

第二届百种中国杰出学术期刊

ISSN 1005-023X

CN 50-1078/TB

材料导报

2004

Materials Review

第18卷10月专辑Ⅲ

纳米与新材料专辑Ⅲ

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

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 Ⅲ

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	张立德	袁 桐	高战军	盛海涛	鄂吉胜
彭艳萍	董建华	谢佑卿	阙端麟	潘 伟	熊惟皓

特邀编委（以姓氏笔画为序）：

千 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

2004 年 10 月

正极材料掺杂与表面改性的研究进展	赵 昆 钟 辉(266)
掺杂 LaMnO_3 体系的磁性和热性研究进展	尹荔松 周克省 张进修(269)
具有钙钛矿结构的 SOFC 用电解质材料的最新研究进展	余小燕 吕小红 卢明杰等(272)
隧道构造锰氧化物合成及应用	崔浩杰 冯雄汉 谭文峰等(277)
用于空调节能建筑的相变材料及特性	沈艳华 徐玲玲 温 勇等(280)
惯性约束聚变靶丸的研究进展	门艳茹 桑晓明 杨贤金等(284)
粉煤灰微珠深加工利用的研究分析	杨久俊 海 然 张 磊等(287)
尖晶石 LiMn_2O_4 的合成和电化学性能研究	宋庆贺 曹高劼 赵新兵(291)
掺杂 LaGaO_3 基电解质的 Sr-、Mg-掺杂量与相结构的关系	袁玉鹏 晁 晟 汪 灿等(294)

电、磁功能材料

氮化硅薄膜的制备方法及其主要应用	张化福 祁康成 吴 健(298)
BST 铁电薄膜的制备及其性能的研究进展	邱 滢 胡文成 李元勋等(301)
稀土巨磁致伸缩材料的特性及应用研究进展	李恒菊 李银祥(304)
自蔓延高温合成辅助制备锆铁氧体预烧料的研究	周丹丹 刘 颖 高升吉等(307)
掺杂对类金刚石薄膜性能的影响	王立达 刘贵昌 邓新绿(310)
铜钨(钼)薄膜的结构演变及性能	林良武 周灵平 孙心璠等(313)
AlN 陶瓷注射成形的关键因素	徐征宙 曲选辉 秦明礼等(317)
Al_2O_3 基复合陶瓷的研究进展	钟润牙 王 皓 张金咏等(321)
Bi 基焦绿石结构陶瓷的介电频率特性	骆新江 王晓翠 杜慧玲(324)
煅烧温度对 $\text{Sn}(\text{Sb})\text{O}_2$ 包覆 TiO_2 导电粉性能的影响	彭光怀 丹青荣 陈 丹等(327)
电容器级中压高比容钽粉的特性	张春雷 陈学清 赵德强等(330)
低温燃烧合成制备 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的热力学计算	魏坤霞 赵昆渝(332)
环氧塑封料的韧性研究	李立新(335)
钽铌萃取残液中钽的回收	罗 岚 罗会秋(338)

结构功能材料

Fe_3Al 金属间化合物性能特点及熔制工艺研究	杨思一 吕广庶 陈慧民等(340)
Ni-Ti 形状记忆合金薄膜的最新研究	秦桂红 严 彪(342)
镁基轻质合金的发展	叶呈武 刘志义 许晓娉等(345)
快速凝固镁合金的研究进展	傅定发 张 辉 夏伟军等(348)
尖晶石型氧化铝材料高温抗氧化性能研究进展	栗海峰 王玺堂 范力仁等(351)
ZrO_2 基陶瓷复相材料的研究进展	冯春霞 陈建华 张其土(355)
长柱状 $\alpha\text{-Sialon}$ 形成机理及其影响因素	桑绍柏 李亚伟 李 楠(358)
耐磨锰钢的变质处理及其研究进展	陈鹭滨 吕宇鹏 朱瑞富(361)
Zn-Al-Cu-Mg 合金气焊接头显微组织的分析研究	刘秀忠 邹增大 杨德新(364)
火焰热喷涂方法制备金属粉末的研究	冯拉俊 梁天权 惠 博(367)
烟气腐蚀油套管物膜试验研究	吕祥鸿 赵国仙 杨延清等(370)
全复合裙用编织布浸胶工艺研究	邓 杰 刘建超(373)

相关材料生产、检测及设备企业简介(略)

材 料 导 报

Materials Review

10 月专辑

2004 年 10 月 25 日出版

ISSN 1005-023X

CN 50-1078/TB

渝新出版(专、增)刊(2004)字第 2 号

指导单位: 科学技术部高新技术发展及产业化司

主办单位: 国防科工委科技与质量司

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

matrev@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



Johnson Matthey

世界先进材料技术的引导者



Johnson Matthey的铂金加工业——Noble Metals是世界铂金系列制品市场领先的供应厂商。Johnson Matthey 以其现代化的生产方法，高质量标准，产品可靠性，先进的技术辅助设备和独特的用户服务水准，作为一家可信赖公司赢得了令人羡慕的信誉，已成为工业界可靠的合作伙伴。

Johnson Matthey对产品开发的宗旨是为使其用户获得更高质量的产品，更低的操作成本，更长的部件寿命以及最佳的价值。Johnson Matthey的主要产品范围包括：

ACT™铂金涂覆制品

在陶瓷表面上涂覆铂金有助于玻璃生产厂家改进玻璃质量，延长陶瓷寿命，减少停工和降低成本。从搅拌棒、料环到挡砖和拉管锥，ACT™始终为玻璃工业提供保护陶瓷表面的最有效的低成本方法。



加工

可用ZGS高强铂金合金为玻璃工业进行特种加工；可加工单晶制品生产用的铂和铱坩锅；可为许多高技术应用中的铂金实验室设备和各种板、管制品进行加工。

丝

Johnson Matthey的丝制品达到了最高级别的工业标准，并能提供直径0.01mm以下的各种尺寸。

Johnson Matthey的高质量丝的应用包括热电偶、

RTDs、气敏传感器、电加热元件及引擎火花塞。



医用

Johnson Matthey是医疗仪器和设备中高质量贵金属部件的全球领先生产者，如显示带、导管、金属薄片和各种机械部件。



如欲详细了解我们的产品范围、服务及对您的公司能提供何种技术支持，请立刻联系 Johnson Matthey，或者，访问我们的网站：

www.noble.matthey.com

Contacts: George Zhu, Shanghai - 86 21 6219 7041 email - zhug@matthey.com

Simpson Lo, Hong Kong - 852 2738 0380 email - los@matthey.com

中国纳米测量仪器专家



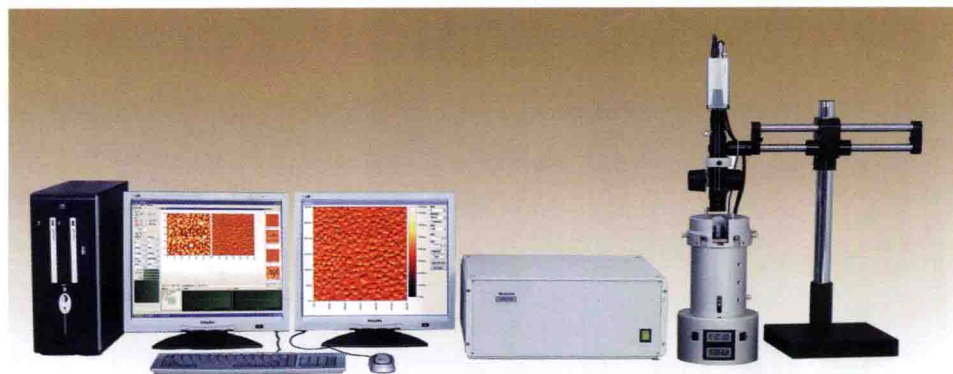
中国科学院化学研究所本原纳米仪器有限公司
www.spm.com.cn



性能指标

- 分辨率:
STM: 横向 0.13nm 垂直 0.01nm
AFM: 横向 0.26nm 垂直 0.1nm
- 探针激励信号:
振幅为0~2V; 频率为DC~1000kHz, 32-bit分辨率
- 电流检测灵敏度: $\leq 10\text{pA}$

- 集成原子力显微镜 (AFM)、摩擦力显微镜 (LFM) 和扫描隧道显微镜 (STM)
- 原子力显微镜具有接触、轻敲、相移成像等多种工作模式
- 具有I-V曲线和力曲线等测量分析功能
- 具有图形刻蚀模式和矢量扫描模式的纳米加工技术
- 样品尺寸增大至直径4.5cm、厚度2.5cm
- 操作简便, 只需要更换探针架, 即可切换于STM和AFM等模式
- 全数字控制的参数设置和采集
- 系统状态、仪器类型、扫描器和探针架参数智能识别和控制
- 数字控制反馈回路
- 16-bit分辨的A/D和D/A, 多路同步数据采集和实时显示
- 基于Windows 9X/ME/2000/XP的在线控制软件和后处理分析软件
- 计算机操作接口全程在线式帮助及智能提示
- 扫描图像BMP/TIFF全兼容文件格式, 当前全部工作环境参数同步保存
- 本底及比例的实时调整
- 实时定点测试功能
- 可连续采集、存储和重现动态过程
- 方便的鼠标控制扫描区域平移、剪切功能, 扫描角度连续可调
- 多种样品倾斜度实时校正功能
- 样品粒度和粗糙度自动分析



支持图形化纳米刻蚀功能



以氧化法图形刻蚀
将中国科学院院徽
刻蚀在 Si(111) 上
得到的AFM象

了解更多关于本原产品的信息,

请访问:

或致电:

<http://www.spm.com.cn>

800-830-3560

中国科学院化学研究所本原纳米仪器有限公司
免费热线电话: 800-830-3560
电子邮件: s@spm.com.cn
<http://www.spm.com.cn>

前 言

新材料作为高新技术的重要组成部分,是高新技术产业发展的基础和先导,是现代工业的关键技术,因此各国都相当重视新材料的研究和发展。中国新材料的发展势头从研究论文的数量乃至质量的逐年大幅度提升,以及涉猎面的不断扩大都可见一斑。尤其在纳米科技方面我国近年发表的相关论文数量已占世界第二位,纳米科技的发展已被认为是我国赶上世界经济发展的一个不可多得的机遇。纳米材料是纳米科技的一个重要方面,同时也是新材料的重要领域,更为重要的是它正带来一场革命性的新变化。

纳米及新材料的研发日趋活跃,新技术新成果层出不穷,《材料导报》面对中国材料界硕果累累的研究与成果真希望能对每一个成果、每一项技术都跟踪作深入报道。但限于篇幅,也鉴于本刊的综合性特点,深感意犹未尽。为此,我们特为编辑了“纳米与新材料专辑 III”,对现阶段的几个热门课题作了相对集中的深入报道。本辑收集有论文 100 余篇,保持了“纳米与新材料专辑 I 和 II”的格式,内容包括进展评述、论文报道、市场分析等,重点专题有“光催化技术与材料”、“低维纳米材料”、“生物、化工新材料”和“能源与环境新材料”等,从一个侧面反映了国内该领域的最新研究进展和成果。希望通过这些专题报道给相关人员以互相交流的平台,给有兴趣的读者以相对集中的了解,给材料业界以快捷方便的查询。

反映材料动态,开阔科学视野;评述科技进展,激发创新意识;分析技改方法,提高技术素质;探讨产业途径,推动产研进步是本刊始终致力的目标。为深入关注热门课题的进展,鼓励学术争鸣,促进产业化进程,我们将把“纳米与新材料专辑”作为系列特刊延续下去,每年定期出版两册。内容在跟踪重点与热门课题的基础上,坚持以研究、产业进展评述;新成果、新技术报道;应用市场分析;和相关企业介绍为基本格调,结合研究与市场的需求作更深入有效的探讨。愿为研究与产业创建一个交流、互进的平台,为广大读者提供一些有用的资料,并希望得到材料界的认同和支持。欢迎各材料研究与生产人员及企业积极参与,为促进中国新材料的发展作出各自的贡献。

编 者

2004 年 10 月 10 日

目 次

前言	编者(1)
----------	-------

纳米材料

纳米合成材料与技术

有机-无机杂化材料的制备方法	易昌凤 朱严谨 徐祖顺(2)
陶瓷材料纳米改性进展	梁在国 熊惟皓 雷 燕等(6)
现代烧结技术在制备超细、纳米 CuCr 合金中的应用	刘 芳 周科朝 何捍卫等(10)
单相和多相纳米晶材料的粗化	吴志方 曾美琴(14)
纳米晶金属材料塑性变形及超塑性行为研究进展	刘 伟 唐永建 楚 广(17)
胶体化学法合成半导体量子点的研究进展	张建兵 张道礼(21)
激光辅助制备低维纳米材料的研究进展	祁瑛媛 陈 文 麦立强等(24)
反相微乳技术在纳米粒子制备中的应用	彭春玉 旷亚非 周海晖(27)
纳米氧化镁制备技术的展望	周向阳 杨 宇 刘宏专(31)
超临界 CO ₂ 抗溶剂制备无机化合物——醋酸镁纳米颗粒过程的研究	申延明 吴 静 刘东斌等(33)
激光熔覆制备含 SiC 纳米晶须结构涂层的研究	陆英艳 赵剑峰 黄因慧(36)

光催化技术与材料

光解水制氢的可见光催化材料的研究进展	冉 锐 吴晓东 翁 端(39)
纳米 TiO ₂ 的掺杂及与多孔材料复合技术的进展	许德平 黄正宏 张晓勇等(43)
纳米 ZnO 的光催化和光致发光性能	支华军 贺 英(47)
溶胶-凝胶法制备纳米 TiO ₂ 技术的研究进展	魏绍东(50)
纳米抗菌材料的研究	陈宝书 栾道成(54)
纳米 TiO ₂ 光催化氧化灭菌的研究进展	马建权 姚亚东 尹光福等(58)
TiO ₂ 薄膜亲水性机理及改善方法的研究进展	王玉玲 许启明 赵 鹏等(61)
TiO ₂ 光催化反应器处理污水的研究现状及其发展趋势	亓建伟 姚亚东 尹光福等(65)
纳米二氧化钛光催化作用及在涂料中的应用	孙作风 黄婉霞 吴健春等(68)
掺杂 TiO ₂ 纳米膜光催化性能的研究进展	贺蕴秋 郑 江(71)
NVD 法制备 TiO ₂ 薄膜及形貌的研究	李玉华 陈敬超 鲜春桥等(74)
氨气热处理对 TiO ₂ 自组装薄膜光催化性能的影响	陈顺利 刁训刚 孙 裔等(77)
Pb ²⁺ 改性 TiO ₂ 薄膜性能的研究	肖 鹏 张云怀(81)
离子掺杂对纳米 TiO ₂ 薄膜光催化活性的影响研究	陈建华 王晓林 赵翠华等(83)

低维纳米材料

一维纳米材料的研究进展	胡海华 曹小华(86)
一维纳米材料的声子特性研究	李新梅 徐 慧(90)
一维 Si 纳米材料的研究进展	艾 飞 刘 岩 周燕飞等(93)
一维氧化钨纳米材料的制备与应用	王世良 贺跃辉 汤义武等(98)
碳纳米纤维制备的研究进展	张 勇 唐元洪 裴立宅等(102)
碳纳米管的化学修饰	王 彪 孙 颖 王华平等(106)
碳纳米管的电学特性及应用	陈金菊 冯哲圣 杨邦朝(109)
碳纳米管在摩擦材料中的应用	刘 政 雷 蕾 赵 素(112)
金属纳米线的阶边精饰合成法及应用	苑 娟 肖耀坤 胡波年等(115)

纳米粉体及应用

应用反胶团体系制备纳米粒子的形态控制	覃丽生 张书政 龚克成(119)
纳米贵金属粒子的性质、制备与应用	李 娜 庄国波 曾 钊等(122)

纳米金刚石的研究与应用现状	罗立群 张泾生 朱永伟(127)
碳包纳米氧化锆粉粒对陶瓷显微结构的影响	闫翠芬 张晓芸 李小莉等(132)
常压干燥制备 SiO ₂ 气凝胶的研究进展	张 勇 陈一民 谢 凯(135)
纳米氧化锌的制备及应用	沈 毅 沈上越 李 珍(137)
超细铜粉的制备与应用	王晓霞 叶红齐 苏 周等(140)
工业产品制备纳米级钕铁氧体及其微波性能的研究	卓长平 张 雄(143)
微米/纳米 TiO ₂ 对高频 MnZn 功率铁氧体的影响	余 忠 兰中文 葛长春等(147)
Nb ₂ O ₅ -CoO-La ₂ O ₃ 复合掺杂的 BaTiO ₃ 基粉体改性研究	王悦辉 庄志强(150)
锐钛矿型 TiO ₂ 纳米粉的燃烧法合成与表征	储 刚 翟秀静 符 岩等(153)

纳米复合材料

聚合物基金属纳米复合材料的研究进展	夏先平 蔡水洲 谢长生(156)
模板法制备纳米无机物/聚合物复合膜研究进展	曹 渊 陶长元 杜 军等(160)
纳米 CdS/有机高分子复合材料的研究进展	柯昌美 汪厚植 金义凤等(163)
碳纳米管/陶瓷基复合材料研究进展	于志云 孙康宁 李爱民等(167)
碳纳米管/聚合物基复合材料的研究现状和发展动态	郑亚萍 田 威(170)
无机纳米粒子的表面改性及其在聚合物填充改性中的应用进展	李 波 王华林 翟林峰等(173)
催化剂种类对纳米洋葱状富勒烯形成的影响	章海霞 王晓敏 刘旭光等(175)
协同模板机理合成六方介孔分子筛[Ti]-MCM-41	吴秀文 马鸿文 杨 静等(177)

新材料与新技术

新技术

陶瓷胶态成型方法新进展	李淑静 李 楠(182)
超音速火焰喷涂技术的现状及展望	王引真 石建稳 李小龙(186)
机械合金化技术在功能材料中制备的应用	徐红梅 严红革(189)
等离子束表面冶金技术冶金过程研究	刘邦武 李惠琪 张丽民等(192)
DC-Plasma-Jet 表面冶金技术研究	李惠琪 李惠东 李 敏等(194)
自蔓延高温合成技术的局限性及其对策	张少冲 严有为(198)
深过冷合金中的晶粒细化	陈 辉 蒲 健 肖建中(201)
微观相场合金显微组织模拟研究进展	褚 忠 陈 铮 王永欣等(204)
Nb-Mo-W-Zr-C 系富 Nb 角相图评估	高小威 夏长清(207)
复合电沉积在制备透射电镜试样上的应用	闫时建 田文怀(212)

生物、化学材料

组织工程三维多孔支架材料制备技术的研究现状	丑修建 陈庆华(216)
组织工程多孔支架的快速成型制造	吴景梅 吴若峰(219)
PHA 及其复合材料在组织工程中的研究进展	陈献新 郑裕东 王迎军等(221)
医用钛合金骨移植材料的研究现状	陶 姗 蒋业华 周 荣等(224)
激光防护材料的发展及研究现状	关 铭 高祀建 王晓霞(227)
高吸水树脂吸水机理的探讨	李云龙 林松柏 肖春妹(230)
丙烯酸改性水性聚氨酯的制备方法研究进展	李芝华 邹花元(233)
聚合配方与工艺对玻璃离子水门汀抗压强度的影响	王 瑾 巴晓兰 程为庄(237)
治癌用 Fe ₂ O ₃ -CaO-SiO ₂ 基铁磁性微晶玻璃的研究现状	向其军 卢安贤 贾 明(240)
溶胶凝胶法制备钛基羟基磷灰石涂层	李宝娥 罗宏杰(243)
两亲聚合物用于苯乙烯乳液聚合动力学研究	周晓东 郭 玉 古国华等(247)
化学介质对 PBO 纤维统计强度的影响	马春杰 宁荣昌 李 琳(250)
电气石加工工艺研究及其在功能纤维上的应用	钟正刚 吕 方 王寅生等(253)

能源、环境材料

锂离子电池合金负极材料的研究进展	赵铭株 汪 飞 宋晓平(255)
锂离子电池正极材料 LiFePO ₄ 的研究进展	罗文斌 李新海 张 宝等(259)
锂离子电池正极材料 Li _{1+x} V ₃ O ₈ 的改性研究进展	曹笃盟 李志友 周科朝(263)

正极材料掺杂与表面改性的研究进展	赵 昆 钟 辉(266)
掺杂 LaMnO_3 体系的磁性和热性研究进展	尹荔松 周克省 张进修(269)
具有钙钛矿结构的 SOFC 用电解质材料的最新研究进展	余小燕 吕小红 卢明杰等(272)
隧道构造锰氧化物合成及应用	崔浩杰 冯雄汉 谭文峰等(277)
用于空调节能建筑的相变材料及特性	沈艳华 徐玲玲 温 勇等(280)
惯性约束聚变靶丸的研究进展	门艳茹 桑晓明 杨贤金等(284)
粉煤灰微珠深加工利用的研究分析	杨久俊 海 然 张 磊等(287)
尖晶石 LiMn_2O_4 的合成和电化学性能研究	宋庆贺 曹高劼 赵新兵(291)
掺杂 LaGaO_3 基电解质的 Sr-、Mg-掺杂量与相结构的关系	袁玉鹏 晁 晟 汪 灿等(294)

电、磁功能材料

氮化硅薄膜的制备方法及其主要应用	张化福 祁康成 吴 健(298)
BST 铁电薄膜的制备及其性能的研究进展	邱 滢 胡文成 李元勋等(301)
稀土巨磁致伸缩材料的特性及应用研究进展	李恒菊 李银祥(304)
自蔓延高温合成辅助制备锆铁氧体预烧料的研究	周丹丹 刘 颖 高升吉等(307)
掺杂对类金刚石薄膜性能的影响	王立达 刘贵昌 邓新绿(310)
铜钨(钼)薄膜的结构演变及性能	林良武 周灵平 孙心璠等(313)
AlN 陶瓷注射成形的关键因素	徐征宙 曲选辉 秦明礼等(317)
Al_2O_3 基复合陶瓷的研究进展	钟润牙 王 皓 张金咏等(321)
Bi 基焦绿石结构陶瓷的介电频率特性	骆新江 王晓翠 杜慧玲(324)
煅烧温度对 $\text{Sn}(\text{Sb})\text{O}_2$ 包覆 TiO_2 导电粉性能的影响	彭光怀 冉青荣 陈 丹等(327)
电容器级中压高比容钽粉的特性	张春雷 陈学清 赵德强等(330)
低温燃烧合成制备 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的热力学计算	魏坤霞 赵昆渝(332)
环氧塑封料的韧性研究	李立新(335)
钽铌萃取残液中钽的回收	罗 岚 罗会秋(338)

结构功能材料

Fe_3Al 金属间化合物性能特点及熔制工艺研究	杨思一 吕广庶 陈慧民等(340)
Ni-Ti 形状记忆合金薄膜的最新研究	秦桂红 严 彪(342)
镁基轻质合金的发展	叶呈武 刘志义 许晓娉等(345)
快速凝固镁合金的研究进展	傅定发 张 辉 夏伟军等(348)
尖晶石型氧氮化铝材料高温抗氧化性能研究进展	栗海峰 王玺堂 范力仁等(351)
ZrO_2 基陶瓷复相材料的研究进展	冯春霞 陈建华 张其土(355)
长柱状 $\alpha\text{-Sialon}$ 形成机理及其影响因素	桑绍柏 李亚伟 李 楠(358)
耐磨锰钢的变质处理及其研究进展	陈鹭滨 吕宇鹏 朱瑞富(361)
Zn-Al-Cu-Mg 合金气焊接头显微组织的分析研究	刘秀忠 邹增大 杨德新(364)
火焰热喷涂方法制备金属粉末的研究	冯拉俊 梁天权 惠 博(367)
烟气腐蚀油套管物膜试验研究	吕祥鸿 赵国仙 杨延清等(370)
全复合裙用编织布浸胶工艺研究	邓 杰 刘建超(373)

相关材料生产、检测及设备企业简介(略)

材 料 导 报

Materials Review

10 月专辑

2004 年 10 月 25 日出版

ISSN 1005-023X

CN 50-1078/TB

渝新出版(专、增)刊(2004)字第 2 号

指导单位: 科学技术部高新技术发展及产业化司

主办单位: 国防科工委科技与质量司

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

matrev@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

Preface Editor(I)

NANOMATERIALS

Nanometer Synthetic Material & Technology

Preparation of organic-inorganic hybrid materials	Yi Changfeng et al(2)
The present status of nano-modification on ceramics	Liang Zaiguo et al(6)
The use of modern sintering techniques in the fabrication of superfine and nano-grained CuCr alloy	Liu Fang et al(10)
The coarsening of monophase and multiphase nanocrystalline materials	Wu Zhifang et al(14)
Research progress in ductility and superplasticity of metal nanocrystalline materials	Liu Wei et al(17)
Synthesis of colloidal semiconductor quantum dots	Zhang Jianbin et al(21)
Progress in research on the low-dimensional nanomaterials preparation by laser method	Qi Yanyuan et al(24)
Application of reverse microemulsion technology in preparing nanoparticles	Peng Chunyu et al(27)
Prospect of nano-magnesia preparation technology	Zhou Xiangyang et al(31)
Preparation of magnesium acetate nanoparticles using supercritical CO ₂ antisolvent	Shen Yanming et al(33)
The study of structural coating with nanometer SiC whiskers fabricated via laser-cladding	Lu Yingyan et al(36)

Photocatalysis Technology & Material

Research progress of visible-light photocatalysts in hydrogen production by water splitting	Ran Rui et al(39)
Development of nano-sized titanium dioxide regarding doping and compounding with porous materials	Xu Deping et al(43)
Photocatalysis and photoluminescence of ZnO nanomaterials	Zhi Huajun et al(47)
Progress in preparation technology for nanometer TiO ₂ by sol-gel method	Wei Shaodong(50)
Research of the nano antibacterial materials	Chen Baoshu et al(54)
Progress in study of disinfection of nano-TiO ₂ photocatalytic oxidation	Ma Jianquan et al(58)
Research on the mechanism and improvement ways of the hydrophilicity of TiO ₂ thin film	Wang Yuling et al(61)
Progress in study of titanium dioxide photocatalytic reactor in effluent treatment	Qi Jianwei et al(65)
Effect of nanometer TiO ₂ 's photocatalysis and its application in coatings	Sun Zuofeng et al(68)
Progress of study on the photocatalytic performance of doped nano-TiO ₂ film	He Yunqiu et al(71)
Fabrication of titanium dioxide function film by NVD and study of microstructure	Li Yuhua et al(74)
Influence of heat treatment under NH ₃ atmosphere on the photocatalytic activity of self-assembled TiO ₂ thin films	Chen Shunli et al(77)
Studies on the TiO ₂ nanometer thin films modified by Pb ²⁺	Xiao Peng et al(81)
Influence of doping ions on the photocatalytic activity of nanometer TiO ₂ films	Chen Jianhua et al(83)

Low Dimensional Nanomaterials

Progress in research on one-dimensional nanostructured materials	Hu Haihua et al(86)
Research on phonon properties of one-dimensional nanomaterials	Li Xinmei et al(90)
Recent progress of one-dimension silicon nanomaterials	Ai Fei et al(93)
Preparation and application of one-dimensional tungsten oxide nano-materials	Wang Shiliang et al(98)
Research progress on synthesis of carbon nanofibers	Zhang Yong et al(102)
Chemical modification of carbon nanotubes	Wang Biao et al(106)
Electronic properties and application of carbon nanotubes	Chen Jinju et al(109)
Application of carbon-nanotubes in friction materials	Liu Zheng et al(112)
Synthesis of metal nanowires by step-edge decoration and their applications	Yuan Juan et al(115)

Nanometer Powder & Application

Morphology control of nanoparticles prepared by reversed micelles	Qin Lisheng et al(119)
Preparation and application of noble metal nanoparticles	Li Na et al(122)
Study and present application of ultrafine diamond	Luo Liqun et al(127)

Influence of carbon-coated nano-ZrO ₂ ceramic powder on microstructure of ceramics	Yan Cui fen et al(132)
Progress on preparation of silica aerogels by ambient drying	Zhang Yong et al(135)
Preparation and application of nanometer zinc oxide	Shen Yi et al(137)
The preparation of ultrafine copper powder and its application	Wang Xiaoxia et al(140)
Study on microwave properties of nanoscale barium hexaferrite prepared by industrial product	Zhuo Changping et al(143)
Effect of micron/nanometer TiO ₂ on high frequency MnZn power ferrite	Yu Zhong et al(147)
Modification of Nb ₂ O ₅ -CoO-La ₂ O ₃ -doped BaTiO ₃ ceramics	Wang Yuehui et al(150)
Synthesis and characterization of anatase TiO ₂ nanoparticles by combustion methods	Chu Gang et al(153)

Nano Composite Material

Progress on polymer-based metal nanocomposites	Xia Xianping et al(156)
Template synthesis of nano-inorganic material/polymer composite membrane	Cao Yuan et al(160)
Progress of research on preparation of CdS/organic polymer nanocomposite	Ke Changmei et al(163)
Progress of carbon nanotube/ceramics composites	Yu Zhiyun et al(167)
Current situation and progress of the carbon nanotube/polymer composites	Zheng Yaping et al(170)
Advance in inorganic nanoparticle surface modification and polymer filling	Li Bo et al(173)
The effects of the category of catalyst on the formation of onion-like fullerenes	Zhang Haixia et al(175)
Synthesis of hexagonal mesoporous molecular sieve [Ti]-MCM-41 via a liquid crystal template	Wu Xiuwen et al(177)

NEW MATERIALS & NEW TECHNOLOGIES

New Technologies

Progress in colloidal processing technique for ceramics	Li Shujing et al(182)
The present and future situation of high velocity oxygen-fuel spraying technology	Wang Yinzen et al(186)
Application of mechanical alloying in synthesis of function materials	Xu Hongmei et al(189)
Study on metallurgical process in plasma surface metallurgy	Liu Bangwu et al(192)
Study on surface metallurgy by DC-Plasma-Jet	Li Huiqi et al(194)
The limitations of self-propagation high-temperature synthesis and correspondent countermeasures	Zhang Shaochong et al(198)
Grain refinement phenomena in undercooled alloys	Chen Hui et al(201)
The studying progress of alloy microscopic structure with microscopic phase-field	Chu Zhong et al(204)
Assessment of Nb-Mo-W-Zr-C system in niobium-rich region	Gao Xiaowei et al(207)
Application of composite electrodeposition on making TEM thin foil	Yan Shijian et al(212)

Biological and Chemical Materials

Advances in preparation technologies of tissue engineering three-dimensional porous scaffold materials	Chou Xiujian et al(216)
Rapid prototyping manufacturing for tissue engineering porous scaffolds	Wu Jingmei et al(219)
Research development of polyhydroxyalkanoates and its composites in tissue engineering	Chen Xianxin et al(221)
The research status of biomedical titanium alloys used as bone transplanting materials	Tao Shan et al(224)
Development and research of laser protection materials	Guan Ming et al(227)
Study on water absorbing mechanism of super absorbent resin	Li Yunlong et al(230)
The development of modified methods of water-borne polyurethane modified with acrylic resin	Li Zhihua et al(233)
Effect of recipe and technology of polymerization on compressive strength of glass ionomer cement	Wang Jin et al(237)
Current status of the research on the Fe ₂ O ₃ -CaO-SiO ₂ matrix ferromagnetic glass-ceramics used for treatment of cancer	Xiang Qijun et al(240)
Preparation of hydroxyapatite-coated titanium materials by sol-gel	Li Baoye et al(243)
Study on the kinetics of styrene emulsion polymerization with amphiphilic copolymers as emulsifiers	Zhou Xiaodong et al(247)
Effect of chemical medium on statistical strength of PBO fiber	Ma Chunjie et al(250)
Research on the craft of the tourmaline powder process and its application in functional fiber	Zhong Zhenggang et al(253)

Energy and Environment Materials

Progress on tin-based anode materials for lithium-ion battery	Zhao Mingshu et al(255)
Research progress in cathode material LiFePO ₄ of Li-ion battery	Luo Wenbin et al(259)

Development of researches on modified $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ cathode materials used for lithium ion batteries	<i>Cao Dumeng et al</i> (263)
Research progress in doping and surface modification of cathode materials	<i>Zhao Kun et al</i> (266)
Research progress of magnetic properties and thermal properties on doped LaMnO_3 system	<i>Yin Lisong et al</i> (269)
Progress in research on solid electrolytes with perovskite structure used in SOFC	<i>Yu Xiaoyan et al</i> (272)
Synthesis and applications of manganese oxides with tunnel structure	<i>Cui Haojie et al</i> (277)
Properties of phase change materials in air-conditioning buildings	<i>Shen Yanhua et al</i> (280)
Research progress of target capsule for inertial confinement fusion	<i>Men Yanru et al</i> (284)
Study on further processing of fly ash micro-sphere	<i>Yang Jiujuan et al</i> (287)
Study on synthesis and electrochemical performances of spinel LiMn_2O_4	<i>Song Qinghe et al</i> (291)
Strontium- and magnesium-doped LaGaO_3 :relationships between dopant concentrations and phases	<i>Yuan Yupeng et al</i> (294)

Electric Function Materials

Preparation methods and applications of silicon nitride thin film	<i>Zhang Huaifu et al</i> (298)
Research progress of preparation of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ferroelectric film and its properties	<i>Qiu Yan et al</i> (301)
Properties of rare-earth giant magnetostrictive material and progress on its application	<i>Li Hengju et al</i> (304)
The research of Sr-ferrite pre-sintered powders prepared by SHS-aid method	<i>Zhou Dandan et al</i> (307)
Influence of dopant on properties of diamond-like carbon films	<i>Wang Lida et al</i> (310)
Structural evolution and properties of Cu-W(Mo) thin films	<i>Lin Liangwu et al</i> (313)
The crucial factors of ceramics injection molding for aluminum nitride	<i>Xu Zhengzhou et al</i> (317)
Progress of alumina matrix composites	<i>Zhong Runya et al</i> (321)
Dielectric frequency properties of Bi-based pyrochlore ceramics	<i>Luo Xinjiang et al</i> (324)
Calcinations temperature's effect on property of the conductive powder of TiO_2 coated by $\text{Sn}(\text{Sb})\text{O}_2$	<i>Peng Guanghuai et al</i> (327)
Performance of capacitor tantalum powder with high capacitance and used in middle voltage	<i>Zhang Chunlei et al</i> (330)
Thermodynamic calculation of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ prepared by low-temperature combustion synthesis	<i>Wei Kunxia et al</i> (332)
Toughness research of epoxy moulding compound	<i>Li Lixin</i> (335)
Ti recovery process from Ta/Nb smelter sewage	<i>Luo Lan et al</i> (338)

Constructional Function Materials

The properties of Fe_3Al intermetallics and study on its melting technology	<i>Yang Siyi et al</i> (340)
Recent development in the research of Ni-Ti shape memory alloy thin film	<i>Qin Guihong et al</i> (342)
The strengthening and toughening of magnesium-based light alloy	<i>Ye Chengwu et al</i> (345)
Development of rapid solidification magnesium alloy	<i>Fu Dingfa et al</i> (348)
Progress in research on oxidation resistance of γ -aluminium oxynitride materials at high temperature	<i>Li Haifeng et al</i> (351)
Progresses in zirconia ceramic composite materials	<i>Feng Chunxia et al</i> (355)
Formation mechanism and its influencing factors of the elongated α -sialon grains	<i>Sang Shaobai et al</i> (358)
Research development of modified manganese steels	<i>Chen Lubin et al</i> (361)
Analysis and investigation of microstructure of oxy-acetylene welding joint of Zn-Al-Cu-Mg alloy	<i>Liu Xiuzhong et al</i> (364)
Research on preparation of metal powder by flame thermal spray	<i>Feng Lajun et al</i> (367)
Test & study of corrosion product film study of flue gas corrosion in tubing and casing	<i>Lu Xianghong et al</i> (370)
Research on weave impregnation technical parameters for full composite skirt	<i>Deng Jie et al</i> (373)

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 Shengli 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@163.com

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

The Foreign Subscription Rate: USD 80.00

纳 米 材 料

- 纳米合成材料与技术
- 光催化技术与材料
- 低维纳米材料
- 纳米粉体及应用
- 纳米复合材料

有机-无机杂化材料的制备方法

易昌凤 朱严瑾 徐祖顺

(湖北大学化学与材料科学学院, 武汉 430062)

摘要 作为一个新兴的多学科交叉领域, 有机-无机杂化材料由于其特殊的结构、优异的性能, 将会在材料科学领域中发挥极为重要的作用。从有机-无机杂化材料的制备原理和方法等, 介绍了近年来有机-无机杂化材料的研究与发展。

关键词 有机-无机杂化材料 纳米复合材料 制备

Preparation of Organic-Inorganic Hybrid Materials

YI Changfeng ZHU Yanjin XU Zushun

(College of Chemistry and Material Science, Hubei University, Wuhan 430062)

Abstract As a newborn, intersectional subject in material science, organic-inorganic hybrid materials will play an important role in the field of material science because of its unique structure and excellent properties. In this paper, recent research and development on organic-inorganic hybrid materials are introduced from the aspects of principles and techniques of the preparation.

Key words organic-inorganic hybrid materials, nanocomposite, preparation

0 前言

“有机-无机杂化材料”(即有机-无机纳米复合材料, 显然, 前一名称着眼于材料的化学成分, 而后者则以相畴尺度来界定^[1])是由有机相和无机相构成的一种均匀的多相材料, 其中至少有一相的尺寸或者有一个维度在纳米数量级, 其中有有机相可以是塑料、纤维、橡胶等; 无机相可以是金属、氧化物、陶瓷、半导体等。这种材料不同于传统的有机相-无机相填料体系, 并非两物质相的简单混合, 而是两物质相在纳米至亚微米范围内结合形成。由于有机相与无机相之间的界面面积非常大, 界面间相互作用强, 使常见的尖锐清晰的界面变得模糊, 微区尺寸通常在纳米级, 有些甚至达到“分子复合”的水平。这种高度精细的混合使得有机-无机杂化材料不仅具有纳米材料的小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应等性质, 而且将无机物的刚性、尺寸稳定性和热稳定性与聚合物的韧性、加工性及介电性能揉合在一起, 从而产生集许多特异性能于一身的新材料, 另外这种材料的形态和性能可在相当大的范围内调节。因此, 有机-无机杂化材料在光、电、热、磁、催化、机械、生物、医学、环保等领域展现出广阔的应用前景^[2,3]。本文主要从有机-无机的制备原理和方法等方面, 介绍近年来有机-无机杂化材料的研究与发展。

1 制备方法

有机-无机杂化材料的制备方法是研究材料结构和性能的基础, 是获得高性能、多功能有机-无机杂化材料的关键所在。其核心思想在于对复合体系中纳米单元的自身几何参数, 尤其是制备条件(如反应温度、催化剂的种类和数量、溶剂、各反应物的相对数量、反应的动力学因素、热力学因素、空间限制条件等)的控制来保证体系的某一组成相至少一维尺寸在纳米尺度范围内(即控制纳米单元的初级结构), 还要考虑控制纳米单元聚集体的次级结构^[4]。

1.1 溶胶-凝胶法(Sol-gel 法)

溶胶-凝胶法是 20 世纪 60 年代发展起来的一种制备玻璃、陶瓷等无机材料的新工艺, 近年来许多人用此法来制备纳米微粒。其基本原理是, 将烷氧基金属或金属醇盐等前驱体在一定条件下水解缩合成溶胶(Sol), 然后经溶剂挥发或加热等处理使溶液或溶胶转化为空间网状结构的无机氧化物凝胶(Gel), 其中包括体系混合、凝胶化、陈化及干燥等过程^[5]。由于前驱体水解缩聚形成的溶胶胶粒的粒径处于纳米级范围, 同时在前驱体形成的溶胶中可以很方便地加入有机单体或聚合物, 如果有有机相与无机相之间的相容性和分散性很好, 即可制得性能优良的纳米级有机-无机杂化材料^[6]。

溶胶-凝胶法中所用的前驱体一般为: 正硅酸甲酯和乙酯、连接有聚合物单体或聚合物的硅酸酯、无机金属盐、金属烷氧化物 $M(OR)_x$ ($M=Si, Ti, Zr, Al, Mo, V, W, Ce$ 等)。酸、碱、或中性盐常作为催化剂用于前驱物水解和缩合的催化。在溶胶-凝胶过程中, 影响产物结构和形态的主要有: 水解比率、溶剂、络合剂、催化剂、亲核试剂、反应温度等。

根据有机相与无机相复合的方式不同, 溶胶-凝胶法可分为以下 5 种方法: ①在有机聚合物存在下形成无机相; ②无机溶胶与有机聚合物共混; ③无机相存在下聚合; ④有机相与无机相同步形成互穿网络; ⑤无收缩 Sol-gel 杂化材料的制备。

曹峰等^[7]通过溶胶-凝胶法制备了一种新型的光敏聚酰亚胺/二氧化硅杂化材料。研究表明当 SiO_2 的含量 ≤ 10 wt % 时, 杂化材料除了保持光敏聚酰亚胺原有的感光性能外, 其热稳定性、力学性能以及与基底的粘附性能均有明显的提高, 同时材料的热膨胀系数显著降低。

溶胶-凝胶(Sol-gel)法的优点在于: 所制得的材料化学均匀性好、纯度高、颗粒细、结构可控, 烧结温度较传统固相反应法低, 该法可容纳不溶性组分或不沉淀组分。其缺点在于: 凝胶颗粒之间烧结性差, 块体材料烧结性不好, 干燥时收缩大, 所用的

无机物前驱体较贵且有毒,所用聚合物有共溶剂的限制。目前,溶胶-凝胶法制备的有机-无机杂化材料已经显示出了它的优异性能和巨大潜力^[8],相信它的应用将更加广泛。

1.2 插层复合

插层复合法是将一些有机、金属有机、有机聚合物(或其单

体)作为客体,插入到具有层状结构的无机物主体中,从而形成有机-无机高性能复合材料。层状无机物主要有层状硅酸盐类粘土、磷酸盐类、石墨、过渡金属氧化物等多种类型,其分类和主要性能如表1所示。层状无机物的结构特点是呈层状,每层结构紧密,但空间存在空隙,每层厚度和层间距离尺寸都在纳米级。

表1 层状无机物的分类及主要性能

类型	举例	主要特性
天然层状硅酸盐化合物	滑石、云母、粘土(高岭土、蒙脱石等)、纤蛇纹石等	大多数具有离子交换力
人工合成的层状硅酸盐化合物	层状沸石、锂蒙脱石、氟锂蒙脱石等	同上
层状金属氧化物	V_2O_5 、 MoO_3 和 WO_3 等	半导体性能、电(光)致变色等特殊性能
层状过渡金属二硫化物和硫代亚磷酸盐	MX_2 (M 为 Ti, Zr, Hf, V, Vb, Ta, Mo, W 等, X 为 S, Se) AMS_2 (M 为 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni; A 为碱金属) MPX_3 (M 为 Mg, V, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd; X 为 S, Se)	具有特殊的电学性能,能作可充放电高能电池的阳极材料
层状金属盐类化合物、双氢氧化物及其他	金属磷酸盐、砷酸盐、磷酸氢盐、磷酸盐、磷酸酯盐,金属卤化物、硫酸氢铁、双氢氧化物和金属多卤化物	热稳定性好,夹层的大小和形状可调节,具有离子交换能力和分子识别力

根据有机高聚物插入层状无机物中形式的不同,有机-无机杂化材料的制备方法可分为:①插层原位聚合;②溶液插层复合;③熔融插层复合。根据制备方法的不同,所得的有机/无机杂化材料主要有两种类型的结构。一类结构称为层间插入型(Intercalated hybrids),这类结构中,高分子链常以单分子层插入层状无机物的层间,而层状无机物结构仍然基本保持(如图1);另一类结构称为层状分散型(Delaminated hybrids),这类结构中,层状无机物层状分离,且均匀地分散到连续相的高聚物基体中(如图2)。

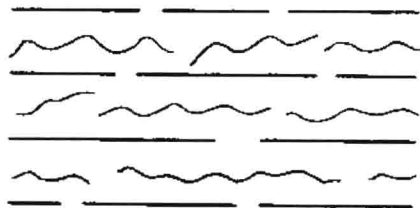


图1 层间插入型高聚物-无机物插层纳米复合材料
粗直线代表层状无机物各层,曲线代表插入层间的高分子

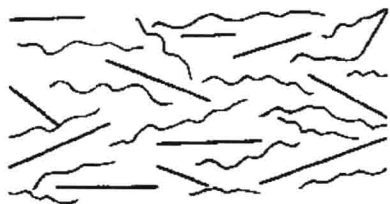


图2 层状分散型高聚物-无机物插层纳米复合材料
水平粗直线代表层状无机物各层,曲线代表高分子

(1) 插层原位聚合

该法是将有机单体和层状无机物分别溶解到某一溶剂中,充分溶解(分散)后,将两者混合、搅拌,使单体进入无机层间,然后在合适的条件下使有机单体聚合^[9]。原位插层聚合按照反应类型可分为插层缩聚和插层加聚2种;按照混合方法可分为直接混合和借助于溶剂实现插层的溶液混合^[10]。无机物的性质对材料的结构性能有很大影响,如层状无机物所带的电荷密度越低,层间容纳单体的能力越高,越容易形成层状分散型杂化

材料;层间可交换离子对插层单体的聚合也有重要影响。

1987年,日本丰田中央研究院的臼杵有光等首次报道了在十二烷基氨基酸蒙脱土中,以 ϵ -己内酰胺为单体,制备了尼龙6/粘土有机-无机杂化材料^[11],使得材料的力学性能、阻隔性能都有较大幅度的提高。结果表明,随着聚合时粘土含量的增加,粘土的片层间距也随之增加,且粘土以纳米级尺寸分散到尼龙基底中,形成片层厚度仅为10~50nm的有机-无机杂化材料。迄今为止,苯胺、吡咯、咪唑、噻吩、环氧树脂、己内酰胺等各种单体的插层原位聚合都有相关性的报道。中科院化学所、中国纺织科学研究院、Lan和Messersmith等在这方面都做了许多工作^[12~15]。

(2) 溶液插层复合

该法是将高聚物大分子和层状无机物一起加入到某溶剂中,搅拌使其分散,并实现层间插入,形成有机-无机杂化材料^[8]。此方法最大的优点就是简化了复合过程,制得的材料性能更稳定。一些水溶性聚合物如:PEO(聚环氧乙烷)、聚乙烯基吡咯烷酮、聚四氢呋喃、聚己内酯、聚丙二醇和甲基纤维素等都可以插入到层状无机物如: V_2O_5 、 MoS_2 、 TiS_2 、 $FePS_3$ 和 M^{n+} 蒙脱土中($M^{n+} = Li^+$ 、 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 $CH_3CH_2CH_2NH_3^+$ 等)。Wu等^[16]研究了聚合物与蒙脱土用量对产物结构形态的影响,并成功制得了具有良好化学稳定性、热稳定性、导电性好的有机-无机杂化材料。

(3) 熔融插层复合

该法是将层状无机物和高聚物混合,再将混合物加热到软化点以上,实现高聚物插入层状无机物层间^[8]。这种方法被美国Cornell大学的Vaia和Giannelis等^[17~19]首先采用,并成功制备了具有二维纳米结构的聚苯乙烯/有机蒙脱土杂化材料。华南理工大学的章永化等^[20]用功能化聚乙烯与2种经过与改性剂离子交换后的有机蒙脱土进行熔融插层复合制备了功能化聚乙烯蜡/有机蒙脱土插层复合母粒。结果表明,有机蒙脱土层间距的增大和功能化聚乙烯蜡的极性活性官能团使得功能化聚乙烯蜡可以被插入到有机蒙脱土的夹层之间,甚至与层间的有机改性剂形成共价键而不被有机溶剂抽提出来。

到目前为止,人们已经研究过多种物质的熔融插层复合,并

且制备出了性能优异的有机-无机杂化材料。这些物质有:聚苯乙烯、聚乙烯醇、聚酯、聚醚、聚碳酸酯、聚酰胺、磷腈聚合物、聚硅氧烷和聚硅橡胶等。与插层原位聚合法及溶液插层复合法相比,熔融插层复合法不需要溶剂,也不受聚合物溶解性的限制,且具有较高的专一性,能防止溶剂进入层状无机物层间,具有简单、直接、无污染和适应性广等特点,现已被广泛应用于制备有机-无机杂化材料。

1.3 纳米微粒直接分散法

纳米微粒直接分散法是将无机纳米微粒直接分散于有机聚合物基质中来制备有机-无机杂化材料^[21,22]。所需无机纳米微粒的制备方法有很多,主要可分为物理法(如:物理粉碎法、蒸发冷凝法)和化学法(如:化学气相沉淀法、微乳液法、胶态化学法)。与物理法相比,化学法在微粒粒径、粒径分布及粒子表面控制上有一定优越性;而聚合物基质则多选用性能良好的功能材料。就两者分散方式而言,主要有:溶液共混法、乳液共混、熔融共混法、机械共混法等 4 种方法。

在纳米微粒直接分散法中,纳米粒子与材料的合成分步进行,故可控制纳米粒子的形态、尺寸,以获得分散均匀、窄分布、小微粒的杂化材料。但由于无机纳米粒子的化学活性较高,分散过程中存在纳米粒子的团聚,而导致纳米粒子分散不均匀,故在共混分散前,需要对无机纳米粒子进行表面处理,或者共混分散时加入分散剂,以保持纳米粒子在基质中的均匀分散。

刘桂霞等^[23]通过这种方法,研究了纳米 CeO_2 /阴离子聚氨酯杂化材料的性能并对复合粒子成粒机理及稳定性进行了初步探讨。他们先采用溶胶法制备纳米 CeO_2 有机溶胶,然后在适量溶解的呋喃聚醚中,按比例加入二羟甲基丙酸、一定量的 1-甲基-2-吡咯烷酮、乙酸乙酯,保持恒温 75°C ,加入 TDI(甲苯二异氰酸酯)反应 3h。降温至 40°C ,加入适量异丙醇封端,反应 20~30min 后加入一定量的纳米 CeO_2 乙酸乙酯有机溶胶,快速搅拌 20min,加入适量三乙胺中和,再加去离子水乳化。然后减压蒸馏除去有机溶剂,得到橙黄色的纳米 CeO_2 /阴离子聚氨酯杂化材料的水分散液,其中,复合体系的粒子呈单分散状态,且基本呈球形,粒径分布较窄,为纳米量级,平均粒径约为 35nm。

聚氨酯具有优良的粘结性,但聚氨酯涂料在使用过程中粘度不宜太大,否则将会出现不易干燥、较难操作等缺点。随着 CeO_2 量的增加,复合分散体系的粘度逐渐降低,如表 2 所示。

表 2 CeO_2 含量与体系粘度之间的关系

$V(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3)(\text{ml})$	2	5	8	20	30
Content of $\text{CeO}_2(\text{g})$	0.083	0.21	0.33	0.83	1.2
$\eta \times 10^{-1}(\text{mPa} \cdot \text{s})$	30	26	19	18	15

纳米 CeO_2 /阴离子聚氨酯能形成稳定的纳米复合体系是由于:用溶胶法制备的 CeO_2 纳米粒子具有亲水性,将其表面覆盖一层表面活性剂 DBS,使其具有两亲性,可以很好地分散到有机相聚氨酯预聚体中,加水乳化分散,在疏水的分子链卷曲的同时将 $\text{CeO}_2(\text{DBS})$ 包裹起来,形成复合粒子核,聚氨酯带有离子的基团位于颗粒表面,亲水基朝向水中,由于正负离子相伴而生,在颗粒表面形成双电层,这种双电层作用阻止了粒子间相互作用导致的凝聚,从而使复合粒子能稳定存在。作用机理如图 3 所示。

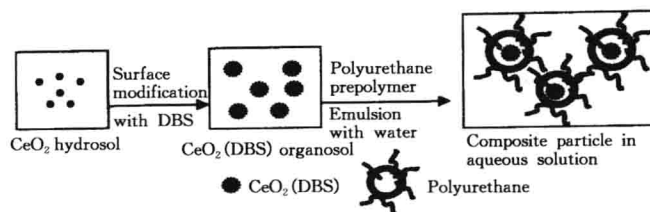


图 3 纳米复合粒子成粒机理

1.4 纳米微粒原位生成法

纳米微粒原位生成法是将聚合物基质与可溶性无机分子溶于适当溶剂中,通过某种反应在聚合物中生成无机相纳米微粒,聚合物基质既可以是复合过程中生成的,也可以是预先制备的^[24]。由于反应中,聚合物特有官能团和基体对金属离子有络合吸附及空间位阻效应,提供了纳米级的空间限制,故能控制纳米微粒直径,稳定纳米粒子,防止发生团聚作用。

这种方法首先被 Krishan 等^[25]采用并成功制备出可用于光催化反应的 Nafion(一种全氟酸离子交换树脂)/CdS 有机-无机杂化材料。目前,纳米微粒原位生成法主要用于制备硫化物半导体纳米微粒与聚合物复合的杂化材料。研究的体系主要包括 CdS、PbS、ZnS 与苯乙烯-甲基丙烯酸、E-MMA(乙烯-15%甲基丙烯酸共聚物)、Nafion、PS-P2VP(苯乙烯与 2-乙烯基吡啶嵌段共聚物)。其制备方法包括金属离子在单体或聚合物的溶液中分散,与 H_2S 反应生成相应的硫化物,单体聚合和溶剂的挥发等几个步骤。所制备出的杂化材料具有良好的非线性光学性等特性,广泛应用于红外、微波、太阳能等领域。

1.5 前驱体法

该方法选择制备金属有机化合物作为前驱体,然后将前驱体混入聚合物基质中,通过化学或热还原等方法将前驱体还原成金属或生成硫化物等,即可制得有机-无机杂化材料。

Y. Wang 和 N. Herron^[26]以聚乙烯吡唑(PVK)为基质,以 $\text{Cd}_{10}\text{S}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 为前驱体,制备了光导体 PVK/CdS 杂化材料。光导性研究表明,聚合物作为载体-传输介质中,掺入纳米团簇光敏剂,所得到的杂化材料是性能好的光导体。此方法可被应用于其它半导体团簇在内的聚合物有机-无机杂化材料的制备,并可开发出一类新的半导体复合光导体^[26]。Watkins 等^[27]以二甲基环辛二烯铂(CODPtMe₂,简称 OM)为金属有机前驱体,将 OM 溶于超临界二氧化碳(SCF CO_2)中,并注入到聚合物基质 4-甲基-1-戊烯(PMP)中成为 SCF CO_2 /OM 溶胀基质,再通过化学或热还原将前驱体还原为金属(M),减压除去溶剂,即可得 PMP/Pt 有机-无机杂化材料。

1.6 LB 膜技术

LB 膜首先是由 I. Langmuir 及 K. Blodgett 提出的^[28],其制备有机-无机杂化材料的原理是:利用具有疏水端和亲水端的两亲性分子在气-液界面的定向性质,在侧向施加一定压力的条件下,形成分子的紧密定向排列的单分子膜,再通过一定的挂膜方式均匀地转移到固定衬基上,植被出纳米微粒与超薄的有机膜形成的有机-无机层交替的杂化材料。一般主要有以下几种方式:①利用含金属离子的 LB 膜,通过与 H_2S 等进行化学反应获得有机无机交替膜结构;②已制备的纳米粒子的 LB 组装。前者能制备的材料比较有限,无机相多为金属硫化物,后者则应用

较广。用LB膜技术制备的杂化材料具有纳米微粒特有的量子尺寸效应,还有分子层次性、膜厚可控、易于组装等优点;缺点是复合的基体多为分子量相对较低的有机物,膜的稳定性相对较差。总的来说,LB膜技术在有机-无机杂化材料制备中的应用,使所得材料在材料学、光电子学、微电子学、传感器和生物仿生学等许多领域显示了巨大的理论价值和广阔的应用前景^[29]。

1.7 其它方法

现在,制备有机-无机杂化材料还有一些其它特殊的方法。中国科学技术大学的郝凌云等^[30]利用紫外线辐射法,成功合成了CdS/聚丙烯酰胺有机-无机杂化材料,其中,无机相纳米粒子的生成与有机相聚丙烯酰胺单体的聚合反应同步发生,使得生成的无机纳米微粒均匀地分散在有机聚合物基质中。彭小雷等^[31]采用离子络合法成功制备了CdS/PAN有机-无机杂化材料。Li等^[32]利用电解聚合,以1,4-苯醌(BQ)和氯化磷腈三聚体为原料制备了PP/BQ杂化材料。此外,还有模板合成法^[4]、气相沉淀法^[9]、溅射法^[9]等,都已成功地用于制备有机-无机杂化材料。

2 结束语

目前开发出的有机-无机杂化材料的制备方法主要有:溶胶-凝胶法(Sol-gel法)、插层复合法、纳米微粒直接分散法、纳米微粒原位生成法、前驱体法、LB膜技术等多种温和而实用的方法,各种方法各有特色,各有不同的适用范围。Sol-gel法适用的范围很广,可有目的地制备某些特种结构的材料;层状无机物可用层间嵌入与有机基质复合。但随着科学技术的不断发展,如何对原有的制备方法进行改进与发现新的合成方法;如何制备更为均一的分散体系;如何将已有的技术转化成生产工艺,实现工业化生产;以及如何对已有材料的精细结构进行进一步表征,找出结构与性质之间的关系,用理论更好地指导实践等都是日后需要努力的方向。相信随着制备方法的不断完善,理论研究的不断深入,我们将有能力合成出符合设计性能要求的性能优异的有机-无机杂化材料。

参考文献

- 1 井新利,郑茂盛. 溶胶-凝胶法制备有机改性硅酸盐的研究进展. 化工进展,1997,5:39
- 2 Judeinstein P, Sanchez C. Hybrid organic-inorganic materials: a land of multidisciplinary. J Mater Chem, 1996, 6(4):511
- 3 Edw in A, et al. Nanostructures: Introduction. Chem Rev, 1999,99(7):1641
- 4 黄丽,孙正滨,张金生. 复合材料领域中的纳米技术进展. 复合材料学报,2001,18(3):1
- 5 Hench L L, West J K. The Sol-Gel process. Chem Rev, 1990, 90(1):33
- 6 李曦,孙江勤,张超灿. 溶胶-凝胶法制备有机-无机杂化纳米级功能材料. 湖北化工,2000,3:5
- 7 曹峰,朱子康,印杰. 新型光敏聚酰亚胺/SiO₂杂化材料的制备与性能研究. 功能高分子学报,2000,13(3):325
- 8 吴崇浩,王世敏,赵雷,等. 溶胶-凝胶法制备无机/有机聚合物杂化材料的进展. 胶体与聚合物,2003,21(1):39
- 9 王世敏,许祖勋,傅晶,编著. 纳米材料制备技术. 北京:化学工业出版社,2002. 220
- 10 陈光明,李强,漆宗能,等. 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料研究进展[J]. 高分子通报,1999,(12):1
- 11 Okada A, Kawasumi M, Kurauchi T, et al. Synthesis and characterization of nylon 6-clay hybrid. Polym Prepr, 1987, 28:447
- 12 李强,等. 尼龙6/蒙脱土纳米复合材料的结晶行为[J]. 高分子学报,1997,(2):188
- 13 张国耀,易国祯,等. 聚对苯二甲酸乙二酯/蒙脱土纳米复合材料的制备和性能. 高分子学报,1999,(3):309
- 14 Lan T, Kaviratna P, Pinnavaia T J. Mechanism of clay tactoid exfoliation in epoxy-clay nanocomposites. Chem Mater, 1995, 7: 2144
- 15 Mesersmith P B, Giannelis E P. Polymer-layered silicate nanocomposites; in situ intercalative polymerization of epsilon-caprolactone in layered silicates. Chem Mater, 1993, 5: 1064
- 16 Wu J, Lerner M M. Structural, thermal, and electrical characterization of layered nanocomposites derived from sodium-montmorillonite and polyethers. Chem Mater, 1993, 5: 835
- 17 Giannelis E P. Polymer layered silicate nanocomposites[J]. Adv Mater, 1996, 8:29
- 18 Vaia R A, Ishii H, Giannelis E P. Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates. [J]. Chem Mater,1993,5:1694
- 19 Vaia R A, Vasudevan S, Krawiec W, et al. New polymer electrolyte nanocomposites; melt intercalation of poly(ethylene oxide) in mica-type silicates [J]. Adv Mater, 1995,7:154
- 20 章永化,许德雄,钟伟东,等. 功能化聚乙烯蜡/有机蒙脱土插层复合母粒的研制. 中国塑料,2003,17(1):30
- 21 Maede S, Armes S P. Surface area measurements on conducting polymer-inorganic oxide nanocomposites. Synth Meta, 1995, 73: 151
- 22 王立新,张福强,等. PPy/SiO₂纳米复合材料导电机理的研究. 功能材料,1999,30(3):302
- 23 刘桂霞,孙多先,洪广言. 纳米CeO₂/阴离子聚氨酯复合材料. 高分子材料科学与工程,2003,19(4):192
- 24 李强,林薇薇,宋春芳. 聚合物基纳米复合材料的合成、性质及应用前景. 材料科学与工程,2002,20(1):108
- 25 Krishan M, White J R, Fox M A, et al. Integrated chemical systems; photocatalysis at semiconductors incorporated into polymer(Nafion)/mediator systems. J Am Chem Soc, 1983,105:7002
- 26 Wang Y, Herron N. Photoconductivity of CdS nanocluster-doped polymers. Chem Phys Lett, 1992, 200: 71
- 27 Watkins J J, Mc Carthy T J. Polym Mater Sci Eng, 1995, 73: 158
- 28 Blodgett K B, Langmuir I. Built-up film of barium stearate and their optical properties. Phys Rev, 1937,51:964
- 29 Fendler J H. Atomic and molecular clusters in membrane mimetic chemistry. Chem Rev, 1987,87: 877
- 30 郝凌云,周勇,等. 紫外辐照同步合成无机-有机聚合物纳米复合材料. 稀有金属材料与工程,2001,30(2):138
- 31 彭小雷,桑文斌,王林军,等. CdS纳米微晶在PAN膜中的形成与特性[J]. 稀有金属,1999,23(5):96
- 32 Li J, Josowicz M. Synthesis and characterization of electropolymerized poly(cyclophosphazene-benzoquinone). Chem Mater, 1997, 9:1451