

功能杂化材料

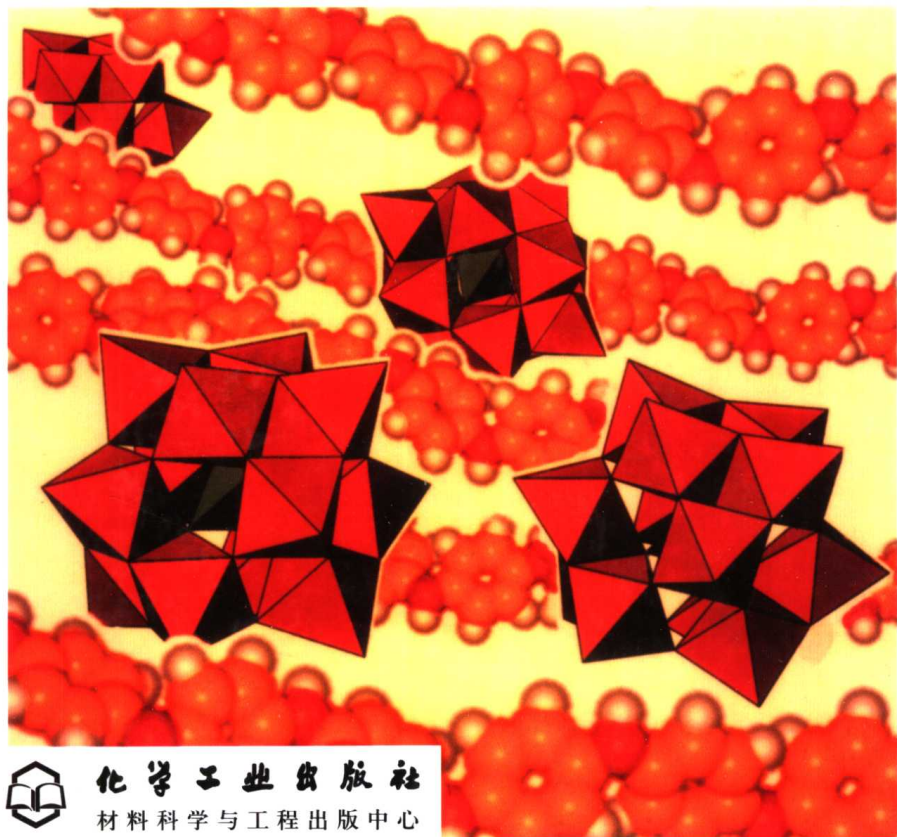
Functional Hybrid Materials

[西班牙] 佩德罗·哥曼斯·罗曼罗 (Pedro Gómez-Romero)

[法] 克莱芒·桑切斯 (Clément Sanchez)

编著

张学军 迟伟东 译



化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

功 能 杂 化 材 料

[西班牙] 佩德罗·哥曼斯·罗曼罗 编著
[法] 克莱芒·桑切斯
张学军 迟伟东 译



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

· 北 京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

功能杂化材料/[西]罗曼罗,[法]桑切斯编著;张学军,迟伟东译. —北京:化学工业出版社,2005.11
ISBN 7-5025-7853-6

I. 功… II. ①罗…②桑…③张…④迟… III. 杂化-功能材料-研究 IV. TB34

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 129178 号

Functional Hybrid Materials /by Pedro Gómez-Romero and Clément Sanchez

ISBN 3-527-30484-3

Copyright©2004 by WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. All rights reserved.

Authorized translation from the English language edition published by WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.

本书中文简体字版由 WILEY-VCH 出版公司授权化学工业出版社独家出版发行。
未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分。

北京市版权局著作权合同登记号:01-2004-6122

功能杂化材料

[西班牙]佩德罗·哥曼斯·罗曼罗 编著
[法]克莱芒·桑切斯

张学军 迟伟东 译

责任编辑:丁尚林

文字编辑:林 丹

责任校对:周梦华

封面设计:潘 峰

*

化学工业出版社 出版发行

材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码 100029)

购书咨询:(010)64982530

(010)64918013

购书传真:(010)64982630

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

*

新华书店北京发行所经销

化学工业出版社印刷厂印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 14½ 字数 375 千字

2006年3月第1版 2006年3月北京第1次印刷

ISBN 7-5025-7853-6

定 价:45.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

前 言

呈现在读者面前的这本书，颇具挑战性，其挑战性在于在有限的数章中描述了杂化材料的功能与应用这样一个方兴未艾、广阔的领域。

有机-无机杂化材料构成材料科学领域中一个重要而且不断发展的分支。它是将不同的组元在纳米尺寸和分子水平上进行组合的工程化领域，为新颖和高性能材料的开发带来的既是挑战也是机遇。这是一个分子及其组成材料界限模糊的领域；是一个陶瓷与聚合物在化学尺寸上结合从而制备出性能优于传统复合材料的领域；是一个被纳米复合材料推动着发现前沿的领域。在这个令人惊喜的领域中，开发出了性能介于玻璃和聚合物之间的优异结构材料。然而，杂化的方法也为开发功能材料提供了大量先机，成为利用有机和无机组元的化学、物理、电化学及生物活性并使它们在明日材料中发挥作用的沃土。

将能够很好体现这一新兴材料家族内容的完全分类明细进行收录是不可能的事情。因此，编者选取了几个可以交错此领域的专题，详细地显示了材料的多样性以及功能性质与应用的多样性。如此一来，以一些历史观点开篇，这对于一个在刚刚过去的二十或三十年才发展起来的领域来说是可能的。本书从矿物插层化合物、溶胶-凝胶杂化材料和聚硅氧烷，讲到其他不同种类的杂化材料与工艺如基于导电聚合物的杂化材料。再有，在这些章节中，你会发现功能性质及多功能组合与应用也是多种多样的，范围从光或磁性能到能量存储和转换，或者是从大量用于传感

器、电池或太阳能电池的电活性材料到最后章节里谈论的前景光明的生物活性材料。

编者希望对于这一相当活跃领域的印象派画像能令读者感受到功能杂化材料发展背后的巨大潜能、多种可能性以及诸多有前途的趋势。

佩德罗·哥曼斯·罗曼罗
克莱芒·桑切斯

译者前言

有机-无机杂化材料兼具有机材料和无机材料之优点，是古老（如玛雅蓝）而又年轻（纳米复合材料）的材料，成为了材料领域中独树一帜的生力军。功能有机-无机杂化材料涉及材料学、化学、化工、物理、电子等多种学科知识，是综合性很强的研究领域。也正因为如此，有机-无机杂化材料才有着很强的生命力，越来越引起世人的关注，成为材料学领域中很重要的一个分支。

本书侧重于介绍杂化材料在功能材料领域的应用现状与发展趋势，共分 11 章，是一本具有相当理论与实用价值的专著。

正如作者所说，在这么有限的章节中阐述有机-无机杂化材料这一生机勃勃、内容广泛的新生领域极具挑战性。同样地，如何用生动、形象而又准确的语言来将作者的文字与思想表述清楚也是一项很艰巨的工作。更何况，“术业有专攻”，加之译者自身知识水平所限，本书中文字翻译一定存在不妥之处，敬请读者谅解。诚然，如果本书的内容能对读者所从事的工作有所裨益或启发，译者将感到不胜欣慰。

本书第 1~3 章、第 9~11 章由张学军译，第 5~8 章由迟伟东译。同时，对员荣平等在文字校对、编排过程中付出的辛勤劳动表示感谢。

译者
2005 年 7 月

非法定计量单位换算表

$$1\text{\AA}=0.1\text{nm}$$

$$1\text{eV}=1.602177\times 10^{-19}\text{J}$$

$$1\text{Torr}=133.322\text{Pa}$$

$$1\text{gal}=4.54609\text{dm}^3$$

$$1\text{Oe}=79.5775\text{A/m}$$

$$1\text{A/m}=0.012566\text{Oe}$$

目 录

第 1 章 杂化材料功能应用简介	1
1.1 从远古传统材料到 21 世纪的材料	1
1.2 杂化材料的种类与分类	4
1.3 功能杂化材料设计的总则	7
1.4 展望	11
参考文献	12
第 2 章 有机-无机材料：从插层化学到器件	16
2.1 前言	16
2.2 有机-无机杂化材料的类型	19
2.2.1 插层化合物	20
2.2.2 无机固体的有机衍生物	29
2.2.3 溶胶-凝胶杂化材料	33
2.3 基于有机-无机固体材料的功能和器件	36
2.3.1 选择性吸附剂，络合剂和膜	37
2.3.2 非均相催化剂和载体	39
2.3.3 光敏、光学、光电材料和器件	42
2.3.4 电性能：离子和电子导体	45
2.3.5 电活性和电化学器件	46
2.4 结论	49
参考文献	49
第 3 章 分子工程制备的纳米结构有机-无机杂化	
材料——桥联聚倍半硅氧烷	55
3.1 前言	55

3.2	历史背景	58
3.3	单体合成	59
3.3.1	金属化作用	60
3.3.2	加氢硅烷化作用	61
3.3.3	有机三烷氧基硅烷功能化	61
3.3.4	其他方法	63
3.4	桥联聚倍半硅氧烷的溶胶-凝胶工艺	65
3.4.1	水解和缩合	65
3.4.2	凝胶化	66
3.4.3	陈化和干燥	69
3.5	桥联聚倍半硅氧烷的表征	70
3.5.1	桥联聚倍半硅氧烷的孔隙率	72
3.5.2	孔径的控制	72
3.5.3	模板成孔	73
3.6	桥联基团对纳米结构的影响	75
3.6.1	表面活性剂模板介孔材料	75
3.6.2	内消旋桥联基团	76
3.6.3	超分子组织	78
3.6.4	金属模板法	78
3.7	热稳定性和机械性能	79
3.8	化学特性	81
3.9	应用	82
3.9.1	光学和电子元件	82
3.9.2	分离介质	85
3.9.3	催化剂载体和催化剂	85
3.9.4	金属和有机吸附剂	86
3.10	小结	88
	参考文献	89
第4章 无机-有机杂化多孔材料		97
4.1	引言	97

4.2 无机网络的形成	99
4.3 制备和性能	101
4.3.1 气凝胶	101
4.3.2 M41S 材料	105
4.4 将有机基团引入无机材料的方法	108
4.5 无机-有机杂化多孔材料	110
4.5.1 有机基团对多孔无机材料的功能化	110
4.5.2 桥联倍半硅氧烷	119
4.5.3 催化剂中引入金属络合物	121
4.5.4 生物分子的引入	125
4.5.5 聚合物的引入	127
4.5.6 碳结构的形成	131
参考文献	133
第 5 章 有机-无机杂化纳米功能复合材料的光学性能 ..	139
5.1 引言	139
5.2 具有发射性能的杂化材料	144
5.2.1 固态激光染色器杂化材料	144
5.2.2 电致冷光杂化材料	147
5.2.3 铜系金属掺杂杂化材料的光学性能	151
5.3 具有吸收性能的杂化材料: 光致变色杂化材料	156
5.3.1 光数据存储用的光致变色杂化物	157
5.3.2 用于快速光开关的光致变色杂化物	160
5.3.3 用于新型光致变色杂化材料设计的非硅氧烷基体...	164
5.4 非线性光学	165
5.4.1 杂化材料的二阶非线性光学	165
5.4.2 杂化光红外材料	169
5.4.3 杂化物的光化学烧孔	169
5.4.4 光学限制器	171
5.5 杂化光学传感器	173
5.6 杂化材料集成光学器件	175

5.7 梯度组织杂化材料的光学应用	179
5.8 结论和展望	183
参考文献	186
第6章 溶胶-凝胶杂化材料的电化学性能	195
6.1 前言	195
6.2 溶胶-凝胶体系中基础电化学研究	198
6.2.1 湿氧化凝胶中的电化学	198
6.2.2 干凝胶和溶胶-凝胶氧化层的电化学行为	202
6.2.3 固体聚合物电解质	207
6.3 溶胶-凝胶类杂化材料电解分析	208
6.3.1 修饰电极的设计	208
6.3.2 分析领域的应用	215
6.4 结论	228
参考文献	229
第7章 基于导电有机聚合物的多功能杂化材料：具有	
光-电-离子性能的纳米复合材料及其应用	236
7.1 简介	236
7.2 导电有机高分子 (COPs)：从发现到商业化	239
7.3 杂化材料中的有机和无机成分	245
7.3.1 分类	245
7.4 分子水平上的协同效应：有机-无机 (OI) 杂化材料 ..	247
7.5 COPs 插入无机基体中：无机-有机 (IO) 杂化材料 ..	254
7.5.1 中孔基体或沸石类材料 (包含硅酸盐)	259
7.6 新兴纳米技术：杂化纳米复合材料 (NC)	260
7.7 当前应用与将来趋势	266
7.7.1 电子及光-电应用	267
7.7.2 光伏打太阳能电池	270
7.7.3 能量储存和转化器件：电池，燃料电池和超大电 容器	278
7.7.4 传感器	282

7.7.5 催化作用	283
7.7.6 膜	285
7.7.7 生物材料	286
7.8 结论和前景	286
参考文献	288
第 8 章 层状有机-无机材料: 实现磁性可控的方法	303
8.1 引言	303
8.2 带扩展网络的分子材料	304
8.2.1 过渡金属层状钙钛矿	304
8.2.2 双金属草酸桥联磁铁	306
8.3 插层化合物 MPS_3	313
8.3.1 MPS_3 的离子交换插层	313
8.3.2 MnPS_3 插层物的性质	314
8.3.3 FePS_3 插层物的性质	318
8.3.4 磁学和非线性光学	320
8.4 共价键链接的有机-无机网络	320
8.4.1 二价金属磷酸盐	321
8.4.2 氢氧化物基层状化合物	324
8.5 结束语	346
参考文献	347
第 9 章 杂化材料的功能性构筑	351
9.1 引言	351
9.2 铁磁性与顺磁性组合	352
9.2.1 磁性多层材料	352
9.2.2 主体-客体三维结构	356
9.3 具有光物理性质的杂化分子材料	360
9.3.1 光活性磁铁	360
9.3.2 光活性导体	362
9.4 磁性与导电性的组合	363
9.4.1 小无机阴离子构成的顺磁性导体	365

9.4.2	聚金属含氧酸盐 (POMS) 基顺磁导体	370
9.4.3	导电性与磁序共存	375
9.5	结论	379
	参考文献	381
第 10 章	有机-无机杂化电子学	385
10.1	引言	385
10.2	有机-无机钙钛矿	389
10.2.1	结构	389
10.2.2	性能	394
10.2.3	薄膜沉积	401
10.3	钙钛矿杂化材料器件	412
10.3.1	光学器件	412
10.3.2	电子器件	418
10.4	结论	423
	参考文献	425
第 11 章	生物溶胶-凝胶杂化材料	428
11.1	简介	428
11.2	溶胶-凝胶封装	431
11.2.1	醇盐法	431
11.2.2	溶液法	432
11.3	酶	433
11.3.1	葡萄糖生物传感器	434
11.3.2	生物反应器, 脂肪酶	436
11.4	抗体基亲和性生物传感器	438
11.5	整体细胞	440
11.5.1	酵母和植物细胞	440
11.5.2	细菌	440
11.5.3	生物医疗的应用	442
11.6	溶胶-凝胶生物封装的前景	443
	参考文献	444

第 1 章

杂化材料功能应用简介

Pedro Gómez-Romero, Clément Sanchez

1.1 从远古传统材料到 21 世纪的材料

1946 年，人们在墨西哥东恰帕斯（Chiapas）称作博南帕克（Bonampak）的地方有惊人的考古发现。在这个古玛雅文化所在地有大量水彩画，它以亮蓝和赭色为特点，而且保留得非常完美（图 1.1）。这些壁画的出奇之处在于它们鲜活的蓝色泽，而这种色泽源自于到目前为止人们仍未知的一种颜料，后来人们称之为玛雅蓝^[1]。

除了涵盖加勒比海所有色调的美丽色泽之外，玛雅蓝的最显著特征在于它的耐久性。尽管博南帕克壁画景区有不可避免的破坏，而且这些特殊的蓝颜料虽然已经经受了超过 12 个世纪的苛刻丛林环境，但它们看上去几乎和在 8 世纪刚使用时一样鲜活。玛雅蓝的的确确是耐久性颜料，它不仅耐生物降解，而且与酸、碱和有机溶剂接触时也表现出前所未有的稳定性。

在它被考古发现的半个世纪以后，在科学争议下^[1]，人们通过复杂的分析技术揭示了玛雅蓝的秘密。这种颜料不是铜矿物，也与当初人们猜测的天然佛青天青石或天蓝石无关。玛雅蓝

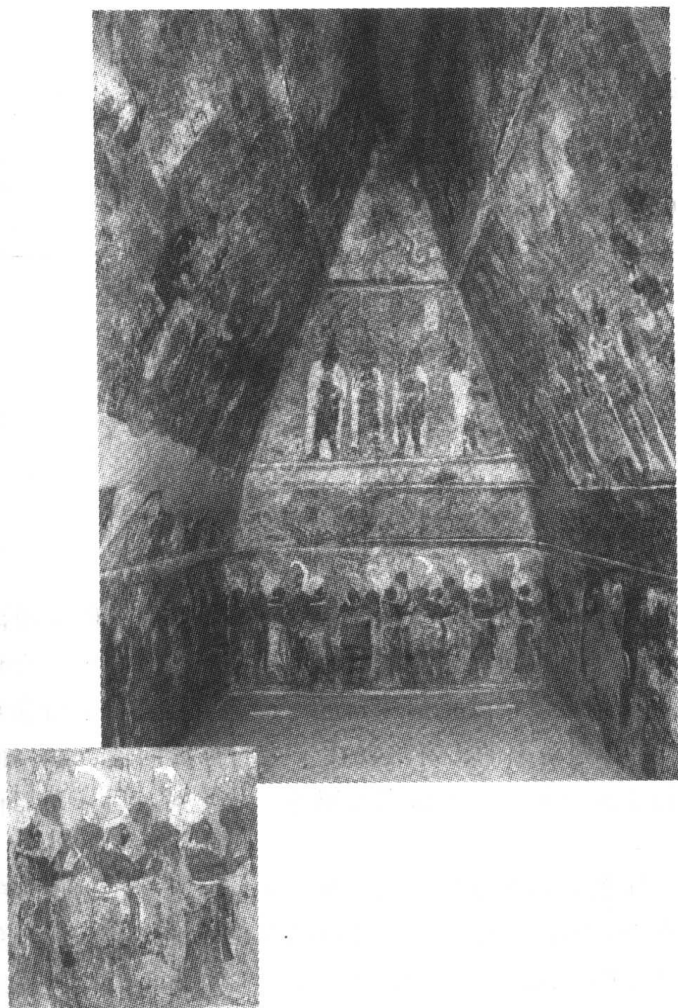


图 1.1 博南帕克的玛雅壁画

在博南帕克类似这样的玛雅壁画历时十二个世纪之久。它们最惊人的特色之一在于它的蓝色调保留得很完美。这种所谓的玛雅蓝颜料事实上是将靛颜料的分子封装在称作坡绿石的黏土矿物中形成的有机-无机杂化材料，是经历了数世纪的考验仍表现优异的协同纳米复合材料

(感谢 Constantino Reyes-Valerio 教授提供)

是一种有机-无机杂化材料，是靛这种天然蓝颜料的分子封装在称作坡绿石的黏土矿物孔隙中形成的^[1]。它是一种将有机颜料的色彩和无机宿主的耐久性相结合的人工材料，是一种协同材料，其性质与性能远远超过那些组元简单混合的材料。

玛雅蓝是杂化材料中一个惊人的出色的例子，也是非常古老的一个。但是这个概念极有可能源于偶然，源于一个远古偶然的发现。

在过了12个世纪以后，人们已经用深层次的原子和分子结构的知识代替尝试法来进行新颖有用材料的设计，精细的分析技术已经使得我们了解了这种颜料的真正本质和结构，但对于那些新颖杂化材料的设计者和那些迅速拓宽自己知识领域的探索者而言，玛雅蓝仍是一种激励与挑战。

尽管这一偶然发现结果不能低估，但人们有意识地将有机组元和无机组元的性能合并到一种单一复合材料这一古老的挑战，在工业时代初期就开始了。一些最早和最熟悉的有机-无机混合物出现在油漆和聚合物工业，人们将无机颜料或填料分散到有机组元（溶剂、表面活性剂、聚合物等）中来获得或提高光学性能和力学性能。然而，“有机-无机杂化材料”的概念要重于化学而非物理混合。这样，由于从混合物到复合材料，其中相互作用粒子的尺寸变小，所以界面在决定最终性能方面的重要性大大增加。而且，纳米复合材料组元的相互作用处于分子水平，所以有机-无机复合材料概念引入了一个新尺度——化学尺度。

有机-无机杂化材料的发展源自于化学的不同领域，包括插层化学（见第2章），但是，直到最近才随着柔性无机化学工艺（chimie douce）的诞生而崛起。这种柔性无机化学工艺采用温和和合成条件打开了通往各种化学设计的有机-无机杂化材料的大门^[2,3]。后来，人们的研究转移到更加复杂的高附加值的纳米复合材料^[4,5]。当前，有机-无机杂化材料领域已经扩展，包涵众多种类，诸如分子和超分子材料及聚合物化学^[6]。而且，功能

杂化材料是正在兴起的重要发展趋势，它进一步拓宽了该领域。由此，除了兼具玻璃和塑料最佳性能的结构杂化材料之外，又一迅速扩充的研究领域是功能材料。对此而言，力学性能处于次要地位，重点在于化学、电化学、生化活性以及磁、电、光及其他物理性能，或者这些性能的组合^[6a]。

先进材料科学领域中大量新的应用与功能杂化材料有关。因而，在单一材料中将活性无机组元和有机或生物活性组元在纳米尺度上组合在一起形成了一个极大的新兴的材料科学领域。它与多功能材料的开发密切相关^[2~6]。这个兴起的杂化材料的化学本质差别很大，从分子和超分子添加剂^[7]扩展到固体、矿物或生物矿物相^[8]。这些功能杂化材料被认作新颖的先进材料，有望在诸多领域（光、电子、离子、能源存储与转换、机械、膜、防护涂层、催化剂、传感器、生物等）有很好的应用^[2~6]。人们已经制备出许多有意思的新材料，它们的力学性能介于玻璃和聚合物之间且可调，光学性能有所改善或者是催化或膜性能有所提高^[4,5]。例如，在过去的五年中，报道了具有优异激光效率和良好光稳定性的杂化材料^[9a]、快速光敏响应^[9b]、高效且稳定二级非线性光学响应^[9c]、初态 pH 传感器^[9d]及场致发光二极管^[9e]。还有一些杂化材料产品已经使用和进入市场，如 Spiegelan 公司的有机掺杂的溶胶-凝胶玻璃器皿^[10a]，Fluka 公司的溶胶-凝胶封装酶^[10b]。Toshiba 公司每年销售的百万电视机，其屏幕涂有在氧化硅/氧化锆基材中嵌着靛颜料的杂化材料^[10c]。有意思的是，这种 21 世纪的材料却是对古玛雅蓝的回应和重复。

1.2 杂化材料的种类与分类

杂化材料没有严格的归类。它的种类太多而且还在增加，因而只能采用一个系统的种类的标准。图 1.2 通过列举出涵盖有机