

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.01.026

## 核壳纳米材料的研究进展

张伟<sup>1,2</sup>, 于名讯<sup>2</sup>, 连军涛<sup>2</sup>, 王存安<sup>2</sup>, 李永波<sup>2</sup>, 张宝芹<sup>2</sup>, 冯圣玉<sup>1</sup>

(1. 山东大学化学与化工学院, 济南 250100; 2. 中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

**摘要:** 综述了核壳纳米结构材料的制备方法, 主要包括溶胶凝胶法、原位聚合包覆法、异相凝集法、声化学法、乳液聚合法和层层自组合法等, 介绍了核壳纳米结构材料的性能特点, 并展望了核壳纳米材料的应用前景。

**关键词:** 核壳结构; 纳米材料; 制备方法

**中图分类号:** TB383

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1001-3539(2012)01-0103-04

### Research Progress in Core-shell Nanomaterials

Zhang Wei<sup>1,2</sup>, Yu Mingxun<sup>2</sup>, Lian Juntao<sup>2</sup>, Wang Cun'an<sup>2</sup>, Li Yongbo<sup>2</sup>, Zhang Baoqin<sup>2</sup>, Feng Shengyu<sup>1</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China; 2. CNGC Institute 53, Jinan 250031, China)

**Abstract:** The fabrication methods of core-shell nanoparticles were summarized, which including sol-gel method, in-situ polymerization method, heterogeneous coagulation method, sonochemical method, emulsion polymerization method and layer-by-layer self-assembly method. The performances of nanocomposites were introduced and the future of application was indicated.

**Keywords:** core-shell structure; nanomaterial; fabrication method

纳米复合材料是将两种及两种以上的材料在纳米尺度上复合或通过其它相互作用将另一种纳米材料包覆起来形成的纳米尺度的有序组装结构, 是更高层次的复合纳米结构。这种结构可产生单组分无法获得的许多新性能, 具有比单一纳米粒子更广泛的应用前景。目前, 对这种复合结构纳米材料的制备、表征、性质等的研究正在兴起, 呈现出很好的发展势头。纳米复合材料按照复合方式的不同可分为包覆式(又称核壳式)和混合式两大类。核壳式纳米粒子由中心粒子和包覆层组成, 因此复合材料的表面活性被壳改变, 常表现出不同于模板核的性能, 如不同的表面化学组成、较高的比表面积、稳定性的增加、不同的磁性及光学性质等, 所以核壳式复合纳米粒子获得了广泛的关注。而且可按照包覆层的形态不同, 将核壳式复合材料分为层包覆和粒子包覆, 粒子包覆又可以分为沉积型和嵌入型两种。由于结构原因, 核壳式纳米颗粒显现出的物理和化学性能与对应的中心粒子完全不同, 其性能很大程度上取决于壳层的组成。因此, 近年来核壳式纳米颗粒的研究吸引了越来越多的国内外研究学者的注意<sup>[1-2]</sup>。

#### 1 核壳式纳米材料的制备方法

多年来, 人们一直致力于研究制备单分散的、形貌和性质可控的核壳式复合材料的方法。尽管制备核壳式复合材料的方法多种多样, 但如何对固相颗粒可控地包覆有序壳层仍然是个技术难点。因为该合成的关键在于既要实现可控有序的包覆, 同时又不会引起固相颗粒的凝集, 否则团聚会

大大限制复合材料的应用。目前, 制备核壳式纳米复合材料方法有溶胶凝胶法、原位聚合包覆法、异相凝集法、声化学法、乳液聚合法和层层自组合法等。

##### 1.1 溶胶凝胶法

溶胶凝胶法是指金属有机或者无机化合物经过溶胶、凝胶而固化, 再经过热处理而生成氧化物或者其它化合物固体的方法。溶胶凝胶法将所需包覆的颗粒分散在所制备的溶胶中, 再在特定的反应条件下完成凝胶化, 即可在颗粒表面形成所需的包覆层。

J. F. Wang 等<sup>[3]</sup>利用正硅酸乙脂(TEOS)水解在单分散磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒有机溶液中制备出  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  核壳复合材料, 壳层材料  $\text{SiO}_2$  的平均厚度约为 4 nm。谢建良等<sup>[4]</sup>以 TEOS 为前驱体采用溶胶凝胶法对片状金属磁性微粉进行表面改性获得  $\text{SiO}_2$ /金属磁性微粉核壳结构复合粒子。研究表明, 在磁性微粉表面形成  $\text{Si}-\text{O}-\text{Me}$  键和  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  键, 从而包覆一层致密均匀的  $\text{SiO}_2$  纳米粒子膜, 在复磁导率变化不大的情况下, 明显降低金属磁性微粉的介电常数。用改性前后的金属磁性微粉制备 1 mm 厚吸波涂层, 8 dB 的吸收带宽由改性前的 3.2 GHz (7.0~10.2 GHz) 增加到改性后的 7 GHz (7.6~14.6 GHz), 明显改善了片状金属磁性微粉吸收剂的吸收特性。周永江等<sup>[5]</sup>用溶胶凝胶法在多晶铁纤维和炭黑吸收剂的表面分别制备了  $\text{SiO}_2$  涂层, 考察了

联系人: 张伟, 工程师, 主要研究方向隐身材料

收稿日期: 2011-11-10

SiO<sub>2</sub> 涂层对吸收剂电磁参数和吸波性能的影响。试验结果表明,多晶铁纤维涂覆 SiO<sub>2</sub> 涂层后,表面电导率大大下降,改善了匹配性能,吸波性能得到明显的提高。炭黑表面涂覆 SiO<sub>2</sub> 涂层后,介电常数显著下降,高频吸波性能得到明显改善。

### 1.2 原位聚合包覆法

原位聚合包覆法,即将单体吸附在中心颗粒的表面,然后通过氧化剂或者其他物质使单体发生聚合。

N. E. Kazantseva 等<sup>[6]</sup>在含有 Mn-Zn 铁氧体悬浮颗粒的水性介质中合成聚苯胺,通过调节再掺杂剂苦味酸的浓度(0.1~2.0 mol/L)来调节复合材料的电导率( $1.2 \times 10^{-7} \sim 2.1 \times 10^{-1}$  S/cm)。结果表明,粒径为 60 μm 的铁氧体所得的聚苯胺复合材料比粒径为 30 μm 的铁氧体所得的聚苯胺复合材料具有更高的磁导率和更好的吸波性能。牛志成等<sup>[7]</sup>通过调节聚苯胺/Mn-Zn 铁氧体复合材料中两组分的质量比,来调节微波电磁参数,使它们之间达到更好的匹配。结果表明,其中 Mn-Zn 铁氧体的质量分数为 20%时,其平均衰减为 14.7 dB,最大衰减为 40.3 dB,衰减大于 10 dB 的频宽可达 3.6 GHz,是一种性能优良的微波吸收材料。毛卫民等<sup>[8]</sup>制备了导电聚苯胺/羰基铁粉复合材料。实验中把导电聚苯胺与羰基铁粉以 2:8 的比例制成复合粉,然后再将复合粉与聚脲粘合剂以 2:8 的比例混合成吸波涂料。检测结果显示,当聚苯胺电导率为 10 S/cm、羰基铁粉平均颗粒尺寸为 1~2 μm 时,在 2~12 GHz 吸波反射率达到 10 dB。分析表明,导电聚苯胺较高的介电常数有利于降低吸波材料的厚度,这类材料有望发展成宽频、强吸收和可人为设计特殊频段的优良吸波材料。P. Xu 等<sup>[9]</sup>通过原位聚合法制备了 Ni/聚吡咯(PPy)纳米复合材料,包覆后所形成的复合材料的饱和磁化强度明显降低,矫顽力略微增大,这是由于在镍颗粒表面包覆一层非磁性物质 PPy 的缘故。通过对镍和 PPy 不同质量比组成的样品发现,在 2~18 GHz 范围内 Ni:PPy 为 4:1 时反射损耗可以达到 15.2 dB,优于单组份纯镍和 PPy,这可能是由于 PPy 的加入使得复合材料内磁损耗和电损耗达到良好的匹配,从而优化了吸波损耗。

### 1.3 异相凝集法

即中心粒子和壳层微粒的异相凝集,例如聚丁基甲基丙烯酸(167 nm)作为中心粒子与带负电的聚苯乙烯(600 nm)异相凝集形成核壳纳米材料。该中心粒子表面带有非离子的聚合物层,使得最终的产物稳定,然后将试样加热到一定温度,高于聚丁基甲基丙烯酸的玻璃化转变温度而引起它的扩散,与此同时聚合物迁移至外表面,形成空间位阻。但是这种方法也存在缺点,即虽然预想在大颗粒表面形成小颗粒的包覆,但最终形成的却是连续膜且颗粒不稳定。

### 1.4 声化学法

利用声化学法制备核壳式纳米结构是近段时间才出现的,超声波的化学作用来自于液体中气泡的生成、胀大和破裂。这种现象被用来制备许多的金属氧化物和复合式纳米颗粒。这些复合球体是通过纳米颗粒在大的固相存在情况下生成的。

Liu Xiaowang 等<sup>[10]</sup>利用声化学的方法制备了 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MS(M = Zn, Cd, Hg, Pb, Co 和 Ni)纳米复合材料,制备过程相对于其他方法较简单,在水浴锅中 40~80℃即可。声化学法是一种很好的包覆方法,但主要适用于微球表面纳米颗粒的改性,而不是在颗粒表面形成规则的包覆层。

### 1.5 乳液聚合法

乳液聚合法主要用于无机或有机颗粒表面包覆聚合物层。

L. Quaroi 等<sup>[11]</sup>首次报道用乳液聚合将聚苯乙烯和甲基丙烯酸的混合聚合物包覆在单个的银颗粒上。在油酸乳液中苯乙烯或甲基丙烯酸聚合在金属颗粒表面形成了均匀的包覆,其包覆层厚度可通过改变单体的浓度加以控制。李己明<sup>[12]</sup>通过乳液聚合法首先制备出微交联的聚丙烯酸丁酯(PBA)种子乳液,然后在该种子上引入聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)壳层得到核壳粒子。利用该粒子来增韧环氧树脂时可发现核壳粒子的壳层与环氧树脂溶为一体,而核芯微交联的 PBA 则在环氧基体中呈颗粒状的分散相。在动态力学图谱高温区发现没有与 PMMA 对应的玻璃化转变峰,只有与环氧树脂对应的玻璃化转变峰,这同时也证明了环氧树脂与 PMMA 的相容性。改性体系的缺口冲击强度显著提高,断口特征形貌有环氧树脂的脆性断裂转化为韧性断裂。杨磊等<sup>[13]</sup>采用半连续种子乳液聚合法制备了 TiO<sub>2</sub>/聚丁苯(PSB)复合乳液,经纳米 TiO<sub>2</sub>改性的 PSB 复合乳液涂膜性能较未改性的在黏度、硬度、耐冲击性、耐洗刷性、附着力及耐水性等方面均有明显改善。徐德增等<sup>[14]</sup>分别以甲基丙烯酸甲酯(MMA)和苯乙烯(St)为壳,以高岭土为核制备具有核壳结构的共聚物。将制得的两种核壳结构复合粒子添加到聚丙烯(PP)中,对 PP 进行改性。结果表明,共混体系为非牛顿假塑性流体,其表观黏度随剪切速率的增大而减小;共混物非牛顿流动指数下降,剪切速率上升,流变性能改善;加入核壳结构复合粒子后,共混物黏流活化能增大,从而黏温依赖性增大。

### 1.6 层层自组合法

层层自组装是近年来出现的一种新包覆方法,为合成新型、稳定和功能化的核壳式纳米材料提供了新的途径。

G. Decher 等<sup>[15]</sup>提出在肉眼可见的平面基板上制备复合式薄膜,制备的聚合物纳米复合膜包括聚电解质/聚电

质、聚电解质/粘土类片状无机物、聚电解质/无机纳米颗粒、聚电解质/生物大分子等复合膜,同时也成功地实现了聚合物纳米复合膜的功能化。尽管静电自组装在聚电解质膜的组装上取得很大进展,但直到近年来,随着核壳式纳米材料的研究和应用的不断深入。此种方法才被应用于纳米级的带电固相载体上。它通过层层吸附将单组分或复合壳层组装在胶体颗粒上,其壳层形成的驱动力是静电引力。壳层生成后,在中心粒子表面组装的小粒子带有同种电荷,各个粒子之间的静电排斥使得每层的吸附量逐渐减少,且在一定时间内达到饱和,从而保证形成稳定的壳层。

## 2 核壳纳米材料的性能

对颗粒进行表面包覆形成核壳复合材料,具有特异物理化学性能的包覆材料不仅增加了中心粒子的稳定性,而且使其具有两亲性,提高材料的热、力学性能,增加材料的抗磨损性、耐用性和使用寿命;降低摩擦,防止腐蚀。另外可在颗粒表面包覆具有特定功能的材料,可实现核材料和壳材料功能复合,可赋予新材料特殊的光学、磁学、催化功能等。

### 2.1 光学性质

由于存在量子限域效应,半导体纳米晶量子点可通过调节其尺寸改变发光颜色。因此半导体纳米晶可用在生物荧光标记和光电装置,但对其高荧光量子效率和光降解的稳定性有很高的要求。由于半导体纳米晶的表面缺陷对它的量子效率影响很大,利用有机配体对它进行表面钝化,虽然量子效率有所提高,但同时降低了其荧光寿命和稳定性。另外可通过在半导体纳米晶颗粒表面包覆带隙比核材料要宽的半导体材料,壳层的修饰作用可极大地提高核层的荧光量子产率和稳定性,且在一定的光波段带隙能量可调。Q. Li等<sup>[16]</sup>用 $\text{SiO}_2$ 包覆纳米 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 红色荧光粉颗粒,发现包覆后纳米颗粒表面缺陷减少,发光强度增强。为提高彩电用荧光粉的色纯度,在荧光粉颗粒表面包覆一层无机染料,此染料的颜色和它所包覆的荧光粉发出的光的颜色相一致,它可以让从荧光粉发出大部分所需波长的光通过,而滤掉大部分其余波长的光,从而提高荧光粉的色纯度。

### 2.2 颗粒稳定性

表面包覆可提高纳米颗粒在水溶液中的稳定性。由于纳米颗粒尺寸小、比表面大,因此非常容易团聚,团聚主要原因在于纳米颗粒表面的电性质。例如,磁材料纳米晶在溶液中的等电点接近于 $\text{pH}=7$ ,所以其在 $\text{pH}=6\sim 10$ 时是不稳定的。而 $\text{SiO}_2$ 的等电点 $\text{pH}=3$ ,可在纳米颗粒表面包覆 $\text{SiO}_2$ <sup>[17]</sup>,提高纳米颗粒在中性溶液中的稳定性。磁流体中的粒子必须具有抗表面电荷团聚的稳定性,尤其在非水溶剂中,通过有机表面修饰实现,有机官能团不是以共价键键合到磁性粒子表面。当 $\text{SiO}_2$ 包覆到磁核表面时, $\text{Si}-\text{O}$ 键

能和醇或硅烷偶联剂反应,从而在非水溶剂中能够很好地分散。对于铁磁材料纳米晶来说,由于偶极子磁性相互作用,纳米晶相互吸引造成团聚。而A. P. Philipse等<sup>[18]</sup>认为 $\text{SiO}_2$ 具有各向同性,只要适当控制在铁磁材料纳米晶表面上的包覆厚度,就可屏蔽偶极子在零磁场下的相互作用,提高纳米晶的稳定性。 $\text{SiO}_2$ 包覆纳米 $\text{TiO}_2$ 颗粒表面后,可以提高其耐候性和稳定性。并且包覆后 $\zeta$ 电位降低了32 mV,使 $\text{TiO}_2$ 颗粒在水中易分散,提高了其使用性能。

### 2.3 材料结构稳定性

六方 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 是结构最稳定的阴极材料,在长时间循环工作后由于在循环工作期内非均相的膨胀和收缩导致颗粒中微裂纹的形成,会出现较大的容量衰减。为克服这个缺陷,曾掺杂Al和Mg使其改性,但效果不好。P. Cho等<sup>[19]</sup>用 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 包覆 $\text{LiCoO}_2$ 颗粒,使其晶系从六方到单斜相转换消失,从而使结构退化造成的微裂纹可忽略。包覆 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 后,在颗粒表面生成的 $\text{LiCo}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ 固溶体可释放内应力,给Li的嵌入和移出提供了途径,因此提高了Li扩散率及降低了电池的阻抗。V. G. Pol等<sup>[20]</sup>在 $\text{SiO}_2$ 微球表面包覆Au纳米颗粒的研究中发现,Au纳米颗粒的表面包覆,降低了无定型 $\text{SiO}_2$ 变为四方晶系 $\text{SiO}_2$ 的晶化温度。他们认为金属的出现破坏了 $\text{SiO}_2$ 的无定型网络结构,降低了晶化的动力障碍。

### 2.4 催化活性

作为催化剂, $\text{TiO}_2$ 广泛用作白色染料、催化剂、催化剂载体,但是 $\text{TiO}_2$ 热不稳定和容易失去表面积。将 $\text{TiO}_2$ 包覆在高表面积的颗粒上是提高 $\text{TiO}_2$ 热稳定性的通常做法,显然这样的催化剂具有更大的比表面积。据报道,包覆在 $\text{SiO}_2$ 表面上的 $\text{TiO}_2$ 催化剂可以稳定到1058 K,并且对1-丙醇脱氢的反应活性提高了两个数量级。

### 2.5 颗粒表面亲水疏水性质

可通过表面包覆来改变颗粒表面的亲水性或疏水性,使原来亲水性的无机颗粒表面包覆一层有机物层变成亲油性的颗粒,也可使原来亲油性的有机物颗粒变为两亲性的物质。Ruckenstein小组<sup>[21]</sup>通过两步法在疏水性的聚苯乙烯颗粒表面包覆一层亲水性的多孔N,N'-亚甲双丙烯酰胺和丙烯酰胺的共聚物,形成亲水性的外壳,而外壳中孔呈疏水性,最终形成亲水亲油的聚苯乙烯颗粒。并且利用类似的方法在亲水性的聚丙烯酰胺颗粒表面包覆一层亲油性多孔聚合物,形成双亲性的聚丙烯酰胺颗粒。

## 3 展望

由于纳米复合材料的组分、结构、表面性质的可控和可裁剪性,具有核壳结构纳米颗粒的制备和性能表征备受关注,在材料学、化学组装、药物学、生物应用等领域均有研究,具有极大的潜在应用价值。如壳层组成为聚合物的颗粒,可

用在化妆品、涂料的生产,作为催化剂、添加剂或颜料的一种原料;再如将生物大分子固定在固相载体上制备核壳式纳米颗粒,能与抗原、靶向细胞或病毒发生特异性反应,从而在免疫学领域有广泛的应用,如免疫分析、临床分析和诊断、生物分离、电子的定位与跟踪、亲和色谱等等。纳米复合材料虽有很多优点,但是因其合成工艺要求比较高,限制了它的应用,可以预见,随着各种各样问题的解决,纳米复合材料将会有更加广阔的应用。

#### 参考文献

- [1] 李志会,等.材料导报,2007,21:189-192.
- [2] 王莹,等.影像科学与光化学,2010,28(1):65-78.
- [3] Wang J F, et al. Applied Physics Letters, 2007, 90(21): 213 106.
- [4] 谢建良,等.复合材料学报,2007,24(2):18-22.
- [5] 周永江,等.新技术新工艺,2006,10:54-56.
- [6] Kazantva N E, et al. J Magn Magn Mater, 2004, 269: 30-37.
- [7] 牛志成,等.华中理工大学学报,1999,27(8):87-89.
- [8] 毛卫民,等.复合材料学报,2005,1(2):11-14.
- [9] Xu P, et al. J Phys Chem B, 2008, 112: 10 443-10 448.
- [10] Liu Xiaowang, et al. Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(33): 12 728-12 735.
- [11] Quaroni L, et al. Journal of the American Chemical Society, 1999, 121(5): 10 642-10 643.
- [12] 李已明,等.粘结,1993,(1):1.
- [13] 杨磊,等.涂料工业,2011,41(4):39-48.
- [14] 徐德增,等.塑料科技,2010,38(5):43-46.
- [15] Decher G, et al. Chemical Macromolecular Symposia, 1991, 46(5): 321-324.
- [16] Li Q, et al. Chemistry of Materials, 1999, 11(9): 533-535.
- [17] Lin Y L, et al. Powder Technology, 2002, 123(7): 194-198.
- [18] Philipse A P, et al. Langmuir, 1994, 10(1): 92-99.
- [19] Cho P, et al. Chemistry of Materials, 2000, 12(7): 3 788-3 791.
- [20] Pol V G, et al. Chemistry of Materials, 2003, 15(7): 1 111-1 118.
- [21] Yang Y, et al. Journal of Colloid Interface Science, 2001, 238(8): 414-419.

#### 迈图携手联成在镇江投资酚醛树脂项目

近日,美国专用化学品和材料生产商迈图专用化学品公司与联成化学科技股份有限公司宣布,双方签署最终的合资企业协议,共同成立 Momentive Union Specialty Chemicals。将在中国建立工厂,生产专用酚醛树脂。Momentive Union 将在江苏镇江建立其首个工厂,毗邻原有的镇江联成化学工业有限公司的生产设施。新工厂将生产全套专用热塑性酚醛树脂和甲阶热固性酚醛树脂。预计该项目将于 2012 年初动工,并于 2013 年第一季度投入试运营。(色母粒网)

#### 三菱树脂开发出耐热锂电池用隔膜

三菱树脂近日宣布,开发出了可耐热 200℃ 以上的锂离子充电电池用隔膜。计划于 2012 年度上市,并从 2013 年度

起全面量产。三菱树脂预计今后汽车领域对电池隔膜的需求会急剧扩大,认为尤其是汽车用途上的 PP 单层隔膜,需要无机物填料涂装的高耐热型产品。该公司的目标是,包括高耐热型产品在内,使电池隔膜的生产能力到 2015 年达到 7 200 万 m<sup>2</sup>,可满足全部预测需求的 10%。(中化新网)

#### 雪佛龙菲利普斯化工计划新建聚乙烯等项目

美国雪佛龙菲利普斯化工(CP Chem)近日宣布计划在得克萨斯州新建两套产能 50 万 t/a 的聚乙烯装置和一个产能 150 万 t/a 的乙烷裂解装置。据称,CP Chem 聚乙烯装置将使用其自己的工艺技术,建设地点可能选在得克萨斯州的贝敦 Cedar Bayou 或 Old Ocean 的 Sweeny 生产厂附近。乙烷裂解装置将采用美国 Shaw 集团的工艺技术。(化工网)

## 鞍山君利工程塑料有限公司

鞍山君利工程塑料有限公司是股份制企业,生产以工程塑料为主的改性材料。由教授级高级工程师、中国塑料加工工业协会专家委员会专家负责生产技术。可为用户提供增强、增韧、复合、阻燃、环保阻燃、抗静电、耐磨、塑料合金类系列改性工程塑料。公司竭诚为用户“量身订做个性化需求的产品,为客户创造价值”。公司通过 ISO9001:2000 国际质量管理体系认证。公司宗旨:信誉第一;质量第一。

欢迎新老客户前来指导、合作!

- 改性品种:PA66、PA6、PP、PE、ABS、AS、HIPS、POM、PC、PC/ABS、PBT、PET、PVC 等系列改性塑料。
- 适用行业:家电、汽车、机械、铁路、纺织、石油化工、煤矿、农业等。

经理:徐长旭 13604228259, xuchangxu315@163.com

总工:赵文聘 13804910274, zhaowenpin315@163.com

地址:辽宁省鞍山市腾鳌镇黄县 邮编:114225 电话:0412-8935903 传真:0412-8935803 网址:www.asjls.com