

紫外可见近红外分光光度计之纳米材料研究

© 2021 约翰威立国际出版公司(John Wiley & Sons Ltd.), 英国西萨塞克斯郡奇切斯特南门中庭, 邮编: PO19 8SQ

显微镜学EKB编辑: Julian Heath博士

光谱学及分离学EKB编辑: Christina Poggel博士

目录

4	纳米材料简介
7	紫外可见近红外表征——原理及背景
17	紫外可见近红外表征——实际操作
21	个案研究
27	纳米材料表征所面临的常见挑战
33	纳米材料研究未来趋势
36	更多信息





关于基础知识简报

约翰威立国际出版公司（John Wiley & Sons）出版的基础知识简报（Essential Knowledge Briefings,EKB）包括对分析科学最新技术、应用及设备的一系列简短介绍。EKB每年评审更新，为学术及工业领域的科学家提供了重要资源，帮助他们了解各专业领域的主要进展。请登录www.essentialknowledgebriefings.com，免费下载各种电子格式的EKB。

纳米材料简介

从本质上讲，纳米材料肉眼不可见。纳米材料指所有至少有一维尺寸小于100纳米（1纳米为十亿分之一米）的材料，自球形颗粒到长纳米管再到单原子或分子厚度的平板均属于纳米材料范畴（见表1）。

纳米材料体积小，相当有趣，拥有不少有用的性能，如高强度，高导电性，高荧光效率，高催化效率。纳米材料具有此类性能的原因在于相对尺寸而言较大的表面积达到小到受量子效应影响的程度，从而导致其于计算机、太阳能电池、蓄电池、化学制造等领域的广泛应用。

纳米材料类别		示例 ¹	用途	相关光学性能
金属纳米颗粒		金纳米棒、银纳米线、二氧化钛纳米颗粒	光催化剂、医学影像及治疗、防晒、传感、显示	吸收性能及散射性能
半导体纳米材料		量子点、二硫化钨、氧化亚铜	光催化剂、太阳能电池、计算、光电探测器、显示	吸收性能、荧光性能、反射性能
碳基纳米材料		碳纳米管、石墨烯	复合材料、蓄电池、计算、传感	吸收性能及散射性能
二维材料		石墨烯、二硒化钼、MXene	光催化剂、计算、复合材料、传感、电磁屏蔽	吸收性能及散射性能

1. 某些纳米材料可同时分属于不同类型，如，石墨烯既属于碳基纳米材料，又属于二维材料。

表1：纳米材料的分类

纳米材料分析技术

尽管纳米材料肉眼不可见，但其与光的相互作用仍暴露了很多信息，故紫外可见近红外分光光度计成为了表征纳米材料的重要技术。

紫外可见近红外分光光度计将一束光照射到样品上，用样品后的检测器测量透过样品的光强度。由原始光束的强度及检测器所测光强度可得出样品吸收的光强度，如此操作即可使覆盖紫外(UV)、可见、近红外区域等不同波长的单色光，从而建立显示样品最大吸收波长的吸收光谱。

紫外可见近红外分光光度计可显示样品的光学性能，此为光催化剂、光检测器、太阳能电池材料等与光相互作用的纳米材料设计的关键。此外，该仪器亦可显示纳米材料的其他可影响光吸收的性能，如尺寸、形状、构成、电学特性。

但是听起来容易，操作起来却很难。某些纳米材料吸收入射光时会反射、散射，其反射、散射比例决定了到达检测器的光量。计算吸收光谱时需考虑该反射及散射效应。当今紫外可见近红外分光光度计上的各种附件可测量该反射及散射效应。另一个优势即反射及散射信息本身也大有用途。

鉴于紫外可见近红外分光光度计可提供此类反射及散射信息，故其与透射电子显微镜、电感耦合等离子体质谱一起均为表征纳米材料的标准通用技术，如本技术简报所述。

紫外可见近红外表征——原理及背景

紫外可见近红外分光光度计

与多数分光光度计一样，紫外可见近红外分光光度计可监测材料与电磁辐射的相互作用，但更侧重于两侧的可见光波长。恰如其名，实际操作中，紫外可见近红外分光光度计可覆盖紫外(200–400nm)、可见(400–800nm)、近红外(800–2500nm)区域的波长。

所有不透明材料均可吸收、散射、反射可见、紫外及近红外区域内的特定波长。波长决定了光的颜色。因此，紫外可见近红外分光光度计可根据材料所吸收、散射、反射的特定波长来测定材料的光学性能，亦可测定影响材料光学性能的其他性能，如结构、构成、电学特性。

紫外可见近红外分光光度计的工作原理为将特定波长的光照射至材料上，用材料后的检测器记录到达检测器的光强度，此为透射。将原始光束与检测器所记录的光强度相比较，所得损耗即为样品所吸收、反射、散射的特定波长的光量，三者统称为消光。

对不反射光的样品而言，未达到检测器的光等于样品所吸收的光，故透光率与吸收度有直接关联。该操作可覆盖不同波长范围，建立显示样品最大吸收波长的吸收光谱。

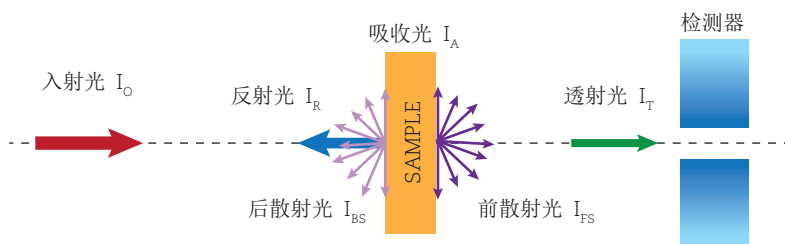


图1: 紫外可见近红外分光光度计吸收、反射、散射及透射光

但对光滑薄膜或乳状溶液等可反射、散射光的样品而言，未达到检测器的光并不等于样品所吸收的光，原因在于除了被样品吸收后，还有部分光发生了反射、散射（见图1）。但这亦无关紧要，因为消光与吸收类似，随波长而改变，亦产生类似的光谱。然而，科学家们总是执着于计算出样品吸收、反射或散射的精确比例，试图找到一种可以精确测定每种方式消光量的方法。

纳米材料表征

紫外可见近红外分光光度计常用于探测从薄膜到油页岩再到DNA等各种固/液体材料。近期，已有研究证实紫外可见近红外分光光度计是一种研究各类纳米材料的有用技术，包括金属纳米颗粒、量子点等半导体纳米材料、碳纳米管、石墨烯等二维(2D)材料。纳米材料常分散至某种形式的溶剂中，常用溶剂为水，原因在于分散体往往比浓缩粉末更易于分析。

与其他材料一样，紫外可见近红外分光光度计不仅可探测纳米材料的光学性能，亦可表征影响纳米材料光学性能的其他性能，如尺寸、形状、稳定性。一种名为荧光光谱仪的相关光谱仪可显示纳米材料的更多信息。但是该仪器并不会记录纳米材料所吸收的波长，而是用类似设置分析特定纳米材料因吸收原始光而发出的荧光。

鉴于光能将电子激发至更高能级，故纳米材料电子负责吸收紫外及可见光。某些纳米材料可吸收近红外光，但组成原子间化学键的诱导振动亦会吸收此类波长的光，并导致纳米材料的升温。不同原子间化学键可吸收不同波长的近红外光，由此可知纳米材料构成信息。

金属纳米颗粒

就金属纳米颗粒而言，紫外及可见光与金属纳米颗粒表面的电子海相互作用，电子海的电子已脱离原子核束缚并于纳米颗粒上自由移动。在设定频率下，金属纳米颗粒表面的自由电子发生集体共振，产生局域表面等离子体共振(LSPR)，从而可吸收类似频率的光，并散射不同频率的光。故金属纳米颗粒可用作光催化剂，以吸收光为其催化能力提供动力，亦可用于智能窗户及触摸屏显示器的透明电极，以吸收、反射特定波长的光。

纳米颗粒的LSPR频率受各种因素影响，包括纳米颗粒组分、大小及形状。如已测定纳米颗粒的光学性能，则可通过测定样品中纳米颗粒所吸收光的波长（因为光的频率与波长成反比）来确定此类影响因素。改变此类因素即可得到具有所需光学性能的纳米材料。

金属纳米颗粒的吸收光谱呈钟形曲线，最高点为最大吸收峰（见图2）。如某一粒度的特定金属纳米颗粒的最大吸收峰已知，则可用紫外可见近红外分光光度计判定同类型不同样品的金属纳米颗粒比该最大吸收峰大还是小，原因在于金属纳米颗粒越小，所吸收光的波长则越短。

此外，紫外可见近红外分光光度计亦能测定金属纳米颗粒溶液的其他性能，如纳米颗粒的粒度分布；吸收峰越窄，则表明溶液中的纳米颗粒大小类似，

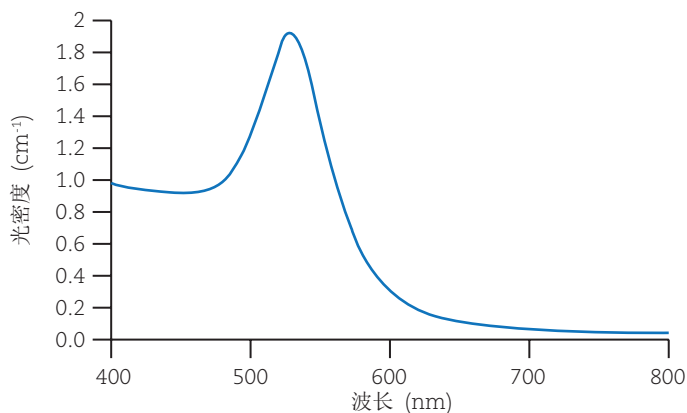


图2: 50 nm金纳米球的吸收光谱

只吸收了少部分波长。吸收峰越宽，则表明溶液中纳米颗粒的大小不一，吸收了大部分波长。

鉴于溶剂浓度越高，所含纳米颗粒就越多，颗粒所吸收的光越多，吸收峰越大，故紫外可见近红外分光光度计可用于测定溶剂所含纳米颗粒的浓度。此外，鉴于离散元纳米颗粒的数量减少，吸收峰降低并加宽，故紫外可见近红外分光光度计亦可用于测量纳米颗粒凝聚（见图3）。最后，紫外可见近红外分光光度计还可用于确定是否有分子结合到纳米颗粒表面，如有，LSPR发生改变，所吸收的波长亦会有所改变，则就结合到金属纳米颗粒上的分子而言，金属纳米颗粒可作为传感器。

研究人员用各式各样的金属材料合成了五花八门的金属纳米颗粒，如纯金、银纳米颗粒（因粒度不同而显

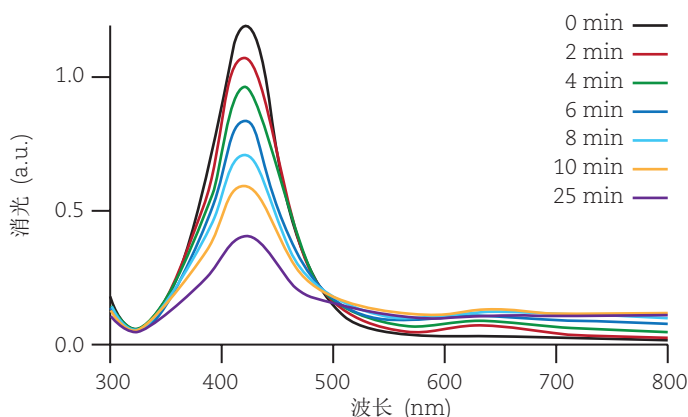


图3：加入浓盐溶液后由良好的离散状态转变为凝聚状态的银纳米颗粒的吸收光谱

示不同的颜色）、复杂的铁、钛基纳米颗粒（可作为光催化剂）。所有的金属纳米颗粒均具有金属特性，且能通过LSPR吸收光。

半导体纳米材料

就性能表现而言，其他含金属纳米材料并不像金属，却更像半导体。以半导体纳米晶体及某些二维材料为例，前者是硒化镉和硫化锌等材料制作而成的量子点，后者如单分子层制成的二硫化钨。尽管二者均能通过将电子激发至更高能级而吸收光，但吸收过程不同于金属纳米颗粒，半导体纳米材料并未涉及LSPR。

半导体材料可采用相当大能级差的电子，从低价带至高导带不等，这就是所谓的禁带宽度。鉴于光的波长越短，能量越高，故特定点的波长可为半导体材料的电子输送足够的能量，使其穿越禁带，从价带跃迁至导带。

紫外可见近红外分光光度计经监测不同波长的光的吸收性即可测定出可为电子从价带跃迁至导带输送足够

能量的波长点。该波长点反映在吸收光谱上则为一个明显的峰，即激子峰（见图4）。鉴于禁带宽度越宽，则所需激发能量就越多，故我们可用激子峰的波长来测定禁带宽度的尺寸。对以半导体纳米颗粒替代传统太阳能电池中的硅来说，这非常有用。

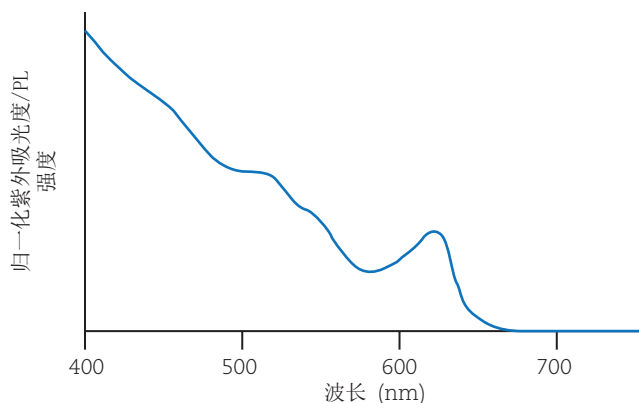


图4: 硒化碲量子点的吸收光谱

量子点的禁带宽度尺寸取决于量子点的尺寸，通常为2nm至10nm之间，量子点越小，禁带宽度越大。这表明量子点越小，所吸收的光的波长就越短，紫外可见近红外分光光度计更容易测量量子点的尺寸。就金属纳米颗粒而言，紫外可见近红外分光光度计亦可测量量子点样品的粒径分布、浓度、凝聚，并可测定是否存在任何结合分子。

鉴于量子点的导带激发不太稳定，所以电子会很快自导带跌至价带，同时以光子的形式释放多余能量。这表明该量子点为荧光量子点，尽管其波长往往比激发光的波长更长（故其能量更低），其所发射的波长仍取决

于禁带宽度的尺寸及其物理尺寸，究其原因在于振动损耗了部分能量，电子能级降低后才越过禁带释放光子，从而导致在量子点发出荧光前已然失去了部分激发能。

鉴于该荧光量子点的颜色因尺寸而异，故其可用于各种影像及显示场合。此外，鉴于荧光量子点所发出的光的波长提供了很多光学性能信息，其可用于测定荧光量子点的尺寸及禁带宽度，故亦可用荧光分光光度计分析该荧光量子点。

碳基纳米材料

一般而言，相比吸收光，碳纳米管、石墨烯等碳基纳米材料更易发生散射、反射光的现象，故不好直接用紫外可见近红外分光光度计进行分析。但新型紫外可见近红外分光光度计上的各种附件可鉴别出吸收、散射及反射比例（见问题与对策），继而可研究碳基纳米材料的光学性能。

其他表征技术

尽管紫外可见近红外分光光度计可表征纳米材料的各种性能，但研究人员往往仅用该分光光度计测定纳米材料的光学性能，对于测定尺寸等性能，特别是新型纳米材料，常依赖于其他技术手段，原因在于通过比较纳米材料的吸收光谱与尺寸已知的同一纳米颗粒的吸收光谱，紫外可见近红外分光光度计只能测定尺寸、凝聚等性能。

即便其他信息未知，透射电子显微镜(TEM)等技术亦可测出纳米颗粒的大小。只是相比紫外可见近红外分光光度计，TEM更为复杂，要求制备最少的样品，且全程无损。

除TEM外，紫外可见近红外分光光度计常与电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)结合使用，以测定纳米颗粒的元素组成。ICP-MS先用带电等离子体将样品中的纳米颗粒拆分成各个组成元素，经质谱分析识别后，再利用其灵敏度分析单个纳米颗粒（更多信息见相关出版物《用 ICP-MS 的灵敏度进行纳米颗粒分析》）。

紫外可见近红外表征——实际操作

紫外可见近红外分光光度计

标准紫外可见近红外分光光度计由光源、单色器或衍射光栅、样品室、检测器组成。其中，单色器或衍射光栅将光源所发出的光色散成单一波长的光，光学系统将光束引导到样品室内的样品上，检测器位于样品后（见图5）。

为覆盖所有的所需波长，紫外可见近红外分光光度计采用多个光源，氘灯可用作紫外线光源，钨丝灯和卤素灯则用作可见光光源。但是，由于氘灯的使用寿命更长，且可覆盖更多波长，故逐渐替代了其他光源。

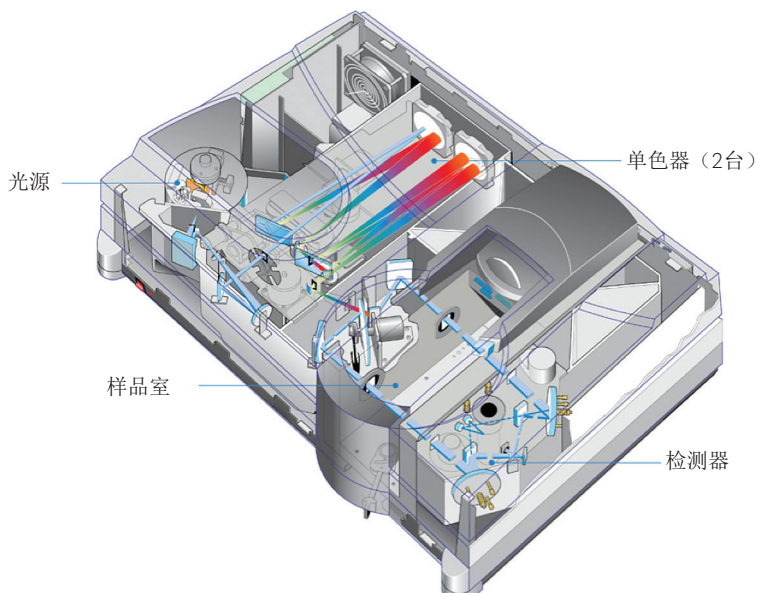


图5: 紫外可见近红外分光光度计示意图

为研究更多波长，研究人员设计了很多仪器。一些仪器仅可研究波长范围约为200nm-900nm的紫外线波长及可见光波长，一些仪器则可研究近红外线波长。例如，Agilent公司生产了一系列自有品牌Cary分光光度计，该分光光度计的测量范围均始于紫外线波长，但可越过900nm的可见光波长，并深入到3300nm的近红外线波长。

检测器用铟砷化镓(InGaAs)等半导体材料将捕获到的光转化为电流，电流的大小与光强度成正比。

光学设计

可用透明镜面反射式转盘将光源发出的光分成两束，两束同源但不同路径，其中一束作为参考信号（见图5）。转盘不断转动，一部分光线直接通过样品，另一部分光线则发生反射，光线交替以不同的路径进入检测器。双光束法充分考虑了光源强度或光源因时间或温度或其他环境条件而异的情况。用与样品相互作用的光束信号减去参考光束信号即可得出吸收光谱。使用该法的分光光度计被称为双光束分光光度计。

分析纳米材料时，常将其分散在溶剂中，器皿则选用100 μ L-3.5mL容量的玻璃杯或石英比色杯。但这种处理方式亦有弊端。溶剂与比色杯均吸收特定波长的光线，显然制作纳米材料的吸收光谱时须考虑到这一点。新型分光光度计加入样品之前进行一次溶剂与比色杯的参考测量，加入样品后进行了二次测量，二次测量值减去参考测量值即可得出纳米材料样品的吸收光谱。

样品处理

比色杯及溶剂的选择至关重要，原因在于二者均可吸收截止波长，溶剂或比色杯可吸收截止波长以下的所有光线，不利于评估样品的光吸收度。以水为溶剂时，截止波长为180nm，这意味着最短波长外的所有紫外线均可被水吸收。以丙酮为溶剂时，截止波长为329nm，接近可见光波长。类似地，玻璃的吸收截止波长约为300nm，石英则为160nm，因此石英比色杯更适合研究纳米材料的紫外线吸收。

当然，很多材料既能吸收紫外线、可见光、近红外线，又可反射、散射此类光线，故其透射及吸收度的计算值难免不受其影响。研究纳米材料时应考虑到这一点，悬浮于水中的纳米材料总会散射各类光线，即便很小的纳米颗粒亦会散射。纳米颗粒越小，散射越少。

好在紫外可见近红外分光光度计设有多种附件，如镜面反射及漫反射附件，此类附件可测定反射度及散射度，亦可精确测量样品的吸收度。反射度及散射度本身也是非常有用的信息，可用于分析薄膜或研发智能玻璃材料等。纳米材料表征所面临的常见挑战章节将详细讨论此类附件。

个案研究1: 石墨相氮化碳分解水 (彭栋梁, 厦门大学, 中国)

终有一天电动汽车或将挑战燃油汽车的主导地位, 但这并非表示研究人员就停止了提高电动汽车的性能。一般而言, 提高电动汽车性能有两种方法。一, 研究人员正努力研发更好的电池, 储存更多的电量, 使电动汽车跑得更远。二, 研发燃料电池, 利用氢气等清洁燃料发电。也许未来燃料电池将替代现有电池。

新型纳米材料可用于以上两种方法。厦门大学材料学院的彭栋梁教授等研究人员正致力于开发此类纳米材料, 并用紫外可见近红外分光光度计等技术对其进行表征。

就燃料电池用氢气制作而言, 最清洁的方法是分解水。可通过电解分解水, 但这种方法需要给水通电。另一种更清洁的方法则是采用光催化剂, 利用太阳光光催化分解水。有一种纳米材料有望成为制氢光催化剂, 即半导体石墨相氮化碳($g\text{-C}_3\text{N}_4$)。

当太阳光照射到 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 时可激发材料电子, 使其跃迁至导带, 从而得到分解水的能源。但是激发的电子往往很快会跌至价带, 根本来不及分解水。为解决这一问题, 彭及其团队尝试耦合 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 与其他纳米材料。最近, 彭及其团队尝试耦合 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 与二硒化钼(MoSe_2), 二硒化钼是一种名为过渡金属硫化物的二维材料。他们用TEM、能量色散X射线光谱仪、紫外可见分光光度计等各种技术表征所得到的纳米复合材料。

他们用紫外可见分光光度计证实了纳米复合材料与 $g-C_3N_4$ 禁带宽度的一致性，故其亦可分解水，且性能更佳，可吸收420nm以上的波长，即可见光波长。因此，该纳米复合材料是一种更有效的光催化剂，比单纯使用 $g-C_3N_4$ 分解水制氢的速度更快。

Zeng D, Wu P, Ong W-J等，网状及花状2H-MoSe纳米结构结合多孔 $g-C_3N_4$ 的非贵金属可见光催化制氢法。Appl Catal, B 2018;233:26–34.

(<https://doi.org/10.1016/j.ap-catb.2018.03.102>)

个案研究2：氧化铜纳米颗粒的光学特性（Kathryn Knowles，罗彻斯特大学，美国）

很多因素会影响纳米材料的光学性能，如构成、尺寸、形状、电学特性等。最近，罗彻斯特大学的Kathryn Knowles及其同事用紫外可见近红外分光光度计证实了表面氧化态亦可影响纳米材料的光学性能，如金属颗粒。

Kathryn Knowles及其团队研究了一氧化铜（ Cu_2O ）纳米颗粒，证实了其作为有机反应光催化剂的有效性。他们将二氧化碳还原为一氧化碳，此为将二氧化碳转化为燃料等有用产品的第一步。金属铜纳米颗粒亦是有效的光催化剂，但其工作原理与 Cu_2O 纳米颗粒不同。金属铜纳米颗粒通过LSPR吸收光，而 Cu_2O 纳米颗粒属于半导体，并不发生LSPR。但铜纳米颗粒及 Cu_2O 纳米颗粒可通过氧化或还原反应相互转换。转换过程亦可生成混合产物，如纯铜核外覆盖着一层 Cu_2O 纳米颗粒。Kathryn Knowles及其团队想知道氧化或还原过程中LSPR的情况。

因此他们合成了多种铜纳米颗粒，并用紫外可见近红外分光光度计测定了铜纳米颗粒的光学性能。他们合成了 Cu_2O 纳米颗粒后将其暴露于氮气中，以除去表面上所有的氧化铜，合成了铜纳米颗粒后将其暴露于空气中，以形成含氧化铜的 Cu_2O 表层。

除去 Cu_2O 纳米颗粒表面上所有的氧化铜可产生LSPR，原因在于表面上已无氧化铜。金属铜纳米颗粒的LSPR吸收与其波长类似的光线。覆有一层 Cu_2O 及氧化铜的铜纳米颗粒也会产生LSPR，但该LSPR吸收比金属铜纳米颗粒波长的LSPR更长波长更低能级的光线。

这表明铜纳米颗粒的表面氧化态严重影响了其光学性能，或可成为一种改变其光学及催化性能的新型方法。

Tariq M, Koch MD, Andrews JW, Knowles KE, Cu₂O纳米胶粒的表面化学与光学性能的关系。 *J Phys Chem C* 2020;124:4810–4819.
(<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b10753>)

个案研究3: 透明电极用半导体纳米颗粒, Enrico Della Gaspera, 皇家墨尔本理工大学, 澳大利亚)

一般而言, 含金属纳米颗粒发生LSPR时更像金属, 不发生LSPR时则更像半导体。科学家将含金属纳米颗粒与镓和镧等元素相掺杂制成了一种含金属纳米颗粒, 其可发生LSPR, 更像半导体, 尽管吸收的是近红外线波长而非可见光波长。

皇家墨尔本理工大学的Enrico Della Gaspera及其同事研发此纳米颗粒作为新一代透明电极。目前, 该透明电极主要用于触摸式显示器, 但其亦可用于智能窗户及太阳能电池。氧化铟锡是触摸式显示器最常用的透明电极材料, 但研究人员一直努力寻求比铟更便宜元素更多的替代材料。

显而易见, 此类替代材料需具有导电性, 对可见光透明, 最好在用于智能窗户等时可反射或吸收近红外波长范围的光。因此人们对于研发可发生LSPR并可吸收近红外光的半导体纳米颗粒的兴趣甚浓。

Enrico Della Gaspera及其同事研发了多种此类纳米颗粒, 如掺杂了镓的氧化锌 (ZnO) 纳米晶体、掺杂了镧的锡酸钡 (BaSnO_3) 纳米晶体、掺杂了氟的氧化锡 (SnO_2) 纳米晶体。与其他元素相掺杂可使纳米晶体发生LSPR。此类掺杂物与纳米晶体元素结合后产生过剩电子。过剩电子将形成LSPR。

合成纳米晶体后, Enrico Della Gaspera及其同事用紫外可见近红外分光光度计测定了纳米晶体的光学性能。以掺杂了氟的 SnO_2 纳米晶体为例, 他们用紫外可见近红外分光光度计证实了, 因受限于禁带宽度, 该纳米晶体的吸收峰值波长约为275nm, 但仍可发生LSPR, 吸收约1000nm以上波长的近红外光。

*Enrico Della Gaspera*及其同事进一步证实了未掺杂其他元素的 SnO_2 纳米晶体并不会发生LSPR, 且其强度随着氟的掺杂量的增加而增加。

Kendall O, Wainer P, Barrow S等。掺杂了氟的氧化锡胶体晶体。《纳米材料》2020;10:863.
(<https://doi.org/10.3390/nano10050863>)

纳米材料表征所面临的常见挑战

反射及散射

紫外可见近红外分光光度计的标准操作是测定不同波长的消光，即阻碍光穿过纳米材料样品到达其后的检测器的一切吸收、反射及散射（见图1）。但是，为全面表征纳米材料的光学性能，科学家们总想鉴别出吸收、反射及散射的具体比例。

让事情变得更为复杂的是，反射及散射的形式不一（见图6）。镜子等平坦发光面的材料会发生镜面反射，射到此类表面的光将反射到同一方向。纸等表面粗糙的

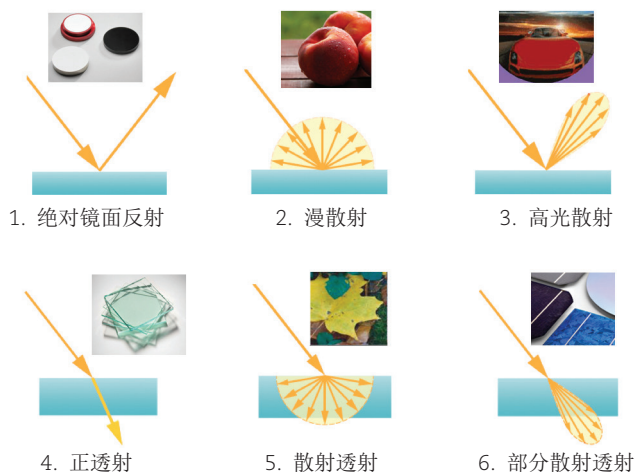


图6: 各种反射、散射及透射

材料则会发生漫散射，光反射到不同方向。再就是高亮散射，如锃亮的汽车表面，光的反射角度比漫反射更窄。

当光射到材料表面并反射或散射回来时即可发生此类反射或散射。但当光透过并离开材料时，则会发生散射，此类散射为正散射。如纳米材料样品在特定波长下

透明，则光线可直接穿过样品直达检测器，并不会发生任何散射。即便如此，光离开样品的角度亦不同于进入样品的角度，原因在于光透过样品的速度与穿过空气的速度只有轻微的差别，但也引起了折射。

就树叶等特定波长下半透明而非透明的材料而言，光穿过材料时会发生不同方向的散射，此类散射为散射透射，部分光会从探测器中散射出去。最后为部分散射透射，光以极窄的角度散射。

镜面反射附件及漫反射附件

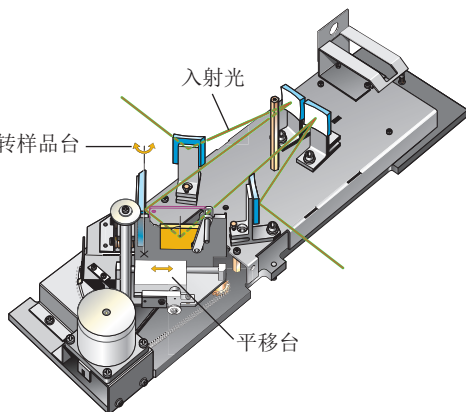
紫外可见近红外分光光度计设有很多可测定反射光及散射光的附件。为便于利用，此类附件必须设于样品室内。镜面反射附件置于样品前，设计用途为先改变光的入射角（见图7）

，再收集所发生的镜面反射，并用一套镜面系统将样品周围的光引导至检测器。

漫反射附件于积分球内自设检测器，可检测漫反射、镜面反射及散射透射（见图8）。

积分球是一个内壁

涂有反射涂料的球体，进入球体内的光不断发生重复反射，直至触动球体内表面的检测器。



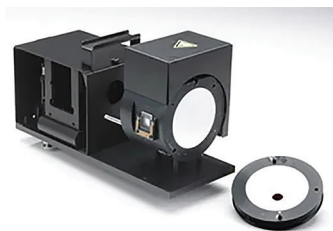
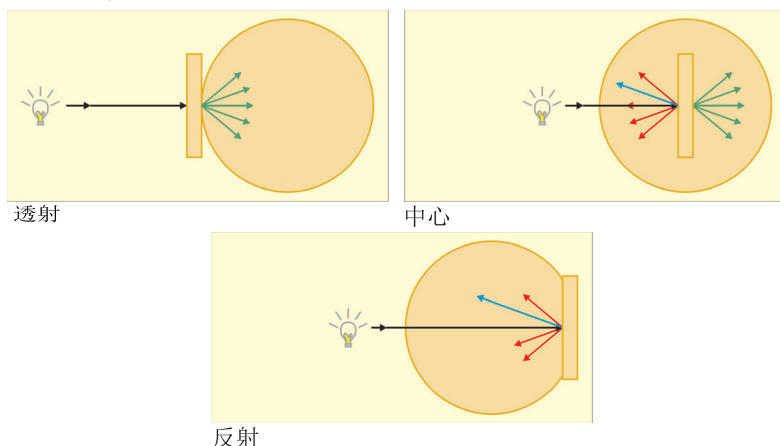


图8：底部设检测器的漫反射附件积分球

样品和球体以不同的方式放置，以便检测各种反射及散射（见图9）。样品置于球内的孔内，正对着第二个孔（入射孔），使光线正好照射到样品上，以便检测镜面反射及漫反射。将所有样品反射及反向散射的光引导至检测器。



透射光及反射光示意图。漫反射（红）、镜面反射（蓝）、散射透射（绿）。

图9：测量反射及散射的样品与积分球的不同排列

将样品置于球体前，使其包住孔口，确保所有的透射光及正散射光穿孔进入球体内并引导至检测器，以便检测正透射及散射透射。亦可以将样品置于球体中心，使光线穿孔照射到样品上。本文样品所有的反射、散射或透射光均被引导至检测器。

全能型分光光度计

近年来,技术取得了长足进展,Agilent开发了一套测量覆盖范围更广的新系统,即全能型分光光度计(UMS)。单个UMS即可鉴别出反射、散射及透射光。该系统将样品置于样品室中心,利用检测器于样品周围移动即可自动检测出任一角度的反射光或散射光(见图9)。

UMS可用于各种测量,很多情况下可替代其他所有附件。只使用一种附件相当方便。此外,鉴于样品位置固定,UMS于样品上同一点进行测量,可最大限度地降低误差。但为了收集宽弧上的散射光,仍推荐采用漫反射附件。

利用控制光线收集角度,UMS可准确记录各个特定角度的反射光量,并非简单的同时测量所有漫反射或散

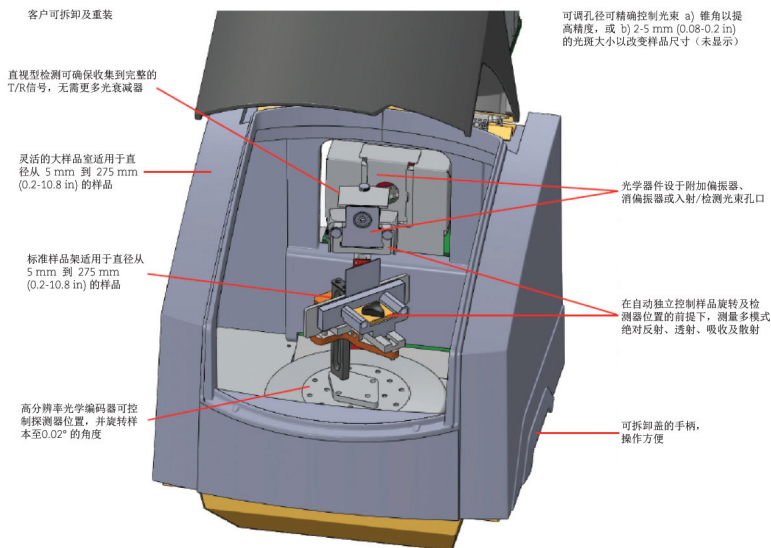


图10: Agilent Cary 7000全能型分光光度计

射透射，故能更深入地测定样品的光学特性。UMS特别适合分析玻璃或薄膜上的纳米颗粒沉积等固体样品，但不常用于分析液体溶剂中纳米颗粒分散体。

所测定样品的光学特性决定了可选附件类型及使用方法。传统上测定反射、散射、透射及吸收各自及集体贡献需用到很多镜面反射附件与一个样品置于积分球前后的漫反射附件。另一种方法就是选用UMS。当无需漫射、透射散射相关角度信息时，可将样品置于积分球内，一次收集并测量所有反射、散射和透射光，从而实现样品吸光度的精准测定。

纳米材料研究未来趋势

纳米材料研究

紫外可见近红外分光光度计已成为研究人员表征新研发纳米材料的重要分析仪器。紫外可见近红外分光光度计是检测样品光学性能的唯一实用之选，且材料与光的相互作用亦可显示材料的很多其他信息。不同于TEM或ICP-MS等其他常用表征技术，紫外可见近红外分光光度计完全无损，无须损坏样品或对其作任何修改即可分析纳米材料。

因此，紫外可见近红外分光光度计于最刺激、最活跃的纳米材料研究领域发挥着核心作用，包括不同二维材料的堆叠或异质结构的构建，如石墨烯与二硫化钨等过渡金属硫化物。多层石墨烯堆叠可生成石墨，多层二硫化钨堆叠形成大量二硫化钨。自然界中根本不存在的多层石墨烯与二硫化钨的堆叠将产生新型有趣的性能。

钙钛矿纳米晶体亦在其内。钙钛矿纳米晶体涵盖了一个由有机阳离子、无机阳离子和卤化物阴离子如碘化物、溴化物或氯化物等组成的材料家族。业已证实特定钙钛矿可吸收、放射光，故研究人员正研究如何将其用于太阳能电池及发光二极管中。另一优势则是，不同于传统太阳能电池的基础硅组件，钙钛矿纳米晶体可于溶液中加工，有望印刷生产价格极低的太阳能电池。

与钙钛矿纳米晶体一样，研究人员正把很多纳米材料用于可充分利用其光学性能的场所，如手机等电子设备用光催化剂、光电检测器、光学传感器等。纳米材料亦可用于其他场合，如新型电池材料及新型计算形式用自旋电子器材等。本文研究人员只想全面表征新型纳米材料的性能，包括光学性能。

紫外可见近红外分光光度计研究新进展

目前，紫外可见近红外分光光度计所取得的进展有助于开展上述工作。最新氙气光源、衍射光栅、检测器均可改善紫外可见近红外分光光度计的敏感性及全能性。氙气光源可发出更广范围的波长；光栅技术所采用的安装包越来越小，可提供更好的波长选择；检测器可检测到更广范围的动态。另一优势则是此类进展亦可降低购置成本，如最新氙气光源比以往版本都要强大，且使用寿命更长。

除了改善分光光度计的敏感性及全能性，制造商亦尝试提高分析过程的自动化比例，使其紫外可见近红外分光光度计更易操作。最理想的分光光度计是只需按下一个按钮即可准确可靠地测出所有样品相关必要光学信息。

UMS进行一次自动操作即可鉴别并测出样品对不同波长的透射、反射及散射，尽管该操作仍包括许多单独测量，但已然朝着该理想目标前进。如最新设备的数据分析软件一样，UMS亦可根据不同波长的透射、反射及散射测量结果自动计算样品吸收光谱。

随着纳米材料研发及潜在应用领域的不断开阔，即便未来难料，此类技术进展仍将确保紫外可见近红外分光光度计表征纳米材料重要技术的地位。

更多信息

CC&EN webinar. 分光光度计之新型纳米材料研究. 重点——半导体纳米材料湿化学合成.

https://connect.acspubs.org/CENWebinar_Agilent_6_16_20?partnerref=Agilent

Mourdikoudis S, Pallares RM 与 Caecilia LT Std. 纳米颗粒表征技术: 纳米颗粒研究之比较与补充. *Nanoscale* 2018;10:12871.

(<https://doi.org/10.1039/C8NR02278J>)

Nair AK, Mayeen A, Shaji LK 等. 纳米材料光学表征. 源自: *纳米材料表征: 研究进展及关键技术*. 编辑: Bhagyaraj SM, Oluwafemi OS, Kalarikkal N 与 Thomas S. 达克斯福德: 伍德海德出版社, 2018.

(<https://www.sciencedirect.com/book/9780081019733/characterization-of-nanomaterials>)

