

人工化石方法: 制备复杂形貌纳米材料的捷径

Artificial Fossilization Process: A Shortcut to Nanostructured Materials with Complex Morphologies

房若宇¹, 黄建国²

(1 浙江大学 物理系, 杭州 310058; 2 浙江大学 化学系, 杭州 310027)

FANG Ruoyu¹, HUANG Jianguo²

(1 Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China;

2 Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

摘要: 利用自然生物物质为模板和骨架构筑功能纳米材料是纳米科技领域的一个前沿研究方向。近来我们发展的“人工化石方法”通过在纳米层次上以不同客体基质复制自然物质的结构和形貌从而获得新型功能纳米材料, 是该方向的一个突破。本文综述了该方法用于功能金属氧化物纳米管材料和纳米管/纳米颗粒复合材料制备的研究进展。

关键词: 纳米结构材料; 金属氧化物纳米管; 模板合成; 溶胶凝胶方法

中图分类号: TB321; TB34 文献标识码: A 文章编号: 1004-4381(2008)10-0191-06

Abstract: Fabrication of nanostructured materials by using natural substances as templates or scaffolds is a frontier research field in nanoscience and technology. We recently developed an “artificial fossilization process” to prepare novel functional nanomaterials by precise replication of natural substances with various guest matrices. This review describes the application of this process in the syntheses of different functional nanomaterials such as metal oxides and nanotube/nanoparticle hybrids.

Key words: nanostructured material; metal oxide nanotube; template synthesis; sol-gel process

以无机客体基质对自然生物物质的结构和形貌进行复制从而得到具有特定结构的无机材料, 能够把自然生物物质所具有的特殊性质引进到人造材料中来^[1,2]。生物组织体是通过其相应官能单元高度有序的自组织而形成的, 固有从宏观到微纳米以至分子层次上的复杂的层次结构。应用自然生物物质为模板和骨架以制备具有多层次结构和形貌的功能材料, 已被证明是一条简便、低成本和环保的功能材料合成捷径。迄今已有为数众多的自然生物物质如细菌^[3]、硅藻^[4]、活细胞^[5]、骨骼^[6]、蛋壳膜^[7]、木材^[8]、蚕丝^[9]和花粉粒^[10]等被用作模板以制备诸如二氧化硅、二氧化钛、沸石以及金属等的各种无机材料。所用来实现这一复制过程的化学方法包括化学气相沉积^[11]、原子层沉积^[12]、气固交换反应^[13]和诸如溶胶-凝胶缩聚^[14]的湿化学方法等。现有的有关研究工作多是在微米级的层次上以客体基质进行复制, 没有达到纳米层级的精度。因此所得到的人造材料不具备自然物质在纳米层次上独特的结构和形貌特征。如何实现在纳米层次上的精确复制依然是一个挑战。

1 人工化石方法

自然界中植物化石是由氧化硅在漫长的时间里取代植物的木质成分而形成的, 保持了原植物组织的层次结构。如以人工的方法模拟这一过程, 即在自然物质形貌复杂的内表面上精确沉积极薄的无机膜, 然后再以适当的方法去除自然物质模板, 由此所得到的人造材料应具有原模板材料的自然形貌和结构。基于此, 用于功能纳米材料制备的“人工化石方法”近来被发展起来。该方法应用表面溶胶-凝胶过程以金属氧化物在从宏观到纳米的各个层次上精确复制自然物质的结构和形貌。该方法已被应用于诸如滤纸、棉花和棉布等的自然纤维素材料, 成功地得到了这些自然材料的金属氧化物复制体, 成为一类新型的功能纳米材料。

溶胶-凝胶过程是一种在含羟基基团的表面上沉积纳米级厚度金属氧化物薄膜的方法^[15-18]。在该沉积过程中, 首先金属烷氧基化合物前体分子从溶液中化学吸附到羟基化基片表面形成共价单层, 随后水解

以形成表面含有羟基的金属氧化物凝胶薄膜,干燥后进而进行下一层薄膜的沉积。在适当的实验条件下,每一层薄膜的厚度可以精确控制在亚纳米的范围之内^[16]。

应用“人工化石方法”对自然纤维素材料进行金属氧化物复制的过程如图 1 所示。作为一种多糖类聚合物,纤维素纤维表面含有丰富的羟基基团,因此可以直接应用于上述溶胶-凝胶过程以沉积金属氧化物薄膜。在此方法中,极薄金属氧化物膜以纳米层次的精度被沉积在纤维素物质内各纳米尺寸的极细纤维表面;其后以煅烧的方法除去纤维素成分,所得到的金属氧化

物陶瓷材料作为原纤维素物质的“化石”完整保留了其阶层形貌和结构。该类陶瓷材料是由金属氧化物纳米管聚集构成的,而每一根纳米管都是原纤维素纳米纤维的中空复制体。该方法已被应用于制备不同的纳米管结构金属氧化物材料,如氧化钛^[19]、氧化锆^[19]、二氧化锡^[20]和氧化铟锡(ITO)^[21]等。所制得的纳米管外径在数十到一百纳米之间,管壁厚度在十纳米左右并且是可控的。另外该方法也被用来制备金属氧化物纳米管/金属纳米颗粒复合材料^[22]。该方法并被扩展及于其他生物物质,如以硅藻为模板合成功能氧化锡纳米材料^[23]。

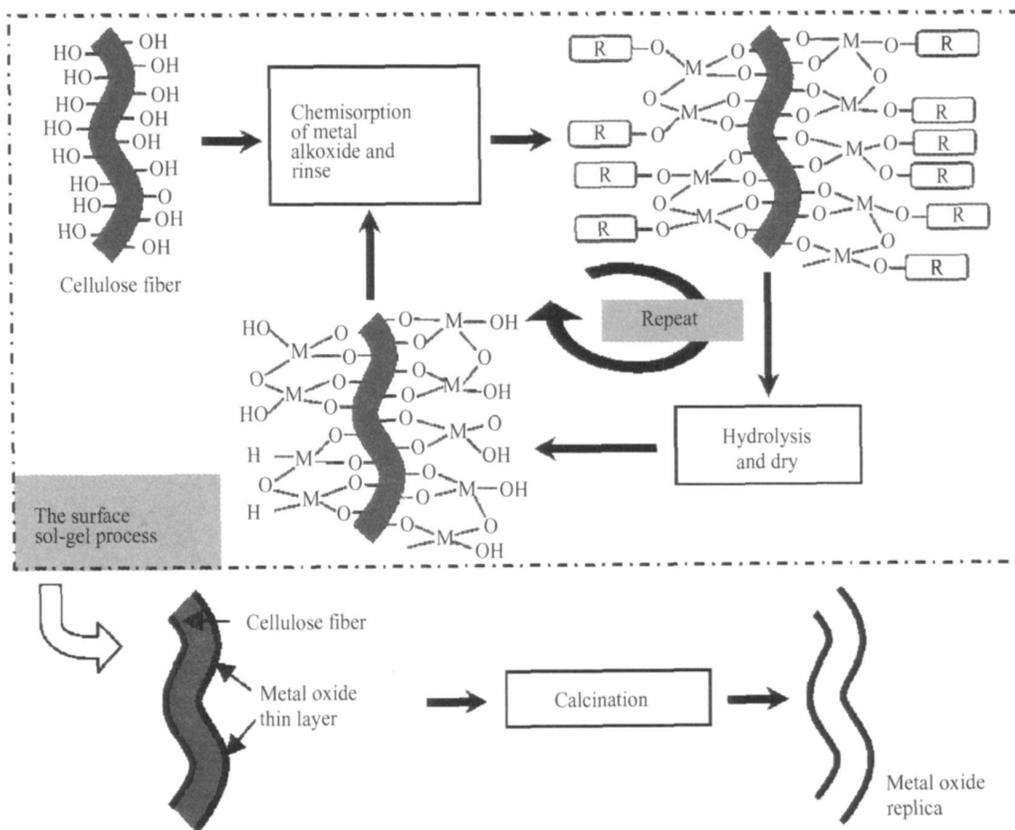


图 1 以金属氧化物精确复制自然纤维素纤维结构的示意图

Fig. 1 Representative illustration of the precise replication of natural cellulose fibers by metal oxides

2 以氧化钛复制自然纤维素物质^[19]

制备自然纤维素纸张(滤纸)的“氧化钛化石”,首先应用图 1 中所示的方法把氧化钛凝胶薄膜沉积在滤纸内各纳米纤维表面;由此得到的滤纸/氧化钛复合体通过在空气中煅烧除去滤纸成分而得到作为原滤纸“化石”的纯氧化钛纳米材料^[19]。该“氧化钛化石”具备原滤纸的从宏观到纳米层次的全部形貌特征;和原滤纸相比仅仅在尺寸上有所收缩。该氧化钛薄片材料(图 2b)是自支持的,并且是高度多孔的;样品大小和

厚度取决于起始的滤纸模板材料。电镜观察表明,原滤纸中的纤维素纳米纤维均以氧化钛纳米管的形式被复制下来,该“氧化钛化石纸”在纳米尺度上记录了原滤纸的结构和形貌信息(图 2c, d)。氧化钛纳米管的外径在 30 到 100nm 之间;管壁在纳米管全长度上厚度均匀,约为 10nm(图 2d,管壁厚度可以通过改变氧化钛薄膜沉积层数调节)。氧化钛纳米管聚集体的形貌反应了原纤维素纤维在滤纸中的聚集行为,其在纳米层次上的分枝特征可以清楚地观察到(图 2c)。该纳米管中氧化钛以锐钛矿形式存在。

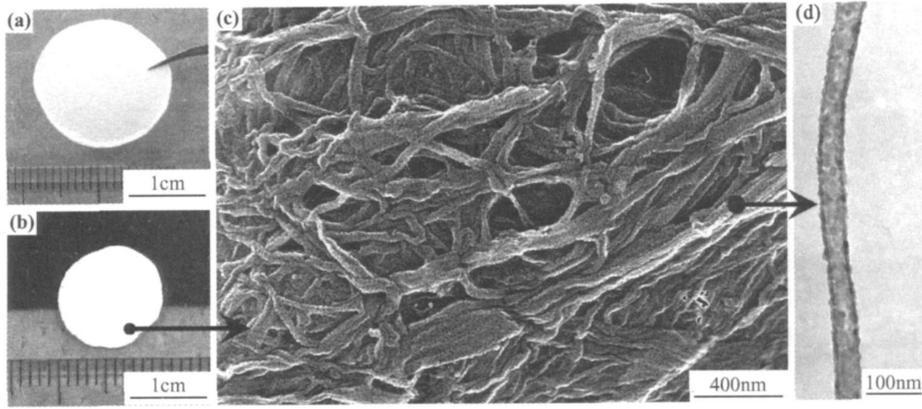


图 2 滤纸的纳米精度氧化钛复制体

- (a) 沉积了 10nm 厚氧化钛薄膜的滤纸照片; (b) 通过煅烧(a) 中所示样品而得到的纯氧化钛薄片的照片; (c) (b) 中所示样品的场发射扫描电镜照片, 可见氧化钛纳米管聚集体;
(d) 单根氧化钛纳米管的透射电镜照片

Fig. 2 Nanoprecise titania replica of filter paper

- (a) photograph of a piece of filter paper after deposition of 10nm thick titania layer;
(b) photograph of pure titania sheet obtained by calcination of the filter paper sample shown in (a); (c) FE-SEM image of the sample displayed in (b) showing titania nanotube assemblies; (d) TEM image of an individual titania nanotube isolated from the assembly

相同的复制过程应用于如棉布和棉花的其他纤维素物质得到纳米结构的“氧化钛布”和“氧化钛棉花”材料^[19]。原棉布和棉花中的纤维均被完整复制为二氧化钛纤维体, 电镜观察显示每一条纤维结构都是由二氧化钛纳米管聚集体构成的。值得注意的是由棉花为模板得到的二氧化钛多重螺旋状纳米管聚集体结构^[19]。棉花纤维的多重螺旋结构是自然形成的, 通过二氧化钛复制, 该螺旋结构被完整地保留下来。该结果表明通过无机客体基质复制自然物质是合成螺旋结构材料的有效方法; 较之以人工合成螺旋结构分子聚集体为模板的制备方法^[24, 25] 简便可行且更为实用。

以上所采用的自然物质模板材料, 即滤纸、棉花和棉布, 成分上均为自然纤维素, 其结构和形貌都在从宏观到纳米的各个层次上被复制为二氧化钛纳米结构材料。从电镜结果可以清楚地观察到各复制体在纳米尺寸上结构的不同^[19], 这一差异反应了原各纤维素材料在结构上的差别; 而这种结构差别是直接观察自然材料所难以检测到的。显然, 通过“人工化石”方法制得自然材料的纳米级精度复制体提供了一种研究生物物质结构的有效手段。

“人工化石”方法提供了一种实用和环保的氧化钛纳米管量产的途径。对纳米管结构的调控可以通过选择不同的模板物质来达成。相对于已报道的其他化学方法如以多孔膜^[26] 和聚合物纤维^[27] 为模板的合成及氧化钛粉末强碱处理的制备技术^[28], 其优势是显而易见的。

3 以自然纤维素物质为模板的其他氧化物纳米材料

3.1 氧化锆纳米管材料

纳米管材料相较于对应成分的体相材料和各向同性的纳米颗粒具有更为独特优异的性质和功能^[29], 迄今尚无普适性的氧化物纳米管的有效合成方法, 而“人工化石方法”提供了一条捷径。除二氧化钛以外的其他金属氧化物纳米管通过同样的纤维素材料复制过程而得到, 如氧化锆纳米管^[19]。所使用的前体物是锆酸四丁酯($Zr(O^iBu)_4$)。该纳米管管壁厚度约为 10nm, 结构均匀一致, 具有极高的长径比。

3.2 二氧化锡纳米管材料

二氧化锡纳米管材料同样以滤纸为模板合成出来^[20]。滤纸中的纤维素纤维首先使用四异丙氧基锡($Sn(O^iPr)_4$) 为前体物, 通过表面溶胶-凝胶方法包裹以氧化锡凝胶薄膜, 随后样品煅烧以除去纤维素纤维而得到二氧化锡纳米管材料。此前有文献报道使用棉花纤维为模板通过二氟化锡配聚和非均相成核过程的化学沉积技术制备氧化锡微管, 由此方法所得到的氧化锡纳米管无论在管径或管壁厚度上都在微米级的范围内^[30]。

热处理的实验条件对氧化锡纳米管结构影响很大。热重分析(TGA) 结果表明, 为得到纯二氧化锡样品, 加热温度须在 500℃ 以上。300℃ 煅烧得到的氧化锡微粒大小为约 20nm, 900℃ 煅烧后相应尺寸为约

10nm。相对于以四氯化锡为前体物在类似温度煅烧而成的二氧化锡,该微粒尺寸明显较小^[31];即“人工化石方法”合成过程中,样品在煅烧阶段的晶体生长受到了抑制。这可能源于纤维素物质的独特形貌。起始样品中氧化锡以薄膜的形式覆盖于纤维素纤维表面,煅烧时纳米微晶在纤维表面形成,因此相邻的微晶不能够充分结合以形成较大尺寸的颗粒。

作为一种稳定的宽带隙 n 型半导体,二氧化锡材料有着广泛的实际应用,尤其是在气体传感方面。通过“人工化石方法”合成的二氧化锡纳米管材料具有很高的比表面积和较小的晶粒尺寸,能够增强气体分子和二氧化锡表面的作用。以此二氧化锡纳米管材料构建的气体传感器在 450 °C 对 100×10^{-6} 氢气的传感灵敏度为 $16.5^{[20]}$ 。

3.3 氧化铟锡纳米管材料

氧化铟锡(ITO)是一种性能优异的宽带隙 n 型简

并半导体,是光电子领域内普遍应用的一种透明导电氧化物材料。纳米管状结构的 ITO,同时具有纳米管形貌和导电性,会是功能器件和传感器构筑的理想材料;而迄今此类研究尚不多见。应用上述“人工化石方法”,以滤纸为模板,成功制得了具有不同 In/Sn 成分的自支持 ITO 纳米管材料“ITO 纳米纸”^[21]。该材料中纤维素纳米纤维被复制成 ITO 纳米管;该纳米管由尺寸在 10nm 以下的 ITO 纳米微粒构成,管外径在数十到二百纳米之间。

用于沉积 ITO 凝胶薄膜的前体物是具有不同配比的甲氧基乙醇铟($\text{In}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$)和四异丙氧基锡的混合溶液。由不同 In/Sn 摩尔比的前体物溶液制得的 ITO 纳米管的实际 In/Sn 比率如表 1 中所示。溶液和产物中 In/Sn 比率的差异源于烷氧基铟化合物较强的反应活性。该 ITO 纳米管材料的密度相当于相应体相材料的 1.8%~4.7%,是高度多孔的。

表 1 ITO 纳米管材料的成分和性质表征

Table 1 Compositions and characteristics of ITO nanotubular sheets

Precursor mixture	In/Sn ratio	Thickness/ μm	Density/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	Fractional density/%	$\sigma_{298}^*/$ ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	$E_a/(\text{kJ} \cdot \text{mol})$
In10		98 ± 5	0.33	4.7	5.89×10^{-3}	16
In9Sn1	93.5/6.5 (14.4/1)	218 ± 12	0.23	3.3	0.533	1.2
In2Sn1	80.3/19.7 (4.1/1)	95 ± 11	0.13	1.9	7.58×10^{-3}	4.0
In2Sn8	30.4/69.6 (1/2.3)	172 ± 26	0.16	2.2	4.27×10^{-3}	20
Sn10		165 ± 19	0.13	1.8	1.03×10^{-3}	13

Note: * at 298K.

粉末 X 射线衍射研究表明,组成 ITO 纳米管的纳米微粒是处于晶态的,并且氧化铟和氧化锡之间没有相分离现象发生。该 ITO 纳米管材料的导电性通过四探针范德堡法测定。结果显示各不同成分样品均为半导体(表 1)。和传统的 ITO 材料(如薄膜、单晶和烧结片等)电导率随温度上升而降低不同,该 ITO 材料的电导率随温度上升而升高。和其他已见报道的 ITO 纳米材料(比如由气-液-固技术合成)相比,该 ITO 纳米管具有较高的有效电导率。该种纳米管由覆盖在纤维素纳米纤维表面的 ITO 凝胶薄膜煅烧处理而得到,其结构上由相互之间以共价键连接的纳米微晶组成。原滤纸模板由纤维素纤维网状交联而成,因此作为其复制体的“ITO 纳米纸”微观上由 ITO 纳米管网状连接构成。即宏观的该自支持 ITO 纳米材料本质上是由 ITO 纳米尺寸微晶相互之间以共价键结合连接组成的。而构成普通 ITO 材料的 ITO 微粒之间仅有物理上的接触。相较之下该 ITO 纳米管材料的结构降低了晶界对传导电子的散射因而导致更加

有效的电子传输。该材料在微纳尺寸电子器件领域有着可观的应用前景;因其同时具有导电性和高比表面积,在用作电化学电池及电容器的电极材料方面具有一定的优势。

4 纳米管/纳米颗粒复合材料

“人工化石方法”为应用自然物质为平台设计和构筑复杂结构和形貌的功能纳米材料提供了一条思路。这里以二氧化钛纳米管/金纳米颗粒复合材料的制备为例说明其在复合材料合成中的应用^[22]。

纳米管/纳米颗粒复合材料结构上是纳米颗粒附着在纳米管管壁上,兼有二者的特定功能,在诸如非均相催化和分子传感等领域具有广泛的应用潜能。以滤纸为模板合成的二氧化钛纳米管/金纳米颗粒复合材料如图 3 所示,该材料宏观上保持了滤纸模板的形貌,而微观上由二氧化钛/金纳米颗粒复合纳米管聚集体构成。在合成手法上,先在滤纸纤维表面沉积一定层

数的氧化钛薄膜, 随后金纳米颗粒(ϕ 5 nm \pm 1 nm) 自组装于该薄膜表面形成单层, 之后再沉积若干层氧化钛薄膜以覆盖金纳米颗粒; 最后煅烧除去纤维素成分而

得到该复合纳米材料, 其金负载量高达 40% (质量分数)^[22]。

以二氧化钛薄膜包裹金纳米颗粒的目的在于提高

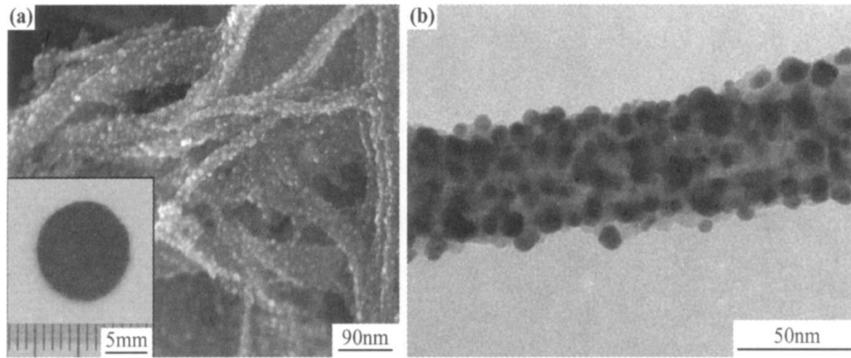


图 3 二氧化钛纳米管/金纳米颗粒复合材料, 以滤纸为模板合成制得

(a) 场发射扫描电镜照片, 内插图为该材料照片; (b) 单根复合纳米管的透射电镜照片

Fig. 3 A hierarchical hybrid material of titania nanotubes and gold nanoparticles derived from filter paper

(a) FE-SEM image of the hybrid. The inset shows a macroscopic photograph of the material;

(b) TEM image of an individual titania nanotube that is fully coated with gold nanoparticles

其热稳定性。金纳米颗粒在相对体相金属熔点低得多的温度下即会相互熔融而成较大尺寸的微粒^[32]。吸附于碳纳米管表面的金纳米颗粒(ϕ 6 nm \pm 1 nm) 在 300 °C 下加热 30 s 即发生熔融^[33]。金纳米颗粒包裹以二氧化钛薄膜后其热稳定性显著提高。图 4 所示样品中该覆层厚度仅约为 2.5 nm, 即已使得金纳米颗粒在 450 °C 下煅烧 6 h 而不发生相互熔融现象。该纳米管/纳米颗粒复合材料具有高的比表面积, 均匀和较高的金属负载和增强的纳米颗粒热稳定性, 结合二氧化钛纳米管较强的吸附能力, 其可望成为一种优良的催化剂系统。

显然, 该方法具有普遍意义, 可以根据不同的性质需要而选择不同成分的主体纳米管和客体纳米颗粒加以组装。因之为针对特定功能而设计和合成纳米材料提供了新的思路。

5 结束语

自然界是功能材料的宝库, 其自然形成的从宏观到微纳米以至分子层次上的独特的结构和形貌赋予生物材料优异的性能。如何把自然物质的特殊结构和性能引进到人造材料中去是功能材料研究中的一个关键问题。

“人工化石方法”有效地以金属氧化物基质在纳米层次的精度上复制自然纤维素物质的形貌和结构, 进而得到相应纳米结构材料, 是新型纳米材料设计和合成的一条捷径。所得人造材料在从纳米到宏观的各个

层次上都保持了原自然物质的结构特征。除金属氧化物之外, 该方法已被拓展用于纤维素纤维为骨架的共轭聚合物材料^[34]和生物分子活性材料^[35]的构建。

在纳米以至分子的精度上对自然物质进行全方位的复制是获得新型功能纳米材料的有效方法。为因此需要而开发有效的新型纳米复制技术是纳米科技和材料科学领域内一个重要的发展方向。

参考文献

- [1] MANN S. Biomaterialization: Principles and Concepts in Bioorganic Materials Chemistry [M]. New York: Oxford University Press, 2001.
- [2] SANCHEZ C, ARRIBART H, GUILLE M M G. Biomimeticism and bioinspiration as tools for the design of innovative materials and systems[J]. Nature Materials, 2005, 4: 277- 288.
- [3] DAVIS S A, BURKETT S L, MENDELSON N H, et al. Bacterial templating of ordered macrostructures in silica and silica-surfactant mesophases[J]. Nature, 1997, 385: 420- 423.
- [4] ANDERSON M W, HOLMES S M, HANIF N, et al. Hierarchical pore structures through diatom zeolitization[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2000, 39: 2707- 2710.
- [5] CHIA S, URANO J, TAMANOI F, et al. Patterned hexagonal arrays of living cells in soft-gel silica films[J]. Journal of the American Chemical Society, 2000, 122: 6488- 6489.
- [6] MELDRUM F C, SESHADRI R. Porous gold structures through templating by echinoid skeletal plates[J]. Chemical Communications, 2000, (1): 29- 30.
- [7] YANG D, QI L, MA J. Eggshell membrane templating of hierarchically ordered macroporous networks composed of TiO₂ tubes [J]. Advanced Materials, 2002, 14: 1543- 1546.

- [8] DONG A, WANG Y, TANG Y, et al. Zeolitic tissue through wood cell templating[J]. *Advanced Materials*, 2002, 14: 926–929.
- [9] KIM Y. Small structures fabricated using Sash-forming biological materials as templates[J]. *Biomacromolecules*, 2003, 4: 908–913.
- [10] HALL S R, BOLGER H, MANN S. Morphosynthesis of complex inorganic forms using pollen grain templates[J]. *Chemical Communications*, 2003, (22): 2784–2785.
- [11] COOK G, TIMMS P L, GLTNER-SPICKERMANN C. Exact replication of biological structures by chemical vapor deposition of silica[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2003, 42: 557–559.
- [12] KEMELL M, PORE V, RITALA M, et al. Atomic layer deposition in nanometer-level replication of cellulosic substances and preparation of photocatalytic TiO₂/cellulose composites[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127: 14178–14179.
- [13] BAO Z, WEATHERSPOON M R, SHIAN S, et al. Chemical reduction of three-dimensional silica micro-assemblies into microporous silicon replicas[J]. *Nature*, 2007, 446: 172–175.
- [14] CARUSO R A, ANTONIETTI M. Sol-gel nanocoating: An approach to the preparation of structured materials[J]. *Chemistry of Materials*, 2001, 13: 3272–3282.
- [15] ICHINOSE I, LEE S W, KUNITAKE T. In Supramolecular Organization and Materials Design[M]. JONES W, RAO C N R, Eds. Cambridge, UK: Cambridge Univ Press, 2002. 172–213.
- [16] HUANG J, ICHINOSE I, KUNITAKE T. et al. Preparation of nanoporous titania films by surface sol gel process accompanied by low-temperature oxygen plasma treatment[J]. *Langmuir*, 2002, 18: 9048–9053.
- [17] HUANG J, ICHINOSE I, KUNITAKE T. et al. Zirconia-titania nanofilm with composition gradient[J]. *Nano Letters*, 2002, 2: 669–672.
- [18] HUANG J, ICHINOSE I, KUNITAKE T. Replication of dendrimer monolayer as nanopores in titania ultrathin film[J]. *Chemical Communications*, 2002, (18): 2070–2071.
- [19] HUANG J, KUNITAKE T. Nano-precision replication of natural cellulosic substances by metal oxides[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125: 11834–11835.
- [20] HUANG J, MATSUNAGA N, SHIMANO E K, et al. Nanotubular SnO₂ templated by cellulose fibers: synthesis and gas sensing[J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 17: 3513–3518.
- [21] AOKI Y, HUANG J, KUNITAKE T. Electro-conductive nanotubular sheet of indium-tin-oxide as fabricated from the cellulose template[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2006, 16: 292–297.
- [22] HUANG J, KUNITAKE T, ONOUE S. A facile route to the hierarchical hybrid of gold nanoparticle and titania nanotube[J]. *Chemical Communications*, 2004, (8): 1008–1009.
- [23] WEATHERSPOON M R, DICKERSON M B, WANG G, et al. Thin, conformal, and continuous SnO₂ coatings on three dimensional biosilica templates through hydroxy-group amplification and layer-by-layer alkoxide deposition[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46: 5724–5727.
- [24] KOBAYASHI S, HAMASAKI N, SUZUKI M, et al. Preparation of helical transition metal oxide tubes using organogelators as structure-directing agents[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124: 6550–6551.
- [25] JUNG J H, KOBAYASHI H, VAN BOMMEL K J C, et al. Creation of novel helical ribbon and double layered nanotube TiO₂ structures using an organogel template[J]. *Chemistry of Materials*, 2002, 14: 1445–1447.
- [26] LIU S M, GAN L M, LIU L H, et al. Synthesis of single crystalline TiO₂ nanotubes[J]. *Chemistry of Materials*, 2002, 14: 1391–1397.
- [27] CARUSO R A, SCHATTKA J H, GREINER A. Titanium dioxide tubes from sol-gel coating of electrospun polymer fibers[J]. *Advanced Materials*, 2001, 13: 1577–1579.
- [28] CHEN Q, ZHOU W, DU G, et al. Trititanate nanotubes made via a single alkali treatment[J]. *Advanced Materials*, 2002, 14: 1208–1211.
- [29] PATZKE G R, KRUMEICH F, NESPER R. Oxidic nanotubes and nanorods anisotropic modules for a future nanotechnology[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2002, 41: 2446–2461.
- [30] IMAI H, IWAYA Y, SHIMIZU K, et al. Preparation of hollow fibers of tin oxide with and without antimony doping[J]. *Chemistry Letters*, 2000, (8): 906–907.
- [31] XU C, TAMAKI J, MIURA N, et al. Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO₂-based elements[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1991, 3: 147–155.
- [32] ERCOLESSIO F, ANDREONI W, TOSATTI E. Melting of small gold particles: mechanism and size effects[J]. *Physical Review Letters*, 1991, 66: 911–914.
- [33] FULLAM S, COTTELL D, RENSMO H, et al. Carbon nanotube templated self-assembly and thermal processing of gold nanowires[J]. *Advanced Materials*, 2000, 12: 1430–1432.
- [34] HUANG J, ICHINOSE I, KUNITAKE T. Nanocoating of natural cellulose fibers with conjugated polymer: hierarchical polypyrrole composite materials[J]. *Chemical Communications*, 2005, (13): 1717–1719.
- [35] HUANG J, ICHINOSE I, KUNITAKE T. Biomolecular modification of hierarchical cellulose fibers through titania nanocoating[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45: 2883–2886.

收稿日期: 2008-06-27; 修订日期: 2008-08-19

作者简介: 房若宇(1977—), 女, 工学硕士, 主要从事无机功能纳米材料的制备和性质研究. 联系地址: 浙江大学物理系(310058). E-mail: hlab@zju.edu.cn