

1963912



Y1864074

东华大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

学位论文作者签名：任广平

日期：2009年3月3日

东华大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权东华大学可以将本学位论文的全部或部分内容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和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 _____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：任广平

日期：2009年3月3日

指导教师签名：夏金奥

日期：2009年3月3日

基于 IV/V 族金属氧化物纳米结构材料的制备和表征

摘要

纳米结构由于新颖的物理、化学和催化等特性以及在纳米器件中的潜在用途成为当今材料领域中十分重要的研究对象。水热法是指在特制的密闭反应容器里,采用水溶液作为反应介质,通过对反应容器加热,创造一个高温高压的反应环境,使得通常难溶或不溶的物质溶解并且重结晶,水在这里充当溶剂、传质介质、反应物等作用。简单来说,水热法是一种在密闭容器内完成的湿化学方法。由于操作方便、反应装置简单和温度低等以及制备出的纳米材料具有结晶好、团聚少、纯度高以及多数情况下形貌可控等特点,近年来成为合成纳米材料的主要方法。

本论文采用水热法合成了结晶度很好的单晶 α - Sb_2O_4 纳米棒;形貌新颖的 SnO_2 绒线球微结构;在我们以前合成的基础上,对 $\text{Pb}_5\text{S}_2\text{I}_6$ 的鸟巢状微米管结构的生长机理进行了详尽的研究,提出了合理的生长机理;具体工作如下:

1. 采用 SbCl_3 和 I_2 为前驱物,利用水热法在较低的温度下 ($180\sim 200^\circ\text{C}$) 成功的合成了 α - Sb_2O_4 纳米棒。样品的透射电镜 (TEM) 照片显示生成的纳米棒尺寸均匀,直径为 $50\sim 150\text{nm}$,长度为 $100\sim 300\text{nm}$ 。高倍透射电镜 (HRTEM) 和选区电子衍射 (SAED) 照片说明了生成的纳米棒为结晶度很好的单晶纳米棒。研究表明温度和 I_2 是影响 α - Sb_2O_4 纳米棒形成的关键因素。 α - Sb_2O_4 纳米棒的 Raman 谱和体材料的对应谱相比均有 $5\sim 7$ 个波数的移动,谱的移动可能是由纳米尺寸效应引起的。研究表明 α - Sb_2O_4 纳米棒的 Raman 谱与晶体内部的结构关系密切。同时提出了纳米棒可能的生长机理如下: (1) SbCl_3 在强酸条件下水解反应生成 $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$; (2) $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ 发生氧化反应; (3) 在碘输运辅助下 α - Sb_2O_4 纳米棒生长。

2. 在 $180\sim 200^\circ\text{C}$ 下用水热法以弯曲成螺旋状的锡丝和硝酸为反应物合成了 SnO_2 绒线球微米结构。扫描电镜 (SEM) 照片表明绒线球结构是由片状结构交叉形成的,片状结构的厚度为 $40\sim 50\text{nm}$ 。根据不同温度和时间段样品的 SEM 照片我们提出了其可能的生长机理。Raman 谱与体材料相比发生了微小的红移,这

可能是由样品的形貌或尺寸引起的。我们还对其发光性质进行了研究,研究表明其在 514 nm 处发出强光,在光电器件方面存在潜在的应用前景。

3.在以前合成 $\text{Pb}_5\text{S}_2\text{I}_6$ 鸟巢状微米管的基础上,详细的调查了反应时间和温度对此结构的形成产生的影响。根据相同温度下不同时间段的产物和产物的形貌,对 $\text{Pb}_5\text{S}_2\text{I}_6$ 的生长机理进行了详细的讨论,提出了合理的生长机理。研究表明生长机理分为三个阶段如下:(1) PbI_2 片状结构的卷曲;(2) $\text{Pb}_5\text{S}_2\text{I}_6$ 微米棒的形成;(3) 鸟巢状 $\text{Pb}_5\text{S}_2\text{I}_6$ 微米管的形成。在探讨生长机理的过程中,有助于我们更深刻的了解微米管的生长过程,以便于我们更好的合成管状结构和控制其形貌的生长。

关键词:微纳米材料,水热法,表征方法, $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ 纳米棒, SnO_2 绒线球微米结构, $\text{Pb}_5\text{S}_2\text{I}_6$ 鸟巢状微米管,拉曼谱,光致发光谱,生长机理

Synthesis and Characterization of IV/V Metal Oxides

Nanomaterials

ABSTRACT

Nanostructures have attracted great interests due to their novel physical, chemical, and catalysis properties as well as the potential applications in nanodevices. Hydrothermal method has been widely employed to prepare nanomaterials and nanostructures due to its advantage of low synthesis temperature, simplicity, cost-effectiveness, high crystallization, environmental friendliness and high yield.

In this dissertation α - Sb_2O_4 nanorods and SnO_2 woolsphere-like microstructures were synthesized by hydrothermal method; based on XRD and SEM of products which were obtained at different times and temperatures, the growth mechanism of $\text{Pb}_5\text{S}_2\text{I}_6$ nest-like microtubules was investigated comprehensively.

1. α - Sb_2O_4 nanorods with diameter of 50~150 nm and length of 100~300 nm have been successfully synthesized by a hydrothermal method using SbCl_3 and I_2 as reaction reagents. The obtained sample is characterized by X-ray diffraction, transmission electron microscopy, high-resolution transmission electron microscopy, and selected-area electron diffraction. The results confirm that the product is pure single-crystalline α - Sb_2O_4 nanorods with few dislocations and defects. The vibrational property of the nanorods is investigated by Raman spectroscopy. Raman spectrum of α - Sb_2O_4 nanorods has a small red shifts compared with that of the bulk α - Sb_2O_4 powders. A possible growth mechanism of α - Sb_2O_4 nanorods is proposed as three stages: the hydrolyzation of SbCl_3 under strong acid condition, the oxidation of $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ and the growth of α - Sb_2O_4 nanorods with the aid of iodine transport.

2. Novel SnO_2 woolsphere-like microstructures have been successfully prepared by a simply mild hydrothermal method based on the reaction between helix-like tin wire and HNO_3 at 200 °C. X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) are used to characterize the microstructures. The SnO_2 woolsphere-like

microstructures show a red shift in Raman spectrum compared with bulk materials. The woolsphere-like microstructures of SnO_2 have strong PL emission, suggesting that the microstructures are potential to be used for optoelectronic devices.

3. We report the investigation on the growth mechanism of $\text{Pb}_5\text{S}_2\text{I}_6$ bird-nest like microtubules, which were synthesized by hydrothermal method at 150°C . X-ray diffraction (XRD) characterizes that the component and corresponding phases of samples obtained in different stages. Scanning electron microscopy (SEM) depicts that the morphology evolution of products. The microtubule growth process has three stages: the rolling of PbI_2 sheets; formation of $\text{Pb}_5\text{S}_2\text{I}_6$ microrods; developing $\text{Pb}_5\text{S}_2\text{I}_6$ microtubules. We propose that the $\text{Pb}_5\text{S}_2\text{I}_6$ bird-nest like microtubules growth mechanism to be a rolling-template-induced concentration depletion growth mechanism based on the characterization results.

Keywords: Micro/nanomaterials; Hydrothermal method; Characterization methods; Catalysts; $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ nanorods; SnO_2 Woolsphere-like microstructures; $\text{Pb}_5\text{S}_2\text{I}_6$ bird-nest like microtubules; Raman spectrum; Photoluminescence spectrum; Growth mechanism.

目录

首页	1
声明	2
摘要	4
ABSTRACT	6
目录	8
第一章 绪论	
1.1 引言	10
1.2 纳米效应	11
1.3 纳米材料的制备方法	12
1.3.1 激光烧蚀法	12
1.3.2 化学气相沉积	13
1.3.3 溶胶-凝胶法	13
1.3.4 模板法	14
1.3.5 溶剂热合成法	15
1.4 水热法	16
1.4.1 特点	16
1.4.2 控制因素	17
1.4.3 发展	18
1.5 IV/V 族金属氧化物纳米材料	18
1.5.1 α - Sb_2O_4 纳米材料的研究现状和发展趋势	18
1.5.2 SnO_2 微/纳米材料的研究现状和发展趋势	19
1.6 选题依据与研究目的	19
第二章 α - Sb_2O_4 纳米棒的制备和表征	
2.1 引言	21

2.2 α - Sb_2O_4 纳米棒的合成与光学性质的研究	22
2.2.1 样品的制备和表征	22
2.2.2 制备条件的影响以及 α - Sb_2O_4 纳米棒可能的生长机理	24
2.2.3 室温下 α - Sb_2O_4 纳米棒拉曼谱	26
2.3 小结	27
第三章 SnO_2 绒线球微结构的制备和表征	
3.1 引言	28
3.2 SnO_2 微米绒线球结构的制备和光学性质的研究	29
3.2.1 实验制备和表征	29
3.2.2 反应影响的因素	30
3.2.3 生长机理的探讨	33
3.2.4 室温下的拉曼谱和光致发光谱	34
3.3 小结	35
第四章 $\text{Pb}_5\text{S}_2\text{I}_6$ 微米管的生长机理	
4.1 引言	36
4.2 铅硫碘微米管的制备和生长机理的探讨	37
4.2.1 实验过程	37
4.2.2 样品的表征	37
4.2.3 温度和时间的影响	37
4.2.4 生长机理的探讨	39
4.3 小结	41
第五章 总结与展望	42
参考文献	44
发表文章以及发明专利目录	55
致谢	56

第一章 绪论

1.1 引言

纳米材料是由很多原子或分子构成(含原子或分子数在 $10^2 \sim 10^5$ 之间), 结晶粒度为纳米级(1~100 纳米)的一种具有全新结构的材料, 即三维空间尺寸至少有一维处于纳米量级, 包括纳米微粒(零维材料), 直径为纳米量级的纤维、管、线(一维材料), 厚度为纳米量级的薄膜与多层膜(二维材料), 以及基于上述低维材料所构成的致密或非致密固体。

物质世界按照尺度规模可以划分为多个层次, 人类的知识和技术已经广泛地深入到宏观的天体和微观的粒子层次。然而, 对处于分子、原子和宏观材料的中间过渡区域(1~100 纳米)的关注却是在 20 世纪 60 年代。大约在 18 世纪 60 年代, 随着胶体化学的建立, 科学家们就开始了纳米微粒系统(胶体)的研究; 到 20 世纪 50 年代末, 美国著名科学家 Chard Feynman 首先提出了纳米技术基本概念的设计, 他在 1959 年的美国物理学会的年会上作了一个富有远见性的报告, 并作了很多美妙的设想; 1963 年, Uyeda 及合作者发展了气体蒸发法制备纳米粒子, 并对金属纳米微粒的形貌和晶体结构进行了电镜和电子衍射研究, 使科学界对纳米技术的概念有了多方面的认识; 1974 年, Taniguchi 最早使用纳米技术(Nanotechnology)一词描述精细机械加工; 1984 年, 德国科学家 Gleiter 等人首次采用惰性气体凝聚法制备了具有清洁表面的纳米粒子, 然后在真空室中原位加压成纳米固体, 并提出纳米材料界面结构模型; 到 1989 年, 纳米固体研究的种类已从由晶态微粒制成的纳米晶体材料(纳米导体、纳米绝缘体、纳米半导体)发展到纳米非晶体材料, 并成功地制造出一些性能异常的复合纳米固体材料; 1990 年 7 月, 在美国巴尔的摩召开的首届国际纳米科学技术会议(NST)上, 正式把纳米材料科学作为材料学科的一个新的分支。从此, 一个将微观基础理论研究与当代高科技紧密结合起来的新型学科——纳米材料科学正式诞生, 并一跃进入当今材料科学的前沿领域[1-3]。

目前, 纳米材料科学的研究主要包括两个方面: 一是系统地研究纳米材料的性能、微结构和谱学特征, 通过与常规材料对比, 找出纳米材料特殊的规律, 建立描述和表征纳米材料的新概念和新理论, 发展完善纳米材料科学体系; 二是寻求简单、有效的方法合成新型的纳米材料和新颖的纳米结构, 与常规材料相比,

在催化剂、传感器、光致发光以及磁性等方面展现出广阔的应用前景。

1.2 纳米材料的效应[1-3]

纳米材料的尺度处于原子簇和宏观物体交界的过渡域,是介于宏观物质与微观原子或分子间的过渡亚稳态物质,它有着不同于传统固体材料的显著的表面与界面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应,并且表现出奇异的力学、电学、磁学、光学、热学和化学等特性。

(1) 量子尺寸效应

当粒子尺寸下降到某一值时,金属费米能级附近的电子能级由准连续变为离散能级的现象,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和能隙变宽现象称为量子尺寸效应。晶体的尺寸很小,载流子的运动被局限在一个小的晶格范围内,类似于盒子中的粒子,这是一种新的物质运动状态,它既有别于块状固体中大晶体内电子的运动状态,又有别于分子、原子的运动状态。相对于块状固体中大晶体内的电子,在这种局限运动状态下,电子的动能增加,原本连续的导带和价带发生能级分裂。R. Kubo 等采用单电子模型求得金属超微粒子的能级间距 $\delta=4E_F/3N$, 其中 E_F 为费米能级, N 为微粒中的总原子数。显然,当 $N \rightarrow \infty$ 时, $\delta \rightarrow 0$, 即对大粒子或宏观物体,能级间距几乎为零;而对于纳米微粒,由于 N 为有限值, δ 就有一定的值,即能级间发生了分裂。当能级间距大于热能、磁能、静磁能、静电能、光子能量或超导态的凝聚能时,就导致了纳米微粒的磁、光、声、热、电以及超导电性与宏观都有显著的不同。

(2) 表面效应

表面效应是指纳米粒子表面原子与总原子数之比随粒径的变小而急剧增大后引起的性质上的变化。研究表明,固体表面原子与内部原子所处的环境不同,前者的周围缺少相邻的原子,有许多悬空键,具有不饱和性质,易与其它原子结合而稳定下来。当粒子直径逐渐接近原子直径时,表面原子占总原子的百分比急剧增加,其作用就显得异常明显,故具有很大的化学活性,纳米粒子表面积、表面能及表面结合能都迅速增大。

(3) 小尺寸效应

当纳米微粒的尺寸与光波波长、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,非晶态纳

米颗粒表面层附近的原子密度减小,声、光、电、磁、热、力学等物质特性呈现显著变化如:光吸收显著增加,并产生吸收峰的等离子共振频移,磁有序态向磁无序态,超导相向正常相的转变以及声子谱发生改变等,这种现象称为小尺寸效应。

(4) 宏观量子隧道效应

微观离子具有贯穿势垒的能力称为隧道效应。近年来,人们发现一些宏观量,如超微颗粒的磁化强度,量子相干器件中的磁通以及电荷等也具有隧道效应,它们可以穿越宏观系统的势垒而发生变化,故称为宏观量子隧道效应。

上述的小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应及宏观量子隧道效应都是纳米微粒与纳米固体的基本特性,它使纳米微粒和纳米固体呈现出许多奇异的物理、化学性质,使得它与一般材料(单晶、多晶、非晶)相比,具有许多特殊的性能。

1.3 纳米材料的制备方法

在自然界中广泛存在着天然形成的纳米材料,如:蛋白质、陨石碎片、动物的牙齿、海洋沉积物等都是由纳米微粒构成的。人工制备纳米材料的实践也有1000多年的历史。中国古代利用蜡烛燃烧的烟雾制成碳黑作为墨的原料和着色的染料,就是最早的人工纳米材料。然而,用人工方法有意识的获得纳米粒子则是在20世纪60年代。纳米材料的研究虽然起步较晚,但无论是其合成方法和性能研究都取得了长足的发展,下面我们介绍几种常用的合成方法。

1.3.1 激光烧蚀法

激光烧蚀法是用一束高能脉冲激光辐射靶材,使靶材表面迅速加热从而融化蒸发,随后冷却结晶的一种纳米材料制备方法[4]。该方法已被用来制备纳米粉末和薄膜。制备时先将混合有一定比例的催化剂靶材粉末压制成块,放入一个高温石英管中烘烤去气,预处理后将靶材加热到1200°C左右,用一束激光消融靶材,同时吹入流量为50cm³/min左右的保护气压,在出气口附近由于水冷集热器收集所制备的纳米材料。激光烧蚀法制备纳米材料所用的激光器主要有固体钕(Nd)。当钕铝石榴石(YAG)激光倍频后得到532nm激光和准分子激光,一般出射单脉冲激光能量为200-500mJ,脉冲宽度约几纳秒到几十纳秒,脉冲频率约为5-10Hz。在该方法中激光主要是作为热源,使靶材在激光下加热并融化蒸发。目前T. Yoshida 和 F.K. Okai 研究小组分别利用脉冲和连续CO₂激光烧蚀靶材进

行了碳纳米管的制备实验,直接用激光的加热作用来提供一维纳米结构生长所需的温度条件 [5,6]。激光束具有高性能而非接触的优点,是一种干净的热源。激光烧蚀法在制备零维,一维,二维纳米材料方面有着一定的技术优势。纳米材料方面有着一定的技术优势。但目前利用激光烧蚀法制备纳米粉末时,多采用块状平面靶材为原料。由于靶材升温 and 导热消耗了大量的能量,纳米粒子蒸发—冷凝所消耗的有效能量所占比例很小,所以粉末的产出率很低[7],因此制约了该技术的发展。

1.3.2 化学气相沉积法

化学气相沉积(CVD)是迄今为止气相法制备纳米材料应用最为广泛的方法之一,该方法是在一个加热的衬底上,通过一种或几种气态元素或化合物产生的化学元素反应形成纳米材料的过程,该方法主要可分成热分解反应沉积和化学反应沉积。该法具有均匀性好,可对整个基体进行沉积等优点。其缺点是衬底温度高。随着其它相关技术的发展,由此衍生出来的许多新技术,如金属有机化学缺陷相沉积、热丝化学气相沉积、等离子体辅助化学气相沉积、等离子体增强化学气相沉积及激光诱导化学气相沉积等技术[4]。

1.3.3 溶胶—凝胶法

在诸多纳米粉体的制备法中,溶胶—凝胶法因有独特的优点而被广泛应用。溶胶是固体颗粒分散于液体中形成的胶体,当移去稳定剂粒子或悬浮液时,溶胶粒子形成连续的三维网络结构。凝胶由固体骨架和连续相组成,除去液相后凝胶收缩为干凝胶,将干凝胶煅烧即成为均匀超细粉体。该方法的操作过程大致如下:先将金属醇盐或无机盐类协调水解得到均相溶胶后,加入溶剂和催化剂等形成无流动水凝胶,再在一定的条件下转化为均—凝胶,然后除去有机物、水和酸根,最后进行干燥处理得到超细化粉体。溶胶—凝胶法具有许多优点:由于反应在各组分的混合分子间进行,所以粉体的粒径小且均匀性高;反应过程易于控制,可获得一些其他方法难以得到的粉体;不涉及高温反应,能避免引入杂质,产品纯度高。但是溶胶—凝胶法在制备粉体过程中同样有许多因素影响到粉体的形成和性能。因为醇盐的水解和缩聚反应是均相溶液转变为溶胶的根本原因,控制醇盐水解缩聚条件是制备高质量溶胶的关键。溶胶—凝胶法的另一主要问题是纳米粒子之间发生自团聚,进而形成较大的粒子。引起团聚的原因很多,国内外已有学

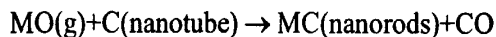
者从热力学的角度探讨了溶胶不稳定性,认为高分子及表面活性剂是较好的纳米粒子稳定剂。总起来说,溶胶—凝胶法制备设备简单、成本低,适宜大面积制膜和批量生产,有望成为开发新型纳米材料的方法[4]。

1.3.4 模板法

模板法制备纳米结构可以追溯到 1970 年, Possin 等在用高能离子轰击云母形成的孔中,制备出了直径只有 40 纳米的多种金属线[8]。此后,模板法得到了迅速发展。目前,按模板材料可以分为多孔氧化铝模板法、聚合物膜模板法、碳纳米管模板法和生命分子模板法等。由于氧化铝模板一般具有孔径在纳米级的平行阵列孔道,其孔径和孔深度可以通过制备条件方便地调控,而且相对于聚合物膜板能经受更高的温度、更加稳定、孔分布也更加有序,因此已成为制备一维纳米材料最为有效的方法之一。

以制备多孔氧化铝模板时余留的金属铝基底或通过溅射(或蒸镀)在模板上制作的金属膜做电极,以被组装物的盐溶液为电解液,通过交流或直流电沉积的方法,可在氧化铝孔道内组装纳米线或纳米管。Yang 等人在多孔氧化铝模板中用 16V 交流电沉积了 10 分钟后,制备了磁性铁纳米线阵列[9]。此外,用氧化铝模板通过电化学沉积法还成功制备了 Cu、Pt、Au、Fe、Co、Ni、聚毗咯、聚苯胺、CdS 等多种金属、导电高分子以及某些半导体材料纳米线[9-12]。Cao 等人先在氧化铝模板中组装聚苯胺纳米管,然后在其中电化学沉积金属铁、钴、镍等纳米线,再用热分解方法将聚苯胺纳米管转化为碳纳米管,可得到精细纳米结构并对金属纳米线予以保护[13]。

氧化铝模板结合化学气相沉积(CVD)法还可以制备多种一维纳米材料。在放置多孔氧化铝模板的实验装置中通入易于分解或反应的气体,这些气体在通过模板孔壁时发生热分解或化合,可以在孔道内形成纳米管和纳米线阵列。利用这种方法已经制备了碳纳米管阵列以及 Si、GaN 等纳米线阵列[14-16]。基于碳纳米管的模板转换法制备一维纳米材料取得的很大进展,Dai 等报道用氧化物和碳纳米管反应制备碳化物纳米棒[17]:



这里 MO 是易挥发的金属氧化物或非金属氧化物。进一步的研究显示性质稳定的碳纳米管可能起到模板的作用,使反应控制在纳米管内从而形成纳米棒。范守

善等人将该方法扩展到氮化物 (GaN , Si_3N_4) 的制备[18]。Braun 等还报道了另一种新方法: 利用 DNA 分子为模板来生长直径为 100 纳米的金属线[19]。

1.3.5 溶剂热合成法

溶剂热合成技术是最近发展起来的中温液相制备固体材料的新技术, 激起了化学与材料科学界的兴趣。它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[20-22]。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。它是最先被 Bibby 等在非水体系合成沸石采用的[23]; 接着 Masashi Inoue 等报道了在乙二醇体系中对勃姆石进行热加压脱水制备 Al_2O_3 微粉[24]。徐如人等利用溶剂热合成技术合成出一系列的新型的三维骨架状磷酸盐分子筛。Dubois 等分别用 $\text{Fe}(\text{OH})(\text{AC})_2$ 、 $\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 、 FeOOH 和 Fe 的甲酸盐、乙酸盐等为原料, 以异丙醇为溶剂, 在 300-500 °C 的还原性气氛中, 合成了微米级的八面体状、球形或针形的 Fe_3O_4 微粒[25]。近年来, 钱逸泰组发展了溶剂热合成技术, 在纳米材料制备方面做了大量的研究工作, 取得了创造性的成果。谢毅等采用溶剂热合成方法在乙二醇二甲醚体系中制备了 InP 和 InAlP 纳米晶[26]。接着又在苯热体系中, 在 280 的温度下采用 GaCl_3 和 Li_3N 为原料成功的合成了 30nm 的 GaN 纳米晶[27-28], 并首次在高分辨电镜下观察到只在 37GPa 的高压下才能出现的立方盐岩矿结构的亚稳相 GaN , 受到国际上的广泛关注[29-31]。李亚栋等在二甲苯体系中运用 Zn 粉共还原 AsCl_3 和 InCl_3 , 在 180 °C 的低温下合成出纳米晶 InAs [32]; 随后又在溶剂热条件下开创了新的元素直接反应合成 II-VI 族一维纳米棒和量子点新途径[33-34], 并提出了溶剂热合成液相络合分子模板自组装机理。俞书宏建立了草酸盐-元素溶剂热反应的新路线, 合成了一系列二元金属硫属化合物纳米晶, 并成功的实现了对其形貌、尺寸和物相的有效控制[35-36]。王中文等发展了溶剂热合成技术, 以金属卤盐、硒粉和 KBH_4 为原料, 以乙二胺等为溶剂, 在常温常压下制备了硒化物的纳米晶[37-38]。钱雪峰等以甲苯作溶剂, 通过对溶剂、反应温度的选择以及体系氧化-还原气氛的调节制备出 CoS_2 , 并有效的控制其相转变[39]。胡俊青等以乙二胺为溶剂在 230 °C 下成功的合成了 I-III-VI 族纳米晶[40]。我们组用溶剂热法合成了 CaS 和 SrS 纳米晶, 并成功的将 Bi , Pb 和 Ag 掺入 CaS 纳米晶中[41]。溶剂热法由于有机溶剂的参与和

人们环保意识的增强,限制了其发展。

随着科技的发展和环境的要求,环保且简单的合成纳米材料的方法成为人们追求的目标。水热法由于简单易操作环保等优点等引起了人们广泛的关注,它是近年来无机化学与材料化学领域中涌现出来的最有发展前途的合成方法之一,对探索合成新材料有重要意义。

1.4 本实验采用的方法—水热法

水热合成技术在原理上与溶剂热法十分相似,以水代替有机溶剂在高压釜中进行反应。水溶剂同时也起到传递压力、媒介和矿化剂的作用。本论文所介绍的三种微/纳米结构都是采用简单的湿化学方法-水热法合成的。水热法是指在特制的密闭反应容器里,采用水溶液作为反应介质,通过对反应容器加热,创造一个高温高压的反应环境,使得通常难溶或不溶的物质溶解并且重结晶,水在这里充当溶剂、传质介质、反应物等作用。“水热”一词大约出现在一个半世纪以前,原本用于地质学中描述地壳中的水在温度和压力联合作用下的自然过程,以后越来越多的化学过程也广泛使用这一词汇。简单来说,水热法是一种在密闭容器内完成的湿化学方法,与溶胶凝胶法、共沉淀法等其它湿化学方法的主要区别在于温度和压力,与溶剂热法相比,就是用水代替有机溶剂在高压釜中反应。水热法研究的温度范围在水的沸点和临界点(374℃)之间,但通常使用的是 130-250℃之间,相应的水蒸汽压是 0.3-4MPa。水热条件的高温高压特性对于反应容器(称为反应釜或高压釜)有着特殊要求,一般要求具备耐腐蚀、耐高温、耐高压、高强度等优点。同时由于水热反应在高温高压下进行,需要高压釜有良好的密封性能。

1.4.1 水热法的特点

第一、水热法可以用来制备一维纳米结构如纳米棒,纳米管等以及多分级结构如纳米花、绒线球微米结构和鸟巢状微米管等等。制备出的样品一般具有结晶好、团聚少、纯度高以及形貌可控等。

第二、与其它制备纳米材料的方法(如气相沉积法等)相比,水热法的能耗低,需要的温度低、反应装置简单而且费用相对来说较低,操作方便。

第三、从环保角度看,水热法比其它方法更为有益。采用水为溶剂,很大程度上减少了对环境的污染。它温度低、节省能源。废物可利用,即使不能循环利

用,对废物的处置也方便安全。

1.4.2 水热法合成氧化物微/纳米结构的主要控制因素

(1) 反应物的选择、浓度和 pH 值

反应物对晶体在水热条件下的生长起着重要的作用。一般认为反应物应该具有较高的表面能,较高的表面活性,易于生成片状结构的物质在水热反应中容易形成管状物,具有各向异性生长特性的物质容易形成一维材料。反应物的结构对于水热条件下生长基元的形成和生长有着重要的影响。适宜的反应物浓度和恰当的 pH 值也是水热反应的重要条件。

(2) 反应温度

水热法研究的温度范围在水的沸点和临界点(374°C)之间,但通常使用的是 $130\sim 250^{\circ}\text{C}$ 之间,相应的水蒸汽压是 $0.3\sim 4\text{MPa}$ 。温度也是水热反应的一个重要因素,温度升高,使得溶质溶解度提高,加快溶质的输运,提高晶体生长速率,有利于反应进行。我们用水热法制备 $\text{Pb}_5\text{S}_2\text{I}_6$ 时,发现温度在 100°C 时生成了片状结构, 130°C 为不规则的棒状和管状结构, 150°C 为规则形态的管状结构(直径为 $1\mu\text{m}$, 长度为 $50\mu\text{m}$)。随反应温度的提高,片状结构卷曲成棒状结构,同时反应物浓度的不断的减少和棒表面反应能导致了棒沿着边缘生长,从而形成了管状结构。可见,反应温度是产物结构形成的一个重要影响因素。

(3) 反应时间

一般认为随反应时间的增长,反应越充分。举个例子如 $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ 纳米棒的形成,反应时间分别为 2h, 8h, 15h, 20h, 发现反应 2 小时生成了纯相的 $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$, 这时没有 $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ 。反应时间为 8 小时时,部分 $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ 发生了氧化反应生成了 $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$, 这时产物中 $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ 和 $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ 同时存在,同时 $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ 纳米棒开始生长。随着时间的延长,当时间为 15 个小时时,这时大部分 $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ 氧化成了 $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ 。反应 20 小时后, $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ 全部消失,产物完全是 $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ 纳米管,直径为 $50\sim 150\text{nm}$, 长度为 $100\sim 300\text{nm}$ 。由此可见,适当的延长反应时间,有利于晶体的生长,充分反应。

(4) 填充度

人们在研究水在一定填充度下,温度与压力之间的关系时发现:在高压釜中水的临界填充度为 32%,在初始填充度小 32%的情况下,当温度升高时,气液

相的界面上升,随着温度的继续增加到一定温度时,液面就转而下降,直到升至临界温度(374 °C)液相完全消失。如果初始填充度大于临界值(32%),温度高于临界温度时,气液相界面就升高,直到容器全部被液相充满。这说明系统的气液相界面的高度变化不仅与温度有关,而且随初始填充度的不同而异,可通过提高填充度来增大压力,使得溶解度提高,加快溶质的传输,提高晶体生长速率。目前从国内外水热法制备氧化物晶体条件来看,反应物占反应釜的 75%-85%比较适宜。

1.4.3 水热法的发展

以乙二醇等有机溶剂对一维纳米材料的合成和控制的确有效,但是有机溶剂的引入,增加了设备以及样品的后处理的要求,少量残留在样品中的有机物不易除去,这会对最终的产物的性能产生一定的影响,而且反应物在有机溶剂中的低溶解度对产物的合成以及均相生长不利。所以,尽管溶剂热在水热法的基础上发展起来的,但它不能取代水热合成在材料合成中的应用。

水热法已在单晶生长、粉体制备、薄膜、纤维制备和材料合成等方面得到了广泛的应用[29-30]。用水热法已成功制备出重要的固体材料如多孔晶体、超离子导体、化学传感器、电导固体和磁性材料等[32,40,42-43]。近年来,水热法用于纳米材料和纳米结构的制备等课题的研究,引起了人们高度的重视。本实验室在利用水热法合成纳米材料的工作上已积累了一定的工作经验。如以 SnCl_4 和硫脲为反应物在 140-200 °C 下成功合成了 SnS_2 纳米晶[44];以 CuCl 、S 和 Cr 粉合成了具有厘米尺度的管状 CuS [45];并把碘气相输运法引入水热法,发展了碘输运水热法,利用该法成功的在 200 °C 下以 PbCl_2 、 SnCl_4 、硫脲以及少量的碘为原料合成了 PbSnS_3 纳米棒[46],在 150 °C 下以 PbCl_2 、硫脲和碘合成了具有管状结构的 $\text{Pb}_5\text{S}_2\text{I}_6$ [47];我们用碘输运法还合成了 SbSI 、 BiSI 和 BiTeI 亚微米中空球[48]。在本论文中,我们继续发展了碘输运水热法。

1.5 IV/V 族金属氧化物纳米材料

IV/V 族金属氧化物是一类非常重要的半导体材料,目前研究比较活跃的有 SiO_2 、 SnO_2 和 $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ 等。

1.5.1 $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ 纳米材料的研究现状和发展趋势

最近几年,纳米材料与体材料相比由于大的比表面积被广泛应用在催化剂、

传感器和光学设备上。因此人们对合成催化剂纳米材料产生了浓厚的兴趣。 α - Sb_2O_4 和其他氧化物如 Fe_2O_3 , MoO_3 等作为催化剂被广泛的用于乙烷和丙烷的氨解氧化反应等[49-50]。通常情况下, α - Sb_2O_4 粉末是在氧气氛围下, 在 530°C 加热 Sb_2O_3 24 个小时制得的[51]。或者, 在高温高压下($300\text{--}500^\circ\text{C}$, $100\text{--}1800\text{atm}$), Sb_2O_3 和 Sb_2O_5 的混合物在 NaOH 和 H_2O_2 溶液中反应而得到的[52]。有关合成 α - Sb_2O_4 纳米结构的文献却很少被报道, 除了 Zhang 等用微乳液法制备了低质量的氧化锑纳米棒[53]和 Ji 等以乙二胺为表面剂用溶剂热法合成了纳米棒[52]。考虑到环境污染的问题, 在合成过程中应尽量减少有机溶剂的使用。因此寻找简单绿色和高效的方法合成 α - Sb_2O_4 的纳米结构, 提高其催化性能成为必然的发展趋势。

1.5.2 SnO_2 微/纳米材料的研究现状和发展趋势

SnO_2 作为一种宽禁带($E_g=3.6\text{ eV}$)N型半导体材料, 是研究和应用最早的气敏材料之一[54]。由于其具有稳定的化学和机械性能, 并兼具透明导电的特性, 因此氧化锡被广泛应用于气敏探测器[55-56], 电极材料[57]以及太阳能电池[58-59]等等。制备 SnO_2 纳米粉体的常用方法有液相沉淀法、微乳液法、化学气相沉积法、溶胶凝胶法和溶剂热法等。随着对其深入的研究, 人们发现不同的制备工艺和方法对所制备出的 SnO_2 微/纳米微粒的结构和性能有很大影响, 制备成本直接影响到其应用前景。因此近年来人们一直寻求一种简单有效的方法合成独特的氧化锡的微/纳米结构。水热法作为一种方便的, 低廉的合成方法引起了人们的兴趣。水热合成法与其他合成技术相比较, 该方法所合成的粉体结晶度高, 晶态完整, 粉体粒径分布范围窄且形貌易于控制。一些科研小组已用水热法合成了多种氧化锡的微/纳米结构, 例如: 赵等以锡箔、溴酸钾和氢氧化钠溶液为原料经过水热处理合成了花状多级结构[60], 还用水热法处理了 AgNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 合成了纳米球结构等[61]; 邵等以 $\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH 为反应物用水热法制备了微米空心球结构[62]。

1.6 选题依据与研究目的

纳米科技的发展促进了多种学科、不同研究领域的融合。纳米材料作为材料科学领域中的一个新的分支, 在近十几年来一直是世界研究的热点, 已成为 21 世纪材料科学领域的前沿之一。随着对纳米材料研究的深入, 人们日益发现纳米

颗粒尺寸、表面形态及微结构对其物理化学性能的影响。同时人们发现不同的制备工艺和方法对所制备出的纳米微粒的结构和表面形态有很大影响,制备成本直接影响到其应用前景。因此研究者开始寻找简单有效的制备方法,从而达到易操作、无污染能够有效控制纳米材料形貌,广泛用于工业的目的。最近几年,水热法由于简单、易操作等优点在纳米结构制备上得到了广泛的应用,人们已用水热法合成了多种金属氧化物不同的纳米结构。其中 IV/V 氧化物由于在催化剂、气敏探测器和光电设备上优异的表现,引起了人们的研究兴趣。在已有多种金属氧化物用水热法合成的基础上,我们进一步合成了部分 IV/V 氧化物。从基础研究的角度上看,我们充实了金属氧化物的纳米体系,有利于研究 IV/V 氧化物纳米材料的性能、微结构和谱学特征,通过与常规材料对比,找出 IV/V 氧化物纳米材料特殊的规律。从应用前景的角度上看,利用简单的水热合成方法合成的纳米结构,其低成本、无污染、形貌可控等优点使合成的这些纳米结构在工业、商业上展现出潜在的应用前景。

本论文着眼于这些研究目的,以 IV/V 氧化物纳米材料为研究对象,进行材料制备和光学性质的基础性研究。用水热法对 $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ 和 SnO_2 纳米结构进行制备,探讨 IV/V 氧化物纳米材料的制备工艺与方法,寻找新的物理现象与材料性能,为纳米材料的应用奠定基础。在我们合成了 $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ 纳米棒和 SnO_2 微米绒线球结构以后,同时对他们的生长机理也进行了研究。了解他们的生长机理,能够更好的控制纳米材料的形貌,有助于我们更快更准的合成纳米结构。这些给了我们很重要的提示,为了更好的掌握水热合成技术,合成更多的新颖的纳米结构,了解其他的微/纳米结构的生长机理如微/纳米管等,看来是非常有必要的。因此在我们以前合成的铅硫碘微米管的基础上系统的详细的研究了微米管的生长机理。因此在本论文中共做了三项工作,具体研究内容如下:

- (1) 水热合成 $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ 纳米棒及光学性质的研究
- (2) 水热合成 SnO_2 微米绒线球结构及光学性质的研究
- (3) 在水热过程中铅硫碘鸟巢状微米管的生长机理

第二章 α - Sb_2O_4 纳米棒的制备和表征

2.1 引言

随着纳米科技的发展,合成一维纳米结构如纳米棒和纳米管等成为当今科学界的一个焦点。一维纳米结构由于它们大的比表面积、量子尺寸效应和介电限域效应以及独特的电、磁、光电、催化等特性,使得他们在构造纳米尺寸电子和光电子器件、催化剂等方面有潜在的应用。在化学工业中,将一维纳米材料用做催化剂,是一维纳米材料大显身手重要的一个方面。一维纳米材料由于尺寸小,表面所占的体积百分数大,从而增加了化学反应的接触面。表面的键态和电子态与颗粒内部不同,表面原子配位不全等导致表面的活性位置增加,这会使它的催化活性大大提高。有人预计,一维纳米材料催化剂在本世纪很可能成为催化反应的主角[36-40]。最近,已有很多科研小组合成了催化剂的一维纳米材料,并发现一维纳米材料与其体材料相比,表现出更强的催化特性,使其能更广泛的应用于工业生产中。比如:Kawi 等合成了 Zn-Al 氧化物的纳米棒,在还原氮的氧化物的反应中与其体材料相比表现出很好的催化性能[68]。张等制备了 β - MnO_2 纳米棒,发现其在降解有机燃料上与其体材料相比也表现出很好的催化性能[69]。

近年来, α - Sb_2O_4 和其他氧化物如 Fe_2O_3 , MoO_3 等作为催化剂被广泛的用于丙烷和乙烷的氧化反应中等[49-50]。通常情况下, α - Sb_2O_4 粉末是在氧气氛围下,在 530 度加热 Sb_2O_3 24 个小时制得的[51]。或者,在高温高压下(300–500 $^\circ\text{C}$, 100–1800 atm), Sb_2O_3 和 Sb_2O_5 的混合物在 NaOH 和 H_2O_2 溶液中反应而得到的[52]。有关合成 α - Sb_2O_4 一维纳米结构的文献却很少被报道,除了 Zhang 等用微乳液法制备了低质量的氧化锑纳米棒[53]和 Ji 等以乙二胺为表面剂用溶剂热法合成了纳米棒[52]。考虑到环境污染的问题,在合成过程中应尽量减少有机溶剂的使用。因此寻找简单绿色的方法合成 α - Sb_2O_4 的纳米结构,提高其催化性能成为必然的发展趋势。

水热法是指在特制的密闭反应容器里,采用水溶液作为反应介质,通过对反应容器加热,创造一个高温高压的反应环境,使得通常难溶或不溶的物质溶解并且重结晶的方法。最近几年,水热法由于简单、易操作和环保等在合成纳米材料方面得到了广泛的应用。在本论文中,我们以 SbCl_3 和 I_2 为反应物,在 200 度下水热处理制备了尺寸均匀的单晶 α - Sb_2O_4 纳米棒。并在合成的基础上详细研究了

时间和温度对其纳米棒生长的影响,提出了合理的生长机理。研究了室温下测得的拉曼振动特性与晶体结构中不同价态的 Sb 原子与 O 原子之间的振动关系。我们认为轻微的拉曼红移(相比体材料)可能是由纳米效应引起的。

2.2 α - Sb_2O_4 纳米棒的合成与光学性质的研究

2.2.1 样品的制备和表征

在制备过程中,分析纯 0.004mol 的 SbCl_3 和 0.015mol 的 I_2 被加入到 50ml 的高压釜中,然后倒入大约 40ml 的去离子水,搅拌大约 5 分钟,高压釜被密封放入高温炉在 200 度下加热 20 小时。经过水热处理后,高压釜自然冷却到室温。取出沉淀物用去离子水清洗几遍去掉杂质离子。最后在真空干燥箱中 80 度下干燥 4 小时,得到乳黄色沉淀。

用电子衍射仪(XRD, D/max-2550)表征已获得样品的晶相,透射电镜(TEM, Hitachi H-800)和高倍透射电镜(HRTEM, JEM-2010)观察了样品的形貌和尺寸大小,室温下 200mW 的氩离子激光器(NEXUS-670) 514.5nm 波长激发测得了拉曼光谱。

一般, Sb_2O_4 有两种结构:斜方相和单斜相,分别称为 α - Sb_2O_4 和 β - Sb_2O_4 [52]。图 2.1 呈现了样品的 XRD 衍射花样,所有的衍射峰都与 α - Sb_2O_4 标准卡(PCPDF Card, No. 80-0231)上的衍射峰相符,没有发现杂质如 $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$, Sb_2O_3 和 Sb_2O_5 的衍射峰,这说明样品为纯的斜方相 Sb_2O_4 , 晶格常数为 $a = 5.434 \text{ \AA}$, $b = 4.809 \text{ \AA}$, $c = 11.77 \text{ \AA}$ 。同时,强的衍射峰说明样品的结晶度很好。

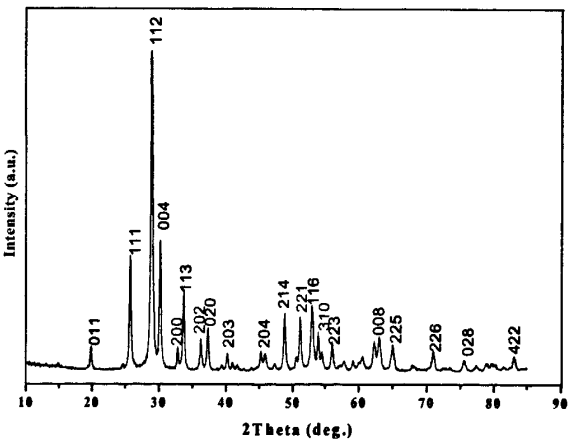
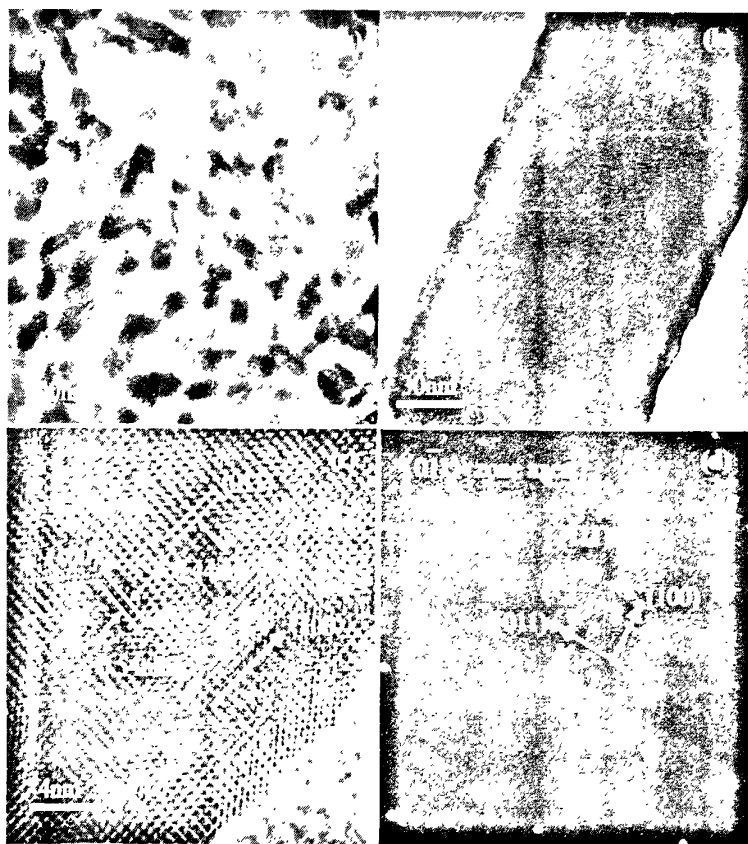


图 2.1: 在 200 °C 下水热合成样品的 XRD 衍射花样

Fig.2.1: XRD pattern of as-prepared product at 200 °C by hydrothermal method

在我们得到纯相样品的基础上,进一步用透射电镜、高倍透射电镜、选区电子衍射和能谱分析对样品的微结构和成份进行了表征。图 2.2(a)为样品的 TEM 图,可以看出获得的样品是由很多均匀的纳米棒组成的,这些纳米棒的直径为 50-150 nm,长度为 100-300 nm。图 2.2(b)为直径大约是 120 nm 的单根纳米棒的 TEM 图。HRTEM 对这个纳米棒的微结构进行了表征,结果表明 α - Sb_2O_4 纳米棒为单晶结构,没有错位和空缺。从图 2.2(c)中我们得知位于棒的边缘处平行于棒轴的原子之间的间距是 0.44 纳米,与斜方相 Sb_2O_4 的晶面 (011) 相对应;垂直于棒轴的原子之间的间距是 0.54nm,非常接近斜方相的晶格常数 a ($a = 5.434 \text{ \AA}$)。因此棒轴垂直于 a 轴,并且棒沿着[100]方向生长。选区电子衍射图 2.2(d)进一步证明了 α - Sb_2O_4 纳米棒为单晶结构,没有错位和空缺,并沿着[100]方向生长。电子能谱如图 2.2(e)所示,除了来自铜网和碳膜的 Cu 和 C 的峰,强的 Sb 和 O 的峰说明样品中只存在 Sb 和 O 原子,没有其他的杂质原子,理论计算得到 Sb 和 O 原子比接近于 1: 2,与 α - Sb_2O_4 化合物的原子比相符,这与 XRD 结果相吻合。



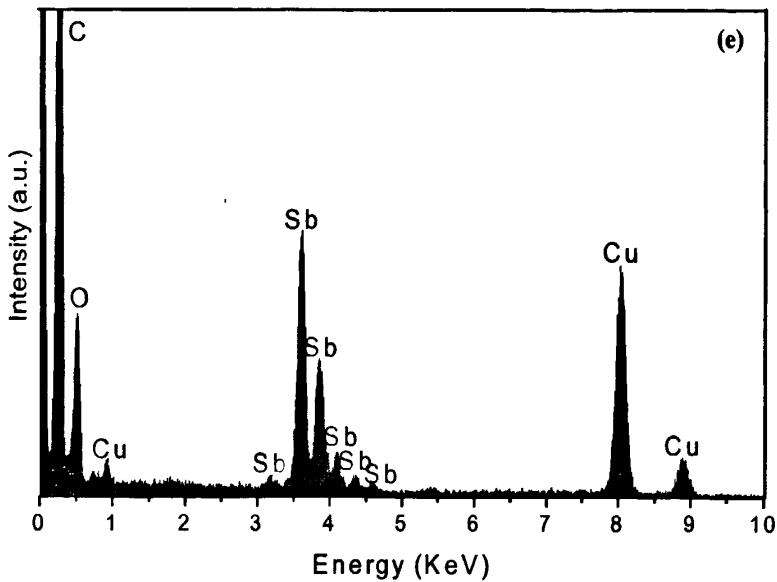
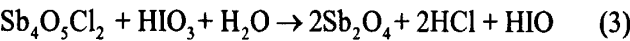
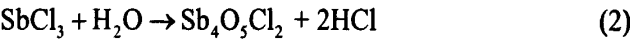


图 2.2: 所得样品的 (a) TEM 图; (b) 单根纳米棒的 TEM 图; (c) 单根纳米棒的 HRTEM 图; (d) 选区电子衍射图; (e) 纳米棒的能谱分析图。

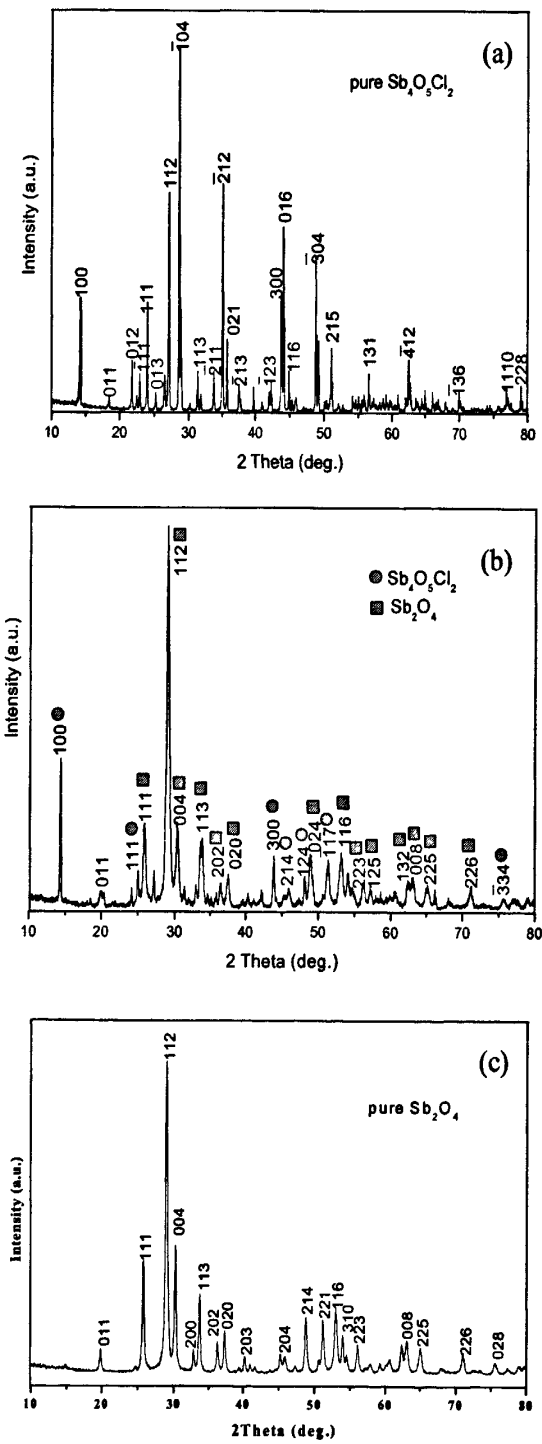
Fig.2.2: (a) TEM image of as-grown α -Sb₂O₄ nanorods; (b) TEM image of a single α -Sb₂O₄ nanorod; (c) HRTEM image of an individual α -Sb₂O₄ nanorod, (d) SAED pattern taken from the nanorod; (e) EDX spectrum of the α -Sb₂O₄ nanorod.

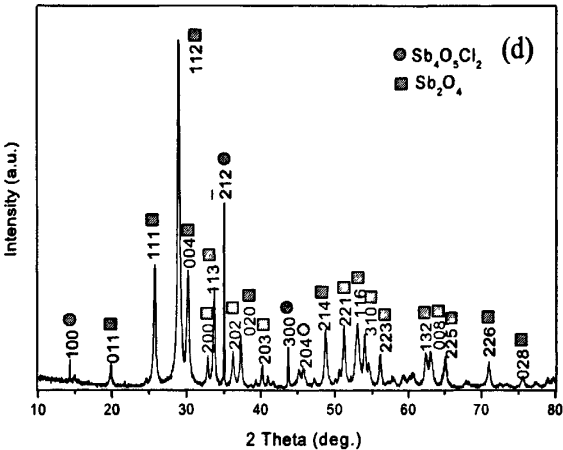
2.2.2 制备条件的影响以及 α -Sb₂O₄ 纳米棒可能的生长机理

为了详细的了解 α -Sb₂O₄ 纳米棒的生长机理，我们研究了温度和时间对其生长机理的影响。图 2.3 为在 200 度下不同时间段所得样品的 XRD 图。如图 2.3(a) 所示，反应时间少于 2 小时的时候，XRD 图谱仅呈现了 Sb₄O₅Cl₂ 的衍射峰。随着时间的延长，出现了 α -Sb₂O₄ 的衍射峰，并且峰的强度越来越强，而 Sb₄O₅Cl₂ 的衍射峰的强度越来越弱，如图 2.3(b)和 2.3(c)所示。当反应时间为 20 个小时后，相对应的 2.3(d)图中只有 α -Sb₂O₄ 的衍射峰。这说明我们在 200 度 20 个小时的反应条件下得到了纯相的 α -Sb₂O₄ 纳米棒。基于以上的结果，我们提出了 α -Sb₂O₄ 纳米棒可能的生长机理如下：



在反应过程中，首先I₂发生了歧化反应产生HI 和 HIO₃[47] (Eqs.1)。在强酸条件下，SbCl₃水解生成了Sb₄O₅Cl₂沉淀[70](Eqs.2)。然后Sb₄O₅Cl₂和强氧化剂HIO₃发生了氧化还原反应生成了 α -Sb₂O₄(Eqs.3)。值得一提的是就像我们以前合成的铅硫碘中碘的作用一样[47]，在反应过程中I₂除了发生歧化反应，也表现了碘输运特性，辅助了 α -Sb₂O₄纳米棒的生长。





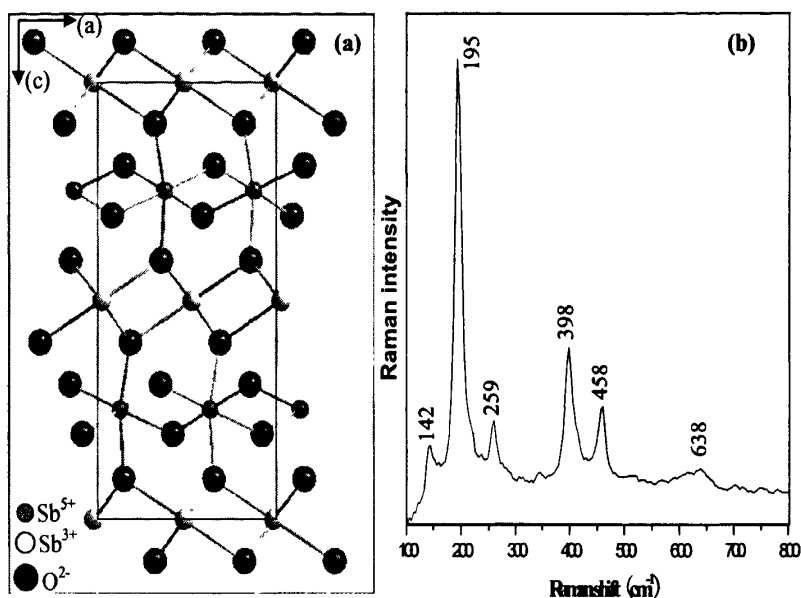


图 2.4: α - Sb_2O_4 a) 晶体结构示意图和 b) 室温下的拉曼图谱

Fig.2.4: a) The schematic illustration of α - Sb_2O_4 crystal structure model; b) Raman spectrum of α - Sb_2O_4 nanorods at room temperature.

2.3. 小结

采用 SbCl_3 和 I_2 为前驱物, 利用水热法在较低的温度下 ($180\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$) 成功的合成了 α - Sb_2O_4 纳米棒。样品的透射电镜 (TEM) 照片显示生成的纳米棒尺寸均匀, 直径为 $50\text{--}150\text{nm}$, 长度为 $100\text{--}300\text{nm}$ 。高倍透射电镜 (HRTEM) 和选区电子衍射 (SAED) 照片说明了生成的纳米棒为结晶度很好的单晶纳米棒。 α - Sb_2O_4 纳米棒的 Raman 谱和体材料的对应谱相比均有 $5\text{--}7$ 个波数的移动, 谱的移动可能是由纳米尺寸效应引起的。研究表明 α - Sb_2O_4 纳米棒的 Raman 谱与晶体内部的结构关系密切。同时提出了纳米棒可能的生长机理如下: (1) SbCl_3 在强酸条件下水解反应生成 $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$; (2) $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ 发生氧化反应; (3) 在碘运输辅助下 α - Sb_2O_4 纳米棒生长。

第三章 SnO_2 绒线球微结构的制备和表征

3.1 引言

近几十年来,有关微/纳米材料(特别是关于较复杂的形貌)的制备一直广受关注。据研究,晶体的性能与其尺寸、形貌有着密切的关系。为了制备不同性能的材料和器件,提高它在应用方面的性能,扩大应用领域,人们开始合成不同形貌的微/纳米材料,给未来的微/纳米器件的应用开辟了崭新的道路。

最近如何利用简单易操作的设备和廉价的试剂等制备出形貌新颖和性能优异的微/纳米材料成为材料科学家们研究的热门课题。随着科技的发展,一种简单、易操作和环保的方法—水热法受到极大的关注。水热法是指在特制的密闭反应容器里,采用水溶液作为反应介质,通过对反应容器加热,创造一个高温高压的反应环境,使得通常难溶或不溶的物质溶解并且重结晶。水在这里充当溶剂、传质介质、反应物等作用。采用水热法具有很大优势例如:工艺和设备简单,易于控制,无需高温灼烧处理,产物直接为晶态、无团聚和形态比较规则等,人们已用水热法合成了多种化合物的微/纳米材料。

SnO_2 作为一种重要的宽带隙($E_g = 3.6 \text{ eV}$, 300K) N型半导体金属氧化物,在气敏半导体材料、湿敏半导体材料、透明导电薄膜、光学玻璃、陶瓷、颜料、发光材料、太阳能电池、化学电极等方面具有广泛应用[55-59]。最近,随着微/纳米材料的合成以及不同形貌的微/纳米材料呈现出的不同于体材料的性质,吸引着人们不断追求合成材料新的微/纳米形貌。人们用高能球研磨法[76]、声化学法[77]、喷射法[78]以及化学气相沉积法[79]等制备了 SnO_2 的微纳米颗粒,但是这些实验设备复杂、需要高温高压以及不易控制等。随着工艺、设备简单和易于控制的水热法的兴起,现在人们已用水热法合成了 SnO_2 多种不同形貌的微/纳米材料。赵等用锡箔、溴酸钾和氢氧化钠溶液经过水热处理合成了花状多级微结构以及用水热法处理了 AgNO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 合成了纳米球结构等[60-61];邵等以 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH 为反应物用水热法制备了微米空心球结构[62]。

在本论文中我们以硝酸和螺旋状锡丝为反应物用水热法制备了 SnO_2 的微米绒线球状结构,并对其生长机理进行了探讨,有助于我们理解和控制复杂微/纳米结构的合成与生长。在室温下测的其光致发光谱表明这种微米绒线球形貌与其

他形貌室温发光谱不同,在514nm处发出强光,因此此结构在发光设备上有很好的应用前景。

3.2 SnO₂ 微米绒线球结构的制备和光学性质的研究

3.2.1 实验制备和表征

实验中所用的反应物都是分析纯产品。在这个实验中,4.5g 的直径为 2mm 的被扭成螺旋状的锡丝先被放入高压釜的 50ml 内胆中,然后加入 20ml 的浓度为 98%的硝酸,再加入 20ml 的去离子水。这个过程要缓慢倒入,以免反应过于剧烈,冒出黄色浓烟,发生危险。最后高压釜被密封放在恒温干燥箱中。在 200 度下加热 10~12 个小时后,取出高压釜使其冷却到室温。然后取出样品用去离子水清洗 3~5 遍后(去掉杂质离子),用真空过滤器过滤样品,再放到真空干燥箱中在 80 度下干燥 3~4 个小时,得到白色沉淀。

用 X 射线衍射仪(XRD, D/max-2550)表征已获得样品的晶相。扫描电子显微镜(SEM, JSM-5600LV)观察了样品的形貌和尺寸大小。光致发光谱(Photoluminescence (PL))是在 Hitachi F-7000 fluorescence spectrometry 测量的,用 325nm 波长的光为激发源。用室温下功率为 200mW 的氩离子激光器(NEXUS-670, 514.5nm 波长激发)测得了拉曼光谱(Raman Spectrum (RS))。

图 3.1 是合成的 SnO₂ 样品的 XRD 衍射花样。图中所有的衍射峰都与 SnO₂ 标准卡(PCPDF Card, No. 77-0449)上的衍射峰相符,他们均可用四方相的 SnO₂ 指标。晶格常数为 $a = 4.742 \text{ \AA}$, $c = 3.19 \text{ \AA}$, 没有其他的杂质例如 Sn, SnO 等的衍射峰被发现。这说明合成的样品为纯的 SnO₂ 四方相结构。

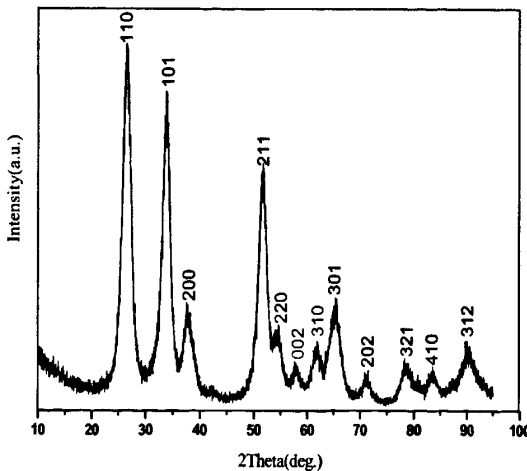


图 3.1: 在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 下水热合成样品的 XRD 衍射花样Fig.3.1: XRD pattern of as-prepared product at $200\text{ }^\circ\text{C}$ by hydrothermal method

在已得到纯相样品的基础上,我们用扫描电子显微镜观察了样品的形貌和尺寸大小。图 3.2 为样品不同倍数的 SEM 照片。图 3.2 (a) 为低倍的 SEM 照片,我们可以看出样品是由大量的球状结构组成的,球的直径大约是 $500\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$ 。随着显微镜倍数的放大,图 3.2 (b) 展示了样品的绒线球结构,样品的球状结构就像用绒线绕成的绒线团,因此我们为此结构取名为绒线球结构。图 3.2 (c) 为独立的一个球状结构,很清楚的展示了此结构是由一个个片状结构交叉形成的,片状结构的厚度大约为 $30\sim 40\text{nm}$ 。

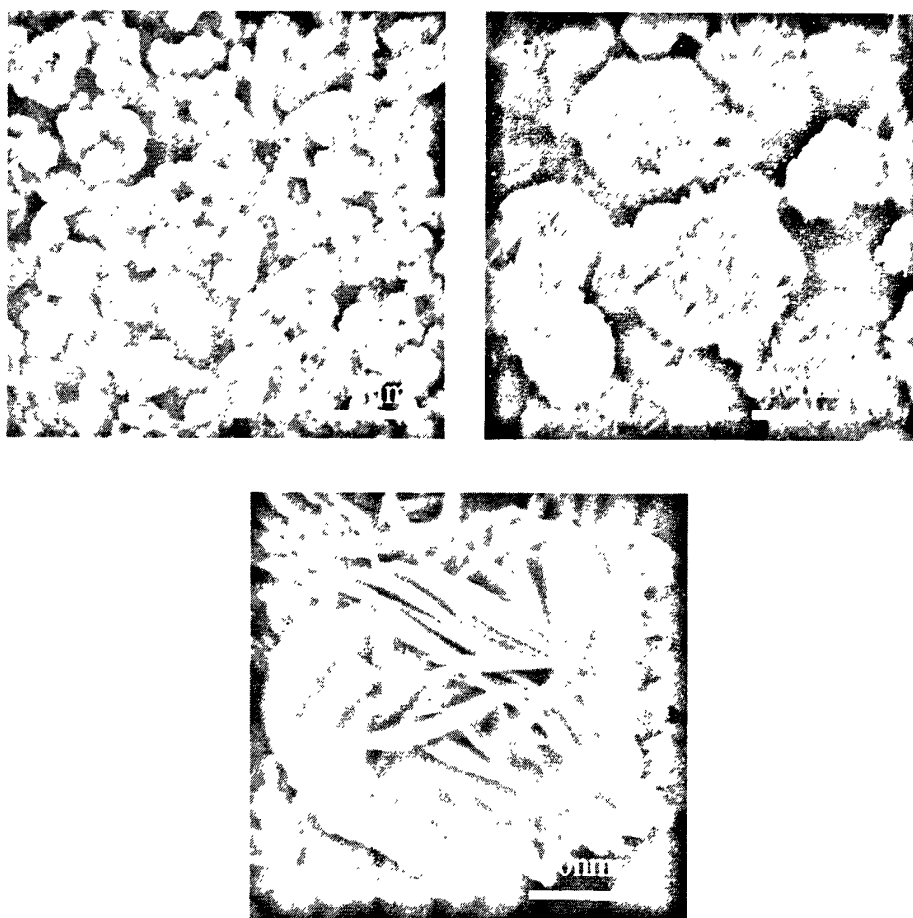


图 3.2: 样品不同倍数的 SEM 照片: (a) 5000, (b) 20000, (c) 50000 倍。

Fig.3.2: SEM images of the obtained product in different multiple: (a)5000, (b)20000, (c)50000.

3.2.2 反应影响的因素

在水热过程中,被弯曲成螺旋状的锡丝在形成 SnO_2 绒线球结构中起了重要的作用。一方面,锡丝比锡粉在与硝酸反应时速度比较缓慢,不容易产生大量的热量使硝酸挥发,在实验操作过程中,比较安全。另一方面,锡丝弯曲成螺旋状结构为形成绒线球状结构提供了模板,有利于形成绒线球状结构。

我们对不同的锡源对 SnO_2 的形成影响进行了研究。其一,在保持其他实验条件相同的前提下,用锡箔代替了锡丝,把 4.5g 的锡箔剪成很多个 $2 \times 2 \text{cm}$ 的正方形锡箔。图 3.3 (a) 和 (b) 是得到样品的 SEM 照片,样品的表面凹凸不平,我们认为这是由于水热处理造成的。在这个实验中我们没有得到绒线球结构,也没有新颖的结构形成。其二,同样在保持其他实验条件不变的情况下,用锡粉代替锡丝作为反应物,这个操作过程中要注意缓慢倒入硝酸,以免反应物快速反应产生危险。图 3.4 是获得样品的 TEM 照片,样品为纳米颗粒,粒径大小为 $5 \sim 10 \text{nm}$ 。由此我们得出,被弯曲成螺旋状的锡丝在形成 SnO_2 绒线球结构中起了重要的关键性作用。

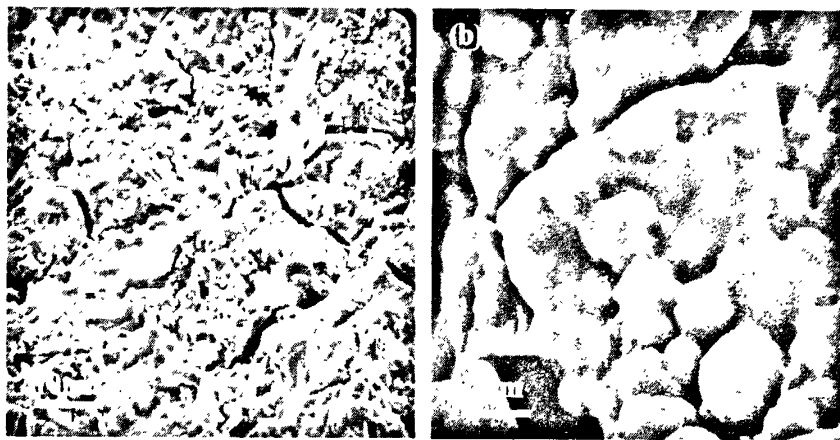


图 3.3 (a) 和 (b): 用锡箔作为反应物得到样品的 SEM 照片

Fig.3.3 (a) and (b): SEM images of the obtained product (Sn foil as reagent)

我们对温度和时间对 SnO_2 的形成影响也进行了研究。若温度低于 150°C 或者时间少有 6 个小时时,样品中存在 SnO 杂质,图 3.5 为反应在 150°C 下 6 小时得到样品的 XRD 衍射花样,表明样品是由 SnO 和 SnO_2 组成的,这说明温度

低或时间短时，反应没有完全进行反应，没有得到纯相的 SnO₂ 样品。我们还制备了 170 °C 和 200 °C 下不同时间段的样品，根据所得产物的 XRD 和 SEM，我们把所得产物的成份和形貌总结在表 3.1 中，我们发现制备 SnO₂ 绒线球状结构的优化条件是在 180~200 °C 下反应 10~12 个小时。

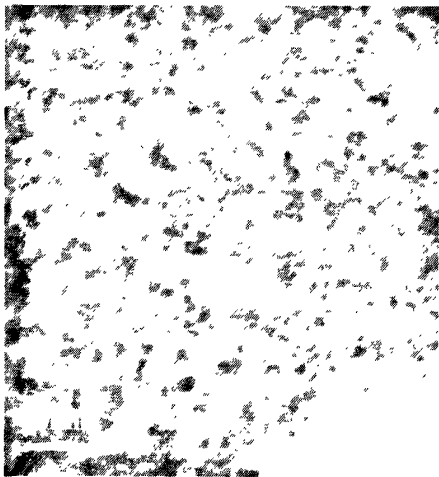


图 3.4：用锡粉作为反应物得到样品的 SEM 照片

Fig.3.4: SEM image of the obtained product (Sn power reagent)

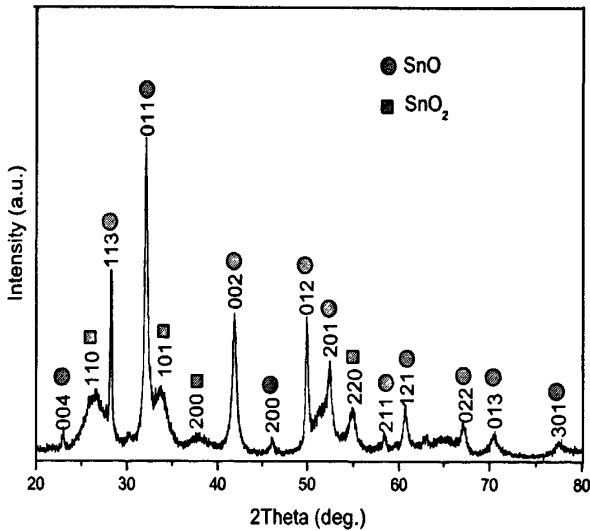


图 3.5: 150 °C 下 6 小时得到样品的 XRD 衍射花样

Fig.3.5: The XRD pattern of obtained product at 150 °C in 6 h

No.	Temperature (°C)	Reaction time (h)	product
1	150	6	SnO,SnO ₂ ^a
2	150	10	SnO ₂ ^a
3	170	8	SnO ₂ ^a
4	200	8	SnO ₂ ^b
5	200	12	SnO ₂ ^c

a particals.
b not well shaped woolsphere-like structures.
c well-formed woolsphere-like structures.

表 3.1：不同实验条件下所制备的产物列表

Table 3.1: Experimental conditions and results of the reactions

3.2.3 生长机理的探讨

在水热体系中，由前面的讨论已知锡粉和锡箔都可以与硝酸在一定的反应条件下生成 SnO₂，但是唯有与弯曲成螺旋状的锡丝生成了 SnO₂ 的绒线球微结构。可见弯曲成螺旋状的锡丝在此结构的形成中起到了关键性的作用。图 3.2 (c) 清楚的显示了 SnO₂ 的绒线球微结构是由片状结构交叉形成的，但是并不能用卷曲机制解释绒线球结构的形成。片状结构通常通过卷曲形成管状结构，我们认为弯曲成螺旋状的锡丝为此结构的形成提供了模板，锡丝与硝酸反应生成了 SnO₂ 的片状结构。图 3.6 是在 200 °C 下反应 8 个小时时得到样品的 SEM 照片，此图向我们提供了绒线球结构的形成过程。此时已形成了部分 SnO₂ 的片状结构，它们呈层状聚集在一起。随着时间的延长，越来越多的片状结构聚集在一起，形成了我们得到的绒线球结构。

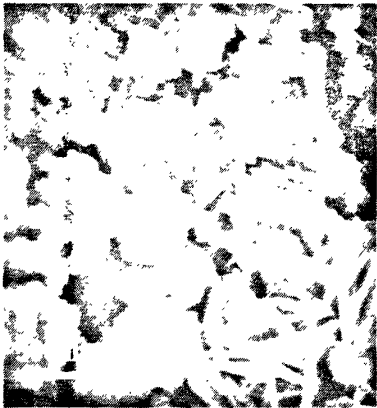


图 3.6：在 200 °C 下反应 8 个小时时得到样品的 SEM 照片

Fig3.6: SEM image of the obtained product at 200 °C in 8 h

3.2.4 室温下的拉曼谱和光致发光谱

SnO₂ 具有四方金红石结构, 属于 D_{4h}^{14} 空间群, 18 个振动模可用不可约 Γ 表示 $\Gamma = 1A_{1g} + 1A_{2g} + 1A_{2u} + 1B_{1g} + 1B_{2g} + 2B_{1u} + 1E_g + 3E_u$, 其中 11 个光学模式中五个是拉曼活性 (A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} and E_g) [80]。

图 3.7 是室温下 SnO₂ 绒线球微结构的拉曼谱 (RS), 从图中我们可以看到四个拉曼峰分别在 470, 535, 632 and 767 处。其中 470, 632 和 767 cm^{-1} 处的拉曼峰分别属于 E_g , A_{1g} 和 B_{2g} 模式[80]。与体材料的拉曼谱 (475, 634, 774 cm^{-1}) [81] 相比, 发生了大约 5~7nm 的红移, 我们认为这可能是由于声子模式的空间限制引起的[82]。类似的红移现象在 SnS₂ 纳米晶和 BiI₃ 纳米晶拉曼谱中也观察到了 [44,75]。除了这些本征峰, 图 3.7 中还呈现了一个在 535 cm^{-1} 处的拉曼峰, 这在体材料的拉曼谱中没有观察到, 我们认为这可能是由于晶格失错引起的或是一个新的拉曼峰[80]。

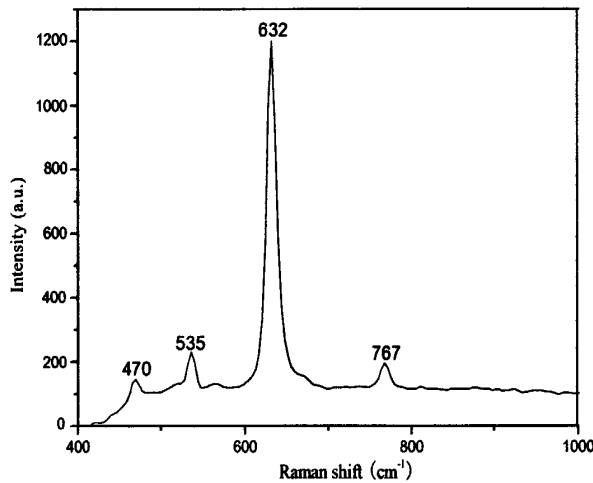


图 3.7: 室温下的 SnO₂ 拉曼谱

Fig.3.7: The Raman Spectrum (RS) of SnO₂ in room temperature

除了研究室温下的拉曼谱, 我们还研究了它的荧光特性。图 3.8 是室温下 SnO₂ 绒线球微结构的光致发光谱 (PL), 用 325nm 波长的光激发得到, 在 514nm 处出现了一个强的发光谱。这不同于 SnO₂ 带状结构和 SnO₂ 花状多分级结构的发光谱 (分别为 605 and 504 nm) [83,65], 且与体材料相比 (575nm) [84], 发光谱移动了大约 30nm (可能是由于尺寸限制效应引起的,同时形貌和结构也影响发光

性质) [85-86], 而且体材料的发光强度在室温下非常的微弱。因此 SnO₂ 的发光谱受到形貌的影响, 绒线球结构在 514nm 处具有强的发光, 这将为 SnO₂ 微型光学元件的开发和利用提供了新的思路。

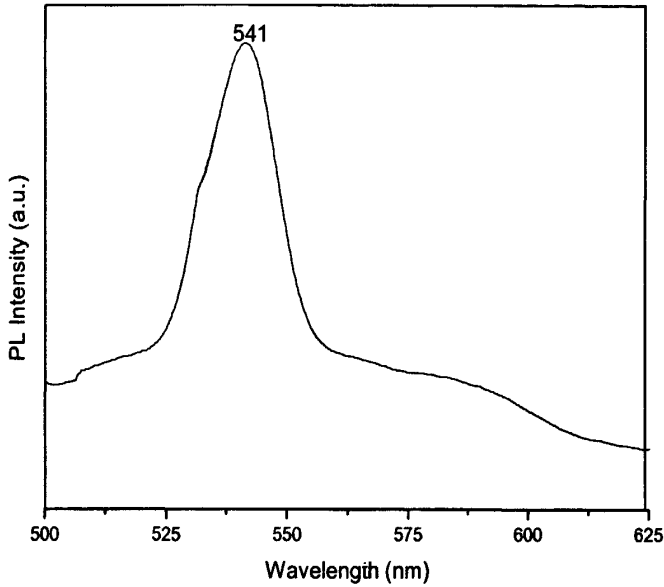


图 3.8: 室温下 SnO₂ 绒线球微结构的光致发光谱 (PL)

Fig.3.8: The Photoluminescence Spectrum of SnO₂ in room temperature

3.3 小结

以弯曲成螺旋状的锡丝和硝酸为反应物, 在 200 °C 水热条件下制备了微米绒线球结构。微米绒线球结构是由 40-50nm 的片状结构交叉形成, 弯曲成螺旋状的锡丝在实验过程为绒线球结构的形成提供了模板。探讨了不同的锡源以及时间和温度对形成样品结构的影响, 在此基础上提出了绒线球结构的生长机理。并对室温下的拉曼谱和光致发光谱进行了研究, 光谱的移动可能是由样品的尺寸效应引起的。

第四章 $\text{Pb}_5\text{S}_2\text{I}_6$ 鸟巢状微米管的生长机理

4.1 引言

在过去的几十年里,一维管状材料由于其奇特的性质,在各种领域存在的潜在应用价值引起了科学家的极大关注。相信管状形貌对于三维介观结构(毫米或厘米尺度)的基础研究和技术应用具有较大的意义。其中微米管以直径小(一般在1—100 μm)、长径比高在元器件和装置的微型化等很多的应用方面有着重要的意义。例如,在催化剂方面,微米管具有非常大的比表面积,因此在微米管表面涂覆上一层催化剂或者直接把催化剂做成微米管形状,可以大大提高催化剂的接触面积,从而提高催化剂的催化效率。在复合材料方面,金属微管材料具有导电性,磁性可调,耐腐蚀等特点,将其置于非导电性树脂基体中,可组成电活性复合材料,应用此类材料利于微波电子器件微型化。另外,当导体尺寸小于电磁波长的1/4时,在高长径比材料作用下,会引起磁、电极化增强,故其对微波作用极为有效。在分析设备方面,随着化学分析科学的进展,分析设备也向着微型化发展,微米管可用作反应容器。Kaneko等人用聚丙烯微米管进行微量铅元素的探测和提取[87]。另外,Dytstra等把微米管用于核磁共振探针中,使灵敏度提高了3倍[88]。微米管在医学和电子工业也有广泛的应用。微型的x射线管辐射作用小,对人体的伤害少,用这种微米管制成的治疗仪器可以用于几种癌症的治疗。微米管还可以用于药物释放等。随着电子工业也在向着微型化方向发展,利用微米管技术可以在微米管的内外壁上涂覆上各种绝缘体和导体,可以制成多通道的微导线,也可以制造高容量的微型电容。由于微米管有很大的比表面,也可以用作场致发射器。随着对微米管合成和应用研究的深入,微米管将会得到更加广泛的应用[89]。

微米管这么多方面的应用与其性能是密不可分的,而微米管的性能又与尺寸、形貌密切相关。因此为了使微米管有更多方面的应用,了解微米管的生长过程是必然的趋势。在管子的生长过程中对其尺寸、形貌等结构进行有效的调控,以控制其良好结构的合成,可以得到不同形状和性能的微米管以适用于不同性能的材料或仪器。这种自上而下的路线给未来的微米器件的应用开辟了崭新的思路。随着合成具有新颖结构和优异性质的三元化合物的兴起, $\text{Pb}_5\text{S}_2\text{I}_6$ 作为一种重要的硫属碘族化合物,广泛应用于光电器件和传感器等[47,90],最近几年引起

了人们广泛的关注。我们用水热法合成了铅硫碘的微米管结构,但是对其生长机理没有进行详细的研究,最近,人们提出了多种管子的生长机理模式,例如气-液-固相模式,卷曲模式,模板辅助模式,表面剂辅助模式,还有集中模式等等。在本论文中,我们研究了 $\text{Pb}_5\text{S}_2\text{I}_6$ 微米管的生长过程,通过详细调查时间和温度对其相貌生成的影响和在已提出生长模式的基础上,提出了 $\text{Pb}_5\text{S}_2\text{I}_6$ 微米管的生长模式,这些工作能够帮助我们更好的理解微米管的生长过程,有助于合成新化合物的微米管状结构,为我们合理的控制其相貌和结构提供了可靠的依据,为微米管的更广泛的应用打下了基础。

4.2 铅硫碘微米管的制备和生长机理的探讨

4.2.1 实验过程[47]

将分析纯 PbCl_2 、硫脲和过量的碘(I_2)加入50ml的高压釜中,然后再加入蒸馏水至高压釜容量的80%。密封后将高压釜置于 150°C 烘箱恒温加热2、4、8、15个小时后,然后自然冷却到室温。收集得到的产物用蒸馏水洗涤数次。在 70°C 真空干燥箱中干燥3小时,共得到四个时间段的产物。

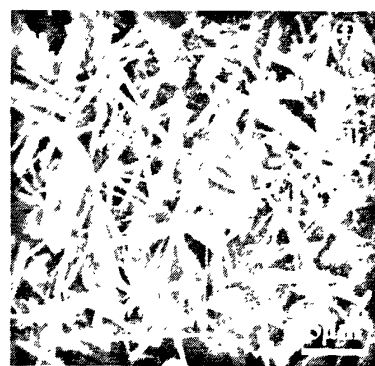
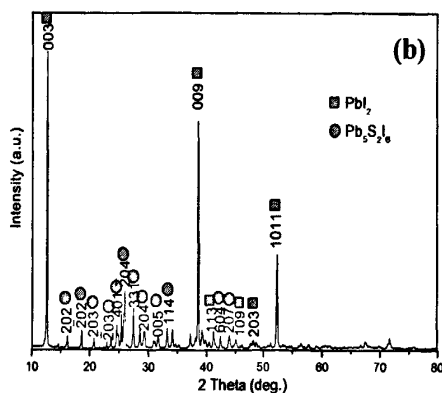
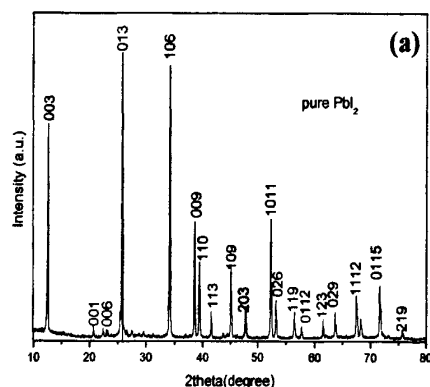
4.2.2 样品的表征

X射线粉末衍射实验是在 Rigaku D/max2550PC 衍射仪上完成的,采用的是Cu靶全自动弯(平)晶石墨单色仪, $\lambda=0.154056\text{nm}$,管电流和管电压分别是40kV和300mA,扫描范围是 $10\text{--}80^\circ$ 。扫描电镜实验是在JSM-5600LV型扫描电子显微镜上完成。

4.2.3 温度和时间的影响

在我们以前的合成基础上,了解到微米管的最佳生长状态是 150°C 、15个小时。为了详细的研究微米管的生长机理,我们制备了 150°C 时不同时间段的产物,分别用XRD和SEM表征了得到的产物。2个小时以后,产物的XRD衍射花样如图4.1(a)所示,所有的衍射峰与斜方相 PbI_2 的PCPDF标准卡(No. 73-1752)非常接近,晶格常数为 $a=4.557\text{\AA}$, $c=20.93\text{\AA}$,同时没有发现其他化合物的衍射峰如 $\text{Pb}_5\text{S}_2\text{I}_6$ 和 PbS 的衍射峰。这说明反应两个小时后,产物为纯的六方相 PbI_2 ,没有 $\text{Pb}_5\text{S}_2\text{I}_6$ 生成。相对应的SEM照片如图4.1(e)所示,我们可以看到产物大部分是六方形薄片结构,有的呈现卷曲状(图中用圆圈标出),有少部分为棒状结构。随着时间的延长,当反应时间为4小时时,图4.1(b)所示产物的XRD衍射花样发生了明显的变化,出现了 $\text{Pb}_5\text{S}_2\text{I}_6$ 的衍射峰,但是很微弱。与其相对应的图4.1

(f) 为样品的SEM照片, 表明了产物的形貌也发生了很大的变化, 这时大部分产物的形貌是棒状结构, 仅有少量的片状结构。当反应时间增加到8小时的时候, 产物的XRD衍射花样(图4.1 (c))表明随着时间的延长 $\text{Pb}_5\text{S}_2\text{I}_6$ 的衍射峰越来越强而 PbI_2 的衍射峰越来越弱, 从而说明了随着时间的延长产物由 PbI_2 慢慢的转变为 $\text{Pb}_5\text{S}_2\text{I}_6$ 。从产物的SEM照片(4.1 (g))可以看出, 片状形貌已不存在, 产物全是棒状相貌。值得一提的是这些棒在底部聚集在一起围成了一个鸟巢的样子, 而且部分棒出现了中空的现象, 形成了管状结构。随着时间的延长, 当反应时间为15个小时时, 我们得到了深红色的物质。图4.1 (d) 所示的XRD衍射花样表明产物为纯的单斜相 $\text{Pb}_5\text{S}_2\text{I}_6$, 没有其他杂质比如 PbI_2 的衍射峰出现, 这说明了产物由 PbI_2 全部转化为 $\text{Pb}_5\text{S}_2\text{I}_6$ 。相对应的SEM照片(4.1 (h))向我们展示了一个完整的微米管鸟巢状形貌。



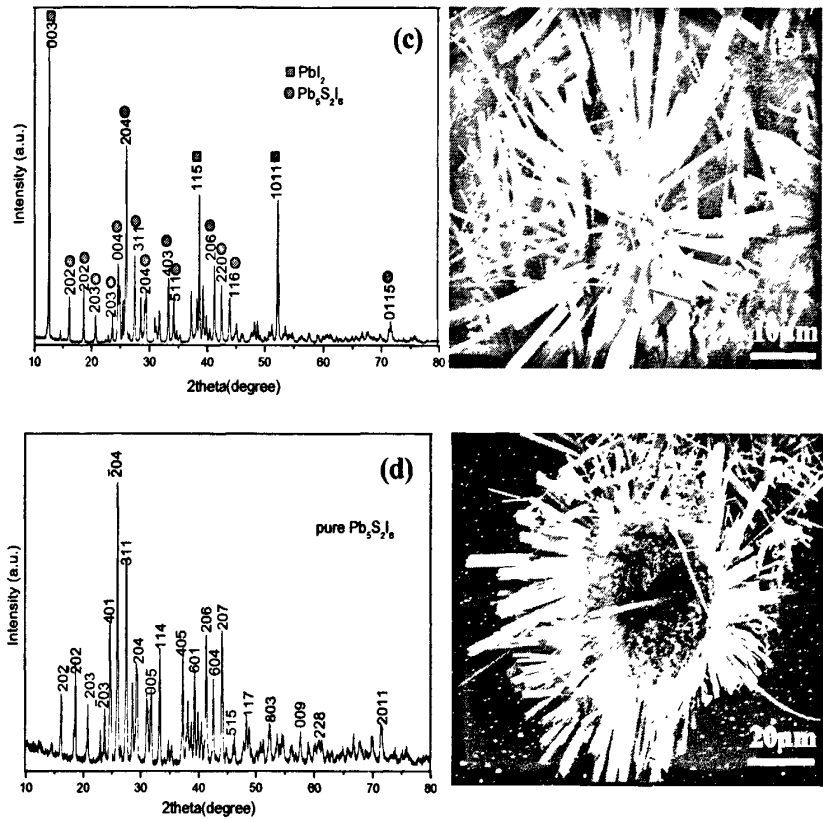


图4.1是150℃不同时间段： a、e) 2小时； b、f) 4小时； c、g) 8小时； d、h) 15小时所得产物的XRD衍射花样和SEM图。

Fig.4.1: XRD and SEM patterns of the time-dependent products prepared at 150 °C: a) 2 h; b) 4 h; c) 8h; d) 15 h.

4.2.3 生长机理的探讨

由以上不同时间段所得样品的XRD衍射花样和SEM照片，我们可以得出 $\text{Pb}_5\text{S}_2\text{I}_6$ 鸟巢状微米管的生长有三个明显的转变过程：片状—棒状—管状，如图4.2所示。

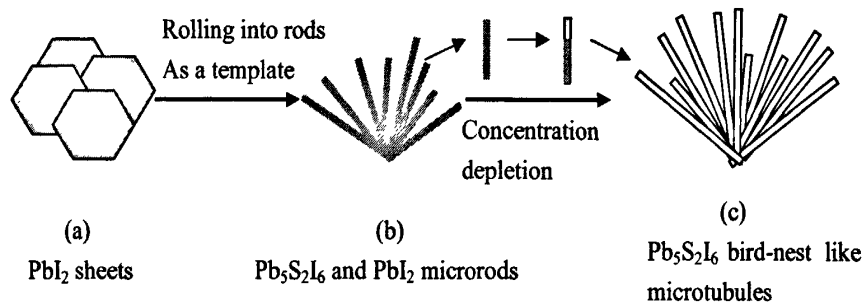


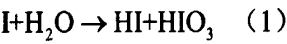
图4.2: 鸟巢状微米管的生长过程

Fig.4.2: The growing process of nest-like microtubules

根据这些依据，我们提出了 $\text{Pb}_5\text{S}_2\text{I}_6$ 鸟巢状微米管的生长机理，讨论如下：

(1) 卷曲机制[91]

在反应过程中， I_2 首先发生了歧化反应如方程式（1）所示[47]。生成的HI继续与 PbCl_2 反应得到了 PbI_2 如反应方程式（2）所示，所以在反应初期得到的产物主要是 PbI_2 ，这与我们两个小时得到产物的XRD衍射花样表明产物是 PbI_2 相对应。



众所周知， PbI_2 晶体具有层状结构如图4.3所示，由于分子层之间只有范得瓦尔斯力结合，因此极易分离形成片状结构。图4.1（e）所示产物的片状结构与 PbI_2 的六方相层状晶体结构有关。值得一提的是图中片状结构的卷曲现象和少许的棒状结构。在水热处理过程中，片状结构容易卷曲形成棒状结构，因此人们用卷曲机制来解释他们的生长机理。 PbI_2 的六方片状结构在高温水热处理过程中通过卷曲形成了棒状结构，这为下一步 $\text{Pb}_5\text{S}_2\text{I}_6$ 的棒状结构生成提供了模板。

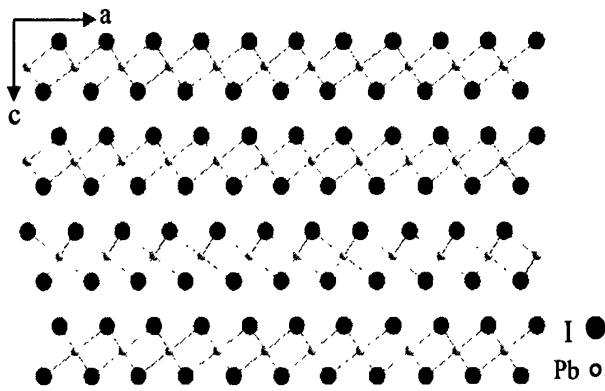


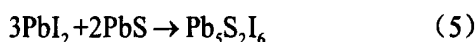
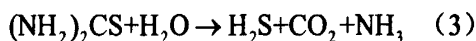
图4.3: PbI_2 晶体结构示意图

Fig.4.3: The schematic illustration of PbI_2 crystal structure model

(2) 模板机制[92]

随着时间的延长，产物由 PbI_2 慢慢的转变成 $\text{Pb}_5\text{S}_2\text{I}_6$ ，由上面不同时间段产物的XRD衍射花样分析，我们得知反应如反应方程式（3）、（4）和（5）所示。

生成物虽然发生了变化,但是图4.1 (f) 表明产物的形貌仍然呈棒状。这点说明 PbI_2 和 H_2S 反应生成 PbS 后, PbS 又迅速与 PbI_2 发生了反应生成了 $\text{Pb}_5\text{S}_2\text{I}_6$ 。这个过程中,以 PbI_2 的棒状结构为模板生长了 $\text{Pb}_5\text{S}_2\text{I}_6$ 棒状结构。



(3) 浓度消耗机制[93]

在棒的生长过程中,棒的表面能量高容易吸附分子或离子。随着反应的进行和反应物浓度的消耗,分子或离子浓度变小,由于分子或离子首先会被吸附在棒的边沿,这样导致了棒的中空结构的形成。随着反应时间的延长,形成了管状结构。在整个生长过程中,碘的输运机制起了关键的作用。由于碘的输运特性,辅助了棒的生成和底部聚集在一起。随着时间的延长,越来越多的管子聚集在一起形成了鸟巢状结构。由此可见在反应过程中形成鸟巢状稳定结构可能所需的能量最低。

4.3 小结

在以前合成 $\text{Pb}_5\text{S}_2\text{I}_6$ 鸟巢状微米管的基础上,详细的调查了反应时间和温度对此结构的形成产生的影响。根据相同温度下不同时间段的产物和产物的形貌,对 $\text{Pb}_5\text{S}_2\text{I}_6$ 的生长机理进行了详细的讨论,提出了合理的生长机理。研究表明生长机理分为三个阶段如下:(1) PbI_2 片状结构的卷曲;(2) $\text{Pb}_5\text{S}_2\text{I}_6$ 微米棒的形成;(3) 鸟巢状 $\text{Pb}_5\text{S}_2\text{I}_6$ 微米管的形成。在探讨生长机理的过程中,有助于我们更深刻的了解微米管的生长过程,以便于我们更好的合成管状结构和控制其形貌的生长。

第五章 总结与展望

纳米材料已成为 21 世纪材料科学领域的前沿之一。纳米材料作为一个新的领域,其内容也不断得到扩充。它将多个学科融合在一起,无论其在制备还是应用方面,都是当今材料领域研究的热点,而且方兴未艾。纳米材料和纳米结构研究领域的开辟和兴起,开拓了人们认识自然的新层次,是知识创新的源泉。在纳米领域发现新现象、认识新规律、提出新概念、建立新理论,为构筑纳米材料科学体系新框架奠定基础的同时,也将极大地丰富纳米物理和纳米化学等新领域的研究内涵。纳米材料以其独特的优良特性,被寄予厚望。尤其是各种光电纳米材料,因为它们能够满足未来纳米器件的需要,一开始就是研究的热点之一。人们尝试着用不同方法来制备纳米材料,并用各种表征手段对其进行研究。从开始的零维结构,如纳米团簇、纳米颗粒,到一维、二维等纳米结构,如纳米线、纳米管、纳米带、纳米薄膜/纳米片等,甚至还有三维的花朵状、鸟巢状等多分级纳米结构,许多具有新颖形貌的纳米结构已经被成功地制备出。这些不同形状的纳米材料为人们研究维度对材料特性的影响提供了基础,让人们设计纳米器件以及研究这些材料在其它方面的应用成为可能。

金属氧化物纳米材料,因其形状的各向异性而具有优异的物理、化学特性,已在纳米电子学、纳米光电子学、催化剂、气体敏感器、电极材料以及太阳能电池等方面显示出潜在的应用前景。随着对其组成、形貌和尺寸等的人为可控,金属氧化物纳米材料得以充分的展示和应用。本论文紧跟当今科技前沿,以金属氧化物纳米材料的制备为主要内容,取得了一些有价值的实验结果,并以实验为基础作了有一定创新意义的理论探讨。

本论文主要包括三个方面的内容如下:

1. 利用水热法在较低的温度下(180-200 °C)以 SbCl_3 和 I_2 为原料,成功的合成了直径为 50~150nm 和长度为 100~300nm 单晶 $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ 纳米棒。研究表明温度、时间和 I_2 是影响 $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ 纳米棒形成的关键因素,温度越高以及时间越长反应越充分,同时碘的输运特性辅助了 $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ 纳米棒的生长。 $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ 纳米棒的 Raman 谱和体材料的对应谱相比均有 5~7 个波数的移动,谱的移动可能是由纳米尺寸效应引起的。研究表明 $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ 纳米棒的 Raman 谱与晶体内部的不同原子振动关系密切,共有三个振动模式。根据不同时间段产物以及形貌,我们提出了

α - Sb_2O_4 纳米棒可能的生长机理如下：（1） SbCl_3 在强酸条件下水解反应生成 $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ ；（2） $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ 发生氧化反应；（3）在碘输运辅助下 α - Sb_2O_4 纳米棒生长。

2. 用水热法以弯曲成螺旋状的锡丝和硝酸为反应物在 180-200 °C 下合成了 SnO_2 由片状结构交叉形成的绒线球微米结构，片状结构的厚度为 40~50nm。根据不同温度和时间段样品的 SEM 照片我们提出了其可能的生长机理。Raman 谱与体材料相比发生了微小的红移，这可能是由样品的形貌或尺寸引起的。我们还对其发光性质进行了研究，研究表明其在 514 nm 处发出强光，在光电器件方面存在潜在的应用前景。

3. 在以前合成 $\text{Pb}_5\text{S}_2\text{I}_6$ 鸟巢状微米管的基础上，详细的调查了反应时间和温度对此结构的形成产生的影响。根据相同温度下不同时间段的产物和产物的形貌，对 $\text{Pb}_5\text{S}_2\text{I}_6$ 的生长机理进行了详细的讨论，提出了合理的生长机理。研究表明生长机理分为三个阶段如下：（1） PbI_2 片状结构的卷曲；（2） $\text{Pb}_5\text{S}_2\text{I}_6$ 微米棒的形成；（3）鸟巢状 $\text{Pb}_5\text{S}_2\text{I}_6$ 微米管的形成。在探讨生长机理的过程中，有助于我们更深刻的了解微米管的生长过程，以便于我们更好的合成管状结构和控制其形貌的生长。

由于纳米材料在各个学科领域的应用都十分广泛，必然人们会希望能在结构、组成、排布、尺寸、取相等方面有更大的突破，制备出更适合各领域发展需要，具有更多预期功能的新颖纳米材料。本课题组的主要目的是合成金属氧化物新颖的纳米结构，如果能够在制备纳米材料时能更好按照研究人员的意愿控制纳米结构的尺寸，就可以大大的提高纳米材料的选择性及稳定性，因此纳米材料制备方法发展的一个重要方向就是提高纳米结构的控制能力。

参考文献

- [1] 朱静等编著, 纳米材料和器件 [M], 北京: 清华大学出版社, 2003。
- [2] 张立德, 牟季美, 纳米材料和纳米结构 [M], 北京: 科学出版社, 2001。
- [3] 张志赜, 崔作林著, 纳米技术与纳米材料 [M], 北京: 国防工业出版社, 2000。
- [4] 李华乐, 成立, 王振宇, 李加元, 贺星, 瞿焜 新型半导体纳米材料的主要制备技术, 半导体技术[J], 2006, 31: 3217-3221。
- [5] E. Munoz, W.K. Maser, Gas and pressure effects on the production of single-walled carbon nanotubes by laser ablation, Carbon [J], 2000, 38: 1445-1451.
- [6] T.Yamamoto, J. Mazumder, Synthesis of nanocrystalline NbAl₃ by laser ablation technique, Nano Structured Materials [J], 1996, 7(3): 305-312.
- [7] C. B. Juang, H. Cai, M. F. Becker, et al., Synthesis particles by pulsed-laser ablation, Appl. Phys. Lett. [J], 1994, 65(1):40-42.
- [8] C.R. Martin, Nanomaterials-a membrane-based synthetic pproach, Science [J], 1994, 266: 1961-1966.
- [9] S.G. Yang, H. Zhu, D.L. Yu, et al., Preparation and magnetic property of Fe nanowire array, Magn.Magn.Mater. [J], 2000, 222: 7-100.
- [10] G. H. Prontifex, P. Zhang, Z. Wang, et al., STM imaging of the surface of small metal particles formed in anodic oxide pores, Phys.Chem.[J], 1991, 95: 9989.
- [11] C.A. Foss, Jr. Gabor L. Hornyak, Jon A. Stockert, et al., Optical properties of composite membranes containing arrays of nanoscopic gold cylinders. J.Phys. Chem.[J], 1992, 96: 7497-7499.
- [12] D. Routkevitch, T. Bigioni, M. Moskovits, et al., Electrochemical fabrication of CdS nanowire arrays in porous anodic aluminum oxide templates. J.Phys.Chem.[J], 1996, 100: 14037-14047.
- [13] Q. Cao, Z. Xu, H. Sang, et al., Template synthesis and magnetic behavior of an array of cobalt nanowires encapsulated in polyaniline nanotubules, Adv.Mater.[J], 2001, 13:121-123.
- [14] J.S. Suh and J.S. Lee, Highly ordered two-dimensional carbon nanotube arrays Appl. Phys.Lett.[J],1999,75:2047-2049.

- [15] X.Y. Zhang, L.D. Zhang, G.W. Meng, et al. Synthesis of Ordered Single Crystal Silicon Nanowire Arrays. *Adv.Mater.[J]*, 2001,13:1238-1241.
- [16] G.S. Cheng, S.H. Chen, X.G. Zhu, et al. Highly ordered nanostructures of single crystalline GaN nanowires in anodic alumina membranes. *Mater.Sci.Eng.A.[J]*, 2000, 286:165-168.
- [17] H.J. Dai, E.W. Wong, Y.Z. Lu, et al. Synthesis and characterization of carbide nanorods, *Nature [J]*, 1995, 375: 769-772.
- [18] W.Q. Han, S.S. Fan, Q.Q. Li, et al. Synthesis of gallium nitride nanorods through a carbon nanotube-confined reaction, *Science [J]*, 1997, 277: 287-1289.
- [19] E. Braun, Y. Eichen, U. Sivan, et al. DNA-templated assembly and electrode attachment of a conducting silver wire. *Nature [J]*, 1998, 391:775-778.
- [20] Q.Y. Lu, J.Q. Hu, K.B. Tang, et al. Growth of SiC nanorods at low temperature, *Appl. Phys.Lett.[J]*, 1999, 75: 507-509.
- [21] W.S. Sheldrick, M. Wachhold, Solventothermal Synthesis of Solid-State Chalcogenidometalates, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. [J]*, 1997, 36: 206-224.
- [22] H. Yamane, M. Shimada, S.J. Clarke, F.J. Disalvo, Preparation of GaN Single Crystals Using a Na Flux *Chem. Mater. [J]*, 1997, 9: 413-416.
- [23] D.M. Bibby, M.P. Dale, Synthesis of silica-sodalite from non-aqueous system, *Nature [J]*, 1985, 317:157-158.
- [24] K. Narasaka, N. Iwasawa, M. Inoue, Asymmetric Diels-Alder reaction catalyzed by a chiral titanium reagent, *J.Am.Chem.Soc. [J]*, 1989, 111(14): 5340-5345.
- [25] T. Dubois, G. Demazeau, Preparation of Fe_3O_4 fine particles through a solvothermal process, *Mater.Lett. [J]*, 1994, 19: 38-47.
- [26] 谢毅, 王文中, 钱逸泰等, 非水体系水热法制备纳米磷化铟, *科学通报 [J]*, 1996, 11: 998-1002.
- [27] Y. Xie, Y.T. Qian et al., A benzene-thermal synthetic route to nanocrystalline GaN, *Science [J]*, 1996, 272: 1926-1927.
- [28] Y. Xie, Y.T. Qian, S.Y. Zhang, Coexistence of wurtzite GaN with zinc blende and rocksalt studied by x-ray power diffraction and high-resolution transmission electron microscopy, *Appl.Phys.Lett. [J]*, 1996, 69(3): 334-336.

- [29] L. Brus, Metastable Dense Semiconductor Phases, *Science* [J], 1997, 276: 373-374.
- [30] C.C. Chen, A.P. Alivisatos, et al, Size Dependence of Structural Metastability in Semiconductor Nanocrystals, *Science* [J], 1997, 276: 398-401.
- [31] S.H. Feng, R.R. Xu, New materials in hydrothermal synthesis, *Acc.Chem.Res.* [J], 2001, 34: 239-247.
- [32] Y.D. Li, X.F. Duan, Y.T. Qian, L. Yang, M.R. Ji, C.W. Li, Solvothermal Co-reduction Route to the Nanocrystalline III-V Semiconductor InAs, *J.Am.Chem. Soc.* [J], 1997, 119(33): 7869-7870.
- [33] Y.D. Li, Y. Ding, Y.T. Qian, Y. Zhang, L. Yang, A Solvothermal Elemental Reaction To Produce Nanocrystalline ZnSe, *Inorg.Chem.* [J], 1998, 37: 2844-2845.
- [34] Y.D. Li, H.W. Liao, Y. Ding, Y.T. Qian, L. Yang, G.E. Zhou, Nonaqueous Synthesis of CdS Nanorod Semiconductor, *Chem. Mater.* [J], 1998, 10(9), 2301-2303.
- [35] S.H. Yu, Y.S. Wu, J. Yang, Z.H. Han, Y. Xie, Y.T. Qian, A Novel Solventothermal Synthetic Route to Nanocrystalline CdE (E = S, Se, Te) and Morphological Control, *Chem.Mater.* [J], 1998, 10(9): 2309-2312.
- [36] S.H. Yu, J. Yang, Y.S. Wu, Z.H. Han, J. Lu, Y. Xie, Y.T. Qian, Controllable synthesis of nanocrystalline CdS with different morphologies and particle sizes by a novel solvothermal process, *J.Mater.Chem.* [J], 1999, 9: 1283-1287.
- [37] W.Z. Wang, Y. Geng, P. Yan, F.Y. Liu, Y. Xie, Y.T. Qian, A Novel Mild Route to Nanocrystalline Selenides at Room Temperature, *J. Am.Chem. Soc.* [J], 1999, 121: 4062-4063.
- [38] W.Z. Wang, Y. Geng, Y.T. Qian, M.R. Li, X.M. Liu, A Novel Pathway to PbSe Nanowires at Room Temperature, *Adv.Mater.* [J], 1998, 38, 1479-1481.
- [39] X.F. Qian, X.M. Zhang, C. Wang, Y. Xie, Y.T. Qian, The Preparation and Phase Transformation of Nanocrystalline Cobalt Sulfides via a Toluene Thermal Process, *Inorg.Chem.* [J], 1999, 38: 2621-2623.
- [40] J.Q. Hu, Q.Y. Lu, K.B. Tang, Y.T. Qian, G.E. Zhou, X.M. Liu, Solvothermal reaction route to nanocrystalline semiconductors AgMS₂ (M=Ga, In) *Chem.Comm.* [J], 1999, 1093-1094.

- [41] C.R. Wang, K.B. Tang, Q. Yang, C.H. An, B. Hai, G.Z. Shen, Y.T. Qian, Blue-light emission of nanocrystalline CaS and SrS synthesized via a solvothermal route, *Chem.Phys.Lett.* [J], 2002, 351: 385-
- [42] K.Onisawa, Y. Abe, K. Tamura, T. Nakayama, M. Hanazono, Y.A. Ono, *J.Electrochem.Soc.*[J], 1991, 138: 599-
- [43] V. Shanker, S. Tanaka, M. Shiki, H. Deguchi, H. Kobayashi, H. Sasakura, *Appl.Phys.Lett.*[J], 1984, 45: 960-
- [44] C.R. Wang, K.B. Tang, Q. Yang, Y.T. Qian, C.Y. Xu, Hydrothermal Synthesis and Characterization of SnS_2 Nanocrystals, *Chem.Lett.* [J], 2001, 1294-1295.
- [45] C.R. Wang, K.B. Tang, Q. Yang, B. Hai, G.Z. Shen, Y.T. Qian, Synthesis of CuS Millimeter-Scale Tubular Crystals, *Chem.Lett.* [J], 2001, 494-495.
- [46] C.R. Wang, K.B. Tang, Q. Yang, G.Z. Shen, B. Hai, C.H. An, J. Zou, Y.T. Qian, Characterization of PbSnS_3 Nanorods Prepared via an Iodine Transport Hydrothermal Method, *J.Solid State Chem.* [J] 2001, 160: 50-53.
- [47] C.R. Wang, K.B. Tang, Q. Yang, S.H. Lu, G.E. Zhou, F.Q. Li, W.C. Yu, Y.T. Qian, Growth of $\text{Pb}_5\text{S}_2\text{I}_6$ meso-scale tubular crystals, *J.Cryst.Growth* [J], 2001, 226: 175-178.
- [48] C.R. Wang, K.B. Tang, Q. Yang, B. Hai, G.Z. Shen, C.H. An, W.C. Yu, Y.T. Qian, Synthesis of novel SbSI nanorods by a hydrothermal method *Inorg.Chem.Commu.* [J], 2001, 4: 339-341.
- [49] E.M. Gaigneaux, P. Ruiz, B. Delmon, Further on the mechanism of the synergy between MoO_3 and $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ in the selective oxidation of isobutene to methacrolein: Reconstitution of MoO_3 via spillover oxygen, *Catal. Today* [J], 1996, 32: 37-46.
- [50] Y. Huang, P. Ruiz. The nature of antimony-enriched surface layer of Fe-Sb mixed oxides, *Appl. Surf. Scien.* 2006, 252: 7849-7855.
- [51] D. Orosel, P. Balog, H. Liu, J. Qian, M. Jansen, Sb_2O_4 at high pressures and high temperatures, *J. Solid. State Chem.* [J], 2005, 178: 2602-2607.
- [52] T.H. Ji, M.Y. Tang, L. Guo, X.Y. Qi, Q.L. Yang, H.B. Xu, Scalable synthesis of Sb(III)Sb(V)O_4 nanorods from Sb_2O_5 powder via solvothermal processing, *Solid. State Commu.* [J], 2005, 133: 765-769.
- [53] Z.L. Zhang, Synthesis and microstructure of antimony oxide nanorods, *J. Mater.*

- Res. [J], 2002, 17: 1698-1701.
- [54] Y. Liu, M.L. Liu, Growth of aligned square-shaped SnO₂ tube arrays, Adv. Funct. Mater. [J], 2005, 15(1):57~62.
- [55] Y. L. Wang, X. C. Jiang, Y. N.Xia, A Solution-Phase, Precursor Route to Polycrystalline SnO₂ Nanowires That Can Be Used for Gas Sensing under Ambient Conditions, J. Am. Chem. Soc.[J], 2003,125(52):16176~16177
- [56] R.S. Niranjana, Y.K. Hwang, D.K. Kim, et al., Nanostructured tin oxide: Synthesis and gas-sensing properties, Mater.Chem.Phys. [J], 2005, 92(2): 384-388.
- [57] T. F. Baumann, S. O. Kucheyev, A. E. Gash, J. H. Satcher Jr., Facile Synthesis of a Crystalline, High-Surface-Area SnO₂ Aerogel,Adv.Mater.[J], 2005, 17: 1546-1548.
- [58] S. Chappel, A. Zaban, Nanoporous SnO₂ electrodes for dye-sensitized solar cells: improved cell performance by the synthesis of 18nm SnO₂ colloidsSol. Energ. Mat. Sol. C, 2002, 71 (2):141-152
- [59] S.R. Vishwakarma, H.C. Rahmatullah, Fabrication of SnO₂:As/SiO₂/n-Si (textured) (semiconductor/insulator/semiconductor) solar cells by chemical vapor deposition, Prasad Solid State Electron.[J], 1991, 36: 1345~1348.
- [60] Q.R. Zhao, Z.Q. Li, C.Z. Wu, et al. Facile synthesis and optical property of SnO₂ flower-like architectures, Nanopart. Res. [J], 2006, 8 (6): 1065-1069.
- [61] Q.R. Zhao, Y. Gao, X. Bai, *et al.* Facile Synthesis of SnO₂ Hollow Nanospheres and Applications in Gas Sensors and Electrocatalysts [J], Inorg. Chem., 2006, 2006 (8): 1643-1648.
- [62] W.P. Shao, Z.H. Wang, Y.G Zhang, et al. Controlled Synthesis of SnO₂ Hollow Microspheres via a Facile Template-free Hydrothermal Route, Chem. Lett. [J], 2005, 34 (4): 556-557.
- [63] M. Anpo, T. Shima, S. Kodama, Photocatalytic hydrogenation of CH₃CCH with H₂O on small-particle TiO₂ : Size quantization effect and reaction intermediates, J. Phys. Chem. [J], 1987, 91, 4305-4310.
- [64] 王彦妮, 张志赜, 崔作林, 纳米粒子在乙炔聚合反应中的催化作用催化学报, 1995, 16(4), 304-307.

- [65] 钟子宜, 陈立刚, 颜其洁等, 纳米铁矿型 LaFeO_3 及其掺杂系列氧化物制备和甲烷完全氧化催化性能研究, 科学通报, 1995, 40(14): 1279-1280.
- [66] R. Rolison, Catalytic Nanoarchitectures--the Importance of Nothing and the Unimportance of Periodicity, *Science* [J], 2003, 299, 1698-1701.
- [67] A. T. Bell, The Impact of Nanoscience on Heterogeneous Catalysis *Science* [J], 2003, 299, 1688-1691.
- [68] S.C. Shen, K. Hidajat, L.E. Yu, S. Kawi, Simple hydrothermal synthesis of nanostructured and nanorod Zn-Al Complex Oxides as Novel Nanocatalysts, *Adv. Mater.* [J], 2004, 16:541-545.
- [69] W.X. Zhang, Z.H. Yang, X. Wang, Y.C. Zhang, X.G. Wen, S.H. Yang, Large-scale synthesis of $\beta\text{-MnO}_2$ nanorods and their rapid and efficient catalytic oxidation of methylene blue dye *Catal. Commu.* 2006, 7: 408-412.
- [70] X. Su, Y. Liu, C. Xiao, G. Zhang, T. Liu, J.G. Qian, C.T. Chen, A facile, clean and quantitative synthesis of antimony chloride oxide single crystals, *Mater. Lett.* [J], 2006, 60: 3879-3881.
- [71] R.G. Orman, D. Holland, Thermal phase transitions in antimony (III) oxides, *J. Solid State Chem.*[J], 2007, 180: 2587-2596.
- [72] P. Charton, P. Armand, Glasses in the $\text{TeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_4$ binary system, *J. Non-Cryst. Solids* [J], 2003, 316: 189-197.
- [73] C. A. Cody, L. Dicarlo, and R. K. Darlington, Vibrational and Thermal Study of Antimony Oxides, *Inorg.Chem.* [J], 1976, 18(6): 1572-1576.
- [74] E. Arcozzi, N. Ballarini, F. Cavani, M. Cimini, C. Lucarelli, F. Trifiro, P. Delichere, J.M. Millet, P. Marion, The control of catalytic performance of rutile-type Sn/V/Nb/Sb mixed oxides, catalysts for propane ammoxidation to acrylonitrile, *Catal.Today* [J], 2008, 138: 97-103.
- [75] C.R. Wang, K.B. Tang, Q. Yang, Y.T. Qian, Preparation and Vibrational Properties of BiI_3 Nanocrystals, *Chem.Lett.* [J], 2001, 154-155.
- [76] L.M. Cukov, T. Tsuzuki, P.G. McCormick, SnO_2 nanoparticles prepared by mechanochemical processing, *Scripta Materialia* [J], 2001, 44: 1787-1790.
- [77] L.H. Xian, Y.J. Zhu, S.W. Wang, Sonochemical and microwave-assisted synthesis of linked single-crystalline ZnO rods, *Materials Chemistry and Physics* [J], 2004, 88: 421-426.

- [78] J. Ma, Y. Wang, F. Ji, X. Yu, H. Ma, UV-violet photoluminescence emitted from SnO₂:Sb thin films at different temperature, *Mater. Lett.*, 2005, 59(17): 2142-2145.
- [79] D. Calestani, L. Lazzarini, G. Salviati, M. Zha, Morpho-logical, structural and optical study of Quasi-1D SnO₂ nanowires and nanobelt, *Cryst. Res. Technol* [J], 2005, 40: 937-940.
- [80] J.X. Zhou, M.S. Zhang, J.M. Hong, et al., Raman spectroscopic and photoluminescence study of single-crystalline SnO₂ nanowires, *Solid State Commun.* [J], 2006, 138 (5): 242-246.
- [81] A. Dieguez, A. Romano-Rodriguez, A. Vila, et al., The complete Raman spectrum of nanometric SnO₂ particles. *Appl. Phys.* [J], 2001, 90(3): 1550-1557.
- [82] I. H. Campell and P. M. Fauchet, The effects of microcrystal size and shape on the one phonon Raman spectra of crystalline semiconductors, *Solid State Commun.* [J], 1986, 58(10): 739-741.
- [83] Q.Y. Wang, K.Yu and F. Xu, Synthesis and field emission of two kinds of hierarchical SnO₂ nanostructures, *Solid State Commun.* [J], 2007, 143 (4): 260-263.
- [84] J.S. Wang, J.Q. Sun, G.S. Zhang, *et al.* Novel route to dendritic SnO₂ nanostructure via ethanol-assisted controlled borohydride reduction, *Mater. Lett.* [J], 2006, 60(22): 2600-2603.
- [85] A.P. Alivisatos, *Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots*, Science [J], 1996, 271 (5251): 933-937.
- [86] A.M. Morales, C.M. Lieber, A Laser Ablation Method for the Synthesis of Crystalline Semiconductor Nanowires, *Science* [J], 1998, 279(5348): 208-211.
- [87] E. Kaneko, J. Isoe, T. Iwabuchi, et al., In-vessel extraction using a microtube and its application to the fluorimetric determination of trace lead, *Analyst* [J], 2002, 127: 219-222.
- [88] R. W. Dyksa The use of symmetrical microtube for increased sensitivity in carbon-13 NMR measurements, *J. Magn. Reson. Ser. A* [J], 1995, 112: 255-257.
- [89] 王洪涛, 张淑敏, 刘太奇, 微米管的制备与应用进展 [J], *化学世界*, 2005, 754-758.

- [90] Q. Yang, K.B. Tang, C.R. Wang, J. Zuo, Y.T. Qian, The synthesis and characterization of $\text{Pb}_5\text{S}_2\text{I}_6$ whiskers and tubules, *Inorg.Chem.Commu.[J]*, 2003, 6: 670-674.
- [91] L. Zhou, W.Z. Wang, L.S. Zhang, H.L. Xu, W. Zhu, Single-Crystalline BiVO_4 Microtubes with Square Cross-Sections: Microstructure, Growth Mechanism, and Photocatalytic Property, *J.Phys.Chem.C [J]*, 2007, 111, 13659-13664.
- [92] Q. Yang, K.B. Tang, C.R. Wang, F.P. Li, B. Hai, G.Z. Shen, C.H. An, W.C. Yu, Y.T. Qian, Template-assisted synthesis of $\text{Sb}_8\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{I}_2$ tubular crystals under hydrothermal conditions, *J.Cryst.Growth* .2001, 223: 287-291.
- [93] B. Mayers, Y.N. Xia, Formation of Tellurium Nanotubes Through Concentration Depletion at the Surfaces of Seeds, *Adv.Mater.[J]*, 2002, 4(14): 279-282.

发表文章及专利

- [1] Guangping Ren, Chunrui Wang, Jinan Xia, Liu Jian, Hongjie Zhong, Synthesis of α -Sb₂O₄ nanorods by a facile hydrothermal route, Materials Letters, 2009, 63, 605-607.
- [2] Liu Jian, Chunrui Wang, Guangping Ren, Lijuan Zhao, Xiaofeng Xu, Growth of amorphous SiO₂ net-like nanobelts via a simple thermal evaporation of CdS powder, The Open Nanoscience Journal, 2008, 2, 43-46.
- [3] 专利一项: 王春瑞, 任广平, 夏金安, 刘建 一种水热法合成 α -Sb₂O₄ 纳米棒的制备方法, (受理中)

致谢

本论文是在夏金安教授和王春瑞教授悉心指导下完成的,在本人攻读硕士学位期间,两位导师倾注了大量的心血与关怀。导师渊博的学识、敏锐的学术洞察力、严谨求实的治学态度、不懈探索的科研精神以及胸怀坦荡、平易近人的作风,都给学生留下了积极而深远的影响。两位导师在治学和为人两方面表现出来的非凡品质堪称楷模,是学生在今后的人生道路上不断进取的榜样。在论文完成之际,谨向辛勤培养我的导师们表示衷心的感谢并致以崇高的敬意!

在论文完成期间,得到同学和分析中心的许多老师的帮助和支持,在此向他们表示深深地谢意。特别感谢刘建同学在论文工作中的合作、相互勉励和支持。感谢邹儒佳同学在论文写作中所给予的莫大的帮助。感谢许胜兰、刘娜等同学在学习、生活中所给予的关怀和帮助。

在本人两年半的学习和生活中,我的家人始终给予了极大的关怀和帮助。两年多来,他们在经济和精神上无私的支持和鼓励我,承担了繁重的家务,做出了巨大的牺牲。正是在他们的鼓励和支持下,我才得以安心学习,顺利完成学业。在此,我向他们表示最衷心的感谢!

本论文是在国家自然科学基金资助下完成的,在此表示深深地感谢!

最后,谨向所有给予我帮助、关怀和支持的老师、同学和亲人们表示感谢!