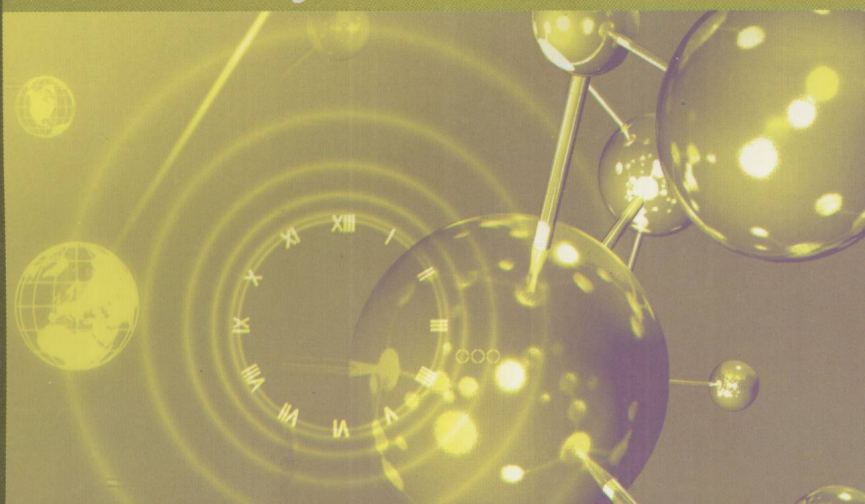


核壳结构微纳米材料 应用技术

HEKE JIEGOU WEINAMI CAILIAO
YINGYONG JISHU



张立新◎著



國防工業出版社
National Defense Industry Press

核壳结构微纳米 材料应用技术

张立新 著

国防工业出版社

·北京·

内 容 简 介

本书简要论述了核壳结构微纳米材料的一些概念并对核壳结构微纳米材料进行了分类,不仅详细介绍了一些核壳结构微纳米材料的制备方法和新的研究动向,而且介绍了核壳结构微纳米材料应用领域的研究进展,提出了制备和应用中的关键问题,并在制备方法以及机理、过程中进行了具体分析。

本书可供材料学、化学、高分子物理与化学、结晶化学、晶体生长动力学、界面化学、生物学、药剂学等方面工作的科技人员以及高等院校有关专业的师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

核壳结构微纳米材料应用技术/张立新著. —北京:
国防工业出版社,2010.4

ISBN 978-7-118-06646-3

I. ①核... II. ①张... III. ①纳米材料 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 045376 号

※

国防工业出版社 出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)

天利华印刷装订有限公司印刷

新华书店经售

*

开本 850×1168 1/32 印张 9 $\frac{1}{4}$ 字数 239 千字

2010 年 4 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—2500 册 定价 32.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)68428422

发行邮购:(010)68414474

发行传真:(010)68411535

发行业务:(010)68472764

前 言

核壳结构微纳米材料的研究和应用近年来发展迅速,由于其特殊的尺寸和形貌,核壳结构微纳米材料具备其他材料所不具备的特殊功能。核壳结构微纳米材料的应用渗透到我们生活中的每个角落,从涂料、化妆品、液晶显示材料、催化剂、燃料电池电极等民用领域到隐身材料等军事领域,核壳结构微纳米材料都有极为重要的应用。纳米材料学科的兴起,将吸引许多不同领域的学者涉足,尤其是核壳结构微纳米材料的研究,包括生物领域、医学和医药领域、分析领域、功能材料领域等。本书将为各个领域的学者提供一些基础知识,同时介绍新的研究进展,使大家对核壳结构微纳米材料有一个全面认识,进而探索新的研究方向。

核壳结构微纳米材料的制备技术不仅需要化学和物理的基础知识,还需要界面化学、化学工程、结晶化学、晶体生长动力学等专业知识,这是因为核壳结构微纳米材料的制备较为困难,欲有效地获得分散稳定的,高收率的,粒径、结构以及性能统一的核壳结构微纳米材料必须综合运用这些学科的理论基础。进行应用研究时,核壳结构微纳米材料和性能又必须符合应用要求,为此又需要相应的应用领域知识,如药剂学、生物学、电子信息等。

基于上述知识结构的考虑,本书第2章到第4章介绍核壳结构微纳米材料及制备方法,所需要的知识相对专一,后半部分介绍其应用,所需要的知识是多方面的。

本书的特点是不仅通俗易懂地介绍了核壳结构微纳米材料的制备方法和新的研究动向,而且介绍了核壳结构微纳米材料应用领域研究进展,提出了制备和应用中的关键问题,对制备方法以及机理、过程进行了具体介绍和分析。因此,专业人员通过阅读本书,能够了解核壳结构微纳米材料在制备和应用中的研究动向和存在的问题,启发人们开拓新的研究领域。非专业人员通过阅读本书,也许会激发出学习与探索的兴趣,投身纳米材料学科领域的研究。

在此谨向支持和鼓励我的家人、朋友以及诸位同仁,尤其是为本书顺利出版而付出巨大努力的国防工业出版社的编辑们致以最诚挚的谢意!

由于水平有限,经验不足,本书难免存在诸多不足之处,敬请读者指正。

作者

2009年8月

目 录

第 1 章 绪言	1
1.1 核壳结构微纳米材料的定义、功能和发展	1
1.2 核壳结构微纳米材料的分类	5
1.2.1 按组分划分	5
1.2.2 按结构划分	6
1.3 核壳结构微纳米材料形成机理	6
1.3.1 化学键作用机理	6
1.3.2 库仑静电引力作用机理	6
1.3.3 吸附层媒介作用机理	7
1.3.4 过饱和度机理	7
1.4 核壳结构微纳米材料的表征	7
1.4.1 粒度、形貌及结构的表征	7
1.4.2 化学成分的表征	8
1.5 本书各章内容简介	9
参考文献	10
第 2 章 有机-无机核壳结构微纳米材料	12
2.1 引言	12
2.2 有机-无机核壳结构微纳米材料制备方法	13
2.2.1 乳液聚合法	13
2.2.2 微乳液聚合法	25

2.2.3	无皂乳液聚合法	29
2.2.4	细乳液聚合法	34
2.2.5	分散聚合法	36
2.2.6	悬浮聚合法	42
2.2.7	自组装法	43
2.3	本章小结	48
	参考文献	49
第3章	有机-无机核壳结构微纳米材料	52
3.1	引言	52
3.2	有机-无机核壳结构微纳米材料制备方法	54
3.2.1	悬浮液聚合法	54
3.2.2	分散聚合法	58
3.2.3	无皂聚合法	63
3.2.4	乳液法	69
3.2.5	微乳液法	74
3.2.6	细乳液法	76
3.2.7	表面沉积法	81
3.2.8	化学共沉淀法	84
3.2.9	静电相互作用法	86
3.2.10	表面接枝法	91
3.2.11	超声化学法	94
3.2.12	层层组装法	103
3.2.13	表面引发活性自由基聚合法	113
3.3	本章小结	121
	参考文献	121
第4章	无机-无机核壳结构微纳米材料的制备	125
4.1	引言	125

4.2	无机-无机核壳纳米材料的制备方法	125
4.2.1	表面反应法	126
4.2.2	种子沉积法	134
4.2.3	微乳液法	144
4.2.4	水热法	156
4.2.5	自组装法	166
4.2.6	溶胶-凝胶法	173
4.2.7	电沉积法	179
4.2.8	微乳液-水热法	182
4.2.9	模板法	183
4.2.10	置换法	185
4.2.11	超声化学法	188
4.3	本章小结	191
	参考文献	191
第5章	核壳结构微纳米材料的应用	195
5.1	引言	195
5.2	核壳结构微纳米材料的医学应用	195
5.3	核壳结构微纳米材料作为催化剂	242
5.3.1	光催化剂	242
5.3.2	汽车尾气催化	250
5.3.3	水处理	255
5.4	核壳结构微纳米材料作为隐身材料	259
5.4.1	雷达隐身材料	259
5.4.2	红外隐身材料	263
5.4.3	可见光隐身材料	266
5.4.4	激光隐身材料	268
5.5	核壳结构微纳米材料作为其他材料的应用	269

5.5.1	显示材料	269
5.5.2	电池电极	270
5.5.3	化妆品	277
5.5.4	磁性热敏材料	278
5.5.5	涂料	278
5.5.6	胶黏剂	279
5.5.7	塑料添加剂	279
5.5.8	其他	279
5.6	本章小结.....	280
	参考文献	280

第 1 章 绪 言

1.1 核壳结构微纳米材料的定义、 功能和发展

纳米科学被认为是 21 世纪头等重要的科学领域,它所研究的是人类过去从未涉及过的非宏观、非微观的中间领域,使人们改造自然的能力延伸到分子、原子水平,标志着人类的科学技术进入了一个新的时代。纳米技术将改变几乎每一种人造物体的特性。材料性能的重大改进以及制造方式的重大改变,将在新世纪引起一场新的工业革命。纳米(nm)是一种长度单位,是十亿分之一米(10^{-9} m)。人的头发在显微镜下观察,可测得直径为 $20\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 。纳米科技的深刻内涵不仅是尺度的“纳米化”,而且使人类迈入一个崭新的微观世界,使此世界中物质的运动受量子原理的主宰。纳米微粒是指尺寸介于 $1\text{nm}\sim 100\text{nm}$ 的金属或半导体的细小颗粒,其特殊的结构层次赋予了它既有别于体相材料又不同于单个分子的特殊性质,在光、电、磁、催化等方面具有非常重要的应用前景。通过研究发现,超微粒子的特殊性质主要取决于它的表面效应、小尺寸效应和量子效应等。

由于纳米微粒的特殊结构层次和相态,人们若想将其特殊性能以材料形式付诸于应用,则必须实现它以某种形式与体相材料复合与组装,因而实现对纳米微粒的尺寸大小、粒度分布、组装维数、表面修饰及体相化过程的控制是纳米微粒研究和应用的关键。

纳米结构体系是当前纳米材料领域派生出来的含有丰富科学内涵的一个重要分支,由于该体系的奇特物理现象及与下一代量

子器件的联系,因而成为人们十分感兴趣的热点。所谓纳米结构是以纳米尺度的物质单元为基础,按一定规律构建和营造的一种新体系,它包括一维的、二维的、三维的体系,这些物质单元包括纳米微粒稳定的团簇和人造超原子、纳米管、纳米棒,以及纳米尺寸的孔洞等。

纳米结构由于既有纳米微粒的特性如量子效应、小尺寸效应、表面效应等优点,又存在由纳米结构组合引起的新的效应,如量子耦合效应和协同效应等,而且纳米结构体系很容易通过外场(电、磁、光)实现对其性能控制。

随着纳米科学与技术的进一步深入发展,人们对纳米材料的制备、性质、应用提出了更广更高的要求。单一物质纳米微粒体系的性质是有限的,几种物质组装的纳米结构复合体系往往具有更重要的价值,将两种以及两种以上的材料在纳米尺度上复合或相互作用、将另一种纳米材料包覆起来形成的纳米尺度的有序组装结构,是更高层次的复合纳米结构。这种结构可以产生单一纳米粒子无法得到的许多新性能,具有比单一纳米粒子更广泛的应用前景,因而受到广泛的重视。目前,对这种复合结构纳米材料的制备、表征、性质等的研究正在兴起,呈现出很好的发展势头,是一个热门研究领域。其中核壳型复合纳米粒子引起了人们广泛的关注。核壳型纳米微粒由于表面覆盖有与核物质不同性质纳米粒子,因此表面活性中心被适当的壳所改变,常常表现出不同于模板核的性能,如不同的表面化学组成、稳定性的增加、较高的比表面积、不同的磁性及光学性质等,这些粒子可被人为设计和可控制备以满足特定的要求。

核壳型纳米粒子是以一个尺寸在微米至纳米级的球形颗粒为核,在其表面包覆数层均匀纳米薄膜而形成的一种复合多相结构,核与壳之间通过物理或化学作用相互连接。广义的核壳(Core-shell)材料不仅包括由相同或不同物质组成的具有核壳结构的复合材料,还包括空球(Hollow Sphere)、微胶囊(Minocapsule)等材料。

但必须说明的一点是,中空结构纳米材料并非严格意义上的核壳结构。当中空结构纳米材料具有两层壳的时候,它必定也是一个核壳结构;当采用模板法制备出来的中空结构时,也可以从衍生意义上认为它属于核壳结构;但是新近发展起来的水热法和溶剂热法同样也能制备出中空结构,这就必须说明只有具有两层或多层以上复合多相结构的空球才在真正意义上是一种核壳结构,微胶囊也是如此。

核壳型复合微球集无机、有机、纳米粒子诸多特异性质于一体,并可通过控制核壳的厚度等实现复合性能的调控。通过对核壳结构、尺寸的剪裁,可调控它们的磁学、光学、力学、热学、电学、催化等性质,因而具有诸多不同于单组分胶体粒子的性质。它在材料学、化学组装、药物输送、生物化学诊断等领域具有极大的潜在应用价值。近年来,设计、合成单分散、可控核壳型纳米复合粒子已成为众多杂化材料、纳米材料等领域研究的热点。

核壳结构微纳米材料在许多领域,比如催化剂、医学和生物工程、药物载体、光子晶体等方面均有重要应用。

1. 催化剂

催化剂在提供燃料、精细化学试剂和加强环境保护方面起到非常关键的作用。在均相和异相催化反应中,巨大的比表面和特定的吸附、活性点是现代纳米催化剂发展的方向。将催化剂以有机-无机复合的形式制成空心核壳粒子材料,可提高催化活性,实现选择性催化。

2. 医学和生物工程

医学表明,活体组织对于近红外($0.8\mu\text{m}\sim 1.2\mu\text{m}$)的低能辐射是不吸收的,但经过设计的纳米壳层可以被吸收。美国莱斯大学的研究人员利用这一特性来治疗癌症,将经过培养的人类乳腺癌细胞放在含有金纳米壳层的溶液中,并将肿瘤置于红外线附近加热,发现肿瘤内温度在4min~6min提高到了足以消灭癌细胞的水平,成功地杀死乳腺肿瘤而不伤及周围正常细胞。以金属为壳的核壳结构纳米材料因其表面等离子共振(SPR)特性而广泛应用于生物

体系的药物筛选、临床诊断、食物与环境监控和膜生物学等领域。

3. 药物载体

表面包裹生物分子层的核壳复合粒子,特别是磁性核壳复合粒子,能够选择性地与抗原、靶细胞或病毒反应。将药物做成核,把可以控制药物缓释的材料做成壳,就可以保持药物的定量持续释放,维持它在血液中浓度的相对平稳,减少给药次数和用量,有效地拓宽给药途径,提高药物的生物利用度,同时降低某些药物集中吸收对胃肠道所造成的刺激性,特别是降低对肝肾的毒副作用。

4. 光子晶体

具有核壳型结构的复合微球可自组装形成光子晶体,其 Bragg 衍射峰的位置和宽度会因核与壳比例的变化而改变。目前,以半导体和金属为壳层的核壳结构复合微球组装具有完全光子带隙的光子晶体是纳米材料研究的热点。

核壳结构和空心球的研究在国内外还处于起步阶段,理论和技术仍不太成熟,还存在许多问题。具体如下:

(1) 作为模板的核粒子的种类能否扩展到除胶体外的更多的有机物或无机物,尤其是无机物,涉及核如何除去及粒子的稳定性等问题。

(2) 核粒子分解为小分子是如何从壳层中扩散出来的,机理如何? 涉及壳层的致密性等问题。

(3) 目前作为核的粒子粒径多在 700nm 以下,如果核粒子的尺寸增大,是否能得到完整的空心球壳,还有待进一步研究。

目前有报道制备了具有功能性内表面的纳米金属氧化物空心球,即在模板上涂一层功能性纳米粒子作为模板,移去核后功能性纳米粒子则留在了空心球的内表面。这种高分子模板涂上一层纳米粒子是否还能作为高效模板还不清楚,因为这些被固定在模板上的纳米粒子不可避免地增加了其粗糙度,还有可能极大地改变粒子间的相互作用。在国内,有关空心球的制备及相关问题的报道还不多见,此项研究具有广阔的发展前景是不容置疑的。

此外,在纳米材料制备基础上发展起来了许多新技术和方法,比如自组装法就是一种很好的核壳结构制备方法。包括原来适用于单一纳米粒子的制备方法在内,制备核壳结构纳米材料的方法已经十分繁多。制备有机-有机核壳结构复合微球以及有机-无机复合微球可以采用乳液聚合、无皂乳液聚合、微乳液聚合、细乳液聚合、悬浮聚合、分散聚合、种子聚合、自组装法等;而制备无机-无机复合微球则可以采用水热法、溶胶-凝胶法、微乳液法、表面反应法、种子沉积法、微乳液-溶剂热法、超声化学法、电沉积法、自组装法等。可见,核壳结构复合材料的研究又从一方面推动了纳米材料制备技术的发展,因而进行核壳结构制备研究具有十分重要的意义。

1.2 核壳结构微纳米材料的分类

对于核壳结构微纳米材料,目前尚未有统一的分类。按照习惯,通常根据核壳结构的组分来进行划分,包括无机-无机、无机-有机、有机-无机、有机-有机核壳结构微纳米材料。还可以按照结构来对其进行划分,则可以将核壳结构划分为简单核壳结构、核-壳-壳结构(多层核壳结构)、中空核壳结构、可移动的核壳结构。

1.2.1 按组分划分

(1) 无机-无机核壳结构微纳米材料:核壳两组分均为无机材料的复合微纳米材料。

(2) 无机-有机核壳结构微纳米材料:核为有机材料,壳为无机材料的复合微纳米材料。

(3) 有机-无机核壳结构微纳米材料:核为无机材料,壳为有机材料的复合微纳米材料。

(4) 有机-有机核壳结构微纳米材料:核壳两组分均为有机材料的复合微纳米材料。

(5) 复杂核壳结构微纳米材料:具有多层核壳结构,核壳多组分分别为有机或无机材料。

1.2.2 按结构划分

(1) 简单核壳结构:由一组分包覆实心的另一组分,两相稳定结合的核壳结构。

(2) 核-壳-壳结构(多层核壳结构):一组分为核,二组分及三组分(更多组分)依次包覆在上一组分表面形成包覆膜且互相稳定结合的核壳结构。

(3) 中空核壳结构:一组分核为中空结构,二组分(更多组分)包覆在中空球表面且稳定结合的核壳结构。除可被看做核壳结构以外,中空核壳结构也是一种真正意义上的中空结构。

(4) 可移动的核壳结构:二组分(更多组分)为空腔结构,一组分为可移动的核(空心或实心),两组分离的核壳结构。

1.3 核壳结构微纳米材料形成机理

目前核壳型复合微球的形成机理主要有化学键作用、库仑力静电引力作用、吸附层媒介作用机理,过饱和度机理等。颗粒表面的包覆,无论是无机包覆还是有机包覆,一般均认为是由以上4种机理形成的,当然有的包覆可能几种机理同时存在。

1.3.1 化学键作用机理

IR 等分析表明,在 SiO_2 包覆 TiO_2 过程中,二者是通过 $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ 形成键结合在一起的。这是由于 SiO_2 、 TiO_2 等无机氧化物纳米颗粒在水中可与水分子发生水合作用产生羟基,如硅溶胶颗粒表面的硅醇基,这些基团容易与其他无机颗粒表面的羟基或高分子链上所带的一些官能团(如 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{SH}$ 等)发生化学作用,使二者形成化学键。通过在反应体系中引入偶联剂,也可使包覆物与被包覆物之间形成化学键。

1.3.2 库仑静电引力作用机理

由于颗粒表面带有电荷,溶液中一些带相反电荷的离子靠库

仑力紧密地吸附在颗粒表面形成吸附层,构成双电层,由此产生 ζ 电位,电位越大由此产生的斥力越大,越有利于颗粒分散。当颗粒的 ζ 电位为零时(即等电点),颗粒之间的斥力会完全消失,当颗粒的斥力远小于范德华力时,颗粒将发生团聚。在制备分子有序排列的纳米多层复合结构膜材料过程中,采用具有相反电荷的聚电解质与表面修饰的纳米颗粒,通过逐层自组装过程来合成。该法厚度组成以可精确控制的特点,使其内部结构可根据需要进行由模糊到层次分明的超晶格。

1.3.3 吸附层媒介作用机理

在部分无机核型核壳纳米复合粒子的制备中,可将作为核的无机颗粒进行表面处理(修饰或敏化)形成一层有机吸附层,通过吸附层的媒介作用,可以提高无机颗粒与有机物质的亲和性,进行有机单体的聚合,从而得到复合胶囊化颗粒。

1.3.4 过饱和度机理

这种机理从结晶学出发,认为在某 pH 值下,有异相物质存在时,溶液超过它的过饱和度将会有大量的晶核立即生成沉积到异相颗粒表面,晶体析出的浓度低于无异物时的浓度。这是由于在非均相体系的晶体成核与生长过程中新相在原有的固相上形成或生长,体系表面自由能的增加量小于均相成核体系自由能的增加量,所以分子在异相界面的成核与生长优先于体系中的均相成核。

1.4 核壳结构微纳米材料的表征

1.4.1 粒度、形貌及结构的表征

在测试纳米粒子形貌、粒度及试样的结构中,透射电子显微镜(TEM)是最常用的也是最直观的手段。TEM 以电子束代替光束,样品做得很薄,以致高能电子(波长为 50nm~200nm)可以穿

透样品,根据样品不同位置的电子透过强度不同或电子透过晶体样品的衍射方向不同,经过后面电磁透镜放大后在荧光屏上显示出图像。若制得的是空心球,TEM 可以对其壁厚及周长进行分析。

扫描电子显微镜(SEM)可以对所制得的试样表面全貌或微区及断面的形态进行表征,分辨率高,可直接观察表面的近原子像。

原子力显微镜(AFM)可以直接观察原子或分子,对空心粒子的表面形状进行表征,对导电和非导电样品均适用,达到原子级分辨率,还可以测量表面原子间作用力,检测样品表面的磁力、静电力等,较透射电子显微镜有更高的分辨率。

X 射线衍射技术也具有较高的应用价值,所能解决的第一个问题是根据谱图中衍射峰宽度定性判断所检测物质(粉末或薄膜)的晶粒度的大小,另外可测晶型。

为了进一步证明复合粒子的层层结构或核壳结构,还可以进行穆斯堡尔谱测试。穆斯堡尔谱提供了直接研究的一种有效手段,并能直接有效地给出各种微结构信息。

拉曼光谱,为分析材料的结构、界面结构和相变,提供了十分有用的信息。电子顺磁共振也可用于研究表面原子的排列(有序无序)、电子结构等更深层次的微观情形。红外也可通过分析化学键的振动来了解物质结构,并用于研究元素间的键联情况。

1.4.2 化学成分的表征

光电子能谱仪(XPS)、俄歇谱仪(AES)和二次离子谱仪是 3 种最重要的表面分析仪器。

X 射线光电子能谱是目前最广泛应用的表面分析方法之一,XPS 最大的特色是可以通过测量化学位移方便地获取丰富的化学信息,此外,它对样品的损伤是最轻微的。3 种方法相比,它的定量也是最好的,主要用于成分和化学状态的分析。根据测得的光电子动能可以确定表面存在什么元素以及该元素原子所处的化