

博士文库

氧化物中空结构的 化学合成及应用

Chemical Synthesis and Applications of
Hollow Structured Oxide Materials

刘 军 薛冬峰◎ 著



知识产权出版社

全国百佳图书出版单位

博士文库

氧化物中空结构的 化学合成及应用

Chemical Synthesis and Applications of
Hollow Structured Oxide Materials

刘 军 薛冬峰◎ 著



知识产权出版社

全国百佳图书出版单位

图书在版编目 (CIP) 数据

氧化物中空结构的化学合成及应用 / 刘军, 薛冬峰著. —北京: 知识产权出版社, 2014. 7

ISBN 978-7-5130-2832-5

I. ①氧… II. ①刘…②薛… III. ①氧化物—化学合成—研究 IV. ①O611.62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 148940 号

内容提要

二元过渡金属化合物微纳米材料因其独特的物理化学性质在储能、传感、催化等领域具有广泛的应用, 因此制备二元过渡金属化合物的新颖微纳米结构、研究其生长机制、控制其结晶尺寸与维度一直是这一领域的研究热点。这些研究也必将促进人们深入研究微纳米结构与功能特性之间的关联、高效利用微纳米结构及其产业化。本论文以金属氧化物和硫化物中空结构为研究对象, 在其合成新方法的设计、形成机制以及电化学性能 (如能量存储和电化学传感) 等方面进行了系统的探索研究。

本书可供功能材料、化学、纳米材料与技术等相关领域的科研及工程技术人员参考。

责任编辑: 许 波 责任出版: 谷 洋

氧化物中空结构的化学合成及应用

YANGHUAWU ZHONGKONGJIEGOU DE HUAXUE HECHENG JI YINGYONG

刘 军 薛冬峰 著

出版发行: 知识产权出版社 有限责任公司 网 址: <http://www.ipph.cn>

电 话: 010-82004826

<http://www.laichushu.com>

社 址: 北京市海淀区马甸南村 1 号

邮 编: 100088

责编电话: 010-82000860 转 8380

责编邮箱: xbsun@163.com

发行电话: 010-82000860 转 8101/8029

发行传真: 010-82000893/82003279

印 刷: 北京中献拓方科技发展有限公司

经 销: 各大网上书店、新华书店及相关专业书店

开 本: 720mm×1000mm 1/16

印 张: 8

版 次: 2014 年 10 月第 1 版

印 次: 2014 年 10 月第 1 次印刷

字 数: 200 千字

定 价: 32.00 元

ISBN 978-7-5130-2832-5

出版权专有 侵权必究

如有印装质量问题, 本社负责调换。

前 言

二元过渡金属化合物微纳米材料因其独特的物理化学性质在储能、传感、催化等领域具有广泛的应用，因此制备二元过渡金属化合物的新颖微纳米结构、研究其生长机制、控制其结晶尺寸与维度一直是这一领域的研究热点。这些研究也必将促进人们深入研究微纳米结构与功能特性之间的关联、高效利用微纳米结构及其产业化。本书以金属氧化物和硫化物中空结构为研究对象，在其合成新方法的设计、形成机制以及电化学性能（如能量存储和电化学传感）等方面进行了系统的探索研究。本书的主要内容包括以下几个方面：

以 SnCl_4 和乙酰丙酮钒（IV）为反应物在 $190 \sim 220^\circ\text{C}$ 下溶剂热合成了 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ 双层壳纳米胶囊，经过后续的 $400 \sim 500^\circ\text{C}$ 煅烧，得到 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ 双层壳中空纳米胶囊。双层壳中空纳米胶囊的形成机制为溶剂热过程中的两次奥氏熟化扩散过程（向内熟化和向外熟化）。将这一中空金属氧化物纳米材料合成体系扩展到其他氧化物，得到了各向异性的 Co_3O_4 多孔纳米胶囊。作为锂离子电池电极材料，这些中空结构的 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ 双层壳纳米胶囊和 Co_3O_4 各向异性纳米胶囊均具有高的可逆比容量与优异的循环性能，在锂离子电池中表现出了良好的应用前景。

以溶剂热合成的 CuS 和 Cu_2S 实心颗粒为模板，在 $700 \sim 800^\circ\text{C}$ 下氧化合成了 CuO 中空多孔微米胶囊。以其他金属硫化物如 CoS 和 NiS 为前驱物，在相同的反应机制下同样合成了具有中空和多孔结构的 Co_3O_4 和 NiO 。中空和多孔结构的形成归结于热氧化过程中的非平衡扩散、体积收缩以及原位产生的气体释放。同时，我们也以溶剂热得到的 SnS 一维纳米带为模板，合成了 SnO_2 多孔纳米管和 Sn@C 纳米复合物。作为锂离子电池负极材料， SnO_2 多孔纳米管和 Sn@C 一维纳米复合物的首次放电比容量分别为 $910\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $1050\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

以 CuCl_2 和硫脲室温形成的金属配合物纳米线为牺牲模板，通过微波加热在 $75 \sim 85^\circ\text{C}$ 下快速合成了矩形截面 CuS 纳米管。通过调节前驱物金属配合物纳米线的尺寸获得了直径可调的 CuS 纳米管材料。作为无酶葡萄糖传感材料， CuS 纳米管的灵敏度为 $9.9\text{mA} \cdot \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，最低检测浓度为 $0.25\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

目 录

1 中空微纳米材料的研究进展及锂离子电池纳米电极材料简介	1
1.1 引言	1
1.2 溶液化学法合成中空微纳米材料研究进展	5
1.2.1 胶体模板层-层静电自组装合成中空微纳米材料	6
1.2.2 直接化学沉积或者吸附合成中空微纳米材料	8
1.2.3 牺牲模板法合成中空微纳米材料	10
1.2.4 乳液或者相分离合成中空微纳米材料	13
1.2.5 气泡模板法合成中空微纳米材料	15
1.2.6 无模板法合成中空微纳米材料	17
1.3 锂离子电池纳米电极材料简介	19
1.4 研究内容与思路	24
1.4.1 存在的问题和机遇	24
1.4.2 研究内容与思路	25
2 金属氧化物纳米胶囊的奥氏熟化无模板合成	27
2.1 引言	27
2.2 V_2O_5 - SnO_2 双层壳纳米胶囊的奥氏熟化无模板合成	28
2.2.1 基于奥氏熟化的双层壳纳米胶囊合成方案设计	28
2.2.2 双层壳纳米胶囊的合成步骤、表征手段及性能测试	29
2.2.3 V_2O_5 - SnO_2 双层壳纳米胶囊的结构表征	30
2.2.4 前驱体双层壳纳米胶囊的液相形成机理	33
2.2.5 V_2O_5 - SnO_2 双层壳纳米胶囊的锂离子存储性能及应用展望	34
2.3 Co_3O_4 各向异性纳米胶囊的奥氏熟化无模板合成	40
2.3.1 基于奥氏熟化的各向异性纳米胶囊合成方案设计	41
2.3.2 各向异性纳米胶囊的合成步骤、表征手段及性能测试	41

2.3.3	Co_3O_4 和前驱体 CoCO_3 各向异性纳米胶囊的结构表征	42
2.3.4	前驱体 CoCO_3 各向异性纳米胶囊的形成过程及合成因素 影响	45
2.3.5	Co_3O_4 各向异性纳米胶囊的锂离子存储性能及应用展望	50
2.4	本章小结	52
3	金属氧化物多孔胶囊和纳米管的热氧化合成	53
3.1	引言	53
3.2	金属氧化物中空多孔胶囊的热氧化合成	54
3.2.1	基于非平衡扩散的中空多孔胶囊的合成方案设计	54
3.2.2	中空多孔胶囊的合成步骤及表征手段	55
3.2.3	实心 CuS 和 Cu_2S 前驱体的结构分析及合成因素影响	56
3.2.4	CuO 中空多孔胶囊的结构表征及合成因素影响	61
3.2.5	基于非平衡扩散的空位机制分析	65
3.2.6	基于非平衡扩散的热氧化法的扩展	68
3.3	锡基中空多孔一维纳米材料的热氧化合成	69
3.3.1	锡基中空多孔一维纳米材料的合成步骤、表征手段及性能 测试	70
3.3.2	SnS 前驱体纳米带的结构分析	71
3.3.3	SnO_2 多孔纳米管和 Sn@C 一维纳米复合物的结构表征	73
3.3.4	SnO_2 纳米管的空位机制和碳模板的限域作用分析	76
3.3.5	SnO_2 多孔纳米管的光学性能	77
3.3.6	锡基中空多孔一维纳米材料的锂离子存储性能及应用展望	79
3.4	本章小结	81
4	硫化铜纳米管的微波辅助模板法合成	82
4.1	引言	82
4.2	CuS 纳米管的微波辅助原位模板法合成方案设计	84
4.3	CuS 纳米管的合成步骤、表征手段及性能测试	85
4.4	金属配合物前驱体纳米线的结构分析	87
4.5	CuS 纳米管的结构表征及合成因素影响	88
4.6	微波辅助原位模板法的扩展	92

4.7 CuS 纳米管的光学和电传感性能	96
4.8 本章小结	99
结 论	100
参考文献	102
致 谢	120

1 中空微纳米材料的研究进展及锂离子电池 纳米电极材料简介

1.1 引言

纳米科学与技术是 20 世纪 80 年代以后逐步发展起来的前沿性、交叉性的新学科领域^[1]。纳米科学的进步为物理学、材料科学、化学以及生命科学的交叉发展提供了新的机遇。纳米材料是指在三维空间中至少有一维处于纳米尺度的颗粒，以及以这些颗粒为结构单元或者结构单元之一所构成的，具有量子尺度效应等性质的材料。纳米材料科学是纳米科学技术领域中最富有活力、研究内涵十分丰富的学科分支，纳米材料是纳米科技的重要基础，其发展为人们分析介观尺度下出现的一些新的物理现象提供了物质基础。当材料达到纳米级别时会表现出不同于体块材料的特殊物理、化学性能，因而纳米材料在纳米机械、纳米电子器件、催化、光致发光、电致发光、传感、能量储存等领域具有广阔的应用前景^[2-7]。

材料性能与尺寸具有非常密切的关系。一方面材料尺寸的减小会导致材料周期性边界条件的破坏，使得材料的电子能级和能带结构对尺寸具有依赖性。连续能带将裂分为分立能级，能级间距随颗粒尺寸减小而增大^[1]。当能级间距大于热能、磁能、光子能量或超导的凝聚态能时，量子效应变得不可忽略，从而使纳米材料在光、电、磁、热等方面呈现出与体块材料不同的特性。另一方面随着材料尺寸的减小，材料的表面性质逐渐处于主导地位，而材料的表面性质对吸附、催化、氧化、还原等过程具有关键的影响^[1]。

纳米材料的性能不仅与其尺寸大小有着紧密的关系，材料的维度、表面结构、暴露晶面等与结晶形态有关的许多因素也成为影响材料性能的关键参数^[8-22]。表面科学对模型催化剂研究发现，结构敏感性反应在同一物质的不同



结晶面的活性存在较大差异,从而导致催化活性和选择性发生变化,因此实现材料高活性结晶面的暴露对于材料的实际应用具有重大的意义。作为一种典型的光催化无机材料, TiO_2 的(001)晶面较(101)晶面催化活性高,但是正是(001)晶面具有高活性(高表面能),因而在 TiO_2 晶体材料的合成和制备过程中,具有高活性的(001)晶面通常很难得以保留。Lu等^[23]通过一种简单的水热法(以HF为形貌控制剂)合成了(001)晶面占总表面积为47%的 TiO_2 单晶颗粒(图1.1)。对于高活性(001)面稳定存在的机理研究表明,在无其他杂质离子存在的情况下,由于(001)解理面上O—O的排斥力与Ti—O的吸引力之间的平衡遭到破坏,导致了未饱和的O和Ti原子都向外移动,从而使得(001)面不能稳定存在。由于F—O的排斥力和F—Ti吸引力都很强,通过引入HF,使得晶格表面的O原子向内移动,而Ti原子向外移动,形成一个新的平衡,因而(001)高能面得以稳定存在。在后续的研究工作中,他们将高活性(001)晶面的比例提高到64%,其光催化性能也得到进一步提高^[24]。通过引入掺杂原子N,他们又实现了具有可见光响应能力的高活性 TiO_2 纳米材料^[25]。Shen等^[26]利用纳米催化材料的形貌效应,使金属氧化物 Co_3O_4 能够较多地暴露高活性晶面,从而表现出很好的CO氧化性能。通过对制备条件的精确调控,成功地制备出了结构规整的 Co_3O_4 纳米棒,其中活性(110)晶面占纳米棒表面的40%以上(图1.2)。由于(110)晶面含有较多的氧化CO的 Co^{3+} 活性位,即使在零下77℃水汽存在的条件下仍然可以实现CO的完全转化,其反应速率是普通 Co_3O_4 纳米粒子的10倍以上。

材料的表面微观结构对其性质也具有重要的影响,这一点对于催化材料尤其突出。材料具有大表面积时,大量原子处于材料表面,从而极大地增强了表

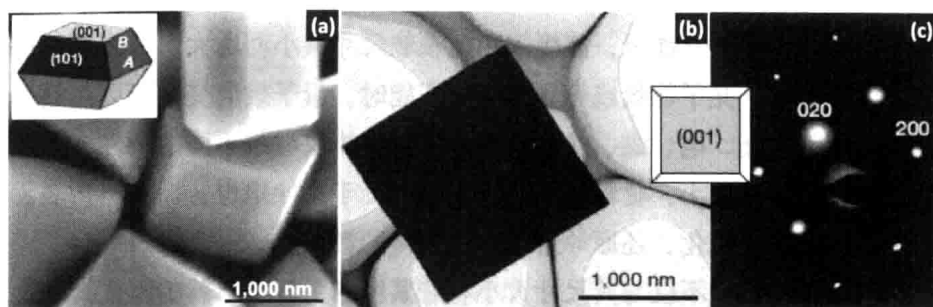


图 1.1 具有(001)高活性面 TiO_2 的扫描电镜图和透射电镜图^[23]

Fig. 1.1 SEM and TEM characterizations of TiO_2 microcrystals with (001) facets^[23]

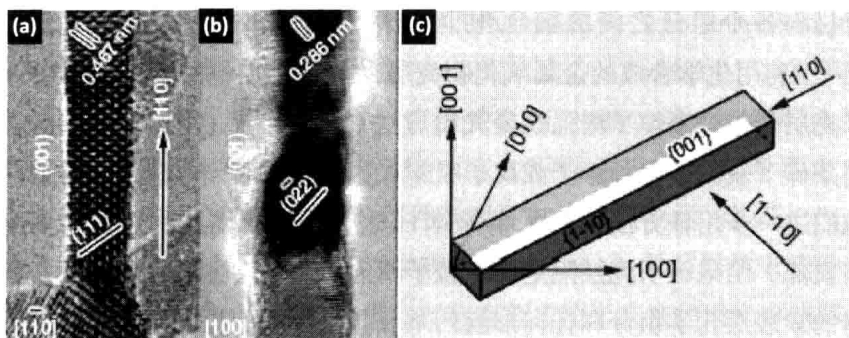


图 1.2 具有 (110) 高活性面 Co_3O_4 纳米棒的透射电镜图和结构示意图^[26]

Fig. 1.2 TEM images and schematic shape of Co_3O_4 nanorods with (110) facets^[26]

面与气体、液体甚至固体反应原子的接触机会。同时由于表面原子增加，产生了大量处于晶界和晶粒缺陷处的中心原子，而这些表面原子的配位不饱和性使得悬键和不饱和键增多，从而导致表面能活性增强。如纳米多孔结构的 Au 催化剂在气相选择耦合氧化甲醇制甲酸甲酯方面展现优异的催化性能^[27]，在低于 80℃ 的低温体系中，纳米多孔结构 Au 催化剂的选择性仍能够高达 97%，同时具有很高的转化率。图 1.3 展现的是纳米多孔结构 Au 的微观表面结构以及甲醇选择耦合氧化生成甲酸甲酯的机理。与 Au 纳米粒子催化剂相比，这种通过去合金化合成的纳米多孔催化剂体块材料无需负载在氧化物上，因而避免了 Au 纳米粒子催化剂在烧结过程中的团聚。

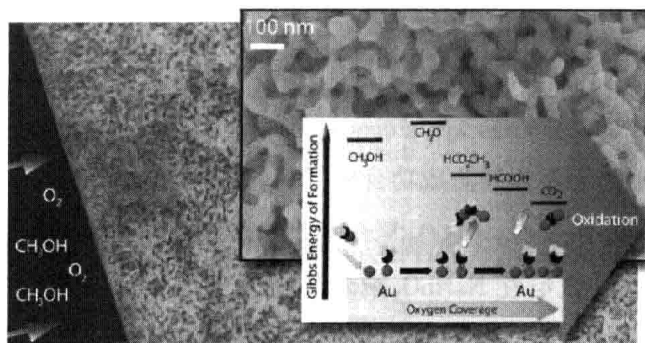


图 1.3 纳米多孔结构 Au 催化剂的扫描电镜图。上插图 of 高倍扫描电镜图，下插图 of 甲醇在多孔 Au 表面的选择氧化机理^[27]

Fig. 1.3 SEM image showing the microstructure of monolithic nanoporous Au. High-magnification SEM image of this nanoporous Au is shown in the top inset. The bottom inset shows proposed mechanism of selective oxidation of methanol on Au surfaces^[27]

此外，通过合理的物理或者化学方法构筑复合材料或者复合结构，充分利



用复合材料各个组分之间的耦合/协同作用，也能够提高材料的性能^[28-31]。Tian 等^[28]利用化学合成的金属氧化物壳层（如 SiO_2 隔绝的金属 Au 纳米粒子）建立了壳层隔绝纳米粒子增强拉曼光谱方法 [图 1.4 (a)]，从而首次在电化学控制条件下获得了多种分子或离子吸附在铂、金等单晶电极上的表面拉曼光谱。他们进一步用该方法检测了半导体 Si 表面物种、细胞壁组分乃至橘子皮的残留农药，结果证明壳层隔绝纳米粒子增强拉曼光谱方法可以应用于检测各类材料的最表层化学组分和任何形貌的基底，使得表面拉曼光谱提升为更为通用和实用的方法。图 1.4 (b) - (d) 为 $\text{Au}@\text{SiO}_2$ 复合纳米粒子的扫描电镜和透射电镜图。

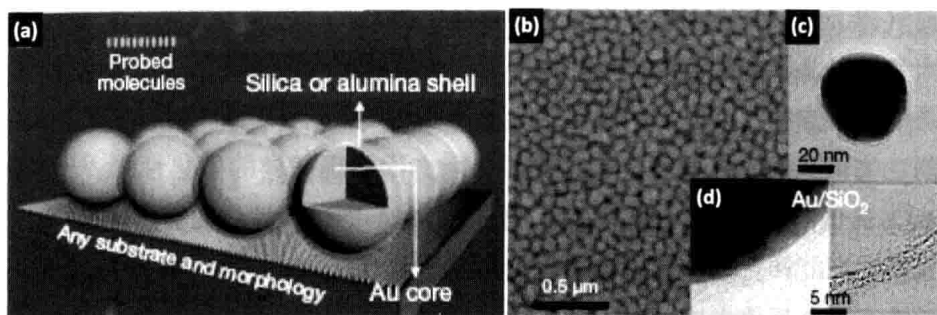


图 1.4 (a) 壳层隔绝纳米粒子增强拉曼光谱方法的工作原理；(b) 光滑 Au 表面上的单层 $\text{Au}@\text{SiO}_2$ 纳米粒子的扫描电镜图；(c) $\text{Au}@\text{SiO}_2$ 纳米粒子的透射电镜图；(d) $\text{Au}@\text{SiO}_2$ 纳米粒子的高分辨透射电镜图^[28]

Fig. 1.4 (a) The working principles of shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy; (b) SEM image of a monolayer of $\text{Au}@\text{SiO}_2$ nanoparticles on a smooth Au surface; (c) TEM image of $\text{Au}@\text{SiO}_2$ core-shell nanoparticles; (d) HRTEM image of $\text{Au}@\text{SiO}_2$ core-shell nanoparticles with a continuous and completely packed shell^[28]

本课题组通过溶液组装法成功合成了一种多功能的 $\text{NaNbO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 异质结构纳米管^[31]。在 $\text{NaNbO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 复合纳米材料中，半导体 Nb_2O_5 单晶纳米管作为主体材料，反铁电性 NaNbO_3 纳米片镶嵌于半导体纳米管中，最终通过 Nb_2O_5 和反铁电 NaNbO_3 的协同作用形成一种半导体-铁电纳米复合材料 [图 1.5 (a)]。通过压电响应力显微镜技术，搭建了基于单根 $\text{NaNbO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 纳米管的纳米器件，考察了其压电响应能力 [图 1.5 (b)]。当探针置于图 1.5 (b) 中 1 处 (NaNbO_3 纳米片处)，可以得到如图 1.5 (c) 中曲线 1 所示的电滞回线（铁电态），而当探针置于图 1.5 (b) 中 2 节点处 (Nb_2O_5 纳米管处)，却得不到类似的电滞回线 [图 1.5 (c) 中曲线 2]。研究表明，纳米复合结构



铁电性能的产生源自 NaNbO_3 和 Nb_2O_5 非匹配外延生长 (NaNbO_3 和 Nb_2O_5 晶格有 5% 的非匹配度) 导致的反铁电相 NaNbO_3 拉应力。 NaNbO_3 - Nb_2O_5 异质结纳米管电流-电压曲线 [图 1.5 (d)] 表明铁电相 NaNbO_3 纳米片的引入并没有破坏 Nb_2O_5 纳米管材料的半导体性能。施加不同的正向偏压于栅电极, 由 NaNbO_3 - Nb_2O_5 异质结纳米管构成的器件展现了电子累积模式的特征。以上结果表明通过有效的化学制备方法, 可以实现 NaNbO_3 - Nb_2O_5 异质结纳米管中铁电开关和半导体性能的复合, 这种复合纳米材料有望应用于未来的纳米存储器件中。

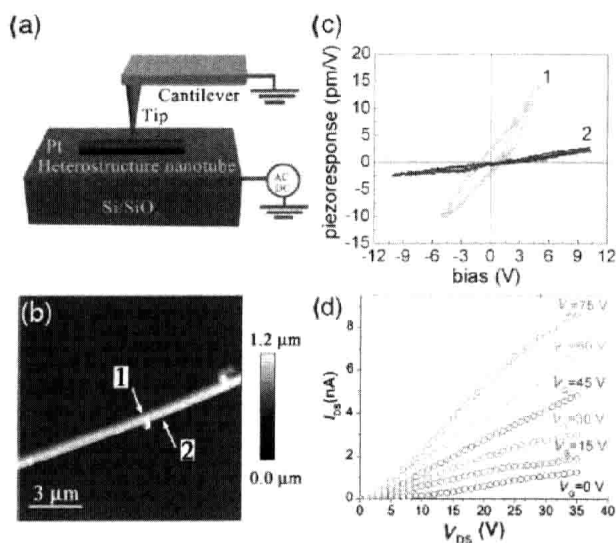


图 1.5 NaNbO_3 - Nb_2O_5 纳米管的透射电镜图 (a) 及铁电 (b, c) 和半导体性能 (d) [31]

Fig. 1.5 TEM image (a), ferroelectric (b, c) and electronic (d) properties of multiple heterostructured NaNbO_3 - Nb_2O_5 nanotubes [31]

1.2 溶液化学法合成中空微纳米材料研究进展

作为一类结构特殊的微纳米材料, 中空微纳米材料具有密度低、比表面积大、活性点多以及表面渗透性好等优点, 其中空核可以容纳大量的客体分子或大尺寸的客体, 可以产生一些奇特的基于微观包覆效应的性质, 在药物传输、能量存储、催化、传感器、光电子器件以及环境污染治理等方面具有重要的应用价值 [32, 33]。从物质组成来看, 构成中空结构的微纳米材料主要有无机材料、有机材料以及现在研究较多的有机-无机杂化材料, 对于有机材料来说主



要是聚合物。中空结构聚合物材料微纳米胶囊主要通过模板胶体（如单分散的 SiO_2 和聚苯乙烯胶体球）的表面包覆以及后续的模板去除实现^[34]。此外，部分聚合物胶囊也可通过微乳液聚合、相分离以及物理膨胀等方法制备^[35-40]。与有机材料相比，无机材料在光、光电、磁、电化学以及催化等领域中的应用更为广泛，因而对于中空结构的无机微纳米材料的制备和应用已成为国际研究热点。在这些无机中空纳米结构材料中，由于 SiO_2 材料具有毒性低、生物相容性高、力学性能好等优点，能很好地满足生物化学和药物缓释中的需要，因而最初的无机中空微纳米材料主要集中在硅基材料^[41]。随后，具有不同粒径大小、结构以及表面官能团的各种无机中空材料也被各国的科研人员逐步合成出来。目前报道的中空微纳米材料的制备方法主要以溶液化学合成方法为主，即在液相中的球形或者非球形模板的表面进行化学合成和组装。下面简要介绍几种比较成熟的溶液化学方法。

1.2.1 胶体模板层-层静电自组装合成中空微纳米材料

作为一种典型的硬模板，聚苯乙烯（polystyrene）胶体球由于其制备方法简单、粒径大小非常均一以及粒径大小可控的优点，在制备无机中空结构纳米材料中是一种非常有效和广泛采用的模板。Caruso 等^[42]开发了以聚苯乙烯胶体球为模板的层-层静电自组装合成无机以及无机-有机复合中空纳米结构材料的方法（图 1.6）。首先，在含有聚苯乙烯胶体球的溶液中加入聚合电解质，由于聚合电解质分子与聚苯乙烯胶体球带有相反的电荷，因此聚合电解质分子会通过静电相互作用吸附在胶体模板的表面，使胶体球带有相反的电荷，有利于后续目标产物的沉积。接着通过在胶体模板表面逐步吸附带相反电荷的纳米粒子（或者无机分子前驱体）和聚合电解质分子，从而形成纳米粒子/聚合电解质/聚苯乙烯（或者前驱体/聚合电解质/聚苯乙烯）的多层核壳结构。最后通过四氢呋喃溶剂溶解或者高温煅烧去除胶体球模板，可以得到无机或者无机-有机杂化的中空胶囊。以 SiO_2 中空胶囊的合成为例， SiO_2 纳米粒子在表面活性剂 poly（diallyldimethylammonium chloride）的辅助下可以很牢固和均匀地吸附在聚苯乙烯球的表面，而且表面活性剂和纳米颗粒通过一层一层的方式吸附在聚苯乙烯球表面。通过反复加入表面活性剂和纳米颗粒目标产物，吸附在聚苯乙烯球表面的 SiO_2 的量可以不断增加。最后通过高温煅烧可以获得由 SiO_2 纳米颗粒组成的中空胶囊。如果通过四氢呋喃溶剂溶解除去聚苯乙烯球，则可以



获得由 SiO_2 纳米颗粒和表面活性剂组成的无机-有机复合物中空胶囊。

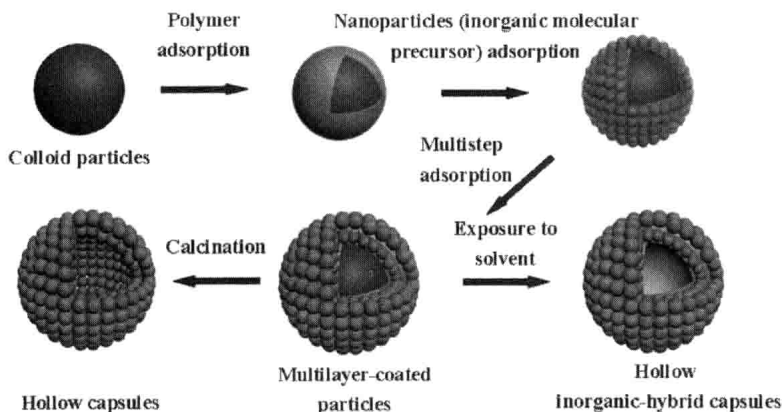


图 1.6 胶体模板层-层静电自组装合成中空微纳米胶囊的示意图

Fig. 1.6 Schematic illustration of colloid - templated layer - by - layer electrostatic assembly for the preparation of hollow inorganic and inorganic-hybrid capsules

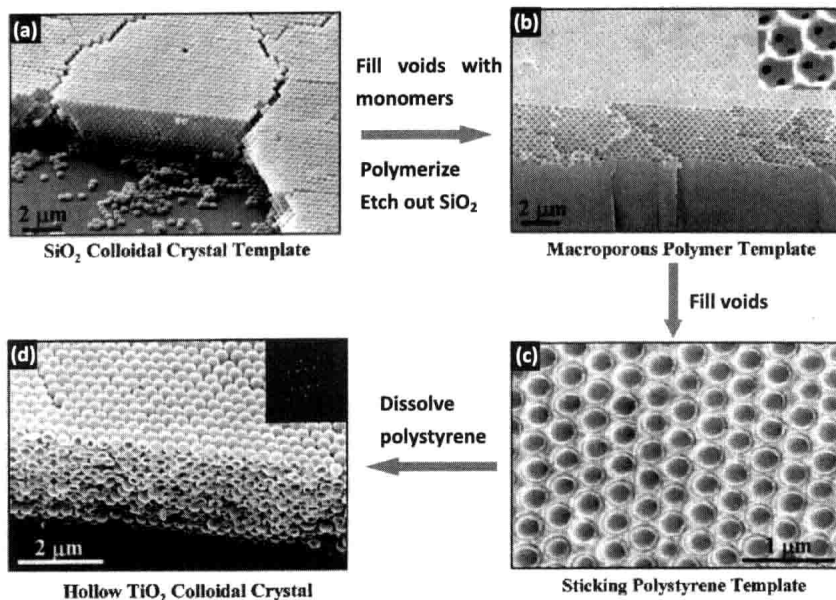


图 1.7 “去蜡法”制备过程中不同阶段的扫描电镜图^[46]

Fig. 1.7 SEM images at all stages of lost-wax templating process^[46]

层-层静电自组装法已被成功采用来合成其他无机中空胶囊材料，如具有光催化活性的 TiO_2 、等离子共振的贵金属 Au 以及磁性的铁氧化物 Fe_3O_4 等^[43-45]。与层-层静电自组装法相类似，Colvin 等^[46]报道了一种基于两步模板转化的纳米“去蜡法”合成的中空纳米胶囊以及相应的实心胶体粒子。首



先利用组装的三维 SiO_2 胶体球模板合成有序大孔聚合物模板，接着利用这些有序大孔聚合物作为模板通过吸附或者填充得到相应的中空或者实心核壳结构，最后通过去除聚合物模板便可得到中空胶囊或者实心胶体球材料（图 1.7）。除了常见的各向同性的中空球状胶囊，一些各向异性中空纳米材料，如椭圆形纳米胶囊或者纳米管也可以采用这种方法合成^[47]。

1.2.2 直接化学沉积或者吸附合成中空微纳米材料

胶体模板层-层静电自组装在合成无机以及无机-有机杂化中空胶囊材料取得了较大的成功，但是它也有合成步骤繁琐、合成过程时间较长、得到中空胶囊的粒径较大等缺点。为了克服上述方法的不足，一种无需表面修饰的直接化学沉积或者吸附法被成功地应用于无机中空胶囊材料的合成。Hyeon 等^[48]以 Fe_3O_4 纳米粒子作为模板通过溶胶-凝胶法在 Fe_3O_4 模板的表面直接沉积了一层 SiO_2 壳，最后通过去除内部 Fe_3O_4 核可以得到单分散的、均一的介孔 SiO_2 (mSiO_2) 中空纳米胶囊（图 1.8）。在溶胶-凝胶反应过程中，十二烷基溴化铵作为形成介孔壳的有机模板剂，可以通过后续的有机溶剂溶解去掉。

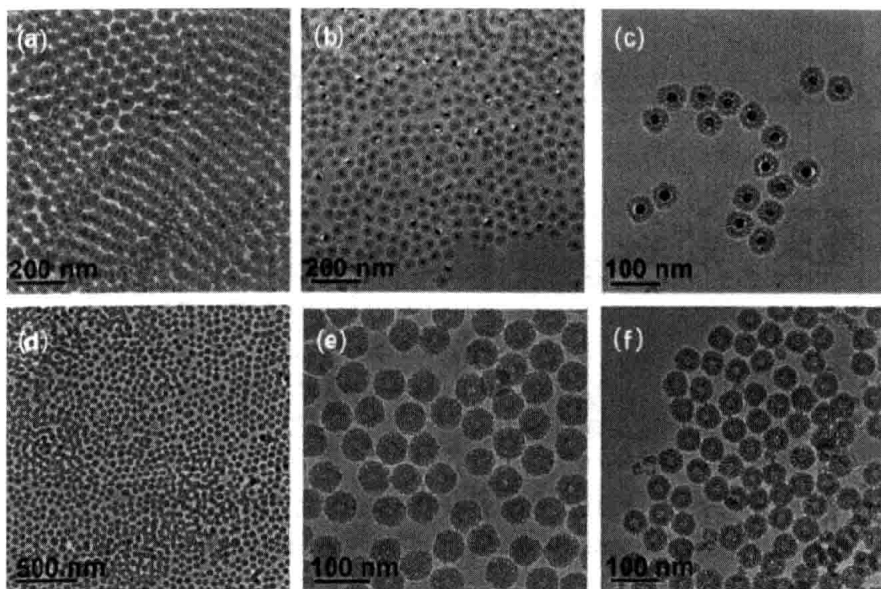


图 1.8 核壳结构 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{mSiO}_2$ (a ~ c) 和中空结构 mSiO_2 (d ~ f) 的透射电镜图^[48]

Fig. 1.8 TEM images of core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{mSiO}_2$ (a ~ c) and hollow mSiO_2 particles (d ~ f)^[48]



Banin 等^[49]以金属硫化物 Cu_2S 纳米多面体为模板，通过直接化学沉积合成了一种纳米笼状结构的金属-半导体复合物（半导体 Cu_2S 为核，金属 Ru 为中空框架），通过后续的模板刻蚀步骤，便可得到金属 Ru 中空纳米笼。单分散的 Cu_2S 纳米多面体晶种 [图 1.9 (a)] 通过金属有机前驱体热分解法制备，其中十二硫醇作为溶剂、表面活性剂以及硫源。这些 Cu_2S 纳米多面体晶种具有较高的反应活性，在后续的还原反应过程中，金属 Ru 优先在多面体颗粒的边缘部分沉积，从而得到这种独特的纳米笼状结构的 $\text{Cu}_{1.96}\text{S}@\text{Ru}$ 复合物 [图 1.9 (b)、(c)]。进一步刻蚀掉内部的 $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ 半导体，则可以得到完全中空的金属 Ru 纳米笼 [图 1.9 (d)]。

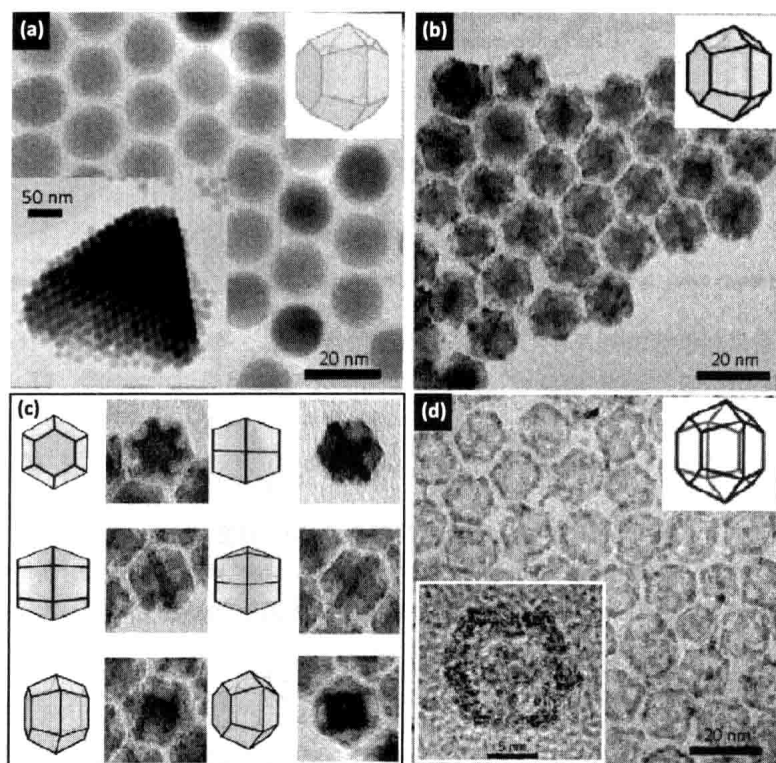


图 1.9 Cu_2S 晶种 (a)、 $\text{Cu}_{1.96}\text{S}@\text{Ru}$ 纳米复合物 (b, c) 以及 Ru 纳米笼 (d) 的透射电镜图^[49]

Fig. 1.9 TEM images of Cu_2S seeds (a), $\text{Cu}_{1.96}\text{S}@\text{Ru}$ hybrid nanoparticles (b, c) and Ru nanocages (d)^[49]

与此类似，Braun 等^[50-52]采用一种双模板直接法合成了具有有序介孔壳的中空 ZnS 微米胶囊（图 1.10）。在合成有序介孔 ZnS 微米胶囊过程中， SiO_2 胶体微球作为产生中空核的模板，而壳中的有序介孔孔道则由溶致液晶模板产



生。选用包覆其他材料（如 Au）的 SiO_2 胶体球作为硬模板，可得到包覆 Au 的介孔 ZnS 中空胶囊。这些特殊结构的中空 ZnS 胶囊可以作为一种有效的微反应器，控制反应物在介孔壳中的传输。以大豆过氧化物酶为例，通过溶胶-凝胶反应将其原位包覆在介孔 ZnS 中空胶囊中^[51]。大豆过氧化物酶分子尺寸为 $6.1\text{nm} \times 3.5\text{nm} \times 4.0\text{nm}$ ，比介孔孔道（ 3nm ）大许多，因而不能从空腔内扩散出来，而一些小分子如（ H_2O_2 、 NaN_3 ）能够通过这些介孔孔道进入胶囊内部和大豆过氧化物酶反应，催化实验表明介孔 ZnS 胶囊包覆的大豆过氧化物酶具有很好的催化活性。这种直接沉积或者吸附法已被成功地采用合成了大量的中空纳米材料，包括金属、金属氧化物、氮化物以及硫化物等^[53-57]。

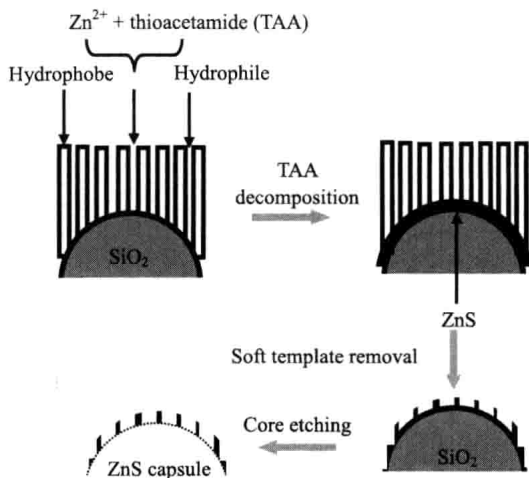


图 1.10 双模板法合成有序介孔 ZnS 胶囊的示意图

Fig. 1.10 Schematic illustration of procedure for the formation of periodically mesoporous ZnS capsules through double direct templating route

1.2.3 牺牲模板法合成中空微纳米材料

层-层静电自组装法和直接化学沉积法在合成中空微纳米材料的后期都需要通过酸或者碱刻蚀或者高温煅烧移除核模板，因而提高了实际生产成本，同时不利于产物的大规模制备。为实现短流程工艺过程，研究人员发展了一类无需移除核模板的牺牲模板法合成中空微纳米材料。在中空微纳米材料的制备过程中，实心的模板不仅起到控制产物形貌的作用，而且其本身作为反应物参加反应，所以当整个反应结束时，模板材料会全部转化为产物，而不再需要去除模板的过程，从而克服了传统模板法制备中空材料需要移除模板的步骤。