



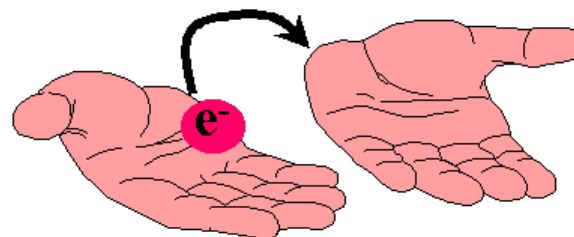
模板法合成化学



模板合成化学

- ◆ 背景介绍
- ◆ 合成原理
- ◆ 应用举例
- ◆ 展望

Where there is oxidation,
there is reduction



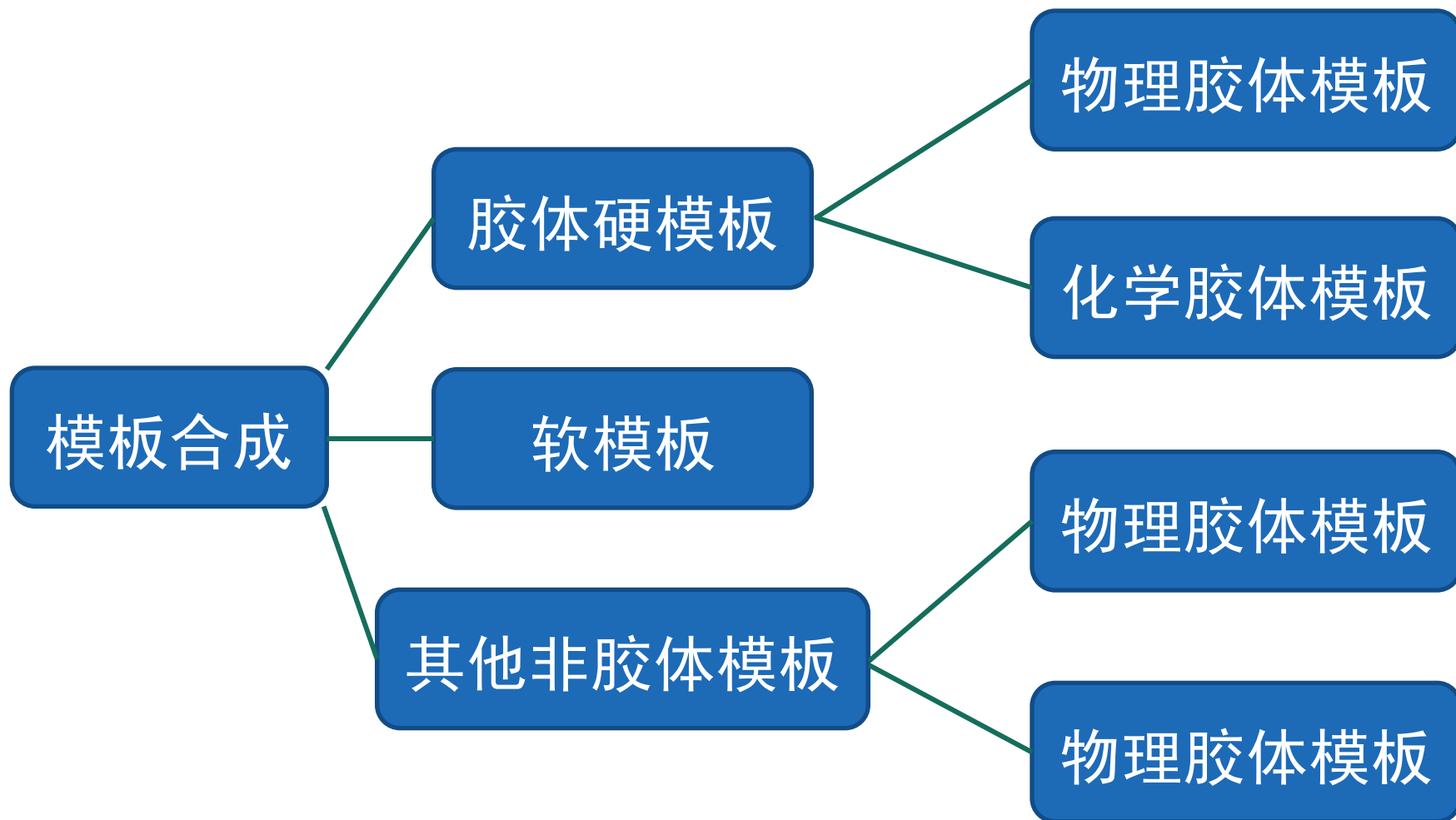
Substance oxidized
loses electron(s)

Substance reduced
gains electron(s)





模板法合成化学分类





模板法合成化学

模板法合成化学主要步骤



模板的制备

基于模板的导向合成

模板的去除

模板法合成的优点

模板法合成具有相当的灵活性；
实验装置简单，操作条件温和；
能够精确控制的尺寸、形貌和结构；
有效防止材料团聚现象



模板的分类

化学胶体硬模板

物理胶体硬模板

模板的分类

软胶体模板

其他非胶体模板



软模板

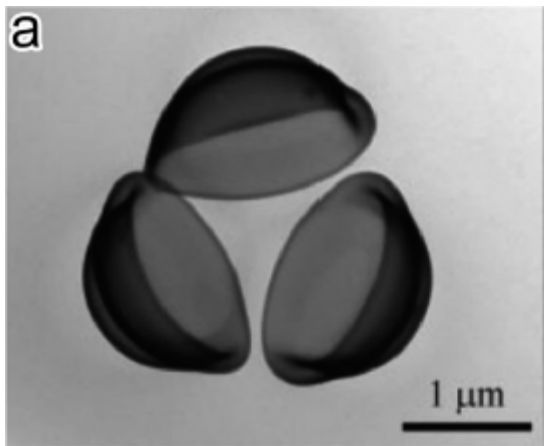
软模板主要用表面活性剂中的微孔，即用棒状胶束和微乳液为模板，表面活性剂可以诱导纳米材料的一维生长，棒状胶束使离子前驱体进一步形成一维材料

软模板**分类**包括：微乳液，胶束，囊泡和一些聚合物以及生物大分子

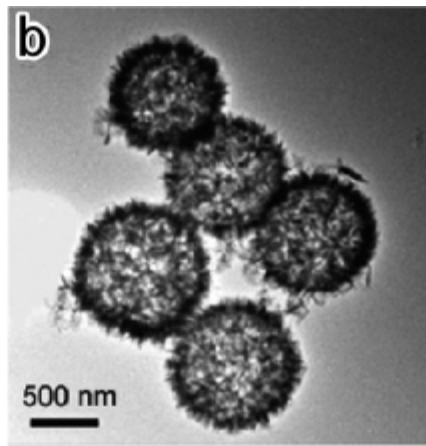
软模板的**优势**：操作简单，环境温和，并且可以合成多种材料的不同形貌



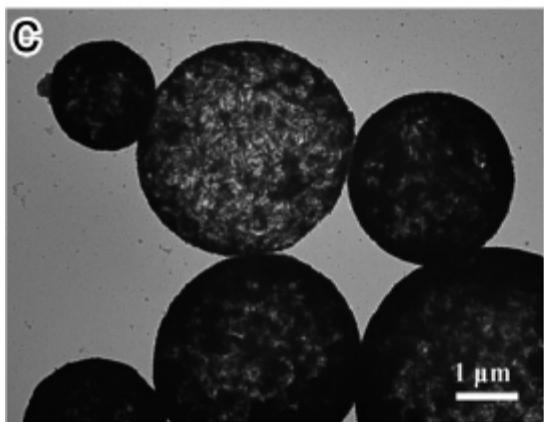
举例：软模板（微乳）合成空心结构



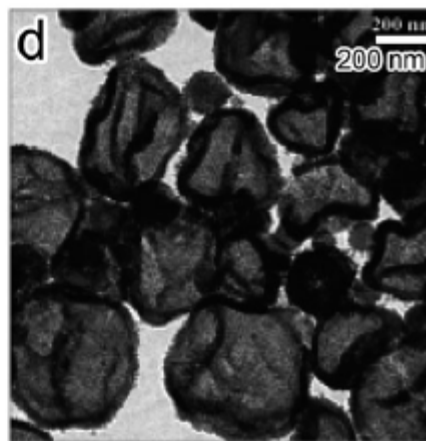
(a) 水包油胶束为模板合成Si空心结构



(b) 水包油胶束为模板合成 Fe_3O_4 空心结构



(c) 油包水胶束为模板合成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 空心结构



(d) Pickering 胶束为模板合成Si空心结构

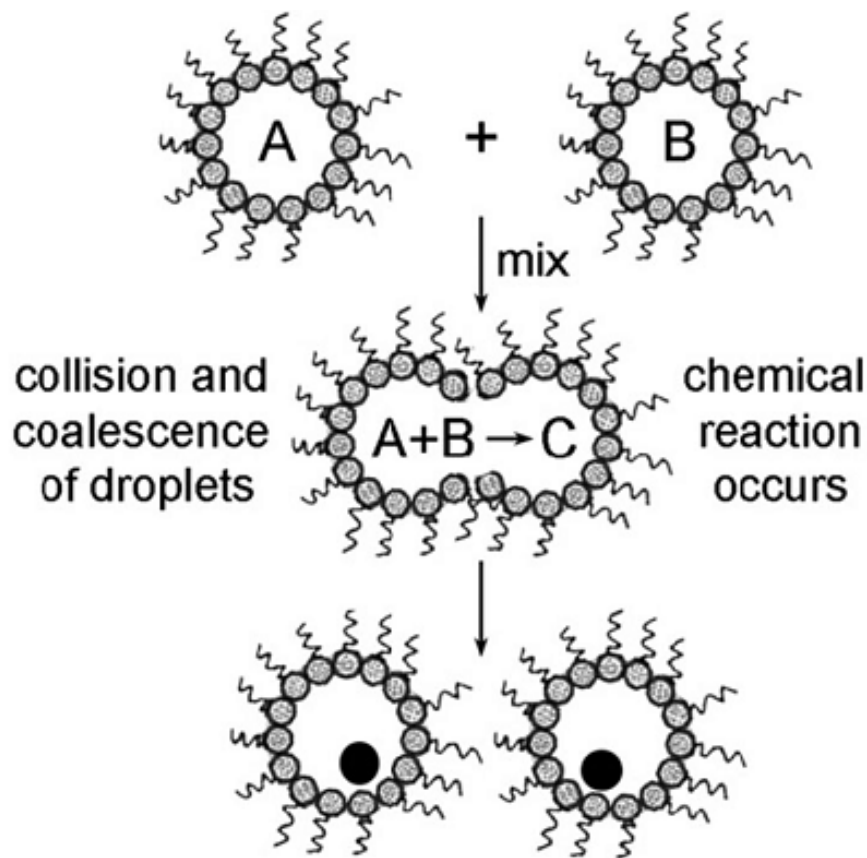
Adv. Mater., 2005, 17, 924; J. Am. Chem. Soc., 2011, 133, 17146;

J. Am. Chem. Soc., 2010, 132, 6657; Langmuir, 2011, 27, 6689.



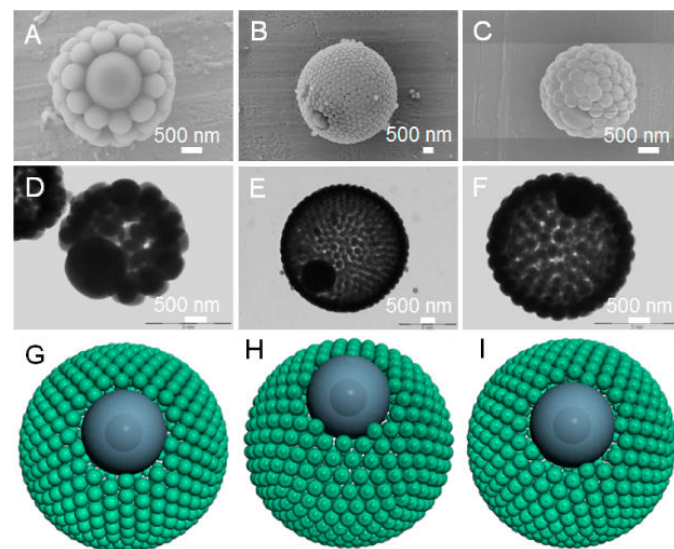
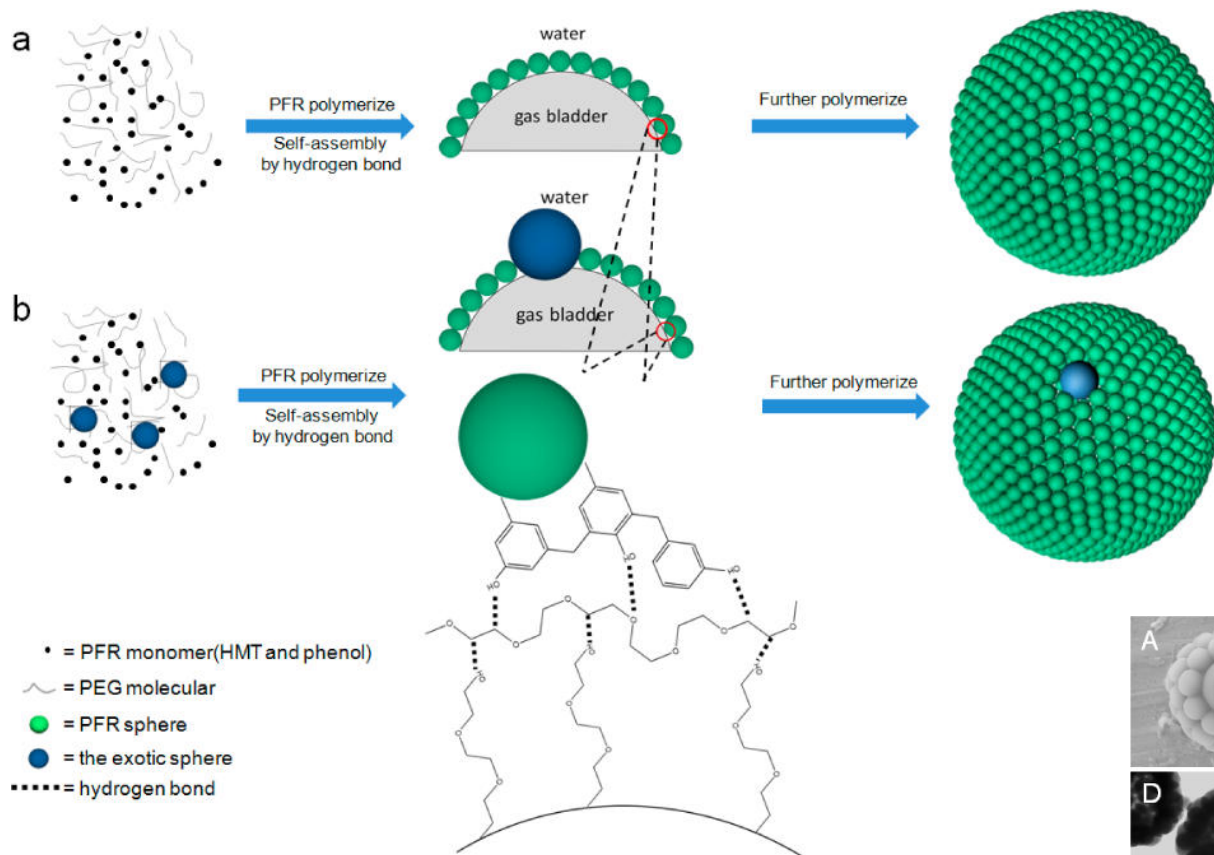
胶束结构模板举例

如图，通过胶束模板法合成纳米颗粒的过程





举例：软模板（微乳）合成Colloidosomes



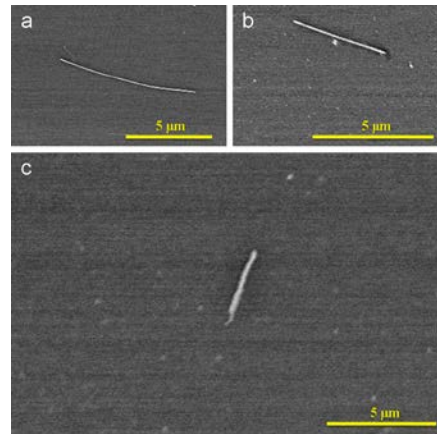
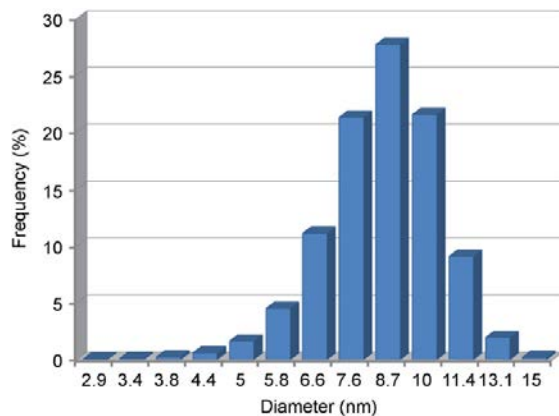
Yu, *J Am Chem Soc* **2013**, 135, 12928.



DNA 为软模板

DNA分子是生物体系中遗传信息的携带者，具有直径较小、可人为设计和精确控制DNA分子的长短、识别能力和自组装能力很强等特点。这些特点为利用DNA精确控制纳米材料合成提供了前提条件。

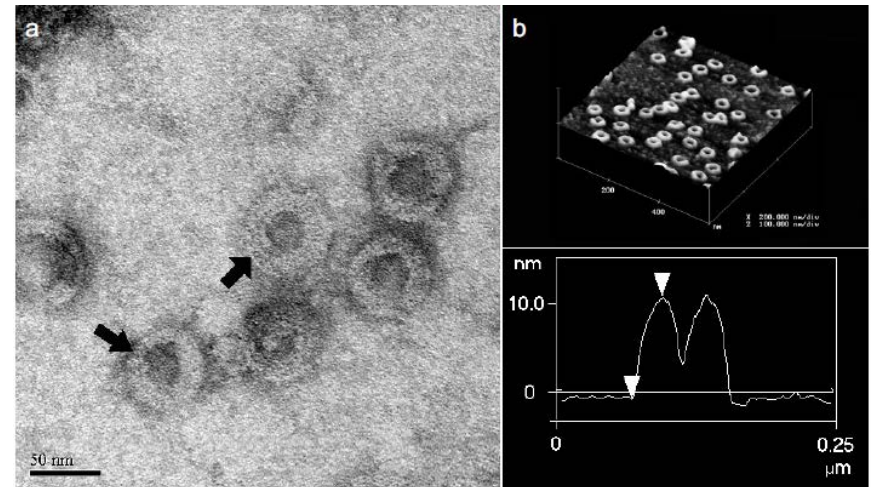
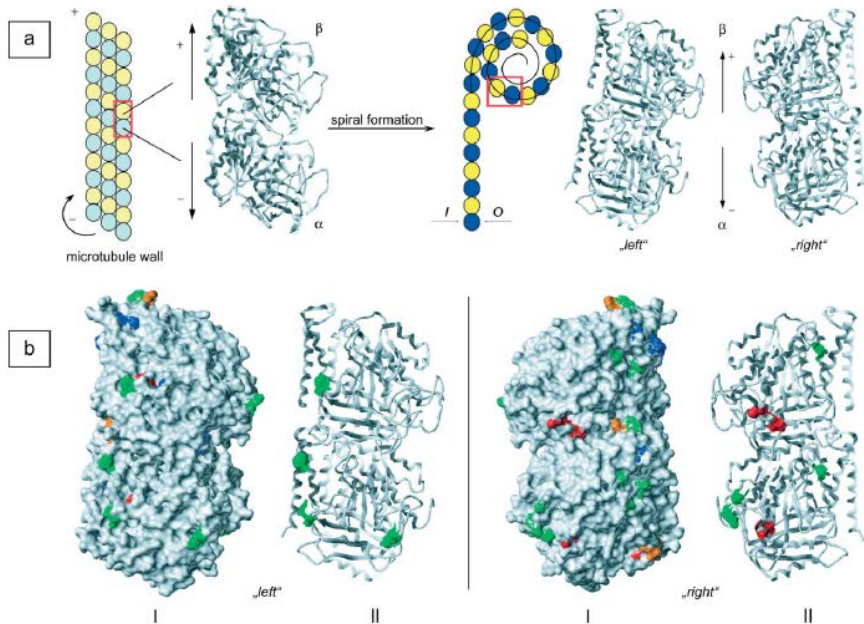
将DNA修饰到硅片上后作为模板合成了Au纳米线。(the diameter of double-stranded DNA molecules is about 2 nm)





蛋白质为软模板

整个生物界中已知存在的蛋白质总数逾百万种。这类物质含有丰富的羟基、氨基等功能基团，具有很强的识别作用和良好的骨架结构，是一种性能良好的生物模板



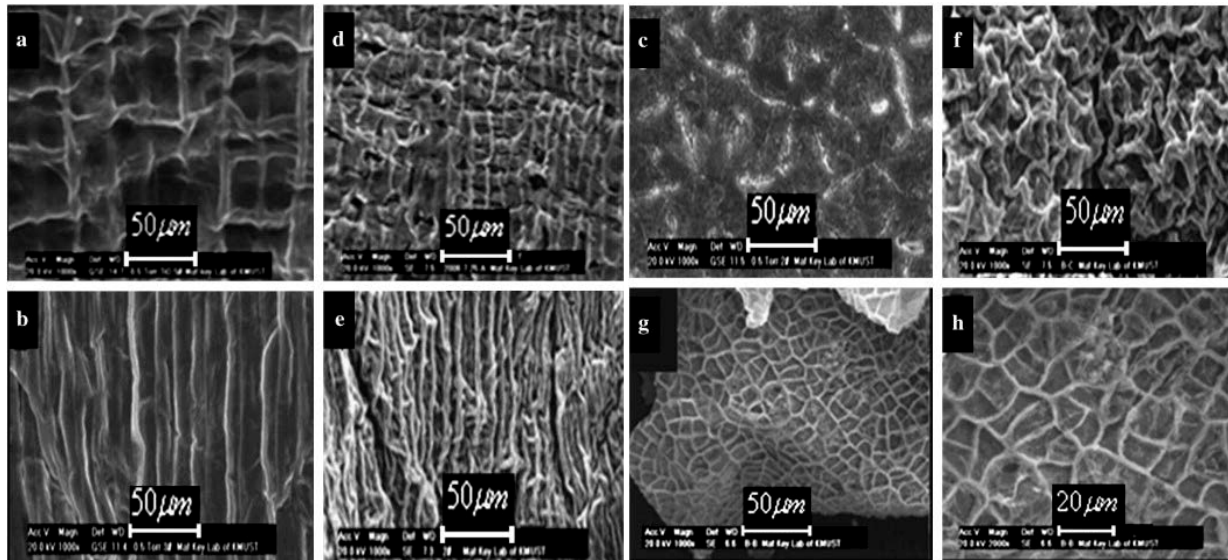
Ag Ring Structures by Protein templates

Adv. Mater. **2006**, 18, 284–289



植物体为软模板

植物体活细胞的生物膜的外部 and 内部表面结构不同，故 可以组装成不同形貌的纳米材料。因此以植物体为模板合成纳米材料是一个极具潜力的发展方向。

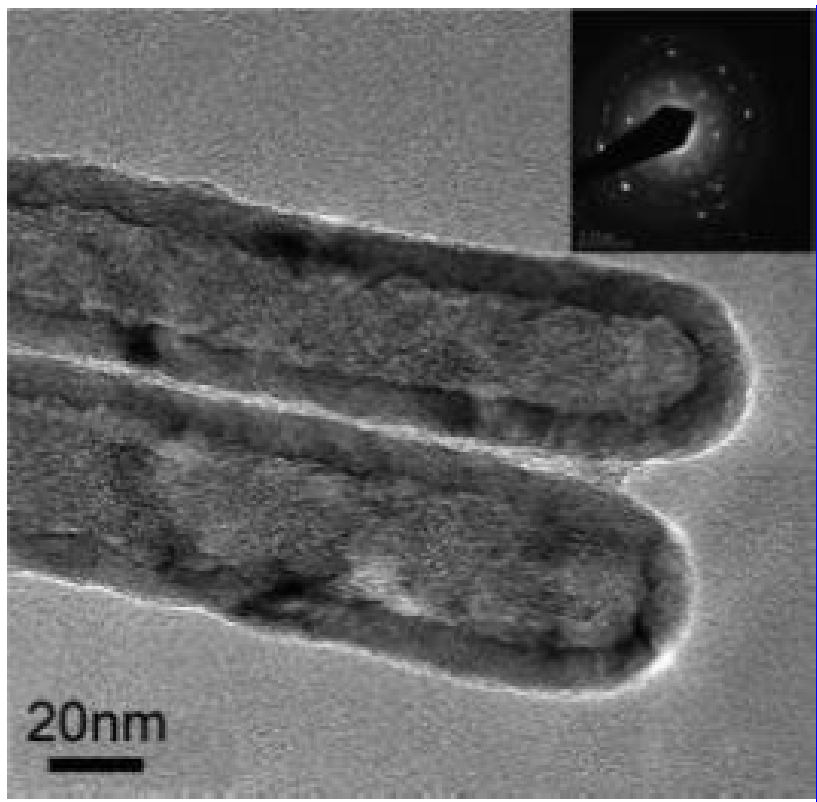


利用 4 种植物皮肤（西红柿、洋葱、葡萄、大蒜）为模板合成了介孔 TiO_2 膜。



有机小分子化合物为模板

有机小分子化合物指有机物中相对分子质量小的物质。研究者利用有机胺类，如正丙胺、芳香胺及苯胺等为模板合成了一些纳米球、纳米管等材料。



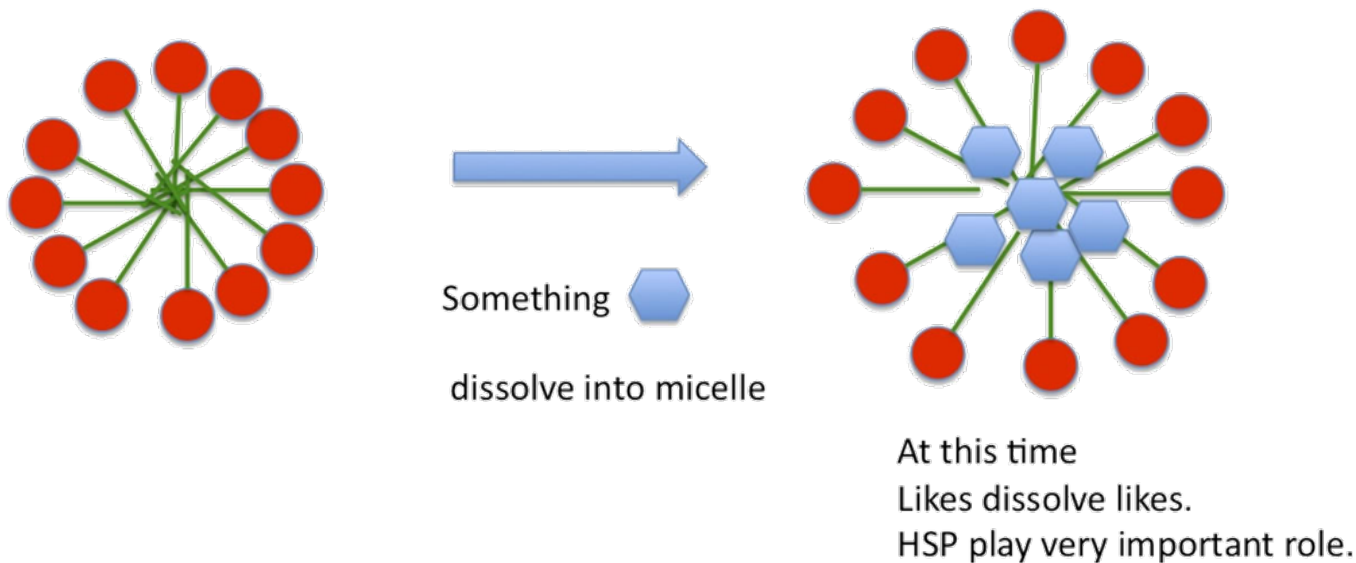
利用三（8-羟基喹啉）一镓（GaO₂）有机纳米线合成了多孔Al₂O₃纳米管

Nano Lett., 2007, 7, 1566



表面活性剂为软模板

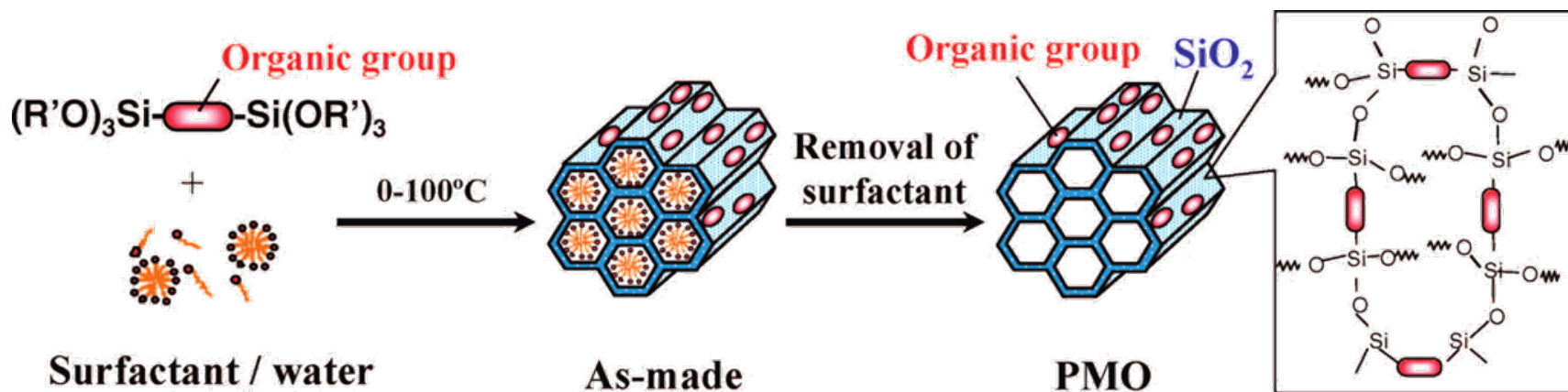
表面活性剂是指具有固定的亲水亲油基团，在溶液的表面能定向排列，并能使表面张力显著下降的物质。表面活性剂分为阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂。





阳离子表面活性剂

主要有长链烷基三甲基季铵盐、氯化十六烷基三甲基铵 / 十六烷基三甲基氢氧化铵和乳胶粒子、溴代十六烷基吡啶、长链伯胺盐等。



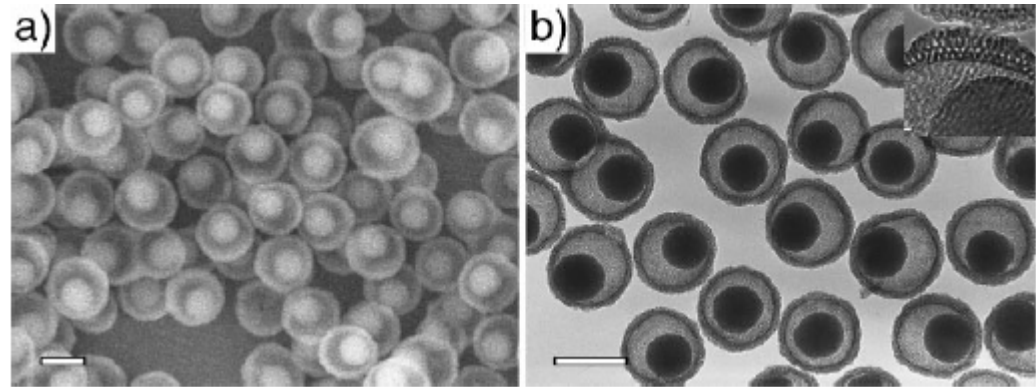
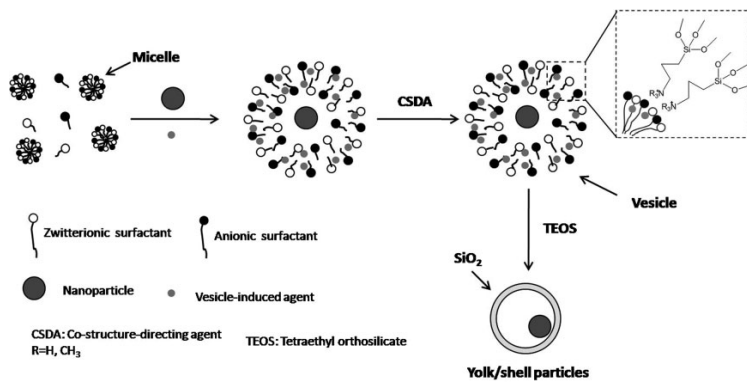
利用两种阳离子胺类表面活性剂为模板分别合成了二维六角结构的硅混合物颗粒和蠕虫状介孔结构的球形硅混合物颗粒。

Chem. Mater., **2008**, 20 (3), 891–908



阴离子表面活性剂

主要为羧酸盐、硫酸酯盐、磺酸盐和磷酸酯盐 4 大类。



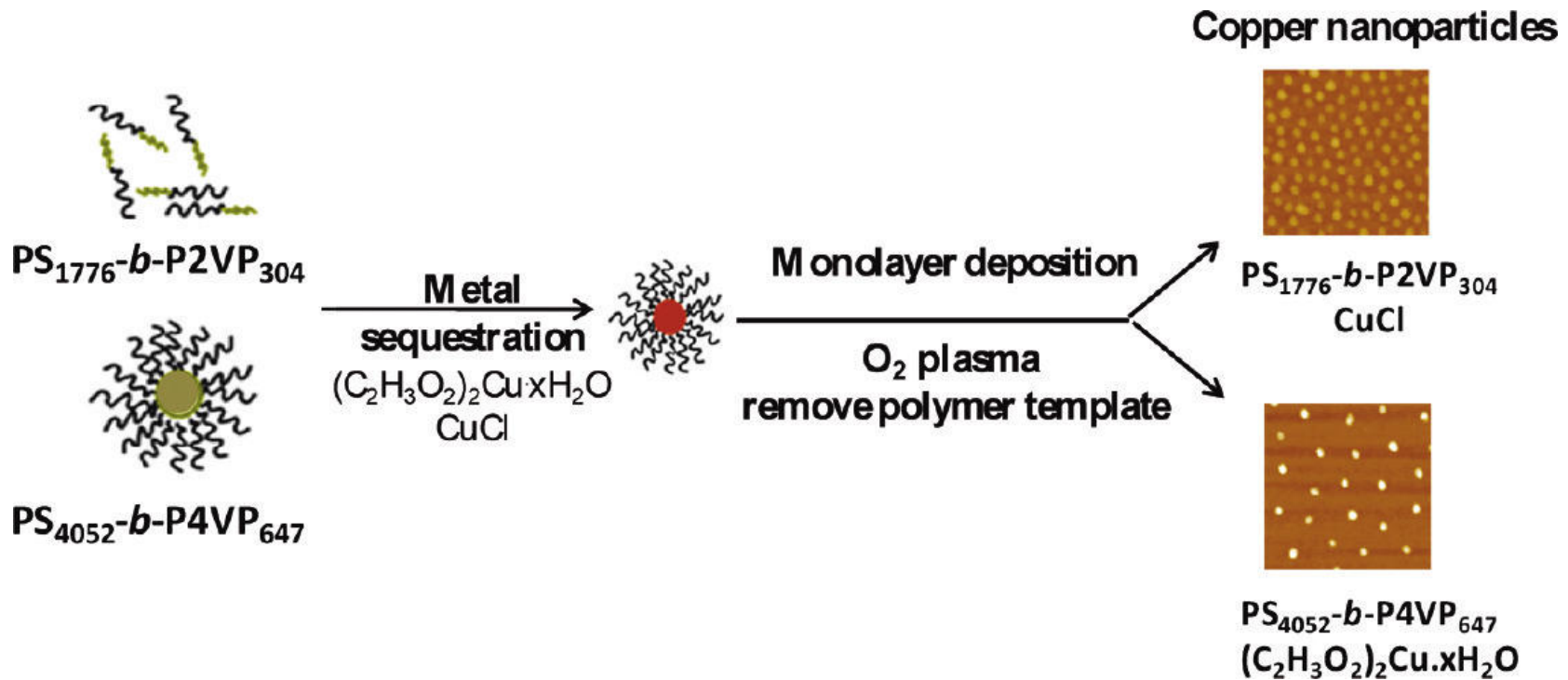
利用十二烷基苯磺酸钠和月桂基羟基丙基磺基甜菜碱的混合模板合成了壳 / 核结构的SiO₂

Adv. Mater. 2010, 22, 1516–1520



非离子性表面活性剂

主要为长链伯胺、聚氧乙烯、聚氧丙烯、聚氧乙烯嵌段醚共聚物、带多官能团的非离子表面活性剂等。



利用聚苯乙烯-*b*-聚-4-乙烯吡啶和聚苯乙烯-*b*-聚-2-乙烯吡啶嵌段共聚物溶液胶束为模板合成了Cu纳米颗粒。



硬模板

共同点：
做为合成引导

化学胶体硬模板

物理胶体硬模板

不同点：

化学胶体模板除合成引导作用，而且参与了化学反应



物理胶体硬模板

原理

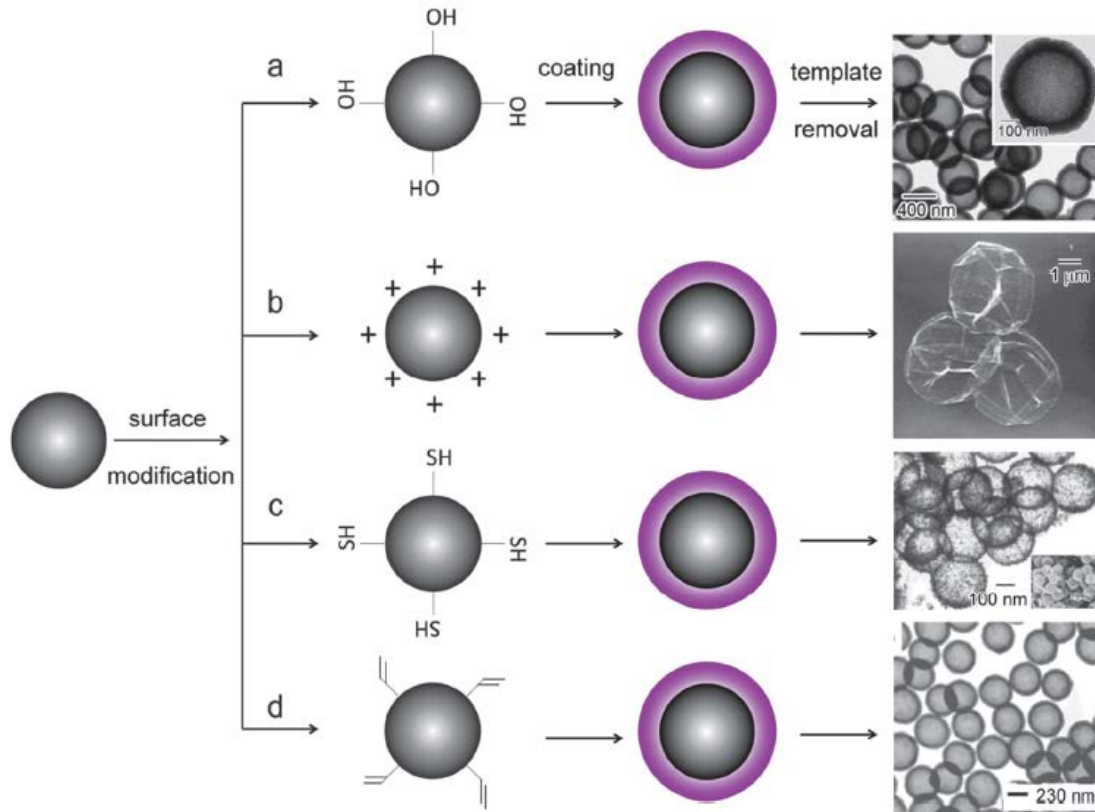
硬模板法是指将某种前驱物引入模板，然后经过合适的反应进行合成，然后去除硬模板后制备出相应的目标材料。理想情况下所得材料可保持原来模板的形貌

需要条件

硬模板剂易去除；
模板剂有可控制的形态和结构；
模板剂高度有序且热稳定性好。



举例：物理胶体硬模板合成空心结构



a. TiO_2 空心结构

b. 层层组装过程高分子胶束

c. Pd 空心结构

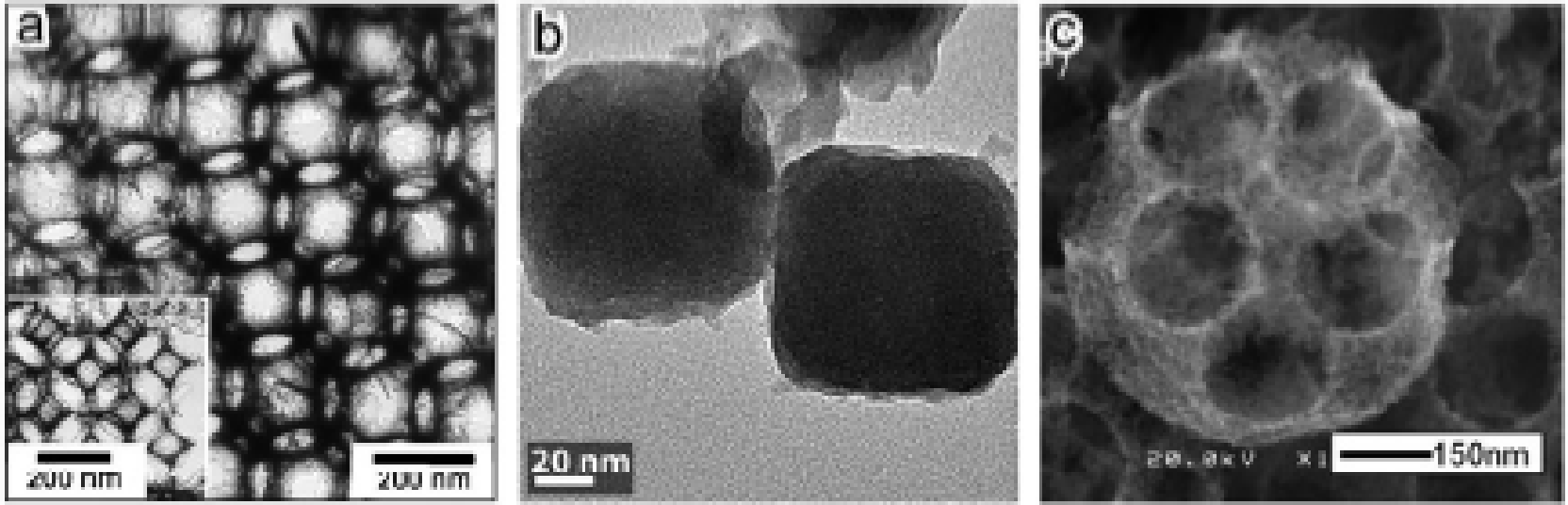
d. 二乙烯基苯-苯乙烯空心球

Adv.Funct. Mater., 2012, 22, 166.

X. Xu and S. A. Asher, J. Am. Chem. Soc., 2004, 126, 7940.



举例：以胶体组装体为基础物理胶体硬模板



(a) ZrO_2 3D 有序的介孔结构

(b) 3D胶体**组装体模板**得到的 Fe_2O_3 纳米立方晶体

(c) PS 小球**组装体模板**得到 TiO_2 纳米结构

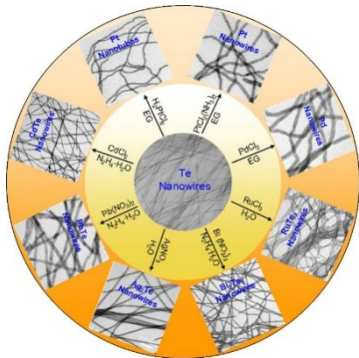
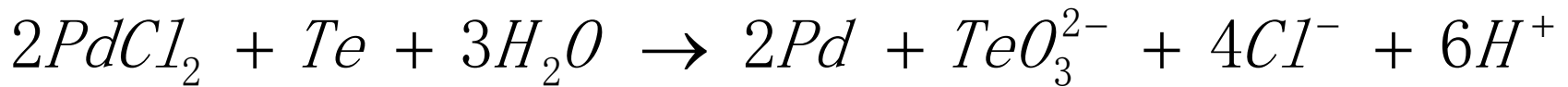
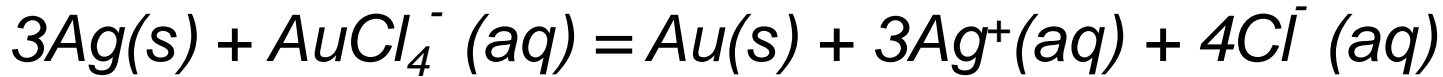
Adv. Mater., 2007, 19, 1408.



化学硬模板

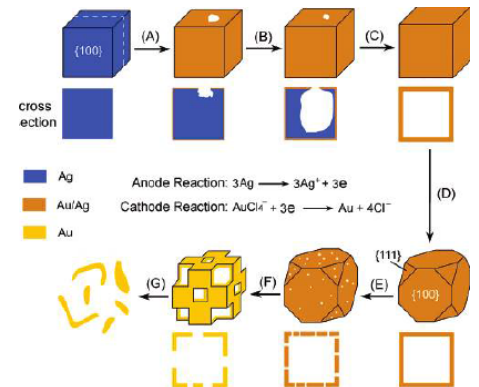
原理

化学膜板法是指将某种前驱物引入膜板，然后经过合适的反应进行合成，模板参与反应。理想情况下所得材料可保持原来模板的形貌



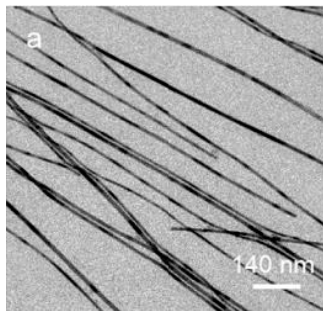
Yu, S. H. *Acc Chem Res*
2013, 46, 1450.

Xia, Y. N. *J. Am. Chem. Soc.*
2012, 134, 15822.

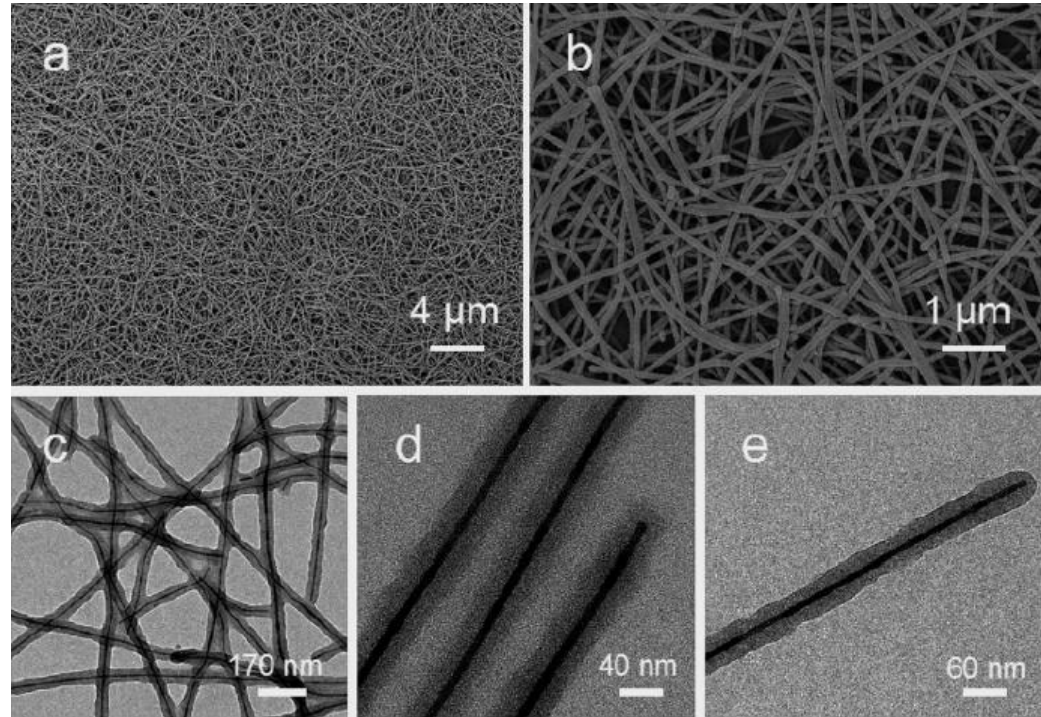




举例：化学胶体硬模板



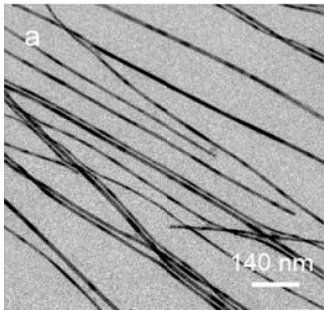
Te 纳米线



Qian, Yu*, *Langmuir* **2006**, 22, 3830. *Chem. Mater.* **2006**, 18, 2102-2108

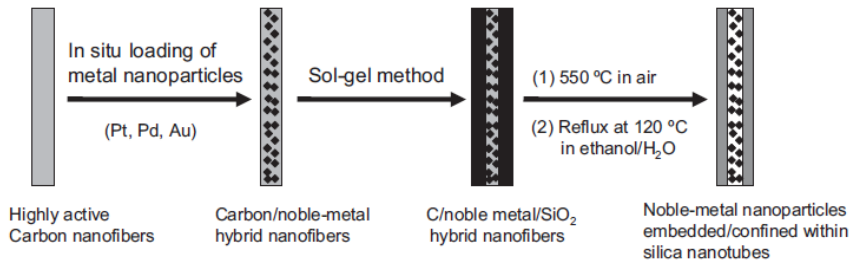
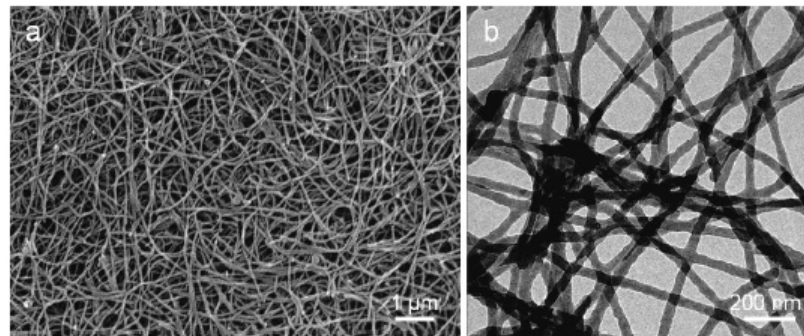


Uniform Carbon Nanofibers and Silica Nanotubes

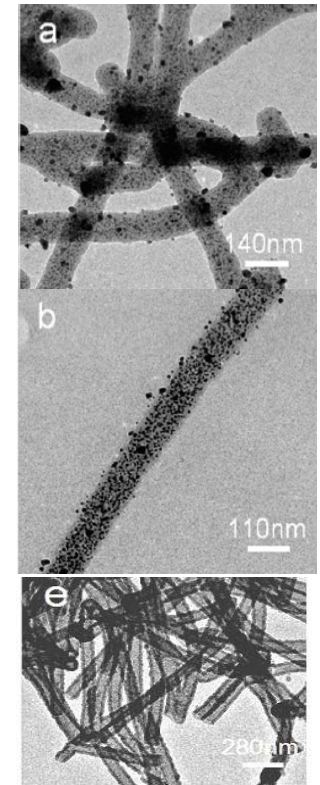


Te 纳米线

Qian, Yu*, *Langmuir* 2006, 22, 3830.



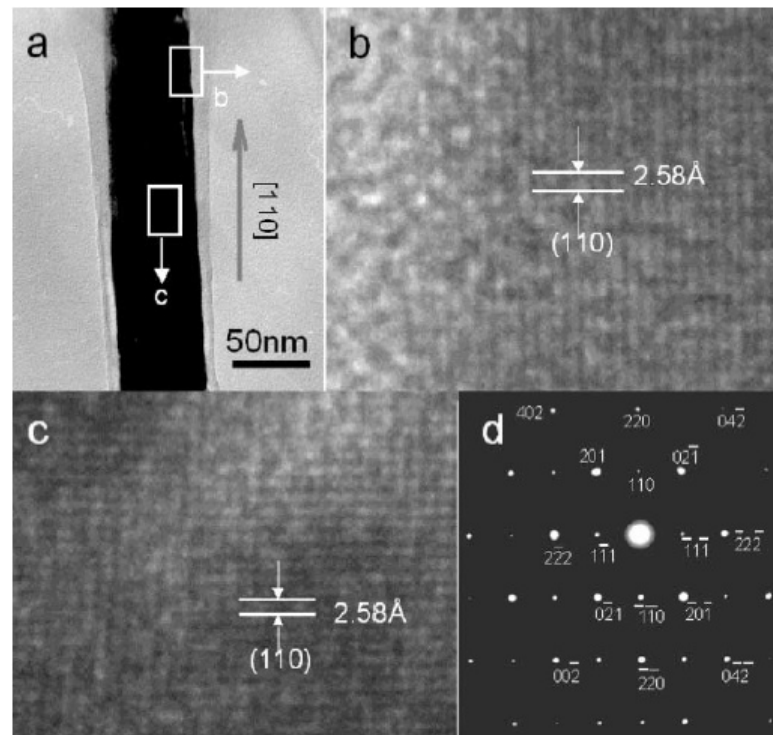
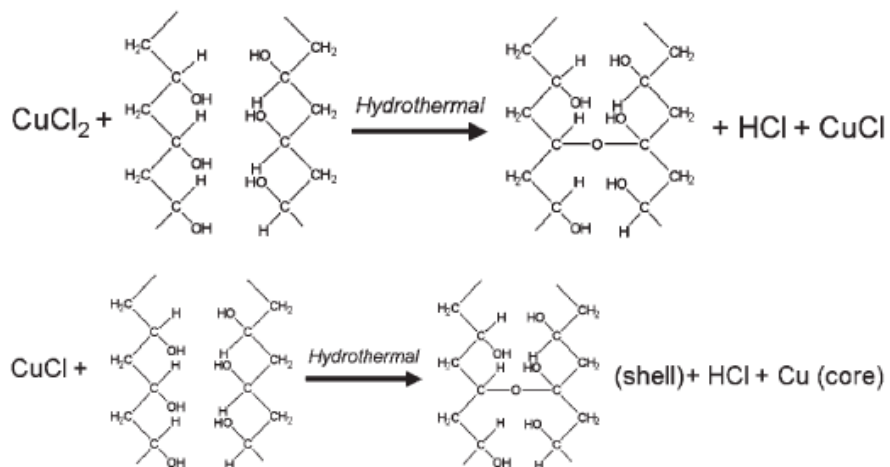
Scheme 1. Schematic illustration of the formation mechanism of carbon/noble-metal hybrid nanofibers and silica nanotubes embedded with noble-metal nanoparticles.



SiO₂ 纳米管



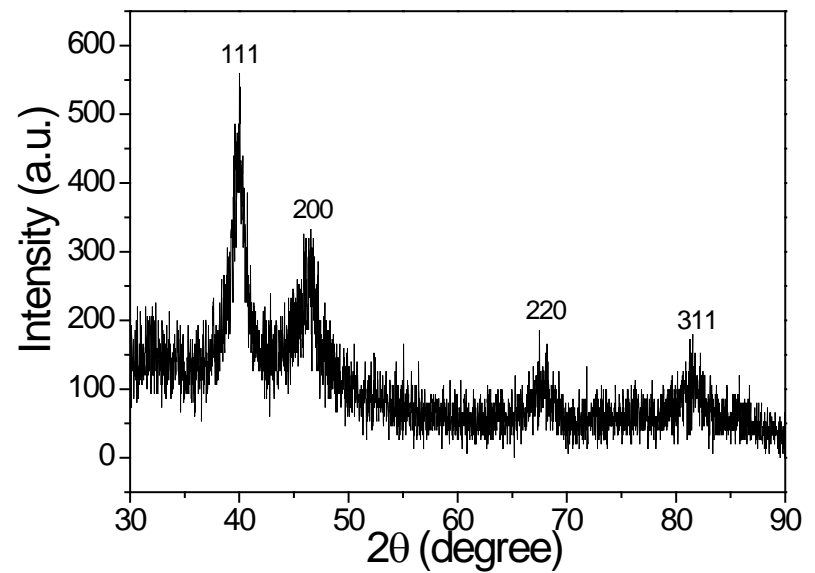
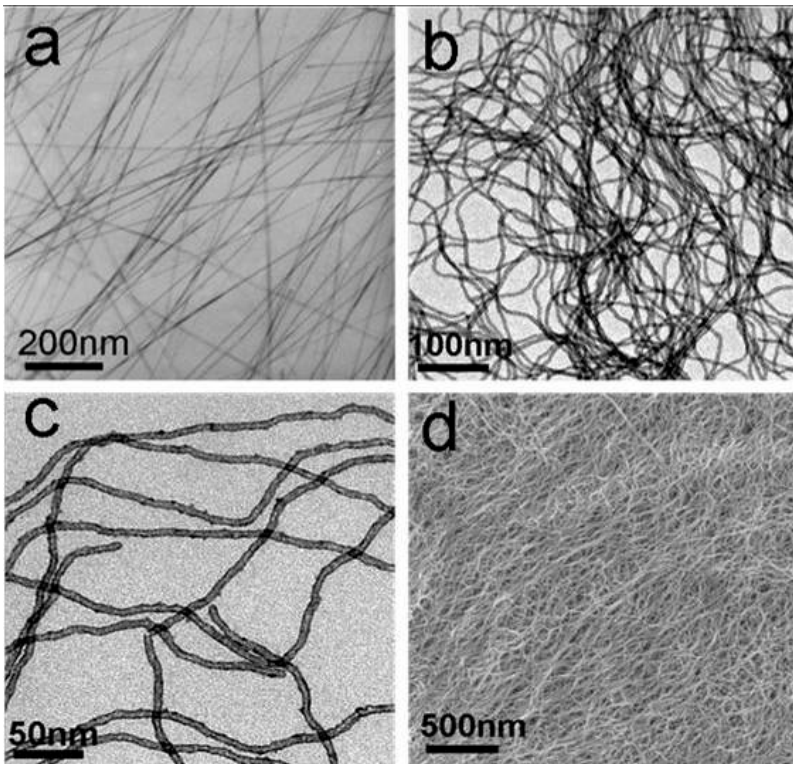
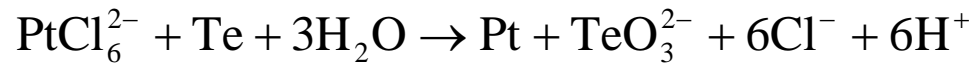
Copper/cross-linked PVA nanocables



Yu*, et al. ,J. Mater. Chem., 2006, 16, 101–105



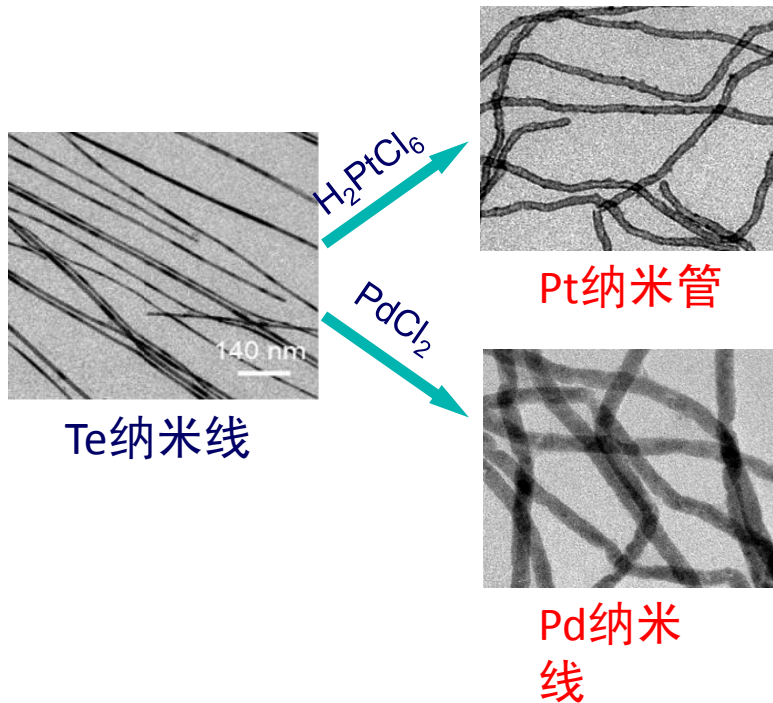
Pt纳米管的合成



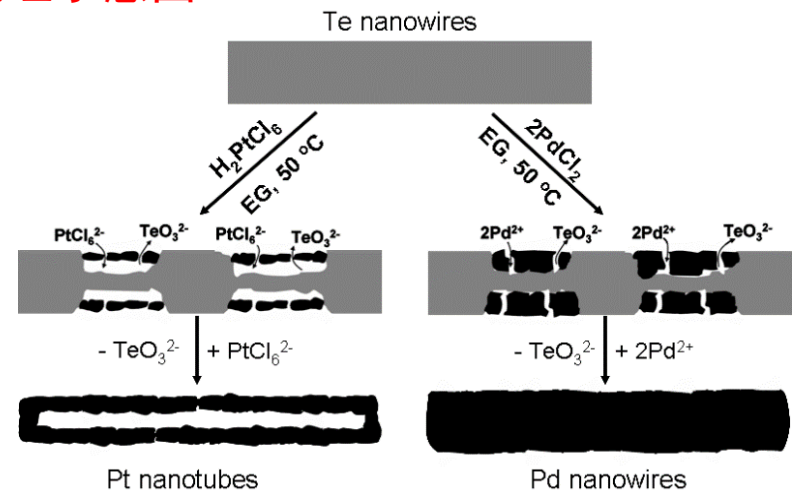
Yu, et al. Adv. Mater. 2009, 21, 1850.*



Pt/Pd纳米管/纳米线的形成机理



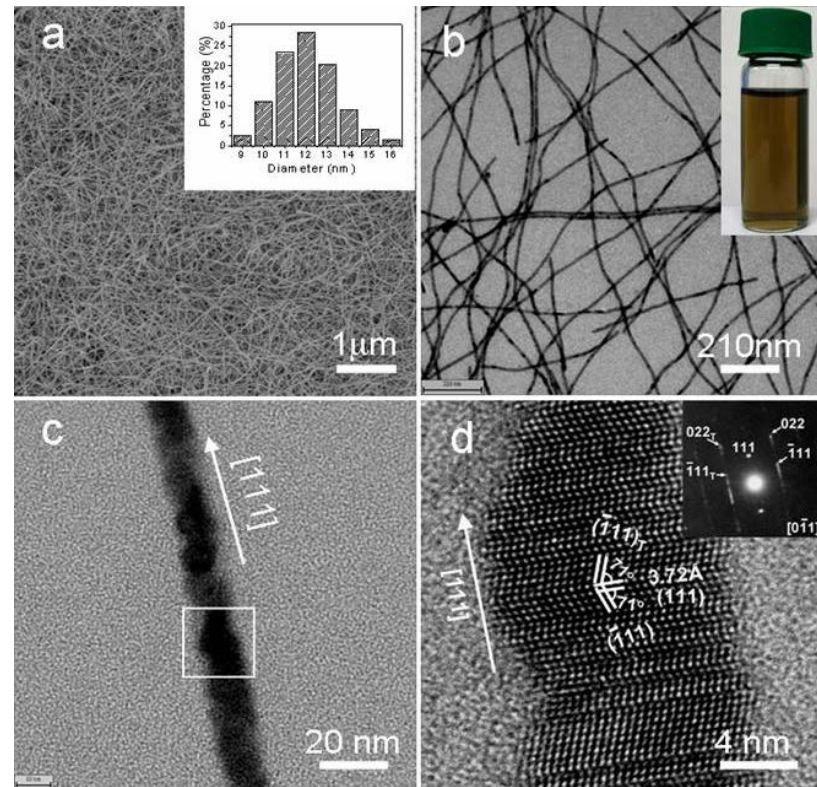
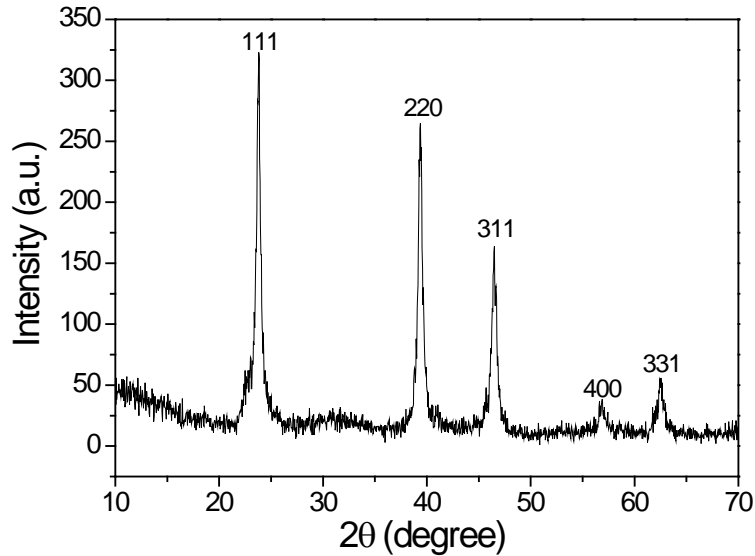
机理示意图



关键因素：金属前驱物的价态



CdTe纳米线的合成

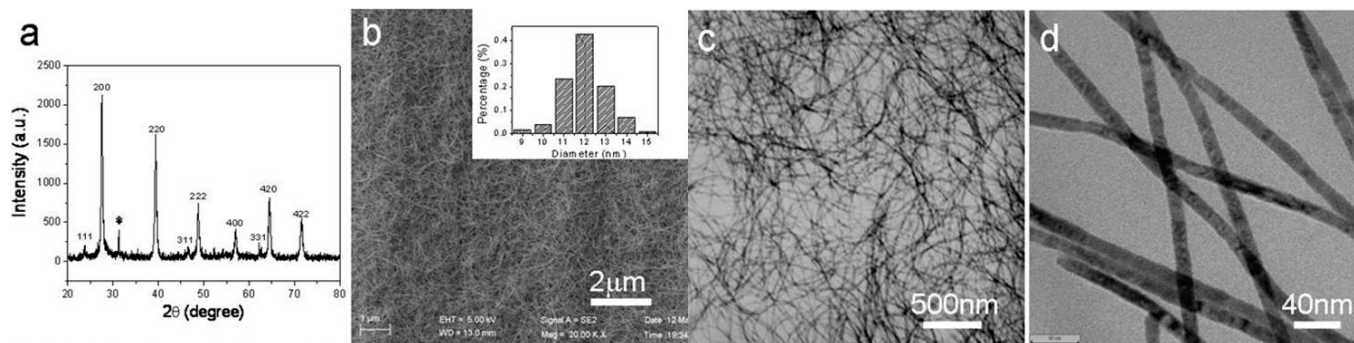


Liang, Yu*, et al. *Inorg. Chem.* 2009, 48, 4927.

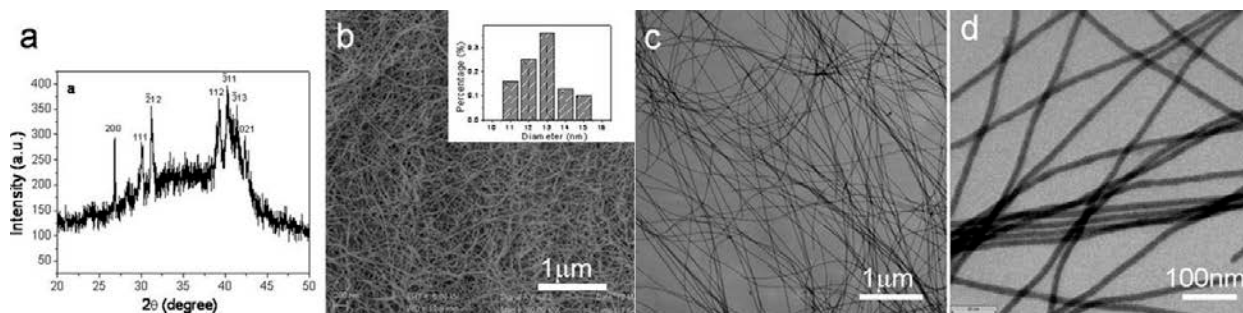


PbTe和Ag₂Te纳米线的合成

PbTe纳米线



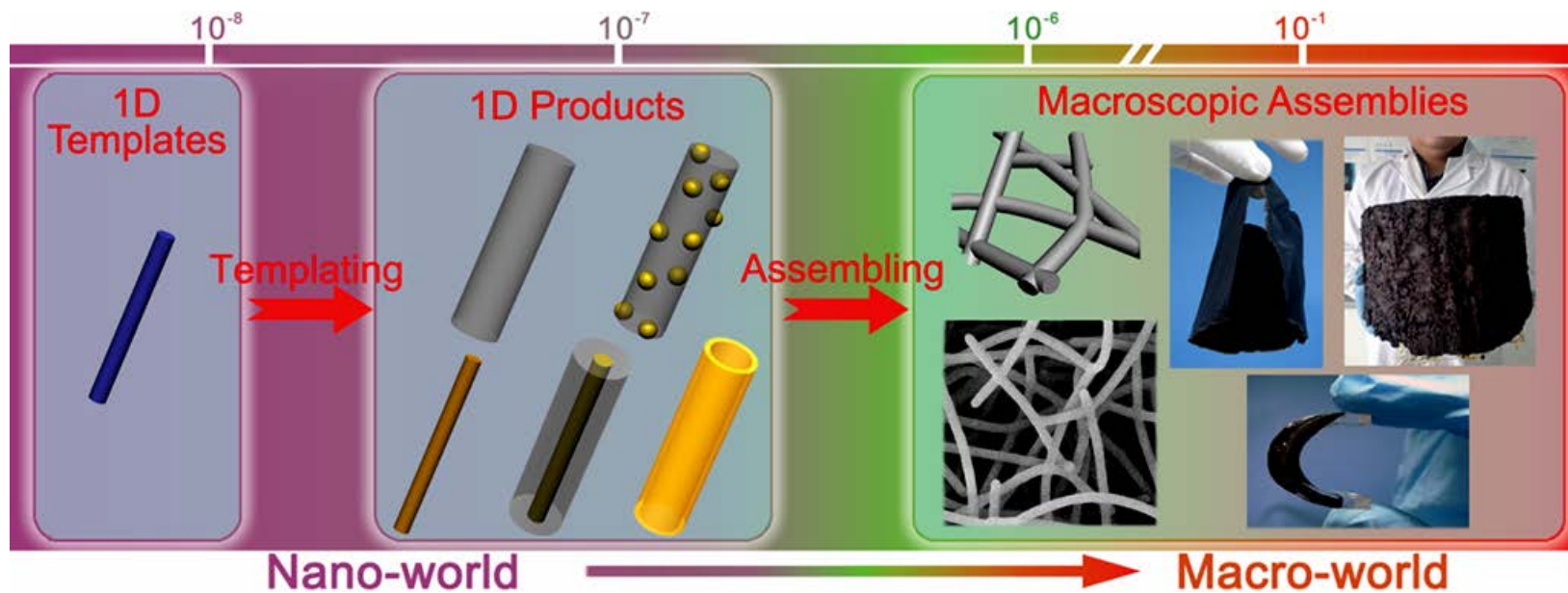
Ag₂Te纳米线



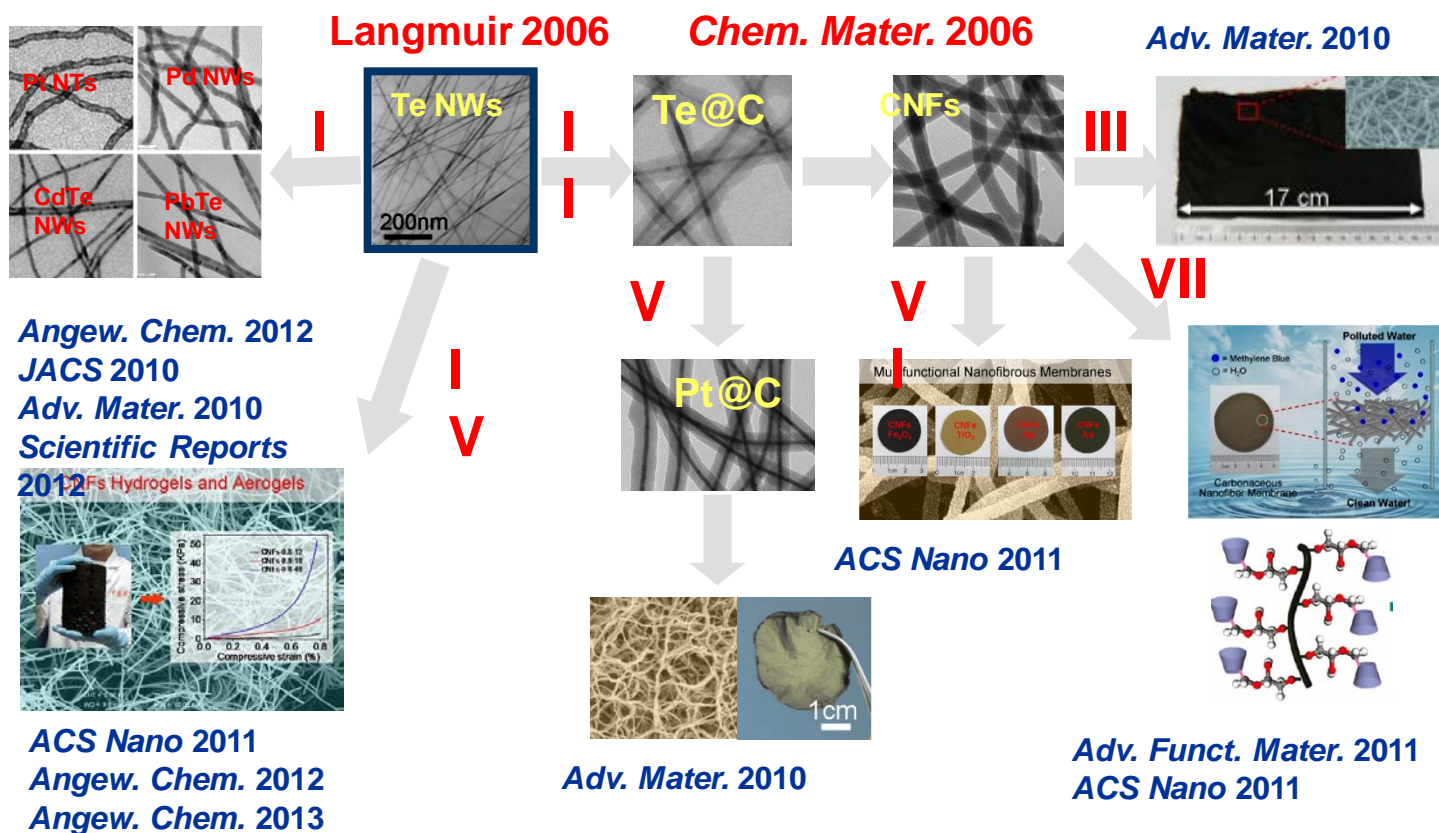
Liang, Yu*, et al. *Inorg. Chem.* 2009, 48, 4927.



多重模板合成

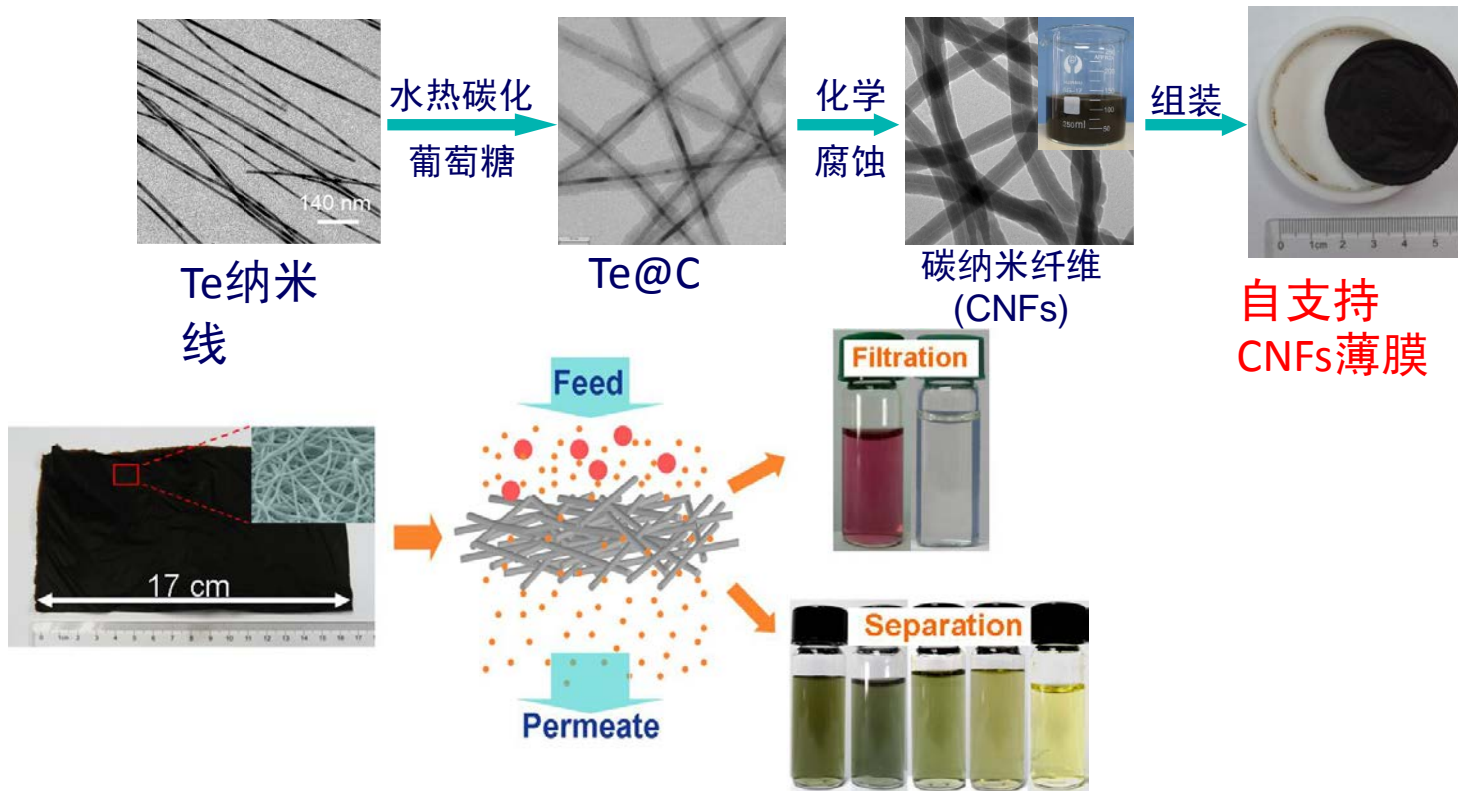


Yu, S. H.; *Acc. Chem. Res.* 2013, 46, 1450-1461





CNFs薄膜的制备及其性能研究

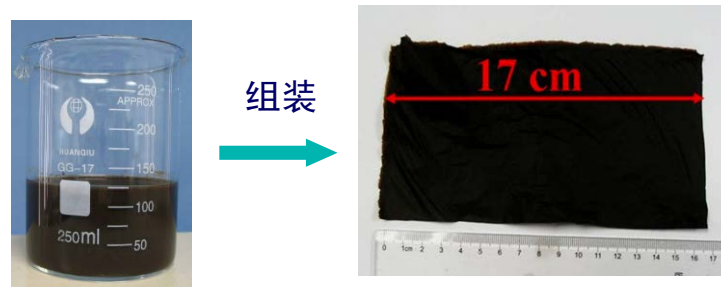


Liang, Yu, et al. Adv. Mater. 2010, 22, 4691.*

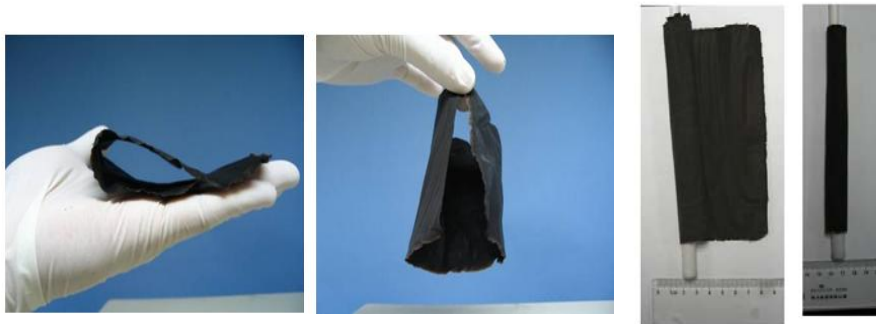


自支持CNFs的薄膜的制备

大尺寸CNFs薄膜:

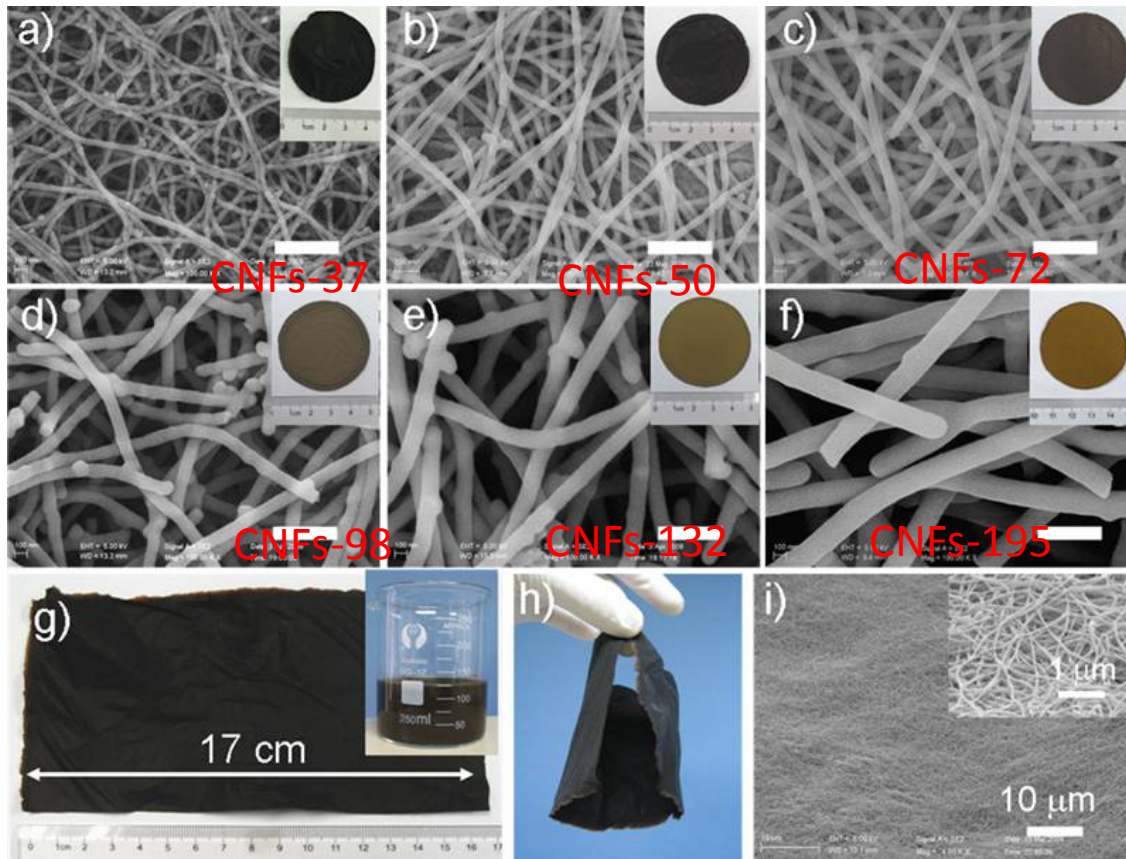


CNFs薄膜柔软特性:





自支持CNFs薄膜的可控模板制备



水热碳化时间:

(a) 12 h, (b) 18 h,
(c) 24 h, (d) 36 h,
(e) 48 h, (f) 60 h

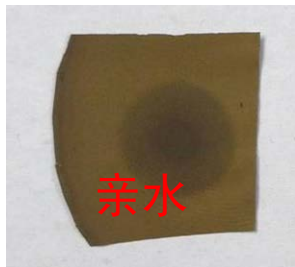
标尺为400nm

改变水热碳化的时间可精确调控CNFs的直径.

Liang, Yu, et al. Adv. Mater. 2010, 22, 4691.*



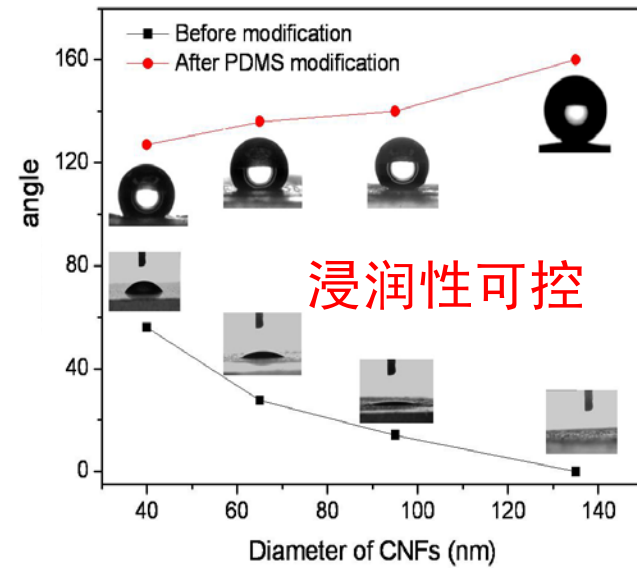
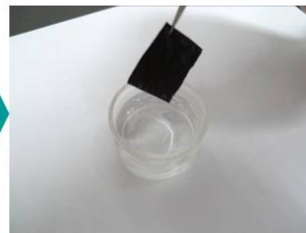
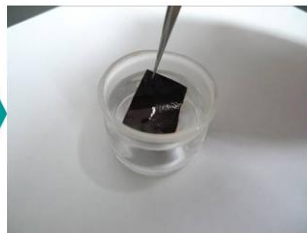
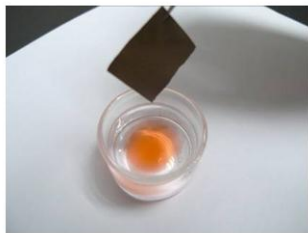
自支持CNFs薄膜：浸润性可控



PDMS
235°C



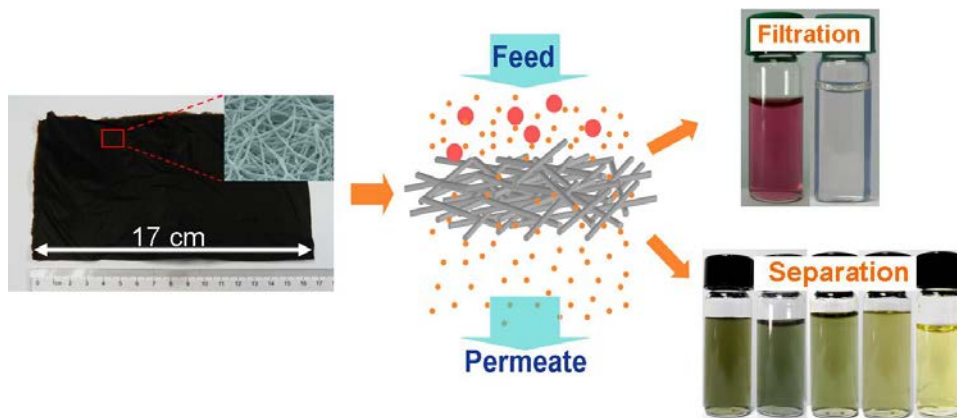
选择性吸附



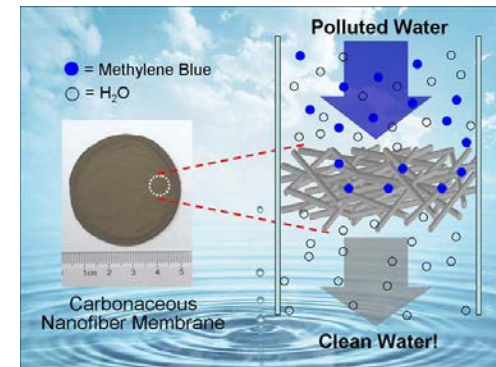


自支持CNFs的薄膜的应用研究

CNFs薄膜应用之一：过滤分离



NFs薄膜应用之二：污水处理



Liang, Yu*, et al. *Adv. Mater.* 2010, 22, 4691.

Adv. Funct. Mater. 2011, 21, 3851–3858



CNFs薄膜应用之一：过滤分离

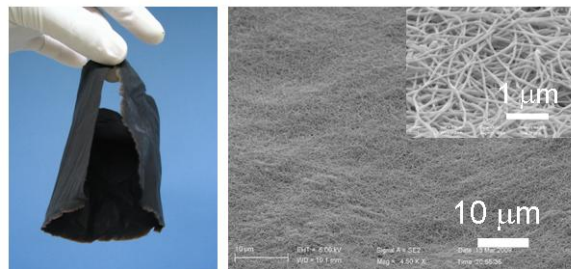
目前纤维过滤薄膜的**不足**：

纤维较粗（ $>100\text{nm}$ ），不能有效过滤掉纳米微粒；

纤维不够均匀，所得过滤膜孔径分布较宽；

纤维直径不可调控，不能有效控制过滤膜的孔径；

CNFs薄膜的优势：



纤维直径高度均匀

纤维直径可低至 50nm

纤维直径可控

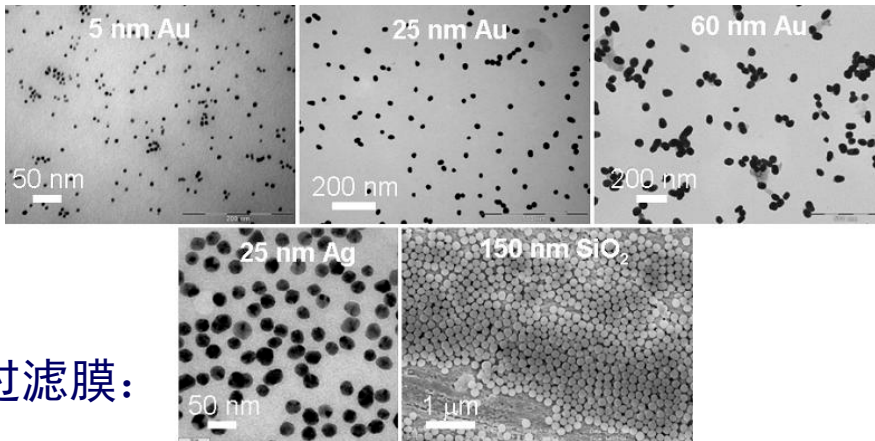
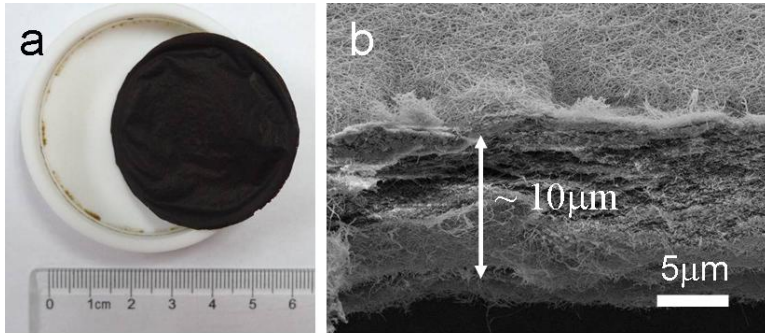
→ 过滤膜孔径分布均匀

→ 过滤去除纳米尺寸微粒

→ 过滤膜孔径可调

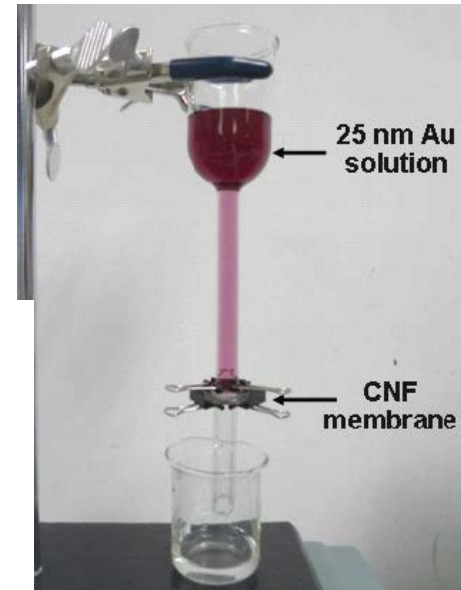


CNFs薄膜应用之一：过滤分离



CNFs过滤膜：

过滤装置



过滤实验所用纳米颗粒：



CNFs薄膜：选择性过滤纳米颗粒

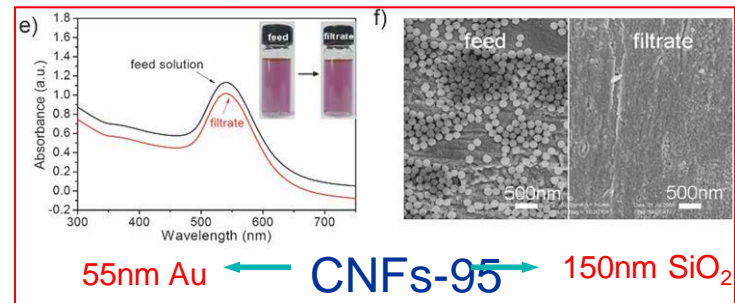
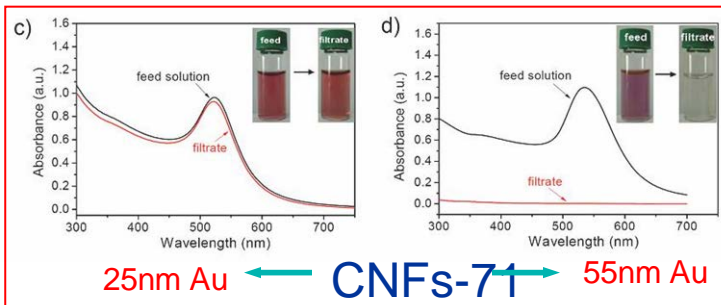
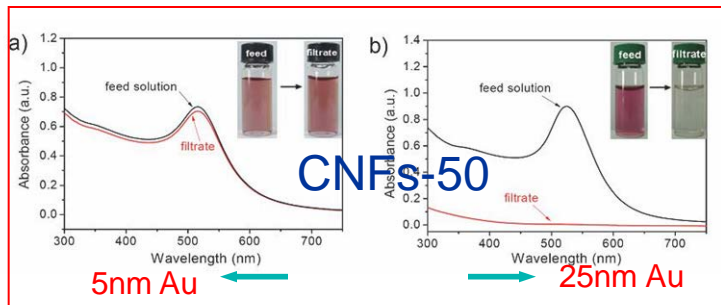
CNFs薄膜过滤特点：

能够过滤去除20nm以上的微粒

具有非常均匀的孔径

改变纤维的直径，可以控制过滤膜的孔径大小

Liang, Yu, et al. Adv. Mater. 2010, 22, 4691.*





CNFs薄膜应用之一：过滤分离

CNFs薄膜和商业薄膜的过滤性质：

薄膜	CNF-50		CNF-71		CNF-98		VMTP02500 ^b	
纳米颗粒	5 nm Au	25 nm Au	25 nm Au	60 nm Au	60 nm Au	150 nm SiO ₂	25 nm Au	60 nm Au
截留比例	4.2%	>99%	5.6%	>99%	10.2 %	>99%	>90%	>99%
流量 (L h ⁻¹ m ⁻²) ^a	—	920	—	5500	—	9800	—	460

^a 流量是在 80 kPa 下,通过测定通过最初 5 mL 滤液的时间而得;^b 商业膜,孔径为 0.05 μm(美国 Millipore 公司)。

相比于商业过滤膜, CNFs薄膜具有两大特点：

优异的尺寸选择性

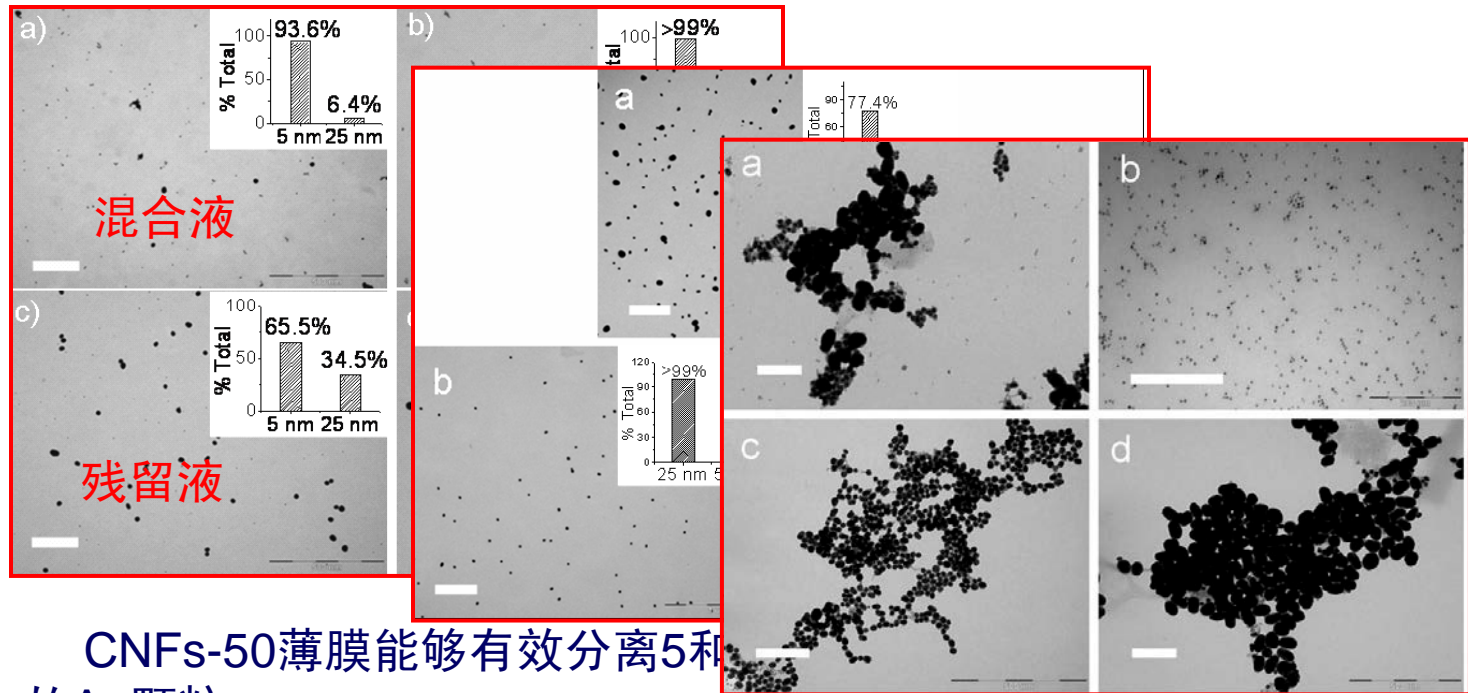
高流通量



不同尺寸的纳米颗粒的分离



CNFs薄膜应用之一：过滤分离



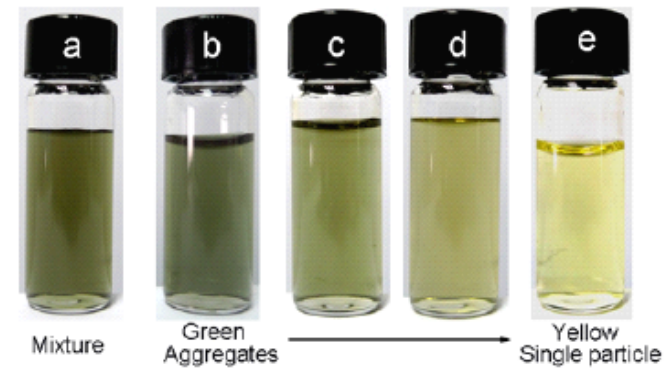
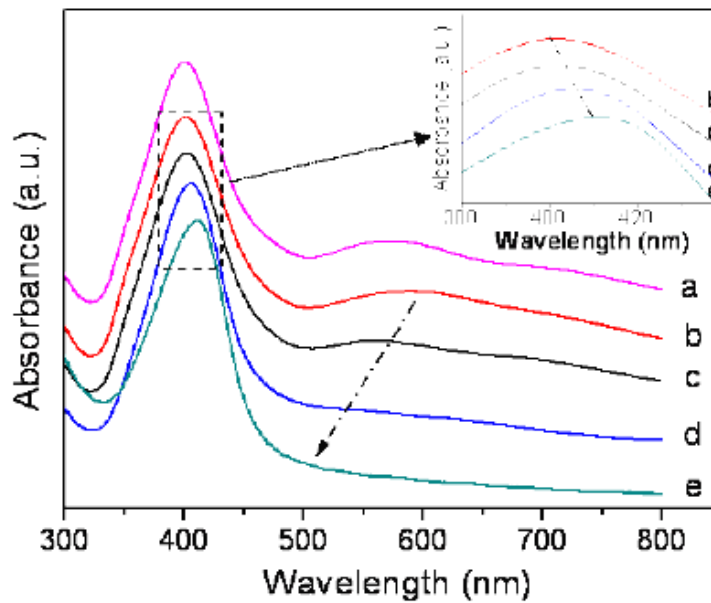
CNFs-50薄膜能够有效分离5和25nm的Au颗粒

CNFs-71薄膜能够有效分离25和55nm的Au颗粒

CNFs-50和CNFs-71薄膜能够有效分离5、25和55nm的Au颗粒

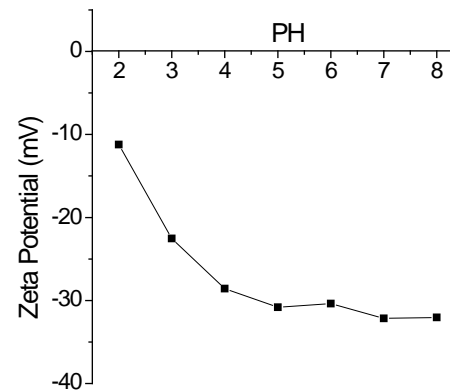
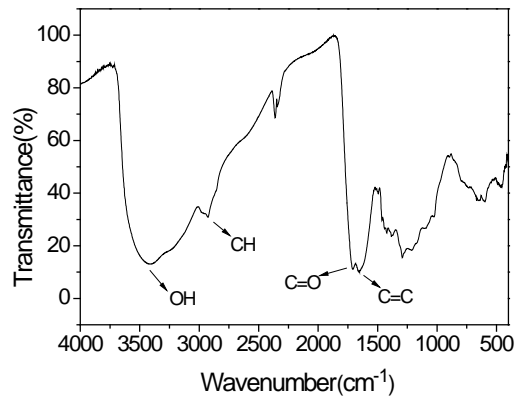
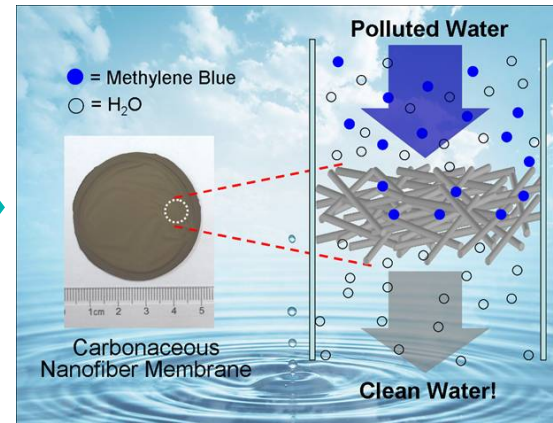
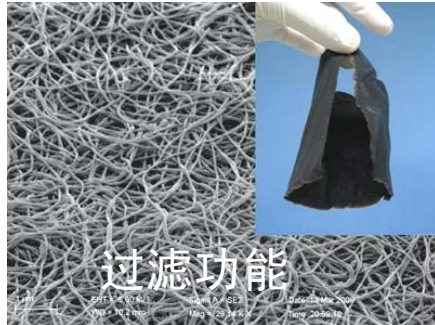


逐级分离得到不同团聚程度的Ag 纳米颗粒



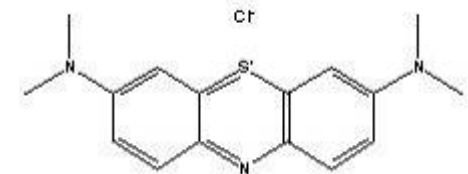
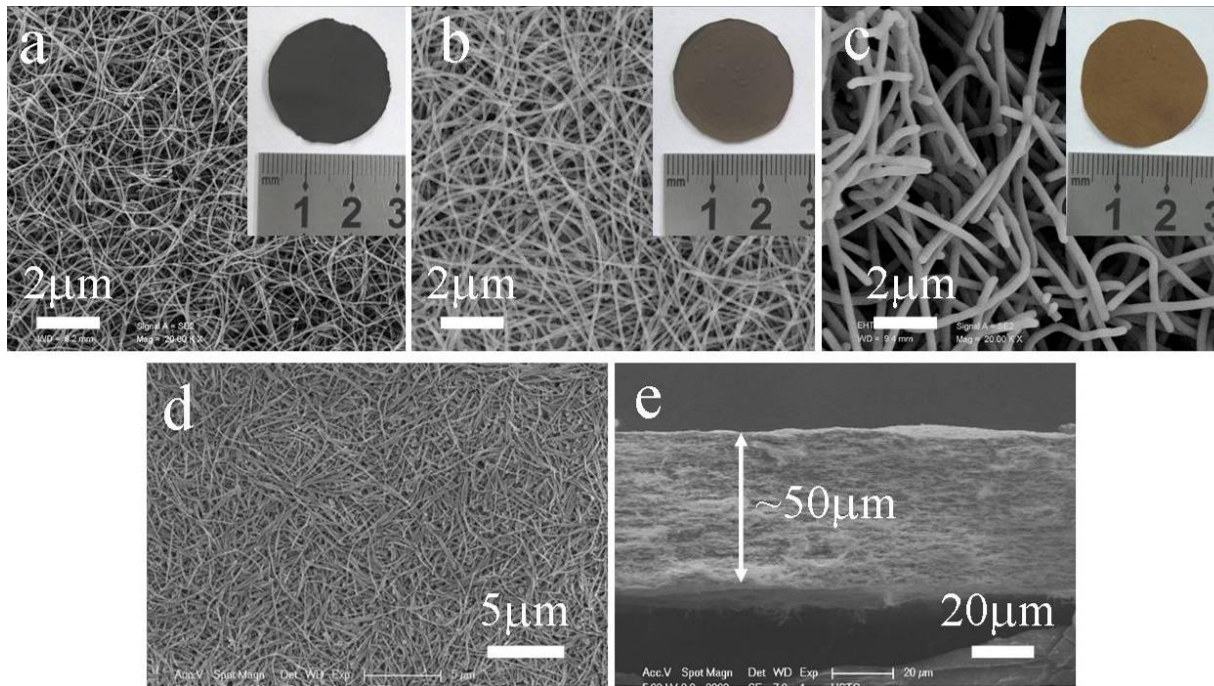


CNFs薄膜应用之二：污水处理





CNFs薄膜应用之二：污水处理

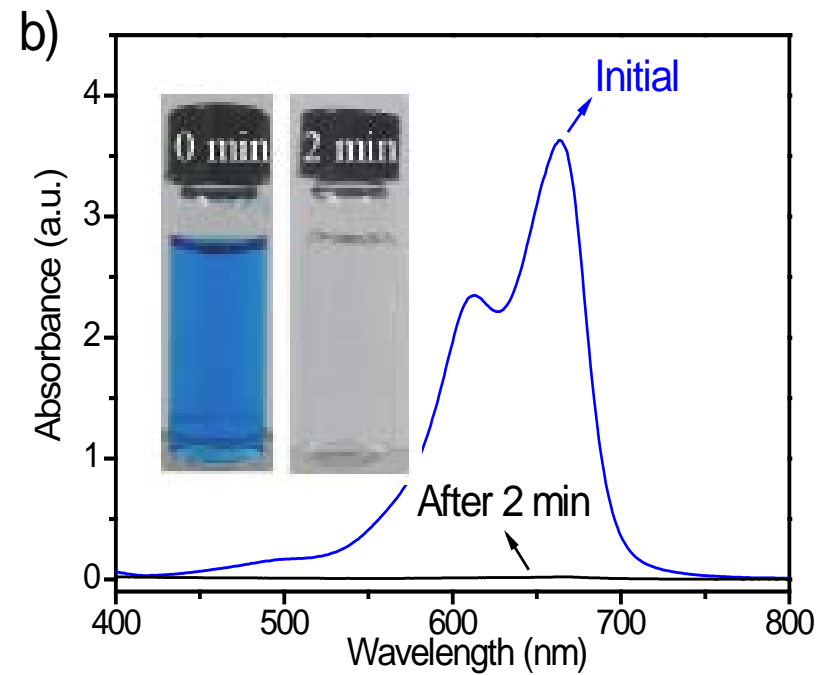
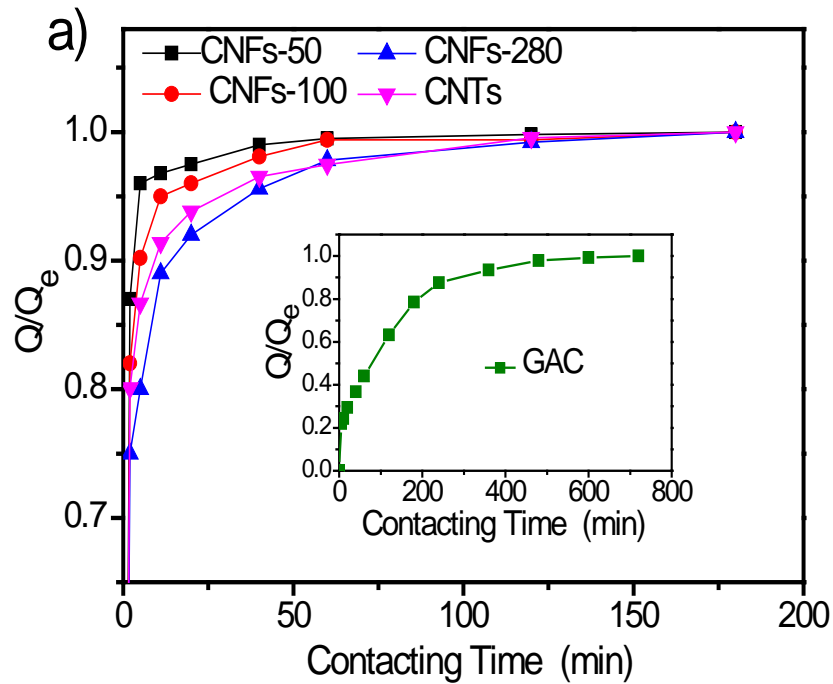


亚甲基蓝

污染物质：Pb(II)，Cr(VI)，亚甲基蓝(MB)

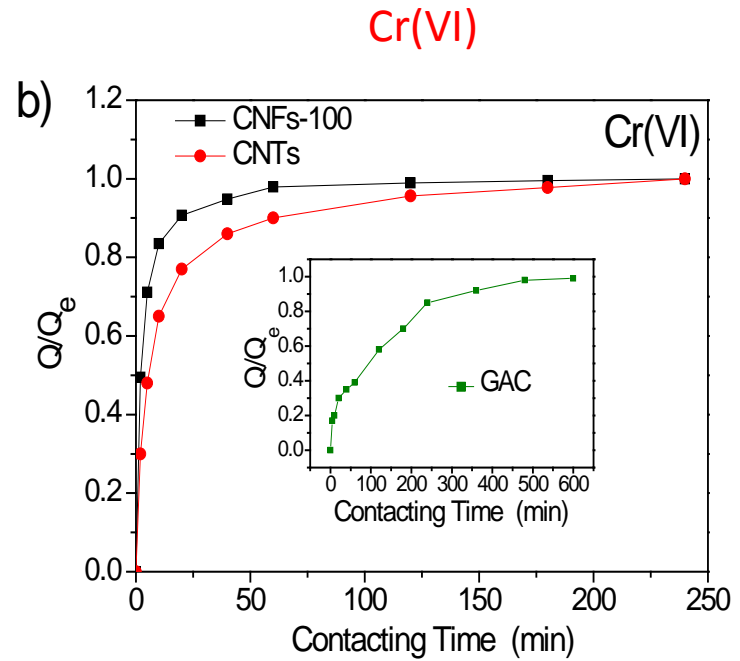
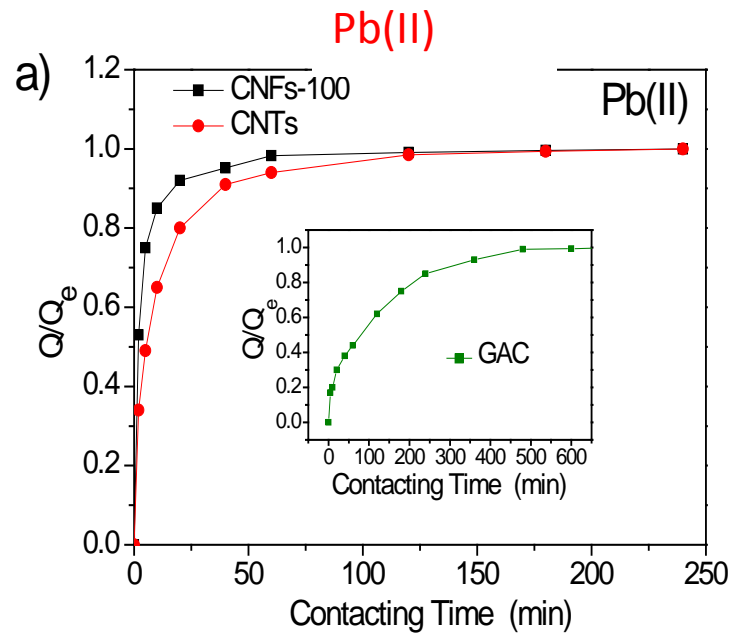


CNFs薄膜应用之二：污水处理





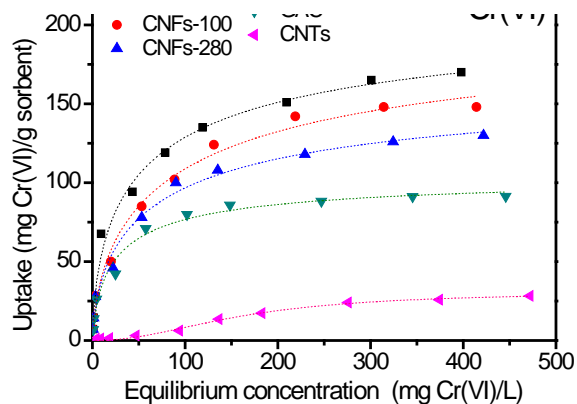
高吸附速率





CNFs薄膜应用之二：污水处理

吸附剂种类	MB			Pb(II)			Cr(VI)		
	Q_m	b	R^2	Q_m	b	R^2	Q_m	b	R^2
CNFs-50	818.6	0.462	0.987	423.7	0.495	0.997	221.3	0.0789	0.989
CNFs-100	785.4	0.373	0.995	396.8	0.419	0.989	215.9	0.0526	0.989
CNFs-280	603.4	0.443	0.993	310.5	0.388	0.993	173.0	0.0636	0.987
GAC	264	0.02	0.998	112	0.64	0.991	106.3	0.09	0.982
CNTs	215.6	0.009	0.997	44.5	0.002	0.984	31.0	0.002	0.991



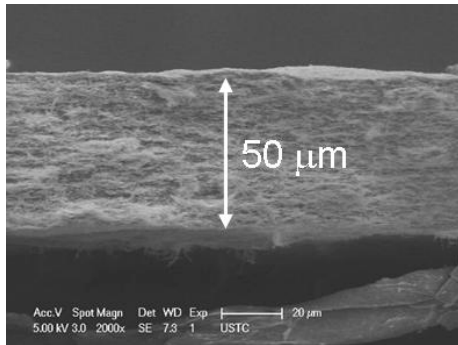
高吸附容量！



CNFs薄膜应用之二：污水处理

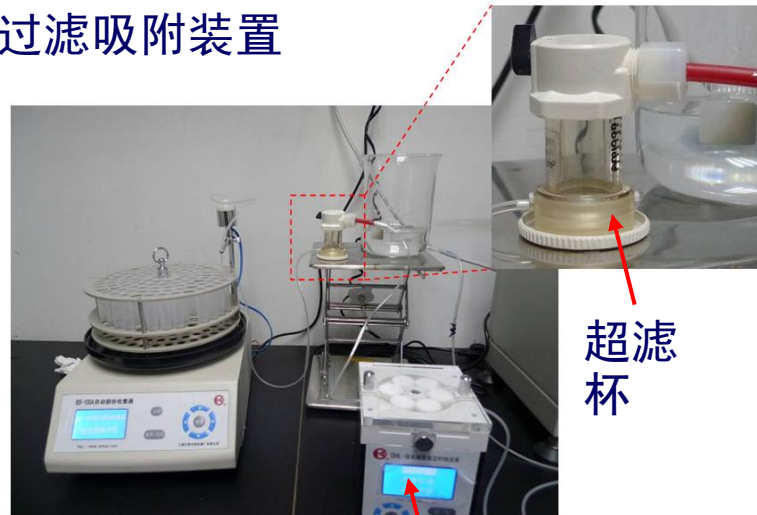
高吸附速率！
高吸附容量！

→ 薄膜过滤吸附



薄膜厚度为50 μ m

过滤吸附装置

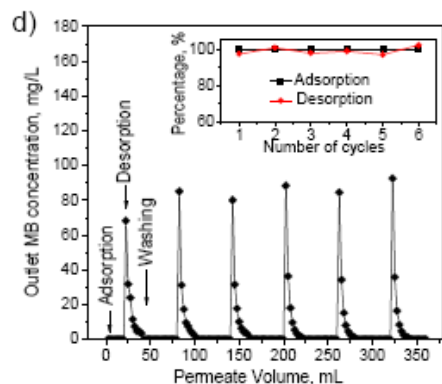
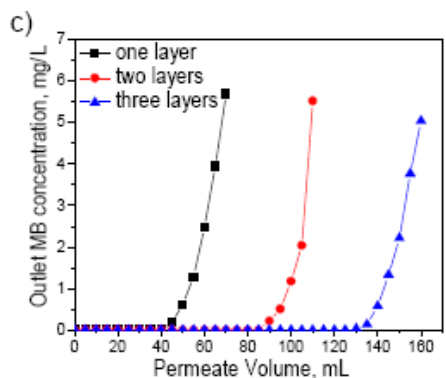
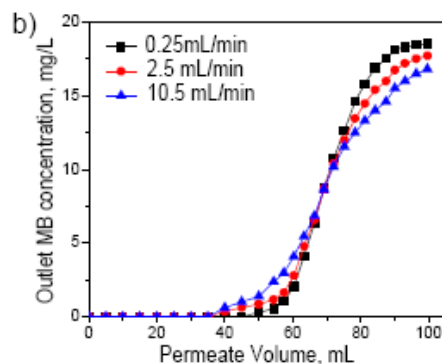
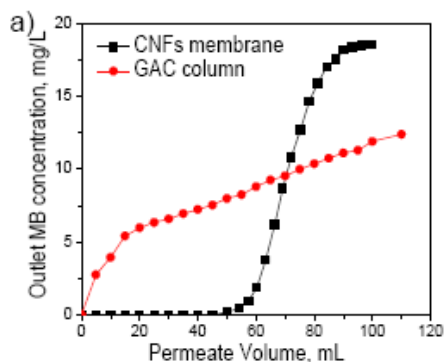


超滤杯

恒流泵



CNFs薄膜应用之二：污水处理



优异的过滤吸附性能

允许高速过滤吸附

允许薄膜堆叠

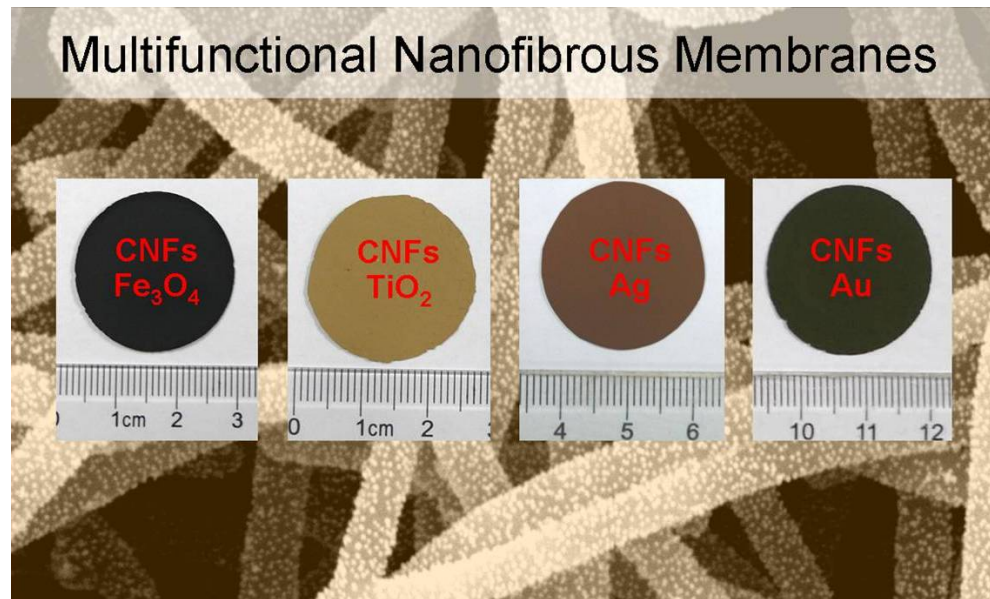
可以循环利用

(a) 穿透曲线, (b) 流速影响

(c), 薄膜堆叠 (d), 循环利用



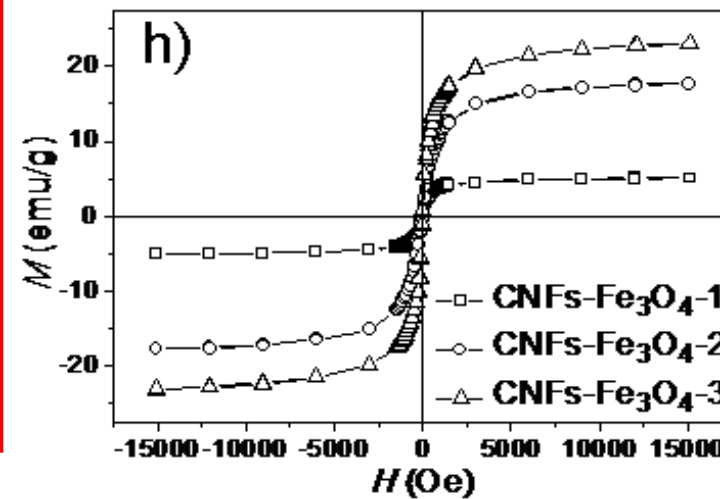
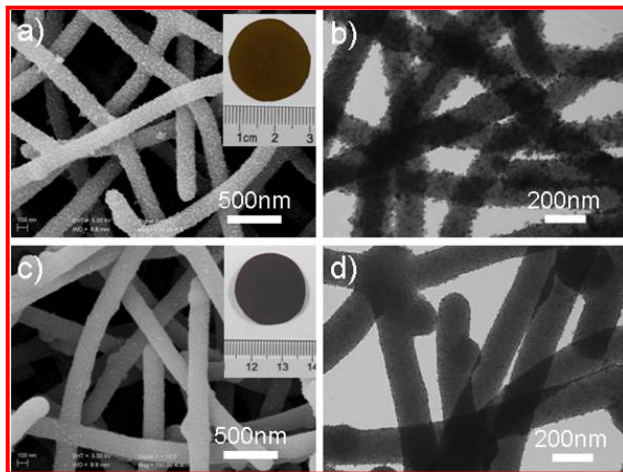
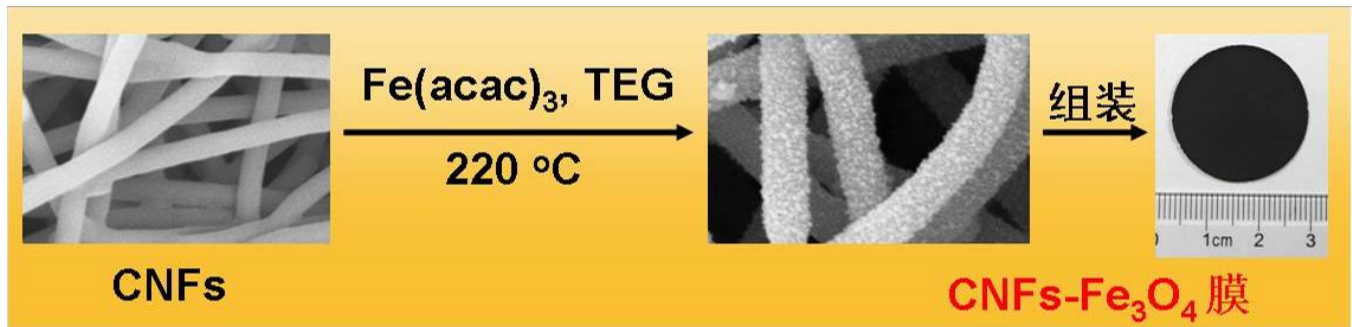
自支持碳基复合纳米纤维薄膜的制备及其性能研究



Acs Nano **2011**, 5, 8148



CNFs- Fe_3O_4 复合薄膜的可控制备



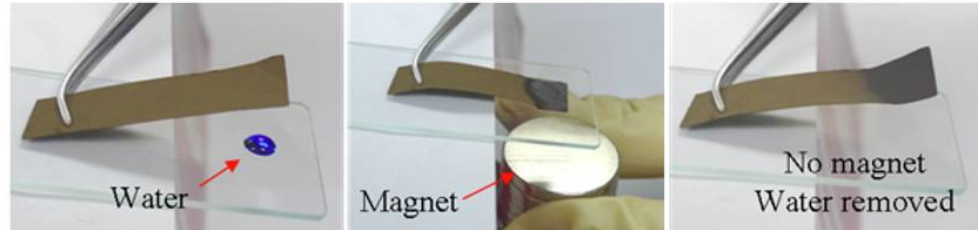


CNFs- Fe_3O_4 复合薄膜的性能：磁性驱动

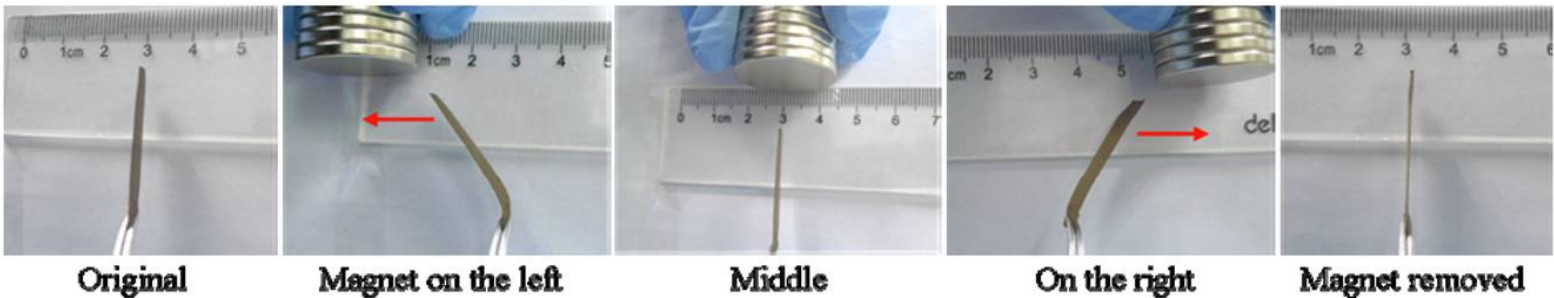
a) Flexible membrane



c) Water adsorption by magnetic actuating



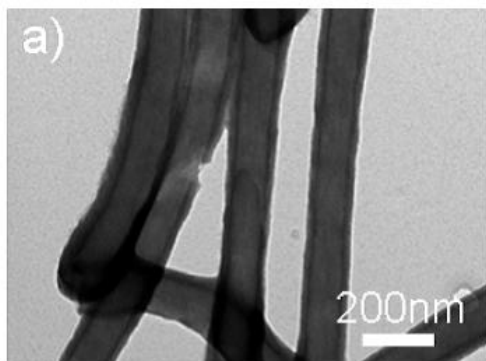
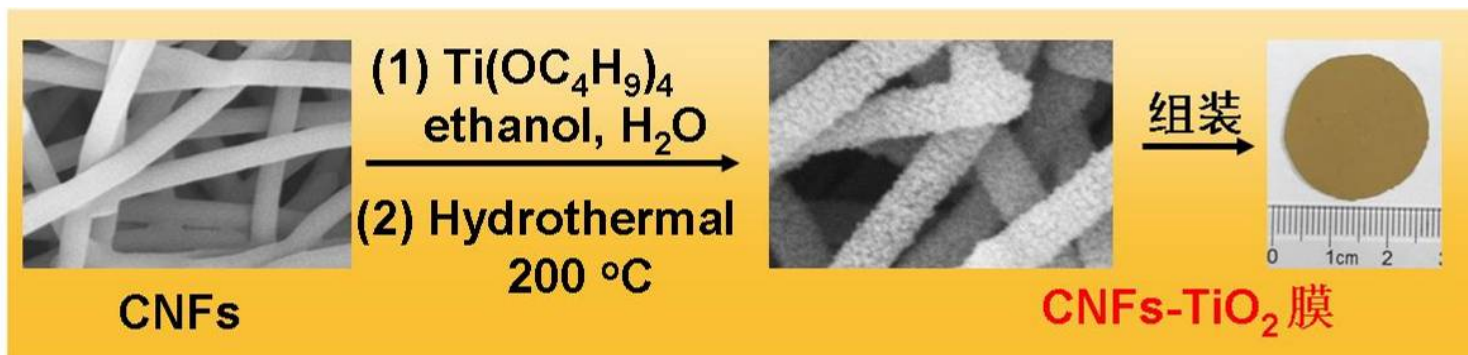
b) Magnetic actuation



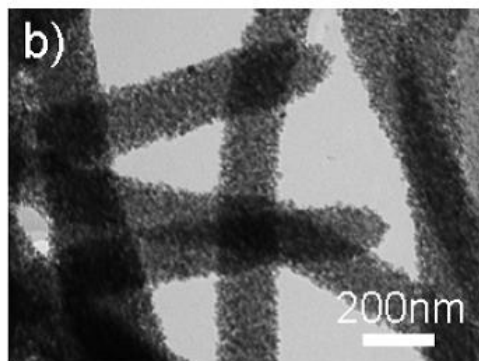
- (a) 展示CNFs- Fe_3O_4 复合薄膜材料的柔韧性；
- (b) 复合膜的磁驱动行为；
- (c) 该磁性纤维薄膜能够在磁铁的驱动下吸附水，并且磁铁移开后，薄膜可以回到原始位置。



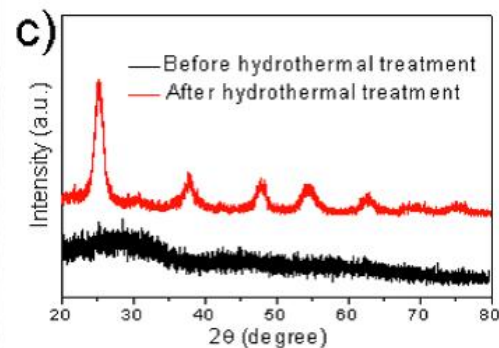
CNFs-TiO₂复合薄膜的可控制备



无定形TiO₂/CNFs
核/壳结构



CNFs-TiO₂



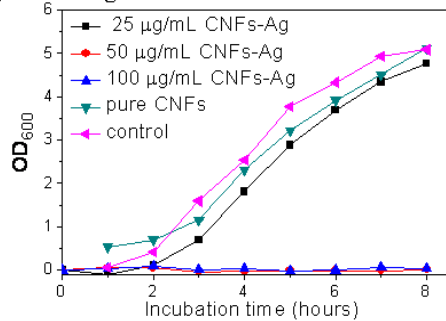
物相表征



CNFs-Ag复合薄膜的性能：抗菌过滤

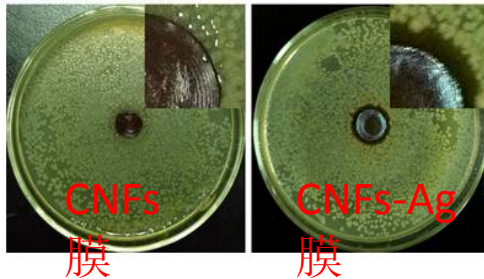
细菌生长动力学：

a) Bacterial growth kinetics



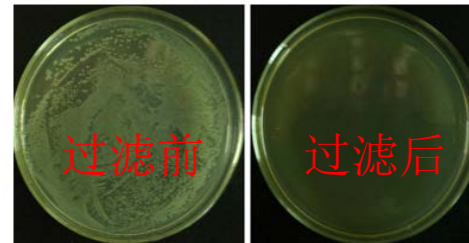
抑菌圈：

b) Zone of inhibition



过滤实验：

c) Filtration results



抗生物淤积
过滤膜

CNFs-Ag 膜：

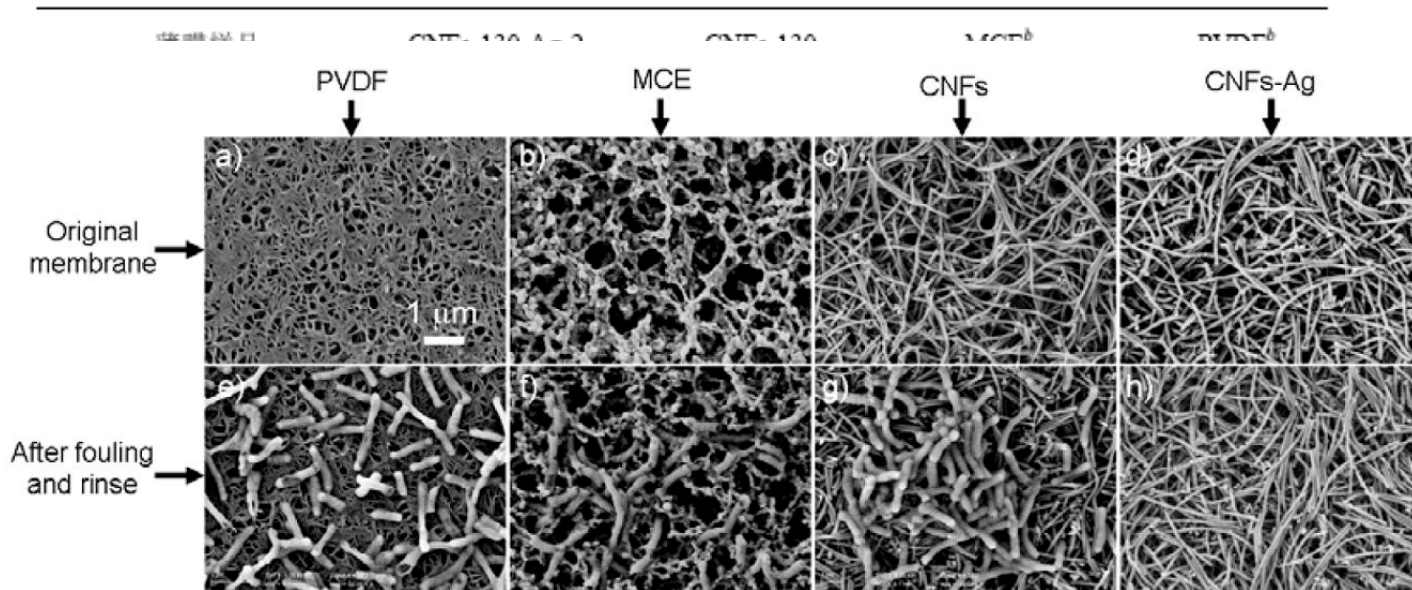
显著的抗菌性

能

过滤除去细菌



CNFs-Ag复合薄膜的性能：抗菌过滤

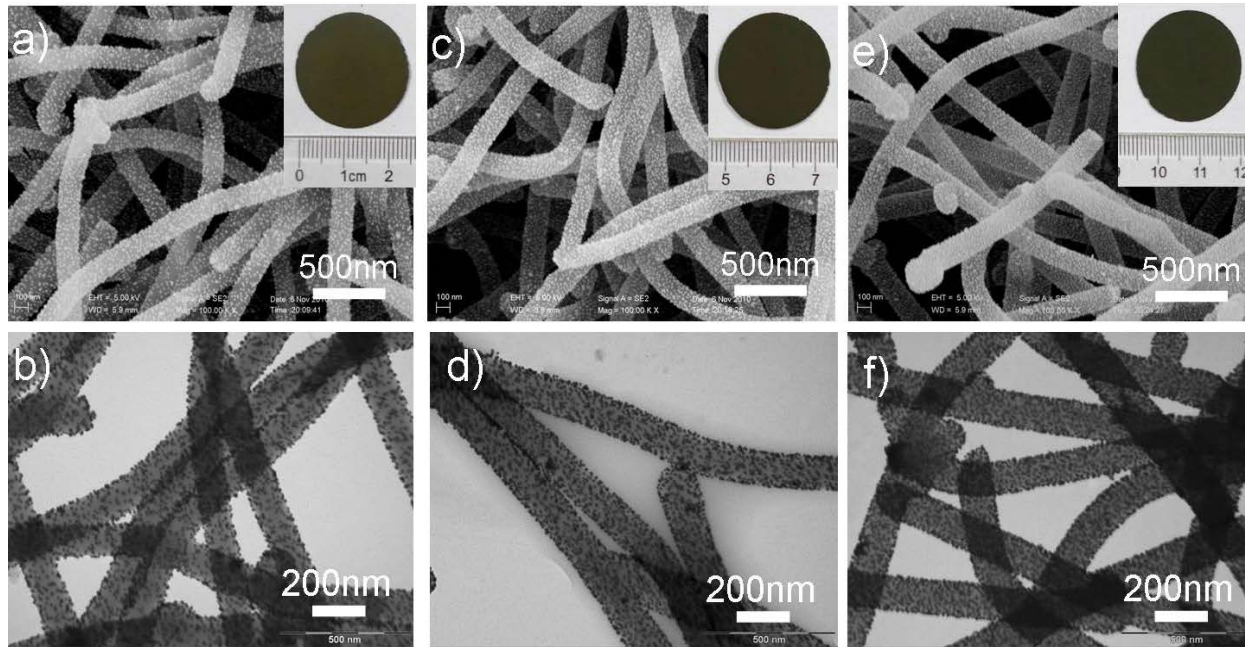


CNFs-Ag薄膜具有**优异的抗生物淤积性能**；**可以做为一种高效稳定的过滤膜**



CNFs-Au复合薄膜：可控合成

形貌表征：



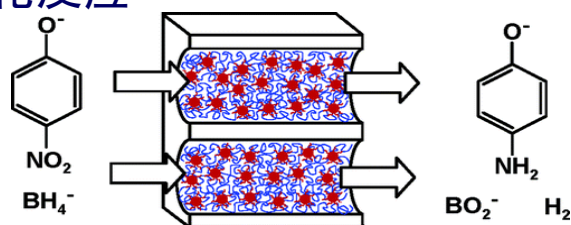
控制Au的担载量：

(a,b) 29 wt%, (c,d) 39 wt%, (e,f) 48 wt%

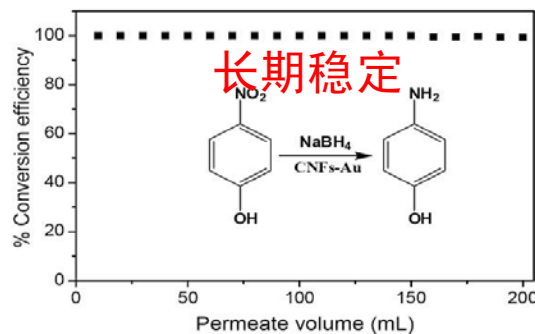
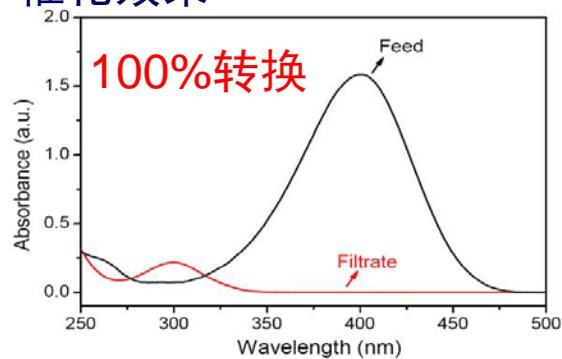


CNFs-Au复合薄膜的性能：连续流催化

连续流催化反应



催化效果



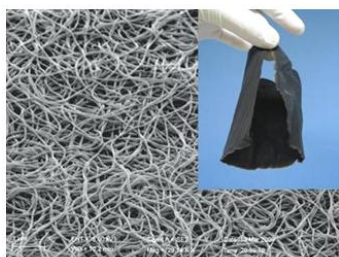
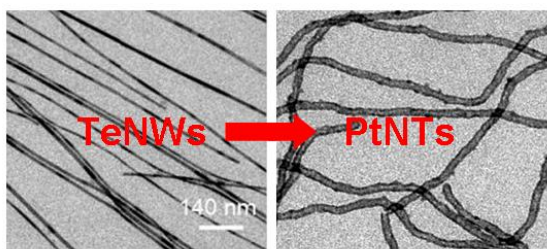
连续流催化



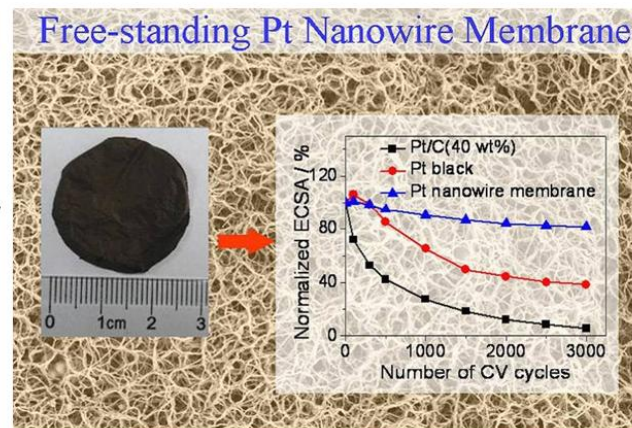
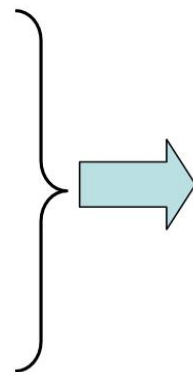
氧气还原(ORR)电催化剂

自支持纳米线/管网络结构: 利于电子传输和反应物的扩散

Chem. Soc. Rev., 39, 2184.



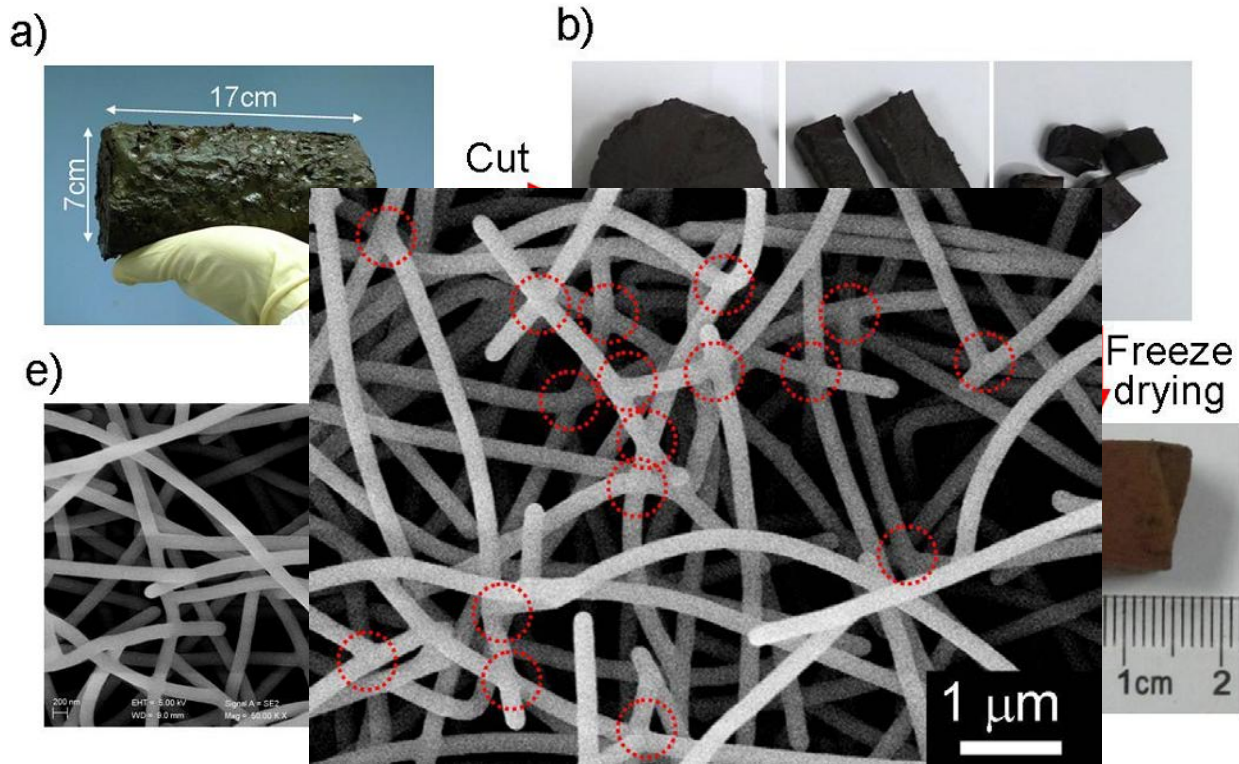
CNFs成膜特性



自支持Pt纳米线薄膜
ORR催化剂



碳纳米纤维(CNFs)水凝胶和气凝胶的大规模制备



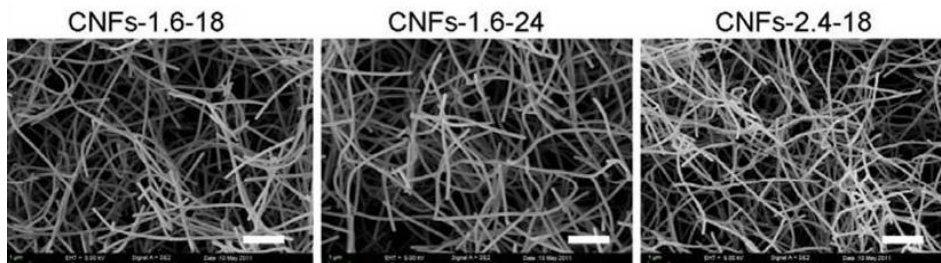
结构决定性能



CNFs水凝胶和气凝胶的大规模制备

Samples	TeNWs (mmol)	HTC time/h	Diameter ^a /nm	Apparent Density (Aerogel)/mg/cm ³	Stress ^b (Hydrogel)	Modulus ^c (Hydrogel)	Stress ^b (Aerogel)	Modulus ^c (Aerogel)
CNFs-0.4-18	0.4	18	300	13.31	21.4	6.8	21.2	12.4
CNFs-0.4-24	0.4	24	335	15.95	25	7.8	35.7	13.5
CNFs-0.4-48	0.4	48	374	18.56	26.5	6.4	45.1	14.3
CNFs-0.8-12	0.8	12	86	3.31	3.4	1.9	3.2	2.5
CNFs-0.8-18	0.8	18	170	10.55	12.1	7.9	28.3	11.9
CNFs-0.8-48	0.8	48	263	21.34	52.0	16.8	76.7	30
CNFs-1.6-18	1.6	18	122	18.89	48.4	21.8	58.3	38.7
CNFs-1.6-24	1.6	24	132	19.80	49.5	24.3	64.6	40.1
CNFs-2.4-18	2.4	18	95	19.0	30	20.0	43.0	24.3

a 测量 TEM 照片中 CNFs 的直径而得，每个样品统计不少于 50 根 CNFs；*b* 在 80%应变测得的应力；*c* 在弹性压缩区域 (Strain < 30%) 测得的模量。



CNFs-X-Y

X: Te用量 (mmol)

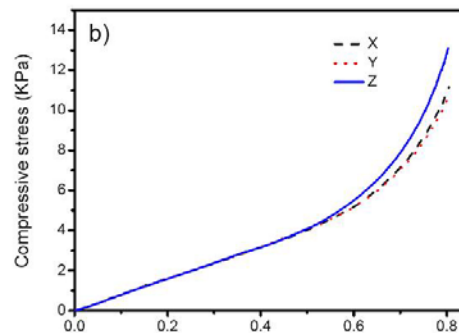
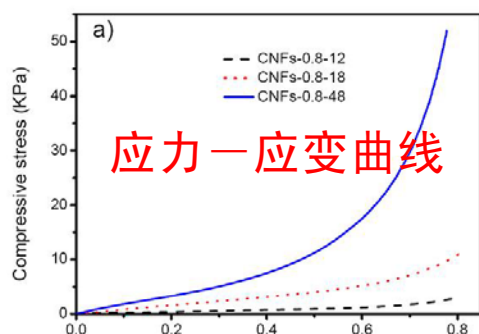
Y: 水热碳化时间 (h)

葡萄糖: 40g

V_总: 600 mL

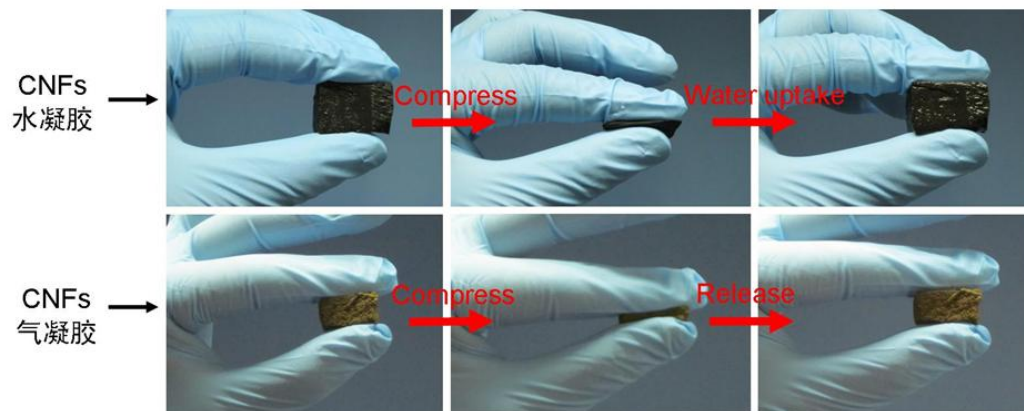


CNFs水凝胶和气凝胶的机械性能：可逆压缩



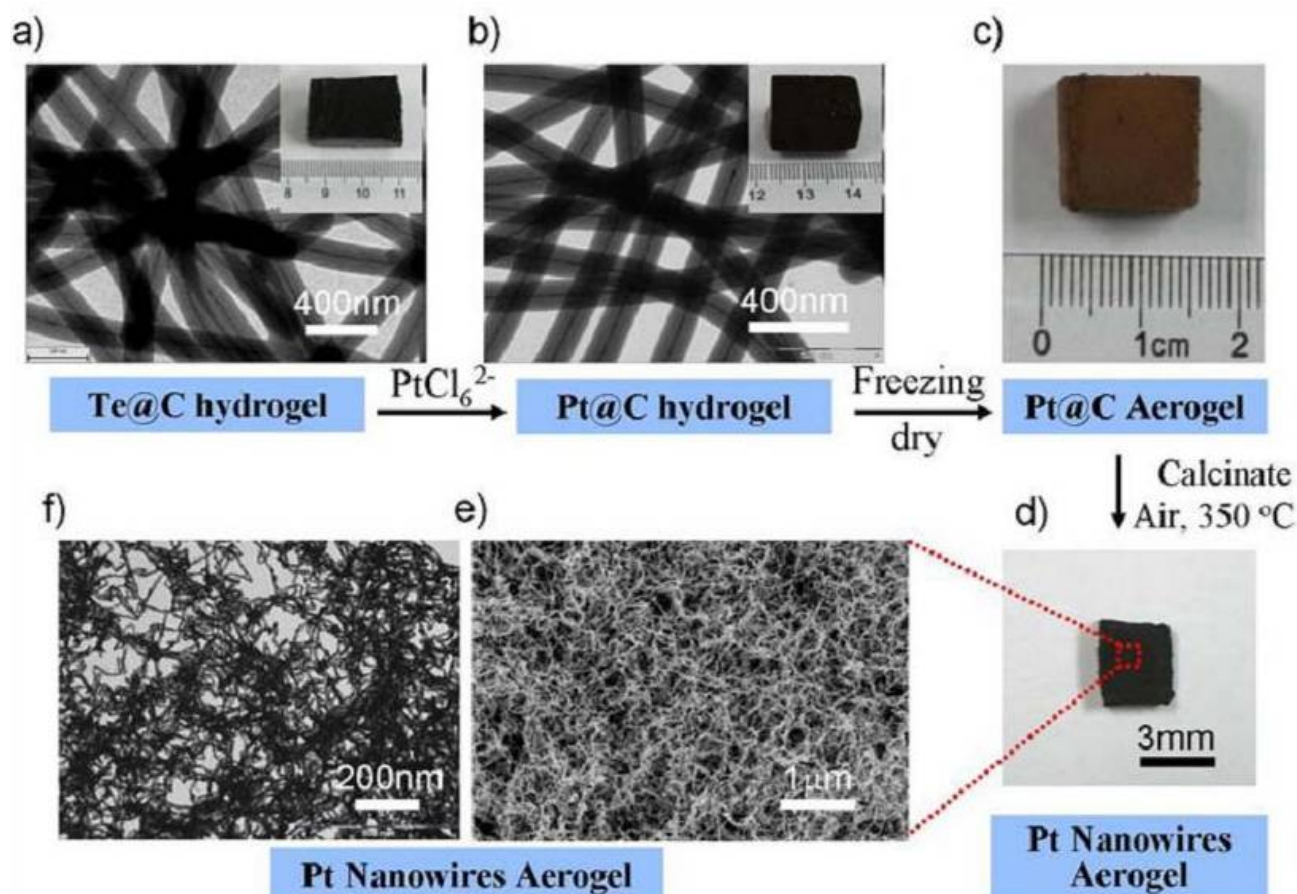
Samples	TeNWs (mmol)	HTC time/h	Diameter ^a /nm	Apparent Density (Aerogel)/mg/cm ³	Stress ^b (Hydrogel)	Modulus ^c (Hydrogel)	Stress ^b (Aerogel)	Modulus ^c (Aerogel)
CNFs-0.4-18	0.4	18	300	13.31	21.4	6.8	21.2	12.4
CNFs 0.4-24	0.4	24	225	15.05	25	7.8	25.7	13.5
CNFs								4.3
CNFs								2.5
CNFs								1.9
CNFs								30
CNFs								8.7
CNFs								0.1
CNFs								4.3

可逆压缩:





模板过程：制备Pt纳米线气凝胶





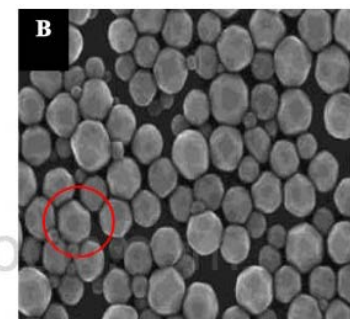
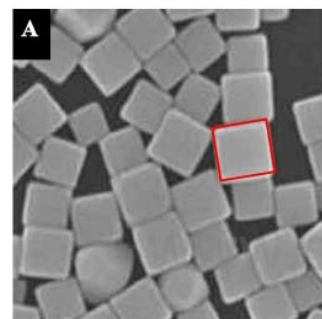
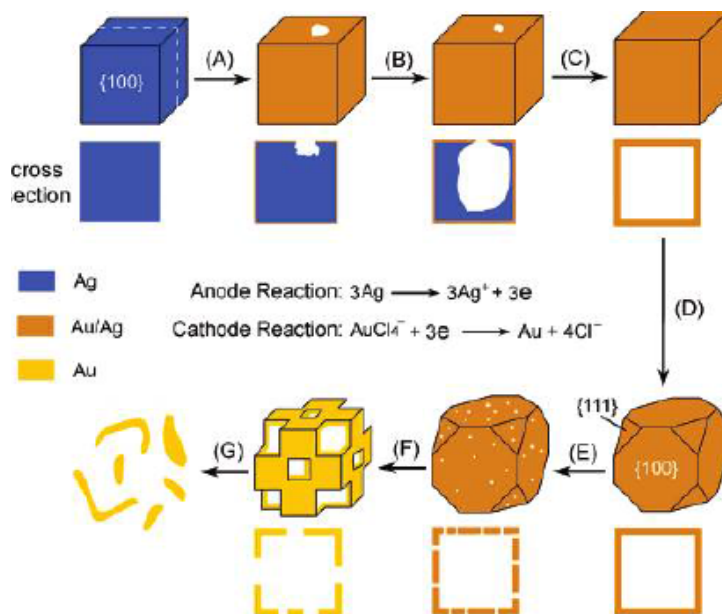
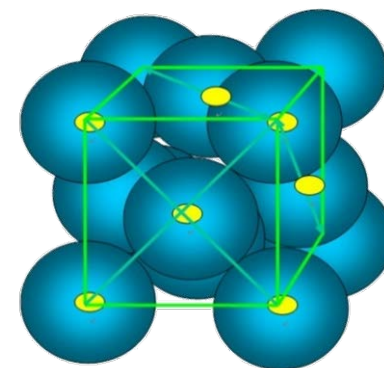
举例：化学胶体硬模板

以银纳米结构为模板合成金纳米结构

$\text{AuCl}_4^-/\text{Au}$ 还原电势为 0.99 V 略高于 Ag^+/Ag 的 0.8 V

Ag 和 Au 有相同的晶体结构（面心立方）

Ag 和 Au 有相似的晶格参数（Au: $a=4.09$; Ag: $a=4.07$ ）

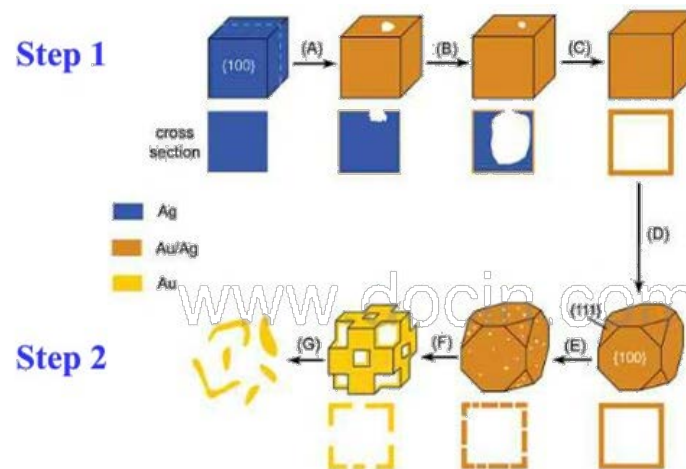
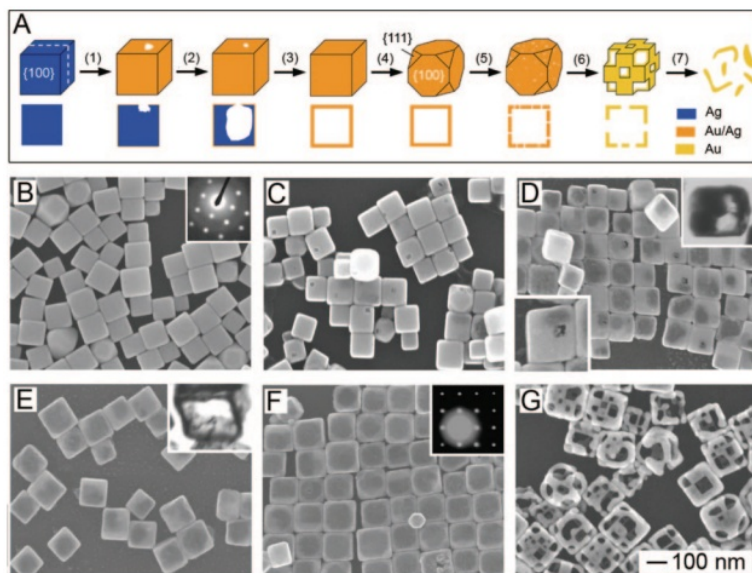


Wiley, B; Xia, Y. *Nano Letters* **2004**, 4, 1733.

Sun, Y.; Xia, Y. *J. A. Chem. Soc.* **2004**, 126, 3892.



举例：化学胶体硬模板

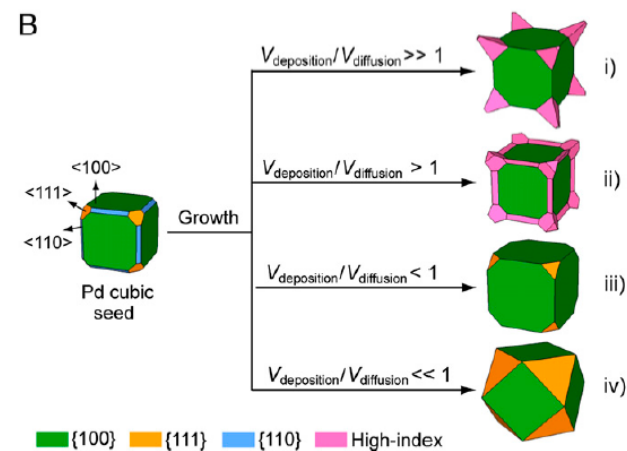
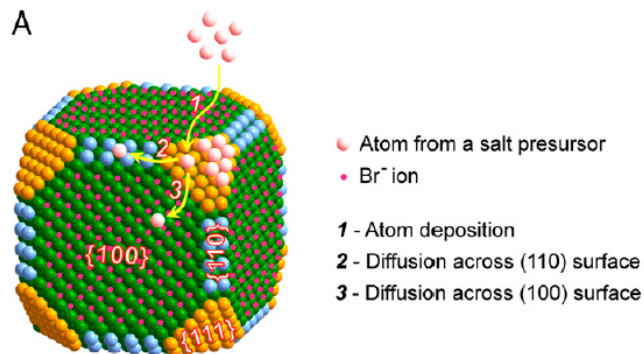
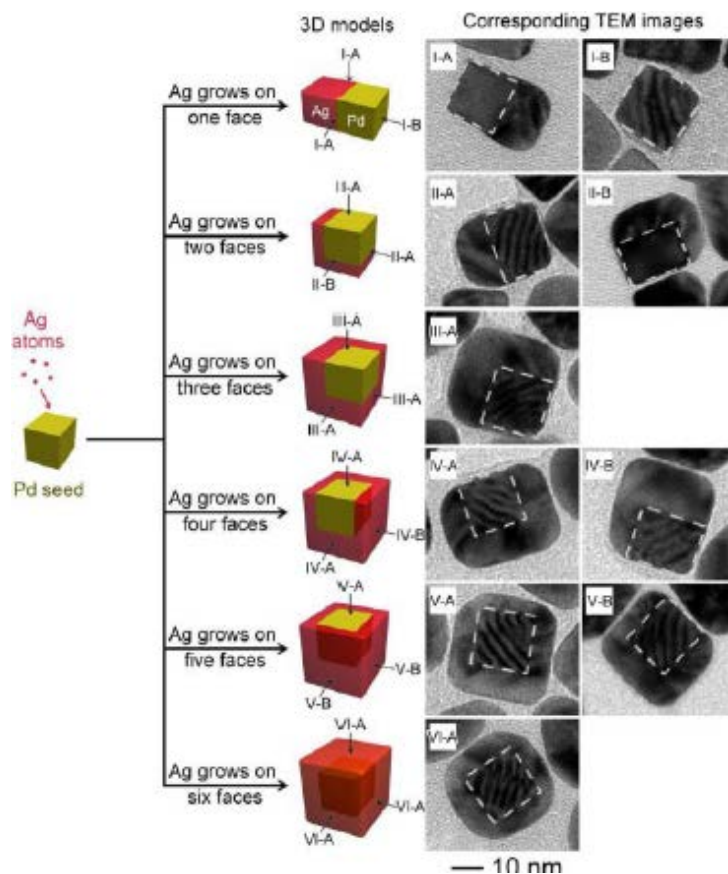


- Ag was oxidized and started to dissolve
- Electrons migrated to the surface of the cube and reduced AuCl_4^- into Au
- Au deposited on the surface of Ag templates

Sun, Y.; Xia, Y. *J. A. Chem. Soc.* **2004**, 126, 3892.
 Xia, Y. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 15822.



举例：化学胶体硬模板



Xia, Y. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 15822.

Xia, Y. N. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 2013, 110, 6669.



其他非胶体模板

其他非胶体模板

多空及介孔薄膜

固体表面

自然模板材料



背景介绍

多孔阳极氧化铝膜（AAO）模板

多孔阳极氧化铝膜（AAO）是由外部较厚的多孔层及邻近铝基体的紧密的阻挡层构成。紧靠铝基体表面是一层薄而致密的阻挡层（Barrier Layer），上而则形成较厚的多孔层。多孔层的膜胞是六角密堆排列，每个膜胞中心存在纳米尺度的空洞，其空洞大小均匀，与基体表面垂直，彼此之间互相平行。

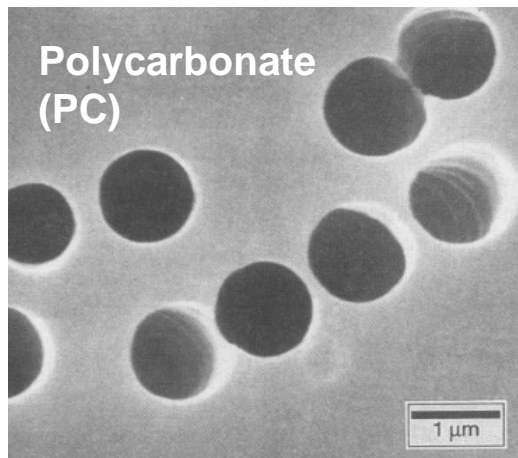
高聚物硬模板

高聚物可通过“径迹刻蚀”作用在其内部形成具有固定空洞大小、形状以及特定排列的模板。单体在其内部或表面

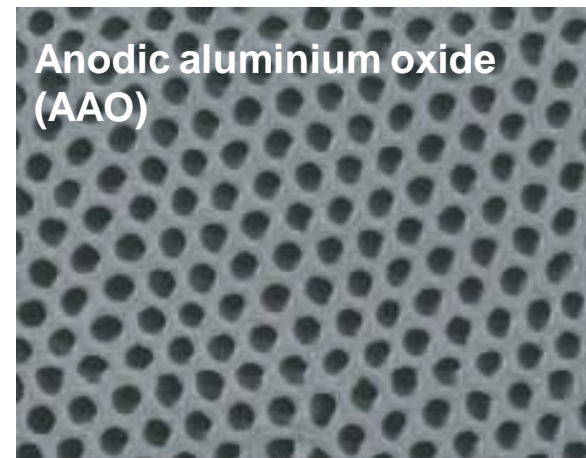


聚碳酸酯滤膜的技术缺点是：孔率较小和孔随机分布。孔率大约为 10^9cm^{-2} ,合成的一维纳米结构产率比较低。

氧化铝模板（AAO），孔率可高达聚碳酸酯的100倍,^[1] 约为 10^{11}cm^{-2} ，加上可控的孔尺寸。氧化铝模板逐渐取代聚碳酸酯膜作为优良的合成模板。



Martin, C. R. *Science* **1994**, 266, 1961

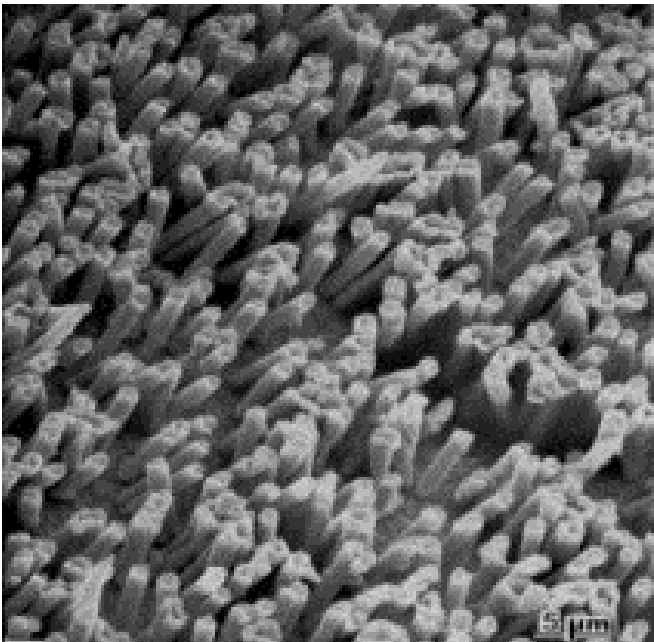


Lee, W. *Nature Mater.* **2006**, 5, 741



背景介绍

Pt 纳米线阵列



1987, Martin等首先通过电化学与模板合成方法结合以聚碳酸酯滤膜为模板成功制备出Pt纳米线阵列。

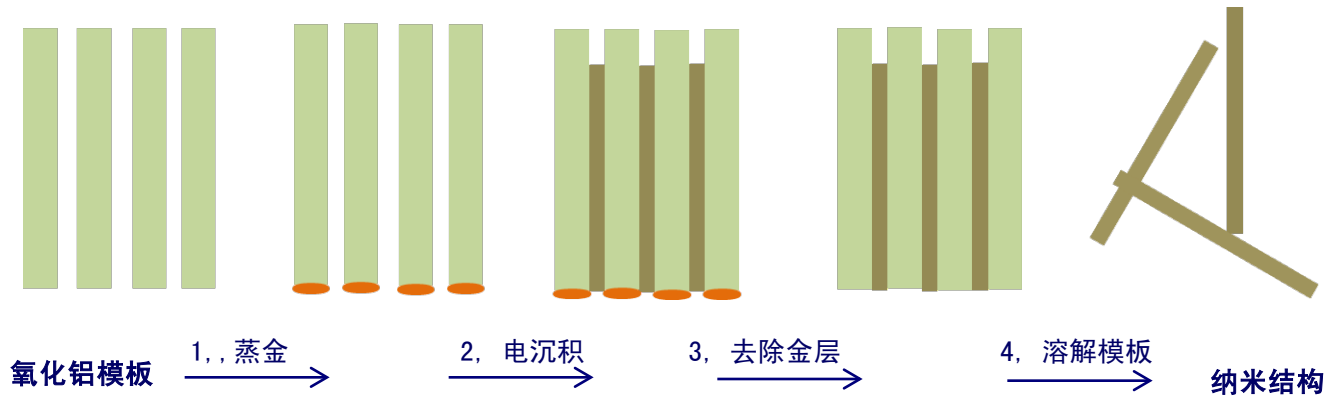
近二十年来, 该方法逐渐发展成为合成磁性材料, 金属和合金材料, 半导体材料, 导电聚合物以及复杂的零维和一维材料的新方法。

Penner RM, Martin CR. Anal. Chem., **1987**, 59, 2625



利用氧化铝模板的电化学合成原理

一般过程

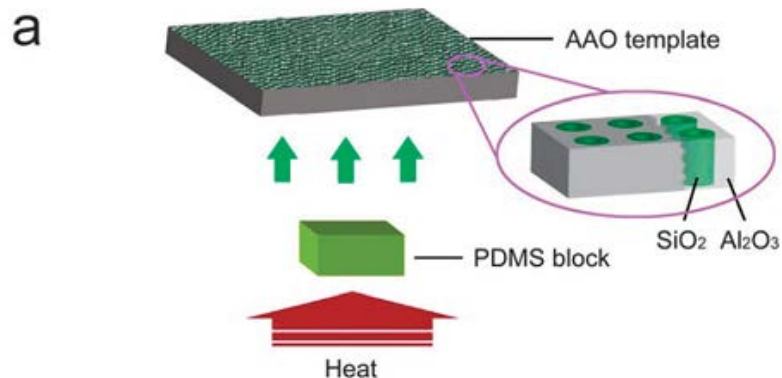


- 第一步，在氧化铝膜单侧蒸金作为工作电极（金为导电层）。
- 第二步，在电解质溶液中通过控制电压或者电流密度沉积材料。
- 第三步，去除导电金层。
- 第四步，在碱性溶液（通常1M NaOH）中溶解氧化铝模板。

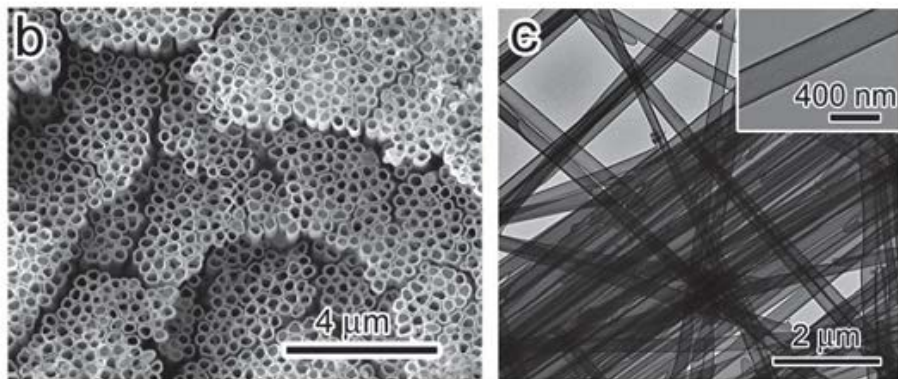
包括：纳米
颗粒、纳米
线、纳米管



举例：介孔薄膜为模板



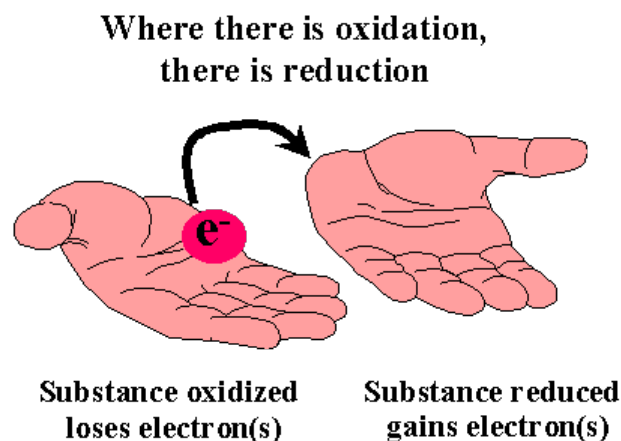
如图，SiO₂蒸汽沉积在AAO薄膜上得到SiO₂纳米管，通过PDMS的热分解得到SiO₂蒸汽
(a) 合成机制模拟





电化学模板合成的特点:

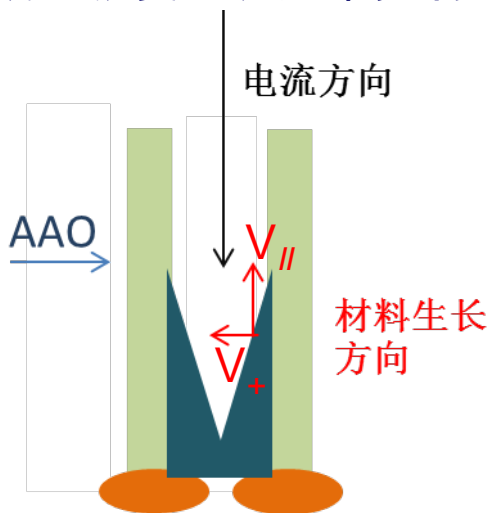
- ◆ 实验设备简单，操作方便，易于控制，反应条件温和。
- ◆ 可合成不同组分，不同尺寸和不同形貌纳米材料。
- ◆ 实验尺寸无需表面活性剂控制，表面干净
- ◆ 易于分离和处理。





电化学合成各种纳米结构的控制原理:

合成形貌受生长速率控制:



示意图

1. 当平行于电流方向的生长速率远远大于垂直于电流方向的速率时, 合成出纳米管

$$V_{//} \gg V_{\perp}$$

2. 当平行于电流方向的生长速率小于或等于垂直于电流方向的速率时, 合成出纳米线

$$V_{//} \leq V_{\perp}$$

3. 通常认为, 纳米管或纳米线足够短时为纳米颗粒

生长速率可以通过**外加电位**和**电解质浓度**来控制。通常情况下, 较高的合成电位和较低的电解质浓度有利于合成纳米管; 而较低的合成电位和较高的电解质浓度有利于合成纳米线。



应用举例

实际上，通过氧化铝AAO模板电化学方法，从维度上讲，可以合成一系列零维，一维纳米线纳米管，三维阵列结构，以及等级结构等。

按照组分和功能上划分，则可以合成出磁性材料，金属和合金材料，导电聚合物材料，复合材料等。

按照结构上划分，可以合成出枝装结构，核/壳结构，异质结构等。

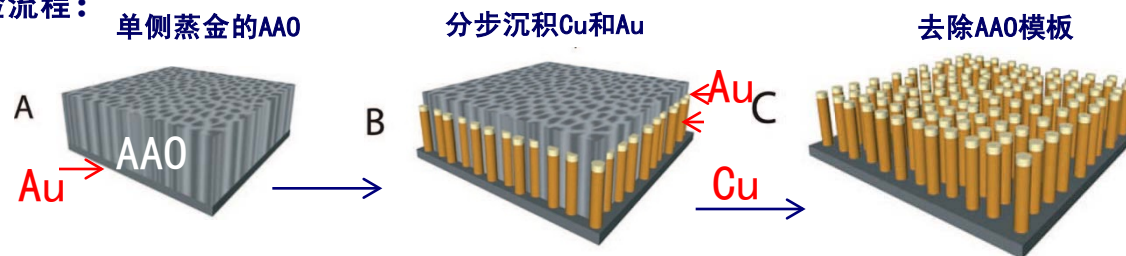




零维纳米颗粒合成:

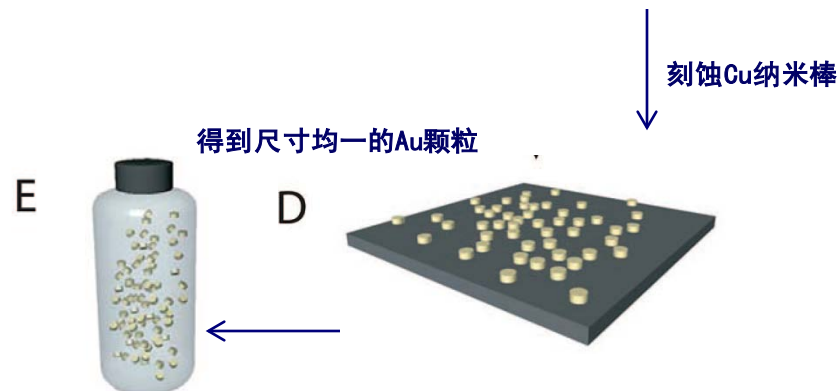
应用举例

实验流程:



方法特点:

- 1, Au纳米颗粒尺寸分布窄;
- 2, 无任何表面活性剂;
- 3, 尺寸大小可通过选用不同孔道尺寸的模板来控制, 长度可以通过电化学沉积时间控制;
- 4, 其他贵金属纳米颗粒, 如Pt, Pd, 以及聚合物纳米颗粒等可通过此方法合成。

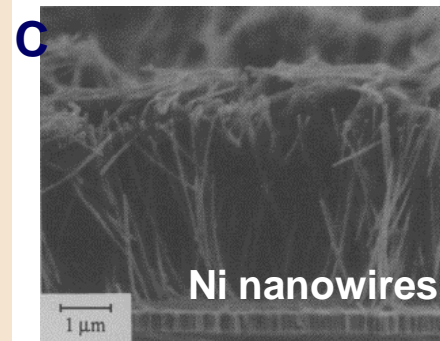
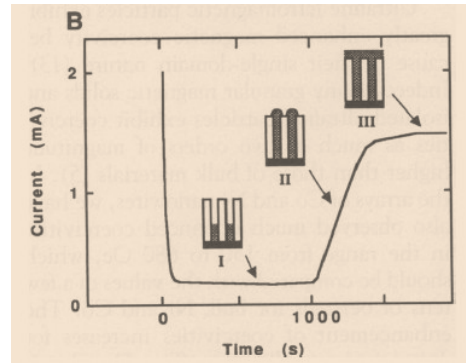
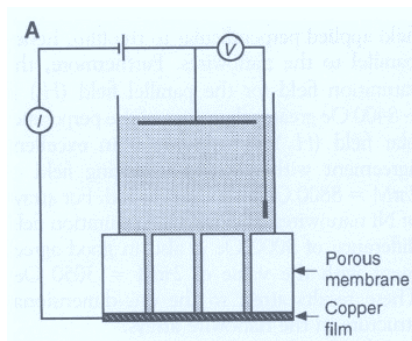


Elnathan, R. *Nano Letters* 2008, 8, 3964.



一维纳米材料的模板合成

一维纳米线结构的合成—以沉积Ni为例：



模板法合成纳米线是AAO模板电沉积中最为简单的一种，通常一步即可合成。

图A是电化学装置图。

图B是在电化学恒电位沉积过程电流的变化趋势：i，当纳米线没有长出孔道时，由于导电层与溶液接触的面积保持不变，电流也保持不变；ii，当纳米线开始长出孔道时，导电层面积增大，电流也开始增大；iii，当在AAO模板表面形成连续的薄膜时，导电层面积达到最大，电流趋于恒定状态。

图C， Ni纳米线。

这种电化学纳米线的沉积方法可以扩展到贵金属，合金，以及导电聚合物。

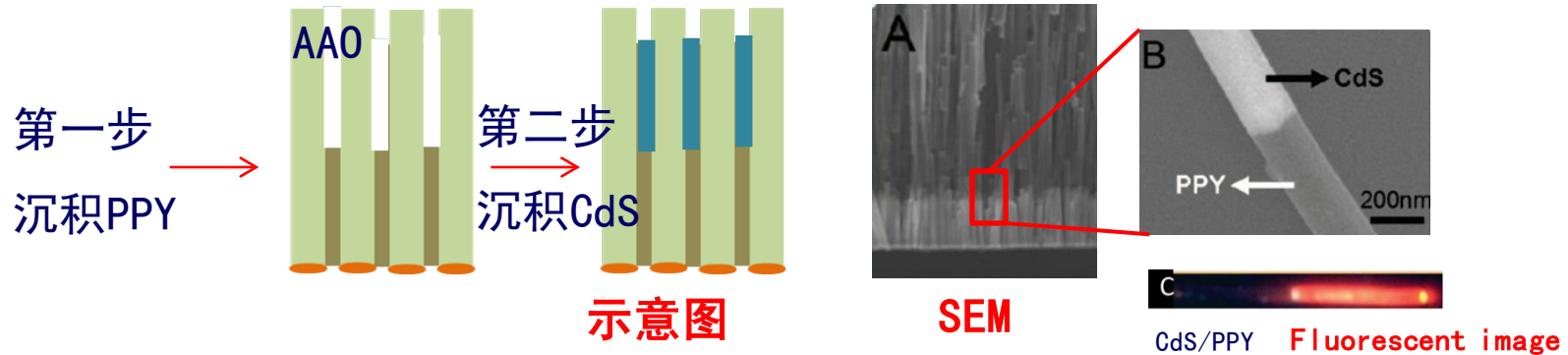
Whitney, T. M. Science **1993**, 261, 1316



应用举例

—维异质结构的合成—以聚吡咯-硫化镉 (PPy-CdS) 为例：

实验流程：



模板法合成异质纳米线通常分两步，一步合成一种材料，如图所示。

方法特点：

- 当第一步合成完成以后，需要更换电解液用于第二步合成。

这种方法可以扩展到多种贵金属，合金，半导体以及导电聚合物异质结构的合成。

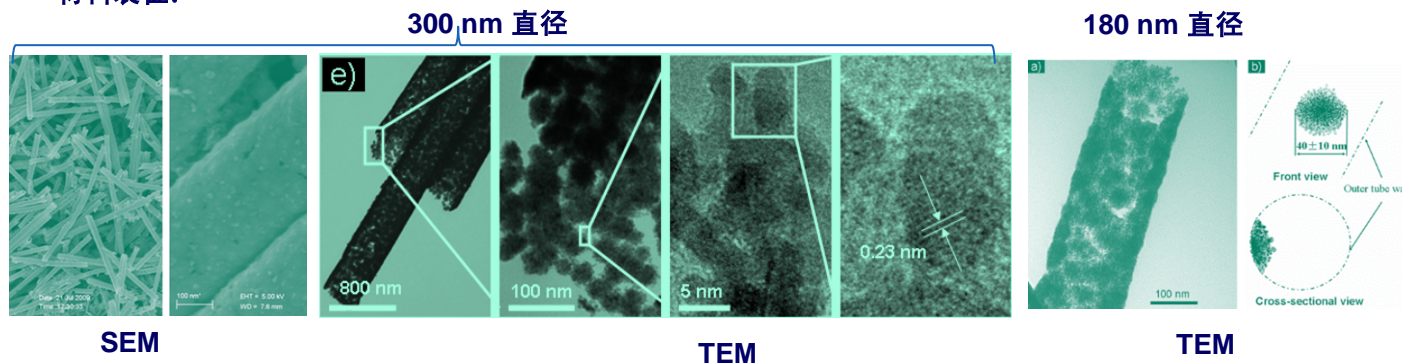


应用举例

Yu lab 非水溶剂中电化学合成等级结构金属纳米管---以Pd为例:

在DMSO溶剂中一步合成等级结构, 获得具有高活性表面积
的Pd纳米材料。

材料表征:



结构优势:

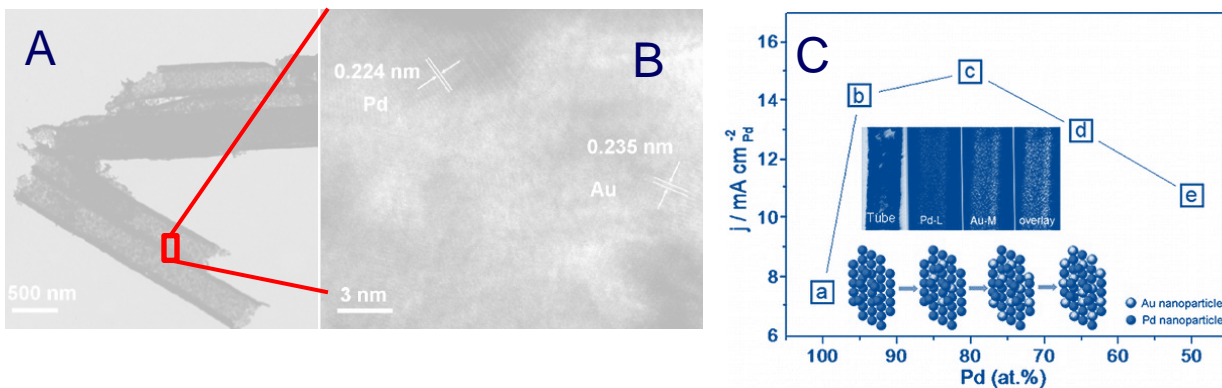
- 纳米管由纳米球组成, 而纳米球是由几个纳米的纳米颗粒组成。
- 无表面活性剂, 活性表面积高。
- 既保持了纳米管的结构, 同时有保持了纳米颗粒的尺寸效应。
- 可用做自支持的催化剂或者传感器。

Yu, Chem. Commun. 2010, 46, 940



应用举例

Yu lab 界面可控的金属纳米管---以Pd/Au为例:



结构优势:

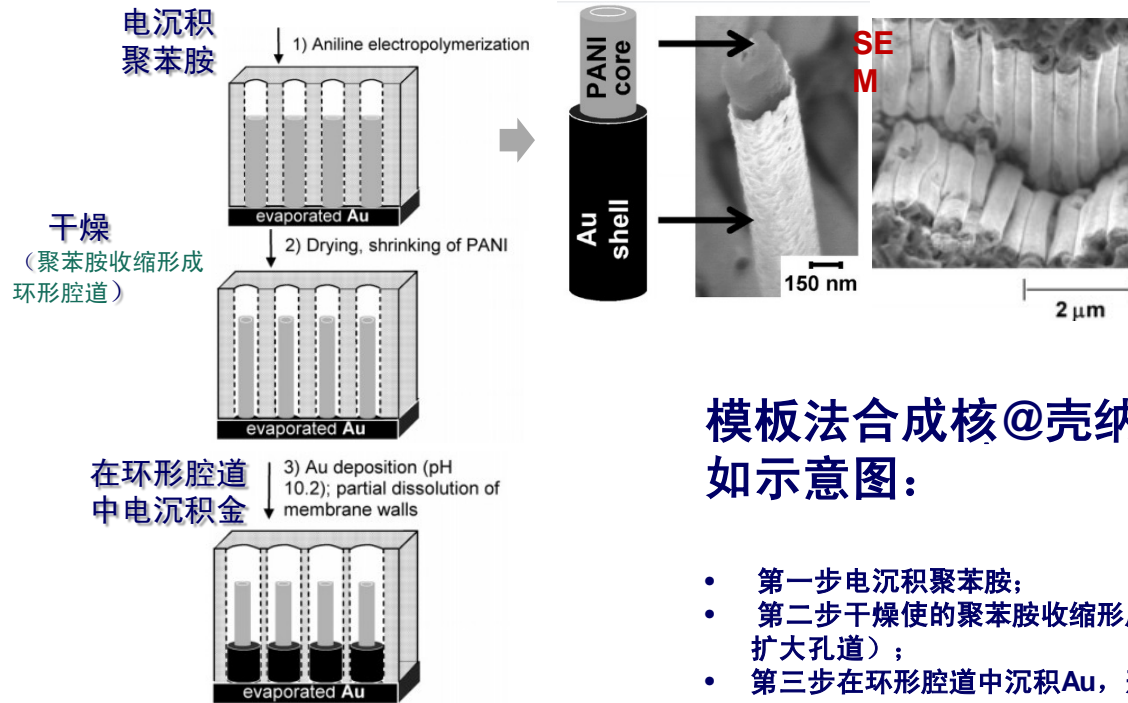
- 纳米管是由Au和Pd两种纳米颗粒组成的异质结构。如图A和B
- Au和Pd纳米颗粒可以形成无数的异质界面。如图C，嵌入示意图
- 通过调节异质界面的数量来调控催化活性。如图C
- 这种特殊的Pd/Au结构解释了界面作用对催化活性的影响是通过电子结构的改变来实现的。

[1] Cui and Yu, ACS Nano 2011, 5, 4211; Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 9149-9152



应用举例

核@壳结构的合成—以聚苯胺@金(核@壳)为例:



示意
图

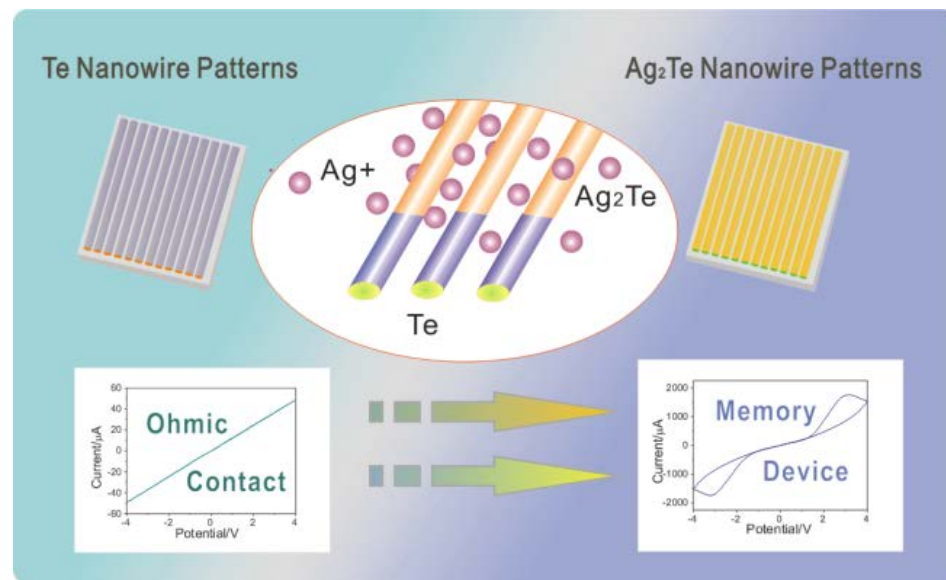
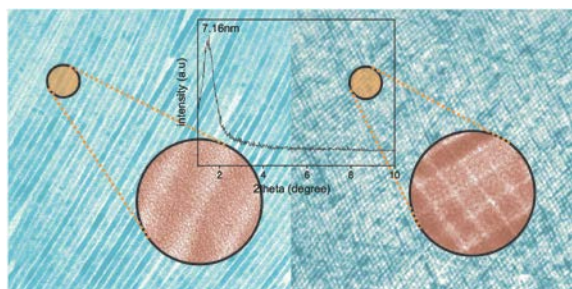
模板法合成核@壳纳米结构分三步，
如示意图：

- 第一步电沉积聚苯胺；
- 第二步干燥使的聚苯胺收缩形成环形腔道（或者溶解部分模板扩大孔道）；
- 第三步在环形腔道中沉积Au，形成核@壳纳米结构。

这种方法可以扩展到多种材料的核@
壳结构的合成。



有序纳米材料的模板合成

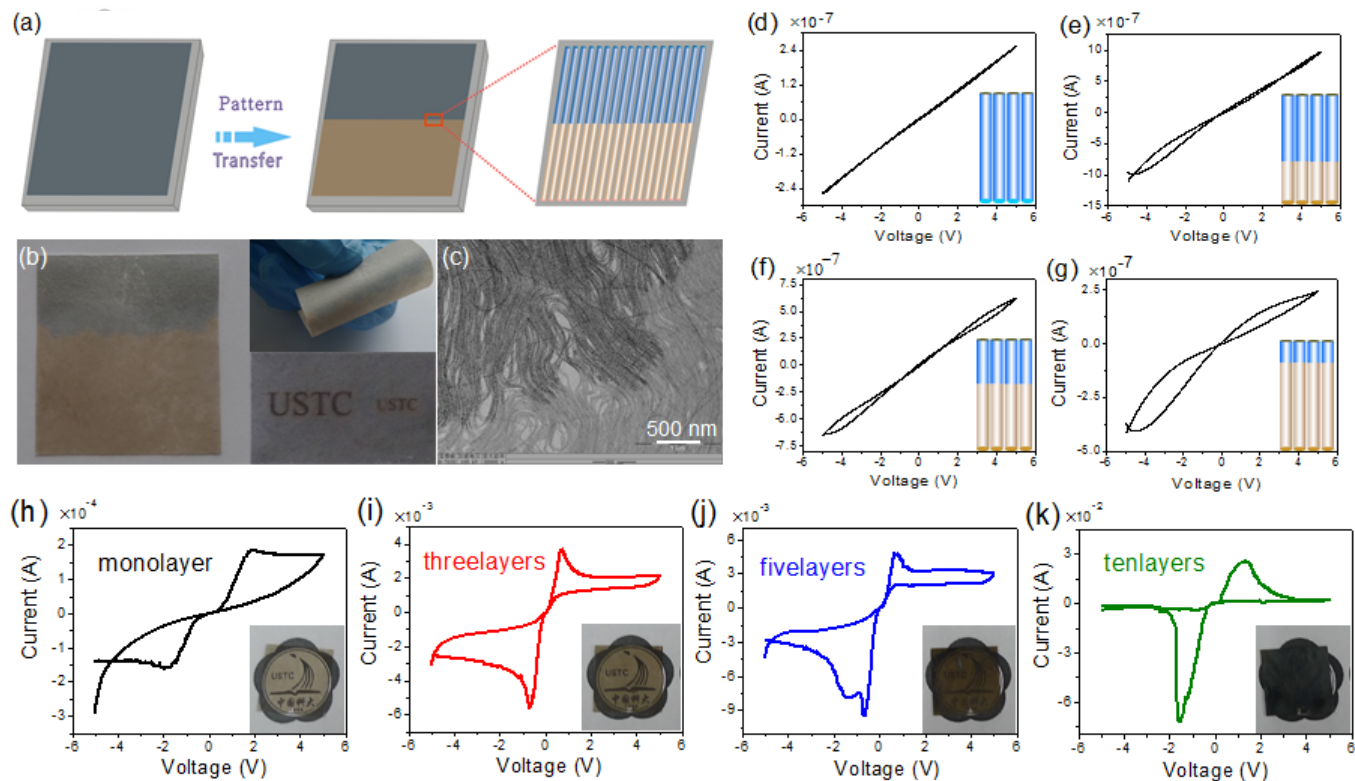


Yu*, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 8945-8952

Yu*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 7420-7425. **Frontispecies**



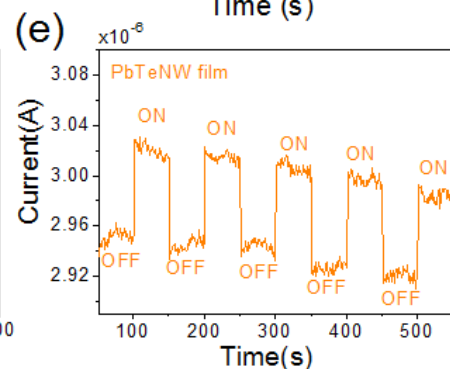
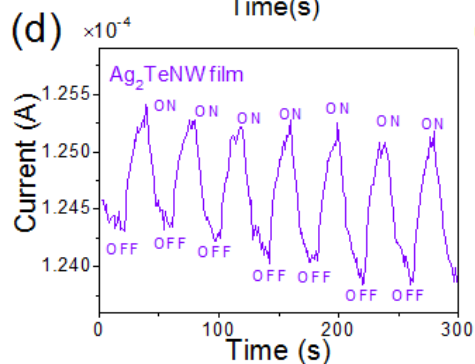
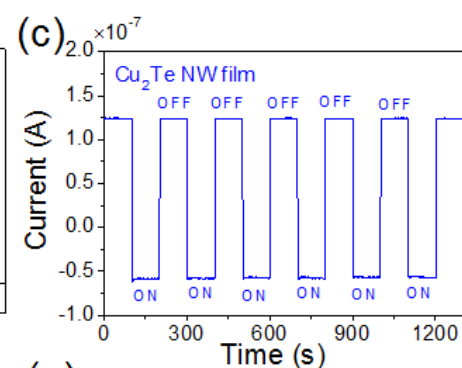
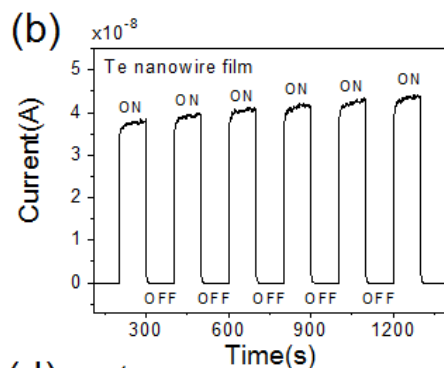
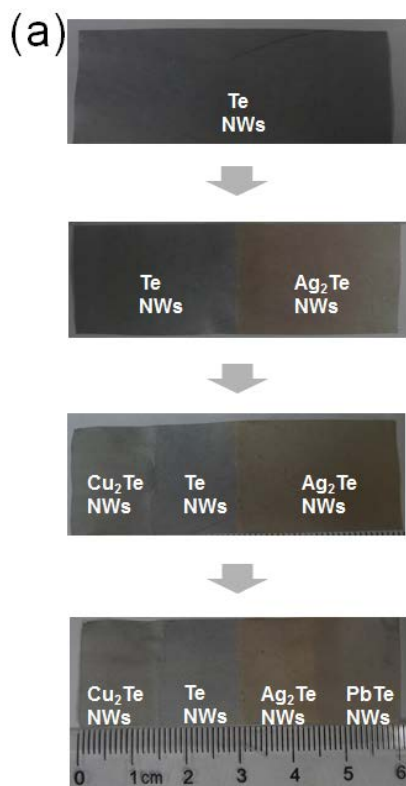
有序纳米材料的模板合成



Yu*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 7420-7425. **Frontispecies**



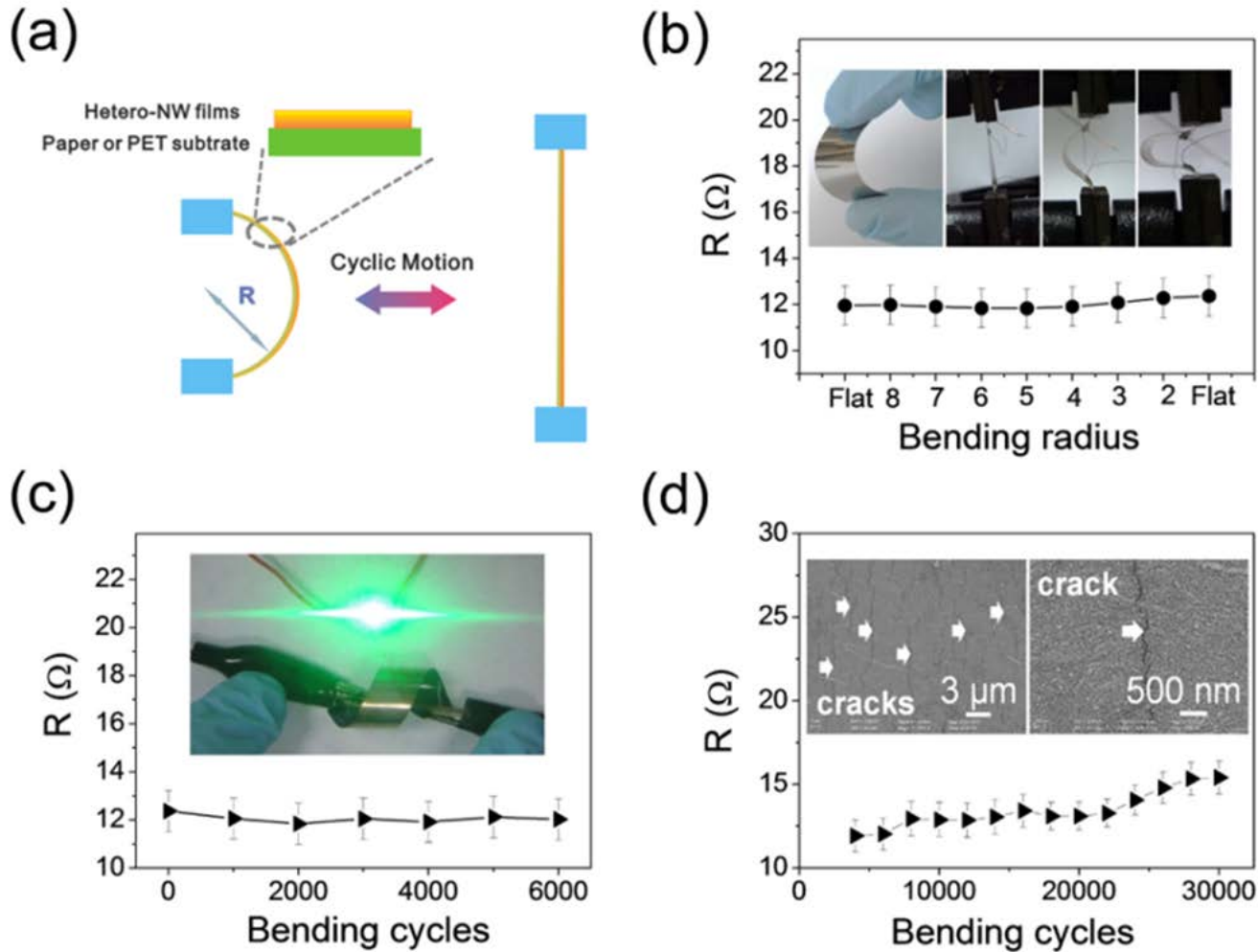
有序纳米材料的模板合成



Yu*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 7420-7425.



纳米线组装体：碲-金异质纳米线薄膜柔性电极





展望

1. 模板法是一种设计简单，可控性强的**高效合成手段**。可用于多种特殊材料、特殊结构的**构筑和合成**。
2. 通过调节溶剂环境、模板尺寸等因素，可以实现对材料的**结构和组份的有效调控**。为分析和理解一些基本的材料特性提供可能。
3. 模板合成是一种**简便、低成本而又特点鲜明的材料合成新方法**。