

超临界流体技术制备有序材料研究进展

倪伟, 许群*

郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450052

* 联系人, E-mail: qunxu@zzu.edu.cn

2008-08-30 收稿, 2008-11-20 接受

国家自然科学基金(批准号: 20404012)和河南省杰出青年科学基金(批准号: 0512001200)资助项目

摘要 超临界流体由于其特殊的性质, 是制备在纳米及微米尺度范围有序结构的一种良好的溶剂, 其中包含超临界二氧化碳. 超临界流体根据其特殊性, 可扩展“自上而下”的方法, 包括沉积法、清洁法、刻蚀法和表面修饰法, 从而达到最精细的雕琢. 当采用“自下而上”的方法时, 由于二氧化碳分子与聚合物的相互作用, 尤其是与嵌段共聚物模板的作用, 可促使完全的结构精细化, 因此超临界流体中纳米粒子和纳米线的合成近年来发展迅速, 由此制备的有序结构材料在微电子、探测技术、能量转换等领域显示了令人欣喜的应用前景. 本文就有关领域, 对超临界流体技术的基础及其应用进行了评述.

关键词
超临界流体
有序材料
合成
过程处理

超临界流体(supercritical fluids, SCF)是指在临界温度和临界压力之上的流体. 它比普通流体有更多的空隙, 并有高度的可压缩性, 因此仅需调节压力、温度或者两者同时调节就能改变流体的密度, 因此可将流体的溶剂化能力从类气体向类液体进行调节. 超临界流体具有黏度低、密度大、表面张力低以及较好的流动、传质、传热等特性, 并且对状态参数的改变十分敏感——不仅是其溶剂化性能也包括介电性能等很多物理性质及化学活性的改变. 研究最为广泛的是超临界二氧化碳(SCCO₂), 因为其具有不燃、无毒、价廉、环保以及接近室温的临界温度和较低的临界压力甚至相对惰性等优势, 其物理和化学性质明显不同于传统有机液体溶剂, 这种性能优异的多功能“绿色溶剂”已成了化学和材料学科发展的新推动力, 并正展现出广阔的应用前景^[1]. 例如均相催化、异相催化、生物催化、无机和金属有机配位化学、聚合反应、超临界水中的有机反应、有机反应机理探测和组分/结构表征, 以及多孔有机材料、涂层、平版印刷、金属纳米粒子合成和生物材料加工、药物控释微胶囊和生物活性材料、聚合物材料形态设计、结构性或功能性复合材料、纳米材料、纳米结构器件和其他领域^[2~8].

近二三十年来超临界流体技术迅速发展, 在化学反应和材料制备方面已引起了人们的广泛关注. 有序结构材料是研究的热点之一, 包括二氧化碳在内的超临界流体拥有适合于制备纳米和微米尺寸有序材料的奇特性质, 除了使得沉积、清洁、蚀刻、表面改性等“自上而下”(top-down)的加工工艺深入到最精细化特征层次, 超临界二氧化碳与聚合物材料之间的作用也使得通过“自下而上”(bottom-up)的方法在流体溶胀的预组装模板中制备结构明细、高保真的纳米空腔结构膜, 以及通过超临界流体方法合成轮廓分明的纳米粒子、纳米线和杂化材料的有序阵列等, 这在新一代纳米器件或功能材料领域会有良好的应用前景. 本文将从原理和应用方面对近年来超临界流体在制备规整或有序材料方面的研究进展做一概述.

1 SCF 制备纳米管

近年来, 超临界流体技术和多领域多学科之间的交叉渗透为新合成工艺和新材料制备提供了新思路和方法, 例如超临界技术与纳米技术的结合, 使纳米线、纳米管、纳米膜和有序孔材料等一维、二维和

三维材料对构造新一代纳米微型器件具有基础性的研究作用. 其中碳纳米管因为特殊的结构、性能和应用引起了广泛关注, 不同的制备方法和反应环境影响其产率、结构和性能. 超临界流体作为碳源制备碳纳米管, 在产能上有独特的优势, 为大批量生产碳纳米管基器件提供了机遇. 例如采用超临界甲苯^[9,10]和超临界一氧化碳^[11]制备多壁碳纳米管. 但值得进一步研究的是反应环境和催化环境对选择性和产率提高的影响条件和机理.

超临界水^[12]和超临界二氧化碳^[13]作为溶媒甚至碳源也可用于碳纳米管的合成. 前者本质上为高温高压水热反应, 通常采用无定形碳、有机化合物等碳源在有金属或无金属催化剂环境下制备得到多壁碳纳米管微腔结构或者开口或封端纳米管, 温度是控制产物结构的重要因素之一, 这种方法也有助于解释自然界的煤或含碳岩石中存在天然纳米管的现象; 后者则为低温合成碳纳米管或水敏感性前体制备纳米管/线^[14]提供了借鉴. 并且合成的纳米管还能作为超临界流体的纳米反应容器^[15].

Holmes等^[16]在蒸汽-液体-固体方法(vapour-liquid-solid, VLS)制备纳米材料或其杂化物基础上开创了采用超临界流体蒸汽-液体-固体生长工艺(supercritical fluid-liquid-solid growth process)并通过单分散烷基硫醇包裹金纳米晶作为种子引导(seeded growth)一维硅晶, 并已扩展应用到其他半导体材料制备领域(图1)^[17,18], 该类方法通过超临界流体压力、温度、前体特性和浓度等实现对产品结构形态的控制, 这种能批量生产无缺陷高强度纳米纤维的技术对新一代半导体和电化学器件有重要的潜在应用^[19]. 另外通过超临界流体条件下活性金属对聚四氟乙烯的脱氟作用制备得到亚微米级碳球链也值得关注^[20].

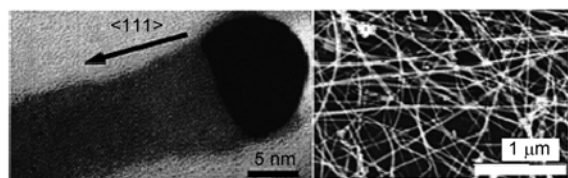


图1 超临界环己烷中由有机单分子膜包覆金纳米晶种子法制备锌纳米线的成核与生长^[17]

2 SCF 分相技术制备材料

利用超临界流体溶剂化-分相原理制备高孔密度泡沫材料(聚合物、陶瓷或复合材料)得到了广泛的研

究^[21~25]. 超临界流体对聚合物混和物或嵌段聚合物有塑化作用和低温无序-有序转化作用^[26,27]. 利用超临界流体与某些聚合物特殊的相容性可以产生不同的多相状态或过程进而得到不同的产品结构和形貌. 例如与超临界CO₂相容性良好的氟化物能形成超低密度空间纤维网状微细胞结构的自撑型凝胶(图2)^[28]或大孔聚合物微球^[29]; SCCO₂和甲酸双重环境下通过正硅酸四甲酯(TMOS)或另一种有机硅前体[1,4-二(三乙氧基硅基)苯]的酸水解反应可得到大比表面的硅气凝胶^[30]. 与SCCO₂相容性一般的聚合物则通常形成封闭的大孔结构, 例如在超临界条件下聚合丙烯酸酯单体得到的单片状交联聚丙烯酸酯, 其类似于硅酸盐气凝胶, 在催化剂、分离载体、低介电和绝缘材料等方面都有潜在应用. 相比传统工艺, 超临界流体方法更加简便、节能、高效. 另一方面, 超临界流体乳液技术和超临界流体溶液向液体溶剂快速膨胀技术(RESOLV)也用于微球的制备. 例如通过SCCO₂/水悬浮聚合制备得到的聚合物微球, 其表面积(5~500 m²/g)受超临界流体压力的调控, 这为压力可控材料(pressure-adjustable porogen)的制备提供了借鉴^[31], 并不断衍生扩展到例如双微乳液制备半导体纳米粒子^[32]等领域; 包括RESOLV在内的超临界流

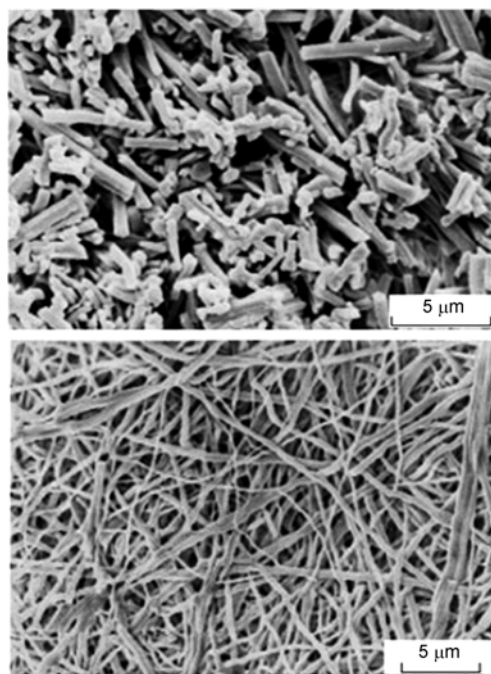


图2 二氧化碳中由不同初始配比的化合物得到高分子棒和纤维凝胶的扫描电子显微镜照片^[28]

体辅助技术则为工业化生产聚合物微球^[33]及喷口-形貌和相态可控材料提供了借鉴. 超临界流体抗溶剂技术(SAS)也在富勒烯碳球的插嵌功能化和结构组装方面得到了应用, 可望用于气体存储和新型的光电或超导功能材料等方面^[34,35]. 另外通过液态CO₂冷冻技术或干冰模板法制备“鱼骨状”取向多孔材料也值得关注^[36].

3 SCF 蚀刻、覆层、插嵌和萃取

超临界或液态CO₂的表面张力和表面能很低, 这对于高保真精确蚀刻和涂层都是非常有利的. Ober等实现了利用二嵌段共聚物作抗蚀剂, SCCO₂作显影剂并使光刻图像分辨率达到 0.2 μm^[37,38]. 化学流体沉积技术(chemical fluid deposition, CFD)开始用于基体表面镀层或纳米金属器件制备(图 3), 该技术提高了气体组分的溶解性, 同时降低了有机金属组分的挥发性, 使物质传输效率大幅提高^[39,40]. 联同液态CO₂作为溶剂向硅晶片旋涂聚合物抗蚀剂等这类相关技术也对降低半导体产业污水排放和绿色循环产业链的建立提供了技术支持^[41].

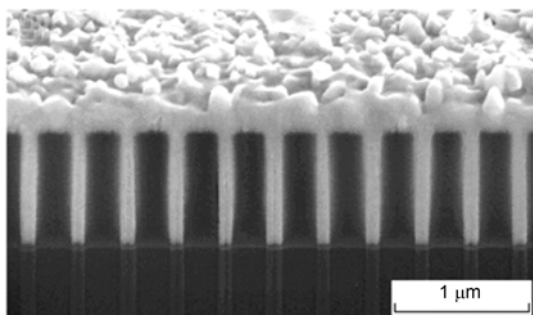


图3 SCCO₂溶液环境中由氢气还原NiCp₂得到蚀刻硅片支撑的镍沉积膜SEM照片^[40]

超临界插嵌技术可以说是特殊的间隙沉积或捕捉作用, 例如层状硅酸盐杂化材料^[42]、多孔基质负载金属纳米粒子材料^[43]的制备. 超临界流体萃取技术在材料制备方面也得到了应用, 例如中孔膜制备过程中模板的去除^[44]或干燥^[45~47], 这对于温敏性或湿敏性材料结构或性能的保持甚至提升是非常有利的.

4 SCF 诱导聚合物结晶

调节二氧化碳的压力、温度或添加适当共溶剂可以控制聚合物的溶胀程度, 进而通过控制其分子链运动来改善聚合物的结晶形貌, 例如SCCO₂诱导尼龙1212膜表面同质棒状晶体生长^[48]和主链型含氟液

晶膜表面有序自组装凹孔排列^[49], 以及应用SCCO₂抗溶原理诱导聚乙烯在碳纳米管上周期性附生结晶等(图 4)^[50]. 另外, 应用超临界二氧化碳溶剂化技术制备多级有序高取向聚合物/无机填料复合膜板可望用于大规模工业化生产^[51].

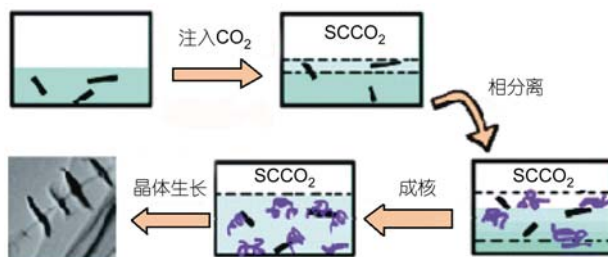


图4 SCCO₂诱导聚乙烯在碳纳米管上周期图案化附生结晶^[50]

5 SCF 辅助(硬)模板复制

模板法是制备可控有序材料的简便且实用的方法, 就其复制机理来说, 可以分列为模板的正向复制(positive or hollow replication)、反向复制(negative or inverse replication)和完全复制(true replication).

5.1 正向复制

正向复制得到的产品形貌类似于原模板, 可以归结为模板表面的附生或延生结构. 就对材料表面的修饰来说, 以有序中孔硅例如MCM-41和SBA-15为基础的有机/无机杂化材料近年来得到了广泛关注, 也在超临界流体领域得到拓展. 主要涉及到如下几个方面: (1) 共价键形式附着功能基团; (2) 功能化新方法和新功能化学; (3) 获得高密度均一功能基团的方法; (4) 周期性分级有序中孔有机硅; (5) 对映体选择性催化和新兴领域的新材料应用^[52,53].

5.2 反向复制

反向复制得到的产品结构形貌一般与模板相反, 是衍生产品占据模板空隙的结果. 聚苯乙烯(PS)等微球结构的衍生材料很多, 包括功能化修饰和以之为模板的结构性材料的复制等很多分支. 先前的研究多集中于零散或无序堆积微球; 另一方面聚合物微球可以组装成有序阵列并且经过超临界流体溶胀能发生不同程度的空间重排行为(图 5)^[54], 会为新的有序衍生结构提供契机. Cabañas研究小组^[55]首先报道了通过三维有序乳胶微球膜为模板和超临界流体渗透技术制备有序大孔SiO₂膜(图 6), 这种PS球的整体

有序效应及其在模板方面的应用研究值得关注. 值得注意的是, 本工艺中的PS微球的功能化和表面酸度的调节以及微球膜在SCCO₂中的稳定性控制是关键性因素. 负载得到的有序多孔SiO₂为高轻质材料(质量只有原来PS模板的4%~7%). 另一方面, 产品的BET面积和外表面积(分别达到570和403 m²/g)要远远高于液相媒质中溶胶凝胶法制备得到的同类产品(92和31 m²/g); 同时其收缩率(14%)也明显低于液相条件下的产品(25%). 基于SCCO₂的溶解特性和快速干燥技术, 超临界流体技术在制备多孔材料方面显示出独特的优势. 该类有序多孔材料可用于新型光子晶体及反向衍生有序微球阵列的制备. 另外, 在超临界流体溶液条件下通过约束喷管制备微米纺丝也得到了工业化应用^[56].

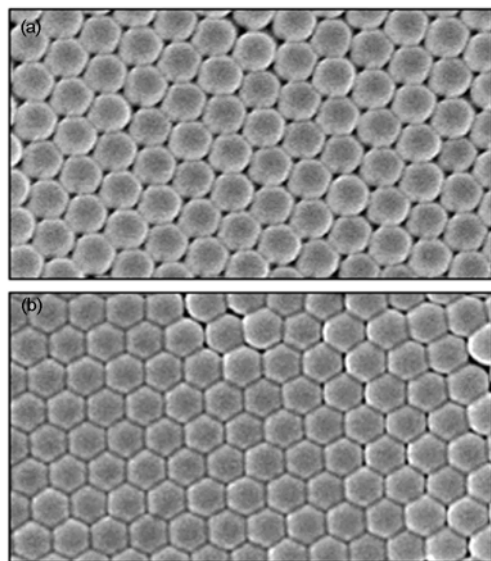


图5 SCCO₂的溶胀塑化效应造成的轻微程度肿胀并保持秩序的聚合物微球(a)和过度溶胀变形为六角形阵列(b)^[54]



图6 利用三维乳胶阵列模板在SCCO₂中通过分解硅酸盐制作有序大孔二氧化硅膜^[55]

有序中孔材料(OMMs), 特别是中孔氧化硅、阳极化氧化铝(AAO)或中空掩模(shadow mask)等, 还常常被用作制备纳米线或纳米管的模板. Schlittler等

研发了一种基体表面、掩模和磁场三位一体约束引导前体纳米图案化工艺制备碳纳米管单晶阵列的新技术(图7), 实现了向碳纳米管合成的最重要目标——大范围内均一、有序的纳米或微米结构, 并最终向纳米器件材料的有力推进; 也为制备宏观块状晶体材料指明了方向^[57,58]. Holmes研究小组^[59~62]通过超临界流体溶液相夹杂技术制备了由有序纳米线阵列构成的导电膜(图8), 该工艺向未来通过“自下而上”方法制备纳米电子、光电子器件中的多层构造和先进处理器迈进了重要一步. 他们还通过超临界流体分解铜前体的方法以六角形中孔氧化硅基体为模板得到了有序的金属铜纳米线和纳米管阵列. 该材料显示低维效应, 并且其原子面心立体晶结构生长成纳米材料的模式为径向而非随机成核生长机理. 该工艺中需要严格控制的是防止铜对模板中孔结构的催化作用引起坍塌^[63]. 另外, 这种阳极化氧化铝膜还能用作引导其他一维纳米结构生长的基质, 例如通过超临界流体-液体-固体(SFLS)技术制备半导体纳米晶纤^[64]、磁性纳米同轴电缆^[65]、中孔纳米碳丝^[66]阵列等. 碳纳米管也被用作模板来制备新的纳米纤和纳米棒^[67]. 在这类材料制备过程中超临界流体沉积技术类型的选择和控制对终极材料的结构形态有较大的影响.

5.3 完全复制

所谓完全复制, 本质上或微观上也是基于体积排斥机理的模板的反向或反相复制, 因为其整体或宏观上呈现出与整块模板相似的形貌以及一定程度上内部结构的相似, 这里予以单列以凸显其重要性.

Wakayama研究小组^[68,69]开发了超临界流体纳米涂层技术(NC-SCF), 在应用SCCO₂制备纳米材料特别是具有宏观尺度特征外形中孔催化材料方面做了开创性的研究. 其中包括对以束状活性碳纤维为模板制备有纤维状外观的多孔无机和金属等有催化应用潜能的材料. 这在一定程度上解决了催化剂制备过程中的环境污染问题, 减低了干燥工序, 对催化剂的有效分离、循环利用和产品纯度的提高也提供了积极的借鉴. 该工艺主要是通过SCCO₂向模板(活性碳纤维)中浸渍金属有机分子前体, 然后焙烧或氧化除掉模板而得到多孔结构材料. 其后的相关研究很多, 我们实验小组主要在活性炭模板制备金属氧化物及其复合中孔材料上作了研究并观察到了有序单晶组成的树枝状多晶^[70].

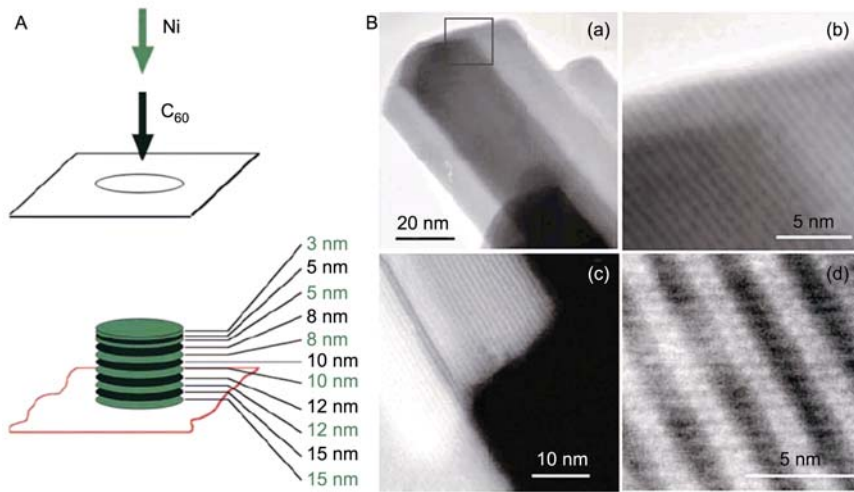


图7 通过亚微米尺寸的掩模中 C_{60} 和镍的交替蒸发-沉积过程制备所需多层结构示意图(A)及磁场诱导条件下制备单壁碳纳米管单晶的TEM照片(B)^[57,58]

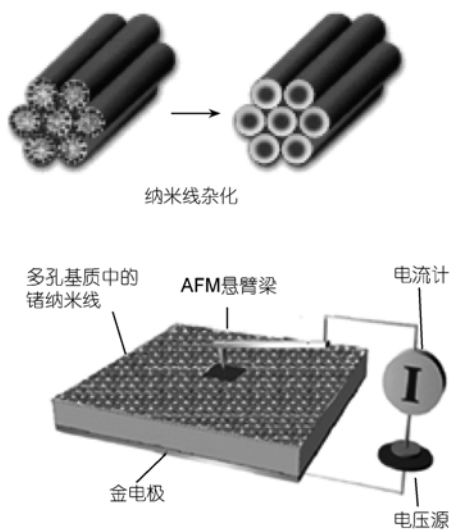


图8 通过介孔薄膜和阳极化多孔氧化铝阵列用超临界流体溶液相夹杂技术合成高密度的金属或半导体纳米线有序阵列^[6,59]

自然界中,骨骼及其他生物矿化材料都是在预设计的大分子模板上生长得到的。由于生物材质是一种具有多级有序结构的中空或含水的软物质,近年来对其为模板的衍生材料特别是无机多孔材料的研究越来越多。*Science*和*Nature*杂志报道了通过模拟生物矿化过程制备模板化有序结构材料的新方法^[71~73],随后关于通过生物矿化或仿生技术制备有序材料的研究竞相开展,特别是在多孔无机材料、粒子阵列、纳米管等方面。涉及到超临界流体作为溶媒的

研究,例如以生物组织(棉纤、花粉、鳔膜)为模板高精度复制得到兼备原模板内外结构的氧化钛有序材料(图9)^[74,75],以木材细胞为模板制备导管束状无机多孔材料等^[76]。

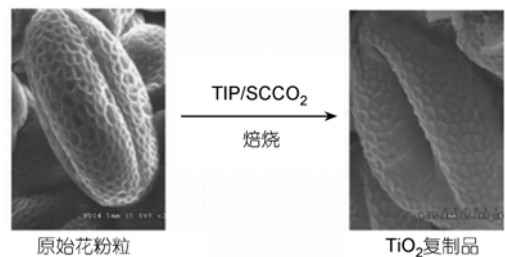


图9 通过SCF技术复制生物组织(花粉)结构^[74]

6 SCF 辅助(软)模板复制

软模板与硬模板或刚性模板不同,这种柔性模板是在一定条件下相对稳定的中间相态,具有环境依赖性和可调节性,因此在一定程度上具有更大的结构设计灵活性和更广的适用范围。

6.1 表面活性剂

应用超临界流体和相容性表面活性剂可用于制备尺寸可调的有序孔状或球状材料,例如通过SCCO₂技术和氟化表面活性剂制备有序可控纳米孔硅材料^[77]以及分散型金属纳米晶阵列(图10)和有序多孔阵列^[78~81]。超临界流体环境制备高产率、窄分散微球也是亮点之一,DeSimone等^[82]报道了在SCCO₂中自由基分散聚合甲基丙烯酸甲酯(MMA),加入双

亲性聚合物PFOA后, PMMA微球的分子量、产率和球形貌、分散性都有了根本性的改善. 随后又有一系列相关或类似的研究, 如合成聚醋酸乙烯酯微球、聚苯乙烯微球、聚二乙烯基苯交联微球等. 而微球表面亲水性基团的功能性修饰和流体溶解性的调节是提高微球溶剂分散性的重要因素^[83].

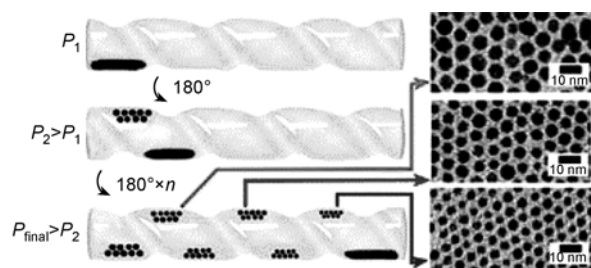


图10 通过二氧化碳膨化液体的压力可调控溶剂性能, 迅速和尺寸准确地选择纳米粒子群^[80]

超临界流体乳液技术不仅适用于微球制备也适用于多孔材料的制备, 例如在高浓度 CO_2 /水的乳液相中制备连通孔结构的低密度聚合物多孔材料(图11), 其主要控制条件是通过表面活性剂性质和水连续相黏度的调控而实现稳定的乳液环境, 这种无溶剂技术对制备生物材料特别有益^[84].

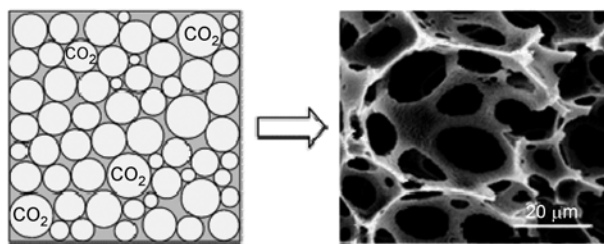


图11 高浓度 CO_2 水乳液中合成多孔材料^[84]

6.2 嵌段共聚物

嵌段共聚物(BCPs)由于链段的刚柔程度或极性的差异, 在一定的温度或溶剂环境下会产生微相分离而形成一定程度上的有序模板, 从而能诱导新的衍生有序结构的形成. 例如其能自组装成纳米级有规律的球形、圆柱形、薄膜状以及双连续的结构, 在制备复制性材料方面的优势除了结构精确、规整外, 还包括产品形态的多样性, 即可以通过简单地改变共聚物嵌段的长度和组成来对模板的形态进行一系列大范围内的设计. 此外BCP膜能通过光刻蚀技术产生 100 nm 尺寸的器件特征图案, 并且通过薄膜中共

聚物子畴与基体表面的交互作用、外加场或者受控溶剂蒸发的定向作用等都能产生大范围的有序结构. 总体上来说, 嵌段共聚物光刻技术已将“自下而上”和“自上而下”的加工工艺有机地统一起来^[85], 其他技术例如新型光刻和微型印刷、自组装、模板复制、超临界流体无表面张力溶液加工等也可望用于制备亚 45 nm 级新一代器件, 并对电子、先进传感技术、能量转化、催化和纳米电化学系统等众多领域产生重要影响^[86]. 例如Pai等^[87]首先报道了在 SCCO_2 条件下制备有序中孔氧化硅膜的研究(图12), 被认为是对新一代微处理器的研发有重大意义的成果. 其通过有机硅前体(TEOS)在 60 , 120 bar (1 bar = 10^5 Pa)的 SCCO_2 环境下在包含 p -甲苯磺酸催化剂的聚合物亲水嵌段畴中的缩聚反应得到有序中孔膜. 该工艺还适用于其他溶胶-凝胶化有序中空球形或圆柱形材料的制备^[88], 但还未涉及到球形或柱形等实心纳米阵列研究, 开发相关的反相嵌段共聚物模板特别诱人. 上述工艺从某种程度上说是固相中的插嵌或原位聚合反应, 而在亚稳态流体中也可获得相关中空结构. 例如通过嵌段共聚物PEO-PPO-PEO存在条件下在 CO_2 /水的乳液模板环境中制备具有大的中孔表面的中空硅微球结构^[89].

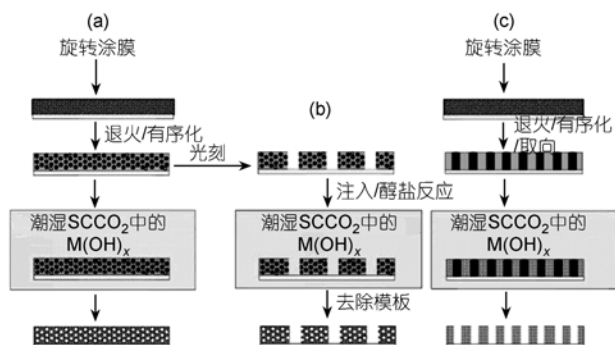


图12 通过 SCCO_2 技术从嵌段共聚物旋涂的原模板(a)、器件级光刻图案化模板(b)和垂直于基体表面的圆柱形微区(c)合成多尺度可控介孔金属氧化物^[87]

离聚物或二嵌段共聚物等已被用作制备纳米复合材料的模板, 但传统的技术由于金属或陶瓷前体在固体模板中的物质传输受到限制而使得这种工艺局限于薄膜反应或溶液共沉积方面. SCCO_2 是大多数聚合物的有效塑化剂, 能增强前体的传输效率同时保持模板原始形貌, 这为制备通过相选择沉积前体渗透技术制备有序纳米复合材料提供了新的契机,

可望用于催化、光子带隙材料和波导等领域。例如聚合物/陶瓷和聚合物/金属等体型纳米复合材料的合成^[90]。

7 小结

有序材料的制备是对原料的结构或功能的设计,侧重于实现目标产品在结构或组成上的规律化,进而实现特定的功能化,一般是熵值减小的物理或化学过程。科学家们通过各种微妙的(内、外有序场)引导或约束等方式使得这种有序结构得以产生并保存;例如微乳液技术、中孔模板技术、捕捉生长、种子生

长和化学流体沉积技术等自组装。

超临界流体本质上是高压溶剂,其内部分子运动动能和斥力势能都很大,并呈现相对的均一相,具有单一气体和液体无法比拟的优异性能;并且由于这种高压溶剂具有物理、化学性质可调性或同质多能性,可以通过改变超临界条件来实现对系统相态、化学反应或材料结构的有效调控;对于对反应环境要求苛刻以及要求实现低溶剂残留或者循环、环保和高效产业链来说,超临界流体会有很大的优势和美好的应用前景。

参考文献

- 1 Noyori R. Supercritical fluids: Introduction. *Chem Rev*, 1999, 99(2): 353—354^[DOI]
- 2 Cooper A I. Recent developments in materials synthesis and processing using supercritical CO₂. *Adv Mater*, 2001, 13(14): 1111—1114^[DOI]
- 3 Cooper A I. Polymer synthesis and processing using supercritical carbon dioxide. *J Mater Chem*, 2000, 10(2): 207—234^[DOI]
- 4 Woods H M, Silva M M C G, Nouvel C, et al. Materials processing in supercritical carbon dioxide: Surfactants, polymers and biomaterials. *J Mater Chem*, 2004, 14(11): 1663—1678^[DOI]
- 5 许群, 倪伟. 超临界流体技术制备纳米材料的研究与展望. *化学进展*, 2007, 19(9): 1419—1427
- 6 Holmes J D, Lyons D M, Ziegler K J. Supercritical fluid synthesis of metal and semiconductor nanomaterials. *Chem-Eur J*, 2003, 9(10): 2144—2150^[DOI]
- 7 O'Neil A, Watkins J J. Fabrication of device nanostructures using supercritical fluids. *MRS Bull*, 2005, 30(12): 967—975
- 8 Marr R, Gamse T. Use of supercritical fluids for different processes including new developments—a review. *Chem Eng Process*, 2000, 39(1): 19—28^[DOI]
- 9 Lee D C, Mikulec F V, Korgel B A. Carbon nanotube synthesis in supercritical toluene. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(15): 4951—4957^[DOI]
- 10 Smith D K, Lee D C, Korgel B A. High yield multiwall carbon nanotube synthesis in supercritical fluids. *Chem Mater*, 2006, 18(14): 3356—3364^[DOI]
- 11 Li Z, Andzane J, Ertz D, et al. A supercritical fluid method for growing carbon nanotubes. *Adv Mater*, 2007, 19(19): 3043—3046^[DOI]
- 12 Calderon-Moreno J M, Yoshimura M. Hydrothermal processing of high-quality multiwall nanotubes from amorphous carbon. *J Am Chem Soc*, 2001, 123(4): 741—742^[DOI]
- 13 Morici M, Hacohen Y R, Calderon-Moreno J, et al. Preparing carbon nanotubes and nested fullerenes from supercritical CO₂ by a chemical reaction. *J Am Chem Soc*, 2001, 123(35): 8624—8625^[DOI]
- 14 Sui R, Rizkalla A S, Charpentier P A. Formation of titania nanofibers: A direct sol-gel route in supercritical CO₂. *Langmuir*, 2005, 21(14): 6150—6153^[DOI]
- 15 Wang X B, Liu Z M, Hu P A, et al. Nanofluids in carbon nanotubes using supercritical CO₂: A first step towards a nanochemical reaction. *Appl Phys A*, 2005, 80(3): 637—639^[DOI]
- 16 Holmes J D, Johnston K P, Doty R C, et al. Control of thickness and orientation of solution-grown silicon nanowires. *Science*, 2000, 287(5457): 1471—1473^[DOI]
- 17 Hanrath T, Korgel B A. Nucleation and growth of germanium nanowires seeded by organic monolayer-coated gold nanocrystals. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(7): 1424—1429^[DOI]
- 18 Kuno M. An overview of solution-based semiconductor nanowires: Synthesis and optical studies. *Phys Chem Chem Phys*, 2008, 10(5): 620—639^[DOI]
- 19 Ngo L T, Almecija D, Sader J E, et al. Ultimate-strength germanium nanowires. *Nano Lett*, 2006, 6(12): 2964—2968^[DOI]
- 20 Wang Q, Cao F, Chen Q. Formation of carbon micro-sphere chains by defluorination of PTFE in a magnesium and supercritical carbon dioxide system. *Green Chem*, 2005, 7(10): 733—736^[DOI]
- 21 Cooper A I. Porous materials and supercritical fluids. *Adv Mater*, 2003, 15(13): 1049—1059^[DOI]
- 22 Barry J J A, Silva M M C G, Popov V K, et al. Supercritical carbon dioxide: Putting the fizz into biomaterials. *Phil Trans R Soc A*,

- 2006, 364(1838): 249—261 [\[DOI\]](#)
- 23 Huang S, Wu G, Chen S. Preparation of open cellular PMMA microspheres by supercritical carbon dioxide foaming. *J Supercrit Fluid*, 2007, 40(2): 323—329 [\[DOI\]](#)
- 24 Kim Y-W, Park C B. Processing of microcellular preceramics using carbon dioxide. *Compos Sci Technol*, 2003, 63(16): 2371—2377 [\[DOI\]](#)
- 25 Mathieu L M, Montjovent M-O, Bourban P-E, et al. Bioresorbable composites prepared by supercritical fluid foaming. *J Biomed Mater Res A*, 2005, 75A(1): 89—97
- 26 Watkins J J, Brown G D, Ramachandra Rao V S, et al. Phase separation in polymer blends and diblock copolymers induced by compressible solvents. *Macromolecules*, 1999, 32(23): 7737—7740 [\[DOI\]](#)
- 27 Okamoto M, Nam P H, Maiti P, et al. Biaxial flow-induced alignment of silicate layers in polypropylene/clay nanocomposite foam. *Nano Lett*, 2001, 1(9): 503—505 [\[DOI\]](#)
- 28 Shi C, Huang Z, Kilic S, et al. The gelation of CO₂: A sustainable route to the creation of microcellular materials. *Science*, 1999, 286(5444): 1540—1543 [\[DOI\]](#)
- 29 Tai H, Liu J, Howdle S M. Polymerisation of vinylidene fluoride in supercritical carbon dioxide: Formation of PVDF macroporous beads. *Eur Polym J*, 2005, 41(11): 2544—2551 [\[DOI\]](#)
- 30 Loy D A, Russick E M, Yamanaka S A, et al. Direct formation of aerogels by sol-gel polymerizations of alkoxysilanes in supercritical carbon dioxide. *Chem Mater*, 1997, 9(11): 2264—2268 [\[DOI\]](#)
- 31 Wood C D, Cooper A I. Synthesis of macroporous polymer beads by suspension polymerization using supercritical carbon dioxide as a pressure-adjustable porogen. *Macromolecules*, 2001, 34(1): 5—8 [\[DOI\]](#)
- 32 Ohde H, Ohde M, Bailey F, et al. Water-in-CO₂ microemulsions as nanoreactors for synthesizing CdS and ZnS nanoparticles in supercritical CO₂. *Nano Lett*, 2002, 2(7): 721—724 [\[DOI\]](#)
- 33 Meziani M J, Pathak P, Hurezeanu R, et al. Supercritical fluid processing technique for nanoscale polymer particles. *Angew Chem*, 2004, 116(6): 722—725 [\[DOI\]](#)
- 34 O'Neil A, Wilson C, Webster J M, et al. The supercritical fluid antisolvent synthesis of C₆₀(C₂H_x) (x=4 or 6); The crystal structures of two materials which were thought unlikely to exist. *Angew Chem*, 2002, 114(20): 3950—3953 [\[DOI\]](#)
- 35 Field C N, Hamley P A, Webster J M, et al. Precipitation of solvent-free C₆₀(CO₂)_{0.95} from conventional solvents: A new antisolvent approach to controlled crystal growth using supercritical carbon dioxide. *J Am Chem Soc*, 2000, 122(11): 2480—2488 [\[DOI\]](#)
- 36 Zhang H, Long J, Cooper A I. Aligned porous materials by directional freezing of solutions in liquid CO₂. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(39): 13482—13483 [\[DOI\]](#)
- 37 Ober C K, Gabor A H, Gallagher-Wetmore P, et al. Imaging polymers with supercritical carbon dioxide. *Adv Mater*, 1997, 9(13): 1039—1043 [\[DOI\]](#)
- 38 Sundararajan N, Yang S, Ogino K, et al. Supercritical CO₂ processing for submicron imaging of fluoropolymers. *Chem Mater*, 2000, 12(1): 41—48 [\[DOI\]](#)
- 39 Long D P, Blackburn J M, Watkins J J. Chemical fluid deposition: A hybrid technique for low-temperature metallization. *Adv Mater*, 2000, 12(12): 913—915 [\[DOI\]](#)
- 40 Blackburn J M, Long D P, Cabañas A, et al. Deposition of conformal copper and nickel films from supercritical carbon dioxide. *Science*, 2001, 294(5540): 141—145 [\[DOI\]](#)
- 41 O'Neil A, Watkins J J. Green chemistry in the microelectronics industry. *Green Chem*, 2004, 6(8): 363—368 [\[DOI\]](#)
- 42 Serhatkulu G K, Dilek C, Gulari E. Supercritical CO₂ intercalation of layered silicates. *J Supercrit Fluid*, 2006, 39(2): 264—270 [\[DOI\]](#)
- 43 Morley K S, Marr P C, Webb P B, et al. Clean preparation of nanoparticulate metals in porous supports: A supercritical route. *J Mater Chem*, 2002, 12(6): 1898—1905 [\[DOI\]](#)
- 44 Kawakami N, Hirano T, Fukumoto Y, et al. Mesoporous silica film preparation by novel supercritical fluid extraction of organic templates. *MRS Symp Proc*, 2004, 788: 403-408
- 45 Canham L T, Cullis A G, Pickering C, et al. Luminescent anodized silicon aerocrystal networks prepared by supercritical drying. *Nature*, 1994, 368(6467): 133—135 [\[DOI\]](#)
- 46 Zhu K, Vinzant T B, Neale N R, et al. Removing structural disorder from oriented TiO₂ nanotube arrays: Reducing the dimensionality of transport and recombination in dye-sensitized solar cells. *Nano Lett*, 2007, 7(12): 3739—3746 [\[DOI\]](#)
- 47 Wallace J M, Rice J K, Pietron J J, et al. Silica nanoarchitectures incorporating self-organized protein superstructures with gas-phase bioactivity. *Nano Lett*, 2003, 3(10): 1463—1467 [\[DOI\]](#)
- 48 Chang Y, Xu Q. Supercritical carbon dioxide-induced epitaxy on the surface of nylon1212 substrate. *Chem Lett*, 2002, 31(10): 1008—1009 [\[DOI\]](#)
- 49 许群, 后振中, 郑世军, 等. 制备有序、可控微孔发泡材料的新方法——含氟液晶高分子在超临界 CO₂ 条件下的应用. 2005

- 年两岸三地高分子液晶态与超分子有序结构学术研讨会暨第九次全国高分子液晶态与超分子有序结构学术论文报告会。成都, 2005. 51—55
- 50 Yue J, Xu Q, Zhang Z, et al. Periodic patterning on carbon nanotubes: Supercritical CO₂-induced polyethylene epitaxy. *Macromolecules*, 2007, 40(25): 8821—8826[DOI]
 - 51 Caskey T C. Development and characterization of ordered, highly oriented, composite laminates using supercritical carbon dioxide. Doctor Dissertation. Amherst: University of Massachusetts Amherst, 2003
 - 52 Ford D M, Simanek E E, Shantz D F. Engineering nanospaces: Ordered mesoporous silicas as model substrates for building complex hybrid materials. *Nanotechnology*, 2005, 16(7): S458—S475[DOI]
 - 53 Zhang W H, Lu X B, Xiu J H, et al. Synthesis and characterization of bifunctionalized ordered mesoporous materials. *Adv Funct Mater*, 2004, 14(6): 544—552[DOI]
 - 54 Johnston K P, Shah P S. Making nanoscale materials with supercritical fluids. *Science*, 2004, 303(5657): 482—483[DOI]
 - 55 Cabañas A, Enciso E, Carbajo M C, et al. Synthesis of ordered macroporous SiO₂ in supercritical CO₂ using 3D-latex array templates. *Chem Commun*, 2005, (20): 2618—2620
 - 56 Petersen R C, Matson D W, Smith R D. The formation of polymer fibers from the rapid expansion of supercritical fluid solutions. *Polym Eng Sci*, 1987, 27(22): 1693—1697[DOI]
 - 57 Schlittler R R, Seo J W, Gimzewski J K, et al. Single crystals of single-walled carbon nanotubes formed by self-assembly. *Science*, 2001, 292(5519): 1136—1139[DOI]
 - 58 Chisholm M F, Wang Y, Lupini A R, et al. Comment on “single crystals of single-walled carbon nanotubes formed by self-assembly”. *Science*, 2003, 300(5623): 1236[DOI]
 - 59 Ziegler K J, Polyakov B, Kulkarni J S, et al. Conductive films of ordered nanowire arrays. *J Mater Chem*, 2004, 14(4): 585—589[DOI]
 - 60 Kulkarni J S, Daly B, Ziegler K J, et al. Conductive films of ordered high-density nanowire arrays. *NSTI-Nanotech*, 2005, 2: 627—629
 - 61 Rice R L, Arnold D C, Shaw M T, et al. Ordered mesoporous silicate structures as potential templates for nanowire growth. *Adv Funct Mater*, 2007, 17(1): 133—141[DOI]
 - 62 Lyons D M, Ryan K M, Morris M A, et al. Tailoring the optical properties of silicon nanowire arrays through strain. *Nano Lett*, 2002, 2(8): 811—816[DOI]
 - 63 Ziegler K J, Harrington P A, Ryan K M, et al. Supercritical fluid preparation of copper nanotubes and nanowires using mesoporous templates. *J Phys-Condens Matter*, 2003, 15(49): 8303—8314[DOI]
 - 64 Petkov N, Birjukovs P, Phelan R, et al. Growth of ordered arrangements of one-dimensional germanium nanostructures with controllable crystallinities. *Chem Mater*, 2008, 20(5): 1902—1908[DOI]
 - 65 Daly B, Arnold D C, Kulkarni J S, et al. Synthesis and characterization of highly ordered cobalt-magnetite nanocable arrays. *Small*, 2006, 2(11): 1299—1307[DOI]
 - 66 Cott D J, Petkov N, Morris M A, et al. Preparation of oriented mesoporous carbon nano-filaments within the pores of anodic alumina membranes. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(12): 3920—3921[DOI]
 - 67 Ye X R, Lin Y, Wang C, et al. Supercritical fluid fabrication of metal nanowires and nanorods templated by multiwalled carbon nanotubes. *Adv Mater*, 2003, 15(4): 316—319[DOI]
 - 68 Wakayama H, Fukushima Y. Supercritical CO₂ as a solvent for synthesis of nanoporous materials. *Ind Eng Chem Res*, 2000, 39(12): 4641—4645[DOI]
 - 69 Wakayama H, Itahara H, Tatsuda N, et al. Nanoporous metal oxides synthesized by the nanoscale casting process using supercritical fluids. *Chem Mater*, 2001, 13(7): 2392—2396[DOI]
 - 70 Fan H, Xu Q, Guo Y, et al. Al₂O₃/Fe₂O₃ mesoporous composite prepared with activated carbon template in supercritical carbon dioxide. *Ind Eng Chem Res*, 2006, 45(14): 5009—5012[DOI]
 - 71 Stupp S I, Braun P V. Molecular manipulation of microstructures: Biomaterials, ceramics, and semiconductors. *Science*, 1997, 277(5330): 1242—1248[DOI]
 - 72 Aksay I A, Trau M, Manne S, et al. Biomimetic pathways for assembling inorganic thin films. *Science*, 1996, 273(5277): 892—898[DOI]
 - 73 Mann S. Molecular tectonics in biomineralization and biomimetic materials chemistry. *Nature*, 1993, 365(6446): 499—505[DOI]
 - 74 Wang Y, Liu Z, Han B, et al. Replication of biological organizations through a supercritical fluid route. *Chem Commun*, 2005, (23): 2948—2950
 - 75 Miao Z, Liu Z, Han B, et al. Synthesis of TiO₂ nanotube networks from the mineralization of swim bladder membrane in supercritical CO₂. *J Supercrit Fluid*, 2007, 42(2): 310—315[DOI]
 - 76 许群, 倪伟. 一种以木材细胞为模板制备无机多孔材料的方法. 中国专利, 200810049120.5, 2008-01-21
 - 77 Ghosh K, Lehmler H-J, Rankin S E, et al. Supercritical carbon dioxide processing of fluorinated surfactant templated mesoporous silica thin films. *Langmuir*, 2005, 21(14): 6145—6149[DOI]

- 78 Shah P S, Holmes J D, Johnston K P, et al. Size-selective dispersion of dodecanethiol-coated nanocrystals in liquid and supercritical ethane by density tuning. *J Phys Chem B*, 2002, 106(10): 2545—2551 [\[DOI\]](#)
- 79 Shah P S, Husain S, Johnston K P, et al. Nanocrystal arrested precipitation in supercritical carbon dioxide. *J Phys Chem B*, 2001, 105(39): 9433—9440 [\[DOI\]](#)
- 80 McLeod M C, Anand M, Kitchens C L, et al. Precise and rapid size selection and targeted deposition of nanoparticle populations using CO₂ gas expanded liquids. *Nano Lett*, 2005, 5(3): 461—465 [\[DOI\]](#)
- 81 Shah P S, Sigman Jr M B, Stowell C A, et al. Single-step self-organization of ordered macroporous nanocrystal thin films. *Adv Mater*, 2003, 15(12): 971—974 [\[DOI\]](#)
- 82 DeSimone J M, Maury E E, Manceloglu Y Z, et al. Dispersion polymerizations in supercritical carbon dioxide. *Science*, 1994, 265(5170): 356—359 [\[DOI\]](#)
- 83 Yates M Z, Shah P S, Johnston K P, et al. Steric stabilization of colloids by poly(dimethylsiloxane) in carbon dioxide: Effect of cosolvents. *J Colloid Interf Sci*, 2000, 227(1): 176—184 [\[DOI\]](#)
- 84 Butler R, Hopkinson I, Cooper A I. Synthesis of porous emulsion-templated polymers using high internal phase CO₂-in-water emulsions. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(47): 14473—14481 [\[DOI\]](#)
- 85 Hawker C J, Russell T P. Block copolymer lithography: Merging “bottom-up” with “top-down” processes. *MRS Bull*, 2005, 30(12): 952—966
- 86 Watkins J J, Bishop D J. Fabrication of sub-45-nm structures for the next generation of devices: A lot of effort for a little device. *MRS Bull*, 2005, 30(12): 937—941
- 87 Pai R A, Humayun R, Schulberg M T, et al. Mesoporous silicates prepared using preorganized templates in supercritical fluids. *Science*, 2004, 303(5657): 507—510 [\[DOI\]](#)
- 88 Hess D M, Watkins J J. Fabrication of ordered titania films by the three-dimensional replication of block copolymer templates in supercritical carbon dioxide. In: 5th Topical Conference on Nanoscale Science and Engineering, the 2005 Annual Meeting. Cincinnati, OH: AIChE, 2005
- 89 Wang J, Xia Y, Wang W, et al. Synthesis of siliceous hollow spheres with large mesopore wall structure by supercritical CO₂-in-water interface templating. *Chem Commun*, 2005, (2): 210—212
- 90 Brown G D. Preparation of ordered nanocomposites in polymeric templates swollen by supercritical carbon dioxide. Doctor Dissertation. Amherst: University of Massachusetts Amherst, 2002

Advances with supercritical fluid technologies for synthesis and processing of ordered materials

NI Wei & XU Qun

College of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China

Supercritical fluids including carbon dioxide offer a combination of properties that are uniquely suited for ordered material fabrication at the nanoscale or micronscale. These characteristics provide a means for extending “top-down” processing methods including deposition, cleaning, etching, and surface modification chemistries to the smallest features. The interaction of carbon dioxide with polymeric materials, and block copolymer templates in particular, also enables complete structural specification of nanostructured films using a “bottom-up” approach, and the synthesis of nanoparticles and nanowires in supercritical fluids is developing rapidly and offers promise for the efficient production of well-defined materials or device substrates for applications in microelectronics, detection arrays, and energy conversion, etc. In the following, a lot of recent papers will be cited, which should give an overview of actual results on fundamentals and applications of ordered materials synthesized or processed by supercritical fluid technologies.

supercritical fluids, ordered materials, synthesis, processing