

功能纳米材料的可控制备及性能研究*

韩冰 李超 唐智勇[†]

(国家纳米科学中心 纳米材料研究室 北京 100190)

摘要 功能纳米材料以其独特的结构和优异的性能在催化、能源、传感等领域具有广泛的应用前景. 通过控制其制备和组装过程,可以有效地调节其性能. 文章介绍了作者所在实验室在新型纳米材料合成方面的研究进展,深入探索了纳米晶体、生物络合高分子和生物分子-无机杂化纳米结构的可控性制备过程,对金属-半胱氨酸生物络合高分子的自组装与超结构手性进行了系统的研究和探讨. 另外,文章作者还发现了无机杂化纳米结构的可逆光开关荧光效应,该效应在光信息记录方面具有潜在的应用价值.

关键词 功能纳米材料,可控性制备,自组装,结构与性能

The controlled synthesis and properties of functional nanomaterials

HAN Bing LI Chao TANG Zhi-Yong[†]

(Laboratory for Nanomaterials, National Center for Nanoscience and Technology, Beijing 100190, China)

Abstract Functional nanomaterials have broad application prospects in many fields such as catalysis, energy and sensing, due to their unique structures and excellent properties. Through control of their synthesis and assembly processes, we can regulate their properties effectively. In this paper, we give a brief summary of our recent progress in the synthesis of new functional nanomaterials. We have conducted in-depth investigations on the selective synthesis of nanocrystals, bio-coordination polymers and biomolecule-inorganic hybrid nanostructures. Systemic studies have also been made on the self-assembly and superstructural chirality in metal-cysteine biocoordination polymers. In addition, we have observed reversible photo-switchable fluorescence in self-assembled inorganic hybrid nanostructures, which has potential applications in the field of optical information recording.

Keywords functional nanomaterials, controllable synthesis, self-assembly, structure and property

1 引言

纳米材料是以三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围的物质作为基本结构单元构成的. 由于纳米尺度的物质具有与宏观物质迥然不同的表面效应、小尺寸效应、宏观量子隧道效应和量子限域效应,因而纳米材料具有不同于普通材料的光、电、磁、热等性能,使其成为炙手可热的功能材料. 近年来,由于纳米材料制备技术的不断革新,以纳米材料为基础的纳米科技得到了迅猛发展,目前已成功地应

用于医学、化学及生物检测、制造业、光学、国防等诸多领域. 但是,纳米科技仍面临如下挑战:(1)对纳米粒子合成过程与结构、性能的关系理解不足;(2)如何实现高质量纳米材料、纳米结构的高通量制备,并选择性地获得不同结构形貌的纳米结构;(3)如何简化纳米超结构的构筑;(4)纳米结构的功能化研究和

* 国家杰出青年科学基金(批准号:21025310)、国家自然科学基金(批准号:20973047;91027011)、国家重点基础研究发展计划(批准号:2009CB930401)资助项目

2010-10-09 收到

[†] 通讯联系人. Email: zytang@nanoctr. cn

应用还不够。

我们纳米材料研究室针对以上难题开展了一系列创新性的研究工作,通过对纳米材料的合成和功能化研究,深入研究制备过程中的机理问题,致力于实现功能纳米材料在能源、生物等多个领域的应用。本文分以下 3 个部分:第一部分以金纳米晶和 $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$ 纳米晶体为例,介绍纳米粒子的可控合成并对 CdTe 纳米粒子的温控相转移进行机理分析;第二部分介绍金属-氨基酸生物络合高分子自组装和超结构手性的研究;第三部分介绍多酸-无机纳米粒子杂化结构的制备及其可逆光开关荧光效应。

2 纳米粒子的可控合成和机理研究

2.1 多形貌金纳米晶的选择性合成

贵金属纳米晶的性质是由其尺寸和形状决定的^[1-3],因此实现其尺寸和形貌的可控性制备对于研究其优异性能并实现其在催化、等离子体共振、传感等领域的应用至关重要^[1-6]。在过去十年中,人们对金纳米晶核和生长过程中的结晶学控制方面的研究取得了很大进展。但是研究的重点主要集中在八面体($\{111\}$ 晶面控制)和立方体金纳米晶($\{100\}$ 晶面控制)的合成方面^[7-10],有关金纳米晶($\{110\}$ 晶面控制)合成的报道很少,这是因为外露 $\{110\}$ 晶面的表面能高于外露 $\{111\}$ 晶面和 $\{100\}$ 晶面的表面能^[11]。此外,虽然金纳米晶和微晶可以在化学反应中得到,但是尺寸一致的金十二面体纳米单晶的高通量制备在目前仍是人们面临的一个挑战,因为大多数的合成方法是经验性的,所以形貌可控的金属晶体的形成机理还不清楚^[3]。

晶种生长法是合成金纳米晶的一种普遍采用的方法,产物的形成过程包括小金属纳米颗粒的形成及其在金属盐、还原剂和表面活性剂的混合溶液中的后续生长两个阶段。在后续生长阶段,金属晶体的晶格结构易变,有可能形成单晶、孪晶或多晶^[12],使产物结构具有多分散性。为了保持晶种生长过程中的单晶性,必须选择合适的吸附剂并调控生长动力学。在此,我们提出了一种具有普适性的合成金纳米单晶的晶种生长法,通过选择合适的吸附剂和调控生长动力学,分别合成了单晶十二面体、八面体和立方体金纳米晶^[13],并首次实现了十二面体金纳米单晶的高通量制备。在这种方法中,使用氯化十六烷基吡啶(CPC)作为表面稳定剂,41.3nm CPC 连接的金纳米单晶作为晶种。这种晶种可以避免孪晶的形

成,从而得到高单分散性的金纳米单晶(见图 1)。

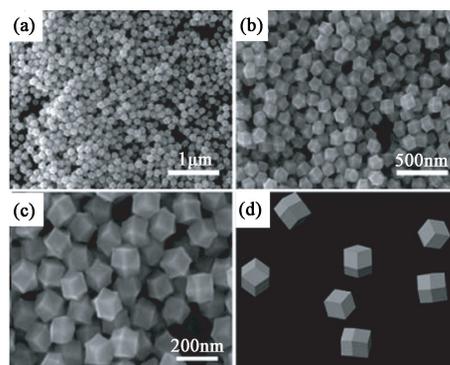


图 1 相同放大倍数下的十二面体金纳米单晶的 SEM 图((d)与(c)中的金纳米单晶为具有相同取向的菱形十二面体几何结构)

通过对比实验发现,不同形貌金纳米单晶的形成是由表面能和生长动力学控制的。CPC 表面活性剂可以改变金晶面的表面能,而生长动力学则会导致各种形貌晶体的形成,包括热力学中不稳定状态的晶体。在 $\{111\}$ 晶面和 $\{110\}$ 晶面上, AuCl_4^- 的还原作用和 CPC 连接过程的竞争在十二面体和八面体金纳米单晶的形成过程中发挥重要作用;在 CPC 浓度较高时,CPC 对 $\{111\}$ 晶面的吸附起主导作用,形成八面体金纳米单晶;当 AuCl_4^- 在 $\{111\}$ 晶面上的还原作用占主导时, $\{111\}$ 晶面消失而 $\{110\}$ 晶面形成,得到十二面体金纳米单晶。在 CPC 存在下,引入溴离子,二者联合作用可以大大稳定 $\{100\}$ 晶面,从而导致立方体金纳米单晶的形成。这项作为形貌和结构可控的贵金属纳米晶体生长过程中的机理研究奠定了基础,并为实现高质量金纳米单晶形貌尺寸的高通量可控制备提供了实验依据。

2.2 基于 $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$ 的纳米晶体的合成和形貌调整

另外,在异质结构的可控制备和功能化研究方面,我们也取得了一定的进展。例如,我们以 $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ 作为催化剂,利用一种高温前驱体注入方法合成了形貌和组成各异的 $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$ 异质结构^[14]。在实验中,通过 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 在十二碳硫醇中的热解反应,得到多分散性的 $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$,其结构中固有的阳离子缺陷使其可以催化 In_2S_3 纳米晶的生长,最终导致筷子状 $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$ 异质纳米棒(见图 2)、泪滴状类核壳 $\text{Cu}_2\text{S}@-\text{In}_2\text{S}_3$ 纳米晶(见图 3)和铅笔状 In_2S_3 纳米晶的形成。通过仔细观察和系统研究发现,十二碳硫醇可以和金属前驱体络合,在室温下形成络合高分子网络结构,使反应体系凝胶化。这种凝胶化作用可以反映金属离子和配位溶剂结合作用的强弱,能极大地改变 In_2S_3 的生长动力学。因此,通过调控

反应体系的凝胶化作用,可以控制不同形貌和结构产物的形成。

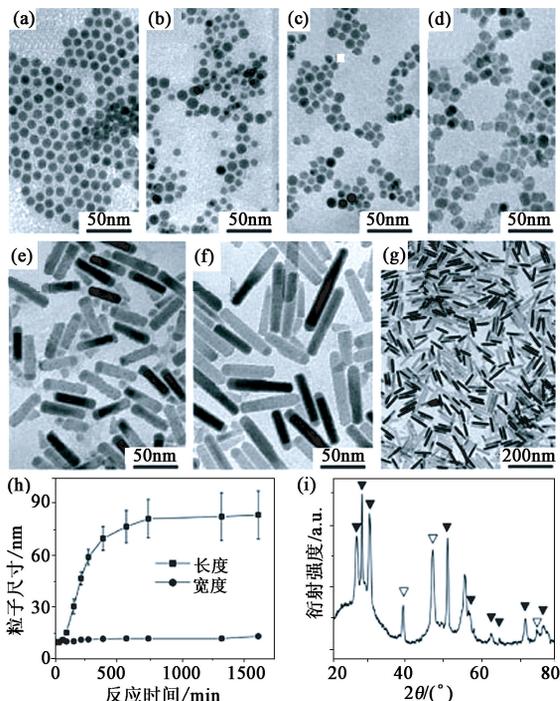


图2 (a)–(g)分别为不同时间点产物的 TEM 图;(h)为纳米棒尺寸随时间的变化情况;(i)为(g)图中试样的 XRD 图谱(其中实心三角表示四面体 In_2S_3 晶体的峰位,空心三角表示六面体 Cu_2S 晶体的峰位)

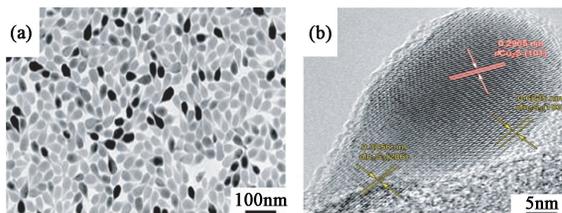


图3 (a) 泪滴状纳米晶体的 TEM 图像;(b) 单个泪滴状纳米晶体的高分辨 TEM 图像

我们发现,半导体 $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ 纳米晶可以使低维异质半导体纳米晶体以催化剂协助的模式生长,是一种新型催化剂,比气-液-固等合成路线中常用的催化剂更具优越性.同时,我们发现,硫醇分子可以与多种金属离子配位,因而可以使用硫醇来控制反应体系的凝胶化作用,从而调控生长动力学,该方法有望成为多形貌纳米材料进行可控制备的一条新路径。

2.3 温度驱使的 CdTe 纳米粒子的可控相转移

从上面介绍的内容可知,纳米粒子以其独特的光学性质和优异的电学性质,在催化、生物成像、能量转化各个领域具有极大的应用价值^[15-18].在纳米粒子的化学合成过程中,通常需要稳定剂(在水溶液中需要亲水性稳定剂,而在有机溶液中需要疏水

性配体).不同稳定剂合成的纳米粒子在不同极性溶剂中的溶解度差异很大,这就阻碍了其更广泛的应用.例如带有疏水稳定剂的纳米粒子可以分散到有机溶剂中但是无法溶解到水性溶液中,反之亦然^[19,20].因此,理解和控制纳米粒子的相转移过程成为研究人员关注的重要课题.到目前为止,控制相转移过程有两种比较成功的方法:(1)改变稳定剂的润湿性^[21]; (2)改变介质的组成成分^[22].这两种方法都可以改变纳米粒子的亲水/疏水性质,实现其在不溶相之间的转移.近期研究发现,表面连接双亲性基团的纳米粒子在水中的分散性显示了其独特的温度依赖性,例如在 0°C 时析出,而在较高温度下 (70°C) 溶解.在我们制备的 2-二乙氨基乙硫醇(DE-AET)稳定的 CdTe 纳米粒子表面上有亲水性的氨基基团和两种疏水性基团,实验发现,这些纳米粒子在甲苯/水两相界面可以发生相转移,这一过程是由温度变化引起的.在温度由 0°C 升高到 70°C 的过程中, CdTe 纳米粒子由甲苯相转移到了水相.对于不同尺寸的 CdTe 纳米粒子,这种温度控制的可逆相转移过程都存在(见图 4).

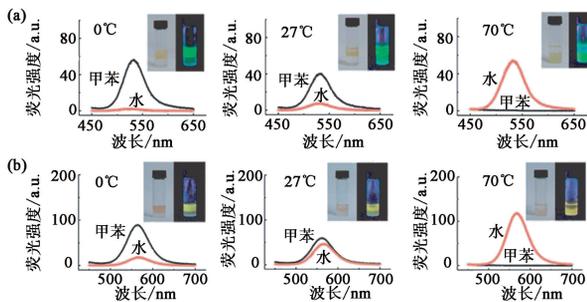


图4 在 0°C 、 27°C 、 70°C 下具有(a)绿色荧光和(b)橙色荧光的 DEAET 稳定的 CdTe 纳米粒子在水和甲苯相中的相转移特性(在图(a)和(b)中,瓶中的上层是甲苯,下层是水;黑色曲线为纳米粒子在甲苯中的光致发光谱,红色曲线为纳米粒子在水中的光致发光谱,见《物理》网刊彩图,下同)

理论计算表明,表面稳定剂 DEAET 分子在甲苯/水中的相对溶解度随温度升高而加倍增大.这说明在较高温度下,DEAET 稳定存在于有机相中,因此,单个 DEAET 分子的溶解性并不能解释我们观察到的实验现象.我们知道,水相中小分子和大分子的溶剂化作用存在很大的结构性差异.与普遍看法相反,疏水性并非产生于水相分子和有机分子之间的排斥作用,而是由于水分子之间的吸引力相对强于有机分子之间和有机分子与水分子之间的相互作用.在水中,有机小分子如 DEAET 之间的氢键网络结构不会改变,而 DEAET 稳定的 CdTe 纳米粒子尺寸较大,以致于使相邻表面之间的氢键网络结构

受到干扰. 因此, 通过建立理论模型, 我们研究了“网络疏水作用”对体系相转移的影响. 研究发现, 与单个 DEAET 分子相反, DEAET 稳定的 CdTe 纳米粒子的网络疏水作用在温度升高时减小, 从而使其能转移到水相中. DEAET 稳定的 CdTe 纳米粒子与 DEAET 分子相转移特性的不同是由其尺寸差异造成的, 前者尺寸较大, 足以影响纳米粒子之间的疏水作用网络, 从而增大其在水中的溶解度.

在这项工作中, 我们深入研究了温度驱使 CdTe 纳米粒子相转移的机理, 考虑了水相中疏水作用的尺寸差异性, 从而为进一步理解纳米粒子独特的物理化学性质提供了可靠的理论支持, 对实现纳米粒子在不同极性溶剂中的应用具有重要的指导意义.

3 金属-氨基酸生物络合高分子自组装和超结构手性研究

络合高分子是一类由有机小分子和金属离子通过配位相互作用连接而成的高分子, 可进一步通过各种多重弱相互作用(如氢键、范德瓦尔斯力等)形成宏观尺度的结构, 其作为一类新型的功能纳米材料受到了科学家们的广泛关注^[23,24]. 近期的研究表明, 纳米尺度的络合高分子在诸如能源^[25]、催化^[26,27]、传感^[28]以及生物医学^[29]等方面均具有重要应用价值^[30,31].

这里, 我们建议利用天然氨基酸分子代替有机合成分子作为组成单元构建络合高分子, 即所谓的生物络合高分子. 生物络合高分子由氨基酸分子和金属离子通过配位作用相互连接而成, 它是一类具有应用前景的与多肽类似的功能材料仿生构筑单元. 在类生理条件下(水溶液、人体温度 37°C), 采用不同手性氨基酸分子, 我们自下而上地成功地构筑了一系列新颖的银离子(Ag(I))/半胱氨酸(cysteine, Cys)自组装体. 基于此体系, 我们开展了以下三个方面的研究工作:

3.1 金属-氨基酸螺旋纳米带: 由分子到络合网络的手性传递

基于分级合并的生长模式, Ag(I)/L-Cys 和 Ag(I)/D-Cys 纯手性体系形成的是呈“镜像”对映关系的纯右手螺旋纳米带和纯左手螺旋纳米带(见图 5). 而 Ag(I)/DL-Cys 外消旋体系形成的是完全不同的产物——二维无手性纳米片(见图 6).

我们研究发现, 这一体系的组装具有以下 3 个

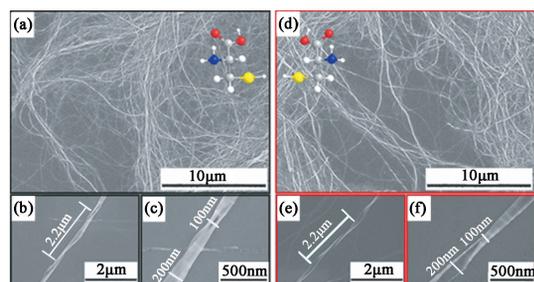


图 5 自组装 Ag(I)/Cys 纯手性螺旋纳米带 (a) 大面积 Ag(I)/L-Cys 螺旋带的 SEM 图像; (b) 和 (c) 为单根螺旋带放大图, 纳米带为右手螺旋; (d), (e), (f) 为相应的 Ag(I)/D-Cys 螺旋带 SEM 图像(纳米带为左手螺旋). 螺旋带长数十微米并呈部分闭合状, 螺旋宽度在 100nm(最窄部)到 200nm(最宽部)之间周期变化. 螺距约 2 μm; (a) 和 (d) 中的插图分别为 L-Cys 和 D-Cys 的分子结构(其中 C 原子为灰色, H 原子为白色, O 原子为红色, N 原子为深蓝色, S 原子为黄色)

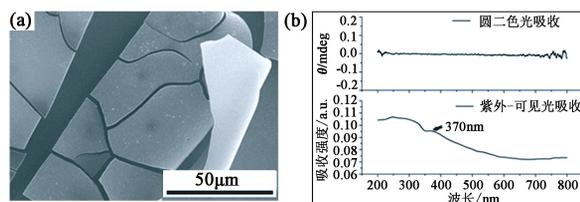


图 6 外消旋 Ag(I)/DL-Cys 纳米片的 SEM 图像(a)和相应的紫外-可见光吸收谱图(b)

主要特点: (1) Ag(I)/Cys 生物络合高分子纳米结构的形成过程具有分级性; (2) 沿长度方向的组装速率明显高于沿宽度方向的组装速率, 并且宽度增加是以“侧向合并”模式进行的^[32]; (3) 纳米带的特定扭曲具有宽度相关性, 螺旋形成的临界宽度约为 200nm(当纳米带演变为螺旋后, 由于部分闭合的扭曲可导致其宽度由 200nm 变为 100—200nm 的周期变化). 密度泛函理论(density functional theory, DFT)模拟显示, Cys 的分子手性从组装初始便被“程序化”地进入特定的格子扭曲中, 并进一步决定了最终组装体的手性和维度. 本工作通过实验和计算机模拟相结合的方法对 Ag(I)/Cys 生物络合高分子由分子到络合网络的手性传递进行了研究(见图 7), 这对于从分子尺度到宏观尺度上理解许多生物相关的自组装过程具有重要意义. 通过将氨基酸分子手性与络合网络进行耦合, 生物络合高分子组装体的结构、形貌以及光电性能可以有目的地进行调控, 并有希望进一步构筑手性调控的具有潜在纳米光电应用价值的功能纳米材料^[33-35].

3.2 手性赋予的二维 Janus 纳米片: 金属-氨基酸外消旋络合网络的自发对称性破缺

P. G. de Gennes 首先提出用“Janus”的概念描



图7 “镜像”对映的 Ag(I)/Cys 分级自组装纯手性螺旋纳米带

述一类特殊的胶体粒子,其两面具有不同的区域性化学组成^[36].近年来,“Janus 材料”由于其在学术和技术领域的双重意义而得到了迅猛发展,尤其是在纳米科学中.关于Janus粒子(3 维)和柱状体(1 维)合成与应用的报道已有很多^[37-40].然而,Janus 片状体(2 维)仍是一片处女地,并且大自然显示了其极大的吸引力,我们研究发现 Ag(I)/DL-Cys 外消旋体系形成的 2 维络合纳米片具有一种新颖的 Janus 结构:一面为纯 L 型手性而另一面为纯 D 型手性.

实验与 DFT 模拟均表明,这种 Janus 结构是由氨基酸手性在生物络合高分子网络结构中的不对称分布所赋予.这一手性分布的自发对称性破缺与格子形成过程中对映体的空间选择性直接相关.基于此,引发了有趣的“Janus 演变”,通过初始 Ag(I)/DL-Cys 纳米片的不对称应力累积卷曲而逐渐形成了硫化银(Ag₂S)纳米粒子镶嵌微管(见图 8).并且,这一 Janus 纳米片进一步作为一种柔性模板被用于纳米超结构的各向异性组装.这一工作表明,手性型式(L 型和 D 型)是除了两亲性(亲水性和疏水性)以及电荷(正电性和负电性)外另一种区分 Janus 两面重要元素.手性有序性控制将是构筑手性多样性新型纳米材料的一个有用的途径.

3.3 硅片表面银纳米粒子超结构的简便图案化

硅片表面的贵金属纳米粒子超结构,作为一类典型的纳米结构等离子体材料,由于其在光电器件和超灵敏传感器方面的广泛应用价值而引起了科技领域的普遍关注^[41-43].其所有的应用性质都源于强的光耦合(效应)以及超结构中贵金属纳米粒子间电场的大幅度增强,而这些性质对纳米粒子之间的距离十分敏感.进一步说,将这些纳米粒子超结构在大尺度上排列成需要的图案对于其实际应用(如用于直接信息传递与表达的阵列化检测等)非常重要.因

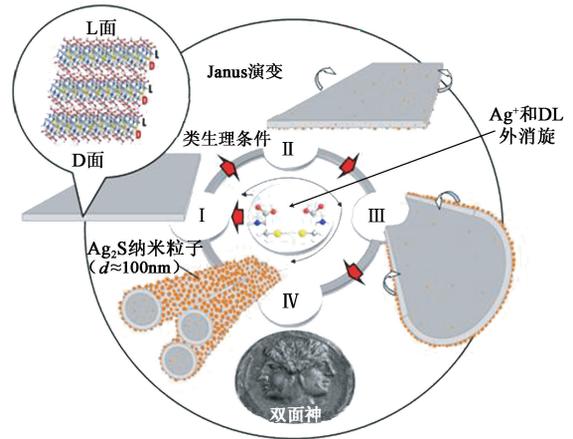


图8 基于手性赋予的 2 维金属-氨基酸生物络合高分子 Janus 纳米片的“Janus 演变”

此,发展一种简便可靠的、可用于制备位置和取向均可控的纳米粒子超结构的方法变得尤为关键.

目前,通常用于构筑贵金属纳米粒子超结构的方法有两种:自下而上(即自组装技术)和自上而下(即微加工技术).自组装技术在调控小尺度(可达纳米级)和构筑单元的空间分布方面非常有效,而对大尺度上纳米粒子超结构的有序性或图案化控制具有明显的局限性.相对地,微加工技术是一种通行的表面图案化技术^[44],尤其是在微米尺度有序结构的制备方面更为突出,但是其精确性在调控纳米尺度结构时常会丢失,且随着纳米结构尺寸的减小,其制备成本和时间都会明显增加.因此,对于纳米粒子超结构来说,协调高通量制备与精确结构控制仍是当前面临的很大的挑战.

我们发展了一种可以将自下而上与自上而下各自优势结合起来的新方法,用以实现纳米粒子超结构的高精确性与低成本制备(见图 9).其研究思路如下:

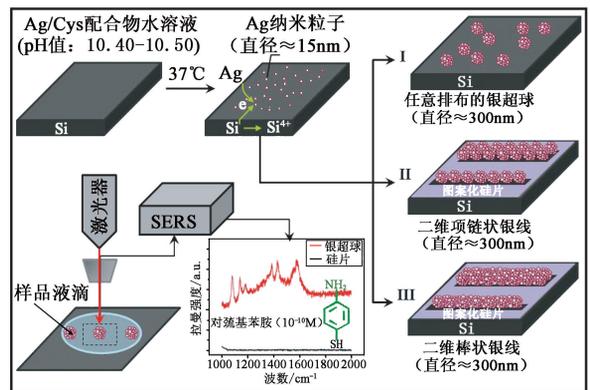


图9 络合辅助结晶 2 维硅基银纳米粒子超结构的制备流程及其在表面增强拉曼效应(SERS)检测中的应用

实验发现,一定浓度的 Ag(I)/Cys 溶液在硅片

表面会自发还原形成银超球,在 SiO_2/Si 异质基片上的对比实验表明,硅元素是这个过程中的还原剂(见图 10).进一步,我们发现,如果硅片表面具有划痕,生成的银纳米粒子超结构将被严格地限制在“图案”中,而硅片表面的无划痕部分将会被强烈地屏蔽,即几乎没有银聚集形成.划痕会将自然氧化层下覆盖的硅元素暴露出来,从而在这些位置上通过还原更容易形成银纳米粒子超结构.这一点使我们可以对银纳米粒子超结构的定位进行控制.由此启发我们利用电子束曝光(e-beam lithography, EBL)和反应离子束刻蚀(reacting ion-beam etching, RIE)表面图案化技术来对硅片表面进行了可控图案化设计,从而成功地制备了具有从纳米尺度到宏观尺度分级有序的 2 维图案化硅基银纳米粒子超结构,并对单个银超球和单根银超线条的独特光学性质进行了研究.发现银超球和银超线条表现出极高的 SERS 灵敏度.

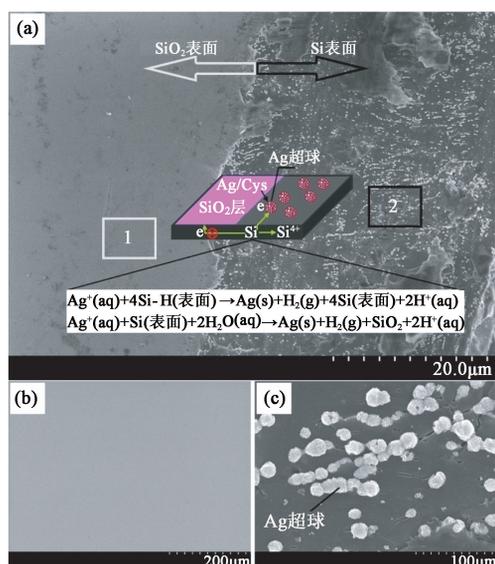


图 10 在 SiO_2/Si 异质基片上的对比实验 (a) 大面积 SEM 图像. 左侧部分为 SiO_2 表面, 右侧部分为硅表面. 方框 1 和 2 分别对应(b)和(c)的选区. 插图为表面硅元素对 $\text{Ag}(\text{I})$ 的选择性还原过程示意图; (b) SiO_2 表面的放大 SEM 图像, 显示了在 SiO_2 表面无任何银纳米粒子或超球生成; (c) 硅表面的放大 SEM 图像; (b) 与 (c) 的对比显示, 银超球只在硅表面生成, 这表明表面硅元素是 $\text{Ag}(\text{I})$ 的还原剂

本工作实现了自组装技术在小尺度上的有序性控制优势与微加工技术在大尺度上的图案化制备优势的成功结合. 并且, 这一方法简便、低耗(类生理条件: 微碱性水溶液(pH 值为 10.40—10.50), 37°C). 这种 2 维图案化硅基银纳米粒子超结构显示了可观的表面增强拉曼散射(surface enhanced raman scattering, SERS)灵敏度(对氨基苯硫酚(PATP)为探

针分子, 其浓度检测限可达 10^{-10} M), 在多功能检测芯片的集成化设计方面具有重要价值(如与纳米电子学性能、纳米光学性能和微流体通道技术相结合).

4 纳米结构的光学特性——纳米组装体的可逆光开关荧光效应研究

具有光开关特性的荧光辐射效应的纳米结构在光信息记录和生物成像方面具有广阔的应用前景^[45]. 这种纳米结构通常是由光致变色单元和荧光单元构成^[46,47]. 在光照射下, 光致变色单元的几何和电子结构会改变, 可以促进或阻碍光致变色单元与荧光单元之间的电子和能量传输, 使这种纳米结构呈现光开关荧光效应. 虽然此领域的研究已经取得了很大的进展, 但是具有可逆光开关荧光性质的纳米结构还有待进一步研究. 例如, 有机光致变色对在光辐射下可能会由于不稳定而发生降解, 极大地阻碍了其在实际应用中的重复使用^[48].

我们使用两种无机组元构筑了一种新型杂化纳米结构. 其中以多酸作为光致变色单元, 以 $\text{CdSe}@\text{CdS}$ 量子点作为荧光单元, 采用层层组装的方法(LBL)在玻璃基底上制备而成(见图 11)^[49]. 由于此复合结构中的光致变色单元和荧光单元的相对层数会影响其荧光辐射效率, 我们通过实验确定 $[(\text{PEI}/\text{Na-POM})_9/\text{PEI}/\text{CdSe}@\text{CdS}]_{10}$ 的层状结构就可以使效率最大化. 暴露在强度为 $396 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 的紫外光下 30s, 这种多层纳米薄膜的荧光强度显著下降. 随后将其在室内照明下放置 24 小时, 纳米薄膜的荧光性恢复. 光辐射重复实验表明, 此结构具有可逆性和稳定性两大优势, 在反复的开关状态下, 可保持长时间稳定性而不发生热分解. 进一步的研究发现, $[(\text{PEI}/\text{Na-POM})_9/\text{PEI}/\text{CdSe}@\text{CdS}]_{10}$ 层状纳米结构的可逆光开关性能是由 $\text{CdSe}@\text{CdS}$ 纳米粒子和 Na-POM 之间的荧光共振能量转移造成的.

最后, 我们开发了硅基 $[(\text{PEI}/\text{Na-POM})_9/\text{PEI}/\text{CdSe}@\text{CdS}]_{10}$ 纳米结构在光信息记录方面的潜在应用价值. 通过特定的光照过程实现了两种图案(方形阵列和蜂巢形阵列)的可控显示和隐藏(见图 12).

本工作创新性地构筑了一种新型可逆光开关性纳米结构, 解决了传统荧光材料在使用过程中稳定性差的难题, 并且为这种无机杂化结构在光信息记录方面的器件化应用提供了宝贵的实验依据.

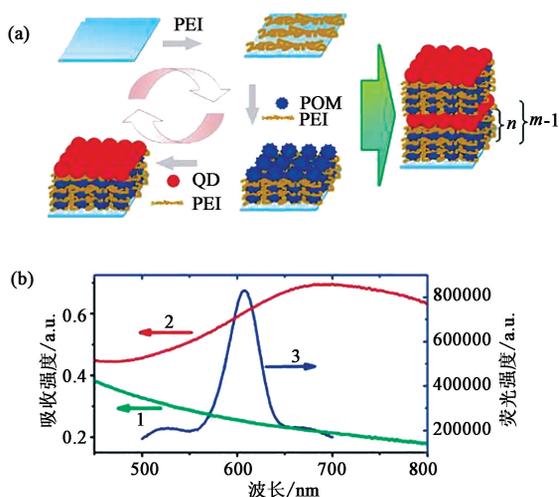


图 11 (a)玻璃基底上[(PEI/Na-POM)_n/PEI/CdSe@CdS]_m LBL层状纳米结构的制备示意图;(b)曲线 1 为 (PEI/Na-POMs)₁₀膜在室内光照下的吸收谱,曲线 2 为 (PEI/Na-POMs)₁₀膜经紫外光照射后的吸收谱,曲线 3 为 (PEI/CdSe@CdS)₁₀膜的荧光光谱图

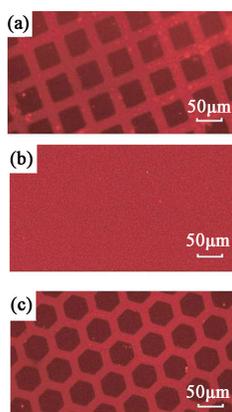


图 12 硅基底上[(PEI/Na-POM)_n/PEI/CdSe@CdS]_m 多层膜在(a)写入(b)删除(c)图案化实验过程中的共聚焦荧光显微图像

5 结束语

本文对国家纳米科学中心纳米材料研究室在功能纳米材料合成和性能研究方面的进展进行了介绍. 我们的研究工作使人们对于纳米材料的合成过程与结构形貌之间联系的认知大大加深,为实现高质量纳米结构的可控制备提供了宝贵的实验依据,对于纳米科技的进一步发展具有重要的指导意义. 在后续的研究工作中,我们将继续以实际问题为出发点,着重挖掘功能纳米材料合成的新方法和新思路,深入研究材料性能与结构之间的联系,解决功能纳米材料可控制备过程中的难题,并在此基础上开

展新型纳米结构的应用性研究,以最终实现其产业化,解决实际问题.

参考文献

- [1] Murphy C J, Sau T K, Gole A M *et al.* J. Phys. Chem. B, 2005, 109: 13857
- [2] Wiley B, Sun Y, Xia Y. Acc. Chem. Res., 2007, 40: 1067
- [3] Tao A R *et al.* Small, 2008, 4: 310
- [4] Narayanan R *et al.* J. Am. Chem. Soc., 2004, 126: 7194
- [5] Liz-Marzan L M *et al.* Langmuir, 2006, 22: 32
- [6] Rosi N L *et al.* Chem. Rev., 2005, 105: 1547
- [7] Kim F *et al.* Angew. Chem. Int. Ed., 2004, 43: 3673
- [8] Sau T K *et al.* J. Am. Chem. Soc., 2004, 126: 8648
- [9] Seo D *et al.* J. Am. Chem. Soc., 2006, 128: 14863
- [10] Li C *et al.* Angew. Chem. Int. Ed., 2007, 46: 3264
- [11] Wang Z L *et al.* J. Phys. Chem. B, 2000, 104: 1153
- [12] Wu H Y *et al.* Cryst. Growth Des., 2007, 7: 831
- [13] Niu W X *et al.* J. Am. Chem. Soc., 2009, 131: 697
- [14] Han W *et al.* J. Am. Chem. Soc., 2008, 130: 13152
- [15] Koktysh D S *et al.* Adv. Funct. Mater., 2002, 12: 255
- [16] Parak W J *et al.* Nanotechnology, 2003, 14: R15
- [17] Afzaal M *et al.* J. Mater. Chem., 2006, 16: 1597
- [18] Somers R C *et al.* Chem. Soc. Rev., 2007, 36: 579
- [19] Dubertret B *et al.* Science, 2002, 298: 1759
- [20] Wang Q *et al.* J. Am. Chem. Soc., 2007, 129: 6380
- [21] Gaponik N *et al.* Nano Lett., 2002, 2: 803
- [22] Edwards E W *et al.* Angew. Chem., 2008, 120: 326; Angew. Chem. Int. Ed., 2008, 47: 320
- [23] Batterman S R, Robson R. Angew. Chem. Int. Ed., 1998, 37: 1460
- [24] Giannichi N C *et al.* Acc. Chem. Res., 2005, 38: 825
- [25] Long J R *et al.* Chem. Soc. Rev., 2009, 38: 1213
- [26] Czaja A U *et al.* Chem. Soc. Rev., 2009, 38: 1284
- [27] Murray L J *et al.* Chem. Soc. Rev., 2009, 38: 1294
- [28] Ma L Q *et al.* Chem. Soc. Rev., 2009, 38: 1248
- [29] Alendorf M D *et al.* Chem. Soc. Rev., 2009, 38: 1330
- [30] Kim J S *et al.* J. Am. Chem. Soc., 2007, 129: 8962
- [31] Rieter W J *et al.* J. Am. Chem. Soc., 2008, 130: 11584
- [32] Banfield J F *et al.* Science, 2000, 289: 751
- [33] Xia Y N *et al.* Adv. Mater., 2003, 15: 353
- [34] Wang D H *et al.* Angew. Chem. Int. Ed., 2004, 43: 6169
- [35] Srivastava S *et al.* Science, 2010, 327: 1355
- [36] Gennes P G *et al.* Rev. Modern Phys., 1992, 64: 645
- [37] Granick S *et al.* Phys. Today, 2009, 62(7): 68
- [38] Walther A *et al.* Soft Matter, 2008, 4: 663
- [39] Jiang S *et al.* Adv. Mater., 2010, 22: 1060
- [40] Walther A *et al.* J. Am. Chem. Soc., 2007, 129: 6187
- [41] Mhaier S A *et al.* Nature Mater., 2009, 8: 669
- [42] Aizawa M *et al.* J. Am. Chem. Soc., 2006, 128: 5877
- [43] Liu F K *et al.* Langmuir, 2005, 21: 2519
- [44] Stewart M E *et al.* Chem. Rev., 2008, 108: 494
- [45] Yildiz I *et al.* Chem. Soc. Rev., 2009, 38: 1859
- [46] Medintz I, Trammell S *et al.* J. Am. Chem. Soc., 2004, 126: 30
- [47] Raymo F M, Tomasulo M *et al.* J. Phys. Chem. A, 2005, 109: 7343
- [48] Zhu L *et al.* J. Am. Chem. Soc., 2005, 127: 8968
- [49] Qin B *et al.* J. Am. Chem. Soc., 2010, 132: 2886