

ISSN 1005-023X

CN 50-1078/TB

材料导报

Materials Review

2003

第17卷 9月专辑

纳米与新材料专辑

研究、生产进展

— 评述

研究成果、技术

— 报道

应用市场

— 分析

相关企业

— 介绍

ISSN 1005-023X



9 771005 023035

中国科技论文统计源期刊

中国科学引文数据库来源期刊

www.mat-rev.com

纳米与新材料专辑

编辑委员会

主 编:张 明

编委(以姓氏笔画为序):

丁培道 石力开 白路娜 李义春 李临西 孟 亮
陈革涛 袁 桐 高战军 盛海涛 彭艳萍 董建华
谢佑卿 阙端麟 潘 伟

特邀编委(以姓氏笔画为序):

干 勇 王占国 王震西 刘宪秋 朱 静 李依依
吴 锋 张立同 张兴栋 施尔畏 徐端夫 屠海令
蒋民华 曾汉民 韩雅芳

材 料 导 报 社
2003 年 9 月

应用超临界流体技术制备超细粉体	詹世平 黄 慧 王景昌(145)
负折射现象的研究进展	葛芳芳 王万录 刘高斌等(148)
分形理论在聚合物中的应用进展	袁 莉 马晓燕 梁国正(151)
薄膜沉积机理的计算机模拟应用和发展	宋 鹏 陆建生 瑚 琦等(154)
颗粒分散	张 宇 刘家祥(158)
燃烧合成制备生物陶瓷涂层的开发研究	刘 芳 刘 咏 周科朝(162)

光电材料及吸波材料

光子晶体——一种新型人工带隙材料	石建平 陈旭南 张小玉等(164)
高分子发光材料研究进展	潘远凤 胡福增 郑安呐等(166)
吸波材料的研究进展	王海泉 陈秀琴(170)
固体氧化物燃料电池连接材料研究与进展	杨凌波 陈 刚 胡克鳌(174)
钛酸盐研究进展	杜新瑜 邢 欣 傅圣利等(177)
聚甲亚胺类导电高分子的研究和进展	万俊杰 钟 宏(180)
玻璃基片硅薄膜太阳能电池的制备与研究现状	孙洪福 汤华娟 王承遇等(184)

生物医用材料及环境材料

与血液接触材料表面活化的研究进展	景凤娟 黄 楠(187)
上转换荧光材料在生物芯片技术中的应用	鲍俊萍 徐晓伟 范慧俐等(191)
分子印迹聚合物	张巧珍 师晋生 邓启良等(194)
羟基磷灰石复合材料的研究现状与发展趋势	卢志华 孙康宁 李爱民(197)
聚乳酸合成及降解的研究进展	袁 芳 曹 艳 纪 全等(200)

薄膜材料

ZnO 薄膜的择优取向生长	马 勇 王万录 廖克俊(204)
氧化锌薄膜研究的新进展	贾晓林 张海军 谭 伟(207)
AlN 压电薄膜研究进展	刘吉廷 斯永敏(210)
VO ₂ 薄膜的研究和应用进展	张 弛 刘梅冬 曾亦可等(214)
新型 PST 铁电薄膜的制备及其电性能的研究	李元昕 刘梅冬 曾亦可等(218)

结构功能材料

梯度功能材料的研究现状及展望	黎文献 张 刚 赖延清等(222)
介孔材料的合成机理与应用	林永兴 孙立军 张文彬等(226)
炭/炭复合材料抗氧化研究进展	薛宁娟 郝志彪 李瑞珍等(229)
树脂基低密度隔热材料的研究进展	惠雪梅 张 炜 王晓洁(233)
智能材料的研究现状及展望	奚利飞 郑俊萍 张红磊等(235)
高反射膜抗激光损伤的研究进展	胡江川 王万录 刘高斌等(238)
高强度 Cu 基块状非晶合金的最新研究进展	寇生中 冯 柳 丁雨田等(242)
ZrB ₂ 系陶瓷材料的研究进展	吕春燕 顾华志 汪厚植等(246)

新材料研究

SBN 系列人工晶体的合成与初步研究	陈 霞 毕丽锋 雷新荣(250)
S 掺杂 LiMn ₂ O ₄ 尖晶石的合成与性能	夏君磊 夏君旨 刘韩星(253)
α-MnO ₂ 及掺杂 Ti 的研究	周军平 吴智远 朱新功(256)
SrAl ₂ O ₄ : Eu ²⁺ 发光材料的合成工艺研究	高晓明 邱克辉 张佩聪等(260)
活性碳纤维氧化还原吸附铈的研究	陈凤婷 安小宁 曾汉民(262)
原位聚合法制备农药微胶囊剂的研究	周 菁 付仁春 张筱丹等(266)

纳米材料生产、检测及设备企业简介(略)

材料导报

Materials Review

9月专辑

2003年9月15日出版

ISSN 1005-023X

CN 50-1078/TB

渝新出报(专、增)刊(2003)字第46号

指导单位: 科学技术部高新技术发展及产业化司
国防科工委科技与质量司

主办单位: 科学技术部西南信息中心

编辑出版: 材料导报社

地 址: 重庆市渝中区胜利路132号 邮编: 400013

社 长: 牟炳林

主 编: 张 明

广 告 部: 封 盛 传 真: (023)63505701

电 话: (023)63505701 63506434

E-mail: mat-rev@swic.ac.cn mat-rev@163.com

印 刷: 重庆科情印务有限公司

国内总发行: 重 庆 市 邮 政 局

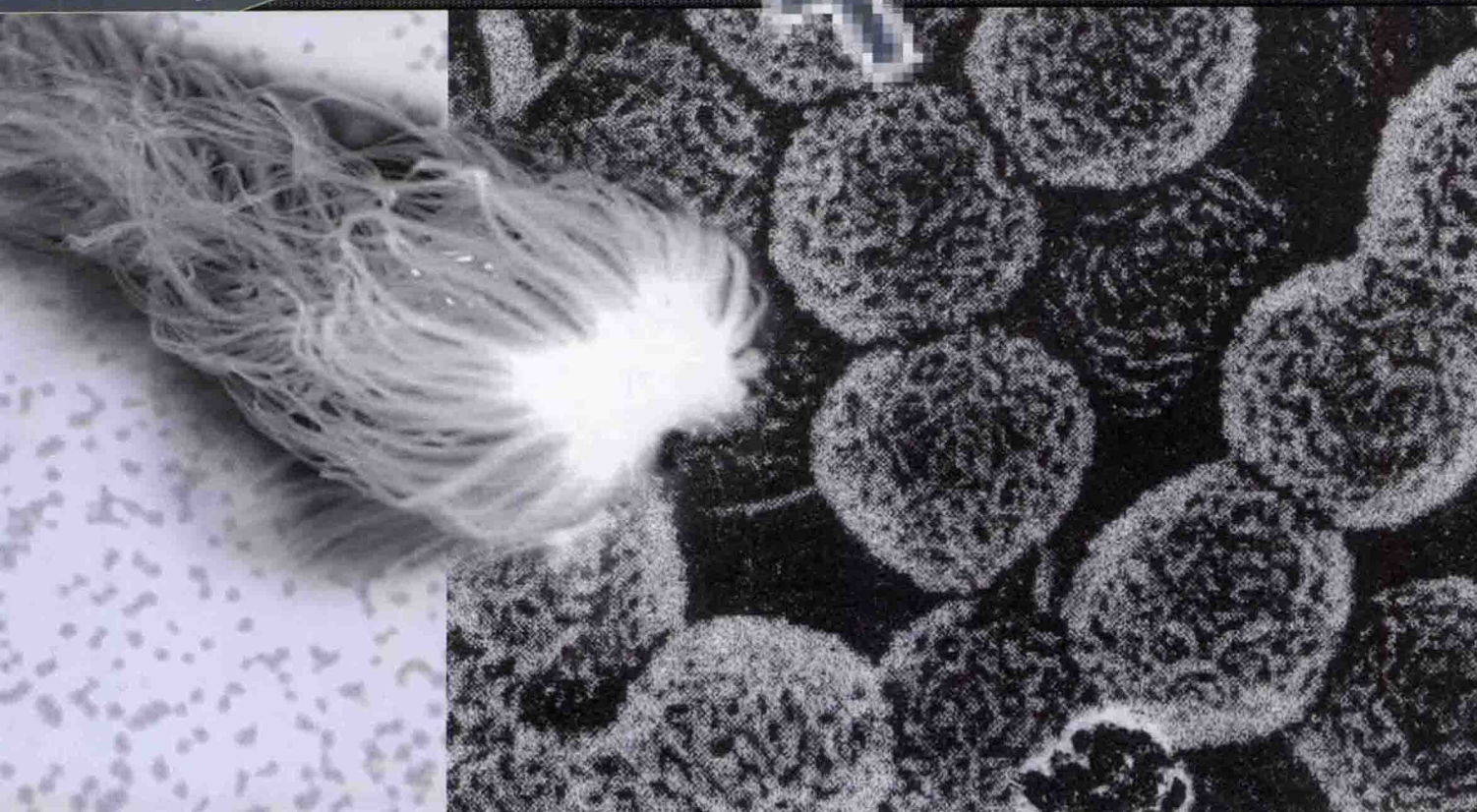
国外总发行: 中国国际图书贸易总公司(北京399信箱)

订 购 处: 全 国 各 地 邮 政 局

浙江纳米网、浙江省纳米材料应用工程技术中心是由中科院、浙江大学、中国纳米材料研究学会、中国-弘生集团有限公司发起并联合省内外相关单位共同组建，致力于探索建立开放性、以企业为主体的创新机制，通过搭建纳米科技应用研究开发及信息技术和成果转化技术平台，促进浙江省、乃至全国纳米材料应用成果的快速商品化和产业化，改造提升传统产品和传统产业，并进一步拓展新的发展空间，力争浙江省在中国纳米科技产业布局拥有重要的地位和独特的竞争力。

网站通过集合高等院校、科研机构、不同行业的人力资源、科研设施、技术优势，构筑省级和国家级的研发平台，探索多学科、跨行业、市场化的技术创新路子，实现科研与生产结合、技术与市场结合、科学家和企业结合的有效形式的信息资源产业化

WWW.ZJNM.COM

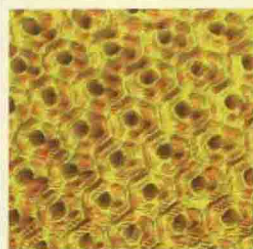


地址：中国浙江省杭州市西湖区保俶路 213 号
邮编：310007 电话：0571-87987901 87987902-8020
传真：0571-87987894 Email: service@zjnm.com

本原是中国第一部扫描探针显微镜的诞生地
 本原囊括了与SPM有关的所有的国家级奖项
 本原有拥有国内三分之一的SPM用户
 本原SPM获得的结果为国际核心期刊无条件认可

形貌分析/超高分辨率成像

科技成就历史 本原TM



多孔铝模板AFM像



DNA的三链结构

某高分子薄膜材料
 表面形貌

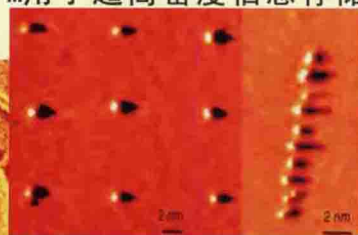


纳米刻蚀/图形化纳米加工

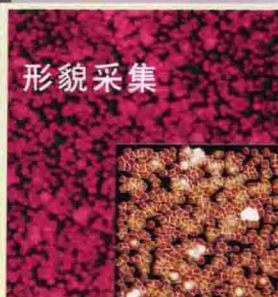


在Si(111)表面的刻蚀加工

AFM用于超高密度信息存储



纳米颗粒形貌获取/粒度分析



形貌采集

颗粒分割



扫描隧道/原子力显微镜

中科院化学所
 本原纳米仪器有限公司

[Http://www.spm.com.cn](http://www.spm.com.cn)

(010) 62615063 13611250746

(020) 37618250 37618251

sales@spm.com.cn

此式只供参考, 要完整, 请访问 www.certongbook.com

前 言

上世纪 80 年代末崛起的纳米科学技术是 21 世纪最富有活力、最富有挑战性的新科技,在纳米尺度空间认识自然并进行知识技术和产品的创新是一种崭新的生产方式和工作方式,它与传统的工作方式截然不同,必然对社会进步、经济发展、国家安全和人民生活水平的提高产生深远的影响,世界各国对发展纳米技术都给予了足够的重视,发达国家都纷纷制定发展纳米科技的战略,普遍认为纳米科技是继蒸汽机技术、电器化技术和微电子技术之后又一次引导新产业革命的主导技术,在某种意义上说纳米技术不但是高科技领域的制高点,而且它将决定一个国家、一个民族在未来政治、经济竞争格局中所处的地位,它将给世界经济在新世纪快速发展提供极好的机遇。我们必须从战略的高度思考纳米科技的战略地位,正确认识和理解纳米科技的基本科学内涵,它不仅是尺度的概念,更重要的是在纳米尺度范围内物质的性质和相应的技术都发生了质的变化,正是由于这种质变才赋予纳米科学技术有新的活力和改变人类未来工作方式和生活方式的巨大潜力。

纳米科学技术在认知上也将给人类带来一次新的革命。在纳米空间,许多新的现象、新的规律需要人们去认识和理解;新的概念和新的理论需要人们去建立,这就为人们创新提供了广阔的空间,人们不能用传统的观念和理论来解释纳米尺度空间出现的现象,这个人们在过去几十年之前从未涉足的“中间领域”所出现的奇特现象,将驱动人们去努力探索和创新,一场新的科技革命正在酝酿。

著名的西班牙诗人塞万说:“我们正处在一个充满挑战也是充满机遇的时代,但机遇永远落在有准备人们的头上。”我国是发展中的国家,工业革命以来三次主导技术引发的三次产业革命,我们都丧失了极好的机会,面对纳米技术引发的第四次浪潮,我们没有理由犹豫,必须迎头赶上,抓住机遇,实现跨越式的发展。从现在开始必须做好准备制定符合中国国情的发展纳米技术的战略,在原始创新和实用化技术两个方面发展纳米科学技术。要充分认识到纳米技术创新的难度,要加强各学科之间的碰撞,重视纳米技术与常规技术和高技术交叉创新,逐渐建立和发展以纳米技术为主旋律的新产品和产业,以市场为导向,规范纳米科学技术的基础研究、应用研究和开发研究。纳米材料是纳米科技领域的重要科学分支,也是纳米电子学、纳米加工学、纳米生物学等领域的基础。近年来,我国科技工作者在纳米材料基础研究、应用研究和开发研究上做了大量的工作,取得了一些在国际上有影响的创新成果,推动了我国纳米材料和技术的研究,并在国际上占有一席之地。为了进一步推动我国纳米材料和技术的研究,总结过去在这个领域研究的成果,展望未来的发展趋势,今年《材料导报》推出“纳米与新材料专辑”,这是适应当前纳米科技快速发展的形势,也将为读者提供有益的资料和最新的研究成果。这本专辑的出版将满足读者的需求,对进一步科普纳米的科学知识,促进我国纳米科技的发展将起到积极的作用。

张纪书
2003年8月7日

目 次

前 言	张立德(1)
纳米功能材料的进展和趋势	张立德(1)

纳米材料

碳纳米管及纤维

可溶性碳纳米管的大规模制备	秦玉军 刘璐琪 武 伟等(6)
碳纳米管的电磁性能和表面修饰研究现状	沈 翔 龚荣洲(9)
碳纳米管研究的最新进展	李 霞 马希骋 李士同等(13)
N ₂ 对碳纳米管生长和结构的影响	王国菊 王必本 朱满康等(18)
纳米纤维的制备技术	王新威 胡祖明 潘婉莲等(21)
纳米碳纤维的制备方法及其吸波特性	信思树 项金钟 吴兴惠(24)

功能纳米粉及薄膜

表面活性剂在纳米粒子形状控制及自组装中应用新进展	刘洪波 刘孝恒 汪 信等(27)
无机纳滤膜的研究进展	李亚军 隋贤栋 黄肖容(30)
无机纳米粉体表面改性研究现状	汤国虎 叶巧明 连红芳(33)
微乳液法在纳米粒子制备中的应用	宋 杰 陈晓明 闫玉华(36)
纳米半导体颗粒膜的研究现状	梁彩霞 柴跃生 张敏刚(39)
纳米镍粉制备的研究进展	谈玲华 李凤生 刘磊力等(41)
功率超声作用下纳米氧化铜粉体的制备	李 光 冯伟骏 李喜孟等(44)
氧化铋系超细粉体制备研究进展	何伟明 潘庆谊 刘建强等(46)
纳米 α -Fe ₂ O ₃ 气敏材料制备方法综述	余 龙 刘天模 朱通华(50)
溶胶-凝胶法制备纳米薄膜的研究进展	朱冬生 赵朝晖 吴会军等(53)
纳米 WO ₃ 薄膜	李小芳 张亚利 孙典亭(56)
纳米 NiO 薄膜制备与应用的研究进展	李 琰 潘庆谊 程知莹(60)
纳米二硫化钼的形态调控制备研究	杨 刚 麻红昭(63)
纳米磁性四氧化三铁的制备及表征	秦润华 姜 炜 刘宏英等(66)
纳米六角晶型吸波铁氧体的制备与性能研究	张 雄 李 敏 窦丹若(69)
纳米陶瓷的成型方法研究进展	史琳琳 曾令可 王 慧(72)
超声条件下羟基磷灰石纳米针状晶体的制备	华 缙 靳正国 程志捷(75)
磁记录用磁性颗粒的临界尺寸及其影响因素	刘静静 张书政 龚克成(78)
TiO ₂ 光催化剂固定化技术研究新进展	邓 沁 廖东亮 肖新颜(82)
环境净化材料二氧化钛的研究进展	曹佩玲 徐明霞 郭庆捷等(86)
纳米二氧化钛的表面修饰与应用的研究进展	侯冬枝 谢长生(89)
超细二氧化钛的表面改性技术	陈 丹 郭玉忠(92)
影响 TiO ₂ 晶型和晶粒大小的因素	王庆辉 靳映霞 徐 杰等(95)

纳米复合材料

化学法制备导电高分子纳米复合材料研究进展	李永锐 石南林 罗 鲲等(98)
聚合物-层状硅酸盐纳米复合材料的流变特性研究	任 杰 廖文俊(102)
聚合物-蒙脱石纳米复合材料的制备、结构与性能	王永在 唐立兵(107)
聚合物-粘土纳米复合材料	魏凤艳 巩 强 严 生(110)
聚合物/粘土纳米复合材料的插层制备方法	戈明亮 徐卫兵(114)
聚合物基纳米复合材料的制备及其流变性质	钟明强 王 丽(117)
纳米氧化铁-聚合物复合材料的研究进展	殷华茹 姜继森(121)
纳米复合材料——可膨胀石墨的合成及应用	于仁光 乔小晶(125)
SiO ₂ 不同的掺杂方式对聚氨酯树脂材料性能的影响	张志华 沈 军 吴广明等(127)
镍基-纳米 SiO ₂ 复合镀层抗腐蚀性能的研究	桑付明 成旦红 袁 蓉等(131)
纳米技术在蓄热材料中的应用	李 军 朱冬生 张立志等(135)
纳米 SiO ₂ 润滑油添加剂的制备	霍玉秋 翟玉春(139)

新材料与新技术

新技术

微胶囊技术及其最新研究进展	苏峻峰 任 丽 王立新(141)
---------------------	------------------

应用超临界流体技术制备超细粉体·····	唐世平 黄 慧 王景昌(145)
负折射现象的研究进展·····	葛芳芳 王万录 刘高斌等(148)
分形理论在聚合物中的应用进展·····	袁 莉 马晓燕 梁国正(151)
薄膜沉积机理的计算机模拟应用和发展·····	宋 鹏 陆建生 瑚 琦等(154)
颗粒分散·····	张 宇 刘家祥(158)
燃烧合成制备生物陶瓷涂层的开发研究·····	刘 芳 刘 咏 周科朝(162)

光电材料及吸波材料

光子晶体——一种新型人工带隙材料·····	石建平 陈旭南 张小玉等(164)
高分子发光材料研究进展·····	潘远凤 胡福增 郑安呐等(166)
吸波材料的研究进展·····	王海泉 陈秀琴(170)
固体氧化物燃料电池连接材料研究与进展·····	杨凌波 陈 刚 胡克鳌(174)
钛酸盐研究进展·····	杜新瑜 邢 欣 傅圣利等(177)
聚甲亚胺类导电高分子的研究和进展·····	万俊杰 钟 宏(180)
玻璃基片硅薄膜太阳能电池的制备与研究现状·····	孙洪福 汤华娟 王承遇等(184)

生物医用材料及环境材料

与血液接触材料表面活化的研究进展·····	景凤娟 黄 楠(187)
上转换荧光材料在生物芯片技术中的应用·····	鲍俊萍 徐晓伟 范慧俐等(191)
分子印迹聚合物·····	张巧珍 师晋生 邓启良等(194)
羟基磷灰石复合材料的研究现状与发展趋势·····	卢志华 孙康宁 李爱民(197)
聚乳酸合成及降解的研究进展·····	袁 芳 曹 艳 纪 全等(200)

薄膜材料

ZnO 薄膜的择优取向生长·····	马 勇 王万录 廖克俊(204)
氧化锌薄膜研究的新进展·····	贾晓林 张海军 谭 伟(207)
AlN 压电薄膜研究进展·····	刘吉延 斯永敏(210)
VO ₂ 薄膜的研究和应用进展·····	张 弛 刘梅冬 曾亦可等(214)
新型 PST 铁电薄膜的制备及其电性能的研究·····	李元昕 刘梅冬 曾亦可等(218)

结构功能材料

梯度功能材料的研究现状及展望·····	黎文献 张 刚 赖延清等(222)
介孔材料的合成机理与应用·····	林永兴 孙立军 张文彬等(226)
炭/炭复合材料抗氧化研究进展·····	薛宁娟 郝志彪 李瑞珍等(229)
树脂基低密度隔热材料的研究进展·····	惠雪梅 张 炜 王晓洁(233)
智能材料的研究现状及展望·····	奚利飞 郑俊萍 张红磊等(235)
高反射膜抗激光损伤的研究进展·····	胡江川 王万录 刘高斌等(238)
高强度 Cu 基块状非晶合金的最新研究进展·····	寇生中 冯 柳 丁雨田等(242)
ZrB ₂ 系陶瓷材料的研究进展·····	吕春燕 顾华志 汪厚植等(246)

新材料研究

SBN 系列人工晶体的合成与初步研究·····	陈 霞 毕丽锋 雷新荣(250)
S 掺杂 LiMn ₂ O ₄ 尖晶石的合成与性能·····	夏君磊 夏君旨 刘韩星(253)
α-MnO ₂ 及掺杂 Ti 的研究·····	周军平 吴智远 朱新功(256)
SrAl ₂ O ₄ : Eu ²⁺ 发光材料的合成工艺研究·····	高晓明 邱克辉 张佩聪等(260)
活性碳纤维氧化还原吸附铈的研究·····	陈凤婷 安小宁 曾汉民(262)
原位聚合法制备农药微胶囊剂的研究·····	周 菁 付仁春 张筱丹等(266)

纳米材料生产、检测及设备企业简介(略)

材料导报

Materials Review

9月专辑

ISSN 1005-023X

2003年9月15日出版

CN 50-1078/TB

渝新出报(专、增)刊(2003)字第46号

指导单位:科学技术部高新技术发展及产业化司
国防科工委科技与质量司

主办单位:科学技术部西南信息中心

编辑出版:材料导报社

地址:重庆市渝中区胜利路132号 邮编:400013

社 长:牟炳林

主 编:张 明

广 告 部:封 盛 传 真:(023)63505701

电 话:(023)63505701 63506434

E-mail:mat-rev@swic.ac.cn mat-rev@163.com

印 刷:重庆科情印务有限公司

国内总发行:重 庆 市 邮 政 局

国外总发行:中国国际图书贸易总公司(北京399信箱)

订 购 处:全 国 各 地 邮 政 局

CONTENTS

Progress and trend in study of functional nanomaterials Zhang Lide(1)

NANOMATERIALS

Carbon Nanotubes and Fibres

Large scale preparation of solubilized carbon nanotubes Qin Yujun et al(6)

Current status of research on electrical and magnetic properties and surface modification of carbon nanotubes
..... Shen Xiang et al(9)

Latest progress in research on carbon nanotubes Li Xia et al(13)

Influences of N_2 on growth and structures of carbon nanotubes Wang Guoju et al(18)

Technology for preparation of nanofiber Wang Xinwei et al(21)

Carbon nanofibers: preparation and their electromagnetic wave-absorbing properties Xin Sishu et al(24)

Functional Nanopowder and Films

Current developments in application of surfactant in shape control and self-assembly of nanoparticle Liu Hongbo et al(27)

Progress in inorganic nanofiltration membranes Li Yajun et al(30)

Current research progress in inorganic nanosize powder surface modification Tang Guohu et al(33)

Application of microemulsion in preparation of nanoparticles Song Jie et al(36)

Research status of nanometer semiconductor particle thin films Luan Caixia et al(39)

A review of research on preparation of nano-nickel powder Tan Linghua et al(41)

Preparation of nanopowder CuO using high intensity ultrasonic field Li Guang et al(44)

Progress of preparation of ultra-fine bismuth system oxide powder He Weiming et al(46)

A review of preparation of nano-sized $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ gas-sensing material Yu Long et al(50)

Advances in synthesis of nano-thin films by sol-gel method Zhu Dongsheng et al(53)

Nano- WO_3 film Li Xiaofang et al(56)

Progress in preparation and application of nano-sized NiO thin films Li Yan et al(60)

A study of preparation and morphology control of MoS_2 nanocrystals Yang Gang et al(63)

Preparation and characterization of nanometer magnetite Qin Runhua et al(66)

Nanophase hexagonal ferrite for microwave absorption: preparation and performance research Zhang Xiong et al(69)

Advances in nanocrystalline ceramics moulding research Shi Linlin et al(72)

Preparation of hydroxyapatite nanometer-size Needle-like crystal by ultrasonic treatment Hua Zhen et al(75)

Critical size of magnetic particles for data storage and its influencing factors Liu Jingjing et al(78)

New developments in immobilization technology for titanium dioxide photocatalyst Deng Qin et al(82)

Application of TiO_2 photocatalysis in environmental protection Cao Peiling et al(86)

Surface modification of nano TiO_2 : research and application Hou Dongzhi et al(89)

Surface modification technology of ultrafine titania Chen Dan et al(92)

Influencing factors on TiO_2 crystal type and particle size Wang Qinghui et al(95)

Nanocomposites

Recent developments in chemical preparation of conducting polymer nanocomposites Li Yongrui et al(98)

Advances in rheological study of polymer-layered silicate nanocomposites Ren Jie et al(102)

Preparation, structure and properties of polymer-montmorillonite nanocomposites Wang Yongzai et al(107)

Polymers as clay mineral nanocomposites Wei Fengyan et al(110)

Intercalation methods for preparation of polymer/clay nanocomposites Ge Mingliang et al(114)

Polymeric nano-composites: preparation methods and rheological characteristics Zhong Mingqiang et al(117)

A review of research progress in iron oxide-polymer nanocomposites Yin Huaru et al(121)

Synthesis and application of expandable graphite as a nanometer compound material Yu Renguang et al(125)

Influence of different nano SiO_2 particle doping methods on polyurethane materials Zhang Zhihua et al(127)

A preliminary discuss of the corrosion resistance of nano SiO_2 -nickel composite coating Sang Fuming et al(131)

Applications of nano-technology in heat storage materials Li Jun et al(135)

Preparation of nano- SiO_2 lubricant additive Huo Yuqiu et al(139)

NEW MATERIALS AND NEW TECHNOLOGIES

New Technologies

Technology and recent progress of microencapsulation Su Junfeng et al(141)

Preparing micro-particles by supercritical fluid technology	Zhan Shiping et al(145)
Advances in research on negative reflection	Ge Fangfang et al(148)
Applications of fractal theory in polymers	Yuan Li et al(151)
Application and development of computer simulation in thin film deposition	Song Peng et al(154)
Dispersion of particles	Zhang Yu et al(158)
Preparation of bioceramic coatings by combustion synthesis	Liu Fang et al(162)

Photoelectric Materials and Wave-absorbing Materials

Photonic crystals: a new manmade band gap material	Shi Jianping et al(164)
Progress in research on luminescence of polymers	Pan Yuanfeng et al(166)
Recent developments in study of microwave absorption materials	Wang Haiquan et al(170)
Progress in research on interconnect materials for solid oxide fuel cell(SOFC)	Yang Lingbo et al(174)
Progress in research on titanates	Du Xinyu et al(177)
Conducting polymers polyazomethines: research and advances	Wan Junjie et al(180)
Thin film silicon solar cells: fabrication and current status	Sun Hongfu et al(184)

Biomedical Materials and Environment-cleaning Materials

Surface biomimetic modification of blood contacting biomaterials	Jing Fengjuan et al(187)
Application of up-converting luminescence materials in biochip technology	Bao Junping et al(191)
Molecular imprinting polymer	Zhang Qiaozhen et al(194)
Hydroxypatite composites: current status and future directions	Lu Zhihua et al(197)
Progress in research on preparation and degradation of poly (lactic acid)	Yuan Fang et al(200)

Film Materials

ZnO film growth in a preferred orientation	Ma Yong et al(204)
Development and applications of zinc oxide thin film	Jia Xiaolin et al(207)
Recent developments in AlN piezoelectric thin films	Liu Jiyan et al(210)
VO ₂ thin film: developments in research and application	Zhang Chi et al(214)
A review of preparation methods and electrical properties of new PST thin films	Li Yuanxin et al(218)

Structural Functional Materials

Functionally gradient materials: current status and future directions	Li Wenxian et al(222)
Progress in research on synthesis mechanism of mesoporous materials and their applications	Lin Yongxing et al(226)
A review of research on oxidation resistance of carbon/carbon composites	Xue Ningjuan et al(229)
Developments in low density heat-insulating materials on resin matrix composite	Hui Xuemei et al(233)
Intelligent materials: research state and prospects	Xi Lifei et al(235)
Progress in research on protection of highly reflective coatings from laser induced damage	Hu Jiangchuan et al(238)
Latest progress in research on high-strength Cu-based bulk amorphous alloys	Kou Shengzhong et al(242)
Progress in research on ZrB ₂ -containing ceramics	Lu Chunyan et al(246)

New Materials Research

Synthesis and preliminary study of SBN series synthetic crystals	Chen Xia et al(250)
Synthesis and performance of S-doped LiMn ₂ O ₄	Xia Junlei et al(253)
A study of α -MnO ₂ and α -MnO ₂ doped with titanium	Zhou Junping et al(256)
A study of preparation of SrAl ₂ O ₄ : Eu ²⁺ luminescent material	Gao Xiaoming et al(260)
A study of redox absorption of Ce ⁴⁺ onto viscose-based activated carbon fiber felt	Chen Fengting et al(262)
A study of pesticide microcapsule preparation	Zhou Jing et al(266)

Guiding Units:

Department of New/High-Tech Development and Industrialization, Ministry of Science & Technology, P. R. China
Department of Science, Technology & Quality Control, Commission of Science, Technology & Industry for National Defence, P. R. China

Sponsorial Unit:

Ministry of Science & Technology Southwest Information Center

Published by Materials Review Society

Edited by Materials Review Society

Add: No. 132 Sheng Li Road, Central District,
Chongqing 400013, P. R. China

Tel/Fax: +86-023-63505701 63506434

http://www.mat-rev.com

E-mail: mat-rev@swic.ac.cn matrev@swic.ac.cn

Distributor: China International Book Trading
Corporation (P. O. Box 399)

The Foreign Subscription Rate: USD 40.00

纳米功能材料的进展和趋势

张立德

(中国科学院固体物理研究所, 合肥 230031)

Progress and Trend in Study of Functional Nanomaterials

ZHANG Lide

(Institute of Solid State Physics, Chinese Academy of Sciences, P. O. Box 1129, Hefei 230031, P. R. China)

1 国际功能纳米材料研究的进展

最近报道纳米材料在纳米科学技术领域取得了令人瞩目的新成就,预示了纳米材料和技术在信息、医药、环境、能源和生物技术等领域的应用存在着巨大的潜力。

1.1 微机械电子系统(MEMS)的动力源和部件有新突破

2002年4月哈佛大学的研究者最新报道,纳米机器人和微工具是可以操纵单个细胞和分子的最重要的微机械电子系统。如何解决动力问题是微系统最关键的技术,波士顿科学家完成了这种微机械原型设计。其主要原理是采用激光驱动碳管以大于 10^{10} Hz进行旋转振动,通过碳管的振动再带动微机械马达的运动,从而得到了供给微机械和微工具操纵分子和细胞的动力。

2001年12月美国在波士顿召开了MEMS信息发布会,科学家们已成功地以硅材料为主体制成了微马达、微横杆、微齿轮、微轴承和微传感器,这些成就已经为制造微小尺寸的、节能的机器人和器件提供技术基础。

1.2 纳米医药研究取得重要进展

微囊诊断探测器是微光电一体化产物,它包括一个发光二极管,一个光传感器,一个电池和一个光透过滤器。这种元件经过服用进行病态诊断,代替了外科技术,这种腔囊结构已在欧洲应用,并得到美国FDA(食品医药局)的认可。

加拿大多伦多一家公司正在设计一种针对艾滋病的新药,依据 C_{60} 与艾滋病感染的细胞容易结合的特点,制成了以 C_{60} 为核心的靶向药物,并在动物试验上已获得成功。

密歇根大学James Baker教授运用纳米技术生长出了“树枝状分子”家族,其第7代树枝状分子体积接近于组蛋白,这为纳米定向药物提供了最有前途的载体。

康奈尔大学Carlo Montemagno教授最近研制成功可用于细胞修复的“纳米机器人”,这种装置可以附着在蛋白质上,植入生物体内参与生物反应过程,从细胞当中获取能量进行工作,修复被损伤的细胞。

1.3 纳米芯片和器件研究有重要突破

二年来,纳米材料和技术应用的一个重要进展就是在传统的芯片和晶体管技术中注入了纳米技术的内涵,2002年英特尔公司副总裁正式宣布该公司成功地开发了双CPU芯片,扩大了芯片的功能,惠普公司也宣布他们开发了高密度内存芯片,每个

芯片的内存高达19G;美国AMD公司成功开发了三维三门晶体管,栅极尺寸达到90nm,该晶体管降低能耗、节省空间并减小体积,HP公司也宣布双栅极晶体管已在公司开发成功,栅极尺寸达70nm,该晶体管的特点是能耗低、漏电小、性能优异。芯片刻蚀技术的研发进展突出,日本松下公司正式宣布2003年第二季度光刻线条的线宽可达90nm,日本的东芝公司和美国的IBM、英特尔公司也相继宣布2003年年底刻蚀的线宽将达到90nm,与此相配套的介电材料和其它加工技术也有重要的突破,专家们预计2005年刻蚀技术达到70nm,2007年刻蚀技术逼近微米技术的极限30nm。最近日本松下公司的专家们已在实验室研究成功利用微生物(100~200nm)自组织功能构筑各种图案,每个微生物都以金纳米粒子组合在一起,这种含金的纳米微生物形成网络,金纳米粒子起到标记和导电的作用。日本科学家说这种微生物的刻蚀技术代替光刻技术不但节省能源和材料,而且大大降低了成本,是突破微米技术的新一代纳米芯片刻蚀技术,他们还预计这项技术将领先国际5~10年,美国科学家也宣布微生物与金属纳米粒子自组装技术在近期将取得突破性的进展。

1.4 准一维纳米线和纳米器件有重要推进

微工具:1999年美国佐治亚理工学院的W. A. de Heer等利用碳纳米管具有极高的弹性极限与电磁共振原理,测得了飞克(fg)量级病毒的质量,从而制备了世界上最小的纳米秤。1999年美国联合信号公司的R. H. Baughman等用单壁碳纳米管制成电致动器,其在电信号刺激下可以产生高于自然肌肉的应力和高于高模量铁电体的应变,并且仅需要在低操作电压下工作,可望作为人工肌肉的模型。1999年美国哈佛大学的C. M. Lieber等将碳纳米管缚于电极上,制成了纳米镊子,可以用来操纵、搬运亚微米的团簇和纳米线,如SiO₂纳米团簇和GaAs纳米线等。2000年Lieber小组研制成功可用于分子计算机的基于碳纳米管的非挥发性随机处理器。2000年美国斯坦福大学的H. Dai等用单根半导体属性的单壁碳纳米管制成化学传感器,可用于检测NO₂、NH₃等气体分子,当将其置于这些气体分子中时,传感器电阻将发生显著变化。基于碳纳米管阵列体系场发射效应及场发射器件的研究也有大量报道,例如斯坦福大学的H. Dai等、美国西北大学的R. P. H. Chang等、香港城市大学的S. T. Lee等,以及韩国埔项理工大学的K. H. Lee等所作的碳纳米管场发射的研究。其它如碳纳米管阴极场发射荧光管、X射线管的电子源、高效率阴极射线管发光元件、压力传感器,

以及电解质溶液中的场效应晶体管等。氟化的碳纳米管具有可调的绝缘体—半导体—金属转变特性,可用作纳米导线和纳米电容器等。

佐治亚理工学院的 Z. L. Wang 等用透射电子显微镜原位分析,测定了多壁碳纳米管的尖端功函为 4.6~4.8 eV,在直径 14~55nm 范围几乎不依赖直径变化。荷兰 Delft 工业大学的 C. Dekker 等在直径为 20nm 的金属性单壁碳纳米管中观测到室温下库仑充电行为。哈佛大学的 C. M. Lieber 等研究了金属碳纳米管的能隙,发现“锯齿”形碳纳米管的能隙反比于管半径的平方,“椅”形的碳纳米管无能隙,而“椅”形的碳纳米管束则具有反比于管半径的腰带隙。这个小组还研究了单个金属碳纳米管缺陷共振电子散射及由两个缺陷形成的管内量子点器件。他们还用扫描隧道显微镜研究了单壁碳纳米管的原子结构和电子性质,发现其金属—半导体、金属—金属分子内结现象。对碳纳米管电、磁、力、热学等性能的研究将来微型化、高性能、低损耗等方面的应用打下良好的基础。

1.5 纳米材料应用技术出现了新局面

德国萨尔大学新材料研究所利用纳米氧化钨的电致变色特性和纳米氧化钛铈的强光催化特性,设计制造了电致变色并有自清洁特性的功能玻璃,实现了对可见光透过率的控制。玻璃分为两层,其中一层涂上氧化钨,另一层涂上氧化钛铈,厚度均为 200nm,通电前为透明状态,通电后变成深蓝色。这种纳米涂层超硬、耐划伤。

2002 年 4 月 15 日 APL 报道,宾西法尼亚大学研究成功高强、高导热纳米碳管与环氧树脂的复合材料,碳管的添加量为 1%~5%,材料硬度提高 3~5 倍,室温热导增大 125%。

另一个具有重要应用潜力的纳米二维材料超薄膜分离技术成功地运用到硫化钼层状材料的分离上,这是 Simon Frasen 大学和 Lightyear 公司共同获得的成果,超薄膜的厚度为 0.62nm,1cm³ 体积的硫化钼可分离成 5 万亿个这种超薄膜。它能把悬浮在水中的固体粒子包敷起来,并沉降下来,因此在水处理、液固分离上有重要的商业价值。硫化钼超薄膜可以作为催化剂,在从焦油中提炼原油上应用潜力很大。还可以通过对 NiH 电池电极包敷,减缓电极腐蚀,提高电池寿命。

另一种目前已得到部分商业应用的纳米材料是纳米粘土,它是由无数 100nm 见方,1nm 厚的纳米片自然堆积而成。丰田公司的中心实验室发现,把这种纳米粘土加入到塑料中可以大大提高塑料的耐热程度,这样制成的耐热塑料已经试用于丰田 Corolla 车型的部分成品车中,做成塑料发动机,效果良好。美国得克萨斯州的 Southern Clay Products 公司也生产纳米粘土,他们的客户却是大石油公司,这些公司将该材料加入到合金钻头中,可以有效地改变、控制钻头的粘滞度。

纳米材料在水处理技术上的应用有新苗头。美国 Texas 大学、北加利福尼亚州大学等与澳大利亚一个联合小组发明了一种新纳米粒子增强过滤器,其结构是在无机纳米氧化硅衬底上有一层多孔高聚物原膜,由此组成了过滤器,其中存在大量蚯蚓状孔洞(纳米量级)。这种高效过滤器既节省能源,又节省材料,可以进行气体分离,过滤掉有机悬浮粒子,也可用于液体的净化和过滤,在离子分离、海水淡化、水的净化、燃料和汽油的优化、

药的纯化等方面应用潜力巨大。

北加利福尼亚大学和公司合作,研制出超渗透反常选择的高分子原膜。材料是在高分子原膜中放入纳米氧化硅。其特点是可以阻止小分子如甲烷通过,而大分子如丁烷可畅通无阻。

2 国内功能纳米材料研究的新进展

2.1 基础研究

国内关于纳米材料和技术的研究取得了重要的进展。为了使我国纳米材料和技术研究走向世界,在国际上占有重要地位,抢占国际市场,从前瞻性、战略性、基础性来考虑,应该合理布局纳米材料、基础研究和应用研究,要重视纳米技术的创新。纳米技术内涵广泛,从材料的角度来说,纳米技术包括纳米材料的制备技术、纳米颗粒表面的控制、改性和修饰技术,以及把纳米材料应用到各个领域和各种产品上的关键技术。

清华大学物理系首次利用碳纳米管作模板成功地制备出直径为 3~40nm、长度达微米量级的发蓝光氮化镓—维纳米棒,并提出了碳纳米管限制反应的概念。他们又在硅衬底上成功地生长出碳纳米管阵列,这项研究有力推动了碳纳米管在纳米器件方面的应用。准一维纳米丝和同轴纳米电缆是准一维纳米材料领域近年来的前沿和热点之一,中科院固体物理所利用溶胶凝胶与碳热还原相结合的新方法,首次合成了碳化钽(TaC)纳米丝外包覆绝缘体 SiO₂、TaC 纳米丝外包覆石墨、GaN 外包 BN,以及 GaN 外包 SiO₂ 纳米电缆,还合成了以 SiC 纳米丝为芯的纳米电缆,当前在国际上仅有少数研究小组合成了这种材料。近年来 Si₃N₄、SiO₂ 和 InN₃ 纳米线也是我国科技工作者率先合成的。利用软化学方法合成准一维纳米半导体材料,近年来引起了国际同行的注意,我国科技工作者也做了有显示度的工作。中科院化学所在利用仿生超双疏纳米结构二元协调界面的设计与合成技术上有新的突破,合成了大面积类荷叶结构的超双疏纳米碳管薄膜。我国科技工作者在有序纳米结构微阵列的制备技术上有新的推进,纳米线微阵列合成质量显著地提高,掌握了在纳米孔洞内生长单晶纳米线的基本条件,首次合成了纳米 In₂O₃、GaN、Bi 微阵列,研究了 Bi 纳米线微阵列的磁学性质和导电特性,受到了国外同行的重视,其中纳米硅单晶微阵列高分辨点阵线的研究很有特色。南京大学在体材料巨磁电阻研究领域做出了有显示度的工作,在 Zn_{0.5+y}Fe_{2.5-y}O₄/α-Fe₂O₃ 的结构中发现了低场巨磁电阻效应,在磁场为 0.5T,温度为 4.2K 时,这种复相材料的磁电阻高达 1380%。这属于首次发现,并对机理进行了卓有成效的讨论。继中科院物理所率先在国际上合成超长和超细碳纳米管以后,清华大学最近制备了世界上最长的纳米管。他们发展了生长超顺排碳纳米管阵列技术。所谓“超顺排”是指阵列中的碳纳米管由于表面洁净,碳管之间存在强的范德瓦尔斯力而紧密地平行排列在一起。他们发现从这种碳管阵列可以抽出连续的碳纳米管线。利用纳米管线制造灯丝和紫外偏振片已取得初步结果。这种纯的碳纳米管线经过适当的热处理,导电性和强度都得到很大的提高。这项研究成果为纳米碳管的应用奠定了基础。复旦大学化学系发展了分子自组装、模板导向和溶胶-凝胶化学的方法,研究了无机新材料的组成、结构、形貌的调控和控制。提出了浓胺体系合成新路线,首次合成了 5 种新结构

的微、介孔分子筛以及 10 余种新型纳米多孔聚合配合物分子筛材料,并实现了将这些自主创新的新型介孔分子筛材料试剂化,创造了一定的经济效益。该课题组还采用非离子嵌段共聚物表面活性剂为结构导向剂,成功地合成产率高、尺寸均一的介孔氧化硅单晶,还用介孔氧化硅材料为模板,合成了一批高度有序、多种结构的金属氧化物介孔材料。我国科技工作者还成功制备了硫化铋纳米管。大量研究表明,只有当物质结构为无限二维层状结构,层内为强的共价键或离子键结合,层间为弱的范德瓦尔斯相互作用时,如石墨、 Mo_2S_3 等才能制备成稳定的纳米管结构。该项工作的创新是采用纳米颗粒材料 S 和 Bi_2S_3 为原料,采用气相传输法成功地制备出了 Bi_2S_3 纳米管。 Bi_2S_3 纳米管的生长对于以往纳米管形成的卷曲机制的唯一性提出了挑战,从而拓宽了纳米管合成的范围,指出了构筑纳米管的前驱物并非仅局限在层状结构的二维材料,颗粒状粉体材料和准二维层状材料也可以作为前驱物合成纳米管。中科院有机固体重点实验室与美国 Akron 大学合作,提出了利用聚合物反应过程中形成的超分子“类模板”作用来实现导电高聚物纳米管自组装的新技术,并成功地制备出磺化碳纳米管(SCNT)掺杂的聚苯胺(PANI)纳米管,对于研究和开拓多功能复合纳米结构材料及其在纳米器件上的应用具有重要的科学意义。中科院硅酸盐所在介孔材料及其组装化学研究方面取得系列进展:首次制备出微米尺度上具有规则六方棱柱结构的介孔材料;在介孔材料孔壁中引入了微孔结构单元,成功地合成了高水热稳定性的立方相介孔材料,并进一步得到了具有高水热稳定性的中空立方相介孔球;研究发现装载有疏脲的介孔复合材料,具有非常强的对有害重金属离子的吸附能力和明显的吸附选择性;首次观察到室温条件下磷酸处理后氧化锆介孔材料的紫-蓝光发射。课题组还首创了孔道表面改性、氧化锆等介孔材料中,合成了各类 II-VI 及 II-V 族半导体、贵金属铂、金等的纳米团簇和纳米线。

2.2 应用研究

纳米材料应用研究也有良好的开端,纳米材料在各个领域的应用已取得了一些进展,有的技术产品陆续进入市场。一年来,在研发及技术产业化和商业化进程中涌现出几项有显示度的成果。山东省烟台市佳隆集团公司电子材料厂根据信息产业显示屏和显像管的需求,采用纳米技术合成了以纳米贵金属钎为主体的三元合金纳米粒子,发展了金属纳米粒子的表面修饰技术和分散技术,成功地获得了具有透明、导电和吸波功能的涂层材料,建立了年产 80t 的中试规模生产线,该产品通过了山东省科委组织的鉴定,并荣获山东省科技进步二等奖,技术水平居国际先进,产品已在国内和韩国市场销售,2001 年被评为烟台市上缴利税优秀产业。中国地质大学利用纳米插层技术成功地开发了超细高岭土产品,并实现了规模生产,具有片状结构的高岭土颗粒,每层厚度小于 80nm,比表面积大于 $59\text{m}^2/\text{g}$,平均粒度为 200~300nm,产品各项指标均优于国际同类产品。纳米插层技术改性的产品,具有良好的触变性、优越的力学性能、绝缘性和良好的吸波性,2001 年 10 月通过了湖北省科技厅组织的成果鉴定,其水平为国内、国际领先,该产品可以替代国际进口,满足了我国材料和传统产业对高档高岭土日益增长的需求。掺入稀土氧化物的 SnO_2 气敏传感器在深圳戴维莱公司开发成

功,并建立了规模生产线,产品陆续进入国际市场。该传感器对易燃、易爆炸的甲烷和 CO 气体,具有高灵敏度和高选择性,响应速度很快。该传感器产品可在室温下工作,突破了现有传感器只能在高温下工作的禁区,在工艺上无需设计加热装置,不但简化了工艺,而且降低了能耗,与现有甲烷和一氧化碳气敏传感器相比,能耗分别降低 1/5 和 1/50。该产品具有很强的抗其它气体干扰的能力,选择性好、耐候性强、稳定性高、寿命长,经长期考验,报警点保持不变。该产品已开始挤进国际市场。2002 年中科院物理所和长春物理所合作,以纳米碳管为发射源,制备了 5cm 场发射动态扫描显示屏,为设计新型场发射平板显示器件奠定了基础。

3 纳米材料和技术发展的趋势

纳米功能材料今后研究发展的趋势有如下几个方面:

(1) III-V 族和 II-IV 族纳米半导体阵列和纳米线的研究正在形成新的研究热点

这类纳米材料包括硫化物、硒化物、碲化物、氮化物、砷化物和磷化物,它们将在能量转化如光电器件、热电器件和纳米电子器件上有重要的应用前景。特别是下一代纳米电子器件和光电器件,要求高时间和空间分辨率、高密度存储、低能耗、尺寸小,因此纳米线和纳米阵列在这方面的应用有很大的潜力。在国防和民用两方面,未来对上述材料都有需求。在超高速、超高频、低功耗、低噪音器件和电路,特别是在光电子器件和光电集成方面有独特优势,它们的发展将会使通信、成像和信息处理等这些对于国民经济和国家安全至关重要的领域产生巨大技术进步。

(2) 纳米显示材料和纳米紫外光源材料

这类材料包括氮化镓、氮化铝、稀土氧化物和其它发光材料。进入新世纪,传统的 CRT 已完全满足不了需求,小至仪表、手机,大到数十平方米的公共显示装置,已经渗透到每家每户、街头、广场。其中,场发射纳米材料、阴极射线纳米显示材料、蓝光 LED 和白光 LED 的进一步发展将推动纳米显示材料的研发,新型纳米紫外光源材料研究的课题包括 P 型掺杂的氧化锌纳米材料和 P 型掺杂的氮化铝纳米材料;纳米荧光粉主要是以稀土氧化物为主体的纳米材料的研发;长余辉荧光材料也存在着巨大的市场潜力,当前主要是研发红光长余辉并延长余辉时间。

(3) 用于高密度存储的纳米材料和纳米结构

“超大容量信息存储”技术对科技进步、国民经济建设及军事科学技术现代化有举足轻重的影响。预计到 2005 年,单盘容量将达到 100GB,数据传输率高于 50MB/s,计算机外设存储容量超过 TB 量级(10^{12}B)。这样巨大的存储量,纳米结构和纳米线阵列、量子点阵列将发挥主导作用。2001 年,量子磁盘(由磁纳米线阵列组成)存储密度达到几百个 G,纳米光盘存储密度也会提高 1000 倍,纳米材料和结构在未来十年,在超大规模信息存储领域将唱主角。

(4) 封装材料和技术

SOP 系统涉及材料、电学、光学、力学、热学、机械学等诸多领域,要求材料介电常数低、热导率高、膨胀系数低、低损耗。纳米氮化铝与常规氮化铝和其它传统封装材料相比有明显的优

点,是下一代封装材料的主导材料之一,纳米氮化硅粉体材料、纳米棒和纳米线也是封装材料研发的重点之一,成本和价格低廉的纳米氮化铝制备技术也应予以重视。

(5) 太阳能转换材料

太阳能是同时解决环境和能源的重要材料之一,在未来20年也是清洁能源发展的一个方向。代替硅材料的下一代太阳能光电转化材料中,纳米氧化物和纳米铁酸盐等将占有重要地位,掺杂的纳米氧化钛、氧化亚铜、钛酸铅、铁酸锌等都是很有潜力的太阳能光电转换材料,上述材料纳米线阵列和纳米点阵列以及它们的复合体系在提高太阳能光电转换效率方面是硅材料所无法比拟的,但是价格较贵,实现商业化尚需努力。

(6) 高性能环境友好的纳米滤膜

纳米滤膜在环境保护和水处理及食品医药行业有重要的应用前景。该技术主要通过研发高性能精细复合纳滤材料和制备技术,开发出选择分离性高、抗污染性能好、耐溶剂性能好、不同孔径系列的高性能复合纳滤膜,提高纳滤膜对不同价态离子、不同分子量(200~2000)有机物以及有机物与无机盐的选择分离特性。纳米选择过滤技术是研究的前沿和重点,特别是对过滤物质的形状选择、电性选择和手性选择,目前国际上研究刚刚起步。纳滤膜研究中切入纳米技术是当务之急。

(7) 自组装功能材料

自组装是一种在无外来因素条件下形成超分子结构或介观超结构的过程,是近年来国内外最热门的研究领域之一。半导体、磁性颗粒、金属颗粒以及半导体化合物经过有机物的表面修饰,可以在硅衬底及其它衬底表面上形成各种花样,可以表现出单个颗粒和粉体材料不具备的新性能。在纳米生物器件、纳米敏感器件和纳米机器人组装器件等方面有重要的应用价值。最近,

日本科学家和美国科学家利用微生物自组装技术,并用金纳米粒子修饰,成功地在硅衬底上实现了纳米线条的刻蚀。功能自组装材料和自组装技术是当今纳米材料研究领域重要的方向。

(8) 电子陶瓷材料

新一代数字化和便携式电子产品发展对电子陶瓷材料和技术提出了一系列新的挑战,同时也使电子陶瓷成为一个创新十分活跃的领域——为了实现元件的小型化和多层化、薄层化,需要实现电子陶瓷的纳米化。目前单一多层陶瓷元件的层数可以达到500层,要求每层的厚度仅为 $2\mu\text{m}$,其陶瓷中的晶粒尺寸需要在100nm以下,而这一趋势在未来将进一步发展。此外,信息元件的高频化要求电子陶瓷具有更高的使用频率和更复杂的电磁响应结构,除进一步寻找具有良好高频特性的新型陶瓷材料外,以微波带隙或左手材料为基础的具有特殊设计结构的材料已经出现。

(9) 纳米传感材料和器件

从90年代中后期开始,由于采用了许多最新的材料制备技术、半导体技术、MEMS技术、光电技术、生物技术等,使多功能、集成化的传感技术得到迅速的发展。纳米技术与传感技术的结合,将把下一代传感技术推向一个新的阶段,原件的小型化、高密度集成对纳米材料有迫切的需求,纳米材料奇异的特性又为下一代传感器件的发展奠定了基础。目前纳米智能和传感材料主要有气敏系列是以纳米氧化锡为基础,加上纳米稀土氧化物,大大提高了气敏的选择性和灵敏度,温敏系列器件是以纳米硫化物、碲化物和锡化物为主体,掺杂Ⅲ族元素和碱金属等,纳米技术与传统传感技术的结合,发展下一代传感器件,一定会对工业生产、科学研究、环境检测、卫生医疗及军事工业等诸多方面的发展发挥重要作用。

纳米材料

- 碳纳米管及纤维
- 功能纳米粉及薄膜
- 纳米复合材料

可溶性碳纳米管的大规模制备*

秦玉军 刘璐琪 武 伟 郭志新 朱道本

(中国科学院化学研究所, 北京 100080)

摘要 提出了一种大规模制备可溶性碳纳米管的有效而简便的方法。对制备的可溶性碳纳米管进行了表征,并测定了可溶性碳纳米管在多种有机溶剂中的溶解度以及碳纳米管在可溶性碳纳米管中的含量。

关键词 大规模 可溶性碳纳米管 溶解度

Large Scale Preparation of Solubilized Carbon Nanotubes

QIN Yujun LIU Luqi WU Wei GUO Zhixin ZHU Daoben

(Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract We report here a method that can easily prepare large quantities of solubilized carbon nanotubes. The solubilized carbon nanotubes prepared by the method were characterized and their solubilities in a variety of organic solvents as well as the percentage content of tubes in the solubilized samples was determined.

Key words large scale, solubilized carbon nanotubes, solubility

0 前言

自从碳纳米管(Carbon Nanotubes)1991年^[1]被发现以来,由于其独特的力学、电学等性能而受到广泛关注^[2]。碳纳米管在场发射材料、光电器件、光限幅材料及高强复合材料等方面都有良好的应用前景。然而,碳纳米管在溶剂里的不可溶解性以及聚合物里很差的相容性和分散性极大地限制了碳纳米管的研究和应用开发。通过共价或非共价方法对碳纳米管进行化学修饰是克服以上困难的有效途径,并且已经取得了很好的结果^[3]。例如,Haddon^[4]等利用酸切割碳纳米管上的羧基进行酰氯化反应,然后再与长链胺反应,首先得到了能溶于普通有机溶剂的碳纳米管。随后,很多研究组^[5~8]也用共价或非共价的方法得到了能溶于有机溶剂或水的碳纳米管,为碳纳米管的基础研究和应用开发开拓了新的领域。然而,利用这些方法只能在实验室制备少量的可溶性碳纳米管,难以满足实际应用的需要,特别是制备碳纳米管/聚合物复合材料的需要。

本文报道一种大规模制备可溶性碳纳米管的方法,该法不但能在实验室实现可溶性碳纳米管的大规模制备,而且还可以方便地推广到工业生产中。我们对Haddon报道的制备可溶性碳纳米管的方法进行了改进,通过引进两个提取器简化了可溶性碳纳米管的制备和分离过程,在实验室成功地一次制备了几十克可溶性碳纳米管。单壁碳纳米管(Sing-walled Carbon Nanotubes, SWNTs)和多壁碳纳米管(Multi-walled Carbon Nanotubes, MWNTs)均可以通过我们的方法实现在诸多溶剂中的溶解。但是由于单壁碳纳米管价格昂贵,近期很难实际应用,而多壁碳纳米管现在已经能用化学气体沉积(CVD)法大

规模制备,价格相对较低,因此,可溶性多壁碳纳米管的大规模制备更具实际意义。本文主要侧重可溶性多壁碳纳米管的制备、分离和表征,并确定了可溶性多壁碳纳米管在多种有机溶剂中的溶解度以及碳纳米管在可溶性碳纳米管中的含量。

1 实验部分

多壁碳纳米管是用CVD法制备,并根据文献[9]的方法进行纯化:将50 g原料多壁碳纳米管(r-MWNTs)在500 ml浓硝酸中加热回流24h,离心后用去离子水将沉淀洗至接近中性。将得到的纯化后的多壁碳纳米管(p-MWNTs)在50℃真空烘箱中干燥过夜,然后在500 ml新蒸的氯化亚砷中加热回流24h使碳纳米管表面的羧基转化成酰氯。产物离心后得到的固体物用无水四氢呋喃多次洗涤,然后经真空烘箱干燥,所得固体与30 g十八胺(octadecylamine, ODA)混合后在氮气保护下,加热到80℃搅拌反应96h。产物冷却后放入提取器,用300 ml乙醇提取未反应的十八胺,24h后换用300 ml氯仿提取可溶性碳纳米管(s-MWNTs)。24h后将氯仿溶液浓缩干燥,得到十八胺修饰的可溶性碳纳米管(s-MWNTs)约20 g。

2 结果与讨论

2.1 制备

自从Haddon首次实现通过酸切割碳纳米管上的羧基来制备可溶性碳纳米管以来,很多研究组也用类似的方法制备了多种可溶性碳纳米管。此类反应虽然简单,但在具体操作上却比较繁琐,只能得到毫克数量级的产物。比如在除去未反应的胺的时候,一般采用乙醇洗涤并离心的方法,为了彻底除净胺,通常会

* 国家自然科学基金(50203015)、科技部“973”(TG2000077500)、中国科学院“百人计划”以及中国科学院知识创新工程资助项目

秦玉军:博士研究生,主要从事碳纳米管的化学修饰研究;郭志新:研究员、博士生导师,主要从事碳纳米材料的功能化及相关性质研究 电话:010-62567034,电子邮件:gzhixin@iccas.ac.cn

借助于超声,但可溶性碳纳米管很容易在超声时悬浮在乙醇中,难以离心使其沉淀。分离可溶碳纳米管的常规方法是高压过滤,很容易导致滤膜孔堵塞而难以过滤。我们利用提取器方便地解决了这些问题,不但简化了实验过程,而且实现了可溶性碳纳米管的大规模制备,还能节约溶剂。首先,我们用乙醇作提取剂方便有效地除去产物中没有反应的胺;其次,只需少量的氯仿就能将大量的可溶性碳纳米管分离出来。未反应的碳纳米管还可以回收利用。整个过程示意图如图1所示。

2.2 表征

TEM(透射电子显微镜)观察是最为直观的证明溶液中含有碳纳米管的方法。如图2(a)所示,r-MWNTs比较长($>10\mu\text{m}$),分散性较差,并纠缠在一起。而p-MWNTs(图2(b))的平均长度约为 $2\mu\text{m}$,并且管的形貌保持较好。s-MWNTs(图2(c))的长度及形貌则与p-MWNTs很相似。

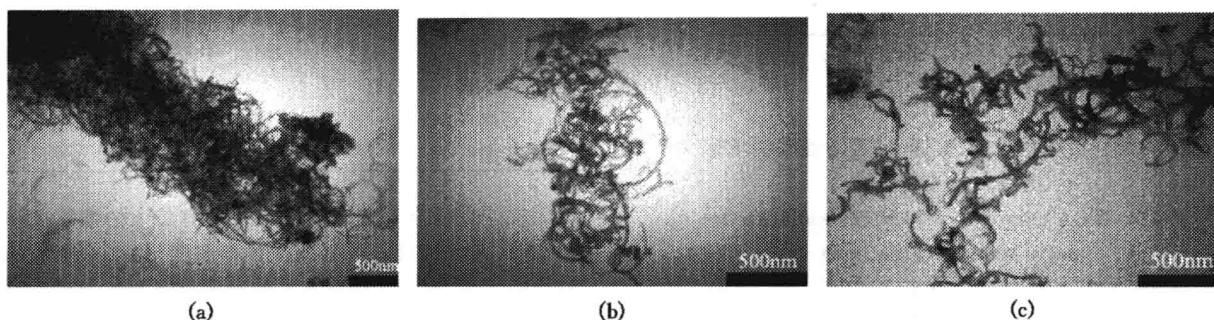


图2 原料(a)、纯化后(b)和可溶性碳纳米管(c)的TEM照片

Fig. 2 TEM images of r-MWNTs(top), p-MWNTs(middle), and s-MWNTs(bottom).

s-MWNTs的红外光谱也清楚地显示了官能团的存在。例如,2922和 2851cm^{-1} 处的峰来源于烷基链上的C-H伸缩振动。 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动则出现在 1640cm^{-1} 。 1574cm^{-1} 和 1466cm^{-1} 的峰则分别归于纳米管的C=C伸缩振动和烷基链的C-H弯曲振动。

r-MWNTs、p-MWNTs和s-MWNTs的拉曼光谱如图3所示。所有的谱图具有相同的模式,表明可溶并没有影响纳米管的石墨层结构^[10],这与TEM的结果相吻合。一阶拉曼光谱在 1577cm^{-1} (G lines)的强吸收带来源于质子高频 E_{2g} -一阶模,在 1326cm^{-1} (D lines)出现的杂化诱发峰可能是弯曲石墨层上的缺陷引起的。

2.3 纳米管含量的确定

我们用元素分析来确定s-MWNTs中纳米管的含量。元素分析结果为:C85.85%、N1.55%、H4.75%。尽管由于纳米管的热稳定性导致纳米管不能充分燃烧,但我们可以以样品中氮的含量作为标准来进行推算。因为一个氮原子对应一个烷基长链($\text{C}_{18}\text{H}_{37}$),而 $\text{N}/\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ 为0.055,所以1.55%的氮含量对应烷基长链($\text{C}_{18}\text{H}_{37}$)的含量约为28%。因此,酰胺长链的含量约为30%,那么纳米管的含量则约为70%

纳米管的含量同样可以用热重分析(TGA)来推断。如图4所示,p-MWNTs的热分解曲线在 460°C 有一个转折,表示纳米管在此温度开始分解,这与以前文献报道^[11]的基本一致。而

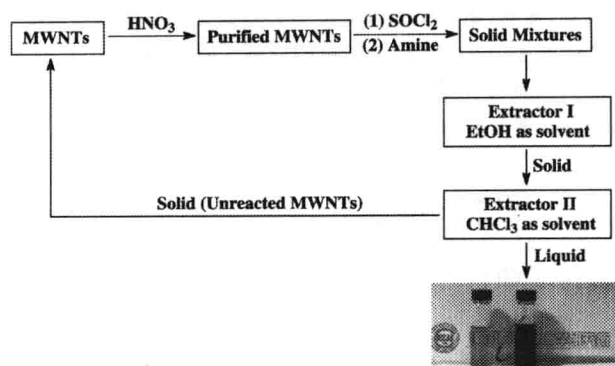


图1 可溶性碳纳米管大规模制备流程示意图

Fig. 1 Flow chart of large scale preparation of solubilized MWNTs.

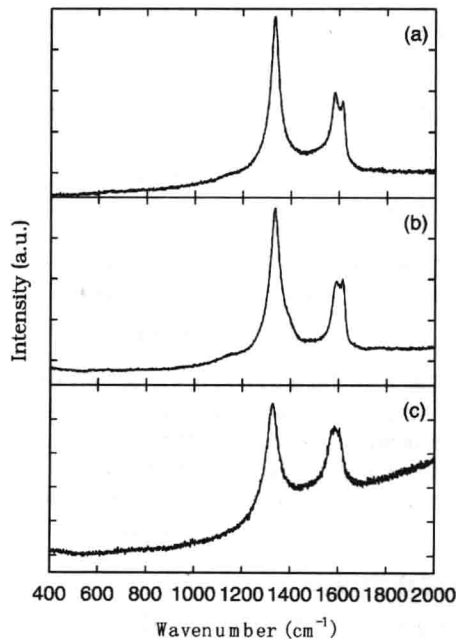


图3 原料(a)、纯化后(b)和可溶性碳纳米管(c)的拉曼光谱
Fig. 3 Raman spectra of r-MWNTs(a), p-MWNTs(b), and s-MWNTs(c).

s-MWNTs的热失重曲线则分别在 250°C 和 460°C 出现两个