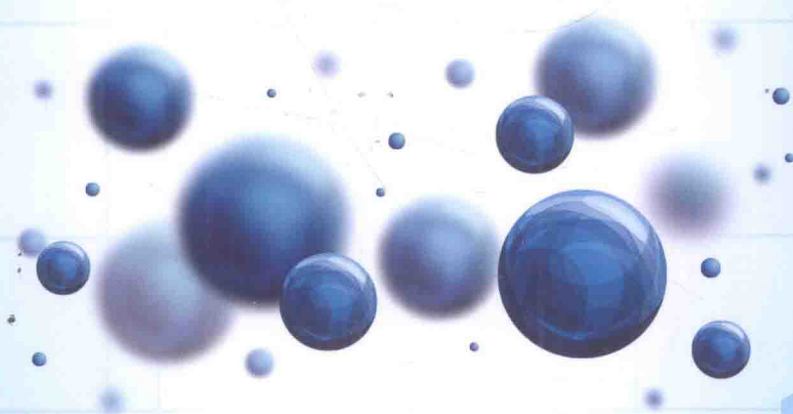


生物质纳米材料的 制备及其功能应用

潘明珠 连海兰 等 编著



科学出版社

生物质纳米材料的制备 及其功能应用

潘明珠 连海兰 等 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

应用纳米技术从丰富多彩的生物质资源中提取纳米材料并赋予其功能，是当今科研领域引人瞩目的研究热点。本书首先介绍了纳米科技和纳米材料，继而以生物质资源为切入点，介绍生物质资源的特性和蕴含的纳米构造、生物质资源的组分分离、组分的纳米化及所制备的纳米材料的功能应用，最后介绍了生物质纳米材料性能的分析手段。

本书可供普通高等学校材料类专业、木材科学与工程专业的师生，以及从事生物质纳米材料与生物质复合材料的技术人员、科研人员和其他相关院校的师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

生物质纳米材料的制备及其功能应用/潘明珠, 连海兰等编著. —北京: 科学出版社, 2016

ISBN 978-7-03-048749-0

I. ①生… II. ①潘… ②连… III. ①生物材料-纳米材料-制备 IV. ①R318.08

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 131626 号

责任编辑: 丛 楠 / 责任校对: 郑金红

责任印制: 赵 博 / 封面设计: 铭轩堂

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>

三河市骏杰印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2016 年 6 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

2016 年 6 月第一次印刷 印张: 17 3/4

字数: 421 000

定价: 45.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

纳米小得可爱，却威力无比，它可以对材料的性质产生巨大影响，并发生变化，使材料呈现出极强的活跃性。科学家说，纳米这个“小东西”给人类生活带来的影响，会比被视为迄今为止影响现代生活方式最为重要的计算机技术更深刻、更广泛、更持久。这些具有独特性能的纳米材料，在医药、化工、能源、信息、环境、国防等领域都有着广泛的应用前景，同时也为化学、物理、生命、材料等基础学科的研究和发展带来巨大的机遇。

纳米材料并不神秘和新奇，自然界中广泛存在着天然形成的纳米尺度材料，如蛋白质、陨石碎片、动物的牙齿、海洋沉积物等都是由纳米微粒构成的，蜜蜂、海龟不迷路是受体内纳米磁性微粒（相当于生物罗盘）的控制，构成生命要素之一的核糖核酸蛋白质复合体的尺度为 15~20nm，生物体内各种病毒的尺寸也在纳米尺度范围内。纳米材料同样也广泛存在于植物生物质中，如纳米晶胞、纤维素分子链簇、纳米微纤丝和纳米空隙构造等。自然界利用纳米尺度的多级结构单元，晶态非晶态组分巧妙组合，构筑成功能优异的复合材料。

生物质材料的纳米尺度与化学组分紧密相连。以生物质材料为基础，通过物理的、化学的、生物的方法将生物质组分制备成纳米材料并赋予其更多功能，引起了各国政府、学术界及工业界的高度关注，已初步获得相当丰富的研究成果。生物质纳米材料不仅具备一般无机纳米材料的各种纳米效应及性能，而且同时具备生物可再生性、生物相容性及生物可降解性等优势，可被广泛应用于生物工程、组织工程、能源工程，以及与动物体和人体相关的各种生物、医疗、医药新材料的研发等。因此，将丰富的生物质资源与高附加值的纳米材料新技术有机结合，发展生物质纳米材料的制备新技术，在先进功能性材料的应用领域具有广阔的前景。

生物质纳米科学技术涉及的学科非常广泛，尽管已有大量的优秀文献、书籍可供阅读，但在实际研究过程中发现，大多进行纳米材料研究的人员对生物质材料的特性、分离及纳米化等了解不够；另外对专注于生物质材料研究的人员而言，往往只注重生物质材料本身的特点和功能，而对纳米科学、纳米技术、生物质纳米材料等纳米基础知识的掌握有欠缺。如何将二者有效结合，是出版本书的主要宗旨，即将纳米技术与生物质资源紧密结合，方便那些正在从事或准备从事生物质纳米材料的专家、学者及学生查阅。本书参考了国内外许多前瞻性的有关纳米材料及生物质资源化学方面的书籍和相关期刊、文献的最新研究成果，结合了编者多年从事教学和科研所得到的知识、信息和体会，同时将“生物源纳米材料的制备及应用”课题组正式发表和正在进行的部分研究工作收录进去，力求使本书成为一本系统、实用的工具参考书。

本书以生物质资源为切入点，从生物质资源的特性和蕴含的纳米构造出发，通过对

组分分离、组分的纳米化及所制备的纳米材料的功能应用的描述,系统介绍生物质纳米材料的制备技术和功能化应用。全书共9章。第1章纳米科技基础、第4章生物质材料的分离和第7章生物质纳米木质素及其功能化由连海兰教授编写;第2章典型生物质资源、第3章植物纤维细胞壁的壁层结构和纳米构造、第8章生物质纳米二氧化硅及其功能化和第9章生物质纳米材料的性能表征由潘明珠副教授编写;第5章生物质纳米纤维素及其功能化由潘明珠副教授及其硕士研究生杜俊编写;第6章生物质纳米甲壳素/壳聚糖及其功能化由连海兰教授及其硕士研究生朱萍编写。在本书的编写过程中,研究生蔡欣、赵国敏、黄慧玲在文献资料的查阅、翻译、分子式的编辑、文字的录入等方面做了大量的工作。

在本书付梓印刷之际,心中感慨万千。向本书中引用的文献作者表示深深的谢意。诚挚感谢科学出版社丛楠编辑的热情帮助和大力支持,通过不断的交流和沟通,才使得本书得以顺利出版。感谢国家自然科学基金“生物质纳米二氧化硅/聚磷酸铵原位聚合机制及阻燃协效机理”(31300476)、“低共熔离子液体催化活化木质素改性胶黏剂的研究”(31370567)、全国优秀博士学位论文作者专项资金资助项目“生物源纳米材料的制备及在聚合物基复合材料中的应用”(201173)和江苏高校优势学科建设工程资助项目(PAPD)等的资助。特别感谢本书编者的家人在本书编写期间对我们的支持和爱护。

编者在本书的编写过程中始终秉承严谨、认真的态度,但是由于水平所限和时间紧迫,书中难免存在许多欠妥之处,敬请广大读者批评指正,以便进一步改进和修订。

编 者

2015年12月于南京

目 录

第 1 章 纳米科技基础	1
1.1 纳米科技的基本术语	1
1.2 纳米科技	3
1.2.1 纳米科技概念的提出和发展	3
1.2.2 纳米科技的概念	5
1.2.3 纳米技术的内涵	6
1.2.4 纳米科技的研究范畴	7
1.2.5 纳米技术的价值链	7
1.3 纳米材料	8
1.3.1 纳米材料的发展	9
1.3.2 纳米材料的分类	9
1.3.3 纳米材料的制备	11
1.3.4 纳米材料的特性	13
1.3.5 纳米材料的性能	15
1.3.6 纳米材料的应用	19
参考文献	22
第 2 章 典型生物质资源	24
2.1 生物质资源的特点	24
2.2 纤维素	26
2.2.1 纤维素的分子结构	26
2.2.2 纤维素的超分子结构	28
2.2.3 纤维素的性质	33
2.3 半纤维素	37
2.3.1 半纤维素的分子结构	37
2.3.2 半纤维与其他物质的作用	38
2.3.3 半纤维素的性质	39
2.4 木质素	42
2.4.1 木质素的分子结构	42
2.4.2 木质素-碳水化合物	43
2.4.3 木质素的性质	45

2.5 甲壳素	51
2.5.1 甲壳素的分子结构	52
2.5.2 甲壳素的超分子结构	53
2.5.3 甲壳素的性质	54
2.6 淀粉	57
2.6.1 淀粉的分子结构	58
2.6.2 淀粉的性质	58
2.7 抽提物	59
2.8 无机物	60
参考文献	61
第3章 植物纤维细胞壁的壁层结构和纳米构造	64
3.1 植物纤维细胞的种类和含量	64
3.1.1 针叶材细胞种类	65
3.1.2 阔叶材细胞种类	66
3.1.3 竹秆细胞种类	69
3.1.4 稻秸的细胞种类	70
3.1.5 麦秸的细胞种类	71
3.1.6 植物纤维细胞的形态	72
3.2 植物纤维细胞壁的壁层结构	73
3.2.1 胞间层	73
3.2.2 初生壁	74
3.2.3 次生壁	74
3.2.4 纹孔	74
3.3 细胞壁物质的形成过程	75
3.3.1 细胞壁物质的合成	75
3.3.2 细胞壁物质的堆积过程	77
3.4 细胞壁的超分子构造和纳米尺度	79
3.4.1 细胞壁的超分子构造	79
3.4.2 细胞壁的纳米构造单元	81
参考文献	83
第4章 生物质材料的分离	85
4.1 少量成分的分离	85
4.1.1 有机溶剂抽提物	86
4.1.2 水抽提物	86
4.1.3 稀碱抽提物	86
4.2 纤维素的分离	87
4.2.1 物理法	87
4.2.2 化学法	89

4.3 木质素的分离	96
4.3.1 从生物质原料中分离木质素	97
4.3.2 从纸浆中分离木质素	106
4.3.3 从制浆废液中分离木质素	107
4.3.4 离子液体溶解木质素	113
4.4 半纤维素的分离	116
4.4.1 半纤维素分离前的准备	116
4.4.2 半纤维素的抽提	117
4.5 全组分分离	122
4.5.1 DMSO/NMI 溶剂体系	122
4.5.2 离子液体系	123
4.5.3 预处理后分级分离	126
参考文献	127
第5章 生物质纳米纤维素及其功能化	130
5.1 纳米纤维素的概述	130
5.1.1 生物质材料中蕴藏的纳米纤维素	130
5.1.2 纳米纤维素的分类	131
5.1.3 纳米纤维素的特性	133
5.2 纳米纤维素的制备方法	136
5.2.1 纤维素纳米晶体的制备方法	136
5.2.2 纤维素纳米纤丝的制备方法	139
5.3 纳米纤维素的应用	146
5.3.1 纳米纤维素在增强聚合物中的应用	146
5.3.2 纳米纤维素在胶黏剂、涂料中的应用	152
5.3.3 纳米纤维素在气凝胶中的应用	155
5.3.4 纳米纤维素在薄膜材料中的应用	158
5.3.5 纳米纤维素在复合相变储能材料中的应用	160
5.3.6 纳米纤维素在电子行业中的应用	160
5.3.7 纳米纤维素在医学行业中的应用	164
5.3.8 纳米纤维素的其他用途	167
参考文献	167
第6章 生物质纳米甲壳素/壳聚糖及其功能化	172
6.1 纳米甲壳素/壳聚糖的概述	172
6.2 纳米壳聚糖的制备方法	172
6.2.1 共价交联法	172
6.2.2 离子凝胶法	173
6.2.3 大分子复合法	173
6.2.4 凝聚/沉淀法	175

6.2.5	乳滴聚结法	176
6.2.6	乳化剂扩散法	176
6.2.7	自组装法	177
6.2.8	反相乳化盐析法	178
6.3	纳米甲壳素/壳聚糖的应用	178
6.3.1	纳米甲壳素/壳聚糖在医学行业中的应用	178
6.3.2	纳米甲壳素/壳聚糖在环境保护中的应用	180
6.3.3	纳米甲壳素/壳聚糖在食品行业中的应用	182
6.3.4	纳米甲壳素/壳聚糖在农药行业中的应用	183
6.3.5	纳米甲壳素/壳聚糖在其他方面的应用	184
	参考文献	184
第 7 章	生物质纳米木质素及其功能化	188
7.1	木质素的胶体性质	188
7.1.1	木质素在溶液中的分子构型	188
7.1.2	木质素胶体尺寸与聚集行为	190
7.1.3	木质素溶液的流变性	195
7.2	纳米木质素的定义、特征	196
7.2.1	微纳米尺寸木质素颗粒在酸液中的表现	196
7.2.2	微纳米尺寸木质素颗粒在碱液中的表现	198
7.3	纳米木质素的制备	198
7.3.1	超临界反溶剂法	198
7.3.2	酸碱沉淀法	198
7.3.3	超声化学法	201
7.3.4	离子溶液法	201
7.3.5	静电纺丝法	202
7.3.6	其他方法	204
7.4	纳米木质素的应用	205
7.4.1	木质素纳米碳纤维	205
7.4.2	纳米木质素/聚合物混合制备纺丝液	206
7.4.3	纳米木质素/橡胶复合材料	209
7.4.4	纳米木质素薄膜	210
7.4.5	纳米木质素在环境保护中的应用	211
7.4.6	纳米木质素的其他用途	212
	参考文献	212
第 8 章	生物质纳米二氧化硅及其功能化	215
8.1	生物矿化	215
8.1.1	生物矿化的定义	215
8.1.2	生物矿化过程	216

8.1.3 生物矿化的成长机制	217
8.2 硅的生物矿化	218
8.2.1 生物质二氧化硅的结构	218
8.2.2 二氧化硅矿化结构的自组装机制	222
8.3 生物质纳米二氧化硅的制备	224
8.3.1 稻壳制备生物质纳米二氧化硅	224
8.3.2 稻秸制备生物质纳米二氧化硅	225
8.4 生物质纳米二氧化硅在阻燃中的应用	230
8.4.1 生物质二氧化硅的阻燃性能	230
8.4.2 生物质二氧化硅/聚磷酸铵的阻燃性能	233
8.4.3 生物矿化硅的阻燃性能	235
8.5 生物质二氧化硅在降醛中的应用	239
8.5.1 固化时间	240
8.5.2 游离甲醛释放量	240
8.5.3 胶合性能的影响	241
8.6 生物质纳米二氧化硅的其他应用	242
8.6.1 锂离子电池的多孔硅负极材料	242
8.6.2 气凝胶材料	242
参考文献	242
第9章 生物质纳米材料的性能表征	245
9.1 形貌表征	245
9.1.1 透射电子显微镜	245
9.1.2 扫描电子显微镜	251
9.1.3 原子力显微镜	254
9.2 纳米力学	256
9.2.1 纳米压痕法	256
9.2.2 基于 AFM 的纳米力学测试法	257
9.2.3 基于 EM 的原位纳米力学测试法	258
9.2.4 基于 MEMS 的片上纳米力学测试法	258
9.3 比表面积测定	258
9.3.1 吸附的基本概念	258
9.3.2 BET 氮吸附法	260
9.4 X 射线衍射	261
9.4.1 X 射线衍射的物理学基础	261
9.4.2 X 射线衍射仪	263
9.4.3 小角 X 射线散射	263
9.5 粒度分析法	265
9.5.1 激光粒度分析原理	266

9.5.2 激光粒度分析仪装置	266
9.5.3 粒度分析的样品准备	267
9.6 表面及界面表征	268
9.6.1 X射线光电子能谱	269
9.6.2 拉曼光谱	270
9.6.3 红外光谱分析	271
9.7 界面热学特性表征	272
参考文献	274

第 1 章 纳米科技基础

纳米 (nanometer) 是一个长度单位, 简写为 nm, $1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$, 即 1nm 等于十亿分之一米。在原子物理中还常用埃 (Å) 作单位, $1\text{Å}=10^{-10}\text{m}$, 所以 $1\text{nm}=10\text{Å}$ 。氢原子的直径为 1Å , 所以 1nm 等于 10 个紧挨成一条线的氢原子长度, 相当于万分之一头发的粗细。若以 1m 比为地球直径, 1nm 大约为一个玻璃珠的直径, 如图 1-1 所示。纳米处于以原子、分子为代表的微观世界和以人类活动空间为代表的宏观世界的中间地带, 被称为介观世界。一般来说, 只要是尺寸为 $0.1\sim 100\text{nm}$ 的材料结构的物理、化学性质的研究, 以及这种材料结构的制造、操纵与测量等技术和仪器的研发, 都称为纳米科学和技术。纳米是一个极小达到尺寸, 但它又代表人们认识上的一个新层次——从微米进入纳米。

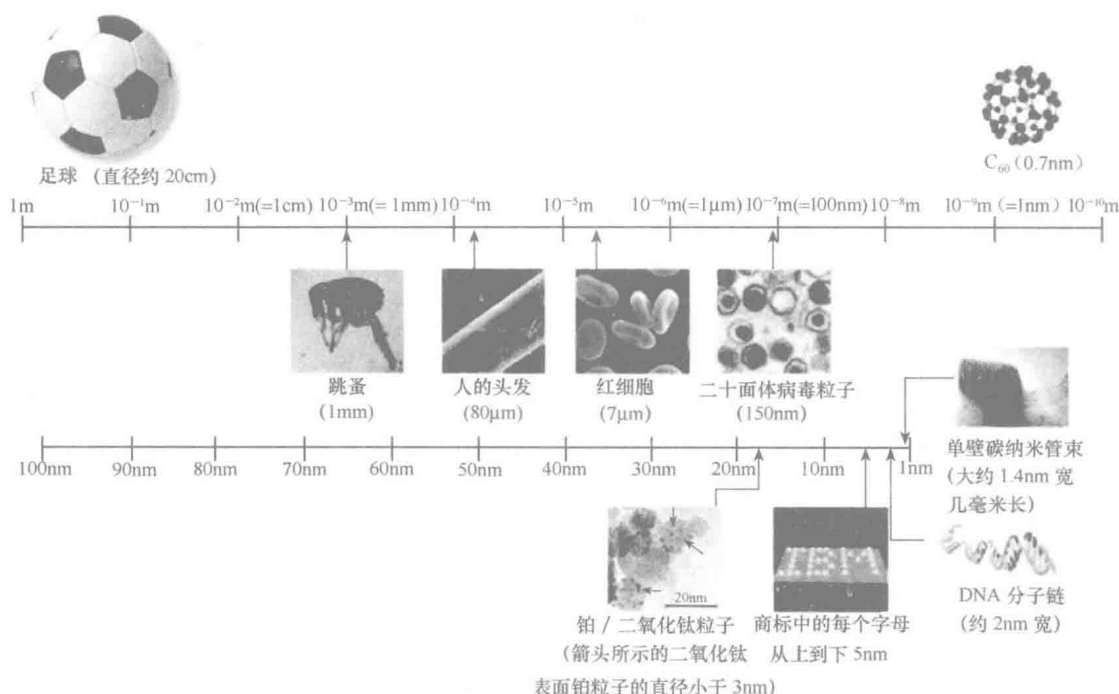


图 1-1 纳米标尺

1.1 纳米科技的基本术语

纳米技术是 20 世纪 80 年代末发展兴起的前沿、交叉性的新兴技术, 是继信息技术和生物技术之后, 又一个将可能领导新一轮工业革命的新技术, 在信息、材料、能源、

环境、化学、生物、医学、微电子、微制造和国防等方面具有广泛的应用前景，已成为世界各国科技研究的战略要地和学科前沿。纳米科技正在并将继续影响人类生产和生活的各个方面，它与众多学科密切相关，体现多学科交叉性质的前沿领域。为了促进纳米科技在工业等领域中的开发、应用和交流，国家已经完成了相关术语和定义标准的发布，本节对相关术语加以简要说明。

纳米尺度 (nanoscale): 是指处于 1~100nm 的尺寸范围。纳米尺度的活动领域如图 1-2 所示。

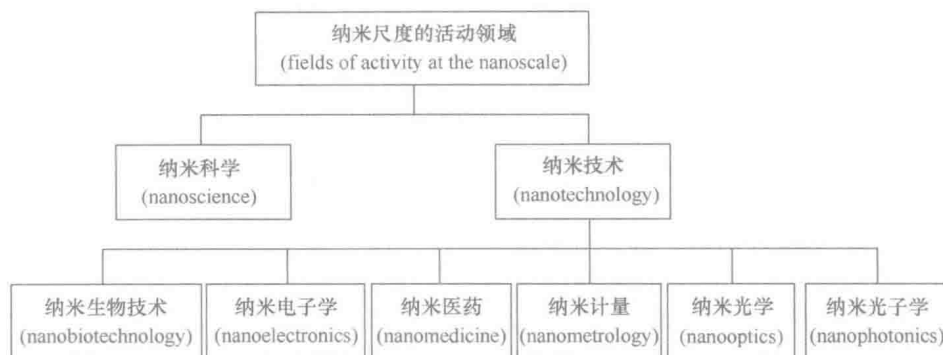


图 1-2 纳米尺度的领域分类

纳米科技 (nanoscience and technology): 应用科学知识操纵和控制 (包括材料合成) 纳米尺度 (1~100nm) 的物质以利用与单个原子、分子或块体材料性质显著不同的，与尺寸和结构相关的性质和现象的学科。

纳米科学: 研究纳米尺度 (1~100nm) 上出现的，与单个原子、分子或块体材料显著不同的，与尺寸和结构相关的性质和现象的学科。

纳米技术: 研究纳米尺度范围物质的结构、特性和相互作用，以及利用这些特性制造具有特定功能产品的技术。

纳米材料 (nanomaterial): 物质结构在三维空间中至少有一维处于纳米尺度 (1~100nm)，或由纳米结构单元构成的且具有特殊性质的材料。纳米材料框架如图 1-3 所示。



图 1-3 纳米材料的框架

纳米结构材料 (nanostructured material): 内部或表面具有纳米结构的材料 (不排除纳米物体只在内部或表面纳米的可能性)，如果外部维度 (一个或多个) 处于纳米尺度，则推荐使用术语 “纳米物体”。

纳米结构单元 (nanostructure unit): 具有纳米尺度结构特征的物质单元，包括稳定

的团簇或人造原子团簇、纳米晶、纳米颗粒、纳米管、纳米棒、纳米线、纳米单层膜及纳米孔等。

碳纳米管 (carbon nanotube): 由碳原子主要以 sp_2 杂化方式相互连接形成的单层或多层石墨片卷曲成同轴嵌套中空的一维管状纳米碳材料, 管的外径在纳米量级。

原子团簇 (atom cluster): 几个至几百个原子的聚集体。

纳米颗粒 (nanoparticle): 纳米尺度的固体粒子。

随着纳米科技在新产业中的应用日益广泛, 科学认知也同步发展。例如, 富勒烯到底是分子还是纳米材料, 目前尚有争议, 但应承认, 无论是有目的生产的, 或是在生产过程中伴生的纳米材料对环境、健康与安全方面的影响, 并不会在其尺寸大于 100nm 突然消失。随着科学知识的拓展, 对于纳米物体或纳米结构材料等实用术语, 不仅定义了其基本尺寸和形状, 还有效捕捉和传达了其所包含的性能。

1.2 纳米科技

1.2.1 纳米科技概念的提出和发展

最早提出纳米尺度上科学与技术问题的科学家是著名的物理学家、1965 年诺贝尔物理学奖获得者 Richard Feynman (理查德·费曼)。时任加州理工学院教授的费曼在 1959 年所作的一次题为《在底部还有很大空间》的演讲中, 针对从石器时代开始, 人类从磨尖箭头到光刻芯片的所有技术, 都有关一次性地削去或者融合数以亿计的原子以便把物质制成有用形态的问题, 费曼质问道: “为什么我们不可以从另外一个角度出发, 从单个的分子甚至原子开始进行组装, 以达到我们的要求?” 他说: “至少依我看来, 物理学的规律不排除一个原子一个原子地制造物品的可能性。” 由此, 费曼预言, 人类能够用宏观的机器制造比其体积小的机器, 而这较小的机器可以制作更小的机器, 这样一步步达到分子限度, 即逐级缩小生产装置, 以致最后直接根据人类的意愿, 逐个排列原子, 制造“产品”, 到那时, 化学将变成根据人们的意愿逐个准确地放置原子的科学。这就是关于纳米科技最早的梦想。20 世纪 70 年代, 科学家开始从不同角度提出有关纳米科技的构想。当人类能够一个接一个地按照人们的要求排列原子时, 将会发生些什么呢? 对大规模的物质而言, 小规模原子的行为无足轻重, 但它们都符合量子力学的规律。因此, 当人们下到微观世界把原子胡乱拨弄一通时, 人们将在不同规律下工作, 而且可以期望做出不同的事情。人们能够用不同的方法来制造材料, 不仅可以用电路, 还可以用其他系统, 包括量子化的能级和量子化自旋的相互作用等。在原子水平上人们有新的力和新的可能性, 材料的制造和生产将十分不同。

1974 年, 科学家唐尼古奇 (Norio Taniguchi) 最早使用纳米技术一词描述精密机械加工; 1977 年, 美国麻省理工学院德雷克斯勒教授提出, 可以从模拟活细胞的生物分子的人工类似物——分子装置开始研究, 并称之为纳米科技, 他于 20 世纪 70 年代末在斯坦福大学建立了第一个纳米科技研究小组。1982 年, 德国科学家宾宁 (Binnig) 和瑞士科学家罗勒 (Rohrer) 发明了研究纳米的重要工具——扫描隧道显微镜 (scanning tunneling microscope)。

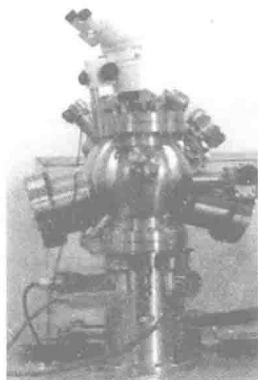


图 1-4 扫描隧道显微镜 (STM)

microscope, STM), 使人类在大气和常温下看见原子、分子成为了现实, 能够实时地观测原子在物质表面的排列状态和与表面电子行为有关的物理化学性质, 它是人类探索纳米世界和纳米技术的里程碑, 为人们揭示了一个可见的原子、分子世界, 对表面科学、材料科学、生命科学及微电子技术的研究有着重大意义和重要应用价值, 对纳米科技发展产生了积极的促进作用 (图 1-4)。为此这两位科学家与电子显微镜的创制者 Ernst Rrska 教授一起荣获 1986 年诺贝尔物理学奖。

STM 具有空间的高分辨率 (横向可达 0.1nm , 纵向可达 0.01nm), 能直接观察到物质表面的原子结构, 把人们带到微观世界。它的基本原理是基于量子隧道效应和扫描。它是用一个极细的针尖 (针尖头部为单个原子) 去接近样品表面, 当针尖和表面靠得很近时 ($<1\text{nm}$), 针尖头部原子和样品表面原子的电子云发生重叠, 若在针尖和样品之间加上一个偏压, 电子便会通过针尖和样品构成的势垒而形成隧道电流。通过控制针尖与样品表面间距的恒定并使针尖沿表面进行精确的三维移动, 就可把表面的信息 (表面形貌和表面电子态) 记录下来 (图 1-5)。由于 STM 具有原子级的空间分辨率和广泛的适用性, 在国际上掀起了研制和应用 STM 的热潮, 推动了纳米科技的发展。

1990 年, IBM 公司阿尔马登研究中心的科学家成功地对单个原子进行了重排, 纳米技术取得一项关键突破。他们使用一种称为扫描探针的设备慢慢地把 35 个原子移动到各自的位置, 组成了“IBM”3 个字母 (图 1-6)。这证明费曼是正确的, 3 个字母宽度在 3nm 内。不久, 科学家不仅能够操纵单个原子, 还能够“喷涂原子”。使用分子束外延生长技术, 科学家学会了制造极薄的特殊晶体薄膜的方法, 每次只造出一层分子, 现代制造计算机硬盘读写头使用的就是这项技术。

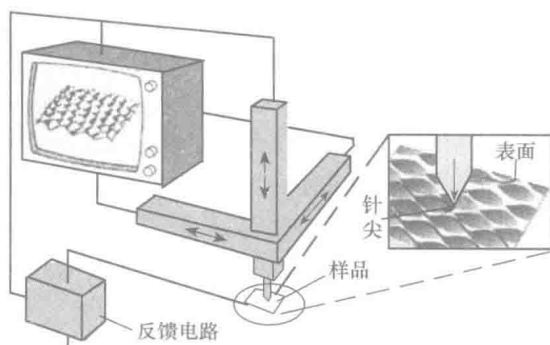


图 1-5 扫描隧道显微镜工作原理示意图

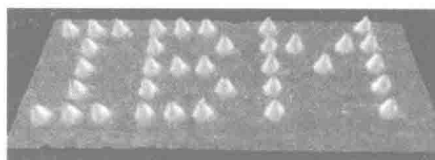


图 1-6 IBM 字母

1990 年 7 月, 第一届国际纳米科学技术会议 (International Conference on Nano Science and Technology) 在美国巴尔的摩举办, 标志着纳米科学技术的正式诞生。

1991 年, 碳纳米管 (图 1-7) 被人类发现, 它的质量是相同体积钢的 $1/6$, 强度却是

钢的 10 倍, 迅速成为纳米技术研究的热点。诺贝尔化学奖得主斯莫利教授认为, 碳纳米管将是未来最佳纤维的首选材料, 也将被广泛用于超微导线、超微开关及纳米级电子线路等。

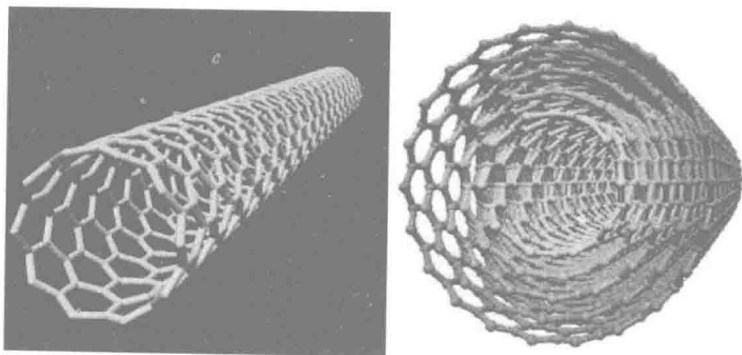


图 1-7 碳纳米管

继 1989 年美国斯坦福大学搬着原子团“写”下斯坦福大学英文、1990 年美国国际商用机器公司在镍表面用 35 个氩原子排出“IBM”之后, 1993 年, 中国科学院北京真空物理实验室自如地操纵原子成功写出“中国”二字, 标志着中国开始在国际纳米科技领域占有一席之地; 1997 年, 美国科学家首次成功地用单电子移动单电子, 利用这种技术可望在 20 年后研制成功速度和存储容量比现在提高成千上万倍的量子计算机。1999 年, 巴西和美国科学家在进行纳米碳管实验时发明了世界上最小的“秤”, 它能够称量十亿分之一克的物体, 即相当于一个病毒的质量; 此后不久, 德国科学家研制出能称量单个原子质量的秤, 打破了美国和巴西科学家联合创造的纪录。到 1999 年, 纳米技术逐步走向市场, 全年基于纳米产品的营业额达到 500 亿美元; 2000 年 4 月, 美国能源部桑地亚国家实验室运用激光微细加工技术研制出智能手术刀, 该手术刀可以每秒扫描 10 万个癌细胞, 并将细胞所包含的蛋白质信息输入计算机进行分析判断。2001 年, 一些国家纷纷制定相关战略或者计划, 投入巨资抢占纳米技术战略高地。日本设立纳米材料研究中心, 把纳米技术列入新 5 年科技基本计划的研发重点; 德国专门建立纳米技术研究网; 美国将纳米计划视为下一次工业革命的核心, 将纳米科技基础研究方面的投资从 1997 年的 1.16 亿美元增加到 2001 年的 4.97 亿美元。中国也将纳米科技列入中国的“973 计划”, 其间涌出了像“安然纳米”等一系列以纳米科技为代表的高科技企业。2001 年, 纽约斯隆-凯特林癌症研究中心的戴维·沙因贝格尔博士报道了把放射性同位素铜-225 的一些原子装入一个形状像圆环的微型药丸中, 制造了一种消灭癌细胞的靶向药物。这些研究表明纳米技术应用于医学的进展是十分迅速的。

1.2.2 纳米科技的概念

一般认为, 纳米科学属于原子、分子、大分子、量子点和大分子组装领域, 并受表面效应所支配, 如分子间的范德瓦耳斯力、氢键、电荷、离子键、共价键、疏水性、亲水性和量子力学隧穿等。纳米科学主要研究对象是纳米技术和纳米结构。纳米技术, 也

称毫微技术,是研究结构尺寸为 $1\sim 100\text{nm}$ 材料的性质和应用的一种技术。换言之,在纳米尺寸上,通过控制形状和大小,对材料的结构、器件和系统进行设计、表征、制造及应用的一门技术。纳米技术本质上是一种用单个原子、分子制造物质的技术。纳米技术是一门高新技术,它对 21 世纪材料科学和微型器件技术的发展具有重要影响。

从迄今为止的研究来看,关于纳米技术分为 3 种概念。

第一种概念是 1986 年美国科学家德雷克斯勒博士在《创造的机器》一书中提出的分子纳米技术。根据这一概念,可以使组合分子的机器实用化,从而可以任意组合所有种类的分子,可以制造出任何种类的分子结构。

第二种概念把纳米技术定位为微加工技术的极限,也就是通过纳米精度“加工”来人工形成纳米大小结构的技术。这种纳米级的加工技术,也使半导体微型化即将达到极限。现有技术即使发展下去,从理论上讲终将会达到限度,这是因为,如果把电路的线幅逐渐变小,将使构成电路的绝缘膜变得极薄,这样将破坏绝缘效果。此外,还有发热和晃动等问题。为了解决这些问题,研究人员正在研究新型纳米技术。这种概念的纳米技术还未取得重大进展。

第三种概念是从生物的角度出发而提出的。本来,在生物细胞和生物膜内就存在纳米级结构。DNA 分子计算机、细胞生物计算机的开发,成为纳米生物技术的重要内容。

纳米技术的广义范围可包括纳米材料技术及纳米加工技术、纳米测量技术、纳米应用技术等方面。其中纳米材料技术着重于纳米功能性材料的生产(超微粉、镀膜、纳米改性材料等)和性能检测技术(化学组成、微结构、表面形态、物、化、电、磁、热及光学等性能)。纳米加工技术包含精密加工技术(能量束加工等)及扫描探针技术。

纳米科技的最终目标是以原子、分子为起点,去设计制造具有特殊功能的产品。在未来,人们将可以用纳米技术一个一个地将原子组装起来,制成各种纳米机器如纳米泵、纳米齿轮、纳米轴承和用于分子装配的精密运动控制器等。纳米科技研究的技术路线可分为“自上而下”和“自下而上”两种方式。“自上而下”是指通过微加工或固态技术,不断在民族教育上将人类创造的功能产品微型化;而“自下而上”是指以原子、分子为基本单元,根据人们的意愿进行设计和组装,从而构筑成具有特定功能的产品,这主要是利用化学和生物学技术。“自下而上”的制作方式是纳米科技概念最早提出时的核心内涵。

1.2.3 纳米技术的内涵

纳米技术的内涵包括 3 方面:

(1) 材料尺寸为 $1\sim 100\text{nm}$ 。但是,生成了纳米尺寸范围的材料并不意味着一定采用了纳米技术。

(2) 纳米材料必须具有区别于常规物体的独特性能,如电学性能、物理性能、化学性能及光学性能。

(3) 这些独特性能必须具有可重复性和可控制性。纳米材料的物理性质与常规材料不同。例如,纳米金的熔点远低于常态金的熔点(1064°C),而且颗粒尺寸越小,熔点也