

文章编号: CN31-1363(2000)01-0009-07

纳米材料制备研究的若干新进展

倪永红, 葛学武, 徐相凌, 陈家富, 张志成

(中国科学技术大学应用化学系, 合肥 230026)

摘 要: 综述了纳米材料领域在纳米金属(或合金)粉末、纳米管和纳米纤维(纳米棒)、纳米材料的自组装、纳米半导体材料以及纳米复合材料等制备方面的最新进展, 并对一些新方法相对于一般纳米材料制备方法的优点进行了比较。

关 键 词: 纳米管; 纳米纤维; 自组装; 纳米半导体材料; 纳米复合材料

中图分类号: TF 123 **文献标识码:** A

1 引言

自从1984年德国科学家 Gleiter 等人首次用惰性气体凝聚法成功地制得铁纳米微粒以来^[1], 由于纳米材料具有明显不同于体材料和单个分子的独特性质——表面效应、体积效应、量子尺寸效应和宏观隧道效应等, 以及其在电子学、光学、化工、陶瓷、生物和医药等诸多方面的重要价值^[2], 引起了世界各国科学工作者的浓厚兴趣, 十多年来, 对纳米材料的制备、性能和应用等各方面的研究, 都取得了丰硕的成果。然而对纳米材料的研究工作还远没有结束, 在上述三个方面依然有十分广阔的未知领域, 吸引着更多的科研人员为之努力奋斗。其中, 有关纳米材料制备方法的研究, 仍吸引着人们众多的关注。

纳米材料的研究现已从最初的单相金属发展到了合金、化合物、金属-无机载体、金属-有机载体和化合物-无机载体、化合物-有机载体等复合材料以及纳米管、纳米纤维(或棒)等。它的制备方法也日新月异, 除了常见的真空蒸发冷凝法、球磨法、沉淀法、溶胶-凝胶法、水热反应法和热等离子体法等外^[3], 近来又出现了脉冲电子沉积法^[4]、电弧蒸发法^[5]、激光高温烧结法^[6]、超临界流体的迅速扩张法^[7]、辐射合成法^[8~10]、微乳液法^[11]及模板合成法^[12]等新方法。上述各种方法都各有优缺点, 为了便于控制反应的条件及粉末的产率、粒径与分布等, 也常同时使用两种或多种制备技术。

一般说来, 制备较大的纳米晶固体的方法有三种, 这些方法简单而又经济, 且都保证了粒子的小尺寸和窄的分布。它们是: ①用脉冲电子沉积法制备金属或合金的纳米晶, 此法已制得 $n\text{-Pd}$ 、 $n\text{-Cu}$ 、 $n\text{-Ni}$ 、 $n\text{-Co}$ 和 $n\text{-Fe}$ 及 $n\text{-Ni-Cu}$ 、 $n\text{-Ni}$ 合金, 它们的热稳定性都非常好, 在 150°C 以下几乎观察不到晶体的生长; ②在微乳液中运用沉淀法制备氟化物的纳米晶, 如在反相(W/O)微乳液中合成 NH_4MnF_3 ; ③在微乳液中运用溶胶-凝胶水解法制得金属氧化物的纳米晶^[13]。其中后两者都同时使用了两种方法。

收稿日期: 1999-03-29; 收到修改稿日期: 1999-04-29

作者简介: 倪永红, 男, 1969年生, 硕士研究生

2 纳米材料的制备

2.1 纳米金属与合金粉末(或金属间化合物)的制备

通常制备纳米合金粉末的方法是在控制蒸发条件下,采用同时蒸发或溅射几种金属而得到特定化学组成的纳米合金粒子.此外,辐射法也可在控制金属盐浓度比的情况下制得合金^[14].随着研究的深入,又出现了新的制备纳米合金的方法,如 G. S. Attard 及其合作者利用易溶的液晶相作为无机纳米粒子的合成模板,在这个方法中,非离子型的两亲物在水中的团聚用作限制介质.这和以前的利用氧化物陶瓷的微孔作为模板的合成路线相比,有三个方面的优点:①固体的纳米结构可以预测,②允许非离子型的表面活性剂作为模板,③纳米粒子形成的过程能被各种分析手段监控^[15].另一种新方法是利用带有微孔的石墨作为金属纳米粒子的合成模板,其一般步骤是:先用金属盐的溶液浸泡带有微孔的石墨块,然后在高温下处理.这样制得纳米粒子的方法与一般的电弧蒸发技术相比,其优点也很明显^[16].

P. J. F. Harries 等运用简单的机械熔合方法,把质量比 1:3 的钨和铈粉末熔合成具有纳米级的高纯度 σ -相的固溶体^[17]. J. V. Zoval 等报道了使用静电脉冲方法,以含有 1.0mmol/L 的 PtCl_6^{2-} 离子的溶液为电解液,把铂纳米晶沉积在已定向的石墨表面,粒子粒径约为 4nm^[18].而 C. Stamm 等则利用标准分子束取向面具梳理技术 (combing a mask technique),制备了尺寸和形状可变的、二维的、只有原子厚度的磁性 Co 和 Fe 粒子膜.研究还显示,当其侧面尺寸(即厚度)减小到 100nm 以下时,其磁性性能并未发生本质上的改变^[19].

Houjin Huang 等改进了一般电弧放电技术,把单向水平式吹气结构变为竖式吹气结构,并用它制得了粒径为 20~40nm、被碳覆盖的钴纳米晶.与修改前的方法相比,其优点更加明显:第一,由于钴样和碳样处于等离子体状态,竖式吹气结构能把粒子分散到各个方向,并被更均匀地淬灭,从而产生更均一的纳米粒子;第二,避免了需要精确瞄准放电等离子体的氦气喷口的困难,尤其是在钴平面下降到位于进行电弧放电的坩埚上时,更显出这种方法的优越性;第三,这种方法所需氦气的量较少^[20].

2.2 纳米管和纳米纤维(或纳米棒)的制备

顾名思义,纳米管是指管径处于纳米级范围内的管状材料,其长度可长可短,但一般从 1mm 到几十毫米不等,而根据其管壁是单分子层还是多分子层可把纳米管分为单壁纳米管 (single-walled nano-tubes) 和多壁纳米管 (multipile-walled nano-tubes).自从碳纳米管发现以来,由于其十分健全的原子和电子结构,以及足够的长度,使其在解决半导体集成电路小型化等电子领域中,具有广泛的前景.因而有关 C、B-N、B-C-N、C-N、B-C 等材料的纳米管的制备,一直吸引着人们的兴趣.

2.2.1 电弧蒸发法

此法是在催化剂存在的条件下,运用电弧放电技术蒸发石墨等原料,然后再冷凝制得碳纳米管.这种方法所得的产率很大,目前已被广泛使用.如 Y. Saito 等在氦气氛中用铈-铂合金作为催化剂,制得高产率高密度的碳纳米管,且其管径非常窄,只有 1.28nm 左右^[21].

2.2.2 激光高温烧灼法

这是利用激光产生高温,把石墨蒸发或把化合物热解,然后在催化剂的作用下得到纳米管.如 M. Terrones 等先在 SiO_2 底物上沉积一层钴粒子薄膜,然后再把化合物附着在钴膜

上运用激光刻蚀, 结果获得了尺寸均匀的线形碳纳米管束和纳米管膜^[22]; 但是上述制备过程常需另加一个加热设备协助. W. K. Maser 等采用了功率为 250W, 波长连续的 CO₂ 激光器, 在没有外加电炉的帮助下, 将石墨 / 双金属靶蒸发, 成功地制备了单壁碳纳米管束 (single-walled carbon nano-tube bundles)^[23]. 这种简单的激光烧灼技术还为获得碳纳米管形成的一些重要实验参数提供了新的可能性, 由此也将可能导致人们更深入地了解纳米管的形成机理.

2.2.3 化合物热解法

在一些微小金属粒子或其化合物的存在下, 于惰性气氛中, 使化合物发生热解而获得纳米管. 如 R. Sen 等运用金属茂 (铁茂、钴茂、镍茂等) 和苯一起热解制备碳纳米管, 以及在 1000°C 氩气氛中, 用钴催化热解 CH₃CN:BCl₃ 获得 B-C-N 纳米管; 在 1100°C 氩气氛中, 用钴催化热解 H₃N:BNH₃ 制得 N-B 纳米管, 管径在 10~150nm 之间^[24]; B. C. Satishkumar 等利用 Ar 气或 Ar+H₂ 气氛, 使乙炔-有机金属化合物的混合物在 1100°C 时热解, 制备了管径只有 1nm 左右的单壁碳纳米管 (SWNTs)^[25]. 而 Z. W. Pan 等报道了在氮气存在下, 用铁作催化剂、SiC₂ 作载体, 于 600°C 时热解乙炔, 获得了长度达 2mm、外径为 20~40nm 的多壁碳纳米管^[26]. 为了使纳米管在电子领域中的潜在应用能尽快化为现实, J. Kong 等用硅单晶片作为纳米管合成的模板, 在催化剂的作用下使甲烷于 1000°C Ar 气氛中热解, 成功地制备了长度可达数十毫米、管径只有 1~3nm 的单个单壁碳纳米管 (individual SWNTs). 它们可把孤立的金属连接起来, 从而打开了纳米管实际应用的希望之门^[27].

上述各种方法实际上都是在高温下使化合物 (或单质) 蒸发后, 经热解 (或直接冷凝) 制得纳米管, 故从本质上来说, 都应属于化合物蒸气沉积技术.

在纳米管的制备过程中, 一般都需要有催化剂的存在, 且在惰性气氛中进行. 研究表明, 微小金属粒子或其氧化物的存在, 对纳米管的形成至关重要, 它们不仅可作为催化剂促进纳米管的形成, 而且还是形成纳米管的必不可少的种子. 此外, 研究还显示了催化剂的不同载体类型也是控制单个或成束纳米管形成的重要因素之一. 如 Jing Kong 等在研究影响纳米管形成因素的实验中, 于 1000°C 时以甲烷为原料, Fe₂O₃ 作催化剂, 当以 Al₂O₃ 纳米晶作载体时, 产生了大量的单个纳米管和少量的纳米管束; 而用非晶 SiO₂ 粒子作载体时, 只能得到纳米管束^[28].

纳米纤维 (或纳米棒) 是在纳米管的基础上发展起来的, 因此, 在合成方法上两者十分相近. 如利用激光高温烧灼技术, N. Wang 等成功地制备了直径约为 20nm 的半导体硅纳米导线^[29]; 而 Y. Zhang 等则合成了带有 BN 和 C 纳米管外套的同轴纳米索: SiC 和 SiO₂. 它包含了多相的多元素纳米管, 直径为数十纳米, 长度为 50mm, 结构是: 半导体-绝缘体-金属或半导体-绝缘体-半导体^[30]. W. Stocker 等利用有机物官能团之间的相互反应, 合成了带有聚对二苯基骨架的有序树枝状晶体的纳米棒, 其棒径在真空中约有 2~4nm. 这种方法具有不需要高温操作的优点, 但较为繁琐, 实施过程中有一定的困难^[31]. 李彦等以 AEO-7 为表面活性剂, 利用这种物质在水中能形成带有空隙水相的六方堆积型液晶为模板, 合成了呈平行排布、直径为 1~5nm 的 CdS 纳米线. 这种方法也不需要高温操作, 且简单易行, 有望在纳米棒或线的合成中得到进一步应用和发展^[32].

如果把激光烧灼技术与气-液-固 (VLS) 晶体生长方法结合使用, 可以合成长度达 1~30nm 的均一单晶半导体纳米线. 其大体步骤是: 先用激光烧灼技术制得纳米尺寸的催化

剂簇, 后用这些催化剂控制 VLS 法制得的导线的直径. 用这种方法得到的单晶硅和锗的导线分别为 6~20nm 和 3~9nm^[33].

另外, 还有一些金属或金属化合物组成的纳米笼式结构的制备, 也有文献报导^[345].

2.3 纳米材料的自组装

所谓自组装, 一般是指原子在底物上自发地排列成一维、二维甚至三维有序的空间结构. 由于低维(一维或二维)结构材料的物理、化学性能与体材料有明显的不同, 它们与低维材料的大小和形状密切相关, 尤其当有至少一维尺寸位于纳米范围内时, 将会有许多有趣的性能出现. 如体材料为非磁性物质, 其纳米结构可能会出现磁性; 体材料是惰性的金属(如金等), 其纳米结构可能是非常好的催化剂. 而通过这种自组装技术形成的有序结构的纳米材料, 具有许多独特的电子和光学性能, 已引起人们的广泛重视. 现在, 在材料和器械方面, 分子自组装正迅速地成为指导超分子结构形成的一种最完善的操作方法, 是目前纳米研究领域最热门的话题之一.

就目前而言, 自组装纳米材料的制备一般都是多步骤的, 且所得产物的结构与反应物和底物的结构有很大关系. 总的来说, 大多数自组装纳米材料的制备都需带有活性官能团的有机单体作为交联剂, 如 R. Blonder 等运用带有一个单位正电荷的 N, N'-二(2-氨基)-4, 4'-二吡啶阳离子作为氧化-还原活性交联剂, 再利用交联剂与被柠檬酸保护的金属粒子之间的静电作用, 导致了体系的自组装过程, 逐步合成了三维的 Au-Au、Ag-Ag 或 Ag/Au 复合材料^[36]. B. Thomas 等以区域规则的两亲(亲水亲油)的聚噻吩为原料, 自组装成 π -堆积型连结链, 继而这些链形成一种非常稳定的象细胞膜状的单分子层, 最终单分子层形成纳米规模的聚合物超薄膜和纳米线^[37].

当然, 也有的纳米材料的自组装过程并不用有机单体作交联剂, 如 H. Brune 等曾经报道了在金属底物上高度有序的 Ag 和 Fe 纳米结构的制备过程. 它是通过被沉积在带有能产生张力松弛的规则图案上的金属原子的聚集作用, 形成了高度有序的二维纳米结构排列. 而张力松弛图案一位错, 是当某种材料在具有不同晶格常数的底物上沉积一层或二层时, 自发产生的. 位错的出现, 迫使被吸附原子在表面上扩散, 并起到限制被吸附原子在纳米结构上集结的模板作用^[38]. 而 C. M. Mo 等利用两步操作在 SiO₂ 气凝胶中制备了有序的 ZnO 纳米粒子, 并通过光致发光研究了 ZnO 纳米粒子在 SiO₂ 气凝胶中的自组装过程. 其步骤是: 先用溶胶-凝胶法制备 SiO₂ 气凝胶并进行超临界干燥, 再通过 Zn²⁺ 离子浸入、化学反应和水解等过程, 制得 ZnO 纳米粒子. 发光研究显示, 当自组装发生时, 在约 500nm 位置就会出现一个强的吸收峰, 其强度是 ZnO 纳米粒子本体的 10~50 倍^[39].

其它一些纳米结构如无机物-高聚物复合材料^[40,41]、半导体^[42,43]等的自组装过程, 文献中报道很多, 本文不再赘述.

2.4 半导体纳米粉末的制备

由于纳米半导体材料具有特殊的电学、光学、力学、磁学以及催化性能, 已引起了凝聚态物理界、化学界、材料科学界的极大关注, 成为当今世界纳米科技研究的热点领域之一. 十多年来, 有关半导体纳米粒子的制备已取得了丰硕的成果. 其中, 钱逸泰先生领导的课题组发展了制备纳米材料的水热合成法, 并在此基础上开辟了半导体纳米晶的溶剂热合成路线, 先后以苯、吡咯、吡啶及乙二胺为溶剂, 在较高温度和压力下分别制得了各种 III-V 族、II-VI 族纳米晶和纳米棒(线)^[44].

另外, 殷亚东等用辐射合成法制备了粒径约有 2.3nm, 且分布十分均匀的半导体 CdS 纳米粒子^[45]。笔者也先后用辐射合成法成功地制备了粒径很小、纯度很高、产率很大的 CdSe、ZnSe、PbSe 等半导体纳米材料。操作过程如下: 用硫粉或三硫化碳为硫源, 苯、水和乙醇为混合溶剂, 调节好酸度后, 在 γ 射线的作用下使硫原子被还原成硫离子, 而硫离子与金属离子迅速反应生成纳米半导体粒子。和前文提到的三种常用制备纳米材料及其它制备半导体纳米粒子的方法相比, 辐射法具有很多优点: ①采用 γ 射线辐照, 可在常温常压或低温下操作; ②制备周期短且工艺简单; ③产物粒径小、分布窄且易受控制; ④产率高, 后处理方便。因此, 辐射法是一个非常具有前途的可在常温常压下制备大量纳米材料的方法。

2.5 纳米复合材料的制备

纳米复合材料是一类具有特殊光学和电学性能、分散相尺寸在 1~100nm 之间的复合材料体系。通常根据载体类型不同可分为两部分, 即无机载体和聚合物载体的纳米复合材料。其分散相粒子可以是纳米金属粒子, 也可以是纳米化合物粒子。

2.5.1 无机载体纳米复合材料的制备

无机载体纳米复合材料的制备方法一般有气相蒸发、RF 溅射、电流沉积和辐射合成等, 其中前三种或需要高温或需要高温高压, 这对许多特定用途的材料有不利的影 响。而辐射合成是一种较新的方法, 它与一些传统常用的方法结合使用, 就可在常温常压下制备一些纳米复合材料, 从而避免了由于高温高压对材料造成的有害影响。此外, L. Z. Zhou 等采用机械熔合法, 从元素的单质入手合成了 NiAl-TiC 纳米复合材料。但这种方法往往不能使反应进行完全, 可能有单质残留^[46]。而 M. A. Correa-Duarte 等则报道了在柠檬酸钠的存在下, 于水相中运用化学法, 合成了半导体纳米粒子 CdS-SiO₂ 复合材料^[47]。不需高温加热处理, 具有很大的实用性。

国内在这方面的研究中也很有深入, 一些著名学者甚至取得了达到世界先进水平的重大成果。如高濂先生及其领导的课题组通过控制 pH 值, 运用简单的非均相沉淀方法, 成功地制备了分散相粒径为 70nm 的 SiC- γ -Al₂O₃ 复合材料。并结合放电等离子体超快速烧结法对产物进行研究, 发现不仅使烧结温度下降 200°C 以上, 而且极大地缩短了烧结时间, 所得样品还具有相当高的力学性能, 其抗弯强度高达 1GPa^[48]。张立德先生等利用射电频率磁子共溅技术 (radio frequency magnetron cosputtering technique) 成功地获得了分散相粒径只有 3~5nm 的 In_xGa_{1-x}As-SiO₂ (0.2 ≤ x ≤ 0.8) 纳米复合材料。研究还显示, x 的不同取值对产物的光学性能有很大影响, 可通过改变 x 的值来调节产物的光吸收边峰位置、晶格常数和拉曼位移^[49]。

2.5.2 聚合物载体纳米复合材料的制备

由于以聚合物为载体的无机纳米复合材料在汽车工业、电气工业和日常生活用品工业等方面皆具有广泛的应用, 因此它的制备也是目前纳米领域研究中的重点。

通常, 聚合物载体的纳米复合材料的制备方法有: 原位聚合法^[50]、原位嵌入聚合法、球磨法等。它们一般都是将预先制备好的纳米粉末和聚合物进行简单的机械混合, 或者先将金属离子吸附在聚合物上, 再用还原剂还原。但这样往往使纳米粒子在聚合物中不能均匀地分散。现在, 聚合物纳米复合材料的制备还可采用其它一些方法, 如通过超临界流体的迅速扩张技术制备了被聚 (N- 乙烯基 -2- 吡咯烷酮) 稳定的、平均粒径约为 3.3nm 的 CdS 纳米粒子^[7]; S. T. Selvan 等报道了利用微乳液法制备金 - 聚吡咯纳米复合材料, 其中金粒子

的形成与吡咯的聚合同时发生, 且金粒子在聚合物中分散性良好, 粒径在 7~9nm 之间^[51].

而辐射合成法在聚合物载体的纳米复合材料的制备方面更是大有作为, 在这种方法中, 有机单体与金属盐在水相或乳液中以分子级别混合, 当用 γ 射线辐照时, 单体的聚合和金属离子的还原同时进行, 这样使得分散相粒子分布均匀. 又由于单体聚合速度比离子的还原速度快, 导致体系的粘度增加, 限制了纳米小粒子的进一步聚集, 从而使分散相的粒径很小, 一般只有几个纳米. 如殷亚东等利用辐射合成法制备了聚丙烯酸丁酯-苯乙烯-银纳米复合材料(通过反相微乳液法)^[52]、聚丙烯酰胺-银纳米复合材料^[53].

总之, 有关纳米材料的制备方法很多, 限于篇幅, 本文只能对上述纳米材料领域的几个目前研究较多的方面, 作简单概括性的介绍. 我们深信, 随着研究的深入, 在现有方法不断完善的基础上, 将会有更多更好的新的制备方法出现.

参考文献:

- [1] Gleiter H, Marquardt P Z. *Metal*, 1984, **75**: 263-267.
- [2] Fendler J H. *Phys. Chem.*, 1985, **89**: 2730-2735.
- [3] 郭勇, 巩雄, 杨宏秀. 化学通报, 1996, **3**: 1-6.
- [4] Watter H, Schmelzer M, JanBen S, et al. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1997, **11**: 1760-1765.
- [5] Journet C, Maser W K, Bernier P, et al. *Nature*, 1997, **388**: 756-758.
- [6] Thess A, Lee R, Nikolaev P, et al. *Science*, 1996, **273**: 483-485.
- [7] Sun Yaping, Rollins H W. *Chem. Phys. Letts.*, 1998, **288**: 585-588.
- [8] Henglein A, Teml R T, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, 1981, **80**: 84-90.
- [9] Marignier J L, Belloni J, Delcort M O, et al. *Nature*, 1985, **317**: 344-346.
- [10] Zhu Y, Qian Y, Zhang M, et al. *Mater. Lett.*, 1993, **17**: 314-318.
- [11] 沈兴海, 高宏成, 化学通报, 1995, **11**: 6-11.
- [12] Herron W. *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**: 525-531.
- [13] Wang N, Tang Y H, Zhang Y F, et al. *Chem. Phys. Letts.*, 1998, **283**: 368-372.
- [14] 刘华蓉, 张志成, 钱逸泰等. 无机化学学报, 1999, **3**: 388-392.
- [15] Attard G S, Edgar M, Goltner C G. *Acta Mater.*, 1998, **46**: 751-758.
- [16] Harries P J F, Tsang S C. *Chem. Phys. Letts.*, 1998, **293**: 53-58.
- [17] Ivanov E Y, Suryanarayana C, Bryskin B D. *Mater. Sci. and Eng. A*, 1998, **251**: 255-261.
- [18] Zoval J V, Lee J, Gorer S, et al. *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**: 1166-1175.
- [19] Stamm C, Marty F, Vaterlaus A, et al. *Science*, 1998, **282**: 449-451.
- [20] Huang Houjin, Yang Shihe, Gu Gang. *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**: 3420-3424.
- [21] Saito Y, Tani Y, Miyagawa N, et al. *Chem. Phys. Letts.*, 1998, **294**: 593-598.
- [22] Terrones M, Grobert N, Zhang J P, et al. *Chem. Phys. Letts.*, 1998, **285**: 299-305.
- [23] Maser W K, Munoz E, Benito A M, et al. *Chem. Phys. Letts.*, 1998, **292**: 587-593.
- [24] Sen R, Satishkumar B C, Govindaraj A, et al. *Chem. Phys. Letts.*, 1998, **287**: 671-676.
- [25] Satishkumar B C, Govindaraj A, Sen R, et al. *Chem. Phys. Letts.*, 1998, **293**: 47-52.
- [26] Pan Z W, Xie S S, Chang B H, et al. *Nature*, 1998, **394**: 631-632.
- [27] Kong J, Soh H T, Cassell A M, et al., *Nature*, 1998, **395**: 878-881.
- [28] Kong Jing, Cassell A M, Dai Hongjie. *Chem. Phys. Letts.*, 1998, **292**: 567-574.
- [29] Wang N, Tang Y H, Zhang Y F, et al. *Chem. Phys. Letts.*, 1998, **283**: 368-374.

- [30] Zhang Y, Suenaga K, Colliex C, *et al. Science*, 1998, **281**: 973-975.
- [31] Stocker W, Karakaya B, Schurmann B L, *et al. J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**: 7691-7695.
- [32] 李彦, 万景华, 顾镇南. 物理化学学报, 1999, **15** (1): 1-4.
- [33] Morales A M and Lieber C M. *Science*, 1998, **279**: 208-211.
- [34] Hachohen Y R, Grunbaum E, Tenne R, *et al. Nature*, 1998, **395**: 336-337.
- [35] Brechin E K, Clegg W, Murrie M, *et al. J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**: 7365-7366.
- [36] Blonder R, Sheeney L, Willner I. *Chem. Commun.*, 1998. 1393-1394.
- [37] Thomas B, Daniel R G, Niels R. *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**: 7643-7644.
- [38] Brune H, Giovannini M, Bromann K, *et al. Nature*, 1998, **394**: 451-453.
- [39] Mo C M, Li Y H, Liu Y S, *et al. J. Applied Phys.*, 1998, **83** (2): 4339-4391.
- [40] Caruso F, Lichtenfeld H, Giersig M, *et al. J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**: 8523-8524.
- [41] Sellinger A, Weiss P M, Nguyen A, *et al. Nature*, 1998, **394**: 256-260.
- [42] Springholz G, Holy V, Pincziits M, *et al. Science*, 1998, **282**: 734-737.
- [43] Notzel R, Niu Z C, Ramsteiner M, *et al. Nature*, 1998, **392**: 56-59.
- [44] 舒磊, 俞书宏, 钱逸泰. 无机化学学报, 1999, **1**: 1-7.
- [45] Yin Yadong, Xu Xiangling, Ge Xuewu, *et al. Chem. Commun.*, 1998. 1641-1642.
- [46] Zhou L Z, Gao J T, Fan G J. *Mater. Sci. and Eng. A*, 1998, **249**: 103-108.
- [47] Correa-Duarte M A, Giersig M, Liz-Marzan L M. *Chem. Phys. Letts.*, 1998, **286**: 497-501.
- [48] 高濂, 王宏志, 洪金生等 (GAO Lian, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1999, **14** (1): 55-59.
- [49] She Jianzhong, Zhu Kaigui, Zhang Lide. *Applied Phys. Letts.*, 1998, **72** (25): 3341-3343.
- [50] Yang F, Ou Y C, Yu Z Z. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1998, **69**: 355-360.
- [51] Tamil Selvan S. *Chem. Commun.*, 1998, 351-352.
- [52] Yin Yadong, Xu Xiangling, Xia Chuanjun, *et al. Chem. Commun.*, 1998, 941-942.
- [53] Yin Yadong, Xu Xiangling, Ge Xuewu, *et al. Rad. Phys. Chem.*, 1998, **53**: 567-571.

Developments in Preparation of Nano-scale Materials

NI Yong-Hong, GE Xue-Wu, XU Xiang-Ling, CHEN Jia-Fu, ZHANG Zhi-Cheng

(Department of Applied Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei, 230026 China)

Abstract: The recent progresses in the fabrication of the nano-scale materials, such as metal nano-particles or allied - powder, nano-tubes and nano-fabres (nano-rods), the self-organization of the nano-materials and nano-composites, were mainly concerned. The virtues of some new preparation methods were compared with general using ones.

Key words nano-tubes; nano-fabres; self-organization; nano-composites