

学校编号 : 10384

分类号 _____ 密级

学 号 : B200025020

UDC _____

学 位 论 文

金属纳米粒子 的尺寸和形状可控合成及其表征

Synthesis and Characterization of Metal Nanoparticles with Controllable Size and Shape

胡建强

指导教师姓名 : 田中群 教授

申请学位级别 : 博 士

专 业 名 称 : 物 理 化 学

论文提交日期 : 2003年11月

论文答辩时间 : 2003年12月

学位授予单位 : 厦 门 大 学

学位授予日期 : 2003年12月

答辩委员会主席 :

评 阅 人 :

2003 年 12 月

**Synthesis and Characterization
of Metal Nanoparticles with Controllable Size and Shape**

A Thesis

Submitted to the Graduate School in Partial Fulfillment
of the Requirements for the Degree of
Doctor of Philosophy

By

Jianqiang HU

Directed by Prof. Zhongqun TIAN

Department of Chemistry, Xiamen University

December, 2003

谨以此文献给我亲
爱的母亲、兄弟姐妹及我
的爱青！



.....	10
1.4.1 纳米材料的应用	10
1.4.2 纳米结构的应用	12
§1.5 纳米材料的制备	
.....	15
1.5.1 制备尺寸可控的球形纳米粒子的方法	16
1.5.2制备长径比可控的一维纳米粒子的方法.....	19
1.5.3制备新颖的、尺寸和形状可控的纳米粒子的方法.....	23
§1.6 纳米材料的表征	
.....	25
1.6.1 TEM、HRTEM和SEM表征.....	26
1.6.2 AFM和STM表征.....	27
1.6.3 UV-visible 吸收光谱表征	27
1.6.4 SERS 表征	28
1.6.5 XRD、HRTEM、EDAX和SAED晶体结构表征	28
§ 1.7 本论文的目的和设想	
.....	29
参考文献	
.....	31

第二章 实验

39

§ 2.1 试剂	39
§ 2.2 仪器	39
§ 2.3 溶胶纳米粒子的制备	51

4.2.2 原子力显微镜表征	90
4.2.3 紫外可见吸收表征	92
4.2.4 表面增强拉曼光谱表征	97
4.2.5 金蝌蚪纳米粒子电学性质表征	99
4.2.6 金纳米粒子的晶体结构表征	103
4.2.7 金纳米粒子的晶体生长机理	107
4.2.8 银纳米粒子和金纳米粒子的晶体生长机理的比较和探讨	109

§ 4.3 结论

.....	111
-------	-----

参考文献

.....	112
-------	-----

第五章 金和铂包金纳米粒子的尺寸可控合成及其表征

.....	115
-------	-----

§ 5.1 前言

§ 5.2 结果与讨论

.....	117
-------	-----

5.2.1 透射电子显微镜和原子力显微镜表征

5.2.2 紫外可见吸收表征

5.2.3 表面增强拉曼光谱表征

5.2.4 球形金和铂包金纳米粒子的晶体结构表征

5.2.5 球形金纳米粒子的晶体生长机理的探讨

§ 5.3 结论

.....	134
-------	-----

参考文献

.....135

第六章 尺寸和形状可控的金属纳米粒子的SERS研究

.....140

§ 6.1 前言140

§ 6.2 结果与讨论

.....142

6.2.1 不同形状的银纳米粒子的SERS研究142

6.2.2 不同形状的金纳米粒子的SERS研究145

6.2.3 不同尺寸的球形和蝌蚪形金纳米粒子的SERS研究151

6.2.4 不同尺寸的铂包金纳米粒子的SERS研究154

§ 6.3 结论

.....156

参考文献

.....157

作者攻读博士学位期间发表与交流论文

.....160

致谢

.....

.....163

摘要

金属纳米粒子的特殊性质和潜在应用与它的尺寸和形状密切相关，迄今人们已发展了许多金属纳米粒子的制备方法，但绝大多数方法的产物皆是球形纳米粒子，如何建立可对目标材料进行人为的尺寸和形状调控的简易方法是一个极具挑战的课题。

本论文工作的目标是设计一种简单有效的水相合成方法，制备出尺寸和形状可控的金和银纳米粒子。在作为包裹剂的十二烷基磺酸钠（SDSN）存在下，用柠檬酸钠（ $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ）分别还原硝酸银（ AgNO_3 ）或氯金酸（ HAuCl_4 ）。它最鲜明的特点在于不需要任何模板和种子诱导，仅通过控制还原剂的浓度就可以实现对纳米粒子的尺寸和形状控制，而包裹剂的主要作用是防止粒子聚集和得到更好晶型结构。使用TEM、HRTEM、SEM、AFM、XRD、SAED、ED、UV-Visible和SERS等手段较系统地表征了这些纳米粒子的结构、尺寸、形状及其光学和电学性质。本论文工作获得的主要成果如下：

1. 制备了尺寸和长径比可控的银纳米棒和纳米线。还原剂的浓度与纳米棒或纳米线的直径（10-24 nm）成线性关系，与纳米棒和纳米线的长径比（8-150）成对数关系。
2. 合成出具有蝌蚪和项链形的新颖形状的金纳米粒子。蝌蚪纳米粒子

具有新颖的三维结构,蝌蚪纳米粒子的尺寸可控范围为12-31 nm(头部宽度),项链形纳米粒子的尺寸可控范围在20-35 nm。它们皆具有特殊的光学和电学性质。

3. 提出有关纳米粒子的生长模型,分别解释金和银两种金属由还原剂浓度控制粒子生长的生长机理。而两种金属纳米粒子的形状完全不同的主要原因则主要来源于其离子被还原能力的差异和与包裹剂作用能力的不同。

4. 合成出尺寸较均一且可控的球形金纳米粒子(10-40 nm)。另用种子法合成出单分散性好且尺寸可控的铂包金纳米粒子(8-150 nm),并得到了铂纳米粒子的SERS谱图。

总之,该创新的合成方法可望用于上述纳米粒子的批量生产,并可能发展成为合成其它金属的尺寸和形状可控纳米粒子的通用方法。

关键词: 纳米粒子;水相合成;形状可控

Abstract

The unique properties and potential applications of metal nanoparticles are mainly determined by the size and shape. So far there have been many methods to prepare metal nanostructures, but spherical nanoparticles are usually the major products. It is therefore a great challenge to develop some simple and effect methods of synthesizing nanoparticles whose size and shape can be controlled at will.

The main goal of the present work is to develop a simple and effective aqueous-phase method to synthesize gold and silver nanoparticles with controllable size and shape. The synthesis was realized by the reduction of AgNO_3 or HAuCl_4 with $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ respectively in the presence of SDSN as a capping agent. This non-template and non-seed method has its unique advantage that control the particle's shape and size by changing the reductant concentration. The role played by the capping agent is to assist the growth of good crystalline of nanoparticles. Their structure, size, shape, and optical and electronic properties were characterized systemically using TEM, HRTEM, SEM, AFM, XRD, SAED, ED, UV-Visible, and SERS. The major results of the thesis are outlined as follows:

1. Silver nanoparticles with controllable diameter and aspect ratio were

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 for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库