

NAMI LZI  
YU  
GONGZHEN SANSHE GUANGPUXUE

# 纳米粒子与 共振散射光谱学

© 蒋治良 编著



GUANGXI NORMAL UNIVERSITY PRESS

广西师范大学出版社

# 纳米粒子与 共振散射光谱学

蒋治良 编著

广西师范大学出版社  
• 桂林 •

**图书在版编目 (CIP) 数据**

纳米粒子与共振散射光谱学 / 蒋治良编著. —桂林:  
广西师范大学出版社, 2003. 11

ISBN 7-5633-4292-3

I. 纳… II. 蒋… III. 纳米材料—共振散射—光谱学 IV. ①O433 ②O572.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 101878 号

广西师范大学出版社出版发行

( 桂林市育才路 15 号 邮政编码:541004 )  
( 网址: <http://www.bbtpress.com.cn> )

出版人: 萧启明

全国新华书店经销

广西师范大学印刷厂印刷

( 广西桂林市临桂县金山路 168 号 邮政编码:541100 )

开本: 890mm×1 240 mm 1/16

印张: 10.5 字数: 305 千字

2003 年 11 月第 1 版 2003 年 11 月第 1 次印刷

印数: 0 001~2 000 册 定价: 25.00 元

如发现印装质量问题, 影响阅读, 请与印刷厂联系调换。

## 内容简介

采用荧光分光光度计同步扫描技术建立的瑞利散射光谱是一种高灵敏度、简便且可获得较宽频率范围的瑞利散射信号的光谱新技术,在痕量无机、有机分析及生物化学研究等领域中具有广阔的前景。但在当今自然科学研究的热点之一——液相纳米粒子中,瑞利散射光谱很少涉及。因此,为了进一步认识瑞利散射光谱的本质和规律,及研究纳米粒子呈色的机理,我们率先将纳米粒子引入瑞利散射光谱中,发现了纳米粒子的共振散射效应,为纳米粒子共振散射光谱学与光谱分析奠定了理论基础。

本书从纳米粒子的特性及其制备入手,系统地介绍了纳米粒子的主要表征技术,非线性科学与非线性共振,液相纳米粒子的共振散射光谱,液相纳米粒子的非线性共振散射,纳米粒子共振散射光谱的分布理论,共振散射光谱解释及共振散射分析体系的研究。纳米粒子瑞利散射光谱研究表明:一些金属、氧化物、卤化物纳米粒子存在共振散射效应;共振散射效应、光源与检测器、分子吸收是产生瑞利散射峰的三个主要因素;较大粒径的纳米粒子和界面的形成是导致瑞利散射光增强的充分必要条件;纳米粒子体系的呈色除了与共振吸收有关外,还与共振散射效应和荧光效应有关。

本书可供化学、物理学、材料科学、环境科学、医学卫生等相关学科及产业部门的科技工作者参考,也可供大专院校相关专业师生作教学参考书。

纳米粒子与  
共振散射光谱学

NAMILIZIYU  
GONGZHEN  
SANSHE  
GUANGPUXUE

液相纳米粒子是纳米材料科学中发展迅速和应用广阔的一个领域。它涉及凝聚态物理、化学、材料、临床医学、生物学等多个领域的知识。散射技术由来已久,瑞利散射和米氏散射已在胶体化学、高分子化学等领域中获得了广泛的应用。近年来,以荧光分光光度计建立起来的同步扫描(即瑞利散射)光谱新技术在分析化学、生物化学研究等领域均取得了可喜的进展,同时亦激励和加速了我们将液相纳米粒子与瑞利散射光谱有机地结合起来研究的热情,进一步探索共振散射光谱的本质和规律,建立共振散射光谱理论和共振散射光谱学。经过多年的不懈努力,我们首次发现纳米粒子的共振散射效应,观察到液相纳米粒子、细胞、细菌、超分子等的共振散射和非线性共振散射(即分频共振散射如二级散射,倍频共振散射如反二级散射)现象。我们以金、银、二氧化钛等纳米粒子体系做研究对象,在透射电镜等实验结果及非线性科学和量子光学成就(包括哲学思想)的基础上,发展了非线性共振散射光谱理论。同时,我们也认识到(线性)共振散射仅是非线性共振散射的一个特例。“真理并不限于一种语言”,对同一事物的认识可以有不同的表达方式,如非线性共振散射理论和共振散射光谱的分布理论都可用来解释散射现象,等等。

一切知识都是相对的,随着科技的进步,我们会越来越发现,每种理论都有不足之处。恩格斯认为,今天被认为是正确的认识都隐蔽着甚至会暴露出来某些错误。因作者水平有限,而且纳米粒子、共振散射光谱学等相关领域的发展非常迅速,疏漏及错误之处在所难免,敬请同行谅解。

本书的出版得到了广西师范大学出版基金委员会、广西师范大学科研处和资源与环境学系领导的大力支持,同时,广西师范大学出版社责任编辑陈琼教授为本书的出版也付出了大量辛勤的劳动,在此,谨向他们表示最诚挚的谢意!国家自然科学基金(批准号:20365001)、广西自然科学基金和广西教育厅科研基金对纳米粒子光谱学与光谱分析的研究课题给予了大力的支持,为本书的完成奠定了基础。对此,我们再次深表感谢!

蒋治良  
2003年12月

|                                 |     |
|---------------------------------|-----|
| 第一章 纳米材料与纳米科技 .....             | 1   |
| 第一节 纳米科学简介 .....                | 1   |
| 第二节 纳米材料的合成方法 .....             | 2   |
| 第三节 微乳液合成法 .....                | 8   |
| 第四节 纳米材料的特性 .....               | 15  |
| 第二章 液相纳米粒子的光学特性 .....           | 21  |
| 第一节 液相纳米粒子的制备 .....             | 21  |
| 第二节 液相纳米粒子的提纯 .....             | 26  |
| 第三节 经典光散射 .....                 | 26  |
| 第四节 三种光散射的比较 .....              | 42  |
| 第五节 光散射法在生物学中的应用 .....          | 43  |
| 第三章 纳米显微镜 .....                 | 49  |
| 第一节 显微镜概述 .....                 | 49  |
| 第二节 透射电子显微镜技术 .....             | 52  |
| 第三节 扫描隧道显微镜 .....               | 57  |
| 第四节 原子力显微镜 .....                | 58  |
| 第五节 近场光学显微镜 .....               | 62  |
| 第六节 扫描探针显微镜简介 .....             | 68  |
| 第四章 非线性科学与非线性振动 .....           | 74  |
| 第一节 非线性科学简介 .....               | 74  |
| 第二节 非线性振动 .....                 | 82  |
| 第三节 非线性科学促进思维方法的转变 .....        | 86  |
| 第五章 液相纳米粒子的共振散射光谱 .....         | 90  |
| 第一节 金纳米粒子的共振散射光谱研究 .....        | 91  |
| 第二节 函数数学模型的构建 .....             | 94  |
| 第三节 金纳米粒子的非线性共振散射及光强度函数研究 ..... | 100 |
| 第六章 非线性共振散射 .....               | 105 |
| 第一节 银原子团簇的分频、倍频和共振散射光谱研究 .....  | 105 |
| 第二节 液相金纳米粒子非线性光散射方程的研究 .....    | 112 |
| 第三节 金原子团簇分频散射的能级原理 .....        | 117 |

|                                                    |     |
|----------------------------------------------------|-----|
| 第七章 纳米粒子共振散射光谱的分布理论 .....                          | 120 |
| 第一节 银纳米粒子共振散射光谱的密度矩阵研究 .....                       | 120 |
| 第二节 银原子团簇的共振散射光谱的修饰变换理论 .....                      | 128 |
| 第八章 共振散射光谱解释及共振散射分析体系的研究 .....                     | 142 |
| 第一节 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 纳米粒子的形貌 .....        | 142 |
| 第二节 液相 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 纳米粒子的吸收光谱 .....   | 143 |
| 第三节 液相 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 纳米粒子的共振散射光谱 ..... | 144 |
| 第四节 吸收与共振光散射的关系 .....                              | 144 |
| 第五节 白、灰、黑纳米粒子散射模型探究 .....                          | 146 |
| 第六节 共振散射光谱分析体系探究 .....                             | 148 |
| 第七节 纳米粒子的共振散射与颜色 .....                             | 149 |
| 后 记 .....                                          | 158 |

纳米粒子与  
共振散射光谱学

NAMILIZIYU  
GONGZHEN  
SANSHE  
GUANGPUXUE

# 第一章 纳米材料与纳米科技

最近几年,“纳米材料”“纳米科技”“纳米科学”“纳米技术”等新的术语名词在许多国家的报刊、广播和电视等媒体中频频出现,“纳米”已成为一个世界性的热门科技话题。

纳米材料具有许多特异性能,因此科学家们又把它们称为“超粒子材料”或“21 世纪的新材料”。一些国家纷纷制定相关战略或计划,投入巨资建立纳米材料研究中心,把纳米技术研究列入新世纪科技基本计划开发的重点。德国专门设立了纳米技术研究网;美国将纳米计划视为下一次工业革命的核心,其政府部门将纳米科技研究方面的投资从 1997 年的 1.16 亿美元增加到 2001 年的 4.97 亿美元;我国政府也非常重视纳米科学与技术这一高科技新领域,已投入了大量的财力、物力和人力来发展这一前沿科学领域和新兴产业。

纳米科技是在现代物理学、化学、材料科学和新兴的高新工程技术相互融合的基础上,于 20 世纪 80 年代迅速形成并发展起来的一门在纳米尺度范围内(0.1~100 nm)研究电子、原子、分子和超分子内在运动的规律和特性,从而研究在此尺度范围的物质所具有的理化性质、功能及其应用的高新科学技术。它的最终目标是人类能够按照自己的意愿直接操纵单个原子,制造具有特定功能的产品。当它侧重于理论研究时常称为纳米科学,而侧重于应用技术研究时则常称为纳米技术。目前一些国家的纳米科学技术研究已经取得令人异常欣慰的成果。1990 年,美国召开了首届纳米科技大会,正式创办了《纳米技术》杂志。我国的纳米技术研究也已取得了可喜的成果,而且有的研究成果(如碳纳米材料等)处于世界领先地位。

## 第一节 纳米科学简介

纳米科学可分为纳米物理学、纳米电子学、纳米材料学、纳米机械学、纳米显微学、纳米化学等多种学科。纳米物理学是纳米科学中最基本的、综合性的理论研究学科,它将深入揭示物质在纳米空间内特异的物理性质、物理表征和物理过程,如其特异的结构,特殊的力学性质、光学性质、磁学性质、导电机理和量子尺度效应等。纳米物理学是科学技术的基础学科,纳米物理学研究的进展将对开发物质的潜在信息和电子技术以及材料学等方面产生重大影响,并促进纳米科技其他领域的迅速发展。以电子波动性为基础的纳米电子学是纳米科技的重要组成部分,也是纳米技术发展的主要动力。纳米技术的发展将会显著地改变和提高材料的性能,拓宽材料的用途,对材料的合理利用做出重大贡献。用纳米量级的小颗粒组成的固体材料称为纳米材料,这些颗粒的直径一般不超过 100 nm。纳米材料学主要研究纳米材料的制备、性能和用途等,它是纳米科学技术的重要组成部分。液相纳米粒子在医学和化学等领域中亦有重要的用途。纳米机械学是一门具有巨大发展潜力的纳米技术科学。1986 年,著名科学家和技术预言家埃里克·德雷克斯勒就已经预言,采用纳米技术可以制造只有分子大小的可自我复制的机器,它可以做任何你想让它做的事。这种分子机器将取代传统的机械加工,不是用一桶一桶的原料,而是用一个一个的分子来制造出

纳米粒子与  
共振散射光谱学

NAMILIZIYU  
GONGZHEN  
SANSHE  
GUANGPUXUE

包括计算机和汽车在内的各种东西。这个预言已经部分地变为现实。利用纳米微加工技术,可以制造出微型纳米材料,还可以制造出性能优良的宏观电器设备。随着光学显微镜、电子显微镜和扫描隧道显微镜等的相继出现,人们对微观世界的认识也逐步深入。并且随着对扫描隧道显微镜(STM)原理及其检测技术的推广,进一步促成了原子力显微镜(AFM)和近场光学显微镜(SNOM)等的发明。现在以 STM、AFM 和 SNOM 为代表的高分辨率显微镜已形成一类新的显微成像技术——扫描探针显微术,这类显微镜统称为扫描探针显微镜(SPM)。此类 SPM 的特点是采用一个极微小的探针(针尖一般为纳米尺度)在样品表面极小的距离内移动,同时获得样品的表面信息,它不仅可以帮助人们认识纳米世界,而且还可以帮助人们制造纳米新材料,进行纳米微加工,甚至进行原子操纵等。SPM 的分辨率主要取决于探针针尖的大小、形状、化学同一性以及样品的距离等因素。进行纳米微加工时,针尖更是关键之一。直径在纳米尺度的碳纳米管比以往常用的 AFM 或 STM 的针尖都小得多,而且直径还可更小。将一簇甚至单根高纯度的碳纳米管粘在扫描探针显微镜上作为扫描探针,将大大提高其分辨率。纳米化学是当代化学中最富有挑战性的分支学科之一,它以纳米粒子(或团簇)的合成、表征、物理化学性质及其在化学中的应用为主要研究对象<sup>①②</sup>。

世界各国一些科学家预言:多学科交叉的纳米科学技术将成为 21 世纪信息时代的核心<sup>[1~10]</sup>,是 21 世纪科技革命的基础动力和主力军,它的发展将对诸多领域(包括理论研究领域和实际应用领域)产生重大影响,将会产生现在人们还想象不到的推动世界前进的奇迹。伯明翰大学的菲力普说:“纳米技术的最终目的还在于生活本身。”许多工程师也把目光转移到了日常生活上,正在研究如何把纳米技术应用于生活中,利用纳米技术或材料制造的各种家用电器及其他家用器具的性能将会有很大的提高,使生活更方便。如果把肉眼看不见的纳米计算机织入衣服里,当人们洗衣服时,计算机就会告诉你水温应该多高才合适;把纳米计算机装在圆珠笔内,当笔油快用完时,计算机就会发出闪烁信号告诉你该换笔芯了;将具有人的大脑思维的纳米智能机器人用于生产劳动中,不仅可以极大地减轻人们的劳动强度,提高劳动生产效率,而且许多常规的劳动方式也将有可能被新的手段所替代。

纳米科技是一门刚刚兴起不久的尖端科学技术,它将是 21 世纪最先进、最重要的科学技术之一,它在人们认识世界和改造世界方面将会发挥不可估量的作用,它的迅速发展有可能改变物质产品的生产方式,引发一场新的产业革命,促使社会发生巨大变革。因此,纳米科技现在已经成为世界上各国的研究机构和实验室的重大研究课题和发达国家竞相开发的项目。据 IBM 公司研究中心物理学研究室负责人托马斯·泰斯称,有 100 多名科学家正在该公司设在美国和瑞士的研究中心研究纳米技术,许多发达国家竞相投入巨资,以期在这一领域占据主导地位。可见,发展纳米科技将是 21 世纪不可忽视的一项重要任务。

## 第二节 纳米材料的合成方法<sup>[11~18]</sup>

目前,纳米材料的制备方法以物料状态来分可归纳为固相法、液相法和气相法三大类,但随着科技的不断发展和对不同物理、化学特性的超粒子的发现,将在上述三类方法的基础上衍生出许多新的技术。

### 1. 固相法

固相法包括固相物质热分解法和物理粉碎法。固相物质热分解法通常是利用金属化合物的

① 张立德. 纳米材料和纳米结构. 北京:科学出版社,2001

② 林铭章,朱清时. 液相化学. 现代科学仪器,1998(1,2):17

热分解来制备超粒子,但其粉末易固结,还需再次粉碎,成本较高。物理粉碎法是采用超细钢磨制备超粒子。其原理是利用介质和物料间的相互研磨和冲击,以达到物料的超细化,但很难使粒径小于100 nm。机械合金法(MA法)是1970年美国 INCO 公司的 Benjamin 为制作 Ni 基氧化物粒子弥散强化合金而研制成功的一种新工艺。1988 年 Shingu 首先报道了用机械合金法制备的晶粒粒径小于10 nm 的铝铁合金。其原理是把欲合金化的金属粉末混合,在高性能球磨机等设备中长时间运转,将回转机械能传递给金属粉末,并在冷态下反复挤压和破碎,使之成为弥散分布的超细粒子。该法工艺简单,制备效率高,并能制备出常规方法难以获得的高熔点金属或合金的纳米材料;但在球磨过程中易引入杂质,仅适合于制备金属材料。近年来,随着助磨剂物理粉碎法和超声波粉碎法的采用,可制得粒径小于 100 nm 的粒子,但仍然存在着产量低、成本较高、粒度分布不均匀等缺点,故有待继续深入研究。

## 2. 气相法

气相法在纳米粒子制备技术中占有重要的地位。利用此法可制备出纯度高、颗粒分散性好、粒径分布窄而细的纳米超粒子。尤其是通过控制气氛,可制备出液相法难以制备的金属、碳化物、氮化物、硼化物等非氧化物纳米超粒子。该法主要包括下列几种方法:

### (1) 热等离子体法。

该法是用等离子体将金属等粉末熔融、蒸发和冷凝以制成纳米粒子。它是制备高纯、均匀、粒径小的氧化物、氮化物、碳化物系列、金属系列和金属合金系列纳米粒子最有效的方法;同时,它也为高沸点金属的各种系列的纳米粒子以及含有挥发性组元合金微粒的制备开辟了前景。新开发出的电弧气化法和混合等离子体法可以克服传统热等离子体法存在的等离子枪寿命短、功率小、热效率低、气体效果差等缺点。

### (2) 激光加热蒸发法。

其原理是以激光为快速加热源,使气相反应物分子内部很快地吸收和传递能量,在瞬间就完成了气相反应的成核、长大和终止过程。利用该法可迅速生成表面洁净、粒径小于50 nm、粒度均匀可控的纳米粒子。通过对合成参数的控制,利用激光法可制备结晶和非晶型纳米粒子。但由于存在激光器效率低、电能消耗较大、投资大等缺点,因此激光法难以实现规模化生产。

### (3) 真空蒸发—冷凝法。<sup>[19]</sup>

该法的原理是在高纯惰性气氛(Ar, He)下,对物质进行真空加热蒸发,蒸气在气体介质中冷凝形成超细粒子。1984 年, Gleiter 等人首次用惰性气体沉积和原位成型的方法,制成了纳米级金属材料,至今这仍是国际上广泛采用的方法。其基本过程如下:首先将真空室抽至真空(约  $10^{-6}$  Pa),通入惰性气体,并使压强保持在  $10^2$  Pa,然后从蒸发源蒸发金属,惰性气体流将蒸发源附近的超细粒子带到用液氮冷却的冷凝器上,蒸发结束后,再将真空室抽至高真空,把纳米颗粒刮下,通过漏斗接收在与真空室相连的成型装置中,在室温和 0.07~1 GPa 压强下将粉末压制成型,从而得到所需的纳米材料。1987 年, Siegles 等人采用该法又成功地制成了纳米级  $\text{TiO}_2$  陶瓷材料。后来,他们利用此法又成功地制成了纯度较高的完整的晶体颗粒,并通过改变控制气氛的压强和温度,制得了粒径为5~10 nm 的细粉。

### (4) 高压气体雾化法。

该法的原理是用高压气体雾化器将  $-20\text{ }^{\circ}\text{C} \sim -40\text{ }^{\circ}\text{C}$  的氮气以三倍于音速的速度射入熔融材料的液流内,熔体被破碎成极细颗粒的射流,然后急剧冷却,即得到超粒子。采用该法可生产粒度分布较窄的纳米材料。

### (5) 高频感应加热法。

以高频感应线圈作热源,使坩埚内的物质在低压(1~10 kPa)的 He,Ne 等惰性气体中蒸发,蒸发后的金属原子与惰性气体原子相碰撞,冷却凝聚成颗粒。该法的优点是产品纯度高,粒度分布较窄,保存性好,但成本较高,难以蒸发高沸点的金属。

此外,还有溅射法、气体还原法、物理气相沉积法、化学气相沉积法和离子气相沉积法等。

## 3. 液相法

20 世纪 80 年代以来,随着对材料性能与结构关系的深入研究,出现了一种趋势,即采用化学途径达到对性能的“剪裁”。这种化学手段的实质是采用在微观层次上性能受到控制的源物质取代传统工艺中那些未受几何、化学控制(如矿物、陶瓷)或仅有几何控制(如普通粒子、单分散粉末)的生原料。这种从无控制状态到有控制状态的过渡不是简单的量变递进,而是在材料结构和性能上的质的飞跃。这些化学手段的采用已显示了巨大的优越性和广泛的应用前景。与此同时,出现了所谓的“超结构过程”这一新概念,以区别于借助物理方法可控制的微观结构。这个概念不仅暗示了化学制备方法的重要性,而且还明确地内涵了通过控制微观尺寸而达到对卓越、奇异性能的“剪裁”。

液相法是实现上述“超结构过程”的基本途径。这是因为依据化学手段,在不需要复杂仪器的条件下,通过简单的溶液过程就可对物料性能进行“剪裁”。液相法主要包括下列几种方法:

### (1) 沉淀法。

该法包括直接沉淀法、均匀沉淀法和共沉淀法。直接沉淀法是仅用沉淀操作从溶液中制备氧化物纳米粒子的方法。它通过控制生成沉淀的速度,减少晶粒的凝聚。均匀沉淀法可制得纯度高的纳米材料。共沉淀法是把沉淀剂加入混合后的金属盐溶液中,促使各组分均匀混合沉淀,然后加热分解以获得超粒子。采用该法制备超粒子时,沉淀剂的过滤、洗涤及溶液的 pH、浓度、水解速度、干燥方式、热处理等均会影响粒子粒径的大小。

### (2) 凝胶法。

该法涉及作为反应物的氧化物或氢氧化物纳米粒子的制备以及通过除去溶剂使其转化为半硬或凝胶的过程。由于比其他方法具有可在低温下制备纯度高,粒径分布均匀,化学活性高的单、多组分混合物(分子级混合),并可以制备传统法不能或难以制得的产物等优点,故这种方法得到了广泛的应用。此外,该法包括金属醇盐和非醇盐两种方法。醇盐法是首先将其制得醇盐,其次把醇盐制成纳米粒子,然后利用溶剂、催化剂、配合剂等把纳米粒子变成凝胶,凝胶经干燥、热处理后就制成了所需的纳米粒子。由于对醇盐的水解速度、溶解性等方面还缺乏全面的了解,并且此方法还需临时合成醇盐,故目前已开始采用非醇盐法制备纳米材料。应用此法已成功地制备了许多纳米材料,但还需进一步深入研究。

### (3) 水热反应法。

该法最初是用来研究地球矿物成因的一种手段,目前已被用来制备许多新型切割工具、模具、传感器、燃料电池等的材料。该法的原理是在水热条件下加速离子反应和促进水解反应。一些常温、常压下反应速度很慢的热力学反应,在水热条件下可以实现其反应快速化。依据水热反应类型的不同,可把它分为水热氧化、还原、沉淀、合成、分解和结晶等几种。

### (4) 胶体化学法。

日本伊藤首先采用该法合成了纳米珠光颜料,而我国南开大学现代光学研究所、吉林大学等也已将其成功用于非线性光学材料的制备中,引起了国内外同行的注意。该法的特点是首先要用

离子交换法、化学絮凝法、胶溶法制得透明的阳性金属氧化物的水凝胶,用阴离子表面活性剂(如十二烷基苯磺酸钠)进行憎水处理,然后用有机溶剂冲洗制得有机胶体,经脱水和减压蒸馏,在低于所用表面活性剂热分解温度的条件下,制得无定性球状纳米粒子。但如何提高有机溶剂的使用率、防止环境污染等问题有待进一步地完善与解决。

### (5) 溶液蒸发和热分解法。

该法包括喷雾干燥、焙烧和燃烧等方法。它用于盐溶液快速蒸发、升华、冷凝和脱水过程,避免了分凝作用,能得到均匀的盐类粉末。如将一定配比的金属盐溶液用离子喷雾器在干燥室内与不同浓度的气流接触,快速蒸发、分解该盐溶液,即可得到纳米粒子。

### (6) 电解法。

它包括水溶液和熔融盐电解两种方法。用此法可制得很多通常方法不能制备或难以制得的高纯金属超粒子,尤其是电负性大的金属粉末。

## 4. 模板合成法<sup>[19]</sup>

随着对纳米粒子的深入研究,其合成技术也从单纯的固、液、气法发展到利用结构的基质作为模板进行合成。结构基质包括多孔玻璃、沸石分子筛、大孔离子交换树脂、Nafion 膜等物质。如 Herron 等人将 Na-Y 型沸石与  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  溶液混合,离子交换后形成 Cd-Y 型沸石,经干燥后与  $\text{H}_2\text{S}$  气体反应,在分子筛八面体沸石笼中生成了 CdS 超粒子。用相同的方法也已将 CdS 半导体簇团引入了 A 型和 X 型沸石分子筛的纳米孔穴中。模板合成是一种很吸引人的方法,通过合成适宜尺寸和结构的模板作为主体,在其中生成作为客体的纳米粒子,就可获得所期望的窄粒径分布、粒径可控、易掺杂和反应易控制的超分子纳米粒子。

## 5. 微乳合成法

微乳合成法是一种合成纳米粒子非常好的方法,是目前纳米材料合成方法研究中的热点之一,也是制备液相纳米粒子较好的方法之一,有关知识将在下一节中作详细介绍。

## 6. 微波合成法<sup>[20(a)~(e)]</sup>

微波加热是在极性分子内加热,已用于纳米材料的合成。高压是控制物质的物理和化学性质的变化以及它们之间相互联系的一种越来越重要的手段。微波高压液相合成法具有升压及升温迅速、均匀等特点,已用于金、二氧化钛、铂的纳米粒子的合成。

量取 1.0 mL 22.8 mg/L  $\text{Au}^{3+}$  溶液置于 80 mL 微波反应罐中,加入一定量 1.0% 的柠檬酸钠溶液,补充蒸馏水至 10 mL,扭紧罐盖,混匀,再置于微波炉(采用 480 W)中辐照 4 min,取出冷却,可获得不同粒径的金纳米粒子。图 1-1 给出了粒径为 10 nm 的金纳米粒子的透射电镜图。

采用微波高压合成法不仅可制得球形银纳米粒子,还可制得银纳米棒。将  $\text{AgNO}_3$  溶液与柠檬酸钠溶液按等物质的量混合,混合液的浓度分别为  $1.0 \times 10^{-4}$  mol/L 和  $3.0 \times 10^{-4}$  mol/L,在 400 W 的条件下辐照 6 min,可制得球形银纳米粒子( $d=70$  nm)和银纳米棒(最长达 1 100 nm),如图 1-1、图 1-2、图 1-3 所示。

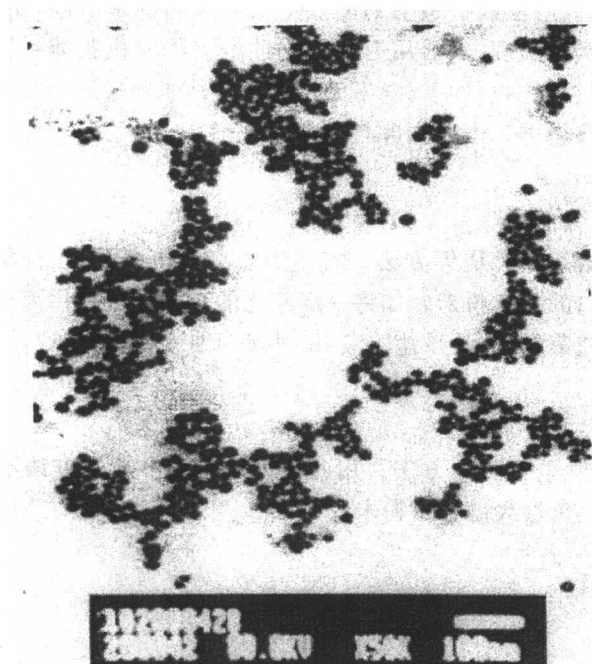


图 1-1 金原子团簇的透射电镜图

22.8 mg/L Au—1.0%柠檬酸钠溶液



图 1-2 银纳米粒子的透射电镜图



图 1-3 银纳米棒的透射电镜图

7. 光化学合成法<sup>[20⑥~20⑩]</sup>

光化学合成法具有简便、快速、反应易控制等特点,已用于绿色、黄色、蓝色银纳米粒子的合成。

量取 1.60 mL 228 mg/L 的  $\text{AgNO}_3$  溶液于小烧杯中,加入 0.15 mL 1% 的柠檬酸钠溶液和少量水,使反应液总体积为 10 mL,在磁力搅拌下,置于 254 nm 紫外光反应器(自制<sup>[20j]</sup>)中照射 7 min,取出,得到黄色高分散性的银纳米粒子 A,再置于可见光反应器中照射 60 min,即得绿色纳米银胶 B。透射电镜结果表明:银纳米粒子 A 为球状颗粒,平均粒径为 40 nm,由于纳米粒子的粒径小,比表面能高,易形成疏松的聚集体(如图 1-4 所示);绿色银纳米粒子 B(如图 1-5 所示)为近乎球状的不均匀颗粒,平均粒径约为 100 nm。

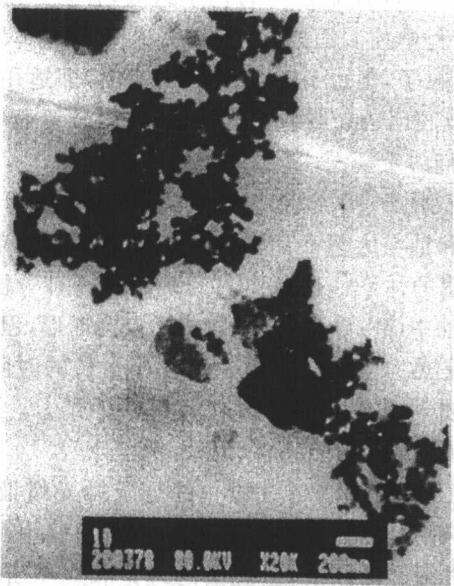


图 1-4 黄色银胶的透射电镜图

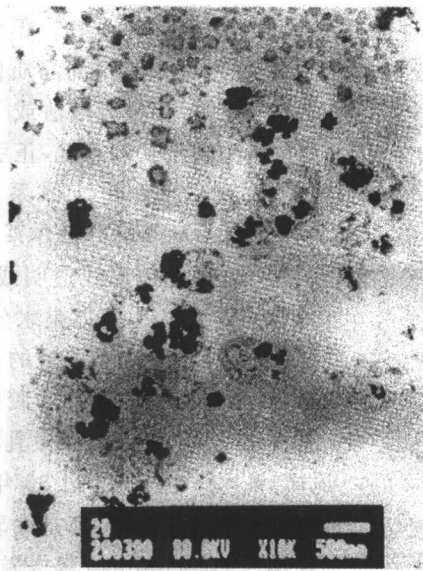


图 1-5 绿色银胶的透射电镜图

综上所述,纳米粒子的制备方法很多,各种方法各有特点。现在纳米粒子的有序 LB 膜或其他有序自组装技术以及复合纳米粒子的制备已初步取得成效,无疑这些新的制备方法将会扩大纳米粒子的应用范围。

### 第三节 微乳液合成法

制备纳米粒子的方法较多,归纳起来可分为两大类:物理方法和化学方法。常用的物理方法有粉碎法、机械合金法和蒸发冷凝法。粉碎法是通过机械粉碎、电火花手段而获得纳米粒子。机械合金法是利用高能球磨机把合金或复合材料粉碎。这两种方法操作简单、成本低,但制品质量低、粒度均匀性差。蒸发冷凝法是在真空的条件下通过加热,利用激光或电弧高频感应等手段使原料气化或形成等离子体,然后再骤冷使之凝结的方法。此法可制得高品质的纳米粒子,粒度可控,但技术要求高。化学制备方法可分为均相体系反应法和多相体系反应法两类。前者包括沉淀法和溶剂蒸发法;后者有纳米粒子—凝胶法、气相纳米粒子法和微乳液法等。对于均相沉淀法,如用尿素分解法制备  $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3$  超细颗粒,优点是能够精确控制粒子的化学组成,容易添加微量成分制得多种成分均一的高纯复合化合物。但制备过程中控制因素多,易混入杂质,粒子尺寸也难以控制。纳米粒子—凝胶法均能获得高品质的纳米粒子,但也有一定的应用范围,即适用于制备某些易于相变换的纳米材料。用微乳液法或 W/O 反胶团法来制备超细颗粒,实验装置简单,操作容易,并且有可能人为地控制粒子的粒度,正引起人们的重视。

乳液早有研究和应用,而微乳液体系的研究始于 20 世纪 40 年代。1943 年, Hoar 和 Schulman<sup>[21]</sup> 首次报道了另一种新的分散体系,即水和油与大量表面活性剂和助表面活性剂(一般为中等链长的醇烃)混合能自发地形成透明或半透明的体系。这种体系经确证是一种分散体系,可以是油分散在水中(O/W 型),也可以是水分散在油中(W/O 型)。分散相质点为球形,但半径非常小,通常为  $10\sim 100\text{ nm}$  ( $0.01\sim 0.1\text{ }\mu\text{m}$ ) 的范围,是热力学的稳定体系。在相当长的时间内,这种体系分别称为亲水的油胶团或亲油的水胶团<sup>[22]</sup>,亦称为溶胀的胶团或增溶的胶团<sup>[23]</sup>。至 1959 年, Schulman 等人首次将上述体系称为“微乳状液”或“微乳液”(microemulsion)。

微乳液的应用实际上早在 20 世纪 30 年代就已出现了。当时的一些地板抛光蜡液<sup>[24]</sup>、燃料<sup>[25]</sup>、机械切削油、香油、干洗剂<sup>[26]</sup>等都是微乳液。研究表明:在许多工业和技术领域中,微乳液都具有潜在的应用价值。自 Schulman 等人首次报道微乳液以来,微乳液的理论和应用研究获得了迅速的发展。尤其是 20 世纪 90 年代以来,微乳液应用方面的研究发展更加迅速,一些专著和综述性文章概述了微乳液应用领域的理论和应用成果<sup>[26,27]</sup>。我国的微乳液研究始于 20 世纪 80 年代,在理论和应用研究方面也已取得了一定的成果<sup>[28]</sup>。

在结构方面,微乳液有 O/W 型和 W/O 型两种,与普通乳状液类似。但微乳液与普通乳状液有根本的区别:普通乳状液是热力学不稳定体系,分散相质点大,不均匀,外观不透明,靠表面活性剂或其他乳化剂维持动态稳定;而微乳液是热力学稳定体系,分散相质点小,外观透明或近似于透明,经高速离心分离不发生分层现象。因此,鉴别微乳液最普通的方法是:对于水—油—表面活性剂分散体系,如果它是外观透明或是近似于透明的、流动性很好的均相体系,并且在 100 倍的重力加速度下离心分离 5 min 也不发生相分离,即可认为是微乳液。含有增溶物的胶团溶液也是热力学稳定的均相体系,因此在稳定性方面,微乳液更接近于胶团溶液。从质点大小看,微乳液正是胶团溶液和普通乳状液之间的过渡物,因此它兼有胶团溶液和普通乳状液的性质,并充分体现了自然辩证法的规律:一切差异都在中间阶段融合,一切对立都经过中间环节而互相过渡。如前所述,从胶团溶液到微乳液的变化是渐进的,没有明显的分界线。要区分微乳液和胶团溶液比较困难,因此在一些著作中对两者并不加以区分,但习惯上仍从质点大小,增溶量的多少将两者加以区别。表 1-1 列出了普通乳状液、微乳液和胶团溶液的一些性质,由此可进行比较。

表 1-1 普通乳浊液、微乳液和胶团溶液的性质比较

| 性质       | 普通乳浊液                            | 微乳液                                    | 胶团溶液                         |
|----------|----------------------------------|----------------------------------------|------------------------------|
| 外观       | 不透明                              | 透明或近于透明                                | 一般透明                         |
| 质点大小     | 大于 $0.1\ \mu\text{m}$ , 一般为多分散体系 | $0.01\sim 0.1\ \mu\text{m}$ , 一般为单分散体系 | 一般小于 $0.01\ \mu\text{m}$     |
| 质点形状     | 一般为球状                            | 球状                                     | 稀溶液中为球状, 浓溶液中可呈各种形状          |
| 热力学稳定性   | 不稳定, 用离心机分离易于分层                  | 稳定, 用离心机分离不能使之分层                       | 稳定, 不分层                      |
| 表面活性剂用量  | 少, 一般无需加助表面活性剂                   | 多, 一般需加助表面活性剂                          | 浓度大于临界胶束浓度即可, 增溶油量或水量多时要适当多加 |
| 与油、水的混溶性 | O/W 型与水混溶, W/O 型与油混溶             | 与油、水在一定范围内可混溶                          | 能增溶油或水直至达到饱和                 |

由上分析可知,微乳液是两种不互溶的液体形成的热力学稳定的、各向同性的、外观透明或半透明的分散体系;微观上是由表面活性剂界面膜所稳定的一种或两种液体的微滴所构成。

## 1. 纳米反应器<sup>①</sup>

微乳液有许多应用领域,故与工业的关系非常密切。微乳质点纳米级范围使得能够利用微乳化技术制备所要求的粒子的大小和形状,反映水滴的结构和环境的纳米粒子。

纳米粒子在科学技术上是极为重要的。研究表明:由  $10\sim 100$  个原子构成的原子簇显示出分子和体相固体物间新的杂化性质。由于它们的超细粒度以及很大的表面积,这些颗粒就很容易克服通常的相平衡和动力学的限制,造成了较低的烧结温度和固态反应温度,并会增大烧结速率。由于这些材料中的相当一部分原子处于表面和边缘上,因此它们具有新的性质。这种纳米粒子不仅具有新奇的特性,而且还有重要的技术应用,例如作为催化剂、高性能陶瓷材料、微电子装置以及高密度的磁性材料等。这些潜在的技术应用已经使得最近几年内开发出了几种合成纳米粒子的新技术。这里将讨论如何应用 W/O 型粒子中的水核作为反应器来合成纳米粒子。微乳液中的沉淀反应提供了一种新的多用性技术,用于合成各种颗粒大小和形状能够精确控制的纳米材料。

### (1) 微乳液中的反应。

在 W/O 型微乳液中,水滴不断地碰撞、聚结和破裂,使得所含溶质不断交换。碰撞过程取决于水滴在连续介质(油)中的扩散,而交换过程取决于水滴互相靠近时表面活性剂尾部的相互吸引作用以及界面的刚性<sup>[29]</sup>。在 W/O 型微乳液中发生反应时,试剂限制在分散的水滴中,所以实现反应的一个先决条件是两个水滴通过聚结而交换试剂。如果化学反应速度快,总的反应速率很可能为液滴聚结速率所控制。因此,纳米粒子的界面性质,例如界面的刚性就显得非常重要。一个相对刚性的界面能减小聚结速率,故可导致小的沉淀速率;相反,一个很柔性的界面将增大沉淀速率。于是通过控制界面结构,可以使微乳液中的反应动力学改变一个数量级<sup>[30]</sup>。进一步研究还证明:油、醇的结构和水相的离子强度均能显著地影响界面的刚性和反应动力学<sup>[31]</sup>。从理论上讲,如果取两个同样的微乳液,并将试剂 A 和 B 分别溶解在两个微乳液的水相中,则在混合时,由于水滴的碰撞和聚结,试剂 A 和 B 相互接触并形成 AB 沉淀。这种沉淀局限在微乳液滴的内部,并且形

<sup>①</sup> 崔正刚,阴福珊.微乳化技术及其应用.北京:中国轻工业出版社,1999

成颗粒的大小和形状反映了液滴的内部情况。这是用微乳液制备纳米粒子的原理之一,如图 1-6 (a)所示。也可以通过以液体或气体的方式加入还原剂或沉淀剂的方法在微乳液中产生纳米粒子,图 1-6(b)表示在可溶性金属盐的微乳液中加入肼或氢气这样的还原剂生成金属纳米粒子。图 1-6(c)则表示将  $O_2$ 、 $NH_3$  或  $CO_2$  等气体鼓泡加入含有可溶性阳离子盐的微乳液中,生成氧化物、氢氧化物或碳酸盐沉淀的方法。在过去的十几年中,一些研究工作者已用这些技术在微乳液中合成了纳米粒子。

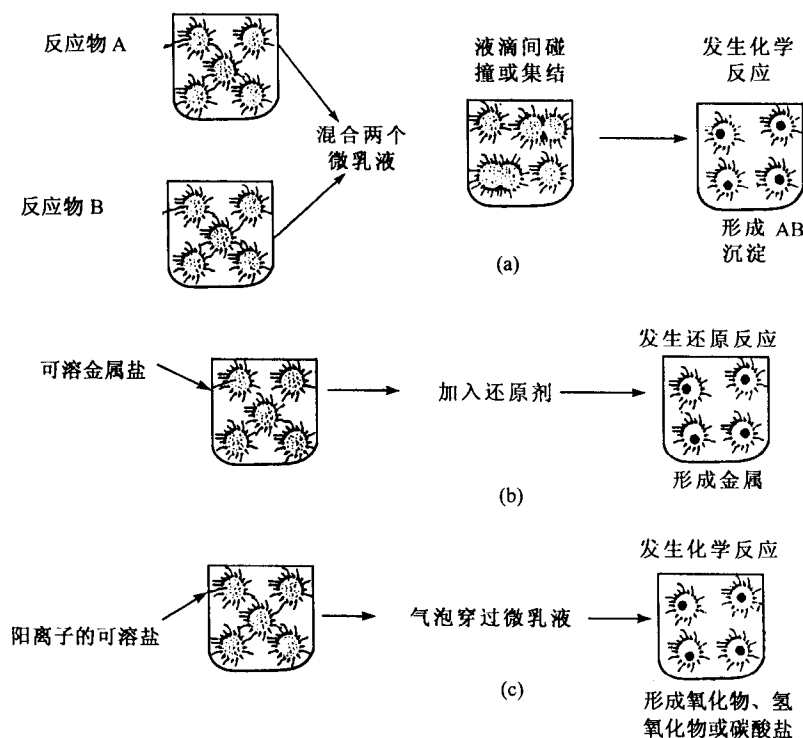


图 1-6 微乳液中合成纳米粒子的示意图

(a) 用两个微乳液 (b) 向微乳液中加入还原剂 (c) 将气体鼓入微乳液中

## (2) 纳米反应器。

Boutonnet<sup>[32]</sup>等人首先报道了应用在微乳液中的反应可合成超细颗粒。他们用肼或氢气还原在 W/O 型微乳液水核中的相应盐,得到单分散的金属 Pt、Pd、Ph 和 Ir 的颗粒(粒径为 3~5 nm)。从此以后,陆续就有文献报道用微乳液合成各种纳米粒子了。

Touroude<sup>[33]</sup>等人在水-十六烷-十二烷基正乙基醇醚微乳体系中用肼还原  $H_2PtCl_6$  和  $PdCl_2$ ,制备了 Pt/Pd 双金属颗粒,类似的还有在 AOT 和 CTAB 配制成的微乳液中制备了 Pt 颗粒并用于催化反应<sup>[34]</sup>。胶体状金和银颗粒在光子计算机中可作为电子贮存器的浓缩物,有潜在的应用价值。这导致 Kurihara 等人<sup>[35]</sup>通过激光和脉冲辐射在 W/O 微乳液中诱发胶态金的生成。金纳米粒子也同样由相应的金属盐在 W/O 微乳液中用硼氢化钠还原制得<sup>[36]</sup>。半导体纳米颗粒,尤其是硫化镉,由于独具的光化学和光物理的性能而引人注目,它们的性能明显地取决于半导体纳米粒子的粒度,但并非粒径越小荧光越强,而是某一粒径的纳米粒子的荧光最强。近来,我们首次发现液相金、银纳米粒子产生荧光,其荧光强度也与粒径存在相关性。

## (3) 微乳法制备纳米材料。

用来制备纳米粒子的微乳液往往是 W/O 型体系,常由四个组分组成:表面活性剂、助表面活性