

NANO PHYSICAL
CHEMISTRY

纳米物理化学

薛永强 崔子祥 著



科学出版社

纳米物理化学

薛永强 崔子祥 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

纳米科学与技术是目前国内外高科技竞争的热点之一。但是经典的物理化学理论不能解决纳米体系奇特的物理化学性质问题,从而严重地制约着纳米科学与技术的研究与发展。为此,本书全面地总结了作者二十多年来从事纳米物理化学理论和实验研究的相关成果,可为解决纳米科学与技术领域涉及的物理化学问题提供理论依据和指导。本书内容包括纳米物理化学的研究进展、纳米体系的热力学基础、纳米体系的表面化学、纳米体系的化学反应热力学、纳米相平衡、纳米电化学、纳米动力学和纳米体相的热力学性质等。

本书系统地展示了纳米物理化学的理论、实验方法及其应用,阐明了纳米体系产生奇特物理和化学性质的机理和实质,解释了体系中纳米相的粒度对体系不同化学过程热力学性质和动力学参数的影响规律,讨论了纳米物理化学理论的应用。本书可作为化学、物理、材料、化工等学科的大学教师、研究生和高年级本科生的教学参考书,也可供从事化学、物理、材料、化工、环保、电子、医学、轻工、安全、大气、兵器等领域的相关科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

纳米物理化学 / 薛永强 崔子祥著. —北京: 科学出版社, 2017.3

ISBN 978-7-03-052371-6

I. ①纳… II. ①薛… ②崔… III. ①纳米材料-物理化学-研究
IV. ①TB383.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 054129 号

责任编辑: 周巧龙 / 责任校对: 彭涛

责任印制: 肖兴 / 封面设计: 耕者设计工作室

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>

北京市通州皇家印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2017 年 3 月第 一 版 开本: 720 × 1000 1/16

2017 年 3 月第一次印刷 印张: 19 3/4

字数: 398 000

定价: 118.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

序

纳米科学技术是物理、化学、材料、化工、能源、信息、环保、生物、医学等多学科领域相互交叉渗透的重大前沿领域,是 21 世纪最受关注的主题之一。纳米科学技术为解决传统科学技术无法或难以解决的难题提供了广阔的空间与机遇。近年来,纳米科学技术迅猛发展,在科学技术、经济和社会发展中发挥了十分重要的作用。

由于纳米材料具有独特尺寸效应、表面效应、量子效应等纳米效应,纳米体系具有许多特殊的物理化学性质。纳米物理化学在整个纳米科学技术领域发展中具有举足轻重的作用。该书在介绍纳米物理化学建立与发展的基础上,系统地总结和分析了纳米物理化学方面的研究进展和最新成果,包括纳米热力学基础、纳米体系的表面化学、纳米体系的化学平衡、纳米体系的相平衡、纳米体系的电化学、纳米体系的反应动力学、纳米体系的体相热力学性质、经典物理化学理论的局限性、纳米物理化学的发展趋势等,形成了系统的纳米物理化学理论体系。

二十多年来,作者一直致力于纳米物理化学的理论与实验研究,并取得了大量研究成果,具有丰富的相关知识积累。该书具有科学性、理论性、新颖性、先进性、综合性、实用性强等特点,可为研究和解决纳米科学技术领域中的物理化学问题提供理论依据和指导。

该书可作为相关领域广大科技工作者、大学教师、企业家、研究生和高年级本科生的参考书,其出版对于纳米物理化学乃至整个纳米科学技术领域的发展具有重要的意义。

韩布兴

中国科学院院士

中国科学院化学研究所

前 言

纳米科学与技术是研究由尺寸在 $1\sim 100\text{nm}$ 之间物质组成的体系的制备、性质、变化规律、相互作用及其实际应用的一门崭新的交叉学科,涉及化学、物理、材料、化工、生物、电子、能源、医学等诸多学科。纳米科学与技术所研究的领域是人类过去很少涉及的非宏观、非微观的介观领域,属于人类认识世界的新层次。也就是说,纳米科学与技术的研究、发展与应用标志着人类的科学技术进入了一个新时代,即纳米科技时代。纳米科学与技术已经成为 21 世纪前沿科学技术的代表领域之一,对整个世界经济和社会发展将产生重大影响,其前景非常诱人,其发展速度令人吃惊。因此,世界各国均将发展纳米科学与技术作为国家的重大战略方向。

纳米科学技术的核心是纳米材料。由于纳米效应,纳米材料产生了许多奇特的物理和化学性质。在纳米材料的制备、研究与应用过程中均涉及大量的物理化学问题。由于经典物理化学理论的局限性,不能解决这些问题,从而严重地制约着纳米科学与技术的研究、发展与应用。为此,本书系统地总结了作者二十多年来从事纳米物理化学理论和实验研究的相关成果,可为解决纳米科学与技术领域中涉及的物理化学问题提供理论依据和指导。

本书把涉及纳米相的研究对象称为纳米体系,全面系统地介绍了纳米体系的物理化学理论、实验方法及其应用,从理论和实验两方面论证了纳米相的粒度对体系不同化学过程热力学性质和动力学参数的影响规律,阐明了纳米体系产生奇特物理和化学性质的机理和实质,解释了大量纳米体系中出现的相关纳米现象,讨论了纳米物理化学理论的应用。本书内容包括纳米物理化学的研究进展、纳米体系的热力学基础、纳米体系的表面化学、纳米体系的化学反应热力学、纳米相平衡、纳米电化学、纳米动力学和纳米体相的热力学性质等内容。

本书具有以下特点:

(1) 科学性:本书所介绍的纳米物理化学理论均建立在准确的热力学概念与严密的数学演绎的基础上,并通过了实验的检验,且纳入本书的主要理论和实验结果均为在正式刊物发表的论文。

(2) 先进性:本书所介绍的不是涉及纳米物理化学的所有研究结果,而是最普遍的、最精确的、最具代表性的、完善的和最新的研究成果。

(3) 系统性:本书内容不是纳米物理化学的片段理论,而是较为全面的理论,涵盖了纳米物理化学的几乎全部分支学科。

(4)普遍性:本书总结的纳米物理化学理论不是只能适用于特定纳米体系的理论,而是可适用于一般纳米体系的普遍化理论,并且也适用于普通体系(即分散相为块状的体系)。

(5)专门性:本书全部用于介绍纳米物理化学的内容,而涉及经典物理化学的内容采用直接引用或简单说明的方式。因此,本书的读者只有在学过经典物理化学的基础上,才能更好地阅读本书和掌握纳米物理化学理论。

(6)全面性:本书介绍的每一个理论均包括其研究进展、理论推导、影响机理和影响数量级、实验研究、结果讨论和应用等内容。

(7)参考性:本书每章的引言部分均详细地介绍了纳米物理化学分支学科的研究历史、研究进展、最新成果及其参考文献,理论推导部分均引用了原始参考文献,这些对读者深入理解和掌握纳米物理化学理论均具有重要的参考价值。

(8)实用性:本书所介绍的纳米物理化学理论定量地描述了各类化学过程中纳米体系物理和化学性质的变化规律,阐明了纳米效应的影响机理和实质,这些理论对深入探讨和解决纳米科学与技术领域涉及的相关物理化学问题具有重要的指导作用。

本书分为8章,其中第2、3、5、6章由薛永强教授总结和编写,第1、4、7、8章由崔子祥副教授总结和编写。在本书的总结、编写和出版过程中,得到太原理工大学付青山博士和段慧娟博士的大力协助;期间还得到中国化学会化学热力学与热分析专业委员会主任委员、中国科学院院士韩布兴研究员和中国化学会化学热力学与热分析专业委员会副主任委员、西北大学高胜利教授的关心和大力支持;此外,在作者研究纳米物理化学的过程中和本书的出版过程中得到了国家自然科学基金(编号:20773092, 21373147 和 21573157)的大力资助,在此一并表示衷心的感谢。

本书可作为化学、物理、材料、化工等学科的大学教师、研究生和高年级本科生的教学参考书,也可供从事化学、物理、材料、化工、环保、医学、轻工、电子、安全、大气、兵器等领域的相关科技人员参考。

尽管多次修改与审核,书中不妥之处仍在所难免,恳请读者批评指正。

著 者

2017年1月于太原理工大学

符 号 表

$a_B, a_{\pm}$	溶液中组分 B 的活度, 平均离子活度	$\Delta_r G_m^s$	摩尔表面相反应吉布斯能
A	表面积, 指前因子	$\Delta_a^B G_m$	由 α 相转变为 β 相的摩尔吉布斯能
b	上标表示体相热力学量	$\Delta_a^B G_m^b$	由 α 相转变为 β 相的摩尔体相吉布斯能
B	下标表示某一组分	$\Delta_a^B G_m^s$	由 α 相转变为 β 相的摩尔表面相吉布斯能
c_B	溶液中组分 B 的浓度	$\Delta_{ads} G_m$	摩尔吸附吉布斯能
C	独立组分数	$\Delta_{ads} G_m^b$	摩尔体相吸附吉布斯能
$C^\ddagger$	过渡状态或活化络合物	$\Delta_{ads} G_m^s$	摩尔表面相吸附吉布斯能
C_V, C_p	恒容热容, 恒压热容	H	焓
C_V^b, C_p^b	体相恒容热容, 体相恒压热容	H_B	组分 B 的偏摩尔焓
C_V^s, C_p^s	表面相恒容热容, 表面相恒压热容	H^b	体相焓
d	直径	H^s	表面相焓
E	电极电势或电动势	$\Delta_r H_m$	摩尔反应焓
E_a	活化能	$\Delta_r H_m^b$	摩尔体相反应焓
f	逸度	$\Delta_r H_m^s$	摩尔表面相反应焓
F	赫姆霍兹能(函数), 法拉第常数, 自由度	$\Delta_a^B H_m$	由 α 相转变为 β 相的摩尔焓
F_B	偏摩尔赫姆霍兹能(函数)	$\Delta_a^B H_m^b$	由 α 相转变为 β 相的摩尔体相焓
F^b	体相赫姆霍兹能	$\Delta_a^B H_m^s$	由 α 相转变为 β 相的摩尔表面相焓
F^s	表面相赫姆霍兹能	$\Delta_{ads} H_m$	摩尔吸附焓
g	气体	$\Delta_{ads} H_m^b$	摩尔体相吸附焓
G	吉布斯能(函数)	$\Delta_{ads} H_m^s$	摩尔表面相吸附焓
G_B	组分 B 的偏摩尔吉布斯能	I	离子强度
G^b	体相吉布斯能	J	逸度或活度商
G^s	表面相吉布斯能	k	速率常数, 亨利常数
$\Delta_r G_m$	摩尔反应吉布斯能	k^b	块状物质反应或吸附的速率常数
$\Delta_r G_m^b$	摩尔体相反应吉布斯能	K	平衡常数

K^b	块状物质反应或吸附的平衡常数	U^s	表面相内能
K_{sp}	溶度积常数	v	蒸气
l	液体	V	体积
m	下标表示摩尔量	V_B	组分 B 的偏摩尔体积
M	摩尔质量	V^b	体相体积
n	物质的量, 反应级数	V^s	表面相体积
p	压力	W, W'	功, 非体积功
p_{ex}	外界压力	x	物质的量分数
P	相的数目	z	电化学反应的电子数(电荷数)
Q	热量	α, α	体积膨胀系数, 物质的某一相
r	半径, 反应速率	β	物质的某一相
R	摩尔气体常数	$\gamma, \gamma_{\pm}$	活度系数, 平均离子活度系数
s	固体, 上标表示表面相	κ	电导率
S	熵	Γ	吸附量, 表面密度
S_B	组分 B 的偏摩尔熵	δ	Tolman 长度
S^b	体相熵	δ_x	块状物质的 Tolman 长度
S^s	表面熵	λ_m^{∞}	极限摩尔电导率
$\Delta_r S_m$	摩尔反应熵	Λ_m	摩尔电导率
$\Delta_r S_m^b$	摩尔体相反应熵	μ	化学势
$\Delta_r S_m^s$	摩尔表面相反应熵	μ^b	体相化学势
$\Delta_{\alpha}^{\beta} S_m$	由 α 相转变为 β 相的摩尔熵	μ^s	表面相化学势
$\Delta_{\alpha}^{\beta} S_m^b$	由 α 相转变为 β 相的摩尔体相熵	ν_B	组分 B 的化学计量数
$\Delta_{\alpha}^{\beta} S_m^s$	由 α 相转变为 β 相的摩尔表面相熵	ρ	密度
$\Delta_{ads} S_m$	摩尔吸附熵	σ	表面张力(比表面吉布斯能)
$\Delta_{ads} S_m^b$	摩尔体相吸附熵	σ_x	块状物质的表面张力
$\Delta_{ads} S_m^s$	摩尔表面相吸附熵	τ	表面应力
t	时间, 液层厚度	ξ	反应进度
T	热力学温度	$\ominus$	上标表示标准状态
T^b	块状物质的相变温度	$*$	上标表示纯物质
T_c	临界温度	∞	上标表示饱和态, 下标表示块状物质
U	内能	$\neq$	过渡态
U_B	组分 B 的偏摩尔内能	$+, -$	下标表示正极和负极
U^b	体相内能	0	下标表示块状物质

目 录

序	
前言	
符号表	
第1章 绪论	1
1.1 纳米材料及其应用	1
1.1.1 纳米材料及其发展	1
1.1.2 纳米效应及奇特的物理和化学性质	3
1.1.3 纳米材料的应用	4
1.2 经典物理化学的局限性	8
1.2.1 纳米材料的热力学问题	9
1.2.2 纳米材料的反应热力学问题	9
1.2.3 纳米材料的相变问题	10
1.2.4 纳米材料的表面问题	10
1.2.5 纳米电极/电池的电化学问题	11
1.2.6 纳米材料的反应动力学问题	12
1.3 纳米物理化学理论的发展	12
1.3.1 纳米颗粒的热容和热力学性质的理论研究	12
1.3.2 纳米体系的反应热力学	14
1.3.3 纳米体系的相变	15
1.3.4 纳米表面化学	16
1.3.5 纳米电化学热力学理论	17
1.3.6 纳米反应动力学理论	18
1.3.7 纳米热力学理论的研究方法	20
1.4 纳米物理化学的发展趋势	20
1.4.1 纳米物质表面张力的理论研究和实验测定方法	20
1.4.2 计算机模拟在纳米物理化学中的应用	21
1.4.3 纳米物质热力学性质的数据库建立	21
1.4.4 纳米物理化学与经典物理化学的统一	21
1.5 作者对纳米物理化学的贡献	22

1.5.1 纳米体系反应的热力学理论	22
1.5.2 纳米电化学热力学理论	22
1.5.3 纳米相变的热力学理论	22
1.5.4 纳米凝聚相的表面张力	23
1.5.5 纳米体系反应的动力学理论	23
1.5.6 纳米凝聚相的表面热力学	23
1.5.7 纳米体系的吸附热力学理论	23
1.5.8 纳米凝聚相的体相热力学理论	24
1.5.9 纳米物理化学理论的形成和应用	24
参考文献	24
第2章 纳米体系的热力学基础	31
2.1 纳米体系	31
2.2 热力学基本定律对纳米体系的适用性	31
2.3 纳米体系的热力学第一定律	32
2.3.1 纳米体系的状态变量和热力学函数	32
2.3.2 纳米体系热力学第一定律的基本方程	34
2.4 纳米体系的热力学第二定律	36
2.4.1 纳米体系自发过程的热力学判据	36
2.4.2 纳米封闭体系的热力学基本方程	38
2.4.3 纳米相的摩尔量与偏摩尔量	40
2.4.4 纳米敞开体系的热力学基本方程	42
2.5 纳米颗粒的热力学性质和热容	44
2.5.1 球形纳米颗粒的热力学性质和热容	44
2.5.2 立方纳米颗粒的热力学性质和热容	50
2.5.3 片状纳米颗粒的热力学性质和热容	53
2.5.4 形貌对纳米颗粒热力学性质的影响	56
2.6 本章总结	58
2.6.1 纳米体系的理论基础	58
2.6.2 纳米体系热力学基础的应用	59
参考文献	59
第3章 纳米体系的表面化学	61
3.1 引言	61
3.1.1 纳米体系的表面效应	61
3.1.2 粒度对表面热力学性质的影响	61
3.1.3 粒度对表面张力的影响	61

3.1.4 粒度对吸附影响的研究现状	62
3.2 纳米体系的表面热力学基础	63
3.2.1 表面相的热力学基本方程	63
3.2.2 表面张力与比表面吉布斯能	67
3.2.3 Young-Laplace 方程及其对纳米体系的适用性	71
3.2.4 Kelvin 方程	72
3.3 纳米凝聚相的表面张力与粒度的关系	73
3.3.1 粒度对表面张力影响的热力学基础	73
3.3.2 球形纳米液滴的表面相模型	76
3.3.3 Tolman 长度与粒径的关系式	77
3.3.4 球形纳米液滴的表面张力与其粒径的关系式(一)	79
3.3.5 球形纳米液滴的表面张力与其粒径的关系式(二)	81
3.3.6 球形纳米颗粒的表面张力与其粒径的关系式	82
3.4 纳米体系的吸附热力学	84
3.4.1 纳米颗粒溶液吸附的热力学	84
3.4.2 纳米颗粒气相吸附的热力学	88
3.4.3 粒度对纳米颗粒吸附热力学影响的实验研究	89
3.5 本章总结	97
3.5.1 纳米体系的表面热力学理论	97
3.5.2 纳米体系表面热力学理论的应用	97
参考文献	98
第 4 章 纳米体系的化学反应热力学	103
4.1 引言	103
4.1.1 粒度对纳米材料稳定性的影响	103
4.1.2 粒度对化学反应热的影响	104
4.1.3 粒度对化学反应热力学性质和平衡常数的影响	104
4.2 纳米体系化学反应的热力学基本方程	106
4.2.1 纳米体系中分散相的表面化学势	106
4.2.2 纳米体系反应的热力学性质	107
4.2.3 纳米体系的化学平衡	110
4.3 独立分散相纳米体系的反应热力学	111
4.3.1 独立分散相为球形纳米颗粒的反应热力学	111
4.3.2 独立分散相为其他形貌纳米颗粒的反应热力学	114
4.3.3 粒度对独立分散相体系反应热力学的影响	116
4.3.4 粒度对纳米颗粒分解温度的影响	134

4.4 非独立分散相纳米体系的反应热力学	137
4.4.1 非独立分散相纳米体系	137
4.4.2 非独立分散相纳米体系反应的热力学方程	138
4.4.3 粒度对非独立分散相体系反应热力学的影响	141
4.5 本章总结	147
4.5.1 纳米体系反应的热力学理论	147
4.5.2 纳米体系反应热力学理论的应用	148
参考文献	148
第5章 纳米相平衡	152
5.1 引言	152
5.1.1 粒度对纳米颗粒相变温度的影响	152
5.1.2 形貌对纳米体系相变温度的影响	154
5.1.3 粒度和形貌对纳米颗粒相变焓和相变熵的影响	155
5.2 纳米体系的相律	156
5.3 纳米相变的 Clapeyron 方程及其应用	157
5.3.1 普遍化的 Clapeyron 方程	157
5.3.2 在纳米固液相变中的应用	158
5.3.3 在纳米气液和气固相变中的应用	166
5.3.4 相变温度计算值与实验值的比较	169
5.4 纳米相变的热力学基本方程及其应用	171
5.4.1 纳米相变的热力学基本方程	171
5.4.2 在纳米固液相变中的应用	173
5.4.3 在纳米气液相变中的应用	178
5.4.4 在纳米固气相变中的应用	180
5.4.5 在纳米固固相变中的应用	181
5.4.6 不同熔化模型的合理性分析	181
5.5 粒度和形貌对相变温度的影响	182
5.5.1 粒度对相变温度的影响	182
5.5.2 形貌对相变温度影响的热力学关系式	184
5.5.3 不同形貌纳米颗粒相变温度的计算值与文献值的比较	186
5.6 粒度和形貌对相变焓和相变熵的影响	189
5.6.1 形貌对相变焓和相变熵影响的热力学关系式	189
5.6.2 相变焓和相变熵的理论计算值与文献值的比较	189
5.7 本章总结	193
5.7.1 纳米体系相变的热力学理论	193

5.7.2 纳米体系相变热力学理论的应用	194
参考文献	194
第 6 章 纳米电化学	202
6.1 引言	202
6.1.1 纳米电极	202
6.1.2 纳米电极的特性	203
6.1.3 纳米电极的应用	206
6.2 纳米电化学热力学基本方程	209
6.2.1 纳米电极的电极电势	209
6.2.2 纳米电极的温度系数	213
6.2.3 纳米电极反应的热力学性质	213
6.3 粒度对纳米电极反应热力学的影响	216
6.3.1 块状纳米电极的制备	216
6.3.2 粒度对电极电势的影响	218
6.3.3 粒度对电极温度系数的影响	220
6.3.4 粒度对电极反应热力学性质的影响	221
6.4 纳米电池与分散差电池	223
6.4.1 纳米电池与分散差电池的热力学	223
6.4.2 分散差电池的制备	225
6.4.3 分散差电池的电动势	226
6.5 电化学法测定纳米颗粒的表面热力学性质	228
6.5.1 测定原理和方法	228
6.5.2 测定结果	230
6.6 本章总结	234
6.6.1 纳米电化学热力学理论	234
6.6.2 纳米电化学热力学理论的应用	234
参考文献	235
第 7 章 纳米动力学	239
7.1 引言	239
7.1.1 粒度对活化能的影响的研究现状	239
7.1.2 粒度对指前因子的影响	241
7.1.3 粒度对速率常数和反应级数的影响	241
7.1.4 粒度对反应速率的影响	242
7.1.5 粒径对反应机理的影响	243
7.1.6 粒径对反应产物的影响	244

7.1.7	多相反应动力学的理论模型	245
7.1.8	小结	246
7.2	纳米反应动力学理论	246
7.2.1	表观活化能	246
7.2.2	指前因子	248
7.2.3	速率常数	249
7.3	粒径对反应动力学参数的影响	250
7.3.1	粒径对溶液反应动力学的影响	250
7.3.2	粒度对固气反应动力学的影响	255
7.3.3	粒度对非等温分解动力学的影响	259
7.4	粒度对溶解反应动力学的影响	267
7.4.1	纳米 MgO 和 CaCO_3 的制备及表征	268
7.4.2	实验及数据处理	268
7.4.3	实验结果	269
7.5	粒度对吸附动力学的影响	272
7.5.1	纳米 ZnO 和纳米 MgO 颗粒的制备及表征	272
7.5.2	实验及数据处理	273
7.6	本章总结	277
7.6.1	纳米动力学	277
7.6.2	纳米动力学的应用	277
	参考文献	278
第 8 章	纳米体相的热力学性质	286
8.1	引言	286
8.2	晶格参数变化的粒度依赖性	286
8.3	纳米体相的热力学性质	287
8.3.1	摩尔吉布斯能	287
8.3.2	摩尔熵	290
8.3.3	摩尔焓	290
8.3.4	摩尔内能	291
8.3.5	恒压摩尔热容	292
8.4	纳米相的热力学性质	293
8.5	纳米颗粒晶格参数变化的实质	297
8.6	本章总结	298
	参考文献	299

第1章 绪 论

1.1 纳米材料及其应用

纳米科学与技术(简称纳米科技)是研究由尺寸在 $1\sim 100\text{nm}$ 之间的物质组成的体系的制备、性质、变化规律、相互作用及其实际应用的一门崭新的交叉学科,涉及化学、物理、材料、生物、电子、能源、医学等许多学科。纳米科技所研究的领域是人类过去很少涉及的非宏观、非微观的介观体系,从而开辟了人类认识世界的新层次。这标志着人类的科学技术进入了一个新时代,即纳米科技时代。纳米科技的前景是非常诱人的,其发展速度也是令人吃惊的。纳米科技已经成为21世纪前沿科学技术的代表领域之一,对整个世界经济和社会发展将产生重大影响,因此,世界各国均将发展纳米科技作为国家的重大战略方向。

纳米科技的研究对象是各种纳米材料。

1.1.1 纳米材料及其发展

1.1.1.1 纳米材料的定义及其分类

纳米(nm)是长度单位, $1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$, 大约相当于头发粗细的万分之一。

纳米材料是由大量纳米单元或全部纳米单元构成的材料。纳米单元指的是组成纳米材料的相单元,该相单元至少有一维的尺度在 $1\sim 100\text{nm}$ 范围内。纳米单元主要有纳米团簇、纳米颗粒、纳米丝、纳米膜、纳米孔等不同形态。其中,纳米团簇包括纳米原子簇和纳米分子簇,纳米颗粒包括纳米固体颗粒、纳米笼和纳米液滴,纳米丝包括纳米线、纳米管和纳米棒,纳米膜包括纳米固态膜和纳米液态膜,纳米孔包括纳米气孔和纳米气泡。有的作者认为,由 $100\sim 1000\text{nm}$ 范围内的相单元构成的纳米材料也表现出不同于体相的物理化学性质,因而他们把纳米材料的尺度扩展到 $1\sim 1000\text{nm}$ 的范围。由于绝大部分文献把纳米尺度定义在 $1\sim 100\text{nm}$ 范围,因此本书也采用这一定义。

纳米材料一般是根据纳米相单元的维数进行分类的。

零维纳米材料:如果纳米相单元在三维方向上的尺度均处于纳米的尺寸范围($1\sim 100\text{nm}$),则由此构成的纳米材料称为零维纳米材料,例如纳米团簇、各种形貌的纳米颗粒、纳米笼和纳米液滴等。

一维纳米材料：如果纳米相单元在二维方向上的尺度均处于纳米的尺寸范围(1~100nm)，则由此构成的纳米材料称为一维纳米材料，例如纳米丝、纳米管和纳米棒。

二维纳米材料：如果纳米相单元在一维方向上的尺度均处于纳米的尺寸范围(1~100nm)，则由此构成的纳米材料称为二维纳米材料，例如纳米膜，目前最薄的纳米膜为石墨烯。

三维纳米材料：又称为纳米相材料或纳米固体材料，它是由大量纳米单元的聚集体构成的三维固体材料。虽然这些材料的自身尺寸超过或大大超过了100nm，达到了微米甚至毫米的数量级，但该材料中的亚结构(纳米单元，即纳米相)仍处在纳米尺度范围内，仍然具有纳米材料的特性。也有人把三维纳米材料称之为块状纳米材料。

纳米复合材料：由不同类型纳米单元(即纳米相)的聚集体或纳米单元与连续相构成的材料，主要有 0-0 纳米复合材料(零维纳米材料与另一零维纳米材料复合)、0-3 纳米复合材料(零维纳米材料与连续相材料复合)和 0-2 纳米复合材料(零维纳米材料与二维纳米材料复合)。

1.1.1.2 纳米材料的发展

纳米材料不是现在发现的，在古代就有纳米材料。例如，人们利用秸秆燃烧的烟雾生成纳米炭黑，用于制墨或颜料；考古发现，古代铜镜表面的防锈层就是纳米氧化锡构成的薄膜。

1861 年胶体化学的建立，标志着真正纳米体系研究的开始，但遗憾的是没有将液态纳米体系变为固态纳米材料。

20 世纪初，许多研究者采用化学方法制备出一些纳米金属颗粒。由于当时没有发现纳米金属的特性，因而这些纳米金属材料一直没有受到重视。

直到 20 世纪 60 年代，人们发现了金属纳米颗粒与其块状物质相比具有显著不同的热性质，即久保(Kubo)效应。这时，纳米材料才引起了科学界的重视，后来相继发现了纳米材料具有许多奇特的物理和化学性质，同时发明了许多制备纳米材料的新方法。

1985 年，科尔等首次用激光加热石墨蒸发法制备出笼状的碳纳米材料 C_{60} ，为此，克罗托、科尔和斯莫利获得了 1996 年度诺贝尔化学奖。这一发现极大地激发了广大研究者的兴趣，相继发现并制备出 C_{70} 、 C_{80} 和 C_{84} 等富勒烯。

1991 年在制备 C_{60} 时发现了碳纳米管。

2004 年，英国物理学家安德烈·海姆和康斯坦丁·诺沃肖洛夫，成功地从石墨中分离出石墨烯，共同获得 2010 年诺贝尔物理学奖。

20 世纪 90 年代以来,各种新的纳米材料和新的制备方法不断涌现,同时纳米材料各种奇特的物理和化学性质以及奇特的各种性能不断被发现和应用。

1.1.2 纳米效应及奇特的物理和化学性质

当材料尺寸达到纳米尺寸时会产生一系列奇特的物理或化学性质,被称为纳米效应(nano effect)^[1],包括量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应、宏观量子隧道效应和介电限域效应。

1.1.2.1 量子尺寸效应

量子尺寸效应是指当粒子尺寸减小到某一值时,金属费米能级附近的电子能级由准连续变为离散能级的现象,以及纳米半导体微粒最高占据轨道和最低空轨道间的能隙变宽的现象。当能级间距大于热能、磁能、静磁能、静电能、光子能量或超导态的凝聚能时,就会产生量子尺寸效应,导致纳米粒子的热、磁、电、光和超导等性质和性能与同种材料的宏观物体有显著的不同。例如,比热容反常,导体变为半导体或绝缘体,光谱线频移,磁化率和催化性能与所含的电子奇偶性有关等。

1.1.2.2 小尺寸效应

当纳米粒子尺寸与光波波长、德布罗意波长、超导态的相干长度或投射深度等物理特征尺度相当或更小时,晶体周期性的边界条件将被破坏,非晶态纳米微粒表面附近原子密度减小,导致纳米粒子产生与宏观物体不同的或宏观物体所没有的声、光、电、磁、热、力学等特性。这种因尺寸减小而导致新的性质产生或原有性质变化的效应被称为小尺寸效应或体积效应。

这种小尺寸效应会导致光吸收显著增加,熔点降低,磁性转变,超导相向正常相转变,材料的强度和硬度增大,2nm 的金纳米粒子的形态在单晶、多晶和孪晶之间连续转变等。

1.1.2.3 表面效应

对于纳米粒子,其表面原子数与总原子数之比随粒径的减小而急剧增大,粒子的表面能也随之大幅增大,从而引起纳米粒子的物理和化学性质的变化,这一效应被称为表面效应。由于表面原子(分子)与内部原子(分子)所处的环境不同,存在许多具有不饱和性质的悬键或点阵缺陷,具有较高的能量和很高的化学活性。因而导致纳米颗粒拥有不同于块状材料的性质,例如熔点降低、吸附性增强、催化活性提高、相态转变、热力学性质和反应动力学参数显著改变等。