



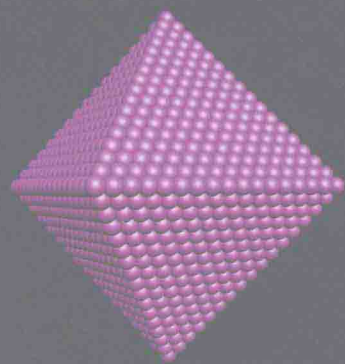
“十三五”国家重点出版物
出版规划项目

纳米材料前沿 >

Liquid Phase Synthesis of Nanomaterials

纳米材料液相合成

王训 倪兵 等编著



化学工业出版社



梁鹏
LIANG PENG

中国科学院上海硅酸盐研究所
中国科学院上海技术物理研究所

国家自然科学基金委员会 纳米科学中心
中国科学院上海硅酸盐研究所 纳米材料研究中心

中国科学院上海硅酸盐研究所 纳米材料研究中心
中国科学院上海技术物理研究所 纳米材料研究中心

纳米材料液相合成

LIANG PENG 著



中国科学院出版社

· 1 ·

· 1 ·

· 1 ·

· 1 ·

· 1 ·

· 1 ·



“十三五”国家重点出版物
出版规划项目

纳米材料前沿 >

Liquid Phase Synthesis of Nanomaterials

纳米材料液相合成

王训 倪兵 等编著



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书主要介绍了纳米材料的液相合成方法,包括贵金属及其合金纳米晶的合成,水热/溶剂热法、模板法合成纳米材料,超细纳米晶的合成方法,并从理论角度探讨了纳米晶的生长机理。全书内容丰富,介绍了大量合成反应体系,以期从多方面启发读者了解整个纳米材料液相合成方法,为研究者从原子/分子的层次设计新材料和新结构提供一些思路。

本书可供从事纳米材料研究的科研和技术人员参考使用,也可作为材料、化学、环境等专业的高校师生的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

纳米材料液相合成/王训等编著. —北京:化学工业出版社, 2017.5

(纳米材料前沿)

ISBN 978-7-122-29279-7

I. ①纳… II. ①王… III. ①纳米材料-液相-合成
IV. ①TB383

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第050526号

责任编辑:韩霄翠 仇志刚

文字编辑:向东

责任校对:边涛

装帧设计:尹琳琳

出版发行:化学工业出版社

(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印装:北京瑞禾彩色印刷有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张19 字数324千字

2018年4月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888

(传真:010-64519686)

售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:118.00元

版权所有 违者必究

NANOMATERIALS

纳米材料前沿

编委会

主 任 万立骏

副主任 (按姓氏汉语拼音排序)

包信和 陈小明 成会明

刘云圻 孙世刚 张洪杰

周伟斌

委 员 (按姓氏汉语拼音排序)

包信和 陈小明 成会明

顾忠泽 刘 畅 刘云圻

孙世刚 唐智勇 万立骏

王春儒 王 树 王 训

杨俊林 杨卫民 张洪杰

张立群 周伟斌

纳米材料液相合成

编写人员名单

(按姓氏汉语拼音排序)

蔡 钊	北京化工大学
韩娜娜	北京化工大学
梁海伟	中国科学技术大学
刘建伟	中国科学技术大学
刘军枫	北京化工大学
倪 兵	清华大学
孙晓明	北京化工大学
王定胜	清华大学
王 训	清华大学
徐雯雯	北京化工大学
俞书宏	中国科学技术大学
张天宇	北京化工大学
张照强	曲阜师范大学
朱万诚	曲阜师范大学

纳米材料是国家战略前沿重要研究领域。《中华人民共和国国民经济和社会发展第十三个五年规划纲要》中明确要求：“推动战略前沿领域创新突破，加快突破新一代信息通信、新能源、新材料、航空航天、生物医药、智能制造等领域核心技术”。发展纳米材料对上述领域具有重要推动作用。从“十五”期间开始，我国纳米材料研究呈现出快速发展的势头，尤其是近年来，我国对纳米材料的研究一直保持高速发展，应用研究屡见报道，基础研究成果精彩纷呈，其中若干成果处于国际领先水平。例如，作为基础研究成果的重要标志之一，我国自2013年开始，在纳米科技研究领域发表的SCI论文数量超过美国，跃居世界第一。

在此背景下，我受化学工业出版社的邀请，组织纳米材料研究领域的有关专家编写了“纳米材料前沿”丛书。编写此丛书的目的是为了及时总结纳米材料领域的最新研究工作，反映国内外学术界尤其是我国从事纳米材料研究的科学家们近年来有关纳米材料的最新研究进展，展示和传播重要研究成果，促进学术交流，推动基础研究和应用基础研究，为引导广大科技工作者开展纳米材料的创新性工作，起到一定的借鉴和参考作用。

类似有关纳米材料研究的丛书其他出版社也有出版发行，本丛书与其他丛书的不同之处是，选题尽量集中系统，内容偏重近年来有影响、有特色的新颖研究成果，聚焦在纳米材料研究的前沿和热点，同时关注纳米新材料的产业战略需求。丛书共计十二分册，每一分册均较全面、系统地介绍了相关纳米材料的研究现状和学科前沿，纳米材料制备的方法学，材料形貌、结构和性质的调控技术，常用研究特定纳米材料的结构和性质的手段与典型研究结果，以及结构和性质的优化策略等，并介绍了相关纳米材料在信息、生物医药、环境、能源等领域的前期探索性应用研究。

丛书的编写，得到化学及材料研究领域的多位著名学者的大力支持和积极响应，陈小明、成会明、刘云圻、孙世刚、张洪杰、顾忠泽、王训、杨卫民、张立群、唐智勇、王春儒、王树等专家欣然应允分别

担任分册组织人员，各位作者不懈努力、齐心协力，才使丛书得以问世。因此，丛书的出版是各分册作者辛勤劳动的结果，是大家智慧的结晶。另外，丛书的出版得益于化学工业出版社的支持，得益于国家出版基金对丛书出版的资助，在此一并致以谢意。

众所周知，纳米材料研究范围所涉甚广，精彩研究成果层出不穷。愿本丛书的出版，对纳米材料研究领域能够起到锦上添花的作用，并期待推进战略性新兴产业的发展。

万立骏

识于北京中关村

2017年7月18日

纳米化学作为无机化学的一个分支，进入21世纪以来得到了极大的发展，随着合成方法以及表征技术的不断进步，各种特殊结构、特殊功能的纳米材料被大量合成，巧妙的合成策略、新的晶体生长机理不断涌现。目前纳米化学的发展基本上已经度过了概念验证阶段，进入了新的扩展应用阶段。

目前相关专业书籍还不多，因此我们决定编写本书，从最常用的液相合成入手，总结已经发现的合成方法和规律，重点介绍纳米材料的合成以及生长机理，归纳当下的研究热点及发现的新现象、新知识，以期能对研究者有所启发。

在前面的章节中，我们先从贵金属的合成入手，介绍一些具体的案例，期望为读者带来一些纳米合成的直观感觉；随后我们介绍了水热/溶剂热合成的一些具体方法，以纳米阵列为重点阐述了相应的合成策略；在接下来的章节中，我们分别介绍了模板法以及超细纳米材料的合成，前者可以实现对纳米结构的精确控制，后者是目前纳米合成的一个新兴领域，其发展状态还处于概念验证阶段；最后，我们通过一些模型、理论介绍了纳米晶的生长机理。

本书的完成要感谢多位老师。本书第1章、第5章由王训教授和博士生倪兵完成，第2章由王定胜教授完成，第3章编写人员为刘军枫教授、孙晓明教授以及学生蔡钊、徐雯雯、韩娜娜、张天宇等，第4章由刘建伟副教授、梁海伟教授和俞书宏教授完成，第6章由朱万诚教授和研究生张照强完成，全书由王训教授负责策划、统稿和定稿工作。本书编写过程中多位专家学者审阅并提出了宝贵意见，另外，清华大学博士生欧阳琛对本书中的图片处理也做了很多工作，在此一并表示诚挚的感谢。

一方面，由于编者经验不足，另一方面，纳米化学领域仍在快速发展，新知识仍在不断涌现，书中肯定还有许多不全面或者疏漏之处，希望专家和同行们能够提出宝贵意见，以便在有机会再版时，进行补充和更正。

编著者

于清华大学化学系

2017年10月

Chapter 1

第1章

绪论

001
倪兵, 王训
(清华大学化学系)

Chapter 2

第2章

贵金属及其合金 纳米晶

007
王定胜
(清华大学化学系)

2.1 引言	008
2.2 疏水合成体系	013
2.2.1 甲苯-油胺-甲醛合成体系	013
2.2.2 油胺-十八烯合成体系	017
2.2.3 十八胺合成体系	022
2.3 亲水合成体系	037
2.3.1 高沸点醇-苯环衍生物-PVP合成体系	037
2.3.2 苯甲醇-PVP合成体系	041
2.3.3 PVP合成体系	045
2.4 两步法合成合金及金属间化合物纳米晶	051
2.4.1 晶种法	054
2.4.2 “从上至下”合成策略	063
2.5 本章小结	070
参考文献	073

Chapter 3

第3章

水热/溶剂热法 合成纳米材料

077
刘军枫, 蔡钊, 徐雯雯, 韩娜娜,
张天宇, 孙晓明
(北京化工大学理学院)

3.1 引言	078
3.2 水热/溶剂热法合成纳米材料的基本原理	078
3.2.1 水热/溶剂热法合成纳米材料的影响因素	079
3.2.2 水热/溶剂热法合成纳米材料的发展趋势	085

3.3 水热/溶剂热法合成一维纳米材料	086
3.3.1 水热/溶剂热法合成纳米棒和纳米线	087
3.3.2 水热/溶剂热法合成纳米管	098
3.4 水热/溶剂热法合成纳米阵列	104
3.4.1 纳米阵列简介	104
3.4.2 一级纳米阵列	106
3.4.3 多层级纳米阵列	114
3.5 本章小结	118
参考文献	119

4.1 引言	130
4.2 模板法合成零维纳米材料	132
4.2.1 生物模板法合成零维纳米材料	134
4.2.2 非生物模板法合成零维纳米材料	135
4.3 模板法合成一维纳米材料	138
4.3.1 有机模板	139
4.3.2 多孔膜模板	141
4.3.3 用已有的一维纳米结构作模板	142
4.4 模板法合成二维纳米材料	155
4.4.1 生物模板法合成二维纳米材料	156
4.4.2 非生物模板法合成二维纳米材料	156
4.5 本章小结	158
参考文献	158

Chapter 4

第4章 模板法合成纳米 材料

129

刘建伟, 梁海伟, 俞书宏
(中国科学技术大学化学系)

Chapter 5

第5章

超细纳米晶及其控制生长

163

倪兵, 王训
(清华大学化学系)

5.1 引言	164
5.2 一维超细纳米线	167
5.2.1 一维非金属超细结构合成规律	168
5.2.2 团簇的组装	174
5.2.3 非金属一维超细纳米材料的柔性	177
5.2.4 非金属单壁纳米管	186
5.2.5 一维金属超细结构	191
5.2.6 一维材料力学性能与尺度的关系	197
5.3 二维超细纳米晶	198
5.4 本章小结	203
参考文献	204

Chapter 6

第6章

纳米晶生长机理

209

朱万诚, 张照强
(曲阜师范大学化学与化工学院)

6.1 引言	210
6.2 基于传统 Lamer 模型的生长机理	210
6.2.1 Lamer 模型	211
6.2.2 爆发性成核	214
6.2.3 Ostwald 熟化	219
6.2.4 扩散控制生长	226
6.3 取向连生 (OA) 机理	233
6.3.1 OA 机理概述	233
6.3.2 一维纳米结构	238
6.3.3 二维纳米结构	242
6.3.4 三维结构	244
6.3.5 OA 和 Ostwald 熟化协同作用	246

6.4 纳米晶生长的原位观察与跟踪	251
6.4.1 原位观察光谱技术	252
6.4.2 原位观察电子显微镜技术	255
6.5 纳米晶生长的理论研究进展	267
6.5.1 分子动力学模拟	267
6.5.2 蒙特卡洛模拟	270
6.5.3 第一性原理	272
6.6 本章小结	274
参考文献	274
索引	286

Chapter 1

第1章

绪论

倪兵, 王训
清华大学化学系

“纳米”是一个长度单位，1nm等于1m的十亿分之一。在这个尺度上，材料表现出独特的性能，建立在这个尺度上的科学统称为纳米科学。纳米科学是一门年轻的、建立在尺寸上的学科。1959年，理查德·费曼曾发表预言：“物质世界的底端还有大量未知世界有待开拓（There's plenty of room at the bottom）。”这被认为是首次提出纳米科学的概念。在纳米尺度上，能量表现为不连续变化，赋予材料新奇的电子结构和能带结构；而材料表面原子所占比例较大，因此其化学活性也与相应块体材料产生区别。然而受限于当时的科技水平，这一“未知世界”并没有直接带来科技的突破。随着最近30多年在实验技术上的突破，人们对这个“物质世界的底端”有了越来越多的新认识，不断推动科学的发展。20世纪90年代初，纳米化学作为一个新的化学分支学科开始出现在现代化学研究领域。哈佛大学的Whitesides和多伦多大学的Ozin教授最早在《科学（Science）》和《先进材料（Advanced Materials）》上阐述了“纳米化学（nanochemistry）”一词的科学涵义及主要研究范畴。纳米化学是在纳米尺度上研究物质的结构、组成等化学问题的一门科学，它是纳米科技中的一个非常重要的研究领域，也是同材料、生物、物理等学科交叉最紧密、最富挑战性的分支学科之一。

时至今日，纳米科学和纳米技术经过不断发展，已经达到较高的水平。以纳米化学研究为例，人们已经能够可控合成高纯度的不同成分、不同形貌的纳米材料，并依赖这些新材料，探索新的药物载体，尝试改进、创造催化剂，或者将其应用到二次电池等能源领域，不断推动着科学和人类社会的发展。同时纳米材料的表征手段也不断精进，以高分辨电子显微镜以及扫描探针显微镜为代表的纳米表征技术，不仅帮助人们直接观察纳米甚至原子级别的世界，还可以直接实现单个原子的操控。纳米科学和纳米技术互相促进，共同发展，大大扩展了人们对于物质世界的认识。如今二者的发展速度丝毫没有减慢，成果日新月异，极有可能为人类目前遇到的能源、环境、医疗等重大挑战提供解决方案。

纳米科学是一门内容非常丰富的交叉学科，因为其研究对象的尺度只限定在纳米领域，往往材料只要有一维在1~100nm就有可能表现出相异于其对应块体材料的性能，因而活跃在这个领域的研究者可以有不同的学科背景，例如化学、化工、物理、生物、材料、电子、机械等领域。物质科学的研究都基于材料的合成，只有用真实的材料测试过的理论才能证明其合理性。因此如果将纳米科学这门交叉学科划分上游研究和下游研究的话，合成无疑是最上游的研究。不同领域的研究者依赖于其学科背景，有着迥异的合成手段，目前形成了多种体系的合成手段。但总的来讲，都可以归纳在两种范畴内：从上至下法和

由下至上法。从上至下法是指将一个块体材料利用物理、化学的方法减小其尺寸，使其最终成为纳米材料；由下至上法是指利用物理、化学的方法从无到有创造一个尺度在纳米领域的材料。材料的微加工是前者的一个典型代表，利用电子束或者刻蚀剂选择性消减材料的尺寸，这种方法能够可控地获得精细的结构，可以用来构筑集成电路、纳米阵列等，已经被广泛用在工业生产中。然而这种方法能够触及到的尺度有限，尤其对于尺寸小于50nm的设计显得难以控制。与之相对应，如今3D打印正快速发展，有望在未来实现由下至上纳米尺度材料的构筑。在由下至上法中，也有多种有效方法。气相沉积是一种被广泛应用的纳米材料设计方法，通过基底、模板、气源等参数的控制，利用物理或化学的方法，可以合成非常丰富的纳米材料和结构，制成新奇的纳米器件，探索新的物理现象。这两种合成方法是物理、材料、电子等领域研究中最常用的手段，因为其合成过程相对简单，操作较为模式化，易于理解，不需要过多的化学知识，因而研究者可以将研究重点放在材料的性能研究上。然而这两种方法适用的材料范围有限，并且对材料结构的控制能力有限。以物理气相沉积为例，往往需要耗费大量的能量蒸发昂贵的高纯度金属单质基底，并且无法实现三维纳米结构的构筑。因此尽管这些方法拥有无可替代的优点，人们还是需要对其他合成方法进行探索。

液相合成是千百年来材料制备的一种重要方法，纳米材料的液相合成是纳米化学的重要组成部分。基于对材料的化学研究，研究者希望从化学的角度解释并预测纳米结构的高度可控合成，这将有可能帮助研究者从原子/分子的层次指导设计新材料和新的结构，这种方法能够控制的尺度以及材料种类是其他方法难以企及的。到目前为止，几乎所有固态化合物都可通过液相合成的方法获得相应纳米材料，而且相当多的化合物都能实现其纳米结构的控制。无机材料的液相合成与有机反应不同，液相合成中具体晶体生长基元的化学结构较难确定，因而较难归纳、预测其详细的反应机理，所以尽管液相合成已经发展了很久，也没有形成类似有机化学反应机理的研究成果。人们对于晶体生长理论的研究已经有了几个世纪，然而在纳米材料的液相合成中，部分规律与传统的晶体生长理论有较大差别，这些成果是对于晶体生长理论的补充和新认识。随着纳米材料合成实例的不断积累，尽管目前人们还不能直接从原子分子的角度出发来解释所有现象，但大量经验性的规律和反应体系已经被发现，这也是本书的主要内容。

本书除了本章整体介绍了纳米材料的合成，后面的章节分别论述了贵金属及