

天然纤维素物质模板制备功能纳米材料研究进展

贾冬玲, 王梦亚, 李顺, 黄建国*

浙江大学化学系, 杭州 310027

* 联系人, E-mail: jghuang@zju.edu.cn

2013-11-11 收稿, 2013-12-19 接受, 2014-04-04 网络版发表

国家重点基础研究发展计划(2009CB930104)和国家自然科学基金(21173192)资助

摘要 自然生物物质特殊的天然结构赋予其人工材料所难以比拟的优异功能,是构建人造功能纳米结构材料理想的模板物质.天然纤维素物质作为一种常见的天然高分子化合物,从宏观到分子层次的独特阶层结构及其在纳米层级上的多孔网状形貌可期赋予其作为模板而制备的有关人造材料独特的性质和功能.以纳米层级的精度和客体基质(无机和有机的)精确复制天然纤维素物质,能够最大限度地将其优异性能(如多孔隙结构和高内表面积)引入到相应的人造材料中去.应用表面溶胶-凝胶方法可以在纤维素物质的纳米纤维表面以纳米级别的厚度可控沉积金属氧化物凝胶薄膜,特定功能的客体物质能够进一步地表面组装于其上;继之以合适的方法去除纤维素模板成分即得到相应的具有纤维素物质阶层状结构和形貌的人造功能材料.本文简述了以此为基础设计和构建新型纳米结构材料(如金属氧化物及其复合纳米材料、聚合物纳米材料、硅和金属纳米材料等)的研究进展.以天然纤维素物质为模板或支架开发功能材料是一条获得新型功能纳米材料的简便、低成本和对环境友好的捷径.

关键词

纤维素
纳米材料
仿生材料
模板合成
表面溶胶-凝胶法

自然界是功能材料的宝库,各种生物组织通过有关基本功能单元高度有序地自组装而成.其自然形成的从宏观到纳米以至分子层次上的独特的结构和形貌赋予生物材料优异的性能,这是人造材料所不能比拟的.以自然界生物物质为基础开发功能材料是一条获得新型材料(特别是功能纳米材料)的简便、低成本和对环境友好的捷径^[1].各种天然物质如细菌^[2]、硅藻^[3]、木材^[4]、蚕丝^[5]、花粉^[6]、蝴蝶翅膀^[7]等均已被用作模板物质,通过不同的方法如化学气相沉积^[8]、气-固还原反应^[9]以及湿化学技术(如溶胶-凝胶法)^[10]等,实现了生物模板结构和形貌的复制,制备了具有天然物质结构和形貌的功能材料.然而,已有的报道大多只是对生物模板微米级别的结构和形貌进行复制,而其多数纳米尺寸结构没有得到很好

的复制,导致若干纳米尺寸结构产生的独特性质难以保留在相应的人造材料中.表面溶胶-凝胶法则能以亚纳米的精度在基板表面形成金属氧化物凝胶薄膜,进而精确复制生物物质纳米尺度的复杂结构和形貌.目前为止,该方法已广泛地用于生物模板材料合成中,成功制备了一系列功能纳米结构材料.

纤维素是由葡萄糖组成的大分子多糖,D-葡萄糖以 β -1,4糖苷键相连形成多糖链,由于羟基的存在形成大范围的氢键,使直链型的结构单元之间相互连接形成初级的纳米纤维单元,这些纳米纤维单元相互缠绕成微米结构的纤维,进而构成了纤维素的多层次网状结构^[11].纤维素纤维表面羟基的存在有利于无机或有机客体物质在其表面形成凝胶膜,从而精确复制其复杂的结构和形貌;继之再选择性地除

引用格式: 贾冬玲, 王梦亚, 李顺, 等. 天然纤维素物质模板制备功能纳米材料研究进展. 科学通报, 2014, 59: 1369-1381

Jia D L, Wang M Y, Li S, et al. Functional nanostructured materials templated by natural cellulose substance (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2014, 59: 1369-1381, doi: 10.1360/972013-1242

去原始模板或者将其作为支架和碳源,可以制备各种功能纳米材料.此方法可将天然纤维素物质的优良物理性质,如多层次网状结构、高的比表面积等引入到人工材料中,为制备功能纳米材料提供了一条简便的途径.

近期研究表明,选取天然纤维素物质(如滤纸、棉花、布料等)作为模板,在其纤维表面组装不同的客体物质,制备了多种功能纳米材料.这些功能纳米材料将纤维素独特的形貌、结构和客体材料的优异化学性质有机地结合在一起,表现出更好的性能.除了用作模板之外,天然纤维素物质还可以当作支架和碳源制备含碳纳米复合材料^[12].

本文简单综述了以天然纤维素物质(如实验室常用的定量滤纸)为模板,通过在其表面导向组装具有不同性质和功能的客体材料(如金属氧化物薄膜、聚合物、纳米粒子等)以制备功能纳米材料的研究进展.此方法将纤维素物质从宏观到纳米层次的特异化学性质相结合,从而开发出各种结构和性能独特的纳米结构材料.

1 无机纳米材料

1.1 金属氧化物纳米材料

以天然纤维素物质为模板制备功能纳米材料,可以直接简便地将天然纤维素物质独特的多层次网状结构引入到人工功能材料中.在复制天然纤维素物质结构的过程中,采用的方法复制精度越高,得到材料的形貌和结构越接近于模板.表面溶胶-凝胶法能以分子精度在纤维素的表面形成金属氧化物超薄膜,精确地复制生物模板表面的复杂形貌.图1示意了用表面溶胶-凝胶法在纤维素表面沉积金属氧化物超薄膜的过程.首先纤维素纤维表面的羟基与金属烷氧基化合物分子之间通过共价键作用将其吸附到纤维表面,用有机溶剂洗去物理吸附的金属烷氧基化合物后,加入纯水使化学吸附在纤维素表面的金属烷氧基化合物水解得到金属氧化物凝胶薄膜层.通过重复化学吸附/水解循环,可调节沉积的金属氧化物薄膜层的厚度.使用表面溶胶-凝胶法能从纳米层次复制天然纤维素物质的结构,实现天然纤维素

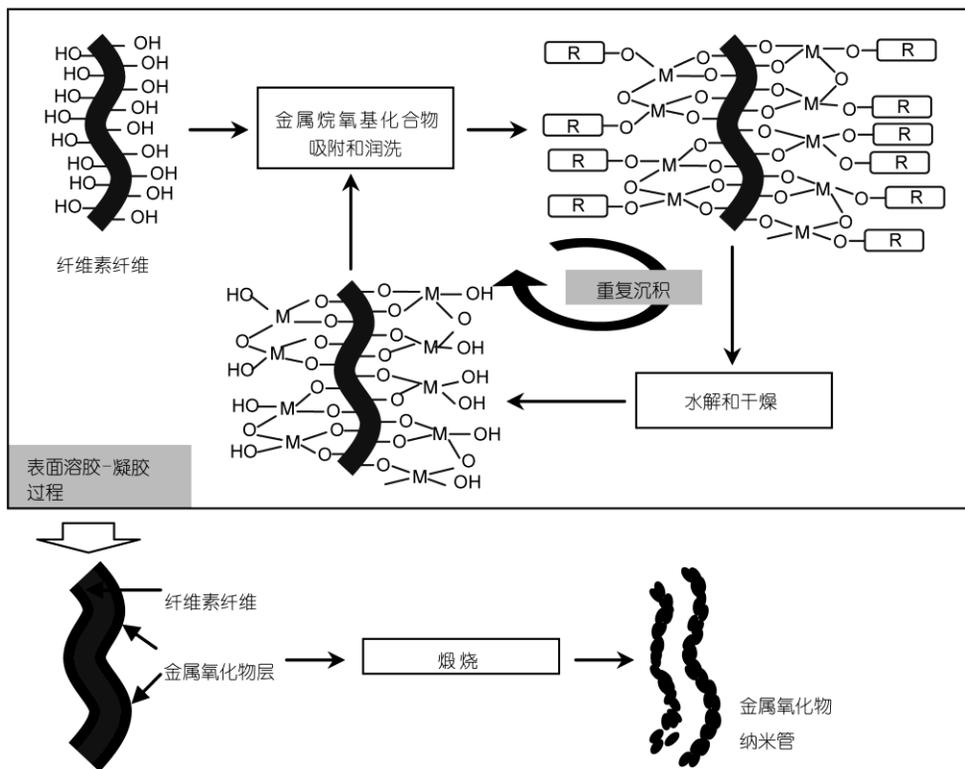


图1 以自然纤维素物质为模板制备金属氧化物纳米管材料示意图

物质从宏观到纳米级层状网状结构的有效复制。

以天然纤维素物质为模板,采用表面溶胶-凝胶法,已制备了多种具有天然纤维素物质多层次网状结构的金属氧化物纳米材料,如二氧化钛、氧化锡、氧化铟锡等。

二氧化钛是一种多晶型的半导体材料,化学性质稳定,在光电、光催化及传感等领域具有广泛的应用前景。自然界中主要有带隙为 3.2 eV 的锐钛矿、带隙为 3.0 eV 的金红石以及板钛矿 3 种晶型的二氧化钛。由于板钛矿相为亚稳相,通常情况下比较少见。目前制备的二氧化钛主要为锐钛矿型和金红石型,其中热稳定性最高的是金红石型二氧化钛。金红石型二氧化钛的原子排列较致密,对紫外线有良好的屏蔽作用,已经被用作防紫外线材料。锐钛矿型二氧化钛与金红石型相比,禁带宽度更宽,特别是当尺寸达到纳米级别时,其光催化活性良好,是一种具有广阔应用前景的安全、无污染的光催化材料^[13]。

制备纳米结构二氧化钛材料的方法主要有水热合成法、溶胶-凝胶法、模板法等^[14]。其中模板法制备的二氧化钛材料的形貌和结构取决于所选用的模板物质,自然生物物质如蛋壳膜被用作模板材料制

备二氧化钛微米管^[15]。近来利用天然纤维素材料(滤纸、棉布、棉花等)为模板,以钛酸四丁酯为前体物,通过表面溶胶-凝胶法,制备了锐钛矿型二氧化钛纳米管材料^[16]。表面溶胶-凝胶法同普通的溶胶-凝胶法相比,能在纳米层次上精确复制模板的微观结构(图 2)。此方法制备得到的二氧化钛纳米管材料完全保留了纤维素物质的形貌特征,具有网状结构。二氧化钛纳米管管壁均匀,由锐钛矿型的二氧化钛纳米颗粒组成(尺寸为 10 nm 左右),精确地再现了纤维素物质的精细结构。另外,以天然纤维素物质(滤纸)为模板,采用双模板法制备了锐钛矿型的二氧化钛纳米管/空心球纳米复合材料^[17],该材料具有较高的比表面积,将其用于光催化降解亚甲基蓝表现出良好的催化性能。

以滤纸为模板,采用火焰燃烧的方法,制备了以金红石为主要晶型的二氧化钛纳米管材料^[18]。制备方法为将沉积了 20 层二氧化钛凝胶膜的滤纸复合物在空气中用火焰燃烧去除纤维素成分,得到以金红石为主要晶相的二氧化钛纳米管材料。图 3 为该材料的电子显微镜照片,SEM 图显示该金红石型二氧化钛纳米管完整地保留了滤纸模板的形貌特征及构造

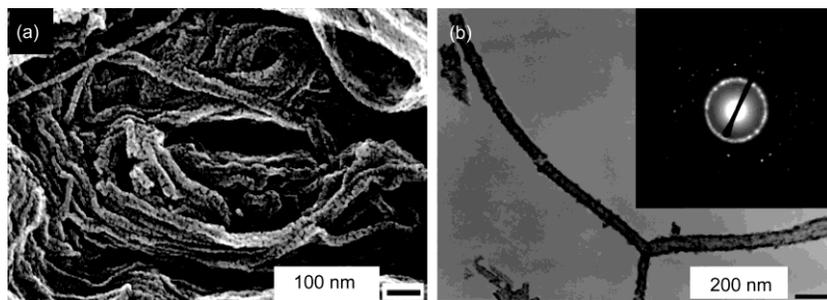


图 2 以滤纸为模板制备的锐钛矿相二氧化钛纳米管^[16]

(a) 扫描电子显微镜(SEM)图像; (b) 透射电子显微镜(TEM)图像,内插图为该样品的选区电子衍射图

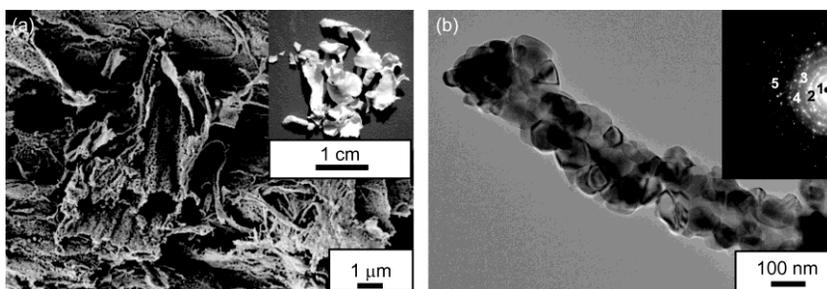


图 3 以滤纸为模板通过火焰燃烧法得到的金红石型二氧化钛纳米管材料^[18]

(a) SEM 图像,内插图为样品照片; (b) TEM 图像,内插图为该样品的选区电子衍射图

特征;从 TEM 图上可清楚地看到二氧化钛纳米管结构,由大小均一、平均粒径约为 70 nm 的二氧化钛颗粒组成.同已报道的采用水热法或是无模板溶胶-凝胶法制备得到的颗粒状金红石型二氧化钛相比,这种纳米管材料拥有较大的比表面积.将其用于紫外光下降解亚甲基蓝染料,表现出非常好的光催化性能.

以滤纸为模板,采用表面溶胶-凝胶法,制备了由二氧化硅包裹的超精细金红石型二氧化钛纳米管状复合材料,实现了对超精细金红石型二氧化钛晶体颗粒尺寸的精确控制,并通过调整所得金红石型二氧化钛纳米颗粒的尺寸,提高其光催化活性^[19].首先在天然纤维素物质(实验室常用定量滤纸)的每一根纤维表面沉积3层二氧化硅凝胶层,接着沉积不同厚度的二氧化钛凝胶膜,最后再沉积3层二氧化硅超薄凝胶膜层,包裹在二氧化钛凝胶膜表面,将该材料在空气中进行火焰燃烧,得到由二氧化硅包裹的金红石型二氧化钛纳米管复合材料.在火焰煅烧的过程中,由于二氧化硅薄膜的包裹,抑制了晶体原子的表面迁移,并通过有限空间限制了晶体的生长^[20],从而稳定了细小金红石型二氧化钛晶体,在二氧化硅薄膜内实现了超精细金红石型二氧化钛纳米颗粒.图4为该材料的微观结构图,从图中可知,它完好地保留了滤纸的三维层次状网络结构,且晶体颗粒具有超精细尺寸,金红石型二氧化钛纳米颗粒的平均晶体直径在 3.3~16.0 nm,粒径大小可通过改变二氧化钛凝胶夹层厚度对晶体直径进行调整.由于该材料具有特殊的多层次网状结构和晶体颗粒具有超精细尺寸,显著地增强了金红石型二氧化钛对于亚甲基蓝在紫外光照下的光催化降解效率.目前的简便方法突破了对金红石型二氧化钛晶体形貌纳米精度

控制的难题,为制备精细纳米结构金红石型二氧化钛材料以开拓其潜在性质与应用提供了重要的途径.

近期文献报道具有特殊结构形貌的锐钛矿/金红石型二氧化钛纳米复合材料在光催化降解有机染料方面表现出显著的协同作用.由于金红石型二氧化钛的禁带宽度稍低,2种晶型材料复合可促使光生电子从锐钛矿型向金红石型二氧化钛转移,同时复合材料特殊的纳米结构能促使空间电荷分离.因此,该类复合材料,在光催化降解有机染料方面,表现出显著的协同作用.基于此,以滤纸为模板,采用表面溶胶-凝胶法,制备了具有特殊结构形貌的锐钛矿/金红石型2种晶相复合的二氧化钛纳米管复合材料^[21].将沉积了一定厚度二氧化钛凝胶膜的滤纸在空气中煅烧,得到锐钛矿型的二氧化钛纳米管;然后通过水热合成法,在锐钛矿型二氧化钛纳米管的诱导下,促使针状金红石型二氧化钛沉积到锐钛矿型的二氧化钛纳米管表面,得到锐钛矿/针状金红石型2种晶相复合的二氧化钛纳米管复合材料.图5是该复合材料的微观形貌和结构图,锐钛矿型二氧化钛纳米管很好地保持了滤纸原有的多层次网状结构,并且底部宽 50 nm,长约 100 nm 的针状金红石型二氧化钛附着于纳米管表面.该复合材料具有较大的比表面积,被用来光降解有机染料,表现出显著的协同作用.

二氧化锡为 n 型的稳定宽禁带半导体,在气体传感方面的应用尤其受到关注.以锡酸四丁酯为前体物,用上述表面溶胶-凝胶法,先在滤纸的每一根纤维表面沉积氧化锡凝胶薄膜,再于空气中 500℃煅烧,得到了天然纤维素衍生的自支撑氧化锡薄片^[22].该材料完全复制了滤纸的形貌和结构特征,多根二氧化锡纳米管相互交织在一起形成多层次网状结构.

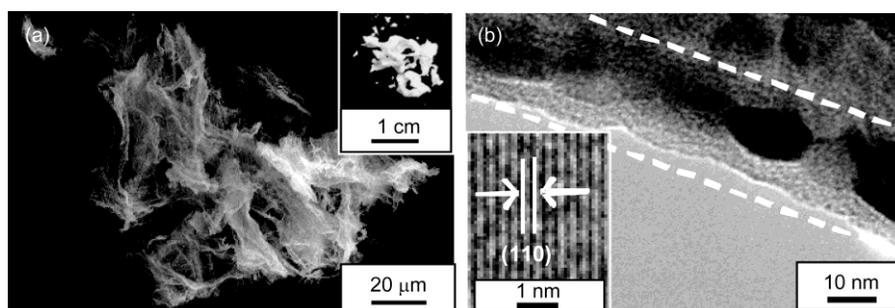


图4 以滤纸为模板制备的二氧化硅/金红石型二氧化钛复合纳米管材料^[19]

(a) SEM 图像,内插图为样品照片;(b) 该复合纳米管管壁的 TEM 图像,显示金红石型二氧化钛纳米颗粒包裹于二氧化硅纳米管壁中.内插图为其中二氧化钛纳米颗粒的高分辨透射电子显微镜(HRTEM)图像

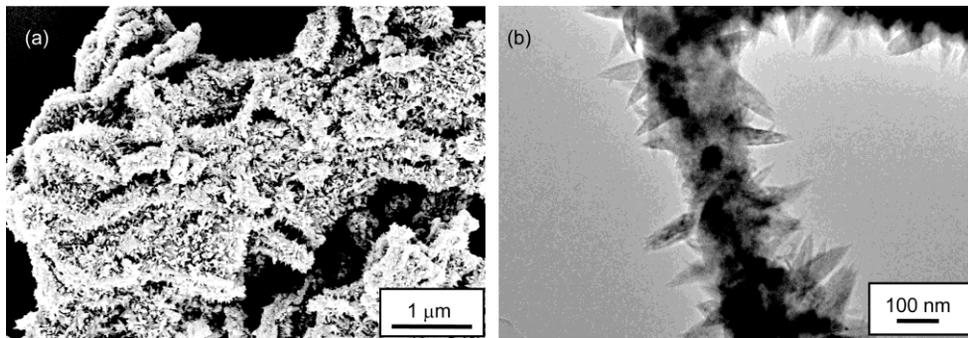


图5 以滤纸为模板制备的锐钛矿/金红石型二氧化钛纳米管复合材料^[21]

(a) SEM 图像; (b) 单根复合纳米管的 TEM 图像

单根二氧化锡纳米管的直径大约为 100 nm, 管壁由尺寸均一的二氧化锡颗粒组成, 颗粒直径不大于 5 nm, 管壁厚度为 10~15 nm. 相比以往以棉花为模板, 利用二氟化锡羟连作用与异相成核的化学沉积法制备的二氧化锡材料^[23], 本方法制备的材料精确地复制了天然纤维素物质从宏观到纳米范畴内的独特结构, 且氧化锡纳米颗粒的粒径更小. 将所形成的氧化锡纳米管材料用于组装气体传感器, 在 500℃条件下, 该氧化锡纳米管材料对 100 ppm(1 ppm=1 μL/L)氢气的灵敏度为 16.5. 该值没有预期的高, 这是由于在本材料中纳米管缠绕在一起形成的多层次复杂结构, 不如单独纳米管或阵列那样便于气体分子通过.

氧化锡为 n 型半导体材料, 由于具有优异的光电性能, 在家电及信息产业中具有广阔的市场应用前景. 氧化锡材料大多集中在氧化锡透明薄膜上, 对一维氧化锡纳米材料的制备和研究相对较少. 天然纤维素作为一种理想的生物材料, 是制备一维氧化锡纳米管的理想模板. 以实验室常用的滤纸作为模板, 以 $\text{In}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_3$ 和 $\text{Sn}(\text{O}^i\text{Pr})_4 \cdot i\text{PrOH}$ 分别作为氧化锡和氧化锡的前体物, 通过表面溶胶-凝胶法在纤维素的每根纤维上层自组装氧化锡凝胶层, 然后在空气中煅烧除掉滤纸, 得到氧化锡纳米管材料^[24]. 通过调配 2 种前体物的配比, 可方便地控制材料中锡和锡的摩尔比. 该氧化锡纳米管材料完好地保留了滤纸纤维素的结构特点和形貌特征, 单根的氧化锡纳米管由大小均一、直径小于 10 nm 的氧化锡颗粒组成. 不同锡锡摩尔比的样品均具有半导体性能, 而且导电率随着温度的升高而增大, 其中锡锡摩尔比为 9:1 时, 样品

的导电率最高, 为 0.53 S/cm, 且明显高于其他以模板法制备的氧化锡纳米材料^[25], 这种优良的导电性能也归因于样品从纤维素模板所继承微纳米多层次复杂结构.

1.2 氮化钛纳米管材料

氮化钛具有较高的热稳定性、化学稳定性、优良的导热、光学性能和生物相容性等, 在催化、储氢、传感以及电子工业方面具有非常重要的用途^[26]. 此外, 由于氮化钛具有优异的电催化活性、优良的导电性能, 对酸碱具有良好的耐腐蚀性等优点, 被广泛地用作太阳能电池的电极材料^[27]及超级电容器材料^[28]等. 目前, 文献报道制备氮化钛材料的方法有很多种, 包括钛金属直接氮化法、化学气相沉积法、置换法以及二氧化钛碳热还原法等^[29-31]. 到目前为止, 文献报道的氮化钛材料的制备主要为氮化钛纳米颗粒及纳米微球, 但关于一维氮化钛纳米材料, 如氮化钛纳米棒、氮化钛纳米纤维、氮化钛纳米管等的报道则相对较少. 尤其是具有天然物质结构形貌的氮化钛纳米材料, 尚未见报道. 利用天然纤维素材料(实验室常用定量滤纸)为模板, 先在滤纸纤维表面组装二氧化钛凝胶膜, 空气中煅烧除掉模板, 得到二氧化钛纳米管材料, 然后利用低温镁热还原法, 将二氧化钛还原成氮化钛, 制备了具有滤纸原始结构和形貌的氮化钛纳米管材料^[32]. 图 6 是氮化钛纳米管的微观结构图片. 从样品的 SEM 照片上可以看到, 氮化钛纳米管材料保留了滤纸的多层次网络结构, 多根氮化钛纳米管相互缠绕在一起, 直径在几十纳米到几百纳米不等. 从材料的 TEM 照片上能清晰地看到材料

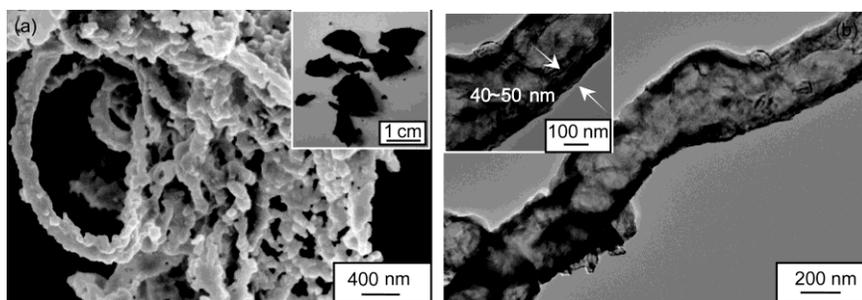


图6 以滤纸为模板制备的氮化钛纳米管材料^[32]

(a) SEM 图像, 内插图为样品照片; (b) 单根纳米管的 TEM 图像, 内插图为管壁的放大图

的纳米管状结构, 管壁的厚度在 40~50 nm.

该氮化钛纳米管材料在 1 mol/L KOH 溶液中, 表现出典型的双电层电容器的特点^[32], 当扫描速率为 10 mV/s 时, 其比电容为 18.1 F/g. 对其进行恒流充放电测试, 当电流密度分别为 2.16, 1.28, 0.64, 0.32 和 0.16 A/g 时, 比电容分别为 25.0, 28.7, 36.6, 51.0 和 74.2 F/g. 同文献报道的氮化钛纳米颗粒^[33]及氮化钛纳米纤维^[34]的比电容相比, 氮化钛纳米管材料具有更大的比电容, 这与该材料本身具有多级层次的复杂结构和形貌有很大的关系. 在电化学能量存储方面, 该材料可成为具有较大应用前景的电极材料.

1.3 介孔二氧化硅纳米管材料

分别以纤维素物质(实验室常用定量滤纸)和表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)作为硬模板和软模板, 制备了介孔二氧化硅纳米管材料^[35]. 首先用表面溶胶-凝胶法在滤纸纤维素纤维表面包裹一层厚度大约为 2.5 nm 的二氧化钛超薄膜, 因为二氧化钛凝胶的表面含有很多羟基, 使得被包裹的滤纸纤维呈负电性, 从而有利于 CTAB 胶束的吸附. 待 CTAB 胶束表面吸附后, 再通过溶胶-凝胶法在表面

沉积二氧化硅. 将滤纸和 CTAB 等有机物以及二氧化钛薄膜通过煅烧和硫酸溶解的方法分别去除, 得到介孔二氧化硅纳米管材料. 图 7 为该材料的电子显微镜图, 二氧化硅纳米管在微观上依然复制了原来滤纸的形貌和结构特点; TEM 照片显示, 二氧化硅纳米管的管壁厚度为 30~40 nm, 具有介孔结构(孔径约为 2 nm). 该介孔材料具有较大的比表面积, 可作为一些贵金属纳米颗粒催化剂的载体, 为贵金属纳米颗粒的分散提供了良好的平台.

1.4 硅纳米线材料

硅是一种重要的半导体材料, 广泛应用于太阳能电池、半导体器件及集成电路中. 虽然各种纳米结构的硅材料已被报道, 但具有天然物质形貌的硅材料却很少. 通过镁热还原法, 在相对较低的温度下, 将硅藻土转变为多孔硅纳米材料已有报道^[36]. 这种方法虽然制备得到了具有天然物质形貌的硅材料, 但原料本身却局限在含有硅元素的天然物质中, 而对天然物质的仿生却没有很大的进展. 以滤纸为模板, 通过表面溶胶-凝胶法, 制备了硅纳米线材料^[37]. 首先以滤纸为模板制备二氧化硅纳米管, 然后在氮

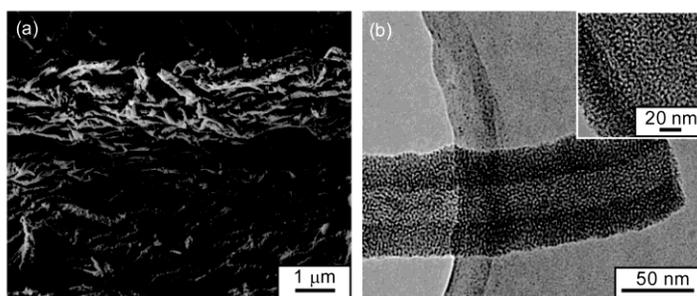


图7 以滤纸为模板制备的介孔二氧化硅纳米管材料^[35]

(a) SEM 图像; (b) 单根纳米管的 TEM 图像, 内插图为放大图

气氛中经过低温煅热还原, 将其还原为硅纳米线。还原后的样品宏观上为黑色的块状材料; 微观上该材料依然保持了原滤纸模板的形貌和结构特征, 硅纳米线相互缠绕在一起, 组成大尺度的微米管(图 8)。由于样品在微观上完全复制了滤纸的形貌和结构特征, 因此样品具有相对较大的比表面积。在紫外光的照射下, 样品发出蓝色的荧光; 绿光照射时, 样品发出红色荧光。

1.5 黏土(复合)纳米管材料

黏土是一种天然矿物, 来源丰富, 且由于其交换容量高、非凡的稳定性、良好的催化作用、毒性低、生物相容性好等优点, 作为催化剂、吸附剂和药物输送剂等得到了广泛的应用^[38]。聚合物/黏土纳米复合材料将黏土和聚合物各自的优点相结合, 表现出突出的力学性能、阻隔性和热性能等多种优良性能, 因此各领域得到更广泛的应用^[39]。近年来, 通常用层层自组装的方法, 通过聚合物层和黏土层之间的静电作用制备聚合物/黏土纳米复合材料。以天然纤维素物质(实验室常用定量滤纸)为模板, 以表面溶胶-凝胶法在每一根纤维素纤维的表面沉积纳米层次的二氧化钛凝胶膜, 然后通过静电作用将聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA)和黏土(kunipia-F, montmorillonite-K10, sumecton-SA)层层自组装到表面, 得到纤维素/二氧化钛/PDDA/黏土复合材料^[40]。将其在空气中煅烧除去有机成分, 得到二氧化钛/黏土纳米管复合材料; 再经过进一步的酸处理除掉二氧化钛层, 得到黏土纳米管材料; 或者将得到的纤维素/二氧化钛/PDDA/黏土复合材料经过碱液/尿素溶液处理, 溶掉纤维素, 得到二氧化钛/PDDA/黏土纳米管材料。3种

材料都保留了滤纸原有的多层次网状结构。将纤维素/二氧化钛/PDDA/黏土复合材料用作铁纳米颗粒的载体, 对吸附有机染料表现出很好的性能。

1.6 金属钛纳米纤维材料

生物模板合成法将源自天然结构的独特性质引入到人工材料中, 应用该方法已制备了一些具有特殊结构的金属纳米材料, 如 Au, Ag, Cu 等^[41,42]。由于金属钛的形貌难于控制, 制备具有天然物质结构与形貌的金属钛材料较为困难。近期的研究中制得了具有天然纤维素物质结构的金属钛纳米纤维材料^[43]。以滤纸为模板, 在滤纸纤维表面沉积一定厚度的二氧化钛凝胶膜, 在空气中煅烧得到锐钛矿型的二氧化钛纳米管, 然后将其在惰性气体中 1300℃下进行钙热还原, 将二氧化钛还原成钛, 得到金属钛纤维。图 9 显示该材料的微观结构, 可以看到金属钛纤维保持了滤纸原有的多层次网状结构。由于高温烧结, 二氧化钛的管状结构消失熔接成纳米纤维, 同时, 源于二氧化钛纳米管的多层次网状结构的有限界面抑制了金属钛的生长。该方法为用金属材料复制天然纤维素物质的结构和形貌提供了一条思路。

1.7 复合无机纳米材料

二氧化钛是一种非常有应用前景的光催化剂, 尤其是锐钛矿型二氧化钛, 因为具有较高的光催化性质而更受关注, 有望在环境净化方面做出贡献。二氧化钛和碳的复合材料因为具有较高的光催化性能备受人们的关注。目前为止, 文献已报道的二氧化钛/碳复合材料有负载二氧化钛纳米颗粒的碳纳米管材料以及碳/二氧化钛纳米颗粒复合材料等^[44]。纤

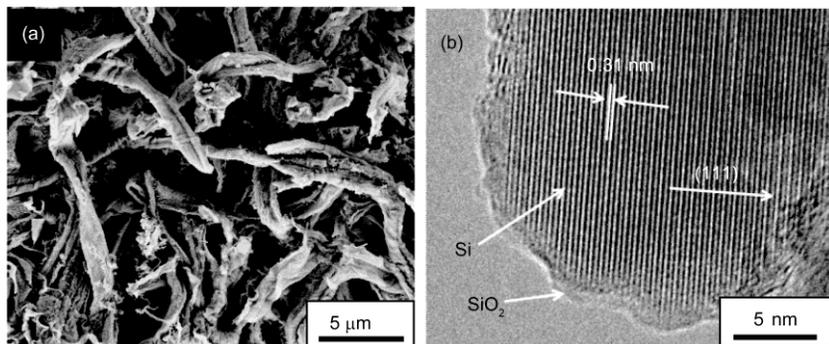


图 8 以滤纸为模板制备的硅纳米线材料^[37]

(a) SEM 图像; (b) 硅纳米颗粒的 HRTEM 图像

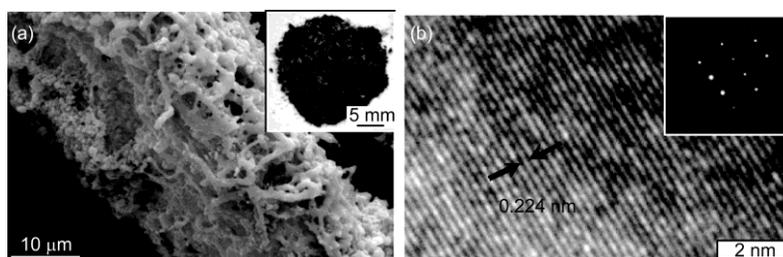


图9 以滤纸为模板用钙热还原法制备的金属钛纤维材料^[43]
(a) SEM 图像, 内插图为样品照片; (b) HRTEM 图像, 内插图为样品的选区电子衍射图

纤维素是一种天然的多糖,除了用作模板之外,还可以用作碳纤维的前体物,由此制备了二氧化钛包裹的碳纳米纤维材料^[45]。首先以滤纸为模板,在纤维素纤维表面沉积一定厚度的二氧化钛凝胶膜,然后将其在氮气氛围中碳化,得到多层次纳米纤维状碳/锐钛矿型二氧化钛复合材料。滤纸不仅作为结构模板并被用作碳源。在碳化过程中,所沉积的二氧化钛超薄膜阻止了碳纤维的板结,使原来的纤维素纳米纤维转化为独立多孔碳纳米纤维,这些纳米纤维直径几十到几百纳米不等,具有大量 3~6 nm 尺寸的微孔(图 10)。所沉积的无定形态二氧化钛凝胶薄膜转为锐钛矿型二氧化钛晶体,其厚度大约 12 nm,由平均粒径约为 4.5 nm 的颗粒组成,包裹在碳纳米纤维表面。该复合材料的比表面积为 404 m²/g。由于该复合材料中碳的强吸附性和材料独特的多孔结构,增强了其光催化降解有机染料的催化活性。

在二氧化钛/碳复合材料中,除了锐钛矿二氧化钛/无定形碳复合材料之外,金红石型二氧化钛/石墨复合材料研究得较少。以滤纸为模板,制备了具有滤纸多层次网状结构的纤维状金红石型二氧化钛/石墨纳米复合材料^[46]。该复合材料很好地保持了滤纸原有的多层次网状结构,由于二氧化钛层的包裹,碳纤

维经高温煅烧后未发生板结,所得到的碳纤维具有无定形碳/石墨核壳结构,二氧化钛凝胶膜转化为金红石型二氧化钛纳米颗粒镶嵌在碳纤维的表面;碳纤维阻止了金红石型二氧化钛纳米颗粒的团聚,其粒径在 20~50 nm,远小于在空气中直接煅烧得到的金红石型二氧化钛纳米颗粒的粒径。复合材料中石墨增加了材料的导电性。

纳米规格的磁性材料由于具有不同于传统的大块材料的独特特性如超顺磁性被认为在各领域尤其在生物技术和医药领域有良好应用前景。以纤维素滤纸为模板,结合铁蛋白表面组装,成功制备了热稳定的超顺磁性 SiO₂/γ-Fe₂O₃ 复合材料^[47],在纤维素纤维衍生的二氧化硅纳米管上负载有 10 nm 左右的磁性 γ-Fe₂O₃ 纳米颗粒。

在天然纤维素纤维表面沉积客体材料超薄膜,不仅可精确复制其天然结构,还可用来活化的纤维素表面制备功能复合材料。纳米颗粒具有与宏观物质不同的尺寸相关性质。若将纳米颗粒负载到纤维素衍生的纳米材料上,可将其结构特性与纳米颗粒的功能结合在一起,发展成为新的功能纳米复合材料。根据此思路,在天然纤维素物质(实验室常用定量滤纸)引导下,通过表面溶胶-凝胶法,制备了负载金纳

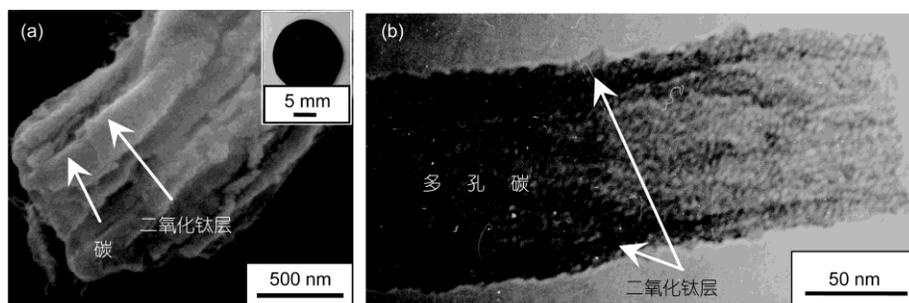


图10 从滤纸制备的碳/二氧化钛复合纤维材料^[45]
(a) SEM 图像, 内插图为样品照片; (b) 单根复合纳米管的 TEM 图像

米颗粒的二氧化钛纳米管复合材料^[48]。首先在纤维素纳米纤维表面沉积二氧化钛超薄凝胶层,进而于其表面吸附金纳米颗粒,再进一步沉积二氧化钛薄膜以覆盖金纳米颗粒,最后进行煅烧以除去纤维素成分和金纳米颗粒表面的有机配体,形成了自支撑纳米管状二氧化钛/金复合材料。该材料复制了滤纸原有的多层次网状结构,具有较大的比表面积,大大增加了金纳米颗粒的负载量(质量比 40%)。并且金纳米颗粒的间距还可通过调节其有机配体链的长度而改变。通常金纳米颗粒熔点较低,但是在此二氧化钛/金纳米颗粒复合纳米管体系中,在金纳米颗粒表面额外沉积的二氧化钛超薄膜使单个金纳米颗粒隔离开,抑制了金纳米颗粒的熔接。即使在 500℃加热 6 h 后,金纳米颗粒尺寸不发生变化。该复合材料结合了纳米管和纳米颗粒的功能优势,可用于多相催化和分子传感等领域。另外,银纳米颗粒-二氧化钛-碳复合纳米纤维材料也以纤维素滤纸为模板和碳源成功制得。以钛酸四丁酯为前体物,通过表面溶胶-凝胶法,在滤纸纤维素表面沉积二氧化钛超薄膜,通过氮气氛围中碳化的方法,将滤纸纤维素转变为碳纳米纤维,得到二氧化钛包裹的碳纳米纤维材料。将该材料浸泡在硝酸银溶液中,通过光照将银离子还原,得到银纳米颗粒负载的二氧化钛包裹的碳纳米纤维材料^[49]。该材料复制了滤纸纤维素的多层次结构和形貌特征,二氧化钛超薄膜均匀地包裹在碳纳米纤维上,所负载的银纳米颗粒分布均匀,颗粒尺寸均一且粒径较小,平均直径仅为 5 nm。因为多孔碳纳米纤维的存在,银纳米颗粒在二氧化钛包裹的碳纤维材料中的负载量也相对较高,可达 9.5%(质量比)。抗菌实验结果表明,该材料对大肠杆菌及金黄色葡萄球菌均具有良好的抗菌效果。

2 聚合物纳米材料

2.1 共轭聚合物纳米材料

共轭聚合物如聚吡咯、聚苯胺、聚噻吩及其衍生物为一类重要聚合物材料,它们在掺杂特定电子接受体或电子供体后具有良好的电化学性质。材料结构单元的尺寸对其性能有很大的影响,但是导电聚合物的微观结构一般难于控制,因其主要通过分子链间的相互作用来形成不同的微纳米结构。大体上聚合物微/纳米结构的制备方法分为两类:一类是依

赖外加模板或添加剂来引导纳米结构的生长;另一类则为直接合成,但所制备的聚合物材料往往溶解性差、难以熔化,因而在实际应用受到限制。前者可以通过引入预先制备好的具有一定微/纳米结构的硬模板或由表面活性剂及掺杂剂等组装形成的软模板制备聚合物纳米材料^[50],但是这些方法难以实现聚合物的纳米级别形貌控制。在天然纤维素物质的导向下,可简便地形成层次状结构的纤维素/聚吡咯复合材料或者纤维素/二氧化钛/聚吡咯复合材料^[51]。将滤纸浸入极稀吡咯溶液中,吡咯寡聚体吸附到纳米纤维上并在氯化铜氧化作用下沿着纳米纤维表面聚合成均匀连续的聚吡咯超薄膜层。由于所形成的聚吡咯膜层的厚度仅有数十纳米,所得纤维素/聚吡咯复合材料保留了滤纸模板的微观结构,具有较好的机械加工性能。聚吡咯薄膜的厚度可通过调节吸附、氧化时间而进行控制,本方法对于多功能聚合物复合材料的制备具有一定的参考价值。

2.2 聚乙烯醇(复合)纳米管材料

多孔聚合物复合材料具有大比表面积、高充放电容量、高吸附率等一系列优势,使之适用于越来越多的领域,具有很大的开发潜力。传统的天然物质模板导向材料合成法中的煅烧处理显然不适合制备有机材料。在纤维素溶解技术基础上,以滤纸为模板,先在滤纸纤维素的表面沉积二氧化钛凝胶层,活化原本惰性的纤维素表面;再把聚乙烯醇(PVA)薄层组装于其上,通过二氧化钛/PVA 双层的交替组装把该复合薄膜沉积到纤维素纳米纤维表面;然后通过 NaOH/尿素溶液低温处理,溶解去除纤维素成分,得到二氧化钛/PVA 复合纳米管材料^[52]。该材料具有纤维素物质的多层次网络结构,具有良好的柔韧性和机械强度,同时还继承了纤维素物质相关的物理性质如溶胀行为等。进一步选择性地从该二氧化钛/PVA 复合纳米材料溶解去除二氧化钛成分,获得了具有纳米结构的宏观片状多孔 PVA 材料^[52]。通过二氧化钛活化纤维素表面的方法,交替地在纤维素表面组装二氧化钛/肝素复合膜,低温处理样品溶解纤维素之后,制备了二氧化钛/肝素复合纳米管材料^[53]。在其中进一步引入 PVA 成分之后,材料不仅完好地保留了滤纸模板原有的多层次网状结构,而且呈完整的块状,增强了材料的机械强度(图 11),并且具有良好的抗凝血效果。

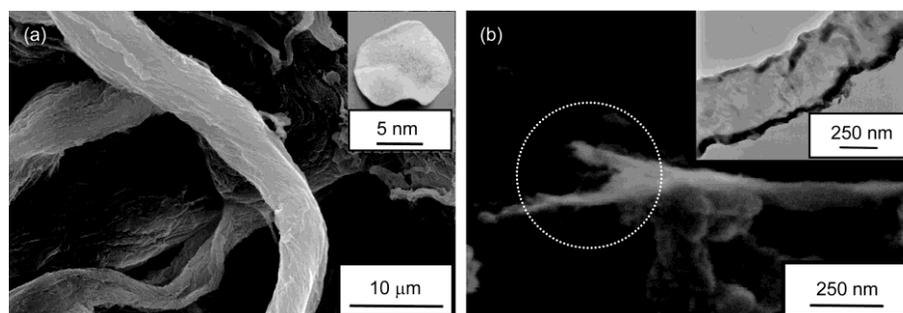


图 11 以滤纸为模板制备的二氧化钛/(肝素-PVA)复合纳米管材料^[53]
(a) 低倍 SEM 图像, 内插图为样品照片; (b) 高倍 SEM 图像, 内插图为单根复合纳米管的 TEM 图像

2.3 聚电解质纳米管材料

除了上述聚合物纳米材料之外, 以滤纸为模板, 先在纤维素纤维表面沉积一层二氧化钛凝胶膜以活化表面, 再通过静电作用, 将聚丙烯胺盐酸盐(PAH), 聚乙烯亚胺(PEI), PDDA, 聚苯乙烯磺酸盐(PSS)等聚电解质层层组装于其上, 最后通过 NaOH/尿素溶液低温处理溶解掉纤维素成分, 得到了二氧化钛/聚电解质纳米管材料^[53]. 虽然样品在宏观上不是大块材料, 但是从微观上仍能完好地保留滤纸纤维素模板的结构形貌特征.

3 总结和展望

纳米材料的设计和合成是纳米科技发展的基础和先导, 新的设计思想和合成方法不仅具有在基础研究方面的意义, 并有望迅速向工业生产转化以直接产生经济效益. 自然生物物质的基本结构单元大多在纳米尺度, 由之形成到宏观尺度的不同层次的多级结构和形貌, 赋予其独特的性能, 现有的人造材料往往难以企及. 在不改变自然物质从宏观到纳米层次结构和形貌的前提下, 在其精细结构中引入具有特定功能的客体基质, 以期所得到的人造材料不

仅具有客体物质的化学功能同时也具有自然物质因其特殊形貌而产生的理化性质, 为新型功能材料的研究提供了一个独特的视角. 因此, 基于自然生物物质的人工功能纳米结构材料的设计、构筑和应用是目前国际化学和材料领域一个活跃的研究方向. 以自然纤维素物质为模板或者支架, 在纳米层次的精度上以特定客体物质薄膜复制其结构和形貌, 能够将其独特的结构引入到人造材料中去. 迄今的研究工作表明, 在不改变纤维素物质从宏观到纳米层次的结构和形貌的前提下以自组装的形式引入具有特定功能的客体基质, 实现了自然纤维素材料的结构特性和所引入客体物质的化学性质的完美结合. 自然纤维素物质天生的复杂形貌赋予所得到的功能材料全新的性质和应用前景. 目前的有关研究还基本上局限于无机(复合)纳米材料的体系, 如何把生物物质模板合成应用到生物大分子和药物分子以构筑相应的功能材料并探索其在生物医学领域的应用, 是独具魅力的一个方向和挑战. 同时, 自然生物物质种类繁多、结构各异, 把现有的材料合成手段针对性地推广及更多不同种类的自然生物物质有望催生多种形貌新颖和功能独特的无机、有机以及复合功能纳米结构材料, 其广泛的应用前景是不难想见的.

参考文献

- 1 Pouget E, Dujardin E, Cavalier A, et al. Hierarchical architectures by synergy between dynamical template self-assembly and biomineralization. *Nat Mater*, 2007, 6: 434–439
- 2 Davis S A, Burkett S L, Mendelson N H, et al. Bacterial templating of ordered macrostructures in silica and silica-surfactant mesophases. *Nature*, 1997, 385: 420–423
- 3 Anderson M W, Holmes S M, Hanif N, et al. Hierarchical pore structures through diatom zeolitization. *Angew Chem Int Ed*, 2000, 39: 2707–2710

- 4 Dong A, Wang Y, Tang Y, et al. Zeolitic tissue through wood cell templating. *Adv Mater*, 2002, 14: 926–929
- 5 Kim Y. Small structures fabricated using ash-forming biological materials as templates. *Biomacromolecules*, 2003, 4: 908–913
- 6 Hall S R, Bolger H, Mann S. Morphosynthesis of complex inorganic forms using pollen grain templates. *Chem Commun*, 2003, 2784–2785
- 7 Huang J, Wang X, Wang Z. Controlled replication of butterfly wings for achieving tunable photonic properties. *Nano Lett*, 2006, 6: 2325–2331
- 8 Cook G, Timms P L, Göltner-Spickermann C. Exact replication of biological structures by chemical vapor deposition of silica. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42: 557–559
- 9 Unocic R R, Zalar F M, Sarosi P M, et al. Anatase assemblies from algae: Coupling biological self-assembly of 3-D nanoparticle structures with synthetic reaction chemistry. *Chem Commun*, 2004, 796–797
- 10 Caruso R A, Antonietti M. Sol-gel nanocoating: An approach to the preparation of structured materials. *Chem Mater*, 2001, 13: 3272–3282
- 11 Klemm D, Heublein B, Fink H P, et al. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 3358–3393
- 12 Shin Y, Li X, Wang C, et al. Synthesis of hierarchical titanium carbide from titania-coated cellulose paper. *Adv Mater*, 2004, 16: 1212–1215
- 13 Pan L, Huang H, Lim C K, et al. TiO₂ rutile-anatase core-shell nanorod and nanotube arrays for photocatalytic applications. *RSC Adv*, 2013, 3: 3566–3571
- 14 Tsai C C, Teng H. Regulation of the physical characteristics of titania nanotube aggregates synthesized from hydrothermal treatment. *Chem Mater*, 2004, 16: 4352–4358
- 15 Yang D, Qi L, Ma J. Eggshell membrane templating of hierarchically ordered macroporous networks composed of TiO₂ tubes. *Adv Mater*, 2002, 14: 1543–1546
- 16 Huang J, Kunitake T. Nano-precision replication of natural cellulosic substances by metal oxides. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 11834–11835
- 17 Gu Y, Liu X, Niu T, et al. Titania nanotube/hollow sphere hybrid material: Dual-template synthesis and photocatalytic property. *Mater Res Bull*, 2010, 45: 536–541
- 18 Zhao J, Gu Y, Huang J. Flame synthesis of hierarchical nanotubular rutile titania derived from natural cellulose substance w. *Chem Commun*, 2011, 47: 10551–10553
- 19 Gu Y, Huang J. Precise size control over ultrafine rutile titania nanocrystallites in hierarchical nanotubular silica/titania hybrids with efficient photocatalytic activity. *Chem Eur J*, 2013, 19: 10971–10981
- 20 Ranade M R, Navrotsky A, Zhang H Z, et al. Energetics of nanocrystalline TiO₂. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2002, 99: 6476–6481
- 21 Luo Y, Liu X, Huang J. Heterogeneous nanotubular anatase/rutile titania composite derived from natural cellulose substance and its photocatalytic property. *CrystEngComm*, 2013, 15: 5586–5590
- 22 Huang J, Matsunaga N, Shimano K, et al. Nanotubular SnO₂ templated by cellulose fibers: Synthesis and gas sensing. *Chem Mater*, 2005, 17: 3513–3518
- 23 Imai H, Iwaya Y, Shimizu K, et al. Preparation of hollow fibers of tin oxide with and without antimony doping. *Chem Lett*, 2004, 29: 906–907
- 24 Aoki Y, Huang J, Kunitake T. Electro-conductive nanotubular sheet of indium tin oxide as fabricated from the cellulose template. *J Mater Chem*, 2006, 16: 292–297
- 25 Emons T T, Li J, Nazar L F. Synthesis and characterization of mesoporous indium tin oxide possessing an electronically conductive framework. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 8516–8517
- 26 Kaskel S, Schlichte K, Kratzke T. Catalytic properties of high surface area titanium nitride materials. *J Mol Catal A: Chem*, 2004, 208: 291–298
- 27 Li G, Wang F, Jiang Q, et al. Carbon nanotubes with titanium nitride as a low-cost counter-electrode material for dye-sensitized solar cells. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 3653–3656
- 28 Dong S, Chen X, Gu L, et al. Facile preparation of mesoporous titanium nitride microspheres for electrochemical energy storage. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2010, 3: 93–98
- 29 Zhu L, Ohashi M, Yamanaka S. Novel synthesis of TiN fine powders by nitridation with ammonium chloride. *Mater Res Bull*, 2002, 37: 475–483
- 30 Truong C M, Chen P J, Corneille J S, et al. Low-pressure deposition of TiN thin films from a tetrakis(dimethylamido)titanium precursor. *J Phys Chem*, 1995, 99: 8831–8842

- 31 Joshi U A, Chung S H, Lee J S. Low-temperature, solvent-free solid-state synthesis of single-crystalline titanium nitride nanorods with different aspect ratios. *J Solid State Chem*, 2005, 178: 755–760
- 32 Liu X, Zhang Y, Wu T, et al. Hierarchical nanotubular titanium nitride derived from natural cellulose substance and its electrochemical properties. *Chem Commun*, 2012, 48: 9992–9994
- 33 Zhang H, Li F, Jia Q. Preparation of titanium nitride ultrafine powders by sol-gel and microwave carbothermal reduction nitridation methods. *Ceram Int*, 2009, 35: 1071–1075
- 34 Sun D, Lang J, Yan X, et al. Fabrication of TiN nanorods by electrospinning and their electrochemical properties. *J Solid State Chem*, 2011, 184: 1333–1338
- 35 Zhang Y, Liu X, Huang J. Hierarchical mesoporous silica nanotubes derived from natural cellulose substance. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2011, 3: 3272–3275
- 36 Bao Z, Weatherspoon M R, Shian S, et al. Chemical reduction of three-dimensional silica micro-assemblies into microporous silicon replicas. *Nature*, 2007, 446: 172–175
- 37 Zhang Y, Huang J. Hierarchical nanofibrous silicon as replica of natural cellulose substance. *J Mater Chem*, 2011, 21: 7161–7165
- 38 Pialy P, Nkoumbou C, Villières F, et al. Characterization for industrial applications of clays from Lembo deposit, Mount Bana (Cameroon). *Clay Miner*, 2008, 43: 415–435
- 39 Chaturbedy P, Jagadeesan D, Eswaramoorthy M. pH-sensitive breathing of clay within the polyelectrolyte matrix. *ACS Nano*, 2010, 4: 5921–5929
- 40 Zhou M, Gu Y, Huang J. Hierarchical nanotubular clay materials derived from natural cellulose substance. *Mater Res Bull*, 2013, 48: 3223–3231
- 41 Payne E K, Rosi N L, Xue C, et al. Sacrificial biological templates for the formation of nanostructured metallic microshells. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 5064–5067
- 42 Kumara M T, Tripp B C, Muralidharan S. Self-assembly of metal nanoparticles and nanotubes on bioengineered flagella scaffolds. *Chem Mater*, 2007, 19: 2056–2064
- 43 Gu Y, Jia D, Huang J. Hierarchical fibrous titanium metal derived from cellulose substance. *CrystEngComm*, 2013, 15: 8924–8928
- 44 Puma G L, Bono A, Krishnaiah D, et al. Preparation of titanium dioxide photocatalyst loaded onto activated carbon support using chemical vapor deposition: A review paper. *J Hazard Mater*, 2008, 157: 209–219
- 45 Liu X, Gu Y, Huang J. Hierarchical, titania-coated, carbon nanofibrous material derived from a natural cellulosic substance. *Chem Eur J*, 2010, 16: 7730–7740
- 46 Luo Y, Liu X, Huang J. Nanofibrous rutile-titania/graphite composite derived from natural cellulose substance. *J Nanosci Nanotechnol*, 2013, 13: 582–588
- 47 Gu Y, Liu X, Niu T, et al. Superparamagnetic hierarchical material fabricated by protein molecule assembly on natural cellulose nanofibres. *Chem Commun*, 2010, 46: 6096–6098
- 48 Huang J, Kunitake T, Onoue S. Facile route to a highly stabilized hierarchical hybrid of titania nanotube and gold nanoparticles. *Chem Commun*, 2004, 1008–1009
- 49 Liu X, Luo Y, Wu T, et al. Antibacterial activity of hierarchical nanofibrous titania-carbon composite material deposited with silver nanoparticles. *New J Chem*, 2012, 36: 2568–2573
- 50 Huang J, Kaner R B. A general chemical route to polyaniline nanofibers. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 851–855
- 51 Huang J, Ichinose I, Kunitake T. Nanocoating of natural cellulose fibers with conjugated polymer: Hierarchical polypyrrole composite materials. *Chem Commun*, 2005, 1717–1719
- 52 Gu Y, Huang J G. Fabrication of natural cellulose substance derived hierarchical polymeric materials. *J Mater Chem*, 2009, 19: 3764–3770
- 53 Gu Y, Niu T, Huang J G. Functional polymeric hybrid nanotubular materials derived from natural cellulose substances. *J Mater Chem*, 2010, 20: 10217–10223

Functional nanostructured materials templated by natural cellulose substance

JIA DongLing, WANG MengYa, LI Shun & HUANG JianGuo

Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

Natural bio-substances are ideal template substrates for the fabrication of functional artificial nanostructured materials due to their unique naturally produced structures and properties that prior to man-made ones. As being one of the most abundant natural polymers, natural cellulose substances possess unique structural hierarchies from macro- to molecular scales, as well as porous network structures at nanometer levels; hence excellent properties and functionalities are expected for the artificial matters templated by which. To introduce the unique structural features and properties such as the porous structures and the high inner surface areas of the natural cellulose substances into artificial functional materials to the maximum extent possible, duplication of natural cellulose substances by using various inorganic and organic guest substances with nanometer precisions provides an efficient solution. Ultrathin metal oxide gel films with nanometer thicknesses can be deposited onto the nanofibers of bulk cellulose substances by means of the surface sol-gel process, and specific guest substrates can be further assembled onto the film surfaces; further removal of the cellulose components by proper treatment results in artificial functional nanostructured materials possessing the hierarchical structures and morphologies of the initial cellulose substances. In this review, the recent research progress in this aspect is summarized, showing the results on the design and fabrication of novel nanomaterials such as nanostructured metal oxides and their composites, polymeric nanomaterials as well as silicon and metal nanomaterials. It has been demonstrated that it is a facile, low-coat and environment friendly shortcut to functional materials by using natural cellulose substances as templates or scaffolds.

cellulose, nanomaterials, biomimetic materials, bio-template syntheses, surface sol-gel process

doi: 10.1360/972013-1242