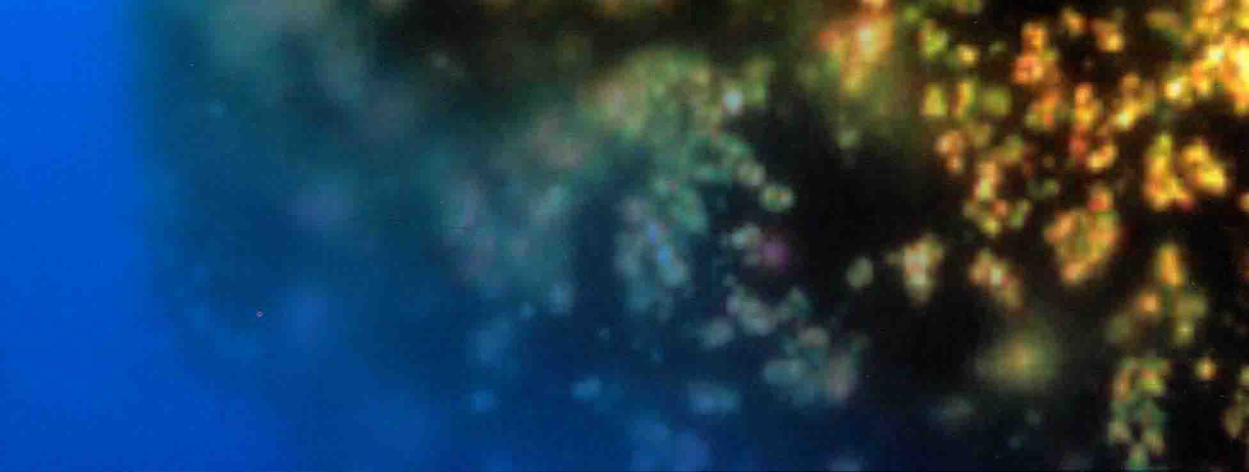




The Sensing Application of
Noble Metals and Carbon Nanomaterials

贵金属及碳纳米材料^的 传感应用

王伟 等编著

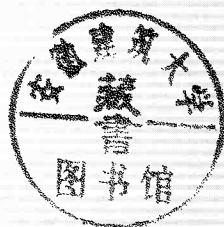


化学工业出版社

The Sensing Application of
Noble Metals and Carbon Nanomaterials

贵金属及碳纳米材料的 传感应用

王伟 等编著



化学工业出版社

· 北京 ·

《贵金属及碳纳米材料的传感应用》从编著者多年从事的相关研究工作及取得的研究成果入手,详细深入阐述贵金属及碳纳米材料在生物传感方面的应用。全书分为绪论、金纳米材料、银纳米材料、碳纳米材料四章,着重阐明纳米金、纳米银、碳纳米管和石墨烯等几种纳米材料生物传感领域的原理和应用。以纳米材料的制备为基础,分析这些纳米材料制备的重点和要点。根据纳米材料的性能,结合其光电构建生物传感器,进而介绍生物传感器的应用。

本书可作为应用化学、材料化学专业本科或研究生教材或教学参考书使用,同时也适合化学、化工、纺织、印染、制药、医学检测、环境检测等相关专业的学生作为教材,也可以供相关专业工程技术、科研人员参考、使用。

图书在版编目(CIP)数据

贵金属及碳纳米材料的传感应用/王伟等编著. —北京:化学工业出版社,2017.5
ISBN 978-7-122-29327-5

I. ①贵… II. ①王… III. ①贵金属-应用-生物传感器②碳-纳米材料-应用-生物传感器 IV. ①TP212.3

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第057570号

责任编辑:李 琰

责任校对:边 涛

装帧设计:关 飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装 订:三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张11½ 彩插4 字数280千字 2017年7月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:58.00元

版权所有 违者必究

前言

纳米技术是 20 世纪 90 年代初发展起来的一门多学科交叉的新兴学科，其基本涵义是在纳米尺寸 ($10^{-9} \sim 10^{-7} \text{m}$) 范围内认识和改造自然，通过直接操作和安排原子、分子创制新的物质。纳米材料被公认为 21 世纪最具有前途的科研领域。纳米材料的发现说明人类对自然物质的研究改造能力已进入纳米尺度领域，标志着人类进入了“纳米技术”时代。纳米材料具有量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应等独特的效应，并由此派生出一些传统材料不具有的特殊的光学、电学、磁学、力学、光催化等性能。纳米材料由于其独特的物理化学性质，在当今与未来的科学技术发展中将发挥越来越重要的作用。纳米技术的发展带动了以它为基础的应用科学不断进步，渗透到了物理、化学、材料、生物、医药和光电等诸多学科。

在纳米材料研究的大背景下，贵金属及碳纳米材料因其独特的光、电以及催化等特性在新能源材料、光电信息存储、催化剂等领域具有广阔的应用。其中，金、银、铂等贵金属纳米材料呈现出较为丰富的光学和电学特性，具有良好的稳定性、低生物毒性和更为广阔的应用范围，引起化学、材料、光学、物理、生物等诸多领域科研工作者的广泛关注。光学性质是贵金属纳米材料独特的光、电、催化特性中最受科研工作者关注的特性之一。金属纳米颗粒由于其独有的表面等离子体共振性质表现出独特的光学应用，贵金属纳米材料不仅具有超强的光学性能，而且还具有良好的电化学性质，这些性质使其被广泛用于在分析传感、电化学催化、能源和光电等领域得到了广泛的应用。此外，碳纳米材料以其独特的光电性能，在生物传感领域也得到迅猛发展。

基于贵金属及碳纳米材料的光电生物传感器，因灵敏度高、稳定性好、能进行快速实时监测等特点，已在临床诊断、环境监测、食品检测等领域得到广泛的应用。成为纳米分析化学的重要组成部分。纳米分析化学中常用的纳米材料，如纳米金/银、碳纳米材料等，在构建生物传感器方面取得了长足的发展。

本书结合纳米材料发展的趋势以及多年从事纳米生物传感方面的研究，以纳米材料的制备、性能及应用为主线，详细介绍金纳米材料、银纳米材料及碳纳米材料在生物传感领域的应用，对贵金属纳米材料及碳纳米材料在生物传感领域的

应用进行归纳和总结，以期对从事相关研究的科研人员提供一定的帮助。

本专著的编写统筹工作由王伟完成，具体章节的完成情况如下：姜翠凤、王伟（第1章、第3章）、王忠霞（第2章）、孔粉英、王伟（第4章）。本书的出版得到了盐城工学院的资助。

由于时间仓促，编者水平有限，本书中难免有不足之处，希望广大读者不吝赐教。

编著者

2017年1月

目录

1 绪论 / 1

1.1 纳米材料的综述	1
1.1.1 纳米材料的概念	2
1.1.2 纳米材料的基本特点	3
1.2 贵金属纳米材料的性质	5
1.2.1 光学性质	6
1.2.2 电化学性质	14
1.2.3 其他性质	15
1.3 碳纳米材料的性质	16
1.3.1 光学性质	17
1.3.2 电化学性质	19
1.3.3 其他性质	21
1.4 纳米材料的应用前景	22
1.4.1 在传感器方面的应用	22
1.4.2 在催化及环保方面的应用	23
1.4.3 在生物医学中的应用	24
参考文献	26

2 金纳米材料 / 29

2.1 背景概述	29
2.2 金纳米材料的制备方法	31
2.2.1 金球概述	31
2.2.2 金球的制备方法	33
2.2.3 金纳米棒概述	38
2.2.4 金纳米棒的制备方法	38

2.2.5	金纳米笼概述	42
2.2.6	金纳米笼状颗粒的制备方法	43
2.2.7	金纳米簇概述	44
2.2.8	金纳米簇的制备方法	46
2.3	金纳米材料的应用	53
2.3.1	在光分析化学中的应用	53
2.3.2	在电分析化学中的应用	65
2.3.3	在其他传感中的应用	68
2.4	前景应用	72
2.4.1	应用于细胞成像研究	72
2.4.2	纳米金探针在单细胞分析中的应用	75
2.4.3	纳米金探针在靶向药物中的应用	75
2.4.4	金纳米粒子作为“分子标尺”应用于生物体系	76
2.4.5	金纳米粒子作为载体应用于生物医学领域	76
	参考文献	77

3

银纳米材料 / 82

3.1	银纳米材料的制备方法	82
3.1.1	银纳米颗粒的制备	83
3.1.2	银纳米团簇的制备	88
3.2	银纳米材料的应用	92
3.2.1	银纳米材料在光分析化学中的应用	92
3.2.2	银纳米材料在电分析化学中的应用	99
3.3	银纳米材料的应用前景	102
	参考文献	103

4

碳纳米材料 / 106

4.1	碳材料发展简介	106
4.2	各种形态碳纳米材料	107
4.2.1	碳纳米管	107
4.2.2	石墨烯	112
4.2.3	碳点	115
4.2.4	纳米金刚石	121
4.2.5	富勒烯	125
4.2.6	碳纳米纤维	127

4.3	碳纳米材料的应用	130
4.3.1	碳纳米材料在光分析化学中的应用	130
4.3.2	碳纳米材料在电分析化学中的应用	141
4.4	碳纳米材料的应用前景	164
4.4.1	碳纳米管	164
4.4.2	石墨烯	164
4.4.3	碳点	164
4.4.4	纳米金刚石	165
4.4.5	富勒烯	165
4.4.6	碳纳米纤维	165
	参考文献	165

1

绪 论

1.1 纳米材料的综述

纳米技术是 20 世纪 90 年代初发展起来的一门多学科交叉的新兴学科，其基本涵义是在纳米尺寸 ($10^{-9} \sim 10^{-7} \text{ m}$) 范围内认识和改造自然，通过直接操作和安排原子、分子创制新的物质，它的发展开辟了人类认识世界的新视野。诺贝尔奖获得者费曼对纳米科技的预言：“Why cannot we write the entire 24 volumes of the Encyclopaedia Britannica on the head of a pin”变成了现实。纳米科技和生物科技、信息科技并称为本世纪科学技术发展的重点领域。毋庸置疑，纳米科技的前景是诱人的，其发展速度令人吃惊，有关这方面的科研论文也急剧增长。

纳米材料由于其独特的物理化学性质，在科学技术发展中将发挥越来越重要的作用。纳米技术的发展带动了以它为基础的应用科学不断进步，渗透到物理、化学、材料、生物、医药和光电等学科。简单地说，纳米材料是由纳米粒子组成的超微材料，超微粒子的尺寸至少有一个维度处于纳米量级。纳米材料具有量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应等独特的效应，并由此派生出一些传统材料所不具有的特殊的、光学、电学、磁学、力学、光催化等性能。

总体来说，纳米材料的研究领域包括以下四个方面：一是系统地研究纳米材料的结构、性能和光谱学特征，通过与常规材料对比，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，建立和完善纳米材料科学体系；二是发展新型的纳米材料，力求做到“按需设计”，同时找出它们在各个领域的潜在应用；三是针对纳米材料的表征和操纵，不断开发新的实验手段，以提高测量和控制纳米结构的能力；四是纳米器件和系统的研发，要鼓励采用新技术对纳米材料结构的特性进行实用而创新性地应用。目前，纳米材料应用的关键技术问题是如何在大规模制备纳米材料过程中控制产物的均匀化、分散化、稳定化。近年来，世界各国先后对纳米材料的研究给予了极大的关注，对纳米材料的结构和性能、制备技术以及应用前景进行了广泛而深入的研究，并纷纷将其列入国家高科技开发项目。

纳米材料诞生以来所取得的成就及其对各个领域的影响和渗透一直引人注目。纳米材料

制备和应用研究中所产生的纳米技术逐渐成为当今的主导技术。纳米材料研究的内涵逐渐扩大,领域逐渐拓宽。在突飞猛进的发展中,一个显著的特点是基础研究和应用研究的衔接十分紧密,实验室成果的转化速度之快令人目不暇接,在此基础上,基础研究和应用研究都得到了长足发展。毫无疑问,纳米材料已经成为当今新材料研究领域中最富有活力的研究对象之一,它对未来经济和社会发展都有着十分重要的影响。

1.1.1 纳米材料的概念

纳米是一个尺度单位, $1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$, 举个例子来说,假设一根头发的直径是 0.05mm , 把它轴向平均分成 5 万根, 每根的厚度大概就是 1nm 。纳米材料是指在三维空间中至少有一维处于纳米尺寸 ($0.1\sim 100\text{nm}$) 或由它们作为基本单元构成的材料, 这大约相当于 $10\sim 100$ 个原子紧密排列在一起的尺度。纳米材料的尺寸大于原子簇, 小于通常的微粒, 处在原子、分子为代表的微观世界和肉眼能见到的宏观世界的过渡区域。由于三维尺寸都很细小, 出现了许多奇特的性能。早在 1959 年, 著名的理论物理学家、诺贝尔奖获得者费曼曾预言: “I can't see exactly what would happen, but I can hardly doubt that when we have some control of the arrangement of things on a small scale, we will get an enormously greater range of possible properties that substances can have, and of different things that we can do (毫无疑问, 当我们得以对事物的细微尺度加以操纵的话, 将大大扩充我们可能获得物性的范围)”, 这是关于纳米科技最早的梦想。1990 年, 在美国巴尔的摩召开了首届纳米科学技术大会, 标志着纳米科技的正式诞生。1991 年, 美国科学家成功合成了碳纳米管, 并发现与同体积的钢相比, 碳纳米管的质量仅为钢的 $1/6$, 但其强度却是钢的 10 倍^[1]。碳纳米管的发现, 标志着人类对材料性能的开发达到了新的高度。从此, 纳米科技迅速发展为多学科交叉的高科技前沿领域。

在发展初期, 纳米材料是指纳米颗粒和由它们构成的纳米薄膜和固体。现在, 广义的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范围或由它们作为基本结构单元构成的材料^[1]。如果按维数, 纳米材料的基本单元可以分为以下三类: ①零维材料, 指材料的三维尺度均在纳米尺度范围内, 如纳米颗粒、原子团簇等; ②一维材料, 指在三维空间有两个维度处于纳米尺度, 如纳米丝、纳米棒、纳米管等; ③二维材料, 指在三维空间中有一个维度在纳米尺度, 如超薄膜, 超晶格等。因为这些单元往往具有量子性质, 所以对零维材料、一维材料和二维材料的基本单元分别又有量子点、量子线和量子阱之称。

纳米材料被公认为 21 世纪最具有前途的科研领域。纳米材料的发现说明人类对自然物质的研究改造能力已进入纳米尺度领域, 标志着人类进入了“纳米技术”时代。

在过去几十年, 由于纳米技术的使用在全球范围内引起了一场前所未有的工业革命。这项技术可能解决人类饥饿问题, 在医学难题的攻克上也发挥着举足轻重的作用。一方面, 纳米尺度下的物质及其特性, 是人类较为陌生的领域, 也是一片新的研究疆土, 在这片疆土的开拓过程中, 我们需要对新理论和新发现重新学习和理解; 另一方面, 纳米材料使产品走向微型化、高性能化以及环境友好化, 极大地节约了资源和能源, 并促进了生态环境的改善, 从而在新的层次上为可持续发展的理论变为现实提供物质和技术保证。

1.1.2 纳米材料的基本特点

(1) 纳米材料的特殊效应

纳米颗粒的尺寸为 $1\sim 100\text{nm}$ ，具有巨大的比表面积和高的化学反应活性，因为尺寸的减小，纳米材料表现出不同于块体材料的特性，最主要的是量子尺寸效应、小尺寸效应、表面界面效应以及宏观量子隧道效应。

① 量子尺寸效应 当粒子尺寸下降到某一数值时，费米能级附近的电子能级由准连续变为离散能级或者出现能隙变宽的现象称为量子尺寸效应。当能级的变化程度大于热能、光能、电磁能的变化时，纳米微粒磁、光、声、热、电及超导特性与常规材料有显著的不同。量子尺寸效应对纳米材料的性质有很大影响^[1]。比如，量子尺寸效应引起材料导电性的突变，导电的金属在纳米颗粒时可以变成绝缘体，导电性最好的 Ag 在 1K 条件下，当其尺寸小于 20nm 时就变成了绝缘体。又比如，量子尺寸效应使不发光的物质转变为发光物质，粗晶状态的硅、锗是间接带隙半导体，不发光；纳米量级的硅、锗，具有明显的可见光发光现象，而且粒径越小，发光越强，发光光谱逐渐蓝移。美国贝尔实验室发现当半导体硒化镉颗粒随尺寸的减小能带间隙加宽，发光颜色由红色向蓝色转移。又比如，固体金不发射荧光，而纳米金微粒发射微弱的荧光，纳米金团簇发射较强的荧光。这些现象都是量子尺寸效应对纳米材料性质的影响造成的。除了上述的特殊性质之外，量子尺寸效应还使纳米材料具有高度光学非线性、光催化特性、强氧化性和强还原性等，利用这些特性，纳米材料可以作为光催化剂、强氧化剂、强还原剂，并可用于制备无机抗菌材料。

② 小尺寸效应 当纳米颗粒的尺寸与光波波长 ($<100\text{nm}$)、德布罗意波波长、激子波尔半径 ($1\sim 10\text{nm}$) 以及超导态的相干长度 (几纳米以下) 等物理特征尺寸相当或更小时，晶体周期性的边界条件将被破坏，非晶态纳米粒子的颗粒表面层附近的原子密度减少，导致光、电、声、磁、力、热学等特性呈现新的物理性质的变化称为小尺寸效应^[2]。当黄金被细分到小于光波波长的尺寸时，即失去了原有的金黄色而变为黑色。事实上，所有的金属在超微颗粒状态都呈现黑色。尺寸越小，颜色越黑。由此可见，金属超微颗粒对光的反射率极低，通常可低于 1% 。利用这个特性，可以设计出高效率的光热、光电等转换材料，将太阳能高效率地转变为热能和电能。此外，由于纳米复合材料对光的反射度极低，但对电磁波的吸收性能较强，因而可用于隐身技术。例如，纳米 ZnO 对雷达电磁波具有很强的吸收能力，可以作为隐形飞机的重要涂料。小尺寸效应除了使材料的光学性质发生改变之外，还对其磁学、力学性能产生了重要影响。纳米尺寸的强磁性颗粒 (氧化铁、Fe-Co 合金等) 随着颗粒尺寸减小，磁性呈现一定的规律。当颗粒尺寸为单磁畴临界尺寸时，具有很高的矫顽力，若进一步减小其尺寸，大约小于 6nm 时，其矫顽力反而降低为 0，呈现出超顺磁性。

③ 表面 (界面) 效应 是指纳米晶体粒子由于其表面原子数与总原子数之比随粒径变小而急剧增大所引起的性质上的变化。纳米微粒尺寸小，表面能高，位于表面的原子占相当大的比例^[3,4]。有数据表明，粒径为 10nm 时，比表面积为 $90\text{m}^2/\text{g}$ ，粒径为 5nm 时，比表面积为 $180\text{m}^2/\text{g}$ ，粒径下降到 2nm ，比表面积剧增到 $450\text{m}^2/\text{g}$ ，高的比表面使处于表面的原子数越来越多，同时，表面能迅速增加。由于表面原子数增多、原子配位不足及较高的表面能，这些表面原子具有较高的活性，极不稳定，很容易与其他原子结合。例如金属的纳米粒子在空气中会燃烧，无机的纳米粒子暴露在空气中会吸附气体，并与气体发生反应。表面效应还使纳米微粒出现了熔点显著降低、烧结温度较常规粉体显著降低、晶化温度降低等现

象。纳米材料的表面和界面效应还使其具有特殊的力学性质^[2]。因为纳米材料具有大的界面，界面的原子排列是相当混乱的，原子在外力的条件下很容易迁移，因此表现出很好的韧性与一定的延展性，使陶瓷材料具有了新奇的力学性质。又比如由金属纳米颗粒粉体制成的块状金属材料会变得十分结实，强度比一般金属高十几倍，同时又可以像橡胶一样富于弹性。

④ 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。近年来，人们发现一些宏观量，例如微粒的磁化强度、量子相干器件中的磁通量等也具有隧道效应，称为宏观的量子隧道效应^[5]。宏观量子隧道效应的研究对基础研究及应用都有重要意义，它限制了磁带、磁盘进行信息贮存的时间极限。隧道效应和量子尺寸效应一起，将会是未来微电子器件的基础，隧道效应确立了现存微电子器件进一步微型化的极限。当微电子器件进一步细化时，必须要考虑上述效应。

量子尺寸效应、小尺寸效应、表面（界面）效应以及量子隧道效应是纳米材料的基本特性。这些新特性使纳米材料在光学、催化、化学反应、电化学、热学、力学等性质上有着不同于大尺寸材料的突出表现，从而使之在化学和生物传感、生物医学、光电子器件、磁性材料和催化材料等诸多领域被广泛地应用。

（2）纳米材料的性能

① 物理特性 纳米材料具有大的比表面积，表面能、原子数和表面张力发生巨大变化。量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应以及宏观量子隧道效应等导致纳米材料的光、磁、热、力、电学等方面的性质不同于常规材料，使得纳米材料具有广阔的应用前景。

a. 光学性能 量子尺寸效应和表面对纳米材料的光学特性有很大的影响，甚至使纳米材料出现了宏观物体不具备的新的光学特性^[2]。主要表现为以下几个方面。（a）宽频带强吸收，大块金属具有不同颜色的光泽，这表明它们对可见光范围各种颜色的反射和吸收能力不同。然而，当尺寸减小到纳米量级时，几乎所有金属纳米材料都呈黑色，这是由它们对可见光的反射极低造成的。（b）蓝移和红移现象，与大块材料相比，纳米材料的吸收带普遍存在“蓝移”现象，即吸收带向短波方向移动，这是由于纳米微粒尺寸下降，导致能隙变宽，从而使光吸收带移向短波长方向；另一个原因是表面效应，由于纳米微粒颗粒小，大的表面张力使晶格发生畸变，晶格常数变小，结果使吸收带移向了高波长方向。在一些情况下，粒径减小至纳米级时，会观察到光吸收带相对粗晶材料呈现“红移”现象，即吸收带移向长波长。这是因为光吸收带的位置是由影响峰位的蓝移因素和红移因素共同作用的结果。如果前者的影响大于后者，吸收带蓝移；反之，吸收带红移。随着粒径的减小，量子尺寸效应会导致吸收带的蓝移，但是粒径减小的同时，颗粒内部的内应力会增加，这种内应力的增加会导致能带结构的变化，电子波函数重叠加大，带隙、能级间距变窄，这就导致电子由低能级向高能级及半导体电子由价带到导带跃迁引起的光吸收带和吸收边发生红移。近些年来，紫外-可见吸收光谱被广泛应用于贵金属纳米材料光学和电学性能的研究。观察纳米颗粒的吸收光谱会发现，粒径尺寸不同，其吸收谱峰位不同，且吸收峰位置随颗粒尺寸的减小而向短波方向移动。研究表明，这主要是由纳米微粒的量子尺寸效应造成的。同时影响吸收峰位置的因素还包括温度、溶剂的折射率、溶剂的介电常数、金属表面的吸附以及金属粒子之间的距离等。

b. 磁学性能 纳米材料的小尺寸效应、表面效应及量子尺寸效应等使得它具有常规粗晶材料所不具备的磁性。尤其是用铁磁性金属制备的纳米颗粒，颗粒大小对磁性的影响十

分显著。(a) 纳米微粒尺寸小到一定临界值时进入超顺磁状态^[6], 例如 Fe_3O_4 , 粒径为 16nm 时变成顺磁体。在小尺寸下, 当各向异性减小到与热运动相当时, 磁化方向就不再固定为一个易磁化方向, 易磁化方向作无规律的变化, 结果导致超顺磁性的出现。值得一提的是, 不同种类的纳米磁性微粒显现超顺磁的临界尺寸是不同的。(b) 纳米材料特殊磁学性能的另一个表现是, 当纳米微粒尺寸高于超顺磁临界尺寸时通常呈现高的矫顽力。例如, 用惰性气体蒸发冷凝的方法制备的纳米铁微粒, 随着颗粒变小饱和磁化强度下降, 但矫顽力却显著地增加。

c. 热学性能 众所周知, 固态物质在其形态为大尺寸时, 其熔点是固定的。纳米材料的熔点、开始烧结温度和晶化温度都比常规块体材料的低很多。由于纳米颗粒比表面积大, 表面能高, 以至于活性大、体积远小于块体材料的纳米颗粒熔化时所需的内能较小, 熔点急剧下降。例如, 通常条件下金的熔点为 1337K, 而 2nm 的金颗粒熔点为 600K, 纳米银粉的熔点可以从 1173K 降低到 373K^[7]。

d. 力学性能 与一般常规材料相比, 纳米材料的力学性能发生了明显改变^[8]。常规多晶试样的屈服应力(或硬度) H 与晶粒尺寸 d 符合 Hall-Petch 关系, 即 H 与 d 的 $-1/2$ 次方成正比。而纳米晶体材料的超细及多晶界面特征使它具有高的强度与硬度, 表现为反常的 Hall-Petch 关系, 即强度和硬度与颗粒尺寸不呈线性关系。纳米材料具有大的界面, 界面的原子排列是相当混乱的, 原子在外力变形的条件下很容易迁移, 因此表现出高的韧性与一定的延展性。

e. 电学性能 纳米材料随着晶粒尺寸减小, 晶格的膨胀或压缩加剧, 对材料的电阻率产生明显影响^[9]。金属纳米材料的电阻率随着晶格膨胀率的增加而呈非线性升高, 其主要原因是晶界部分对电阻率的贡献很大, 并且界面过剩体积引起的负压使晶格常数发生突变, 各反射波的位相差发生改变, 从而使电阻率发生变化。

② 化学特性 纳米材料由于尺寸小, 表面所占的体积百分数大, 表面的键态和电子态与颗粒内部不同, 表面原子配位不完全导致表面的活性位置增加, 从而使它具备了作为催化剂的基本条件, 所制得的催化剂稳定性好。若再将其与磁性纳米材料结合, 则回收便利, 对于资源的节省大有益处。

纳米材料的化学催化 纳米材料由于其粒径小, 表面原子所占比例很大, 吸附能力强, 因而化学反应活性高^[10]。与常规块体材料相比, 其小尺寸主要起到三个方面的作用: (a) 提高反应速度, 增加反应速率; (b) 决定反应途径, 有优良的选择性; (c) 降低反应的温度。例如, 以氧化物为载体, 把粒径为 1~10nm 金属粒子分散其表面, 它们对高分子氢化和聚合反应有良好的催化作用^[11]。

半导体纳米材料的光催化作用 半导体的光催化在环保、失效农药降解、水质处理等方面有重要的应用。常用的光催化半导体纳米颗粒有 TiO_2 (锐铁矿)、 ZnS 、 CdS 等。这类粉体材料可以添加到陶瓷釉料中, 使其具有保洁杀菌功能, 也可以加入人造纤维中制成杀菌纤维。

1.2 贵金属纳米材料的性质

在纳米材料研究的大背景下, 金属纳米材料因其独特的光、电以及催化等特性在新能源

材料、光电信息存储、催化剂等领域展示出广阔的应用空间。金 (Au)、银 (Ag) 和铂系元素 [钌 (Ru)、铂 (Pt)、钯 (Pd)、铑 (Rh)、锇 (Os)、铱 (Ir)] 共 8 种元素一起被称为贵金属。通常这类金属有亮丽的金属色泽, 在一般情况下不易发生化学反应, 且在自然界的含量极为稀少, 由于数量稀少且具有化学惰性所以被称为贵金属。贵金属良好的化学稳定性以及独特的性质十分可贵, 具有重要的应用价值, 其价格也比较昂贵。贵金属纳米材料是指利用纳米技术开发和生产的尺寸在 100nm 以下 (或含有该尺寸的基本结构单元) 的贵金属制品。贵金属纳米材料将贵金属特殊的理化性质与纳米材料的特殊性能相结合, 表现出更加优异的性能, 是纳米材料的重要组成部分, 在分析传感、电化学催化、能源和光电等领域得到了广泛的应用。

贵金属纳米材料具有重要的科研价值和巨大的应用潜力, 拓展了纳米材料的范围, 主要表现在以下几个方面^[12]: ①贵金属是一种非常高效的催化材料; ②贵金属因高导电性能可用作生物传感材料; ③纳米铂因其大的比表面积成为理想的储氢材料; ④结合多种金属的性能, 发展出双金属或三金属纳米复合材料; ⑤生物活性比较高, 利用效率高, 对某些疾病有很好的缓释效果。如在纳米材料中添加贵金属药物, 不需要常规的注射, 经过皮肤后可以直接吸收, 减少了传统试剂的繁琐步骤, 如在人体皮肤上抹上贵金属粉末可以杀菌消毒等。

实际上, 人类与贵金属纳米材料的渊源已久, 贵金属纳米粒子的应用甚至可以追溯到两千年前, 人们将贵金属纳米粒子作为玻璃、陶瓷、衣物等的着色剂。然而, 那时候的人们可能并不知道他们的染色剂材料中含有贵金属纳米粒子, 更不知道这些鲜艳夺目的色彩来源于贵金属纳米粒子在可见光区强烈的光散射。有关贵金属纳米粒子真正意义上的研究始于 1857 年, 法拉第 (Michael Faraday) 对金纳米粒子的宝石红色彩进行了研究, 并且在水中用磷还原氯金酸制备了著名的“金胶体”, 这成为迄今为止人类历史上最早的有关溶液相法合成贵金属纳米颗粒的文献报道^[13,14]。值得一提的是, 他合成的金纳米溶液保持着不可思议的稳定性, 保存在伦敦大英博物馆内, 即使是 160 年后的今天, 仍显示明亮的红色。这种明显的颜色源于纳米粒子强烈的散射和吸收, 而非电子跃迁。随后, 在 1951 年, Turkevich 等报道了现在普遍采用的制备金纳米粒子的反应 (Turkevich 反应): 以柠檬酸盐为还原剂和稳定剂, 还原 HAuCl_4 水溶液制备金纳米粒子, 该方法制备的金纳米粒子直径约为 20nm。1973 年, G. Frens 报道了在 Turkevich 反应的基础上, 通过控制加入的金盐和柠檬酸盐的比例来得到粒径可控的金纳米粒子的方法^[15], 该方法为目前制备金纳米粒子使用最为广泛的方法。

之后, 对贵金属纳米粒子的研究如雨后春笋般蓬勃兴起, 成为科研工作者们关注的焦点。研究者中既有合成新型材料/material 化学家, 也有探索新型传感体系的分析化学家, 还有为了寻找新型生物医疗体系的生物医学研究者。溶液相合成法作为一个强有力的制备高质量、大数量、具有高度重复性的贵金属纳米晶体的方法, 成为研究纳米晶体形貌与性质间关系的有意义的工具。

1.2.1 光学性质

近年来, 纳米材料的发展突飞猛进。其中, 金、银、铂等贵金属纳米材料更是因呈现出较为丰富的光学和电学特性, 具有良好的稳定性、低生物毒性和更为广阔的应用范围引起化学、材料、光学、物理、生物等诸多领域科研工作者的广泛关注。

光学性质是贵金属纳米材料独特的光、电、催化特性中最受科研工作者关注的特性之一。金属纳米颗粒由于其独有的局域表面等离子体共振性质有了独特的光学应用。金属表面局域等离子体共振现象 (Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR) 是指金属结构表面自由移动的电子在外加电磁场的激发下产生极化, 由极化产生的回复力使得自由电子发生振荡, 当振荡的频率与外加电磁场频率相同而产生共振时, 产生强烈的光散射, 表现为很强的表面等离子体共振吸收, 从而导致金属表面局域电磁场增强^[16]。这种局域电磁场的增强引起金属表面附近的探针分子的散射, 使其光谱信号 (例如拉曼、荧光) 较自由状态下的光谱得到很大的增强^[17]。不同金属纳米材料的等离子体共振吸收有着对应的特征峰值与强度, 并且随着金属纳米材料的尺寸、形貌、周围电介质 (如 Ag@SiO₂ 纳米粒子的共振吸收峰随着 SiO₂ 壳层厚度增加而红移) 及单分散性的改变呈现相应变化^[18]。基于此, 通过对金属纳米结构的设计, 实现调控其表面等离子体共振吸收, 从而调控金属纳米材料的光学性质, 是当前金属纳米材料光学性质应用研究的着眼点之一。当贵金属纳米粒子尺寸较小时, 吸收带较宽, 峰的强度也较低; 当颗粒尺寸变大时, 随着共振强度的增大和吸收带宽的减小, 吸收光谱逐渐变窄。而且, 吸收峰的位置和数量也给出所得粒子形貌的一些信息。例如, 不同形貌的纳米粒子, 其共振吸收峰的数量有明显不同, 如球状纳米晶粒表现为单一的表面等离子体共振带, 而各向异性纳米粒子有两到三个共振带。纳米粒子的光谱特性不仅依赖于粒子的形貌和尺寸, 而且与粒子的数量和环境介质也有一定的关系^[14]。例如, 银纳米粒子的尺寸小于 3nm 时, 银粒子的最大共振峰和吸收带宽将强烈依赖于银粒子所处的环境介质。当银晶粒与反应基质发生强烈作用时, 最大吸收峰会发生蓝移且吸收峰变宽; 相反, 当晶粒和反应基质的相互作用较弱时, 共振吸收峰就会发生红移, 吸收带也会变窄。

金属纳米粒子的紫外-可见光吸收为表面等离子体共振吸收, 它与金属表面的自由电子的运动有关系。由金属电子理论可知, 金属中的自由电子, 可以用自由电子气模型来表示: 即价电子是完全共有的, 构成金属中的自由电子, 忽略离子实与价电子的相互作用, 而且自由电子被视为无相互作用的理想气体^[19]。为了保持金属的电中性, 可以设想将离子实的正电荷散布于整个体积之中, 和自由电子的负电荷正好中和。正是由于这种自由电子气模型与常规等离子体相似, 所以叫做金属中的等离子体。等离子体在热平衡时是准电中性的, 若等离子体内部受到某种扰动而使某些区域电荷密度不为零, 就会产生强的静电恢复力, 使等离子体内的电子发生振荡, 这就是等离子体振荡。这种振荡主要是电场和等离子体的流体运动相互制约而形成的。所以当电磁波作用于等离子体时, 就会产生共振。这种共振, 在宏观上表现为金属纳米颗粒对光的吸收^[20]。

金属纳米颗粒等离子体共振吸收峰的位置、半高宽和峰强度与温度、颗粒大小、尺寸分布以及颗粒浓度有很大关系。吸收峰的位置基本上可以确定颗粒大小^[21]。通常情况下, 颗粒变小时, 吸收峰的位置向短波方向移动, 即发生蓝移。以金纳米材料为例, 当金纳米微粒直径为 50nm 时, 等离子体共振吸收峰约为 532nm, 而当直径为 10nm 时, 吸收峰位置约在 520nm。金纳米棒的长径比与共振吸收峰之间的关系则表现为: 随着长径比的增大, 横向吸收峰发生蓝移, 而纵向吸收峰发生红移。吸收峰的半高宽越宽, 颗粒尺寸分布就越不均匀。若吸收峰的位置和半高宽均不改变而吸收峰的峰值增强, 说明金属纳米颗粒浓度增大, 即单位体积内金属颗粒数增多。因此, 在纳米颗粒的制备过程中, 可以利用紫外-可见光谱来反映生成产物的颗粒大小、尺寸分布范围及颗粒浓度。

关于纳米粒子表面等离子体共振吸收参数的计算也有一些理论研究^[21]。Mie 率先使用

Maxwell 方程对 Au、Ag 等胶体的颜色进行了解释^[22]，但是该方程仅适用于对球状、球体、球壳以及圆柱体形状胶体的理论推导。后来，在此基础上，发展起来一种可以计算各种形貌金属纳米粒子吸收、散射及消光性质的理论——离散偶极近似理论（Discrete Dipole Approximation, DDA）^[23]，该理论推导的结果与实验测得数据吻合度较高，已成为目前认识纳米粒子光学性质的重要手段。

金属纳米粒子的 LSPR 峰位随尺寸、形貌、环境变化的特性被科学家越来越多的应用于化学和生物分子检测新方法的研究。当贵金属纳米颗粒之间的距离小于粒子半径时，纳米颗粒之间会发生等离子体耦合，直观的表现是纳米颗粒溶液的紫外-可见吸收峰发生变化^[24]。贵金属纳米粒子由分散态变为聚集态（或由聚集态变为分散态）时溶液颜色会发生变化^[25]，基于此原理，产生了一种利用贵金属纳米颗粒作为探针的简便、快捷的比色检测法。比色法是利用贵金属纳米粒子的 LSPR 效应的一种光学检测技术，在检测过程中，贵金属纳米粒子能够通过待测样品显色，样品的含量与溶液颜色有关。例如，当金纳米粒子发生聚集时，由于颗粒间的等离子体耦合，金纳米粒子的表面等离子共振峰会由 520nm 红移到 650nm，并且溶液颜色由红色变为蓝色。用比色法分析待测试物时，在纳米粒子溶液中加入分析物，会影响纳米粒子的存在状态，从而使溶液颜色发生变化，通过测定溶液的紫外-可见吸收光谱曲线可对分析物进行定量测定。这种方法原理易懂、设备简便，实验周期短，且检测结果可通过肉眼直接观察，在环境监测和生物传感等领域都有很广阔的应用前景，被用于检测对人体有害的重金属离子（ Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 As^{3+} 、 Hg^{2+} ）、蛋白质、阴离子（ I^- 、 PF_6^- 、 CN^- ）、有机小分子（TNT）以及生物小分子（如 ATP、可卡因）等^[26]。

在光场激发下，贵金属纳米粒子产生 LSPR 的同时，伴随着光热效应的产生。LSPR 激发出很多热电子，由于 plasmon 振荡引起电子和电子碰撞，在几百飞秒内形成热电子。热电子声子相互作用，将能量传给晶格。最终，在几个皮秒内，晶格通过声子-声子相互作用，将热能传递到周围环境。由于纳米粒子体积小，吸收系数大（比传统的染料分子高出至少 5 个数量级），同时由于其弛豫动力学性质，贵金属纳米粒子已成为性能极其优越的光热转换材料。基于这个性质，贵金属纳米粒子也可作为新型医学材料被广泛应用于光热治疗（PTT）如治疗癌症的研究^[27]。在癌症治疗中，传统的手术疗法、化学疗法和放射疗法会伤害到体内正常组织或者带来一些其他的副作用，因此，研究开发新的癌症治疗手段迫在眉睫。光热切除疗法是一种新兴的癌症治疗手段，其基本原理是在激光照射条件下，利用光热转换产生的高热量来破坏消除癌细胞。其中，确定在癌细胞位点上施加强光照吸收以及保证高的光热转换效率是光热切除疗法成功实施的关键。对于光热切除疗法的应用，理想的纳米金属材料应该具有强且可调的表面等离子共振吸收、容易传输、毒性低以及易与目标癌细胞结合等特征。贵金属纳米材料中的金纳米颗粒和银纳米颗粒对光具有很强的表面等离子共振吸收效应，因而可以在光热切除疗法应用中有效地增强光热转换效率^[28]。

除了表面等离子体共振现象，贵金属纳米材料在金属增强荧光、表面增强拉曼光谱、双光子激发荧光等光谱学领域也展现出不同于常规材料的特殊性质。

（1）金属增强荧光

20 世纪 70 年代 Drexhage 课题组发现，一个金属平面的存在可以改变 Eu^{3+} 复合物的荧光强度。随后陆续出现的实验结果和理论解释表明，靠近金属表面的荧光分子，其荧光强度可以被金属表面增强，从而导致表面增强荧光效应，也称金属增强荧光效应（Metal-Enhanced Fluorescence, MEF）。后来，Maryland 大学的 Lakowicz 教授课题组对金属增强荧

光现象进行了较为深入系统研究^[29,30]。经过实验,他们发现当荧光物种与金属表面有一个适当的距离时,其荧光强度能够被增大到5倍以上。随后结合理论和实验研究,调整荧光物种与金属间距,进一步完善体系,得到80倍以上的荧光增强效果。该实验组一系列的实验结果,使得金属增强荧光效应逐渐引起更多科研工作者的关注与重视。

文献报道,金属表面一定距离范围内的荧光基团荧光增强机理主要有以下两种:①表面局域电磁场的增强,在不改变荧光寿命的情况下提高激发效率;②由表面等离子体耦合引起的荧光基团固有辐射衰减速率增大,从而改变了荧光量子产率以及荧光寿命^[31]。

金属增强荧光效应的机理主要是由于金属表面等离子体的激发而使金属表面局域电磁场得到增强,从而使得靠近金属表面的荧光分子的激发光场得到增强,间接提高了激发效率^[32];另一方面,荧光分子与金属表面之间的相互作用也能改变荧光分子的辐射衰减速率,从而导致荧光发射增强^[33]。因为能够增强生物分子自身的荧光,金属增强荧光效应的发现为设计更为灵敏的生物传感体系提供了一条新途径,对生物医学和生物分析的发展起到了重要的推动作用。有文献报道,荧光增强效果很大程度上取决于贵金属粒子的等离子体共振吸收峰与荧光基团的紫外吸收峰位的交叠程度^[34]。

金属增强荧光效应多用Au、Ag,该效应的研究最初主要集中于平面金属膜体系上,近几年,出现了以金属纳米粒子为载体的相关应用的研究报道。北京科技大学的李立东教授实验组一直致力于这方面的研究,发表了一系列科研成果^[35~37]。不同于其他的表面增强现象,金属表面对荧光的增强与荧光分子和金属间的相互作用距离有着很大关系。一方面,当荧光物质过于靠近金属表面时,会发生分子与金属间的非辐射能量转移,导致荧光淬灭;另一方面,当荧光物质与金属表面之间距离过大,则无相互作用。因此,寻找分子与金属间的最佳作用距离对实现金属增强荧光效应的应用至关重要。李教授课题组制备了多种基于金属银纳米结构的复合纳米材料,例如具有不同壳层厚度的Ag@SiO₂复合纳米粒子,具有对环境温度响应性的Ag@PNIAPM纳米粒子以及同时具有温度、pH响应性的掺杂了Ag纳米粒子的凝胶微球等。通过对金属纳米结构的表面修饰,在荧光物种与金属表面间建立一个隔离层,通过调节隔离层厚度找到一个合适的距离,得到最佳的金属增强荧光效果,提高了荧光检测灵敏度。同时,选择具有对外界环境pH值和温度等变化响应性的材料与金属复合,赋予了金属材料一种环境响应性的增强荧光效果,为表面增强荧光的应用及推动生物检测技术的进一步发展提出了一条新思路。

(2) 表面增强拉曼光谱

表面增强拉曼光谱(Surface Enhanced Raman Spectroscopy, SERS)是目前常用的一种简单快速的分析方法,具有高灵敏度、高选择性、受水和荧光信号干扰小的优点。拉曼光谱作为一种光谱分析检测手段一直严重受限于其极小的拉曼散射截面(通常在 $10^{-30} \sim 10^{-25} \text{cm}^2$),近几十年来,基于金属粒子的表面增强拉曼光谱的迅速发展极大地放大了拉曼信号,增强数量级通常在 10^6 以上,甚至可以达到检测单分子拉曼光谱的水平(增强因子在 10^{10} 以上)^[38,39]。

表面增强拉曼散射的机理通常用表面等离子体共振解释,即金属表面的粗糙度提供了光与金属表面等离子体耦合的必要条件。当粗糙的金属基体表面受到光照射时,金属表面的电子被激发到高的能级,与光波的电场耦合并产生共振,从而使金属表面的电场增强,产生增强的拉曼散射。当贵金属纳米粒子相互靠近,等离子场之间发生强烈耦合,产生所谓“热点(hot spot)”区域,可以极大地放大电场,甚至实现单分子的拉曼信号检测。尤其是贵金属