

3D 自组装纳米功能材料制备的研究进展

朱雯莉¹, 李慧丽¹, 万铜俊^{2,3}, 林贵娇³

(1. 上海交通大学 细胞工程及抗体药物教育部工程研究中心, 上海 200240)

(2. 同济大学 医学院, 上海 200092)

(3. 同济大学 新农村发展研究院, 上海 201804)

摘要: 自组装是在无人工干预的情况下, 由基本结构单元自发形成高度有序空间结构。3D 自组装结构具有较大比表面, 因而表现出优异的催化和光电化学等性能, 已经成为纳米材料制备科学和技术的一个研究热点。因此, 本文评述了 3D 自组装纳米功能材料主要制备方法, 包括水热/溶剂热法、模板法、外场诱导法等的研究进展。

关键词: 3D; 自组装; 纳米功能材料; 制备方法

中图分类号: TB34

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)12-3899-08

功能材料包括光功能材料、电功能材料、磁功能材料、超导材料、储氢材料、智能材料、生物医学材料、功能陶瓷、功能薄膜等。纳米技术的出现, 赋予功能材料更优异的机械、光学、电学和催化等性能, 而这些性能与材料的结构和形貌密切相关^[1]。通过控制纳米功能材料的结构和形貌获得特定的物理化学性能, 已经成为纳米材料科学领域的重要研究课题。

Mahvelati-Shamsabadi 等^[2]利用超声化学法制备了 ZnS 纳米颗粒, 在降解活性黑 5 时, 超声法制备的 ZnS 具有更高的光催化效率。Jin 等^[3]利用水热法得到了毛毛虫状的 Sb₂Se₃。其室温下的放电容量为 248 mAh·g⁻¹。分级多孔结构材料还可提高传感器性能, Song^[4]等采用十二烷基苯磺酸钠 (SDBS) 辅助水热法制备了分级多孔 α-Fe₂O₃ 微球。可作为乙醇传感器, 具有较好的响应特性。

我国科学家在功能材料研究方面取得了显著成果, 包括中科院钱逸泰院士课题组制备纳米片自组装的 Zn₂SnO₄ 空心八面体分级结构、二硫化钨花状自组装纳米颗粒等^[5-7], 邓崇海等人研究了各种微纳结构的 ZnO^[8-15], 南开大学 Wu 等研究了铋系光催化剂纳米结构的合成和光催化性能的调控^[16], 重庆大学 Zhang 等研究了纳米 WO₃ 气敏材料^[17], 上海大学 Zhou 等研究分级多孔的 ZnO 的制备及性能等^[18]。这些研究结果表明, 纳米功能材料制备方法对其性能优化尤为重要。

纳米材料的制备方法可以概述为自上而下和自下

而上两种^[19]。自组装就是典型的自下而上方法, 即基本结构单元 (纳米颗粒、纳米线、纳米片等) 自发形成有序结构的一种技术^[20]。自组装是各种较弱的作用力共同作用的结果, 包括氢键、静电力、范德华力、偶极相互作用、疏水作用、配位键等。这些作用力本身较弱, 但共同作用就会引发自组装^[19]。自组装是一个吉布斯自由能或化学势降低的过程。为降低反应体系的表面自由能, 纳米基本结构单元自组装形成更稳定的二次结构^[21]。3D 自组装的纳米功能材料既拥有基本结构单元的优势, 又具有二次结构的特性, 如敞开结构、高比表面和抗团聚等^[22]。目前, 实现 3D 自组装的方法主要包括水热法、模板法、外场诱导等。

1 水热/溶剂热法

1.1 水热法

水热法可以理解为是前驱体在高温高压下成核进而自组装的过程^[23]。Xu 等^[24]采用水热法制备了由纳米片自组装形成的 Sn₃O₄ 微米花。在高温高压下, 当 Sn₃O₄ 达到过饱和时, 从溶液中析出、成核并生长为纳米片。为降低表面自由能, 基于 Ostwald 熟化机制, Sn₃O₄ 纳米片自组装为微米花结构。又如, Yang 等^[1]通过水热法自组装获得了 CdS 纳米球。

1.2 溶剂热法

不同于水热法, 溶剂热法是以有机溶剂为媒介, 并以相似的机理实现纳米功能材料的自组装。Li 等^[25]

收稿日期: 2017-12-10

基金项目: 国家自然科学基金 (21076124, 51173104)

作者简介: 朱雯莉, 女, 1987 年生, 博士, 上海交通大学药学院细胞工程及抗体药物教育部工程研究中心, 上海 200240, 电话: 021-69580142, E-mail: wenlizhu0805@yeah.net

以异丙醇和甲苯为溶剂制备了花状勃姆石，如图 1。在图 1 中， $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 与异丙醇作用生成勃姆石微晶。根据溶解-再结晶机制，勃姆石微晶聚集并生长为纳米片。由于异丙醇与勃姆石表面羟基键合形成 $(\text{CH}_3)_2\text{CHO}-$ ，而疏水烷基则聚集在外部，使纳米片自组装形成了花状结构。Yang 等^[1]以溶剂热法制备了花状 NiO 。由于前驱体 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 是六方层状结构，因而极易形成片状结构^[26]。在溶剂热反应中，除了反应时间和反应温度，溶剂的选择对产物的结构和形貌也有重要影响。在溶剂热反应体系中，溶剂主要起以下两方面的作用：(1) 控制反应物的浓度，从而影响晶体生长的动力学。(2) 参与化学反应，改变晶体的生长行为^[24]。Vaquero 等^[27]比较了乙二胺、二乙烯三胺、三乙醇胺和乙醇对 CdS 结构和形貌的影响。乙二胺倾向于垂直吸附于 CdS (100) 和 (010) 晶面，而二乙烯三胺可水平，也可垂直吸附^[28,29]。因此，乙二胺限制了 (100) 和 (010) 晶面的生长，得到棒状结构 CdS ，而二乙烯三胺加快了 (100) 和 (010) 晶面的生长，最终得到片状 CdS 。三乙醇胺将 O 原子引入了 CdS 的晶格中，改变了 CdS 的晶体结构，使其呈不规则的颗粒。乙醇既不能与 CdS 螯合，也不能改变其生长速率，因此，得到的是 CdS 微米球。除了络合能力，溶剂的介电常数也对纳米材料的结构和形貌有影响。在立方和六方 CdS 自由能差异较小的条件下，乙二胺、二乙烯三胺、三乙醇胺和乙醇的介电常数分别为 13.82，

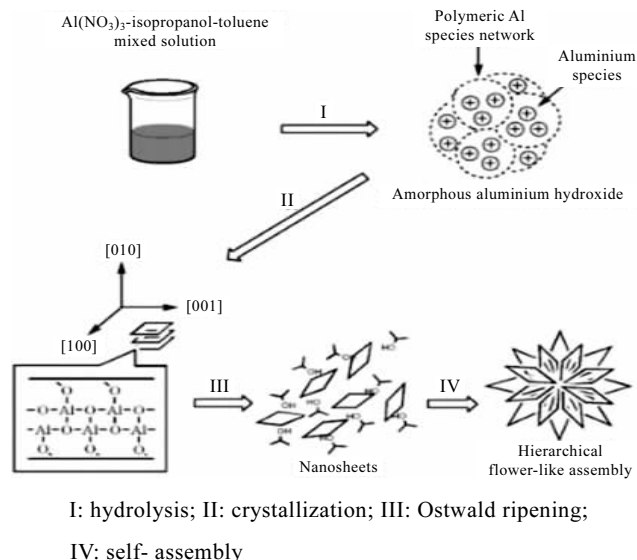


图 1 层状花状勃姆石组件的步骤

Fig.1 Schematic illustration of the formation of hierarchical flower-like boehmite assemblies (the inset shows an enlarged part of a monolayer structure of boehmite layers)^[25]

12.0, 28.9 和 24.3^[30]。介电常数低的溶剂能使自由能差异降到最小，促进六方 CdS 的形成，而采用介电常数高的溶剂，晶体是在平衡状态下生长的，最终形成球状和颗粒状 CdS 。

2 模板法

通常，模板剂分为软模板和硬模板，软模板包括表面活性剂、小分子交联剂、聚合物以及生物分子等，而硬模板则有碳质材料和聚合物等^[16]。模板法也是制备 3D 自组装纳米功能材料最常用的方法之一。

2.1 软模板

众所周知，当表面活性剂的浓度达到临界胶束浓度时，表面活性剂分子会形成不同形状的胶束，该胶束即可作为软模板提供成核位点。与此同时，表面活性剂可以择优吸附在晶体特定的晶面上，从而诱使各向异性结构的形成^[31]。Zhao 等^[32]将聚乙烯吡咯烷酮加到乙二醇中形成微乳液，制备了 ZnMn_2O_4 中空微球。 Mn^{2+} 和 Zn^{2+} 与 PVP 键合后，形成球状的 ZnMn -乙醇酸。随着溶剂的蒸发， ZnMn -乙醇酸微球收缩和固化形成 3D 中空 ZnMn_2O_4 微球。

除了制备微乳液，表面活性剂还可以起到空间位阻和结构导向作用。Cao 等^[33]以十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 为结构导向剂和模板剂制备了海胆状 WO_3 ，如图 2。首先，CTAB 完全电离产生 CTA^+ ，使形成的球形胶束表面带正电。 WO_4^{2-} 选择性地吸附在 CTA^+ 端，促进了 WO_3 成核。以球形胶束为模板，定向聚集形成的 WO_3 纳米棒自组装成了海胆状 WO_3 。Zhang 等^[34]采用十二烷基硫酸钠 (SDS) 为模板，制备了 NiO 纳米花。SDS 中的 $\text{S}=\text{O}$ 和 SO_3^- 是阴离子的

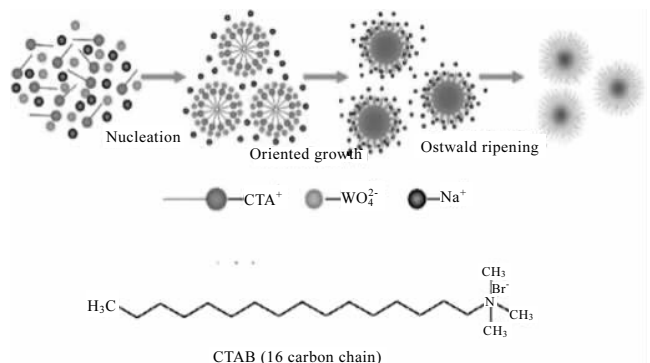


图 2 可能形成 WO_3 纳米结构过程的示意图以及 CTAB 的分子结构

Fig.2 Schematic illustration of the possible formation process for the urchin-like WO_3 nanostructures and the molecule structure of CTAB^[33]

络合位点^[35]。因此, Cd^{2+} 会先聚集在络合位点上, 再形成 CdS 晶核。由于 SDS 包覆在 CdS 的所有晶面上, 限制了所有晶向的生长, 使 CdS 生长为纳米颗粒并自组装为微米球。同时, SDS 的烷基链朝外, 通过空间位阻作用防止了颗粒团聚^[36]。

除了表面活性剂, 在制备纳米功能材料的过程中, 一些有机小分子(如苹果酸、油酸、柠檬酸、丙三醇、乙二胺)和无机盐(如 NaCl、 NH_4F 、NaF、NaAc), 可以通过调控纳米基本结构单元的表面活性, 调控 3D 自组装体的成核、生长和排列, 获得相应的自组装体结构。有机酸(如苹果酸、油酸等)能够选择性地吸附在晶体表面, 从而有效控制不同晶面的生长速率^[37-39]。Zhang 等^[17]研究发现, 在没有苹果酸存在的情况下, 生成的 WO_3 为粒径不一的纳米颗粒和不规则纳米片。但在加入苹果酸后, 形成了由纳米片和纳米颗粒组成的微米球。这是因为苹果酸的加入, 使得 $\{010\}$ 和 $\{110\}$ 晶面间形成了 120° 的二面角, 加快了晶面在 $[100]$ 晶向的生长, 而限制了 $[010]$ 和 $[110]$ 晶向的生长。但是, 过量的苹果酸导致 WO_3 纳米晶无序生长, 形成了不规则结构。油酸中的羧基易与金属离子及其水合物螯合, 从而诱发纳米球的定向生长和自组装。因而被广泛用作纳米和微米球的形貌控制剂^[38,39]。Wu 等^[16]以油酸为辅助剂制备了 BiOI 微米环。 Bi^{3+} 与油酸螯合形成的 $-\text{COO}-\text{Bi}^{3+}$ 为 BiOI 的生长提供了成核位点。同时, 未被 $-\text{COO}-\text{Bi}^{3+}$ 吸附的 BiOI 晶面不断聚集并生长为纳米片。最终, 通过定向生长, 纳米片自组装形成微米环。柠檬酸既有亲水性又有疏水性, 被广泛用作制备多级纳米功能材料的表面修饰配位基^[40]。在成核阶段, 柠檬酸与金属离子螯合形成配合物, 并吸附在晶体表面, 从而改变其表面性质和生长行为^[41]。Chen 等^[42]利用这种特性制备了 BiVO_4 微米球。不加柠檬酸时, 得到的是由长棒状颗粒组成的树突状 BiVO_4 。

由于较高的沸点和与过渡金属阳离子较强的亲和力, 丙三醇可作为螯合剂, 被广泛用制备各种纳米金属氧化物, 如 NiO、CuO、 Co_2O_3 、 TiO_2 、 SnO_2 等^[43-47]。Singh 等^[48]合成了毛球状多孔的 ZnO 超结构。一方面, 丙三醇与 Zn^{2+} 螯合, 促进前驱体 ($\text{Zn}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$) 成核; 另一方面, 丙三醇的长链体系可以吸附在前驱体表面, 促使其团聚形成纳米片, 自组装形成高对称性的毛球状结构。

目前, 生物分子如缩氨酸、核酸、蛋白质和氨基酸等也被用作制备 3D 自组装纳米功能材料的模板剂^[49-51]。L-半胱氨酸是一种常见的氨基酸, Qi 等^[52]选用它作为结构导向剂和硫源制备 MnS。众所周知, 纳米材料的形貌很大程度上取决于晶体结构^[53]。L-半胱氨酸作为

结构导向剂, 有效降低了纳米晶的成核速率, 并促进原始颗粒自组装形成 3D 球状结构。

近来, 研究发现采用表面活性剂和络合剂来共同控制晶体成核和生长, 可以获得特殊结构的纳米材料。Li 等^[54]同时用四甲基氢氧化铵和柠檬酸钠来控制 ZnO 自组装体的结构和形貌。四甲基氢氧化铵水解产生的 OH^- , 可以促进 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 前驱体生成 ZnO。柠檬酸钠可促进 $(\bar{1}\bar{1}20)$ 晶面的改性, 从而抑制 $(\bar{1}\bar{1}20)$ 晶面的生长, 形成 ZnO 纳米片。同时, 柠檬酸钠显著降低了纳米片的厚度。在降低表面能的动力驱动下, ZnO 纳米片自组装形成花状纳米球。

由于有机结构导向剂会污染产物, 甚至影响材料的性能。因此, 无机结构导向剂, 如 NaF、HF、 NH_4F 、NaCl、NaAc 等开始替代有机结构导向剂^[55]。Yang 等^[55]利用无机结构导向剂 NaF, 制备了一系列 3D Bi_2WO_6 超结构。Zhou 等^[18]在利用水热法制备 ZnO 的过程中, 引入了 NH_4F 。根据 ZnF_2 和 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的吉布斯自由能, ZnF^- 优先生成, 并结合 OH^- 进一步形成 $\text{ZnF}(\text{OH})$ 晶核。通过定向附着形成了六边形 $\text{ZnF}(\text{OH})$ 。基于最低表面能原则, 六边形 $\text{ZnF}(\text{OH})$ 自组装形成 3D 花状结构。Kim 等^[56]以 NaCl 为结构导向剂, 合成了 TiO_2 纳米球。Oliver 等^[57]计算出 $\text{TiO}_2\{110\}$ 和 $\{100\}$ 的表面能分别为 1.78 和 2.08 J/m^2 , 因此, Cl^- 会优先吸附到 (100) 晶面上, 使 TiO_2 沿 $[001]$ 晶向生长为纳米棒。 Na^+ 和 Cl^- 吸附到 TiO_2 纳米棒表面会改变其表面电荷。当颗粒表面的电荷逐渐被中和时, 静电斥力降低, TiO_2 纳米棒自组装。

与小分子模板相比, 聚合物大分子则可通过空间位阻作用来控制纳米材料的结构和形貌。超支化聚合物是一种典型的树枝状聚合物, 含有大量官能团, 结构高度支化, 分子量可控, 已被用作制备 3D 自组装纳米功能材料的模板^[58]。Zhang^[59]等利用端氨基超支化聚酰胺为模板制备了 ZnS 纳米颗粒。由于端氨基超支化聚酰胺是多齿状配位基, N 原子的多对电子可与 Zn^{2+} 作用形成胶束。在反应初期, 端氨基超支化聚酰胺可使 ZnS 颗粒有序聚集, ZnS 颗粒又将端氨基超支化聚酰胺挤压出去, 形成了纳米棒。为了降低体系的自由能, 纳米棒自组装就形成了 ZnS 微米球。

2.2 硬模板

石墨烯具有化学惰性和可变的层状结构、高比表面、高导热率及优异的载流子传导率, 并且表面可进行改性, 是理想的载体材料^[60]。在氧化石墨烯表面存在大量的负电基团(如羟基和羧基), Zn^{2+} 和 Fe^{3+} 会通过静电作用吸附到氧化石墨烯表面, 并成核、生长为纳米颗粒。按 Ostwald 熟化机制, 它们自组装成介孔

ZnFe₂O₄ 亚微米球^[61]。陈丰等^[62]以自制的碳球作模板，制备了 CeO₂ 中空纳米球。

由于商用的 MgO 可以在 180 °C 下水热反应，经 24 h 转化为 Mg(OH)₂^[63]，Wan 等^[64]利用 MgO 转化得到六角片状 Mg(OH)₂ 为模板制备了 3D 球状 C@MoS₂ 复合材料，如图 3。在图 3 中，MoO₄⁻ 会通过静电作用吸附在 zeta 电位为正的 Mg(OH)₂ 纳米片表面。因此，MoS₂ 会沿 Mg(OH)₂ 模板的表面和边缘生长。在碳化蔗糖碳源的过程中，Mg(OH)₂ 又会转变为 MgO，经 HCl 处理除去 MgO，最终得到 C@MoS₂ 3D 球状复合材料。实验表明，这种球状 C@MoS₂ 复合材料是由直径 20~50 nm、长度 80~150 nm 的蠕虫状纳米棒自组装而成的。

3 外场诱导

外场（如磁场、声场、微波场等）诱导组装法是实现纳米功能材料自组装的一种简单易行的方法。作为外动力场，磁场、电场和声场的大小或方向可调，因而可通过控制外场，调控基本结构单元的排列和组装，设计制备 3D 自组装纳米功能材料。

3.1 磁场

磁场是一种新型的自组装外场动力。自 2004 年，Wang 等^[65]采用弱磁场（0.35 T）制备了单晶 Fe₃O₄ 以来，磁场开始被广泛用于诱导铁磁、顺磁、反磁纳米材料的自组装过程。在晶体中，由于磁偶极子的相互作用，导致晶体在某一个方向发生取向，产生各向异性。当磁场作用于反应体系时，纳米基本结构元件将会沿易磁化轴定向生长，增强了偶极相互作用，从而控制材料的最终结构和形貌^[66]。

Tang 等^[67]在水热法制备磁赤铁矿的过程中，外加磁场诱导磁赤铁矿的可控自组装。研究发现，在没有外加磁场的情况下，磁赤铁矿自组装体的形状为核桃状。当磁场强度较低时，米粒状纳米粒子在偶极相互

作用和范德华共同作用下，组装形成了核桃状磁赤铁矿。而当磁场强度较高时，颗粒的偶极相互作用增强，从而获得纳米链自组装体。因此，磁赤铁矿的自组装取决于外加磁场的强度，如图 4。

3.2 声场

超声化学是纳米功能材料的绿色合成法。当超声作用于液体时，瞬态空化产生的高温（>5000 K）、高压（>20 MPa）、冷却速率（10¹⁰ K·s⁻¹）、微射流（400 km·h⁻¹）和冲击波为化学反应提供了成核所需的能量，提高了成核速率，瞬间降低了溶液的过饱和度，从而有效抑制了晶核生长。另外，吸附在固体颗粒表面的微小气泡与空化作用产生的高温协同作用，显著降低了晶粒的比表面自由能，有效阻碍了晶核聚集和长大。同时，由高压引致的冲击波和微射流，对分子间的聚集起到了冲击作用，从而影响了固体颗粒的表面形态和组成^[68-71]。Deng 等^[72]在 Zn(NO₃)₂ 和六次甲基四胺组成的反应体系中，外加超声场自组装形成 ZnO 中空微球。Zhu^[73]等研究发现，超声反应的时间对产物的结构和形貌有重要影响。时间过短，晶体生长不完全，时间过长，则会破坏晶体完整的结构。在外加声场的情况下，利用表面活性剂为软模板，可促进中空结构的形成。Venkataravanappa 等^[74]在超声反应体系中引入没食子酸酯，制备了 Ca₂SiO₄ 中空微球。

3.3 微波场

相比传统的加热法，微波加热法具有体积加热快、反应时间短、反应速率快、选择性和产量高等优势。最重要的是微波法可以实现快速合成，从而降低成本，提高效率，节省能源^[8,9,75]。Deng 等^[68]在醋酸铜和尿素组成的反应体系中外加微波场，得到了中空 CuO。微波场的引入，加速了尿素水解。在微波辐照下，Cu(OH)₂CO₃ 前驱体脱水形成 CuO，CuO 原始颗粒聚集在 CO₂ 气液界面上，形成纳米棒，并沿气泡壁晶化形成了 3D 中空蚕茧结构，如图 5。Liu 等^[76]提出微波

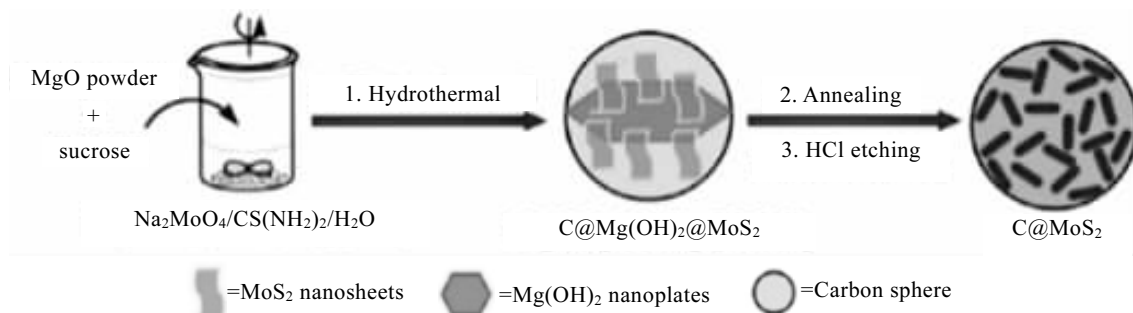


图 3 C@MoS₂ 复合材料合成工艺示意图

Fig.3 Schematic illustration of the synthesis process of C@MoS₂ composite^[64]

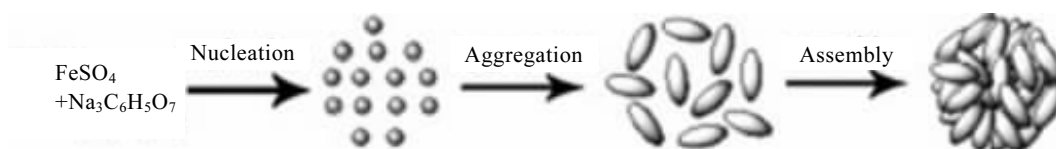


图 4 形成核桃状磁赤铁矿的示意图

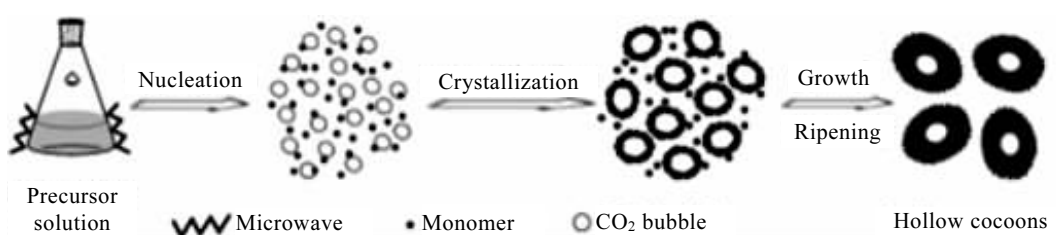
Fig.4 Schematic illustration of the formation of walnut-like maghemite superstructures^[67]

图 5 中空茧形 CuO 结构的形成过程

Fig.5 Formation process of hollow cocoon-shaped CuO structures^[68]

法制备的 Cu_2O , 是按成核-熟化-裂开-自组装的机制形成的。

近年来, 微波辅助水热/溶剂热法等多种合成技术的组合, 已经被广泛应用于无机纳米功能材料的制备^[77-80]。在微波水热条件下, 纳米功能材料自组装, 如 Mn_2O_3 微球、 ZnO 微球、 CaP 微球、圆盘状和鸟巢状 BaMoO_4 是基于水热和溶剂热法相似的机理实现的^[81-84]。

3.4 其他外场

除了磁场、声场和微波场外, 光辐照有机-无机杂化物光敏剂也可以得到无机纳米自组装功能材料^[85-87]。Wang 等^[88]以紫外光辐照铟醇盐光敏剂, 得到了中空 In_2O_3 微球。在紫外光辐照下, 铟醇盐转化为铟氢氧化物, 而在没有紫外光时, 结构不变。遵从柯肯特效应, 铟醇盐表面先形成一薄层氢氧化物, 通过 In^{3+} 的界面扩散不断转化。最终, 铟醇盐作为核被耗尽, 形成铟氢氧化物微球和 In_2O_3 微球。

4 其他方法

4.1 沉淀法

沉淀法的特点是无需特殊设备, 在低温下即可制备纳米功能材料, 因而简单易行。Fan 等^[89]采用滴加法得到了由纳米片自组装而成的 3D 管状 ZnO 。随着陈化时间的延长, ZnO 先驱体形成纳米管结构, 然后纳米片沿纳米管表面垂直生长, 纳米片间形成敞开结构。均匀沉淀法制备的纳米功能材料, 产物致密、均匀、吸附杂质少, 便于后处理。Jadhav 等^[90]以尿素水

解产生的 NH_3 和 CO_2 为软模板, 得到了超细多孔纳米片自组装形成的 3D NiO 微球。Zhang 等^[91]以氨水为均匀沉淀剂, 制备了纳米颗粒自组装形成的八面体 ZnO 。

4.2 热蒸发法

由于热蒸发法制备得到的产物纯度高, 生长可控性强, 因此在制备纳米功能材料方面表现出其独特的优势^[92]。Kong 等^[93]采用氩气和 5% 氢气作反应气体, 在 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 下将 ZnS 还原为 Zn 蒸气。还原产生的 H_2S 又将 Zn 蒸气硫化, 在衬底表面形成 ZnS 晶核并生长为亚微米棒, 以及微米片和亚微米线, 最终自组装形成树枝状 ZnS 。在热蒸发沉积法中, 晶体的成核和生长, 主要遵循“气相-液相-固相”和“气相-固相”机制^[94]。由于没有引入任何催化剂, 且 ZnS 的顶端没有出现金属颗粒, 因此, 树枝状 ZnS 形成机制属于气相-固相生长机制。Liu 等^[95]也采用热蒸发法制备获得了 3D 自组装高对称的 ZnS 结构。

5 结 语

1) 3D 纳米功能材料自组装已经成为纳米材料制备科学和技术研究的一个研究热点。到目前为止, 已经发展了多种新型 3D 纳米自组装方法, 包括水热法/溶剂热法、模板法、外场诱导法等。其中, 由于工艺简单、成本低、效率高, 水热/溶剂热法是最常用的合成技术。

2) 为加强纳米组装体系和人工纳米材料的可控性, 采用多种方法, 辅助水热/溶剂热制备自组装纳米

功能材料。在水热条件下, 引入模板剂可以显著降低反应活性, 从而有效控制自组装结构的成核、生长和排列。外场辅助水热/溶剂热法, 为反应体系提供了能量, 从而促进了化学反应的进行。通过调节外场的大小和方向可以有效地控制基本结构元件的排列和组装, 可控制备 3D 自组装纳米功能材料。另外, 沉淀法、热蒸发法等也都可以获得性能优异的 3D 自组装纳米功能材料。

3) 目前, 基于上述方法, 科学工作者已经制备了一系列结构和形貌可控的纳米功能材料, 并对其物理化学性能和潜在应用性进行了探讨和研究。然而, 关于纳米器件的应用研究还处于起始阶段。因此, 今后的研究方向将是在加强控制纳米功能材料的自组装的同时, 更注重其在光电器件等方面的应用研究。

参考文献 References

- [1] Yang Y Y, Liang Y R, Zhang Z Y *et al.* *J Alloy Compd*[J], 2016, 658: 621
- [2] Mahvelati-Shamsabadi T, Goharshadi E K. *Ultrason Sonochem* [J], 2017, 34: 78
- [3] Jin R C, Chen G, Wang Q, Sun J X *et al.* *J Mater Chem*[J], 2011, 21: 6628
- [4] Song H J, Xiao H J, Huan Q *et al.* *J Mater Chem*[J], 2012, 22: 3508
- [5] Pan Jun(潘 军), Xi Baojuan(奚宝娟), Zhou Hongyang(周红洋) *et al.* *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*(无机化学学报)[J], 2010, 26: 939
- [6] Yan Yan(闫 岩), Li Haibo(李海波), Li Jingfa(李敬发) *et al.* *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*(无机化学学报)[J], 2010, 26(7): 1141
- [7] Zhang Xueqian(张雪倩), Hou Zhiguo(候之国), Ao Huaisheng(熬怀生) *et al.* *China Science Paper*(中国科技论文)[J], 2017, 16: 101
- [8] Deng Chonghai(邓崇海), Zhu Wenli(朱雯莉), Hu Hanmei(胡寒梅) *et al.* *Chemistry Bulletin*(化学通报)[J], 2011, 74(1): 88
- [9] Deng Chonghai(邓崇海), Hu Hanmei(胡寒梅), Han Chengliang(韩成良) *et al.* *Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报)[J], 2008, 27: 390
- [10] Hu Hanmei(胡寒梅), Deng Chonghai(邓崇海), Zhang Kehua(张克华) *et al.* *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*(无机化学学报)[J], 2008, 24: 495
- [11] Deng Chonghai(邓崇海), Hu Hanmei(胡寒梅), Han Chengliang(韩成良) *et al.* *Chemistry Bulletin*(化学通报)[J], 2009, 72: 90
- [12] Hu Hanmei(胡寒梅), Deng Chonghai(邓崇海), Zhu Shaofeng(朱绍峰) *et al.* *Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2010, 41: 1796
- [13] Hu Hanmei(胡寒梅), Deng Chonghai(邓崇海). *Chinese Journal of Synthetic Chemistry*(合成化学)[J], 2009, 17: 236
- [14] Deng Chonghai(邓崇海), Hu Hanmei(胡寒梅), Huang Xianhuai(黄显怀) *et al.* *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*(无机化学学报)[J], 2009, 25: 1742
- [15] Deng Chonghai(邓崇海), Hu Hanmei(胡寒梅), Huang Xianhuai(黄显怀) *et al.* *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*(无机化学学报)[J], 2009, 25: 469
- [16] Wu Y P, Zhou Z H, Tuo Y F *et al.* *Mater Lett*[J], 2013, 111: 43
- [17] Zhang H J, Liu T M, Huang L *et al.* *Physica E*[J], 2012, 44: 1467
- [18] Zhou H S, Zhang H J, Wang Y *et al.* *J Colloid Interface Sci*[J], 2015, 448: 367
- [19] Joshi A, Singh N, Verma G. *Fabrication and Self-Assembly of Nanobiomaterials*[M]. Norwich: William Andrew, 2016: 29
- [20] Liu Hua(刘 欢), Zhai Jin(翟 锦), Jiang Lei(江 雷). *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*(无机化学学报)[J], 2006, 22(4): 585
- [21] Gong Maogang(公茂刚). *Advances in Condensed Matter Physics*(凝聚态物理学进展)[J], 2013, 2: 51
- [22] Liu A F, Che H W, Mao Y X *et al.* *Ceram Int*[J], 2016, 42: 11 435
- [23] Cai Z X, Li H Y, Ding J C *et al.* *Sens Actuators B*[J], 2017, 246: 225
- [24] Xu W, Li M, Chen X B *et al.* *Mater Lett*[J], 2014, 120: 140
- [25] Li G C, Guan L L, Liu Y Q *et al.* *J Phys Chem Solids*[J], 2012, 73: 1055
- [26] Demazeau G. *Zeitschrift für Naturforschung B*[J], 2010, 65(8): 999
- [27] Vaquero F, Navarro R M, Fierro J L G. *Appl Catal B Environ*[J], 2017, 203: 753
- [28] Yu J, Yu Y, Zhou P *et al.* *Appl Catal B Environ*[J], 2014, 156-157: 184
- [29] Hernández-Gordillo A, Oros-Ruiz S, Gómez R J. *Colloid Interface Sci*[J], 2015, 451: 40
- [30] Zhang J, Wageh S, Al-Ghamdi A *et al.* *Appl Catal B Environ*[J], 2016, 192: 101
- [31] Liu J H, Xing Y, Liu X C *et al.* *Mater Charact*[J], 2012, 67: 112
- [32] Zhao M G, Cai B, Ma Y *et al.* *Biosens Bioelectron*[J], 2014, 61: 443
- [33] Cao S X, Chen H. *J Alloy Compd*[J], 2017, 702: 644

- [34] Zhang Y J, Zeng W. *Mater Lett*[J], 2017, 195: 217
- [35] Zhou Y, Antonietti M. *J Am Chem Soc*[J], 2003, 125: 14 960
- [36] Ge M, Cui Y, Liu L *et al. Appl Surf Sci*[J], 2011, 257: 6595
- [37] Wei S H, Zhao J H, Hu B X *et al. Ceram Int*[J], 2017, 43: 2579
- [38] Wang G H, Sun Q, Zhang R *et al. Chem Mater*[J], 2011, 23: 4537
- [39] Shao C L, Tu L, Yu A *et al. Thin Solid Films*[J], 2012, 525: 148
- [40] Mudunkotuwa I A, Grassian V H. *J Am Chem Soc*[J], 2010, 132: 14 986
- [41] Che H W, Liu A F, Zhang X L *et al. Ceram Int*[J], 2015, 41: 7556
- [42] Chen L, Meng D W, Wu X L *et al. Mater Lett*[J], 2016, 176: 143
- [43] Nassar M Y, Khatab M. *RSC Adv*[J], 2016, 6: 79 688
- [44] Nassar M Y, Ahmed I S, Mohamed T Y *et al. RSC Adv*[J], 2016, 6: 20 001
- [45] Lee H U, Lee S C, Lee Y C *et al. Sci Rep*[J], 2014, 4: 6740
- [46] Nassar M Y, Amin A S, Ahmed I S *et al. J Taiwan Inst Chem Eng*[J], 2016, 64: 79
- [47] Khoa N T, Kim S W, Va Thuan D *et al. Cryst Eng Comm*[J], 2014, 16: 1344
- [48] Singh S, Srivastava V C, Lo S L *et al. Micropor Mesopor Mater*[J], 2017, 239: 296
- [49] Lee S W, Mao C B, Flynn C E *et al. Science*[J], 2002, 296: 892
- [50] Mcmillan R A, Paavola C D, Howard J *et al. Nat Mater*[J], 2002, 1: 247
- [51] Gazit E. *Chem Soc Rev*[J], 2007, 36: 1263
- [52] Qi K Z, Selvaraj R, Al-Fahdi T *et al. Mater Lett*[J], 2016, 166: 116
- [53] Du W M, Qian X F, Niu X S *et al. Cryst Growth Des*[J], 2007, 7: 2733
- [54] Li F, Yang L L, Xu G *et al. J Alloy Compd*[J], 2013, 577: 663
- [55] Yang Z Y, Huang L, Xie Y Y *et al. Appl Surf Sci*[J], 2017, 403: 326
- [56] Kim D W, Kim J U, Shin S S *et al. J Alloy Compd*[J], 2017, 697: 222
- [57] Oliver P M, Watson G W, Kelsey E T *et al. J Mater Chem*[J], 1997, 7(3): 563
- [58] Bolton D H, Wooley K L. *Macromolecules*[J], 1997, 30: 1890
- [59] Zhang D H, Liu T T, Chen S F *et al. Mater Chem Phys*[J], 2016, 184: 162
- [60] Dong S Y, Ding X H, Guo T *et al. Chem Eng J*[J], 2017, 316: 778
- [61] Dong Y C, Xia Y, Chui Y S *et al. J Power Sources*[J], 2015, 275: 769
- [62] Chen Feng(陈 丰), Chen Zhigang(陈志刚), Li Xiaozhang(李霞章) *et al. Journal of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报)*[J], 2011, 39: 397
- [63] Pang H, Wang G, Gong W *et al. Chem Commun*[J], 2011, 47: 6317
- [64] Wan L, Sun W, Shen J J *et al. Electrochim Acta*[J], 2016, 211: 962
- [65] Wang J, Chen Q W, Zeng C *et al. Adv Mater*[J], 2004, 16: 137
- [66] Hu L, Zhang R R, Chen Q W. *Nanoscale*[J], 2014, 6: 14 064
- [67] Tang Y, Chen Q W, Chen R S. *Appl Surf Sci*[J], 2015, 347: 202
- [68] Deng C H, Hu H M, Zhu W L *et al. Mater Lett*[J], 2011, 65: 575
- [69] Shui A Z, Zhu W L, Xu L F *et al. Ceram Int*[J], 2013, 39: 8715
- [70] Huang W P, Tang X H, Wang Y Q *et al. Chem Commun*[J], 2000, 15: 1415
- [71] Xu Ke(许 可), Xu Lang(徐 朗), Zhu Junjie(朱俊杰). *Chinese Journal of Inorganic Chemistry(无机化学学报)*[J], 2009, 25: 1864
- [72] Deng C H, Hu H M, Shao G Q *et al. Mater Lett*[J], 2010, 64: 852
- [73] Zhu W L, Shui A Z, Xu L F *et al. Ultrason Sonochem*[J], 2014, 21: 1707
- [74] Venkataravanappa M, Nagabhushana H, Darshan G P *et al. Ultrason Sonochem*[J], 2016, 33: 226
- [75] Sun T W, Zhu Y J, Qi C *et al. J Colloid Interface Sci*[J], 2016, 463: 107
- [76] Liu J, Wang S Z, Wang Q *et al. Sens Actuators B*[J], 2009, 143: 253
- [77] Bilecka I, Niederberger M. *Nanoscale*[J], 2010, 2: 1358
- [78] Baghbanzadeh M, Carbone L, Cozzoli P D *et al. Angew Chem Int Ed*[J], 2011, 50: 11 312
- [79] Washington A L, Strouse G F. *J Am Chem Soc*[J], 2008, 130: 8916
- [80] Xu L P, Ding Y S, Chen C H *et al. Chem Mater*[J], 2008, 20: 308
- [81] Shi S J, Deng S, Zhang M *et al. Electrochim Acta*[J], 2017, 224: 285
- [82] Zhu Z F, Yang D, Liu H. *Adv Powder Technol*[J], 2011, 22: 493

- [83] Chen F, Sun T W, Qi C *et al.* *J Inorg Mater*[J], 2014, 7: 776
- [84] Liu Y F, Xia L L, Lu Y N *et al.* *J Colloid Interface Sci*[J], 2012, 381: 24
- [85] Zou X X, Li G D, Wang K X *et al.* *Chem Commun*[J], 2010, 46: 2112
- [86] Su J, Zou X, Li G D *et al.* *Chem Commun*[J], 2013, 49: 8217
- [87] Zou X X, Li G D, Zhao J *et al.* *Inorg Chem*[J], 2011, 50: 9106
- [88] Wang X, Meng Y Y, Li G D *et al.* *Sens Actuators B*[J], 2016, 224: 559
- [89] Fan F Y, Tang P G, Wang Y Y *et al.* *Sens Actuators B*[J], 2015, 215: 231
- [90] Jadhav H S, Thorat G M, Mun T Y *et al.* *J Power Sources*[J], 2016, 302: 13
- [91] Zhang L X, Zhao J H, Lu H Q *et al.* *Sens Actuators B*[J], 2011, 160: 364
- [92] Tan Tian(谭 天). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2008
- [93] Kong W H, Chen T Q, Zhou Q T *et al.* *Mater Lett*[J], 2007, 61: 5033
- [94] Tan Tian(谭 天), Liu Yi(刘 毅), Song Xuemei(宋雪梅) *et al.* *Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2007, 38: 2332
- [95] Liu B Y, Hu L, Tang C C *et al.* *J Fluoresc*[J], 2011, 131: 1095

Research Progress in Preparation of 3-dimensional Self-assembled Nano-function Material

Zhu Wenli¹, Li Huili¹, Wan Ajun^{2,3}, Lin Guijiao³

(1. Engineering Research Center of Cell & Therapeutic Antibody, Ministry of Education, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

(2. School of Medicine, Tongji University, Shanghai 200092, China)

(3. Institute of New Rural Development, Tongji University, Shanghai 201804, China)

Abstract: Self-assembly is a process to form the highly ordered spatial structure consisted by the basic structure unit without manual intervention. Due to large specific surface area, the 3D self-assembled nano-function materials have excellent catalytic and photoelectrochemical performance. It has been one of the research hotspots of nanomaterial preparation. Therefore, the main preparation methods of 3D self-assembled nano-function material have been reviewed, including the hydrothermal/solvothermal method, template method, external-field-induced method and so on.

Key words: 3D; self-assembly; nano-function material; preparation method

Corresponding author: Li Huili, Ph. D., Associate Professor, Engineering Research Center of Cell & Therapeutic Antibody, Ministry of Education, School of Pharmacy, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, P. R. China, Tel: 0086-21-69580142, E-mail: lihl@sjtu.edu.cn