

纳米粒子与纳米结构薄膜

[美] J.H. 芬德勒 等著

项金钟 吴兴惠 译



化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

纳米粒子与纳米结构薄膜

[美] J. H. 芬德勒等著

项金钟 吴兴惠 译

化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

·北京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

纳米粒子与纳米结构薄膜/[美]芬德勒 (Fendler, J. H.) 等著;
项金钟, 吴兴惠译. —北京: 化学工业出版社, 2003. 8
ISBN 7-5025-4604-9

I. 纳… II. ①芬…②项…③吴… III. 纳米材料 IV. TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 051302 号

Nanoparticles and Nanostructured Films/by Janos H. Fendler

ISBN 3-527-29443-0

Copyright © 1998 by WILEY-VCH Verlag GmbH. All Rights Reserved.

本书中文简体翻译版由 WILEY-VCH 出版公司授权化学工业出版社

社独家出版发行。

未经出版者许可, 不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分。

北京市版权局著作权合同登记号: 01-2003-2859

纳米粒子与纳米结构薄膜

[美] J. H. 芬德勒等著

项金钟 吴兴惠 译

责任编辑: 丁尚林

责任校对: 陶燕华

封面设计: 潘 峰

*

化学工业出版社 出版发行

材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京云浩印刷有限责任公司印刷

三河市前程装订厂装订

开本 787 毫米×960 毫米 1/16 印张 28 字数 492 千字

2003 年 8 月第 1 版 2003 年 8 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4604-9/TQ·1755

定 价: 50.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

译者前言

本书是根据德国 Wiley-VCH 图书公司出版的《纳米粒子和纳米结构薄膜》(Nanoparticles and Nanostructured Films) 译出的。该书主编为著名纳米材料科学家 J. H. 芬德勒, 作者包括 38 位活跃在纳米科学研究领域的知名学者。这些作者从自己所熟知的研究领域, 以不同的风格描述了纳米粒子和纳米结构薄膜的制备方法、独特性质、应用前景和发展趋势。本书所展示的研究课题, 有些我国学者已经开展研究, 有些还很少涉及。本书的出版将有益于进一步推动我国纳米科学研究的发展。全书共分十八章: 第 1 章通过半导体与衬底之间晶格失配的控制机制, 讨论了电沉积量子点; 第 2 章描述了有序体系的纳米粒子取向生长; 第 3 章介绍了超晶格和纳米复合材料的电沉积; 第 4 章讨论了在有序化表面活性剂组装中纳米粒子生长的尺寸与形态控制; 第 5 章为硅纳米团簇的合成; 第 6 章专门介绍了富勒烯与纳米粒子的二维晶体生长; 第 7 章讨论了嵌段共聚物胶束中金属胶体的形成及其合成材料的性质; 第 8 章为硅纳米粒子的等离子体生长及晶化处理; 第 9 章分析讨论了纳米结构半导体薄膜中的电子转移过程; 第 10 章介绍了在纳米孔薄膜中的纳米粒子模板合成方法; 第 11 章为纳米粒子聚集体光催化特性与其结构形态的相关性研究; 第 12 章讨论了 Zeta 电势与胶体反应动力学; 第 13 章描述了三维基体中的半导体纳米粒子; 第 14 章分析讨论了纳米金属氧化物半导体的电荷转移现象; 第 15 章为纳米粒子中介型单电子导电性; 第 16 章介绍了纳米材料合成中的杂型超分子化学; 第 17 章讨论了沸石中的纳米团簇合成; 第 18 章分析了纳米粒子和纳米结构薄膜的研究现状, 指出了未来的发展趋势。本书取材翔实, 内容丰富, 每章附有大量参考文献。

本书是纳米粒子和纳米结构薄膜材料方面的一本较系统、完整的参考书, 可供综合大学和理工科大学相关专业的本科生、研究生、教师以及科技工作者参考。

从本书翻译策划到最后完成译稿, 化学工业出版社给予了很多关心和支持。同时, 方静华、信思树、朱艳、杨海刚、吴仕兰等近十位研究生分担了大量文字录入工作。在此, 译者对他们一并表示感谢。

译者

2003 年 5 月

前言

“小”不仅美丽而且还非常有用。当颗粒尺寸达到纳米量级那么小时所显示出的优点正逐渐被科技界和新闻媒体所认识。关于纳米科技研究领域的论文和出版物呈指数级增长。并且,围绕纳米粒子研究中的相关问题,国内外生物学、物理学、化学、工程学以及材料科学学会和政府部门举办的学术会、研讨会和专题报告会的次数也在迅速增加。显然,随着研究工作的深入开展,纳米粒子和纳米结构材料所具有的独特性能,以及它们在光、电、磁、电光、磁光和催化传感器或元器件等方面所展现的广阔应用前景,将进一步激发人们对这一研究领域的兴趣。

有关纳米粒子的研究,目前科技界已发表、出版了大量综述性文章书籍,这对初学者来说是非常有益的。然而,就我们所知,目前还没有关于利用“湿”化学方法和胶体化学方法制备纳米粒子和纳米结构薄膜方面的综合评述。本书的目的在于通过对纳米粒子和纳米结构薄膜在制备、表征等方面已完成的研究工作进行总结和应用前景的讨论来填补这一空白。对于先进材料合成而言,化学制备方法具有通用、方便、经济等优点,可以很容易由液相转为固相,并且还具有规模放大简单的优势。

电化学已发展得非常成熟。借助电化学的理论和方法,可以实现纳米粒子和纳米颗粒薄膜一层一层的可控沉积。在第1章和第3章,我们介绍了电沉积量子点、超晶格和纳米复合材料的最新研究动态。化学家从自然界中得到了很多启示。例如,纳米粒子的模板直接合成法就是受益于生物矿化现象和无机晶体在生物膜中的取向生长效应。在第2章、第4章,讨论了利用单层膜和逆胶束进行金属、半导体及磁性纳米粒子生长的研究现状和趋势。另外,更刚性的模板也可以用于纳米粒子的制备。例如,蛋白石(第13章)、纳米孔薄膜(第10章)和沸石(第17章)等都可以作为模板进行各种纳米材料的合成。在第七章,我们还着重描述了以嵌段共聚物胶束作为“主体”材料进行金属纳米粒子制备的方法。

多孔硅纳米粒子由于具有光致发光和电致发光性质,以及通过能够有效传导电流的氧化层钝化表面可以制作光耦合器件和化学传感器等,最近引起了人们的普遍关注。对此,在第5章和第8章分别对硅纳米团簇的化学合成和等离子体诱导生长方法进行了分析讨论。众所周知,富勒烯纳米粒子具有潜在的重要性,尽

管目前人们对之研究得不多，本书还是专列一章（第6章）对富勒烯纳米粒子及其二维晶体生长进行了介绍和讨论。

纳米粒子可以作为构造二维阵列和三维网络结构的“砌块”。同时，纳米粒子还可以像普通分子那样进行“衍生”或“处理”。通过这种方法可以获得在第十六章所描述的杂型超分子结构。如此涉及的复杂化学问题，需要对表面及胶体化学相互作用机制有更深入的理解。在第11章、第12章对这些方面进行了详细讨论。

在纳米粒子和纳米（结构）材料的研究中，其中的电子和光电子输运机制是值得重视的一个方面。本书第9章对纳米半导体薄膜中的电子转移过程进行了专题评述；在第14章，对纳米晶金属、氧化物/半导体界面的电荷转移以及与之相关的电致变色/电池界面和光伏打/光催化界面问题进行了分析讨论。

为了方便初学者，本书最后一章对纳米粒子和纳米结构薄膜的流行制备方法进行了总结评述，并对这一新兴研究领域的发展现状与趋势进行了讨论。毫无疑问，现在正在研究的问题不久就会变成“过去的成就”，有兴趣的读者应当及时了解该研究领域在各种学术会议或出版物中发表的最新成果。同时，在第18章，我们还给出了常用半导体体相材料的性质及其相关数据，以方便读者在需要进行体相材料与尺寸量子化材料之间的比较。

最后，衷心感谢本书各章作者，他们在百忙中抽出时间按计划圆满完成了各自的写作任务。正是由于这些不辞辛苦的作者的贡献，才使得我们有机会分享作者及其所在科学研究团体所取得的丰硕成果。在此，我还要感谢 Wiley-VCH 出版公司的编辑 Peter Gregory 博士和 Jorn Ritterbusch 博士及其同事，他们从本书策划直到本书正式出版，一直给予我热情支持和帮助。

Janos H. Fendler

编写人员名录

B. Alpersen

Department of Materials and Interfaces
The Weizmann Institute of Science
IL-76100 Rehovot
Israel

M. Antonietti

Max-Planck-Institut für Kolloid-und
Grenzflächenforschung
Kantstraße 55
14513 Teltow-Seehof
Germany

D. Behar

Department of Materials and Interfaces
The Weizmann Institute of Science
IL-76100 Rehovot
Israel

R. A. Bley

Department of Chemistry
University of California
Davis, CA 95616
USA

L. Bronstein

The Russian Academy of Sciences
A. N. Nesmeyanov Institute of

Organoelement Compounds

28 Vavilov St. , INEOS
Moscow
Russia

S. Carrara

Institute of Biophysics
University of Genova
Via Giotto 2
16153 Genova
Italy

L. Cusack

Department of Chemistry
University College Dublin
Belfield
Dublin 4
Ireland

J. Dutta

Powder Technology Laboratory
Department of Materials Science
Swiss Federal Institute of Technology
CH-1015 Lausanne
Switzerland

J. H. Fendler

Center for Advanced Material

Processing
Clarkson University
Potsdam, NY 13699
USA

D. Fitzmaurice
Department of Chemistry
University College Dublin
Belfield
Dublin 4
Ireland

Y. Golan
Department of Materials and Interfaces
The Weizmann Institute of Science
IL-76100 Rehovot
Israel

D. M. Guldi
Radiation Laboratory
University of Notre Dame
Notre Dame, IN 46556
USA

I. Hannus
Applied Chemistry Department
Jozsef Attila University
Rerrich Béla tér
6720 Szeged
Hungary

G. Hodes
Department of Materials and Interfaces

The Weizmann Institute of Science
IL-76100 Rehovot
Israel

H. Hofmann
Powder Technology Laboratory
Department of Materials Science
Swiss Federal Institute of Technology
CH-1015 Lausanne
Switzerland

H. Hofmeister
Powder Technology Laboratory
Department of Materials Science
Swiss Federal Institute of Technology
CH-1015 Lausanne
Switzerland

C. Hollenstein
Powder Technology Laboratory
Department of Materials Science
Swiss Federal Institute of Technology
CH-1015 Lausanne
Switzerland

J. C. Hulteen
Department of Chemistry
Colorado State University
Fort Collins, Colorado 80523
USA

J. T. Hupp
Department of Chemistry

Northwestern University
2145 Sheridan Rd.
Evanston, IL 60208-3113
USA

P. V. Kamat
Radiation Laboratory
University of Notre Dame
Notre Dame, IN 46556
USA

S. M. Kauzlarich
Department of Chemistry
University of California
Davis, CA 95616
USA

S. Kelly
Department of Physics
Brooklyn College of CUNY
Brooklyn, NY 11210
USA

I. Kiricsi
Applied Chemistry Department
Jozsef Attila University
Rerrich Béla tér
6720 Szeged
Hungary

B. I. Lemon
Department of Chemistry
Northwestern University

2145 Sheridan Rd.
Evanston, IL 60208-3113
USA

L. A. Lyon
Department of Chemistry
Northwestern University
2145 Sheridan Rd.
Evanston, IL 60208-3113
USA

X. Marguerettaz
Department of Chemistry
University College Dublin
Belfield
Dublin 4
Ireland

C. R. Martin
Department of Chemistry
Colorado State University
Fort Collins, Colorado 80523
USA

F. C. Meldrum
Department of Applied Mathematics
Research School of Physical Sciences
Australian National University
Canberra, ACT 0200
Australia

P. Mulvaney
School of Chemistry

University of Melbourne
Parkville, VIC 3052
Australia

J. B. Nagy

Laboratoire de Résonance Magnétique
Nucléaire
Facultés Universitaires Notre-Dame
de la Paix
61 Rue de Bruxelles
5000 Namur
Belgium

M. P. Pileni

Laboratoire S. R. S. I.
U. R. A. C. N. R. S.
1662 Université P. et M. Curie (Paris VI)
4 Place Jussieu
F-75231 Paris Cedex 05
France

S. G. Romanov

University of Wuppertal
Dept. of Electronics
Fuhlrottstr. 10
42097 Wuppertal
Germany

I. Rubinstein

Department of Materials and Interfaces
The Weizmann Institute of Science
IL-76100 Rehovot
Israel

C. M. Sotomayor Torres

University of Wuppertal
Dept. of Electronics
Fuhlrottstr. 10
42097 Wuppertal
Germany

J. A. Switzer

Martin E. Straumanis Hall
University of Missouri-Rolla
Rolla, MI 65401-0249
USA

M. Tomkiewicz

Department of Physics
Brooklyn College of CUNY
Brooklyn, NY 11210
USA

P. Valetsky

The Russian Academy of Sciences
A. N. Nesmeyanov Institute of
Organoelement Compounds
28 Vavilov St. , INEOS
Moscow
Russia

Y. Zhang

Department of Materials and Interfaces
The Weizmann Institute of Science
IL-76100 Rehovot
Israel

内 容 提 要

本书是由世界著名纳米材料科学家 J. H. 芬德勒主编，作者包括 38 位活跃在纳米材料科学研究领域的知名学者。这些作者分别从自己所熟知的研究领域，全面描述了纳米粒子与纳米结构薄膜的制备方法、独特性能、应用前景和发展趋势等。

本书是纳米粒子和纳米结构薄膜材料方面的一本较系统、完整的参考书，可供纳米材料科研领域的科技工作者及高等院校的师生参考。

目 录

第 1 章 电沉积量子点——通过半导体与衬底之间的晶格失配控制其尺寸.....	1
1.1 引言	1
1.2 CdSe/Au 体系	3
1.3 半导体点阵间隔的调整——Cd(Se,Te)/Au	5
1.4 衬底点阵间隔的调整——CdSe/Pd	6
1.5 在 Au 和 Pd 衬底上沉积较厚的 CdSe 层	8
1.6 其他半导体-衬底组合体系	9
1.6.1 (Cd,Zn)Se/Au	9
1.6.2 CdS/Au	11
1.6.3 CdS/Pd	13
1.6.4 CdSe/Au-Pd	14
1.7 带隙测量.....	17
1.8 结论与展望.....	20
致谢	21
参考文献	21
第 2 章 有序体系的纳米粒子取向生长	23
2.1 引言.....	23
2.2 在自组装单(分子)层和多层膜上的取向晶体生长.....	25
2.2.1 磷酸锆多层膜中的磷酸锌沸石的生长.....	25
2.2.2 在自组装单层膜上取向生长磷酸铝沸石晶体.....	26
2.2.3 在自组装多层膜上取向陶瓷薄膜的成核与生长.....	26
2.3 在 LB 膜上的外延晶体生长	27
2.4 朗缪尔单层膜为模板的外延晶体生长.....	28
2.4.1 借助朗缪尔单层膜进行半导体纳米粒子的外延生长.....	28
2.4.2 在花生酸(AA)和十八胺(ODA)单层膜情况下 PbS 晶体的制备.....	28
2.4.3 PbS 晶体结构形态与其物理化学性质之间的关系	31
2.4.4 在花生酸单分子层上外延生长硫化镉(CdS)纳米粒子	34

2.4.5 利用花生酸(AA)单(分子)层膜外延生长 PbSe 晶体	36
2.5 在单(分子)层膜上的氯化钠晶体生长	38
2.5.1 在脂族醇单层膜上的冰成核	39
2.5.2 在醇类单层膜上的冰成核动力学	42
2.6 生物矿化	42
2.6.1 利用朗缪尔单层膜进行 CaCO_3 的生长	43
2.6.2 利用表面活性剂单层膜进行硫酸钡的外延生长	45
2.6.3 在朗缪尔单层膜上石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)的取向成核	47
参考文献	48
第3章 超晶格和纳米复合材料的电沉积	50
3.1 引言	50
3.2 无机材料的电沉积	51
3.2.1 硫属元素化金属的电沉积	52
3.2.2 金属氧化物的电沉积	53
3.3 纳米固体(相)材料的电沉积	54
3.3.1 在纳米杯(Nano-beaker)中的生长	54
3.3.2 扫描探针纳米刻蚀法	54
3.3.3 量子点的外延生长	55
3.3.4 超晶格的电沉积方法	55
3.4 超晶格的分析表征	56
3.4.1 X射线衍射	56
3.4.2 扫描探针显微镜	58
3.5 外延生长的原位(In Situ)研究	59
3.6 纳米复合材料的电沉积	60
3.7 展望	64
致谢	64
参考文献	64
第4章 在有序化表面活性剂组装中纳米粒子生长的尺寸与形态控制	67
4.1 引言	67
4.2 逆胶束	69
4.2.1 金属 Cu 粒子的合成及其光学性质	69
4.2.2 半导体半磁性量子点的合成及其光学性质	72
4.3 水包油(型)胶束	74

4.3.1 磁性流体:合成与性质	74
4.3.2 金属铜粒子形状的控制	79
4.4 互联式体系	81
4.5 平衡态洋葱型和平面型层状相	84
4.6 球粒	85
4.7 二维(2D)和三维(3D)超晶格中纳米粒子的自组织化	87
4.7.1 硫化银-(Ag_2S) _n -自组装	89
4.7.2 银金属纳米粒子的自组装	92
4.8 结论	94
致谢	95
参考文献	95
第5章 硅纳米团簇的合成	98
5.1 引言	98
5.2 量子限制	98
5.3 半导体纳米团簇的研究进展	100
5.3.1 硅纳米团簇的进展	101
5.3.2 硅的晶体结构	101
5.3.3 硅的能带结构	103
5.4 硅纳米团簇的合成方法	104
5.4.1 硅烷(类)分解合成法	104
5.4.2 由多孔硅合成硅纳米粒子	105
5.4.3 硅纳米粒子的溶液合成	105
5.5 分析表征	107
5.5.1 红外光谱	107
5.5.2 电子显微分析	108
5.5.3 吸收谱	110
5.5.4 光致发光光谱	110
5.6 小结	112
致谢	112
参考文献	112
第6章 富勒烯与纳米粒子的二维晶体生长	114
6.1 引言	114
6.2 纯富勒烯	115

6.2.1	纯富勒烯 C_{60} 和 C_{70} 薄膜	115
6.2.2	纯富勒烯 C_{60} 和 C_{70} 的 LB 薄膜	117
6.2.3	在双亲性基体分子层中生长纯 C_{60} 的 LB 膜	119
6.3	官能化富勒烯衍生物的 LB 膜	120
6.3.1	单官能富勒烯衍生物	120
6.3.2	带有亲水基的单官能富勒烯衍生物	121
6.3.3	多官能富勒烯衍生物	125
6.3.4	将薄膜转移到固体衬底上	127
6.4	富勒烯共价键连接自组装单层薄膜和官能化富勒烯衍生物自组装单层薄膜	128
6.4.1	含超分子对富勒烯自组装单层薄膜	130
6.4.2	官能富勒烯衍生物通过静电作用的自组装	131
6.5	展望与应用	131
	致谢	132
	参考文献	132
第 7 章	嵌段共聚物胶束中的金属胶体:形成及材料性质	139
7.1	引言	139
7.2	双亲嵌段共聚物作为胶体专用保护体系的研究现状	141
7.3	双亲嵌段共聚物及其聚集行为化学;胶束填充及束内键联	142
7.3.1	双亲嵌段共聚物	142
7.3.2	双亲嵌段共聚物胶束的聚集行为	144
7.3.3	金属盐的掺入	145
7.4	在有机溶剂中存在双亲嵌段共聚物时的金属胶体合成	147
7.4.1	在胶束内芯的金属胶体合成:纳米反应器	147
7.4.2	快速均相还原	148
7.4.3	缓缓均相还原	149
7.4.4	利用非均匀界面反应合成金属胶体	150
7.4.5	由双亲嵌段共聚物胶束制备均相胶体及混合聚集体	154
7.5	在水或相关极性溶剂中存在双亲嵌段共聚物时金属胶体的合成	156
7.5.1	疏水-亲水嵌段共聚物的胶束形成和金属盐与亲水壳体的相互作用	156
7.5.2	在“双亲水”嵌段共聚物中的胶体合成	157
7.6	双亲嵌段共聚物稳定化金属胶体的催化性质	159

7.7 双亲嵌段共聚物稳定化 Co 胶体的磁学性质	161
7.8 结论与展望	162
参考文献	163
第 8 章 硅纳米粒子的等离子体生长及晶化处理	165
8.1 导言	165
8.2 实验方法	166
8.2.1 粉末制备及其退火	166
8.2.2 透射电子显微技术	167
8.2.3 振动光谱技术	167
8.2.4 等离子体和原位粉末诊断	168
8.3 硅纳米粒子的结构	170
8.3.1 结构形态	170
8.3.2 振动光谱技术	172
8.3.3 红外光谱	172
8.3.4 拉曼谱	173
8.4 硅纳米粒子合成及相关性质	175
8.4.1 粉末的初级粒子	175
8.4.2 粉末形成及其凝聚	178
8.4.3 粉末动力学	181
8.4.4 粉末特性的原位诊断与检测	181
8.5 硅纳米粒子的加工处理	184
8.5.1 晶化	184
8.5.2 烧结	188
8.5.3 热力学	188
8.5.4 动力学	190
8.6 结论与展望	192
致谢	193
参考文献	193
第 9 章 纳米结构半导体薄膜中的电子转移过程	197
9.1 导论	197
9.2 纳米结构半导体薄膜制备及其表征	198
9.2.1 由胶态悬浮体制备薄膜	199
9.2.2 化学沉淀方法	200

9.2.3	电化学沉积方法	201
9.2.4	自组装层	201
9.2.5	表面改性	201
9.3	光学性质	202
9.3.1	电子储存和光致变色效应	202
9.3.2	光电流的产生	203
9.3.3	宽带隙半导体的光敏化	205
9.3.4	光催化	206
9.4	半导体薄膜中的电子转移及其机理	208
9.4.1	电荷由受激染料注入半导体纳米团簇	208
9.4.2	电荷注入过程的动力学	209
9.4.3	在半导体-染料界面处电子转移的调制	212
9.4.4	反向电子转移	214
9.4.5	半导体薄膜中的电荷输运	216
9.5	结论	217
	致谢	217
	参考文献	217
第 10 章	在纳米孔薄膜中的纳米粒子模板合成方法	222
10.1	引言	222
10.2	所使用的薄膜	223
10.2.1	“径迹蚀刻”聚合物薄膜	223
10.2.2	多孔 Al_2O_3 薄膜	223
10.2.3	其他纳米孔材料	225
10.3	模板合成之方略	225
10.3.1	电化学沉积	225
10.3.2	无电沉积	227
10.3.3	化学聚合反应	227
10.3.4	溶胶-凝胶沉积	228
10.3.5	化学气相沉积	229
10.4	复合纳米结构	230
10.5	金纳米粒子的光学性质	233
10.5.1	金纳米粒子的制备	233
10.5.2	结构特征	234