

特种功能材料的 性能分析及发展研究

TEZHONG GONGNENG CAILIAO DE XINGNENG FENXI JI FAZHAN YANJIU

白红存/著



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

特种功能材料的 性能分析及发展研究

白红存/著



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

• 北京 •

内 容 提 要

本书主要以结构与性能间的关系为主线,系统论述了各类特种功能材料的性能、分类与制备方法、实际应用与展望等,主要内容包括无机功能材料、金属功能材料、纳米功能材料、光电磁功能聚合物材料、吸附与催化功能高分子材料、医药功能高分子材料、新型功能材料等。

本书结构合理,条理清晰,内容丰富新颖,可供从事功能材料研究与应用工作的科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

特种功能材料的性能分析及发展研究 / 白红存著.

—北京:中国水利水电出版社,2018.9

ISBN 978-7-5170-6923-2

I. ①特… II. ①白… III. ①特种材料—功能材料—性能分析 IV. ①TB39②TB34

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 221670 号

书 名	特种功能材料的性能分析及发展研究 TEZHONG GONGNENG CAILIAO DE XINGNENG FENXI JI FAZHAN YANJIU
作 者	白红存 著
出版发行	中国水利水电出版社 (北京市海淀区玉渊潭南路 1 号 D 座 100038) 网址:www.waterpub.com.cn E-mail:sales@waterpub.com.cn 电话:(010)68367658(营销中心)
经 售	北京科水图书销售中心(零售) 电话:(010)88383994、63202643、68545874 全国各地新华书店和相关出版物销售网点
排 版	北京亚吉飞数码科技有限公司
印 刷	三河市元兴印务有限公司
规 格	170mm×240mm 16 开本 17.5 印张 226 千字
版 次	2019 年 2 月第 1 版 2019 年 2 月第 1 次印刷
印 数	0001—2000 册
定 价	84.00 元

凡购买我社图书,如有缺页、倒页、脱页的,本社营销中心负责调换

版权所有·侵权必究

前 言

功能材料是新材料领域的核心,对高新技术的发展起着重要的推动和支撑作用。随着科学技术尤其是信息、能源和生物等现代高新技术的快速发展,功能材料越来越显示出它的重要性,并逐渐成为材料学科中最活跃的前沿学科之一。

功能材料学是一门研究内容十分丰富、发展相当迅速的学科,不仅其概念和内容在不断更新,而且研究领域也在不断扩展。世界各国均十分重视功能材料的研发与应用,它已成为世界各国新材料研究发展的热点和重点,也是世界各国高技术发展中战略竞争的热点。本书反映了该领域的最新研究和应用情况。

本书具有系统性和权威性,由浅入深、循序渐进,力求做到理论严谨、内容丰富、重点突出、层次清晰。全书共8章,主要内容包括无机功能材料、金属功能材料、纳米功能材料、光电磁功能聚合物材料、吸附与催化功能高分子材料、医药功能高分子材料、新型功能材料等。

本书在撰写过程中,参考了大量有价值的文献与资料,吸取了许多人的宝贵经验,在此向这些文献的作者表示敬意。此外,本书的撰写还得到了出版社领导和编辑的鼎力支持和帮助,同时也得到了相关领导的支持和鼓励,在此一并表示感谢。由于功能材料是一门迅速发展的学科,加之作者自身水平有限,书中难免有错误和疏漏之处,敬请广大读者和专家给予批评指正。

作 者

2018年6月

目 录

前言

第 1 章 导论	1
1.1 功能材料的概念	1
1.2 功能材料的性能	2
第 2 章 无机功能材料	7
2.1 半导体材料	7
2.2 功能陶瓷	16
2.3 功能玻璃	29
2.4 激光晶体	36
第 3 章 金属功能材料	41
3.1 磁性材料	41
3.2 超导材料	58
3.3 高温合金	62
3.4 贮氢合金	65
3.5 超塑性合金	75
第 4 章 纳米功能材料	77
4.1 概述	77
4.2 纳米材料的结构单元	80
4.3 纳米材料的基本效应	87
4.4 纳米微粒的物理特性	94
4.5 纳米微粒的化学特性	113
4.6 纳米材料的应用	117

第 5 章	光电磁功能聚合物材料	132
5.1	电功能聚合物材料	132
5.2	光功能聚合物材料	146
5.3	磁功能聚合物材料	157
5.4	液晶高分子材料	161
第 6 章	吸附与催化功能高分子材料	171
6.1	离子交换树脂	171
6.2	螯合树脂	176
6.3	吸附树脂	183
6.4	高吸水性树脂	195
6.5	高分子试剂	202
6.6	高分子催化剂	210
6.7	高分子絮凝剂	212
第 7 章	医药功能高分子材料	216
7.1	生物惰性高分子材料	216
7.2	生物吸收性高分子材料	224
7.3	修复性医用高分子材料	227
7.4	人工器官用高分子材料	233
7.5	药用高分子材料	238
第 8 章	新型功能材料	242
8.1	智能凝胶材料	242
8.2	隐身材料	254
8.3	形状记忆合金	262
参考文献		269

第 1 章 导论

1.1 功能材料的概念

功能材料的研究所涉及的学科众多,范围广阔,除了与材料学相近的学科紧密相关外,涉及内容还包括有机化学、无机化学、光学、电学、结构化学、生物化学、电子学甚至医学等众多学科,是目前国内外异常活跃的一个研究领域。

功能材料的发展历史与结构材料一样悠久,随着人们在生产和生活方面对新型材料的需求,以及对功能材料研究的深入发展,众多有着不同于传统材料的带有特殊物理化学性质和功能的新功能材料大量涌现,其性能和特征都超出了原有普通无机材料、金属材料以及高分子材料的范畴,使人们有必要对这些新型材料进行重新认识。而上述那些性质和功能很特殊的材料即属于功能材料的范畴。严格地讲,功能材料的定义并不准确。

功能材料是那些具有优良的电学、磁学、光学、热学、声学、力学、化学、生物医学功能,特殊的物理、化学、生物学效应,能完成功能的相互转化,主要用来制造各种功能元器件而被广泛应用于各类高科技领域的高新技术材料的统称。它是在电、磁、声、光、热等方面具有特殊性质,或在其作用下表现出特殊功能的材料。

功能材料既遵循材料的一般特性和一般的变化规律,又具有其自身的特点,可认为是传统材料更高级的运动形式。功能材料以其独特的电学、光学以及其他物理化学性质构成功能材料学科

研究的主要组成部分。功能材料的研究、开发与利用对现有材料进行更新换代和发展新型功能材料具有重要意义。功能材料研究的主要目标和内容是建立起功能材料的结构与功能之间的关系,以此为理论,指导开发功能更强或具有全新功能的功能材料。

特定的功能与材料的特定结构是相联系的,功能材料的性能与其化学组成、分子结构和宏观形态存在密切关系。例如,光敏高分子材料的光吸收和能量的转移性质也都与官能团的结构和聚合物骨架存在对应关系;高分子化学试剂的反应能力不仅与分子中的反应性官能团有关,而且与其相连接的高分子骨架相关;高分子功能膜材料的性能不仅与材料微观组成和结构相关,而且与其宏观结构关系也很紧密。我们研究功能材料,就是要研究材料骨架、功能化基团以及分子组成和材料宏观结构形态及其与材料功能之间的关系,从而为充分利用现有功能材料和开发新型功能材料提供依据。这门学科始终将功能材料的特殊物理化学功能作为研究的中心任务,以开发具有特殊功能的新型功能材料为着眼点。

1.2 功能材料的性能

1.2.1 半导体电性

根据能带理论,晶体中只有导带中的电子或价带顶部的空穴才能参与导电。由于半导体禁带宽度小于 2 eV , 在外界作用下(如热、光辐射),电子跃迁到导带,价带中留下空穴。这类半导体称为本征半导体。

杂质半导体分为 N 型半导体和 P 型半导体。掺入施主杂质的半导体称为 N 型半导体,如图 1-1(a)所示,其中 E_D 为施主能级。

如果在硅中掺入三价原子,成键后少一个电子,在距价带很近处,出现一个空穴能级,这个空穴能级能容纳由价带激发上来的电子,这种杂质能级称为受主能级。掺入受主杂质的半导体称为 P 型半导体,如图 1-1(b)所示, E_A 为受主能级。

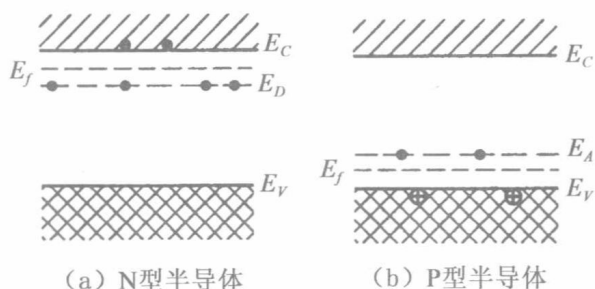


图 1-1 N 型与 P 型半导体能带结构

N 型、P 型半导体的电导率与施主、受主杂质浓度有关。低温时,杂质起主要作用;高温时,属于本征电导性。

1.2.2 超导电性

1911 年荷兰物理学家昂尼斯发现汞的直流电阻在温度降至 4.2 K 时突然消失,他认为汞进入以零电阻为特征的“超导态”。通常把电阻突然变为零的温度称为超导转变温度或临界温度,用 T_c 表示。

而后迈斯纳发现了迈斯纳效应,即超导体一旦进入超导态,体内的磁通量将全部被排出体外,磁感应强度恒等于零。该效应展示了超导体与理想导体完全不同的磁性质。

所谓理想导体,其电导率 $\sigma = \infty$,由欧姆定律 $J = \sigma E$ 可知,其内部电场强度 E 必处处为零。由麦克斯韦方程 $\nabla \times E = -\partial B / \partial t$ (∇ 为哈密顿算符)可知,当 $E = 0$,则 $\partial B / \partial t = 0$,表明超导体内磁场 B 由初始条件确定,即 $B = B_0$ 。但实验结果表明,不论是先降温后加磁场,还是先加磁场后降温,只要进入超导态(S 态),超导体就把全部磁通排出体外,与初始条件无关,如图 1-2 所示。

由此可知,电性质 $R=0$,磁性质 $B=0$ 是超导体两个最基本的特性,这两个性质既彼此独立又紧密相关。

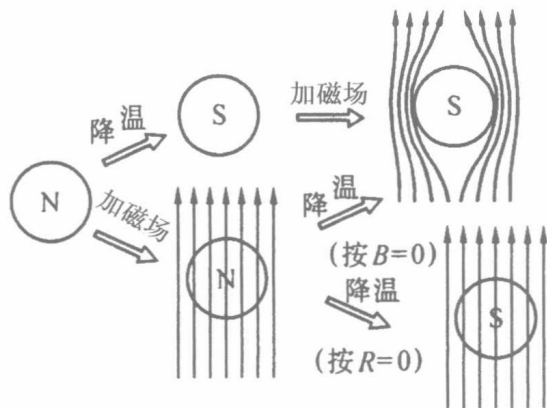


图 1-2 迈斯纳效应与理想导体情况的比较

1950 年美国科学家麦克斯韦和雷诺兹分别独立发现汞的几种同位素临界温度 T_c 各不相同,且 T_c 与各同位素相对原子质量 M 的平方根成正比: $T_c \propto 1/M^\alpha (\alpha=1/2)$,即同位素相对原子质量 M^α 越小, T_c 就越高,后来发现其他超导元素也有类似的现象,这称为同位素效应。汞同位素的临界温度见表 1-1。

表 1-1 汞同位素的临界温度

汞相对原子质量 M	198	199.7	200.6	200.7	202.4	203.4
T_c/K	4.177	4.161	4.156	4.150	4.143	4.126

1.2.3 磁性

磁性是功能材料的一个重要性质,有些金属材料在外磁场作用下产生很强的磁化强度,外磁场除去后仍能保持相当大的永久磁性,这种特性叫铁磁性。铁、钴、镍和某些稀土金属都具有铁磁性。铁磁性材料的磁化率可高达 10^6 。铁磁性材料所能达到的最大磁化强度叫作饱和磁化强度,用 M_s 表示。

在有些非铁磁性材料中,相邻原子或离子的磁矩作反方向平行排列,总磁矩为零,这种性质为反铁磁性。 Mn 、 Cr 、 MnO 等都属于反铁磁性材料。

抗磁性是一种很弱、非永久性的磁性,只有在外磁场存在时才能维持,磁矩方向与外磁场相反,磁化率大约为 -10^{-5} 。如果磁矩的方向与外磁场方向相同,则为顺磁性,磁导率为 $10^{-5} \sim 10^{-2}$ 。这两类材料都被看作无磁性的。

亚铁磁性是某些陶瓷材料表现的永久磁性,其饱和磁化强度比铁磁性材料低。

任何铁磁体和亚铁磁体,在温度低于居里温度 T_c 时,都是由磁畴组成的。磁畴是自发磁化到饱和的小区域,相邻磁畴之间的界线称为畴壁。磁畴壁是一个有一定厚度的过渡层,在过渡层中磁矩方向逐渐改变。铁磁体和亚铁磁体在外磁场作用下磁化时,磁感应强度 B 随外磁场 H 的变化如图 1-3 所示。

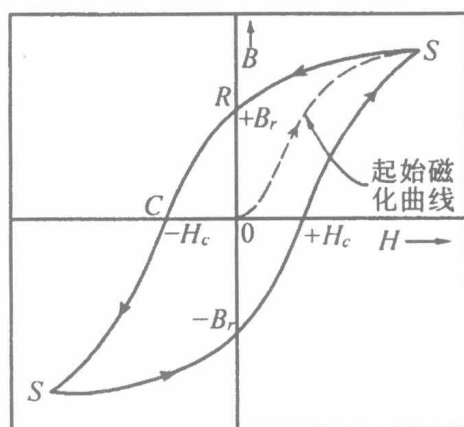


图 1-3 铁磁体和亚铁磁体的磁化曲线

1.2.4 光谱性质

人们关于原子和分子的大部分认识是以光谱研究为依据的,从电磁辐射和材料的相互作用产生的吸收光谱和发射光谱中,可以得到材料与其周围环境相互作用的信息。

激光光谱是指使物质产生发光时的激励光按频率分布的总体。通过激光光谱的测定可以确定有效吸收带的位置,即吸收光谱中哪些吸收带对产生某个荧光光谱带是有贡献的。

吸收光谱是指物质在光谱范围里的吸收系数按光频率分布的总体。一束光在通过物质之后有一部分能量被物质吸收,因此光强会减弱。发光物质的类型不同,吸收光谱也就随之不同。吸收光谱可直接表征发光中心与它的组成、结构的关系以及环境对它的影响,对发光材料的研究具有重要的作用。

发光物质发射光子的能量按频率分布的总体称为该物质的发射光谱。发射光谱同吸收光谱一样,取决于发光中心的组成、结构和周围介质的影响。

第 2 章 无机功能材料

2.1 半导体材料

2.1.1 半导体的晶体结构

2.1.1.1 金刚石结构

金刚石结构是由同种原子组成的共价键结合的面心立方复格子晶体结构,其晶体结构如图 2-1 所示。每个原子有 4 个最近邻的同种原子,彼此之间以共价键结合。元素半导体硅、锗、 α -Sn 都是该类型的结构。

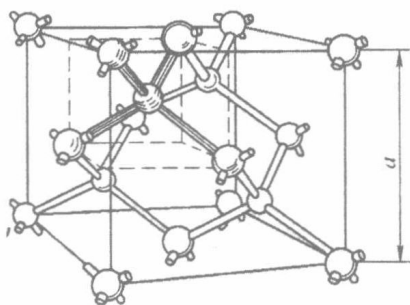


图 2-1 金刚石结构

2.1.1.2 闪锌矿结构

闪锌矿结构是由两种不同元素的原子分别组成面心晶格套构而成,套构的相对位置与金刚石结构的相对位置相同。闪锌矿结构也具有四面体结构,具有立方对称,其结构如图 2-2 所示。闪

闪锌矿结构中两种不同原子之间的化学键主要是共价键,同时具有离子键成分,成为混合键。因此闪锌矿结构的半导体特性、电学、光学性质上与金刚石结构有许多不同之处。闪锌矿结构中的离子键成分,使电子不完全公有,电子有转移,即“极化现象”。这与两种原子的电负性之差 $\Delta X = X_A - X_B$ 有关, ΔX 越大,离子键成分越大,极化越大。

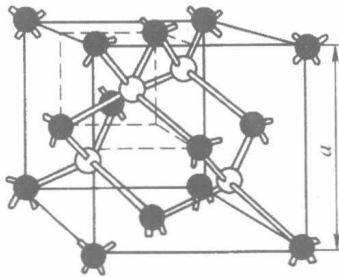


图 2-2 闪锌矿结构

2. 1. 1. 3 纤锌矿结构

纤锌矿结构也称为六方硫化锌结构,如图 2-3 所示给出了其晶胞图。它是由两种不同元素的原子的 hcp 晶格适当错位套构而成的,也有四面体结构,具有六方对称性。纤锌矿结构在 $[111]$ 方向上下两层不同原子是重叠的。纤锌矿晶体结构更适合于电负性差大的两类原子组成的晶体。如 III-V 化合物 BN、GaN、InN, III-VI 族化合物 ZnO、ZnS、CdS、HgS 等。

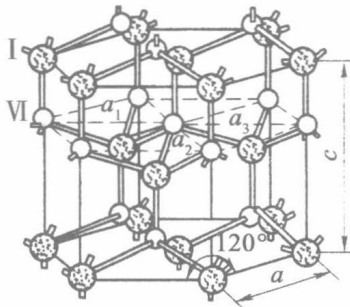


图 2-3 纤锌矿结构

2.1.1.4 氯化钠结构

氯化钠结构也是半导体材料中的晶体结构,可以看成是由两种不同元素原子分别组成的两套面心立方格子沿 $1/2[100]$ 方向套构而成的复格子,如图 2-4 所示。这两种元素的电负性有显著的差别,分别为正离子和负离子,它们之间形成离子键。具有氯化钠结构的半导体材料主要有 CdO、PbS、PbSe、PbTe、SnTe 等。

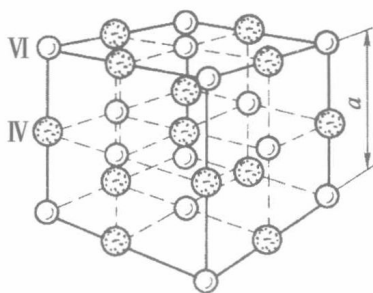


图 2-4 氯化钠结构

2.1.2 元素半导体材料

元素半导体材料是指由单体元素构成的半导体材料。共有 12 种元素具有半导体性质,即硅、锗、硼、碲、碘及碳、磷、砷、硫、锑、锡的某种同素异形体。下面主要就硅和锗展开讨论。

2.1.2.1 硅和锗的性质

硅和锗都是具有灰色金属光泽的固体,硬而脆。硅和锗在常温下化学性质是稳定的,但升高温度时,很容易同氧、氯等多种物质发生化学反应,所以在自然界没有游离状态的硅和锗存在。

锗不溶于盐酸或稀硫酸,但能溶于热的浓硫酸、浓硝酸、王水(硝基盐酸)及 HF-HNO_3 混合酸中。硅不溶于盐酸、硫酸、硝酸及王水,易被 HF-HNO_3 混合酸溶解。硅比锗易与碱起反应。硅与金属作用能生成多种硅化物,这些硅化物具有导电性良好、耐高温、抗电迁移等特性,可用于制备大规模和超大规模集成电路

内部的引线、电阻等。

锗和硅都具有金刚石结构,化学键为共价键。锗和硅的导带底和价带顶不在 k 空间同一点的半导体为间接带隙半导体,如图 2-5 所示。锗的禁带宽度为 0.66 eV,硅的禁带宽度为 1.12 eV。锗的室温电子迁移率为 $3\,800\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$,硅为 $1\,800\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 。

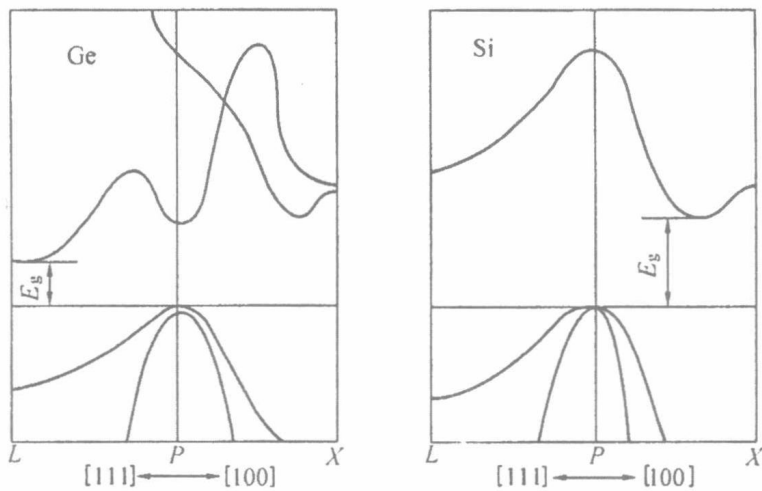


图 2-5 锗和硅的能带图

在锗、硅中的杂质分为两类,一类是ⅢA族或ⅤA族元素,它们在锗、硅中只有一个能级,电离能小,ⅢA族杂质起受主作用使材料呈P型导电,ⅤA族杂质起施主作用使材料呈N型导电;另一类是除ⅢA、ⅤA族以外的杂质。

2. 1. 2. 2 硅和锗晶体的制备

制备锗主要用直拉法,制备硅除了直拉法之外还有悬浮区熔法。

直拉法简称CZ法,是生长元素和ⅢA-ⅤA族化合物半导体单晶的主要方法。由直拉法制备的单晶,由于坩埚与材料反应和电阻加热炉气氛的污染,杂质含量较大,生长高阻单晶困难。

悬浮区熔法可制取高纯单晶。在高纯石墨舟前端放上籽晶,后面放上原料锭。建立熔区,将原料锭与籽晶一端熔合后,移动

熔区,单晶便在舟内生长。

2.1.2.3 硅和锗的应用

目前在电子工业中使用的半导体材料主要还是硅,它是制造大规模集成电路最关键的材料。

小容量整流器取代真空管和硒整流器,用于收音机、电视机、通信设备及各种电子仪表的直流供电装置。晶体二极管既能检波又能整流。晶体三极管对信号起放大和开关作用,在各种无线电装置中作为放大器和振荡器。将成千上万个分立的晶体管、电阻、电容等元件,采用掩蔽、光刻、扩散等工艺,把它们“雕刻”在晶片上集结成完整的电路,为各种测试仪器、通信遥控、遥测等设备的可靠性、稳定性和超小型化开辟了广阔前景。

利用超纯硅对 $1\sim 7\ \mu\text{m}$ 红外光透过率高达 $90\%\sim 95\%$ 这一特性,制作红外聚焦透镜,用于对红外辐射目标进行夜视跟踪、照相等。

由于锗的载流子迁移率比硅高,在相同条件下,锗具有较高的工作频率、较低的饱和压降、较高的开关速度和较好的低温特性,主要用于制作雪崩二极管、开关二极管、混频二极管、变容二极管、高频小功率三极管等。

2.1.3 化合物半导体材料

由两种或两种以上元素以确定的原子配比形成的化合物,并具有确定的禁带宽度和能带结构等半导体性质的称为化合物半导体材料。

2.1.3.1 砷化镓

砷化镓(GaAs)是Ⅲ-V族化合物半导体材料中研究和应用最有成效的材料,受到广泛重视。

GaAs 为闪锌矿结构,密度为 $5.307\ \text{g/cm}^3$,主要键合形式为