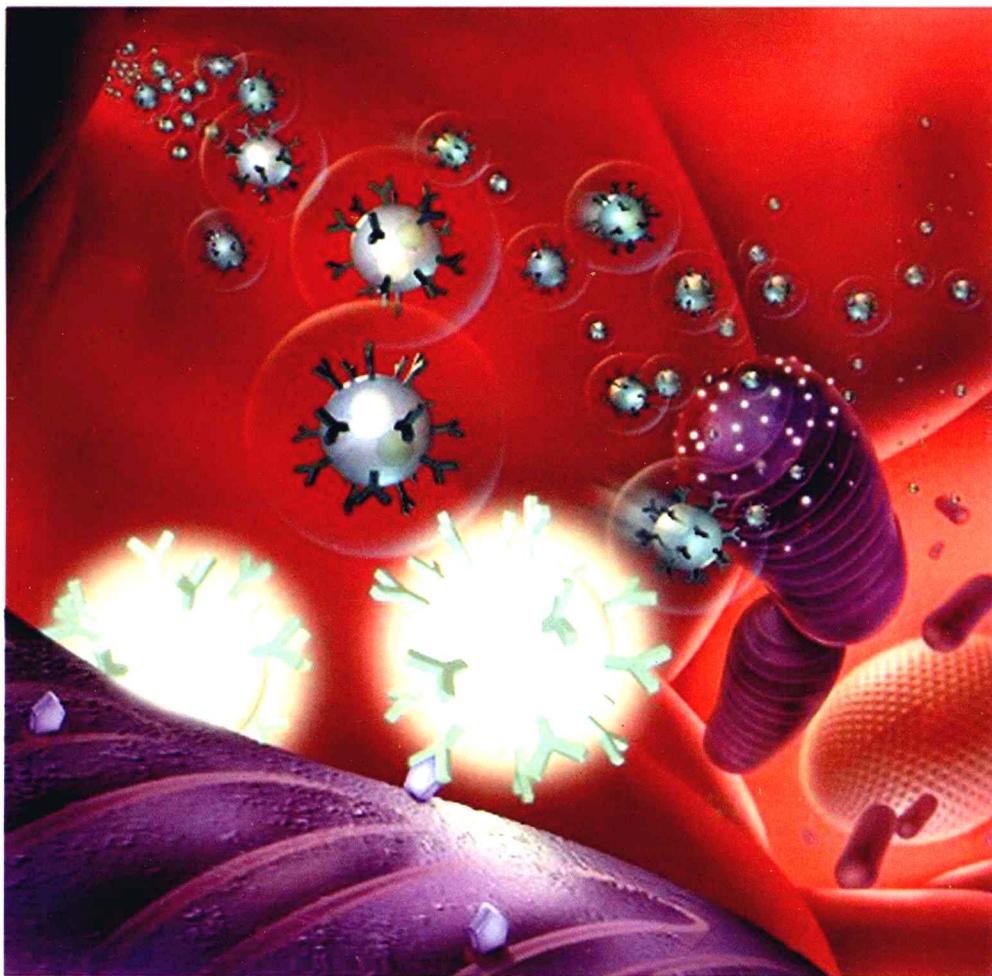




# 原理及应用

杨玉东 著



吉林人民出版社



# 原理及应用



物理与化学基础

# 生物医学纳米磁性材料原理及应用

杨玉东 著

吉林人民出版社

2005

### 图书在版编目(CIP)数据

生物医学纳米磁性材料原理及应用/杨玉东著.—长春:吉林人民出版社,2005.9  
ISBN 7-206-04790-4

I .生… II.杨… III.生物材料;纳米材料;磁性材料—临床应用  
IV.R318.08

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 112335 号

## 生物医学纳米磁性材料原理及应用

著 者:杨玉东

责任编辑:于二辉 封面设计:杨玉东 责任校对:宋志霞

吉林人民出版社出版 发行(长春市人民大街 7548 号 邮政编码:130022)

印 刷:长春市盛达印刷厂

开 本:787mm×1092mm 1/16

印 张:29.75 字数:836 千字

标准书号:ISBN 7-206-04790-4

版 次:2005 年 10 月第 1 版 印 次:2005 年 10 月第 1 次印刷

印 数:1-500 册 定 价:45.00 元

如发现印装质量问题,影响阅读,请与印刷厂联系调换。

## 前　　言

纳米技术今天几乎成了家喻户晓的名词，与纳米有关的研究领域和技术引起世界范围的广泛关注。在这些领域中，生物医学磁性纳米粒子作为靶向药物载体成为该领域研究的热门方向。在生物分离工程和生物医学工程中展现出独特的优势，特别在细胞分离、固定化酶、蛋白质和酶的分离纯化、免疫检测、靶向药物等应用领域中具有诱人的应用前景。

生物医学磁性材料研究的内容，涉及到物理学、化学、无机材料学、金属材料学、高分子物理、高分子化学、生物物理、生物化学、生理学、病理学、药物学、药剂学、基础与临床医学、解剖学等多门学科。生物医学材料在应用上为医学、药学、生物学等学科的发展提供了丰富的物资基础，反过来这些学科的进步也不断推动生物医学材料的进一步发展。

生物医学磁性材料作为一门涉及多种学科又有自己独立研究内容的新兴边缘学科得到了药学界、医疗界、生物学界、化学界、材料界乃至工业界的广泛重视。只是较系统、较全面介绍本学科的研究内容、理论、现状和进展的书籍很少。为促进生物医学磁性纳米材料的发展。本人出版了该书。

本书是作者在总结多年科研工作积累的基础上完成的，在理论上和技术上形成一个完整的体系。书中的理论主要是围绕磁性纳米材料的磁学特性进行了较深入探讨，在技术上对近年来出现的磁控靶向载体进行了系统的研究。

本人写本书的目的，首先是为高年级本科生及研究生的“生物医用磁性材料”课提供一本教学参考书，也为从事这一领域研究工作的科研工作者提供一本参考书。

本书内容如下：首先，详细介绍了纳米技术并简述了其发展历史；接下来的章节讨论了生物医用磁性纳米材料的种类、特性、磁学性能、稳定性和在各个领域的应用；随后的章节讨论了磁控靶向载体的合成，包括：磁性葡聚糖、磁性壳聚糖等常用的磁性纳米载体材料；最后一章介绍了磁控靶向药物—磁性阿霉素的合成方法。

由于作者水平有限，书中难免存在不妥之处，敬请读者批评指正。

杨玉东

2005年10月3

# 目 录

<b>第 1 章 纳米材料和纳米技术总论</b> .....	1
1. 1 纳米导论.....	1
1. 2 纳米科技.....	6
1. 3 纳米材料的分类.....	7
1. 4 纳米生物技术.....	10
1. 5 生物医用纳米磁性材料 .....	13
参考文献.....	17
<b>第 2 章 生物医用磁性载体的种类与特性</b> .....	19
2. 1 磁性液体磁性微粒与磁性载体.....	19
2. 2 磁性微粒的分类.....	20
2. 3 磁性靶向载体及其结构.....	20
2. 4 磁性纳米载体特征.....	21
2. 5 生物医用磁性载体.....	22
2. 6 尖晶石型 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的晶体结构.....	24
2. 7 磁性微粒的稳定性.....	28
2. 8 磁流体在交变磁场中的热效应.....	33
2. 9 磁场强化磁性液体自然对流传热的机理.....	35
参考文献.....	41
<b>第 3 章 磁性纳米材料的制备</b> .....	43
3. 1 磁性纳米微粒的制备.....	43
3. 2 磁性载体的制备.....	59
3. 3 磁性纳米颗粒的形成机理和晶粒粒度的影响因素.....	65
3. 4 反应条件和粒径、饱和磁化强度的关系.....	68
3. 5 磁性粒径大小和饱和磁化强度的关系.....	69
3. 6 磁性粒子的偶联方法.....	71
3. 7 磁性纳米粒子的表面修饰.....	71
3. 8 用磁性粒子修饰微球.....	98
参考文献.....	100
<b>第 4 章 氧化铁/葡聚糖的制备</b> .....	109

4.1 氧化铁/葡聚糖的研究现状	109
4.2 小核尺寸(5nm)氧化铁/葡聚糖制备及性能	112
4.3 小核尺寸(10~30nm)氧化铁/葡聚糖制备及性能	132
4.4 粒径大于50nm的氧化铁/葡聚糖磁性微球的合成	143
4.5 共沉积反应过程的影响因素及其调控	145
专题：葡聚糖含量的测量	161
参考文献	163
<b>第5章 氧化铁/壳聚糖的制备</b>	165
5.1 壳聚糖及其衍生物作为药物靶向载体的优点	165
5.2 甲壳素/壳聚糖	165
5.3 磁性壳聚糖的制备	169
专题：壳聚糖在靶向制剂中的研究进展	178
参考文献	184
<b>第6章 常用磁控载体的制备</b>	187
6.1 磁性淀粉微球的制备	187
6.2 磁性琼脂糖复合微球的制备	191
6.3 磁性聚乙二醇微球的合成	195
6.4 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /油酸的合成	201
6.5 硅烷偶联剂对磁性纳米微球的改性	206
6.6 氧化铁/脂肪酸的制备	211
6.7 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /EDTA复合纳米粒子的制备	217
参考文献	223
<b>第7章 生物医用磁性纳米材料的应用</b>	225
7.1 引言	225
7.2 磁性粒子在靶向药物中的应用	226
7.3 磁性载体在磁共振成像中的应用	236
7.4 磁性颗粒在生物分离和生物化学中的应用	250
7.5 磁性载体在固定化酶中的应用	256
7.6 蛋白质和DNA的分离、提纯与检测	259
7.7 在核酸杂交、扩增及测序等方面的应用	267
7.8 免疫层析技术	269
7.9 食品检测中应用	273
专题：	
1 磁共振靶向对比剂的原理	274
2 磁共振成像诊断药剂的传递方式	276
参考文献	282

<b>第 8 章 磁学导论</b>	291
8.1 引言	291
8.2 基本概念与基本定律	292
8.3 物质的宏观磁性	298
参考文献	319
<b>第 9 章 铁磁性材料的磁现象</b>	321
9.1 磁滞现象	321
9.2 磁的各向异性	323
9.3 磁畴	325
参考文献	326
<b>第 10 章 纳米磁性粒子的表征</b>	327
10.1 纳米磁性粉体粒度测试方法简述	327
10.2 X 射线结构分析	330
10.3 激光粒度分析法	338
10.4 光子相关光谱技术分析纳米颗粒	341
10.5 电镜观察法	343
10.6 扫描电镜(SEM)基础知识	351
10.7 穆斯堡尔谱	353
10.8 核磁共振	360
10.9 扫描隧道显微镜	364
10.10 近场光学显微镜	366
参考文献	368
<b>第 11 章 <math>\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{(Au, 活性炭)}</math> 复合微粒及其制备</b>	369
11.1 前言	369
11.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ 纳米粒子的制备	369
11.3 磁性活性炭的制备	378
专题:	
1 免疫金纳米晶的制备	384
2 金标免疫层析试纸的制备	386
3 金纳米壳球体的应用	387
参考文献	389
<b>第 12 章 磁共振靶向对比剂合成的初步研究</b>	391
12.1 引言	391
12.2 磁共振性靶向对比剂合成	392
参考文献	400

<b>第 13 章 Se/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Dex 磁性复合纳米粒子的制备</b>	401
13. 1 无机元素 Se 的抗癌和防癌作用	401
13. 2 Se/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Dextran 复合粒子的制备研究	404
13. 3 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Ca/Dextran 复合粒子制备的初步研究	409
参考文献	412
<b>第 14 章 磁控靶向药物-磁性阿霉素的合成</b>	413
14. 1 引言	413
14. 2 磁性药物表征方法	413
14. 3 磁控靶向药物-阿霉素	415
14. 4 模型药物 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @Dextran@BSA 纳米颗粒的合成	419
14. 5 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @Dextran@ADR@BSA 复合纳米靶向药物的制备	424
14. 6 阿霉素磁性毫微粒的制备及表征	431
14. 7 阿霉素磁性毫微粒包封率的测定及其体外释放性能	447
参考文献	457
<b>第 15 章 有机磁体-新世纪的新材料</b>	463
15. 1 有机磁性化合物概述	463
15. 2 纯有机磁性化合物	464
15. 3 含金属的有机磁性化合物	467
15. 4 多功能化的有机磁性材料	471
15. 5 展望	473
参考文献	474

# 第1章 纳米材料和纳米技术总论

## 1.1 纳米导论

纳米、纳米、纳米、纳米是一个长度单位。

据说，纳米是“在长度尺度上的一个有魔力的点，因为在该点处最小的人造器件与自然界的原子和分子结合在一起”。

实际上，“纳米技术热潮”正在席卷科学和工程的各个领域。人们正逐渐地意识到化学家、诺贝尔奖得主 Richard Smalley 的预言：“让我们拭目以待一下个世纪将令人难以置信，我们将通过逐个原子，在尽可能小的尺度上来合成物质，这些微小的纳米物质将使我们的工业和生活发生翻天覆地的变化。

最近，在美国国家科学基金会给总统科技政策办公室提交的一份报告中这样描述：“纳米科学和技术将在 21 世纪改变几乎所有人造物质的本质。而究竟是什么样的纳米物质将会改变我们生活呢？也许，阐述这些可能性的最好方法就是列出纳米技术有望影响的主要领域。

### 1、药剂

有可能创制出具有“细胞中的药房”的生物分子，它可以针对来自病变细胞的病变信号释放出抗癌的纳米粒子或化合物。

### 2、治疗的药物

目前，通过把一般药物简单地纳米化来生产新的固态药是有可能的。这些微小颗粒的高比表面积使它们能溶于通常微米级或更大的颗粒所不能溶的血液中。由于超过 50% 的新药配方可能是因溶解度的问题而不能投放市场，所以这种简单的药物纳米化的方法就为药物合成和应用开辟了新的广阔的可能性。

### 3、生物导弹

新药物用纳米制成“导弹体”，内填磁性材料，外涂有效药物成分。在给病人注射“生物导弹”的同时，医生还借助外敷磁粉等方法，在患者病灶区形成微小磁场，这样“生物导弹”在磁性相吸的原理下能击溃目标。

### 4、纳米机械人

未来的医疗世界，是靠人体内纳米级的医疗机械组件实现，他们犹如进入人体世界的一群伞兵部队，抗敌入侵并确保人体健康。纳米机械人约有 0.5~3 微米的长度，并由数个范围自 1~100 纳米等不同直径的组件所构成，主要的成份是以纳米级的碳原子构成的钻石成份所组成，因为碳原子的能量和化学成份较适合以这种形式存在之故。

### 5、DNA 标识和 RNA 片段

采用纳米粒子分析 DNA 已有可能通过在 DNA 序列上包覆金纳米粒子来实现。当这些金纳米颗粒置于互补的 DNA 中时，会发生交联(交配)现象，这使胶态金颗粒聚集，最后发生颜色的变化。现已建立了检测和帮助识别 DNA 样本的微型排列，这是通过制造拥有多达 10 万个不同的已知 DNA 序列的装置来实现的。当未知的目标 DNA 序列与任一 DNA 片段的排列相匹配时，交联(交配)就会发生，未知序列就可根据其在排列中的位置被识别。

### 6、信息储存

超细染料颗粒由于其颜色、应用范围和颜色牢固性的特点常常可生成较高质量的油墨。“纳米笔”(原子力显微镜探头)可以写出小至 5nm 的字。事实上，在现今的视听录像带和磁盘领域，纳米粒子也有了用武之地，因为录像带和磁盘是依赖于超细粒子的磁学和光学性质的。随着颗粒尺寸越来越小以及磁性矫顽力和光学吸收的可控性的发展将产生更进一步的进展，所以生产更高密度的存储介质应是可能的。

### 7、冷藏

在小尺度上，我们已经验证了熵的优势可在磁性粒子场的逆转中获得。因此，一旦施加磁场，磁性材料的熵就会发生变化，而如果保持隔热条件，磁场的应用会导致温度的变化。这种温度的变化(AT)是磁热效应，其大小依赖于磁化时的磁力矩、热容和温度。如果我们可以获得具有大磁力矩和足够矫顽力的纳米粒子，利用磁热效应的冷藏方法就可能具有实用价值。无需制冷流体(氟利昂，HFC 等)的磁性纳米粒子冰箱已吸引了许多研究者，如果它研究成功，就可能会给社会和环境带来巨大的好处。

### 8、化学/光学计算机

金属或半导体纳米粒子的二维或三维的有序排列显示出独特的光学和磁学性质，这些材料在电子工业的众多领域(包括光学计算机)中具有巨大的应用前景。

## 9、改良的陶瓷和绝缘体

¶

对纳米陶瓷粒子的压结会产生更有弹性的固体，显然，这是由于存在大量的晶粒边界。而压结技术的进一步发展有助于合成高密度的非孔材料，这些新材料可能在许多场合取代金属。

## 10、更坚硬的金属

纳米化的金属颗粒在压缩成固体后会展现出不同寻常的表面硬度，有时其硬度高达普通微晶金属的 5 倍。

## 11、薄膜前躯体

与在油墨中的应用相类似，当纳米液态金属胶体溶液用做喷涂涂料时可作为形成金属薄膜的前躯体使用。特别地，采用金—丙酮胶体已实现了银制品的镀金。

## 12、环境/绿色化学

●太阳能电池：带隙大小可调的半导体纳米粒子具有制备更加有效的太阳能电池的潜力，该太阳能电池既可用于光伏电池(电的生产)，也可用于水的裂解(氢的生产)。

●环境治理：光激发半导体超细粒子能产生有利于污染物氧化和还原的电子空穴对，以用于污水的净化。

●水的净化：在含水环境中，反应性的金属超细粉末(Fe, Zn)对氯烃化合物显示出高的反应活性，这导致了多孔金属粉末—沙膜在地下水处理方面的成功应用。

●相消吸附剂：纳米化的金属氧化物显示出固有的高表面反应活性和大表面积，并能强烈地化学吸附酸性气体和极性有机物。由于可离解的化学吸附是常见的，这些新材料就被称做“相消吸附剂”。它们可用于反化学和生物战，空气净化，以及有毒物质的焚化。

## 13、催化剂

成功的催化工艺过程经过 60 多年的发展，已形成了一个重要工业，它产生的经济效益至少占了国民生产总值(GDP)的 20%。纳米结构材料化学内涵的重要意义是指异相催化依靠于金属纳米粒子。其粒子尺寸(指作为衡量处于催化剂表面，可与反应物反应的金属原子部分的比例分布)和形貌(指可引起粒子表面反应活性增强的晶面、边缘、角、缺陷等)对催化性能影响的研究已经成为热门领域并将继续下去。

## 14、传感器

指通过低负荷压结法合成的半导体纳米粒子的多孔聚集体。这些材料保持了它们的高表面积，同时当它们吸附不同气体时，它们的电导性会发生变化。与普通工艺压结的粉末相比，由于该材料每单位质量吸附被检测气体（如二氧化硫）的量更多，因而电导性的变化更为明显。因此纳米粒子应用于传感技术具有相当大的优势。

## 15、容错的化学辅助构件

如果电子器件的尺寸继续快速地缩小下去，几十年后电子器件就将达到分子的大小。然而，当尺寸达到分子尺度或纳米尺度时，这些电子器件就成为量子力学意义上的物质，这意味着基于这些器件的物理学将发生巨大的变化。同时制造工艺也必将发生巨大的改变。一种设想是通过分子电子学实现这一转变，此时分子将不得不作为量子电子器件，并被合成和自组装成有用的电路。而近来的努力也已有所成就：例如，人们已测量了单一的固定苯-1, 4-硫醇分子的电性能。此外，实验合成了采用轮烷分子制作的分子开关。

## 16、纳米电极

纳米金属晶体可使用快速的电沉积法来生长，这是因为电沉积有很快的成核速率，并因此减缓了晶体（晶粒）的生长。像铁这样的磁性金属可形成具有软磁性的稠密固体（具有低矫顽力和高饱和磁化强度），这些材料非常适合用于变换器中。

## 17、改良的聚合物

纳米粉末加到聚合物基体中会产生神奇的影响。纳米粉末可以以超细颗粒，针状结构或板状形式存在。由于纳米粉末具有补强作用，因而聚合物的强度会大大增加。纳米粉末的补强机理目前还不清楚。然而，随着进一步的研究，对聚合物和塑料改进后的潜在结果是显而易见的。通过补强，我们有望得到更硬、更轻的材料，如耐磨轮胎、耐磨涂料、身体部件的替代品、阻燃塑料、金属替代品等等。

## 18、具有自清洁功能和特种颜色的涂料

当涂料掺杂了吸光性的纳米粒子如  $TiO_2$  时，涂料就有自清洁功能，这已得到验证。其机理与  $TiO_2$  在水中引起污染物的光氧化有关。粘附在涂料上的有机油脂类材料，会被纳米  $TiO_2$  因吸收太阳光而形成的电子空穴对氧化。这样，有机物就会从漆膜上被除掉。令人惊奇的是，该涂料本身不会受到这种强力氧化/还原对的影响，但这种涂料的寿命可能短于没有掺杂  $TiO_2$  的纳米粒子的涂料。

另一个有趣的发展是将纳米金粒子应用到涂料中，金纳米粒子特殊的光学性质会使涂料形成漂亮的金属状淡红色。

## 19、智能磁流体

磁流体是一种胶体溶液，它含有通过表面活性剂配体稳定的微小磁性粒子。自从 20 世纪 60 年代以来，磁流体已为人所熟知，它在真空密封，高黏度气闸和除污密封方面有着重要的应用。随着进一步改进，其他应用也会变得重要，如作为冷却流体、纳米轴承、磁控热导体以及磁性酸等应用于采矿业中的矿石分选以及废金属分离等。

## 20、更优异的电池

在锂离子电池中，纳米材料已被证明具有很大的优势。例如，富士公司的研究者发现把纳米锡晶体(7~10nm)放入由玻璃形成的无定形基质中就能产生被无定形氧化物网络包围的纳米锡晶岛，在这样的电极中可以保持电导性。这种纳米结构材料的优势在于在从锡中掺入和除去锂的过程中，玻璃的开放式结构有助于提供与体积膨胀有关的张力。而且，人们认为锡的纳米晶的特性会阻止形成对电池有害的 Li-Sn 合金体积相，纳米结构材料还有其他优点，如  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  和  $\text{NiO}$  的快速反应会形成期望的氧化物。Dragieva 和其合作伙伴已合成出了一系列的镍-金属-氢( $\text{Ni}-\text{M}-\text{H}$ )电池，他们是借助于氯化硼在水中的还原而形成镍纳米粒子来实现的。

总之，制备能形成高比表面积电极的金属纳米晶的能力有某些固有的优势，这一领域必将会进一步的进展。

## 21、安全与防护

高表面积的反应性纳米粒子作为相消吸附剂可用于清除化学和生物战中试剂的污染，这些吸附剂的使用已证明是非常有效的，它们能快速反应而几乎没有后续的问题。

利用固结的纳米晶的独特吸附性质，可以生产适用于毒物通过风媒和水媒传播的环境中的传感器。事实上在许多领域，通过纳米技术在电子学、光学、催化剂和吸附剂方面的进展可以实现国家的安全的增进。

## 22、小结

显而易见，纳米技术对社会、环境和整个世界有着巨大的潜在收益。在此对其中一些只做了简要的描述，但仍有一部分没有涉及。第 2~15 章将对生物医用纳米磁性材料及其在相关领域进行更详细的阐述。

## 1.2 纳米科技(尺度 1~100nm 物质的新领域)

对纳米技术进行多方权衡后，将纳米世界置于基础科学的范畴似乎是合适的。化学是研究原子和分子的，是一个研究的物质的尺寸普遍小于 1nm 的领域；而凝聚态物理涉及的是由无限的键合原子或分子排列所形成的尺寸大于 100nm 的物质，在这两个领域之间存在一个显著的断层。表 1.1 显示了这

个断层，这种断层指的是研究对象尺寸为 1~100nm 之间的粒子，或大约每个由  $10^6$  个原子或分子构成的粒子形成的领域。

表 1.1 化学、纳米粒子和凝聚态物理与物质尺度的关系

原子/分子	纳米粒子	凝聚态物理
1	$125$	$70\ 000$
		$6 \times 10^6$
		$\infty N^0$ 个原子
量子化学	1	10
		100
		$\infty$ 直径/nm
		固态物理学

在纳米尺度领域里，量子化学和传统的物理定律是不适用的。在强化学键存在的材料里，价电子的离域是广泛的，离域的程度随体系尺寸的不同而变化。这种效应，与由于尺寸变化而引起的结构变化协同作用，会导致依赖于尺寸不同的化学和物理性质。实际上，业已证明材料的很多性质依赖于纳米粒子的尺寸，这些性质包括磁性质、光学性质、熔点、比热容和表面反应性。此外，当这样的超细粒子固结为大尺寸的固体时，这些大块材料有时就会表现出一些新的性质(例如，塑性增强)。显而易见，一片巨大的新的科学领域诞生了。试想由两种、三种或更多种元素所组成的大量具有不同尺寸的粒子，它们在组成或尺寸上的每一种变化都可以产生不同的物理和化学性质。显然近乎无数的可能性已展现在人们面前。这片新的团簇/纳米相材料领域处于传统的化学和固体物理学领域之间，涉及电子学、天文学、数学和工程等众多学科。因此，必须对纳米科学领域进行跨学科研究以取得进展。重要的方面包括合成、物理性质和化学性质的研究，但目前最重要的是合成方面。然而，令人感兴趣的纳米粒子几乎都是在实验室里合成的(不同于天然形成)，有时它们会与氧气和水发生反应，而且很难形成单分散的状态。因而，在这一新的科学领域不断发展至能为造福人类之前，寻找创造性的反应合成法是非常重要的，它必须能得到产量达几克或千克的纯的材料。量子化学凝聚态物质对化学而言尤其重要的是表面能和表面形貌也依赖于尺寸，这可理解为物质固有的表面反应活性能够通过尺寸的变化而增强。此外，纳米晶体粉末巨大的表面积在许多方面影响了它们的化学性质。例如，一个 3nm 的铁粒子有 50% 的原子在表面上，而一个 10nm 的粒子只有 20% 的原子在表面上，一个 30nm 的粒子则仅有 5%。针对大部分表面原子有几种重要的分类，其中重要的一种考虑到这样一个事实，即这样的材料能与几乎相同化学计量的试剂发生化学反应。另一种衡量纳米晶体尺寸范围的方法是将纳米晶体与现实世界中其他的微小物质进行比较。图 1.2 比较了细菌、病毒、纳米晶和富勒烯( $C_{60}$ )分子的大小。请注意在相互的比较中，细菌的体积是最大的，这有助于人们理解一个杆状仙人掌细菌可容纳一百万个 5nm 的粒子这一概念。这些图有助于说明一点，即纳米晶体，特别是在 1~100nm(100~70 000 个原子)范围内的纳米晶体，是一座介于分子和凝聚态物质之间的桥梁。在这样的尺度范围内，物质的性质会因大小的变化而发生改变。对于像 ZnO、CdS 和 Si 这样的半导体来说，其带隙(使一电子从价态跃迁到导态所需的能量)会发生变化。在某些情况下，如果带隙处于可见光范围内，这种现象就意味着在 1~10nm 范围内颜色会随尺寸的变化而变化。此外，熔点也会在这个尺寸范围内发生变化，比热容也一样。对 Fe、Co、Ni、 $Fe_3O_4$  等磁性材料而言，磁学性能也依赖于尺寸。特别地，使颗粒内磁场反转的矫顽力(或“磁性记忆”)也取决于尺寸。此外，颗粒内在磁场的强度也依赖于尺寸。

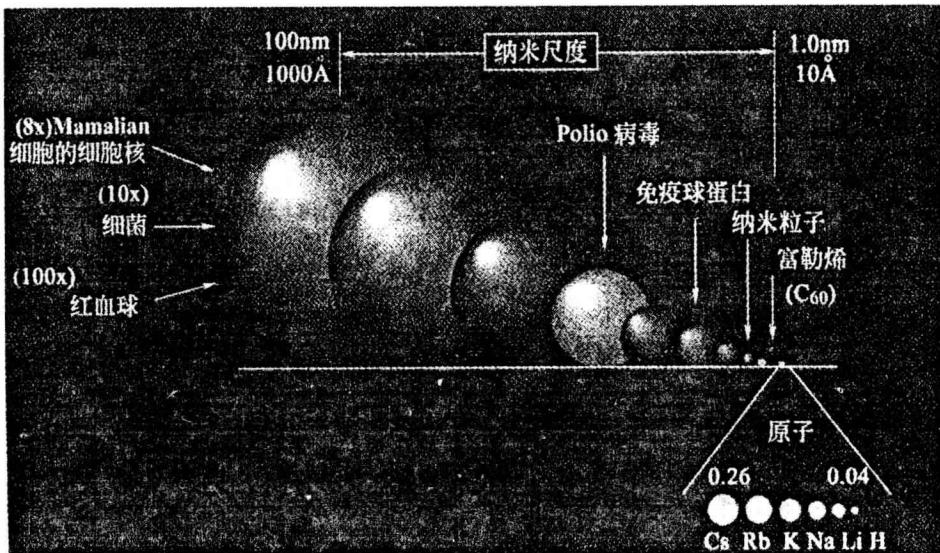


图 1.1 纳米晶与细菌和分子之间尺度的比较

### 1.3 纳米材料的分类

如果我们想像元素周期表是“上帝赐予我们的一个谜”，它是一个拥有新的固体材料的巨大宝箱，我们就会明白这在纳米粒子领域意味着什么。每种已知的物质和每种待发现的材料将因尺寸不同而具有一些新的性质。光学性质、磁性质、熔点、比热容和晶体形貌都会受到影响，这是因为纳米材料充当了分子和凝聚相之间的桥梁。新的发现和应用的潜力是非常大的。数以千计的在常温和常压下为固态的物质可划分为金属、陶瓷、半导体、复合物和聚合物。它们可被进一步区分为生物材料、催化材料、涂料、玻璃、磁性和电子材料。所有这些物质具有各种各样的性质，而当它们以纳米粒子形式出现时，将呈现出另一些新的特性。这种可能性是无穷无尽的。但纳米材料的合成是首要的前提条件。纯度、单分散性、配位和其他化学性质及处理是重要的。因此，如果这个新领域要蓬勃发展，那么化学和化学家在其中应当起主导作用。

最后说明一点，由于纳米材料领域在不断向前发展，使用了很多名称和术语。因而对它们给出一些严格的定义是很重要的。

#### 1、团簇

多达 50 个单元(原子或反应性分子)的集合。团簇化合物是指被配体外壳包围的那部分，配体外壳能够隔离分子(稳定的，可隔离的，可溶的)。

原子团簇是一类新发现的化学物种，是在 20 世纪 80 年代才出现的，原子团簇是指几个至几百个原子的聚集体(粒径小于或等于 1nm)，如  $\text{Fe}_n$ 、 $\text{Cu}_n\text{S}_m$ 、 $\text{C}_n\text{H}_m$ (n 和 m 都是整数)和碳簇( $\text{C}_{60}$ 、 $\text{C}_{70}$  富勒烯)等。

原子团簇研究是多学科的交叉，是跨合成化学、化学动力学、晶体化学、结构化学、原子簇化学等化学分支，又是跨原子、分子物理、表面物理、晶体生长、非晶态等物理学分支，也和星际分子、矿岩成因、燃烧烟粒、大气微晶等交叉。

原子团簇不同于有特定大小和形状的分子、分子间以弱的结合力结合的松散分子团簇和周期性很强的晶体，原子团簇的形状可以是多种多样的，它们尚未形成规整的晶体，除了惰性气体外，它们都是以化学键紧密结合的聚集体。

原子团簇可分为一元原子团簇、二元原子团簇、多元原子团簇和原子簇和原子簇化合物。一元原子团簇包括金属团簇（如  $\text{Na}_n$ 、 $\text{Ni}_n$  等）和非金属团簇。非金属团簇可分为碳簇（如  $\text{C}_{60}$ 、 $\text{C}_{70}$  和富勒烯等）非碳簇（如  $\text{B}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{S}$ 、 $\text{Si}$  簇等）。二元原子团簇包括  $\text{In}_n\text{P}_n$ 、 $\text{Ag}_n\text{Sn}_n$  等。多元原子团簇有  $\text{V}_n(\text{C}_6\text{H}_6)_n$  等。原子簇化合物是原广团簇与其他分子以配位化学键结合形成的化合物。

绝大多数原子团簇的结构不清楚。但已知有线状、层状、管状、洋葱状、骨架状、球状等等。原子团簇有许多奇异的特性，如极大的比表面使它们具有异常高的化学活性和催化活性、光的量子尺寸效应和非线性效应、电导的几何尺寸效应、 $\text{C}_{60}$ 掺杂及掺包原子的导电性和超导性、碳管和碳葱的导电性等等。

## 2、胶体

含  $1\sim 1000\text{nm}$  范围内粒子的稳定的液相。胶体颗粒是尺寸为  $1\sim 1000\text{nm}$  的颗粒。

既不是大块的固体，又不是分子分散的液体，而是具有两相的微不均匀的分散体系。胶体的特点：

(1) 最大比表面，界面现象重要。一般情况下，比表面指单位体积物体所具有的表面积，即  $1\text{cm}^3$  物体分散后所具有的面积  $\text{m}^2/\text{cm}^3$ 。有时，比表面指单位质量物体所具有的表面积，即  $\text{m}^2/\text{g}$ 。边长为  $1\text{m}$  的立方体的比表面为  $6\text{m}^2/\text{m}^3$ 。但当边长为  $1\sim 10^9\text{m}$  时，其比表面为  $6\times 10^9\text{m}^2/\text{m}^3$ 。这种巨大的表面和表面能使胶体体系具有很强的吸附能力，可以用以制造各种吸附剂和催化剂；同时，使体系具有缩小表面的趋势，具有很强的吸附能力。

(2) 最强烈的尺寸效应，这种效应是和胶体的尺寸大小而不是与其表面有关的。如光散射、电磁特性、力学特性等。

## 3、纳米粒子

$1\sim 100\text{nm}$  范围内的固体粒子，可以是非晶体、微晶聚集体或微单晶。

当小粒子尺寸进入纳米量级( $1\sim 100\text{nm}$ )时，其本身具有量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应，因而展现出许多特有的性质，在催化、滤光、光吸收、医药、磁介质及新材料等方面有广阔的应用前景，同时也将推动基础研究的发展。如 20 世纪 60 年代，Ryogo Kugo 等人指出，金属超微粒子中电子数较少，因而不再遵守 Fermi 统计，小于  $10\text{nm}$  的纳米微粒强烈地趋向于电中性，这就是 Kugo 效应。它对微粒的比热容、磁化强度、超导电性、光和红外吸收等均有影响。正因为如此，有人试图把纳米微粒与基本粒子、原子核、原子、分子、大块物质、行星、恒星和星系相提并论，认为原子簇和纳米微粒是由微观世界向宏观世界的过渡区域，许多生物活性由此产生和发展。

## 4、纳米晶