

ICS 71.040.40
G 04



中华人民共和国国家标准

GB/T 33498—2017/ISO/TR 14187:2011

表面化学分析 纳米结构材料表征

Surface chemical analysis—Characterization of nanostructured materials

(ISO/TR 14187:2011, IDT)

2017-02-28 发布

2018-01-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

目 次

前言	III
引言	IV
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语、定义、符号和缩略语	1
3.1 术语和定义	1
3.2 符号和缩略语	1
4 纳米结构材料的表面分析表征	3
4.1 引言	3
4.2 电子能谱(AES 和 XPS)	5
4.3 离子束表面分析方法(SIMS 和 LEIS)	11
4.4 扫描探针显微术	12
4.5 碳纳米结构的表面表征	13
5 纳米结构材料表征的分析考虑、问题与难题;给分析人员的信息	14
5.1 引言	14
5.2 总体考虑与分析难题	14
5.3 物理性质	15
5.4 颗粒的稳定性和损伤;尺寸、表面能量和能量标度会聚的影响	15
5.5 样品安装和制备	21
5.6 XPS、AES、SIMS 和 SPM 分析纳米结构材料时的特定考虑	22
6 纳米结构材料总体表征需求和机遇	26
参考文献	28

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准使用翻译法等同采用 ISO/TR 14187:2011《表面化学分析 纳米结构材料表征》。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本标准由全国微束分析标准化技术委员会(SAC/TC 38)提出并归口。

本标准起草单位:中国计量科学研究院、中国科学院化学研究所。

本标准主要起草人:王海、王梅玲、刘芬、宋小平、赵志娟、章小余。

引 言

随着多种类型的工程纳米材料在许多不同的技术领域^[1]发挥着越来越重要的作用,国际组织[包括国际标准化组织(ISO)、美国材料与试验协会(ASTM)、国际计量局/物质的量咨询委员会;化学计量(BIPM/CCQM)和经济合作与发展组织(OECD)]^[1]为充分明确所使用材料的固有性质而正致力于确认必须认识的材料关键性质^[2]与测量。材料的大部分都与表面或界面相关,这是任何纳米结构材料(无论颗粒、纤维或其他物体)的固有性质。因此,表面组成与化学已被确定为表征纳米材料时必不可少的一部分化学参数,且现有的许多表面表征技术理所当然地能够或应该经常应用于纳米材料。但是,两个不同的问题限制了传统表面分析技术在纳米科学和纳米科技某些领域的作用。首先,许多技术没有足够的三维空间分辨率,无法满足分析单个纳米结构材料(或者相当于材料组成的变化)的需要。因此,尽管这些技术通常能够提供非常重要的信息,一些研究人员仍不会考虑使用它们。其次,表面分析(和其他)技术经常用于纳米结构材料表征,却没有适当考虑到这些材料会带来一些分析方面的难题或问题。这些难题包括纳米颗粒受环境影响而改变性能(包括在真空条件下测量的影响)、纳米结构材料随时间变化的特性、颗粒形状对分析结果的影响以及分析过程中的入射辐照(通常为电子、X射线或离子)使得纳米材料的结构或组成发生变化的可能性增大。本标准针对这些重要问题提供了很多信息:第一,描述了所能够获得的纳米结构材料的信息种类,包括采用这些标准应用之外分析方法所能够获得的信息种类;第二,分析了利用表面分析技术(和其他常用技术)表征纳米结构材料时通常会遇到的技术难题,以及利用每一技术会遇到的特定难题。

随着纳米结构材料在研究、开发和商业中的推广应用以及它们在空气和地下水中的自然存在,越来越需要理解纳米结构材料合成时或在特定环境中演变时的性质和性能。纳米结构材料新颖、非同寻常的性质引起了科学家、技术专家和公众的关注。但是,许多材料的惊人性质有时也给分析人员、科学家和产品工程师带来意想不到的分析或表征问题^[3-5]。

具有非同寻常或独特性质的材料会带来潜在的健康和环境问题,因此越来越需要理解这些材料在其整个生命周期中的化学、物理和生物性质。目前已认识到,一些关于纳米颗粒和其他纳米结构材料性质(包括毒性和环境稳定性)的早期报道所依据的表征不充分^[6]。在某些情况下,纳米结构材料性质的重要表征没有得到尝试或报道^[7,8]。2006年3月《Small Times》杂志刊登了一篇关于一场研讨会的文章,研讨会旨在明确纳米生物技术商业化所面临的障碍^[6]。在这次研讨会上,几个专家报告称:理解纳米颗粒物理和化学性质所需的很多重要物理特性未得到报道、甚至显然经常未得到测量,尤其在颗粒毒性的评估过程中。这篇文章进一步指出,当这些颗粒暴露于其存储或使用环境时,这些颗粒发生的变化尤为重要且通常未被认识。在许多情况下,纳米颗粒表面覆盖有表面活性剂或污染物,这些通常没有得到很好表征、有时没有得到充分确认。这样,结论的有效性可能存在问题。纳米颗粒的表面化学未得到充分表征,这已被确认为一个经常缺乏适当表征的领域^[4,8]。纳米结构材料的一种定义是,一个物体或结构至少有一个维度的尺度不超过100 nm。目前,可能会释放到环境中的纳米物体(颗粒、棒或其他形状)的表征受到广泛关注,同时明确了供毒理研究使用的纳米颗粒所需要的最低表征要求^[2]。在计算机(作为传感器)、电池或燃料电池以及众多纳米结构材料的许多其他应用方面,同样需要对纳米材料进行表征。尽管如此,纳米颗粒所需的最低表征要求能够推广到表1所示的许多材料和潜在应用中。

各种表面分析方法能够为表1中列举的要素提供信息,它既包括明显的要素(如表面组成和化学),也包括颗粒或组成部分的尺寸、表面杂质的存在、表面功能化的性质(包括酸性)、表面结构/形态、近表面组成的变化(包括横向和深度方向)、覆盖层/膜的厚度以及纳米结构/膜的电子性质。

表面表征只是目前纳米材料分析需求中的一部分。本标准给出了通过此类分析可以获得的信息

(以及通过哪项技术),并分析了开展这些分析时所面临的一些问题和难题。

表 1 纳米结构材料表征的物理和化学性质

性质类别	物理和化学性质
材料的外观	颗粒、晶粒、膜、结构单元的尺寸以及尺寸分布
	晶粒、颗粒、膜形态(形状、层状、粗糙度、形貌)
	聚集状态、团聚(例如,颗粒是否粘在一起)
材料的组成	体相组成(包括化学组成和晶体结构)
	体相纯度(包括杂质质量级)
	元素、化学和/或相分布(包括表面组成和表面杂质)
材料与周围环境相互作用的 影响因素	表面积
	表面化学,包括反应性、疏水性
	表面电荷
表征工程纳米材料(用于 毒理研究和其他应用)时的 首要考虑因素	稳定性 ——材料性质(尤其表面组成、颗粒聚集等)如何随时间(动态稳定性)、存储、处理、制备、运输等发生变化,包括材料的溶解性和溶解时的释放速率
	环境/介质——材料性质在不同介质或加工过程中如何变化(环境影响),例如从块体材料转变成在不同生物基体中分散的材料("规定"的表征项目尤为重要)
	若可能,材料应尽可能地得到充分表征以解释其 功能性性能 。对于毒理研究,要求获得与材料使用量(包括质量、表面积和数量浓度等可能的相关剂量指标)相关的响应信息
<p>注 1: 粗体字是本标准描述的表面化学分析能够提供的有用信息。</p> <p>注 2: 本表改编自参考文献^[2]。原始表格中的建议是 2008 年 10 月 28 至 29 日在美国华盛顿 Woodrow Wilson 国际学者中心举行的研讨会上形成的,该研讨会旨在保证材料在纳米毒理学研究过程中得到适当的表征,网址见 http://www.characterizationmatters.org。</p>	

表面化学分析 纳米结构材料表征

1 范围

本标准介绍了利用表面分析技术能获得的纳米结构材料的信息种类,并给出一些例子(见第4章)。本标准不仅指出了表征纳米结构材料时的普遍问题或难题,而且指出了使用特定方法时的特有途径或难题(见第5章)。当物体或材料组成部分的尺寸接近几个纳米时,“块体”“表面”和“颗粒”分析之间的差异就变得模糊不清。本标准除明确了表征纳米结构材料时的一些普遍问题外,它重点明确了与纳米结构材料表面化学分析具体相关的问题。本标准涉及多种分析和表征方法,但其重点仍是表面化学分析专业范围内的方法,包括俄歇电子能谱、X射线光电子能谱、二次离子质谱和扫描探针显微术等。纳米颗粒表面性质(如表面电势)的某些类型测量常常是在溶液中进行的,本标准不涉及这部分内容。

尽管纳米级厚度薄膜和均匀纳米颗粒集合有很多相似之处,但表征它们面临不同的难题。本标准举例说明了既适用于薄膜又适用于颗粒或纳米物体的表征方法。能确定的性质包括存在的污染、涂层的厚度和加工前后的表面化学性质。除明确能获得的信息种类外,本标准也概括了分析前或分析过程中必须考虑的普遍问题和特定技术问题,包括需确定的信息、稳定性和探针影响、环境影响、样品处理问题和数据的解释。

本标准介绍了使用一系列特定的表面分析方法可获得的纳米材料信息,但这些信息从本质上说不可能是完整的。然而,本标准提供了重要的途径、思路和问题,同时提供了很多参考文献以便于根据需要对这些问题进行更深入的分析研究。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

ISO 18115-1 表面化学分析 词汇 第1部分:通用术语和谱学术语(Surface chemical analysis—Vocabulary—Part 1:General terms and terms used in spectroscopy)

ISO 18115-2 表面化学分析 词汇 第2部分:扫描探针显微学术语(Surface chemical analysis—Vocabulary—Part 2:Terms used in scanning-probe microscopy)

3 术语、定义、符号和缩略语

3.1 术语和定义

ISO 18115-1 和 ISO 18115-2 界定的术语和定义适用于本文件。

3.2 符号和缩略语

下列符号和缩略语适用于本文件。

AES:俄歇电子能谱(Auger electron spectroscopy)

APT:原子探针断层分析(atom probe tomography)

AFM:原子力显微术(atomic force microscopy)

ARXPS:变角X射线光电子能谱(angle resolved X-ray photoelectron spectroscopy)