

核壳多级复合孔微纳米材料的 可控构筑及其性能研究

马晓明, 庞博文, 马菲璠, 马广磊, 孟丽丽, 刘婷婷, 陈淑婷, 常毅

(河南师范大学 化学化工学院, 河南 新乡 453007)

摘要:多级复合孔微纳米材料具有比表面积大、孔道结构丰富及传质阻力小等特点,因而受到了研究人员的广泛关注.其中具有多核嵌套结构的核壳多级复合孔材料在孔道结构、比表面积、传质距离以及传质阻力等方面有更优异的性能表现,在光电催化、重金属移除、能量存储及生物载药等方面具有很好的应用前景和重要的研究意义.为此,综述了近年来核壳多级复合孔微纳米材料的制备方法,简要介绍了其在多个研究领域的应用现状.

关键词:微纳米材料;核壳结构;多级复合孔;可控构筑;潜在应用

中图分类号:O614

文献标志码:A

近年来,核壳多级复合孔微纳米材料的研究受到科研人员的广泛关注.核壳结构的多级复合孔微纳米材料和简单结构的多级复合孔材料相比,具有更高的比表面积、更丰富的活性位点、更高的孔隙率以及更小传质阻力等独特性能^[1],在能源储存^[2]、催化^[3]、可充电电池^[4]及生物医学^[5]等多个领域表现出了较好的应用前景.因此,了解核壳多级复合孔结构微纳米材料的基本合成方法以及其在相关领域的应用现状,对于从事该领域研究的科研人员来说具有重要的基础理论价值和借鉴意义.

1 核壳多级复合孔微纳米材料的研究意义及发展现状

纳米材料广义上指的是三维空间中至少有一维处于 1~100 nm(纳米尺度)范围超精细颗粒材料.纳米粒子(NPs)是纳米技术在多个领域中广泛应用的物质基础,因此 NPs 的合成方法研究是纳米科学和纳米工程分支的理论研究基础.近年来,随着纳米科学和纳米技术的发展,简单球形纳米材料的合成方法体系日趋成熟,该领域的研究热点已经转移到复杂结构的纳米材料制备以及通过控制纳米颗粒的大小、组成和形态来调控其性能等方面上来^[1].其中,多级复合孔微纳米材料研究受到人们的广泛关注是基于其自身具有较大的比表面积、较丰富的活性位点及较低的密度等多方面的结构特征,对其功能性和其他理化特性的调控研究也越来越多元化.中空、核/壳(CS)以及卵黄/壳(YS)等核壳结构的多级复合孔微纳米材料就是通过结构调控来实现纳米材料的多功能性^[6].核壳结构纳米材料具有高存储容量、丰富的活性位点、低密度和可调光学特性等性能,因而在能量存储、锂离子电池和光催化等方面具有广泛的应用前景.例如,文献[7]利用钼-甘油酸酯(Mo-glycerate)作为模板结合水溶剂热法制备出三层 MoO₂/C 中空复合材料.该 MoO₂/C 中空复合材料作为锂离子电池负极材料具有良好的倍率性能和长循环寿命,在锂离子电池研究领域表现出了很好的应用前景.ZHAO 等人^[8]合成的具有核壳结构的多级复合孔 Au@CeO₂ 微纳米材料表现出高催化活性及良好的循环稳定性.因此,研究多级复合孔微纳米材料的合成方法以及探索它们在不同领域的潜在应用具有重要的理论价值和现实意义.

收稿日期:2020-10-04;修回日期:2020-12-01.

基金项目:国家自然科学基金(21877027;21601052);河南省高校科技创新团队(19IRTSTHN023);河南省高等学校重点科研项目(16A150012).

作者简介(通信作者):马晓明(1976—),女,河南濮阳人,河南师范大学教授,博士,博士生导师,主要研究方向为生物矿化、仿生合成,E-mail:mxm@htu.edu.cn.

2 核壳多级复合孔微纳米材料的制备方法

核壳多级复合孔微纳米材料同结构简单的微纳米材料相比具有更大的比表面积、丰富的孔道结构及较小的传质阻力等优点,因此,其具有更为独特的优越性能,在多个领域具有较好的应用前景,其制备方法主要包括模板法和无模板法。

2.1 模板法

模板法是合成核壳结构的多级复合孔微纳米材料常用方法之一,主要是用一种物质作为模板,将前驱体与模板相互作用,通过严格控制前驱体的浓度,实现控制前驱体与模板相互作用的深度,再通过控制其他实验条件,合成具有一定结构的纳米材料。模板法主要包括硬模板法、软模板法和牺牲模板法 3 类。

2.1.1 硬模板法

硬模板法通常使用一些比较合适的刚性材料如聚合物、非金属化合物(二氧化硅、碳球)、金属、金属化合物等作为模板,通过煅烧、刻蚀和溶剂溶解等简单的方法去除这类模板。采用硬模板法合成核壳中空结构微纳米材料主要经过以下 3 个步骤:模板的合成、前驱体与模板相互作用、模板的去除。所得的样品具有与模板相似的尺寸结构,并能表现出良好的单分散形态且尺寸均一。

2.1.1.1 聚合物模板

聚合物纳米颗粒是合成核壳结构微纳米材料最常用的硬模板之一。聚合物模板法主要是利用一些形貌特殊的聚合物作为模板进行样品的构建与合成,常用的聚合物纳米颗粒有聚苯乙烯纳米粒子(PS)及其衍生物等。例如 TiO_2 , ZnO , Ga_2O_3 , CeO_2 , Ta_2O_5 及 Y_2O_3 等^[9] 空心球结构微纳米材料主要是通过以 PS 球为模板,采用一定的手段去除模板后得到的。它们主要是通过与 PS 表面的官能团发生反应或严格控制无机金属盐分子在 PS 表面上的沉淀从而形成壳。为了获得核壳中空结构,聚苯乙烯纳米粒子-前驱体可以通过在空气中煅烧或使用合适的溶剂选择性溶解去除聚苯乙烯纳米粒子,从而制备出特定的样品。如 SUN 等人^[10] 利用 PS 球作为硬模板,通过高温煅烧去除 PS 球模板,采用逐步组装的方法成功制备出具有核-壳结构 Si@mTiO_2 复合纳米球。 Si@mTiO_2 用作锂离子电池的负极材料时,具有出色的锂存储性能及循环性能(见图 1)。采用聚合物模板法可以通过调节聚合物纳米颗粒的大小和无机前驱体的浓度来控制纳米材料直径以及壳的厚度。使用聚合物模板能够合成腔直径及壳厚度可控、材料表面功能化的多类型纳米材料,但该方法也存在一定的缺点,如需要消耗时间和能量^[1],时间的消耗源于需要多个步骤来获得中空球状结构,如制备核壳微纳米颗粒的涂覆过程、聚电解质的吸附以及多个分离和洗涤步骤;能量的消耗来自煅烧过程中温度的提高。

2.1.1.2 非金属模板

非金属模板容易与众多的基团反应,这增强了材料对模板化的适应性。典型的碳球和二氧化硅属于非金属模板范畴,其合成方法简单,容易去除,因此备受关注。

碳球模板:与 PS 球相比,碳球更为环保,去除模板时,少有污染环境的废气产生。另外,碳球的制备原料廉价,合成步骤简单,因而被广泛采用,如 DONG 等人^[11] 利用碳球为模板与 Zn^{2+} 相互作用,通过控制煅烧速

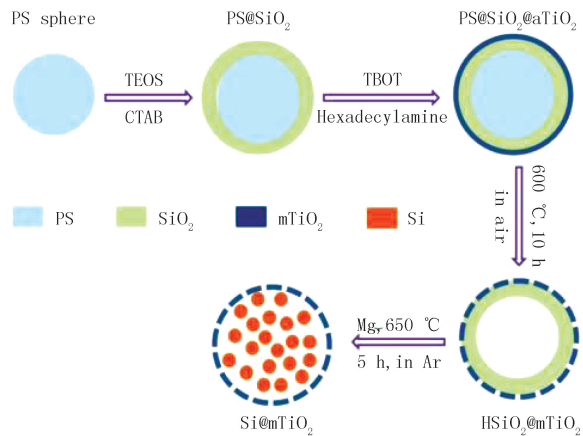


图1 核壳纳米材料 Si@mTiO_2 的形成机理图^[10]

Fig. 1 Formation mechanism of core-shell nanomaterial Si@mTiO_2 ^[10]

率来调控材料的壳层数,得到具有不同壳层数的 ZnO 纳米材料,在太阳能光敏电池中显示出较好的性能(见图 2).利用碱或酸对碳球表面进行处理,提高碳球表面的粗糙程度和孔隙率,增强其与前驱体的吸附深度从而合成多层 SnO₂^[12](见图 3).该材料在锂离子电池中表现出较好的性能,多层特殊结构增强了 Li⁺的嵌入,减小了体积膨胀,提高了电化学稳定性.此外,还有更为直接简便的方法合成核壳多层纳米材料.该法同样利用碳球作为模板,将合成碳球的原料葡萄糖、蔗糖或多糖等直接与材料混合,通过水热法合成具有一定形貌的前驱体,最后通过煅烧去除模板进一步得到特定结构的纳米材料.如 QI 等人^[13]通过将模板前驱体葡萄糖与原料等共同水热作用,制备了多层 CeO₂ 材料(见图 4).

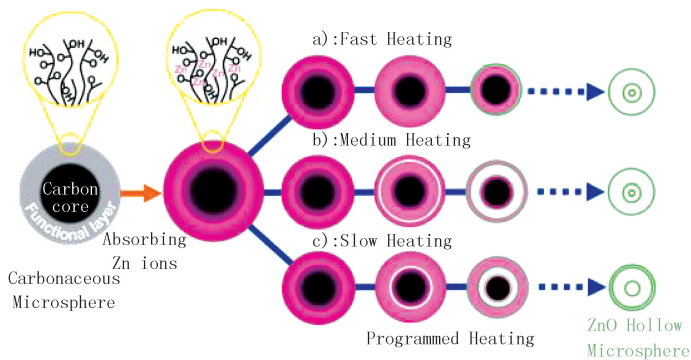


图2 多层壳ZnO的合成^[11]

Fig.2 Illustration of the formation of multi-shelled ZnO hollow microspheres through different heating processes^[11]

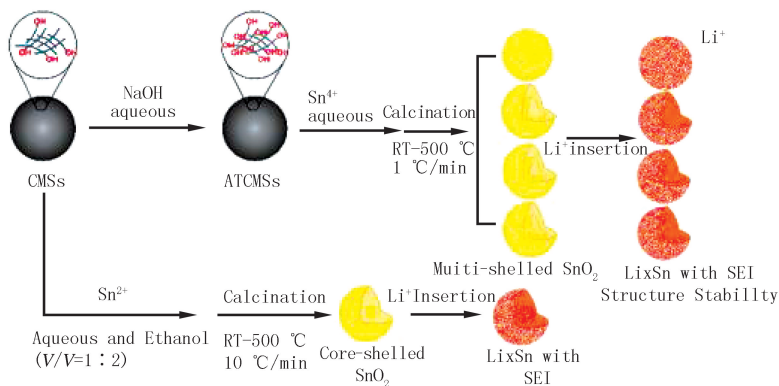


图3 多层中空SnO₂的形成理图以及Li⁺嵌入过程图^[12]

Fig.3 Synthesis process and Li⁺ insertion process of multi-shelled SnO₂ hollow microspheres^[12]

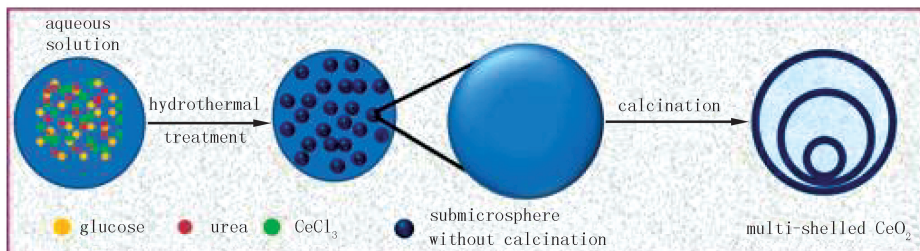


图4 多层壳CeO₂的合成机理^[13]

Fig.4 Schematic diagram for construction of MSCeHSs via hydrothermal and calcination treatments^[13]

二氧化硅模板:二氧化硅模板具有制备简单、去除容易等特点.通过 NaOH 刻蚀去除二氧化硅模板,可以得到与二氧化硅结构相似的球形样品.

2.1.1.3 金属与金属氧化物模板

相比于聚合物、非金属模板,金属与金属氧化物作为模板,也备受科研者的关注.例如 Au^[14], Fe₃O₄^[15], Co₃O₄^[16]等均被作为模板,在其表面或内部合成多级复合孔核壳微纳米材料.如 ZHAO 等人^[14]利用金属金纳米粒子作为模板,在其表面利用胶束成功包裹一层 SiO₂,同时掺杂进去更多的 Au 纳米颗粒,接着引入

Ag^+ , 进一步形成 $\text{AuNS@mSiO}_2\text{@AgNPs}$ 核壳纳米粒子(见图 5)。

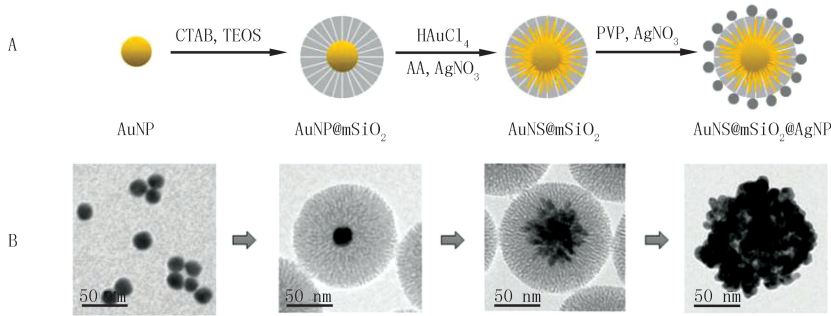


图5 $\text{AuNS@mSiO}_2\text{@AgNPs}$ 的制备机理(A)以及其相对应的TEM图(B)^[14]

Fig.5 Schematic illustration of the synthesis of multi-branch Au/Ag bimetallic core-shell-satellite structures($\text{AuNS@mSiO}_2\text{@AgNPs}$) (A) and high-resolution TEM images of AuNPs, AuNP@mSiO_2 , AuNS@mSiO_2 and $\text{AuNS@mSiO}_2\text{@AgNP}$ (B)^[14]

2.1.2 软模板法

在核壳多级复合孔纳米材料的合成过程中,由于硬模板在结构方面优势明显,易于制备出具有可调节尺寸和形状的材料,因此,硬模板合成方法被广泛应用.但硬模板法在壳层的形成过程中核壳空腔内很难封装和释放客体分子,而且利用硬模板法合成具有特殊结构的样品存在一定的困难,原因是模板需要具有较高的孔隙率,以方便前驱体渗透;此外,模板本身难以去除.因此,随着纳米材料科学的快速发展,软模板法越来越受到人们的关注.软模板法通常采用一些相对柔性的材料,如乳液滴、超分子胶束、聚合物囊泡和气泡等,用以合成具有多级复合孔特殊形貌的材料^[2-3].如 WANG 等人^[17]利用乳液滴和表面活性剂作为模板,成功制备出 ZnO@SiO_2 复合纳米材料(见图 6).该方法的关键之处是确保了水解和缩合反应仅在含有 ZnO 的水滴中发生,避免了无核 SiO_2 球和无壳 ZnO 的形成.气泡法可以制备新的乳液滴模板,该方法主要是以气泡为模板,纳米粒子在其表面上聚集,进而形成特殊的结构.如 WANG 等人^[18]利用气泡为介导制备出双核壳 ZnO 纳米材料(见图 7).目前,对于这种形貌结构的报道少之又少.由于这种独特的结构,该材料表现出较强的光催化活性和光电检测器性能.

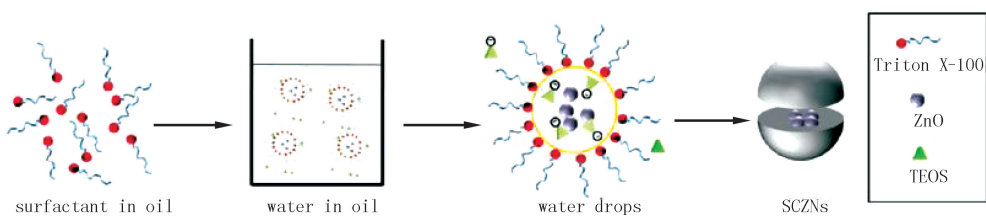


图6 ZnO@SiO_2 通过微乳液法在反向溶剂中的形成机理^[17]

Fig.6 Schematic diagram of the formation mechanism of $\text{ZnO-core/SiO}_2\text{-shell}$ composite nanoparticles via a reverse microemulsion method^[17]

利用软模板合成法制备微纳米材料,模板的去除方法简便易操作,因而在合成核壳中空结构方面有着较为明显的优势.但是,软模板法也存在一定的缺点.如软模板易变形,造成单分散性差、无法控制颗粒形貌.因此,采用软模板法合成均匀且单分散的空心球的合成是一项具有挑战性的工作.

2.1.3 牺牲模板法

硬模板法和牺牲模板法的相同之处是两者对样品的形貌和尺寸起重要作用.不同的是,硬模板在壳层形成过程中不会消失而牺牲模板会部分或全部消失.通过去除牺牲层而产生的空隙可分为 3 种类型:(i)完全去除牺牲层;(ii)芯层的部分溶解;(iii)内壳层的部分溶解.因此采用牺牲模板法合成具有核壳多级复合孔结构材料的关键之处在于模板的去除或溶解^[6].如 CHAI 等人^[19]通过使用 MoS_2 纳米球作为牺牲模板在 KMnO_4 水溶液中进行原位氧化还原蚀刻反应,成功合成了空心 $\delta\text{-MnO}_2$ 纳米球.基于中空结构的优势,作为

超级电容器电极的中空 $\delta\text{-MnO}_2$ 纳米球表现出高比电容和良好循环稳定性.

2.2 无模板法

无模板法是指合成中空核壳材料过程中没有模板参与或者材料自身作为模板.利用模板法虽然能够合成具有特殊结构的核壳纳米材料,但也存在一定的局限性^[20].如合成过程较为复杂,成本高昂等,因此无模板法应运而生.无模板法主要是利用最小化自由能原理(奥斯德瓦尔熟化机制原理即溶液中表面能高的小颗粒会自发聚集成表面能低的大颗粒),较大的晶体会

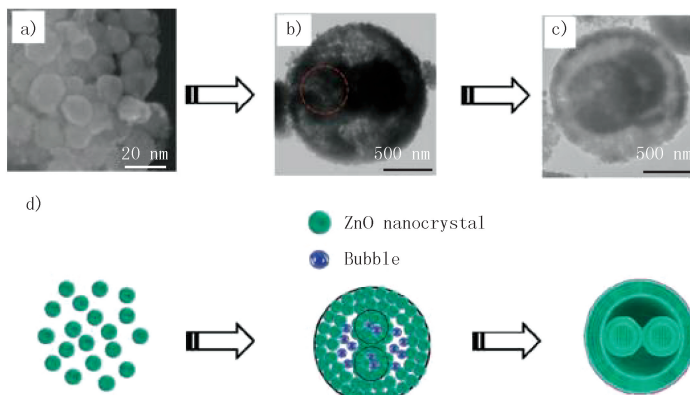


图7 ZnO纳米晶体到双蛋黄结构的球形ZnO的时间演化过程:a)1 h, b)12 h, c)24 h 及d)进化过程的相应示意图^[18]

Fig. 7 Time-dependent evolution of ZnO nanocrystals to ZnO hollow spheres with double-yolk egg structure: a) 1 h, b) 12 h, c) 24 h and d) the corresponding schematic graphs of the evolution process^[18]

由较小的晶体生长出来.例如 XIE 等人^[21]采用了一种新颖、简便、绿色的无模板法制备了无定形柠檬酸锌卵黄壳微球和结晶 ZnO 卵黄壳纳米球.其中,非晶态柠檬酸锌蛋黄壳微球是通过在低温(90 °C)和室温下老化的单一化学反应制备的.随着老化时间从 0 h 增加到 12 h,柠檬酸锌的微观结构从固体微球转变为卵黄壳微球再到中空的微球,并且通过煅烧方式得到相应的 ZnO 微球结构.

3 核壳多级复合孔微纳米材料的应用

由于核壳多级复合孔微纳米材料特殊的形貌结构使其具有较大的比表面积、较多的孔隙、较低的密度、丰富的活性位点,较小的物质传输阻力,较多的运输通道等特点^[22],其在能源储存^[23]、催化^[24]、生物载药^[25]等较多的领域具有广阔的发展前景.本文主要对其在锂离子电池^[26]、催化^[27]、生物^[5]等方面的应用进行简单的介绍.

3.1 锂离子电池

随着便携式电子设备和电动汽车的迅猛发展,锂离子电池(LIB)因其具有能量密度高,重量轻和环境友好等优点成为主要的电源之一.近年来,核壳多级复合孔微纳米材料由于独特的结构和成分,在锂电池领域中也显示出一定的主导地位.核壳结构进一步改善了锂电池的整体性能,优点如下:(i)核壳结构增加了锂离子存储位点,增加了电化学活性物质的重量分数;(ii)在锂离子插拔过程中,核壳的特殊结构为电活性芯提供了缓冲空间;(iii)中空的导电外壳提供导电性并显示出良好的弹性,以适应在 Li^+ 插拔过程中的体积变化;(iv)较大的表面积和较低的扩散距离;(v)中空壳可以保护核以应对外部环境变化和集聚^[28].因此,核壳中空结构提供了适合高级电极锂电池应用的材料形态,并可改善循环容量和能量密度.例如 MA 等人^[29]利用牺牲模板法成功制备出可调节分级孔结构-多壳中空 SiO_2 微纳米球作为锂离子电池的阳极.该多壳中空 SiO_2 组装的锂离子电池具有较高容量和长循环寿命.多壳分级孔结构提供了一种新型的阳极材料形态,提高了电极材料的倍率性能和结构稳定性,充分表明核壳结构多级复合孔材料在锂离子电池方面具体优异的特性.总之,核壳多级复合孔结构,可以确保更多的锂存储位置,较短的锂离子扩散距离和足够的空隙缓冲空间.

3.2 催化

催化反应在解决能源和环境挑战方面具有光明的前景.核壳结构的多级复合孔微纳米材料,在光催化剂

设计中具有许多优势,包括改善了光散射和光捕获,减少了电荷迁移和定向分离的距离,增加了丰富的壳层表面反应位点.中空纳米结构的优点概括为:(i)通过光散射和缓慢的光子效应增强了光收集;(ii)通过减少电荷转移距离并指导电荷载流子的分离来抑制电荷复合;(iii)通过增加可利用的表面积以及在空间上分离氧化还原反应加速表面反应^[30].例如 QI 等人^[13]所制备的多壳 CeO_2 具有强的光散射效果,从而增强 O_2 释放活性. CHEN 等人^[31]通过一种简单的溶剂热法制备出 P 掺杂的空心球形结构的 TiO_2 纳米材料,在降解亚甲基蓝方面显示出较高的光催化活性. XIAO 等人^[32]采用简单的方法制备出介孔空心球-硫化硫掺杂的 $\text{CeO}_2(\text{H-CeO}_{2-x}\text{S}_x)$ 材料,该材料因其特殊的形貌及协同作用显示出优异的光催化活性. WANG 等人^[33]根据热扩散理论,制备了锌梯度分布的 ZnS/CoS_2 双硫化物多壳微球,光催化产氢量是直接混合的 ZnS 和 CoS_2 颗粒的 11.3 倍. ZHANG 等人^[34]合成独特的 CdS 中空框架-笼中颗粒光催化剂,该光催化剂在可见光照射下表现出较高的活性,产氢率为 $13.6 \text{ mmol}/(\text{h} \cdot \text{g})$,与之前所合成的 CdS 相比产率显著提高.

3.3 生物方面

由于其可调控的孔隙空间和良好的生物相容性,核壳微纳米结构被认为是非常有前景的药物输送载体.核壳微纳米结构材料较大的空腔使其具有很高的负载能力,可以将药物在蛋白质和核酸分子之间进行有效的传递.本课题组采用模板法,结合层层受热机理制备出多级复合孔多壳中空 CaCO_3 ^[35].多级复合孔 CaCO_3 的壳数主要受有机酸盐的吸附,温度或模板的吸附能力影响.通过对材料的细胞毒性测试,多层中空 CaCO_3 显示出较高的载药量和较稳定的缓释药物特性.该材料因具有良好的生物活性,较大的比表面积、更良好的孔隙率和渗透性等优异性,在生物方面显示出巨大应用潜力. YUE 等人^[36]合成了具有花椰菜状的可调节表面粗糙度的核壳结构 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{RF}$ 材料.这种界面纳米工程方法合成的微球,具有新颖的夹心结构,可调节粗糙程度及尺寸大小的优势.该材料还具有优异的细胞吸收特性,在癌症治疗中可以高效地输送药物,体现出很大的应用价值. XU 等人^[37]将 $\text{h-Fe}_3\text{O}_4$ 中空纳米球包裹在 Au/PDA (聚多巴胺)杂化壳层中,形成双功能磁性中空核-壳复合材料,作为药物载体,其载药量高达 12.4%(质量分数).

4 结论与展望

核壳多级复合孔微纳米材料因其具有较高的比表面积、丰富的活性位点及较高的能量密度等优点在环境保护、能源存储及生物医药等方面被广泛应用.因此,如何利用更加简单、绿色的方法制备核壳结构的多级复合孔材料成为纳米材料研究的热点问题.目前,更加复杂核壳结构的多级复合孔微纳米材料的合成仍有一定的挑战性和困难性,但因其具有更为精细复杂的形貌结构、更高的比表面积及更多的活性位点等优异性,因此被视为最有研究和前景的微纳米材料之一.迄今为止,由于核壳结构的多级复合孔的微纳米材料本身结构的复杂性和难控性,特别是多核嵌套微纳米材料,国内外对其报道的文献少之又少.有鉴于此,开创更多种类的复杂精细结构微纳米材料的合成具有重要意义.

参 考 文 献

- [1] EL-TONI A M, HABILA M A, LABIS J P, et al. Design, synthesis and applications of core-shell, hollow core, and nanorattle multifunctional nanostructures[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(5): 2510-2531.
- [2] HAN C H, LIU F, LIU J S, et al. Facile template-free synthesis of uniform carbon-confined V_2O_5 hollow spheres for stable and fast lithium storage[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(17): 6220-6224.
- [3] LIU Y, DENG L, SHENG J P, et al. Photostable core-shell $\text{CdS}/\text{ZIF-8}$ composite for enhanced photocatalytic reduction of CO_2 [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 498: 143899-143907.
- [4] YUN S, BAK S M, KIM S, et al. Rational Design of Hierarchically Open-Porous Spherical Hybrid Architectures for Lithium-Ion Batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(6): 1802816-1802824.
- [5] LI J C, HU Y, YANG J, et al. Hyaluronic acid-modified $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ core/shell nanostars for multimodal imaging and photothermal therapy of tumors[J]. *Biomaterials*, 2015, 38: 10-21.
- [6] PURBIA R, PARIA S. Yolk/shell nanoparticles: classifications, synthesis, properties, and applications[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(47): 19789-19873.

- [7] WANG Y W, YU L, LOU X W. Formation of Triple-Shelled Molybdenum-Polydopamine Hollow Spheres and Their Conversion into MoO₂/Carbon Composite Hollow Spheres for Lithium-Ion Batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(47): 14668-14672.
- [8] ZHAO K, QI J, ZHAO S L, et al. Multiple Au cores in CeO₂ hollow spheres for the superior catalytic reduction of p-nitrophenol[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2015, 36(3): 261-267.
- [9] XU Z H, GAO Y, LIU T, et al. General and facile method to fabricate uniform Y₂O₃:Ln³⁺ (Ln³⁺ = Eu³⁺, Tb³⁺) hollow microspheres using polystyrene spheres as templates[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(40): 21695-21703.
- [10] SUN L, WANG F, SU T T, et al. Step-by-step assembly preparation of core-shell Si-mesoporous TiO₂ composite nanospheres with enhanced lithium-storage properties[J]. *Dalton Transactions*, 2017, 46(35): 11542-11546.
- [11] DONG Z H, LAI X Y, HALPERT J E, et al. Accurate Control of Multishelled ZnO Hollow Microspheres for Dye-Sensitized Solar Cells with High Efficiency[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(8): 1046-1049.
- [12] ZHANG J, REN H, WANG J Y, et al. Engineering of multi-shelled SnO₂ hollow microspheres for highly stable lithium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(45): 17673-17677.
- [13] QI J, ZHAO K, LI G D, et al. Multi-shelled CeO₂ hollow microspheres as superior photocatalysts for water oxidation[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(8): 4072-4077.
- [14] ZHAO J, LONG L, WENG G J, et al. Multi-branch Au/Ag bimetallic core-shell-satellite nanoparticles as a versatile SERS substrate; the effect of Au branches in a mesoporous silica interlayer[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(48): 12678-12687.
- [15] ZHANG P H, CAO J T, MIN Q H, et al. Multi-Shell Structured Fluorescent-Magnetic Nanoprobe for Target Cell Imaging and On-Chip Sorting[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(15): 7417-7424.
- [16] LIAO W M, TIAN J H, SHAN Z Q, et al. Double-shelled Co₃O₄@TiO₂@C yolk-shell spheres as anode material for enhanced cycling stability of lithium ion batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 739: 746-754.
- [17] WANG J F, TSUZUKI T, SUN L, et al. Reverse Microemulsion-Mediated Synthesis of SiO₂-Coated ZnO Composite Nanoparticles; Multiple Cores with Tunable Shell Thickness[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2010, 2(4): 957-960.
- [18] WANG X, LIAO M Y, ZHONG Y T, et al. ZnO hollow Spheres with Double-Yolk Egg Structure for High-Performance Photocatalysts and Photodetectors[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(25): 3421-3425.
- [19] CHAI C J, LIU A F, WANG Y, et al. A MoS₂-templated oxidation-etching strategy to synthesize hollow δ-MnO₂ nanospheres as a high-performance electrode for supercapacitor[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(14): 16923-16930.
- [20] DONG Q, KUMADA N, YONESAKI Y, et al. Template-free hydrothermal synthesis of hollow hematite microspheres[J]. *Journal of Materials Science*, 2010, 45: 5685-5691.
- [21] XIE Q S, LI J G, TIAN Q, et al. Template-free synthesis of zinc citrate yolk-shell microspheres and their transformation to ZnO yolk-shell nanospheres[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(27): 13541-13547.
- [22] 李萌, 毛丹, 王丹. 次序模板法合成中空多壳层结构材料的发展与挑战[J]. *科学通报*, 2019, 64(34): 3516-3525.
LI M, MAO D, WANG D. The Development and Challenges of Synthesizing Hollow Multi-shell Structure Materials by Sequence Template Method[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2019, 64(34): 3516-3525.
- [23] LI D, WANG H Q, ZHOU T F, et al. Unique Structural Design and Strategies for Germanium-Based Anode Materials Toward Enhanced Lithium Storage[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(23): 1700488-1700504.
- [24] HAN Y L, MU J C, LI X Y, et al. Triple-shelled NiMn₂O₄ hollow spheres as an efficient catalyst for low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH₃[J]. *Chemical Communications*, 2018, 54(70): 9797-9800.
- [25] GUTIERREZ L, COSTO R, GRUTTNER C, et al. Synthesis methods to prepare single- and multi-core iron oxide nanoparticles for biomedical applications[J]. *Dalton Transactions*, 2015, 44(7): 2943-2952.
- [26] 任浩, 于然波. 中空多壳层结构 TiO₂ 及其复合材料的合成及应用[J]. *科学通报*, 2019, 64(34): 3546-3561.
REN H, YU R B. Synthesis and application of hollow multi-shell TiO₂ and its composite materials[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2019, 64(34): 3546-3561.
- [27] XING M Y, QIU B C, DU M M, et al. Spatially Separated CdS Shells Exposed with Reduction Surfaces for Enhancing Photocatalytic Hydrogen Evolution[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(35): 1702624-1702634.
- [28] QI J, LAI X Y, WANG J Y, et al. Multi-shelled hollow micro-/nanostructures[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(19): 6749-6773.
- [29] MA X M, WEI Z P, HAN H J, et al. Tunable construction of multi-shell hollow SiO₂ microspheres with hierarchically porous structure as high-performance anodes for lithium-ion batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 323: 252-259.
- [30] XIAO M, WANG Z L, LYU M Q, et al. Hollow Nanostructures for Photocatalysis: Advantages and Challenges[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(38): 1801369-1801392.
- [31] CHEN J T, LIU Z M, WU Y C, et al. Sodium hypophosphite induced a simultaneous P doping and hollowing process of TiO₂ spherical nanostructures with enhanced photocatalytic activity[J]. *Chemical Communications*, 2018, 54(16): 1972-1975.

- [32] XIAO Y T, CHEN Y J, XIE Y, et al. Hydrogenated $\text{CeO}_{2-x}\text{S}_x$ mesoporous hollow spheres for enhanced solar driven water oxidation[J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(12): 2521-2524.
- [33] WANG B L, GUO S H, XIN X, et al. Heat Diffusion-Induced Gradient Energy Level in Multishell Bisulfides for Highly Efficient Photocatalytic Hydrogen Production[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(32): 2001575-2001585.
- [34] ZHANG P, LUAN D Y, LOU X W. Fabrication of CdS Frame-in-Cage Particles for Efficient Photocatalytic Hydrogen Generation under Visible-Light Irradiation[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(39): 2004561-2004567.
- [35] MA X M, ZHANG X T, YANG L, et al. Tunable construction of multi-shelled hollow carbonate nanospheres and their potential applications[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(16): 8687-8695.
- [36] YUE Q, ZHANG Y, JIANG Y J, et al. Nanoengineering of Core-Shell Magnetic Mesoporous Microspheres with Tunable Surface Roughness[J]. *Journal of the American chemical society*, 2017, 139(13): 4954-4961.
- [37] XU K Z, WU J, FANG Q L, et al. Magnetically separable $\text{h-Fe}_3\text{O}_4@Au$ /polydopamine nanosphere with a hollow interior: A versatile candidate for nanocatalysis and metal ion adsorption[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 398: 125571-125585.

Research on the controllable structure and performance of core-shell micro/nano materials with hierarchical pores

Ma Xiaoming, Pang Bowen, Ma Feifan, Ma Guanglei, Meng Lili, Liu Tingting, Chen Shuting, Chang Yi

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

Abstract: Hierarchically porous materials have large specific surface area, abundant active sites, small mass transfer resistance and other structural characteristics, which have drawn considerable attentions among researchers. Among them, the hierarchically porous material of the multi-core nested structure has a rich hierarchical composite pore inside its special multi-core structure, which greatly improves its specific surface area, shortens the mass transfer distance and has less mass transfer resistance, making it of great research significance in catalysis, environmental governance specially in heavy metal removal, energy storage, biological drug loading, etc.. In this review, we have summarized the synthesis methods of core-shell hierarchically porous micro-nano materials in recent years, and the studies on their application domain have also been briefly introduced.

Keywords: micro-nano materials; multi-core structure; hierarchically porous structure; controlled construction; potential applications

[责任编辑 赵晓华 陈留院]



本期专家介绍



王世英,博士,河南师范大学教授,博士生导师.1990年在陕西师范大学获理学学士学位,1993年在陕西师范大学获理学硕士学位,2000年于郑州大学系统科学与数学系博士研究生毕业并获理学博士学位,2002年8月于华中科技大学系统工程博士后流动站出站.主要研究方向为离散数学与理论计算机科学.主持国家自然科学基金面上项目5项;主持教育部博士点基金(博导类)1项;2005年作为完成人之一(7/13)获中华人民共和国教育部自然科学一等奖;2011年作为第一完成人获山西省科学技术三等奖.培养毕业50名硕士研究生,12名博士研究生.在科学出版社出版专著3部,在国内外学术刊物上发表学术论文250多篇.

马晓明,博士,河南师范大学教授,博士生导师,河南省学术技术带头人,河南省高校科技创新团队带头人,河南省高校科技创新人才,河南师范大学杰出青年科研创新人才.主要研究方向有生物矿化、基于细胞的仿生合成、具有分级结构的无机/有机杂化材料的设计合成及结构-性能关系、生物燃料电池与生物传感器等.在 *Angew Chem Int Ed*, *ACS Sustainable Chem Eng*, *Chem Commun*, *Bioresour Technol*, *J Hazard Mater*, *J Phy Chem B*, *Chem Eng J* 等 SCI 源期刊发表论文50余篇,篇均影响因子达到4.58,引用次数达到300余次,授权专利5件.主持国家自然科学基金面上项目2项、联合基金1项、河南省高校科技创新团队支持计划1项、河南省高校科技创新人才支持计划1项.



王文晟,博士,河南师范大学特聘教授,博士生导师.2000年毕业于日本东京大学药学院,获药学博士学位,毕业后作为日本学术振兴会特别研究员在日本国立食品药品卫生研究所(NIHS)工作,从事与DNA的复制,修复和同源重组相关的遗传病研究.后转到美国,先后在加州大学艾尔文分校,罗切斯特大学工作,2005年晋升为助理教授,2012年回国,先后被河南师范大学和新乡医学院聘为特聘教授.现在河南师范大学生命科学学院工作.长期从事和人类疾病相关研究.近年来在国家自然科学基金和美国健康卫生研究所的资助下主要从事与神经精神性疾病(抑郁症)和骨相关疾病(如溶骨病和骨关节炎)方面的研究.