

纳米晶核的尺寸与表面对生长与组装过程影响的研究进展

相国磊 王 训*

(清华大学化学系, 北京 100084)

摘要: 晶核作为晶体生长过程中新相形成的开始, 理解它们的性质和行为特点对纳米材料的控制合成有重要指导意义, 尤其对形貌和尺寸的调控。可控合成的超小尺寸纳米晶($< 5\text{ nm}$)为研究晶核的性质提供了一个理想模型。本文基于纳米晶核在纳米材料控制合成中的研究进展, 论述了晶核的尺寸与表面结构对纳米材料生长与组装模式的影响, 尤其是基于纳米晶核预组装途径的晶体生长模式。

关键词: 纳米材料; 晶核; 组装; 尺寸效应; 表面结构

中图分类号: O781

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)12-2323-09

Size and Surface Effects of Nuclei on the Growth and Assembly of Nanostructures

XIANG Guo-Lei WANG Xun*

(Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Nucleus, the beginning of a new phase, underlies the understanding of various synthetic approaches of nanomaterials, especially for the control over their sizes and shapes. Ultrafine nanocrystals with sizes smaller than 5 nm provide ideal models to learn the properties and growth behaviors of nucleus. The size and surface effects of nucleus on the growth and assembly of nanostructures are discussed in this review paper, based on the syntheses of ultrafine nanocrystals, including semiconducting oxides, metals and rare earth oxide. A newly crystal growth pattern emphasizing the pre-assembly of nucleus are highlighted to show the thesis.

Key words: nanomaterial; nucleus; crystal growth; assembly; size effect; surface structure

0 引 言

常规材料的纳米化已成为增强材料功能一种通用而有效的思路 and 手段, 纳米材料常能表现出很多新颖的物理性能和增强的化学活性, 大大拓展了传统材料的功能和应用领域。这些性能的产生或强化多源自于纳米材料的小尺寸、大比表面积、特定的表面结构(形貌和缺陷控制)或特殊的多维度组装结构^[1-3]。固体材料的物理性质多依赖于多原子凝聚态约束体系的大小, 因尺寸减小而导致的物理性质的变化有改变半导体纳米晶能带结构的量子尺寸效应^[4-5], 磁性纳米材料的超顺磁化转变^[6-7]及金银等

金属材料表面等离子共振吸收的位移^[8-11]。相比之下, 固体材料的化学性质受表面结构的影响更为显著, 因为化学反应的实现要经过反应物分子与材料表面的直接接触, 在表面上通过配位作用形成化学吸附态及过渡态, 最终完成一个反应。材料的纳米化, 一方面因增大的比表面积提供了更多的同时反应位点而大大提高化学反应的效率, 另一方面通过形貌控制合成而调控纳米材料的表面结构, 如控制暴露不同的晶面及制备表面缺陷结构, 实现对材料本征化学反应活性的调节。因晶面结构差异而导致的化学反应活性的差别称为晶面效应, 纳米材料形貌控制合成的本质即是通过选择性暴露不同的晶

收稿日期: 2011-08-01。收修改稿日期: 2011-08-27。

国家自然科学基金(No.20725102, No.20921001)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: wangxun@mail.tsinghua.edu.cn

面以充分利用材料的反应活性^[12-14]。尺寸效应与表面效应是引起纳米尺度材料性能改变的核心所在,因此对纳米材料尺寸与形貌的控制合成兼具重要的基础研究价值和实用价值。

探索有效制备纳米材料的途径在纳米材料化学的发展历程中始终处于中心地位,开发针对不同体系的尺寸、形貌或表面结构、均匀性和单分散性的调控合成方法,一直是人们努力追求的目标。综观二十年制备技术研究进展,能够有效控制尺寸和形貌的合成策略几乎都在借助于长链表面活性剂的油相体系中实现,所得材料不仅尺寸均匀分散性好,而且形貌结构丰富,体现了纳米材料形貌控制合成技术的艺术性。典型研究进展与突破有 Bawendi 等人用热注入法在高沸点溶剂中制备的 II-VI 族半导体化合物 (CdX , $\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), 彭笑刚和 Alivisatos 用其他表面活性剂发展的 CdSe 和贵金属纳米晶的制备方法以及孙守恒等人制备的 FePt 单分散纳米晶^[6,15-17]。随着对结晶过程生长机制和合成过程规律认识水平的深入,渐渐衍生出一些改良的制备方案,比如李亚栋等人发展的一种基于相转移和相分离的通用合成策略,该方法采用油酸的酒精分散体系为反应介质,后续有以油胺、十八胺等表面活性剂代替油酸的方法^[18]。油相体系能够对纳米晶的尺寸和分散性有效控制,所得产品能够形成各种组装结构,但是材料表面大量疏水性表面活性剂的存在,使得材料的应用受到很大限制,为实现水相分散性往往需要表面改性,但效果往往不理想,因此导致材料性能的折损。水相分散纳米材料的制备往往通过水溶性表面活性剂或聚合物的诱导和约束实现,但往往尺寸和均匀性的可控性较差,且表面也覆盖一层配体分子,部分削减了尺寸和形貌控制对于提升性能的贡献,因此有效经济方便地制备表面洁净高质量纳米晶的方法依然是一个需要不断探索以求解决的课题^[19]。

对纳米材料制备过程中基础问题的认识能够进一步指导人们对于合成方法的探索。纳米材料合成过程包括成核与生长两个阶段,是新相产生和相界面延展的过程。通过控制成核与生长过程的分离能够得到尺寸小且均匀的单分散纳米晶,而在生长阶段选择合适的表面配体改变不同晶面的生长速率则可以调控纳米晶的形貌^[6,13-14,20]。相对于制备方法和某些潜在性能应用的研究,人们对纳米晶核在生长与合成中行为特点的认识则相对不足,作为与

晶核同尺度的微晶,超小尺寸纳米晶为研究晶核在整个生长过程中的行为特征提供了一个理想的模型^[21-22]。对于生长过程的认识,研究人员发现纳米晶间可以沿着某一晶面定向连接以降低表面能,进而实现组装及后续生长。这一新型的生长模式不同于传统的热力学及动力学生长模式,是以晶核尺寸量级的纳米晶作为生长基元,通过相同晶面间的连接生长得到更大维度的晶体^[23-24]。本文以小尺寸纳米晶为出发点,论述晶核的尺寸和表面性质对生长与组装的影响,以阐述这一基于晶核预组装模式的增长途径。

1 晶核表面与纳米晶的形貌

设计纳米晶的形貌控制合成,材料的内在结构是首要考虑的因素,因为结构的对称性在材料生长过程中起着主导作用,它们本身所属的空间群结构往往决定了最终的形貌类型。液相合成体系中实际对纳米晶形貌的调控主要通过改变生长过程的动力学参数,即借助于表面活性剂、高分子或无机离子等添加剂改变不同晶面的生长速率,以调控产物的形貌,如在 HF 辅助下有效制备暴露高能晶面的锐钛矿晶体,通过 F^- 在 (001) 晶面上的有效吸附可以抑制该晶面的生长速率,而得到规则的多面体纳米晶^[6,13]。不使用形貌诱导剂的合成由于较快的反应速率使得生长过程不易控制,往往得到形状无序而易于团聚的产物。最近我们的研究结果发现可以通过改变制备过程的程序,使生长过程中的晶核经过表面重构得到充分发育,进而长成形貌规整的微晶体^[25]。在锡酸锌(Zn_2SnO_4 , ZTO)八面体微晶的生长过程中,通过室温下搅拌反应前驱体 2 h,使晶核表面充分发育,再经过水热处理可以得到形状规则的八面体纳米材料。这一制备方法仅用到合成所需的基本原料,包括 NaOH , SnCl_4 和 ZnAc_2 , 而无需借助于其他任何添加剂。

按反应过程分这一制备可分为两个基本阶段,室温下将前驱体搅拌预处理 2 h 和 200 $^{\circ}\text{C}$ 条件下的水热晶化。当水热反应时间为 5 d 时,可得到表面光滑的单晶型八面体微晶,而缩短反应时间得到的则是由纳米颗粒堆积起来的多晶型八面体,说明整个过程经历了一个由表面粗糙型多晶体向单晶型多面体转变的过程。这种八面体单形结构由 ZTO 的面心立方结构所决定,而实现这种热力学稳定态形貌的过程中,室温下对前驱体的预处理必不可少,不

经过预处理而直接水热晶化处理前躯体仅得到无序颗粒。如图 1 所示,这些多晶型八面体中间态的生成说明纳米颗粒也有经过组装形成能量稳定单形的趋势,这不同于常规生长模式。晶体生长的表面过程机制表明生长基元成为晶体的一部分时需要经过表面吸附、迁移、脱附及固定等步骤,足够时间的预处理能够使得晶核充分发育,进而表现出定向组装等行为特点。尽管没有表面活性剂等添加剂调控不同晶面的生长速率,但通过改变矿化剂 NaOH 的用量也可以实现对 ZTO 形貌的调控。如图 2 所示,在保持锌锡用量不变而 NaOH 用量减少时,产物的形貌渐渐由八面体演变成截角形式。通过模拟这些多面体的几何参数,发现八面体的截角程度与 NaOH 用量存在线性变化关系(图 3a)。形貌演变参数的定义为 $t=d_{100}/d_{111}$, 其中 d_{100} 是几何体中心到

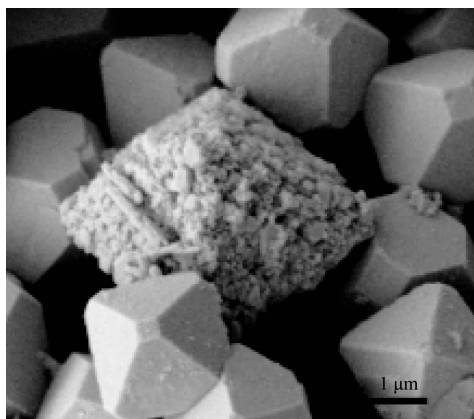
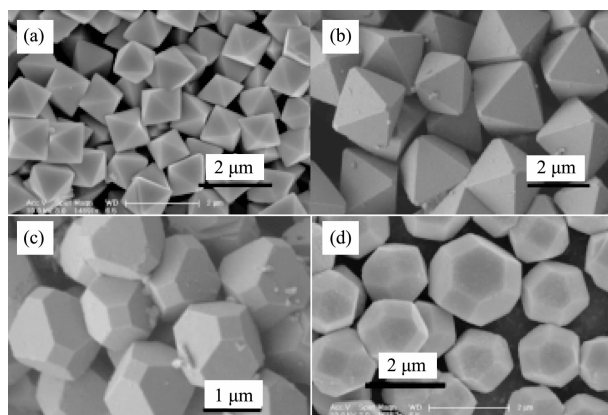


图 1 ZTO 纳米颗粒组装多晶八面体

Fig.1 SEM image of ZTO octahedral crystal assembled by nanoparticles



(a) 8 mmol, (b) 6 mmol, (c) 4 mmol, (d) 2 mmol

图 2 随 NaOH 用量减少 ZTO 多面体形貌演变过程

Fig.2 SEM images of evolutive morphologies of ZTO octahedral crystals by employing different amounts of sodium hydroxide

(100)晶面的距离,而 d_{111} 是几何体中心到(111)晶面的距离。

锡酸锌八面体微晶的生长模式不同于传统的成核生长熟化机制,而是在成核的基础上由晶核尺寸的纳米晶经过组装预先形成一种多面体构型,经进一步的再结晶熟化机制逐渐演变成单晶型多面体。图 3b 所示为这一生长模式的过程机理,该过程的特点在于晶核的预组装过程,也说明晶核的表面结构经过充分发育后具有了组装能力,能够形成三维的组装体,并可进一步演化为单晶。这种预处理的方法可以推广到其他材料的制备合成中,同样得到由本身晶体结构对称性所确定的稳定单形微晶,如 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ 立方体, $\text{SrSn}(\text{OH})_6$ 纳米线和 ZnO 纳米棒,而未处理得到的产物则表面粗糙且形状不规则。

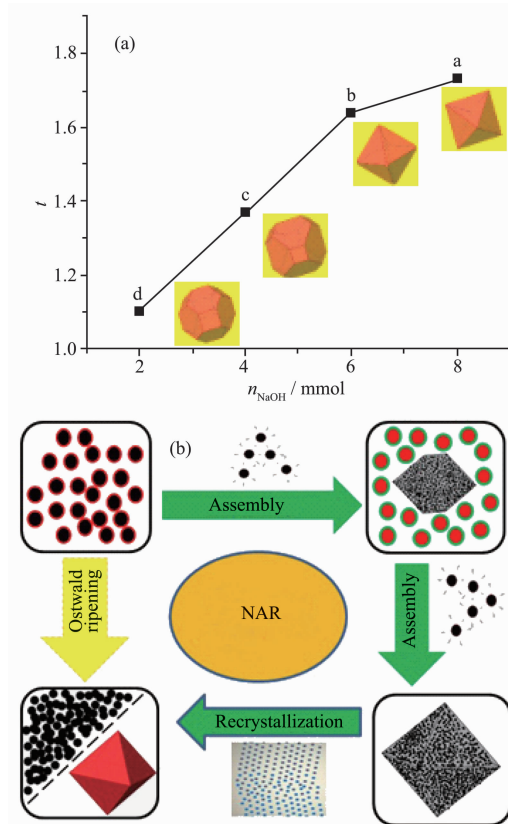


图 3 (a) ZTO 形貌结构与 NaOH 用量间的关系;(b) 预组装模式下 ZTO 多面体生长机制

Fig.3 (a) Correlativity of truncated degree with the amount of NaOH; (b) Scheme of the nucleation-assembly-recrystallization (NAR) mechanism

2 纳米晶核组装的尺寸效应

液相体系中纳米晶的生长分为成核与生长两个基本过程,多数合成方法是通过对整个过程热力

学和动力学参数的调控实现尺寸与形貌的控制,尤其在生长阶段通过各种形式的添加剂来改变不同晶面的生长速率,而对晶核在整个生长过程中作用的认识则相对不足,一是由于晶核作为结晶过程的中间态使得成核与生长不能断然分离,二是由于对该阶段现象行为研究手段的缺乏。近年研究成果表明,小尺寸纳米晶在生长过程中可以表现出定向连接的生长模式,通过在相同晶面间的融合生长在一起;表面被修饰长链表面活性剂的纳米颗粒分散在疏水性溶剂中可表现出多维度的组装行为,生成不同维度的超晶格组装体,如 Au-Ag 三维共组装体,不同尺寸 γ - Fe_2O_3 和 Au 纳米颗粒的二元组装超晶格等^[26-28]。这些组装模式常与材料的表面性质和组装条件相关。我们的研究工作发现纳米晶的组装模式不仅与表面性质和环境相关,颗粒本身尺寸也是影响组装行为的重要因素,当尺寸不同时,组装的方式也不同^[29-30]。

由于晶核在液相体系中是新相从无到有的中间过渡态,小尺寸纳米晶可作为研究晶核生长变化行为的有效模型。通过对超小尺寸纳米晶组装与再生长过程中现象与规律的认识能深化对整个形貌控制过程的理解。最近王训课题组采用小尺寸 Cu 纳米晶作为模型研究了晶核在生长组装过程中的尺寸效应,所用 Cu 纳米晶晶核通过在热甲苯溶液中用 NaBH_4 或 N_2H_4 还原乙酸铜制备,为控制生长过程可引入双十八烷基二甲基溴化铵(DODAB)或油酸分子(OA)与铜离子配位,使无机 Cu 原料溶解于非极性甲苯溶剂中,同时也作为制备单分散纳米晶的表面保护剂以限制尺寸及分布。采用这种方法可得到几种不同尺寸的 Cu 纳米晶,分别为 (2.2 ± 0.1) nm, (3.4 ± 0.1) nm, (5.2 ± 0.2) nm。如此制备的 Cu 纳米晶经过表面配体置换处理,可以用十二硫醇(DT)分子部分取代表面的 DODAB 或 OA,通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)和 X 射线光电子能谱(XPS)可以证实硫醇分子在 Cu 纳米晶表面的吸附。表面上硫醇分子的存在既能够抑制 Cu 纳米晶的团聚及被空气中的氧气氧化,也能提供硫源,将这些 Cu 纳米颗粒转变成 Cu_2S 。

这些不同尺寸的 Cu 纳米晶核经硫醇修饰后可用来研究晶核在生长组装过程中的行为规律。以溶解有油酸的甲苯作为反应介质,所制备的 Cu 纳米颗粒在密闭的水热釜中于 $140 \sim 200$ °C 间反应时表

现出不同的生长模式。图 4 所示为 Cu 纳米晶核在低温下生长得到产物的透射电镜(TEM)和高倍透射电镜照片(HRTEM)。结果表明尺寸为 2.2 nm 的 Cu 纳米晶核可以转化为 Cu_2S 形式的纳米棒,产物的直径也是 2.2 nm,长度为 $10 \sim 30$ nm。采用同样方式处理 3.4 nm 的 Cu 晶核,也可得到纳米棒,但表面上则带有一些缺陷结构(图 4c)。然而当采用 5.2 nm 的 Cu 纳米颗粒作为生长基元时,仅得到 $10 \sim 20$ nm 大小的不规则颗粒(图 4d)。这种在相同条件下不同大小 Cu 纳米晶核组装结构的差别说明了晶核在生长组装过程中的尺寸效应。图 5 所示为 2.2 nm 的 Cu 纳米晶核在较高温度的组装结构,与低温下的结果不同,如此得到的一维棒状结构具有更大的尺寸,直径达到 400 nm 而长度则可达到 $2 \sim 4$ μm 。高分辨电镜照片结果表明这些组装结构的基本组元是直径为 6.5 nm 而厚度只有 2.3 nm 的纳米片。当采用 3.4 nm 和 5.2 nm 的 Cu 纳米晶作为组装基元时,则得不到一维的超晶格组装结构,如图 5d~e 所示,只能得到一些小片和颗粒。以上研究结果表

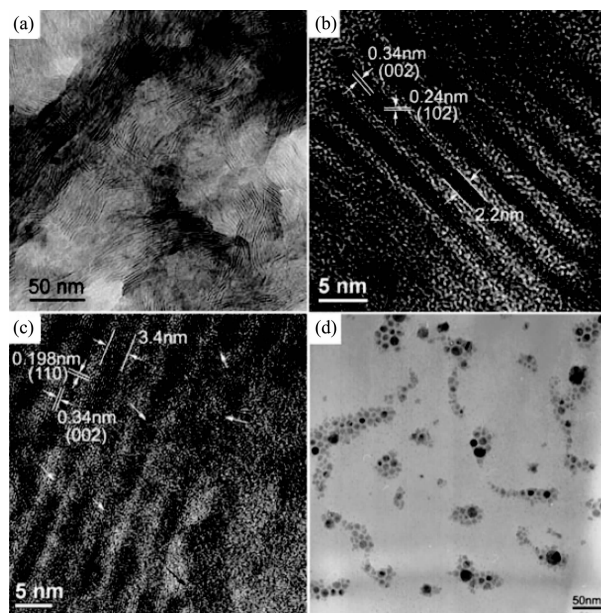


图 4 (a), (b) Cu_2S 纳米棒的高分辨电镜照片,由 2.2 nm 的 Cu 纳米晶在 150 °C 下反应 12 h 制备;(c) 3.4 nm Cu 纳米晶在 150 °C 下反应 12 h 得到的纳米棒;(d) 5.2 nm 的 Cu 纳米晶在 140 °C 反应 12 h 得到的无序组装结构

Fig.4 (a), (b) HRTEM images of Cu_2S nanorods (2.2 nm Cu nanoseeds, 150 °C for 12 h); (c) HRTEM image of Cu_2S nanorods (3.4 nm Cu nanoseeds, 150 °C for 12 h); (d) TEM image of Cu_2S particles (5.2 nm Cu nanoseeds, 140 °C for 12 h)

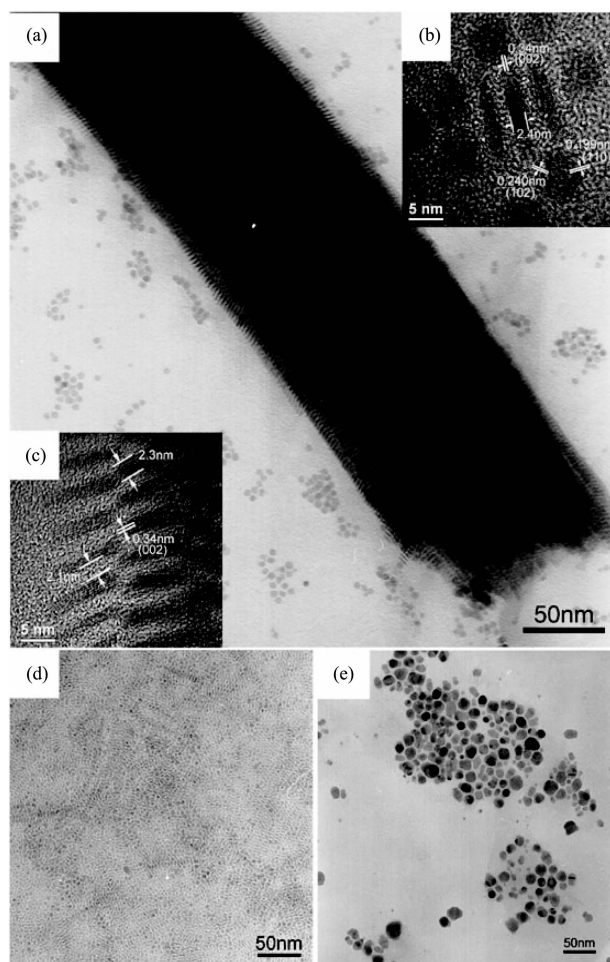


图 5 (a) 2.2 nm Cu 纳米晶在 180 °C 下反应 16 h 得到的 Cu₂S 超晶格组装结构;(b) Cu₂S 纳米片高分辨电镜照片;(c) Cu₂S 棒状超晶格边缘结构;(d) 3.4 nm Cu 纳米晶 180 °C 下反应 16 h 得到的 Cu₂S 纳米片;(e) 5.2 nm Cu 纳米颗粒 180 °C 反应 16 h 生成的颗粒产物

Fig.5 (a) TEM image of rodlike Cu₂S superlattice (2.2 nm Cu nanoseeds, 180 °C for 16 h); (b) HRTEM images of unstacked Cu₂S nanodisks; (c) Edge of rodlike Cu₂S superlattice; (d) Cu₂S nanodisks (3.4 nm Cu nanoseeds, 180 °C for 16 h); (e) Cu₂S particles (5.2 nm Cu nanoseeds, 180 °C for 16 h)

明,在纳米晶生长与组装的过程中,除了晶核的表面状态和生长环境,颗粒的尺寸对组装的维度模式起着重要作用。

3 纳米晶核定向连接的尺寸效应

基于熟化机制的传统晶体生长模式是生长基元在颗粒间质量转移的过程,表面能大的小尺寸颗粒不稳定,会逐渐被溶蚀并转移到大颗粒上。基于

纳米晶的研究,Penn 和 Banfield 发现了定向连接的生长模式,纳米颗粒间可以通过共用一个晶面而连接形成更大的颗粒,这样得到的单晶结构材料在连接晶界处会带有一定的线缺陷结构。这种通过在某一晶面上定向连接而消除表面得到单晶体的生长方式也可以降低体系的表面自由能。大量研究结果表明定向连接是从纳米颗粒得到各向异性纳米结构的一种基本模式,如 Au 纳米线,CdTe 纳米线和纳米片,ZnO,ZnS 和 CeO₂ 纳米棒等。最近我们通过一步溶剂热法使尺寸为 0.5~2.5 nm 的 SnO₂ 量子点通过取向连接而生成直径约为 1.5~4.5 nm 的超细纳米线,如图 6 所示。由量子点生成纳米线的演变过程包括 3 个基本步骤:(1) SnO₂ 量子点的生成;(2) SnO₂ 量子点的生长;(3) 枝晶状超细纳米线的形成。形成机理过程如图 6c 所示^[31]。

所生成 SnO₂ 量子点原位定向连接的动力来自于表面配体间的偶极-偶极相互作用,如以下公式所示:

$$W_{\mu-\mu}(r, \theta', \phi) = \frac{\mu_i \mu_j \cos \theta_i' \cos \theta_j'}{4\pi \epsilon_0 \epsilon r_{ij}^3} \times [2 + 2kr_{ij} + (kr_{ij})^2]$$

公式中的 r_{ij} 是 2 个颗粒间的距离, θ 和 ϕ 为球坐标系下的角坐标, $1/k$ 为德拜屏蔽常数, ϵ_0 是真空的介电常数, ϵ 是 2 个纳米颗粒间溶液层的有效介电常数, μ_i, μ_j 是纳米颗粒的偶极矩。公式表明随着溶剂介电常数的减小,偶极力增加,纳米颗粒间的作用力增大,因此 SnO₂ 纳米线可以在介电常数较小的溶剂体系中得到,如乙醇、己醇和正丁醇。在这体系中,颗粒间的偶极吸引作用占据主导,使得 SnO₂ 量子点颗粒可以经过取向连接生长在一起。而当溶剂的介电常数较大时,如甲醇、乙二醇和甘油,只能得到纳米颗粒。这些 SnO₂ 量子点的组装行为也受到它们表面性质的影响,若往反应体系中加入少量油胺或水,可以改变纳米颗粒的连接模式。颗粒间的偶极作用力也和颗粒间的距离有关,当颗粒间的尺寸足够小时,则颗粒间的引力增大使得颗粒可以定向连接,形成一维组装结构。当颗粒尺寸较大时,一维纳米线结构则不会形成,说明纳米晶间的取向连接作用和颗粒的尺寸相关。SnO₂ 量子点的定向连接过程中,颗粒间由偶极-偶极相互作用连接所形成的纳米线间存在晶格失配导致的缺陷,同时产生 3 种形式的连接方式,如图 7 所示,所得到的纳米线上多存在位错等缺陷结构。

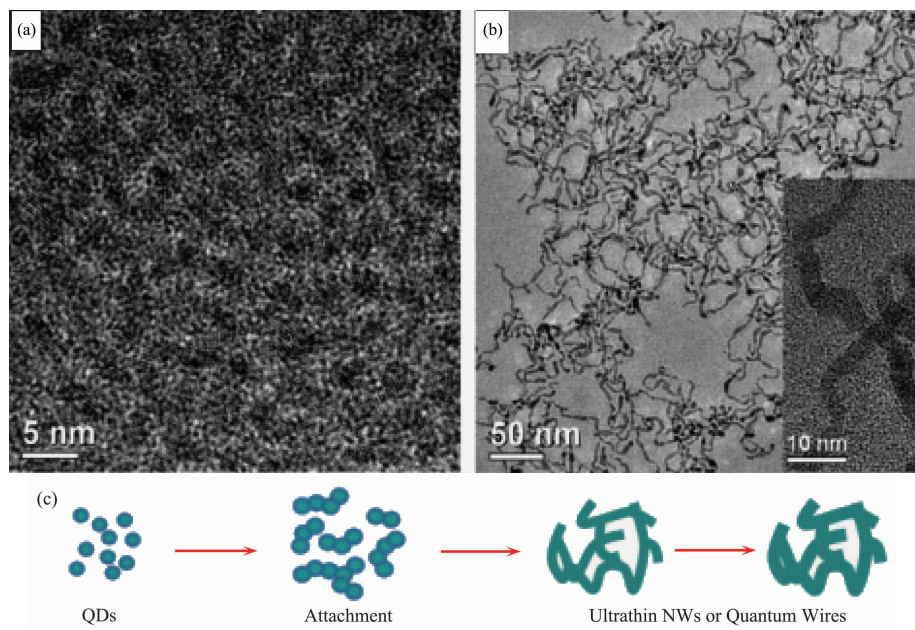
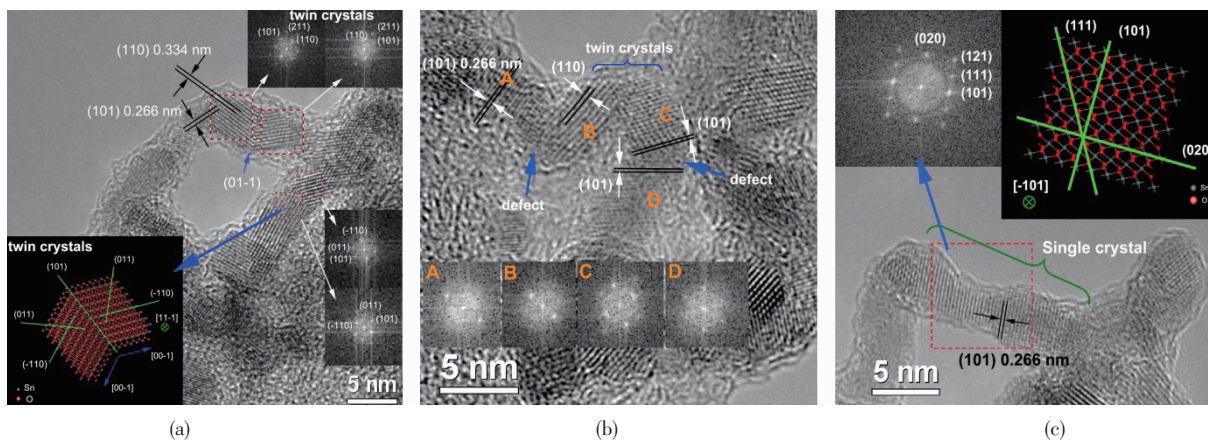


图 6 (a) SnO_2 量子点 TEM 图片; (b) SnO_2 超细纳米线 TEM 图片; (c) SnO_2 形貌由量子点向超细纳米线演变过程示意图

Fig.6 TEM and HRTEM images of SnO_2 (a) QDs and (b) ultrathin NWs; (c) Schematic illustration of the evolution of the SnO_2 morphology from QDs to NWs



(a) Type I (twin-crystal) attachment; (b) Twin crystals (B-C) and type II (plane/interface defect) attachment (A-B and C-D); (c) Type III attachment to form a single crystal

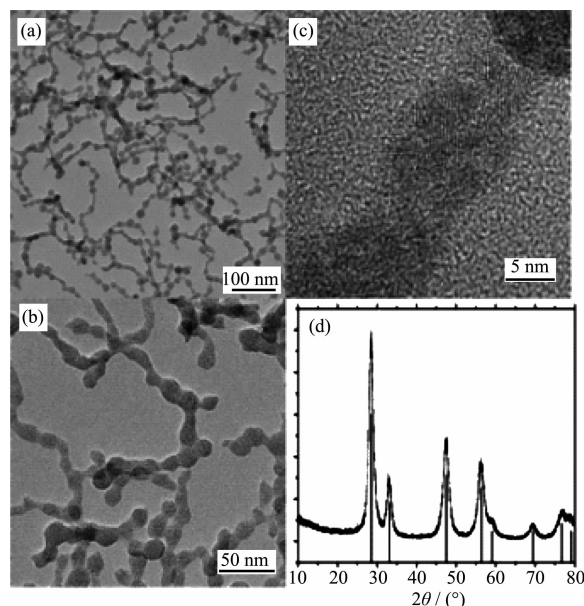
图 7 SnO_2 超细纳米线的定向连接缺陷结构

Fig.7 Attachment structures of SnO_2 ultrathin nanowires

4 二氧化铈节状纳米线的生长

二氧化铈(CeO_2)是一种常见的稀土基催化材料,被广泛应用于汽车尾气处理装置中,近年来随着纳米材料合成技术的发展,合成与催化研究也受到极大关注。通过液相体系中的控制合成,人们可以实现对 CeO_2 的形貌及尺寸调控制备,且研究了暴露不同晶面及表面缺陷结构的催化差异。我们的研究工作发现通过在乙二醇溶剂热合成体系中调控合成参数,可以实现节状纳米线的一步合成^[32]。如

图 8 所示,这种一维二氧化铈纳米线的形貌结构不同于其他纳米线,它们的轴向尺寸并不均匀分布,而是由“茎”和“节点”交替组成,且长度可达几百纳米,平均直径为 10 nm。同时能够观察到这些纳米线上的部分分支结构,从 TEM 图片上看形成类似网状的交叉结构。图 8c 展示了纳米线的具体的结构细节。从高分辨电镜照片的分析可以得出,该纳米线为多晶结构,在茎干部分晶粒堆积较为松散,在节点部分堆积较为紧密。图 8d 为样品的粉末 XRD 图样,表明产物为纯的萤石结构 CeO_2 。

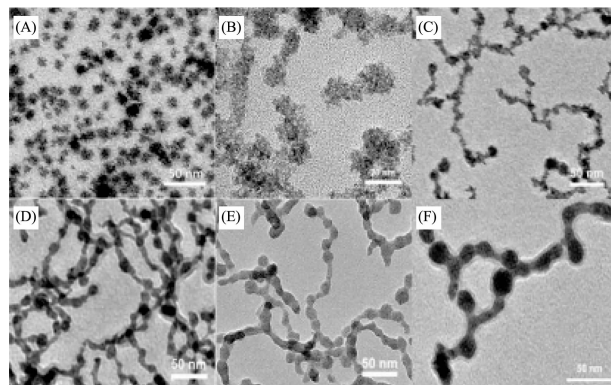


(a) and (b) TEM images; (c) HRTEM of a pod; (d) XRD pattern

图 8 二氧化铈纳米线的各种表征结果

Fig.8 Characterization results of CeO_2 nanowires

从 CeO_2 纳米线的节状结构分析, 线状的结构由颗粒逐渐连接生长而成。为进一步探究纳米线的生长过程, 设置不同的反应时间, 可以获得在不同的反应阶段的样品信息, 选取 1, 2, 4, 8, 16 和 72 h 等时间取样分析生长演化过程, TEM 照片结果清楚显示了纳米线的形成过程和演变图像, 如图 9 所示。在反应的初始阶段, 三价铈离子水解并被氧化形成晶核。反应 1 h 后, 晶核进一步长大形成直径约 3 nm 左右的小晶粒, 小晶粒团聚成松散的类似花状地团聚体, 如图 9a 所示。随后, 团聚体互相靠近合并, 几个团聚体组成短的棒, 这些短棒继续连接形成成长的线, 但这些最初形成的线表面不光滑, 结构



(A) 1 h, (B) 2 h, (C) 4 h, (D) 8 h, (E) 16 h, (F) 72 h

图 9 时间对银纳米线合成的影响

Fig.9 Morphology evolution of CeO_2 nanowires upon reaction time

也比较松散, 连接团聚体的茎干部分不明显。延长反应时间可以使纳米线的结晶度提高, 茎干的结构更明显。

以上结果表明纳米线的形成经历了成核-组装-晶化的生长过程。整个生长历程可以粗略地分为 2 个阶段。第一个阶段是反应初始的 2 h, 此时二氧化铈小晶粒在形成的同时组装成 10 nm 直径的松散的颗粒团聚体; 在反应 2 h 后, 团聚体逐渐连接形成短棒, 在进一步连接形成纳米线结构。在延长反应时间至 3 d 后发现, 虽然线结构的表观上表现出表面的光滑度平整性提高, 节点和茎干的连接分界更模糊, 结晶性更好等, 纳米线仍然保持了多晶的结构。

5 纳米晶组装的无机富勒烯

纳米晶体的生长都是从成核开始得到新相, 这些新生的晶核既可以通过补充原料继续长大, 也可以互相连接或团聚生成其他的组装结构。除了常见的纳米线及纳米片等简单结构, 我们的研究工作发现, 在液相体系中通过适当控制反应的条件, 生成的纳米晶核可以作为生长前驱体经过组装进一步转化为无机富勒烯结构, 如图 10 所示, 为羟基氯化镍无机富勒烯, 它们具有洋葱状包卷结构^[33]。

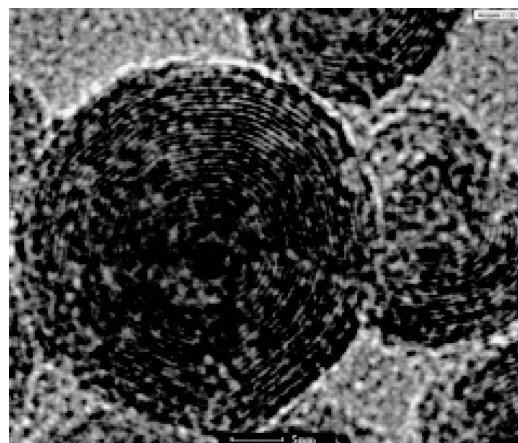


图 10 羟基氯化镍富勒烯纳米结构 TEM 图片

Fig.10 HRTEM image of fullerene-like structure (IF) of nickel hydroxylchloride

这些材料采用溶剂热合成方法制备。先将无机前驱体 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在 75 °C 下溶解到溶有 2.2 mL 油酸 (OA) 和 0.6 mL 油胺 (OM) 的酒精中, 室温下搅拌 10 min 后在 10 mL 水热反应釜中在 200 °C 下反应 4 h, 即可得到羟基氯化镍的无机富勒烯结构。在元素分析结果的基础上, 该产物的分子式推断为

$\text{NiCl}_{0.78}(\text{OH})_{1.22} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。通过分析不同反应时间后产物的形貌,发现最终结构由 3 nm 左右的纳米晶核逐渐演变而成,如图 11。在反应的最初阶段生成的 3 nm 左右的纳米晶,随着反应的进行,这些前驱体晶核被逐渐消耗,演化成较小的富勒烯前驱体,它们的尺寸只有 10 nm 左右,内部呈非晶状。这些中间体会继续长大,层数不断增加,最后达到 20 nm。对生长过程的分析表明这些富勒烯的生长包括 3 个阶段,“成核组装再结晶”:随着反应温度的升高,首先从溶液体系中成核析出小尺寸纳米晶核,这些表面被油酸和油胺分子修饰的颗粒会渐渐组装,生成

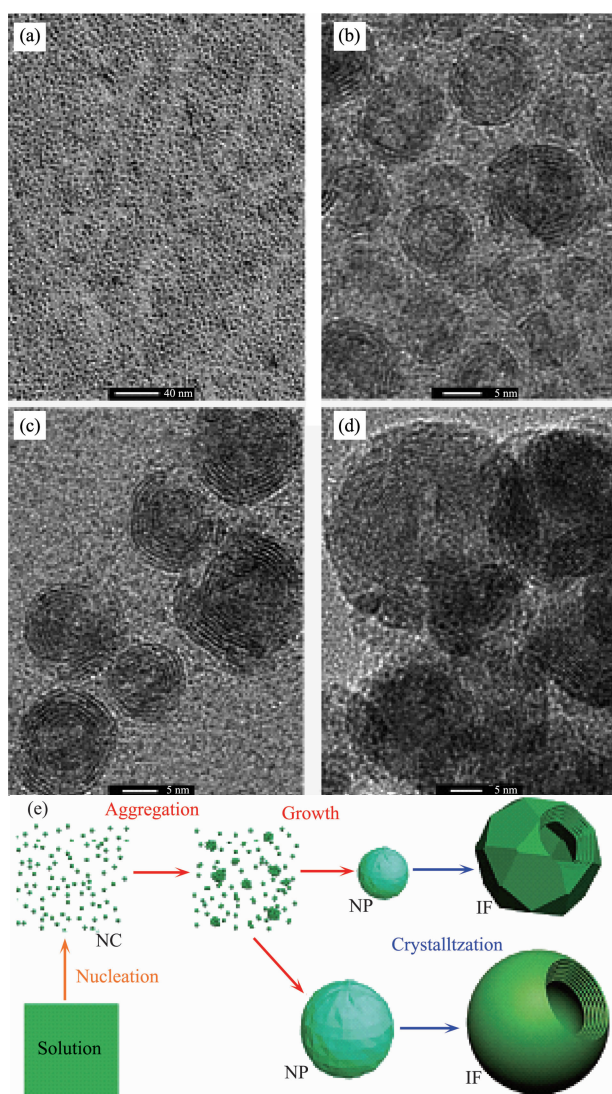
层数较少的富勒烯前驱体,经过不断消耗晶核而长大,最终变成大尺寸富勒烯。

6 结 论

本文论述了基于纳米晶组装模式的纳米结构生长模式,表明通过纳米尺度晶核的预组装经进一步的晶化可以逐步演化得到复杂的纳米结构。其中纳米晶核的尺寸和表面表面结构对组装过程有着显著的影响,表现出尺寸决定的组装模式,这对深入理解纳米晶的组装与控制合成有着重要指导意义。

参考文献:

- [1] Alivisatos A P. *Science*, **1996**,**271**:933-937
- [2] Burda C, Chen X B, Narayanan R, et al. *Chem. Rev.*, **2005**, **105**:1025-1102
- [3] El-Sayed M A. *Accounts Chem. Res.*, **2004**,**37**:326-333
- [4] Brus L E. *J. Chem. Phys.*, **1984**,**80**:4403-4409
- [5] Dabbousi B O, Rodriguez-Viejo J, Mikulec F V, et al. *J. Phy. Chem. B*, **1997**,**101**:9463-9475
- [6] Sun S H, Murray C B, Weller D, et al. *Science*, **2000**,**287**:1989-1992
- [7] Colvin V L, Yavuz C T, Mayo J T, et al. *Science*, **2006**,**314**:964-967
- [8] Pal T, Ghosh S K. *Chem. Rev.*, **2007**,**107**:4797-4862
- [9] Xia Y N, Rycenga M, Cobley C M, et al. *Chem. Rev.*, **2011**, **111**:3669-3712
- [10] de Abajo F J G, Myroshnychenko V, Rodriguez-Fernandez J, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2008**,**37**:1792-1805
- [11] Eustis S, El-Sayed M A. *Chem. Soc. Rev.*, **2006**,**35**:209-217
- [12] Zhou K B, Wang X, Sun X M, et al. *J. Catal.*, **2005**,**229**:206-212
- [13] Yang H G, Sun C H, Qiao S Z, et al. *Nature*, **2008**,**453**:638-U634
- [14] Pan J, Liu G, Lu G Q, et al. *Angew. Chem. Int. Edit.*, **2011**, **50**:2133-2137
- [15] Peng X, Wickham J, Alivisatos A P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, **120**:5343-5344
- [16] Murray C B, Norris D J, Bawendi M G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**,**115**:8706-8715
- [17] Park J, K. An K J, Hwang Y S, et al. *Nat. Mater.*, **2004**,**3**:891-895
- [18] Wang X, Zhuang J, Peng Q, et al. *Nature*, **2005**,**437**:121-124
- [19] FENG Yi(冯怡), MA TianYi(马天翼), LIU Lei(刘蕾), et al. *Sci. China Ser. B(Zhongguo Kexue B)*, **2009**,**39**(7):864-886



(a) 1 h, (b) 2 h, (c) 3 h, and (d) 8 h; (e) Schematic diagram showing the mechanism of NP aggregation and growth followed by IF formation

图 11 185 °C 条件下反应不同时间产物的 TEM 表征

Fig.11 Typical TEM pictures of products after reaction at 185 °C

- [20]Haruta M. *Nobel Symp.*, **2001**,**117**:99-109
- [21]WANG Ting-Xia(王婷霞), YANG Chun(杨春), HUANG Ping(黄平), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(8):1414-1419
- [22]QI Yan-Yuan(祁琰媛), CHEN Wen(陈文), MAI Li-Qiang(麦立强), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(11):1895-1900
- [23]Penn R L, Banfield J F. *Science*, **1998**,**281**:969-971
- [24]Banfield J F, Welch S A, Zhang H, et al. *Science*, **2000**, **289**:751-754
- [25]Xiang G L, Wang X, Zhuang J. *Inorg. Chem.*, **2009**,**48**:10222-10230
- [26]Dong A G, Chen J, Vora P M, et al. *Nature*, **2010**,**466**:474-477
- [27]Shevchenko E V, Talapin D V, Kotov N A, et al. *Nature*, **2006**,**439**:55-59
- [28]Grzybowski B A, Kalsin A M, Fialkowski M, et al. *Science*, **2006**,**312**:420-424
- [29]Shen S L, Wang X. *Chem. Commun.*, **2010**,**46**:6891-6899
- [30]Wang X, Shen S L, Zhuang J, et al. *Inorg. Chem.*, **2009**,**48**: 5117-5128
- [31]Xu X X, Zhuang J, Wang X. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**,**130**: 12527-12535
- [32]Li T Y, Xiang G L, Zhuang J, et al. *Chem. Commun.*, **2011**, **47**:6060-6062
- [33]Hu S, Wang X. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**,**132**:9573-9575