

纳米科学与技术



纳米化学

纳米材料的化学途径

原书第二版

〔加〕杰弗里·厄津 〔加〕安德烈·阿瑟诺 〔意〕卢多维科·卡德马蒂里 著
陈铁红 译



纳米科学与技术

纳 米 化 学

纳米材料的化学途径

(原书第二版)

[加] 杰弗里·厄津

[加] 安德烈·阿瑟诺 著

[意] 卢多维科·卡德马蒂里

陈铁红 译

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本书是纳米化学领域的首部教科书,论述了纳米材料制备的化学策略以及材料自组装的原理。主要内容包括纳米化学原理、化学图案化与软印刷技术、层层自组装、纳米材料的制备及组装、胶体晶体、微孔与介孔材料的自组装合成、嵌段共聚物的自组装、生物材料及仿生合成等方面的内容。

本书可作为高等院校化学、材料、物理、纳米科学等专业本科生和研究生的参考教材,也可供从事纳米科学与技术相关的科技工作者参考。

© The Royal Society of Chemistry 2009

All rights reserved

This Chinese translation is published under the authorization of the Royal Society of Chemistry, publisher and copyright holder of the original English edition of *Nanochemistry: A Chemical Approach to Nanomaterials*, 2e (ISBN:9781847558954).

图书在版编目(CIP)数据

纳米化学:纳米材料的化学途径:原书第2版 / (加)厄津(Ozin, G. A.)等著;陈铁红译. —北京:科学出版社, 2014. 7

(纳米科学与技术 / 白春礼主编)

书名原文: Nanochemistry: a chemical approach to nanomaterials

ISBN 978-7-03-041381-9

I. ①纳… II. ①厄…②陈… III. ①纳米材料-应用化学-研究 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 154180 号

丛书策划: 杨 震/责任编辑: 张淑晓 刘 冉/责任校对: 郭瑞芝

责任印制: 钱玉芬/封面设计: 陈 敬

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2014 年 8 月第 一 版 开本: 720×1000 1/16

2014 年 8 月第一次印刷 印张: 48 1/2 插页: 4

字数: 980 000

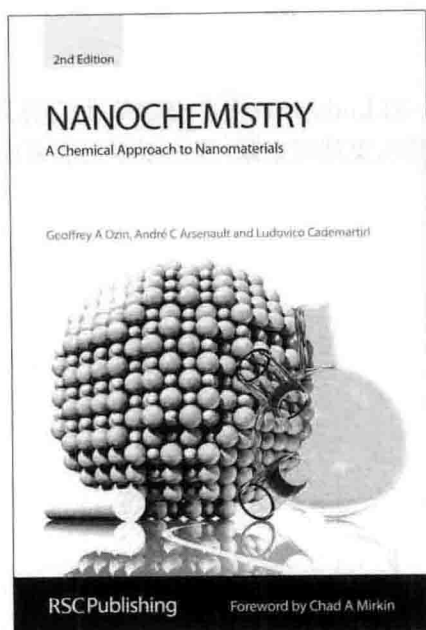
定价: 150.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)



题 献

我们(Geoff, André 和 Ludovico)将本书献给我们的妻子 Linda, Charlene 和 Rebecca。没有她们的鼓励、支持与奉献,我们根本无法完成本书的写作。



原版书封面

《纳米科学与技术》丛书编委会

顾 问 韩启德 师昌绪 严东生 张存浩

主 编 白春礼

常务副主编 侯建国

副主编 朱道本 解思深 范守善 林 鹏

编 委 (按姓氏汉语拼音排序)

陈小明 封松林 傅小锋 顾 宁 汲培文 李述汤

李亚栋 梁 伟 梁文平 刘 明 卢秉恒 强伯勤

任咏华 万立骏 王 琛 王中林 薛其坤 薛增泉

姚建年 张先恩 张幼怡 赵宇亮 郑厚植 郑兰荪

周兆英 朱 星

作者简介



杰弗里·厄津(Geoffrey A. Ozin) 1943年8月23日生于英国伦敦,在伦敦国王学院获得学士学位,牛津大学奥里尔学院获得研究生学位。在南安普顿大学作为ICI研究员进行博士后研究,之后任教于多伦多大学,现为加拿大政府材料化学及纳米化学领域的首席科学家,多伦多大学杰出教授。他也是英国皇家研究院和伦敦大学学院的荣誉教授,伦敦纳米技术中心顾问,卡尔斯鲁厄理工学院功能纳米结构中心和纳米技术研究中心客座教授。

他的研究工作将制备结构的“自上而下”的固态物理方法与合成材料的“自下而上”的分子化学方法完美融合,综合了材料化学与自组装、模板与图案化技术,跨越纳米到微米尺度。这些研究方法启发了全世界高校、工业界和政府实验室的几代研究者,致力于构建全新的纳米材料和纳米结构,赋予其有用的性质和功能,用以发展一系列新兴技术。

他总结了纳米化学的一些最重要原理,为化学方法制备纳米材料奠定了坚实的基础。从20世纪70年代至今,他已经在纳米化学的多个领域做出了开创性的贡献,包括研究早期的金属原子和金属原子簇化学(原子尺度的化学)和先进沸石材料科学(微孔晶体化学),研究中期的仿生无机材料化学(向自然界学习)、杂化材料(无机-有机纳米复合材料)和主客体化学(主客体纳米材料),以及最近的介观化学(处于介观尺度的材料)、光子晶体材料(光的化学调控和结构颜色)和纳米行走(化学动力纳米发动机)。

他的工作对当代的纳米化学交叉学科领域产生了重大影响,有力地推动了纳米技术的发展。他近期的研究集中于“不同尺度下的材料自组装”。他展示了如何将纳米到微米级的结构单元组装成为前所未有的结构和形态,制备功能材料并使之具备丰富的功用。他还展示了从微观到宏观各层次的结构如何决定材料的特性、功能和用途,以及关于纳米化学的“全景”视角。

他所研究的纳米材料在多个领域引人注目,如催化、(生物)化学传感、药物传输、骨替代材料、颜色可调显示和防伪器件、光子通信、微电子封装等。他近期的研究成果——化学动力纳米发动机——很好地预示了纳米机器的实用化。

他在材料化学领域的研究成果被社会各界所公认。他与多伦多大学的 Sajeed John 教授合作在光子晶体方面的开创性工作,于 2005 年被加拿大自然科学与工程研究委员会(NSERC)授予 Brockhouse 奖。此外他还获得过亚历山大·冯·洪堡高级科学家奖(2005 年),加拿大化学会(CSC) E. W. R. Steacie 化学奖(2002 年),英国皇家化学会(RSC)材料化学奖,ISI 材料科学高引用学者,加拿大化学研究所(CIC)奖章(2001 年),加拿大议会 Isaac Walton Killam 研究基金(1997~1995 年),并于 1992 年被聘为加拿大皇家学会成员。获得的其他荣誉还有:加拿大化学会纯粹与应用无机化学奖,加拿大化学研究所 Alcan 化学奖,美国光谱学会的分子光谱学 Coblentz 纪念奖,英国皇家理工学院的物理-无机化学 Meldola 奖章。他是加州理工大学的 Sherman-Fairchild 研究员,三次获得多伦多大学康诺特别研究奖(此奖项授予对象为研究机构的顶尖科学家)。他被加拿大高等研究院(CIAR)推选为纳米科学研究团队负责人。

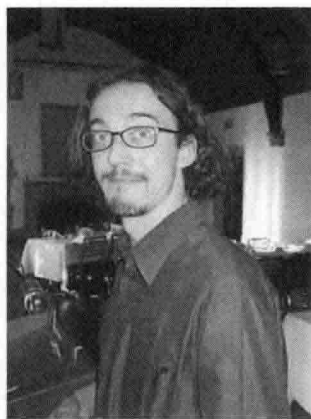
他的两位研究生 Hong Yang 和 Mark MacLachlan 分别于 1999 年和 2000 年获得 NSERC 博士生奖。另外两名研究生曾获得加拿大总督奖章,分别是 Nicolas Tetreault 于 2005 年凭借其硅光子晶体材料研究的博士论文和 Ludovico Cademartiri 于 2008 年凭借其纳米晶体和纳米线研究的博士论文而获奖。另一名研究生 Ben Hatton 的博士论文研究了低介电常数周期性介孔有机硅薄膜(有望成为新一代微电子封装材料),因此在 2005 年赢得了 NSERC 创新挑战奖。研究生 André Arsenault 在 2004~2006 年间获得 NSERC 研究生最高奖,并于 2008 年因其博士论文研究获得 NSERC 创新挑战奖。研究生 Friederike Fleischhaker 获得 2005~2006 年度德国化学学会研究生奖学金。研究生 Jennifer Chen 于 2006 年赢得了知名的国际 Chorafas 基金会奖和无机化学 FE Beamish 奖。研究生 Ludovico Cademartiri 于 2008 年获得加拿大化学研究院无机化学研究生奖以及美国化学会无机化学方向青年科学家研究奖。

作为学术带头人,他已经在顶尖国际期刊上发表了 576 篇论文,被授予了大约 12 项专利并申请了 35 项专利,专利成果遍布很多国家。他发表论文的 h 因子为 67,说明了他研究成果的影响力,确立了他世界杰出科学家的地位。他培养了大量优秀的本科生、硕士和博士,为材料化学和纳米化学的教学、科研和技术转化做出了巨大贡献。他与工业界有着密切的合作,签订了众多的发明和技术转让许可协议。值得一提的是,他以前的同事有 31 位在加拿大和世界各地的大学担任教授,其中 4 位是化学系主任,1 位是理学院的院长。他有 22 篇论文发表在 *Nature* 和 *Science* 杂志上,31 篇论文中的插图被选作顶尖科学期刊的封面,对他的研究工作的评论也频繁出现在科学媒体上。



安德烈·阿瑟诺 (André C. Arsenault) 生于 1979 年 7 月 31 日, 2006 年在多伦多大学 Geoffrey A. Ozin 和 Ian Manners 的课题组取得博士学位。他于 2001 年在多伦多大学获得生物化学荣誉学士学位, 之后参与了材料和聚合物化学的研究生项目。在学习了材料化学的本科课程, 尤其是聆听了 Ozin 教授的讲授之后, 他确信之前的经验非常适于探索纳米材料世界。通常一个科学领域往往趋向更加专业和复杂, 但纳米科学有所不同。纳米科学并不是一门独立完整的学科, 你真正需要考虑的是其他学科在尺度变化后的情况。由于纳米材料具有更大的表面积, 纳

米工程师开始担心其化学性质的变化, 纳米化学家要思考如何加工和组织他们合成的结构单元以形成制造工艺, 生物学家发现通过研究纳米体系与生物之间的相互作用可以得到丰富的信息, 而纳米物理学家要弄清楚上述的事实为什么会发生。Arsenault 是 18 篇科学论文的作者, 拥有 1 项美国专利, 他的工作多次被新闻媒体报道。最近他因博士论文的研究工作被授予著名的 NSERC 创新挑战奖, 之后与人合作创立了 Opalux 公司并担任首席技术官, 致力于将自己的研究成果商业化。



卢多维科·卡德马蒂里 (Ludovico Cademartiri) 1978 年 12 月 3 日生于意大利帕尔玛, 他是帕尔玛大学最早接受两年制硕士教育的学生之一, 学位论文以胶体自组装为题, 并最终获得材料科学硕士学位 (以优异成绩毕业)。他有坚实的基础以及对数学和物理毫不保留的热情。

一年后即 2003 年, 为了延续对数学和物理的热爱, 他来到加拿大并加入 Ozin 的课题组, 开始在合成材料化学实验室工作。此后他主要参与研究纳米结构, 如量子点、纳米棒和纳米线, 同时也保持着对课题组所有研究方向的浓厚兴趣 (光子晶体、介孔材料和纳米机器)。他的研究与合成密切相关, 因此研究方向逐渐转向化学 (并最终爱上了它……), 不过他不认为自己是一个化学家或物理学家, 而是一个“处在两者之间”的角色——也许有点滑稽, 因为这样的角色正是意大利特有的材料科学硕士教育想要培养的人才 (这个学位与工程无关, 更准确的定义应该是“固态化学和物理学”学位, 你别无选择, 只能左脑当化学家, 右脑当物理学家, 左右脑每天吵得两败

俱伤,这不是开玩笑)。

他是 12 篇国际期刊论文的作者,两次获得 MRS 研究生奖(2005 年和 2006 年),纳米化学 CRC 研究生奖,CSC 的无机化学 DIC 研究生工作奖,ACS 的 DIC 青年科学家奖及加拿大总督金奖(授予整个大学中学术成绩最高的研究生),目前他正准备加入哈佛大学 George M. Whitesides 教授的课题组继续博士后生涯。

《纳米科学与技术》丛书序

在新兴前沿领域的快速发展过程中,及时整理、归纳、出版前沿科学的系统性专著,一直是发达国家在国家层面上推动科学与技术发展的重要手段,是一个国家保持科学技术的领先权和引领作用的重要策略之一。

科学技术的发展和应用,离不开知识的传播:我们从事科学研究,得到了“数据”(论文),这只是“信息”。将相关的大量信息进行整理、分析,使之形成体系并付诸实践,才变成“知识”。信息和知识如果不能交流,就没有用处,所以需要“传播”(出版),这样才能被更多的人“应用”,被更有效地应用,被更准确地应用,知识才能产生更大的社会效益,国家才能在越来越高的水平上发展。所以,数据→信息→知识→传播→应用→效益→发展,这是科学技术推动社会发展的基本流程。其中,知识的传播,无疑具有桥梁的作用。

整个 20 世纪,我国在及时地编辑、归纳、出版各个领域的科学技术前沿的系列专著方面,已经大大地落后于科技发达国家,其中的原因有许多,我认为更主要的是缘于科学文化的习惯不同:中国科学家不习惯去花时间整理和梳理自己所从事的研究领域的知识,将其变成具有系统性的知识结构。所以,很多学科领域的第一本原创性“教科书”,大都来自欧美国家。当然,真正优秀的著作不仅需要花费时间和精力,更重要的是要有自己的学术思想以及对这个学科领域充分把握和高度概括的学术能力。

纳米科技已经成为 21 世纪前沿科学技术的代表领域之一,其对经济和社会发展所产生的潜在影响,已经成为全球关注的焦点。国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)会刊在 2006 年 12 月评论:“现在的发达国家如果不发展纳米科技,今后必将沦为第三世界发展中国家。”因此,世界各国,尤其是科技强国,都将发展纳米科技作为国家战略。

兴起于 20 世纪后期的纳米科技,给我国提供了与科技发达国家同步发展的良好机遇。目前,各国政府都在加大力度出版纳米科技领域的教材、专著以及科普读物。在我国,纳米科技领域尚没有一套能够系统、科学地展现纳米科学技术各个方面前沿进展的系统性专著。因此,国家纳米科学中心与科学出版社共同发起并组织出版《纳米科学与技术》,力求体现本领域出版读物的科学性、准确性和系统性,全面科学地阐述纳米科学技术前沿、基础和应用。本套丛书的出版以高质量、科学性、准确性、系统性、实用性为目标,将涵盖纳米科学技术的所有领域,全面介绍国内外纳米科学技术发展的前沿知识;并长期组织专家撰写、编辑出版下去,为我国

纳米科技各个相关基础学科和技术领域的科技工作者和研究生、本科生等,提供一套重要的参考资料。

这是我们努力实践“科学发展观”思想的一次创新,也是一件利国利民、对国家科学技术发展具有重要意义的大事。感谢科学出版社给我们提供的这个平台,这不仅有助于我国在科研一线工作的高水平科学家逐渐增强归纳、整理和传播知识的主动性(这也是科学研究回馈和服务社会的重要内涵之一),而且有助于培养我国各个领域的人士对前沿科学技术发展的敏感性和兴趣爱好,从而为提高全民科学素养作出贡献。

我谨代表《纳米科学与技术》编委会,感谢为此付出辛勤劳动的作者、编委会委员和出版社的同仁们。

同时希望您,尊贵的读者,如获此书,开卷有益!

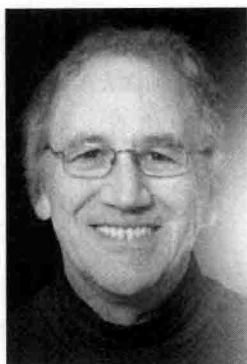


中国科学院院长

国家纳米科技指导协调委员会首席科学家

2011年3月于北京

中文版序



很荣幸这本纳米化学教科书被翻译成了中文，在这里我兴奋地向中文版的读者问好。

早在十多年前，我构思并撰写了纳米化学方面的第一本教科书。我当时没有想到纳米化学的发展如此迅速，现在已经成为全世界广泛关注的研究领域，而这本教科书也获得了全球性的认可。

借此机会我想回忆一下整个历程。在 20 世纪 60 年代末，我在多伦多大学开启了研究生涯，在材料化学领域开始了探索，研究方向是用分子化学的方法来制备固态材料。虽然当时的研究前景不甚明朗，但是我提出了设想：如果大自然能够通过自下而上的自组装方式构建出神奇的材料，为什么材料化学家不能在实验室中借助纳米化学做同样的事情？

在随后的 20 多年中，我致力于研究如何从原子开始，逐步地构建和组织纳米尺度的材料，这些工作引领我深入到了——一个尺度逐渐减小的材料世界。1992 年春，在获得合成材料化学博士学位 25 年后，我在 *Advanced Materials* 发表了一篇文章：“Nanochemistry: Synthesis in Diminishing Dimensions (纳米化学：尺度逐渐减小的材料合成)”。这篇论文为纳米材料的革命打下了基础——直到今天这场革命仍在持续。在这篇论文中，我展望了纳米化学的新世界，描绘了这个领域中材料的零维点、一维线、二维层和三维开放骨架，还有令人惊奇的构造以及依赖于尺度和形状的令人震撼的性质。在论文中我还提出了一些基本概念和自下而上合成纳米材料的模式，描述了如何在纳米尺度上调控材料的尺度、形状、表面和自组装。

就我所知，纳米化学的潜力是令人惊叹的。通过调控有机和无机组分，纳米材料的制备甚至可以完美到最后一个原子，基于结构-性质的关联可以设计制造新的材料，形成新的性质并具有实际的用途。1992 年以来，纳米化学已经凝聚成为了一个新领域，催生了一系列纳米化学的专业刊物，如 *Small*, *Nano Letters*, *ACS Nano*, *Nature Nanotechnology* 和 *Nanoscale* 等，其影响因子已经比肩或超过了其出版公司的其他旗舰刊物，而且新刊物还会不断涌现。

通过纳米化学，化学和纳米技术长久地结合在一起。1992 年以来，纳米化学论文的引用呈天文数字式地增长，全球的学术、工业、政府和防务部门都积极地参与到了纳米化学研究和教育中来。如今我们清楚地看到，纳米化学已经成为了一个

专门的领域,而纳米材料正在电子学、光学、光电子和光子学、催化、光合成燃料的电催化和光催化、锂离子电池、超级电容器、压电和热电材料、太阳能电池、燃料电池和光合成燃料、化学和生物传感、信息存储和处理器件、全彩反射显示器和防伪系统等领域中发挥着作用。

在我看来,纳米化学不仅开创了新的领域,而且正在新的领域中大展宏图。

Geoffrey Ozin

2014 年 3 月于加拿大多伦多

译者序

在本书的前言中,三位作者分别就“讲授纳米材料”、“学习纳米材料”和“探求纳米材料”谈了自己的体会,顺理成章地,我要写的就是“翻译《纳米化学》”。

最早接触“纳米化学”一词,是在十多年前。当时我在鲁汶大学从事催化剂的固体核磁共振波谱学方面的研究。考虑到回国后仪器条件的限制,所以准备转换研究方向。在查阅文献时,我看到了 Ozin 教授于 1992 年发表的题为“*Nanochemistry: Synthesis in Diminishing Dimensions*”的综述文章,并开始被这个领域所吸引。2011 年暑假,受国家留学基金委资助,我在多伦多大学 Ozin 教授实验室短期访问,期间萌生了翻译这本纳米化学教科书的想法,并得到了科学出版社的大力支持。

作为翻译者,当然也是本书认真的读者和学习者——翻译过程也是个学习的过程。纳米化学的范畴确实非常宽泛,涉及物理、化学、材料、工程、生物医学等等领域。在这本纳米化学教科书中,作者从多方面系统地讲述了纳米材料的合成、组装和应用,并以材料自组装为主线将所有内容串接起来,形成了基于自组装方法的知识结构网络,而不是零散和分离的知识点。这对于系统学习、综合领会纳米化学非常重要。另一方面,本书列举的实例非常多,而每个实例都对应着前沿性的研究论文。客观来说,用几句或几段文字来概括描述一些逻辑或步骤复杂的实验,很可能会给读者带来理解上的困难。因此在翻译过程中,需要经常查阅学习原始文献,从而可以更好地领会教科书中所阐述的内容。但是从原始文献中所获得的信息,也很难通过翻译更多地传递出来。因此,如果对一些实例特别感兴趣,或者碰到有些难以理解的内容,建议读者找出对应的原始文献来参照学习,这样可以获得更好的学习效果 and 更深刻的理解。原书中有一些漫画,非常有趣,为了不影响其表达效果,漫画中的英文未做翻译。

由于专业知识、英语水平和中文表达等方面的原因,翻译中难免存在着错误和不规范之处,欢迎读者批评指正。

感谢南开大学的于丽、邓云羚、周沉沉、林海珠、于铃、苏悦、王烨、贺晨、马杨彦超同学,还有我的学生(已经毕业的和在读的)周晓荃博士、王金桂博士、朱建君博士、李娜博士、肖强博士、程靖博士,以及徐雪艳、史成香、陈睿、吴双、王应霞、赵慧、王文轩、苏焕等同学,在本书的翻译过程中,他们参与了部分章节的初稿翻译、文献查阅、图片下载和打字录入等工作,付出了辛苦的劳动。感谢南开大学孙平川教授、李宝会教授、周文远教授和郭儒教授,以及郭凌杰教授(University of Michi-

gan, Ann Arbor)和史安昌教授(McMaster University)在翻译过程给予的帮助和指导。感谢科学出版社和国家出版基金的支持。

陈铁红

2014年4月于南开园

序

在过去的十年中,全世界共同见证了现代纳米技术领域的成长。早在 20 世纪 50 年代,由于科幻小说家的臆想和创意,纳米技术的概念也开始变得含糊不清。直到最近,纳米技术的发展仍然受到技术条件的制约,想要在原子和分子尺度上操控物质依然任重道远。我们很难明确地界定纳米技术诞生的标志。确实有些人把纳米技术的开创归功于 Richard Feynman,因为他在 1959 年作了著名的演讲“底部仍有大空间”(Plenty of Room at the Bottom)。也有人认为发明了电子显微镜、扫描隧道显微镜等原子成像和操纵工具的科学家才是真正的先驱。其实纳米科技是由许多科学家的智慧和思考汇集形成的,人们不断探索如何从单个的原子和分子构筑宏观的材料和器件,如何推进化学合成和分子生物学革命性的进步,并发展出物理分析的工具,使我们得以在纳米尺度上以前所未有的灵活性和精密度来操纵物质(图 1)。

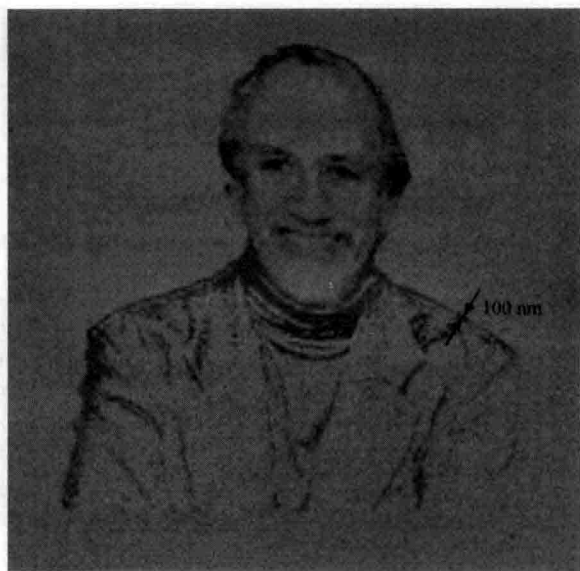


图 1 单分子纳米结构,展示的是 Geoff Ozin 的肖像,借助蘸笔纳米印刷技术,在金衬底上以 16-巯基棕榈酸分子制作。肖像由一万五千个 100 nm 大小的点构成。该结构由美国西北大学 Mirkin 研究组的研究生 Andrew Senesi 制备

20 世纪 90 年代末到 21 世纪初,科学家开始认真思考各种材料或器件的构筑