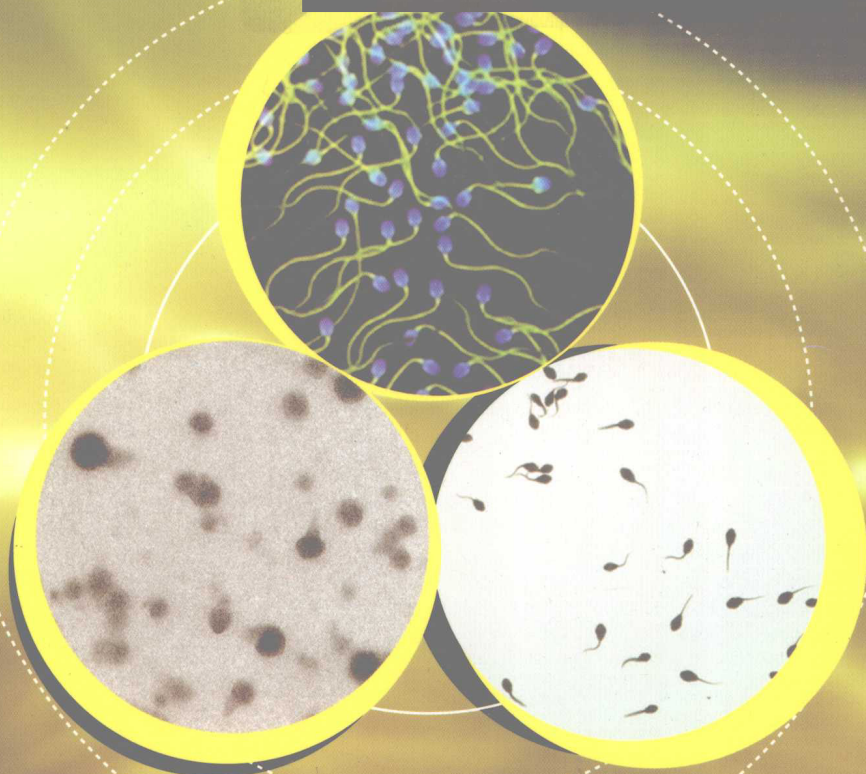


高等学校教材

纳米材料科学 简明教程

NAMI CAILIAOXUE
JIANMING JIAOCHENG

汪信 刘孝恒 编著



化学工业出版社

高等学校教材

纳米材料学简明教程

汪 信 刘孝恒 编著



化学工业出版社

· 北 京 ·

作者结合自己多年的教学和科研积累,同时注意学习、借鉴国内以及欧美、日本等西方国家的先进经验(书中大部分写作系在国外完成),编写了此教科书。书中将介绍一些与纳米材料有关的化学、物理和生物学等方面的知识,故统称为纳米材料学。本教科书具有以下三个特点:

(1) 知识介绍的系统性——书中内容基本覆盖了纳米材料研究中所关注的主要领域,最后还有纳米材料科技论文英文撰写方面的知识介绍;

(2) 知识介绍的梯度性——既有较多基础性的知识介绍,也有部分科研新进展、新概念等提高性的内容;

(3) 知识介绍的趣味性——注重形象化比喻,并时常引入人文科学、美学等方面的知识,各章均附有一些相关插图。

本书可作纳米材料和其他相关课程的教科书或教学参考书,适合硕士、博士研究生和高年级本科生的学习(每章均有习题和思考题,并附有部分答案)。

图书在版编目(CIP)数据

纳米材料学简明教程/汪信,刘孝恒编著. —北京:
化学工业出版社, 2010.7
高等学校教材
ISBN 978-7-122-08774-4

I. 纳… II. ①汪…②刘… III. 纳米材料-高等学校-教材 IV. TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 105226 号

责任编辑: 杨 菁

文字编辑: 唐晶晶

责任校对: 宋 玮

装帧设计: 韩 飞

出版发行: 化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 装: 北京市彩桥印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张12¼ 字数315千字 2010年8月北京第1版第1次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 26.00 元

版权所有 违者必究

前 言

如今,“创新”已成为一个很时尚的词汇。过去理工科专业教学的主导思想是突出基本理论和基本技能(双基),现在已转变成创新能力的培养,要求明显提高。

实际上,具有创新能力人才的培养至少包括以下三点:

- ① 基础知识储备,包括过去的双基;
- ② 敏锐的思维能力;
- ③ 正确的思维,创新不是随意的发挥想象。

因此,创新是指寻求有意义的新发现、新思想的各种理性活动。

纳米材料是近 20 余年来发展起来的交叉性、前沿性学科,它的发展始终贯穿着许许多多创新的理念和思想,给人以很大启迪。本书作者在 10 多年的纳米材料科研、教学过程中,不断感受、体会着该学科对人类发展已带来和将要带来的巨大影响和深远意义。

作者结合自己多年的教学和科研积累,同时注意学习、借鉴国内以及欧美一些国家、日本等发达国家的先进经验(书中大部分写作系在国外完成),编写了此教科书。书中介绍与纳米材料有关的化学、物理和生物学等方面的知识,故统称为纳米材料学。本教科书具有以下三个特点:

① 知识介绍的系统性——书中内容基本覆盖了纳米材料研究中所关注的主要领域,最后还有纳米材料科技论文英文撰写方面的知识介绍;

② 知识介绍的梯度性——既有较多基础性的知识介绍,也有部分科研新进展、新概念等提高性的内容;

③ 知识介绍的趣味性——注重形象化比喻,并时常引入人文科学、美学等方面的知识,各章均附有一些相关插图。

当然,纳米材料是一门新兴学科,加之作者的水平和能力有限,目前我们还不可能编写出像《高等数学》或《普通物理》那样成熟的纳米材料教科书,但是我们期待着大家的建议和批评指正,以便今后进一步改进。

本书的写作和出版得到了南京理工大学研究生院、教务处和化工学院等部门的大力支持。南京理工大学软化学与功能材料教育部重点实验室的老师 and 研究生提供了部分电镜照片等实验数据。在此对他们的帮助致以诚挚的谢意!

感谢国家留学基金委(CSC)高级研究学者项目,使我们不仅可以在国外(英国曼彻斯特大学)开展合作研究,有充裕的时间开展频繁的学术交流,快捷查阅资料,同时还能静下心来,完成此书稿大部分内容的撰写。曼彻斯特大学的纳米材料及相关研究是高水准的,如早期的计算机研究、近期物理学院的石墨烯和化学学院的纳米材料化学研究等,本书的作者

在这样的环境下进行科研和写作，受益匪浅。

本书可作纳米材料和其他相关课程的教科书或教学参考书，适合硕士、博士研究生和
年级本科生学习（每章均有习题和思考题，并附有部分答案）。

编者
2010.3

目 录

绪论 纳米科技及发展简史	1	2.4 一些纳米材料制备的研究进展	35
0.1 纳米科技与纳米材料	1	2.4.1 模板合成法	35
0.2 从诺贝尔奖中寻觅纳米科技发展的 踪迹	2	2.4.2 CVD法的延伸与拓展	35
0.3 从全球性一些重要科技期刊的发展史 看纳米材料研究的旺盛活力	4	2.4.3 溶胶-凝胶法的发展	37
0.4 纳米材料学是一门年轻但具有深厚 积淀的学科	5	2.4.4 相转移法	39
参考文献	6	参考文献	39
思考题与习题	6	思考题与习题	40
第1章 纳米材料的重要特性	7	第3章 纳米材料结构表征	41
1.1 纳米材料与纳米结构	7	3.1 纳米材料结构的XRD表征	41
1.1.1 关于纳米材料与纳米结构	7	3.1.1 XRD谱图	41
1.1.2 纳米材料的微结构及品质评价	8	3.1.2 谢乐公式	42
1.2 重要特性	10	3.1.3 纳米薄膜的XRD表征	44
1.2.1 表面与界面效应	10	3.2 纳米材料结构的气体吸附法表征	46
1.2.2 小尺寸效应	12	3.2.1 比表面积的BET法测定	46
1.2.3 量子尺寸效应	12	3.2.2 孔径分布测定	48
1.2.4 宏观量子隧道效应	14	3.3 纳米材料结构的显微观察	48
1.2.5 纳米材料的可见光谱学	14	3.3.1 纳米材料结构的电子显微观察	49
参考文献	17	3.3.2 纳米材料结构表征的STM和 AFM技术	53
思考题与习题	18	3.4 XRD与TEM对纳米材料结构的综合 分析	57
第2章 纳米材料的制备	19	3.4.1 一次纳米粒子与二次纳米粒子	57
2.1 关于纳米材料的制备	19	3.4.2 粒径分布	57
2.2 物理方法制备纳米材料	19	3.4.3 XRD与HRTEM	58
2.2.1 应用特殊的加热手段	20	3.4.4 XRD与ED	58
2.2.2 气体冷凝法	20	3.4.5 有序结构纳米材料的表征	62
2.2.3 等离子体法	21	参考文献	63
2.2.4 机械研磨	22	思考题与习题	64
2.2.5 高温高压法	23	第4章 纳米材料晶体学	66
2.2.6 原子能辐照	23	4.1 关于ZnO的六方晶型	66
2.3 化学方法制备纳米材料	24	4.2 表面缺陷	67
2.3.1 化学方法制备纳米材料的基本 思想	24	4.3 纳米晶体生长的取向性	69
2.3.2 化学沉积法	27	4.4 纳米材料晶体学研究若干进展	70
2.3.3 水热及溶剂热法	29	4.4.1 纳米晶体表面原子数的计算	70
2.3.4 微乳液法	30	4.4.2 介晶结构	72
2.3.5 溶胶-凝胶法	31	4.4.3 超晶格	74
2.3.6 气-液-固(VLS)法	32	4.4.4 锐钛矿型纳米TiO ₂ 晶体晶面的 控制性生长	76
2.3.7 纯粹固相化学反应法	33	4.4.5 纳米催化剂活性因素研究及新 进展	78
2.3.8 其他的一些物理化学手段	34	参考文献	79

思考题与习题	79	7.4.1 蛋白质结构形态的改变	115
第5章 纳米材料磁学	81	7.4.2 核酸作模板制备纳米材料	116
5.1 有关磁学的一些基本概念	81	参考文献	117
5.1.1 材料的磁性及居里温度	82	思考题与习题	117
5.1.2 磁滞回线及相关概念	84	第8章 自组装与超分子结构	118
5.1.3 磁能、磁各向异性和磁畴	84	8.1 超分子化学	118
5.2 磁性纳米材料	85	8.2 自组装的概念	119
5.3 纳米材料特殊的磁性质	86	8.3 一些重要的超分子结构	122
5.3.1 各向异性	86	8.3.1 单分子薄膜	122
5.3.2 磁性长度	87	8.3.2 金属有机化合物和配合物	123
5.3.3 磁畴	87	8.3.3 有机物	128
5.3.4 超顺磁性	89	8.3.4 其他	133
5.3.5 交换作用	90	参考文献	135
5.3.6 居里温度	91	思考题与习题	135
参考文献	91	第9章 重要的纳米材料	137
思考题与习题	91	9.1 单质	138
第6章 纳米材料电子学与光电子学	93	9.1.1 碳纳米材料	138
6.1 从计算机技术的发展过程谈起	93	9.1.2 金属	143
6.1.1 计算机存储技术	93	9.2 二元无机非金属化合物	144
6.1.2 计算机控制和运算技术	96	9.2.1 氧化物	144
6.2 纳米材料电子学重要理论基础	98	9.2.2 硫化物	147
6.2.1 单电子输运理论	98	9.2.3 其他	148
6.2.2 弹道输运理论	99	9.3 二元金属纳米材料	150
6.2.3 压电效应	99	9.4 其他无机化合物	150
6.3 纳米材料电子学研究进展简介	99	9.4.1 硅酸盐纳米材料	150
6.3.1 纳米尺度集成电路发展的障碍 及解决对策	99	9.4.2 钙钛矿型晶体	151
6.3.2 纳米发电机	100	9.4.3 尖晶石型晶体	152
6.4 纳米材料光电子学简介	101	9.4.4 烧绿石型晶体	153
6.4.1 能隙	101	9.5 有机物	155
6.4.2 发光纳米半导体材料	102	参考文献	156
参考文献	104	思考题与习题	156
思考题与习题	104	第10章 纳米材料的应用	159
第7章 纳米材料生物学	105	10.1 金属纳米材料	159
7.1 生物领域中的纳米材料和纳米结构	105	10.1.1 力学性能	159
7.1.1 DNA的纳米结构	106	10.1.2 软磁性能	159
7.1.2 蛋白质的纳米结构	106	10.1.3 催化性能	160
7.1.3 病毒	108	10.1.4 储氢性能	160
7.1.4 动植物界丰富的纳米结构	110	10.2 磁性液体	160
7.2 纳米机器	111	10.2.1 磁性液体及其性能	160
7.2.1 天然的纳米机器——DNA	111	10.2.2 磁性液体的应用	161
7.2.2 生物分子马达	111	10.3 纳米复合材料	161
7.3 生物识别技术	112	10.3.1 在医学、生物领域中的应用	161
7.3.1 基于纳米金的识别技术	113	10.3.2 纳米催化剂	165
7.3.2 量子点	113	10.3.3 高分子/纳米复合材料	166
7.4 纳米材料生物学研究进展	115	10.4 纳米器件与装置	168
		10.4.1 新型太阳能电池	168

10.4.2 光催化	169	11.3 前言	176
10.4.3 传感器	171	11.4 实验部分	178
参考文献	172	11.5 结果和讨论	179
思考题与习题	172	11.6 结论	181
第 11 章 纳米材料研究英文论文的写作		11.7 其他部分	182
及范例 50 句	173	参考文献	183
11.1 标题	174	思考题与习题	184
11.2 摘要	174	部分思考题与习题参考答案	186

绪论 纳米科技及发展简史

0.1 纳米科技与纳米材料

一般来说，科学是通过基础理论研究和应用基础研究而体现出来的知识体系，而技术建立在科学之上，科学研究展示出了大自然的无穷奥妙，技术则是实现人类顺应、利用、改造自然的具体手段。

在当今社会，很多情况下可见如图 0-1 所示的现代化工业生产过程，即先把材料（materials）转化为器件（devices），再生

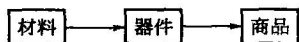
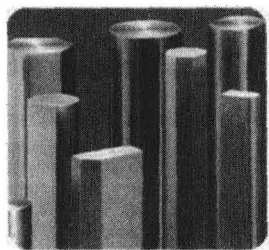
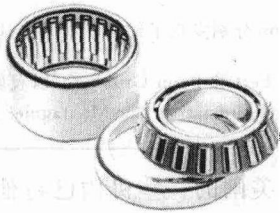


图 0-1 现代化工业生产
常见流程

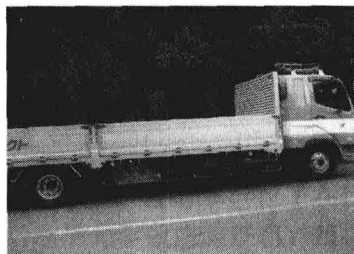
产出市场化的商品（goods）。例如汽车这种最终市场化的商品，它的一个生产流程（见图 0-2）是将钢材制成一种器件——轴承，轴承最后用于汽车的拼装。这样的实例还有很多，如计算机这种在市场上销售的产品，它的核心是中央处理器（CPU），制备这种器件所需的关键材料是硅。



材料



器件



商品

图 0-2 现代化工业生产常见流程示例——汽车生产的一个环节

现在和将来利用纳米科技生产商品也是如此。图 0-3 为一艘潜水艇的示意图，它的长度

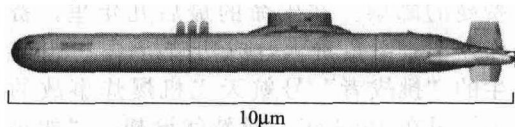


图 0-3 传统潜水艇的微型化设想

传统上为数十米及以上。如今，纳米科技追寻的最崇高目标之一是纳米机器的制造，这些纳米机器有望用于医疗、军事等多个领域。纳米潜水艇就是一个典型的设想，纳米潜水艇等纳米机器的尺寸一般可控制在微米级，而它的组成器件——发动机、导航系统、攻

击系统和计算机等是纳米级的，这些器件要靠纳米材料制备，比如近期最基本的工作是制备纳米导线。

由此可见，纳米材料与钢铁、塑料、混凝土等传统材料一样，是人类社会生存和未来发展所必需的重要物质基础。纳米材料特殊的力学、磁学、电学、热学、光学和生物学等性能决定了此类材料可广泛用于高力学性能环境、光热吸收、非线性光学、磁记录、特殊导体、分子筛、超微复合材料、催化剂、热交换材料、敏感元件、烧结助剂、润滑剂和医学等众多

领域。

0.2 从诺贝尔奖中寻觅纳米科技发展的踪迹

表 0-1 列出了从 1915 年到 2008 年的部分诺贝尔奖,从中可以寻觅到纳米科技发展的踪迹。

表 0-1 纳米科技与部分诺贝尔奖

1915 年	本年度诺贝尔物理学奖授予 William Bragg 和 Lawrence Bragg,以表彰他们对 X 射线晶体学研究做出的贡献
1932 年	Irving Langmuir 因在表面化学领域的出色研究工作获诺贝尔化学奖
1962 年	Francis Crick、James Watson 和 Maurice Wilkins 三人因出色的 DNA 的结构研究工作而获得诺贝尔医学奖
1965 年	Richard Feynman 等人因在量子电动力学领域的出色研究工作获诺贝尔物理学奖。Richard Feynman 最早提出了纳米技术的概念
1973 年	Brian Josephson 因成功预言约瑟夫逊效应获诺贝尔物理学奖
1986 年	Ernst Ruska 因在电子显微镜研究中的杰出贡献获诺贝尔物理学奖
1986 年	Cerd Binnig 和 Heinrich Rohrer 因发明 STM 获诺贝尔物理学奖
1987 年	Charles Pedersen、Donald Cram 和 Jean-Marie Lehn 三人因在有机化学、超分子化学领域的出色研究工作获诺贝尔化学奖
1996 年	Richard Smalley、Harry Kroto 和 Bob Curl 三人因发现 C_{60} 获诺贝尔化学奖
1997 年	Paul Boyer、John Walker 和 Jens Skou 三人因对纳米生物机器的研究获诺贝尔化学奖
2000 年	Allan Mac Diarmid、Hideki Shirakawa 和 Allan Heeger 三人因发现导电高分子获诺贝尔化学奖
2002 年	John B. Fenn、Koichi Tanaka 和 Kurt Wüthrich 三人因在生物大分子结构表征研究中的出色工作而获得诺贝尔化学奖
2003 年	Peter Agre 和 Roderick MacKinnon 分别发现了细胞膜水通道,以及对离子通道的研究作出了开创性贡献而获得诺贝尔化学奖
2007 年	本年度诺贝尔物理学奖授予 Albert Fert 和 Peter Grünberg,以表彰他们对发现巨磁电阻效应所做的贡献
2008 年	Harald zur Hausen、Françoise Barré-sinoussi 和 Luc Montagnier 三人因分别发现导致艾滋病与宫颈癌的病毒而获得诺贝尔医学奖

首先提到费曼 (R. P. Feynman), 美国的一些机构已将他与爱因斯坦、居里夫人、费米

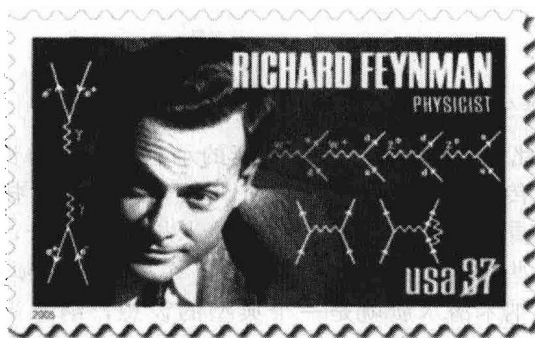


图 0-4 美国 2005 年发行的纪念费曼的邮票

等并称为世界上最伟大的科学家,不完全是因为费曼于 1965 年获得了诺贝尔物理学奖。实际上,费曼是个全才,除了在物理学方面颇有造诣之外,他还是个教育家和音乐家,图 0-4 为美国 2005 年发行的纪念费曼的邮票。在生命的最后几年里,费曼作为调查组负责人,成功破析了 1986 年发生的“挑战者”号航天飞机爆炸事故的原因。早在 1959 年,费曼就设想:“如果有一天人们可以按照自己的意志排列原子和分子,那会产生什么样的奇迹!”“毫无疑问,如果我们对细微尺度的事物加以控制

的话,将大大扩充我们可以获得物性的范围。”他首次提出了“纳米”材料的概念。今天,纳米科技的发展使费曼的预言逐步成为现实。纳米材料的奇特物性正对人们的生活和社会的发展产生重要的影响。

至于 X 射线衍射技术 (XRD) 与纳米科技的关系,可以这样理解:其一,XRD 技术为 DNA 双螺旋结构的发现提供了关键性的支撑,而 DNA 又与纳米科技有着密切的联系;其

二, XRD 技术已成为纳米材料研究的必备手段之一, 同时近些年来纳米材料研究的快速发展也进一步丰富了 XRD 的内涵。

1986 年诺贝尔物理学奖在纳米科技界一直为人们所津津乐道, 但人们常常只会更多地关注宾尼希 (G. Binnig) 和罗雷尔 (H. Rohrer), 这两位物理学家发明了扫描隧道显微镜 (STM)。实际上, 1986 年度的诺贝尔物理学奖同时展示出了纳米科技发展史上两个具有里程碑意义的事件, 它们都涉及超越光学显微镜, 寻求对微观世界进行更加有效观察的技术。除了 STM 的发明之外, 当年另一位获奖者鲁斯卡 (E. Ruska) 是电子显微镜研究的开拓者之一, 他从 20 世纪 20 年代就开展了这项研究工作, 并设计出了世界上第一台电子显微镜。如今, 包括扫描电子显微镜 (SEM) 和透射电子显微镜 (TEM) 在内的电子显微技术已成为纳米科技研究中必不可少的工具。

1985 年克鲁托 (H. W. Kroto) 与斯莫利 (R. E. Smalley)、柯尔 (R. F. Carl) 一起发现了碳元素新的同素异形体—— C_{60} , 这不仅标志着一门新型碳化学的诞生, 更重要的是这个新发现为纳米材料的研究进行了一次实质性的奠基, 这三人于 1996 年获得了诺贝尔化学奖。

除了上述十分经典的范例外, 还有为数不少的诺贝尔物理学、化学和医学奖与纳米科技有关, 介绍如下。

1932 年诺贝尔化学奖得主朗格缪尔 (I. Langmuir) 是美国著名的化学家, 一生中取得了众多的学术成就, 其中的分子吸附、分子薄膜等理论已广泛应用于纳米材料的制备和结构表征研究。

1953 年, 英国的 “Nature” 杂志刊登了年仅 25 岁的美国学者沃森 (J. Watson) 和英国学者克里克 (F. Crick) 在英国剑桥大学合作的研究成果——DNA 双螺旋结构的分子模型, 这一成果后来被誉为 20 世纪以来生物学领域中最伟大的发现, 他们于 1962 年获得了诺贝尔医学奖。在本书的第 7 章中, 大家将能充分体会到 DNA 双螺旋结构与纳米科技之间的紧密关系。

早在 DNA 双螺旋结构被发现之前, 病毒这种微生物就已经被发现。但是 19 世纪末到 20 世纪早期为细菌致病说的极盛时代, 涉及病毒的研究未被予以高度重视。直到 20 世纪中后期, 病毒的研究逐渐形成热潮, 并在 60 年代后数次获得诺贝尔医学奖, 最近的一次为 2008 年度的诺贝尔医学奖, 来自法国和德国的三名科学家因发现导致艾滋病与宫颈癌的病毒而获此殊荣。如今, 病毒学已成为医学和生物纳米科技研究领域所关注的热点。

1962 年, 年仅 22 岁的英国剑桥大学研究生约瑟夫逊 (B. Josephson) 预言: 自然界可能存在电子能通过两块超导体之间薄绝缘层的量子隧道效应。该预言不久便被证实, 并被称作约瑟夫逊效应, 他本人也获得 1973 年度诺贝尔物理学奖。之后纳米技术的诞生与迅速发展在很大程度上得益于有关量子隧道效应的基础研究。

1987 年诺贝尔化学奖授予美国化学家彼德森 (C. J. Pedersen)、克拉姆 (D. J. Cram) 和法国化学家莱恩 (J. M. Lehn) 三人, 表彰他们先后发现和研究了一类具有特殊结构和性质的环状化合物——冠醚, 揭示了超分子化学领域的奥秘。如今, 超分子化学已是纳米材料研究中一项非常重要的内容。

2000 年诺贝尔化学奖授予美国科学家黑格 (A. J. Heeger)、马克迪尔米德 (A. G. MacDiarmid) 和日本科学家白川英树 (H. Shirakawa), 以表彰他们发现了有关导电聚合物。这项奠基性和开创性的科学成果使导电高分子材料和有机半导体材料发展成为材料科学基础研究中的一个重要的研究领域。时隔不到 10 年, 这项研究成果已成功播种在分子纳米材料制备、高分子纳米器件等研究领域, 并不断结出硕果。

2002 年和 2003 年连续两年的诺贝尔化学奖都与生物大分子有关, 前者表彰了获奖者分

别采用质谱和核磁共振手段在测定蛋白质等生物大分子结构方面作出的突出贡献，后者表彰了获奖者发现由蛋白质构成的细胞膜水通道的研究工作以及他们对离子通道结构和机理研究作出的开创性贡献。尽管目前还未十分清楚地看出这两项研究成果与纳米科技的直接关系，但蛋白质、DNA 等生物大分子与纳米科技、纳米材料之间的高度关联性已为越来越多的科技界认识所认知。

在纳米科技研究快速发展的同时，与之相关的怀疑和争论一时不绝于耳，其中一个焦点问题就是纳米科技是否真的存在像研究者所夸耀的使用价值。随着时光的流逝，这些疑问正逐渐地消除。2007 年诺贝尔物理学奖颁发给了法国科学家费尔 (A. Fert) 和德国科学家格林贝格尔 (P. Grünberg)，这两名科学家获奖的原因是先后独立发现了“巨磁电阻”效应，根据这一效应开发的小型大容量计算机硬盘已得到广泛应用。瑞典皇家科学院在评价这项成就时表示，该诺贝尔物理学奖主要奖励“用于读取硬盘数据的技术”。这项技术也被认为是“前途广阔的纳米技术领域的首批实际应用之一”。

0.3 从全球性一些重要科技期刊的发展史看纳米材料研究的旺盛活力

包括化学、物理等学科在内的经典学科历史悠久。以近代化学为例，它已有 250 年左右的历史；材料科学与工程是 20 世纪 60 年代初诞生的学科，距今已有 50 年的历史；而建立在纳米材料基础之上的纳米科技，其历史也就 20 余年。如果将以上 250、50 和 20 这 3 个数字分别同除以 3，得到的结论是：化学已是年过 80 的老人；材料学科是朝气蓬勃的青年人；纳米材料则是一名儿童。如图 0-5 所示。正像老年人与年轻人各有所长，应相互学习一样，包括纳米材料在内的材料学科的发展已从化学等传统学科中汲取了丰富的营养，反之，化学依托这些新兴学科也使自身青春焕发。其典型的实例是，在这样的大背景下，美国、英国等欧美国家都成功创办了各自的材料化学学术期刊（见表 0-2）。

表 0-2 一些重要科技期刊的创办年代

涉及领域	期刊名称	创办年代
化学	Journal of the American Chemical Society	1879
	Angewandte Chemie	1887
材料	Materials Science and Engineering A	1960
	Advanced Materials	1989
	Advanced Functional Materials	1992
	Langmuir	
	Chemistry of Materials	1989
	Journal of Materials Chemistry	1991
纳米材料	Nano Letters	2001
	Journal of Physical Chemistry C	2007
	ACS Nano	2007
	Small	2005
	Nature Materials	2002
	Nature Nanotechnology	2006
	Nanoscale	2009

表 0-2 进一步验证了有关图 0-5 的讨论。从表中可以看出，当今公认的化学类著名刊物，其历史已跨越三个世纪；材料类的经典和具强影响力的刊物普遍处于青壮年期；而在近十年中，全球学术界和出版界正是意识到纳米科技研究的极其重要的价值，国际性相关期刊



图 0-5 经典学科与新兴学科的年龄

陆续诞生，并迅速成长为极富影响力的刊物。在包括表 0-2 中所列各类纳米科技期刊（也包括其他众多的物理、化学、材料类科技期刊）中，大多数目前研究的主要内容还是纳米材料的基础研究。

0.4 纳米材料学是一门年轻但具有深厚积淀的学科

综上所述，对纳米科技起着决定性支撑作用的纳米材料学是一门既年轻又年迈的学科。说她年轻，是因为纳米材料也只是近 20 年左右才真正形成自己的学科体系，同时纳米材料的存在已有悠久的历史。现已发现，历经千年的青铜器表面（见图 0-6）可以是基本完好无损、光整如新的，这正是由于一层二氧化锡纳米晶粒构成的耐蚀防锈膜层的存在；在西安秦兵马俑博物馆中，兵马俑隔墙（见图 0-7）截面上的黑色粉末是古时战乱火灾留下的，这黑色粉末中应该含有石墨烯基本结构。

本书将介绍一些涉及纳米材料的化学、物理和生物学等方面的知识，故统称为纳米材



图 0-6 青铜器的表面



图 0-7 秦兵马俑与隔墙

科学。由于这是一个十分庞大的知识体系，我们也只能凭借自己的积累和见识来完成该书的写作，可能有疏忽、遗漏之处，需要后来的研究者不断补充和完善。

参 考 文 献

- [1] 与诺贝尔物理学奖有关的网站：http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/.
- [2] 与诺贝尔化学奖有关的网站：http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/.
- [3] 与诺贝尔医学奖有关的网站：http://nobelprize.org/nobel_prizes/medicine/laureates/.
- [4] 张立德，牟季美．纳米材料和纳米结构．北京：科学出版社，2002.

思考题与习题

1. 结合表 0-1，查阅上述与诺贝尔物理学、化学和医学奖有关网站的详细内容。
 2. 纵观近代科学技术的发展历史，“科技研究、科技竞争中有吃不完的后悔药”几乎成为一句名言。结合本课程的学习，举出一个有关实例，并说明自己从中得到的体会。
 3. 科学研究中“逆向思维”往往对相关工作的突破起着举足轻重的作用，结合本课程举一例说明，并谈谈自己从中得到的体会。
 4. 纳米技术所追求的最崇高目标是什么？
 5. 有人预言，总体尺寸大致等同于蚊子、苍蝇般大小的纳米飞行器因具有侦察、攻击能力，未来可用于军事等领域。提出一种设想，如何防止此类纳米飞行器的入侵？
 6. 秦始皇兵马俑许多彩绘层在出土后几分钟内就脱落了，十分可惜，因此我们现在看到的兵马俑都是灰色的。研究表明，这些彩色颜料并不和陶俑的表面直接接触，而是先在其表面打上底漆，再在底漆上涂敷彩色颜料，由于底漆层含有纳米微孔，可储存水分，以保持底漆层与陶俑表面的牢固接触。当兵马俑出土后，北方干燥的空气导致微孔中的水分快速蒸发，继而彩绘层脱落。令人欣慰的是，最近科技工作者已找到了防止彩绘层脱落的方法。
- 通过此文的阅读，谈谈有关感想。

第 1 章 纳米材料的重要特性

本章中所介绍的内容大部分是学习纳米材料的入门性知识，目前很多专著都从不同角度进行了论述。本书作者在总结自己多年的教学积累的基础上，学习、借鉴他人先进经验，对纳米材料的重要特性这一基础性章节进行了撰写。

1.1 纳米材料与纳米结构

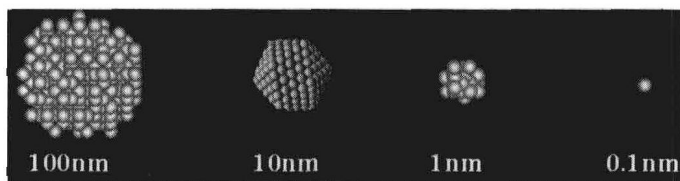
本节中将主要介绍纳米材料的定义，以及纳米材料的质量评价的内容。

1.1.1 关于纳米材料与纳米结构

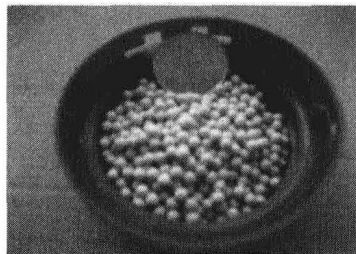
纳米材料是在纳米尺度（0.1~100nm）内调控物质结构制成的具有特异性能的材料。

如图 1-1(a) 所示，在该定义中，纳米尺度的下限为原子或分子尺寸，纳米尺度的上限一般为 100nm。这样的划分可从表 1-1 中找出原因。当然，纳米尺度范围的确定不是十分严谨的，涉及纳米材料定义的另一个重要概念是，纳米材料（nanomaterials）应具有宏观材料（bulk materials）所不具有的特异性能，如果能满足这一点，几何尺寸超出 100nm 的材料也属于纳米材料，反之，如果几何尺寸低于 100nm 的材料特性不明显，那也不一定属于纳米材料。

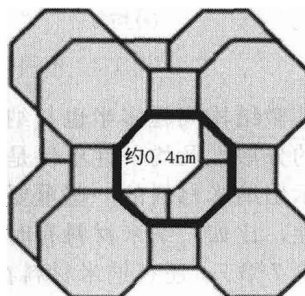
纳米结构是一个与纳米材料密切相关的概念。当有些材料的自身尺寸超出 100nm 很多，甚至达到微米级时，该材料中的一些亚结构或精细结构（如孔穴、层、通道等）仍在纳米尺度范围内，具有一些纳米材料的特性，称之为具有纳米结构的材料。在图 1-1(b) 中，4A 分子筛的整体尺寸是很大的，但其中含有 0.4nm 直径的微孔 [见图 1-1(c)]。



(a) 纳米尺度的上下限



(b) 4A分子筛样品(图中上方为1元硬币)



(c) 分子筛的纳米结构

图 1-1 纳米材料与纳米结构

1.1.2 纳米材料的微结构及品质评价

纳米材料的微结构 (microstructure) 主要包括颗粒大小 (size)、颗粒的分散程度 (dispersion)、颗粒大小的均匀性 (homogeneity)、颗粒的几何形状或形貌 (morphology)、颗粒排布的取向性 (orientation)、颗粒的结晶问题以及颗粒的表面结构等, 这方面的一些内容见表 1-1 以及图 1-2~图 1-5, 进一步深入性的内容在后续章节还将出现。其中图 1-5 中规律性图案的形成与第 8 章中介绍的自组装概念有关。

表 1-1 纳米粒子的几何形状

项 目			
纳米材料的维数	零维	一维	二维
有关几何形状	种类较多	纳米管、线、棒、带、环等	纳米片、盘、薄膜 (种类之一) 等

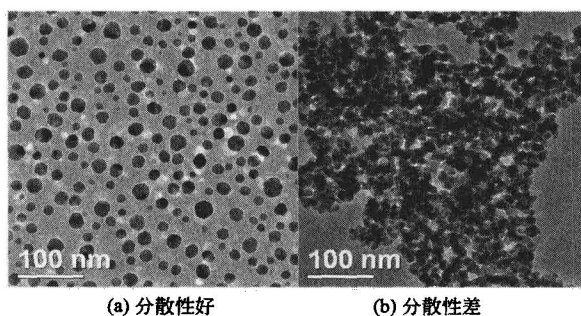


图 1-2 不同分散性的纳米粒子

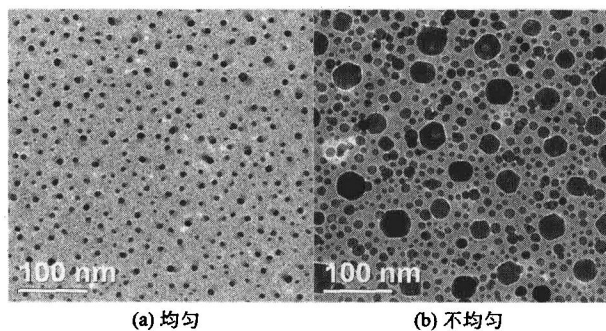


图 1-3 不同颗粒大小的纳米粒子

上述纳米材料的微结构问题多半也与纳米材料的品质评价有关, 例如, 颗粒合适的尺寸和几何形状、优良的分散性及均一性不仅是纳米材料研究中审美上的需要, 更重要的是这些微结构能够充分显示出纳米材料的一些重要的特性, 包括表面效应、量子点功能等。但世界万事万物总有两面性, 比如, 纳米材料有时是需要团聚 (aggregation) 的, 如生物学中的蛋白质构象问题 (见第 7 章), 还有纳米材料在电极等电子器件中是不能过于分散的, 否则会影响其导电能力。

如何控制纳米材料的微结构和品质, 是纳米材料研究中的一大关键问题, 在下一章纳米材料的制备方法中加以介绍。

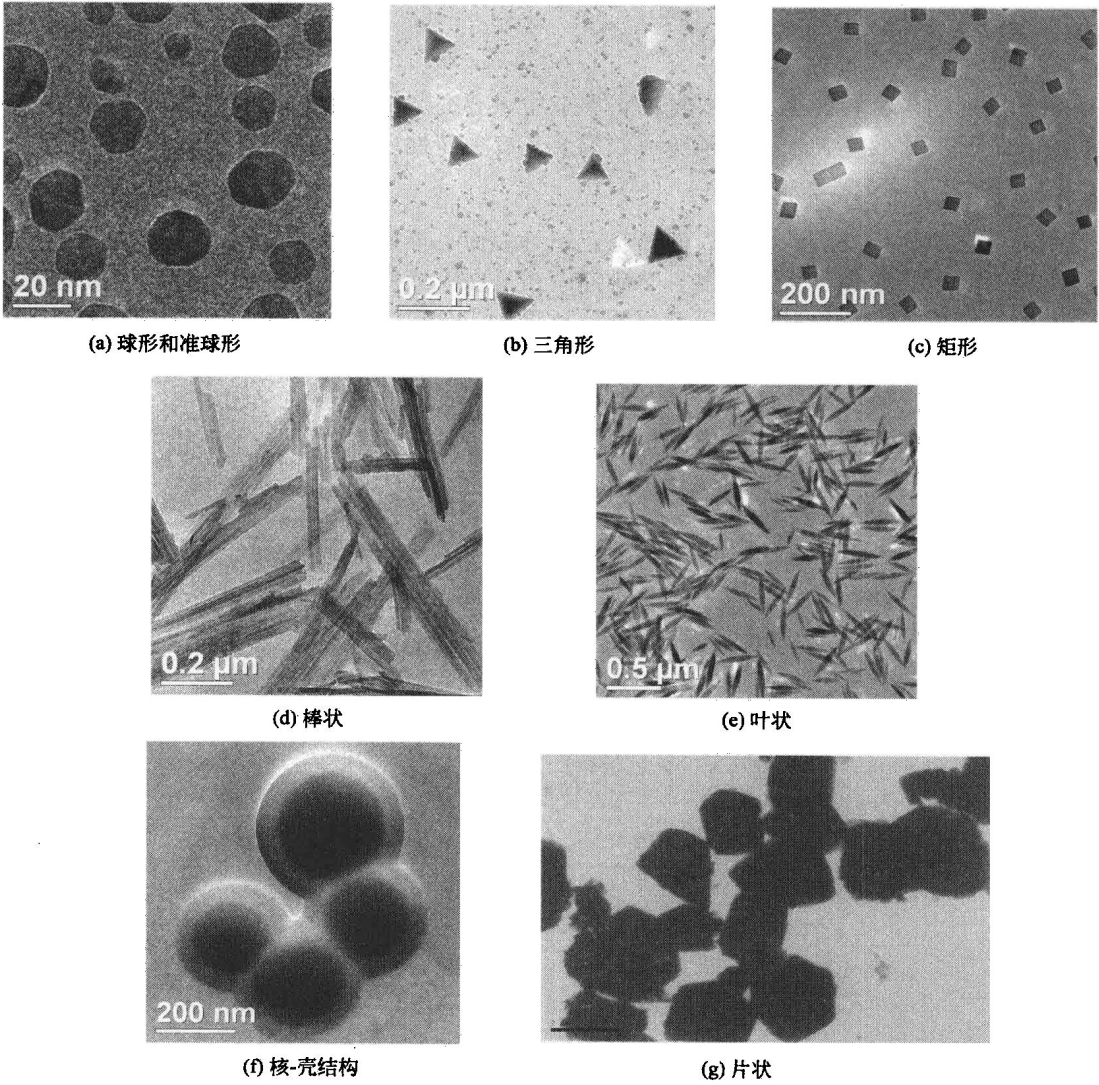


图 1-4 纳米粒子的一些几何形貌

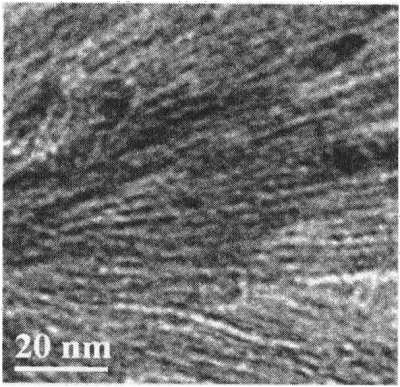


图 1-5 纳米颗粒排布的取向性——纳米线的有序排列产生层状结构