

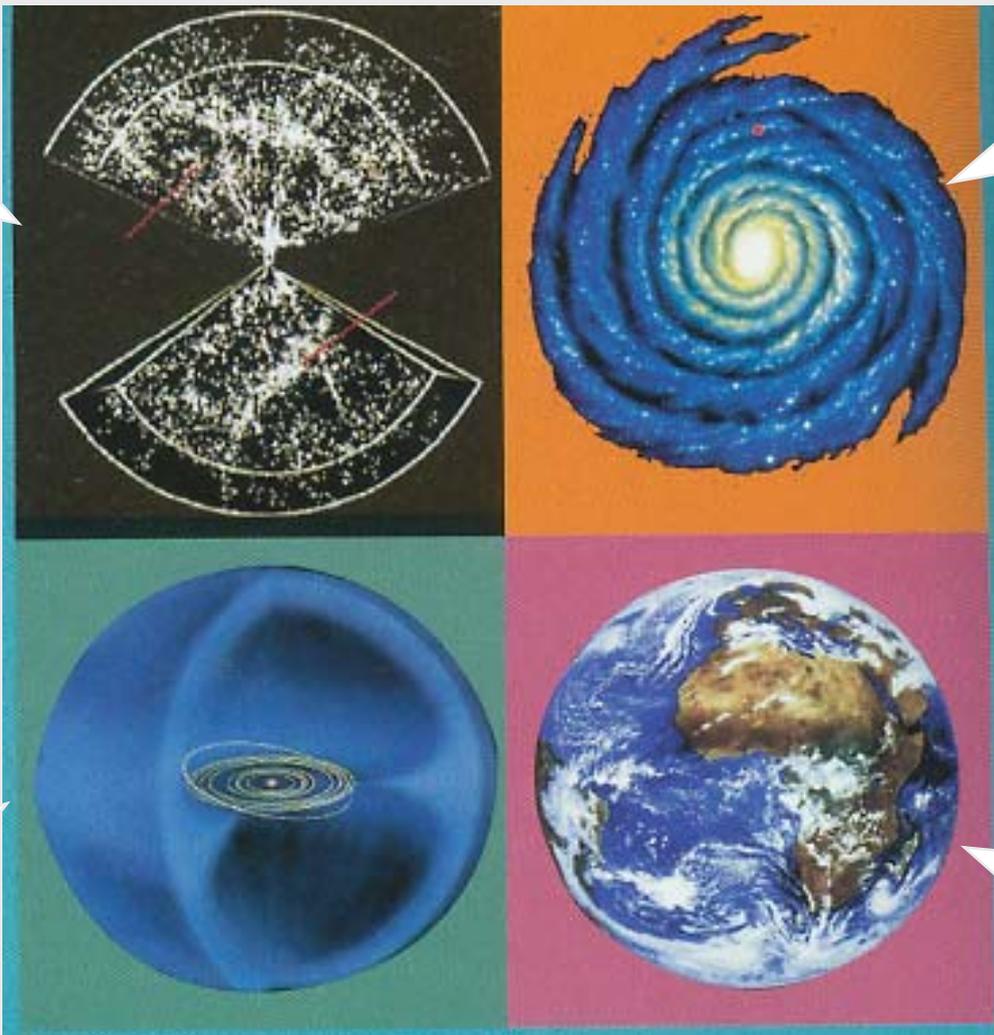
# 第七章 现代物理化学研究进展

## 7.1 纳米材料及其应用



# 1. 长度的定义

$10^{25}\text{m}$   
约10亿光年  
人类已观测  
到的宇宙大  
致范围



$10^{21}\text{m}$   
约10万光年  
可看到的银  
河系的全貌

$10^{14}\text{m}$   
1000亿千米  
可看到冥王  
星的完整  
轨道

$10^7\text{m}$   
1万千米  
可分辨地球  
的一部分

$10^3\text{m}$

1千米

可分辨城市  
居民区的建  
筑排列



$10^1\text{m}$

10米

可看清在足  
球场上的人

$10^{-2}\text{m}$

1厘米

可分辨皮肤  
表面皱纹的  
局部

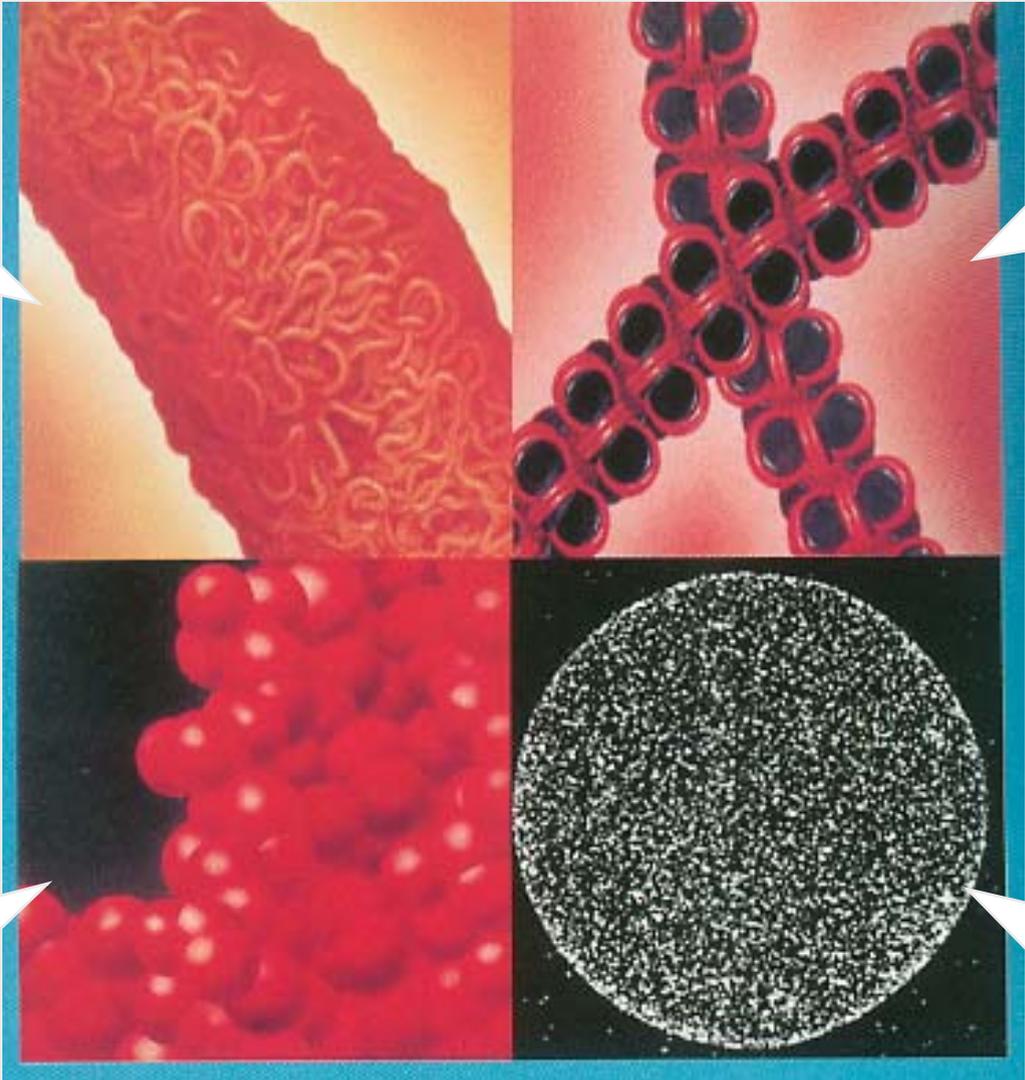


$10^{-4}\text{m}$

100微米

可分辨人体  
细胞，大小  
约17微米

$10^{-6}\text{m}$   
1微米  
可看到染色体中聚集的染色质

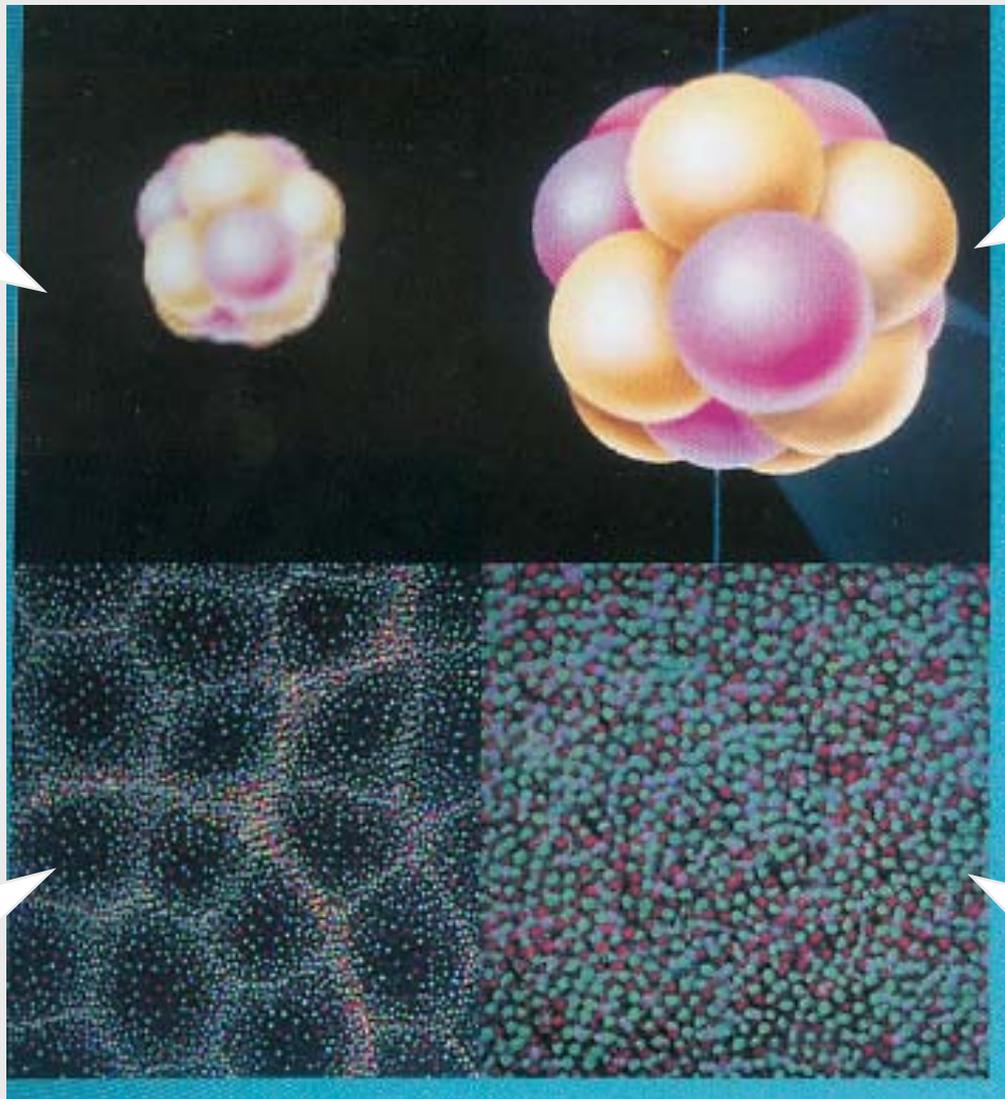


$10^{-7}\text{m}$   
100纳米  
可分辨染色质的两部分

$10^{-9}\text{m}$   
1纳米  
可分辨DNA的分子结构

$10^{-10}\text{m}$   
100皮米  
可看到电子云笼罩下的原子轮廓

$10^{-13}\text{m}$   
100飞米  
可以从整体上  
分辨出原子核



$10^{-14}\text{m}$   
10飞米  
可以看清原子核中  
质子和中子

$10^{-15}\text{m}$   
1飞米  
可分辨出  
质子和中子的  
夸克

$10^{-16}\text{m}$   
100阿米  
进一步看清  
夸克，大小为  
 $10^{-19}\text{m}$

# 与生命有关的微观物质结构的尺度

名称	尺度数量级
人体感觉细胞	500 ~ 100 $\mu\text{m}$
人卵细胞	100 $\mu\text{m}$
大多数植物细胞	25 ~ 50 $\mu\text{m}$
人体红细胞	27 $\mu\text{m}$
人体红血球(最小)	5 $\mu\text{m}$
细菌	1 $\mu\text{m}$
病毒	数百nm
蛋白质分子	数十nm
DNA分子直径2nm	(螺距3.4nm)
原子	nm或 $\text{\AA}$ 级



## 2. 纳米科技的提出

1959年，理查德·费曼

（著名物理学家、诺贝尔奖获得者）

在题为“在底部还有大量空间”演讲中提出：

1. 如何将《大英百科全书》记录到一个针头大小的地方；
2. 计算机微型化；
3. 重新排列原子；
4. 研究在微小尺度上的原子和在体块材料中原子表现行为的不同之处。

## 纳米技术的发展阶段

1974年：塔里古奇首次提出Nanotechnology一词

1977年：德雷克斯首次提出分子纳米技术的概念

1980'：发明扫描隧道显微STM、原子力显微镜AFM

1997年：召开第一届国际纳米科学技术会议

纳米技术是指在0.1~100nm尺度范围内，研究电子、原子和分子运动规律与特征的一门新兴学科。

其研究目的是按人的意志，直接操纵电子、原子或分子，研制出人们所希望的、具有特定功能的材料与制品。

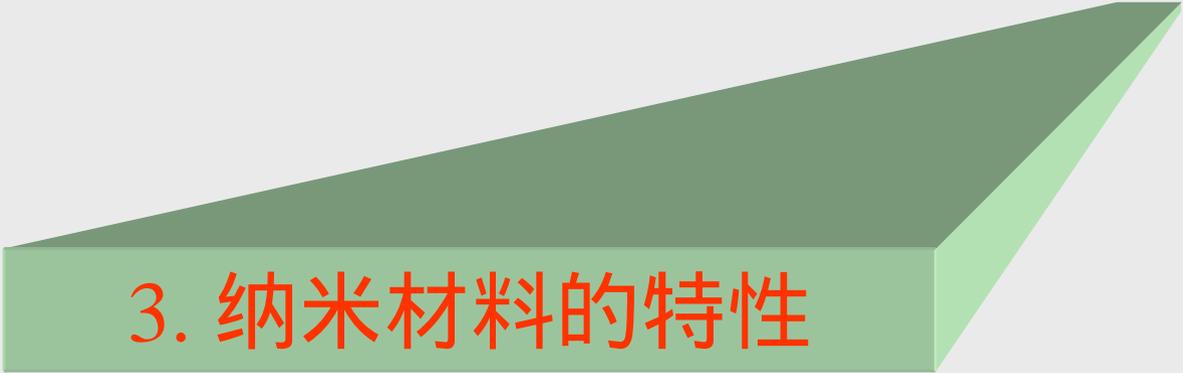
纳米技术涵盖纳米材料、纳米电子和纳米机械等技术。

目前可以实现的技术是纳米材料技术。

纳米材料是指颗粒尺寸在纳米量级(1~100nm)的超细材料，它的尺寸大于原子簇而小于通常的微粒，处在原子簇和宏观物体交界的过渡区域。

纳米材料科学是凝聚态物理、胶体化学、配位化学、化学反应动力学、表面、界面等学科的交叉学科，是现代材料科学的重要组成部分。

纳米材料在结构、光电和化学性质等方面的诱人特征，引起材料学家的浓厚兴趣，使之成为材料科学领域研究的热点，纳米材料对新材料的设计与发展以及人们对固体材料本质结构性能的认识都具有十分重要的价值，科学家们把这种材料誉为"21世纪最有前途的材料"。



### 3. 纳米材料的特性

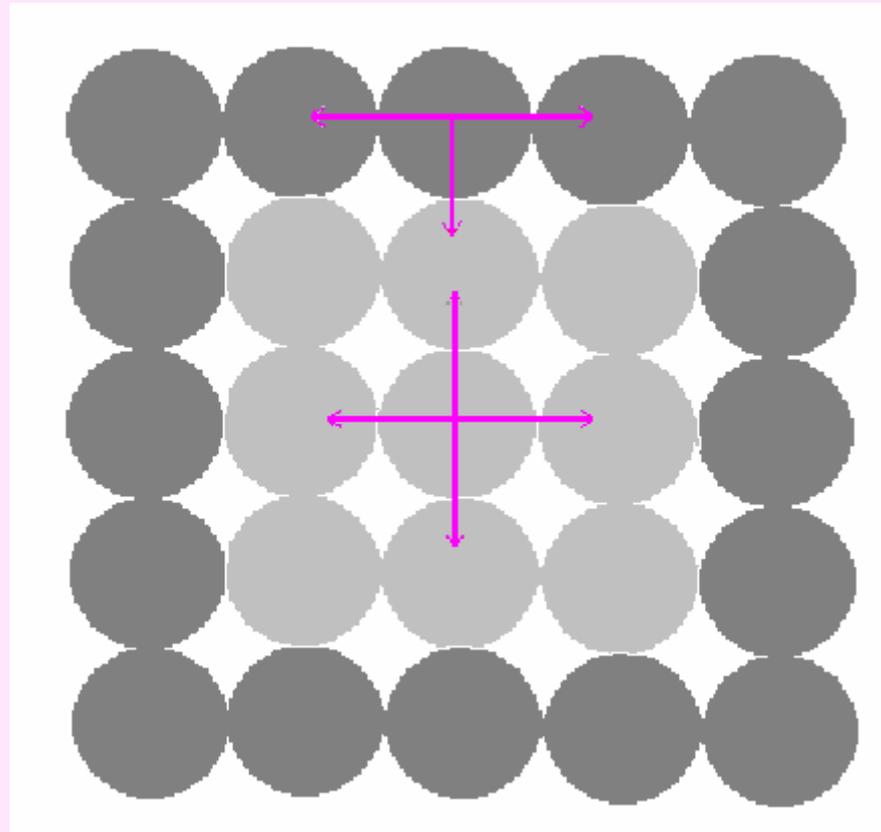
## ➤ 体积效应

体积效应又称小尺寸效应。当纳米粒子的尺寸与传导电子的德布罗意波长以及超导态的相干波长等物理尺寸相当或更小时，其周期性的边界条件将被破坏，光吸收、电磁、化学活性、催化等性质和普通材料相比发生很大变化，这就是纳米粒子的体积效应。

## ➤ 表面(或界面)效应

表面(或界面)效应是指纳米粒子表面原子与总原子数之比，随粒径的变小而急剧增大后所引起的性质上的变化。

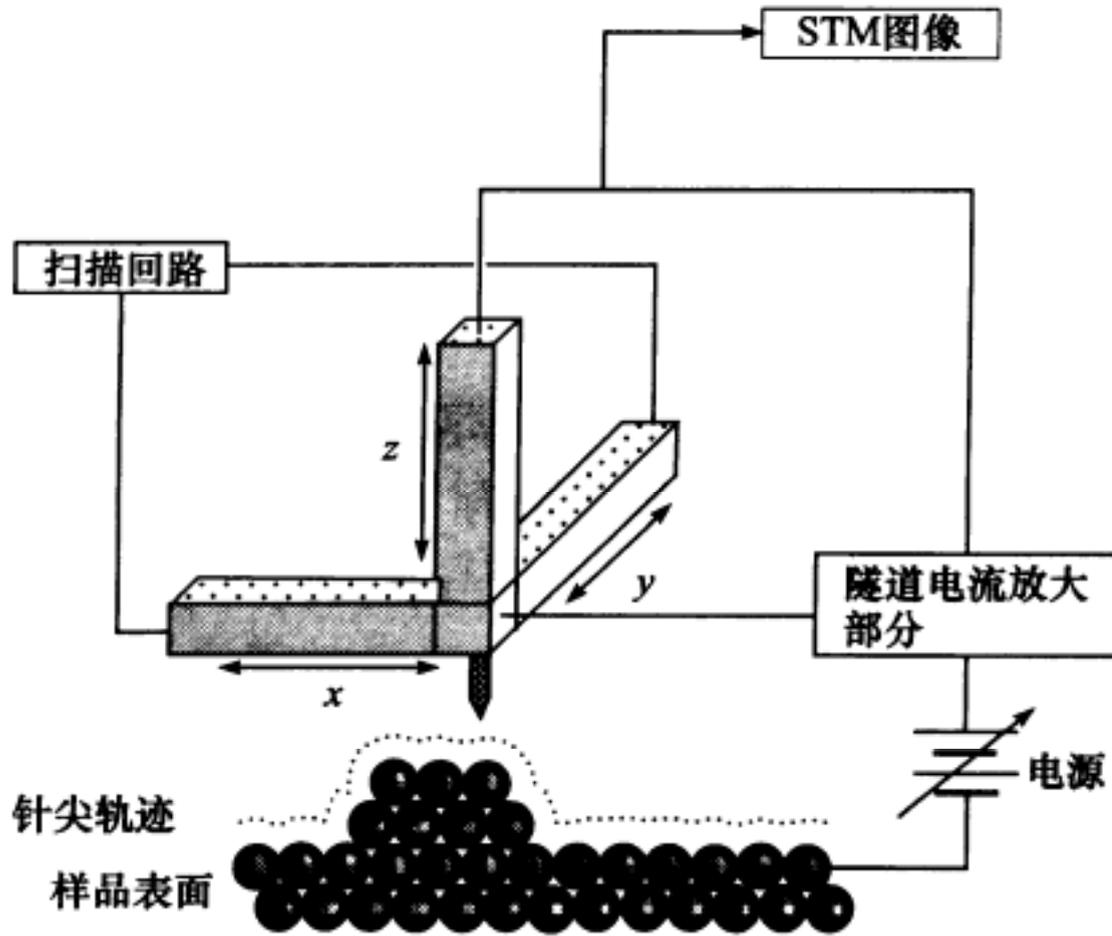
粒子半径(nm)	原子个数	表面原子所占比例%
20	$2.5 \times 10^5$	10
10	$3.0 \times 10^4$	20
2	$2.5 \times 10^2$	80
1	30	90



## ➤ 宏观量子隧道效应

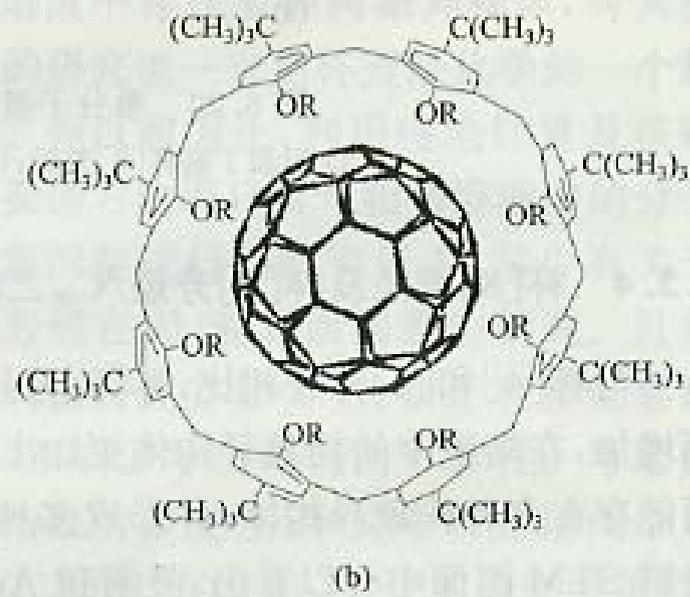
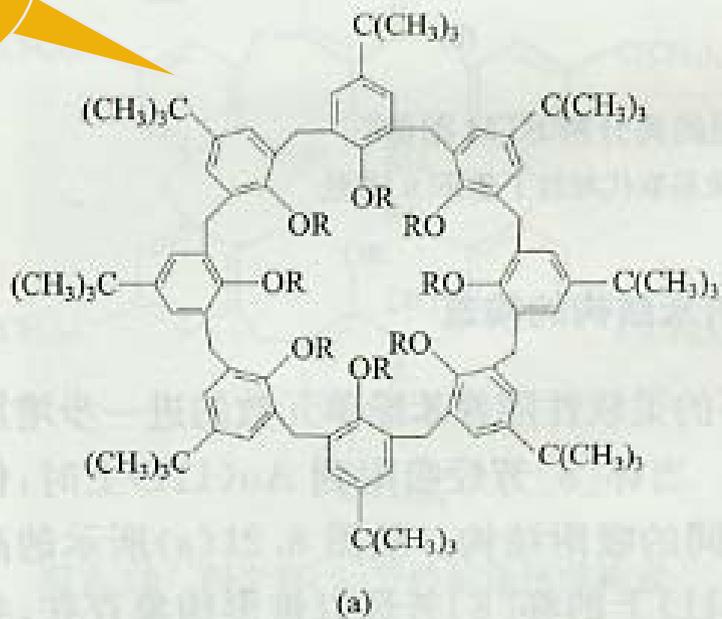
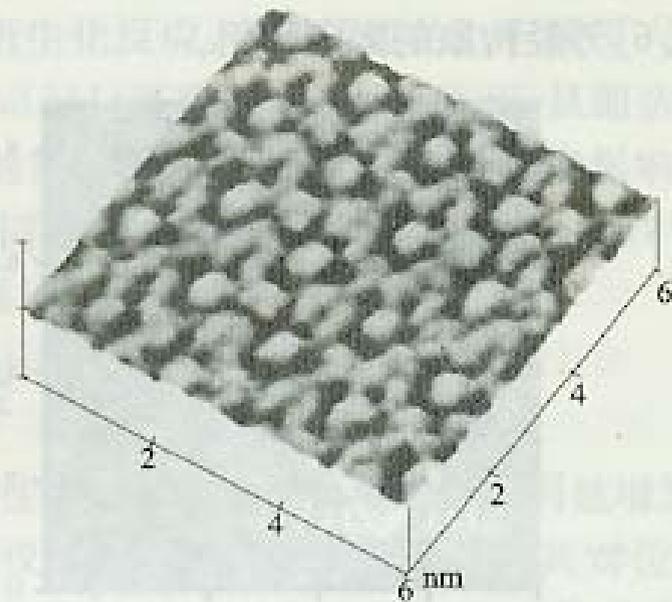
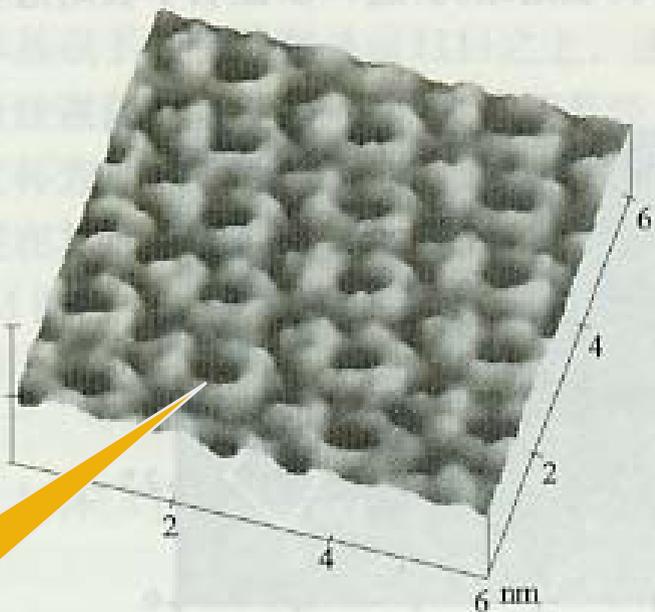
微观粒子具有贯穿势垒的能力称为隧道效应。纳米粒子的磁化强度等也具有隧道效应，它们可以穿越宏观系统的势垒产生变化，这被称为纳米粒子的宏观量子隧道效应。

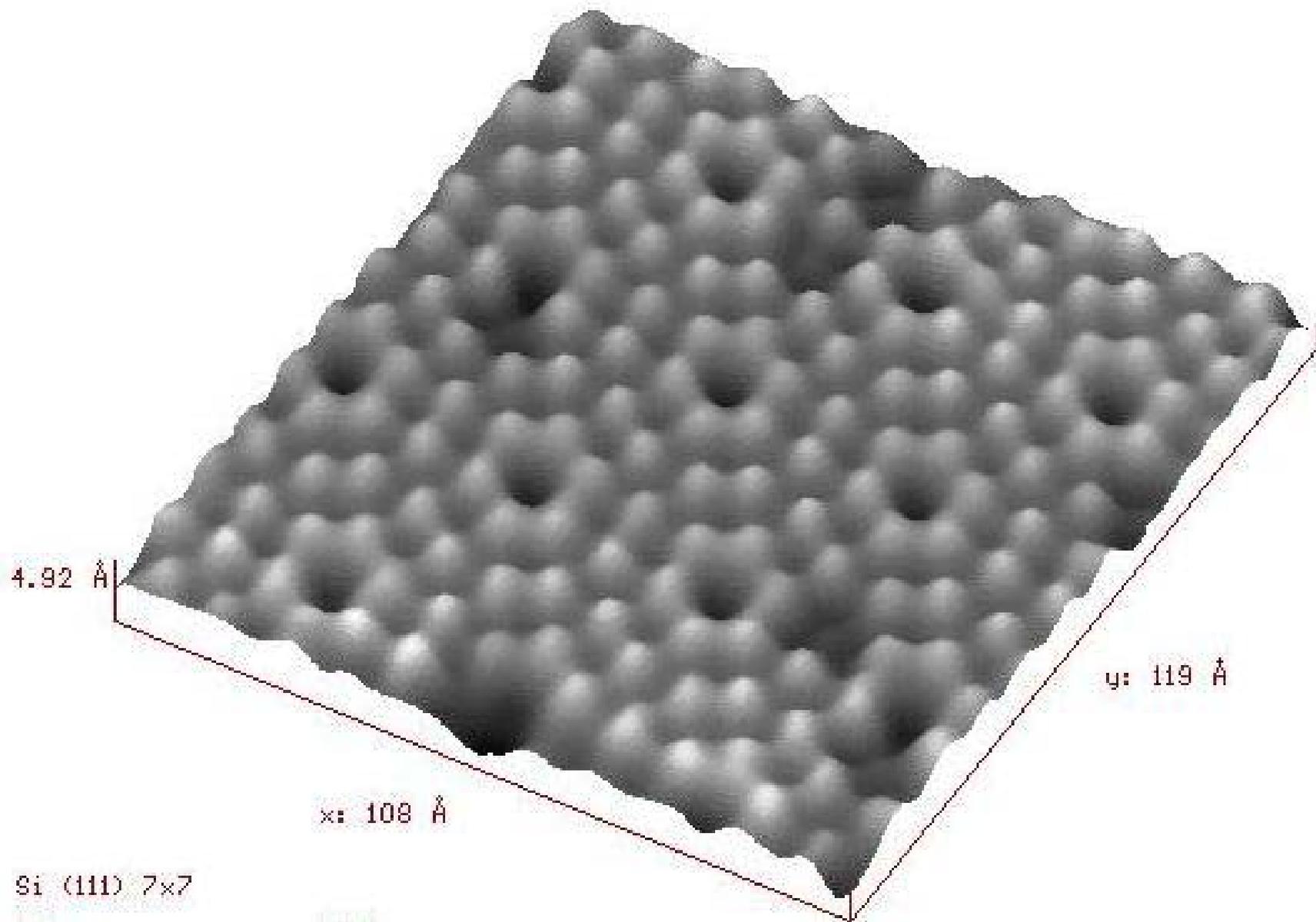
# 纳米材料的特性



STM就是依据量子隧道效应而设计的。

不芳烃





各种元素的原子具有特定的光谱线，如钠原子具有黄色的光谱线。原子模型与量子力学已用能级的概念进行了合理的解释，由无数的原子构成固体时，单独原子的能级就并合成能带，由于电子数目很多，能带中能级的间距很小，因此可以看作是连续的，从能带理论出发成功地解释了大块金属、半导体、绝缘体之间的联系与区别。

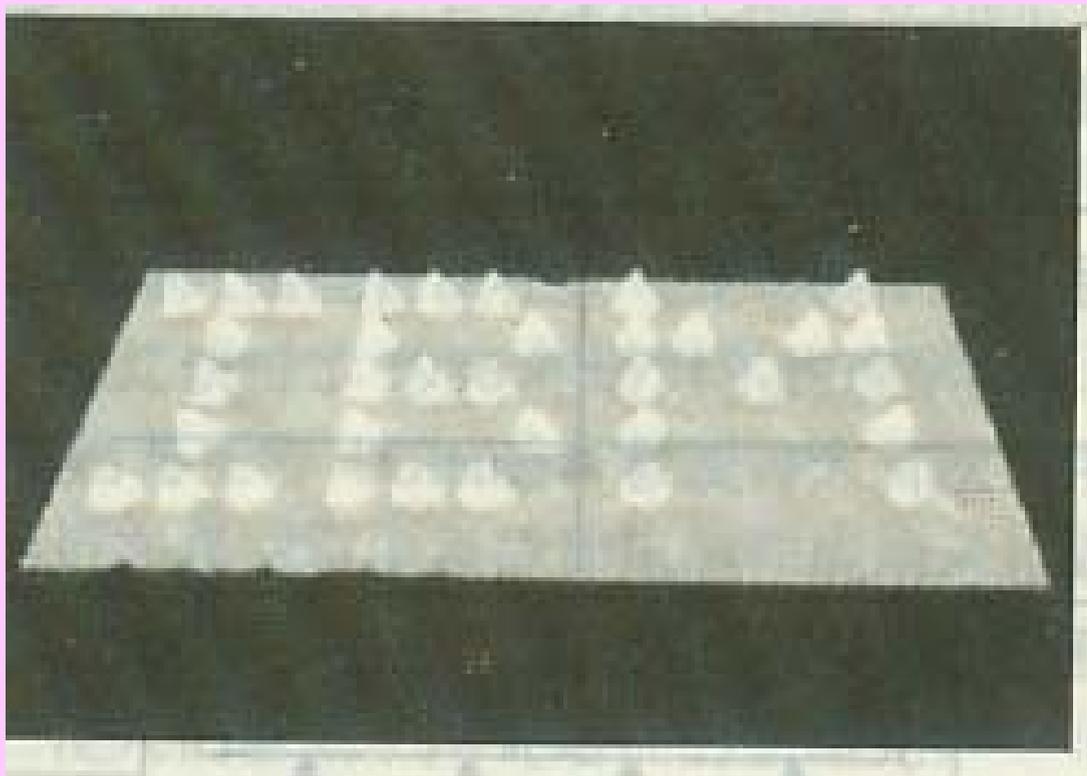
对介于原子、分子与大块固体之间的超微颗粒而言，大块材料中连续的能带将分裂为分裂的能级；能级间的间距随颗粒尺寸减小而增大。当热能、电场能或者磁场能比平均的能级间距还小时，就会呈现一系列与宏观物体截然不同的反常特性，称之为量子尺寸效应。

例如，导电的金属在超微颗粒时可以变成绝缘体，磁矩的大小和颗粒中电子是奇数还是偶数有关，比热亦会反常变化，光谱线会产生向短波长方向的移动，这就是量子尺寸效应的宏观表现。因此，对超微颗粒在低温条件下必须考虑量子效应，原有宏观规律已不再成立。

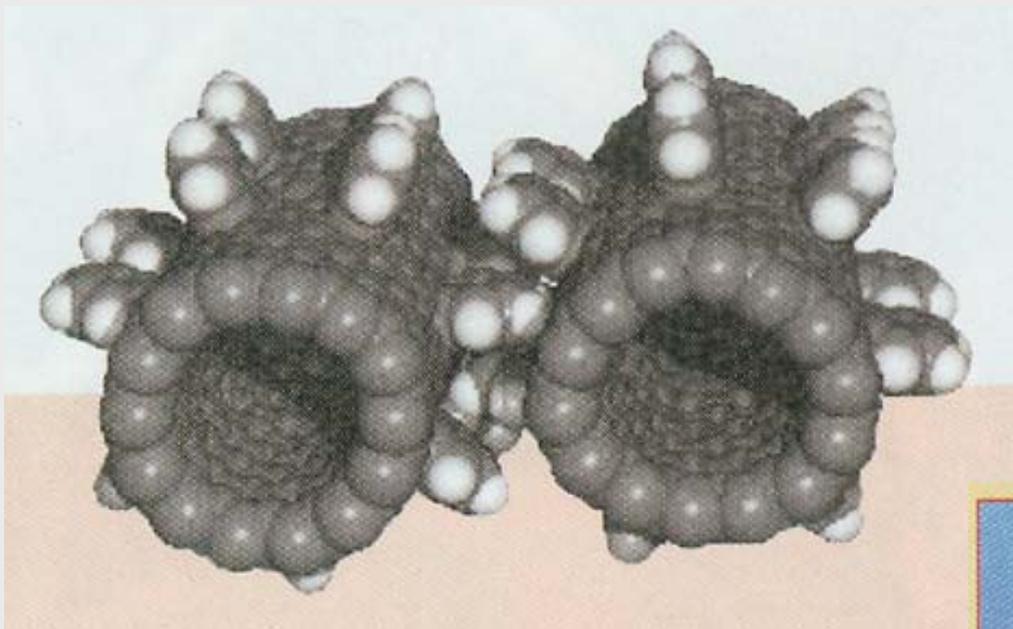


## 4. 纳米材料的应用

纳米技术的目标是人类直接操纵单个原子制作具有特定功能的产品。



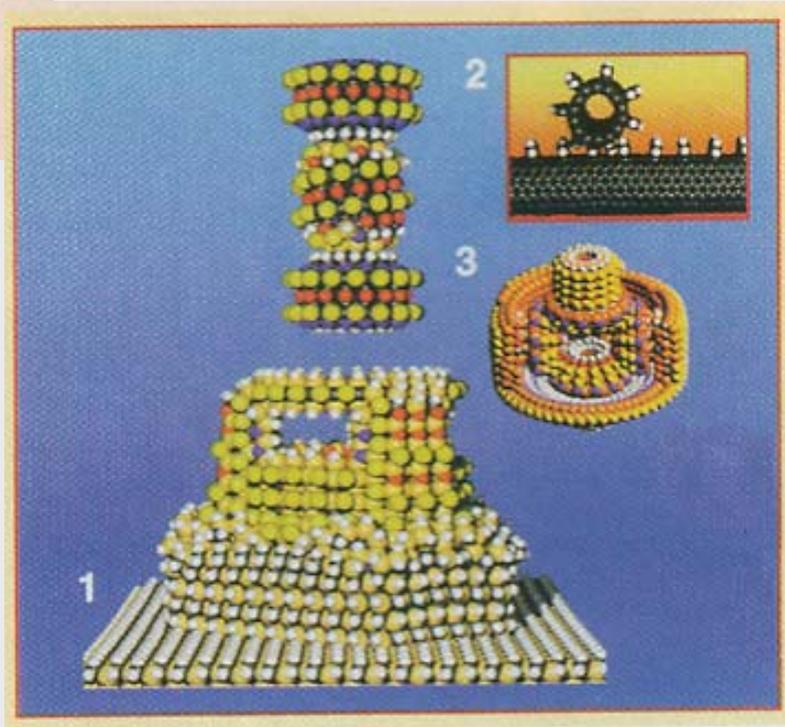
世界上最小的原子商标——由35个氙原子在镍(110)单晶表面组成(液氮温度下)



由纳米碳管和苯分子构成的分子齿轮

分子自组装成的各种纳米器件

1. 纳米泵；2. 纳米齿轮；3. 纳米轴承



催化是纳米粒子应用的重要领域之一，利用纳米粒子甚高的比表面积与活性，可以显著地增进催化效率，国际上已作为第4代催化剂进行研究与开发，它在燃烧化学、催化化学中起着十分重要的作用。

例如在火箭发射的固体燃料推进剂中添加约1.0%(wt)超细铝或镍微粒，每克燃料的燃烧热可增加一倍。

以粒径小于 $0.3\mu\text{m}$ 的Ni和Cu-Zn合金的超细微粒为主要成分制成的催化剂，可使有机物氢化的效率提高到传统镍催化剂的10倍。



超细的镍粉、银粉轻烧结体作为化学电池、燃料电池和光化学电池中的电极，可以增大与液体或气体之间的接触面积，增加电池效率并有利于小型化。利用超微颗粒的巨大表面积可以作为吸附氢气等气体的储存材料等。



东芝的超小型燃料电池宽22mm，高56mm，厚度最薄部分仅4.5mm，最厚处9.1mm。该燃料电池内装2毫升甲醇，电力输出100毫瓦。

## 纳米改性涂料

在各类涂料中添加纳米材料，例如纳米 $\text{TiO}_2$ ，可以制造出杀菌、防污、除臭、自洁的抗菌防污涂料，广泛应用于医院和家庭内墙涂饰；

可以制造出防紫外线涂料；应用于需要紫外线屏蔽的场所，例如涂复在阳伞的布料上，制成防紫外线阳伞

可以制造出吸波隐身涂料，用于隐形飞机、隐形军舰等国防工业领域及其它需要电磁波屏蔽场所的涂复。



在涂料中添加纳米 $\text{SiO}_2$ ，可使涂料的抗老化性能、催干性、光洁度及强度成倍提高，涂料的质量和档次大大升级。据称，纳米改性外墙涂料的耐洗刷性可由原来的1000多次提高到1万多次.老化时间延长2倍多。

纳米 $\text{ZnO}$ 添加到汽车金属闪光面漆中可制造出一种汽车专用变色漆。



## 纳米改性粘合剂和密封胶

在粘合剂和密封胶中添加纳米材料，例如纳米 $\text{SiO}_2$ ，可使粘合剂的粘结效果和密封胶的密封性能都大大提高。其作用机理是在纳米 $\text{SiO}_2$ 的表面包复一层有机材料，使之具有亲水性，将它添加到密封胶中很快形成一种硅石结构，即纳米 $\text{SiO}_2$ 形成网络结构抑制胶体流动，固化速度加快。由于颗粒很细，更增加了胶的密封性能。

## 纳米改性合成纤维

在合成纤维树脂中添加纳米 $\text{TiO}_2$ 、纳米 $\text{ZnO}$ 、纳米 $\text{SiO}_2$ 等复配粉体材料，经抽丝、织布，可制成杀菌、防霉、除臭、抗静电和抗紫外线辐射的内衣和服装，可用于制造抗菌内衣、用品及紫外线照射强烈地区的着装。

## 光催化剂

用纳米 $\text{TiO}_2$ 制的光催化剂具有很强的氧化还原能力，可以分解有机废水中的卤代脂肪烃、卤代芳烃、有机酸类、酚类、硝基芳烃、取代苯胺以及空气中的诸如甲醇、甲醛、丙酮等有去污染物，最终生成 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ ，直到完全转化为止。

以粒度小于100nm的镍和铜-锌合金的纳米材料为主要成分制成的加氢催化剂，可使有机物的氢化率达到传统镍催化剂的10倍。

# 纳米材料的应用

## 纳米改性陶瓷、塑料等建材

- ▶ 在陶瓷制品的烧制过程中，添加纳米ZnO可使其烧结温度降低400-600°C，大大降低能源;烧制品光亮如镜产品质量大幅度提高。
- ▶ 在塑料加工过程中添加纳米ZnO、纳米CaCO<sub>3</sub>，不仅可以增加塑料制品的致密性，提高使用强度，而且可以起到杀菌保洁、抗老化等作用。
- ▶ 在聚丙烯树脂中添加2%-5%的纳米SiO<sub>2</sub>制成聚丙烯产品，其强度和韧性明显提高，具有良好的低温冲击性能，且尺寸稳定，加工性能改善，有极好的表面光洁度，适合于制造汽车车身防护板、保险杠和设备仪表组件等，可代替尼龙改性聚苯醚和塑料合金等高级材料，从而降低汽车生产成本。
- ▶ 纳米材料用于有机玻璃中，可以提高其防老化性能、弹性和耐磨性能，以及高温冲击韧性等。

## 纳米改性橡胶制品

- ▶ 橡胶工业是ZnO的最大用户。纳米ZnO用于制造高速耐磨的橡胶制品，例如飞机轮胎、高级轿车用子午胎等。具有防老化、抗磨擦着火、使用寿命长等功能。据称.轮胎侧面胶的抗折性能可由10万次提高到50万次.
- ▶ 采用纳米材料改性的橡胶手套可广泛用于家庭和医院，具有杀菌功能。
- ▶ 据杜邦公司报道，该公司采用纳米改性材料可生产出15个方面52类新一代抗菌性产品，广泛用于生活、办公及学习用品，以提供长效性的杀菌及防霉效果。

## 纳米抗菌玻璃

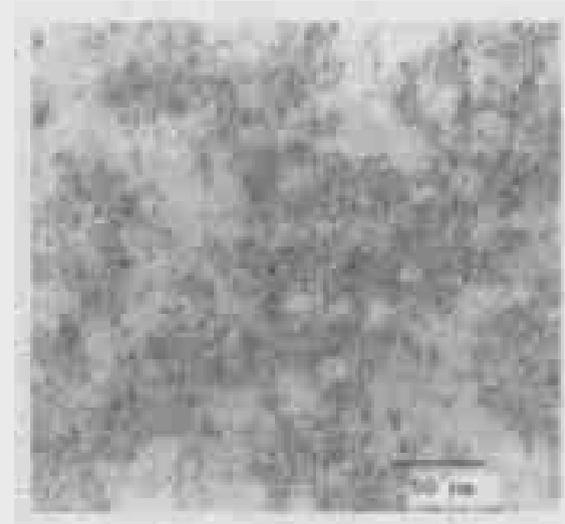
**建筑应用抗菌玻璃材料** 无机抗菌剂具有耐高温的特点，可便利地混合在建材原料内或徐覆于表面，在高温焙烧时，形成稳定的抗菌组分或涂层，能长久保持杀菌作用。

已面市的抗菌玻璃、卫生陶瓷、涂料、壁纸、地板材料等就应用了不同种类无机抗菌剂。例如，具有抗菌性能的室内外装璜材料，可有效分解表面的细菌、有机油类物质、染料颜色污染物，残留物经清洗或雨水冲刷可很便利地除去；当抗菌涂料粉刷在居住环境时，涂层中的抗菌剂因接触到潮湿的空气或与水直接相接触时而释放出 $\text{Ag}^+$ 而达到抗菌的效果。

**水处理剂用抗菌玻璃** 抗菌材料在水处理方面也有着重要的作用，如游泳池灭菌，把具有缓释性抗菌剂作为水处理剂直接应用到水中去，抗菌剂在水中释放出 $\text{Ag}^+$ 就可以达到抗菌的效果。

## 固体润滑剂

超细铜粉以适当方式分散于各种润滑油中可形成一种稳定的悬浮液，这种油每升中含有数百万个超细金属粉末颗粒，它们与固体表面相结合，形成一个光滑的保护层，同时填塞微划痕，从而大幅度降低摩擦和磨损，尤其是在重载、低速和高温振动条件下的作用更为显著。国外已有加入纳米铜粉的润滑油销售。



油溶性纳米铜粉

## 导电材料

纳米铜粉导电率高，可用于制造导电浆料得导电胶、导磁胶等。导电浆料在工业中广泛用于制作导电布、导电封带、导电材料的连接胶等，纳米铜粉对微电子器件的小型化起着重要的作用。

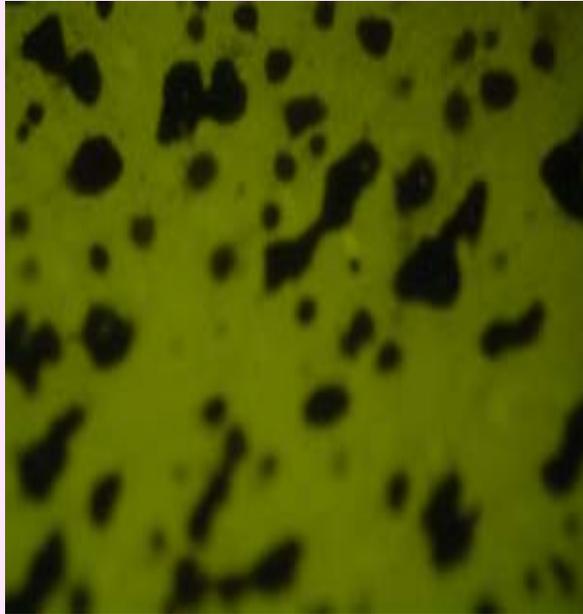
## 制造纳米铜材料

卢柯等人采用新的工艺合成出高密度、高纯度的纳米铜，晶粒尺寸仅有30 nm，是常规铜的几十万分之一，进一步的冷轧实验发现其室温下的超塑延展性，纳米铜在室温下可变形达50多倍而没有出现裂纹。这表明，铜纳米化后其强度和塑性有明显的改善，这对材料的精细加工、微型和机械制造有着重要的价值。由纳米金属材料的超塑性变形而引发的材料加工领域的革新将对现代工收发展注入新的活力，对纳米材料的实际应用有积极地推动作用。

# 纳米材料的应用

纳米改性沥青高速公路





## 改性沥青荧光照片

- (a) SBS改性沥青; (b) 纳米ZnO改性沥青  
(c) SBS/ZnO覆合纳米粒子改性沥青



## 5. 纳米粒子的制备

# 纳米粒子的制备

物理方法

化学方法

**真空冷凝法:**用真空蒸发、加热、高频感应等方法使原料气化或形成等离子体，然后骤冷。其特点纯度高、结晶组织好、粒度可控，但技术设备要求高。

**物理粉碎法：**通过机械粉碎、电火花爆炸等方法得到纳米粒子。其特点操作简单、成本低，但产品纯度低，颗粒分布不均匀。

**机械球磨法:**采用球磨方法，控制适当的条件得到纯元素、合金或复合材料的纳米粒子。其特点操作简单、成本低，但产品纯度低，颗粒分布不均匀。

# 化学方法

气相沉积法:利用金属化合物真气的化学反应合成纳米材料。其特点产品纯度高，粒度分布窄。

沉淀法:把沉淀剂加入到盐溶液中反应后，将沉淀热处理得到纳米材料。其特点简单易行，但纯度低，颗粒半径大，适合制备氧化物。

水热合成法:高温高压下在水溶液或蒸汽等流体中合成，再经分离和热处理得纳米粒子。其特点纯度高，分散性好、粒度易控制。

溶胶凝胶法:金属化合物经溶液、溶胶、凝胶而固化，再经低温热处理而生成纳米粒子。其特点反应物种多，产物颗粒均一，过程易控制，适于氧化物和II-VI族化合物的制备。

微乳液法:两种互不相溶的溶剂在表面活性剂的作用下形成乳液，在微泡中经成核，聚结、团聚、热处理后得纳米粒子。其特点粒子的单分散和接口性好，II-VI族半导体纳米粒子多用此法制备。

## 7.2 超分子化学及其应用

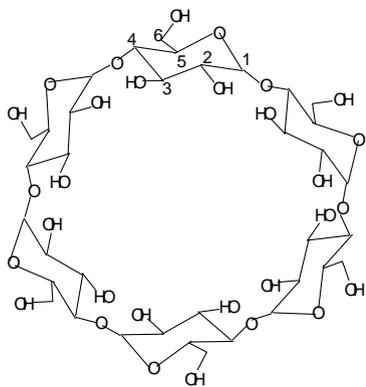
### 1. 超分子化学

超分子（supermolecule）这一术语是1937年Wolf提出来的，当时它被用来描述由配合物种所形成的高度组织的实体。

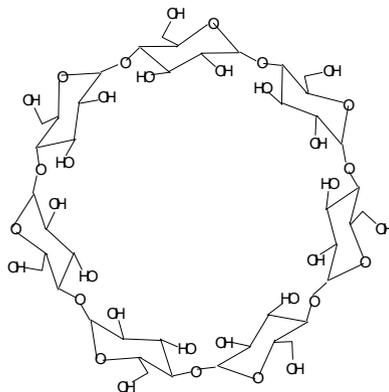
真正对超分子化学加以完整的、科学化的定义是在20世纪80年代。法国著名化学家J.M. Lehn教授在获得1987年诺贝尔化学奖的演说时，曾为超分子化学作出如下注释：**超分子化学是研究两种以上的化学物种通过分子间力相互作用缔结而成为具有特定结构和功能的超分子体系的科学。即超分子化学是研究多个分子通过非共价键作用而形成的功能体系的科学。**

超分子化学发展成一门涵盖生物无机化学、有机化学、分析化学、以及与生命科学、材料科学和信息科学密切相关的新兴边缘科学。它淡化了有机化学、无机化学和材料科学的界限，着重强调具有特定结构和功能的超分子体系，为分子器件、材料科学和生命科学的发展开辟了一条崭新的道路，是21世纪化学发展的一个重要方向。

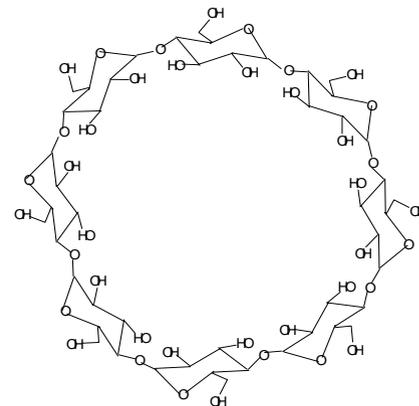
# 第二代超分子主体化合物



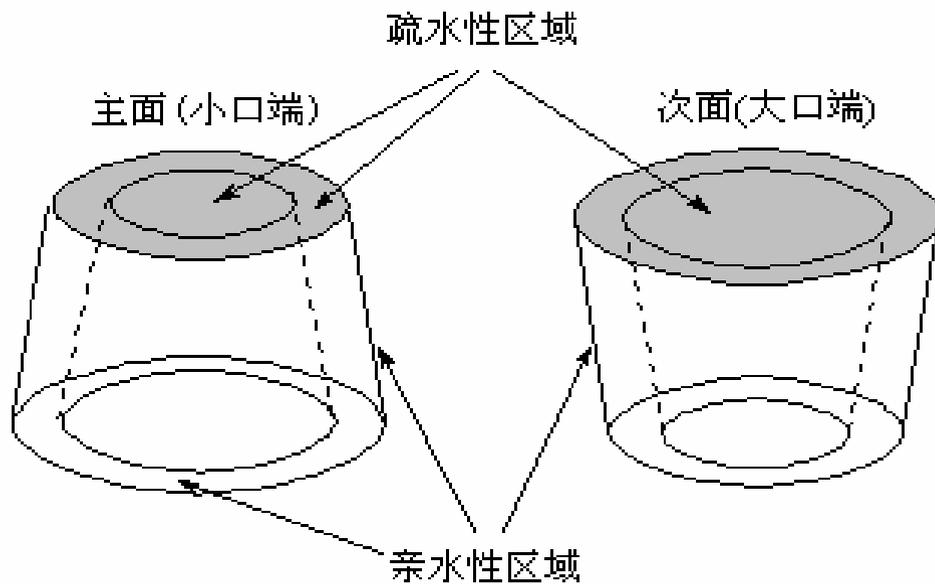
$\alpha$ -CD



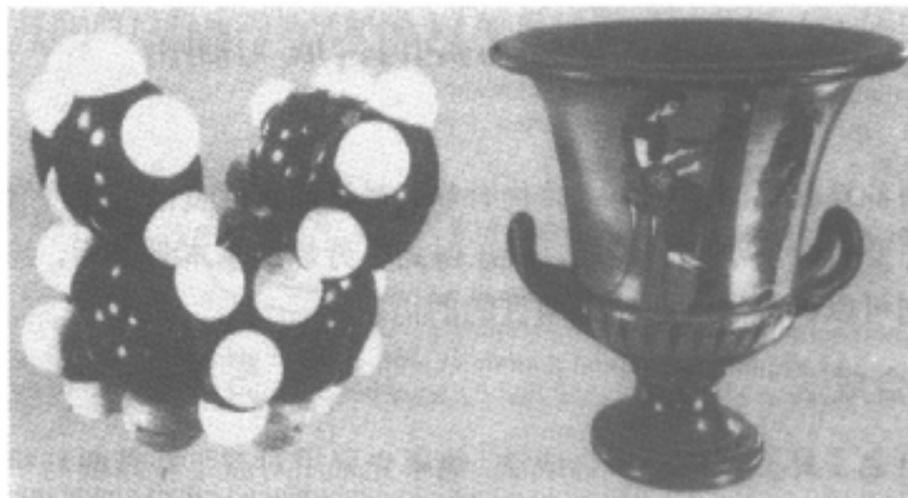
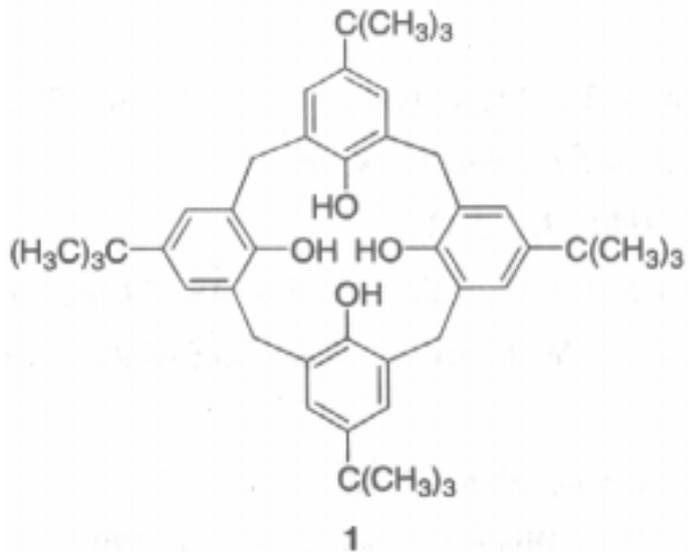
$\beta$ -CD



$\gamma$ -CD



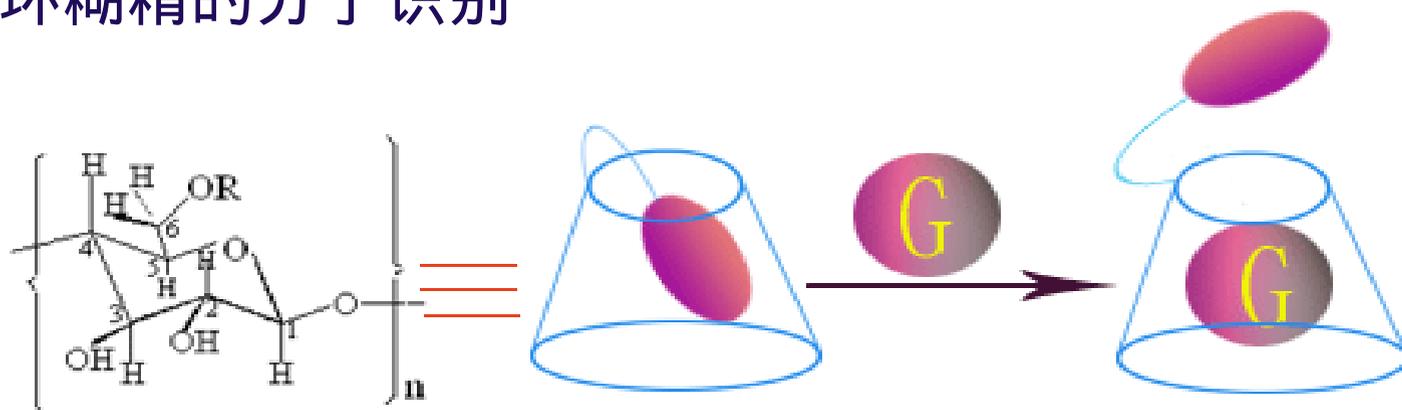
# 第三代超分子主体化合物



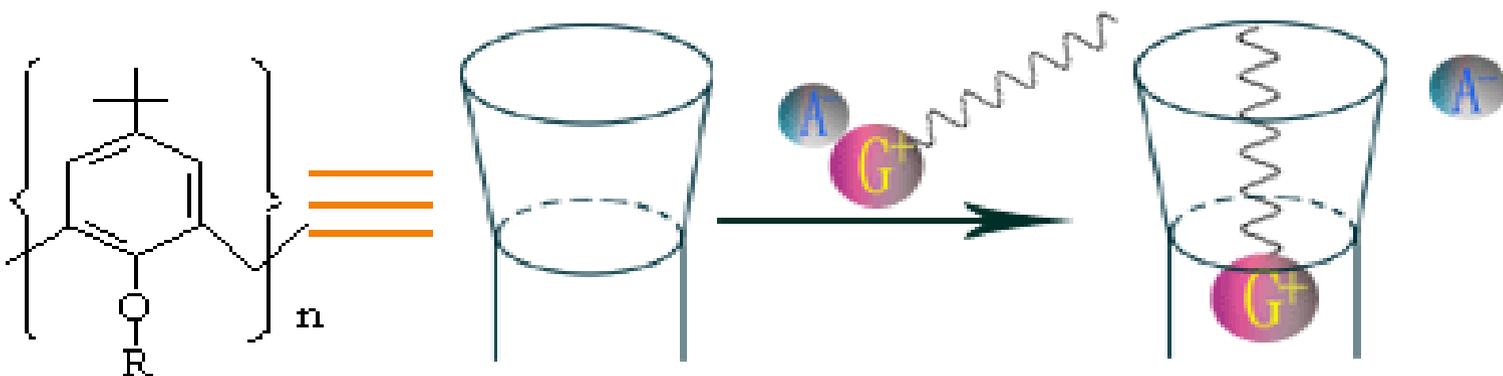
对叔丁基杯[4]芳烃杯

芳烃的CPK 模型与希腊式酒杯

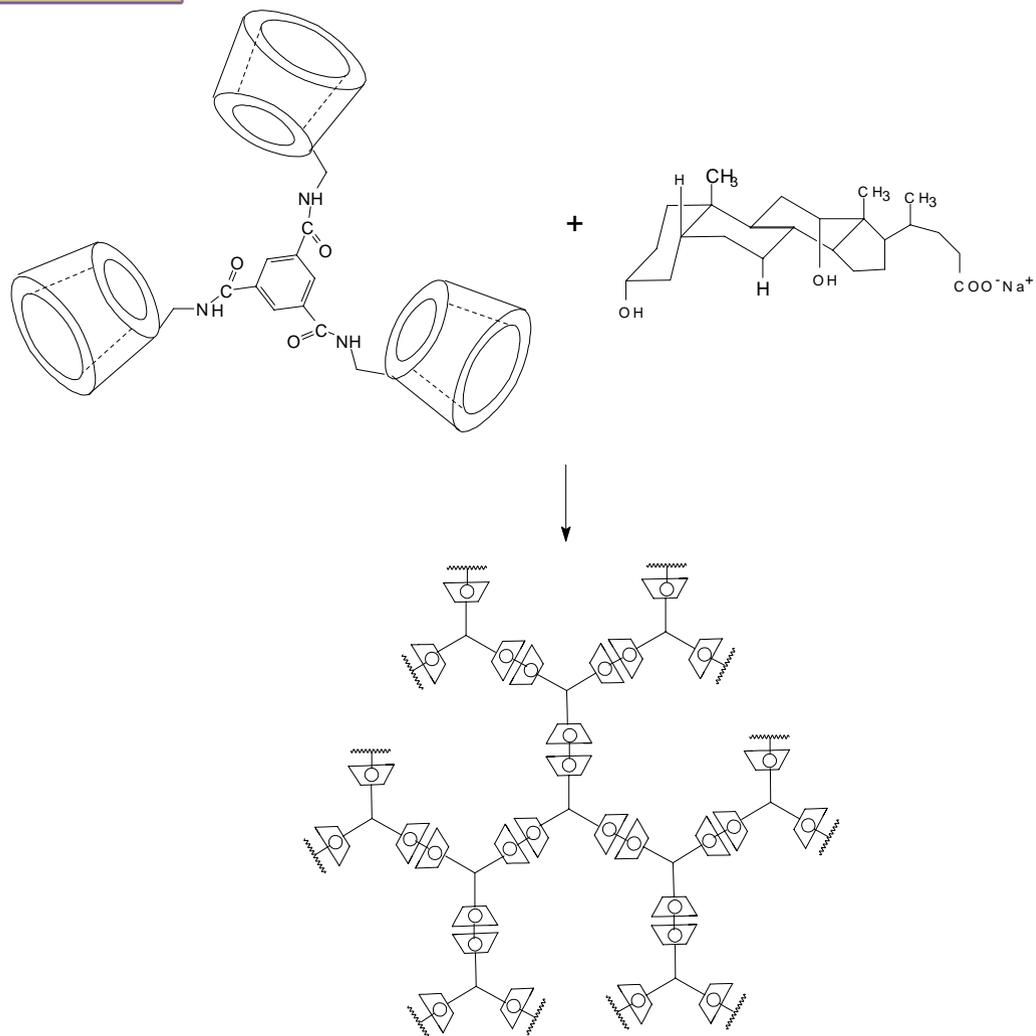
## 环糊精的分子识别



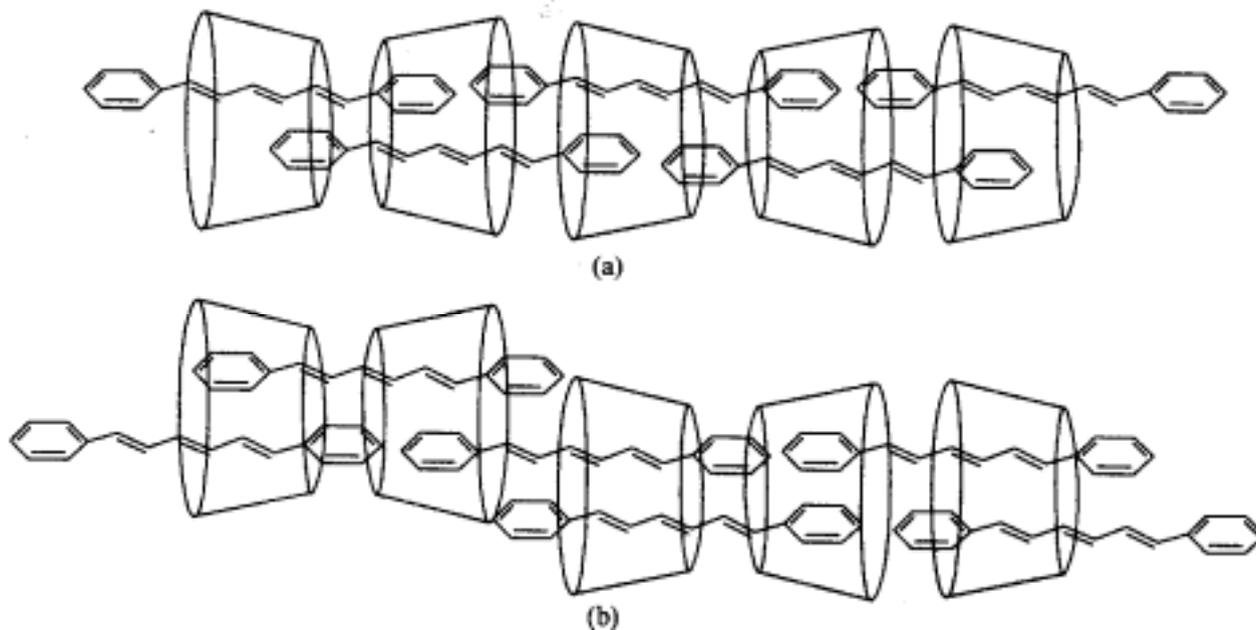
## 杯芳烃的分子识别



# 主客体识别功能

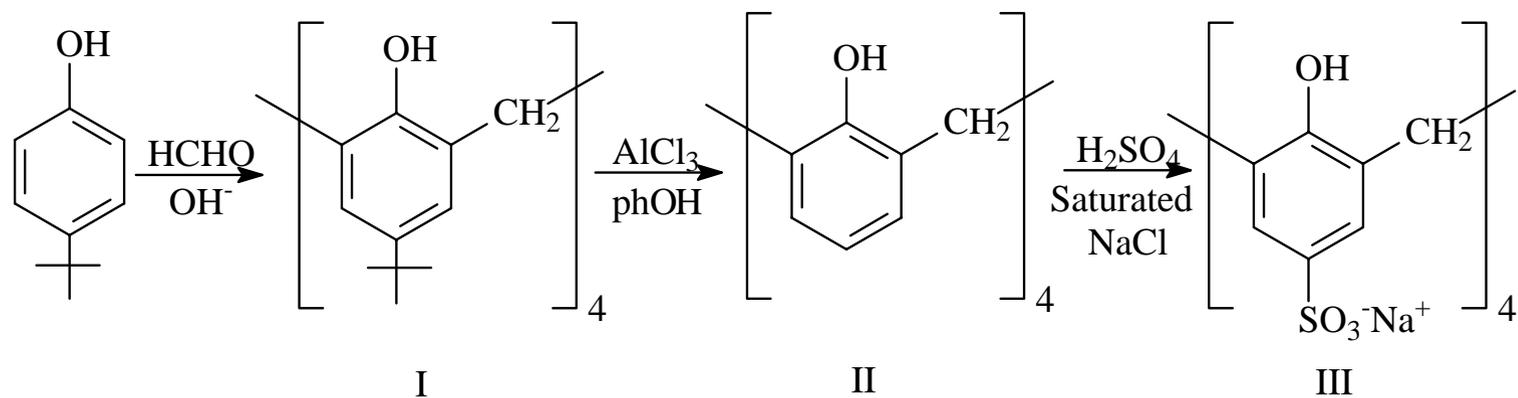


CD三聚物与脱氧胆酸分子形成的树枝状结构

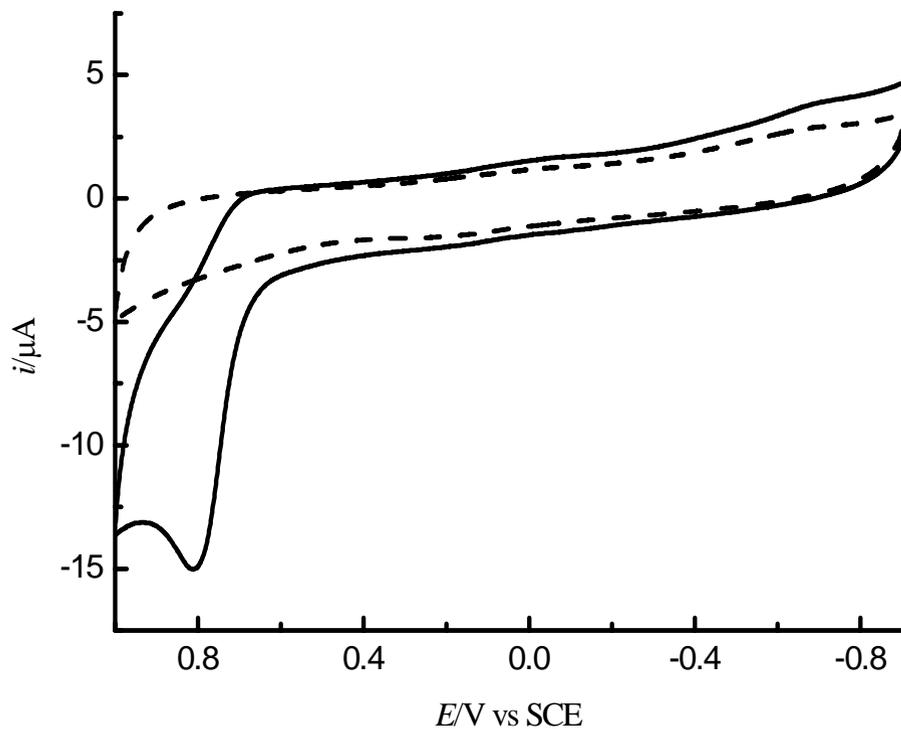


-环糊精与DPH形成的纳米管道(a)  
和纳米管道可能存在的缺陷(b)

## 2. 杯芳烃磺酸盐的合成及其电化学性质



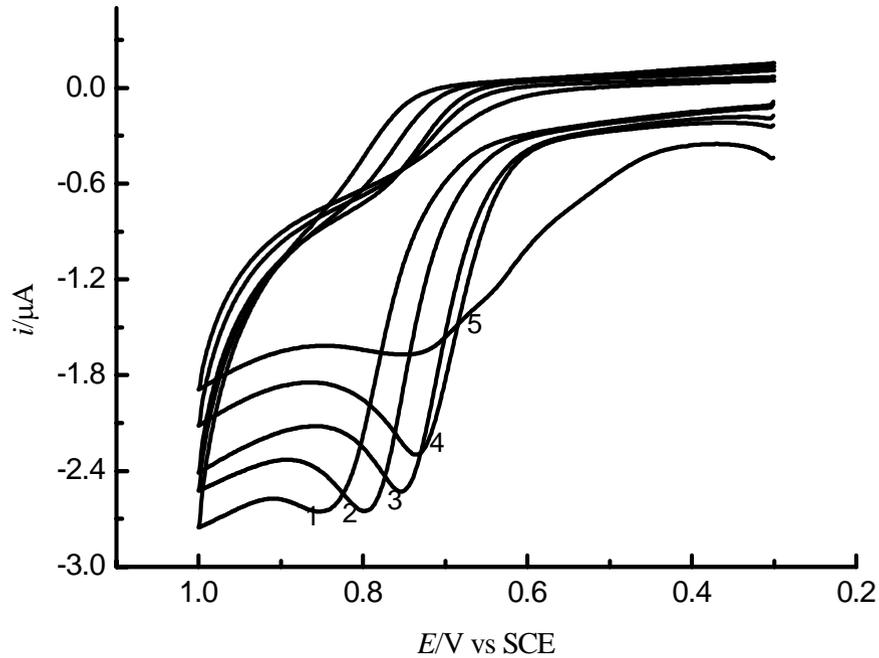
## 杯[4]芳烃磺酸盐的合成路线



## 杯[4]芳烃磺酸盐（III）的循环伏安曲线

25 ,  $0.1\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $5 \times 10^{-4}\text{ M III} + 0.05\text{M HAc} + 0.05\text{M NaAc}$  (pH=4.00)

虚线: 背景 ; 实线: 含III的溶液



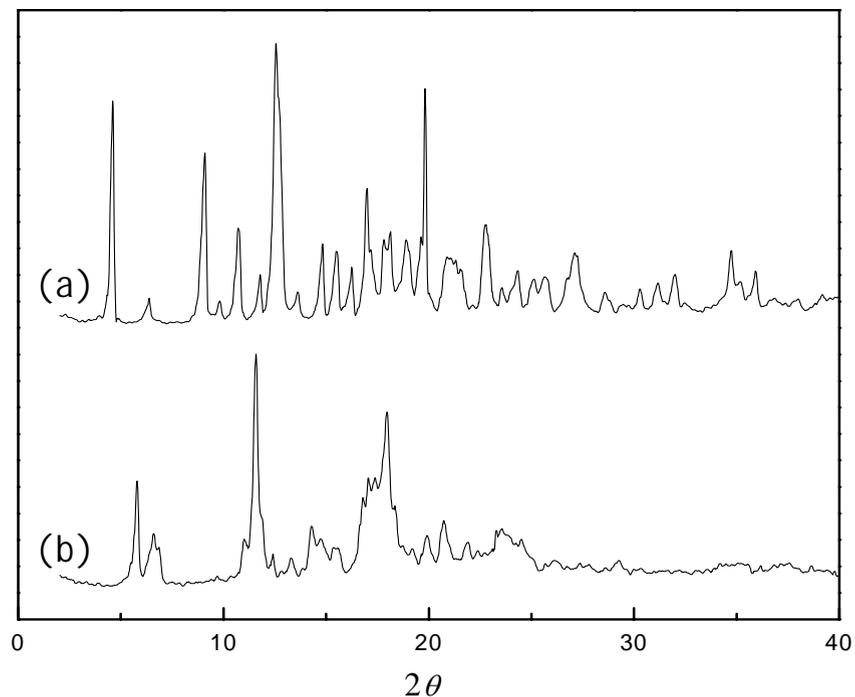
## 酸度对杯[4]芳烃磺酸盐循环伏安曲线的影响

25 ,  $0.01 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $2 \times 10^{-4} \text{ M III} + 0.2 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$

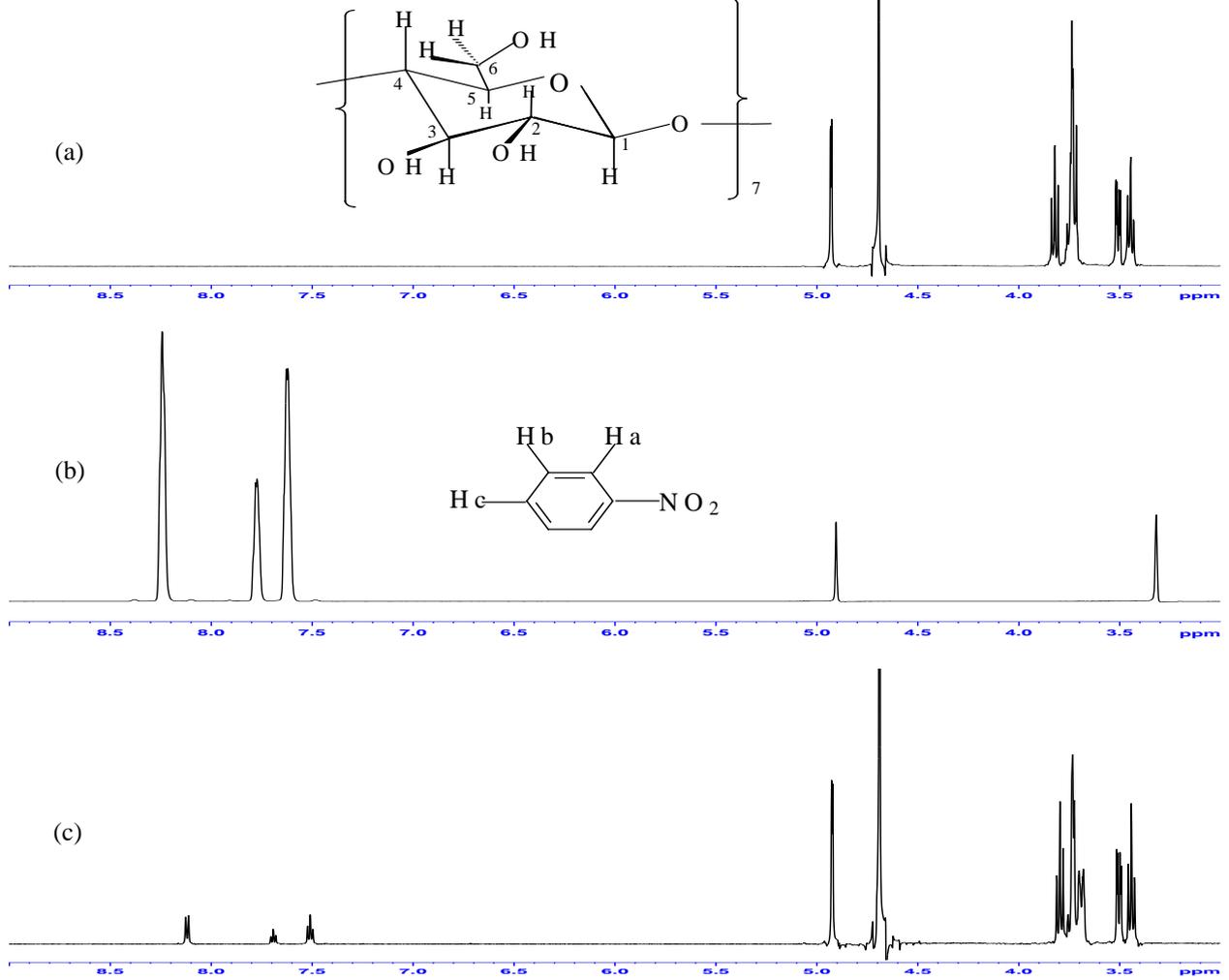
pH: (1) 2.75, (2) 3.6, (3) 4.8, (4) 6.0, (5) 8.9

### 3. 环糊精、杯芳烃与 小分子的相互作用

## ● 环糊精与硝基苯的相互作用

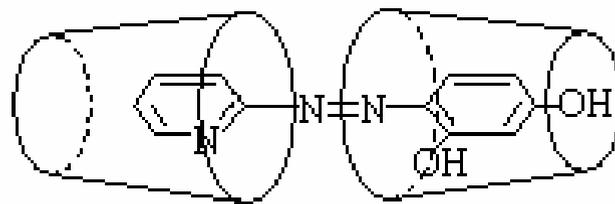
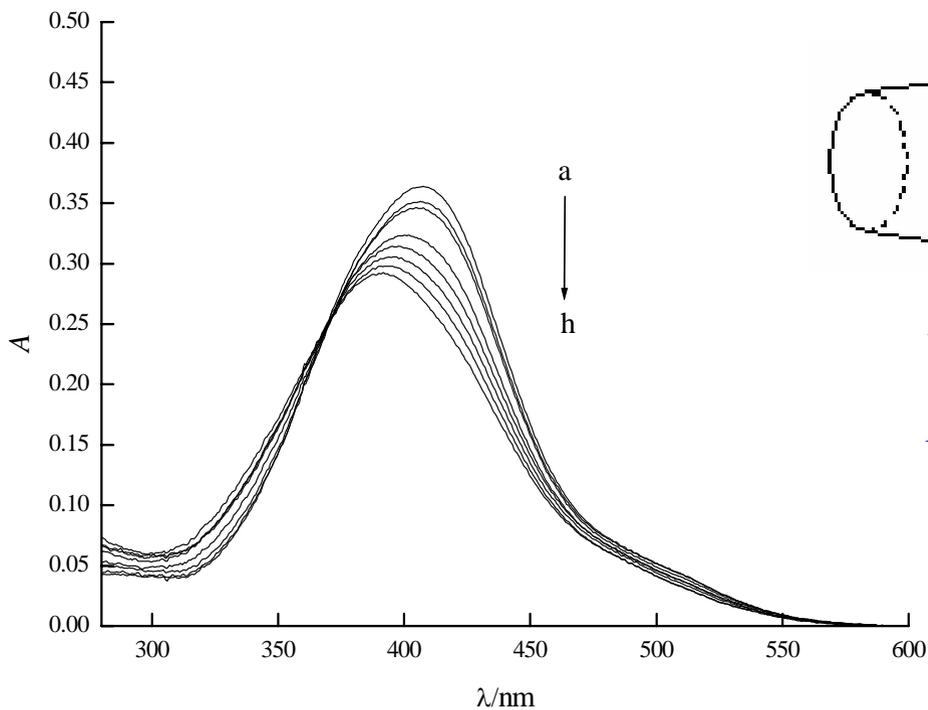


$\beta$ -CD (a) 与包合物 (b) X-射线粉末衍射图



$^1\text{H}$  NMR 谱图 (a) $\beta$ -CD, (b)硝基苯, and (c)包合物

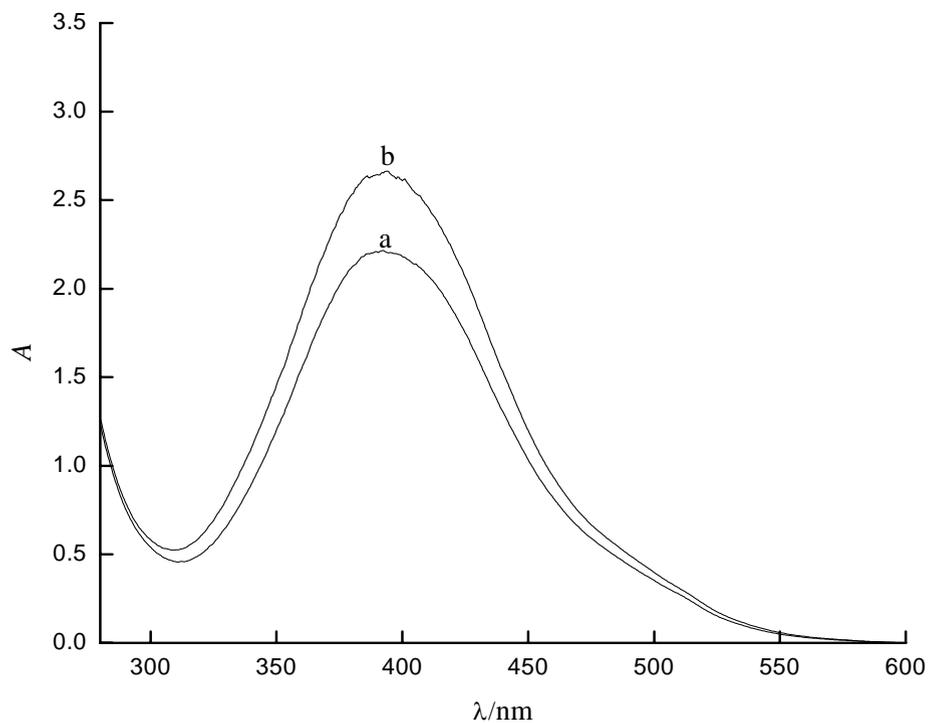
## ● 环糊精与4-(2-吡啶偶氮)-间苯二酚(PAR)的相互作用



包合物解离常数:

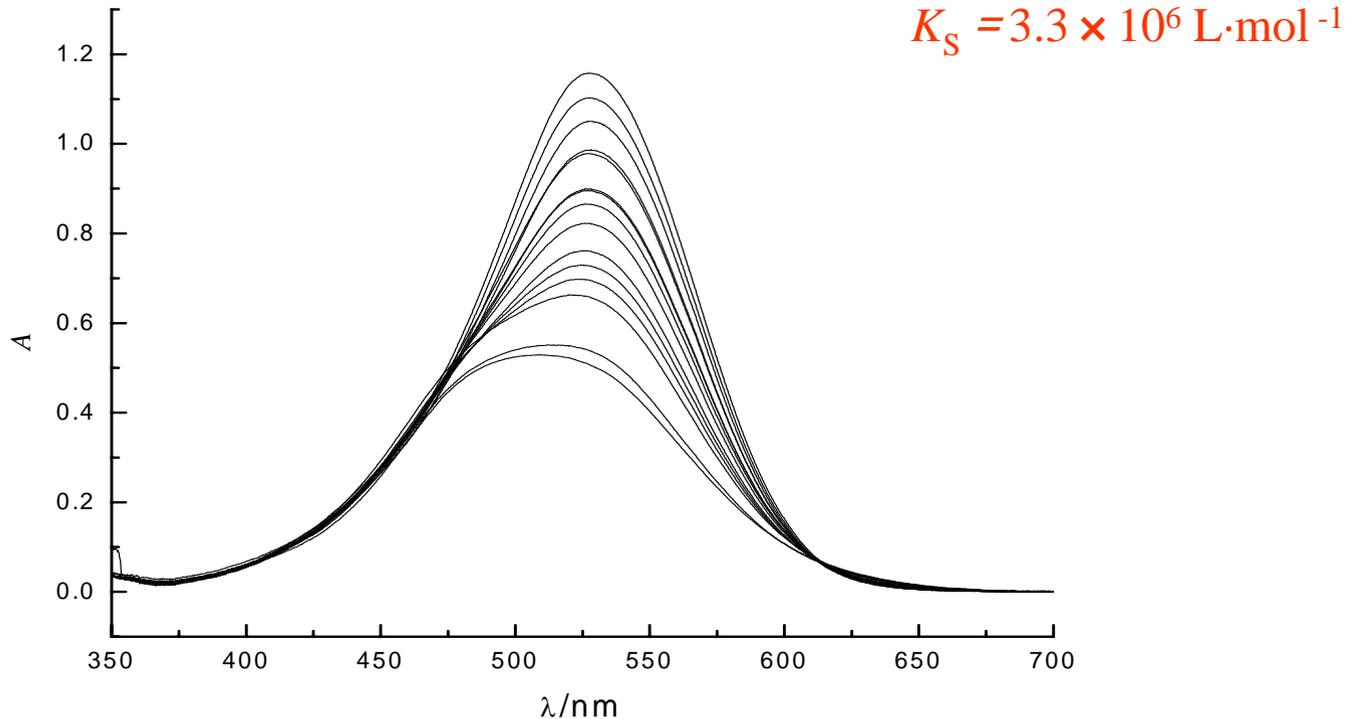
$$K_D = 3.5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

25 下,  $2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  PAR水溶液中加入不同浓度 $\beta$ -CD时的紫外吸收光谱  
 $c_{\beta\text{-CD}} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} (10^{-3})$ : a.0 ; b.0.5 ; c.1 ; d.2 ; e.3 ; f.4 ; g.5 ; h.7



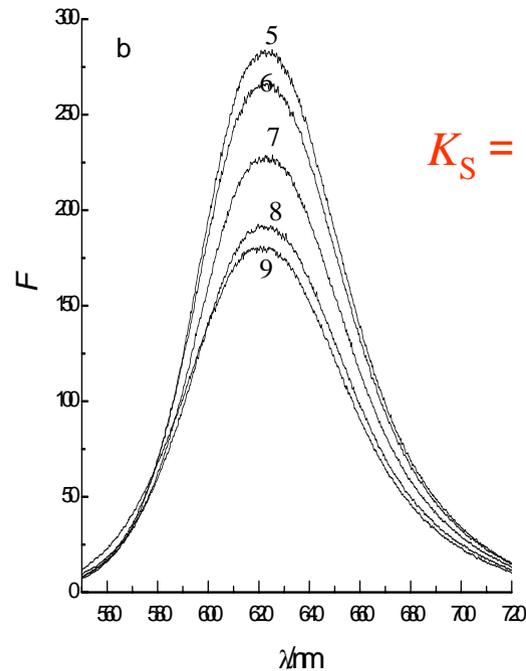
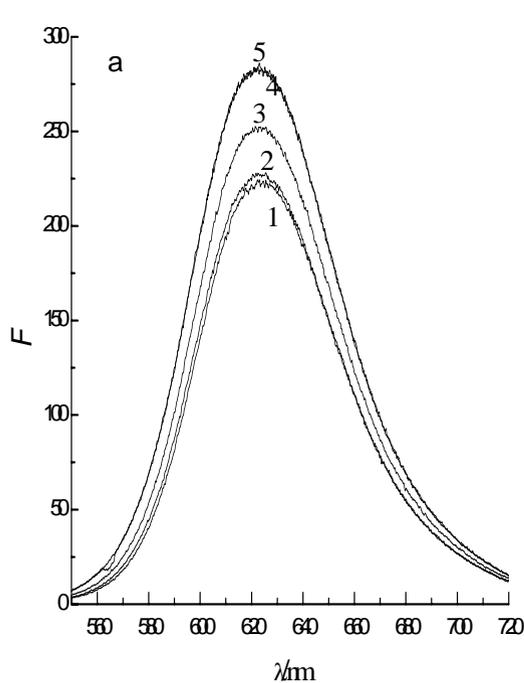
25°C时, PAR过饱和水溶液(a)及加入少量 $\beta$ -CD后(b)的紫外吸收

## ● 杯[8]芳烃磺酸钠与中性红的包合作用



25 时，在给定中性红浓度中加入不同量的杯[8]芳烃磺酸钠后的紫外光谱。

中性红( $5 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )-HAc( $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )-NaAc( $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )+杯[8]芳烃磺酸钠(从上到下依次由0逐渐增加到 $3 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )



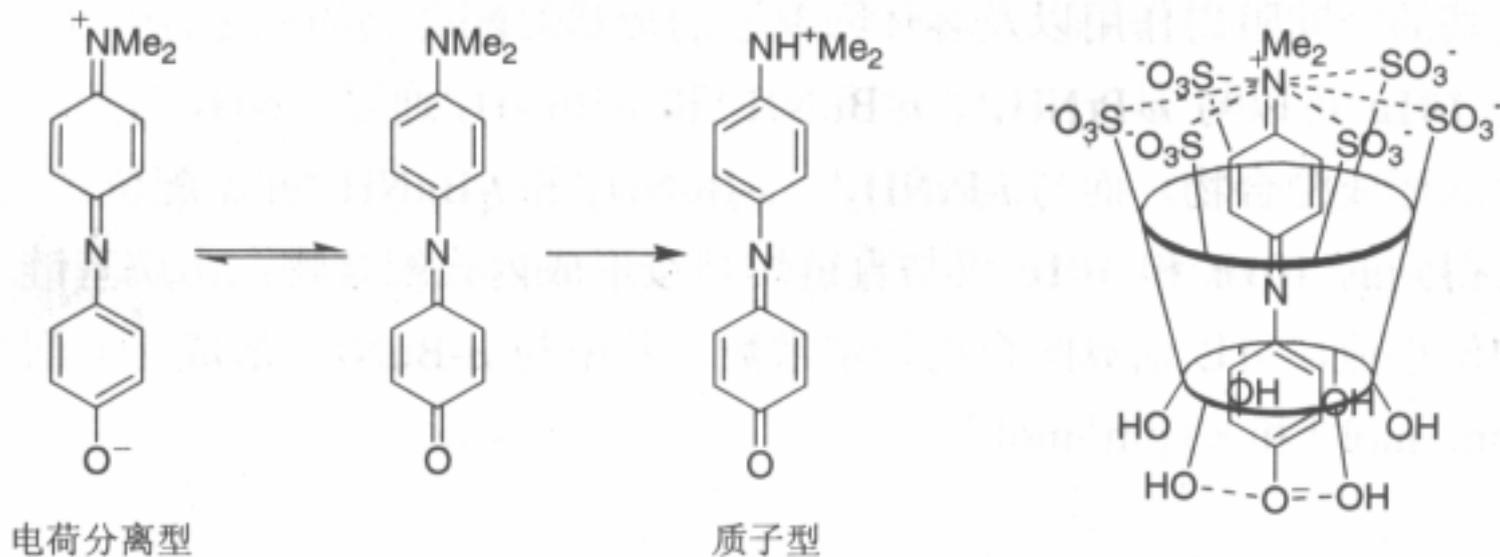
$$K_S = 5.5 \times 10^6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

25 ℃ 下， $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  中性红溶液中加入不同浓度杯[8]芳烃磺酸钠溶液时的荧光发射光谱图

$c$  (杯[8]芳烃磺酸钠)  $\times 10^6 / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$  : 0 0.571 1.713 2.855  
 3.997 5.139 6.281 7.423 8.565

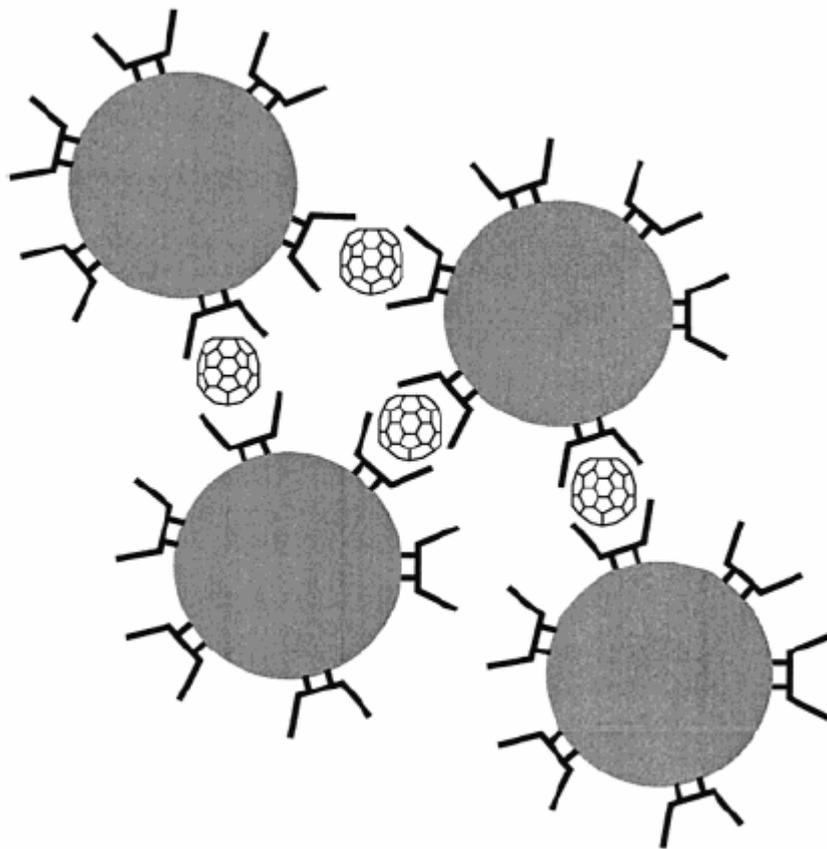
## 4. 纳米材料的超分子自组装

# 纳米材料的超分子自组装



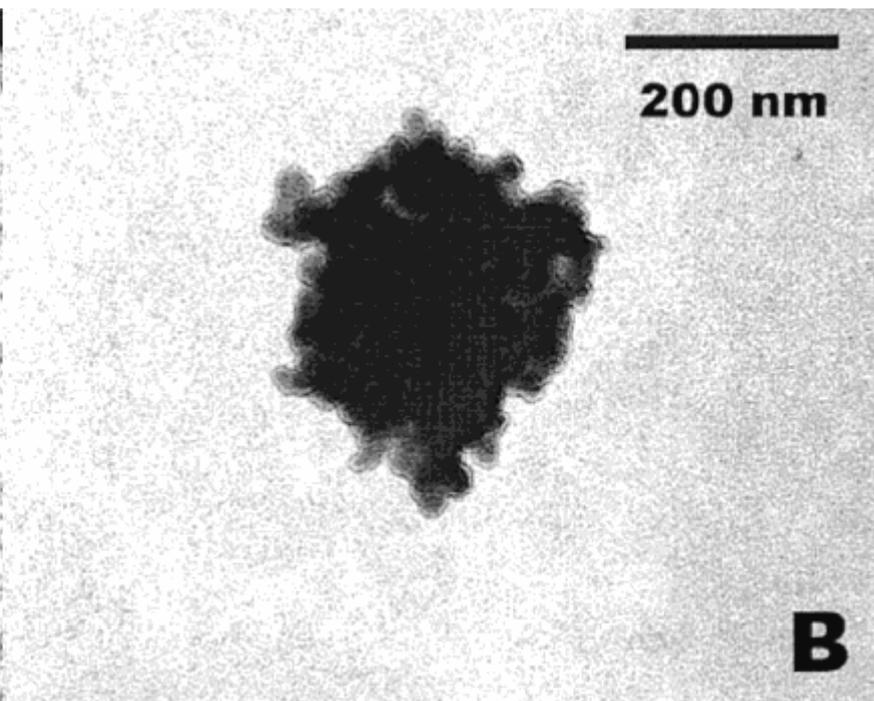
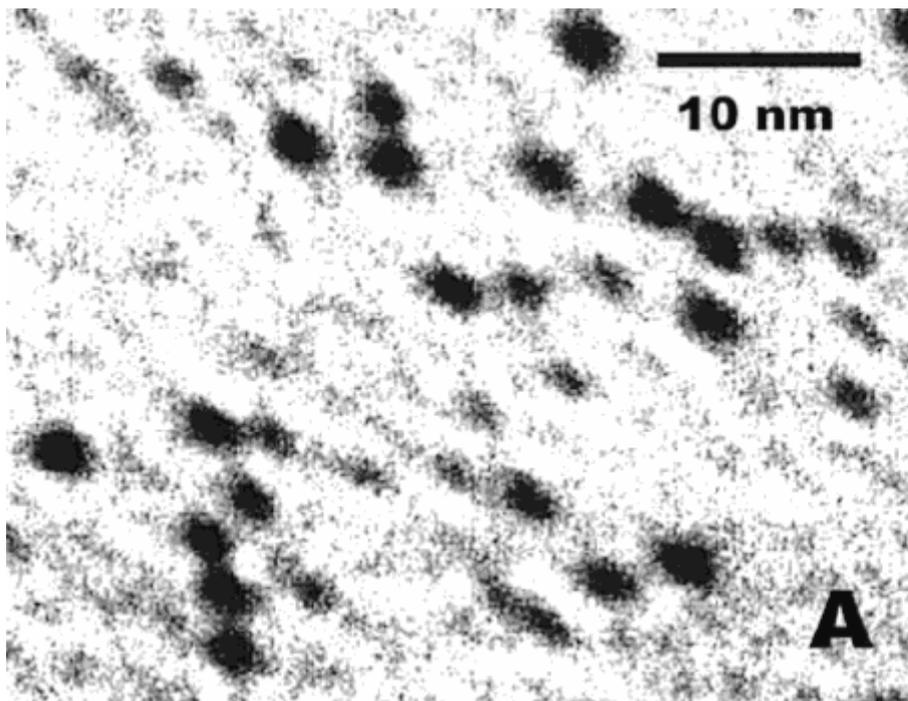
对磺酸盐杯[6]芳烃与酚蓝的配位作用

# 纳米材料的超分子自组装



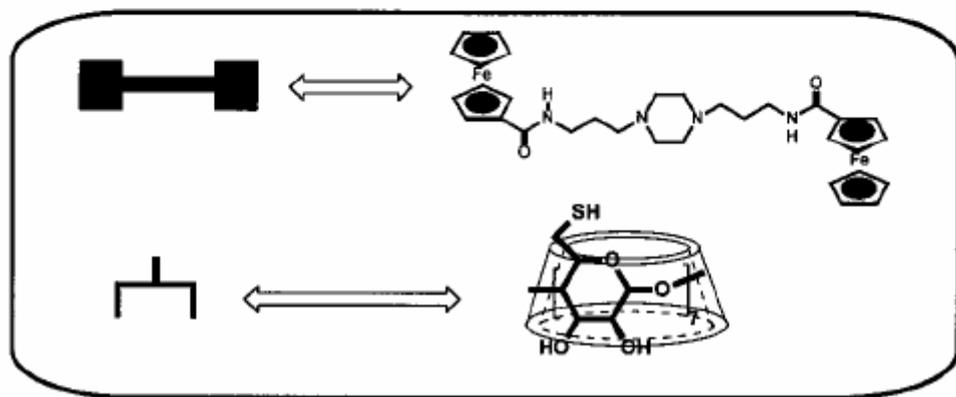
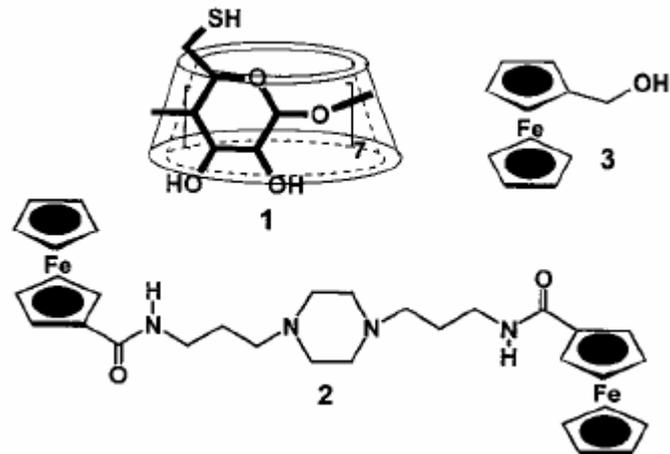
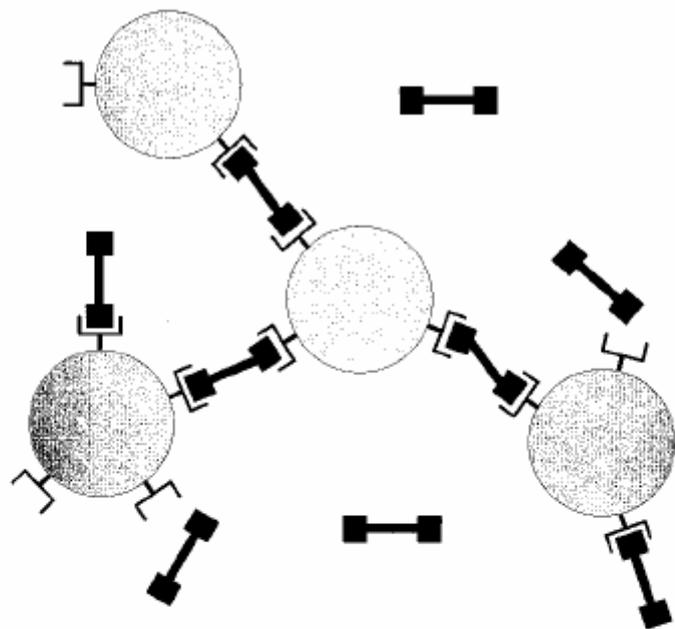
水溶液中富勒烯作为桥链分子在巯基 $\gamma$ -环糊精修饰纳米粒子组装成网络纳米团簇中的应用模型

# 纳米材料的超分子自组装



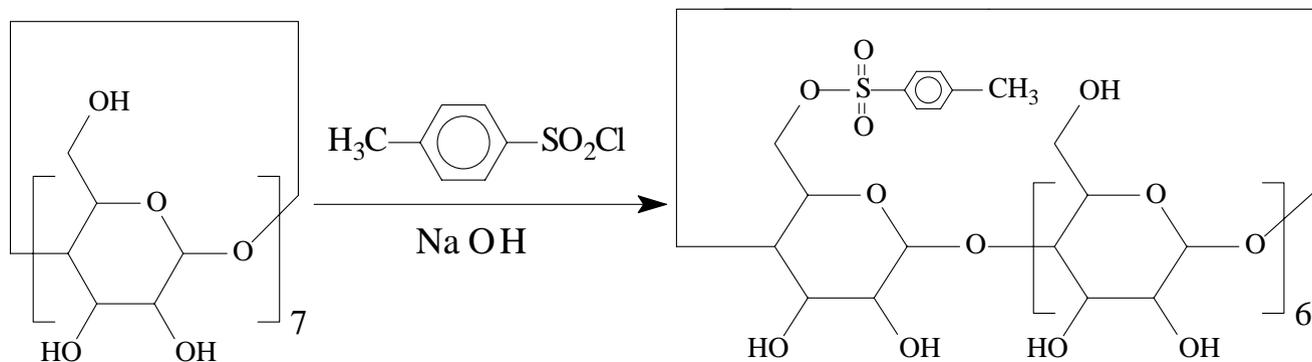
电镜照片 (A) 巯基 $\gamma$ -环糊精修饰的纳米金粒子，(B)  $C_{60}$ 引起的纳米粒子的聚集。

# 纳米材料的超分子自组装

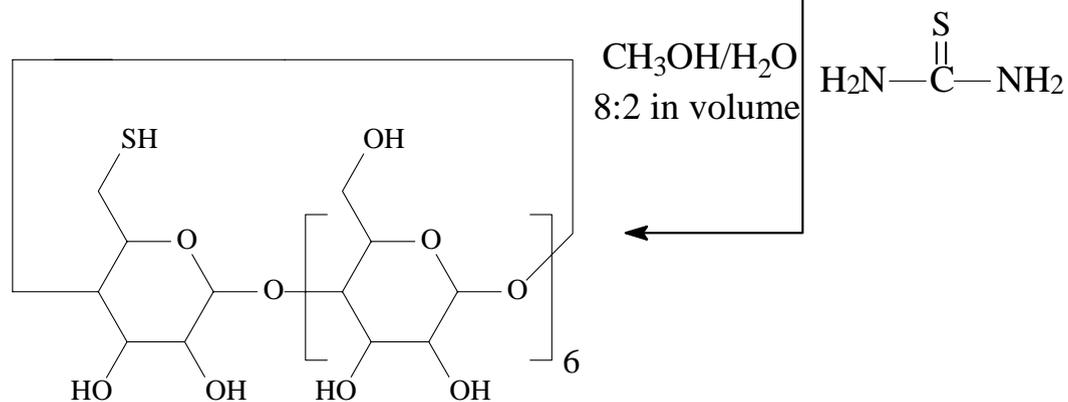


主客体化学引起的纳米粒子自组装事例

# 纳米材料的超分子自组装



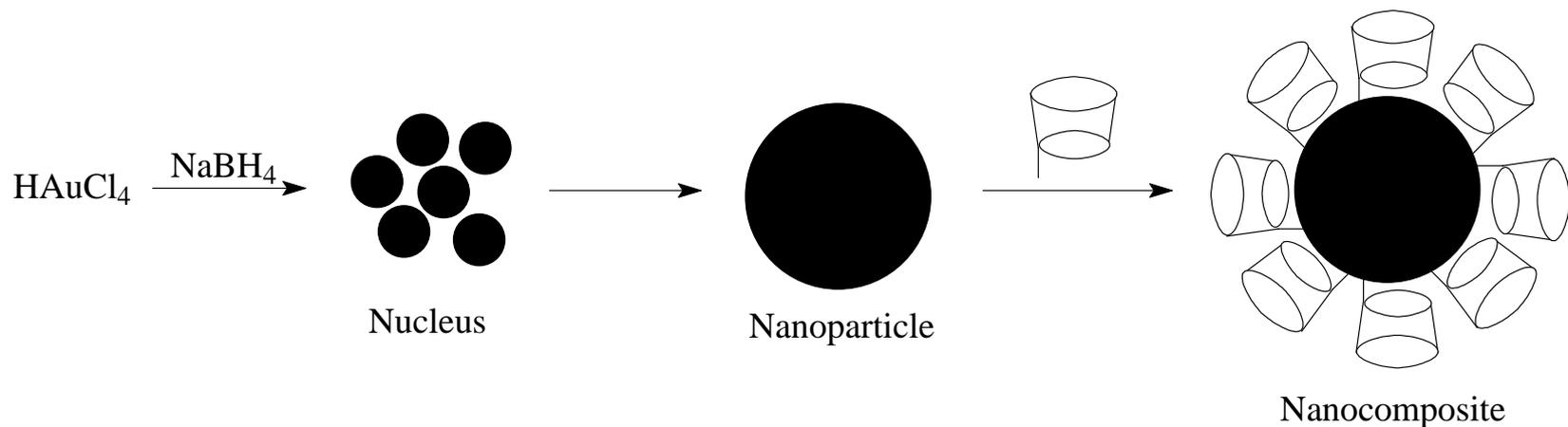
(I)



(II)

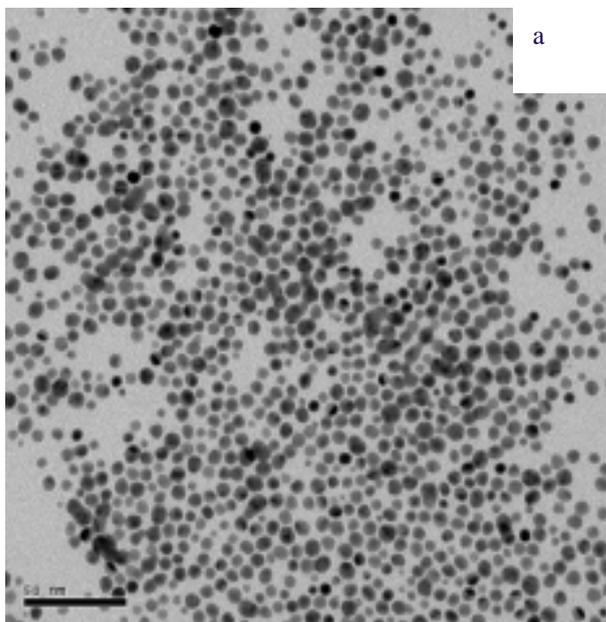
单取代巯基环糊精合成路线

# 纳米材料的超分子自组装

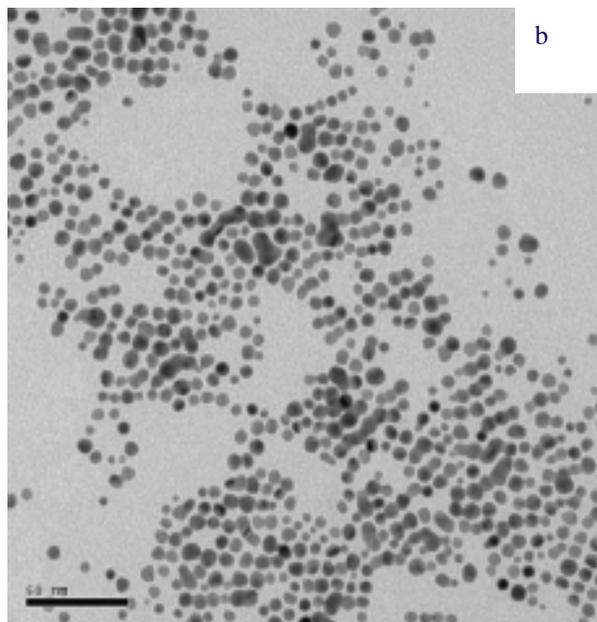


巯基环糊精修饰的纳米粒子生成示意图

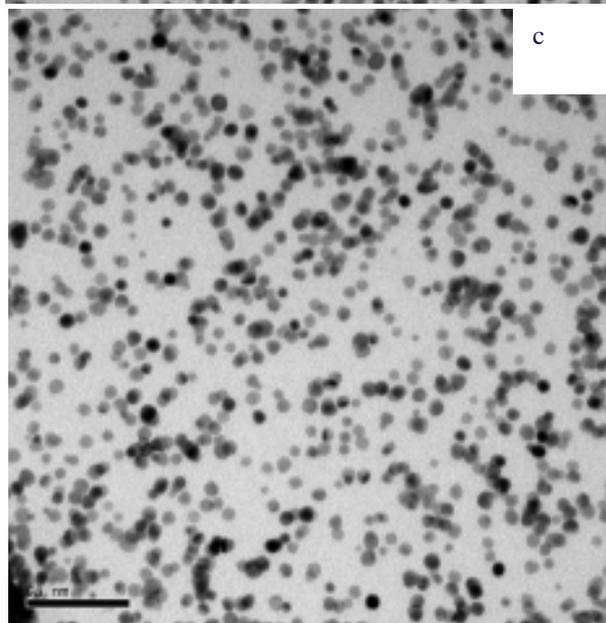
# 纳米材料的超分子自组装



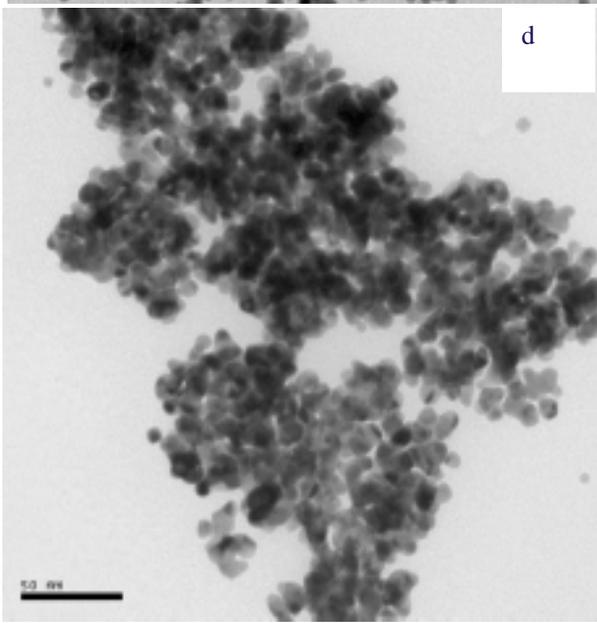
a



b



c



d

初始溶液中巯基 $\beta$ -环糊精浓度与浓度之比分别为:

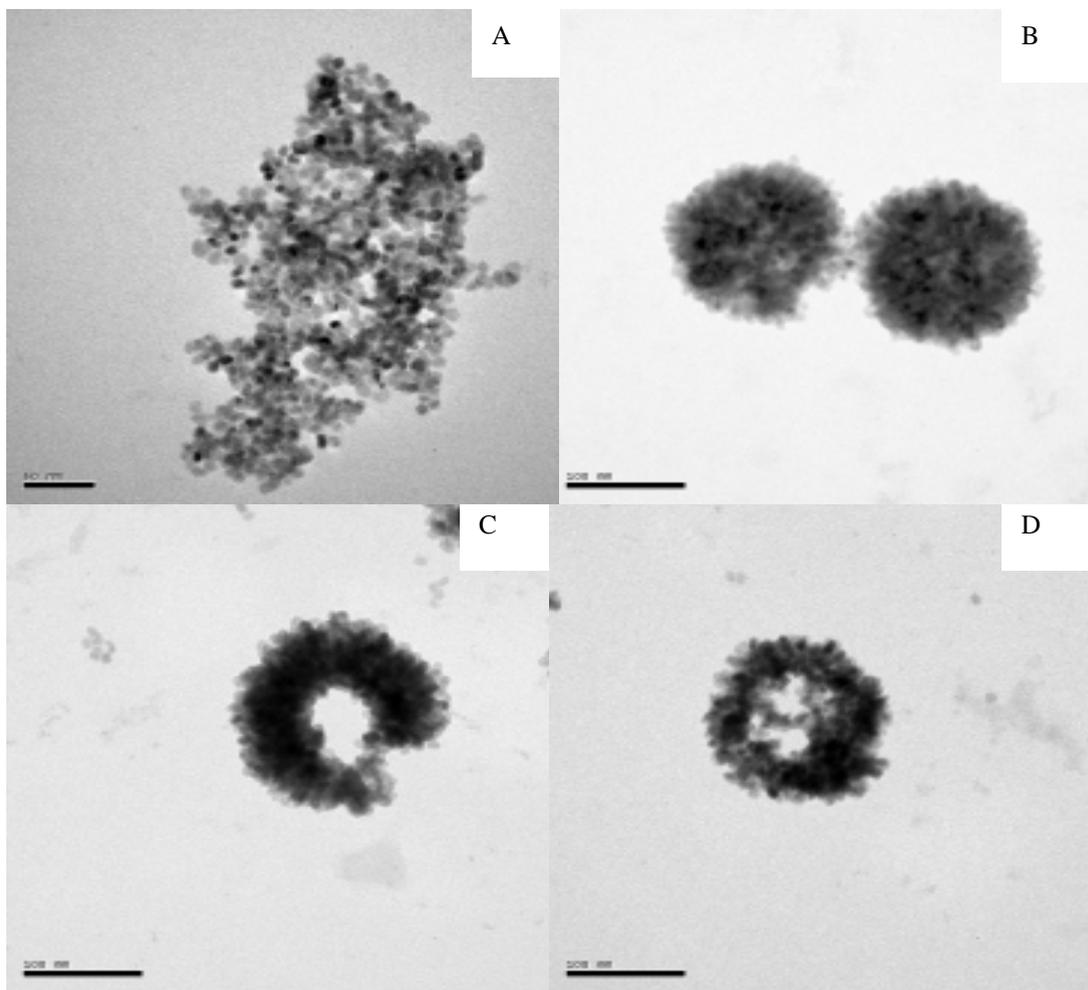
a. 1.16:1;

b. 0.93:1;

c. 0.70:1;

d. 0.23:1

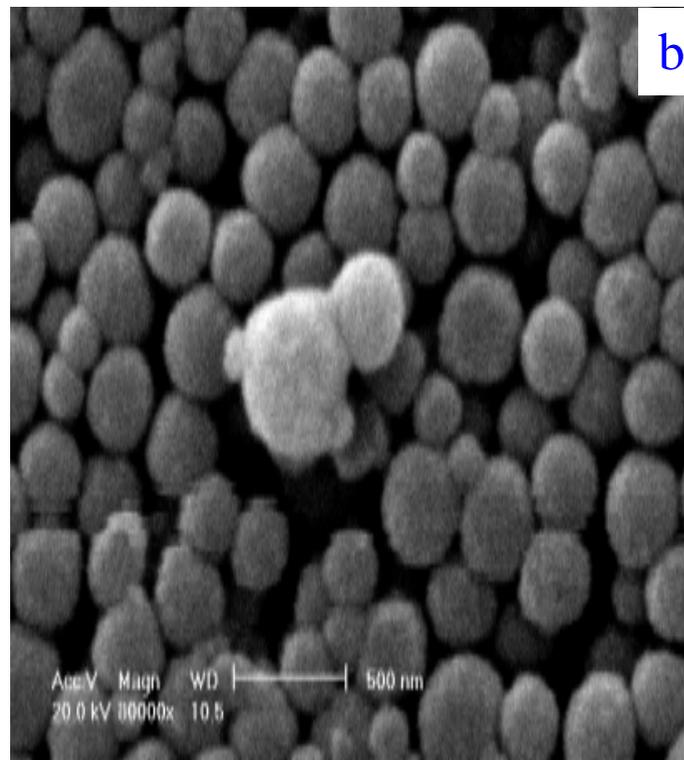
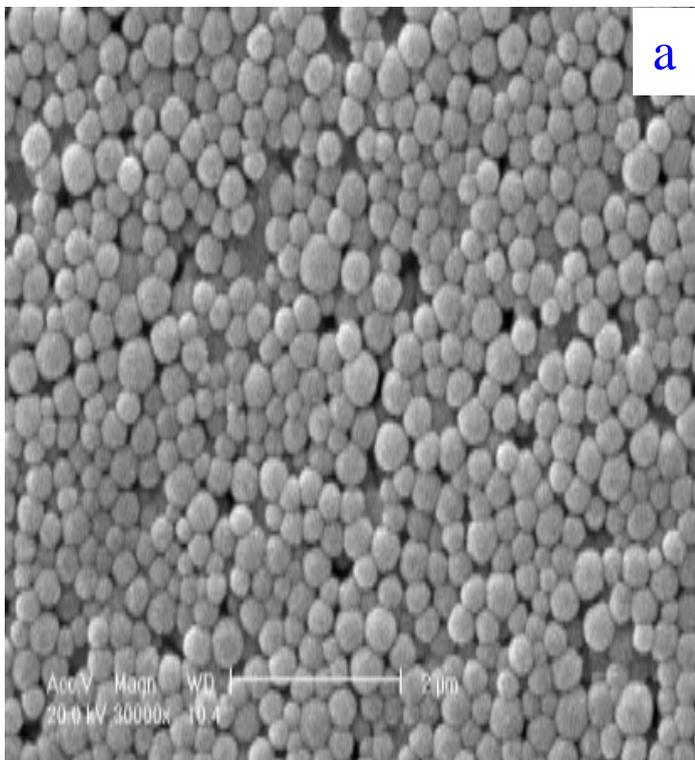
时制备得到的  
纳米金粒子的  
TEM



## 杯[8]芳烃磺酸盐 ( pSC8 ) 修饰的 $\text{Cu}_2\text{O}$ 纳米粒子TEM图

(A)  $c_{\text{pSC8}}: 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c_{\text{CuSO}_4} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; (B)  $c_{\text{pSC8}}: 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c_{\text{CuSO}_4} = 2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  
 (C)  $c_{\text{pSC8}}: 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c_{\text{CuSO}_4} = 2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; (D)  $c_{\text{pSC8}}: 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c_{\text{CuSO}_4} = 2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

# 纳米材料的超分子自组装



## pSC8修饰Cu<sub>2</sub>O纳米粒子的SEM图

制备条件： $c_{\text{pSC8}}=1 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $c_{\text{CuSO}_4}=2 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

放大倍数 (a) 30000 (b) 80000

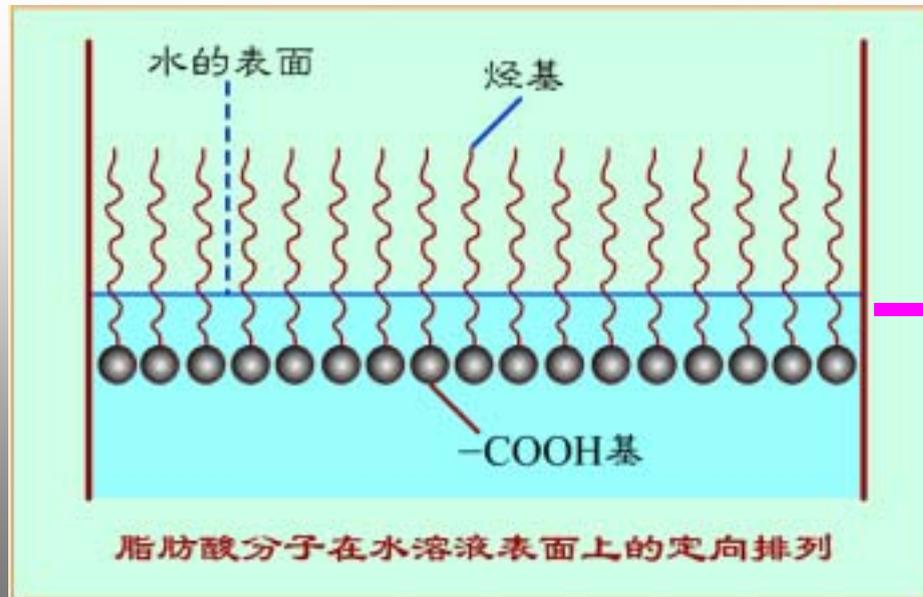
## 7.3 功能分子有序组合体的构建、 调控及其应用

## 7.3.1 分子有序组合体形成与调控

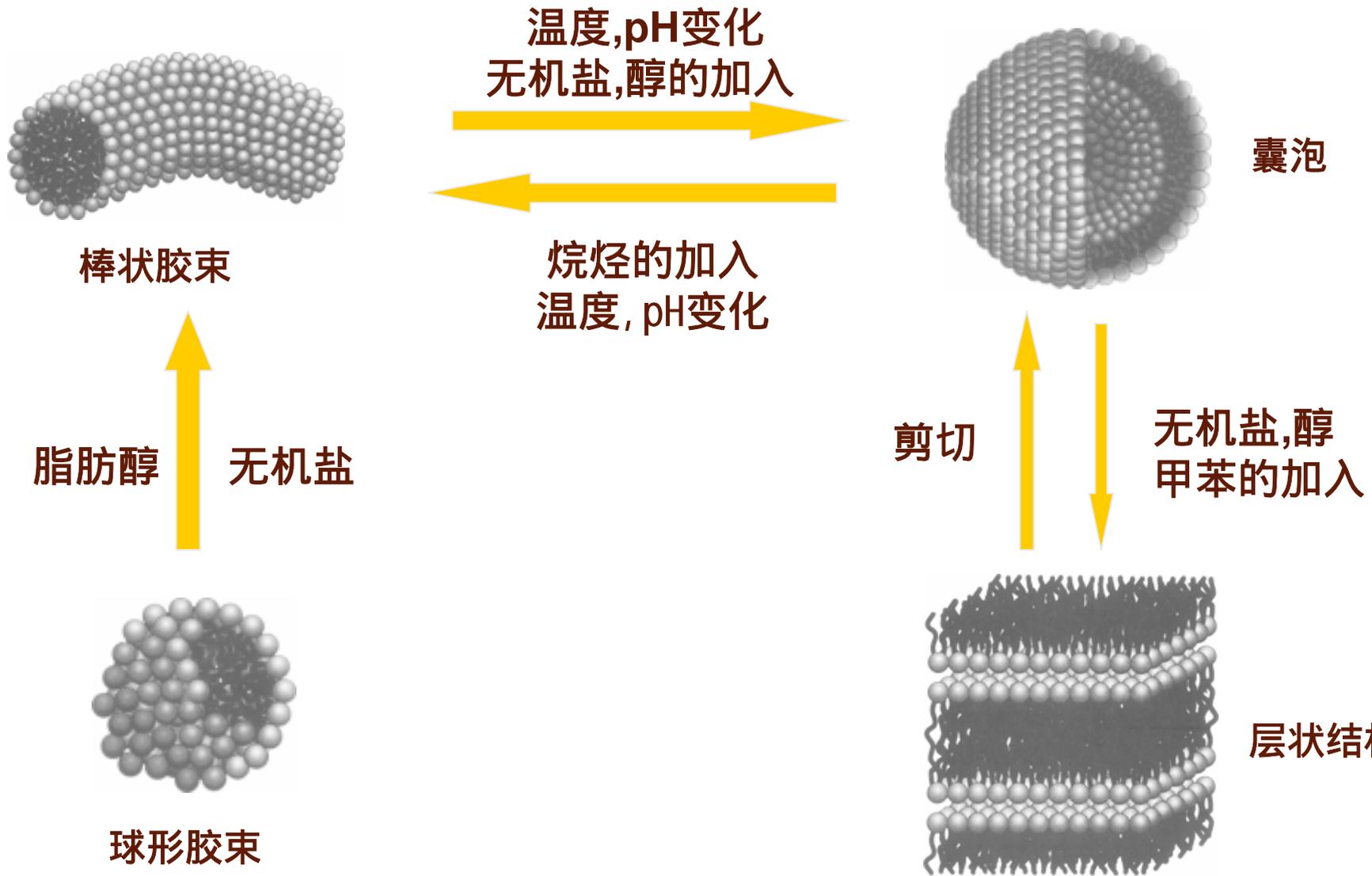
**表面活性剂**（surfactant, surface-active agent）是吸附在体系的表面(界面)上，能显著降低体系表、界面张力的一类有机化合物。

**表面活性剂结构特征**：同时具有亲水性的极性基团和憎水性的非极性基团，即具有两亲性质。

如：

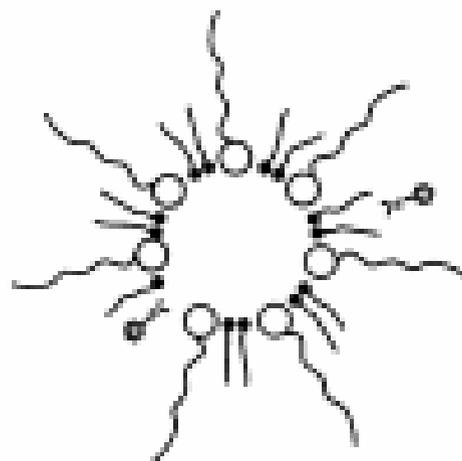
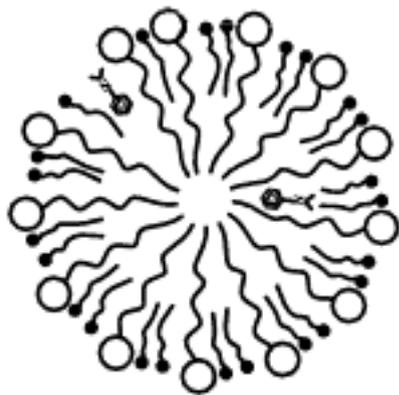
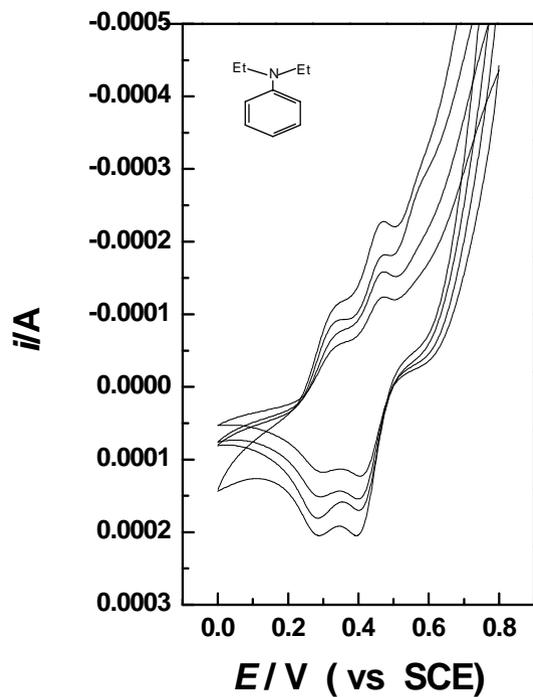


降低表面张力



分子有序组合体的形成与转变

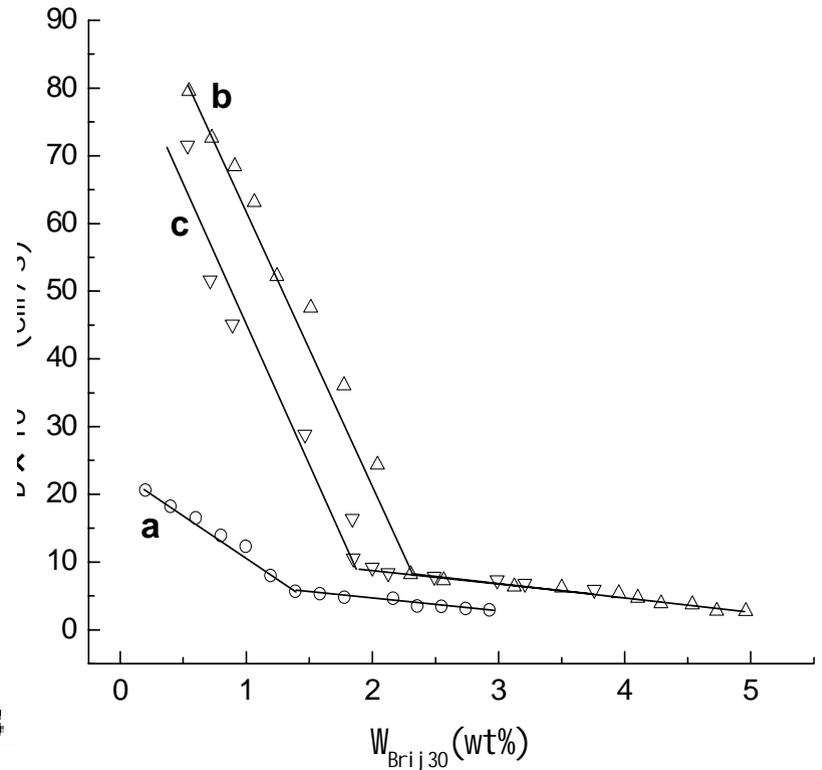
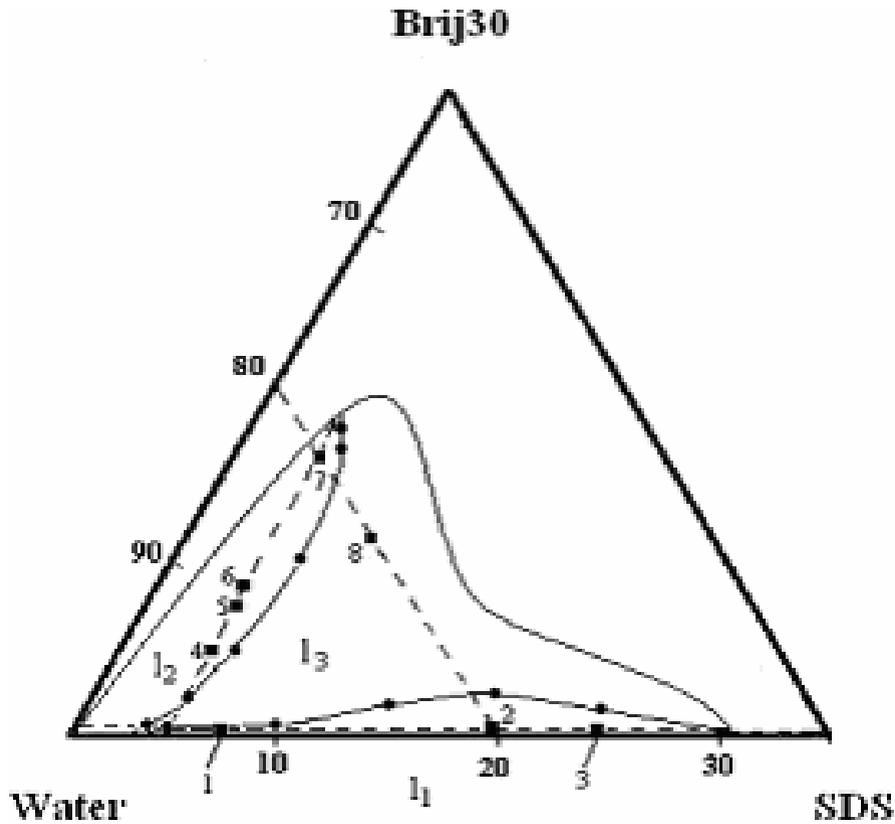
# (1) 揭示增溶信息的新方法—循环伏安法



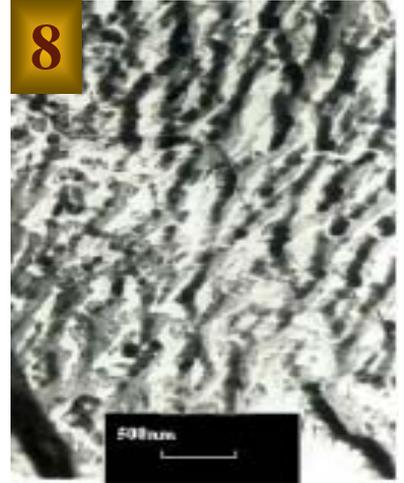
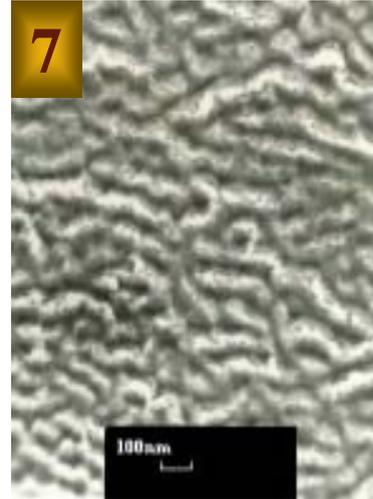
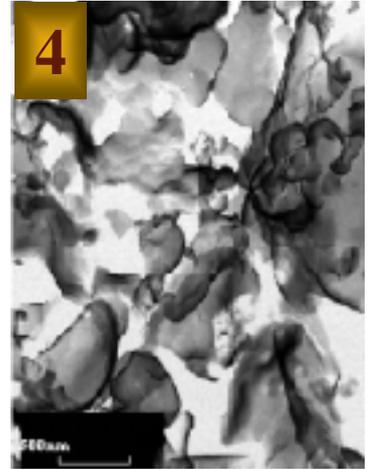
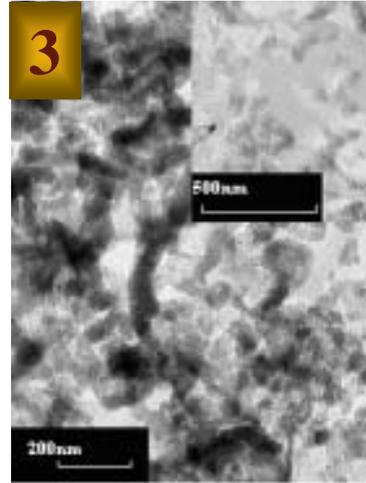
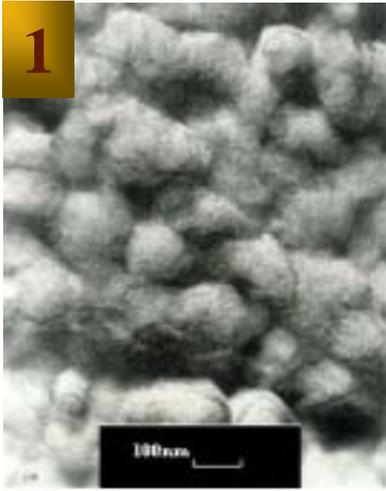
SDS/n-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>OH/H<sub>2</sub>O微乳液中N,N-二乙基苯胺(DEA)的定位

## (2) 揭示表面活性剂分子有序组合体微结构的有力工具 — 冷冻蚀刻法

### (1) SDS/Brij30混合胶束微结构的研究

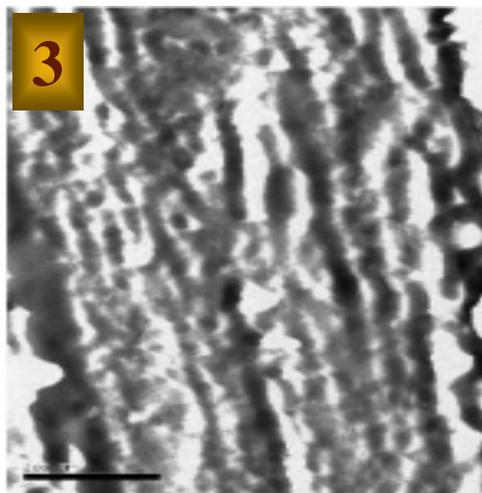
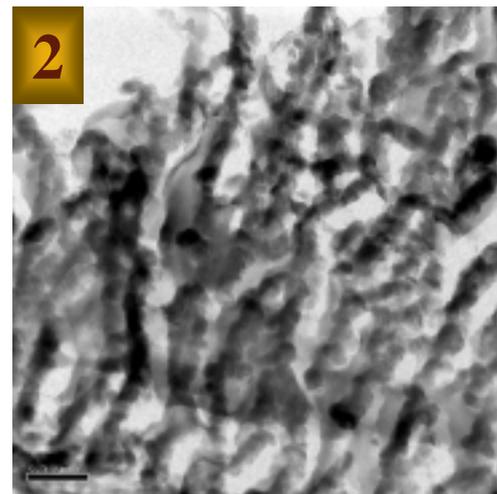
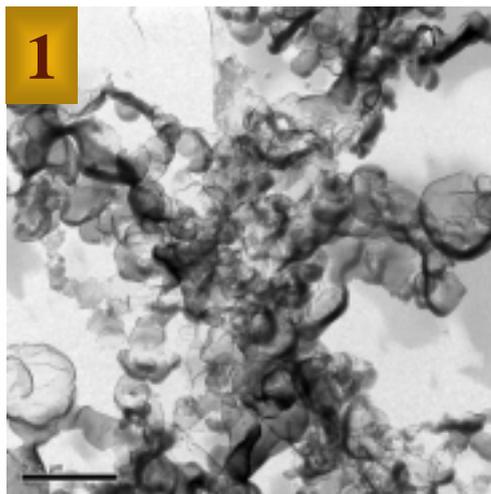
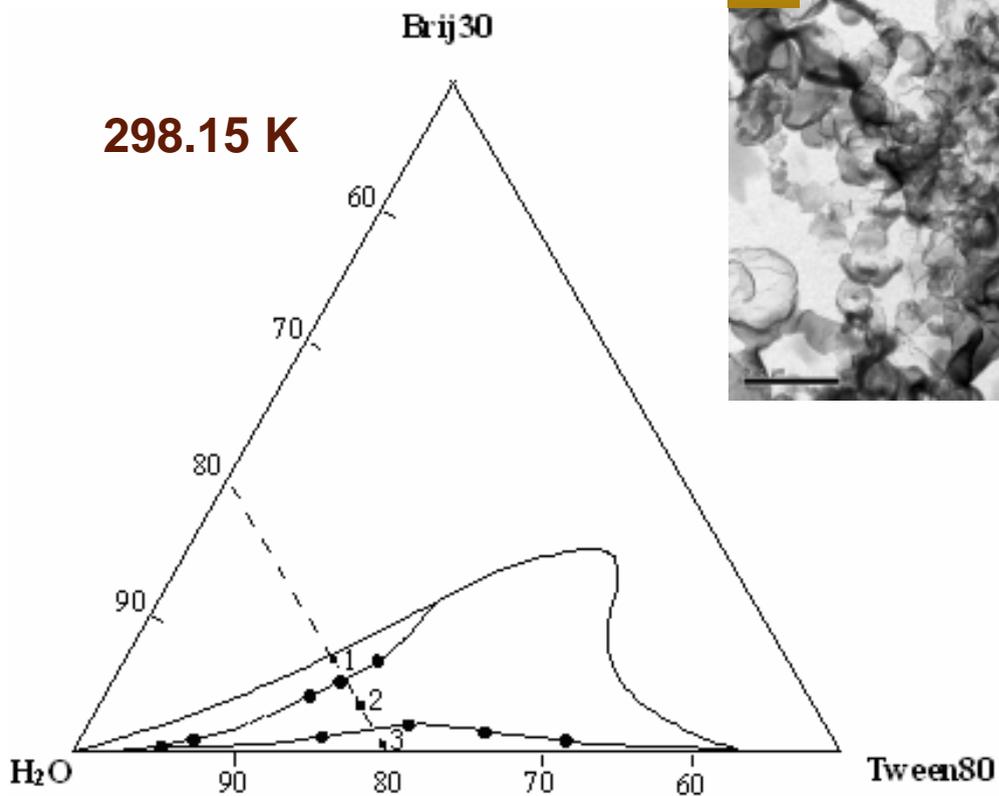


298.15 K时SDS/Brij30/H<sub>2</sub>O体系的部分相图及其微结构的测定



**SDS/Brij30混合胶束微结构的FFTEM**  
(图中1-8分别对应相图中样品1-8的微结构)

## (2) Tween80/Brij30混合胶束微结构的研究



Tween80/Brij30/H<sub>2</sub>O体系的部分相图及其棒状胶束微结构的FFTEM  
(FFTEM由图1-3分别对应相图由样品1-3的微结构)

### 3. 表面活性剂与明胶的相互作用

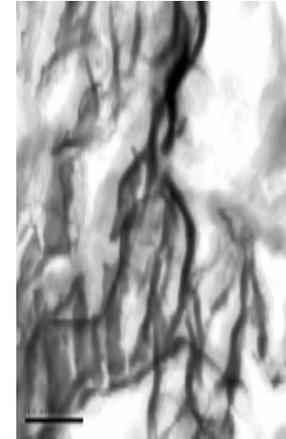
#### (1) CTAB与明胶 (0.5 %wt) 的相互作用



$$c_{\text{CTAB}} = 0$$



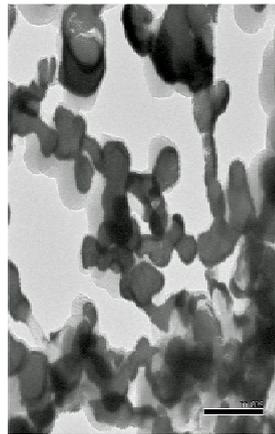
$$c_{\text{CTAB}} < \text{cac}_1$$



$$\text{cac}_1 < c_{\text{CTAB}} < \text{cac}_2$$



$$\text{cac}_2 < c_{\text{CTAB}} < \text{cmc}$$



$$c_{\text{CTAB}} > \text{cmc}$$



$$c_{\text{CTAB}} \gg \text{cmc}$$

## (2) SDS与明胶 (0.5 %wt) 的相互作用



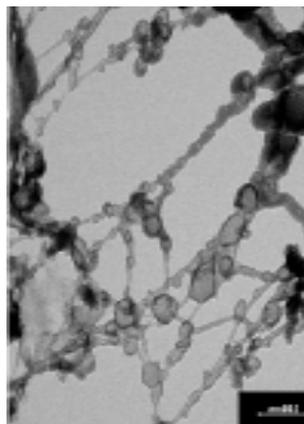
$$c_{\text{SDS}} = 0$$



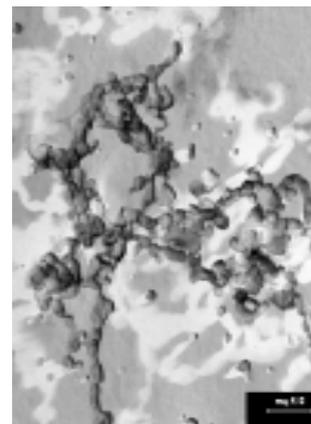
$$c_{\text{SDS}} < cac_1$$



$$cac_1 < c_{\text{SDS}} < cac_2$$



$$cac_2 < c_{\text{SDS}} < cmc$$

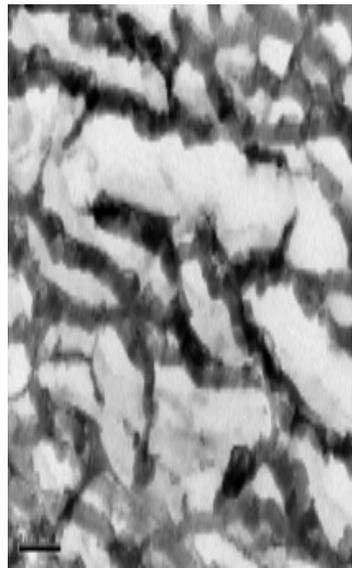


$$c_{\text{SDS}} > cmc$$

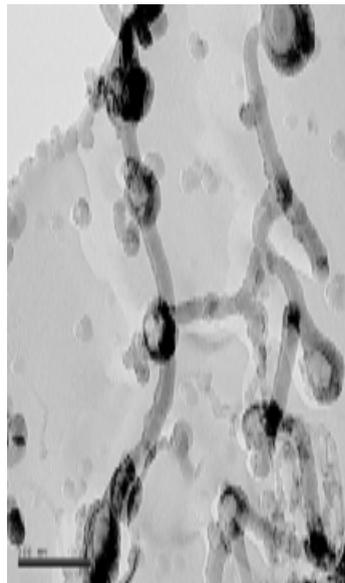
### (3) Triton X-100与明胶 ( 0.5 %wt ) 的相互作用



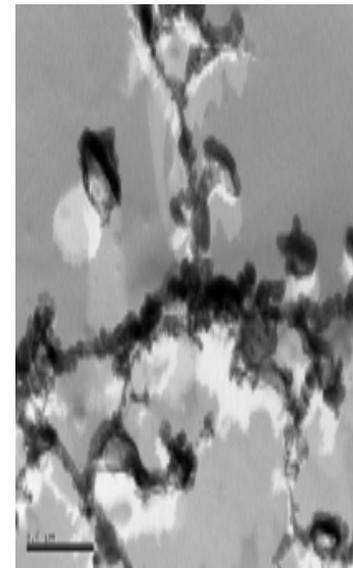
$$c_{\text{Triton X}} = 0$$



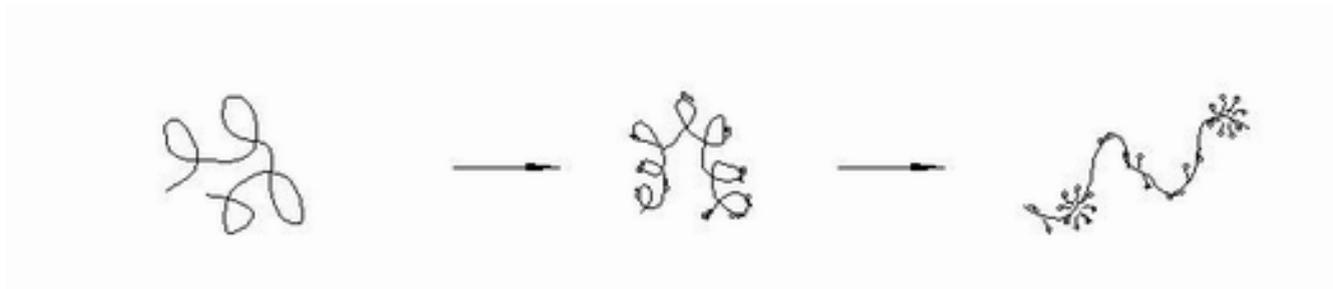
$$c_{\text{Triton X}} < \text{cmc}$$



$$c_{\text{Triton X}} > \text{cmc}$$



$$c_{\text{Triton X}} > \text{cmc}$$



$c_{CTAB} = 0$



$c_{CTAB} < cac_1$



$cac_1 < c_{CTAB} < cac_2$



$c_{CTAB} \gg cmc$



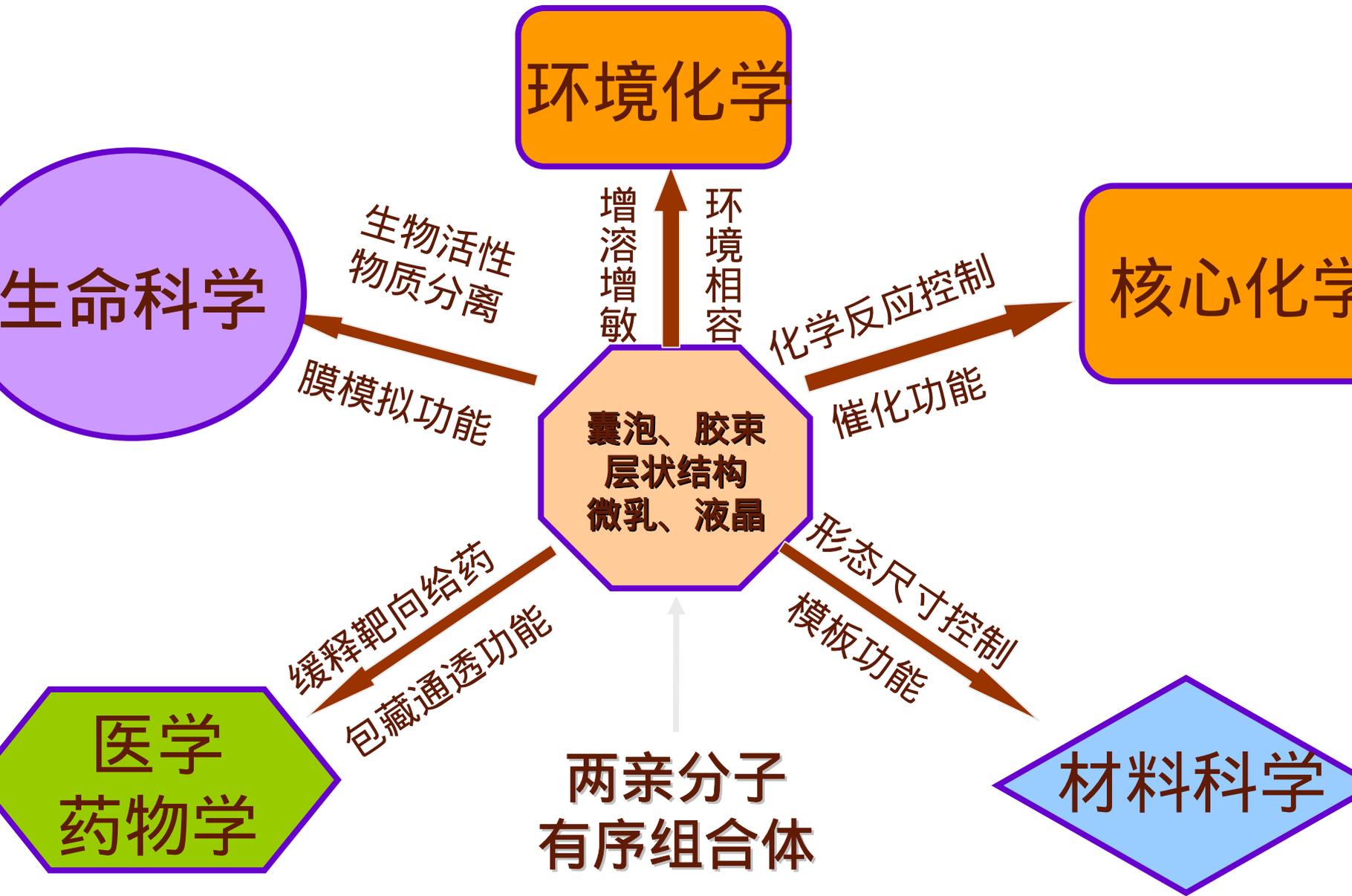
$c_{CTAB} > cmc$



$cac_2 < c_{CTAB} < cmc$

## CTAB与明胶的相互作用模型

## 7.3.2 分子有序组合体的应用研究进展



环境化学

核心化学

生命科学

材料科学

医学  
药理学

囊泡、胶束  
层状结构  
微乳、液晶

两亲分子  
有序组合体

生物活性  
物质分离

膜模拟功能

缓释靶向给药  
包藏通透功能

增溶增敏  
环境相容

化学反应控制

催化功能

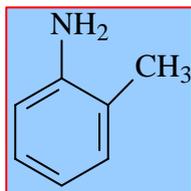
形态尺寸控制  
模板功能

## 7.3.2.1 在功能材料的合成与性能研究中的应用

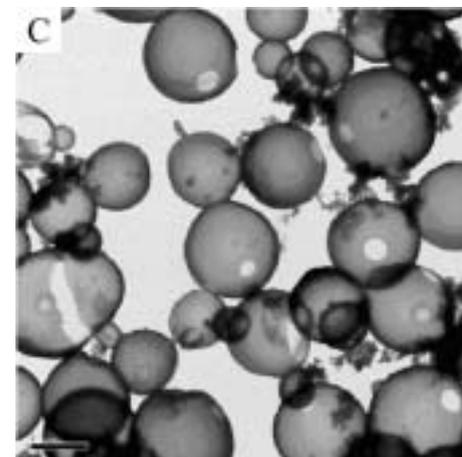
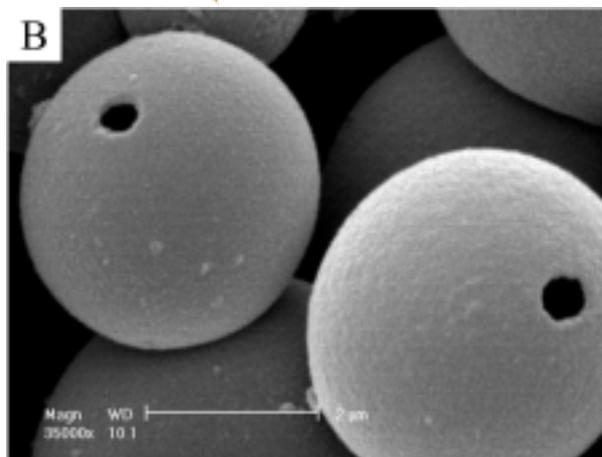
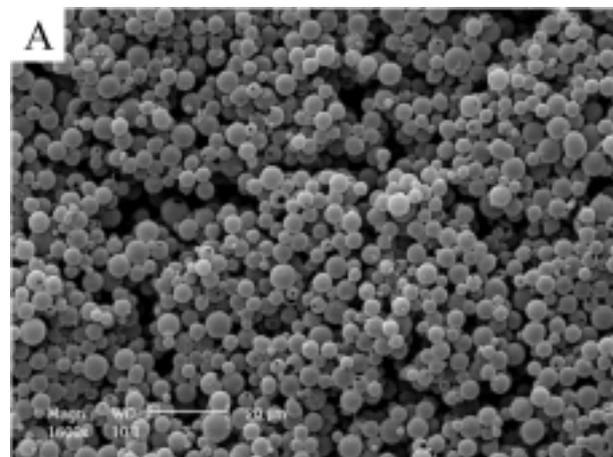


# 1) 溶液合成法制备聚苯胺衍生物空心球

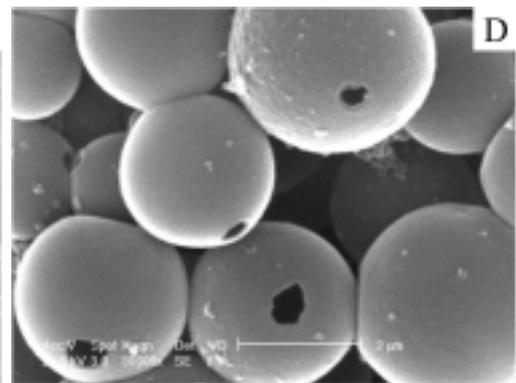
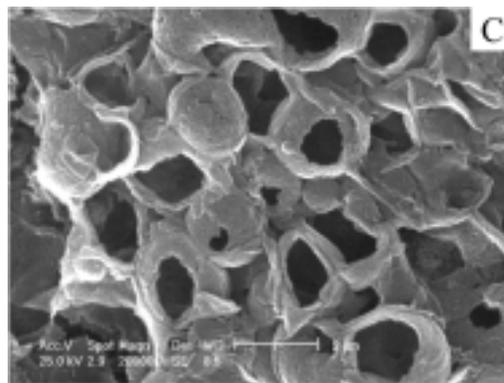
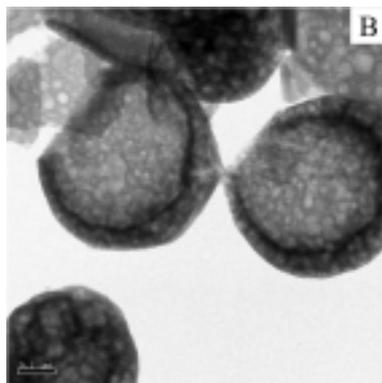
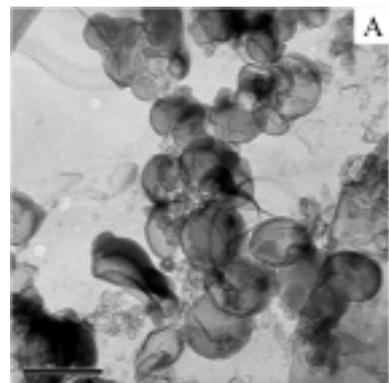
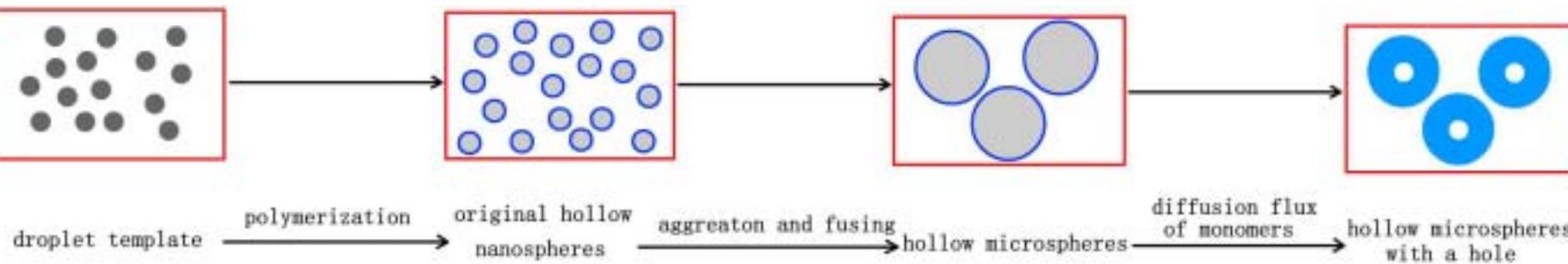
单体结构：



聚邻甲苯胺



聚邻甲苯胺空心球的 (A, B) 扫描和 (C) 透射电镜图。



聚邻甲苯胺空心球的形成机理示意图

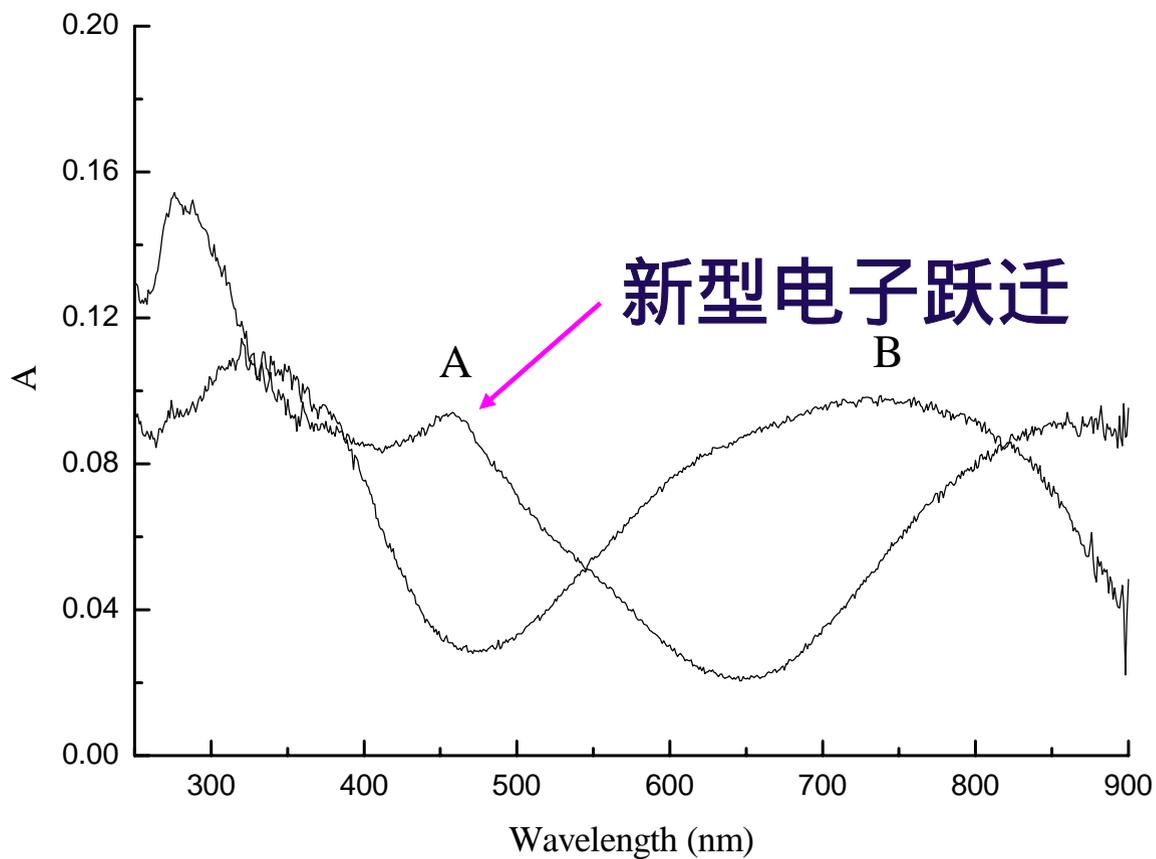
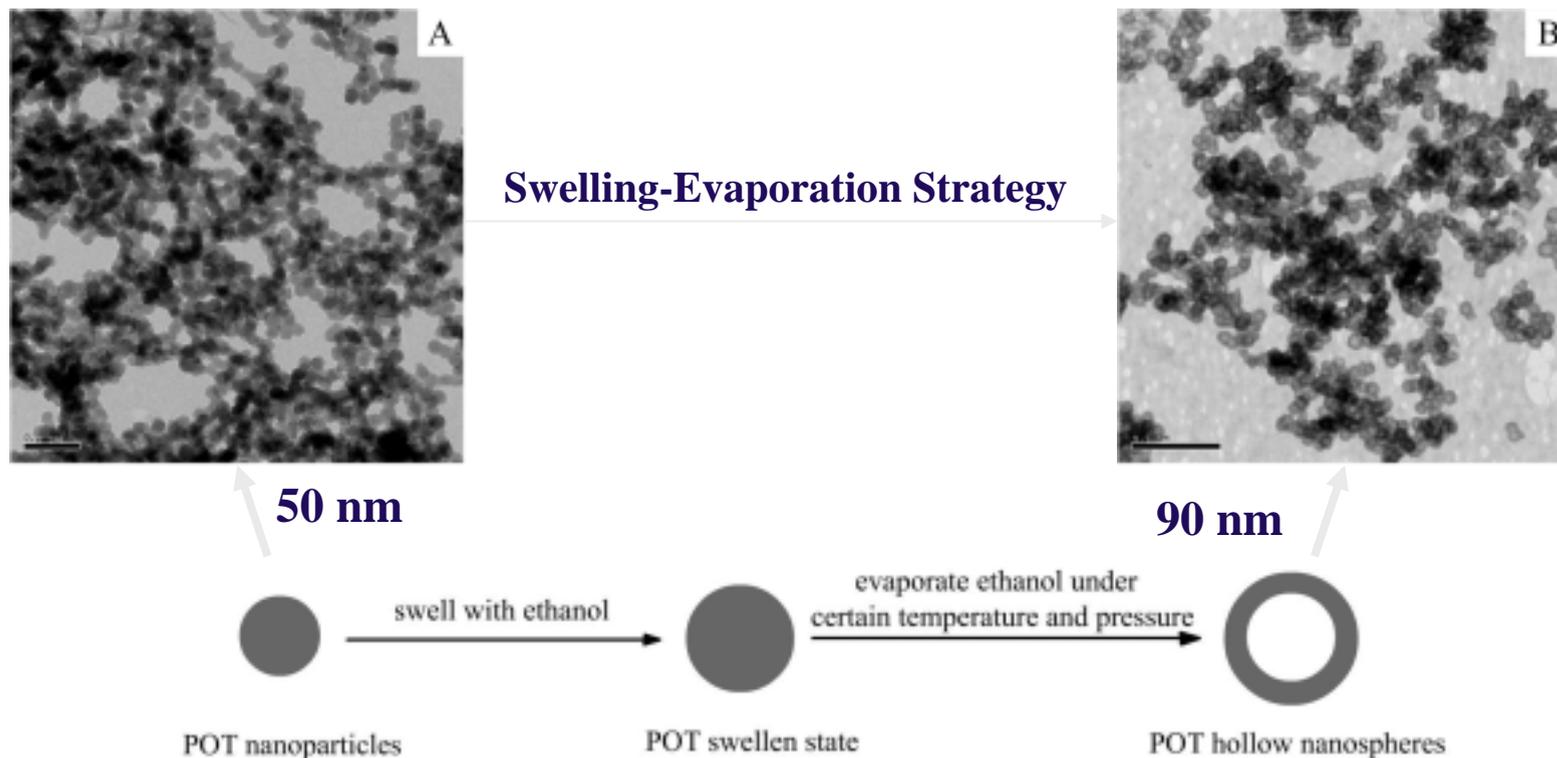


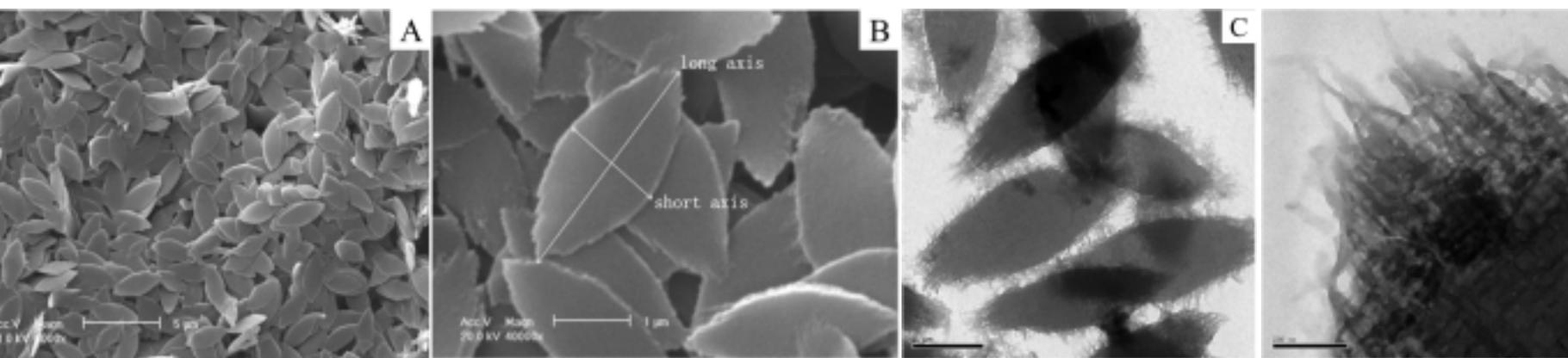
图1.4聚邻甲氧基苯胺空心球的紫外光谱图: (A)掺杂/导电态; (B)去掺杂/绝缘态。

## (2) 溶胀-蒸发法制备聚苯胺衍生物纳米空心球



聚邻甲苯胺(A)纳米粒子和(B)纳米空心球透射电镜图

### 3) 三嵌段表面活性剂体系中制备树叶状聚苯胺



$3.3 \mu\text{m} \times 1.4 \mu\text{m} \times 150 \text{nm}$

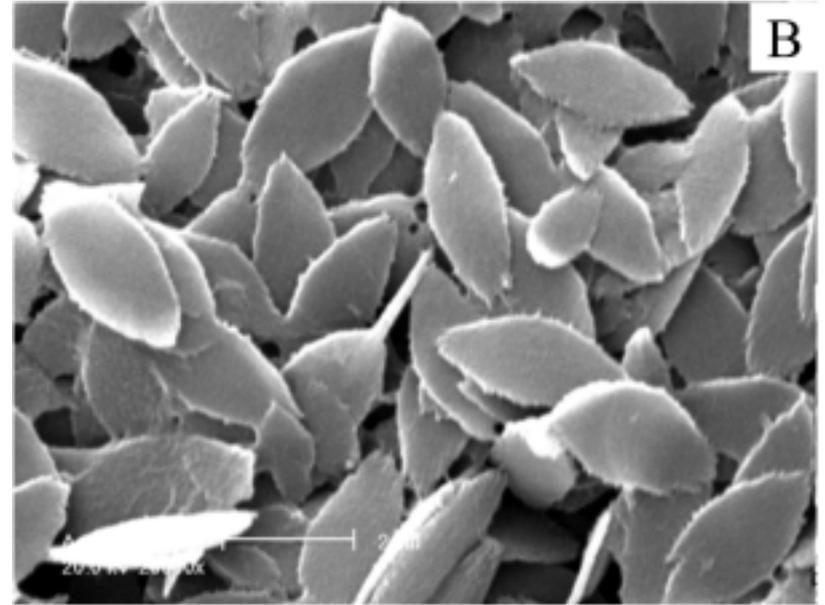
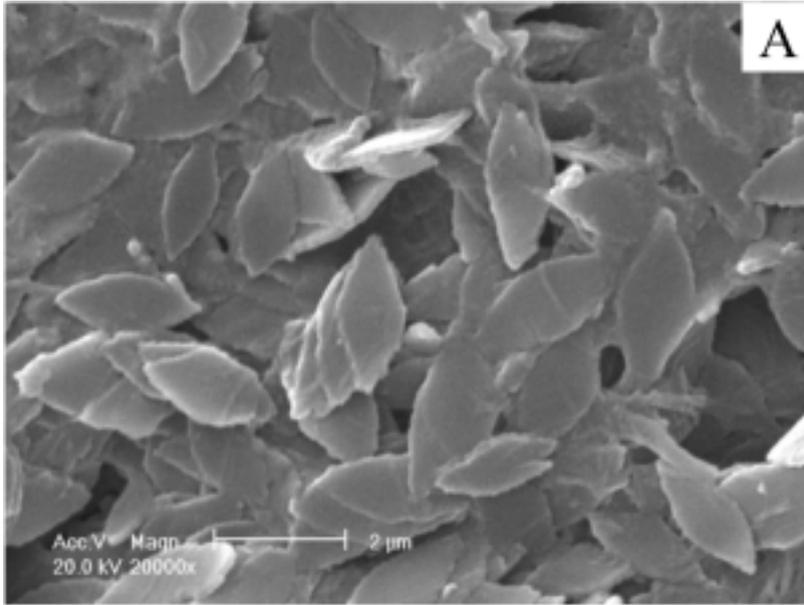


long axis

short axis

thickness

$\text{EO}_{100}\text{PO}_{70}\text{EO}_{100}$  体系中树叶状聚苯胺的(A, B)扫描和(C)透射电镜图

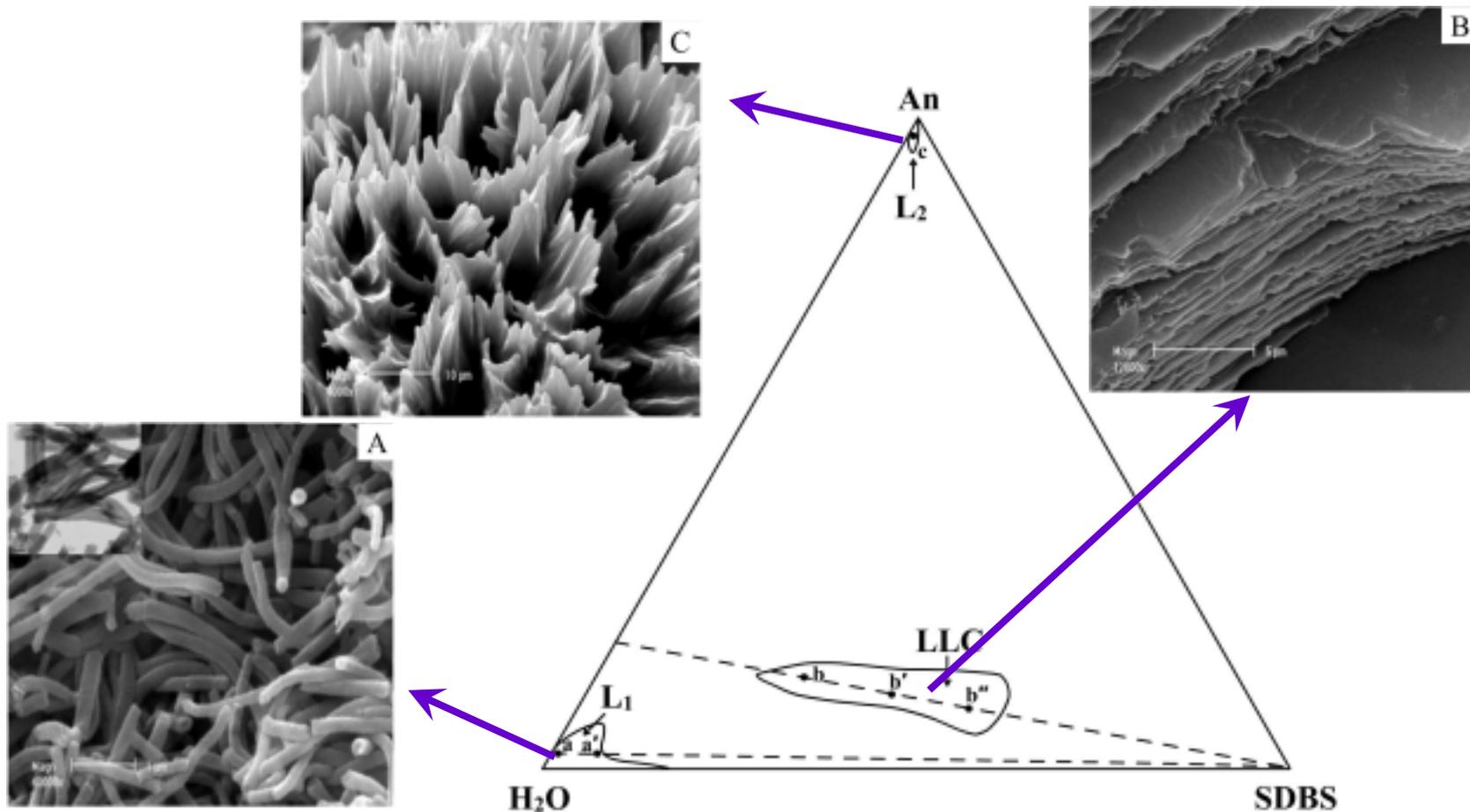


$2.2 \mu\text{m}$  ×  $1.0 \mu\text{m}$  ×  $120 \text{ nm}$   
 ↑                    ↑                    ↑  
 long axis      short axis      thickness

$3.3 \mu\text{m}$  ×  $1.4 \mu\text{m}$  ×  $200 \text{ nm}$   
 ↑                    ↑                    ↑  
 long axis      short axis      thickness

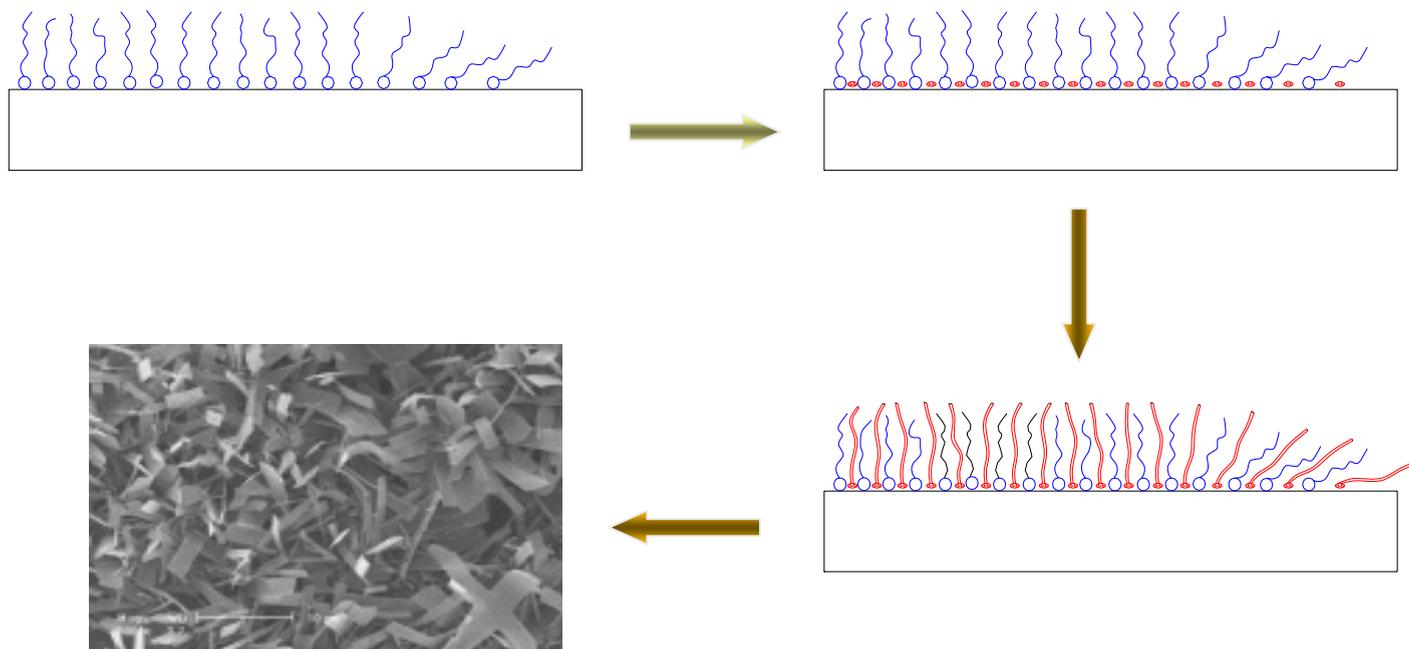
不同 $\text{EO}_{100}\text{PO}_{70}\text{EO}_{100}$ 浓度条件下树叶状聚苯胺的扫描电镜图:  
 (A)  $2.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ ; (B)  $2.4 \times 10^{-4} \text{ M}$ 。

# (4) SDBS/苯胺/ $H_2O$ 体系中不同聚苯胺纳米结构的调控



油/水, 层状液晶以及水/油体系中聚苯胺的扫描电镜图：  
(A) 管状; (B) 层状; (C) 花状。

## (5) 新型固/液界面聚合法制备聚苯胺纳米结构



Surfactant

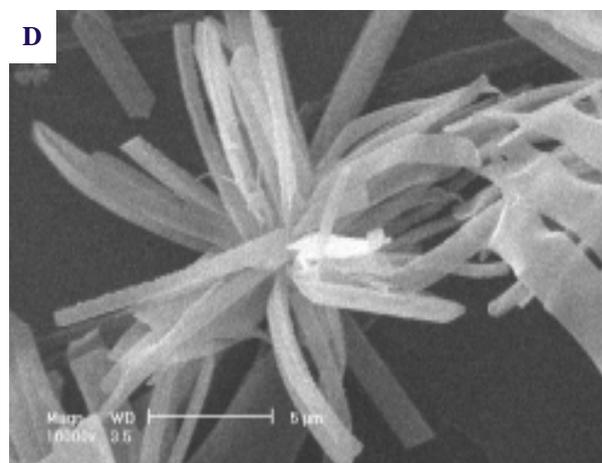
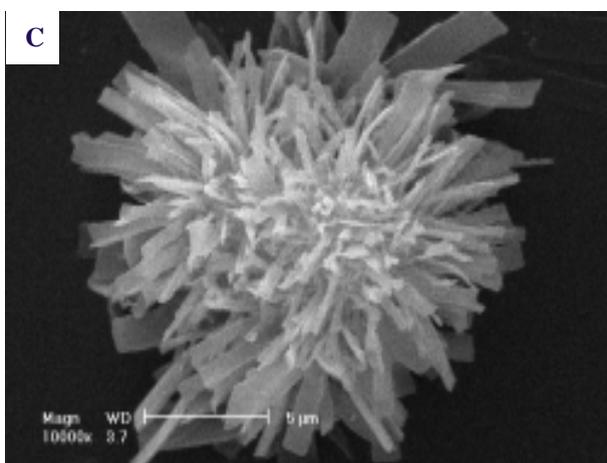
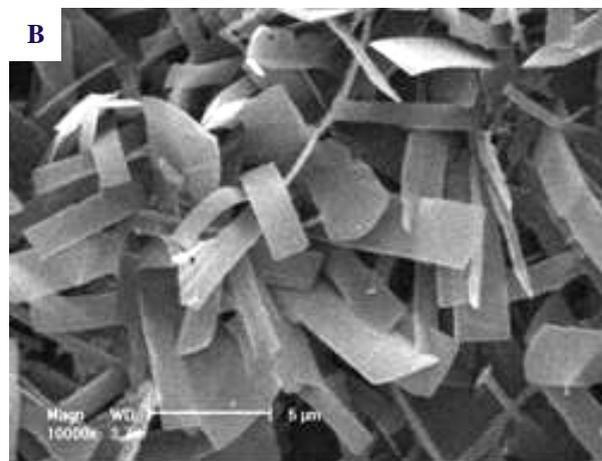
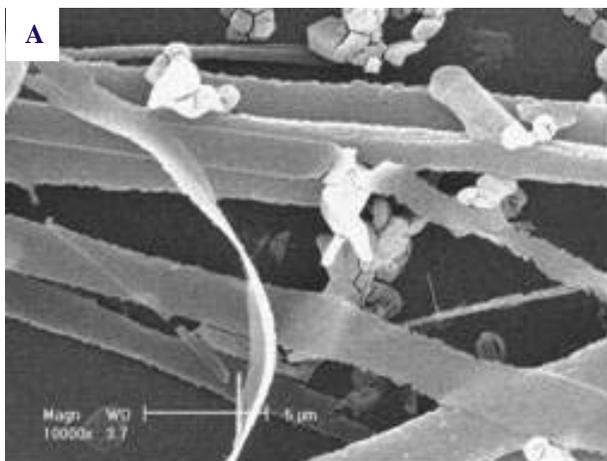


: APS

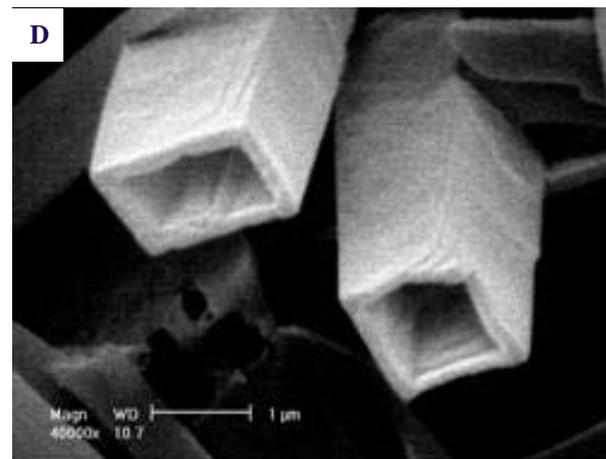
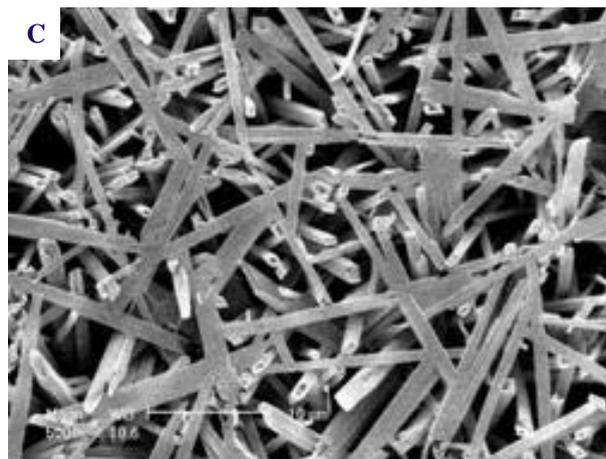
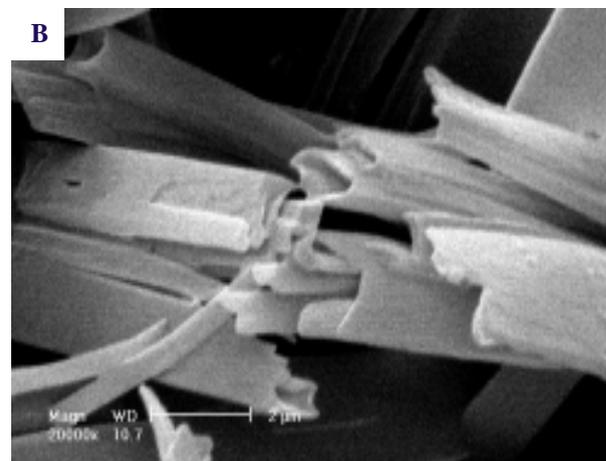
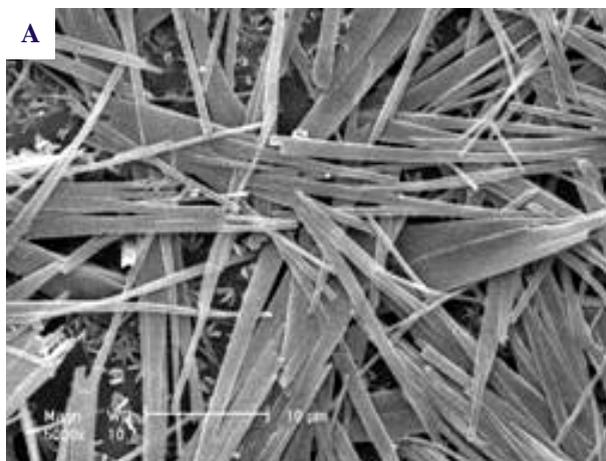


: Polyaniline Chain

玻璃表面表面活性剂调控下聚苯胺纳米纤维生长过程示意图

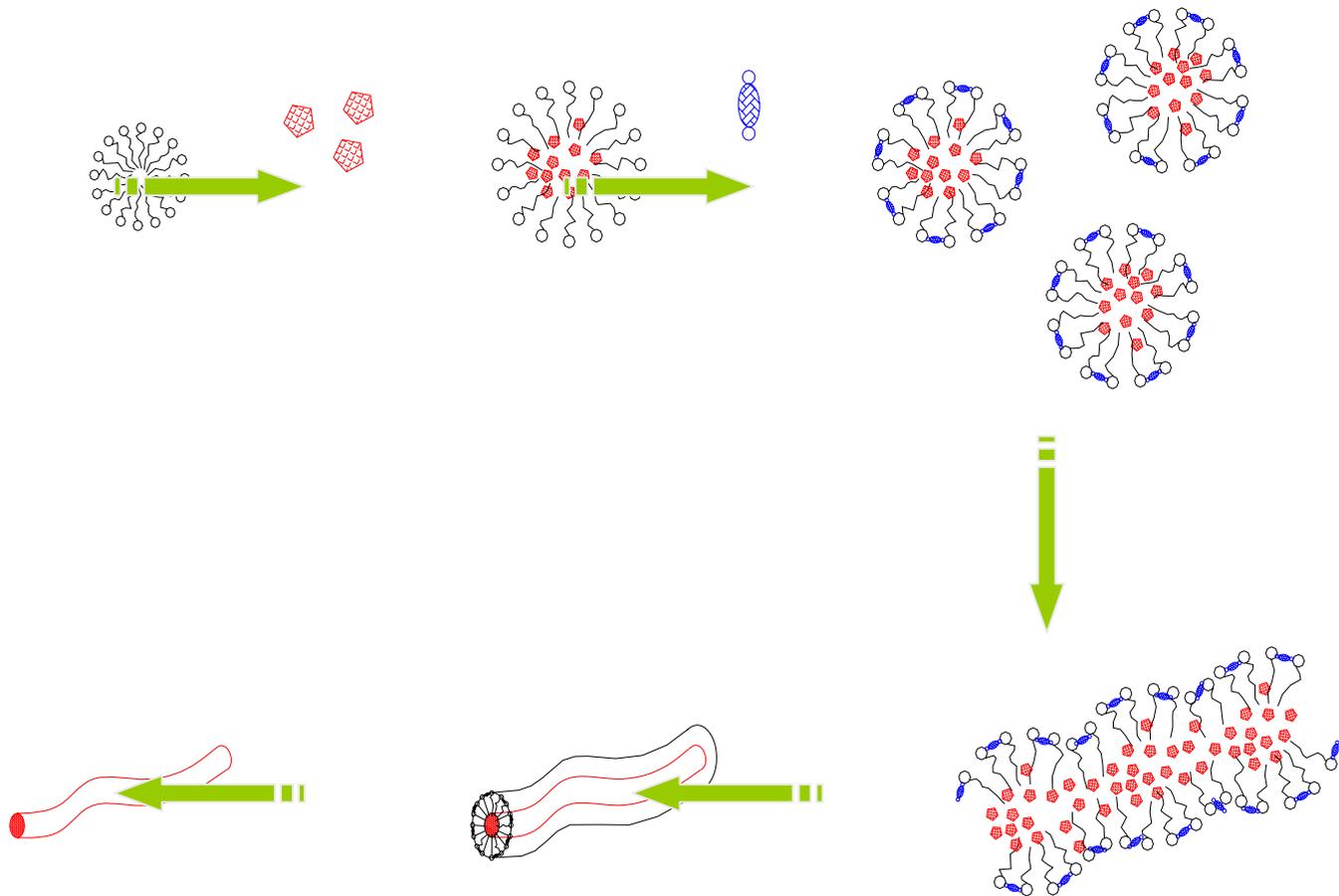


**玻璃表面TX-100存在条件下不同溶剂对聚苯胺形貌的影响：  
(A) 正丁醇；(B) 正己醇；(C, D) 正辛醇。**

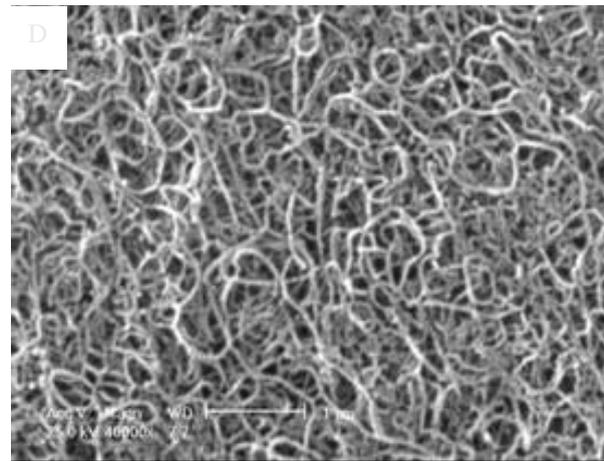
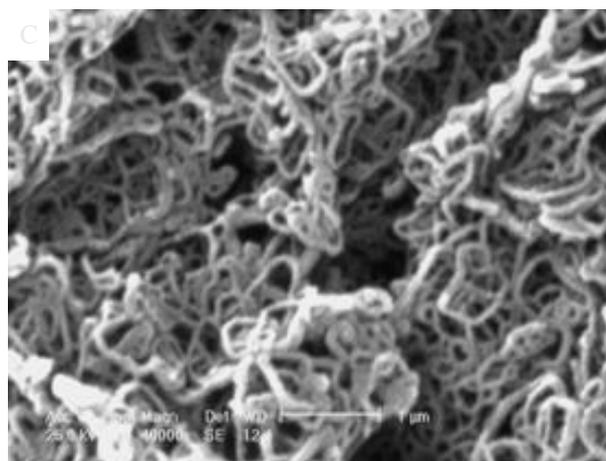
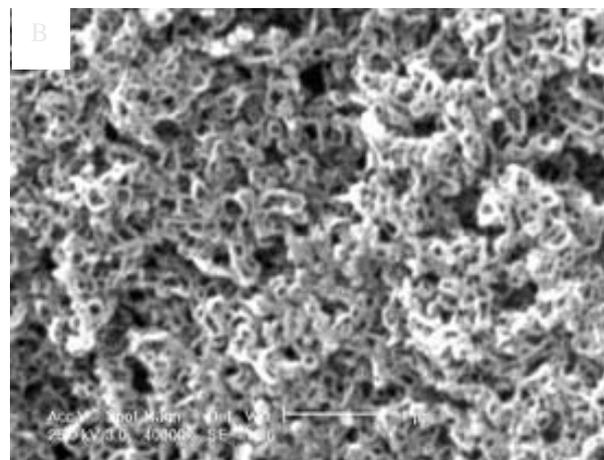
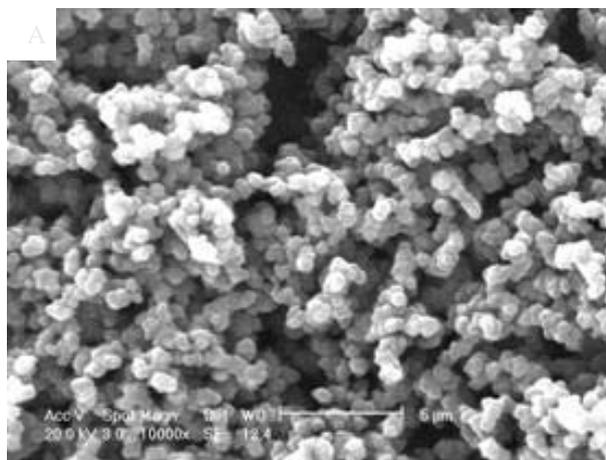


玻璃表面TX-100存在条件下以叔戊醇为溶剂得到的聚苯胺扫描电镜图

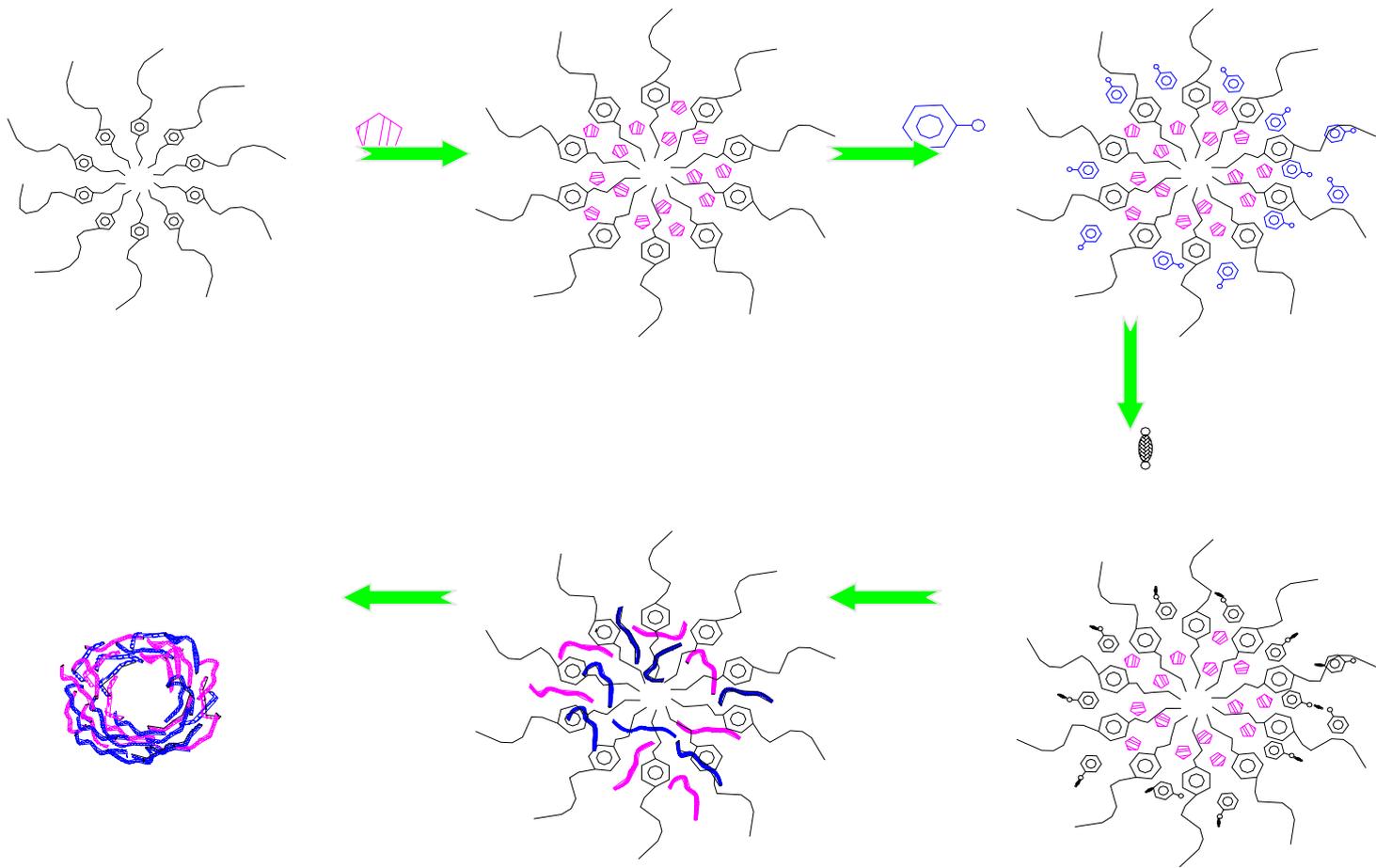
# (6) CTAB胶束溶液中聚吡咯纳米纤维的制备



胶束体系中PPy纳米纤维的形成示意图。

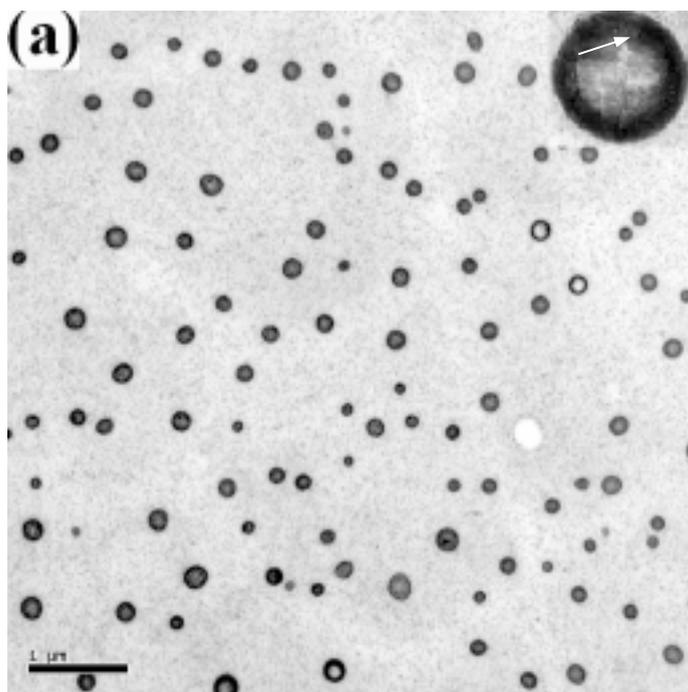


**不同CTAB浓度中PPy的扫描电镜图(mol/L)：**  
**(A) 0; (B)  $9.0 \times 10^{-4}$ ; (C)  $3.0 \times 10^{-2}$ ; (D)  $4.5 \times 10^{-2}$ 。**

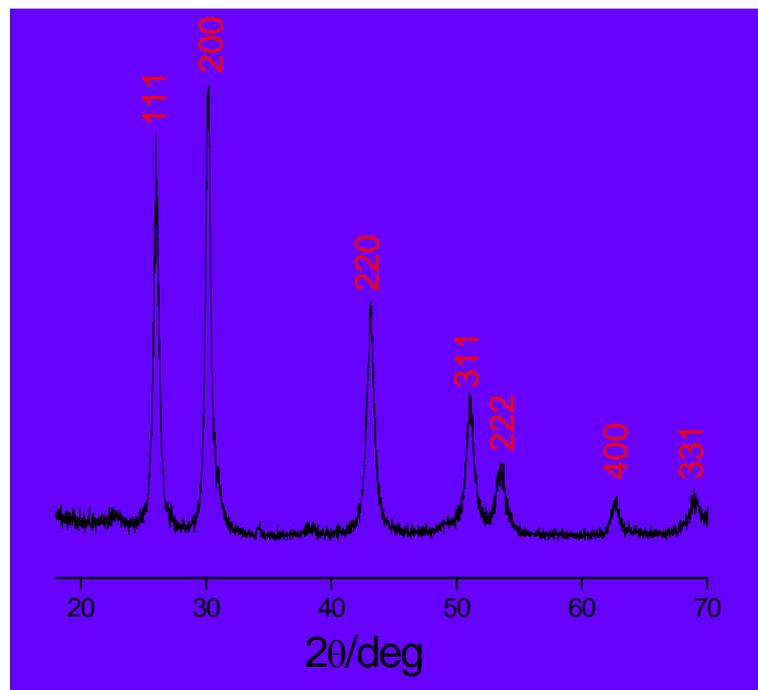


胶束体系中共聚空心纳米球的形成示意图。

## (7) Pluronic F127/环己烷/H<sub>2</sub>O体系中PbS微结构的构建

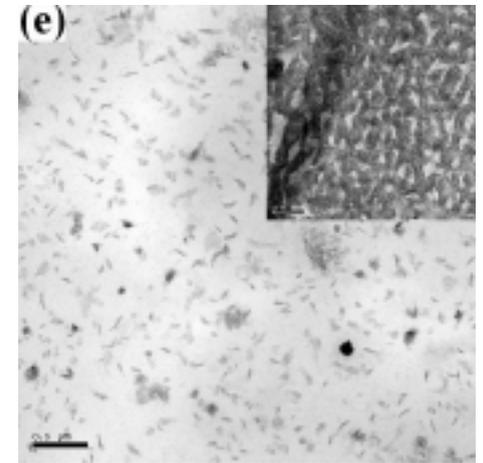
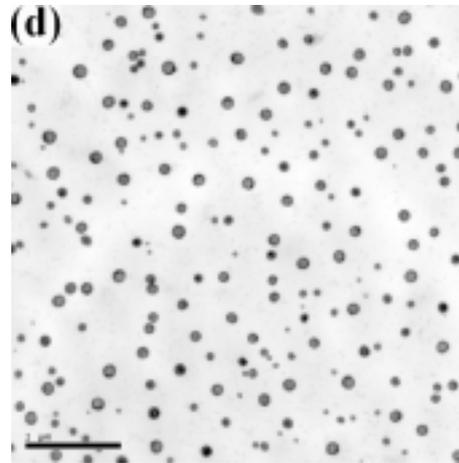
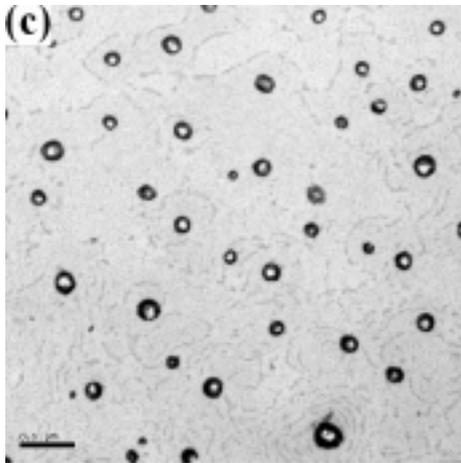
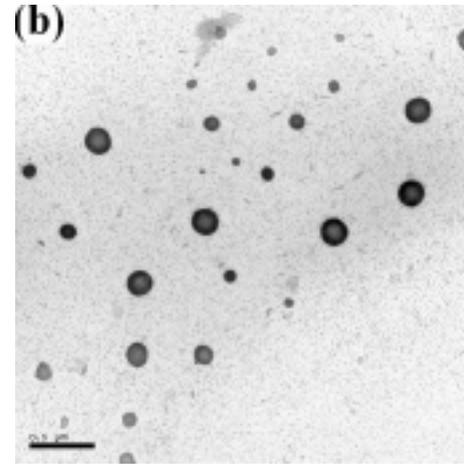
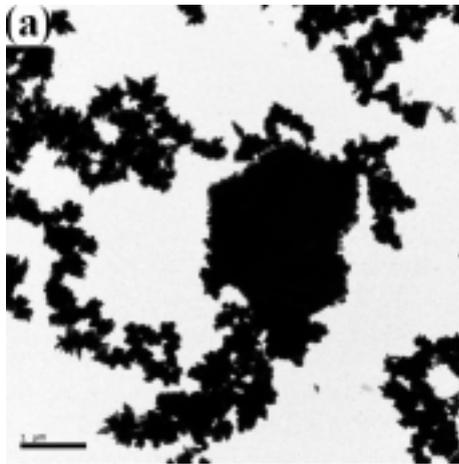


A

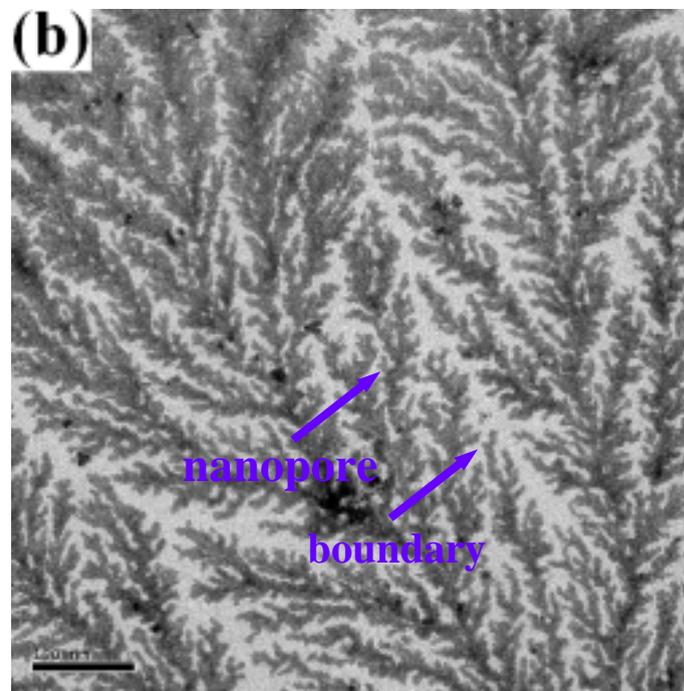
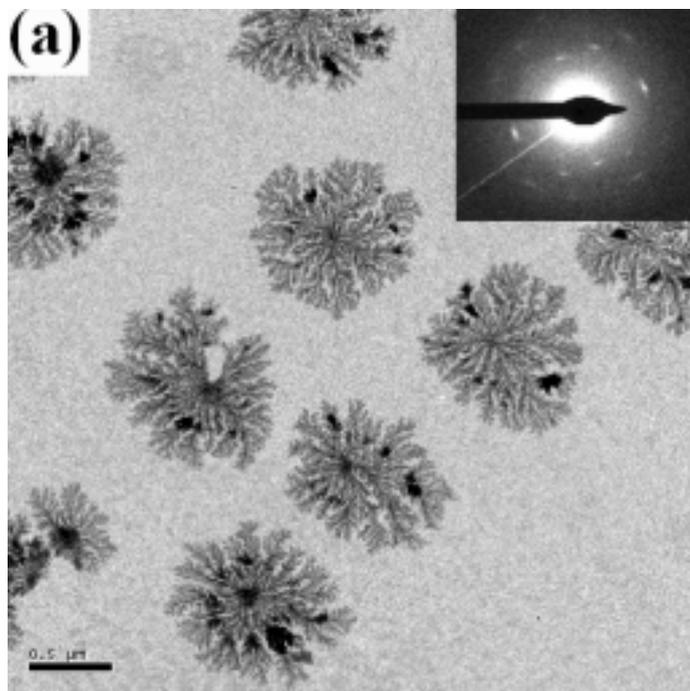


B

图1.25 (A)F127/环己烷/水体系中制备得到的PbS纳米空心球透射电镜图; (B) PbS的XRD图。

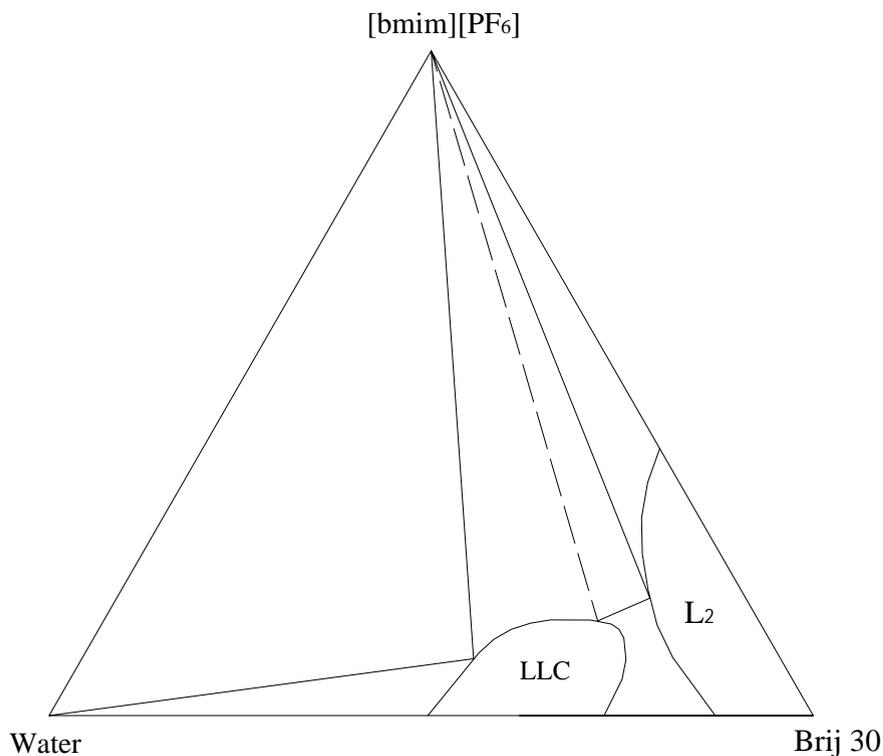


**F127/环己烷/水体系中不同F127浓度条件下PbS的透射电镜图(M)：**  
(a) 0; (b)  $1.32 \times 10^{-3}$ ; (c)  $1.76 \times 10^{-3}$ ; (d)  $2.65 \times 10^{-3}$ ; (e)  $3.53 \times 10^{-3}$ 。

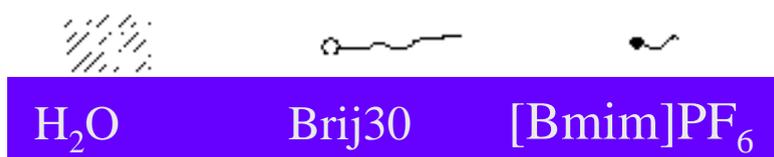
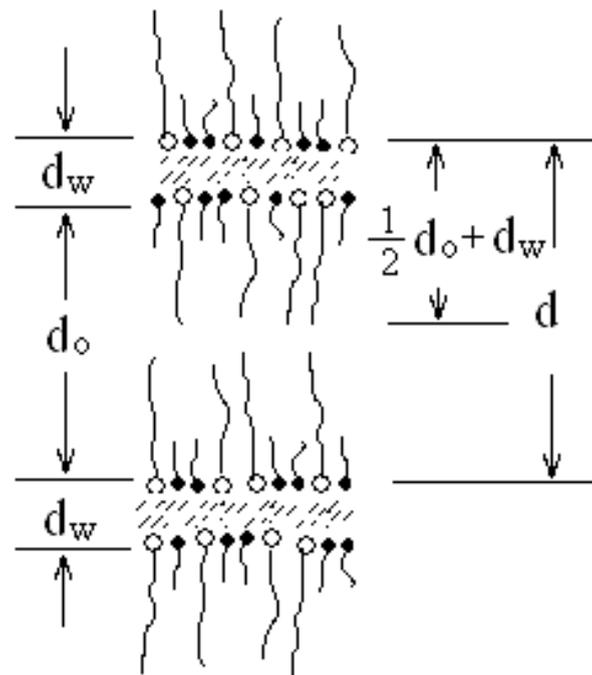


F127/环己烷/水体系中得到的树枝状PbS的透射电镜图。

# (8) Brij30/[Bmim]PF<sub>6</sub>/H<sub>2</sub>O体系层状液晶的润滑性能

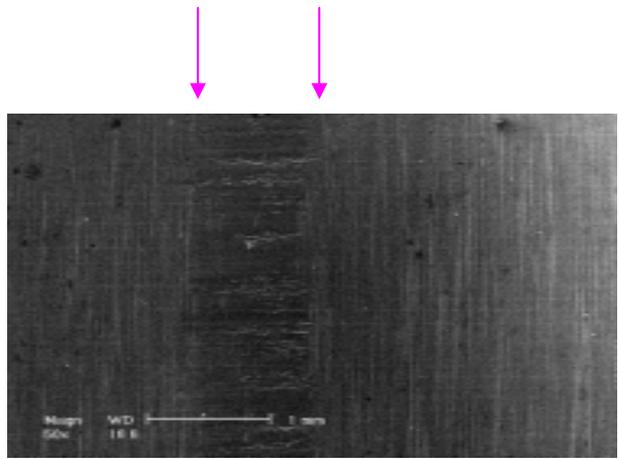
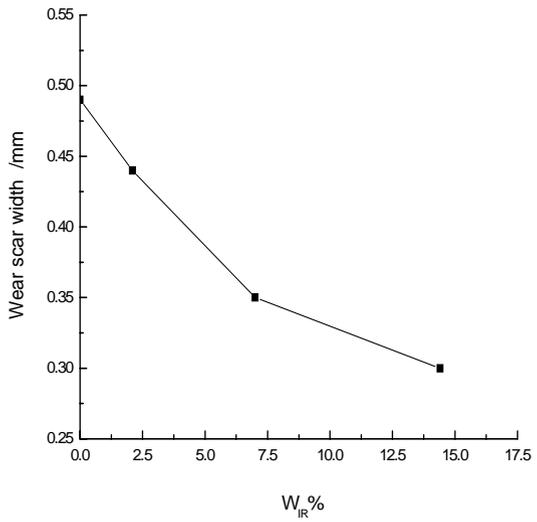
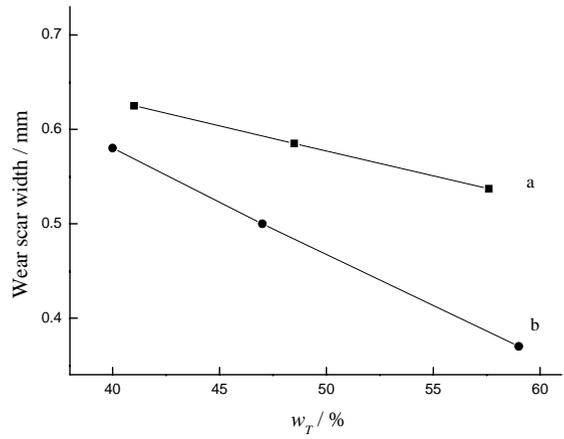


A

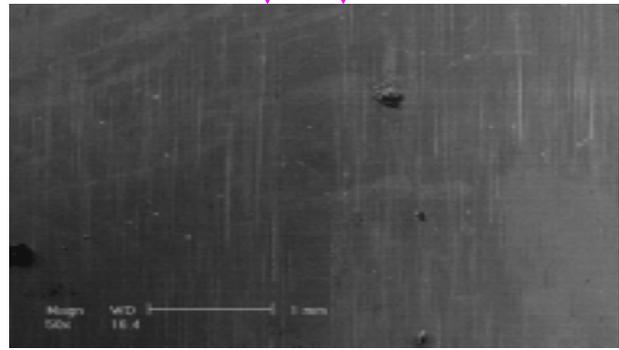


B

(A) Brij30/[Bmim]PF<sub>6</sub>/H<sub>2</sub>O体系三组分相图; (B)层状液晶结构示意图。



$(W_{IR}=0)$

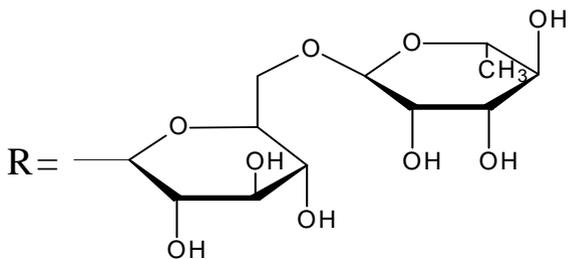
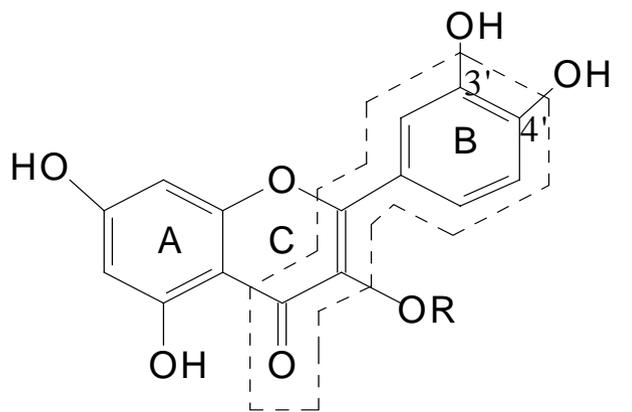


$(W_{IR}=7.0\%)$

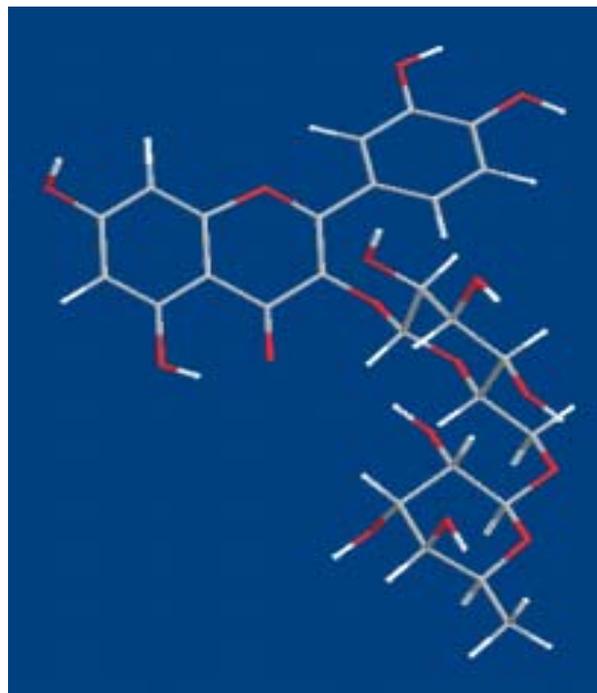
(A) 磨痕宽度与离子液体含量的相互关系; (B) 铝合金表面磨痕扫描电镜图。

## 7.3.2.2 分子有序组合体在生物药物领域的应用研究

# (1) Triton X-100胶束中维生素C对芦丁抗氧化协同作用的研究



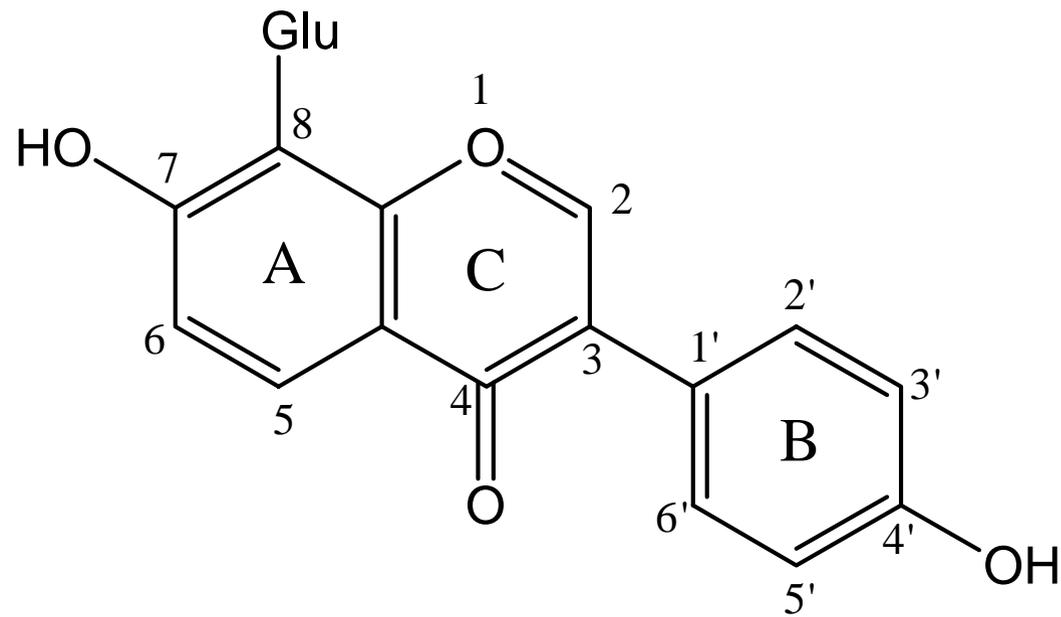
A



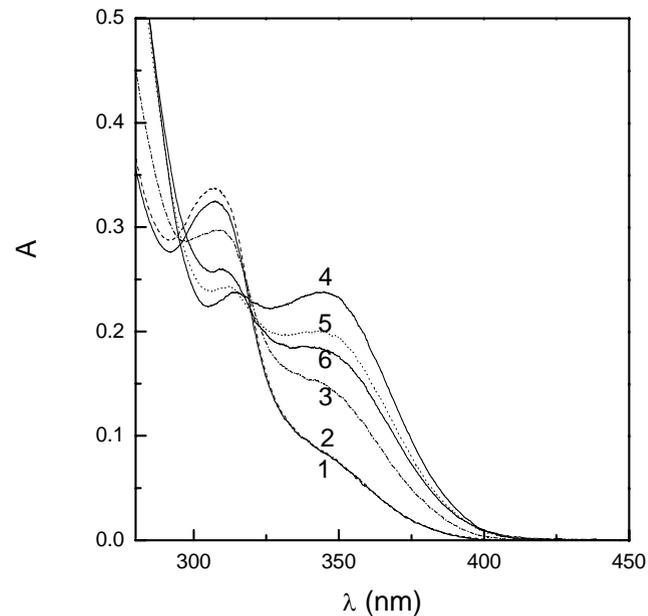
B

(A) 芦丁化学结构; (B) 芦丁的3D结构。

## (2) 葛根素在CTAB胶束体系中的酸碱平衡研究



A



B

(A) 葛根素的化学结构; (B) CTAB胶束体系中葛根素的紫外吸收光谱。

### 7.3.2.3 分子有序组合体在绿色农药制剂中的应用

# 农药

杀虫剂    除草剂    杀菌剂

不溶于水的有机物

可溶性粉剂    乳油    可湿性粉剂

缺点

高毒    ←    →    低效

用量增加，生态破坏

生态保护

经济效益

农药微乳剂

由液体或与溶剂制得的液体农药原药，在乳化剂、分散剂等表面活性剂的作用下分散于水中的透明或半透明液体

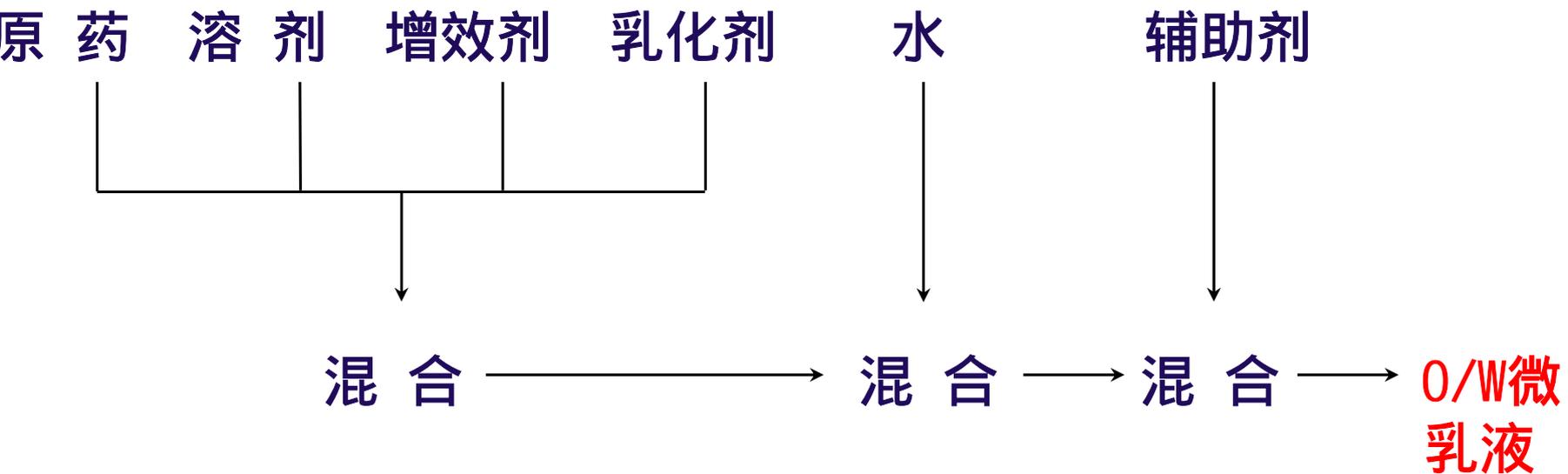
优点

稳定性

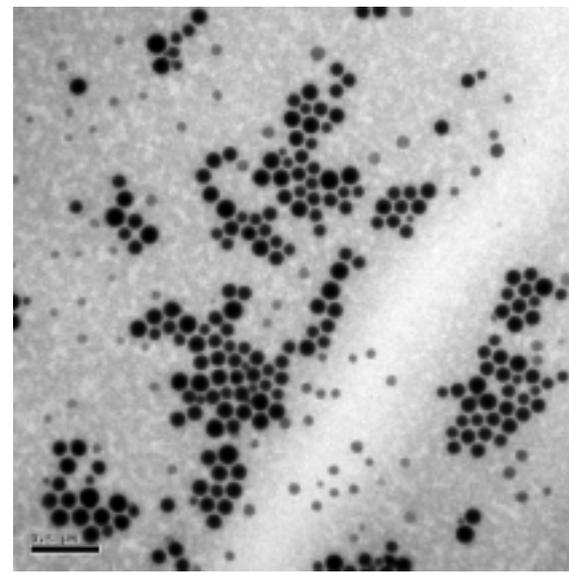
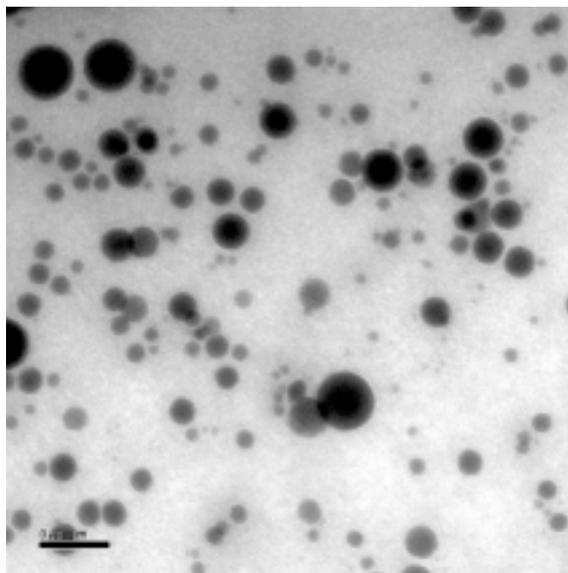
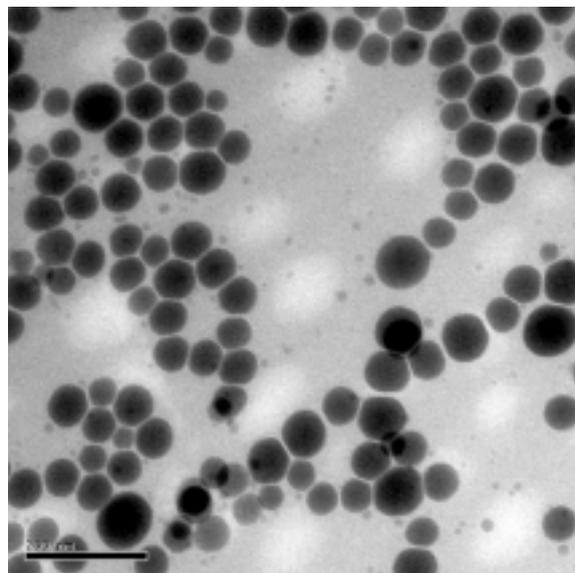
安全性

高传递效率

促进向动植物组织内部渗透



微乳液基绿色农药制剂制备



**典型微乳剂农药形貌**

# 铺展效果



纯农药



微乳农药

不同结构农药剂型的铺展效果

# 初步检测结果

除虫剂	害虫	剂型	室内毒力指数
阿维菌素	苜蓿蚜	0.9%EC: 0.3%ME	1.38
烯唑醇	花生褐斑病菌	12.5%WP: 5%ME	1.75
氮酮	小菜蛾	90%TM: 20%ME	2.81

除虫剂	害虫	剂型	田间药效
阿维菌素	菜轻虫	1.8%EC	96.5%
		1%ME	100%
烯唑醇	香蕉叶斑病	12.5%WP	38.6%
		5%ME	53.6%
氮酮	小菜蛾	90%TM	58.0%
		20%ME	74.5%

\* ME: O/W microemulsion