合成化学：无机合成化学

授课人: 俞书宏

中国科学技术大学化学系

Tel: 63603040

http://staff.ustc.edu.cn/~yulab/

无机合成化学

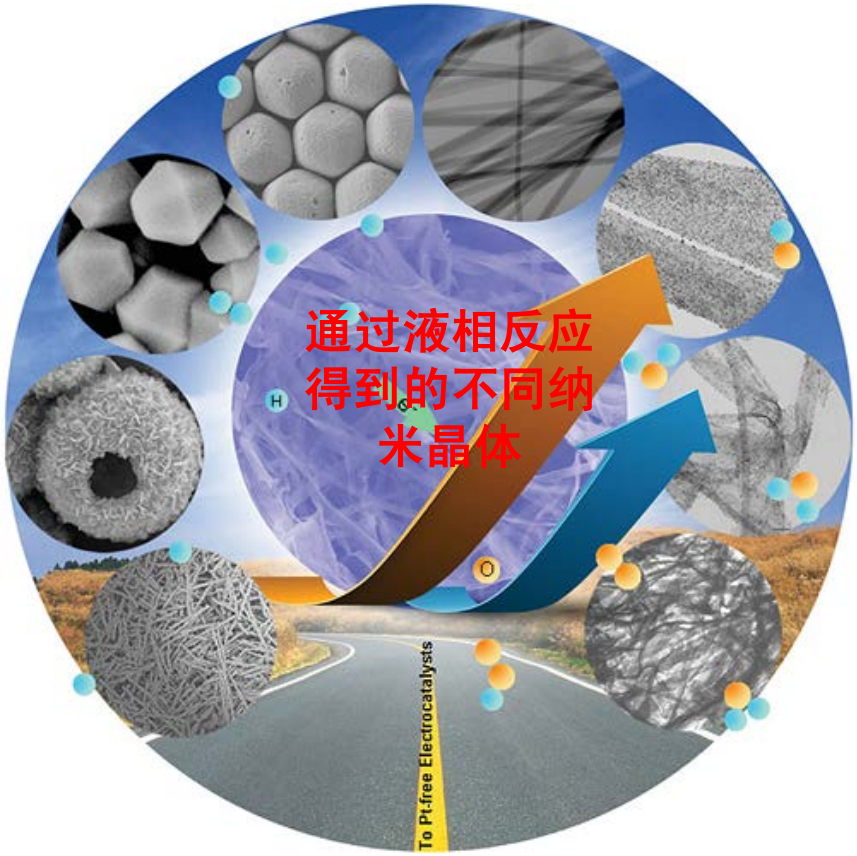
- ★ 液相合成
- ★ 传统固相合成
- ★ 微波辅助合成
- ★ 模板合成
- ★ 无机晶体生长与结构设计
- ★ 无机合成化学展望

一 液相合成基础

液相合成：是指在液相中进行的化学反应合成。由于大量溶剂分子的存在，溶剂效应尤为显著。

	固相法	液相法
价格	低--中	中
成分控制	差	优
形态控制	差	优
粉末活性	差	好
纯度（%）	＜99.5	＞99.5
煅烧	需要	不需要
研磨	需要	不需要

- 较低反应温度
- 易控制，运输，混合，分离
- 快速混合，吸附，反应，结晶



Gao & Yu*, Small 2012, 8, 13

◆ 同质成核

$$\Delta G = -\frac{4}{V}\pi r^3 k_B T \ln(S) + 4\pi r^2 \gamma$$

ΔG 自由能变化　V 和 r 核的体积与半径　k_B Boltzmann常数

S 饱和度　γ 单位表面自由能

◆ 异质成核

异质成核需要一个外加的固相界面，在预先的核上促进单体的结晶和外延生长。

影响因素：溶液的饱和度S，晶格的不匹配度（mismatch）。

反应控制

反应物的选择

反应物的活性 → 饱和度 → 单体的产生 → 成核和生长

反应条件

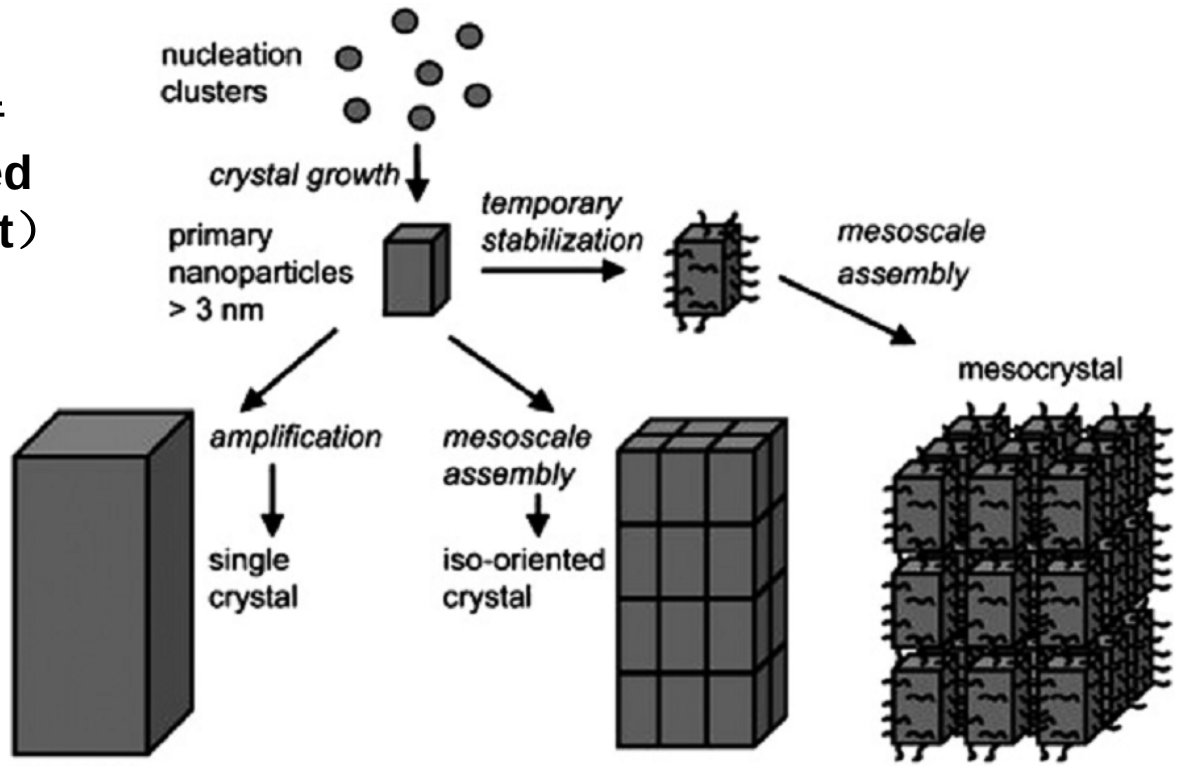
反应物浓度　　反应时间　　反应温度　　pH

表面能

配体的选择 → 控制晶体的生长方向，改变形貌

晶体生长过程

- 晶体熟化（Ostwald ripening）
- 定向附着（Oriented attachment）



Ostward ripening

Oriented attachment

H. Colfen*, Chem. Eur. J., 2005, 11, 2903

晶体熟化（Ostwald ripening）

材料从分子阶段开始，首先形成一定尺寸的晶核，然后所有的分子都依附于晶核生长，这个阶段不会再形成新的晶核了，只是晶核生长的越来越大. 小粒子的溶解, 大粒子依靠摄取小粒子的质量进行生长. Ostwald 过程发生的驱动力是粒子相总表面积的降低产生的总界面自由能的降低。

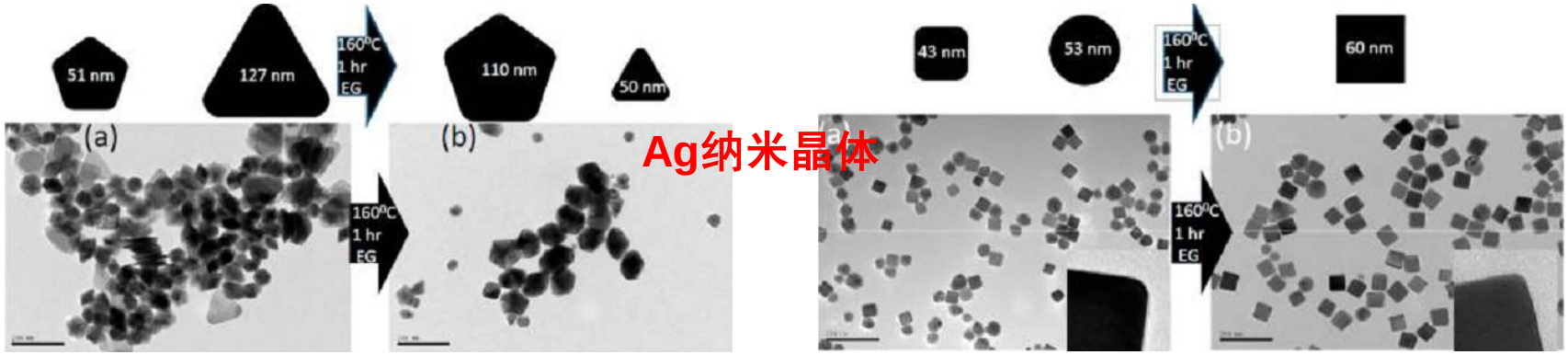
Gibbs-Thompson法则:

$$C_{(r)} = C_{bulk}^{o} \exp\left(\frac{2\gamma V_m}{rRT}\right) = C_{bulk}^{o} \bullet \left(1 + \frac{2\gamma Vm}{rRT}\right)$$

C_r 半径为r的粒子的溶解度 γ 表面张力

C_{bulk}^{o} Bulk材料的溶解度 V_m 固体的摩尔体积

Ag纳米晶体的熟化过程



K. C. Hwang*, Chem. Mater. 2013, 25, 365

定向附着（Oriented attachment）

多个取向不一致的单晶纳米颗，通过粒子的旋转，使得晶格取向一致，向后通过定向附着生长（oreinted attachment）使这些小单晶生长成为一个大单晶。 OA形成的单晶结构在形貌上则没有限制，任何形状和结构的单晶材料都能通过此机理形成。

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{16384\pi^5 a^9 \sigma^4 \mathcal{D} c^2}{81(kT)^4[\ln(c/c_0)]^4} \exp\left\{-\frac{256\pi^3 a^6 \sigma^3}{27(kT)^3[\ln(c/c_0)]^2}\right\}, \quad [12]$$

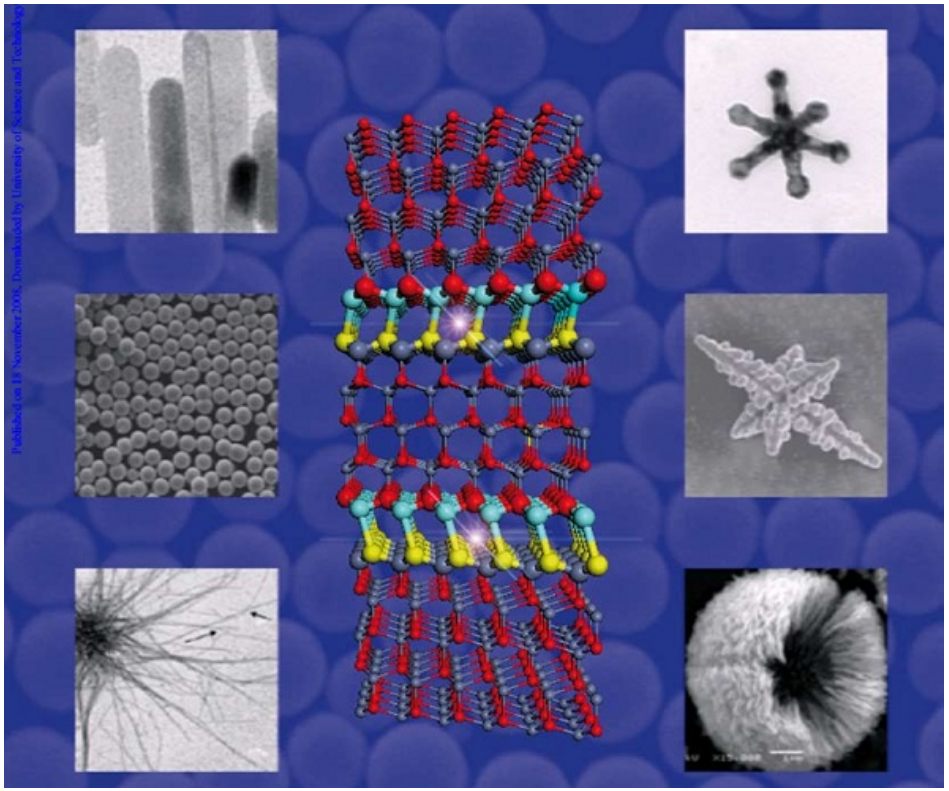
$$p(t) = \frac{32\pi^2 a^3 \sigma \mathcal{D} c^2}{3kT\ln(c/c_0)} \exp\left\{-\frac{256\pi^3 a^6 \sigma^3}{27(kT)^3[\ln(c/c_0)]^2}\right\}. \quad [13]$$

C(t)　t时刻的浓度；p(t) 起始颗粒的生长速率

C_0 起始浓度 ；　D 扩散常数；a　有效直径；σ有效表面张力

取向连接生长无机纳米晶体

Oriented attachment



Recent advances in oriented attachment growth and synthesis of functional materials: concept evidence, mechanism, and future
Q Zhang, SJ Liu, SH Yu - Journal of Materials Chemistry, 2009 - pubs.rsc.org
The latest advances in oriented attachment controlled morphosynthesis and crystal growth of various technically important inorganic materials have been reviewed with the focus on how to generate inorganic micro-/nanostructured materials based on the so-called ...
被引用次数：198 相关文章 所有 6 个版本 引用 更多

Yu*, J. Mater. Chem., 2009, 19, 191

液相合成方法分类

- 水热和溶剂热
- 化学沉淀
- 热分解
- 界面控制合成

水热和溶剂热方法在液相合成无机纳米晶体中应用最为广泛

1 引言

1-1 概述

◆水热与溶剂热合成是无机合成化学的一个重要分支。水热合成研究最初从模拟地矿生成开始到沸石分子筛和其它晶体材料的合成已经历了一百多年的历史。无机晶体材料的溶剂热合成研究近三十年发展起来的。

◆水热与溶剂热合成是指在一定的温度（100～1000℃）和压强（1～100MPa）条件下，利用溶液中的物质化学反应所进行的合成。

◆水热合成反应是在水溶液中进行，溶剂热合成是在非水有机溶剂中的合成。

水热与溶剂热反应

1-2 特点

◆由于在水热与溶剂热条件下反应物反应性能的改变、活性的提高，水热与溶剂热合成方法有可能代替固相反应以及难于进行的合成反应．并产生一系列新的合成方法。

◆由于在水热与溶剂热条件下中间态、介稳态以及特殊物相易于生成，因此能合成与开发一系列特种介稳结构、特种凝聚态的新合成产物。

◆能够使低熔点化合物、高蒸气压且不能在融体中生成的物质、高温分解相在水热与溶剂热低温条件下晶化生成。

◆水热与溶剂热的低温、等压、溶液条件，有利于生长极少缺陷、取向好、完美的晶体，且合成产物结晶度高以及易于控制产物晶体的粒度。

◆由于易于调节水热与溶剂热条件下的环境气氛，因而有利于低价态、中间价态与特殊价态化台物的生成，并能均匀地进行掺杂。

1-3 发展

◆1845年K. F. E. Schafhautl以硅酸为原料在水热条件下制备了石英晶体。

◆1900年以后，G. W. Morey等在华盛顿地球物理实验室开始进行相平衡研究，建立了水热合成理论。

◆1994-1960年间，化学家开始致力于低温水热合成，美国联合碳化物林德分公司开发了林德A型沸石（Linder type A Zeolite）。

◆1982年4月日本横滨，第一届国际水热和溶剂热反应（hydrothermal and solvothermal reactions）专题讨论会。

水热与溶剂热反应类型

1-4 反应类型

◆ 与高温高压水溶液或其它有机溶剂有关的反应称为水热反应或溶剂热反应。

（1）合成反应　通过数种组分在水热或溶剂热条件下直接化合或经中间态发生化合反应利用此类反应可合成各种多品或单晶材料。如：

$$Nd_2O_3 + H_3PO_4 \longrightarrow NdP_5O_{14}$$

$$FeTiO_3 + KOH \longrightarrow K_2O \cdot nTiO_2 \quad n = 4, 6$$

水热与溶剂热反应类型

（2）热处理反应　利用水热与溶剂热条件处理一般晶体而得到具有特定性能晶体的反应。如：

人工氟石棉 ⟶ 人工氟云母

（3）转晶反应　利用水热与溶剂热条件下物质热力学和动力学稳定性差异进行的反应。如：

长石 ⟶ 高岭石　　橄榄石 ⟶ 蛇纹石

（4）离子交换反应　沸石阳离子交换；硬水的软化、长石中的离子交换。

（5）单晶培育　在高温高压水热与溶剂热条件下．从籽晶培养大单晶。

（6）脱水反应　在一定温度一定压力下物质脱水结晶的反应。 如：

$$Mg(OH)_2 + SiO_2 \xrightarrow[8\sim23\ Mpa]{350\sim370\ ^oC}$$ 温石棉

水热与溶剂热反应类型

（7）分解反应　在水热与溶剂热条件下分解化合物得到结晶的反应。如：

$$FeTiO_3 \longrightarrow FeO + TiO_2 \qquad ZrSiO_4 + NaOH \longrightarrow ZrO_2 + NaSiO_3$$

（8）提取反应　在水热与溶剂热条件下从化合物（或矿物）中提取金属的反应。 如：

钾矿石中钾的水热提取，重灰石中钨的水热提取。

（9）氧化反应　金属和高温高压的纯水、水溶液、有机溶剂得到新氧化物、配合物、金属有机化合物的反应。超临界有机物种的全氧化反应。 如：

$$Cr + H_2O \longrightarrow Cr_2O_3 + H_2$$

$$Zr + H_2O \longrightarrow Zr_2O_3 + H_2$$

水热与溶剂热反应类型

（10）沉淀反应　水热与溶剂热条件下生成沉淀得到新化合物的反应。如：

$$KF + MnCl_2 \longrightarrow KMnF_3 \qquad KF + CoCl_2 \longrightarrow KCoF_3$$

（11）晶化反应　在水热和溶剂热条件下使溶胶、凝胶等非晶态物质晶化的反应。如：

硅铝酸盐凝胶→沸石

（12）水解反应　在水热与溶剂热条件下，进行加水分解的反应。如：

醇盐水解

（13）烧结反应　在水热与溶剂条件下，实现烧结的反应。如：

制备含有OH^-、F^-、S^{2-}等挥发性物质的陶瓷材料

（14）反应烧结　在水热与溶剂热条件下同时进行化学反应和烧结反应。如：

氧化铬、单斜氧化锆、氧化铝－氧化锆复合体的制备

（15）水热热压反应　在水热热压条件下，材料固化与复合材料的生成反应。如：

放射性废料处理、特殊材料的固化成型、特种复合材料的制备

2 合成过程分析

2-1 反应介质

性质：

◆溶剂不仅为反应提供一个场所，而且会使反应物溶解或部分溶解，生成溶剂合物，这个溶剂化过程会影响化学反应速率。在合成体系中会影响反应物活性、物种在液相中的浓度、解离程度，以及聚合态分布等，从而或改变反应过程。

水热介质：

◆水的特性是指在水热条件下水的粘度、介电常数和膨胀系数的变化。

◆在稀薄气体状态，水的粘度随温度的升高而增大，但被压缩成稠密液体状态时，其粘度却随温度的升高而降低。

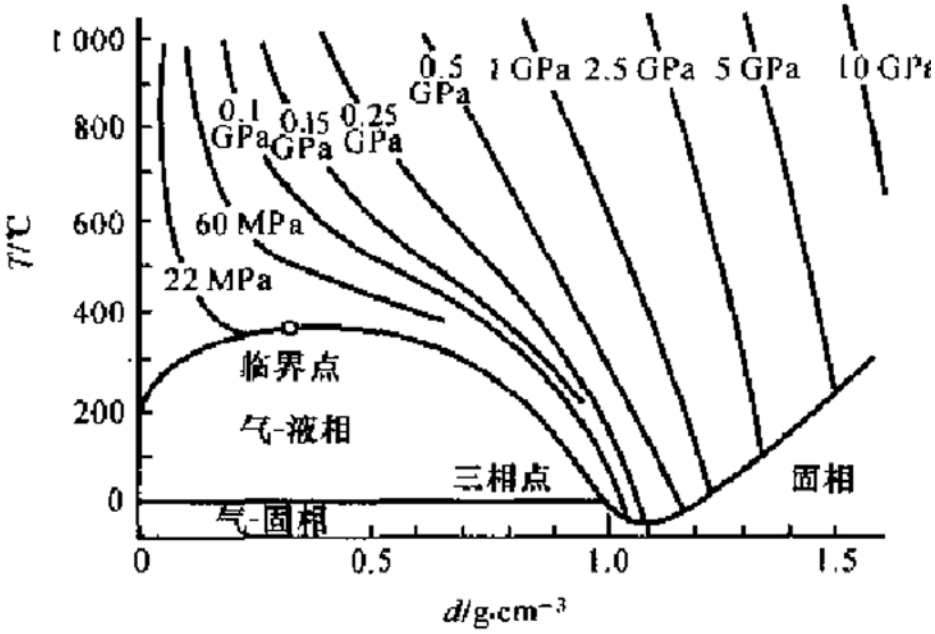
合成过程分析

水作为溶剂

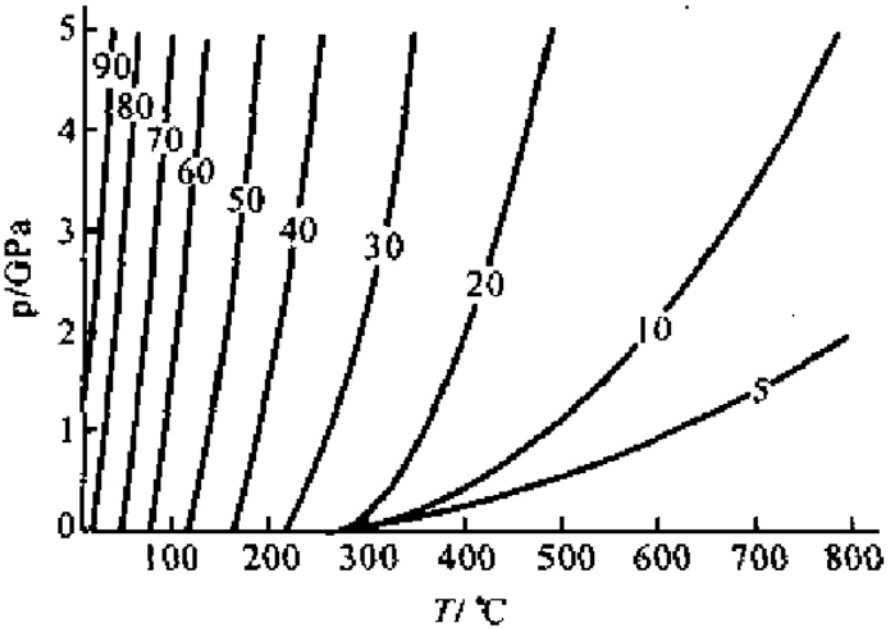
- **性质**
  - 蒸汽压升高
  - 密度增加
  - 离子积增加
  - 表面张力变低
  - 粘度变低
- **作用**
  - 离子间反应加速
  - 水解反应加剧
  - 氧化还原电势明显变化

水的性质变化

水的温度—密度图



介电常数与温度和压力变化关系图



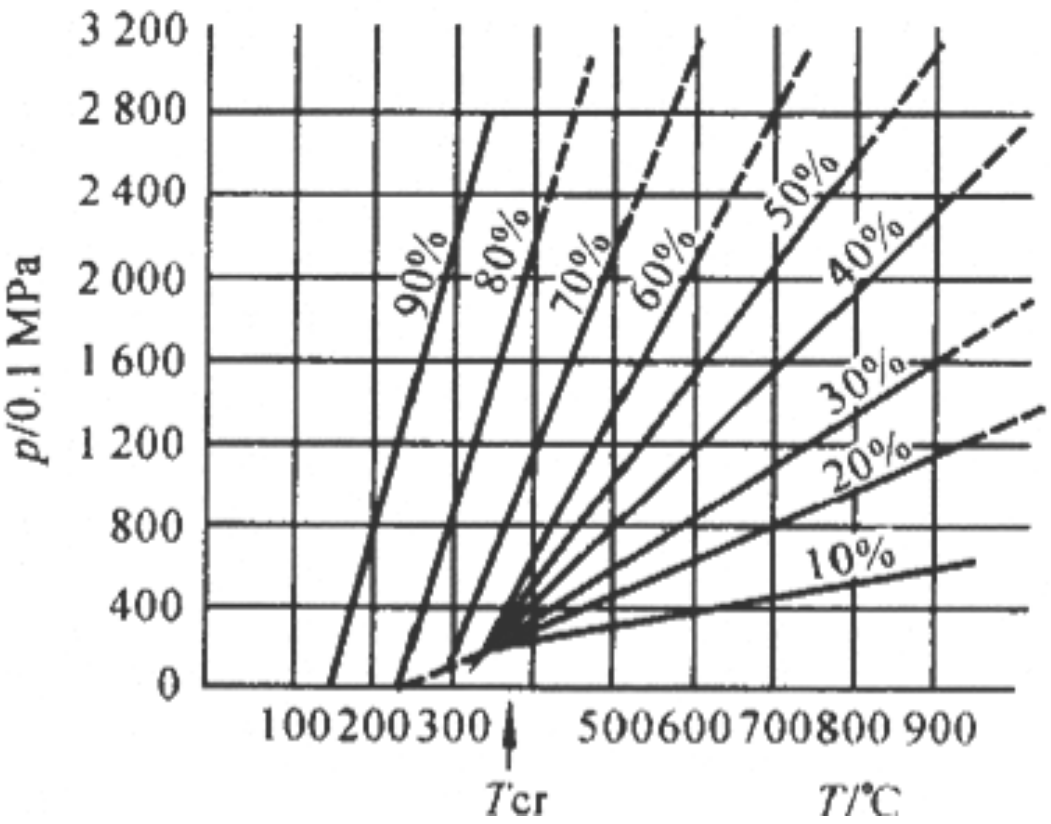
1000℃, 15-20GPa，水的密度:1.7-1.98g/cm³; 1000℃, 1GPa, pK_w = 7.85±0.03;如完全解离成H_3O^+和OH^-，几乎类同于熔融盐。

介电常数随温度升高而下降，随压力增加而升高。

水热反应中水的P-T图

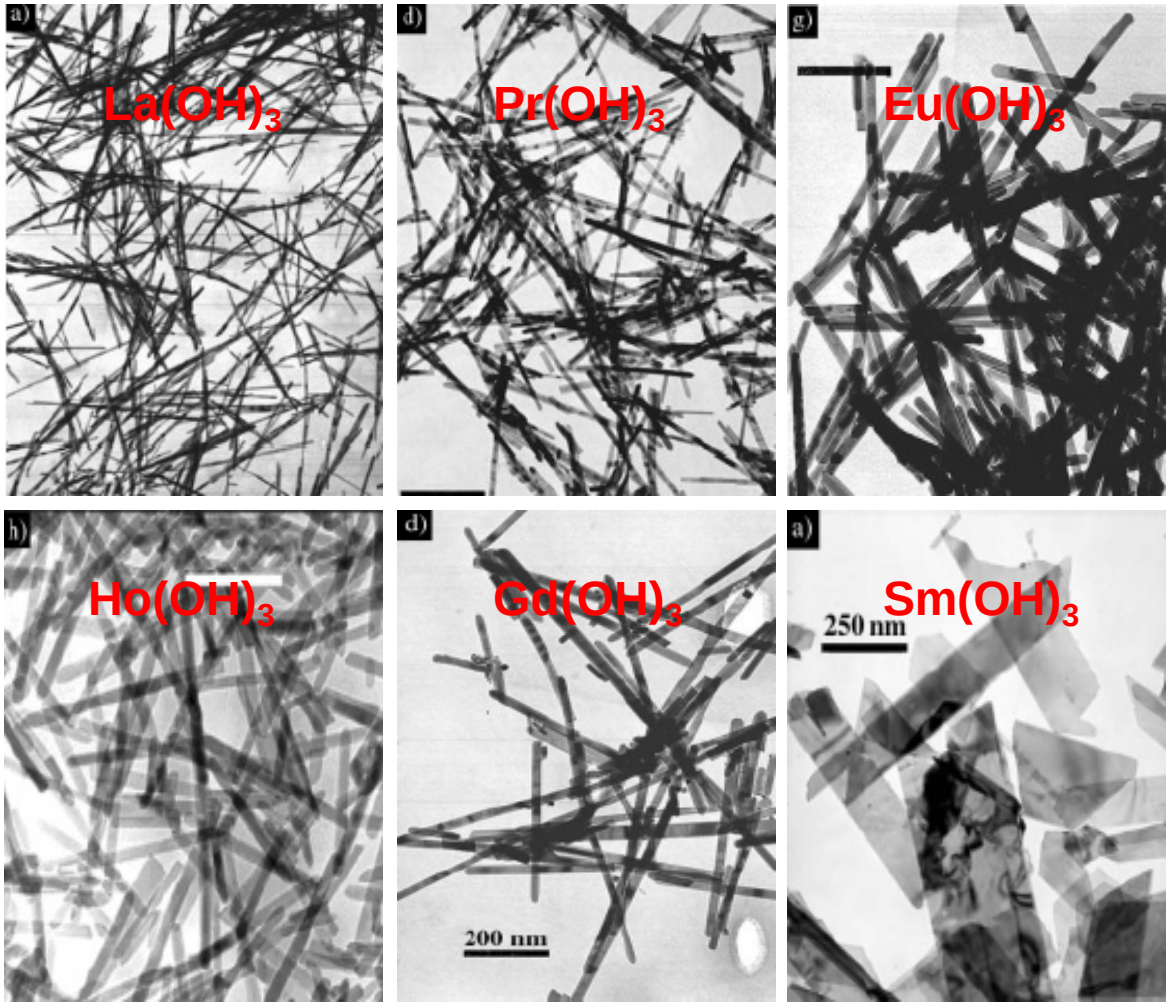
水热反应就是利用密闭反应体系中在接近或高于水的沸点温度下体系发生的亚临界或超临界转变，进行常温下无法实现的反应. 其中体系的自生压强是温度，溶液填充度，溶解盐等实验参数的函数

不同填充度下水的压强-温度图



水热法制备纳米材料

通过简单的水热反应合成稀土氢氧化物纳米线



溶解热法制备纳米材料

以有机溶剂为溶剂

◆在有机溶剂中进行合成，溶剂种类繁多，性质差异很大，为合成提供了更多的选择机会。

◆溶剂不仅为反应提供一个场所，而且会使反应物溶解或部分溶解，生成溶剂合物，这个溶剂化过程会影响化学反应速率。

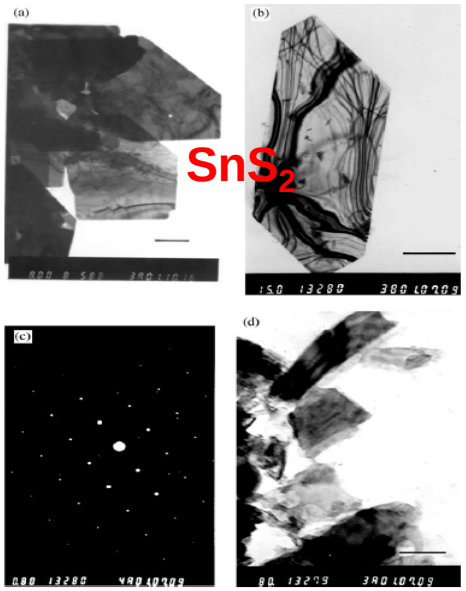
◆在合成体系中会影响反应物活性物种在液相中的浓度，解离程度，以及聚合态分布等，从而改变反应过程。

溶解热法制备纳米材料

有机溶剂分类

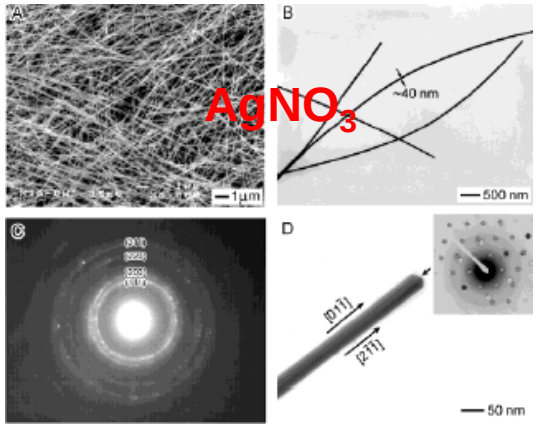
烷烃体系

烷烃具有非极性的碳链，虽然不具有强的功能团，但是能够作为一些非极性和诸多有机前驱体的稳定溶剂，在反应过程中还能起到较好的稳定纳米颗粒的作用



有机醇体系

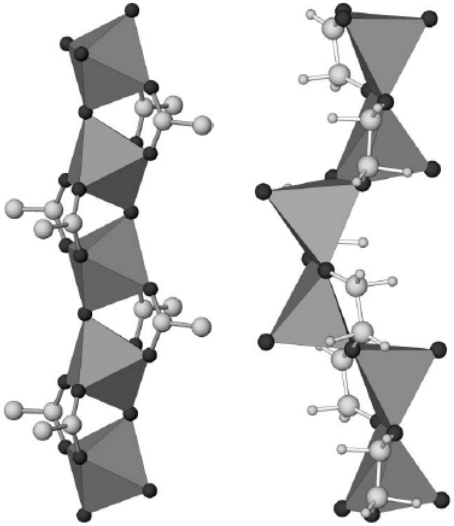
乙二醇（$HOCH_2CH_2OH$）具有两个亲水性羟基，具有良好的溶剂化效应，另外由于其具有的还原性广泛的应用于溶剂热合成



溶解热法制备纳米材料

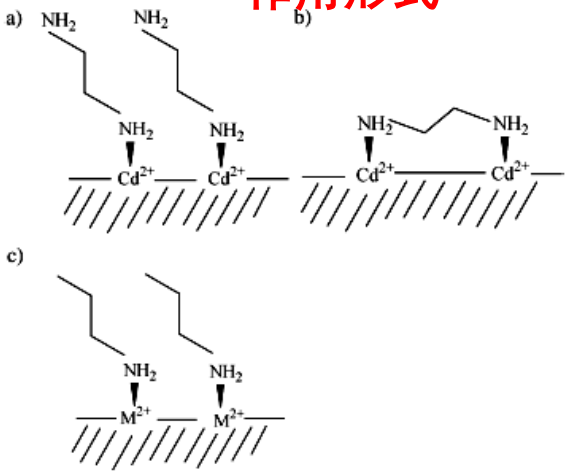
有机酸体系

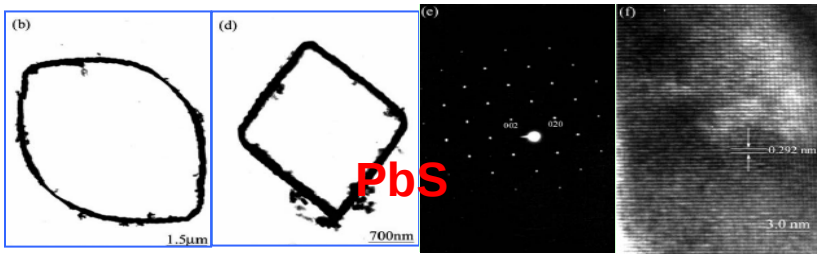
有机酸具有羧基功能团，本身具有酸性，而且在水热条件下羧基非常活跃，与一些碱性基晶面发生相互作用，吸附在其表面，影响晶粒的生长。而且能与一些路易斯酸性较强的过渡金属离子发生络合作用，形成无机和有机的杂化结构。右图以醋酸为溶剂，在溶剂热条件下，形成的一维$VO(CH_3COO)_2$结构。



有机胺体系

胺基团在颗粒表面的作用形式





PbS

水热和溶解热过程分析

2-2 化合物在水热介质中的作用

◆其溶解度可用一定的温度、压力下化合物在溶液中平衡度来表示；

◆由于水（溶剂）热法涉及的化合物在水中的溶解度都很小，常在体系中引入**矿化剂**(Mineralizer)。

矿化剂：

◆ 矿化剂通常是一类在反应介质中的溶解度随温度的升高而持续增大的化合物，如一些低熔点的盐、酸或碱。

◆ 矿化剂可以提高溶质在水热溶液里的溶解度，可改变其溶解度温度系数；

◆ 温度系数符号改变除了与所加入的矿化剂种类有关，还与溶液里矿化剂的浓度有关。

水热和溶解热过程分析

2-3 合成反应热力学

◆ 在确定了水（溶剂）热反应体系、反应物和反应方式后，为探讨水（溶剂）热过程的物理化学实质，只要有可能查到所涉及体系的热力学数据，就有必要进行化学过程的热力学分析。

◆ 许多水（溶剂）热反应属非均相反应。

◆ 就水热法合成陶瓷粉体而言，固相和液相之间的反应决定了粉体的性质，所以通过优化反应条件（如温度、压力、反应物浓度、溶液pH值等）可实现对粉体性质的控制。

水热和溶解热过程分析

2-4 成核与晶体生长

◆水热与溶剂热体系的化学研究大多针对无机晶体。

◆对于水（溶剂）热合成粉体晶粒的形成经历了“溶解-成核-结晶”三个阶段。常采用固体粉末或新配制的凝胶作为前驱物。

溶解：

在水/溶剂热反应初期，前驱物微粒之间的团聚联结遭到破坏，微粒以离子或离子团的形式进人溶液。

成核：

反应物在液相或液固界面上，产生微小的不稳定的核，更多物质自发沉积在核上。

水热和溶解热过程分析

2-4-1 成核

- 填充度一定时，反应温度越高，晶体生长速率越大，在相同反应温度下，填充度越大，体系压力越高，晶体生长速率越大。

- 在一定的反应温度（溶解区温度）和填充度下，ΔT 越大，反应速率超大。

- 在一定的反应温度下，晶体生长速率与填充度成正比。

- 在水热与溶剂热条件下形成无机晶体的步骤与沸石晶体的生成是非常相似的，即在液相或液固界面上少量的反应试剂产生微小的不稳定的核，更多的物质自发地沉积在这些核上而生成微晶。

- 因为水热与溶剂热生长的晶体不完全是离子的(如$BaSO_4$或AgCl等)，它通过部分共价键的三维缩聚作用而形成。所以一般说来水热与溶剂热体系中生成的$BaSO_4$或AgCl比从过饱和溶液中沉积出来更缓慢。

水热和溶解热过程分析

成核特点：

◆ 成核速率随着过冷程度即亚稳性的增加而增加。然而，粘性也随温度降低而快速增大。过冷程度与粘性拄影响成核速率方面具有相反的作用。这些速率随温度降低有一个极大值。

◆ 存在一个诱导期，在此期间不能检测出成核. 即使在过饱和的籽晶溶液中也形成亚稳态区域，在此区域里仍不能检测出成核. 一些研究发现成核发生在溶液与某种组分的界面上。因此，在适当条件下，成核速率随溶液过饱和程度增加得非常快。

◆ 组成的微小变化可引起诱导期的显著变化。

◆ 成核反应的发生与体系的早期状态有关。

水热和溶解热过程分析

2-4-1-1 非自发成核体系晶化动力学

假定有一个适合特定物种生长的良好条件，那么在该物种籽晶上的沉积生长是最有效的。晶体生长通常具有如下特点：

◆ 在籽晶或稳定的核上的沉积速率随着过饱和或过冷的程度而增加，搅拌常会加速沉积。不易形成大的单晶，除非在非常小的过饱和或过冷条件下进行。

◆ 由于晶化反应速率整体上是增加的，在各面上的不同增长速率倾向于消失。

◆ 缺陷表面的生长比无缺陷的光滑平面快。

◆ 在同样条件下，晶体的各个面常常以不同速率生长，高指数表面生长更快并倾向于消失。晶体的习性依赖这种效应并为被优先吸附在确定品面上的杂质如染料所影响，从而减低了这些面上的生长速率。

◆ 在持定表面上无缺陷生长的最大速率随着表面积的增加而降低，此种性质对在适当的时间内无缺陷单晶的生长大小提出了限制。

水热和溶解热过程分析

2-4-1-2 自发成核体系晶化动力学

- 缺少籽晶条件下，晶体生长必定经历成核。
- 晶体产生与时间的关系曲线是典型的S形。

籽晶

- 籽晶为线性生长速率的测定提供适当的条件。籽晶提供的表面积大。
- 籽晶存在下，晶化没有诱导期，籽晶上的沉积速率随有效沉积表面增加而增加。
- 混合液中加入籽晶可减少或消除诱导期缩短整个反应所需时间。

水热和溶解热过程分析

2-4-2 晶体生长步骤：

溶解阶段	营养料在反应介质里溶解，以离子、分子团的形式进入溶液
输运阶段	体系存在有效热对流以及溶解区和生长区之间的浓度差，离子/分子/离子团被输运到生长区
吸附，分解，脱附	离子/分子/离子团在生长界面上的吸附、分解与脱附
扩散	吸附物质在界面上的扩散
结晶生长	结晶生长

水热和溶解热反应装置

3 合成技术

3-1 合成装置

◆高压容器、反应控制系统。

◆高压容器也称反应釜或水热釜的，要求它耐高温高压、耐腐蚀、机械强度大、结构简单、密封性好、安全度高，易于安装和清洗。

◆反应控制系统的作用是对实验安全性的保证，对水热与溶剂热的合成提供安全稳定的环境。

◆高压反应容器的要求较高，它的性能的优劣对水热与溶剂热的合成起决定性的作用。

反应釜 （autoclave）

等静压外热内压容器

等静压冷封自紧式高压容器

等静压锥封内压容器

等静压外热外压容器

等静压外热外压摇动反应器

等静压内加热高压容器

内热外压容器

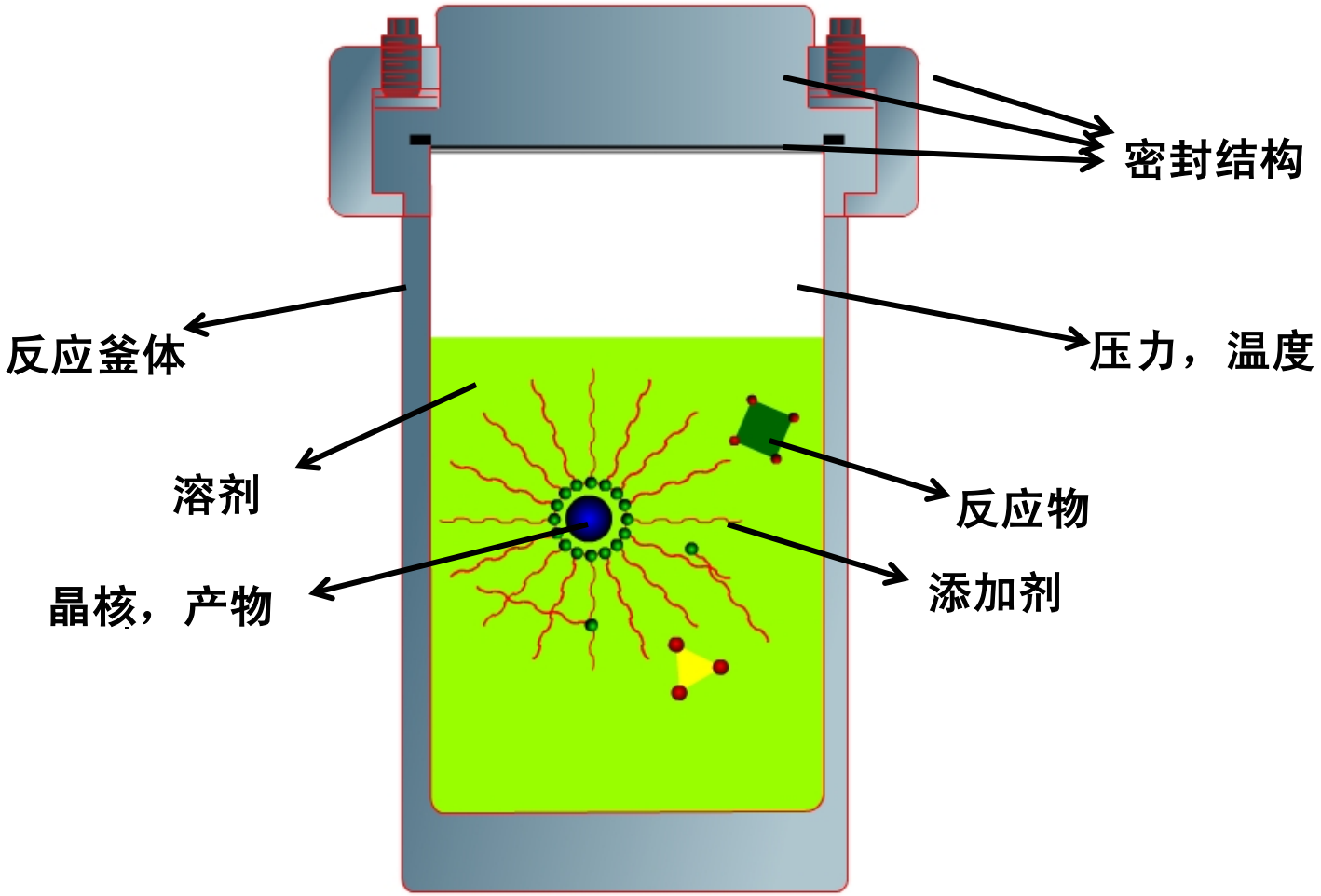
↓

（ Yoder 反应器；戈尔德斯密特和亥尔德内热压强容器；伯纳姆内热压力容器；哈伍德工程公司内热压力容器）

水热和溶解热反应装置

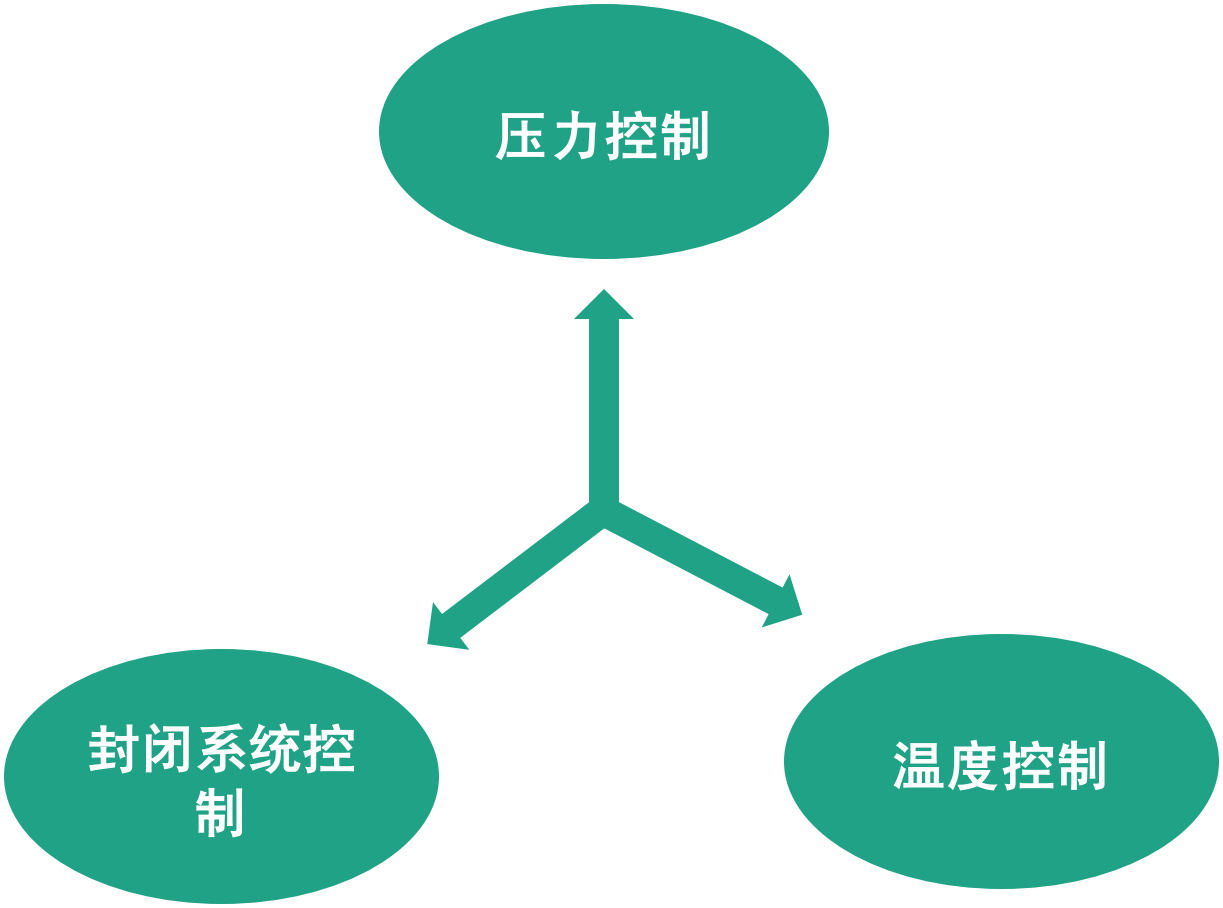
水热和溶解热反应装置

水热、溶剂热合成体系示意图



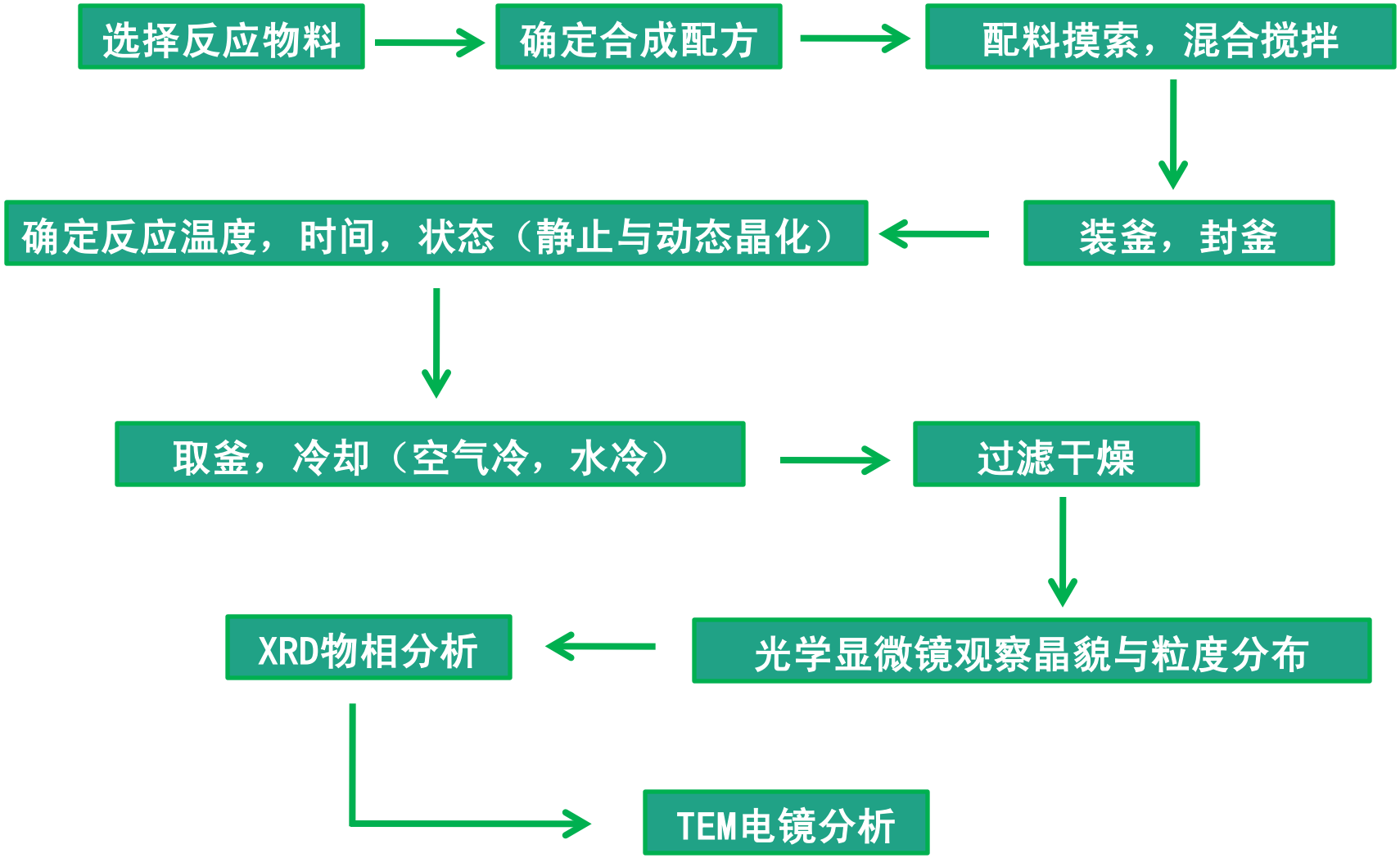
水热和溶解热反应装置

3-2 反应控制系统



水热和溶解热反应装置

3-3 合成程序



水热和溶解热反应参数

影响因素

装满度，一般60%～ 80%。

溶剂 传递压力的介质，也有矿化剂作用。

矿化剂

反应温度和时间

压力

反应物投料比

水热和溶解热反应参数

4 水热溶剂热法晶体生长

特点：

◆ 晶体是在相对较低的热应力条件下生长，相对于高温熔体生长晶体位错密度低。

◆ 生长温度相对较低，可得到其他方法难以获取的低温同质异构体。

◆ 生长温度相对较低，可得到其他方法难以获取的低温同质异构体。

◆ 反应体系存在溶液的快速对流和十分有效的溶质扩散，因此晶体具有较快的生长速率。

选择原则：

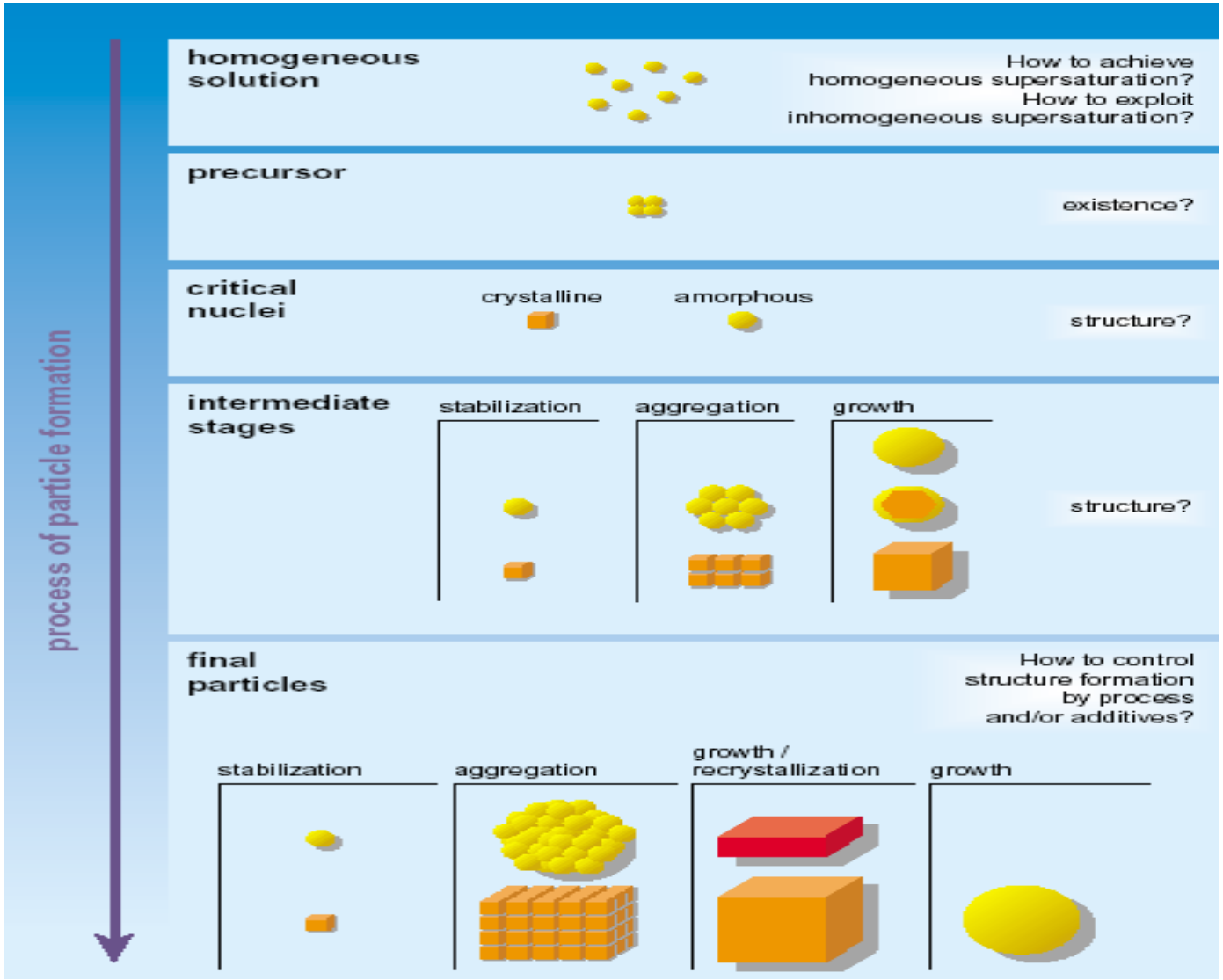
◆ 结晶物质各组份的一致性溶解。

◆ 结晶物质足够高的溶解度。

◆ 溶解度的温度系数有足够大的绝对值。

◆ 中间产物通过改变温度可容易地分解。

水热溶剂热条件下无机纳米晶体的生长过程



水热溶剂热晶体生长技术

温差技术

降温技术

亚稳相技术

前驱物和溶剂分置技术

分置营养料技术

水热溶剂热晶体生长技术

温差技术

◆ 晶体生长所需的过饱和度是通过降低生长区的温度来实现的(就正溶解度温度系数而言)。为保证可在溶解区和生长区之间建立起合适的温度梯度。所用的管状高压釜反应腔长度与内径比应在16：1以上。

◆ 温差技术仅可用来生长那些溶解度随温度改变而显著变化的晶体。

◆ 物料输运主要由对流运动完成。

◆ 结晶反应在不存在溶解-生长区温差的情况下发生的。

降温技术

◆ 所需的过饱和度通过逐步降低溶液温度获取。

◆ 体系中不存在强迫对流，向结晶物的物料输运主要由扩散来完成。

◆ 随着溶液温度的逐步降低，大量的晶体在釜内自发成核、结晶和生长。这种技术的缺点是难以控制生长过程和引入籽晶。

水热溶剂热晶体生长技术

亚稳相技术

◆主要用于低溶解度化合物晶体的生长。

◆此项技术的基础是物质结晶生长的物相与所采用的营养料物相在水/溶剂热条件下溶解度的差异。

◆晶体生长所用的营养料通常是由在所选取的反应条件下热力学不稳定的化合物，或者结晶物质的同质异构体组成。

◆当体系中存在结晶物质的同质异构体时，亚稳相的溶解度必然大于稳定相的溶解度．由于亚稳相的溶解造成了稳定相的结晶和生长。

水热溶剂热晶体生长技术

◆这种技术用于至少含有两种组份的复杂化合物单晶的生长。

分置营养料技术

◆不同组份的营养料分置在高压釜内不同区域，下部通常放置容易溶和易传输的组份，上部放置难溶组份。

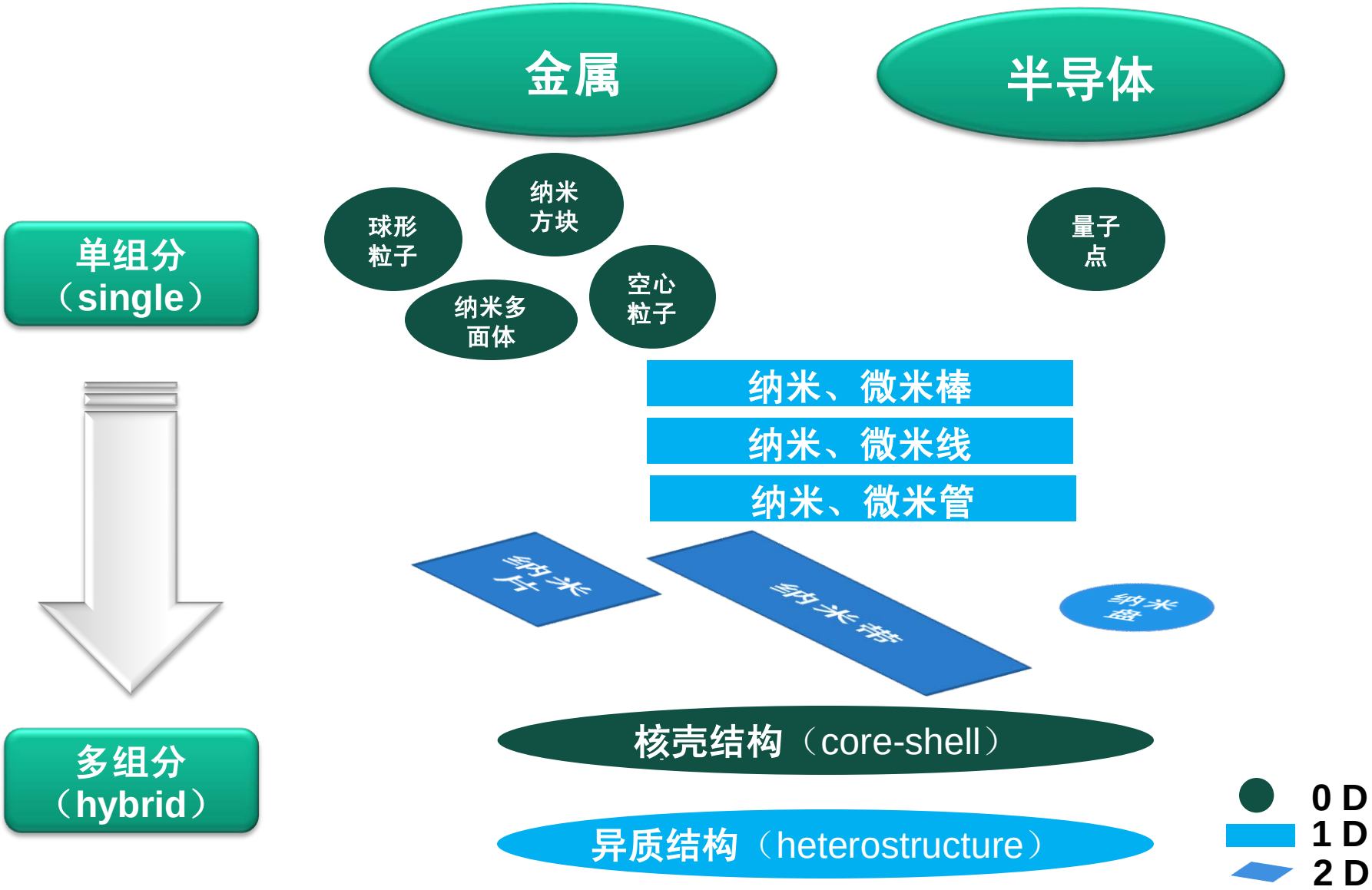
◆溶解阶段，下部组份通过对流传输到上部区域，与另一种组份反应，结晶并生长成单晶。

前驱物和溶剂分置技术

◆特别适用于生长含有相同或同一族的，但具有不同价态的离子的晶体。

◆在隔板顶端的多孔小容器内结晶生长．改变小容器壁上孔的数量和大小可获得晶体生长适宜的过饱和度。

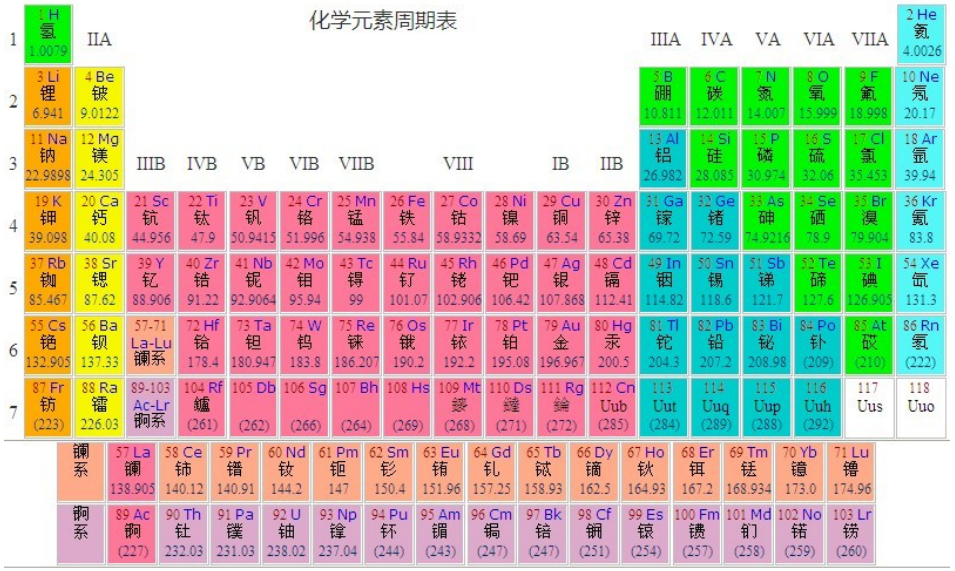
二 液相合成研究


金属
半导体
单组分（single）
球形粒子
纳米方块
纳米多面体
空心粒子
量子点
纳米、微米棒
纳米、微米线
纳米、微米管
纳米片
纳米带
纳米盘
多组分（hybrid）
核壳结构（core-shell）
异质结构（heterostructure）
0 D
1 D
2 D

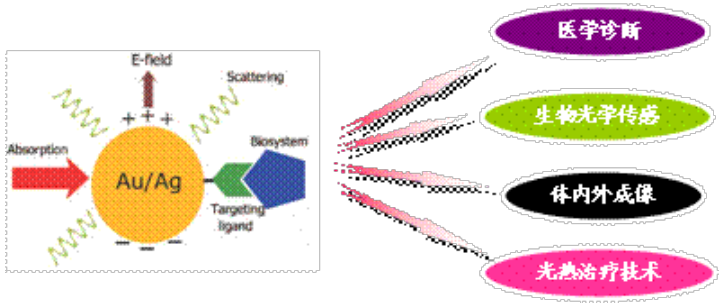
金属

1. 引言

◆在元素周期表中超过三分之二的都是金属元素。



◆金属纳米材料在催化，电学，光学，信息存储，传感，成像，医药等方面有着广泛的应用。



◆ 首次用液相法合成金属纳米晶体：1850年代，Michael Faraday通过在水相中用含P有机物将氯金酸还原为Au胶体。

M. Faraday, Philos. Trans. R. Soc. London 1857, 147, 145

◆ 金属纳米材料的性质主要取决于其物理特性，如：大小、形状、组分、结构。

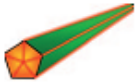
材料的形貌、尺寸、组分控制

表面活性剂（surfactant）

晶体固有的生长特性

→ 控制晶体的各向异性生长 → 材料不同形貌的控制

金属纳米晶的形态控制

Structures	Shapes	Schematic drawings	Metals
single-crystal	perfect/truncated cube[a]		Pd, Ag, Au, Pt, Cu, Rh, Bi, Fe
	perfect/truncated octahedron[a]		Pd, Ag, Au, Pt
	perfect/truncated tetrahedron[a]		Ag, Au, Pt, Rh
	rectangular bar		Pd, Ag, Pt
	octagonal rod		Pd, Au, Fe, Co, Ni
	rectangular or octagonal wire		Pb, In, Sn, Sb, Fe, Co
singly twinned	right bipyramid		Pd, Ag
	beam		Ag
multiply twin-ned	decahedron[a]		Pd, Ag, Au
	icosahedron[a]		Pd, Au
	five-fold twinned pentagonal rod		Pd, Ag, Au, Cu
	five-fold twinned pentagonal wire		Ag, Au, Cu
	triangular/hexagonal plate		Pd, Ag, Au, Cu, Pb, Bi, Co, Ni
	disc		Sn, Co

Xia,* Angew. Chem. Int. Ed., 2009, 48, 60

Table 1 Colloidal metal and metal alloy NPs synthesized in the presence of foreign metallic additives

Additive	Shape	Composition	Capping agents and Solvent[a]	Facet	Ref.
Pd(II)		Au	PDDA in glycol	{111} + {100}	164
		Au	PDDA in glycol	{111} + {110}, {111}	164
Ag(I)		Au	CTAB in H_2O	{037}	162
		Au	CTAB + CTAC, CTAB + DDAB in H_2O	{720}, {520}	35, 36
		Au	TEG in H_2O	{611} + {111}	33
Ag NPs, Fe NPs		Au	Oleylamine in hexane oleylamine in chloroform	{111}	146, 167
Low ratio of Ag(I)/Pd(II)		Au	PDDA in glycol	{111} + {310}	164
High ratio of Ag(I)/Pd(II)		Au	PDDA in glycol	{310}	164
		Au/Pd alloy	OTAC in glycol	{431}	166
Cu(II)		Ag	PVP in H_2O	{221}	32
		Pd	CTAB in H_2O	{111} + {110}	173
$W(CO)_6$, $Cr(CO)_6$		Pt, Pt_3Co, Pt_3Fe, Pt_3Ni	Oleic acid and oleylamine	{100}, {111}	112, 114, 169–171
Co NCs $Co_2(CO)_8$		Pt, PtCo	Oleylamine, 1,2-dichlorobenzene and 1,2-hexadecanediol	{100}, {111} + {110}	113, 172

[a] PPDA = poly(diallyldimethylammonium chloride), CTAC = cetyltrimethylammonium chloride, DDAB = didodecyldimethylammonium bromide, TEG = tetra(ethylene glycol), OTAC = octadecyl trimethyl ammonium chloride.

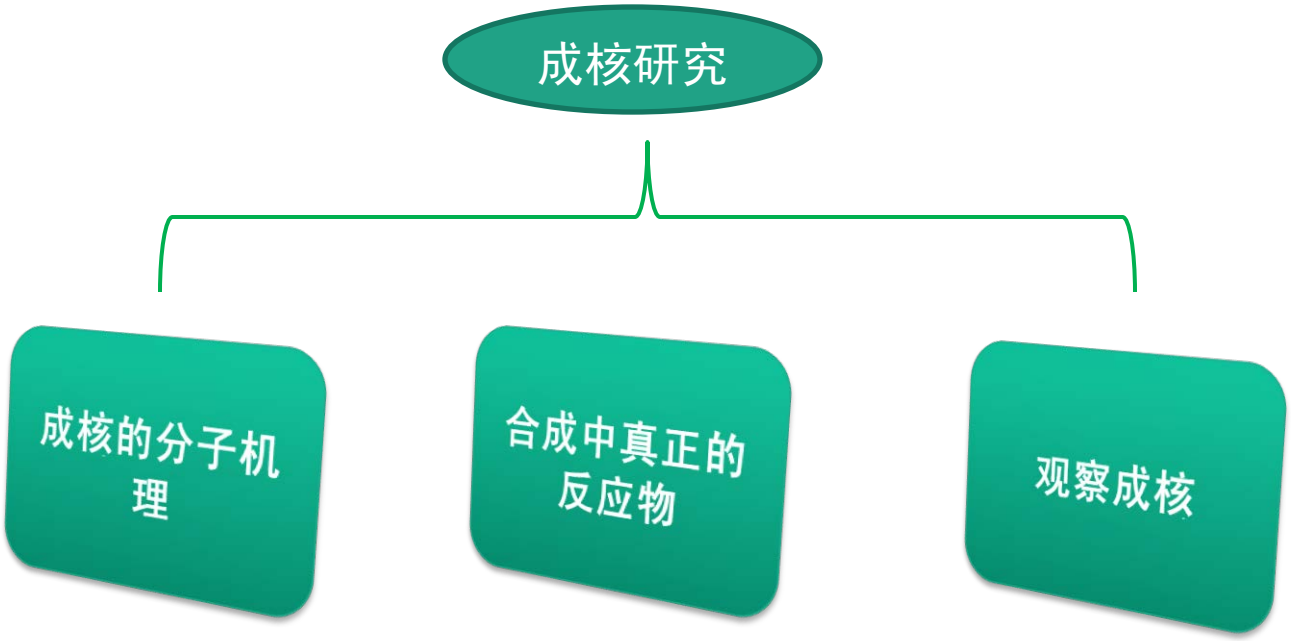
Yang,* Chem. Soc. Rev.,2013,42, 2880

金属纳米晶的形态控制

2. 金属纳米晶体的生长

2-1. 成核(nuclei)阶段

◆任何晶体的生长第一步都是首先成核；成核代表了新的物相产生。

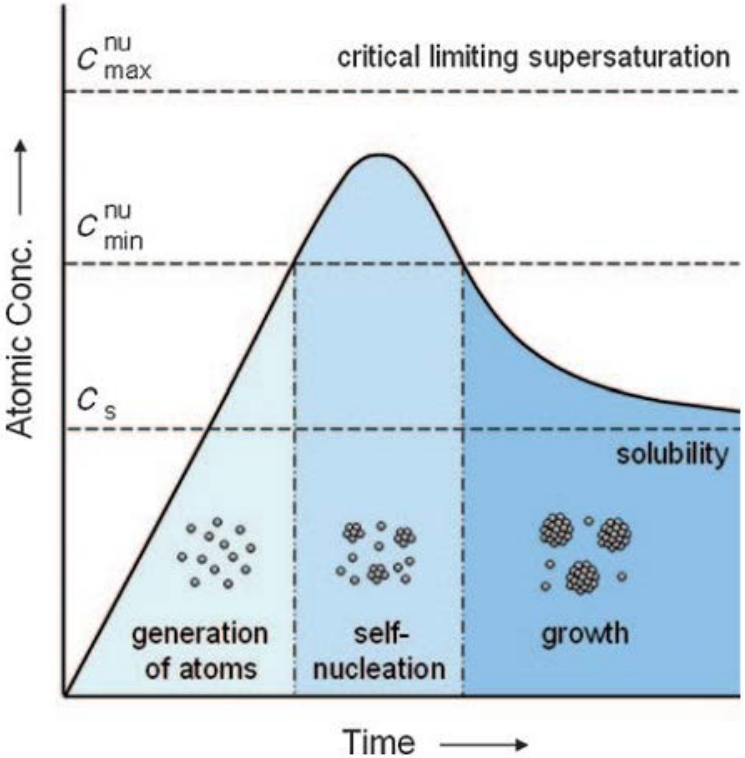


金属纳米晶的形态控制

2-1-1. 成核的分子机理研究

反应前驱物 $\xrightarrow{\text{分解/还原}}$ 0价的金属原子 $\xrightarrow{\text{合成}}$ 金属纳米晶

分解过程

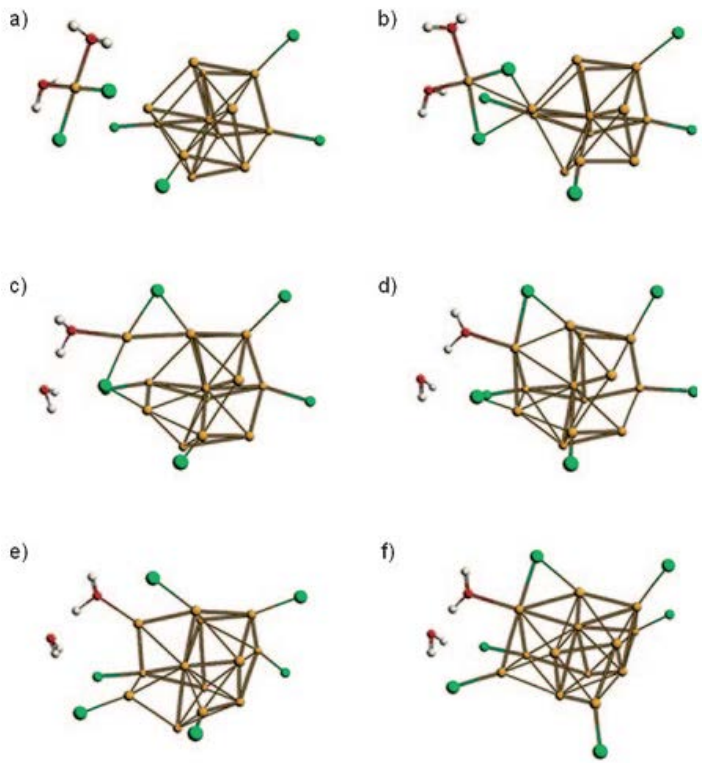


反应体系中原子浓度-时间变化图

R. H. Dinegar*, J. Am. Chem. Soc.1950, 72, 4847

还原过程

对于还原过程，反应前驱物是处于一个较高氧化态的化合物。



$[PtCl_2(H_2O)_2]$复合物与$[Pt_{12}Cl_4]$的反应的分子动态模拟图

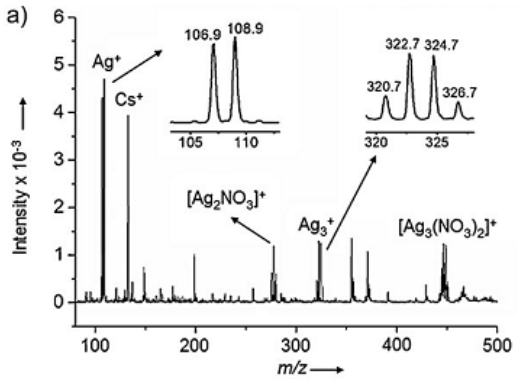
在某种特定的实验条件下，（如：温和的还原剂，高浓度的前驱物）对于还原方式更有利。

A. De Vita*, J. Phys. Chem. B 2003, 107, 1755

2-1-2. 合成中反应物的研究

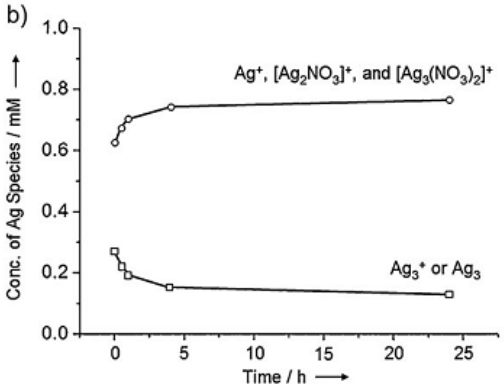
◆液相法合成金属纳米晶体主要涉及的是在溶剂中金属盐的溶解反应过程。金属离子通过与阴离子，配体，溶剂分子复合作为一个单体存在。

实例：$AgNO_3$水溶液



$AgNO_3$水溶液的质谱分析图

三聚Ag的存在



不同Ag浓度-时间变化图

这一结果说明，对于在晶体合成中充分全面的检测反应物和溶液的重要性。

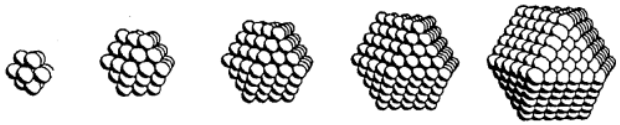
Xia*, Angew. Chem. Int. Ed., 2007, 119, 5005

2-1-3. 观察成核过程研究

◆在原子组装成纳米晶体过程中，成核阶段起着至关重要的作用。

◆质谱分析法只能展现团簇的大小，为了研究团簇的内部结构和几何形貌——电喷射光电光谱。

◆团簇（晶核）是作为从分子前驱体形成晶种过程的中间体。



Full-shell "magic number" clusters					
Number of shells	1	2	3	4	5
Number of atoms in cluster	13	55	147	309	561
Percentage of surface atoms	92	76	63	52	45

全壳层金属团簇

R. G. Finke*, J. Mol. Catal. A1999, 145, 1

Ag 团簇

J. Am. Chem. Soc. **1990**, *112*, 4657–4664 4657

Long-Lived Nonmetallic Silver Clusters in Aqueous Solution: Preparation and Photolysis

T. Linnert, P. Mulvaney, A. Henglein,* and H. Weller

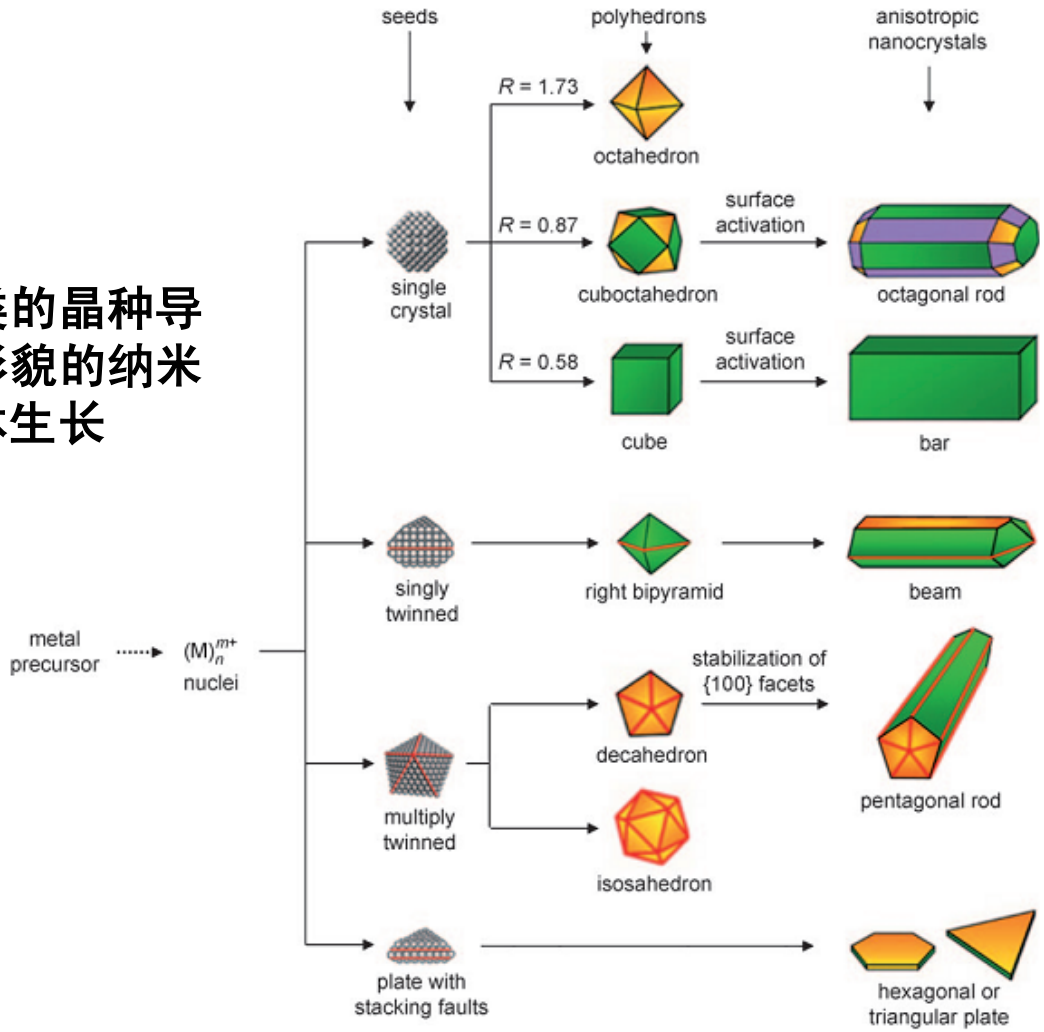
Contribution from the Hahn-Meitner-Institut Berlin GmbH, Bereich S, 1000 Berlin 39, FRG.
Received December 20, 1989

Abstract: Radiolytic reduction of Ag^+ ions in aqueous solution and reduction by sodium borohydride in the presence of polyphosphate leads to long-lived nonmetallic silver clusters besides particles of metallic silver (having a narrow plasmon absorption band at 380 nm) and quasi-metallic silver (having a blue-shifted and broadened plasmon absorption band). The best conditions for the preparation of cluster solutions are described, and a mechanism of cluster formation is discussed. The Ag_4^{2+} cluster formed in the first stages of Ag^+ ion reduction lives for many hours even in the presence of air. It is oxidized by H_2O_2 and $K_2S_2O_8$. Its great stability is explained on the basis of the oscillatory behavior of the standard redox potential of silver microelectrodes at very small agglomeration numbers as described previously.[13] Larger clusters with sharp absorption bands at 300, 330, and 345 nm (absorption coefficients of more than 10^4 M^{-1} cm^{-1}) are formed in the later stages of Ag^+ reduction. They are very sensitive toward air and thermally less stable than Ag_4^{2+}. The absorptions of these clusters are tentatively attributed to CTTS transitions. These clusters are readily photolyzed by 308-nm light to yield larger particles of quasi-metallic (ca. 360 nm) and metallic (ca. 380 nm) silver. On the other hand, illumination of the quasi-metallic particles with 366-nm light causes fragmentation to yield smaller clusters. Flash photolysis shows that 308-nm light causes electron ejection from the clusters with yields greater than 0.10, while electrons are not ejected from metallic particles. Ejection of *one* electron from a cluster leads to complete disappearance of its sharp absorption band. It is tentatively proposed that open-shell clusters in aqueous solution possess a sharp absorption band in the 300–345-nm range, while closed-shell clusters do not or little absorb there.

2-2. 晶种（seed）进化过程

◆晶种在晶核向晶体进化过程中起到桥梁的作用。

不同种类的晶种导致不同形貌的纳米晶体生长



在合成过程中控制晶种的类型

得到不同形貌的纳米晶体

Xia*, Adv. Mater. 2007, 19, 3385

◆晶种内部结构的影响因素

热力学控制

动力学控制

氧化刻蚀

2-2-1. 热力学控制

◆热力学控制的反应导致稳定物相的晶体生长。

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{n_i,T,P}$$

$$\gamma = \frac{1}{2} N_{\mathrm{b}}\, \varepsilon\, \rho_{\mathrm{a}}$$

γ 单位表面自由能

G 自由能

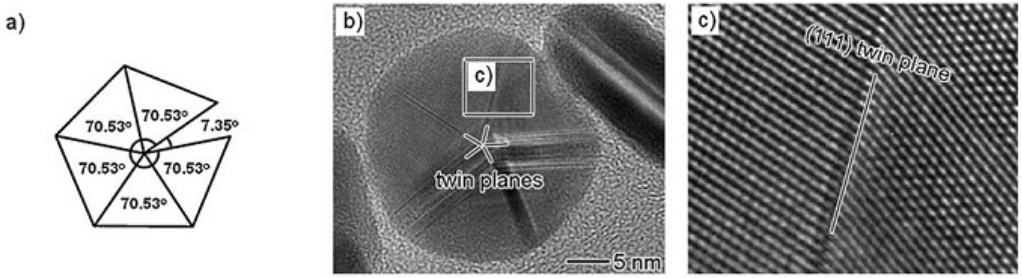
A 表面积

N_b 断裂键的数目

ε 键强度

ρ_a 表面原子密度

五个单晶的四面体组成一个十面体



Xia*, J. Mater. Chem., 2007, 17, 2600

不同金属纳米晶体的原子数

Metal	$N_{Ih\rightarrow Dh}$[b]	$N_{Dh\rightarrow TO}$[c]
Cu	1000	>30000
Ag	<300	20000
Pd	<100	6500
Pt	<100	6500
Au	<100	500

C. Mottet*, J. Chem. Phys., 2002, 116, 3856

晶种类型不仅与热力学有关，
同时也是动力学控制。

2-2-2. 动力学控制

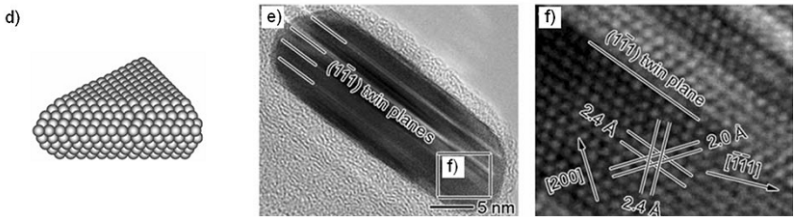
生长晶体反应以动力学控制为主的选择条件：

◆降低反应物分解或还原的速率

◆使用较弱的还原剂

◆将还原与氧化过程辅合

◆利用晶体熟化（Ostward ripening）优势



Xia*, J. Mater. Chem., 2007, 17, 2600

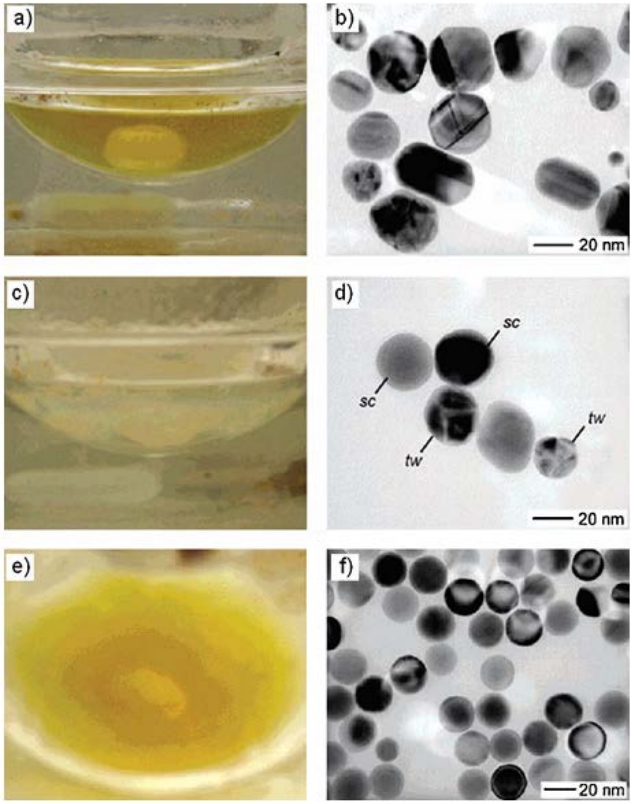
关键点：确保溶液中金属原子的低浓度

2-2-3. 氧化刻蚀

氧化刻蚀可以被用作控制生长单晶晶种（抑制孪晶晶种）。0价的金属原子被氧化为离子态。

控制晶体形貌

多元醇合成Ag纳米晶体



随着反应的进行，孪晶晶种由于氧化刻蚀逐渐消失。这是由于单晶晶种有更强的抗氧化刻蚀能力。

Xia*, Nano Lett., 2004, 4, 1733

2-3. 晶体（nanocrystal）进化过程

晶种 $\xrightarrow[\text{变大}]{\text{原子的继续吸附}}$ 晶体

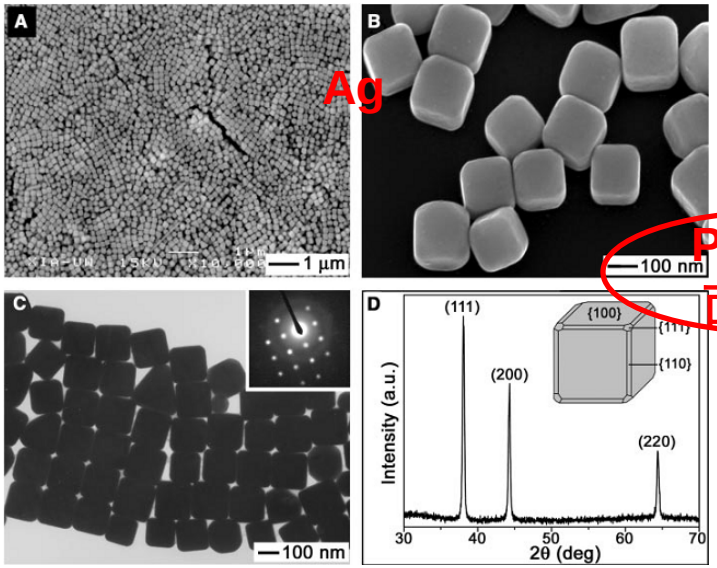
影响因素：

- 表面控制 surface capping
- 孪晶和层错 twinning and stacking faults
- 晶体过生长 shape evolution
- 晶种生长 外延vs非外延seeded growth

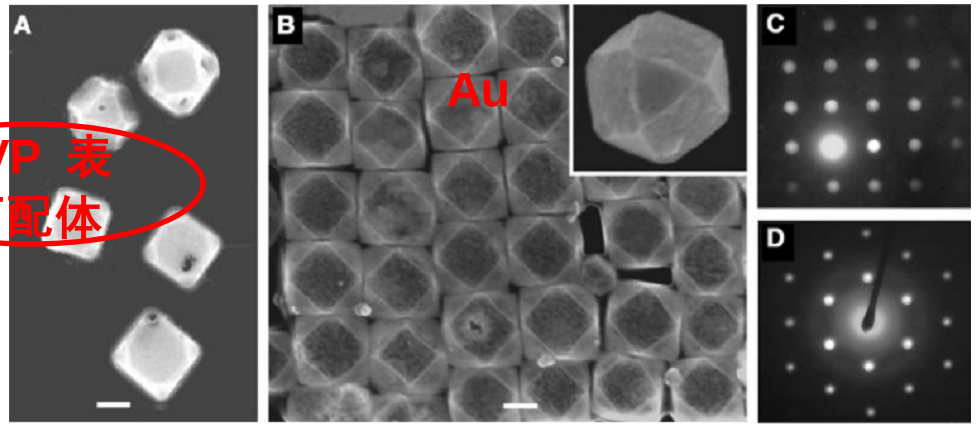
2-3-1. 表面控制

◆在液相合成中有意识的选择加入配体，可以有效的控制晶体形貌。

◆配体通过与晶面吸附，可以改变晶面的自由能，影响不同晶面的生长速率。



PVP 表面配体

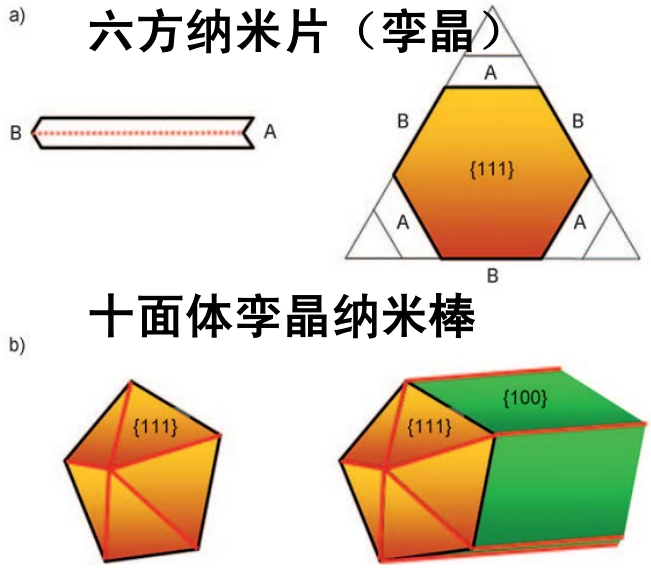


Xia*, Science 2002, 298, 2176

2-3-2. 孪晶和层错

◆fcc金属没有固有的驱动力去生长为1D和2D的纳米晶体。

孪晶和层错 $\xrightarrow{\text{破坏对称性}}$ 得到更高维度的纳米晶



吉布斯方程

$$\Delta\mu = \gamma\Omega(1/R_1 + 1/R_2)$$

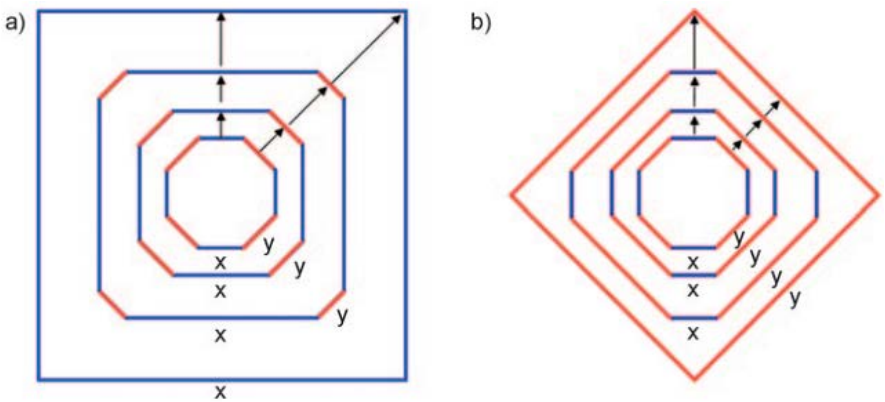
化学势变化　原子体积　曲率半径

W. Sigmund*, Adv. Funct. Mater. 2005, 15, 1197

2-3-3. 晶体生长中的形貌变化

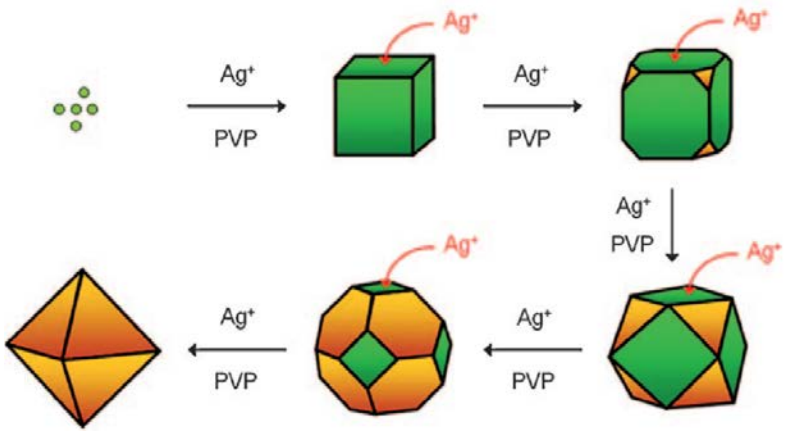
◆不同晶面的生长速率是决定晶体生长过程中的延续性。

生长二维晶体过程中形貌的变化



Xia,* Angew. Chem. Int. Ed., 2009, 48, 60

Ag纳米晶的过生长

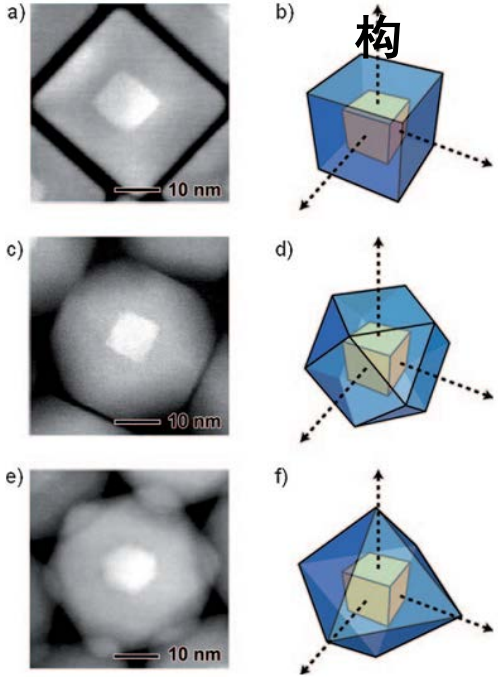


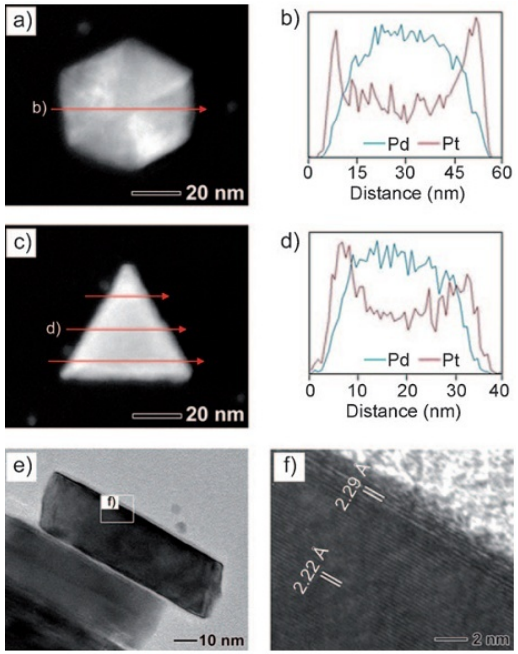
P. Yang*, Angew. Chem., 2006, 118, 4713

2-3-4. 加入晶种生长：外延生长

◆在生长晶体过程中，具有良好晶面的合成好的纳米晶体可以加入反应中作为成核点。

外延生长Pt/Pd 核壳结构

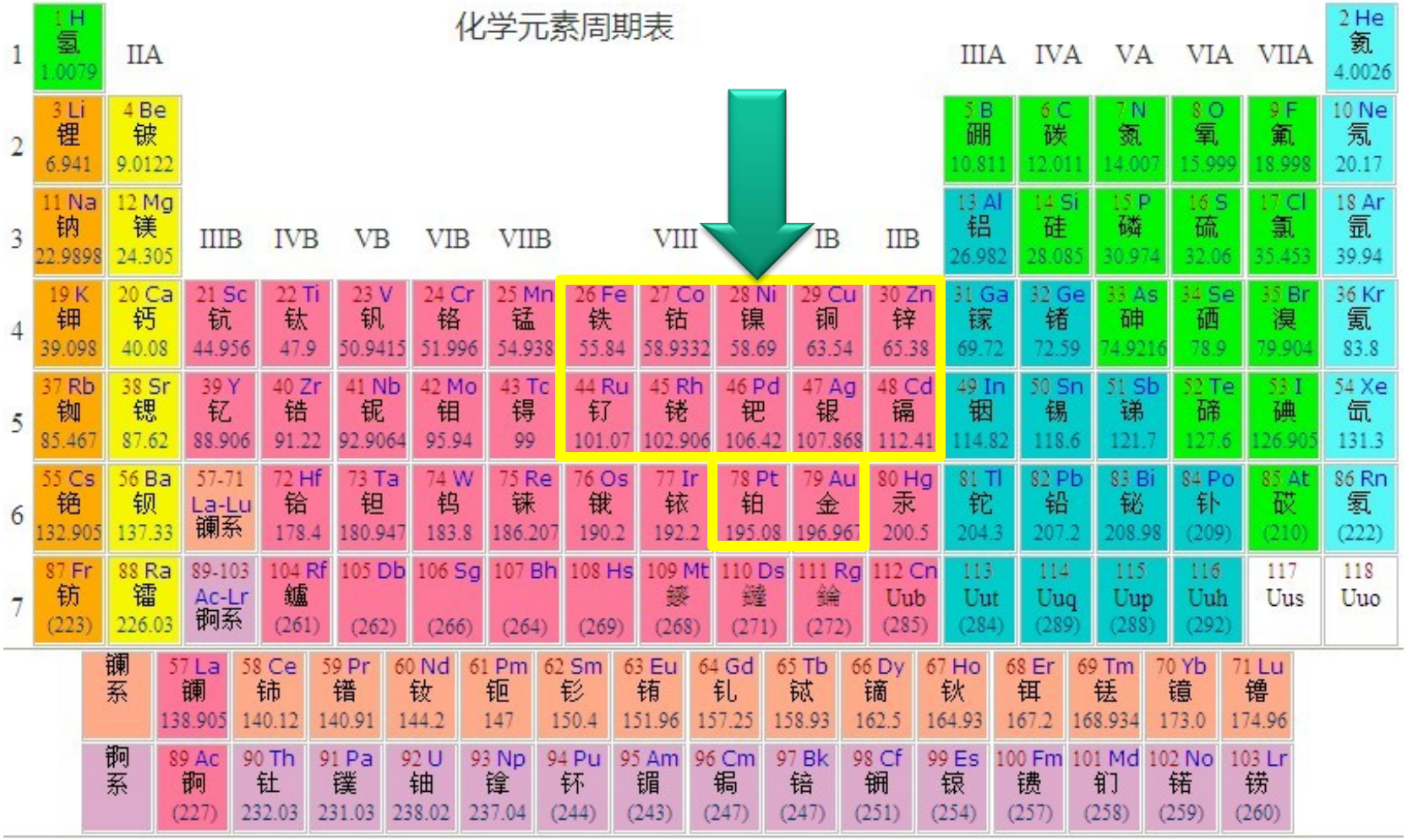




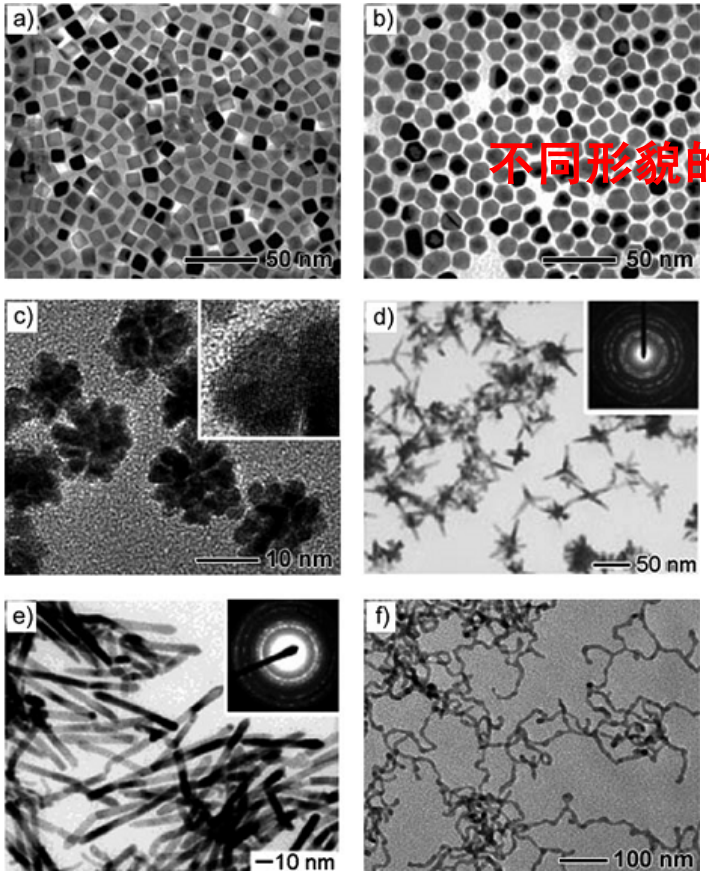
P. Yang*, Nat. Mater., 2007, 6, 692

Xia*, Nano Lett., 2008, 8, 2535

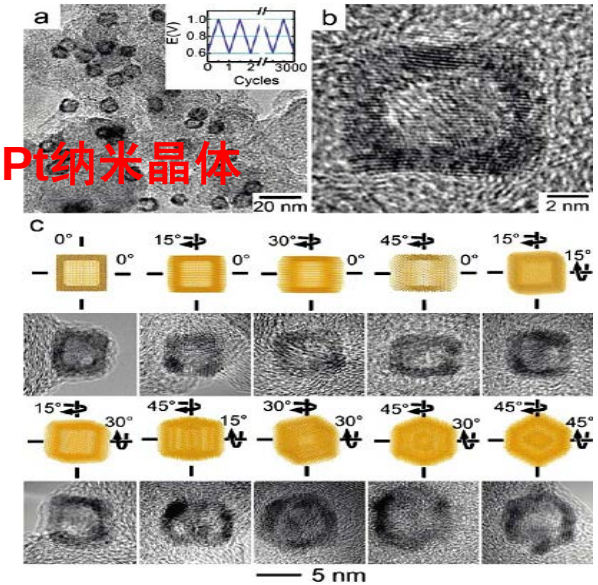
2. 不同金属的实例研究


化学元素周期表
1 H 氢 1.0079
IIA
2 He 氦 4.0026
3 Li 锂 6.941
4 Be 铍 9.0122
5 B 硼 10.811
6 C 碳 12.011
7 N 氮 14.007
8 O 氧 15.999
9 F 氟 18.998
10 Ne 氖 20.17
11 Na 钠 22.9898
12 Mg 镁 24.305
IIIB
IVB
VB
VIB
VIIB
VIII
IB
IIB
IIIA
IVA
VA
VIA
VIIA
13 Al 铝 26.982
14 Si 硅 28.085
15 P 磷 30.974
16 S 硫 32.06
17 Cl 氯 35.453
18 Ar 氩 39.94
19 K 钾 39.098
20 Ca 钙 40.08
21 Sc 钪 44.956
22 Ti 钛 47.9
23 V 钒 50.9415
24 Cr 铬 51.996
25 Mn 锰 54.938
26 Fe 铁 55.84
27 Co 钴 58.9332
28 Ni 镍 58.69
29 Cu 铜 63.54
30 Zn 锌 65.38
31 Ga 镓 69.72
32 Ge 锗 72.59
33 As 砷 74.9216
34 Se 硒 78.9
35 Br 溴 79.904
36 Kr 氪 83.8
37 Rb 铷 85.467
38 Sr 锶 87.62
39 Y 钇 88.906
40 Zr 锆 91.22
41 Nb 铌 92.9064
42 Mo 钼 95.94
43 Tc 锝 99
44 Ru 钌 101.07
45 Rh 铑 102.906
46 Pd 钯 106.42
47 Ag 银 107.868
48 Cd 镉 112.41
49 In 铟 114.82
50 Sn 锡 118.6
51 Sb 锑 121.7
52 Te 碲 127.6
53 I 碘 126.905
54 Xe 氙 131.3
55 Cs 铯 132.905
56 Ba 钡 137.33
57-71 La-Lu 镧系
72 Hf 铪 178.4
73 Ta 钽 180.947
74 W 钨 183.8
75 Re 铼 186.207
76 Os 锇 190.2
77 Ir 铱 192.2
78 Pt 铂 195.08
79 Au 金 196.967
80 Hg 汞 200.5
81 Tl 铊 204.3
82 Pb 铅 207.2
83 Bi 铋 208.98
84 Po 钋 (209)
85 At 砹 (210)
86 Rn 氡 (222)
87 Fr 钫 (223)
88 Ra 镭 226.03
89-103 Ac-Lr 锕系
104 Rf 𬬭 (261)
105 Db (262)
106 Sg (266)
107 Bh (264)
108 Hs (269)
109 Mt 鿏 (268)
110 Ds 𫟼 (271)
111 Rg 錀 (272)
112 Cn Uub (285)
113 Uut (284)
114 Uuq (289)
115 Uup (288)
116 Uuh (292)
117 Uus
118 Uuo
镧系
57 La 镧 138.905
58 Ce 铈 140.12
59 Pr 镨 140.91
60 Nd 钕 144.2
61 Pm 钷 147
62 Sm 钐 150.4
63 Eu 铕 151.96
64 Gd 钆 157.25
65 Tb 铽 158.93
66 Dy 镝 162.5
67 Ho 钬 164.93
68 Er 铒 167.2
69 Tm 铥 168.934
70 Yb 镱 173.0
71 Lu 镥 174.96
锕系
89 Ac 锕 (227)
90 Th 钍 232.03
91 Pa 镤 231.03
92 U 铀 238.02
93 Np 镎 237.04
94 Pu 钚 (244)
95 Am 镅 (243)
96 Cm 锔 (247)
97 Bk 锫 (247)
98 Cf 锎 (251)
99 Es 锿 (254)
100 Fm 镄 (257)
101 Md 钔 (258)
102 No 锘 (259)
103 Lr 铹 (260)

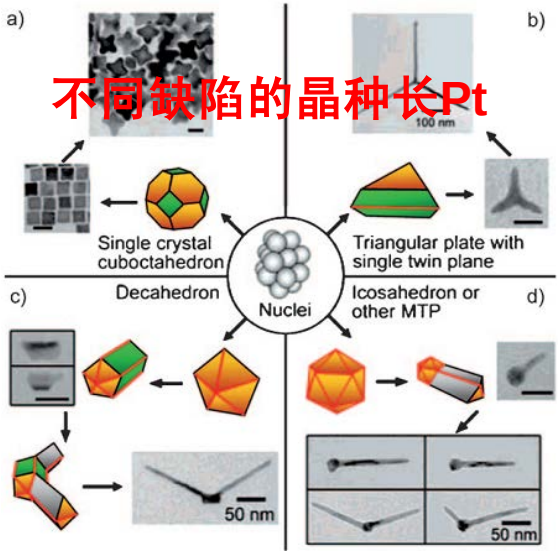
Pt



不同形貌的Pt纳米晶体

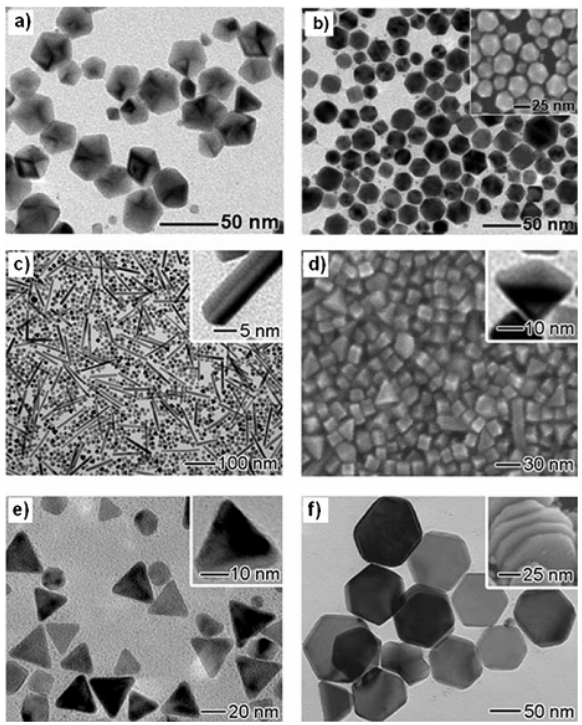


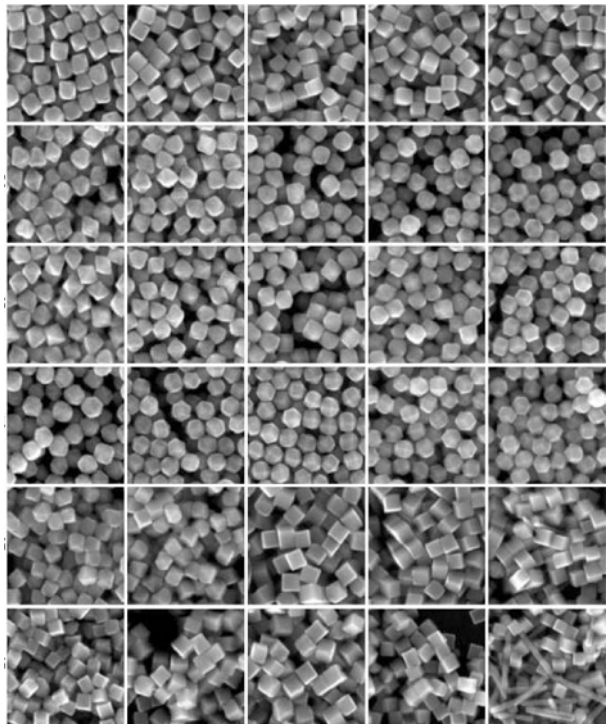
不同缺陷的晶种长Pt

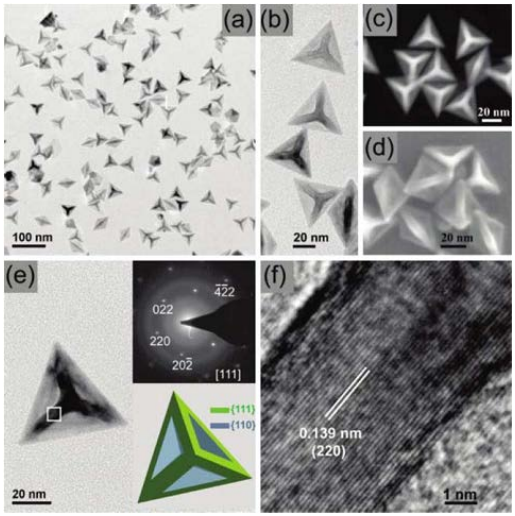


Xia*, J. Am. Chem. Soc., 2004,126, 10854
Angew. Chem. Int. Ed., 2005, 117, 2645;
Angew. Chem. Int. Ed., 2005, 44, 2589
G. A. Somorjai*, Nano Lett., 2007, 7, 3097
Yang*, J. Phys. Chem. C 2007, 111, 14312
Nano Lett., 2010, 10, 1492

Pd

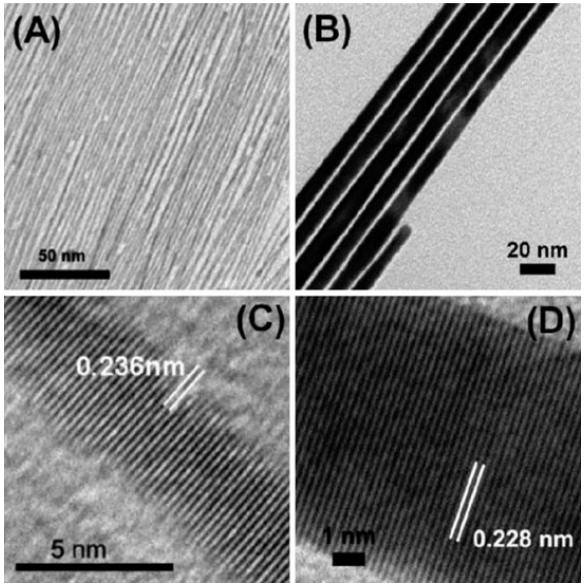


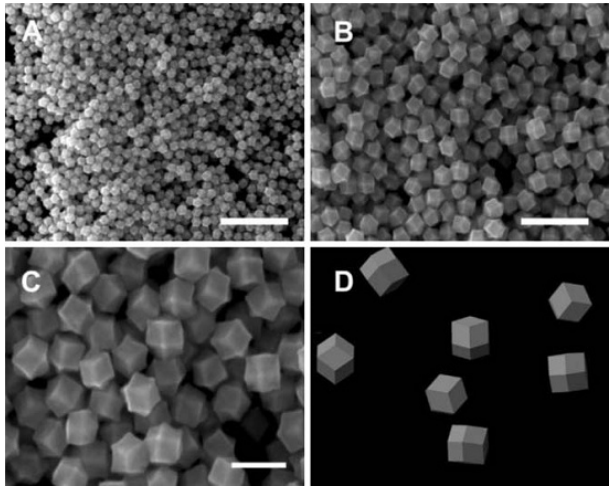


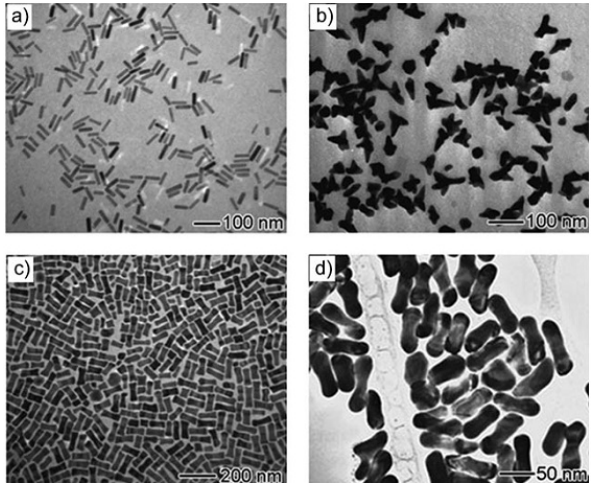


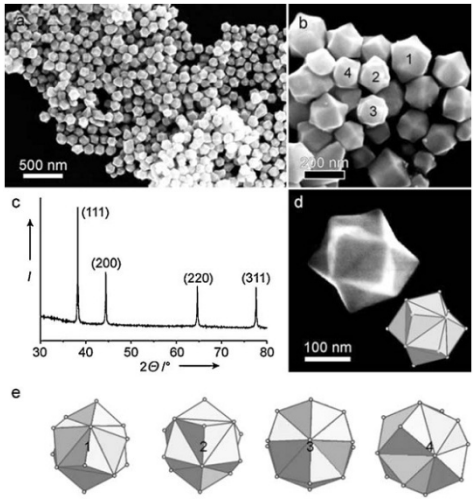
G. Xu*, ACS Nano 2010, 4, 1987
Xia*, Angew. Chem. Int. Ed., 2007, 119, 9439;
Angew. Chem. Int. Ed., 2007, 46, 9279;
Chem. Phys. Lett., 2007, 440, 273
Zheng*, J. Am. Chem. Soc., 2009, 131, 13916

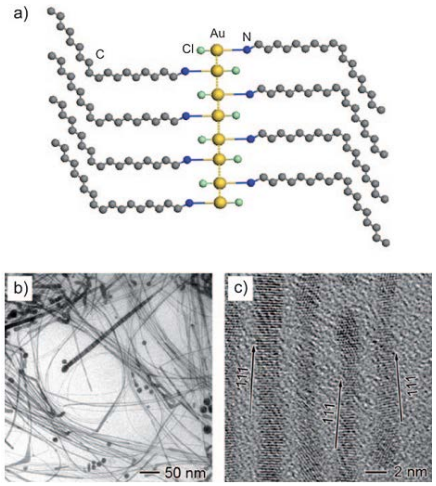
Au





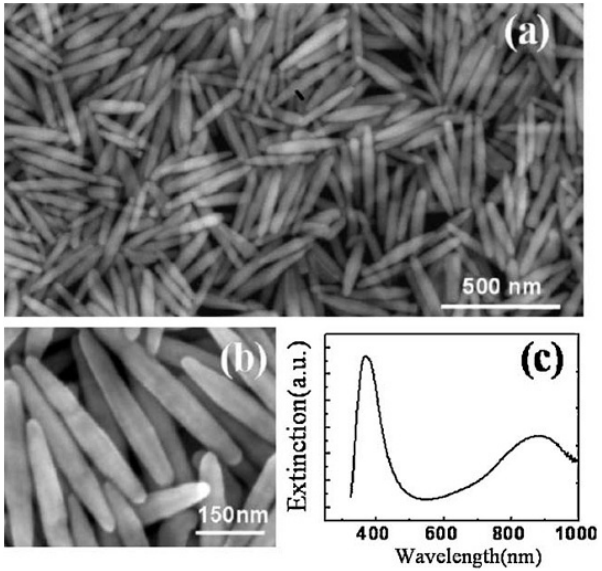


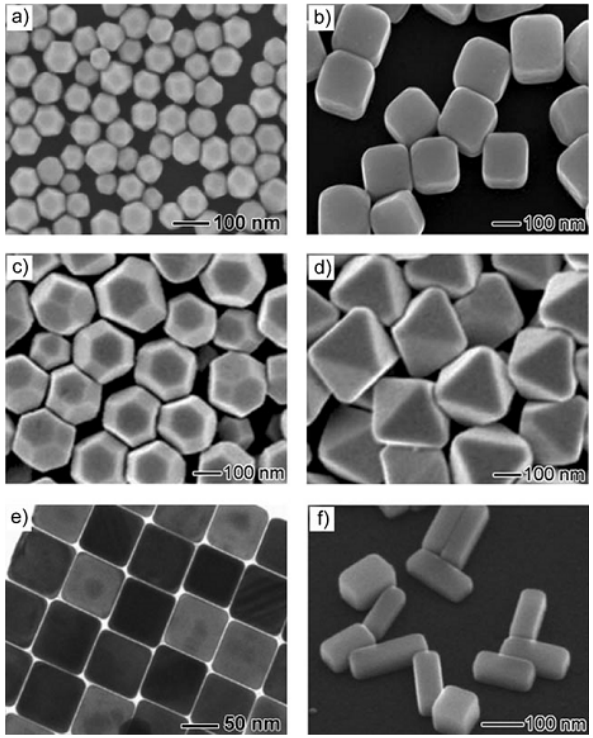


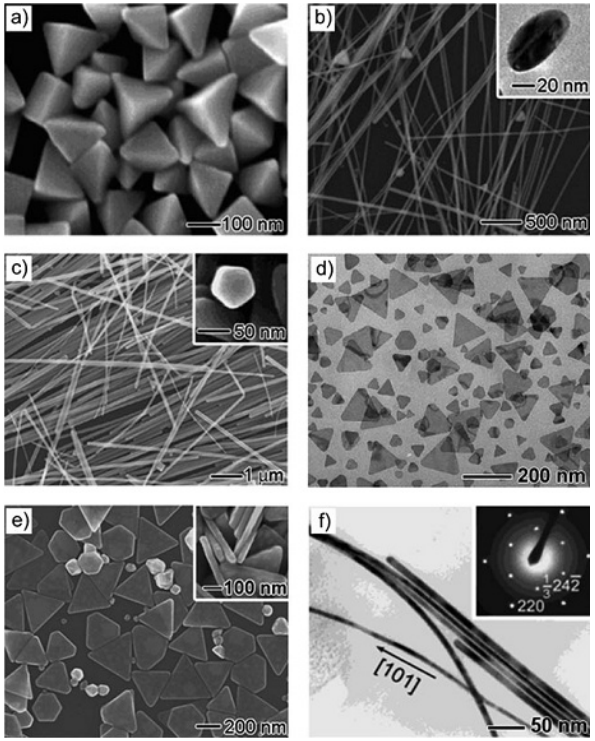


S. Sun*, J. Am. Chem. Soc., 2008, 130, 8902
P. Mulvaney*, Adv. Funct. Mater., 2004, 14, 6
C. J. Murphy, Chem. Mater., 2005, 17, 3668
Xia*, J. Am. Chem. Soc., 2008,130, 8900
G. Xu*, J. Am. Chem. Soc., 2008, 131, 697
L. Zheng*, Angew. Chem. Int. Ed., 2008, 47, 8901

Ag

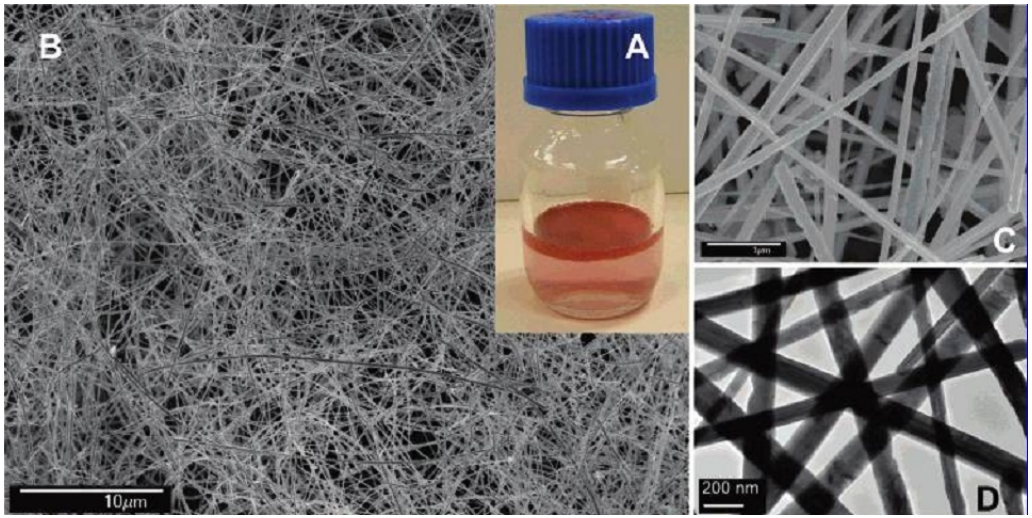


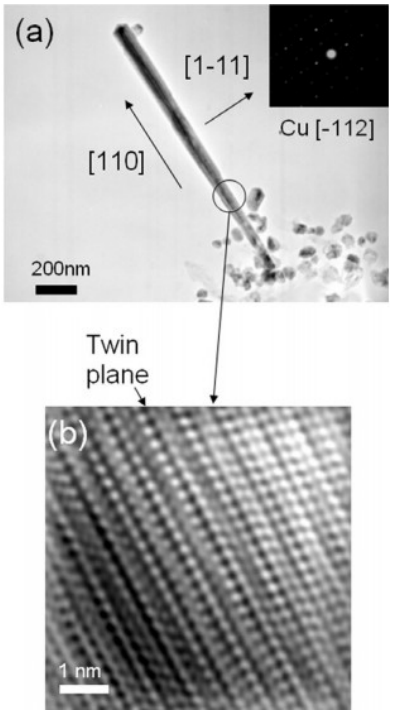


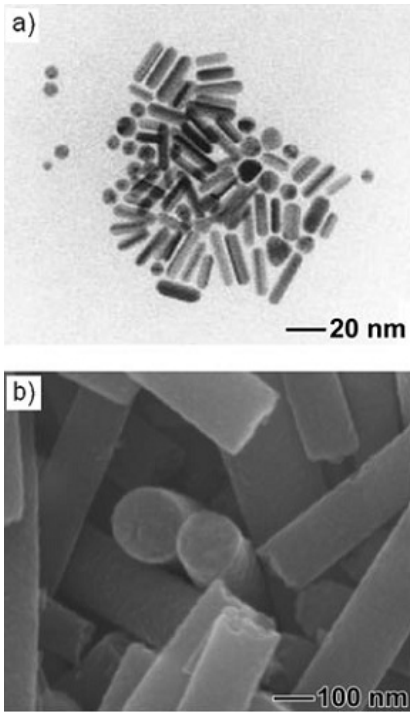


H. Xu*, J. Am. Chem. Soc., 2009, 131 6068
Xia*, Nano Lett., 2004, 4, 1733;
Langmuir 2005, 21, 8077;
Nano Lett., 2006, 6, 2273;
Adv. Mater., 2006, 18, 1745
Nano Lett.,2003, 3, 675

Cu

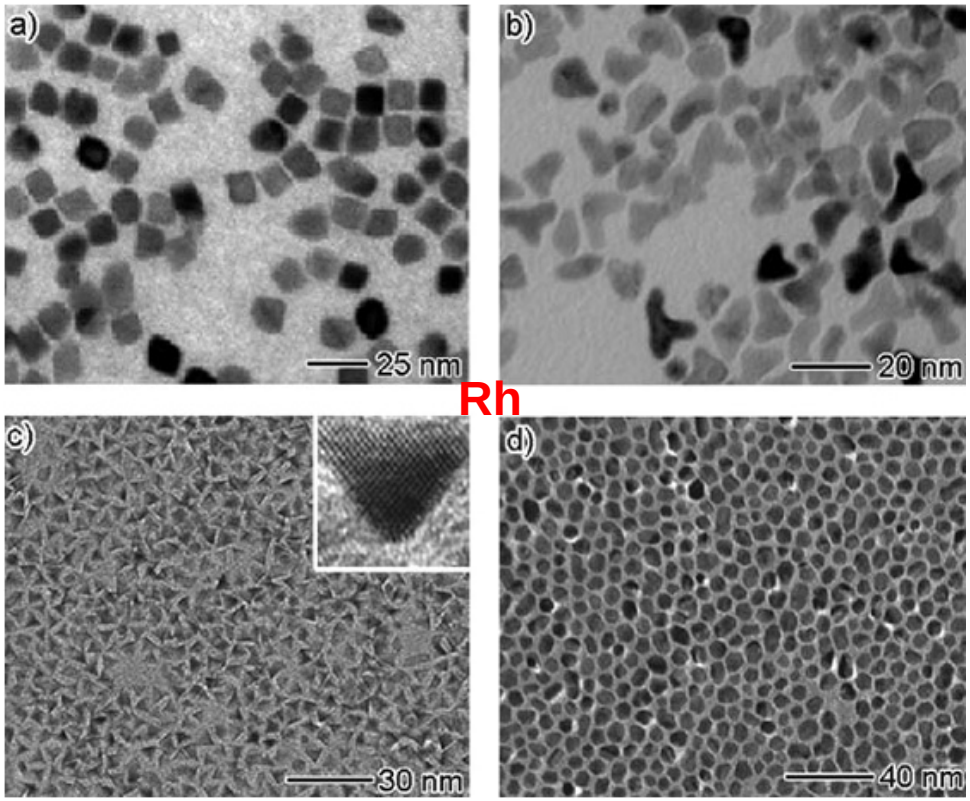






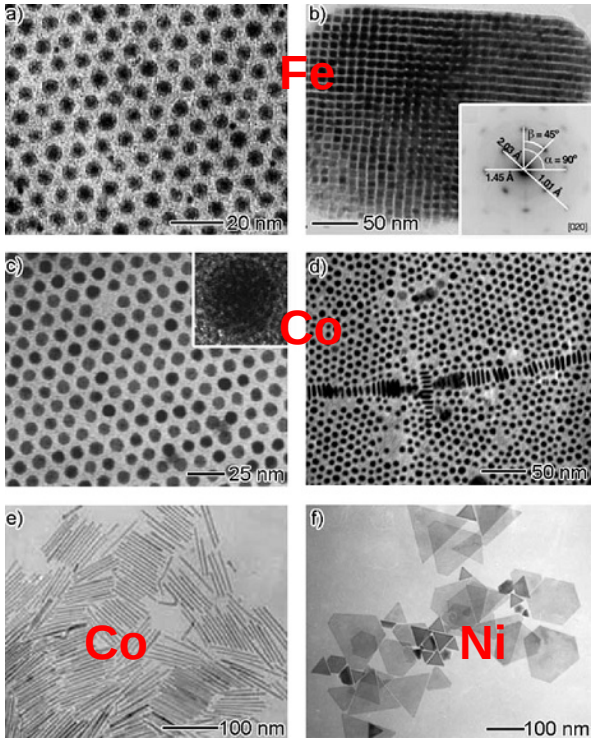
H. C. Zeng*, Langmuir 2005, 21, 3746
C. J. Chu*, Nanotechnology 2006, 17, 719
Xia,* Angew. Chem. Int. Ed., 2009, 48, 60

Rh, Ir, Ru



T. D. Tilley*, Nano Lett., 2005, 5, 435
S. U. Son*, Angew. Chem. Int. Ed., 2007, 119, 1170

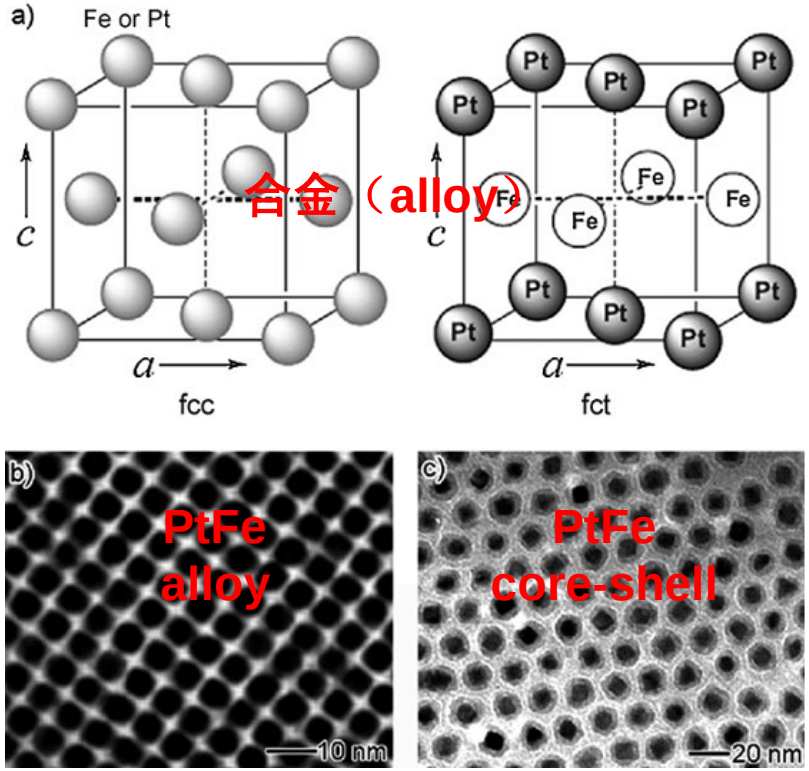
Fe, Co, Ni

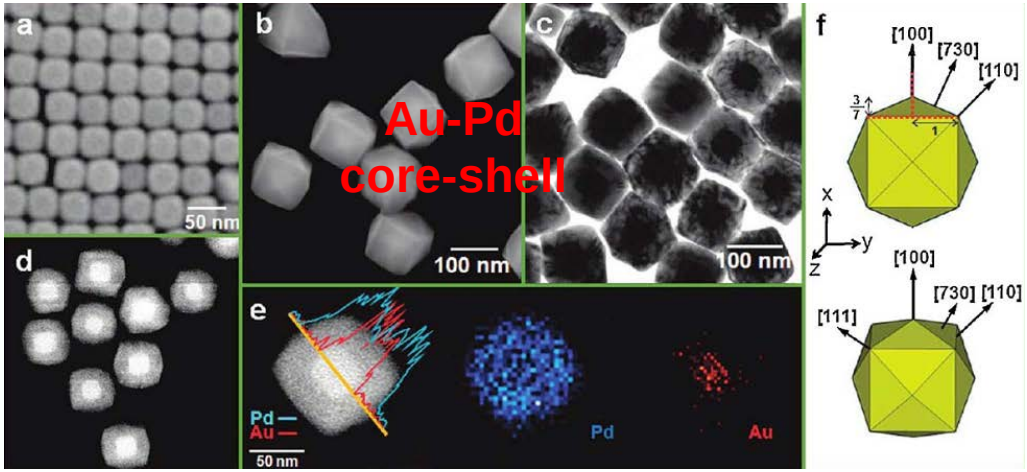


S. A. Majetich*, J. Phys. Chem. B 2005, 109, 13409
P. Fejes*, Science 2004, 303, 821
S. Takahashhi*, Nanotechnology 2006, 17, 4834

多金属

◆多金属纳米材料在磁性，光电，催化方面有着独特的应用。





M. Huang*, J. Am. Chem. Soc., 2010, 132, 14546

S. Sun*, Adv. Mater., 2006, 18, 393

A. Moser*, Science 2000, 287, 1989

H. Yang*, J. Am. Chem. Soc., 2003,125, 14559

3. 性质和应用

◆纳米晶体形貌的变化导致其性质的不同。

光学性质（optical properties）

催化性质（catalytic properties）

电学性质（electronic properties）

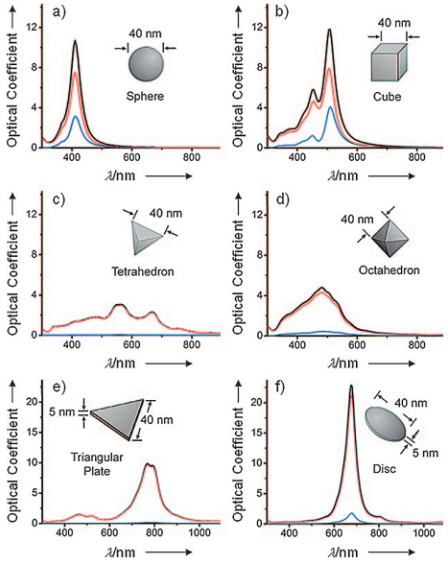
磁学性质（magnetic properties）

组装基元（self-assembly）

3-1. 光学性质

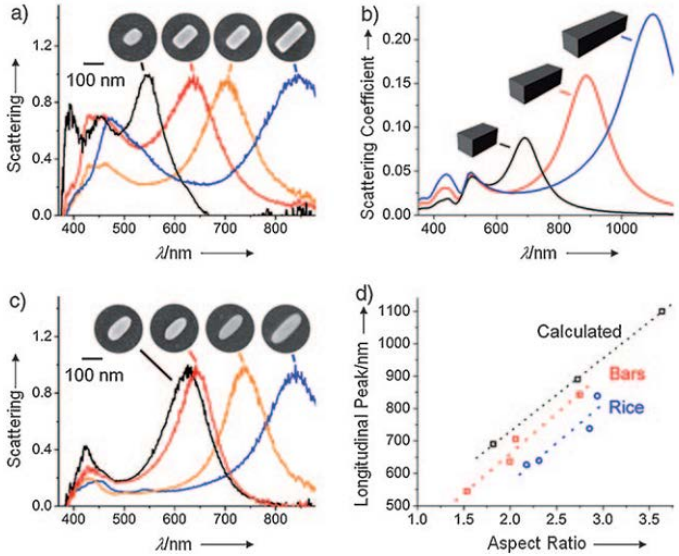
表面等离子体共振（surface plasmon resonace, **SPR**）：通过光照，可引起金属自由电子的共振，由于共振使电子吸收了光能量，从而使反射光在一定角度内大大减弱。

不同形貌的Ag纳米晶体的吸收和散射光谱



Xia*, J. Phys. Chem. B 2006, 110, 15666

Ag纳米晶体LSPR光谱

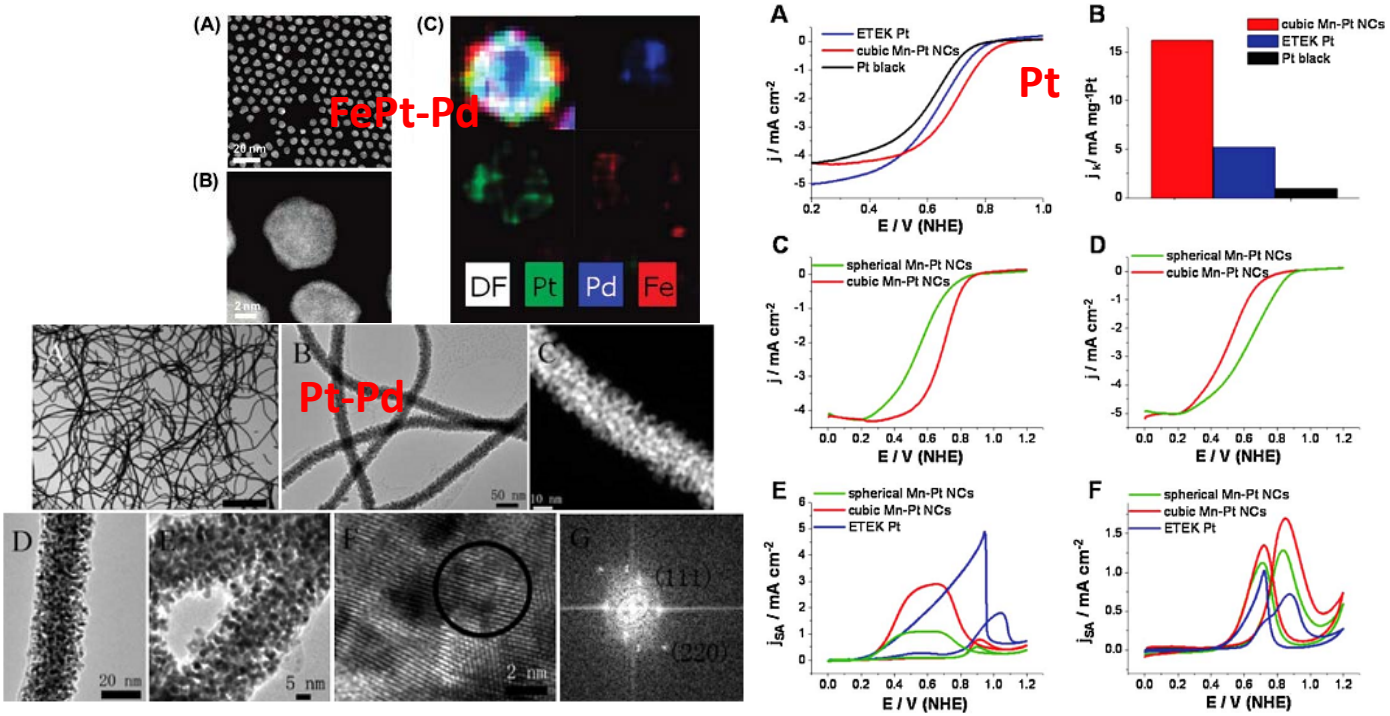


Xia*, Nano Lett., 2007, 7, 1032

通过控制金属纳米晶体的形貌优化其LSPR特性

3-2. 催化性质

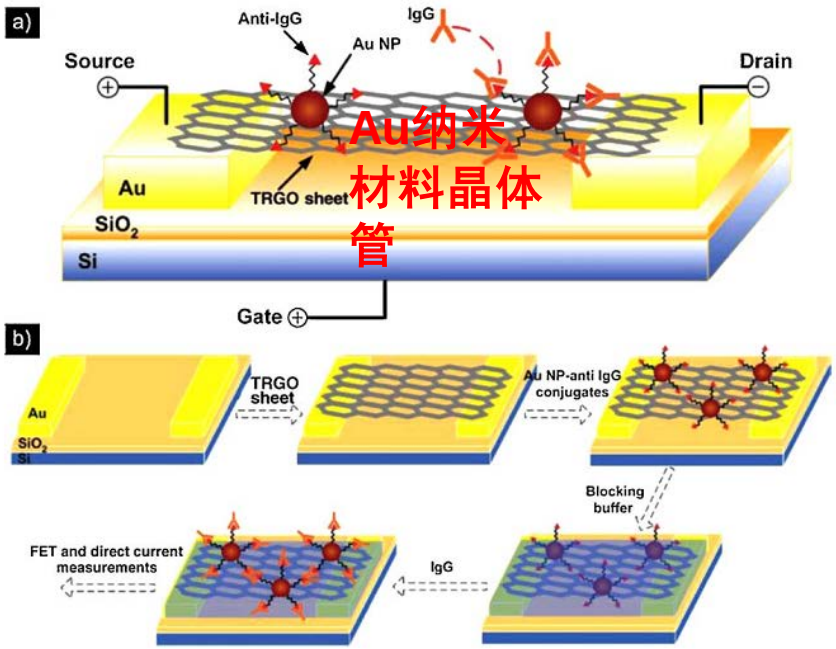
通过控制金属纳米晶体的形貌优化其作为催化剂的稳定性

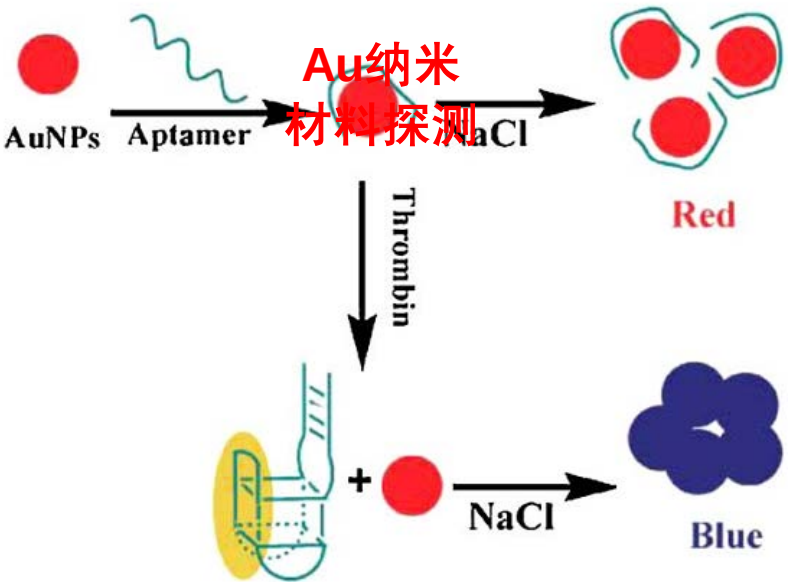


S. Sun*, J. Am. Chem. Soc., 2010, 132, 7848
C. Murray*, J. Am. Chem. Soc., 2010, 132, 7568
E. Wang, Chem. Commun., 2010, 46, 1869

3-2. 电学性质

传感器



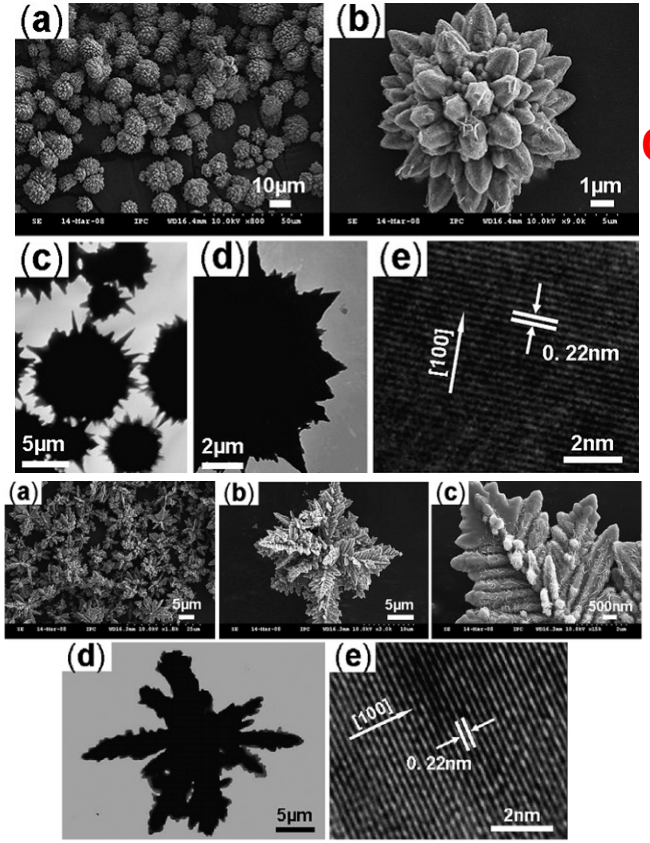


J. Chen*, Adv. Mater., 2010, 22, 3521

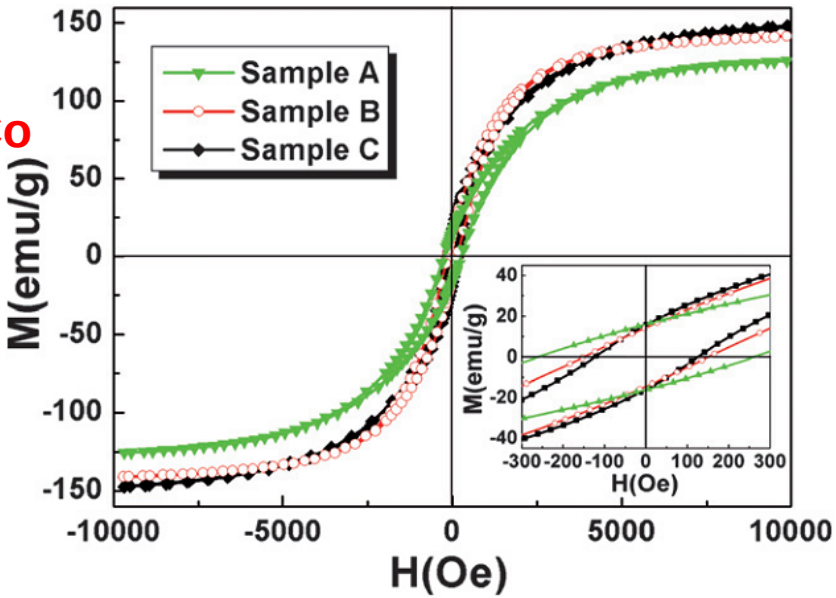
S.J. Dong*, Chem. Commun., 2007, 43, 3735

3-2. 磁学性质

Fe, Co, Ni 纳米粒子，超顺磁性



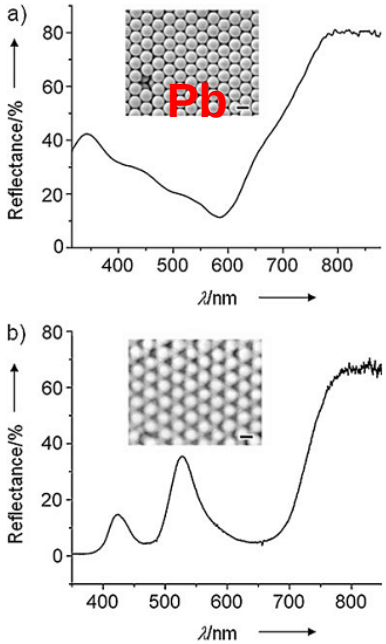
Co

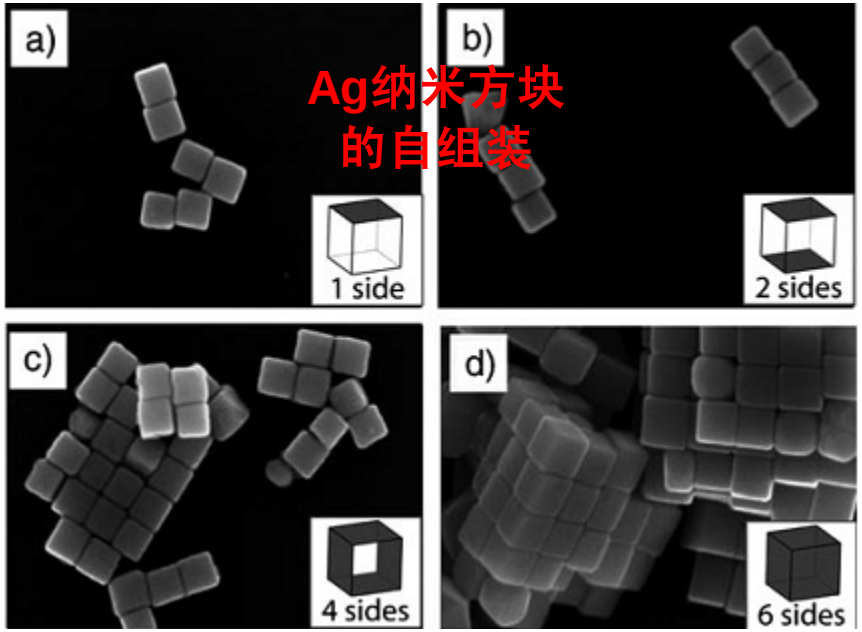


S. L. Pan*, CrystEngComm, 2010, 12, 500

3-5. 组装基元

金属纳米晶体的自组装为得到优良的结构提供了一个有效的方法。





Xia*, Adv. Mater., 2006, 18, 471

Xia*, Adv. Mater., 2008, 20, 2416

4. 总结

液相法合成金属纳米材料

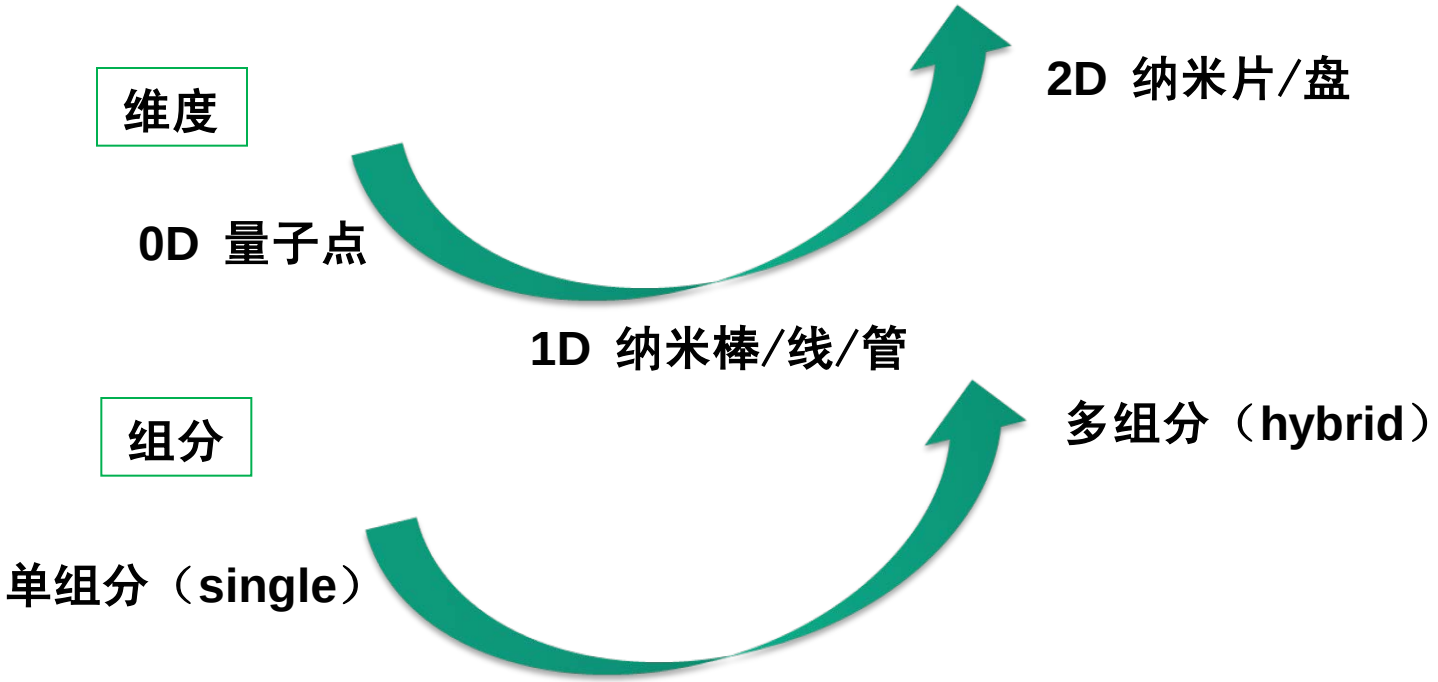
- 不要忽视化学合成中看似简单的反应
- 不要低估化学试剂中杂质的影响
- 关注化学反应中气氛和副产物
- 关注氧化还原过程中氢离子，氢氧根离子的影响

半导体

1. 引言

◆常温下导电性能介于导体(conductor)与绝缘体(insulator)之间的材料-半导体（semiconductor）。

◆半导体纳米晶体的形貌，大小组分决定半导体价带的电子密度，进而影响其光电性质。



2. 类别

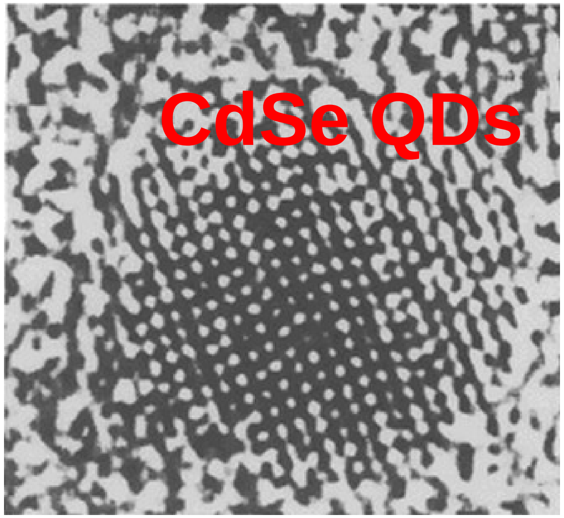
2-1. 量子点

定义

量子点三个维度的尺寸都在100纳米(nm)以下，外观恰似一极小的点状物，其内部电子在各方向上的运动都受到局限，所以量子局限效应(quantum confinement effect)特别显著。

起源

Bawendi



1993年，Bawendi等第一次使用二甲基镉($Cd(CH_3)_2$)、三辛基硒化膦(SeTOP)作为前体，三辛基氧化膦(TOPO)作为配位溶剂，合成了高效发光的硒化镉(CdSe)量子点，由于CdSe纳米颗粒不溶于甲醇，可以加入过量甲醇，通过离心分离得到CdSe纳米颗粒，其量子产率约为10%。

Z. Phys. D 26, 355–357 (1993)
© Springer-Verlag 1993

Size Dependent Optical Spectroscopy of II-VI Semiconductor Nanocrystallites (Quantum Dots)

D. J. Norris, M. Nirmal, C. B. Murray, A. Sacra, and M. G. Bawendi

MIT, Department of Chemistry, Cambridge, MA 02139, USA

Abstract. We use low temperature (10K) optical hole-burning and fluorescence line narrowing spectroscopy to investigate the electronic properties of CdSe nanocrystallites (quantum dots) as a function of crystallite diameter (20-80Å). We discuss how the homogeneous linewidth of the HOMO-LUMO transition, the energy shift between the absorbing and emitting state, and the LO phonon frequency vary with nanocrystallite size.

PACS: 36.40.+d; 73.20.Dx; 63.20.Dj

1. Introduction

Although much is known about the optical spectroscopy of II-VI semiconductor nanocrystallites (NCs) [1], a detailed understanding of the surprisingly long band-edge luminescence is still lacking. While bound excitons in the bulk crystal radiatively decay on a ~1ns timescale [2], and

2. Experimental

method of Murray *et al.* reported in this volume. The room temperature absorption spectra of the samples used in FLN are shown in fig. 1. Several low temperature (10K) absorption spectra of a second series used in the HB experiments are shown in fig. 2. The sizes of the FLN series are obtained from TEM studies and these results have been extrapolated to the HB samples based on their absorption.

FLN. The NCs, dispersed in tri-n-octylphosphine oxide and sealed under argon between sapphire flats, were cooled to 10K in a cryostat. The pulsed (~7ns) output of a 10 Hz Q-switched Nd:YAG/dye laser system was used to excite each sample. Band edge emission, dispersed by a 0.66m single grating (600g/mm) monochromator, was detected using a gated, intensified OMA.

HB. The NCs, redissolved in toluene and cast in ~0.5mm thick poly(vinyl butyral) optically clear polymer

---

Supplement to Z. Phys. D 26, S 231–2 (1993)
© Springer-Verlag 1993

Synthesis and Structural Characterization of II-VI Semiconductor Nanocrystallites (Quantum Dots)

C. B. Murray, M. Nirmal, D. J. Norris, and M. G. Bawendi

MIT, Department of Chemistry, Cambridge, MA 02139, USA

agents in a coordinating solvent provides temporally discrete nucleation. Subsequent controlled growth allows the production of macroscopic quantities of nanocrystallites with consistent structure, surface derivatization and a high degree of monodispersity. The samples produced are structurally characterized with a combination of X-ray and Electron Beam based techniques.

Introduction

E=S, Se, Te] or Trioctylphosphine selenides and tellurides [TOP=Se & TOP=Te] are selected as chalcogen sources. The use of TOP=Se & TOP=Te reagents is preferred due to their ease of preparation and stability. Me_2Cd and TMS_2E have been shown to undergo dealkylsilylation in a variety of solvents as a route to the production of bulk materials [2]. The utility of phosphine telluride as a source of neutral Te species has also been demonstrated [3]. Trioctylphoshine oxide [TOPO] is a robust high boiling point solvent. Mixed phosphine / phosphine oxide solutions have been found to be good solvents for the high temperature growth and annealing of CdSe crystallites [4].

Delivery of the reagent mixture, by syringe, into a hot reaction flask produces supersaturation followed by sudden homogeneous nucleation. The quantum size effect predicts an increase of the effective band gap in crystallites of decreasing size [5]. This "blue shift" of the optical

---

Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E = S, Se, Te) Semiconductor Nanocrystallites

C. B. Murray, D. J. Norris, and M. G. Bawendi*

Contribution from the Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts 02139

Received March 22, 1993

Abstract: A simple route to the production of high-quality CdE (E = S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites is presented. Crystallites from ~12 Å to ~115 Å in diameter with consistent crystal structure, surface derivatization, and a high degree of monodispersity are prepared in a single reaction. The synthesis is based on the pyrolysis of organometallic reagents by injection into a hot coordinating solvent. This provides temporally discrete nucleation and permits controlled growth of macroscopic quantities of nanocrystallites. Size selective precipitation of crystallites from portions of the growth solution isolates samples with narrow size distributions (<5% rms in diameter). High sample quality results in sharp absorption features and strong "band-edge" emission which is tunable with particle size and choice of material. Transmission electron microscopy and X-ray powder diffraction in combination with computer simulations indicate the presence of bulk structural properties in crystallites as small as 20 Å in diameter.

Introduction

The study of nanometer sized crystallites provides an opportunity to observe the evolution of material properties with size. This intermediate size regime is where the collective behavior of bulk materials emerges from the discrete nature of molecular properties. The differing rates with which each of the bulk properties develops provides the possibility of observing and perhaps controlling novel behavior. Nonlinear optical effects from highly polarizable excited states and novel photochemical behavior are two such examples.[1]

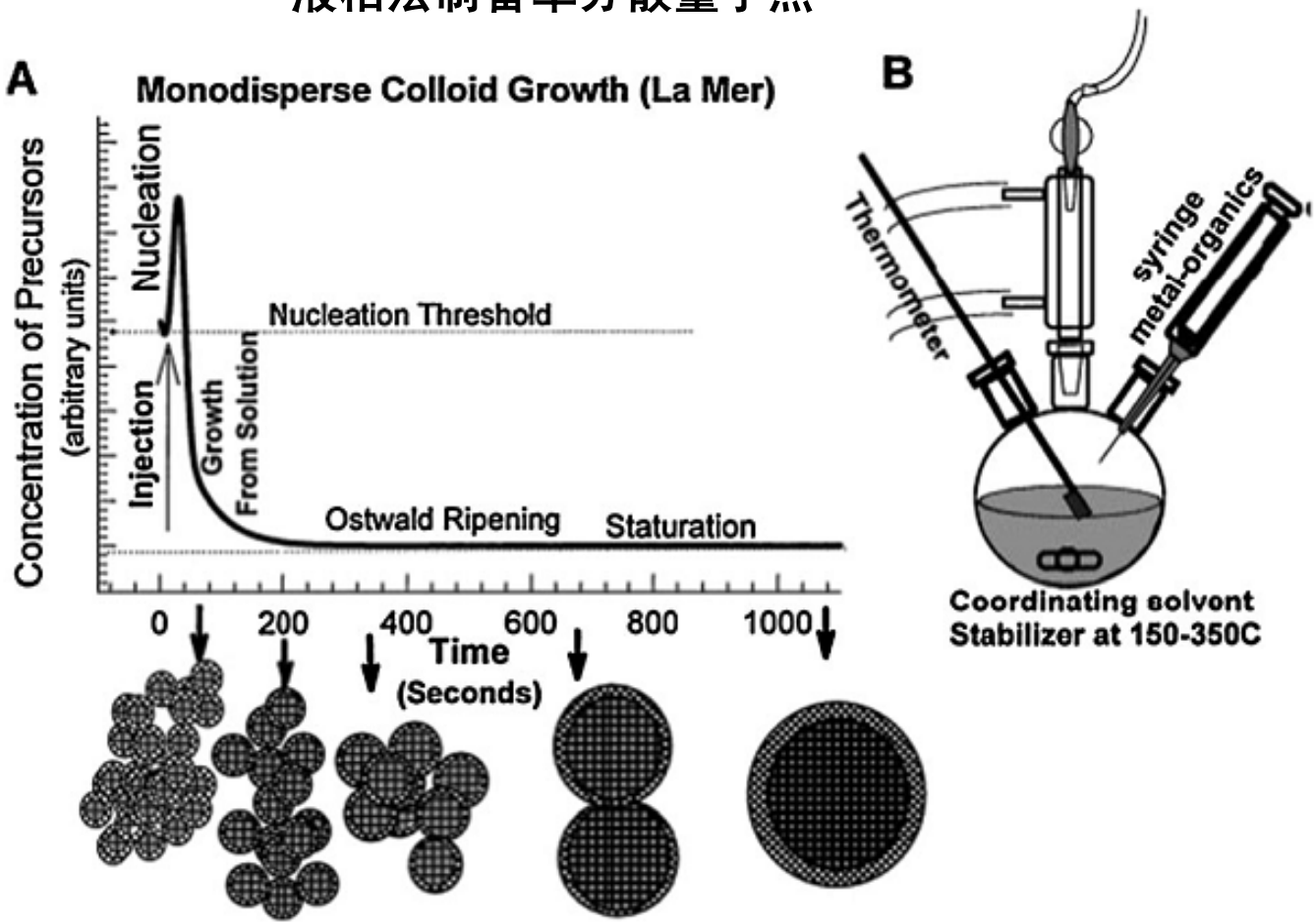
The physical properties of semiconductor nanocrystallites are dominated by the spatial confinement of excitations (electronic and vibrational). Quantum confinement, the widening HOMO LUMO gap with decreasing crystallite size, and its implications for the electronic structure and photophysics of the crystallites have generated considerable interest.[1,2] A number of optical studies have begun probing the photoexcited states in such crystallites.[1,2]

Although considerable progress has been made in the controlled synthesis of II–VI semiconductor crystallites,[1,3] interpretation of sophisticated optical experiments often remains difficult due to polydispersities in size and shape, surface electronic defects due to uneven surface derivatization, and poor crystallinity. The study of an appropriate high quality model system is essential in distinguishing properties truly inherent to the nanometer size regime from those associated with variations in sample quality. Each sample must display a high degree of monodispersity (size, shape, etc.), regularity in crystallite core structure, and a consistent surface derivatization (cap).

This paper presents a relatively simple synthetic route to the production of high-quality nearly monodisperse (<5% rms in diameter) samples of CdE (E = S, Se, Te) nanometer size crystallites, with the emphasis on CdSe. The synthesis begins with the rapid injection of organometallic reagents into a hot coordinating solvent to produce a temporally discrete homogeneous nucleation. Slow growth and annealing in the coordinating solvent results in uniform surface derivatization and regularity in core structure. Size selective precipitation provides powders of nearly monodisperse nanocrystallites which can be dispersed in a variety of solvents. The crystallites are slightly prolate with an aspect ratio of 1.1 to 1.3. The average crystallite size, defined by its major axis, is tunable from ~12 to ~115 Å. Room

发展

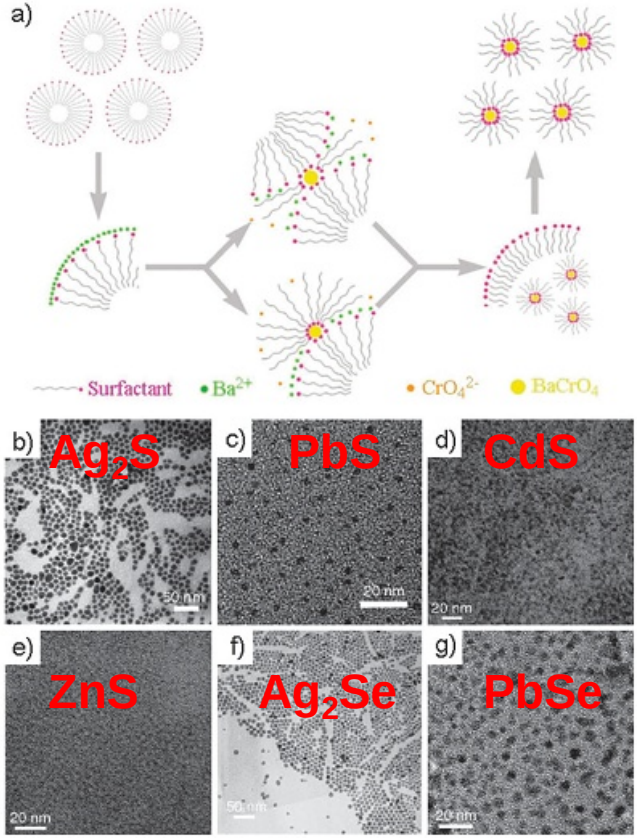
液相法制备单分散量子点



Bawendi*, Annu. Rev. Mater. Sci., 2000, 30, 545

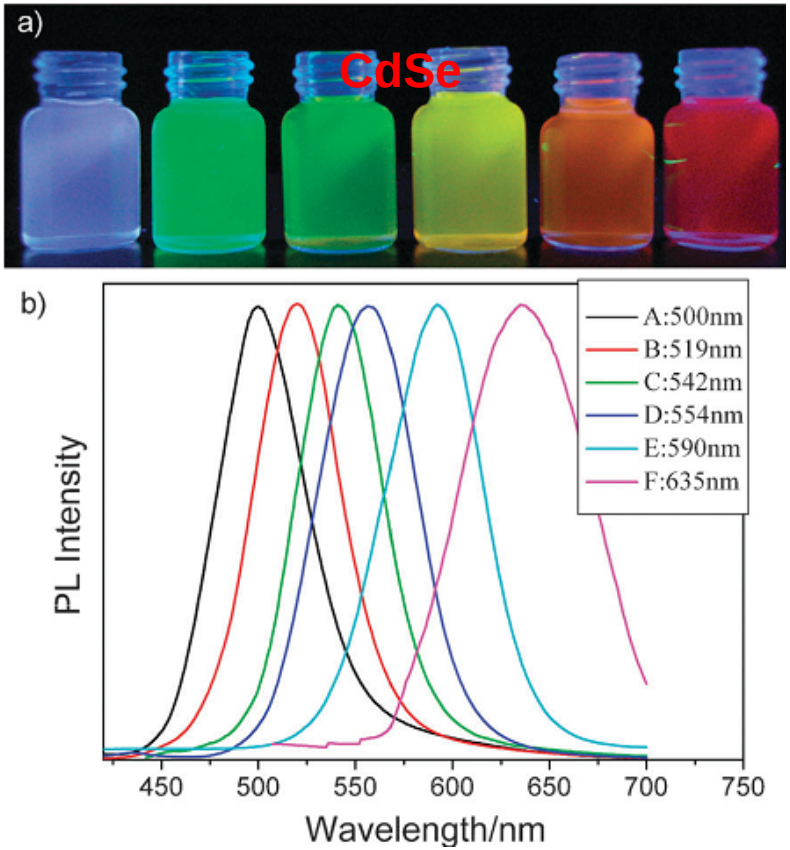
II-VI族量子点

液相法合成量子点



Li*, Chem. Eur. J., 2006,12, 6552

不同大小量子点的不同发光



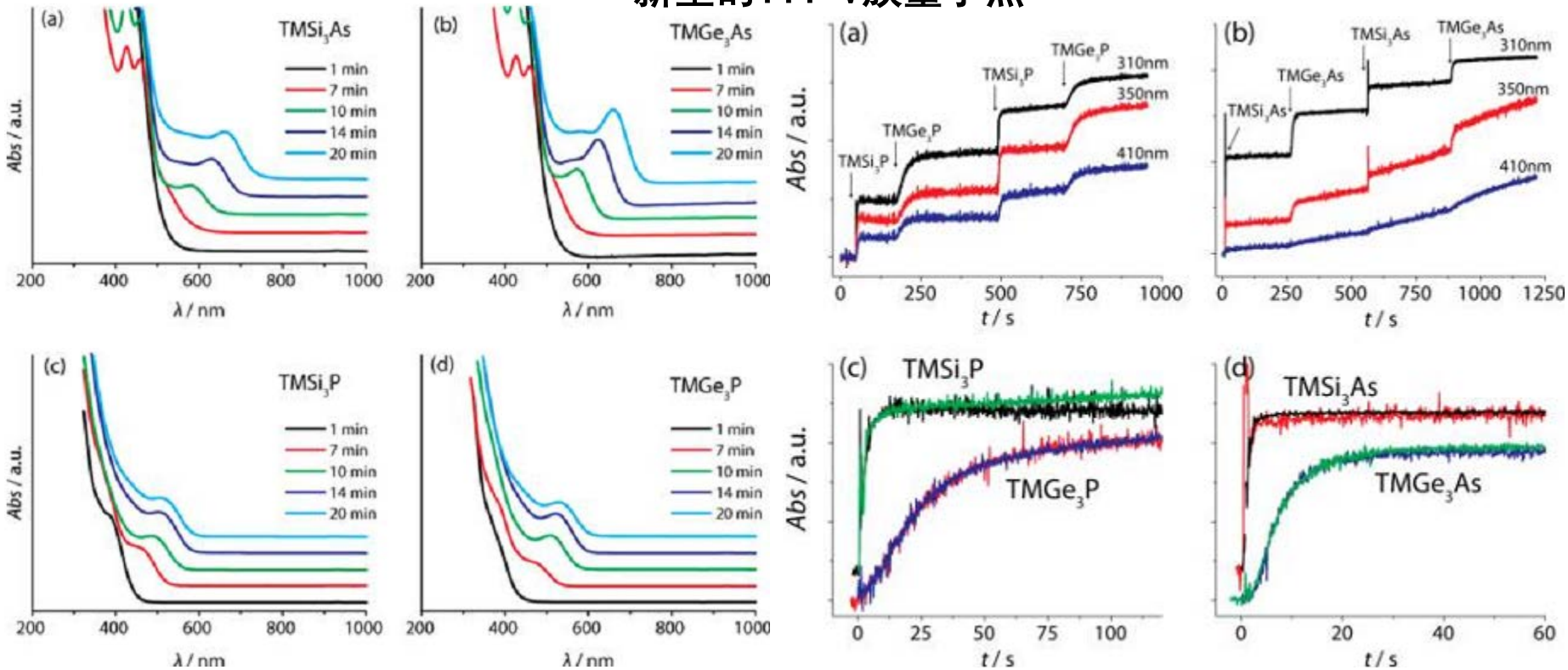
Li*, Inorg. Chem., 2008, 47, 5022

III-V族量子点

由于V族反应物前驱体的较高活性，导致III-V族量子点的较难合成

新型的III-V族量子点

改变反应物的活性

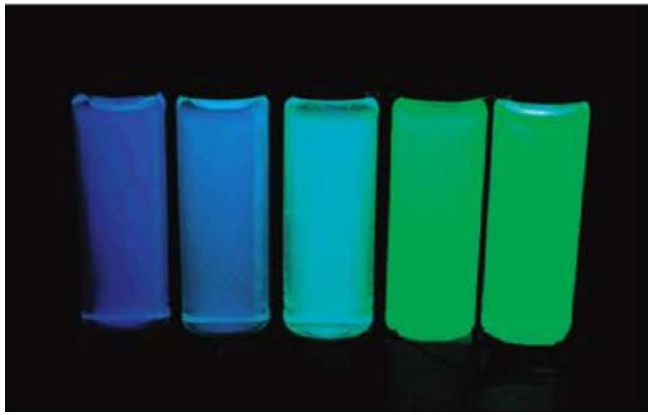


Bawendi *, J. Am. Chem. Soc., 2012, 134, 20211

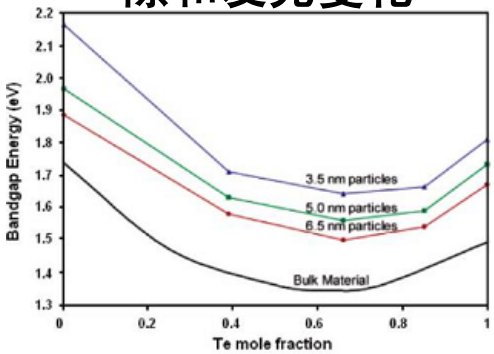
组分可调的量子点

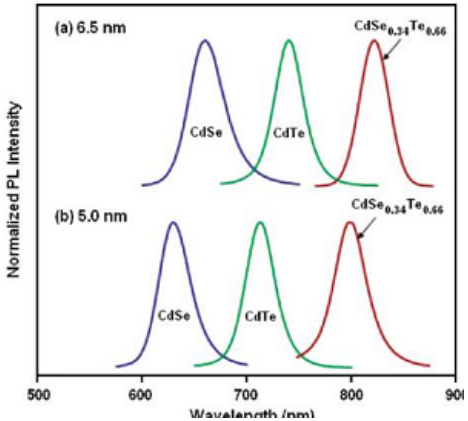
通过调节量子点的组分变化，可以使其发光产生一系列的改变

$Zn_xCd_{1-x}Se$纳米晶体发光的变化



$Zn_xCd_{1-x}Te$纳米晶体的带隙和发光变化



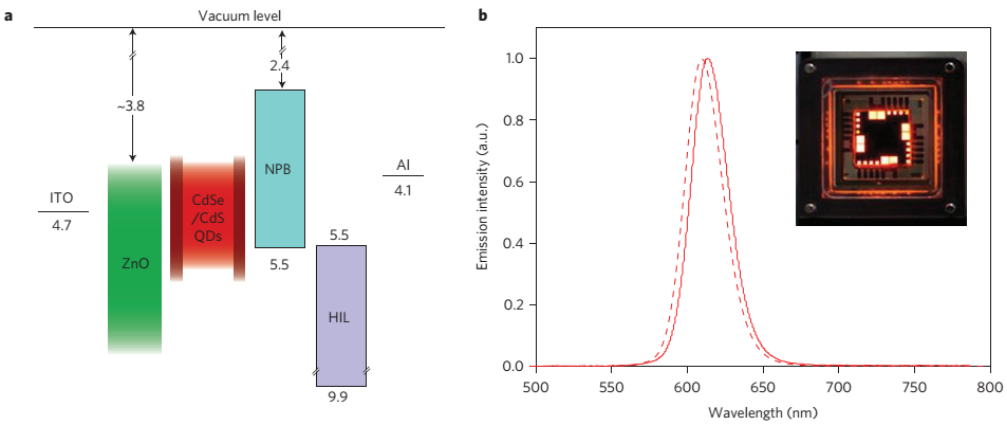


Han*, Acc. Chem. Res., 2010, 43, 621
S. M. Nie*, J. Am. Chem. Soc., 2003,125, 7100
Han *, J. Phys. Chem. B 2004,108,15552

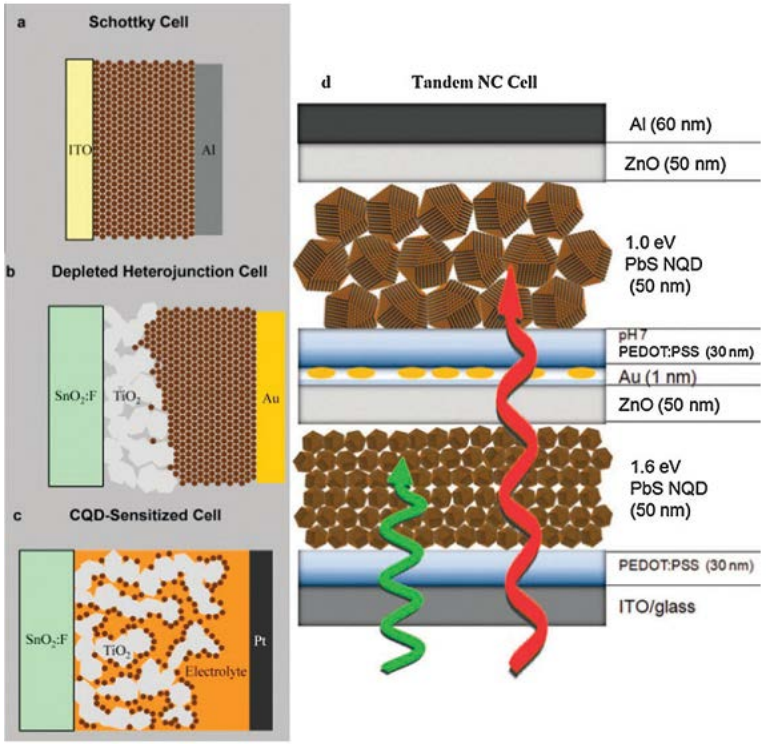
应用

◆量子点具有激发光谱宽且连续分布，而发射光谱窄而对称，颜色可调，光化学稳定性高，荧光寿命长等优越的荧光特性。广泛地利用于生命科学和半导体器件领域。

高效量子点光发射设备



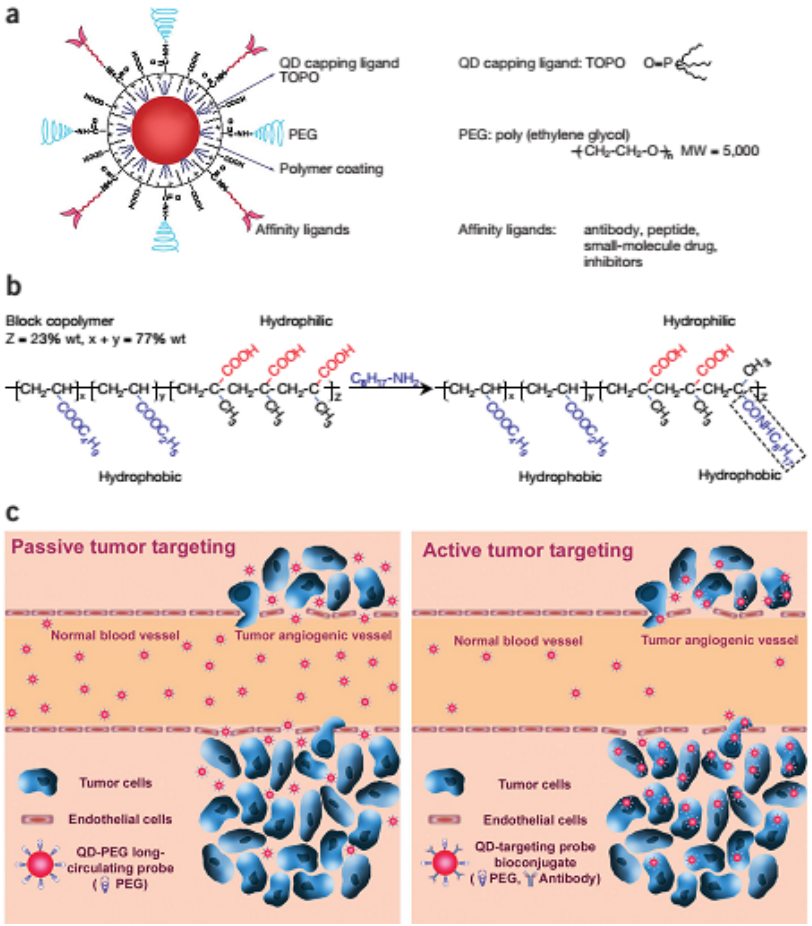
量子点太阳能电池



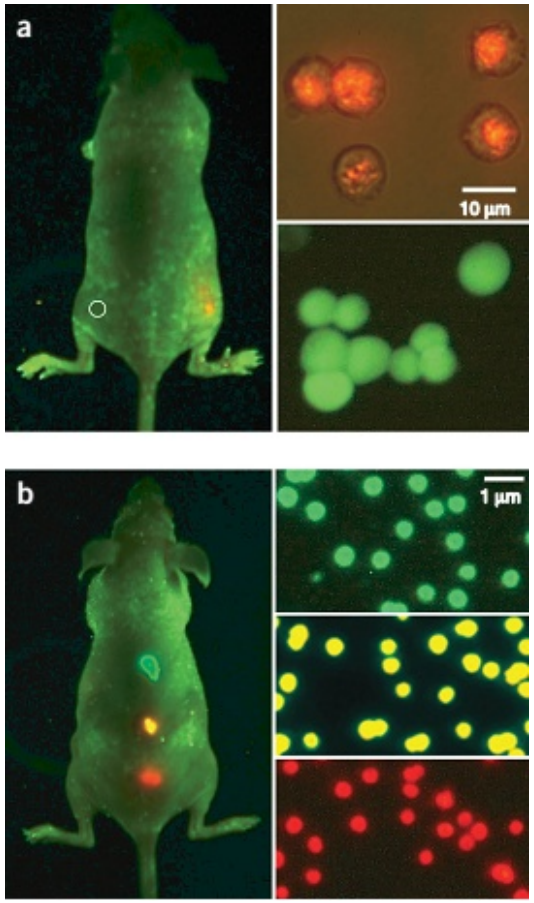
Bawendi*, Nat. Photonics 2013, 7, 13

Rogach*, Chem. Soc. Rev., 2013,42, 3033

量子点体内靶向运输和成像模式图



量子点成像的灵敏性和多重发光性



S. Nie*, Nat. Biotech. 2004, 22, 969

展望

制备均一单分散高质量的量子点

寻找方法，例如形成core-shell，提高量子产率

制备较难合成的量子点，扩大应用范围

发展量子点的自组装，改善光电性质

2-2. 一维半导体材料

引言

定义：在两个维度上为纳米尺度的材料

结构：
- 长度：几百纳米至几毫米
- 横截面：

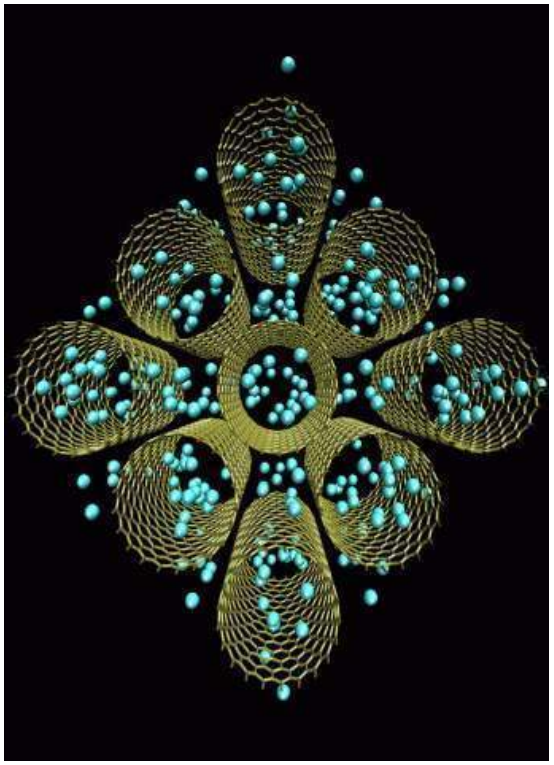
种类：
- 纳米线或纳米棒
- 纳米管
- 同轴纳米电缆

纳米棒（nanorod）：纵横比（长度与直径的比率）小，＜ 1μm

纳米丝（线、纤维）：纵横比大，>1μm
（nanowire, nanorod, nanofiber）

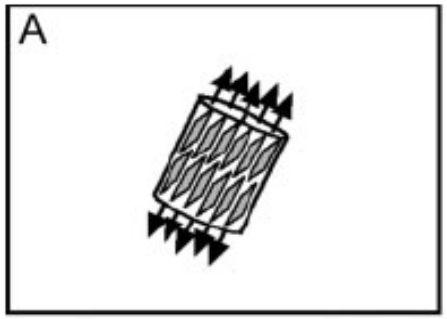
一维纳米材料的代表之一：碳纳米管

- Si纳米线、Te 纳米线、铁镍合金纳米线
- SiC、Si_3N_4、GaN
- MgO、ZnO
- GaAs、InAs、InP、GaP

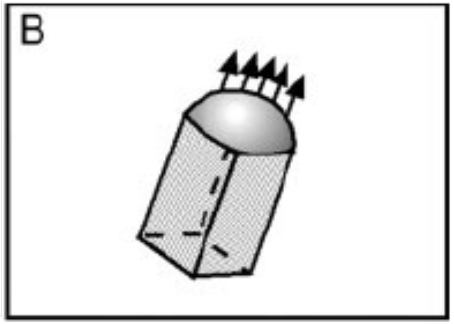


氢原子与单壁纳米碳管的示意图

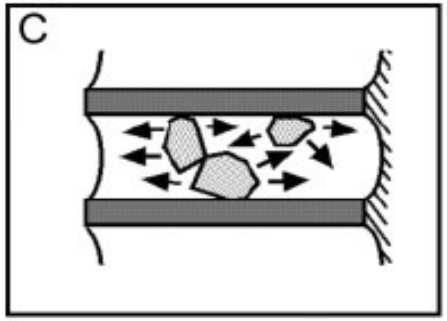
方法



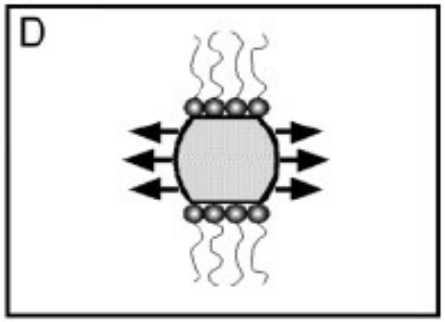
A) Dictation by the anisotropic crystallographic structure of a solid



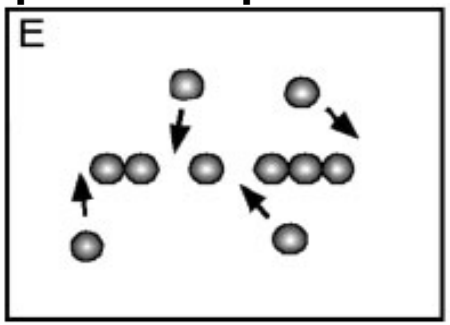
B) Confinement by a liquid droplet as in the vapor-liquid-solid process



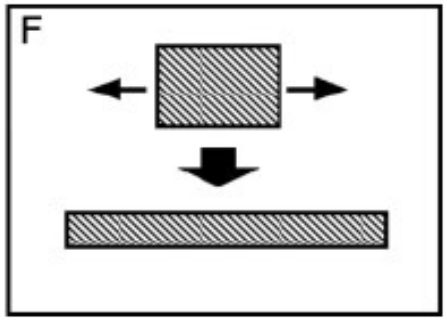
C) Direction through the use of a template



D) Kinetic control provided by a capping reagent



E) self-assembly of 0D nanostructures



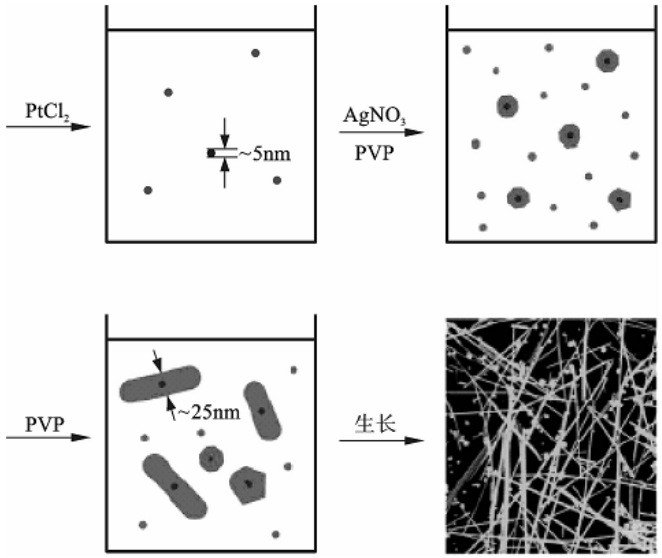
F) Size reduction of a 1D microstructure

◆ 气相法适合于制备各种无机半导体纳米线（ 管）。对于金属纳米线，利用气相法却难以合成。

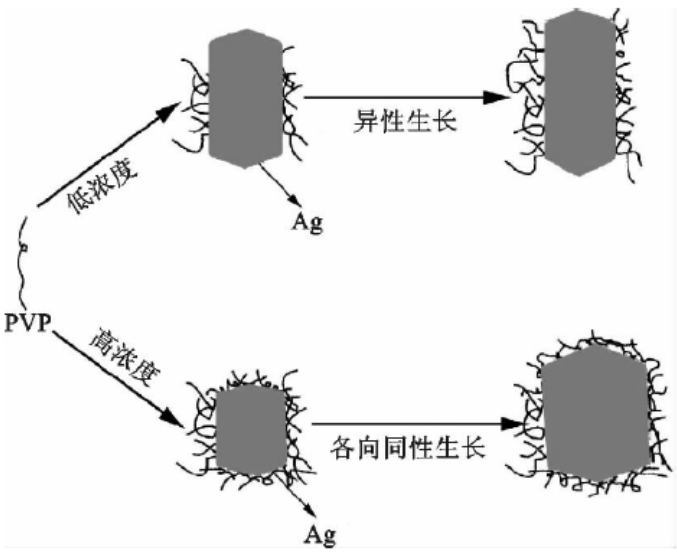
◆ 液相法可以合成包括金属纳米线在内的各种无机、有机纳米线材料，因而是另一种重要的合成一维纳米材料的方法。液相法包括“毒化”晶面控制生长和溶液－液相－固相法（solution-liquid-solid, SLS）。

◆ 高度各向异性的晶体：晶体学结构控制生长方法如六方结构氧化锌等。

“毒化”晶面控制生长



PVP包覆生长Ag纳米线



夏幼南(Xia)研究组利用多元醇还原法，选择乙二醇作为溶剂和还原剂来还原$AgNO_3$，同时选用聚乙烯吡咯烷酮PVP 作为包络剂(capping reagent)，选择性地吸附在Ag纳米晶的表面，以控制各个晶面的生长速度，使纳米Ag颗粒以一维线型生长方式生长。

溶液—液相—固相法

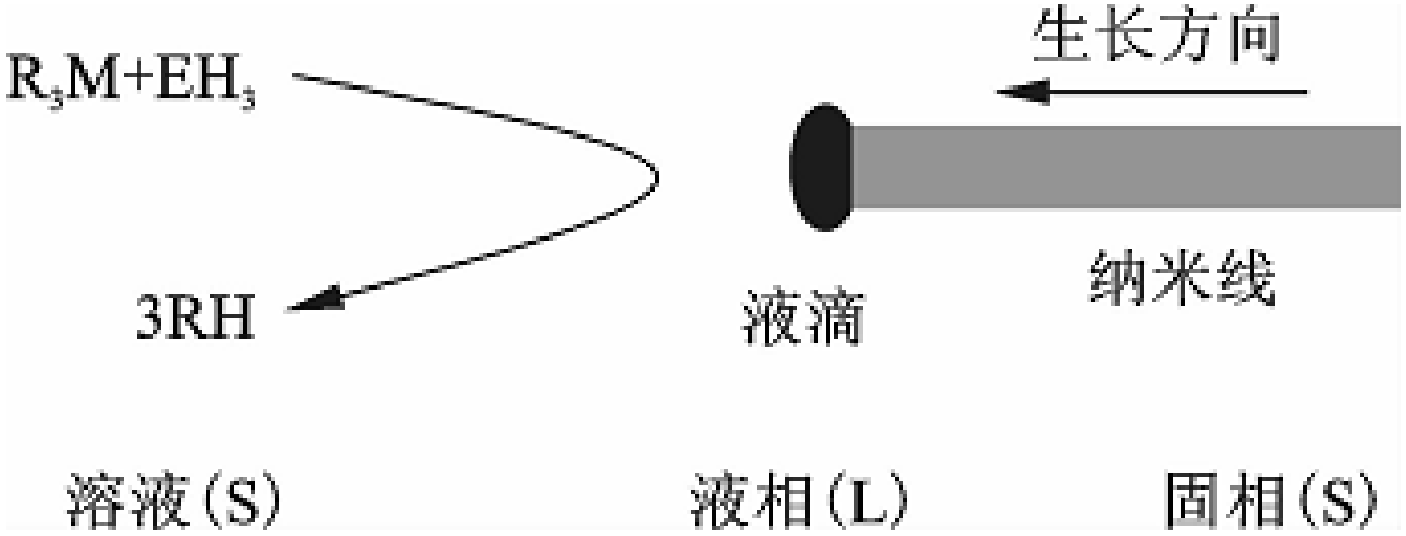
$$(t-\mathrm{Bu})_3\mathrm{M}+\mathrm{EH}_3 \xrightarrow{\text{碳氢溶剂}} \mathrm{ME}+3(t-\mathrm{Bu})\mathrm{H}$$

◆ 美国华盛顿大学Buhro等人采用溶液—液相—固相(SLS)法，在低温下（111℃ ～203℃）合成了III -V族化合物半导体（InP, InAs，GaP，GaAs）纳米线。纳米线一般为多晶或单晶结构，纳米线的尺寸分布范围较宽，其直径为20～200nm，长度约１０μm。这种低温SLS生长方法的机理非常类似于前面说过的高温VLS生长机制。

◆碳氢溶剂+质子型助剂、三叔丁基铟或镓烷。

◆AsH_3和PH_3等为砷、磷源。

◆铟、镓等为低熔点金属。



InP纳米线SLS生长机制：在低温加热条件下，溶液中的前驱物，(t-Bu)3M(tri-tert-butylindane，三叔丁基茚） 会热分解产生金属In液滴（flux droplet)，这类In液滴将作为纳米线生长的液态核心。与此同时，化学反应产物InP会不断溶入In液滴中。当溶至过饱和后，就会析出固相InP，这样又会导致In液滴欠饱和，再继续溶入反应产物InP又导致过饱和析出，如此反复，就可在In液滴的约束下，长成一维纳米线。

2-3. 二维半导体材料

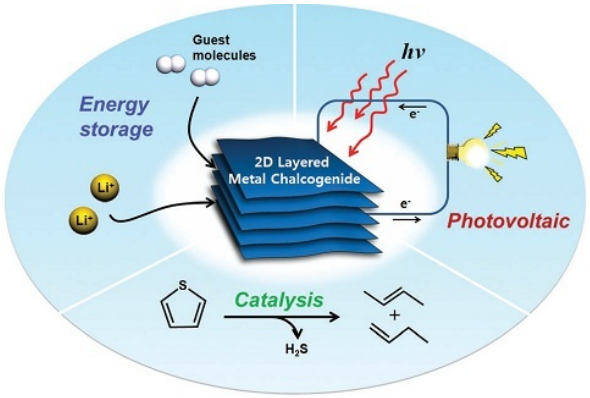
引言

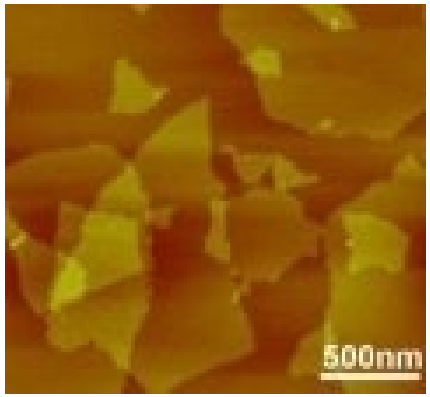
定义：只在一个维度上为纳米尺度的材料

优势：激子在一个维度上有量子效应，其他方向可自由移动。

分类：纳米片，纳米带，纳米盘

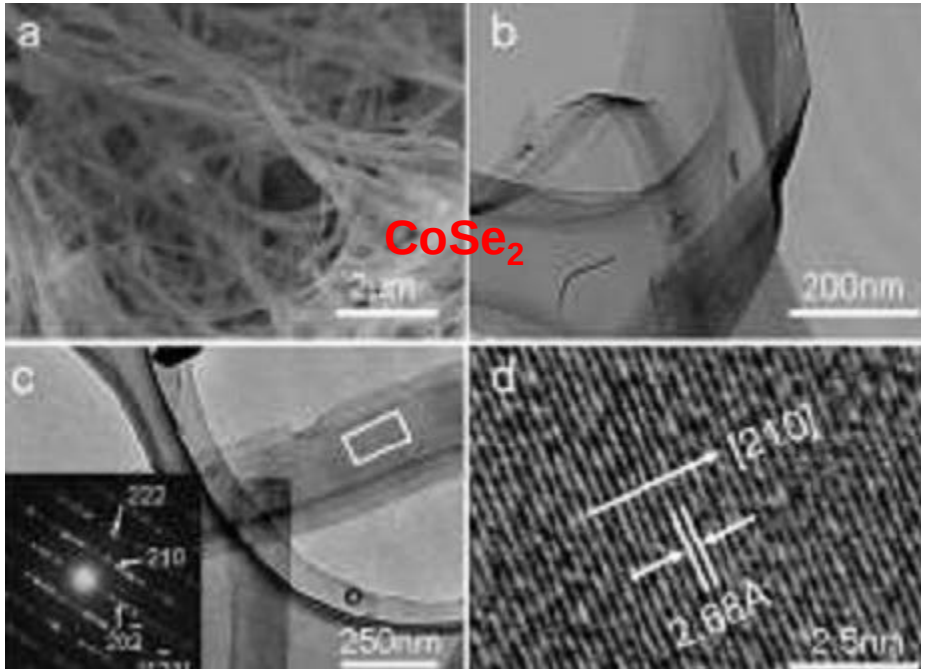
溶液相法，包括悬涂（spin-coating）、溶液合成（colloidal synthesis）是合成二维纳米材料的首选方法。对于后续应用研究有非同一般的作用。



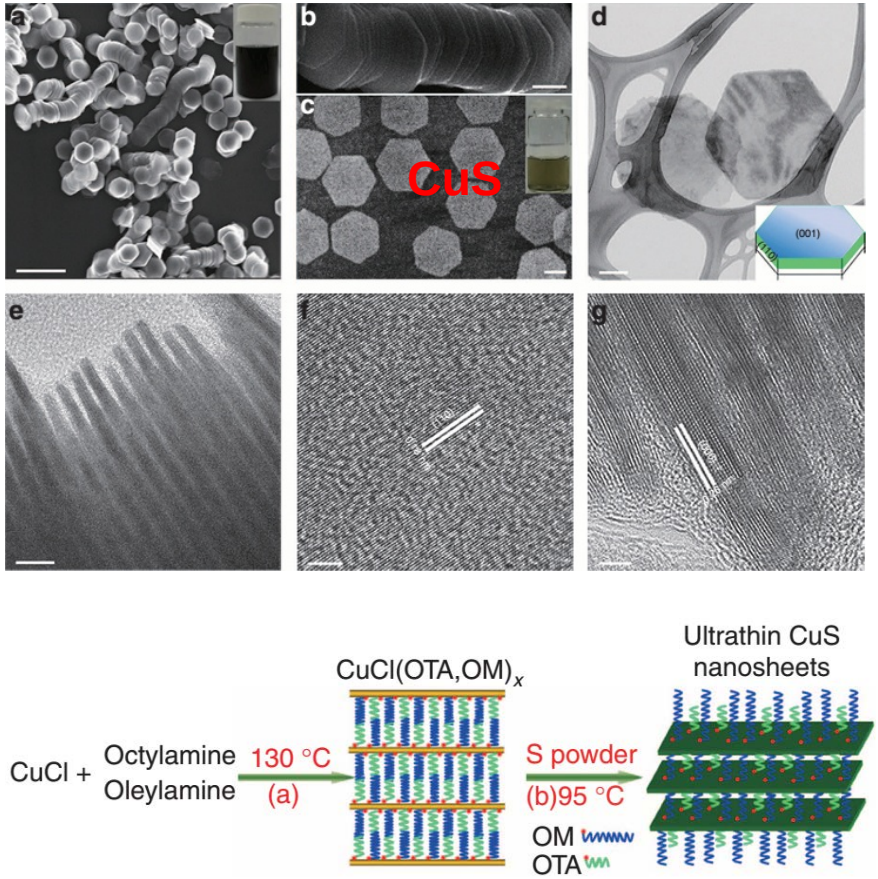


方法

溶剂热法（solvothermal）



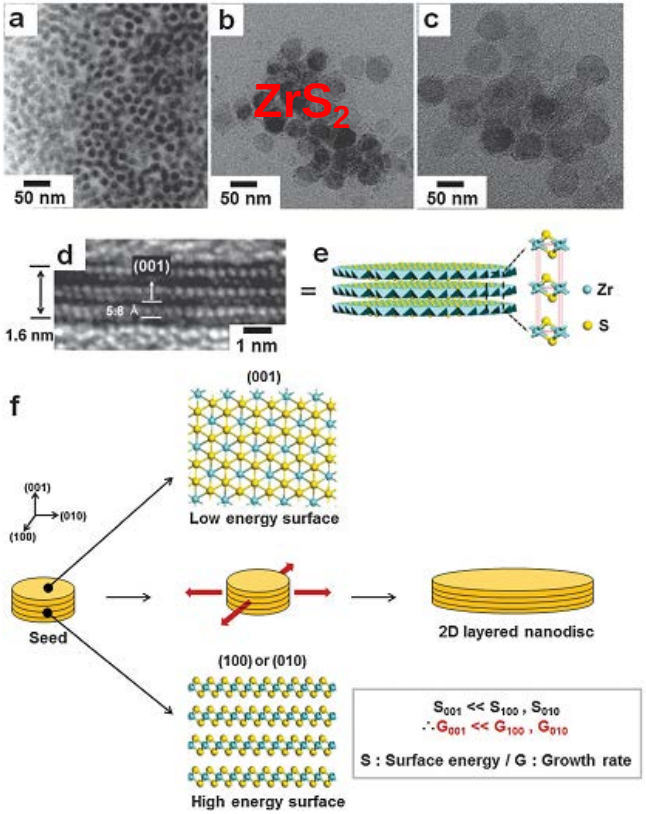
Yu*, J. Am. Chem. Soc., 2009,131, 7486

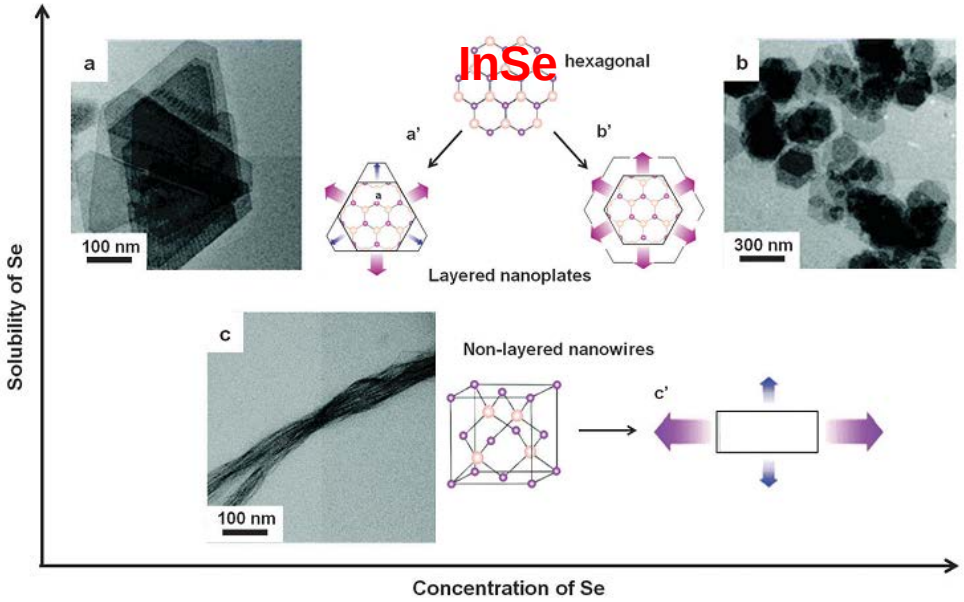


H. Zhang*, Nat. Comm. 2012, 3, 1177

热注射法（hot-injection）

在有表面活性剂的热反应溶液
中注入室温反应溶液





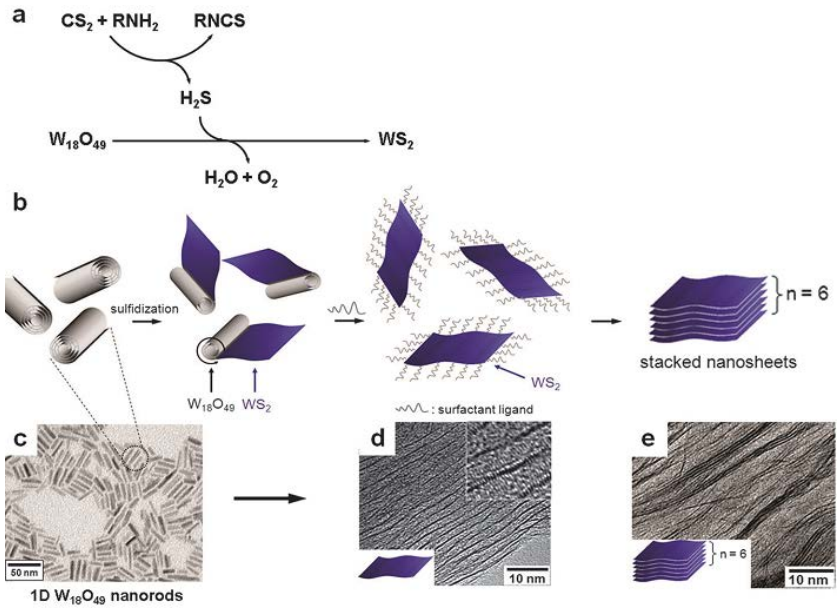
J. Cheon*, J. Am. Chem. Soc., 2011, 133, 7636

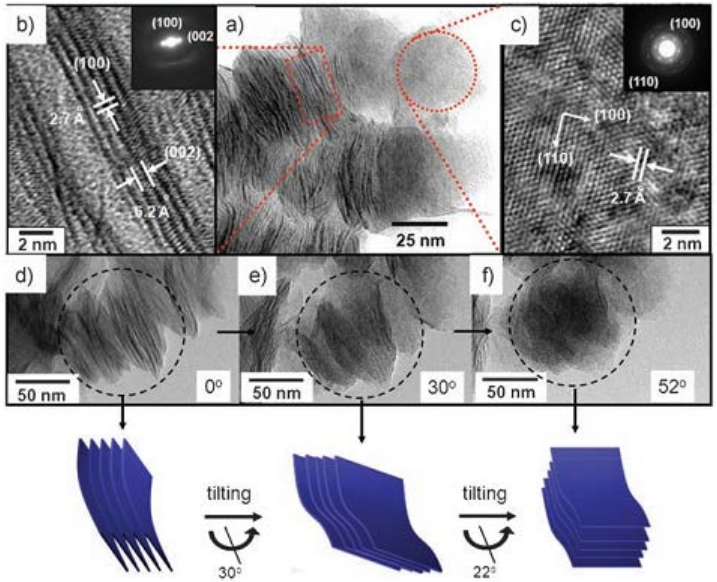
S. Son*, J. Am. Chem. Soc., 2006, 128, 14780

纳米晶体模板法

通过合成好的纳米晶体
转换为纳米片

$W_{18}O_{49}$纳米棒转换为WS_2纳米片

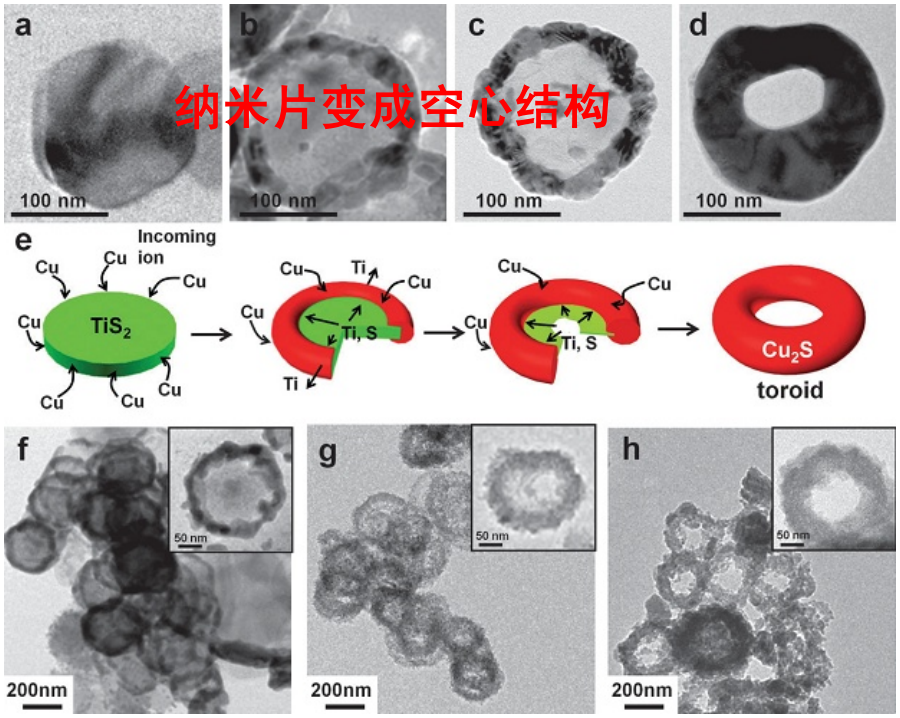




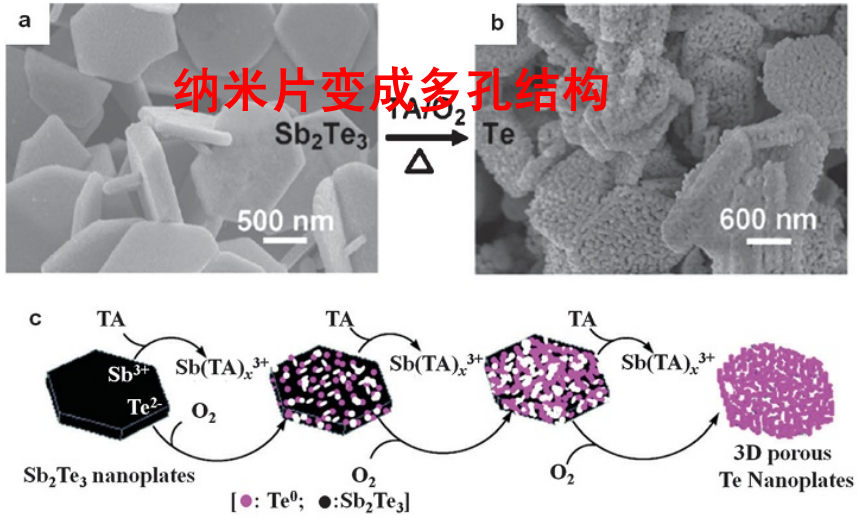
J. Cheon*, Angew. Chem., Int. Ed., 2007, 46, 8828

结构转换

提供了结构的多样性，为性质应用研究提供更多机会



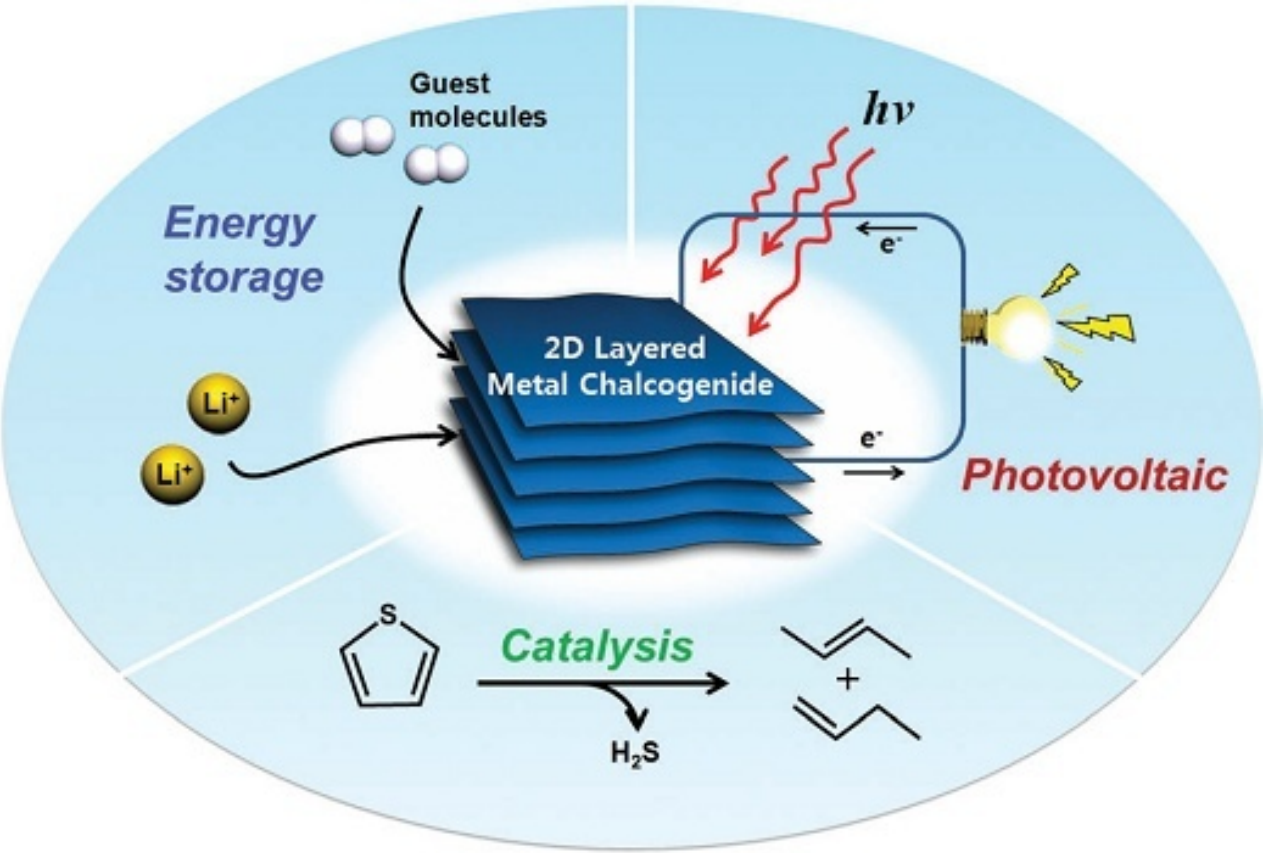
J. Cheon*, J. Am. Chem. Soc., 2011, 133, 14500



B. Zhang*, Angew. Chem., Int. Ed., 2012, 51, 1459

展望

二维层状纳米晶体可以作为多种应用的平台

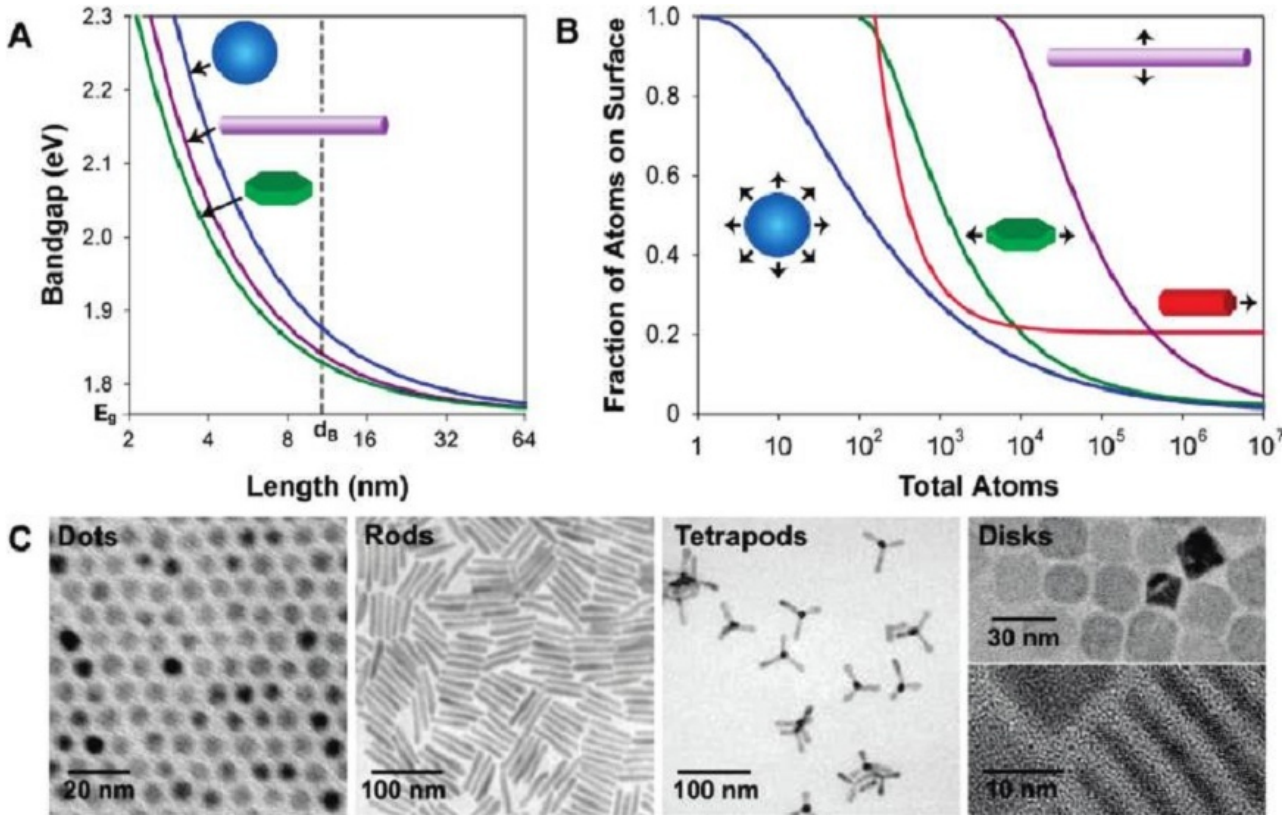


合成高质量的二维纳米结构，
调节其组分，增加应用范围。

J. Cheon*, Chem. Soc. Rev., 2013, 42, 2581

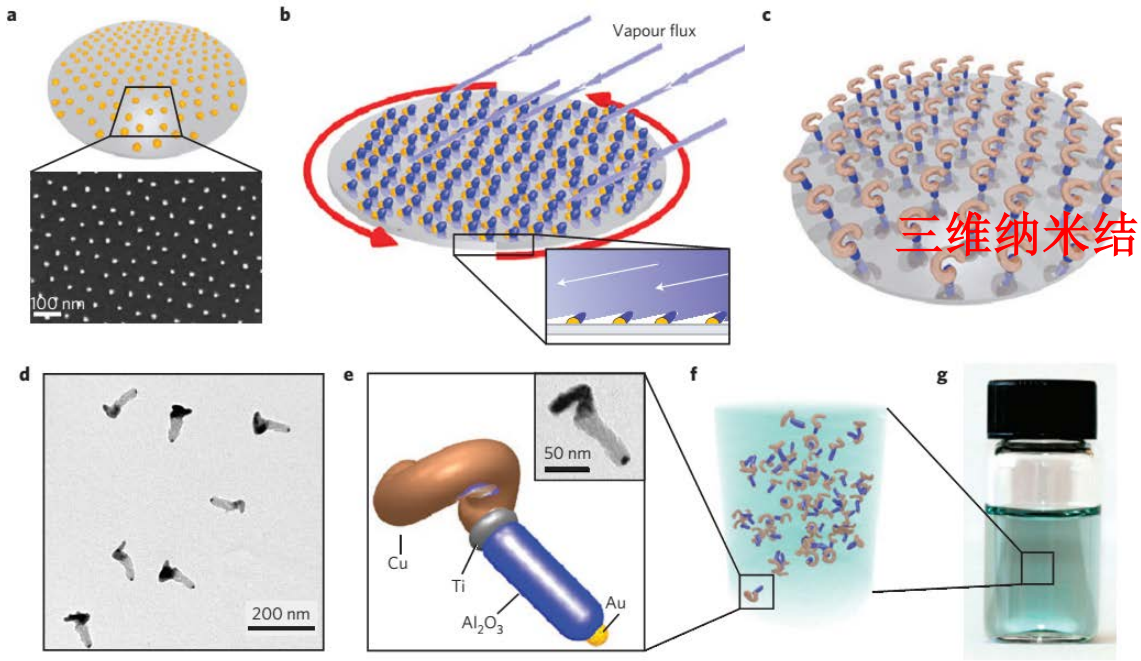
2-4. 不同维度纳米材料小结

不同维度 不同维度的同种材料，性质不同

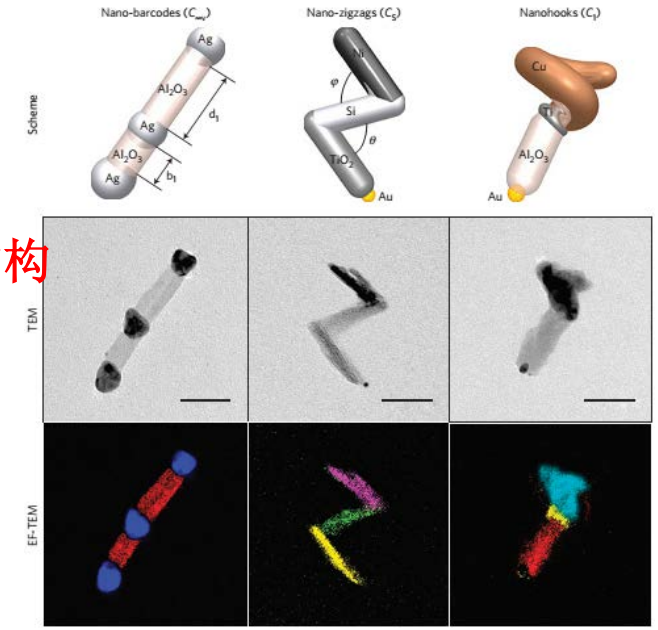


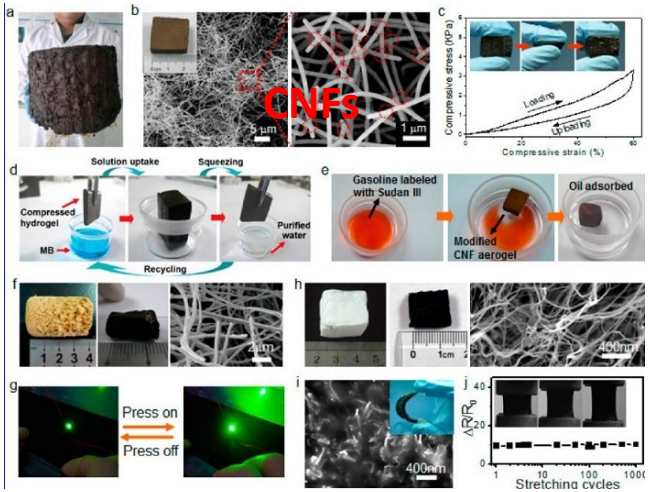
S. Nie*, Acc. Chem. Res., 2010, 43, 190

新型的三维材料



三维纳米结构





增加了纳米材料结构的多样性

Fischer*, Nat. Mater., 2013, DOI:10.1038/NMAT3685
Yu*, Acc. Chem. Res., 2013, 46, 1450

2-5. 核壳纳米结构（core-shell）

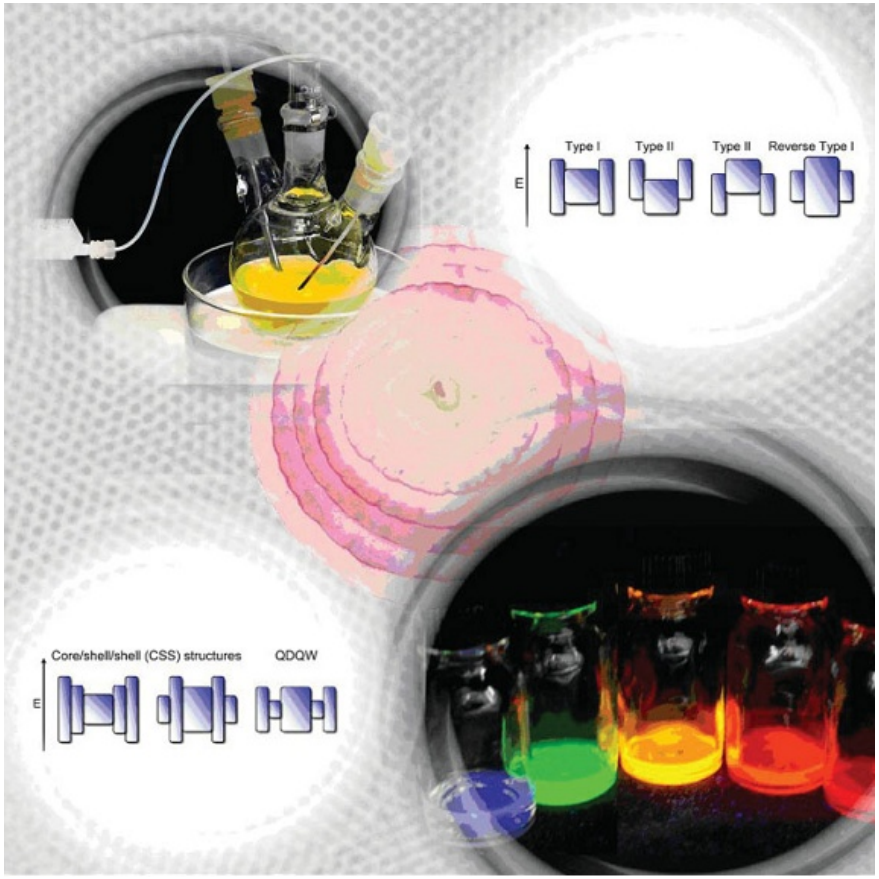
引言

◆单一结构中有至少两种化学组分

单一核由于表面缺陷等原因导致其量子产率较低

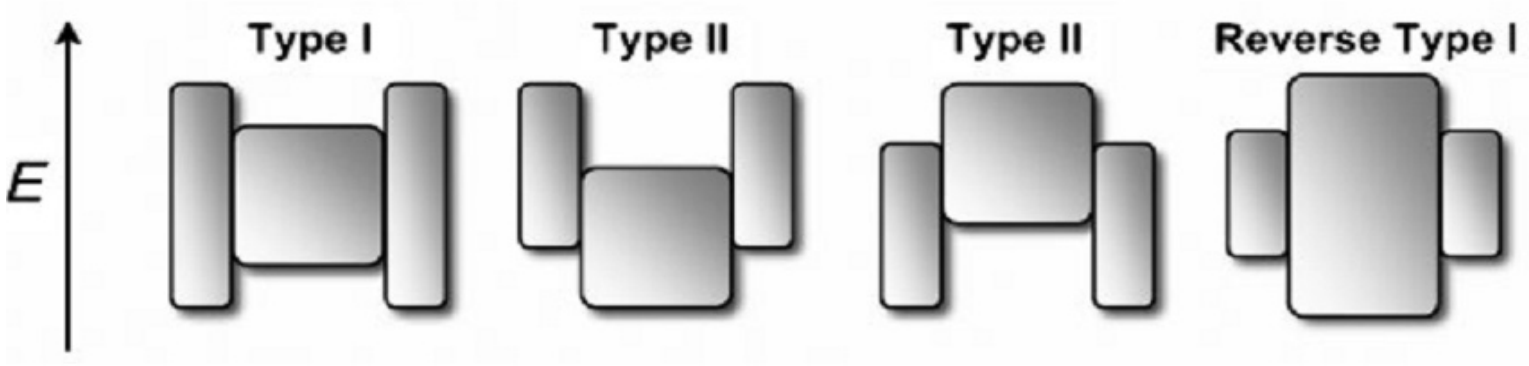
在核表面生长壳（shell）

表面钝化，提高量子产率

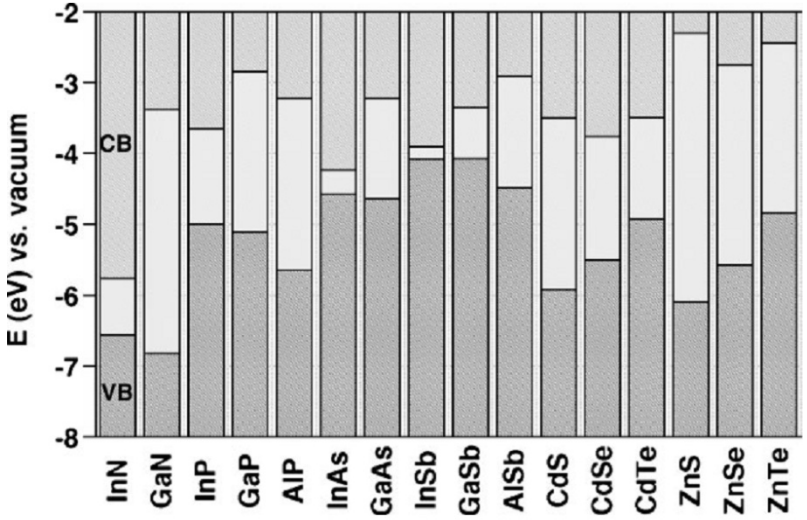


分类

◆根据半导体的带隙和电子能级，核壳结构的壳有不同的功能



材料的能带分布



A. Zunger*, Appl. Phys. Lett., 1998, 72, 2011

Type I	钝化核表面，提高量子产率
Type II	纳米晶体发射光的红移
Reverse Type I	在较宽带隙的核上生长较窄带隙的壳

核壳生长设计

壳的选择

核与壳的结晶一致，具有较小的晶格不匹配度

Material	Structure [300K]	Type	E_{gap} [eV]	Lattice parameter [Å]	Density [kg m^{-3}]
ZnS	Zinc blende	II–VI	3.61	5.41	4090
ZnSe	Zinc blende	II–VI	2.69	5.668	5266
ZnTe	Zinc blende	II–VI	2.39	6.104	5636
CdS	Wurtzite	II–VI	2.49	4.136/6.714	4820
CdSe	Wurtzite	II–VI	1.74	4.3/7.01	5810
CdTe	Zinc blende	II–VI	1.43	6.482	5870
GaN	Wurtzite	III–V	3.44	3.188/5.185	6095
GaP	Zinc-blende	III–V	2.27	5.45	4138
GaAs	Zinc blende	III–V	1.42	5.653	5318
GaSb	Zinc blende	III–V	0.75	6.096	5614
InN	Wurtzite	III–V	0.8	3.545/5.703	6810
InP	Zinc blende	III–V	1.35	5.869	4787
InAs	Zinc blende	III–V	0.35	6.058	5667
InSb	Zinc blende	III–V	0.23	6.479	5774
PbS	Rocksalt	IV–VI	0.41	5.936	7597
PbSe	Rocksalt	IV–VI	0.28	6.117	8260
PbTe	Rocksalt	IV–VI	0.31	6.462	8219

半导体材料的特征

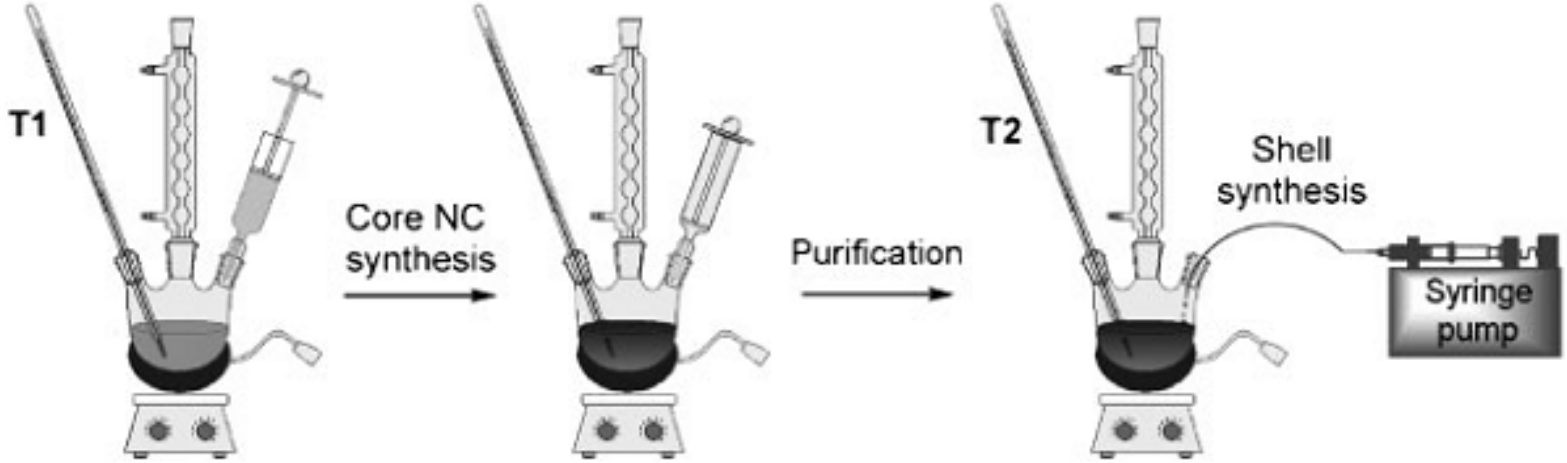
为核壳结构的生长提供研究基础

控制壳的厚度

壳的厚度过低，钝化程度不够

壳的厚度过高，晶界张力增大，光学性质不稳定

两步法合成核壳结构

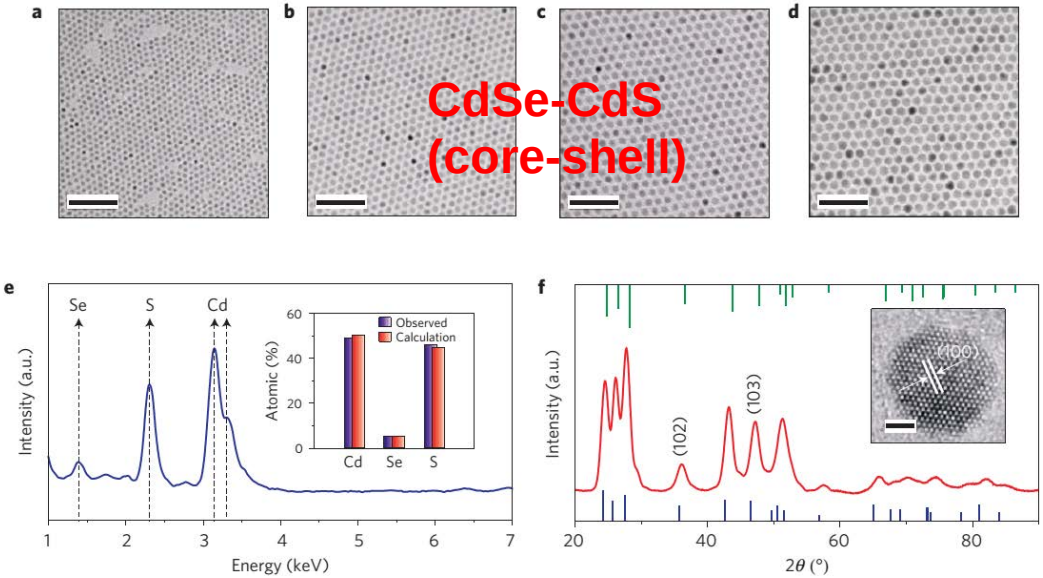


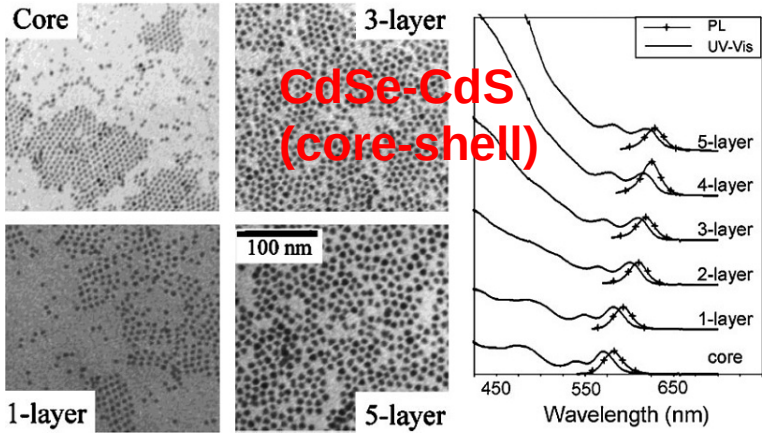
为了得到合适的壳，首先反应温度$T_2<T_1$，同时生长壳的反应前驱物应缓慢加入反应。

实例

Type I

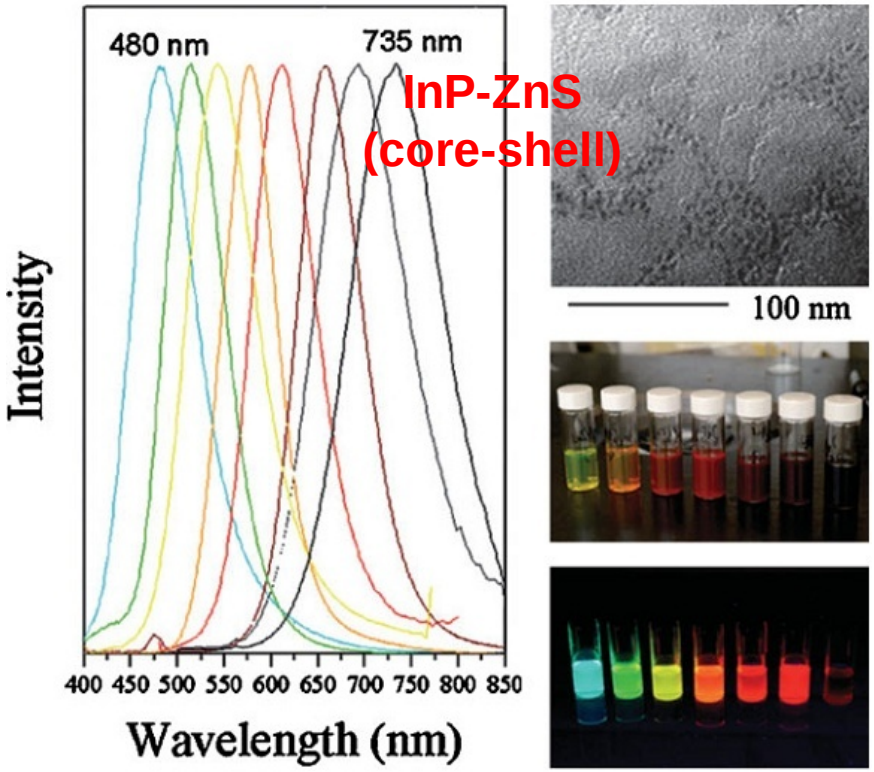
II-VI半导体

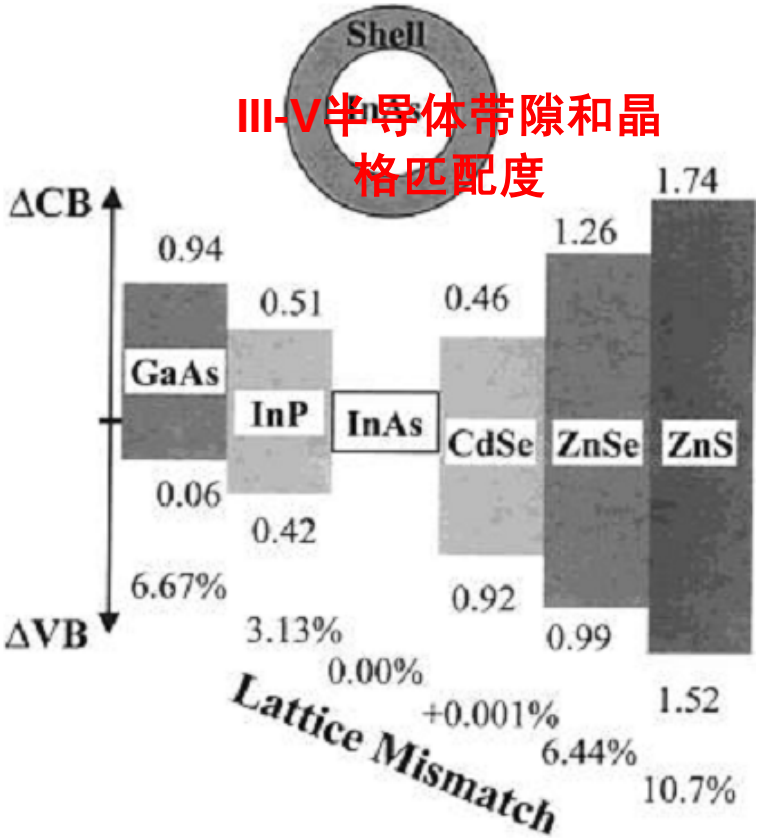




Banwendi*, Nat. Mater., 2013, 12, 445
Peng*, J. Am. Chem. Soc., 2003, 125, 12567
L. J. An*, Adv. Mater., 2005, 17, 176

III-V半导体

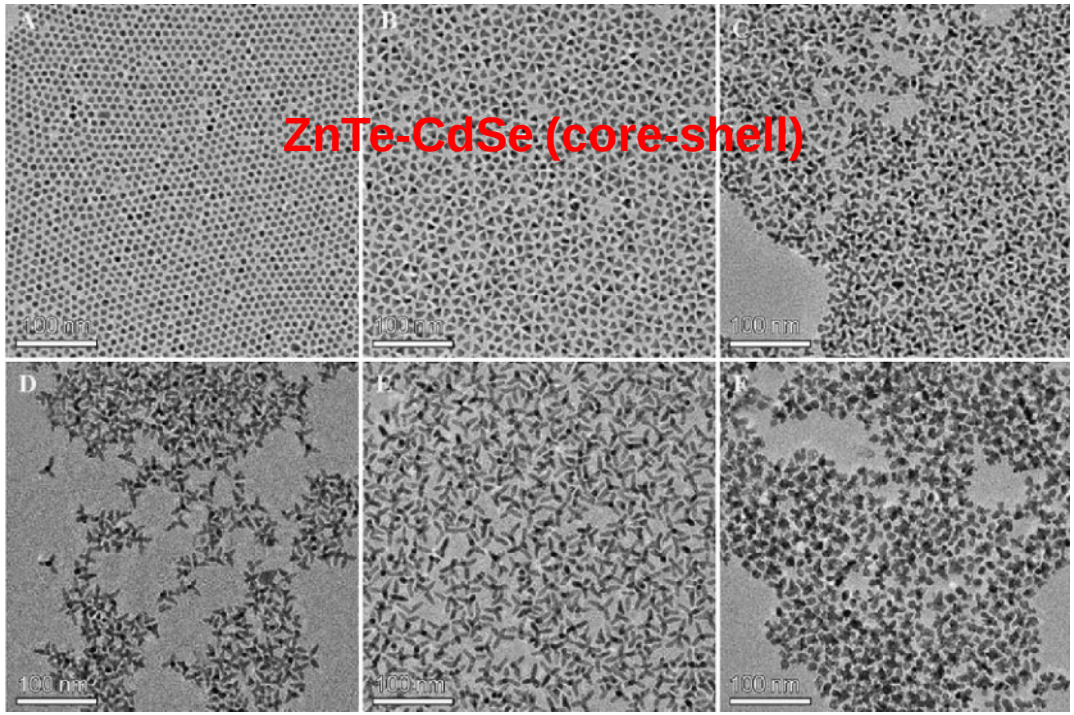




T. Nann*, J. Mater. Chem., 2008,18, 2653

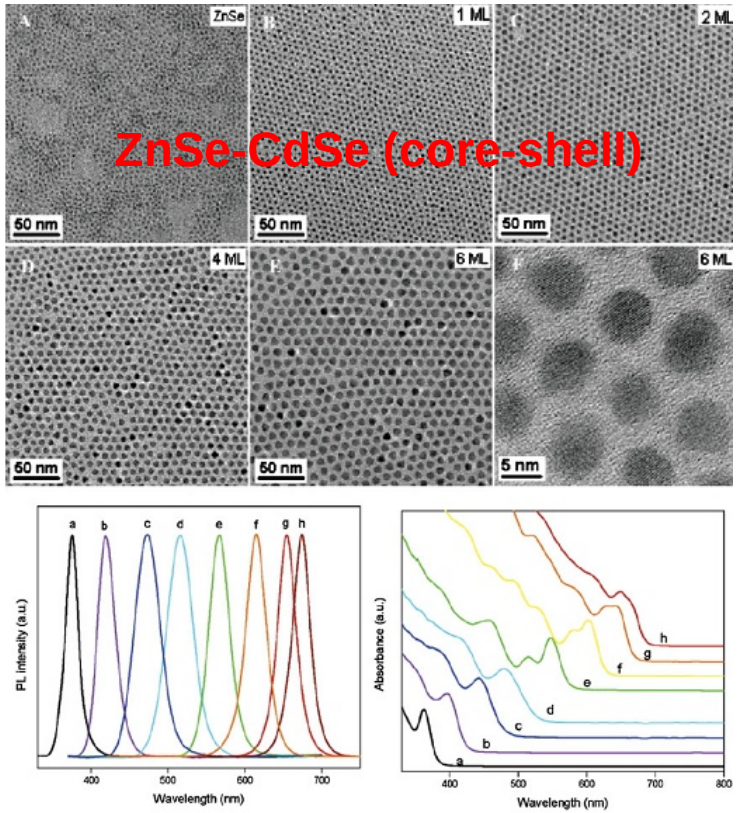
U. Banin*, J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 9692

Type II



T. Basche ´*, Small 2006, 2, 1454

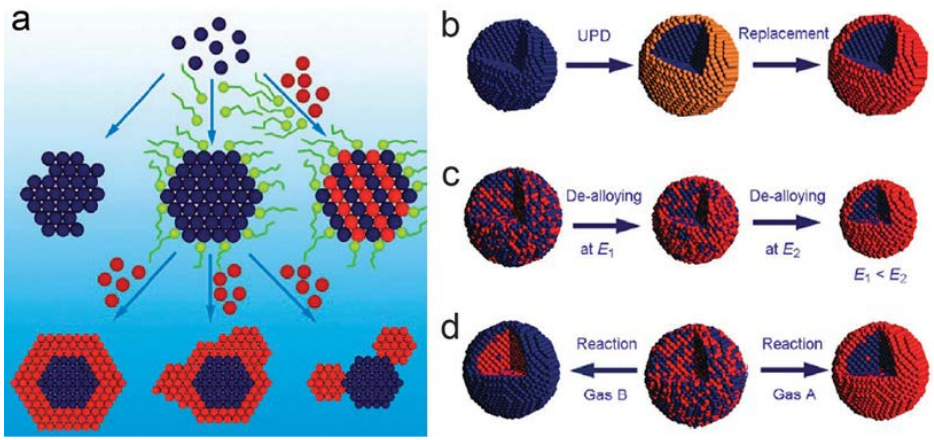
Reverse Type I

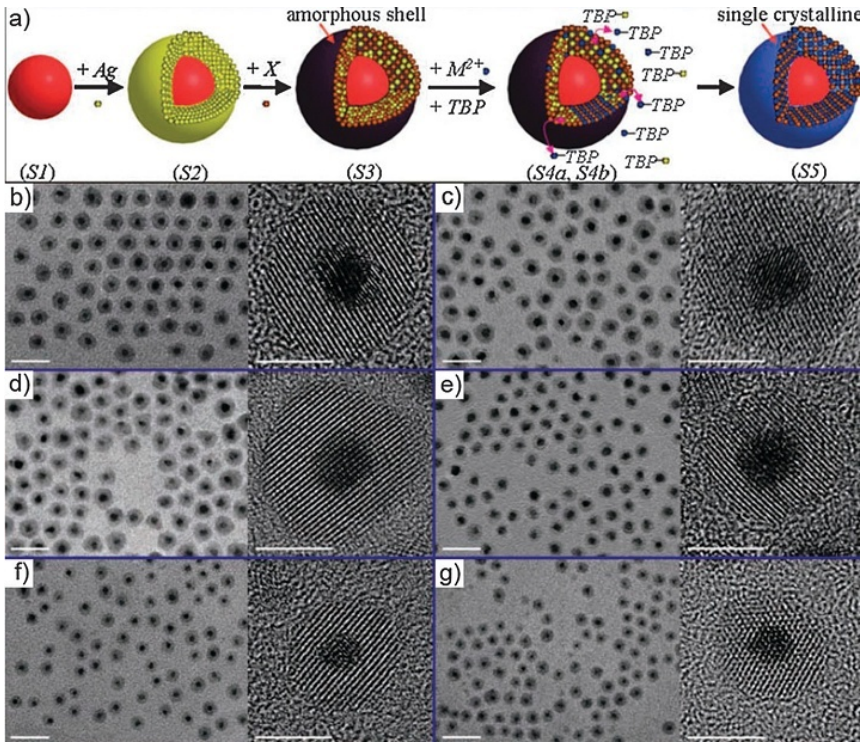


W. Knoll*, Chem. Mater., 2005, 17, 4038

金属-金属核壳结构

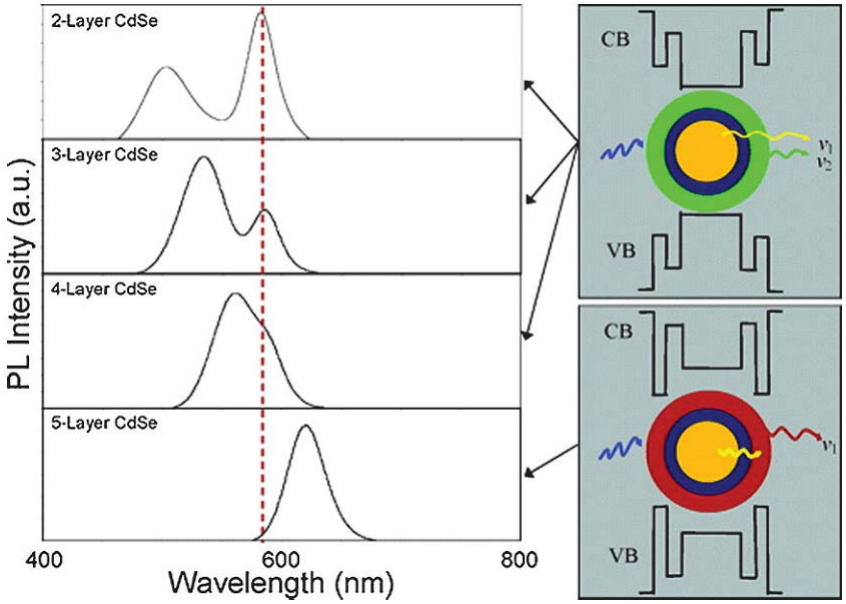
金属-半导体核壳结构





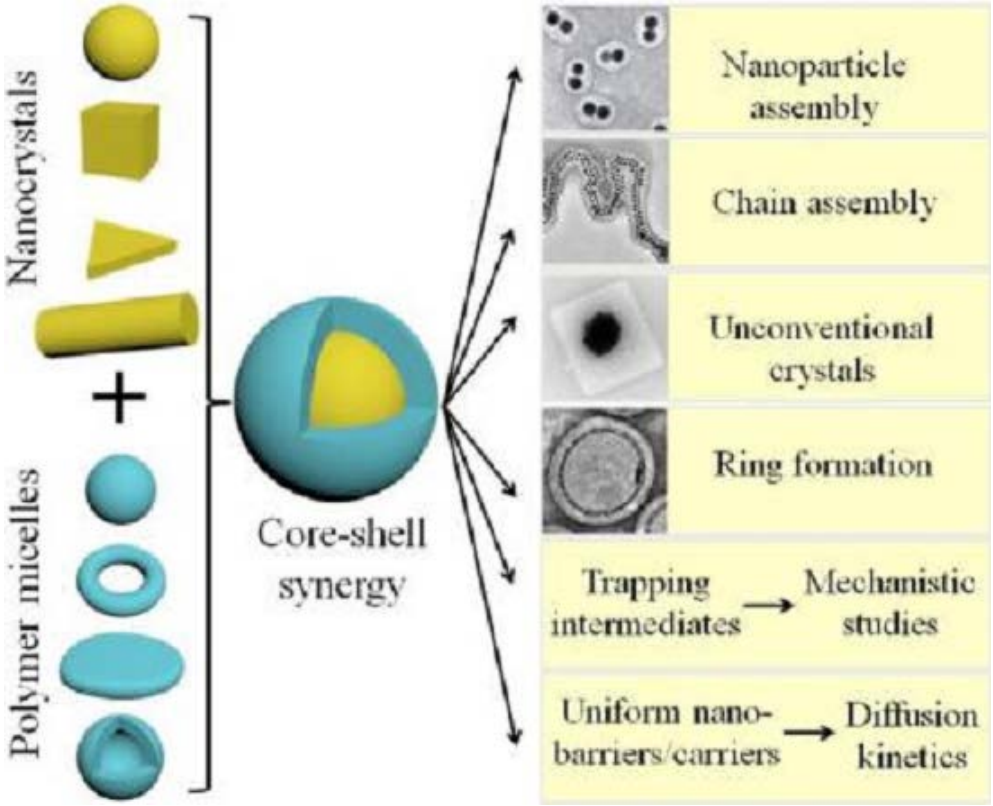
H. Yang*, Angew. Chem. Int. Ed., 2011, 50, 2674 O. Y. Min*, Science, 2010, 327, 1634

多层壳的核壳结构



Peng*, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 10889

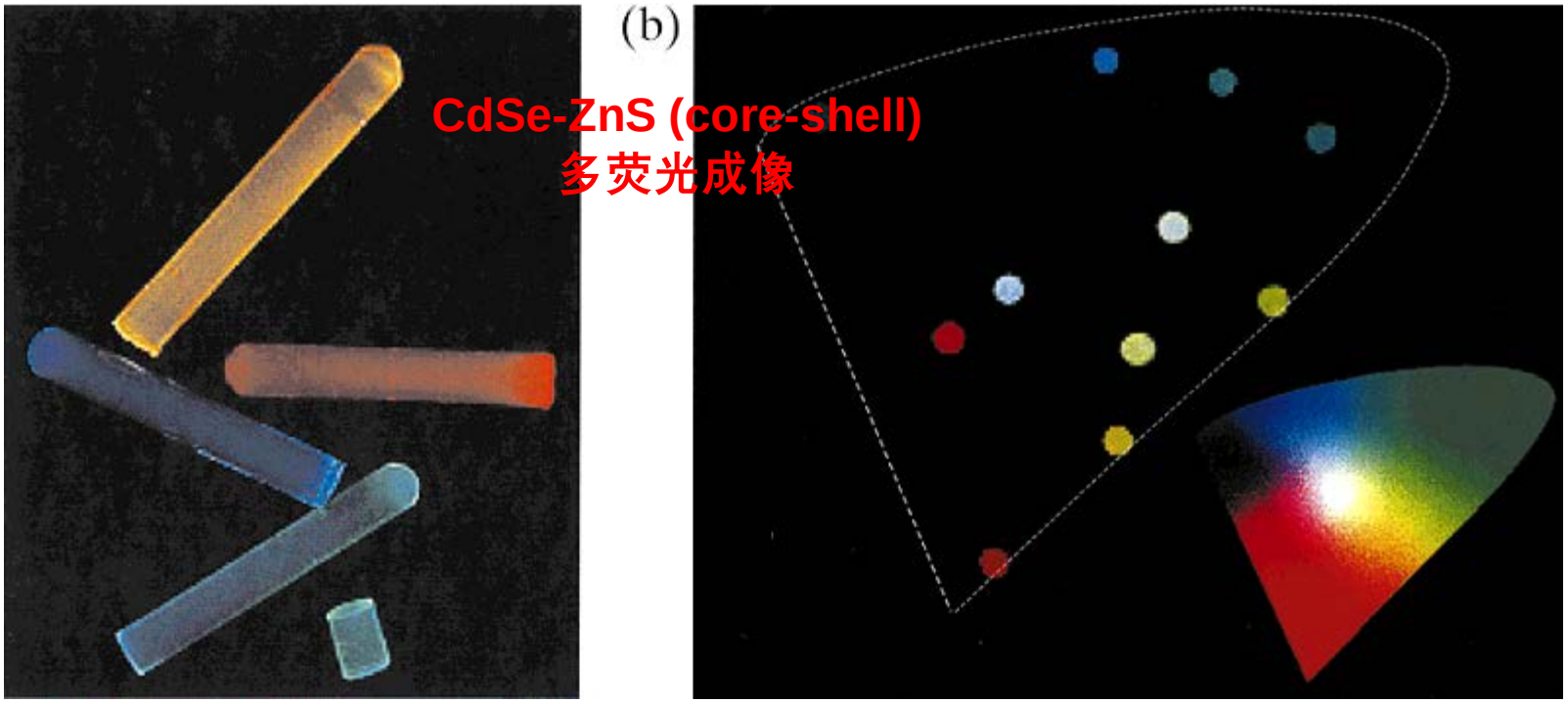
无机半导体–有机物核壳结构 Semiconductor-polymer(core-shell)



H. Y. Chen*, Acc. Chem. Res. 2013 DOI:10.1021/ar400020

总结

通过核壳结构的生长，提高了纳米材料的量子产率，
在光电器件方面有着独特的应用。

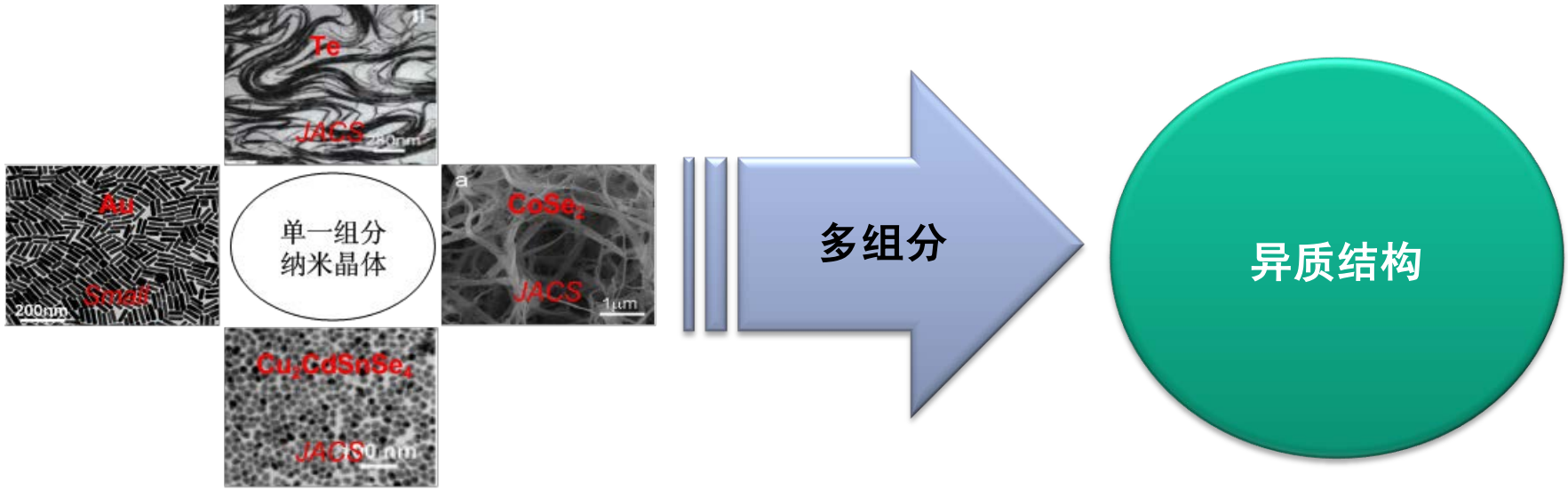


Sundar *, Adv. Mater., 2000, 12, 1102

2-6. 异质结构（heterostructure）

引言

异质结：把两个或多个不同组分组合在一个单一的纳米结构由于**异质界面**的存在必然会使其具有一些新的或者多功能的性质



类别

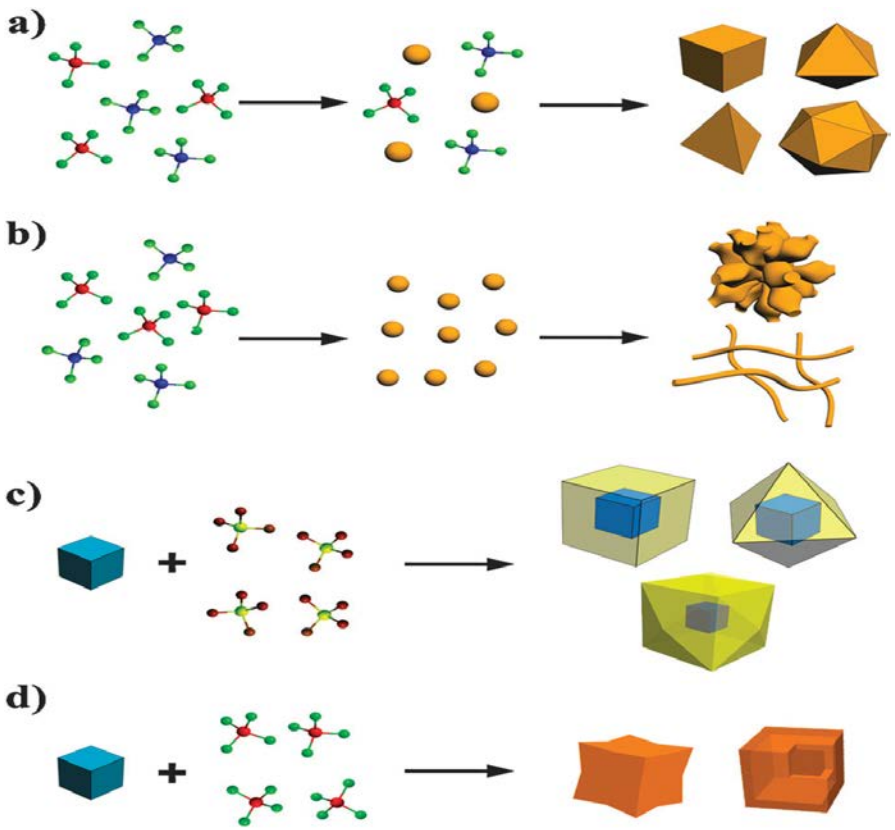
金属-金属（metal-metal）

金属-半导体（metal-semiconductor）

半导体-半导体（semiconductor-semiconductor）

金属-金属

方法



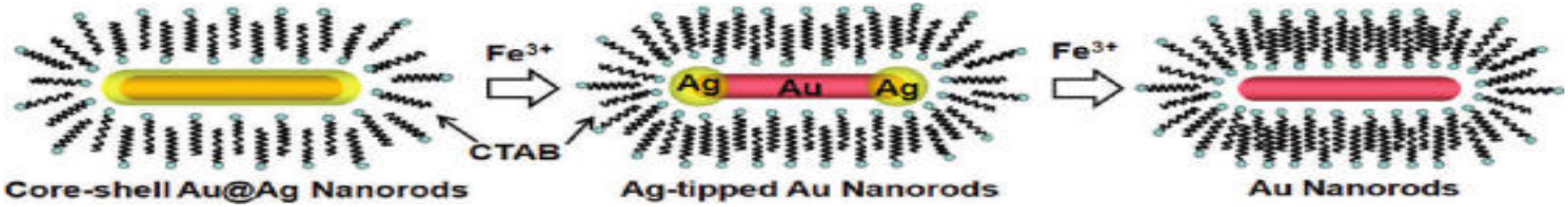
继续生长（Continuous Growth）

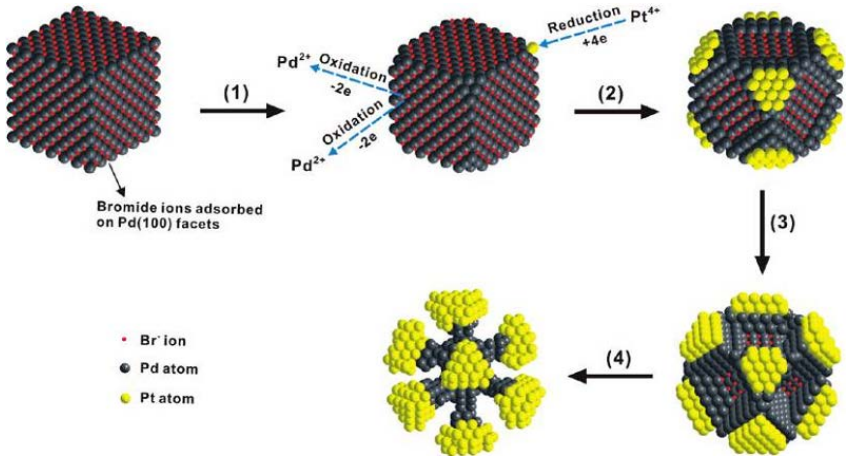
晶体合并（Crystallites Coalescence）

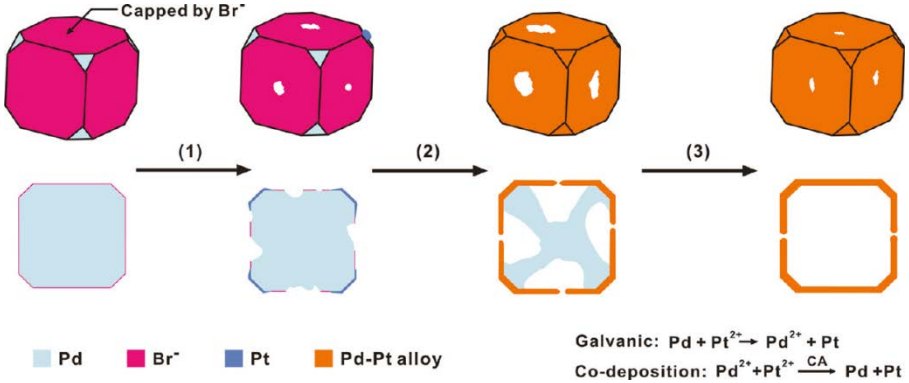
晶种生长（seeded growth）

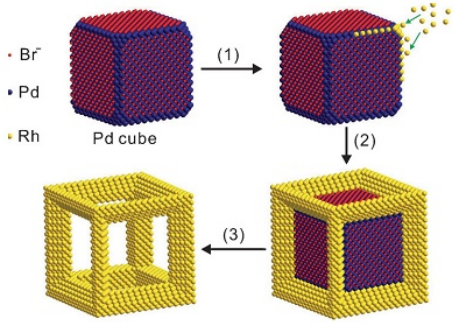
取代反应（ Galvanic Replacement ）

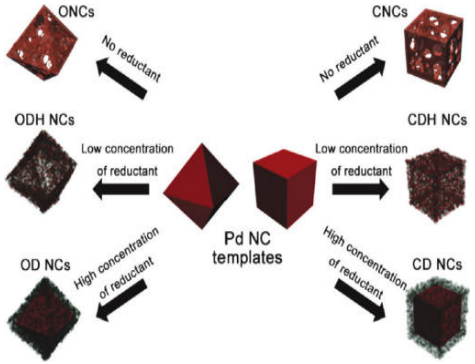
Tao*, Chem. Soc. Rev., 2012, 41, 7979









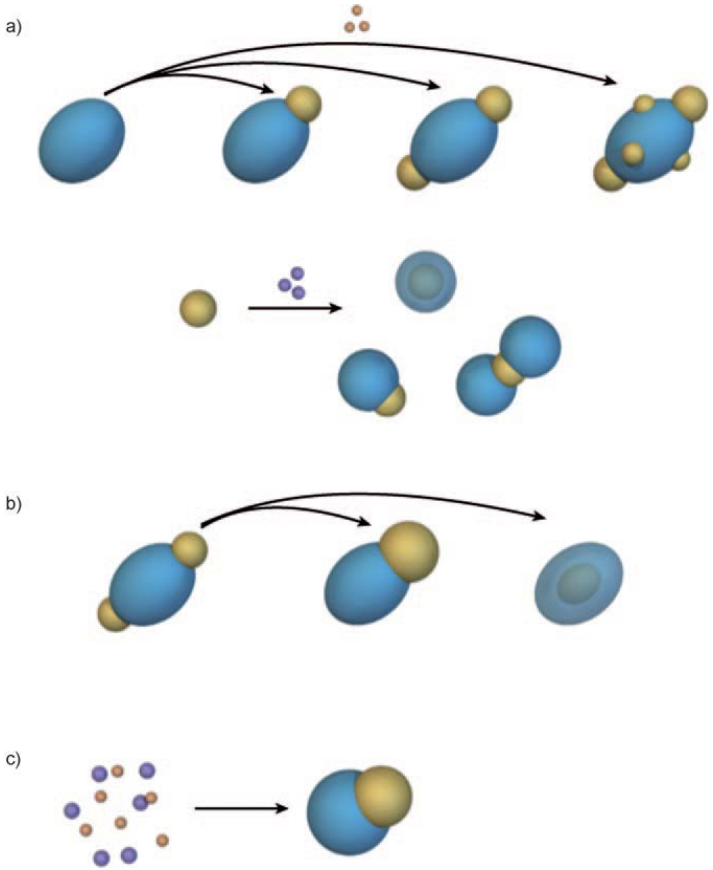


J. Yang*, ACS Nano, 2012, 6, 1165

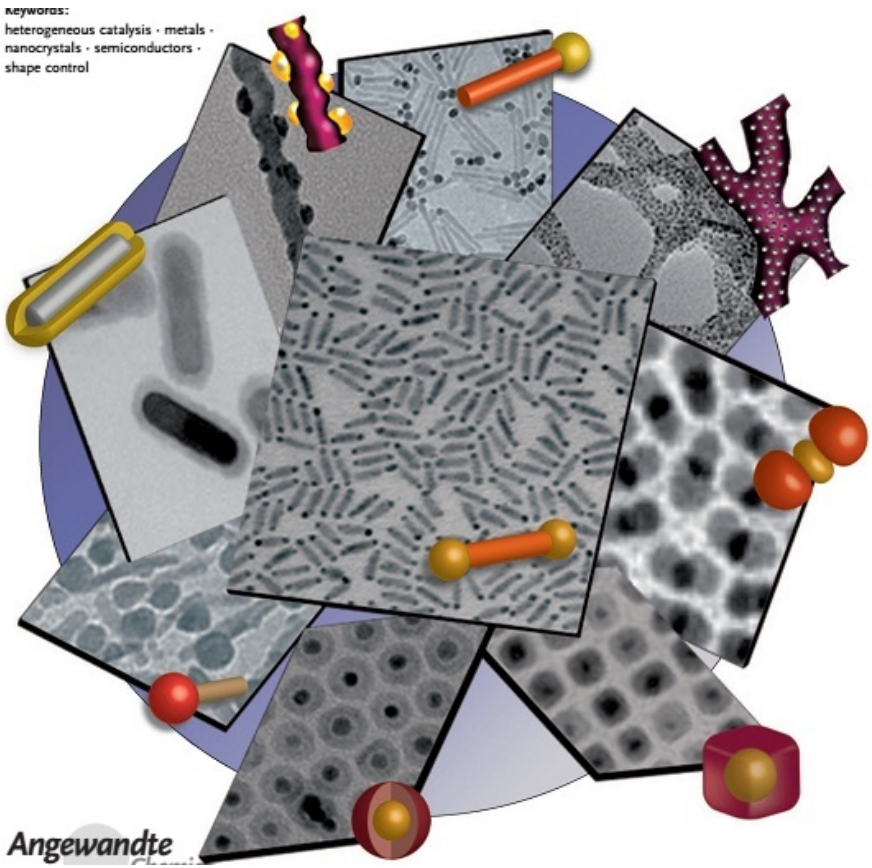
Xia*, J. Am. Chem. Soc., 2011, 133, 6078
ACS Nano, 2011, 5, 8212
Angew. Chem. Int. Ed., 2012, 51, 10266
ACS Nano, 2011, 5, 8212

金属-半导体

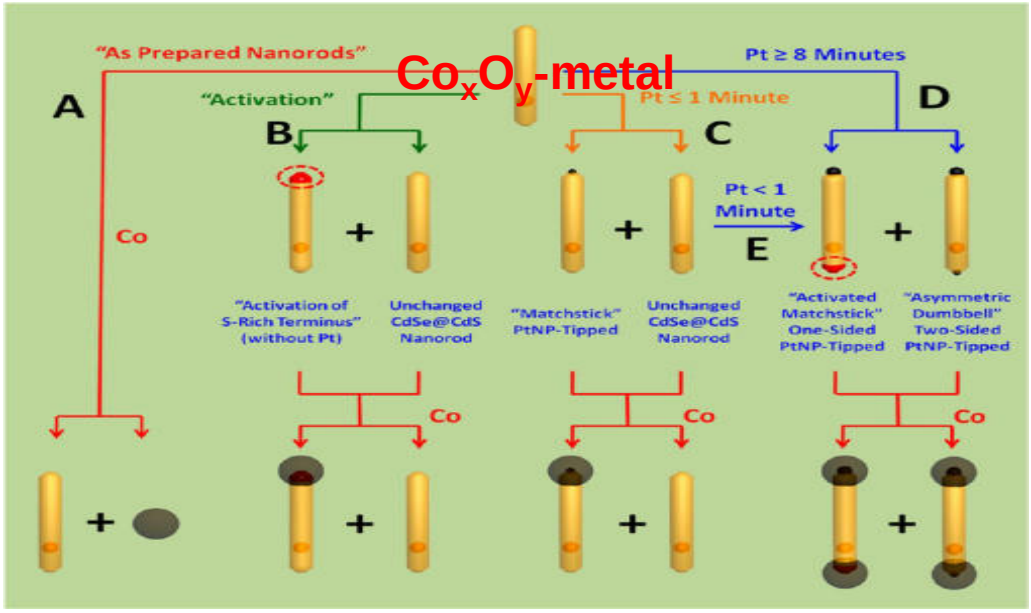
机理

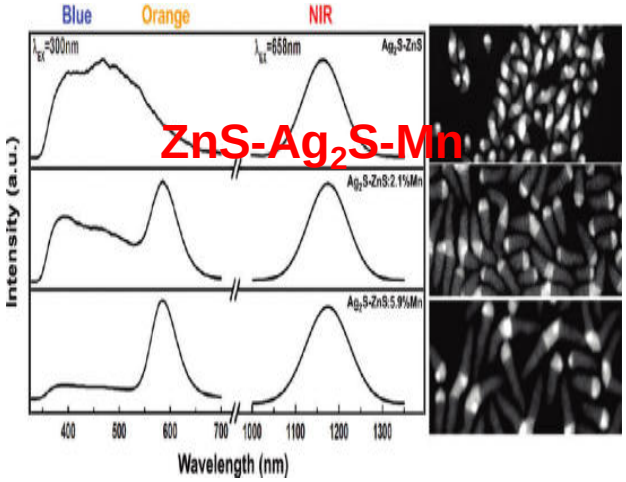


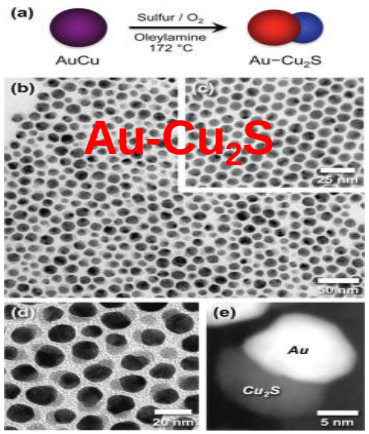
类型

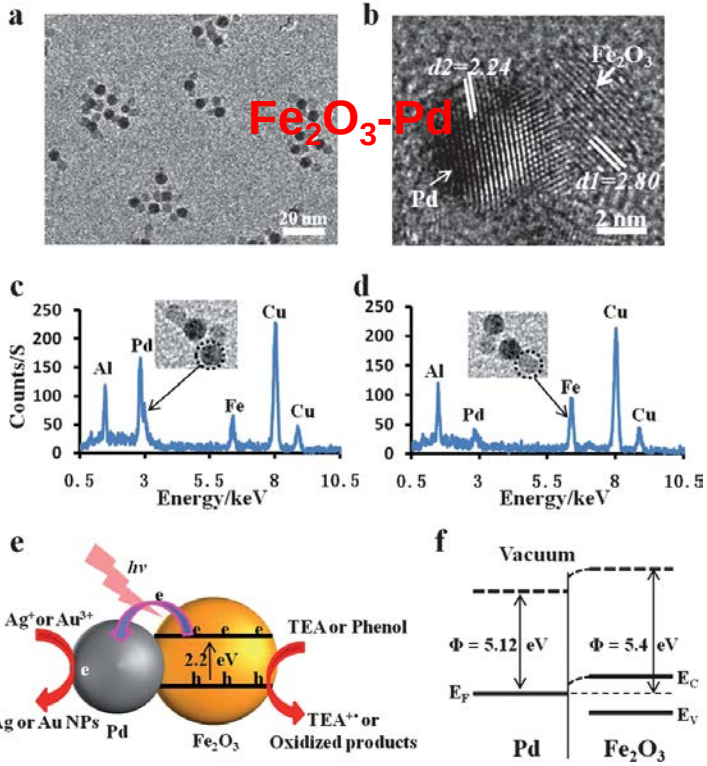


Banin*, Angew. Chem. Int. Ed.2010, 49, 4878









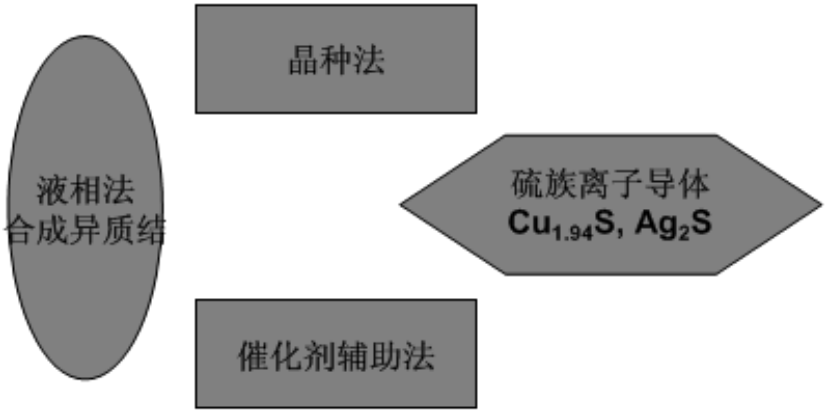
ACS Nano, 2012, 6 , 8632

Chem. Sci., 2012, 3, 1090

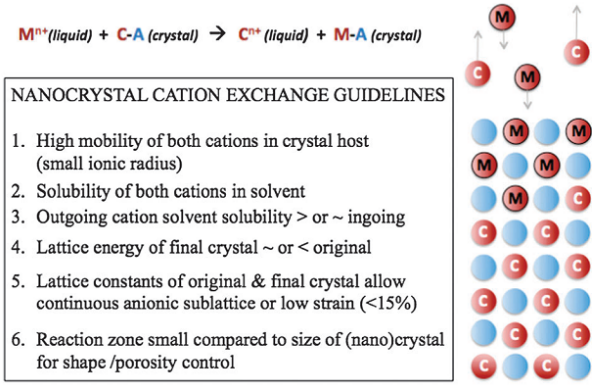
Chem. Mater., 2012, 24, 2407

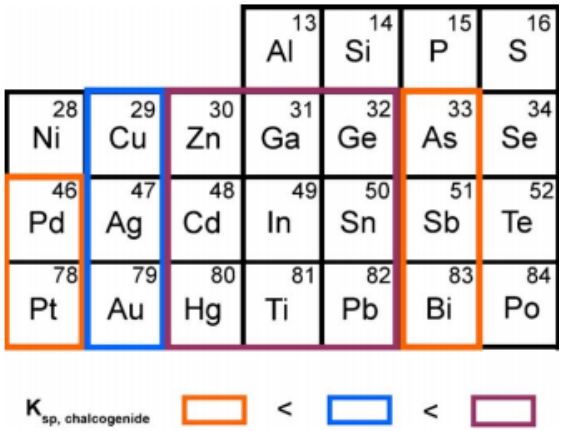
Chem. Mater., 2012, 24, 1552

半导体-半导体



Paul Alivisatos





Jeong*,Nano Today 2011, 6, 186

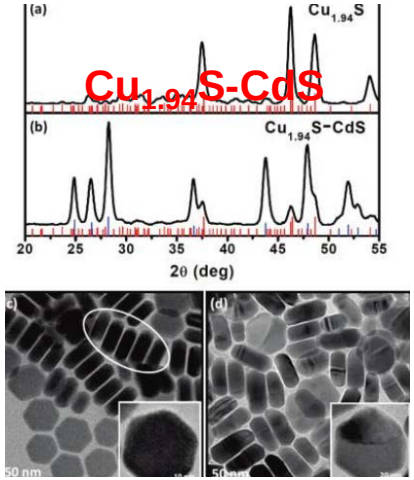
Jain*, Chem. Soc. Rev., 2013, 42, 89

阳离子交换反应合成硫族半导体异质结、主要是基于不同物质在溶剂中的不同溶解性。

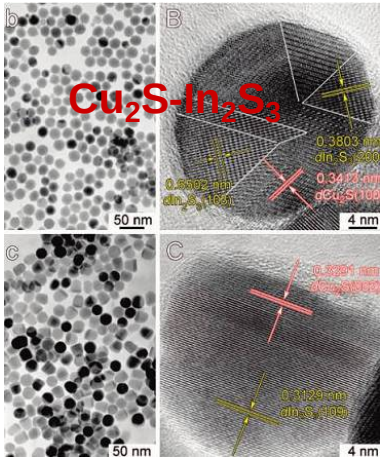
Cation Exchange: A Versatile Tool for Nanomaterials Synthesis

Brandon J. Beberwyck, Yogesh Surendranath, and A. Paul Alivisatos

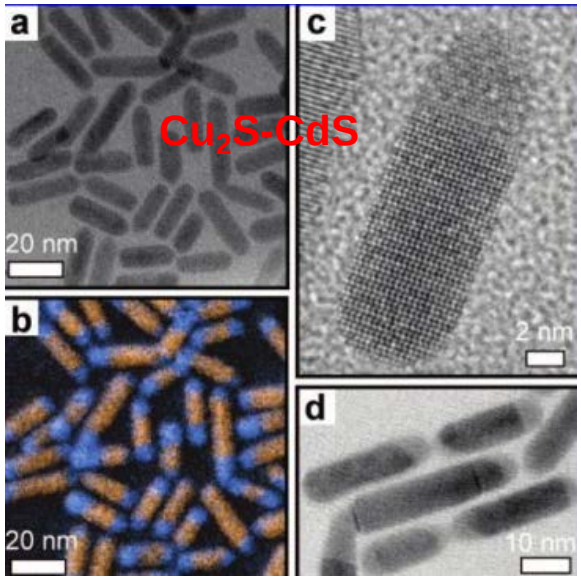
$Cu_{1.94}S$
半导体
异质结构



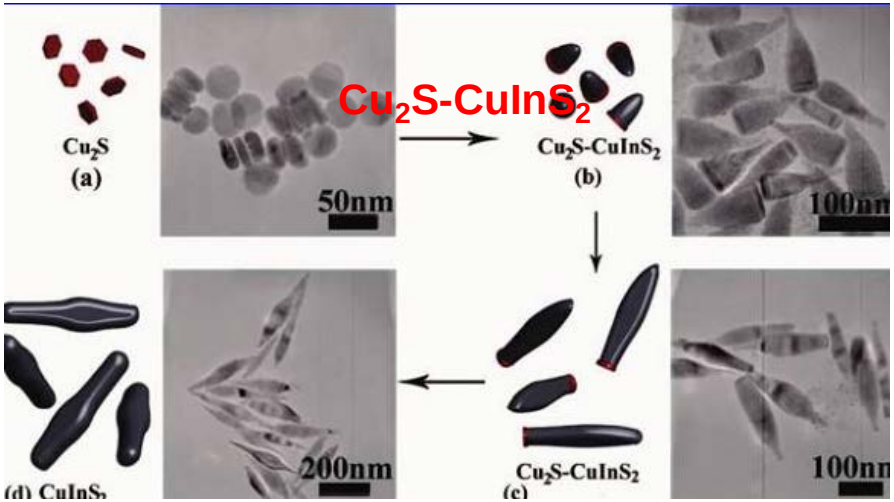
J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 2052



J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 13152

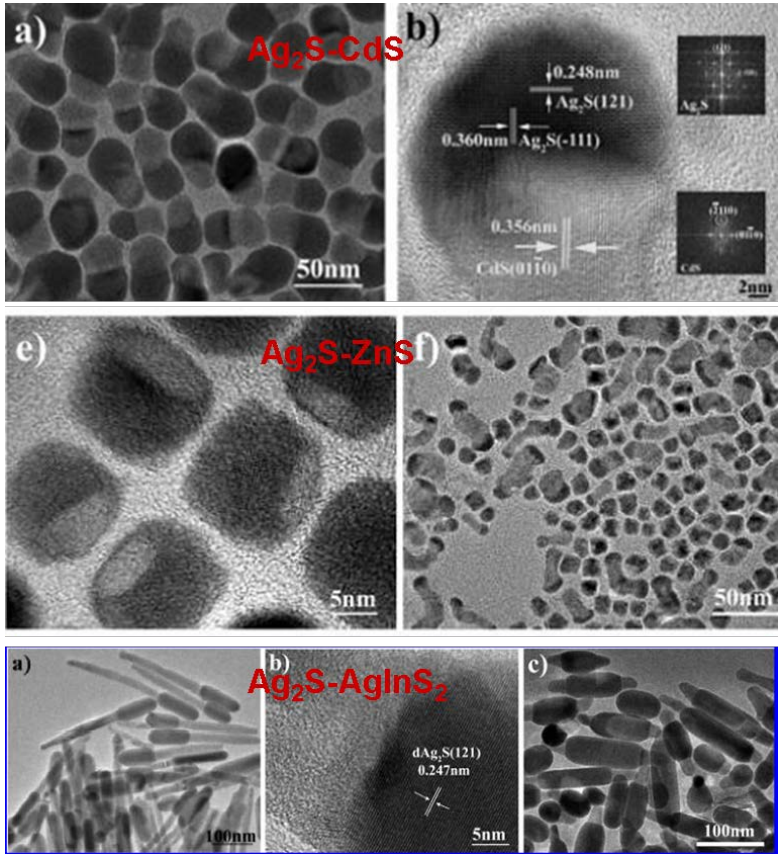


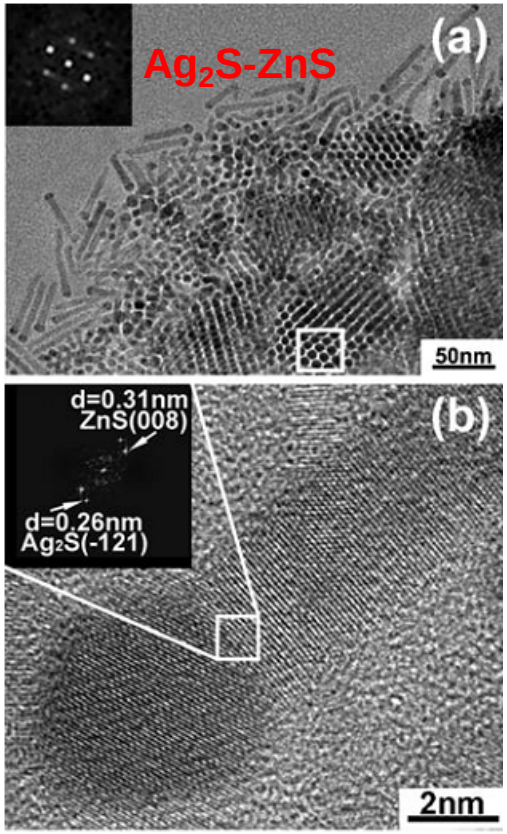
J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 5285

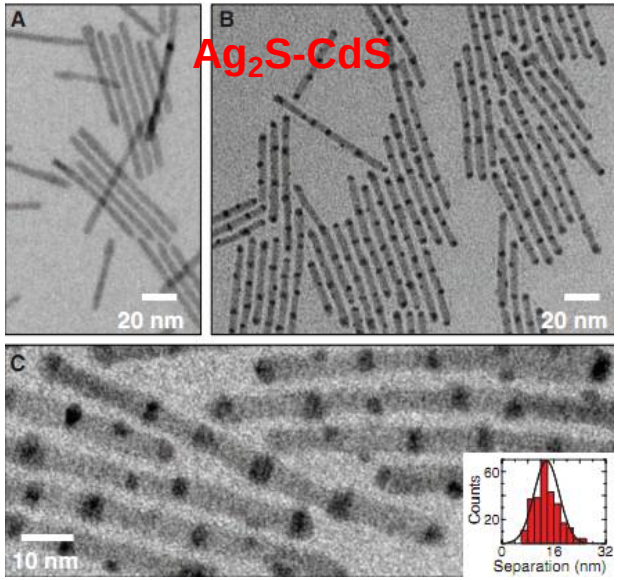


J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 4962

Ag_2S
半导体
异质结构



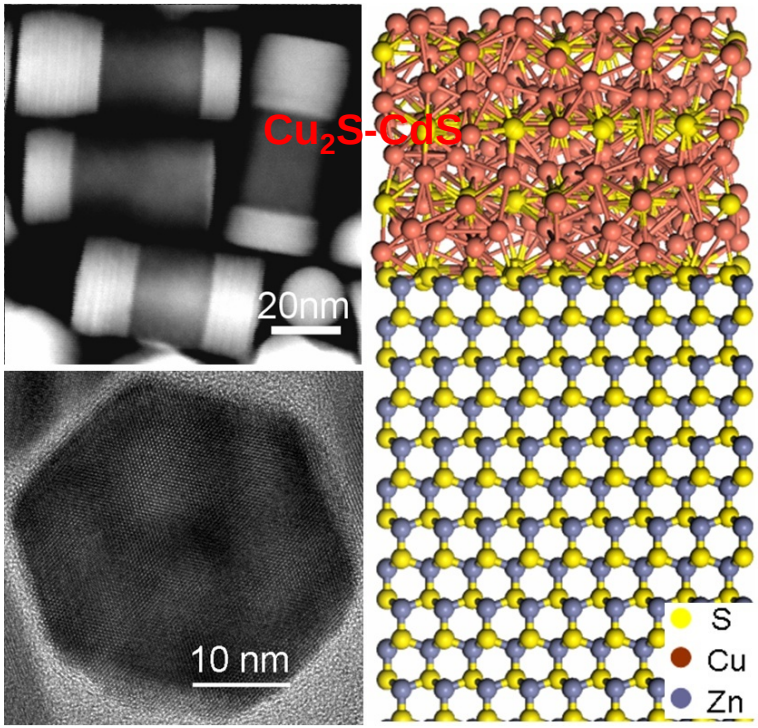


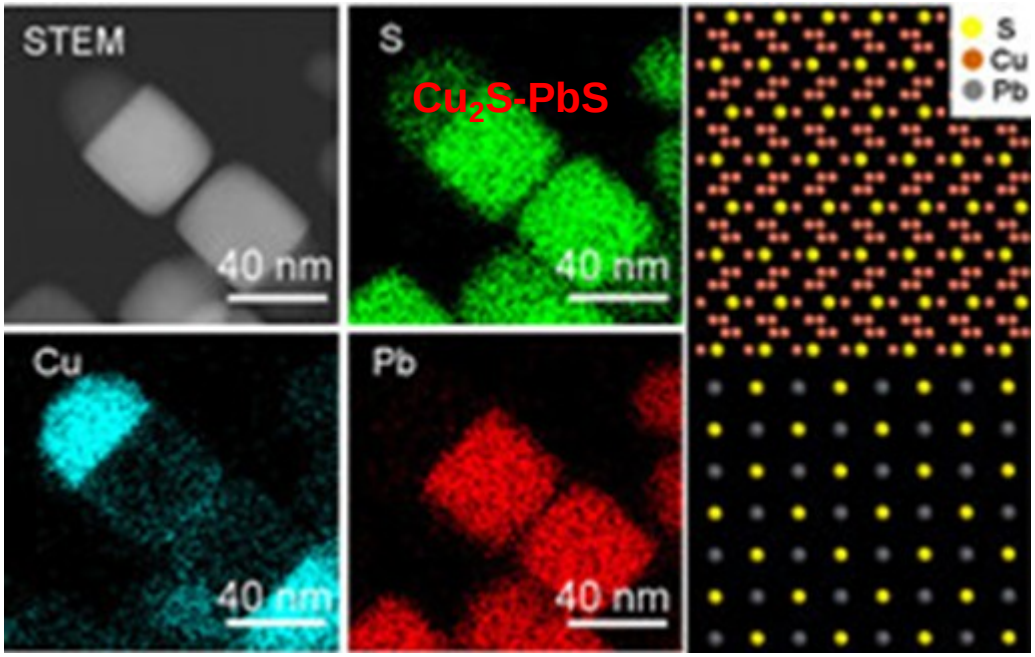


J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 148

Angew. Chem. Int. Ed. 2011, 50, 7115

Science 2007, 317, 355



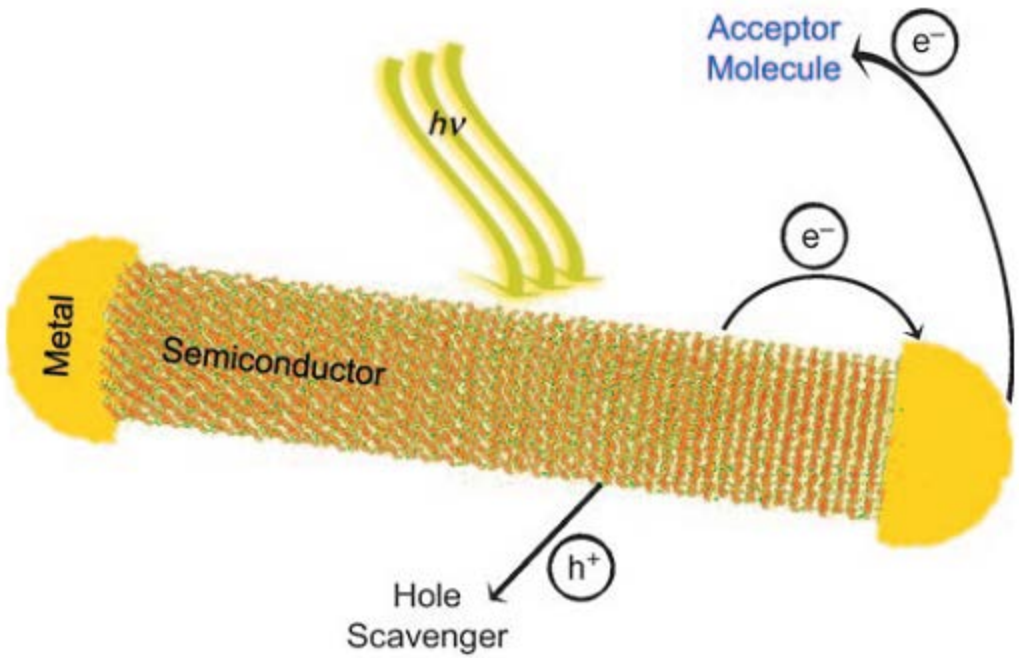


Yu*, Angew. Chem. Int. Ed. 2012, 51, 6365
Chem. Comm. 2012, 48,9762

应用

异质结构由于其组分的多样性使其在光电催化，生物功能方面有着独特的应用

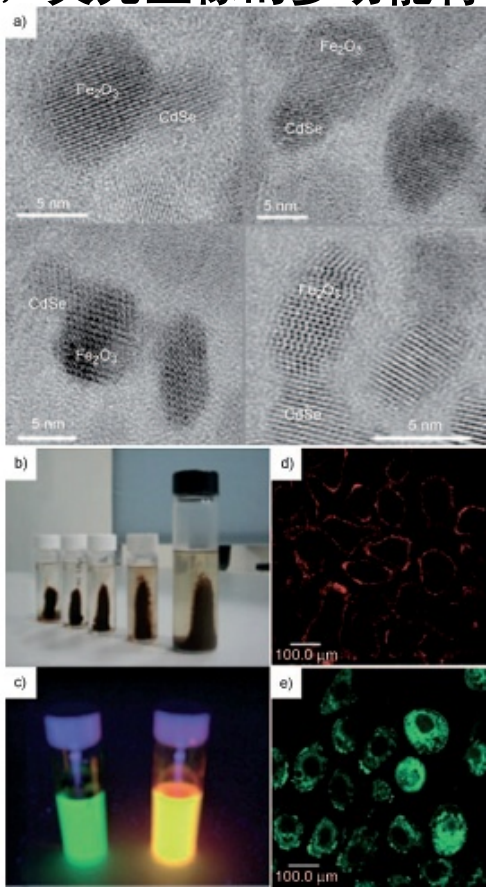
金属-半导体异质结构的光催化



Banin*, Nano Lett., 2008, 8, 637

J. Y. Ying*, Angew. Chem. Int. Ed., 2007, 46, 2448

半导体-半导体异质结构的磁性，荧光显像的多功能特性



谢谢！