第 10 期 2002 年 10 月 无机化学学报 CHINESE JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY Vol. 18, No. 10 Oct.,2002

综述

纳米有序体系的模板合成及其应用

包建春 1.2 徐 正*.1

('南京大学配位化学国家重点实验室,南京 210093)

(2南京师范大学化学与环境科学学院,材料科学实验室,南京 210097)

评述了以含有高密度的纳米柱形孔道的 Al₂O₃ 膜和有机聚合物膜为模板, 制备金属、合金、氧化物、半导体和聚合物及其 复合组份的一维纳米结构有序阵列的几种方法、纳米结构的性质和应用的研究进展。可用于模板合成的方法有电化学沉积法、 化学镀、化学聚合、化学气相沉积和溶胶-凝胶法等。取决于孔壁和所填充材料的化学性质, 所得阵列既可以是由纳米管也可以 是由纳米线组成。这样的有序阵列在光学、磁学、催化及电化学等领域有着重要的应用前景。制备新型复合纳米结构有序阵列、 开展纳米器件的研制是模板合成研究领域的重要方向。

关键词:	多孔三氧化二铝		模板合成	纳米结构
分类号:	0611.4	TB383		

自 1959 年费曼提出"bottom up"的观点至今,纳 米科学和技术已走过了40年的历程,取得了长足的 进展。纳米科技的研究对象涉及诸多领域、根据其 与传统学科领域的结合可细分为纳材料学、纳电子 学、纳化学、纳生物学和纳加工等;根据其功用性,可 将纳米科技分为纳米材料、纳米器件和纳米检测与 表征三个研究领域。纳米材料是纳米科技发展的重 要基础,这十几年来,从研究的内容和特点来说纳米 材料研究可分为三个阶段: 第一阶段主要是探索用 各种方法合成纳米粉体材料、块体或薄膜材料,寻找 表征纳米结构的合适手段并研究其特殊的性质: 第 二阶段是利用纳米结构的特殊性质设计合成出纳米 复合材料,通常采用纳米微粒与纳米微粒复合、纳米 微粒与块体复合以及纳米薄膜之间的复合; 第三阶 段即目前的研究重点在于纳米组装体系、人工组装 的纳米结构体系受到人们的关注并正在成为纳米科 学研究的新热点,通常把这类体系称作纳米结构组 装体系。它的基本内涵是以纳米颗粒(纳米线或纳 米管)为基本单元在二维和三维空间组装排列成具

有纳米结构的体系,包括纳米阵列体系、介孔组装体 系、薄膜镶嵌体系等等,纳米颗粒可以有序或者无序 地排列于其中。如果说前面两个阶段的研究带有一 定的随机性的话,那么第三阶段的研究则更强调按 人们的意愿设计、组装、开发出自然界中尚不存在的 新的物质体系,以合成出具有人们所期望特性的纳 米材料。可以预见,纳米结构组装体系是未来纳米材 料研究的主导领域。

制备纳米材料的方法有多种,如蒸发冷凝法、沉 淀法、水热法、溶胶-凝胶法、化学气相沉积和电化 学沉淀法等。虽然用这些方法已合成了许多具有各 种结构和性能的纳米材料,但还存在着一些问题如 粒子大小和形状不易控制、粒子无序排列及制备条 件苛刻等。因此探索既能方便地制备出粒子的尺寸 和形状可控、粒子排列又有序的方法是纳米材料研 究领域中的一个难点。

近年来,随着对纳米材料研究的不断深入,一 种称之为模板合成的方法越来越引起人们的关 注^[1-23]。根据模板的结构可分为软模板法和硬模板

FI 11 11

收稿日期:2002-06-04。收修改稿日期:2002-07-01。

国家自然科学基金资助项目(No. 20073021)、江苏省自然科学基金资助项目(No. 1999HXX000OS72)和江苏省教育厅自然科学基金资 助项目(No. 01KJB150005)。

^{*}通讯联系人。E-mail: zhengxu@ netra. nju. edu. cn

第一作者:包建春,男,39岁,副教授,南京大学博士研究生;研究方向:纳米材料化学。

· 966 ·

法。例如、用琥珀酸二异辛酯磺酸钠与水和异辛烷 制成的反相胶束作为模板,制成了单分散性良好、尺 寸为 10nm 左右的 ZnS 颗粒; 用非离子表面活性剂 与有机溶剂制成的微乳液作模板、通过 TiC 与氨水 溶液反应, 合成了 TiO2 纳米颗粒。这些属于软模板 法的例子。其它可用作软模板的体系有管状的烟叶 枯黄病毒、球形的脱铁蛋白、有特定孔道结构的液晶 体系和嵌段共聚物体系等。硬模板法是以含有有序 多孔材料为模板, 在孔内合成所要的各种微米和纳 米有序阵列,取决于材料和孔壁的化学性质,有序阵 列既可以是由纳米线也可以是由纳米管所组成。用 这种方法可以制备金属[9~19]、半导体[20,21]、碳[22,23]、 聚合物^[2~8]和其它材料组成的纳米管和纳米线,它 们可以是单组分材料,也可以是复合材料(在管内甚 至可包裹生物材料);制得的纳米粒子尺寸分布非常 狭窄,并且通过调整制备模板的各种参数或选择不 同的模板可制得所需不同尺寸的纳米结构, 这从某 种程度上来说真正实现了对纳米结构的有效控制。 目前具有非常小直径的管和线的纳米结构已能制 备。例如,使用这种方法,直径小于3 nm 的导电聚合 物纳米线^[24]、直径为4Å的单壁碳纳米管^[25]已被制 得。由于所使用的模板含有直径均一的有序多孔结 构、所以用这种方法有可能得到用其它方法得不到 的有序排列的纳米阵列结构(纳米管、纳米线或量子 点);该法对制备条件要求不苛刻,操作简单,较易实 施、是一个既具有普遍适用性又具有前沿性的方 法。目前, 被广泛用于硬模板合成的纳米多孔模板 主要有有机聚合物膜、多孔 Al₂O₃ 膜和介孔沸石^[25] 等,其它一些可被使用的模板有多孔玻璃[26]、多孔 Si 模板^[27]、MCM-41^[28]、金属^[29]等。相信随着对纳米 材料研究的不断深入,还会有更多更新颖的模板方 法出现。限于篇幅,本文结合本课题组的研究工作 对以多孔 Al₂O₃ 膜和有机聚合物膜为模板制备一维 纳米结构有序阵列及其应用作一简要评述。

多孔 Al₂O₃ 膜和有机聚合物膜的 结构

1.1 有机聚合物膜

这是目前使用较为广泛的一类模板。其制作方 法是利用高能粒子轰击高聚物薄膜,造成膜的局部 结构发生变化,然后用化学方法进行刻蚀,凡受高能 粒子轰击的区域,聚合物容易溶解,形成直径均匀的 孔。但这些孔道并不是相互平行的, 膜厚度一般 为6~20μm, 商品膜的孔径从几百 nm 至 10nm, 孔 密度约为 10⁹ 个孔/cm², 比阳极氧化铝膜要低(图 1A)^[30]。这些商品膜可用聚碳酸酯或聚酯制备。 1.2 **多孔**, Al₂O₃ 膜

多孔 Al₂O₃ 膜可通过金属铝在酸性溶液中阳极 氧化制得,膜中含有以六方排列、直径一致的圆柱 形孔道(图 1B),孔道几乎垂直于膜表面。依电解时 所加的氧化电势、电解质类型及电解时间的不同,可 得不同孔径的膜,孔直径最大为 200nm 最小可至 5nm^[13,15],孔密度则可高达 10¹¹ 个孔/cm²,膜的厚度 从 10µm 到 100µm。如果要用模板方法大量生产纳 米材料的话,有高的孔密度是很重要的,因为高的孔 密度可以增加单位面积纳米粒子的含量。多孔 Al₂O₃ 膜中的孔高度有序,对热和化学稳定性好并且对可 见光透明,便于研究光学性质及制成光电器件等, 因此是一种比较理想的模板。



图 1 聚碳酸酯模板膜的扫描电子显微镜照片(A)和 三氧化二铝模板膜的透射电子显微镜照片(B)

Fig. 1 (A): SEM image of the polycarbonate template membrane; (B): TEM image of the alumina template membranes 2 模板合成方法

模板合成方法适用的范围很广,在合成时需要 注意以下几点:(1)前体溶液能够湿润(wet)孔(即 考虑亲水/疏水);(2)沉积反应过程不宜太快以免 堵塞孔道;(3)在反应条件下基体膜是稳定的(热和 化学稳定性)。下面介绍五个代表性的合成方法。

2.1 电化学沉积

在孔道内进行材料的电化学沉积需要在模板膜 的一个表面上涂一层金属膜(通过离子溅射或热蒸 发)作为电镀的阴极^[14-17],用这种方法已经在多孔 聚合物膜、多孔 Al₂O₃ 膜和多孔玻璃膜中制备出各 种金属纳米线阵列,如金、银、铜、铂、镍、铁及某些合 金等。这种方法的一个突出优点是这些纳米线的长 度可以通过改变实验条件加以控制,例如可通过控 制沉积金属的量来获得具有不同长径比的金属纳米 线阵列。控制金属纳米线的长度或长径比对光学、 磁学性质的研究特别重要,因为长径比对金属纳米 粒子的这些性质有重要影响^[13-15,19]。图 2(A)所示为 Ni 纳米线的 TEM 图。在有机聚合物膜中 Ni、Co 纳米 线也已制得^[31]。

为了制备金属纳米管,需对 Al₂O₃ 膜孔壁用适 当的试剂("分子锚")进行化学修饰,使金属能很好 地沉积在孔壁上^[17,32,33]。例如,金纳米管的制备就是 先用氰基硅烷对 Al₂O₃ 膜的孔壁进行修饰,再进行 电化学沉积而制得的(图 2B)^[17,22]。我们选用含胺基 的硅烷对 Al₂O₃ 膜孔壁进行化学修饰后成功的制得 了长达几十微米的 Ni、Co 磁性金属纳米管有序阵 列^[33](图 3A 和 B)。有趣的是,用同样的 Al₂O₃ 膜,通 过改变电沉积时的电流密度,我们还得到了新型的 由许多纳米晶须堆积而成的纳米丝(图 3C)。这意味 着通过表面修饰和改变电流密度,可以调控孔道内 纳米粒子的生成。这种巧妙的将形状选择与有序组 装结合在一起的方法,也适用于其它一些一维金属 纳米结构的制备。

电化学沉积还可被用来在这些模板孔内合成导 电聚合物(如聚吡咯、聚苯胺和聚甲基噻吩)^[7]。当在 蚀刻聚碳酸酯膜孔内合成这些聚合物时,聚合物优 先在孔壁成核和生长。通过控制聚合时间,可以得 到薄壁管、厚壁管或固体丝。聚合物优先在孔壁成 核和生长的原因是简单明了的^[8],因为尽管单体是 可溶的,但这些聚合物阳离子是完全不溶的。因此,



图 2 (A) Ni 纳米线的 TEM 图; (B) 金纳米管的 SEM 图; (C) 聚吡咯纳米管的 TEM 图

50 nm

Fig. 2 Electron micrographs of nanotubules and nanowires:(A) TEM of Ni nanowires; (B) SEM of Au microtubules; (C) TEM of polypyrrole nanotubules

在聚合物和孔壁之间是憎溶剂性相互作用。当然还 有静电作用力,因为聚合物是阳离子,孔壁是带负电 荷的。

· 967 ·

在多孔 Al₂O₃ 模板孔内用电化学沉积法还制得 了 CdS、CdSe 等半导体纳米线^[34,35]。

2.2 化学镀

化学镀就是使用化学还原剂将金属从溶液中镀



- 图 3 Ni 纳米管的 TEM 图(A)和 SEM 图(B), (C)由纳米 晶须堆积而成的 Co 纳米丝
- Fig. 3 (A) TEM image of Ni nanotubules; (B) SEM image of Ni nanotubules. (c) TEM image of Co nanowires composed of whiskers-like Co nanoparticles

到表面上去。该方法不同于电化学沉积,被镀的表面 不必是导体。将金和其它金属从溶液中镀到塑料和 Al₂O₃ 膜孔道上去的方法已被开发^[10]。这种方法包 括用敏化剂(典型的如 Sn²⁺离子)处理膜表面(孔壁 和膜表面),敏化剂通过同膜表面的氨基、羰基和羟 基等基团键合,然后将这敏化过的膜暴露于 Ag⁺溶 液中,膜表面形成了不连续的纳米级银粒子,最后将 镀了银的膜浸于含有 Au¹和还原剂的镀金液中,得 到了膜表面和孔壁镀金的复合材料。

化学镀的特点是金属沉积是从孔壁开始的。调 节沉积时间,既可以得到中空的金属管,也可以得到 实心的纳米线。与电化学沉积法不同,金属纳米线的 长度不能调控,但管的内径可以通过改变金属沉积 时间而任意控制^[10,11]。外径由模板膜孔道的直径决 定。

2.3 化学聚合

聚合物纳米线、纳米管的模板合成可通过将模板浸入含有单体和引发剂的溶液中来完成。这种方法可用来在各种模板膜孔道内合成多种导电聚合物^[3,37,38]。当电化学聚合时,聚合物优先在孔壁成核和生长,因此沉积时间短时得到纳米管而经过长时间沉积后得到纳米线。用这种膜已经得到聚吡咯纳米管和一些其它导电高分子的纳米线和纳米 管^[8,37-43],并且发现它们具有很高的电导率,这归因于导电高分子沉积的有序性^[37]。

非导电聚合物也可以在这些模板膜孔内用化学 方法得到。例如,将 Al₂O₃ 模板浸入含丙烯腈和引发 剂的溶液中,得到了聚丙烯腈(PAN)管^[22]。其内径随 浸入聚合槽中的时间的长短而改变,这些 PAN 管可 经进一步处理制得导体石墨碳管(图 4)^[22]。

2.4 溶胶-凝胶沉积

首先将前体分子溶液水解得到溶胶,再将 Al₂O₃ 模板浸入溶胶中,溶胶沉积到孔壁,经热处理后在孔 内就可得到管状或线状的产物。用这种方法已合成 得到了一些无机半导体材料如 TiO₂、ZnO 和 WO₃ 的 纳米管或纳米线^[20]。我们用该方法制得了 ZrO₂、SiO₂ 纳米管^[44]以及 CdS、C₆₀ 和 C₇₀ 纳米/亚微米线有序 阵列(图 5)^[45,46]。用溶胶 - 凝胶法在 Al₂O₃ 膜孔内制 得的是纳米管还是纳米线,取决于模板在溶胶中的 浸渍时间,浸渍时间短,得到纳米管而浸渍时间长则 得到纳米线。这表明溶胶粒子首先是被吸附在 Al₂O₃ 膜孔壁上,因为孔壁是带电荷的,带有相反电荷的溶

第10期

• 969 •





胶粒子易被孔壁吸附。还发现在孔内胶凝的速率要 比在体溶液中快,这可能是由于胶粒吸附到 Al₂O₃ 膜孔壁上,使溶胶粒子的局部浓度增大而造成的。



图 5 ZrO₂ 纳米管的 TEM 图(A)和 C₆₀ 纳米/亚微米 线的 SEM 图(B)

Fig. 5 Electron micrographs of nanotubules and nano/ submicron wires: (A) TEM image of ZrO₂ nanotubules; (B) SEM image of C₆₀ nano/ submicron wires

2.5 化学气相沉积

影响化学气相沉积(CVD)方法应用于模板合成 的一个主要障碍是其沉积速度常常太快,以至在气 体分子进入孔道之前,表面的孔就已被堵塞。但也有 几个成功的例子已见报道^[23,47]。我们以及其他几个 研究小组以多孔 Al₂O₃ 膜为模板均制得了碳纳米管 有序阵列:将孔道内壁负载了催化剂的 Al₂O₃ 膜放 入高温炉内(约 700℃),通入乙烯或丙烯气体,在孔 内发生热分解而形成碳管,碳管壁的厚度取决于反 应时间和前体的压力。另一个例子是利用已合成的 金属纳米阵列作为基底用于 CVD 沉积^[48]。例如,用 CVD 法可在金纳米管外包覆 TiS₂ 纳米管以制得 Au/TiS₂ 复合纳米结构(图 6)。

另外, 以多孔 Al₂O₃ 膜为模板用微波等离子体 化学气相沉积法还可合成金刚石纳米丝和纳米管有 序阵列^[49]。

3 性质和应用

当金属、半导体等粒子的大小进入纳米尺度后,



图 6 CV 法沉积 TiS2 在 Au 纳米管外围的 SEM 图 Fig. 6 SEM images of an ensemble of Au tubules after CV deposition of the outer TiS2 tubules

• 970 •

无机化 学学报

它们的光学性质^[13~15,50]、电性质^[51]、磁学性质^[52,53] 和催化性质^[20, 23]等与块材料会有很大差别, 这些新 的性质是人们关注的热点。如含金属纳米粒子的薄 膜可用于太阳能吸收器 [54],磁性金属纳米线阵列有 可能用作高密磁记录器的介质[52]。

3.1 光学性质

悬浮的金胶粒的颜色依它的粒子大小的不同而 呈现红、兰到紫色^[55], 与此相似, 电沉积到 Al₂O₃ 膜 孔内制得的不同形状的金纳米粒子其光谱吸收性质 也是不同的[13-15.50.56]。Al2O3 膜对可见光是透明的, 颜色主要是由金纳米粒子引起的。图7为各种金纳 米粒子/Al2O3 复合物的吸收光谱。随着长径比的减 小,最大吸收波长从 518nm(长径比 7.7) 位移到 738nm(长径比 0.38),颜色的改变是由形状诱导的 金纳米粒子等离子共振吸收带的改变所致(相应于 在纳米粒子上诱导最大电场的光波长)。这与 Maxwell-Garnett 理论^[19]的预期是一致的。



沉积在三氧化二铝模板中具有不同长径比的金纳米 粒子的紫外 - 可见吸收光谱

Experimental UV-Vis absorption spectra for the alumina membrane containing Au nanoparticle with various aspect

1化学性质

板合成的一个令人激动的应用领域是电化 用各种方法将许多一维或二维的纳米尺度的 **X**线组装在特定的导电基底上,就构成了纳 极(Nanoelectrode ensembles: NEE)^[10]。它在 一般微电极相似,但一般圆盘形微电极直

径 1mm 数量级, 而模板合成得到的纳米阵列电极的 直径很小(约10nm),因而在电化学测量中表现出更 强的选择性和更高的灵敏度,特别适合在高电阻性 介质中进行电化学研究以及进行氧化还原过程动力 学(该过程速度太快以致不能用通常的方法检测反 应中间体)研究 [57-60]。例如,研究表明由直径为 10nm 的纳米圆盘电极组成的纳米阵列电极其电分 析检测极限比具有相同几何面积的常规 Au 圆盘电 极要高三个数量级^[10]。图 8A 是常规的 Au 电极在各 种低浓度的 TMAFc⁺ 中测得的伏安图。

当 TMAFc*的浓度降低时,法拉第信号最终消 失在双层荷电流中。图 8B 是直径为 10nm 的 NEE 电 极(几何面积与图 8A 的电极相同) 在各种低浓度的 TMAFc⁺中测得的伏安图。虽然伏安图形是相似的, 但 NEE 的检测极限要高三个数量级。即常规电极的



E/V(vsAg/AgCl)

- 图 8 以扫描速率 100mV・s⁻¹在 50 mmoL・L-1 NaNO₃, $[TMAFc^+] = 0.5$ (a), 7.8 (b), 15.6 (c), 31. 2µmoL・L⁻¹ (d) 溶液中 Au 盘电极(A) 和在 $1 \text{ mmoL} \cdot L^{-1} \text{ NaNO}_3$, $[TMAFc^+] = 0.5$ (a), 7.8 (b), 15.6 (c), 31.2nmoL·L⁻¹ (d) 溶液中
- 10nm NEE Au 电极(B) 的循环伏安图 Fig. 8 Cyclic voltammograms at 100mV · s⁻¹ in aqueous $TMAFc^+$ at (A) a gold macrodisk electrode in $50 \text{mmoL} \cdot L^{-1} \text{NaNO}_3 [TMAFc^+] = 0.5 (a), 7.8$ (b), 15.6 (c), 31.2 μ moL · L⁻¹ (d); (B) a 10nm NEE in $1 \text{ mmoL} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaNO}_3 [TMAFc^+] = 0.5$ (a), 7.8 (b), 15.6 (c), 31.2nmoL \cdot L⁻¹ (d)

检测极限大约是 $2\mu moL \cdot L^{-1}$, 而 NEE 电极的检测 极限大约是 $2nmoL \cdot L^{-1}$ 。

3.3 磁性质

具有纳米结构的磁记录材料一直是人们感兴趣 的一个研究热点,研究对象包括纳米晶磁性材料、磁 性颗粒膜材料和磁性单层或多层膜材料等。理想的 磁记录材料应该是纳米粒子的粒径要均一, 磁性存 储的密度要高。磁性存储的密度主要是由存储每比 特所需面积所决定的,提高存储密度的有效方法之 一就是采用纳米线垂直于膜面的纳米线阵列来存 储。由于纳米线是垂直于膜面的,如果每个纳米线 都能存储一个比特,那么其存储密度就可以有很大 的提高。已有人用电子束刻蚀的方法,通过掩模和 化学沉积的手段制备出 1×10⁸ 根/mm² 纳米线的密 度,但这一方法很昂贵。Whitney 等报道了用高聚物 多孔膜模板制得金属纳米线阵列[52,61-64],测得的磁 滞回线表明,这些金属纳米线阵列具有高的磁各向 异性, 矫顽力在 150 Oe~680 Oe 之间(图 9)。Satoshi Kawai 测得了沉积于多孔 Al₂O₃ 孔中的 Fe、Co、Ni 及 其合金的一系列磁记录参数,包括矫顽力、写入电 流与读出电压的关系、不同频率下的复现电压等,结 果表明该材料具有较好的磁记录性能^[63]。Shiraki 等 已探讨了将这一材料应用于计算机磁盘记录介质的 可能性1641,将磁性金属纳米线阵列作磁记录介质, 具有存贮容量大、信息读写过程简单及不易失真等 优点。分层的 Co/Cu 纳米线有明显的巨磁阻效 应^[65]。由于 Al₂O₃ 膜易被酸、碱等腐蚀、继而会影响 磁性金属纳米线阵列性质的稳定性。最近我们成功



图 9 直径为 60nm 的 Co 纳米丝的磁滞回线(⊥:磁场垂直 于膜平面; //: 磁场平行于膜平面)

Fig. 9 Magnetization hysteresis loops with the magnetic field applied parallel (//) and perpendicular (\pm) to the film plane for an array of 60nm Co nanowires 的制得了碳纳米管包裹磁性金属纳米线和聚合物 纳米管包裹磁性金属纳米线的复合纳米阵列结 构^[66-68],由于有碳或聚合物包裹,磁性金属纳米线 阵列受环境影响较小,性质稳定,机械强度增加,更 易于制成器件,因此,开展这方面的研究更具有重大 的实用价值。

3.4 离子选择性

U型管浓差池可用来研究金纳米管膜的离子迁移性质(膜将两个不同水溶液分开,如图 10 所示)。 开始实验时,不同浓度的 KCl 溶液加到膜的两边, 参考电极置于每个溶液中以测定膜电位 (*E*_m)(图 11)。当纳米管的直径为 2nm 或更小时,膜表现为近 乎理想的阳离子选择性渗透,即这些膜可迁移阳离 子但不能通过阴离子^[11,32,69]。纳米管膜拒绝阴离子 通过的原因是由于 Cl⁻强烈地吸附在 Au 上,导致管



图 10 U型管浓差池示意图

Fig. 10 Schematic of a U-tube concentration cell



图 11 Em 随加于膜上电位变化而改变的示意图 Fig. 11 Variation of Em with potential applied to the membrane

II T **T**

第18卷

内表面有过量的负电荷(Cl⁻)。

通过在金纳米管上外加电位可以实现离子选择 性渗透。加负电位时,纳米管膜表现出理想的阳离 子选择性渗透,反之,加正电位时纳米管膜表现出理 想的阴离子选择性渗透。因为加负电位时,金管内 壁存在过量的负电荷,排斥阴离子;加正电位时发生 了相反的情况,阳离子被排斥而阴离子可通过。因为 Au 纳米管具有分子大小的尺寸和单分散性,因此这 种纳米结构有可能在分离分子方面有实际应用价 值。

3.5 催化性质

TiO₂ 的一个重要应用是作为有机分子光分解的 催化剂。TiO₂ 吸收紫外光产生电子孔穴对,电子孔 穴对与水作用产生羟基和过氧自由基,然后这些自 由基氧化有机分子。TiO₂ 纳米线具有大的表面积, 分解反应的速率将会增加。例如,用 Sol-Gel 法,在 Al₂O₃ 膜内合成的 TiO₂ 纳米线的比表面积约为 315cm²/cm² 膜^[20]。这意味着其催化速率比 TiO₂ 薄 膜要大 315 倍。

以水杨酸在 TiO₂ 纳米线阵列上的光分解为 例。图 12A^[20]上面的曲线是不含 TiO₂ 催化剂时的水 杨酸浓度的变化,未观察到显著的分解反应;中间的 曲线是在 TiO₂ 薄膜催化剂上的水杨酸的分解情况; 下面的曲线表明水杨酸在模板合成的 TiO₂ 纳米线 上的分解情况。从图 12B 可计算得到薄膜催化剂的 速率常数为 0.003min⁻¹,纳米线催化剂的速率常数 为 0.03min⁻¹。催化速率增大的倍数远远小于预期的 315 倍。这并不奇怪,因为大块 TiO₂ 薄膜表面有一定 程度的粗糙,实际表面积比预期的要高,导致有较高 的分解速率。另一方面 TiO₂ 纳米线彼此排列紧密, 许多表面没有照到太阳光,分解速率比预期值低也 是合理的。通过改变纳米线的直径、长径比以及纳 米线间的距离有可能获得最佳的结果。

另一个具有电催化活性的例子是^[23],用模板法 制得碳纳米管有序阵列后再在碳管内壁负载 Pt 或 Pt/Rh 纳米粒子作催化剂,将其用于电催化 O₂ 还原 和甲醇氧化,研究表明,碳管阵列/Pt 纳米颗粒电极 的 O₂ 催化还原电流要比负载有相同几何面积 Pt 的 玻碳电极的高 20 倍,这主要是由于碳管具有大的电 化学活性的表面积的缘故,这样的有序纳米阵列在 燃料电池中有重要的应用意义。



- 图 12 水杨酸在 TiO₂ 薄膜或 TiO₂ 纳米线作催化剂时的 光分解速率比较示意图(A)及其一级动力学反应 曲线(B)
- Fig. 12 A: Photodecomposition of salicylic acid in sunlight. Data for no photocatalyst, the thin film TiO₂ photocatalyst, and the fibrillar (200nm) photocatalyst are shown; B: First-order kinetics of the Photodecomposition of salicylic acid with both the thin film and fibrillar TiO₂ photocatalyst

4 复合纳米结构

制备含单一组分的纳米管或纳米线的方法已有 较多报道。近年来又有用化学方法制备同心复合纳 米结构的报道^[69]。例如,除了作光催化剂外,TiO₂ 还 具有光电能量转换的优良性能,大的比表面积有利 于TiO₂ 吸收太阳能。但TiO₂ 的电导率较低,内部电 阻太大,不利于电流通过。如采用管状复合纳米结构 则可以解决这个问题。用溶胶 - 凝胶法在 Al₂O₃ 模板 中制得 TiO₂ 纳米管(图 13A),再用化学聚合方法在 半导体纳米管内形成导电的聚吡咯纳米线(如图 13B),得到了 TiO₂/聚吡咯复合纳米结构。因为在每 个 TiO₂ 纳米管内部都有一个集电电极,因此,TiO₂/ 聚吡咯和 TiO₂/金属纳米线复合纳米材料应该是很 好的光电转换材料。我们用 sol-gel 法在 Al₂O₃ 模板 中制得 TiO₂ 纳米管,应用电化学方法进一步制得了



图 13 用 sol-gel 法制得的填充聚吡咯前(A)、后(B)的 TiO₂ 纳米管的 SEM 图

Fig. 13 SEM images of TiO₂ nanotubules prepared by sol-gel methods before (A) and after (B) filling with the polypyrrole nanowires

TiO₂ 纳米管/Ag 纳米线、TiO₂ 纳米管/Ni 纳米线等 同心复合纳米结构。初步研究表明,这样的复合纳 米结构具有较高的光电转换效率。

Martin 等报道用 TiS₂ 膜包裹的金纳米管是两组 分同心复合纳米管的另一个典型例子^[48](图 6)。TiS₂ 是充电锂电池中的一种 Li*嵌入材料。但它的电导 率较低,当在 TiS₂ 纳米管内部含有 Au 纳米管后(Au 电极集电体)就可以解决这个问题。Martin 等用化 学镀方法在聚碳酸酯膜孔内制得 Au 纳米管,将模 板溶解掉后通过 CVD 方法再在金纳米管的表面覆 盖一层 TiS₂,形成 TiS₂ 纳米管包裹的金纳米管复合 材料。实验表明将这种复合纳米结构制成 Li*嵌入 材料有很高的放电容量。TiS₂ - 聚吡咯复合纳米结构 也可以可逆的插入和放出 Li*。

作为锂电池中重要的阴极材料,聚吡咯/尖晶 石型 LiMn₂O₄ 复合纳米管也已有报道^[48]。该复合纳 米管体系的放电容量同聚吡咯包覆的 LiMn₂O₄ 薄膜 相比,在 0.1mA·cm⁻² 时前者大约大 2.5 倍,在 1.0mA・cm⁻² 时大约大 12 倍。这主要是由于充电 和放电时在大比表面积的纳米管电极上实际电流密 度的降低和 Li*离子扩散所经过的 LiMn₂O₄ 固体相 厚度的减少所致。

通过沉积相应的单体于孔中可制得聚合物微管 和纳米线,进一步可制得聚苯乙烯包裹的聚吡咯复 合纳米结构^[43]。而对导体/绝缘体/导体这样的同心 复合纳米管体系,含碳-聚丙烯腈-金的同心复合 纳米结构也已经制得^[22]。我们课题组用二次模板法 即先在 Al₂O₃ 膜孔内合成聚合物或氧化物或碳纳米 管有序阵列,以此为模板,结合电化学手段进一步合 成了聚合物纳米管/金属纳米线^[44]等新的同 心电缆式复合纳米结构。图 14 是 ZrO₂ 纳米管装填 单晶 Co 纳米丝的复合纳米结构的 TEM 图和相应的 选区电子衍射图。这样的复合纳米结构在高密磁记 录材料、传感器、纳米导线等方面有潜在的应用前 景。



图 14 (A) ZrO₂ 纳米管装填金属 Co 纳米丝复合纳米结 构的 TEM 图; (B) 图(A)中样品的选区电子衍射 图

Fig. 14 (A) TEM image of the ZrO₂/Co composite nanostructure; (B) Electron diffraction pattern taken from the sample in Fig. (A)

第18卷

自组装化学方法也被用来制备复合纳米体 系^[70]。例如,用化学镀的方法在聚碳酸酯模板膜内 制得金纳米管,将含金纳米管的膜浸入十六硫醇溶 液中,硫醇自组装到金纳米管的内表面上。由于这 种自组装化学方法可应用于许多具有不同官能团的 物质,因此应用该法可以制备具有不同化学性质的 复合纳米管。

5 总 结

综上所述,对于合成纳米材料来说,模板合成是 一种非常简便有效的方法,可合成各种纳米材料如 金属、聚合物、碳和半导体以及由多种材料组成的复 合纳米管或纳米线体系。应用范围覆盖从化学分 析、分子分离到超痕量分子检测;从基本的光学研究 到生物传感器、电子和电光装置、磁性材料的研制 等;从生物包覆膜(bioencapsulation)、生物反应器到 高 比 表 面 催 化 剂 以 及 电 化 学 能 量 转 换 器 (electrochemical energy production)的开发等众多领 域。因此开展这方面的研究具有重要的理论意义和 应用价值。当前制备很小直径的纳米材料及新型复 合纳米结构体系,探索尺寸效应对材料性质的影响, 以及进一步深入开展其纳米器件的研制是模板合成 研究领域的重要方向。

参考文献

- [1] Ozin G. A. Adv. Mater., 1991, 4, 612.
- [2] Martin C. R., Parthasarathy R. V. Adv. Mater., 1995, 7, 487.
- [3] Parthasarathy R. V., Martin C. R. Nature, 1994, 369, 298.
- [4] Martin C. R., Parthasaratby R. V., Menon V., Synth. Met., 1993, 55, 1165.
- [5] Martin C. R. Adv. Mater., 1991, 3, 457.
- [6] Che G., Lakshmi B. B., Martin C. R., Fisher E. R. Langmuir, 1999, 15, 750.
- [7] Van Dyke L. S., Martin C. R. Langmuir, 1990, 6, 1118.
- [8] Liang W., Martin C. R. J. Am. Chem. Soc., 1990, 112, 9666.
- [9] Hulteen J. C., Menon V. P., Martin C. R. J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1996, 92, 4029.
- [10] Menon V. P., Martin C. R. Anal. Chem., 1995, 67, 1920.
- [11] Nishizawa M., Menon V. P., Martin C. R. Science, 1995, 268, 700.
- [12]Brumlik C. J., Menon V. P., Martin C. R. J. Mater. Res., 1994, 9, 1174.
- [13] Foss Jr. C. A., Hornyak G. L., Stockert J. A., Martin C. R. J. Phys. Chem., 1994, 98, 2963.

- [14] Foss Jr. C. A., Hornyak G. L., Stockert J. A., Martin C. R. Adv. Mater., 1993, 5, 135.
- [15]Foss Jr. C. A., Hornyak G. L., Stockert J. A., Martin C. R. J. Phys. Chem., 1992, 96, 7497
- [16] Tourillon G., Pontinnier L., Levy J. P., Langlais V. Electrochem. Solid-State Lett., 2000, 3, 20.
- [17] Brtimlik C. J., Martin C. R. J. Am. Chem. Soc., 1991, 113, 3174.
- [18] Hou Z., Abbott N. L., Stroeve P. Langmuir, 2000, 16, 2401.
- [19] Hornyak C. L., Martin C. R. J. Phys. Chem., 1997, 101, 1548.
- [20] Lakshrni B. B., Dorhout P. K., Martin C. R. Chem. Mater., 1997, 9, 857.
- [21] LI Yan (李 彦), ZHANG Qing-Min (张庆敏), HUANG Fu-Zhi (黄福志), WAN Jing-Hua (万景华), GU Zhen-Nan (顾镇南) Wuji Huaxue Xuebao(Chinese Journal of Inorganic Chemistry), 2002, 18, 79.
- [22]Parthasarathy R. V., Phani K. L. N., Martin C. R. Adv. Mater., 1995, 7, 896.
- [23] Che G., Lakshmi B. B., Fisher E. R., Martin C. R. Nature, 1998, 393, 346.
- [24] Wu C. G., Bein T. Science, 1994, 264, 1757.
- [25] Tang Z. K., Zhang L., Wang N., Zhang X. X., Wen G. H., Li G. D., Wang J. N., Chan C. T., Sheng P. Science, 2001, 292, 2462.
- [26]Tonticci R. J., Justus B. L., Campillo A. J., Ford C. E. Science, 1992, 258, 783.
- [27] Fan S., Chapline M. G., Franklin N. R., Tombler T. W., Cassell A. M., Dai H. Science, 1999, 283, 512.
- [28] Beck J. S., Vartuli J. C., Roth W. J. J. Am. Chem. Soc., 1992, 114, 10834.
- [29] Masuda H., Fukuda K. Science, 1995, 268, 1446.
- [30] Fleisher R. L., Price P. B., Walker R. M. Nuclear Tracks in Solids, University of California Press: Berkeley, CA, 1975.
- [31] Ferre R., Ounadjela K. Phys. Rev. B: Condens. Matter, 1997, 56, 14066.
- [32] Martin C. R., Nishizawa M., Jirage K., Kang M. J. Phys. Chem., 2001, B105, 1925.
- [33] Bao J., Tie C., Xu Z., Zhou Q., Shen D., Ma Q., Adv. Mater., 2001, 13, 1631.
- [34]Xu Y., Xu D., Chen D., Guo G., Li C. Acta Physico-Chimica Sinica, 1999, 15, 577.
- [35] Routkevitch D., Bigioni T., Moskovits M., Xu J. J. Phys. Chem., 1996, 100, 14037.
- [36]Shen C. M., Zhang X. G., Li H. L. Mater. Sci. Eng. A., 2001, A303, 19.
- [37] Parthasarathy R. V., Martin C. R. Chem. Mater., 1994, 6, 1627.
- [38] Iwasaki T., Motoi T., Den T. Appl. Phys. Lett., 1999, 75, 2044.
- [39] DeVito S., Martin C. R. Chem. Mater., 1998, 10, 1738.
- [40] Demoustier-Champagne S., Legras R. J. Chim. Phys. Phys. -Chim. Biol., 1998, 95, 1200.

· 975 ·

- [41] Martin C. R., Van Dyke L. S., Cai Z., Liang W. J. Am. Chem. Soc., 1990, 112, 8976.
- [42]Piraus L., Dubois S. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect., 1997, B131, 357.
- [43] Cepak V. M., Martin C. R. Chem. Mater., 1999, 11, 1363.
- [44] Bao J., Tie C., Xu Z., Ma Q., Shang H. Adv. Mater., 2002, 14, 44.
- [45]Cao H., Xu Z., We X., Ma Q., Xu Z. Chem. Commun., 2001, 541.
- [46]Cao H., Xu Y., Hong J., Liu H., Yin G., Li B., Tie C., Xu Z. Adv. Mater., 2001, 13, 1393.
- [47]Zhang X. Y., Zhang L. D., Zheng M. J., Zhao G. H. J. Cryst. Growth, 2001, 223, 306.
- [48]Che G., Jirage K. B., Fisher E. R., Martin C. R. J. Electrochem. Soc., 1997, 44, 4296.
- [49] Masuda H, Yanagishita T., Yasui K., Nishio K., Yagi I., Rao T. N., Fujishima A. Adv. Mater., 2001, 13, 247.
- [50] Pan S. L., Chen M., Li H. L. Colloids Surf. A, 2001, 180, 55.
- [51] Masden J. T., Giordino N. Phys. Rev. B, 1987, 36, 4197.
- [52] Whitney T. M., Jiang J. S., Searson P. C. Science, 1993, 261, 1316.
- [53] García J. M., Asenjo A., Velázquez J., García D., Vázquez M. J. Appl. Phys., 1999, 85, 5480.
- [54]Patel R. D., Takwale M. G., Nagar V. K., Bhide V. G. Thin Solid Films, 1984, 115, 169.
- [55] Van de Hulst J. C. Light Scattering by Small-Particles,

Dover: New York, 1981, 397.

- [56] Hornyak G., Kroll M. Chem. Eur. J., 1997, 3, 1951.
- [57] Drew S. M., Wrightman R. M. J. Electroanal Chem., 1991, 317, 117.
- [58] Bento M. F., Medeiros M. J., Montenegro M. L. J. Electroanal. Chem., 1993, 345, 273.
- [59] Bond A. M., Henderson T. L. E., Mann D. R. Anal. Chem., 1988, 60, 1878.
- [60]Karpinski Z. J., Osteryoung R. A. J. Electroanal. Chem., 1993, 349, 285.
- [61] Meier J., Doudin B., Ansermet J. -Ph. J. Appl. Phys., 1996, 79, 6010.
- [62] Arai K. I., Kang H. W., Kamigaki T. IEEE. Trans., 1990, 26, 2295.
- [63] Kawai S., Ishiguro I. J. Electro. Soc., 1976, 123, 1047.
- [64]Shiraki M., Wakui Y., Tokushima T. IEEE. Trans., 1985, 21, 1465.
- [65] Fert A., Piraux L. J. Magn. Magn. Mater., 1999, 200. 338.
- [66]Cao H., Xu Z., Sang H., Sheng D., Tie C. Adv. Mater., 2001, 13, 121.
- [67] Cao H., Tie C., Xu Z., Hong J., Sang H. Appl. Phys. Lett., 2001, 78, 1592.
- [68] Cao H., Xu Z., Sheng D., Sang H., Hong J., Du Y. J. Mater. Chem., 2001, 11, 958.
- [69] Cepak V. M., Hulteen J. C., Martin C. R. Chem. Mater., 1997, 9, 1065.
- [70] Kyotani T., Tsai L., Tomita A. Chem. Mater., 1996, 8, 2109.

Template Synthesis of Ordered Nano-System and their Applications

BAO Jian-Chun^{1,2} XU Zheng^{*,1}

(1 State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

(² College of Chemistry and Environmental Science, Laboratory of Materials Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097)

The template-synthesis method is a general approach for preparing nanomaterials. It involves the synthesis of the nanostructure of a desired material within the pores of a nanoporous membrane such as alumina and polycarbonate membrane. Because the channels of these membranes are cylindrical with uniform diameter, monodisperse nanowires of the desired material are obtained. Depending on the chemistry of the pore wall and material, these nanowires may be either hollow (tubule) or solid (a fibril). This method has been used to prepare nanostructures composed of metals, carbons, semiconductors, polymers, and Li⁺-intercalation materials and some novel composite nanostructures. This article mainly reviews the general approach for the preparation of nanomaterials using a nanoporous alumina membrane as a template and its application.

Keywords: porous alumina template-synthesis nanostructures