



学位论文原创性声明

本人声明：所呈交的学位论文是在导师指导下完成的，研究工作所取得的成果和相关知识产权属广西大学所有。除已注明部分外，论文中不包含其他人已经发表过的研究成果，也不包含本人为获得其它学位而使用过的内容。对本文的研究工作提供过重要帮助的个人和集体，均已在论文中明确说明并致谢。

论文作者签名：郭元元

2010年6月22日

学位论文使用授权说明

本人完全了解广西大学关于收集、保存、使用学位论文的规定，即：
本人保证不以其它单位为第一署名单位发表或使用本论文的研究内容；
按照学校要求提交学位论文的印刷本和电子版本；
学校有权保留学位论文的印刷本和电子版，并提供目录检索与阅览服务；
学校可以采用影印、缩印、数字化或其它复制手段保存论文；
在不以赢利为目的的前提下，学校可以公布论文的部分或全部内容。

请选择发布时间：

即时发布

解密后发布

(保密论文需注明，并在解密后遵守此规定)

论文作者签名：郭元元

导师签名：薛月秀 2010年6月22日

一维纳米材料的可控制备和表征

摘 要

纳米线, 纳米管, 纳米棒及纳米带等一维纳米材料以其在材料科学、生物医学、电子学、光学、磁学及电化学等领域的潜在应用成为当今材料研究的热点之一。

本论文利用多孔阳极氧化铝(Anodic Aluminum Oxide, AAO)模板电沉积方法实现了镍、铜、钴、金等金属纳米线、纳米管的可控制备, 并通过系统的实验研究提出了在络合物溶液中模板法电沉积金属纳米管、纳米线的机理。此外, 利用静电力显微技术(Electric Force Microscopy, EFM)研究了双炔聚合物的自组装纳米带, 并实时探测了双炔聚合物在电场诱导下的聚合过程, 主要内容如下:

利用阳极氧化技术成功制备出不同孔径和厚度的AAO模板, 讨论了影响模板孔径及有序性的主要因素, 总结了多孔有序阵列模板制备的基本规律。

通过引入络合物EDTA, 利用电化学沉积方法在AAO模板的孔道中可控沉积金属纳米管和纳米线阵列, 制备了镍, 铜, 钴, 金等几种金属的纳米线和纳米管阵列。这种方法具有操作简单, 普适性较好, 以及可以在一定程度上控制纳米管管壁厚度的优点。络合物的引入可以控制发生氧化还原的电解质的有效浓度, 从而有效调节电沉积过电位以实现金属纳米线和纳米管阵列的可控制备。

提出了模板法电化学沉积金属纳米线和纳米管的机制, 认为管壁生长速度(V_w)和管底部生长速度(V_b)是控制合成金属纳米线和金属纳米管的关键因素, 当 $V_w > V_b$ 时, 可得纳米管阵列, 当 $V_w \approx V_b$ 时, 可得纳米线阵列。本文通过系统实验探讨了还原电位, 溶液浓度等因素对 V_w 和 V_b 的影响, 在较高的电解质浓度和较负的还原电位条件下, 或者在较低的电解质浓度和较正的还原电位条件下, 管壁生长速度大于底部生长速度($V_w > V_b$)。而在较高的电解质浓度和较正的还原电位条件下, 或者在较低的电解质浓度和较负的还原电位条件下, 管底部生长速度大于管壁生长速度($V_w \approx V_b$)。

利用原子力显微技术(Atomic Force Microscopy, AFM)观察了双炔聚合物自组装形成的纳米带, 并原位观测了双炔聚合物在紫外光激发下的聚合过程; 首次采用EFM技术测定聚合前后聚合物纳米带表面电势的变化证实了电场诱导聚合的机理, 并利用EFM实时检测了双炔聚合在电场诱导下的聚合过程。

关键词: 纳米线 纳米管 纳米带 AAO模板合成 双炔分子 合成表征

CONTROLLED FABRICATION OF 1D NANOMATERIAL AND STUDY OF PROPERTIES

ABSTRACT

The fabrication of one-dimensional (1D) nanostructured materials including nanotubes, nanorods, nanowires, and nanobelts have become a significant and fast-developing research area of nanoscience in the past decades. They have attracted great interest and been studied widely because of their numerous potential applications in various areas, such as materials and biomedical sciences, electronics, optics, magnetism, and electrochemistry. Many kinds of strategies have been used for the synthesis of 1D nanomaterials and the structures and properties of these nanostructures were detailedly studied.

In this thesis, the controllable fabrication of 1D Ni, Co, Cu, Au nanotubes and nanowires arrays by electrodeposition method using anodized aluminum oxide (AAO) nanotemplate was investigated, and the growth mechanism was proposed. Otherwise, Nanobelts formed by self-assembly of diacetylene molecules were studied by electric force microscopy (EFM). The electric-field-induced polymerization was monitored.

The main points of the thesis are as follows:

Ordered porous anodic aluminum oxide (AAO) templates with different pore diameters were prepared by the method of anodic oxidation. The factors that control the pore diameter of AAO templates and the mechanism for the

preparation of porous AAO templates were discussed.

The way of controllable fabrication of metallic nanotube and nanowire arrays, such as Ni, Cu, Co, and Au, was reported via electrodeposition method using AAO template by introducing chelation (EDTA), it is easy to get metallic nanotube and nanowire arrays and to control the thickness of wall for metallic nanotubes in this way. Metallic nanotubes and nanowire arrays can be obtained by introduction of chelation species for regulation of the effective concentration of the electrolyte and the overpotential of the electrodeposition.

The possible mechanism for the formation of nanotubes/nanowires is proposed considering different influence factors for growth rate of the wall (V_w) and that of the bottom (V_b). Ni nanotube arrays can be obtained at higher electrolyte concentration with higher reduced potential as well as at lower electrolyte concentration with lower reduced potential ($V_w > V_b$), while Ni nanowire arrays can be obtained at higher electrolyte concentration with lower reduced potential as well as at lower electrolyte concentration with higher reduced potential ($V_w \approx V_b$). This mechanism can be applied as a general strategy for controlled fabrication of nanotube or nanowire arrays of many kinds of metal.

Nanobelts formed by self-assembly of diacetylene molecules are observed by atomic force microscopy (AFM). The polymerization process of the UV-induced morphology change was monitored and studied by AFM. The polymerization mechanism had been confirmed by surface potential change

before and after the UV-light-induced polymerized and the electric-field-induced polymerization.

KEY WORDS: Nanowire; Nanotube; Nanobelt; AAO; Diacetylene;
Fabrication; Character

目 录

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	III
第一章 绪论.....	1
1.1 纳米材料概述.....	1
1.1.1 纳米材料的基本概念.....	1
1.1.2 纳米结构材料的基本物理效应.....	1
1.1.3 纳米材料的应用领域.....	2
1.2 模板法制备一维纳米材料及其机理的研究进展.....	2
1.2.1 电化学沉积.....	3
1.2.2 化学沉积.....	5
1.2.3 化学聚合.....	6
1.2.4 溶胶凝胶沉积.....	6
1.2.5 化学气相沉积法(CVD).....	6
1.3 双炔分子一维纳米结构的制备及其聚合机理研究进展.....	6
1.3.1 双炔分子一维纳米结构的制备.....	6
1.3.2 双炔分子聚合机理研究.....	7
1.3.3 静电力显微镜简介.....	9
1.4 课题研究的目的、意义和内容.....	10
第二章 实验方法.....	12
2.1 主要原料、试剂及仪器.....	12
2.1.1 实验所用原料和试剂.....	12
2.1.2 实验所用仪器.....	13
2.2 研究方法.....	13
2.2.1 多孔阳极氧化铝(AAO)膜的制备.....	13
2.2.2 利用AAO模板电沉积金属纳米线和纳米管阵列.....	15
2.3 样品的处理与表征.....	16
2.3.1 扫描电镜(SEM)表征.....	16
2.3.2 透射电镜(TEM)表征.....	16
2.3.3 电子衍射(ED)分析.....	16
2.3.4 XPS谱分析.....	16
2.3.5 紫外吸收光谱分析.....	16

2.3.6 双炔分子在紫外光聚合前后表面电势的EFM分析.....	16
2.3.7 双炔聚合在EFM在针尖电场诱导下的聚合过程.....	17
第三章 有序多孔阳极氧化铝模板的制备.....	18
3.1 引言.....	18
3.2 结果与讨论.....	18
3.2.1 多孔AAO膜的制备和表征结果.....	18
3.2.2 多孔AAO膜的形成机制.....	20
3.2.3 阳极氧化铝模板制备的一些经验性结论.....	21
3.3 小结.....	22
第四章 模板法电化学沉积镍纳米线和纳米管及其机理研究.....	23
4.1 引言.....	23
4.2 结果与讨论.....	23
4.2.1 电解液浓度与还原电位对制备镍纳米线和纳米管形貌的影响.....	23
4.2.2 加入络合剂对制备镍纳米线和纳米管的影响.....	28
4.2.3 模板法电沉积金属纳米线和纳米管的机理.....	31
4.3 小结.....	34
第五章 利用金属络合物溶液电化学沉积金属(铜、钴、金)纳米管.....	35
5.1 引言.....	35
5.2 结果与讨论.....	35
5.2.1 模板法可控制备铜、金、钴金属纳米线和纳米管阵列.....	35
5.2.2 不同络合剂对电沉积金属纳米管的影响.....	38
5.3 小结.....	40
第六章 双炔分子纳米带的合成与表征.....	41
6.1 引言.....	41
6.2 实验部分.....	41
6.2.1 主要原料、试剂及仪器.....	41
6.2.2 双炔聚合物纳米带的自组装合成.....	41
6.3 结果与讨论.....	42
6.3.1 石墨对双炔聚合物纳米带的自组装的诱导作用.....	42
6.3.2 双炔聚合物在紫外光聚合前后聚合物表面电势的变化及聚合机理.....	44
6.3.3 双炔聚合在EFM在针尖电场诱导下的聚合过程.....	46
6.4 小结.....	48
第七章 结论.....	49
参考文献.....	50

致 谢.....	55
攻读硕士学位期间发表和整理的学术论文.....	57

第一章 绪论

1.1 纳米材料概述

1959年,著名物理学家、诺贝尔奖获得者理查德·费曼(R. Feynman)提出了一个惊人的设想:“如果有一天人们可以按照人的意愿操纵每一个原子的话,那将会是怎样的奇迹?”如今,纳米科学技术的发展将这个美好的设想变为了现实。1989年,美国IBM公司实现了用单个原子排列出的IBM的商标,日本科学家则用单个原子排列了汉字“原子”的字型。纳米技术的发展使得纳米材料不同于常规材料的奇特物理、化学和力学性能迅速凸显,科学家不断的设计纳米组装体系和纳米结构材料,并应用到各个领域中去。

1.1.1 纳米材料的基本概念

纳米材料是指三维空间尺寸中至少有一维处于纳米尺度(1-100 nm)的材料,通常分为零维材料(纳米粒子、量子点、原子团簇等),一维材料(纳米线、纳米管、纳米带、纳米棒等)以及二维材料(纳米薄膜、分子外延膜等)^[1]。该定义中的空间维数是指未被约束的自由度。

随着纳米结构材料的发展,其定义的内涵也在不断被拓宽,如今的定义已不仅仅涉及实体材料,也包括无实体的微孔和介孔材料。

1.1.2 纳米结构材料的基本物理效应

1.1.2.1 小尺寸效应(又称体积效应)

当超细微粒的尺寸与光波的波长、传导电子的德布罗意波长及超导态的相干长度或透射深度等物理特征尺寸相当或更小时,周期性的边界条件将被破坏,声、光、电磁、热力学等特性均会呈现新的小尺寸效应。

1.1.2.2 表面与界面效应

随着纳米粒子尺寸的减小,粒子的比表面积大幅度增加,从而使其表面能亦随之增加,从而引起纳米粒子的表面原子所处的晶体场环境及结合能与内部的原子相比存在许多悬空键,从而存在不饱和性,具有很大的化学活性。界面效应在催化界应用广泛。

1.1.2.3 量子尺寸效应

所谓量子尺寸效应是指当粒子尺寸下降到某一值时,金属费米能级附近的电子能

级由准连续变为离散的现象和纳米半导体微粒存在不连续的最高被占据分子轨道和最低未被占据的分子轨道能级及能隙变宽的现象。

1.1.2.4 宏观量子隧道效应

微观粒子具有贯穿势垒的能力称为隧道效应。近年来,人们发现一些宏观量,如超微颗粒的磁化强度和量子相干器件中的磁通量等亦具有隧道效应。利用它可解释纳米镍粒子在低温下继续保持超顺磁性的现象^[2]。

1.1.2.5 库仑堵塞与量子隧穿

当材料的尺度进入纳米级,其体系是电荷“量子化的”,即充电和放电过程是不连续的,前一个电子的充入对后一个电子产生排斥作用,导致电子不能集体传输,而是一个一个单电子的传输此为库仑堵塞效应。如果两个量子点通过一个“结”连接起来,一个量子点上的单个电子穿过能垒到另一个量子点的现象被称为量子隧穿。利用库仑堵塞与量子隧穿效应可以设计下一代的纳米结构器件。

1.1.3 纳米材料的应用领域

21世纪科技的高速发展必然对材料提出新的需求,纳米材料的小型化、智能化、元件的高集成、高密度存储和超快传输等特点为它的应用提供了广阔的空间,其主要应用领域有:(1) 磁性材料,包括磁记录材料,巨磁电阻材料,磁性液体等方面的应用。(2) 陶瓷增韧。(3) 催化领域的应用,随着粒径的减小,增加了化学反应的接触面。科学家预计纳米催化剂在本世纪很可能在工业上得到广泛的应用。(4) 光学应用,小尺寸效应使得纳米粒子具有特殊的光学特性,如光学非线性、光吸收、光反射、光传输过程中的能量损耗等都与纳米粒子的尺寸有很强的依赖关系。(5) 电子学应用,纳米电子学的主要思想是基于纳米粒子的量子效应来设计并制备纳米量子器件。纳米电子学的最终目标是将集成电路进一步减小,研制出由单原子或单分子构成的在室温能使用的各种器件。

1.2 模板法制备一维纳米材料及其机理的研究进展

近年来,一维(1D)纳米结构材料,包括纳米线,纳米管,纳米带和纳米棒,如碳材料^[3,4],金属材料^[5-7],金属硫化物^[8,9],金属氢氧化物^[10],金属氧化物^[11],聚合物^[12],和一些有机分子^[13,14]的一维纳米结构材料颇为引人注目,因为其具有新颖的物理特性和广泛的应用潜力,因此探索简易,经济,有效的制备方法以获得尺寸、形状、组分可控的纳米材料,已经成为纳米材料研究领域中的前沿。许多方法已用于一

维的纳米材料的制备,如直接催化生长,模板增长,自组装等。其中,模板法因具有制备成本低、工艺简单、尺寸分布狭窄、孔径参数容易调控等优点而备受关注。迄今,许多一维纳米材料的合成大多基于一维纳米孔道的模板合成法。1987年, Martin等首次用聚碳酸酯过滤膜做为模板制备了Pt纳米线阵列,并讨论其可能应用的性质,如微电极^[15]; 1989年,他们在阳极氧化铝模板的孔道内合成了Au纳米线,并研究了它的透光性能^[16]。此后,模板合成法被推广应用于纳米纤维,纳米棒、导电聚合物,金属,半导体,碳管,和其他固体物质等其它一维纳米材料的制备。

在各种模板制备方法,使用阳极氧化铝(AAO)模板是简便易行的合成理想的纳米材料方法。利用阳极氧化铝模板配合合成技术,可以得到各种功能结构不同的纳米结构,这些合成技术包括电化学^[17,18],化学沉积^[19],化学聚合^[20],溶胶凝胶沉积^[21]和化学气相沉积法。

1.2.1 电化学沉积

进行电化学沉积之前,需要在氧化铝模板的一侧以蒸镀或者真空溅射的方法覆盖金或者银的薄膜层,以作为电沉积的还原电极。电沉积过程中,沉积的物质从孔道底部开始不断填补氧化铝模板的孔隙。因此,可以控制不同的沉积时间以控制纳米材料的长度。金属和导电聚合物纳米线、纳米棒和纳米管,可使用此方法合成。

1.2.1.1 氧化铝模板法电化学沉积制备纳米线

目前,科学工作者已经利用电沉积法结合各种模板合成了许多种类的纳米线,在 AuCl_3 电解质溶液中进行恒电位沉积制得Au纳米线阵列^[22],合成的纳米线直径与模板一致; Whitney等用电化学模板法合成了Ni和Co纳米线^[23]; 以及实验发现不同的孔径尺寸和对金属离子的扩散系数有依赖性的增长特征^[24]。

氧化铝模板是其中应用广泛的模板之一,采用电泳沉积方法在氧化铝模板中可制备导电聚合物(如酞菁铜)纳米线^[25]。将三氟乙酸(CF_3COOH)加入到含酞菁铜氯仿或醚试剂使酞菁分子带上正电荷,如图1-1所示。带正电的酞菁铜通过电泳不断沉积在阴极,铜酞菁分子本身并不发生氧化还原反应。最终可得酞菁铜纳米线。

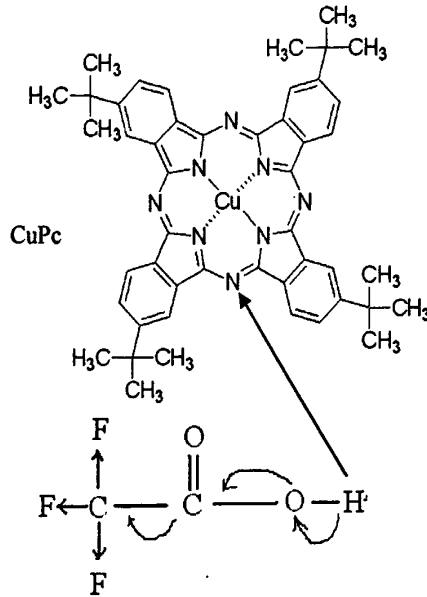


图 1-1 三氟乙酸(CF_3COOH)加入到含酞菁铜的氯仿或醚试剂使酞菁分子带上正电荷

Fig. 1-1 Trifluoroacetic acid (CF_3COOH) as the protonating reagent will provide positive charges for CuPc in chloroform

使用三电极电化学体系进行金属还原，可以得到钴/铂多层^[26]磁性与非磁性金属交替存在的金属纳米线。铂元素的浓度保持在较稀浓度 $0.03 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，这些钴铂纳米线具有高度结晶面心立方结构，可以分别由选区电子衍射(SAED)确定。它们高度统一，直径约65 nm，厚度均匀。

钴/铂纳米线交替结构具有包括诸如矫顽力和剩磁磁性的特性。这种钴/铂纳米线交替结构能够通过电沉积模板法进行大规模制备。通过控制长宽比和不同金属的厚度可以控制钴段的形状，钴段形状的各向异性将决定这些纳米线的铁磁性质。

1.2.1.2 氧化铝模板法电化学沉积纳米管及其机理研究

由于金属纳米管可利用为高效率的催化剂^[27,28]，高度敏感的气体传感器^[28-30]，和非线性光学材料^[31]等，所以金属纳米管的可控合成也已成为研究的热点。

目前制备金属纳米管的方法中，阳极氧化铝模板亦是一种简单、高效的方法。通常利用适当的化学官能团对氧化铝孔道的内表面进行改性^[32,33]，使得随后电化学沉积的金属原子附着到氧化铝模板纳米孔道的壁上，从而形成纳米管。此外，通过在蒸镀过程中控制蒸镀速率以控制电极膜厚度，使蒸镀的金属不完全阻塞孔道的口端。在随后的电沉积过程中，电沉积的金属原子沿着管壁生长^[34]，可以得到金属纳米管阵列。

对于生长机制的研究将有利于可控制备所需的纳米结构。现有文献报道将纳米管的生长归因于众所周知的尖端影响因素^[35,36]。最近，Yoo等^[37]提出自下而上顺底部生长模式和沿壁生长模式为纳米管形成机制，并报道了在高电流密度下沿壁生长模式的

铂和钨纳米管的制备；曹化强等^[38]也报道了金属(铁, 钴, 镍)可控纳米管阵列的制备, 并提出了平行和垂直于氧化铝孔道内表面的两个竞争生长方向。这两种机制实质相同。此外, Chowdhury等^[39]提出了另一种机制, 他们认为由于中央部分有气体析出, 这种屏蔽作用使得底部过电位增加, 从而影响中间部分的氧化还原反应, 因此, 氧化还原反应优先在管壁上进行。

1.2.2 化学沉积

化学沉积首先将化学试剂吸附于模板孔道的表面, 再通过加热分解, 还原气体还原等方法制备金属纳米线或者纳米管。这种方法不同于电化学沉积, 不必在氧化铝模板的一端蒸镀导电的薄膜。材料沉积始于孔壁, 因此, 经过加热分解后, 可以在每个孔道内得到一个空心金属管, 而延长沉积时间将会得到孔道被完全充满的纳米线。化学沉积法只能通过控制模板的厚度来控制金属纳米线的长度, 该方法制备的金属管外径由氧化铝模板的孔径决定。

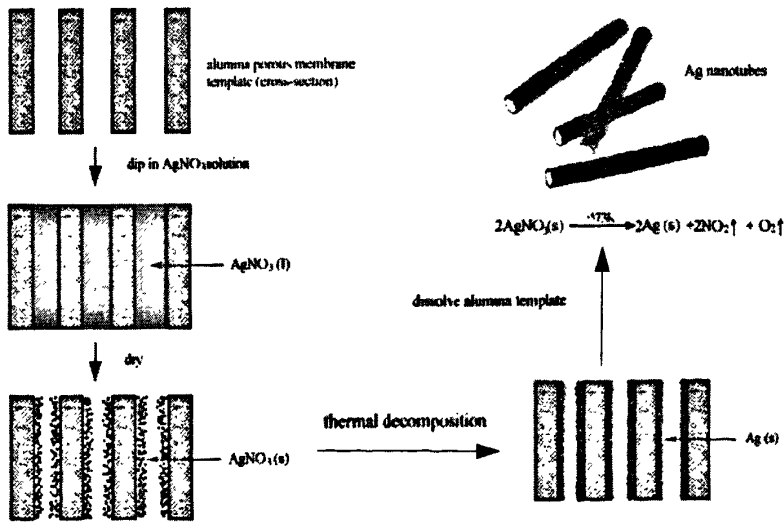


图 1-2 模版法化学沉积银管阵列过程图

Fig. 1-2 Scheme of fabrication of the Ag nanotubes by AAO template

图1-2为银管阵列化学沉积过程图^[40]。首先, 将多孔氧化铝模板沉浸在10-15 mol·L⁻¹硝酸银溶液中稍微加热30分钟, 硝酸银溶液将填充入阳极氧化铝的孔洞。在此之后, 用滤纸吸取过量的硝酸银溶液并用氮气吹干, 在80-100 °C干燥使得硝酸银盐牢固的附着于阳极氧化铝的孔壁上。随后, 在常压下, 于500 °C加热该模板30分钟使得硝酸银分解成金属银。最后, 用氢氧化钾溶解阳极氧化铝模板, 得到整齐的银管状阵列。

1.2.3 化学聚合

不同的导电聚合物纳米管可以利用模板通过相应的单体聚合反应合成^[41]。这个过程只需将氧化铝模板简单地沉浸在含有单体和聚合引发剂的溶液中,随后,聚合物核优先在孔壁上形成并生长,在短时间内可沉积于孔道中,导致纤维的生长。

1.2.4 溶胶凝胶沉积

溶胶凝胶模板法可以合成许多管状及纤维结构的材料^[15,42],这一过程需要首先合成胶体粒子,然后将氧化铝模板浸泡于此溶胶凝胶体系,再进行热处理,在模板的孔洞中得到所需的纳米结构。

Lakshmi等用溶胶凝胶法合成了二氧化钛纳米管和纳米纤维^[43],异丙醇钛(5 ml)加入乙醇(25 ml),在冰浴搅拌。然后,将0.5 ml的水和0.5 ml的 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸混合液加入25 ml的乙醇中,在 $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持60 s后,溶液将变成乳白色的混合物(溶胶)。将氧化铝模板膜立即浸泡在此溶液中,然后在室温干燥,在炉管中以温度 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热6 h,即可制备氧化锌纤维。

1.2.5 化学气相沉积法(CVD)

该技术在载体模板表面进行气相化学反应从而得到需要的反应物,利用方法已成功合成了碳纳米管^[44],反应过程中,将起始反应物如乙烯和萘^[45],乙炔^[46],三丙胺^[18],甲烷^[47],丙烯^[48],或2-氨基-4,6-二氯三嗪^[44]进行加热,气体在整个孔道中热分解,导致产生的碳沿孔壁沉积,从而形成碳管。此外,化学气相沉积技术还可以用来合成其它如Au-TiS₂纳米复合材料。

1.3 双炔分子一维纳米结构的制备及其聚合机理研究进展

1.3.1 双炔分子一维纳米结构的制备

侧链修饰的双炔分子单体在有机溶剂中,经由侧链间相互作用或者双炔单体和溶剂分子间相作用形成凝胶,得到高度有序的超分子组装体,组装体内部的聚双炔发生自组装形成纳米尺寸的条带结构。Nobuyuki Tamaoki等^[49]设计了侧链含有胆甾醇(羧)酸酯和尿烷基团的双炔单体,并通过自组装的方式制备了双炔分子纳米线。在紫外光照后,双炔分子发生聚合反应,同时会出现颜色的变化,随着光照时间的不同,其颜色由近似无色到粉红色再到红色。Xiaoping Nie等^[50]人也设计合成了一系列双炔分子,并在乙醇-水混合溶液或乙醇-己烷混合溶液中形成一系列有机凝胶,扫描电镜观测到

凝胶体系内部形成了大量相互穿插的一维纳米线,纳米线可以发生光聚合和热致色变。此类双炔分子所具有的光响应特性是制备功能性器件的优良材料。

1.3.2 双炔分子聚合机理研究

双炔类分子在光照,热以及施加电压条件下会发生聚合反应,其聚合机理的研究也有了很大的进展。通过FTIR, ^{13}C NMR, Raman, ESR等手段可以监测聚合反应过程,从而得到不同双炔单体分子在各个阶段的具体信息。同时STM原位研究在一定程度上可真正“看到”反应的进行^[51],但由于STM本身的局限性,如其只能研究靠近基底的表面二维结构,且研究的分子局限于侧链为长链烷烃类分子,所以对于此类双炔类分子的机理研究,还缺少一种方法以联系宏观表征和微观分子表征。对于聚合后的表面电势的变化,也并没有文献报道。所以在这里,我们试图利用AFM和EFM手段,首先利用AFM原位观测双炔聚合物在紫外光激发下的聚合过程,然后通过测定聚合前后聚合物表面电势的变化,提出其聚合机理。最后利用EFM在针尖施加电压,检测双炔聚合在电场诱导下的聚合过程。

通过对双(对甲苯磺酸)-2,4-己二炔-1,6-二醇酯(TS)的研究发现^[52],双炔单体在低温状态紫外光辐照聚合的过程是一个多步过程。首先,光子激发炔键生成一个共振的双极子DR(diradicals)或双卡宾AC(asymmetric carbenes)结构的二聚体活性中间体。当二聚体活性中间体形成后,活性中心对邻近的单体发生扰动,其吸收的能量降低,可以通过直接吸收低能量的辐射而激发,也可以间接地通过非扰动分子吸收能量后再传递而激发,因而这个链增长的过程和链引发是两个竞争的过程。在链增长过程中,通过加成一个邻位的单体分子到主链上,即由一个 π 键转换成一个 σ 键,释放能量。活性中间体的自由基寿命非常短暂,只要停止光照就立刻淬灭,迅速终止。其反应机理可通过图1-3表示

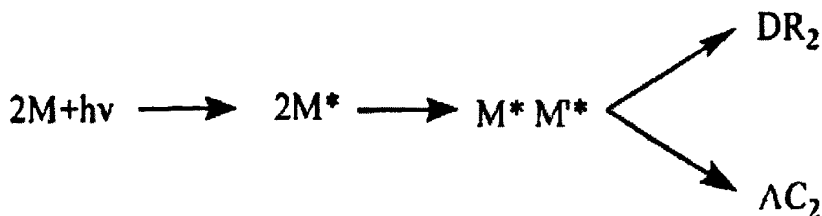


图 1-3 双炔类分子聚合示意图

Fig. 1-3 Illustration of the mechanism of photopolymerization

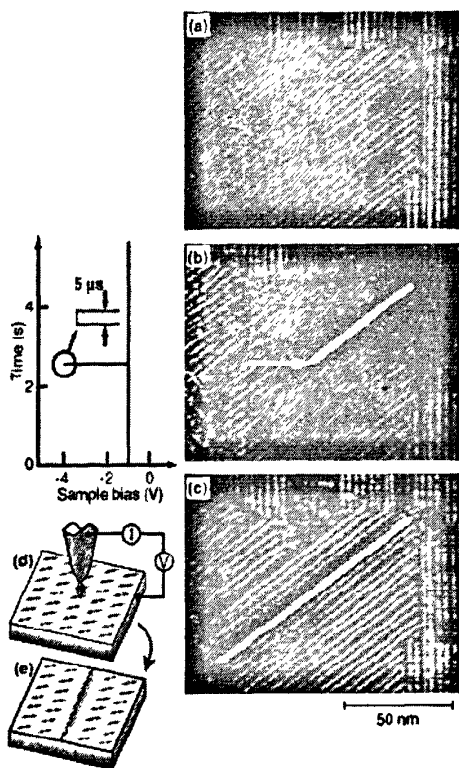


图 1-4 10,12-二十五二炔酸分子的聚合过程 STM 图像。(a)10,12-二十五二炔酸分子自组装单分子层 STM 图 (b)施加脉冲电压后原位观测的 STM 图 (c)施加脉冲电压后再次原位扫描 STM 图 (d), (e) 施加脉冲电压后发生聚合反应的示意图

Fig. 1-4 Illustration of the mechanism of 10,12-pentacosadiynoic acid photopolymerization. (a) STM image of the original monomolecular layer (b) Image of the same area observed from the bottom to the top (c) STM image of the same area recorded immediately after (b). (d), (e) Diagrams illustrating the initiation of chain polymerization with an STM tip

Y. Okawaa等^[51]利用STM研究了10,12-二十五二炔酸分子的聚合过程，如图1-4所示，图1-4a为双炔分子10,12-二十五二炔酸在石墨上的自组装图，随后，在已形成的10,12-二十五二炔酸畴区加入5 μs的-4 V脉冲电压，诱发了10,12-二十五二炔酸的聚合。图1-4b为施加脉冲电压后原位观测的STM图，扫描方向为从下向上扫描。箭头所指的位置为施加脉冲电压的位置。左边为施加脉冲电压后发生聚合反应的示意图。1-4c为STM检测过程中捕捉到的照片，其聚合反应可以一直延续至畴区的边缘停止。

由于聚合物分子自组装形成的结构尺寸都处在纳米范围内，要研究其电学，光学及其他性质，迫切需要空间分辨率为纳米级的表征方法。原子力显微镜(Atomic force microscopy, AFM)恰好具有这两方面的功能。STM由于其局限性，只能观测到平面二维的分子组装形式，对于自组装形成的纳米带等结构的性质则无法进行分析研究。故而，我们期望通过利用原子力显微镜和静电力显微镜，可以得到以往没有得到的形貌，电学变化等信息。

1.3.3 静电力显微镜简介

最近几年,对于可控纳米结构制备机理的研究促进了纳米电子学的迅速发展。分子在导体或半导体表面的自组装使得纳米器件的制备成为可能;化学自组装方法为纳米机器的构建提供了纳米尺寸的基本元件。随着纳米技术研究的不断发展,对纳米器件功能的表征也相应地变的非常重要,这包括对纳米器件的电学和力学性质表征。

自组装纳米结构内部的静电力相互作用为我们研究其电学性质提供了有效的证据。例如,研究自组装分子膜的表面静电势可以使我们了解分子电荷分布的重要信息,有助于进一步研究分子自组装或分子在表面的吸附机理。

由于分子和纳米器件的结构尺寸都处在纳米范围内,要研究其电学性质,需要空间分辨率为纳米级的表征方法。原子力显微镜(Atomic force microscopy AFM)不但具有0.1 nm级别的分辨率,其一项功能的延伸(Electrostatic Force microscopy EFM)则具有探测表面电荷分布和材料导电性质的重要作用。

AFM的原理是通过探测针尖微悬臂运动状态的变化来检测作用于针尖微悬臂的力的微小变化。微悬臂一般是由硅材料做成的细长的机械梁,一端固定在基底,另一端粘附纳米尺寸的针尖。AFM纳米尺寸的空间分辨率依赖于纳米尺寸的针尖尖端的曲率半径。针尖和样品之间的作用力将会导致针尖微悬臂弯曲或谐振运动状态的变化,通过探测针尖微悬臂的弯曲量或谐振运动的相位,振幅或频率的变化,可以检测各种力或力梯度的微小变化。测量的力包括磁力、静电力、范德华力或粘附力。

当给导电针尖施加直流电压或调制电压时,针尖与样品之间产生静电相互作用,静电力作用于针尖微悬臂,使针尖微悬臂弯曲或振动状态发生变化,探测这种静电力或静电力梯度的显微镜统称为静电力显微镜(EFM),也细分为静电力显微镜和静电力梯度显微镜。

静电力显微镜和磁力显微镜源于原子力显微镜,是用于探测长程作用力的仪器。局域静电效应的探测包括电荷^[49,53]和直流电压^[54]。通过施加到导电针尖上的电压,可以探测针尖与样品之间的静电力,这种显微镜被称为静电力显微镜。EFM最初作为非破坏性表征技术被用来检测Si晶圆表面覆盖的电介质的均匀性和表征钝化的晶体管p-n结的电势^[50]。基于AFM纳米尺寸的空间分辨率,可以在纳米尺寸测定与静电力相关的电学性质。

利用原子力显微镜AFM配合导电针尖就可以直接探测针尖与样品表面之间的静电相互作用力。静电力显微镜的针尖形状是研究针尖-样品之间相互作用力的关键。静

电力显微镜需要导电的部分和针尖结构：针尖的微悬臂，针尖锥体的表面和针尖的尖端，如图1-5所示，针尖微悬臂一端粘附针尖锥体，针尖锥体的另一端是曲率半径几十纳米的针尖尖端。针尖-样品组成的结构与电容器结构相似，针尖部分相当于可以移动的电容极板。当样品-针尖之间存在电势差时，针尖-样品之间产生静电相互作用，这种作用力使针尖的微悬臂弯曲(接触模式)或者使针尖微悬臂的谐振状态发生变化(振动模式)。对于微悬臂弯曲模式，静电力显微镜可以通过探测针尖微悬臂的弯曲程度来探测针尖-样品间静电作用力的大小；对于微悬臂谐振运动模式，驱动信号在针尖共振频率附近驱动针尖振动。作用于针尖的静电力改变了针尖的弹性系数。在线性区域，也就是针尖振动振幅小于针尖-样品之间距离时，针尖弹性系数的变化只与作用于针尖的静电力在Z轴方向的分量的梯度有关。这导致针尖共振频率的变化，同时改变针尖振动相位和振幅。这些物理量的变化都可以作为静电力显微镜探测或反馈控制的信号。

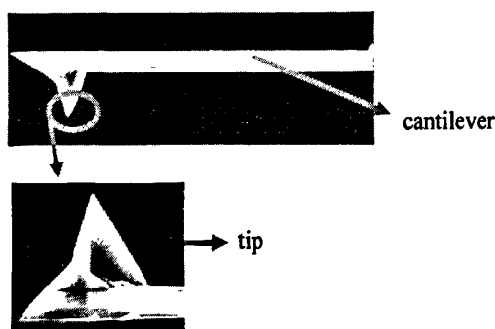


图 1-5 静电力显微镜针尖的结构示意图

Fig. 1-5 Schematic illustrations of EFM tip structure

1.4 课题研究的目的、意义和内容

一维纳米材料因其在光学，电磁学，催化化学等方面的独特性质而备受关注。材料的制备是其应用的基础，目前，一维纳米材料的制备仍然面临着巨大的挑战。多孔阳极氧化铝模板法广泛用于制备金属纳米材料，其中一维金属纳米线阵列材料的组装已经得到了相对丰富的成果，但目前有关一维金属纳米管阵列的制备研究则相对较少，且已有的制备方法存在不能控制纳米管壁厚度的缺点。本文利用金属离子络合物溶液为电解质，以电化学沉积法在AAO模板中合成了镍、钴、铜、金几种金属纳米管，这种方法过程比较简单，并可通过控制电解液的浓度，沉积电位等条件在一定程度上

控制管壁的厚度。且该法普适性较好,可以合成多种金属纳米管阵列。

现有文献对铝阳极氧化膜孔内直流电沉积纳米管阵列的机理报道较少。我们在这方面进行了一些探索工作以揭示电化学沉积纳米管和纳米线生长的关键因素,这对于一维金属纳米材料的可控制备具有一定的参考意义。

有机聚合物单体分子如双炔类分子在传感器,离子通道等方面有诸多应用,而其聚合机理方面的探索鲜有涉及联系宏观电学性质和微观分子反应的内容。本文首次通过静电力显微镜检测双炔分子聚合前后表面电势的变化,从而证实了聚合反应机理,并探索了电诱导聚合反应过程。这对于双炔类分子在电子传感器方面的应用有重要的指导意义。

主要研究内容如下:

- (1) 制备具有不同孔径的有序多孔阳极氧化铝模板,并探索制备高度有序孔道的最佳工艺条件。
- (2) 利用 AAO 模板可控电沉积不同金属(Ni, Cu, Co, Au)纳米线和纳米管阵列。
- (3) 利用 X 射线光电子能谱(XPS),扫描电子显微镜(SEM),透射电子显微镜(TEM),电子衍射(ED),及电子能谱(EDX)等测试手段对阳极氧化铝模板和金属纳米管、纳米线阵列进行表征。
- (4) 研究电解液的浓度、还原电位、络合剂种类等因素对制备纳米材料结构的影响,从而控制金属纳米管管壁的厚度。并提出在金属络合物电解液中进行模板法电沉积金属纳米管和纳米线的机理。
- (5) 利用自组装的方法制备双炔分子纳米带,研究不同溶剂及基底对纳米带形貌的影响。
- (6) 利用AFM表征双炔分子自组装形成纳米带纳米带的形貌,并原位测定紫外光照前后双炔分子表面电势的变化。
- (7) 利用EFM在样品表面施加电压,初步观测电场诱导下的聚合反应现象。

第二章 实验方法

2.1 主要原料、试剂及仪器

2.1.1 实验所用原料和试剂

制备多孔阳极氧化铝模板的实验和电化学沉积金属纳米管、纳米线中所用的主要试剂如下表2-1。

表 2-1 实验所用化学试剂
Table 2-1 Chemistry reagents of experiment

试剂名称	纯度	厂家
铝片	99.999 %	北京翠柏林有色金属研究中心
无水乙醇	AR	阿尔法埃莎(天津)化学有限公司
丙酮	AR	北京化学试剂公司
草酸	AR	阿尔法埃莎(天津)化学有限公司
硫酸	AR	阿尔法埃莎(天津)化学有限公司
磷酸	AR	阿尔法埃莎(天津)化学有限公司
重铬酸钾	AR	北京化学试剂公司
氢氧化钠	AR	北京化学试剂公司
高氯酸	AR	北京化学试剂公司
硝酸	AR	北京化学试剂公司
盐酸	AR	北京化学试剂公司
氯化铜	AR	北京化学试剂公司
硫酸镍	AR	北京化学试剂公司
硫酸铜	AR	北京化学试剂公司
乙二胺四乙酸	AR	北京化学试剂公司
磷酸氢二钾	AR	北京化学试剂公司
硼酸	AR	北京化学试剂公司
硫酸钴	AR	北京化学试剂公司
氯金酸	AR	北京化学试剂公司
酒石酸	AR	北京化学试剂公司
柠檬酸钠	AR	北京化学试剂公司

2.1.2 实验所用仪器

制备、表征多孔阳极氧化铝模板和金属纳米线、纳米管实验中所用的主要仪器如下表2-2。

表 2-2 实验所用仪器列表
Table 2-2 The table of experimental apparents

设备名称	生产厂家
直流稳压稳流电源	梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司
磁力搅拌器(85-2 型)	上海司乐仪器有限公司
AL204-IC型精密电子天平	梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司
SZ-97型自动三重纯水蒸馏器	上海亚荣生化仪器厂
扫描电子显微镜S4800	日本日立公司
透射电子显微镜T20	日本日立公司
电化学工作站	电化学工作站
发射波长254 nm紫外灯	梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司
D3100原子力显微镜	美国 Veeco Metrology Group公司
紫外可见近红外分光光度计	美国PerkinElmer公司

2.2 研究方法

2.2.1 多孔阳极氧化铝(AAO)膜的制备

多孔AAO膜的制备大体上按以下几个步骤进行^[55]。

(1) 铝片的预处理

先将纯度为99.999%，厚度为0.25 mm的铝片裁成长宽均为4 cm的正方形，然后在空气中以500 °C退火4小时，从而消除铝片内部应力并减少晶体内部缺陷；用丙酮浸泡并超声清洗20 min。浸入用50 g·L⁻¹的NaOH溶液3 min以去除铝片表面形成的Al₂O₃氧化膜，快速浸入稀HNO₃溶液中以中和表面的碱液。以三次水冲洗干净，烘干备用。

(2) 电化学抛光

将铂片电极(长宽2 cm×2 cm)以三次水冲洗干净，烘干作为阴极。预处理后的铝片作为阳极，在HClO₄和C₂H₅OH的混合电解液中(体积比VHClO₄:VC₂H₅OH=1:4)，电化学抛光10 min，正对铂电极的铝面为光亮的新鲜铝表面。

(3) 阳极氧化

阳极氧化使用两电极体系，阴极为0.15 mm厚度的铂片(长宽2 cm×2 cm)。将经过

电化学抛光的铝片固定在电解池上, 光亮的一面正对铂片, 制备装置图见图2-1。可加入不同的电解液(硫酸、草酸或磷酸)进行阳极氧化^[56]。氧化过程中利用磁力进行强烈搅拌, 并将电解温度控制在接近0 °C的温度, 以防止氧化膜由于局部温度过热、局部电解液浓度过高或者由于溶解不均而使阳极氧化铝模板产生缝隙和缺陷。通过控制氧化电压、时间和电解液的种类, 可以得到孔径不同的各类模板。

(4) 铝基底的去留

阳极氧化后, 底部仍存在没有发生阳极氧化的铝片, 通过化学溶解的方法, 可以实现铝基底的脱离。将已形成孔道的氧化膜一侧进行密封, 浸入一定浓度的HCl-CuCl₂溶液(20 wt%的HCl和0.1 M CuCl₂)中进行反应, 伴随强烈搅拌。铝基底在盐酸中被剥离, 从而得到半透明的模板。

(5) 阻挡层的去除及扩孔

铝基底去除后, 膜的一侧仍存在阻挡层, 而阻挡层的去除通常是与扩孔处理同时进行的。方法是: 将有阻挡层的一侧贴近5 wt%稀磷酸溶液的液面浸泡而有孔道的一侧浮于液面之上, 浸泡10 min后, 用pH试纸轻蘸有孔道的一侧, 直到试纸显示酸性为止。通常没有固定的浸泡时间, 这是由于在铝基底的去除过程中, 阻挡层可能会被盐酸腐蚀, 而其腐蚀程度不容易控制。

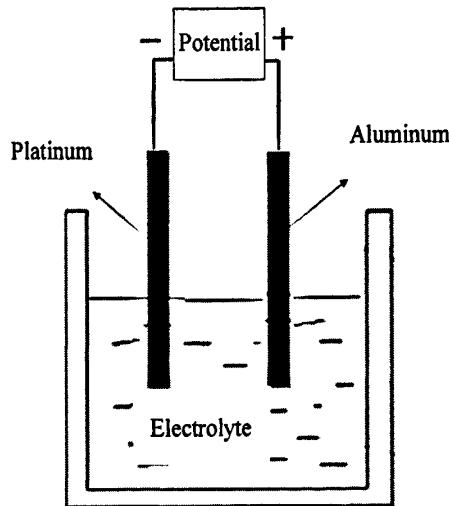


图 2-1 阳极氧化铝模板制备示意图

Fig. 2-1 The experimental apparatus of anodic alumina

2.2.2 利用 AAO 模板电沉积金属纳米线和纳米管阵列

进行电沉积前,采用真空蒸发设备在氧化铝膜的底部蒸镀上一层金膜将表面一端的空洞堵住做为电极。电沉积在室温(20-25 °C)下进行,采用三电极电解池,对电极为铂片(2 cm × 2 cm),参比电极为饱和甘汞电极(SCE),恒电势电沉积。取一小片(面积约1 cm²)多孔阳极氧化铝模板,将镀金的一面贴在导电玻璃上,多孔面暴露于电解液中作为电沉积的工作电极。用电镀方法沉积的金属在阴极发生了还原反应,整个回路由三电极组成。

三电极是指:工作电极(W),辅助电极(C)或对电极和参比电极(R)。仪器输出的电信号加到工作电极和对电极上,被研究的物质在工作电极上发生电化学反应。辅助电极与工作电极连成通路,且发生的反应与工作电极相反,反应的电流通过工作电极和对电极。参比电极用于稳定工作电极的电位并确定电流-电势曲线中的峰电位、半波电位等。首先将AAO模板的一面蒸镀上金或银做为基底,固定在ITO玻璃(导电玻璃)上,浸入溶液后氧化铝模板的孔道暴露在液池中。用恒电位的方式施加电压,进行电沉积,电沉积装置示意图如图2-2所示。整个沉积时间由计算机自动控制,达到设定值(1800 s)时,停止沉积,然后用蒸馏水冲洗工作电极,再使其自然干燥。

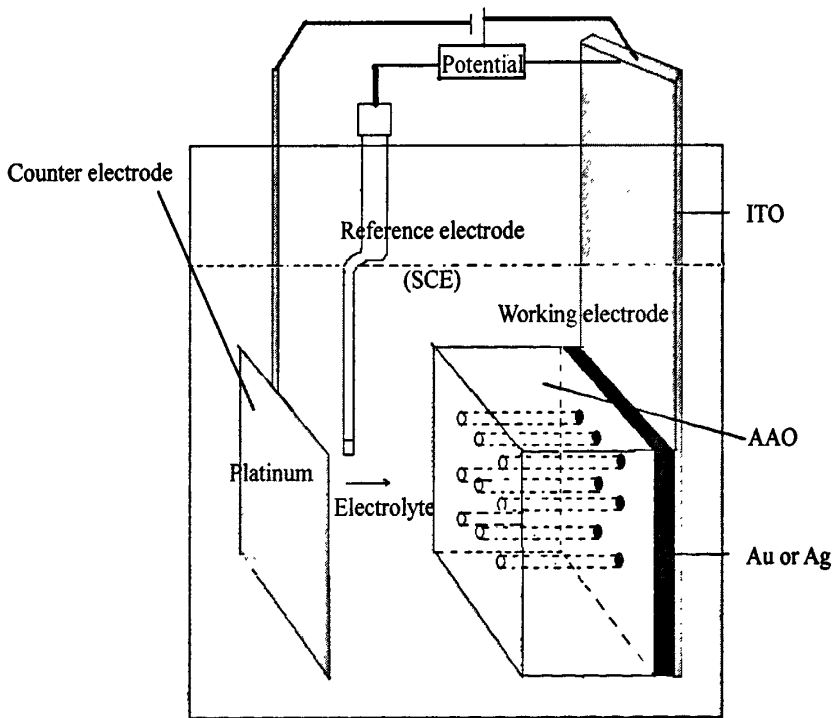


图 2-2 三电极体系电沉积示意图

Fig. 2-2 Three-electrode system

2.3 样品的处理与表征

2.3.1 扫描电镜(SEM)表征

将阳极氧化铝模板用导电胶带粘在样品台上,直接进行表征。模板的表面形貌和截面信息是由场发射扫描电子显微镜(S4800)进行收集的,工作电压5 kV,工作距离为8 cm。

用少量环氧树脂将沉积后的金属纳米线或者金属纳米管的样品粘在一小片玻璃片上,在60 °C下干燥12 h使环氧树脂固化。将样品浸泡在1 mol·L⁻¹ NaOH溶液中约60 min以溶解AAO模板,使纳米线或者纳米管暴露出来。然后用蒸馏水浸泡并反复清洗样品,除去粘附在样品表面的NaAlO₂、NaOH等杂质,进行分析与表征。

2.3.2 透射电镜(TEM)表征

取一小片沉积有纳米线或纳米管的AAO模板,用导电胶将其粘在玻璃上,于1 mol·L⁻¹ NaOH溶液中浸泡40 min,以蒸馏水浸泡样品并冲洗数次,以除去表面的NaAlO₂和NaOH等杂质。再将样品放入1 ml离心管中,加入约0.5 ml水,超声处理以得到单根的金属纳米线或者纳米管分散的溶液。用滴管取1滴上述分散后的溶液滴在喷有碳膜的铜网上,干燥后以备透射电镜表征,工作电压120 kV。

2.3.3 电子衍射(ED)分析

电子衍射谱的标定方法是根据电子衍射图中衍射点的衍射半径R,计算衍射点对应晶面的晶面间距d,再根据标准晶面间距判断衍射点的归属。

2.3.4 XPS 谱分析

样品用VG Scientific ESCALab220i-XL型光电子能谱仪分析。激发源为Al K α X射线,功率约300 W。分析时的基础真空为3 \times 10⁻⁹ mbar。电子结合能用污染碳的C1s峰(284.8 eV)校正。

2.3.5 紫外吸收光谱分析

取溶解了双炔分子的甲苯溶液10 μ L滴在干净石英表面上,利用Lambda 950 UV/VIS/NIR Spectrometer 紫外可见近红外分光光度计测定其聚合前后紫外吸收光谱变化,选定波长220 nm-400 nm和300 nm-800 nm进行检测,扫速0.5 nm·s⁻¹。

2.3.6 双炔分子在紫外光聚合前后表面电势的EFM分析

静电力显微镜实验是商用Dimension 3100 原子力显微镜(Veeco Metrology Group,

USA)仪器上完成的。EFM针尖是型号MESP导电针尖,由微悬臂表面镀Cr /Co的高掺杂Si制成。针尖的基本参数:弹性系数大约 $2.8 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$,共振频率75 KHz左右,针尖的高度在 $10 \mu\text{m}$ 到 $15 \mu\text{m}$ 之间。

EFM是在Lift模式下完成的。一条扫描线需扫描两次。第一次扫描针尖执行的是普通扫描,探测样品表面的形貌得到样品表面的形貌像和普通相位像。执行完第一次扫描后,针尖抬起设定的高度,同时在针尖上施加设定的偏压,然后沿着第一次扫描线重复一次扫描,得到反应样品表面电学性能的静电力相位像。第一次扫描时,反馈系统打开;第二次抬高扫描时,反馈系统关闭。在扫描过程中,针尖偏压为2-5 V,针尖抬高样品表面20 nm。

2.3.7 双炔聚合在 EFM 在针尖电场诱导下的聚合过程

利用EFM在样品与针尖之间施加2V-5V电压,同样一条扫描线需扫描两次。第一次扫描针尖执行的是普通扫描,执行完第一次扫描后, lift模式下抬高针尖20 nm,同时在针尖上施加设定的偏压,然后沿着第一次扫描线重复一次扫描,在电场诱导下,双炔被诱导发生反应,产生形态和性质的变化。

第三章 有序多孔阳极氧化铝模板的制备

3.1 引言

阳极氧化铝膜(anodic aluminum oxide, AAO)具有独特的结构特征, 在一定的电解液中, 对铝进行阳极氧化可产生六角形紧密堆积的膜胞, 而每个膜胞中心都有一个纳米级的微孔, 这些孔分布均匀, 大小基本一致, 可为金属、功能高分子、磁性材料等的纳米线、纳米管及多层纳米线、超晶格、量子点等功能材料的制备提供模板 [17,18,21,22]。图3-1为未通孔的多孔AAO膜的结构示意图, 由图可以看出, 阳极氧化铝膜是由中央为圆柱状的六角竖直孔阵列组成的, 孔的轴向与其表面垂直, 孔道之间相互平行, 孔径均一, 孔密度高达 10^{11} 个 $\cdot\text{cm}^{-2}$ 。在多孔层的底部与金属铝基底之间有一层 Al_2O_3 阻挡层。

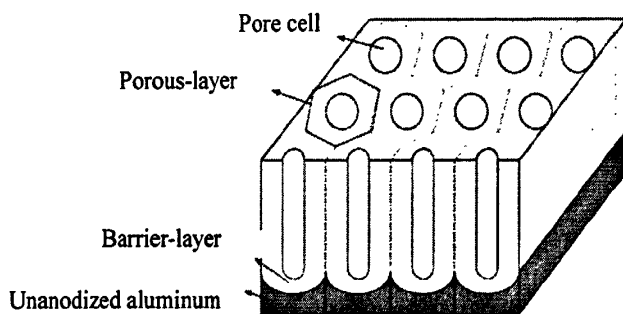


图 3-1 多孔阳极氧化铝模板结构示意图

Fig. 3-1 Schematic diagram showing the porous alumina structure

3.2 结果与讨论

3.2.1 多孔 AAO 膜的制备和表征结果

我们制备了孔径约为 20 nm, 70 nm 和 200 nm 的多孔阳极氧化铝模板。制备条件列于表 3-1 中。

表 3-1 不同孔径 AAO 模板的制备条件

Table 3-1 The preparation condition of the porous alumina membranes

	电解液 (wt%)	电压 (V)	温度 (°C)	电解时间 (min)	孔径 (nm)
1	14% H ₂ SO ₄ +1% H ₂ C ₂ O ₄	19	0	180	20
2	4% H ₂ C ₂ O ₄	40	0	240	70
3	5.5% H ₃ PO ₄	70	0	240	200

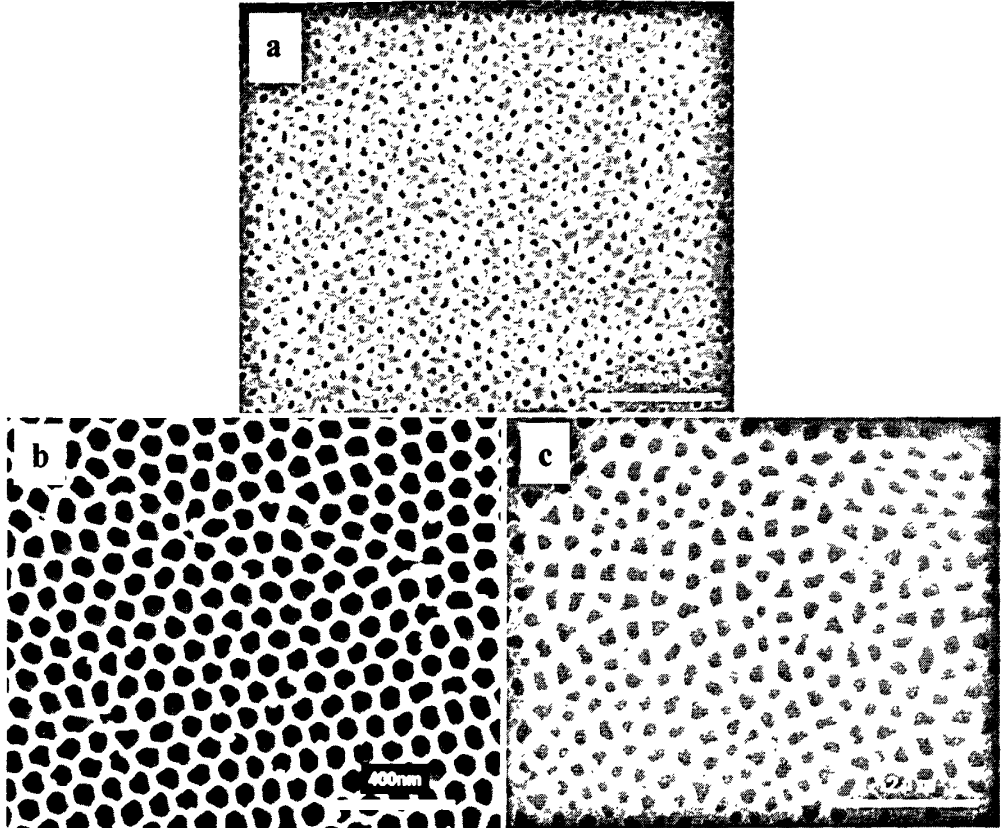


图 3-2 孔径为(a)20 nm (b)70 nm 和(c)200 nm 的多孔 AAO 模板的 SEM 正面照片

Fig. 3-2 AAO membrane SEM image of the top surface (a) 20 nm (b) 70 nm 和 (c) 200 nm

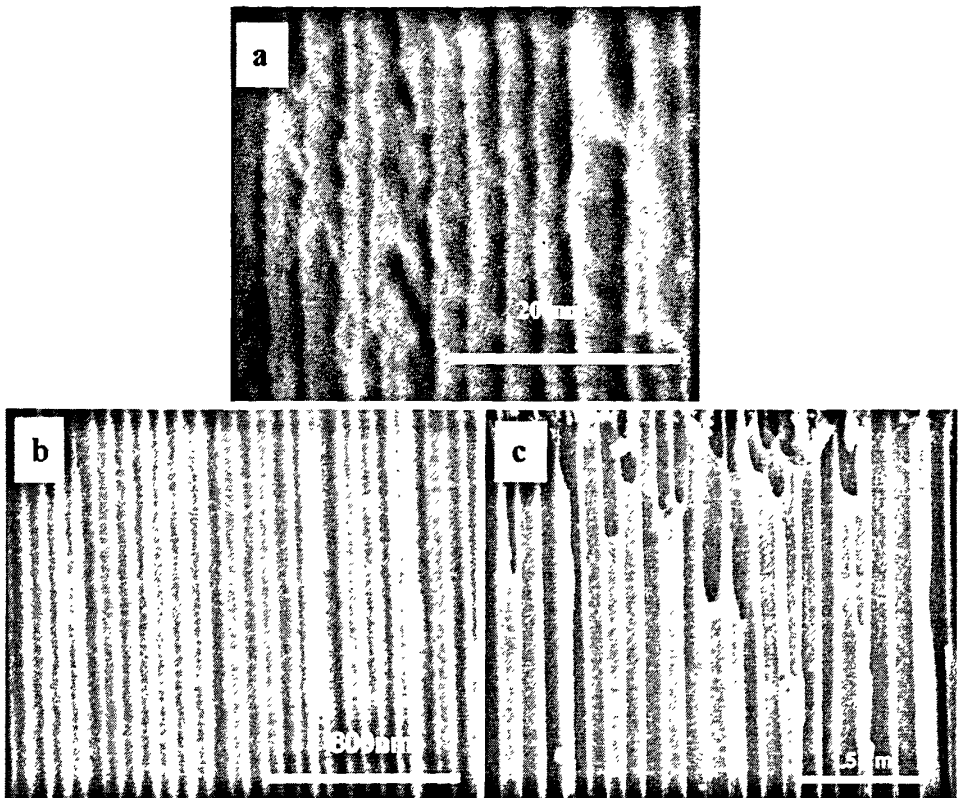


图 3-3 孔径为(a)20 nm (b)70 nm 和(c)200 nm 的阳极氧化铝模板截面 SEM 照片
Fig. 3-3 AAO membrane SEM image of the side face (a) 20 nm (b) 70 nm and (c) 200 nm

图3-2a, 3-2b和3-2c分别为制备的孔径为20 nm,70 nm和200 nm的氧化铝模板正面SEM扫描电镜照片。图3-3a, 3-3b和3-3c为制备的孔径为20 nm,70 nm和200 nm的氧化铝模板侧面SEM扫描电镜照片。制备条件见表3-1。模板的孔径分布基本均匀,孔的分布几乎接近六角排列。从模板的截面看,内部孔道较直,且分叉较少。实验发现,比较硫酸草酸混合电解液和磷酸电解液,使用草酸电解液得到的孔径为70 nm的氧化铝模板孔的形状更规则。

3.2.2 多孔 AAO 膜的形成机制

多孔氧化铝膜是将金属铝置于酸性溶液中经电化学阳极氧化制备而成。铝箔在酸性溶液中阳极氧化的电化学反应机制是:



在此同时,酸对生成的氧化铝膜也进行化学溶解,其反应如下:



对于多孔阳极氧化铝模板的形成机理,有许多模型体系^[57,58],而能被大多数人认可的是阳极氧化的过程与Al/Al₂O₃界面处的应变场相关。他们认为,在阳极氧化早期,Al₂O₃的生成速率大于它被电解液溶解的速率,于是在电解液和金属铝之间会生成Al₂O₃阻挡层。而阳极氧化的过程中,Al³⁺被不断释放到溶液中(即氧化铝阻挡层的溶解),当阻挡层的厚度达到某一临界值后,它将不再增厚。Al³⁺被不断释放到溶液中,余下的O²⁻的离子流扩散到Al/Al₂O₃界面处会不断继续形成阻挡层,于是Al³⁺和O²⁻在阻挡层中形成离子流扩散,如图3-4所示。而由于铝氧化成Al₂O₃使得本身体积膨胀,于是,在未氧化的铝和氧化铝阻挡层之间,就会产生一个应变场,这时电解液的溶解作用开始在阻挡层的表面生成孔,随后溶解与生成速率达到平衡,阻挡层在平衡态下保持一致的厚度不断形成,众所周知,系统的应变势能总是向趋于最低的方向变化,以达到最稳定的状态。由于六角状密排多孔结构是能使应变势能达到最低的排列,因此,自组装纳米孔阵列选择了这种六角密排的形式作为其分布结构。

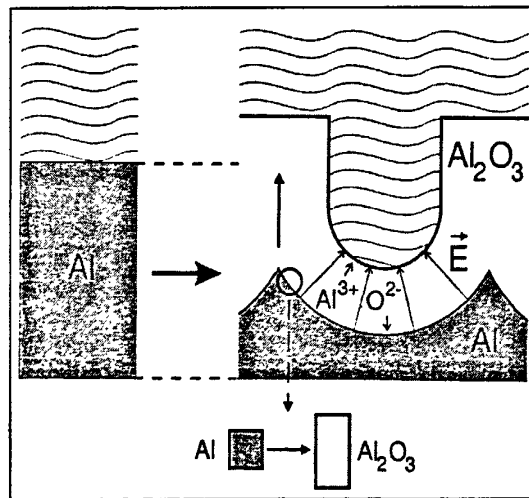


图 3-4 多孔 AAO 膜形成机理示意图^[57]

Fig. 3-4 Schematic diagram of the formation of porous alumina structure fabrication

3.2.3 阳极氧化铝模板制备的一些经验性结论

许多文献报导了电解液组成和电解电压与阳极氧化铝模板的孔径的关系^[59],我们通过分析不同孔径的氧化铝模板的制备过程,得出了一些与文献相关报导一致的结论。

(1) 阳极氧化铝模板的孔径与阳极氧化的电流密度和时间无关,只与使用的电解

液及电压等因素有关。

(2) 阳极氧化铝模板的厚度随阳极氧化的时间和电压的增加而增加。改变电解液的组成和电解电压,可以得到不同孔径和不同厚度的模板,因此可自由地控制孔的长径比。

(3) 随着电解时间的延长,孔的排布越接近规则的六方阵列。

3.3 小结

本章采用电化学阳极氧化法在不同的电解条件下成功制备出孔径为20 nm、70 nm和200 nm的AAO模板,为本论文后续电化学沉积金属结构的研究奠定基础。实验结果表明,多孔AAO模板具有高度有序,呈六方排列的均匀孔洞,孔径的大小随电压的升高而增大,模板孔道的有序程度随氧化时间的延长而增加。

第四章 模板法电化学沉积镍纳米线和纳米管及其机理研究

4.1 引言

金属纳米线和纳米管阵列在催化, 磁性, 光学等方面应用广泛。目前, 模板法电化学沉积制备的金属纳米管, 大部分使用直流电恒电流模式进行电化学沉积, 此方法无法控制管壁的厚度。电化学方法沉积金属纳米管和纳米线的机理研究中, 大部分将金属纳米管的生长主要归因于众所周知的尖端优势影响因素, 以及还原的金属原子与阳极氧化铝孔道内表面的结合能的高低和过电位的因素。

本章中, 我们通过加入络合剂的方式减小游离的金属离子浓度, 以降低金属还原速度, 同时在一定程度上增加尖端优势的作用, 实现了镍纳米线结构到纳米管结构的转变, 并对纳米管管壁的厚度有一定的调控作用。我们认为影响纳米线和纳米管生长的关键因素是管壁生长速度(V_w)和管底部生长速度(V_b)。

4.2 结果与讨论

4.2.1 电解液浓度与还原电位对制备镍纳米线和纳米管形貌的影响

表 4-1 电化学沉积镍纳米线和纳米管的实验条件及结果(-1.5 V)

Table 4-1 The electrochemical deposition conditions and results for preparing Ni nanotubes and nanowires (-1.5 V)

样品编号	沉积电位	电解液配方	结果	对应(图4-1)编号
(1)		0.05 mol·L ⁻¹ NiSO ₄ , 0.1 mol·L ⁻¹ EDTA, 20 g·L ⁻¹ K ₂ HPO ₄ , pH = 11	纳米管	(a)
(2)	-1.5 V	0.01 mol·L ⁻¹ NiSO ₄ , 0.02 mol·L ⁻¹ EDTA, 20 g·L ⁻¹ K ₂ HPO ₄ , pH = 11	纳米管	(b)、(c)
(3)		0.005 mol·L ⁻¹ NiSO ₄ , 0.01 mol·L ⁻¹ EDTA, 20 g·L ⁻¹ K ₂ HPO ₄ , pH = 11	纳米管	(d)
(4)		0.001 mol·L ⁻¹ NiSO ₄ , 0.002 mol·L ⁻¹ EDTA, 20 g·L ⁻¹ K ₂ HPO ₄ , pH = 11	纳米线 (纳米管)*	(e)

*代表样品中参杂少量括号中所表示形态的纳米结构。

将络合剂EDTA添加到二价镍离子溶液中,在不同电解液浓度下,选择三种还原电位(-1.5 V、-1.0 V、-0.5 V)沉积金属纳米结构阵列。由于络合剂的添加会将游离的金属离子的浓度范围控制在 $10^{-16} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右,在使用较负的还原电位-1.5 V和-1.0 V时,氢气较金属更易析出,故为了避免只出现析氢反应,实验采取较高的pH值以调整体系具有更负的析氢电位。选取 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NiSO}_4$ 和 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ EDTA}$ 的溶液作为最大浓度,是由于 $\text{pH} = 11$ 时,浓度过高的溶液会产生沉淀。

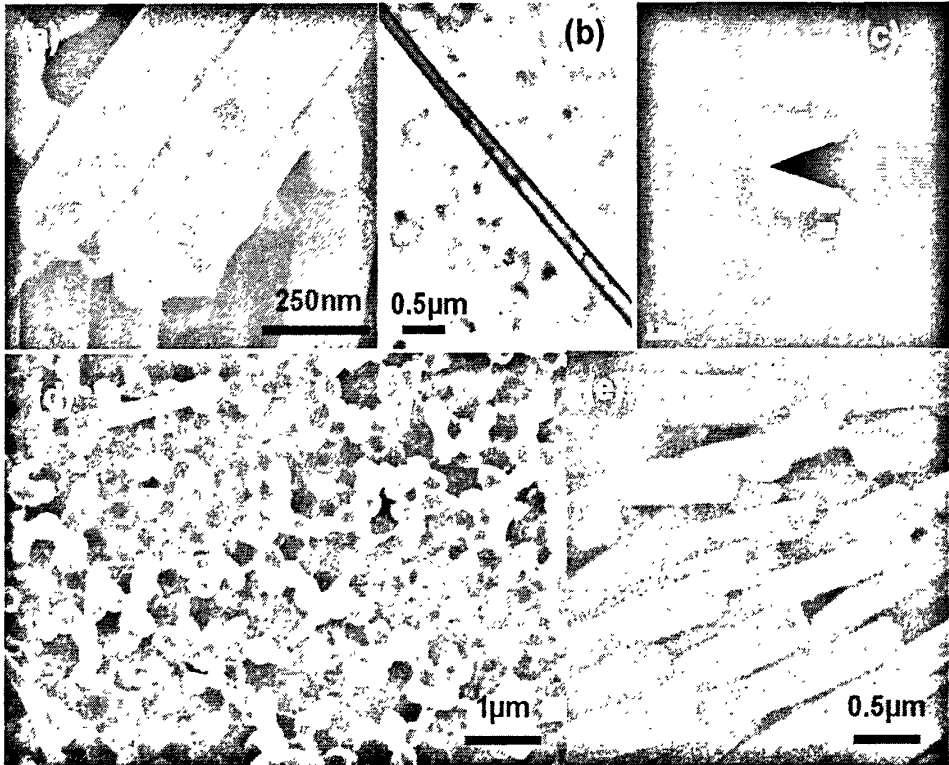


图 4-1 还原电位为-1.5 V 时,不同浓度下得到的 SEM、TEM 及 ED 衍射照片(a)镍纳米管顶端形貌的 SEM 照片(样品 1)(b)镍纳米管的透射电镜 TEM 照片(样品 2)(c)镍纳米管的电子衍射(ED)照片(样品 2)(d)镍纳米管顶端形貌的 SEM 照片(样品 3)(e)镍纳米线顶端形貌的 SEM 照片(样品 4)

Fig. 4-1 Results for preparing Ni nanotubes and nanowires with different concentration of electrolyte at -1.5 V (a) Top view of the Ni nanotubes (sample 1) (b) Typical TEM image of a piece of Ni nanotubes (sample 2) (c) Selected area electron diffraction pattern acquired from a 200 nm diameter Ni nanotube (sample 2) (d) Top view of the Ni nanotubes (sample 3) (e) Top view of the Ni nanowires (sample 4)

图4-1是还原电位为-1.5 V时不同浓度条件下制备的Ni纳米线和Ni纳米管SEM, TEM照片以及ED衍射照片。由SEM照片a、d、e可以看出,电化学沉积过程中,AAO模板的孔道对所制备的纳米线和纳米管的形貌起到限制作用,从而得到大量结构均匀的Ni纳米线和Ni纳米管的阵列,垂直高度有序。Ni纳米线的平均直径约为200 nm,等同于氧化铝模板的孔径。Ni纳米管的管壁厚度随电解液浓度和还原电位的变化而变化,

较高浓度下如样品(1), 得到的金属纳米管管壁较薄(图4-1a), 而当浓度减小时, 管壁的厚度逐渐增大(图4-1d)。浓度减至 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 样品相貌转化为纳米线(图4-1e), 并有少量的纳米管夹杂其中。

图4-1b和4-1c为Ni纳米管的TEM照片和该纳米管的电子衍射图。透射电子显微镜图像清楚地显示了镍纳米管典型的中空结构。衍射图中的衍射点分别对应于立方Ni的(111), (200)和(220)衍射面, 说明该纳米粒子中的Ni为面心立方晶型。

图4-2是还原电位为-1.0 V时不同浓度条件下制备的Ni纳米线和Ni纳米管SEM照片。可以看出, 这个电位条件下仍得到大量的Ni纳米线或Ni纳米管的阵列, NiSO_4 浓度为 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下如表4-2中的样品(1), 得到的金属纳米管管壁(图4-2a)比同浓度条件下-1.5 V电位沉积的纳米管(图4-1a)管壁稍厚。当浓度减小时, $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下制备的样品为金属纳米管(图4-2b), $0.005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下制备出金属纳米线, 并有少量的纳米管夹杂于其中(图4-2c), 浓度降至 $0.001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 纳米管和纳米线并存, 纳米线的口端出现碗状的结构(图4-2d)。使用-1.0 V电位制备的金属纳米结构阵列中, 部分条件下纳米管和纳米线共存, 不能得到形貌均一的纳米结构阵列。

表 4-2 电化学沉积镍纳米线和纳米管的实验条件及结果(-1.0 V)

Table 4-2 The electrochemical deposition conditions and results for preparing Ni nanotubes and nanowires (-1.0 V)

样品编号	沉积电位	电解液配方	结果	对应(图4-2)编号
(1)	-1.0 V	$0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NiSO}_4, 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA, $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ K}_2\text{HPO}_4, \text{pH} = 11$	纳米管	(a)
(2)		$0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NiSO}_4, 0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA, $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ K}_2\text{HPO}_4, \text{pH} = 11$	纳米管	(b)
(3)		$0.005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NiSO}_4, 0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA, $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ K}_2\text{HPO}_4, \text{pH} = 11$	纳米线 (纳米管)*	(c)
(4)		$0.001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NiSO}_4, 0.002 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA, $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ K}_2\text{HPO}_4, \text{pH} = 11$	纳米线 (纳米管)*	(d)

*代表样品中参杂少量括号中所表示形态的纳米结构。

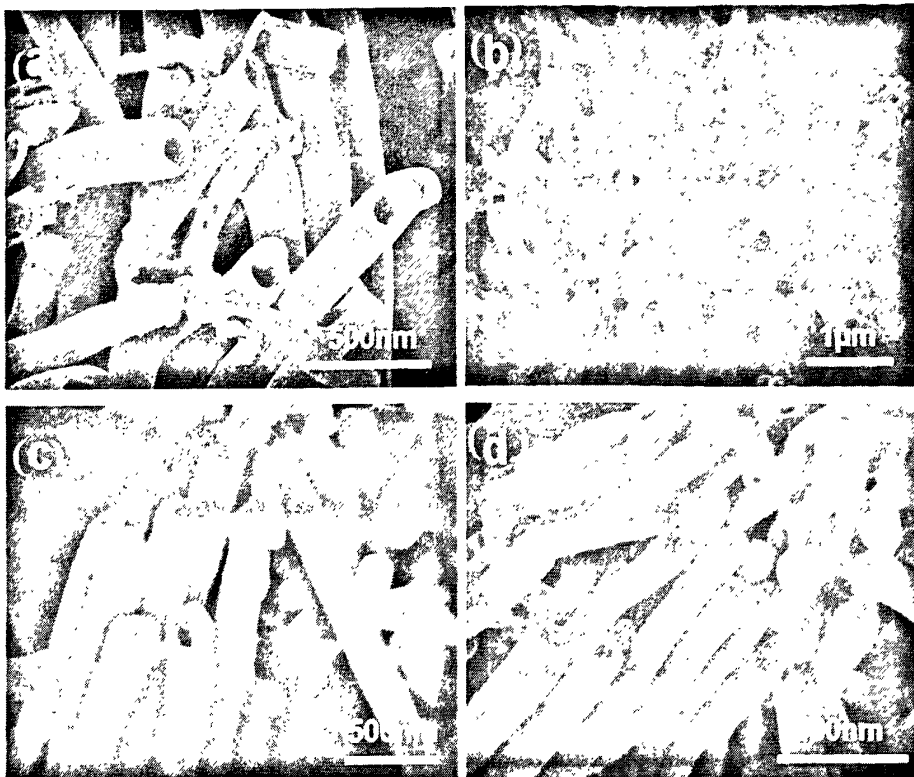


图4-2 还原电位为-1.0 V时,不同浓度下得到的样品SEM照片(a)镍纳米管顶端形貌的SEM照片(样品 1) (b)镍纳米管顶端形貌的 SEM 照片(样品 2) (c)镍纳米线顶端形貌的 SEM 照片(样品 3) (d)镍纳米线以及纳米管顶端形貌的的 SEM 照片(样品 4)

Fig. 4-2 Results for preparing Ni nanotubes and nanowires with different concentration of electrolyte at -1.0 V (a) Top view of the Ni nanotubes (sample 1) (b) Top view of the Ni nanotubes (sample 2) (c) Top view of the Ni nanowires (sample 3) (d) Top view of the Ni nanowires and nanotubes (sample 4)

表 4-3 电化学沉积镍纳米线和纳米管的实验条件及结果(-0.5 V)

Table 4-3 The electrochemical deposition conditions and results for preparing Ni nanotubes and nanowires (-0.5 V)

样品编号	沉积电位	电解液配方	结果	对应编号(图4-3)
(1)	-0.5 V	0.05 mol·L ⁻¹ NiSO ₄ , 0.1 mol·L ⁻¹ EDTA, 20 g·L ⁻¹ K ₂ HPO ₄ , pH = 11	纳米线	(a)、(b)
(2)		0.01 mol·L ⁻¹ NiSO ₄ , 0.02 mol·L ⁻¹ EDTA, 20 g·L ⁻¹ K ₂ HPO ₄ , pH = 11	纳米线	(c)
(3)		0.005 mol·L ⁻¹ NiSO ₄ , 0.01 mol·L ⁻¹ EDTA, 20 g·L ⁻¹ K ₂ HPO ₄ , pH = 11	纳米线 (纳米管)*	
(4)		0.001 mol·L ⁻¹ NiSO ₄ , 0.002 mol·L ⁻¹ EDTA, 20 g·L ⁻¹ K ₂ HPO ₄ , pH = 11	纳米管	(d)

*代表样品中参杂少量括号中所表示形态的纳米结构。

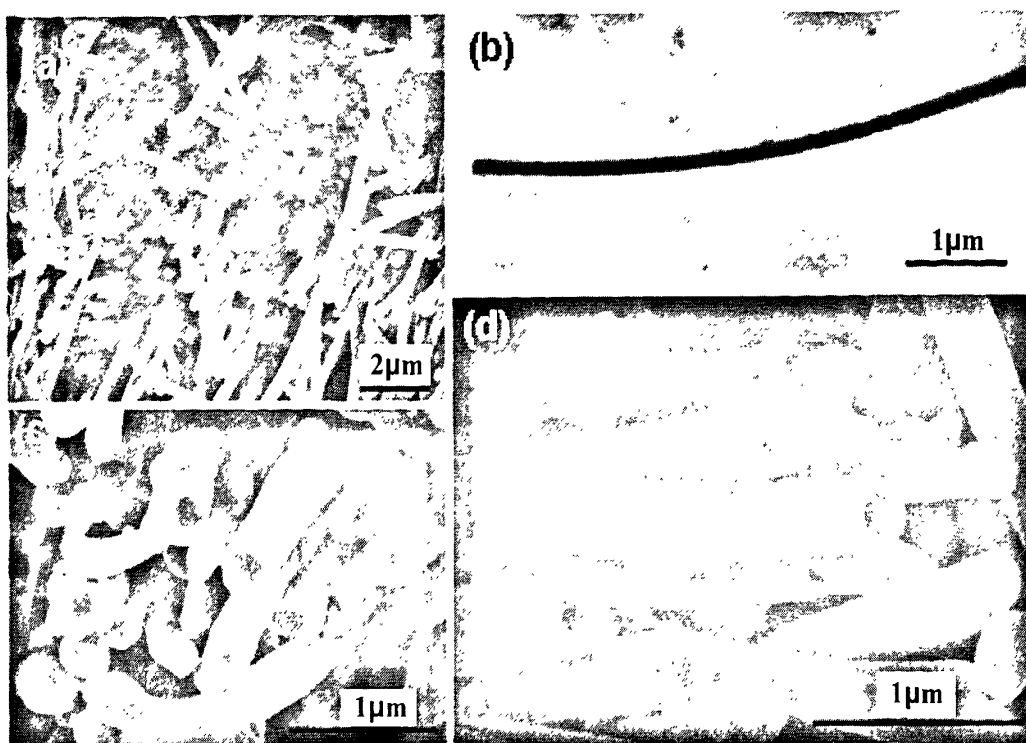


图4-3 还原电位为-0.5 V时,不同浓度下得到的样品SEM照片(a)镍纳米线顶端形貌的SEM照片(样品1)(b)镍纳米线的透射电镜TEM照片(样品1)(c)镍纳米线SEM照片(样品2)(d)镍纳米线顶端形貌的SEM照片(样品4)

Fig. 4-3 Results for preparing Ni nanotubes and nanowires with different concentration of electrolyte at -0.5 V (a) Top view of the Ni nanowires (sample 1) (b) Typical TEM image of a piece of Ni nanotubes (sample 1) (c) Top view of the Ni nanowires (sample 2) (d) Top view of the Ni nanotubes (sample 4)

图4-3是还原电位为-0.5 V时不同浓度条件下制备的的Ni纳米线和Ni纳米管SEM和TEM照片。由SEM照片图4-3a、4-3c和4-3d可以看到大面积结构均匀的Ni纳米线或Ni纳米管的阵列。所得到的样品较之使用-1.5 V还原电位得到的样品形貌上有较大改变。当电解液的浓度高而还原电位较正时,镍纳米线的形貌如图4-3a和4-3c所示,但随着浓度的降低,则形成管壁较厚的纳米管,见图4-3d。图4-3b为Ni纳米管的的TEM照片。透射电子显微镜图像清楚地显示了镍纳米线的实心结构。

图4-4a为镍纳米管(电沉积条件见表4-1(2) $C_{NiSO_4} = 0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_{EDTA} = 0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_{K_2HPO_4} = 20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $U_{cd} = -1.5 \text{ V}$)的XPS谱。图4-4b为镍纳米线(电沉积条件见表4-3(1) $C_{NiSO_4} = 0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_{EDTA} = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_{K_2HPO_4} = 20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $U_{cd} = -0.5 \text{ V}$)的XPS谱,两个XPS谱图均是利用软件XPS PEAK进行图形拟和。通过拟和的XPS谱我们可以看出纳米管和纳米线样品中单质镍结合能为853.1 eV,与文献报道的单质镍的结合能

852.7 eV比较吻合, 证明Ni纳米管和Ni纳米线的主要成分均为单质镍。其中掺杂了少量的氧化镍成分, 这是由于暴露在空气中, 表面的单质镍被氧化的缘故。

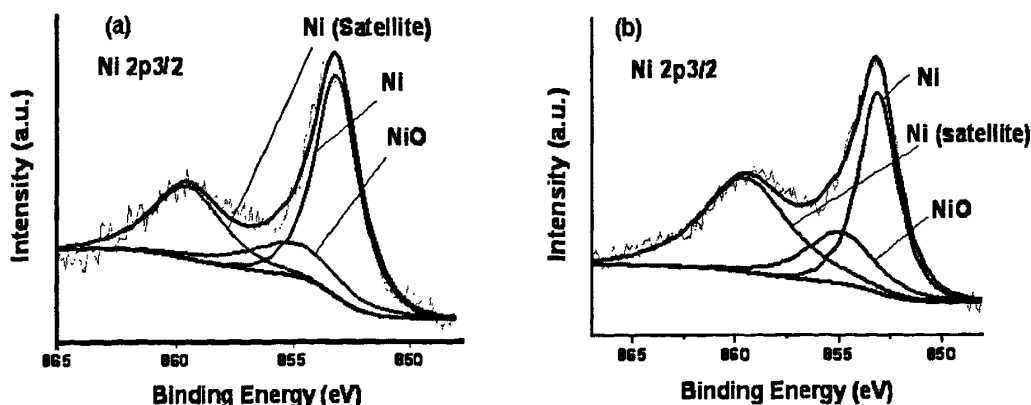


图 4-4 镍纳米管和镍纳米线的 XPS 谱 (a)镍纳米管 XPS 谱 (b)镍纳米线的 XPS 谱

Fig. 4-4 Ni 2p_{3/2} peak in the XPS spectrum of Ni nanotubes and nanowires (a) Ni 2p_{3/2} peak in the XPS spectrum of Ni nanotubes (b) Ni 2p_{3/2} peak in the XPS spectrum of Ni nanowires

4.2.2 加入络合剂对制备镍纳米线和纳米管的影响

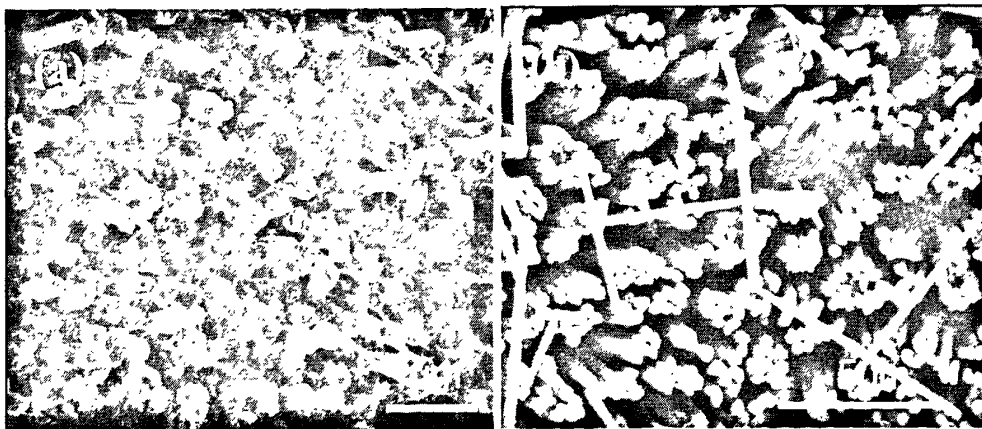


图 4-5 镍纳米管和纳米线的 SEM 照片 (a)镍纳米管 (b)镍纳米线

Fig. 4-5 SEM images of nickel nanotube and nickel nanowire arrays (a) nickel nanotube arrays (b) nickel nanowire arrays

在溶液(0.01 mol·L⁻¹ NiSO₄, 0.02 mol·L⁻¹ EDTA, 20 g·L⁻¹ K₂HPO₄, pH = 11)中进行电化学沉积, 选取还原电位为-1.5 V时, 可以制备镍纳米管, 其SEM形貌图见图4-5a。镍纳米管阵列高度有序, 外径等同于氧化铝模板内的小孔孔径为200 nm, Ni纳米管内直径为140 nm-160 nm左右, 管壁的厚度约为20 nm-30 nm。在不添加EDTA相同的NiSO₄浓度的溶液中(0.01 mol·L⁻¹ NiSO₄), 用相同的还原电位-1.5 V进行电沉积, 则得到镍纳

米线阵列，其SEM形貌图见图4-5b。镍纳米线阵列结构均匀，垂直高度有序，平均直径约为200 nm，等同于氧化铝模板的孔径(200 nm)。

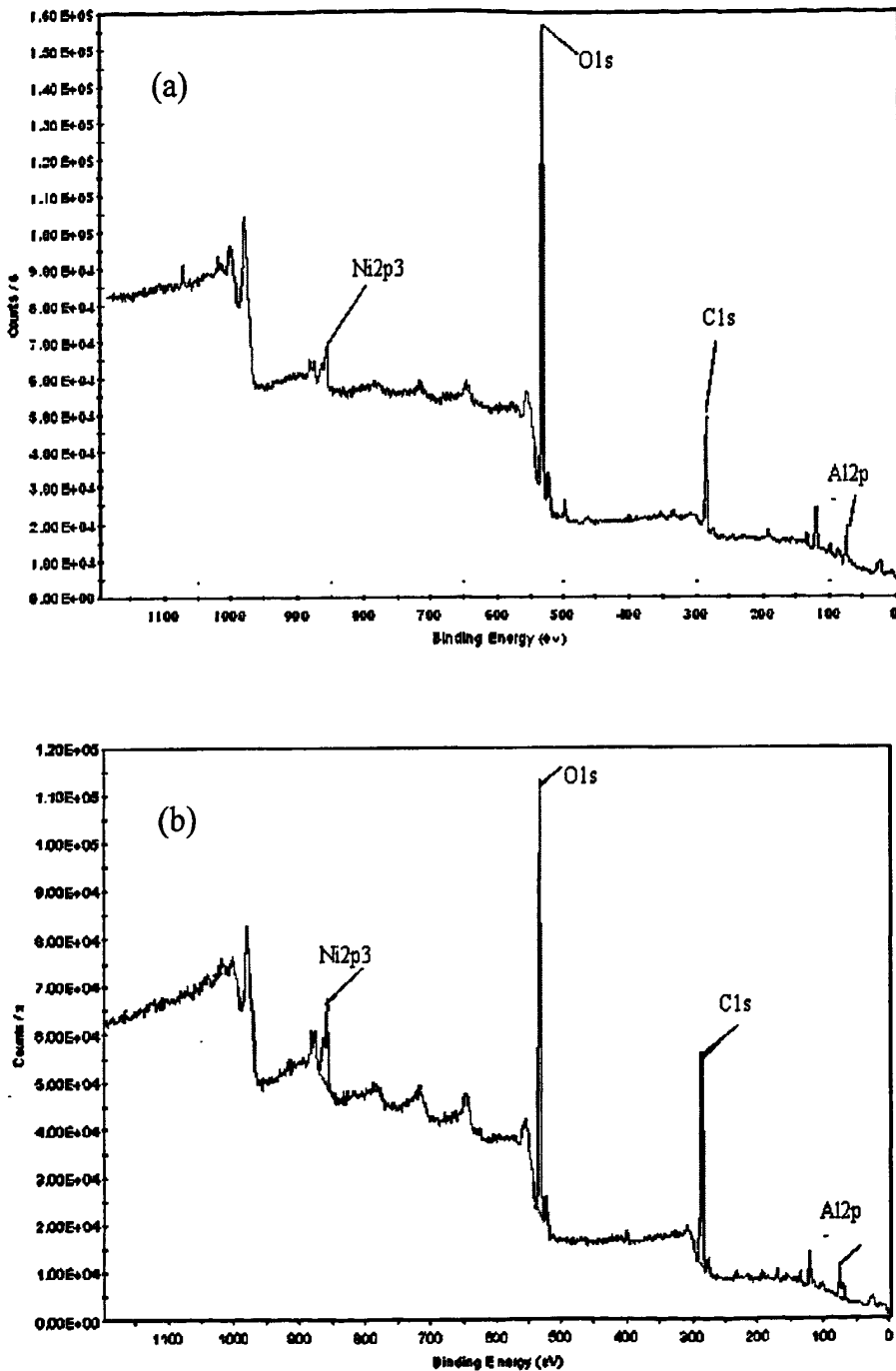


图 4-6 (a)镍纳米管 XPS 谱 (b)镍纳米线的 XPS 谱.

Fig. 4-6 Full survey XPS spectra for (a) Ni nanotubes (b) Ni nanowires

图4-6a为镍纳米管的XPS谱，图4-6b为镍纳米线的XPS谱，由谱图可以看出，结合能均为853 eV左右，与文献报道的单质镍的结合能吻合。故两者均为单质镍的存在形

式。

EDTA的加入使得电沉积纳米结构的形貌实现了从纳米线到纳米管的转变。纳米线的整体(壁和中心)生长可以看作是以中心为主,垂直方向增长速度起主导作用,而作为主导方向平行于管壁的纳米管的生长则可能是由于尖端优势生长的影响。我们认为,在金属离子的还原过程中,如果管壁的增长速度(V_w)比底部(V_b)的增长速度高则可以制备纳米管。以上结果表明,络合剂EDTA与金属离子的结合作用和尖端生长应同时考虑为制备纳米管的影响因素。通常在电流作用下,反应物粒子在阴极表面发生还原反应并形成新相(金属)。电沉积过程一般包括以下几个步骤;

- (1) 液相传质步骤-反应物粒子由溶液内部向电极表面附近传送;
- (2) 电化学转化步骤-将溶液中粒子的形态转化为界面上放电粒子的形态;
- (3) 电子转移步骤-反应物粒子在电极表面上得到电子的反应;
- (4) 结晶步骤-放电后粒子在界面另一边的固相表面形成新相。

而对加入EDTA后金属离子的电沉积过程则可分为三个步骤,如下所述。

1) EDTA与金属离子的结合作用。根据溶液pH值的不同,在溶液中的EDTA的形式有七种(H_6Y^{2+} , H_5Y^+ , H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} , Y^{4-})。当pH>10时,形成 NiY^{2-} ,这种离子为各种形态的EDTA中可与镍二价离子结合最为牢固的一种。而同时,这种络合物会发生解离,溶液中仍然有游离的 Ni^{2+} 离子的存在。络合与离解平衡如公式4-1所示。



2) NiY^{2-} 和 Ni^{2+} 的离子扩散到电极表面。当 Ni^{2+} 在电极附近耗尽,溶液本体将通过扩散提供 NiY^{2-} 。 NiY^{2-} 稳定常数为 10^{18} ,通过控制EDTA的浓度使得 Y^{4-} 离子量保持在 $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,故而 Ni^{2+} 的浓度可控制在 $10^{-16} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内。

3) Ni^{2+} 被还原进入晶格形成纳米管或纳米线。

沉积的金膜在阳极氧化铝膜形成一个筒状结构的底部,将其作为工作电极。最初的底部有凹形边,会使局部电极产生较高的电场,这时将会产生电荷在尖端聚集的效应,而模板内壁有利于离子的吸附,于是模板内壁与模板孔底部边缘的交界处之间的电极表面将作为金属离子优先沉积的地方。考虑到有效的增长速度是与有效游离 Ni^{2+} 离子浓度密切相关的,加入EDTA会导致 Ni^{2+} 的局部浓度很低,但平衡一旦被打破后又可以得到及时的补充。在尖端优势的支持下,会使壁有较高的沉积速率($V_w > V_b$),

最终引起了金属纳米管的形成。相反，无EDTA的加入，壁部和底部的氧化还原的速度都会非常快，($V_w = V_b$)，使得尖端的影响可以忽略不计，从而最终将得到的纳米线。

4.2.3 模板法电沉积金属纳米线和纳米管的机理

还原电位是电化学沉积的关键因素。当其他条件不变时，降低还原电位会导致较高的电流密度，迅速的提高金属粒子在阴极的还原率，从而改变一维金属纳米结构的最终形态。同时，降低还原电位使得 NiY^{2-} 离子向阳极移动，这与在溶液浓度扩散相反，减少了向阴极扩散的 NiY^{2-} 离子浓度，而还原电位较负时，我们可以忽略 NiY^{2-} 离子向阳极电迁移对扩散所造成的影响。

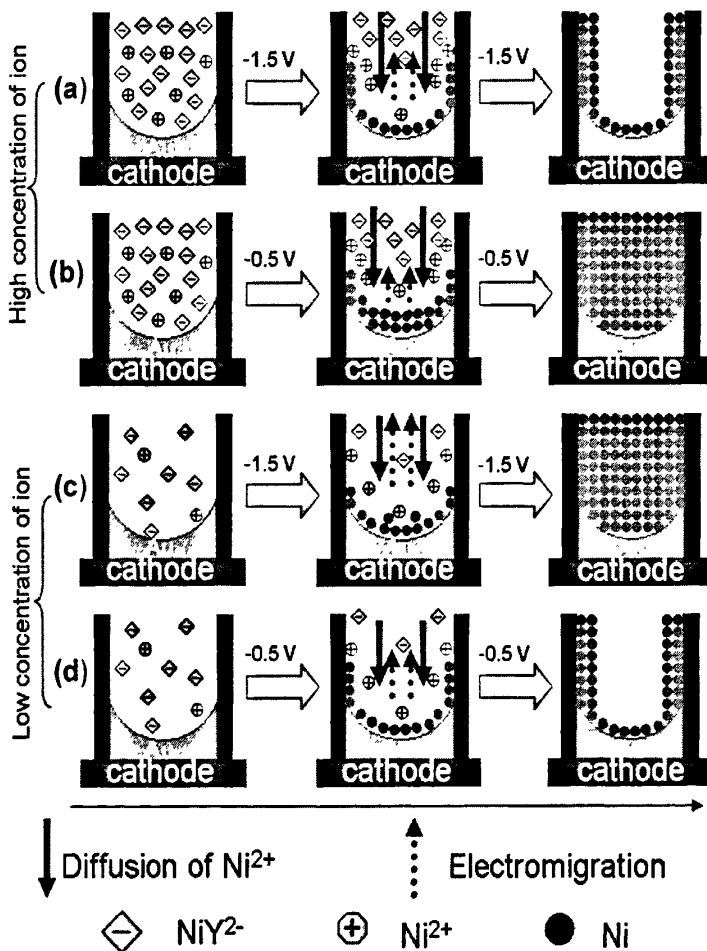


图 4-11 不同条件下电沉积镍纳米管和镍纳米线，其生长过程机理图示

Fig. 4-11 Schematic diagrams of the growth processes of Ni nanotubes and nanowires at different electrodeposition conditions

为了进一步了解了金属纳米管和金属纳米线的生长机理,我们选取使用较负电位(-1.5 V)和较正电位(-0.5 V)得到的实验结果来讨论沉积机理,详细的沉积条件见表4-1和表4-3,样品形貌见图4-1和4-3,电沉积过程机理图见图4-11。

图4-11中(a)和(b)是较高 NiY^{2-} 离子浓度条件下纳米管和纳米线的生长机理图示,对应使用的还原电位分别为 -1.5 V(a)和 -0.5 V(b)。(c)和(d)是较低 NiY^{2-} 离子浓度条件下纳米线和纳米管的生长机理图示,对应使用的还原电位分别为 -1.5 V(c)和 -0.5 V(d)。虚线箭头代表 NiY^{2-} 电迁移的方向,实线箭头代表 NiY^{2-} 扩散的方向,其长度分别代表迁移和扩散的速度大小。

在较高的 NiY^{2-} 离子浓度中,施加较负电位时(-1.5 V)可以得到薄壁镍纳米管。当 NiY^{2-} 离子浓度逐渐减小而氧化还原电位依然维持在-1.5 V,则出现向纳米线的转变。扫描电镜图像(图4-1a、4-1c和4-1d)明确说明样品的形貌由纳米管向纳米线的转变,且纳米管的墙壁逐渐增厚。扫描电镜图像还表明镍纳米管和纳米线的共存。有趣的是,在具有较高 NiY^{2-} 浓度的样品溶液中使用较低的负电位(-0.5 V)可以得到镍纳米线,当电解液的摩尔浓度下降到 $0.001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,在-0.5 V的电位下会出现纳米管。在扫描电镜图像中可以看出,纳米线顶端有碗状结构出现,这是从金属纳米线渐变到金属纳米管的过渡状态。

以上的系统实验能更好地了解还原电位和电解质的浓度对纳米结构的调节——络合效应和还原电位会对纳米管或纳米线的制备阵列起到调控作用。机理图4-11分别说明在较高在-1.5 V和较低-0.5 V电沉积电位下的离子还原沉积过程。络合作用减慢了离子还原的速度,但在高离子浓度还原电位较负时, V_b 和 V_w 同时有所加快,但尖端效应在这时比较明显,将使得 $V_w > V_b$ 。底部和管壁将开始增长起来,而较快的增长速度将消耗 NiY^{2-} 。导致从本体溶液中 NiY^{2-} 离子更快的扩散到前端,这使尖端的纳米管增长的主导作用。此时,由于高浓度的 NiY^{2-} ,使得离子向阳极的电迁移可以被忽略。

图4-12a为蒸镀金膜的SEM照片,4-12b为在溶液($0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NiSO}_4$, $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ EDTA}$, $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ K}_2\text{HPO}_4$, $\text{pH} = 11$)条件下使用-1.5 V还原电位,沉积120 s时的镍形貌SEM图。通过SEM图我们可以看出,在此条件下,Ni管在初始阶段的确是优先沿壁生长的。

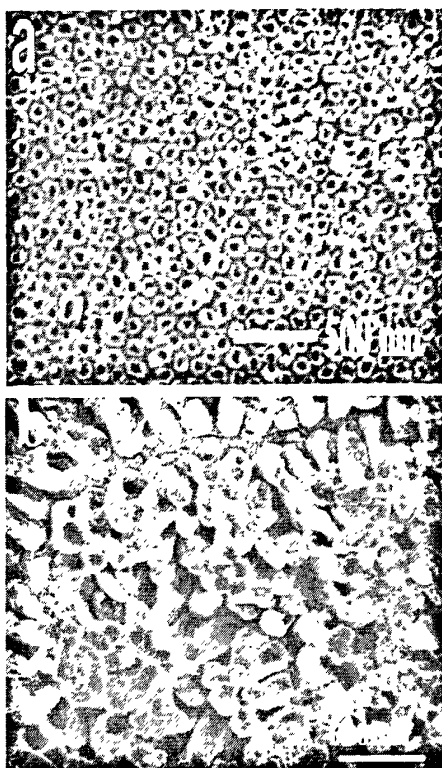


图 4-12 (a)蒸镀的金膜 SEM 照片 (b)沉积 120 s 时的镍的 SEM 形貌图

Fig. 4-12 (a) SEM image of Au film (b) SEM top view of the Ni nanotubes deposited in 120 s

当涉及到具有相同的高浓度溶液的 NiY^{2-} ，同时减少了还原电位(-0.5 V)，离子还原率远远慢于其在-1.5 V的还原率，而扩散率不变，从而使得管壁的生长无法加快。所以边缘优势无法突出其优势，换句话说，低增长率导致了底部和管壁共同成长，以及他们之间的差距无法增大，并最终导致纳米线阵列的形成当 NiY^{2-} 离子的浓度降低到如 $0.001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，纳米结构的制备表示相反的结果，在高离子浓度非常低的水平，即在-1.5 V，还原速率很快，应考虑到较低的扩散速度，以及离子向阳极的电迁移。这两种因素使得扩散的 NiY^{2-} 离子不能支持管壁和管底部的生长，换句话说，当扩散的速度远远不能支持尖端生长所需要的优势生长速度时，尖端优势不能凸现，形貌则以纳米线为主。

反之，还原电位下降时，由于生长速度减慢，同时离子向阳极的电迁移减慢，使得扩散的离子浓度可以支持管壁的生长，使得尖端优势明显起来，从而得到纳米管。

4.3 小结

本章的主要结论如下：

(1) 一系列不同浓度和不同还原电位的制备方法可分别合成Ni纳米线和纳米管的阵列，通过浓度和还原电位的协同作用可控制镍纳米管管壁厚度。在高浓度溶液中，使用较负的电位沉积得到了金属镍纳米管，管壁较薄；较正电位时得到金属镍纳米线。在低浓度的溶液中，还原电位较正时得到了镍纳米管，管壁较厚；较负时得到镍纳米线。利用XPS、SEM、TEM和ED等测试手段对镍纳米管和纳米线的形貌和成分进行了表征分析。证实了金属纳米线和纳米管的形貌结构和元素成分。

(2) 实验结果表明，络合剂EDTA的加入是金属纳米结构形貌从金属纳米线向金属纳米管转变的主要原因。引入的络合剂EDTA与金属离子络合，可控制发生还原的电解质的有效浓度，从而可以调控金属纳米线和纳米管阵列的形貌。

(3) 通过分析电沉积过程中纳米线和纳米管在不同位置生长速率(侧壁(V_w)和底端(V_b))的控制因素，提出了纳米线和纳米管生长的可能机制。当电解质浓度高而还原电位更负时，或者当电解质浓度低而还原电位较正时($V_w > V_b$)，可以获得Ni 纳米管阵列；当电解质浓度高而还原电位较正时，或者当电解质浓度低而还原电位更负时($V_w \approx V_b$)，可以获得Ni纳米线阵列。

第五章 利用金属络合物溶液电化学沉积金属(铜、钴、金)纳米管

5.1 引言

由于金属纳米管阵列具有一系列特殊的物理及化学性能,因而可作为高效的催化剂,高度敏感的气体传感器,上转换非线性光学材料等,所以金属纳米管阵列的可合成是相关学者关注的焦点之一。

上一章,我们采用在 Ni^{2+} 溶液中加入络合剂EDTA电沉积制备了镍纳米管和纳米线阵列。本章中,我们将这一方法应用于铜、金、钴金属纳米管的制备。

5.2 结果与讨论

5.2.1 模板法可控制备铜、金、钴金属纳米线和纳米管阵列

表 5-1 电化学沉积参数设置

Table 5-1 The electrochemical deposition conditions for preparing metal nanotubes and nanowires

样品	还原电位 (V)	时间 (s)	电解液配方
(1) 铜纳米线	-1.2 V	1800 s	0.01 mol·L ⁻¹ CuSO ₄ , 30 g·L ⁻¹ 硼酸, 7.2 g·L ⁻¹ NaCl, 50 g·L ⁻¹ NaSO ₄
(2) 铜纳米管	-1.2 V	1800 s	0.01 mol·L ⁻¹ CuSO ₄ , 0.01 mol·L ⁻¹ EDTA, 100 g·L ⁻¹ K ₂ HPO ₄
(3) 钴纳米管	-1.2 V	1800 s	0.01 mol·L ⁻¹ CoSO ₄ , 0.01 mol·L ⁻¹ EDTA, 20 g·L ⁻¹ K ₂ HPO ₄
(4) 金纳米管	-1.2 V	1800 s	0.01 mol·L ⁻¹ HAuCl ₄ , 0.01 mol·L ⁻¹ EDTA, 0.05 mol·L ⁻¹ K ₂ HPO ₄ , 0.003 mol·L ⁻¹ CoSO ₄

与第四章的制备方法相同,将金属离子与络合剂EDTA进行络合反应后,用电沉积的方法在氧化铝模板中制备铜、钴、和金的纳米管阵列。电化学沉积的电位,沉积时间,电解液成分见表5-1。pH=11时,浓度较高的铜和钴金属离子络合物溶液较长时间放置后易产生沉淀,因此实验中将这两种溶液的pH值调至10。在-1.5 V电位下进行电化学还原时钴络合物溶液会产生较强的析氢反应,所以在沉积过程中使用了较正

的还原电位-1.2 V。

5.2.1.1 电化学模板法制备铜纳米线和纳米管阵列

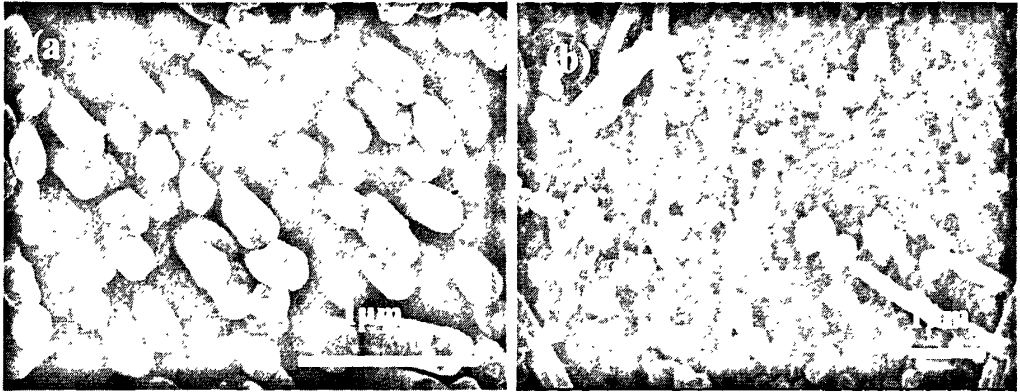


图 5-1 (a)铜纳米线 SEM 照片 (b)铜纳米管 SEM 照片

Fig. 5-1 (a) SEM image of the Cu nanowires (b) SEM image of the Cu nanotubes

EDTA的引入同样得到了高度有序的Cu纳米管阵列。图5-1a是Cu纳米线(制备条件见表5-1(1), $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CuSO}_4$, $30 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 硼酸, $7.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaCl}$, $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaSO}_4$, -1.2 V)的扫描电镜SEM照片,图5-1b为Cu纳米管(制备条件条件见表5-1(2), $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CuSO}_4$, $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ EDTA}$, $100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ K}_2\text{HPO}_4$, $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaOH}$, -1.2 V)由照片可以看出,我们得到大面积结构均匀的Cu纳米线和Cu纳米管的阵列,垂直高度有序。Cu纳米线的平均直径约为200 nm,等同于氧化铝模板的孔径(200 nm)。

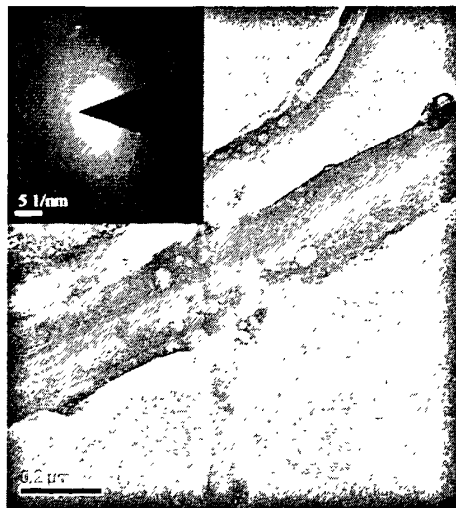


图 5-2 铜纳米管的 TEM 照片和电子衍射(ED)分析

Fig. 5-2 TEM selected area electron diffraction pattern acquired from a 200 nm diameter Cu nanotube

图5-2为Cu纳米管(制备条件见表5-1(1))的的TEM照片,左上角为该纳米管的电子衍射图。图中的衍射点分别对应面心立方Cu的(111), (200)和(220)衍射面,晶胞间距d

分别为为2.08 Å,1.81 Å,1.27 Å，说明该纳米粒子中的Cu为面心立方晶型，明亮的环状衍射说明其为多晶体。

5.2.1.2 电化学模板法制备金纳米管阵列



图 5-3 金纳米管 SEM 照片
Fig. 5-3 SEM image of the Au nanotubes

图 5-3 是 Au 纳米管(制备条件见表 5-1(3))0.01 mol·L⁻¹ HAuCl₄, 0.01 mol·L⁻¹ EDTA, 0.05 mol·L⁻¹ K₂HPO₄, 0.003 mol·L⁻¹ CoSO₄, -1.2 V.^[22]的扫描电镜 SEM 照片，由照片可以看出，可以得到大面积均匀结构的 Au 纳米管的阵列。外径与模板孔径一致，为 200 nm 左右，内径约 100 nm 左右，管壁厚度约 50 nm。

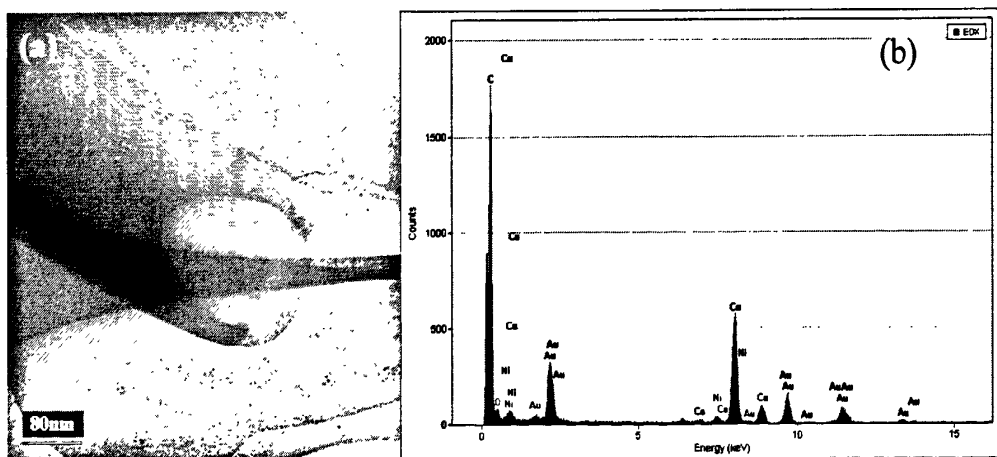


图 5-4 (a)管径为 200 nm 金纳米管的 TEM 照片 (b)金纳米管的 EDX 分析
Fig. 5-4 (a) TEM image acquired from a 200 nm diameter Au nanotube (b) The EDS spectrum of the Au nanotubes

图5-4a为Au纳米管的TEM照片(制备条件见表5-1(3)),从图中可以清晰的看到管的开口部分。图5-4b为TEM照片中金纳米管的EDX谱图分析结果,可以看到其主要成分为Au,少量的Ni和Co是因溶液中含有少量杂质离子。

5.2.1.3 电化学模板法制备钴纳米管阵列

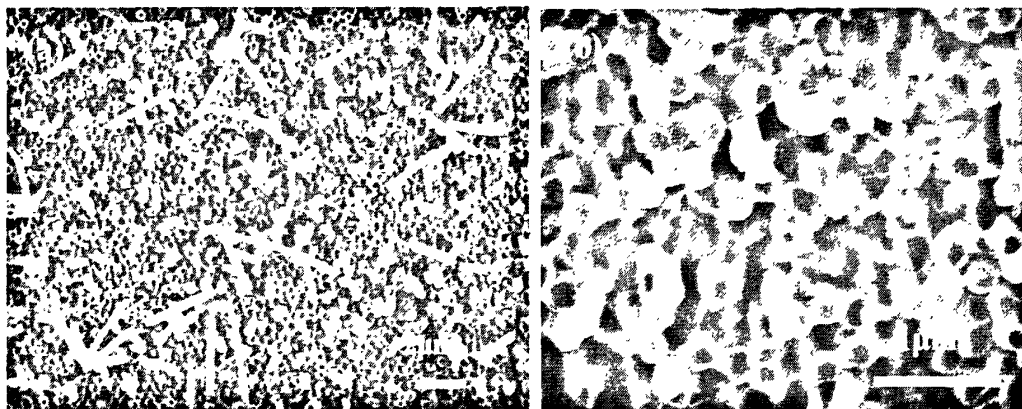


图 5-5 (a)钴纳米管 SEM 低倍照片 (b)钴纳米管 SEM 高倍照片

Fig. 5-5 (a) and (b) are SEM images of the Co nanotubes

图5-5a是Co纳米管(制备条件见表5-1(4), $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CoSO}_4$, $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ EDTA}$, $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ K}_2\text{HPO}_4$, -1.2 V)的扫描电镜SEM低倍照片,图5-5 b为Co纳米管的SEM高倍照片。由照片可以看出,可以得到大面积均匀结构的Co纳米管的阵列。外径与模板孔径一致,为200 nm左右,内径约140 nm左右,管壁厚度约30 nm-40 nm。

5.2.2 不同络合剂对电沉积金属纳米管的影响

我们引入不同的络合剂(EDTA, 酒石酸, 柠檬酸)以讨论络合剂对沉积形貌的影响。由于各种络合剂与 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 离子络合后稳定常数不相同,我们期望可以进一步研究电化学沉积所得到的金属纳米材料结构特点与所加络合物种类的关系。其电解液配比,沉积电位如表5-2所示。由于这两种络合剂与金属离子络合后的稳定性低于EDTA和金属离子形成的络合物的稳定性,在pH值较高时,会产生氢氧化物的沉淀,故通过滴加 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 仅将溶液pH值调制中性。在镍的络合物溶液中使用-1.2 V还原电位进行电沉积时,在AAO模板中没有纳米结构产生,其原因可能是由于溶液的pH值为中性,更易于析出氢气。

表 5-2 电化学沉积铜和钴纳米管参数设置

Table 5-2 The electrochemical deposition conditions for preparing Cu nanotubes and nanowires

样品	还原电位 (V)	时间 (s)	电解液配方
(1) 铜纳米管	-1.2 V	1800 s	0.01 mol·L ⁻¹ CuSO ₄ , 0.01 mol·L ⁻¹ 柠檬酸, pH=7.6
(2) 铜纳米管	-1.2 V	1800 s	0.01 mol·L ⁻¹ CuSO ₄ , 0.01 mol·L ⁻¹ 酒石酸, pH=7.4
(3) 钴纳米管	-1.2 V	1800 s	0.01 mol·L ⁻¹ CoSO ₄ , 0.01 mol·L ⁻¹ 柠檬酸, pH=6.48
(4) 钴纳米管	-1.2 V	1800 s	0.01 mol·L ⁻¹ CoSO ₄ , 0.01 mol·L ⁻¹ 酒石酸, pH=6.8

加入酒石酸和柠檬酸的电解质中使用-1.2 V的还原电位得到铜纳米管, 但是通过SEM电镜照片(图5-6)可以看出, 加入酒石酸的电解液中沉积出的铜纳米管的比较稀疏, 长度不一, 其原因可能源于蒸镀的底层金膜的厚度偏薄, 使得孔道底部部分地方未被覆盖, 不能顺利进行金属还原。加入柠檬酸的电解液中沉积出的铜纳米管则可以形成比较好的铜纳米管阵列。实验条件见表5-2(1)和5-2(2)。

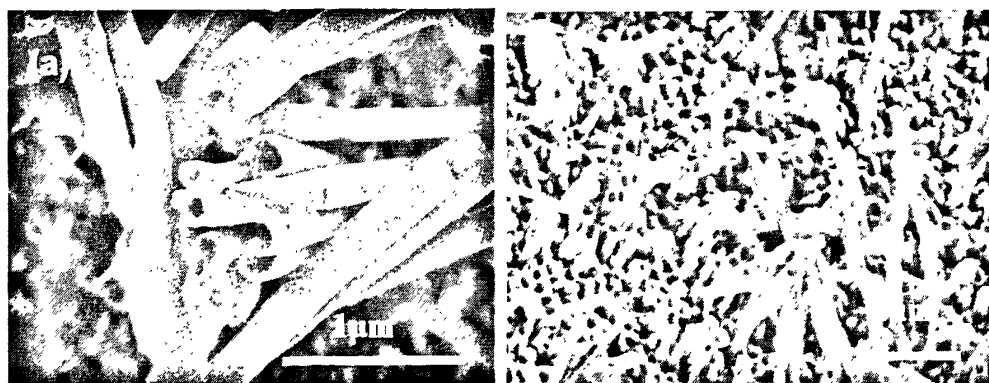


图 5-6 (a)加入酒石酸得到的铜纳米管 (b)加入柠檬酸后得到的铜纳米管

Fig. 5-6 (a) Top view of the Cu nanotubes deposited from the solution with DL-tartaric acid (b) Top view of the Cu nanotubes deposited from the solution with citrate

同样, 加入酒石酸和柠檬酸的电解质中使用-1.2 V的还原电位也可得到钴纳米管, 通过SEM电镜照片(图5-7a)可以看出, 加入酒石酸的电解液中沉积出的钴纳米管和纳米线共存, 长度不一, 这可能是由于酒石酸和钴离子的配位稳定系数较低, 使得溶液中

游离态的金属离子浓度较高,没能很好的控制游离的钴离子浓度,固孔道底部部分(V_w)生长速度较快, $V_w \approx V_b$,形成纳米线。加入柠檬酸的电解液中沉积出的钴纳米管则非常稀疏,无法形成规则的阵列,如图5-7b所示。实验条件见表5-2(3)和5-2(4)。

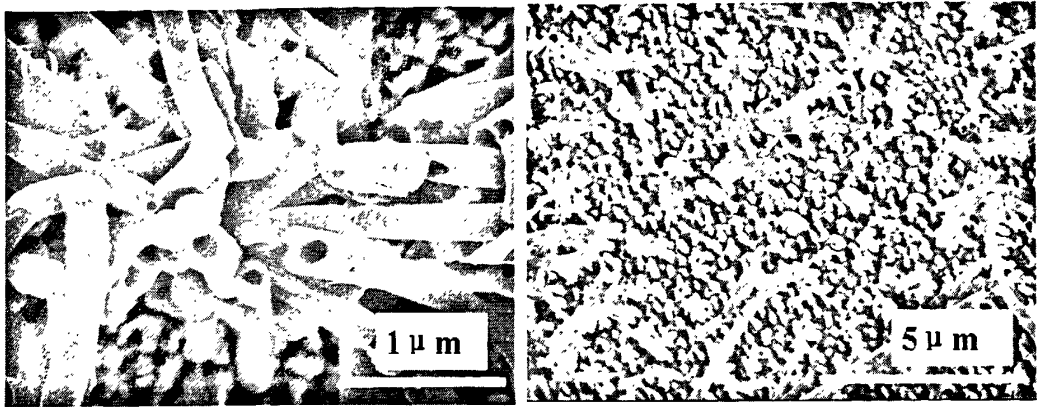


图 5-7 (a)加入酒石酸得到的钴纳米管 (b)加入柠檬酸后得到的钴纳米管

Fig. 5-7 (a) Top view of the Co nanotubes deposited from the solution with DL-tartaric acid (b) Top view of the Co nanotubes deposited from the solution with citrate

总的来说,在加入酒石酸或者柠檬酸钠的电解液中进行电化学沉积,所得的纳米管阵列长度不规则,样品中形成的金属纳米管比较稀疏,对于制备纳米管阵列的效果不佳。

5.3 小结

(1) 在金属离子的溶液中添加络合物EDTA,通过电化学沉积的方法成功制备出铜、钴、金等金属的纳米线和纳米管,由此可以看出,此方法具有一定的普适性。

(2) 尝试利用其他的络合剂如酒石酸和柠檬酸制备金属纳米管,初步探讨了不同络合剂对电沉积金属纳米线和纳米管的影响。实验结果表明利用酒石酸和柠檬酸的金属络合物制备的金属纳米管长度不均匀,阵列中金属纳米管较稀疏,不适合用于制备钴、铜和镍的金属纳米管阵列。

第六章 双炔分子纳米带的合成与表征

6.1 引言

在研究电介质纳米微区电学性能, 半导体薄膜的表面缺陷, 带电的单个纳米粒子以及对纳米粒子充电等领域, 静电力显微镜是一个非常有优势的仪器。静电力显微镜所用的导电针尖既可以作为静电力, 磁力等长程力的传感器, 也可以作为普通原子力显微镜探测原子之间短程力的传感器, 还可以作为纳米级电极表征样品的I-V曲线, 向电介质纳米材料或薄膜中注入电子。双炔类分子在光照, 热以及施加电压条件下会发生聚合反应, 聚合物分子由于共扼主链的存在以显示出不同等颜色, 并且在外界的光、热和压力等条件改变时, 会发生非常明显的颜色变化, 从而产生响应。这种色变行为是可控制的并具有规律, 这就为研究各种化学和生物传感器提供了一个广阔的平台。而其聚合机理的研究也有了很大的进展。已有的研究集中于根据各种表征手段进行推测以及STM原位研究, 但由于STM本身的局限性, 如其只能研究靠近基底的表面二维结构, 且研究的分子局限于侧链为长链烷烃类分子, 所以对于此类双炔类分子的机理研究, 还缺少一种方法可以联系宏观表征和微观分子表征。对于聚合后的表面电势的变化, 也并没有文献报道。所以在这里, 我们试图利用AFM和EFM手段, 结合双炔类分子首先利用AFM原位观测了双炔聚合物在紫外光激发下的聚合过程, 然后通过测定聚合前后聚合物表面电势的变化, 提出其聚合机理。最后利用EFM在针尖施加电压, 检测了双炔聚合在电场诱导下的聚合过程。

6.2 实验部分

6.2.1 主要原料、试剂及仪器

双炔分子(四川师范大学合成, 纯度99%), 甲苯(AR), 乙醇(AR), 硅片, 高定向裂解石墨(HOPG)

6.2.2 双炔聚合物纳米带的自组装合成

准确称量双炔分子0.00012 g, 溶解在0.5 ml甲苯中, 超声使得双炔分子完全溶解(a), 分别取10 μ L, 稀释于0.5 ml无水乙醇(b), 1 ml无水乙醇(c)和0.5 ml甲苯(d), 1 ml

甲苯(e), 原溶液及每种稀释后的样品分别取10 μ L滴在干净的硅片和新鲜解离的石墨表面上, 制备对应于a,b,c,d,e的五种样品。图6-1是实验中使用的双炔分子结构示意图。

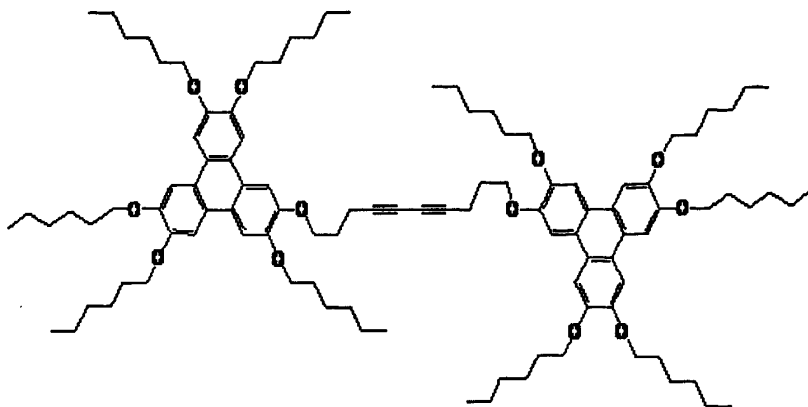
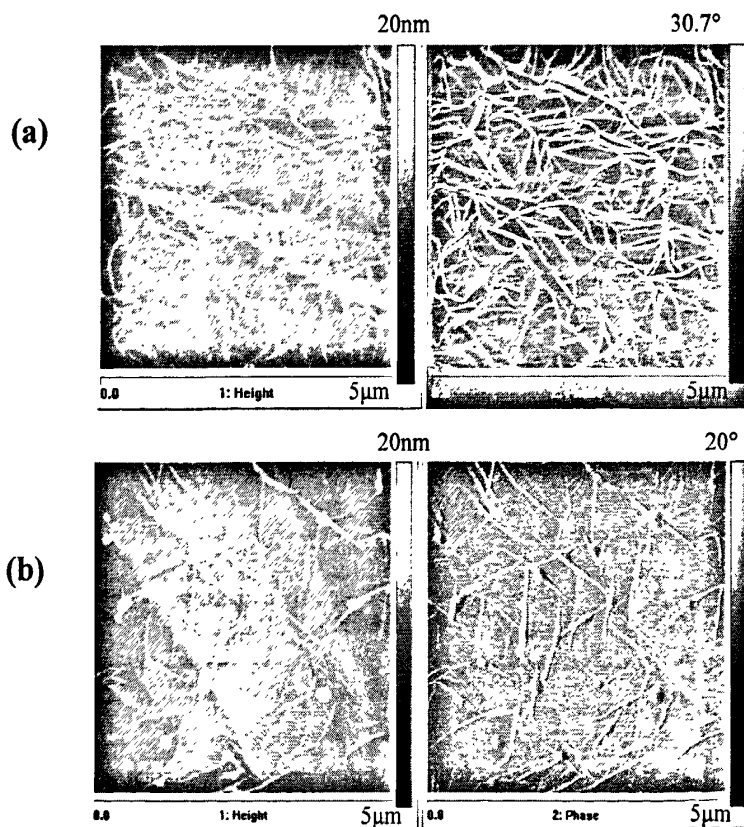


图 6-1 双炔分子结构示意图
Fig. 6-1 The structure of Diacetylene molecules

6.3 结果与讨论

6.3.1 石墨对双炔聚合物纳米带的自组装的诱导作用



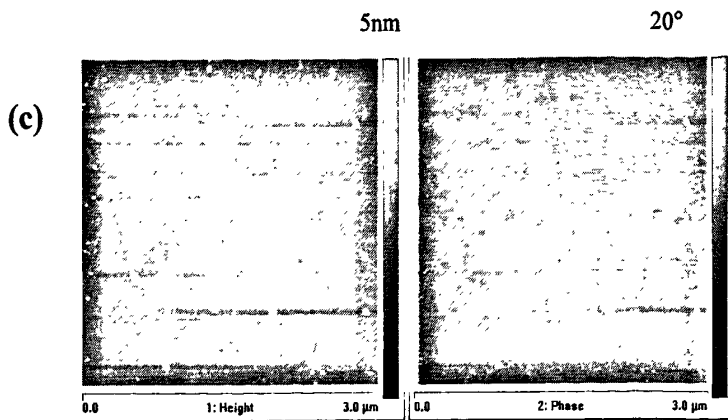


图 6-2 双炔聚合物在石墨上形成纳米带，以上分别为 AFM 高度图(左)和相位图(右)，分别对应不同的样品在石墨上的自组装形式。(a) a 样品，形成比较杂乱的纳米带 (b) b 样品，形成纳米带比较整齐，基本沿着石墨晶格排列 (c) c 样品，形成的纳米带完全按照石墨晶格排列，彼此间成 60° 和 120° 夹角

Fig. 6-2 The Diacetylene molecules can form different formation on graphite surfaces. (a) sample a, they form unorderly nanofiber on graphite surfaces. (b) sample b, The fiber grow along the orientation of the crystal lattice of the graphite. (c) sample c, the molecular were induced by π - π reaction. The fiber will grow along the orientation of the crystal lattice of the graphite. The angle is 60 degree and 120 degree

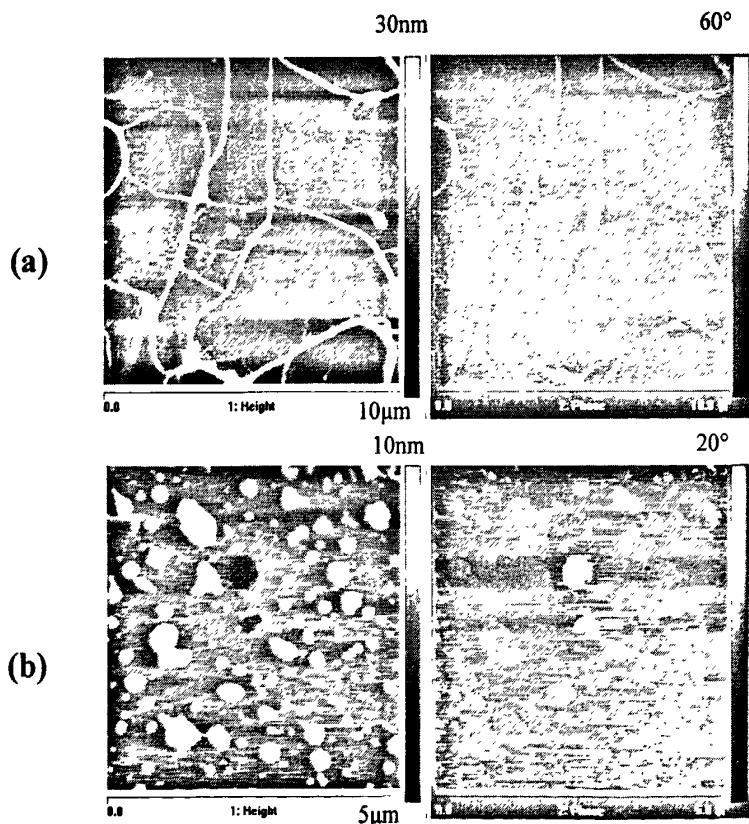


图 6-3 硅片上双炔聚合物纳米带的自组装则不具有规律性 (a) b 样品, (b) e 样品
Fig. 6-3 The Diacetylene molecules form unorderly nanofiber on silicon surfaces (a) sample b, (b) sample e

从AFM图6-2和图6-3可以看出，由于基底的诱导作用不同，溶剂的铺展程度和挥发速度不同，双炔分子自组装的形式是不同的。在石墨上，以乙醇为溶剂，乙醇在石墨上快速铺展，迅速挥发，分子受到石墨基底的诱导作用，形成互为 60° 或者 120° 的纳米带由图6-2b和6-2c所示，并随浓度的增长纳米带趋向于杂乱，这是由于分子层数约高，受到石墨基底的诱导作用越小。以甲苯为溶剂，浓度较小时可以得到相似的结果，较大的浓度时则得到较为杂乱的纳米带。而在硅片的基底上，以乙醇为溶剂的双炔分子则形成杂乱的纳米带，原因是因为硅片对其诱导作用比较小，分子在硅片上容易聚集成比较大的纳米带，如图6-3a所示。当以甲苯为溶剂时，硅片上将出现不同区域不同形貌的情况，大部分区域为密集的球状聚集体，其余部分有少量杂乱的纳米带如图6-3b所示，这是由于甲苯在硅片上的铺展并不均匀造成的局部浓度不均匀。

6.3.2 双炔聚合物在紫外光聚合前后聚合物表面电势的变化及聚合机理

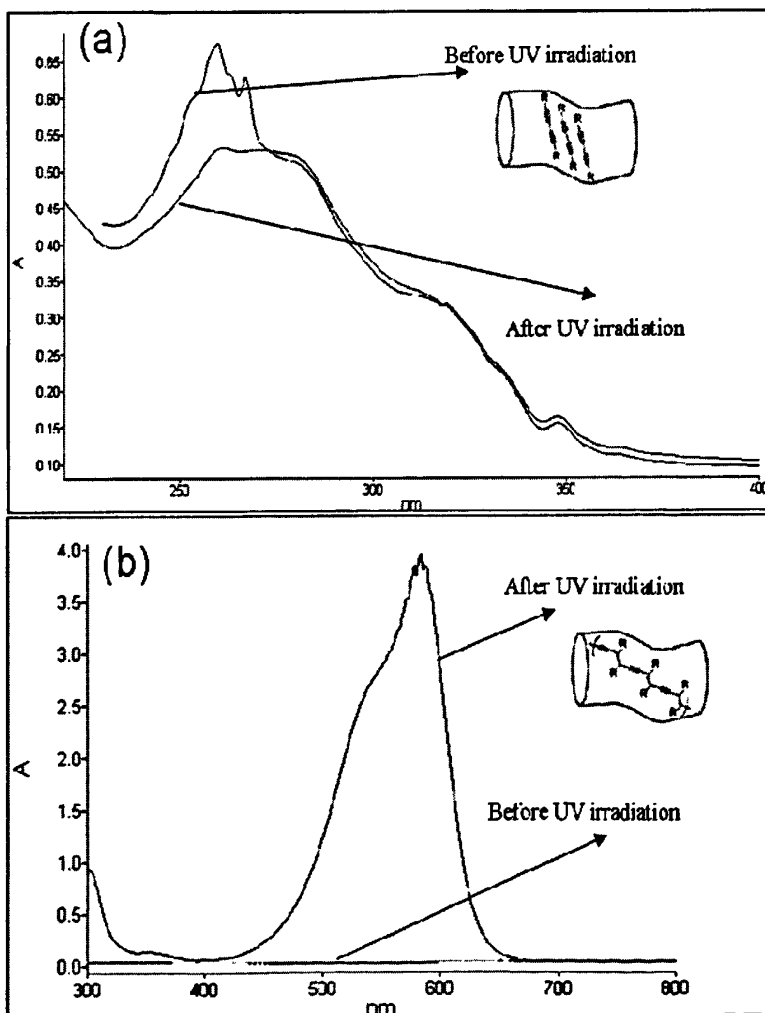


图 6-4 双炔聚合物紫外光照射前后的紫外光谱变化

Fig. 6-4 UV induced changes of diacetylene monitored by UV-Vis spectra

双炔分子的特征峰在256 nm左右, 紫外光照后, 峰值明显下降如图6-4a所示, 代表双炔分子的减少。相对应的, 形成的炔烯共轭结构出现, 在紫外的560 nm左右出现炔烯共轭结构的特征峰如图6-4b所示。证明此双炔分子在紫外光照下可以发生聚合反应。

紫外线照射前, 但紫外线照射后, 双炔分子的表面电势比硅低, 如图6-5和图6-6所示。这一现象的解释是, 紫外光在找诱发形成共轭链, 共轭链的形成见图6-4b右上角的示意图, 这个共轭链是供电子的体系, 将会增加表面电势的强度。而在照射前后, 在圆形标记的地方, 薄膜和纳米带的形貌发生了变化, 逐渐消失了。

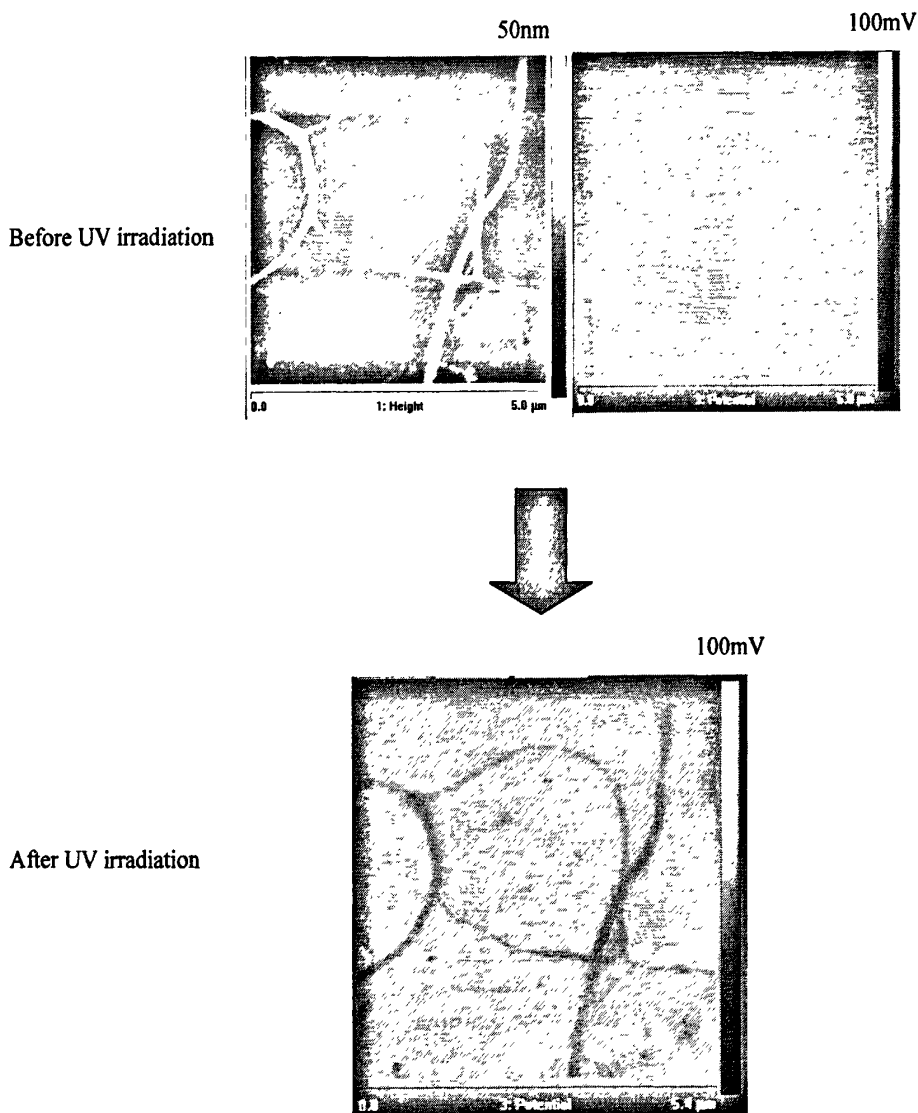


图 6-5 硅片基底上双炔分子紫外光照射前后的表面电势 SP 的变化

Fig. 6-5 The change of diacetylene molecules surface potential on the Silicon Surfaces

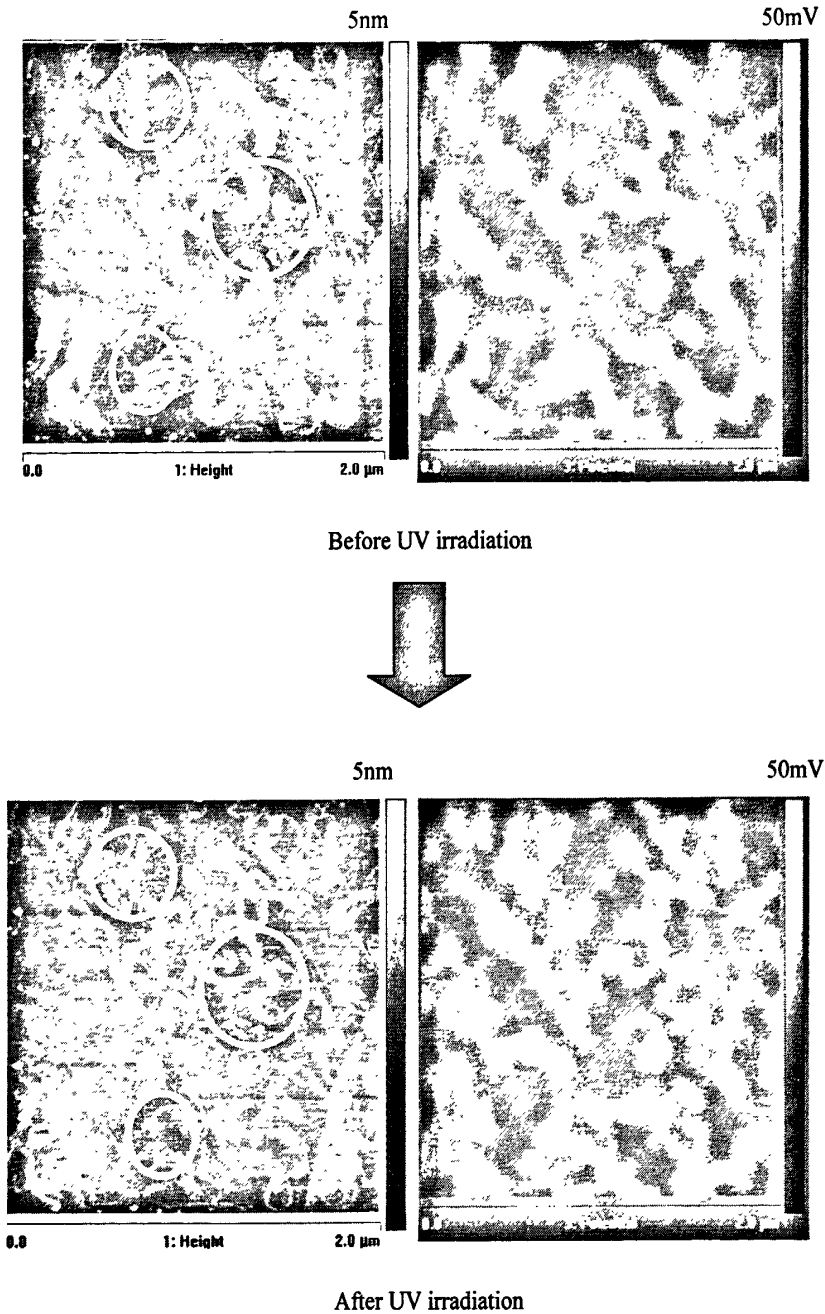


图 6-6 石墨基底上双炔分子紫外光照射前后的表面电势 SP 的变化

Fig. 6-6 The change of diacetylene molecules surface potential on the graphite surfaces

6.3.3 双炔聚合在 EFM 在针尖电场诱导下的聚合过程

AFM的life模式下，我们对样品施加了2 V-5 V不等的电压，针尖所到之处，部分纳米带消失，类似紫外光照射下的纳米带消失。所加电压越高，纳米带消失的越快。图6-7为lift模式下所加电压为2 V时纳米带的变化，左图为施加电压之前的AFM形貌，

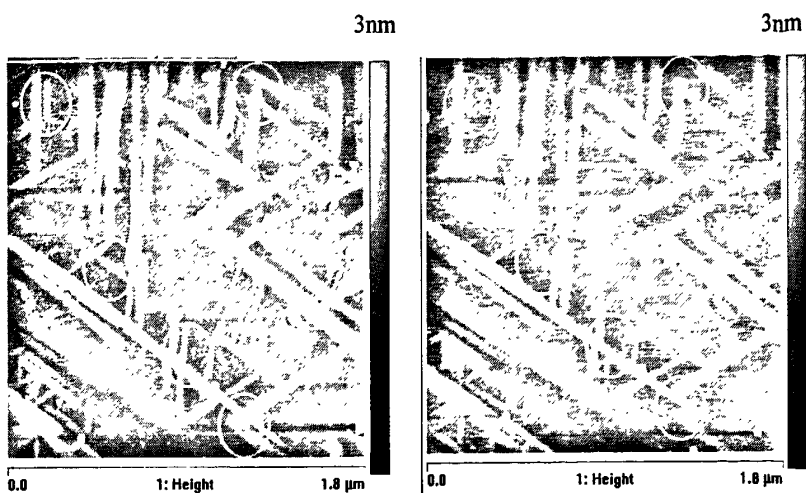


图 6-7 石墨基底上双链分子针尖电场诱导下的形貌变化
Fig. 6-7 Polymerization induced by electric field on the graphite surfaces

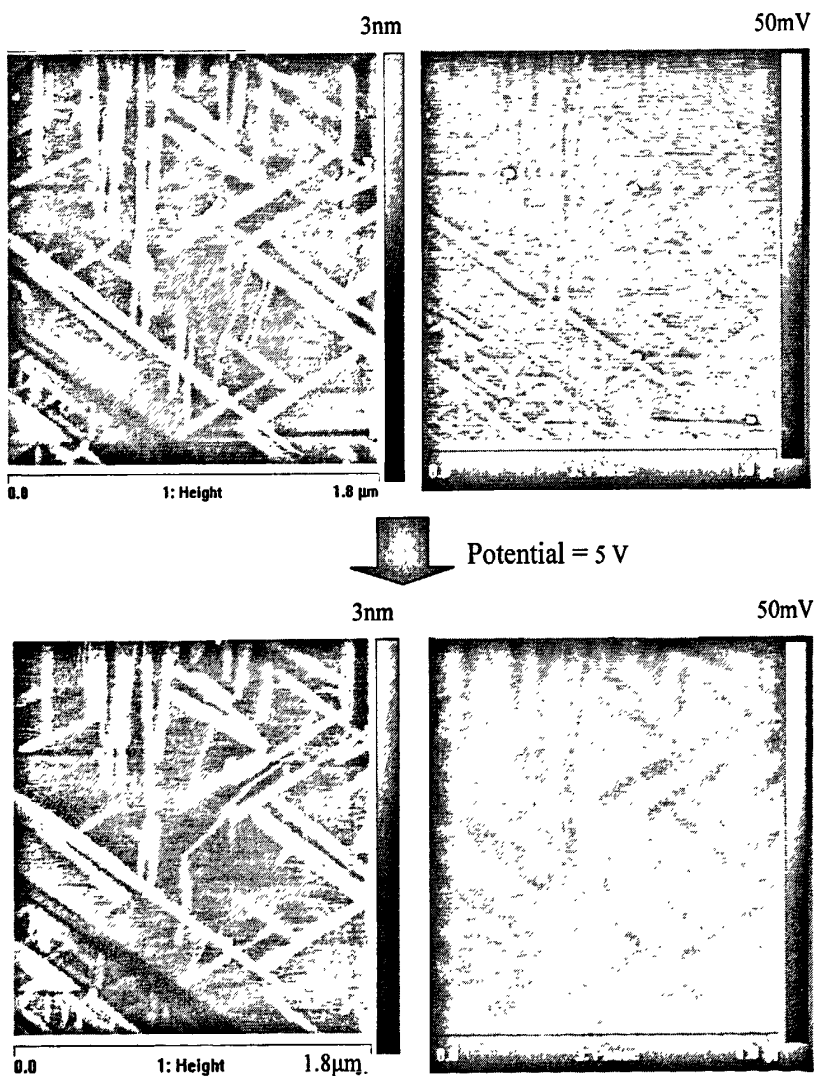


图 6-8 石墨基底上双链分子针尖电场诱导下的表面电势变化
Fig. 6-8 Polymerization induced by electric field on the graphite surfaces and changes of SP

右图为施加电压之后的形貌图。图中圆圈标注的地方，纳米带很明显消失了。我们通过实验证明，在不施加电场的情况下，纳米带不会发生变化。只有在施加电场的情况下，才会出现消失的情况。文献已报道的情况来看^[51]，电场会激发双炔类分子的聚集。由图6-8可以看出在纳米带上施加电压前后表面电势的变化和紫外光照前后的相似，表面电势呈下降趋势。

6.4 小结

双炔聚合物可以通过自组装的方式形成纳米带，在硅表面双炔分子会形成很大的纤维，约20 nm高度，而在石墨表面上形成由小纤维组成的膜，高度约为3 nm。石墨与分子之间 $\pi - \pi$ 相互作用会诱导纳米带沿石墨晶格生长。

利用AFM原位观测了双炔聚合物在紫外光激发下的聚合过程，通过EFM测定聚合前后聚合物表面电势的变化，推测其电场诱导聚合机理；利用EFM在针尖施加电压，检测了双炔聚合在电场诱导下的聚合过程，证实了其电场诱导聚合机理。

第七章 结论

本论文利用电化学沉积技术与模板合成法相结合,成功制备出多种有序金属纳米管和纳米线阵列,实现了对体系中功能纳米单元的尺寸、形状、组成、结构和排列的很好控制,并提出金属离子络合物溶液中电化学沉积金属纳米管和纳米线阵列的机理。利用自组装的方法,以石墨基底诱导双炔类分子的自组装形成纳米带,利用AFM和EFM对双炔分子形成的纳米带结构和表面电势性质进行了初步研究,首次通过AFM和EFM证实了双炔聚合物的聚合机理。主要研究成果和创新之处简述如下:

(1) 利用电化学阳极氧化法,在恒压恒温条件下成功制备出不同孔径(20 nm、70 nm和200 nm)多孔AAO有序阵列模板。实验结果表明,模板具有高度有序呈六方排列的均匀孔洞,孔径的大小随阳极氧化电压的升高而增大,有序程度随氧化时间的延长而增加。

(2) 开创性的利用了金属络合物溶液在合成金属纳米结构的作用,使用电化学沉积方法,制备了金属纳米管阵列,此方法具有简单,易控制,普适性好的优点。利用上述电化学模板法实现了金属类物质(Ni, Co, Au, Cu)纳米线和纳米管阵列的可控制备,成功制备出结构、尺寸完全可控的密实纳米线、实壁纳米管等一维金属纳米材料。

(3) 通过控制沉积电压、沉积时间,电解液浓度,电解液配方,成功制备出尺寸和形状都可控的金属纳米管,提出了金属离子络合物溶液中电化学沉积金属纳米管和纳米线阵列的机理。相对于文献中已有的简单机理,本文更进一步详细考虑了沉积电压,溶液浓度等各方面因素的协同作用。

(4) 首次通过EFM测定聚合前后聚合物表面电势的变化,证实其聚合机理。利用AFM原位观测了双炔聚合物在紫外光激发下的聚合过程,并利用EFM在针尖施加电压,检测了双炔聚合在电场诱导下的聚合过程。研究了此种双炔聚合物在不同基底上的聚合形式,并通过石墨的诱导作用可控制备了聚合物纳米带。

参考文献

- [1] 都有为. 纳米材料中的巨磁电阻效应 [J]. 物理学进展, 1997, 17 (2): 180-200
- [2] 李新勇, 李树本. 纳米半导体研究进展 [J]. 化学进展, 1996, 8 (3): 231-239
- [3] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. Nature, 1991, 354(6348): 56-58
- [4] Li Y L, Kinloch A, Windle A H. Direct spinning of carbon nanotube fibers from chemical vapor deposition synthesis [J]. Science, 2004, 304(5668): 276-278
- [5] Wirtz M, Martin C R, Template-fabricated gold nanowires and nanotubes [J]. Advanced Materials. 2003, 15 (5): 455-458
- [6] Zhang X Y, Zhang L D, Lei Y, et al. Fabrication and characterization of highly ordered Au nanowire arrays [J]. Journal of Materials Chemistry, 2001, 11(2001): 1732-1737
- [7] Hong B H, Bae S C, Lee C W, et al. Ultrathin Single-Crystalline Silver Nanowire Arrays Formed in an Ambient Solution Phase [J]. Science, 2001, 294(5541): 348-351
- [8] Chen J, Tao Z, Li S. Lithium Intercalation in Open-Ended TiS_2 Nanotubes [J]. Angewandte Chemie International Edition. 2003, 42(19): 2147
- [9] Xu D S, Xu Y J, Chen D P, et al. Preparation and characterization of CdS nanowire arrays by dc electrodeposit in porous anodic aluminum oxide templates [J]. Chemical Physics Letters, 2000, 325(4): 340-344
- [10] Zhang W, Wen X, Yang S, et al. Single-Crystalline Scroll-Type Nanotube Arrays of Copper Hydroxide Synthesized at Room Temperature [J]. Advanced Materials. 2003, 15(10): 822-825
- [11] Yan C, Xue D. Formation of Nb_2O_5 Nanotube Arrays Through Phase Transformation [J]. Advanced Materials, 2008, 20(5): 1055-1058
- [12] Xiao R, Cho S, Liu R, et al. Controlled Electrochemical Synthesis of Conductive Polymer Nanotube Structures [J]. Journal of the American Chemical Society. 2007, 129(14): 4483-4489
- [13] Lu Q, Gao F, Komarneni S, et al. Ordered SBA-15 Nanorod Arrays Inside a Porous Alumina Membrane [J]. Journal of the American Chemical Society. 2004, 126(28): 8650-8651

- [14] Matsumoto F, Nishio K, Masuda K. Flow-through-type DNA array based on ideally ordered anodic porous alumina substrate [J]. *Advanced Materials*. 2004, 16(23): 2105-2108
- [15] Penner R M, Martin C R. Preparation and electrochemical characterization of ultramicroelectrode ensembles [J]. *Angewandte Chemie*. 1987, 59(21): 2625-2630
- [16] Tierney M J, Martin C R. Transparent metal microstructures [J]. *Journal of Physical Chemistry*. 1989, 93(8): 2878-2880
- [17] Hulteen J C, Martin C R. A General Template-Based Method for the Preparation of Nanomaterials [J]. *Journal of Materials Chemistry*. 1997, 7(7): 1075-1087
- [18] Brumlik C J, Menon V P, Martin C R. Template Synthesis of Metal Microtubule Ensembles Utilizing Chemical, Electrochemical and Vacuum Deposition Techniques [J]. *Journal of Materials Research*. 1994, 9(5): 1174-1183
- [19] Korgel B A, Fitzmaurice D. Self-Assembly of Silver Nanocrystals into Two-Dimensional Nanowire Arrays [J]. *Advanced Materials*. 1998, 10(9): 661-665
- [20] Sun H D, Tang Z K, Chen J, et al. Polarized Raman spectra of single-wall carbon nanotubes mono-dispersed in channels of $\text{AlPO}_4\cdot 5$ single crystals [J]. *Solid State Communications*. 1999, 109(6), 365-359
- [21] Liang W B, Martin C R. Template-synthesized polyacetylene fibrils show enhanced supermolecular order [J]. *Journal of the American Chemical Society*. 1990, 112(26), 9666-9668
- [22] Zhang X Y, Zhang L D, Lei Y, et al. Fabrication and characterization of highly ordered Au nanowire arrays [J]. *Journal of Materials Chemistry*. 2001, 11(6), 1732-1734
- [23] Whitney T M, Jiang J S, Searson P C, et al. Fabrication and magnetic-properties of arrays of metallic nanowires [J]. *Science*. 1993, 261(5126), 1316-1319
- [24] Tang B Z, Xu H. Preparation, alignment, and optical properties of soluble poly(phenylacetylene)-wrapped carbon nanotubes [J]. *Macromolecules*. 1999, 32(8), 2569-2576
- [25] Xu H B, Chen H Z, Xu W J, et al. Fabrication of organic copper phthalocyanine nanowire arrays via a simple AAO template-based electrophoretic deposition [J]. *Chemical Physics Letters*. 2005, 412(4-6), 294-298

- [26] Choi J R, Oh S J, Ju H, et al. Massive Fabrication of Free-Standing One-Dimensional Co/Pt Nanostructures and Modulation of Ferromagnetism via a Programmable Barcode Layer Effect [J]. *Nanoletters*. 2005, 5(11), 2179-2183
- [27] Yang L X, He D M, Cai Q Y, et al. Fabrication and catalytic properties of Co-Ag-Pt nanoparticle-decorated titania nanotube arrays [J]. *Journal of Physical Chemistry C*. 2007, 111(23), 8214-8217
- [28] Han C H, Hong D W, Kima I J, et al. Synthesis of Pd or Pt/titanate nanotube and its application to catalytic type hydrogen gas sensor [J]. *Sensors and Actuators B*. 2007, 128(1), 320-325
- [29] Andzelm J, Govind N, Maiti A. Nanotube-based gas sensors [J]. *Chemical Physics Letters*. 2006, 421(1-3), 58-62
- [30] Sadrzadeh A, Farajian A A, Yakobson B I. Electron transport of nanotube-based gas sensors: An ab initio study [J]. *Applied Physics Letters*. 2008, 92(2), 022103
- [31] Schider G, Krenn J R, Gotschy W, et al. Optical properties of Ag and Au nanowire gratings [J]. *Journal of Applied Physics*. 2001, 90(8), 3825-3830
- [32] Lee W, Scholz R, Lee N K W, et al. A Template-Based Electrochemical Method for the Synthesis of Multisegmented Metallic Nanotubes [J]. *Angewandte Chemie International Edition*. 2005, 44(37): 6050-6054
- [33] Bao J, Tie C, Xu Z, et al. Template Synthesis of an Array of Nickel Nanotubules and Its Magnetic Behavior [J]. *Advanced Materials*. 2001, 13(21): 1631-1633
- [34] Li L, Pan S S, Dou X C, et al. Direct Electrodeposition of ZnO Nanotube Arrays in Anodic Alumina Membranes [J]. *Journal of Physical Chemistry C*. 2007, 111(20): 7288-7291
- [35] Huang C W, Hao Y W, The fabrication of short metallic nanotubes by templated electrodeposition [J]. *Nanotechnology*. 2009, 20: 445607
- [36] Liu L F, Zhou W Y, Xie S S, et al. Highly Efficient Direct Electrodeposition of Co-Cu Alloy Nanotubes in an Anodic Alumina Template [J]. *Journal of Physical Chemistry C*. 2008, 112(7): 2256-2261
- [37] Yoo W C, Lee J K. Field-Dependent Growth Patterns of Metals Electroplated in Nanoporous Alumina Membranes [J]. *Advanced Materials*. 2004, 16(13): 1097-1101

- [38] Cao H Q, Wang L D, Qiu Y Wu, et al. Generation and Growth Mechanism of Metal (Fe, Co, Ni) Nanotube Arrays [J]. *Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry*. 2006, 7(7): 1500-1504
- [39] Chowdhury T, Casey D P, Rohan J F. Additive influence on Cu nanotube electrodeposition in anodised aluminium oxide templates [J]. *Electrochemistry Communications*. 2009, 11(6): 1203-1206
- [40] Qu L T, Shi G Q, Wu X F, et al. Facile route to silver nanotubes [J]. *Advanced Materials*. 2004, 16(14), 1200-+
- [41] Charles R. Martin. Nanomaterials: A Membrane-Based Synthetic Approach [J]. *Science*. 1994, 266(5193), 1961-1966
- [42] Lakshmi B B, Patrissi C J, Martin C R. Sol-gel template synthesis of semiconductor oxide micro- and nanostructures [J]. *Chemistry of Materials*. 1997, 9(11), 2544-2550
- [43] Lakshmi B B, Dorhout P K, Martin C R. Sol-gel template synthesis of semiconductor nanostructures [J]. *Chemistry of Materials*, 1997, 9(3), 857-862
- [44] Terrones M, Grobert N, Olivares J, et al. Controlled production of aligned-nanotube bundles [J]. *Nature*, 1997, 388(6637), 52-55
- [45] Fan S, Chapline M G, Franklin N R, et al. Self-Oriented Regular Arrays of Carbon Nanotubes and Their Field Emission Properties [J]. *Science*, 1999, 283(5418), 512-514
- [46] Chen X H, Feng S Q, Ding Y, et al. The formation conditions of carbon nanotubes array based on FeNi alloy island films [J]. *Thin Solid Films*, 1999, 339(1-2), 6-9
- [47] Kong J, Soh H T, Cassell A M, et al. Synthesis of individual single-walled carbon nanotubes on patterned silicon wafers [J]. *Nature*, 1998, 395(6705), 878-881
- [48] Kyotani T, Tsai L F, Tomita A. Preparation of ultrafine carbon tubes in nanochannels of an anodic aluminum oxide film [J]. *Chemistry of Materials*. 1996, 8(8), 2109-2113
- [49] Tamaoki N, Shimada S, Okada Y J, et al. Polymerization of a diacetylene dicholesteryl ester having two urethanes in organic gel states [J]. *Langmuir*. 2000, 16(19), 7545-7547
- [50] Nie X P, Wang G J. Synthesis and Self-Assembling Properties of Diacetylene-Containing Glycolipids [J]. *Journal of Organic Chemistry*. 2006, 71(13), 4734-4741
- [51] Okawaa Y, et al. Linear chain polymerization initiated by a scanning tunneling

- microscope tip at designated positions [J]. *Journal of Chemical Physics*. 2001, 115(5), 2317-2322
- [52] Neumann W, Sixl H. The mechanism of the low temperature polymerization reaction in diacetylene crystals [J]. *Chemical Physics*. 1981, 58(3): 303-312
- [53] Saurenbach F, Terris B D, Imaging of ferroelectric domain walls by force microscopy [J]. *Applied Physics Letters*. 1990, 56(17): 1703-1705
- [54] Schonenberger C, Alvarado S F, Observation of single charge carriers by force microscopy [J]. *Physical Review Letters*. 1990, 65(25): 3162-3164
- [55] Wade T L, Wegrowe J E. Template synthesis of nanomaterials [J]. *The European Physical Journal Applied Physics*. 2005, 29(1): 3-22
- [56] Routkevitch D, Chan J, Xu J M, et al. Porous anodic alumina templates for advanced nanofabrication [J]. *Proceedings of the Electrochemical Society*. 1997, 7(97): 350-357
- [57] Xu Y, Thompson G E, Wood G C. Mechanism of Anodic Film Growth on Aluminium [J], *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 1985, 63(3-4): 98-103
- [58] Jessensky O, Muller F, Gosele U, Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina [J], *Applied Physics Letters*. 1998, 72(10): 1173-1175
- [59] Routkevitch D, Tager A A, Haruyama J, et al. Nonlithographic nano-wire arrays: Fabrication, physics, and device applications [J], *IEEE Transactions on Electron Devices*, 1996, 43(10): 1646-1658

致谢

三年硕士研究生学习工作至此。回首走过的漫漫长路，这期间有小有成绩带来的喜悦，也有对人生的彷徨，有失败的挫折，走到今天，得益于很多人的帮助和支持。

首先感谢我的导师蒋月秀教授。三年前，有幸成为蒋老师的硕士研究生。在这三年学习中，虽然只有一年在西大学习，但是无论在学习还是生活上都得到蒋老师无微不至的关心。在我来到北京后，蒋老师仍然利用电话和邮件对我的学习工作进行着指导，在我遇到挫折和委屈的时候，老师的指导仿佛是曙光一样让我知道方向。我深切感受到蒋老师兢兢业业、勤勤恳恳的工作态度；深切感受到蒋老师严谨求实一丝不苟的科学态度、开阔的视野、灵活的思维；深切感受到蒋老师平和待人宽阔胸怀。这些都是我一生要虚心学习的，也必将深刻影响着我日后的工作和生活。

在科研上，蒋老师给予的自由、信任及启发式的指导，使学生的基本实验技能及发现问题和解决问题的科研能力得到质的提高。在此谨向蒋月秀老师表示衷心的感谢。

感谢我的导师王琛研究员。在北京联合培养做王老师的学生三年，留给我很多难忘的记忆，难忘王老师亲手教我们做实验，难忘王老师一字一句修改我们的论文，难忘王老师认真听我们的组会报告，难忘王老师和我们讨论问题的每个场景，还有王老师对我们的信任和期待。

特别感谢杨延莲老师，从来到纳米中心的第一天，杨老师和我们学生在一起工作生活。实验有成绩时，和我们一起高兴；实验遇到挫折的时候，给我们鼓励；生活遇到困难的时候，给我们帮助。

感谢裘晓辉老师，不论是实验上和生活上，裘老师无私的帮助从未间断。裘老师严谨的科学态度、丰富的知识、勤恳的工作作风都是我一生努力学习的方向。

感谢同组和在一起学习的人。我们在一起学习，在一起实验，在一起讨论实验，在一起上课，在一起侃大山。他们是：王睿、刘磊、毛晓波、牛琳、李亿保、沈永涛、张睿、李敏、王宜冰、吴兴奎、王晨轩、李灯华、张敏。

尤其感谢我在广西大学的同学和朋友们，我和他们的交往时间虽然不长，但是这是人生中最美好的一段。留给我们的没有痛苦和烦恼，只有快乐、喜悦、骄傲和甜蜜的回忆。他们是：李玉香，毕春燕，路丙强，王岩敏，刘英杰，马祥英。

还要感谢我的父母和我的朋友张砚池，这期间我尝试了很多努力，累到身心无力，或者在陌生的异国城市里恐慌时，没有你们的爱和支持，很难想象我能够支持下去。你们永远是我的动力和信心，深深地感谢你们。

感谢评审论文和出席论文答辩会的各位专家在百忙中给予悉心的指导！

感谢国家自然科学基金委，国家重点基础研究计划和中国科学院提供的研究经费支持。

郭元元

2010年5月于广西大学

攻读硕士学位期间发表和整理的学术论文

- (1) Yuan-Yuan Guo, Ming Wang, Yan-Lian Yang, Yue-Xiu Jiang, Chen Wang, Growth Mechanism for Controlled Synthesis of Metal Nanotube and Nanowire Arrays Using Anodic Aluminum Oxide Templates, *Acta Physico-Chemistry Sinica*, accepted.
- (2) Yong-Tao Shen, Min Li, Yuan-Yuan Guo, Ke Deng, Qing-Dao Zeng* and Chen Wang*, The Site-selectively Molecular Recognition of Three-component Architecture Using Supramolecular Nanoporous Networks at a Liquid-Solid Interface, *Chemistry - An Asian Journal*, 2009, 5, 787-790.
- (3) Xiaobo Mao, Yuan-Yuan Guo, Xiaojing Ma, Lin Niu, Lei Liu, Yanlian Yang, Chen Wang*. Binding modes of Thioflavin T molecules to prion fragment peptide assemblies identified by using scanning tunneling microscopy, *Angewante Chemie International Edition*, submitted.
- (4) Xin Wu¹, Chuan-Li Liu¹, Ya-Ru Shi¹, Qi Tang¹, Qin Li¹, Xue-Fei Lv¹, Yuan-Yuan Guo², Yan-Lian Yang², Lina Geng^{1*}, Yu-Lin Deng^{1*}, Regionally restricted protein photo-immobilization on quartz surface mediated by benzophenone, to be submitted.