



同济大学 1907-2017
Tongji University



同济博士论丛
TONGJI Dissertation Series

总主编 伍江 副总主编 雷星晖

刘金库 吴庆生 著

锌铜族硫化物及碱土族含氧酸盐纳米 / 微米材料的活性膜模板法控制合成及其性能研究



同济大学出版社
TONGJI UNIVERSITY PRESS



同济博士论丛
TONGJI Dissertation Series

总主编 伍江 副总主编 雷星晖

刘金库 吴庆生 著

锌铜族硫化物及碱土族含氧酸盐纳米 / 微米材料的活性膜模板法控制合成及其性能研究



同济大学出版社
TONGJI UNIVERSITY PRESS

内 容 提 要

纳米材料的模板法控制合成是近年来材料研究领域的热点,特别是如何利用合成原理制备纳米超结构材料。本书的研究中首次利用具有人工活性的胶棉膜为模板,制备出系列半导体硫化物纳米材料,并以具有生物活性的蛋膜为模板,通过与有机试剂的协同作用,首次合成出了硫酸钡纳米管,成功实现对碱土族含氧酸盐形貌的控制,初步探索了晶体形貌控制合成的基本规律,获得了荧光纳米探针材料,向实现纳米材料的器件化迈出了重要的一步。

本书可供高分子材料研究人员参考,并可作为相关专业学生的教材。

图书在版编目(CIP)数据

锌铜族硫化物及碱土族含氧酸盐纳米 / 微米材料的活性膜模板法控制合成及其性能研究 / 刘金库, 吴庆生著.

—上海: 同济大学出版社, 2018. 10

(同济博士论丛 / 伍江总主编)

ISBN 978 - 7 - 5608 - 7741 - 9

I. ① 锌… II. ① 刘… ② 吴… III. ① 纳米材料—合成材料—研究 IV. ① TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 033690 号

锌铜族硫化物及碱土族含氧酸盐纳米/微米材料的活性膜模板法控制合成及其性能研究

刘金库 吴庆生 著

出 品 人 华春荣 责任编辑 冯寄湘 卢元姗

责任校对 徐春莲 封面设计 陈益平

出版发行 同济大学出版社 www.tongjipress.com.cn

(地址:上海市四平路 1239 号 邮编:200092 电话:021-65985622)

经 销 全国各地新华书店

排版制作 南京展望文化发展有限公司

印 刷 浙江广育爱多印务有限公司

开 本 787 mm×1092 mm 1/16

印 张 10.25

字 数 205 000

版 次 2018 年 10 月第 1 版 2018 年 10 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978 - 7 - 5608 - 7741 - 9

定 价 51.00 元

本书若有印装质量问题,请向本社发行部调换 版权所有 侵权必究

“同济博士论丛”编写领导小组

组 长：杨贤金 钟志华

副 组 长：伍 江 江 波

成 员：方守恩 蔡达峰 马锦明 姜富明 吴志强
徐建平 吕培明 顾祥林 雷星晖

办公室成员：李 兰 华春荣 段存广 姚建中

“同济博士论丛”编辑委员会

总 主 编：伍 江

副 总 主 编：雷星晖

编委会委员：（按姓氏笔画顺序排列）

丁晓强	万 钢	马卫民	马在田	马秋武	马建新
王 磊	王占山	王华忠	王国建	王洪伟	王雪峰
尤建新	甘礼华	左曙光	石来德	卢永毅	田 阳
白云霞	冯 俊	吕西林	朱合华	朱经浩	任 杰
任 浩	刘 春	刘玉擎	刘滨谊	闫 冰	关侗红
江景波	孙立军	孙继涛	严国泰	严海东	苏 强
李 杰	李 斌	李风亭	李光耀	李宏强	李国正
李国强	李前裕	李振宇	李爱平	李理光	李新贵
李德华	杨 敏	杨东援	杨守业	杨晓光	肖汝诚
吴广明	吴长福	吴庆生	吴志强	吴承照	何品晶
何敏娟	何清华	汪世龙	汪光焘	沈明荣	宋小冬
张 旭	张亚雷	张庆贺	陈 鸿	陈小鸿	陈义汉
陈飞翔	陈以一	陈世鸣	陈艾荣	陈伟忠	陈志华
邵嘉裕	苗夺谦	林建平	周 苏	周 琪	郑军华
郑时龄	赵 民	赵由才	荆志成	钟再敏	施 骞
施卫星	施建刚	施惠生	祝 建	姚 熹	姚连璧

袁万城	莫天伟	夏四清	顾 明	顾祥林	钱梦騄
徐 政	徐 鉴	徐立鸿	徐亚伟	凌建明	高乃云
郭忠印	唐子来	閻耀保	黄一如	黄宏伟	黄茂松
戚正武	彭正龙	葛耀君	董德存	蒋昌俊	韩传峰
童小华	曾国荪	楼梦麟	路秉杰	蔡永洁	蔡克峰
薛 雷	霍佳震				

秘书组成员：谢永生 赵泽毓 熊磊丽 胡晗欣 卢元姗 蒋卓文

总序

在同济大学 110 周年华诞之际，喜闻“同济博士论丛”将正式出版发行，倍感欣慰。记得在 100 周年校庆时，我曾以《百年同济，大学对社会的承诺》为题作了演讲，如今看到付梓的“同济博士论丛”，我想这就是大学对社会承诺的一种体现。这 110 部学术著作不仅包含了同济大学近 10 年 100 多位优秀博士研究生的学术科研成果，也展现了同济大学围绕国家战略开展学科建设、发展自我特色，向建设世界一流大学的目标迈出的坚实步伐。

坐落于东海之滨的同济大学，历经 110 年历史风云，承古续今、汇聚东西，秉持“与祖国同行、以科教济世”的理念，发扬自强不息、追求卓越的精神，在复兴中华的征程中同舟共济、砥砺前行，谱写了一幅幅辉煌壮美的篇章。创校至今，同济大学培养了数十万工作在祖国各条战线上的人才，包括人们常提到的贝时璋、李国豪、裘法祖、吴孟超等一批著名教授。正是这些专家学者培养了一代又一代的博士研究生，薪火相传，将同济大学的科学研究和学科建设一步步推向高峰。

大学有其社会责任，她的社会责任就是融入国家的创新体系之中，成为国家创新战略的实践者。党的十八大以来，以习近平同志为核心的党中央高度重视科技创新，对实施创新驱动发展战略作出系列重大决策部署。党的十八届五中全会把创新发展作为五大发展理念之首，强调创新是引领发展的第一动力，要求充分发挥科技创新在全面创新中的引领作用。要把创新驱动发展作为国家的优先战略，以科技创新为核心带动全面创新，以体制机制改

革激发创新活力,以高效率的创新体系支撑高水平的创新型国家建设。作为人才培养和科技创新的重要平台,大学是国家创新体系的重要组成部分。同济大学理当围绕国家战略目标的实现,作出更大的贡献。

大学的根本任务是培养人才,同济大学走出了一条特色鲜明的道路。无论是本科教育、研究生教育,还是这些年摸索总结出的导师制、人才培养特区,“卓越人才培养”的做法取得了很好的成绩。聚焦创新驱动转型发展战略,同济大学推进科研管理体系改革和重大科研基地平台建设。以贯穿人才培养全过程的一流创新创业教育助力创新驱动发展战略,实现创新创业教育的全覆盖,培养具有一流创新力、组织力和行动力的卓越人才。“同济博士论丛”的出版不仅是对同济大学人才培养成果的集中展示,更将进一步推动同济大学围绕国家战略开展学科建设、发展自我特色、明确大学定位、培养创新人才。

面对新形势、新任务、新挑战,我们必须增强忧患意识,扎根中国大地,朝着建设世界一流大学的目标,深化改革,勠力前行!

万 钢

2017年5月

论丛前言

承古续今,汇聚东西,百年同济秉持“与祖国同行、以科教济世”的理念,注重人才培养、科学研究、社会服务、文化传承创新和国际合作交流,自强不息,追求卓越。特别是近20年来,同济大学坚持把论文写在祖国的大地上,各学科都培养了一大批博士优秀人才,发表了数以千计的学术研究论文。这些论文不但反映了同济大学培养人才能力和学术研究的水平,而且也促进了学科的发展和国家的建设。多年来,我一直希望能有机会将我们同济大学的优秀博士论文集中整理,分类出版,让更多的读者获得分享。值此同济大学110周年校庆之际,在学校的支持下,“同济博士论丛”得以顺利出版。

“同济博士论丛”的出版组织工作启动于2016年9月,计划在同济大学110周年校庆之际出版110部同济大学的优秀博士论文。我们在数千篇博士论文中,聚焦于2005—2016年十多年间的优秀博士学位论文430余篇,经各院系征询,导师和博士积极响应并同意,遴选出近170篇,涵盖了同济的大部分学科:土木工程、城乡规划学(含建筑、风景园林)、海洋科学、交通运输工程、车辆工程、环境科学与工程、数学、材料工程、测绘科学与工程、机械工程、计算机科学与技术、医学、工程管理、哲学等。作为“同济博士论丛”出版工程的开端,在校庆之际首批集中出版110余部,其余也将陆续出版。

博士学位论文是反映博士研究生培养质量的重要方面。同济大学一直将立德树人作为根本任务,把培养高素质人才摆在首位,认真探索全面提高博士研究生质量的有效途径和机制。因此,“同济博士论丛”的出版集中展示同济大

学博士研究生培养与科研成果,体现对同济大学学术文化的传承。

“同济博士论丛”作为重要的科研文献资源,系统、全面、具体地反映了同济大学各学科专业前沿领域的科研成果和发展状况。它的出版是扩大传播同济科研成果和学术影响力的重要途径。博士论文的研究对象中不少是“国家自然科学基金”等科研基金资助的项目,具有明确的创新性和学术性,具有极高的学术价值,对我国的经济、文化、社会发展具有一定的理论和实践指导意义。

“同济博士论丛”的出版,将会调动同济广大科研人员的积极性,促进多学科学术交流、加速人才的发掘和人才的成长,有助于提高同济在国内外的竞争力,为实现同济大学扎根中国大地,建设世界一流大学的目标愿景做好基础性工作。

虽然同济已经发展成为一所特色鲜明、具有国际影响力的综合性、研究型大学,但与世界一流大学之间仍然存在着一定差距。“同济博士论丛”所反映的学术水平需要不断提高,同时在很短的时间内编辑出版110余部著作,必然存在一些不足之处,恳请广大学者,特别是有关专家提出批评,为提高同济人才培养质量和同济的学科建设提供宝贵意见。

最后感谢研究生院、出版社以及各院系的协作与支持。希望“同济博士论丛”能持续出版,并借助新媒体以电子书、知识库等多种方式呈现,以期成为展现同济学术成果、服务社会的一个可持续的出版品牌。为继续扎根中国大地,培育卓越英才,建设世界一流大学服务。

伍 江

2017年5月

前言

纳米材料的模板法合成是近年来材料研究领域的热点,特别是如何利用仿生合成原理制备纳米超结构材料,为科研工作者提出了新的挑战。本书以此为契机,围绕低维纳米材料和纳米超结构材料的仿生合成与性质研究,开展了以下几个方面的工作:

(1) 首次利用具有人工活性的胶棉膜为模板,制备出系列半导体硫化物纳米材料,包括 HgS , Ag_2S , CuS 纳米晶, CdS 准纳米球, ZnS 准纳米棒, PbCrO_4 , BaCrO_4 准纳米棒等。探讨了产物的形成机理,并对产物的光学性能进行了研究。

(2) 以具有生物活性的蛋膜为模板,通过与有机试剂的协同作用,首次合成出了硫酸钡纳米管,树状、海螺状、花瓣状硫酸钡纳米超结构,羽毛状、树状铬酸钡纳米超结构,磷酸钙纳米带组装球,磷酸锶羊毛球等,这些仿生超结构材料都是通过低维纳米材料自组装而成的。

(3) 以蛋膜为基础模板,以有机协同试剂为协同模板,从而共同组成超分子模板,成功实现了对钨酸钡、钨酸钙、钨酸锶、铬酸锶碱土族含氧酸盐晶体形貌的控制,并初步探索了晶体形貌控制合成的基本规律。

(4) 本书还成功实现了羟基磷灰石纳米带组装球的荧光修饰,获得

了荧光纳米探针材料,向实现纳米材料的器件化迈出了重要的一步。

(5) 制备出具有纳米孔洞的 PbS 有机—无机纳米复合膜,并对其形成机理和光学性能进行了研究,为有机—无机纳米复合膜的制备作了有益的探索。

目 录

总序

论丛前言

前言

第 1 章 无机纳米材料的研究进展及课题开展思路	1
1.1 纳米材料的模板合成法研究进展	1
1.1.1 纳米材料简介	1
1.1.2 纳米材料的制备方法	3
1.1.3 纳米材料模板法合成的研究进展	4
1.2 无机纳米超结构材料的研究进展	9
1.2.1 水热合成法	10
1.2.2 反相胶束或微乳液法	11
1.2.3 模板控制法	13
1.2.4 支撑液膜法	14
1.2.5 气相沉积法	15
1.2.6 仿生合成法	16
1.2.7 展望	16

1.3 纳米结构和纳米材料的应用	16
1.3.1 纳米结构的应用	17
1.3.2 纳米材料的应用	18
1.4 课题切入点及开展思路	20
1.4.1 人工活性膜模板合成纳米材料	20
1.4.2 生物活性膜模板合成纳米超结构材料	20
1.4.3 生物活性膜模板控制合成碱金属含氧酸盐晶体 结构	21
1.4.4 纳米器件的探索研究	21
参考文献	22
 第2章 人工活性膜模板控制合成低维纳米材料	 34
2.1 引言	34
2.2 (准)零维金属硫化物纳米材料的控制合成	37
2.2.1 铜族硫化物纳米材料的控制合成及其机理探讨	37
2.2.2 硫化汞纳米晶的控制合成及其光学性能研究	43
2.2.3 硫化镉准纳米圆球的控制合成及形成机理探讨	48
2.3 (准)一维纳米材料的合成研究	52
2.3.1 半导体硫化锌准纳米棒的设计合成	52
2.3.2 铅钡铬酸盐纳米棒的控制合成研究	57
2.4 二维多孔硫化铅纳米复合膜的合成研究探索	61
2.4.1 实验方法	61
2.4.2 结果与讨论	62
2.5 本章小结	64
参考文献	65

第3章 生物活性膜模板法合成纳米/超结构材料	71
3.1 引言	71
3.2 铜族硫化物纳米晶的仿生合成及其光学性能研究	74
3.2.1 实验部分	74
3.2.2 结果与讨论	75
3.3 硫酸钡纳米材料的合成研究	80
3.3.1 纳米管的设计合成及机理探讨	80
3.3.2 调控体系 pH 值制备多种硫酸钡仿生纳米超结构 材料	85
3.4 协同模板控制合成铬酸钡纳米超结构及其光学性能研究	89
3.4.1 实验方法	89
3.4.2 结果与讨论	89
3.4.3 光学性能	92
3.5 磷酸盐纳米带(线,片)超结构材料的组装合成及应用探索	94
3.5.1 实验方法	94
3.5.2 结果与讨论	95
3.5.3 不同反应条件对产物的影响	98
3.5.4 荧光探针的制备	100
3.6 本章小结	104
参考文献	105
第4章 碱土族含氧酸盐晶体的仿生控制合成	115
4.1 引言	115
4.2 钨酸钡微晶的形貌控制合成及其控制规律探讨	116
4.2.1 试剂与仪器	116
4.2.2 实验方法	117

4.2.3	结果与讨论	117
4.2.4	条件讨论	119
4.3	钨酸钙晶体结构的仿生合成及性质研究	125
4.3.1	实验方法	125
4.3.2	结果与讨论	126
4.3.3	光学性质	127
4.3.4	机理探讨	128
4.4	钨酸锶晶体的仿生合成探索	130
4.4.1	实验方法	130
4.4.2	结果与讨论	131
4.4.3	光学性能	132
4.5	不同形貌钨酸锶晶体的控制合成	133
4.5.1	实验方法	133
4.5.2	结果与讨论	134
4.5.3	机理探讨	136
4.5.4	光学性能	137
4.6	本章小结	139
	参考文献	140
第5章	总结	145
	后记	147

第 1 章

无机纳米材料的研究进展及课题开展思路

1.1 纳米材料的模板合成法研究进展

1.1.1 纳米材料简介

随着信息、生物、能源、电子、制造等领域的高速发展,必然对材料提出了新的需求。元件的小型化、智能化、高集成、高密度存储和超快传输等,要求材料的尺寸越来越小;航空航天、新型军事装备及先进制造技术等对材料性能方面的要求也越来越高。能够满足上述要求的技术只有近几十年发展起来的纳米技术,它对未来经济发展和社会进步具有十分重要的作用。纳米科技是高度交叉的综合性学科。它不仅包含以观测、分析和研究为主线的基础学科,同时还有以纳米加工制造为主线的技术科学,所以纳米科学与技术也是一个融前沿科学与高技术于一体的完整尖端体系。纳米科技主要包括:纳米体系物理学、纳米化学、纳米材料学、纳米生物学、纳米电子学、纳米加工学、纳米力学等。这些部分既相对独立,又相互关联。纳米化学是当今化学最具挑战性的分支之一,它以纳米粒子的合成、表征和性质为主要研究对象。之所以称它是纳米科技的基础,是因为采用合适的化学方法得到所需尺寸和结构的纳米材料对纳米科技的其他几个部分