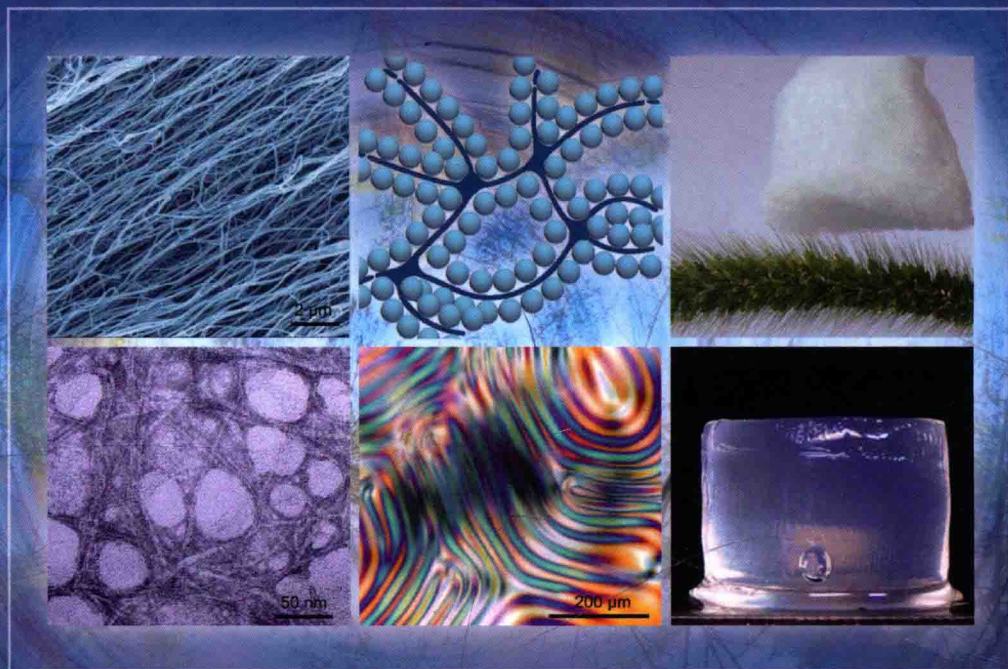


卢芸 李坚 等 编著



# 生物质纳米材料 与气凝胶



科学出版社

# 生物质纳米材料与气凝胶

卢芸 李坚等 编著

科学出版社

北京

## 内 容 简 介

本书是在参考大量国内外文献,并总结作者所在课题组多年来研究成果的基础上写成的。系统地讲述了天然高分子尤其是纤维素的来源、性能及其在先进材料、纳米材料科学中的最新进展与应用。阐述了天然高分子基气凝胶材料的研究方法、理论基础和合成策略,结合新能源材料、环境净化技术的研究方向和应用发展趋势,介绍了先进储能材料、功能复合材料、水体净化材料、有机物吸附材料、光学材料、先进碳材料等的诸多前沿应用现状和未来发展趋势。本书在内容上紧密联系先进材料的发展前沿,同时描述了天然高分子纳米科学的应用前景。

本书可供新能源材料、木材科学、林产化工、生物质资源化学、高分子材料、碳素材料、环境工程、纳米材料等相关行业的专业研究、开发和生产人员阅读参考,也可作为高等院校相关专业教师和学生的参考书。

### 图书在版编目(CIP)数据

生物质纳米材料与气凝胶 / 卢芸,李坚等编著. —北京:科学出版社, 2015. 10

ISBN 978-7-03-046091-2

I. ①生… II. ①卢… ②李… III. ①生物材料-纳米材料-研究②气凝胶-研究 IV. ①R318.08②TQ427.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 256617 号

责任编辑:周巧龙 杨莹辉 / 责任校对:韩 杨 张小霞

责任印制:徐晓晨 / 封面设计:铭轩堂

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京教图印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2015 年 10 月第 一 版 开本: B5(720×1000)

2015 年 12 月第二次印刷 印张: 31 3/4

字数: 636 000

定价: 150.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

## 作者名单

卢 芸 李 坚

孙庆丰 刘一星

## 前 言

第八次全国森林资源调查(2009~2013)结果表明,全国森林覆盖率为21.63%,森林面积为2.08亿公顷,森林蓄积为151.37亿立方米。森林覆盖率远低于全球31%的平均水平。人均森林面积仅为世界人均水平的1/4,人均森林蓄积只有世界人均的1/7。森林资源总量不足,质量不高。木材产量满足不了国民经济发展的需要,我国每年木材消费量约5亿立方米,年木材供需缺口达2.5亿立方米,这主要靠进口解决。此外,我国非木材生物质资源十分丰富,每年农作物秸秆产量为7.2亿吨,虾、蟹和贝类等壳体水产品废弃物每年在300万吨以上,有的焚烧,有的废弃,对环境产生严重污染。综观我国林木资源和非木生物质资源现状可见,木材供需矛盾突出,非木资源丰富。运用高新技术和新的加工方法全面提升林木产品质量和高效利用农业、林业和水产品加工的废弃资源是当务之急,是解决木材缺口和农作物秸秆等生物质废弃物对环境危害的主要途径,这将对我国建立节约型社会、实现循环经济发展和生态文明产生积极的影响。这也正是编著此书的初衷和所期待实现的目标。

本课题组自2007年开始,连续得到国家自然科学基金委员会重点项目(编号:30630052)、面上项目(编号:31270590)和青年科学基金项目(编号:31500468)的资助。在全国林业工程学科同仁的支持下,做了大量的试验,坚持了近十年的预研和立项研究工作,以多种功能化生物质材料与全组分气凝胶制备技术为核心,坚持多学科交叉融合的科学理念,并结合未来的生产应用需求,编写了《生物质纳米材料与气凝胶》一书。其主要特点如下:

### (1) 研究对象全部为生物质废弃物

书中所介绍实验的原材料全部是废旧木(竹)材加工剩余物、农作物秸秆、虾壳、蟹壳、贝壳、椰子壳、松针、废旧报纸和海藻等数十种多类别的生物质废弃物,为今后这些废弃资源的利用找到了新的途径。

### (2) 制备技术源于多学科交叉融合

通过多尺度纳米技术、仿生智能化技术、半导体金属氧化物或有机质界面修饰技术和聚合物网络互穿技术等交叉融合,获得了功能化的纳米材料和生物质中三种天然高分子物质同步转化形成的薄膜、泡沫和气凝胶等系列材料。

### (3) 聚焦前沿、注重内容的先进性

书中引用了国外科技发达国家诸多研究者的大量相关文献资料,并审视其研究内容的先进性、前瞻性和实践性;注意运用多学科的科学理论与先进的分析表征

方法及具体制备技术相结合。

在本书编写过程中,科学出版社给予了大力支持和帮助,在此对周巧龙等各位编辑的辛勤工作和高度责任感表示深深的谢意和崇高的敬意!感谢本课题组的研究生万才超、高汝楠、高丽坤、甘文涛和肖少良,他们在本书的编写过程中积极、热情地做了许多有益的编辑和整理工作!最后,向关心和参与本书编写的所有同仁表示衷心感谢!对书中所引用的大量文献资料的作者表示诚挚谢意!

本书是我国林业工程领域,以木(竹)材等生物质废弃物为原材料制备天然高分子全组分气凝胶的第一部著作。内容广博,学科交叉外延,撰写难度大,限于时间和作者水平,欠妥和疏漏之处在所难免,恳请读者不吝赐教,谨致谢忱!

作 者

2015年8月

# 目 录

## 前言

第 1 章 概论	1
1.1 纳米科学中的天然结构高分子及其特点	1
1.2 天然结构高分子功能材料研究进展	4
1.2.1 仿生纳米结构合成	6
1.2.2 溶胶-凝胶法	9
1.2.3 天然高分子制备生物模板	11
1.2.4 纤维素气凝胶	15
1.2.5 天然高分子作为软物质资源的高效利用	19
1.3 结论与展望	51
参考文献	53
第 2 章 天然结构高分子资源——从木材到海藻	76
2.1 生物质或废弃资源特征与高附加值利用	76
2.1.1 生物质的特征	76
2.1.2 生物质废弃物资源状况	78
2.1.3 生物质或废弃资源的高附加值利用	79
2.2 生物质构造学特征与生物质资源分布	86
2.2.1 竹类植物	88
2.2.2 藤类植物	108
2.2.3 灌木类植物	127
2.2.4 稻秸	149
2.2.5 麦秸	153
2.2.6 麻秆	161
2.2.7 棉秆	174
2.2.8 芦苇	178
2.2.9 玉米秸	185
2.2.10 高粱	189
2.2.11 甘蔗	193
2.2.12 海藻	203
2.3 生物质材料干燥工艺	222

参考文献	225
<b>第3章 纤维素</b>	<b>234</b>
3.1 纤维素化学结构及基本特性	234
3.1.1 纤维素分子结构	234
3.1.2 细胞壁中纤维素的生物合成	236
3.1.3 纤维素的聚集态结构	247
3.2 纤维素溶剂及溶解	251
3.2.1 纤维素溶剂	251
3.2.2 纤维素在离子液体中的溶解过程	252
3.2.3 纤维素在离子液体中的溶解机理	253
3.3 再生纤维素膜与水凝胶	256
3.3.1 离子液体中制备纤维素再生材料	256
3.3.2 离子液体中制备纤维素复合材料	257
3.4 再生纤维素气凝胶与大孔泡沫	258
3.5 纳米纤维素与纳米纤丝化纤维素	260
3.5.1 天然结构高分子的纳米纤丝化	260
3.5.2 纳米纤丝化纤维素	261
3.5.3 细菌纳米纤维素	263
3.5.4 纤维素纳米晶	264
3.6 纳米纤丝化纤维素膜、气凝胶与大孔泡沫	281
3.6.1 NFC气凝胶	283
3.6.2 NFC薄膜	290
3.6.3 NFC多孔泡沫材料	300
3.7 纤维素复合材料	317
3.7.1 纸浆纤维和NFC的生物复合材料	317
3.7.2 NFC和羟乙基纤维素(HEC)的生物复合材料	320
3.7.3 NFC/木葡聚糖复合泡沫	325
3.7.4 纤维素化学改性及其复合材料	325
3.7.5 以纳米纤维素为模板化学合成无机材料	348
3.7.6 多层级微纳结构超长二氧化钛纤维的制备与性能研究	355
3.8 纤维素碳材料	363
3.8.1 秸秆纤维素及其气凝胶的形成与功能化研究	363
3.8.2 制备碳基材料的工艺方法	372
3.8.3 秸秆纤维素碳气凝胶	376
参考文献	379



<b>第 4 章 木质纤维素</b> .....	414
4.1 木质纤维素基本结构 .....	414
4.2 木质纤维素溶剂及溶解 .....	415
4.3 木质纤维素水凝胶与气凝胶 .....	417
4.3.1 实验与方法 .....	419
4.3.2 表征测试与分析方法 .....	421
4.3.3 结果与讨论 .....	421
4.4 木质纤维素气凝胶结构组装理论 .....	434
4.4.1 木质纤维素气凝胶结构组装机理 .....	434
4.4.2 冷冻速率和解冻速率对结构组装的影响 .....	437
4.5 木质纤维素气凝胶的应用前景 .....	440
4.5.1 气凝胶的优异性能 .....	440
4.5.2 木质纤维素气凝胶前景展望 .....	442
参考文献.....	442
<b>第 5 章 甲壳素</b> .....	445
5.1 甲壳素化学结构及基本特性 .....	445
5.2 甲壳素溶剂及溶解 .....	446
5.2.1 无机化学物质溶剂体系 .....	446
5.2.2 强酸及极性溶剂体系 .....	446
5.2.3 强极性含氟溶剂 .....	446
5.2.4 锂络合-溶解强极性溶剂体系 .....	447
5.2.5 氯化钙(CaCl <sub>2</sub> )-甲醇(MeOH)体系 .....	447
5.3 甲壳素纳米晶与纳米纤丝化甲壳素 .....	447
5.3.1 化学处理与超声法结合“自上而下”制备纳米纤丝化甲壳素 .....	448
5.3.2 表征测试与分析方法 .....	450
5.3.3 结果与讨论 .....	451
5.4 纳米纤丝化甲壳素膜、气凝胶与大孔泡沫.....	457
5.4.1 NFCH 高透明薄膜.....	457
5.4.2 NFCH 柔性泡沫和介孔气凝胶 .....	457
参考文献.....	460
<b>第 6 章 功能性天然结构高分子气凝胶</b> .....	463
6.1 引言 .....	463
6.2 混晶钛酸盐纳米管(TDTNTs)-纤维素复合气凝胶材料的制备与性能研究 .....	466
6.2.1 实验方法 .....	466

6.2.2	光催化活性检测	468
6.2.3	表征测试与分析方法	469
6.2.4	结果与讨论	470
6.2.5	TDTNT <sub>s</sub> -纤维素气凝胶组装机理	475
6.3	锐钛矿 TiO <sub>2</sub> -纤维素复合气凝胶(ATC 气凝胶)的制备与性能研究	477
6.3.1	实验方法	478
6.3.2	光催化实验	478
6.3.3	表征测试与分析方法	479
6.3.4	结果与讨论	480
6.3.5	小结	483
6.4	疏水吸油 NFC 气凝胶	483
6.4.1	NFC 气凝胶的疏水化处理	483
6.4.2	NFC 气凝胶的形貌表征	483
6.4.3	疏水化 NFC 气凝胶的油水分离性能	484
6.4.4	小结	486
6.5	Ag-纤维素复合气凝胶制备及其抗菌性能研究	486
6.5.1	材料与方法	487
6.5.2	结果与讨论	488
6.5.3	气凝胶的形成机理	491
6.5.4	小结	492
	参考文献	492

# 第 1 章 概 论

## 1.1 纳米科学中的天然结构高分子及其特点

自然界中生物质是高分子的丰富来源之一,这些来自生物的有机高分子(天然高分子, biopolymer)的化学结构,主要包括碳水化合物、氨基化合物和多酚类化合物。从细胞信息储存到起保护的外壳,生物体中的天然高分子本就拥有极为广泛的功能<sup>[1]</sup>。自然界中分布最多的高分子是结构高分子,在细胞壁、支架或外壳中起到支撑和保护作用。结构高分子具有不同的化学结构:氨基-、羧基-或硫酸盐-功能化的多糖、氨基化合物和芳香族类化合物。许多结构高分子以与蛋白质、其他高分子(木质纤维素)、其他无机物形成有序复合物的形式存在,例如植物中的纤维素,就通过强氢键聚集成半结晶的纤丝[图 1-1(a)],这些纤丝之间会通过无定形物质分开,然后组装成纤维,为植物提供强度和柔韧性<sup>[2,3]</sup>。动物组织中的胶原蛋白,也是形成类似的纤维,在骨骼中与羟基磷灰石复合提供组织强度。在许多有机体中,天然高分子会排成复杂的、长程有序的结构,并且在多方向具有机械强度。例如,甲壳纲动物外壳中甲壳素纤丝形成的螺旋状平行堆砌结构[图 1-1(b)]<sup>[4,5]</sup>。除了这些纤维状的多糖和氨基化合物,存在于纤丝间和胞间区的天然高分子(如海藻中的海藻酸/藻酸盐)也能增强结构强度,同时还具有离子交换等作用。一些由真菌分泌的微生物多糖如葡聚糖或黄原胶,可起到保护或黏附的作用<sup>[6]</sup>。一些常见的天然高分子的来源、结构和性质在表 1-1 中列出<sup>[7]</sup>。

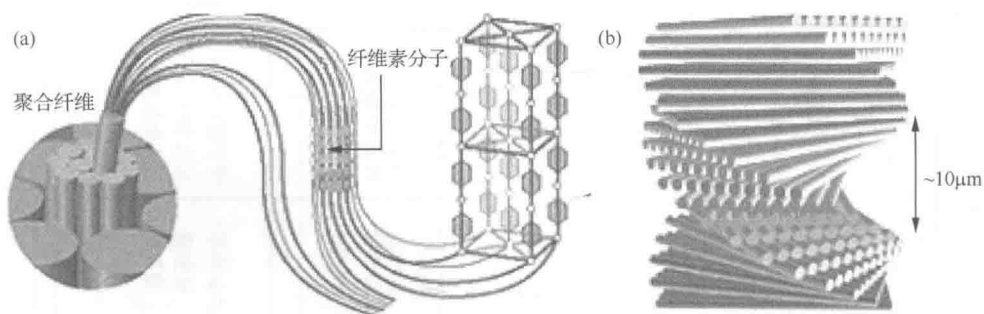
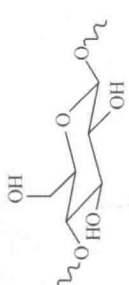
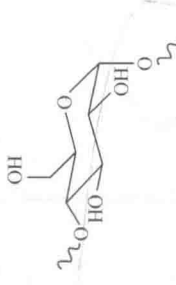
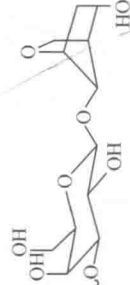
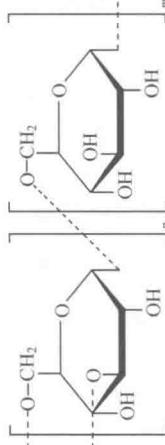


图 1-1 (a)植物中的纤维素结晶堆砌和(b)甲壳类动物中甲壳素纤丝的平行螺旋堆砌<sup>[8,9]</sup>

表 1-1 常见的天然高分子及主要类别

类别	举例	主要来源	基本单元结构式或结构式	主要特征
中性多糖 聚合物	纤维素	植物细胞壁、被囊动物、一些微生物		<ol style="list-style-type: none"> <li>地球上含量最多的天然线型高分子</li> <li>难溶于水 and 常规有机溶剂; 常见溶剂包括离子液体、硫脲(尿素)/氢氧化钠、二甲基酰胺/氯化锂、N-甲基吗啉氧化物</li> <li>通过强酸处理可以得到纳米晶体</li> <li>易改性, 可生成多种衍生物如羧甲基纤维素</li> </ol>
	淀粉	高等植物中储藏能量的高分子		<ol style="list-style-type: none"> <li><math>\alpha</math>-D-葡萄糖均聚物(直链淀粉和支链淀粉)的混合物, 其结构与来源有关</li> <li>具有结晶区和无定形区</li> <li>化学结构决定亲水程度</li> <li>通过乙酰化、水解等可得到功能化衍生物</li> </ol>
	琼脂糖 (琼脂)	红藻中酸或碱的提取物		<ol style="list-style-type: none"> <li>线性交替共聚物, 溶于沸水后呈无序卷状</li> <li>冷却后形成左手双螺旋结构, 双螺旋间再通过分子间氢键聚集成更大的纤维网络, 可形成热可逆凝胶</li> </ol>
	葡聚糖	微生物发酵		<ol style="list-style-type: none"> <li>支链结构</li> <li>易溶于水, 低黏度, 与酸碱盐不反应</li> <li>相对分子质量分布范围较宽泛</li> <li>葡聚糖硫酸盐具商业用途, 可形成强金属键</li> </ol>

续表

类别	举例	主要来源	基本单元结构式	主要特征
阳离子多糖聚合物	壳聚糖 (甲壳素)	节肢动物外壳 脱乙酰化产物		<ol style="list-style-type: none"> <li>地球上第二大多糖聚合物</li> <li>壳聚糖的特性取决于脱乙酰度</li> <li>难溶于水, 和常规有机溶剂; 常见溶剂包括离子液体、二甲基乙酰胺/氯化锂、氯化钙/甲醇</li> <li>壳聚糖可溶于稀酸溶液, 对过渡金属离子有很强的吸附性</li> <li>功能性强, 应用面广</li> </ol>
阴离子多糖聚合物	海藻酸 (藻酸盐)	褐藻中热碱提取物		<ol style="list-style-type: none"> <li><math>\beta</math>-1,4-D-甘露糖醛酸(M)与<math>\alpha</math>-1,4-L-古洛糖醛酸(G)的线性共聚物, M和G单元以M-M, G-G或M-G的组合方式通过1<math>\rightarrow</math>4糖苷键相连</li> <li>G/M比取决于生物质来源</li> <li>海藻酸不溶于水, <math>\text{Na}^+/\text{K}^+/\text{NH}_4^+</math> 的藻酸盐可溶于水</li> <li>多价金属离子会引发交联</li> </ol>
	卡拉胶	红藻中热碱提取物		<ol style="list-style-type: none"> <li>线型高分子</li> <li><math>\kappa</math>-和<math>\lambda</math>-卡拉胶在水中形成双螺旋, 并通过无序卷状<math>\leftrightarrow</math>双螺旋的结构转换形成热可逆的硬凝胶(<math>\kappa</math>-)或弹性凝胶(<math>\lambda</math>-); 金属阳离子会形成双螺旋间的连接域, 从而引发聚合</li> <li><math>\lambda</math>-卡拉胶可溶于热水, 但不会发生胶凝</li> </ol>
氨基聚合物	明胶		-Gly-Pro-Arg-Gly-Glu-4Hyp-Gly-Pro-	<ol style="list-style-type: none"> <li>动物界中最丰富的蛋白质</li> <li>化学特性取决于提取方法</li> <li>分子链的肽序列、链长度取决于来源, 通常会有1/3是甘氨酸</li> <li>在水中形成热可逆凝胶, 凝胶强度取决于明胶类型</li> <li>可溶于部分醇</li> </ol>
芳香族聚合物	木质素			<ol style="list-style-type: none"> <li>复杂的异质共聚物, 具有三维结构, 疏水</li> <li>硫酸盐制浆法制成的木质素磺酸盐则可溶于水</li> <li>纸浆造纸业的主要副产品</li> </ol>

天然高分子与人工合成的高分子不同,对链长、单体序列和立体化学有严格的定义。例如,蛋白质有四个层次的复杂结构(一级结构为化学结构、共价结构或初级结构,二级结构、三级结构和四级结构为空间结构或三维结构)。天然高分子的结构取决于生命体所需要的功能,且不同属生物之间、生命体不同部分间,其结构都会有所不同。

目前绝大多数提取制备水溶性天然高分子的方法都是化学处理,通常都要经过酸或碱的水解。一些方法提取出的高分子的化学结构与天然结构有明显差异(如壳聚糖是甲壳素的脱乙酰产物)。同时,为了调整天然高分子的物理特性和溶解行为,特意针对不易溶解的天然高分子发展出将其进行衍生化的提取方法。例如,纤维素会在碱液中溶胀并破坏结晶区,随后用氯乙酸钠与羟基发生取代反应,这种方法制备的羧甲基纤维素的特性与取代度密切相关。

天然高分子产量巨大,有些可以工业化大量提取,有些是低价值的工业垃圾,如在烧碱法制浆过程中产生的大量木质素。一些提取出的天然高分子已经作为化学品,广泛应用于食品、化妆品和制药业。有很多研究是将这些高分子分解成燃料或作为化学品的转化品。但是现在,人们发现直接将天然高分子转化成功能材料是非常有意义的事情。在纳米材料化学中,天然高分子可以作为具有特殊纳米结构的一类原料,用于纳米结构材料的合成。其中,一些合成依赖于天然高分子的结构和功能,而另一些则取决于天然高分子直接聚集或生长的超分子结构,也就是说天然高分子可直接转化成产品或作为复合材料中的一部分。

一些产量惊人的天然高分子(如纤维素和甲壳素),由于难以溶解在常规的溶剂(如水和大多数有机溶剂等)中,导致开发受限。但是随着新型溶剂的开发,也极大地拓展了这些天然高分子在材料合成中的应用。同时,近年来发展出的多种化学、机械、生物处理工艺,在有效从生物质中分离出天然高分子的同时,还能保持其各向异性的结构。例如,天然纤维素的晶须和纳米晶被广泛用于聚合物的增强、气凝胶材料或功能复合材料的模板基体中,甚至最终制备的整个产品可以完全由天然高分子合成而来,如功能化的多孔碳材料。除此之外,天然高分子会作为“软”物质,在合成中对无机材料进行结构改良,形成许多极具实用价值的功能材料。

## 1.2 天然结构高分子功能材料研究进展

天然高分子最引人注意的特征就是它们的特定性。对合成高分子而言,其结构可由数据统计和分布来确定,天然高分子对链长、单体序列和立体化学有严格的定义。蛋白质四个层次的复杂结构已被广为人知。但是看上去简单的多糖,不同的序列和聚集集体却会具有特定的功能。许多提取的结构多糖聚合物与氨基聚合物在水中通过氢键或离子交联会形成单螺旋、双螺旋或三螺旋结构。一些结构高分

子会形成延展的多层级网络,在凝胶中锁住大量水分子(图 1-2)。这些凝胶可以是热可逆的,通过加热(如明胶、琼脂)、调节 pH(如壳聚糖、海藻酸)或添加金属离子(如藻酸盐、果胶、卡拉胶)等方法将高分子变为无序的卷曲结构。一些高分子在水中的溶解度有限,仅在热水中溶胀。在多数有机体系统中,结构取决于所需要的功能,且特定天然高分子的性质在不同属之间、生命有机体的不同部分之间变化相当大。其中最明显的就是海洋藻类的主要结构高分子——海藻酸。海藻酸/藻酸盐是由  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-甘露糖醛酸(M)与  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 4)-L-古洛糖醛酸(G)的同聚物单元(GGGGGG,MMMMMM)和交错的单元(GMGMGM)组成的共聚高分子。其中G/M所占的比例由植物的种源和植物体不同部位的分布所决定。古洛糖醛酸单元会与多价金属阳离子交联形成微晶区,其机理被形象地称为“蛋盒”模型(图 1-3),通过阳离子的变化对海水中二价阳离子进行约束隔离,可以使得海藻调整自身的机械强度<sup>[10]</sup>。

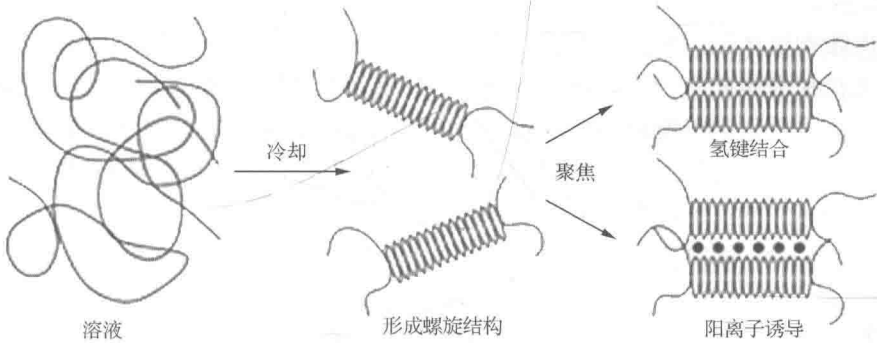


图 1-2 由螺旋结构聚集形成凝胶

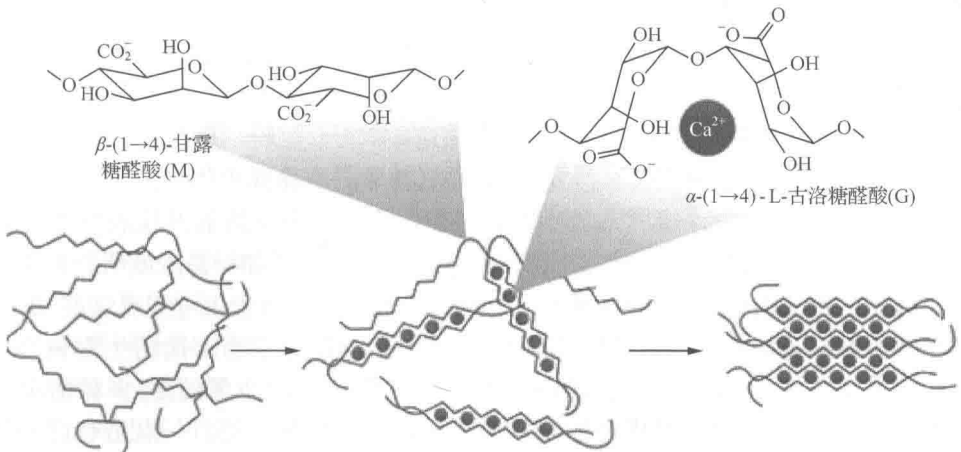


图 1-3 海藻酸阳离子键合的“蛋盒”模型

作为纳米化学的一类来源,天然高分子有许多优势。它们化学结构的多样性和性能极大程度上取决于来源和提取工艺,需要非常严格地控制提取工艺才能保证产品的一致性。同时,不同提取方法和来源为天然高分子的性质提供了很大的可调性。在食品、化妆品和制药业,这些细微的变化被广泛运用,如优化流变性能。在材料化学中,天然高分子的大量潜在功能才刚刚被挖掘和应用。本节将列举纳米材料的结构合成中的一系列天然高分子及其前沿应用。有的纳米材料结构取决于天然高分子的结构、功能和天然高分子直接聚集或生长的超分子阵列;有的天然高分子可直接转化成最终产品或作为复合材料中的一部分<sup>[11]</sup>;甚至最终制备的材料整体都是从生物材料中合成出来的,如功能化多孔碳材料的合成;许多无机材料的合成是以天然高分子作为“软”模板进行的结构改良。本节特别关注含量最多和易得的天然高分子,以及其对应的特定优势。

### 1.2.1 仿生纳米结构合成

许多有机体使用功能性有机天然高分子帮助金属从它们的环境中隔离,并且作为无机相直接矿化<sup>[12-16]</sup>。可溶性成分和固体框架都会影响形貌,且在一些例子中通过优先吸附到特定的晶面或者提供一个约束性的基质进行矿化后形成多晶晶体<sup>[17,18]</sup>。在实验室条件下,可以模拟这些结果来探究生物矿化的机制或制备合成材料和功能性的无机纳米结构<sup>[19]</sup>。

#### 1.2.1.1 可溶性天然高分子直接参与合成

水溶性高分子添加剂为经典型和非经典型的结晶都提供了高度可控的条件。由于高分子多个官能团比低摩尔质量的分子能提供更强的键合,这些添加剂会影响结晶生长,并通过表面对晶面的特异性吸附、空间位阻效应或者静电稳定作用来阻碍或控制纳米颗粒的聚集。无疑,有许多形态合成的实例使用了特定的矿化生物系统中提取的大分子,如软体动物贝壳<sup>[20]</sup>或者海绵骨针<sup>[21]</sup>。最常见的是使用多糖包覆的纳米颗粒来控制生长,如葡聚糖- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ <sup>[22]</sup>,淀粉-Ag<sup>[23]</sup>和 Au<sup>[24]</sup>,或者明胶-聚乳酸<sup>[25]</sup>。天然高分子的大量羟基对阳离子前驱体或单体形成了特异性结合,可以生成小的纳米颗粒<sup>[26]</sup>。大量羟基也可将聚合物与纳米颗粒表面紧密结合,特别是金属氧化物纳米颗粒。此外,亲水的天然高分子如海藻酸或明胶可用于稳定疏水的纳米胶体(如胡萝卜素)<sup>[27]</sup>。虽然许多合成高分子也可实现这些功能,但是葡聚糖或壳聚糖这样的多糖不仅具有模板的作用,还有着杰出的生物相容性和生物可降解性,对于医疗方面的应用有巨大优势<sup>[28]</sup>。更重要的是,多糖的分子量有着更为广泛的分布,可用来控制颗粒尺径。特定优势的最后一一点是有许多特定的酶可破坏天然高分子。这些酶将纳米颗粒的包覆层去除,甚至可以控制流体动力学半径或者给截流的分子提供活性<sup>[29]</sup>。



### 1.2.1.2 天然高分子直接制备凝胶

生物矿物的长程有序和复杂性通常直接由多层级的天然高分子支架决定。其结构的扩展来自于分子间和分子内的氢键,某些情况下会是天然高分子与金属阳离子发生的离子交联。一些提取出的天然高分子会在水中通过类似的相互作用自组装成螺旋状,一些来自扩展网络的则会捕获水分子形成胶体。与本体溶液占主导的对流传输相比,胶体网络中的材料生长会受到扩散率减弱的极大影响<sup>[30-32]</sup>。天然高分子凝胶会对温度、pH 的改变或者金属阳离子的存在非常敏感。很多新型功能材料正是利用了这种敏感的反应机制。

在天然高分子凝胶中合成材料的方法有:①先将水溶性的离子或者分子前驱体添加到天然高分子中,然后通过降温或改变 pH 引发胶凝<sup>[33]</sup>。前驱体与天然高分子络合或者形成氢键后在凝胶内稳定。可用于控制纳米颗粒的成核和生长。纳米颗粒可在加热、添加还原剂或者 pH 改变条件下生长。②在天然高分子凝胶中,纤维凝胶网络可用于调整形成的纳米颗粒的走向,如金纳米颗粒的线性阵列会在等离子带发生相应的蓝移<sup>[34]</sup>。天然高分子天然的易变性(海藻酸的 G/M 比)在此法中会相应改变金属结合强度,同样可用于控制纳米颗粒的尺径<sup>[35]</sup>或晶相<sup>[36]</sup>。共沉淀作用中, $\epsilon$ 、 $\lambda$ 和 $\kappa$ -卡拉胶通过硫酸盐的官能团、金属结合强度和凝胶中扩散速率的变化,也对磁铁矿颗粒尺寸有显著影响<sup>[37]</sup>。③合成后通过烧结等方法脱除天然高分子。然而,制备的纳米颗粒-天然高分子复合材料在精细化学品合成中作为催化剂/支架组合的良好表现引起了人们对其新的关注<sup>[38]</sup>。此时,小心脱除水分(如冷冻干燥)并保持天然高分子凝胶的高孔隙率可以制备成大孔泡沫或气凝胶。通过使用含有不同金属的前驱体,天然高分子水凝胶可以在被矿化脱除有机基体后形成纤维状的金属氧化物-天然高分子复合材料或气凝胶<sup>[39]</sup>。天然高分子上的大量羟基与硅醇基发生氢键结合,可加快凝聚并直接形成硅网络结构,制备硅气凝胶<sup>[40,41]</sup>。由于许多金属氧化物的前驱体在水中能快速水解,因此,与硅前驱体的结合可以促使天然高分子体系胶凝<sup>[42]</sup>。此外,还可以在渗透金属醇盐前驱体之前先将天然高分子凝胶进行溶剂置换,将水置换为有机溶剂,以此来控制金属氧化物前驱体的水解速率<sup>[43,44]</sup>。凝胶模板法制备的无机材料的结构和性能取决于多糖聚合物的类型、电荷量、浓度和天然聚合物来源(如 $\epsilon$ 、 $\lambda$ 和 $\kappa$ -卡拉胶)的影响。硅矿化方法通过形成混合气凝胶<sup>[45]</sup>增强了天然高分子官能团(如壳聚糖上的-NH)的可及性,在催化应用上有很强的实际意义。更有意思的是,天然高分子与前驱体分子的弱氢键作用同样可用于纤维结构的直接聚合,如聚吡咯<sup>[46]</sup>或聚苯胺<sup>[47]</sup>。天然高分子凝胶作为离子或分子前驱体的替代品可用于分散纳米颗粒和组织纳米颗粒的预合成,经烧结后就制备出整块的多孔材料,如羟基磷灰石<sup>[48]</sup>、二氧化钛<sup>[49]</sup>、沸石<sup>[50]</sup>和碳纳米管<sup>[51]</sup>。