

学校编码: 10384

分类号 \_\_\_\_\_ 密级 \_\_\_\_\_

学号: 20051302544

UDC \_\_\_\_\_

廈門大學

碩 士 學 位 論 文

金納米粒子在聚丙烯酸和胱胺溶液中的可  
控合成及表征

Controlled Syntheses and Characterization of Gold  
Nanoparticles in Poly(acrylic acid) and Cystamine Solution

陳 欣

指導教師姓名: 張其清 教授/博導

翁建 副教授

專 業 名 稱: 生物醫學工程

論文提交日期: 2008 年 月

論文答辯時間: 2008 年 月

學位授予日期: 2008 年 月

答辯委員會主席: \_\_\_\_\_

評 閱 人: \_\_\_\_\_

2008 年 9 月

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

- (        ) 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于     年   月   日解密，解密后适用上述授权。
- (        ) 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年   月   日

## 摘 要

金纳米粒子由于其量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应表现出不同于宏观块状材料的光学、催化等性能越来越受到人们的关注。金纳米粒子的应用与其尺寸及形貌密切相关，如何通过发展简单、经济、有效的制备方法获得形貌、尺寸可控的金纳米粒子仍面临挑战。

本论文尝试以聚丙烯酸 (PAA) 作为包裹剂和还原剂，分别采用水热法和常温液相还原法制备金纳米粒子；以小分子脘胺盐酸盐为还原剂还原氯金酸 ( $\text{HAuCl}_4$ ) 制备“荔枝”状的金纳米粒子。采用扫描电镜 (SEM)、透射电镜 (TEM)、选区电子衍射 (SAED)、X 射线衍射仪 (XRD)、紫外-可见吸收光谱 (UV-vis) 和粒径分析仪等分析手段系统地对所制备的金纳米粒子的形貌、尺寸、晶体结构以及光学性质等进行表征。主要研究内容与结果如下：

1. 采用一步水热法，以聚丙烯酸为包裹剂和还原剂，制备了尺寸为 190 nm，形状规则的金纳米二十面体。考察了温度、聚合物浓度、聚合物分子量、时间、酸碱度等实验参数对金纳米粒子形态和尺寸的影响。研究了聚合物在反应体系中所起的作用：其在不同条件下所表现出的链结构使得到的产物具有不同的形貌与尺寸。推测了水热条件下二十面体金纳米粒子的生长机理——包裹剂的选择性吸附是主要原因；
2. 采用常温液相还原法，在聚丙烯酸体系下得到金纳米粒子。考察了聚合物浓度、分子量、体系酸碱度等实验参数对金纳米粒子形态和尺寸的影响，并与水热法得到的结果进行对比：水热法得到的产物晶型规则、产率高且反应时间短；而常温法操作简便、设备要求简单、成本低；
3. 以脘胺盐酸盐为还原剂，在常温条件下采用液相还原法还原氯金酸得到“荔枝”状的金纳米粒子。初步探讨了“荔枝”状金纳米粒子形成的机理：氯金酸在溶液中被脘胺盐酸盐还原成金原子。金原子由于脘胺的吸附与脱附作用不断堆积形成形状规则的“荔枝”状金纳米粒子。

**关键词：**金纳米粒子；水热法；常温液相还原法

**Abstract**

Gold nanoparticles are particularly important because of their stability and fascinating optical properties can be tuned through control over particles size, shape, composition and morphology. It is believed that large-scale size- and shape-controlled metal nanoparticles will be conveniently produced through further optimization of these synthetic processes and expected to find intriguing applications in field such as catalysis, biosensor, recording media, and optics.

The main goal of the present work is to develop a simple and effective hydrothermal method and a liquid phase reduction to synthesize gold nanoparticles with controllable size and shape. The synthesis was realized by the reduction of  $\text{HAuCl}_4$  with Poly(acrylic acid) (PAA) as both the reducer and capping agent. Our research also described a simple one-pot approach for the synthesis of nanostructured Au particles with litchi like morphology. Without any extra control, seed, surfactant. The litchi-like gold nanostructures were obtained by the simple mixing of an aqueous solution of cystamine hydrochloride and  $\text{HAuCl}_4$  at room temperature. Their morphology, size, structure and optical properties were characterized systemically by TEM, HRTEM, SEM, XRD, SAED, EDS and UV-vis spectroscopy. The growth mechanism of the gold nanoparticles with different shapes was discussed. The major results of the thesis are outlined as follows:

1. High yield, well-defined gold nanocrystals with shape of icosahedron were synthesized by the rapid reduction of gold precursors with PAA under hydrothermal condition. The gold nanocrystals with various shapes have been obtained by changing the concentration of  $\text{HAuCl}_4$  and PAA, the reaction time and the other experiment parameters. The growth of icosahedra could be induced and maintained through interplay of following processes: the multiple twinned seeds were generated; shape and size focused by Ostwald ripening.
2. The concept of shape-controlled synthesis is discussed by investigating the growth mechanisms for gold nanocrystals produced through a

polymer-mediated liquid phase process. The gold nanocrystals with various shapes have been obtained by changing the concentration of  $\text{HAuCl}_4$  and PAA, the reaction time and the other experiment parameters.

3. Our research also described a simple one-pot approach for the synthesis of nanostructured Au particles with litchi like morphology, without any extra control, seed and surfactant. The “litchi-like” gold nanostructures were obtained by the simple mixing of an aqueous solution of cystamine hydrochloride and  $\text{HAuCl}_4$  at room temperature. In addition, we tentatively speculated the reaction mechanism: the nanostructure seems to grow by a process involving rapid reduction and absorption.

**Keywords:** gold nanoparticles, hydrothermal method, liquid phase reduction

<b>第一章 绪论</b> .....	<b>1</b>
1.1. 纳米材料概述.....	1
1.2. 金属纳米材料.....	6
1.3. 金纳米材料.....	8
1.4. 聚丙烯酸简介.....	20
1.5. 本课题的提出.....	22
参考文献.....	24
<b>第二章 水热法制备金纳米粒子及表征</b> .....	<b>29</b>
2.1. 引言.....	29
2.2. 实验部分.....	31
2.3. 结果与讨论.....	34
2.4. 本章小结.....	55
参考文献.....	56
<b>第三章 常温液相还原金纳米粒子及表征</b> .....	<b>60</b>
3.1. 引言.....	60
3.2. 实验部分.....	63
3.3. 结果与讨论.....	65
3.4. 本章小结.....	82
参考文献.....	83
<b>第四章 全文结论与展望</b> .....	<b>86</b>
4.1. 结论.....	86
4.2. 展望.....	87
<b>硕士期间发表论文情况</b> .....	<b>88</b>
<b>致 谢</b> .....	<b>89</b>

## Contents

<b>Chapter 1 Introduction.....</b>	<b>1</b>
1.1. Overview of nanomaterials .....	1
1.2. Development of the metal nanomaterials .....	6
1.3. Overview of the gold nanomaterials .....	8
1.4. Basic conception of Poly(acrylic acid) .....	20
1.5. Objectives and conceivability of this dissertation .....	22
References .....	24
<b>Chapter 2 Synthesis of Gold Nanoparticles by Hydrothermal Method and their characterization.....</b>	<b>29</b>
2.1. Introduction.....	29
2.2. Experimental .....	31
2.3. Results and discussions .....	34
2.4. Conclusions .....	55
References .....	56
<b>Chapter 3 Synthesis of Gold Nanoparticles by liquid phase process and their characterization.....</b>	<b>60</b>
3.1. Introduction.....	60
3.2. Experimental .....	63
3.3. Results and discussions .....	65
3.4. Conclusions .....	82
References .....	83
<b>Chap. 4 Conclusions and future work .....</b>	<b>86</b>
4.1 Main conclusion .....	86
4.2 Future work .....	87
<b>Publications .....</b>	<b>88</b>
<b>Acknowledgements .....</b>	<b>89</b>



## 第一章 绪论

人类对物质世界的认识是随着科学技术的发展而不断发展的，从肉眼观察世界到借助各种仪器探索世界，逐渐形成微观和宏观两个领域。在宏观和微观领域存在所谓的介观领域，包括团簇、纳米体系和亚微米体系。由于尺寸较小，出现了量子相干现象，这样就独立出一个  $0.1 \sim 100 \text{ nm}$  的纳米体系。纳米科学就是研究在纳米尺度范畴内原子、分子和其他类型物质运动和变化的学科。由此而衍生出的纳米科学技术是一门多学科交叉的、基础研究和应用开发紧密联系的高新科学技术。它包括纳米材料学、纳米电子学、纳米生物学、纳米医学、纳米化学、纳米力学、纳米物理学、纳米测量学和纳米机械加工等若干领域<sup>[1]</sup>。

20 世纪 80 年代出现的纳米科学技术标志着人类改造自然的能力已延伸到原子和分子水平，标志着人类科学技术已进入一个新的时代——纳米科学技术时代，也标志着人类文明即将从“毫米文明”、“微米文明”迈向“纳米文明”时代。纳米科学技术的发展将推动信息、材料、能源、环境、生物、农业、国防等领域的技术创新，将导致 21 世纪的一次技术革命。这将是继工业革命以来三次主导技术引发产业革命后，由纳米技术引发的第四次浪潮<sup>[2]</sup>。

### 1.1. 纳米材料概述

#### 1.1.1. 纳米材料的基本概念

纳米材料是在上世纪 80 年代逐步发展起来的前沿、交叉性新兴学科，是继信息技术和生物技术之后，又一深刻影响人类和社会经济发展的重大技术，它的迅猛发展将在新世纪促使几乎所有工业领域产生一场革命性的变化。广义地说，纳米材料是指材料其中任意一维的尺度小于  $100 \text{ nm}$  的晶体、非晶体、准晶体以及界面层结构材料。按区分微观和宏观物体的一般标准来看，这样的系统应该是一种既非典型的微观、亦非典型宏观系统的介观系统。当人们将宏观物体粉碎成纳米级超微颗粒后，虽然没有发生化学反应转变成其他物质，但物质的多方面性质和宏观物质比较均发生了根本性的改变。

所有的纳米材料都具有三个共同的结构特点<sup>[3]</sup>：(1) 纳米尺度的结构单元或特征

维度尺寸在纳米数量级；(2) 有大量的界面或自由表面；(3) 各纳米单元之间存在着或强或弱的相互作用。由于这种结构上的特殊性，使纳米材料具有一些独特的效应，包括体积效应、表面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应等。从而使其具有奇异的力学、电学、光学、热学、化学活性、催化和超导特性，使纳米材料在各种领域具有重要的应用价值。

纵观纳米材料的发展历史，大致可以分为三个阶段，第一个阶段限于合成纳米颗粒粉体或合成块体等单一材料和单相材料；第二个阶段则集中于各类纳米复合材料的研究；到第三个阶段表现为对纳米自组装、人工组装合成的纳米阵列体系、介孔组装体系、薄膜嵌镶体系等纳米结构材料的关注。纳米材料的研究内涵也从最初的纳米颗粒以及由它们所组成的薄膜与块体扩大至纳米线、纳米管、微孔和介孔材料等范畴<sup>[3]</sup>。

纳米材料是物质以纳米结构按一定方式组装成的体系或纳米结构排列于一定基体中分散形成的体系。组成纳米材料的基本单元在维数上可分为三类：(1) 零维，指在空间三维尺度均在纳米尺度，如纳米尺度颗粒、原子团簇等；(2) 一维，指在空间有两维处于纳米尺度，如纳米丝、纳米棒、纳米管等；(3) 二维，指在三维空间中有一维在纳米尺度，如超薄膜、多层膜、超晶格等。因为这些单元往往具有量子性质，所以对零维、一维和二维的基本单元分别有量子点、量子线和量子阱之称<sup>[4]</sup>。

### 1.1.2. 纳米材料的分类

纳米材料在各个领域中的应用研究与开发正在兴起并已形成热潮。从狭义上说，纳米材料就是有关原子团簇、纳米线、纳米薄膜、纳米管和纳米固体材料的总称。从广义上看，纳米材料应该是晶粒或晶界等显微构造能达到纳米尺寸水平的材料。按化学组成纳米材料可分为以下几类：

#### 1.1.2.1. 纳米金属材料<sup>[5]</sup>

纳米金属材料是利用纳米技术制造的金属材料，具有纳米级尺寸的组织结构，在其组织中也包含着纳米颗粒杂质。在金属材料生产中利用纳米技术，有可能将材料成分和组织控制得极其精密和细小，从而使金属的力学性能和功能特性得到飞跃提高。因此，纳米金属材料也成为了当今新材料研究领域中最富有活力、对未来经

济和社会发展有着十分重要影响的研究对象。

#### 1.1.2.2. 纳米陶瓷材料<sup>[6-7]</sup>

纳米陶瓷是八十年代中期发展起来的先进材料是由纳米级水平显微结构组成的新型陶瓷材料，也就是说其晶粒尺寸、晶界宽度、第二相分布、缺陷尺寸等都是在纳米量级的水平上。由于纳米陶瓷的晶粒细化，晶界数量大幅度增加，可使材料的韧性和塑性大为提高，并对材料的电学、热学、磁学、光学等性能产生重要的影响。纳米陶瓷已成为当前材料科学、凝聚态物理研究的前沿热点领域，是纳米科学技术的重要组成部分。

#### 1.1.2.3. 纳米玻璃材料<sup>[8-9]</sup>

纳米玻璃属于无机非晶质材料，它是指在透明玻璃连续相中周期排列着纳米尺寸的第二相(微粒子、分相、结晶或气孔)。纳米功能颗粒与玻璃相之间通过相的复合，可以获得具有一系列特殊功能的功能材料，包括光学功能材料、不受温度影响的玻璃、超高亮度发光玻璃、高性能过滤器用玻璃、光开关用非线性玻璃、光波控制用玻璃、超高强度玻璃等。

#### 1.1.2.4. 纳米晶体材料<sup>[10]</sup>

纳米晶体材料是指由极细晶粒组成，特征维度尺寸在纳米量级的固态材料。由于极细的晶粒，以及大量处于晶界和晶粒内缺陷的中心原子具有的量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应等，纳米晶体材料所具有的诸如扩散和烧结、力学、陶瓷和金属间化合物的延展性、电学、热膨胀、光学、磁学、催化和腐蚀行为等性质优于常规多晶材料，这些性质具有巨大的潜在应用价值。因而纳米晶体成为材料科学和凝聚态物理领域中的研究热点之一。

#### 1.1.2.5. 纳米碳材料<sup>[11-12]</sup>

由碳元素组成的碳纳米材料统称为纳米碳材料。在纳米碳材料群中主要包括碳纳米管、气相生长碳纤维、类金刚石碳等。碳纳米管、纳米碳纤维通常是以过渡金属 Fe、Co、Ni 及其合金为催化剂，以低碳烃化合物为碳源，以氢气为载气，在 873 ~ 1473 K 的温度下生成的，其中的超微型气相生长碳纤维又称为碳晶须，具有超常的物化特性，被认为是超强纤维。由它作为增强剂所制成的碳纤维增强复合材料，可以显著改善材料的力学、热学及光、电等性能，在催化剂载体、储能材料、电极

材料、高效吸附剂、分离剂、结构增强材料等许多领域有着广阔的应用前景。

#### **1.1.2.6. 纳米高分子材料<sup>[13-14]</sup>**

纳米高分子材料也可以称为高分子纳米微粒或高分子超微粒，主要通过微乳液聚合的方法得到。这种超微粒子具有巨大的比表面积，出现了一些普通微米级材料所不具有的新性质和新功能，已引起了广泛的注意。目前，纳米高分子材料的应用已涉及免疫分析、药物控/缓释载体、基因载体及介入性诊疗等许多方面。

#### **1.1.2.7. 纳米复合材料<sup>[15-17]</sup>**

纳米复合材料是随着科学技术的发展而涌现出的一种新型材料。纳米复合材料包括三种形式，即由两种以上纳米尺寸的粒子进行复合或两种以上厚薄的薄膜交替叠迭或纳米粒子和薄膜复合的复合材料。前者由于纳米尺寸的粒子具有很大的表面能，同时粒子之间的界面区已经大到超常的程度，所以使一些通常不易互溶、混溶的组份有可能在纳米尺度上复合，从而形成新型的复合材料。研究和开发无机/无机、有机/无机、有机/有机以及生物活性/非生物活性的纳米结构复合材料是获得性能优异的新一代功能复合材料的崭新途径。并且可根据作用条件的要求进行设计和制造，以满足各种特殊用途的需要。

此外，按材料物性纳米材料还可分为：纳米半导体、纳米磁性材料、纳米非线性光学材料、纳米铁电体、纳米超导材料、纳米热电材料等；按应用可分为纳米电子材料、纳米光电子材料、纳米生物医用材料、纳米敏感材料、纳米储能材料等<sup>[18]</sup>。

目前纳米材料科学的研究主要集中在两个方面：一是系统的研究纳米材料的性能、微结构、电学和光谱学特性，通过与常规材料的对比，找出纳米材料的特殊规律，建立描述和表征纳米材料的新概念和新理论，发展完善纳米材料科学体系；二是发展新型的纳米材料，探求新的经济有效的纳米加工、合成工艺<sup>[18]</sup>。

### **1.1.3. 纳米材料的应用**

#### **1.1.3.1. 生物医学领域<sup>[19-20]</sup>**

曾有科学家指出：“纳米技术最终目的还在于生活本身”。现在，全世界的许多科学家已经把目光转向纳米技术在人们生活中的应用，尤其是旨在提高人们生活质量的生物医学领域中的应用研究。在医学检验诊断技术方面，利用纳米材料跟踪生物体内活动，对生物体内元素的积累和排除做出判断；利用纳米颗粒极高的传感

灵敏效应对疾病进行早期诊断；利用纳米材料的特性（如量子点的荧光效应、纳米材料的吸附作用、磁性纳米材料的磁效应等）化验检测试样从而辅助治疗；在药物治疗方面，纳米粒径的药物由于表面积大促进了溶解，因而提高了药物的吸收度，同时纳米粒径的药物更易穿透组织间隙且分布广泛，也大大提高了生物利用度；采用纳米控制释放系统（如纳米胶囊）可延长药物作用的时间，并在保证药效作用的前提下减少给药剂量，以减轻或避免毒副作用，另外还可提高药物的稳定性以便于贮存；以纳米粒子作为载体与药物形成复合物后，根据不同的治疗目的，可选用不同的方式进入人体内的目标部位，达到治疗的目的；此外，纳米材料作为组织修复、人造器官等生物材料的应用也有很好的前景。

#### 1.1.3.2. 光电领域<sup>[21]</sup>

纳米技术的发展，使微电子和光电子的结合更加紧密，在光电信息传输、存贮、处理、运算和显示等方面，使光电器件的性能大大提高。将纳米技术用于现有雷达信息处理上，可使其能力提高十倍至几百倍，甚至可以将超高分辨率纳米孔径雷达放到卫星上进行高精度的对地侦察。科学家们发现，将光调制器和光探测器结合在一起的量子阱光电效应器件，为实现光学高速数学运算提供可能。除了能提高效率以外，纳米激光器的运行还可以得到速度极快的激光器。由于只需要极少的能量就可以发射激光，这类装置可以实现瞬时开关。已经有一些激光器能够以快于每秒钟 200 亿次的速度开关，非常适合用于光纤通信，应用前景广阔。

#### 1.1.3.3. 催化领域<sup>[22]</sup>

纳米颗粒具有很高的比表面积、表面的键态和电子态与颗粒内部不同、表面原子配位不全等特点，导致表面的活性位置增加，使纳米颗粒具备了作为催化剂的先决条件。同时还可利用纳米微粒的表面效应和体积效应来控制反应时间、提高反应效率和反应速度，甚至使原来很难进行的反应也能进行。目前在高分子聚合物氧化、还原及合成反应中可直接用纳米态的铂、银、铜等作为催化剂。许多研究者在纳米二氧化钛光催化有机废水、大气中的有机污染物方面进行了大量的研究工作。目前，工业上利用纳米二氧化钛—三氧化二铁作为光催化剂，用于废水处理（含  $\text{SO}_3^{2-}$  或  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  体系），已经取得了很好的效果。

#### 1.1.3.4. 陶瓷领域<sup>[22-23]</sup>

由于传统陶瓷材料质地较脆，韧性、强度较差，因而使其应用受到了较大的限制。随着纳米技术的广泛应用，纳米陶瓷随之产生，希望以此来克服陶瓷材料的脆性，使陶瓷具有像金属一样的柔韧性和可加工性。纳米陶瓷具有优良的室温和高温力学性能、抗弯强度、断裂韧性，使其在切削刀具、轴承、汽车发动机部件等诸多方面都有广泛的应用。并在许多超高温、强腐蚀等苛刻的环境下起着其他材料不可替代的作用，具有广阔的应用前景。

#### 1.1.3.5. 微电子学<sup>[24-25]</sup>

纳米电子学是基于纳米粒子的量子效应来设计并用于制备纳米量子器件的学科，它包括纳米有序（无序）阵列体系、纳米微粒与微孔固体组装体系、纳米超结构组装体系。纳米电子学的最终目标是将集成电路进一步缩小，研制出由单原子或单分子构成的、在室温就能使用的各种器件。目前，利用纳米电子学已经研制成功各种纳米器件。单电子晶体管、红、绿、蓝三基色可谐调的纳米发光二极管以及利用纳米丝、巨磁阻效应制成的超微磁场探测器已经问世。并且，具有奇特性能的碳纳米管的研制也已经成功。碳纳米管是由石墨碳原子层卷曲而成，径向尺寸控制在100 nm以下。电子在碳纳米管的运动在径向上受到限制，表现出典型的量子限制效应，在轴向上则不受任何限制。其独特的电学性能使碳纳米管可用于大规模集成电路和超导线材等领域。

#### 1.1.3.6. 其它方面<sup>[26]</sup>

利用纳米技术可制成各种分子传感器和探测器。另外，还可利用碳纳米管制备储氢材料，用作燃料汽车的燃料“储备箱”。在化纤制品中加入少量纳米金属微粒会使静电效应大大降低，有效解决了化纤制品由于静电效应以及容易吸引灰尘给使用者带来的不便。利用纳米颗粒膜的巨磁阻效应研制高灵敏度的磁传感器。利用具有强红外吸收能力的纳米复合体系来制备红外隐身材料，都是很具有应用前景的技术开发领域。

## 1.2. 金属纳米材料

纳米金属材料是当今材料领域研究中最富有活力、对未来经济和社会发展有着十分重要影响的研究对象，也是纳米科技中最为活跃、最接近应用的重要组成部分。

金属纳米材料自诞生以来所取得的巨大成就和对科学及社会各个领域的影响和渗透一直引人注目，主要原因之一即因为它具有许多优异的特性。

## 1.2.1. 金属纳米材料的特性

### 1.2.1.1. 光学特性<sup>[27-28]</sup>

对金属纳米粒子而言，其基于表面等离子体共振（SPR）的光学性能是非常重要的，这是金属纳米粒子应用于光学成像、光学传输、检测等方面的基础。目前的研究认为，金属纳米粒子的 SPR 并不是由于纳米尺度的量子效应所产生的，量子效应引起的能级分裂不足以影响金属的光学特性，这是一种由于入射光照在金属表面时表面上的电子波动集中表现的结果，导致在金属和介质之间的界面产生增强的电磁场。

对尺寸小于 25 nm 的金属粒子而言，可以采用一种偶极等离子共振的理论来解释，当入射光照在金属纳米粒子表面时，由于诱导效应，电子云发生偏移，但通过电子和原子核之间的库仑作用，产生了一个回复力，并且随着偏移的增大回复力不断增强，使得电子云随着电磁场的波动围绕着原子核发生来回振动，从而产生了一个增强的界面电磁场。此时当颗粒的尺寸增大时，会引起 SPR 峰的蓝移，这种效应被称为内在尺寸效应。

对于尺寸较大的金属纳米粒子其尺寸与入射光波长相当，尺寸效应对 SPR 峰的影响更大。这种现象可以解释为：入射光引起了电子云的多极分布，而且形状不再对称，即引起了电荷的不均匀极化。颗粒的尺寸越大，极化越不均匀，结果就导致了 SPR 峰的改变。当颗粒尺寸增大时，SPR 峰红移，峰宽增大，这种效应被称为外部尺寸效应。类似的不均匀的电荷极化会随着颗粒形状的改变发生重大变化，比如纳米线的 SPR 峰的数目随其对称性变化很大。

### 1.2.1.2. 电学特性<sup>[29-30]</sup>

当纳米金属材料的尺寸小于电子平均自由程时，将发生电子的表面漫散射，使得金属纳米材料的导电率随尺寸变小而下降，同时由于测量接触电阻的不良影响，得到的金属纳米材料的导电率通常比本体要小，而且重复性受限。以银为例，本体的电阻率为  $1.62 \times 10^{-6} \Omega\text{cm}$ ，在所用金属中具有最好的导电性能，因此广泛应用于导电材料领域。Xia 研究组在室温下测得纳米银线（直径 40 nm）的电阻率反而为

$1.25 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$ 。虽然纳米银线的导电性会随直径缩小而降低，但是理论上已经证明了即便是 4 个原子的晶胞单列组成的、晶格上存在缺陷的超细纳米银线，还是具有一定的导电性，因为量子干涉效应可以引起电子的振荡，使得电子传输能跨越一个缺陷的距离。

### 1.2.1.3. 热学特性<sup>[31]</sup>

当纳米材料尺寸小到可与电子的德布罗意波长、超导相干波长及激子波尔半径相比拟时，纳米粒子的熔点、开始烧结温度和结晶化温度均比常规粉体低得多，即为纳米粒子的热学特性。物质的熔点在一定压力和熔点温度下，纯物质呈固态的化学势和呈液态的化学势相等。对块状纯物体来说，其化学势只是温度和压力的函数（压力对固态物体的化学势影响非常小，通常忽略不计），而对于分散度极大的纯物质固态体系（纳米体系）来说，表面部分不能忽视，表面原子配位数的减小极大地增加了表面能，以至于在相对比较低的温度下会发生原子扩散，其化学势不仅仅是温度和压力的函数，而且还与固体颗粒的粒径有关。

## 1.3. 金纳米材料

纳米金是指金粒子直径小于 100 nm 的金材料，是最稳定的贵金属纳米粒子之一。它属于介观粒子，具有特殊的电子结构，在一些特定的晶面上存在着表面电子态，其费米能级恰好位于体能带结构沿该晶向的禁带之中。因此，处于此表面态的电子由于功函数的束缚而不能逸出外围；又由于体能态的限制而不能深入内层，形成了只能平行于表面方向运动的二维电子云。这就是纳米金颗粒所具有表面效应、量子效应和宏观量子隧道效应等的物理基础。

早在公元四、五世纪，在埃及和中国就已经出现了可溶性的金。在古代，可溶性的金被用于美学和医疗方面，比如用胶体金来制造红宝石玻璃和彩陶，这些工艺一直延续到现在。在这个过程中最有名的可能要算出现在公元四世纪的“莱克格斯杯”。因为胶体金的存在，在发射光的照射下，它呈现红色；而在反射光存在的时候则呈现绿色<sup>[32]</sup>。到了中世纪，胶体金对很多疾病的治疗效果逐渐显现，比如治疗心脏病、性病、癫痫症、痢疾、癌症以及对梅毒的诊断。

1676 年，德国化学家 Johann Kunckels 提出：含有金属离子的可饮用的金在中



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库