

模板技术制备一维纳米纤维及其阵列*

杨正龙 牛忠伟 杨振忠[†]

(中国科学院化学研究所 高分子物理与化学国家重点实验室 高分子科学与材料联合实验室 北京 100080)

摘要 以阳极多孔氧化铝膜为模板,制备了一系列一维结构材料及其阵列体系,材料的结构和阵列方式可调。主要包括两方面内容:通过功能单体的自由基聚合,制备了核壳结构的双重凝胶纳米纤维 PDMA/PNH₄AA 及其阵列,控制氧化铝膜表面的润湿性,双重凝胶纳米纤维的核壳结构可以发生相反转;通过银离子与 PNH₄AA 相的选择性复合,制备了柔性银纳米纤维或管;结合嵌段共聚物的自组装和无机物的溶胶/凝胶过程,制备了一维有序介孔二氧化硅及其阵列体系,改变嵌段共聚物的浓度,可以控制二氧化硅的介观结构。此材料易于进行异质复合,因而便于制备功能性一维复合材料及其阵列体系。

关键词 模板合成,有序介孔材料,纳米管,纳米纤维,复合材料

Template synthesis of uniform one-dimensional mesostructured materials and their arrays

YANG Zheng-Long NIU Zhong-Wei YANG Zhen-Zhong[†]

(State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Joint Laboratory of Polymer Science and Materials, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract We report the preparation of one-dimensional hierarchically structured materials and their arrays in anodic porous alumina membranes. Phase invertible core/shell polymeric gel nanofibers and their arrays have been prepared by radical polymerization of functional monomers in membrane templates with tunable wettability. By incorporating the functional material in a selected phase, flexible functional nanotubes or nanofibers can be formed. Mesostructured silica nanotubes and nanofibers by co-assembly of block copolymer and inorganic sol/gel process have been obtained. The mesostructure morphology can be adjusted by changing the copolymer concentration. Both the interior cavity of the tubes and the mesopores can be used as meso-containers to incorporate functional components forming one-dimensional hierarchically structured functional materials and their arrays.

Key words template synthesis, mesostructured materials, nanotubes, nanofibers, composite materials

一维结构的材料如纳米线、纳米管等在化学、物理、电子、光学以及生物传感器等各方面都具有重要的潜在应用价值,因此引起越来越多科学家的重视。在诸多制备一维结构材料的方法中,模板合成法最为简便有效。人们常用多孔膜为模板制备一维结构材料及其阵列体系。常用的多孔膜有两大类:一类是用 track-etch 法制备的聚合物薄膜,如聚碳酸酯(PC)、聚酯(PA)多孔膜;另一类是电化学刻蚀法制备的氧化铝薄膜。膜中的孔通道垂直于膜表面,孔的形状、尺寸和长径比可调。这些特点决定了其作为模

板制备一维结构材料及其阵列体系的巨大潜力。经常采用的方法包括电化学、化学沉积、溶胶-凝胶、原位聚合等。Martin 等人在这方面进行了大量的开创性研究工作^[1-4],以 PC 或多孔氧化铝膜为模板,制备了导电聚合物、金属、金属氧化物、碳的纳米管和纳米纤维及其阵列结构,从而掀起了相关研究的

* 国家自然科学基金(批准号 90206025)、国家杰出青年基金(批准号 20128004_50325313)资助项目

2003-12-18 收到初稿 2004-04-07 修回

[†] 通讯联系人, E-mail: yangzz@iccas.ac.cn

高潮.但是所制得的一维材料往往由于缺乏精细结构而很难与功能物质复合,限制了其深入应用.我们为此开展了相关工作.比如,如果能把一维材料与有序介孔结构相结合,并通过改变模板的润湿性控制产物的形貌或诱导材料相的变化,将对于制备功能性的复合材料具有重要意义.

有序介孔材料是指以某种分子或结构(如表面活性剂或嵌段共聚物)为模板,利用溶胶-凝胶、乳化或微乳化等物理化学过程,通过有机物和无机物之间的界面作用组装和协同化学反应生成的一类孔径在1.3—30nm之间、孔径分布窄且具有规则通道结构的无机多孔材料.1992年Mobil公司的Kresge等人成功地合成了介观有序的MCM-41型分子筛,在材料科学界引起了广泛关注^[5].作为一种新型纳米结构材料,有序介孔材料具有较大的比表面积和吸附容量,在吸附、分离、催化、光、电、磁等领域具有广泛的应用前景,近年来已成为材料科学的研究热点之一.Lu等人通过溶剂蒸发诱导表面活性剂自组织,结合浸入涂层或气溶胶沉积技术制备了有序介孔二氧化硅薄膜和微球^[6,7].Stucky等人在油/水两相反应体系中运用有机硅源水解后的自发生长过程制备了有序介孔二氧化硅纤维,长度可达5cm^[8].此外,通过纺丝的方法也可制备有序介孔二氧化硅纤维^[9-11].利用酸催化诱导薄膜卷曲,可以得到介观有序的二氧化硅空心管^[12].目前对于如何通过溶胶-凝胶技术制备一维有序介孔复合材料及其阵列,控制产物的长径比,并实现结构特征的可控调节,还是一个有待解决的问题.

本文主要内容分为两方面:以多孔氧化铝为模板,结合嵌段共聚物的自组装过程和无机物的溶胶-凝胶过程,制备一维有序无机介孔材料及其阵列,利用含疏水基团的硅烷偶联剂与氧化铝模板表面的少量羟基偶联改性,改变模板表面的润湿性,并控制嵌段共聚物的浓度,可以控制产物的介观结构和形貌^[13];以多孔氧化铝膜为模板,制备了核壳结构的双重水凝胶,通过改变模板表面的润湿性,双重水凝胶的核壳结构可以发生反转^[14].

1 一维二氧化硅介孔材料及其阵列^[13]

图1是一维有序介孔二氧化硅及其阵列的电镜照片.实验表明,在未改性处理的多孔阳极氧化铝中得到的是空心二氧化硅管[图1(a)],管的长度为60 μm,管壁厚50 nm,管腔尺寸为150 nm.而在疏水

改性的多孔阳极氧化铝膜中,得到的是实心的二氧化硅纤维[图1(b)].

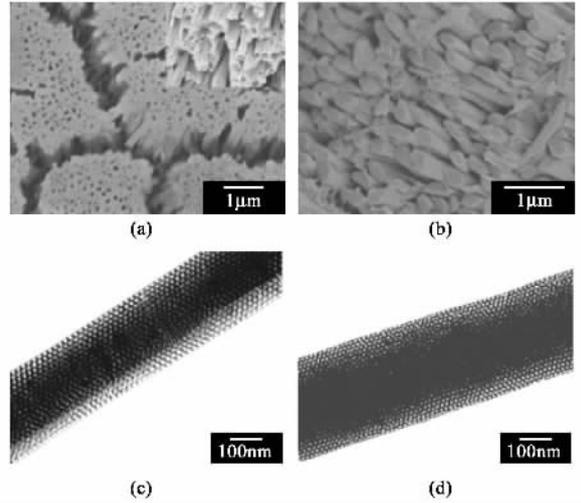


图1(a)(b)为有序介孔二氧化硅管和纤维的扫描电镜图;(c)(d)为有序介孔二氧化硅管和纤维的透射电镜图^[13]

透射电镜照片[图1(c)(d)]表明,有序介孔二氧化硅管和纤维的壁上分布着六方排列的纳米孔,孔的尺寸分别为12 nm和9 nm,说明模板表面的亲水性影响介观结构的尺寸,这可能是由溶胶-凝胶过程的起始发生位置不同引起的.随着嵌段共聚物浓度的增加,介观结构逐渐由六方排列的孔状向平行排列的条状结构过渡.

X射线衍射的结果表明,有序介孔二氧化硅管和纤维分别在 $2\theta = 0.72$ 和 0.9 处出现衍射峰,对应的晶面间距 d 分别为12.2和9.8 nm,根据晶胞参数 $a_0 = 2d\sqrt{3}$,得到两者的晶胞参数分别为14.1和11.3 nm,与透射电镜的结果相对应.

氮气吸附的结果表明,有序介孔二氧化硅管和纤维具有很高的比表面积和孔隙率,分别为 $420\text{m}^2/\text{g}$ 、 $0.59\text{cm}^3/\text{g}$ 和 $453\text{m}^2/\text{g}$ 、 $0.42\text{cm}^3/\text{g}$.说明有序介孔之间是相互连通的,这对于进一步制备一维有序介孔复合材料非常重要.

对于一维有序介孔二氧化硅管来说,管壁的纳米孔和管的中空微腔都可以作为新的微反应器,与功能性的物质复合,从而制备功能性的纳米复合材料.图2是一维有序介孔二氧化硅/二氧化钛复合材料的透射电镜照片.可以看到由于填充了二氧化钛,二氧化硅管的中空微腔变黑,而边缘的介孔结构仍然清晰可见.在不同的温度下烧结,可以得到不同晶型的二氧化钛复合材料.此方法对于制备其他功能复合材料具有普适性.

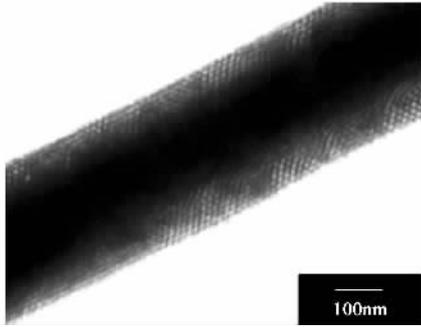


图2 一维介孔有序二氧化硅/二氧化钛的透射电镜图^[13]

2 核壳结构聚合物水凝胶纳米纤维及其阵列^[14]

图3是用未经改性的氧化铝膜作为模板制备的PDMA/PNH₄AA高分子凝胶纤维阵列经Ag染色后的扫描电镜照片。用Ag只能选择性地对共聚凝胶中的PNH₄AA相进行染色而不能对PDMA进行染色。因此,当加入水合肼原位还原后,银离子就会在共聚物凝胶中的PNH₄AA相形成金属银,这样可以方便地研究体系中两种凝胶的相分布。用未改性的氧化铝膜作为模板时,经过Ag染色后的纤维表面有很多Ag纳米粒子[图3(a)],说明在凝胶纤维表面主要是PNH₄AA。样品经过高温烧结以后,得到如图3(b)所示的中空Ag纳米管及其阵列。使用疏水改性的氧化铝膜做相同实验时,得到的凝胶纤维表面非常平滑[图3(c)],没有Ag纳米粒子生成。说明纤维表面以PDMA为主。样品经过高温烧结后,得到Ag纳米线及其阵列[图3(d)]。扫描电镜和透射电镜的结果均表明,在氧化铝膜的受限空间内进行具有不同极性的混合单体的聚合,得到的两相聚合物会发生相分离,形成核壳结构的聚合物双重凝胶。改变氧化铝膜的表面润湿性质,这种核壳结构会发生相反转。

总之,我们提出在一维纳米结构材料中赋予微观结构并与功能物质复合而产生新性质的思路。在材料的制备过程中,可供选择的孔膜的宏观形态,孔通道的形状和排列方式,特征尺寸可调,决定了制备的一维材料及阵列体系的形态和性能。此外,可供选择的原料如双亲分子模板、无机物、高分子和功能组分可在更宽范围内选择,将会制备丰富多彩的功能纳米材料,具有有趣的物理化学性质,在多方面具有重要应用价值。

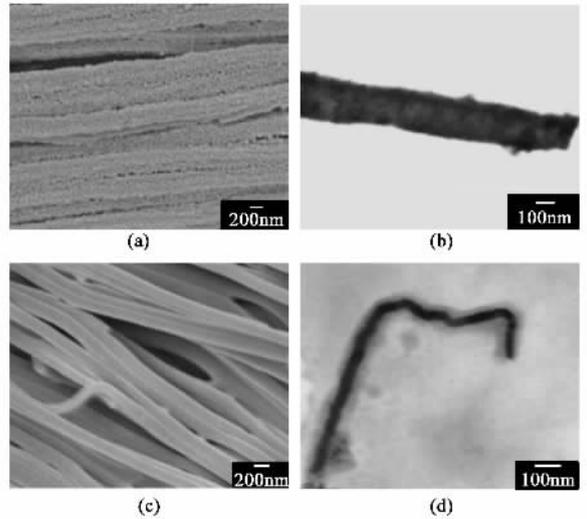


图3 (a) 未经改性的氧化铝膜作为模板制备的PDMA/PNH₄AA凝胶经Ag染色后的扫描电镜照片;(b) 未经改性的氧化铝膜作为模板制备的PDMA/PNH₄AA凝胶经Ag染色后高温烧结的透射电镜照片;(c) 改性的氧化铝膜作为模板制备的PDMA/PNH₄AA凝胶经Ag染色后的扫描电镜照片;(d) 改性的氧化铝膜作为模板制备的PDMA/PNH₄AA凝胶经Ag染色后高温烧结的透射电镜照片^[14]

致谢 感谢美国 Tulane 大学卢云峰博士的合作及美国 North Texas 大学胡志兵博士的共同讨论。

参 考 文 献

- [1] Martin C R. *Science*, 1994, 266 :1961
- [2] Hulteen J C, Martin C R. *J. Mater. Chem.*, 1997, 7 :1075
- [3] Hulteen J C, Chen H X, Chambliss C K *et al.* *Nanostructured Materials*, 1997, 9 :133
- [4] Laksmi B B, Dorhout R K, Martin C R. *Chem. Mater.*, 1997, 9 :857
- [5] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J *et al.* *Nature*, 1992, 359 :710
- [6] Lu Y, Fan H, Stump A *et al.* *Nature*, 1999, 398 :223
- [7] Lu Y, Ganguli R, Drewien C A *et al.* *Nature*, 1997, 389 :364
- [8] Huo Q, Zhao D, Feng J *et al.* *Adv. Mater.*, 1997, 9 :974
- [9] Bruinsma P J, Kim A Y, Liu J *et al.* *Chem. Mater.*, 1997, 9 :2507
- [10] Yang P, Zhao D, Chmelka B F *et al.* *Chem. Mater.*, 1998, 10 :2033
- [11] Jung K T, Chu Y H, Haam S *et al.* *J. Non - Cryst. Solids*, 2002, 298 :193
- [12] Lin H P, Mou C Y. *Science*, 1996, 273 :765
- [13] Yang Z L, Niu Z W, Cao X Y *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, 42 :4201
- [14] Yang Z Z, Niu Z W, *Chem. Commun.*, 2002(17):1972