

NAMI LIZI YU JUHEWU GONGNENG
FUHE CAILIAO DAOLUN

纳米粒子与聚合物功能 复合材料导论

孙海珠 祖龙飞 张 恺 著



NORTHEAST NORMAL UNIVERSITY PRESS

东北师范大学出版社

WWW.NENUP.COM

NAMI LIZI YU JUHEWU GONGNENG
FUHE CAILIAO DAOLUN

纳米粒子与聚合物功能 复合材料导论



孙海珠 祖龙飞 张 恺 著

东北师范大学出版社
长 春

图书在版编目 (CIP) 数据

纳米粒子与聚合物功能复合材料导论/孙海珠, 祖龙飞, 张恺著. —2 版. —长春: 东北师范大学出版社, 2015. 3

ISBN 978 - 7 - 5681 - 0341 - 1

I. ①纳… II. ①孙… ②祖… ③张… III. ①高聚物—纳米材料—复合材料 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 269572 号

□责任编辑: 李 燕 □封面设计: 杨 涛
□责任校对: 刘晓军 □责任印制: 刘兆辉

东北师范大学出版社出版发行
长春净月经济开发区金宝街 118 号 (邮政编码: 130117)

网址: <http://www.nenup.com>

东北师范大学出版社激光照排中心制版

河北省廊坊市永清县晔盛亚胶印有限公司

河北省廊坊市永清县燃气工业园榕花路 3 号 (065600)

2015 年 3 月第 2 版 2015 年 3 月第 1 次印刷

幅面尺寸: 148mm×210mm 印张: 9.25 字数: 256 千

定价: 55.00 元

序

人类文明的发展有三大发现：信息、能源和材料，其中材料是核心，而纳米技术在信息材料、生物材料和能源材料三个领域都有所作为。纳米技术是一门在 0.1~100 nm 空间尺度内操纵原子和分子，对材料进行加工、制造出具有特定功能产品的崭新高科技学科。纳米科技正以空前的分辨率为人类揭示一个可见的原子、分子世界，它孕育着不可限量的潜力，正如著名科学家钱学森指出的：“纳米科技是 21 世纪科技发展的重点，会是一次技术革命，而且会是一次产业革命。”目前，世界各国科学家已经达成共识，认为纳米技术在未来的应用将远远超过计算机工业或基因医学，成为 21 世纪信息时代的核心。半导体纳米晶是这个领域中的重要成员，它们独特的物理和化学性质吸引了大批科研工作者们不断发展新的合成方法，系统研究它们的性质。这些研究的不断深入将为它们在光电子、生物、催化等领域的实用化奠定良好的基础。

纳米晶是介于体相材料与分子间的物质，它们的尺寸至少有一维在 100 nm 范围以内。纳米晶材料最具魅力的特点表现为它们的物理、化学性质强烈依赖其尺寸，使它们展示出许多特殊的光、电、磁、催化等性能，因此它们已经改写了人们对传统材料的认识，并将深入影响人类科学研究及生产生活的各个方面。人们期待通过精确合成各种尺度及形状的纳米晶，再以其为结构构筑单元实现进一步的复合和组装，来强化材料的光、电、磁等各类性能，并实现材料间性能的集成。到目前为止，纳米晶材料已突破微电子工业发展的瓶颈，并在化工、环境、医药、分子工程等传统及新兴产业中发挥出越来越大的作用。因此，纳米晶材料的研究已成为物理、化学、材料等学科中

一个最为活跃的研究领域。然而，也正是纳米粒子的这些特点，使得它们在实际中往往无法直接拿来应用，而通常要以一定的形式复合到其他基体中。聚合物材料由于具有光学透明、物理化学性质稳定、机械性能可调、易加工成型等优点，成为纳米粒子载体的优良选择。聚合物的引入可以带来以下优点：（1）稳定纳米微粒，限制它们的聚集，从而保护它们的功能；（2）提高复合材料的加工性；（3）如果聚合物具有光、电、磁等功能，就不仅可以起到稳定纳米粒子的作用，还可以利用纳米粒子与聚合物之间的相互作用来增强纳米粒子的功能或实现纳米粒子与聚合物之间功能的集成，这对于发展小、轻、薄、高性能的新一代电子设备是重要的。

本书主要介绍纳米粒子以及纳米晶的基本概念及合成方法；纳米粒子与聚合物的复合方法；纳米粒子与聚合物复合微球的制备与性质研究。本书最大的特点就是既涵盖了很广的内容，可以增长读者的知识面，激发其兴趣，适合初学者，又具有十分具体的例子和深入的讨论，对从事该方向研究的科学工作者也是有用的工具。本书介绍的内容包括具有发光功能的材料、高折射率材料、温敏材料、感应材料等等，融会现代科学前沿新知识，具有鲜明的创新特色。本书共五章，第一章由张皓教授执笔，第二章由祖龙飞高级工程师执笔，第三章、第四章由孙海珠博士执笔，第五章由张恺副教授执笔。全书由孙海珠统稿、定稿。

限于编者水平，疏漏不当之处敬请同行和广大读者不吝赐教。

孙海珠

2010年6月于东北师范大学

展 望

纳米晶的特点之一是具有大的比表面积。它们的尺寸越小，比表面积越大。例如，对于直径几个纳米的晶体，表面原子的比例会占到原子总数的百分之十以上，这就导致纳米晶的表面能很大，它们倾向形成更大的晶体或聚集体。一旦形成聚集体，纳米晶原有的优良性能就会被破坏，失去作为纳米材料的价值。聚合物材料具有良好的兼容性、可加工性、高强度等优良性质；另外，很多聚合物都带有特定的官能团，可以引入与纳米晶间的超分子相互作用，获得稳定结构。因此，聚合物材料就成为稳定纳米晶性能的首选介质。这样就产生了纳米晶与聚合物复合的概念，也是复合的最初目的——稳定纳米晶性能。在这一目的指引下，人们强调的主要是如何用聚合物材料稳定亚稳态的纳米晶，最大限度地保持纳米晶原有性能，并利用聚合物材料的易加工性实现纳米晶的应用。最具代表性的工作是一些原位制备复合物的方法，及用非功能性聚合物去稳定功能纳米晶。

随着对材料性能研究的深入展开，人们发现虽然改变纳米晶尺寸和形状可以大范围调节其性能，但用同种纳米晶仍然只能得到特定的光性能或电性能等，不能获得多功能。因此，人们希望得到基于纳米晶的多功能复合材料，期待对不同功能纳米晶一起进行装配，将它们的性能集成到同一体系中。为了实现这一目的，聚合物材料又成为纳米晶集成的最优良载体，帮助把多种功能的纳米晶集中到微小的几何区域里。纳米晶一个重要的用途是应用在生命科学研究领域，包括用半导体纳米晶作荧光标记物，用金属纳米晶作定位热疗，用磁性氧化物纳米晶作药物定向输送等。如果将这些具有不同功能的纳米晶组合到一起，就能获得性能的集成。例如，将具有不同荧光颜色的半导体

纳米晶复合到同一聚合物材料中，实现多重荧光的组合。聚合物材料可以根据需要，选择水溶性聚合物、油溶性聚合物、两亲性聚合物等；得到的复合材料也可以加工成体相材料、薄膜材料、微球等。可以将半导体纳米晶与磁性纳米晶复合到一起，得到磁性荧光材料。

很多聚合物材料本身具有优良的光电性能。可以将它们的性能与纳米晶性能通过形成复合物的方式组合到一起。例如基于纳米晶/聚合物的发光二极管、光电压池、激光模型等，都是结合纳米晶与聚合物各自特点设计构筑的。

随着纳米机械学和纳米工程学的起步，人们认识到通过纳米材料间的复合组装，简单获得各种功能的叠加是远远不够的，纳米晶间的光电偶合相互作用使它们之间功能传递成为可能，纳米晶与聚合物的复合正在进入新的阶段——性能调控阶段。这是今后设计制造全新光电器件的理论基础，同时是纳米电子学、纳米医学、芯片技术、微排列技术、微分析系统等微观领域发展的瓶颈。在这一研究阶段，聚合物材料的光、电、环境响应等特性又将成为调控纳米晶性能的主要手段之一。如利用 pH 和温度敏感聚合物水凝胶调节纳米晶的光谱。基于这一原理，人们还能够设计获得更精密的敏感结构。例如，可以在直径为十几纳米的 Au 纳米晶表面修饰一层聚乙二醇，在聚乙二醇层外面再连接荧光 CdTe 纳米晶，获得纳米晶/聚合物/纳米晶的多元核壳结构。在环境温度改变的情况下，聚乙二醇会可逆地收缩或扩展，改变 Au 核与 CdTe 壳的距离。只有当 Au 与 CdTe 的距离很近时，它们之间才能发生能量转移，进而用 Au 去淬灭 CdTe 的荧光，这是典型的温度调控纳米晶性能的例子。利用纳米晶与光电聚合物及有机小分子间的能量转移，也能实现光电开关的目的。例如，将具有 Spiropyran 基团的聚合物修饰在 Au 纳米晶周围，通过光照和加热，能够可逆地使 Spiropyran 开环或闭环。不同结构 Spiropyran 与 Au 纳米晶的能量转移方式不同，从而改变 Au 的紫外吸收，这是典型的光调控纳米晶性能的例子。此外，还有许多通过纳米晶与聚合物复合，利用聚合物对电场或磁场响应去调控纳米晶性能的例子。

目 录

第一章 纳米粒子与纳米晶	1
第一节 纳米微粒的基本概念	2
第二节 纳米晶的合成	5
第三节 纳米晶的生长规律	12
第四节 CdTe 和 CdHgTe 纳米晶的合成与性质	14
第五节 纳米晶自组装行为的研究	46
参考文献	58
第二章 功能聚合物简介	61
第一节 发光聚合物的发展	61
第二节 几类重要的发光聚合物	62
第三节 含咪唑类发光功能聚合物的合成与性质研究	65
参考文献	77
第三章 纳米粒子/聚合物复合材料制备方法	80
第一节 直接共混法	81
第二节 原位生成法	88
第三节 层层组合法	93
第四节 静电组合法	97
参考文献	117
第四章 纳米晶与聚合物复合材料的制备	119
第一节 纳米晶/聚合物一维复合材料的制备与性质	119
第二节 纳米晶/聚合物二维复合材料的制备与性质	134

第三节	体相材料的制备·····	175
参考文献	·····	194
第五章	无机纳米粒子/聚合物复合微球的制备与性质 ·····	199
第一节	无机纳米粒子/聚合物胶体微球 ·····	199
第二节	多功能复合微球的制备·····	221
第三节	单分散的二氧化硅/聚合物核壳微球的制备及组装 ···	229
第四节	功能性的无机纳米粒子/聚合物核壳微球的合成 ·····	259
第五节	内部带有可移动的二氧化硅核的中空的二氧化钛微球 的制备·····	268
参考文献	·····	280

第一章 纳米粒子与纳米晶

本章简介：

纳米微粒是一种零维纳米材料，是指尺寸在纳米级的金属或半导体材料的细小颗粒，其尺寸范围在 1~100 nm。它们是介于体相材料与分子间的物质状态，展示出许多特殊的光、电、磁、催化等性质及纳米晶是一种特殊的纳米微粒，它们具有类似体相晶体的规整原子排列，而普通纳米微粒的原子排布通常是杂乱的。在过去的十几年里，针对纳米尺寸晶体材料的研究已经发展成为一门多领域交叉的新型学科。纳米晶体材料最具魅力的特点表现为它们的物理、化学性质与其相应体相材料具有显著差异。人们期待通过精确合成各种尺度的纳米晶，再以其为构筑单元实现进一步的复合和组装来强化材料的光、电、磁等各类性能，并实现材料间性能的集成。到目前为止，纳米晶体材料已突破微电子工业发展的瓶颈，并在医药、环境、化工、分子工程等传统及新兴产业中发挥出越来越大的作用。因此，纳米晶体结构材料的研究已成为物理、化学、材料等学科中一个最为活跃的研究领域。本章主要介绍与纳米粒子相关的概念、性质及纳米粒子的合成方法。以水相 CdTe 和 CdHgTe 纳米晶为例，详尽地阐述了各种实验条件对纳米晶体材料性质的影响。本章的最后介绍以纳米晶为构筑单元，实现纳米晶体的多维组装，并对组装体的性质和应用进行了简介。

第一节 纳米微粒的基本概念

1.1.1 量子尺寸效应

当金属或半导体粒子的尺寸下降到某一值时，金属费米能级附近的电子能级由准连续变为离散的现象，纳米半导体微粒存在不连续的最高被占据分子轨道和最低未被占据的分子轨道能级和能隙变宽现象均称为量子尺寸效应^①。能带理论表明，金属费米能级附近电子能级一般是连续的，而这一点只有在高温或宏观尺寸情况下才成立，对于具有有限个导电电子的超微粒来说，低温下能级是离散的，根据久保（Kubo）理论，相邻电子能级间距（ δ ）和颗粒直径的关系如公式（1-1）：

$$\delta = \frac{4}{3} \frac{E_F}{N} \propto V^{-1} \quad (1-1)$$

其中 N 为一个微粒的总导电电子数， V 为微粒的体积， E_F 为费米能级，它可以用公式（1-2）表示：

$$E_F = \frac{\hbar}{2m} (3\pi^2 n_1)^{\frac{2}{3}} \quad (1-2)$$

式中 n_1 为电子密度， m 为电子质量。对于纳米微粒，其所包含的原子数有限， N 值很小，这就导致 δ 有一定的值，即能级间距发生分裂。当能级间距大于热能、磁能、静磁能、静电能、光子能量或超导态的凝聚能时，将会导致纳米微粒的磁、光、声、热、电以及超导电性与宏观性质的显著不同。例如纳米微粒的比热、磁化率与所含的电子奇偶性有关，导体变绝缘体等。根据久保理论，可以估计 Ag

微粒在 1K 下粒径小于 20 nm 时有可能会变为绝缘体。实验表明, Ag 纳米微粒的确具有很高的电阻, 类似于绝缘体。图 1-1 为 CdSe 纳米晶的紫外—可见吸收光谱, 由于纳米晶尺寸的减小, CdSe 的吸收带边明显蓝移, 同时伴有多个分立的激子吸收峰的出现, 其光致荧光颜色也从红色变化到蓝绿色^②。其他纳米晶, 包括 II ~ VI 族的 CdS、CdTe、HgTe、ZnSe 和 III ~ V 族的 InP、InAs 等, 都表现出这一典型的光谱特征。这一变化仅仅是通过调节纳米晶尺寸这一个参数实现的, 纳米晶的化学组成及晶体结构并不改变。需要强调的是, 纳米晶光致荧光颜色的可调性是它们最突出的特点, 正是由于这一性质, 纳米晶展示出超常的魅力。

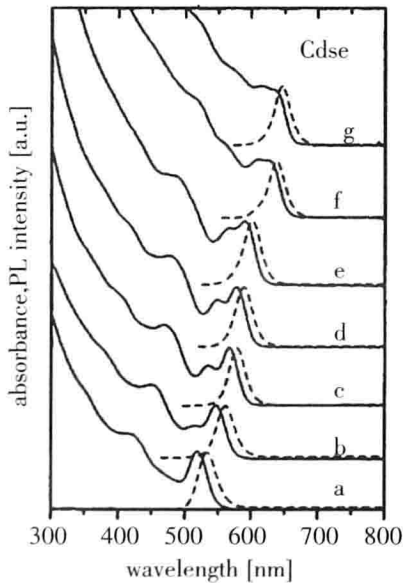


图 1-1 不同尺寸 CdSe 纳米晶的紫外—可见吸收光谱

1.1.2 小尺寸效应

当纳米微粒尺寸与光波波长、德布罗意波波长以及超导态的相干长度或透射深度等物理特征尺寸相当或更小时, 晶体周期性的边界条

件将被破坏，非晶态纳米微粒的颗粒表面层附近原子密度减小，导致相关的物理特性呈现新的小尺寸效应，纳米微粒的熔点也远低于块状金属。

1.1.3 库仑堵塞及量子隧穿效应

库仑堵塞效应是 20 世纪 80 年代介观领域所发现的极其重要的物理现象之一。当体系的尺度进入纳米级时，体系是电荷“量子化”的，即充电和放电过程是不连续的，充入一个电子所需能量为 $e^2/2C$ (C 为体系电容)，这就导致了在小体系的充放电过程中，电子不能集体传输，而是一个一个单电子传输，这种行为被称为库仑堵塞效应^③。只有当一个量子点所加电压 $V > e/C$ 时，一个量子点上的单个电子才能穿过能垒到另一个量子点上，这种行为被称为量子隧穿。由于库仑堵塞效应的存在，电流随电压的上升不再是直线，而是在 $I-V$ 曲线上呈现锯齿状台阶。纳米微粒的这类特殊电性质因预期会成为未来微电子学的基础而备受瞩目。

1.1.4 表面效应

纳米晶具有大的比表面积，表面原子数目与纳米晶尺寸成反比，尺寸越小，表面原子越多。表面效应虽然能提高某些纳米微粒的催化活性，但对纳米晶的发光性质往往不利。由于表面原子的增加，纳米晶存在原子配位不足及高的表面能，这就导致纳米晶存在大量表面缺陷^④。这些表面缺陷会在能量禁阻的带隙间引入许多表面态，它们成为电子或空穴的陷阱，改变纳米晶的光电性质。一般来说，表面缺陷的存在对获得高量子效率的纳米晶是不利的。即使纳米晶具有规则的原子排布，表面缺陷的存在也会破坏其发光效率，使纳米晶吸收的能量以非辐射的形式散发出去。

1.1.5 表面修饰

由于大的表面原子比例，纳米晶的表面化学尤为重要。通过表面修饰可以部分弥补表面缺陷对纳米晶荧光的破坏，并提高纳米晶的化

学及光化学稳定性。表面修饰的主要方法是通过某些手段在纳米晶的外部包覆一层有机或无机的壳层。有机壳层包括有机小分子配体、齐聚物或聚合物等^⑤。无机壳层主要分两类：一种是用宽带隙的半导体（绝缘体）包覆窄带隙的核材料，例如经典的 CdS 包 CdSe (CdSe/CdS), CdSe/ZnS 等^⑥；另一种是用窄带隙的半导体为壳，宽带隙的半导体为核，如 CdS/PbS, CdS/HgS 等^⑦。当然，还有一些多层核壳结构的纳米晶，如 CdTe/HgTe/CdTe 等^⑧。

1.1.6 量子效率

量子效率（光致荧光效率）是指纳米晶受激发发出的光子数目与激发光源光子数目之比。量子效率也是纳米晶有别于纳米微粒的特点，普通的纳米微粒量子效率接近零，而纳米晶的量子效率通常高于1%。量子效率表现了纳米晶对光能的利用率，量子效率越高，纳米晶的发光性质就越好。因此，如何获得高量子效率的纳米晶，并在未来应用中加以保持，就成为化学及材料科学家们努力的方向。选择性沉淀及选择性光刻蚀是提高纳米晶质量的两种常用方法。选择性沉淀是借助离心设备将不同大小的纳米晶逐级分离，从而优化纳米晶尺寸和质量分布的方法。选择性光刻蚀是利用特定波长的紫外光源刻蚀掉某些小尺寸、低质量纳米晶，优化纳米晶尺寸和质量分布的方法^⑨。

第二节 纳米晶的合成

纳米晶可以通过物理或化学方法来制备，但以化学合成方法为主，而胶体化学法又是最方便、最传统的方法。用于制备纳米晶的原料可以分为两类，前驱体类和配体类（也称稳定剂）。前驱体类原料用于生成纳米晶的核心部分，而配体类原料用于防止纳米晶聚集。人们可以通过胶体化学方法创造很多种前驱体类和配体类原料间的组合，形成不同尺寸、形状的纳米级团簇，这些纳米团簇就是合成纳米晶的起始。目前在胶体化学法框架内，已经能够合成一些高质量的纳

米晶。下面选择性地介绍几种制备纳米晶的方法。

1.2.1 有机金属法

有机金属法是 M. G. Bawendi 等人在 1993 年发明的 (图 1-2)^⑩。该方法将有机金属前驱体溶液注射进高温 (250~300°C) 配体溶液中, 前驱体在高温条件下迅速热解并成核, 接着晶核缓慢生长为纳米晶。该方法的前驱体为烷基金属 (如二甲基镉) 和烷基非金属化合物, 主配体为三辛基氧化磷, 及溶剂兼次配体的三辛基磷。该方法反应条件过于苛刻, 需要严格的无氧无水操作; 原料价格昂贵, 毒性太大, 且易燃易爆。尽管如此, 通过该法制备出的纳米晶具有较高的量子效率和较窄的荧光半峰宽度, 其量子效率可以达到 90%, 半峰宽也仅有 30 nm 左右, 是目前合成高质量纳米晶最成功的方法之一。通过该方法已经制备出 CdSe、CdTe、ZnSe 等纳米晶, 还可以制备 CdSe/CdS、CdSe/ZnS、ZnSe/ZnS 等核壳结构纳米晶。

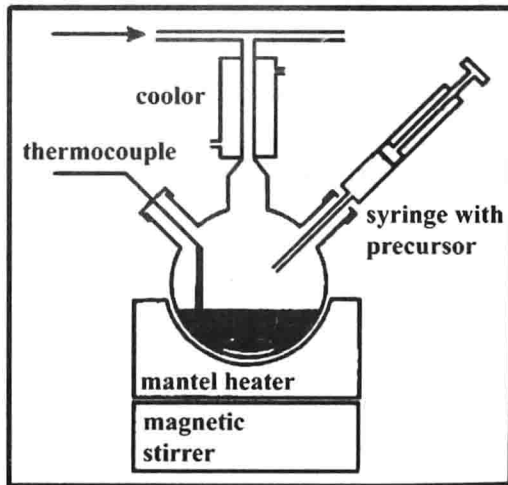


图 1-2 采用有机金属法制备高质量纳米晶的实验过程

U. Banin 等人将有机金属法拓展到制备 InP、InAs 及 InAs/ZnS 等 III~V 族纳米晶 (图 1-3)^⑩。III~V 族纳米晶具有近红外荧光, 可以潜在应用于生物荧光标记等领域, 弥补了 II~VI 族纳米晶不能发

出近红外区荧光的不足。H. Weller 等人将该方法拓展到制备磁性纳米晶，如 CoPt_3 等，产品也具有均匀、可控的尺寸，可用于制作高密度磁存储器。

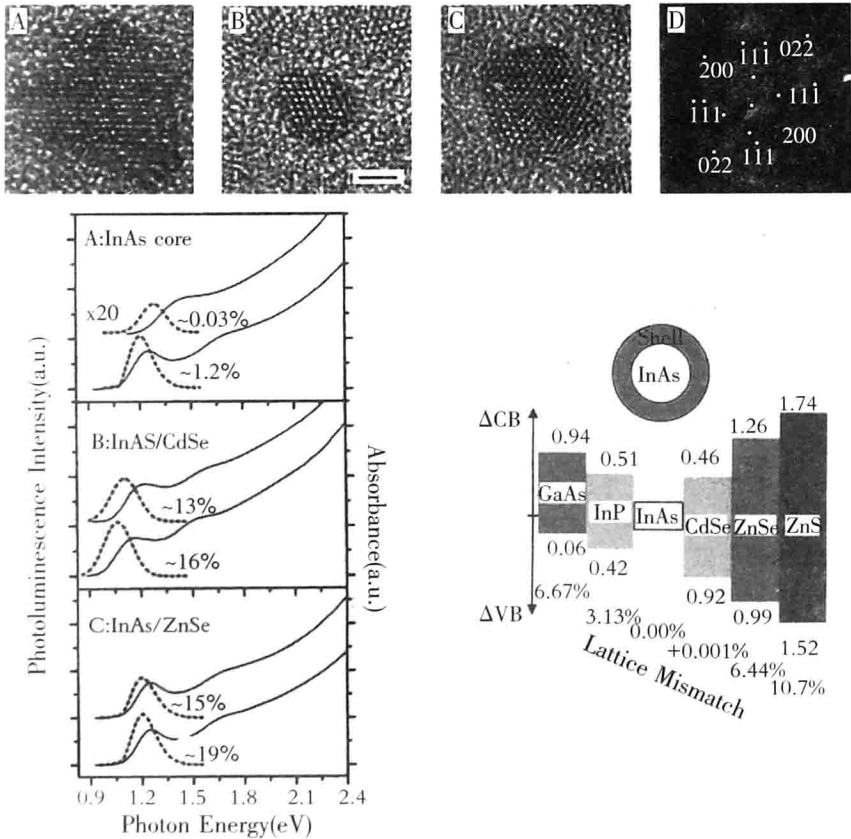


图 1-3 III~V 族壳结构纳米晶的高分辨透射电镜照片、光谱性质以及能级带隙

A. P. Alivisatos 等人通过改变前驱体浓度、配体的比例及注射体积等条件，获得了晶体形状基本可控的 CdSe 纳米晶（图 1-4）^⑩。可以定向合成棒状、泪珠状、箭头状、四脚状、树枝状等纳米晶，拓宽了纳米晶的种类。

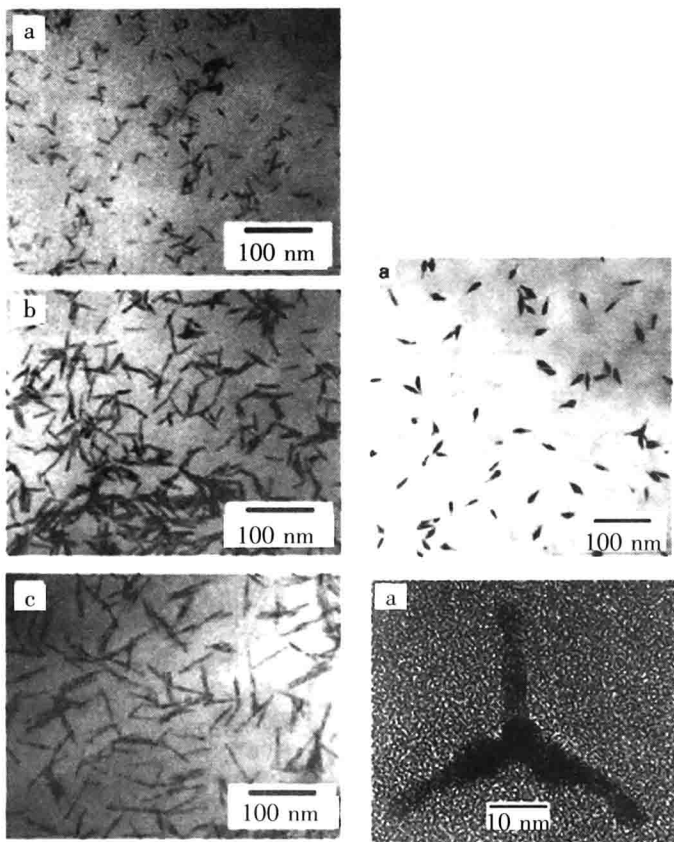


图 1-4 非球形 CdSe 纳米晶的透射电镜照片

H. Maeda 等人结合保留时间分布技术和纳米晶的自发成核生长过程，发展了一种在微管反应器中制备尺寸连续分布的 CdSe 纳米晶的新方法^⑩。通过改变前驱体浓度，就可以控制纳米晶的成核率，从而制备出尺寸连续可调的高质量纳米晶。P. O'Brien 等人还发展了一种单分子前驱体法，即一种前驱体兼有纳米晶的两种组分的方法。他们通过单分子前驱体热解的方法，已经成功制备了 ZnSe、CdSe 及 CdS 纳米晶。该方法有效避免了易挥发有毒气体 H_2Se 、 H_2S 的出现。