



金属锗酸盐微纳米材料的研究进展

张 雷^{1,2} 李兆乾² 陈学太^{*2}

(¹ 安徽理工大学, 材料科学与工程学院, 淮南 232001)

(² 南京大学配位化学研究所, 配位化学国家重点实验室, 南京微结构国家实验室,
南京大学化学化工学院, 南京 210093)

摘要: 金属锗酸盐微纳米材料是一类非常重要的功能材料, 展现出特殊的物理与化学性质, 近年来已引起国内外学者浓厚的研究兴趣。迄今为止, 人们已经利用多种合成方法制备了不同尺寸和形貌的锗酸盐微纳米材料。本文综述了目前这些材料制备方面的研究现状, 简单比较了各种方法的优缺点; 介绍了金属锗酸盐微纳米材料在光催化、重金属离子吸附、电化学传感、锂离子电池负极材料和光学器件等领域的应用, 并展望了可能的发展趋势。

关键词: 锗酸盐; 微纳米材料; 制备; 性能

中图分类号: O611.4; O614.43^{†1}; TB34

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)06-1075-09

Recent Developments in the Metal Germanates Micro/Nanomaterials

ZHANG Lei^{1,2} LI Zhao-Qian² CHEN Xue-Tai^{*2}

(¹ School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan, Anhui 232001, China)

(² Coordination Chemistry Institute, State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing National Laboratory of Microstructures,
School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: As a family of important functional materials, metal germanates have attracted extensive research interest owing to their particular physical and chemical properties. Up to now, metal germanates micro/nanomaterials with different morphologies and sizes have been prepared via various synthetic approaches. Some new developments for the synthesis of such micro/nanomaterials are presented in this paper. The advantages and disadvantages of these synthetic methods are simply summarized. The potential applications of these metal germanate micro/nanomaterials in the photocatalysis, removal of heavy metal ions, electrochemical sensing, anode materials for lithium ion batteries and optical devices are described. Simultaneously, the future development trends are also simply forecasted.

Key words: germanate; nano/micromaterial; preparation; property

0 引言

金属锗酸盐是一类非常重要的功能材料, 展现出优良的光学、电学、磁学以及铁电性能, 已被广泛应用于许多领域。例如, 锗酸铅单晶具有铁电性和电

致旋光效应, 被认为是优秀的热释电探测器材料, 并可应用于信息存储和信号处理^[1]。锗酸铋单晶是一种性能良好的闪烁晶体, 阻挡高能射线能力强、分辨率高, 因而特别适合于高能粒子和高能射线的探测, 在基本粒子、空间物理和高能物理等研究领域有着广

收稿日期: 2012-01-03。收修改稿日期: 2012-03-18。

国家自然科学基金(No.21021062)和安徽理工大学博士启动基金资助项目。

*通讯联系人。E-mail: xtchen@netra.nju.edu.cn; 会员登记号: S06N8228M1004。

泛的应用^[2]。锗酸铜具有自旋佩尔斯相变性质,是第一个发现具有自旋佩尔斯相变的无机固态材料^[3]。 Zn_2GeO_4 是一种宽禁带半导体材料,具有热稳定性好、无毒、亮度高等诸多优点,是一种自激发的蓝光荧光体和承载绿光发光中心的主体材料,被公认为电致发光和场发射显示器的理想材料^[4]。

纳米材料是指在三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围(10^{-9} m)或由它们作为基本结构单元构成的材料。通常来说,当材料的尺寸减小到纳米量级时,由于纳米粒子所具有的独特表面界面效应、体积效应、库伦阻塞效应和宏观量子效应等,材料的性能会发生根本性的变化^[5-9]。纳米技术的问世和蓬勃发展,不仅使得锗酸盐材料已有性能的研究重新焕发生机,而且其新性能的开发方面也取得了长足的进步。迄今为止,金属锗酸盐微纳米材料在光催化、重金属离子吸附、电化学传感、锂离子电池负极材料和光学器件等领域都呈现出可喜的发展趋势。例如, Sato 等首次发现 Zn_2GeO_4 具有光解水活性,通过负载 RuO_2 构建的复合型光催化剂,已成功应用于光催化水分解制取氢气和氧气^[10]。Ma 等设计的三组分复合光催化剂 $\text{IrO}_x\text{-ZnO/Zn}_{2-x}\text{GeO}_{4-x-3y}\text{N}_{2y}$ 展现出优良的光催化活性,在可见光的照射下可以有效地光催化水分解制氧气^[11]。Kim 及其合作者通过改变反应温度可以实现 Zn_2GeO_4 纳米线光学性能的有效调控^[12]。迄今为止,材料科学工作者已经开发出许多物理或化学合成路径制备金属锗酸盐微纳米材料,包括水热/溶剂热法、微波合成法、热蒸发法、离子置换法、高温固相合成法、自蔓延高温合成法和机械力化学法等,初步实现了这些微纳米材料形貌和尺寸的可控制备。同时,对这些材料的性能和应用进行了有益的探索和尝试。本文主要介绍了近年来合成金属锗酸盐微纳米材料的一些方法,并简

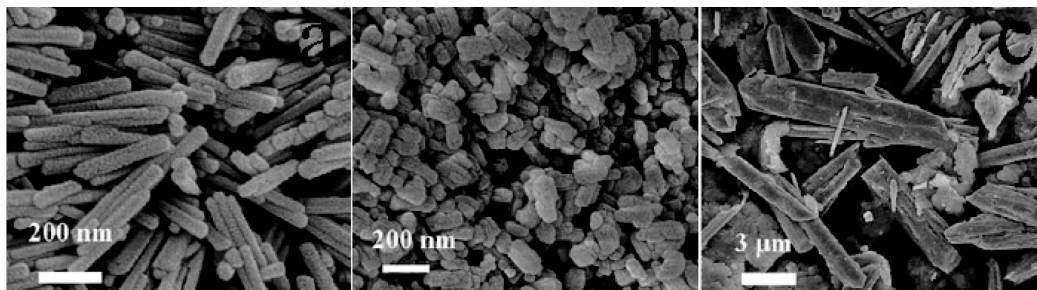
单比较了这些方法的优缺点;介绍了这些锗酸盐材料的性能和应用,并展望了可能的发展趋势。

1 锗酸盐微纳米材料的制备方法

1.1 水热/溶剂热法

水热/溶剂热法是在特制的密闭反应容器中,以水或非水溶剂为反应介质,通过对反应容器加热,创造一个相对高温($100\sim 1\,000\text{ }^\circ\text{C}$)、高压($1\sim 100\text{ MPa}$)的反应环境,使得通常难溶或不溶的物质溶解并重结晶,从而进行无机合成与材料处理的一种有效方法。目前,水热/溶剂热技术已经被广泛地应用于纳米材料的制备中^[13-15]。付贤智课题组在金属锗酸盐的水热合成及光催化性能研究方面做出了重要贡献。他们以醋酸锌和二氧化锗为原料,利用简单的水热合成路径,通过改变十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 的用量和反应体系的 pH 值,实现了 Zn_2GeO_4 形貌的调控(图 1)^[16],并提出了可能的纳米棒生长机理。在这个工作的基础上,他们又成功发展了 Bi_2GeO_5 纳米带和 $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$ 纳米棒的水热合成^[17-18]。该法是一条简单、经济的合成路径,克服了传统的金属锗酸盐高温固相合成中经常存在杂质相和产物比表面积不高的缺点,丰富了金属锗酸盐的制备科学,为其他金属锗酸盐的水热/溶剂热合成奠定了很好的基础。

Pei 等以铜片为基底,在较低的反应温度下进行水热沉积,制备了直径为 $30\sim 200\text{ nm}$ 、长度达数十微米的正交相锗酸铜单晶纳米线^[19]。Song 及其合作者以醋酸铜和二氧化锗为原料,CTAB 为表面活性剂,通过简单的水热反应,成功获得了锗酸铜单晶纳米带^[20]。Wang 等设计了乙二胺辅助的水热合成路径制备了 PbGeO_3 纳米线和纳米带,并对一些实验参数如反应时间、反应温度和乙二胺的用量进行了



(a) Zn_2GeO_4 nanorods (pH=8, $140\text{ }^\circ\text{C}$, and $0.018\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ of CTAB), (b) Zn_2GeO_4 (pH=8, $140\text{ }^\circ\text{C}$, without CTAB), (c) Zn_2GeO_4 (pH=5, $140\text{ }^\circ\text{C}$, and $0.018\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ of CTAB)

图 1 不同反应条件下所得 Zn_2GeO_4 的 SEM 照片

Fig.1 SEM images of Zn_2GeO_4 prepared by a hydrothermal method under slightly different conditions

系统的研究。发现改变反应时间可以实现 PbGeO_3 纳米带向纳米线的转化,改变乙二胺的用量可以调控纳米线的直径^[21]。随后,其他一些金属锗酸盐微纳米材料,如锗酸钙纳米线^[22-23]、锗酸镉纳米线^[24]、花状锗酸镉多级结构^[25]、锗酸锰纳米棒^[26]和花状锗酸铜^[27-8]的水热/溶剂热合成路径,也已被相继开发出来。水热/溶剂热合成方法操作比较简单,能大大降低反应温度,从而减少反应能耗。通常,该法制备的产物纯度高,结晶性好,同时易于实现对产物形貌和尺寸的调控。但是,水热/溶剂热法中的实验参数,如反应时间、反应温度、反应物的浓度及配比、反应体系的 pH 值、填充度等都有可能对产物产生较大的影响,且反应机理尚不十分明确,这些问题都有待于进一步的研究。

1.2 微波合成法

微波是指频率在 0.3 和 300 GHz 之间即波长在 1 000~1 mm 范围内的电磁波,在电磁波谱中介于红外辐射和无线电波之间。与传统加热方式相比,微波作为一种新型的加热方式,其主要的优点在于加

热速度快、节能高效、易于控制、清洁卫生、选择性加热、安全无害等。此外,微波可以改变化学反应选择性,抑制副反应的发生,提高产率^[29-33]。目前为止,微波加热已经被广泛地运用于有机合成及无机材料的制备^[34-35]。我们课题组在金属锗酸盐微纳米材料的微波合成领域进行了探索,取得了一些研究进展。我们以水和聚乙二醇-400 为反应溶剂,乙二胺为络合剂和结构导向试剂,在微波辐照下,获得了单分散的 Zn_2GeO_4 纳米棒束(图 2)。高倍 SEM 图片表明该纳米棒束由许多长度约为 800 nm,直径约为 40~70 nm 的纳米棒组成(图 2b)^[36]。实验表明,聚乙二醇-400 这种高粘度溶剂的存在可以有效地控制反应速率,从而抑制产物的团聚。

在上述工作的基础上,我们采用类似的合成方法,又成功制备了由单晶纳米针组装的红血球状 $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$ 超结构^[37](图 3)和花状的 PbGeO_3 微结构^[38],并揭示了可能的生长机理。与传统的合成策略相比,微波合成法为金属锗酸盐微纳米材料的形貌及尺寸的调控提供了一条切实可行的途径,该法不仅

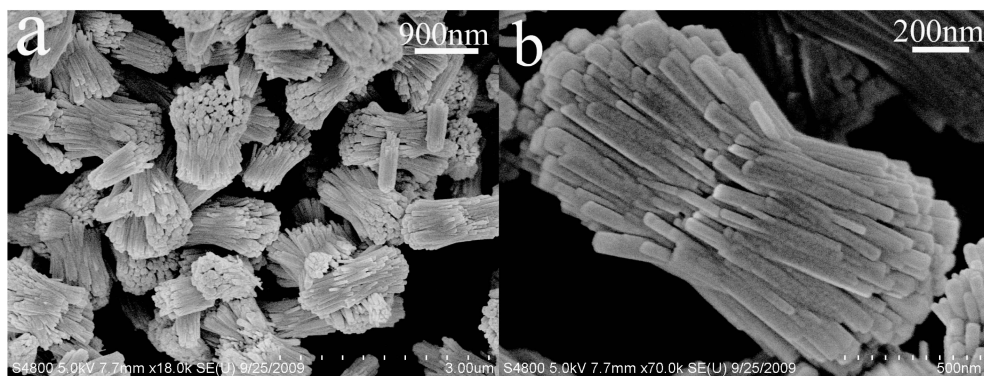


图 2 Zn_2GeO_4 纳米棒束的 SEM 照片(微波, 170 °C, 15 min)

Fig.2 SEM images of the as-prepared Zn_2GeO_4 nanorod bundles prepared via a microwave-assisted solution route at 170 °C for 15 min

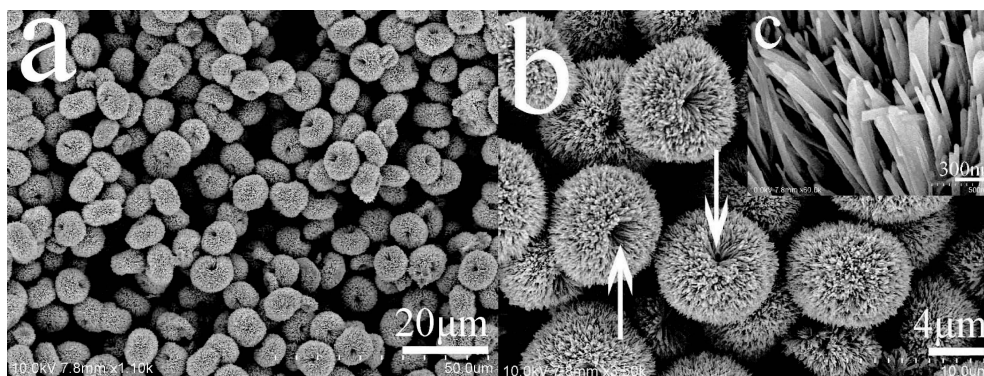


图 3 红血球状 $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$ 的 SEM 图(微波, 180 °C, 10 min)

Fig.3 SEM images of the as-prepared $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$ erythrocyte-like superstructures prepared via a microwave-assisted solution route at 180 °C for 10 min

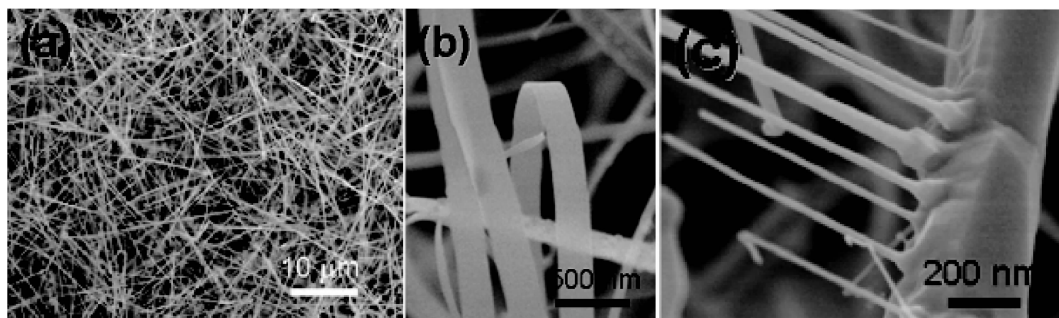
可以极大地缩短反应时间,降低反应能耗,又可抑制产物的团聚,获得粒径分布较为均一的产物。

1.3 热蒸发法

热蒸发法主要是将固体原料或者原料和催化剂的混合物放在炉子的高温端加热蒸发,通过载气将蒸汽吹到低温端,从而凝聚成核生长的过程。利用热蒸发法制备微纳米材料的影响因素较多,主要有原料的种类、蒸发温度、收集温度、有无催化剂及催化剂的种类、压力以及载气类型等。热蒸发涉及的形成机理也比较复杂,包括用金属催化剂制备一维纳米材料的气-液-固(VLS)机理,不用催化剂的气-固(VS)机理,使用固体衬底的固-液-固(SLS)相变机理以及前驱体辅助机理等^[39-42]。

Zhan 等以 In_2O_3 和 GeO_2 为原料,通过碳辅助的热蒸发途径,制备了外径约为 600 nm,内径约为 200 nm 的 $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ 纳米管^[43],并从动力学和热力学

的角度提出了纳米管可能的生长机理。Yan 及其合作者利用简单的热蒸发方法,通过改变实验参数如催化剂、载气和起始原料,实现了 $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ 纳米线,纳米带和多级结构的可控制备(图 4)^[44]。实验结果表明 $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ 纳米线的生长遵循 VLS 生长机制,纳米带符合 VS 机制,而 $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ 多级结构的生长则按照 VLS 和 VS 的组合模式进行。Kim 等以金修饰的硅片为基底,在 600 °C 下制备了尖端含金纳米粒子的 $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ 纳米线;当反应温度为 700 °C 时,形貌基本保持不变,只是纳米线尖端的金纳米粒子消失了;900 °C 时得到的是 In_2O_3 纳米线。进一步研究表明,600 °C 时产物的生长遵循 VLS 机制,而 700~900 °C 符合 VS 机制^[45]。Su 报道了新颖的链状 $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ /无定形 GeO_2 核壳纳米电缆^[46]。热蒸发法具有工艺简单、成本低等优点,但是如何实现产物的形貌和尺寸的可控制备仍是一个亟待解决的问题。



(a) nanowires, (b) nanobelts, (c) hierarchical structures

图 4 不同形貌的 $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ 微纳米材料的 SEM 照片

Fig.4 SEM images of the $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ micro/nanomaterials with different morphologies

1.4 离子置换法

离子置换法是利用固相前驱体与液相中的离子所进行的置换反应来制备新材料的。当液相中的某些离子与固相前驱体中的一种离子的性质(如离子半径,电荷等)相似,在合适的反应条件下,两者会发生置换反应,生成一种新的固体材料。离子置换法也是一种反应模板法,固体前驱体可以看作是一种牺牲型的反应模板,在新材料的生成的同时被消耗掉了。离子置换技术在制备一些不同金属氧化物和复合物中发挥着重大作用^[47-48]。叶金花课题组通过简单的离子置换反应,在室温下制备了 Zn_2GeO_4 微孔/介孔材料^[49]。首先,制备 Na_2GeO_3 胶体悬浊液;接着,把悬浊液逐滴滴加到醋酸锌的水溶液中, Zn^{2+} 会和 Na_2GeO_3 发生离子置换反应,生成无定形的 Zn_2GeO_4 微孔/介孔材料;最后,无定形的 Zn_2GeO_4 经过奥斯特瓦尔德熟化过程,转变成晶态的 Zn_2GeO_4

微孔/介孔材料。所得产物的比表面积高达 $90.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,并且含有 18.1% 的微孔和 81.9% 的介孔。与传统的高温固相法制备的 Zn_2GeO_4 相比,该法为合成高比表面的金属铬酸盐孔材料提供了一个很好的思路。

1.5 高温固相合成法

高温固相合成法是制备金属化合物的一种最常用的方法。高温固相合成的反应物为固体化合物或单质,在大约 1000 °C 或更高的温度下反应数天或数周。在固相反应中,产物相的生成和反应物通过产物层的相互扩散都是非常困难的,当反应温度高到足以克服扩散阻力时,反应才能较快地进行^[50-53]。由于高温固相合成需要较高的反应温度,难以调控产物的尺寸与形貌,这在一定程度上影响该方法在微纳米材料制备中的应用。例如,Huang 等以 ZnO 和 GeO_2 为原料,在 NH_3 气氛下,采用高温

固相合成法制备了粒径为 150~300 nm 的 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Ge})$ (N_2O_x) 可见光光催化剂^[54]。Dai 及其合作者在 1100 °C 煅烧 10 h 获得了 Dy^{3+} 掺杂的 YInGe_2O_7 荧光粉^[55]。Polosan 等人利用高温固相合成制备了 Eu 掺杂的 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 纳米晶^[56]。

1.6 自蔓延高温合成法

自蔓延高温合成法是利用反应物间高的化学反应热的自加热和自传导作用来制备材料的一种技术。反应物一经引燃,反应则以燃烧波的方式向尚未反应的区域迅速推进,放出大量热,直到反应物耗尽^[57-59]。该法的特点是利用反应物内部的化学能来合成材料,原料的自蔓延燃烧反应可提供充足的热量,不需外界再补充能量,具有能量利用充分、产品纯度高、生产工艺简单、效率高及成本低等的优点,不足之处是制备条件相对苛刻,反应速度难以控制,不利于尺寸与形貌的调控。该方法在金属锗酸盐制备中只有零星的报道。Andrade de Jesus 等利用自蔓延高温合成法,首次合成了 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 纳米材料并系统研究了实验参数如 pH 值等对产物的晶相和团聚度的影响^[60]。

1.7 机械力化学法

机械力化学法是利用机械能诱发化学反应和诱导材料组织、结构和性能的变化,来制备新材料或对材料进行改性处理。随着研究的不断深入,已广泛用于制备各种纳米材料^[61-62]。但是,迄今为止还很少应用于金属锗酸盐微纳米材料的制备。Šepelák 等以 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe 和 GeO_2 为原料,采用一步的机械力化学合成路径,制备了粒径约为 11 nm 的 Fe_2GeO_4 纳米粒子^[63]。

2 金属锗酸盐微纳米材料的性能

2.1 光催化性能

有毒难降解污染物(如卤代物、农药、染料等)引起的环境问题已成为 21 世纪影响人类生存与健康的重大问题。这类污染物因其结构稳定,毒性大,用现有的环境技术很难处理,因此研究新的有效控制有毒难降解有机污染物的方法已成为国际上十分关注的研究课题。自从 Honda 和 Fujishima 在 n 型半导体 TiO_2 电极上发现了水的光催化分解作用^[64],利用半导体光催化剂将光能转化为电能和化学能引起了广大科学工作者浓厚的研究兴趣。以半导体微纳米材料为光催化剂的多相光催化过程以其可在室温下反应、可直接利用太阳光、可将有机污染物矿化、无二次污染等独特性能被公认为是一种理想的环境污染治理技术^[65-68]。

付贤智研究小组在金属锗酸盐光催化剂研究领域取得了进展,开发了几种新型锗酸盐纳米光催化剂,如 Zn_2GeO_4 纳米棒^[69], Bi_2GeO_5 纳米带^[17], $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$ 纳米棒^[18]等。最近,邹志刚课题组采用溶剂热法,合成出数百微米长、厚度仅为 ~7 nm(相当于 5 个晶胞厚度)、长径比高达 10000 的 Zn_2GeO_4 单晶纳米带^[69]。由于制备的 Zn_2GeO_4 纳米带具有一维单晶纳米结构、较高的比表面积、较长的纵向维度和较薄的厚度,从而极大地降低了电子和空穴的复合几率,在 CO_2 光还原转化为碳氢化合物燃料的反应中表现出优良的催化活性,而 Zn_2GeO_4 体材料基本上没有催化活性(图 5)。在这个工作的基础上,他们又通过简单的液相合成路径,在较低的反应温度下制

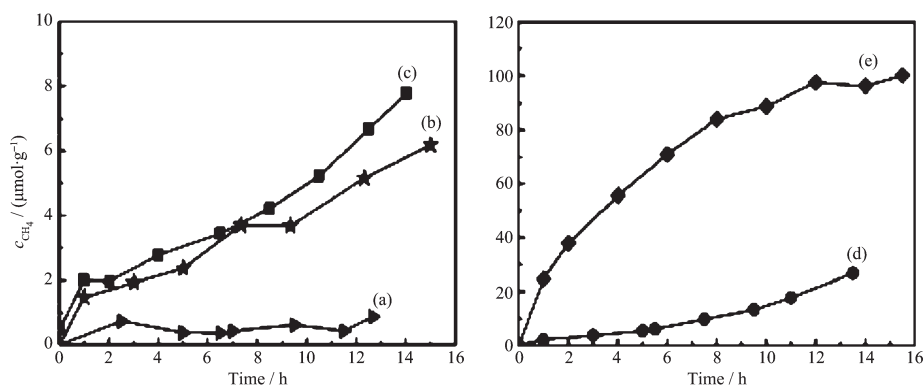


图 5 在不同光催化剂下甲烷的生成率随照射时间变化曲线:(a) 传统固相法制备的 Zn_2GeO_4 , (b) Zn_2GeO_4 纳米带, (c) 1wt% Pt 负载的 Zn_2GeO_4 纳米带, (d) 1wt% RuO_2 负载的 Zn_2GeO_4 纳米带和 (e) 1wt% RuO_2 +1wt% Pt 负载的 Zn_2GeO_4 纳米带

Fig.5 CH_4 generation over (a) the Zn_2GeO_4 sample prepared by a solid-state reaction, (b) Zn_2GeO_4 nanoribbons, (c) 1wt% Pt-loaded Zn_2GeO_4 nanoribbons, (d) 1wt% RuO_2 -loaded Zn_2GeO_4 nanoribbons and (e) 1wt% RuO_2 +1wt% Pt-co-loaded Zn_2GeO_4 nanoribbons as a function of light irradiation time

备了不同长径比的 Zn_2GeO_4 单晶纳米棒。所得的产物对水分解和 CO_2 光还原呈现出优良的光催化活性^[70]。我们课题组采用微波法制备的 Zn_2GeO_4 纳米棒束同样可以有效地光催化降解甲基橙和罗丹明 B 等有机污染物^[36]。陈建琴等采用水热法制备的 $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_6$ 纳米棒具有优于商用二氧化钛的光催化活性^[71]。Ouyang 等开发的 Ag_2GeO_3 光催化剂展现出优良的可见光驱动的光催化活性^[72]。

2.2 吸附性能

随着工业的高速发展,工业生产排出的废水,特别是含有重金属离子的废水对周围环境的污染日益严重。重金属废水主要含有铬、镍、铜、锌、汞、锰、钼、钒及锡等有毒重金属离子,不加处理或处理未达标的重金属废水大量排放,将会对人类自身的健康和生态环境造成极大危害。因此,如何科学有效地处理重金属废水已经成为国内外科研工作者研究的热点之一。纳米材料吸附法因其材料便宜易得、成本低、去除效果好而且不会产生二次污染,一直受到人们的青睐^[73-75]。胡俊青课题组采用一步溶剂热法制备了 Zn_2GeO_4 -EDA 杂化纳米带,所得产物可以直接自组装成一种新颖的、可循环利用的、高选择性和热稳定的膜材料^[76]。吸附性能表明该组膜对一些重金属离子如 Co^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} , 展现出优良的吸附能力,在工业废水中重金属离子的处理和环境净化等领域展现出潜在的应用前景。

2.3 光学性能

作为金属锗酸盐家族的一员, Zn_2GeO_4 是一种

宽带隙三元氧化物半导体材料,具有热稳定性好、无毒、亮度高等诸多优点,因而可能成为电致发光和场发射显示器的理想材料。一方面,作为承载绿光发光中心的主体材料, Zn_2GeO_4 具有宽禁带、结晶好等诸多优点。另一方面, Zn_2GeO_4 是自激发的蓝光荧光体。此外,在外界温度为 0~400 K 时, Zn_2GeO_4 是一种奇特的负热膨胀材料。因此, Zn_2GeO_4 将会在发光二极管、光传感器、纳米激光器、光波导和光开关等领域有着广阔的应用前景^[77-81]。Li 等采用热蒸发法制备的 Zn_2GeO_4 多级结构在 395、455 和 532 nm 处出现了 3 个发射峰^[82]。Takeshita 等通过简单的溶剂热制备了 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 纳米荧光粉^[83], 实验发现通过改变水和一缩二乙二醇(DEG)的体积比可以调节产物的粒径,进而影响产物的荧光性能(图 6)。当反应体系中不含有 DEG, 产物的发射峰位于 533 nm; 增加 DEG 的用量至 91.7%(体积比), 发射峰红移到 538 nm。此外, DEG 的含量控制在 75% 时, 产物的荧光强度最高。Shang 等采用水热法合成了棒状 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{GeO}_4:x\text{Mn}^{2+}$ ($x=0\sim0.30$; $x=0\sim0.035$) 荧光粉^[84]。纯的 Zn_2GeO_4 由于缺陷的存在会产生一个蓝光发射峰; $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 纳米荧光粉产生绿光发射峰, 对应于 Mn^{2+} 的 ${}^4\text{T}_1\rightarrow{}^6\text{A}_1$ 跃迁; 利用 Mg^{2+} 部分取代 Zn^{2+} 会显著地增加 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉的阴极发光和荧光强度。其他金属的锗酸盐也同样具有发光性能。例如, Su 等通过简单的热蒸发法合成的钨钽石型 $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ 单晶纳米带在 410 nm 处呈现出一个强而宽的紫外发射峰^[85]。Pei 及其合作者发现 CuGeO_3 单晶纳米线

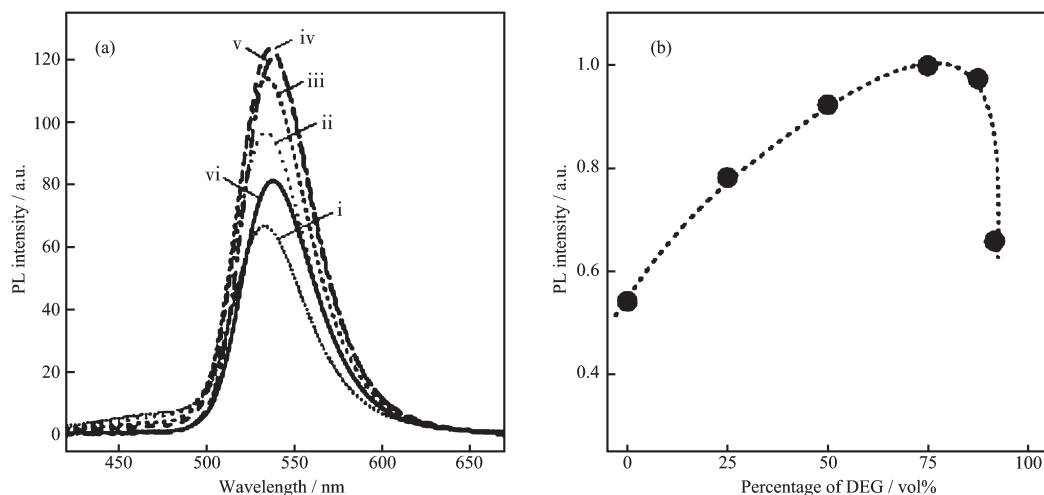


图 6 (a) 加入不同体积的 DEG, 所得 Mn^{2+} 掺杂的 Zn_2GeO_4 的荧光光谱: (i) 0%, (ii) 25%, (iii) 50%, (iv) 75%, (v) 87.5% 和 (vi) 91.7% (体积比); (b) 所得 Mn^{2+} 掺杂 Zn_2GeO_4 的荧光强度随 DEG 体积分数的变化曲线

Fig.6 (a) PL spectra of Mn^{2+} doped samples prepared at different volume percentages of DEG (vol%): (i) 0, (ii) 25, (iii) 50, (iv) 75, (v) 87.5, and (vi) 91.7; (b) Change in PL intensity of Mn^{2+} doped samples with volume percentage of DEG

在 442 nm 处出现一个蓝光发射峰,发光机制可能与氧空位和氧-锗空位的辐射复合有关^[86]。

此外, Li 等以单根 $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ 纳米带为基础构建了具有快速响应性、较高的敏感性、选择性、稳定性和量子效率的深紫外日盲区探测器,在光学传感、光开关和通讯系统等领域展现了潜在的应用前景^[87]。

2.4 电化学传感性能

相对于常规材料来说,纳米颗粒表面活性位置增加,吸附位点增多,将纳米材料修饰到电极表面,可以进一步改善和提高传感器性能,如提高生物催化活性、加快电子转移、具有协同催化作用等。Pei 等将水热法制备的 CuGeO_3 单晶纳米线作为电化学传感器的电极改性材料,分析了纳米线检测半胱氨酸时的电化学特性。结果表明随着半胱氨酸浓度 ($1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的变化,相应的电化学信号呈线性变化,表明这些纳米线可以有效检测半胱氨酸,并且检测方法具有良好的稳定性和重复性^[88]。

2.5 锂离子电池负极材料

与传统的碳材料相比,锂离子电池 3d 过渡金属氧化物 (M_xO_y , $\text{M} = \text{Zn}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) 负极材料具有更高的容量、倍率及安全性能,更适于锂离子电池在移动电子设备、电动汽车、备用储能和智能电网等领域的应用,因此备受关注^[89-91]。最近, Feng 及其合作者以水热法制备的晶态 Zn_2GeO_4 纳米棒是一种锂离子电池负极材料,发现经过 100 次循环后纳米棒的容量为 $616 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,并具有优良的倍率特性,可作为一种理想的锂离子电池负极材料^[92]。

3 金属锗酸盐微纳米材料的研究展望

金属锗酸盐微纳米材料在各个学科和领域的应用都十分广泛,有关锗酸盐的制备方法也已日新月异。限于篇幅,本文只对近年来一些锗酸盐微纳米材料制备方面的进展作一些简单的介绍。尽管目前的研究已取得较大的成果,但是与一些热点的微纳米材料相比,锗酸盐材料的研究还处于起始阶段。与一些其他金属酸式盐如磷酸盐、碳酸盐、钼酸盐等相比,金属锗酸盐的合成难度大。此外,对此类材料的制备过程中有效控制尺寸与形貌的因素还知之甚少,如何实现锗酸盐微纳米材料低成本和温和条件下的可控制备仍然还不成熟。因此,改进现有的制备方法,探索新方法,获得表面完好、粒径分布均一、形貌可控的纳米材料依然是将来金属锗酸盐微纳米材料制备研究的一个方向。作为一类新型

光催化剂,微纳米尺度的锗酸盐材料由于比表面积显著提高、独特的表面界面效应、宏观量子效应等,使得自身的光催化活性相对于传统的体材料来说,也得到了极大地改善。但是目前报道的大部分材料只在紫外区有吸收,太阳能利用率低。因此如何通过改性、掺杂、修饰或复合等手段对金属锗酸盐微纳米光催化剂进行能带调控,以期获得可见光响应的、稳定的光催化活性也是一个值得继续大力去开拓的前沿研究领域。

参考文献:

- [1] Iwasaki H, Sugii K, Yamada T, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **1971**,**18**:444-445
- [2] HE Chong-Fan (何崇藩), FAN Shi-Ji (范世骥), LIAO Jing-Ying (廖晶莹), et al. *J. Synth. Cryst. (Rengong Jingti)*, **1985**, **14**(Z1):37-38
- [3] Hase M, Terasaki I, Uchinokura K. *Phys. Rev. Lett.*, **1993**, **70**:3651-3654
- [4] Pei L Z, Yang Y, Yang L J, et al. *Solid State Commun.*, **2011**,**151**:1036-1041
- [5] ZHANG Lei (张雷). *Thesis for the Doctorate of Nanjing University*(南京大学博士论文). **2011**.
- [6] Portehault D, Maneeratana V, Candolfi C, et al. *ACS Nano*, **2011**,**5**:9052-9061
- [7] Quan Z W, Luo Z P, Loc W S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**,**133**:17590-17593
- [8] Sathiya M, Prakash A S, Ramesha K, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**,**133**:16291-16299
- [9] XIANG Guo-Lei (相国磊), WANG Xun (王训). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**,**27**(12):2323-2331
- [10] Sato J, Kobayashi H, Ikarashi K, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2004**,**108**:4369-4375
- [11] Ma B J, Yang J H, Han H X, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, **114**:12818-12822
- [12] Kim H W, Na H G, Yang J C, et al. *Chem. Eng. J.*, **2011**, **171**:1439-1445
- [13] Byrappa K, Adschi T. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, **2007**,**53**:117-166
- [14] Modeshia D R, Walton R I. *Chem. Soc. Rev.*, **2010**,**39**:4303-4325
- [15] Zhu Y C, Mei T, Wang Y, et al. *J. Mater. Chem.*, **2011**,**21**: 11457-11463
- [16] Huang J H, Ding K N, Hou Y D, et al. *ChemSusChem*, **2008**,**1**:1011-1019
- [17] Chen R G, Bi J H, Wu L, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2009**,**9**: 1775-1779

- [18]Huang J H, Ding K N, Wang X C, et al. *Langmuir*, **2009**,**25**: 8313-8319
- [19]Pei L Z, Zhao H S, Tan W, et al. *CrystEngComm*, **2009**,**11**: 1696-1701
- [20]Song R Q, Xu A W, Yu S H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**,**129**:4152-4153
- [21]Wang N, Ding J, Li G C, et al. *Cryst. Res. Technol.*, **2010**, **45**:316-320
- [22]Pei L Z, Yang Y, Fan C G, et al. *CrystEngComm*, **2011**,**13**: 4658-4665
- [23]Tsai M Y, Yu C Y, Perng T P. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2008**,**8**:6376-6380
- [24]Pei L Z, Yang Y, Pei Y Q, et al. *Cryst. Res. Technol.*, **2011**, **46**:480-484
- [25]Pei L Z, Yang Y, Pei Y Q, et al. *Mater. Charact.*, **2011**,**62**: 1029-1035
- [26]Pei L Z, Yang Y, Yuan C G, et al. *Mater. Charact.*, **2011**, **62**:555-562
- [27]YANG Lian-Jin(杨连金), PEI Li-Zhai(裴立宅), FAN Chuan-Gang (樊传刚), et al. *Mater. China (Zhongguo Chailiao Jinzhan)*, **2011**,**30**(4):49-53
- [28]Pei L Z, Cai Z Y, Yang Y, et al. *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, **2011**,**9**:326-330
- [29]Li C X, Ma P A, Yang P P, et al. *CrystEngComm*, **2011**,**13**: 1003-1013
- [30]Zhang L, Cao X F, Ma Y L, et al. *CrystEngComm*, **2010**,**12**: 207-210
- [31]Zhang L, Cao X F, Chen X T, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2011**,**354**:630-636
- [32]Cao X F, Zhang L, Ma Y L, et al. *CrystEngComm*, **2011**,**13**: 306-311
- [33]Zhang L, Cao X F, Ma Y L, et al. *New J. Chem.*, **2010**,**34**: 2027-2033
- [34]Bilecka I, Niederberger M. *Nanoscale*, **2010**,**2**:1358-1374
- [35]Baghbanzadeh M, Carbone L, Cozzoli P D, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**,**50**:11312-11359
- [36]Zhang L, Cao X F, Ma Y L, et al. *CrystEngComm*, **2010**,**12**: 3201-3206
- [37]Zhang L, Cao X F, Chen X T, et al. *CrystEngComm*, **2011**, **13**:2464-2471
- [38]Li Z Q, Zhang L, Lin X S, et al. *Mater. Lett.*, **2012**,**68**:344-346
- [39]Yang Z X, Zhong W, Deng Y, et al. *Cryst. Growth. Des.*, **2011**,**11**:2172-2176
- [40]Yan C Y, Zhang T, Lee P S. *Cryst. Growth Des.*, **2008**,**8**: 3144-3147
- [41]Yang L Y, Wu R, Li J, et al. *Mater. Lett.*, **2011**,**65**:17-20
- [42]Khan A, Khan S N, Jadwisieniczak W M, et al. *Sci. Adv. Mater.*, **2011**,**2**:572-577
- [43]Zhan J H, Bando Y, Hu J Q, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**,**45**:228-231
- [44]Yan C Y, Singh N, Lee P S. *Cryst. Growth Des.*, **2009**,**9**: 3697-3701
- [45]Kim S S, Park J Y, Kim H S, et al. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2011**,**44**:025502
- [46]Su Y, Meng X, Li S, et al. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2007**,**7**: 4365-4368
- [47]Yan S C, Ouyang S X, Gao J, et al. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2010**,**49**:6400-6404
- [48]Tang Y, Yang L, Qiu Z, et al. *J. Mater. Chem.*, **2009**,**19**: 5980-5984
- [49]Zhang N, Ouyang S X, Li P, et al. *Chem. Commun.*, **2011**, **47**:2041-2043
- [50]Hsin C L, Lee W F, Huang C T, et al. *Nano Lett.*, **2011**,**11**: 4348-4351
- [51]Jung W S, Kim J H, Kim H T, et al. *Mater. Lett.*, **2010**,**64**: 170-172
- [52]Rubio-Marcos F, Romero J J, Fernandez J F. *J. Nanopart. Res.*, **2010**,**12**:2495-2502
- [53]Yang S X, Yang H Y, Ma H Y, et al. *Chem. Commun.*, **2011**,**47**:2619-2621
- [54]Huang J H, Cui Y J, Wang X C. *Environ. Sci. Technol.*, **2010**,**44**:3500-3504
- [55]Dai P L, Tsai B S, Tsai Y Y, et al. *Opt. Mater.*, **2009**,**32**: 392-397
- [56]Polosan S, Matei E, Logofatu C. *Optoelectron Adv. Mater.*, **2010**,**4**:1503-1508
- [57]Zhang M X, Hu Q D, Huang B, et al. *J. Alloys Compd.*, **2011**,**509**:8120-8125
- [58]Lee S H, Choi Y, Pirogov A. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2011**, **11**:829-832
- [59]Camurlu H E, Maglia F. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2009**,**29**:1501-1506
- [60]Andrade de Jesus F A, Silva R S, Hernandez A C, et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2009**,**29**:125-130
- [61]Wang L, Sun W T, He X M, et al. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2011**,**6**:2022-2030
- [62]HU Jiang-Ping(胡江平), LIU Gao-Jie(刘高杰), YAN Wei(燕伟), et al. *Chin. J. Rare Metals(Xiyou Jinshu)*, **2009**,**33**(2): 196-199
- [63]Šepelák V, Bergmann I, Diekmann A, et al. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **2008**,**18**:349-352
- [64]Fujishima A, Honda K. *Nature*, **1972**,**238**:37-38
- [65]Markowska-Szczupak A, Ulfig K, Morawski A W. *Catal. Today*, **2011**,**169**:249-257
- [66]Chen X B, Shen S H, Guo L J, et al. *Chem. Rev.*, **2010**,**110**: 6503-6570

- [67]Ouyang S X, Ye J H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**,**133**:7757-7763
- [68]Qiu X Q, Miyauchi M, Yu H G, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**,**132**:15259-15267
- [69]Liu Q, Zhou Y, Kou J H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, **132**:14385-14387
- [70]Yan S C, Wan L J, Li Z S, et al. *Chem. Commun.*, **2011**,**47**: 5632-5634
- [71]CHEN Jian-Qin (陈建琴), HUANG Jian-Hui (黄建辉). *Chin. J. Catal.*(*Cuihua Xuebao*), **2011**,**32**(10):1624-1630
- [72]Ouyang S X, Kikugawa N, Zou Z G, et al. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2009**,**366**:309-314
- [73]Phuengprasop T, Sittiwong J, Unob F. *J. Hazard. Mater.*, **2011**,**186**:502-507
- [74]Wang H, Yu Y F, Chen Q W, et al. *Dalton Trans.*, **2011**,**40**: 559-563
- [75]Rostamian R, Najafi M, Rafati A A. *Chem. Eng. J.*, **2011**, **171**:1004-1011
- [76]Yu L, Zou R J, Zhang Z Y, et al. *Chem. Commun.*, **2011**,**47**: 10719-10721
- [77]Boppana V B R, Hould N D, Lobo R F. *J. Solid State Chem.*, **2011**,**184**:1054-1062
- [78]Yan C Y, Lee P S. *J. Phys. Chem. C*, **2009**,**113**:14135-14139
- [79]Yan C Y, Lee P S. *J. Phys. Chem. C*, **2010**,**114**:265-268
- [80]Liu Z S, Jing X P, Wang L X. *J. Electrochem. Soc.*, **2007**, **154**:H500-H506
- [81]Tsai M Y, Yu C Y, Wang C C, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2008**,**8**:2264-2269
- [82]Li L; Su Y, Chen Y Q, et al. *Adv. Sci. Lett.*, **2010**,**3**:1-5
- [83]Takeshita S, Honda J, Isobe T, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2010**,**10**:4494-4500
- [84]Shang M M, Li G G, Yang D M, et al. *Dalton Trans.*, **2011**, **40**:9379-9387
- [85]Su Y, Li S, Xu L, et al. *Nanotechnology*, **2006**,**17**:6007-6010
- [86]Pei L Z, Zhao H S, Tan W, et al. *Mater. Charact.*, **2009**,**60**: 1602-1606
- [87]Li L, Lee P S, Yan C Y, et al. *Adv. Mater.*, **2010**,**22**:5145-5149
- [88]Pei L Z, Wang J F, Yang L J, et al. *Cryst. Res. Technol.*, **2011**,**46**:103-112
- [89]Ji L W, Lin Z, Alcoutlabi M, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2011**,**4**:2682-2699
- [90]Sivakumar N, Gnanakan S R P, Karthikeyan K, et al. *J. Alloys Compd.*, **2011**,**509**:7038-7041
- [91]Das B, Reddy M V, Rao G V S, et al. *J. Mater. Chem.*, **2011**,**21**:1171-1180
- [92]Feng J K, Lai M O, Lu L. *Electrochem. Commun.*, **2011**,**13**: 287-289