

无机非碳质纳米线宏观自组装研究进展

唐红旺, 张雨轩, 朱连文*

嘉兴学院, 浙江 嘉兴
Email: *lwzhu@zjxu.edu.cn

收稿日期: 2020年12月1日; 录用日期: 2020年12月24日; 发布日期: 2021年1月5日

摘要

自组装化学是国际科学界的研究热点。通过纳米宏观自组装研究不仅可以创制新颖多功能宏观纳米材料, 而且对揭示生命现象奥秘具有重要意义。无机非碳质纳米线普遍具有易于合成加工、大长径比、优异热稳定性和化学稳定性、并且功能丰富可调等特点, 是环境修复、能量储存与转化、纳米电子学、生命健康等领域的热点材料。利用宏观自组装技术, 可以把无机纳米线加工成二维宏观纳米膜、三维宏观纳米组装体等结构新颖的功能材料, 既能显著改善传统纳米粉体的使用性能, 推进其实际应用进程, 又能衍生出众多新颖的结构特点和新功能, 拓展其应用领域。本文综述了无机非碳质纳米线的在二维平面空间和三维立体空间中的宏观自组装方法、结构和性能, 并总结纳米单元宏观自组装领域的主要挑战和发展前景。

关键词

自组装, 低维纳米结构, 宏观纳米材料

Recent Advances in the Macroscopic Self-Assembly of Inorganic Non-Carbon Nanowires

Hongwang Tang, Yuxuan Zhang, Lianwen Zhu*

School of Biological and Chemical Engineering, Jiaxing University, Jiaxing Zhejiang
Email: *lwzhu@zjxu.edu.cn

Received: Dec. 1st, 2020; accepted: Dec. 24th, 2020; published: Jan. 5th, 2021

Abstract

Self-assembly chemistry is recognized to be the research hotspot of global scientific community. Macroscopic self-assembly of nano-units not only can create novel and multifunctional materials,

*通讯作者。

but also has important significance for understanding of the phenomena of life. Inorganic nanowires generally exhibit easy synthesis and processing, large aspect ratio, excellent thermal and chemical stability, and adjustable multifunction features, which is the fundamental material for various fields, including environmental remediation, energy storage and transformation, nanoelectronics, life and health. Using macroscopic self-assembly technology, inorganic nanowires can be processed into macroscopic nanofilms, macroscopic nanofoams and other novel structured functional materials, which not only can significantly improve the performance of traditional nano powders and promote their practical application process, but also derive many novel structural features and new functions to expand their application fields. This article has reviewed the macroscopic self-assembly methods, structure and performance of inorganic non-carbonnanowires in two-dimensional and three-dimensional spaces, and summarized the main challenges and development prospects in the macroscopic self-assembly field.

Keywords

Self-Assembly, Low-Dimensional Nanostructure, Macroscopic Nanomaterials

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

自组装是指基本单元在不受人力作用下,自发聚集、组装形成有序结构的现象,广泛存在于日常生活、工业生产和自然界中[1] [2]。例如,在过饱和条件下,钠离子和氯离子自发聚集形成氯化钠晶体;蛋白质、细胞通过自组装过程形成生命体[2]。自组装过程不受尺度限制,可以埃米、纳米、微米、甚至宏观尺寸在进行。研究者利用纳米尺度下的宏观自组装过程,可以纳米单元组装成宏观尺寸材料,实现新颖宏观纳米材料的可控定制[3]。组装而成的宏观聚集体不仅继承纳米单元的原有特性,而且往往展现出单个结构单元或者低级聚集体所不具有的特性和功能。例如,碳纳米纤维组装而成的宏观纳米膜不仅继承了碳纳米纤维的柔韧性和高效吸附能力,同时衍生出丰富的三维互通孔道结构和新颖的过滤分离功能,可直接分离水体中的纳米颗粒和染料分子[4]。因此,纳米结构的宏观自组装研究成为近年来国际科技界关注的前沿热点之一。

2. 纳米结构宏观自组装基本原理

纳米单元的宏观自组装过程,可以创造一类极具特色的宏观纳米多孔材料。要实现纳米单元宏观自组装过程,必须满足以下基本要求: 1) 纳米单元间存在强作用力。结构单元间存在强作用力是获得稳定宏观组装体的前提,纳米单元间作用力越强,宏观自组装过程越易发生。常见纳米单元间作用力主要包括 π - π 堆积、范德华力、氢键等,其中氢键作用强度最大,是宏观自组装过程发生的理想驱动力。已报道的纳米单元宏观自组装研究多集中在碳质纳米材料,主要包括碳纳米纤维、碳纳米管、石墨烯和氧化石墨烯的二维薄膜和三维泡沫[5] [6] [7]。这主要源自于碳材料易于化学修饰的独特优势,通过简单的酸处理过程即可在纳米碳表面引入丰富的羧基、羟基等含氧官能团,从而创造出丰富的氢键网络,实现碳质纳米单元的宏量自组装。2) 纳米单元具有大长径比。从微观到宏观自组装过程往往需要纳米单元相互编织缠绕,大长径比纳米结构能够产生更多的编织位点,可以显著减少纳米单元间的滑动,从而提升组装体的结构稳定性,纳米单元长径比越大,发生宏观自组装的可能性越高。3) 纳米单元可以高浓度稳定

分散。宏观自组装过程往往在溶液体系发生，纳米单元高浓度稳定分散是获得稳定均匀宏观组装体的关键。对于三维宏观泡沫来说，纳米单元高浓度稳定分散更是基础，否则只能获得二维薄膜，无法形成三维宏观泡沫。例如为了获得石墨烯泡沫，氧化石墨烯的浓度要在 1 mg/mL 以上[5]。从原理上来讲，纳米单元宏观自组装过程和晶体生长过程非常相似，都是从微观到宏观的自组装聚集过程，空间尺度跨越都在 7 个数量级左右，晶体生长是分子有序排列的过程，尺度跨越从埃米到毫米；纳米宏观组装体形成过程是纳米线的有序/无序聚集过程，尺度跨越从纳米到厘米。鉴于两个过程的高度相似性，晶体生长的过饱和原理也同样适用于纳米单元组装过程，因此高浓度稳定纳米单元前驱体溶液是实现宏观自组装的关键。与碳质纳米结构相比，无机非碳质纳米结构的宏观自组装比较困难，这主要是因为非碳质纳米结构间往往缺乏氢键等强相互作用，并且难以在溶液中高浓度稳定分散，多表现为无规则沉淀。因此，现有的宏观自组装综述主要集中在纳米碳材料宏量组装，包括碳纳米管膜、石墨烯膜、碳纳米管泡沫、石墨烯泡沫以及碳质复合宏观材料[6] [7] [8] [9] [10]，而对于无机非碳质纳米结构的宏观自组装研究综述关注极少，日本学者 Izumi Ichinose 教授在综述中对金属氢氧化物纳米线膜进行了全面总结[11]，中国科技大学俞书宏院士对宏观纳米线薄膜的自组装合成和修饰进行了系统综述[12]，遗憾的是都未涉及无机非碳质纳米结构在三维空间内的宏观自组装行为。在本文中，我们聚焦无机非碳质纳米线的宏观自组装研究，总结无机非碳质二维宏观纳米膜和三维宏观纳米泡沫的合成进展。

3. 无机非碳质纳米线宏观自组装方法

无机非碳质纳米线种类繁多，通过自组装过程能形成自支撑宏观组装体的纳米线主要包括银纳米线、金纳米线、金属氧化物纳米线，金属氢氧化物纳米线、钒酸盐纳米线、钛酸盐纳米线等[11] [12]。其中二氧化钛具有无毒、廉价、高稳定性、优异光电化学活性等特点，是最受关注的光催化材料，广泛应用于水净化、空气净化、光解水产氢等领域[13]；钛酸盐具有独特的层状结构特征，并且层间嵌入可交换阳离子，在离子交换、锂离子电池、高效催化材料等领域具有潜在应用前景[14]。与碳质组装体相比，钛质宏观组装体的功能更为丰富，以二氧化钛纳米纤维膜和碳纳米纤维膜为例，二者均具有三维互通的孔道结构，可直接利用吸附、过滤等过程实现水体中污染物富集和分离。但是碳纳米纤维膜富集污染物后，无法彻底分解污染物，仅仅是实现了污染物从水相到固相的转移，并且富集了污染物的碳纳米纤维膜变成了一种固体废弃物，导致碳纳米膜难以重复使用，增加生态环境系统负担。二氧化钛纳米纤维膜继承了二氧化钛优异的光催化活性，在光照条件下，即可把富集的污染物分解为无毒无害的二氧化碳和水等小分子，实现了污染物的彻底净化，避免膜污染问题，并且可以重复使用。因此，非碳质无机纳米线的宏观自组装研究受到广泛关注。目前已报道的宏观自组装方法主要包括减压过滤法、界面组装法、毛细力牵引法、纳米碳辅助法和过饱和诱导法等。

3.1. 减压过滤法

减压过滤法是应用最为广泛的纳米单元宏观自组装方法，其基本原理是把纳米单元分散在溶剂中，获得稳定的前驱体溶液，以多孔滤膜为过滤介质，过滤前驱体溶液从而把纳米单元组装成宏观纳米膜[15]。Zhang Xiwang 博士团队首先利用水热合成技术制备二氧化钛纳米线，然后通过减压过滤法把二氧化钛纳米线加工成大尺寸宏观纳米薄膜[16] [17]，最后利用热压过程进一步增强了纳米膜的机械强度，这可能是因为热压过程缩小了纳米单元间的距离，提升了纳米线间的作用力。薄膜由二氧化钛纳米纤维相互编织交叠而成，展现出高度多孔的结构特征和三维互通的孔道结构特性，薄膜的孔隙率超过 70%，远高于商用陶瓷膜和高分子滤膜。此外薄膜具有出色的机械强度，可大角度弯折(图 1)。性能研究表明薄膜具有优异的抗菌性能，并且可以光催化降解胡敏酸、浓缩高分子溶液，有望用于污水净化领域。Xu Chao 博士

通过减压过滤石墨烯氧化物/钛酸盐纳米线复合结构前驱体溶液，构建了石墨烯/钛酸盐纳米线复合膜，与纯钛酸盐纳米线膜相比，复合膜具有显著增强的分离性能，可以实现染料小分子分离[18]。中国科学院 Tan Xiaoli 等人过滤钛酸钠纳米线和 PEI 混合液，把钛酸钠纳米线组装成自支撑薄膜，利用钛酸钠层间嵌入钠离子的可交换性，实现放射 $^{90}\text{Sr}^{2+}$ 和 $^{137}\text{Cs}^+$ 离子去除(图 2) [19]。减压过滤法操作简单，对纳米单元的材质和尺寸没有限制，即使长径比很小的纳米结构也可以通过过滤法组装成膜，几乎所有材质纳米线均可通过此方法组装成膜[12]。

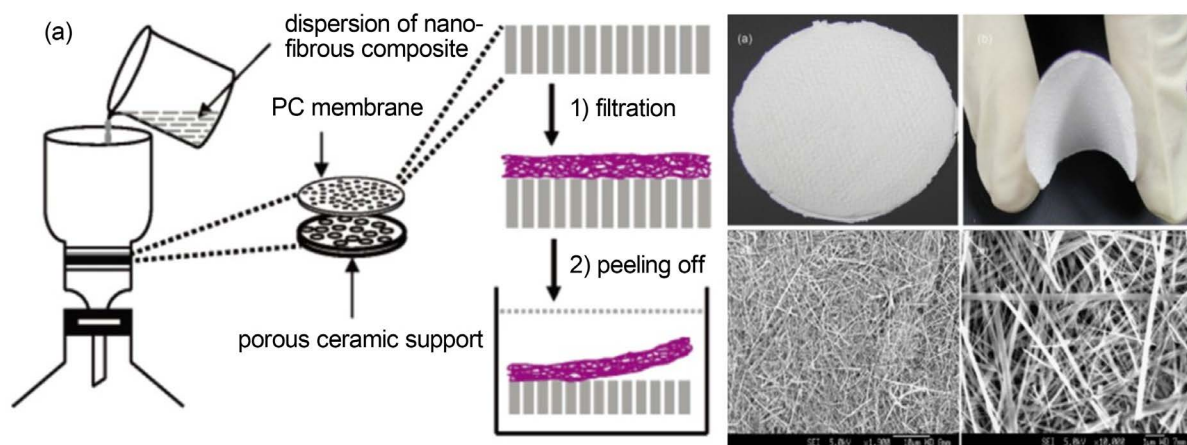


Figure 1. Schematic diagram of filtration method (Left); Digital photos and SEM images of TiO_2 films (Right) [15] [16]
图 1. 过滤成膜示意图和二氧化钛纳米膜的数码照片和 SEM 照片[15] [16]

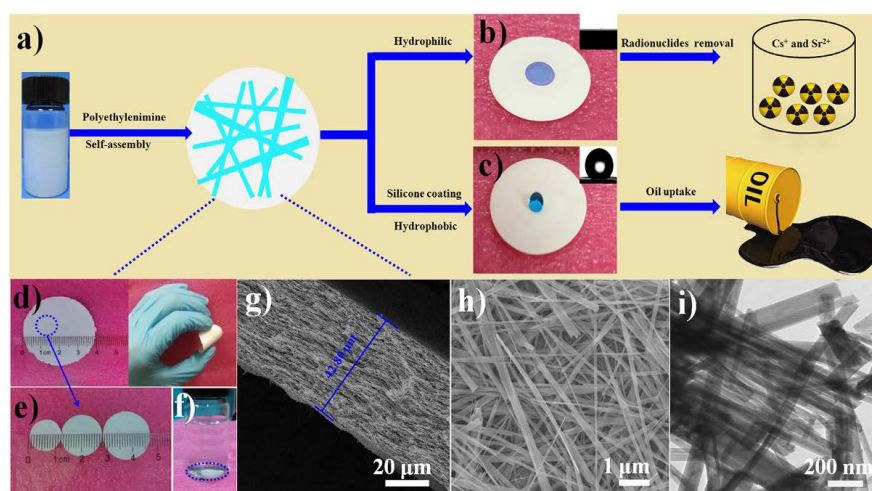


Figure 2. Synthesis diagram and structure of sodium titanate nanowire membrane [19]
图 2. 钛酸钠纳米线膜合成示意图和结构照片[19]

3.2. 界面组装法

界面组装法是指在气/液界面、液/液界面、液/固界面处，驱动纳米单元进行自组装[20]，从而可控合成宏观纳米结构。Langmuir-Blodgett 技术是界面组装法的经典代表，杨培东教授团队在该领域做了大量深入研究，先后把 Ag、Si、 Mo_3Se_3 、ZnSe、 WO_x 、Ge 纳米线组装成大面积薄膜，并对 Langmuir-Blodgett 纳米组装技术进行了系统综述[21]。中科大俞书宏院士团队利用水-油-空气三相界面实现了银纳米线的可控有序自组装，把银墨水滴滴到氯仿表面，氯仿挥发驱动银纳米线从水-油界面向水-空气界面转移，

并在水-空气界面上自发重排,形成纳米线平行排列的宏观纳米膜,研究表明三相界面在这个过程中扮演决定性作用(图3) [22]。与减压过滤法相比,界面自组装过程可把纳米纤维合成过程和自组装过程合二为一,一步实现从分子前驱体到宏观纳米结构的跨尺度构筑。苏州大学郎建平教授团队在二氧化钛碱液法水热合成体系中,引入有机溶剂甲苯,构建出水/甲苯液液界面,把钛酸四正丁酯溶解在甲苯中作为有机相,氢氧化钠溶液作为水相,钛酸四正丁酯在液液界面处与氢氧化钠发生水热反应,形成近毫米级钛酸钠纳米纤维,纳米纤维在液液界面生长的同时原位发生自组装反应,形成大尺寸的宏观钛酸钠纳米膜,并研究了薄膜对有机污染物的光催化降解性能(图4) [23]。该研究利用液液界面限制,首次一步实现了钛酸钠纳米纤维的合成和宏观自组装。

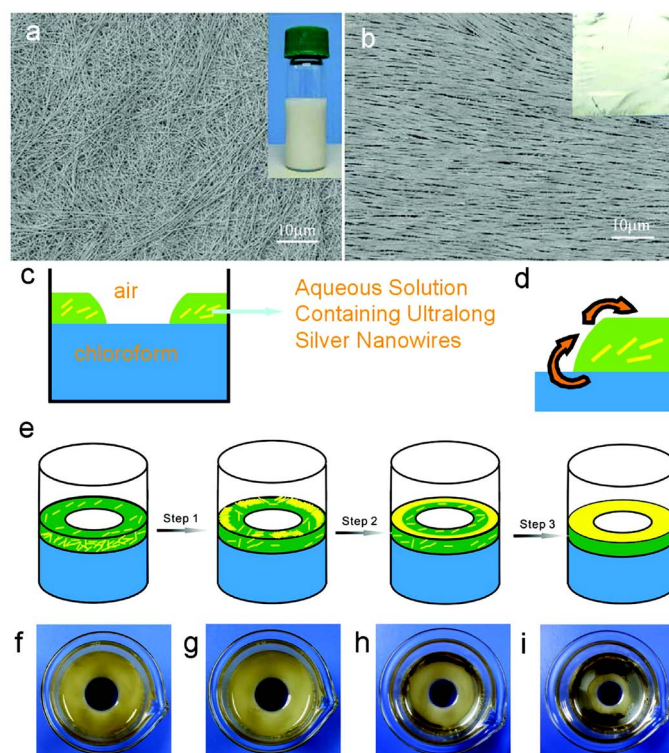


Figure 3. Schematic diagram of self-assembly of Ag nanowire at oil-water-air interface synthesis diagram and microstructure of Ag nanowire membrane [22]

图 3. 银纳米线在油-水-空气界面自组装示意图和 Ag 纳米膜微观结构照片[22]

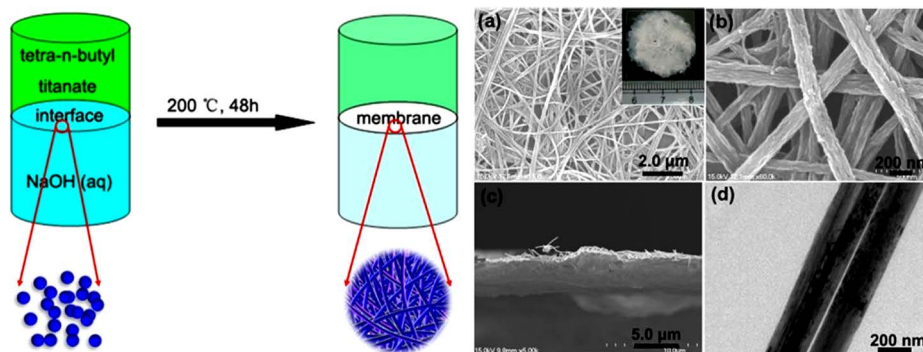


Figure 4. Schematic diagram of liquid-liquid interface self-assembly method (Left); SEM and TEM image of the macroscopic nanofilm (Right) [23]

图 4. 液液界面法自组装示意图和宏观纳米膜的微观结构图[23]

3.3. 毛细力牵引法

毛细现象是指液体在狭长管道克服地心引力，浸润高度上升的现象，广泛存在于日常生活和自然界中[24]。例如植物利用导管的毛细作用从土壤中吸收水分，并运输到树冠顶端。在纳米单元宏观自组装过程中，毛细现象可发挥定向牵引作用，从而实现纳米单元的定向生长和可控组装。赵东元院士团队利用纳米氧化锌阵列内部各单元间的毛细作用，实现纳米氧化锌阵列的可控微观图案化[25]。俞书宏院士团队把银纳米线墨水引入到两片玻璃之间，利用玻璃间的毛细作用实现了银纳米线可控有序自组装成膜[26]。水热反应釜的内衬在加工过程中，会形成周期性有序纹路，在该纹路中的毛细力牵引作用下，钛酸盐纳米纤维加速生长，数小时内长度即可达到毫米级，并且受到纹路指引作用，纳米线在生长的同时原位发生宏观自组装，形成了环形纹路纳米膜和单向性纹路纳米膜(图 5) [27]。碳纤维布由碳纤维有序编织而成，碳纤维之间形成狭长的微观孔道，为毛细现象产生提供得天独厚的基础。此外，碳纤维布化学稳定性和热稳定性好，可在强酸、强碱苛刻环境下使用。基于以上启发，朱连文博士在碳纤维布的微观孔道中，原位生长钛酸盐纳米纤维，利用毛细力驱动纳米纤维在碳纤维布内部和表面原位编制，形成大尺寸纳米纤维组装体，产物尺寸仅受反应釜容积限制，可放大生产，对于体积 1 L 的反应釜，产物尺寸可达到数平方米[28]。此外，利用该宏观自组装思路，还实现了泡沫镍三维互通孔道结构中钛酸钠纳米线的原位高密度集成，钛酸钠纳米线紧密充填在泡沫镍孔道中，把泡沫镍孔道尺寸从几十微米降低到几十纳米尺度，从而实现 100 nm 颗粒高效分离[29]。以上研究工作都是在毛细力的驱动下，实现了纳米结构的宏观自组装，其独特之处在于一方面可以实现纳米线的高密度集成和加速生长，把纳米线自组装维度从二维平面空间拓展到三维立体空间，可以获得厚度接近毫米级的宏观组装体；另一方面在毛细力的诱导下，纳米线呈现出有序排列的特性，实现宏观自组装体中纳米单元的精准控制，这是传统减压过滤法所无法媲美的。

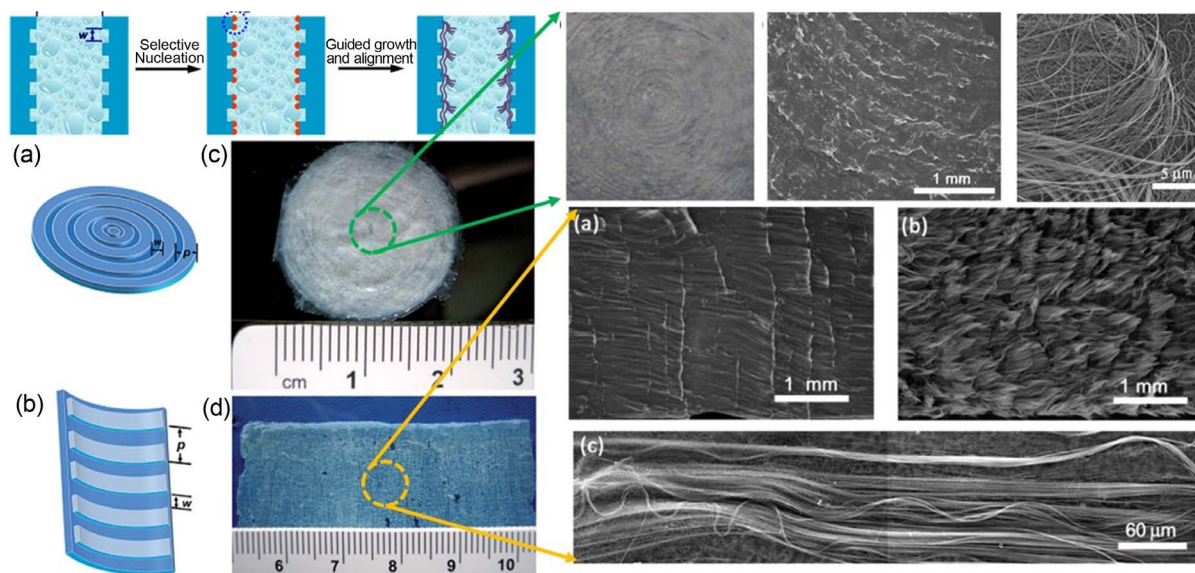


Figure 5. Schematic diagram of capillary force induced self-assembly method and microstructure diagram of the macroscopic nano-film [27]

图 5. 毛细力牵引法示意图和宏观纳米膜的微观结构图[27]

3.4. 纳米碳辅助法

无机非碳纳米单元表面普遍缺乏官能团，导致单元间作用力弱，这是限制无机非碳纳米线大范围

宏观自组装的主要原因。众所周知，碳纳米材料石墨烯氧化物和酸处理碳纳米管表面富含羟基、羧基等含氧官能团，极易形成强氢键网络，如果把官能团丰富的纳米碳引入到无机非碳质纳米线组装体系中，纳米碳可能会促进无机纳米单元的宏观自组装。基于以上设想曹雪波教授团队把氧化石墨烯引入到钛酸钠纳米线水热合成体系中，反应结束后溶液表面漂浮一张完整钛酸钠纳米线膜，而在对照实验中仅形成无规则白色沉淀，这说明氧化石墨烯的引入诱导了钛酸钠纳米线的宏观自组装行为，其基本原理是氧化石墨烯与钛酸钠结晶水间形成氢键，氢键作用把众多纳米线组装成宏观纳米膜，形成过程与中国传统扎竹筏原理相似[30]。进一步研究表明，氧化石墨烯的引入调控了钛酸钠纳米线的排列方式，薄膜夹层中的纳米膜呈现竖直紧密堆积特性，这赋予薄膜狭长纳米孔道特点，该薄膜允许水分子快速透过，却长期截留有机染料分子和细菌(图6)，有望应用于膜法净水领域。在减压过滤组装过程中，也有氧化石墨烯辅助钛酸盐纳米结构组装的报道[18]。此外，羧基化碳纳米管也可以诱导钛酸盐纳米线发生宏量自组装，并且受到碳纳米管跨层穿插编制的影响，形成的宏观纳米膜厚度远大于氧化石墨烯/钛酸钠膜[31]。研究表明表面富含含氧官能团的碳材料具有较大的氧化还原电位，可以直接与金属 Cu、Ag、Zn、Fe、Al 等发生氧化还原反应，当用金属箔片与其反应时，可获得大尺寸纳米碳膜[32]；当用金属纳米线与其反应时，则可获得石墨烯/金属纳米线复合膜。在溶液中组装氨基化银纳米线和氧化石墨烯形成透明、高导电性复合纳米膜，其中银纳米线锚定在氧化石墨烯的平坦表面，1D/2D 复合单元通过层层堆叠形成宏观薄膜[33]。此外石墨烯氧化物表面呈现负电特征，通过静电吸引作用，可以驱动正电性无机纳米线发生宏观自组装。基于以上原理，浙江大学彭新生教授团队通过组装正电性 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 纳米线和负电性氧化石墨烯，构建了具有规整纳米通道的高效分离膜，罗丹明 B 的截留效率高达 87%，5nm Au 颗粒截留效率高达 100%，膜通量是石墨烯膜的 10 倍以上、相同截留效率商用薄膜的 100 倍以上(图7)[34]。

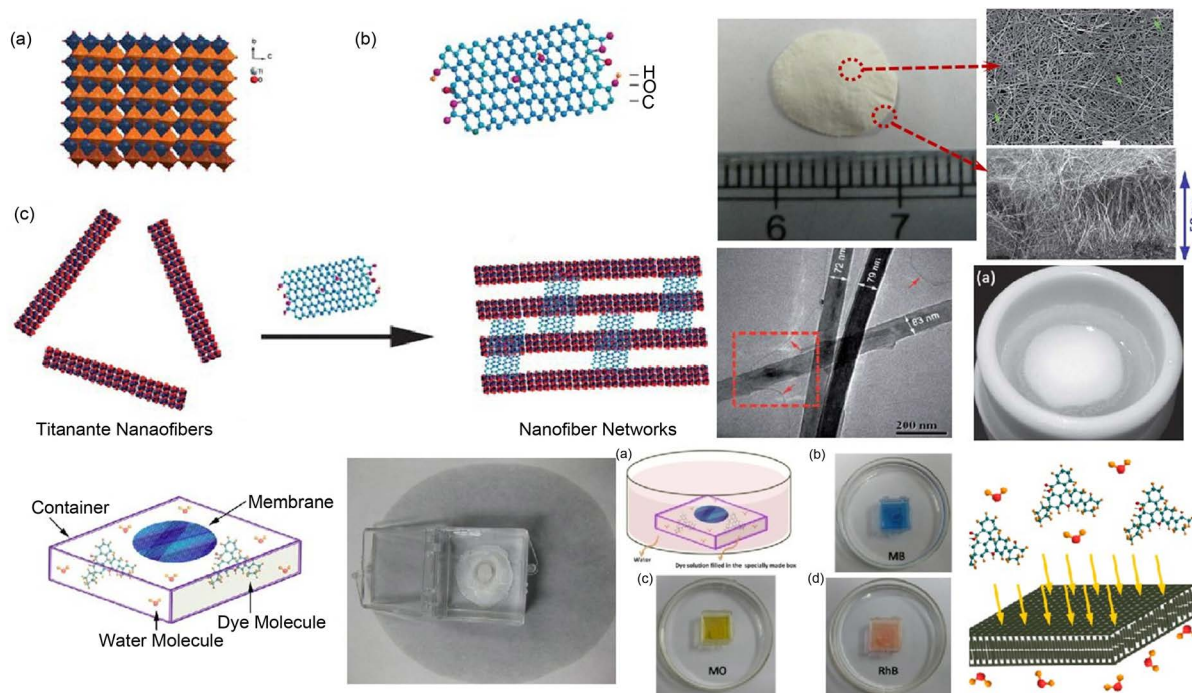


Figure 6. Schematic diagram of GO-assisted self-assembly method, microstructure diagram and applications of the macroscopic nano-film [30]

图 6. 石墨烯氧化物辅助法示意图和宏观纳米膜的微观结构图及其应用[30]

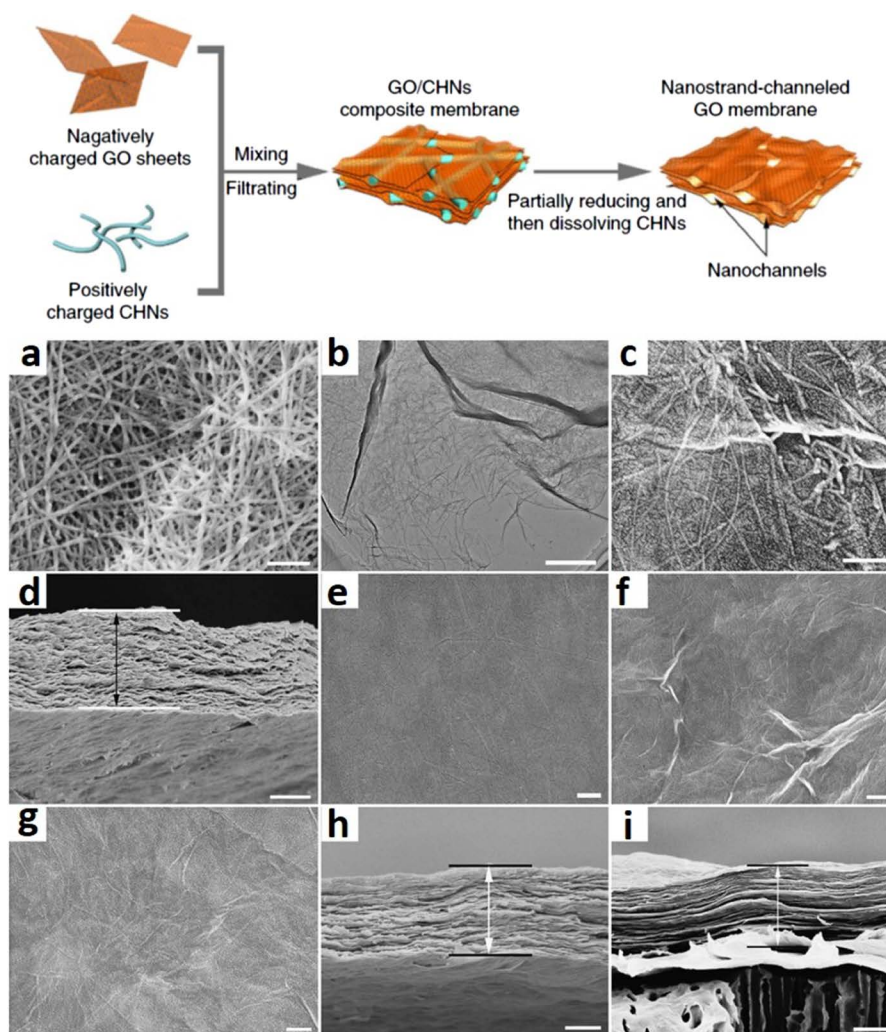


Figure 7. Schematic diagram of GO-assisted self-assembly method, microstructure of the $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{GO}$ film [34]
图 7. 石墨烯氧化物辅助法示意图和 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{GO}$ 纳米膜的微观结构图[34]

3.5. 过饱和诱导法(三维空间自组装)

过滤法、界面组装法、毛细力牵引法和纳米碳辅助法往往只能得到二维薄膜，无法形成三维宏观组装体(多孔固体、气凝胶等)。鉴于纳米单元宏观自组装过程和晶体生长过程的高度相似性，过饱和原理在纳米单元三维宏观自组装过程中同样适用。当溶液中纳米单元数量达到某一临界值，单元间通过相互作用，即可形成三维互通的网络结构，单元间作用力越强，尺寸越大，所需的临界浓度就越小，三维宏观自组装过程发生就越容易。除了以上因素以外，纳米单元在溶液中稳定悬浮至关重要，表面官能团丰富并且密度较小的材料，易于发生三维宏观自组装过程，因此目前报道最多的三维宏观组装体都是基于碳质纳米单元，包括碳纳米纤维气凝胶、碳纳米管海绵、石墨烯/氧化石墨烯气凝胶、碳纳米管/石墨烯海绵等[9] [10] [35] [36]。纯无机非碳质纳米线在三维空间的自组装报道较少，Kong Jing 教授团队在晶体生长临界浓度启发下，研究了不同纳米单元发生宏观自组装的临界浓度，在表面活性剂的辅助下，通过宏观自组装过程构建了 Ag、 MnO_2 、Si、碳纳米管、石墨烯气凝胶(图 8) [37]。通常有两种策略可以提高纳米线浓度，一种是组装体系中持续生成纳米线，另一种是通过挥发、冷冻干燥过程减少溶剂。利用第一种方法，学者们在纳米线生长过程中，采用高反应物浓度创造过饱和和环境，实现了 $\text{K}_{2-x}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ 纳米线泡

沫[38]和钛酸钠纳米线泡沫[39]的原位合成, 纳米线在生长过程中, 原位编织交叉形成具有规则形状和优异机械强度的三维纳米线组装体。一个厚度为 1 cm 的泡沫大概含有 50 万层纳米线, 利用纳米线宽阔平坦的表面和层层堆积特点, 可以实现水体中重金属离子、有机染料和纳米污染物的高效截留去除(图 9)。

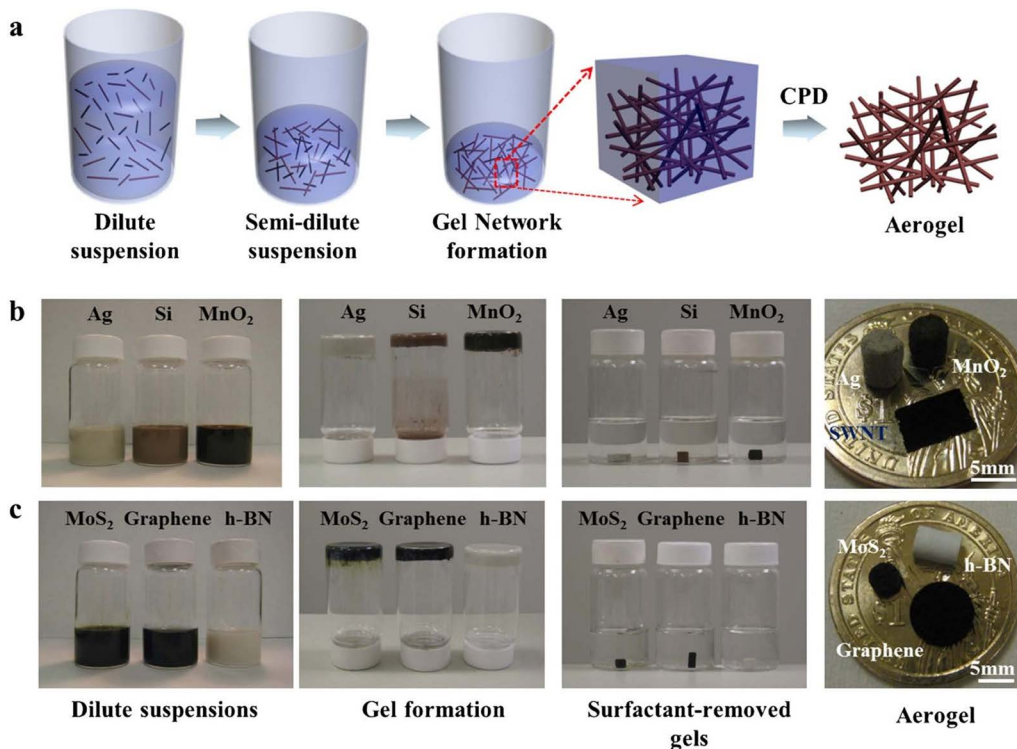


Figure 8. Schematic diagram of nanounits self-assembly in three-dimensional space and digital photos of the 3D assembly [37]

图 8. 纳米单元在三维空间内的自组装示意图和组装体数码照片[37]

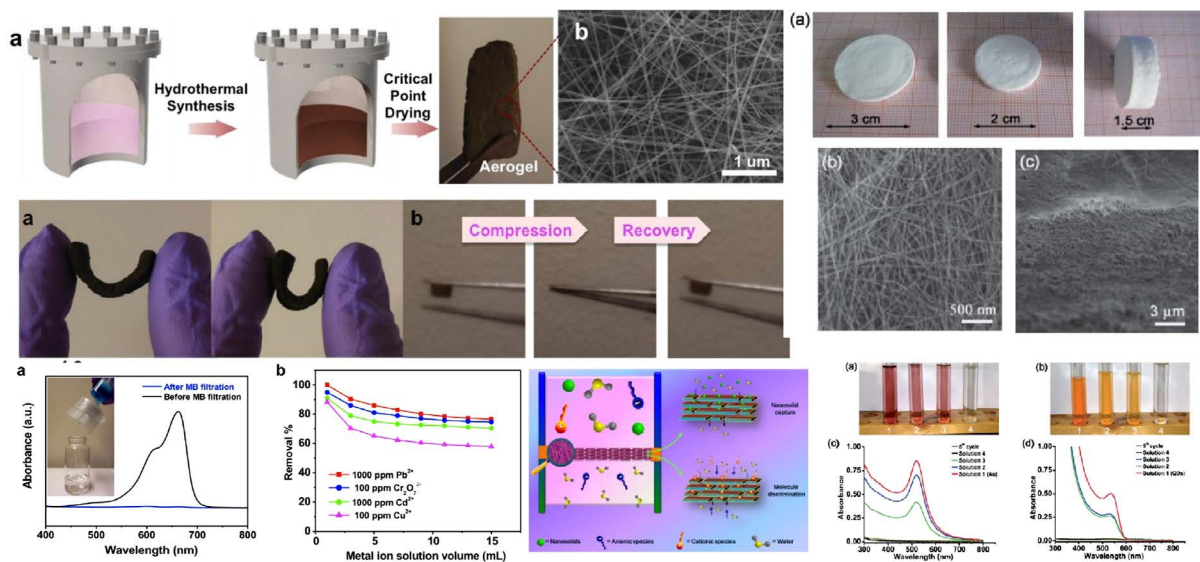


Figure 9. Digital photo, microstructure and separation performance of $K_{2-x}Mn_8O_{16}$ (Left) and titanate (Right) nanowire foam [38] [39]

图 9. $K_{2-x}Mn_8O_{16}$ (左图)和钛酸钠(右图)纳米线泡沫的数码照片、结构与分离性能[38] [39]

纳米线原位生长自组装方法同样适用于 3D- γ -MnOOH [40]、3D-Mn(OH)₄ [41]、钛酸钠纳米线[42]三维多孔泡沫合成(图 10)。与其他材质纳米线相比,金属纳米线具有密度大、易沉降、反应精细、产量相对较低等特点,在很长一段时间内,金属纳米线的三维宏量组装一直是一个巨大挑战。2016 年 Kong Jing 团队在铜纳米线三维宏量组装方向取得突破,利用水合肼对铜离子的还原反应,大批量高率制备铜纳米线,其中反应副产物氮气的形成使铜纳米线保持悬浮状态,从而在生长过程中发生原位三维宏量组装,获得了规整结构的铜纳米线宏观泡沫材料(图 11) [43],氮气对于铜纳米线的三维组装起着决定性作用,

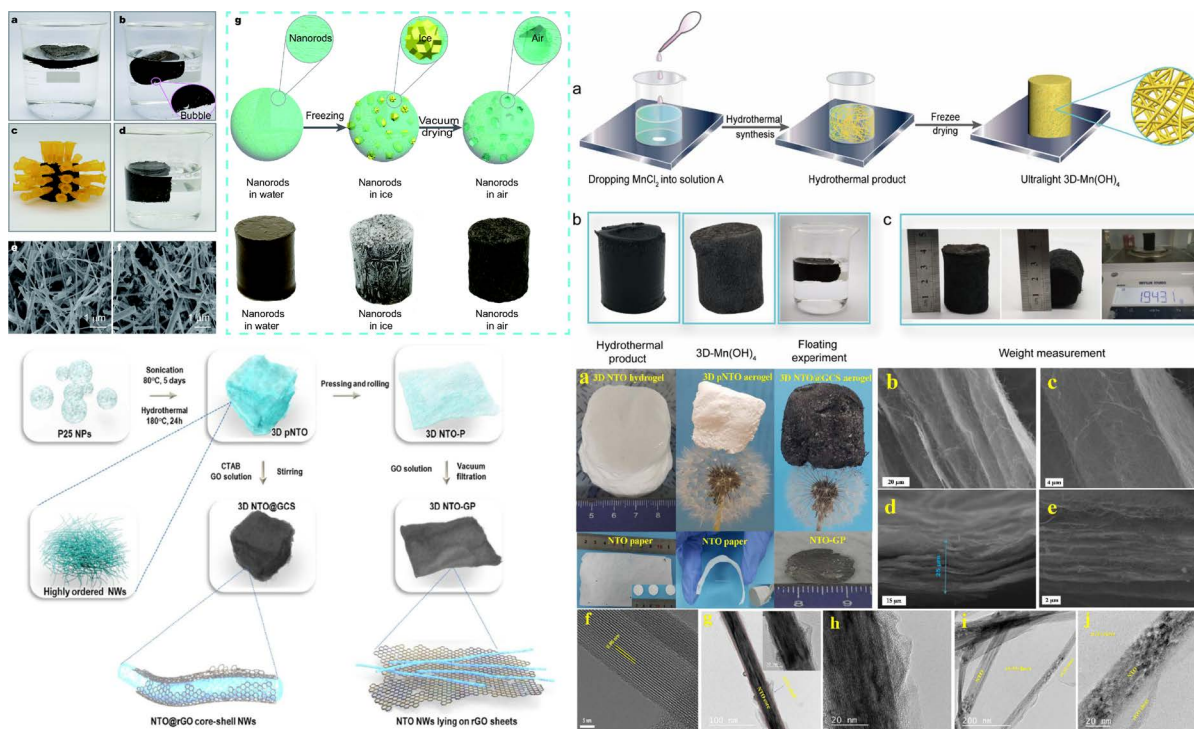


Figure 10. Synthesis and microstructure of 3D- γ -MnOOH, 3D-Mn(OH)₄ and titanate nanowire foam [40] [41] [42]

图 10. 3D- γ -MnOOH、3D-Mn(OH)₄、钛酸钠纳米线泡沫的合成与结构[40] [41] [42]

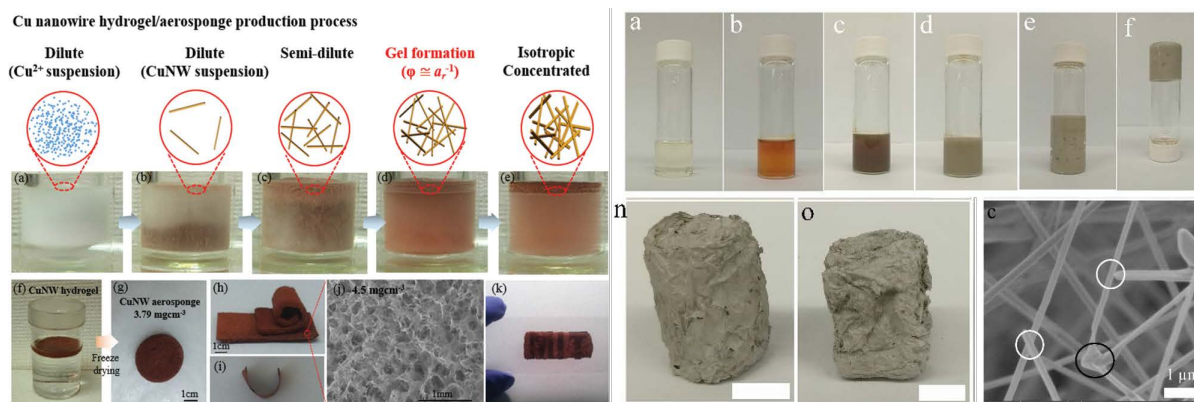


Figure 11. Synthesis and microstructure of Cu and Ag nanowire foam [43] [44]

图 11. Cu 纳米线和 Ag 纳米线泡沫的合成与结构[43] [44]

否则铜纳米线无法均匀分散,只能获得无规则粉末沉淀或者铜纳米线二维薄膜;最近 Yang Jie 小组利用乙二醇对硝酸银的还原反应,在银纳米线合成体系中,构建了银纳米线凝胶,并利用冷冻干燥技术获得

了银纳米线气凝胶材料(图 11) [44], 该自组装体系引入了表面活性剂 PVP, 一方面用于纳米线结构生长引导, 形成尺寸在几百微米的超长一维结构; 另一方面促进纳米线在溶液中稳定分散, 为银纳米线在三维空间组装奠定基础。此外, 冷冻干燥过程、离心分离过程均可导致纳米单元浓度增大, 当浓度超过组装临界浓度时, 纳米线即可通过自组装过程形成三维宏观泡沫, 例如在离心过程中, 纳米单元在离心管底部区域逐渐富集, 从而使浓度超过临界组装浓度, 形成三维宏观纳米泡沫结构, 已有利用离心法构建 WO_3 泡沫[45]、石墨烯泡沫的报道[9]; 此外, 在冷冻干燥过程中, 随着溶剂逐渐挥发, 纳米单元也会富集, 从而形成三维宏观组装体结构, 该法是构建三维组装体的通用方法, 也是把水凝胶转换为气凝胶的常用技术, 文献中有利用冷冻干燥法构建碳质气凝胶[9]、 MnO_2 泡沫[46]的报道。基于无机纳米线组装而成的三维组装体可用作催化剂载体、污染物吸附剂、电容器电极, 在能量储存与转化、环境修复等领域具有潜在应用价值[47] [48]。

4. 总结及展望

纳米自组装研究一直是国际科学界的关注热点, 本文综述了近年来无机非碳质纳米线宏观组装的研究进展, 聚焦二维平面组装和三维立体空间组装的常见方法、组装体结构及其性能应用。二维平面组装发展成熟, 几乎所有纳米线都可以通过二维组装形成大尺寸薄膜材料。与二维平面组装相比, 纳米线的三维空间组装难度更大, 现有文献报道较少。为了实现纳米线在生长的同时原位发生三维宏观自组装, 该纳米线合成体系需要满足以下条件: 1) 高产率大批量合成纳米线, 以满足临界组装浓度要求。已报道的纳米线合成体系中, 仅有少数几个体系能满足此要求, 如钛酸盐、锰氧化物、铜纳米线、银纳米线等; 2) 纳米线生长速率快、长径比大, 且生长过程中不易沉降。已报道的组装体系选用的纳米线长度普遍在几百微米甚至到毫米级, 并且纳米线生长周期短, 且引入表面活性剂、气体等促进纳米线均匀分散。3) 纳米线间存在焊接点或者氢键作用, 增强三维组装体结构稳定性。在已报道的组装体系中, 纳米线晶体结构中普遍含有结晶水(如钛酸钠、锰氧化物等), 这为纳米线间氢键的形成提供结构基础。另外对于不含有结晶水的纳米线(铜纳米线、银纳米线、碳纳米纤维等), 在组装过程中往往形成焊接点结构, 从而避免纳米线间的滑动, 保持组装体稳定性。

纳米线宏观自组装领域虽然已经取得了较多进展, 并且组装体在分离、吸附、锂电池、纳米电子学、医药健康等领域展现出独特的结构优势和应用前景, 但该领域尚有众多问题有待解决。1) 理论模拟研究有待加强。现有研究体系多聚焦实验研究, 对于组装体的形成关键因素有待从理论角度进行揭示, 例如临界组装浓度与纳米单元结构、尺寸、材质间的内在关联问题, 纳米单元间作用力的精确计算和表征问题; 2) 三维空间组装方法有待丰富。现有纳米线三维空间宏量自组装方法较少, 并且仅适用于纳米线产量大、长度长、可稳定分散的体系, 对于众多长径小、产量低的纳米线体系, 如何实现其三维宏量自组装; 3) 纳米线有序组装和精准组装有待研究。已报道的宏观自组装方法难以控制纳米线的排列顺序和精准位置, 组装体中纳米线多为无序杂乱结构和平行排列结构, 纳米线精准组装策略问题有待攻克; 4) 多种纳米单元协同组装行为有待研究。已报道的组装体系多为一种纳米线的宏量自组装, 仅有少数石墨烯和无机纳米结构的共组装报道, 对于多种纳米单元的协同组装行为还不可知; 5) 组装体性能调控和应用拓展有待加强。已报道组装体普遍存在机械强度差、功能单一问题, 为了满足实际应用的要求, 亟需开发组装体性能精确调控和功能修饰策略。

基金项目

本研究获得浙江省自然科学基金一般项目资助(项目编号: LY18B010006)、国家级大学生创新创业训练计划项目资助(项目编号: 202010354038; 项目名称: ZnO/石墨烯光催化分离膜的组装及其净水性能研究)。

参考文献

- [1] Mattia, E. and Otto, S. (2015) Supramolecular Systems Chemistry. *Nature Nanotechnology*, **10**, 111-119. <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.337>
- [2] None (2016) Self-Assembling Life. *Nature Nanotechnology*, **11**, 909-909. <https://doi.org/10.1038/nnano.2016.255>
- [3] Fan, J.A., Wu, C., Bao, K., et al. (2010) Self-Assembled Plasmonic Nanoparticle Clusters. *Science*, **328**, 1135-1138. <https://doi.org/10.1126/science.1187949>
- [4] Liang, H.W., Wang, L., Chen, P.Y., et al. (2010) Carbonaceous Nanofiber Membranes for Selective Filtration and Separation of Nanoparticles. *Advanced Materials*, **22**, 4691-4695. <https://doi.org/10.1002/adma.201001863>
- [5] Xu, Y., Sheng, K., Li, C., et al. (2010) Self-Assembled Graphene Hydrogel via a One-Step Hydrothermal Process. *ACS Nano*, **4**, 4324-4330. <https://doi.org/10.1021/nn101187z>
- [6] Yang, S., Yang, Z., Peng, Q., et al. (2015) The Fabrication and Application of Carbon Nanotube Films. *Current Organic Chemistry*, **20**, 984-993. <https://doi.org/10.2174/1385272819666151006010153>
- [7] Zhang, M., Hou, C., Halder, A., et al. (2016) Graphene Papers: Smart Architecture and Specific Functionalization for Biomimetics, Electrocatalytic Sensing and Energy Storage. *Materials Chemistry Frontiers*, **1**, 37-60. <https://doi.org/10.1039/C6QM00145A>
- [8] Shi, J.W., Lei, J. and Cheng, Q.F. (2020) Design Principles of High-Performance Graphene Films: Interfaces and Alignment. *Matter*, **3**, 696-707. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2020.06.023>
- [9] Nardecchia, S., Carriazo, D., Ferrer, M.L., et al. (2013) Three Dimensional Macroporous Architectures and Aerogels Built of Carbon Nanotubes and/or Graphene: Synthesis and Applications. *Chemical Society Reviews*, **42**, 794-830. <https://doi.org/10.1039/C2CS35353A>
- [10] Sun, Z., Fang, S. and Hu, Y.H. (2020) 3D Graphene Materials: From Understanding to Design and Synthesis Control. *Chemical Reviews*, **120**, 10336-10453. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00083>
- [11] Karan, S., Wang, Q., Samitsu, S., et al. (2013) Ultrathin Free-Standing Membranes from Metal Hydroxide Nanostrands. *Journal of Membrane Science*, **448**, 270-291. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.07.068>
- [12] Liu, J.W., Liang, H.W. and Yu, S.H. (2012) Macroscopic-Scale Assembled Nanowire Thin Films and Their Functionalities. *Chemical Reviews*, **112**, 4770-4799. <https://doi.org/10.1021/cr200347w>
- [13] Tian, J., Zhao, Z., Kumar, A., et al. (2014) Recent Progress in Design, Synthesis, and Applications of One-Dimensional TiO₂ Nanostructured Surface Heterostructures: A Review. *Chemical Society Reviews*, **43**, 6920-6937. <https://doi.org/10.1039/C4CS00180J>
- [14] Zhang, Y.Y., Jiang, Z.L., Huang, J.Y., et al. (2015) Titanate and Titania Nanostructured Materials for Environmental and Energy Applications: A Review. *RSC Advances*, **5**, 79479-79510. <https://doi.org/10.1039/C5RA11298B>
- [15] Peng, X., Jin, J., Ericsson, E.M. and Ichinose, I. (2007) General Method for Ultrathin Free-Standing Films of Nanofibrous Composite Materials. *Journal of the American Chemical Society*, **129**, 8625-8633. <https://doi.org/10.1021/ja0718974>
- [16] Zhang, X., Du, A.J., Lee, P., et al. (2008) TiO₂ Nanowire Membrane for Concurrent Filtration and Photocatalytic Oxidation of Humic Acid in Water. *Journal of Membrane Science*, **313**, 44-51. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.12.045>
- [17] Zhang, X., Zhang, T., Ng, J., et al. (2009) High-Performance Multifunctional TiO₂ Nanowire Ultrafiltration Membrane with a Hierarchical Layer Structure for Water Treatment. *Advanced Functional Materials*, **19**, 3731-3736. <https://doi.org/10.1002/adfm.200901435>
- [18] Xu, C., Wang, C., Xiao, P.H., et al. (2017) Processable Graphene Oxide-Embedded Titanate Nanofiber Membranes with Improved Filtration Performance. *Journal of Hazardous Materials*, **325**, 214-222. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.11.077>
- [19] Wen, T., Zhao, Z., Shen, C., et al. (2016) Multifunctional Flexible Free-Standing Titanate Nanobelt Membranes as Efficient Sorbents for the Removal of Radioactive ⁹⁰Sr²⁺ and ¹³⁷Cs⁺ Ions and Oils. *Scientific Reports*, **6**, Article No. 20920. <https://doi.org/10.1038/srep20920>
- [20] Kinge, S., Crego-Calama, M. and Reinhoudt, D.N. (2010) Self-Assembling Nanoparticles at Surfaces and Interfaces. *Chemphyschem*, **9**, 20-42. <https://doi.org/10.1002/cphc.200700475>
- [21] Tao, A.R., Huang, J. and Yang, P. (2008) Langmuir-Blodgett of Nanocrystals and Nanowires. *Accounts of Chemical Research*, **41**, 1662-1673. <https://doi.org/10.1021/ar8000525>
- [22] Shi, H.Y., Hu, B., Yu, X.C., et al. (2010) Ordering of Disordered Nanowires: Spontaneous Formation of Highly Aligned, Ultralong Ag Nanowire Films at Oil-Water-Air Interface. *Advanced Functional Materials*, **20**, 958-964. <https://doi.org/10.1002/adfm.200901668>

- [23] Zhu, L., Ren, Z. and Lang, J. (2012) A Liquid-Liquid Interface Process for Fabricating TiO₂ Nanofiber Membrane with High Photocatalytic Activity. *Chinese Journal of Chemistry*, **30**, 1469-1473. <https://doi.org/10.1002/cjoc.201200178>
- [24] Butt, H.J. and Kappl, M. (2009) Normal Capillary Forces. *Advances in Colloid and Interface Science*, **146**, 48-60. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.10.002>
- [25] Tang, Y., Zhao, D., Chen, J., *et al.* (2010) Capillary-Driven Assembly of ZnO Nanowire Arrays into Micropatterns. *Materials Chemistry and Physics*, **121**, 541-548. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.02.018>
- [26] Liu, J.W., Wang, J.L., Huang, W.R., *et al.* (2012) Ordering Ag Nanowire Arrays by a Glass Capillary: A Portable, Reusable and Durable Sensing Substrate. *Scientific Reports*, **2**, Article No. 987. <https://doi.org/10.1038/srep00987>
- [27] Zhou, Y., Zhu, L.W., Gu, L., *et al.* (2012) Guided Growth and Alignment of Millimetre-Long Titanate Nanofibers in Solution. *Journal of Materials Chemistry*, **22**, 16890-16896. <https://doi.org/10.1039/c2jm33023g>
- [28] Yang, L., Hong, Z., Wu, J., *et al.* (2014) Facile Production of a Large-Area Flexible TiO₂/Carbon Cloth for Dye Removal. *RSC Advances*, **4**, 25556-25561. <https://doi.org/10.1039/C3RA46601A>
- [29] Zhu, L.W., Li, H.X., Ren, Z.G., *et al.* (2013) Engineering Growth of TiO₂ Nanofibers on NiO-Ni Foam with Cleaning and Separation Functions. *RSC Advances*, **3**, 15421-15426. <https://doi.org/10.1039/c3ra40634b>
- [30] Zhu, L., Gu, L., Zhou, Y., *et al.* (2011) Direct Production of a Free-Standing Titanate and Titania Nanofiber Membrane with Selective Permeability and Cleaning Performance. *Journal of Materials Chemistry*, **21**, 12503-12510. <https://doi.org/10.1039/c1jm11798j>
- [31] Zhu, L.W., Zhou, L.K., Li, H.X., *et al.* (2013) One-Pot Growth of Free-Standing Cnts/TiO₂ Nanofiber Membrane for Enhanced Photocatalysis. *Materials Letters*, **95**, 13-16. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.01.004>
- [32] Cao, X.B., Qi, D.P., Yin, S.Y., Bu, J., *et al.* (2013) Ambient Fabrication of Large-Area Graphene Films via a Synchronous Reduction and Assembly Strategy. *Advanced Materials*, **25**, 2957-2962. <https://doi.org/10.1002/adma.201300586>
- [33] Tien, H.W., Hsiao, S.T., Liao, W.H., *et al.* (2013) Using Self-Assembly to Prepare a Graphene-Silver Nanowire Hybrid Film That Is Transparent and Electrically Conductive. *Carbon*, **58**, 198-207. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.02.051>
- [34] Huang, H., Song, Z., Wei, N., *et al.* (2013) Ultrafast Viscous Water Flow through Nanostrand-Channelled Graphene Oxide Membranes. *Nature Communications*, **4**, 2979. <https://doi.org/10.1038/ncomms3979>
- [35] Liang, H.W., Guan, Q.F., Chen, L.F., *et al.* (2012) Macroscopic-Scale Template Synthesis of Robust Carbonaceous Nanofiber Hydrogels and Aerogels and Their Applications. *Angewandte Chemie International Edition*, **51**, 5101-5106. <https://doi.org/10.1002/anie.201200710>
- [36] Gui, X., Wei, J., Wang, K., *et al.* (2010) Carbon Nanotube Sponges. *Advanced Materials*, **22**, 617-621. <https://doi.org/10.1002/adma.200902986>
- [37] Jung, S.M., Jung, H.Y., Dresselhaus, M.S., *et al.* (2012) A Facile Route for 3D Aerogels from Nanostructured 1D and 2D Materials. *Scientific Reports*, **2**, Article No. 849. <https://doi.org/10.1038/srep00849>
- [38] Jung, S.M., Jung, H.Y., Fang, W., *et al.* (2014) A Facile Methodology for the Production of *in Situ* Inorganic Nanowire Hydrogels/Aerogels. *Nano Letter*, **14**, 1810-1817. <https://doi.org/10.1021/nl404392j>
- [39] Cao, X.B., Zhou, Y., Wu, J., *et al.* (2013) Self-Assembled, Robust Titanate Nanoribbon Membranes for Highly Efficient Nanosolid Capture and Molecule Discrimination. *Nanoscale*, **5**, 3486. <https://doi.org/10.1039/c3nr00347g>
- [40] Wang, Y., Chen, L., Chen, M., *et al.* (2019) Ultralight 3D- γ -MnOOH Porous Materials Fabricated by Hydrothermal Treatment and Freeze-Drying. *Science China Materials*, **62**, 527-535. <https://doi.org/10.1007/s40843-018-9352-7>
- [41] Wang, Y., Chen, L., Xu, Z., *et al.* (2020) A Novel Ultralight 3D-Mn(OH)₄ Porous Material for Heavy Metal Ions Removal from Water. *Separation and Purification Technology*, **238**, Article ID: 116426. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116426>
- [42] Tran, N.Q., Anh, T. and Le, H.Y. (2018) An Ultralight and Flexible Sodium Titanate Nanowire Aerogel with Superior Sodium Storage. *Journal of Materials Chemistry A*, **6**, 17495-17502. <https://doi.org/10.1039/C8TA06988C>
- [43] Jung, S.M., Preston, D.J., Jung, H.Y., *et al.* (2016) Porous Cu Nanowire Aerosponges from One-Step Assembly and Their Applications in Heat Dissipation. *Advanced Materials*, **28**, 1413-1419. <https://doi.org/10.1002/adma.201504774>
- [44] Huang, S., Feng, C., Mayes, E.L.H., *et al.* (2020) *In Situ* Synthesis of Silver Nanowire Gel and Its Super-Elastic Composite Foams. *Nanoscale*, **12**, 19861-19869. <https://doi.org/10.1039/D0NR03958F>
- [45] Cheng, W., Rechberger, F. and Niederberger, M. (2016) From 1D to 3D-Macroscopic Nanowire Aerogel Monoliths. *Nanoscale*, **8**, 14074-14077. <https://doi.org/10.1039/C6NR04429H>
- [46] Xu, K., Zhu, X., She, P., *et al.* (2016) Macroscopic Porous MnO₂ Aerogels for Supercapacitor Electrodes. *Inorganic Chemistry Frontiers*, **3**, 1043-1047. <https://doi.org/10.1039/C6QI00110F>

-
- [47] Wan, W., Zhang, R., Ma, M., *et al.* (2017) Monolithic Aerogel Photocatalysts: A Review. *Journal of Materials Chemistry A*, **10**, 1039.
- [48] Rechberger, F. and Niederberger, M. (2017) Synthesis of Aerogels: From Molecular Routes to 3-Dimensional Nanoparticle Assembly. *Nanoscale Horizons*, **2**, 6-30. <https://doi.org/10.1039/C6NH00077K>