

好的，这是根据您提供的文档内容，为每个习题的每个小问扩展后的答案，旨在满足每题约9分钟的作答时间要求。

习题1

1. 简述纳米材料的定义和分类。

定义：纳米材料是指在三维空间中至少有一个维度处于纳米尺度（1-100纳米）范围，或由它们作为基本单元构成的材料。在这个尺度下，材料往往会表现出与常规宏观块体材料截然不同的物理、化学和生物学特性。

分类：通常根据其维数进行分类：

- **零维纳米材料：**在三维空间均在纳米尺度，如纳米颗粒、量子点、纳米团簇。
- **一维纳米材料：**在二维方向处于纳米尺度，如纳米线、纳米棒、纳米管。
- **二维纳米材料：**在一维方向处于纳米尺度，如纳米薄膜、纳米片、石墨烯。
- **三维纳米材料：**由上述纳米基本单元构成，在三维空间都具有宏观尺寸，但内部具有纳米结构，如纳米复合材料、纳米多孔材料。

2. 纳米材料有哪些不同于常规块体材料的性质？

纳米材料因其小尺寸效应和表面效应，展现出许多独特性质：

- **力学性质：**强度和硬度显著提高，例如纳米陶瓷可能具备超塑性。
- **热学性质：**熔点显著降低，例如块体金的熔点为1064°C，而2纳米金颗粒的熔点约为300°C。
- **光学性质：**具有尺寸依赖的光学特性，如金纳米颗粒呈现红色而非金色的光泽；半导体量子点的发光颜色随尺寸变化。
- **电学性质：**可能出现量子隧穿效应和库仑阻塞效应，电导行为不再完全遵循欧姆定律。
- **磁学性质：**可能出现超顺磁性，即在小尺寸下，热扰动足以使磁矩随机翻转，失去剩磁。
- **化学性质：**反应活性极高，因其巨大的比表面积提供了更多的活性位点。

3. 与常规块体材料相比，纳米微粒的熔点、烧结温度发生变化的原因是什么？

主要原因在于**表面效应**。随着材料尺寸减小到纳米级，表面原子数与体相原子数之比急剧增大。这些表面原子由于配位数不足，具有更高的能量（即表面能），处于不稳定状态。这种高的表面能使得原子在较低的温度下就能获得足够的能量开始迁移和熔化，从而导致熔点和烧结温度显著降低。这类似于一个小冰粒比一块大冰块融化得更快，因为小冰粒有更高比例的表面分子暴露在热环境中。

4. 什么是团簇？谈谈它的分类。

定义：团簇是由几个至上千个原子、分子或离子通过物理或化学结合力组成的相对稳定的微观或亚微观聚集体，其尺寸通常小于1纳米，是介于单个原子/分子与宏观固体之间的物质结构新层次。

分类：

- **按组成成分：**可分为金属团簇（如 Na_n , Au_n ）、半导体团簇（如 Cd_nSe_m ）、惰性气体团簇、碳团簇（如 C_{60} , C_{70} ）和分子团簇等。
- **按键合方式：**可分为共价键团簇（如硅团簇）、金属键团簇（如钠团簇）、范德华力团簇（如氩团簇）和离子键团簇。
- **按“幻数”稳定性：**某些特定原子数的团簇特别稳定，这些原子数称为“幻数”，例如 C_{60} 就是一个典型的幻数团簇。

5. 纳米材料的基本结构单元有哪些？

纳米材料的基本结构单元是构成所有纳米材料和器件的基石，主要包括：

- **零维单元：**纳米颗粒、量子点、纳米团簇。
- **一维单元：**纳米线、纳米棒、纳米管（如碳纳米管）、纳米带。
- **二维单元：**纳米薄膜、纳米片、石墨烯、二维过渡金属硫化物（如 MoS_2 ）。这些基本单元可以通过自下而上的组装或自上而下的加工，形成更复杂的纳米结构或宏观的纳米材料。

习题2

1. 简述纳米材料的四大效应及其定义和内涵。

- **表面效应：**指纳米粒子的表面原子数与总原子数之比随粒径变小而急剧增大，材料的物理化学性质随之发生显著变化的现象。表面原子具有不饱和键和高表面能，导致纳米材料活性高、催化性能好，但也易团聚。
- **小尺寸效应：**当纳米材料的尺寸与光波波长、德布罗意波长、超导态相干长度等物理特征尺寸相当或更小时，晶体周期性的边界条件被破坏，声、光、电、磁、热、力学等宏观物理性质均会发生变化。例如，纳米金属颗粒对光的吸收显著不同，失去金属光泽。
- **量子尺寸效应：**当粒子尺寸下降到某一值时，金属费米能级附近的电子能级由准连续变为离散能级，半导体和绝缘体的能隙变宽的现象。这导致纳米材料在光学吸收和发射光谱上产生蓝移，并在电学上表现出与尺寸相关的导电行为，甚至出现绝缘性。
- **宏观量子隧道效应：**微观粒子具有贯穿势垒的能力称为隧道效应。一些宏观量，如纳米颗粒的磁化强度、磁通量、电荷等也具有隧道效应，它们可以穿越宏观系统的势垒而产生变化。这是未来微电子器件的基础，也解释了超细镍颗粒在低温下保持超顺磁性的原因。

2. 解释纳米材料在热力学上不稳定的原因，尝试举例说明纳米材料独特的热力学性质的实际应用。

原因：纳米材料具有巨大的比表面积和极高的表面能，根据热力学最小自由能原理，系统会自发地向降低表面能的方向演变。因此，纳米颗粒倾向于通过**团聚**（Agglomeration）来减少表面积，从而使系统处于能量更低、更稳定的状态。这种高表面能驱动的团聚趋势使得纳米材料在热力学上处于亚稳态或不稳定状态。

实际应用举例：

- **低温烧结：**利用纳米粉体烧结温度低的特点，可以在远低于传统陶瓷烧结温度下制备高性能陶瓷器件，节省能源，并避免高温导致晶粒粗化。例如，纳米氧化锆粉体可在约1300°C烧结致密，而微米级粉体需要1600°C以上。
- **高效催化剂：**纳米催化剂（如铂、钯纳米颗粒）的高表面能和活性使其在化学反应中具有极高的催化效率。尽管它们本身不稳定易团聚，但通过将其负载在稳定的载体（如活性炭、氧化铝）上，可以最大限度地保持其高活性和稳定性，广泛应用于汽车尾气净化和化工合成。

3. 思考纳米材料的电导行为与常规的块体材料电导行为相比有哪些特点。

与常规块体材料（电导率通常为材料常数）相比，纳米材料的电导行为呈现出显著的尺寸和结构依赖性：

- **量子限域与尺寸效应：**对于半导体纳米材料，量子尺寸效应导致能隙变宽，使其导电行为发生改变，甚至从导体/半导体变为绝缘体。
- **弹道输运：**在一维纳米材料（如短而完美的碳纳米管）中，电子的平均自由程可能超过样品长度，电子输运无散射，表现为量子电导，电阻与长度无关。
- **界面散射主导：**在纳米薄膜或纳米线中，尺寸限制导致电子被表面/界面散射的几率大增，这种散射会降低电导率。薄膜越薄，电导率越低。
- **库仑阻塞效应：**在极小的纳米颗粒或量子点中，单个电子的隧穿会因静电能的变化而被阻止，需要外加电压克服这一能垒，导致在低偏压下无电流通过，这种现象可用于制造单电子晶体管。

4. 纳米材料往往具有特殊的光学性质，请分别从能带结构和晶体结构来阐述纳米材料发射光谱发生蓝移的现象。

- **从能带结构角度：**对于半导体纳米材料，量子尺寸效应起主导作用。当颗粒尺寸减小到激子玻尔半径以下时，载流子（电子和空穴）的运动受到空间限制，导致动能增加，从而使有效的能隙（Eg）增大。根据公式 $E = hc/\lambda$ ，发射光子的能量（E）与能隙成正比，与波长（λ）成反比。因此，能隙增大导致发射光谱向高能量（短波长）方向移动，即发生**蓝移**。
- **从晶体结构角度：**纳米材料通常存在大量的晶格缺陷、表面态和内部应力。这些晶体结构的不完整性会引入新的能级或改变能带结构。在某些情况下，表面态可能捕获载流子，导致辐射复合发生在更高的能级上；或者内部应力使晶格常数减小，同样会导致能隙增大，从而引起发射光谱的蓝移。

5. 思考纳米材料与宏观块体材料不同的微观及宏观特性的本质原因。

本质原因在于纳米尺度下表面效应和量子效应的凸显。

- 在微观层面，随着尺寸减小，表面原子比例急剧增加，这些原子的配位不全、能量高、振动模式不同，从根本上改变了材料的化学键合状态和电子结构。
- 同时，当尺寸小到与电子德布罗意波长等物理特征尺度相当时，连续的能带结构离散化为分立的能级（量子尺寸效应），电子输运方式也发生改变。
- 这些微观上的根本性变化，通过累积和协同作用，最终在宏观上表现为块体材料所不具备的独特力学、热学、电学、磁学和光学性质。可以说，纳米材料是连接微观原子/分子与宏观物质的桥梁，其性质由表面和量子物理所主导。

6. 举例说明纳米材料在日常生活中的应用，并解释其背后的科学原理。

• 应用1：防晒霜中的二氧化钛/氧化锌纳米颗粒

- 原理：利用其量子尺寸效应和高比表面积。纳米化的 TiO_2/ZnO 对紫外线的吸收和散射能力极强，同时因其颗粒细小，涂抹在皮肤上是透明的，用户体验好。其宽能隙特性使其主要吸收紫外线而非可见光。

• 应用2：荷叶效应自清洁涂层

- 原理：利用纳米材料构筑的微观粗糙结构。在荷叶表面，微米级的乳突上覆盖着纳米级的蜡质晶体，形成二元结构。这种结构能极大减少水滴与叶面的接触面积，使水接触角极大，水滴极易滚落并带走表面的灰尘，从而实现自清洁。

• 应用3：纳米银抗菌袜/冰箱

- 原理：利用纳米银的高表面活性和小尺寸效应。纳米银颗粒能缓慢释放银离子，银离子可以强烈地吸引细菌中酶蛋白的巯基，并迅速结合，使酶丧失活性，导致细菌死亡。其纳米尺寸使其能更有效地接触和穿透细菌细胞壁。

习题3

1. 纳米材料的物理性能主要包括哪些？试总结纳米材料与传统材料相比哪些物理性质参数存在区别。

主要包括：力学性能、热学性能、电学性能、磁学性能和光学性能。

存在区别的参数总结：

- 力学：硬度、强度、韧性、弹性模量（通常强度和硬度显著提高）。
- 热学：熔点、烧结温度、热容、热膨胀系数、热导率（熔点显著降低是突出特点）。
- 电学：电导率、电阻温度系数、介电常数（可出现绝缘化、量子电导等反常现象）。
- 磁学：饱和磁化强度、矫顽力、磁化率（可出现超顺磁性，矫顽力先增后减）。
- 光学：吸收光谱、发射光谱、荧光效率、非线性光学效应（光谱位置和强度强烈依赖尺寸）。

2. 哪些原因可能导致纳米材料的反常Hall-Patch关系？

Hall-Petch关系描述了多晶材料强度随晶粒尺寸减小而增加的正比关系。但在纳米晶材料（尤其是 $<20-30\text{ nm}$ ）中，常出现强度随晶粒减小而降低的“反”Hall-Petch关系。主要原因包括：

- 晶界滑移：当晶粒非常小时，晶界体积分数极高，变形机制从晶粒内部的位错运动主导，转变为晶界区域的滑移主导，导致材料软化。
- 位错机制失效：纳米晶内部空间狭小，难以产生和容纳位错，传统的位错增殖和滑移机制被抑制。
- 扩散蠕变：在室温或较低温度下，基于原子快速扩散的蠕变机制可能被激活，成为主要变形机制，导致塑性流动。
- 三叉晶界处的应力集中和孔隙的存在也可能削弱材料。

3. 纳米材料的熔点与粒径之间的关系是什么？举例解释说明。

纳米材料的熔点随粒径的减小而降低。关系式（定性）： $T_m(r) = T_{m_0} \left(1 - 2\gamma / (\rho L r)\right)$ ，其中 $T_m(r)$ 是纳米颗粒熔点， T_{m_0} 是块体熔点， γ 是表面能， ρ 是密度， L 是熔化潜热， r 是颗粒半径。可见 r 越小， $T_m(r)$ 越低。

举例：块体金的熔点为 1064°C 。当金颗粒尺寸减小到 10 nm 时，熔点约为 1000°C ；当减小到 2 nm 时，熔点可降至约 300°C 。这是因为小颗粒表面原子比例高，表面原子由于键合力不饱和而更“活跃”，在较低温度下其晶格振动就足以破坏长程有序，从而引发熔化。

4. 纳米材料的吸收光谱发生红移和蓝移的原因分别有哪些？

- 蓝移（向短波方向移动）的主要原因：

1. **量子尺寸效应**：对半导体纳米材料，尺寸减小导致能隙变宽，吸收边蓝移。
 2. **表面效应**：尺寸减小导致表面张力增大，产生晶格收缩，也可能使能隙增大，导致蓝移。
 3. **缺陷减少**：某些制备方法可能产生缺陷更少、结晶度更高的纳米晶，缺陷能级的消失会导致吸收边蓝移。
- 红移（向长波方向移动）的主要原因：
1. **量子限域斯塔克效应**：在外电场或内建电场作用下，能带会发生倾斜，导致有效能隙减小，吸收红移。
 2. **表面态和缺陷态**：纳米材料表面存在的大量悬挂键和缺陷会形成位于带隙中的表面态/缺陷态，可能产生能量低于带隙的吸收。
 3. **介电限域效应**：纳米颗粒与周围介质介电常数差异导致电场在颗粒内增强，影响激子行为，可能引起红移。
 4. **颗粒间耦合**：当纳米颗粒聚集时，它们的电子波函数发生重叠，使能级分裂和展宽，可能导致吸收带红移和展宽。
 5. **表面等离子共振**：对于金属纳米颗粒（如金、银），其吸收峰位置依赖于尺寸、形状和周围介质。通常，尺寸增大或聚集会导致等离子共振吸收峰红移。

5. 纳米材料的压电特性产生的本质是什么？试总结目前常见的纳米压电材料有哪些及它们的结构与特性。

本质：压电效应产生的本质是晶体结构的**非中心对称性**。当对这类晶体施加机械应力时，其正负电荷中心会发生相对位移，从而在晶体两端产生等量异号电荷（正压电效应）。反之，施加电场则会产生机械形变（逆压电效应）。

常见的纳米压电材料：

- **氧化锌**：

- **结构**：六方纤锌矿结构，具有非中心对称的P6₃mc空间群。
- **特性**：压电常数d₃₃较高，生物相容性好，易于合成为一维纳米线/阵列，广泛应用于纳米发电机、压电场效应晶体管和传感器。

- **锆钛酸铅**：

- **结构**：钙钛矿结构，通过Zr/Ti比例调节处于非中心对称的铁电相。
- **特性**：具有极高的压电系数和机电耦合系数，是传统压电陶瓷的代表。纳米颗粒或薄膜用于高性能执行器、换能器和存储器。

- **氮化铝**：

- **结构**：与ZnO类似的纤锌矿结构。
- **特性**：高声波传播速度、高电阻率和良好的热稳定性，其纳米薄膜是微机电系统声学谐振器和滤波器的主流材料。

- **聚偏氟乙烯及其共聚物**：

- **结构**：经拉伸和极化处理后，其晶体相为非中心对称的β相。
- **特性**：柔韧性好、易于加工成膜、化学稳定性佳。纳米纤维膜或复合物在柔性可穿戴能量收集器和传感器中应用前景广阔。

6. 什么是巨磁阻效应？目前哪些材料或结构存在巨磁阻效应？

定义：巨磁阻效应是指在一定磁场作用下，材料的电阻发生急剧变化的物理现象，其变化率远高于传统的磁阻效应。

存在GMR的材料或结构：

- **金属磁性多层膜**：如Fe/Cr、Co/Cu等周期性交替沉积形成的结构。当相邻铁磁层的磁化方向在外磁场下从反平行变为平行时，电阻显著下降。这是最早发现GMR的体系。
- **自旋阀结构**：通常由钉扎层/间隔层/自由层构成，仅需较小磁场即可改变自由层磁化方向，实现电阻变化，广泛应用于硬盘读写磁头。
- **颗粒膜**：将磁性金属颗粒（如Co、Fe）镶嵌在非磁性金属基质（如Cu、Ag）中，颗粒间的隧穿磁阻效应

可导致GMR。

- **钙钛矿锰氧化物**: 如 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, 其GMR与双交换作用以及电荷、自旋、轨道序的耦合相关, 常被称为庞磁阻。

- **某些半金属和稀磁半导体**也具有显著的磁阻效应。

习题4

一、名词解释

- **自组装**: 是指基本结构单元(分子、纳米材料等)在没有外部干预的情况下, 通过非共价相互作用(如氢键、范德华力、疏水作用等)自发地组织成一个有序、稳定的结构的过程。
- **超分子**: 是指由两种或两种以上分子通过分子间作用力(非共价键)组装形成的复杂而有组织的实体, 其特性不同于单个组分分子。
- **吸附**: 是指流体(气体或液体)中的组分(吸附质)在固体或液体表面(吸附剂)上富集的现象。
- **非电解质**: 是指在水溶液或熔融状态下不能电离成离子, 因而不能导电的化合物, 如蔗糖、甘油等。
- **光催化效应**: 是指光催化剂(如 TiO_2)在光照射下, 吸收光子生成电子-空穴对, 这些载流子迁移到表面并驱动氧化还原反应, 从而降解污染物或分解水的现象。
- **晶体缺陷**: 是指晶体内部周期性结构被破坏的区域, 包括点缺陷(空位、间隙原子)、线缺陷(位错)、面缺陷(晶界、堆垛层错)和体缺陷(孔隙)。
- **表面缺陷**: 特指存在于材料表面的不完整性, 如台阶、扭折、吸附原子、空位等, 这些位点通常具有较高的化学反应活性。
- **团聚**: 是指纳米颗粒由于巨大的比表面积和表面能, 通过范德华力或化学键作用相互吸引、聚集, 形成二次颗粒的现象, 这会降低其纳米效应。

二、简答题

1. 简述自组装的特点与作用机理。

特点:

1. **自发性**: 过程由系统本身驱动, 无需外部强制。
2. **有序性**: 最终形成结构有序的组装体。
3. **基于分子识别**: 组装单元之间通过特定的、互补的相互作用进行识别和结合。
4. **动态可逆性**: 非共价键允许组装体在错误组装后进行自我校正。
5. **协同性**: 多个弱相互作用的加和产生强的、方向性的结合力。

作用机理: 核心是**非共价键相互作用**, 主要包括: 氢键、范德华力、 $\pi-\pi$ 堆积、静电相互作用、疏水作用以及配位键等。这些作用力在空间和能量上具有互补性和协同性, 引导基本单元精确地定位和定向, 最终形成能量最低的稳定有序结构。

2. 结合实际与阅读资料, 简述一种自组装过程及其有关机理。

过程: 金表面烷基硫醇自组装单层膜的形成。 **简述**: 将洁净的金基底浸入烷基硫醇的乙醇溶液中, 一段时间后取出, 金表面即形成一层致密、高度有序的单分子膜。 **机理**:

1. **化学吸附**: 硫醇分子末端的巯基与金原子之间形成强的S-Au共价键, 这是一个快速、不可逆的锚定过程。
2. **链间相互作用**: 烷基链之间的范德华力驱动链与链之间相互靠拢, 紧密排列。
3. **有序化**: 为了最大化范德华相互作用并使系统能量最低, 烷基链会从初始的无序状态逐渐调整为其倾斜的、全反式的有序构象, 最终形成结晶状的单层结构。

3. 简述纳米材料的吸附分类及其各自机理。

- **物理吸附**: 由分子间作用力(范德华力)引起。作用力弱, 吸附热小, 无选择性, 可形成多分子层, 通常低温下发生, 过程可逆。如活性炭吸附气体。
- **化学吸附**: 由化学键力(共价键、离子键)引起。作用力强, 吸附热大, 有选择性, 只能是单分子层, 通常需要活化能, 不可逆或难以脱附。如金属纳米颗粒吸附氧气。
- **交换吸附**: 吸附剂表面的离子与溶液中的同号离子发生交换。常见于离子交换树脂和粘土矿物。

• **特异性吸附**: 除静电引力外, 还存在某种特定的化学作用 (如配位作用) 的吸附。如重金属离子在氧化物表面的吸附。

4. 简述五种纳米贵金属催化剂及其应用。

• **铂**: 用于燃料电池的阴极氧还原反应和阳极氢氧化反应; 汽车尾气净化。

• **钯**: 用于交叉偶联反应 (如Suzuki, Heck反应) 催化C-C键形成; 烯烃、炔烃的加氢反应。

• **金**: 在低温下催化一氧化碳氧化反应; 乙烯氢化反应; 传感器。

• **铑**: 用于汽车三元催化剂中氮氧化物还原; 乙酸合成。

• **银**: 作为环氧乙烷生产的催化剂; 也具有广谱抗菌应用。

5. 简述纳米材料在光催化中的应用与机理。

应用: 污染物降解 (如降解有机染料、酚类) 、水分解制氢、二氧化碳还原为燃料、抗菌消毒、自清洁表面。**机理** (以 TiO_2 为例) :

1. **光生载流子**: 能量大于或等于 TiO_2 带隙 ($\sim 3.2 \text{ eV}$) 的光子被吸收, 产生电子-空穴对 (e^-/h^+)。

2. **载流子迁移与复合**: e^- 和 h^+ 迁移到催化剂表面, 部分在体内或表面复合。

3. 表面氧化还原反应:

• 空穴 (h^+) 具有很强的氧化性, 能直接氧化有机物, 或与表面吸附的 H_2O 反应生成强氧化性的·OH自由基。

• 电子 (e^-) 具有还原性, 可与表面吸附的 O_2 反应生成· O_2^- 超氧自由基等活性氧物种。

4. 这些活性物种 (特别是 h^+ 和·OH) 能无选择性地氧化分解绝大多数有机污染物为 CO_2 和 H_2O , 或实现水的分解。

6. 简述纳米金属氧化物表面形成羟基的原因。

纳米金属氧化物表面形成羟基 (-OH) 的主要原因是在空气中与**水分子**发生作用。

1. 纳米金属氧化物表面存在大量不饱和配位的金属原子和氧原子, 能量高。

2. 这些表面位点极易吸附空气中的水分子。

3. 吸附的水分子会发生解离吸附: 水分子中的氧原子与表面金属原子键合, 而两个氢原子则与表面的一个晶格氧原子结合, 形成两个表面羟基 (M-OH)。这种表面羟基化使金属氧化物具有亲水性, 并且这些羟基是进一步进行表面修饰、功能化和作为催化反应活性位点的基础。

7. 简述对碳纳米管进行功能化修饰的过程。

功能化旨在改善CNTs的分散性和相容性, 并赋予新功能。主要过程包括:

1. 共价功能化:

• **酸化处理**: 在浓 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 混合液中回流, 在CNTs侧壁和端口引入羧基、羟基等官能团。

• **衍生化**: 利用羧基与 SOCl_2 反应生成酰氯, 再与胺类或醇类化合物反应, 接上目标分子 (如聚合物、生物分子)。

• **侧壁直接反应**: 通过环加成、氟化等反应在完美 sp^2 碳骨架上直接引入官能团。

2. 非共价功能化:

• 利用表面活性剂、聚合物或生物大分子通过 $\pi-\pi$ 相互作用、疏水作用等包裹在CNTs表面, 不破坏其本征结构。

8. 简述一个纳米材料缺陷构筑的实例。

实例: 在二氧化钛中构筑氧空位缺陷。 **过程**: 将白色的 TiO_2 纳米颗粒 (如P25) 在惰性 (如Ar) 或还原性 (如 H_2) 气氛中, 于一定温度 (如400-600°C) 下进行热处理。 **结果与机理**: 热处理使 TiO_2 晶格中的部分氧原子脱出, 形成氧空位。这些氧空位作为缺陷, 能够:

1. 在 TiO_2 的禁带中引入缺陷能级, 使其吸收光谱发生红移, 能够响应可见光, 成为可见光光催化剂。

2. 作为电子给体, 提高材料的电子浓度, 增强其导电性。

3. 改变表面化学性质, 成为反应物的吸附和活化位点。

三、思考题

1. 为什么金属纳米材料颗粒在空气中可能会自燃?

因为金属纳米颗粒具有巨大的比表面积和极高的化学反应活性, 当暴露在空气中时, 其表面上的氧气会与颗粒

因为金属纳米颗粒具有**巨大的比表面积和极高的化学反应活性**。当暴露在空气中时，其巨大的表面会与氧气发生剧烈的氧化反应。这个反应是强放热反应。由于纳米颗粒尺寸小、热容低，反应产生的热量无法迅速散失，导致颗粒温度急剧升高，当达到其燃点时，就会在空气中发生自燃。例如，铝、铁、锌的纳米粉体在空气中都极易自燃，通常需要在惰性气氛或溶剂中保存。

2. 举例说明什么是晶体晶面的择优生长和取向生长。

- **择优生长：**指在晶体生长过程中，不同晶面的生长速率不同，生长速率快的晶面在最终形貌中面积较小甚至消失，而生长速率慢的晶面则被保留并显露为主要的晶面。
- **举例：**在立方晶系中，如果{111}面的生长速率远慢于{100}面，则最终晶体可能长成暴露{111}面的八面体形貌。
- **取向生长：**指晶体在基底或特定方向上具有优先的生长方向，形成一维或二维的 anisotropic 结构。
- **举例：**氧化锌纳米线在c轴[0001]方向上生长速率最快，因此在合适的条件下，倾向于沿此方向生长形成一维纳米线阵列。

3. 已知 \$C_{60}\$ 晶体在常温下为立方面心晶胞，晶胞边长为 1.42 nm，一个碳原子的质量为 \$2 \times 10^{-26}\$ g。求此 \$C_{60}\$ 晶体的密度为多少。

(修正：一个碳原子质量应为 $\sim 2 \times 10^{-23}$ g，原题 \$2 \times 10^{-28}\$ g 或 \$2 \times 10^{-26}\$ g 可能为笔误。此处按 \$2 \times 10^{-23}\$ g 计算，以获得合理结果)

- **步骤1：确定每个晶胞中的 \$C_{60}\$ 分子数** 立方面心晶胞中，粒子数 = 8(顶角) $\times 1/8$ + 6(面心) $\times 1/2$ = 4。所以每个晶胞有 4 个 \$C_{60}\$ 分子。
- **步骤2：计算每个晶胞的质量** 每个 \$C_{60}\$ 分子有 60 个碳原子。每个晶胞的总碳原子数 = $4 \times 60 = 240$ 个。每个碳原子质量 $m_C = 2 \times 10^{-23}$ g。晶胞质量 $M = 240 \times (2 \times 10^{-23} \text{ g}) = 4.8 \times 10^{-21} \text{ g}$ 。
- **步骤3：计算晶胞体积** 晶胞边长 $a = 1.42 \text{ nm} = 1.42 \times 10^{-7} \text{ cm}$ 。晶胞体积 $V = a^3 = (1.42 \times 10^{-7} \text{ cm})^3 \approx 2.86 \times 10^{-21} \text{ cm}^3$ 。
- **步骤4：计算密度** 密度 $\rho = M / V = (4.8 \times 10^{-21} \text{ g}) / (2.86 \times 10^{-21} \text{ cm}^3) \approx 1.68 \text{ g/cm}^3$ 。

4. 浅谈树枝状大分子与超分子化学之间的关系。

树枝状大分子与超分子化学紧密相关，相辅相成。

- **树枝状大分子是超分子化学的“优秀构件”：**树枝状大分子具有精确的分子结构、规整的支化架构和大量的末端官能团。这些特性使其能够通过分子识别，作为理想的构筑单元参与到更复杂的超分子组装中，形成结构更高级、功能更集成的超分子体系。
- **超分子化学为树枝状大分子提供“组装策略”：**超分子化学的原理（如主客体化学、氢键组装）可以用来构建基于树枝状大分子的超分子聚合物，或者将多个树枝状大分子组装成更大的纳米结构。
- **核心联系：**二者都致力于从分子水平出发，通过可控的相互作用（共价键对于树枝状大分子骨架，非共价键对于超分子）来构建具有精确结构和特定功能的复杂分子体系。树枝状大分子可以被视为通过共价键合成的“预组织”的超分子模拟物，而超分子化学则提供了将其进一步组织和功能化的手段。

5. 根据纳米氮化硅的性质推测其潜在的用途。

纳米氮化硅具有高硬度、高强度、高韧性、优良的热稳定性、低热膨胀系数、良好的耐磨性和化学惰性。

- **高性能结构陶瓷：**用于制造切削工具、轴承、涡轮叶片等，纳米化可大幅提高其韧性和可靠性。
- **电子封装材料：**因其高热导率和低热膨胀系数，可作为高功率电子器件的基板或封装材料。
- **复合材料增强体：**作为第二相纳米颗粒，添加到金属、聚合物或陶瓷基体中，显著提高基体材料的强度、硬度和耐磨性。
- **防护涂层：**用于发动机部件、切削工具表面，提供耐高温、耐磨损保护。
- **生物医学应用：**由于其良好的生物相容性和高强度，可用于牙科修复材料和骨科植介入体。

6. 在过去的专业课学习过程中，是否有接触过与纳米材料化学特性有关的内容？

(此题为开放性回答，以下为示例) 是的，在《材料科学基础》和《物理化学》课程中均有接触。例如：

- 在《材料科学基础》中学习表面能与晶界时，解释了为什么纳米颗粒的烧结温度更低，这直接关联到纳米材料高的表面能和化学活性。

- 料高的表面能和化学活性。
- 在《物理化学》的胶体与表面化学章节中，学习了吸附、润湿、胶体稳定性等概念，这些是理解纳米颗粒在溶液中分散、团聚、以及作为催化剂载体等化学行为的基础。
 - 在催化化学部分，了解到催化剂的高分散性对其活性的重要性，这本质上就是纳米尺度效应。

习题5

1. 溶胶凝胶过程中，有哪些方法可以防止凝胶网络空隙结构的破坏？

在凝胶干燥过程中，毛细管力是导致网络结构坍塌的主要原因。防止方法包括：

- 超临界干燥：**将凝胶中的溶剂在超临界条件下排出，避免气液界面的形成，从而彻底消除毛细管力。这是制备气凝胶的经典方法。
- 冷冻干燥：**将溶剂冷冻成固体，然后在真空下升华，同样避免了液相的存在。
- 溶剂交换：**在用低表面张力溶剂（如乙醇、丙酮）置换凝胶孔洞中的水后，再进行干燥，可显著减小毛细管力。
- 添加干燥控制化学添加剂：**如加入甲酰胺、甘油等，它们能与凝胶网络形成氢键，强化网络结构，或通过调节孔内溶液的蒸发压力来减小应力。
- 老化：**让凝胶在母液中浸泡一段时间，通过 Ostwald 熟化作用使网络骨架变粗，强度增加。
- 表面修饰：**用三甲基氯硅烷等疏水剂对凝胶骨架进行表面改性，使其疏水，减少干燥时毛细管力的作用。

2. 薄膜生长时的三种基本形核模式是什么？有什么特点？简述电化学沉积和电泳沉积的区别。

三种基本形核模式：

- 岛状生长模式：**吸附原子在基底上的扩散能力强，吸附原子-原子间的相互作用远大于原子-基底相互作用。形核后形成三维岛，岛不断长大并合并成连续薄膜。多见于金属在非金属基底上的生长。
- 层状生长模式：**吸附原子-基底相互作用非常强，远大于原子-原子相互作用。第一层完全覆盖后第二层才开始生长，是一种理想的逐层生长模式。多见于外延生长系统。
- 层状-岛状混合生长模式：**开始时为一层或几层层状生长，之后由于应变能积累或相互作用变化，转变为岛状生长。常见于晶格失配较大的外延体系。

电化学沉积 vs 电泳沉积：

特性	电化学沉积	电泳沉积
原理	基于电化学反应，溶液中的金属离子在阴极还原为原子沉积。	基于带电粒子的电泳迁移，胶体颗粒在电场下定向运动并在电极上沉积。
过程	法拉第过程，涉及电子转移和化学反应。	物理过程，主要是颗粒的物理移动和沉积。
沉积物	金属、合金、半导体等。	任何带电的胶体颗粒（陶瓷、聚合物、碳材料等）。
基底	必须是导电的。	可以是导电或非导电的（但需作为沉积电极）。
膜层特点	致密，与基底结合力强。	通常为多孔结构，后处理（如烧结）可增强结合力。

3. 简述蒸镀和溅射的定义及两者之间的区别。

- 蒸镀：**在高真空环境下，通过加热蒸发源材料，使其原子或分子以气态形式逸出，然后直线运动并凝结在较冷的基底表面形成薄膜。
- 溅射：**在充有惰性气体（通常为Ar）的真空中，施加高压使气体辉光放电产生等离子体。带正电的Ar离子在电场加速下轰击靶材（阴极），通过动量传递将靶材原子“溅射”出来，这些原子飞向基底并沉积成膜。

主要区别：

特性	蒸镀	溅射
工作原理	热蒸发	动量转移，物理溅射
真宽度	高真宽 ($\sim 10^{-5}$ Pa)	较低真宽 ($\sim 1\text{-}10$ Pa, 有工作气体)
沉积粒子能量	较低 ($\sim 0.1\text{-}0.5$ eV)	较高 (1-10 eV)
膜层质量	膜层较疏松，台阶覆盖率差	膜层致密，与其底结合好，覆盖率好

膜层质量	膜层致密，台阶覆盖性差	膜层致密，与基底结合好，覆盖性好
成分控制	对于合金，易分馏，成分控制难	易于传输靶材化学成分，保形性好
沉积速率	高	相对较低

4. 简述朗缪尔薄膜的形成过程。

朗缪尔薄膜是通过朗缪尔-布洛杰特技术制备的，其形成过程如下：

1. **铺展**: 将具有亲水头基和疏水尾链的两亲性分子（如脂肪酸）溶解在易挥发的有机溶剂中，然后滴加在 Langmuir 水槽的亚相（通常是超纯水）表面上。
2. **溶剂挥发**: 待溶剂挥发后，水表面上留下一层随机分布的两亲分子单层。
3. **压缩**: 使用可移动的挡板缓慢压缩水面上的单层分子。随着可用面积的减小，分子逐渐靠拢，从气态膜经历液态扩张膜、液态凝聚膜，最终形成排列紧密的固态膜。此过程中的表面压力-面积等温线可用于研究分子行为。
4. **转移**: 当单层膜被压缩到目标表面压力（通常是固态膜区）时，将洁净的基底垂直或水平地缓慢穿过单层膜，单层膜就会按照特定的排列方式（X, Y, Z型）转移到基底上，形成LB薄膜。

5. 聚合物纳米复合材料制备的传统方法及特点有哪些？

• 熔融共混法：

- **过程**: 在聚合物熔点以上，通过密炼机、双螺杆挤出机等设备的高剪切力，将纳米填料与聚合物熔体混合。
- **特点**: **优点**: 工艺简单、成本低、无需溶剂、环境友好、易于工业化。**缺点**: 纳米填料易团聚，分散均匀性较差，对设备剪切力要求高。

• 溶液共混法：

- **过程**: 将聚合物溶解在适当溶剂中，加入纳米填料并搅拌、超声使其分散，然后除去溶剂使聚合物固化成型。
- **特点**: **优点**: 纳米填料分散性通常优于熔融共混。**缺点**: 使用大量溶剂，成本高、不环保、溶剂去除困难且可能残留。

• 原位聚合法：

- **过程**: 将纳米填料先分散在液态单体或单体溶液中，然后引发聚合反应，使聚合物在填料周围生成。
 - **特点**: **优点**: 填料分散性好，聚合物与填料界面结合力强，可实现分子水平的复合。**缺点**: 工艺过程较复杂，聚合条件可能受填料影响。
-