



上海科技专著出版资金资助
上海交通大学学术出版基金资助

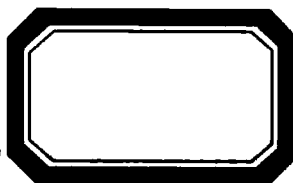
自催化还原法制备 超细空心金属镍球及其特性

胡文彬 邓意达 著



上海交通大学出版社
SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY PRESS

本书



著出版资金资助

上海交通大学学术出版基金资助

自催化还原法制备超细 空心金属镍球及其特性

胡文彬 邓意达 著

上海交通大学出版社

内 容 提 要

由于具有空心结构的超细粉末与相应的实心粉末相比具有更大的比表面积、较小的密度以及特殊的力学、光、电等物理化学性质,在声、光、电、磁等领域表现出极大的应用前景。因而有关空心超细粉末的制备和应用已成为材料研究中的一个热点。

本书针对这一材料研究热点,介绍了一种简单易行、成本低廉的自催化还原反应法制备超细空心铁磁性金属球。并对自催化还原反应制备超细空心镍球的形成机理以及主要工艺参数进行了研究。在此基础上对所制备的空心金属球进行电磁性能分析,以探讨其在相关领域的应用前景。

本书主要内容为作者多年研究的成果,可供从事超细粉体制备及应用等领域的研究人员阅读,对相关研究领域的研究者有较高的参考价值。

图书在版编目(CIP)数据

自催化还原法制备超细空心金属镍球及其特性/胡文彬,
邓意达著. —上海:上海交通大学出版社,2012
ISBN 978-7-313-08200-8

I. 自... II. ①胡... ②邓... III. 催化—还原反
应—应用—镍—粉末冶金 IV. TF125.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 036004 号

自催化还原法制备超细空心金属镍球及其特性

胡文彬 邓意达 著

上海交通大学出版社出版发行

(上海市番禺路 951 号 邮政编码 200030)

电话:64071208 出版人:韩建民

浙江云广印业有限公司 印刷 全国新华书店经销

开本:787mm×960mm 1/16 印张:10.75 字数:196 千字

2012 年 5 月第 1 版 2012 年 5 月第 1 次印刷

ISBN 978-7-313-08200-8/TF 定价:50.00 元

版权所有 侵权必究

告读者:如发现本书有印装质量问题请与印刷厂质量科联系
联系电话:0573-86577317

前 言

近年来,随着人们对超细材料——特别是纳米材料的性能以及相关制备技术研究的不断深入,一些具有特殊形貌和功能的超细结构能表现出优异的特性,引起了研究者的极大兴趣。尤其是具有空心结构的粉末,与实心粉末相比,不仅具有了实心粉末所有的优点,而且还由于其特殊的结构,在化学、光学、电磁学和生物技术等方面表现出一些新颖的特性。

目前,国外对超细空心粉末的制备已经进行了一些研究,而国内相关的报道不多。国内外研究得较多的方法主要有雾化热分解法、置换反应法、微乳溶胶法和模板法等,其中,研究较多的是模板构造法,这种方法制备的空心粉末很大程度上依赖于模板的选择,并且模板的去除效果也是影响产物纯度的重要原因。同时该法所制备的大多为玻璃、陶瓷和半导体超细空心球,而有关超细空心金属粉末的制备与性能研究方面的报道相对较少,特别是具有铁磁性的空心金属粉末。

本书是作者、同事及博士生在上海交通大学金属基复合材料国家重点实验室从事自催化还原制备超细空心金属粉研究的总结。本书提出了一种简单易行、成本低廉的自催化还原反应法,成功地制备出超细空心铁磁性金属球,利用多种分析测试手段对所得产物进行了详细表征,并对自催化还原反应制备超细空心镍球的主要工艺参数以及形成机理进行了研究。本书不是一本教科书,书中的一些结论也仅是我们的一家之言,希望该书的出版能起到抛砖引玉的作用,与国内专家共同探讨。由于水平有限,虽已尽自己所能,但书中不足之处在所难免,欢迎国内同行批评指正。

本书在编写过程中参考了一些国内外公开发表的文献资料,在此特向文献作者致谢。对在本书编写、出版过程中给予帮助和支持的有关单位和人士深表谢意。还要感谢上海交通大学金属基复合材料国家重点实验室的李志彬博士、蒋登辉博士、王浩然博士、刘曦硕士、赵凌硕士,他们参与了本书部分研究工作,感谢刘磊副教授、许亚婷副研究员、沈彬高工、钟澄博士等,他们为本书的出版做了不少工作。感谢国家自然科学基金项目(编号:50474004 和 51001075)、上海市优秀学科带头人项目(编号:11XD1402700)、国家杰出青年科学基金项目(编号:51125016)和上海市教委“曙光计划”跟踪项目(编号:10GG06)对本书研究工作的资助。

上海交通大学金属基复合材料国家重点实验室 胡文彬 邓意达

2011年6月

目 录

1 绪论	1
1.1 超细空心粉末制备的研究进展	1
1.2 超细空心粉末的应用	11
1.3 本书的主要内容	13
参考文献	15
2 自催化还原法制备超细空心金属球的形成机理	22
2.1 引言	22
2.2 设计思路与实验方法	23
2.3 超细空心镍球的表征	26
2.4 自催化还原法制备超细空心镍球的形成过程	30
2.5 本章小结	33
参考文献	34
3 自催化还原法制备超细空心镍球的工艺研究	36
3.1 引言	36
3.2 影响自催化还原反应的工艺条件	36
3.3 工艺参数对空心镍球的影响	42
3.4 本章小结	49
参考文献	50
4 自催化还原法制备超细复合空心金属球	52
4.1 引言	52
4.2 制备原理	53
4.3 Ni-Co 复合空心粉的制备	53
4.4 Ni-Fe ₃ O ₄ 复合空心粉的制备	57
4.5 本章小结	60
参考文献	61
5 超细空心镍球的表面改性研究	62
5.1 引言	62
5.2 基本原理	63
5.3 实验方法	63

2 自催化还原法制备超细空心金属镍球及其特性

5.4	表面改性后超细空心镍球的表征	65
5.5	超细空心镍球表面改性的工艺研究	68
5.6	本章小结	77
	参考文献	78
6	磁性空心粉磁性能研究	80
6.1	引言	80
6.2	实验方法	80
6.3	空心镍粉磁性能	81
6.4	钴表面改性镍空心粉磁性能	85
6.5	Ni-Co 复合空心粉磁性能	88
6.6	Ni-Fe ₃ O ₄ 复合空心粉磁性能	90
6.7	本章小结	91
	参考文献	92
7	超细空心镍球的微波性能研究	93
7.1	引言	93
7.2	实验方法	94
7.3	超细空心镍球的电磁性能研究	98
7.4	超细空心镍球的微波吸收性能	104
7.5	本章小结	108
	参考文献	110
8	磁性复合空心球的微波性能研究	113
8.1	引言	113
8.2	钴表面改性镍空心粉的电磁性能	114
8.3	Ni-Co 复合空心粉的电磁性能	120
8.4	Ni-Fe ₃ O ₄ 复合空心粉的电磁性能	124
8.5	本章小结	128
	参考文献	129
9	空心镍粉光学性能及其太阳能应用研究	131
9.1	引言	131
9.2	实验方法	132
9.3	空心镍粉的光学性质	132
9.4	涂层的光学性能	135
9.5	本章小结	139
	参考文献	140

10 自催化还原法制备空心纳米结构的研究	141
10.1 引言	141
10.2 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米结构前驱体的结构控制	142
10.3 自催化还原法制备镍纳米管	145
10.4 自催化还原法制备镍穿孔球	150
10.5 自催化还原法制备纳米空心结构的机理	152
10.6 本章小结	154
参考文献	154
11 总结与展望	157
11.1 主要结论	157
11.2 主要创新点	160
11.3 展望	161

1 绪 论

近年来,随着科学技术的不断进步,一些关键技术领域如微电子技术、微系统技术以及生命科学等都要求材料的设计和制备控制在微观或介观尺度,对这些超细结构的研究引起了人们的极大兴趣,其中超细粒子的制备和应用得到了研究者的广泛关注^[1]。由于技术水平的提高和分析测试手段的不断进步,在更高的层次上开展了对超细粉末性质的研究。根据超细粉末的基本性质,开展了相应的物理、化学、生物工程、材料工程、医学工程和国防高科技等方面的应用研究。对超细粉末粒子尺寸下限的研究,形成了纳米颗粒学与纳米材料科学这一新生长点。目前,超细粉末的研究已从纯粹科学探索转变为新技术与新材料的开发,某些超细粉末已进入了产业化阶段,并在冶金、化工、轻工、电子、国防、核技术、航空航天等领域呈现出极其重要的应用价值和广阔的前景。

随着制备技术的不断进步,粉末的制备已向超细化、结构复杂化和表面活性化几个方向发展,制备出来一些具有特殊结构和形貌的超细粒子,如具有包覆结构的复合超细粉末以及具有空心、管状结构的超细粉末等^[2-5]。这些特殊形态的超细粒子在声、光、电、热、催化、吸附等物理和化学以及其他领域均表现出独特的性能,引起了研究者的广泛关注。而随着对超细粒子研究的进一步深入,也将极大地丰富材料科学、纳米科学,以及物理、化学等相关领域的知识。

1.1 超细空心粉末制备的研究进展

近年来,随着人们对纳米材料性能以及相关制备技术研究的不断深入,一些具有特殊形貌和功能的超细结构表现出优异的特性,引起了研究者的极大兴趣。特别是具有空心结构的粉末,与实心粉末相比,不仅具有了实心粉末所有的优点,而且还由于其特殊的结构,在化学、光学、电磁学和生物技术等方面表现出一些新颖的特性^[6,7]。同时,随着各种粉末制备技术的发展以及新的制备技术的兴起,使得空心粉末的制备朝超细化,甚至是纳米化的方向发展。采用不同的制备方法,不仅可以得到金属、陶瓷、聚合物和半导体的超细空心粉末,而且通过控制空心粉末的粒径大小、壁的厚度和粉体的表面状况可以得到具有特定性能的空心粉末^[2]。如由超细空心粉末组成的多孔材料或涂层具有低的密度、稳定的热和力学性能以及特殊的光、电、磁性能,可望在化学、物理、生物和材料等领域得到应用^[8,9]。同时在

空心粉末内部进行组装,可得到内外电、磁性能截然不同的复合粉末。这些空心或复合粉末可望应用于高性能的光电、电磁器件(如传感器)、微波吸收材料等领域。而近年发展起来的纳米药物载体和药物缓释胶囊更使得空心粉末的制备和应用受到极大的关注^[10]。

超细空心粉末具有特殊的物理化学性能,这主要是由于粒子的尺寸极小,比表面积大而导致了粒子产生小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应等宏观粒子所不具备的性质,这些性质使得超细颗粒表现出异常的光、热、电磁、催化等物理化学性能。然而,当粒子尺寸达到一定尺寸后,特别是到了纳米量级,单个粒子的表面积很大,表面能很高,极易吸附其他物质或相邻粒子,它们之间的相互吸引产生团聚,这就降低了粒子的表面能和表面活性,从而使得超细粒子丧失了某些优异的特性。研究发现,如果将某些物质包覆在超细粒子的外表对其进行表面改性制成包覆型复合粒子,不仅可以有效避免粒子的团聚问题,而且还将带来新的特性。同时,在有空腔的粒子内将某种具有特殊功能的物质通过溶解或注入等方式使其包覆在其中,可望制造出应用于高性能的光电、电磁器件,以及微波吸收材料的复合粉末^[11]。这种复合粒子可以表现出一些特殊功能,从而很大程度上提高了粒子的实际应用价值。

从广义上理解,空心粉的制备方法都可以归结为模板法,其制备空心粉的基本原理是:以气腔、乳液、液滴、胶粒、无机微粒等为模板,通过相变、吸附、凝聚、沉淀、界面反应等物理化学过程或自组织过程,在模板外表形成一层所需材料的壳层,最后通过溶解或裂解、蒸发、焙烧等手段除去模板,从而得到相应的无机空心粉。由于模板的选择或获取方法的多样性,无机空心粉的模板法制备显得丰富多彩,奇思妙想层出不穷。根据模板的物性和存在形态,可以将方法归纳如图 1-1。

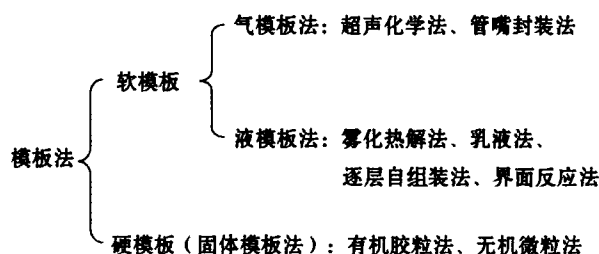


图 1-1 空心粉制备方法分类示意图

1.1.1 超声化学法

超声波作用于溶液时,声空化作用使得附着在容器壁和固体杂质中的微气泡,或因结构不均匀造成液体内部抗张强度减弱的微小区域内析出的溶解气体等,形

成前驱液内的微小泡核,在这些空化泡崩溃时,其周围的微环境内能产生瞬间的高温高压和超快冷却速度,并伴随有强烈的冲击波、高能射流以及放电发光效应,由此引发泡核周围机械效应、热效应、光效应、产生自由基的活化效应等效应,为在常态下不可能的或难以实现的化学反应提供了一种非常特殊的物理环境,这一环境为直接原位合成空心粉提供了可能^[12]。

因此人们尝试用超声波辐射来制备空心粉结构的纳米材料,并取得了成功。Zhu 等^[13]将超声技术用到制备空心粉结构的材料中,在室温条件下以 CdCl_2 和 Na_2SeSO_3 为原料,原位合成了高纯度的、直径是 120 nm 的 CdSe 空心粉。Rana 等^[14]研究了超声波对材料结构的影响,发现用 CTAB 作结构导向剂,TEOS 作硅源,在超声波辐射下,室温反应 1h 就可合成出空心球状的介孔 SiO_2 ;但如果不用超声波,即使反应温度提高到 80 °C,反应时间延长至 6 h,仍制备不出 SiO_2 空心粉。用超声波方法制备材料的最大的优点在于反应可以在室温下进行。但是由于微泡核持续时间很短,反应必须在短时间内完成,空心结构成功率比较低。且微气泡大小难控制,难以调节空心粉的粒径。

1.1.2 管嘴封装法

利用管嘴封装获得气腔模板有两种模式,两种模式的区别在于封装料是溶胶还是溶液。通常,管嘴由两同轴管套构而成,其中外管为无机物溶液或以丙酮等溶剂调制的无机物溶胶的物料通道,内管为空气或惰气等气体通道,液料的挤出和气体的注入是同步的,通过离心力、电磁力等外力作用,将料流剪切成小液滴,液滴在自身表面张力的作用下将从内管注入的气体封闭在内,形成空腔,在随后的热处理或冷处理中,料滴因溶剂蒸发而凝结或凝固成壳,而内核因封装有气体而空心化。

管嘴封装法是制备微米至毫米级无机空心粉的常用方法,如 Cochran^[15]将 1~10 μm 的陶瓷前驱物粒料调制成浆料,应用电脉冲进行剪切封装,制备出 1~6 mm、壳厚 40~200 μm 的陶瓷空心球。Delzant^[16]以高温玻璃熔体为封装料,通过离心力剪切封装,制备出 300 μm 以下的玻璃空心球。管嘴封装法制备空心粉的空心结构影响因素众多,即在制备过程中影响料液表面张力和静水力的因素很多,通过调节管嘴的结构、供气压力、料液剪切速率、温度、冷却强度等工艺条件,以及料液的浓度和粘度等物性参数条件,都可以实现对空心粉的壳层厚度和空腔大小的操纵。该方法只能制备粒径较大的微粉,由于工艺条件限制,很难制备小粒径的粉体。

1.1.3 雾化热解法

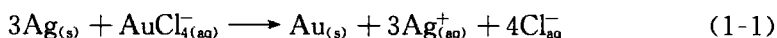
传统的雾化法制备的粉末粒度通常在微米级以上,而要得到微米级以下的粉末则较为困难。近年来,通过改进喷嘴结构和采用液态有机前驱物在雾化室中先

形成气溶胶,再使熔融的金属或无机物从喷嘴中喷出,包覆在前驱物上,经过干燥、热分解等物理和化学过程,最终形成产物粉末。喷雾热解法通常得到的是实心粒子,但也能产生空心粉,形成空心粉的原理是:先以 H_2O 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 或其他溶剂将目标前驱体配成溶液,通过高压喷嘴将溶液分散成小雾滴,小雾滴经历瞬时高温和快速致冷的过程,瞬时高温使溶质受热分解或燃烧等化学反应,液滴在表面张力的作用下形成球形,快速致冷使表面张力急剧增大,将来不及逸出的溶剂或是分解产生的气体封闭在内,形成空心球。如 Pedro 等^[17]以 0.25 mol/L 的柠檬酸铁铵和正硅酸乙酯的甲醇混合溶液为原料,制得 $150 \pm 100 \text{ nm}$ 的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 空心球;T. C. Chou 等^[18]将铝、钛、锆的氯化物的水溶液或氯酸氢铝水溶液雾化为小液滴,喷入磷酸三丁酯、三乙胺等两亲性溶液或丙酮中,使前驱物液滴表面发生快速沉淀反应,形成内核为液体的前驱物粒子,再将液核蒸出并经相应热处理,分别得到了具有海绵状壳层的纳米至微米级的 Al_2O_3 、 TiO_2 和 ZrO_2 空心球;Zoltan Karoly^[19]以 Al_2O_3 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 浆料为原料,结合等离子技术制备了小于 $45 \mu\text{m}$ 的 Al_2O_3 空心球;A. M. Gadalla^[20]以铁镍的硝酸盐水溶液为原料,制备出小于 $5 \mu\text{m}$ 的 NiFe_2O_4 空心球;Moh^[21]将前驱液喷射在热流体表面,制备出直径 $1 \sim 300 \mu\text{m}$ 、壳厚小于直径的 10% 的陶瓷空心球;Garnier^[22]以燃气为热源,制备了小于 $50 \mu\text{m}$ 的硅酸盐玻璃空心粉。此外, SiO_2 ^[23], TiO_2 ^[24] 和金属空心粉^[25] 也可以用此方法制备。

由于雾化热分解法是从传统的雾化法发展起来的,因此具有工艺成熟稳定、成本低廉的优点。同时,产物具有纯度高、分散性好、粒度均匀可控的特点。但是,目前对于雾化热分解法的研究还存在两个关键问题有待解决^[26]。一是在制备过程中会有大量破碎空心粒子出现,碎片的存在会严重影响后续的工艺过程,降低产物质量的稳定性。同时,对于制备空心粉末而言,使用喷雾热分解法,粒径分布不均匀,粒子大小很难控制,且表面粗糙。对以上问题的解决,将大大推动雾化热分解法的产业化,而且将进一步发展粒子形态设计理论^[27]。

1.1.4 置换反应法

该工艺是利用金属离子间的还原电势差异的原理制备空心粉末,即还原电势高的金属离子可以被另一种还原电势较低的金属从溶液中置换出来。如 Sun^[28]将纳米银粉加入 HAuCl_4 溶液中,由于 $\text{AuCl}_4^-/\text{Au}(0.99 \text{ V vs 标准氢电极(SHE)})$ 的标准还原电势要比 $\text{Ag}^+/\text{Ag}(0.8 \text{ V vs SHE})$ 高,银纳米颗粒在与 HAuCl_4 水溶液混合在一起时被迅速氧化成了银离子:



而在银核附近则置换出金属 Au,当聚集的 Au 的数目突破一临界值后开始成

核生长,长大成簇,并最终在银核周围生长成壳状结构。在反应的初期,金壳层是不完整的,这使得 HAuCl_4 和 AgCl 可以通过不完整的壳层互相扩散,这样银核不断消耗,直至完全消失,得到了空心的金属金粉末。通过这种方法可以制备出粒径度小、各向同性、表面光滑且高度结晶化的金、铂和钯等的空心粉末。选用不同形状的金属核心,可制得球形的、三角片形的、立方形的、棒形的和线性的空心粉末。该方法的关键是选取合适的金属核心与适当的盐溶液前驱物之间进行置换反应,但同时也限制了这种方法的应用,并且制备超细的金属粉末核心本身也存在较大的困难。因此,这种制备方法很难在工业生产中得到应用。

1.1.5 乳液法

这种方法是以前驱体在液滴表面水解生成相应的氢氧化物或含水氧化物,然后再经过缩聚反应形成稳定的胶体粒子包覆在乳液液滴表面,形成乳液/凝胶的核壳结构,通过加水和丙酮及其他有机溶剂的方法,使产物与微乳液分离,再煅烧除去表面活性剂和有机溶剂,得到目标产物的空心球结构。用该方法可制备出纳米到微米尺度的空心粉,并可制备出球壳含有介孔孔道的空心球^[29-33]。Yu 等^[34]报道了 TEOS 在含有 PEO-PBO-PEO 嵌段共聚物的 W/O 微乳体系中发生溶胶-凝胶过程,在壳层上形成了极大介孔(孔径为 50 nm)的 SiO_2 空心球。T. Nakashima 等^[35]以 $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ 为钛源,在离子型液体 1-丁基-3-甲基-亚胺基-6 氟磷酸盐($[\text{C}_4\text{mim}]\text{PF}_6$)中制备了 TiO_2 空心球,同时进行了掺金和染色等壳层改性,同样的体系中也得到了 ZrO_2 , HfO_2 , NbO_2 等金属氧化物空心球。J. Huang^[36]设计了 $\text{CS}_2/\text{H}_2\text{O}$ /乙二胺体系,利用 CS_2 与乙二胺的反应产物 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCSNH}_2$ 具有两亲的特性,形成稳定的 O/W 型为乳液体系,将 Cd^{2+} 加入该体系, Cd^{2+} 在 $\text{CS}_2/\text{H}_2\text{O}$ 界面与原位生成的 H_2S 反应生成 CdS 纳米晶,进而矿化形成内核为未反应的 CS_2 的 CdS 壳,升高温度使 CS_2 蒸发,得到 150~250 nm 的 CdS 空心球。

此外,通过乳液缩聚或界面聚合的方式也可制备聚合物的空心球^[37-41],如 Pavlyuchenko 等^[42]采用乳液法制备了 MMA-MAA-EGDMA 共聚物纳米乳胶,再采用乳液法在其表面聚合一层交联的疏水的 PS 壳,然后用氨水或氢氧化钠溶液将其中共聚物溶解,获得外径为 460~650 nm、内径为 300~450 nm 的聚合物空心球。Jang 等^[43]以 poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide)(EO-PO-EO)二元共聚物作为乳化剂,用乳液法制备了 PMMA 纳米乳胶,再在其表面聚合 PS 壳,获得外径为 15~30 nm,壳厚度为 2~5 nm 的纳米级聚合物空心球。

乳液法工艺复杂,前期要控制微乳液的分散性,后期完全去除表面活性剂也有

一定困难,因此该方法难以用于大规模生产。

1.1.6 自组装法(Self-Assembly)

自组装合成技术是近年来引人注目的前沿合成技术。所谓自组装是指分子及纳米颗粒等结构单元在平衡条件下,通过诸如静电交互作用、表面张力、范德瓦耳斯力、毛细作用、生物特定识别等来缔结成热力学上稳定的、结构上确定的、性能上特殊的聚集体的过程。利用自组装技术,可以得到特定结构的材料。同时,由自组装形成的结构往往显示出独特的光学、电学、磁学和催化性能^[44,45]。利用自组装技术来制备空心球结构的材料,是最近几年的研究成果。20世纪90年代,Decher等^[46]提出的带相反电荷的聚电解质在液/固界面通过静电作用交替沉积形成多层膜的自组装技术,在此基础上,Caruso等发展了一种在带电荷的胶体微粒上组装多层膜的技术^[47-52],把带负电荷的胶体微粒作为模板加入到聚阳离子溶液中,待吸附饱和后用超离心的办法使之与溶液分离,再加入到聚阴离子溶液中,如此反复就可以得到多层膜结构。在完成了微粒模板上的多层膜组装后,将核模板溶解出来,最后得到了包含纳米微粒、聚电解质等在内的空心球结构。Freeman^[53]利用了粒子在溶液中自组装的简易性和贵金属表面对一些有机官能团强烈的结合力,使胶体金和银粒子通过自组装沉积在模板表面的有机薄膜上,从而形成了金属空心粉末的母体。

Caruso等^[49]用聚电解质与无机物之间进行组装,如:先在带负电荷的聚苯乙烯(PS)胶体粒子的表面交替沉积带正电荷的聚二烯丙基二甲基铵(PDADMAC)和带负电荷的聚对磺酸苯乙烯钠盐(PSS),当沉积后表面带正电荷时,再与带负电荷的TALH($[\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}-)\text{CO}_2\text{NH}_4]_2\text{Ti}(\text{OH})_2$)交替沉积,得到多层结构的表面。再将由PDADMAC和TALH包埋的PS粒子进行高温烧结,分解除去有机物,同时由于TALH在高温下的水解、缩聚,形成了 TiO_2 交联的网络,从而最终形成了由 TiO_2 构成的中空结构。该法的优点是无需事先制备好纳米粒子的 TiO_2 ,无需使用有机溶剂,并可在水溶液中直接进行。

Valtchev等^[54]以带负电荷的聚苯乙烯(PSt)微球为核,交替吸附阳离子聚电解质(Redifloc 4150, Akzo Nobel, Sweden)和沸石纳米粒子,最后通过流动空气中 550°C 煅烧复合粒子除去有机物后得到沸石空心球。Donath等^[55]用两种聚电解质交替包覆并用溶剂溶解除去核得到了聚合物复合空心球。使用该方法还可以制备出多种无机材料及复合材料的纳米空心球,例如,用粒径 $8\sim 12\text{ nm}$ 的 Fe_3O_4 粒子可自组装为磁性空心球^[51],用粒径 $5\sim 6\text{ nm}$ 的 TiO_2 粒子可自组装为直径为 $200\sim 600\text{ nm}$ 的空心球^[52]。

尽管这种方法可根据需要选择壳层材料,根据壳层厚度要求设计交替包覆的

次数,进而严格控制壳层材料的组分及其微观结构,但它的制备工艺路线长,耗时,纯化步骤复杂,最终得到的粒径大小取决于事先合成的模板尺寸,即使事先合成的模板粒径很小,在自组装过程中又不可避免地会自凝结,从而使粒径增大。故得到的粒子尺寸往往达到亚微米级。

Yu 等^[56,57]提出了一种改进的自组装法:原位模板/自组装法。将生成核芯模板的反应与生成壳层的自组装过程设计在同一体系中,模板是利用生成的小分子无机或有机盐沉淀原位合成,壳层通过阴、阳离子聚合物的凝聚生成的聚离子复合物。模板一旦生成,大分子的凝聚同时开始,故模板粒子间的团聚几率小,尺寸小,比表面积大,凝聚生成聚离子复合物就以前者为核芯,实现原位包埋,形成了纳米尺寸的核/壳结构。由于生成的模板为无机小分子晶体,可用溶剂直接萃取除去。避免了采用高温烧结工艺以及采用聚合物核芯的降解工艺等复杂苛刻的条件。

由于自组装技术是近年来发展起来的制备材料的一种新方法,有关研究无论从广度还是从深度上讲,都有大量工作有待完成。通过这种方法制备空心粉末也正处在刚刚起步的阶段,对于制备具有空心结构,并表现出特殊性能的粉末,这种技术无疑是一种极有发展前景的制备方法。

1.1.7 逐层吸附法(Layer-by-Layer)

早在 20 世纪 60 年代中期,就由 Iler 提出了在固体基体上以 LbL 的方式吸附粒子的构想^[58]。90 年代早期,Decher 和他的合作者把 Iler 的成果扩展到了把线性的多阳离子(polycation)和多阴离子(polyanion)结合到一起^[46]。LbL 技术最初被广泛用来制备不同的纳米颗粒-聚合物复合薄膜^[59,60]。该技术基于静电的相互作用和氢键的结合,通过吸附聚电解质和带电的颗粒,在平面或是球型的基体表面按次序产生一层一层很薄的薄膜(薄膜的厚度可小到纳米级)。随后,越来越多的实验小组采用并改进了这种技术,使在聚电解质的多层排列中可吸附无机纳米颗粒、活质分子、粘粒和染料。Schmitt^[60]通过 LbL 的技术在平面基体上制得了金属金纳米颗粒-聚合物的多层薄膜,其中每层膜上 30% 的表面是粒子。以上的这些研究都是把肉眼可见的、平面的(二维的)带电的表面作为吸附的基体。而以胶体粒子为模板,利用 LbL 技术沉积多层纳米颗粒薄膜,可制备得复合核-壳粒子^[61-65],或是空心粉末的母体(去除核后即得到了空心球形的粉末)。Caruso 等^[62]采用 LbL 技术,把包敷有金纳米颗粒的二氧化硅薄膜(Au/SiO_2)一层层沉积在聚合物微球的表面,形成排列致密、均质的壳层。通过控制 Au/SiO_2 壳层的厚度(即控制 LbL 沉积的次数),可以获得具有特定光学性能的包覆粒子。去除内核,即可得到 Au/SiO_2 复合空心粉末。图 1-2 即为 LbL 技术制备超细空心球的示意图。

在模板上采用 LbL 技术制备空心粉末的主要步骤有:

(1) 在胶体粒子模板上沉积一层带电的聚合物层。在胶体悬浊液中加入与胶体粒子表面带相反电荷的聚合物,通过静电作用吸附在胶体粒子的表面上。

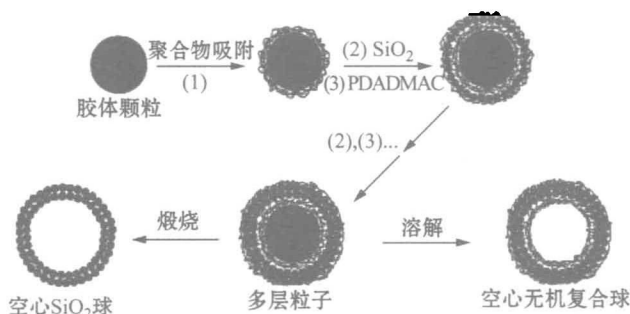


图 1-2 逐层吸附法制备空心粉末的示意图^[63]

(2) 经过(1)后已经包敷有聚合物涂层的胶体粒子再继续吸附带有相反电荷的聚合物和纳米粒子以沉积另一层聚合物或者是纳米粒子层。通过不断的沉积直至产生多层的壳粒子。每一层沉积后,多余的、未被吸附的聚电解质或是纳米粒子都通过离心,过滤,冲洗后去除。

(3) 通过溶解或是热处理,去除核-壳粒子中的核,从而得到空心结构的粒子。

LbL 最大的优势在于可以通过控制沉积薄膜的次数很方便地控制空心粉末的壁厚,使壁厚精确到纳米级;同时,也可以很方便、精确地控制薄膜的成分。

1.1.8 界面反应法

该方法的基本思路是将化学反应限制在核模板的表面,通过化学反应生成材料的空心结构。在反应过程中,模板作为反应物参加反应,生成物作为壳包覆在未反应的模板上。随着反应的进行,核模板的量逐渐减少,而壳层厚度不断增加,最后反应生成物形成了空心微球结构。这是一种全新的制备空心球的方法,最早是由中国科技大学谢毅等在 2000 年提出的^[36]。他们设计了一种“原位-前驱物模板-界面反应路线”,合成路线是基于 N_2H_4 和 CS_2 之间的反应,反应放出 H_2S ,可被视为一种原位硫源。但该反应十分剧烈,具有爆炸性,因此引入水作为缓冲试剂。控制适当的温度, CS_2 在水中能够形成稳定的油滴,形成了 $\text{CS}_2\text{-H}_2\text{O-N}_2\text{H}_4$ 这样一个微乳体系。用 CS_2 作硫源, N_2H_4 进攻它来释放 S^{2-} ,同时,将 Cd^{2+} 与 H_2S 的反应限制在油水界面之上,合成出了直径在 150~250 nm 的 CdS 空心球。Hu 等^[30]在此工作的基础上,将 γ 射线引入到反应中,用 ^{60}Co 发射出的 γ 射线照射 $\text{PMMA-CS}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ -水微乳体系,PMMA 降解为 MMA 单体, CS_2 吸附在 MMA 油滴表

面,以 MMA 为核, Ni^{2+} 和 S^{2-} 在油-水界面发生反应,生成的 NiS 包覆在 MMA 上,加热去掉 MMA,形成了直径为 500 nm,壳层厚 20 nm 的 NiS 空心球。Li 等^[66] 将还原反应引入到此方法中,提出用模板-界面协同还原反应法制备金属碳化物的空心球。将金属钠同时作为还原剂和核模板,用 C_4Cl_6 作碳源, TiCl_4 和 VCl_4 分别作钛源及钒源,500℃时在金属钠液滴表面发生还原反应,生成了直径分别为 70 nm 和 170 nm 的 TiC 及 VC 的空心球。用界面反应法制备的空心球材料还包括金属 Ni^[67],Ag^[68] 及方解石^[69] 和镁硅酸盐^[70] 等。该方法与其他模板法相比,无需专门去除模板,工艺要求相对简单,而且可以通过改变工艺条件调节空心粉的粒径。

Bao 等^[67] 通过 NiSO_4 和 NaH_2PO_2 在环己烷-水-聚乙二醇乳胶系统中发生的氧化还原反应来制备直径为 300~450 nm 的空心亚微米级的镍粉末。具体的方法是利用超声分散,使环己烷分散在水中呈油滴状,聚乙二醇(包括亲水基和疏水基)桥连了水和环己烷油滴,形成了乳胶系统。而聚乙二醇氧原子对镍离子强烈的亲合力使乳胶液滴表面吸附了一层镍离子,随后 NiSO_4 和 NaH_2PO_2 择优在表面发生氧化还原反应,形成的金属镍在模板表面沉积。随着氧化还原反应和沉积不断进行,在胶体粒子的表面便形成了一层镍壳层。Hu 等^[30,36,71] 采用界面反应法,在室温下,在 γ 辐照下的 PMMA- CS_2 - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ - H_2O 系统中制得了亚微米级 NiS 空心粉末。

通过这种方法不仅可以制得空心的金属粉末,而且还可制备一些具有特殊性能的复合包覆或具有空心结构的无机化合物粉末^[72-76]。如用表面化学和还原反应可以产生铂纳米颗粒包敷的聚苯乙烯粉末^[73]。

1.1.9 有机胶粒模板法

该方法是在空心粉制备中使用最早、应用范围最广的一种方法。根据包覆壳层的方式不同,又可以分为直接包覆法和乳胶粒“晶格”模板法两种形式。

直接包覆法即把乳胶粒模板先分散于溶剂中,通过物理吸附作用或化学反应(如沉淀反应、S-G 缩合反应等)使产物或其前驱体直接包覆于乳胶粒外表面,形成核壳结构,然后经焙烧或有机溶剂溶解除去模板,得到相应的空心粉。用此方法人们已成功制备了 ZrO_2 ^[77], Fe_3O_4 ^[78], TiO_2 ^[79] 等多种无机材料的纳微米空心球,常用的模板有聚苯乙烯(PSt)、苯乙烯与甲基丙烯酸共聚物(PSMA)、苯乙烯与丙烯酸的共聚物(PSA)、聚甲基丙烯酸甲酯(PM_2MA)等。Zhao 等^[80] 以苯乙烯与甲基丙烯酸甲酯的单分散性共聚物 PSMA 为核制备 ZnS 空心球。由于 PSMA 带负电,在溶液中通过静电作用会吸附 Zn^{2+} ; γ 射线照射下硫代乙酰胺(TAA)会分解提供 S^{2-} ,从而与吸附在 PSMA 表面的 Zn^{2+} 结合生成 ZnS;最后通过 600℃ N_2/H_2 中煅烧就得到了 ZnS 的空心球。Ding 等^[81] 通过分散聚合法使苯乙烯与硅烷偶联

剂 KH570 单体共聚,将硅羟基基团(SiOH)通过化学键引入到聚苯乙烯(PSt)乳胶粒的表面;然后滴加硅酸丁酯(TEOS)的乙醇溶液,使 TEOS 与上一步中得到的共聚物发生缩聚反应,从而得到 Si 包覆的核/壳粒子;最后在空气中 800°C 煅烧便得到了 Si 的空心球。这种方法的原理简单,是目前应用最多的制备空心粉的方法之一。

直接包覆法的缺点在于如何使包覆层均匀且厚度可控,而且这种方法常会伴随有壳材前驱物以自由沉淀形式析出的现象发生。因此 Zhong 等^[82]对包覆法进行改进,用高分子乳胶粒排列出的“晶格”作为模板制备壁厚均匀的 TiO_2 和 SnO_2 的空心球。首先将带一定量电荷的 PSt 乳胶粒分散在两平板间的介质水中,待乳胶粒的水分自然挥发后,充入前驱物溶液,快速凝胶,壳层材料便包覆于乳胶粒表面。最后用甲苯溶解 PSt 除去模板,超声分散后便得到质地均匀的单分散空心粉。但是该方法中要求凝胶过程要足够快,否则得到的是多孔结构的聚集体,因此现在多用这种方法来制备三维有序的多孔材料。如 Chen 等^[83]首次用此方法制备了二维和三维有序排列的金属 Ag 的空心球;Gundiah 等^[84]用此方法制备了 TiO_2 、 ZrO_2 、 SiO_2 的多孔材料。直接包覆法和乳胶粒晶格模板法共同的特点是,都以具有一定尺寸的固体颗粒作为模板,因此最后都要通过一定工艺除去模板才能得到空心粉。而该过程又涉及煅烧的温度和时间、溶剂的选择等问题,对壳层的最终形貌和性质有很大影响,因此限制了这两种模板法的大规模使用。

1.1.10 无机微粒模板法

与高分子乳胶粒作模板相似,无机纳米(或亚微米)粒子(如 SiO_2 微粒、Au 纳米粒子等)也可以作为模板制备无机空心球壳、有机高分子空心球壳以及三维有序半导体多孔材料等。无机模板通常用化学反应的方法除去,如 SiO_2 模板用 HF 溶液腐蚀。Mandal 等^[85]用表面硅烷化的 SiO_2 微粒作模板,采用活性自由基聚合反应使 SiO_2 微粒包覆上甲基丙烯酸苄基酯均聚物或甲基丙烯酸苄基酯-乙二醇二甲基丙烯酸酯共聚物,用氢氟酸溶液除去 SiO_2 模板,得到有机高分子的空心球壳。Marinakos 等^[86]以 Au 纳米粒子为模板制备了聚吡咯、聚 N-甲基吡咯、聚 N-甲基噻吩等导电高分子的空心球壳,Au 模板用 $\text{KCN-K}_3[\text{Fe}(\text{CN}_6)]$ 溶液溶解除去。多硫醇基 β -环糊精与 Au 相互作用,吸附于 Au 纳米粒子的表面,环糊精分子之间通过 S-S 键形成环糊精的有机壳层,Au 模板颗粒用 $\text{I}_2\text{-I}$ 溶液与之反应生成 AuI_4^- 而被除去,得到有机空心球^[87]。该方法与有机胶粒模板一样,存在去除模板的困难,工艺比较复杂,成本也高。