

# Nanostructured Materials in Electrochemistry

# 纳米材料电化学

[美] 阿里·埃夫特哈利 (Ali Eftekhari) 主编

李屹 胡星 凌志远 译



化学工业出版社

# 纳米材料电化学

[美] 阿里·埃夫特哈利 (Ali Eftekhari) 主编

李屹 胡星 凌志远 译



化学工业出版社

·北京·

《纳米材料电化学》共 12 章, 重点介绍电化学在制造业的重要性及电化学在许多纳米结构材料、工艺、制备中的功能性, 主要介绍自组织阳极氧化过程制备高有序多孔阳极氧化铝、电化学技术合成纳米结构材料、自上而下法制备纳米图形化电极、模板法合成磁性纳米线阵列、一维纳米结构电化学传感器、振荡电沉积法制备自组织层状纳米结构、纳米晶材料的电化学腐蚀行为、锂离子电极材料力学完整性的纳米工程、机械合金化制备纳米结构储氢材料、纳米钛氧化物的能量存储和转换、基于纳米材料的 DNA 生物传感器、金属纳米颗粒在电分析领域的应用。本书可以作为纳米材料、电化学技术科学研究人员的参考书。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

纳米材料电化学 / [美] 阿里·埃夫特哈利  
(Ali Eftekhari) 主编; 李屹, 胡星, 凌志远译. —北京: 化学工业出版社, 2016.9

书名原文: Nanostructured Materials in Electrochemistry

ISBN 978-7-122-27458-8

I. ①纳… II. ①阿… ②李… ③胡… ④凌… III. ①纳米材料-电  
化学 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 145189 号

Nanostructured Materials in Electrochemistry, 1st edition/by Ali Eftekhari  
ISBN 978-3-527-31876-6

Copyright © 2008 by WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. All rights reserved.

Authorized translation from the English language edition published by WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

本书中文简体字版由 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA 授权化学工业出版社独家出版发行。  
未经许可, 不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分, 违者必究。

北京市版权局著作权合同登记号: 01-2015-3034

责任编辑: 吕佳丽  
责任校对: 宋 玮

装帧设计: 张 辉

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市胜利装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 21¼ 字数 482 千字 2017 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 128.00 元

版权所有 违者必究

电化学过程除了能控制离子、电子、半导体、光子和介电材料之间接触面带电粒子的产生和运动，还能控制体相中带电粒子的产生和运动。过去几十年里关于电化学过程的研究进展迅速，其在很大程度上可以归因于多种科研工具和科研方法的创新。由此，电化学过程可以为基础科研提供精确表征系统，其在敏感度、原子分辨率和化学特异性等方面达到了前所未有的高度，并使用新的理论和改进的计算方法来进行行为预测。这些功能不仅有助于加快发现新材料结构、设备和系统的步伐，还彻底改变了一些本质性认识。

《纳米材料电化学》着重说明电化学在制造业的重要性及电化学在许多纳米结构材料、工艺和设备中的功能性，总结了来自世界各地的学术界、工业界、联邦政府和私人研究机构的著名专家所从事的十几个重点课题的权威成果。作者的观点基于跨科学、数学和工程学的大量定律。尤其值得注意的是其引用的最新参考文献超过 2100 篇，这些文献在 1990 年代中期后呈指数式增长。

本书包含以下主题，这些主题有机结合，使纳米科学和纳米技术得以相互贯通。

### 1. 开放式探索和有针对性的设计

对纳米材料进行开放式的、好奇心驱动的探索和研究取得了令人瞩目的成绩，这主要是基于大量实验方法和数据同化/可视化工具来实现的，它们有效促进了知情直觉的获取和发展。有针对性的设计建立在好奇心驱动发现的基础上，涉及从预期的功能和产品到完善基础材料及其制造工艺的整个过程。本书详述了这两种基本方法的共同点。我们知道，为了发展精细科学实验以及建立实用强大的工程化系统，研究人员提出了各种模型，本书的特别之处就是对这些模型系统进行区别分析。

### 2. 学科内和学科间个人信息的流动

其他研究领域的专家也可以轻松理解这些新成果，这对于跨学科一体化进程来说是非常重要的。在本书中，专家们协同工作，将新思路 and 见解转化为新产品和新工艺，其关键在于知识的共享。人们可以利用已发表的成果并对它们进行改进以用做其他用途。

### 3. 多尺度现象

关键性的功能取决于纳米级结构的控制，而材料的具体制备过程又受控

于宏观条件的改变，因此，各种新材料和器件的应用将不断被发现。通过本书中的例子可以激发各种新的工艺方法，从而确保产品在复杂、多尺度、多现象系统中的品质。

#### 4. 协同环境

本书中所论述的科学发现极大地促进了新技术的进步，其制造工艺要求在广度、复杂度以及完整度等方面均实现精确的定量化控制，这在当下是极难实现的。学科间的协同探索和解决方案目前还处于初级阶段。本书中所介绍的研究进展为相关材料的具体应用奠定了基础。

本书中设立的各章节，不仅介绍了作者自己所做的一些工作，同时也涵盖了众多的文献资料以及背景介绍。这些章节介绍了纳米材料的电化学制备方法和其他制备方法，并对各种方法的优缺点进行了研究，所制备的纳米材料具有各种不同的结构形式以及特性；此外，这些章节还包括电化学过程条件对目标材料形貌、结构、活性和特性的影响，以及相应机械和器件方面的讨论，包括超小型电极和传感器，储能纳米复合材料和合金，用于电池及太阳能电池的光电化学活性纳米颗粒，用于生物传感器的纳米结构界面，以及用于电分析领域的贵金属纳米颗粒。

本书介绍了当前最为先进的技术，促进了纳米科学技术由单纯的实验室艺术向精细器件和产品的转变。本书中所讨论的方法具有普适性，因而并不限于书中所涉及的特定系统。

**Richard Alkire**

纳米结构材料或纳米材料，是一类结构单元至少有一维在纳米尺度的材料，其在过去十年中始终是全球关注的焦点。事实上，以碳纳米管这种纳米结构材料为例，其每年发表的相关论文已从2000年的不到500篇增加到2007年的约3000篇（ISI Web of Science）。由于材料性能在纳米尺度会变得不同，因而研究人员在纳米材料的合成、结构控制和性能提升等方面投入了大量精力。例如，纳米晶体金属的变形机制不同于微米晶体金属的变形机制。而通过调节直径大小可以使一维纳米材料（如纳米管和纳米线）展现出各种新奇的特性。如今，纳米材料在工业领域的应用越来越广，在世界范围内可找到数百种相关产品。即使是在一些原本不指望纳米科技能发挥作用的领域，纳米结构材料也获得了广泛的应用。普通读者通过阅读这本书或许可以知道纳米尺度磁性颗粒是计算机硬盘容量巨大的原因所在，而应用几纳米厚的类金刚石涂层可以对进行硬盘读取的磁头表面进行保护。然而，很少人意识到，无论他们用特氟龙不粘锅还是专业级无特氟龙涂覆厨具，在一个铝制煎锅上做出煎蛋卷将得益于一层不到100nm厚的阳极氧化铝涂层，且涂层上具有直径小于20nm的有序排列圆柱形孔洞。该氧化铝涂层来源于电化学工艺，即铝的阳极氧化技术，其被广泛应用于提供保护层以及对铝表面进行着色。另一方面，阳极氧化铝膜被广泛应用于金属纳米线、碳纳米管和其他细长纳米结构的模板法制备过程。这些例子表明纳米材料和电化学之间存在着明显的协同效应。

纳米结构材料也在电化学储能领域获得了重大进展，例如锂离子电池的相关研究。最近发现的通用“转化反应”机制，包括纳米金属颗粒的变形，就是一个因纳米科技而取得重大突破的极佳范例。此外，纳米尺度使一些传统材料产生了新的应用，而这些材料在过去被认为无法应用于电池领域。例如包覆碳的纳米 $\text{LiFePO}_4$ ，其目前已成为研究最为广泛的一种锂离子正极材料。

纳米结构材料还将使超级电容器领域产生重大革新，并由此获得众多应用，比如混合动力汽车（HEV）和便携式电子设备。然而，电化学和材料科学目前并没有形成良好的结合。许多材料学专家在本科期间（甚至是研究生阶段）并没有获得关于电化学知识的系统培训，且大多数化学家对材料结构和性能关系的相关知识有限。因此，本书能同时解决这两类问题，因为本书是由同时具有化学和材料背景的科学家所编写，无论是对使用电化学方法

制备纳米材料的人，还是对研究纳米材料电化学特性的人，或者是对那些开发材料电化学应用的人，都是极为有助益的。

这本书的一些章节中描述了铝阳极氧化膜、纳米图案电极的制备，多孔氧化铝和聚碳酸树脂模板合成纳米线的应用，纳米结构氧化层和不同形态金属涂层的电化学沉积，以及纳米颗粒和纳米材料在锂离子电池、储氢、太阳能电池、生物传感器和电分析领域的应用。虽然这本书涉及的领域非常广，但想在一本书里囊括应用于电化学领域的所有纳米材料也是很难做到的。例如在本书中，金属材料比碳纳米材料着墨更多，电池材料占了两个章节的篇幅，而超级电容器和燃料电池的相关内容则相对简略。但总体而言，本书涉及了一系列主题，且内容与标题具有很好的对应性。

这本书为科学家、研究生和工程师们提供了纳米结构材料、电化学技术和应用的概述。全书包括 12 个章节，作者来自于不同的国家和地区。它汇集了包括美国、西欧和日本的前沿科学，以及来自巴西和东欧的研究成果，这些成果在之前的纳米材料相关书籍中很少受到关注，例如 Y. Gogotsi 编写的《纳米材料手册》(CRC 出版社，2006 年)。我们相信读者们可以从这本跨学科书籍中发现各种有趣的观点和评论。

**Yury Gogotsi, Patrice Simon**

电化学和纳米科技的结合通常可以分为两个方向：纳米科技在电化学中的应用以及电化学在纳米科技中的应用。尽管从题目上看本书更倾向于前者，但本书的基本理念是力图将这两个方向相结合，从而形成“电化学纳米科技”这一提法。由于相关领域的研究内容浩如烟海，为了引起读者的兴趣以及避免泛泛而谈，我们在本书中精选了一些研究主题并围绕这些主题进行了重点探讨。我们认为，本书可以为读者提供一个全面的视角，从而更好地了解该领域。在过去的几十年里，各专业领域获得了快速的发展，而现在则迎来了跨学科研究和各领域间合作的最佳时期。时至今日，作为一个成功的研究团队，其所进行的研究工作不仅在本领域内是至关重要的，在其他领域也需具有重要意义。以纳米科技为例，这一新兴研究领域之所以取得了巨大成功，其中一个很重要的原因是其研究成果获得了其他领域研究人员的兴趣和关注。

我们之所以在此反复强调“电化学纳米科技”，原因在于这一领域内存在大量有趣的研究内容以及各种极为重要的概念。由于电化学法可以低成本、高效率地合成各种纳米结构，因而目前纳米科技领域的众多研究团队也对电化学领域产生了普遍兴趣。这一新趋势的出现可以归因于其所采用的方法，而利用这些方法也可以进行各种基础研究。由于电化学在方法应用以及基础研究等众多领域获得了广泛应用，因而我们并不能简单地将其归为化学的一个分支。例如，当我们对化学系统中的混沌动力学过程进行研究时，构建一般模型的最佳手段是利用电化振荡：其可控化参数及系统响应形式均可通过电化学装置来进行设定，而在纳米科技领域也是同样的情况。

作者本人第一次接触纳米领域时研究方向为电化学，当然，并非因为纳米领域太过于热门，实际上在那个时期纳米领域的知名度并不高。当时，我在研究电化振荡时注意到了一个经典的理论：电极表面的电位分布是不均匀的，因而我就想，如果能寻找合适方法来检测电极表面的局部电流，那一定非常有趣。随后，扫描电化学显微镜（SECM）的出现为这一目标的实现铺平了道路。此外，当我尝试用碳纳米管作为锂电池的阳极材料时，由于石墨层间的固态扩散非常缓慢，我曾考虑过制备石墨烯片（不像纳米管那样卷曲）。虽然这些想法并没有完全实现，但却反映了电化学领域中的纳米科技需求，可见，纳米尺度在电化学系统中扮演了必不可少的角色。

SECM 通常被认为是一种扫描探针显微镜（SPM），电化学家们通常对



其非常感兴趣。事实上，SECM是在SPM的基础上研制的，其除了可以作为SPM来使用，还可以对电化学/化学过程进行控制（当然，我们并非在此讨论各种市售显微镜的功能，而是主要讨论所涉及的概念）。令人感到遗憾的是，非电化学工作者由于担心不寻常的电化学过程会影响实验结果，因而很少使用SECM。因此，进行科研合作是非常必要的，这一过程蕴藏良机。例如之前所提到的应用电解法来使石墨电极逐层剥离从而制备石墨烯片，我们就可以在应用电化学方法研究这些纳米材料的过程中获得极大的科研机会，相比之下要远高于研究其具体应用。近来，一些先进的研究方法例如快速伏安法为表面电化学领域的研究提供了新的机会，其主要可以应用于纳米结构的识别。

Richard Alkire对电化学在纳米科技领域的应用历程进行了很好的阐述，并基于这一主题来对本书内容进行了总结。本书将主要围绕电化学纳米科技领域来进行讨论，研究如何将纳米材料应用于电化学系统中。Yury Gogotsi和Patrice Simon对纳米科技在日常生活中的迅猛发展进行了探讨，而电化学在相关应用领域中扮演了重要角色，同时，其也论述了纳米科技在现代电化学领域的需求（例如化学电源）。然而，目前纳米科技与电化学领域间仍缺乏足够的互动。本书将针对电化学系统中构建纳米结构的重要性，以及电化学方法合成纳米结构的重要价值进行论述。

各位读者可能会问为什么你要反复不断的强调“电化学纳米科技”，但本书内容却没有对这一领域进行详尽的涵盖。事实上，本书的写作初衷就是对特定领域内的热点问题综述，因为通常情况下，发表于学术期刊上的综述文章不是过于笼统就是过于专业，很难达到合适的要求。在这一领域内，电化学材料科学由于具有庞大的读者群，成为了最引人注目的研究方向。在电化学相关文献中有很多研究都是跟材料科学相关的，而很多电化学研究结果也会在材料科学文献中进行报道。由于电化学过程（应用与合成领域）具有相似性，因而使不同的研究小组熟悉相似的系统是非常重要的。因此，为了解决多方面的问题，本书选取了众多读者感兴趣的研究主题进行了论述。

如今，快速发展的电化学纳米科技领域所关注的重点，或许是寻找一种新的思维方法。虽然每一个科学领域都有其自己的科研术语，但是最重要的并不是独特的术语，而是形成一致的思维方法。这种协调一致的努力可以促进科学界的统一，从而使各研究领域得到进步。在电化学纳米科技领域，具有不同培训经历和思维方法的研究人员正越来越多地参与进来，这对于整个领域的长期发展是极为有益的。

虽然在此之前已有类似的书籍出版，但我们相信很多致力于将自己的研究领域同“电化学纳米科技”领域相结合的研究小组都会对本书非常感兴

趣。借助于电化学纳米科技，他们不仅可以更好地来解决自己领域内的问题，同时还可以提高电化学纳米科技解决问题的能力。

电化学纳米科技领域包罗万象，因此我们邀请了该领域内不同研究方向的顶尖研究人员来参与本书的写作工作。他们的研究成果展示了电化学纳米科技领域的最新研究进展和挑战。虽然本书作者具有不同的研究背景（电化学或材料科学），但却拥有一个共同的信念：电化学和纳米科技之间的本质联系之前一直被忽视，而现在是解决这一问题的时候了。

非常荣幸可以请到三位广受尊敬的科学家来为本书撰写两篇序言，作为一名顶尖的电化学专家，Richard Alkire 因在电化学基础理论方面的巨大贡献而被人们所熟知，此外，其在电化学纳米科技基础领域也做出了很大贡献，尤其是在电沉积等方面。

Yury Gogotsi 是顶尖的纳米材料科学家，其针对各种类型的纳米材料进行了很多开创性的工作，尤其是碳质纳米材料领域。他和 Patrice Simon 之间的合作就是纳米材料与电化学相结合的典型范例，但之前很少有人提到这一点。

最后，我想对 WILEY-VCH 出版社的编辑们表示感谢，感谢他们选中了本书所关注的主题以及在出版过程中所做的努力，他们对本书的最终出版起到了重要作用。

我真诚希望本书内容可以对读者的研究工作起到促进作用。

**Ali Eftekhari**

# LIST OF CONTRIBUTORS 贡献者列表

**Katerina E. Aifantis**

Aristotle University of Thessaloniki  
Lab of Mechanics and Materials  
Box 468  
54124 Thessaloniki  
Greece

**Damien W. M. Arrigan**

University College  
Tyndall National Institute  
Lee Maltings  
Cork  
Ireland

**Aurelien Du Pasquier**

Rutgers, The State University of  
New Jersey  
Department of Materials Science and  
Engineering  
Energy Storage Research Group  
671, Highway 1  
North Brunswick NJ 08902  
USA

**Nelson Durán**

Universidade Estadual de Campinas  
Instituto de Química  
P.O. Box 6154  
13083-970, Campinas, SP  
Brazil

**Omar Elkedim**

Université de Technologie de  
Belfort-Montbéliard  
Génie Mécanique et Conception  
Rue du Château  
90010 Belfort cedex  
France

**Adriana Ferancová**

Slovak University of Technology  
Faculty of Chemical and Food  
Technology  
Institute of Analytical Chemistry  
Radlinského 9  
81237 Bratislava  
Slovakia

**Renato G. Freitas**

Universidade Federal de São Carlos  
Departamento de Química  
CX.P.: 676  
13560-970. São Carlos, SP  
Brazil

**Stephen A. Hackney**

Michigan Technological University  
Department of Materials Science and  
Engineering  
1400 Townsend Drive  
Houghton, MI 49931  
USA

**Mieczyslaw Jurczyk**

Poznan University of Technology  
Institute of Materials Science and  
Engineering  
Skłodowska-Curie 5 Sq.  
60-965 Poznan  
Poland

**Ján Labuda**

Slovak University of Technology  
Faculty of Chemical and Food  
Technology  
Institute of Analytical Chemistry  
Radlinského 9  
81237 Bratislava  
Slovakia

**Yvonne H. Lanyon**

University College  
Tyndall National Institute  
Lee Maltings  
Cork  
Ireland

Current Address

Stirling Medical Innovations Ltd.  
FK9 4NF  
United Kingdom

**Nathan S. Lawrence**

Schlumberger Cambridge Research  
High Cross  
Madingley Road  
Cambridge CB3 0EL  
United Kingdom

**Han-Pu Liang**

Schlumberger Cambridge Research  
High Cross  
Madingley Road  
Cambridge CB3 0EL  
United Kingdom

**Luiz H.C. Mattoso**

EMBRAPA-CNPDIA  
Rua XV de Novembro, 1452  
São Carlos  
13560-970 São Carlos, SP  
Brazil

**Shuji Nakanishi**

Osaka University  
Graduate School of Engineering Science  
Division of Chemistry  
1-3 Machikaneyama, Toyonaka  
Osaka 560-8631  
Japan

**Marek Nowak**

Poznan University of Technology  
Institute of Materials Science and  
Engineering  
Sklodowska-Curie 5 Sq.  
60-965 Poznan  
Poland

**Cristiane P. Oliveira**

Universidade Federal de São Carlos  
Departamento de Química  
CX.P.: 676  
13560-970 São Carlos, SP  
Brazil

**Arnaldo C. Pereira**

Universidade Estadual de Campinas  
Instituto de Química  
P.O. Box 6154  
13083-970, Campinas, SP  
Brazil

**Ernesto C. Pereira**

Universidade Federal de São Carlos  
Departamento de Química  
CX.P.: 676  
13560-970 São Carlos, SP  
Brazil

**Mattias Strömberg**

Uppsala University  
Department of Engineering Sciences  
Division of Solid State Physics  
The Ångström Laboratory  
Box 534  
Lägerhyddsvägen 1  
751 21 Uppsala  
Sweden

**Maria Strømme**

Uppsala University  
Department of Engineering Sciences  
Division of Solid State Physics  
The Ångström Laboratory  
Box 534  
Lägerhyddsvägen 1  
751 21 Uppsala  
Sweden

**Grzegorz D. Sulka**

Jagiellonian University  
Department of Physical Chemistry and  
Electrochemistry  
Ingardena 3  
30060 Krakow  
Poland

**Sima Valizadeh**

Uppsala University  
Department of Engineering Sciences  
Division of Solid State Physics  
The Ångström Laboratory  
Box 534  
Lägerhyddsvägen 1  
751 21 Uppsala  
Sweden

序一

序二

前言

贡献者列表

1 自组织阳极氧化过程制备高有序多孔阳极氧化铝 .....	1
1.1 引言 .....	1
1.2 铝的阳极氧化和多孔阳极氧化铝结构 .....	4
1.3 自组织多孔阳极氧化铝的形成动力学 .....	19
1.4 高有序多孔阳极氧化铝的自组织生长和预刻印诱导生长 .....	34
1.5 PAA 模板法制备纳米结构 .....	62
参考文献 .....	69
2 电化学技术合成纳米结构材料 .....	89
2.1 引言 .....	89
2.2 阳极合成 .....	90
2.3 阴极合成 .....	106
2.4 结束语 .....	124
参考文献 .....	125
3 自上而下法制备纳米图形化电极 .....	138
3.1 引言 .....	138
3.2 选择纳米电极制备方法的注意事项 .....	139
3.3 自上而下法制备纳米电极 .....	140
3.4 应用 .....	151
3.5 结论 .....	152
参考文献 .....	153
4 模板法合成磁性纳米线阵列 .....	155
4.1 引言 .....	155
4.2 电化学合成纳米线 .....	156
4.3 电沉积纳米线的物理性质 .....	167

4.4	总结 .....	171
	参考文献 .....	171
5	一维纳米结构电化学传感器 .....	175
5.1	引言 .....	175
5.2	模板法制备纳米线/管 .....	175
5.3	电化学阶梯边缘法 .....	180
5.4	电化学刻蚀/沉积制备原子金属线 .....	182
5.5	未来前景和有潜力的技术 .....	185
5.6	结束语 .....	186
	参考文献 .....	187
6	振荡电沉积法制备自组织层状纳米结构 .....	190
6.1	简介 .....	190
6.2	Pt 电极 $H_2O_2$ 还原的振荡电流 .....	194
6.3	纳米周期 Cu-Sn 合金多层膜 .....	195
6.4	纳米尺度层状结构铁族合金 .....	198
6.5	其他系统 .....	200
6.6	总结 .....	202
	参考文献 .....	202
7	纳米晶材料的电化学腐蚀行为 .....	207
7.1	引言 .....	207
7.2	纳米晶材料的电化学腐蚀行为 .....	207
7.3	结论 .....	221
	参考文献 .....	222
8	锂离子电极材料力学完整性的纳米工程 .....	224
8.1	引言 .....	224
8.2	电化学循环和电极的破坏 .....	224
8.3	纳米结构阳极材料的电化学特性 .....	231
8.4	内部应力和 Li 阳极开裂模型 .....	236
8.5	结论和未来展望 .....	240
	参考文献 .....	240
9	机械合金化制备纳米结构储氢材料 .....	243
9.1	引言 .....	243

9.2	氢化物电极和 Ni-MH 电池基本概念 .....	248
9.3	储氢系统概述 .....	249
9.4	电性能 .....	260
9.5	Ni-MH 电池封装 .....	263
9.6	结论 .....	264
	参考文献 .....	264
10	纳米钛氧化物的能量存储和转换 .....	267
10.1	引言 .....	267
10.2	纳米二氧化钛粉体的制备 .....	268
10.3	其他的 TiO <sub>2</sub> 纳米结构 .....	269
10.4	制备纳米 Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub> .....	271
10.5	纳米 Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub> 尖晶石在储能装置中的应用 .....	271
10.6	太阳能转换用纳米锐钛矿型 TiO <sub>2</sub> .....	275
10.7	结论 .....	279
	参考文献 .....	279
11	基于纳米材料的 DNA 生物传感器 .....	282
11.1	引言 .....	282
11.2	DNA 生物传感器与纳米材料 .....	283
11.3	结论 .....	296
	参考文献 .....	298
12	金属纳米颗粒在电分析领域的应用 .....	303
12.1	引言 .....	303
12.2	电分析的应用 .....	307
12.3	未来的展望 .....	315
	参考文献 .....	315
	主要名词 .....	322

# 1

## 自组织阳极氧化过程制备高有序多孔阳极氧化铝

### 1.1 引言

近年来,结合表面工程制备各种纳米结构和新材料的纳米技术,引起了研究人员的广泛兴趣,目前已成为相关领域的科研热点。其中,应用低成本制备过程合成周期小于100nm的各种有序结构(例如纳米孔、纳米管和纳米线阵列)成为了研究焦点之一。目前,表征仪器的发展使纳米世界变得可视化,从而可以对表面进行纳米级分辨率的研究,结合器件小型化的趋势,使纳米技术获得巨大进步。在对纳米材料和纳米系统进行显像和表征的各种技术中,必须提及扫描探针显微镜(SPM)、扫描隧道显微镜(STM)和原子力显微镜(AFM)<sup>[1,2]</sup>。近来,STM和AFM设备的核心基础,包括近场成像过程和压电致动器,都已成功应用于各种表征技术中<sup>[3]</sup>。因此,扫描近场光学显微镜(SNOM)、光子扫描隧道显微镜(PSTM)、磁力显微镜(MFM)和扫描热分析(STP),不仅可以用来纳米材料的表面成像和表征,还可以用来研究纳米材料的表面特性<sup>[3]</sup>。

由于尺度骤减以及表面形态精确可控,纳米材料在催化、电子、磁、光电子以及机械方面具有新奇的特性。纳米结构或由多个纳米结构组成的功能元具有独特的性质,一组纳米单元之间将会产生相互作用并展现出集体行为,从而作为一个整体来对外界环境进行响应<sup>[4]</sup>。高有序纳米材料主要在以下技术领域具有潜在应用:纳米光子学、光催化、微流控、传感器件、功能电极以及磁存储介质。

近年来,大量文献对基于纳米材料的纳米器件进行了报道,例如二维(2D)光子晶体作为一种用途广泛的纳米结构,可以用来构建各种重要的功能器件<sup>[5]</sup>。光子晶体是具有周期性的介电结构,在特定频率范围内,具有禁止电磁波传播的带隙。研究人员对有源光电器件中由图形化半导体纳米器件构成的光子晶体进行了研究<sup>[6,7]</sup>。光子晶体可以作为小腔长单模半导体激光器的反射器,也可以作为可调谐激光器,其调谐范围超过30nm<sup>[7]</sup>。最近,通过对硅进行电化学腐蚀及后续扩孔处理可以制备出三维(3D)光子晶体<sup>[8]</sup>。这些在硅上制备的直径30nm的纳米孔阵列可以用于分离、细胞封装以及药物释放<sup>[9]</sup>。硅纳米线作为高灵敏生物传感器件,可以对选择性吸附的生物分子进行电检测,例如某些类型癌症的特异性蛋白<sup>[10]</sup>。Vaseashta等人对纳米颗粒、纳米线和纳米管进行了广泛研究<sup>[11]</sup>,来确定它们的生



物相容性以及探究它们在 DNA、RNA、蛋白质、细胞以及小分子等分子键联检测领域的可能应用。利用与生物分子相结合的半导体量子点 (QDs) 可以制备新型荧光探针和 QD-抗体复合物<sup>[12]</sup>。这种纳米级半导体 QDs 具有亲和性, 可以与被选的生物结构相结合, 从而可以对包括神经过程在内的各种生物动力学过程进行研究<sup>[12]</sup>。自组装的量子点也可被用来制造量子点场效应器件和量子点存储器件<sup>[13]</sup>。目前, 研究人员已基于碳纳米管<sup>[14~16]</sup>和其他纳米多孔材料<sup>[17,18]</sup>制备了具有独特电催化特性的电化学生物传感器, 成功应用于电分析领域。此外, 高有序纳米多孔材料可应用于气体水分测量领域, 目前已成功用于制备湿敏传感器<sup>[19,20]</sup>。构建高有序的、理想磁介质的 2D 纳米岛阵列在当今微电子行业中具有重要意义。利用各种光刻技术来制备图案化的磁介质, 以及利用模板合成法来制备各种磁点和磁线的规则阵列得到了更为广泛的关注, 这些技术可以提高记录和信息存储密度, 从而用来制造各种器件<sup>[21~26]</sup>。除此之外, 磁结构也可用来制造纳米级单畴磁阻桥式传感器, 以及磁力显微镜的超高分辨率针尖<sup>[27]</sup>。同时, 科学家们也提出了单电子存储器件 (一个电子可以存储一比特的信息)<sup>[28]</sup>, 以及基于聚合物纳米线的有机光伏电池<sup>[29]</sup>和基于钡纳米线阵列的快速响应氢传感器<sup>[30,31]</sup>。本章仅介绍纳米材料在制造纳米器件中的一些应用。目前已有很多文献对基于纳米线、纳米管和纳米多孔材料的各种器件进行了报道<sup>[2,32~36]</sup>。

光刻图形技术可用来直接制备各种高有序的纳米颗粒、纳米线和纳米管阵列<sup>[37]</sup>。应用光刻技术, 可以使图案从掩膜到抗蚀膜的转移过程保持超高精度, 甚至达到纳米级的分辨率。光刻技术也可用于纳米多孔材料以及各种模板的制备, 从而为进一步的金属沉积打下基础<sup>[38]</sup>。应用传统的光刻技术很难制备出周期性小于 50nm 的高有序纳米结构<sup>[39,40]</sup>。而先进的非光学刻印技术, 例如电子束<sup>[41~45]</sup>、离子束<sup>[46,47]</sup>、X 射线<sup>[48]</sup>、干扰或全息刻印技术<sup>[49~51]</sup>可以使图案复制的分辨率达到几个纳米, 但这些技术依赖于尖端的设备。刻印设备高昂的成本也使研究人员对这些技术望而却步。此外, 尽管这些技术具有不可否认的优势, 但它们依然存在不足。例如, 所制备的纳米结构具有较低的长径比 (长度和直径的比值), 生产成本高昂, 这些不足在很大程度上限制了刻印技术的应用。

因此, 为了克服传统刻印技术的不足, 研究人员开发了纳米压印术 (NIL), 作为一种高通量、低成本的方法来构筑纳米级图案<sup>[52,53]</sup>。纳米压印术需要将纳米结构印模压入衬底上的抗蚀膜中, 从而在抗蚀膜中形成具有一定厚度的图案。通过反应离子刻蚀, 可以将抗蚀膜中复制的纳米结构转移到衬底上。如今, 这种方法已被广泛应用于制备各种材料阵列<sup>[27,54,55]</sup>。

在各种纳米刻印技术中, 扫描探针刻印术利用了 STM 和 AFM, 它们被认为是可以在原子水平操纵和形成纳米结构的最佳工具之一<sup>[56~59]</sup>。利用这种方法来构建表面纳米结构, 主要基于化学气相沉积 (CVD) 过程、局部电沉积或电压脉冲。

纳米球刻印术 (NSL) 主要应用六角密堆积排列的小球, 这些小球在支撑衬底 (例如金、硅和玻璃) 上形成单层或双层膜。小球在衬底上由溶剂蒸发或干燥过程来进行自组织排列<sup>[37,60~62]</sup>。将含有亚微米级单分散聚合物小球的溶液涂覆于衬底表面, 将会形成致密的单层膜。NSL 是一种简单、低成本的制备方法, 即便是在曲面上也可以实现高通量制备。六角密堆积自组装排列的纳米胶乳、聚苯乙烯、或硅球可以作为光刻掩膜来制备各种 2D 金属纳米颗粒阵列。通过后续沉积或刻蚀过程并基于纳米球掩膜, 可以得到六角密堆积的