

中空结构微纳米材料的 制备与应用研究

ZHONGKONG JIEGOU WEINAMI CAILIAO DE
ZHIBEI YU YINGYONG YANJIU

■ 酒红芳 著



國防工業出版社

National Defense Industry Press

中空结构微纳米材料的 制备与应用研究

酒红芳 著

国防工业出版社

·北京·

内 容 简 介

本书简要论述了中空结构微纳米材料的一些概念,对中空结构微纳米材料进行了分类,详细介绍了一些中空结构微纳米材料的制备和性能与应用研究,以及中空结构微纳米材料的发展趋势和研究动向,并提出了制备和应用中的关键问题,对中空结构微纳米材料的制备方法和形成机理进行了针对性的深入分析。

本书可供化学工艺、工业催化、应用化学、材料学、高分子物理与化学、晶体学、生物学、制药工程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

中空结构微纳米材料的制备与应用研究/酒红芳著. —北京:国防工业出版社, 2013.12

ISBN 978-7-118-09265-3

I. ①中… II. ①酒… III. ①纳米材料—研究 IV. ①

TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 303134 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)

北京嘉恒彩色印刷有限公司

新华书店经售

*

开本 710×1000 1/16 印张 12 $\frac{3}{4}$ 字数 246 千字

2013 年 12 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—2000 册 定价 79.00 元

(本书如有印装错误, 我社负责调换)

国防书店: (010) 88540777

发行邮购: (010) 88540776

发行传真: (010) 88540755

发行业务: (010) 88540717

前 言

微纳米材料的迅速发展带动了材料领域日新月异的巨大变革,尤其是随着现代表征与分析技术和纳米材料制备技术的革新,对纳米材料的构筑也已经从简单体系不断向复杂体系发展。与块体材料相比,纳米材料表现出独特的小尺寸效应、量子隧穿效应等性质,因而具有比块体材料更为优异的性能;而从几何结构构筑入手,获得的中空结构微纳米材料具有比纳米颗粒更大的优势,例如:低密度、大的比表面积和内部储存空间等。这些优点不仅使得材料的性能,如:催化活性得到进一步的提高,而且可以极大地拓展材料的应用范围,例如:中空结构微纳米材料在药物载体领域具有天然的应用优势。在未来,中空结构微纳米材料将不断深入渗透到生活中的各个领域,从催化领域、能源储存与转换、电子元件、药物载体到吸波、吸声材料等,均将有极为重要的应用。本书将为各个领域的研究者提供一些相关的知识,同时介绍突出的研究成果和新的研究进展,使大家对中空结构微纳米材料有更为全面的认识 and 了解,进而探索纳米材料的发展方向。

中空结构微纳米材料的制备技术不仅涉及化学和物理的基础知识,而且还需要配合界面化学、固体化学、催化化学、结晶化学、材料化学、药物制剂学、电子技术、生物学、医学,甚至是纳米光子学等专业的知识,来帮助大家熟悉中空结构微纳米材料的制备、表征、性能以及应用研究。特别是,中空结构微纳米材料是在极微尺度上对材料进行几何结构构筑,因而比常规微纳米材料的制备更为困难,因而要有效地获得形貌规整、性能突出的中空结构微纳米材料,就必须综合运用这些学科的相关理论,加深对中空结构微纳米材料的了解。

基于上述知识结构的考虑,本书第 1 章介绍了中空结构微纳米材料的特点和相关制备与表征测试技术,帮助大家认识中空结构微纳米材料在实际应用中的优势;本书第 2 章~第 4 章逐步深入地穿插介绍相对简单的中空结构以及复杂的中空-核壳结构,乃至更为复杂的多壳层中空结构微纳米材料的制备与应用。在这些章节中,我们尽可能地将材料的制备与应用联系,帮助大家加深对中空结构微纳米材料的了解,并形成浓厚的研究兴趣。

本书的特点是较为通俗易懂地介绍了中空结构微纳米材料的制备与应用技术,对材料的制备过程与形成机理进行了具体的分析和探讨,并且联系这些材料

在催化剂、传感器、锂离子电池、太阳能电池、吸附剂、发光材料以及药物载体等领域的应用给大家进行介绍。通过阅读本书，专业人士能够了解涵盖本领域的基本知识，从而准确地把握制备与应用技术的发展趋势，认识到现阶段存在的问题，激发他们研究和解决这些问题的兴趣；非专业人士通过阅读本书，可以联系本专业，形成与各个学科之间的交叉联系，拓展他们的研究范围，激发出他们不断学习与探索的兴趣。

在此，谨向支持和鼓励我的家人、朋友以及诸位同仁致以诚挚的谢意！

由于水平有限，经验不足，本书难免存在诸多不足之处，敬请读者予以指正。

作者

2013 年 10 月

目 录

第 1 章 中空结构的微纳米材料	1
1.1 纳米材料	2
1.1.1 纳米材料的性质	2
1.1.2 纳米材料的组成和分类	3
1.2 中空结构纳米材料	4
1.2.1 在催化领域的应用	4
1.2.2 在生物医学领域的应用	5
1.2.3 在能源储存与转换领域的应用	5
1.2.4 在传感器领域的应用	6
1.2.5 在其他领域的应用	7
1.3 中空结构微纳米材料的制备方法	8
1.3.1 微纳米材料的常用制备方法	8
1.3.2 中空结构纳米材料的制备方法	11
1.4 材料表征与测试技术	15
1.4.1 粒度分析	15
1.4.2 SEM 表征	16
1.4.3 TEM 表征	18
1.4.4 BET 测试	19
1.4.5 X 射线显微分析	26
1.4.6 发光测试 (PL)	28
1.4.7 热重分析 (TG)	32
1.4.8 红外表征 (FT-IR)	32
1.5 本章小结	33
参考文献	33
第 2 章 中空微纳米材料的制备、性能与应用	35
2.1 硬模板法	35

2.1.1	聚合物微球模板法	35
2.1.2	胶体 SiO_2 微球模板法	50
2.1.3	介孔 C 球模板法	53
2.1.4	无机盐模板法	58
2.2	软模板法	60
2.2.1	胶束模板法	60
2.2.2	乳液法	67
2.2.3	气泡模板法	73
2.3	消耗模板法	78
2.4	无模板法	81
2.4.1	奥斯特瓦尔德熟化效应	81
2.4.2	柯肯达尔效应	84
2.5	本章小结	90
	参考文献	90
第 3 章	中空-核壳微纳米材料的制备、性能与应用	94
3.1	硬模板法	94
3.1.1	层层包覆法	94
3.1.2	离子渗透法	98
3.1.3	介孔 C 球模板法	101
3.2	软模板法	114
3.2.1	胶束模板法	115
3.2.2	乳液模板法	118
3.3	无模板法	123
3.3.1	奥斯特瓦尔德熟化效应	123
3.3.2	柯肯达尔效应	127
3.4	其他模板法	131
3.4.1	喷雾热解法	131
3.4.2	消耗模板法	132
3.5	本章小结	139
	参考文献	140
第 4 章	多壳层和多空腔中空微球的制备、性能与应用	143
4.1	C 球模板法	143

4.2 层层包覆法.....156

4.3 乳液法.....170

4.4 奥斯特瓦尔德熟化效应179

4.5 本章小结.....193

参考文献194

第1章 中空结构的微纳米材料

引言

美国著名物理学家、1965年诺贝尔物理奖获得者 R.P.Feynmna 在 1959 年提出一个令人深思的问题：“如何将信息储藏到一个微小的尺度？令人惊讶的是自然界早就解决了这个问题，在基因的某一点上，仅 30 个原子就隐藏了不可思议的遗传信息……”，并预言“如果有一天，人们能按照自己的意愿排列原子和分子，那将创造什么样的奇迹”。今天，纳米科学与技术的诞生使这个美好的设想成为现实。纳米材料是纳米科学技术的一个重要的发展方向。自 20 世纪 80 年代末以来，纳米材料作为一种新型材料引起了世界各国政府和科学家的高度重视，纷纷列入高科技发展计划中，并投入相当的人力物力。例如：美国的“星球大战”计划、欧洲的“尤里卡”计划、日本的“高技术探索研究”计划等，都将纳米材料的研究与开发作为重点。著名科学家钱学森在 1991 年预言：“纳米左右和纳米以下的结构将是下一阶段科技发展的重点，会是一次技术革命，从而将是 21 世纪又一次产业革命”。而今纳米二氧化钛、纳米永磁材料、纳米氧化锌等已经实现了商品化。

纳米材料是指晶粒和晶界等显微构造能达到纳米级尺度、由有限分子组装起来、介于宏观物质和微观原子分子之间的一个介观层次，具体地讲是指由极细晶粒组成，特征维度尺寸在纳米量级（1~100 nm）的固态材料（包括粉体、块体、薄膜和纤维等）。约在 1861 年，随着胶体化学的建立，科学家们就开始了对于直径为 1~100 nm 的粒子系统即所谓胶体的研究。1862 年，久保及其合作者针对金属超微粒子的研究提出了著名的久保理论，也就是超微粒子量子限域理论，从而推动了实验物理学家向纳米尺度的微粒进行探索。20 世纪 60 年代，电子显微镜的出现，才使得人们对纳米材料尺度的研究成为可能。1963 年，Ryoziuyeda 及其合作者用气体冷凝法，通过在高纯惰性气体中的蒸发和冷凝过程获得较为清洁表面的超微颗粒，并对单个的金属超微颗粒的形貌和晶体结构进行了透射电子显微镜研究。20 世纪 70 年代末到 80 年代初，对一些纳米颗粒的结构、形态和特性进行了比较系统地研究。描述金属颗粒费米面附近电子能级状态的久保理论日趋完善，在用量子尺寸效应解释超微颗粒的某些特性时获得成功并形成比较完整的理论。

1984 年，德国萨尔大学的 H.Gletier 等人首次采用惰性气体凝聚法制备了纳米微粒，并在真空中通过原位加压对其进行烧结得到一种人工纳米固体，这种材料

具有新型的固体结构，其性质与处于晶态或非晶态的同种材料有很大的差异，是一种新型的固体材料，称为纳米固体或纳米材料。1987 年，siegel 采用了同样的方法和设备，制备了 TiO_2 金红石纳米陶瓷。目前，已制备了多种纳米氧化物 (Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MgO 、 ZnO 、 ZrO 及稀土氧化物等)和纳米离子化合物(CaF_2 、 FeF_2 、 $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ 等)。1990 年 7 月，在美国召开的国际第一届纳米科学技术学术会议中，把纳米材料科学作为材料学的一个新的分支后，纳米材料引起了世界各国材料界和物理学界的极大兴趣和广泛重视，并在 20 世纪 90 年代初掀起了纳米材料制备和研究热潮，纳米材料的研究得以蓬勃发展。

由于极细的晶粒，大量处于晶界和晶粒内缺陷的中心原子以及其本身具有的量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应等，纳米材料与同组成的微米晶体（体相）材料相比，在催化、光学、磁性、力学等方面具有许多奇异的性能，它们的优越性在某些方面是常规材料无可比拟的。纳米材料的电磁性能在工业上有广泛的应用，例如：巨磁电阻材料可以作为信息读写磁头材料，软磁性材料可以用作高频率转换器和磁头等。纳米微粒纳米材料特有的光吸收、光反射、光存储和光学非线性特性，使其在未来的生活和高科技领域内具有广泛的应用前景。如纳米 SiO_2 材料在传输中的低能耗可以大大提高光传导的效率； CdS 纳米晶的能带可以随粒径的不同在 4.5~2.5 eV 之间变化，而且纳米晶的发光带很窄，其半宽度仅为 15~20 nm，这些性质使它成为制备发光二极管的合适材料。纳米微粒由于尺寸小，表面所占的体积百分数大，表面的键态和电子态与颗粒内部不同，表面原子配位不全等导致表面的活性位置增加，这就使它具备了作为催化剂的基本条件，最近，关于纳米微粒的表面形态研究指出，随着粒径的减小，表面的光滑程度变差，形成了凹凸不平的原子台阶，从而增加了化学反应的接触面。有人预计纳米催化剂在 21 世纪很有可能成为催化反应的主要角色。此外，纳米微粒的尺寸一般比生物体内的细胞、红血球小得多，这就为生物学和医学研究提供了一个新的研究途径，即利用纳米微粒进行细胞分离、细胞内部染色及利用纳米微粒制成特殊药物或新型抗体进行局部定向治疗等的研究，将有广阔的应用前景。因此，纳米材料和纳米结构的研究开辟了人们认识自然的新层次，也必将成为材料科学与物理学领域中的研究热点。

1.1 纳 米 材 料

1.1.1 纳米材料的性质

人类对纳米材料的认识，也同样经历了一个从简单到复杂的过程。例如：最初人们的兴趣集中于零维纳米颗粒的研究，而后发展到一维、二维以及三维纳米

材料的研究。特别是，自从在碳纳米管领域取得了重大突破以后，中空结构纳米材料迅速引起各国科学家的注意力。中空结构纳米材料具有大的内部空腔，低的密度以及大的比表面积，这些特点使得它在药物载体、微反应器以及催化剂等方面应用广阔。与有机材料相比，无机材料具有有机材料不可比拟的抗热、耐磨性能以及无机材料才具有的磁性、荧光、发光等性质，从而使得在空间技术以及微纳米器件领域，具有不可替代的作用。可见，中空结构无机纳米材料的研究具有十分重要的意义。下面是引起中空微纳米材料的独特性能的几种基本效应。

1. 表面与界面效应

这是指纳米晶体粒表面原子数与总原子数之比随粒径变小而急剧增大后所引起的性质上的变化。例如：粒子直径为 10 nm 时，微粒包含 4000 个原子，表面原子占 40%；粒子直径为 1 nm 时，微粒包含有 30 个原子，表面原子占 99%。主要原因就在于直径减少，表面原子数量增多。再如：粒子直径为 10 nm 和 5 nm 时，比表面积分别为 $90 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $180 \text{ m}^2/\text{g}$ 。高的比表面积会使其出现一些特别的现象，例如：金属纳米粒子会在空气中燃烧，无机纳米粒子会吸附气体等。

2. 小尺寸效应

当纳米微粒尺寸与光波波长，传导电子的德布罗意波长及超导态的相干长度、透射深度等物理特征尺寸相当或更小的时候，它的周期性边界被破坏，从而使其声、光、电、磁，热力学等性能呈现出特殊的现象。例如：铜颗粒达到纳米尺寸时就变得不能导电；绝缘的二氧化硅颗粒在 20 nm 时却开始导电。还有高分子材料加纳米材料制成的刀具比金刚石制品还要坚硬。利用这些特性，我们可以高效地将太阳能转变成为热能、电能，此外还可应用于红外敏感元件、红外隐身技术等。

3. 量子尺寸效应

当粒子的尺寸达到纳米级时，费米能级附近的电子能级由连续态分裂成分立能级。当能级的间距大于热能、磁能、静电能、静磁能、光子能或超导态的凝聚能时，就会出现纳米材料的量子效应，这使其磁、光、声、热、电、超导电性能变化。例如：有种金属纳米粒子吸收光线的能力非常强，在 1.1365 kg 水里只要放入 0.01 g 的这种粒子，水就会变得完全不透明。

4. 宏观量子隧道效应

隧道效应是指微观粒子具有贯穿势垒的能力。纳米粒子的宏观量子隧道效应是指纳米粒子的磁化强度等也有隧道效应，它们可以穿过宏观系统的势垒而产生变化。

1.1.2 纳米材料的组成和分类

纳米材料按不同的标准可有不同的分类。纳米材料按成分来划分可以分为无机纳米材料、有机纳米材料、无机复合纳米材料、有机无机复合纳米材料和生物纳

米材料等。按照材料成键方式可分为金属纳米材料、半导体纳米材料以及陶瓷纳米材料等。按物理性质可以分为半导体纳米材料、磁性纳米材料、导体纳米材料和超硬纳米材料等。按照纳米材料的用途可以分为光学纳米材料、电学纳米材料、感光纳米材料等。按照物理效应可分为压电纳米材料、热电纳米材料、铁电纳米材料、激光纳米材料、电光纳米材料、声光纳米材料和非线性纳米材料等。随着纳米材料的不断发展，其研究的内涵不断拓宽，研究的对象也不断丰富。

1.2 中空结构纳米材料

所谓中空结构纳米材料，指的是在常规纳米材料基础上进行几何结构构筑，使颗粒的内部产生一个或者多个大的内部空腔，而环绕这些空腔形成了空心壳层的特殊形貌纳米材料。中空结构纳米材料按照几何构筑的复杂程度，还可以进一步划分。根据空腔的数目，可以分为中空颗粒与多空腔中空颗粒；根据壳层数目，可以分为中空、中空-核壳以及多壳层中空颗粒；根据中空壳层的复杂程度，可以分为单一材料中空颗粒以及复合中空颗粒；根据晶体结构，可以分为单晶中空颗粒以及多晶中空颗粒（往往是介孔中空颗粒）；根据维度，可以分为零维中空颗粒（中空微球、中空立方）、一维中空颗粒（纳米管）、二维中空颗粒（纳米环）以及三维中空颗粒（自组装聚集体中空颗粒）等。

与普通纳米颗粒相比，中空结构纳米材料由于具有特殊的内部空腔结构，所以往往表现出低密度、大的比表面积以及内部储存空间等独特的优势。这些特点不仅可以提高材料的性能，而且往往还可以拓展材料的应用范围。例如：与 TiO_2 催化剂 P25 相比，具有中空结构的 TiO_2 微球表现出更高的光催化效率；此外，介孔 SiO_2 由于具有非常好的生物相容性和大的比表面积，在药物载体领域具有重要的潜在应用价值，将 SiO_2 与磁性材料结合，制备成磁性中空 SiO_2 微球，可以应用于靶向药物载体。中空微球的电学性能、光学性能、化学性能、电性能、磁性能等可以其可控的制备技术来进行预测和调节，使得它们的应用覆盖到催化剂、涂料颜料、能源电池、荧光标记、药物输送以及生物医学成像等各个方面。

中空结构纳米材料有着巨大的应用潜力，例如：在催化方面、磁性材料方面、传感器方面、电子材料、光学材料以及高强、高密度材料的烧结、催化、传感等方面。

1.2.1 在催化领域的应用

催化剂在许多化学化工领域中起着极其重要的作用，它可以控制反应的时间、提高反应效率和反应速度。传统的催化剂不仅催化效率低，而且其制备要凭经验进行，不仅会造成生产原料的巨大浪费，使经济效益难以提高，而且还会对环境

造成污染。纳米粒子作为催化剂的必要条件就是表面活性中心多。纳米粒子作催化剂，可大大提高反应效率，控制反应速度，甚至使原来不能进行的反应也能进行。纳米微粒作催化剂时，往往要比一般催化剂的性能提高 10~15 倍。

例如：CdS、TiO₂、MoS₂ 等的中空微球可以用作光催化材料，美国等国利用这类中空微球处理石油泄漏或其他原因造成的污染。基本原理是将中空微球分散在废水的表面，利用太阳光来对其中的有机物进行催化降解，从而取得良好的效果。与传统的催化剂相比，制备的中空球由于具有高的比表面积且中空微球的内外表面能同时与污染物接触，因而这种中空微球具有更优异的催化加氢脱硫活性，而且中空微球的尺寸越小，它的催化活性越高。Kim 等人利用钼中空微球作为 Suzuki 反应的催化剂。这些钼中空微球表现出了高的催化活性收率。研究发现，在同等条件下，当使用纳米颗粒的钼作为催化剂，反应仅进行了一次，作为催化剂的钼颗粒就开始团聚，失去了催化活性。如果使用钼中空微球作催化剂，Suzuki 反应的产率开始为 97%，而当中空钼微球作为催化剂循环使用 7 次后，该反应的产率却仍可以高达 96%，这表明钼中空微球作为催化剂可多次使用而不失活。Ikeda 用 Pt-C 复合纳米中空球催化烯烃异构加氢反应，也显示出较高的产量和良好的收率。利用双金属中空微球作为催化剂也有相关的研究，例如：Li 等人使用 PdCo 复合金属中空微球来催化 Sonogashira 反应，由于开放的中空结构使得催化剂的比表面积明显增加，与同样尺寸大小的球催化剂相比，中空微球催化剂的催化效率会明显提高。Liang 等人研究发现铂纳米中空微球对甲醇氧化反应的催化活性，要比同样尺寸的实心微球高两倍。

1.2.2 在生物医学领域的应用

从蛋白质、DNA、RNA 到病毒，都在 1~100nm 的范围，所以纳米结构也是生命现象中很基本的东西。细胞中的细胞器和其他的结构单元都是执行某种功能的纳米机械，细胞就像是一个个纳米车间，植物中的光合作用等都是纳米工厂的典型例子。遗传基因序列的自组装排列做到了原子级的结构精确，神经系统的信息传递和反馈等都是纳米科技的完美典范。生物合成和生物过程已成为启发和制造新的纳米结构的源泉，研究人员正模仿生物特性来实现技术上的纳米级控制和操纵。纳米微粒的尺寸常常比生物体内的细胞、红血球还要小，这为医学研究提供了新的契机。目前已得到较好应用的实例包括：利用纳米 SiO₂ 微粒实现细胞分离的技术，纳米金 (Au) 粒子的细胞内部染色，表面包覆磁性纳米微粒的新型药物或抗体进行靶向治疗等。

1.2.3 在能源储存与转换领域的应用

被称为第三代新型太阳能电池的染料敏化太阳能电池 (Dye Sensitized-solar Cells, DSC) 是一种新型的光化学太阳能电池，具有广阔的研究和应用前景。DSC 是以染料分子敏化多孔二氧化钛纳米薄膜为光阳极的一类半导体光电化学电池，

由瑞士洛桑联邦理工的 Graetzel 于 1991 年发明的。当时, DSCs 的光电转换效率在 AM1.5 模拟日光照射下可达 7.1%~7.9%, 后来其转换效率又提高了 10%~11%。相比硅基太阳能电池, DSCs 具有理论转换效率高、制备工艺简单、成本低、原料纯度要求不高、弱光效率高等众多优点与硅基太阳能电池不同, DSCs 的效率随温度升高而增加, 从而缩小了在实际应用过程中的效率差距。DSCs 通常是双面吸光, 因而对光的入射角度要求不高。DSCs 还能制成各种透明的颜色, 从而可以应用在建筑表面作为可供电的玻璃。此外, DSCs 还可以做成可弯曲的柔性电池, 使其有了更广阔的应用前景。

DSCs 一般由镀有透明导电氧化物 (Transparent Conductive Oxide, TCO) 的玻璃基板、多孔纳米 TiO_2 膜、染料光敏化剂、电解质以及对电极组成。DSCs 的工作原理: 吸附在纳米二氧化钛颗粒表面的染料分子在吸收光子后跃迁至激发态, 产生光生的电子注入到二氧化钛的导带后, 迅速扩散到导电基板, 然后通过外电路载荷传递到对电极上。与此同时, 氧化态的染料从电解质溶液中获得电子而被还原成基态, 电解质中被氧化的电子给体将扩散到对电极上并被还原, 完成一个电路回路。

Lou 等人报道中空 SnO_2 微球的可逆电容量可达 $1140 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 。二氧化钛中空微球作为锂电池的阳极, 当其在循环利用多次后依然有强的储存能力。在 35 次循环后, TiO_2 中空微球的可逆锂电池储存量仍然达到 $172 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 。这是由于中空微球可以提供内部的空间用以储存锂离子, 而且可以缓冲由于锂离子嵌入和脱出而造成的晶体破裂, 使得电极材料拥有良好的循环性能, 此外其大的表面积也减少了锂离子的扩散距离, 这都有助于扩大电池的表面容量。

超级电容器由于具有优良的大功率充放电性能以及长的循环寿命而引起人们的广泛关注。根据电荷储存机理, 超级电容器可以分为两大类: ①双电层电容器, 是利用电极和电解液界面上电荷分离形成的双电层电容来存储能量, 其电极材料主要为碳基材料; ②赝电容器也称为法拉第准电容器, 是利用活性物质发生表面快速、可逆的法拉第反应来存储能量, 其电极材料主要为过渡金属氧化物和导电聚合物。通常, 赝电容器比双电层电容器能存储更多的能量。

作为超级电容器的电极材料, 要求具备以下特性: 良好的电容行为、大的比表面积、高电导率以及电化稳定性。无定形的水合氧化钌 ($\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 能产生高达 1300 F/g 的比电容量, 但其昂贵的价格促使研究者去探索其他有相似电容行为而价格又相对低廉的材料。锰氧化物因其价格低廉、来源丰富、环境友好而成为很有前景的超级电容器材料。目前, 锰氧化物可通过电化学法、溶胶凝胶法、共沉淀法、化学氧化还原法等来制备。

1.2.4 在传感器领域的应用

气体传感器是传感器领域的一个重要分支, 它主要用来检测气体的种类和浓

度,对接触气体产生感应并转化成电信号从而达到对气体进行定量或半定量检测报警的目的。气体传感器现已在工业、农业、国防、电子、信息及与人民生活息息相关的各个领域得到了广泛应用,例如:预防工业气体和民用天然气泄漏、有毒有害气体检测、矿井瓦斯气体探测、公共场所的安检设施、实验室气体安全报警和用于防止醉酒驾驶的酒精检测器等。气体传感器的核心是气敏材料,传感器性能与气敏材料密切相关。南开大学的张军在实验中通过调节材料的组分,设计合成了从无机-无机 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@ZnO}$ 纺锤体和无机-有机 $\text{SnO}_2\text{@PPy}$ 空心球两种核壳式复合纳米结构,并证明了复合结构能有效提升气体传感器的性能,对于开发高灵敏度、高选择性以及低温操作的气敏材料提供了借鉴和依据。

1.2.5 在其他领域的应用

磁性纳米粒子也具有排除毒素的重要作用,它能从污染的生物体中减少或消除毒素。Wang 等人第一次报道了如何利用磁性纳米粒子去除放射性核素,他们利用 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-BP}$ (双膦酸盐) 纳米颗粒能够从水中去除 99%,从血液中去除 69% 的双氧铀离子 (UO_2^{2+})。双膦酸盐 (BP) 对双氧铀离子 (UO_2^{2+}) 有很高的亲和力,用其修饰生物功能磁性纳米粒子,可有效去除 UO_2^{2+} 。这一结果表明,功能化且具有生物相容性的磁性纳米粒子可以作为高效的药物,可以选择性地快速地去去除体内的放射性毒素。 FesCVBP 纳米颗粒为去除 UO_2^{2+} 提供了一个潜在的平台,它为从人体中去除放射性物质提供了可能的方法,但这一方法仍需要研究人员在动物模型中进行下一阶段的研究。

空心玻璃微珠虽然本身并不具有吸波性能,若在轻质空心玻璃微珠表面包覆一层或几层化学稳定性好、吸波能力强的吸波剂,既可降低成本、有效利用资源,又可以使材料的密度下降,得到理想的轻质复合吸波材料。因此,空心玻璃微珠已成为制备吸波材料的理想基材。为发展轻质、强吸收、化学稳定、价格低廉的理想吸波材料,各国在空心玻璃微珠基复合材料的制备和性能研究上开展了深入的研究。韩国国立忠北大学的 Kim SS 研究组通过敏化、化学镀法,在粉煤灰空心微球表面上镀上一层 Co-Fe 合金薄膜。实验过程中使用 PdCh-SnCh 为敏化剂, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_4$ (VH20 为络合剂、NaltPCVft 为还原剂)。所得复合吸波剂的密度为 0.8g/cm^3 ,样品厚度高于 1.5mm 时,吸波强度优于 -10dB。通过该法,又成功合成了 Co/HGMs 复合吸波剂,并研究了 Co 厚度对吸波性能的影响。由于 Co 金属薄膜的金属性和铁磁性能,复合材料的介电常数和磁导率等参数相应变大,导致了介电损耗和磁损耗,从而吸波性能得到了加强。新加坡国立大学的 Liu ZW 等利用化学镀方法合成了 HGMs/Ni 复合材料,通过调节化学镀的时间,得到不同厚度 Ni 包覆层。当化学镀时间分别为 1、2、5 h,包覆的 Ni 层厚度分别为 50~100 nm, 100~150 nm 和 200~250 nm。实验发现,化学镀得到的是非晶的 Ni 膜,只有经过后续的 500℃退火 1 h,复合材料才从非晶态变成了晶态。吸波性能测试发现,随

着复合材料含量的增加以及化学镀时间的增加(Ni厚度的增加),介电常数和磁导率值均不同程度增加,并且在5~12 GHz频带范围内出现铁磁共振峰。HGMs/Ni复合材料的反射损耗值与材料结晶状态(后续热处理)、含量、微观结构以及Ni包覆层的厚度有关。中国科学院理化技术研究所的Zhang等通过敏化-水热还原技术和敏化-化学镀技术,分别合成了密度只有 0.96 g/cm^3 的核壳结构HGMs/Co复合材料和密度只有 0.9 g/cm^3 的Ni-Fe-P/HGMs复合材料。

除此之外,微纳米材料还可在海水净化、航空航天、环境能源、微电子学等其他领域发挥重要的作用,纳米材料在这些领域都在逐渐发挥着光和热。

1.3 中空结构微纳米材料的制备方法

在纳米发光材料的研究中微纳米发光材料的制备技术占据着重要地位,微纳米发光材料的制备技术近年来已有了很大的发展。常见的微纳米发光材料制备方法有溶剂热法、水热法、燃烧法、溶胶-凝胶法、微乳液法、模板法、沉淀法等方法。

1.3.1 微纳米材料的常用制备方法

微纳米材料的制备方法通常有水热法、燃烧法、溶胶-凝胶法、微乳液法、化学沉淀法以及模板法等,以下对这些方法做简单的介绍。

1. 水热法

水(溶剂)热法是指在特定的密闭反应器(高压釜)中,采用水溶液作为反应体系,通过将反应体系加热至(或接近)临界温度,在反应体系中产生高压环境而进行无机合成与材料制备的一种有效方法。由于水热法只适用于氧化物或少数一些对水不敏感的硫化物的制备。以有机溶剂代替水,在新的溶剂体系中设计新的合成路线,则可以扩大水热法的应用范围。水(溶剂)热法的特点是可制得单一产物、制备范围广、合成温度低、条件温和、含氧量小、体系稳定。Cooke等用水热法合成了尺寸为25~100 nm的 $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Ce}$ 纳米发光材料。Kim等人也用水热法合成了 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{3+}$ 纳米发光颗粒,经X射线衍射以及扫描电子显微镜测定证实,颗粒大小约为20 nm。

2. 燃烧法

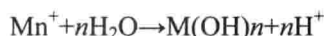
相对于其他微纳米发光材料的制备方法,燃烧法是一种很有意义的高效节能合成方法,并且合成温度低,燃烧的气体可作为保护气防止 Ce^{3+} 、 Eu^{3+} 等掺杂离子被氧化。材料通过前驱物的燃烧而制得,在一个燃烧合成反应中,反应物达到放热反应的点火温度时,以某种方法点燃。随后反应由放出的热量维持,燃烧产物即为所需材料。燃烧法在制备产品的纯度和发光性能方面还有待提高。Vu等人采用尿素作为燃料,用燃烧法合成了 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ 纳米发光颗粒,X射线衍射以及透

射电子电镜分析表明,所合成的颗粒大小为 10~20nm。他们还研究所得的 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 纳米颗粒的光致发光以及阴极射线发光性质,并将这些光学性质与工业所用的微米级颗粒的相应性质进行了比较。Khatkar 等也采用燃烧法合成了 $\text{SrZnO}_2:\text{Tb}^{3+}$ 纳米发光颗粒并研究了颗粒的发光性能。合成时,采用硝酸盐作为前驱体,尿素作为燃料,炉温被预热到 500℃。颗粒大小及其相应的相组成经由 X 射线衍射(XRD)、扫描电子隧道显微镜(SEM)、透射电子电镜(TEM)分析证实。颗粒尺寸为 27~43 nm,此纳米颗粒发射出绿光,其发射主峰位于 545 nm,对应于 Tb^{3+} 的 $5\text{D}_4 \rightarrow 7\text{F}_5$ 跃迁。他们还探讨了荧光强度与纳米颗粒的尺寸、 Tb^{3+} 的浓度以及燃烧时所使用的温度之间的关系。

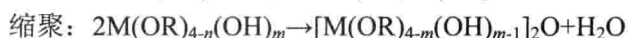
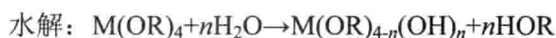
3. 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法自 60 年代开始发展起来,是从制备材料的湿化学方法中新兴起的一种制备无机材料的新的工艺方法,近年来许多人用此法来制备纳米发光微粒和薄膜。溶胶-凝胶法的基本原理是将金属醇盐或无机盐经水解得到溶胶,然后使溶质聚合凝胶化,再将凝胶干燥、锻烧,最后得到发光材料。具体来说,溶胶-凝胶法包括以下几个过程。

(1) 溶胶的制备:溶胶的获得分为无机途径和有机途径两类。在无机途径中,溶胶的形成主要是通过无机盐的水解来完成的,其反应式可表示如下:



有机途径中则多以有机醇盐为原料,通过水解与缩聚反应而制得溶胶,其反应式为



(2) 溶胶凝胶转化:溶胶中含有大量的水,凝胶化过程中,通过改变溶液的 pH 值或脱水的方法来实现凝胶化。

(3) 凝胶的干燥:在一定的条件下(如直接加热或水浴加热)使溶剂蒸发,然后放于干燥箱中干燥得到粉料,此过程中凝胶结构变化很大。

运用溶胶-凝胶法可制备多种纳米发光材料,此法制备的新型或改良的发光材料有的已成功用在光学设备上。该法具有以下优点:制得的产品,特别是多组分的制品,其化学均匀性好;无需机械过程,且溶剂在处理过程中被除去,所得产品的纯度高;烧结温度比高温固相反应温度低,所制得的纳米颗粒细而且均匀;能提高纳米发光材料的相对发光强度和相对量子效率。不足之处是有些醇盐对人体有害,而且价格较贵,同时该法处理周期过长。Lin 等人采用 GdCl_3 和 EuCl_3 为原料,用溶胶-凝胶法合成了 Eu^{3+} 掺杂的 Gd_2O_3 纳米发光晶体并研究了产品的光致发光性质。Zhai 等采用金属硝酸盐为原料,EDTA 为辅助原料,分离干燥出颗粒后,又在 600℃ 下灼烧了 2h,得到了 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 纳米发光颗粒,颗粒基本呈球形,大小为 30~70 nm,颗粒纯度很高,性能均一。