

一维纳米结构材料的制备与组装

Preparation and Assemble of One-dimensional Nanostructure Materials

普志发 / PU Zhi-fa^{1,2}, 胡长文 / HU Chang-wen^{1,2}, 孙根班 / Sun Gen-ban^{1,2}

1. 北京理工大学化学物理研究所 / 2. 北京理工大学理学院化学系

1. The Institute for Chemical Physics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China

2. Department of Chemistry, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China

[摘要] 一维纳米结构材料在纳米电子学、纳米光电子学、超高密度存储和扫描探针显微镜诸多领域具有潜在的应用前景, 已成为 21 世纪化学、物理学、材料学及生命科学等科技领域的研究热点。结合近期研究工作, 主要介绍了一维纳米结构材料的制备方法和组装策略, 并简要概述了一维纳米结构材料的应用前景及其国内外最新研究进展。

[关键词] 一维纳米材料, 纳米线, 纳米棒, 纳米管, 组装

[中图分类号] O611.4 **[文献标识码]** A

[文章编号] 1000-7857 (2005) 08-0010-07

Abstract: One-dimensional nanomaterials become a focus in chemical, physical, material and bionomical fields, largely is due to their wide applications in areas of nanoelectronics, nanooptoelectronics, high-density storage and scanning probe microscope. The article mainly illustrates the preparation and assemble strategies of one-dimensional nanomaterials and briefly summarizes their recent progress, properties and applications.

Key Words: one-dimensional nanomaterial, nanowire, nanorod, nanotube, assemble

CLC Number: O611.4 **Document Code:** A

Article ID: 1000-7857(2005)08-0010-07

纳米结构是以纳米尺度的物质单元为基础, 按一定规律构筑或营造的一种新的体系^[1], 根据其基本单元维度的不同可分为零维、一维以及二维结构。一维纳米结构材料是指在两维方向上为纳米尺度、长度为宏观尺度的新型纳米结构材料, 通常包括纳米管、纳米棒、纳米线、纳米纤维、纳米带以及同轴纳米电缆等。

早在 20 世纪初, 随着胶体化学的建立, 人们就对直径为 10^{-9} m 的微粒进行了初步研究^[2]。经过近一个世纪的努力探索, 人们已经发展了一系列方法来制备零维纳米材料, 已由当初的“自上而下 (top-down)”的机械方法, 逐渐发展到“自下而上 (bottom-up)”的化学可控合成, 并对其进行组装, 设计成宏观固体材料, 为零维纳米材料的实际应用和工业化生产奠定了理论基础。与之相比较, 一维纳米结构材料的制备和研究发展相对迟缓, 直到 1991 年 Iijima^[3]首次用高分辨电镜发现碳纳

米管, 一维纳米结构材料才引起人们的广泛关注。随后在下一代量子器件和纳米结构器件材料需求的驱动下, 一维纳米结构材料的设计和合成迅速成为纳米材料科学领域新的研究热点。近年来人们已经利用多种方法相继合成了各种类型的一维纳米结构材料^[4-9], 并对某些体系的单根纳米结构的物理性质进行了成功测量, 有力地推动了一维纳米结构材料器件的发展, 而且又对其可控合成提出了更高的要求。

纳米材料的发展之初就本着“为我所用”的原则, 吸收兼纳各种材料的制备方法^[10]。因此, 凡可用于其它材料的制备方法都有可能用于纳米材料的制备。现在已经成功发展的合成方法有: 机械球磨法、蒸发冷凝法、溶胶凝胶法、气相沉积法 (CVD)、辐射法、模板法、热分解法、超声波法、化学还原法、化学沉淀法、微乳液法、有机金属 / 有机非金属前驱体法、水 (溶剂) 热法、电解法以及微生物法等。

对于合成特定的纳米材料, 常常需要多种方法的有机组合。对于某一类合成方法, 也有许多分支, 使得各种方法相互渗透。以模板法为例, 有液晶模板、生物模板、分子筛模板、高分子模板、单分子膜模板和碳纳米管模板等。总之, 同其它事物的发展规律一样, 纳米材料的合成也遵循从简单到复杂、从低级向高级、由单一学科向多学科交叉融合的方向发展, 现今已成为化学、物理学、材料学及生命科学等科技领域中互相渗透和研究的热点。

纳米材料的制备一般分为两个层次: 一是纳米结构材料的合成, 即不同形貌和尺寸纳米基元的可控合成; 二是纳米结构的构建, 即如何按人们的意志将孤立的纳米基元构筑成一个纳米结构的组装体系, 使之产生单个纳米基元所不具备的新性质。纳米结构除具有纳米微粒的特性, 如量子尺寸效应、表面效应等特点外, 还存在由于纳米基元组合引起的新的效应, 如量子耦合效应和协同效应等。

1 一维纳米结构材料的制备

本质上讲, 一维纳米结构制备就是研究晶体的线性生长^[11]。从气相、液相或者固相原料制备晶体, 一般包括 2 个基本步骤: 成核和生长。当物质的组分单元 (如原子、离子或者分子等) 浓度达到足够高时, 均匀成核聚集成小簇, 即是成核过程; 随着物质组分单元不断提供, 小簇作为晶种继续生长。虽然晶体生长已经研究了几百年, 但是人们还仅仅局限在定性的了解, 对其定量的统一理论解释却很少。一般来讲, 一个完美晶体的形成包含一个从固体表面到流体相 (如气体、溶液、熔液

收稿日期: 2005-04-08

基金项目: 国家自然科学基金 (20271007、20331010、90406002), 教育部高等学校博士点基金 (20030007014) 资助

作者简介: 普志发, 男, 北京市中关村南大街 5 号北京理工大学化学物理研究所, 硕士生, 主要研究方向为纳米材料的制备与性能研究; E-mail: puzf0310@163.com

胡长文, 男, 北京理工大学化学物理研究所, 教授, 主要研究方向为无机化学与催化化学研究; E-mail: cw.hu@bit.edu.cn

等)可逆的过程。在此情况下,物质的组成单元容易规则排列,从而形成一个长程有序的晶格结构。另外,为了得到一个均匀组分和规则形貌的晶体,组分单元要保持在可控的浓度下生长。

在开发一种新的方法制备一维纳米结构材料时,人们所关心的主要问题是同时控制材料的维度、形状和均匀性。纵观近十几年来一维纳米结构材料的制备方法,可总结如下:晶体学结构控制生长、催化剂液滴控制生长、空间限域控制生长、依附一维纳米结构外沿控制生长以及层状卷曲控制生长等策略。

1.1 晶体学结构控制生长

在某些晶体生长过程中,各向异性键决定其晶体结构,它们很自然地生长成一维纳米结构。(SN)_x(聚氮化硫)就是一个非常好的例子。它是一种无机聚合物,具有金属性和超导性,在20世纪70年代得到了广泛的研究。利用气相方法非常容易制得直径20 nm、长度为几百μm的(SN)_x纳米线,并且容易聚集成束^[12]。然而,在当时为了测量其超导性能,人们想尽办法生长大块单晶,避免晶须的生成几乎非常困难。这样的例子包括硫族(氧除外)单质及化合物,一般具有六方密堆积链状结构,如Te^[13]、M₂O₆X₆(M=Li, Na; X=Se, Te)^[14]、Se^[15]等物质,人们已经通过不同的方法方便地制得它们的一维纳米结构。

另外,许多无机矿物^[16](如石棉、贵橄榄石等)、生物体^[17](胶原质)等,也在晶体学结构的控制下,容易生成一维线型结构。

1.2 催化剂液滴控制生长

Wagner^[18]等人在研究晶须生长过程中,于20世纪60年代提出了所谓的气-液-固(Vapor-liquid-solid, VLS)生长机制(如图1所示)。目前此机制已经被同行广泛接受。根据此机制,在液态合金/固体表面的存在下,能够生长出许多类型的一维纳米结构。通常纳米线的直径由催化剂颗粒的直径所决定。只要制备的材料能够与其它组分形成共晶合金,则可根据相图配制作为靶材的合金,然后按相图中的共晶温度调整气化温度和凝聚条件,就可制备出所需的纳米线。因此,此种方法提供了一种可控制制备纳米线的有效方法。目前人们利用VLS机制制备了许多类型的一维纳米结构,如InP^[19]、GaAs^[20]、Bi₂Te₃、BN、Si、β-Ga₂O₃^[21]、SiC纳米线等。

VLS机制通常所使用的催化剂是金属,这容易污染所制备的纳米线。鉴于此,Lee^[22]等人提出了氧化物辅助生长机制来制备一维纳米结构材料。

另外,由于共晶合金的熔点较高,很难在较低温度下制备III-V族半导体晶体纳米线。类比VLS机制,Buhro^[23]等人把纳米线生长的液态团簇来源从蒸气相转移到溶液相,提出了SLS机制(如图2所示)。从而人们可以在温度≤230℃下,通过液相反应制备直径为10~15 nm的III-V族半导体。

1.3 空间限域控制生长

模板法是制备一维纳米结构的一种最直接有效的方法。人们可以利用模板的限域空间,原位合成并且控制与模板结构空间相一致的纳米结构。目前人们已经能够制备出一系列有效的模板,主要分为两类。一是软模板法,主要是两亲性表面活性剂分子在一定条件下可以形成六方构胶束、棒型胶束及反胶束等,图3和图4分别给出了在微乳(或胶束)体系中一维纳米结构生长机理和制得的几种一维纳米结构的电镜照片,表1和表2是胡长文等

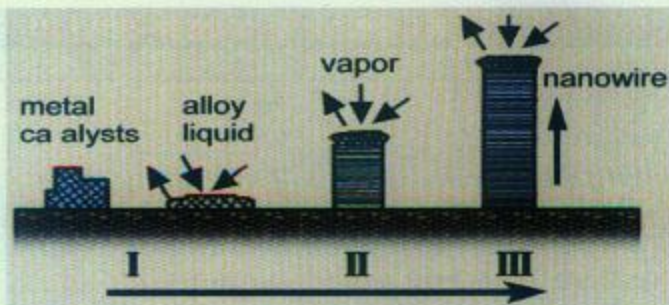


图1 VLS机制生长纳米线示意图^[18]

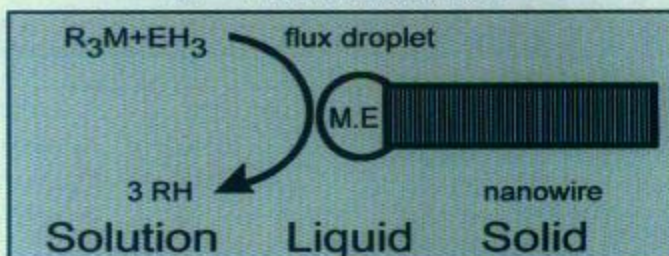


图2 SLS机制生长纳米线示意图^[23](与VLS机制相似)

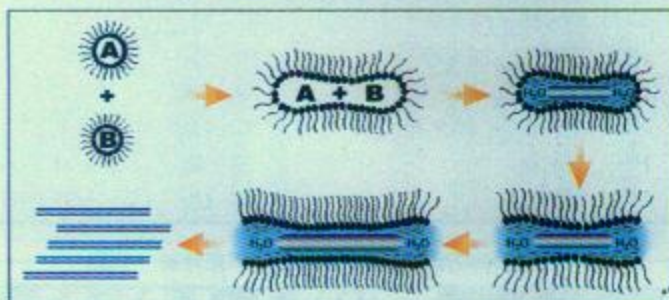


图3 在胶束中生长一维纳米结构机理示意图^[27]

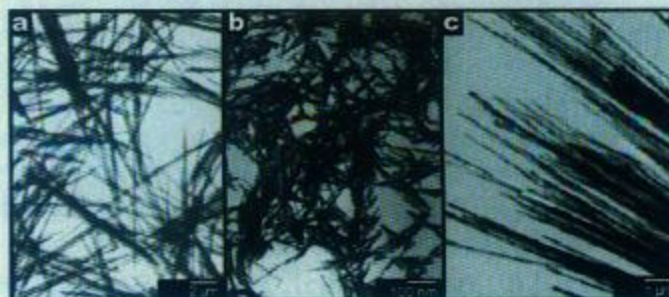


图4 微乳液水核可控制备的一维纳米材料电镜图

a. BaF₂ 纳米晶须^[24] b. CePO₄ 纳米棒^[27]
c. 羟基磷灰石纳米纤维^[28]

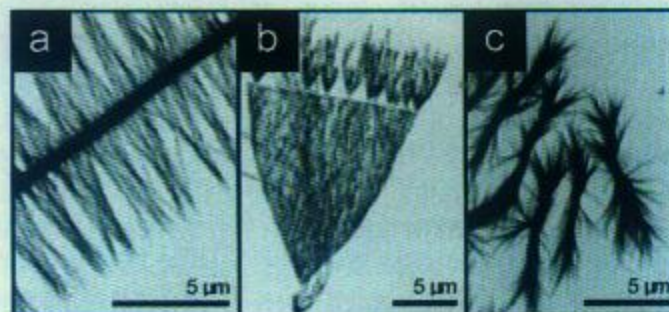


图5 混合反胶束法合成纳米线的有序超结构电镜图^[38]

a. BaWO₄ b. BaCrO₄ c. BaMoO₄

表1 微乳液液核可控制备的一维纳米材料

材料	直径/nm	长度/ μm	文献
BaF ₂ 纳米晶须	40~80	30~50	24
MaF ₂ 纳米棒	60~100	2~3	25
KMgF ₃ 纳米棒	50~80	1	25
羟基磷灰石纳米纤维	50~120	50~70	26
LaPO ₄ 纳米棒/纳米线	20~50	0.2/1	27
CePO ₄ 纳米棒/纳米线	10~30	0.2/1	27
Co-Cu 配合物纳米棒	100~200	2~3	28

表2 依附一维纳米结构外沿控制生长一维纳米材料

材料	直径/nm	长度/ μm	文献
Cu 纳米管/纳米棒	7/10~35	0.05/0.51	29
Cu ₂ O 纳米管/纳米棒	7/10~50	0.05/0.5~1	29
CuO 纳米管/纳米棒	7/50~120	0.05/1~5	29
ZnO 纳米管/纳米棒	6/50~120	70/3~4	30
SnO ₂ 纳米棒	80~120	2~3	31
Dy(OH) ₃ 纳米管	20~75	1.5	32
CuO 纳米棒/纳米线	20~30	10~20/0.5	33
(NH ₄) ₃ PW ₁₂ O ₄₀ 纳米棒	50~150	1.5	34
(NH ₄) ₃ SiW ₁₂ O ₄₀ 纳米棒	50~150	1.5	34
(NH ₄) ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ 纳米棒	50~150	1.5	34
PbO ₂ 纳米棒	10~60	0.5~1	35
Pb ₃ O ₄ 纳米棒	10~60	0.5~1	35

题组近期得到的一维纳米结构材料的汇总。二是硬模板法, 主要为具有均匀孔道的分子筛、碳纳米管及其它氧化物等孔道结构材料等。这些限域空间作为主体微反应器, 客体物种在其中进行反应或组装, 从而得到目标尺寸和形貌的产物。

近年来, 北京大学的齐利民课题组利用混合表面活性剂来微观调节反胶束的形状及结构, 制备 BaXO₄ (X=Cr, Mo, W) 纳米线及其有序的超结构 (见图5)。在硬模板方面, Martin 研究组^[37]开创性地利用介孔氧化铝模板方便、可控地制备一维纳米结构。在介孔模板内通过完全/部分填充物质从而制备出纳米线/纳米管, 其机理如图6。

利用限域空间可控生长机理, 人们通过化学或者电化学沉淀, 已经制备出金属、半导体、陶瓷以及有机聚合物等许多类型材料的一维纳米结构。

1.4 依附一维纳米结构外沿控制生长

人们不但可以利用模板的限域空间控制生成纳米结构, 而且也可通过模板的外沿依附控制纳米结构的生长。在自然界中, 表面活性剂的线性自组装体、嵌段共

聚物, 以及生物大分子 (如 DNA 链、棒状病毒等) 都为制备一维纳米结构提供了天然的结构模板。胡长文课题组借助于表面活性剂 CTAB 形成棒型胶束的外沿 (其机理见图7), 可控了一系列两性金属氧化物及其金属的纳米棒/纳米管 (如图8), 如: PbO₂ 和 Pb₃O₄ 纳米棒^[35], Cu、Cu₂O、CuO^[29]、ZnO 纳米棒/纳米管^[30], 详情见表2。

另外, 随着一维纳米结构制备的不断发展和完善, 所制得的纳米结构同时也为异质纳米结构提供了模板剂。例如, 碳纳米管作为典型的一维纳米材料, 具有中空的管状结构, 从而可以作为模板来制备其它的一维纳米材料。1997年, 清华大学的范守善^[38]等利用碳纳米管为模板成功地制备出了氮化物 (GaN, Si₃N₄) 的纳米线。

1.5 层状卷曲控制生长

自从1991年 Iijima 发现碳纳米管并发现其形成与石墨层状结构有关之后, 人们就意识到, 同样具有层状结构无机物也能在合适的热力学和动力学情况下卷曲成一维纳米结构^[39]。MX₂^[40] (M = Mo, W, Nb, Hf; X = S, Se) 等一系列无机纳米

一维结构的制备也证明了这一想法。

与石墨、黑磷一样, α -Bi 也是层状结构, 李亚栋等^[41]利用低温水热还原的方法合成了直径在 5nm 左右、长度为 0.5~5 mm 的金属 Bi 的纳米管。随后, 李亚栋课题组进一步探索验证纳米管结构的层状卷曲机制, 设计合成出一系列人工介观层状结构前驱物, 通过控制适当的化学合成条件, 成功合成出 WS₂、MoS₂ 等多种物质的纳米管^[42], 并首次提出了层状卷曲控制一维纳米结构的生长机制^[42-43] (如图9)。

最近, 康振辉等人^[44]把高温石墨棒冷水淬火, 利用温度差使石墨层弯曲和卷曲, 并且使两个边缘相互成键, 从而形成碳纳米管, 产率高达 40% (图10)。对于此研究, *Science* 编辑^[45]给予了高度评价: “大量制备单壁和复壁碳纳米管的方法都需要高温及复杂的步骤, 或者使用金属催化剂”, 而此方法简单、快捷。

除了以上5种主要策略外, 还有纳米颗粒的自组装^[46]以及微制造技术^[47]等。近年来有关一维纳米结构材料的制备方法发展较为迅速, 迫切需要开发条件温和的制备方法, 以推动一维纳米材料的产业化进程。但无论采取何种方法, 基本上都需达到如下要求^[48]: ① 一维纳米结构的表面光滑; ② 一维纳米结构沿轴向直径均匀, 直径可控; ③ 易于收集; ④ 热稳定性好, 分散性好。

2 一维纳米结构材料的组装

自从20世纪90年代开始, 纳米组装体系越来越受到人们的关注, 现已经成为纳米材料研究的新热点。无论是金属还是半导体, 单分散的零维量子点组装成超晶格结构的技术都已经比较成熟, 最近几年的研究热点开始集中到一维纳米结构单元, 如纳米管、纳米线、纳米棒等的组装。假如这些一维的结构单元能够有序地组装成二维甚至更高级的结构, 就不仅使研究纳米结构的光、电等方面的性质随尺寸和维度的变化成为可能, 还可能为功能纳米电子器件等的研制打下理论基础。

根据纳米结构体系构筑过程中驱动力的内外因不同来划分, 一维纳米结构组装体系大致可分为两大类: 一是纳米结构的人工组装体系, 二是纳米结构的自组装体系。纳米结构的自组装体系是指通过弱的和较小方向性的非共价键, 如氢键、范德瓦耳斯键和/或弱的离子键协同作用, 把

原子、离子或分子连接在一起构成一个纳米结构或纳米结构的图案(pattern)。自组装过程的关键不是大量原子、离子、分子之间弱作用力的简单叠加,而是一种整体的、复杂的协同作用。纳米结构的自组装体系的形成有2个重要的条件:① 有足够数量的非共价键存在,这是因为氢键和范德瓦耳斯键等非共价键很弱(0.1~5 kcal/mol),只有足够量的弱键存在,才能通过协同作用构筑成稳定的纳米结构体系;② 自组装体系能量较低,否则很难形成稳定的自组装体系。

与原子、离子、分子甚至是原子簇相比,一维纳米结构具有较大质量和体积,在组装过程中,体系的弱作用不容易甚至很难克服体系的无序性。因而,组装一维纳米结构的有序体系,一般需要利用宏观条件(如模板或外力等)来调控。

目前一维结构材料进行组装的策略主要有模板组装、LB技术表面压力组装和外力驱动组装等。

2.1 模板组装

Yang等人^[49]将微流体与模板技术结合,成功地将一维纳米材料组装成平行阵列。首先,他们在PDMS模板上刻出孔道形状,将其倒扣在平整的基底上形成纳米坑道,再将分散的纳米线的溶液在此坑道中限制流动,蒸发溶剂利用模板的空间限制效应可对纳米线进行组装,最后除去高分子模板就可以获得平行排布的纳米线组装体。此种方法可以方便地实现功能网络纳米结构的制备,从而推动了纳米线光学、电学性能的研究,为制备纳米线电子器件(如纳米线传感器、激光器、逻辑电路等)的制备提供了一种有效的制备手段。

模板坑道的限制完全或者部分减小了一维纳米结构的无序性,从而形成纳米阵列以及其它有序体系。Sungho Park^[50]等人首先在阳极氧化铝模板中用电化学方法可控合成一段为金、另一段为聚吡咯的纳米棒,接着在除去模板的同时,充分调控一维结构的无序性和组装趋势(主要是聚吡咯段的疏水吸引)之间的关系,利用金与聚吡咯段不同长度比的空间位阻效应制备出纳米棒的一系列有序组装体系(见图11)。

另外,最近Paul F. Noble^[51]等人利用水核方便地将聚合物纳米棒组装成胶束壳状的有序结构(其机理如图12)。

2.2 LB膜技术组装

LB膜技术作为一种有效的分子组装技术,在构筑纳米结构材料领域中被广泛应用。典型的LB膜的制备方法是把溶有双亲性分子的易挥发有机溶剂滴加在清洁水面上,待有机溶剂挥发后,二亲性分子就留在水面上形成所谓“气态”扩散膜,然后用一挡板挤压水面,压紧后便形成单分子膜。若维持一定压力,将其反复转移到一个固体基片上,便制成了LB膜^[52]。LB技术提供了一种非常有用的在气/液、液/固界面上组装有机/无机复合材料的单层膜与多层膜的实验方法,厚度可控、结构可控,且有厚度可控、易于形成复合膜、易于功能化等特点。因此,它作为研究薄膜结构与功能关系,对构筑某些模型体系具有不可替代的作用。

这种纳米材料的组装方法于20世纪90年代初发展起来后,其对象主要集中在零维材料这一范围内。近年来,由于一维纳米结构的研究正在成为纳米结构合成与组装领域的热点,它的范围也拓展到了一维纳米结构的领域。2001年,杨培东研究组^[53]采用LB技术成功地将单分散的BaCrO₄纳米棒组装成定向排列的二维

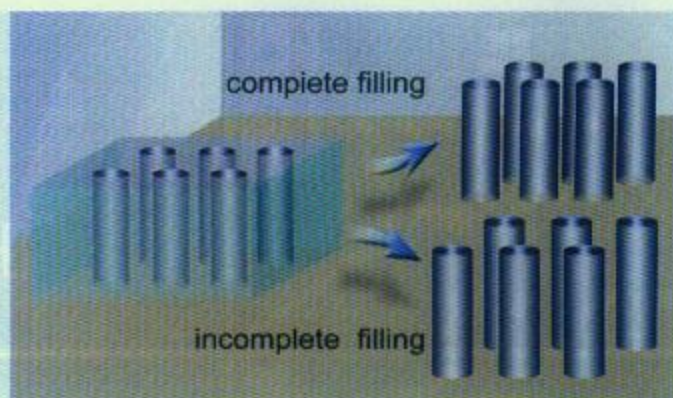


图6 介孔模板内的完全/部分填充制备纳米线/纳米管机理示意图^[11]

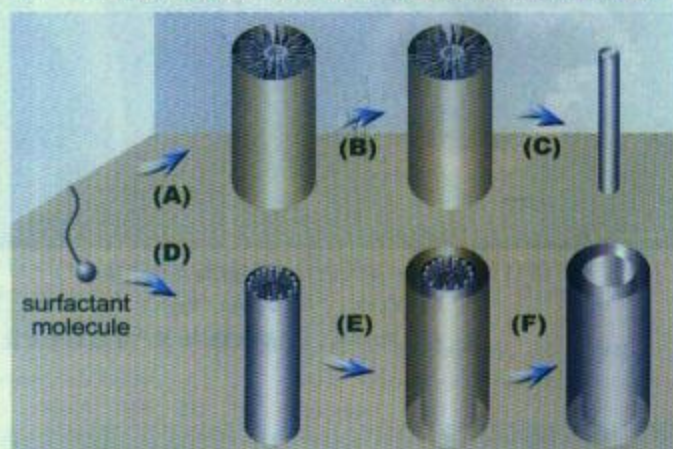


图7 棒状胶束可控合成一维纳米结构示意图^[11]

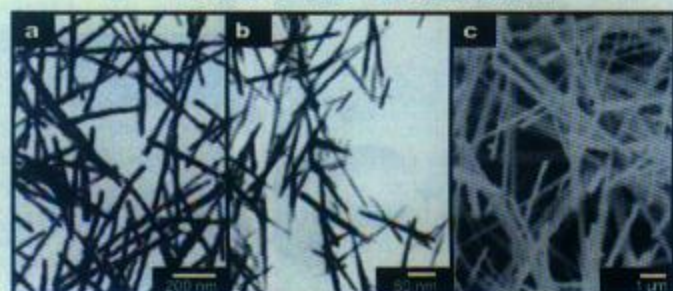


图8 棒状胶束可控合成制备的一维纳米材料电镜图

a. PbO₂ 纳米棒^[35]; b. Cu 纳米棒^[29];
c. ZnO 纳米棒^[30]

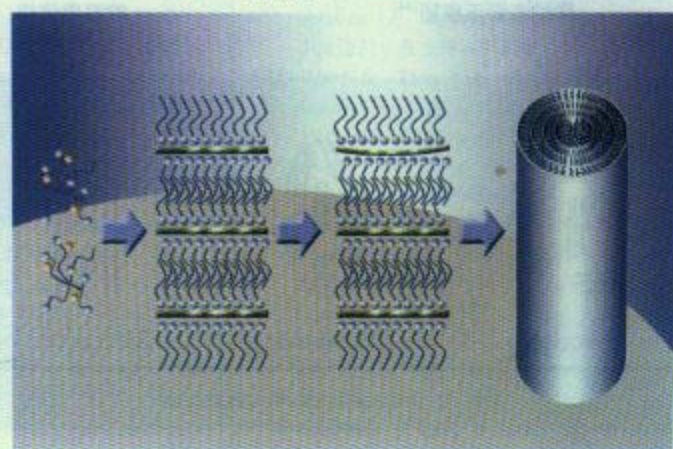


图9 层状卷曲控制生长一维纳米结构示意图^[42]

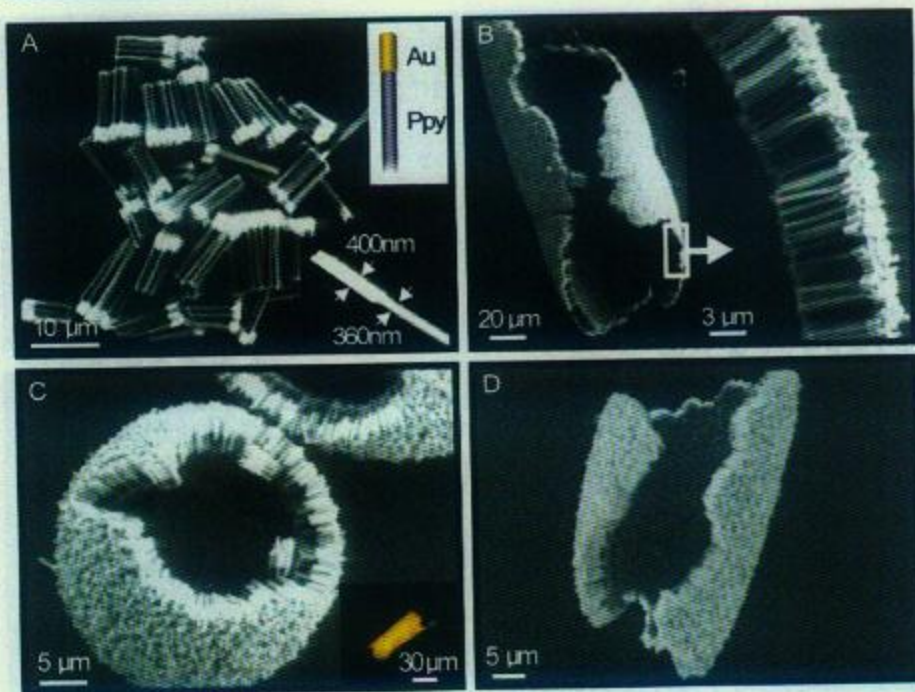


图 11 金(Au)-聚吡咯(Ppy)纳米棒不同组装体^[50]
A: Au:Ppy=1:4; B: Au:Ppy=1:4; C: Au:Ppy=3:2;
D: Au:Ppy=4:1 (纳米棒 Au 和 Ppy 段的长度比)

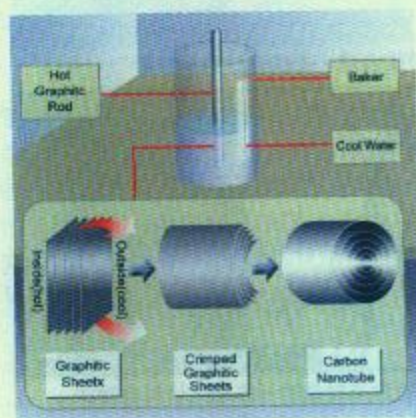


图 10 高温石墨棒冷水淬火制备碳纳米管示意图^[44]

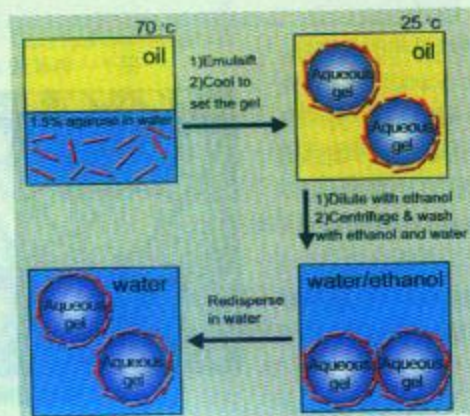


图 12 聚合物纳米棒组装成胶束壳状的有序结构, 示意图^[51]

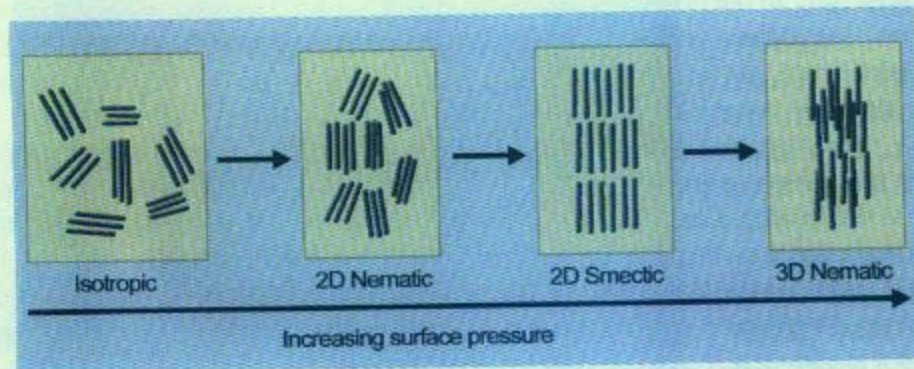


图 13 在压力控制下 LB 膜技术组装一维纳米结构^[53]

单层膜。他们首先制备出具有表面活性剂 AOT 分子稳定的单分散的 BaCrO_4 纳米棒, 然后将其重新分散到异辛烷溶液中制得稳定的纳米棒胶体溶液。这种纳米棒胶体溶液被滴加到 LB 槽中亚相的表面上, 调节表面压力。在加压力的过程中可以观察到, 随着表面压力的递增, 原本无序排列的各向同性的纳米棒首先排列成二维阵列型, 继而排列成二维近晶性的有序结构, 多层这种二维结构叠加在一起, 最终获得三维排布的有序纳米棒的阵列 (过程见图 13)。这种技术适用性比较广泛, 对其它材料如 CdSe 、 Fe 、 Cu 、 Ag 纳米线的组装同样适用, 并可能在其它功能性纳米器件上得到应用。这种方法也被应用于碳纳米管的组装。2002 年日本的 Nobutsugu Minami^[54]对碳纳米管进行修饰, 使其可溶于有机溶剂并进行 LB 组装制备得到薄膜, 该薄膜对拉曼光谱的响应具有明显的各向异性, 这说明碳纳米管在膜中呈定向排列。

2.3 外力驱动组装

段镶铎等人^[55]采用电场驱动组装的方法将纳米线的组装与其半导体性质的测量联系起来, 他们首先掺杂得到 n 型和 p 型 InP 半导体一维纳米线, 然后在加有 50~100 V 电压的 2 个电极之间的衬底上滴加已经均匀地分散 InP 纳米线的溶液, 溶液中的纳米线在电场作用下自组装排列成平行的纳米线阵列, 接着再加上与其相垂直的电场, 即可获得 p-p、n-n 和 n-p 型一维纳米线的十字结, 并可以方便地测量其电学性质。

类似的技术还可能用于更长纳米线及纳米电路的制备, Mayer 等人^[56]将一对梳状电极对金纳米线进行桥连成链。

除了以上 3 种常用组装策略外, 还有通过加强非共价键, 利用它们之间的协同作用把一维纳米结构材料组装成有序纳米结构体系。2003 年, 朱道本^[57]等人通过碳纳米管与氢氧化钾之间的简单固相化学反应, 使管壁带有一定密度分布的羟基官能团, 从而具有较强的表面氢键作用, 实现纳米管在水中非定向排列组装。

3 结论及前景展望

一维纳米结构材料制备和组装的策略, 是在深刻理解一维纳米结构材料生长机制及其表面化学的基础上发展新的控制合成思想。在其思想的辅助指导下, 人们

可以选择性地制备各种类型的具有特定性能的一维功能纳米结构材料及其组装体系,进一步验证和探索其控制策略,为一维纳米材料的控制合成提供了新的机遇与挑战。

纳米材料和纳米结构研究领域的开辟和兴起,开拓了人们认识自然的新层次,是知识创新的源泉。在纳米领域发现新现象、认识新规律、提出新概念、建立新理论,为构筑纳米材料科学体系新框架奠定基础的同时,也将极大地丰富纳米物理和纳米化学等新领域的研究内涵。异质、异相和不同性质的纳米基元(零维纳米微粒、一维纳米管、纳米棒和纳米丝)的组合以及纳米基元的表面修饰改性等,已经成为当今纳米材料研究的新热点。今天,人们可以有更多的自由度按照自己的意愿合成具有特殊性能的新材料。利用新物性、新原理、新方法设计纳米结构原理性器件,使人们对材料的利用真正进入到纳米尺度。

另外,纳米结构功能材料已成为21世纪材料科学领域的前沿之一。其中,低维纳米结构材料,特别是一维纳米结构材料,因其形状的各向异性而具有优异的物理、化学特性,已在纳米电子学、纳米光电子学、超高密度存储、扫描探针显微镜以及隐身材料等方面显示出潜在的应用前景。随着对其组成、形貌、尺寸以及组装的人为可控,一维纳米材料得以充分的展示和应用。目前,许多一维纳米材料已经展示出重要的应用,如杨培东等^[18]采用高温气相的方法在蓝宝石衬底上生长出直径为20~150 nm、长约10 μm 的ZnO纳米线阵列,并成功制备了纳米激光器;CdSe²⁰纳米棒与聚合物形成的杂化材料可用于太阳能电池;单根InP^[60]纳米线的发光光谱呈现出极强的极化各向异性,可用于探测器等等,类似的例子还很多。

人们对一维纳米结构材料的研究很多,但是我们应该看到,一维纳米结构材料的研究,从合成、物性的测定到器件制备,各个环节都还存在许多尚未解决的问题。要使一维纳米结构材料在未来的科学技术中发挥积极作用,需要物理、化学、材料及生命科学等多学科研究人员的通力合作才能获得突破。

尽管一维纳米结构材料的制备及其性质研究方面发展很快,但在制造具有实际意义的器件和功能材料方面却进展缓慢。

我们对其在不远的将来取得应用方面的突破进展充满信心。同时,解决一维纳米结构材料问题的关键就是能够像分子自组装那样,通过恰当的组装使其构建具有所需组分和结构形态功能化的二维及三维网络结构,充分发挥一维结构单元优异的性能和单元间的协同作用,使其真正具有实际应用价值。

参考文献 (References)

- [1] 张立德, 牟季美. 纳米材料与纳米结构[M]. 北京: 科学技术出版社, 2001. 14
- [2] 张立德, 崔作林. 纳米技术与纳米材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2000. 6~7
- [3] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. *Nature*, 1991, 354(348): 56~58
- [4] Pan Z W, Dai Z R, Wang Z L. Nanobelts of semiconducting oxides [J]. *Science*, 2001, 291(5 510): 1 947~1 949
- [5] Zhang Y, Suenaga K, Colliex C, Iijima S. Coaxial nanocable: silicon carbide and silicon oxide sheathed with boron nitride and carbon [J]. *Science*, 1998, 281 (5379): 973~975
- [6] Fasol G. Applied physics—nanowires, small is beautiful [J]. *Science*, 1998, 280 (5 365): 545~546
- [7] Han W Q, Fan S S, Li Q Q, Hu Y D. Synthesis of gallium nitride nanorods through a carbon nanotube-confined reaction [J]. *Science*, 1997, 277 (5 330): 1 287~1 289
- [8] Trentler T J, Hickman K M, Buhro W E, et al. Solution-liquid-solid growth of crystalline III-V semiconductors: an analogy to vapor-liquid-solid growth [J]. *Science*, 1995, 270 (5 245): 1 791~1 794
- [9] Dai H J, Wong E W, Lu Y Z, et al. Synthesis and characterization of carbide nanorods [J]. *Nature*, 1995, 375(6 534): 769~772
- [10] 谢钢. 单分子前驱体水热溶热合成六族纳米材料[D]. 西安: 西北大学, 2003
- [11] Xia Y N, Yang P D, Sun Y G, et al. One-dimensional nanostructures: synthesis, characterization and applications [J]. *Adv. Mater.*, 2003, 15(5): 353~389
- [12] a) Stejny J J, Trinder R W, Dlugosz J. Preparation and structure of poly(sulphur nitride) whiskers [J]. *J. Mater. Sci.*, 1981, 16(11): 3 161~3 170
b) Stejny J, Dlugosz J, Keller A. Electronmicroscope diffraction character of the fibrous structure of poly(sulphur nitride) crystals [J]. *J. Mater. Sci.*, 1979, 14(6): 1 291~1 300
- [13] Mayers B, Xia Y N. One-dimensional nanostructures of trigonal tellurium with various morphologies can be synthesized

- using a solution-phase approach [J]. *J. Mater. Chem.*, 2002, 12 (6): 1 875~1 881
- [14] a) Golden J H, DiSalvo F J, Fréchet J M J, et al. Subnanometer-diameter wires isolated in a polymer matrix by fast polymerization [J]. *Science*, 1996, 273(5 276): 782~784
b) Song J H, Messer B, Wu Y, et al. MnMo_3Se_9 ($\text{M} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NMe}_4^+$) nanowire formation via cation exchange in organic solution [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123 (39): 9 714~9 715
 - [15] a) Gates B, Mayers B, Cattle B, et al. Synthesis and characterization of uniform nanowires of trigonal selenium [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2002, 12(3): 219~227
b) Gates B, Yin Y, Xia Y N. A solution-phase approach to the synthesis of uniform nanowires of crystalline selenium with lateral dimensions in the range of 10~30 nm [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122(50): 12 582~12 583
 - [16] Noll W Z. Synthesen im system $\text{MgO}/\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Anorg. Chem.*, 1950, 261, 1~253
 - [17] Stryer L. Biochemistry, 3rd ed [M]. New York: W. H. Freeman and Company, 1988
 - [18] Wagner R S, Ellis W C. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1964, 4(3): 89~90
 - [19] Wang J F, Gudixen M S, Duan X F, Cui Y, Lieberer H M. Highly polarized photoluminescence and photodetection from single indium phosphide nanowires [J]. *Science*, 2001, 293(5 534): 1 455~1 457
 - [20] Morales A M, Lieber C M. A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires [J]. *Science*, 1998, 279(5 348): 208~211
 - [21] Hu J Q, Li Q, Meng X M, et al. Synthesis of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanowires by laser ablation [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106(37): 9 536~9 539
 - [22] Wang N, Tang Y H, Zhang Y F, et al. Nucleation and growth of Si nanowires from silicon oxide [J]. *Phys. Rev. B*, 1998, 58(3): 10 024~16 026
 - [23] Trentler T J, Hickman K M, Goel S C, et al. Solution-liquid-solid growth of crystalline III-V semiconductors: an analogy to vapor-liquid-solid growth [J]. *Science*, 1995, 270(5 243): 1 791~1 794
 - [24] Cao M H, Hu C W, Wang E B. The first fluoride one-dimensional nanostructures: micro-emulsion-mediated hydrothermal synthesis of BaF_2 whiskers [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125(37): 11 196~11 197

- [25] Cao M H, Wang Y H, Qi Y J, et al. Synthesis and characterization of MgF_2 and $KMgF_3$ nanorods [J]. *J. Solid State Chem.*, 2004, 177(6): 2 205-2 209
- [26] Cao M H, Wang Y H, Guo C X, et al. Preparation of ultrahigh-aspect-ratio hydroxyapatite nanofibers in reverse micelles under hydrothermal conditions [J]. *Langmuir*, 2004, 20(11): 4 784-4 786
- [27] Cao M H, Hu C W, Wu Q Y, et al. Controlled synthesis and luminescent properties of $LaPO_4$ and $CePO_4$ nanorods/nanowires [J]. *Nanotechnology*, 2005, 16(2): 282-286
- [28] Sun G B, Cao M H, Wang Y H, Hu C W, Ren L, Huang K L. Controlled synthesis of nanorods/nanorings of a novel Co-Cu complex in microemulsion at room temperature [J]. *Chem. Commun.*, 2005, (13): 1 740-1 742
- [29] Cao M H, Hu C W, Wang Y H, et al. A controllable synthetic route to Cu, Cu_2O , and CuO nanotubes and nanorods [J]. *Chem. Commun.*, 2003, (15): 1 884-1 885
- [30] Cao M H, Guo C X, Qi Y J, et al. Shape and size control of ZnO nanostructures via a simple solution route [J]. *J. Nanosci. Nanotech.*, 2004, 4(7): 829-832
- [31] Guo C X, Cao M H, Hu C W. A novel and low-temperature hydrothermal synthesis of SnO_2 nanorods [J]. *Inorg. Chem. Commun.*, 2004, 7(7): 929-931
- [32] Guo C X, Cao M H, Hu C W. Synthesis and characterization of $Dy(OH)_3$ and Dy_2O_3 nanotubes [J]. *J. Nanosci. Nanotech.*, 2005, 5(2): 184-187
- [33] Cao M H, Wang Y H, Guo C X, et al. A simple route towards CuO nanowires and nanorods [J]. *J. Nanosci. Nanotech.*, 2004, 4(7): 824-828
- [34] Yang Y, Cao M H, Hu C W, et al. Surfactant-assisted synthesis of Keggin-type polyoxometalates nanorods [J]. *J. Nanosci. Nanotech.*, 2004, 4(7): 833-837
- [35] Cao M H, Hu C W, Peng G, et al. Selected-control synthesis of PbO_2 and Pb_3O_4 single-crystalline nanorods [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125(17): 4 982-4 983
- [36] a) Shi H T, Qi L M, Ma J M, et al. Polymer-directed synthesis of penniform $BaWO_4$ nanostructures in reverse micelles [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125(12): 3450-3451
b) Shi H T, Qi L M, Ma J M, et al. Synthesis of hierarchical superstructures consisting of $BaCrO_4$ nanobelts in cationic reverse micelles [J]. *Adv. Mater.*, 2003, 15(19): 1 647-1 651
c) Shi H T, Qi L M, Ma J M, et al. Architectural control of hierarchical nanobelt superstructures in cationic reverse micelles [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2005, 15(3): 442-450
- [37] Steinhart M, Wehrspohn R B, Goesele U, et al. Nanotubes by template wetting: a modular assembly system [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 43(22): 1 334-1 344
- [38] Han W Q, Fan S S, Li Q Q, et al. Synthesis of gallium nitride nanorods through a carbon nanotube-confined reaction [J]. *Science*, 1997, 277 (5 330): 1 287-1 289
- [39] Rao C N R, Nath M. Inorganic nanotubes [J]. *Dalton Trans.*, 2003, (1): 1-24
- [40] Tenne R, Margulis L, Genut M, et al. Polyhedral and cylindrical structures of tungsten disulfide [J]. *Nature*, 1992, 360(6 403): 444-447
- [41] Li Y D, Wang J W, Deng Z X. Bismuth nanotubes: a rational low-temperature synthetic route [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123(40): 9 904-9 905
- [42] Li Y D, Li X L, He R R. Artificial lamellar mesostructures to WS_2 nanotubes [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124 (7): 1 411-1 416
- [43] Wang J W, Li Y D. Rational synthesis of metal nanotubes and nanowires from lamellar structures [J]. *Adv. Mater.*, 2003, 15(5): 445-447
- [44] Kang Z H, Wang E B, Gao L, et al. One-step water-assisted synthesis of high-quality carbon nanotubes directly from graphite [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125(45): 13 652-13 653
- [45] Gilbert Chin, editors' choice [J]. *Science*, 2003, 302(5 647): 951
- [46] a) Yin Y, Lu Y, Gates B, et al. Template-assisted self-assembly: a practical route to complex aggregates of monodispersed colloids with well-defined sizes, shapes, and structures [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123 (36): 8 718-8 729
b) Lu Y, Yin Y, Li Z Y, et al. Synthesis and self-assembly of $Au@SiO_2$ core-shell colloids [J]. *Nano. Lett.*, 2002, 2(7): 785-788
- [47] Yin Y, Gates B, Xia Y N. A soft lithography approach to the fabrication of nanostructures of single crystalline silicon with well-defined dimensions and shapes [J]. *Adv. Mater.*, 2000, 12(19): 1 426-1 430
- [48] 曹敏花, 郭彩欣, 杨宇, 胡长文. 一维纳米结构材料研究进展 [J]. *功能材料*, 2004, 35, 2 731-2 735
- [49] Messer B, Song J H, Yang P D. Microchannel networks for nanowire patterning [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122(41): 10 232-10 233
- [50] Park S, Lim J H, Chung S W, et al. Self-assembly of mesoscopic metal-polymer amphiphiles [J]. *Science*, 2004, 303(5 656): 348-351
- [51] Noble P F, Cayre O J, Alargova R G, et al. Fabrication of "hairy" colloidosomes with shells of polymeric microrods [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126(26): 8 092-8 093
- [52] a) Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1917, 39(9): 1 848-1 906
b) Blodgett K B. Films built by depositing successive monomolecular layers on a solid surface [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, 57(6): 1 007-1 022
- [53] Kim F, Kwan S, Yang P D. Langmuir blodgett nanorod assembly [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123(18): 4 360-4 361
- [54] Guo Y Z, Minami N, Kazaoui S, et al. Multi-layer 1b films of single-wall carbon nanotubes [J]. *Physica B*, 2002, 323(2): 235-236
- [55] a) Duan X F, Huang Y, Cui Y, et al. Indium phosphide nanowires as building blocks for nanoscale electronic and optoelectronic devices [J]. *Nature*, 2001, 409(6 816): 66-69
b) Cui Y, Lieber C M. Functional nanoscale electronic devices assembled using silicon nanowire building blocks [J]. *Science*, 2001, 291(5 505): 851-853
- [56] Hermanson K D, Lumsdon S O, Williams J P. Dielectrophoretic assembly of electrically functional microwires from nanoparticle suspensions [J]. *Science*, 2001, 294 (5 544): 1 084-1 085
- [57] Pan H L, Liu L Q, Guo Z X, et al. Carbon nanotubols from mechanochemical reaction [J]. *Nano. Lett.*, 2003, 3(1): 29-32
- [58] Huang M H, Mao S, Feick H N, et al. Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers [J]. *Science*, 2001, 292(5 525): 1 897-1 899
- [59] Huynh W U, Dittmer J J, Alivisatos P A. Hybrid nanorod-polymer solar cells [J]. *Science*, 2002, 295 (5 564): 2 425-2 427
- [60] Wang J F, Gudixen M S, Duan X F, et al. Highly polarized photoluminescence and photo-detection from single indium phosphide nanowires [J]. *Science*, 2001, 293(5 534): 1 455-1 457

(责任编辑 胡春华)
(制图 严仕君)