

牺牲模板法制备中空微纳米结构材料的研究进展

鲍利伟, 杨 阳, 葛圣松*

(山东科技大学化学与环境工程学院, 山东 青岛 266590)

摘要:中空结构材料密度低、比表面积大、具有较高的容载能力,在环境保护、生物医药、能量存储等领域具有广泛的应用。牺牲模板法由于模板本身作为反应物参与壳材料的构造过程,不需要进行模板修饰及模板去除工作,被广泛用于制备中空微纳米结构材料。综述了近年来利用化学刻蚀、离子交换、电化学置换和金属盐分解等牺牲模板法制备中空材料的研究进展。

关键词:牺牲模板;中空微纳米结构;离子交换;电化学置换

中图分类号:TB34

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)05-0018-04

Research progress of hollow micro/nano-structural materials prepared via sacrificial templating method

BAO Li-wei, YANG Yang, GE Sheng-song*

(College of Chemical and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China)

Abstract: Hollow nanostructures with lower density, higher surface area, higher capacity and other better properties than solid materials have attracted tremendous attention because of the great potentials in many areas such as environmental protection, biomedicine and energy storage. Sacrificial templating method has been frequently employed to fabricate hollow structural materials because the templates are involved in the process of the formation of the shell as a reactant without any modification. In this review, an overview of the preparation of hollow structural materials via sacrificial templating methods, including chemical etching, ion exchange, galvanic replacement and metal salt decomposition, is provided.

Key words: sacrificial templates; hollow micro/nanostructure; ion exchange; galvanic replacement

中空结构材料因其密度低、比表面积高、容载能力强等特点在环境保护、生物医药、能量存储等领域具有广阔的应用前景^[1-2]。模板法具有操作简单、重现性好等诸多优点,被广泛用于制备中空结构材料。牺牲模板法是模板法中较为特殊的一类,其不同于传统模板法的一大特点是作为模板的粒子同时也作为反应物参与中空结构的构造过程^[3]。牺牲模板可直接决定所制备的中空结构的形状和尺寸,并最终部分或完全消耗。该方法一般无需对模板进行额外的表面功能化处理,更为简单高效。本文中以模板参与反应的方式不同将牺牲模板法分为化学刻蚀法、离子交换法、电化学置换法和金属盐分解法,综述了近年来牺牲模板法制备中空微纳米结构材料的研究进展。

1 化学刻蚀

化学刻蚀法通过酸、碱、氧化剂及配合物等对纳

米粒子进行刻蚀从而制备中空结构,包括直接刻蚀具有一定形貌的粒子而形成原物质的中空结构,以及刻蚀模板的同时形成保持模板形貌的空心结构产物。按照刻蚀原理的不同可分为酸碱刻蚀、氧化还原刻蚀以及络合刻蚀等。

1.1 酸碱刻蚀

直接外加酸或碱刻蚀是一种简单易行的制备中空结构的方法。Wang等^[4]以乙酸刻蚀Cu₂O纳米立方体得到了Cu₂O空心立方体结构。Zhang等^[5]则在室温下用NaOH刻蚀普鲁士蓝Fe₄[Fe(CN)₆]₃立方体,得到了Fe(OH)₃空心立方体,煅烧后便可得到Fe₂O₃空心立方体。

除了外加酸,还可以通过外加金属盐水解产生氢离子进行酸刻蚀。Wang等^[6]以多种尺寸的Cu₂O立方体结构为模板,以SnCl₄为锡源,利用SnCl₄水解产生的HCl对模板的刻蚀以及外加Cl⁻的络合刻蚀的协同作用,实现了一步法制备SnO₂和ZrO₂空

心立方体和八面体结构。反应过程中空心结构外壳生长与模板内核的去除在数分钟内即可完成,且制得的空心结构能够很好地保持 Cu_2O 模板的尺寸和形貌。Wang 等^[7] 还以水热条件促进 TiF_4 水解,在 Cu_2O 模板表面形成 TiO_2 包覆层,同时水解产生的 H^+ 和 F^- 刻蚀模板制得 TiO_2 中空八面体。除了 Cu_2O ,多种结构的 Fe_2O_3 ^[8] 和 ZnO 纳米棒^[9] 已被证实可用作制备 TiO_2 和 SnO_2 中空材料的模板。

1.2 氧化还原刻蚀

氧化还原刻蚀法通过在体系中引入可与模板发生氧化还原反应的盐而得到中空结构。由于 Cu_2O 属于弱还原剂,因此可通过氧化刻蚀 Cu_2O 模板生成可溶性的 Cu^{2+} 同时沉积形成壳材料的方法制备中空结构材料。Wang 等^[10] 首先以 Fe^{3+} 氧化刻蚀 Cu_2O 立方体和八面体模板得到 $\text{Fe}(\text{OH})_x$ 壳层,然后在不同条件下煅烧得到了空心立方体和八面体结构的 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 。Wang 等^[11] 和 Gu 等^[12] 分别用类似的方法制得了单质银片组装成的空心立方体结构和 MnO_2 空心立方体以及星状结构。由于锰元素多价态特性,因而含锰模板既可以用作还原性模板,又可以作为氧化性模板。Zhang 等^[13] 以 SnCl_2 还原刻蚀 MnO_2 纳米棒 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 沉积层,然后经简单煅烧得到了 SnO_2 纳米管。Fei 等^[14] 则以酸性 KMnO_4 氧化刻蚀 MnCO_3 模板制得 MnO_2 空心立方体,该方法的独特性在于其刻蚀剂和模板均可作为最终产物的来源。

1.3 络合刻蚀

软硬酸碱理论(HSAB)认为溶液中的酸碱反应存在着这样一条经验规则:硬酸倾向于与硬碱反应,软酸倾向于与软碱反应。Nai 等^[15] 采用 Cu_2O 立方体(Cu^+ 为软酸)为牺牲模板,以 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (软碱)作为络合刻蚀剂,刻蚀过程在模板周围产生的 OH^- 与 Ni^{2+} 结合沉积便形成了 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 空心立方体结构,该方法打破了原有 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的形貌主要限于纳米片、纳米花的局限。依据同样的原理,Nai 等还以 Cu_2O 立方体和八面体为模板,采用对应金属的氯化物,辅以 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 和 PVP,分别制得锰、铁、钴、镍、锌、铅的氢氧化物、氧化物空心立方体和八面体结构^[16],从而发展出一种称之为络合刻蚀-沉积(CEP)的制备金属氢氧化物进而得到金属氧化物的方法。

形貌多样且具有较高反应活性的 Cu_2O 等模板以及软硬酸碱理论的引入极大地丰富了化学刻蚀法

的应用,为制备非球形中空结构材料提供了新思路。

2 离子交换

离子交换法是一种常见的制备空心微纳米结构的方法。通常可分为2种情况,一种是模板中的阳离子与溶液中的阴离子形成更难溶物质,称为阴离子交换;另一种是保持模板中阴离子框架,模板中阴离子与溶液中阳离子形成更难溶物质,称为阳离子交换。

离子交换首先在离子表面发生,进一步的交换反应需要反应物离子的扩散。通常认为离子扩散有以下2种情况:①待引入离子向模板粒子内部持续扩散,这会导致反应界面向模板内核迁移,阳离子交换便属于这一情况;②离子向内扩散受到限制,模板内离子向外扩散而形成空心结构。通常,阴离子的扩散伴随着纳米尺度下的可肯达尔效应,最终导致形成空心结构,而阳离子扩散要比阴离子扩散快得多,能够控制最终的形貌,因此通过离子交换反应能够制得维持模板形貌的空心微纳米结构。

大多数半导体材料以阴离子作为结构骨架,而阳离子在晶格结构中的可移动性较强。因此,阳离子交换可通过简单的阳离子相互扩散的方法实现。Wark 等^[17] 通过研究 CdTe 转化为 M_xE_y ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}; \text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) 发现,产物的形貌主要受到阳离子交换过程中的体积变化的影响。产物体积大大减小可通过形成空穴以释放晶格应力,反之大大增加会导致产物破碎成小颗粒,而如果产物体积变化较小则可保持原来的形貌。例如,由于溶解度的差异, CdTe 很容易转化为 PtTe_2 ,由于其较大程度的体积减小($\Delta V/V = -0.462$),最终形成了壁厚为 2 nm 的多晶 PtTe_2 纳米管^[18]。

相对而言,阴离子交换要完全改变晶体骨架,因而可能发生形貌的改变^[19]。Jiao 等^[20] 在碱性条件下以 Na_2S 与 Cu_2O 模板发生阴离子交换,由于硫化铜的溶度积常数很小($K_{sp} \approx 10^{-48}$),悬浮于 Na_2S 溶液中的 Cu_2O 迅速转变为 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}_x\text{S}$ 核壳结构,之后在氨水中溶解 Cu_2O 内核形成 Cu_xS 空心立方体、八面体及星状结构。Park 等^[21] 报道了一种利用 ZnO 六棱锥与 S^{2-} 进行阴离子交换制备单晶 ZnS 空心六棱锥的方法。反应中 Zn^{2+} 的扩散速度比 S^{2-} 的迁入速度要快,因此,尽管发生的是阴离子交换反应,但控制最终形貌的却是阳离子扩散。除此之外, O^{2-} 比 S^{2-} 的扩散速度快,导致最终形成空心结构。利用相似的原理,以 AgCl 立方体^[22] 和 MnCO_3 立方

体^[23]可制得其对应金属的硫化物空心立方体。

3 电化学置换

电化学置换法是一种制备金属中空结构的特殊牺牲模板法。该方法利用的是不同金属间的氧化还原电势的差异,通过金属(A)牺牲模板与金属(B)盐发生电化学置换得到金属(B)的中空结构。

夏幼南等以金属 Ag 纳米立方体为模板,以 HAuCl₄ 为金源制得金属 Au 空心立方体,并详细研究了其形成机理^[24]。首先,HAuCl₄ 与 Ag 模板进行电化学置换使得 Ag 模板溶解的同时在模板表面形成 Au 沉积层。Ag 原子向 Au 壳内扩散形成 Ag-Au 合金壳层中空结构;然后选择性移除合金层中的 Ag 原子,最终形成表面多孔的 Au 中空结构。除 Ag 外,Co 和 Pd 也被证实可用作模板^[25-26]。

近来,Chen 等^[27]报道了一种通过 2 次电化学置换制备 Au-Pt 双壳层空心管的方法。首先,以 Ag 纳米线为模板,与 HAuCl₄ 发生置换反应得到 Au 纳米管,然后通过乙二醇还原 Ag⁺,在 Au 纳米管表面包覆一层 Ag,然后再与 K₂PtCl₄ 发生电化学置换,得到 Au-Pt 空心管。

电化学置换法采用不同形貌的金属模板可制得形貌较为丰富的中空结构,但目标产物主要集中在金属或双金属中空结构领域,种类较单一。

4 金属盐分解

通过热处理具有规则形貌的金属盐类牺牲模板亦可制备微纳米空心结构。与液相方法相比,固相合成中空结构的方法更为简便易行。受 TGA 曲线的启发,Wang 等^[28]报道了一种通过金属盐的控制分解-溶解过程(CDD)制备金属氧化物的方法(见图 1)。首先,在一定温度下使得金属盐在空气中部分分解形成金属氧化物外层;然后将剩余的金属盐溶解形成氧化物空心结构;最后经进一步煅烧即可。利用该方法该课题组成功制备了铁、钴、镍及锰等氧化物空心结构。



图 1 利用金属盐控制分解-溶解过程(CDD)制备金属氧化物的过程示意图

Zhou 等^[29]报道了一种通过热分解 Co_{0.33}Mn_{0.67}CO₃ 立方体制得 CoMn₂O 双壳层空心立方体结构。其形

成是由于热分解期间在不平衡加热条件下产生的异向收缩所致,即在不同的热处理阶段,方向相反两种收缩力相互作用的结果(见图 2)。

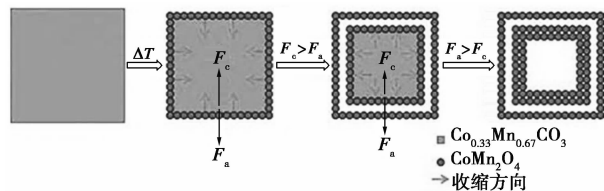


图 2 CoMn₂O 双壳层空心立方体形成原理示意图

此外,某些具有规则形貌的金属有机化合物(MOF)也可以用于制备微纳米空心结构。Zhang 等^[30]通过高温热处理普鲁士蓝 Fe₄[Fe(CN)₆]₃ 立方体得到了 Fe₂O₃ 空心立方体结构。

金属盐分解法的优势在于金属盐既作为模板又作为目标产物前驱体,且单纯的热分解不会引入其他离子杂质。但由于目前可用的具有规则形貌的金属模板较少,金属盐分解法的应用相对比较有限。

5 结语

中空微纳米结构材料低密度、高比表面积及承载能力等特性使其受到越来越多的关注,应用前景广阔。作为一类特殊的制备中空结构材料的方法,牺牲模板法在兼具传统模板法特点的同时,解决了传统模板法模板去除困难、结构稳定性较差的问题。近年来,许多新理论和新方法的引入,不断丰富和发展了牺牲模板法的应用,使其成为中空结构材料制备领域的一大热点。但是,由于受限于模板尺寸,目前很多方法制得的中空结构材料尺寸较大(多为微米级),因此,制备纳米级中空结构材料将是今后牺牲模板法研究的一个重要方向。

参考文献

- [1] Wang Z, Zhou L, David Lou X W. Metal oxide hollow nanostructures for lithium-ion batteries [J]. *Adv Mater*, 2012, 24 (14): 1903-1911.
- [2] Lou X W, Archer L A, Yang Z C. Hollow micro-nanostructures: Synthesis and applications [J]. *Adv Mater*, 2008, 20 (21): 3987-4019.
- [3] 陈永. 多孔材料制备与表征 [M]. 北京: 中国科学技术大学出版社, 2010: 180-186.
- [4] Wang Z, Chen X, Liu J, et al. Room temperature synthesis of Cu₂O nanocubes and nanoboxes [J]. *Solid State Commun*, 2004, 130 (9): 585-589.
- [5] Zhang L, Wu H B, Lou X W. Metal-organic-frameworks-derived

- general formation of hollow structures with high complexity [J]. *J Am Chem Soc*, 2013, 135 (29): 10664 – 10672.
- [6] Wang Z, Luan D, Boey F Y, *et al.* Fast formation of SnO₂ nanoboxes with enhanced lithium storage capability [J]. *J Am Chem Soc*, 2011, 133 (13): 4738 – 4741.
- [7] Wang Z, Lou X W. TiO₂ nanocages: Fast synthesis, interior functionalization and improved lithium storage properties [J]. *Adv Mater*, 2012, 24 (30): 4124 – 4129.
- [8] Wang Z, Wang Z C, Madhavi S, *et al.* One-step synthesis of SnO₂ and TiO₂ hollow nanostructures with various shapes and their enhanced lithium storage properties [J]. *Chemistry (Easton)*, 2012, 18 (24): 7561 – 7567.
- [9] Tu Y, Fu Q, Niu X, *et al.* Facile synthesis of SnO₂ nanotube arrays by using ZnO nanorod arrays as sacrificial templates [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2013, 29 (11): 1053 – 1058.
- [10] Wang Z, Luan D, Li C M, *et al.* Engineering nonspherical hollow structures with complex interiors by template-engaged redox etching [J]. *J Am Chem Soc*, 2010, 132 (45): 16271 – 16277.
- [11] Wang Y, Gao T, Wang K, *et al.* Template-assisted synthesis of uniform nanosheet-assembled silver hollow microcubes [J]. *Nanoscale*, 2012, 4 (22): 7121 – 7126.
- [12] Gu Y, Cai J, He M, *et al.* Preparation and capacitance behavior of manganese oxide hollow structures with different morphologies via template-engaged redox etching [J]. *J Power Sources*, 2013, 239: 347 – 355.
- [13] Zhang J, Guo J, Xu H, *et al.* Reactive-template fabrication of porous SnO₂ nanotubes and their remarkable gas-sensing performance [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5 (16): 7893 – 7898.
- [14] Fei J B, Cui Y, Yan X H, *et al.* Controlled preparation of MnO₂ hierarchical hollow nanostructures and their application in water treatment [J]. *Adv Mater*, 2008, 20 (3): 452 – 456.
- [15] Nai J, Wang S, Bai Y, *et al.* Amorphous Ni(OH)₂ nanoboxes: Fast fabrication and enhanced sensing for glucose [J]. *Small*, 2013, 9 (18): 3147 – 3152.
- [16] Nai J, Tian Y, Guan X, *et al.* Pearson's principle inspired generalized strategy for the fabrication of metal hydroxide and oxide nanocages [J]. *J Am Chem Soc*, 2013, 135 (43): 16082 – 16091.
- [17] Wark S E, Hsia C H, Son D H. Effects of ion solvation and volume change of reaction on the equilibrium and morphology in cation-exchange reaction of nanocrystals [J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130 (29): 9550 – 9555.
- [18] Moon G D, Ko S, Xia Y, *et al.* Chemical transformations in ultrathin chalcogenide nanowires [J]. *ACS Nano*, 2010, 4 (4): 2307 – 2319.
- [19] Chen G, Niu M, Cui L, *et al.* Facile synthesis and formation mechanism of metal chalcogenides hollow nanoparticles [J]. *J Phys Chem C*, 2009, 113 (18): 7522 – 7525.
- [20] Jiao S, Xu L, Jiang K, *et al.* Well-defined non-spherical copper sulfide mesocages with single-crystalline shells by shape-controlled Cu₂O crystal templating [J]. *Adv Mater*, 2006, 18 (9): 1174 – 1177.
- [21] Park J, Zheng H, Jun Y W, *et al.* Hetero-epitaxial anion exchange yields single-crystalline hollow nanoparticles [J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131 (39): 13943 – 13945.
- [22] Qin Z, Sun H, Jiang Z, *et al.* Synthesis of metal sulfide nanoboxes based on Kirkendall effect and Pearson hardness [J]. *Cryst Eng Comm*, 2013, 15 (5): 897 – 902.
- [23] Zhang L, Zhou L, Wu H B, *et al.* Unusual formation of single-crystal manganese sulfide microboxes co-mediated by the cubic crystal structure and shape [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2012, 51 (29): 7267 – 7270.
- [24] Sun Y G, Xia Y N. Mechanistic study on the replacement reaction between silver nanostructures and chloroauric acid in aqueous medium [J]. *JACS*, 2004, 126 (12): 3892 – 3901.
- [25] Liang H P, Wan L J, Bai C L, *et al.* Gold hollow nanospheres: Tunable surface plasmon resonance controlled by interior-cavity sizes [J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109 (16): 7795 – 7800.
- [26] Liu M C, Zheng Y Q, Xie S F, *et al.* Facile synthesis of Pd-Ir bimetallic octapods and nanocages through galvanic replacement and co-reduction, and their use for hydrazine decomposition [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15 (28): 11822 – 11829.
- [27] Chen L, Kuai L, Yu X, *et al.* Advanced catalytic performance of Au-Pt double-walled nanotubes and their fabrication through galvanic replacement reaction [J]. *Chemistry (Easton)*, 2013, 19 (35): 11753 – 11758.
- [28] Wang L, Tang F, Ozawa K, *et al.* A general single-source route for the preparation of hollow nanoporous metal oxide structures [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2009, 48 (38): 7048 – 7051.
- [29] Zhou L, Zhao D, Lou X W. Double-shelled CoMn₂O₄ hollow microcubes as high-capacity anodes for lithium-ion batteries [J]. *Adv Mater*, 2012, 24 (6): 745 – 748.
- [30] Zhang L, Wu H B, Madhavi S, *et al.* Formation of Fe₂O₃ microboxes with hierarchical shell structures from metal-organic frameworks and their lithium storage properties [J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 134 (42): 17388 – 17391. ■

国内第一套悬浮床煤焦油加氢裂化装置工艺包通过评审

日前,洛阳工程公司承担的内蒙古庆华集团乌斯太精细化工有限公司50万t/a煤焦油悬浮床加氢裂化装置工艺包通过专家审查。与会专家在审查中认为,该项目工艺包设计先进,内容完整,达到了中国石化工艺包编制深度要求,解决了煤焦油全馏分加氢的工艺难题,值得实施和进一步推广。

内蒙古庆华集团50万t/a加氢裂化装置,是采用煤炭

总院开发的“BRICC煤焦油制清洁燃料工业化成套技术”建设的第一套工业化装置,主要以炼焦工业煤热解生成的煤焦油为原料生产石脑油、汽柴油等产品组分。项目工艺包开发与设计由该公司和煤炭总院共同编制完成。该项目成套技术工艺包通过审查,为整个项目进入工程建设阶段打下了坚实的基础,具有十分重要的意义。(张力)