

尖端材料的膜模拟

〔德〕 J.H. 芬德勒 著

科学出版社



尖端材料的膜模拟

[德] J.H. 芬德勒 著

江 龙 等 译

科 学 出 版 社

1999

图字 01-98-2680 号

内 容 简 介

本书专述一种建立在膜模拟化学的基础上制备尖端材料的方法。这是一门新的分支领域,在膜模拟体系中可用以形成无机结晶和无定形颗粒。还可用以制备金属催化颗粒、半导体颗粒以及颗粒薄膜(半导体、超导体、磁性粒子薄膜)、尖端陶瓷材料等,除了在未来的尖端材料的制备中有重要的指导意义外,对于生物膜本身的研究,也提供了许多十分有用的指导原则。本书收集文献 964 篇,大部分为近年发表的最新文献。

本书可供从事生物、化学、物理、功能材料、信息、环境科学的教学及科研人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

尖端材料的膜模拟/[德]J.H. 芬德勒著,江龙等译.

北京:科学出版社,1999

ISBN 7-03-006796-7

I. 尖… II. ①芬… ②江… III. 仿生-工程材料-膜模拟 IV. TB39

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 00879 号

Janos H. Fendler

Membrane-Mimetic Approach to Advanced Materials

Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1994

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100071

科 地 亚 印 刷 厂 印 刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1999 年 10 月第 一 版 开本: 850×1168 1/32

1999 年 10 月第一次印刷 印张: 8 7/8

印数: 1—2 000 字数: 229 000

定价: 23.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)

译者的话

膜模拟科学是当今科学发展中一个重要的领域。它以模拟生物膜的基本功能为目的去构筑各种有序组合体(本书称之为小区),其中包括单分子膜、Langmuir-Blodgett(LB)膜、自组装(SA)膜、胶束、微乳液、脂质体、泡囊、微管、小棍及更复杂的有机/无机、生物/非生物的复合物。分子有序组合体是一种比分子复杂得多的功能单元,能用以复制某些生命现象和制备许多尖端的材料和器件,如生物及化学反应器、化学及生物传感器、微机械、仿生智能系统、分子识别薄膜、生物芯片、生物矿化、纳米颗粒等,具有极其广泛的应用前景。

本书介绍了这些“小区”的制备原理和最新进展,并广泛引用了10年来在这一领域中的有代表性的重要文献964篇。对于初学者和进行深入研究的工作者来说,本书都是一本不可多得的好书。

参加本书翻译工作的有江龙、叶锡麟、季素雪、付小安、范长宇、曹红等,陈秀春做了大量的材料整理和计算机排版工作。他们的工作使这本译著得以问世。

由于这是一门新兴的交叉学科,各门学科描述事物的角度和语言不同,出现了许多新名词,难以确切翻译,加上我们水平有限,翻译中缺点和错误在所难免,欢迎读者批评指正。

译者

1998年10月

前 言

“凡创造皆思想之解放”。——Arthur Koestler *

对具有特殊力学、热、电、光、电-光和电磁性质尖端材料的要求与日俱增。迄今为止,大部分尖端材料由固态方法制造。而生产具有特定性质尖端材料的发展则需要新的化学设计,因而,需要对分子、原子和超分子水平的相互作用有个基本了解。

这项工作提倡一种“湿”的胶体化学方法,建立在膜模拟化学的基础上去制备尖端材料。在膜模拟化学中,人们只模拟生物膜的基本功能——分子组合、分区化(Compartmentalization)和差异性(Discrimination)。建立像膜一样的小区,并用以产生和稳定尖端材料,膜模拟方法受益于生物矿化,即在生物体系中原位形成无机结晶和不定形颗粒。

我们将在引言中详细论述尖端材料的重要性以及尖端材料膜模拟方法,引言中还包括了所用术语的定义以及本专题论文的范围。在第二部分中将描述不同膜模拟小区的制备和特性,以及它们的优缺点。其中包括:单分子膜(Langmuir膜)、Langmuir-Blodgett(LB)膜、自组装(SA)膜、水性胶束、反胶束微乳液、表面活性剂微囊、聚合物微囊、微管、小棍状体和有关的自组合结构、双分子类脂膜(BLM)、双层涂膜、高聚物和高聚物膜、硅藻土、粘土、有孔玻璃和蛋白质。在3~7章将分别讨论这类体系用于制备金属与催化粒子、半导体颗粒和颗粒膜、导体与超导体、磁性颗粒和磁颗粒薄膜、高级陶瓷材料及其表征和应用等。本书还提供了丰富的参考文献。

* Arthur Koestler, 英国科学哲学家, 科普作家。——译者注

“谨以此书献给我的先驱者,我只是他们亦步亦趋的追随者。”

J.H. 芬德勒

Syracuse 大学化学系

目 录

译者的话	(i)
前言	(iii)
第一章 引言	(1)
1.1 什么是尖端材料?	(1)
1.2 尖端材料的重要性	(5)
1.3 胶体化学方法的基本原理	(7)
1.4 尖端材料模拟方法的基本理论和哲学	(8)
1.5 范围	(12)
第二章 小区的形成与表征	(13)
2.1 单分子层或 Langmuir 膜	(23)
2.2 Langmuir-Blodgett 膜	(29)
2.3 自组合单分子层及多分子层	(34)
2.3.1 有机硅衍生物的自组合单分子层和多分子层	(35)
2.3.2 有机硫化合物化学吸附到金及其他金属上的自组 单分子层和多分子层	(45)
2.4 水性胶束、反胶束和微乳液	(54)
2.5 表面活性剂泡囊、聚合泡囊和聚合物的泡囊 ..	(56)
2.5.1 表面活性剂泡囊	(56)
2.5.2 聚合泡囊	(61)
2.5.3 聚合物的泡囊	(67)
2.6 管状、棒状和纤维状以及有关的自组合结构 ..	(69)
2.7 双层类脂膜	(83)
2.8 多重双层铸膜	(90)
2.9 聚合物与聚合物膜	(99)
2.10 其他体系	(102)

2.11 不同小区的优缺点	(106)
第三章 金属与催化颗粒	(110)
3.1 非金属原子簇、准金属原子簇及纳米尺寸金属微粒——水溶液中从键到能带的结构变化	(110)
3.2 纳米尺寸金属微粒的化学	(115)
3.3 膜模态小区体系中金属和催化的微粒及微粒膜	(123)
3.3.1 催化的金属微粒	(123)
3.3.2 金属微粒膜	(124)
第四章 半导体颗粒和颗粒膜	(133)
4.1 纳米尺度半导体颗粒尺寸量子化效应	(135)
4.2 单分散的纳米尺度半导体颗粒的制备	(136)
4.3 纳米尺度的半导体颗粒表面	(139)
4.4 膜模拟分区体系中的半导体颗粒和颗粒膜	(142)
第五章 导体与超导体	(180)
第六章 膜模拟分区体系中的磁性、磁颗粒和磁性颗粒薄膜	(196)
第七章 高级陶瓷	(206)
第八章 结论与展望	(211)
参考文献	(213)
名词解释	(231)
附录	(239)
主题索引	(253)

第一章 引 言

1.1 什么是尖端材料？

在我们高技术世界里，尖端材料是日常生活中必不可少的^[1,2]。我正在编写的这本专著所用的笔记本计算机就显示了这个尖端材料工程的魅力。它比一本典型的“化学物理杂志”要小，其重量不足 5 磅，但其性能却优于仅仅在几年前还在使用的笨重得多的个人计算机，更不用说老式的 IBM 电子打字机了。

最近材料科学文献中显示尖端材料的数量急剧增加，与此同时，产生了过多的术语和行语。例如尖端的、敏感的、自适应的、智能的、纳米尺寸的、纳米结构的、纳米装配的、分级组装的、人造结构的、遗传工程的、自组装以及超分子材料等都是通常使用的术语。然而不幸的是定义是相对的，我们都是要受时间、科学训练和实践制约的。物理学家、化学家、生物学家和工程师们常用他们自己的语言来描述材料科学领域中的同一现象。因此，在本文中尽量使用一致的和容易理解的定义。尖端材料是本专论的主题。现代尖端材料所期望的性能要大大超过大约在 60~80 年以前所使用的材料^[1]，下面例子可以说明这一点：

(1) 碳纤维的强度与密度比要比铸铁棒约大 50 倍；

(2) 用高温陶瓷涡轮发动机代替传统的蒸汽机，热能转换成机械能的效率已由 60% 提高到 80%；

(3) 超导的操作温度已从 23K 提高到 128K，并且非常有希望出现在室温下的超导材料；

(4) 最有意义的是一个芯片上的元件数量已由 60 年代的几百个增加到上百万个。

当然，尖端材料还有许多其他有益的特性。重要的是，许多

具有特异性能的新的尖端材料正在连续不断地被开发，以期应用于新的或至今尚未知晓的领域中。

敏感、自适应智能材料在接受到外部激发时可以调节它们的机械性能，按工程术语，它们可作为积分传感器、信息处理和传动器。例如一些高分子材料由于它们随着温度变化而改变形状，可认为是敏感的^[3]。这种性质已被用来研制全天候的润滑剂，即在各种情况下都能保持固定的粘度。这些聚合物是自适应的吗？是的。如果使它们能记忆和响应新的激发，可以将它们看作自适应的。它们是智能的吗？此点仍不清楚。这个例子说明自适应和智能材料之间有些微妙的区别。然而，值得一提的是关于自适应、敏感和智能材料的含义正在进行一场有益的讨论^[4]。广义地说，这些术语都指人造材料。它们可以在不同程度上自组装、自诊断、自修复，并且可以识别和描述物理或化学激发，特别是具有学习和自复制的能力。

纳米尺寸材料或纳米结构，正像它们名字所示意的，其尺寸在1~100 nm之间。正是在这个尺寸范围内，生物、化学和物理学之间相互渗透更具有协同性。因此，这同样是一个可以产生真正尖端材料的领域。

在生物学中纳米结构按字意是生命的基本结构。蛋白质、病毒和细菌是纳米尺寸的三维结构，他们是由更小的子单元自组装而成的。虽然子单元中的原子之间以共价键相连，但是，子单元的组装却是依靠非共价键的相互作用（如范德华力、氢键、静电和疏水性）来维持的。

对化学家而言，纳米尺寸材料是由上百万原子所组成的巨大的分子（其分子量为 $10^6 \sim 10^{10}$ ），将原子之间通过形成共价键而合成为纳米结构是一项艰难的任务。迄今为止，合成化学家在通过非共价键的分子组装而形成具有纳米结构尺寸的自组装和超分子材料方面已做出了惊人的进步。

从物理学家的角度来看，纳米材料的尺寸是量子化的，也就是说，他们的长度与 de Broglie 电子长度、光子波长和激子平均

自由路径相当^[8~11]。在纳米尺寸的球型粒子中,电子空穴的局限性产生了三维量子尺寸效应,即形成了“量子点”、“量子晶体”或“零维激子”。在一维量子化中,激子仅仅在两个方向上自由运动,从而形成“量子阱”或“二维激子”。在量子阱中,在增长方面上显示出尺寸量子化,而在另外两个方面上显示出体相性质。最后,载流子在二维方向上受制(即使激子只有一维移动性),则为“量子阱线”。尺寸和维数量子中的金属性在于它们改变了其机械、化学、电子、光、磁、光电及光磁性质^[8~11]。

已制成了一种将高度缺陷引入一个完美晶体纳米尺度区内的纳米结构或纳米装配材料^[12~14]。这造成了原子尺度上的无序和晶格缺损(图1),从而在整体上改变了其物理性质(例如密度、延伸度和磁性等),在晶体中掺杂不同化学性质的化合物而制备构成晶态、准晶态以及玻璃态合金的纳米结构材料,其中某些材料被认为是“超强”和“超磁性”的^[12,13]。

十分有趣的是,在自然界,纳米结构材料是被称为“生物矿化”过程而合成出来的^[15~18]。大部分自然界存在纳米结构材料的组成是有层次的,因而,常称为有序组合材料^[9~23]。这意味着材料是经过分步形成的,其大小由原子到宏观尺度。在每一步中,组分通过特定的相互作用结合并按最佳的综合性能而组合起来。担负连接骨骼与肌肉的键,提供了一个很好的分层次结构的实例。第二个例子是鲍鱼壳。在图2上显示了它似“砖-水泥”的分层建筑^[23]。碳酸钙(文石)——“砖”被鲍鱼壁里可溶性酸性蛋白质和多糖所粘固。这种设计赋予壳极大的结构强度,从而减少破裂的危险。因而,从自然界中学习建筑学上的经验,就像上述两个例子所述,将是本专著的一个重要命题。

同样可通过扫描隧道显微镜(STM)^[25]和原子力显微镜(AFM)^[26]来形成纳米材料。最近报道了用STM在裸表面上对原子进行修饰^[27],以及利用STM^[28]和AFM^[29]形成纳米尺寸的缺陷,显示了这些技术的威力。在最近一份关于纳米化学的综述中已清楚地概述了纳米物理学和纳米化学之间的区别。与其相

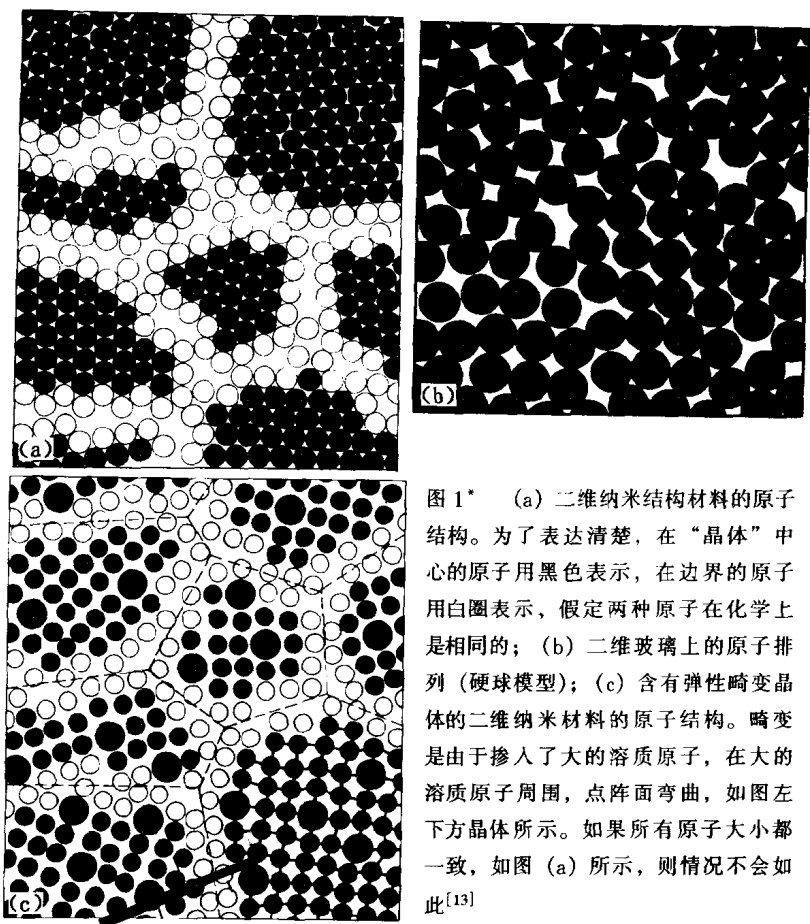


图 1* (a) 二维纳米结构材料的原子结构。为了表达清楚，在“晶体”中心的原子用黑色表示，在边界的原子用白圈表示，假定两种原子在化学上是相同的；(b) 二维玻璃上的原子排列（硬球模型）；(c) 含有弹性畸变晶体的二维纳米材料的原子结构。畸变是由于掺入了大的溶质原子，在大的溶质原子周围，点阵面弯曲，如图左下方晶体所示。如果所有原子大小都一致，如图 (a) 所示，则情况不会如此^[13]

反，纳米化学家通过化学反应由原子开始来合成它们材料。当然，也不容忽略这两种方法的协同组合。

“人造结构材料”一词意味着一般在较大规模上制备类似于纳米结构的材料。而生物材料和遗传工程材料，则可顾名思义。

* 原书图序错，经作者同意后改正。——译者注

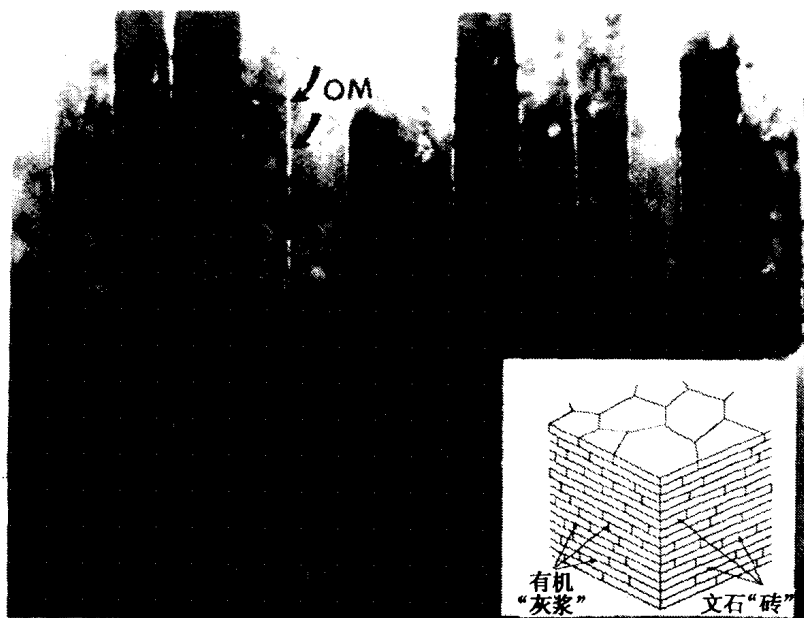


图2 红石决明(鲍鱼)壳珍珠母(Haliotis Refescens)的电子透射显微镜照片
“砖”由片状 CaCO_3 (文石) 组成, 而“灰浆”由大分子, 如结构蛋白质和多糖
组成, 它们在片基周围形成一层薄膜。右下图画出了三维结构^[23]

1.2 尖端材料的重要性

各国政府和国际机构都认识到材料科学和工程的极端重要性。在美国, 国家研究委员会, 即国家自然科学和工程科学院的主要执行机构, 1989年发表了一篇题为“90年代的材料科学和工程——在材料时代保持竞争”的重要报告^[1]。在这篇报告中精确地研究了美国八大工业(空间、汽车、生物材料、化学、电子、能源、冶金和电子通讯)对材料的需求。这八大工业一共雇佣了700多万员工并且其销售额超过1.4万亿美元。同时认为那些具有改进结构、光学和电子磁性质而且其成本具有竞争性的尖端材料, 对于所有上述工业在未来经济中保持良好状态是十分必

要的。例如，未来的汽车将用高强度、轻型、适应各种恶劣条件、经久耐用，且可重复利用的、价格便宜的材料来制造，而且用轻型、耐用而高效的电池来驱动。制造这类汽车将需要在材料科学和工程方面很好地合作和持续地发展。

尖端材料对电子工业的未来也是至关重要的。在一个集成电路中容纳愈来愈多的元件方面也已取得了显著的进展。这可用人们经常使用的电子器件集成度与时间的半对数坐标图来表示（图3）^[30]。前面已经提到的笔记本计算机也表明了此点。进一步小型化以及在减少能耗下增加运作的速度，几乎是一种挑战，而功能仍基于无机材料的体相性质的电子元件已不能满足这一要求，然而在纳米区域内，由于量子 and 热的波动，这些器件的运作变得不可靠了。那么，我们已经到达道路的尽头了吗？

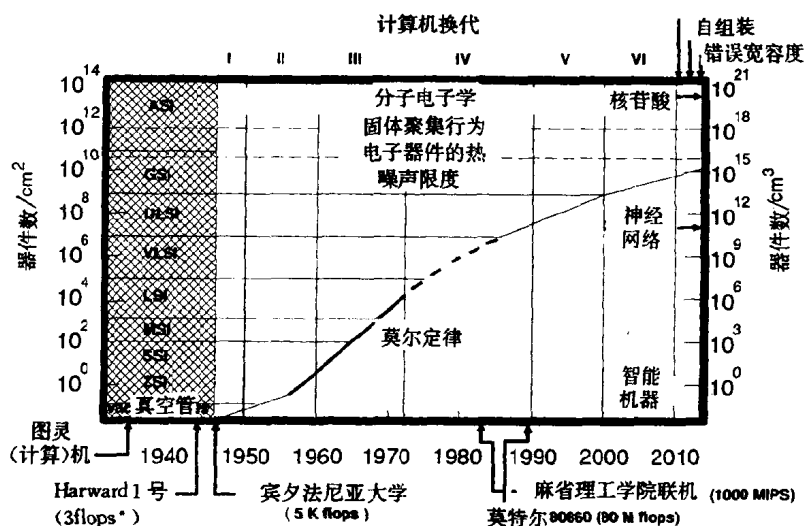


图3 摩尔定律 (Moore's Law)。计算机的器件密度随年代变化曲线^[30]

* flop 为浮点八进制，IBM 公司

不管用图形还是文字来表达，量子跳跃的时代已经到来，可以开发有机半导体^[31~33]和半导体量子异相结构^[34,35]作为短期

的解决方法。而长期的解决方法将由分子电子学来提供^[36~40]，在那里单个的分子将用来制作集成电路^[41,42]。开发不论具有当前还是长远用途的尖端材料都是绝对必要的。

1.3 胶体化学方法的基本原理

大部分现代材料是通过固态方法凭经验制成的。这些方法一般包括更多工艺制成而不是化学合成（例如陶瓷粉末的烧结、用高分子改良的混凝土、合金的机械加工、特殊用途的层状聚合物膜、将离子植入半导体中和晶体生长等）。铁流体 Ferrofluids（液体磁体，Liquid Magnets）的工业生产表明材料加工最传统方法的终结。商品的铁流体是将三氧化二铁用强力研磨到相当均一的尺寸在 30~50 nm 的颗粒，再将其分散到含有表面活性剂的有机溶剂中而制备的^[43]。

禁带工程，是另一个例子，即在亚微米区域内谨慎地改变半导体的组分和掺杂。禁带工程已发展了分子束外延（MBE）、液相外延（LPE）、化学蒸汽沉积（CVD）、金相有机分子外延（MOMBE）、低压化学蒸汽沉积（LPCVD）和阴极电镀和蒸汽沉积等技术^[44,45]。现代的技术可以做到在分子水平上一层一层地分子束外延，然而，公平地说，人们在分子水平上对这些过程机理的了解还很少，人们不断取得进展主要是由于在不同程度上得益于精巧的工程技术。

开发新一代的尖端材料需要全新的化学设计。这是一项在原子水平上从根本了解相互作用和反应的基本工作。化学家们已经奋起承担此任，并对材料科学做出极大贡献。实际上，一些最近发行的科学杂志如“尖端材料”（Advanced Materials）、“化学材料”（Chemistry of Materials）和“材料化学”（Journal of Material Chemistry）都记载了他们的成就。胶体化学特别适用于尖端科学，因为：

（1）由于大量新技术的使用和理论的发展，胶体化学日臻成

熟^[47]并成为一门定量化和能做出预测的科学；

(2) 很多尖端材料的尺寸和行为都属于胶体化学范围；

(3) 材料加工时包含固-固、固-液或固-气的界面反应，通过溶胶-凝胶工艺生产陶瓷膜是其中一个明显的例子^[48]；

(4) 胶体聚集体被用作制备尖端材料的容器或模板，为此，单层、多层以及其他聚集体将是本专著下一章讨论的内容；

(5) 最为重要的是许多组成大自然中“尖端材料”的生物矿物体，也可认为是胶体体系，因此，作为本书一个重要的主题，生物矿物体的模拟方法显然是以胶体化学为中心的。

因此，胶体化学已渗透到材料科学中，并将继续对这个领域做出愈来愈大的贡献。

1.4 尖端材料模拟方法的基本理论和哲学

此处提到的尖端材料的膜模拟方法是受生物矿物化的启发而产生的^[15~18]。在生物细胞中产生沉积物和原子簇集体是构成牙齿、骨骼、贝壳和导向器官的天然方法。从已知的胶体化学、晶体化学和股固态学原理来看，生物矿物化的过程已达到尽善尽美的地步^[15~18]。人们认为利用在适当浓度初级粒子以及母液介质将确定晶核以及随后的晶粒长大^[49,50]。可以认为，在晶体初步生长过程中由膜和细胞提供的分区决定了离子和初级粒子的流动，从而决定其形状和尺寸。已经确认蛋白质在生物矿物化时起着非常重要的作用^[18]。

生物膜与生物合成、能量传递、信息输送和细胞认知紧密相关。正是它们决定了细胞的生存形态。因此，人们强烈希望了解膜的性质和结构。可以从体内或体外来研究生物膜的性质和结构，以及观察不同的膜模型中获得这方面的知识^[54]。模型的研究已使许多膜的性质得到理论的解释，如渗透、相转移、相分离、对形态、流动性、渗透率、融合、以及基质通过膜的流动性。当然，没有完美无缺的模型，也没有一个单独的模型可以完

全如实地复制出体内组合的膜的全部复杂性质。

我们对膜模拟感兴趣已有一段时间了。然而，建立模型和模拟之间存在着细微的但却十分重要的差别^[55~57]。建立模型（拉丁文中 *modus* 的词尾相当于形成 *form*）意味着在缩小规模下或多或少地复制了原形，而模拟（希腊字 *mimetikos* 相当于模仿的，*mimitahai* 相当于模仿（*imitate*）），仅要求模仿其基本特性。如果说模型就是伦布朗（Rembrandt）的自画像，那么模拟就像立体派画家马适尔·杜香（Marcel Duchamp）的复制品“下楼梯的裸体”。

在模拟时无需忠实地仿制或重组细胞膜，化学家只需把膜的一些主要成分放在他的画布上。我们常用的格言只是一种提醒而不是教条，因此无需去复制大自然^[55~57]。所有反应产物、反应速度和立体化学的基本变化，都曾在相当简单的模拟生物膜的表面活性剂聚集体中观察到^[55,58]。

可以通过对人工体系中水的光解还原与植物的光合作用的比较来说明膜模拟化学的基本原理，前一过程是以被支撑在聚合泡囊上的覆盖有催化金属的半导体胶体来调解的。（图 4a）^[54~64]自然界的光合作用 Z 形模型来解释是最好的，简单地说，光是被光系统 I（PS I）和光系统 II（PS II）所捕集的，这两个系统是串联工作的；水中每释放出一个电子需要吸收 2 个光子，PS II 中光致电荷分离产生一个强氧化剂 Z^+ （ $E_0 = +0.8\text{ V}$ ）和一个弱还原剂 Q^- （ $E_0 = 0\text{ V}$ ）。虽然 Z^+ 的还原电位足以氧化水，但是产生分子氧需要累积 4 个正电荷。从 Q^- 中流出的电子经醌（PQ）和其他络合载体流向一弱氧化剂 Y（ $E_0 = +0.4\text{ V}$ ），同时在光系统 I 产生一强的还原剂 X（ $E_0 = -0.6\text{ V}$ ）。这个电子流动被耦合到 $\text{NADH}^+ \rightleftharpoons \text{NADH}$ 循环（通过铁蛋白）中，质子进入 ATP 酶与 ADP 反应形成 ATP（图中未标出）。在 ATP 的协助下， X^- 将 CO_2 还原为碳水化合物。

在人工体系中（图 4），聚合的表面活性剂泡囊代替了类囊体膜（图 5），能量是被半导体收集而不是被 PS I 和 PS II 所捕