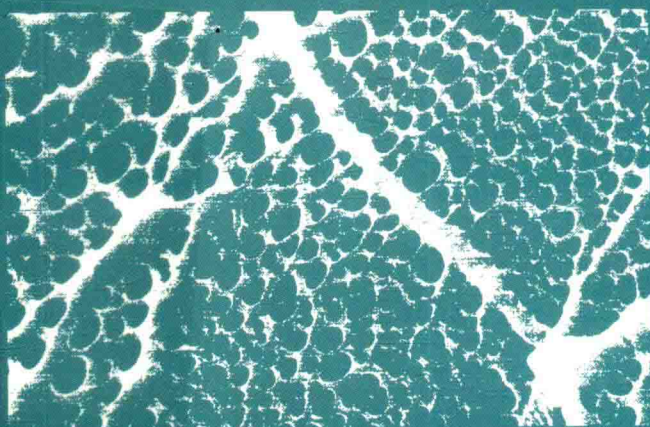


磁性棒状中空复合材料研究

黄金田 潘艳飞 著



 吉林大学出版社

· 长春 ·

ISBN 978-7-5692-6075-5



9 787569 260755 >

定价：49.00 元

磁性棒状中空复合材料研究

黄金田 潘艳飞 著

◎ 吉林大学出版社

· 长春 ·

图书在版编目(CIP)数据

磁性棒状中空复合材料研究 / 黄金田, 潘艳飞著. —
长春: 吉林大学出版社, 2019.12
ISBN 978-7-5692-6075-5

I. ①磁… II. ①黄… ②潘… III. ①磁性材料—中
空纤维—复合材料—研究 IV. ①TM271

中国版本图书馆CIP数据核字(2020)第013541号

书 名: 磁性棒状中空复合材料研究

CIXING BANGZHUANG ZHONGKONG FUHE CAILIAO YANJIU

作 者: 黄金田 潘艳飞 著

策划编辑: 邵宇彤

责任编辑: 卢 婵

责任校对: 李潇潇

装帧设计: 优盛文化

出版发行: 吉林大学出版社

社 址: 长春市人民大街4059号

邮政编码: 130021

发行电话: 0431-89580028/29/21

网 址: <http://www.jlup.com.cn>

电子邮箱: jdcbs@jlu.edu.cn

印 刷: 三河市华晨印务有限公司

成品尺寸: 170mm×240mm 16开

印 张: 11.25

字 数: 200千字

版 次: 2019年12月第1版

印 次: 2019年12月第1次

书 号: ISBN 978-7-5692-6075-5

定 价: 49.00元

前 言

企业生产过程中不断产生有毒有害的工业废水。一般工业废水可采用常规的工业污水处理工艺,以生化处理为主,达标后排入收纳水体;也可经过简单预处理,直接排入工业园区污水处理厂。它们中的一部分重金属离子具有致癌、致畸和致突变的作用,对人类的健康构成了极大的威胁。寻求无污染、可循环利用的光催化材料以改善日趋严重的环境污染已迫在眉睫。

中空材料具备较大的内部空间结构,可以容纳尺寸较大或者数目众多的客体分子,且其在光电材料、光催化材料等多种领域有着广泛的应用,因而成为材料开发、科学研究的热点。木质纤维素是制备磁性棒状多孔光催化材料的天然模板,以木质纤维素为骨架,方便、可控的一步法即可构建磁性多孔棒状中空材料,木质纤维素取自植物纤维这种可再生资源,具有很好的资源优势。因而,以木质微/纳米纤维素为模板制备磁性棒状中空材料已成为研究热点。

本书以木质微/纳米纤维素为骨架,方便且可控地构建微/纳米纤维素基磁性中空复合材料,不仅保持了微/纳米纤维素优良的物理力学性质,还赋予了微/纳米纤维素很多优异的特质,如优异的磁性、大的比表面积、可控的粒径、良好的分散性以及重金属离子有很好的光催化降解作用。

本书共九章:第一章为概述(黄金田、潘艳飞),主要介绍了微/纳米纤维素表面金属化的意义及中空材料合成方法;第二章为微/纳米纤维素的制备(黄金田、潘艳飞),采用高能超声波细胞破碎法,通过调整超声时间、超声功率及木质纤维素浓度,可控制备微/纳米纤维素,通过单因素试验分析工艺参数对微/纳米纤维素直径的影响,运用 Design Expert 8.0 软件,利用响应面法对试验数据进行优化预测,优化微/纳米纤维素制备工艺;第三章为金属化微/纳米纤维素的制备(潘艳飞),以木质纤维素分散程度与表面镀层均匀程度为指标,首先对微/纳米纤维素表面进行活化,而后对微/纳米纤维素表面化学镀 Ni-P 运用 Design Expert 8.0 软件,通过响应面法对试验数据进行优化预测,优化金属化纤维素工艺并对其进行表征;第

四章为微/纳米纤维素表面金属层的生长路径(潘艳飞),对不同沉积时间的镀层形貌进行扫描电镜(SEM)与显微镜(BSM)测试表征,基于不同沉积时间的镀层表面形貌对比,分析镀层均匀程度的变化,推断出微/纳米纤维素表面化学镀Ni-P过程中金属层生长路径;第五章为微/纳米纤维素基中空材料的制备(潘艳飞),在化学镀Ni过程中添加不同浓度纳米粒子,利用纳米粒子的特性改善镀层均匀程度,然后对模板进行多次化学镀Ni-P;第六章为磁性中空材料的合成(潘艳飞),对制备的木质纤维素基中空磁性材料进行了SEM、TEM、BMS、TGA和VSM等表征,分析木质纤维素基中空磁性棒状结构的形成机制;第七章为中空复合材料的光催化特性(黄金田、潘艳飞),主要介绍了制备Ni-NiO/TiO₂中空复合材料的两种方法——纳米TiO₂与Ni共沉积法和金属化纤维素与钛酸四丁酯(TBOT)热分解法,所制备的Ni/TiO₂材料在400℃煅烧5h后转变成Ni-NiO/TiO₂中空复合材料,该中空结构材料具备优良的电化学性能,中空金属化纤维素复合材料展现出了更高的初始放电容量($1\,295.8\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)和更高的充电能力($573.2\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$),所制备的Ni-NiO/TiO₂材料具备较好的光催化能力,催化剂浓度为2 g/L时,其对Cu(II)的催化量可达到3 376 mg/g;第八章为金属化纤维素高温热处理(潘艳飞),分析了热处理与复合镀层性质的相关性,并对热处理材料进行SEM、TG/DTG、XRD与VSM表征;第九章为Ni/NiO-TiO₂中空复合材料热处理(黄金田、潘艳飞),主要分析了高温热处理对Ni/NiO-TiO₂中空复合材料组织结构和性能的影响,优化木质纤维素基Ni/NiO-TiO₂中空棒状复合材料热处理工艺及光催化工艺。本书由内蒙古农业大学黄金田教授和潘艳飞博士主编,黄金田教授主审。

本书所介绍的成果源自国家自然科学基金、内蒙古教育厅和财政厅科技创新引导项目(项目编号:30960305、NJZY18058、KCBJ2018013、NDYB2016-24),在此表示衷心的感谢。

相信本书的出版发行将为磁性棒状中空复合材料的研发和利用提供思路,并为其进一步的生产利用提供基础数据和理论支撑。

限于写作水平和时间,疏漏和不足之处在所难免,恳请读者指正。

著 者

2019年6月13日

目 录

1 概论 / 001

1.1 引言 / 001

1.2 纤维素 / 001

1.3 微 / 纳米纤维素的制备 / 003

1.4 微 / 纳米纤维素表面金属化 / 004

1.5 微 / 纳米纤维素表面金属化的意义 / 004

1.6 中空材料 / 006

2 微 / 纳米纤维素的制备 / 011

2.1 试验部分 / 011

2.2 单因素分析 / 013

2.3 应用响应面法优化微 / 纳米纤维素的制备工艺 / 015

2.4 最优工艺的预测以及验证 / 022

2.5 小结 / 023

3 金属化微 / 纳米纤维素的制备 / 024

3.1 试验部分 / 024

3.2 测试与表征 / 026

3.3 试验结果与分析 / 028

3.4 金属化纤维素工艺优化 / 032

3.5 结构表征与性能分析 / 041

3.6 小结 / 048

4 微 / 纳米纤维素表面金属层的生长路径 / 049

4.1 试验部分 / 049

4.2 纤维素表面化学镀 Ni 复合材料制备 / 050

4.3 测试方法 / 051

4.4 金属化纤维素表面金属镀层的生长路径 / 051

5	微 / 纳米纤维素基中空材料的制备	/ 063
5.1	试验部分	/ 063
5.2	纳米粒子对 Ni-P 复合镀层的影响	/ 066
5.3	多次化学镀对微 / 纳米纤维素基中空镀层的影响研究	/ 073
5.4	纤维素表面金属镀层界面结合机理	/ 083
5.5	小结	/ 088
6	微 / 纳米纤维素基磁性中空材料的合成	/ 090
6.1	试验部分	/ 091
6.2	结构与性能表征	/ 092
6.3	结果与讨论	/ 093
6.4	小结	/ 107
7	微 / 纳米纤维素基中空复合材料的光催化特性	/ 109
7.1	试验部分	/ 110
7.2	结果与讨论	/ 113
7.3	小结	/ 128
8	金属化中空纤维素高温热处理	/ 129
8.1	试验部分	/ 129
8.2	试验结果与分析	/ 131
8.3	小结	/ 139
9	微 / 纳米纤维素基 Ni/NiO-TiO ₂ 中空复合材料热处理	/ 141
9.1	煅烧升温速率对 Ni/NiO-TiO ₂ 复合材料表面形貌的影响	/ 141
9.2	热处理温度对于 Ni/NiO-TiO ₂ 复合材料表面糙度的影响	/ 145
9.3	FT-IR 分析	/ 148
9.4	拉曼光谱分析	/ 149
9.5	XRD 分析	/ 150
9.6	光催化分析	/ 153

1 概论

1.1 引言

植物纤维是一种可再生资源，其储量在生物质资源中最大。每年陆地生长的植物纤维的产量超过 500 亿吨，几乎占到了地球生物总量的 60%~80%。我国是一个地域辽阔的国家，纤维素提取的原料极为丰富，农作物的秸秆和核壳两种材料的产量每年可以超过 7 亿吨，其中包括玉米秸秆（35%）、小麦秸秆（21%）和稻草（19%），这 3 种材料构成了我国 3 大秸秆资源。基于植物纤维具有再生、生长周期短等特点，人类梦想着把植物纤维资源作为“食品库、有机化工原料库、能源库”。经济可持续发展已经是每个国家的发展主题，资源的高效增值利用尤为重要。因而，寻求一种更加简便、高效、可控的利用纤维素的方法是各研究团队长期以来关注的焦点。

1.2 纤维素

纤维素是植物纤维的主要化学成分之一，一般用于生产纸浆和纸张。纤维素是自然界中最丰富的天然高分子化合物之一，纤维素的最小结构单元是小于 100 nm 的超细纤维。^[1-2] 纤维素有很多优良特性，其结构精细，且结晶度、杨氏模量、纯度、亲水性、强度以及透明性均较一般材料高。天然纤维素还具有质量较轻、可降解性、可再生性及生物相容性等特性，其在汽车、医药、食品、建筑、化妆品及电子产品等领域扮演重要角色，纤维素的高效增值利用蕴藏着巨大的应用前景。^[3]

1.2.1 纤维素的化学性质

纤维素的结构是葡萄糖环基 (AGU) 结构, 其中 C 占 44.44%, H 占 6.17%, O 占 49.39%。^[4] 纤维素上的脱水葡萄糖单元的羟基在 C₂、C₃ 和 C₆ 的位置上, 具有伯、仲醇的性质。基于这些脱水葡萄糖上的羟基的存在, 并且葡萄糖分子上的 C₁ 上的羟基可以发生还原反应, 而 C₄ 上的羟基不能发生还原反应, 致使纤维素可以发生醚化、氧化和酯化反应。分子之间的氢键促使纤维素分子可以发生溶胀和接枝共聚等反应。^[5]

1.2.2 纤维素的微观结构

纤维素分子典型的特点是聚集态结构, 其是纤维素在空间上相对排列形成的超分子结构。一般而言, 纤维素分子在空间上排列比较规则, 有条理的部分是结晶区; 反之, 排列松弛、没有条理且取向与纤维素轴平行的结构为无定形区。由于纤维素分子间距比较小, 结晶区内的分子主要以氢键结合。纤维素结晶区和无定形区没有明显的界线, 两者之间存在逐渐过渡区域, 过渡区域主要是较长的纤维素分子。因而, 该结构也决定了纤维素特有的化学性质和物理性质。

在纤维素的结晶区, 分子内和分子间受到氢键的作用, 形成了稳定的晶体结构。纤维素分子排列的多样性使分子之间的氢键比较错综复杂, 纤维素的五种晶体分别是纤维素 I、纤维素 II、纤维素 III、纤维素 IV、纤维素 X, 这五种纤维素晶体具有不同的晶体结构。天然的植物纤维素主要是纤维素晶体 I, 并且分子间与分子内是由氢键形成的。^[4]

1.2.3 微 / 纳米纤维素

微 / 纳米纤维是指直径为微 / 纳米尺度而长度较大的具有一定长径比的线状材料。狭义上讲, 微 / 纳米纤维的直径介于 1 nm 到 10 μm , 但广义上讲, 纤维直径低于 10 μm 的纤维均称为微 / 纳米纤维。

1.3 微 / 纳米纤维素的制备

1.3.1 酸水解法制备

纤维素分为结晶区和无定形区,处于纤维素无定形区的分子,其分子链所处位置没有一定规律可循,排列较为松散,一旦遭受外界攻击就很容易发生断链。^[6]当 H^+ 浓度一定时, H^+ 容易攻击位于纤维素无定形区的分子链上的 $\beta-1,4$ -糖苷键,从而使纤维素分子链强度减弱,促使其发生断裂。在酸的作用下,纤维素无定形区的分子链不断地断裂,因而纤维素无定形区不断水解消失,从而获得结晶结构完善的纤维素。在以往的研究中,研究者制备纳米微晶纤维素,常常是通过使用质量分数为64%的 H_2SO_4 水溶液并使其在短时间内降解纤维素原料的方式进行的。^[7-12]在此基础上,Gray等^[11,13]研究了水解的时间以及纤维素与 H_2SO_4 的比例这两个因素对纳米微晶纤维素产物粒径的影响以及对产物表面 SO_4^{2-} 含量的影响。

通过硫酸水解法制备的纳米微晶纤维素,其形状表现为长径比较大的棒状结构。但是由于纤维素原料的来源不同,其降解后制备得到的纳米微晶纤维素的尺寸存在很大的差异。^[11]

另外,也可以采用硫酸和盐酸的混合酸水解制备微 / 纳米纤维素晶体。丁恩勇等^[14]将微晶纤维素作为原料,用硫酸与盐酸的混合酸将其水解,由此制备得到了球形纳米纤维素晶体,其粒径大致分布在30~50 nm,且酸碱处理对其粒径大小的影响几乎可以忽略。

天然植物纤维素的聚合度较高,通常为几百甚至上千,因此很难在一般的溶剂中溶解。然而借助酸水解法制备的纳米微晶纤维素,其聚合度大幅度降低,通常仅有几十,所以此时溶剂分子极易进入纤维素的结晶区,进而将其溶解而形成均相溶液。

1.3.2 机械法制备

制备微 / 纳米纤维素的各类方法中,机械法是指通过对纤维素原料进行高压机械处理,将纤维素纤维切断并细化,然后从中分离出位于微 / 纳米级范围内的纤维素进而获得微 / 纳米纤维素的方法。Iwamoto等^[15]以硫酸盐浆为原料(该浆是利用美国黑松制得的),将该硫酸盐浆在0.1 mm的间隙下,于高压精磨机内均质循环30次,然后用研磨机对其进一步研磨10次,从而使制备出的纤维素具有

微/纳米尺寸,此方法可以得到结晶度较高的微/纳米纤维素。

高压剪切法是一种将纤维素分散为微/纳米纤维素的机械制备方法。Dufresne^[16]借助高压均质作用对纯化后的植物纤维素进行处理,使其发生破坏,进而制备出微/纳米纤维素。这种仅用机械处理制备纤维素的方法不但使纤维素的结晶度较高,而且对纤维素表面结晶区域的破坏性较小。

1.4 微/纳米纤维素表面金属化

微/纳米纤维素表面金属化是通过还原剂将化学镀液中的 Ni^{2+} 还原于呈催化活性的基材表面上,进而形成金属复合镀层的一种表面技术。该技术具有良好的均镀能力,镀层厚度均匀且镀层厚度可控。所获镀层制作工艺较简单, Ni-P 复合镀层孔隙少、致密、表面光洁。^[17]

1.5 微/纳米纤维素表面金属化的意义

1.5.1 提高材料强度

木质纤维素表面包覆一层金属 Ni ,其表面可以形成连续金属 Ni 层,该金属层可以提高木质纤维素的强度。木质纤维素经过超声处理后,其表面出现一些裂纹、空隙等缺陷,纳米 Ni 粒子可以进入这些缺陷里面,起到很好的机械增强作用,使镀层与基体能够紧密结合,木质纤维素表面同样可以得到局部的修复,其受外力拉伸时,可以减小因应力集中而造成断裂的概率,这在力学性能上表现为纤维断裂强度获得提高。^[18]

陈建山等^[19]利用化学镀方法制备金属 Ni 纤维。金属 Ni 层在碳纤维表面有一定厚度(镀层厚度约 200 nm),以蜂窝状形式存在,该镀层具备了很好的增强效果。

1.5.2 提高材料耐高温性能

由于木质纤维素表面镀 Ni 后,其和空气的接触面较小,金属 Ni 层对基材有很好的保护作用,即随着氧化的进行,基材表面金属 Ni 层被氧化,于是木质纤维素表面形成一层致密的氧化物保护膜,减少了氧的扩散,延缓了木质纤维素被氧化的速率。这些因素都提高了其高温抗氧化性。^[20]

M. Sanchez 等^[21]研究并分析了化学镀 Ni 碳纤维的氧化机理, 包覆 Ni 的碳纤维氧化失重开始于 750 ℃, 较未金属化处理的碳纤维高出 150 ℃, 且完全氧化后的 Ni-P 层有较大的强度和双层结构。外层主要成分是 NiO, 内层主要成分是 NiO、Ni₂P 以及 Ni₃(PO₄)₂ 混合物。由于金属 Ni 层的保护, 包覆 Ni 层碳纤维氧化后的气体主要是 CO, 而没有包覆金属层的碳纤维氧化产物则是 CO₂。Hua 等^[22]研究发现包覆金属 Ni 的碳纤维耐高温性能基于碳纤维轴向的热膨胀系数较金属 Ni 低很多, 温度变化时会导致基材与镀层的热失配, 导致镀层出现裂纹和剥落, 致使纤维的高温氧化失效, 经过 1 300 ℃热处理, 包覆金属 Ni 的碳纤维可以保持初始质量的 85%, 该结果表明镀 Ni 碳纤维抗氧化性能得到明显提高。^[23]

1.5.3 提高导电率

金属 Ni 是一种良好的导电材料, 木质纤维素表面包覆金属 Ni 后, 会大大提高木质纤维素的导电性能。金属化纤维素可以用作复合型导电高分子材料的导电填料, 由于纤维素原有的高电阻率, 纤维素的存在会使复合材料电阻率增大, 于是其应用受到了一定程度的限制, 因此纤维素表面的金属化修饰是十分必要的。

1.5.4 提高复合材料电磁屏蔽性能

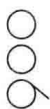
近年来, 电磁环境污染犹如生态环境污染一样, 越来越不容乐观, 严重影响着电子设备的安全和可靠性, 同时, 人类和生态健康面临着巨大的挑战。电磁屏蔽材料可以有效避免电子线路受外部电磁波的干扰, 也能保护内部的电磁干扰波向外部发射。^[24]电磁屏蔽材料的关键是如何屏蔽高频电磁场的干扰。基于这些原因, 电磁屏蔽材料一般采用电阻较小的导体材料, 屏蔽材料表面的电磁波会发生反射, 在材料内部多次反射并吸收, 起到电磁屏蔽效果, 电磁屏蔽材料可以有效避免材料向另一方向空间传播。

电磁屏蔽材料性能的关键是其自身的导电性, 一般而言, 材料导电性好, 其电磁屏蔽性能常常也突出。^[25]

内蒙古农业大学黄金田课题组成功制备出的木基电磁屏蔽材料的效能可以达到 70 dB^[26], 该复合材料可以很好地屏蔽高频区的电磁波, 工艺简单, 价格合理, 拓宽了屏蔽材料的应用范围。

1.5.5 提高复合材料磁性

金属 Ni 是一种顺磁性较好的金属材料, 其与纤维素复合可以很好地解决微 / 纳米纤维素的团聚问题, 利于微 / 纳米纤维素分散, 拓宽木质纤维素的应用范围。



1.6 中空材料

1.6.1 中空材料的简介及特性

21 世纪以来, 中空微 / 纳米材料吸引了众多研究者的注意力, 该种材料具有以液体或气体为基材而合成的核壳材料。中空材料独特的拓扑结构以及完好的形貌外观使中空微 / 纳米材料具有某些较为特殊的功能, 如比表面积大、密度较低、内部空间较大、稳定性较好以及渗透性优良等特性^[27-29], 由于其内部空间结构较大, 因此其可以容纳尺寸较大或者数目众多的客体分子, 并且由于其在生物医学、固定化酶、药物控释、靶向给药以及光电材料、催化材料等多个领域有着广泛的应用, 从而成为材料开发、科学研究的热点。^[30-35]

1.6.2 中空材料的制备方法

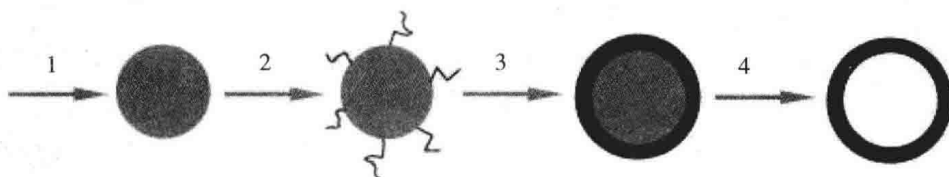
现代科技的发展日新月异, 从繁多的研究文献报道中可以发现, 目前有诸多制备中空结构的材料的方法, 这些方法通常要涉及化学或物理化学。合成中空微 / 纳米材料的常用方法有模板法、乳液法、聚合法、喷雾干燥法以及超声波照射法等, 广泛应用于各种研究领域的中空材料通常都是利用这些方法合成的。^[36-42]

1. 模板法^[43]

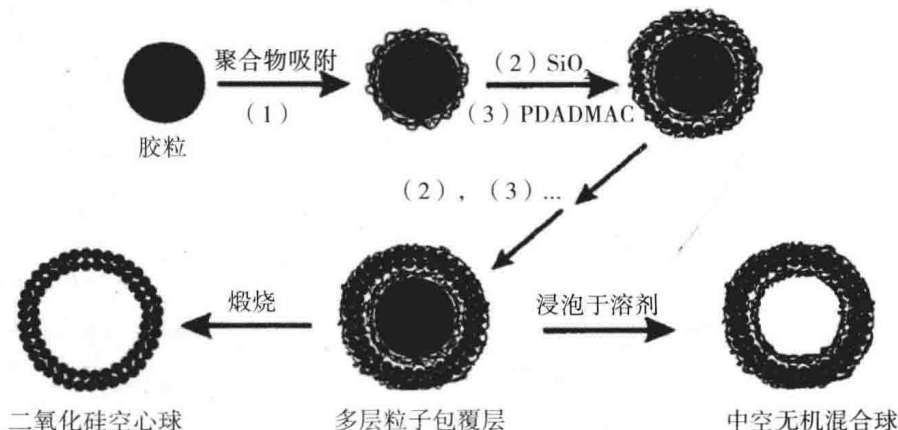
众所周知, 在制备中空纳米结构材料的各种方法中, 模板法是一种比较高效且简单的方法。模板法制备中空材料, 通常需要先某些特定形貌的材料选定为模板, 然后在模板表面包覆修饰, 并使表面包覆物成为一层壳层, 最后用一定的途径将模板去除, 从而制备出中空材料。目前, 研究人员所用的模板繁多, 合成的中空材料多种多样, 常见的有无机纳米颗粒^[36]、小气泡^[37]、乳液滴^[38]以及有机聚合球^[39,40]等。

基于模板法合成中空材料的优点是, 不论化学反应处于什么样的状态, 化学反应都可以被控制在有效的范围内, 并且能够同时保证固有模板的形貌结构, 因此合成过程尤为简单。一般而言, 根据模板本身具有的特点以及性能, 可将模板分为硬模板与软模板, 两者的不同点在于硬模板的孔道处于静态, 反应物仅能从孔道进入内部, 而软模板是可以让反应物进出内部的过程处于动态平衡状态的内部空腔, 反应物是通过渗透腔壁进行自由扩散而进入内部的。^[41]

1) 硬模板法



(a) 传统的硬模板合成空心球体的过程示意图



(b) 中空无机硅杂化材料制备方法示意图

图 1-1 中空材料制备示意图

一般而言，通常采用硬模板法制备中空材料，该方法可分为四个主要步骤，如图 1-1 (a) 所示^[42]，①制备硬模板；②利用模板的表面改性修饰使表面性质得到改善，从而使其有利于合成反应的进行；③在表面性质得到改善的情况下用合适的材料包覆模板；④将原有模板取出或去除以获得预想中空结构。

依据壳层生成方式的不同，又可以将硬模板法划分为分层自组装法 (layer by layer assembly, LBL) 和溶胶 - 凝胶法 (Sol-Gel) 两种。

(1) 分层自组装法

G. Decher 等^[43]于 20 世纪 90 年代首创研发了 LBL 法，其原理为，基于正负电荷的静电吸附，具有相反电荷的聚电解质便会逐层沉积于模板上，除去模板后就得到了中空材料，该方法适用范围较广，如制备大分子、纳米粒子及多层聚合物材料等多个领域。

Caruso 等^[44]借助 LBL 技术成功制备出中空无机硅杂化材料，其模板是聚苯乙烯球，使带有正、负电荷的物质通过静电作用交替沉积，从而在模板表面形成多层壳结构，最后利用高温热处理将模板除去，进而得到中空材料，如图 1-1(b) 所示。

LBL 法不但功能多,而且对调控胶囊的粒径大小以及壳层厚度有良好的可控性。基于这种方法制备的聚合物胶囊既可以包覆不同种类的组分 (DNA) ^[45],也可以在生物应用领域发挥作用 ^[46]。此外,LBL 技术也被广泛应用于制备无机材料及多组分中空材料 ^[47],如 SiO_2 、 TiO_2 、 SnO_2 、Au、磁性 Fe_3O_4 以及碳纳米管 (CNTs) 等。 ^[48-51]

Sasaki 以及团队成员 ^[52] 借助片状的 MnO_2 以及 LDH 薄层的 LBL 组装,制备的 Mn_2O_3 空心结构仅具备两层氢氧化物 (LDH) 超薄壳。基于正电荷的多聚铝阳离子与薄片状的 $\text{Ti}_{0.9}\text{IO}_2$ 晶粒,他们成功制备了复合薄壳空心结构。

虽然 LBL 法拥有多功能性以及普遍性,但是仍然存在着一些不足。这种方法的不足之处主要体现为在制备尺寸小的中空结构 ($<200\text{ nm}$) 方面较为困难,而且合成过程复杂。此外,利用该方法合成的中空结构 (无机杂化),其机械性能低于其他方法合成的,因此该方法合成的聚合物胶囊在干燥时易出现塌陷现象。

(2) 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法常常用来合成中空结构的材料,一般而言,该方法是借助前驱体与模板的化学或物理相互作用,使前驱体沉积在模板表面,形成壳层结构,然后将模板除去,即制备出中空结构材料的一种方法。Imhof ^[53] 以 PS 球作为模板,并且使钛酸四丁酯 (TBOT) 于乙醇水溶液体系中水解,从而制得中空钛球,然后使带有微弱负电荷的钛羟基在 PS 表面迅速沉积,之后对其进行高温煅烧,高温煅烧过程既能够使其逐步转化为晶体锐钛矿,又能够把有机模板除掉。Limin Wu 等 ^[54-56] 借助一步法成功制备出具有单分散性质的中空材料,该方法最大的一个好处在于,它能够有效确保无机核壳的形成以及聚合物模板的溶解在同一时间发生 (见图 1-2)。

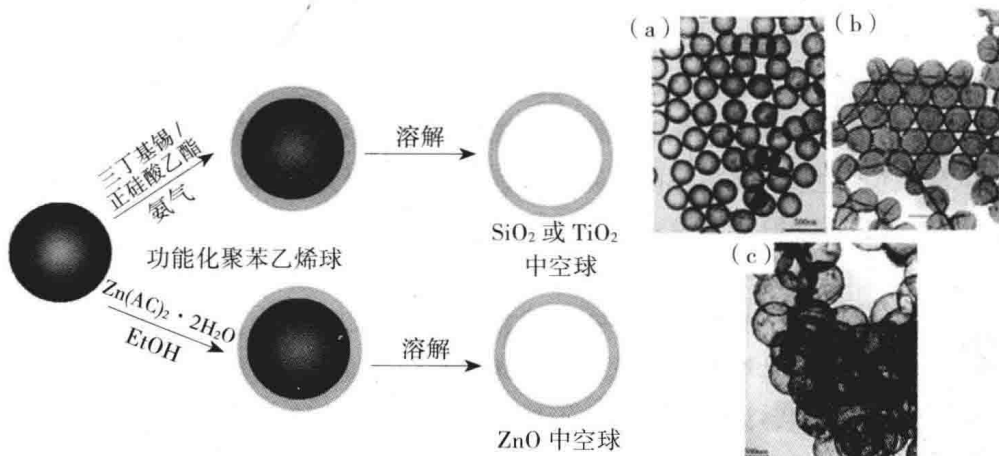


图 1-2 一步法合成了单分散的中空材料示意图

(a) SiO_2 ; (b) TiO_2 ; (c) ZnO

2) 软模板法

一般来说,软模板包括乳液、囊泡、胶束、小液滴以及细菌,通常多种表面活性剂的聚集可以形成该模板,其优点是去除相对容易。^[57-58]但其缺点也很明显,如模板的可变性强,热稳定性不是很好,容易受到溶液的性质(极性、pH值以及离子强度)的影响,使用该模板制备的中空材料的形貌以及单分散性难以控制。所以,对于利用软模板法制备的中空材料,如何有效控制其形貌及单分散性是当前制备技术研究关注的焦点问题。

2. 超声波照射法

越来越多的研究者关注超声波^[59-62],因为其作为化学反应的一种新的能量形式,可以开辟出一个全新的研究领域。目前,研究者将超声化学法广泛应用于材料化学、合成化学等诸多研究领域。^[59, 63-66]超声化学在纳米材料的制备中发挥着重要作用,因为其可以有效地去除团聚现象,加速化学反应进程,提高反应产率,从而合成新的纳米材料。^[67-69]超声化学法主要包括电化学法、共沉淀法、喷雾法、溶胶凝胶法及微乳液法等。^[70-73]利用超声波,Elahieh Kowsari^[74]成功制备出空心球、空心棱镜以及珊瑚状 ZnO 纳米晶;陈雪梅与陈彩凤等人^[75]借助共沉淀法合成了粒径约为 12 nm 的 Al₂O₃;吕维忠与刘波^[76]成功制备出相对较纯的纳米 CoFe₂O₄ 晶体。

超声蛋白质微囊化技术^[77]使整个反应进程对环境友好,并且设备简单易操作,无毒无害污染小。超声波技术很好地解决了蛋白质微囊化,因此该方法受到了越来越多的研究者的关注。^[78-84]

3. 喷雾干燥法

喷雾干燥法的具体步骤是,先将前驱体在溶剂(水、乙醇或有机溶剂)中溶解成溶液,然后用喷雾设备将溶液雾化,再将雾化的溶液从喷嘴中以小液滴的形式喷进反应器,而一旦进入反应器,溶剂就会迅速蒸发,而前驱体则发生各种化学反应(热分解或者燃烧),最终前驱体沉淀形成壳层,从而制备出中空结构。

多孔空心结构的材料常常采用喷雾技术制备,该方法不仅具有连贯性好、工艺简单、对环境友好、产物纯度高优点,还具有产物的比表面积大,成分、粒径以及形貌等容易控制这些优点。然而,该方法也容易受到诸多条件(加热温度、雾化效率及溶剂黏度等)的影响,其实际应用存在一定程度的局限性。

4. 聚合法

当前,研究者提出了诸多制备中空结构的聚合方法及其机理。^[85-86]Li 等人^[87]