

纳米结构材料的模板合成技术

高海春,毕渭滨,孙长敏

(中国科学院青海盐湖研究所二部,陕西 西安 710043)

摘要: 纳米材料的物理性质介于体相和原子(或分子)的性质之间,前者可以用经典物理学来说明,而后者却要用量子原理来解释。由于纳米粒子的小尺寸效应、表面效应和量子尺寸效应,使纳米材料具备不同于常规材料的新特性。纳米材料不仅在物质科学、材料科学基础研究方面有重要意义,而且有极广阔的应用前景。纳米科学与技术已被公认为 21 世纪高科技的基础,其中如何实现对纳米粒子的结构控制和组装更是当前极富挑战性的课题。简要介绍模板合成技术及其在合成纳米结构材料,特别是纳米金属材料、电极材料和半导体材料方面的应用及进展。

关键词: 纳米材料;模板合成

中图分类号: O641 文献标识码: A 文章编号: 1008-858X(2001)03-0046-06

纳米材料是当前最活跃的科学前沿之一。纳米材料是指由尺寸为 1~100nm 的粒子组成的微粉、块体、膜(薄膜和多层膜)、纤维(丝)等,随着研究的深入现在也包括纳米组装体系,即以纳米粒子、纳米丝、纳米管为基本单元在一维、二维和三维空间组装排列成具有纳米结构的体系,包括纳米阵列体系和介孔组装体系等。由于纳米材料在电子、光学仪器和机械设备以及医药等方面的潜在应用价值和在物质科学、材料科学等基础研究上的重要意义,近年来,利用化学和物理方法制备各种高度有序的纳米结构材料,特别是介孔与纳米组装体系,已经成为学术界研究的热点。模板法^[1-3]合成纳米结构,就是在限制性介质环境中,如纳米级的孔穴或网络结构中沉积所需材料,这些孔穴则相当于结构模板。1986 年 Martin, C. R. 等^[4]首次采用微孔聚碳酸酯过滤膜作模板,合成了导电聚吡咯,模板合成从此成了纳米结构材料制备的通用技术。模板法合成适用于金属、半金属、碳以及半导体、有机高分子等各种材料;依据材料和模板孔壁化学性质以及沉积条件不同,可以得到径向尺寸精确的单分散的纳米管、纳米纤维(丝)阵列以及复合纳米结构、多层膜结构—即介孔与纳米组装体系和颗粒膜;所合成的纳米结构材料可以制成象板刷鬃毛一样的纳米结构集束(例如微

电极束),还可以与模板解离并单独收集。模板法合成纳米材料工艺简单,成本低廉。就化学合成(沉积)方法而言,对有机高分子可以用电化学氧化或化学氧化聚合方法;对金属、碳、氧化物等无机材料可以用电化学法、气相沉积、热分解、溶胶-凝胶法等多种方法。最常用的模板有聚合物刻蚀膜、阳极氧化铝膜、多孔氧化硅及其它多孔固体、胶体分子团等。

本文主要介绍模板合成法及其在制备纳米结构材料,诸如纳米金属、纳米电极材料、半导体材料等方面的应用及进展,最后,与此相关也谈及了胶体组装模板和液体有机表面活性剂分子组装及微(介)孔材料的合成。

1 常用的模板

1.1 多孔阳极氧化铝和多孔氧化硅

阳极氧化铝(anodic aluminum oxide, AAO)^[5-7]耐高温,绝缘性好,是使用较为广泛的一种模板。AAO 模板孔洞分布均匀有序,孔径均一,大小可视需要控制制备,孔径最小可到 4nm,最大可达几百纳米,孔密度可高达 10^{11} 孔/cm²。AAO 模

收稿日期: 2000-09-21

作者简介: 高海春(1943-),男,研究员,主要从事无机材料研究。

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

板一般由高纯金属铝箔在酸性溶液中用电化学氧化方法制备。

一种常用的实验室制备方法如下: 高纯铝箔(99.99%以上)经退火(N_2 气, $500^\circ C$)后,依次用三氯乙烯溶液、氢氧化钠溶液、去离子水清洗干净,在氯酸中进行电化学抛光处理后,于 $1.2 mol/L H_2SO_4$ 电解液中进行恒压阳极氧化,然后用去离子水冲洗,氮气吹干,即得到所需的 AAO 模板。它的孔径大小及孔密度可由氧化条件控制。电解液用 $3\% \sim 4\% H_2C_2O_4$ 溶液或 H_3PO_4 溶液亦可。

Tonucci, R. 等^[8]制备了一种具有纳米孔道(毛细管)阵列的玻璃,毛细管呈规则的二维六角排列,孔径 $\geq 33 nm$,孔密度高达 3×10^{10} 孔/ cm^2 ,非常适合作合成模板使用。实验室通常也用 Sol-gel 法自制非晶态介孔 SiO_2 多孔膜,并根据需要在制备过程中引入催化剂,一般能获得孔径几纳米至十几纳米的多孔膜。

1.2 聚合物刻蚀膜 (polymeric track-etch mem)

已有许多公司生产和销售这种聚合物刻蚀膜——一种孔径微米或纳米级的聚合物多孔过滤膜,这种刻蚀膜多用聚碳酸酯或聚酯制备,生产过程通常是用核裂变碎片轰击无孔基膜使产生“击痕”,再用化学法把这些击痕腐蚀成孔。它的孔洞呈随机分布,孔密度较低,约为 10^9 孔/ cm^2 ,孔径最小一般到 $10 nm$ 左右。

此外,胶体分子团 (micelle) 以及一些胺类化合物和膦酸盐等表面活性剂分子通过自组装 (Self-assembly) 形成规则的超分子结构,也经常被当作模板应用于微(介)孔材料合成中。

2 模板法合成纳米结构材料

2.1 纳米金属材料的制备

纳米结构金属具有极优良的各向异性光学、电学和磁学性质及潜在的应用前景,因此也是研究最为活跃的领域^[9-11]。通过电化学或化学方法将金属离子还原并沉积在模板孔中,可以制备直径几纳米至几十微米,长径比可控制的金属纳米纤维和纳米丝(和阵列)。例如,Zhang, Z. 等^[12]用真空熔融注入法制得的大面积铋超细纳米丝阵列,纳米丝直径仅 $13 nm$,长 $30 \sim 50 \mu m$,纳米丝阵列填密高达 $7. \times 10^{10}$ / cm^2 。XRD 证明这些嵌在绝缘模板中的纳米丝

实际上是有高度取向的单晶体。纳米丝阵列的光吸收谱表明,由于二维量子限域作用铋纳米丝由半金属转变为半导体。力虎林等^[5]也在含有 Au^{3+} 的电解液 [$AuCl_3 \cdot 2H_2O (1.0 g/L) + H_3BO_3 + H_2O$] 中,用 $200 Hz$ 正弦交流电进行电化学沉积,在 AAO 模板上形成金纳米丝阵列。视需要亦可用碱液溶去 AAO 模板,将纳米丝解离,得到分散的纳米丝溶胶,溶剂挥发后得金纳米丝。目前,科学家已用模板法合成了铜、铂、金、银、钴、镍、铁等各种金属纳米纤维或纳米丝^[13]。Velev, O. D. 等^[14]还用 $300 \sim 1000 nm$ 单分散的带负电荷的聚苯乙烯乳液微球胶态晶体作模板,使 $15 \sim 25 nm$ 胶状金粒子缓慢沉积在微球间隙中,焙烧或用三氯甲烷溶解除去乳球,形成长程有序介孔结构的多孔金属纳米材料。要得到管状结构的纳米材料需要用“分子锚”概念^[15],比如先用氨基硅烷与氧化铝模板孔壁的羟基进行反应将孔壁改性,以使电沉积的金属优先沉积在孔壁上;而化学法沉积时就必须用催化剂先使孔壁活化。用化学法沉积也很容易制备纳米圆盘电极束,用这种纳米金属电极束(微电极束)能够进行由于电子传输太快原来无法研究的异相电子传输反应动力学研究。微米或纳米电极束也提供了一种检测超微量电活性物质的电化学分析方法^[16]。通过设计并制取金属纳米丝、纳米管等的阵列体系来获得所需要的特性是当前纳米材料的热点研究领域;纳米金属结构材料作为未来纳米电子学 (nanoelectronics) 和纳米电子器件发展的基础已倍受关注。

2.2 纳米结构电极材料、半导体材料的合成

Zhou, O. 等曾先用模板法制备聚丙烯腈纳米管,然后将它在高温进行石墨化得到石墨碳纳米管并进行了物理化学表征^[17]。指出这种纳米结构与石墨一样,C轴是可以压缩的,并且可以插入 K 和 Rb,饱和状态为 MC_8 。直流磁化和电子自旋共振 (ESR) 测定指出,这种纳米结构的电子性质与石墨的明显不同。现在制备石墨碳纳米管经常采用热解法或化学气相沉积 (CVD) 法。例如,可以用化学气相沉积的方法将碳沉积到 AAO 膜的孔中制得纳米管,这些碳已由无序材料重排成高度有序的石墨碳。进而也可制得结构规整的单分散的石墨碳纳米管束。这些模板合成的碳纳米管还可以作为独立的纳米孔膜模板再沉积高度有序的石墨碳纳米管,这样得到的石墨碳纳米管的内管和外管结构对 Li^+ 离子插入有非常高的活性和容量。用碳纳米管作电极可

提高锂离子电池容量和电流密度,是理想的锂电池电极材料,预示可望应用于锂离子电池中;如果纳米孔膜沉积的是电催化活性金属或合金,那么这种负载催化剂膜可用于催化氧的还原和甲醇的氧化反应,因而将在燃料电池中应用^[18,19,20]。自 1996 年 Dillon, A. 等发现单层碳纳米管可以储存质量高达 ~ 10% 的氢后,碳纳米管作为一种高效储氢材料(可用于燃料电池)已引起广泛关注^[21]。现在用模板技术已能得到任意孔径和壁厚的单分散的石墨碳纳米管。高长径比碳纳米丝、单层和多层碳纳米管的制备及其单电子传输、量子线等方面的基础研究和应用研究已成为纳米技术领域人们关注的热点之一^[22-25]。

采用模板技术经溶胶-凝胶过程或热分解过程制备微米或纳米结构的半导体氧化物已多有报道^[26]。Nishizawa, M. 等人^[27]将多孔氧化铝(AAO)模板(孔径—200nm)在 0.5mol/L LiNO₃+ 1.0mol/L Mn(NO₃)₂ 的混合水溶液中浸渍,取出轻轻擦去膜表面多余的溶液,先在 50°C 下真空干燥,再仔细擦去表面结晶盐,放入马弗炉中 500°C 下烧 5h,即在氧化铝膜的孔中形成尖晶石(LiMn₂O₄)纳米管,用 NaOH 溶液溶去氧化铝膜,把得到的 LiMn₂O₄ 纳米管阵列再在 850°C 烧 24 小时。他们将最后得到的 LiMn₂O₄ 纳米管阵列又用聚吡咯涂敷做成电极,研究它的充放电特性。结果发现,聚吡咯涂敷的 LiMn₂O₄ 纳米管电极比相同条件下得到的聚吡咯涂敷的 LiMn₂O₄ 薄膜电极容量高得多:当电流密度 0.1mA·cm⁻² 时,前者容量是后者的 2.5 倍;当电流密度 1.0mA·cm⁻² 时,容量则是后者的 12 倍。纳米管电极之所以有这样高的容量,一是纳米管电极的高比表面积使得实际的电流密度降低了;二是纳米管电极充放电时 Li⁺ 离子迁移所通过的 LiMn₂O₄ 固相层厚度大为减小^[27]。

Patrissi, C. 等^[28]用溶胶-凝胶-模板法以三异丙氧基氧化钽作前驱体制得了直径 115nm 长 2 μ m 的 V₂O₅ 纳米丝集束电极,恒电流放电测试表明,这些纳米结构 V₂O₅ 电极在高速率放电时(例如 500C)的容量是薄膜电极容量的 4 倍。Che, G. 等也用 CVD-模板法合成了微米管 TiS₂ 电极。他们先用模板法在金属表面沉积出象鬃毛刷一样的金属微米管作集流极,然后在这种高表面的微米管集流极上用 CVD

法涂敷 Li⁺ 插入材料 TiS₂,这样实际上就在每一个金属微米管的外表面形成了薄壁 TiS₂ 微米管。这种微米管 TiS₂ 电极与薄膜 TiS₂ 电极相比容量高,电阻小,极化率低得多^[29]。

利用介质环境的特殊性和控制剂量率,可以得到不同的纳米粒子结构,例如,与制备半导体 CdS 纳米丝的模板-电化学法不同,Zelenski, D. 等^[30]用 AAO 模板由水溶液中(U-形管法)生成了 CdS,并用透射电镜(TEM)、能量弥散 X-射线微分析(EDX)、电子衍射(ED)、紫外-可见光谱等研究了 CdS 的生长、粒子大小、形状、结晶性能及其光学性能,发现虽然模板孔径 50nm,孔长 50 μ m,但在模板孔中生成的却不是贯穿整个孔的纳米丝,而是仅在孔内的某一个部位生成了几十纳米大小的椭圆形多晶粒子(团簇)。在 CdS 的量子点阵列中也观察到红外激光,激光波长与粒子尺寸有关。

2.3 导电聚合物

在 20 世纪 70 年代化学家就开始制备有机聚合物电子导体。从化学的观点考虑,如果制得的聚合物有高的分子和超分子有序性,则电子电导率就高。高的分子有序性意味着聚合物有较少的耦合-中断缺陷点;高的超分子有序性则意味着聚合物长链是结构有序的结晶化的。模板合成提供了一个提高材料的有序性和电导率的有效方法。如聚吡咯、聚苯胺等导电聚合物,可以用电化学氧化或化学(氧化剂)氧化他们的单体使之聚合得到^[31]。通过控制聚合的时间,可以得到不同壁厚的空心的纳米管;若长时间聚合,聚吡咯纳米管最终会封闭形成实心的纳米纤维。一般情况下,模板合成产物优先形成纳米管,后形成纳米线或纳米柱。这是好理解的,因为聚合物的单体是可溶性的,而聚合物完全不溶,对于聚合物和孔壁之间的相互作用就有个憎溶(剂)分力;而且聚合物是阳离子,孔壁上有阴离子点位,它们之间又有静电吸引力,因此,聚合物优先在孔壁上成核并生长,称为“分子锚”^[32]。这种分子锚概念为模板合成聚合物纳米管提供了一个基本方法。模板合成的聚合物纳米管、纳米纤维有较高的电导率,因为这些纳米结构外表面的聚合物是有序的,聚合链是长而直的,这已被电镜(TEM)观测和偏振红外吸收光谱(PIRAS)所证明^[33]。

3 模板取向合成

van Blaaderen, A. 等人^[34]用一厚 500nm, 电子束平版印刷术造孔的聚合物模板, 控制胶状粒子缓慢沉积, 定向结晶出块状胶态晶体。这一称作“胶体外延 (colloidal epitaxy)”的过程使我们能“修整”或“裁剪” (tailor) 晶体的晶格结构、取向和大小。并且通过共焦显微技术, 可以研究胶态晶体的缺陷结构。这一胶体外延技术不仅提供了一种设计和制造胶晶材料的方法, 而且使定量研究非均相结晶成为可能。

Pileui, M. P. 研究了胶体组作模板合成纳米粒子的化学机制, 指出它与通常在均相溶液中观察到的不同。胶体系统模拟了控制纳米粒子大小和形状的自然状态, 因此有利于纳米粒子层的形成, 而且能形成 3D 面心立方超晶格晶体。这些超晶格晶体纳米材料具有迥然不同的光学和磁学性质^[35]。

生物大分子的分子识别和自组装功能也已被用于模板合成中。例如, 利用 DNA 作用的专一性来引导不同大小和组分的粒子间相互作用, 使我们能“修整”这些聚集体的光学、电子学以及结构性质, 如使胶体粒子组装成宏观的晶状聚集体和控制半导体纳米粒子组装的形态和大小等^[36]。Braun, E. 等用 DNA 分子作模板使金属银定向生长, 成功地在两个金电极间“焊接”出长 12 μ m 宽 100nm 的银纳米导线, 为纳米器件的设计和最终实现电路集成提供了实例^[37]。

4 有机分子自组装超分子模板及介孔沸石分子筛合成

由氧化硅及硅铝酸盐构成的沸石分子筛微孔材料作为催化剂、分离 (吸附) 剂及传感器组元有广泛应用。近年来, 纳米颗粒与介孔固体组装体系研究出现了新热潮, 通过有机分子自组作定向模板, 即将表面活性剂分子引入制备溶液中使之形成胶束 (micelle), 用表面活性剂分子胶束聚集 (aggregation) 作为分子模板或超分子模板来引导或控制硅酸盐网络的结构, 用于合成微孔、介孔沸石分子筛和分子筛薄

膜等已有大量报道^[38-41]。Beck, J. S. 等用烷基三甲基铵盐 $[C_n H_{2n+1} (CH_3)_3 NBr]$ 作结构引导剂 (模板) 合成微孔或介孔分子筛网络骨架时, 观察到表面活性剂分子的烷基链长支配着硅酸盐产物的状态。短链活性剂 ($n=6$) 产生无定形或微孔沸石材料; 活性剂链长增加 ($n=8, 10, 12, \dots$), 在不同的反应温度下, 或形成介孔分子筛 (MCM-41), 或生成沸石类致密相^[39]。Ying, J. Y. 等也将过渡金属醇盐 $Nb(O_2C_2H_5)_5$ 与胺表面活性剂混合使生成络合物胶束, 再水解、老化 (自组装), 合成了六方排列的介孔氧化铌分子筛 $Nb-TM S1$ ^[42]。而与此相对照, 他们先将醇盐 $Nb(O_2C_2H_5)_5$ 部分水解生成氧化醇盐凝胶-沉淀悬浮液, 然后再加入有机模板试剂己胺, 形成有机-无机纳米复合物。这样做实际上排除了前体介质中胶束的形成, 但又未阻止氧化铌与胺的相互作用及胺的自组装。将这纳米复合物水热处理使其缩聚和结晶, 老化后过滤, 室温干燥, 最后洗去胺模板剂, 则得到微孔氧化铌分子筛 $Nb-TM S5$ 。这种微孔的 $Nb-TM S5$ 在 400 $^{\circ}$ C 以下是稳定的六方晶体结构, 分子筛孔径 ~ 0.85 nm, 比表面积在 120 ~ 250 m²/g 之间。这种合成 $Nb-TM S5$ 的超分子模板技术也适用于其它短链胺分子。

5 结 语

实际上, 模板法用途是一种通用的合成纳米结构材料的新技术, 与传统的合成方法相结合可以方便地制备各种材料, 而且得到的是单分散纳米结构; 它不仅控制合成纳米材料的几何形状和粒子大小, 甚至小到几个原子或几个分子, 还可以引导晶格结构和取向, 控制晶体生长, 裁剪结构性质。而介孔与纳米组装体系和颗粒膜更是当前纳米材料重要研究内容, 设计思想则是根据需要对材料整体性能进行裁剪、调整和控制, 即更强调按人们的意愿设计、组装、创造具有特定性能的新材料。有理由相信, 模板合成法将在纳米结构材料制备、纳米器件集成以及分子生物学与医学研究等各个方面有广泛的应用。

参考文献:

- [1] C. R. Martin. Nanomaterials membrane- based synthetic approach, *Science*, 1994, 266 (1961): 1248-1250; Membrane- based synthesis of nanomaterials [J]. *Chem. Mater.*, 1996, 8(8): 1739.
- [2] J. C. Hulthen, C. R. Martin. A general template- based method for the preparation of nanomaterials [J]. *J. Mater. Chem.*, 1997, 9(7): 1075.
- [3] L. Piroux, S. Dubois, J. L. Duval, et al. Fabrication and properties of organic and metal nanocylinders in nanoporous membranes [J]. *J. Mater. Res.*, 1999, 14(7): 3042.
- [4] R. M. Penner, C. R. Martin. Electronically conductive composite polymer membranes [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1986, 133 (12): 2206.
- [5] 潘善林, 张浩力, 彭勇, 等. 模板合成法制备金纳米线的研究 [J]. *高等学校化学学报*. 1999, 20(10): 1622.
- [6] D. Routkevitch, J. Chan, J. M. Xu, et al. Porous anodic alumina templates for advanced nanofabrication [J]. *Proc. - Electrochem. Soc.*, 1997, 97-7 (350-7).
- [7] O. Jessensky, F. Muller, U. Gosele. Self- organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 72(10): 1173.
- [8] R. J. Tonucci, B. L. Justus, A. J. Campillo, C. E. Ford. Nanochannel array glass [J]. *Science*, 1992, 258(5083): 783.
- [9] C. A., Jr. Foss, G. L. Hornyak, J. A. Stockert, C. R. Martin. Template- synthesized nanoscopic gold particles: optical spectra and the effects of particle size and shape [J]. *J. Phys. Chem.*, 1994, 96(11): 2963.
- [10] G. Schmid, G. L. Hornyak. Metal clusters- new perspectives in future nanoelectronics. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 1997, 2(2): 204.
- [11] T. M. Whitney, J. S. Jang, P. C. Searson, C. L. Chien. Fabrication and magnetic properties of arrays and metallic nanowires [J]. *Science*, 1993, 261(5126): 1316.
- [12] Z. B. Zhang, J. Y. Ying, M. S. Dresselhaus. Bismuth quantum- wire arrays fabricated by a vacuum melting and pressure injection process [J]. *J. Mater. Res.*, 1998, 13(7): 1745.
- [13] C. Schoenenberger, B. M. I. Ven der Zande, L. G. J. Fokkiuk, et al. Template synthesis of nanowires in porous polycarbonate membranes; electrochemistry and morphology [J]. *J. Phys. Chem. B* 1997, 101(28): 5497.
- [14] O. D. Velev, P. M. Tessier, A. M. Lenhoff, et al. Materials: a class of porous metallic nanostructures [J]. *Nature*, 1999, 401(6753): 548.
- [15] C. J. Brumlik, V. P. Menon, C. R. Martin. Template synthesis of metal microtubule ensembles utilizing chemical, electrochemical and vacuum deposition techniques [J]. *J. Mater. Res.*, 1994, 9(5): 1174.
- [16] V. P. Menon, C. R. Martin. Fabrication and evaluation of nanoelectrode ensembles [J]. *Anal. Chem.*; 1995, 67(13): 1290.
- [17] O. Zhou, R. M. Fleming, D. W. Murphy, et al. Defects in carbon nanostructures [J]. *Science*, 1994, 263(5154): 1744.
- [18] G. L. Che, B. B. Lakshmi, E. R. Fisher, et al. Carbon nanotube membranes for electrochemical energy storage and production [J]. *Nature*, 1998, 393(6683): 346.
- [19] H. Andre, G. Philippe, G. Helene, et al. Electrochemical properties of carbon nanotube fluorides in a lithium cell system [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A*; 1998, 310 (1): 185.
- [20] G. L. Che, B. B. Lakshmi, C. R. Martin, et al. Metal- nanocluster- filled carbon nanotubes: catalytic properties and possible applications in electrochemical energy storage and production [J]. *Langmuir*, 1999, 15(3): 750.
- [21] A. C. Dillon, K. M. Jones, M. J. Heben. Carbon nanotube materials for hydrogen storage [J]. *Proc. U. S. DOE Hydrogen program Rev.*, 1996, 2 (2): 274.
- [22] L. Langer, V. Bayot, E. Grivei, et al. Quantum transport in a multiwalled carbon nanotube [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 76 (3): 479.
- [23] M. Bockrath, D. H. Cobden, P. L. McEuen, et al. Single- electron transport in pores of carbon nanotubes [J]. *Science*, 1997, 275(5308): 1922.
- [24] J. Kong, H. T. Soh, A. M. Cassell, et al. Synthesis of individual single- walled carbon nanotubes on patterned silicon wafers [J]. *Nature*, 1998, 395(6705): 878.
- [25] Z. W. Pan, S. S. Xie, B. H. Chang, et al. Very long carbon nanotubes [J]. *Nature*, 1998, 394(6694): 631.
- [26] B. B. Lakshmi, C. J. Patrissi, C. R. Martin. Sol- gel template synthesis of semiconductor oxides micro- and nano- structures [J]. *Chem. Mater.*, 1997, 9(11): 2544.
- [27] M. Nishizawa, M. Mukai, S. Kuwabata, et al. Template synthesis of polypyrrole- coated spinel LiMn_2O_4 nanotubes and their properties as cathode active materials for lithium batteries [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, 144(6): 1923.
- [28] C. J. Patrissi, C. R. Martin. Sol- gel- based template synthesis and Li- insertion rate performance of nanostructured vanadium pentoxide [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1999, 146(9): 3176.
- [29] G. Che, K. B. Jirage, E. R. Fisher, C. R. Martin. Chemical- vapor deposition- based template synthesis of microtubular TiS_2 battery electrodes [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, 144 (12): 4296.
- [30] C. M. Zelenski, G. L. Hornyak, P. K. Dorhout. Synthesis and characterization of CdS particles within a nanoporous aluminum oxide template [J]. *Nanostruct. Mater.*, 1997, 9(1-8): 173.
- [31] R. Parthasarathy, C. R. Martin. Synthesis of polymeric microcapsule arrays and their use for enzyme immobilization [J]. *Nature*, 1994, 369(6479): 298.
- [32] C. R. Martin. Template synthesis of polymeric and metal microtubules [J]. *Adv. Mater.* 1991, 3(9): 457.
- [33] V. P. Menon, J. T. Lei, C. R. Martin. Investigation of molecular and supramolecular structure in template- synthesized

- polypyrrole tubules and fibrils [J]. Chem. Mater., 1996, 8 (9): 2382.
- [34] A. Van Blaaderen, R. Ruel, P. Wiltzius. Template- directed colloidal crystallization [J]. Nature, 1997, 385: 321.
- [35] M. P. Pileui. Fabrication and properties of nanosized material made by using assemblies as templates [J]. Cryst. Res. Technol., 1998, 33(7-8): 1155.
- [36] J. L. Coffey, S. R. Bigham, Li, Xin, et al. Dictation of the shape of mesoscale semiconductor nanoparticle assemblies by plasma DN A [J]. Appl. Phys. Lett., 1996, 69(25): 3851.
- [37] E. Braun, Y. Eichen, U. Sivan, B- Y. Gdalyahu. DN A- templated assembly and electrode attachment of a conducting silver wire [J]. Nature, 1998, 391: 775.
- [38] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid- crystal template mechanism [J]. Nature, 1992, 359: 710.
- [39] J. S. Beck, J. C. Vartul, G. J. Kennedy, et al. Molecular or supramolecular templating: defining the role of surfactant chemistry in the formation of microporous and mesoporous molecular sieves [J]. Chem. Mater. 1994, 6(10): 1816.
- [40] D. M. Antonelli, A. Nakahira, J. Y. Ying. Ligand- assisted liquid crystal templating in mesoporous niobium oxide molecular sieves [J]. Inorg. Chem, 1996, 35(11): 3126.
- [41] H. Yang, N. Coombs, I. Sokolov, G. A. Ozin. Free- standing and oriented mesoporous silica films grown at the air- Water interface [J]. Nature, 1996, 381(6583): 589.
- [42] T. Sun, J. Y. Ying. Synthesis of microporous transition- metal- oxide molecular sieves by a supramolecular templating mechanism [J]. Nature, 1997, 389: 704.

A Template Method for Synthesis of Nanostructure Materials

GAO Hai-chun, BI Wei-bin, SUN Chang-min

(Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710043, China)

Abstract In this article, we give a very general account of the template method to synthesize nanostructure materials within the pores of a nanoporous substrates. This template method, Which is a very general approach, has been used to prepare a variety of including metals, nanotubes, composite nanostructures and multilayers, etc. by now. The common types of templates used including microporous anodic aluminium oxide (AAO), track-etch polymeric membranes and other nanoporous materials are also described briefly.

Key words Nano- scale material; Nanostructure; material; Template; Assembly; Review