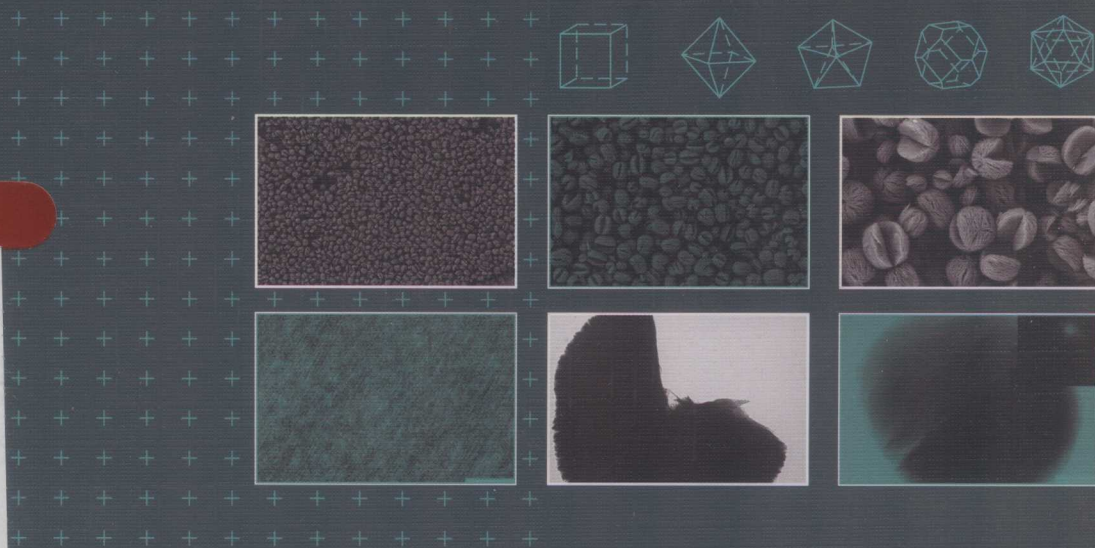


侯宏卫 胡清源 等编著

新型层状氢氧化物微结构 ——合成、组装及机理

Microstructure of Novel Layered Hydroxide

Synthesis, Assembly and Mechanism



化学工业出版社

0611.6
03

014031955

侯宏卫 胡清源 等编著

新型层状氢氧化物微结构 ——合成、组装及机理

Microstructure of
Novel Layered Hydroxide
Synthesis, Assembly and Mechanism



化学工业出版社

北京



北航

C1719965

0611.6
03

本书全面概述了层状氢氧化物微结构组装体的水相合成、形成机理及应用研究,并配以丰富、形象的图表。主要内容有:纳米结构简介、组装机理、组装过程及表征手段,层状氢氧化物的合成与表征以及负载型羟基氧化物的构筑及催化性能研究。对指导纳米材料的合成、组装及表征技术有一定的借鉴作用。

本书可供高等院校无机纳米材料合成专业的研究生和相关领域科研工作者参考。

图书在版编目(CIP)数据

新型层状氢氧化物微结构——合成、组装及机理/侯宏卫,
胡清源等编著. —北京:化学工业出版社, 2014. 1
ISBN 978-7-122-19296-7

I. ①新… II. ①侯…②胡… III. ①氢氧化物-化学结构
②纳米技术-研究 IV. ①O611.64 ②TB303

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 300600 号

责任编辑:李晓红

文字编辑:孙凤英

责任校对:宋 玮

装帧设计:刘丽华

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装 订:三河市宇新装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张 11¼ 字数 208 千字 2014 年 3 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888 (传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 68.00 元

版权所有 违者必究

前言

FOREWORD

编委会

主任：侯宏卫

副主任：胡清源

编委：侯宏卫 胡清源 朱友 谭庆军

石龙凯 陈欢 杨进 刘洋

本书是在国家自然科学基金项目“新型无机-有机杂化材料的研究”（项目编号：20734040）的支持下完成的。本书主要介绍了无机-有机杂化材料的合成、结构、性质及应用。本书共分五章。第一章介绍了无机-有机杂化材料的定义、分类及命名。第二章介绍了无机-有机杂化材料的合成方法。第三章介绍了无机-有机杂化材料的结构。第四章介绍了无机-有机杂化材料的性质。第五章介绍了无机-有机杂化材料的应用。本书可作为无机-有机杂化材料领域的研究人员、研究生及本科生的参考书。

本书的出版得到了国家自然科学基金项目“新型无机-有机杂化材料的研究”（项目编号：20734040）的支持。本书的出版也得到了“2013年度教育部人文社会科学重点研究基地重大项目”（项目编号：13JJD780001）的支持。

编委会

2013年12月

前言

F O R E W O R D

氢氧化物，即元素和羟基结合形成的无机化合物。氢氧化物结构的羟基可以通过羟基生成分子间氢键作用力，也可以通过加热使自身脱水，从而带来结构组成以及能量的变化。新型氢氧化物微结构由于特有的氢键以及其独特的结构，在电池、催化、吸附等诸多领域都得到了广泛的应用。

本书是作者近些年来在氢氧化物微结构领域的研究工作总结。主要基于合适的前驱物，利用层状结构特有的作用力，通过控制水相反应的条件，给予其适宜的生长环境，来研究氢氧化物微结构的液相合成方法，以及影响组装生长这些微结构的因素。本书主要内容涉及以下几个方面：一是简要阐述了纳米结构的组成、性质及组装机理；二是通过对层状前驱物的选择，利用适宜的碱度和氧化剂浓度，成功地在铜片表面上设计并合成了带状 CuO 亚微米结构，包括氧化过程及组装生长的 $3\text{D Cu}(\text{OH})_2$ 分层超结构；三是利用简单的液相方法合成了纺锤形及球状 $\beta\text{-FeOOH}$ ；四是制备并合成了 1D 、四分之三球状及卷心菜状 $\gamma\text{-AlOOH}$ ，并在水溶液体系中考察了其对六价铬离子和 HCN 的吸附及去除作用；五是探讨了负载型氢氧化物的构筑以及其在电化学方面的应用。书中引用了较多国内外最新的研究成果，对研究氢氧化物微结构的合成、组装及机理有一定指导意义。

感谢国家自然科学基金项目“新型层状氢氧化物微结构组装体的水相合成、形成机理及应用研究”(20701040) 对研究工作的资助。

编著者

2013 年 12 月

目录

C O N T E N T S

第1章 绪论

1.1 引言	1
1.2 纳米结构的组成、特异效应和性质	2
1.2.1 纳米结构的组成	2
1.2.2 纳米结构的特异效应	3
1.2.3 纳米结构的性质	6
1.3 纳米结构组装的原理	8
1.3.1 微观和宏观的相互作用	8
1.3.2 表面活性剂和亲水性分子	12
1.3.3 从分散态到凝聚态的转变: 组装的开始	13
1.3.4 堆积几何: 获得所需的组装结构	14
1.4 纳米晶体的组装	18
1.4.1 无机矿物质的分子直接组装	20
1.4.2 纳米晶体组装的条件	21
1.4.3 纳米晶体的形状	22
1.4.4 粒子的溶液相组装	22
1.4.5 纳米晶体组装的生长机理	25
1.5 主要工作及研究内容	26
1.5.1 层状氢氧化物的合成与表征	26
1.5.2 负载型羟基氧化物的构筑及催化性能研究	28
参考文献	28

第2章 层状氢氧化物的合成、表征与测试方法

2.1 氢氧化物与羟基氧化物	37
2.2 氢氧化物的主要合成方法	38
2.2.1 固态反应法	38
2.2.2 金属盐或氧化物的水解法	39
2.2.3 碱性溶液沉淀法	39
2.2.4 尿素水解法	39
2.3 氢氧化物的表征方法和测试手段	39
2.3.1 物相表征、形态分析、成分分析	40
2.3.2 性质分析	43
参考文献	47

第3章 层状化合物 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的组装

3.1 CuO 亚微米带准阵列的设计合成	53
3.1.1 简介	53
3.1.2 CuO 亚微米带准阵列的合成与表征	54
3.1.3 CuO 亚微米带准阵列的形成机理讨论	56
3.1.4 结论	60
3.2 3D $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 分层超结构的组装生长	61
3.2.1 简介	61
3.2.2 3D $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 分层超结构的合成与表征	62
3.2.3 3D $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 分层超结构的形成机理讨论	65
3.2.4 结论	70
参考文献	70

第4章 层状化合物 $\beta\text{-FeOOH}$ 的合成组装

4.1 FeOOH 介绍	74
-----------------------------	----

4.1.1	FeOOH 的结构和性质	74
4.1.2	FeOOH 的研究进展	77
4.1.3	FeOOH 的研究思路	77
4.2	实验	78
4.2.1	仪器和材料	78
4.2.2	样品的合成方法	78
4.2.3	样品的仪器表征	78
4.3	结果与讨论	79
4.4	结论	81
	参考文献	82

>>>>>>>>

第5章 γ -AlOOH 纳米结构的合成组装

5.1	AlOOH 介绍	87
5.1.1	AlOOH 的结构和性质	87
5.1.2	AlOOH 的研究进展	88
5.1.3	AlOOH 的研究思路	89
5.2	准 1D γ -AlOOH 纳米结构的合成、表征及性质研究	90
5.2.1	实验方法	90
5.2.2	产物的物相、形貌和结构分析	90
5.2.3	γ -AlOOH 纳米结构的 PL 光谱	94
5.2.4	γ -AlOOH 纳米结构的形成机理讨论	94
5.2.5	结论	97
5.3	四分之三球状 γ -AlOOH 的合成及其吸附性能应用研究	98
5.3.1	实验部分	98
5.3.2	结果与讨论	99
5.3.3	结论	107
5.4	CTAB 辅助合成卷心菜状 γ -AlOOH 及其吸附性能研究	108
5.4.1	实验部分	108

5.4.2 结果与讨论	109
5.4.3 结论	117
参考文献	119

»»»»»»»»»»

第6章 负载型羟基氧化物的构筑及催化性能

6.1 负载材料的构筑	124
6.1.1 AlOOH 负载	125
6.1.2 FeOOH 负载	126
6.2 负载材料的电催化性能	127
6.2.1 双羟基氧化物修饰电极电催化性能	127
6.2.2 负载型双羟基氧化物修饰电极的电催化性能	128
6.3 负载型羟基氧化物的研究思路	128
参考文献	129

»»»»»»»»»»

第7章 Pd/ γ -AlOOH 复合材料的电催化性能研究

7.1 实验部分	134
7.1.1 实验仪器与试剂	134
7.1.2 Pd/ γ -AlOOH 复合材料的制备	134
7.1.3 Pd/ γ -AlOOH 修饰玻碳电极的制备	135
7.1.4 Pd/ γ -AlOOH 复合物的电催化性能	135
7.2 结果分析与讨论	135
7.2.1 TEM、FESEM 和 HRTEM 表征结果	135
7.2.2 XRD 分析结果	137
7.2.3 Pd/ γ -AlOOH 修饰电极对甲醇的电催化性能	137
7.2.4 Pd/ γ -AlOOH 修饰电极对 NNK 的电催化性能初步探索	140
7.3 结论	142
参考文献	142

第8章 邻苯二酚和对苯二酚在金/钴氢氧化物膜修饰

8.1 实验部分	147
8.1.1 实验仪器与试剂	147
8.1.2 修饰电极的制备	147
8.1.3 实验方法	148
8.2 结果与讨论	148
8.2.1 邻苯二酚在不同修饰电极上的循环伏安行为	148
8.2.2 邻苯二酚和对苯二酚混合溶液的循环伏安行为	148
8.2.3 缓冲溶液 pH 值的影响	149
8.2.4 纳米金沉积时间的影响	150
8.2.5 邻苯二酚和对苯二酚的选择性测定	151
8.2.6 稳定性、重现性与干扰实验	151
8.2.7 样品测定	152
8.3 结论	154
参考文献	154

第9章 NiAl-LDH/G 修饰电极对尿酸的电催化性能研究

9.1 实验部分	158
9.1.1 实验仪器与试剂	158
9.1.2 样品合成方法	159
9.1.3 NiAl-LDH/G 复合物电极的制备	159
9.1.4 NiAl-LDH/G 复合物的电催化性能	160
9.2 结果与讨论	160
9.2.1 产物表征结果	160
9.2.2 NiAl-LDH/G 复合材料的电催化性能研究	162
9.3 结论	165
参考文献	166

第1章



绪 论

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；而微观领域指的却是等于或小于分子、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，因其具有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，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。纳米结构是指至少在一个维度上尺寸在 $1\sim 100\text{nm}$ 之间的结构类型。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。这个目标是可以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 $1\sim 100\text{nm}$ 范围内（Top-down，自上而下）来实现的。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]。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的组装过程而形成，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^[2]，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

纳米结构按宏观结构和空间形态，可分为零维纳米颗粒、二维纳米膜、纳米丝、纳米棒、纳米管和三维纳米固体，按材料结构可分为纳米晶体、纳米非晶体和纳米准晶体。判断一种材料是否纳米结构有两个条件：一是看微粒尺寸和晶粒尺寸是否小于 100nm；二是看是否具有不同于常规材料的性能。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^[5]

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^[6]

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^[7,8]

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。Ishida^[9]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。但目前在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^[10]

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中所占比例很大,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^[11]

(1) 量子尺寸效应^[12] (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^[13~15]。

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 CdS 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^[16]和紧束缚模型^[17]。L. E. Brus 采用有效质量近似理论^[16],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 1s 对应的能量近似解为:

$$E_R^* = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1.8e^2}{\epsilon R} \quad (1.1)$$

式中, E_R^* 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^[17]:

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1.786e^2}{\epsilon R} - 0.248E_{Ry}^* \quad (1.2)$$

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^[18,19]。

(2) 表面/界面效应^[20~22] (Surface/Interface Effect)

表面与界面效应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^[23]。

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了,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^[24]。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^[25] (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。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20nm时变成顺磁体,磁化强度在居里点附近没有明显的 χ 值突变。

(4) 宏观量子隧道效应^[26] (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^[27]。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^[28] (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他介质而言,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^[29]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):

$$E_g = E'_g + \pi^2 / \rho^2 - 3.572 / \rho - 0.248 \epsilon_1 / \epsilon_2 + \Delta E \quad (1.3)$$

式中, $\rho = R/a_B$; 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 和 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 和 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^[12,30]

(1) 力学性能

纳米结构的力学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力学性能,发现纳米线的键强,是块材金属键的两倍^[31]。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得很明显。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 5nm 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^[32]。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 4nm 以下时, 即可产生很强的可见光发射^[33]。Bhargava 在直径为 3~7nm 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^[34]。对纳米材料发光现象的解释主要基于电子跃迁的选择定则、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^[35,36]。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^[37,38]。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^[39]。

(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^[40]。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飞秒 (fs) 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^[41]。

利用原位高温 TEM, Wu 研究了由碳鞘包覆的 Ge 纳米线的熔化-重结晶过程^[42,43], 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 55nm 的 Ge 纳米线在 650℃ 下两端开始熔化 (块材的熔点 930℃), 在 848℃ 时整条纳米线完全熔化; 冷却时, 重结晶过程发生在 558℃, 比初始熔化温度低得多。利用被包覆的 Ge 纳米线的较低熔点, 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 100nm 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