

奈米研究與應用系列

奈米材料化學

NANO MATERIALS CHEMISTRY

汪信 劉孝恒 編著
馬振基 校訂



奈米研究與應用系列

奈米材料化學

NANO MATERIALS CHEMISTRY

江苏工业学院图书馆
藏书章

汪信 劉孝恒 編著
馬振基 校訂

國家圖書館出版品預行編目資料

奈米材料化學／汪信, 劉孝恒 著.

— 初版. — 臺北市：五南, 2006[民 95]

面；公分

ISBN 978-957-11-4431-3 (平裝)

ISBN 957-11-4431-2 (平裝)

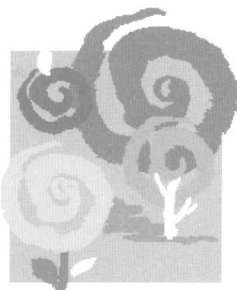
1.奈米技術 2.有機化學

440.7

95013918

版權聲明

作品版權(2006年3月)歸化學工業出版社所有,特此聲明,保留一切權利。繁體中文版的版權(2006年9月)歸五南圖書出版股份有限公司所有,保留一切權利。未經出版人書面許可,不得翻印或以任何形式或方法使用本書中的任何內容或圖片版權所有。



5E30

奈米材料化學

作者 — 汪信 劉孝恒

校訂 — 馬振基

發行人 — 楊榮川

總編輯 — 王秀珍

主編 — 穆文娟

責任編輯 — 陳玉卿

文字編輯 — 施榮華

封面設計 — 莫美龍

發行者 — 五南圖書出版股份有限公司

地址：106 台北市大安區和平東路二段 339 號 4 樓

電話：(02)2705-5066 傳真：(02)2706-6100

網址：<http://www.wunan.com.tw>

電子郵件：wunan@wunan.com.tw

劃撥帳號：01068953

戶名：五南圖書出版股份有限公司

台中市駐區辦公室 / 台中市市區中山路 6 號

電話：(04)2223-0891 傳真：(04)2223-3549

高雄市駐區辦公室 / 高雄市新興區中山一路 290 號

電話：(07)2358-702 傳真：(07)2350-236

法律顧問 得力商務律師事務所 張澤平律師

出版日期 2006 年 9 月初版一刷

定價 新臺幣 560 元

前 言

奈米材料與化學學科的相互交叉與覆蓋的發展極其迅速。例如，獲得 2005 年度諾貝爾化學獎的研究成果似乎只與高分子材料、藥物化學、綠色化學有關，實際上，在 20 世紀末，其相關化學原理報導後不久，即被引入奈米材料製備的研究之中。

作者試圖把一些傳統的、高水準的、時效性強的奈米材料化學的原理和科研成果介紹給讀者，如與 2005 年諾貝爾化學獎有關的研究成果，也有國內學者的出色研究成果。

作者還把自己在奈米材料化學領域中所做的一些工作進行總結、遴選後，編入此書的相關章節。

多年來，在材料與化學的大學與研究生教學中，作者感到有必要編寫一本介紹奈米材料與化學相互關聯的書籍，藉由多方共同努力，這一願望終於得以實現。然而，作者學識有限，錯誤和不當之處在所難免，我們將抱以虛心、誠懇的態度，接受各方的批評和建議。

編著者

目 錄

緒 論	1
-----	---

傳統化學的延伸	2
化學向生命科學的延伸	3
化學與材料科學的結合	4
參考文獻	8

第 1 章 奈米材料無機化學	9
----------------	---

1.1 無機化學反應是諸多奈米材料製備的基本手段	10
1.1.1 無機奈米粒子	10
1.1.2 無機奈米薄膜	14
1.1.3 無機奈米管	18
1.1.4 無機奈米棒和纖維	19
1.1.5 無機奈米複合材料	24
1.2 碳奈米材料	26
1.2.1 C_{60} 研究新進展	27
1.2.2 碳奈米管研究新進展	33
1.3 二元無機化合物中一些重要的奈米材料	46
1.3.1 硫化物和硒化物奈米材料	47

2 目 錄

1.3.2	氧化物奈米材料	53
1.3.3	介孔二氧化矽	61
1.4	沸石	65
1.4.1	沸石的結構及性質	66
1.4.2	沸石的製備	73
1.5	鈣鈦礦類奈米材料	78
1.5.1	鈣鈦礦的結構及性質	78
1.5.2	鈣鈦礦型奈米複合氧化物的製備	81
1.6	奈米材料配位化學	84
1.6.1	配位化合物與奈米材料	85
1.6.2	配位化合物的設計與奈米結構	87
	參考文獻	101

第 2 章 奈米材料物理化學

109

2.1	奈米材料結構化學	110
2.1.1	奈米材料的晶體結構及其特徵	110
2.1.2	奈米材料的形態	120
2.1.3	奈米材料的表面結構及其特徵	135
2.1.4	奈米材料作為半導體的結構特徵	140
2.2	奈米材料光化學	146
2.2.1	太陽能電池	146
2.2.2	光催化降解有害物質	152
2.2.3	光催化分解水製氫氣	158

2.2.4	光蝕刻作用	163
2.3	奈米材料電化學	165
2.4	奈米材料熱力學	179
2.4.1	結晶熱力學	180
2.4.2	自發反應判據與氧化—還原反應	184
2.4.3	奈米材料研究中的一些熱力學計算問題	192
2.4.4	統計熱力學	200
2.4.5	奈米粒子團聚的自發性	202
2.5	奈米材料動力學	203
2.5.1	奈米粒子結晶、團聚動力學	203
2.5.2	製備奈米材料化學反應的歷程	206
2.5.3	奈米粒子生成動力學	208
2.5.4	空氣／水界面薄膜生成動力學	211
2.5.5	奈米催化劑光催化動力學	214
	參考文獻	223

第 3 章 奈米材料有機及高分子化學 229

3.1	奈米材料有機化學	230
3.1.1	奈米材料有機金屬化學 (I) —— 奈米團簇和奈米結構	231
3.1.2	奈米材料有機金屬化學 (II) —— sol-gel 法製備奈米材料	240
3.1.3	穴狀有機物	254

4 目 錄

3.1.4	分子開關	262
3.1.5	其他涉及有機化學的奈米材料製備問題	272
3.2	奈米材料高分子化學	277
3.2.1	高分子奈米材料	278
3.2.2	利用聚合物或者高分子改質奈米材料	282
3.2.3	利用開環易位聚合製備奈米材料	286
3.2.4	穩定性高分子奈米微球的製備	291
3.2.5	藥物輸送	295
3.2.6	奈米催化劑引發和催化高分子聚合	302
	參考文獻	310

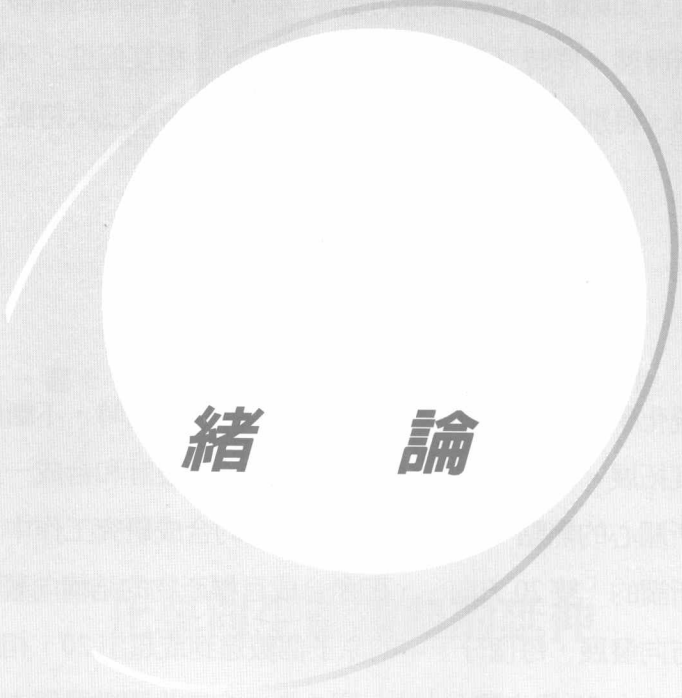
第 4 章 奈米材料超量分子化學 315

4.1	關於超量分子化學	316
4.1.1	對超量分子概念的全面認識	316
4.1.2	奈米材料研究所關注的超量分子化學	318
4.2	自組裝	322
4.2.1	無機化合物的自組裝	323
4.2.2	有機物小分子的自組裝	333
4.2.3	高分子的自組裝	336
4.2.4	有機物在無機物界面的自組裝	344
4.3	超量分子化學在奈米材料領域中的應用	346
4.3.1	小分子化合物穩定奈米粒子	346
4.3.2	高分子化合物穩定奈米界面活性劑微泡	348

4.3.3 高分子化合物穩定無機奈米材料	354
4.3.4 關於奈米金粒子的製備及穩定問題	372
4.3.5 奈米機器	380
參考文獻	384

第 5 章 奈米材料生物化學 389

5.1 奈米概念在生物化學領域中的滲透	391
5.2 生物分子馬達	402
5.3 蛋白質與奈米材料化學	410
5.3.1 關於病毒	411
5.3.2 蛋白質的結合功能	416
5.3.3 蛋白質與生物感測器	429
5.4 核酸與奈米材料化學	433
5.4.1 DNA 作為奈米導線	433
5.4.2 DNA 的奈米構件	434
5.4.3 DNA 作為奈米電腦	434
5.4.4 DNA 的分子識別功能	441
5.4.5 DNA 作為催化劑	443
5.4.6 DNA 作為「奈米機器」	445
5.4.7 DNA 作為奈米器件	447
參考文獻	450



緒 論

- 傳統化學的延伸
- 化學向生命科學的延伸
- 化學與材料科學的結合

化學是研究物質組成、製備、結構、性質和應用的科學，是一門歷史悠久、知識體系相對完整的基礎學科，隨著時間的推移，化學自身在不斷發展，同時又和其他學科相互交叉、相互促進，不斷形成新的生長點，特別是近十年來，化學學科的發展形成三大特點。

傳統化學的延伸

傳統化學的一些領域如今在維持自身特色的同時，不斷向新的難度和高度拓展。例如，新型有機化合物的結構設計和合成一直是有機化學家所關心的熱點，在複雜手性化合物的合成研究工作中，最近又出現了所謂的「雙 20 方向」，即所合成目標產物的結構向著龐大化、複雜化方向發展，每個分子中的原子個數達到或超出 20，相應的合成路線往往也在 20 個步驟左右^[1]。圖 1 為一合成步驟數目與中間產物、最終產物得率關係的示意圖，它顯示出當合成線路達到 20 餘步時，對於一成功的合成而言，產物的最終得率僅為百分之幾，通常以毫克單位計算。因而，解決合成化學中的步驟長、過程複雜問題，不僅具有理論意義，而且與其應用和商業價值密切相關。

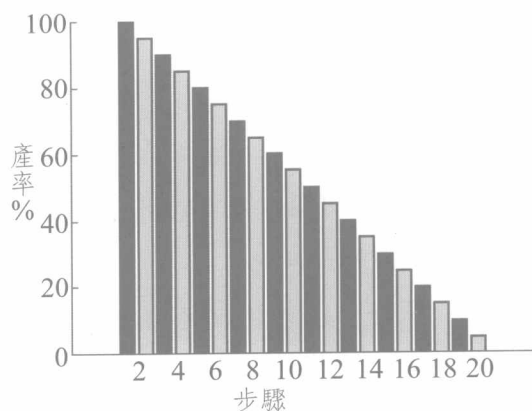


圖 1 多步驟有機合成的步驟數目與產物得率關係

化學向生命科學的延伸

生命科學的發展已超出醫學、生物領域，與化學、物理、電腦甚至數學等學科緊密結合。化學原理、化學手段在蛋白質、DNA 等的研究中是必不可少的，近年來，諾貝爾化學獎（如 2004 年）常頒發給在這些領域中作出傑出貢獻的科學家。值得關注的是，在傳統的四大化學教科書中，僅有有機化學以較少的篇幅介紹了糖類、蛋白質、核酸等的內容，這些章節通常也不作為化學基礎課中的重點教學內容，顯然不能適應化學學科向生命科學延伸的發展趨勢。

圖 2 為一長鏈 Pt 配位化合物與 DNA 相互作用的示意圖^[2]，儘管多年來，Pt 配位化合物已用於治療癌症，但其作用機制一直在探索之中。隨著近期基因研究的迅速發展，配位化合物與 DNA 相互結合，

作用的研究已向定量、可控制方向發展。

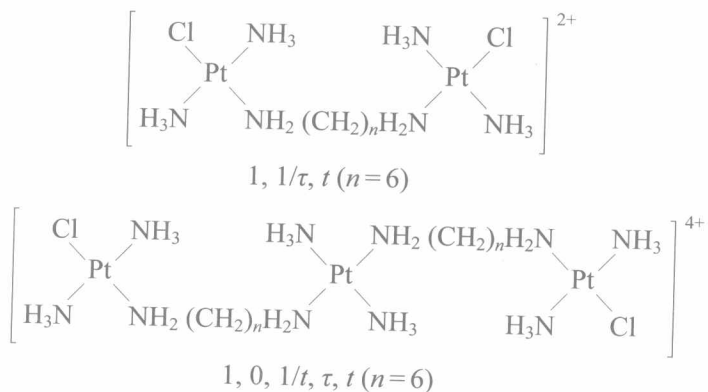


圖 2 配位化合物與 DNA 作用示意圖
(圖上方為配位化合物具體結構)

化學與材料科學的結合

20 世紀 60 年代，在美國出現了「材料科學與工程」這一學科後不久又創辦了 Materials Science & Engineering 等相關學術刊物。「材料化學」是材料科學與傳統化學這兩大學科的結合，以基本化學原理

和手段去系統地研究各類材料的製備、結構、性質及應用的交叉學科。

近 20 年來，材料化學發展迅速，1989 年和 1991 年，美國、英國分別創辦了著名的學術刊物 *Materials of Chemistry* 和 *Journal of Materials Chemistry*。在中國，近 10 年來，材料化學科研、教育發展也較為迅速，截至 2004 年，已經開辦或正積極籌辦材料化學本科專業的高等學校已達百餘所。

與此同時，另一大類新興學科——奈米科學與技術也在悄然興起並快速發展，根據 2004 年英國 *Chemistry World* 雜誌中的相關評論，在此可回顧奈米科技發展的里程碑事件及基本軌跡，詳見表 1。

表 1 奈米科學與技術發展的主要歷程

年份	主 要 歷 程
1959	美國學者、物理學諾貝爾獎得主 Richard Feynman 提出了奈米技術概念的雛形
1974	日本東京大學學者 Norio Taniguchi 等確定了「nanotechnology」這一專用術語
1981	IBM 瑞士實驗室的 Gerd Binnig 和 Heinrich Rohrer 發明了穿隧掃描顯微鏡 (STM) 1985C ₆₀ 及富勒烯 (Fullesehe) 被發現
1986	Gerd Binnig, Christoph Gerber 和 Calvin Quate 發明了原子力顯微鏡 (AFM)
1986	Gerd Binnig 和 Heinrich Rohrer 因發明 STM 獲諾貝爾物理學獎
1987	Charles Pedersen, Donald Cram 和 Jean-Marie Lehn 因在超量分子 (Supermoleculou) 領域的自組裝研究獲諾貝爾化學獎
1991	日本 NEC 公司的 Sumio Iijima 製備出碳奈米管 (Carbon Nanotubue)
1996	Richard Smalley, Harry Kroto 和 Bob Curl 因發現 C ₆₀ 獲諾貝爾化學獎
1997	Paul Boyer, John Walker 和 Jens Skou 因對奈米生物機器的研究獲諾貝爾化學獎
2001	IBM 的一個研究小組計畫籌建年產 1500 噸富勒烯的工廠

奈米科學與技術所追求的目標之一是實現已為人類所普遍使用的宏觀、大型機械設備的超微型化^[3]。與宏觀機械設備的製造一樣，這些超微型機器設備的製造也必須建立在價廉物美的原材料基礎上。如想像中的幾何尺寸在微米級的潛水艇可用於治療人類的癌症等疑難疾病，當此類潛水艇在人體中遊弋時，它的動力系統、對癌細胞的探測系統（即超微型電腦）和攻擊系統（即超微型導彈）都應是由幾何尺寸更小的「奈米器件」構成，這就不難理解奈米科技的前期與基礎性工作——奈米材料研究的廣泛性與重要性了，因為人類要首先製備出上述潛水艇所需要的奈米芯片、奈米導線、奈米發動機等。圖3為瑞士科學家 Grumelard 等^[4]新近製備出的一種奈米管道，該管道為高分子物質製成，具有柔性，可注水。

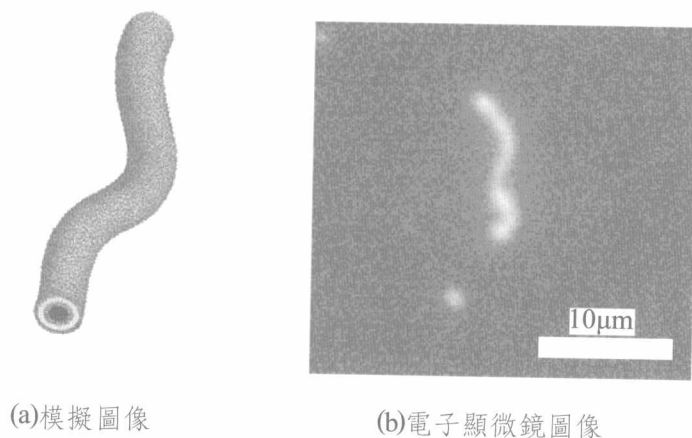


圖3 一種新型高分子奈米管

可以預料，類似於金屬材料（如鋼鐵），無機材料（如水泥、陶瓷），高分子材料（如塑膠、化纖），大批量、低成本的奈米材料的

生產，最終將依靠化學手段解決。因而，研究奈米材料與化學之間的內在聯繫，歸納化學在奈米材料研究中的基礎性作用是極其必要的。

本書選取了近期國內外相關研究成果，並結合自己的研究工作，努力使讀者較為全面、深刻地理解化學學科中的各主要分支在奈米材料研究領域中的具體應用。

圖 4 反映出我們對目前化學發展趨勢的思考和編寫此書的基本思路，奈米材料研究的迅速崛起有力地推動了化學的發展，奈米材料化學可謂是一門新上加新的學科專業，雖然處於初級階段，卻已形成了一個龐大的知識體系，及覆蓋了近代化學中的幾乎每一個主要領域，由於作者學識有限，難以一一顧及，敬請讀者見諒。

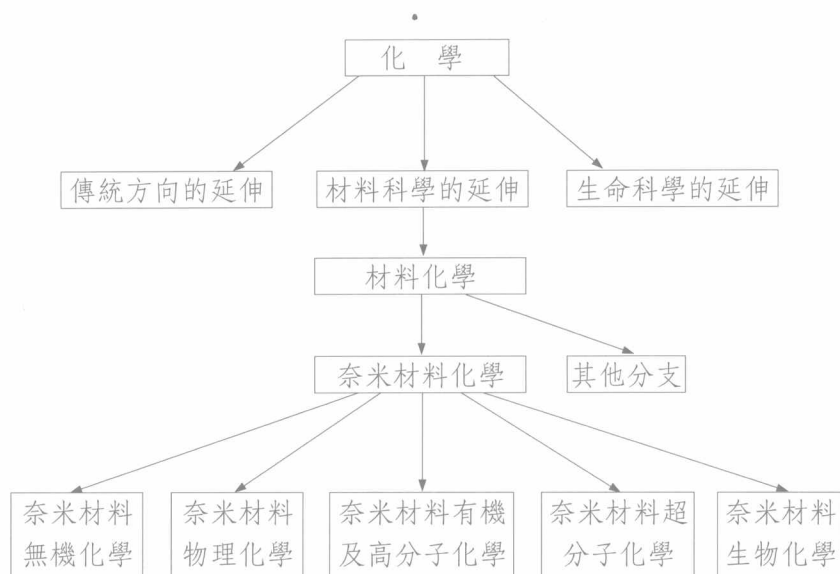


圖 4 近代化學的發展趨向以奈米材料在化學中的滲透

目 參考文獻

- 1 Annual Chemistry Forum at Australian National University, Canberra Australia, 2004.
- 2 Cox J W, Berners Price S J, Davies M S, Qu Y, Farrell N.J.Am.Chem.Soc., 2001, 123: 1316.
- 3 Scientific American, 1988.
- 4 Grumelard J, Taubert A, Meier W.J.Chem.Soc.Chem.Comm., 2004, 13: 1462.