

# 一维 Cu-Zn-Al 合金纳米结构的制备及生长机理研究

## Preparation of One Dimensional Nanostructure of Cu-Zn-Al Alloy and Study of Growth Mechanism

高后秀<sup>1</sup>, 王炜娜<sup>1</sup>, 陈泉水<sup>1,2</sup>, 刘双翼<sup>1</sup>

(1 天津大学材料科学与工程学院, 天津 300072;

2 东华理工学院材料科学与工程系, 江西 抚州 344000)

GAO Hou-xiu<sup>1</sup>, WANG Wei-na<sup>1</sup>, CHEN Quan-shui<sup>1,2</sup>, LIU Shuang-yi<sup>1</sup>

(1 School of Material Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2 Department of Material Science and Engineering, East China Technology Institute, Fuzhou 344000, Jiangxi, China)

**摘要:** Cu-Zn-Al 合金经过简单的混合酸处理后, 成功地在常温常压下制备出两种形态、组成不同的纳米管。能量衍射谱表明其主要成分是 Cu, Zn, Al 和 Si, Al, O。其管径一般在 20~50nm 左右, 最长长度达 1600nm。研究发现, 在混和酸处理后产生的分散程度很高的纳米粒子在纳米管的生长中起了重要作用, 结合生长模型和透射电子显微镜照片初步分析了这种作用的机理和合金纳米管的生长机理。

**关键词:** Cu-Zn-Al 合金纳米管; Si-Al-O 化合物纳米管; 纳米颗粒; 生长机理

中图分类号: TO643 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2005)05-0027-03

**Abstract:** At normal temperature and pressure, nanotubes were successfully prepared through substrate of Cu-Zn-Al alloy treated by mixed acid. Two kinds of nanotubes with different shape and component were found. The spectrum of EDX showed that main ingredient of them was Cu, Zn, Al and Si, Al, O. Most of their diameter were 20~50 nm, and the biggest length of them was about 1600nm. It was found that nanoparticles produced after mixed acid treating played important role in the process of nanotubes growth. The role of nanoparticles and growth mechanism of nanotubes were primarily studied by making use of growth model and TEM photos.

**Key words:** Cu-Zn-Al alloy nanotube; Si-Al-O compound nanotube; nanoparticle; growth mechanism

一维纳米材料是指在两维方向上为纳米尺度, 长度为宏观尺度的纳米材料。例如: 纳米管、纳米线、纳米棒、纳米带等。一维纳米材料因具有独特的微观结构, 特有的力学、电学、磁学及化学性质而引起人们的极大关注, 具有广泛的应用前景。自 1992 年, Tenne 等<sup>[1]</sup>发现层状的半导体 WS<sub>2</sub> 能够形成纳米管以后, 非碳一维纳米材料的合成就成为人们日益关注的课题。

随着研究的不断深入, 各种新颖的一维非碳纳米结构材料如 BN<sup>[2]</sup>, MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> 纳米管<sup>[3-6]</sup>, SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, CdS 纳米棒<sup>[7]</sup>, Si, SiO<sub>2</sub>, SiC 纳米丝和 SiC 纳米电缆<sup>[8]</sup>, ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CdO, PbO 纳米带<sup>[9]</sup>等相继被发现, 而很少有关一维 Cu-Zn-Al 合金纳米结构的报道。虽然目前已经成功制备了各种不同类型的非碳一维纳米材料, 但均是在高温高压、有催化剂、高真空、制备周期长等苛刻条件下制备的, 成为快速、批量生产一维纳

米结构材料的瓶颈。

本工作对 Cu-Zn-Al 合金研究时发现, 该合金不但是一种良好的记忆合金, 而且在其表面存在天然的 非线性振荡胞区<sup>[10]</sup>。并且这种 非线性振荡胞区 可以导致一维纳米结构的生成, 如图 1 所示。图 1a 和图 1b 为不同时刻透射电镜原位拍摄的从 非线性振荡胞区 生长出来的形状发生明显改变的网状一维纳米结构。进行深入研究, 发现在常温常压下能够得到成分和形态都不同的一维纳米结构。利用透射电子显微镜观察所生成的一维纳米结构的形貌和显微结构, 用能量分散 X 射线确定所生成纳米管的成分, 同时给出了一维合金纳米结构的生长模型。

## 1 实验

实验所用合金采用 0 号电解铜, H62 黄铜, 工业

用纯铝和纯锌。按照 Cu : Zn : Al = 70 : 26 : 4 的质量比置于石墨坩埚内于 1280 °C 熔炼。在石墨坩埚中加入少量硼砂以防止 Zn 的挥发和 Al 的氧化。得到的铸锭在 800 °C 进行大约 5h 扩散退火。

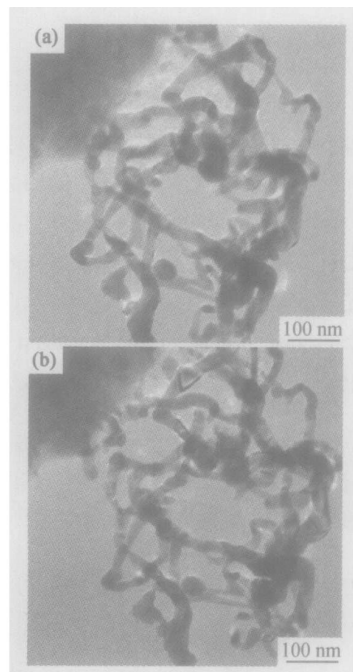


图 1 不同时刻的一维纳米结构 TEM 照片  
Fig. 1 TEM photograph of one dimensional nanostructure at different time

从大块试样上取下 15mm × 15mm × 0.5mm 的薄片,经机械打磨至厚为 100 μm,冲成 3mm 的圆片。用抛光剂 HNO<sub>3</sub> (3 份) + HCl (1 份) + H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (1 份) + HAC (5 份) 进行化学抛光,再由浸蚀剂 FeCl<sub>3</sub> (5g) + HCl (10mL) + H<sub>2</sub>O (100mL) 进行浸蚀。

经上述处理的试样在含 5% (体积分数) 硝酸的甲醇溶液中进行电解抛光至出现第一个穿孔,双喷时溶液温度低于 -35 °C。然后经离子减薄,制成透射电镜试样。

## 2 结果与讨论

### 2.1 一维纳米结构的形貌和组成

实验所得一维纳米结构的透射电子显微镜照片如图 2 所示。其中,图 2a 为制备的 Cu-Zr-Al 合金一维纳米结构,图 2b 为一种与其具有不同形态和组成的一维纳米材料——含 Si 一维纳米结构。

从图 2 可以看出,两种纳米结构都是较为光滑的圆柱外形,中间有亮线,为中空结构,管壁较厚。图 2a 中的产物最长长度达 1600nm,直径大约 40nm,也就是说长径比在 42 左右;有缠绕现象,顶部以及中间处

有黑色的颗粒物。图 2b 中的产物直径约 50nm 左右,管身比较平直,且顶端开口,没有黑色颗粒物,这说明两种产物的生长机制是不同的。图 2a 中的右上角及图 2b 中的左上角插图分别为这两种纳米结构在该区域的选区电子衍射谱,很明显它们的特征谱都是由规则排列的同心圆环组成,因此可以判断它们是一个多晶体结构<sup>[11]</sup>。

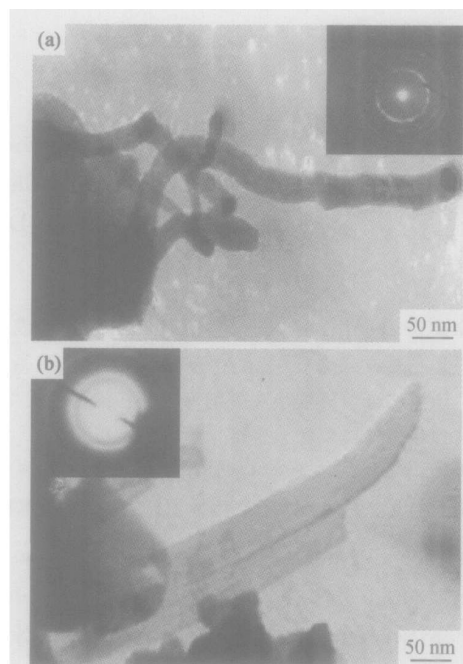


图 2 两种纳米结构的 TEM 照片  
(a) 一维 Cu-Zr-Al 合金纳米结构; (b) 含 Si 一维纳米结构  
Fig. 2 TEM images of two nanostructure  
(a) one dimensional nanostructure in Cu-Zr-Al alloy;  
(b) one dimensional silicon nanostructure

图 3 为上述两种纳米结构的能量分散 X 射线图谱。图 3a 所示为一维 Cu-Zr-Al 合金纳米结构结果,其主要成分为 Cu, Zn, Al, 经计算其成分比例为 12 : 4 : 1, 和实验所用的 Cu-Zr-Al 合金样品的配比基本一致,从而确定这种纳米结构为一维 Cu-Zr-Al 合金纳米结构。从图 3b 的能量分散 X 射线结果中可以看出, Cu 含量最高,其次为 O, Si, Al, 其中 Cu, Al 为基体, O 可能来自纳米管表面的氧化物, Si 可能是由于在制样过程中引进了含硅量较高的杂质的缘故。

### 2.2 一维纳米结构的生长机制

合成一维纳米结构的常用方法是通过高温高压或其他手段使原料原子气化,然后依靠催化剂液滴聚集成核,同时控制条件以便生成亚稳状态的一维纳米结构。本实验所得 Cu-Zr-Al 合金纳米结构以及含 Si 一维纳米结构都是在常温常压下生成的,因此该纳米结

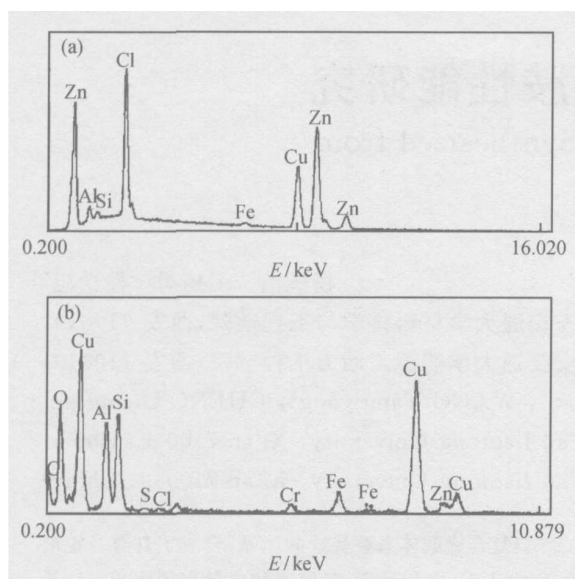


图3 实验所得纳米结构的能量分散 X 射线谱

(a) 一维 Cu-Zn-Al 合金纳米结构;

(b) 含 Si 一维纳米结构

Fig. 3 EDX of one dimensional nanostructure

(a) one dimensional nanostructure in Cu-Zn-Al alloy;

(b) one dimensional silicon nanostructure

构的生长机理将不同于其他任何方法。

课题组通过对合金中非线性振荡现象十几年的研究<sup>[12-14]</sup>,发现这种具有混沌运动、类流体等特征的胞区提供了合金纳米结构生长的可能解释。阐明了合金中非线性振荡胞区的流动性提供了大量原子的转移,使得活性原子可以运动到结构合适部位形成纳米结构得以生长的核,以及为合金纳米结构的生长提供了大量的活性原子。同时,非线性振荡胞区原子的自组织

的周期性生长提供了可能。

基于合金中的非线性振荡胞区可以解释常温常压下一维合金纳米结构的形核,原料原子的来源,能量来源以及定向生长,并针对上述两种一维纳米结构分别提出了悬挂链生长模型和拥挤生长模型。

### 2.2.1 悬挂链生长模型

针对一维 Cu-Zn-Al 合金纳米结构建立了如图4所示的悬挂链生长模型。纳米管的形核及生长依据以下过程:首先,形成的纳米颗粒正好位于或与非线性振荡胞区相遇;其次,胞区内作混沌运动的合金原子脱离平衡位置,产生悬浮键;再次,由于纳米粒子有较大的表面能,吸附合金原子到其表面;然后,由于混沌运动具有倾向有序转变的特点,作混沌运动的合金原子受合金纳米颗粒的吸附和牵引,无序运动转化为有序的运动,因而在合金纳米颗粒表面形核,并形成金属

网络环自组织长大;合金纳米颗粒的粒径限制了有序运动的方向和直径;最后,由于纳米颗粒与基体结合的程度不同,一维合金纳米结构以底端生长方式或顶端生长方式长大。

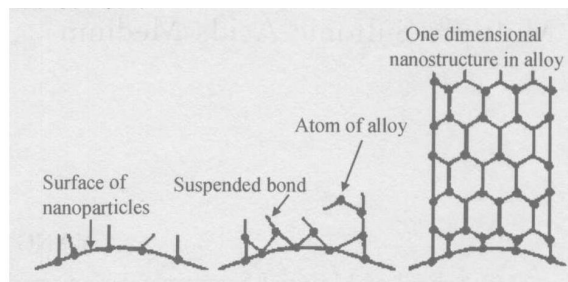


图4 一维 Cu-Zn-Al 合金纳米结构的悬挂链生长模型

Fig. 4 Growth model of one dimensional nanostructure in Cu-Zn-Al alloy

### 2.2.2 拥挤生长模型

针对含 Si 的一维纳米结构建立了拥挤生长模型,如图5所示。图5a中非线性振荡胞区表面形成的低活性纳米颗粒与基底表面相连,两者之间的结合力相对较强。在生长纳米结构时,低活性纳米颗粒成为形核中心,非线性振荡胞区中具有高活性的纳米颗粒沿低活性纳米颗粒与基底间的环状区域扩散至低活性纳米颗粒表面,具体见图5b,最终生长成纳米结构,如图5c所示。在生长过程中,高活性纳米颗粒源源不断地沿低活性纳米颗粒与基底之间的环状区域扩散至低活性纳米颗粒表面,从而使纳米结构不断生长,如图5d所示。该纳米管的生长机理类似于碳管的底端生长模式。

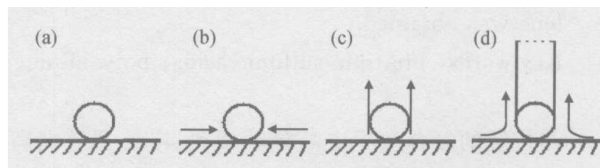


图5 含 Si 的一维纳米结构的拥挤生长模型

Fig. 5 Growth model of one dimensional nanostructure containing Si

## 3 结论

(1) Cu-Zn-Al 合金经过混合酸适当处理作用后,在常温常压下能够形成两种不同组成和结构的一维纳米结构。

(2) TEM 结果表明, Cu-Zn-Al 合金纳米管和含 Si 一维纳米结构都具有较为光滑的圆柱外形,中间有亮线,为中空结构,管壁较厚。前者有缠绕现象,顶部以及中间处有黑色的颗粒物;后者比较平直,且顶端开口,没有黑色颗粒物,表明两种结构的生长机制是不同的。

(下转第 33 页)

PANI 的进一步应用不利。

(3)DBSA/TSA 的摩尔比为 7/ 3 是合成同时具有高电导率和高溶解性掺杂态 PANI 的最佳酸配方, 该配方条件下所得 PANI 的电导率可达 1. 1S/cm, 在 NMP、丙酮、四氯化碳和二甲苯中的溶解率分别为 70% , 40% , 26% 和 19%。

参考文献

[1] KANG E T, NEOH K G, TAN K L. Polyaniline: a polymer with many interesting intrinsic redox states [J]. Prog Polym Sci, 1998, 23(2): 277– 324.

[2] PU D A, OGU RTSOV N, KORZHENKO A, et al. Some aspects of preparation methods and properties of polyaniline blends and composites with organic polymers [ J]. Prog Polym Sci, 2003, 28 (12): 1701– 1753.

[3] OLAYO M G, MORALES J, CRUZ G J, et al. Numerical and experimental analysis of the plasma in the synthesis of polyaniline [J]. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 2003, 41(13): 1501– 1508.

[4] KAHOL P K, RAGHUNATHAN A, MCCORMICK B J. A magnetic susceptibility study of emeraldine base polyaniline [J]. Synth Met, 2004, 140(2– 3): 261– 267.

[5] CAO Y, SMITH P, HEEGER A J. Counter-ion induced proces-

sibility of conducting polyaniline and of conducting polyblends of polyaniline in bulk polymers [J]. Synth Met, 1992, 48(1): 91– 97.

[6] WANG Y, JING X. Preparation of an epoxy/polyaniline composite coating and its passivation effect on cold rolled steel [J]. Polym J, 2004, 36(5): 374– 379.

[7] WANG Y, JING X. Preparation and characterization of PVC/PANI conductive composite with extremely low percolation threshold [J]. Polym Adv Technol, 2004, 15(8): 481– 484.

[8] CAO Y, QIU J, SMITH P. Effect of solvents and co-solvents on the processibility of polyaniline: I solubility and conductivity studies [J]. Synth Met, 1995, 69(1– 3): 187– 190.

[9] CAO Y, SMITH P, YANG C. Effect of solvents and co-solvents on the processibility of polyaniline: II spectroscopic and diffraction studies [J]. Synth Met, 1995, 69(1– 3): 191– 192.

[10] YIN W, RUCKENSTEIN E. Soluble polyaniline co-doped with dodecyl benzene sulfonic acid and hydrochloric acid [J]. Synth Met, 2000, 108(1): 39– 46.

[11] 於黄中, 刘少琼, 黄河, 等. 樟脑磺酸原位聚合聚苯胺的性能研究[J]. 功能材料, 2002, 33(6): 626– 630.

收稿日期: 2005-01-24; 修订日期: 2005-03-31

作者简介: 杨庆浩(1977– ), 男, 博士研究生, 主要从事功能与复合材料研究, 联系地址: 陕西西安交通大学材料科学与工程学院(710049)。

(上接第 29 页)

(3) 基于固体材料表面 非线性振荡胞区 的运动原理, 针对两种不同的一维纳米结构分别提出了悬挂链生长模型和拥挤生长模型。

参考文献

[1] TENNE R, MARGULIS L, GENUT M, et al. Polyhedral and cylindrical structures of WS<sub>2</sub>[J]. Nature, 1992, 360: 444– 446.

[2] CHOPRA G C, LUYKEN R J, CHERREY K, et al. Boron nitride nanotubes[J]. Science, 1995, 296(18): 966– 967.

[3] NATH M, GOVINDARAJA A, RAO C N R. Simple synthesis of MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> nanotubes[ J]. Adv Mater, 2001, 13: 283– 286.

[4] LIAO H W, WANG Y F, ZHANG S Y, et al. A solution low-temperature route to MoS<sub>2</sub> fiber[J]. Chem mater, 2001, 13: 6– 8.

[5] CHEN J, LI S L, XU Q, et al. Synthesis of open-ended MoS<sub>2</sub> nanotubes and the application as the catalyst of methanation[ J]. Chem Commun, 2002, 16: 1722– 1723.

[6] ROTHSCILD A, POPPVITZ-BIRO R, LOURIE O, et al. Morphology of multiwall WS<sub>2</sub> nanotubes[ J]. J Phys Chem B, 2000, 104: 8976– 8981.

[7] VOSSMEYER T, KATSIKAS L, GIER SIG M, et al. CdS nanoclusters: synthesis, characterization, size dependent oscillator strength, temperature shift of the excitonic transition energy, and reversible absorbance shift[ J]. J Phys Chem, 1994, 98: 7665–

7673.

[8] ZHU Y Q, HU W B, HOU W K, et al. SiG-SiO<sub>x</sub> heterojunction in nanowires[ J]. J mater Chem, 1999, 9(12): 3173– 3178.

[9] PAN Z W, DAI Z R, WANG Z L. Nanobelts of semiconducting oxides[J]. Science, 2001, 291: 1947– 1949.

[10] GAO H X, LIU W H, LI B Y, et al. Study of the nonlinear oscillation pattern– self-organization phenomena on the surface of Cu-Zn-Al alloy[J]. Journal of Tianjin University, 1997, 30: 567– 572.

[11] 黄惠忠. 纳米材料分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 282 – 283.

[12] 高后秀, 刘文华, 李宝银. Cu-Zn-Al 合金表面非线性振荡花样 [J]. 天津大学学报, 1997, 30(5): 567– 572.

[13] 杨新娥, 高后秀, 李京生, 等. Cu-Zn-Al 合金中类液振荡的非线性机理[J]. 物理学报, 2001, 50(7): 1346– 1349.

[14] 高后秀, 张贵杰, 麻亚宁, 等. 外加应力场刺激下固体 类流态胞区的响应特征[J]. 材料热处理学报, 2002, 23(4): 62– 65.

基金项目: 天津市自然科学基金重点项目(003805611); 天津市自然科学基金项目(033610611); 南开大学 天津大学刘微应用数学中心项目 (T13)

收稿日期: 2005-01-24; 修订日期: 2005-03-29

作者简介: 高后秀(1940– ), 女, 教授, 博士生导师, 从事类流态及纳米结构材料的研究, 联系地址: 天津大学材料科学与工程学院(300072)。