

ISSN 1001-9731  
CODEN GOCAEA

# 功能材料<sup>®</sup>

JOURNAL OF FUNCTIONAL MATERIALS

第六届中国功能材料及其应用学术会议

论文集

6

2007

第38卷 增刊  
Vol.38 Supplement

# 功能材料

2007年38卷增刊(月刊)2007年11月15日

## 第六届中国功能材料及其应用学术会议论文集

### 目次

#### 纳米功能材料及其应用

● 特邀报告

- 0596 碳、碳化硅及氮化硅等纳米功能材料的制备.....钱逸泰 (2009)
- 0597 超临界流体中碳纳米管复合材料的制备及其性能研究.....刘志敏 (2012)
- 0598 纳米金属粉体制备及其表面等离子共振应用.....樊慧庆, 韩志江, 史运则, 等 (2015)
- 0599 自组装高有序氧化钛纳米管束的制备.....曹 阳, 林 强, 吕作风, 等 (2018)

● 学术论文

- 0600 纳米技术在军用装备防护中的应用.....田春雷, 刘振宇, 任军华 (2023)
- 0601 利用自组装单分子膜对表面结构和性质的研究进展.....张 妍, 李 伟, 周雪峰, 等 (2026)
- 0602 Tb(aspirin)<sub>3</sub>phen 和 MCM-41 组装体的光谱研究.....彭春佳, 魏长平, 祝翠梅, 等 (2031)
- 0603 非金属卟啉自组装超薄膜的制备及其微观结构研究.....程昱川, 赵 冰, 宋 薇, 等 (2035)
- 0604 生物模板技术在光学材料方面的应用研究.....曹 丰, 李东旭, 管自生 (2038)
- 0605 利用铝(100)面隧道孔制备纳米模板及有序阵列材料.....肖仁贵, 闫康平, 严季新, 等 (2042)
- 0606 多孔阳极氧化铝模板的动力学研究及发展趋势.....马 迪, 李淑英 (2046)
- 0607 微生物合成金属纳米粒子研究进展.....舒国伟, 陈 合, 吕嘉栎 (2052)
- 0608 溶液法制备形貌可控的硫化铜纳米结构.....张 洁, 张志焜 (2056)
- 0609 Ag 纳米粒子磁控溅射制备及其热稳定性研究... ..王春平, 徐 刚, 朱 俊, 等 (2059)
- 0610 W-Cu 纳米晶粉体的制备及表征.....汪峰涛, 吴玉程, 王涂根, 等 (2062)
- 0611 纳米二氧化硅的制备研究.....解小玲, 张跃东, 许并社 (2066)
- 0612 纳米 CuO 的沉淀转化法制备与表征.....储 刚, 吴 钳, 翟秀静, 等 (2069)
- 0613 添加剂对水热法制备超细氧化铁的影响.....郑雅杰, 符丽纯 (2072)
- 0614 纳米 ZnO 晶体的制备及其荧光性能研究.....付瑞鹏, 孙飞飞, 陈克正 (2076)
- 0615 以碳酸氢铵为沉淀剂制备纳米氧化锌粉体.....许红亮, 卢红霞, 徐 猛, 等 (2079)
- 0616 聚合物包覆热分解法制备纳米氧化锌的工艺研究.....樊慧庆, 马明涛, 李 进 (2081)
- 0617 高分子网络法合成纳米 ZnO 粉体的 XRD 分析.....吴建锋, 赵 娜, 徐晓虹 (2084)
- 0618 水热/溶剂热法制备 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米材料的研究进展... ..唐金鼎, 杜 军, 刘作华, 等 (2089)
- 0619 纳米 CeO<sub>2</sub> 的反相微乳法制备和表征.....谢家庆, 胡 伟, 王 莹, 等 (2093)
- 0620 梭形碱式碳酸铈和二氧化铈的合成及表征.....郭志岩, 杜芳林, 崔作林 (2096)
- 0621 纳米二氧化钛粉体水基体系分散稳定性评价研究.....林治鸣, 彭 峰, 黄辉俊, 等 (2099)
- 0622 凹凸棒石黏土对 TiO<sub>2</sub> 纳米晶相变和晶粒生长的影响.....林岳宾, 章 跃 (2103)
- 0623 溶胶/凝胶法制备纳米 TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> .....周利民, 王一平, 刘峙嵘 (2106)
- 0624 均匀沉淀法制备 SnS 纳米粉体.....吴 敏, 卢建树, 姚 远 (2109)
- 0625 氨解草酸氧钒制备纳米氮化钒粉体.....任哲峥, 黄维刚 (2112)

0626	BaF <sub>2</sub> 纳米粉体的沉淀制备和成核机制.....	吕燕飞, 吴希俊, 吴大雄, 等 (2114)
0627	乙醇热法合成纳米钛酸钡及其形成机理的研究.....	冯秀丽, 王公应 (2118)
0628	基于水热法合成 BaTiO <sub>3</sub> 纳米粉的溶液及前驱物研究.....	陈勇, 曹万强, 徐玲芳, 等 (2122)
0629	超高压辅助烧结纳米陶瓷.....	肖长江, 靳常青, 王晓慧 (2127)
0630	常压液相法制备纳米钛酸钡粉体.....	丁士文, 何振英, 王静, 等 (2130)
0631	影响 Bi <sub>1.5</sub> ZnNb <sub>1.5</sub> O <sub>7</sub> 纳米粉体水热合成因素的研究.....	汪潇, 黄金亮, 杨留栓, 等 (2133)
0632	纳米粘土结构及增强塑料研究.....	余志伟 (2137)
0633	水滴模板法制备蜂窝状结构多孔膜的研究进展.....	陶长元, 刘弘炜, 杜军, 等 (2140)
0634	介孔 TiO <sub>2</sub> 的制备及其组织结构表征.....	宋林云, 吴玉程, 叶敏, 等 (2143)
0635	电气石对硅藻土基多孔陶瓷结构和性能的影响.....	高如琴, 郑水林, 许辉 (2146)
0636	块状纯氧化铜气凝胶的制备研究.....	杜艾, 周斌, 吴越华, 等 (2150)
0637	凹凸结构纳米多孔氧化硅的制备.....	蔡勇, 孙志刚, H.Akinaga, 等 (2155)
0638	HPAM/AICit 胶态分散体系的微观形态及粒度分析研究.....	孙仁远, 彭文丰, 王磊, 等 (2158)
0639	种子乳液聚合法改性纳米 TiO <sub>2</sub> 及其表征.....	刘阳思, 张玉波, 许艳, 等 (2161)
0640	JSC, NTC401 对超细氧化铝粉体表面改性的比较研究.....	刘会强, 崔海萍, 闫军, 等 (2164)
0641	碳包覆铁碳化合物的爆轰合成及表征.....	孙贵磊, 李晓杰, 闫鸿浩 (2167)
0642	超声机械共混法制备聚酰亚胺/nano-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · SiO <sub>2</sub> 杂化材料工艺研究.....	张莹堂 (2170)
0643	荧光 CdTe 量子点和 CdTe/SiO <sub>2</sub> 纳米粒子的制备与表征.....	张春富, 徐万帮, 汪勇先, 等 (2174)
0644	SiO <sub>2</sub> /Ag 核壳复合粒子的制备与表征.....	邵寒梅, 王一龙, 章桥新, 等 (2177)
0645	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /羧甲基化壳聚糖纳米粒子的制备与表征.....	周利民, 王一平, 黄群武, 等 (2182)
0646	纳米铁黄的表面改性及表征.....	王国宏, 王志刚, 郑静, 等 (2185)
0647	聚苯胺/蒙脱土/La <sup>3+</sup> 纳米复合材料的制备与表征.....	吴迎冰, 莫尊理, 陈红, 等 (2189)
0648	纳米 Cu/HAP 制备中四氨合铜(II)的作用.....	杨辉, 陈永康, 张林, 等 (2191)
0649	聚酰胺-胺(PAMAM)树枝形高分子的合成及其与金属配合物的应用.....	翁博丰, 郭秀生, 于德梅, 等 (2195)
0650	集束拉拔法制备纳米晶不锈钢纤维实验研究.....	张文彦, 奚正平, 李广忠, 等 (2201)
0651	掺杂氧化锌一维纳米结构的研究进展.....	马正先, 白春华, 曹小婷 (2204)
0652	静电纺丝法制备 LaMnO <sub>3</sub> 微/纳米纤维.....	柳巍, 赵从兆, 黄蕾 (2210)
0653	化学气相反应制备碳化硅纳米线.....	赵建国, 郭永, 张素芳, 等 (2212)
0654	Al 直接氮化法制备纳米 AlN 晶须的形成过程及形貌观察.....	于成龙, 王秀峰, 张科, 等 (2214)
0655	聚合物共混技术制备酚醛基纳米碳纤维.....	潘玮, 杨鹏飞, 李光 (2218)
0656	通过乙醇催化燃烧方法制备碳纳米纤维.....	李飞, 邹小平, 程进, 等 (2221)
0657	催化燃烧法制备碳纳米纤维球形团聚物.....	王茂发, 邹小平, 程进, 等 (2224)
0658	平直碳纳米纤维与螺旋碳纳米纤维的共同生长.....	张红丹, 邹小平, 程进, 等 (2227)
0659	多方向生长碳纳米纤维的催化燃烧制备.....	李飞, 邹小平, 程进, 等 (2230)
0660	催化剂对乙醇催化燃烧法制备碳纳米纤维的影响.....	程进, 邹小平, 张红丹, 等 (2233)
0661	以过氧化苯甲酰为氧化剂合成聚苯胺纳米纤维.....	王俊生, 王纪孝, 王志, 等 (2237)
0662	表面修饰 PET 结晶性能研究.....	董知之, 张志英, 陈莉, 等 (2240)
0663	纳米结构在微纳传感器应用中的介电泳操控研究.....	刘伟景, 张健, 万丽娟, 等 (2243)
0664	高频热等离子体法制备形状可控的一维结构纳米材料.....	胡鹏, 袁方利, 白柳杨, 等 (2247)
0665	铜纳米棒和纳米线控制生长的条件研究.....	陈庆春 (2252)
0666	氧化亚铜微米棒的制备及其机理.....	陈庆春 (2255)
0667	一维 CuO 纳米针材料的直径可控制备研究.....	刘曰利, 陈文, 戴英 (2257)
0668	阴离子模板法棒状氧化铝制备及性能研究.....	王晶, 张文波, 张波, 等 (2261)
0669	离子液体中氧化锌纳米结构的合成.....	陈泉水, 郑举功, 罗太安, 等 (2263)
0670	Synthesis of vanadium pentoxide nanorods by the soft chemical process.....	



- ..... 陈玉珍,罗海燕,高绍康,等 (2266)
- 0671 合成条件对  $V_2O_5$  溶胶制备  $AgVO_3$  准一维纳米材料的影响..... 麦立强,胡 波,金 伟,等 (2269)
- 0672  $\beta$ -PbO 纳米棒的电化学还原法制备.....任鹏飞,邹小平,程 进,等 (2273)
- 0673 Preparation by using a chemistry reduction technique and characterization of PbS nanorods ..... 胡 鹏,周灵德,邓金阳,等 (2275)
- 0674 GaN 纳米棒的合成与表征.....王连红,梁 建,马淑芳,等 (2278)
- 0675 Fabrication of mesoporous carbons using in-situ aluminum hydrate nanoparticle as template ..... 刘以红,申文忠 (2280)
- 0676 碳纳米管/无机半导体核/壳结构纳米线的研究进展.....解波雨,董浩宇,陈顺国,等 (2284)
- 0677 水热法制备磷酸铁/碳纳米电缆.....王 玮,张志焜 (2288)
- 0678 直接在金属基片上生长超长宏观定向碳纳米管.....田时开,曾葆青,谢 敏,等 (2292)
- 0679  $\gamma$ 射线引发马来酸酐接枝改性多壁碳纳米管.....孙 影,赫秀娟,邱 武 (2294)
- 0680 大内径碳纳米管的制备研究.....魏任重,李凤仪 (2296)
- 0681 氨气等离子体下游区合成碳纳米管的研究.....付亚波,张春梅,许文才,等 (2300)
- 0682 乙醇催化燃烧法制备竹节形碳纳米管.....朱 光,邹小平,程 进,等 (2303)
- 0683 一种制备碳纳米管的新方法.....郑举功,陈泉水,杨 婷 (2306)
- 0684 直流脉冲阳极氧化制备  $TiO_2$  纳米管阵列及其特性研究.....韦世良,何 翔,孙奉姿,等 (2310)
- 0685 Simple purification method for single-walled carbon nanotubes .....赵廷凯,唐青虎,柳永宁,等 (2313)
- 0686 液相法合成单晶氧化氢氧化铁中空纳米棒.....俞海云,孙思修,宋新宇,等 (2316)
- 0687 纳米硅铝管功能材料生产技术的开发.....程志林,马 斌 (2320)
- 0688 一维硅锗纳米复合材料的制备及在场效应晶体管中的应用.....裴立宅,赵海生,谭 伟,等 (2323)
- 0689 赤热石墨棒在乙醇中快速淬火制备多壁碳纳米管.....邹小平,H. Abe,T. Shimizu,等 (2327)
- 0690 碳纳米管/PMMA/PVAc 复合膜的制备及其导电性能研究.....赵东林,张莹莹,柴红梅,等 (2329)
- 0691 热蒸发沉积法制备多足状 ZnO 及其生长机理的研究.....谭 天,刘 毅,宋雪梅,等 (2332)
- 0692 Fe@洋葱状富勒烯的拉曼特征.....王晓敏,姚延立,郭俊杰,等 (2335)
- 0693 The microstructure of copper films on tantalum .....程 东 (2337)
- 0694 Mn 掺杂 ZnO 纳米材料的制备与性能研究.....楼晓波,沈鸿烈,张 惠 (2343)
- 0695 射频反应溅射中  $N_2$  分量对 TiN 薄膜性质的影响.....刘逆霜,方国家,王明军,等 (2346)
- 0696 入射能量对薄膜生长影响的模拟研究.....王全彪,王 芑,杨瑞东,等 (2348)
- 0697 纳米杂化聚酰亚胺薄膜分形特征研究.....殷景华,杨红军,李文辉,等 (2352)
- 0698 新型两亲性镧配合物 LB 膜的性质研究.....李铁生,尚 巍,毛陆原,等 (2354)
- 0699 非均质基底表面团簇生长的周期性研究.....钱昌吉,高国良,钟 瑞,等 (2356)
- 0700 二元 Al-Ni 纳米团簇结合能的尺寸和成分依赖性研究.....齐卫宏,汪明朴,徐根应 (2360)
- 0701 金属凝固过程中纳米级团簇结构的形成、演变与表征研究.....刘让苏,刘海蓉,王 鑫,等 (2363)
- 0702 Cu 纳米晶块体的制备及纳米晶粒长大动力学研究.....韩清超,宋晓艳,黄 川,等 (2369)

# 碳、碳化硅及氮化硅等纳米功能材料的制备\*

钱逸泰

(1.中国科技大学 化学与材料科学学院, 安徽 合肥 230026; 2.山东大学 化学与化工学院, 山东 济南 250100)

**摘要:** 以金属为还原剂, 有机溶剂或碳酸盐为碳源, 我们制得种种碳纳米结构, 纳米管、纳米空心球、空心锥体、珊瑚状空心结构纳米笼、纳米带、纳米棒和纳米纤维等。此外, 还制备了一些碳和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  或 Fe 的复合材料, 并进一步用酸洗掉  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  或 Fe 后得到了相应的碳空心结构。我们在低于传统高温反应的温度下, 制备了 3C-SiC 纳米晶、纳米线、纳米带、纳米空心球、一维有序结构多种纳米结构和 SiC/C 复合材料等, 以及六方相 SiC (2H-SiC) 片状纳米颗粒。我们也在低于传统高温反应的温度下, 制得了  $\alpha$  和  $\beta$  相的多种形貌的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶体, 最近已将反应温度降至  $200^\circ\text{C}$ 。在 BN 的合成方面, 制备了六方相 BN 纳米管和纳米笼, 六方和立方混合相的 BN 纳米晶须, 最近我们在催化剂存在的情况下合成了三角形三方相的 BN 晶体。

**关键词:** 碳材料; SiC;  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; BN

**中图分类号:** TB383; TQ127; TQ126 **文献标识码:** A  
**文章编号:** 1001-9731(2007)增刊-2009-03

## 1 引言

自从富乐烯和碳纳米管的合成, 碳结构成为人们深入研究的一个课题, 近些年, 人们已经合成了大量不同形貌的碳材料并探讨了它们可能的用途。以有机溶剂或碳酸盐为碳源, 我们制得种种碳纳米结构。在合成碳的空心材料方面, 我们合成了碳纳米管、纳米锥、纳米空心球等。探索了碳纳米管制备的新方法, 用金属钾还原六氯代苯, 以 Ni/Co 为催化剂在苯热  $350^\circ\text{C}$  条件下合成了多壁碳纳米管<sup>[1]</sup>。  $600^\circ\text{C}$  用镁还原乙醇, 合成了竹节状的碳纳米管, 并在产物中观察到了 Y 型碳纳米管 (图 1(a))<sup>[2]</sup>。以镁为还原剂,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{CCl}_4$  为碳源合成了直径为  $100\sim 200\text{nm}$  这种直径较大的碳纳米管, 同时也观察到  $2\text{nm}$  厚  $20\text{nm}$  宽纳米带的存在<sup>[3]</sup>。同样以镁为还原剂, 丁醇为碳源合成了碳空心锥 (图 1(b))<sup>[4]</sup>。采用不同于以往金属还原的方法, 以多孔泡沫镍作为催化剂, 无水  $\text{AlCl}_3$  作为去氯试剂, 在  $160^\circ\text{C}$  的低温下, 通过四氯乙烯的去氯反应制备了多壁碳纳米管<sup>[5]</sup>。  $700^\circ\text{C}$  Zn 还原乙醚合成了弹簧状碳纳米管 (图 1(c))<sup>[6]</sup>。通过  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  和  $\text{CS}_2$  在  $750^\circ\text{C}$  反应, 将所得产物再在水热条件下在  $120^\circ\text{C}$  用硝酸水溶液处理制备了多壳的碳空心球 (图 1(d))<sup>[7]</sup>。通过环己胺在金属镍粉上的分解在  $550^\circ\text{C}$  制备了珊瑚状的空心碳

微球体 (图 1(e))<sup>[8]</sup>。我们还合成了其它一些不同形貌的碳纳米结构, 如纳米棒、纳米带和纳米纤维等。在金属 Fe 和 Mg 的共催化下, 热分解  $\text{C}_6\text{H}_6$  和  $\text{C}_5\text{H}_6$  的混合物合成了直径  $200\sim 300\text{nm}$  的碳纳米棒, 并且在产物中还发现了 Y 型纳米棒<sup>[9]</sup>。以金属铁为催化剂, 热分解乙二醇单乙基醚, 分别在  $650^\circ\text{C}$  合成了碳纳米电缆,  $700^\circ\text{C}$  合成了分岔的碳纳米带。碳纳米电缆有两部分构成, 内部的碳纳米线在外部的碳纳米管中, 并且外部的碳纳米管的结晶性好于内部的碳纳米线<sup>[10]</sup>。用金属 Zn 和 Fe 共还原乙醚在  $650^\circ\text{C}$  制备了碳纳米光纤<sup>[11]</sup>。以 Zn 为催化剂  $600^\circ\text{C}$  热解丙酮合成了橄榄状碳颗粒<sup>[12]</sup>。此外, 还制备了一些碳的复合材料。在  $600^\circ\text{C}$  热解乙醇和二茂铁的混合物, 制得了碳微米管中包裹  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米线、六角及花状的碳复合材料, 并进一步用酸洗掉  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  后得到了相应的碳空心结构<sup>[13,14]</sup>。利用二茂铁和丙三醇在  $600^\circ\text{C}$  反应, 合成了包有  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒的竹节状碳纳米管, 酸处理过可得到竹节状碳纳米管<sup>[15]</sup>。通过磺基银和水杨酸的在  $200^\circ\text{C}$  水热反应制备了超长 Ag/C 纳米电缆, C 为非晶, 在室温下化学腐蚀这些电缆得到含碳的纳米管, 用 Ag/C 纳米电缆作为模板与客体材料反应得到一些化合物的纳米管<sup>[16]</sup>。用二茂铁和硫粉反应, 通过苯热合成在  $200^\circ\text{C}$  制备了 Fe/C 同轴纳米电缆, C 为非晶<sup>[17]</sup>。

对于 SiC 晶体这种重要的功能材料, 传统的物理热蒸发的合成方法需要在高于  $1000^\circ\text{C}$  的高温下完成。所以, 为了降低工业成本, 需要寻求有效的 SiC 晶体的低温合成方法。以金属钠为还原剂、活性炭和  $\text{SiCl}_4$  为反应物, 通过快速还原碳化的路线,  $600^\circ\text{C}$  合成了  $\beta$ -SiC 纳米晶<sup>[18]</sup>。设计了一种还原碳化反应在  $700^\circ\text{C}$  通过溶剂热合成制备了 3C-SiC 纳米线, 直径为  $20\text{nm}$ , 线度可达  $10\mu\text{m}$ , 并且观察到具有中空结构的 SiC 纳米线。SiC 纳米线的光致荧光谱在  $385\text{nm}$  左右出现一强的发光峰, 与 SiC 薄膜相比, 出现了明显的蓝移<sup>[19]</sup>。

通过 Li、乙醇和  $\text{SiCl}_4$  在  $600^\circ\text{C}$  反应制得了 3C-SiC 纳米带 (图 2(a)), 纳米带宽  $50\sim 200\text{nm}$ , 厚  $20\sim 60\text{nm}$ , 长度达到几十微米<sup>[20]</sup>。在  $600^\circ\text{C}$  采用 Mg 催化共还原法在 Mg 片上合成了大量有序排列的  $\beta$ -SiC 即立方 3C-SiC 一维纳米结构。Mg 在反应中既作催化剂又作还原剂。通过改变反应物中  $\text{SiCl}_4$  和 2-乙氧基乙醇的量, 得到了一维棒状和针状纳米结构。图 2(b) 分别给出了 3 种  $\text{SiCl}_4$  和 2-乙

\* 基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目 (20431020); 国家重点基础研究发展计划 (973 计划) 资助项目 (2005CB623601)  
收到稿件日期: 2007-08-29 通讯作者: 钱逸泰  
作者简介: 钱逸泰 (1941-), 江苏无锡人, 中国科学院院士, 主要从事结晶学、无机材料科学、催化理论的研究。

氧基乙醇的量变化情况下 $\beta$ -SiC纳米片FESEM图像<sup>[21]</sup>。我们还在600℃采用Mg催化共还原法,以乙二醇二甲醚为碳源合成了波浪形碳管包覆SiC纳米颗粒的C/SiC复合纳米晶(图2(c))<sup>[22]</sup>。以往没有低温液相法合成六方2H-SiC的报道,我们第一次报道了在180℃通过SiCl<sub>4</sub>和CaC<sub>2</sub>反应溶剂热合成了2H-SiC纳米片(图2(d)),反应

温度低于所有有关合成SiC的报道温度,纳米片的直径200~500nm,厚度约15nm,反应中SiCl<sub>4</sub>既作反应物又作溶剂,在反应温度180℃时,SiCl<sub>4</sub>处于气相,所以反应是一个气固反应,在过量SiCl<sub>4</sub>存在的情况下,SiCl<sub>4</sub>气化所产生的高压是2H-SiC形成的关键,有利于SiC在较低的温度下结晶<sup>[23]</sup>。

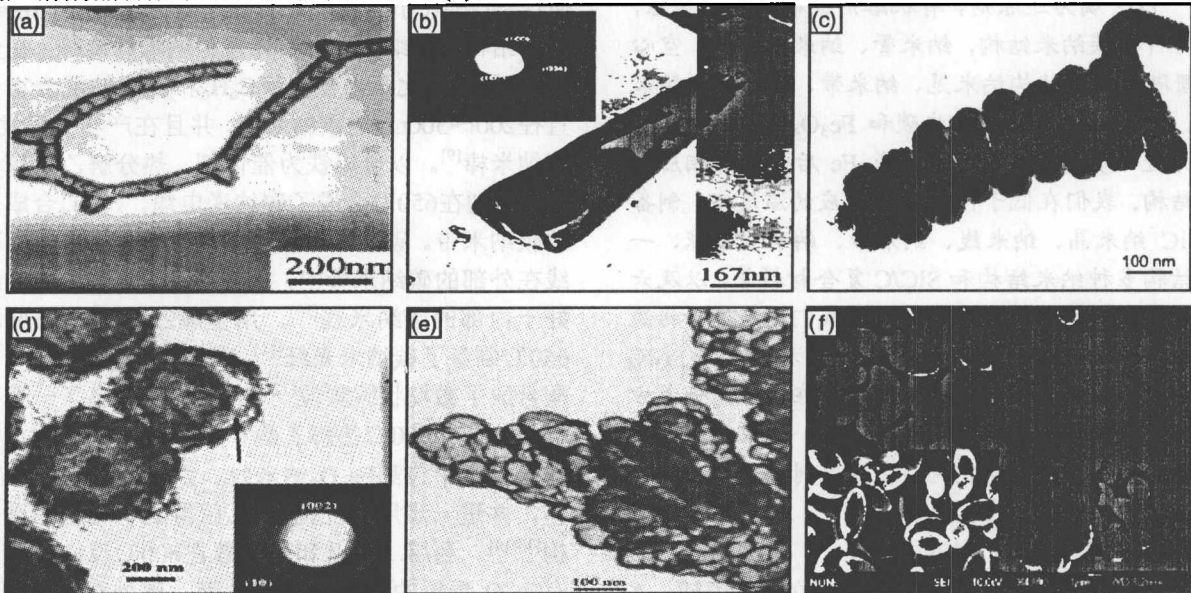


图1 (a)Y型碳纳米管的TEM图;(b)碳纳米锥体的TEM图;(c)弹簧状碳纳米管的TEM图;(d)多壳的碳空心球的TEM图;(e)珊瑚状的空心碳微球体的TEM图;(f)橄榄型碳颗粒的FE-SEM图

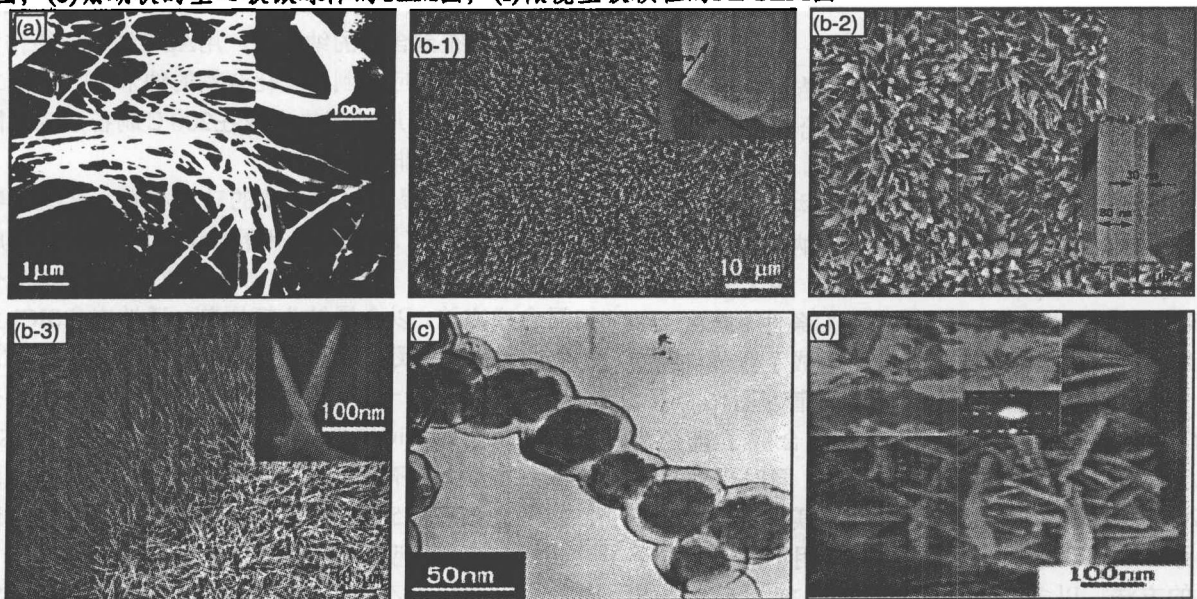


图2 (a)3c-SiC纳米带的FE-SEM图(插图为单个带的FE-SEM图);(b)3种SiCl<sub>4</sub>和2-乙氧基乙醇的量变化情况下 $\beta$ -SiC晶体的FE-SEM图样品I,样品II,样品III。(样品I: SiCl<sub>4</sub> 1.4ml, 2-乙氧基乙醇0.3ml; 样品II: SiCl<sub>4</sub> 2.8ml, 2-乙氧基乙醇0.6ml; 样品III: SiCl<sub>4</sub> 1ml, 2-乙氧基乙醇0.21ml);(c)波浪形碳管包覆SiC纳米颗粒的TEM图;(d)2H-SiC纳米片的FE-SEM图(插图为单个片的TEM图)

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>传统的合成方法是在氮气中氮化硅粉和碳热还原SiO<sub>2</sub>等,所有传统的方法为了得到结晶的Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>反应温度或后处理温度都要高于1200℃。我们选用固相反应在670℃和45MP的条件下,通过SiCl<sub>4</sub>和NaN<sub>3</sub>反应制得了 $\alpha$ 和 $\beta$ 混合相的Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>晶体<sup>[24]</sup>。改变氮源,以NaNH<sub>2</sub>和NH<sub>4</sub>Cl为协同氮源,在450~600℃苯热条件下制备了 $\beta$ -

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纳米棒<sup>[25]</sup>。仍以SiCl<sub>4</sub>为硅源,以Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>为氮源,在600℃反应制得 $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纳米线(图(a)),这些纳米线直径35nm,长达5 $\mu$ m<sup>[26]</sup>。采用固相还原氮化法,SiO<sub>2</sub>为硅源,NaNH<sub>2</sub>既为还原剂又为氮源在700℃反应制得了 $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纳米棒(图3(b)),棒直径30nm,长度40nm<sup>[27]</sup>。在450~600℃以Mg<sub>2</sub>Si和NH<sub>4</sub>Cl反应制备了 $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>纳米

昌, 并发现随着温度升高, 晶粒尺寸逐渐增大<sup>[28]</sup>。最近, 我们在 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 晶体的合成方面又取得了新的进展, 已将反应温度降至 $20^\circ\text{C}$ , 有重要的实际应用价值。

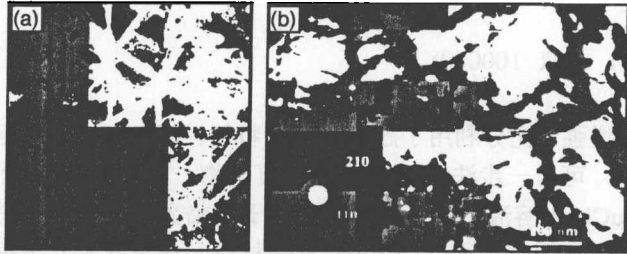


图3 (a) $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 纳米线的FE-SEM图; (b) $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 纳米棒的TEM图(插图为ED)

BN可以形成 $\text{sp}^2$ 杂化的六方相(h-BN)和三方相(r-BN),  $\text{sp}^3$ 杂化的纤锌矿相(w-BN)和立方相(c-BN)。在 $450\sim 600^\circ\text{C}$ 下, 通过 $\text{NH}_4\text{BF}_4$ 、 $\text{KBH}_4$ 和 $\text{NaN}_3$ 的共热解反应合成了多壁h-BN纳米管(图4(a)), 反应中Zn和Fe起到了协同作用, 纳米管的直径 $60\sim 350\text{nm}$ , 长 $0.5\sim 5\mu\text{m}$ , 产量为50%, 同时有一些BN纳米笼共存<sup>[29]</sup>。选用 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 和 $\text{NaN}_3$ 为协同氮源与 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、Mg粉在 $600^\circ\text{C}$ 下反应, 制备了直的h-BN纳米管, 这些纳米管直径 $30\sim 300\text{nm}$ , 长约 $5\mu\text{m}$ , 且大多数管一端封口<sup>[30]</sup>。选用 $\text{KBH}_4$ 和 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 在 $650^\circ\text{C}$ 反应制备了h-BN和c-BN混合相的纳米晶须, BN纳米晶的产量达到70%<sup>[31]</sup>。最近, 我们采用了海绵状金属Ni辅助,  $\text{NH}_4\text{BF}_4$ 和 $\text{NaNH}_2$ 在 $600^\circ\text{C}$ 反应合成了r-BN三角形纳米片(图4(b))<sup>[32]</sup>。

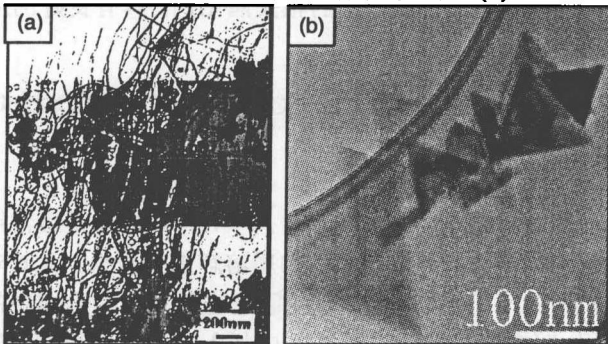


图4 (a)h-BN纳米管的TEM图; (b)r-BN三角形纳米片的TEM图

致谢: 感谢国家自然科学基金委重点基金(20431020)和国家重点基础研究发展计划(973计划)(2005CB623601)的资助。

#### 参考文献:

- [1] Jiang Y, Qian Y T, et al. [J]. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 12383.
- [2] Liu J W, Qian Y T, et al. [J]. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 8089.

- [3] Liu J W, Qian Y T, et al. [J]. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 6331.
- [4] Liu J W, Qian Y T, et al. [J]. *Carbon*, 2004, 42: 669.
- [5] Shen J M, Qian Y T, et al. [J]. *Carbon*, 2005, 43: 2823-2826.
- [6] Luo T, Qian Y T, et al. [J]. *Carbon*, 2005, 43: 755-759.
- [7] Shen J M, Qian Y T, et al. [J]. *Carbon*, 2006, 44: 190-193.
- [8] Shen J M, Qian Y T, et al. [J]. *Carbon*, 2006, 44: 2171-2177.
- [9] Zou G F, Qian Y T, et al. [J]. *Inorg Chem*, 2004, 43: 5432-5435.
- [10] Xi G C, Qian Y T, et al. [J]. *Carbon*, 2006, 44: 734-741.
- [11] Zou G F, Qian Y T, et al. [J]. *Carbon*, 2006, 44: 828-832.
- [12] Luo T, Qian Y T, et al. [J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 15272-15277.
- [13] Xu L Q, Qian Y T, et al. [J]. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 10859-10862.
- [14] Xu L Q, Qian Y T, et al. [J]. *Carbon*, 2005, 43: 1560-1562.
- [15] Xu L Q, Qian Y T, et al. [J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 3871-3875.
- [16] Ma D K, Qian Y T, et al. [J]. *Inorg Chem*, 2006, 45: 4845.
- [17] Luo T, Qian Y T, et al. [J]. *Carbon*, 2006, 44: 2844-2848.
- [18] Hu J Q, Qian Y T, et al. [J]. *Chem Mater*, 1999, 11: 2369-2371.
- [19] Hu J Q, Qian Y T, et al. [J]. *J Phys Chem B*, 2000, 104: 5251-5254.
- [20] Xi G C, Qian Y T, et al. [J]. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 20102.
- [21] Xi G C, Qian Y T, et al. [J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 29.
- [22] Xi G C, Qian Y T, et al. [J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 13201.
- [23] Zou G F, Qian Y T, et al. [J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 88: 071913.
- [24] Tang K B, Qian Y T, et al. [J]. *Adv Mater*, 1999, 11: 653.
- [25] Xu F, Xie Y et al. [J]. *Chem Lett*, 2003, 32: 600.
- [26] Zou G F, Qian Y T, et al. [J]. *Appl Phys Lett*, 2005, 86: 181901.
- [27] Zhu L L, Qian Y T, et al. [J]. *J Am Ceram Soc*, 2007, 90: 1243-1245.
- [28] Gu Y L, Qian Y T, et al. [J]. *J Am Ceram Soc*, 2004, 87: 1810.
- [29] Xu L Q, Qian Y T, et al. [J]. *Chem Mater*, 2003, 15: 2675-2680.
- [30] Xu L Q, Qian Y T, et al. [J]. *Chem Phys Lett*, 2007, 440: 253-258.
- [31] Hu J Q, Qian Y T, et al. [J]. *J Solid State Chem*, 1999, 148 (2): 325-328.
- [32] Xu L Q, et al. [J]. *Adv Mater*, 2007, in press.

# 超临界流体中碳纳米管复合材料的制备及其性能研究\*

刘志敏

(中国科学院 化学研究所, 北京 100080)

**摘要:** 扼要介绍了近年来在利用超临界流体特性制备碳纳米管复合材料方面的研究工作, 主要包括超临界水、超临界 CO<sub>2</sub> 混合流体和其它超临界流体中金属或金属氧化物/碳纳米管复合材料的制备及其相关性能研究。

**关键词:** 超临界流体; 碳纳米管; 功能复合材料

**中图分类号:** TB383

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1001-9731(2007)增刊-2012-03

## 1 引言

碳纳米管(CNTs)自发现以来, 因其独特的力学、磁学、电子及化学特性等, 引起了人们的广泛关注。CNTs的制备、性能和应用的探索是纳米科学技术的一个重要方面。如何对CNTs功能化进而拓宽其应用范围已成为当今的重要课题。近年来, 超临界流体技术的发展使其在材料领域的应用愈来愈受到大家的重视, 为碳纳米管的修饰和功能化提供了新的契机。超临界流体是指温度和压力同时高于其临界值时的物质状态, 具有类似于液体的密度和溶解能力、类似于气体的粘度和扩散性能、界面张力接近零等特点, 并且这些性质可用温度和压力调节。其中, 超临界 CO<sub>2</sub> 和超(近)临界水是广为研究和应用的超临界流体。目前, 超临界流体技术已成功应用于碳纳米管的修饰改性。例如, Wai 教授等人利用超临界 CO<sub>2</sub> 中有机金属盐的还原反应, 制备了一系列贵金属/碳纳米管复合材料<sup>[1-5]</sup>。我们在利用超临界技术对碳纳米管进行修饰方面开展了大量工作<sup>[6-20]</sup>。采用廉价的无机金属盐为前驱体, 分别以超临界水、超临界 CO<sub>2</sub> 混合流体及其它一些超临界流体为反应介质, 对碳纳米管进行了修饰, 制备了一系列金属或金属氧化物/碳纳米管复合材料; 还利用超临界 CO<sub>2</sub> 的特性制备了聚合物/碳纳米管复合物等。下面扼要介绍一些代表性工作。

## 2 超临界水中 Ru/碳纳米管复合材料的制备研究<sup>[6]</sup>

水的临界温度和临界压力分别为 374℃和 22.4MPa。不同于室温常态水, 超临界水除具备超临界流体的特性外, 对无机盐的溶解能力大为降低而对有机物的溶解能

力增强。充分利用了超临界水的特性, 以 RuCl<sub>3</sub> 为前驱体, 可以一步法合成 Ru/CNT 复合物。将 CNT 分散在 RuCl<sub>3</sub> 水溶液中, 升温使体系处于超临界状态, 即可得到负载了钌纳米晶的 CNT 复合材料。结果显示几乎每根 CNT 上都附有 Ru 纳米晶, 几乎所有产生的 Ru 纳米晶均牢固地附着在 CNT 上, 并有部分粒子进入 CNT 的内腔。这种特殊的结构源于超临界水的特性。在升温至超临界态的过程中, 水的性质发生变化(如粘度降低、界面张力逐渐趋近零、扩散系数增强、对无机物的溶解性变差等), 致使一些前驱体分子能扩散进入 CNT 内腔; 同时, 由于水溶解能力的降低, 前驱体分子有可能被吸附在 CNT 上。在实验温度下(400 或 450℃) RuCl<sub>3</sub> 被还原为单质 Ru, 在 CNT 上结晶成核, 最终形成 Ru/CNT 复合材料。通过改变体系温度、RuCl<sub>3</sub>/CNT 的比例可以容易地调控 Ru 纳米粒子的尺寸和负载情况。值得一提的是, 该方法不仅清洁、快速, 同时无需对 CNT 进行氧化处理, 因而简化了操作过程。这种 Ru/CNT 复合材料对苯的氢化反应具有很高的催化活性和稳定性, 其性能优于目前报道的相关催化剂, 具有良好的应用前景。

## 3 超临界 CO<sub>2</sub> 混合流体中碳纳米管复合材料的制备研究

超临界 CO<sub>2</sub> ( $T_c=31.1^\circ\text{C}$ ,  $P_c=7.38\text{ MPa}$ ) 是最常用的超临界流体, 但它对极性物质溶解能力较低, 尤其对无机盐几乎不溶解, 因而制约了它在无机材料合成中的应用。研究表明向超临界 CO<sub>2</sub> 中加入乙醇等共溶剂可以增强体系的溶解能力, 如适当条件下超临界 CO<sub>2</sub> 与乙醇能够互溶而形成均相体系, 并可达到超临界状态, 从而具有超临界流体的特性。因此, 调节超临界 CO<sub>2</sub>-乙醇体系的组成, 可以使不能溶解于超临界 CO<sub>2</sub> 而能溶解在乙醇中的物质溶解在 CO<sub>2</sub>-乙醇混合流体中。充分利用混合超临界流体的特性, 通过在以 CO<sub>2</sub> 为主体的混合超临界流体中的化学反应, 合成了一些金属氧化物/CNT、聚合物/CNT 复合材料。

通常, 金属硝酸盐的热分解温度较高, 而在超临界 CO<sub>2</sub>-乙醇混合流体中一些硝酸盐的热分解温度大幅度降低。将这一现象与超临界流体的特性相结合, 以金属

\* 基金项目: 国家自然科学基金面上资助项目(50472096)

收到稿件日期: 2007-08-02

通讯作者: 刘志敏

作者简介: 刘志敏(1968-), 女, 山东莱州人, 研究员, 目前主要从事利用绿色溶剂合成化学功能材料研究。



硝酸盐为前驱体, 采用  $\text{CO}_2$ -乙醇混合流体为反应介质, 通过硝酸盐在超临界流体中的热分解反应, 发展了一种操作简单、条件温和、可批量合成金属氧化物/CNT 复合材料的绿色方法, 制备了一些金属氧化物/CNT 复合物, 通过调节超临界流体的性质能够调控所制备材料的形貌, 进而调节它们的性能<sup>[7-12]</sup>。例如, 以硝酸锆为前驱体, 在  $120^\circ\text{C}$  的温度条件下, 在分散有 CNT 的超临界  $\text{CO}_2$ -乙醇混合流体中合成了在 CNT 表面均匀涂覆着  $\text{ZrO}_2$  薄膜的  $\text{ZrO}_2/\text{CNT}$  复合材料。通过调节溶液中前驱体与 CNT 的比例, 可以容易地调控 CNT 上  $\text{ZrO}_2$  薄膜的厚度。而直接将分散有 CNT 的硝酸锆乙醇溶液在  $120^\circ\text{C}$  下加热, 只能得到  $\text{ZrO}_2$  与 CNT 的混合物, 即大部分  $\text{ZrO}_2$  粒子没有负载到 CNT 上, 而是自聚集成较大的颗粒。这表明在合成  $\text{ZrO}_2/\text{CNT}$  过程中,  $\text{CO}_2$  起到关键作用。实验条件下,  $\text{CO}_2$ -乙醇混合流体达到超临界状态, 使得溶解在流体中的前驱体很容易被 CNT 吸附。在分解温度条件下, 吸附在 CNT 上的前驱体分解, 在 CNT 上结晶成核, 而流体相中的前驱体分解生成  $\text{ZrO}_2$  后也优先沉积在 CNT 上, 从而在 CNT 上形成薄膜, 得到这种核壳式结构<sup>[7]</sup>。鉴于超临界流体中前驱体与 CNTs 相互作用的差异, 采用类似的技术路线所得到的复合材料的结构与形貌有较大差别。以硝酸锆为前驱体,  $\text{CO}_2$ -乙醇混合流体为介质, 在  $120^\circ\text{C}$  的温度条件下, 硝酸锆分解生成氧化锆, 以纳米管的形式涂附在 CNT 的外壁上<sup>[8]</sup>; 而在类似的条件下, 以硝酸锆为前驱体, 得到了珠串式  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNT}$  复合物<sup>[9]</sup>; 以硝酸铝为前驱体, 得到无定型  $\text{Al}_2\text{O}_3$  包覆的 CNT 复合物<sup>[10]</sup>。

以上这种合成 CNT/氧化物核壳结构的方法也为氧化物纳米管的制备提供了一条途径。以硝酸铁为前驱体,  $\text{CO}_2$ -乙醇混合流体为介质, 成功地在 CNT 表面均匀涂敷了  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  薄膜; 在高温有氧条件下, 除去 CNT 模板, 得到  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米管。研究所得  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米管对硫化氢的化学发光传感性能, 发现它对硫化氢具有非常高的化学发光传感灵敏性和很好的选择性, 并大大降低了硫化氢的检测温度和浓度, 具有重要的工业应用前景<sup>[11]</sup>。类似地, 通过超临界  $\text{CO}_2$ -乙醇混合流体中硝酸盐的热分解, 还可进行了其他金属氧化物 (包括  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ) /CNT 复合物的合成与结构调控, 使该方法成为一种普适的制备金属氧化物/CNT 复合材料的绿色方法<sup>[12]</sup>。

用通常的方法向 CNT 内填充物质是很难实现的, 而利用超临界流体的特性可以容易地实现 CNT 中物质的填充<sup>[13-15]</sup>。以聚合物的填充为例, 在较低的温度和压力条件下, 将苯乙烯单体和引发剂溶解在超临界  $\text{CO}_2$  中, 使它们在  $\text{CO}_2$  的辅助下进入 CNT 内腔; 在适当条件下引发苯乙烯的聚合, 得到了内腔填充聚苯乙烯的 CNT 复合物。通过控制材料合成过程中的温度、压力及单体在超临界  $\text{CO}_2$  中的浓度, 即通过调控超临界流体

的性质, 可调节聚合物的填充量<sup>[13]</sup>。类似地, 利用超临界  $\text{CO}_2$ -乙醇混合流体合成了具有聚二羟基二炔光学特性的聚二羟基二炔/CNT 复合物。通过调节混合流体的性质, 使聚合物不仅包裹着 CNT 的外壁, 而且还进入碳管的内腔, 这一结果充分利用了超临界流体的抗溶剂特性和高扩散性, 这种特殊结构用通常的溶液浸渍法无法得到<sup>[14]</sup>。

#### 4 其它超临界流体中碳纳米管复合材料的制备研究

在适当条件下甲醇能还原一些贵金属盐, 因此  $\text{CO}_2$ -甲醇混合流体既可作为反应介质, 同时还具有还原能力。利用超临界  $\text{CO}_2$ -甲醇混合流体的特性, 以氯铂酸和氯化钌为前驱体, 在  $150^\circ\text{C}$  的温度条件下, 通过前驱体的还原反应, 成功地将 PtRu 双金属纳米粒子负载到 CNT 上, 并研究了该材料在燃料电池中的应用<sup>[16]</sup>; 类似地, 以氯化钯、氯化钌为前驱体, 分别将 Pd、Ru 及 PdRu 双金属纳米负载到 CNT 上<sup>[17]</sup>。

此外, 我们还采用其它超临界流体进行了 CNT 基复合材料的合成研究, 如在超临界二乙胺中通过  $\text{RuCl}_3$  的氧化反应合成了  $\text{RuO}_2/\text{CNT}$ <sup>[18]</sup>、在超临界甲醇中通过氯铂酸的还原反应合成了  $\text{Pt}/\text{CNT}$ <sup>[19]</sup>, 通过超临界乙醇中的溶胶凝胶反应合成了  $\text{TiO}_2/\text{CNT}$ <sup>[20]</sup>。这些碳纳米管复合材料在电子器件、催化等领域有广阔的应用前景。

#### 5 结语

以上研究充分证明超临界流体是合成 CNT 基复合材料的优良介质, 一方面无需对 CNT 进行表面预处理; 另一方面, 纳米粒子非常牢固地负载到 CNT 上, 得到稳定的复合材料。超临界流体独特的物理化学性质为材料的制备提供了新的有效方法, 充分利用超临界流体的特性, 可以制备一些现有其它技术难以或无法制备的材料。

#### 参考文献:

- [1] Ye X R, Lin Y H, Wang C M, et al. [J]. *Adv Mater*, 2003, 15, 316.
- [2] Ye X R, Lin Y H, Wang C M, et al. [J]. *J Mater Chem*, 2004, 14 (5): 908.
- [3] Ohde H, Kramer S, Moore S, et al. [J]. *Chem Mater*, 2004, 16, 4028.
- [4] Lin Y H, Cui X L, Yen C H, et al. [J]. *Langmuir*, 2005, 21, 11474.
- [5] Wang J S F, Pan H B, Wai C M. [J]. *J Nanosci Nanotech*, 2006, 6, 2025.
- [6] Sun Z, Liu Z, Han B, et al. [J]. *Adv Mater*, 2005, 17, 928.
- [7] Sun Z, Zhang X, Na N, et al. [J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110, 13410.
- [8] Fu L, Liu Z, Liu Y, et al. [J]. *Adv Mater*, 2004, 16, 350.

- [9] Fu L, Liu Z, Liu Y, et al. [J]. *Adv Mater*, 2005, 17, 217.
- [10] Fu L, Liu Y, Liu Z, et al. [J]. *Adv Mater*, 2006, 18, 181.
- [11] Sun Z, Yuan H, Liu Z, et al. [J]. *Adv Mater*, 2005, 17, 2993.
- [12] Sun Z, Liu Z, Han B, et al. [J]. *Mater Lett*, 2007, DOI: 10.1016/j.matlet.2007.02.052.
- [13] Liu Z, Dai X, Xu J, et al. [J]. *Carbon*, 2004, 42, 458.
- [14] Dai X, Liu Z, Han B, et al. [J]. *J Chem Commun*, 2004, 2190.
- [15] Wang X, Liu Z, Hu P, et al. [J]. *Appl Phys A-Mater Sci Proc*, 2005, 80, 637.
- [16] An G, Yu P, Mao L, et al. [J]. *Carbon*, 2007, 45, 536.
- [17] Sun Z, Liu Z, Han B, et al. [J]. *J Colloid Interf Sci*, 2006, 304, 323.
- [18] Sun Z, Liu Z, Han B, et al. [J]. *Carbon*, 2006, 44, 888.
- [19] Sun Z, Liu Z, Han B, et al. [J]. *J Nanosci Nanotech*, 2006, 6, 691.
- [20] An G, Ma W, Sun Z, et al. [J]. *Carbon*, 2007, 45, 1795.

## Synthesis of carbon nanotube based composites using supercritical fluids and their applications

LIU Zhi-min

(Institute of Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

**Abstract:** The recent work of our group on the synthesis of carbon nanotube (CNT) based composites (including metal/CNT, metal oxide/CNT and polymer/CNT) using supercritical fluids and their applications is summarized in this paper.

**Key words:** supercritical fluids; carbon nanotubes; functional composites

# 纳米金属粉体制备及其表面等离子共振应用\*

樊慧庆<sup>1</sup>, 韩志江<sup>2</sup>, 史运则<sup>1</sup>, 李进<sup>1</sup>

(1.西北工业大学 材料学院 凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072; 2.陕西重型机器厂, 陕西 西安 710032)

**摘要:** 介绍了金、银等金属纳米结构的形貌可控的合成工艺进展, 详述了纳米金属粉体的表面等离子共振特性、原理, 展望了它们一些独特的应用, 包括电磁场的区域增强、光学成像、光传输、比色传感器和纳米范围的光波导等。

**关键词:** 纳米银; 形状可控合成工艺; 纳米金属结构; 表面等离子体

**中图分类号:** TB383; O485

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1001-9731(2007)增刊-2015-03

## 1 引言

纳米材料是指其结构至少有一维方向在 1~100nm 尺寸的材料。由于这些材料比普通材料显示出独特的性能和广阔的应用前景而激起了越来越多人的研究兴趣。这些兴趣随着合成纳米材料经验的增长, 对纳米材料成分、尺寸及形状逐渐可以控制。随着制备纳米材料方法的发展, 各种各样的纳米材料都可以进行高质量, 大批量、高产率的生产。因此要对这些材料性能进行全面彻底的研究。对纳米结构材料进行基础性研究是属于纳米科技的范畴。另外, 纳米材料在纳米科技中占有十分重要的地位, 其中纳米结构是发展计算机集成芯片的制造和高密度信息存储的关键。正如上个世纪微科技一样, 纳米科技将改变我们的生活方式。本文以银的纳米结构为例介绍了它的形状可控工艺的合成和表面等离子共振特性。自从 1908 年 Mie 开创了这个工作以来, 对光与金、银等纳米粒子自由电子的相互作用可以产生表面

等离子特性的关注已有一个世纪之久。

## 2 纳米金属的制备

纳米金属的制备已有一百多年的历史, 在这期间, 发展出了很多工艺和方法用来制备纳米银材料。然而, 这些方法基本上都存在一个共同的特点, 制备出的纳米颗粒形貌不规则, 尺寸不均一。直到最近几十年, 制备的纳米金属结构, 达到尺寸及形貌可控, 进而全面研究它们的性能和奇特的应用。

美国华盛顿大学化学系夏由男课题组采用多元醇工艺, 合成了单分散性的纳米银立方颗粒, 其平均粒径在 100nm, 在形貌可控工艺合成上取得了重大的突破<sup>[1]</sup>。中国北京大学李亚栋课题组采用固体-溶液-溶剂法 (SLS), 在高压釜中以亚油酸钠和亚油酸为原料, 通过硝酸银与亚油酸钠在界面处发生离子交换, 用酒精还原出球形银颗粒<sup>[2]</sup>, 平均尺寸在 10nm 以下。美国西北大学化学系纳米科技研究院的 Mirkin 课题组采用光诱导的方法将球形转变为三角形形貌的银颗粒, 通过对工艺参数的控制得到不同粒径形貌相同的颗粒<sup>[3]</sup>。通过软模板工艺以金或钯等贵金属纳米颗粒为晶种, 可以合成界面形状为五边形, 长度可达几十微米的单一形状的纳米线<sup>[4]</sup>。我们实验室采用乙二醇为还原剂和溶剂, 采用 PVP 为稳定剂, 通过调整摩尔比、反应温度及时间等工艺参数, 得到了不同形貌的纳米银的颗粒 (图 1)。

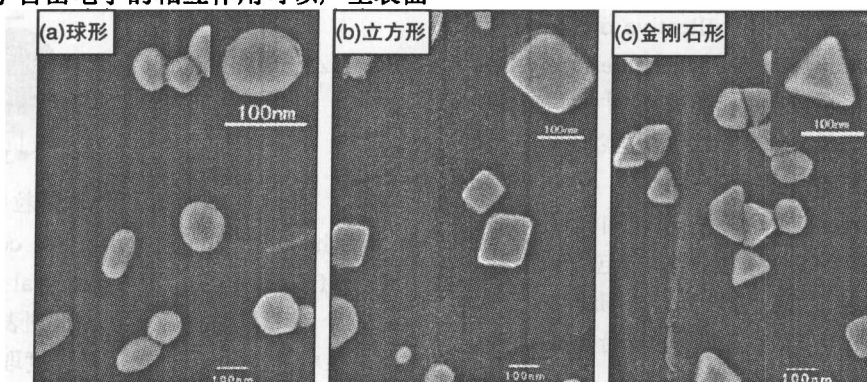


图 1 3 种不同形貌的纳米银

Fig 1 Three types of silver nanoparticles

\* 基金项目: 教育部博士点基金资助项目 (20050699011); 新世纪人才计划资助项目 (NCET-05-0871); 航空科学基金资助项目 (2006ZF53); 国家自然科学基金资助项目 (50672075)

收到稿件日期: 2007-06-20

通讯作者: 樊慧庆

作者简介: 樊慧庆, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事光电信息功能材料的应用基础研究。

### 3 表面等离子共振的原理

表面等离子共振行为是一种物理概念,它描述了金属或掺杂半导体中传导电子的共振现象<sup>[5]</sup>。很多金属(如碱性金属, Mg、Al 和一些贵金属 Au 和 Ag)可称为自由电子系统,在 Drude-Lorentz 模型中,这些金属可称为等离子体,因为它是由大量的正离子(位置固定)和等量的传导电子构成的(自由高速移动)。在电磁波的照射下,自由电子在电场中按一定的频率  $\omega_p$  发生谐振。对于大块金属来说,其三维方向尺寸相当于无穷大。此时,  $\omega_p$  可表示为:

$$\omega_p = (N_e^2 / \epsilon_0 m_e)^{1/2} \quad (1)$$

其中  $N$  是电子的密度,  $\epsilon_0$  是材料的介电常数。 $e$  和  $M_e$  分别是电子的电荷和有效质量。

由于电磁波与金属表面发生碰撞只能穿透一定的深度(对于金和银来说  $< 50\text{nm}$ ),因此金属表面的电子是最重要的。金属表面的自由电子集体共振被称为表面等离子共振。在应用中可以分两种共振模式分别讨论。

#### 3.1 自由电子在金属-电介质表面共振特性

如图 2 共振模式中,该谐振在金属与其它介质媒体(如非金属)的交界面上产生表面等离子波(SPW)。作为一种表面波,SPW 沿界面以行波形式传播,电磁场消逝场延伸进入界面两侧媒体之中。

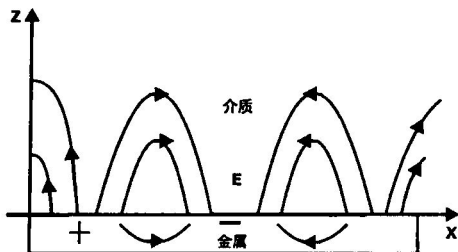


图 2 自由电子在金属-电介质界面发生共振的示意图  
Fig 2 Schematic illustration of the collective oscillations of free electrons for a metal-dielectric interface

由于只有在特定的配置条件下,发射波才能与 SPW 发生耦合,产生共振。借助 Kretschman 配置我们讨论该模式下表面等离子共振的发生机理。

当一束光从光密介质以大于临界角射向光疏介质时,在两介质的界面将发生全反射,光波的电场强度在界面处不立即变为零,而是部分进入光疏介质,并随透射深度呈指数衰减,形成消逝波。该消逝波沿  $X$  轴的波矢分量为:

$$K_x = (w/c) \sqrt{\epsilon_r} \sin \theta \quad (2)$$

当入射光透过玻璃棱镜照射到金属薄膜上,将激发金属与溶液界面上的电子产生电荷振荡,进而形成表面等离子体子(Surface Plasmon, SP)。表面等离子体子波矢沿  $X$  轴的分量为:

$$K_{sp} = (w/c) \sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d}} \quad (3)$$

调整光的入射角至某一值时可以满足,  $K_x = K_{sp}$  时,消逝波与等离子体子将发生能量耦合,产生谐振,入射光能量将大部分转移到等离子体子上,形成表面等离子共振,致使反射光能量急剧减弱呈现衰减全反射现象,入射光能量转移到表面等离子波中(SPW),这是表面等离子共振(SPR)显著标志。

如果金属膜的厚度选得合适,那么几乎所有的入射光能都将转化为 SPW 的能量,使反射光强为零。这时 SPW 可增强几百倍,因此 SPR 具有显著的表面增强效应。此外,SPR 对金属膜表面介质的光学特性、入射角、入射光的波长和偏振状态、金属膜及其表面介质的厚度等因素十分敏感,这些性质使 SPR 现象能在许多方面得到应用。

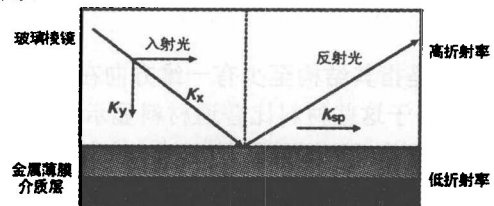


图 3 Kretschman 结构中表面等离子共振发生原理示意图  
Fig 3 Schematic illustration of surface plasma resonance in Kretschman configuration

#### 3.2 自由电子在纳米金属粒子的表面共振特性

另一种表面等离子共振现象(图 4),纳米金属胶体在电磁场的作用下,离子和自由电子系统形成偶极子,并且这些偶极子在电磁场中连续的振动。在金属球体振动模式中,导带电子的振荡频率和入射光波的电磁场频率一致时,发生耦合,表现出等离子共振吸收特性。

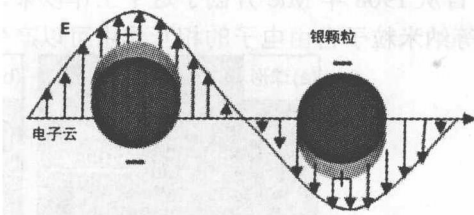


图 4 自由电子在纳米金属颗粒中的共振示意图  
Fig 4 Schematic illustration of the collective oscillations of free electrons for a spherical metal colloid

一个世纪以前,就已经认识到表面等离子共振吸收频率、吸收带宽度、位置以及强度取决于纳米金属颗粒的形状和尺寸以及金属本身和周围介质的介电常数。贵金属颗粒如铜、银和金等在可见光照射下都可以发生表面等离子共振现象。表面等离子共振现象最早由 1908 年的 Mie 在理论上给与解释,并提出纳米金属胶体由于表面等离子吸收特性而表现出一定的红移<sup>[6]</sup>。

Mie 理论用公式表示为:



$$\sigma_{\text{ext}} = \frac{9V\epsilon_m^{3/2}}{c} \cdot \frac{\omega\epsilon_2(\omega)}{[\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_m]^2 + \epsilon_2(\omega)^2} \quad (4)$$

其中  $V$  是球体的体积,  $\omega$  是入射光的消光频率,  $c$  是光速,  $\epsilon_m$  和  $\epsilon(\omega)$  是金属颗粒和周围介质的介电常数。

Mie 理论只是对不同粒径的球形颗粒消光光谱作了理论计算, 最近几十年来, 才用非连续偶极子近似方法对不同形状的纳米颗粒的消光光谱进行分析。

纳米银独特的 SPR 特性具有很重要的应用如用在传感器、生物成像等。纳米银颗粒除了具有很有趣的光学特性外, 当用 SPR 峰值相当的波长的光照射纳米颗粒时, 可以显示出非常大的局部电磁场。这些增强区域对于表面增强拉曼散射有着重要的应用。其中颗粒表面分子的拉曼散射被增加几个数量级。有着尖锐的角和边缘的纳米颗粒(如五边形纳米线、立方体、三角形)对 SPRs 的作用尤其显著, 局部区域的场强比应用区域大 500 倍以上。通过微调纳米银结构的属性, 可以让单分子探测用到拉曼检测技术中成为可能。目前, SPR 技术在传感器上的广泛应用, 对于化学、医药、生物的检测起到了很大的推动作用。SPR 技术与近场扫描光学显微技术(near-field scanning optical microscope, NSOM)相结合, 显微镜的分辨率可达到原子数量级。银膜表面共振的 SPW 被全息照片上的刻痕散射并辐射光, 从而产生全息虚像, 这一构想利用平面波导代替棱镜作为耦合器件为新一代的全息照相设备的生产提供可能。总之, 纳米金属结构独特的性质在纳米光子学、生物光子学、医学等领域有广阔的应用前景, 而且在通信、宇航、遥控

等领域显示其潜在的应用价值。这一体系的研究将会开辟新的研究领域, 拓宽纳米材料学科, 必将成为新的研究热点。

## 4 结论与展望

表面等离子共振技术在科技领域具有广泛的应用, 它为控制、操纵、增强光的子波长提供了强大的工具, 使得设计复杂纳米器件如传感器、激光源、滤波器和光波导成为可能。对于表面等离子共振技术绝大多数的应用在于能够制造出尺寸、形貌以及结构可以控制的纳米金属结构。对于纳米材料制备技术来说, 化学合成方法目前处在发展阶段, 在实现工业化生产之前还存在很多基本问题需要解决。虽然, 成核和晶种决定了最终产品的形貌。但是, 由于这些都是微观的东西从实验上去把握还比较困难, 所有这些未知的现象让我们很难从机理上去解释形状可控工艺。

### 参考文献:

- [1] Sun Y G, Xia Y N. [J]. Science, 2002, 298: 2176-2179.
- [2] Wang X, Zhuang J, Peng Q, et al. [J]. Nature, 2005, 437: 121-124.
- [3] Jin R C, Cao Y C, Hao E, et al. [J]. Nature, 2003, 425: 487-490.
- [4] Gao Y, Song L, et al. [J]. J Crystal Growth, 2005, 276: 606-612.
- [5] Xia Y N, Halas N J. [J]. MRS Bulletin, 2005, 30: 338-344.
- [6] Burda C, Chen X, Narayanan R, et al. [J]. Chem Rev, 2005, 105: 1025-1102.

## Synthesis and surface plasmonic properties of metallic nanostructures

FAN Hui-qing<sup>1</sup>, HAN Zhi-jiang<sup>2</sup>, SHI Yun-ze<sup>1</sup>, LI Jin<sup>1</sup>

(1.School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China;

2.Shaanxi Heavy-duty Machine Factory, Xi'an 710032, China)

**Abstract:** The metal nanostructures can be prepared in controllable shapes to tailor their surface plasmon resonances by using different chemical methods. It is also reviewed that the surface plasmonic properties of metal nanoparticles have potential applications, including enhancement of electromagnetic fields, optical imaging, and colorimetric sensing.

**Key words:** silver nanoparticles; shape-controlled process; metallic nanostructures; surface plasmas

# 自组装高有序氧化钛纳米管束的制备\*

曹 阳<sup>1,2</sup>, 林 强<sup>1</sup>, 吕作凤<sup>1</sup>, 庞素娟<sup>1</sup>, 文 峰<sup>1</sup>, 卢凌彬<sup>1</sup>, Py Xavier<sup>2</sup>

(1. 海南大学 理工学院, 热带生物资源教育部重点实验室, 海南 海口 570228;

2. PROMES-CNRS UPR 8521, University of Perpignan UPVD, Tecnosud, 66100 Perpignan, France)

**摘要:** 阳极氧化技术在氟基电解液中, 对高有序氧化钛纳米管束的制备、特性及在太阳能方面的应用进行了简要综述。材料的结构证明, 该材料在光分解水、光催化、气敏检测、光电转化等方面具有潜在巨大的应用。通过改变电压、电解液浓度、pH值、温度, 可获得不同长度、直径、形状、壁厚的氧化钛纳米管束。在电解液中加入有机溶剂、淬火等方式掺杂, 可改变氧化钛的禁带宽度, 从而有效利用太阳能。

**关键词:** 氧化钛; 纳米管; 光催化; 光分解水; 光电转化; 传感器

**中图分类号:** TF123

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1001-9731(2007)增刊-2018-05

## 1 引言

纳米管由于其高比表面及尺寸效应, 受到人们极大的关注。自发现碳纳米管<sup>[1]</sup>及其独特的性能, 人们就一直进行其他材料纳米管的研究。最近, 研究人员发现氧化钛纳米管相比其氧化钛的其他形式, 在光催化<sup>[2,3]</sup>、致敏<sup>[4-7]</sup>、光电解<sup>[8-10]</sup>、光伏<sup>[11-14]</sup>等方面都得到极大的提高和改善。氧化钛纳米管及纳米管束可通过各种方式获得, 如在纳米多孔铝板上沉积<sup>[15-18]</sup>、以有机金属凝胶(organo-gelators)作为模板用溶胶凝胶复制<sup>[19,20]</sup>、晶粒生长<sup>[21]</sup>、水热法<sup>[22-24]</sup>等。然而, 以含氟离子基为电解液, 通过阳极氧化法<sup>[25-31]</sup>, 可获得高有序的氧化钛纳米管束, 并能准确地控制其几何尺寸。通过改变条件, 可获得孔径尺度为22~110nm, 长度在200~6000nm及孔壁厚为7~34nm的各种均匀有序的氧化钛纳米管束。该方法简单实用, 可获得尺寸大小一致、高有序的纳米管束。此外, 在电解液中加入不同的离子, 可实现对氧化钛纳米管的掺杂, 改变其物理、化学性质。本文就阳极氧化制备高有序氧化钛纳米管的研究作一简要综述。

## 2 氧化钛纳米管束的制作

1991年, Zwilling<sup>[32]</sup>等报道用氟化物电解液进行电化学过程中, 阳极钛表面的氧化钛产生了多孔。2001年Grimes<sup>[25]</sup>等首先报道用阳极氧化方法, 以氢氟酸为电解液, 在钛表面制备出均匀的氧化钛纳米管束。通过改变

电解液浓度、pH值等, 获得长度为6.4 $\mu$ m的氧化钛纳米管束<sup>[27]</sup>。研究发现, 电解液的成份对纳米管的制作、化学成份及性能起着十分重要的作用。在所有的研究中, 电解液中必须含有氟离子。下面介绍几种具体的制备方法。

### 2.1 氢氟酸基电解液

钛薄片用作阳极<sup>[38]</sup>, 铂片作为阴极构成一电化学单元。用0.5%(质量分数)氢氟酸(HF)作电解液, 在室温下加电压3、5、10、20V等。在低电压下, 获得类似于海绵状多孔铝的多孔钛膜, 孔径约为15~30nm。当电压增大, 表面变成天然微粒状; 当电压进一步升高, 达到10V, 颗粒状逐渐消失, 出现不连续的坑和类似管状特征的圆柱。升高电压(10~20V), 氧化45min后, 获得内径22~76nm, 壁厚13~27nm, 长度200~400nm的氧化钛纳米管束。电压升高超过23V, 纳米管结构消失, 形成海绵状无规则多孔结构。在阳极氧化过程中, 氧化钛膜的颜色变化为紫-蓝-浅绿-轻微的红色。在电解液中以1:7的比例加入醋酸, 可获得力学性能更好, 而形貌与尺寸不变的氧化钛纳米管<sup>[5,39]</sup>。

### 2.2 圆锥状纳米管的制作

在0.5%(质量分数) HF的电解液(pH1.0)中, 通过改变电压(10~23V), 可获得不同形状的氧化钛纳米管<sup>[26]</sup>。在整个实验过程中, 若保持电压不变, 获得直管状的氧化钛纳米管。通过改变电压, 可获得圆锥形状的氧化钛纳米管。实验选用两种方式: 方法一, 电压从10V起, 以一恒定的速度(0.43~2.6V/min)增大至23V, 再在此电压下保持一定时间(40min); 方法二, 电压先在10V保持一定的时间(20min), 再以某一恒定的速度升至23V, 再在此电压下保持一段时间(2min)。所获得的圆锥状氧化钛纳米管底部外径约166nm, 与23V恒定电压所得氧化钛纳米直管的外径相近。用方法一所得纳米管直径约70~100nm; 方法二所得纳米管直径约35~42nm。在实验过程中, 若电压升高的速率超过某一阈值, 或从高压向低压降压, 都不能获得氧化钛纳米管。

### 2.3 不同壁厚氧化钛纳米管的制作

阳极氧化法制备氧化钛纳米管的过程是化学溶解与电化学腐蚀两个因素共同作用的结果。因此, 通过改变电解液的温度, 从而改变化学溶解与电化学腐蚀的速

\* 基金项目: 国家留学基金委资助项目(2004846015); 教育部科学技术研究重点资助项目(207091); 海南省自然科学基金资助项目(50402); 海南省教育厅基金资助项目(Hjkj200512)

收到稿件日期: 2007-04-18 通讯作者: 曹 阳

作者简介: 曹 阳(1962-), 男, 博士, 教授, 博导, 从事功能材料的研究。

率,可获得不同壁厚的氧化钛纳米管。G.K. Mor<sup>[36]</sup>, 等用乙酸与0.5%HF按1:7混合作为电解液, 电解电压为10V, 选用不同的电解液温度(5~50℃)。实验显示: 随着温度的升高, 管壁变薄, 长度也变短。当温度降低, 壁变厚, 纳米管之间的间隙被填充, 管与管之间被连接起来, 形成类似离散的多孔结构。

#### 2.4 其它含氟基的电解液

除HF作电解液外, 其它含氟的物质如KF或NaF也可用作电解液。Q. Cai<sup>[27]</sup>等用KF作电解液, 加NaOH、硫酸、硫酸氢钠或柠檬酸等调节pH值, F<sup>-</sup>保持在0.1mol/L。在0.1mol/L的F<sup>-</sup>和1mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>电解液中, 产生纳米管的电压在10~25V之间, 超出此范围就不出现氧化钛纳米管。氧化钛纳米管的尺寸与电压成正比, 与阳极氧化时间及电解液中SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>离子浓度无关。

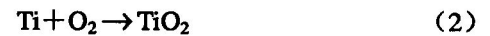
#### 2.5 pH值对纳米管制作的影响

由于pH值对电化学腐蚀及化学溶解均有影响<sup>[27]</sup>, 增大pH值, 水解强度增大, 导致化学溶解速率降低。随着pH值的增大, 纳米管的长度增长。在强酸的条件下, 纳米管的长度不随阳极氧化时间的增加而变长。在弱酸的条件下, 纳米管的长度随阳极氧化时间(从23h增加至90h)增加而变长(由0.8μm增至2.3μm)。当pH值增大, 水解增加, 导致在氧化钛纳米管表面形成一层氧化钛水凝胶沉淀。pH值低, 生成的纳米管短但干净; pH值大, 生成的纳米管长, 但有许多不必要的沉淀。研究显示, 最佳pH值为3~5。碱性溶液不适合氧化钛纳米管的生长。

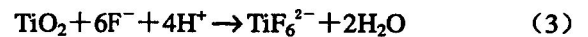
### 3 阳极氧化制备氧化钛纳米管束的机理

阳极氧化制备氧化钛纳米管束的机理, 其反应过程

如下<sup>[43-46]</sup>: (1)金属表面与O<sup>2-</sup>或OH<sup>-</sup>反应生成氧化物。在最初的氧化层形成后, 阴离子穿过氧化层到达金属/氧化物界面与金属反应; (2)金属阳离子(Ti<sup>4+</sup>)从金属内迁移到金属/氧化物界面, 在外界电场的作用下, Ti<sup>4+</sup>阳离子将从金属/氧化物界面被驱逐向氧化物/电解液界面; (3)在氧化物/电解液界面, 电场协助化学溶解氧化物<sup>[41,42]</sup>。由于在电场的作用下, 键发生极化, 减弱键合作用, 使其Ti<sup>4+</sup>阳离子容易被分解进入电解液; 而O<sup>2-</sup>阴离子则向金属/氧化物界面迁移, 与金属发生反应形成氧化物; (4)在阳极氧化过程中, 酸性电解液化学溶解金属和金属氧化物。HF电解液化学溶解氧化钛在纳米钛管的生成过程中起到决定性的作用。整个反应过程如下:



在初期, 由于氧化膜较薄, 较强的电场很容易穿过氧化膜, 导致电场协助的化学溶解过程占主导作用<sup>[47]</sup>。由于氧化钛膜局部被溶解, 在表面产生一些小坑。其反应式如下:



随后, 这些腐蚀点越来越大, 变成孔, 密度也不断增加。孔均匀地在表面上形成。由于在孔的底部不断地发生(1)~(3)的过程<sup>[48,49]</sup>, 使得孔不断变深。在金属/氧化物界面氧化的速率与孔底/电解液界面氧化物溶解的速率最终达到一致时, 栅栏层厚度保持不变(图1), 但孔的深度还在继续增加。而当管口处的化学溶解氧化钛的速率与孔的生长速率相同时, 则纳米管的长度生长即停止。电压越高, 氧化越强, 电场协助的溶解也多, 因而可获得较厚的纳米管层。图1为纳米管束的形成过程。

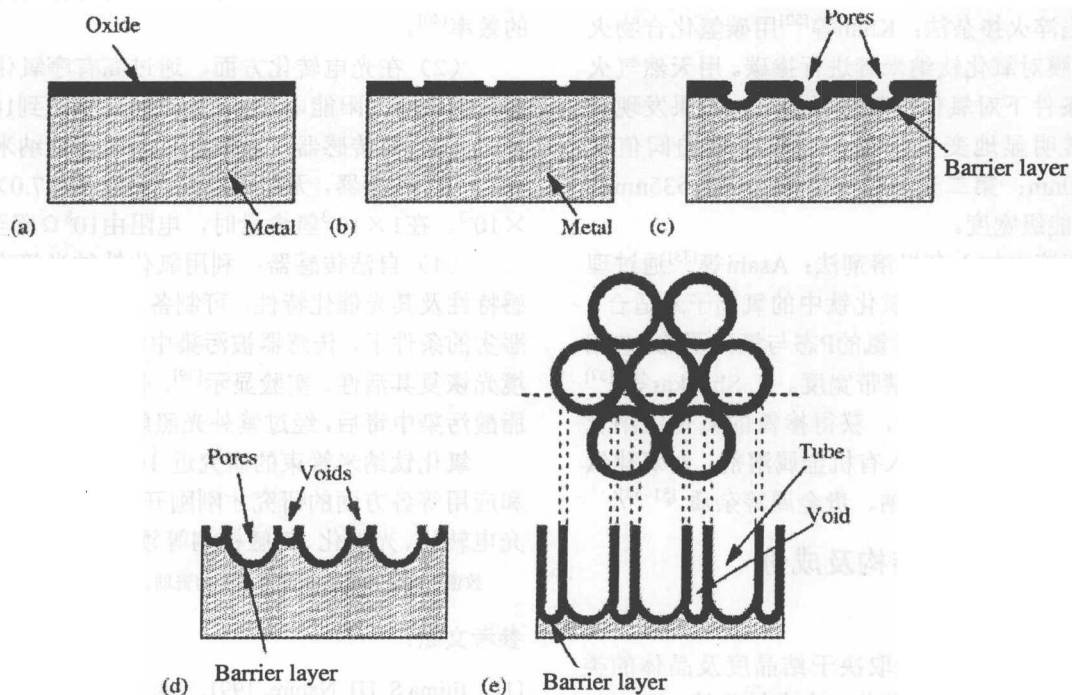


图1 阳极氧化氧化钛纳米管束的形成机制示意图

Fig 1 Schematic diagram of the evolution of a nanotube array at constant anodization voltage

从图1中可看出,首先,阳极氧化在钛表面形成一层氧化钛膜(图1(a));由于局部溶解,在表面上生成小坑(图1(b));这些小坑底部的氧化层较薄,由于电场的存在,加速了底部的溶解,使坑不断加深(图1(c))。坑的入口处不影响电场进入坑内协助溶解,使坑不断加深。由于电场在坑底部是弧形分布,使坑不断变宽,形成扇贝形的孔。由于Ti—O键合能较高,对于氧化钛,只有孔内底部较薄氧化钛膜的区域便于离子移动,具有高的溶解率。而孔之间的区域受到阳极氧化的作用较少,因而变化很小。随着孔越来越深,电场在突出的区域变强,增强了氧化和溶解的速率,因而在孔与孔之间形成空隙(图1(d)),最终形成均匀的管束。当孔底部电化学腐蚀速率与顶部化学溶解的速率达到相同时,纳米管的长度就不再增加。因而,纳米管的长度与电解液的浓度及电压强度相关。在纳米管束的形成过程中,化学溶解与电化学腐蚀是两个关键的过程。化学溶解太快或太慢都不能生长纳米管。而电化学腐蚀则取决于电压强度及电解液浓度。化学溶解的速率与 $F^-$ 离子浓度及pH值相关。随着 $F^-$ 和 $H^+$ 离子浓度的增加,化学溶解加快。研究显示: $F^-$ 离子浓度在0.05~0.3 mol/L范围内能获得纳米钛管。

## 4 氧化钛纳米管掺杂

由于氧化钛的禁带较宽(3.2eV),只能利用太阳光中的紫外光部分(8%),如何利用余下的大部分可见光(45%),则是研究的另一个重点。通过掺杂,改变氧化钛的能带,使所得的氧化钛纳米管束具有更宽的光谱响应,从而能有效地利用太阳光能。主要的掺杂方法如下:

(1) 火焰淬火掺杂法: Khan等<sup>[50]</sup>用碳氢化合物火焰加热氧化钛膜对氧化钛纳米管进行掺碳。用天然气火焰在850℃的条件下对氧化钛膜进行加热,结果发现材料的漫散射谱明显地变宽,第一个吸收谱的阈值从414nm变至440nm;第二光谱吸收谱的阈值为535nm,相应于2.32eV能级宽度。

(2) 电解液中加入有机溶剂法: Asahi等<sup>[33]</sup>通过理论计算,用氮离子掺杂替代氧化钛中的氧离子最适合。首先氮与氧的半径相近,再者氮的P态与氧离子的P态相互作用后,可减少氧化钛的禁带宽度。K. Shankar等<sup>[37]</sup>通过在电解液中加入氮离子,获得掺氮的氧化钛纳米管。此外,可在电解液中加入有机金属溶剂,对氧化钛纳米管进行掺铁、硅、铝、钠、贵金属等杂质<sup>[51-54]</sup>。

## 5 氧化钛纳米管束的结构及成份

### 5.1 结构和晶态转化

氧化钛纳米管束的性能取决于结晶度及晶体的类型。锐钛矿型结构适应于光催化、光电转化等;而金红石型适用于气体传感器、绝缘层等。在常温常压下,金

红石型能量最低,属稳态结构,其它的形态均属亚稳态。阳极氧化所得氧化钛纳米管是非晶态,通过高温淬火变成结晶态。O.K. Varghese等<sup>[55]</sup>的研究显示:在280℃时出现锐钛矿型结构,在430℃时出现金红石型结构,在680℃时锐钛矿型结构完全消失。氧化钛纳米管束在500℃时形貌仍然稳定,孔洞直径与孔壁即便处理3h后,仍未观察到变化。在550~580℃之间开始长出一些少量的突出物,高于580℃管状结构完全崩塌,变成致密的金红石晶态。

### 5.2 掺杂氧化钛纳米管特性

#### 5.2.1 淬火掺杂法

XPS谱显示<sup>[56]</sup>,经火焰淬火掺杂的氧化钛纳米管有碳元素存在,最高达到5%。同时存在氟和钠元素,这是由于电解液中存在上述两种元素。氟在表面的浓度为2%(原子分数),逐渐过渡到内部0.2%(原子分数)的浓度。

#### 5.2.2 掺氮

A.R. Chourasia<sup>[57,58]</sup>等以0.4mol/L  $NH_4NO_3$  + 0.07mol/L HF(pH=3.5)为电解液,阳极氧化电压为25V,制得氧化钛纳米管。XPS测试显示,氮离子取代了氧离子进入氧化钛纳米管。目前就其机理研究还不清楚。

#### 5.2.3 有机溶剂掺杂

通过加入含有Cd、C、S等<sup>[29]</sup>有机溶剂在电解液中,已成功地元素加入氧化钛纳米管束中。

## 6 结 语

(1) 在光催化水分解中(320~400nm的光),应用6 $\mu$ m长,经580℃淬火的氧化钛纳米管束,可获得12.25%的效率<sup>[40]</sup>。

(2) 在光电转化方面,通过高有序氧化钛纳米管制备的染料太阳能电池,其光电转化率达到10.6%<sup>[34,35]</sup>。

(3) 氢传感器:在室温下,氧化钛纳米管束作为氢<sup>[4-7,39,59]</sup>传感器,无滞后现象,灵敏度从 $7.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-3}$ 。在 $1 \times 10^{-3}$ 氢含量时,电阻由 $10^8 \Omega$ 降至几个 $\Omega$ 。

(4) 自洁传感器:利用氧化钛纳米管束对氢的敏感特性及其光催化特性,可制备出自清洁传感器。即在恶劣的条件下,传感器被污染中毒失去活性后,利用环境光恢复其活性。实验显示<sup>[39]</sup>,传感器被发动机油及硬脂酸污染中毒后,经过紫外光照射,其灵敏性完全恢复。

氧化钛纳米管束的研究近10年的时间,对其基础和应用等各方面的研究才刚刚开始。然而,其在光水解、光电转化、光催化、气敏检测等领域已显示出卓越特性。

致谢:感谢海南大学重点基金的资助。

### 参考文献:

- [1] Iijima S. [J]. Nature, 1991, 354: 56.
- [2] Chu S Z, Inoue S, Wada K, et al. [J]. J Phys Chem B, 2003, 107: 6586.



- [3] Adachi M, Murata Y, Harada M, et al. [J]. *Chem Lett*, 2000, 29: 942.
- [4] Paulose M, Varghese O K, Mor G K, et al. [J]. *Nanotechnology*, 2006, 17: 398.
- [5] Varghese O K, Mor G K, Grimes C A, et al. [J]. *J Nanosci Nanotechnol*, 2004, 4: 733.
- [6] Mor G K, Carvalho M A, Varghese O K, et al. [J]. *J Mater Res*, 2004, 19: 628.
- [7] Varghese O K, Gong D, Paulose M, et al. [J]. *Mater*, 2003, 15: 624.
- [8] Varghese O K, Paulose M, Shankar K, et al. [J]. *J Nanosci Nanotechnol*, 2005, 5: 1158.
- [9] Mor G K, Shankar K, Varghese O K, et al. [J]. *J Mater Res*, 2004, 19: 2989.
- [10] Mor G K, Shankar K, Paulose M, et al. [J]. *Nano Lett*, 2005, 5: 191.
- [11] Mor G K, Shankar K, Paulose M, et al. [J]. *Nano Lett*, 2006, 6: 215.
- [12] Paulose M, Shankar K, Varghese O K, et al. [J]. *Nanotechnology*, 2006, 17: 1.
- [13] Uchida S, Chiba R, Tomiha M, et al. [J]. *Electrochemistry*, 2002, 70: 418.
- [14] Adachi M, Murata Y, Okada I, et al. [J]. *J Electrochem Soc*, 2003, 150: G488.
- [15] Michailowski A, AlMawlawi D, Cheng G S, et al. [J]. *Phys Lett*, 2001, 349: 1.
- [16] Imai H, Takei Y, Shimizu K, et al. [J]. *J Mater Chem*, 1999, 9: 2971.
- [17] Lakshmi B B, Dorhout P K, Martin C R, et al. [J]. *Chem Mater*, 1997, 9: 857.
- [18] Hoyer P. [J]. *Langmuir*, 1996, 12: 1411.
- [19] Kobayashi S, Hamasaki N, Suzuki M, et al. [J]. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 6550.
- [20] Jung J H, Kobayashi H, van Bommel K J C, et al. [J]. *Chem Mater*, 2002, 14: 1445.
- [21] Tian Z R R, Voigt J A, Liu J, et al. [J]. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 12384.
- [22] Yao B D, Chan Y F, Zhang X Y, et al. [J]. *Appl Phys Lett*, 2003, 82: 281.
- [23] Kasuga T, Hiramatsu M, Hoson A, et al. [J]. *Langmuir*, 1998, 14: 3160.
- [24] Chen Q, Zhou W Z, Du G H, et al. [J]. *Adv Mater*, 2002, 14: 1208.
- [25] Quan X, Yang S, Ruan X, et al. [J]. *Electrode Environ Sci Technol*, 2005, 39: 3770.
- [26] Macak M, Tsuchiya H, Taveira L, et al. [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 7463.
- [27] Cai Q, Paulose M, Varghese O K, et al. [J]. *J Mater Res*, 2005, 20: 230.
- [28] Ruan C, Paulose M, Varghese O K, et al. [J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 15754.
- [29] Macak J M, Tsuchiya H, Schmuki P, et al. [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 2100.
- [30] Mor G K, Varghese O K, Paulose M, et al. [J]. *J Mater Res*, 2003, 18: 2588.
- [31] Gong D, Grimes C A, Varghese O K, et al. [J]. *J Mater Res*, 2001, 16: 3331.
- [32] Zwilling V, Aucouturier M, Darque-Ceretti E, et al. [J]. *Electrochim Acta*, 1991, 45: 921.
- [33] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. [J]. *Science*, 2001, 293: 269.
- [34] [34] Nazeeruddin M K, Kay A, Rodicio I, et al. [J]. *J Am Chem Soc*, 1993, 115: 6382.
- [35] Regan B O', Gratzel M. [J]. *Nature*, 1991, 353: 737.
- [36] Mor G K, Shankar K, Paulose M, et al. [J]. *Nano Lett*, 2005, 5: 191.
- [37] Shankar K, Tep K C, Mor G K, et al. [J]. *J Phys D*, 2006, 39: 3150.
- [38] G. Patermarakis, K. Moussoutzanis. [J]. *J Electrochem Soc*. 1995, 142: 737.
- [39] Mor G K, Varghese O K, Paulose M, et al. [J]. *Sensor Lett*, 2003, 1: 42.
- [40] Ruan C, Paulose M, Varghese O K, et al. [J]. *J Phys D: Appl Phys*, 1992, 25: 1258.
- [41] Macdonald D D. [J]. *J Electrochem Soc*, 1993, 140: L27.
- [42] Zwilling V, Darque-Ceretti E, Boutry-Forveille A, et al. [J]. *Surf Interface Anal*, 1991, 27: 629.
- [43] J L Delplancke, Winand R. [J]. *Electrochim Acta*, 1988, 33: 1551.
- [44] Young-Taeg Sul, Johansson C B, Jeong Y, et al. [J]. *Med Eng Phys*, 2001, 23: 329.
- [45] Hwang B J, Hwang J R. [J]. *J Appl Electrochem*, 1993, 23: 1056.
- [46] Siejka J, Ortega C, et al. [J]. *Technol*, 1977, 124: 883.
- [47] Thompson G E. [J]. *Thin Solid Films*, 1997, 297: 192.
- [48] Pakes A, Thompson G E, Skeldon P, et al. [J]. *Corros Sci*, 2003, 45: 1275.
- [49] Khan S U M, Al-Shahry M, Ingler W B. [J]. *Science*, 2002, 297: 2243.
- [50] Propst, E K Kohl P A. [J]. *J Electrochem Soc*, 1994, 141: 1006.
- [51] Christophersen M, Carstensen J, Fo " H. [J]. *State Sol A*, 2000, 182: 103.
- [52] Christophersen M, Carstensen J, Voigt K, et al. [J]. *Phys State Sol A*, 2003, 197: 34.
- [53] Ponomarev E A, Levy-Clement C. [J]. *Electrochem Solid State Lett*, 1998, 1: 42.
- [54] Varghese O K, Gong D W, Paulose M, et al. [J]. *J Mater Res*, 2003, 18: 156.
- [55] Choi Y, Umebayashi T, Yamamoto S, et al. [J]. *J Mater Sci Lett*, 2003, 22: 1209.
- [56] Chourasia A R, Chopra D R, et al. [J]. *X-Ray Photoelectron Study of TiN*, 1992.
- [57] Chourasia A R, Chopra D R. [J]. *Thin Solid Films*, 1995, 266: 298.
- [58] Grimes C A, Ong K G, Varghese O K, et al. [J]. *Sensors*, 2003, 3: 69.