

纤维素模板可控制备功能纳米材料的研究进展

张 容, 吴 同, 刘 捷, 郑学晶*, 裴 莹*, 汤克勇

(郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450000)

摘要:作为自然界中最丰富的天然高分子材料,纤维素具备无毒无害、可再生、价格低廉和多层次空间结构等优点,被广泛应用在纺织、化学、可降解材料等领域。其中,纤维素特有的分子排列和多层次的空间结构,使其被广泛用作生物模板,进行可控制备功能纳米材料,纳米材料可以实现最大程度地复制出纤维素模板的纳米结构。本文综述了应用纤维素为模板,可控制备多种功能纳米材料(氧化物纳米材料、金属纳米材料、无机非金属复合纳米材料和其他无机纳米材料等)的最新进展,并展望了以纤维素模板可控制备功能纳米材料的未来研究方向。

关键词:纤维素模板; 可控制备; 纳米材料; 功能材料

以纳米颗粒、纳米棒、纳米管和纳米线为主的功能纳米材料具备高比表面积、高表面活性和量子尺寸效应等特点,引起人们的广泛关注。近年来,人们在功能纳米材料研究和应用方面取得了很大的进步。功能纳米材料在生物医学^[1]、储能材料^[2]、食品工业^[3]、传感材料^[4]、催化材料^[5]、药物输送^[6]和癌症治疗^[7]等方面具有广阔的应用前景和潜在价值。近几年来发展起来的应用模板法合成纳米材料的方法受到了广泛关注。模板法合成纳米材料,就是利用具有纳米结构和形状容易控制的物质作为模板,通过物理或化学的方法将材料沉积在模板上,随后通过烧蚀或溶解的方法移去模板,得到具有模板规范层次形貌与尺寸的纳米材料。人们发现,无机材料(碳纳米管^[8]、多孔 Al_2O_3 ^[9]等)、有机材料(聚苯乙烯微球^[10]、聚碳酸酯聚合物^[11]等)和生物材料(蛋壳膜^[12]、DNA^[13]、蝴蝶翅膀^[14]和硅藻^[15]等)为模板合成纳米材料收到了很好的效果。

天然纤维素作为地球上储量最丰富、分布最广泛的天然高分子材料,是 D-葡萄糖通过 β -1,4-糖苷键链接形成的多糖。特殊分子结构赋予了纤维素许多优越性能,分子链上丰富的羟基形成大量的氢键,使纤维素具有三维的空间网状结构,并具有从纳米到微米的多层次分子结构^[16]。此外,纤维素绿色、经济、储量丰富,使得纤维素成为一种很好的合成纳米材料的模板。可通过选择不同的纤维素结构、沉积方法、沉积次数和模板去除方法等因素对纳米材料的尺寸、长径比和形貌实现控制。

本文综述了近几年利用纤维素为模板制备功能纳米材料的进展,分别从氧化物纳米材料、金属纳米材料、无机复合纳米材料和其它无机纳米材料方面进行了总结。并展望了以纤维素为模板可控制备功能纳米材料的未来研究方向。

1 氧化物纳米材料

1.1 TiO_2 纳米材料

10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.07.002

收稿:2017-10-24;修回:2018-05-07;

基金项目:国家自然科学基金(51473150, 51603191, U1404509),河南省高校科技创新人才支持计划(17HASTIT009);

作者简介:张容和吴同,本科生, E-mail: trirong_zh@163.com; 15083498760@163.com;

* 通讯联系人:郑学晶和裴莹,副教授,主要研究方向为天然高分子材料。Tel:0371-67781590, E-mail: x.zheng@zzu.edu.cn; peiying@zzu.edu.cn.

二氧化钛是一种性能优异的材料,其具有独特的化学结构、生物相容性、物理光学和电学性质。它存在于锐钛矿、红金石、板钛矿和二氧化钛(*B*)四种矿物中,锐钛矿型具有四方晶系的晶体结构,并且在 UV 照射下主要用作光催化剂。红金石型还具有四方晶体结构,主要用作涂料中的白色颜料。板钛矿具有正交晶体结构。二氧化钛(*B*)是一种单斜晶系,是二氧化钛族的新生物。二氧化钛是一种多功能材料,可用于各种产品,如油漆颜料、防晒乳液、电化学电极、电容器、太阳能电池、食品着色剂、水体空气净化的光催化剂^[17]。

Lidor-Shalev 等^[18]利用无菌纱布中的纤维素微纤维作为手性模板,通过原子层沉积的方法制备出手性二氧化钛薄膜,流程图如图 1 所示。他们通过 960 次循环沉积,获得了 50nm 厚的二氧化钛薄膜,然后利用氢氧化钠/尿素体系除去纤维素模板,保留了纤维素原有的空间结构。用圆二色光谱和手性高效液相色谱的对映选择性吸附实验研究了二氧化钛薄膜手性,展示了其手性色谱法的固定相和外消旋溶液的结晶分离方面的应用。

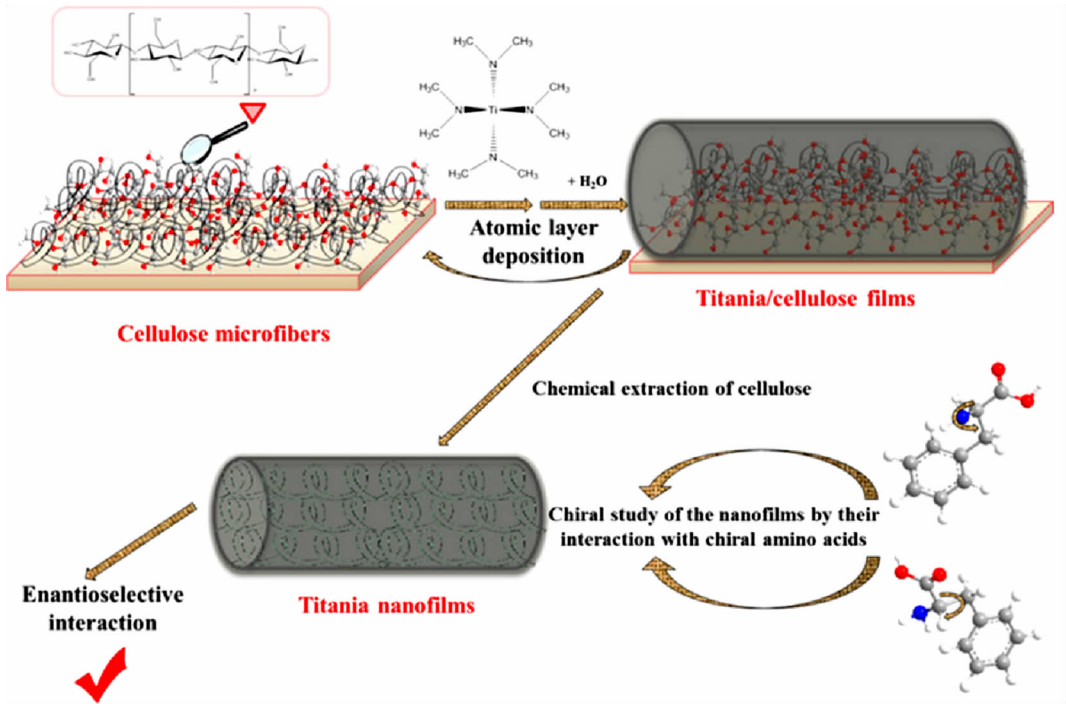


图 1 手性二氧化钛的制备
Figure 1 Preparation of chiral titanium dioxide

Ghadiri 等^[19]研究了二氧化钛中空纤维在染料敏化太阳能电池方面的应用。在 50℃ 下使用 $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 和 H_3BO_3 的超纯水溶液将 TiO_2 沉积在棉纤维上, $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 逐步水解和脱水,在亲水性棉纤维上异质成核产生 TiO_2 纳米颗粒膜。随后 500℃ 下烧蚀除去模板,得到二氧化钛中空纤维(见图 2),并对合成参数如 $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 浓度、溶液 pH 和沉积时间的依赖性进行了系统研究。其制作的多孔光电阳极表现出电子转移效率高和注射电子寿命长的特点。在 550nm 可见光的激发下实现了超过 95% 光电转化率,并且在模拟 AM 1.5(100mW/cm²) 太阳照明下达到了 7.2% 的光伏转换效率。该研究结果在染料敏化太阳能电池方面具有良好的应用前景。

Huang 等^[20]通过表面溶胶-凝胶法制备出复制了纤维素模板结构的二氧化钛纳米材料。他们将金属醇盐从溶液中吸附到羟基化底物表面上,随后进行水解,得到纳米级的二氧化钛氧化膜。天然纤维素纤维表面具有羟基,为表面溶胶-凝胶过程提供了合适的载体。他们分别应用不同的纤维素(纤维素过滤膜、纤维素布和棉花)作为模板材料进行溶胶-凝胶法得到了具有不同微观结构的二氧化钛。研究表明,

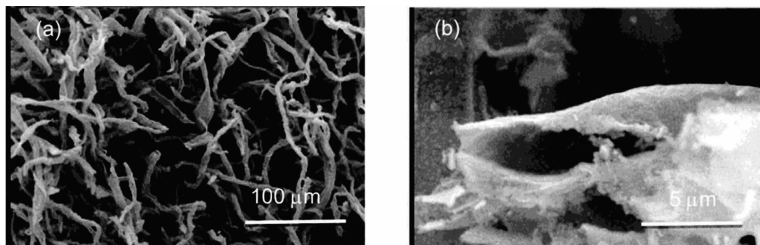


图 2 (a) 用热处理去除有机模板后的 TiO_2 纤维的 SEM 图像; (b) 中空纤维横截面的 SEM 图像
Figure 2 (a) SEM micrograph of TiO_2 fibers just after the organic template was removed by heat treatment;
(b) SEM image showing the cross section of one hollow fiber

以不同的纤维素物质为模板,得到的二氧化钛纳米结构具有很大差异(见图 3)。

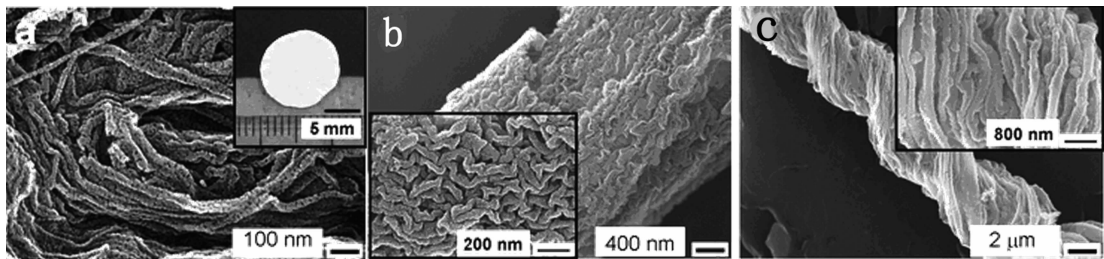


图 3 复制了天然纤维素基底的二氧化钛的 SEM 图像
(a) “二氧化钛纸”; (b) “二氧化钛布”; (c) “二氧化钛棉”

Figure 3 Titania replicas of natural cellulosic substances

(a) FE-SEM of “titania paper”; (b) SEM image of “titania cloth”; (c) SEM image of “titania cotton”

1.2 SnO_2 纳米材料

二氧化锡是一种具有红金石型立方晶系晶体结构,宽禁带($E_g=3.6\text{eV}$)的 n-型金属氧化物半导体材料,具有极好的光电性质、阻燃性能和对还原性气体的敏感性能,用途十分广泛。特别是氧化锡纳米管具有很高的比表面积,尤其适合作为催化剂^[21]和传感器等。Huang 等^[22]使用锡酸四丁酯作为前驱体,滤纸作为模板,通过表面溶胶-凝胶法将二氧化锡凝胶层涂布在纤维素纤维上,然后在空气中煅烧,将有机物成分去除,得到二氧化锡纳米管材料作为天然纤维素纤维的空心复制品(见图 4)。煅烧温度对得到的二氧化锡的尺寸和结构有显著影响:在 450°C 煅烧获得的纳米管是非晶态的,并且由尺寸约 5nm 的细小颗粒组成,外径为数十至 200nm,壁厚为 10~15nm;在 1100°C 下煅烧,得到粒子大小为 10~20nm 的红金石型二氧化锡纳米管(外径 100~200nm)。同时注意到:在 450°C 煅烧 6h,管壁的厚度为 10~15nm。由于表面溶胶-凝胶沉积重复 12 个循环,所以一次循环沉积对应于约 1nm 壁厚。因此,在此温度下,通过控制沉积重复次数,可实现对于纳米管壁厚度的可控。但是不同的煅烧温度下,产生的二氧化锡结构是不同的,而且不同的纤维素模板对结果也会产生影响,难以实现二氧化锡纳米管尺寸的完全可控。此方法制得的传感器对于 100ppm 氢气的敏感程度不如传统薄膜二氧化锡传感器,这是由于纳米管之间相互缠绕,使得气体分子较难通过,使得二氧化锡纳米管高比表面积的优势难以体现。

1.3 SiO_2 纳米材料

介孔二氧化硅展现了许多独特的性质,包括孔体积大、孔径分布均匀、比表面积大等;另一方面,二氧化硅纳米管具有生物相容性、绝缘性、亲水性,容易形成胶体悬浮液等独特性质,介孔二氧化硅在催化、色谱分离、分离生物分子、药物递送系统、功能材料的生产等方面^[23]的广泛应用而引起了很大的关注。Zhang 等^[24]通过使用天然纤维素物质(滤纸)和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)作为双重模板,实现了多级介孔二氧化硅纳米管的生物合成(见图 5)。

首先通过表面溶胶-凝胶法将 2.5nm 厚的超薄二氧化钛凝胶膜涂布在滤纸上。由于活性羟基丰富,

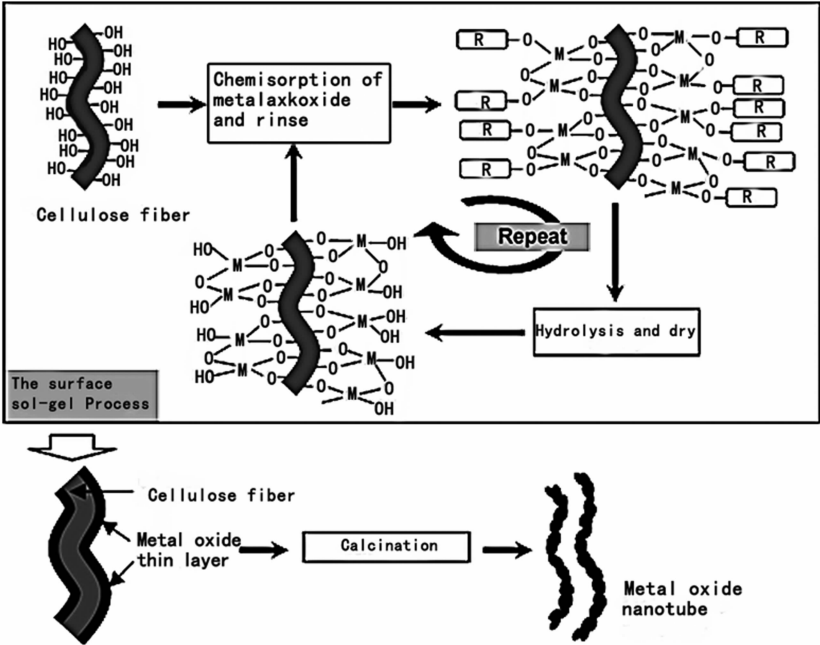


图 4 在纤维素纤维上用表面溶胶-凝胶法制备金属氧化物纳米管的过程示意图

Figure 4 Representative illustration of metal oxide nanotube synthesis by applying the surface sol-gel process on cellulose fibers

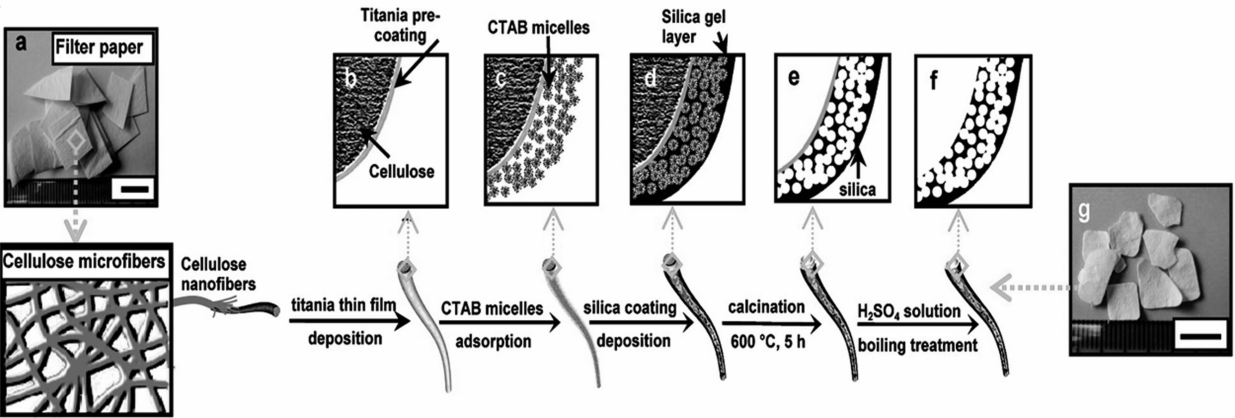


图 5 以天然纤维素为模板制备多级介孔二氧化硅纳米管的合成示意图

Figure 5 Schematic illustration of synthesis process of hierarchical mesoporous silica nanotubes templated by natural cellulose substance

羟基带负电荷，阳离子 CTAB 胶束会被吸附到超薄二氧化钛膜预涂纤维素纳米纤维的表面上，随后在这些胶束周围水解和缩合原硅酸四乙酯以形成二氧化硅。经煅烧和硫酸处理后，有机模板和薄的二氧化钛膜被去除，即可获得介孔二氧化硅纳米管材料(见图 6)。管壁中孔的平均尺寸约为 2.1nm，管壁的平均厚度约为 30~40nm。但是，如果不预先涂覆一层二氧化钛，通过相同的方法直接使用裸露的滤纸作为模板来制备二氧化硅纳米管，就不能实现纳米管介孔结构。介孔二氧化硅纳米管可作为固定特定催化剂(贵金属颗粒)的实用基材。通过 AgNO₃ 的吸附和还原引入 Ag 纳米颗粒。大量具有球形形状的 Ag 纳米颗粒分布介孔中，银纳米颗粒在纳米管表面上的粒径分布相对均匀，使得 Ag 纳米颗粒在催化、分离和输送领域具有很大的潜在应用。

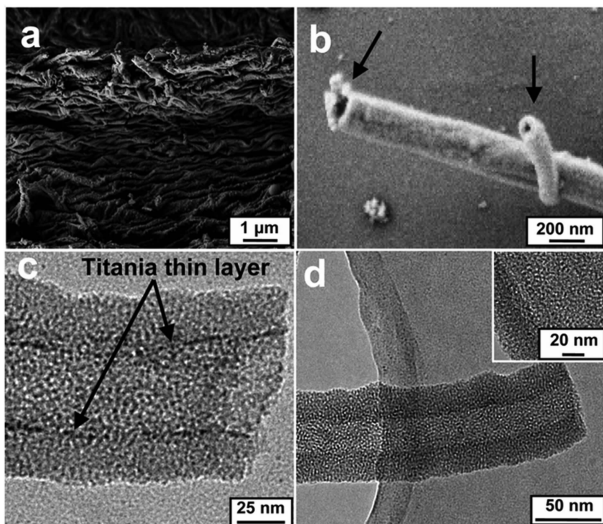


图 6 (a) 介孔二氧化硅纳米管聚集体的 FE-SEM 图像; (b) 两个介孔二氧化硅纳米管的 FE-SEM 图像; (c) 煅烧后的介孔二氧化钛/二氧化硅纳米管的 FE-SEM 图像; (d) H_2SO_4 处理后介孔二氧化硅纳米管的 TEM 图像, d 中小图为样品更大放大倍数的图像

Figure 6 (a) FE-SEM image of the mesoporous silica nanotube sheet, showing nanotube assemblies; (b) FE-SEM image of two individual mesoporous silica nanotubes; (c) TEM image of an isolated mesoporous titania/silica nanotube after calcination, the arrows point out precoated ultrathin titania layer; (d) TEM image of one selected mesoporous silica nanotube resulted after H_2SO_4 treatment. The inset in (d) shows the enlarged image of the corresponding sample

Voronova 等^[25]将微晶纤维素经过酸水解得到纳米纤维素(NCC),将 NCC 与 SiO_2 的前驱体正硅酸乙酯(TEOS)混合,在 60°C 下 TEOS 水解生成 SiO_2 ,用这种方法可以制备出混合得非常均匀的 NCC/ SiO_2 复合膜。经煅烧后除去 NCC 模板,获得 SiO_2 单片膜。研究表明, SiO_2 的最大比表面积随纳米纤维素(NCC)含量的增加而增加。因此,通过控制初始复合材料中 NCC 的含量、试剂浓度、pH 和温度可以获得比较理想的介孔二氧化硅材料。用天然纤维素为模板还可制备取向二氧化硅。Zollfrank 等^[26]将纤维素的脱水葡萄糖单元中 C6 上的羟基用寡聚胺衍生化,抑制纤维素链的氢键网络,以此纤维素衍生物作为模板,利用纤维素链的刚性核心结构来形成纳米管。由于二氧化硅中的氧会与衍生化纤维素侧链上的寡氨基官能团形成氢键,从而实现层层沉积的效果。这样合成的 SiO_2 纳米管的直径为 $10\sim 30\text{nm}$,内核直径约为 3nm ,长度可达 500nm 。纳米管的芯直径相当均匀,这种纳米管可能对纳米级光导纤维结构具有特别的用处。

1.4 Fe_2O_3 纳米材料

三氧化二铁在自然界以赤铁矿存在,主要有两种变体:红棕色 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$,有顺磁性; $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$,具有铁磁性。在传统的应用中主要作为颜料应用,俗称为“铁红”。由于三氧化二铁的磁性性能,其纳米材料近年来被广泛研究,在气体传感器^[27]、催化剂^[28]和废水处理^[29]等方面得到了广泛应用。

Liu 等^[30]以碱脲体系在 -12°C 下溶解棉短绒木浆,然后在含有硫酸和硫酸钠的凝固浴中再生为纤维素纤维。以再生纤维素作为模板,以不同浓度的三氯化铁作为前驱体化合物制备三氧化二铁,然后通过烧蚀得到一维纤维状多孔三氧化二铁纳米材料,发现其前驱体的浓度是控制三氧化二铁形貌的重要因素。其优越的电化学活性,使其可应用在锂离子电池的可替代阳极材料上。同时,Liu 等^[31]还研究了利用棉短绒纸浆的碱脲体系溶解再生的纤维素膜作为模板,合成具备单分散性、窄粒径分布、分散在水中长期稳定和室温下磁性响应的三氧化二铁纳米颗粒,其具有长 25nm ,厚 $3\sim 4\text{nm}$ 的盘状形貌。这些结果表明,多孔结构纤维素膜是一种颇具前景的可控合成具有窄粒径分布的无机纳米粒子模板。Liang 等^[32]应

用纤维素纳米晶体(CNC)作为模板,通过溶胶-凝胶法制备出了多孔 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米材料,其平均孔径为 17.3nm,比表面积为 $47.26\text{m}^2/\text{g}$ 。与无模板样品进行对比,发现模板合成 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米材料在粒径分布和孔径分布上有更好的统一性。对亚甲基蓝的降解实验结果显示模板合成的样品具有良好的光催化活性。

1.5 其它氧化物纳米材料

Shalev 等^[33]用纤维素微纤维作为模板,通过原子层沉积的方法制备手性 Al_2O_3 纳米薄膜。利用 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 和水作为交替前驱体化合物,进行了 600 次循环沉积,获得了 $50\pm3\text{nm}$ 的氧化铝薄膜。通过手性圆二色性吸附、手性高效液相色谱法和循环伏安法测量等方法表征了氧化铝纳米薄膜手性识别和对映体选择性。该薄膜在手性化学、手性分离、手性催化和对映选择性合成方面具有广阔的应用前景。

Oudhia 等^[34]以纤维素(印楝树叶提取物)作为生物模板制备了 ZnO 纳米颗粒,研究了溶剂的 pH、溶剂的介电常数和沸点对纳米颗粒尺寸、结构和形貌的控制,此纳米颗粒具备蓝色发射发光的性能。

Aoki 等^[35]利用纤维素(滤纸)作为模板,通过表面溶胶-凝胶法沉积在纳米纤维素纤维上制备纳米管状锡铟氧化物(ITO)层片(见图 7),并发现当 In/Sn 比率为 93.5/6.5 时,层片具有良好的电子导电性($0.53\text{S}/\text{cm}$)。锡铟氧化物在化学传感器等方面应用前景广阔。

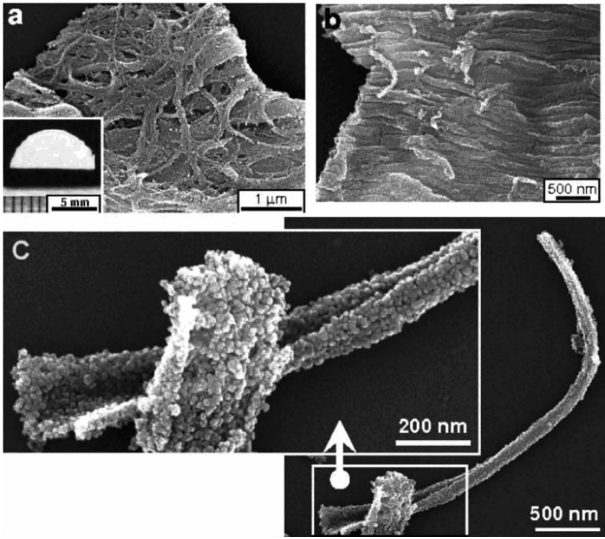


图 7 以商业滤纸为模板用人工化石法制备的 ITO(In2Sn1)纳米管

(a) ITO 纳米片的 FE-SEM 低倍数图像; (b) ITO 纳米管聚集; (c) 单根 ITO 纳米管的 FE-SEM 图像;
小图为开口纳米管的高倍数图像

Figure 7 ITO (In2Sn1) nanotubes obtained by the artificial fossil approach using commercial filter paper as template
(a) Low-magnification FE-SEM micrograph of the ITO nanotube sheet; (b) FE-SEM image of ITO nanotube assemblies;
(c) FE-SEM image of one individual ITO nanotube isolated from the assembly; inset shows high-magnification image of opening of the nanotube

Gordon 等^[36]分别利用纳米纤维素原纤维、商用滤纸和实验室擦拭纸为模板合成锆酸镧锂($\text{Li}_7\text{La}_3\text{ZrO}_{12}$),并将其应用在锂离子电池的固体电解质上。Humayoun 等^[37]使用纤维素模板液相前驱体方法(CTLPP)合成黄色发光 $\text{Sr}_{1.44}\text{Ba}_{0.46}\text{SiO}_4:0.1\text{Eu}^{2+}$,制备出黄色荧光粉。

2 金属纳米材料

用传统的化学法合成金属纳米材料时,由于团聚现象的存在,很难保证金属纳米材料的尺寸控制、单分散性和尺寸分布的统一性。然而应用模板合成却可以很好地解决这些问题,如以鞭毛蛋白^[38]和硅

藻^[39]为生物模板,合成的 Au、Ag、Cu 和 Pd 金属纳米材料展现出良好的性能,使其在微电子学、传感器和催化领域拥有广阔的前景。

2.1 Au 纳米材料

Majoinen 等^[40]利用硫酸处理棉花滤纸,得到表面含有硫酸酯基的具有手性右旋等离子响应的纳米晶体纤维素(CNC),并以此作为模板,通过静电力作用聚集阳离子保护的 Au 纳米粒子(AuNP),得到纳米尺度上的纤维状的 CNC/AuNP 超结构。圆二色谱证明 Au 纳米粒子复制了纳米晶体纤维素的手性右旋扭曲。可通过改变粒子的尺寸、浓度和静电结合力来实现对 Au 纳米粒子的控制。Pang 等^[41]则创新性地发明了一种对一维纳米晶体的尺寸、成分、形状、结构、表面化学和性能实现可控的合成方法。他们制备了不同的双亲性的试管刷形的纤维素接枝嵌段共聚物,将其作为圆柱状纳米反应器(模板)用于合成纯纳米棒、核壳纳米棒和纳米管,可通过控制链段和反应器长度控制其直径和长度。他们利用纤维素接枝聚丙烯酸-聚苯乙烯嵌段共聚物为模板合成纯纳米棒(Au 纳米棒和 Pt 纳米棒);用纤维素接枝聚苯乙烯-聚丙烯酸-聚苯乙烯嵌段共聚物为模板合成纯纳米管(Au 纳米管)等。

2.2 Ag 纳米材料

He 等^[42]利用纳米纤维素纤维作为纳米反应器(模板)制备了多孔和无孔银纳米材料。先将无绒纤维素片浸渍在硝酸银水溶液中,通过静电(即离子-偶极)相互作用将一价银离子结合到纤维素大分子上,在硼氢化钠水溶液中还原,即可引入银离子,在高温煅烧下可获得无孔银纳米材料。若不经还原过程,硝酸银在高温下直接分解,也可以得到银纳米材料,只不过由于氮、氧和氮氧化物气体进入,这时得到的银纳米材料的尺寸稍大,而且多孔。Wu 等^[43]制备了密度和尺寸可控的银纳米材料。以微原纤维(CMF)为原料,利用高碘酸盐氧化 CMF 表面。高碘酸盐使脱水葡萄糖单元的 C2—C3 断键,并使此位置上的两个羟基转变为醛基。之后以此纤维素衍生物为模板,通过银镜反应实现了银颗粒的沉积。然后经过加热与过滤,即可得到银纳米材料。不同的前驱体物质和不同的还原剂可以制得不同形貌的银粒子。

2.3 Cu 纳米材料

Eivazihollagh 等^[44]在碱性水溶液条件下,利用凝胶化再生纤维素网络为模板,原位合成了尺寸分布窄的球形形貌的铜纳米粒子(CuNP)。离子化羟基官能团不仅能够通过静电和离子-偶极相互作用/络合作用将铜离子紧密地锚定在纤维素上,而且在甲醛还原铜粒子之后,通过表面相互作用稳定制备的 CuNP。主体大分子链在合成中发挥模板作用,因而改善了纤维素基质内 CuNP 的分布,并防止了聚集体的形成。在抗菌实验中,发现在 CuNP 存在下,大肠杆菌和金黄色葡萄球菌菌株在 72h 后分别被抑制 80% 和 95%,表明制备的铜纳米材料具备很好的抗菌性。

2.4 Fe 纳米材料

Mikhaylov 等^[45]以漂白的棉花纤维素作为模板,首先通过在沸水中水解 FeCl_3 溶液来制备 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 纳米颗粒,再通过溶胶-凝胶法将 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶纳米粒子沉积到微米级棉纤维上,最后在 900°C 和 1200°C 下烧蚀,制备出不同尺寸的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 管。随后在 600°C 氢气氛围下还原成 $\alpha\text{-Fe}$ 。其磁性性能使其在多个领域具有广阔的应用前景,如在生物医学中作为微反应器、微波吸收材料、回收各种化学反应的催化剂(包括碳纳米管生长)和用于产生具有改进的新型复合材料(如金属氧化物)。

2.5 Si 纳米材料

硅是一种重要的半导体材料,尤其是硅纳米线材料,在太阳能电池方面有很好的应用前景^[46],而以纤维素为模板制得的硅纳米材料具有复杂的三维结构以及独特的光致发光特性,为合成功能性纳米结构硅材料提供了便利的解决方案。Zhang 等^[47]以常规实验室滤纸为模板,通过表面溶胶-凝胶法,制备了硅纳米线材料。他们先通过表面溶胶-凝胶法用四甲氧基硅烷(TMOS)使二氧化硅沉积到纤维素模板上,然后在 600°C 下煅烧,除去二氧化硅/滤纸复合物中的纤维素成分,得到由层状组装的二氧化硅纳米管构成的初始滤纸的精密二氧化硅复制品,然后在 670°C 、高压氮气保护下,用镁颗粒还原,之后利用 HCl 溶液选择性除去氧化镁,得到黑色的硅片,其微观纳米结构如图 8 所示。该材料完全复制了滤纸的微观结

构,呈现多孔结构,并和初始纤维素一样具有高比表面积。它在紫外光下显示出强烈的蓝色光致发光,而当用绿光激发时,样品则发出红色荧光。

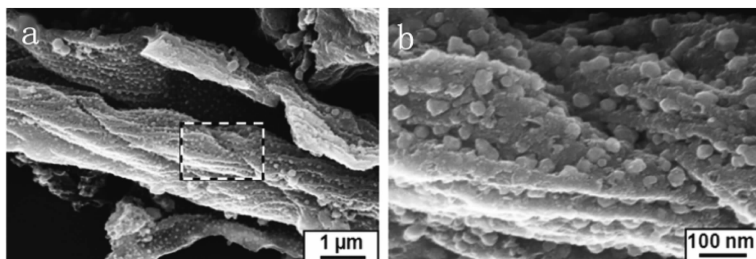


图 8 煅烧后纳米纤维状金红石-二氧化钛/碳复合材料

(a) 纳米纤维聚集体的 FE-SEM 低倍数图像; (b) a 图方框中的形貌细节

Figure 8 The as-calcined nanofibrous rutile-titania/carbon composite

(a) low-magnification FE-SEM image of the sample showing nanofiber assemblies;

(b) FE-SEM image of the morphological details of the boxed area in (a)

3 无机复合纳米材料

Luo 等^[48]研究了红金石型二氧化钛/石墨纳米纤维状复合材料的制备。红金石型二氧化钛纳米材料在低温下合成的结晶度相对较差,而高温煅烧则导致颗粒聚集,设计结构倒塌,合成难度大,在模板合成中,纤维素既起模板支架作用,又是石墨的碳源,解决了这一问题。以实验室滤纸中的纳米纤维素纤维为模板,通过表面溶胶-凝胶法沉积出 5nm 厚的钛酸四丁酯凝胶层,然后在 1300℃ 碳化和烧蚀获得红金石型二氧化钛/碳复合材料。其中,碳层具有核壳结构(壳层是石墨结构,核层是无定型碳),移除核层无定型碳后,得到红金石型二氧化钛/石墨纳米纤维状复合材料。材料表现出良好的导电性和对染料废水的吸收-光催化活性。Liu 等^[49]使用纤维素(滤纸)为模板制备出锐钛矿型二氧化钛超薄膜包覆多孔纤维状的多层次碳的纳米复合材料,通过在高压、荧光汞灯照射下水溶液中不同染料的光降解效率以及银阳离子对银纳米颗粒的紫外线照射下的有效光还原性能,评估了二氧化钛-碳复合材料的光催化活性。Yu 等^[50]则研究了用纤维素模板(滤纸)合成 TiO_2/Ag 纳米海绵状复合材料的光催化特性。Huang 等^[51]利用纤维素(滤纸)为模板通过一锅反应制备出高金粒子负载(重量百分比可以达到 40%)的二氧化钛纳米管的多层次复合材料。首先溶胶-凝胶法循环 15 次得到二氧化钛薄膜,之后沉积金纳米粒子,随后再循环 5 次得到二氧化钛的超薄膜,起到表面涂覆来抑制高温下金颗粒熔融作用。得到 $(\text{TiO}_2)_{15}/\text{AuNP}/(\text{TiO}_2)_5$ 复合材料。此方法可生产具有独特物理和化学功能的多功能纳米精密系统。

Li 等^[52]使用微米级竹纤维素作为模板合成了不同金含量修饰的氧化锌纳米粒子复合材料,复合材料呈现出六角形的形态。7% 金含量的纳米复合材料对乙醇气体具有优异的气敏特性。在 240℃ 下,该材料对乙醇气体能够快速响应和恢复,可循环使用,且稳定性优异。Gunji 等^[53]使用四甲基哌啶氧化物(TEMPO)氧化的纤维素纳米纤维作为模板,合成 $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ 纳米纤维(直径为 8nm,比表面积为 $322\text{m}^2/\text{g}$; SiO_2 为无定型相, SnO_2 为红金石晶型晶体相)。 SnO_2 具有小的晶体尺寸(3.2nm),乙酰丙酮起抑制晶体尺寸的作用,展现出优异的气敏特性。该研究表明, $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ 纳米纤维对 228~1000ppm 的乙醇具有优异的气敏性。

Gu 等^[54]以滤纸中的纳米级纤维素纤维为模板,通过铁蛋白质分子的装配制备出超顺磁分层材料,其制备流程如图 9 所示。所得的纳米结构超顺磁材料在磁分离、感测装置和生物医学领域的实际应用具有相当大的潜力。

4 其它无机纳米材料

纤维素模板还可以用于仿生矿化材料方面的研究^[55]。在生物系统中,矿物构件的三维结构分层组

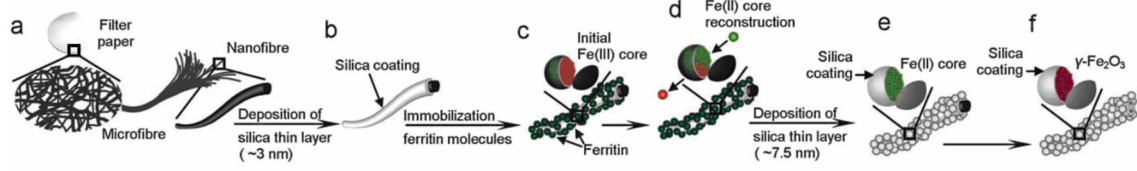


图 9 超顺磁分层片材的制备流程示意图

滤纸纤维素纳米纤维(a)首先涂覆上二氧化硅薄层(b),然后负载上铁蛋白(c),随后用 Fe(II)芯层替代原有的 Fe(III)芯层(d),再次在重建的铁蛋白分子和纤维素纳米纤维上沉积二氧化硅薄层(e)。最后进行煅烧,去除蛋白质壳层和纤维素,将 Fe(II)芯层氧化为 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (f)

Figure 9 Schematic illustration of the fabrication process of superparamagnetic hierarchical sheet

Cellulose nanofibres of the bulk filter paper (a) were firstly coated with silica thin layer (b), followed by ferritin monolayer immobilization (c). Then the initial Fe(III) core was replaced by Fe(II) core (d), and again silica thin layer was deposited covering the reconstituted ferritin molecules as well as each cellulose nanofibre (e).

Finally calcination was done to remove

protein shell and cellulose, and the Fe(II) core is oxidized into $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (f)

装在有机支架上,以表现出其生物的各种功能,这种有机-无机复合材料的形成过程称为生物矿化。而无机盐(如磷酸钙、碳酸钙和二氧化硅等)在该方法中称为生物矿物质,生物矿物质在环境温度和压力下通过离子之间的水溶液反应合成,因此生物矿化可被认为是消耗较少能量的系统。生物矿物质的类型、大小和形状主要由两个因素控制,分别为离子供应源和有机支架的表面性质。离子供应源通常是海水或血浆,而有机支架包含多糖或蛋白质。那么,如果模拟这个过程,就可以在体外合成磷酸钙。分子有序的非结晶向列纤维素(NOC),经过浸入磷酸盐缓冲盐水后拉伸,制备出含有磷酸根阴离子(p-纤维素)的无定形纤维素模板,然后使其在钙缓冲溶液中的发生反应,经后续处理即可得到磷酸钙。由于模板拉伸取向三维矿物沉积及其生长倾向受到控制,磷酸钙主要沿着纤维素分子链的取向方向进行沉积,从而磷酸钙的形状也沿 p-NOC 的拉伸方向排列。其同时预计使用改性向列序列纤维素为模板,通过改变生物矿物质离子组合之外的反应条件可实现各种矿物(如硝酸钙和碳酸钙)的生物矿化过程。

黏土是一种重要的矿物原料,分布广泛,储量丰富。由于其交换能力高、稳定性高、毒性低、生物相容性好,而被用作催化剂、吸附剂和药物递送试剂领域^[56]。多功能层状纳米管黏土材料可以使用天然纤维素物质(滤纸)作为模板利用表面溶胶-凝胶法制备。先用超薄二氧化钛凝胶膜预涂覆在纤维素纳米纤维上。聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA)带正电荷,黏土带负电荷,由于静电相互作用,然后逐层自组装 PDDA 和黏土。之后将纤维素/二氧化钛/聚合物/黏土复合片材煅烧以除去有机组分,得到二氧化钛/黏土复合材料。还可以进一步用硫酸溶液去除二氧化钛得到纯黏土纳米管。制备的纤维素/二氧化钛/聚合物/黏土复合材料还可以在低温氢氧化钠/尿素溶液处理下形成二氧化钛/聚合物/黏土复合材料纳米管,复合材料保持了纤维素特有的网状结构。如果将铁纳米颗粒固定在所制备的纤维素/二氧化钛/聚合物/黏土复合材料上,得到新的复合材料,在亚甲蓝水溶液的脱色试验中显示出良好的脱色效率。

5 总结与展望

纳米材料技术着重于发展纳米功能性材料的生产,包含材料的设计和制备,对纳米材料而言,发展新的生产思路具有重要的意义^[57]。纳米材料的制备方法有很多,其中生物模板法是制备纳米材料的一条绿色、高效、便捷的新途径。生物模板法即是利用自然界中已存在的许多基于纳米尺寸的物质,利用不同的方法,在不破坏纳米尺寸和结构的前提下,合成过程中与无机相相互作用形成具有一定形貌的有机-无机相,从而把生物模板纳米级结构精确地复制下来,理论上模板法能够定向合成各种形貌和结构的纳米材料。这些纳米级的材料必然具有一些独特的性质,如果能够得到大规模生产和应用,必然会带来人类

科学技术的进步。因此对生物模板制备纳米材料的工业化应用的探索研究也将是一个前景广阔的方向。

生物模板法在制备结构复杂且粒径统一性的纳米材料方面具有显著的优势。然而,生物模板法也具有一些不足。比如,在热处理去除模板时,高温易导致孔结构塌陷和纳米材料的团聚^[58],这样就难以实现纳米材料尺寸和结构的可控。高温下一些活泼的金属纳米材料易氧化,操作要求比较苛刻,需在无氧条件下进行。因此,在有效去除生物模板的同时,如何尽量保留原模板的微观纳米结构、提高纳米材料的分散性和保持纳米材料的纯度是亟待解决的问题。可能的解决办法是寻找其它非热处理方式去除模板,如腐蚀、化学法溶解或超声处理等。而且,生物模板的热稳定性较低,这极大限制了其使用范围。例如,生物模板材料可能在较高温度的水热反应条件下分解,失去其微观纳米结构而不能起到模板或形貌诱导剂的作用。可对生物模板进行预处理,提高其热稳定性从而拓宽其使用的温度范围。

目前来说,以纤维素为模板制备的纳米材料表现出独特的性质,在不改变纤维素结构的情况下通过溶胶-凝胶等一些方法把纤维素的独特纳米结构引入到纳米材料中,实现了纤维素结构与纳米材料的化学和物理性质的恰当结合。但是目前的大部分研究关注的是无机纳米材料的制备,有关于其它材料的制备研究相对较少,其实在高分子纳米材料方面也可以做一些探究。还有,目前天然模板的种类有限,可尝试探索应用更多种类的天然生物模板来制备纳米材料。

天然纤维素模板的多层次结构受环境条件影响比较大,可能不同来源、不同地域的纤维素,结构也是有细微差别的,会对纳米材料的结构和性能造成影响。如果能够模拟天然物质人工合成结构可控的人造纤维素模板,那么就能生产结构性质均一的纳米材料。随着科技的进步,相信以纤维素为模板可控制备纳米材料会有越来越广泛的应用。

参考文献:

- [1] Zarschler K, Rocks L, Licciardello N, Boselli L, Polo E, Garcia K P, Cola L D, Stephan H, Dawson K A. *Nanomedicine*, 2016, 12(6): 1663~1701.
- [2] Ahmed S F, Khalid M, Rashmi W, Shahbazd C K. *Renew Sustain Energy Rev*, 2017, 67: 450~460.
- [3] Ariyaratna I R, Rajakaruna R, Karunaratne D N. *Food Control*, 2017, 77:251~259.
- [4] Xu J M, Cheng J P. *J Alloys Compd*, 2016, 686: 753~768.
- [5] Anis S F, Khalil A, Singaravel G, Hashaikeh R. *Microporous Mesoporous Mater*, 2016, 236:176~192.
- [6] Baeza A, Ruiz-Molina D, Vallet-Regí M. *Expert Opin Drug Deliv*, 2016, 5247: 1~14.
- [7] Liu Y, Zhang G, Guo Q, Ma L Y, Jia Q, Liu L D, Zhou J. *Biomaterials*, 2017, 112: 204~217.
- [8] Han W, Fan S, Li Q, Hu Y. *Science*, 1997, 277(5330):1287~1289.
- [9] Liang W, Martin C R. *J Am Chem Soc*, 1990, 112: 9666~9668.
- [10] Holland B T, Blanford C F, Stein A. *Science*, 1998, 281: 538~540.
- [11] Dauginet-De Pra L, Ferain E, Legras R, Demoustier-Champagne S. *Nucl Instruments Methods Phys Res Sect B Beam Interact with Mater Atom*, 2002, 196(1): 81~88.
- [12] Yang D, Qi L, Ma J. *Adv Mater*, 2002, 14(21):1543~1546.
- [13] Braun E, Eichen Y, Sivan U, Ben-Yoseph G. *Nature*, 1998, 391(6669): 775~778.
- [14] Huang J, Wang X, Wang Z L. *Nano Lett*, 2006, 6(10): 2325~2331.
- [15] Anderson M W, Holmes S M, Hanif N, Cundy C S. *Angew Chemie-Int Ed*, 2000, 39(15): 2707~2710.
- [16] Klemm D, Heublein B, Fink H P, Bohn A. *Angew Chemie-Int Ed*, 2005, 44(22): 3358~3393.
- [17] Puma G L, Bono A, Krishnaiah D, Collin J G. *J. Hazard Mater*, 2008, 157(2): 209~219.
- [18] Lidor-Shalev O, Pliatsikas N, Carmiel Y, Patsalas P, Mastai Y. *ACS Nano*, 2017, 11(5): 4753~4759.
- [19] Ghadiri E, Taghavinia N, Zakeeruddin S M, Grätzel M, Moser J E. *Nano Lett*, 2010, 10(5): 1632~1638.
- [20] Huang J, Kunitake T. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(39):11834~11835.
- [21] Jiang L, Sun G, Zhou Z, Sun S G, Wang Q, Yan S Y, Li H Q, Tian J, Guo J S, Zhou B, Xin Q. *J Phys Chem B*, 2005, 109(18): 8774~8778
- [22] Huang J, Matsunaga N, Shimanoe K, Yamazoe N, Kunitake T. *Chem Mater*, 2005, 17(13):3513~3518.
- [23] Pagliaro M. *Silica-Based Materials for Advanced Chemical Applications*. Cambridge: RSC, 2009.

- [24] Zhang Y, Liu X, Huang J. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2011, 3(9):3272~3275.
- [25] Voronova M I, Surov O V, Kraev A S, Isaeva D A, Mityukhina I S, Zakharov A G. *Colloid J*, 2017, 79(1):18~25.
- [26] Zollfrank C, Scheel H, Greil P. *Adv Mater*, 2007, 19(7): 984~987.
- [27] Chen J, Xu L, Li W, Gou X. *Adv Mater*, 2005, 17(5): 582~586.
- [28] Liu Q, Cui Z M, Ma Z, Bian S W, Song W G, Wan L. *Nanotechnology*, 2007, 18(38):385605.
- [29] Gutierrez A M, Dziubla T D, Hilt J Z. *Rev Environ Health*, 2017, 32(1/2): 111~117.
- [30] Liu S, Zhang L, Zhou J, Xiang J F, Sun J T, Guan J G. *Chem Mater*, 2008, 20(11): 3623~3628.
- [31] Liu S, Tao D, Zhang L. *Powder Technol*, 2012, 217: 502~509.
- [32] Liang H, Liu K, Ni Y. *Mater Lett*, 2015, 159: 218~220.
- [33] Shalev O L, Carmiel Y, Gottesman R, Tirosh S, Mastai Y. *Chem Commun*, 2016, 52(81): 12072~12075.
- [34] Oudhia A, Sharma S, Kulkarni P, Kumar R. *Luminescence*, 2016, 31(4): 978~985.
- [35] Aoki Y, Huang J, Kunitake T. *J Mater Chem*, 2006, 16(3): 292~297.
- [36] Gordon Z D, Yang T, Gomes Morgado G B, Chan C K. *ACS Sustain Chem Eng*, 2016, 4(12):6391~6398.
- [37] Humayoun U B, Song Y H, Kwon S B, Masato K, Toda K, Sato Y, Masaki T, Yoon D H. *Dyes Pigment*, 2017, 142:147~152.
- [38] Kumara M T, Tripp B C, Muralidharan S. *Chem Mater*, 2007, 19(8): 2056~2064.
- [39] Payne E K, Rosi N L, Xue C, Mirkin C A. *Angew Chemie-Int Ed*, 2005, 44(32): 5064~5067.
- [40] Majoinen J, Hassinen J, Haataja J S, Rekola H T, Kontturi E, Kostianen M A, Ras R H A, Törmä P, Ikkala O. *Adv Mater*, 2016, 28(26): 5262~5267.
- [41] Pang X, He Y, Jung J, Lin Z. *Science*, 2016, 353(6305): 1268~1272.
- [42] He J, Kunitake T, Watanabe T. *Chem Commun*, 2005, 1(6): 795~796.
- [43] Wu M, Kuga S, Huang Y. *Langmuir*, 2008, 24(18): 10494~10497.
- [44] Eivazihollagh A, Bäckström J, Dahlström C, Carlsson F, Ibrahim I, Lindman B, Edlund H, Norgren M. *Mater Lett*, 2017, 187: 170~172.
- [45] Mikhaylov V I, Krivoschapkina E F, Belyy V A, Krivoschapkin P V. *Chem Eng Sci*, 2017, 163: 27~30.
- [46] Hu L, Chen G. *Nano Lett*, 2007, 7: 3249~3252.
- [47] Zhang Y, Huang J. *J Mater Chem*, 2011, 21(20): 7161~7165.
- [48] Luo Y, Liu X, Huang J. *J Nanosci Nanotechnol*, 2013, 13(1): 582~588.
- [49] Liu X, Gu Y, Huang J. *Chem A Eur J*, 2010, 16(26): 7730~7740.
- [50] Yu D H, Yu X, Wang C, Liu X C, Xing Y. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, 4(5):2781~2787.
- [51] Huang J, Kunitake T, Onoue S. *Chem Commun*, 2004, (8): 1008~1009.
- [52] Li Y, Zhao F X, Lian X X. *Mater Sci*, 2016, 34(4): 708~714.
- [53] Gunji S, Shimotsuma Y, Fujimoto T, Miura K. *Front Nanosci Nanotechnol*, 2016, 2(6): 1~4.
- [54] Gu Y, Liu X, Niu T, Huang J G. *Chem Commun (Camb)*, 2010, 46(33): 6096~6098.
- [55] Higashi K, Kondo T. *Cellulose*, 2012, 19(1): 81~90.
- [56] Zhou M, Gu Y, Huang J. *Mater Res Bull*, 2013, 48(9): 3223~3231.
- [57] 贾冬玲, 王梦亚, 李顺, 黄建国. *科学通报*, 2014, 15(59):1369~1381.
- [58] 黄鑫, 周建飞, 廖学品. *四川师范大学学报(自然科学版)*, 2015, 1(38):148~158.

Research Progress of Controlled Functional Nanomaterials by Cellulose Template

ZHANG Rong, WU Tong, LIU Jie, ZHENG Xue-jing* , PEI Ying* , TANG Ke-yong
(School of Materials Science and Technology, Zhengzhou University, Zhengzhou 450000, China)

Abstract:Cellulose, the most abundant natural macromolecular material on earth, shows nontoxic, regenerative, inexpensive, unique structural structures from macro-to molecular scales. The hydrogen bonding endows cellulose porous network structure at nanometer levels. Due to the specific molecular arrangement and multilevel spatial structure, cellulose is widely used as a biological template for controllable preparation of nanomaterials. In this paper, we reviewed the preparation of various functional nanomaterials by using cellulose as template, including oxidate nanomaterials, metal nanomaterials, inorganic compound nanomaterials and other inorganic nanomaterials. We also looked forward to the future research direction of cellulose template controllable functional nanomaterials.

Key words:Cellulose template; Controlled preparation; Inorganic nanomaterial; Functional material