

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级

学 号: 19220051403105

UDC _____

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

银纳米材料和金纳米材料的植物生物质还原
制备及应用初探

Plant-mediated Synthesis of Silver and Gold Nanomaterials by
Biomass-based Reduction and Their Potential Applications

国家高技术研究发展计划项目 (863 计划项目, 2007AA03Z347)

国家自然科学基金资助项目 (20776120、20576109、20376067)

黄 加 乐

指导教师姓名: 李 清 彪 教 授

专 业 名 称 : 工 业 催 化

论文提交日期: 2 0 0 9 年 8 月

论文答辩日期: 2 0 0 9 年 月

学位授予日期: 2 0 0 9 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2009 年 8 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

贵金属纳米材料因其具有独特的催化和光学性能而得到广泛重视，其制备与应用已成为当今纳米技术领域中的一个研究热点。相对于传统的物理法和化学法，近年来出现的基于微生物或植物的生物还原法，具有成本低、绿色环保、纳米材料稳定性高等优点，成为贵金属纳米材料具有发展前景的新颖制备方法。在原材料方面，相比微生物繁琐的筛选与培养过程，植物及其提取液的获得和使用更加简便，得到了一定的关注。然而，目前有关植物及其提取液制备贵金属纳米材料的研究更多地集中在简单的条件实验和纳米材料的表征等，很多重要的基础问题还远未搞清楚，例如：贵金属纳米材料形貌和颗粒粒度的控制仍较为有限，植物及其提取液的工艺路线和还原反应器，以及还原工艺条件的优化均未见报道。这些基础问题的解决对于建立一种贵金属纳米材料形貌和粒度调控的新方法，以及建立实际可行的植物生物还原制备工艺过程与关键技术具有极为重要的意义。

基于以上研究现状，本工作旨在利用植物干粉及其提取液来还原 Ag^+ 或 $[\text{AuCl}_4]^-$ 获得相应的银和金纳米材料。通过对植物干粉的筛选，以及植物还原过程的工艺路线的优化和还原反应器的设计，建立了一套可调控银和金纳米材料的形貌及颗粒粒度的新方法，并初步探索了银纳米颗粒的抗菌应用和金纳米颗粒的催化应用。

首先，本工作利用了芳樟叶干粉还原制备了银纳米颗粒和金纳米颗粒，并在芳樟叶提取液还原体系中引入纳米晶种，以调控纳米颗粒的形貌和粒度。通过改变芳樟叶干粉的用量，可以调控获得粒度在55–80 nm之间的近球形银纳米颗粒、边长在25–150 nm和厚度约为7 nm的三角金纳米片以及粒度在10–35 nm之间的近球形金纳米颗粒。在芳樟叶提取液还原 Ag^+ 体系中引入适量的银纳米晶种，促进了银纳米颗粒各向异性生长，而在芳樟叶提取液还原 $[\text{AuCl}_4]^-$ 体系中引入适量的金纳米晶种，反应快速产生的金原子在金晶种上的快速累积，促进了金纳米颗粒各向同性生长。芳樟叶干粉的初步成分分析和红外光谱分析结果表明，多糖、还原糖、黄酮等多羟基化合物的羟基对 Ag^+ 和 $[\text{AuCl}_4]^-$ 起还原作用。

其次，本工作采用来源广泛而极易获得的中草药植物干粉，在30 °C的条件下对银纳米颗粒和金纳米颗粒的形貌进行可控制备，并研究植物干粉还原制备银纳米颗粒和金纳米颗粒过程的共性规律。利用红花、菊花、淫羊藿、夏枯草、金钱草等五种植物干粉可用于制备近球形银纳米颗粒；栀子和金银花可用于制备单晶银纳米线，银纳米线的平

均直径约为 45 nm, 长度可达 10 μm 以上, 银纳米线是由近球形银纳米颗粒串接并沿[110]方向生长的。金银花和厚朴花可用于制备银纳米片, 银纳米片是由粒度较小的近球形银纳米颗粒逐渐转化而来的, 纳米片重叠生长, 易于形成树枝状银晶体。基于植物干粉红外光谱计算所得的各向异性生长指数 (S) 可作为植物干粉筛选的参考依据之一, $S > 1.0$ 的植物干粉可促进银纳米材料各向异性生长, 而 $S < 1.0$ 的植物干粉可促进银纳米材料的各向同性生长。植物干粉在还原制备金纳米颗粒方面是普遍适用的, 利用不同的植物干粉来还原 HAuCl_4 , 可获得不同粒度分布的球形金纳米颗粒和三角金纳米片, 研究还发现锥形的“纳米片”是由许多 10 nm 以下的近球形金纳米颗粒团聚形成的。

再次, 研究了植物提取液还原连续制备银纳米颗粒工艺, 并考察了主要工艺参数对纳米颗粒形貌和粒度的影响规律。管式微反应器适宜的加热温度为 90 $^{\circ}\text{C}$, 在该温度下, 可以将银晶核的形成过程与银纳米颗粒的生长过程分开, 不存在二次成核, 因此能够获得粒度分布较窄的银纳米颗粒; 原料液经过预热处理有利于获得粒度分布较窄的银纳米颗粒。三通的适宜夹角为 60 $^{\circ}$ 或 90 $^{\circ}$ 。获得粒度分布较窄的银纳米颗粒的适宜进料体积流率为 0.5 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 或 0.8 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$; 在相同的进料体积流率下, 反应管内径越小, 流体温度越均匀, 银晶核成核速度越快, 所得的银纳米颗粒粒度分布也越窄, 反应管的适宜内径为 2 mm 或 3 mm。

最后, 通过液体培养基法和固体培养基法评价了银纳米颗粒对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌性能; 采用了侧柏叶提取液还原制备了 Au/TiO_2 催化剂, 并以 4-硝基酚 (4-NP) 向 4-氨基酚 (4-AP) 的催化转化反应作为模型反应, 对所得的 Au/TiO_2 催化剂进行催化性能评价。采用侧柏叶提取液快速制备的银纳米颗粒对大肠杆菌的最小抑菌浓度 (MIC) 和最小杀菌浓度 (MBC) 分别为 1.4 ppm 和 27 ppm, 而银纳米颗粒对金黄色葡萄球菌的 MIC 为 5.4 ppm。侧柏叶干粉所制得的金纳米颗粒较稳定, 且对 4-NP 的催化转化反应有较好的催化活性。利用侧柏叶提取液制备的 Au/TiO_2 催化剂对 4-NP 的催化转化反应有较好的催化活性; 在 30 $^{\circ}\text{C}$ 下制备的 Au/TiO_2 催化剂的催化性能优于 60 $^{\circ}\text{C}$ 和 90 $^{\circ}\text{C}$ 下制备的催化剂; 经过 300 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧处理之后的 Au/TiO_2 催化剂的催化性能较未焙烧的催化剂好。

关键词: 生物还原; 银纳米材料; 金纳米材料; 抗菌; 催化剂

Abstract

Noble metal nanomaterials have attracted extensive attention owing to their unique catalytic and optical properties. Therefore, their preparation and application have become one of research highlights in the field of nanotechnology. Compared with the traditional physical and chemical methods of synthesizing metal nanomaterials, the bioreduction methods based on microorganisms or plants have emerged as cost-effective and environmentally benign approaches to highly stable metal nanomaterials in recent years. Therefore, we envision that they will be used to produce commercial metal nanomaterials with promising market prospect. In contrast to microorganisms, the use of readily available plants and their extracts can circumvent laborious biological screening and cultivation. Hence, plants and their extracts will be better options for synthesis of metal nanomaterials than microorganisms. However, at present, the researches on plant-based bioreduction have been focused on simple synthesis and characterization of nanomaterials. Many fundamental problems are far from clear. For instance, shape and size control of noble metal nanomaterials have met very limited success. Moreover, process design of plant-based biosynthesis and optimization of operation condition have not been reported yet. Solving such problems are of great significance for establishing a new protocol on shape and size control of noble metal nanomaterials, and practical technology.

Silver and gold nanomaterials were fabricated via reduction of Ag^+ and $[\text{AuCl}_4]^-$ by dried plant biomass and their extract in this work. Concerning the above status of plant-based biosynthesis, through screening of plant biomass, process design and optimization of plant-based biosynthesis, and design of reactors, this work aimed at establishing a new protocol on shape and size control of Ag and Au nanomaterials. Furthermore, application of the Ag nanoparticles (AgNPs) as antimicrobials and Au nanoparticles (AuNPs) as catalysts was preliminarily explored, respectively.

Firstly, AgNPs and AuNPs were synthesized by sundried *C. camphora* leaf. Ag or Au seeds were added to the mixture of the precursors and *C. camphora* leaf extract to tune the shape and size of AgNPs or AuNPs. Not only could silver nanoparticles ranging from 55 to 80 nm in size be fabricated, but also gold nanotriangles with edge length range of 25–150 nm or spherical gold nanoparticles with size range of 10–35 nm could be easily modulated by adjusting the amount of *C. camphora* leaf biomass. The presence of Ag seeds promoted anisotropic growth of AgNPs while that of Au seeds improved the monodispersity of AuNPs. The polyol components such as polysaccharide, reducing sugar, flavones, etc were mainly responsible for the reduction of silver ions or chloroaurate ions.

Secondly, richful and readily available plant biomass of traditional Chinese medicines (TCMs) were used to tune the shape of Ag and Au nanomaterials and particle size of AgNPs and AuNPs at 30 °C. And general knowledge based on the biosynthesis by TCMs was

proposed. AgNPs and AuNPs could be synthesized by dried powder of *F. Carthami*, *F. Chrysanthemi*, *H. Epimedii Brevicornus*, *S. Prunellae Vulgaris* and *H. Lysimachiae*. AgNWs with mean diameter of 45 nm and length of at least 10 μm could be fabricated by dried powder of *F. Gardeniae* and *F. Lonicerae*. The nanowires grew along the direction of [110] through chain connection of spheroidal AgNPs. Furthermore, Ag nanoplates could be prepared by dried powder of *F. Lonicerae* and *F. Magnoliae Officinalis*. The overlapping growth of Ag nanoplates led to dendritic Ag crystal. Anisotropic growth index (S) of plant biomass based on their FTIR analyses could be used as one of referred indexes of screening plant biomass. Anisotropic Ag nanostructures were promoted when S was more than 1.0, while isotropic Ag nanostructures were promoted when S was less than 1.0. This work exemplified the universal application of plant bioresources for the synthesis of AuNPs. The size, shape and associated optical properties of the AuNPs could be tuned by different TCMs. The nascent gold nanoplates were formed by aggregation of small AuNPs less than 10 nm.

Thirdly, continuous-flow biosynthesis of Ag nanoparticles (AgNPs) by *C. camphora* leaf extract in tubular microreactors was investigated. At the proper glycerin bath temperature 90 $^{\circ}\text{C}$, nucleation of silver nuclei and growth of AgNPs could be separated and secondary nucleation could be avoided to attain AgNPs with narrow size distribution. The proper angle of Y junction is 60 $^{\circ}$ or 90 $^{\circ}$. And the proper volumetric flow rate is 0.5 or 0.8 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. At the same volumetric flow rate, the nucleating rate of silver nuclei could be increased by decreasing the inner diameter to produce AgNPs with narrow size distribution. The proper inner diameters of the tubes were 2 or 3 mm.

Lastly, on one hand, the antibacterial properties of AgNPs by the methods of liquid culture medium and solid culture medium were evaluated and the representative *E. coli* (gram-positive bacteria) and *S. aureus* (gram-negative bacteria) were used as tested strains. On the other hand, supported Au/TiO₂ catalysts were fabricated by in-situ bioreduction with the extract of *C. Platycladi* and their catalytic activities were tested by catalytic reduction of 4-nitrophenol (4-NP) into 4-acetaminophenol (4-AP) as model reaction. The results showed that AgNPs have a good antibacterial property against these two strains; the minimum inhibitory concentration (MIC) and the minimum bactericidal concentration (MBC) of AgNPs towards *E. coli* is 1.4 ppm and 27 ppm, respectively, whilst the MIC of AgNPs towards *S. aureus* is 5.4 ppm. The AuNPs produced by dried powder of *C. Platycladi* were highly stable and exhibited excellent catalytic activity towards reduction of 4-NP to 4-AP. Furthermore, the Au/TiO₂ catalysts also showed good catalytic activity towards reduction of 4-NP to 4-AP. Generally, the Au/TiO₂ catalysts fabricated at 30 $^{\circ}\text{C}$ possessed better catalytic activity than those at 60 or 90 $^{\circ}\text{C}$. And their catalytic performance could be enhanced by calcination at 300 $^{\circ}\text{C}$.

Key Words: Bioreduction; Ag nanostructures; Au nanostructures; Antimicrobials; Catalysts

目 录

第一章 文献综述	1
1.1 纳米科学与技术	1
1.1.1 纳米科学与技术简介	1
1.1.2 纳米材料的基本效应	1
1.1.3 纳米材料的理化特性	2
1.1.4 纳米材料的制备方法	3
1.2 银纳米材料和金纳米材料的制备方法	4
1.2.1 物理法	4
1.2.2 化学法	6
1.2.3 生物法	17
1.3 银纳米材料和金纳米材料的用途	17
1.3.1 银纳米材料的用途	17
1.3.2 金纳米材料的用途	19
1.4 纳米材料制备的生物还原法	21
1.4.1 纳米材料制备的微生物还原法	21
1.4.2 纳米材料制备的植物还原法	28
1.4.3 生物还原制备的纳米材料的潜在应用	30
1.5 本论文的主要研究内容	31
第二章 芳樟叶及其提取液还原制备银纳米颗粒和金纳米颗粒	33
2.1 引言	33
2.2 实验部分	33
2.2.1 实验材料和试剂	33
2.2.2 实验仪器	33
2.2.3 芳樟叶干粉还原实验	33
2.2.4 芳樟叶成分的测定	34
2.2.5 还原产物表征	36
2.3 结果与讨论	37
2.3.1 芳樟叶干粉还原制备银纳米颗粒	37
2.3.2 芳樟叶干粉还原制备金纳米颗粒	42
2.3.3 芳樟叶提取液还原制备银纳米颗粒和金纳米颗粒	48
2.3.4 纳米颗粒形成机理初探	55
2.4 小结	56

第三章 中草药植物干粉还原制备银纳米材料和金纳米材料	58
3.1 引言	58
3.2 实验部分	58
3.2.1 实验材料和试剂	58
3.2.2 实验仪器	58
3.2.3 植物生物质还原实验	58
3.2.4 还原产物表征	59
3.3.5 晶面夹角的计算	60
3.3 结果与讨论	60
3.3.1 植物干粉还原制备银纳米颗粒	60
3.3.2 植物干粉还原制备银纳米线	66
3.3.3 植物干粉还原制备银纳米片及其树枝状银晶体	78
3.3.4 用于银纳米材料形貌控制的植物干粉筛选规律初探	82
3.3.5 植物干粉还原制备金纳米颗粒	84
3.4 小结	100
第四章 管式微反应器内植物还原连续制备银纳米颗粒的工艺研究	102
4.1 引言	102
4.2 实验部分	102
4.2.1 实验材料和试剂	102
4.2.2 实验仪器	102
4.2.3 银纳米颗粒的连续法制备	102
4.2.4 还原产物表征	103
4.3 管式微反应器内流体沿反应管轴向的温度分布计算	104
4.4 结果与讨论	106
4.4.1 加热温度的影响	106
4.4.2 进料体积流率的影响	109
4.4.3 原料预热处理和不同混合方式的影响	117
4.4.4 管式微反应器中流体的轴向温度分布对银纳米颗粒形成过程的影响	118
4.5 小结	122
第五章 银纳米颗粒的抗菌性能和金纳米颗粒的催化性能评价	123
5.1 引言	123
5.2 实验部分	123
5.2.1 实验材料	123

5.2.2 实验仪器	124
5.2.3 侧柏叶提取液和银纳米颗粒的制备	124
5.2.4 银纳米颗粒的抗菌性能评价	124
5.2.5 拟均相催化反应体系中金纳米颗粒的催化性能评价	126
5.2.6 还原产物和催化剂的表征	127
5.3 结果与讨论	127
5.3.1 银溶胶的快速制备研究	127
5.3.2 银纳米颗粒的抗菌性能评价	136
5.3.3 金纳米颗粒的催化性能评价	140
5.4 小结	144
第六章 结论与建议	145
6.1 主要结论	145
6.2 本论文的主要创新点	146
6.3 建议	147
参考文献	148
附 录	161
在学期间的科研成果	178
致 谢	179

CONTENTS

Chapter 1 Introduction	1
1.1 Nanoscience & Nanotechnology	1
1.1.1 Introduction of Nanoscience & Nanotechnology	1
1.1.2 Basic effect of nanomaterials	1
1.1.3 Physical and chemical properties of nanomaterials	2
1.1.4 Synthesis of nanomaterials	3
1.2 Synthesis of Ag and Au nanomaterials	4
1.2.1 Physical methods	4
1.2.2 Chemical methods	6
1.2.3 Biological methods	17
1.3 Application of Ag and Au nanomaterials	17
1.3.1 Application of Ag nanomaterials	17
1.3.2 Application of Au nanomaterials	19
1.4 Biological methods for synthesis of nanomaterials	21
1.4.1 Microbial reduction for synthesis of nanomaterials	21
1.4.2 Phytochemical reduction for synthesis of nanomaterials	28
1.4.3 Potential application of biogenic nanomaterials	30
1.5 Scope and main points of this work	31
Chapter 2 Synthesis of Ag and Au nanoparticles by <i>Cinnamomum camphora</i> (<i>C. camphora</i>) leaf and its extract	33
2.1 Introduction	33
2.2 Experimental Section	33
2.2.1 Materials and reagents	33
2.2.2 Instrumentation	33
2.2.3 Synthesis of nanoparticles by dried <i>C. camphora</i> leaf powder	33
2.2.4 Analysis of chemical composition of dried <i>C. camphora</i> leaf powder	34
2.2.5 Characterization of the resultants	36
2.3 Results and discussion	37
2.3.1 Synthesis of Ag nanoparticles by dried <i>C. camphora</i> leaf powder	37
2.3.2 Synthesis of Au nanoparticles by dried <i>C. camphora</i> leaf powder	42
2.3.3 Synthesis of Ag nanoparticles by <i>C. camphora</i> leaf extract	48
2.3.4 Formation mechanism of Ag and Au nanoparticles	55
2.4 Summary	56
Chapter 3 Synthesis of Ag and Au nanomaterials by powder of traditional Chinese medicines	58

3.1 Introduction	58
3.2 Experimental Section	58
3.2.1 Materials and reagents	58
3.2.2 Instrumentation	58
3.2.3 Synthesis of nanomaterials by plant biomass	58
3.2.4 Characterization of the resultants	59
3.3.5 Calculation of interplane angle of crystal planes	60
3.3 Results and discussion.....	60
3.3.1 Synthesis of Ag nanoparticles by plant biomass	60
3.3.2 Synthesis of Ag nanowires by plant biomass	66
3.3.3 Synthesis of Ag nanoplates and their dendritic crystals by plant biomass	78
3.3.4 Screening of plant biomass for shape control of Ag nanostructures	82
3.3.5 Synthesis of Au nanoparticles by plant biomass	84
3.4 Summary.....	100
Chapter 4 Investigation of synthetic protocol of Ag nanoparticles by <i>C. camphora</i> leaf extract in tubular microreactors.....	102
4.1 Introduction	102
4.2 Experimental Section	102
4.2.1 Materials and reagents	102
4.2.2 Instrumentation	102
4.2.3 Continuous-flow synthesis of Ag nanoparticles	102
4.2.4 Characterization of the resultants	103
4.3 Calculations of temperature profiles along the tubular microreactors.....	104
4.4 Results and discussion.....	106
4.4.1 Effect of glycerin temperature.....	106
4.4.2 Effect of volumetric flow rate of raw materials	109
4.4.3 Effect of preheat treatment and mixing of raw materials	117
4.4.4 Formation mechanism of Ag nanoparticles in tubular microreactors.....	118
4.5 Summary.....	122
Chapter 5 Antibacterial performance of Ag nanoparticles and catalytic performance of Au nanoparticles	123
5.1 Introduction	123
5.2 Experimental Section	123
5.2.1 Materials and reagents	123
5.2.2 Instrumentation	124
5.2.3 Synthesis of Ag nanoparticles	124
5.2.4 Evaluation of antibacterial performance of Ag nanoparticles.....	124
5.2.5 Evaluation of catalytic performance of Au nanoparticles.....	126

5.2.6 Characterization of the resultants and Au catalysts.....	127
5.3 Results and discussion.....	127
5.3.1 Rapid synthesis of Ag nanoparticles	127
5.3.2 Antibacterial performance of Ag nanoparticles.....	136
5.3.3 Catalytic performance of Au nanoparticles	140
5.4 Summary	144
Chapter 6 Conclusions and suggestion.....	145
6.1 Conclusions	145
6.2 Highlights of this work.....	146
6.3 Suggestion	147
References	148
Appendix	161
Selected publications and patents	178
Acknowledgement	179

第一章 文献综述

1.1 纳米科学与技术

1.1.1 纳米科学与技术简介

纳米科学与技术通常指纳米级尺度（0.1–100 nm）的科学与技术^[1]。早在 1959 年 12 月，诺贝尔物理奖获得者 Richard Phillips Feynman 在其著名的演讲“Plenty of Room at the Bottom”中展望了截面仅由 10 个或 100 个原子构成的金属线，使得该演讲成为“纳米”概念萌芽的里程碑^[2]。直到 20 世纪 90 年代，纳米科学与技术迅速兴起，并发展成为多学科交叉的前沿领域，开辟了纳米材料、纳米结构、纳米结构材料、纳米压印、纳米生物技术、纳米电子学等重要研究方向^[2]，其中纳米材料的制备和纳米结构的构筑是基础^[2]。纳米材料是指在三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围或由它们作为基本单元构成的材料，按其维数大致可分为零维纳米材料（如纳米颗粒）、一维纳米材料（如纳米线）、二维纳米材料（如纳米片）、三维纳米材料（如介孔材料）等四类^{[3]、[4]}。

1.1.2 纳米材料的基本效应

(1) 小尺度效应

纳米材料或其基本单元在三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围，这种小尺度可赋予纳米材料非同寻常的现象和性质，因此将这些非同寻常的现象和性质统称为小尺度效应^[4]。当纳米材料的超细颗粒粒度与光波波长、德布罗意波波长以及超导态的相干长度或透射深度等物理特征尺度相当或更小时，晶体周期性边界条件将被破坏；而对于非晶态纳米颗粒，其颗粒表面层附近原子密度减小，结果将导致光、电、磁、热、声和力学等特性呈现与普通非纳米材料不同的现象和性质，如纳米颗粒（Nanoparticles，简称为 NPs）的等离子共振吸收波长与其颗粒粒度密切相关^[4]。

(2) 量子尺度效应

纳米颗粒的粒度小到某一值，金属费米能级附近的电子能级由准连续变为离散能级的现象，纳米半导体颗粒存在不连续的最高被占据分子轨道和最低未被占据的分子轨道能级的现象，以及能隙变宽现象均称为量子尺度效应^[4]。当能级间距大于热能、磁能、静磁能、静电能、光子能量或超导态的凝聚能时，就会导致纳米颗粒的磁、光、声、热、

电以及超导性与宏观特性有着显著的不同^[3]。

(3) 表面效应

由于纳米颗粒粒度小，位于表面的原子数占有相当大的比例，且纳米颗粒表面原子与总原子数之比随其粒度的变小而急剧增大，由此所引起的性质上的变化称为表面效应^[4]。近球形颗粒的比表面积与粒度成反比。纳米颗粒在单位体积中的比表面非常巨大，最高可达数千 $\text{m}^2\cdot\text{cm}^{-3}$ ，巨大的比表面积使得表面能极高^[4]。表面原子数的增多使得原子配位不足以及很高的表面能，使这些原子具有高的活性，因此很不稳定，很容易与其他原子结合。

(4) 宏观量子隧道效应

在半导体物理中，微观粒子具有贯穿势垒的能力称为隧道效应，是微观体系中一种独特的现象^[4]。近年来发现，像纳米颗粒的磁化强度等一些宏观量也具有隧道效应，故称其为宏观量子隧道效应。例如，超细纳米镍颗粒在低温时仍保持超顺磁性^[4]。

(5) 介电限域效应

介电限域效应是指纳米颗粒分散在异质介质中由于界面引起的体系介电效应增强的现象，这种效应主要来源于纳米颗粒表面和内部局域场的增强^[4]。纳米颗粒的介电限域对光吸收、光化学、光学非线性等都有重要的影响^[4]。

上述的小尺度效应、量子尺度效应、表面效应、宏观量子隧道效应以及介电限域效应都是纳米材料的基本特性，使得纳米材料呈现出奇异的物理性质和化学性质，甚至有些性质与常规的认识完全相反。

1.1.3 纳米材料的理化特性

纳米颗粒具有大的比表面积，表面原子数、表面能和表面张力随颗粒粒度的下降急剧增加，小尺度效应、量子尺度效应、表面效应等使得纳米颗粒的热、磁、光、敏感特性和表面稳定性等不同于常规的块体材料，由此开拓了许多新的应用前景。

(1) 热学性能

纳米颗粒的熔点、开始烧结温度和晶化温度均比同类常规粉体的低得多^[4]。由于颗粒小、表面能高和表面原子数多，这些表面原子近邻配位不全，活性大，颗粒体积远小于普通的块体材料^[4]，使得纳米颗粒熔化时所需增加的内能小得多，因此纳米颗粒熔点急剧下降。例如，粒度为 2 nm 的金纳米颗粒（Au Nanoparticles，简称为 AuNPs）熔点约为 600 K，而块体金的熔点约为 1337 K^[4]。

(2) 磁学性能

纳米颗粒粒度小到一定临界值时进入超顺磁状态，磁化率不再服从居里-外斯定律，如 α -Fe、 Fe_3O_4 和 α - Fe_2O_3 粒度分别为 5 nm、16 nm 和 20 nm 时变成顺磁体^[4]。利用超顺磁性，人们已将磁性纳米颗粒制成用途广泛的磁性液体。纳米颗粒粒度高于超顺磁临界尺度时通常呈现高的矫顽力^[4]。例如，用惰性气体蒸发冷凝的方法制备的纳米 Fe 微粒，随着颗粒变小，饱和磁化强度有所下降，但矫顽力却显著增加^[4]。

(3) 光学性能

与块体材料相比，纳米颗粒的吸收带普遍存在“蓝移”现象，即吸收带移向短波长方向^[4]。随着纳米颗粒粒度的增大，量子尺度效应会导致吸收带的红移，即吸收带移向长波长方向^[4]。纳米材料的光学性质与其形貌密切相关，如近球形银纳米颗粒、银纳米立方、银纳米线等具有不同的光谱性质^[5]。

(4) 力学性能

由于纳米材料具有大的界面，且界面原子排列混乱，原子在外力变形的条件下很容易迁移，因此表现出优异的韧性与一定的延展性^[6]。如陶瓷材料在通常情况下呈脆性，然而由纳米颗粒制成的陶瓷材料却具有良好的韧性；另外，呈纳米晶粒的金属要比传统的粗晶粒金属硬 3-5 倍^[6]。

(5) 化学性能

由于纳米材料表面原子数所占比例很大，使得纳米材料中活性组分更多地暴露到反应体系可接近的部位，因而具有较高的化学反应活性，如纳米材料作为催化剂，使得活性组分表面化，提高了表面活性组分的配位不饱和度，增加了其表面能，使其更倾向于与反应物作用，因而纳米级催化剂通常比常规催化剂具有更好的活性和选择性^[7]。

1.1.4 纳米材料的制备方法

通常地，纳米材料制备方法主要有两大类：自上而下（Top-down）法和自下而上（bottom-up）法。前者是利用外加场、机械外力、蚀刻技术等物理方法制造纳米材料或纳米结构，是从大做到小的方法，如超声波粉碎法、低温粉碎法、高能球磨法、光刻法等；而后者则是从原子或分子出发，来控制、组装或反应生成各种纳米材料或纳米结构，是从小做到的方法。自上而下法的工艺成本非常昂贵，往往对设备与环境的要求极为苛刻，而自下而上的方法则较为灵活，能够大大降低对设备与环境的要求，如今已迅速发展成为纳米科技的主流方法^{[3], [4]}。自下而上的方法又可分为物理法、化学法和生物法

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.

厦门大学博硕士论文摘要库