

中国科学技术大学学位论文原创性和授权使用声明

本人声明所呈交的学位论文,是本人在导师指导下进行研究工作所取得的成果。除已特别加以标注和致谢的地方外,论文中不包含任何他人已经发表或撰写过的研究成果。与我一同工作的同志对本研究所做的贡献均已在论文中作了明确的说明。

本人授权中国科学技术大学拥有学位论文的部分使用权,即:学校有权按有关规定向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版,允许论文被查阅和借阅,可以将学位论文编入有关数据库进行检索,可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。

保密的学位论文在解密后也遵守此规定。

作者签名: 尹兴

2007年4月26日

摘 要

模板法是一种非常重要的合成纳米材料方法，利用模板法可以合成某些具有特殊型貌的纳米材料，模板技术是目前制备粒径可控的空心粒子的最佳方法。本文采用模板法技术大规模制备了尺寸可控的Ni球， Ni_3S_2 球，NiS空球，通过x射线衍射、透射电子显微镜、扫描电子显微镜等现代分析技术对所合成的产物进行了研究研究内容包括三个部分(1)金属镍球的制备；(2) Ni_3S_2 球的制备与表征；(3) NiS空球的制备与表征；(4)PVP对形貌影响过程的分析。主要结论如下：1) 利用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)羰基和氮原子作配体，与 Ni^{2+} 形成高分子复合物作为反应物。

2) 利用高分子做模板，在不同溶剂中不同的自组装形态，分别合成具有一定形貌和尺寸的纳米材料，即聚乙烯吡咯烷酮(PVP)与 Ni^{2+} 形成的聚合物在N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中的简单聚合结构合成 Ni_3S_2 球，在环己胺中形成的囊泡结构，合成NiS空球，并通过调节高分子的浓度，控制空球的尺寸。

研究结果表明PVP在含有 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 等官能团的溶剂中，在分子间氢键作用下形成囊泡做模板，可有效合成空球纳米结构。

关键词：NiS空球，自组装，囊泡

Abstract

Templating synthesis method is one of the most important methods to prepare nano-materials, and one of the best methods of fabricating hollow particles with controllable diameter. In this paper, we prepared Ni and NiS with different morphologies by template preparation techniques. We also studied the products by means of modern analysis techniques, such as XRD, TEM, SEM and so on. The investigation included four special studies: 1) synthesis and characterization of Ni nanoparticles; 2) synthesis and characterization of Ni₃S₂ solid spheres; 3) preparation and characterization of NiS hollow spheres; 4) analysis of the effect of PVP.

The following research results were obtained: (1) PVP can combine with Ni²⁺ and form PVP-Ni²⁺ complex. (2) The PVP-Ni²⁺ complex can self-assemble into different morphologies in different solvent. Here, the PVP-Ni²⁺ complex forms droplet in DMF to synthesize Ni₃S₂ solid spheres and forms spherical micelles with carbonyl groups on the outside by hydrogen bond between carbonyl groups of PVP and amide of cyclohexylamine to the NiS hollow spheres.

The research results indicate that in the solvent including the group of -NH₂, -OH et, by the reaction of hydrogen bond, PVP can self-assemble into spherical micelles acting as template of hollow spheres. With the template we can successfully synthesize hollow spheres.

Keywords: NiS hollow spheres, self-assemble, spherical micelle.

第一章 纳米结构与纳米结构的组装

§1.1 引言

§1.2 纳米结构的组成、特异效应和性质

§1.3 纳米结构组装的原理

§1.4 纳米材料的制备

§1.5 表征方法和测试手段

§1.1 引言

物质世界按照尺度规模可以划分为多个层次，人类对客观世界的认识从肉眼能直接看到的事物开始，然后不断深入和扩大，逐渐发展到宏观领域和微观领域两个层次。宏观领域指的是下至人的肉眼可见的最小物体，上至无限大的宇宙天体；而微观领域指的是等于或小于分子、原子的无限的领域。然而，处于微观领域和宏观领域之间的中间领域物质，由于其具有的特殊的物理性能和化学性质越来越引起人们的广泛关注。近年来，随着新的合成方法的出现、更先进的检测分析仪器的使用、以及更成熟的科学理论的发展，微尺度结构的研究，包括微米、亚微米、纳米、团簇尺寸等等，已经成为化学、材料科学、凝聚态物理、电子学、生物学等领域的研究热点。

在微尺度结构中，由于其独特而引人注目的性质和优越的应用前景，纳米结构的探讨已经成为研究的热点中心。在充满生机的 21 世纪，信息、生物、能源、环境、先进的制造技术和国防的高速发展对材料提出了新的要求，元器件的小型化、智能化、高集成、超快传输、高密度存储等对材料的尺寸要求越来越高。由于纳米材料在对新材料的设计和发展以及人们对固体材料本质结构的认识方面具有重要价值，它被誉为“21 世纪最有前途的材料”。广义地讲，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或者由它们作为基本单

元构成的材料, 如果按维数, 纳米材料的基本单元可分为三类:

- (1) 零维纳米结构: 指在空间中三维尺度均为纳米尺度(1-100nm)的材料, 如纳米颗粒、团簇、量子点等。
- (2) 一维纳米结构: 指在空间中有二维是纳米尺度的材料, 如纳米线、纳米棒、纳米管和量子线等。
- (3) 二维纳米结构: 指在空间中有一维是纳米尺度的材料, 如薄膜、外延膜等。
- (4) 三维纳米结构: 即纳米块体材料, 如气凝胶等。

是否拥有制造这种极其微小的结构的能力, 对于现代科技的发展是极其重要的。这个目标是通过构造各种新型的纳米结构(Bottom-up, 自下而上)或者简单地将微结构的尺寸降低到 1 到 100 纳米范围内(Top-down, 自上而下)来实现。它以现代先进科学技术为基础, 是现代科学(混沌物理、量子物理、介观物理、分子生物学)和现代技术(计算机技术、微电子技术、扫描隧道显微技术、核分析技术)相结合的产物。它的最终目标是人类按照自己的意志直接操纵单个原子, 制造具有特定功能的产品。

组装是在无人干涉条件下, 组元自发地组织成一定形状与结构的过程[1, 2], 自组装纳米结构的形成过程、表征及性质测试, 吸引了众多化学家、物理学家与材料科学家的兴趣, 已经成为目前一个非常活跃, 并正飞速发展的研究领域[3]。它一般是利用非共价作用将组元(如分子、纳米晶体等)组织起来, 这些非共价作用包括氢键、范德华力、静电力等[4]。通过选择合适的化学反应条件, 有序的纳米结构材料能够通过简单地组装过程而形成, 也就是说, 组装所采用的是“自下而上”的模式, 合理利用特殊分子结构中所蕴涵的各种相互作用, 分层次地逐步生长, 最终巧妙地形成多级结构。因此, 组装是制备纳米结构的几种为数不多的方法之一, 它已成为纳米科技一个重要的核心理论和技术。

§1.2 纳米结构的组成、特异效应和性质

纳米结构的研究主要包括以下几个方面：一是系统地研究纳米结构的性能、微结构和谱学特征，即纳米结构的特性通过与常规材料对比，找出纳米结构特殊的规律，建立描述和表征纳米结构的新概念和新理论，发展和完善纳米科学体系；二是发展新型的纳米结构；三是纳米结构的表征和操纵，要开发新的实验手段，以提高测量和控制纳米结构物质的能力；四是纳米器件和系统，要鼓励采用新的技术对纳米结构的特性进行创新性的应用。

1.2.1 纳米结构的组成

纳米结构主要是由纳米晶粒和晶粒界面两部分组成，纳米晶粒内部的微观结构与块材基本相同，因此在这方面的研究报道不多。纳米结构中晶界的原子由于其结构十分复杂，曾经一度成为纳米结构研究的一个热点。为描述纳米晶界结构，人们提出了许多模型，概括起来可分为以下三种不同的学说：(1) Gleiter 的完全无序说[5]。这种学说的主要观点是纳米微晶界面内原子排列既没有长程有序，又没有短程有序，是一种类气态的、无序度很高的结构，又被称为类气体(Gas-like)模型。近年来，关于纳米微晶界面结构研究的大量事实都与这个模型有出入。因此，自 1990 年以来文献上不再引用这个模型，Gleiter 本人也不再坚持这个看法。(2) Siegel 的有序说[6, 7]。这种学说认为纳米晶界处的原子结构与一般块材的晶界结构并无太大差别，即晶界处含有短程有序的结构单元，纳米晶界上原子排列是有序的或者是局域有序的。Jshida[8]用高分辨电镜在纳米 Pd 的晶界中观察到局域有序化的结构，并发现了孪晶、层错和位错等通常只有在有序晶体中才出现的缺陷结构，有力地支持了纳米晶界有序学说。但目前描述纳米结构界面有序程度上尚有差别。(3) 结构特征分布学说[9]。这个学说的基本思想是：纳米结构的界面并不是具有单一的同样的结构，界面结构是多种多样的，界面存在一个结构上的分布，它们处于无序到有序的中间状态。某些晶界显示出完全有序的结构，而另一些则表现出较大的无序性，这些无序的晶界在电子束长时间辐照下会逐渐地向有序结构转变，由此提出了结构特征分布学说，又被称为有序无序说，即认为纳米晶界中有序与无

序结构并存。总的说来, 由于决定纳米结构晶界结构的因素很多, 目前还难以形成一个统一的模型来描述纳米晶界的微观结构, 但由于界面在纳米结构所占比例很大, 并且对纳米结构的性能产生较大的影响, 因此, 纳米结构晶界结构的研究将继续引起人们的关注。正是由于纳米结构上的特殊性, 导致了它具有特异效应, 并由此派生出许多其块材所不具备的物理化学性质。

1.2.2 纳米结构的特异效应[10]

1. 量子尺寸效应 (Quantum Size Effect)

当金属或半导体粒子从三维减小到零维时, 载流子(电子、空穴)在各个方向均受限制。随着半导体晶粒尺寸的减小, 当粒子尺寸下降到接近或小于某一值(激子玻尔半径)时, 费米能级附近的电子能级, 由准连续变为离散能级的现象和纳米半导体微粒存在不连续的最高被占据分子轨道和最低未被占据的分子轨道能级, 而使能隙变宽的现象称为量子尺寸效应[11-13]。半导体纳米微粒的电子态, 由体相材料的连续能级过渡到分立能级, 在光学吸收谱上表现为, 从没有结构的宽吸收过渡到具有结构的特征吸收。量子尺寸效应带来的能级改变和能隙变宽, 使微粒的发射能量增加, 光学吸收向短波方向移动(蓝移), 直观上表现为样品颜色的变化, 如 US 微粒由黄色逐渐变为浅黄色, 金的微粒失去金属光泽而变为黑色等。目前, 对量子尺寸效应的计算有很多理论模型, 常见的有 Brus 公式[14]和紧束缚模型[15]。L.E. Brus 采用有效质量近似理论, 假定粒子为球形量子点, 采用变分法对一束缚电子-空穴对进行计算, 最低激发态: 对应的能量近似解为:

$$E^* = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1.8e^2}{\epsilon R}$$

E^* 为激发态能量, E_g 为半导体块材的能隙, R 为半导体纳米粒子的尺寸, 第二项为量子限域能, 第三项为电子空穴对的库仑作用能。上述公式可以直接计算吸收波长和粒子尺寸的关系。

Wang 由电子有效质量近似推导出的纳米粒子的激子能量与尺寸的紧束缚带模

型

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1.786e^2}{\varepsilon R} - 0.248 E^*_{Ry}$$

式中 ΔE 为跃迁能量, E^*_{Ry} 为有效里德堡能量, 第一项为粒子量子定域能, 第二项为库仑能。量子尺寸效应不仅导致了纳米微粒的光谱性质的变化, 同时也使半导体纳米微粒产生大的光学三阶非线性响应。此外, 量子尺寸效应带来的能隙变宽, 使半导体纳米微粒的氧化还原能力增强, 从而具有更优异的光电催化能力。

2. 表面/界面效应 (Surface/Interface Effect)

表面与界面效应[16, 17]是指纳米粒子表面原子与总原子数之比随着粒子尺寸的减小而大幅度增加, 粒子的表面能与表面张力亦随之增加, 从而引起纳米粒子性质的变化, 人们把由此而引起的种种特异效应统称为表面效应[18]。众所周知, 材料的表面原子与内部原子所处的晶体场环境、结合能都是不同的。当材料的粒径远远大于原子直径时, 表面原子可以忽略; 然而当粒径逐渐减小时, 表面原子的数目及作用就不能忽略, 而且这时晶粒的比表面积和比表面能等都发生了很大的变化。由于表面原子周围缺少相邻的原子, 有许多悬空键, 具有不饱和性, 易与其他原子相结合而稳定下来, 故表现出很高的化学活性[19]例如, 纳米金属粒子在空气中会燃烧, 无机的纳米粒子暴露在空气中会吸附气体, 在火箭固体燃料中掺杂铝纳米晶, 可大大提高其燃烧效率等。另外, 由于表面能的影响, 纳米颗粒的熔点可远低于其相应的块体。

3. 体积效应 (亦即小尺寸效应 Small Size Effect)

当物质的体积减小时, 将会出现两种情形: 一种是物质本身的性质不发生变化, 而只有那些与体积密切相关的性质发生变化, 如半导体电子自由程变小, 磁体的磁区变小等; 另一种是物质本身的性质也发生了变化, 当纳米粒子的尺寸与光波的波长、德布罗意波长以及超导态的相干长度或透射深度等物理特征尺寸相当或更小时, 晶体周期性的边界条件将被破坏; 纳米微粒的表面层附近

原子密度减小, 导致声、光、电、磁、热力学等特性呈现出新的小尺寸效应, 亦即体积效应[20]。它是其他效应的基础, 随纳米粒子尺寸减小, 光吸收显著增加, 产生吸收峰等离子共振频移, 由磁有序向磁无序或由超导相向正常相的转变以及声子谱的改变等。例如纳米尺度的强磁性颗粒(Fe-Co)合金, 氧化铁等, 当颗粒尺寸为单磁畴临界尺寸时, 具有甚高的矫顽力, 可制成磁性信用卡、磁性钥匙、磁性车票等, 也可以制成磁性液体, 广泛用于电声器件、阻尼器件、旋转密封、润滑、选矿等领域。当粒径继续减小到一定临界值时它们又进入超顺磁状态, 例如 α -Fe, Fe_3O_4 , α - Fe_2O_3 粒径分别为 5nm, 16nm 和 20 nm 时变成顺磁体, 磁化强度在居里点附近没有明显的 x 值突变。

4. 宏观量子隧道效应 (Macroscopic Quantum Tunneling Effect)

量子物理中把粒子能够穿过比它动能更高势垒的物理现象称为隧道效应[21]。这种量子隧道效应即微观体系借助于一个经典被禁阻路径, 从一个状态改变到另一个状态的通道, 在宏观体系中当满足一定条件时也可能存在。近年来的研究发现某些宏观物理量, 如颗粒的磁化强度、量子相干器件中的磁通量等均显示出隧道效应, 称之为宏观的量子隧道效应。量子尺寸效应、宏观量子隧道效应将会是未来微电子、光电子器件的基础, 它确立了现存微电子器件进一步微型化的极限, 当微电子器件进一步微型化时必须要考虑上述的量子效应。例如, 在制造半导体集成电路时, 当电路的尺寸接近电子波长时, 电子就通过隧道效应而溢出器件, 使器件无法正常工作, 目前研制的量子共振隧穿晶体管就是利用量子效应制成的新一代器件。

5. 介电限域效应 (Dielectric Confinement Effect)

当在半导体纳米材料表面修饰一层某种介电常数较小的介质时, 相对裸露于半导体材料周围的其它介质而言, 被包覆的纳米材料中电荷载体的电力线更容易穿过这层包覆膜, 因此屏蔽效应减弱, 同时带电粒子间的库仑作用力增强, 结果增强了激子的结合能和振子对介电限域效应的影响, Takagahara 等采用有效质量近似法, 把不同介质中的超微粒系统的能量近似表达为(以有效里德堡常数

为单位):

$$E_g = E'g + \frac{\pi^2}{p_2} - 3.572/p - 0.248 \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} + \Delta E$$

式中 $p = R/a_B$, R 为粒子半径, a_B 为体相材料激子的玻尔半径, ε_1 、 ε_2 分别为超微粒子和介质的介电常数, 其中第一项 $E'g$ 为体相材料的吸收带隙, 第二项是导致蓝移的电子-空穴空间限域能, 第三项是导致红移的电子-空穴库仑作用能, 最后一项是能量修正项。对于超微粒子来说, 随着粒径减小, 和体材料相比红移和蓝移同时起作用, 一般导致蓝移的电子-空穴空间限域能起主导作用, 因而主要观察到量子尺寸效应。但当对超微粒子表面进行化学修饰后, 如果 ε_1 、 ε_2 相差较大, 便产生明显的介电限域效应, 屏蔽效应减弱, 从而使上式的第四项就成为影响超微粒子能隙的主要因素, 而第二项变为影响能隙的次要因素, ε_1 、 ε_2 差值越大, 介电限域效应越强, 红移越大。所以当表面效应引起的能量变化大于由于空间效应引起的变化时, 超微粒子的表观能隙将减小, 在吸收光谱上就表现出明显的红移现象。量子尺寸效应、小尺寸效应、表面界面效应、量子隧道效应以及介电限域效应是纳米微粒与纳米固体的基本性质, 使纳米微粒和纳米固体呈现许多奇异的物理、化学性质, 表现出一些“反常现象”, 使得纳米结构具有广阔的应用前景。

1.2.3 纳米结构的性质及应用

1. 机械性能

纳米结构的机械性能的认知是在原子尺度上操纵和修饰这些材料的前提。在最近一项工作中, 利用 STM 和力学传感器研究单个金原子组成的自由悬挂链的机械性能, 发现纳米线的键强, 是块材金属键的两倍[21]。研究表明纳米线的完全有效硬度, 依赖于链上原子的局部排列。

2. 光学性能以及非线性光学性质

当量子棒的尺寸达到一个临界值时, 量子尺寸效应在光学性质方面表现地很明显。半导体硅是一种间接带隙半导体材料, 通常发光效率很低。当硅晶体

尺寸减小到 5 nm 时,其能带带边向高能态迁移,并且观察到很强的可见光发射。Kanemitsu 研究了 Ge 纳米晶的光致发光起源和机制,发现当 Ge 晶体的尺寸减小到 4 nm 以下时,即可产生很强的可见光发射[22]。Bhargara 在直径为 3~7 nm 的 ZnS 纳米晶中掺入 Mn^{2+} ,测量室温下最佳外部发光效率为 18%,该效率随晶粒的减小而增大,发光衰减至少比相应的大晶体 Mn^{2+} 的辐射跃迁快五个数量级[23]。对纳米材料发光现象的解释主要基于电子跃迁的选则定则、量子尺寸效应、缺陷能级和杂质能级等方面。

量子化的纳米晶是呈现非线性的根本原因。纳米微粒由于能带结构的变化,纳米晶体中载流子的迁移、跃迁和复合过程均呈现出与常规材料不同的规律,因而具有不同的非线性光学效应[24, 25]。当对纳米材料进行表面修饰后,纳米材料具有较大的非线性光学吸收系数[26, 27]。Uchida 采用研究了 InAs 纳米晶的三阶非线性光学效应,发现了量子化是呈现非线性的根本原因[28]。

3. 热稳定性能

纳米结构的热稳定性能,是它们作为电子和光子器件的建筑单元的重要指标。研究表明纳米尺度的固体材料的熔点会大幅度地降低[29]。M. A. El-Sayed 用分光法研究了金纳米棒的光热熔化过程:当它们暴露在中等能量的毫微微秒激光脉冲下时,会转化为球形纳米颗粒;在更大能量的纳秒激光脉冲下时,它们会破碎转化为尺寸更小的球形纳米颗粒[30]。

利用原位高 TEM,杨培东研究了由碳鞘包覆的 Ge 纳米线的熔化-重结晶过程[31, 32]。得到两个结论:一是熔点显著地降低,与纳米线的半径成反比;二是伴随着熔化-重结晶循环有着明显的滞后现象。例如,直径为 55 纳米的 Ge 纳米线在 650° C 下两端开始熔化(块材的熔点 930° C),在 848° C 时整条纳米线完全熔化;冷却时,重结晶过程发生在 558° C,比初始熔化温度低的多。利用被包覆的 Ge 纳米线的较低熔点,杨培东能够对单根的纳米线进行切割、相互连接和焊接。当温度升高时,两根 Ge 纳米线熔化形成的液流互相移动,在重结晶时焊接在一起。

4. 电子、光子传输性能、光电导和光学开关性能

纳米线的电子传输性能为以“自下而上”的途径实现纳米电子器件提供了方向。首先,作为建筑单元的纳米线的直径很容易控制在 100 nm 以下,这样高密度器件就可以在芯片上实现。其次,纳米线的体系是没有限制的,这为研究者随意选取材料,实现器件的功能提供了可能。和电子传输性能相比,纳米线的光子传输性能至今研究得不多。当纳米结构的尺寸减小到光子自由程范围内时,由于边界的散射,热导将会降低。热导的降低可能应用到热电子冷却和能量发生器上,但不适合于电子学和光子学应用。在纳米器件中,开关是一个很重要的应用。可以通过控制单根的半导体纳米线的光电导,来实现高灵敏度的电子开关。杨培东发现 ZnO 纳米线对紫外光非常敏感进一步测试表明这些 ZnO 纳米线可以作为紫外光探测器应用在微分析、导弹尾光探测和光电开关上[33, 34]。

5. 在场发射、传感器以及在激光上的应用

具有尖端的纳米管和纳米线非常适合冷阴极电子场发射应用。Lee 通过电流-电压测量法研究了 Si 和 SiC 纳米棒的场发射特性[35]。随后测量了低温气相沉积法生长的有序排列的 ZnO 纳米棒的场发射性能[36]。由于这些纳米结构制备的便利性,它们可以用作制造场发射显示器件的组件。纳米结构的另一个重要应用是对重要分子的敏感性,这对于医学、环境或安全检查等方面有重要意义。这些纳米结构的高表面/体积比,使得它们的电学性质对于某些吸附在表面上的分子非常敏感。

6. 在磁性纳米材料方面的应用

由于在信息存储,彩色成像,生物处理,磁性制冷和铁磁流体方面的潜在应用,因此磁性纳米晶体在科学和技术上都受到极大的关注。例如在超压缩信息存储方面,磁畴大小决定着存储密度的限度,而磁畴边界的锐度和介质噪声密切相关、这种观点 21 世纪预测的 300Gb/in² 的信息存储量是至关重要的,通过对晶界处非磁相的分离,可以使声音得到还原,因此媒质至少应由两种材料

组成。组装钝化纳米晶体超晶格有望解决这一难题,钝化表面活性剂下仅可以作隔离层,而且可以作为纳米磁体的保护层。在有机溶液中分解金属碳基化合物用以制得像 Fe, Co, Ni 这样的磁性纳米晶体。研究发现金属碳基化合物在有机溶液(含有表面活性剂)中的热分解能得到窄尺寸分布的金属纳米晶体。利用传统的反向胶束技术可以得到有序磁性纳米晶体的组装。

7. 在医学及其他方面的应用

纳米微粒的尺寸一般比生物体的细胞,红血球小得多。这就为生物学研究提供了新的途径,即利用纳米微粒进行细胞分离,染色体染色及利用纳米微粒合成特殊药物或新型抗体进行局部定向治疗等。科研人员已经成功利用纳米微粒进行了细胞分离,用金的纳米粒子进行定位病变治疗以减少副作用等。另外,利用纳米颗粒作为载体的病毒诱导物已经取得了突破性进展,现在已用于临床动物实验,估计不久的将来即可服务于人类。研究纳米技术在生命医学上的应用,可以在纳米尺度上了解生物大分子的精细结构。科学家们还设想利用纳米技术制造出分子机器人,在血液中循环,对身体各部位进行检测、诊断,并实施特殊治疗。纳米管可以吸取药物分子,并且在一定的时间内缓慢释放,使可控药剂成为现实。通过对纳米结构进行控制,还可以制备出与生物兼容的高性能材料,从而带来新一代的医疗修复术和植入物。

§1.3 纳米结构组装的原理

1.3.1 微观和宏观的相互作用

组装已成为合成一系列新型纳米结构的一种有效且有发展前景的方法。在组装的过程中,原子、分子、粒子、和其他基本单元在系统能量的驱动下具有组装形成功能结构的能力。组装也指如果体系拆分为相应的亚单元,在适当条件下,这些亚单元会混合重新形成完整结构。对组装过程,最重要的驱动力是亚单元之间的相互作用能,无论这些亚单元是原子、分子或粒子。

1. 分子间的相互作用能

按照最基本的层次划分:相互作用可以分为原子间的相互作用力、离子间的相互作用、分子间的相互作用。按照粒子是否带电,可以进一步划分为三类[37, 38],永久电荷的静电作用引起的库仑作用力;由相邻分子(或原子、离子)间诱发的瞬时极化作用引起的范德华力和近距离的相互排斥作用引起的范德华力。

(1) 库仑作用

库仑作用是由带电粒子引起的,带正电或负电(吸引或排斥)取决于所带的电荷。包括“离子-离子”对的相互作用,离子-永久偶极子的相互作用,永久偶极子之间的相互作用。

(2) 范德华力

范德华力是由相邻分子(或原子、离子)的瞬时极化引起的,表现为负的吸引力。作用式和距离通常是-6次方的关系。包括由永久偶极子诱导的偶极相互作用(德拜作用),永久偶极子和永久偶极子之间的作用能(Keesom 相互作用),诱导偶极子和诱导偶极子的相互作用,

(3) 短程强相互作用

由于距离很近,类似两个硬球彼此接近形成很强的排斥力。

(4) 总相互作用能

分子分子间的相互作用能还有其他的形作用,但是在很近的距离内主要是范德华力和短程的排斥力。这种作用能通常用动力学方程来归纳,包括排斥和吸引。

$$E = \zeta \chi^{-12} - \beta \chi^{-6}$$

ζ 是指数函数的常数, χ 是两粒子之间的距离。范德华力-6次方的关系反应了极化分子间随机的偶极子和偶极子作用力的总贡献,通常表现为排斥和吸引。

2 宏观相互作用能

(1) 两个球形粒子间的范德华力

对于宏观体系,例如球形粒子,范德华吸引能可以认为是个体原子(分子)的贡献之和[39]。如果每单位体积原子数是 a ,在 Lennard-Jone 方程中,用-6

次方米表示范德华力, 体积增加时两物体的作用能变为:

$$dE_a = -(1/2)\rho^2\beta/\chi^6 dV_1 dV_2$$

总的吸引能是两物体体积的积分:

$$E_a = -(1/2)\rho^2\beta \iint dV_1 dV_2 / \chi^6$$

(2) 静电排斥能

对于宏观物体的静电相互作用而言, 定量处理比范德华力更难。通常认为荷电的表面是由两个区域组成的(所谓的双层结构): 带电体表面本身构成的内部区域和吸引层; 具有电荷分布的外部扩散区(该区域内电荷分布遵从由电势决定的波尔兹曼分布函数)

$$n_i = n_{i0} \exp(-z_i e \phi / kT)$$

式中, n_i 是电荷密度(单位体积内的电荷数); z_i 是核电荷数; ϕ 是电势能在任何条件下, 体积电荷密度 P^* 都不变:

$$P^* = \sum n_{i0} \exp(-z_i e \phi / KT)$$

由于表面与空间电荷分布距离的变化而引起的表面能的变化满足 Poisson 方程:

$$\nabla^2 \phi = -\rho^* / \epsilon$$

式中, ∇^2 是拉普拉斯算子; ϵ 是介电常数。给出电势能与空间电荷分布距离的函数, 在合适的边界条件下, 可以解出这些方程。若把电势能叠加, 两表面之间会产生排斥能。能否得到各种解析解和数值解, 取决于近似条件, 包括不变的能量守恒和电荷守恒。常用的是由 Verwey 和 Overbeek 推出的对于两个相同球普遍适用的表达式, 他们考虑到了静电排斥力与确定表面能时的表面张力的平衡。

$$E_r = [32\epsilon R k^2 T^2 \gamma^2 / c^2 z^2] \exp[-k\chi]$$

z 是相应的负电荷数; γ 是与表面能 ϕ_0 有关的常数。尽管方程式只适用于低表面能($k\chi > 1$)的严格限定条件下, 但是可以得到高表面能和低表面能的合理结果。

总相互作用能是静电排斥能和范德华吸引能的总和。粒子的表面能越高,排斥力越大,总的相互作用能是正的,由于粒子彼此接近需要克服势垒障碍,使得粒子保持分离的状态。对于低表面能,排斥力变得很弱,总作用能表现为吸引。在这些条件下,粒子会聚集在一起形成聚集的团簇。

3. 氢键、疏水作用和亲水作用

(1) 氢键

水分子是极性分子,可以看作四面体结构,它的两个正电荷(来自两个氢原子)指向同一个方向,氧中两个负电荷指向相反的方向。正向极化的氢原子与相邻原子的负电荷(如水分子中反相极化的氧)强相互作用形成静电键(氢键)。尽管氢键本质上是静电键,但却是有方向的。氢键通常是在水和其他包含有 O, N, F, Cl 等带负电的微粒分子间形成的,它可以在分子内(在一个分子内)形成,也可以在分子间(两个不同分子间)形成。

(2) 疏水性相互作用

当水分子接近时,惰性表面像碱、碳水化合物、氟碳化合物,不能形成氢键。水分子需要重新取向,以使水分子的四个电荷远离表面取向。四面体水分子重新排列以致分子的极化基团和其他分子仍可以形成氢键,同时也减少了和惰性表面的接触。其结果是,接近表面的水分子变得比自由水分子更加有序,形成疏水性水合作用层,该作用层是带有开放笼形结构的间接接触水分子。这种疏水性水合作用的结果就是所谓的非极性分子与表面间的疏水性吸引作用。疏水性吸引作用发生在水中的疏水性分子和表面之间,这是由于两个疏水表面的接近而形成的叠加区域内氢键构型重排造成的。疏水性吸引力很强并且具有长程作用距离,这种作用无法用前面提到的范德华力计算。

(3) 亲水性效应

一些亲水性分子和基团(带电离子、分子、极性分子和基团,能形成氢键的分子和基团)是水溶性的,并且在水中相互排斥。与疏水性分子相反,亲水性分子和基团容易与水分子接触。有时,水分子和亲水性分子能结合在一起,当亲

水性分子分散在水中时,容易降低水分子的有序性,而不是增加有序性。

1.3.2 表面活性剂和亲水性分子

两性分子:既包含亲水基团又包含疏水基团的表面活性剂,在很多组装现象中有重要的作用。这些两性分子的性质是由独特的分子内作用决定的;尾部基团间的疏水性作用、头部基团的亲水作用或静电作用。在低浓度下,这些分子能吸附在表面或界面上来大大降低表面能。表面活性剂分为阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、两性离子表面活性剂和非离子表面活性剂。阳离子表面活性剂是头部带正电荷的分子,通常由长链的氨基和氨基盐组成;阴离子表面活性剂是头部带负电荷的分子,例如一些羧酸盐和硫酸盐;两性表面活性剂是头部基团既有正电基团(氨基盐)也有负电基团(羧基或硫酸)的分子;非表面活性剂的头部为中性基团,如聚环氧乙烷。

表面活性剂最重要的特点是头部基团的电性、链长、头部基团的尺寸。当 $\text{pH} < 7$ 时,长链氨基带正电;当 $\text{pH} > 7$ 时,长链氨基不带电,并且失去了活性。但是,四价钱盐在所有的 pH 范围均带电,并且一直保持自身的活性。当 $\text{pH} < 7$ 时,离子表面活性剂不再带电,并且失去了活性;当 $\text{pH} > 7$ 时,离子表面活性剂通常显负电性。除了 pH 值,离子表面活性剂也受溶液的离子强度和相反离子的影响,其相反离子的存在能迅速中和头部基团的电荷,甚至导致表面活性剂沉淀。相比之下,非离子表面活性剂在 $\text{pH} < 7$ 时,有优越性,因为相反电荷或溶剂不能影响其活性。下图 1 显示了表面活性剂与影响因素的关系

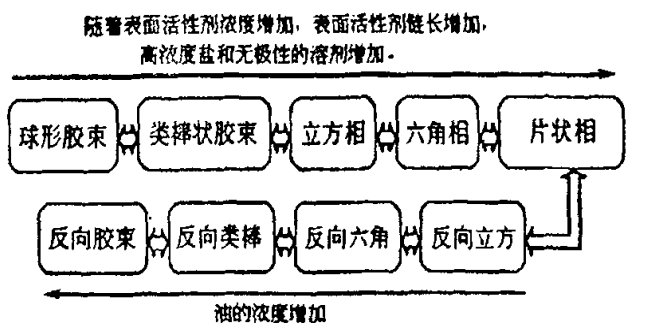


图1 表面活性剂受浓度, 链长, 盐, 溶剂极性等因素影响关系

1. 表面活性剂浓度的影响疏水

随着表面活性剂浓度的增加, 表面活性剂头部基团接触的水分子数目会降低, 结果表面活性剂头部基团的水合程度降低。这种降低导致有效头部基团面积的减少。以临界堆积参数为基础如果尾部长度的固定, 头部基团面积降低使临界堆积参数增大。

2. 链长的影响

增大表面活性剂链长与增大表面活性剂浓度影响相似。在这种情况下头部基团面积是固定的 体积和链长均增加但堆积几何影响仍然存在

3. 共溶剂的影响

像乙醇这样的极性溶剂, 容易和头部基团结合, 并降低表面活性分子间的结合。事实上, 乙醇加入到表面活性剂中能使分子间的结合完全消失, 这意味着表面活性剂完全没有聚集。另一方面, 非极性溶剂分子易于和表面活性剂的疏水链结合。因此加入非极性基团增加了表面活性剂的体积, 并增加了堆积参数。

4. 盐和离子的影响

不难理解, 在离子表面活性剂体系中加入盐和离子, 对体系的堆积行为有影响。对于不能与带头的头部基团成键的离子, 离子长度的增加会对带电的头部基团产生屏蔽效应, 这种屏蔽效应降低了头部基团的排斥能。对于头部基团形成强键的离子, 堆积参数的增加导致更大囊泡, 双层结构和反向胶束的形成。

§1.4 纳米材料的制备

1.4.1 纳米材料的制备方法概述

纳米材料的制备有很多种方法, 依据制备过程中所涉及的物理、化学变化而分为物理方法、化学方法和化学物理方法(混合法)。依据物料的状态可分为固相法、气相法和液相法。一般地, 我们总是希望能借助简单的合成路线, 在

温和的条件下就可以赢得尺寸分布尽可能窄、尺寸大小和形貌能够控制的纳米粒子。

一、固相法

固相法有固态物质热分解法、固相烧结法和机械粉碎法等。固相热解法通常是利用前驱物在高温并在惰性气体的保护下热分解来获得产物纳米粉,这种方法对设备要求比较苛刻,成本较高,而且所得粉末易于固结,还需再次甚至多次粉碎。固相烧结法是利用高温灼烧来实现反应,通常也需在惰性气氛下,这种方法通常难以得到颗粒很细的纳米粒子。机械粉碎法是用机械方法对物料进行研磨或球磨直接加工成超微粉,是一种物理方法。这种方法操作简单容易放大,但产物被污染严重,也难以实现粒径的控制。

二、气相法

气相法在纳米微粒制备技术中占有重要的地位。利用此法可制备出纯度高、颗粒分散性好、粒径分布窄的纳米超微粒。气相法主要包括以下几种:

1. 气体冷凝法 这种方法是在低压的惰性气体中加热金属,使其蒸发后形成超微粒或纳米微粒。通过调节惰性气体压力,蒸发物质的分压,即调节蒸发温度或蒸发速率或惰性气体的温度,来控制纳米微粒粒径的大小。

2. 熔融金属反应法通过等离子体与金属间产生电弧使金属熔融,并且等离子体溶入熔融金属,再通过气体释放,在气体中形成金属超微粒子,用离心收集器、过滤式收集器使微粒与气体分离而获得纳米微粒。这种方法的优点是超微粒的生成量随等离子气体中的氢气浓度增加而上升。

3. 高压气体溅射法此法是采用高压直流电作用下,高温靶材熔化,高压气体发生放电,电离的离子冲击阴极靶面使原子从熔化的蒸发靶材上蒸发出来,形成超微粒子并在附着面上沉积下来。这种方法可制备多种纳米金属和多组元的化合物纳米微粒,并且通过加大被溅射的阴阳极表面可提高纳米微粒的获得量。

4. 激光诱导化学气相沉积法(LICVD)其基本原理是利用反应气体分子或光

敏分子对特定波长激光束的吸收,引起反应气体分子激光光解、激光热解、激光光敏化和激光诱导化学反应,在一定工艺条件下获得超细粒子空间成核和生长。这种方法具有清洁表面、粒子大小可精确控制、无粘结、粒度分布均匀等优点,并容易制备出几纳米的非晶态或晶态纳米微粒。

5. 高压气体雾化法该法的原理是采用高压气体雾化器将 -20°C - -40°C 的氩气和氦气以三倍于音速的速度射入熔融材料的液流内,使熔体被破碎成极细颗粒的射流,然后急剧骤冷得到超微粒。采用该法可产生粒度分布窄的纳米材料。

6. 流动液面上真空蒸镀法其基本原理是在高真空中蒸发的金属原子在流动的液面上形成极超微粒子。产品为含有大量超微粒的糊状油。此法的优点是可制备颗粒小到3 nm的金属超微粒,且粒径分布均匀,超微粒分散地分布在油中,通过改变蒸发条件粒径可控。另外,气相法还有高频感应加热法、激光加热蒸发法、气相输运法、通电加热蒸发法、混合等离子体法、气体还原法、物理气相沉积法、化学气相沉积法和离子气相沉积法等。

三、液相法

液相法是一种非常方便的方法,可以不借助复杂的设备,仅通过简单的液相过程就可实现对材料进行剪裁。液相法主要有以下几种:

1. 电化学法是指通过电解水溶液或熔融液来形成纳米微粒。这种方法得到的粉末纯度高,通过改变电流等条件可以实现对粒径的控制。

2. 微乳法微乳液通常是由表面活性剂、助表面活性剂(通常为醇类)、油类(通常为碳氢化合物)组成的透明、各向同性的热力学稳定体系。油包水(W/O)微乳液中反相胶束中的“水池”(WaterPool)或称液滴(Droplet)为纳米级空间,以此空间为反应场所可以合成1-100 nm的纳米微粒,因此有人称其为反相胶束微反应器(Reverse Micelle Microreactor) [40]。由于微乳液属于热力学稳定体系,在一定条件下胶束具有保持特定稳定小尺寸的特性,即使破裂也能重新组合,这类似于生物细胞的一些功能,如自组织性,自复制性,因此又将其称为智能微反应器。这些“微反应器”拥有很大的界面,是非常好的化学反应介质。

影响微乳液法制备超细颗粒的因素主要有:微乳液的组成,反应物浓度,表面活性剂等。微乳液法与其它化学方法相比,其制备的粒子不易团聚,大小可控,分散性好。运用微乳液法制备的纳米半导体微粒主要有硫化物 CdS, PbS, CuS 等[41, 42]。

3. 微波辐照法利用微波作为反应能源来实现纳米粒子的制备。由于微波加热速度快且均匀,有利于均匀分散粒子的形成。

4. 光辐照法利用钴源、紫外光源等发出的 γ 射线或紫外光作为射线源对一定浓度的溶液进行照射来产生纳米粒子的方法。该法操作简单,可广泛应用于合成金属、纳米硫族化合物以及无机-有机纳米复合材料。

5. 沉淀法 有直接沉淀法、均匀沉淀法、共沉淀法和金属醇盐水解法。直接沉淀法是仅用沉淀操作从溶液中制备氧化物纳米微粒的方法。通过控制生成沉淀的速度,减少晶粒的凝聚,均匀沉淀法可制得纯度高的纳米材料。共沉淀法是把沉淀剂加入到混合后的金属盐溶液中,促使各组分均匀混合沉淀,然后加热分解以获得超微粉。金属醇盐水解法是利用一些金属有机醇盐能溶于有机溶剂并可能发生水解,生成氢氧化物或氧化物沉淀的特性来制备细粉料的一种方法,这种方法制备的氧化物粉体纯度较高,而且可制备化学计量的复合金属氧化物粉末。

6. 喷雾法 此法是将溶液通过各种物理手段进行雾化获得超微粒子的一种化学与物理相结合的方法,基本过程包括溶液制备、喷雾、干燥、收集和热处理。其特点是颗粒分布比较均匀,但颗粒尺寸为亚微米到 10 微米。根据雾化和凝聚过程喷雾法可分为喷雾干燥法、雾化水解法和雾化焙烧法三种方法

7. 冷冻干燥法 本法可较好地消除粉料干燥过程中的团聚现象。由于含水物料在结冰时可使固相颗粒保持在水中时的均匀状态。升华时,由于没有水的表面张力作用,固相颗粒之间不会过分靠近,从而避免了团聚产生。目前该法已制备出 MgO-ZrO_2 [43], 及 $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ [44]超微粒子。

8 超声化学法是利用超声空化能量加速和控制化学反应,提高反应率,引发

新的化学反应的一门新兴边缘交叉学科,研究声能量与物质间的一种独特的相互作用。它不同于传统的光化学、热化学和电化学过程,由于超声空化产生微观极热,热持续期间又非常短,可产生非常的化学变化。超声空化现象存在于液体中的微气核(空化核),是一个在声场的作用下振动生长和崩溃闭合的动力学过程,在空泡崩溃闭合时,泡内的气体或蒸气被压缩而产生高温及局部高压并伴随着发光、冲击波,利用超声空化原理,恰好为化学反应创造了一个独特的条件。本法已用于生产无定型铁[45]、硒化锡空球[46]、硒纳米棒[47]等。该法只需低超声功率(100 瓦)而每小时可产生克数量级的超微粉,性能价格比是目前尚无它法所比的具有潜在应用前景的好方法。

9. 有机金属/非金属前驱物不仅可以通过气相沉积法(MOCVD)来制备纳米微粒或纳米薄膜[92-94],而且由于有机金属/非金属前驱物在许多溶剂中可溶并稳定存在,可在分散的介质中进行化学反应,所以可以通过控制实验条件来控制粒子尺寸。如 $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ 参与的反应较快,在数十秒内即可完成,而 $\text{Se}(\text{Si}(\text{Me}_3)\text{Me}_2)$ 参与的反应约需几个小时,由于在有机金属/非金属化合物中,其As-Si或S-Si等共价键较弱,容易断裂,可在比较温和的条件下进行,易于控制反应,进而控制粒子尺寸。而且所生成的副产物如 SiMe_3 可覆盖在有机金属表面起钝化作用,进一步控制其反应速度,从而可使反应有选择地进行,最终影响产物粒子的尺寸分布,Wells曾经对III-V族半导体纳米晶的有机金属前驱制备方法进行了较为全面的总结,至今仍有相当大的参考价值[48]。

A、液相脱卤化硅烷法

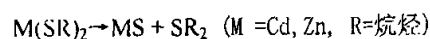
这是一种较常用的有机金属/有机非金属前驱物纳米材料制备方法。由于反应所形成的有机副产物(卤化硅烷)具有很强的共价键,可促使反应的进行。用此法已制备了多种 III-V 族化合物和硫属化合物早在七十年代,Albel 等人就利用有机硫源 $(\text{SiMe}_3)_2\text{S}$ (HMDST)作前驱物,经过脱卤化硅烷法制备了一些主族硫化物[49, 50]。用有机硫源作前驱物时,均是 Si-S 键断裂,而形成 Si-Cl 键,促使反应的进行。而用有硫源(HMDST)制备过渡金属硫化物的工作则是近几

年才开始的。M. J. Matin 和 Schleich 等人用 HMDST 在有机溶剂(如氯仿)中与水过渡金属卤化物快速反应, 经过脱卤化硅烷而获得一系列的过渡金属硫化物, 所得产物主要为非晶。

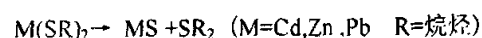
碳基金属化合物也是一种极好的前驱物, Tributsch 等人在有机溶剂中(如苯、甲苯等), 在 80-165°C 回流的条件下, 用 H_2S 作硫源制备了 MoS_2 、 WS_2 、 FeS_2 、 RuS_2 等超微粉或薄膜, 所得产物主要为非晶。

B、单源有机化合物前驱物热分解法

此类合成路线, 均需要先形成含有 WE 键的前驱物, 然后在特定的气氛中热分解。在此过程中, 存在反应过程比较复杂、前驱物不易合成、热解温度较高、难以控制等缺点。但用此法获得的产物, 其纯度一般较高。Rauckfuss 等人报道了可在胺类等给电子溶剂中, 用回流的方法制备硫化物, 其实质是溶剂参与配合, 形成 $\text{M}(\text{S}_6)(\text{SOIV})_2$ 类型化合物, 然后在 325-500°C 条件下, 逐渐脱硫及溶剂而得到相应的硫化物[51]。对 II-VI 族化合物也可以通过热分解 $\text{M}(\text{SR})_2$ 而获得



Osakada 等和 Rees 等报道通过热解双烃硫基金属化合物 $\text{M}(\text{SR})_2$, 从而获得金属硫化物 MS 的反应[51, 52]:



Wold 和 K. D. Wight 等人用硫代碳酸钠盐 $[\text{M}(\text{Et}_2\text{dtc})_2]$ 在 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ 气氛中 400°C-600°C 热解可制得 ZnS 、 Ni_3S_2 和 Co_9S_8 [54]。Wold 等人用氯化氨基金属化合物在 600-800°C 条件下热解, 得到结晶度良好的过渡金属硫化物选择有机金属/非金属化合物作为前驱物, 反应可以在有机溶剂或气相中进行, 尽管该途径在纳米材料研究领域发挥了重要作用, 但由于有机金属/非金属化合物本身具有毒性, 以及其合成途径的复杂性, 限制了其实际应用范围。

10 溶剂热合成法

溶剂热合成技术(Solvothermal Synthesis)是最近发展起来的中低温液相制备

固体材料的新技术,在化学与材料科学界引起了广泛关注。特别是在一些骨架结构材料,三维结构磷酸盐型分子筛,二维层状化合物,一维链状结构等人工材料的合成方面取得了巨大的成功。在此基础上又发展出溶剂热合成低维(零维量子点和一维量子线)纳米材料的新技术。它是近年来无机化学与材料化学领域涌现出来的最有发展前途的合成技术之一,对探索合成新材料具有重要意义。溶剂热合成具有一些其他方法无法取代的独特优点。(1)在有机溶剂中进行反应能够有效地抑制产物的氧化过程或空气中氧的沾污,这对于高纯度物质的制备是非常重要的。(2)在有机溶剂中反应物可能具有很高的反应活性,这可以用来代替固相反应,实现这些物质的软化学合成。有时这种方法可以获得具有有趣的光学、电学和磁性性能的亚稳相。同时由于有机溶剂的低沸点,在同样的实验条件下,它们可以达到比水热合成更高的气压,从而有利于产物的结晶。(3)由于较低的反应温度,反应物里构筑单元可以保留到产物中,而不受破坏。同时,有机溶剂的官能团和反应物或产物作用,生成某些新兴的在催化和储能方面具有潜在应用的材料。

1.4.2 模板法制备纳米材料

现在,有关纳米材料的研究不断扩展,其研究对象不仅局限于纳米颗粒、纳米线、纳米棒、多层膜、颗粒膜,还涉及到纳米空间材料,如碳纳米管及其填充物、微孔和介孔材料(包括凝胶和气凝胶)、有序纳米结构及其组装。随着人们对纳米材料所具有的特殊性质认识的提高,纳米材料与纳米结构的合成与制备研究也日趋深入。纳米材料制备技术最重要的趋势就是要加强控制工程,这包括对颗粒尺寸、形状、表面、微结构的控制。在基质材料结构中的空隙中组装低维纳米点阵的模板合成法是一种新发展起来的纳米结构材料的制备方法。结构基质包括多孔膜、分子筛、大孔离子交换树脂、Nafion 膜、聚合物、阳极氧化铝等。模板合成法是一种很吸引人的方法,通过选择适宜尺寸和结构的模板作为主体,在其中生成作为客体的纳米微粒,可获得所期望的粒径分布窄、

粒径可控,易掺杂和反应易控制的纳米微粒。由于选定的组装模板与纳米颗粒之间的识别作用,使得模板对组装过程具有指导作用,组装过程更完善。

究竟什么是模板?近年来的研究表明,纳米材料的构筑即模板组装不同于宏观尺度的模型、模具等,但其机理有着相似之处,宏观模具仅相当于纳米粒子构筑中的硬模板。当一种现存的结构限定了纳米粒子生长的几何尺寸和形状时,即可把该结构称之为生长模板(Growth Template)。模板合成法是一种很有吸引力的方法,通过构筑适宜尺寸和结构的模板作为主体,在其中生成作为客体的纳米颗粒,可望获得粒径可控且分布窄的纳米微粒。由于选定的组装模板与纳米颗粒之间的识别作用,从而使得模板对组装过程具有指导作用,组装过程更有科学性。所选用的模板可以是固体基质、单层或多层膜、有机分子或生物分子的组装体系等。根据模板限阈能力的不同,可以把模板归结为硬模板(Hard Template)和软模板(Soft Template)。硬模板合成可以有效地控制所制备纳米晶的尺寸,即空间有序排列。软模板(Soft Template)一般是指没有固定的组织结构而在一定空间范围内具有限阈能力的分子体系,主要包括软高分子模板、液相反应体系中表面活性剂分子形成的胶束、单分子膜、液晶等。尽管软模板并不能严格地控制产物的尺寸和形状,但该法具有方法简单、操作方便、成本低等优点而日益成为制备、组装及剪裁纳米材料的重要手段。

硬模板法

目前广泛研究的硬模板主要包括多孔氧化铝、碳纳米管、沸石分子筛和高分子固体等可作为限阈反应空间来制备纳米材料的物质。如 Pradhan 报道了碳纳米管模板法控制合成镍纳米线[55]。Zhang 等报道了氧化铝模板法控制合成 TiO_2 纳米管[56]。Sankaran 报道了利用聚降冰片酯-聚丙烯酸特丁酯嵌段共聚物制备 ZnS 纳米晶[57]。

1.4.2.1 氧化铝模板法

多孔氧化铝模板可通过金属铝在酸性溶液中阳极氧化制得,模板中含有六方排列、直径均一的圆柱孔道。目前利用电化学、无电沉积、化学聚合和溶胶

凝胶等手段在氧化铝模板已制备出各种纳米线(管)阵列如 Au[58], Ni[59], Co[60], CdS[61], CdSe[62], PAN[63], Bi₂Te₃[64], SiO₂[65], In₂O₃[66], Ga₂O₃[67], V₂O₅ [68], MnO₂[69], WO₃[70]等。力虎林研究小组在利用 AAO 模板构筑金属、半导体、磁性物质的纳米有序阵列及其物性研究方面作了大量的探索性研究,并取得了一批具有国际先进水平的研究成果。

1.4.2.2 碳纳米管的模板转化法

近年来,基于碳纳米管的模板转化法制备纳米材料取得了很大的进展。Dai 等人报道了用氧化物和碳纳米管反应来制备碳化物纳米管[71]。实验证明性质稳定的碳纳米管可能起到模板的作用,使反应控制在碳纳米管内进行从而形成纳米棒。范守善与他的合作者将这一方法进一步扩展到氮化物(GaN, Si₃N₄)的制备[71, 72]。其它纳米管如 Si, BN 纳米管也可以作为模板[73, 74]。

1.4.2.3 高分子固体模板

Balere 等人利用高分子固体模板完成了微米量级粒子的三维组装[75]。他们用电子束在高分子薄膜上打出规则排列的孔洞,这些孔洞的深度和直径与被组装粒子相匹配,将这些高分子薄膜作为组装模板对分散于液体中的微米粒子进行组装,通过选择适当的混合溶剂和调节离子强度而使得粒子一层层沉积在模板上形成三维有序结构。他们把这种方法称为“胶体外延法”。该法最大的困难是有序纳米级孔洞的制备,常见的物理办法很难达到要求,而化学方法则提供了一些可能。嵌段共聚物也是一种常见的高分子固体模板,这是因为嵌段共聚物可以自组装形成丰富的有序微结构,这些微结构可以拥有各种不同的几何形态和晶体 2 准晶结构及广泛的尺寸选择性,而且具有良好的可控性及相对容易的制备方法。通常,嵌段共聚物自组装形成微结构的几何尺寸可以在约 1-100 nm 之间调控。采用适当的材料及分子设计方法,其有序微结构的尺寸可以继续增大,乃至到微米级。这一尺寸范围非常重要,它正好填补了传统的从大到小的微结构加工方法(如光刻)与大分子自组装形成的结构尺寸的空白地带。作为具有潜在应用价值的纳米团簇组装模板,该法已经制备了许多纳米晶。

如 Moffit 等人利用聚丙烯酸-聚苯乙烯嵌段共聚物水溶解性的差异自组装制备了 3 nm 的 CdS[76];还有研究者利用聚降冰片酯、聚丙烯酸特丁酯、聚甲基四环十二烯聚 2,3 一反一双(特丁基酰胺基甲基降冰片烯)嵌段共聚物分别制备了 PbS[77]和 ZnS [78]。另外该法还可以制备 Au[79],Ag[80], Cu[81], Pt[82], Pd[83]等纳米晶。

1.4.2.4 沸石分子筛模板

沸石分子筛模板法制备纳米材料已有诸多研究。分子筛结构的特点是具有均匀尺寸的中孔笼状结构。将物质置于笼中,可以得到尺寸均一,在空间具有周期性构型的纳米材料。例如, Herron 等将 Na-Y 型沸石与 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液混合,离子交换后形成 Cd-Y 型沸石,经干燥后与 H_2S 气体反应,在分子筛八面体笼中生成 LS 超微粒子。目前有关新型沸石分子筛孔道内组装纳米客体复合材料的研究已引起有关研究者的兴趣。即通过选取合适的分子筛作主体,将纯物质或复合材料作为客体在沸石孔道内作定向生长或分布排列组装出具有可控微观结构的纳米客体。其原理是主体纳米量级的分子筛孔道在控制客体定向排列的同时,也把客体粒子生长尺度控制在纳米量级。同时,分子筛对网格内量子点或量子线等客体的进一步聚合,起到了动力学阻碍作用,因而使纳米客体产生“钝化”之稳定效果。如以 SBA-15 为模板制备 ZrO_2 纳米晶[84]。该法将有利于实现材料化学家试图从分子水平生产光学、电子和磁学元件,对促进纳米科学的研究具有十分重要的作用。目前正由量子点客体向一维量子线及三维量子晶体超结构方向发展与迈进。缺点是客体在分子筛主体中的占有率尚较低。除上述固体模板外,最近还有利用 Si(100)表面的 V 型凹沟、多层膜的截面、固体表面的台阶作模板的报道。另外,低维纳米材料也可直接作为模板,如以 Au 纳米线为模板,在其外面包覆一层 Si,从而形成纳米电缆。以纳米线为模板,直接制备 Ag_2Se , Au, Pd 和 Pt 等纳米管。

软模板法

由于物质单元本身的自组装能力,使得物质间在相互作用时,在熵和外力

驱动下显示出丰富多彩的自组织现象。其最后的自组织结构也许不是最稳定的模式，但常常会形成多种有序程度不同的结构甚至空间相的有序结构如液晶、胶体、乳状液等，显示出许多独特的功能。

1.4.2.5 单分子膜模板

自组装单分子发展到今天已经非常成熟了，由于单分子膜具有非常规则的结构排布，因此很适合作为纳米团簇的组装模板。目前研究最多的单分子膜是 LB 膜、自组装单分子膜和 MD 膜。

1.4.2.5.1 LB 膜模板

LB 膜是美国科学家 Langmuir 和他的学生 Blodgett 共同创立的，并首次实验中实现分子有序组装的方法。其制备原理简单地讲就是利用具有疏水基和亲水基的两亲分子在气-液界面上的定向组合特性，通过侧向施压使界面上杂乱无章的两亲分子形成紧密且定向排列的单分子膜。从结构上讲，LB 膜具有相对规整的分子排列、高度各向异性的层结构和可控的纳米尺度膜厚。这些特点使 LB 膜技术在许多领域都显示了其广阔的应用前景，可望在半导体技术、非线性光学、生物膜以及分子电子学器件的制备等方面居一席之地。已有许多综述和书籍描述其进展。人们利用 LB 膜模板制备许多纳米品，如利用花生酸、正十六烷基-1,4-乙烯苯胺基十一烷基氢化磷酸酯构筑的 LB 膜上制备量子化的 PbS, CuS, CdSe 粒子。

1.4.2.5.2 自组装单分子膜模板

Zisman 早在 1946 年就首次报道了自组装膜的现象，直到 Nuzzo 和 Allara 的工作才是自组装膜发展史上的里程碑。他们通过双巯基化合物的稀溶液中吸附的方法，在金表面上制备了致密的硫醇自组装膜。与利用易吸潮而变质的硅烷化合物进行组装的工作相比，他们的工作开创了自组装膜发展的新纪元。Alivisatos 等人通过纳米晶体与烷基硫醇在金和铝上的自组装膜的相互作用而将它组装到单分子膜上，从而得到了纳米晶体的二维膜。目前该技术已发展到制备有机分子膜无机纳米团簇的夹层式结构。

1.4.2.5.3 MD 膜棋板

与 LB 膜不同的是, MD 膜是一种以阴阳离子的静电相互作用为驱动力制成的单层或多层有序膜。采用与纳米粒子相反电荷的双离子或多聚离子化合物与纳米微粒交替沉积生长, 可制备复合纳米微粒的有机-无机交替 MD 膜。MD 膜中强烈的静电相互作用保证了交替膜的单分子有序层的生长, 为纳米微粒的有序组装提供了新方法。最近, 有研究者将 LB-MD 技术相结合制备了 LB 膜为衬底的 MD 膜[85]。

1.4.2.6 生物分子模板

生物分子模板多采用 DNA 分子或其片断。与简单有机分子模板不同, 组装过程不是通过模板与纳米团簇的识别, 而是通过与纳米团簇结合的低聚核酸分子与模板间分子识别而实现的。由于 DNA 具有更完善和严密的分子识别功能, 使得组装过程具有高度的选择性; 又因为生物分子的热不稳定性, 当将组装起来的纳米团簇加热到一定温度时, DNA 分子被破坏, 纳米团簇将重新分散。另外, 由于带动组装的驱动力来源于纳米团簇外包敷分子的分子识别, 因此, 用这种方法来实现不同种类及不同粒径的纳米团簇的组装将成为可能, 这在制备特殊性质和要求的纳米器件等方面具有潜在的应用价值。Braun 等人采用线状 DNA 分子为模板制备出 100 nm 单晶金属纳米线[86]。另一种常用生物分子模板是蛋白质, Meldrum 等人用铁蛋白质为模板制出了 Fe_2S_3 纳米粒子[87]。

1.4.2.7 高分子柔性模板

高分子聚合物基体作为纳米材料的复合与组装模板已有广泛应用。高分子聚合物具有预组织、自组合的有机结构, 其交联网状构造的有序化结构为无机化学反应提供环境和成长空间, 从而可实现在有机高分子相原位生长出的无机纳米材料尺寸、形貌和取向的可控性。在自组织过程中, 无机反应物与有机基元强烈键合, 使无机反应物在聚合物中分散、溶解直至在聚合物内部有序、规则的微环境中诱导成核。利用高分子对无机反应的分散和包裹, 可形成具有一定尺寸和形貌甚至有序排列的无机材料。Golden 等人用碳酸亚乙烯酯单

体作溶剂,与在该单体中可溶的无机物(LiMo_3Se_3)。形成无机金属的高分子配位体,然后加入引发剂使单体快速聚合固化,得到了内含 1500 nm X 4 nm 的(Mo_3Se_3)。纳米线的高分子复合材料[88]。

1.4.2.8 胶束与反胶束模板

提到胶束或反胶束,首先要对微乳液有所了解。将两种互不相溶液体在表面活性剂作用下形成的热力学稳定的、各向同性、外观透明或半透明、粒径 1-100nm 的分散体系称为微乳液。依据连续相的不同,一般分为水包油型(o/w)和油包水型(w/o)。胶束是水包油型(o/w)微乳液中长链烃分子形成的内核。而反胶束则是指油包水型(w/o)微乳液中长链烃分子所包含的水核, w/o 中的水核中可以看作微型反应器(Microreactor)。由于微乳液属热力学稳定体系,在一定条件下胶束具有保持特定的稳定小尺寸的特性,即使破裂后还能重新组合,这类似于生物细胞的一些功能(如自组织性、自复制性),因此又将反相胶束微反应器称为智能微反应器(reverse micellar microreactor)。反应器的水核半径与体系中水和表面活性剂的浓度及种类有直接关系,若令 $W=[\text{H}_2\text{O}]/[\text{表面活性剂}]$,则由微乳法制备的纳米粒子的尺寸将会受到 W 的影响。利用微反应器制备纳米粒子时,粒子形成一般有两种情况:1)将两个分别增溶有反应物 A, B 的微乳液混合,此时由于胶团粒间的碰撞,发生了水核内物质的相互交换或物质传递,引起核内的化学反应。由于水核半径是固定的,不同水核内的晶核或粒子之间的物质交换不能实现,所以水核内粒子尺寸得到了控制。2)一种反应物在增溶的水核内,另一种以水溶液形式与前者混合。水相内反应物穿过微乳液界面膜进入水核内与另一反应物作用产生晶核并生长,产物粒子的最终粒径是由水核尺寸决定的。例如,铁,镍纳米粒子的制备就是采用此种体系。在实际应用当中,可根据反应特点选用相应的模式。一般纳米颗粒的形成过程包括化学反应阶段、成核阶段和晶核生长阶段三部分。以制备 ZnS 纳米颗粒为例,当含有 Zn^{2+} 和 HS^- 的两种胶束混合后,由于胶束之间的碰撞、融合、分离、重组等过程,使反应物在“水池”内互相交换、传递及混合,在一个反相胶束中同时含有两种反应

物而发生化学反应,开始反应物浓度很低,ZnS处于亚饱和状态。当含有ZnS的胶束经过无数次碰撞后,在反相胶束中形成ZnS的过饱和溶液,达到一定过饱和程度后成核产生晶核粒子。由于生成的晶核粒子大小不均匀,小粒子的溶解度大,大粒子的溶解度小,因而小粒子不断溶解,大粒子不断长大,晶核在反相胶束中逐渐长大形成纳米颗粒。

由于微乳液是一种热力学稳定的体系,它的形成是自发的,不需要外界提供能量。正是由于微乳液的形成技术要求不高,并且液滴粒度可控,实验装置简单且操作容易,所以微乳反应器作为一种新的超微细颗粒的制备方法得到了更多的研究和应用。自Boutnner等首先正式提出了在微乳液的水核中制备Pt, Pd, Ph, Ir等金属团簇微粒以来[89],反胶束的独特微反应环境使之成为合成纳米材料的研究热点。近十年来,许多研究者利用微乳液作反应介质合成了很多无机有机纳米颗粒。如Tanori等[90]在反胶束体系合成了双金属FeNi, FeCu纳米合金颗粒。同样地,半导体纳米颗粒CdSe, PbS[91]及复合型半导体纳米材料ZnS/CdSe, CdSe/ZnSe, Ag₂S/CdS等也可在反相微乳液中得到。还可以制备CaCO₃[92],超导体Bi-Pb-Sr-Ca-Cu和Y-Ba-Cu[89]及Fe₂O₃,聚丙烯酰胺纳米颗粒等。实践证明,用反相微乳液为纳米反应器,以反相胶束的液滴为反应场所制备纳米颗粒是一种简单、便利、有效的方法,但是对反相胶束中纳米颗粒形成机理、纳米反应器反应性能、动力学过程、化学工程问题及其反相胶束组成与结构还需更深一步的研究。研究工作中常会遇到微乳液中生成比微乳粒子本身大出许多的微粒,这说明反应过程有时未能完全受限于微乳液液滴的内部,又如反应物浓度较低以及纳米颗粒如何以微乳液形式直接应用等问题还需要进一步的研究。

1.4.2.9 液晶模板

液晶是一种物理性质各向异性的液体,是处于各向异性的固相和各向同性的液体之间的中介相(Mesophase),液晶也因此被称为中介物。在液晶中的一个小局域范围内,分子倾向于沿同一方向排列;在较大范围内分子的排列取向可

以不同。液晶是处于液态的物质，因此构成液晶的分子的质量中心可以作长程移动，使物质保留着一般液体的特征。液晶中分子的取向有序可以有不同的程度和不同的形式，因此可以有不同的液晶相。当温度升高到一定程度使得液晶分子进一步失去取向有序时，就会成为各向同性的液体，这个温度就是液晶的清亮点。液晶大体分为与体系温度变化有关的热致液晶和与浓度密切相关的溶致液晶两大类。最常见的溶致液晶是由表面活性剂分子形成的。表面活性剂分子的特征是同一分子内具有溶解性能非常不同的两种基团，分子一端是亲水基，另一端为疏水基或称为亲油基。表面活性剂分子在很稀的水溶液中常以单体形式存在或吸附在界面上。当浓度达到其临界胶束浓度(CMC)以上时，表面活性剂分子通过范德华力和静电引力相互缔合，使体系具有最小自由能；若浓度进一步增大，胶束将进一步缔合形成液晶。常见的液晶结构具有三种：层状相、六方相和立方相。层状液晶相的特征是表面活性剂形成的双分子层与水做层状排列，分子长轴相互平行且垂直与层平面，疏水基在双分子层内部，且相互溶解，亲水基位于双分子表面，与流动的水接触而溶于其中；立方相是由球形或圆柱形聚集体作立方堆积，呈面心立方或体心立方结构。六方相是圆柱相互平行排列成六方结构。表面活性剂-水体系含量的变化引起液晶相的转变，随水含量的增加其相变序列一般是：层状液晶→立方液晶→六方液晶→胶团→溶液。表面活性剂在非水溶液中也会自发缔合，可形成三种液晶：层状、反立方和反六方液晶。而在表面活性剂/水/油三元体系中随组分含量的不同也可以形成所有上述这几种液晶。

§1.5 本文所用表征方法和测试手段

目前表征纳米结构的手段很多，而且许多新的方法不断涌现，这对纳米结构的发展起到了决定性作用。在本论文中，我们通过常用的分析、测试手段，详细表征了所得产物的物相、形貌、成分、结构及特性等。按照各种测试手段的研究侧重点，可将它们分为以下几个类型

1.5.1 物相表征、形态分析、成分分析

1. X-射线衍射 (X-Ray Diffraction, XRD)

X-射线作用于晶体时,在晶体中产生周期性变化的电磁场,迫使原子中的电子和原子核也进行周期振动,振动着的电子就成了一个新的发射电磁波的波源,以球面波方式向四面八方散发出与入射 X 光波长、频率、相位相同的电磁波。当 X-射线按一定的方向射入晶体,与晶体中的电子发生作用后,再向各个方向发射 X-射线的现象称为衍射。由于晶体中原子散射的电磁波互相干涉而在某一方向得到加强,其相应的方向称为衍射方向。晶体衍射方向,与构成晶体的晶胞大小、形状以及入射 X 射线的波长有关,衍射线的强度则与晶体内部原子的类型和所处的位置有关。由于每种晶体特定的点阵结构,就会有特定的衍射图,所以衍射图就成了晶体的“指纹”,这是确定物相的首选手段,可作为定性分析的依据。在实际应用中,X 射线衍射法又可分为多晶粉末法和单晶衍射法两种。对于我们研究纳米结构,常用的是粉末衍射法,其原因不仅是仪器价格低,使用方便,更重要的是能提供许多有价值的信息。从衍射花样上,我们可以确定样品的物相和晶格常数,通过衍射峰的宽度可粗略判断是否为纳米微粒,根据 Scherrer 公式

$$\beta(2\theta) = \frac{k\lambda}{L\cos\theta}$$

可估算出平均粒径(从实验角度上看,5-50nm 范围内计算结果与实际值符合较好);同时还可根据峰的强度,看出是否择优取向以及哪一衍射面有此现象,从而初步断定可能存在的形貌。式中 $R(2\theta)$ 为衍射峰的半高宽所对应的弧度值,或为积分宽度 IW (当为积分宽度表达式时); K 为形态常数,可取 0.89 或 0.94; λ 为 X 射线波长,当使用铜靶时, $\lambda=1.54178$; L 为粒度大小或一级衍射晶畴大小; θ 为布拉格衍射角。衍射峰的半高宽 R 是晶体大小(L)的函数,两者呈反比关系。测量时应注意选取多条低角度 x-射线衍射线($2\theta \leq 50$)进行计算,然后求得平均值。另外,应根据粒子的大小和选取角度的高低,确定应扣除的仪器宽化值和二类畸变引起的宽化值。一般的电镜观察得到的是产物粒子的颗粒度而不是

晶粒度，而由 x-射线衍射法测定的是粒子的晶粒度。当粒子为多晶时，该法测得的是组成单个颗粒的单个晶粒的平均晶粒度。实验表明当晶粒度小于等于 50 nm 时，测量值与实际值相近，反之，测量值往往小于实际值。

2. 透射电子显微镜 (Transmission Electron Microscopy, TEM)

透射电子显微镜是研究纳米结构的必要手段之一，它能提供材料及其细微的组织结构信息观察。是以波长很短的电子束做照明源，用电磁透镜聚焦成像的一种具有高分辨本领，高放大倍数的电子光学仪器。其成像原理为：处于负高压的电子枪发射一束电子，经两级磁透镜组成的照明系统把这些电子聚成直径仅几微米的强电子束照射在要观察的物体上。由于电子与物质相互作用，产生弹性和非弹性散射，从而使这些电子可以反映所观察物体的形貌和结构特征等信息。这些电子经物镜聚焦并在物镜的像平面上形成所观察物体的放大像，再经两级或更多级的磁透镜组成的成像系统进一步放大，最后这些成像电子打在荧光屏上发出荧光。在荧光屏上我们就可以看见放大几十到几十万倍的被观察物体的放大图像。这些图像可以用电子感光板记录，也可以用电视摄像记录，以供观察。透射电子显微镜利用穿透样品的电子束成像，这就要求被观察的样品对入射电子束是“透明”的。电子束穿透固体样品的能力，主要取决于加速电压和样品的物质原子序数。一般来说，加速电压越高，样品原子序数越低，电子束可以穿透样品的厚度就越大。目前，高加速电压，并且穿透能力较强的高分辨透射电子显微镜 (High Resolution TEM) 的应用，为研究各种材料的微观结构与性能关系提供了可能，尤其是对研究界面原子结构提供了有效手段。

3. 选区电子衍射 (Selected area Electron Diffraction, SAED)

如果待观察的物体是晶体，我们不但可以得到该物放大的电子图像，而且还可以在物镜的后焦面上得到该晶体的电子衍射像。当一束平行电子束照到薄的晶体上，除了产生透射束(即零级衍射束)外，还会产生各级衍射束，而平行于透镜轴的透射束，经物镜聚焦后，在其后焦面与透镜轴的焦点处汇聚成一点，这点就是零级衍射振幅的极大值。同样其它各级衍射束中的每一束相互平

行且与透镜轴有一个倾角，这束衍射束经物镜聚焦后，在物镜后焦面上也会聚成一点，这个点与透镜轴的距离决定于衍射束与透镜轴的倾角。由于各级衍射束对透镜轴的倾角不同，因此它们在后焦面上形成的汇聚点离轴的距离也不同。这些在后焦面形成的汇聚点，就是各级衍射振幅的极大值。每个振幅极大值都可以看作一个子波源，从这里发出的子波在像平面上又相干而形成物体的像。这样我们在物镜后焦面上就得到了晶体的电子衍射谱像，在物镜的像平面上就得到了晶体的电子放大像。所以在透射电子显微镜中，通过改变中间镜电流，从而改变中间镜的焦距，使中间镜的物平面分别与物镜的后焦面重合，得到晶体衍射谱的放大像；或与物镜的像平面重合，得到晶体的电子放大像，再通过投影镜的进一步放大，在荧光屏上就得到了最终放大的晶体衍射谱像或电子放大像。与 X 射线衍射相比，电子衍射有其特殊性；(1) 由于晶体强烈吸收电子波，它只能深入到 20-25 个平面点阵；(2) 电子衍射曝光时间很短；(3) 在现代透射电子显微镜中都配有电子衍射，所以电子束可集中在多晶的某一小晶粒上进行“单晶”电子衍射，这对于多相体系的物相分析非常有效。在实际应用中，电子衍射用来确定与微观形貌相适用的晶体学特征。电子衍射的基本公式

$$R_d = L - A(I - 15)$$

R : 中心透射斑点和衍射环(斑点)间的距离； d : 晶体面间距； L : 试样到照相底板的距离(又称衍射长度或电子衍射相机长度)； λ : 电子波波长。在一定加速电压下， x 值固定。因此 L 和 k 的乘积是一常数。对于本实验中高分辨率透射电镜 $L-A$ 为 20.08 mm。准确衍射花样中各衍射环(或衍射斑点)与中心斑点的距离，可分别得到 d 值，查标准卡片可得对应的晶面。

4. 扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscopy, SEM)

扫描电镜是用聚焦电子束在试样表面逐点扫描成像。试样为块状或粉末颗粒，成像信号可以是二次电子、背散射电子或吸收电子。其中二次电子是最主要的成像信号。由电子枪发射的能量为 5-35 keV 的电子，以其交叉斑作为电子源，经二级聚光镜及物镜的缩小形成具有一定能量、一定束流强度和束斑直径

的微细电子束,在扫描线圈驱动下,于试样表面按一定时间、空间顺序作栅网式扫描。聚焦电子束与试样相互作用,产生二次电子发射(以及其它物理信号),二次电子发射量随试样表面形貌而变化。二次电子信号被探测器收集转换成电讯号,经视频放大后输入到显像管栅极,调制与入射电子束同步扫描的显像管亮度,得到反映试样表面形貌的二次电子像。在结构研究中,大量的样品需要在高放大倍数、更多细节的水平上进行观察和分析。同时,随着样品种类的不断增多(如:低原子序数材料,不导电材料等),需要能够提供优异的低加速电压性能,以获得高质量的真实表面图像的扫描电子显微镜。

场发射扫描电子显微镜(Field Emission Scanning Electron Microscope FESEM),就是根据这一要求而设计的。它采用二次电子和背散射电子成象,将冷阴极场致发射电子枪和新式对物镜(半里镜)组合起来使用,实现了从低加速电压到高加速电压的高分辨率观察。

环境扫描电子显微镜(Environmental Scanning Electron Microscope, ESEM)是在传统的钨灯丝扫描电镜基础上新近开发出的一种显微电子分析仪。除了具有普通高真空扫描电镜的全部功能,特有的多级压差光阑和气体二次电子探头,实现了电子枪与样品室真空度的独立控制,可以对任何样品,包括导体、绝缘体和生物样品进行直接观察和分析,无需任何前处理,样品可以含水或含油,保持样品的原始状态和性能。扫描电镜 X 射线能量色散谱仪(Energy Disperse Spectroscopy, EDS)配接,可在观察形貌的同时,同时进行样品表层的微区成分的定性、半定量和定量分析,获得元素的分布图。从而将电镜的显微形貌、显微成分和显微结构分析功能发挥到极至,从各个角度揭示样品本质的奥秘。

5. 紫外-可见吸收光谱 (UV-Vis Absorption Spectroscopy, UV-Vis)

当紫外可见光照射样品分子时,电子可从基态激发至高能级上,从而产生吸收。从紫外可见光谱可观察样品分子能级的结构,通过吸收峰位置的变化来考察能级的变化。半导体禁带宽度决定了化合物半导体作为光电子材料使用的光频波段(指涉及本征激发和复合过程的光吸收和光发射),反射光或吸收光的

波长和禁带宽度 E_g 满足如下关系式(其中 λ_0 为材料的本征吸收极限):

$$\lambda_0 \leq \frac{hc}{E_g} = \frac{1240}{E_g (eV)} (nm)$$

材料的禁带类型与光跃迁类型有关。在直接半导体中,跨越禁带的最少能量跃迁是载流子的直接跃迁,不需声子协助,跃迁几率大,效率高。对于不同能带结构的半导体材料,有不同的光吸收机理,半导体光吸收系数与带隙的 Urbach 关系为

$$ah\nu = A(h\nu - E_g)^n$$

a 为吸收系数, A 为材料特征常数,

当 $n = 1/2$ 时,为直接允许跃迁; $n=1.5$ 时,为禁阻跃迁; $n=2$ 时,为非直接允许跃迁。根据纳米粒子的紫外-可见光谱绘制 $\lg(ah\nu)$ 与 $\lg(h\nu - E_g)$ 的关系曲线,再由拟合的直线斜率可得到 n 值,从而知道半导体的禁带类型。如果知道了吸收边的位置,还可用 Brus 公式来估算样品粒径的大小。

6. 荧光光谱 (Fluorescence Spectroscopy/Photoluminescence Spectroscopy, PL)

处于分子基态单重态中的电子对,其自旋方向相反,当其中的一个电子受到外加入射光的照射从而被激发时,通常跃迁至第一激发单重态轨道上,也可能跃迁至能级更高的单重态上。当第一激发态单重态中的电子跃回至基态各振动能级时,将发射荧光。通过 PL 谱中峰的位移,可判断样品是否具有量子尺寸效应。

7. 红外光谱 (Infrared Spectroscopy, IR) 和拉曼光谱 (Raman Spectroscopy)

红外光谱是波长接近于可见光,但能量比可见光低的一种连续电磁辐射其波长范围从 0.71 μ m-500 μ m。当被测物质的分子振动和分子转动速率相当于照射光的交变电场的频率,并且辐射与物质分子间有偶合作用,便产生红外吸收,我们将这种因物质吸收而变化的光谱图,称为该物质的红外光谱图。红外光谱是利用分子偶极矩的变化,来确定样品的化学基团,可检测金属离子与非金属

离子成键、金属离子的配位等化学环境情况的变化。

参考文献

- [1] J. Zhang, Z. L. Wang, J. Liu, S. W. Chen, Self-Assembled Nanostructures, Kluwer Academic/ Plenum Publishers, NEW YORK, 2003.
- [2] G. M. Whitesides, B. Graybowski, Science 2002, 295, 2418.
- [3] Z. L. Wang, Y. Liu, Z. Zhang, Handbook of Nanophase and Nanostructured Materials. Peking, Tsinghua University Press, 2002, 174.
- [4] G. M. Whitesides, M. Boncheva, Beyond Molecules: Self-Assembly of Mesoscopic and Macroscopic Components. PNAS, 2002, 99, 4769
- [5] H. G.leiter, Mater, Sci. Forum 1995, 67, 189
- [6] G. J. Thomas, R. W. Siegel, Scripta. Metall. et Mater. 1990, 24, 201.
- [7] J. A. Eastman, M. R. Fitzsimons, M. M. Miller, Nanostructured Material, 1992, 1, 47.
- [8] W. W.underlich, Y. Ishida, Scripta. Metall. et Mater, 1990, 24, 403.
- [9] D. X. Li, D. H. Ping, H. Q. Ye, Mater. Lett, 1993, 18, 29.
- [10] 张立德, 牟季美, 纳米材料和纳米结构 科学出版社, 2001
- [11] K. J. Klabunde, J. Stark, O. Koper, et al., J. Phys. Chem. 1996, 100, 12142.
- [12] A. Henglein, Chem. Rev. 1989, 89, 1861
- [13] L. E. Brus, J Phys. Chem. 1986, 90, 2555.
- [14] M. L. Steigerwald, L. E. Brus, Acc. Chem. Res. 1990, 23, 183
- [15] Y Wang, J Chem. Phys. 1987, 87, 7315
- [16] Y Wang, W. Mahler, Opt. Commun. 1987, 61, 233
- [17] E. Hilinski, P. Lucas, Y Wang, J. Chem. Phys. 1988, 89, 3435.
- [18] S. Auer, D. Frenkel, Nature 2001, 413, 711
- [19] V. I. Pipa, V. V. Mitin, M. Strosio, Phys. Rev B 2002, 65, No. 23 530
- [20] W. H. Xu, T. Y. Zhang, Key Engineering mater. 2004, 261-263, 1587.

- [25] 曹雪波, 高质量三方硒纳米线、带、网格结构的可控生长与机理研究 中国科学技术大学博士学位论文 200
- [26] G Rubio-Bollinger, S .R .Bahn, N .A grai't, K .W .Jacobsen, S. Vieira, Phys. Rev. Lett. 2001, 87, 026101.
- [27] K .A .Littau, P. J. Szajowski, A .J. Muller, et al . J. Phys. Chem. 1993, 97, 1224.
- [28] R .N .Bhargagra, D .Gallagher, Phys. Rev. Lett. 1994, 15, 1234.
- [29] A .I. Ekimov, A .I. L .Efroc, A .A .Onushchenko, Solid State Commun. 1985, 56, 921.
- [30] R .Roussignool, D .Ricard, Phys. Rev. Lett. 1989, 62, 312.
- [31] X .Ai, H .Fei, Y Yang, et al J. Lu min. 1994, 60 -1, 364.
- [32] Y .Wang, Ace. Chem. Res. 1991, 24, 133.
- [33] H .Uchida, Chem. Mater. 1993, 5, 716.
- [34] P .Buffat, J.-P. Borel, Phys. Rev. 1976, 13, 2287.
- [35] S .Link, C .Burda, M .B .Mohamed, B .Nikoobakht, M .A. El-Sayed, Phys. Rev, 2000, 61, 6086.
- [36] Y .Wu, P. Yang, Adv Mater 2001, 13, 520.
- [37] Y .Y Wu, P. D. Yang, Appl. Phys. Lett. 2000, 77, 4.
- [38] H .Kind, H .Yan, M .Law, B .Messer, P Yang, Adv. Mater. 2002, 14, 158.
- [39] M .L aw, H .Kind, F .Kim, B .Messer, P. Yang, Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2405 .
- [40] X .T. Zhou, H .L .Lai, H .Y Peng, F. C. K. Au, L .S. Liao, N .Wang, I. Bello, C. S Lee, S .T .Lee, Chem. Phys. Lett. 2000, 318, 58.
- [41] C .J. Lee, T .J. Lee, S .C .Lyu, Y Zhang, H .Ruh, H .J. Lee, Appl. Phys. Lett. 2002, 81, 3648
- [42] J. N. Israelachvili, Intermolecular and Surface Force, 2nd edition, Academic Precess, San Diego, 1992.

- [43] P. C. Hiemenz, Principles of Colloid and Surface Chemistry, 2nd edition, Marcel Dekker Inc. 1986.
- [44] D. J. Shaw, Introduction to colloid and Surface Chemistry, 3rd edition, Butterworths, Boston, 1980.
- [45] M. P. Pileni, Advances in Colloid and Interface Science, 1993, 46, 139.
- [46] M. Y. Han, W. Huang, C. H. Chew, et al., J. Phys. Chem. B, 1998, 102, 1884.
- [47] C. Petit, M. P. Pileni, J. Phys. Chem. B, 1998, 102, 2282.
- [48] 刘继富, 吴厚政, 谈家琪等, 硅酸盐学报 1996, 24, 105
- [49] 陈祖耀, 万岩坚, 戏晶芳等, 无机材料学报 1989, 4, 157
- [50] K. S. Suslick, S. B. Choe, A. A. Cichowlas, et al. Nature, 1991, 353, 414.
- [51] X. W. Zheng, Y. Xie, L. Y. Zhu, X. C. Jiang, A. H. Yan, Ultrasonic Sonochemistry, 2002, 9(6), 311.
- [52] X. J. Wang, X. W. Zheng, J. Lu, Y. Xie, Ultrasonic Sonochemistry
- [53] J. W. S. Rees, G. K. Rauter, J. Mater. Res., 1996, 11 (12), 3005.
- [54] R. D. Pike, K. D. Wight, A. Wold, et al., Thin Solid State Films, 1993, 5, 26
- [55] B. K. Pradhan, T. K. Yotani, A. Tomita, Chem. Commun., 1999, 1317.
- [56] Y. Lei, L. D. Zhang, G. W. Meng, Appl. Phys. Lett. 2001, 78, 1125.
- [57] Yue, V. Sankaran, R. E. Cohen, R. Schrock, J. Am. Chem. Soc., 1993, 115, 4409.
- [58] Hideki Masuda, Kenji Yasui, Kazuyuki Nishio, Adv. Mater. 2000, 12, 1031.
- [59] J. C. Bao, C. Y. Tie, Z. Xu, Q. F. Zhou, D. Shen, Adv. Mater., 2001, 13, 1631.
- [60] R. Ferre, K. Ounadjela, J. M. George, L. Piraux, S. Dubois, Phys. Rev. B, 1997, 56, 14066.
- [61] M. K. Aneko, IEEE Trans. Mag. (Mag), 1981, 4, 17.
- [62] D. Almawlawi, N. Coomds, M. Moskovits, J. Appl. Phys., 1991, 70, 4421.
- [63] Amy L. Prieto, Melissa S. Sander, Marisol S. Marty'n-Gonzalez, Ronald Gronsky, Timothy Sands, Angelica M. S. Tacy, J. Am. Chem. Soc., 2001, 123, 7160

- [64] H.Nakamura,Y.Matsui,J.Am.Chem.Soc.1995,117,2651.
- [65] B.Cheng,E.T.Samulski,J. Mater.Chem.,2001,11,2901.
- [66] B.B.Lakshmi,C.J.Patrissi,C.R.Martin,Chem.Mater.,1997,9,2544
- [67] W.Wong,B.W.Maynor,C.M.Lieber,Chem.Mater.,1996,8,2041.
- [68] W.Q.Han,S.S.Fan,Q.Q.Li,Y.D.Hu,Science,1997,277,1287.
- [69] G.B.Blanchet,C.R.Fincher,F.Gao,Appl.Phys.Lett.,2003,82,1290.
- [70] (a)J.Sha,J.J.Niu,X.Y.Ma,J.Xu,X.B.Zhang,Q.Yang,D.Yang,Adv.Mater. 2002,14,1219.(b)Z.Q.Shen,L.L.He,E.D.Wu,He,H.M.Cheng,J.Mater.Res.,2002,17,2761.
- [71] Van Baleren,R.Ruel,P.Wiltzius,Nature,1997,385,32
- [72] M.Moffit,L.McMahon,V.Pessel,A.Eisenberg,Chem.Mater.,1995,7,1185.
- [73] V.Sankaran,C.Cummins,R.Schrock,J.Am.Chem.Soc.,1990,112,6858
- [74] J.Yue,V.Sankaran,R.E.Cohen,R.Schrock,J.Am.Chem.Soc.,1993,115,4409.
- [75] A.B.Mayer,J.E.Mark,Colloid Polym.Sci.1997,275,333.
- [76] Y.N.Chan,R.Schrock,R.E.Cohen,J.Am.Chem.Soc.1992,114,7295.
- [77] M. Antioietti, S.Forster, J.Hartmann, S.Oestreich, Macromolecules, 1996, 29, 3800.
- [78] R.E.Cohen,R.T.Clay,J.F.Ciebien,P.H.Sohn, Polymeric Materials Encyclopedia,Ed By J.C.Salame,Vol1 CRC Press,1996,4143.)
- [79] D.M.Chernyshov,L.M.Bronstein,H.Borner,Chem.Mater.2000,12,114.
- [80] M.V.Landau,L.Titelman,L.Vradman,P.Wilson,Chem.Comm.,2003,594.
- [81] M.Y.Gao,X.Zhang,B.Yang,J.Chem.Soc.Comm.,1994,2229.
- [83] E.Braun,Y.Eichen,Nature,1998,391,775
- [84] E.C.Meldrum,V.J.Wade,D.L.Nimmo,B.R.Heywood,S.Mann,Nature,1991,349,684.
- [85] J.H.Golden,F.J.Disalvo,Science,1996,273,782.

- [86] M .Boutnonet,J. Kizling,P. Stenivs,Colloics Surf,1982,5, 209.
- [87] N .Ducin,C .Petit,I. Li siecki,P. Veillet, M .P. Pileni, Colloid. Polym. Sci. 1995, 886.
- [88] Takayuki Hirai, Hiroshi Sato, Isac Komaxawa. Ind. Eng. Chem. Res.,1995, 34 ,2493.
- [89] K. Kandori, K. Konno, A. Kitahara, J Colloid and Interface Sci. 1987, 115 ,57

第二章高分子辅助电化学制备有序排列镍纳米颗粒

§2.1 概述

§2.2 镍纳米球的制备和表征

§2.3 小结

§2.1 概述

大小在纳米尺度的磁性材料,具有顺磁性,如 Fe_2O_3 和 Fe_{30} 等的纳米粒子,在一定温度范围内呈现出超顺磁性,这时磁相互作用很弱,其磁流体具有固体的强磁性和液体的流动性,这些性质使得它们在永久性磁性材料、电极材料、磁记录材料等方面有独特的应用优势。磁性材料Ni纳米球也是作为取代贵金属作为陶瓷电容器重要的电极材料组成之一。随着电子设备趋向于越来越小越来越复杂,多层陶瓷电容器被期待在保持更大电容的同时相应的体积缩小。这就要求在增加惰性电极,绝缘层的层数来满足电容的增大,而且相应减少每层的厚度。这给镍纳米球尺寸提出了新的要求。

在生物医学方面磁性材料也有很宽的应用范围。磁性纳米粒子在生物医药研究中的应用主要是通过两方面实现:一方面对磁性纳米粒子进行修饰后,然后通过修饰试剂上功能基团的多样性,可以进行粒子与生物活性物质(如蛋白质[1]、维生素[2]、DNA [3])偶联,这些生物活性物质被固定于粒子表面后则可在反应介质中进一步识别相应的特异性物质,从而达到分离或检测目的。比如将药物接到修饰后的粒子上。Alexiou[4]等人将抗肿瘤药物结合到表面经包衣处理的磁性纳米粒子上,然后注射到长有肿瘤的白鼠体内,并在肿瘤部位加一个磁场,发现与对照组比较,肿瘤出现完全的或永久性的缓解,并且没有任何毒副作用;另一个方面,通过将粒子单独或者将它们与要输送的物质一起包入高分子空腔中,然后利用磁场对粒子的操纵和高分子外壳和体系环境的相容性,可以达到磁疗或定向输送特定物质的目的。比如作为药物载体利用磁性纳米材

料的小粒径和磁可操纵性,进行药物的定向输送。例如将磁性纳米颗粒和药物一起包于高分子材料,静脉注射后通过血液作用于材料的力与磁场产生的磁力之间地竞争来完成药物的靶向输送,通常在磁力大于动脉(10cm/s)或毛细血管(0.05cm/s)的线性血流速度的条件下,即可达到此目的[3],这种输送方式,毒副作用小,而且药物在释放后可直接进入血液,疗效高。美国麻省理工学院的一个课题组[5]在磁性纳米微粒表面包覆蛋白质并携带药物,注射入人体血管,通过磁场导航运输到病变部位释放药物,可减少肝、脾、肾等由于药物产生的副作用。Zhang[5]等也报道利用磁性粒子携带药物治疗恶性肿瘤,在药效增加的同时,副作用很小。当纳米粒子小到一定程度时,甚至可以突破脑血障,治疗脑部疾病。因此,磁性纳米粒子成为近年发展起来并已广泛应用的生物医学功能纳米材料。

近年来镍纳米球制备取得一些进展,方法很多如通过 1000°C 下, H_2/N_2 还原 $NiCl_2$ [6, 7]; 高温溅射制备 Ni/NiO 纳米球[8, 9]等。在众多的纳米材料制备方法中,电化学方法因为自身的特点可选择的调节和控制电位或电流,实施电位或电流阶跃,外加交流微扰信号等。电化学在纳米材料的制备和组装方面引起了人们的关注,并取得了一系列研究成果。与传统方法相比,电化学方法制备纳米材料优点是设备简单,操作方便,易于控制,反应条件温和,产物污染少等,是一种有前途的制备与组装纳米粒子的好方法。本文通过循环伏安法,在 NH_3 -PVP- $NiCl_2$ 体系中通过高分子聚乙烯吡咯烷酮(PVP)的辅助作用制备大小可控的镍小球,通过实验进一步了解了 PVP 的作用。

§2.2 镍纳米球的制备和表征

§ 2.2.1 试剂

$NH_3 \cdot H_2O$ (25%), $NiCl_2$, 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)(A. G.)。

铜片, ITO 玻璃。

Ag/AgCl 标准电极(参比电极)。

§ 2.2.2 实验过程

电解液的配制：将 6mmol NiCl_2 溶于 50ml 三次水中，在搅拌状态下，缓慢滴加 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (25%)，待沉淀刚好溶解，过量一滴。加入 1g PVP 充分搅拌，溶解后转入 100ml 容量瓶中定容待用。

电极活化：将铜片(ITO 玻璃)放入稀盐酸中浸泡 10 分钟后，放入无水乙醇中超声 15 分钟，取出自然晾干。

取 25ml 上述电解溶液到电解池中，铜片(ITO 玻璃)做工作电极，Pt 丝做对电极，Ag/AgCl 标准电极作参比电极，采用循环伏安法，电压从 -0.6--1.3V，扫描速率 0.02V/s，扫描 20 次，将铜片(ITO 玻璃)分别用三次水，无水乙醇洗涤，即得到亮白色产物。

§2.2.3 产物的表征

(1) 物相组成表征通过X-射线衍射(X-ray powder diffraction XRD)来完成的。仪器型号Rigaku D/max阴极X-射线衍射($\lambda = 1.54178\text{\AA}$)，扫描速度为 0.05°/s， 2θ 小角衍射测量范围是 1.2-5°，而广角衍射测量范围是 5-70°，温度是 25°C。

(2) 透射电镜(TEM)

仪器：HITACHI h-800(JAPAN)型透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope TEM)经 200 KV 的加速电压下观察测量的。

(3) 扫描电镜(SEM)

仪器：JEOL JSM-6700F 型场发射扫描电镜

§2.2.4 结果分析与讨论

§2.2.4.1 XRD 的表征

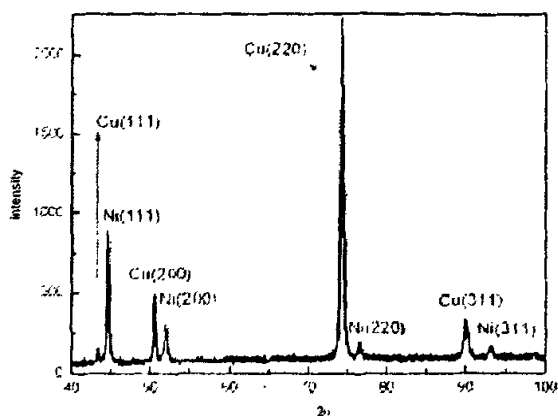


图 1 铜衬底上的镍小球 XRD 图样

图 1 显示为沉积在铜片上的镍小球的 XRD 图样, 由图中看出只显示了 Ni 和 Cu 两种峰, 而显示的 Cu 峰来源于底物铜片的峰, 由 XRD 得出产物是纯镍小球, 不含有其他杂质。

§2.2.4.2 SEM 的表征

Ni^{2+}/Ni 标准电极电势为 -0.257V , Ag^+/AgCl 标准电极电势为 0.222V [10]。首先利用铜片做工作电极, Pt 丝做对电极, Ag/AgCl 标准电极作参比电极, 扫描速率 0.02V/s , 电压从 -0.2V 到 -2V 之间进行线性扫描, 进一步确定 Ni^{2+}/Ni 还原电位的位置, 在 -1.0V 位置电流开始变化(即电极表面 Ni^{2+} 开始被还原)。采用循环伏安法, 扫描电压范围在 -0.6 - -1.3V , 扫描速率 0.02V/s , 扫描次数 20 次, 我们得到规整细小的 Ni 球。图 2 为循环伏安法扫描一次时的 CV 曲线图样。图 3 为所得到镍球图样。

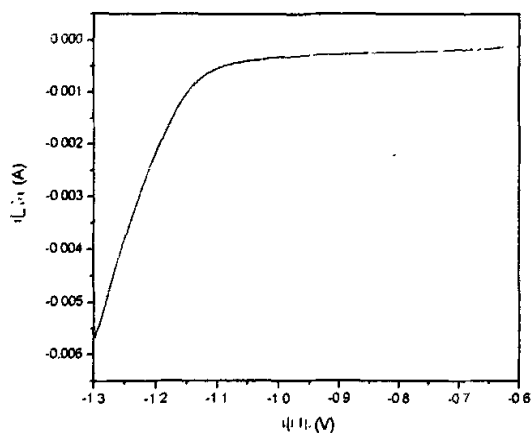


图 2 扫描电压范围为-0.6 ~ -1.3, 扫描速率 0.02V/s 循环伏安法扫描一次时 CV 曲线 (Ag/AgCl 标准电极作参比电极)。

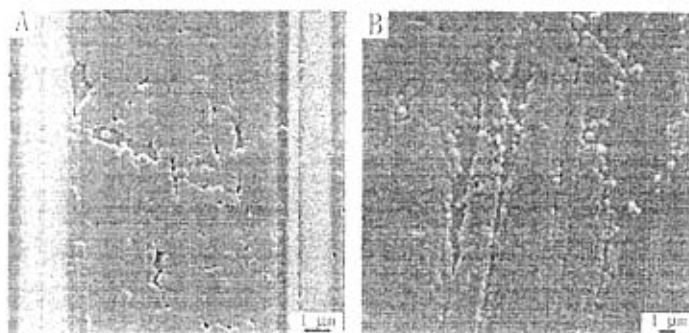


图 3 循环伏安法, 扫描电压范围在-0.6 ~ -1.3V, 扫描速率 0.02V/s, 扫描次数 20 次, 得到规整细小的 Ni 球镍小球的照片。

由图 3 看出在循环伏安法下, 我们得到了大面积细小规整的镍球, 大小在 500 nm, 这些细小的镍球并非杂乱的堆积, 从图 3B 低倍照片下, 可以更清楚看出镍球为线性排列, 通过对比试验我们将对形成过程进行分析。

§2.2.4.3 机理讨论

PVP 的影响

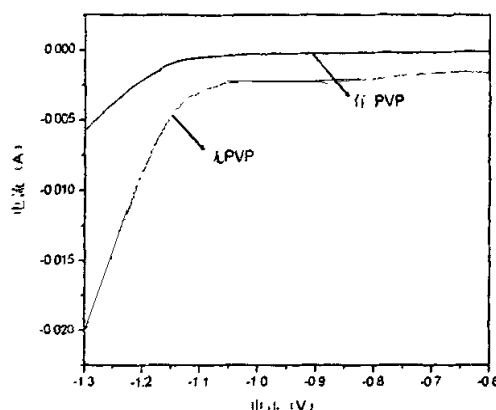


图 4 铜片做工作电极, 铂丝做对电极, Ag/AgCl 标准电极作参比电极, 扫描速率 0.02V/s , 电压从 -0.6 ~ -1.3V 分别在有 PVP 和没有 PVP 存在下循环伏安扫描一次的 CV 曲线图样。

具有长链分子结构的 PVP 在电化学沉积有序结构的镍小球起很重要的作用。在配制电解液时, 当不加 PVP, 仍然在铜片衬底上, 电压扫描范围为 -0.6 ~ -1.3V , 扫描曲线如图 4。在没有 PVP 的情况下我们没有得到镍小球, 而是出现了片层结构的形貌如图 5, 其片层结构也并不是像镍小球那样是有规则的排列, 从整体结构可以看成是由很多小的片层结构组成, 这些许多片层是从铜片上垂直生长形成网格一样的结构。

由图 4 曲线看出在电压为 -1.1V 附近, 电流发生明显变化的时候, 由电化学基本理论可以判断此时 Ni^{2+} 开始被还原, 而在有 PVP 和没有 PVP 情况下, 这个电压出现稍微负移情况, 这是由于 PVP 的作用导致的。从溶液的颜色也可以判断, 有 NH_3 和 PVP 存在时溶液颜色为典型 $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 颜色 (深蓝色), 没 NH_3 没有 PVP 溶液为浅绿色, 加入 PVP 后颜色稍微加深为绿色。可以得出 PVP 和 NH_3 对 Ni^{2+} 都有配位作用, 但在 PVP- NH_3 - Ni^{2+} 体系中首先还是 NH_3 与 Ni^{2+} 配位, NH_3 与 Ni^{2+} 配位形成 $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 离子对 Ni^{2+}/Ni 还原电压起主要影响。同时由于 PVP 分子中羰基和 $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 中氨基氢相互作用使得这一电位稍许负移 (即镍离子在沉积到铜衬底上时需要克服这一相互作用需要更大的能量所造成还原电位

的负移)。从图中我们还可以看出 PVP 的存在影响还原电流大小, 在有 PVP 时相对比没有 PVP 的情况下电流明显小很多。这有可能由于高分子 PVP 对溶液有增稠作用, 以及 $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 与 PVP 之间相互作用共同作用, 降低了溶液中 $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 移动速度的结果。

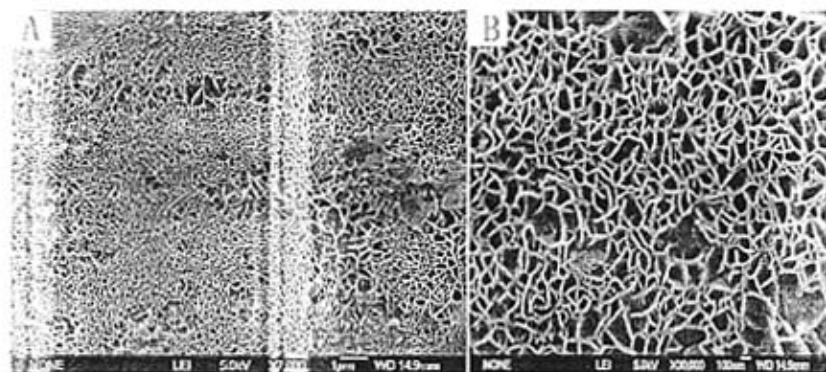


图 5 在没有 PVP 情况下得到镍片层结构的 SEM 照片

当保持其他条件不变, 改变 PVP 的量为 3g/100ml, 得到更细小的有序排列的镍小球, 大小为 70nm 左右如图 6, 可以看出 PVP 直接控制着镍球的形貌和尺寸大小, 同时其有序排列结构也受 PVP 的影响。

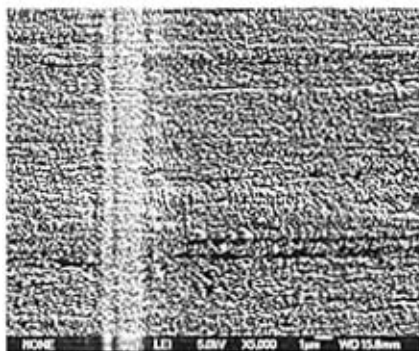


图 6 电解液其他组成不变, PVP 浓度为 3g/100ml 循环伏安法, 扫描电压范围在 -0.6- -1.3V, 扫描速率 0.02V/s, 扫描次数 20 次, 得到规整细小的镍小球的 SEM 照片。

电极表面结构的影响

当铜电极换成 ITO 玻璃时, 在相同条件下我们仍然得到了镍小球如图 7, 但镍小球没有像铜衬底上线性排列, 只是杂乱堆积在一起, 当 PVP 浓度为 3g/100ml 镍球大小为 70-100nm, 当 PVP 浓度为 1g/100ml 则小球为 600nm 左右。由此可以进一步确立球的大小与 PVP 浓度有关, 而其有序排列结构受到铜衬底的表面结构影响。

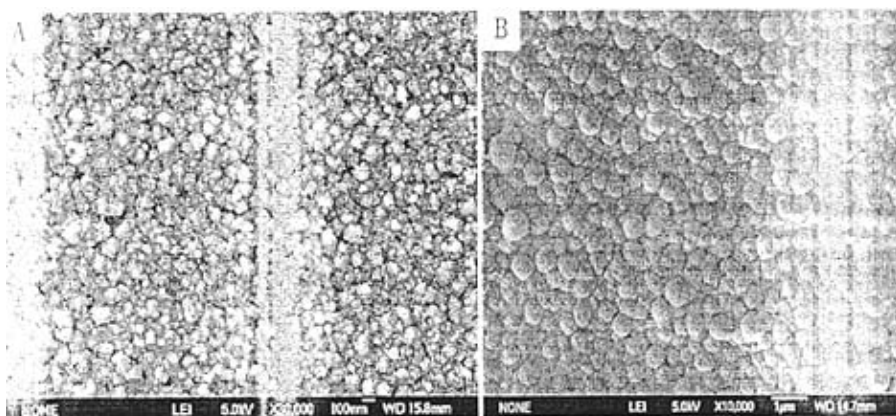


图 7 ITO 玻璃作衬底, 铂丝做对电极, Ag/AgCl 标准电极作参比电极, 扫描速率 0.02V/s, 电压从-0.6- -1.3V (A) PVP 为 3g/100ml 时 SEM 照片; (B) PVP 为 1g/100ml 时 SEM 照片。

通过对结果的分析我们对制备镍球的有序排列结构可以做简明的阐述, 在 PVP-NH₃-Ni²⁺ 体系中, NH₃ 与 Ni²⁺ 配位改变其 Ni²⁺/Ni 还原电极电势, 从而可以当电压从 -0.6- -1.3V 负向扫描时在阴极表面合成镍小球。但由 CV 曲线: 在有 PVP 情况下, 负向扫描时还原电流大小明显变化, 以及还原电压少许的负移, 可以看出与一般的 PVP-M²⁺ 复合物体系 [14] 有所不同, 在 PVP-NH₃-Ni²⁺ 体系中, Ni(NH₃)₆²⁺ 离子中氨基氢与 PVP 分子中羰基之间相互作用, 使得 Ni(NH₃)₆²⁺ 吸附在 PVP 分子链上, 这一复合结构可以有 CV 曲线中的变化得到证实, 同样类似的作用在其他制备中也曾有过报道 [11, 12], Ni(NH₃)₆²⁺ 和 PVP 看作是 Ni(NH₃)₆²⁺-PVP 复合物。因此, 铜衬底经过稀盐酸, 无水乙醇处理活化后, 在其表面形成活性中心, 这些中心可以是稀盐酸腐蚀后在铜衬底上的一些小凹陷的地方, 当没有 PVP 的时候, Ni(NH₃)₆²⁺ 首先在铜片衬底表面活性中心上沉积形成晶核, 由于缺乏 PVP

对晶核的保护作用, 随着镍的迅速沉积, 晶核就在垂直铜衬底的方向上继续生长成片。从电沉积理论我们知道[13], 当简单 $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 在电极上沉积时大致可以分为以下几个步骤:

- 1) 电极表面液层中金属离子周围 NH_3 分子的重排, 致使中心离子中的空电子能级提高到电极中的Fermi能级相近。
- 2) 电子在电极与离子之间跃迁。
- 3) 吸附原子失去剩余的 NH_3 分子层, 并成为金属晶格上的金属原子。

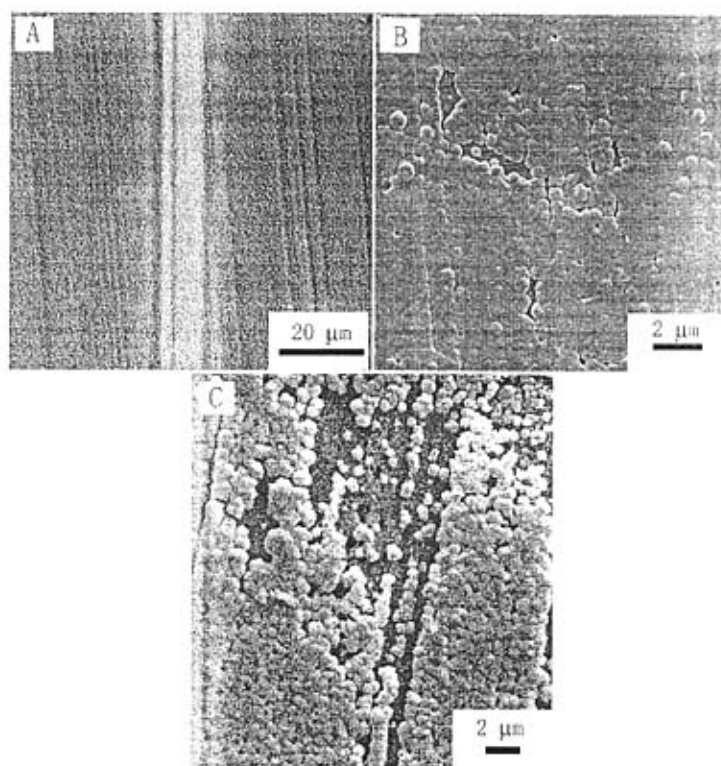


图8 (A) 铜电极表面结构; (B) 镍小球的线性排列结构; (C) 镍核从铜片活性中心按铜片结构开始线性排列。

而当PVP存在时, 情况有所不同。PVP其分子中的C-N和C=O基团可以提供电子, 此电子填充在 $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ -PVP复合物中镍离子的电子能级中, 使镍离子中的空电子能级得到提高而接近电极中的Fermi能级。在这种情况下, 在电极表面

液层中不必发生重排(或复合程度不必降低)而能够完成电子从电极表面到离子上的跃迁;随后,电子在电极和离子之间发生跃迁,此步骤存在两个相互竞争的过程:(1)为在电极表面形成吸附原子;(2)得到电子的镍原子仍然吸附在PVP链上形成 $\text{Ni}_m\text{-PVP}$ 复合物。因为直接得到电子的镍离子完成(1)过程需要去除部分的PVP分子,与(2)过程相比需要相当大的能量,这也是在电化学测量时导致镍离子还原电位负移的可能原因。所以电子在电极和离子之间发生跃迁后,与简单离子不同,类似 $\text{Ag}_m\text{-PVP}$ 复合物[14]得到 $\text{Ni}_m\text{-PVP}$ 复合物,当 $\text{Ni}_m\text{-PVP}$ 复合物在活性中心处浓度达到一定时,同一PVP链上或不同PVP链上吸附的镍原子相互作用形成有PVP保护的镍纳米晶核,这种聚合过程有可能导致在同一PVP链上的镍原子是分别于不同的其他PVP分子上的镍原子聚合,最后导致PVP链连起来的镍晶核链。这种晶核链进一步在铜片表面结构(如图8A显示的铜电极表面的结构)的影响下就形成了线性排列(如图8C显示:镍球从铜衬底上形成镍球并开始一次排列)。晶核的长大可以通过两个过程实现(1)在Ni原子表面上直接放电,将溶液中的 $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}\text{-PVP}$ 直接沉积在其表面实现长大,(2)晶核之间的团聚过程。由于PVP对粒子生长和团聚的阻碍作用最终我们得到有序排列的镍小球(如图8B),PVP的浓度越大对粒子生长和团聚阻碍越大。而在ITO玻璃上,缺少类似铜衬底表面结构的导向作用,得到的是镍小球杂乱的紧密堆积在一起(如图7)。

§2.3 小结

总而言之通过循环伏安法电解 $\text{NH}_3\text{-PVP-Ni}^{2+}$ 体系,我们大面积合成了镍小球颗粒,并在铜片电极上得到了有序排列结构的镍小球,实验结果看我们可以通过控制 PVP 的浓度我们得到不同大小的镍小球。并通过分析镍小球的形成过程,进一步了解了 PVP 高分子复合物的作用。通过该方法得到的镍小球期望在磁性材料、电极材料、磁记录材料、生物医学等方面有独特的应用优势。

参考文献

- [1]. 王乐勤, 赵开弘, 李耀辉, 周明, 张震宇, 武汉大学学报 1999, 45(2), 203
- [2]. Perez J. M., O'Loughin T., Simeone F. J., Weissleder R., Josephson L., J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 2856
- [3]. 徐辉碧, 《纳米医药》 2004年1月, 第一版, 清华大学出版社, 213
- [4]. Alexiou C., Arnold W., Klein R. J., Parak F. G., Hulin P., Bergemann C., Erhardt W., Wagenpfeils., Cancer Research 2000, 60, 6641
- [5]. 武振羽, 樊海明, 曹立, 付立明, 李前树, 邹炳锁, 物理 2002, 31(10), 641 (and refer in)
- [6]. B. Xia, I. W. Lenggoro, K. Okuyama, J. Mater. Sci. 36 (2001) 1701.
- [7]. S.-Y. Yang, S.-G. Kim, Power Technol. 146 (2004) 185.
- [8]. K. Nagashima, M. Wada, A. Kato, J. Mater. Res. 5 (1990) 2828.
- [9]. S. L. Che, K. Takada, K. Takashima, O. Sakurai, K. Shinozaki, N. Muzutani, J. Mater. Sci. 34 (1999) 1313.
- [10]. David. R. Lide, Handbook of chemistry and physics, 78th edition, 1997-1998.
- [11]. An-Min Cao, Jin-Song Hu, Han-Pu Liang, and Li-Jun Wan*, Angew. Chem. Int. Ed. 2005, 44, 4391 - 4395
- [12]. Jae-Hyung Park, Chul Oh, Seung-II Shin, Sei-Ki Moon, J. Colloid and Interface Science 266(2003) 107-114
- [13]. 查全性等著, [M]电极过程动力学导论 科学出版社, 北京 1987: 401-402.
- [14]. Bingsheng Yin, Houyi Ma, Shuyun Wang, Shenhao Chen. J. Phys. Chem. B, 2003, 107, 8898

第三章 高分子模板法制备硫化镍及性质研究

§3.1 概述

§3.2 高分子模板法合成 Ni_3S_2 球

§3.3 高分子模板法合成 NiS 空球与性质研究

§3.1 概 述

低维无机功能材料的形貌控制对于其许多新颖的性质和潜在应用有何重要的影响。许多球/空球结构的无机材料已经广泛应用于催化、传感, 光学材料, 电子材料等领域[1], 近年来, 磁性空球材料的合成受到人们重视, 不仅因为其在电、磁性在工业上也有广泛的应用, 如巨磁阻材料用作磁记录材料可作为下一代信息储读写材料等; 软磁性材料可用作高频率转换器、磁头。作磁记录材料可以提高信噪比、改善图象质量等; 更在医疗诊断, 分析, 药物合成和慢释放等方面有巨大应用前景[2-8], 如纳米材料的尺寸一般比生物体内的细胞、红细胞小得多, 这就为生物学提供了一个研究途径, 即利用纳米材料进行细胞分离, 细胞染色以及用纳米材料制成特殊药物或新型抗体进行局部定向治疗等。产量高, 分散性好的球/空球被认为作为药物载体, 缓释控制在医疗和药物研究方面有潜在的应用, 这在第二章当中已有过详细介绍。如何制备高产率的硫化镍球/空球, 引起了我们的关注。镍与硫的组成比例不同, 而具有多种组成结构, 其主要有:

1) Ni_2S 是二次锂离子电池的原料。

2) Ni_3S_2 (Heazlewoodite), 具有金属性, 磁化率不受温度影响, 有较强的吸附氢的能力, 是析氢反应催化活性中心, 相变温度为 533°C , 在 556°C 时变为硫短缺的 $\text{Ni}_{3+x}\text{S}_2$ 与镍短缺的 $\text{Ni}_{3-x}\text{S}_2$, 在 806°C 时溶解为不相溶相, 如 $\text{Ni}_{2.074}\text{S}_2$, $\text{Ni}_{3.0110}\text{S}_2$

3) 随镍与硫比例的减小, 还存在 Ni_3S_2 (nickel sulfide), $\text{Ni}_4\text{S}_{3+x}$, Ni_5S_6 , Ni_7S_8 ,

Ni_9S_8 等镍与硫元素摩尔比大于1:1的组成相

4) 硫化镍(NiS)主要有两种物相: 低温下容易得到斜方六面体相(β - NiS), 镍原子处在一个四方锥体中被5个硫原子包围; 高温下容易得到六方相(α - NiS), 其具有典型的 NiAs 的结构, 在该结构中, Ni 和 S 各有两套等同点, 为六方格子, 在 NiS 晶胞中8个顶点和平行于 C 轴的四条棱的中点被 Ni 占据, S 位于 Ni 所形成的三棱柱内, 配位数为6; 每个 Ni 位于6个 S 所形成的八面体空隙内, 配位数也是6。 NiS 有特殊的磁学性质, 在所有的二元硫化镍中, 唯有 α - NiS 在620K温度以上是具有金属的特点, 而且存在以六方硫化镍结构。Sparks和Komoto报道了 α - NiS 的一阶相变温度为 $T=260\text{K}$, 此时电导突降而且 $1.5\mu_B$ 的磁畴突现。相转变温度以上的金属相表现了Pauli顺磁特性, 而转变温度以下的半导体或半金属态则表现出反铁磁性。此外 NiS 还广泛应用于石油化工方面的氢化作用和氢化脱硫作用的催化剂, NiS 还是半导体材料中的电压转换增强剂。

虽然多种二元镍的硫化物已有报道, 但研究最广泛的只有 NiS , Ni_3S_2 和 NiS_2 , 由于镍的硫化物具有优异的光电、催化等性能以及在医疗和药物研究领域的潜在应用, 多年来一直有人致力于其制备及性能的研究。传统方法是将一定比例的金属镍粉和硫粉混合, 在真空或密闭石英管中加热到 $500\text{--}1000^\circ\text{C}$ [5], 但是由于硫的低熔点和挥发性, 很难使产物保持其化学计量比, 该方法有利于热力学稳定相的物质制备, 而对于亚稳物相则很难得到。近年来, 低温合成方法有较多报道, 如低温固相反应法[6]、液相法[7]、化学气相转化法[8]等。如: J. X. Chuan 在氨水体系中合成了 NiS 管[9], Hu等在 γ 射线照射下, 以PMMA(聚甲基丙烯酸甲酯)分解得到MMA(甲基丙烯酸甲酯)为油滴模板制得 Ni_3S_2 空球[10, 11]。尽管我们得到了一些 NiS 空心结构, 但其复杂的方法, 大量的杂质成分阻碍其进一步的应用, 据我们所知还没有报道的 NiS 纳米空球结构, 如何简单高效大规模合成 NiS 纳米空球仍然是富有挑战性的工作。

模板法被公认为合成特殊形貌化合物最有效的方法之一。高分子基体作为纳米材料的复合与组装模板已有广泛应用。高分子化合物具有预组织、自组合

的有机结构,其交联网状构造的有序化结构为无机化学反应提供环境和成长空间,从而可实现在有机高分子相原位生长出的无机纳米材料尺寸、形貌和取向的可控性。在分子自组织过程中,无机反应物与有机基元强烈键合,使无机反应物在聚合物中分散、溶解直至在聚合物内部有序、规则的微环境中诱导成核。利用高分子对无机反应的分散和包裹,可形成具有一定尺寸和形貌甚至有序排列的无机材料。PVP 作为高分子材料,其分子含有一个内酰胺基环,能与许多金属离子强烈键合,形成 M^+-PVP 复合物如 Ag^+_m-PVP ,已被广泛应用到各种材料的合成当中。在硫化物制备过程中要得到形貌较好产量高的 NiS 空球,首先要解决硫离子释放速度的问题。在常用的释放 S^{2-} 的方法中, S^{2-} 释放速度较快如 Na_2S 室温下水溶液中形成 S^{2-} ,硫代乙酰胺通常在 $40-60^\circ C$ 下就能水解释放 S^{2-} 。缓慢的释放 S^{2-} 有利于 NiS 形成过程中进行自组装。如何获得缓慢释放的硫离子,本文我们充分利用 S 与胺类溶剂缓慢释放 S^{2-} 特点,以 PVP 作为高分子模板在 DMF 溶剂中成功合成 Ni_3S_2 球;并在环己胺溶液中,合成产量高,尺寸可控的 NiS 空球,并通过对两种溶剂的结果分析对其形成过程提出了合理的机理解释。

§3.2 高分子模板法合成 Ni_3S_2 球

§3.2.1 试剂

$NiAc_2$ (A.G), 升华硫粉(A.G),

聚乙烯吡咯烷酮(PVP)(A.G),

N,N-二甲基甲酰胺(DMF)(A.G)

所有的化学试剂均购于上海化学试剂公司,均为分析纯,没有经过纯化而直接使用。

§3.2.2 操作步骤

具体操作如下:将 0.25gPVP 和 0.5mmol $NiAc_2$ 先溶于 25mlDMF 中,搅拌 30 分钟。待充分溶解后加入 0.5mmol 硫,搅拌 1 小时。将制好的均相溶液转移

到内衬为聚四氟乙烯的反应釜中, 填充率为百分之 80 左右, 在 220°C 下保持 12 小时, 自然冷却至室温。产物经过滤, 水和乙醇洗涤。最终产物在真空 40°C 干燥 3 小时。

§3.2.3 产物的表征

(1) 物相组成表征通过X-射线衍射(X-ray powder diffraction XRD)来完成的。仪器型号Rigaku D/max阴极X-射线衍射($\lambda=1.54178\text{\AA}$), 扫描速度为0.05°/s, 2 θ 小角衍射测量范围是1.2-5°, 而广角衍射测量范围是5-70°, 温度是25°C。

(2) 透射电镜(TEM)

仪器 : HITACHI h-800(JAPAN)型透射电子显微镜 (Transmission Electron Microscope TEM) 经200 KV的加速电压下观察测量的。

(3) 扫描电镜(SEM)

仪器 : JEOL JSM-6700F型场发射扫描电镜

§2.2.4 结果与讨论

§2.2.4.1 XRD表征

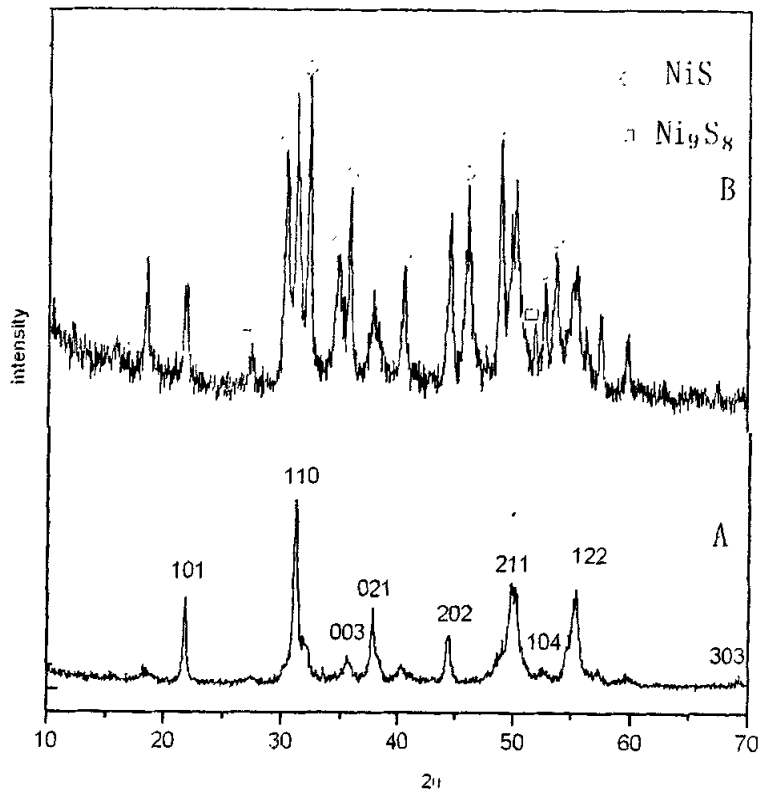


图 1 A) DMF 为溶剂 220℃ 下得到 Ni_3S_2 XRD 衍射花样。B) DMF 为溶剂在 180℃ 下得到产物 XRD 图样除有 Ni_3S_2 外还有 NiS 和 Ni_9S_8 峰。

图 1A 为以 NiAc_2 为镍源，升华硫为硫源，在 DMF 溶液 220℃，12 小时后我们得到 Ni_3S_2 XRD 衍射图样。所有峰可指标为六方 Ni_3S_2 晶胞参数为 $a=5.745\text{\AA}$ ， $c=7.135\text{\AA}$ （JCPDS No:441418）。表 1 为不同温度下，以单质硫做硫源， NiAc_2 为镍源，PVP 的量保持不变，在 DMF 溶剂中得到不同产物的对比实验，从中看出温度对产物的影响很大。温度的变化对硫离子释放速度又重要控制作用，在不同的速度下，得到不同的产物。

表 1 以 DMF 做溶剂，在不同温度下的产物

溶剂	温度	产物
----	----	----

DMF	180	PVP	α -NiS, Ni ₃ S ₂ , Ni ₉ S ₈ (少量)
	200	PVP	α -NiS, Ni ₃ S ₂ , Ni ₉ S ₈ (微量)
	220	PVP	Ni ₃ S ₂

由表 1 可以看出在 DMF 溶剂体系中, 当温度低于 220°C 情况下, 主要产物是 Ni₃S₂, 但伴随着 α -NiS 和少量 Ni₉S₈。而只有在 220°C 下我们得到了纯 Ni₃S₂。

§2.2.4.2 TEM, SEM 表征和机理分析

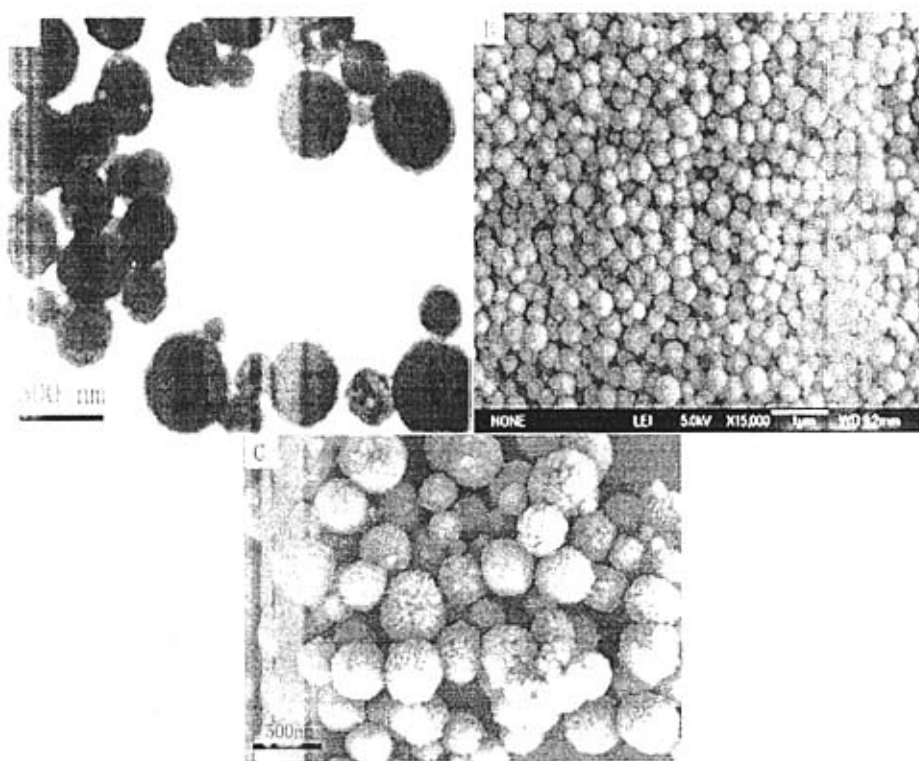


图 2 在 DMF 溶剂中得到: (A) Ni₃S₂ 实心球的 TEM 照片, (B) 低倍下显示的高产 Ni₃S₂ 实心球的 SEM 照片, (C) 高倍下放大的 Ni₃S₂ 实心球的 FESEM 照片。

图 2 为 220°C 下得到的 Ni₃S₂ 球的 TEM 和 SEM 照片。图 2A 为 Ni₃S₂ 球 TEM 照片, 从图上看虽然有些小颗粒球存在, 但 Ni₃S₂ 球的基本大小为 400 nm 左右。图

2B 为 Ni_3S_2 球的 SEM 照片,很显然用我们这种方法可以得到产率极高的 Ni_3S_2 球。从图 2C Ni_3S_2 实心球的 FESEM 照片我们可以进一步发现 Ni_3S_2 球为细小纳米颗粒组成。为了对我们选用的这一体系有很好的了解,我们考察实验部分的几个方面。

硫源的影响

众所周知不同的硫源影响硫化物的生成速度,硫离子的释放速度对产物的形貌控制至关重要。我们通过在不同硫源得到了不同的形貌的产物,得出选用合适的硫源去降低反应速度对于我们自组装合成 Ni_3S_2 固体球是有利的。在 220°C , 不加 PVP 的情况下分别以 NiAc_2 为镍源, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, KSCN 为硫源在 DMF 溶剂中得到结果如图 3, 图 3A 为在没有 PVP 情况下以 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 为硫源 220°C 下, 12 小时产物的 TEM 图样, 产物是由一些小刺状的东西组成。而以 KSCN 为硫源 220°C 下 12 小时产物从图 3B 产物 TEM 可看出为一些片状结构。两种硫源得到的均为大块状形貌。从结果可以看出是 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, KSCN 做硫源, 均由于 S^{2-} 释放速度快导致了反应过快, 造成产物的迅速沉积的结果。Davis 和 Nakshbendi 就提出一级, 二级胺通过对 S_8 环的亲核进攻能释放出 H_2S [12], 这种反应速度在常温下是非常缓慢的, 利用 DMF 做溶剂适当调节温度控制 DMF 与硫的反应速度, 我们通过可以得到一个最佳的硫离子释放速度, 在没有 PVP 的情况下我们得到的是一些细小颗粒和在有 PVP 情况下得到有细小颗粒组成的 Ni_3S_2 固体。单质硫与 DMF 作用缓慢释放 S^{2-} , 这种缓慢释放速度有利于在 DMF 溶剂中均匀缓慢形成大量 Ni_3S_2 细小颗粒, 而不是迅速反应造成的沉积。这样均匀缓慢形成的 Ni_3S_2 细小颗粒就有可能在 PVP 作用下进一步自组装形成高产率 Ni_3S_2 固体球。

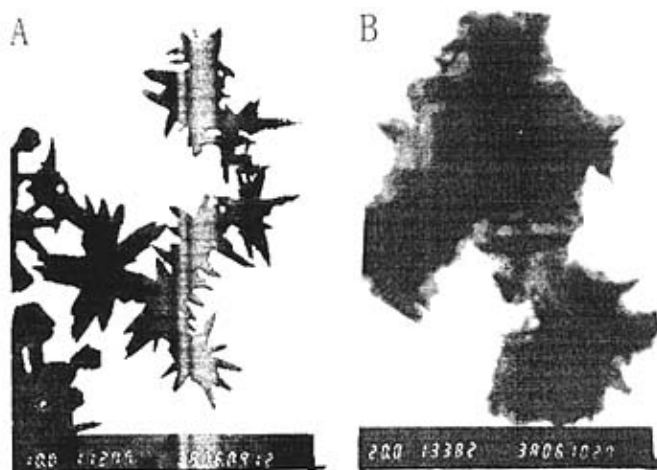


图 3 (A) 在没有 PVP 情况下以 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 为硫源 220°C 下 12 小时产物的 TEM 照片； (B) 在没有 PVP 情况下以 KSCN 为硫源 220°C 下 12 小时产物的 TEM 照片。

PVP 的作用

通过硫与 DMF 溶剂反应释放硫离子, 以 NiAc_2 为镍源在有和没有 PVP 的情况下分别得到 Ni_3S_2 固体球和很细小的颗粒, 可以说明 PVP 在溶剂中起到了球体软模板的作用。类似的模板作用在其他化合物制备中也有报道[19]。当我们将 NiAc_2 换做其他金属化合物 (如 CoAc_2 , PbAc_2) 结果并没有得到想象中的类似球状产物, 这一现象引起了我们的注意。而如果保持其他条件不变, 将 PVP 用十二烷基苯磺酸钠 (SDBS) 替换得到产物形貌如图 4, 如图 4A 为 0.5gSDBS, 0.5mmol NiAc_2 和 0.5mmolS 在 20mlDMF 溶剂中 220°C 下 12h 的产物 TEM 图样; 图 4B 为 0.5gPVP, 0.5mmol NiAc_2 和 0.5mmolS 在 20mlDMF 溶剂中 220°C 下 12h 的 Ni_3S_2 TEM 图样。

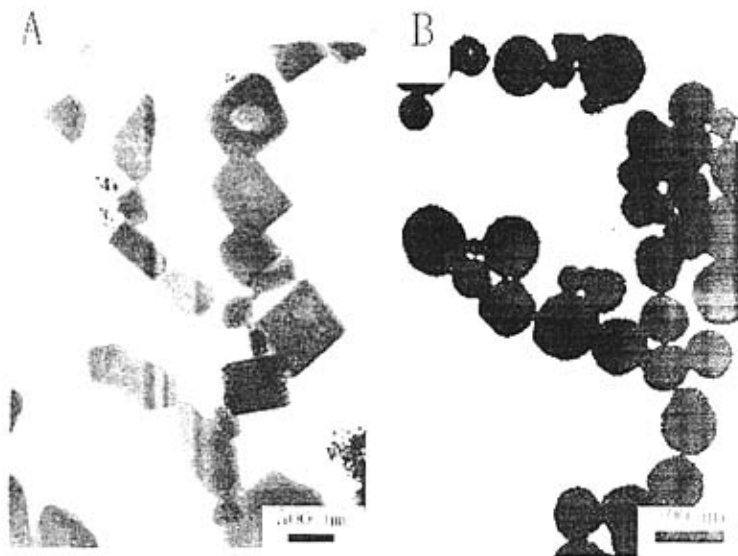


图 4(A) 为 0.5gSDBS, 0.5mmol NiAc_2 和 0.5mmolS 在 20mlDMF 溶剂中 220°C 下 12h 的产物 TEM 照片; (B) 为 0.5gPVP, 0.5mmol NiAc_2 和 0.5mmolS 在 20mlDMF 溶剂中 220°C 下 12h 的 Ni_3S_2 TEM 照片。

从实验结果分析来看 PVP 在做模板的同时与 Ni^{2+} 相互作用, PVP 的结构如图 5A, 分子中存在酰基环, 通过羰基上的氧原子和杂环上的氮原子与 Ni^{2+} 配位形成复合物, 这种复合物可以用 Ni^{2+}/Ni 在还原电位上的负移加以证明(如图 5B), 图 5B 显示出由于 PVP 的配合作用导致了 Ni^{2+}/Ni 在还原电位上少许的负移, 其解释可以参考第二章。而其他金属离子(如 CoAc_2 , PbAc_2)很有可能是缺乏这种配位作用而无法形成球状形貌。

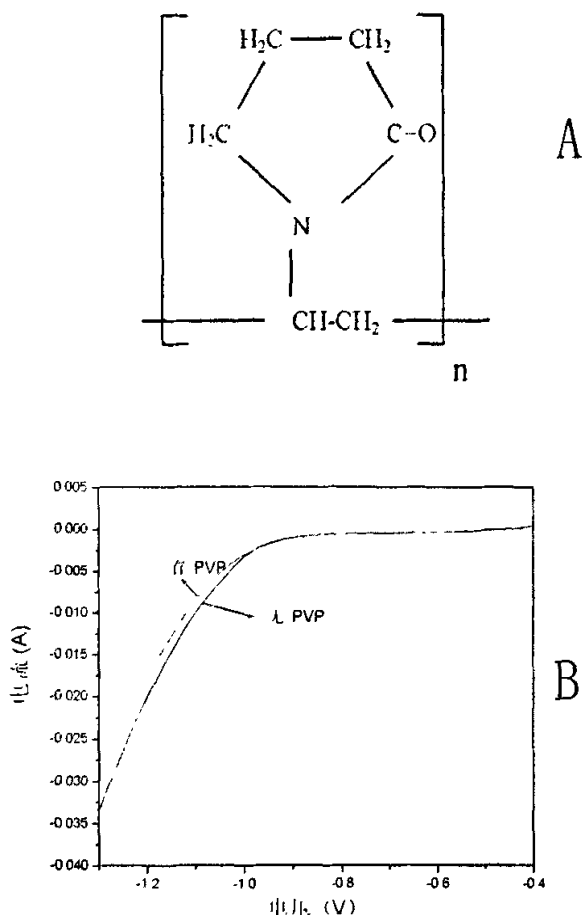
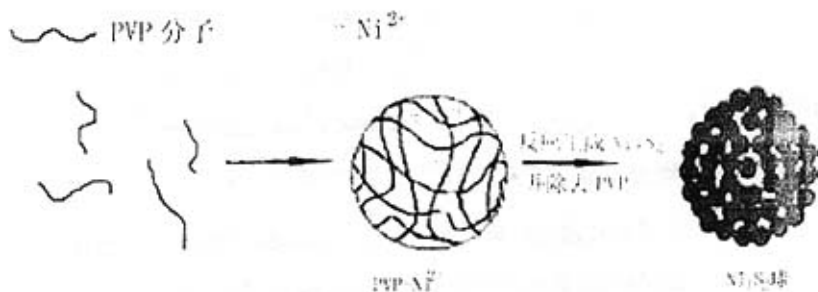


图 5(A) 为 PVP 分子结构式；(B) 电解液为：60mM NiCl_2 ，不加 PVP 和加 PVP (1g/100ml)。铜片做工作电极，铂丝做对电极， Ag/AgCl 标准电极作参比电极，扫描速率 0.02V/s，电压从 -0.4- -1.3V 分别在有 PVP 和没有 PVP 存在下循环伏安扫描一次的 CV 曲线图样。

总结试验结果，我们对这一过程做进一步详细的阐述。PVP 结构式如图 5A，溶解在 DMF 溶液中的 PVP 当浓度到达一定量时容易团聚，形成球体模板，这一过程与报道的 PVP 在水溶液中合成 Si 球作用类似[7]，但不同的是 PVP 通过羰基上的氧原子和杂环上的氮原子与 Ni^{2+} 配位， Ni^{2+} 被吸附在了 PVP 链上，当在溶液中 DMF 因浓度达到一定时团聚形成球滴的过程中，吸附在 PVP 链上

Ni^{2+} 被 PVP 均匀分散和包裹在其中, 形成 PVP-Ni^{2+}_m 的复合物球体, 以这种高分子机体为模板形成最终的 Ni_3S_2 球。在 220°C 硫离子被缓慢释放出来并于吸附在 PVP 链上 Ni^{2+} 反应得到 Ni_3S_2 晶核, 由于硫离子缓慢释放, 使得形成 Ni_3S_2 晶核的过程也非常缓慢, Ni_3S_2 晶核仍旧在 PVP 链上停留在球体模板内, 球体模板的结构没有被破坏, 这些 Ni_3S_2 晶核通过与附近的晶核团聚而长大, 由于 PVP 对粒子生长和团聚的阻碍作用而得到一定大小分散在球体里的 Ni_3S_2 颗粒。即使 PVP 分子被去除后 Ni_3S_2 细小颗粒仍旧由于表面自用能的作用可以更加紧密堆积, 即得到 Ni_3S_2 实心球。机理图 1 很好的解释这一过程。



机理图 1 Ni_3S_2 球的形成过程

§3.2.5 小结

总而言之, 我们通过一个简单高分子复合物模板技术来制备 Ni_3S_2 纳米球结构。同时, 我们提出了一个协同作用形成高分子模板的机理来解释 Ni_3S_2 纳米球生长过程。由于 Ni_3S_2 具有金属性, 磁化率不受温度影响, 有较强的吸附氢的能力, 是析氢反应催化活性中心等特点, 这种简单高产量合成分散性较好的 Ni_3S_2 纳米球将期待对光量存储、电子器件、药物载体等方面有更好的应用。

§3.3 高分子模板法合成 NiS 空球与性质研究

§3.3.1 试剂

NiAc₂(A.G), 升华硫粉(A.G),

聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) (A.G),

环己胺(A.G)

§3.3.2 操作步骤

具体操作如下：将 0.2gPVP 和 0.5mmol NiAc₂ 先溶于 25ml 环己胺中，搅拌 30 分。待充分溶解后加入 0.02g 硫（稍过量），搅拌 1 小时。将制好的均相溶液转移到内衬为聚四氟乙烯的反应釜中，填充率为百分之 80 左右，在 220℃ 下 12 小时，自然冷却至室温。产物经过滤，水和乙醇洗涤。最终产物在真空 40℃ 干燥 3 小时。

§3.3.3 产物的表征

(1) 物相组成表征通过X-射线衍射(X-ray powder diffraction **XRD**)来完成的。仪器型号Rigaku D/max阴极X-射线衍射 ($\lambda=1.54178\text{\AA}$)，扫描速度为 $0.05^\circ/\text{s}$ ， 2θ 小角衍射测量范围是 $1.2\sim 5^\circ$ ，而广角衍射测量范围是 $5\sim 70^\circ$ ，温度是 25°C

(2) 透射电镜(TEM)

仪器：HITACHI h-800(JAPAN)型透射电子显微镜 (Transmission Electron Microscope TEM) 经200 KV的加速电压下观察测量的。

(3) 扫描电镜(SEM)

仪器：JEOL JSM-6700F型场发射扫描电镜。

(4) 光学性质测试

紫外吸收光谱 (ultraviolet absorption spectrum UV)。

紫外-可见光谱仪 (Specord200 Germany)。

荧光光谱: Hitachi F-4500fluorescence。

§3.3.4 结果与讨论

3.3.4.1 XRD表征

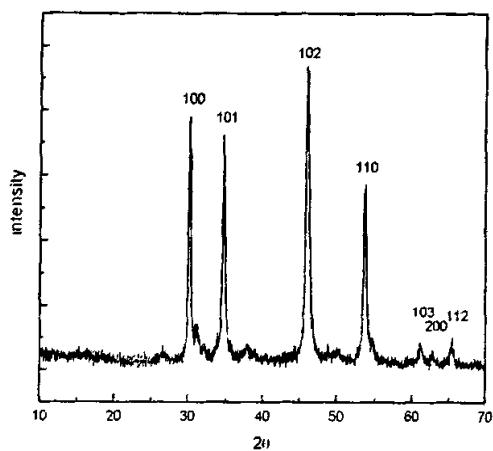


图 6 在环己胺溶剂中 220°C 下合成 NiS 空球 XRD 衍射图样

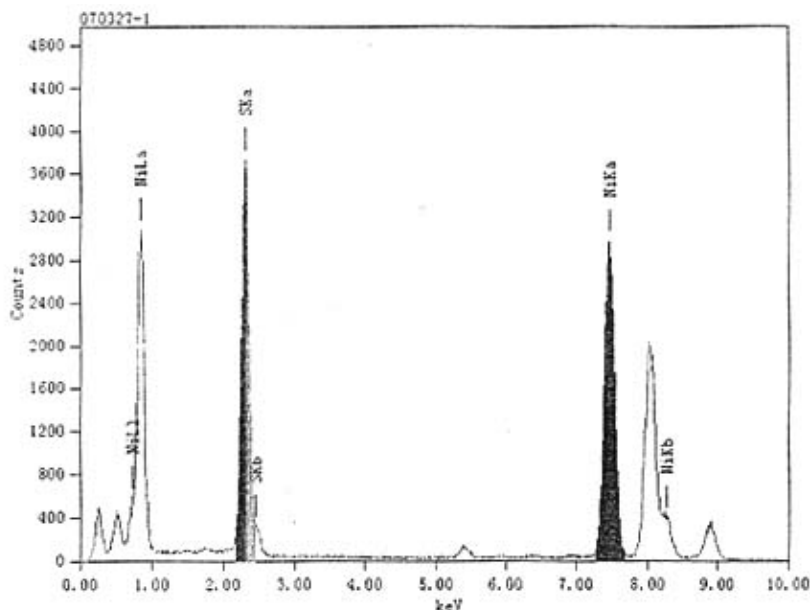


图 7. EDAX 分析表明样品中只含有 Ni 元素和 S 元素, 支持了之前的 XRD 分析结果(图 1)。图中的分析结果去掉了来自于承载样品的铜网和非晶碳膜中的 Cu 和 C 信号。

图 6 为 0.2gPVP, 0.02gS 和 0.5mmol NiAc_2 在 25ml 环己胺溶液 220°C, 12 小时得到 α -NiS 所有峰可指标为六方 NiS: 晶胞参数为 $a=3.420\text{\AA}$, $c=5.300\text{\AA}$ (JCPDS NO:750613)。图 7 为 NiS EDAX 图样进一步确立了产物为纯六方 NiS。

2.3.4.2 SEM, TEM 表征和机理研究

图 8 显示为 NiS 的 TEM 和 SEM 照片: 从图 8 可以看出我们通过该方法能获得高产量的 NiS 空心球, 由图 8B, FESEM 照片显示很明显空球由很小的纳米颗粒组成, 颗粒大小在 60 nm 左右, 空球大小为 800nm 左右, 同样的反应物在环己胺和 DMF 中得到是不同形貌的产物, 说明空球的形成在受到了溶剂的影响。通过上节对 Ni_3S_2 球形成过程的分析我们知道 PVP 和 Ni^{2+} 形成高分子复合物, 并最终形成球体模板, 而由于溶剂的作用有可能使得这种模板在环己胺溶剂中发生了变化。对比环己胺和 DMF 分子结构, 很容易发现 DMF 与环己胺最大不

同在于：环己胺存在 $-\text{NH}_2$ 基团，而 DMF 结构中则是 $-\text{NR}_2$ 基团。由于强极性的 $-\text{NH}_2$ 基团的存在改变了 PVP 和 Ni^{2+} 形成的复合物在溶液中的排列结构，类似与乙二醇溶剂的 $-\text{OH}$ 基团[18], PVP 分子与环己胺分子存在分子间氢键。为了进一步研究环己胺和 PVP 如何作用，从而对空球的形成产生影响，我们通过以不同的 PVP 浓度对其形貌的影响作了系列研究(如图 9)。

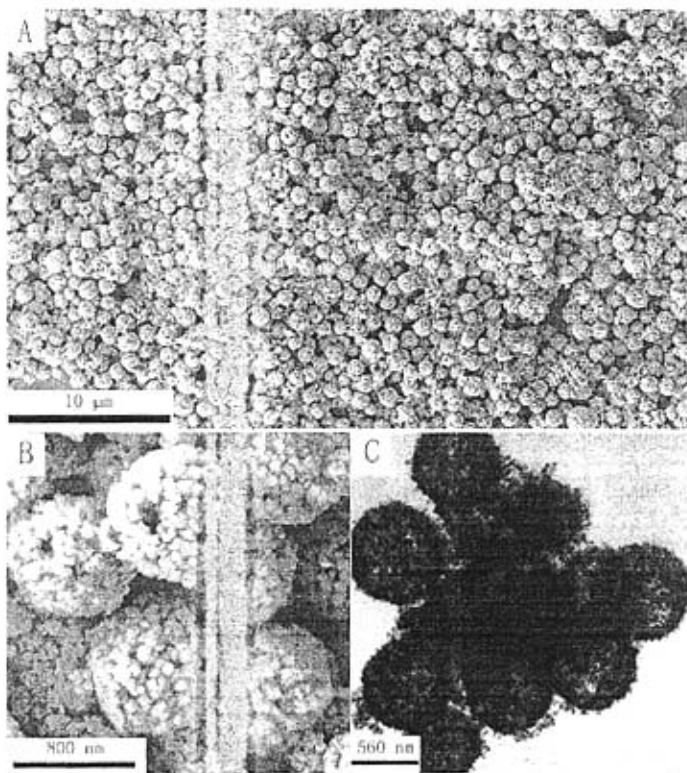


图 8 (A)低倍下显示的产率高的 NiS 空球 SEM 照片；(B)高倍下显示的由颗粒组成的 NiS 空球的 FESEM 照片；(C) NiS 空球的 TEM 照片

在没有 PVP 的情况下，得到的是片状结构的 NiS 堆积而成的类似球体结构（如图 9 A, B）。当加入 PVP=0.1g 时得到的是颗粒组成的 NiS 空球，大小 600nm 左右，但产物中伴随着少量片层结构的 NiS，相对低浓度的 PVP 没有将 Ni^{2+} 完全配合，包裹起来。游离的 Ni^{2+} 最后形成了片结构的 NiS，因此在 PVP=0.1g 时存在少量片状 NiS。随着 PVP 浓度的增加，完全将 Ni^{2+} 配合后，产物均为空心球结

构, 并且空球尺寸随 PVP 的量的增加也逐步增加。图 9 E 和 F 为 $\text{PVP}=0.2\text{g}$ 时空球大小为 800nm 左右, 图 9 G 和 H 为 $\text{PVP}=0.4\text{g}$ 时空球大小为 $1.5\mu\text{m}$ 左右, 我们将对比实验列入下表 2 中, 表中可以明确看出溶液中 PVP 的浓度控制着空球的大小。

通过调节适当的温度环己胺同样能与单质硫反应, 缓慢释放出硫离子。与此同时空球的形成也与环己胺有密切关系, 从由实验结果我们得到一个比较清晰的反应过程。环己胺和单质硫在一定温度下反应是较好担当了缓慢释放硫离子的功能[12]。通过羰基和杂环上氮原子的键合作用, 溶解在环己胺溶液中的 PVP 同样能与 Ni^{2+} 配位形成复合物, Ni^{2+} 被均匀的吸附在该高分子链中, 这个作用和 DMF 溶剂中的作用一样。但不同于 DMF 中的 Ni^{2+} -PVP 复合物存在形式, PVP 分子中的羰基和环己胺中氨基氢可以形成分子间氢键, 在这种分子间氢键诱导, 原本团聚成球滴的 Ni^{2+} -PVP 复合物其结构发生了变化, 强烈的分子间氢键作用, 团聚成球滴的 PVP 分子中的羰基基团被统一拉向背离球体, 指向溶剂的方向, 其结构可以类似与表面活性剂形成的胶束模板, 羰基为亲水基团, 乙烯基为憎水基团。原先通过羰基结合均匀分散在球滴里面的 Ni^{2+} 也随之发生改变被吸收到了球体的表面, 而不能渗透到球体的里面。这样 PVP 与 Ni^{2+} 形成的复合物机体在排列上发生了变化, 从一个排列无序状态转变为有一定取向的结构, Ni^{2+} 与 S^{2-} 生成 NiS 的反应随着 Ni^{2+} 位置的变化而只在囊泡表面进行, 同时由于 S^{2-} 被控制缓慢释放, NiS 形成速度缓慢, 有利于形成 NiS 小颗粒而吸附在囊泡表面。当 PVP 被去除后, 即得到 NiS 空球结构。值得强调的是这种具有取向结构的模板是在溶剂和 PVP 的分子间氢键的诱导下形成的, 失去了这种诱导作用, PVP 将不能自组装形成囊泡结构。机理图 2 为 NiS 空心球的形成过程。

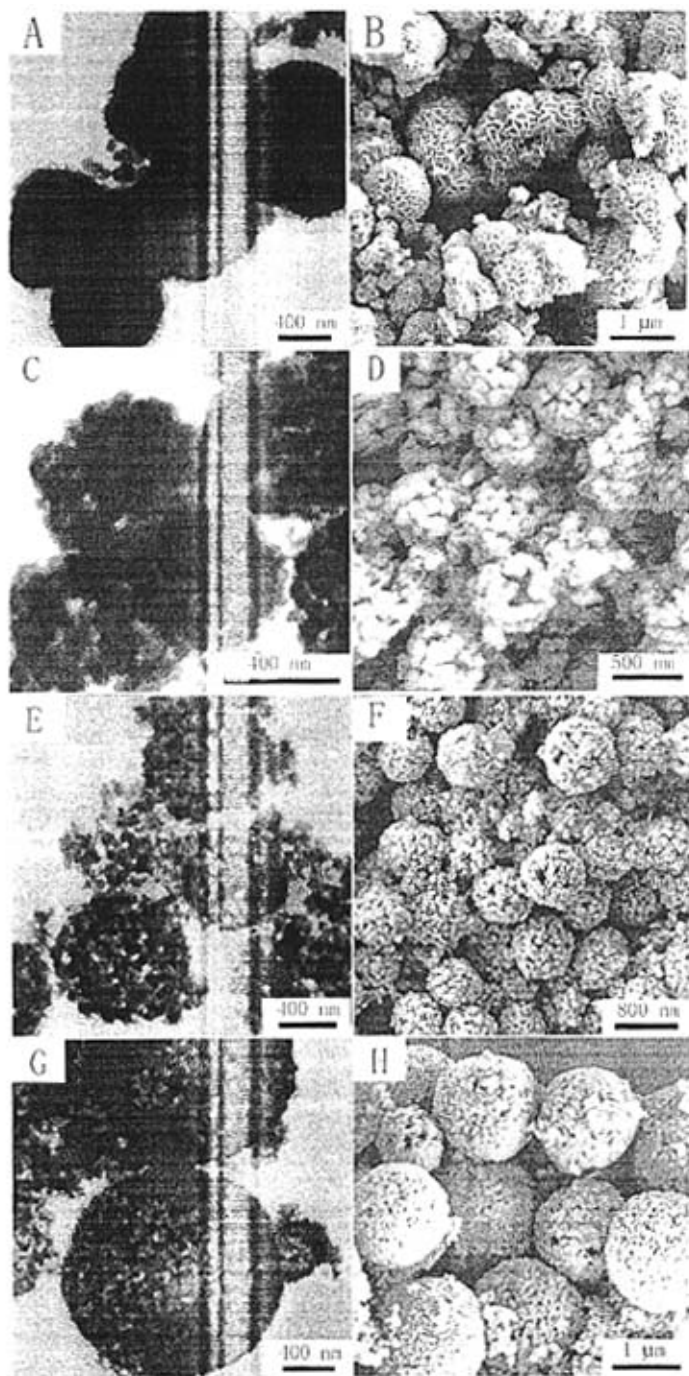
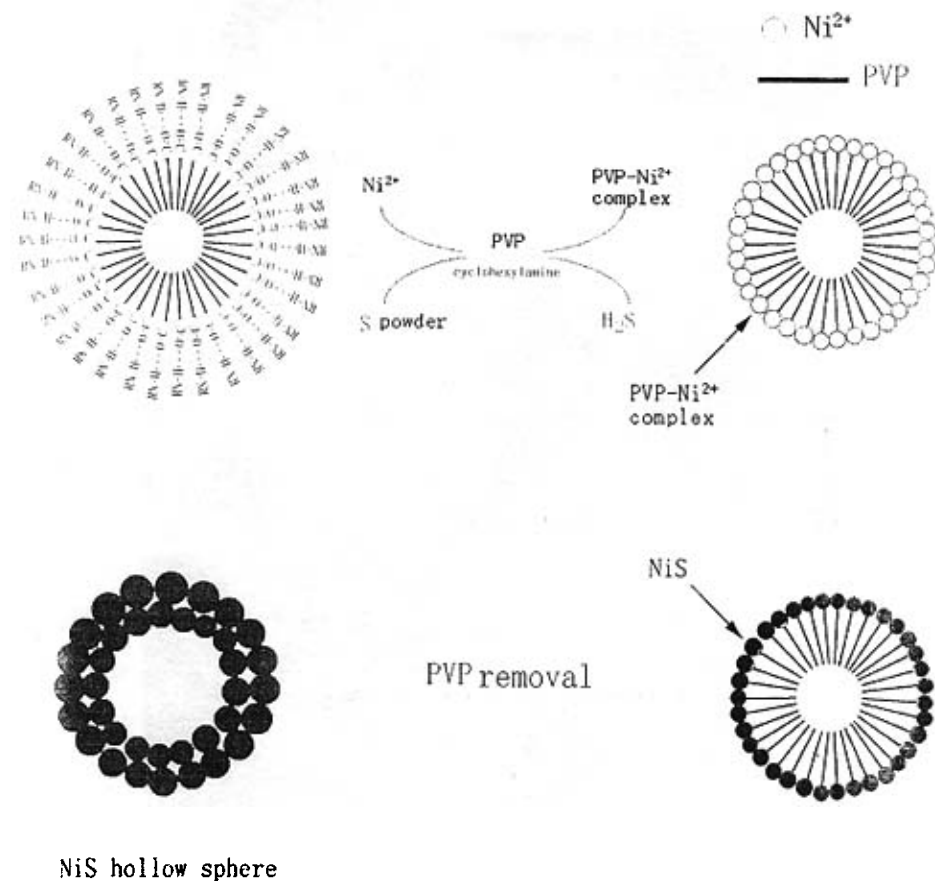


图 9 不同浓度 PVP 下的产物的 TEM 和 SEM 照片 (A), (B) 为 PVP=0g/25ml (C), (D) 为 PVP=0.1g/25 ml (E), (F) 为 PVP=0.25g/25ml (G), (H) 为 PVP=0.4g/25ml



机理图 2 NiS 空球的形成机理示意图:在环己胺溶液中,环己胺和 PVP 之间的分子间氢键作用,使 PVP 形成囊泡结构,而通过配位,结合在 PVP 链上的 Ni^{2+} 随着 PVP 在环己胺溶液中自组装形貌结构的变化而相应发生变化,仅聚集到囊泡表面,反应将在囊泡表面进行。随着温度升高 S^{2-} 被缓慢释放出来,与囊泡表面的 Ni^{2+} 反应形成 NiS,形成的 NiS 颗粒仍然吸附在囊泡表面,由于小尺寸和表面自由能的作用进一步紧密堆积在囊泡表面,最后 PVP 被去除,形成了由颗粒堆积而成的 NiS 空球结构。

表 2 保持其他条件不变在不同 PVP 浓度下 NiS 的形貌

溶剂	PVP 的量/25ml	形貌	尺寸
环己胺	-	片堆积	-
环己胺	0.1g	空球	600nm
环己胺	0.2g	空球	800nm
环己胺	0.4g	空球	1.5 μ m
DMF	0.2g	实心球	400nm

§3.3.5 NiS 空球光/电学性质的研究

A 通过吸收光谱和荧光光谱我们对 NiS 空球光学性质研究。

为了检验所制备的由颗粒组成的 NiS 空球的量子尺寸效应，我们考察了产物的吸收光谱和荧光光谱。图 9A 为在实验室温度下样品超声分散在乙醇中所测的紫外可见吸收光谱，吸收在 219 nm 和 299 nm 有两个强峰，一个较弱的峰在 250nm 附近与 NiS 块材相比最大蓝移为 5.67eV[14]。对纳米微利吸收带蓝移的解释有几种说法，归纳起来为两方面。一是量子尺寸效应，由于颗粒尺寸下降，能隙变宽，这种导致光吸收带移向短波方向，Ball 等对这种蓝移现象给出了普适性解释：以被电子占据的分子轨道能级与未被电子占据的分子轨道之间的宽度随着颗粒直径的减少而增大，这是蓝移的根本原因。另一个是表面效应，由于纳米微粒颗粒小，大的表面张力使品格畸变，品格常数变小，键长的缩短导致纳米微粒的键本征振动频率增大，结果导致吸收带移向高波数。图 9B 为荧光光谱 ($\lambda_{ex}=275$ nm) 显示在 329nm 有一个峰不同于 NiS 管状结构 (370nm)，这种激发光谱是强的分子间激发作用的结果[15, 16]。结果表明我们制备的 NiS 空球具有量子尺寸效应。

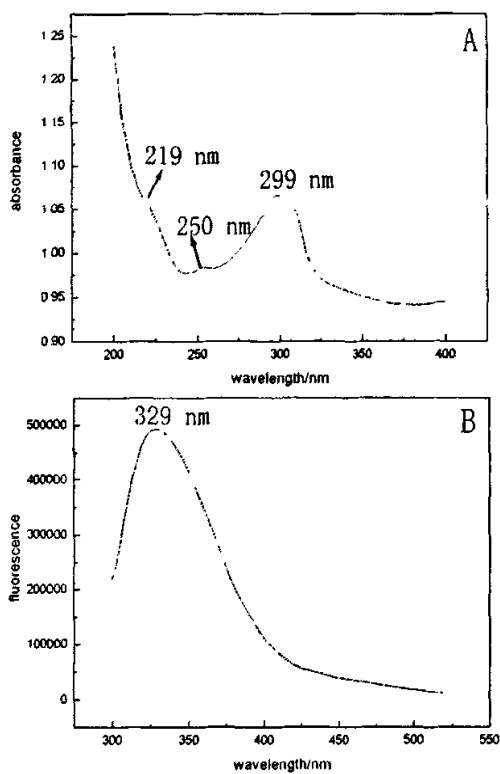


图 10 (A) 为紫外-可见吸收光谱 (B) 为荧光光谱 ($\lambda_{ex}=275$ nm)

B 对 NiS 空球做了锂电性质的研究

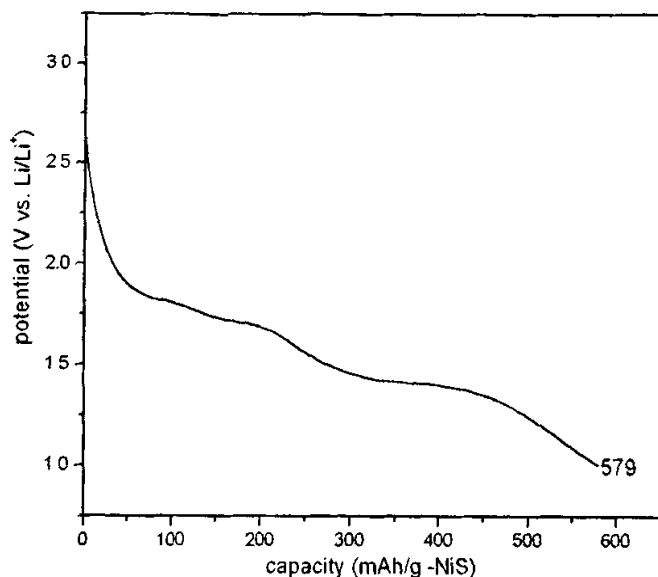


图 11 NiS 空球的放电曲线, 电流为 $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

NiS 阴极电极制备: 70 wt%NiS 活性材料, 20 wt%乙炔黑, 10 wt% PVDF 混合搅拌均匀, 涂在镍片称底上, 220 度下烘 12 小时。

电极在 $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 电流下充/放电当放电, 图 10 显示为 NiS 空球的第一次放电曲线, 切断电压为 1V。与报道的相比当电压降到 1.0V, 比电容量能达到 579mAh/g, 接近其理论值 590 mAh/g[17]。NiS 空球结构高的电容量使其有可能成为锂电材料。

§3.3.6 小结

通过对高分子复合物模板法的了解, 我们进一步发展了该技术来制备 NiS 纳米空球球结构, 利用溶剂与模板的相互作用达到控制聚合物自组装过程的目的, 从而得到大规模 NiS 纳米空球球结构, 总体来说有两点:

- 1) 高分子活性剂具有预组织、自组合的有机结构,在与无机元强烈键合,使无机反应物在聚合物中分散、溶解直至在聚合物内部有序、规则的微环境中诱导成核。
- 2) 在不同溶剂中 PVP 形成不同的反应模板,在含有-NH₂, -OH 等官能团的有机溶剂中,存在分子间的氢键作用,使 PVP 高分子聚合物形成囊泡结构,在这个模板上进一步形成 NiS 空球。

参考文献

- [1] (a) W. Schattl, Adv. Mater. 12 (2000) 1899;
(b) F. Caruso, Adv. Mater. 13 (2001) 11.
- [2] Hollow and Solid Spheres and Microspheres: Science and Techonology Associated with Their Fabrication and Application (Eds: D.L.Wilcox, M.Berg, T.Bernat, D.Kellerman, J.K.Cochran, Materials Research Society Proceedings, Pittsburgh, 1995, 372)
- [3] F. Caruso, M. Spasova, A. Susha, M. Giersig, R. A. Caruso, Chem. Mater. 2001, 13, 109 - 116.
- [4] Y.J. Xiong, Y. Xie, S.W. Chen, Z.Q. Li, Chem. Eur. J. 2003, 9, 4991 - 4996.
- [5] a) T. Hyeon, Chem. Commun. 2003, 8, 927 - 934;
b) T. Hyeon, Y.Chung, J. Park, S. S. Lee, Y. W. Kim, B. H. Park, J. Phys. Chem. B 2002, 106, 6831 - 6833;
c) T. Hyeon, S. S. Lee, J. Park, Y. Chung, H. B. Na, J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 12798 - 12801.
- [6] K.Woo, H. J. Lee, J. Ahn, Y. S. Park, Adv. Mater. 2003, 15, 1761 - 1764.
- [7] a) X. Teng, H. Yang, J. Mater. Chem. 2004, 14, 774 - 779;
b) Y.Wang, J. Wong, X. Teng, X. Lin, H. Yang, Nano. Lett. 2003, 3, 1554 - 1559;

- c) Y. Wang, X. Teng, J. Wang, H. Yang, *Nano. Lett.* 2003, 3, 789 - 793.
- [8] A. Yu, M. Mizuno, Y. Sasaki, H. Kondo, *Appl. Phys. Lett.* 2002, 81, 3768 - 3771.
- [9] J.X.Huang, Y.Xie, B.Li, Y.Liu, Y.T.Qian *Adv Mater.* 12(2000) 808-811
- [10] Y.Hu, J.F.Chen, W.M.Chen, X.H.Lin, X.L.Li, *Adv. Mater.* 15(2003) 726-729
- [11] Y.Hu, J.F.Chen, W.M.Chen, X.H.Lin, X.L.Li, *Adv. Funct.Mater.* 2004.14 No .4 April
- [12] R.E.Davis, H.F.Nakshhendi, *J.Am.Chem.Soc.* 1962, 84, 2085
- [13] *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44, 4391-4395
- [14] M.nakamura, A.Fujimori, M.Sacchi, J.c.Fuggle, A.Misu, T.Mamori, *phys.Rev.B* 1993.48,16942
- [15] X.Jiang, Y.Xie, J.Lu, L.Y.Zhu, W.He, Y.T.Qian, *Adv.Mater.* 2001.13.1278
- [16] R.M.Hochstrasser, M.Kasha, *photochem.photobiol* 1964.3.317
- [17] S.-C. Han et al. *Journal of Alloys and Compounds* 349 (2003) 290-296
- A. M. Cao, J. S. Hu, H. P. Liang, L. J. Wam, *Angew. Chem. int. Ed.* 2005, 44, 4391

致 谢

本论文是在导师谢毅教授的悉心指导下完成的，从论文的选题、实验方案的确定、实验的开展到最后论文的写作都凝聚着导师的心血。导师渊博的学识，敏锐的思维，严谨的治学态度，高昂的工作激情和锐意进取的奋斗精神是我学习的楷模，促我积极进取。导师不但教给我如何的做好研究工作，更是常常语重心长地教我们许多做人做事的道理。在工作和生活上导师更是给予了无微不至的关心和爱护。在此，谨向谢老师致以衷心的感谢和深深地敬意！

在完成课题的工作中，得到了课题组数多人的帮助和支持。感谢吴长征，罗微，赵宇，吴正翠博士在本人在实验室期间的无私帮助和讨论以及张淑东，余快，韦佳兵等同学在论文期间给予的关心和帮助。感谢国家自然科学基金委对论文工作的支持。

最后要感谢父母多年的养育之恩，使我能全身心的投入到学习和研究；他们对我未来的美好期盼是我克服困难，积极进取的动力。

附录：硕士期间完成的论文

1 **Xing Yin**, Changzheng Wu, Chengle Wang, and Yi xie* “ Large scale fabrication of NiS hollow spheres with controllable diameter sizes” *Chemistry Letters* vol 36,2007, No 10 1252.