是在约 100 年前,起初是地质学中专门用来描述水在温度和压力共同作用下的自然过程,后来在化学过程中得到应用。水热法为各种前驱物的反应和结晶提供了一个在常压条件下无法得到的、特殊的物理和化学环境。近年来,该领域发展起来的新技术主要有微波水热法、超临界法、水热反应法和反应电极埋弧法等。水热法是指在特制的密闭反应容器(高压釜)中,采用水溶液作为反应体系,通过对反应体系加热而产生高压,从而进行无机材料的合成与制备。在水热法中,液态或气态是传递压力的介质。在高压下,绝大多数的反应物能部分溶解于水,促使反应在液相或气相中进行<sup>[10]</sup>。水热合成反应温度在 25~200℃ 的,通常称为低温水热合成反应;反应温度在 200℃ 以上的,称为高温合成反应。比较而言,低温水热合成反应更加受人青睐。一方面可以得到处于非平衡状态的介稳相物质;另一方面,由于反应温度较低,为产品的大规模工业生产提供了有利的条件。与传统的无机材料的制备方法相比,水热反

应法具有以下几个优点:

- (1) 反应温度低,反应活性高;
- (2) 由于水热条件下存在特殊的中间态以及特殊聚合态,因而能合成出特种结构、凝聚态的新化合物(包括一些亚稳态化合物);
- (3) 水热的低温条件有利于合成低熔点化合物、高蒸汽压且不能在熔融体中生成的物质以及高温分解相;
- (4) 水热合成的低温、高压的溶液条件下,有利于生成具有平衡缺陷浓度、取向、晶形完好的晶体材料,且合成产物的纯度高,易于控制产物晶体的粒度;
- (5) 易于调节水热。

由于上述优点,近年来水热合成成为制备纳米材料的一个有力工具,目前被广泛用来制备金属、氧化物、硫化物、稀土化合物等纳米结构的材料。如利用联脒在 $100^{\circ}\text{C}$ 回流下还原亚锡酸可以得到晶格化的 Se 纳米线和 Se/Te 合金纳米棒。通过水热或溶剂热反应可以制备许多 II ~ VI 半导体纳米线或纳米棒,如 CdS、ZnS、CdSe、ZnSe 等。还有许多稀土氧化物纳米线、二氧化锰纳米线、氧化钒纳米管、氧化钨纳米带等。在水热处理过程中,温度、压力、处理时间、溶媒的成分、pH 值、所用前驱物的种类、有无矿化剂以及矿化剂的种类对粉末的粒径和形貌有很大的影响。

#### 4. 模板剂法

模板剂法是最常用的制备方法,被广泛地用来制备各种纳米粒子、纳米线、纳米棒及纳米管<sup>[11,12]</sup>。模板剂法因具有孔径可调、形状可控等优点而成为非常有效的合成方法,但该方法通常导致多晶材料的形成,结果限制了材料性能的测试及在实践上的应用。近年来,一些单晶有序的纳米线也通过该方法合成。模板剂的类型大致可以分为“硬模板”和“软模板”两大类。硬模板剂通常只是起空间限定作用,而软模板剂有时还能通过化学作用或超分子识别对反应物和模板剂之间的作用过程提供进一步的控制。

硬模板剂法是用孔径为纳米级到微米级的多孔材料作为模板,如中孔二氧化硅、多孔氧化铝、碳纳米管以及经过特殊处理的多孔高分子薄膜等,结合电化学沉积、化学沉积、现场聚合、溶胶-凝胶法和化学气相沉积等技术,使物质原子或离子沉积在模板的孔壁上形成所需的纳米结构体或纳米管。用该方法所制作的纳米材料具有与模板孔隙相似的结构特征,并且若模板孔径的均匀性较好,所合成的纳米材料的均匀性就好,这是该制作技术的一个优势。用模板合成法能合成多种材料,如导电聚合物材料、金属、半导体、碳和其他材料的纳米管和纳米纤维等。软模板

剂则常为由表面活性剂分子聚集而成的胶束、反向胶束等。常用的模板有表面活性剂模板、微乳液模板、分子模板和溶剂模板。Xie 等<sup>[13]</sup>利用水热反应通过  $\text{NiCl}_2$  和  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  制取 NiS 纳米须时,在反应过程中加入表面活性剂  $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOK}$ 。Kapoor 等<sup>[14]</sup>通过混合烷基三亚甲基溴化铵和聚乙氧基醚这两种表面活性剂,来调节有机硅在碱性介质中的缩聚度,制备了形貌可调的中孔结构硅材料。在高压条件下的超临界  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ <sup>[15]</sup>体系所形成的微乳液模板是近期发展的一种新体系, $\text{CO}_2$ 具有无毒且不易燃、常压下很容易转化为气相、易于除去等优点,是一种很有潜力的微乳液模板方法。

#### 5. 其他合成方法

随着纳米技术的发展,许多技术被发展用来制备纳米材料。除上述几种外,还有如固相反应法、溶胶-凝胶法(Sol-Gel)、电化学法、电弧放电法、软刻蚀法、微波法、辐射合成法和超声化学法等。

### 1.1.4 低维纳米材料

低维纳米材料是纳米材料的一个重要组成部分,通常是指材料的线度比电子的德布罗意波长或电子的平均自由程短(或相当)的材料,即电子在运动时受到了限制的材料,其中包括量子点材料(零维材料),如纳米粒子、原子团簇等;量子线材料(一维材料),包括纳米线、纳米棒、纳米管、纳米带等;量子阱材料(二维材料),如超薄膜、多层膜、纳米片、超晶格等。当功能材料和元件的尺寸逐渐减小甚至达到纳米量级时,其物理长度与电子自由程相当,载流子的输运将呈现显著的量子力学特性,需要对与低维相关联的量子尺寸限制效应和低维材料进行深入的研究。

#### 1. 零维纳米材料

纳米材料发展之初通过各种合成手段来制备纳米粒子。到目前为止,各式各样的纳米粒子如金属、氧化物、硫化物、无机盐、聚合物等纳米粒子均被广泛地研究。其中,因金属纳米粒子具有光、电、电化学和电磁方面的特性而被研究得最多。比如,含金的胶态悬浮体随着纳米金粒子直径的不同而呈现出不同的颜色,该特性可用于做装饰材料或应用于其他方面。近年来,大量的工作聚焦在发展自下而上的方法制备颗粒尺寸小且分布均匀的纳米粒子。另外,由纳米粒子组装而成的二维或三维超晶格结构,因其在光、电、磁等方面的优异性能也引起了研究者们巨大的研究兴趣。许多纳米粒子的二维或三维超晶格结构已被广泛报道。如  $\text{Au}$ <sup>[16]</sup>、 $\text{Ag}$ <sup>[17]</sup>、 $\text{Co}$ <sup>[18]</sup>、合金<sup>[19]</sup>和  $\text{CdSe}$ <sup>[20]</sup>等量子点和球形纳米粒子等组装而成的超晶格结构。

## 2. 一维纳米材料

一维纳米材料是指在两维方向为纳米尺度,长度比上述两维方向上的尺度大得多,甚至为宏观量的新型纳米材料。自从1991年日本 NEC 公司 Ijima 发现碳纳米管以来,一维纳米材料(纳米线、纳米棒、纳米管)就引起了科学家们极大的研究兴趣。一维(1D)纳米材料因具有不同的形状如线、棒和管等,呈现出一系列优异的力、光、电、声、磁、热、吸波等性质,在基础研究和实际应用中具有广阔的应用前景,成为纳米材料家族中一类引人瞩目的群体。目前,许多一维纳米线、纳米棒、纳米管结构被制备研究,包括 Ni、Co、Ag、Au、Fe、Ge 等<sup>[21]</sup>金属纳米线,CdS<sup>[22]</sup>、CdSe<sup>[23,24]</sup>等半导体纳米线和纳米棒,ZnO<sup>[25]</sup>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[26]</sup>等氧化物纳米线,C<sup>[27]</sup>、Au<sup>[28]</sup>、SiO<sub>2</sub><sup>[29]</sup>、TiO<sub>2</sub><sup>[30,31]</sup>等纳米管。

除了上述的零维和一维纳米材料,二维纳米膜及纳米片材料也吸引了大量的研究兴趣。由纳米粒子组装成的二维结构也被大量研究。

### 1.1.5 氧化锌低维材料

氧化锌(ZnO),俗称锌白,为白色或浅黄色的晶体或粉末,无毒、无臭,为两性氧化物,不溶于水和乙醇,可溶解于强酸和强碱,在空气中能吸收二氧化碳和水。ZnO 为 II~VI 族化合物,是一种宽禁带直接带隙半导体材料,室温下禁带宽度为 3.37 eV。ZnO 为六方晶系纤锌矿结构,每个 Zn 原子与 4 个 O 原子按四面体排布,其晶格常数为:  $a=0.325\text{ nm}$ ,  $c=0.52\text{ nm}$ 。ZnO 低维材料作为一种新的结构材料开辟了各种各样新的应用领域。随着 MBE、MOCVD 等先进制造技术的出现,科研人员制备出了许多特殊形态的 ZnO 低维材料,如纳米带、纳米线、纳米管、纳米棒和纳米柱。下面分别介绍低维 ZnO 材料制备方面的最新进展。

#### 1. 氧化锌纳米粒子

制备 ZnO 纳米粒子主要采用气相法和液相法。前者主要通过 Zn 蒸气在氧气中直接氧化,或者在真空(或惰性气氛)中,高温加热利用喷雾法导入的  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  使其热分解,最后生成纳米 ZnO。而液相法又可分为均匀沉淀法、直接沉淀法、溶胶-凝胶法等。直接沉淀法是在金属盐溶液中加入沉淀剂后,在一定的条件下将沉淀析出,除去阴离子后加热,制得纳米氧化物。常见的沉淀剂有:氨水( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )、碳酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$ 、碳酸钠( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )、草酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4]$ 、碳酸氢铵( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ )等。均匀沉淀法是利用某一化学反应使沉淀剂在整个溶液中均匀释放构晶离子,并使沉淀在整个溶液中缓慢均匀地析出。常用的沉淀剂有:尿素 $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ 、六次甲基四胺 $[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4]$ 。溶胶-凝胶法(sol-gel)主要是用锌盐与



有机醇反应生成前驱体,加入碱反应得到原生 ZnO 胶体,通过脱水、干燥处理得到纳米 ZnO。

## 2. 氧化锌纳米棒(线、带)

纳米棒(线、带)属于一维实心的纳米材料,即在二维方向上为纳米尺度,长度比二维方向上的尺度大得多,有可能为宏观量,而纵横比(aspect ratio)小于 10 的通常称为纳米棒,纵横比大于 10 的称为纳米线。目前,关于一维纳米 ZnO 的制备的报道较多,常用的方法有气相法、直接沉淀法、水热法、超声化学法等,下面分别介绍之。

### 1) 气相法

通过贵金属催化和高温气化两种气相转移方法能够合成一维 ZnO 纳米结构。首先在高温下,反应物气体溶解到纳米尺寸的催化剂液滴中,接着成核、生长成纳米棒然后成线,最后被气体输运到较低温度衬底上。生长的温度一般在 900~1100℃。根据其生长机理可分为气-液-固(vapor-liquid-solid, VLS)生长法和气-固(vapor-solid, VS)生长法。VLS 生长机制的主要思路是以液态金属团簇催化剂作为气相反应物的活性剂,将所要制备的一维纳米材料的原材料加热形成蒸气,然后随载流气体(主要用 Ar 气和 N<sub>2</sub>)扩散到液态金属团簇催化剂的表面,当温度高于催化剂和反应物的共熔点时,催化剂和反应物就形成液态合金。当液态合金形成超饱和团簇状态时,沉积在固液界面上生长出相应的一维纳米材料。在气相合成中,常用的催化剂有 Au、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Se、Sn、Ni 等<sup>[32]</sup>。

除了 VLS 生长机理外,典型的 VS 晶体生长方法也可用于 ZnO 一维纳米材料的生长。VS 机制是将一种或几种反应物,在高温区通过加热形成蒸气,然后用惰性气流运送到反应低温区或者通过快速降温使蒸气直接沉积下来,生成一维纳米结构材料。这种方法又可以细分为固体粉末物理蒸发法和化学气相沉积法。Pan 等<sup>[33]</sup>采用热蒸发法成功制备了 ZnO 纳米带。分析结果表明,ZnO 纳米带为沿着 [0001] 方向生长的单晶。纳米带的宽度在 50~300 nm,且在其长度方向上,纳米带的宽度保持不变。和硅以及复合半导体线状结构相比,“纳米带”是迄今唯一被发现具有结构可控且无缺陷的宽带半导体一维带状结构。清华大学的 Wang 和 Zhang 等<sup>[34]</sup>采用物理气相沉积法在 C 轴取向的 ZnO 薄膜上合成了规则排列的 ZnO 纳米线阵列。C 轴取向的 ZnO 薄膜决定了 ZnO 纳米线的生长方向。另外,采用化学气相反应法制得了高度取向的 ZnO 纳米棒阵列<sup>[35]</sup>。大量的 ZnO 纳米管状结构也在湿氧环境下采用热蒸发法制得<sup>[36]</sup>。

从以上介绍可以看出,采用气相法虽然能制得各种形貌的 ZnO,且容易实现自组