

综 述

液态有机-无机纳米颗粒离子化材料合成及结构研究进展

张逸晗, 顾书英*, 袁伟忠

(同济大学材料科学与工程学院, 上海 201804;

同济大学材料科学与工程学院先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海 201804)

摘要: 有机-无机纳米颗粒离子化材料(NIMs)是由无机纳米颗粒核和与其以共价键相连的离子化有机齐聚物或低聚物的冠状层组成的有机-无机杂化材料。根据核和冠状层的几何和化学性质, 如纳米核的尺寸、形状及含量, 有机层的分子量及接枝度的不同, NIMs 可以从玻璃态固体到自由流动的流体, 即纳米颗粒离子化流体(NILs)。液态有机-无机纳米颗粒离子化材料折射指数高, 零蒸汽压, 高的热导性, 此外, 液态有机-无机纳米颗粒离子化材料具有较高的化学和热稳定性, 并具有离子导电性, 因此在导电润滑剂、高效致冷剂、浸润蚀刻技术、能量供给、储存和生产及电解质等领域有潜在的应用。本文综述了液态有机-无机纳米颗粒离子化材料的合成方法、应用前景及结构性能研究进展, 并总结了存在的问题, 展望了未来研究和发展趋势。

关键词: 纳米颗粒离子化材料; 导电润滑剂; 浸润蚀刻; 流变特性; 动力学

引言

有机-无机纳米复合材料的研究在最近二十年内相当活跃, 这是因为纳米复合不仅能提高聚合物的性能, 而且由于纳米颗粒独特的纳米效应, 会给纳米复合材料引入一些新的功能。根据目前市场预测到 2011 年, 全球纳米复合材料的应用将要达到 $4.5 \times 10^7 \text{ kg}$, 约合 5 到 8 亿美元, 年增长率达 24%^[1]。在有机-无机纳米复合材料的研究领域中, 无机纳米粒子的表面功能化给纳米科学与技术带来了巨大的变革, 赋予了材料新的电子、磁性、光学和生物等性能, 但以往的表面功能化纳米粒子, 在无溶剂存在的情况下, 基本都表现为固态行为。本文将介绍一种具有液体特性有机-无机纳米复合材料, 并将综述其合成方法、结构、特性以及潜在的应用, 并展望其未来研究和发展趋势。

1 液态有机-无机纳米颗粒离子化材料合成

有机-无机纳米颗粒离子化材料(NIMs)是由无机纳米颗粒核和与其以共价键相连的离子化有机齐聚物或低聚物的冠状层组成的有机-无机杂化材料。根据核和冠状层的几何和化学性质的不同, NIMs 可以从玻璃态固体到自由流动的流体, 即纳米颗粒离子化流体(NILs)。以下将概述纳米颗粒离子化材料的合成进展。

1.1 第一代纳米颗粒离子材料的合成

2005 年 Cornell 大学的 Bourlinos 等^[2]首次报道了在无溶剂存在的情况下表现为液体特性的功能化纳米粒子。他们首先用带电荷的有机硅烷 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_2$ 处理纳米 SiO_2 或 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 得到表面接枝的纳米颗粒阳离子, 为了保持电荷平衡, 同时引入对阴离子, 即生成纳米盐, 其中阴

收稿: 2010-10-12; 修回: 2010-11-30;

基金项目: 国家自然科学基金项目(No. 20804029)资助;

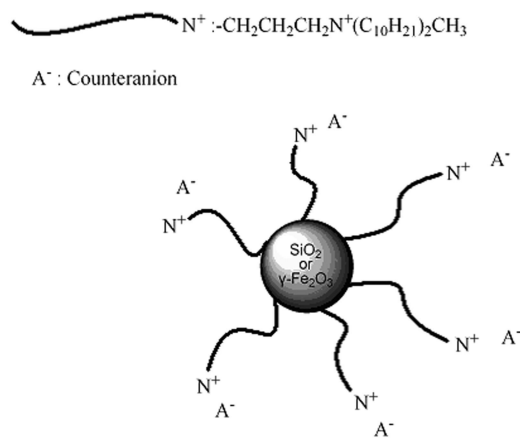
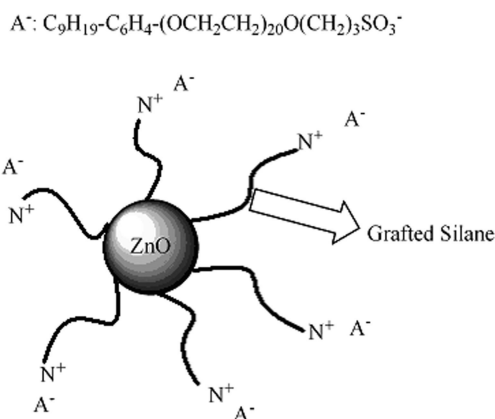
作者简介: 顾书英(1969—), 女, 教授, 从事高分子材料、聚合物基纳米复合材料相关研究工作。E-mail: gushuying@tongji.edu.cn.

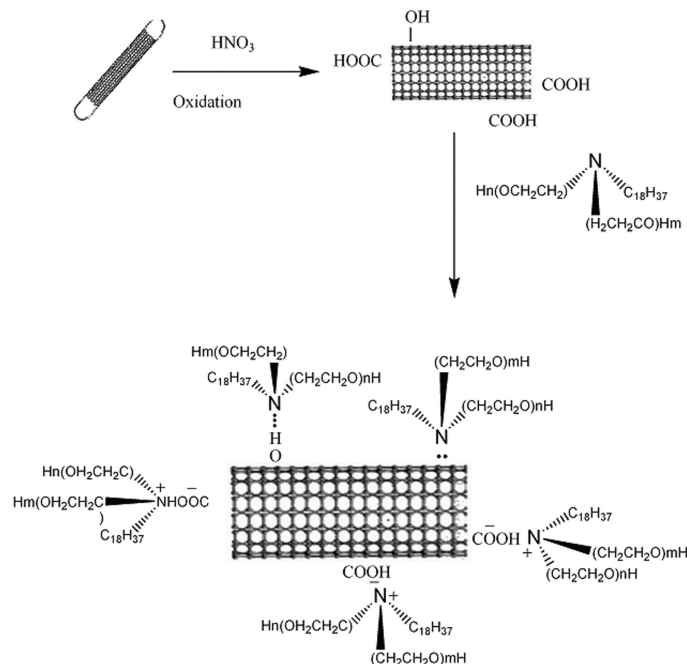
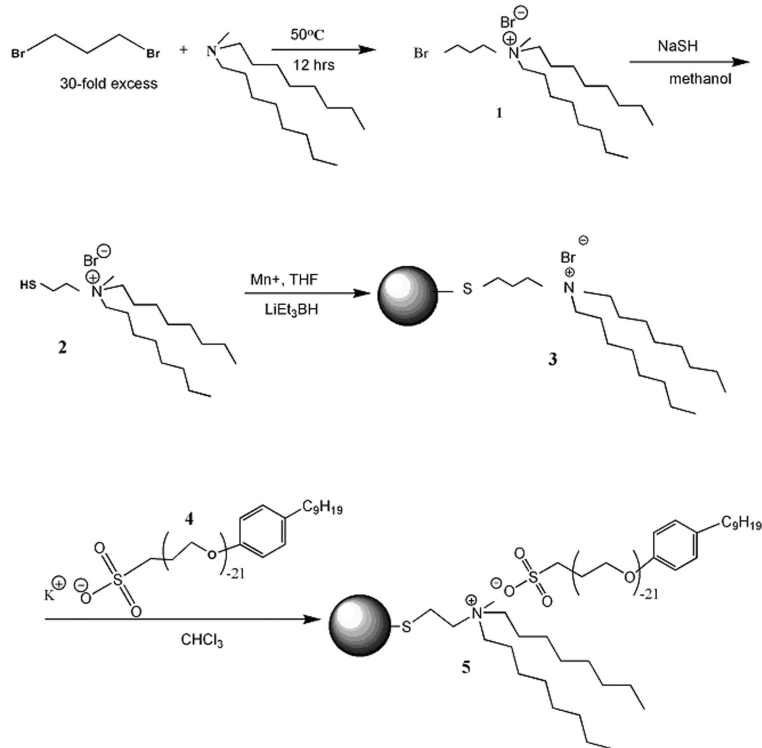
* 通讯联系人.

离子 Cl^- 可以很容易与其它阴离子如硬脂酸阴离子 $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_2\text{COO}^-)$ 、油酸或磺酸阴离子 $\text{R}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_7\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^-$ 发生交换反应,得到相应的纳米盐,如图1所示。这种有机-无机杂化的纳米盐的性状取决于对阴离子的性质,根据对阴离子的不同,这种纳米盐可以是不可熔的固体粉末,或低温可熔的纳米流体,甚至室温下的流体。当阴离子为 Cl^- 时,纳米盐呈粉末状态,即使加热到 150°C 以上也不会融化;相反,当 Cl^- 被 $\text{R}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_7\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^-$ 取代后,纳米盐在室温下呈现为透明的液体,与普通溶剂一样能溶解极性的亚甲基蓝染料,也能溶解非极性染料如香豆素衍生物,更有甚者,这种纳米盐能溶解聚吡咯;如 Cl^- 被硬脂酸或油酸阴离子取代后,即使无机含量达 50% (wt),得到的纳米盐在室温下表现为凝胶状,但加热到 120°C 后可以熔融,形成低黏度的液体。高的有机含量、纳米尺寸和 SiO_2 的密度对所得纳米盐的特性起决定性的作用,差热分析结果表明:磺酸基处理的 SiO_2 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米盐分别在 -18°C 和 10°C 表现出可逆的一次吸热相转变过程,而在对应的氯盐或磺酸钾盐并没有此转变。此外,磺酸基处理的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米盐粒子具有超顺磁性,在室温下其饱和磁化强度为 16emu/g 纳米盐或 40emu/g $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。

这种制备具有液态性质的有机-无机纳米颗粒离子化材料的方法也适用于其它的纳米颗粒核,前提条件是只要纳米颗粒的尺寸足够小,密度相对较低,并且能进行表面功能化处理。如 Bourlinos 等报道了以金属氧化物为核,制备具有液体特性的有机-无机纳米颗粒离子化材料^[3],他们首先用带电荷的有机硅烷 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_2\text{Cl}^-$ 处理纳米 TiO_2 得到表面接枝的纳米颗粒阳离子,引入阴离子 Cl^- 平衡电荷,然后用 $\text{C}_9\text{H}_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{20}\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^-$ 与阴离子 Cl^- 发生交换反应,得到相应的纳米盐,纳米盐在室温下为不透明的蜡状固体,加热到 30°C 时熔融形成透明的流体,此固-液转变可逆,只是固化的速度较缓慢,纳米盐可在有机溶剂和水性介质中分散形成透明的溶胶,液态时可溶解染料分子。差热分析结果表明,该纳米盐在 -55°C 时发生于玻璃化转变相对应的二次转变, 32°C 时发生与熔点相对应的一次转变过程,用于离子交换的表面活性剂 $\text{C}_9\text{H}_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{20}\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^- \text{K}^+$ 的相应的转变温度为 -55°C 和 15°C 。Bourlinos 等用同样的方法^[4]制备了以纳米 ZnO 为核的纳米盐,该纳米盐玻璃化转变温度为 -55°C ,熔点为 30°C ,见图2。

Bourlinos 等^[5]还以碳纳米管(CNs)为核,制备具有液体特性的有机-无机纳米颗粒离子化材料。他们首先用酸氧化 CNs,在 CNs 端部生成 $-\text{COOH}$, $\text{C}=\text{O}$, $-\text{OH}$ 等亲水性基团,然后加入聚乙二醇取代的三胺与 $-\text{COOH}$ 发生酸碱反应或与 $-\text{OH}$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 形成氢键,得到 CNs 的衍生物,其反应示意图如图3。该衍生物在 CNs 含量 $< 35\%$ (wt) 时,室温下是一种无溶剂型的蜡状固体,但在 35°C 下可以熔融,熔融物不会发生相分离,并且由于其具有离子特性以及聚乙二醇取代基的存在,使其能稳定地分散在水性介质和有机溶剂中形成清澈的黑色或棕色的溶胶。西北工业大学的张娇霞等^[6]采用二聚乙二醇十八胺(PEG-TA)处理 CNs,

图1 纳米盐结构图^[2]Figure 1 Schematic of nanoparticle ionic salts^[2]图2 磺酸基处理的 ZnO 纳米盐^[4]Figure 2 Schematic of the ZnO sulfonate nanosalt^[4]

图 3 低温可溶性 CNs 衍生物的合成路线^[5]Figure 3 Preparation of CNs hybrid^[5]图 4 液态金属纳米粒子的合成路线^[7]Figure 4 Synthesis of liquid metal nanoparticles^[7]

处理后的 CNs 大约每 50 个碳原子上含有 1 个有机分子 PEG-TA, 在室温下具有流动性, 并且可溶于水 and 有机溶剂中。

大多数金属尤其过渡金属需在 1000°C 以上才能变成液体, 这大大限制了其在材料领域的应用, 如果能使金属在室温或低温下可以流动, 将会得到高热容的金属流体, 在热传递介质中将会得到应用。

Warren 等^[7]首先采用两步法合成了 *N,N*-二辛基-*N*-(3-氢硫丙基)-*N*-甲胺溴(2), 其具体的路线为: 过量的 1,3-二溴丙烷与 *N,N*-二辛基甲胺反应, 再用过量的 1,3-二溴丙烷过滤得到 *N,N*-二辛基-*N*-丙基-*N*-甲胺溴(1), 产率为 92%; 接着将产物(1)溶在甲醇中, 并逐步加入氢硫化钠在室温下搅拌, 用氯仿沉淀除去甲醇、溴化钠及过量的氢硫化钠, 真空干燥去除氯仿, 可以得到硫醇(2)(占 43%)、产物(2)的二硫化物(占 35%)、产物(2)的硫化物(占 14%)和副产物 *N,N*-二辛基-*N*-甲胺溴(占 8%), 混合产物不需提纯, 因为硫醇优先键合到纳米颗粒表面, 其它的副产物在纳米颗粒提纯时除去。按比例加入 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 产物(2)和无水 THF, 在 20℃ 下搅拌 30 min, 注入超级氢化物三乙基硼氢化锂(LiBH_4), 再加少量的 2-丙醇中和过量的过氧化物, 最后旋转蒸发去除 THF, 并相继在甲醇和 90:10 的水: 甲醇中离心分离, 得到纯的固体粉末(3)。为了得到具有液体特性的纳米颗粒, 以溴: 磺酸基摩尔比为 1:1 的比例加入磺酸盐(4)和产物(3), 在氯仿中搅拌几个小时, 再加入水搅拌几小时, 除去水和氯仿, 真空干燥即可得产物(5), 其反应过程如图 4 所示。所得纳米粒子在室温下可以流动, 差热分析的结果表明: 产物在 -11℃ 下可以结晶, 16℃ 时可以熔融。该合成方法也适用于金、钯、铑等纳米粒子^[8,9]。

1.2 第二代纳米颗粒离子材料的合成

2008 年 Rodriguez 等^[10,11]在以往研究工作的基础上, 提出了一种新的合成液态有机-无机杂化纳米盐的方法, 他们首先用 3-三硅醇丙磺酸(SIT)处理 SiO_2 纳米粒子, 使纳米粒子表面功能化, 得到带电荷的磺化纳米颗粒, 为了保持纳米粒子的电荷平衡, 纳米颗粒带有质子, 这种纳米颗粒为无溶剂的白色粉末, 加热至 200℃ 也不会有明显的相转变; 将磺化的纳米颗粒与带有不同链长 PEO 的三取代胺($\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}$)[$(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$]- $[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}]$ 反应, 白色粉末就转化为淡黄色熔融盐, 流动性可以通过纳米核的体积分数来控制, 其合成路线如图 5 所示。该合成方法比较适合于大量合成, 对于开发其应用具有极大的实用价值。

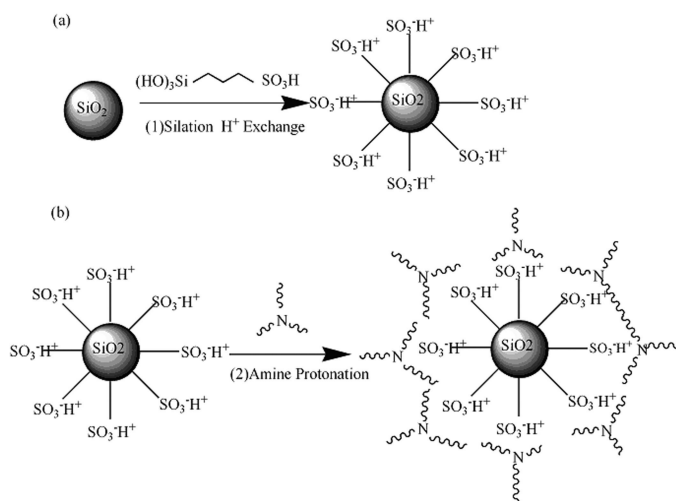


图 5 可溶性纳米离子盐的合成路线

(a) 纳米粒子表面的磺化处理; (b) 三元胺与磺酸基团的酸碱中和反应^[10]

Figure 5 Schematic showing NIMS synthesis

- a) First the nanoparticles are surface-functionalized by condensation with a sulfonate organosilane to form the corona; b) The acidic particles are neutralized with the tertiary amine (which serves as the canopy) in an acid-base reaction.^[10]

2 液态有机-无机纳米颗粒离子化材料特性及潜在应用

有机-无机纳米颗粒离子化材料(NIMs)是由无机纳米颗粒核和与其以共价键相连的离子化有机齐聚物或低聚物的冠状层组成的有机-无机杂化材料, 这些在室温或低温下可以熔融的纳米盐与传统的纳米复合材料和胶体体系有本质的区别。首先, 以共价键相连的有机冠状层是纳米核的悬浮介质, 纳米颗

粒离子流体中的每个纳米粒子被其周围的“溶剂”悬浮,这种结构使体系比传统的胶体体系稳定;其次,有机-无机杂化结构有利于设计和合成性能在较大范围内可调的纳米颗粒离子材料,例如,可以选择不同的无机纳米颗粒作核,合成具有不同特性的纳米离子材料;最后,有机冠状层和无机纳米核之间的共价键连接使体系非常稳定^[10]。而且,根据无机纳米核和冠状物的不同,有机-无机纳米颗粒离子化流体具有独特的性质。例如,根据 Bourlinos 等^[2]的报道,磺酸基离子取代的纳米盐具有离子导电性,但由于纳米粒子的移动缓慢,所以导电性不高,其导电性符合 Vogel-Tammann-Fulcher (VTF) 方程,是液态行为的特点。相反,硬脂酸和油酸基离子所取代的纳米盐室温下电性能符合 Arrhenius 方程,表现为固体行为,而在 120℃ 以上表现为液体行为,符合 VTF 方程。另外,纳米粒子悬浮液或纳米流体具有独特的传输特性、润湿性,其折射指数高,无溶剂,稳定不易挥发,蒸汽压为零,黏度低,具有独特的溶解性,并且纳米粒子的尺寸小,可减小与固体接触面的磨损,因而可作为润滑剂^[4]。

因此,纳米离子液体一方面可以解决有毒溶剂的环境污染问题,可以为膜或其它形式的纳米结构的成型提供较好的方法,此外还能提供无溶剂且具有导电性、磁性、电流变性等智能液体。另一方面,纳米结构尺寸的空间限制使这类材料在新型的溶剂/反应介质中的应用具有非常大的吸引力,在导电润滑剂、高效致冷剂、光学和光电子、浸润蚀刻技术、能量供给、储存和生产及电解质等领域有潜在的应用。

2.1 导电润滑剂

微电子机械系统的继电器在超高电流情况下,传统的表面镀金产品经 10^3 次循环后,会因为局部过热,引起表面局部熔融而失效;而在电流较低条件下,接触热不严重,但多次循环后表面粗糙的小凸体被磨平,真实接触面增大,使表面范德华力粘结力急剧增大,引起接触摩擦,导致产品失效,在镀金表面,摩擦力经过 10^5 循环后会增大 1000 倍,而表面如涂上液体纳米盐,循环 10^6 后,摩擦力也不会增大。因此,如以金属 (Au, Pt) 纳米颗粒为核的有机-无机纳米颗粒离子化液体作为微电子机械系统的继电器和能量传送接触器的润滑剂,由于纳米颗粒离子化材料具有高的流动性,低熔点,低蒸汽压,高沸点和高稳定性,可使表面具有一定的粗糙度,防止接触摩擦引起的继电器的表面粘合,减少表面局部熔融引起的破坏,并且离子化液体在表面的迁移使摩擦表面具有自愈性,使继电器的耐久性传统继电器的 10~100 倍^[8,9]。

2.2 致冷剂

液态有机-无机纳米颗粒离子化材料是纳米粒子悬浮在与其以共价键相连的离子化有机齐聚物或低聚物的有机冠状层中的纳米流体,纳米核在分子和纳米尺度上的布朗运动使其导热性提高^[12~14],因而在新一代的纳米工程和生物医用高热流量致冷剂领域有广阔的应用前景^[15]。

2.3 光学和光电子

以纳米 ZnO 颗粒为核的有机-无机纳米颗粒离子化流体结合了流动性和高光致发光量子产额的特点,可能会给光学和光电子领域带来新的变革,例如,可以应用于柔性荧光显示器或高亮度的白色光源;另外,通过调节 ZnO 纳米粒子的发光窗口,可以开发流动型或柔性激光光源^[4]。

2.4 浸润蚀刻技术

光蚀刻是近 30 年来半导体器件制造的主要支柱技术,降低光源波长,提高投影系统数值孔径,以及相移光罩和离轴照明技术的使用可提高光蚀刻的分辨率,但在基体和光学元件之间充满高折射指数的介质,即浸润蚀刻技术将会进一步提高分辨率^[16~18]。液态纳米颗粒离子化材料光学洁净透明,折射指数高,并具有高的流动性、低熔点、低蒸汽压、高沸点和高稳定性,所以在浸润蚀刻具有潜在的应用,但有关该方面的研究还未见报道。

2.5 能量供给、储存和生产

有机-无机纳米复合材料将有机、无机材料的物化特性结合在纳米尺度材料上,因此在能量供给、储存和生产领域,如燃料电池、电池和太阳能电池方面有潜在的应用。如最近出现的以无机半导体 (TiO_2 , CdS) 和磁性氧化物为代表的固态太阳能电池是由半导体纳米晶 TiO_2 、电解质和感光染料组成的薄膜^[19]。磁性纳米粒子 Fe_2O_3 复合材料流体在此领域也将会有潜在的应有,但必须满足以下要求:电导率

高, 蒸汽压低, 一定的热稳定性和化学稳定性, 适当的黏度, 有机、无机组成在纳米尺度下均匀分布, 无溶剂挥发。以纳米颗粒为核, 聚乙二醇磺酸基为有机冠状层的有机-无机纳米颗粒离子化材料, 有机无机相在纳米尺度上均一稳定, 没有相分离, 具有离子导电性, 室温下具有流动性, 并且其黏度可通过调节有机冠状层的结构和含量及无机含量控制, 蒸汽压低, 化学稳定, 在电池和太阳能电池领域有可能得到应用。另外, 如以 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 为核, 聚乙二醇磺酸基为有机冠状层的流体, 具有超磁性, 离子导电性, 是一种具有磁性的电解质^[2]。

此外, 纳米颗粒离子化液体具有很强的溶解能力, 既能溶解强极性的有机物, 也能溶解非极性甚至超共轭结构的化合物, 并且其蒸汽压可忽略, 是一种环保溶剂, 可用于纳米复合材料制备或用作反应介质^[20]。

3 液态有机-无机纳米颗粒离子化材料流变及动力学特性

在有机-无机纳米颗粒离子化流体的诸多潜在应用领域中, 材料的流动性能及松弛特性是决定其应用性能的一个重要因素, 并且也是材料结构的表现, 通过对材料流变特性的研究可以探索材料的结构特征、松弛特性等, 建立材料结构与性能之间的关联性, 为材料的结构设计提供理论依据, 所以有机-无机纳米颗粒离子化流体的流变及动力学特性也是研究热点之一。

Bourlinos 等^[2, 21]通过介电光谱、光散射、X 射线衍射、流变仪等方法 and 手段研究了以纳米 SiO_2 为核, 阴离子分别为硬脂酸 $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_2\text{COO}^-)$ 和磺酸 $\text{R}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_7\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^-$, ($\text{R}: \text{C}_{13}-\text{C}_{15}$) 两种纳米盐的流变特性、静态结构和动态力学性能。根据 Bourlinos 等的研究结果, 磺酸离子取代的纳米盐从室温开始其损耗模量就比储能模量高, $G'' > G'$ 表现为液体流动行为, 而硬脂酸和油酸离子所取代的纳米盐室温下 $G'' < G'$, 表现为固体行为, 而在 120°C 以上表现为液体行为, $G'' > G'$, 其黏度与无机核成分有关, 以 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 为核的纳米盐黏度较高。两种纳米盐的玻璃化转变温度 (T_g) 相近, 并且结晶被抑制, 说明纳米盐的局部(近程)动态力学特性相似, 两种纳米盐中阴离子凝聚现象较弱; 另外, 非晶态的稳定性表明, 库仑力较小, 因为相对于原来结晶的磺酸钠盐和硬脂酸盐来讲, 纳米盐中的阴、阳离子之间的距离较大。但是, 尽管两种纳米盐的近程动态力学特性很相似, 在所研究的温度范围内, 只有一个 α 松弛, 但它们的熔融流动特性有显著的差异, 动态剪切流变特性表明: 当频率小于交叉频率时 ($\omega < \omega_c$), 两种纳米盐流动特性有明显的差异, 对于阴离子为磺酸的纳米盐 $G'' \propto \omega$, $G' \propto \omega^2$, $G'' > G'$, 表现为能量耗散占主导地位的简单液体行为^[22], 而阴离子为硬脂酸的纳米盐流变行为比较复杂, 介于典型的无序固体和简单液体特性之间, 在 6 个数量级频率区间内都存在 $G'' > G' \propto \omega^{1/3}$, 表明该种纳米盐对长时间流变行为产生的影响与短时间动态力学性能产生的影响有显著不同。WAXs 和 SAXs 的研究结果也验证了两种纳米盐的近程结构的相似性, 但阴离子为硬脂酸阴离子的纳米盐在 $d=11.3\text{nm}$ 处有一个明显的峰, 表明其具有远程有序性, 这种远程有序性可能归因于较强的限制作用, 但是还没有足够的证据, 还需进一步研究; 阴离子为磺酸阴离子的纳米盐没有明显的峰, 但 SAXs 图谱上仍表现出远程的空间相关性^[23], 但缺乏有序性, 可能是因为纳米粒子的含量较低的原因。

此外, Agarwal 等^[10, 11]研究了带有不同链长 PEO 的三取代胺处理的可熔 SiO_2 纳米粒子离子盐的流变特性。研究结果表明, 纳米粒子离子盐的流动性可以通过纳米核的体积分数来控制, 当 SiO_2 含量较低时 19%(wt), 流体表现为牛顿流体行为, 但随着 SiO_2 含量的增加, 流体的流动表现为具有频率依赖性的复杂行为。稳态剪切流动揭示了粒子间的相互作用和核的布朗运动的细节, 较高 SiO_2 含量的体系, 流体表现出后屈服流变特性, 低剪切应力下, 流体呈现牛顿流体, 中剪切应力下呈现非牛顿剪切变稀行为, 在高剪切应力下表现出剪切增稠行为。当 SiO_2 含量更高时 35%(wt), 流体在低剪切应力下发生固体状的屈服形成牛顿流体, 可以根据稳态剪切黏度发生变化处剪切速率的倒数来估算松弛时间, 当 SiO_2 含量为 35%(wt), 松弛时间长达 10^5s 的数量级, 这么长的松弛时间不可能由有机硅或胺阳离子松弛引起的, 很可能是表面处理纳米核的布朗运动引起的; 而当 SiO_2 的含量为 19%(wt) 时, 松弛时间比高核含量的体系短得多, 在 10^{-2}s 数量级范围内, 说明体系的流动行为对核的含量非常敏感。此外, 在纳米核含量

较少的情况下,体系的相对黏度 η_r 与纳米核体积分数 φ 之间的关系与刚性粒子在牛顿流体中的悬浮体系相似^[12,14],相对黏度随体积分数的增加而增大,但到某一临界点后发生偏移。并且黏度值符合 Krieger-Dougherty 方程^[24]和 Thomas equation 方程^[25],表明胶体悬浮液的理论适用于纳米核含量在临界点以下的纳米离子盐。

Jespersen 等^[26]用核磁共振的碳谱研究了以三硅醇丙磺酸(SIT)单分子层处理纳米 SiO_2 核,然后再与聚乙氧烷-聚丙氧烷两嵌段共聚物的铵盐配对反应所得到的纳米颗粒离子化材料的动力学特性,利用乙氧基在 74ppm 处共振峰来研究纳米核对接聚乙氧烷-聚丙氧烷两嵌段共聚物的铵盐分子链的影响以及 SIT 单分子层和聚乙氧烷-聚丙氧烷两嵌段共聚物的铵盐界面的特性,根据所得结果,自由存在的聚乙氧烷-聚丙氧烷两嵌段共聚物的铵盐中的甲基碳的自旋晶格弛豫时间与纳米颗粒离子化材料中的相同,表明 SiO_2 核的存在并没有影响聚乙氧烷-聚丙氧烷两嵌段共聚物的铵盐中分子链的快速弛豫。不过,纳米颗粒离子化材料中聚乙氧烷-聚丙氧烷两嵌段共聚物的铵盐中分子链的扩散变慢,但没有想象中的纳米颗粒扩散那么慢,表明聚乙氧烷-聚丙氧烷两嵌段共聚物的铵盐中分子链和纳米核之间存在空间或位置的交换。另外,SIT 单分子层和聚乙氧烷-聚丙氧烷两嵌段共聚物的铵盐界面并不是静态的,而是动态的。

4 展望

综上所述,有机-无机纳米颗粒离子化流体综合了无机纳米核和有机冠状层的特性,具有高的折射指数、零蒸汽压、低黏度和独特的溶解性,在导电润滑剂、致冷剂、浸润蚀刻技术、能量供给、储存和生产及电解质领域都会有潜在的应用,在这些应用领域中,材料的流动性能是决定其应用性能的一个重要因素,并且材料的流动性是材料结构的表现,通过对材料流变特性的研究可以探索材料的结构特征、弛豫特性等,建立材料结构与性能之间的关联性,为材料的结构设计提供理论依据。

尽管 Bourlinos 等研究了阴离子大小对体系流动性的影响,但只局限于两种阴离子,并且两种体系的无机纳米核的含量不一样,因此,所提出的理论依据还不够充分;对于纳米粒子核是否形成远程有序性的研究还不够充分;无机纳米核的含量对体系相对黏度的影响还不够系统;对于其具有流动性的根本原因还缺乏统一的认识;体系在大的剪切变形下的结构变化,是否会发生凝聚现象等还未见报道。所以有关 NIMs 的研究还处于起步阶段,对于其具有流动性的根本原因、阴离子的尺寸、无机纳米核的含量及尺寸对流动性的影响、纳米颗粒是否具有远程结构的有序性以及在大变形的剪切流动过程中纳米颗粒是否会发生凝聚现象等方面还缺乏较深入的理解,有待于进一步研究,并开拓其应用领域。

参考文献:

- [1] Winey K I, Vaia R A. *MRS Bull.* 2007, 32, 315~322.
- [2] Bourlinos A B, Herrera R, Chalkias N, Jiang D D, Zhang Q, Archer L A, Giannelis E P. *Adv Mater.* 2005, 17, 234~237.
- [3] Bourlinos A B, Chowdhury S R, Herrera R, Jiang D D, Zhang Q, Archer L A, Giannelis E P. *Adv Funct Mater.* 2005, 15, 1285~1290.
- [4] Bourlinos A B, Stassinopoulos A, Anglos D, Herrera R, Anastasiadis S H, Petridis D, Giannelis E P. *Small*, 2006, 2, 513~516.
- [5] Bourlinos A B, Georgakilas V, Tzitzios V, Boukos N, Herrera R, Giannelis E P. *Small*, 2006, 2, 1188~1191.
- [6] 张娇霞,郑亚萍,杨晓东,王汝敏. *高分子学报*, 2008, (12), 1209~1213.
- [7] Warren S C, Banholzer M J, Slaughter L S, Giannelis E P, Disalvo F J, Wiesner U B. *J Am Chem Soc.* 2006, 128, 12074~12075.
- [8] Voevodin A A, Vaia R A, Patton S T, Diamanti S, Pender M, Yoonessi M, Brubaker J, Hu J J, Sanders J H, Phillips B S, Maccuspie R I. *Small*, 2007, 3, 1957~1963.
- [9] Patton S T, Voevodin A A, Vaia R A, Pender M, Diamanti S J, Phillips Ben. *J Microelectromech Syst.* 2008, 17, 741~746.
- [10] Rodriguez R, Herrera R, Archer L A, Giannelis E P. *Adv Mater.* 2008, 20, 4353~4358.
- [11] Agarwal P, Qi H, Archer L A. *Nano Lett.* 2010, 10, 111~115.
- [12] Vadasz J J, Govender S, Vadasz P. *Int J Heat Mass Transfer.* 2005, 48, 2673~2683.
- [13] Jang S P, Choi S U S. *Appl Phys Lett.* 2004, 84, 4316~4318.
- [14] Xie H, Wang J, Xi T, Liu Y, Ai F. *J Appl Phys.* 2002, 91, 4568~4572.
- [15] Park S I, Lim J H, Kim J H, Yun H I, Roh J S, Kim C G, Kim C O. *Phys Stat Sol, Part B.* 2004, 241, 1662~1664.

- [16] Switkes M, Rothschild M. J Vac Sci Technol, Part B, 2001, 19, 2353~2356.
- [17] Burnett J H. J Photopolym Sci Technol, 2005, 18, 655~662.
- [18] Maenhoudt M, Vandenberghe G, Erchen M, Cheng S, Leunissen P, Ronse K. J Photopolym Sci Technol, 2005, 18, 571~577.
- [19] Gratzel M. Nature, 2001, 414, 338~344.
- [20] Ma Z, Yu J, Dai S. Adv Mater, 2010, 22, 261~285.
- [21] Boourlinos A B, Giannelis E P, Zhang Q, Archer L A, Floudas G, Fytas G. Eur Phys J, Part E, 2006, 20, 109~117.
- [22] Ferry J D. Viscoelastic Properties of Polymers. 3rd Edition, Wiley, New York, 1980, 46~47.
- [23] Guinier A. In X-ray Diffraction. W. H. Freeman and Company, Paris, 1963, 319~350.
- [24] Krieger I M, Dougherty T J. Trans Soc Rheol, 1959, 3, 137~152.
- [25] Thomas D G. J Coll Sci Imp U Tok, 1965, 20, 267~277.
- [26] Jespersen M L, Mirau P A, Meerwall E V, Vaia R A, Rodriguez R, Giannelis E P. ACS Nano, 2010, 4, 3735~3742.

Progress in Synthesis and Applications of Liquid-like Nanoparticles Ionic Materials

ZHANG Yi-han, GU Shu-ying^{*}, YUAN Wei-zhong

(1. School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China;

2. Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials, Ministry of Education, School of Materials Science
and Engineering, Tongji University, 4800 Cao An Road, Shanghai 201804, China)

Abstract: Organic-inorganic nanoparticle ionic materials (NIMs) are hybrid materials comprising a nanoparticle core functionalized with a covalently tethered ionic corona. NIMs can be tailored over a broad range from glass solids to free flowing liquids by varying geometric and chemical characteristics of the core and corona such as content, size and shape of nanoparticles, molecular weight and grafting density. Liquid-like nanoparticle ionic materials have high refractive index, zero vapor pressure, high heat conductivity. Besides, NIMs are chemically and thermally stable and ionically conductive. They are therefore excellent candidate in immersion photolithography, high conductivity lubricants, high efficiency coolants, energy supply, storage, production and so on. Progress in synthesis and applications of liquid-like nanoparticle ionic materials is reviewed in this review. And the problems and promising future are prospected.

Key words: Nanoparticle ionic materials (NIMs); Conductive lubricants; Immersion lithography; Rheology; Dynamics