纳米多级结构枣核型多孔氧化亚铜的合成及拉曼性质

孙 都 殷鹏刚 郭 林*

(北京航空航天大学化学与环境学院, 北京 100191)

摘要: 通过简单温和的水相还原反应, 在表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)的协同下合成了亚微米级枣核型多孔氧化亚铜纳米多级结构. 通过改变盐酸的加入量可以实现纳米粒子尺寸在 300–900 nm 范围可调. X射线衍射(XRD)和透射电子显微镜(TEM)分析表明, 亚微米粒子由小于 10 nm 的晶粒构成. 基于实验结果, 我们提出生长-刻蚀竞争生长模型来解释枣核型空心多孔结构的形成机制, 同时说明了尺寸调节机理. 利用激光拉曼光谱仪研究了样品的光学性质, 与相似尺寸的亚微米实心多面体的拉曼响应信号对比发现, 枣核型空心多孔结构的拉曼光谱表现出新颖的特性. 这些结果补充了氧化亚铜的拉曼光谱样本, 对文物表面颜料的无损拉曼检测具有一定的指导意义.

关键词: 纳米材料; 十二烷基苯磺酸钠; 氧化亚铜; 多级结构; 拉曼光谱

中图分类号: O648

Synthesis and Raman Property of Porous Jujube-Like Cu_2O Hierarchy Structure

SUN Du YIN Peng-Gang GUO Lin*

(School of Chemistry and Environment, Beijing University of Aeronautics & Astronautics, Beijing 100191, P. R. China)

Abstract: Structural engineering of nanocrystals is of great importance to control the properties of semiconductor oxides. Here, we present a mild wet chemical reduction route to obtain a sub-micron porous jujube-like Cu_2O hierarchy structure. Sodium dodecylbenzene sulfonate (SDBS) is crucial in structural regulation and it acts as a soft template and a capping agent. The jujube-like particle consists of crystal grains less than 10 nm in size as verified by transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffraction (XRD). A set of time control experiments were carried out to study the evolution of the jujube-like structure. Interestingly, we found that altering the amount of added HCl resulted in a size-tuning effect of changing the size of the particles from approximately 300 to 900 nm. Based on these results, we propose a possible growth-etching competition mechanism to explain the formation of the hollow interior and its porous nature, which also agrees with the sizing-tuning effect. The optical properties were analyzed using Raman spectroscopy. By comparison with a conventional sub-micron solid polyhedral we found a novel Raman property for the porous jujube-like Cu_2O . Our research complements the library of Cu_2O Raman spectra, which is meaningful for the nondestructive examination of pigments on the surface of antiques by Raman techniques.

Received: March 4, 2011; Revised: April 11, 2011; Published on Web: May 3, 2011.

*Corresponding author. Email: guolin@buaa.edu.cn; Tel: +86-10-82338162.

The project was supported by the National Key Basic Research Program of China (973) (2010CB934700), National Natural Science Foundation of China (50725208, 20973019), and Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education, China (20091102110035).

国家重点基础研究发展规划(973) (2010CB934700), 国家自然科学基金(50725208, 20973019)和高等学校博士学科点专项科研基金(20091102110035)资助项目

Key Words: Nanomaterial; Sodium dodecylbenzene sulfonate; Cuprous oxide; Hierarchy structure; Raman spectroscopy

1 引言

近十年,微纳米技术研究日趋活跃.作为一个新兴的跨学科领域,纳米材料经历了理论体系化到技术实用化的发展过程,而且依然在不断延续和深化.¹在这期间研究人员为寻找合适的研究对象、设计高效的合成制备方法以及探索纳米材料独特的物理化学性质做出了很多杰出的工作.

氧化亚铜(Cu_2O)作为一种典型的 p 型半导体,因其在光学器件、² 催化剂、³ 氧化物太阳能电池材料、⁴ 传感器⁵等领域的应用前景而受到广泛关注.迄今为止,运用物理或化学合成方法制备了各种尺寸及形貌的氧化亚铜微纳米结构,并提出多种形貌控制理论,如量子点、^{6,7} 纳米线、^{8,9} 纳米片、¹⁰ 纳米球、⁵ 多面体、¹¹ 空心结构¹²等.然而,为了设计氧化亚铜纳米材料的功能化器件,研究热点已从单一结构的形貌调控拓展为多级结构的合成机制探索和合成路径优化.目前,研究者主要从两个方向,即“自下而上”和“自上而下”来实现微纳米多级结构的可控合成和宏量制备.所谓“自下而上”,即从较小的结构单元(原子、分子、纳米粒子)出发得到尺寸更大、更复杂的结构;而“自上而下”则是从较大尺寸的物质出发,通过各种刻蚀技术得到新的结构.采用“自下而上”的方法, Luo等¹³在液相中于 60°C 下通过纳米晶粒过渡机制合成了氧化亚铜花状三维(3D)纳米结构,并在样品的紫外-可见吸收光谱中观察到了量子限域效应,说明该多级结构能够表现出纳米材料的特殊性质. McShane和 Choi¹⁴通过电化学沉积制备了一种独特的 n 型氧化亚铜树状分叉结构,这种结构表现出优异的光电性能.按照“自上而下”的思路, Xu等¹⁵报道了一种简单的氧化亚铜管状高度有序阵列的制备方法,他们使用氢氧化铜纳米棒阵列作为牺牲模板,单个空心管又由空心氧化亚铜球累叠而成,这种思路为复杂有序的多级结构的合成提供了有益的参考.

本文将“自下而上”和“自上而下”的思路结合起来,通过简单的一步液相还原法,室温(25°C)下以十二烷基苯磺酸钠(SDBS)为软模板和表面修饰剂,合成了纳米多级结构枣核型多孔氧化亚铜.在溶液中通过铜离子的碱性沉淀作用生成氢氧化铜模板,

进而在水合肼的作用下还原为氧化亚铜的实心梭形结构,随后利用HCl的刻蚀作用最终得到多孔的空心多级结构.运用X射线衍射仪(XRD)、场发射扫描电子显微镜(FESEM)、透射电子显微镜(TEM)及高分辨透射电子显微镜(HRTEM)对其结构进行表征,并以氧化亚铜微米级实心截角八面体为参照,研究该结构特殊的拉曼性质.近年来,拉曼光谱逐渐被应用到文物表面颜料的无损检测与鉴定工作中.¹⁶⁻¹⁹氧化亚铜作为一种常见的颜料成分,其拉曼光谱图也已被用于有关的研究,²⁰因此研究尺寸效应对氧化亚铜拉曼光谱性质的影响对相关的研究有很好的参考作用.

2 实验

2.1 试剂与仪器

氯化铜($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、水合肼($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、氢氧化钠(NaOH)、盐酸(HCl)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、无水乙醇等所用药品均为分析纯,溶液用去离子水配制.

X射线衍射仪为 Rigaku Dmax2200型,日本理学公司,铜靶,管电压 40 kV ,管电流 40 mA ;场发射扫描电子显微镜为 Hitachi-S4800型,日本日立公司,加速电压 20 kV ;透射电子显微镜为 JEM-2100F型,日本电子公司;拉曼光谱仪为 HJY HR800型,法国 Jobin-Yvon公司,激发波长为 514 nm ,测试实际功率约为 1 mW .

2.2 枣核型多孔氧化亚铜纳米多级结构的制备

首先将 0.45 g SDBS溶解于装有 20 mL 去离子水的单口烧瓶中,充分搅拌和超声,得到无色透明的溶液.然后加入 0.5 mL CuCl_2 溶液($0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)并将烧瓶置于 25°C 的恒温水浴中,在电磁搅拌的作用下,瓶内的液体逐渐变为淡蓝色微浑浊液体. 10 min 后,加入 3 mL NaOH 溶液($1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),溶液无明显变化.继续搅拌 15 min ,然后加入 5.5 mL 的盐酸/水合肼混合液($5\text{ mL } 0.3\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 溶液与 $0.5\text{ mL } 5\%$ 水合肼溶液混合),烧瓶继续保温 2 h 后移出水浴,此时瓶内为土黄色浑浊液.通过离心分离得到的沉淀用去离子水和无水乙醇交替洗涤 6 次,并在 60°C 干燥箱内干燥 5 h ,最后得到枣核型多孔氧化

亚铜纳米多级结构.

3 结果与讨论

3.1 结构与形貌

枣核型结构的 SEM 图见图 1. 图 1(a, b) 为样品的低分辨全景, 从图中可以看出, 样品的单分散性良好, 绝大多数为枣核型粒子, 还有少量的球形颗粒. 从倍数较大的图 1c 中可以看到单个枣核型粒子表面粗糙, 并有明显的明暗度差别, 还可以看见孔洞. 放大图 1c 的中间粒子得到如图 1d 所示的单个粒子, 通过标尺可知粒子长直径约为 650 nm, 短直径约为 200 nm.

图 2 为枣核型样品的 X 射线衍射图. 与标准 X 衍射卡片对照可知, 该样品所有峰位与赤铜矿型氧化亚铜(JCPDS 卡片, 编号 05-0667) 符合良好, 晶格常数为 0.4269 nm. 没有出现氧化铜或其他物质的杂峰, 证明样品的纯度很高. XRD 图中所有的衍射峰强度整体都较低, 说明样品的结晶度不高. 相对峰强与标准卡片有所偏离, 其中(111)/(110)的峰强度比值为 14.3, 比标准卡片的 3.5 大很多, 相对于标准样品, 我们推测枣核型结构的晶粒表面主要由(111)晶面占据. 另外, 从图中可以看出, 所有峰位均表现出明显宽化, 这直接说明晶粒的尺寸远小于 100 nm. 通过 Debye-Scherrer 公式计算(111)峰位处可得晶粒的尺寸约为 8.8 nm, 而枣核型结构尺寸在亚微米级, 说明枣核型样品应为多晶结构.

为了进一步了解样品的结晶情况和内部结构, 对样品进行了 TEM 和 HRTEM 测试, 所得结果如图 3 所示. 从图 3a 中可以明显看到单个粒子表面分布的孔洞, 说明样品的确为多孔结构. 除此外, 也可以看出枣核型结构其内部为空心. 将图 3a 中方框内的区域放大, 得到图 3b. 从图 3b 中可以看到两个生长方向不同的晶粒的连接点. 这也直接证明了 XRD 中关于样品多晶结构的推论. 进一步放大图 3b 中的方框区域, 得到图 3c 的高分辨图, 图中可以观察到晶

图2 枣核型 Cu_2O 样品的粉末 X 射线衍射图
Fig.2 Powder XRD pattern of the jujube-like structure Cu_2O

格条纹像, 通过测量得知其晶面间距为 0.248 nm, 与氧化亚铜(111)面相符.

3.2 生长机理与尺寸调控

为了研究枣核型多孔结构的形成机理, 我们设计不同反应时间的对照试验, 在反应历程中选择四个节点, 停止反应, 并立即洗涤、干燥, 得到中间产物. 然后对中间产物进行了 SEM 和 HRTEM 表征.

图 4 对应反应历程中四个关键阶段, 以新的反应物的加入为节点. 其中图 4(a, b) 都是在加入还原剂水合肼之前的状态, 在这两个阶段, 表面修饰剂 SDBS 对中间产物的形貌控制起主要作用. SDBS 溶解于水后, 电离为十二烷基苯磺酸根和钠离子. 前者的亲水端磺酸根离子溶解在水相中, 而疏水端的有机基团则会自发地团聚而形成胶束结构以降低表面张力. 带正电的二价铜离子将连接到带负电的胶束表面. 与此同时, 由于 SDBS 分子的水解作用, 溶液 pH 变为碱性. 在这两种条件作用下, 就形成了如图 4a 所示的无规则晶粒. 图 4a 插图是样品的高分辨图, 图中晶格间距为 0.25 nm, 指认为氢氧化铜的(111)面. 这种晶粒尺寸很小, 因此溶液略显浑浊, 不会发生明显沉淀. 加入 NaOH 溶液后, 由于大量氢氧根的加入破坏了原有平衡, 反应体系将会发生一系列的反应来建立新的平衡, 即铜离子生成氢氧化铜

图1 枣核型结构 Cu_2O 的 SEM 图
Fig.1 SEM images of the jujube-like structure Cu_2O

图3 枣核型Cu₂O样品的TEM和HRTEM图Fig.3 TEM and HRTEM images of the jujube-like structure Cu₂O

图4 不同反应时间段中间产物的SEM图

Fig.4 Typical SEM images of products acquired at different period of the reaction

(a) before adding NaOH and stirred for 15 min, (b) after adding NaOH and stirred for 15 min; the final solution reacted for 30 min (c) and for 3 h (d)

析出相和氢氧化铜溶解为四羟基合铜络离子之间的平衡. 在这个过程中, 原有的无规则氢氧化铜晶粒经历结构重组, 在SDBS的修饰下得到如图4b所示的针状粒子. 其插图所示的高分辨图证实粒子沿[111]方向生长. 具体反应如下所示:

已有很多报道证明氢氧化铜作为一种层状结构的材料, 在水相中尤其是水热条件下易形成针状结构.²¹⁻²³ 在本文的常温条件下, 氢氧化铜也表现出了同样的生长模式. SDBS作为一种典型的表面活性剂, 起到防止粒子聚集的作用.

当加入了盐酸/水合肼混合溶液后, 烧瓶中的反应液变成草绿色并立刻过渡到亮黄色, 说明还原反应已经发生. 图4c是加入混合液后保温30 min样品的SEM图, 从图中可以看到此时的粒子形貌为实心梭形结构. 与图4b中的针状氢氧化铜粒子比较后发现两者的长直径基本相同, 梭形结构略短于针状粒子. 进一步观察梭形结构的表面, 可以发现台阶层状结构. 由此, 我们推测氢氧化铜针状粒子扮演了过渡模板的角色. 在此阶段, 两种反应将同时发生, 即HCl导致的氢氧化铜和四羟基合铜络离子的溶解和水合肼导致的还原反应. 具体反应如下:

在反应发生的过程中, 游离在溶液中的四羟基合铜络离子还原生成的氧化亚铜会更倾向于沿着原有的氢氧化铜针形结构的表面生长而不是单独成核, 这样可以最大化地降低体系的表面能. 如果没有SDBS的存在, 由于各向同性生长, 反应达到平衡后最终会得到圆柱形的氧化亚铜, 并不会得到梭形结构. 但是SDBS对氧化亚铜表面的选择性吸附作用会改变晶体的生长行为. SDBS作为阴离子表面活性剂, 对带正电的氧化亚铜(111)晶面将产生化学吸附,²⁴ 晶体的层状生长理论阐明, 当晶体生长的环境中存在杂质时, 会出现台阶生长. 因为杂质分子会优先吸附在晶体生长的活性位点, 从而阻止晶体沿某个方向的持续生长. 此处SDBS起到杂质的作用并直接导致了梭形结构的形成.

图5为以上推测提供了一个直观的说明. 左上角为粒子一个小区域的层状生长三维示意图, 晶体生长始于最下层, 然后逐层向外推进. 由于SDBS对氧化亚铜(111)面的选择性吸附作用, 每一层生长都

图5 SDBS辅助下梭形 Cu_2O 结构的台阶生长机制示意图
Fig.5 Illustration of the step growth mechanism of Cu_2O into ellipsoidal structure with the assistance of SDBS

在完成前结束, 此时溶液中刚刚被还原的氧化亚铜只能选择沿着表面重新开始新的一层的生长. 这个过程不断地进行, 最终会形成晶体台阶, 如图5右上角的侧视剖面图所示. 如果我们把这种现象扩展到整个粒子表面并考虑到结构的对称性, 经历足够长的生长时间后, 就会得到如图5左下角所示的这种梭状形貌, 图5右下角是对应的三维模型, 也就是图4c中所看到的形貌. 随着反应继续进行, 当溶液中的四羟基合铜络离子被消耗到一定程度之后, 氯离子对氧化亚铜的卤素刻蚀效应逐渐占据主导地位. 卤素刻蚀效应在Kuo和Huang²⁵报道的氧化亚铜缺角八面体纳米笼和纳米框架的合成中有详细的解释和研究. 简而言之, 氧化亚铜在大量的氯离子存在的情况下生成四羟基合铜络离子而重新溶解. 在本实验中, 当反应延长至3 h后, 枣核型结构出现一定程度的破碎, 与图3c中的实心梭形粒子相比, 图4d中的粒子短直径变小, 证明了这种反应机制的存在. 同时, XRD图显示的样品结晶度不高的原因也可以归结为氧化亚铜被刻蚀后晶体结构受到了一定的破坏.

基于以上讨论, 可以提出一个生长-刻蚀竞争机制来解释枣核型多孔氧化亚铜纳米多级结构的形成. 如图6(a, b)所示, 整个反应历程由晶体生长和刻蚀两大竞争过程组成. 首先, 二价铜离子与十二烷基苯磺酸根相互作用, 在弱碱性环境中生成不规则的氢氧化铜晶粒; 然后在过量的氢氧化钠的作用下, 重构得到针状的氢氧化铜粒子; 以此为过渡模板, 加入还原剂水合肼和刻蚀剂盐酸后, 在反应初始阶段晶体生长占据主导地位, 得到了梭形的氧化亚铜粒子, 随后刻蚀速度逐渐加快, 一定的反应时

图6 枣核型多孔 Cu_2O 结构的形成机制示意图
Fig.6 Illustrations of formation mechanism of the jujube-like Cu_2O structure
(a) synthetic procedure, (b) possible growth mechanism, (c) size-tuning mechanism

间后将梭形粒子刻蚀为表面粗糙的多孔空心的枣核型结构. 如果反应时间继续延长, 梭形粒子形貌将被破坏, 因此本实验一定要严格控制反应时间, 才能得到所需的样品.

受此机制的启发, 可以发现如果保持两个竞争过程中某一个的初始速度不变, 改变另一个过程的初始速度, 粒子的最终形貌也会发生变化. 通过改变盐酸的初始加入量来控制刻蚀的初始速度, 我们发现可以实现对枣核型粒子尺寸的控制. 保持其他条件不变, 将HCl加入量从4.75 mL (1.425 mmol)改变到5.50 mL (1.650 mmol)后制得样品S1-S4, 图7(a-d)为S1-S4的SEM照片, 图7(e-f)分别为其对应的单个粒子.

比较这四个样品, 枣核型多孔结构被很好地保留了下来. 但是粒子尺寸发生了很大变化, 随着HCl加入量的增大, 粒子的尺寸从800 nm减小到300 nm. 此外, 还可以观察到粒子表面的粗糙程度也随之增大, 在S4的表面甚至可以直接看到不规则的颗粒状结构.

表1是S1-S4的反应物用量列表, 结合图7的分析我们可以得到以下结论: 在反应历程中, 增加盐酸/水合肼混合溶液中盐酸的用量, 可以得到尺寸更小的枣核型多孔结构, 同时增大粒子表面刻蚀程度.

尺寸调节的机理可以归结为氢氧化铜针状结构过渡模板的动力学形貌演变. 首先定义 r_{initial} 为枣核型结构形成的表观速度, 它可以简单地表示为针状结构的溶解速度 $r_{\text{dissolution}}$ 和还原速度 $r_{\text{reduction}}$ 之差, 即为:

$$r_{\text{initial}} = r_{\text{dissolution}} - r_{\text{reduction}} \quad (7)$$

图7 不同盐酸加入量下的枣核型结构

Fig.7 Jujube-like structures prepared under different amount of HCl

(a, e) S1, (b, f) S2, (c, g) S3, (d, h) S4; The conditions for prepare S1–S4 are listed in Table 1.

而 r_{initial} 与粒子尺寸的关系可以通过图 6c 所示的坐标轴来说明. 上文已经提到, 当盐酸/水合肼混合溶液加入反应体系后, 氢氧化铜的溶解和还原过程同时开始. 由于水合肼的初始用量已经大大超过化学计量比, 可以粗略地认为 $r_{\text{reduction}}$ 为一个常数. 然而改变 HCl 的加入量则将直接改变 $r_{\text{dissolution}}$. 随着 HCl 浓度的增加, 也即是沿着图 6c 中坐标轴向上移动, $r_{\text{dissolution}}$ 大于 $r_{\text{reduction}}$, 氢氧化铜过渡模板在还原过程中溶解得更快, 最终转化为氧化亚铜的梭形结构时变得比初始长度更短. 与此同时, 更高浓度的氯离子浓度也加快了刻蚀速度, 相同反应时间下的粒子表面粗糙度也更高, 这都与实际观察到的情况相符合.

3.3 枣核型多孔纳米氧化亚铜多级结构的拉曼性质

当材料的尺寸从体相进入到纳米以后会出现一些新颖的物理性质. 由于尺寸的急剧下降, 晶格的完整性受到严重的破坏, 因此产生显著的晶格缺陷. 在氧化物材料中, 氧原子缺陷是常见的一种晶格缺陷. 这些缺陷往往是氧化物材料新颖性质的来源. TEM 和 XRD 表征已经证明枣核型结构由小于

10 nm 的纳米晶组成. 本文采用拉曼光谱研究了枣核型多孔氧化亚铜纳米多级结构的光学性质, 并与微米级实心多面体相应的拉曼响应对比, 以此说明在纳米尺度观察到的新颖的拉曼性质.

氧化亚铜具有简单立方晶格, 属于 O_h^2 空间群. 每个晶胞包含两个氧化亚铜分子, 如图 8 中的晶胞插图所示. 理论上, 对于完美的赤铜矿型氧化亚铜晶体, 在它的六个振动模式中, 只有 Γ_{25}^+ 具有拉曼活性.²⁶ 实际上, 由于缺陷的存在, 不仅本征峰的强度可能极低甚至被掩盖, 而且非拉曼活性的振动模式可以被激发出来, 不同结构和状态的氧化亚铜可以表现出不同的拉曼特性. 在已有的氧化亚铜拉曼光谱的文献报道中, 熔融冷却,^{27,28} 高温氧化²⁹ 等方法制备出的单晶氧化亚铜样品与本课题组之前报道

图8 枣核型多孔结构 Cu_2O (a)和截角八面体(b)的拉曼光谱Fig.8 Raman spectra of jujube-like Cu_2O (a) and micron truncated octahedron Cu_2O (b)

Inserted pictures are an illustration of the crystalline cell of cuprite Cu_2O (left) and SEM image of typical truncated octahedron particle (right).

表1 不同尺寸的枣核型 Cu_2O 多孔结构的反应物用量Table 1 Experimental parameters of producing jujube-like Cu_2O with various average sizes

sample	S1	S2	S3	S4
$V(\text{CuCl}_2 (0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}))/\text{mL}$	0.5	0.5	0.5	0.5
$V(\text{NaOH} (1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}))/\text{mL}$	3	3	3	3
$m(\text{SDBS})/\text{g}$	0.45	0.45	0.45	0.45
$V(\text{HCl} (0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}))/\text{mL}$	4.75	5.00	5.25	5.50
$V(\text{N}_2\text{H}_4 (1.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}))/\text{mL}$	0.5	0.5	0.5	0.5
Average size/nm	800–900	600–700	500–550	300–350

的链状空心球氧化亚铜³⁰就具有截然不同的拉曼响应性质, 可以归结为晶体生长过程的定向连接导致的晶体缺陷. 在本文中, 纳米多级结构枣核型多孔氧化亚铜拉曼光谱中也观察到类似新颖的拉曼特性.

为了便于对比, 按照文献¹¹中报道的方法, 制备微米级的实心截角八面体氧化亚铜(如图8中SEM插图所示). 在相同测试条件下, 对这两种样品的拉曼性质进行测试. 测试结果如图8所示. 从枣核型样品的谱线a中我们可以看到, 最高峰位于 96 cm^{-1} , 这与链状空心球氧化亚铜³⁰的拉曼位移相同. 在 151 和 220 cm^{-1} 处存在两个肩峰, 此外三个相对较弱的振动峰分别位于 412 、 530 和 615 cm^{-1} . 96 和 220 cm^{-1} 处的拉曼峰, 分属于 Γ_{15} 振动模式²⁷和二阶倍频 $2\Gamma_{12}$ 振动模式.³¹而 151 和 615 cm^{-1} 处的振动是红外活性模式, 可以归属到由氧缺陷激发的 Γ_{15} 模式,²⁷ 412 cm^{-1} 处的振动峰则非常接近于一个四阶倍频 $4\Gamma_{12}$ 模式.³¹ 530 cm^{-1} 可能属于文献²⁷中报道过的双声子模式. 然而, 并没有出现文献²⁸中所报道过的位于 595 cm^{-1} 的本征峰位.

图8谱线b显示实心截角八面体氧化亚铜也没有在 595 cm^{-1} 处出现振动峰, 这在一定程度上证实氧化亚铜的本征拉曼峰并非位于此处.²⁹此外, 枣核结构中位于 96 cm^{-1} 处的最强峰在谱线b中完全消失, 取而代之的最强峰位是二阶倍频 $2\Gamma_{12}$ 振动模式激发的 220 cm^{-1} 处的峰. 对比发现, 在低频区, 除了 110 cm^{-1} 处出现的一个新的非拉曼活性声子振动模式 Γ_{12} , 实心截角八面体的振动峰位能够与枣核型结构较好地符合, 差别仅是相对强度的改变; 而在高频区, 首先 Γ_{15} 模式的振动峰也发生了一定的位移, 其次在实心截角八面体的拉曼光谱中双声子振动模式消失了. 由此可见, 晶体在进入纳米尺度后的尺寸效应对氧化亚铜的光学性质产生了一定的影响, 表现为相对拉曼峰强的变化和新的活性振动模式的出现.

与微米级的材料相比, 纳米多级结构枣核型多孔氧化亚铜因其微观结构的显著缺陷和宏观结构的表面重构而表现出新颖独特的拉曼光学性质. 尺寸变小引起晶体结构变化对晶体内部振动模式的改变影响很大, 反映到拉曼光谱体现为振动峰位、峰强和振动峰的个数都发生了变化. 本文在氧化亚铜上观察到的现象也可以同样应用到其他典型的氧化物颜料上, 如 PbO 、 MnO 等. 这些结果可以指导

考古学家在使用拉曼检测技术鉴定文物表面的化学成分时得到更为准确和全面的结果. 同时也为纳米材料具备体相材料所不具备的特殊性质这一结论作出了直观的阐述.

4 结 论

采用一步合成法在液相中合成了纳米多级结构枣核型多孔氧化亚铜. 实验结果和生长机理的分析表明SDBS在反应体系的不同阶段中扮演多重角色, 例如软模板、表面稳定剂和形貌调控剂. 此外, 引入HCl作为刻蚀剂有效地将实心棱形氧化亚铜结构转化为多孔空心枣核型结构, 并成功实现尺寸调控. 拉曼光谱研究证实枣核型结构具有新颖的拉曼性质, 为文物的颜料无损鉴定提供了有益的参考. 本文中结合“自下而上”和“自上而下”合成方法来制备纳米多级结构的思路也可以拓展到其他类似的过渡金属氧化物上, 通过这种温和简单的方法实现纳米多级结构的宏量制备, 为其器件化提供可能.

References

- (1) Burda, C.; Chen, X. B.; Narayanan, R.; El-Sayed, M. A. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1025.
- (2) Zhang, H. G.; Zhu, Q. S.; Zhang, Y.; Wang, Y.; Zhao, L.; Yu, B. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 2766.
- (3) Ho, J. Y.; Huang, M. H. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 14159.
- (4) Yuhas, B. D.; Yang, P. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3756.
- (5) Zhang, J. T.; Liu, J. F.; Peng, Q.; Wang, X.; Li, Y. D. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 867.
- (6) Borgohain, K.; Murase, N.; Mahamuni, S. *J. Appl. Phys.* **2002**, *92*, 1292.
- (7) Yin, M.; Wu, C. K.; Lou, Y. B.; Burda, C.; Koberstein, J. T.; Zhu, Y. M.; O'Brien, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9506.
- (8) Wang, W. Z.; Wang, G. H.; Wang, X. S.; Zhan, Y. J.; Liu, Y. K.; Zheng, C. L. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 67.
- (9) Tan, Y. W.; Xue, X. Y.; Peng, Q.; Zhao, H.; Wang, T. H.; Li, Y. D. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 3723.
- (10) Ng, C. H. B.; Fan, W. Y. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 20801.
- (11) Zhang, D. F.; Zhang, H.; Guo, L.; Zheng, K.; Han, X. D.; Zhang, Z. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 5220.
- (12) Xu, H.; Wang, W. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2007**, *46*, 1489.
- (13) Luo, Y. S.; Li, S. Q.; Ren, Q. F.; Liu, J. P.; Xing, L. L.; Wang, Y.; Yu, Y.; Jia, Z. J.; Li, J. L. *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7*, 87.
- (14) McShane, C. M.; Choi, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2561.
- (15) Xu, J.; Tang, Y. B.; Zhang, W. X.; Lee, C. S.; Yang, Z. H.; Lee, S. T. *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 4524.
- (16) Burgio, L.; Ciomartan, D. A.; Clark, R. J. *Mol. Struct.* **1997**,

- 405, 1.
- (17) Burrafato, G.; Calabrese, M.; Cosentino, A.; Gueli, A. M.; Troja, S. O.; Zuccarello, A. *J. Raman Spectrosc.* **2004**, *35*, 879.
- (18) Clark, R.; van der Weerd, J. *J. Raman Spectrosc.* **2004**, *35*, 279.
- (19) Galli, S.; Mastelloni, M.; Ponterio, R.; Sabatino, G.; Triscari, M. *J. Raman Spectrosc.* **2004**, *35*, 622.
- (20) Welter, N.; Schussler, U.; Kiefer, W. *J. Raman Spectrosc.* **2007**, *38*, 113.
- (21) Zhang, Y. J.; Or, S. W.; Wang, X. L.; Cui, T. Y.; Cui, W. B.; Zhang, Y.; Zhang, Z. D. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 168.
- (22) Jia, W. Z.; Reitz, E.; Sun, H.; Li, B.; Zhang, H.; Lei, Y. *J. Appl. Phys.* **2009**, *105*, 064917.
- (23) Wang, X. Q.; Xi, G. C.; Xiong, S. L.; Liu, Y. K.; Xi, B. J.; Yu, W. C.; Qian, Y. T. *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7*, 930.
- (24) Zhang, Y.; Zhang, Y.; Wang, Z.; Li, D.; Cui, T.; Liu, W.; Zhang, Z. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 2733.
- (25) Kuo, C.; Huang, M. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12815.
- (26) Huang, K. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1963**, *171*, 213.
- (27) Balkanski, M.; Nusimovici, M. A.; Reydellet, J. *Solid. State Commun.* **1969**, *7*, 815.
- (28) Reydellet, J.; Balkanski, M.; Trivich, D. *Phys. Stat. Sol. B* **1972**, *52*, 175.
- (29) Dawson, P.; Hargreave, M. M.; Wilkinson, G. R. *J. Phys. Chem. Solids* **1973**, *34*, 2201.
- (30) Zhang, H.; Zhang, D. F.; Guo, L.; Zhang, R.; Yin, P. G.; Wang, R. M. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2008**, *8*, 6332.
- (31) Solache-Carranco, H.; Juarez-Diaz, G.; Martinez-Juarez, J.; Pena-Sierra, R. *Rev. Mex. Fis.* **2009**, *55*, 393.