

# 原子力显微镜对几种 纳米材料的结构表征研究

彭 峰, 谢志勇, 王红娟

(华南理工大学化工与能源学院, 广东 广州 510640)

**摘 要:**原子力显微镜作为一种强有力的表面表征工具,它不仅可以表征表面的三维形貌,还能定量地研究表面的粗糙度、孔径大小和分布及颗粒尺寸,在许多学科均可发挥作用。本文采用原子力显微镜对光催化材料、乳胶材料和高分子材料进行表征分析,阐述了它在这些学科中的应用。

**关键词:**原子力显微镜;纳米材料;表面表征;多学科

## Characterization of Nanomaterials with Scanning Probe Microscope

PENG Feng, XIE Zhi-yong, WANG Hong-juan

(School of Chemical and Energy Engineering, South China University of Technology,  
Guangzhou Guangdong 510640, China)

**Abstract:** AFM is a powerful tool for surface characterization. It can be applied to many scientific fields. In this paper the application of AFM in the characterization of photocatalytical material, latex material and rubber material was presented.

**Keywords:** AFM; nanomaterial; surface characterization; multiscience

中图分类号: TH742

文献标识码: A

文章编号: 1812-1918(2005)01-0048-04

## 0 引言

1982年, Gerd Binnig 及其合作者在 IBM 公司苏黎世实验室共同研制成功了第一台扫描隧道显微镜 (scanning tunneling microscope, STM), 其发明人 Binnig 因此获得 1986 年的诺贝尔物理学奖。扫描隧道显微镜的工作原理是: 当探针与样品表面间距小到纳米级时, 按照近代量子力学的观点, 由于探针尖端的原子和样品表面的原子有波动性, 两者的波函数相互叠加, 故在两者间会产生电流, 该电流称为隧道电流, 且该隧道电流在纳米级的距离下随距离的变化非常显著。STM 就是通过检测隧道电流来反映样品表面形貌和结构的。

STM 要求样品表面能够导电, 从而使得 STM 只能直接观察导体和半导体的表面结构; 对于非导电的物质则要求样品覆盖一层导电薄膜, 但导电薄膜的粒度和均匀性难以保证, 且导电薄膜会掩盖样品表面的许多细节, 因而使得 STM 的应用受到限制。为了克服 STM 的不足, Binnig、Quate 和 Gerber 于 1986 年研制出了原子力显微镜 (atomic force microscope, AFM)。AFM 是通过探针与被测样品之间微弱的相互作用力 (原子力) 来获得物质表面的形貌信息, 因此, AFM 除导电样品外, 还能够观测非导电样品的表面结构, 其应用领域更为广阔。AFM 得到的是对应于样品表面总电子密度的形貌, 可以补充 STM 观测的样品信息, 且分辨率亦可达原子级水平, 其横向分辨率可达 0.1nm, 纵向分辨率可达 0.01nm。STM 和 AFM 及其它一些相关产品统称为扫描探针显微镜 (scanning probe microscope, SPM)。

收稿日期: 2004-12-03

基金项目: 广东省自然科学基金 (No. 031420), 广州市科技计划项目 (No. 2003Z3-D2071)

自 STM 和 AFM 发明以来,在机械学、材料学、电子学以及原子、分子操纵<sup>[1][2]</sup>和表面科学<sup>[3][4]</sup>等领域的研究中得到了广泛的应用。本文采用国产的本原 CSPM3000 扫描探针显微镜对几种材料进行了表面表征分析工作,其工作环境为:环境温度为 20~25℃,湿度为 40~50%。

### 1 原子力显微镜在催化纳米材料表征中的应用

将催化剂颗粒用溶胶-凝胶法固定在基片上,用 AFM 扫描可清楚地观察到催化剂颗粒的大小、形状及其在基片上的分布状况。运用后处理软件可进行粒度分析,得到其粒度分布的信息。

图 1 可以看到氧化锌颗粒分布比较均匀。通过图 3(a)的分析可知该催化剂颗粒的平均粒径为 52.2nm,高度为 53.6nm。积分得到颗粒面积集中分布在 500~3500nm<sup>2</sup>之间,即若颗粒为球形,则颗粒直径主要分布在 25~75nm 之间(图 3(b))。图 2 为经过其它方法处理并镀膜得到的氧化锌颗粒的 AFM 图像,其粒径分布在 10nm 左右,颗粒粒径较小,其分布更加均匀,这有利于提高氧化锌催化剂的催化性能。

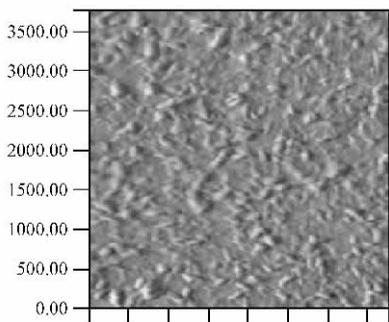


图 1 氧化锌颗粒分布的 AFM 图(单位:nm)

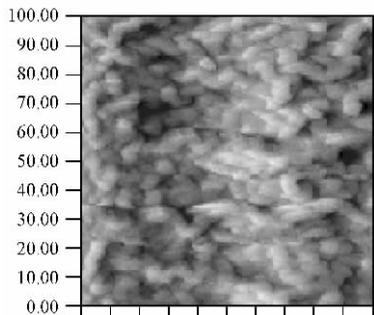


图 2 氧化锌薄膜的 AFM 图(单位:nm)

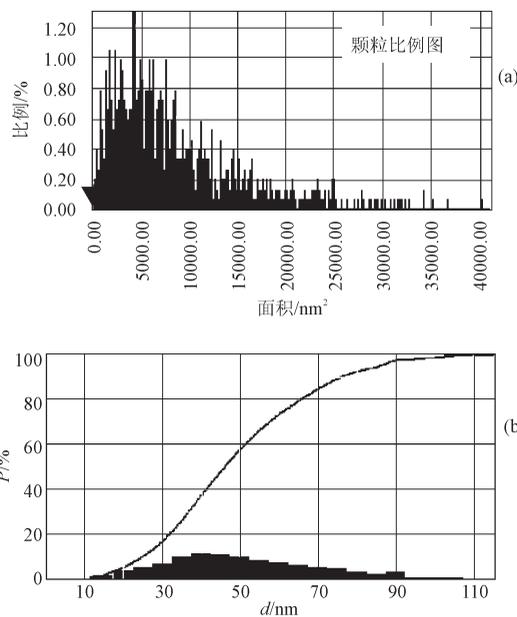


图 3 氧化锌颗粒的颗粒比例图(a)和粒度分布图(b)

### 2 原子力显微镜在乳胶材料表征中的应用

乳胶颗粒的大小分布是影响其性能的关键,用 AFM 可对其颗粒生长进行监测和分析,协助研究胶粒控制及乳胶成膜机理等(图 4、图 5、图 6)。

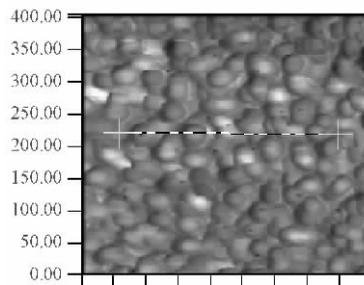


图 4 乳胶薄膜的 AFM 图(单位:nm)

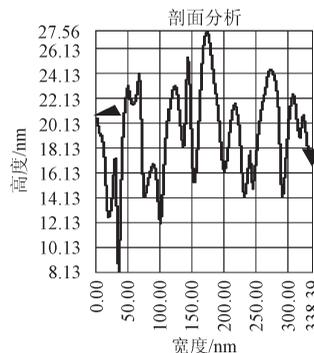


图 5 (图 4 中)斜线的剖面图

从 AFM 图可直观地观察到乳胶颗粒的分布情况。从三维图可看到多数胶粒都是露出球冠部

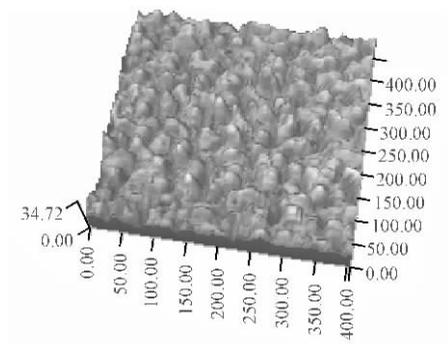


图6 乳胶薄膜的三维立体图

分,利用剖面图尺寸数值,可用球冠公式来计算胶粒球体的半径,

当外露的球冠高  $H \geq L/2$  时,半径  $R = L/2$ ,如图7中1所示。当  $H < L/2$  时,  $R^2 = (R - H)^2 + (L/2)^2$ ,如图7中2所示,计算此公式可得半径  $R$ ,根据图5,外露球冠平均高度  $H$  为  $9.1\text{nm}$ ,平均  $L$  为  $30\text{nm}$ ,  $H < L/2$ ,所以  $R = [(R - H)^2 + (L/2)^2]^{1/2} = 37\text{nm}$ ,根据不同情况下乳胶颗粒的粒径,即可研究各种因素对胶粒生长的影响。

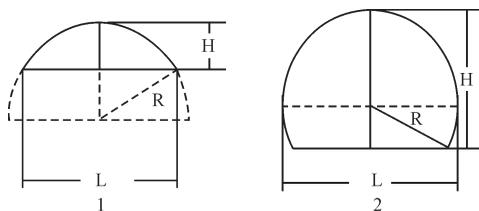


图7 球冠计算示意图

### 3 原子力显微镜在分子材料表征中的应用

AFM对膜表面的扫描可以直接在大气中进行,且样品无需预处理。AFM的扫描图像可以表征表面粗糙情况或表面波纹情况,为膜性能的研究提供有用的信息,利用AFM可观察镀膜的各种缺陷,如图8为一高分子镀膜的AFM图,图中可清楚的看到该膜有几个缺口没镀上膜。图9则是一张较为完美的镀膜,膜虽有略微的不平,但已没有严重的缺陷。虽然AFM的观察范围有限,用它来检测膜材料显得说服力不够,但却可成为研究膜形成工艺条件的一个有力的工具,特别是它不会损伤样品,这对有机分子膜的研究具有特殊的意义。

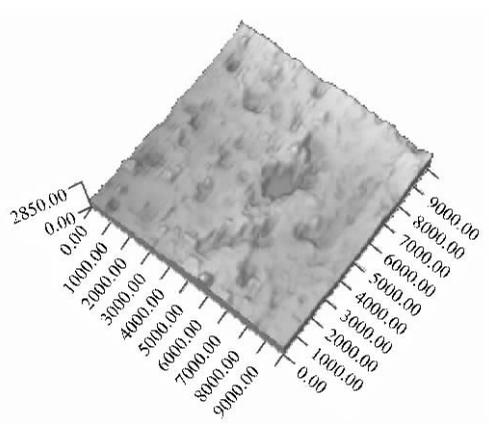


图8 有严重缺陷的高分子镀膜(单位:nm)

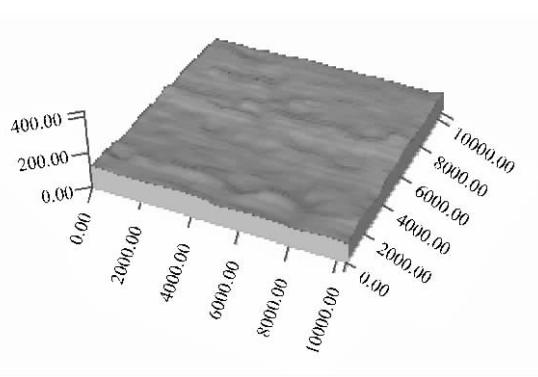


图9 较为完美的高分子膜(单位:nm)

### 4 原子力显微镜在橡胶内部结构研究中的应用

在橡胶中加入一些纳米填充剂可起到补强、增容和增加其它一些特殊功能的作用,如加碳黑纳米颗粒可起到提高橡胶的定伸应力和拉伸强度等力学性能<sup>[5]</sup>。炭黑对橡胶的补强作用是由炭黑特有的基本性质决定的,炭黑粒子越细,在橡胶本体中的分布越均匀,补强性越好。实验证明,炭黑比表面积大于  $50\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  时才能有较好的补强性,即炭黑粒径小于  $50\text{nm}$  时,聚集体进入硫化胶的交联网络之间,橡胶分子才能充分吸附在炭黑粒子表面,并牢固地结合在一起<sup>[6]</sup>。利用AFM扫描橡胶断面可以观察到纳米粒子在橡胶本体中的分布镶嵌状况。图10可以清晰地看到大量纳米颗粒分散在大的橡胶颗粒周边。而图11则是未加纳米填充剂的橡胶截面的对比图,看不到镶嵌的纳米粒子。AFM的样品基本不需预处理,不必象扫描电子显微镜(Scanning electron microscope SEM),

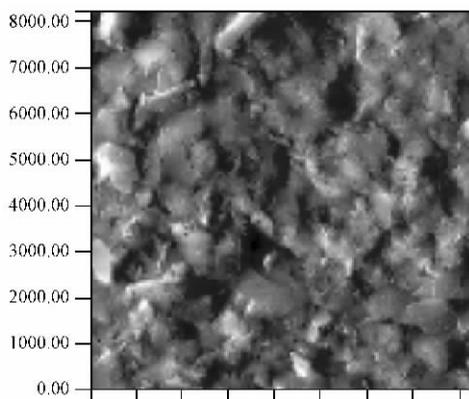


图 10 橡胶 (加填充剂) 截面的 AFM 图 (单位 :nm)

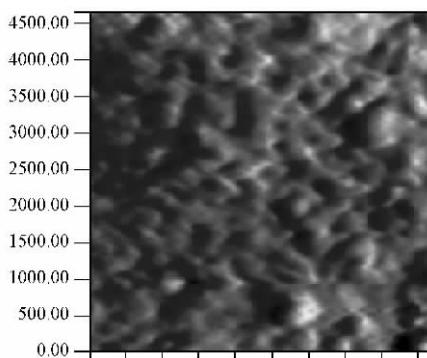


图 11 橡胶截面的 AFM 图 (单位 :nm)

那样先镀一层导电膜,维持了样品的原貌,这对于纳米级颗粒的测量具有重要的意义。

当样品中所加的纳米材料的高度较小时,使用 SEM 由于其景深太小而不能得到清晰的图,如在橡胶中加入蒙脱土纳米颗粒的 SEM 图,由于橡胶中所加的蒙脱土的高度很小,其 SEM 图像几乎看不到 (图 13),这时,AFM 图像却能把截面上最高为 7nm,最低不到 1nm 的蒙脱土的形貌清晰地显示出来 (图 12),这充分显示了 AFM 在现代材料研究中的独特优势。

### 5 结语

AFM 正在迅速地被应用于科学研究的许多领域,如生命科学,半导体科学等,并且取得了许多重大的科研成果。我国目前也越来越多地将 AFM 等强有力的科研工具用于更多的研究领域。AFM 在现代材料结构表征研究的独特优势将进一步显现。

#### 参考文献

[1] Willemsen OH, Snel MM, van-Noort SJ. Ultramicroscopy, 1999, 80(2) : 133.  
 [2] Yves F Dufrêne, Christophe JP Boonaert, Henny C.

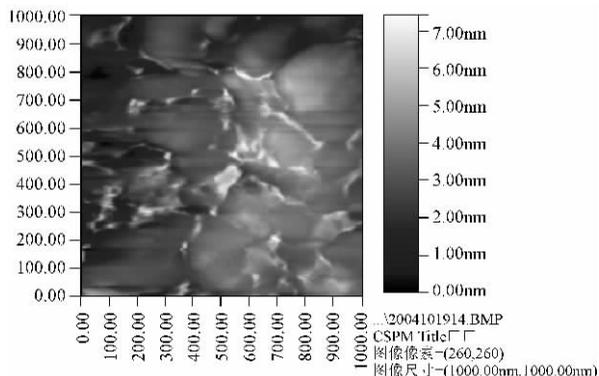


图 12 橡胶 AFM 图 (加蒙脱土纳米颗粒)

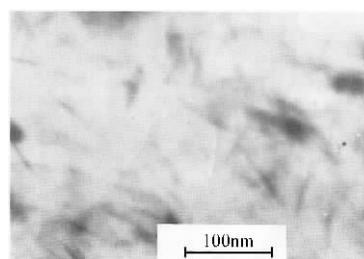


图 13 橡胶 SEM 图 (加蒙脱土纳米颗粒)

Ultramicroscopy, 2001, 86: 113.

[3] Roco M C. Nanotechnology Research Directions: IWGN Workshop Report, NISTPCTPIWGN, 1999.  
 [4] Brown G E Chem. Rev., 1999, 99 : 7 - 174.  
 [5] Wang zuoling. [J]. World Rubber Industry, 2004, 31 : 47 - 54.  
 [6] Deng yi. [J]. Tyre Industry, 2003, 23 : 387 - 391.

#### 作者简介

彭 峰 (1968 - ),男,博士,副教授,主要从事纳米材料与催化研究。

谢志勇,男,硕士研究生,从事扫描探针显微镜的应用研究。

### 日发现常温下碳纳米管中的水分子会冻结

日本产业技术综合研究所和东京都立大学联合研究小组研究发现,在室温下使水蒸气进入非常细的筒状碳纳米管,结果水分子发生冻结。这是研究人员首次发现室温下的水在非高压环境中冻结现象。

研究小组在室温 27 摄氏度的情况下,使直径 1.17 纳米的碳纳米管和水蒸气进入接近真空的实验装置,并设法让水蒸气进入碳纳米管,然后用 X 射线观察碳纳米管中的情况。结果发现,碳纳米管中的水分子发生了冻结,5 个水分子相互连接成冰冻的轮状。当温度上升到 45 摄氏度后,冰冻的水分子重又汽化,从碳纳米管中外泄。联合研究小组的主任研究员片浦弘道说,研究人员尚不清楚为什么在正常室温条件下水分子会在碳纳米管中冻结,他们打算继续研究碳纳米管中水分子的性质,探究其应用价值。

摘自《日本经济新闻》