

胶体纳米晶合成与形貌 控制策略及机理

Mechanisms and strategies on colloidal
nanocrystalline synthesis and
morphology control

吴怡芳¹, 崇少坤², 柳永宁², 郭生武²,
白利锋¹, 张翠萍¹, 李成山¹

(1 西北有色金属研究院, 西安 710016; 2 西安交通大学
金属材料与强度重点实验室, 西安 710049)

WU Yi-fang¹, CHONG Shao-kun², LIU Yong-ning²,
GUO Sheng-wu², BAI Li-feng¹, ZHANG Cui-ping¹,
LI Cheng-shan¹

(1 Northwest Institute for Nonferrous Metal Research,
Xi'an 710016, China; 2 State Key Laboratory for
Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong
University, Xi'an 710049, China)

摘要: 胶体纳米晶合成与控制策略主要从动力学方面考虑, 一般要结合液相胶体成核生长理论和晶体生长理论来分析。本文首先从成核阶段、生长阶段和熟化阶段的控制方面阐述了胶体纳米晶形貌合成与控制。然后对于经典晶体学理论解释不了的现象, 阐述了选择吸附机理、有效单体机理、取向连接机理等用来解释胶体纳米晶的合成机理。本文还对近年来发展的其他一些合成纳米材料的新机理或多种机理共同作用做了简要介绍。最后, 对纳米晶合成与形貌控制的前景作了概述, 认为定量和精准结构控制是纳米晶形貌合成与控制面临的巨大挑战和发展趋势。

关键词: 纳米晶; 形貌; 合成; 机理

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2019.000594

中图分类号: TB383 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2020)05-0023-08

Abstract: Synthesis and control strategy of colloidal nanocrystals are mainly concerned with dynamic factors. Generally, theory of nucleation of liquid phase colloids and crystal growth are considered. Firstly, the strategies on colloidal nanocrystalline synthesis and morphology control at the stage of nucleation, growth and ripening were reviewed in this paper. Secondly, selective-adsorption mechanism, effective-monomer mechanism and oriented-attachment mechanisms were briefly introduced for the phenomena that can not be explained by classical crystal growth theory. It was also introduced briefly the joint action of some new mechanisms or multiple mechanisms on synthesis of nano-materials in recent years. Finally, perspectives on future development of nanocrystalline synthesis and morphology control were presented. It is believed that quantitative and precise structural control is of great importance and will be a huge challenge and development trend in nanocrystalline synthesis and morphology control.

Key words: nanocrystal; morphology; synthesis; mechanism

纳米材料通常是指材料结构中至少有一个维度在 1~100 nm 之间, 其尺寸小、比表面积高、表面原子配位不饱和, 从而具有一些奇特的现象, 如小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应等。纳米

材料之所以能激起全世界材料科学界广泛的研究兴趣, 不仅是因为其独特且迷人的性能, 而且这些特性随着纳米材料尺寸和形貌的变化而发生变化, 这使得纳米材料在催化^[1-2]、光学^[3-7]、电化学^[8-12]、光电化

学^[13-14]、柔性电子设备^[15-16]、半导体^[17-19]、生物医疗^[20-22]、环境科学^[23-25]等方面具有广泛应用。

不同领域对纳米晶的形貌提出了不同的要求。纳米催化中特别关注纳米晶的边边角角、层错、高指数晶面等;在纳米材料的生物应用中,特别关注中空结构的纳米晶,这种结构有利于药物的控释;在纳米材料的半导体应用中,特别关注纳米晶的精准掺杂,异价掺杂纳米晶具有一些特殊的物理性质及光学和电学性能。

传统晶体学中的 Gibbs-Curie-Wulff 理论用于解释晶体形貌的控制,但正如其他很多经典晶体学理论一样,它无法解释胶体纳米晶的形貌合成机理。胶体纳米材料的最终形貌是由生长动力学和热力学之间的平衡决定的。在较高的温度和低单体浓度下,热力学生长机制有利于纳米晶的各向同性生长。在高单体和前驱体浓度下,动力学过程有利于沿某一特定方向各向异性生长。对分子前驱体进行动力学控制使晶体各向异性生长是合成胶体纳米材料特定形状的有效方法。

1 胶体纳米晶合成与控制的策略

胶体纳米晶合成与控制策略主要从动力学方面考虑,一般要结合液相胶体成核生长理论和晶体生长理论来分析。从液相化学反应形成胶体颗粒的过程来看,一般起始物溶解度相对较高,首先形成澄清透明的溶液,这时改变条件推动化学反应进行,使难溶生成物出现,过饱和度上升,反应达到一定程度,过饱和度突破成核所需的临界值,难溶物结晶析出,成核阶段完成。之后溶液保持较低的过饱和度,是纳米晶生长的过程。如果在这一生长阶段中,某一区域局部的过饱和度再次突破成核所需临界值,会再次成核。两次或多次成核造成胶体颗粒生长时间不一致,会导致产品粒度差异变大。这一成核-生长过程完毕后的“熟化”过程(Ostwald 熟化)是一个大颗粒吃小颗粒的过程,它对于最终产物的形貌、尺寸和性质亦有着显著的影响。图1为胶体纳米晶的生长过程示意图。由图1可见,溶液中的单体浓度迅速增加达到过饱和,籽晶形核;然后,单体聚集,晶体从籽晶开始生长,导致单体浓度的持续下降,以及由表面活性剂引起的纳米晶表面的稳定化;在成核、生长阶段,通过控制生长参数和晶体学相可最终决定纳米晶的尺寸和形貌^[26]。

1.1 成核阶段的控制

要想大量制备尺寸均一的纳米颗粒,必须在尽可能短的时间内以爆发的方式成核,使成核和生长两个阶段得以分离,统一的生长过程可以造就尺寸大致相

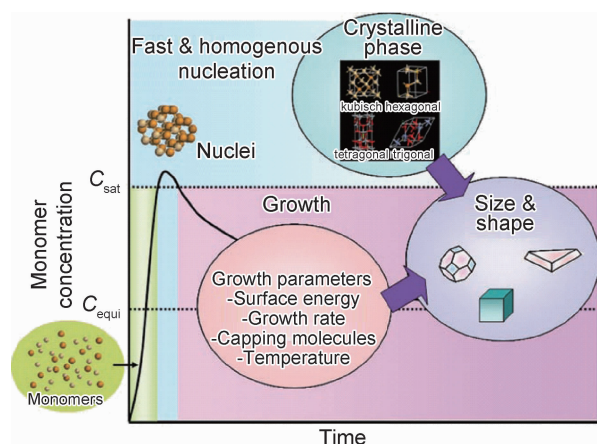


图1 胶体纳米晶生长过程示意图^[26]

Fig. 1 Colloidal nanocrystal-growth diagram^[26]

同的纳米颗粒。为此需要降低成核所需克服的能量,使成核相对容易,增加成核数量,同时在纳米颗粒成核之后迅速使反应物消耗殆尽或改变外部条件终止反应,这样颗粒自然无法长大。

如果要促进成核,减小成核半径,可以通过提高反应溶液的饱和度,或者减小表面能来实现。提高溶液饱和度可由改变温度来实现,一方面,可以通过快速向热的溶剂中加入反应物,瞬间形成过饱和溶液,由于溶剂的温度足够高,使反应物瞬间反应;也可以在低温先将反应物加入溶剂中,之后快速升温到需要的温度,也能引起爆炸式形核。这种方法可以用来合成单分散的IV-VI半导体纳米粒子,如PdSe纳米晶,还有单分散的金属、合金纳米粒子,过渡金属氧化物,核壳结构纳米粒子等。例如,Guo等^[27]在合成纳米CuIn(Se,S)₂的过程中采用热注入法将前驱体溶液快速注入热的反应溶液中,使溶液过饱和度瞬间增大,发生均匀形核,晶粒的生长状态基本保持一致,保证了产物的单分散性。而减小表面能即固液界面的张力可以通过添加合适的表面活性剂来改变^[28-29]。例如,张静等^[29]研究了添加表面活性剂十二烷基三甲基氯化铵(DTAC)前后,纤维素纳米晶(CNC)在水体系中的分散,并采用溶液浇注法制备了聚乳酸(PLA)/CNC纳米复合材料。经过DTAC处理后,CNC的团聚有效降低,其与PLA间的相容性增强,分散性提高,并通过氢键产生了较强的界面相互作用,使得mCNC均匀地分散于PLA中,mCNC能为PLA结晶提供成核位点,促进PLA的异相成核,使得复合材料的结晶度提高。这些都是短时间内迅速形成尺度均一、半径较小的高质量纳米晶核的方式。

1.2 生长阶段的控制

种子介导生长,即直接加入极小的纳米颗粒作为

晶种进行随后的生长步骤也被成功应用于制造均匀的纳米粒子,这种方法可以避免成核阶段时间过长导致的产品尺寸不一。例如, Lim 等^[1]利用 Pd 种子法控制晶面生长,得到了均一的枝晶状 PdPt 纳米颗粒,其具有的高活性氧化还原反应 (ORR) 可能来源于其特殊的枝晶状结构 (高指数晶面)。又如, Zhao 等^[2]报道了一种简单的方法合成具有 fcc 结构, 边缘长度为 9 nm 的 Ru 八面体纳米晶体, 合成该材料的关键在于用 4.5 nm 的 Rh 立方块做种子促进多相成核和 Ru 原子的过度生长。在种子介导的生长过程中, Ru 原子堆砌遵循 fcc 晶格, 这与大块 Ru 传统的六方密堆积 (hcp) 不一样。得到的最终产物具有八面体形状, 暴露的 {111} 晶面, 能在 400 °C 稳定 (远高于 Ru 八面体纳米笼)。当用作电催化剂时, 该 Ru 八面体纳米晶体具有高于 hcp-Ru 纳米颗粒 4.4 倍的 OER 性能, 表明 Ru {111} 晶面具有比 Ru {100} 晶面更高的 OER 性能。该文献报道为构筑高稳定性和高催化活性的贵金属纳米体系提供了可借鉴的方法。

表面活性剂对于生长阶段的控制主要体现在对于某些活性面生长的抑制, 以凸现其他面的生长活性。在这种情况下, 表面活性剂不再作为溶剂充斥反应体系, 而更多的是作为溶质分散到水或者其他溶剂当中, 通过在产品固液界面的吸附来实现对生长过程的调整^[30]。例如, 夏幼南研究小组关于金属纳米结构调控制备的理念为^[31]: 对于本质上生长趋向球形的面心立方晶型的金属, 如果想要生成非球形的形状, 就必须使反应速率降下来, 即所谓的动力学控制。晶体生长处于缓慢的速率下, 不同晶面的表面能的差异性可以靠特定吸附某晶面的表面活性剂来显著增大, 这些表面活性剂包括聚乙烯吡咯烷酮 (PVP)、乙二醇 (EG) 等等。这样, 在缓慢地生长速率下, 不同晶面的生长速率被拉开, 即所谓的异向生长开始了, 非球形结构也就出现了。

1.3 熟化过程的控制

传统的湿化学法被广泛用来控制不同的胶体纳米粒子合成。经典理论中, 晶粒粗化被描述为大粒子的生长以牺牲小粒子为代价^[32], 也就是所谓的 Ostwald 熟化过程, 它的驱动力是表面能的减少。在反应溶液中任一固液界面上都存在着各种参数的化学平衡, 由于形成晶粒的尺寸不同, 通过溶液的单体溶质浓度各异。因此, 浓度梯度的均质化将会最终“消除”小尺寸的晶体, 供应给大尺寸的晶体生长。根据这一“重置/再分配”原理, 如果可以控制初始晶核的尺寸分配和聚集类型, 即可达到控制产品形貌和结构的效果。图 2 所示为 4 种不同类型的 Ostwald 熟化过程, 控制生长

形成 4 种内部空心的球体结构^[33]。对于第一种空心结构, 以二氧化钛为例, 最初圆形的二氧化钛纳米晶聚集体是由低浓度的四氯化钛水解而得到的, 处于中心部位的纳米晶被认为是比较小而且在延长老化时间 (100 h) 的情况下可以被逐步去除, 这样就留下了一个圆形空隙。对于第二种核壳结构, 以硫化锌为例, 在一种一步合成的过程中, 硫化锌是由硝酸锌与硫脲反应而得到的, TEM 照片可以证实“壳结构”是在原有球形聚集体表面成核所形成的, 由于 Ostwald 熟化作用, 表面的硫化锌晶体不断长大, 吸引下层的小晶体从而形成核壳结构。当球形纳米晶内部晶体的脱除发生在较小的或者密度不均一的区域时就会形成第 3 种空心结构。如果同时结合了以上所述的这几种质量转移和再定位的过程, Ostwald 熟化可以形成更复杂的第 4 种结构。

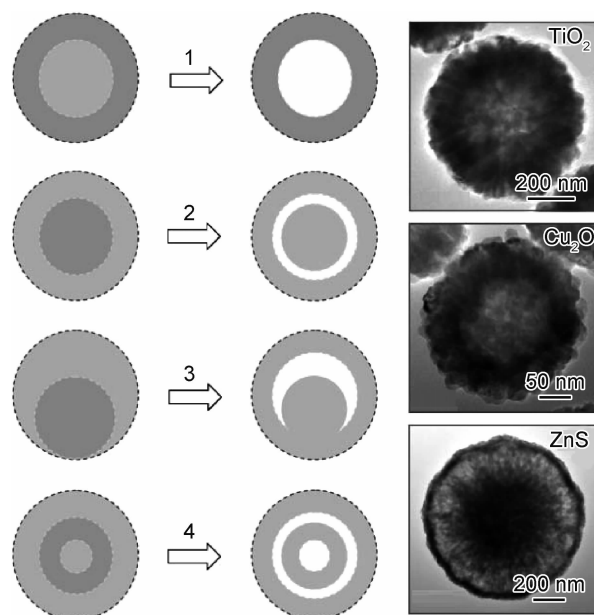


图 2 4 种不同形式的 Ostwald 熟化形成内部空心结构示意图^[33]

Fig. 2 Schematic illustration of four different schemes of Ostwald ripening in generation of interior spaces for inorganic nanostructures^[33]

2 胶体纳米晶的形貌控制机理

传统晶体学中的 Gibbs-Curie-Wulff 理论用于解释晶体形貌的控制, 该理论认为晶体的形貌取决于晶体中各个面的相对表面能, 正如其他很多经典晶体学理论一样, 它在胶体纳米晶的形貌控制中处处碰壁, 许多现象无法解释。因此, 学者们提出了选择吸附机理、有效单体机理、取向连接机理等用来解释胶体纳米晶的形貌控制。

2.1 选择吸附机理

选择吸附主要指配体,或者一些小分子对特定晶面的吸附。从气相化学吸附原子或小分子(如 CO , S)到金属纳米粒子表面会带来显著的形貌变化^[34-37]。例如, Harris^[35]报道了一种准球状的 Pt 纳米晶,当暴露在微量的 H_2S 存在的 H_2 中时演化为立方体的过程,提出在富 H_2S 的环境中, $\{100\}$ 晶面与硫的结合能力更强,因而 $\{100\}$ 晶面比 $\{111\}$ 晶面更易于形成。出于安全考虑,直接使用一氧化碳气体往往受到限制。作为 CO 添加剂的替代品,固体金属羰基化合物(如 $\text{W}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{Co}(\text{CO})_8$)等可以释放 CO 的添加剂在二维金属纳米材料的合成中越来越受欢迎^[36-37]。这些固体化合物在常温下相对稳定,而在高温合成过程中可以逐渐分解释放 CO 小分子添加剂,而 CO 与许多金属表面可以牢固地结合,这种吸附的 CO 可以有效地抑制金属的添加,导致合成上的“死区”存在,这一“死区”过饱和度低,晶体将自发停止生长。这种由吸附物阻止的晶体生长类似于催化剂的表面毒化。通常, CO 偏好性地吸附于特定晶体表面,这些表面被选择性地毒化。值得指出的是,在存在氧气的条件下,许多纳米晶的表面可以催化 CO 氧化成 CO_2 ,而生成的 CO_2 很容易从这一表面脱附。

在溶液中,这种化学吸附或表面封端对纳米晶形貌有着极重要的影响。通常来讲,封端剂对每一个晶面的结合能力都不同,这种偏向性的封端可以有效阻止特定晶面的生长,使控制不同晶面的相对表面积成为可能。通过和金属表面的化学反应,封端剂可以改变不同的晶体学表面的自由能排序,从而改变它们的相对生长速率。例如,聚乙烯吡咯烷酮(PVP)是一种聚合物封端剂,它的氧原子与 Ag 或 Pd 的 $\{100\}$ 面结合最紧密,当金属籽晶长到足够大时,这种取向性的封端,会驱动金属原子添加到其他晶面^[38-40]。因此,当仅有 $\{111\}$ 和 $\{100\}$ 面可以终止单晶籽晶生长时,金属原子将会被取向性地添加到弱钝化的 $\{111\}$ 面,这些添加的金属原子会迁移到 $\{111\}$ 晶面的边缘,导致延长的 $\{100\}$ 面和纳米棒或纳米管的形成,如图 3 所示。使用封端剂来控制纳米晶的形貌被认为是一种热动力学方法,因为它通过化学吸附或表面封端减小某些晶面的表面自由能,而使这些晶面在热动力学上更有利。

2.2 有效单体机理

有效单体机理主要指利用单体的浓度来调控纳米晶形貌。纳米晶形貌的调控离不开成核与生长。成核过程中,幻数纳米团簇对形貌的控制至关重要;生长过程中单体浓度的高低也与形貌密不可分。

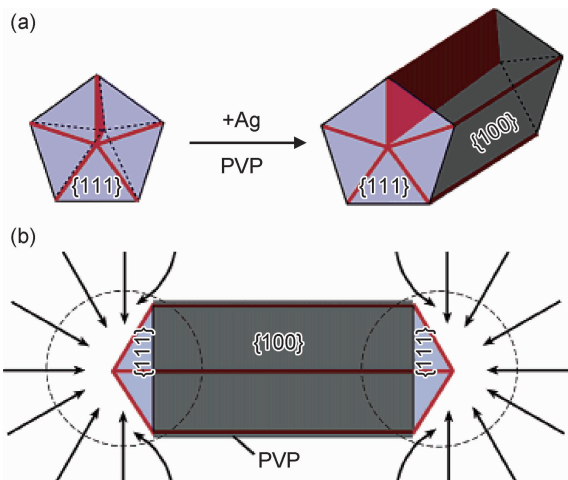


图3 具有五边形横截面的 Ag 纳米线的生长示意图^[38]

(a)PVP 辅助下五边孪晶 Ag 纳米粒子向纳米棒的演化;
(b)PVP 钝化作用导致 Ag 原子向纳米棒的两端扩散

Fig. 3 Schematic illustration of the mechanism for the growth of silver nanowires with pentagonal cross sections^[38]

(a)evolution of a nanorod from a multiply twinned nanoparticle (MTP) of silver under the confinement of five twin planes and with the assistance of PVP;(b)diffusion of silver atoms toward the two ends of a nanorod with the side surfaces completely passivated by PVP

幻数纳米团簇的出现被认为是反应溶液具有高单体浓度的指示器^[41]。在非球形 CdSe 量子点(量子点又称为半导体纳米晶体)成核过程中,通常会有幻数纳米团簇的出现。通过紫外吸收光谱(UV)、透射电镜(TEM)等表征发现幻数纳米团簇的消失和非球形 CdSe 量子点的形成能够很好地吻合,而且结构上有一定的关联性。例如, CdSe 幻数纳米团簇为枝晶状结构,而 CdSe 量子点中心结点也为枝晶状结构,根据这些现象可以看出, CdSe 幻数纳米团簇的作用是“品种”,对后期形貌有着重要的影响。

研究还表明^[41],对不同的 $\text{Cd}:\text{Se}$ 比率,幻数纳米团簇 349 nm 的吸收峰出现和消失的时刻几乎具有相同的趋势。并且,对于一个反应来讲,出现最高长径比的时刻几乎与相应的幻数纳米团簇消失的时刻相同,进一步证实了幻数纳米团簇的消失是溶液中单体浓度可靠的指示剂。

成核过程完成后,紧接着的生长过程主要受到单体浓度的影响。如果成核后残余单体浓度非常高, CdSe 将沿团簇的 4 个 $\{111\}$ 面生长,形成枝晶状。如果单体浓度较高, CdSe 将实现一维生长,生成纳米棒。如果单体浓度适中或较低可能形成米粒状或圆点形 CdSe 量子点。Peng 等^[41]的研究结果表明,枝晶状纳米晶的形成直接由溶液中的单体浓度决定,通过在

300 °C 简单地增加前驱体的浓度, CdSe 纳米晶的形貌由短棒(低长径比)变为长棒(高长径比)再变为枝晶状。Se 前驱体在初始阶段越多, 对棒状纳米晶而言, 形核过程越快, 在形核阶段生成的核心越多。因此, 当 Cd : Se 单体比率下降时(即 Se 多时), 形核阶段之后溶液中的剩余单体浓度急速下降, 导致低长径比棒状纳米晶的出现。在生成棒状纳米晶时, 很难完全排除枝晶状或多臂纳米晶的生长。与之相对比, 在较低的单体浓度下生成米粒状或圆点形纳米晶时, 枝晶状的纳米晶很难被观察到。在高温下, 通过精确地控制单体浓度不超过一定的门槛值, 枝晶状纳米晶的数量可以被限制到非常少。而在非常高的单体浓度下, 枝晶状纳米晶将占主导地位。这一观察结果与 CdS 纳米棒的结果相一致^[42]。

温度、合成方法对 CdSe 纳米晶形貌的影响有可能是另一种形式的浓度依赖性。例如, 如果单体浓度的绝对值一样, 低温下过饱和度相对高温下较高, 因此, 枝晶状纳米晶更有利于在低温下生长。此外, 低温下形核过程中单体的消耗以及形核数量应当都比高温下少, 这将提供相对较高而稳定的单体浓度, 进一步有

利于枝晶状纳米晶的形成。又如, “直接一锅合成法”与“准一锅合成法”相比形核速率更快, 消耗更多的单体, 形成更多的核心。尽管这两种方法的起始单体浓度是相同的, 但在某一指定时间段里, “直接一锅合成法”的单体浓度总是低于“准一锅合成法”。因此, “准一锅合成法”相对较高而稳定的单体浓度和较少的形核数量促成了高长径比棒状纳米晶的形成。

当然, 生长过程中配体也起到非常重要的作用, 首先是确保单体能够稳定存在于体系之中, 其次还要稳定各晶面。配合物具有长的配体可能会降低扩散速率, 但它能极大地降低反应速率, 而这对形成具有高长径比的棒状形貌具有更强的影响。

2.3 取向连接机理

图 4 为经典和聚集型晶体结晶示意图^[43]。图 4 中 I 为经典的晶体生长模式, II 为原始纳米粒子通过取向连接排列成同一取向的晶体, 它可以通过纳米粒子之间的融合形成单晶; 如果纳米粒子表面包覆着一些有机组分, 它们还可以通过介观自组装形成介观晶体, 见图中 III 所示, 介观晶体有着与单晶类似的散射行为。

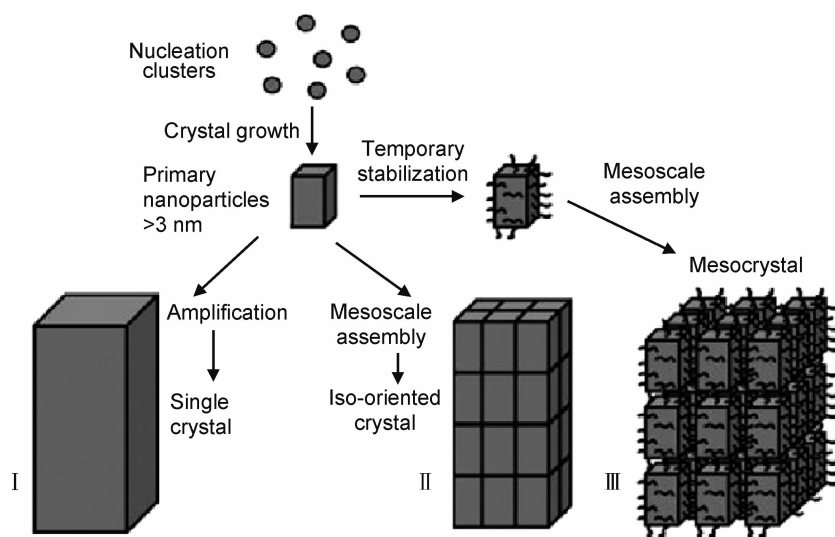


图 4 经典和聚集型晶体结晶示意图^[43]

Fig. 4 Schematic representation of classical and aggregation-based crystallization^[43]

取向连接这个概念最早是 Penn 和 Banfield 于 1999 年合作提出来的^[44]。研究发现, 水热处理 TiO₂ 纳米晶体的时候, TiO₂ 可以形成一维链状结构, 而且这个结构是由一些个畴区组成的。利用高分辨电镜研究发现, 这些个畴区的晶体取向完全一致。在 TiO₂ 系统中, 较大的粒子由细小的原始纳米粒子通过取向连接机制长大, 也就是说, 邻近的纳米粒子在同一晶体学取向进行自组装, 在某一特定晶面取向排列。这种

自发的取向连接的驱动力是消除高能表面对, 从而引起表面自由能的大幅度减少。

Averback 等研究 Cu 基体表面 Ag 纳米粒子沉积时发现了类似的自发自组装过程^[45]。最初自由取向的 Ag 纳米晶能够随着基体取向生长, 这被解释为由邻近表面的短程交互作用驱动的团聚体内纳米粒子的旋转。如果这种生长模式发生在近平衡态并且不同晶面的表面能差异足够大, 会导致形成多面体粒子或晶

体的各向异性生长,这有可能生成完美的高度各向异性的晶体,正如 TiO₂ 一样^[44],它的生长是通过取向连接完成的。

张海斌等^[46]高温下通过简单的热液注射方式合成了 ZnO 的枝状纳米晶,研究认为高温下纳米晶的取向连接生长是 ZnO 纳米晶的主要形成机制,弯曲结构的 ZnO 纳米晶是通过非极性面间相互连接形成的。

取向连接在制备零缺陷的一维单晶上有特别的优势。经典的结晶过程中通过添加吸附剂使所有的晶面平行于生长轴,以阻止这些晶面进一步生长,但这种纤维生长总会形成枝晶导致缺陷结构。与之相对比,取向连接为纳米粒子提供了晶体学融合,形成的单晶和零缺陷纤维可以达到数百微米的长度。

取向连接不仅适用于一维生长模式,也适用于二维和三维生长模式。此外,当与其他合成方法相结合时,取向连接机理可以用来合成三维分级结构或中空结构材料。

2.4 其他新机理或多种机理共同作用

硬炭材料在机械强度和结构稳定性方面展现出极大的优势,但是本征性质较脆且易碎,如何将硬炭材料制备成超弹性块材是目前面临的一个挑战。最近,俞书宏等^[47]受自然界蜘蛛网同时具有高强度和弹性的启发,巧妙通过模板法构筑纳米纤维网络结构,采用间苯二酚甲醛(RF)树脂作为硬炭源,制备了一系列具有纳米纤维网络结构的超弹性和抗疲劳硬炭气凝胶(HCA),如图 5 所示。在该合成机理中,各种 1D 纳米纤维,包括细菌纤维素纳米纤维(BCNF),碲(Te)纳米线(TeNW)和碳纳米管(CNT),都可以用作制造基于 RF 的纳米纤维气凝胶的结构模板,随后再通过将有机组分退火成硬炭来制备稳固和超弹性的 HCA。所得 HCAs 具有优异的力学性能和结构稳定性,包括超弹性、高抗压强度、高回复速率(860 mm · s⁻¹)、低能量损失系数(<0.16),长周期寿命和耐热/耐寒性。

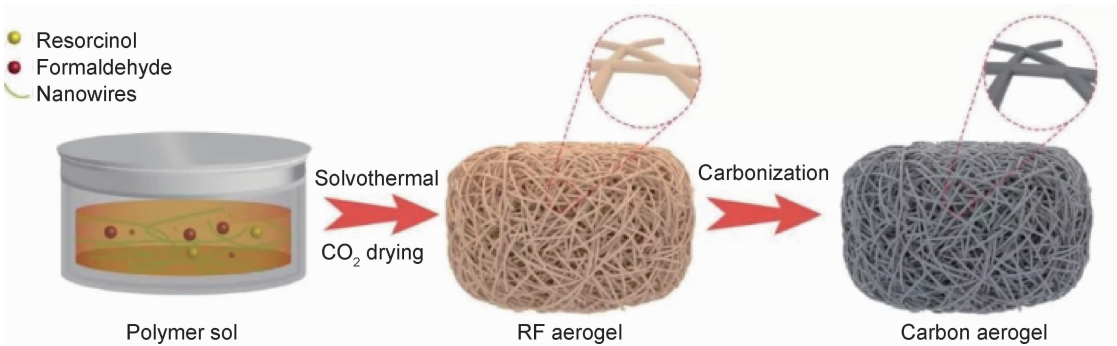


图 5 模板法构筑超弹性纳米纤维网络结构硬炭气凝胶示意图^[47]

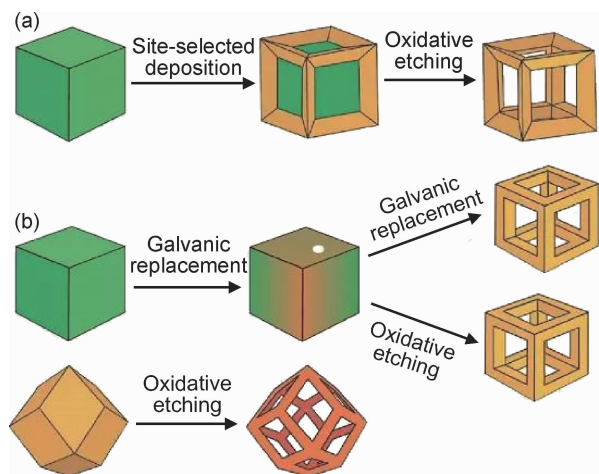
Fig. 5 Schematic illustration of network structure superelastic hard carbon nanofiber aerogels by template method^[47]

作为中空结构的一种,纳米框架有着高度开放的三维空间结构,并具有很大的比表面积、高密度的催化活性位点以及催化反应中不易团聚等特点。纳米框架结构形成机理包括电置换、氧化刻蚀、粒子内原子扩散或是以上机理的共同作用^[48]。从某种意义上说,纳米框架结构只由棱和角构成,它与实心的三维纳米晶保持了相同的形貌。这就使得纳米框架具备高度开放的三维结构,纳米框架的开放结构可以使催化反应进入催化剂颗粒内表面发生,提高贵金属的使用效率,在催化剂领域具有极大潜力。目前,纳米框架的合成主要有以下两种策略:第一,位置选择性沉积和刻蚀。这种方法包括在另一种金属组成的纳米晶的特定区域进行金属的选择性沉积并用化学刻蚀的方法选择性地去除模板。其中,位置选择性沉积可以使用不同的策略来完成,例如利用纳米晶表面不同位点自由能的差别,物理阻碍原子沉积或者使用动力学方法

调控原子沉积扩散的相对速度;第二,去合金化。这种方法使用空心或实心的纳米晶作为模板,然后通过电置换或氧化刻蚀来选择性地去除模板中的一个或多个组分,包括基于扩散的内部重构并得到纳米框架,如图 6 所示。

3 未来发展趋势

对胶体纳米晶的合成与控制来说,定量和精准结构控制是未来面对的巨大挑战和发展趋势。首先,定量测量相关的动力学参数,设计还原动力学使得成核和生长出现在同一系统的不同阶段非常重要。其次,定量发挥封端剂的作用,合理设计和控制纳米晶的形貌也是未来的研究重点。再次,调节纳米粒子间的键合,精准地控制胶体的结构并进行组装是胶体纳米晶合成的前沿方向。

图 6 纳米框架合成策略示意图^[48]

(a) 位置选择性沉积和刻蚀; (b) 去合金化

Fig. 6 Schematic illustration for synthesis of nanoframes^[48]

(a) site-selected deposition and etching; (b) dealloying

参考文献

- [1] LIM B, JIANG M, PEDRO H C, et al. Pd-Pt bimetallic nanodendrites with high activity for oxygen reduction[J]. *Science*, 2009, 324(5932): 1302-1305.
- [2] ZHAO M, CHEN Z, LYU Z, et al. Ru octahedral nanocrystals with a face-centered cubic structure, {111} facets, thermal stability up to 400 °C and enhanced catalytic activity[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(17):7028-7036.
- [3] JAHANI S, JACOB Z. All-dielectric metamaterials[J]. *Nature Nanotechnology*, 2016, 11(1):23-26.
- [4] LI L, SALAMONCZYK M, JÁKLI A, et al. A dual modulated homochiral helical nanofilament phase with local columnar ordering formed by bent core liquid crystals: effects of molecular chirality[J]. *Small*, 2016, 12(29):3944-3955.
- [5] LIU H, LIU T, ZHANG H, et al. Etching-free epitaxial growth of gold on silver nanostructures for high chemical stability and plasmonic activity[J]. *Adv Funct Mater*, 2015, 25(34):5435-5443.
- [6] CHEN W T, ZHU A Y, KHORASANINEJAD M, et al. Immersion meta-lenses at visible wavelengths for nanoscale imaging[J]. *Nano Lett*, 2017, 17(5):3188-3194.
- [7] WU P C, TSAI, W Y, CHEN W T, et al. Versatile polarization generation with an aluminum plasmonic metasurface[J]. *Nano Lett*, 2017, 17(1):445-452.
- [8] LU J, CHEN Z H, MA Z F, et al. The role of nanotechnology in the development of battery materials for electric vehicles[J]. *Nature Nanotechnology*, 2016, 11:1031-1038.
- [9] CHONG S K, SUN L, SHU C Y, et al. Chemical bonding boosts nano-rose-like MoS₂ anchored on reduced graphene oxide for superior potassium-ion storage [J]. *Nano Energy*, 2019, 63:103868.
- [10] CHONG S K, WU Y F, CAO G Z, et al. Potassium nickel hexacyanoferrate as cathode for high voltage and ultralong life potassium-ion batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 22:120-127.
- [11] CHONG S K, WU Y F, LIU C F, et al. Cryptomelane-type MnO₂/carbon nanotube composites as bifunctional electrode material for high capacity potassium-ion full batteries [J]. *Nano Energy*, 2018, 54:106-115.
- [12] CHONG S K, CHEN Y Z, ZHENG Y, et al. Potassium ferrous ferricyanide nanoparticles as high capacity and ultralong life cathode material for nonaqueous potassium-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry: A*, 2017, 5(43):22465-22471.
- [13] PARK J H, SEO J, PARK S, et al. Efficient CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells employing nanostructured p-type NiO electrode formed by a pulsed laser deposition[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(27):4013-4019.
- [14] STRANKS S D, SANITH H J. Metal-halide perovskites for photovoltaic and light-emitting devices[J]. *Nature Nanotechnology*, 2015, 10: 391-402.
- [15] MATSUHISA N, INOUE D, ZALAR P, et al. Printable elastic conductors by *in situ* formation of silver nanoparticles from silver flakes[J]. *Nat Mater*, 2017, 16: 834-840.
- [16] MIYAMOTO A, LEE S, COORAY F N, et al. Inflammation-free, gas-permeable, lightweight, stretchable on-skin electronics with nanomeshes[J]. *Nature Nanotechnology*, 2017, 12: 907-913.
- [17] ZHENG G X, HOLGER MÜHLENBERND, MITCHELL KENNEY, et al. Metasurface holograms reaching 80% efficiency[J]. *Nature Nanotechnology*, 2015, 10: 308-312.
- [18] MURRAY C B, NORRIS D J, BAWENDI M G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1993, 115(19): 8706-8715.
- [19] STEIGERWALD M, BRUS L E. Semiconductor crystallites: a class of large molecules[J]. *Acc Chem Res*, 1990, 23: 183-188.
- [20] TAY C Y, MUTHU M, CHIA S L, et al. Reality check for nanomaterials-mediated therapy with 3D biomimetic culture systems[J]. *Adv Funct Mater*, 2016, 26(23): 4046-4065.
- [21] SETYAWATI M I, TAY C Y, BAY B H, et al. Gold nanoparticles induced endothelial leakiness depends on particle size and endothelial cell origin[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(5): 5020-5030.
- [22] TAY C Y, SETYAWATI M I, LEONG D T. Nanoparticle density: a critical biophysical regulator of endothelial permeability [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(3): 2764-2772.
- [23] ORIEKHOVA O, STOLL S. Heteroaggregation of nanoplastic particles in the presence of inorganic colloids and natural organic matter[J]. *Environ Sci Nano*, 2018, 5(3): 792-799.
- [24] ALIM I O S, FARNER B J, HERNANDEZ L M, et al. Microplastics and nanoplastics in aquatic environments: aggregation, deposition, and enhanced contaminant transport[J]. *Environ Sci Technol*, 2018, 52(4): 1704-1724.
- [25] TERHALLE A, JEANNEAU L, MARTIGNAC M, et al. Nanoplastic in the North Atlantic subtropical gyre[J]. *Environ Sci Technol*, 2017, 51(23): 13689-13697.
- [26] JUNY W, CHOI J S, CHEON J W. Shape control of semiconductor and metal oxide nanocrystals through nonhydrolytic colloidal routes[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45(21): 3414-

- 3439.
- [27] GUO Q J, SUK J K, MAHAPRASEAD K, et al. Development of CuInSe₂ nanocrystal and nanoring inks for low-cost solar cells[J]. J Am Chem Soc, 2008, 8(9): 2982-2987.
- [28] 刘伶俐,汪杨. 表面活性剂对纳米材料形貌及尺寸控制的影响[J]. 长春师范大学学报(自然科学版), 2014, 33(6): 62-64.
LIU L L, WANG Y. The influence of surfactant on the size control and shape of nano materials[J]. Journal of Changchun Normal University (Natural Science), 2014, 33(6): 62-64.
- [29] 张静,丁长坤,段镜月,等. 聚乳酸/纤维素纳米晶复合材料的制备与性能研究[J]. 中国塑料, 2018, 32(3): 22-26.
ZHANG J, DING C K, DUAN J Y, et al. Preparation and properties of polylactic acid/cellulose nanocrystal composites[J]. China Plastics, 2018, 32(3): 22-26.
- [30] 李丽华,王鹏,张金生,等. 溶胶-凝胶法合成纳米材料研究进展[J]. 化工新型材料, 2019, 47(1): 19-23.
LI L H, WANG P, ZHANG J S, et al. Research progress of nanomaterial synthesized *via* sol-gel method[J]. New Chemical Materials, 2019, 47(1): 19-23.
- [31] XIA Y N, XIONG Y, LIM B, et al. Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: simple chemistry meets complex physics? [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2009, 48(1): 60-103.
- [32] SUGIMOTO T. Preparation of monodispersed colloidal particles [J]. Adv Colloid Interface Sci, 1987, 28: 65-108.
- [33] ZENG H C. Synthetic architecture of interior space for inorganic nanostructures[J]. J Mater Chem, 2006, 16(7): 649-662.
- [34] CHEN Q, RICHARDSON N V. Surface facetting induced by adsorbates[J]. Prog Surf Sci, 2003, 73(4/8): 59-77.
- [35] HARRIS P J F. Sulphur-induced faceting of platinum catalyst particles[J]. Nature, 1986, 323: 792-794.
- [36] BARANOVA E A, BOCK C, ILIN D, et al. Infrared spectroscopy on size-controlled synthesized Pt-based nano-catalysts[J]. Surf Sci, 2006, 600(17): 3502-3511.
- [37] YANG N L, ZHANG Z C, CHEN B O, et al. Synthesis of ultrathin PdCu alloy nanosheets used as a highly efficient electro-catalyst for formic acid oxidation[M]. Advanced Materials, 2017, 29(29): 1700769.
- [38] SUN Y, MAYERS B, HERRICKS T, et al. Polyol synthesis of uniform silver nanowires: a plausible growth mechanism and the supporting evidence[J]. Nano Lett, 2003, 3: 955-960.
- [39] SUN Y, XIA Y N. Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles[J]. Science, 2002, 298(5601): 2176-2179.
- [40] XIONG Y, CHEN J, WILEY B, et al. Size-dependence of surface plasmon resonance and oxidation for Pd nanocubes synthesized *via* a seed etching process[J]. Nano Lett, 2005, 5: 1237-1242.
- [41] PENG A Z, PENG X G. Nearly monodisperse and shape-controlled CdSe nanocrystals *via* alternative routes: nucleation and growth[J]. Journal of the American Chemical Society, 2002, 124(13): 3343-3353.
- [42] JUN Y W, LEE S M, KANG N J, et al. Controlled synthesis of multi-armed CdS nanorod architectures using monosurfactant system[J]. Journal of the American Chemical Society, 2001, 123(21): 5150-5151.
- [43] WOHLRAB S, PINNA N, ANTONIETTI M, et al. Polymer-induced alignment of DL-alanine nanocrystals to crystalline mesostructures[J]. Chem Eur J, 2005, 11(10): 2903-2913.
- [44] PENN R L, BANFIELD J F. Morphology development and crystal growth in nanocrystalline aggregates under hydrothermal conditions: insights from titania[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1999, 63(10): 1549-1557.
- [45] YEADON M, GHALY M, YANG J C, et al. "Contact epitaxy" observed in supported nanoparticles[J]. Appl Phys Lett, 1998, 73: 3208-3210.
- [46] 张海斌,侯晓刚,朱康伟. 高温下合成 ZnSe, ZnO 枝状纳米晶及其取向连接生长[J]. 兰州大学学报(自然科学版), 2013, 49(6): 842-846.
ZHANG H B, HOU X G, ZHU K W. Formation of ZnSe and ZnO branched nanocrystals by oriented attachment under high temperature[J]. Journal of Lanzhou University (Natural Sciences), 2013, 49(6): 842-846.
- [47] YU Z L, QIN B, MA Z Y, et al. Superelastic hard carbon nanofiber aerogels[J]. Advanced Materials, 2019, 31: 1900651.
- [48] WANG X, RUDITSKIY A, XIA Y N. Rational design and synthesis of noble-metal nanoframes for catalytic and photonic applications[J]. National Science Review, 2016, 3(4): 520-533.

基金项目:陕西省重点研发计划(2017ZDXM-GY-039)

收稿日期:2019-05-30;修订日期:2019-11-11

通讯作者:吴怡芳(1977—),女,教授级高工,博士,研究方向为新能源材料,联系地址:西安市未央区未央路96号西北有色金属研究院(710016),E-mail:wuyf7777v@126.com

(本文责编:杨雪)