

原子级精确纳米团簇超结构及其自组装机理

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/23002.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

原子级精确纳米团簇超结构及其自组装机理。

2023年5月1日，美国弗吉尼亚大学张森教授研究团队在Nature Synthesis期刊上发表题为Nanocluster superstructures assembled via surface ligand switching at high temperature的新研究。

基于精确控制的纳米级组分构建的超结构为有目的地设计和制造功能材料提供了新机会。然而，目前大规模合成精确超结构的策略很少。该工作报道了一种可扩展且普遍的方法，可用于合成由原子级精确的 $\text{Ce}_{24}\text{O}_{28}(\text{OH})_8$ 和其他稀土金属氧化物纳米团簇自组装而成的超结构，并详细描述了自组装机理。通过结合原位小角度X射线散射、非原位分子和结构表征以及分子动力学计算模拟，该项工作揭示了高温下配体从油酸到苯甲酸的转换机制控制了纳米团簇组装的形成。通过表面配体的化学调控可以控制超结构的分解和重组，并且还实现了多组分超结构的合成。这种超结构合成方法和准确的机理理解对于制备功能电子、等离子体、磁性和催化材料具有前景。

该论文通讯作者为张森(弗吉尼亚大学)，William A. Goddard

III(加州理工学院);共同第一作者为Grayson Johnson，Moon Young Yang，刘畅。

纳米颗粒的自组装超结构(超晶格)的合成中，通过控制组装成分集体相互作用可以有效地赋予新材料特殊性能。这种跨尺度的有序性，结合对每个组成纳米颗粒的物理尺寸和化学成分的精确控制，为电子材料、等离子体材料、磁性材料和催化材料等领域的开发提供了新的机遇。通常纳米颗粒超结构的合成依赖于粒间吸引/排斥力的调控(例如范德华力、静电力、氢键作用、溶剂相互作用力)从而最小化无序聚集体。这个目标可以通过控制界面区域的纳米颗粒表面导向(如DNA或聚合物引导组装)，通过溶剂耗竭相互作用或通过缓慢的溶剂蒸发过程得以实现。尽管近些年相关领域取得了实质性进展，但已建立的超结构合成方法的产量规模和可扩展性仍然较低。更重要的是，对组装机理认知的缺乏和对纳米组织单元原子级精度控制的欠缺严重限制了我们的合理有效设计超结构的能力。

该工作报道了一种大规模、一步胶体合成方法，用于制备由原子级精确的 $\text{Ce}_{24}\text{O}_{28}(\text{OH})_8$ (氧化铈)和其他稀土金属纳米团簇组成的超结构，并首次详细揭示了基于高温下表面配体交换的表面化学自组装机理。通过运用原位小角X射线散射技术，有关组成单元的形成过程和超结构有序性的信息可以在实时反应条件下被揭示。在合成过程中，原位小角X-射线散射表征表明1.4纳米的团簇组分在240度先形成，但超结构的形成发生在之后的高温区间(290度)。固体核磁共振和同位素标记实验表明高温下从油酸到苯甲酸配体的转换是超结构形成的主导机制。再结合实验生长纳米团簇的单晶和单晶X射线衍射表征，该工作对原子精确的 $\text{Ce}_{24}\text{O}_{28}(\text{OH})_8$ 纳米团簇的成核和组装途径进行了全面的阐述。

分子动力学模拟验证了高温下配体转换的热力学倾向和苯甲酸配体的 π - π 堆积相互作用在控制超结构生成中所起的关键作用。这种策略可拓展于广泛范围内的稀土金属氧化物纳米团簇超结构合成，并通过表面配体化学控制超结构的解离/重组。通过利用不同的纳米团簇组装单元，多组分超结构可以被成功制备，甚至是高熵合金类似超结构(HEAASs)。

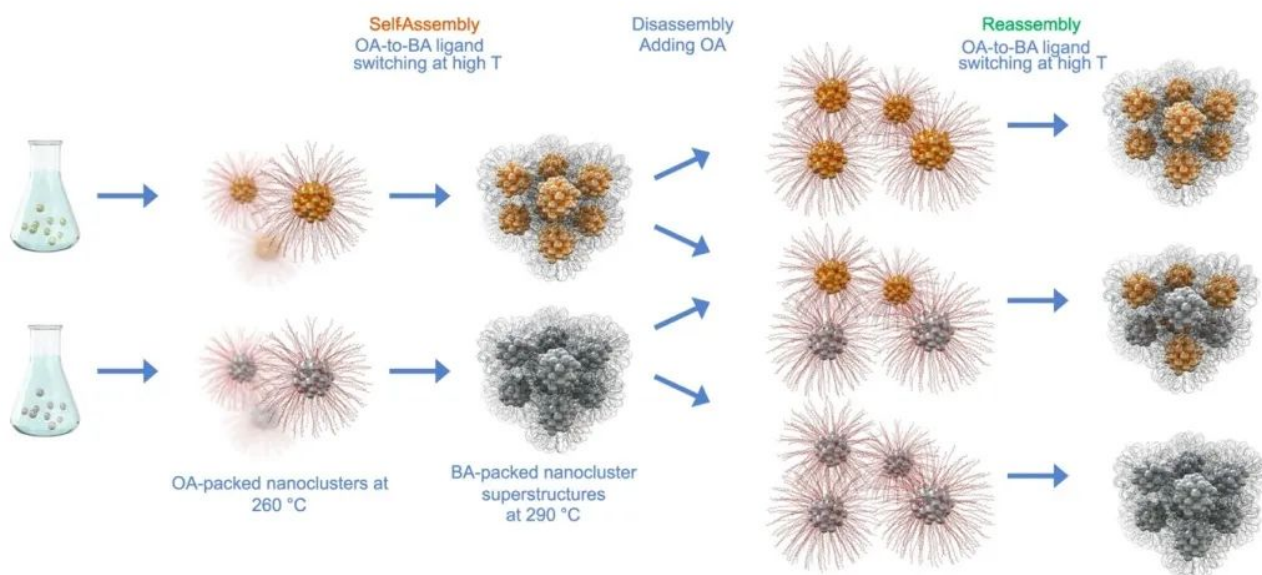


图1：纳米团簇超结构形成过程和调控示意图。

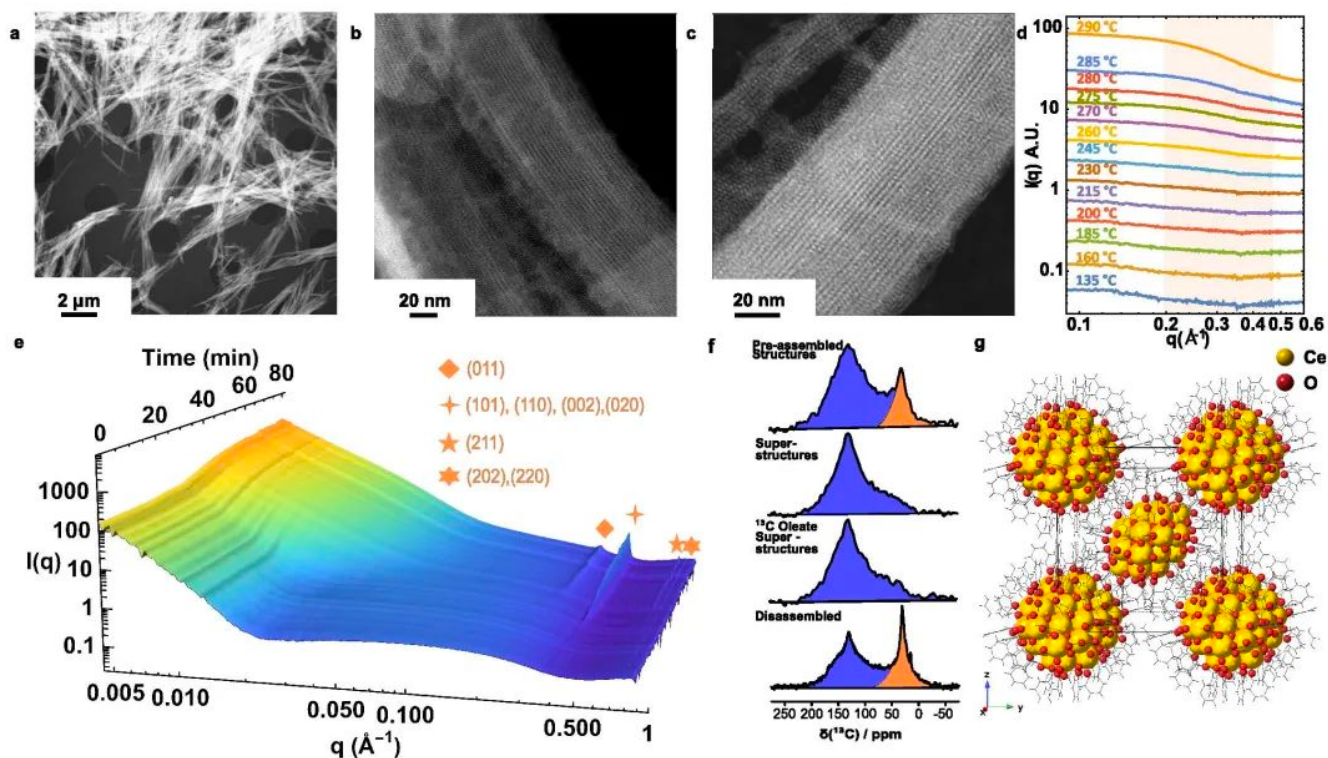


图2：超结构材料形貌和原子结构及原位小角散射表征。

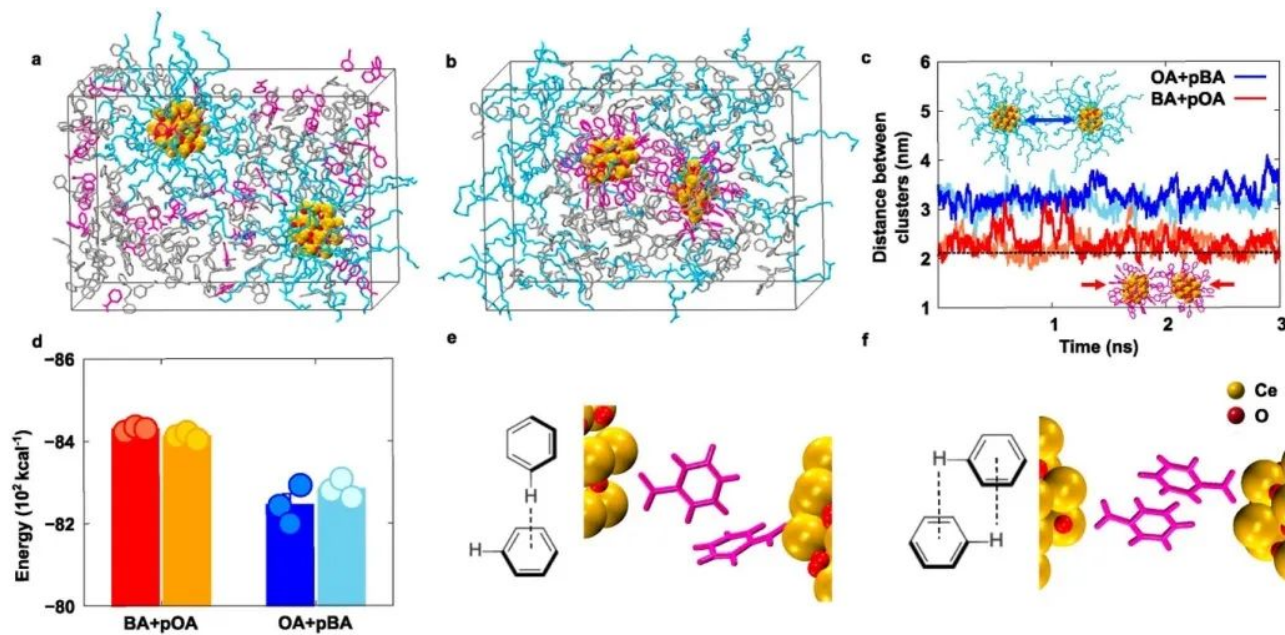


图3：分子动力学模拟纳米团簇相互作用。

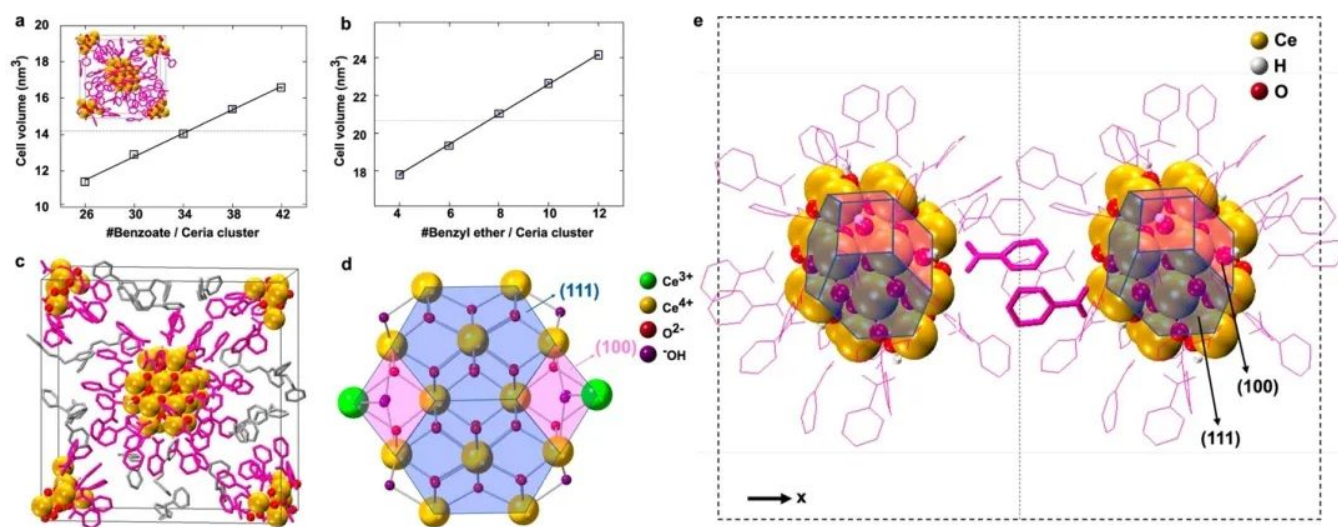


图4：超结构晶胞结构。

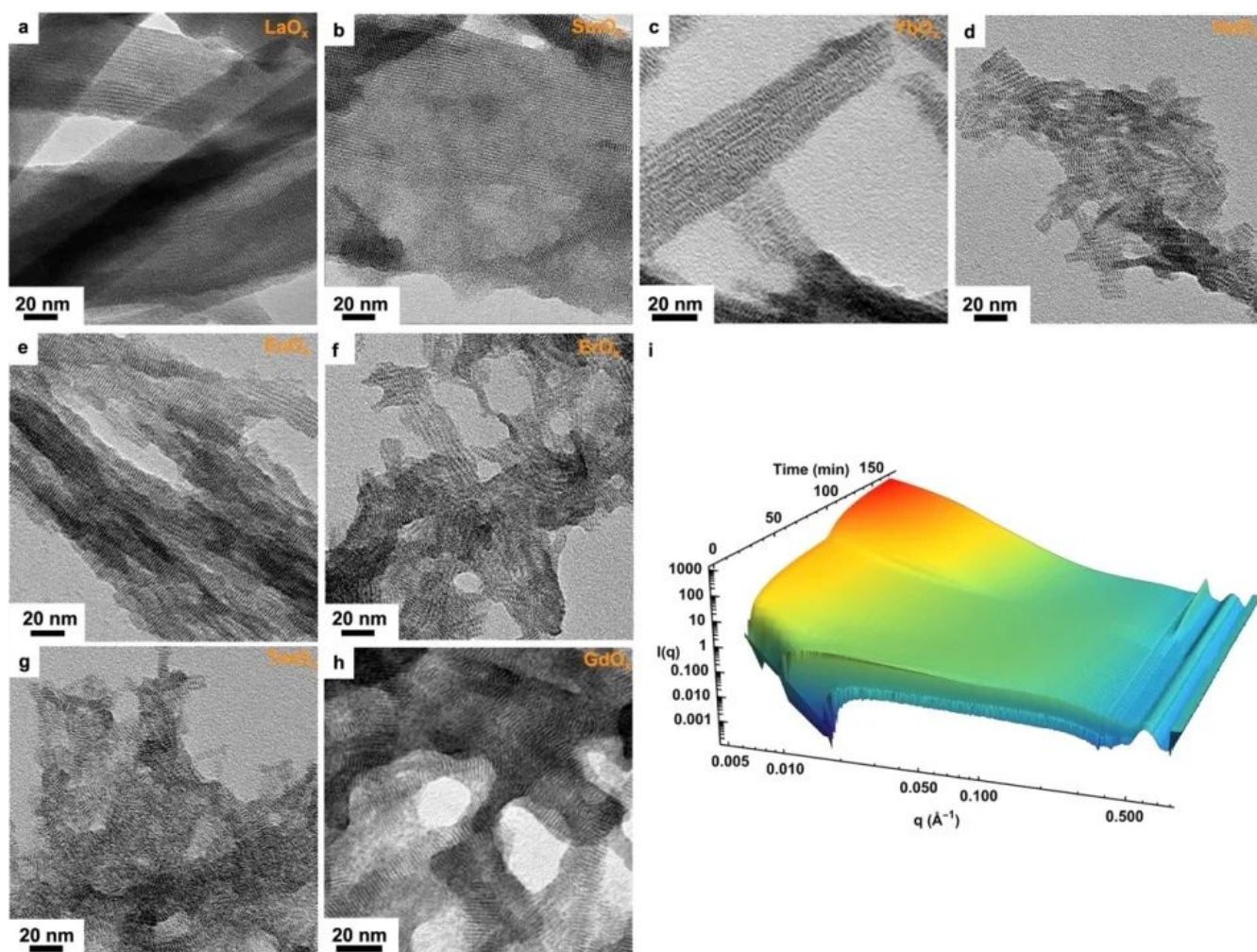
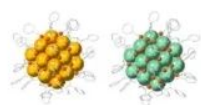
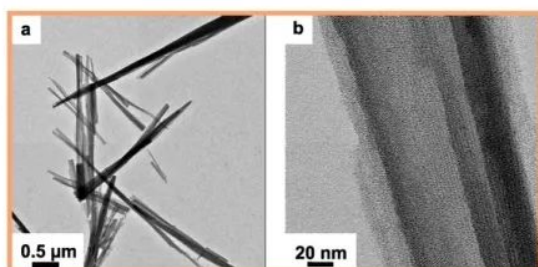


图5：拓展合成其他超结构。

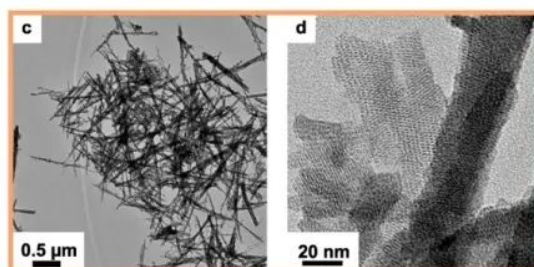
Binary Assembly



$\text{CeO}_x/\text{LaO}_x$



$\text{CeO}_x/\text{SmO}_x$



Ternary Assembly



$\text{CeO}_x/\text{LaO}_x/\text{SmO}_x$

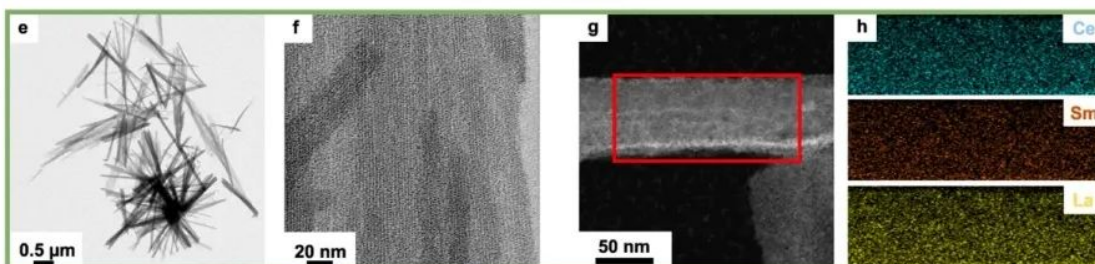


图6：多组分超结构材料。

(来源：科学网)

相关论文信息：<https://doi.org/10.1038/s44160-023-00304-8>

作者：张森等 来源：《自然-合成》

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发