



纳米晶体表面结构控制: 过饱和度法调控原理与应用

张嘉伟, 陈巧丽, 曹振明, 匡勤*, 林海昕, 谢兆雄*

能源材料化学协同创新中心; 固体表面物理化学国家重点实验室; 厦门大学化学化工学院化学系, 厦门 361005

*通讯作者, E-mail: qkuang@xmu.edu.cn; zxxie@xmu.edu.cn

收稿日期: 2016-11-28; 接受日期: 2017-01-10; 网络版发表日期: 2017-03-15

国家重点基础研究发展计划(编号: 2015CB932301)、国家自然科学基金项目(编号: 21333008, 21473146, 21671163, 21603178)、中央高校基本科研业务费专项资金资助(编号: 20720140529)和中国博士后科学基金(编号: 2016M602066)资助项目

摘要 纳米晶体很多重要的物理化学性质与其表面结构密切相关, 纳米晶的表面结构调控及相关理论研究是前沿和热点领域. 本评述总结了非平衡态过饱和条件下纳米晶体生长热力学相关理论及其在离子晶体、分子晶体、贵金属、氧化物、金属有机框架等5类纳米晶体表面结构控制中的应用. 从热力学推导出的“类”Thomson-Gibbs方程可以发现, 晶体裸露晶面的表面能与其生长过程生长基元的过饱和度成正比. 该理论揭示了过饱和度在纳米晶体表面结构控制中的重要作用, 为合理设计合成具有特定表面结构的纳米晶提供了有效指导.

关键词 过饱和度, 表面结构, 高表面能晶面, 纳米晶

1 引言

各向异性是晶体的基本特性, 具有不同表面结构裸露的纳米晶常会展现出迥异的物理化学性质^[1-10]. 以催化性质为例, 固体催化剂的催化选择性、活性与催化剂纳米晶的表面结构直接相关^[11]. 例如, 在单晶Pt表面进行正己烷重整反应中, Pt(111)面容易进行芳香化形成苯, (100)面则容易引起内部C-C断裂形成乙烷、丙烷和丁烷^[12]; Pt(100)晶面和(111)晶面对苯加氢生成环己烷的表观活化能差值约达4 kcal/mol^[13]; 相对于低表面能的(101)晶面或(110)晶面, 金红石型SnO₂的高表面能(221)晶面在对乙醇的气敏响应以及CO催化氧化等方面表现出更为优异的活性^[14,15]. 因此, 对纳

米晶的表面结构进行精确而有效的调控, 不仅有利于对材料构效关系的深入研究, 而且在高性能催化剂设计制备等应用方面也具有非常重要的意义.

然而, 与基于分子的化学反应不同, 特定表面结构的固体纳米晶的合成制备理论还处于起步阶段. 在晶体生长过程中, 晶体通常以最稳定的形式存在, 即表面能低的晶面常裸露在表面; 而活泼、表面能高的晶面往往在晶体生长过程中逐渐消失. 如何控制特定晶面的裸露, 一直没有成熟的理论. 经过近十几年来的不断努力, 研究者已经发展了多种方法实现对纳米晶表面结构的调控^[1,2,4,6,10,16]. 例如, 选择某些特定的分子或离子作为表面调节剂, 通过它们在某晶面上的选择性吸附可以降低这些晶面的表面能, 从而得到由这些

引用格式: 张嘉伟, 陈巧丽, 曹振明, 匡勤, 林海昕, 谢兆雄. 纳米晶体表面结构控制: 过饱和度法调控原理与应用. 中国科学: 化学, 2017, 47: 507-516
Zhang J, Chen Q, Cao Z, Kuang Q, Lin H, Xie Z. Surface structure-controlled synthesis of nanocrystals through supersaturation dependent growth strategy. *Sci Sin Chim*, 2017, 47: 507-516, doi: 10.1360/N032016-00208

晶面裸露的纳米晶^[1,4]。另外,也可以通过调控生长过程中的动力学因素(如温度、时间等参数)调控纳米晶的表面结构^[17,18]。目前已有很多综述对相关的合成方法进行了系统的总结,其中一些论文中也对表观热力学或动力学因素影响高表面能晶面的形成做了探讨。然而,由于晶体生长过程中影响因素众多,其具体影响机制并不明确,甚至还存在着矛盾之处^[17]。近年来,本课题组^[5,9,10,19-21]围绕着“纳米材料的表/界面化学”这一中心展开了大量的研究,推导出纳米晶体的表面能与生长基元的过饱和度直接相关等,并将这一推论应用于离子晶体、分子晶体、贵金属和金属氧化物纳米晶的表面结构调控中^[22-24]。随后,国内外多个课题组在制备多种具有不同表面结构的纳米晶的过程中也验证了该方法的普适性。

在本评述中,我们将详细介绍过饱和度法调控纳米晶体表面结构的原理,然后总结其在调控分子晶体、离子晶体、贵金属纳米晶、氧化物以及金属有机框架(metal-organic frameworks, MOFs)纳米晶表面结构中的应用,探讨不同体系中生长基元过饱和度的调控方法;最后,对纳米晶表面结构控制领域未来的发展趋势提出了看法。

2 晶体的基本生长理论概述

晶体生长过程可以分为成核和生长两个主要阶段。过饱和度,即生长溶液和新生成晶相之间的化学势差,作为结晶生长过程的热力学驱动力,在晶体成核和生长两个阶段都起到重要的作用。

在经典的晶体成核和生长理论中,生长基元(原子、分子等)需要达到临界成核浓度(即生长基元过饱和度足够高)后才可能形成晶核,此后生长基元的浓度迅速降低并小于成核所需的最小过饱和浓度,接着晶核在接近平衡态的低过饱和度条件下生长(图1(a))^[26]。从热力学角度出发,根据Wulff构建规则,平衡态下晶体的形貌由式(1)决定^[27]:

$$\frac{\sigma_i}{h_i} = \text{常数} \quad (1)$$

其中 σ 是晶体的比表面能, h 是晶体中心到表面的距离。

从式(1)可以看到,晶体接近平衡态条件下生长的形貌由不同晶面的比表面能决定。低表面能晶面生长速度慢,裸露的面积比较大,而高表面能晶面的生

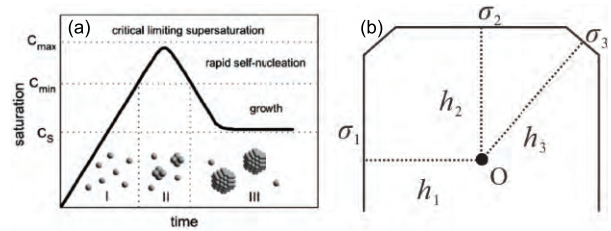


图1 (a)经典的晶体形成过程中生长基元的积累(I)、成核(II)和生长(III), 版权许可转载自文献^[25], ©2016, American Chemical Society; (b) Wulff构建规则示意图, 其中晶体表面能 $\sigma_1 < \sigma_2 < \sigma_3$

长速度较快,其表面积较小,晶体最终的形貌常以低表面能晶面裸露为主(图1(b))。显然,如果通过表面调节剂改变不同晶面的表面能,就可以得到具有高表面能晶面裸露的晶体。例如,早在2005年,本课题组^[28-30]在生长介质中引入能与氧化物极性晶面产生强静电作用的离子(如使用低熔点的熔盐或离子液体为生长介质),合成得到了具有高表面能的(10 $\bar{1}$ 1和(0001)极性晶面裸露的ZnO六角锥微晶、ZnO纳米线,以及(111)极性晶面裸露的MgO、Co₃O₄和ZnFe₂O₄八面体微晶。又如,2008年, Lu课题组^[31]利用氟离子的吸附,有效降低了锐钛矿型TiO₂高活性晶面(001)晶面的表面能,合成出了(001)高能面裸露比例高达47%的锐钛矿型TiO₂削角八面体。截至目前,利用表面调节剂的选择性吸附来调控晶体的表面能,进而控制所得晶体的表面结构这种方法已经发展得比较成熟。然而,实际晶体生长环境十分复杂,表面调节剂对不同晶体不同晶面的影响也非常复杂,而目前相关的理论还不能做到准确预测,这导致表面调节剂的选择往往依赖于前人的经验积累或者大量的尝试。

Wulff构建规则是假设晶体在接近平衡态条件下生长。但实际上,很多情况下,晶体生长并非处于平衡态。当晶体生长处于受生长基元扩散限制这种远离平衡态条件时(即生长基元在晶核附近的浓度趋于零),具有分形或枝晶形貌的晶体就有可能生成。比较经典的理论是由Witten和Sander^[32]于1981年共同提出来的DLA (diffusion-limited aggregation)模型。在该模型中,凡是生长基元到达晶体的前沿就可以连续生长,从而最终形成了自相似的分形结构。另外,若生长基元在扩散到晶体表面上时发生成核,且受到晶体的对称性的限制,则最终会形成具有晶体学对称性的枝晶

结构, 如闵乃本等^[33,34]提出的NLA (nucleation-limited aggregation)模型.

非平衡态晶体生长还存在另外一种情况, 即生长基元在晶核周边存在一定过饱和度, 但还未达到临界成核浓度. 这种情况在大自然中是不常见的, 但是在复杂的化学合成环境中是有可能发生的. 可能由于这种现象在自发结晶过程中不常见, 高过饱和度条件下晶体生长的相关理论相对较少. 2013年, 本课题组^[22]推导出晶体的表面能与生长基元的过饱和度密切相关, 纳米晶的表面结构可由纳米晶生长基元过饱和度决定, 生长基元的过饱和度越高, 所合成得到的纳米晶的裸露表面的表面能越高. 该理论的提出, 弥补了过饱和条件下晶体生长相关理论的缺失, 并且为合理设计合成具有不同表面结构, 特别是具有高表面能晶面裸露的微/纳米晶给予理论指导.

3 过饱和度法的理论基础

在理想的封闭体系中(即恒温恒压条件($dP=dT=0$)), 结晶过程中体系的Gibbs自由能 $\Delta G(P, T, m_1, n_c, S)$ 的变化可以用下式表示^[22, 27]:

$$\Delta G = \mu_1 dn_1 + \mu_c dn_c + \sigma dS = 0 \quad (2)$$

其中 σ 是晶体的比表面能, S 是晶体的表面积, μ_1 和 μ_c 分别是溶液中溶质液相和固相的化学势, n_1 和 n_c 分别是生长基元液相和固相的摩尔量. 由式(2)可以看出, 在理想条件下晶体生长时, 溶质转化为晶体所释放的能量($\mu_1 dn_1$ 与 $\mu_c dn_c$ 之间的能量差)会转化为晶体的表面能(σdS).

由式(2)可以很容易推导出“类”Thomson-Gibbs方程:

$$\Delta\mu = \mu_1 - \mu_c = \frac{2\sigma v}{h} \quad (3)$$

式中, $\Delta\mu$ 是溶液中溶质液相和固相的化学势之差, 即过饱和度, σ 、 v 和 h 分别指晶体的比表面能、结晶基元的体积和晶体的中心到表面的距离. (注: Thomson-Gibbs方程为 $\Delta\mu = \mu_g - \mu_c = \frac{2\sigma v}{h}$ 或 $\Delta\mu = \mu_1 - \mu_s = \frac{2\sigma v}{h}$, 主要用于解释高过饱和度的条件下, 水气易液化成雾滴, 结晶成核阶段晶核尺寸 r 会随过饱和度增大而减小等现象).

可以看出, 在过饱和度条件下(非平衡条件)晶体生长, 晶体的表面能(σ)会随着过饱和度($\Delta\mu$)的增大而

增大(因为晶体的尺寸不会变小). 因此, 除了熟知的表面调节剂会对晶体的表面能产生影响外, 晶体的表面能受生长基元过饱和度的影响, 生长基元的过饱和度越高, 所形成的晶体的表面能会越高.

过去的几年中, 应用过饱和度理论指导纳米晶生长有了很大进展. 下面, 将从离子晶体、分子晶体、贵金属、氧化物、金属有机框架这5类纳米晶体的表面结构调控来阐述过饱和度法调控的原理及应用.

4 过饱和度法在微/纳米晶体表面结构调控中的应用

4.1 离子晶体

离子晶体中, 结构基元之间的主要作用力为离子间静电力, 如具有面心立方结构的NaCl. 其中, (100)晶面的表面能最低, 而(110)面具有较高的表面能; 这就是NaCl晶体通常为(100)面裸露的立方体形貌的原因. 由于极性溶剂(水或甲醇)与溶质(NaCl)之间很强的相互作用力, NaCl在它们中的溶解度很高. 此时如果通过缓慢蒸发溶剂而使NaCl结晶, 整个过程溶质的过饱和度会很低, 所以一般只能得到具有低能面(100)面裸露的立方体微晶(图2(a)). 降低溶质的溶解度是提高生长基元过饱和度的方法之一. 因此, 当将NaCl的甲醇溶液(良性溶剂)快速注入甲醇-正戊醇(不良溶剂)的混合溶液中时, 由于不良溶剂正戊醇向甲醇溶剂中的不断扩散, 使得溶质NaCl的过饱和度在成核和生长阶段都保持较高水平, 最终可以看到生成的NaCl晶体由(100)面裸露的立方体转变为削角菱形十二面体((110)+(100)面)(图2(b)), 而且随着不良溶剂正戊醇量的增多, 最终演变为由12个高表面能(110)晶面裸露的菱形十二面体(图2(c))^[22].

4.2 分子晶体

四叔丁基苾(TBPe)是一种重要的具有高荧光效率的有机分子晶体, 它具有体心立方(bcc)结构, 其中分子间范德华力为晶体中的主要作用力. 由于该分子中没有亲水基团, 它在低极性溶剂中的溶解度很大, 如它极易溶于四氢呋喃(THF)^[35]. 与上述NaCl结晶生长类似, 通过不良溶剂的引入会显著提高生长基元TBPe分子的过饱和度, 就可以调控晶体的表面结构. 如图3所示, 当生长溶液中不良溶剂H₂O的量由少到多时, 得到

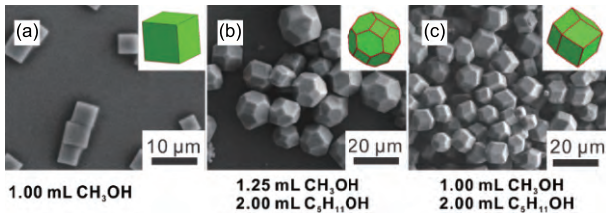


图2 NaCl晶体形貌的演变SEM图. 在良溶剂甲醇中, NaCl结晶产物为立方体(a). 随着不良溶剂正戊醇在生长溶液中比例的逐渐提高, NaCl结晶产物形貌逐渐转变为削角菱形十二面体(b)和菱形十二面体(c). 版权许可转载自文献^[22], ©2013, American Chemical Society (网络版彩图)

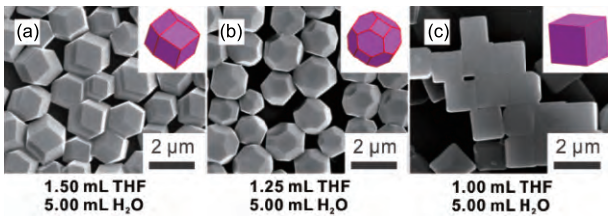
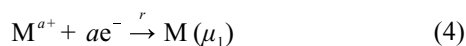


图3 TBPe晶体形貌的演变SEM图. 在良溶剂THF中, TBPe结晶产物为菱形十二面体(a). 逐渐提高生长溶液中不良溶剂水的比例, TBPe结晶产物的形貌逐渐转变为削角菱形十二面体(b)和立方体(c). 版权许可转载自文献^[22], ©2013, American Chemical Society (网络版彩图)

的TBPe晶体从由(110)面裸露的菱形十二面体逐渐转变为削角菱形十二面体, 最后变为具有(100)面裸露的立方体^[22,35]. 对于具有bcc结构的晶体, (110)晶面的表面能低于(100)晶面. 因此, 可以看到随着生长基元过饱和度的提高, 分子晶体TBPe倾向于形成具有高表面能晶面的纳米晶.

4.3 贵金属纳米晶

除了指导具有不同表面结构离子晶体、分子晶体微晶的合成, 过饱和度法还成功应用于具有高表面能的贵金属纳米晶的合成. 在湿化学法合成贵金属纳米晶中, 其纳米晶的生长可以通过以下方程描述:



其中 r 是金属前驱体(M^{n+})的还原速率, 金属原子的化学势为 μ_1 (与金属原子活度相关), 晶体的化学势 μ_c 近似为常数, $\Delta\mu$ 是金属晶体生长基元的过饱和度.

从中可以看到, 金属前驱体通过第1步(式(4))被还原为金属原子, 然后经过第2步(式(5))金属原子在过饱和度的驱动下逐渐生长为晶体. 由于晶体化学势近似为常数, 晶体的生长基元的过饱和度 $\Delta\mu$ 则由金属原子的活度决定. 因此, 通过简单提高体系的反应速度, 就可以提高纳米晶生长基元的过饱和度, 进而可以调控晶体的表面结构.

一般来讲, 在湿化学法合成贵金属纳米晶过程中, 影响反应速率的因素有以下4点. (1) 前驱体浓度: 当还原剂量一定时, 还原速率与前驱体浓度成正比. (2) 金属前驱体还原电势: 还原电势越高, 金属前驱体越容易还原. (3) 还原剂的还原能力. (4) 反应温度等. 通常以上因素被归因于动力学因素, 但并不清楚为何快的反应速率会导致高表面能晶面的形成. 如果将纳米晶体制备过程中反应速率和产物生长基元的过饱和度关联起来, 就很容易理解上述现象, 即快的还原速率会导致生长基元高的过饱和度, 进而促进具有较高表面能的纳米晶的形成.

以合成Au纳米晶为例, 在体系还原剂、前驱体总量及其他实验条件保持一致时, 通过改变前驱体的加入速度, 进而调节生长环境中可供反应的前驱体浓度, 就可以得到不同表面结构的产物^[22]. 当前驱体分10次缓慢加入时, 产物的形貌为(111)面裸露的八面体; 当前驱体分5次加入时, 产物演变为由(111)面和(100)面裸露的立方八面体; 当前驱体一次性加入时, 产物为(100)面裸露的立方体(图4(a))^[22]. 显然, 尽管体系中加入的前驱体总量相同, 但当前驱体缓慢加入时, 体系中可供反应的前驱体比较少, 生长基元的过饱和度比较低, 最终只能得到低表面能(111)面; 随着前驱体加入速度的提高, 可供反应的前驱体浓度加大, 反应速度提高, 生长基元过饱和度逐渐增大, 从而促进了较高表面能(100)面的形成. 此外, 众所周知, 还原剂抗坏血酸(AA)的还原能力与体系pH相关, pH越高, AA还原能力越高. 当其他生长条件保持不变, 随着生长溶液中NaOH的量逐渐增多, 产物从(100)面裸露的立方体, 演变为(331)面裸露的三八面体, 最终变为由(110)面裸露的菱形十二面体(图4(b)). 对于具有面心立方结构的Au, 晶面能的顺序为 $\sigma_{111} < \sigma_{100} < \sigma_{331} < \sigma_{110}$. 因此, 随着pH的增加, AA的还原能力变强, 生长基元Au原子的过饱和度提高, 进而利于形成具有高表面能(110)晶面裸露的菱形十二面体. 同样, 当AA浓度提高, 也会增加

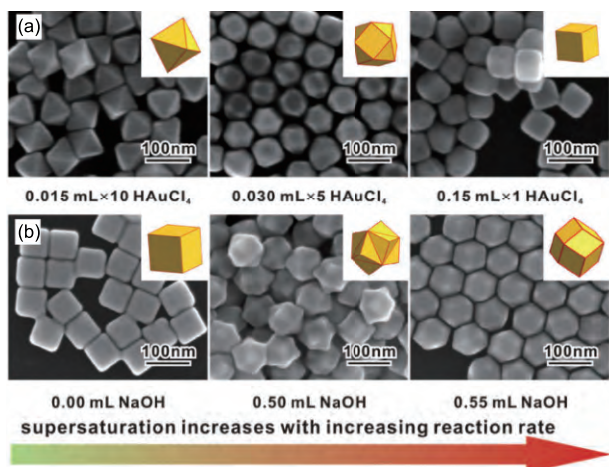


图4 晶种法生长贵金属Au纳米晶形貌的演变SEM图。(a)依次提高生长溶液中前驱体浓度,产物Au纳米晶的形貌从(111)晶面裸露的八面体逐步演变为削角立方体和(100)面裸露的立方体;(b)依次提高生长溶液中NaOH的浓度,Au纳米晶的形貌从(100)面裸露的立方体,演变为(331)面裸露的三八面体以及(110)面裸露的菱形十二面体。版权许可转载自文献^[22], ©2013, American Chemical Society (网络版彩图)

生长基元的过饱和度,所合成的Au纳米晶可以由低表面能的立方体演变为具有较高表面能的三八面体^[22]。

值得一提的是,之前在使用十六烷基三甲基氯化铵(CTAC)合成具有(221)高表面能Au三八面体纳米晶时,认为CTAC的吸附可以稳定高表面能晶面^[36],而十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)一般被认为可以选择性吸附在Au的(100)晶面,有利于形成Au立方体纳米晶^[37,38]。但在上述实验中,即使在CTAB体系中,通过调节不同的实验参数,也可以获得不同表面结构的Au纳米晶,这也说明Au纳米晶体的表面结构与表面活性剂种类没有直接联系,生长基元的过饱和度才是决定纳米晶表面结构的关键因素。这一结论在合成高表面能Pd纳米晶的体系中得到了进一步证明。例如,没有任何表面活性剂时,直接用AA还原 H_2PdCl_4 得到了具有高表面能(730)晶面裸露的四六面体Pd纳米晶;当CTAC加入后,由于配位作用降低了Pd前驱体的还原速度,因此得到了具有(100)晶面裸露的Pd立方体^[22]。

此外,过饱和度理论也可以在其他贵金属纳米晶的合成的文献中得到进一步证实。例如,在CTAC和CTAB共同存在下合成Au纳米晶过程中,当增加还原剂AA浓度加快反应速率时,Au纳米晶会从(111)面裸露的

八面体演变为(111)和(100)面共同裸露的削角八面体,再到(100)面裸露的立方体,最终演变为高表面能(221)面裸露的三八面体^[39]。在双表面活性剂CTAC/CTAB共同存在下合成Pd纳米晶时,随着CTAB比例的减小,Pd前驱体的还原速度加快,形成的Pd纳米晶的内凹程度逐渐增大,表面能也随之逐渐升高^[40]。在以Au八面体纳米晶为晶核制备核壳结构Au@Pd纳米晶时,随着晶种加入量的增多,前驱体Pd的消耗速率显著增加,产物依次从八面体演变为削角八面体、立方八面体、削角立方体,最后变为内凹立方体^[41]。显然,随着贵金属前驱体的还原速度加快,生长基元的过饱和度增大,进而促进了具有高表面能晶面裸露的纳米晶的形成。此外,体系的反应温度也会对生长基元的过饱和度产生影响。根据Van't Hoff规则,反应温度每升高10℃,反应速率会增加2~4倍。因此,高反应温度会提高过饱和度和,进而促进高表面能晶面的形成,反之则得到表面能较低的纳米晶。例如,Xu等^[38]在利用晶种法合成Au纳米晶时发现当反应温度从30℃降为20℃时,所合成的菱形十二面体Au纳米晶转变为八面体。Huang等^[42]发现了在反应温度为31℃时能够得到具有高表面能(730)晶面裸露的Au@Pd四六面体纳米晶,而当反应温度降为10℃后,产物为具有低表面能(100)和(111)晶面混合的内凹八面体纳米晶。

4.4 氧化物微/纳米晶

金属氧化物半导体材料作为重要的功能材料,在催化、气敏等领域均有广泛的应用^[8,20]。相对于金属中的金属-金属键,氧化物中更强的金属-氧化学键以及多样的晶体结构使得合成具有特定形貌的,特别是具有高表面能晶面裸露的金属氧化物非常具有挑战性。目前,通过不同的合成方法,如强静电作用合成方法、表面活性剂保护法、动力学调控方法、化学刻蚀等,可以合成具有不同表面结构(不同表面能)的氧化物纳米晶。过饱和度理论的出现深化了对氧化物纳米晶表面结构调控机理的认识和理解,对合成具有不同结构(特别是高表面能晶面)的金属氧化物纳米晶也具有一定指导意义。

在 $\alpha-Fe_2O_3$ 纳米晶的形成过程中,通过提高生长基元的过饱和度,如逐渐提高前驱体 $Fe(acac)_3$ 的浓度,产物从表面能较低的(012)面裸露的菱方体转变为高表面能(113)面裸露的六角双锥体^[23]。或通过调节溶质在

溶液中的溶解度, 产物 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的表面结构随着良溶剂乙醇的增多, 从(012)面裸露的菱方体逐步转变为2个(001)面与6个(012)面构成的削角菱方体, 最后变成上下底面为表面能更低的(001)面裸露的六角片(图5). 事实上, 在纳米晶生长过程中, 反应物的浓度并不是恒定的, 生长基元的过饱和度也会随之变化. 一般情况下, 反应初期过饱和度会比较大, 随着反应时间的延长, 反应物随之消耗, 将导致过饱和度的降低. 因此, 通过反应时间的控制也有可能得到不同表面结构的纳米晶. 例如, 在低表面能(012)面裸露的菱方体的形成过程中, 反应3 h的产物为高表面能(113)面裸露的六角双锥体, 而随着时间的延长, 当达到6 h以后, 逐渐转变为(012)面裸露的菱方体. 可见在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米晶生长过程中, 过饱和度对表面结构的调控起着非常重要的作用^[23].

这种过饱和度调控方法的有效性在 NaTaO_3 体系也得以进一步证实. 即使不使用晶面调节剂, 仅通过调节良溶剂与不良溶剂的比例或反应物 NaOH 浓度, 就可以得到不同表面结构的 NaTaO_3 微晶^[24]. 例如, 随着生长溶液中不良溶剂乙二醇的增多, 产物的形貌由低表面能(100)面裸露的立方体逐步转变为具有较高表面能(111)和(100)裸露的削角立方体, 以及(111)、(110)和(100)裸露的削角削棱立方体(图6(a~c)); 随着反应物 NaOH 浓度的增加, 也可以得到类似的表面结构演变. 值得一提的是, 在不良溶剂乙二醇过量或反应物 NaOH 浓度很高时, 生长基元的过饱和度得到极大提高, 此时生成了球形的单晶微晶(图6(d)). 对于球状单晶微晶的形成机理, 之前并没有成熟的生长理论去解释. 鉴于此, 通过考虑二维晶核在不同晶面上的成核功 W_{hkl} , 成功地解释了高过饱和度下球形单晶微/纳米晶的形成机制^[24].

二维晶核在不同晶面上的成核功 W_{hkl} 反映了晶体在不同晶面上的生长位垒^[27]. 根据晶体生长动力学, 晶体在不同表面上的生长速率与 W_{hkl} 的关系为:

$$v_{hkl} \propto \exp\left(-\frac{W_{hkl}}{kT}\right) \quad (6)$$

因此, 二维晶核在不同晶面上的成核功 W_{hkl} 影响不同晶面的生长速度. 在理想情况下, 二维晶核生成功 W_{hkl} 与生长基元的过饱和度密切相关, 可表示为:

$$W_{hkl} = \frac{B_{hkl}}{\frac{\Delta\mu}{mN} - A_{hkl}} \quad (7)$$

其中 $\Delta\mu$ 表示生长基元的过饱和度, m 为原子个数, N 为阿伏伽德罗常数, A_{hkl} 和 B_{hkl} 是与表面能相关的量.

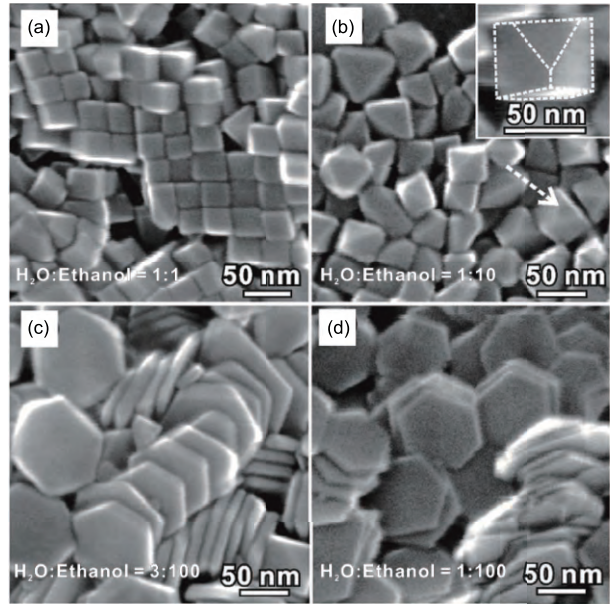


图5 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 氧化物纳米晶形貌的演变SEM图. 随着生长溶液中良溶剂乙醇的增多, 产物由高能面(012)面裸露的菱方体(a)转变为削角菱方体(b), 到最终转变为低表面能的(001)面裸露的六角片(c, d). 版权许可转载自文献^[23], ©2014, American Chemical Society

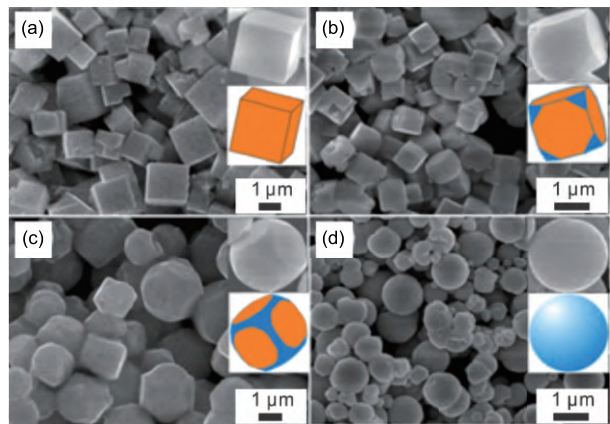


图6 NaTaO_3 氧化物纳米晶形貌的演变SEM图. 随着生长溶液中不良溶剂乙二醇的增多, 产物由低表面能(100)面裸露的立方体(a)转变为表面能更高的削角立方体(b), 削角削棱立方体(c), 以及准球体(d). 版权许可转载自文献^[24], ©2015, 《中国科学》杂志社(网络版彩图)

从式(7)可以得出, 在生长基元过饱和度较小时, W_{hkl} 直接与晶面的比表面能相关, 即晶体不同晶面的生长速率与表面能相关. 当生长基元的过饱和度极大时, W_{hkl} 可趋于0. 这种情况下, 晶体的生长基元在不同晶面的生长位垒都极低, 在不同晶面上生长几率趋于一致, 因此晶体生长趋于各向同性, 形成球形或准球形外形. 在NaTaO₃纳米晶生长调控过程中, 当不良溶剂乙二醇过量或反应物NaOH浓度很高时, 可能导致非常高的生长基元过饱和度, NaTaO₃纳米晶生长不再体现出各向异性, 最终形成了球状纳米晶.

4.5 金属有机框架微/纳米晶

MOFs是近些年来发展起来的一种新型多孔材料, 它是由过渡金属离子和有机配体通过自组装形成的周期性网状结构, 其高的孔隙率、大的比表面积、可调的孔径大小、多样的拓扑结构等优点使得MOFs在催化、储能、传感等方面有广泛应用. 不同形貌的MOFs对很多物理化学性质有重要影响^[43]. 目前, 不同形貌MOFs的可控合成也引起了研究者很大的兴趣. 由于其生长机理并不明确, 如何合理调控不同形貌的MOFs还有很大挑战^[44]. 过饱和度理论则为不同形貌的MOFs的设计合成提供了很好的理论基础.

在MOFs生长过程中, 生长基元为过渡金属离子与有机配体的配合物. 通过额外添加剂, 增加过渡金属簇或者有机配体的浓度是提高生长基元的过饱和度比较可行的方法. 例如, 汪骋课题组^[45]利用金属离子Hf⁴⁺在水中的水解生成过渡金属簇[Hf₆(μ₃-O)₄(μ₃-OH)₄(HCO₂)₆]⁶⁺这一过程, 通过在生长体系中加入水, 提高了生长基元的过饱和度, 进而促进了具有高表面能晶面裸露的二维层状MOFs材料的形成. 孙为银课题组^[46]在生长具有体心立方结构MOF-14过程中, 通过加入额外的碱(醋酸钠、氨水、三乙胺或NaOH)提高了有机配体4,4',4''-苯-1,3,5-三-苯甲酸(H₃BTB)的去质子化过程, 进而促进了其与过渡金属Cu²⁺的络合过程. 随着碱浓度的逐步提高, 生长基元的过饱和度也随之升高, MOF-14的形貌从低表面能(110)晶面裸露的菱形十二面体, 逐步转变为具有高表面能(100)面裸露的立方体(图7). 同样, 在合成面心立方结构HKUST-1的过程中, 碱的加入也促进了生长基元过饱和度的提高, 因此产物由具有低表面能(111)面裸露的八面体逐步转变为高表面能(100)面裸露的立方体^[46].

此外, 直接提高反应物浓度也是提高生长基元过

饱和度的可行方法. 例如, 在高反应物浓度情况下, 具有高表面能(103)晶面的MOF [Cu₃(L)₂(DABCO)]可以

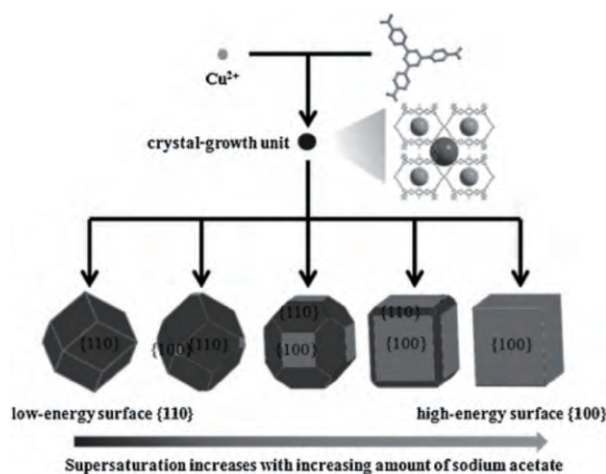


图7 MOF-14形貌的演变示意图. 随着生长溶液醋酸钠的增多, 产物由低表面能(110)面裸露的菱形十二面体逐步转变为高表面能(100)晶面裸露的立方体. 版权许可转载自文献^[46], ©2014, Wiley-VCH

成功合成^[47]. 如前所述, 晶体生长过程中, 生长基元的过饱和度会随着纳米晶的生长逐步下降, 在反应之初, 过饱和度比较高, 因此产物也有可能暴露高表面能晶面. 在合成MOF-5过程中, 王训课题组^[48]发现, 在反应前期, 生长基元过饱和度高, 产物为具有高表面能晶面裸露的内凹八面体; 随着反应的进行, 生长基元因消耗而导致过饱和度减小, 产物最终演变为低表面能裸露的空心八面体外形.

5 过饱和度理论在其他合成方法中的应用

值得注意的是, 除了上述总结的基于湿化学法调节生长基元过饱和度来调控纳米晶表面结构之外, 过饱和度法还可以用来解释和指导其他合成体系中纳米晶的合成. 例如, 在使用电化学法合成金属纳米晶时, 生长基元的过饱和度与过电势(η)直接相关^[27]:

$$\Delta\mu = z e \eta \quad (8)$$

其中 z 是离子的价态, e 是基本电量.

因此, 提高过电势就会提高生长基元的过饱和度. 在用电化学法合成体心立方Fe纳米晶时, 随着体系过电势的逐渐提高, Fe纳米晶的表面结构由低表面能

(110)晶面裸露的菱形十二面体逐渐转变为高表面能(100)面裸露的立方体^[49]。

此外,在化学气相沉积(CVD)法中,反应温度与生长基元的过饱和度正相关,温度越高,生长基元过饱和度越高。例如,在制备 In_2O_3 纳米晶过程中,通过提高反应温度提高生长基元的过饱和度时,纳米晶从低表面能(111)面裸露的八面体转变为高表面能(100)面裸露的立方体^[50]。

6 过饱和度理论应用中的经验总结

综上所述,调控生长基元的过饱和度就可能合成不同表面结构的纳米晶,过饱和度越高则形成的纳米晶的比表面能越高。但如何调节并维持体系中生长基元的高过饱和度目前还是难点,需要具体问题具体分析。例如,在离子或分子晶体中,通过调整溶剂(相同浓度的生长基元在不同溶剂中的过饱和度是不同的)就可调节过饱和度^[22];在贵金属纳米晶的合成过程中,生长基元为金属原子,因此提高金属前驱体的还原速度是提高过饱和度的关键,在合成过程中可以通过提高反应温度、增大反应物的浓度、使用强的还原剂等方式来实现^[22,40];在氧化物纳米晶的生长过程中,由于其金属-氧化学键以及晶体结构的多样性,使得如何提高其生长基元的过饱和度成为难点,目前较为有效的方法是通过调节体系的溶剂(良溶剂与不良溶剂的选择)等^[23,24];类似的,在生长MOFs过程中,通过溶剂、额外添加剂的选择,或提高有机配体的浓度,都可以一定程度上促进生长基元过饱和度的提高,进而得到具有高表面能晶体裸露的晶体^[45,47,48]。值得注意的是,体系的过饱和度不能够一直地提高,当生长基元过饱和度达到或超过临界成核浓度时,二次成核现象将发生。例如,在Au纳米晶合成过程中,过高的过饱和度会导致二次成核,伴随着大量小颗粒纳米晶生成^[22];另外,生长基元过饱和度过高时,各个晶面上二维成核功函可能趋于0,晶体在各个方向的生长几率

趋于一致,容易形成球形或准球形外形的晶体^[24]。总之,对于不同的合成体系,如何提高生长基元的过饱和度,还需要具体问题具体分析。

此外,在重复别人或自己的合成实验工作中,有时会出现实验重现性不好的现象。从以上的讨论中,可以推测这有可能是在实验过程中前驱体或还原剂的加入速度或加入方式的不同,从而导致了体系生长基元的过饱和度的不同,进而得到不同状态的纳米晶。因此,在实验中需要重视每一步实验细节,尽量避免这些因素的干扰。

7 总结及展望

对不同表面结构纳米晶的可控合成可以显著提高其在催化、气敏等方面的性能。基于热力学的过饱和度调控理论,揭示了生长过程中纳米晶表面结构调控的关键因素,填补了过饱和环境中晶体生长热力学相关理论的缺失,为设计合成具有不同表面结构的纳米晶提供了有效指导。本文从离子晶体、分子晶体、贵金属、氧化物、金属有机框架这5类纳米晶的表面结构调控角度详细阐述了过饱和度法的应用,指出在合成不同纳米晶过程中如何通过提高生长基元的过饱和度进而得到具有不同表面结构的纳米晶。目前如何在合成体系中调节和维持生长基元高过饱和度还是个难点,还需要继续深入研究。在晶体生长过程中,生长的趋势由热力学控制,但具体的生长过程是由动力学控制。晶体生长动力学涉及生长过程中晶核表面成核和生长能量位垒,但由于动力学参数(温度、传质、扩散等)太多,不同体系动力学各个参数影响并不一致,目前尚无法精确了解和理解相关动力学过程,亟待进一步的研究。此外,在实际调控纳米晶表面结构过程中,热力学与动力学因素会共同起作用。例如,表面吸附剂除了在热力学上可以调节产物纳米晶的表面能外,晶体生长动力学行为也会改变。因此,在将来研究中,需要综合考虑热力学因素和动力学因素的影响,全面理解纳米晶体表面结构控制的机理和过程。

参考文献

- 1 Tao AR, Habas S, Yang P. *Small*, 2008, 4: 310–325
- 2 Tian N, Zhou ZY, Sun SG. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 19801–19817
- 3 Somorjai GA, Frei H, Park JY. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 16589–16605

- 4 Xia Y, Xiong Y, Lim B, Skrabalak SE. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 60–103
- 5 Jiang ZY, Kuang Q, Xie ZX, Zheng LS. *Adv Funct Mater*, 2010, 20: 3634–3645
- 6 Niu W, Xu G. *Nano Today*, 2011, 6: 265–285
- 7 Wu B, Zheng N. *Nano Today*, 2013, 8: 168–197
- 8 Kuang Q, Wang X, Jiang Z, Xie Z, Zheng L. *Acc Chem Res*, 2014, 47: 308–318
- 9 Chen Q, Jia Y, Xie S, Xie Z. *Chem Soc Rev*, 2016, 45: 3207–3220
- 10 Zhang J, Kuang Q, Jiang Y, Xie Z. *Nano Today*, 2016, 11: 661–677
- 11 Burda C, Chen X, Narayanan R, El-Sayed MA. *Chem Rev*, 2005, 105: 1025–1102
- 12 Davis SM, Zaera F, Somorjai GA. *J Catal*, 1984, 85: 206–223
- 13 Bratlie KM, Lee H, Komvopoulos K, Yang P, Somorjai GA. *Nano Lett*, 2007, 7: 3097–3101
- 14 Han X, Jin M, Xie S, Kuang Q, Jiang Z, Jiang Y, Xie Z, Zheng L. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 9180–9183
- 15 Wang X, Han X, Xie S, Kuang Q, Jiang Y, Zhang S, Mu X, Chen G, Xie Z, Zheng L. *Chem Eur J*, 2012, 18: 2283–2289
- 16 Zhang L, Niu W, Xu G. *Nano Today*, 2012, 7: 586–605
- 17 Personick ML, Mirkin CA. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 18238–18247
- 18 Xia Y, Xia X, Peng HC. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 7947–7966
- 19 张雷, 金明尚, 蒋亚琪, 江智渊, 匡勤, 谢兆雄. *中国科学: 化学*, 2012, 42: 1513–1524
- 20 王雪, 江智渊, 蒋亚琪, 林海昕, 匡勤, 谢兆雄. *中国科学: 化学*, 2013, 43: 1630–1639
- 21 Chen W, Kuang Q, Wang Q, Xie Z. *RSC Adv*, 2015, 5: 20396–20409
- 22 Lin H, Lei Z, Jiang Z, Hou C, Liu D, Xu M, Tian Z, Xie Z. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 9311–9314
- 23 Ouyang J, Pei J, Kuang Q, Xie Z, Zheng L. *ACS Appl Mater Interf*, 2014, 6: 12505–12514
- 24 Chen W, Kuang Q, Xie Z. *Sci China Mater*, 2015, 58: 281–288
- 25 Nasilowski M, Mahler B, Lhuillier E, Ithurria S, Dubertret B. *Chem Rev*, 2016, 116: 10934–10982
- 26 LaMer VK, Dinegar RH. *J Am Chem Soc*, 1950, 72: 4847–4854
- 27 Markov I. *Crystal Growth for Beginners: Fundamentals of Nucleation, Crystal Growth, and Epitaxy*. Singapore: World Scientific Publishing Company, 2003
- 28 Xu T, Zhou X, Jiang Z, Kuang Q, Xie Z, Zheng L. *Cryst Growth Des*, 2009, 9: 192–196
- 29 Zhou X, Xie ZX, Jiang ZY, Kuang Q, Zhang SH, Xu T, Huang RB, Zheng LS. *Chem Commun*, 2005, 5572–5574
- 30 Jiang ZY, Xu T, Xie ZX, Lin ZW, Zhou X, Xu X, Huang RB, Zheng LS. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 23269–23273
- 31 Yang HG, Sun CH, Qiao SZ, Zou J, Liu G, Smith SC, Cheng HM, Lu GQ. *Nature*, 2008, 453: 638–641
- 32 Witten TA Jr., Sander LM. *Phys Rev Lett*, 1981, 47: 1400–1403
- 33 Ming NB, Wang M, Peng RW. *Phys Rev E*, 1993, 48: 621–624
- 34 Liu XY, Wang M, Li DW, Strom CS, Piet Bennema CS, Ming NB. *J Cryst Growth*, 2000, 208: 687–695
- 35 Zhang X, Dong C, Zapien JA, Ismthullakhan S, Kang Z, Jie J, Zhang X, Chang JC, Lee CS, Lee ST. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 9121–9123
- 36 Ma Y, Kuang Q, Jiang Z, Xie Z, Huang R, Zheng L. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 8901–8904
- 37 Sau TK, Murphy CJ. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 8648–8649
- 38 Niu W, Zheng S, Wang D, Liu X, Li H, Han S, Chen J, Tang Z, Xu G. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 697–703
- 39 Eguchi M, Mitsui D, Wu HL, Sato R, Teranishi T. *Langmuir*, 2012, 28: 9021–9026
- 40 Zhang J, Zhang L, Xie S, Kuang Q, Han X, Xie Z, Zheng L. *Chem Eur J*, 2011, 17: 9915–9919
- 41 Yang CW, Chanda K, Lin PH, Wang YN, Liao CW, Huang MH. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 19993–20000
- 42 Lu CL, Prasad KS, Wu HL, Ho JA, Huang MH. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 14546–14553
- 43 Stock N, Biswas S. *Chem Rev*, 2012, 112: 933–969
- 44 Morris RE. *ChemPhysChem*, 2009, 10: 327–329
- 45 Cao L, Lin Z, Peng F, Wang W, Huang R, Wang C, Yan J, Liang J, Zhang Z, Zhang T, Long L, Sun J, Lin W. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 4962–4966
- 46 Liu Q, Yang JM, Jin LN, Sun WY. *Chem Eur J*, 2014, 20: 14783–14789
- 47 Qi ZP, Yang JM, Kang YS, Sun WY. *Dalton Trans*, 2015, 44: 16888–16893
- 48 Zhang Z, Chen Y, Xu X, Zhang J, Xiang G, He W, Wang X. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 429–433
- 49 Chen YX, Chen SP, Zhou ZY, Tian N, Jiang YX, Sun SG, Ding Y, Wang ZL. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 10860–10862
- 50 Meng M, Wu X, Zhu X, Yang L, Gan Z, Zhu X, Liu L, Chu PK. *J Phys Chem Lett*, 2014, 5: 4298–4304

Surface structure-controlled synthesis of nanocrystals through supersaturation dependent growth strategy

Jiawei Zhang, Qiaoli Chen, Zhenming Cao, Qin Kuang^{*}, Haixin Lin, Zhaoxiong Xie^{*}

State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Collaborative Innovation Center of Chemistry for Energy Materials; Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China

**Corresponding authors (email: qkuang@xmu.edu.cn; zxxie@xmu.edu.cn)*

Abstract: Many physical and chemical properties of nanocrystals are closely related to their surface structures. Studies on the surface structure control of nanocrystals and related theories are hot and frontier research topics recently. In this review, we introduce the supersaturation control strategy and its application in the surface structure control of nanocrystals ranging from ionic, molecular, metallic, metal oxide, to metal-organic frameworks crystals. Deduced from thermodynamics, it can be found that the surface energy of nanocrystals is directly proportional to the supersaturation of growth units. The relationship between supersaturation and surface energy provides an important theoretical basis for the controlled synthesis of nanocrystals with specific surface structure.

Keywords: supersaturation, surface structure, high energy facet, nanocrystal

doi: 10.1360/N032016-00208