

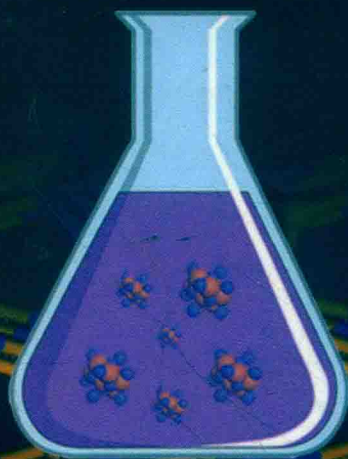
低维材料与器件丛书

成会明 总主编

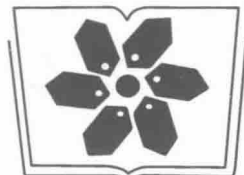
LOW DIMENSIONAL NANOMATERIALS:
PREPARATION METHODOLOGY

低维纳米材料 制备方法学

俞书宏 著



科学出版社



中国科学院科学出版基金资助出版

低维材料与器件丛书

成会明 总主编

低维纳米材料制备方法学

俞书宏 著



科学出版社

北京

内 容 简 介

本书为“低维材料与器件丛书”之一。由于低维材料尺寸较小,其通常具有较高比表面积和活性,这使得大量、稳定地制备低维材料需要用到一些特殊的方法。此外,低维材料的性能与其形貌、物相、成分及元素分布等关系密切,因此还需要考虑制备过程及产物的可控性。以低维材料的实际应用为导向,本书系统介绍了通过物理、化学方法制备低维材料的策略。内容不仅涵盖发展较为成熟的各类气相、液相和固相制备技术,还介绍了可控、连续、宏量制备低维材料的研究前沿。

本书适于从事低维材料科学研究,特别是对低维材料的合成方法和应用感兴趣的科研人员、各大院校相关专业师生以及科研院所和企业专业技术人员参考学习。

图书在版编目(CIP)数据

低维纳米材料制备方法学 / 俞书宏著. —北京: 科学出版社, 2019.6

(低维材料与器件丛书 / 成会明总主编)

ISBN 978-7-03-060644-0

I. ①低… II. ①俞… III. ①纳米材料-制备 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2019) 第 036848 号

责任编辑: 翁靖一 李丽娇 / 责任校对: 杜子昂

责任印制: 师艳茹 / 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>

北京画中画印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2019 年 6 月第 一 版 开本: 720×1000 1/16

2019 年 6 月第一次印刷 印张: 26 3/4

字数: 518 000

定价: 150.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

低维材料与器件丛书

编委会

总主编：成会明

常务副总主编：俞书宏

副总主编：李玉良 谢毅 康飞宇 谢素原 张跃

编委（按姓氏汉语拼音排序）：

胡文平	康振辉	李勇军	廖庆亮	刘碧录	刘畅
刘岗	刘天西	刘庄	马仁敏	潘安练	彭海琳
任文才	沈洋	孙东明	汤代明	王荣明	伍晖
杨柏	杨全红	杨上峰	杨震	张锦	张立
张强	张莹莹	张跃钢	张忠	朱嘉琦	邹小龙

总 序

人类社会的发展水平，多以材料作为主要标志。在我国近年来颁发的《国家创新驱动发展战略纲要》、《国家中长期科学和技术发展规划纲要（2006—2020年）》、《“十三五”国家科技创新规划》和《中国制造2025》中，材料都是重点发展的领域之一。

随着科学技术的不断进步和发展，人们对信息、显示和传感等各类器件的要求越来越高，包括高性能化、小型化、多功能、智能化、节能环保，甚至自驱动、柔性可穿戴、健康全时监/检测等。这些要求对材料和器件提出了巨大的挑战，各种新材料、新器件应运而生。特别是自20世纪80年代以来，科学家们发现和制备出一系列低维材料（如零维的量子点、一维的纳米管和纳米线、二维的石墨烯和石墨炔等新材料），它们具有独特的结构和优异的性质，有望满足未来社会对材料和器件多功能化的要求，因而相关基础研究和应用技术的发展受到了全世界各国政府、学术界、工业界的高度重视。其中富勒烯和石墨烯这两种低维碳材料的发现者还分别获得了1996年诺贝尔化学奖和2010年诺贝尔物理学奖。由此可见，在新材料中，低维材料占据了非常重要的地位，是当前材料科学的研究前沿，也是材料科学、软物质科学、物理、化学、工程等领域的重要交叉，其覆盖面广，包含了很多基础科学问题和关键技术问题，尤其在结构上的多样性、加工上的多尺度性、应用上的广泛性等使该领域具有很强的生命力，其研究和应用前景极为广阔。

我国是富勒烯、量子点、碳纳米管、石墨烯、纳米线、二维原子晶体等低维材料研究、生产和应用开发的大国，科研工作者众多，每年在这些领域发表的学术论文和授权专利的数量已经位居世界第一，相关器件应用的研究与开发也方兴未艾。在这种大背景 and 环境下，及时总结并编撰出版一套高水平、全面、系统地反映低维材料与器件这一国际学科前沿领域的基础科学原理、最新研究进展及未来发展和应用趋势的系列学术著作，对于形成新的完整知识体系，推动我国低维材料与器件的发展，实现优秀科技成果的传承与传播，推动其在新能源、信息、光电、生命健康、环保、航空航天等战略新兴领域的应用开发具有划时代的意义。

为此，我接受科学出版社的邀请，组织活跃在科研第一线的三十多位优秀科学家积极撰写“低维材料与器件丛书”，内容涵盖了量子点、纳米管、纳米线、石墨烯、石墨炔、二维原子晶体、拓扑绝缘体等低维材料的结构、物性及其制备方

法，并全面探讨了低维材料在信息、光电、传感、生物医用、健康、新能源、环境保护等领域的应用，具有学术水平高、系统性强、涵盖面广、时效性高和引领性强等特点。本套丛书的特点鲜明，不仅全面、系统地总结和归纳了国内外在低维材料与器件领域的优秀科研成果，展示了该领域研究的主流和发展趋势，而且反映了编著者在各自研究领域多年形成的大量原始创新研究成果，将有利于提升我国在这一前沿领域的学术水平和国际地位、创造战略新兴产业，并为我国产业升级、提升国家核心竞争力提供学科基础。同时，这套丛书的成功出版将使更多的年轻研究人员和研究生获取更为系统、更前沿的知识，有利于低维材料与器件领域青年人才的培养。

历经一年半的时间，这套“低维材料与器件丛书”即将问世。在此，我衷心感谢李玉良院士、谢毅院士、俞书宏教授、谢素原教授、张跃教授、康飞宇教授、张锦教授等诸位专家学者积极热心的参与，正是在大家认真负责、无私奉献、齐心协力下才顺利完成了丛书各分册的撰写工作。最后，也要感谢科学出版社各级领导和编辑，特别是翁靖一编辑，为这套丛书的策划和出版所做出的一切努力。

材料科学创造了众多奇迹，并仍然在创造奇迹。相比于常见的基础材料，低维材料是高新技术产业和先进制造业的基础。我衷心地希望更多的科学家、工程师、企业家、研究生投身于低维材料与器件的研究、开发及应用行列，共同推动人类科技文明的进步！



成会明

中国科学院院士，发展中国家科学院院士

清华大学，清华-伯克利深圳学院，低维材料与器件实验室主任

中国科学院金属研究所，沈阳材料科学国家研究中心先进炭材料研究部主任

Energy Storage Materials 主编

SCIENCE CHINA Materials 副主编

前 言

低维纳米材料因其拥有与常规体相材料不同的一系列新颖物理和化学性质，备受科学界的广泛关注。目前人们已经开发出多种制备技术来获取尺寸可控、形状和结构规整的零维、一维、二维纳米材料。在最广泛的术语中，纳米尺寸控制或纳米材料制备是指具有 $1\sim 100\text{ nm}$ 尺寸范围内的材料的设计、构造和合成。在制备低维纳米材料时通常采用“自上而下”和“自下而上”两种策略，这两种策略的区别在于纳米尺度结构的构建方式不同。“自上而下”的方法通常通过光刻法或基于其他化学、物理方法解构较大的材料来产生低维纳米材料，是维度减小的过程，尤以物理方法偏多；“自下而上”的方法则是基于原子或分子基本单元之间的连接和堆积的方式构建低维纳米材料，是维度、尺寸控制的过程，多为化学方法。

在纳米技术这几十年的发展积累基础上，通过“自上而下”的方法来制备低维纳米材料的工艺技术发展非常迅速且日趋成熟。特别地，“自上而下”光刻法的半导体材料加工工艺技术不断地向更小的尺度发展，对电子芯片的性能提升起到了至关重要的作用，使得半导体芯片加工的发展仍然满足著名的摩尔定律。相较而言，在“自下而上”的方法中，低维纳米材料从原子或分子前驱体出发，控制其反应和生长及自组装成更复杂的结构，使得这类方法在低维纳米材料的组分、形貌和结构调控方面有更丰富的内涵，是探索低维纳米材料新结构和新物性的基础。近十年来，为了制备新型低维纳米材料并探索其新颖的物化性质，“自下而上”法在低维纳米材料的制备中得到了极大的发展，各类相关制备方法根据新型低维纳米材料的设计要求被开发出来，并实现了新型低维纳米材料的高质量制备。可以说，低维纳米材料“自下而上”的制备方法与其新颖的物性探索相辅相成，互相推动。在过去十年，“自下而上”制备低维纳米材料占据了低维纳米材料制备的主导地位。

本书著者在保证内容完整性的基础上，结合自己多年来在低维纳米材料制备方面的研究实践，从反应物和体系的不同物质状态的角度出发，重点阐述了“自下而上”制备低维纳米材料技术的最新动态和前沿进展，同时也兼顾了一些经典的“自上而下”和“自下而上”的制备技术。本书注重研究思路和研究方法的阐述，旨在使读者对低维纳米材料的制备方法学有充分的了解和认识，并易于掌握其制备原理和存在的技术瓶颈，便于今后更好地开展具有创新性的研究。

本书由俞书宏负责框架的设定、章节的撰写及统稿和审校。本书分为5章,各章主要内容如下:第1章主要介绍低维纳米材料的发展历史和制备方法;第2章介绍气相沉积法制备低维纳米材料,分别从物理气相沉积和化学气相沉积角度予以阐述;第3章重点介绍液相法制备低维纳米材料及其最新进展;第4章重点介绍固相法制备低维纳米材料及其最新进展;第5章介绍了低维纳米材料的宏量制备,以及技术取得的进展及其存在的瓶颈问题,主要描述和总结纳米材料从实验室少量合成到宏量制备过程中应该关注的传热、传质及能量给予方式。特别感谢团队中从怀萍、姚宏斌、刘建伟、高敏锐、陆杨、梁海伟、茅臻波、高怀岭、孟玉峰、陈思铭、赵然、王金龙、王锐、何振、郑亚荣、余自有、伍亮、顾超、鞠一鸣、潘钊、于志龙、马致远、吴亚东、胡必成、李会会、吴振禹、阳缘、徐亮等的科研贡献和在本书撰写、修改过程中给予的大力支持和帮助。

衷心感谢国家自然科学基金重点项目(21431006、50732006)和重大研究计划重点项目(91022032)、国家重大科学研究计划项目(2010CB934700)、国家自然科学基金委员会创新研究群体科学基金(21521001)等对相关研究的长期资助和支持。

诚挚感谢成会明院士和“低维材料与器件丛书”编委会专家为本书提出的宝贵意见和建议。感谢科学出版社翁靖一编辑及出版社领导在本书出版过程中给予的热情帮助。

谨以此书献给从事低维纳米材料制备方法学研究的同行、有志于从事纳米材料研究的青年学子,以及从事纳米材料的制备技术及应用的企业界人士。

由于低维纳米材料制备方法学领域仍在快速发展,新知识、新理论仍在不断涌现,加之著者经验不足,书中不妥之处在所难免,希望专家和读者提出宝贵意见,以便及时补充和修改。



俞书宏

2019年1月

于中国科学技术大学

目 录

总序	
前言	
第1章 低维纳米材料制备方法概述	1
1.1 低维纳米材料概述	1
1.1.1 低维纳米材料的发展历程	1
1.1.2 低维纳米材料的结构与物性特征	5
1.2 低维纳米材料制备方法的前沿进展概述	8
1.2.1 低维纳米材料制备方法简介	8
1.2.2 低维纳米材料制备技术前沿概述	9
参考文献	16
第2章 低维纳米材料的气相沉积制备技术	24
2.1 物理气相沉积	24
2.1.1 物理气相沉积简介	24
2.1.2 物理气相沉积制备低维纳米材料	25
2.1.3 物理气相沉积制备纳米材料展望	42
2.2 化学气相沉积(CVD)	43
2.2.1 概述	43
2.2.2 CVD技术简介	43
2.2.3 CVD技术在低维纳米材料制备中的应用	45
2.2.4 CVD技术制备纳米材料展望	67
参考文献	68
第3章 低维纳米材料的液相法制备	75
3.1 低维纳米材料的液相成核生长理论	75
3.1.1 晶体成核过程的热力学基础	75
3.1.2 经典成核生长理论	77
3.1.3 单体与晶核的形成过程	78

3.1.4	几种常见的生长模式	81
3.1.5	低维纳米晶生长过程的调控策略	85
3.1.6	异质成核的热力学基础及成核模式	87
3.2	密闭体系下低维纳米材料液相合成	89
3.2.1	密闭体系下低维纳米材料合成方法简介	89
3.2.2	密闭体系下非金属低维纳米材料的合成	93
3.2.3	密闭体系下金属氧化物低维纳米材料的合成	97
3.2.4	密闭体系下金属低维纳米材料的合成	100
3.2.5	密闭体系下过渡金属硫族化合物低维纳米材料的合成	105
3.2.6	密闭体系下金属硼化物、氮化物及磷化物低维纳米材料的合成	111
3.2.7	密闭体系下其他低维纳米材料的合成	113
3.3	表面配体辅助合成低维纳米材料	117
3.3.1	表面配体与纳米晶体概述	117
3.3.2	表面配体对纳米材料形貌的调控	119
3.3.3	表面配体对纳米材料尺寸的调控	122
3.3.4	表面配体对纳米材料物相的调控	125
3.3.5	表面配体调控合成手性纳米材料	127
3.4	模板辅助液相合成低维纳米材料	129
3.4.1	模板法简介	129
3.4.2	软模板	130
3.4.3	硬模板	134
3.5	外延生长法合成低维纳米材料	153
3.5.1	外延生长简介	153
3.5.2	同质外延生长	155
3.5.3	异质外延生长	159
3.6	仿生矿化合成低维纳米材料	166
3.6.1	仿生矿化法简介	166
3.6.2	仿生矿化合成低维碳酸钙纳米材料	167
3.6.3	仿生矿化合成金属纳米材料	169
3.6.4	仿生矿化合成二氧化钛纳米材料	170
3.6.5	仿生矿化合成钛酸钡纳米材料	171
3.6.6	仿生矿化合成磷酸铁纳米材料	173
3.6.7	仿生矿化合成钨酸盐纳米材料	174

3.6.8 仿生矿化合成金属有机框架纳米材料	176
3.7 液相法合成低维纳米材料展望	177
参考文献	178
第4章 低维纳米材料的固相法制备	201
4.1 球磨法	201
4.1.1 球磨法简介	201
4.1.2 球磨法的装置和工艺参数	203
4.1.3 球磨法制备低维纳米材料的形成机理	207
4.1.4 球磨法合成低维纳米材料实例	210
4.2 熔盐法	219
4.2.1 熔盐法概论	219
4.2.2 熔盐法制备氧化物陶瓷纳米材料	223
4.2.3 熔盐法制备非氧化物纳米材料	241
4.2.4 熔盐法制备半导体材料	246
4.2.5 熔盐法制备纳米碳材料	257
4.2.6 有机低共熔盐	267
4.2.7 熔盐法制备低维纳米材料展望	272
参考文献	273
第5章 低维纳米材料的宏量制备	284
5.1 低维纳米材料宏量制备的重要性	284
5.2 碳纳米材料的宏量制备	292
5.2.1 碳纳米材料简介	292
5.2.2 碳量子点的宏量制备	293
5.2.3 碳纳米管的宏量制备	298
5.2.4 碳纳米纤维的宏量制备	305
5.2.5 石墨烯的宏量制备	313
5.3 半导体纳米材料的宏量制备	322
5.3.1 半导体纳米材料简介	322
5.3.2 量子点的宏量制备	323
5.3.3 半导体纳米线的宏量制备	335
5.3.4 二维半导体纳米材料的宏量制备	339
5.4 贵金属纳米材料的宏量制备	347
5.4.1 贵金属纳米材料简介	348

5.4.2 贵金属纳米材料的宏量制备	353
5.5 纳米复合材料的宏量制备	372
5.5.1 纳米复合材料的基本概念	372
5.5.2 连续式宏量制备纳米复合材料	380
5.5.3 非连续式宏量制备纳米复合材料	390
5.6 低维纳米材料宏量制备的展望	392
参考文献	393
关键词索引	410



1.1 低维纳米材料概述

低维纳米材料 (low-dimensional nanomaterials) 是 20 世纪伴随着半导体技术的广泛应用而迅速发展的一类材料。当宏观固体材料的三个维度中至少一个下降到纳米尺度, 且与电子的德布罗意波长在相近数量级时, 材料中的电子运动就会受到限制, 其能量也由连续态变为分立的能级, 从而衍生出新的物理现象和性质。低维纳米材料还具有超大比表面积等新颖特性, 使得其在电学、光学、热学等方面的物性与宏观材料有显著不同。低维纳米材料按照其维度可分为零维材料 (如量子点、原子团簇)、一维材料 (如纳米线、纳米管)、二维材料 (如纳米片) 以及衍生出来的多个维度材料组合的宏观尺度纳米组装体。随着纳米科技的发展, 对低维纳米材料的研究已不仅限于其能级结构等半导体的相关性能, 而是广泛扩展到其他应用领域。为了能够从材料学角度全面介绍低维纳米材料制备方法, 本书中将低维纳米材料定义为至少有一个维度在 $1 \sim 100 \text{ nm}$ 范围的材料 ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$)。

1.1.1 低维纳米材料的发展历程

尽管低维纳米材料概念提出的时间并不久, 但人类早已在日常生活中运用到这些具有独特性能的零维、一维、二维等低维纳米材料。在各种零维纳米材料中, 人类最早使用的是贵金属纳米颗粒。公元 4 世纪左右, 古罗马人制造了一种具有二色性的玻璃杯, 其中保存最完整的一只是收藏于不列颠博物馆的莱克格斯杯 (Lycurgus Cup)。其在迎光观察时呈绿色 (反射), 而透光观察则呈酒红色 (散射)^[1]。直到 1990 年人们才通过透射电子显微镜发现了其中的奥秘: 这种玻璃中含有少量金和银纳米晶^[2]。反射光的绿色主要由银颗粒造成 (其互补色被吸收), 而透射光呈现酒红色是因为特定波长的光子被金纳米晶通过表面等离子共振吸收而将其互补色——红光, 散射出去。在中世纪中后期的欧洲, 炼金术士通过王水溶解和还

原过程制备出“可饮用金”，即金纳米颗粒溶胶，并被用于治疗各种疾病。1857年，Faraday发表了里程碑式的论文“Experimental relations of gold (and other metals) to light”，通过氯金酸还原法制备了金纳米颗粒，并研究了使之稳定的方法，以及其颜色随着聚集状态的变化等问题^[3]。进入现代，金、银纳米颗粒越来越多的应用已逐渐被挖掘出来。首先，由于贵金属纳米颗粒可增强待测分子的拉曼散射信号，故被用于快速、无损的痕量分析中^[4]。其次，在医学领域，由于其惰性、低毒性、易修饰性及其特殊的光热效应等，被用于药物定向载运、基因载运、光热治疗等领域^[5]。此外，金、银纳米颗粒在催化^[6]、抗菌^[7]等其他很多方面都表现出优异的性能。尤其值得一提的是基于金纳米颗粒的免疫标记技术，该技术可用于疟疾等疾病的快速诊断测试，且操作十分方便，这对于提升非洲等落后地区的医疗水平有重大意义^[8]。随着新的合成手段的出现，贵金属纳米颗粒的尺度还可继续减小，这种仅由几十、数百个原子组成的颗粒被称为团簇，而一些团簇更展现出组分量子化的特性，即能形成稳定团簇的原子数目一定，且结构一定，被称为魔幻尺寸团簇^[9]。另一类典型的零维纳米材料是半导体量子点。半导体量子点最显著的特点就是其分立的电子能级，与原子核外电子的能级类似，因此量子点也被称为“人工原子”。1981年，Ekimov等报道了在硅酸盐玻璃中的氯化亚铜纳米晶的尺寸对其吸收光谱峰位置的影响，这是人类对量子点的首次探索^[10]。1984年，Brus等首次报道了胶体硫化镉量子点^[11]。随后的数十年中，半导体量子点的制备和应用研究都取得了巨大进展。例如，人们已经合成出低成本、低毒性碳量子点^[12]；而量子点的应用范围更是涵盖了场效应晶体管、发光二极管、光敏电阻器、太阳能电池、量子点激光器等诸多重要领域^[13, 14]。2013年，索尼公司推出了一款以量子点发光二极管取代传统的荧光背光灯管的平板电视，其显示的色域比传统显示器提高了50%。这是世界上首次将量子点用于商业化的电子产品。随着量子点宏量制备、成本、稳定性、毒性等问题的解决，可以预期它必将进一步走近和改变我们的生活。

在一维纳米材料方面，半导体纳米线作为典型的一维功能纳米材料受到广泛关注，它在电子器件、纳米激光器、能源转化、催化、检测等多个领域都有应用前景^[15]。半导体纳米线的制备方法目前有自下而上(bottom-up)和自上而下(top-down)两种。自下而上的方法包括由Wagner等在1964年提出的气-液-固(VLS)方法^[16]、固-液-固方法、模板法以及后来发展的各类液相合成法等^[17]，而自上而下的方法包括光刻、电子束刻蚀等。自下而上法能够快速、可控地制备大量的纳米线，其外表较光滑，半径较小，且容易获得异质结构，因此在单半导体纳米线器件领域一直是研究的热点。尽管如此，但因合成的纳米线排列散乱，无法应用于制造集成电路，所以在现代电子工业中反而多使用光刻法制备纳米线^[18]。碳纳米管(carbon nanotubes, CNT)是另一种颇具特色的一维纳

米材料。尽管人类在 20 世纪末才首次观察到碳纳米管,但 2006 年一个研究团队在利用高分辨透射电子显微镜 (high resolution transmission electron microscope, HRTEM) 观察 17 世纪制造的大马士革刀的酸处理残余物时,发现其中除硬而脆的渗碳体纳米线外,还存在着碳纳米管,这些渗碳体残余暗示了其可能被柔性碳纳米管包覆和保护着。该团队推测碳纳米管对于大马士革刀的独特花纹和出色性能可能有决定性作用:碳纳米管的出现可能是因锻造乌兹钢锭(大马士革刀原料)所用的特殊矿石中的杂质元素催化而生,而当这种矿石耗尽后,大马士革刀的制造也就终止了^[19]。事实上,碳纳米管也确因其独特的结构和理化性能而被广泛研究。它的径向尺寸为几纳米至几十纳米,管壁由一层或多层主要呈六边形排列的碳原子组成,根据手性矢量的不同,它可以呈现金属性、半金属性和半导体性^[20]。1991 年, Iijima 首次报道了利用高分辨透射电子显微镜观察碳纳米管,由此开启了一维纳米材料的全新研究领域^[21]。1993 年,中国科学院物理研究所解思深等在我国最早开展了对碳纳米管的研究^[22],并在碳纳米管的定向生长和物理性能研究领域取得了一系列重要成果^[23, 24]。清华大学范守善等在制备碳纳米管阵列和碳纳米管的连续生产方面做出了重要贡献,该团队还开展了碳纳米管材料的应用研究^[25-28]。2013 年,清华大学魏飞等通过提高催化剂的活性概率,利用化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD) 法制备了长度超过 0.5m 的碳纳米管^[29]。尽管碳纳米管密度很小,但其具有极高的强度、良好的柔性和极佳的抗弯折能力,单壁碳纳米管 (single-walled carbon nanotubes, SWCNT) 的杨氏模量和剪切模量甚至与金刚石相当^[30]。因此,碳纳米管可用于制备超强、超轻的多功能复合材料,或用于增强其他材料^[31-33]。此外,它还具有良好的导热性、场发射特性及储氢能力等^[34, 35]。近年来,一直制约着碳纳米管应用的成本问题也随着制备技术的发展而得到有效解决,可以预期基于碳纳米管的材料和器件也将逐步由实验室步入日常生活。

二维纳米材料中,层状异质超晶格结构材料在理论和应用上都一直占据着重要位置^[36, 37]。而近年来,二维纳米材料重回人们的视线却是由于石墨烯材料制备及研究的开展。早在 1859 年, Brodie 就已经意识到热还原的氧化石墨烯具有层状结构^[38]。1946 年, Wallace 对单层石墨烯结构进行了计算,但他并不认为可以制备出单层石墨烯,而是将其用于研究石墨^[39]。随后, Ruess 等利用透射电子显微镜观察了薄层石墨^[40]。1962 年, Boehm 等报道称他们通过透射电子显微镜和 X 射线衍射法确认其制备了单层石墨,这一观点引起了一些争议,因为透射电子显微镜很难确定所得石墨是否为单层^[41]。1968 年, Morgan 等研究了有机分子在铂 (100) 晶面的高温吸附^[42];通过分析他们报道的低能电子衍射数据, May 认为这种吸附层具有类石墨结构^[43]。这是后续通过气相沉积法制备石墨烯的基础^[44]。石墨烯 (graphene) 一词首次出现是在 1987 年^[45]。2004 年, Novoselov

等从石墨块中利用胶带剥离的物理方法得到了石墨烯^[46]。基于这种剥离法,他们又研究了石墨烯中的量子霍尔效应^[47, 48],并因此获得2010年诺贝尔物理学奖。石墨烯由与碳纳米管壁类似的六边形碳原子网络组成,在多个方面展现出与众不同的性质。例如,与碳纳米管相似,石墨烯具有极高的强度和柔韧性;再如,其特殊的电学性能,单层石墨烯是一种零带隙材料,其载流子是无质量的狄拉克费米子,具有极高的且与温度无关的电子迁移率,其导电能力比室温下的银更好。由于其特殊性质,石墨烯被用于制造各种功能材料和器件,如场效应隧穿晶体管^[49]和发光二极管^[50],也可用于制作高强度纤维、纸张^[51],组织工程材料^[52],柔性透明电极^[53],超级电容器^[54],甚至可用于重油污染的快速处理^[55]。近年来以石墨烯的研究为契机,各类二维纳米材料的生长和剥离制备方法及其在各个领域的应用研究都蓬勃发展起来^[52, 56, 57]。例如,对于II-VI族二维纳米晶,可采用金属的乙酸盐卤化物前驱体在长链胺类溶剂中低温制备,也可采用长链的金属羧酸盐前驱体或加入长链羧酸,在高温油相反应中制备,前者得到纤锌矿结构,而后者得到的却是闪锌矿结构^[58]。剥离法适用于具有稳定层状结构的物质,如氮化硼、二硫化钼等,可通过超声剥离、插层剥离、氧化还原剥离、渗透溶胀等方法实现二维纳米材料的制备^[59]。此外,还有一种选择性抽离的方法,该方法适用于具有交替层状结构且二者性质区别较显著的体相材料的剥离^[57]。这些材料不仅可用于制备结构材料^[60],而且展现出一系列新颖的性质。例如,二硫化钛超薄纳米片的室温电导率甚至要优于石墨烯^[61];过渡金属二硫化物半导体因其在态密度的不连续处(范霍夫奇点)表现出很高的峰,进而能够产生很大的光电流,故被用于制备超高效光伏器件^[62];其他一些二维材料则被用于拓扑绝缘体的研究^[63];近年来计算机存储容量的巨大提升,也是得益于基于铁磁性二维材料的复合结构的巨磁阻效应^[64]。

综上,我们对低维纳米材料发展历程中一些标志性事件出现的时间段做了一个总结。如图1.1所示,零维纳米材料是最早出现并有所应用的低维纳米材料,如金纳米颗粒,其合成方法也是容易实现的水相溶液还原法;随后,在二维纳米材料方面,X射线衍射和微观透射电子显微镜表征推测了单层石墨烯的存在,但是当时并没有引起广泛关注,同时相关的二维纳米材料的合成与制备尚未发展起来。1964年Wagner等提出的VLS方法制备一维纳米材料,从材料制备方面大大促进了一维纳米材料的研究^[16]。在液相合成零维纳米材料方面,高温油相合成II-VI族半导体量子点也开启了功能型零维纳米材料研究的热潮,并且在2013年量子点开始应用于平板电视,其显示的色域比传统显示器提高了50%。1991年,Iijima首次报道高分辨透射电子显微镜下碳纳米管微观结构,使得对这一类典型一维纳米材料的研究成为热点。2004年,Geim和Novoselov从石墨块中利用胶带剥离的物理方法得到了石墨烯,并报道了石墨烯中的量子霍尔效应,从此也推

动了二维纳米材料研究领域的蓬勃发展。在我们总结的整个历程中，可以看到零维、一维、二维纳米材料研究的发展交替进行，共同形成了目前种类繁多的低维纳米材料研究体系，将低维纳米材料的研究带入了一个高速发展期。同时，我们也可以看到低维纳米材料研究的突破是建立在材料合成与制备基础上的，可以说是材料制备技术的更新推进了材料研究的发展。

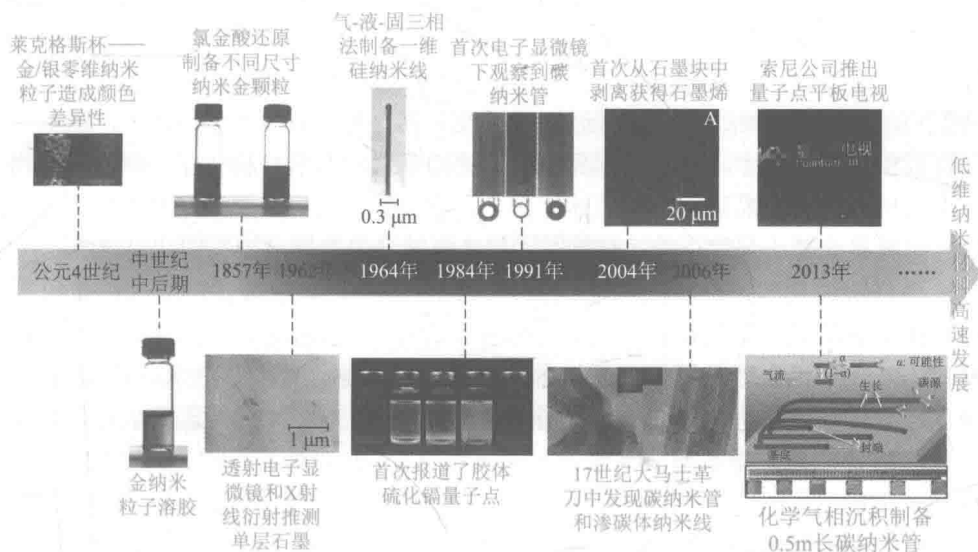


图 1.1 低维纳米材料的发展历程总结示意图

1.1.2 低维纳米材料的结构与物性特征

原子直径的数量级大约是 10^{-10} m。实际上，原子在化学状态下是无法继续分解的，但是从物理角度来说，它是由更小尺度的原子核及核外电子组成，原子核又由质子和中子构成^[65]。在原子的基础上，自然界通过巧妙的手段将亚纳米尺度的原子逐级集成，最终形成宏观肉眼可见的各种材料。例如，生物体将碳原子、氧原子、氢原子、氮原子等组装成为具有特定结构和特定功能的大分子（蛋白质、多糖、核酸等），进而构建更大尺度的细胞进一步形成不同的组织并构成复杂生命体。与自然材料的构造类似，材料学家发展出各种各样的合成手段来实现原子尺度上对材料的组分、结构、形态及尺寸的控制，从而创造新的材料。其中低维纳米材料就是在合成技术上对物质的尺寸和维度进行调控从而获得的一类具备非常典型结构特征的新材料。

以原子为基本单元进行堆积排列首先形成亚纳米尺度的团簇（cluster）。一般来说，团簇是原子或分子的组装体，既不同于单原子，又有异于单分子。它通常由大于等于两个乃至上千个原子、分子或离子通过复杂的物理化学作用而形成相