

纳米科学与技术



金纳米棒的制备、 性质及应用

吴晓春 陈春英 任红轩 等 著



科学出版社

014032676

TB383
209



国家出版基金项目
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

纳米科学与技术

金纳米棒的制备、性质及应用

吴晓春 陈春英 任红轩 等 著



科学出版社
北京

TB383
209



北航

C1721002

内 容 简 介

本书介绍了金纳米棒的发展历史,包括金纳米棒的可控制备、组装和阵列结构的构建,金纳米棒独特的长径比和尺寸依赖的局域表面等离激元共振特征及由此增强的各种光学活性,金纳米棒各向异性纳米结构带来的导向组装,金纳米棒在生物医学领域及生化检测领域的应用。

本书可作为高等院校物理、化学、生物、材料、医学等专业研究生的参考教材,也可供从事纳米科学与技术相关的科技工作者参考。

图书在版编目 CIP 数据

金纳米棒的制备、性质及应用 / 吴晓春,陈春英,任红轩等著.
—北京:科学出版社,2014.3
(纳米科学与技术 / 白春礼主编)
ISBN 978-7-03-039772-0

I. ①金… II. ①吴… ②陈… ③任… III. ①纳米材料-研究
IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 027563 号

丛书策划:杨 震 / 责任编辑:杨 震 顾英利 刘 冉 / 责任校对:韩 杨
责任印制:钱玉芬 / 封面设计:黄华斌

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2014 年 3 月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2014 年 3 月第一次印刷 印张:13 3/4 插页:2

字数:272 000

定价:98.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《纳米科学与技术》丛书编委会

顾 问 韩启德 师昌绪 严东生 张存浩

主 编 白春礼

常务副主编 侯建国

副主编 朱道本 解思深 范守善 林 鹏

编 委 (按姓氏汉语拼音排序)

陈小明	封松林	傅小锋	顾 宁	汲培文	李述汤
李亚栋	梁 伟	梁文平	刘 明	卢秉恒	强伯勤
任咏华	万立骏	王 琛	王中林	薛其坤	薛增泉
姚建年	张先恩	张幼怡	赵宇亮	郑厚植	郑兰荪
周兆英	朱 星				

《纳米科学与技术》丛书序

在新兴前沿领域的快速发展过程中,及时整理、归纳、出版前沿科学的系统性专著,一直是发达国家在国家层面上推动科学与技术发展的重要手段,是一个国家保持科学技术的领先权和引领作用的重要策略之一。

科学技术的发展和应用,离不开知识的传播:我们从事科学研究,得到了“数据”(论文),这只是“信息”。将相关的大量信息进行整理、分析,使之形成体系并付诸实践,才变成“知识”。信息和知识如果不能交流,就没有用处,所以需要“传播”(出版),这样才能被更多的人“应用”,被更有效地应用,被更准确地应用,知识才能产生更大的社会效益,国家才能在越来越高的水平上发展。所以,数据→信息→知识→传播→应用→效益→发展,这是科学技术推动社会发展的基本流程。其中,知识的传播,无疑具有桥梁的作用。

整个 20 世纪,我国在及时地编辑、归纳、出版各个领域的科学技术前沿的系列专著方面,已经大大地落后于科技发达国家,其中的原因有许多,我认为更主要的是缘于科学文化的习惯不同:中国科学家不习惯去花时间整理和梳理自己所从事的研究领域的知识,将其变成具有系统性的知识结构。所以,很多学科领域的第一本原创性“教科书”,大都来自欧美国家。当然,真正优秀的著作不仅需要花费时间和精力,更重要的是要有自己的学术思想以及对这个学科领域充分把握和高度概括的学术能力。

纳米科技已经成为 21 世纪前沿科学技术的代表领域之一,其对经济和社会发展所产生的潜在影响,已经成为全球关注的焦点。国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)会刊在 2006 年 12 月评论:“现在的发达国家如果不发展纳米科技,今后必将沦为第三世界发展中国家。”因此,世界各国,尤其是科技强国,都将发展纳米科技作为国家战略。

兴起于 20 世纪后期的纳米科技,给我国提供了与科技发达国家同步发展的良好机遇。目前,各国政府都在加大力度出版纳米科技领域的教材、专著以及科普读物。在我国,纳米科技领域尚没有一套能够系统、科学地展现纳米科学技术各个方面前沿进展的系统性专著。因此,国家纳米科学中心与科学出版社共同发起并组织出版《纳米科学与技术》,力求体现本领域出版读物的科学性、准确性和系统性,全面科学地阐述纳米科学技术前沿、基础和应用。本套丛书的出版以高质量、科学性、准确性、系统性、实用性为目标,将涵盖纳米科学技术的所有领域,全面介绍国内外纳米科学技术发展的前沿知识;并长期组织专家撰写、编辑出版下去,为我国

纳米科技各个相关基础学科和技术领域的科技工作者和研究生、本科生等,提供一套重要的参考资料。

这是我们努力实践“科学发展观”思想的一次创新,也是一件利国利民、对国家科学技术发展具有重要意义的大事。感谢科学出版社给我们提供的这个平台,这不仅有助于我国在科研一线工作的高水平科学家逐渐增强归纳、整理和传播知识的主动性(这也是科学研究回馈和服务社会的重要内涵之一),而且有助于培养我国各个领域的人士对前沿科学技术发展的敏感性和兴趣爱好,从而为提高全民科学素养作出贡献。

我谨代表《纳米科学与技术》编委会,感谢为此付出辛勤劳动的作者、编委会委员和出版社的同仁们。

同时希望您,尊贵的读者,如获此书,开卷有益!



中国科学院院长

国家纳米科技指导协调委员会首席科学家

2011年3月于北京

前 言

纳米科学是研究、发现和理解纳米尺度物质可能出现的尺寸和结构依赖的、不同于单个原子、分子或体相材料的性质和现象。纳米技术则通过在纳米尺度操纵和控制物质来利用纳米尺度物质性质和现象。随着纳米科学和技术的发展,不断有新的性质和现象被发现,而一系列重要的纳米材料,如碳纳米材料,多孔硅、硅量子点,半导体量子点,金属氧化物,贵金属等则是最好的见证。在众多材料中,20世纪90年代末期贵金属特别是金和银在纳米尺度形状依赖的局域表面等离子共振特征所带来的一系列新奇性质掀起了纳米材料研究的又一个热潮。本书介绍了研究最为成熟的金纳米棒的发展历史。全书共分四章,第1章概述纳米科学和技术的发展概况及几类重要的纳米材料,包括金纳米材料。第2章介绍金纳米棒的各种合成方法,以湿化学合成为主。我们从中见证了种子调制的生长方法的发展历程及其因简单和易于调控而逐渐成为湿化学方法中制备金纳米棒主流方法的过程。我们应该记住对这个方法具有开创性贡献的两个研究组。2001年南卡罗莱纳大学C. J. Murphy教授研究组首次提出了三步种子法生长金纳米棒。两年后,佐治亚理工大学El-Sayed教授研究组将柠檬酸钠稳定的多晶晶种换成CTAB稳定的单晶晶种,并引入了银离子调控,极大地提高了纳米棒的产率和长径比的可调控性,推动了种子调制生长方法的迅速发展。2013年,Murphy教授撰文回顾了金纳米棒研究的重要历史时刻。应该说,经过十几年的发展,金纳米棒的制备技术已相当成熟,无论是纳米棒的尺寸、长径比,表面结构包括纳米棒头部形状的精细调控,还是纳米棒的产率、一定规模的量产都取得了其他各向异性纳米晶(如银、钯)无法达到的程度。目前国际上已有几家小型公司在销售金纳米棒的产品,我国国家纳米科学中心也开发了金纳米棒的系列标准物质/样品。此外,金纳米棒合成方法的成功还推动了基于金纳米棒的核壳纳米结构及其他各向异性纳米结构可控合成的发展。第3章主要介绍金纳米棒独特的光学性质,包括吸收/散射、发光、表面增强的拉曼散射以及局域表面等离子共振增强的各种光学性质。对于分立纳米棒的研究,使我们对纳米尺度材料本征性质对尺寸和结构依赖性的了解更加深入;耦合纳米结构放大的局域电场显著增强了纳米棒的光学活性,其各向异性结构带来的丰富组装形式则提供了构建更复杂多级结构和性能更优异器件的可能性。第4章介绍金纳米棒的应用,以生物医学领域为主。金材料本身较好的生物相容性使其成为纳米生物医学领域的一个热点材料。金纳米棒在两个生物组织透明窗口的强吸收和散射使其成为光学成像和光驱动治疗包括光热治疗的理想体系。其

LSPR 增强的双/多光子荧光、SERS、光声/光热成像等进一步提升了其多模式成像能力,为可借助多模式联合成像进一步提高诊断的可靠性提供了基础。基于精细设计的分立结构局域近程介电敏感性和高特异性识别诱导的等离激元耦合将快速和可视化检测的灵敏度进一步提高。基于不同长径比纳米棒波长和偏振选择的光热记录和无损双光子荧光读出实现了五维记录,将记录密度推向了一个新高度。

鉴于研究领域所限,我们没有对金纳米棒在纳米等离激元光子学(nanoplasmonics)领域的研究和应用做过多介绍。

在本书的编写过程中,我们不断为金纳米棒这朵结构看似平凡简单却充满了奇异性质的纳米小花所展示的一个个科学惊喜所感染。在这里,我们既看到了开创性的成果,也看到了众多科研工作者系统精细和不断深入的研究;我们既见证了基础研究的精美,又看到了潜在应用的光明前景。

本书第1章由国家纳米科学中心王黎明、陈春英、任红轩编写;第2章由纪英露、温涛、张会、刘文奇、吴晓春编写;第3章由刘建波、侯帅、吴晓春编写;第4章生物医学部分由陈春英、王静编写,生化检测和其他应用由胡晓娜、温涛、吴晓春编写。在本书即将出版之际,对参加本书编写和整理的所有老师和同学表示由衷的谢意!在书稿的编辑和出版过程中,科学出版社杨震编辑和顾英利编辑给予了极大的支持和帮助,刘冉编辑在编校方面付出了大量的心血,在此一并致以衷心的感谢!此外,感谢国家出版基金项目对本书的出版资助以及科技部重大科学研究计划“纳米标准物质和检测用纳米标准样品的可控合成、量产及微纳加工方法标准化研究(2006CB932600)”的支持。

由于时间仓促,书中难免存在缺憾甚至谬误,恳请广大读者指正。

吴晓春 陈春英 任红轩

2013年12月于国家纳米科学中心

目 录

《纳米科学与技术》丛书序

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 纳米科学和技术发展现状	1
1.1.1 纳米科学和技术发展历程	1
1.1.2 纳米技术研究对象	2
1.1.3 当前纳米技术应用研究热点	7
1.2 金纳米材料	11
1.2.1 金纳米材料性质	11
1.2.2 金纳米棒	12
参考文献	13
第 2 章 金纳米棒的制备及其组装体的构建	18
2.1 硬模板方法制备金纳米棒	18
2.2 光化学合成法制备金纳米棒	19
2.3 电化学合成法制备金纳米棒	20
2.4 种子生长法制备金纳米棒	21
2.5 金纳米棒合成的其他方法	34
2.6 金纳米棒的分离纯化	36
2.7 金纳米棒的再生长	38
2.8 二氧化硅包覆的金纳米棒的合成	41
2.9 金纳米棒组装体的构筑方法	48
2.9.1 基于生物分子特异识别的组装	48
2.9.2 基于双官能团小分子桥连作用构筑组装体	50
2.9.3 基于静电相互作用的组装	52
2.9.4 在多相界面金纳米棒的自组装	53
2.9.5 硬模板诱导组装法	54
2.9.6 其他相互作用构筑组装体	55

参考文献	56
第3章 金纳米棒的性质	65
3.1 局域表面等离子共振	65
3.2 表面等离子共振峰的介电敏感性	73
3.3 金纳米棒单/双光子荧光	75
3.4 近场效应和近场耦合	81
3.5 单粒子谱技术	88
3.6 电子动力学的双温模型和光机械模型	95
3.7 与金纳米棒吸收相关的效应	96
3.7.1 光声效应	96
3.7.2 光热效应	96
3.7.3 金纳米棒的激光热熔	98
3.8 金纳米棒的机械性质(杨氏模量)	101
3.9 金纳米棒 LSPR 增强的单线态氧产生	102
3.10 金纳米棒表面等离子共振手性光学活性	103
参考文献	107
第4章 金纳米棒的应用	117
4.1 金纳米棒在生物医学领域的应用	117
4.1.1 金纳米棒在生物成像方面的应用	117
4.1.2 金纳米棒在生物分子检测和疾病诊断方面的应用	128
4.1.3 金纳米棒用作药物载体	131
4.1.4 金纳米棒的光热治疗	136
4.1.5 金纳米棒用作多功能癌症诊疗载体	138
4.2 金纳米棒的生物安全性	141
4.2.1 金纳米颗粒与蛋白相互作用	142
4.2.2 金纳米棒的细胞生物学效应	145
4.2.3 金纳米棒对细胞的选择性作用	147
4.2.4 金纳米棒在动物体内的研究	152
4.3 金纳米棒在检测领域的应用	153
4.4 金纳米棒杂化纳米结构的应用	158
4.4.1 介孔二氧化硅包覆的金纳米棒(Au NR@SiO ₂)用于生化检测	158

4.4.2 用于等离子激元增强化学反应/催化剂	160
4.5 金纳米棒的其他应用	164
4.5.1 光存储介质	164
4.5.2 潜在物理应用	167
4.5.3 其他应用	169
参考文献	170
附录 I 金纳米棒标准物质/样品	180
附录 II 金纳米棒表征系列国家标准	184
GB/T 24369.1—2009 金纳米棒表征 第1部分:紫外/可见/近红外吸收光谱方法	186
索引	200
彩图	

第 1 章 绪 论

1.1 纳米科学和技术发展现状

1.1.1 纳米科学和技术发展历程

作为一项现代科学技术,纳米技术(Nanotechnology)这一术语是由东京科技大学的 N. Taniguchi 在 1974 年的一篇文章内提出的,用于描述亚微米尺度下对原子或分子的精确控制。但这一研究领域的构想建立实际可以追溯到更早,事实上,1959 年 R. Feynman 在加州理工学院举行的美国物理学会的一次会议上的著名报告“底部有很大空间”被广泛认为指出了纳米科学的基本概念,并被认为是开启纳米新时代的重要标志。

进入 20 世纪 80 年代以后,伴随着新的科技革命,纳米科学和技术逐步进入了飞速发展时期,经过多年的发展,目前纳米科学和技术已经发展成为一门融合了物理、化学、生物、电子、力学、材料等多门学科理论与技术,能对医疗健康、能源化工、航空航天等涉及国家战略发展的多个方面产生深刻影响的新技术。伴随着 21 世纪到来的脚步,各个国家逐步意识到纳米技术诱发新科技革命的潜力并纷纷加大对这一技术发展的支持力度。2003 年全世界投入到纳米技术研究中的经费就已达 30 亿美元^[1]。其中,美国政府尤其走在了各国之前,于 2001 财年启动了国家纳米技术计划(National Nanotechnology Initiative, NNI),国会也于 2003 年通过了《21 世纪纳米技术研究与开发法案》(Public Law 108-153),从国家层面为推动纳米技术的可持续发展提供了法律依据。NNI 隶属于美国国家科学委员会,虽然并不直接资助纳米技术研究,但其负责为国家纳米技术整体发展制订框架,并对联邦政府及其所属机构制订的各种相关政策和预算发挥巨大的影响作用,在其与 26 个联邦政府机构开展合作的过程中,协调了这些机构对于纳米技术研究和应用的支持,为纳米技术的开发和应用创造了良好政策环境。截至 2009 年,在 NNI 推动下用于纳米技术研究的经费累计已达 95 亿美元^[1,2]。文献报道,美国政府计划在 2010 财年投入 16 亿美元用于推动纳米技术发展。据推测,到 2010 年,全世界纳米产业总值将达 100 亿美元,而到 2015 年将会达 1000 亿美元^[2-5]。中国政府近年

来也加大了支持这个领域发展的力度,在国家发展与改革委员会、教育部、科学技术部、财政部、卫生部、北京市人民政府、中国科学院、中国工程院、国家自然科学基金委员会等多个部委和科研组织的共同努力下,中国科学院会同北京大学及清华大学于 2003 年在北京建立了第一个国家级的专业纳米科学研究中心——国家纳米科学中心。此外,在政府的引导和推动下,国内各大高校以及研究院所也逐步加大对纳米科学研究的重视,成立了多个专项纳米研究机构。

1.1.2 纳米技术研究对象

对于纳米科学和技术的确切定义,一直存在争议,近年来在学术界被广为认可的观点认为:纳米技术是一门研究对象至少在一个维度上尺寸处于 $1\sim 100\text{ nm}$ ($10^{-9}\sim 10^{-7}\text{ m}$)范围内的科学技术^[2]。2010 年国际标准化组织纳米技术委员会(ISO/TC229)颁布的一项术语规范中(ISO/TS 80004-1:2010 (E)《纳米技术-词汇-第一部分,核心术语》)对纳米科学和纳米技术都进行了界定。纳米科学是研究、发现和理解纳米尺度物质可能出现尺寸和结构依赖的、不同于单个原子、分子或体相材料的性质和现象的学科。纳米技术则应用科学知识在纳米尺度操纵和控制物质以利用其尺寸和结构依赖的、不同于单个原子、分子或体相材料的性质和现象。

纳米科学和技术涉及的材料主要是工程纳米材料,指按预先设想的特定性质进行设计得到的材料,包括纳米物体和纳米结构材料。前者定义为在一个(如纳米板)、二个(如纳米棒)或三个外在维度(如纳米颗粒)处于纳米尺度(大约在 $1\sim 100\text{ nm}$)的材料。纳米结构材料的例子包括纳米物体包埋于固相基质的纳米复合材料,纳米物体以简单的、任意组装连在一起的聚集体和团聚体,或像富勒烯或碳纳米管晶体那样的有序结构。

目前已规模使用的或研发中的相对简单的纳米材料可以按照维度和主要的化学组成来分类。如量子点和富勒烯在三个维度都在纳米尺度,纳米管、纳米线、纳米纤维和纳米丝有两个维度在纳米尺度,而纳米尺度的表面涂层和薄膜则只有一个维度在纳米尺度。为方便描述,本书纳米材料按纳米物体的主要(或核)化学组成来划分^[6-17]:无机纳米材料包括含碳纳米材料(如富勒烯碳、碳纳米管),金属氧化物纳米材料(如 TiO_2 和 ZnO),金属纳米材料(如 Au),半导体纳米材料(如量子点),有机聚合物纳米材料(如树状分子),仿生纳米材料(如胶囊纳米颗粒)。

1. 无机纳米材料

1) 含碳纳米材料

重要的含碳纳米材料包括富勒烯、炭黑、碳纳米纤维、碳纳米管和石墨烯层等。

富勒烯可以设想成碳原子与三个最近邻碳原子通过化学成键构成的球状笼子的化学实体。其中众所周知的一个例子如足球状的 C_{60} 富勒烯。富勒烯分子可以包含 28 个到超过 100 个碳原子。有一些实验研究还报道了含有 1500 个原子,直径为 8.2 nm 的超大富勒烯分子。从理论角度来考虑,更大尺寸的富勒烯分子也可能存在。被称作碳纳米洋葱的多壳层类富勒烯纳米颗粒尺寸可以从 4 nm 到 36 nm。富勒烯在诸如锂电池、太阳能电池、燃料电池、氧和甲烷存储材料,塑料、油和橡胶添加剂,癌症和 AIDS 治疗等领域的潜在应用研究相当活跃。炭黑是由部分无定形材料以球形或近球形的颗粒融合在一起形成的聚集体,强相互作用形成团聚体,通常会进一步组装形成宏观的颗粒。炉黑在世界范围内占据 98% 的炭黑产量,平均聚集体直径在 80~500 nm,其中一次颗粒的平均尺寸介于 11~95 nm。炭黑的主要工业用途是涂料和橡胶品,特别是轮胎的增强填料。

碳纳米纤维(carbon nanofiber, CNF)呈圆柱状或锥状结构,其直径从几纳米到上百纳米,长度从亚微米到几毫米。内部结构是由形成圆锥(人字形结构)或杯状结构(竹节结构)的弯曲石墨层(或石墨烯片)堆积而成。由碳纳米管构成的纳米纤维的最主要的显著特征是堆叠的石墨烯片与纤维轴形成非零度角。当石墨烯片平行于纤维轴,形成碳纳米管。由于存在着沿纤维轴“面内”和“面间”的输运和机械性质,及与石墨类似的未饱和键,碳纳米纤维具有与碳纳米管不同的性质。碳纳米纤维是用富含碳的气体,如碳氢化合物,在金属催化剂的作用下通过化学蒸气沉积过程产生。利用催化型等离子增强的化学蒸气沉积过程可以使碳纳米纤维的结构和组成得到更好的控制。碳纳米纤维已实现工业级的生产,作为聚合物添加剂、气体存储材料和催化剂载体。碳纳米管是基于由石墨烯片层卷成管状结构碳材料家族中的一个典型代表。碳纳米管可由单层(单壁)或多层(多壁)石墨烯卷曲而成。单壁碳纳米管可以是开口的,也可以是闭口的,这取决于其末端是否有富勒烯包裹。碳纳米管的直径可小至 0.7 nm,长度则可达几厘米。多壁碳纳米管的直径则可达 100 nm。取决于石墨层的卷曲方式,碳纳米管可表现出金属或半导体特性,且其电子响应可通过元素取代进行调控。据推测,碳纳米管重量比钢轻 6 倍,强度却高出 60 倍。它们被认为是极好的导热体,具有很强的分子吸收能力和高的化学及热稳定性。目前正在研究的应用包括聚合物复合材料、电磁屏蔽、电子场发射体、超级电容器、电池、储氢和结构复合材料。激光消融、电弧放电、化学气相沉积和等离子增强化学沉积是合成碳纳米管的四个主要方法。一些国家已开始商业化制造和销售量产规模的碳纳米管。

石墨烯层是单层石墨结构,可以看作碳原子与其最近邻的三个碳原子成键形

成的六角网络结构。通过面外变形的精细加工可获得约 1 nm 有效厚度的石墨烯层。石墨烯表现出独特的电子、磁、光和机械性质,可望用于平面柔性电子器件和涂层。目前,微机械剥离是其制备的主要方法。

2) 金属氧化物纳米材料

以团聚和聚集的纳米颗粒形式存在的金属氧化物纳米结构材料主要用于涂料和防晒添加剂,通常以涂布的方式取得预期的用途。主要生产方法包括喷雾热解、激光消融和液相合成。金属氧化纳米物体能够长成各种单一形状,如纳米棒、纳米管、纳米薄片以及纳米刷、纳米弹簧和纳米带等更复杂的结构。这些纳米结构表现出独特的电学性质,可望在光电子技术、传感、能量转化和医学上具有新颖的应用。无定形二氧化硅、氧化铁、二氧化钛、氧化铝、氧化锌、氧化铈等是目前主要的几大类纳米技术研究对象。通过气相合成或湿化学过程(如沉淀或溶胶-凝胶过程)可将无定形二氧化硅制成纳米结构材料,其主要是由 5~10 nm 的一次颗粒形成的硬聚集体(1~40 μm)构成。一次颗粒不以独立的个体存在;在颗粒的形成和生长过程中,聚集和团聚起主导作用。人工合成的无定形二氧化硅已广泛用于工业领域,主要涉及橡胶增强、液体增稠、粉末无障碍流动或作为毛面剂、吸附剂和绝热材料的一部分。氧化铁磁性纳米颗粒主要用于磁分离和磁共振成像。二氧化钛则由于其对光较好的散射性和良好的光催化性质,被大量用于化妆品、涂料以及有机污染物降解。氧化铝也由于其优越的透明性和较好的生物相容性,被用作化妆品添加剂或药物载体等。氧化锌性质与二氧化钛类似,在有些方面甚至表现出更佳性质,近年来逐渐成为包括 BASF、Nanophase 和 Umicore 等大型厂商的主要研发对象,并被推广用于多个领域。此外,氧化锌优越的光、电、磁性性质更是令其成为全世界多个课题组的主要研究对象^[18]。氧化铈则由于良好的催化活性,被大量研究用于作为燃料添加剂提高燃烧效率。

3) 金属纳米材料

这一类材料主要包括金、银、铂等纳米材料。银纳米材料产量最大,基于其抗菌活性在创伤敷料和洗衣机消毒剂等方面应用广泛。金纳米材料,因其良好的生物相容性和化学稳定性,则是生物医学和生化检测领域近年来的一个热门研究体系。这主要由于颗粒尺寸和形状调控的局域表面等离子共振效应(surface plasmon resonance, SPR)能够带来一系列具有优良应用前景的性质,例如表面增强拉曼散射(surface-enhanced Raman scattering)、多光子发光(multi-photon luminescence)、散射及光致发热效应等。目前研究的热点包括:生物/化学传感器、药物载体、光热疗药物、生物成像等。铂、钯等贵金属纳米材料则被广泛用于催化剂研究

中。可用金属离子的液相还原合成特定尺寸和形状的金属纳米颗粒。

钴、金和铜等金属的纳米线可以是导体或半导体,因此可用于纳米电子器件电子传输。纳米导线一般通过气相沉积填充模板然后长成纳米线的方式获得。沉积过程包括电化学沉积和化学气相沉积。模板可通过多种途径获得,如刻蚀或采用其他材料(如纳米管)。

此外,各类贵金属的复合材料往往也是各类合成与制备研究中的重点对象。

4) 无机半导体纳米材料

直径为1~10 nm的球形半导体纳米晶体,也称为量子点(quantum dot, QD),因量子效应通常拥有独特的光学性质。量子点中所含的原子数目使它们既不同于体相固体,也不同于小的分子。无机半导体纳米材料一般是Ⅱ-VI族或Ⅲ-V族化合物或Ⅳ族的单质,通过调节其尺寸和构成,可以有效调控其导带电子、价带空穴以及激子,从而有效调控其光电性质。相对于传统荧光分子,量子点有更宽的激发范围,荧光发射谱却较窄,而最重要的优点在于其非常稳定,不易受环境pH、温度等影响,荧光不易猝灭,可被多次激发,因而被认为可作为新一代高效荧光成像试剂。不过,由于量子点本身有毒,因而其安全性一直备受质疑,研究者因而又发展出了经过表面包被的量子点,大大增强了其生物相容性。但是不确定的代谢动力学以及长期毒性问题仍然是制约其进一步发展的瓶颈。目前,化学、物理和材料科学均提供了量子点的合成方法,并能够严格控制颗粒生长、尺寸、溶解性和发光特性等。生产量子点最普遍的方法是湿化学胶体方法。

2. 有机纳米材料

有机物同样也是纳米研究中常用于构建纳米结构的物质。例如仿生纳米材料、树枝状化合物(dendrimer)和纳米纤维是常见的有机纳米体系。

1) 仿生纳米材料

通常认为仿生纳米材料是一类涉及生物物质捕获、载入或吸附于表面的材料。它们是各种生物组装单元,如脂质、多肽和多糖,经人工构筑形成的组装体,用作药物、受体、核酸和成像剂的载体。典型的例子包括用于药物输运和优化靶向的脂质体、聚合物胶束、笼状蛋白结构、病毒衍生的衣壳状纳米颗粒、和人工合成多聚物。目前一系列的基于肠胃和吸入途径及透皮吸收的药物递送系统正在积极研发当中。

脂质体(liposome)是一种结构类似于细胞膜的脂类囊泡,最早被 A. Bangham 在1961年合成^[19]。通过构建磷脂双分子层囊泡结构,脂质体可以实现药物包裹和运输。如经进一步修饰与调控,可以实现靶向输送和可控释放,达到更好的疗效。

胶束是两亲分子在溶液中排列形成的球形聚集体,其中疏水核被亲水基团形成的壳所屏蔽。这些动态体系直径通常小于 50 nm,用于难溶于水药物的全身递送。药物或增强剂可被物理上限制在疏水核内,或与胶束的组成分子形成共价连接。

人工合成多聚物是核酸和聚阳离子或阳离子脂质体(或交联上靶向配体或亲水聚合物的聚阳离子)自发形成的组装体,用于基因转染。其形状、尺寸分布、转染能力依赖于组成和核酸与阳离子脂质体/聚合物的电荷之比。例如,多聚赖氨酸、线状和分枝状聚乙烯亚胺、聚酰胺-胺树状分子、聚 β -氨基酯和阳离子环糊精等聚阳离子已经用于基因转移/治疗。

笼状蛋白结构、病毒衍生的衣壳状纳米颗粒通过特定蛋白的自组装形成。

构筑仿生纳米材料的组装单元可以从天然材料和合成微生物技术获得,自组装过程通常在液相中进行。

2) 树枝状化合物

顾名思义,树枝状化合物是一类结构类似树枝的大分子化合物,通过多级分叉,能够构建较大尺寸的纳米结构,通过控制其亲疏水基团位置,可以实现智能化的药物负载和释放。这类化合物的构建通常有两种策略:发散法(divergent method)和汇聚法(convergent method)。发散法最早由 D. Tomalia 等发明,基于一个高度有序的多修饰中心分子,通过多步完全偶联(一般通过迈克尔加成反应)而成,这种方法通常用于构建较大的结构单元,如十万以上相对分子质量的分子,但杂质的存在往往令其结构无法保持高度均一^[20-22]。汇聚法最早由 C. Hawker 等发明,通过先建造小的结构单元,利用多级组装建造更大的结构,这种方法能够合成均一度较高的结构,但是由于偶联点(focal point)的结合受空间位阻影响,往往无法合成较大相对分子质量的结构^[23-26]。

3) 纳米纤维

纳米纤维可由各种聚合材料制成。主要的制造技术是静电纺丝和气体喷射。这些技术在化学成分及纤维直径和长度等物理参数的控制上灵活性强。纳米纤维支架可用于传感及气液相超滤设备。生物可降解聚合纳米纤维可在组织工程支架,药物可控释放、创伤敷料、分子分离和骨骼修复等医学领域大有作为。

3. 纳米复合材料

目前纳米复合材料产值的年均增长率超过 30%,年产值增长较快的纳米复合材料品种有聚丙烯(PP)、聚酰胺(PA)、聚酯(PET)和聚氯乙烯(PVC)纳米复合材