

# 非碳纳米管研究的新进展\*

张立德<sup>†</sup> 张玉刚

(中国科学院固体物理研究所 材料物理实验室 合肥 230031)

**摘要** 文章系统地论述了非碳纳米管的制备,较详尽地介绍了多种非碳纳米管制备最新的进展,包括硫化物、氮化物、氧化物等等.特别重点地总结了非碳纳米管前沿材料,例如  $WS_2$ ,  $Bi_2S_3$ ,  $ZnS$ ,  $GaN$ ,  $BN$ ,  $AlN$ ,  $InP$ ,  $Eu_2O_3$ ,  $V_2O_3$  等.最后对非碳纳米管的研究趋势作了展望.

**关键词** 非碳纳米管,一维管状材料,纳米材料

## Recent results in the preparation of non-carbonic nanotubes

ZHANG Li-De<sup>†</sup> ZHANG Yu-Gang

(Lab of Material Physics, Institute of Solid State Physics of Chinese Academic Science, Hefei 230031, China)

**Abstract** A review is presented on the preparation of non-carbonic nanotubes with the latest results on the methods of preparation of sulfides, nitrides, oxides and other compounds. In particular, some state-of-the-art materials such as  $WS_2$ ,  $Bi_2S_3$ ,  $ZnS$ ,  $GaN$ ,  $BN$ ,  $AlN$ ,  $InP$ ,  $Eu_2O_3$ , and  $V_2O_3$ , are described. The latest trends in the study of non-carbonic nanotubes is also discussed.

**Key words** non-carbonic nanotube, one-dimension tube material, nano material

非碳化合物纳米管是准一维纳米材料家族中重要的成员.由于它具有高体积百分数的比表面,从而展现出高的化学活性和奇特的物理特性,通过物理和化学的修饰方法,还可以赋予纳米管新的功能特性,在信息元件、生物传感器、分子机器的离子通道、智能药物、微工具和宇航高级技术材料等领域中有重要的应用前景.近年来,在非碳纳米管的研究上取得了重要进展.

### 1 非碳纳米管的制备

自从1991年Iijima发现碳纳米管以来<sup>[1]</sup>,人们在认识上出现了一个新的飞跃,认为通过层状结构材料可以制备纳米管.近年来,人们从具有层状结构的化合物石墨、氮化硼等中相继合成了纳米管.采用的方法主要有弧光放电、化学气相沉积、激光烧蚀、碳热还原、碳纳米管作模板、高温分解、球磨法、较低温共分解<sup>[2-9]</sup>等.这些层状材料层间由弱的范德瓦耳斯力连接,这种键易断裂,从而使层卷曲成

管.还有一种层与层之间不是以范德瓦耳斯力而是以氢键连接的材料,如  $Cu(OH)_2$ ,也可得到管状结构.最近关于纳米管成管的机制又有新的认识,突破了只有层状材料才能形成纳米管的传统看法,科学家们又发展了新的合成思路,提出了成管的新机制,并从非层状材料中制备了纳米管.例如从硫族化合物  $MX_2$  ( $M = Mo, W, Nb, X = S, Se$ )中制备了纳米管,其结构为两层X加一层M的三明治结构,金属为三角锥或八面体结构.沿  $c$  轴看去,在层的边缘,由于缺少M或X原子而出现悬键,使得这种化合物不稳定,在热力学上更趋向于卷曲成管.事实上,早在1979年人们就已发现了卷曲的过渡金属硫族化合物.对一些各向异性的材料,如  $Se, Te$ ,可根据它们择向结晶生长的特点而获得管状结构.  $Se, Te$  原子通过共价键,先组合成螺旋长链状的聚合物,这些长

\* 国家自然科学基金(批准号:99060201,50302010,10304018)资助项目

2004-06-11收到初稿,2004-10-08修回

<sup>†</sup> 通讯联系人. Email: lldzhang@issp.ac.cn

链又由范德瓦耳斯力连接堆积成六角格子. 这种材料会优先沿着以共价键连接的  $c$  轴方向结晶生长. 对各向同性的材料, 人们发展了各种模板, 包覆化学药剂, 催化剂导向法, 破坏材料原来的对称性, 使它各向异性的生长( 见图 1 ).

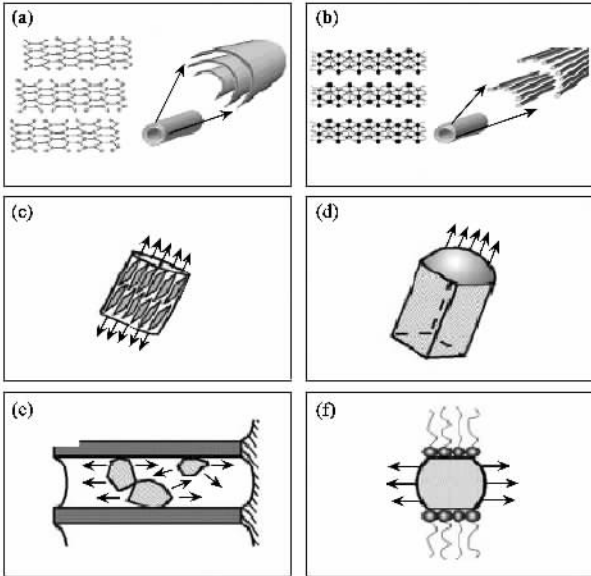


图 1 形成一维管状材料机理 ( a ) 层状材料卷曲成管( 如石墨 ) ( b )  $MX_2$  卷曲成管 ( c ) 各向异性材料成管 ( d ) 催化剂导向 VLS 成管 ( e ) 模板限制成管 ( f ) 包覆化学药剂法成管

## 2 硫族化合物纳米管

### 2.1 $MX_2$ ( $M = W, Mo, X = S, Se$ ) 纳米管

$MX_2$  纳米管的制备方法主要有: 直接硫化  $MO_3$  法、分解  $MX_3$  法、分解  $(NH_4)_2MS_4$  法、碳管模板法、水热合成法等.

2000 年, 以色列 Wanzmann 科学院的 Tenne 等在用氢硫化钨薄膜时意外的发现了管径为纳米级  $WS_2$  纳米管和具有富勒烯结构的  $WS_2$  纳米颗粒<sup>[10]</sup>. 具体的制备方法是, 先把钨丝在 4—10 Torr ( 1 Torr =  $1.33 \times 10^2$  Pa ) 的真空橱里加热几分钟以除去表面的氧化层, 然后让水蒸气进入, 再把钨丝加热到  $1600 \pm 20^\circ C$ , 从而在橱壁上得到蓝色针状的  $WO_{3-x}$ . 最后把得到的这种产物在  $H_2/N_2$  氛围下, 将产物在  $H_2S$  气氛下加热至  $840^\circ C$ , 电镜观察结果表明, 产物均为  $WS_2$  构成的多壁纳米管. 进一步试验指出,  $WS_2$  纳米管的形成与反应原始气体流量和  $H_2$  流量有重要的依赖关系. 该研究组还发现,  $WS_2$  纳米管的生成与中间态  $WO_{3-x}$  纳米线的存在有直接的关

表 1 硫族化合物纳米管合成小结

硫族化合物	制备方法	文献
$WS_2$	见文章第 1 部分	
$MoS_2$	在 $H_2S$ 气流中加热 $MoO_3$	[ 27 ]
	在阳极氧化铝孔中分解 $(NH_4)_2MoS_4$	[ 28 ]
	用乙二醇水热法处理硫茛茀	[ 29 ]
	Mo 箔覆盖 $MoS_2$ 粉 $H_2S$ 气氛中 $1300^\circ C$ 加热	[ 30 ]
$MoSe_2$	$MoO_3 + H_2Se$	[ 31 ]
	$MoSe_3$ 和 $(NH_4)_2MoSe_4$ 在 $H_2$ 中分解	[ 32 ]
$WSe_2$	$WO_3$ 和 Se 在 $650—850^\circ C$ 加热	[ 31 ]
	$WSe_3$ 和 $(NH_4)_2MoSe_4$ 在 $H_2$ 中分解	[ 32 ]
$Cu_{5.5}FeS_{6.5}$	在 LiOH 溶液中 Cu, Fe, S 水热反应	[ 33 ]
CuS	胺助的水热合成法	[ 26 ]
$Bi_2S_3$	热沉积法	[ 19 ]
Nb - W - S	在 $H_2S$ 气流中 $1100^\circ C$ 加热表面有 $Nb_2O_5$ 的 $W_{18}O_{49}$ 纳米棒	[ 34 ]
Mo - Ti - S	在 $H_2S/N_2$ 气流中高温分解 Ti - Mo 合金	[ 35 ]
$NbS_2$	分解 $NbS_3$	[ 32 21 ]
	碳纳米管作模板反应	[ 36 22 ]
$NbSe_2$	分解 $NbSe_3$	[ 32 ]
	电子辐照 $NbSe_2$	[ 20 ]
$NiS_2$	氨水中 $N[(NH_3)_4]^{2+}$ 与 $CS_2$ 反应	[ 37 ]
$TaS_2$	分解 $TaS_3$	[ 21 ]
$HfS_2$	分解 $HfS_3$	[ 21 38 ]
$CdS, CdSe$	表面活性剂作模板液相合成	[ 24 25 ]

系. 换句话说,  $WO_{3-x}$  纳米线的存在是  $WS_2$  纳米管生成的必要条件. 在此基础上, 他们对  $WS_2$  纳米管形成的机理提出了科学的解释, 整个过程划分为三个阶段, 一是先获得较长的针状氧化钨纳米线, 第二步是氧化钨纳米线表面被  $H_2S$  硫化, 第三步是小颗粒的氧化钨升华后在未被硫化的氧化钨顶端继续生长, 这个过程一直持续到硫包覆的芯部氧化钨完全耗尽, 最终  $WS_{3-x}$  完全转化成  $WS_2$  管( 见图 2 ).

2001 年, 印度科学学院的 Rao 采用气相法成功地合成了  $MS_2$  纳米管, 具体方法是在氢气氛围中的炉里直接分解  $(NH_4)_2MS_4$ , 得到了  $WS_2$  纳米管和  $MoS_2$  纳米管<sup>[11]</sup>. 同样的方法也可制备  $WSe_2$  纳米管  $MoSe_2$ . 这里需指出的是, 这种方法制备的  $WSe_2$  纳米管和硫化物纳米管纯度不高, 并带有随机性, 例如, 该小组合成的  $WSe_2$  常常伴有与纳米棒和纳米颗粒生成, 因此真正做到纯的  $WSe_2$  纳米管在工艺过程和反应条件上尚需进一步研究. 寻找最佳工艺

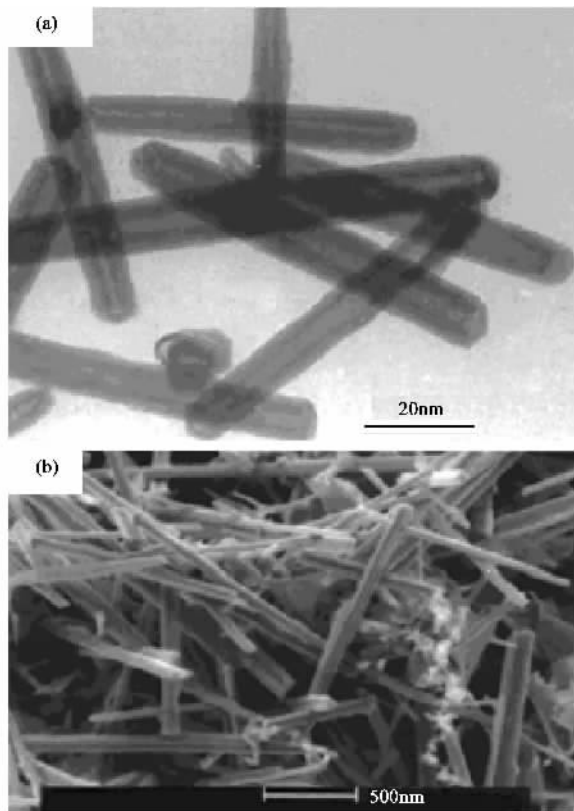


图2 (a)  $WS_2$  纳米管透射电镜图 (b)  $WS_2$  纳米管扫描电镜图

参数,实现纳米管可控生长,仍然是需要进一步探索的问题。另外,该小组还用  $(NH_4)_2Mo_{1-x}W_xS_4$  做前驱物,通过改变 Mo 和 W 的比例,可得到掺杂的硫族化合物纳米管。掺杂是材料设计常常采用的一种重要方法,通过少量的异质掺杂可以改变纳米管的本质性质,并赋予新的特性,掺杂异质的纳米管也是当前纳米材料的前沿课题,在这方面国际上已做了不少的工作。如将反应的前驱物和掺杂物经适当配比混合,采用上述的类似方法,很容易获得复合纳米管,如 W-Nb-S, Ti-Mo-S, Mo-W-C-S 复合纳米管。

2002年,清华大学的李亚东研究组用液相法成功地合成了  $WS_2$  纳米管<sup>[12]</sup>。在蒸馏水中,把原始材料  $Na_2WO_4$ ,  $CH_3CSNH_2$ , CTAB(溴化十六烷三甲基铵)用盐酸或氨水将 pH 值调整到 8—10 之间,经高速搅拌后在高压釜中加热,保温 144h,获得一种层状化合物。采用蒸馏水清洗,先经过 80℃ 12h 烘干后,再经过 850℃ Ar 气保护下退火 12h,便得到了  $WS_2$  纳米管,管径 5—37.5nm,长 0.2—0.5 $\mu m$ 。该小组还对  $WS_2$  纳米管的形成机制提出了看法,进一步证实了层状材料形成纳米管的机制。他们根据制备过程中中间体演变的过程,科学地描述了  $WS_2$  纳米

管生成的过程。首先,  $CTA^+$  和  $WS_4^{2-}$  先在水溶液中形成层状结构,其次,加热过程中层边缘的作用力减少,热应力使层卷曲成管。最后经 850℃ 的热处理,去掉了  $WS_2$  层之间的高聚物,导致了  $WS_2$  纳米管的形成。

另外还有其他很多小组分别用气相法<sup>[13]</sup>、原位加热法<sup>[14]</sup>、球磨法<sup>[15]</sup>、激光烧蚀法<sup>[16]</sup>、高温分解法<sup>[17]</sup>等制得了  $WS_2$  纳米管。这种纳米管可作为 SPM 的针尖,并已得到应用。

## 2.2 ZnS 纳米管

2001年,德国柏林 Hahn - Meitner 学院的 Konenkamp 等利用还原硫化法成功地制备了 ZnS 纳米管<sup>[18]</sup>。制备方法设计十分巧妙,首先他们在  $SnO_2$  衬底上制备了单晶 ZnO 纳米线阵列,将该阵列置入  $H_2S$  或 S 蒸气气氛中进行 400℃ 或 450℃ 加热后, ZnO 单晶纳米线 10—30nm 表层内的 ZnO 迅速被 ZnS 所取代,从而获得了一种纳米电缆,芯部为 ZnO,外包 ZnS。根据 ZnS 比 ZnO 有更强的耐酸能力,该小组的科研人员巧妙地用稀的硫酸将芯部的 ZnO 腐蚀掉,从而获得了 ZnS 纳米管。这种方法带有普适性,具有两个特点:一是具有模板法的特征,即以实心的纳米线为模板替换表面层,先是用硫化物取代 10—30nm 表层后得氧化物,然后采用酸优先腐蚀芯部残余得氧化物,从而达到了淘空的目的,这种纳米管在外表和尺度均与芯部的氧化锌的形貌相同;二是由实心变成空心,在工艺路线上很有特色。以前的研究路线通常采用以空心的管作为模板合成实心的纳米线,再去掉表层的物质,而这种方法却是相反的过程,是从实心的纳米线制备纳米管,合成思路很有创新。

## 2.3 $Bi_2S_3$ 纳米管

2002年,作者所在的小组第一次合成了  $Bi_2S_3$  纳米管<sup>[19]</sup>。我们用  $Bi_2S_3$  颗粒和硫粉为原料,以氩气作为载气,在低温区的硅衬底上得到了直径 20—70nm,长几十微米的  $Bi_2S_3$  纳米管(图 3)。我们认为,  $Bi_2S_3$  固体颗粒先和态的硫在高温区反应形成  $Bi_2S_2$  气体,然后,  $Bi_2S_2$  气体在低温区的硅片上形成  $Bi_2S_3$  核,并再长大。  $Bi_2S_3$  纳米管可作成热电材料。这种制备方法的一个优点是不产生像  $H_2S$  这样的有害气体。台湾师范大学的 Chen 等用类似的方法制得了  $Sb_2S_3$  纳米管。

## 2.4 $NbS_2$ , $ReS_2$ , $NbSe_2$ 等纳米管

2000年, Galvan 用高强电子辐射法成功制备了  $NbSe_2$  纳米管<sup>[20]</sup>。这种方法的主要思路是让原材料

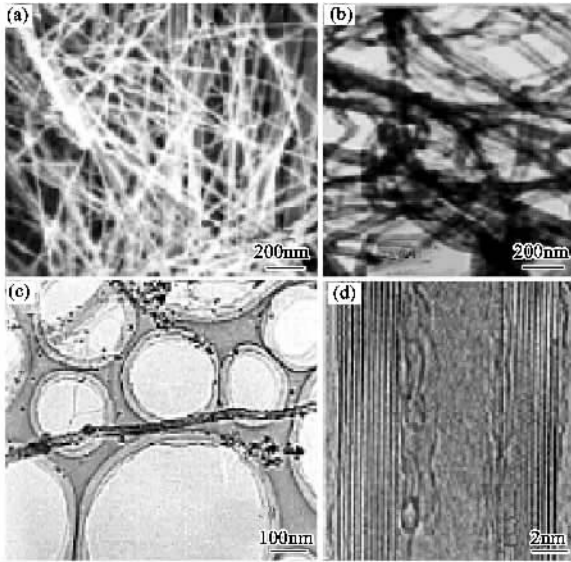


图3 (a)  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  纳米管的 SEM 照片 (b)  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  纳米管的 TEM 照片 (c) 外径 35nm、壁厚 8nm 的  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  纳米管 TEM 照片 (d) 多壁  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  纳米管 HRTEM 照片

在高强电子的辐射下分解,再通过载气把分解产物传输到低温区生长成一维结构.他们把  $\text{NbSe}_3$  在 Ar 气流中 970K 电子辐射下分解,得到的产物纯度不是很高,典型产物除了纳米管还有纳米棒.

2001 年,印度科学学院的 Rao 报道了可用三硫化物为原料来制备二硫化物纳米管的新思路<sup>[21]</sup>.制备  $\text{NbS}_2$  纳米管的做法是,把  $\text{NbS}_3$  粉放在水平炉中,在  $\text{H}_2$  (100sccm) 气流中,1000℃ 下加热 30—60min,即可得到管径为 4—15nm、管口为多边形、两端封闭的  $\text{NbS}_2$  纳米管.用类似方法他们制得  $\text{TaS}_2$ ,  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{ZrS}_2$ ,  $\text{HfS}_2$  等一系列的硫族化合物纳米管.

2002 年,英国苏塞克斯大学的 Walton 等用碳纳米管作模板制备了直的晶体的  $\text{NbS}_2$  纳米管<sup>[22]</sup>.具体的工艺过程可分为三步:首先把由石墨弧光放电制得的碳纳米管用硝酸处理,以活化碳管的表面.用蒸馏水去掉酸后,200℃ 烘干;然后把一定比例的  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{NbCl}_4$  和碳管放在水中超声处理 30min,在室温下放置 72h 后,进行 80℃ 加热,以挥发掉  $\text{CCl}_4$ ;最后把剩余物放到水平炉中,在空气中,450℃ 加热 30min 后,在  $\text{Ar}/\text{H}_2\text{S}$  氛围中进行 1050℃ 煅烧 30min 后关掉  $\text{H}_2\text{S}$  气流,在  $\text{Ar}$  保护下自然冷却到室温,得到的产物为外层  $\text{NbS}_2$  内包碳管的双层管结构.由于碳管可在 550℃ 空气中氧化,而  $\text{NbS}_2$  在 800℃ 还很稳定,这就为除去碳管得到纯的  $\text{NbS}_2$  纳米管提供了可能.对于  $\text{NbS}_2$  纳米管的形成机理,他们提出了自己的看法.450℃ 加热时,碳纳米管表面会非均匀地

覆盖一层  $\text{NbO}_2$ ,在 1050℃ 下和  $\text{H}_2\text{S}$  氛围中煅烧时, $\text{NbO}_2$  被硫化成  $\text{NbS}_2$ ,这种碳管表面非均匀覆盖的  $\text{NbS}_2$  提供了非均匀成核点,从而形成了直的  $\text{NbS}_2$  纳米管.同年,丹麦的 Jacobsen 也用碳管为模板<sup>[23]</sup>,用  $\text{ReCl}_5$  为原料,制备了外层为  $\text{ReS}_2$  纳米管内层为碳纳米管的结构.进一步研究发现,Re 的量足时, $\text{ReS}_2$  纳米管管口封闭,量少时, $\text{ReS}_2$  纳米管开口,且在碳管外分布不均匀.

2001 年,Rao 用表面活性剂软化学的方法制备了  $\text{CdS}$  和  $\text{CdSe}$  纳米管<sup>[24,25]</sup>.制备  $\text{CdS}$  纳米管的具体工艺过程是:氧化镉粉末经强力搅拌放在 AOT 的环己胺溶液中,以形成氧化镉的悬浮液.将悬浮液在  $\text{Ar}$  气氛中逐滴滴入  $\text{NaHSe}$  溶液,并进行 40℃ 加热搅拌.搅拌均匀后,把这种混合溶液回流 12h,再把回流后的产物经环己胺和二乙醚反复冲洗后烘干.由类似的工艺,用硫代乙酰胺代替  $\text{NaHSe}$ ,可制备出  $\text{CdSe}$  纳米管.它的形成机理也可归结为模板导向生长,在适当的浓度、温度下,表面活性剂团聚在一起而形成一维结构,这种结构为纳米管的形成提供了模板.

2002 年,复旦大学的赵东远报道了用胶助的水热合成法成功地制备了  $\text{CuS}$  纳米管<sup>[26]</sup>.具体做法是,把 TMEA 溶解在硫脲溶液中,在该溶液中加入  $\text{CuCl}$  后,在 90—110℃ 下加热 40h,把得到的黑色沉淀物滤出后,经去离子水和酒精反复清洗,室温下干燥.经透射电镜观察,发现产物为管状的种  $\text{CuS}$ ,管径 40—200nm,长 400nm—40 $\mu\text{m}$ .通过更深入一步的实验,他们发现交联剂对产物的形貌有很大的影响,例如,分别用 TEMA 和 DBA 代替 TMEA 作交联剂,可得到  $\text{CuS}$  纳米囊和  $\text{CuS}$  纳米线.

### 3 V 族化合物纳米管

#### 3.1 氮化硼纳米管

氮化硼纳米管具有优越的理化特性,一个突出的性质是稳定性强,特别是氮化硼不与生物体内的各种液态物质反应,可以作为纳米生物元器件的关键材料,有广泛的应用前景.氮化硼纳米管可以通过多种方法获得,例如弧光放电法、化学气相沉积法、激光烧蚀法、碳热还原法、碳纳米管模板法、高温分解法、球磨法、水热合成法<sup>[39—46]</sup>.

2000 年,华盛顿大学 Buhro 等用化学气相沉淀法合成了氮化硼纳米管<sup>[47]</sup>.具体工艺是:把  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  和  $\text{NaBH}_4$  的固体混合物慢慢加入温度

为 300—400℃ 盛有  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的长颈瓶里,然后把产生的含有  $\text{B}_3\text{N}_2\text{H}_6$  和  $\text{H}_2$  的白色烟雾以  $\text{N}_2$  做载气通入管式炉中,催化剂是  $\text{NiB}$  或  $\text{Ni}_2\text{B}$ ,用表面有约 250nm 氧化层的硅片作衬底.在 1000—1100℃ 下加热 30min 后,衬底上出现了含有氮化硼纳米管的白色淀积物.电镜观察指出,白色淀积物为氮化硼纳米管,其顶端有球形尖端. Buhro 认为,这是根部生长在起作用,  $\text{BN}$  先在  $\text{NiB}$  催化剂上成核,然后  $\text{BN}$  在催化剂与  $\text{BN}$  管交接的结上生长.通过控制催化剂  $\text{NiB}$  颗粒的大小有望得到不同管径的氮化硼纳米管.

中国科学技术大学钱逸泰教授领导的研究小组,采用水热合成法于 2003 年制备了氮化硼纳米管<sup>[46]</sup>.他们将一定比例的  $\text{NH}_4\text{BF}_4$ ,  $\text{KBH}_4$ ,  $\text{NaN}_3$ ,  $\text{Zn}$  粉,  $\text{Fe}$  粉放入高压釜内,用电炉把釜温加热到 450—600℃,保温 40h 后自然冷却到室温,清洗后经 70℃ 真空干燥 3h.得到氮化硼纳米管,其管径 60—350nm,长 0.5—5 $\mu\text{m}$ .这种纳米管大多数为封闭式的多壁管,管的顶端的典型形貌为圆形和方形.研究指出,  $\text{NH}_4\text{BF}_4$  是制备氮化硼纳米管必不可少的原料.

氮化硼纳米管获得后,许多研究组利用氮化硼纳米管,通过在管体腔内填充异质物质来获得纳米颗粒-纳米管组合物和复合物,希望获得优越的特性.2003 年,日本国立材料学院的 Tang<sup>[48]</sup>报道了用原位合成方法在氮化硼纳米管中填充了  $\text{Ni}$ ,  $\text{NiS}_2$ .我国山西师范大学的吴等对氮化硼纳米管的形成作了较系统的理论工作,并报道了预测  $\text{B}_{24}\text{N}_{24}$  纳米管存在的可能性,但至今尚未被试验所证实.这意味着在氮化硼纳米管合成领域内尚存在广阔的创新空间<sup>[49]</sup>.

### 3.2 $\text{CN}_x(\text{BN})_x\text{C}_y$ 纳米管

1999 年,德国的 Han 等用碳纳米管为模板的气相法合成了  $(\text{BN})_x\text{C}_y$  纳米管<sup>[50]</sup>.他们在  $\text{N}_2$  气流中和 1773K 下煅烧  $\text{B}_2\text{O}_3$  和碳纳米管 1h,得到了芯部为  $\text{BmC}$  纳米线,外包  $\text{BN}$  纳米管,最外层为碳纳米管的结构.

2000 年,新加坡南洋技术大学 Yu 等,用化学气相淀积法以  $\text{B}_2\text{H}_6$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  为原料,成功制备了  $\text{BCN}$  纳米管<sup>[51]</sup>.光致发光测量表明,这种  $\text{BCN}$  纳米管结构为  $\text{B}_{0.34}\text{C}_{0.42}\text{N}_{0.24}$ ,它的禁带宽度大约为 1.0eV,属于半导体.

2002 年,中国科学院化学研究所的 Wang 等在  $\text{NH}_3$  气流中高温分解  $\text{FePc}$ ,在 n 型硅(110)表面上

得到了  $\text{CN}_x$  纳米管( $x \leq 0.09$ )<sup>[52]</sup>.氮的存在提高了碳管的导电性能,这可增强碳管的场发射性能.

### 3.3 GaN 纳米管

众所周知,  $\text{GaN}$  不是层状化合物,合成这种化合物的纳米管一般需要模板,例如人们已经用碳纳米管或其他多孔材料为模板得到了很多非层状化合物的纳米管,但得到的这种管多为非晶或多晶.2003 年,加州大学伯克利分校的杨培东研究小组,用  $\text{ZnO}$  为模板,成功制备了单晶的  $\text{GaN}$  纳米管阵列<sup>[53]</sup>.他们先在蓝宝石衬底上,以金作催化剂,原位生长了有序的  $\text{ZnO}$  纳米棒阵列,然后在  $\text{ZnO}$  表面外延生长了  $\text{GaN}$ ,再通过氢热还原法去掉芯部的  $\text{ZnO}$  而获得  $\text{GaN}$  纳米管(见图 4).荧光测试表明,纳米  $\text{GaN}$  粉体具有常规体材料不具备的新性能.这种纳米管在紫外光波段 360—375nm 处出现了较强的荧光带,这为人们寻找新一代的紫外光源提供了新思路,在照明和显示技术上有重要应用前景.  $\text{GaN}$  纳米管比一般的  $\text{GaN}$  粉体有较宽的带隙,与  $\text{GaN}$  薄膜相比,发光蓝移了 70—80nm,而电阻可达到  $10^7\Omega$ ,这为基础研究提供了广阔的创新空间.

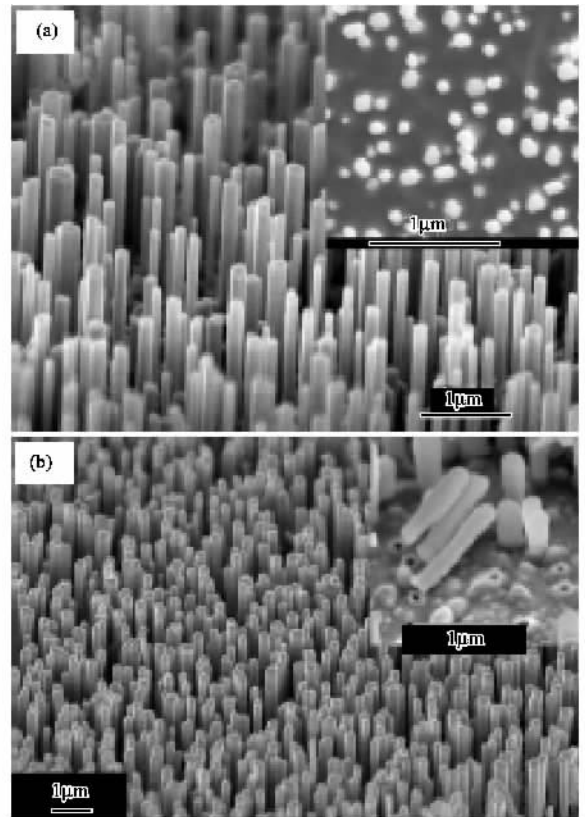


图 4 (a)  $\text{ZnO}$  纳米丝模板照片 (b)  $\text{GaN}$  纳米管扫描电镜照片

### 3.4 AlN 纳米管

$\text{AlN}$  是重要的电子光学材料,它具有良好的导

热性、高介电常数,并与硅材料有优良的匹配性,该材料的能隙为 6.67eV,具有宽禁带半导体的特性。如实现 p 型掺杂,很可能出现电致紫外发光现象,在荧光、显示和照明领域应用前景广阔。合成 AlN 纳米管,实现 In, Ga 的掺杂一直是人们追求的目标,在知识创新和技术创新两个层面上都有重要的意义。2003 年,南京大学的胡征研究小组采用气相法合成了 AlN 纳米管<sup>[54]</sup>。他们在  $\text{NH}_3/\text{N}_2$  和 Ar 气氛中,在 1100℃ 下煅烧硫酸钴和铝粉,得到了 AlN 纳米管,管径为 30—80nm,长约几个微米。这种管大多为开口,管截面为六边形,管的表面被氧化。

### 3.5 InP 纳米管

2003 年,荷兰飞利浦研究实验室的 Bakkers 等用激光烧蚀法和 VLS 机制,合成了 InP 纳米管<sup>[55]</sup>。具体做法如下:用 ArF 激光照射 InP 靶,把表面镀有 2—20Å 金膜的硅片放在炉中的氧化铝坩埚上,当衬底温度在 430—500℃ 时,InP 沿硅的(111)方向生长,得到 InP 纳米线;当衬底温度超过 500℃ 时,得到 InP 纳米管。当衬底温度较低时,晶体生长速度较慢,而原子扩散速度相对较快,于是 InP 在液固表面均匀成核,长成纳米线;当衬底温度较高时,晶体生长速度较快,原子扩散速度较慢,没有足够的原子提供生长,而 InP 优先沿液滴的边缘生长,最终长成纳米管。另外通过调节温度可控制管壁的厚度。

## 4 氧化物纳米管

### 4.1 SiO<sub>2</sub> 纳米管

2003 年, JACS 报道了杨培东小组关于 SiO<sub>2</sub> 纳米管的最新研究成果<sup>[56]</sup>。他们采用单晶硅作衬底,上面镀一层金膜,加热金膜形成纳米尺寸的液滴,同时通入  $\text{SiCl}_4$  及含有 10% Ar 气的  $\text{H}_2$ , 依据 VLS 机制,直立生长 Si 纳米棒,然后把 Si 纳米棒的外表面氧化形成纳米尺寸的 SiO<sub>2</sub> 薄层,再包覆二亚甲基苯。为了获得氧化硅纳米管,他们采用如下工艺流程:首先用氧等离子体去掉顶端的二亚甲基苯,然后用 HF 酸去掉顶部的 SiO<sub>2</sub>,再用  $\text{XeF}_2$  去掉芯部的 Si,最后用氧等离子体去掉高聚物,得到 SiO<sub>2</sub> 纳米管阵列。SiO<sub>2</sub> 纳米管经适当表面修饰后可在生物酶的分离和化学离子分离等方面有广阔应用前景,也是下一代光传输器件的重要材料。

### 4.2 TiO<sub>2</sub> 纳米管

Hoyer 等第一次以阳极氧化铝为模板,用电化学的方法获得了 TiO<sub>2</sub> 纳米管。2002 年,日本的 Shi-

miu 用有机模板制备了 TiO<sub>2</sub> 纳米管<sup>[57]</sup>。工艺流程可分为两步:首先他们用溶胶凝胶法得到了螺旋状的前驱体,具体的做法是把螺旋状的有机模板溶在 1-丁醇里,加入一定量的  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$  后,加入苯胺来溶胶凝胶聚合;第二步,为了把这种螺旋状的前驱体转变成氧化钛的管状结构,他们采用了以下工艺:首先把前驱体放在空气中老化 336h,再经 200℃ 烘干 2h 后,500℃ 氮气氛围中加热 2h,最后在氧气中 500℃ 煅烧 4h。结果发现,原来的螺旋状的有机物完全转化成了 TiO<sub>2</sub> 的螺旋状或管状结构。

2002 年,新加坡国立大学的 Zeng 等没用模板而直接水解  $\text{TiF}_2$  得到了 TiO<sub>2</sub> 纳米管<sup>[58]</sup>。具体的做法是,把  $\text{TiF}_4$  加入到用盐酸和氨水调节的 pH 值约为 2.1 的水中,边搅拌边用盐酸把 pH 值调在 1.6 左右,混合均匀后把溶液放入封口的玻璃长颈瓶中,加热到 60℃ 后保温 24h。得到的这种 TiO<sub>2</sub> 纳米管内径 2.5—5nm,外径 20—40nm。

2003 年,美国新墨西哥州 Sandia 国家实验室的 Liu 等成功合成了有序的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列<sup>[59]</sup>。具体的工艺流程可分为五步:首先把 TiO<sub>2</sub> 的纳米颗粒放入去离子水中,经 5min 的超声处理后,1000rpm/min 离心以去掉较大的颗粒和团聚体;其次,通过浸泡的办法把这种悬浮液中的 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒涂在高纯的 Ti 箔上;第三步,把得到的表面淀积 TiO<sub>2</sub> 颗粒的 Ti 箔放在盛有 NaOH 溶液的聚四氟乙烯瓶中,反应温度控制在 95—160℃;第四步,反应完后发现 Ti 箔表面新长出一层薄膜,去掉覆盖在下面的 Ti 箔后,把新长的产物清洗、烘干,研究表明,该产物为纳米管阵列。进一步试验发现,反应 6h 后 Ti 衬底上出现一层均一的 TiO<sub>2</sub> 纳米管膜,反应 20h 后,纳米管已长得很长,并形成了厚达 10μm 的连续膜。这种有序纳米管的薄膜在催化、过滤、传感、光电流器件,高表面能电极方面有重要的应用。

### 4.3 ZnO 纳米管

2003 年,厦门大学的谢(Xie)等用微波等离子体以 Zn 纳米线为模板得到了 ZnO 纳米管<sup>[60]</sup>。这种工艺流程大体可分为三步:第一步,先把 Zn 粉放入水平石英管中,把作为保护气体和载气的  $\text{H}_2$  通入到管中,用旋转泵把反应器的气压调到 4Torr 左右(1Torr =  $1.33 \times 10^2$  Pa),然后用波导管把微波导入反应器中,以产生温度约 1000℃ 稳定的等离子体,这一步可产生 Zn 纳米线;第二步,把  $\text{O}_2/\text{Ar}(1:50)$  通入到微波等离子体中,把 Zn 纳米线外层氧化成 ZnO,形成 ZnO/Zn 纳米电缆结构;最后,在水平石英

管外加一个可移动的电炉,使电炉沿水平石英管来回移动,通过调节炉温使石英管的温度达到 $500^{\circ}\text{C}$ ,由于 $\text{ZnO}$ 的熔点( $1975^{\circ}\text{C}$ )远远高于 $\text{Zn}$ 的熔点( $410^{\circ}\text{C}$ ),最后使 $\text{ZnO}/\text{Zn}$ 纳米电缆结构转化为 $\text{ZnO}$ 纳米管.这种方法通过调节氧化的时间和温度,可控制最终的 $\text{ZnO}$ 的厚度.

另外,香港城市大学的Lee等以 $\text{ZnS}$ 粉末为原料通过热还原的方法也获得了 $\text{ZnO}/\text{Zn}$ 纳米电缆结构和 $\text{ZnO}$ 纳米管<sup>[61]</sup>.北京大学的俞大鹏等用 $\text{ZnO}$ 和 $\text{Zn}$ 粉在湿的氧化氛围中由简单的热蒸发法获得了 $\text{ZnO}$ 纳米管<sup>[62]</sup>. $\text{ZnO}$ 纳米管是下一代紫外光源材料,在电子光学显示、照明和电磁波屏蔽中有诱人的应用前景.

#### 4.4 $\text{VO}_x$ 纳米管

氧化钒具有层状结构,层与层之间以较弱的 $\text{V}-\text{O}$ 键相连,层与层之间可插入一些阳离子化合物.1998年,瑞士联邦学院的Nesper等用钒的醇盐和胺为原料由溶胶凝胶水热合成法制备了氧化钒纳米管<sup>[63]</sup>,其中一个有趣的试验结果是氧化钒层与层之间的距离可通过改变胺中 $\text{CH}_2$ 链的长度来控制.

2002年,清华大学李亚东研究小组采用液相法,以有机物作模板,得到了氧化钒纳米管<sup>[64]</sup>.这种方法和制备 $\text{WS}_2$ 的方法类似.他们把起模板作用的有机物加入到搅拌着的 $\text{NH}_3\text{VO}_3$ 的水溶液中,把 $\text{pH}$ 值调到适当值后,把产物移到密封的高压釜里,加热釜温到 $180^{\circ}\text{C}$ ,保温72h,然后自然冷却到室温.最后把产物清洗,并在真空和 $70^{\circ}\text{C}$ 下烘干6—8h.得到的这种氧化钒纳米管管径30—100nm,管长0.3— $8\mu\text{m}$ ,管壁由3—10层的氧化钒构成.该研究成果较有特色一点是,可通过选择不同的模板和实验条件控制管长、管径和管壁的层数.他们认为,与 $\text{WS}_2$ 纳米管的形成机理类似,是层状结构卷曲成管.另外Ajayan<sup>[65]</sup>,Rao<sup>[66]</sup>等人以碳纳米管为模板,也成功制备出了氧化钒纳米管.氧化钒是重要的光学和催化材料,在下一代光制变色元件制造方面有应用潜力.

#### 4.5 氧化铝纳米管

2001年,Pu等用电化学的方法得到了 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米管<sup>[67]</sup>.2002年,美国伊利诺斯州Argonne国家实验室的Xiao等用刻蚀多孔氧化铝膜的方法获得了 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米管<sup>[68]</sup>.他们先在氧化铝膜的一面镀上400nm厚的金膜,把膜的另一面用环氧银连到铜支撑体上,然后把膜放在1M的 $\text{NaOH}$ 溶液中浸泡数次.通过调节刻蚀的时间和溶液的浓度,可以得到不同直径的氧化铝纳米管和纳米线.氧化铝不但具有

优越的力学性能,而且在催化方面的应用潜力也很大.氧化铝纳米管由于具有高比表面,可以作为纳米催化剂的载体,在化学工业上有重要的应用前景.

#### 4.6 稀土氧化物纳米管

2002年,Yada等用十二烷基硫酸盐自组织模板限制的方法合成了 $\text{Er}$ 、 $\text{Tm}$ 、 $\text{Yb}$ 和 $\text{Lu}$ 的氧化物纳米管<sup>[69]</sup>.他们用这些稀土元素的盐,十二烷基硫酸钠和水为原料,通过添加尿素,调节溶液的 $\text{pH}$ 到适当值.加热溶液到 $60^{\circ}\text{C}$ ,稀土盐水解出氧化物.这种方法得到的纳米管一般管径较小,壁较薄.2003年,Xu等用液相法以 $\text{Dy}_2\text{O}_3$ 为原料得到了 $\text{Dy}(\text{OH})_3$ 纳米管<sup>[70]</sup>.

2004年,作者领导的研究小组利用阳极氧化铝模板成功合成了 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 纳米管阵列<sup>[71]</sup>. $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 是重要的光电子材料,在下一代的荧光显示和长余辉器件上有广阔的应用空间.具体制备方法是经过硅烷修饰的有序孔洞的氧化铝模板放入含有硝酸铕和氨水的溶液中.该溶液在搅拌的条件下,生成 $\text{Eu}(\text{OH})_3$ 水溶液,通过控制反应浓度,促使 $\text{Eu}(\text{OH})_3$ 小颗粒在氧化铝空洞管壁上沉淀烘干后,在 $600^{\circ}\text{C}$ 下退火,生成了 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 纳米管阵列.

## 5 其他纳米管

1998年,Hacohen等用 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料制备了过渡金属卤化物 $\text{NiCl}_2$ 纳米管<sup>[76]</sup>,他们先把这种原料放在空气中加热去掉 $\text{H}_2\text{O}$ ,然后再在 $\text{N}_2$ 气氛中 $450^{\circ}\text{C}$ 加热.Matin等用多孔氧化铝为模板得到了长 $6\mu\text{m}$ 、内径1nm的 $\text{Au}$ 纳米管<sup>[77]</sup>.2000年,Tourillon等用聚碳酸酯膜为模板得到了 $\text{Co}$ 和 $\text{Fe}$ 的纳米管<sup>[78]</sup>.2001年,Bao等用电沉积的办法在胺修饰的多孔氧化铝孔洞里得到了有序的 $\text{Ni}$ 纳米管阵列<sup>[79]</sup>.2003年,王仲林等用溶液法制备了单晶的卷曲状的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 纳米管阵列<sup>[80]</sup>.

碳纳米管的出现引起了人们对纳米管研究的热潮,人们已制备出各种各样的非碳纳米管.总的来说,非碳纳米管制备方面出现的新趋势主要是,由随机生长过渡到可控生长,由无序生长过渡到有序生长.性能的评价将成为非碳纳米管研究的主旋律,生长机理的探索和奇特物性的起因是今后一段时间研究的重点.非碳纳米管与下一代纳米器件的联系也成为今后这一领域研究的发展方向.

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Iijima S. *Nature* ,1991 ,354 :56
- [ 2 ] Chopra *et al.* *Science* ,1995 ,269 :966
- [ 3 ] Ma R *et al.* *Adv. Mater.* ,2002 ,14 :366
- [ 4 ] Laude T *et al.* *Appl. Phys. Lett.* ,2000 ,76 :3239
- [ 5 ] Pokropivny V *et al.* *Solid State Chem.* 2000 ,154 :214
- [ 6 ] Han W. *Appl. Phys. Lett.* ,1998 ,73 :3085 ;Shelimov K B. *Chem. Mater.* ,2000 ,12 :250
- [ 7 ] Lourie *et al.* *Chem. Mater.* ,2000 ,12 :1808
- [ 8 ] Chen Y *et al.* *Chem. Phys. Lett.* ,1999 ,299 :260
- [ 9 ] Qian Y T *et al.* *Chem. Mater.* 2003 ,15 :2675
- [ 10 ] Rothschild A *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* 2000 ,122 :5169
- [ 11 ] Nath M *et al.* *Adv. Mater.* ,2001 ,13 :283
- [ 12 ] Yadong D *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* 2002 ,124 :1411
- [ 13 ] Rothschild A *et al.* *J. Phys. Chem. B* ,2000 ,104 :8976
- [ 14 ] Walton *et al.* *Chem. Mater.* 2000 ,12 :1190
- [ 15 ] Chen J *et al.* *Chem. Mater.* ,2003 ,15 :1012
- [ 16 ] Sen R *et al.* *Chem. Phys. Lett.* ,2001 ,340 :242
- [ 17 ] Whitby R L D *et al.* *Chem. Phys. Chem.* ,2001 ,10 :620 ; Whitby R L D *et al.* *Chem. Mater.* ,2002 ,14 :2209
- [ 18 ] Konenkamp R *et al.* *Appl. Phys. Lett.* 2001 ,78 :3687
- [ 19 ] Ye Ch H *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* 2002 ,124 :15180
- [ 20 ] Galván D H *et al.* *Fullerene Sci. Technol.* ,2000 ,8 :143
- [ 21 ] Nath M *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* ,2001 ,123 :4841
- [ 22 ] Zhu Y Q *et al.* *J. Phys. Chem. B* ,2002 ,106 :7623
- [ 23 ] Michael Brorson *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* 2002 ,124 :11582
- [ 24 ] Rao C N R *et al.* *Appl. Phys. Lett.* ,2001 ,78 :1853
- [ 25 ] Govindaraj A *et al.* *Israel J. Chem.* 2001 ,41 :23
- [ 26 ] Lu Q Y *et al.* *Nano Lett.* ,2002 ,2 :725 ; Feldman Y *et al.* *Science* ,1995 ,267 :222
- [ 28 ] Zelenski C M *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* ,1998 ,120 :734
- [ 29 ] Afanasiev P *et al.* *Chem. Commun.* ,2000( 12 ) :1001
- [ 30 ] Hsu W K *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* ,2000 ,122 :10155
- [ 31 ] M. Hershinkel *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* ,1994 ,116 :1914
- [ 32 ] Nath M *et al.* *Chem. Commun.* ,2001( 21 ) :2236
- [ 33 ] Peng Y *et al.* *New J. Chem.* ,2001 ,25 :1359
- [ 34 ] Zhu Y Q *et al.* *Chem. Commun.* ,2001( 1 ) :121 ; Zhu Y Q *et al.* *Chem. Phys. Lett.* 2001 ,342 :15
- [ 35 ] Hsu W K *et al.* *Adv. Funct. Mater.* ,2001 ,11 :69
- [ 36 ] Zhu Y Q *et al.* *Chem. Commun.* ,2001( 21 ) :2184
- [ 37 ] Ziang X *et al.* *Adv. Mater.* 2001 ,13 :1278
- [ 38 ] Nath M *et al.* *Angew. Chem. , Int. Ed.* ,2002 ,41 :3451
- [ 39 ] Chopra N G *et al.* *Science* ,1995 ,269 :966
- [ 40 ] Ma R *et al.* *Adv. Mater.* 2002 ,14 :366
- [ 41 ] Laude T *et al.* *Appl. Phys. Lett.* ,2000 ,76 :3239
- [ 42 ] Pokropivny *et al.* *J. Solid State Chem.* 2000 ,154 :214
- [ 43 ] Han W *et al.* *Appl. Phys. Lett.* ,1998 ,73 :3085 ; Shelimov K B *et al.* *Chem. Mater.* 2000 ,12 :250
- [ 44 ] Lourie O *et al.* *Chem. Mater.* ,2000 ,12 :1808
- [ 45 ] Chen Y *et al.* *Chem. Phys. Lett.* ,1999 ,299 :260
- [ 46 ] Xu L Q *et al.* *Chem. Mater.* ,2003 ,15 :2675
- [ 47 ] Lourie Oleg R *et al.* *Chem. Mater.* ,2000 ,12 :1808
- [ 48 ] Tang Ch Ch *et al.* *J. Phys. Chem. B* ,2003 ,107 :6539
- [ 49 ] Wu H S *et al.* *J. Phys. Chem. A.* ,2003 ,107 :6609
- [ 50 ] Han W Q *et al.* *Chem. Mater.* ,1999 ,11 :3620
- [ 51 ] Yu J *et al.* *Appl. Phys. Lett.* 2000 ,77 :1949
- [ 52 ] Wang X Q *et al.* *J. Phys. Chem. B.* ,2002 ,106 :2186
- [ 53 ] Joshua Goldberger *et al.* *Nature* 2003 ,422 :599
- [ 54 ] Wu Q *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* ,2003 ,125 :10176
- [ 55 ] Erik P *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* ,2003 ,125 :3440
- [ 56 ] Fan R *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* ,2003 ,125 :5254
- [ 57 ] Jong Hwa Jung *et al.* *Chem. Mater.* ,2002 ,14 :1445
- [ 58 ] Liu S *et al.* *Chem. Mater.* ,2002 ,14 :1391
- [ 59 ] Zhengrong R , Tian *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* ,2003 ,125 ( 41 ) :12384
- [ 60 ] Zhang X H *et al.* *J. Phys. Chem. B.* 2003 ,107( 37 ) :10114
- [ 61 ] Hu J *et al.* *Chem. Mater.* ,2003 ,15 :305
- [ 62 ] Xing Y *et al.* *Appl. Phys. Lett.* ,2003 ,83 :1689
- [ 63 ] Krumeich F *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* ,1999 ,121 :8324
- [ 64 ] Chen Xing *et al.* *Inorganic Chemistry* ,2002 ,258 :14524
- [ 65 ] Ajayan P *et al.* *Nature* ,1995 ,375 :564
- [ 66 ] Satishkumar B *et al.* *J. Mater. Res.* ,1997 ,12 :604 ; Satishkumar *et al.* *J. Mater. Chem.* ,2000 ,10 :2115
- [ 67 ] Pu L *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* ,2001 ,40 :1490
- [ 68 ] Xiao Z *et al.* *Nano. Lett.* 2002 ,2 :1293
- [ 69 ] Yada M *et al.* *Adv. Mater.* ,2002 ,14 :309
- [ 70 ] Zhang W *et al.* *Adv. Mater.* 2003 ,15 :822
- [ 71 ] Wu G *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* ,2004 ,126 :5976
- [ 72 ] Dai Z *et al.* *J. Phys. Chem. B.* ,2002 ,106 :1274
- [ 73 ] Xiangyang. *Chem. Mater.* ,2002 ,14 :1897
- [ 74 ] Cheng B *et al.* *J. Mater. Chem.* ,2001 ,11 :2901
- [ 75 ] Hernandez B *et al.* *Chem. Mater.* ,2002 ,14 :480
- [ 76 ] Steinhart M *et al.* *Science* 2002 ,296 :1997
- [ 77 ] Hacoheh Y *et al.* *Nature* ,1998 ,395 :337
- [ 78 ] Martin C *et al.* *J. Phys. Chem. B* ,2001 ,105 :1925 ; Hutleem J *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* 2000 ,120 :6603 ; Brunlik C *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* ,1991 ,113 :3174
- [ 79 ] Tourillon G *et al.* *Electrochem Solid State Lett.* ,2000 ,3 :20
- [ 80 ] Bao J *et al.* *Adv. Mater.* 2001 ,13 :1631