

纳米科学与技术



贵金属基超结构 纳米材料

杨 军 陈运法 著
苏发兵 张 忠



科学出版社



国家出版基金项目
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

纳米科学与技术

贵金属基超结构纳米材料

杨 军 陈运法 苏发兵 张 忠 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书汇集了作者在纳米材料科学与技术领域多年的研究结果和取得的最新进展,介绍了在核壳、异质、空心和铃铛型贵金属纳米材料及半导体-贵金属复合纳米材料等超结构材料的制备、表征技术和应用前景,并对超结构纳米材料中的电子耦合及晶格应变等可调控纳米材料物理和化学性质的特殊效应进行了详细阐述,揭示了纳米材料中的一些新规律、新现象和新性能。特别地,书中描述的将铃铛型 Pt-Ru 超结构金属纳米材料用于选择性催化氧气还原的反应为克服直接甲醇燃料电池中的甲醇交叉现象提供了新的思路,将为燃料电池的推广应用产生深远的影响。

本书适合化学、化工、凝聚态物理、材料和纳米科技领域的广大科研、教学、专业技术人员以及研究生和高年级本科生阅读和参考。

图书在版编目(CIP)数据

贵金属基超结构纳米材料 / 杨军等著. —北京:科学出版社,2012

(纳米科学与技术 / 白春礼主编)

ISBN 978-7-03-035743-4

I. ①贵… II. ①杨… III. ①贵金属-纳米材料-研究 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 238768 号

责任编辑:杨 震 刘 冉 / 责任校对:宋玲玲

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:陈 敬

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2012 年 11 月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2012 年 11 月第一次印刷 印张: 23 1/2

字数: 480 000

定价: 98.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《纳米科学与技术》丛书编委会

顾 问 韩启德 师昌绪 严东生 张存浩

主 编 白春礼

常务副主编 侯建国

副主编 朱道本 解思深 范守善 林 鹏

编 委 (按姓氏汉语拼音排序)

陈小明	封松林	傅小锋	顾 宁	汲培文	李述汤
李亚栋	梁 伟	梁文平	刘 明	卢秉恒	强伯勤
任咏华	万立骏	王 琛	王中林	薛其坤	薛增泉
姚建年	张先恩	张幼怡	赵宇亮	郑厚植	郑兰荪
周兆英	朱 星				

《纳米科学与技术》丛书序

在新兴前沿领域的快速发展过程中,及时整理、归纳、出版前沿科学的系统性专著,一直是发达国家在国家层面上推动科学与技术发展的重要手段,是一个国家保持科学技术的领先权和引领作用的重要策略之一。

科学技术的发展和应用,离不开知识的传播:我们从事科学研究,得到了“数据”(论文),这只是“信息”。将相关的大量信息进行整理、分析,使之形成体系并付诸实践,才变成“知识”。信息和知识如果不能交流,就没有用处,所以需要“传播”(出版),这样才能被更多的人“应用”,被更有效地应用,被更准确地应用,知识才能产生更大的社会效益,国家才能在越来越高的水平上发展。所以,数据→信息→知识→传播→应用→效益→发展,这是科学技术推动社会发展的基本流程。其中,知识的传播,无疑具有桥梁的作用。

整个 20 世纪,我国在及时地编辑、归纳、出版各个领域的科学技术前沿的系列专著方面,已经大大地落后于科技发达国家,其中的原因有许多,我认为更主要的是缘于科学文化的习惯不同:中国科学家不习惯去花时间整理和梳理自己所从事的研究领域的知识,将其变成具有系统性的知识结构。所以,很多学科领域的第一本原创性“教科书”,大都来自欧美国家。当然,真正优秀的著作不仅需要花费时间和精力,更重要的是要有自己的学术思想以及对这个学科领域充分把握和高度概括的学术能力。

纳米科技已经成为 21 世纪前沿科学技术的代表领域之一,其对经济和社会发展所产生的潜在影响,已经成为全球关注的焦点。国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)会刊在 2006 年 12 月评论:“现在的发达国家如果不发展纳米科技,今后必将沦为第三世界发展中国家。”因此,世界各国,尤其是科技强国,都将发展纳米科技作为国家战略。

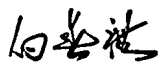
兴起于 20 世纪后期的纳米科技,给我国提供了与科技发达国家同步发展的良好机遇。目前,各国政府都在加大力度出版纳米科技领域的教材、专著以及科普读物。在我国,纳米科技领域尚没有一套能够系统、科学地展现纳米科学技术各个方面前沿进展的系统性专著。因此,国家纳米科学中心与科学出版社共同发起并组织出版《纳米科学与技术》,力求体现本领域出版读物的科学性、准确性和系统性,全面科学地阐述纳米科学技术前沿、基础和应用。本套丛书的出版以高质量、科学性、准确性、系统性、实用性为目标,将涵盖纳米科学技术的所有领域,全面介绍国内外纳米科学技术发展的前沿知识;并长期组织专家撰写、编辑出版下去,为我国

纳米科技各个相关基础学科和技术领域的科技工作者和研究生、本科生等,提供一套重要的参考资料。

这是我们努力实践“科学发展观”思想的一次创新,也是一件利国利民、对国家科学技术发展具有重要意义的大事。感谢科学出版社给我们提供的这个平台,这不仅有助于我国在科研一线工作的高水平科学家逐渐增强归纳、整理和传播知识的主动性(这也是科学研究回馈和服务社会的重要内涵之一),而且有助于培养我国各个领域的人士对前沿科学技术发展的敏感性和兴趣爱好,从而为提高全民科学素养做出贡献。

我谨代表《纳米科学与技术》编委会,感谢为此付出辛勤劳动的作者、编委会委员和出版社的同仁们。

同时希望您,尊贵的读者,如获此书,开卷有益!



中国科学院院长

国家纳米科技指导协调委员会首席科学家

2011年3月于北京

前 言

纳米科学技术是 20 世纪 80 年代末 90 年代初兴起的操纵原子和分子创制新物质的技术,它的含义是在纳米尺度(0.1~100 nm)范围内研究物质(包括原子、分子的操纵)的特性和相互作用以及如何利用这些特性和相互作用的具有多学科交叉性质的科学和技术,是 21 世纪最富有活力、最富有挑战性的新科技。在纳米尺度空间认识自然,进行知识技术和产品的创新是一种崭新的生产方式和工作方式,必然对科技进步、经济发展、国家安全乃至人民的日常生活水平的提高产生深远的影响。纳米科学技术已经形成了包括物理学、化学、化工、材料学、生物学、医学和电子学等学科在内的高度交叉和综合的科学技术。它不仅包含以实验观察、分析和研究为主线的基础学科,同时还包括纳米科学应用的工程与加工学为主要内容的纳米技术科学。纳米科学技术是一个融科学前沿和高技术于一体的完整的科学技术实践体系,它代表着今后人类科学和技术发展的趋势,也将成为 21 世纪的主导科学技术。这个由纳米科学技术主导的世纪会在不久的将来带给人类崭新的信息时代、新的生命科学时代、新的医学时代、新的材料科学和制造技术时代。

纳米科学技术的核心是纳米材料,分为纳米结构材料和纳米相/纳米粒子材料。前者指凝聚的块体材料,是以纳米尺度范围的物质单元为基础按一定规律构筑或营造的一种新的体系,包括一维、二维和三维;后者通常是分散态的纳米粒子,它的尺寸处于原子簇和宏观物体之间的过渡区域,是介于宏观物质与微观原子或分子间的过渡亚稳态物质。当粒子进入到纳米数量级时,就会呈现出块体材料所不具有的一些特殊性质,如量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应、宏观量子隧道效应、介电限域效应和库仑阻塞与量子隧穿效应等。正是由于这种质变才赋予纳米科学技术崭新的活力和改变人类未来工作方式和生活方式的巨大潜力。

纳米颗粒的结构调控是纳米科学技术研究的基本问题之一。具有超结构(核壳、异质、同质异性结构、有序阵列等)的纳米颗粒在纳米体系中集成了性能差异明显的不同组分,并且在纳米尺度上各组分之间产生强相互耦合作用,因此超结构纳米颗粒不仅具有明显增强的本征性能,而且还表现出许多新特性,突破了单一结构材料性能的局限。超结构纳米材料具有新奇的光学、电学和催化等性能,在功能化材料的研发、新能源的有效利用、环境保护与污染处理、生化医药等重要领域均表现出优异的应用前景。在设计超结构纳米材料时,选择具有独特光学及催化性能的贵金属和半导体组分,可以赋予纳米材料更多新功能。

本书汇集了作者在纳米材料科学与技术领域多年的研究结果和取得的最新进

展,介绍了在核壳、异质、空心和铃铛型贵金属纳米材料及半导体-贵金属复合纳米材料等超结构材料的制备、表征技术和应用前景,并对超结构纳米材料中的电子耦合和晶格应变等可调控纳米材料物理和化学性质的特殊效应进行了详细阐述,揭示了纳米材料中的一些新规律、新现象和新性能。特别地,书中描述的将铃铛型 Pt-Ru 超结构金属纳米材料用于选择性催化氧气还原的反应为克服直接甲醇燃料电池中的甲醇交叉现象提供了新的思路,将为燃料电池的推广应用产生深远的影响。

作者在纳米科学技术方面的研究工作先后得到了美国航空部、美国国立卫生研究院、多伦多大学、加拿大创新基金会、加拿大自然科学与工程研究理事会和新加坡科学技术发展部、中国科学院“百人计划”、中国科学院过程工程研究所多相复杂系统国家重点实验室(No. MPCS-2012-A-11, MPCS-2012-A-09, MPCS-2011-D-14, MPCS-2009-C-01)、国家自然科学基金(No. 21173226, 51272252, 21206172, 21206173, 21031005)和国家重点基础研究发展计划(2011CB200906)等项目的资助。作者在此对来自各方面的支持与帮助表示衷心的感谢。

限于作者水平,本书一定有不足和不当之处,作者热切希望读者和同行专家批评指正。

杨 军 陈运法 苏发兵 张 忠

2012年7月于中国科学院过程工程研究所

目 录

《纳米科学与技术》丛书序

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 纳米材料简介	1
1.3 纳米材料中的微结构与超结构	4
1.4 本书内容涵盖的范围	8
1.5 小结	10
参考文献	10
第 2 章 纳米材料表征和纳米结构调控	16
2.1 引言	16
2.2 纳米结构表征技术	16
2.2.1 光谱分析	16
2.2.2 X 射线衍射分析	23
2.2.3 X 射线光电子能谱分析	31
2.2.4 透射电子显微分析	39
2.2.5 扫描透射电子显微分析	49
2.3 纳米结构调控	53
2.3.1 种子生长法	53
2.3.2 一锅法	58
2.3.3 模板法	61
2.3.4 特殊方法	63
2.4 小结	68
参考文献	68
第 3 章 普遍化金属离子和纳米颗粒相转移萃取技术	77
3.1 引言	77
3.2 普遍化金属离子相转移萃取技术	77
3.3 普遍化金属纳米颗粒相转移萃取技术	87
3.4 小结	91
参考文献	92

第 4 章 超结构金属纳米材料	96
4.1 引言	96
4.2 水相合成的核壳结构 Ag-Pt 纳米颗粒	96
4.3 有机相中电置换法合成的核壳结构 Ag-Au 纳米颗粒	105
4.4 油胺中种子生长法合成的核壳结构金属纳米颗粒	111
4.5 核壳结构 Ag/Pd-Pt 纳米材料	130
4.6 空心 and 铃铛型结构金属纳米材料	144
4.7 异质结构 Au-Pt 纳米材料	160
4.8 静电吸引组装的空心 Pt 和 Ru 异质结构纳米材料	170
4.9 小结	179
参考文献	180
第 5 章 半导体-Au 复合结构纳米材料	198
5.1 引言	198
5.2 硒化物半导体纳米颗粒的普适性合成技术	198
5.3 Au 在半导体纳米颗粒上的沉积	209
5.4 半导体-Au 复合纳米材料在醛、胺和炔三组分偶联反应中的催化应用	228
5.5 小结	239
参考文献	239
第 6 章 Ag_2S-贵金属复合结构纳米材料	247
6.1 引言	247
6.2 水相中 Ag_2S 纳米颗粒合成技术	249
6.3 二元 Ag_2S -贵金属复合结构纳米材料	250
6.4 多元 Ag_2S -贵金属复合结构纳米材料	255
6.5 含 Pt 的 Ag_2S -贵金属复合结构纳米材料的电催化特性	258
6.6 小结	264
参考文献	265
第 7 章 核壳结构 CdSe-Pt 复合结构纳米材料	270
7.1 引言	270
7.2 半导体与贵金属纳米颗粒的可逆相转移技术	270
7.3 核壳结构 CdSe-Pt 复合结构纳米材料	278
7.4 小结	290
参考文献	291
第 8 章 超结构纳米材料衍生的科学现象和应用	296
8.1 引言	296

8.2 室温下有机相合成单分散 Ag_2S 纳米颗粒	296
8.3 Au 在核壳结构 Au- Ag_2S 纳米颗粒中由内向外的扩散	302
8.4 室温下 Au 与 Ag_2S 纳米颗粒的融合	311
8.5 PbS-Ag/Au 复合结构纳米材料	325
8.6 一种无质子交换膜的直接甲醇燃料电池模型	331
8.7 小结	342
参考文献	343
第 9 章 结语与展望	352
参考文献	355
附录 A 书中涉及的纳米材料表征内容的中英文对照及缩写	357
附录 B 几种金属及半导体材料的晶体结构参数	358

第 1 章 绪 论

1.1 引 言

纳米材料是纳米科学技术发展的核心和重要基础。纳米材料是指材料的几何尺寸达到纳米级尺度水平,并且具有特殊性能的材料,由于其在电子学^[1,2]、光学^[3-5]、传感^[6-9]、催化^[10-14]、影像^[15-17]、医药^[18-23]、数据及信息存储^[24-26]等领域的潜在应用而受到人们的广泛关注。纳米材料独特的性质和优异的性能由其结构的特殊性、大的比表面、一系列块体材料不具备的新的效应(小尺寸效应、界面效应和量子隧道效应等)及颗粒间的相互作用决定。发展新型纳米材料、调控纳米材料的结构和进一步提高和改善纳米材料的性能是纳米科学技术研究的重要领域。为全面了解纳米材料在纳米科学技术中的影响,以及材料的结构与性能的关系,本章将介绍纳米材料的基本内涵,回顾纳米材料的一些独特性质,并就本书涵盖的内容范围做一个大致界定。

1.2 纳米材料简介

纳米材料是指颗粒尺寸为纳米量级尺度范围通过调控物质结构制成的具有特异性能的超细微粒。在该定义中,纳米尺度的下限为原子或分子尺寸($\sim 0.1\text{ nm}$),上限一般为 100 nm 。从广义上说,纳米材料是指在三维空间中至少有一维(即长度、宽度或厚度等)处于纳米尺度范围或由处于纳米尺度范围的颗粒作为基本单元构成的材料。如果按维数划分,纳米材料的基本结构单元可以分为三类:①零维,指在空间三维尺度均在纳米尺度,如纳米颗粒、原子团簇、量子点等;②一维,指在空间中有两维处于纳米尺度,如纳米线、纳米棒、纳米管等;③二维,指在三维空间中有一维在纳米尺度,如纳米片、纳米盘、超薄膜、多层膜等。由于这些单元往往具有量子性质,所以对零维、一维和二维的基本单元分别又有量子点、量子线和量子阱之称。

纳米材料的尺度处于原子簇和宏观物体之间的过渡区域,是介于宏观物质与微观原子或分子间的过渡亚稳态物质。当粒子进入到纳米数量级时,就会呈现出块体材料所不具有的一些特殊性质,如量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应、宏观量子隧道效应、介电限域效应和库仑阻塞与量子隧穿效应等。

1. 量子尺寸效应^[27-30]

纳米材料中,量子尺寸效应是指当粒子尺寸下降到某一值,达到与光波波长或其他相干波长等物理特征尺寸相当或更小时,金属费米能级附近的电子能级由准连续变为离散的现象,如图 1.1 所示,纳米颗粒存在不连续的最高被占据分子轨道(highest occupied molecular orbital, HOMO)和最低未被占据分子轨道(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)能级,量子尺寸效应可使能隙明显变宽。当能级间距大于热能、磁能、静电能、光子能量或超导带态的聚集能时,这时必须要考虑量子尺寸效应,这导致纳米材料的磁、光、声、热、电以及超导电性与宏观物质有着显著不同。

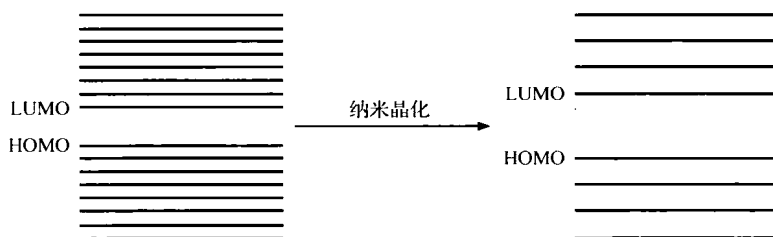


图 1.1 金属的量子尺寸效应示意图

2. 小尺寸效应^[31-33]

小尺寸效应是随着颗粒尺寸的变小最终引起颗粒性质发生质变而产生众多“特异”现象的统称。当超细微粒的尺寸与光波波长、磁交换长度、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,非晶态纳米微粒的颗粒表面层附近原子密度减小,导致声、光、电、磁、热和力学等特性呈现显著变化,如纳米材料的光吸收显著增加,并产生吸收峰的等离子共振频移;非导电材料的导电性出现;磁有序态向磁无序态转变、超导相向正常相的转变;金属熔点明显降低和声子谱发生改变等。

3. 表面与界面效应^[34,35]

纳米颗粒由于尺寸小,颗粒表面所占有的原子数远远多于相同质量的非纳米颗粒表面所占有的原子数目。表面效应即指纳米粒子的表面原子数与总原子数之比随粒径减小而急剧增大所引起的性质变化。随着微粒粒径变小,其表面所占原子数目呈几何级数增加,原子大多数集中到纳米粒子表面,如图 1.2 所示。由于随粒径减小表面原子数目骤增,表面原子配位数严重不足和由高表面积带来的高表面能,使粒子表面的原子极其活跃,很容易与其他原子结合而稳定下来,从而具有

很高的化学活性,并引起表面电子自旋构象、电子能谱和纳米微粒表面原子输运及构型的变化。

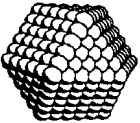
全壳幻数团簇					
壳层数	1	2	3	4	5
团簇中的原子数	13	55	147	309	561
表面原子比例	92%	76%	63%	52%	45%

图 1.2 具有“幻数”原子数目的金属团簇的理想模型,模型中的原子处于最密堆积状态^[35]

4. 宏观量子隧道效应^[36,37]

微观粒子具有贯穿势垒的能力称为隧道效应。近年来,人们发现在颗粒尺寸达到纳米级时,一些宏观量,像超微颗粒的磁化强度,量子相干器件中的磁通量以及电荷等亦具有隧道效应,称为宏观的量子隧道效应。

5. 介电限域效应^[38-40]

介电限域效应是指纳米颗粒分散在异质介质中由于界面引起的体系介电增强的现象,这种介电增强通常称为介电限域效应。这种效应主要来源于微粒表面和内部局域场的增强,当介质的折射率与微粒的折射率相差很大时,产生了折射率边界,这就导致微粒表面和内部的场强比入射场强明显增强。

6. 库仑阻塞与量子隧穿效应^[41-43]

当体系的尺度进入到纳米级时,体系是电荷“量子化”的,即充电和放电过程是不连续地充入一个电子所需的能量, E_c 为 $e^2/2C$,其中 e 为一个电子的电荷, C 为小体系的电容。体系越小, C 越大,能量 E_c 越小,我们把这个能量称为库仑阻塞能。库仑阻塞能是前一个电子对后一个电子的库仑排斥能,这就导致了对一个体系的充放电过程,电子不能集体传输,而是一个一个单电子的传输。通常把小体系这种单电子输运称为称库仑阻塞效应。如果两个量子点通过一个“结”连接起来,一个量子点上的单个电子穿过能垒到另一个量子点上的行为称作量子隧穿。

以上几种效应体现了纳米材料的基本特征。这些特性使纳米材料表现出许多奇异的物理、化学性质并在功能化材料的研发、新能源的有效利用、环境保护与污染处理、生化医药等重要领域衍生出优异的应用前景,给广大科技工作者带来了广阔的想象空间和无限的创造世界,是科学研究和技术探索的肥壤沃土。制备新型

材料、发现材料新性能、开发材料新功能及材料奇异特性背后的基础研究所焕发的创造火花,都将给人类文明带来新的天地。

1.3 纳米材料中的微结构与超结构

纳米材料的微结构(microstructure)主要包括颗粒尺寸(size)、颗粒形貌(morphology)、颗粒的结晶化程度(crystallization)及颗粒的表面结构(surface structure),广义上还包括颗粒尺寸分布或均匀程度(distribution/homogeneity)、颗粒分散程度(dispersity)和颗粒排布的取向性(orientation)等。颗粒的大小和均匀程度是衡量纳米材料的重要参数,可用颗粒的平均粒径、标准方差和相对标准方差进行评价[式(1.1)至式(1.3)]。颗粒材料的一些微结构内容可先直观地参见下面一些纳米颗粒的示意图(图 1.3),在后续各章节中会有具体的透射电镜图像。

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N} \quad (1.1)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{d})^2}{N}} \quad (1.2)$$

$$\bar{\sigma} = \frac{\sigma}{\bar{d}} \quad (1.3)$$

式中, $\bar{d}$ 为平均粒径; x 为单个粒子的粒径; N 为统计的粒子数; σ 为标准方差; $\bar{\sigma}$ 为相对标准方差。

纳米材料的微结构也是纳米材料表征的基本内容,并且和材料的性能评价紧密相关。已经清楚,纳米材料的性质强烈依赖于其颗粒的尺寸和形状。例如,球形 Au 纳米颗粒的直径从 5 nm 增加到 37 nm,它的表面等离子体共振(surface plasmon resonance, SPR)吸收谱峰在 520 nm 发生红移,即向长波方向移动到 530 nm^[41]; Au 和 Ag 纳米颗粒由球形演变成棒状时等离子体共振吸收谱峰也都会发生红移,并随着纳米棒长径比的增加 SPR 可红移至近红外区^[45,46]。对于分布不均匀的纳米体系,测量大量纳米材料得到的是整体材料的平均性质,单个纳米颗粒的独特性质可能会被掩盖。因此,一个大小、形貌均匀和分散性良好的颗粒系统不仅是满足科学研究中审美的需要,也是量化关联颗粒尺寸形貌与材料物理化学特性的必要条件。纳米材料的微结构调控是纳米科学技术中的一大关键问题,涉及晶体的成核、生长动力学、热力学因素、结晶环境和使颗粒稳定的添加试剂等, Xia 等^[47,48]对此有很好的综述。

随着纳米科技的日益发展,合成具有超结构的纳米材料开始受到关注。纳米

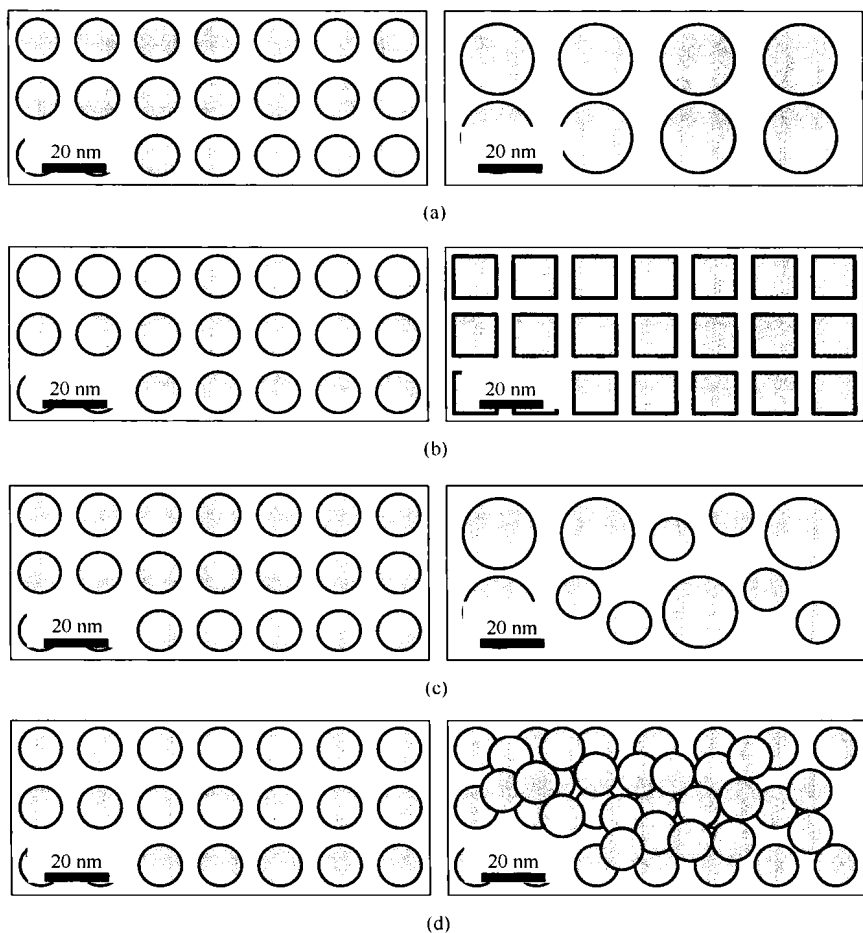


图 1.3 不同微结构的纳米颗粒示意图:(a)不同粒径大小的纳米颗粒;(b)不同形貌的纳米颗粒;(c)不同粒径分布的纳米颗粒;(d)不同分散程度的纳米颗粒

材料的超结构是指颗粒常规微结构之外的复杂的内部和外部结构,例如核壳结构(core-shell structure)、非均相异质结构(heterogeneous structure)、空心结构(hollow structure)和蛋黄结构或铃铛结构(yolk-shell or cage-bell structure)等。图 1.4 是几种具有超结构的纳米颗粒的示意图,后续章节中会分别加以具体描述。

超结构纳米材料由于具有特殊的内/外部结构,在化学催化^[49-52]、光催化^[53]、纳米反应器^[54-56]、药物释放^[57-59]、锂离子存储^[60-64]和光电子器件^[65]等方面有巨大的潜在应用。例如,和实心的 Pd 纳米颗粒相比,具有中空结构的 Pd 纳米颗粒对 Suzuki 交联反应有更好的催化活性并且经重复 7 次使用后活性几乎没有损失^[49];中国科学院化学研究所白春礼和万立骏的课题组^[50]研究发现表面粗糙的空心 Pt

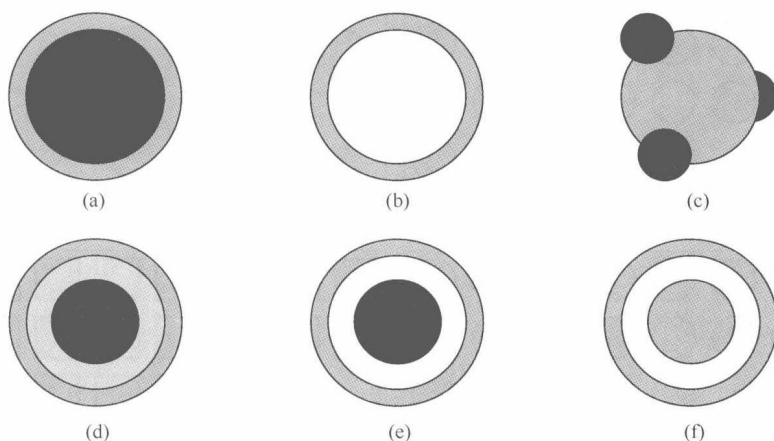


图 1.4 几种超结构纳米颗粒示意图:(a)核壳结构;(b)空心结构;(c)非均相异质结构;
(d)多壳层核壳结构;(e)非均相异质铃铛型结构;(f)同质铃铛型结构

纳米颗粒对室温下甲醇催化氧化的活性要比相同尺寸和表面结构的实心 Pt 纳米微球高出近 2 倍, Yang 等^[66]也有类似的报道。这些材料的高催化活性和材料的特殊结构有关, 和实心纳米球相比, 空心结构的球具有更大的活性表面, 球面上的微通道使空心纳米球的内外表面均可接触反应物, 参与催化反应。中国科学院过程工程研究所的王丹研究员领导的课题组^[67]发展了一种制备金属氧化物多层壳空心球的普适性方法“时空多尺度模板法”。该方法以吸附了金属离子的碳球为起点, 通过调整碳球模板的氧化收缩速度以及无机纳米颗粒的聚集结晶速度, 利用碳球在氧化收缩过程中的多次模板作用来制备壳层层数、厚度、尺寸和组成可控的空心球。由于多层空心球独特的传输性能, 表现出了不同于传统材料的优良的气敏性能: 空心球对乙醇气体的灵敏度不随比表面积的增加而增加, 而是随空心球壳层数的增加而增加。在药物释放方面, Sokolova 等^[68]研究了将 DNA 负载在具有多个壳层的中空磷酸钙纳米微球中然后向细胞中释放的情况, 发现和单纯将 DNA 包覆在实心的磷酸钙纳米球上进行释放相比, 使用超结构纳米球的 DNA 转染效率显著提高。原则上, 多壳层中空纳米球的不同壳层可进行设计, 使之能够释放不同的药物试剂, 让整个药物释放系统的应用更为普适和灵活。

复合结构纳米材料可以归结为一类特殊的超结构材料, 指由两种或两种以上物理化学性质截然不同的组分构成的纳米颗粒体系, 各成分间具有相互接触的界面。由于复合材料在纳米体系中集成了性能差异明显的不同组分, 并且在纳米尺度上各组分之间产生强相互耦合作用, 因此复合结构纳米材料不仅具有明显增强的本征性能, 而且还表现出许多新奇特特性, 突破了单一组分材料性能的局限, 在新功能材料的研发、新能源的有效利用、环境保护与污染处理、生化医药等重要领域