

Abstract

The advantages of Microwave Irradiation technic are not only shorter reaction time, but also higher product yields, cleaner reactions, more green reactions. It has been extensively applied in synthesis of organic and inorganic nanomaterials in recent years. The emphasis of this thesis focuses on three sections:

(1) Synthesis of a series functional semiconductor photoluminescent quantum dots via microwave irradiation technic

Quantum dots are also known as semiconductor nanocrystals. Due to excellent spectral characteristics and stable optical properties, quantum dots have shown potential applications in biomedicine, thin film light-emitting devices and solar cells.

CdSe semiconductor photoluminescent quantum dots were synthesized via microwave irradiation at moderate temperature ($50\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 140\text{ }^{\circ}\text{C}$), where glycerin served as heating medium. Different reaction temperatures, reaction times, molar ratios, microwave powers were employed to investigate the relationship of photophysical properties for CdSe quantum dots in different reaction conditions. The as-prepared CdSe QDs exhibited good photophysical properties. Their quantum yields were up to 70% and FWHM of the photoluminescent emission spectrum peak was only 28 nm.

(2) Silver nanocubes were ultrafast synthesized by microwave irradiation, usually need 20 seconds. In case of silver nanocubes, AgNO_3 , ethylene glycol(EG), poly(vinylpyrrolidone)(PVP) served as salt precursor, reducing agent, polymeric capping agent. And influence factors for the growth of silver nanocrystals in different reaction conditions were also discussed. The as-prepared silver nanocubes presented uniform size, well-defined shape, and the yields was over 90% after isolation.

(3) N-isopropylacrylamide(NIPAM) and styrene(St) were adopted as the monomeric units, divinyl benzene(DVB) as the cross-linker, ammonium persulfate(APS) as initiator. NIPAM-St nanoparticles were rapidly synthesized, and different reaction temperatures, reaction times, microwave powers, the concentration of St, cross-linker and ammonium persulfate(APS) were also discussed. The obtained NIPAM-St nanoparticles presented uniform size and good monodisperse.

Key Words: Microwave Irradiation, Quantum Dots, CdSe, fluorescence, Optical Properties, Silver, Nanocubes, Styrene, Nanoparticles

第 1 章 绪 论

1.1 引言

微波是频率大约在 300MHz~300GHz, 即波长在 1m~1mm 范围内的电磁波。

最初发明产生固定频率的微波装置, 是在二战时由伯明翰大学物理系的两名英国学者的 Rnadall 和 Booht 共同设计完成的, 他们制造了一种能产生超短电磁波的装置, 即磁控电子管, 1945 年美国雷声制造厂开始大量生产, 当时该项技术只是用来扩大雷达的使用范围。在这一阶段的早期, 尽管人们就认识到微波能够极快地加热水, 但是家用和工业用的加热或烹饪用的微波炉是 50 年代在美国才开始出现。目前, 微波技术已经广泛的应用于化学及材料合成和废物处理等领域。

1.2 微波加热原理

微波是一种电磁形式的能量, 从原理上讲, 微波介电加热效应、微波离子传导损耗及局部过热效应等是加速化学反应的主要因素。目前, 关于微波加速反应的原因主要有两种: 一种观点认为^[1], 尽管微波是一种内加热, 具有加热速度快、加热均匀、无滞后效应等特点, 但微波在化学反应中仅仅是一种加热方式, 和传统加热方式没有什么区别。对一个特定的反应来说, 在反应物、催化剂、产物不变的条件下, 该反应的动力学不变的, 与加热方式无关。因此, 微波加速化学反应主要表现为对极性物质的选择性加热, 即微波的致热效应; 另一种观点认为^[2], 微波加速化学反应的机理是非常复杂的, 一方面反应物分子吸收了微波能量, 从而提高了分子运动速度, 使得分子运动杂乱无章, 导致熵的增加; 另一反面微波对极性分子的相互作用, 使其按照电磁场作用方式运动, 导致了熵的减少, 因此, 微波加速化学反应的作用机理不能仅仅用微波致热效应来解释。

微波加热, 是指在工作频率范围内对物体进行的加热, 微波加热不同于一般的常规加热方式, 后者是由外部热源通过热辐射由表及里的传导式加热。微波加热是材料在电磁场中由介质损耗而引起的体加热。有两种特别的材料和微波之间的相互作用机理^[3]: (1)偶极相互作用; (2)离子传导。

1.2.1 偶极极化原理

根据参加极化的微观粒子种类, 电介质分子极化大约可分成电子极化、原子极化、偶极子转向极化(取向极化)和界面极化(也称为 Maxwell-wapner 极化)。前两种极化的弛豫时间在 $10^{-15} \sim 10^{-16}s$ 和 $10^{-12} \sim 10^{-13}s$ 之间, 而微波交变电场振动一周

的时间约为 $10^{-9} \sim 10^{-13} \text{s}$ 之间。因此,微波场不会引起电子极化和原子极化,而偶极子转向极化与界面极化的时间刚好与微波的频率吻合。介质在微波场中的加热也主要是靠这两种极化方式来实现的。

偶极相互作用发生在极性分子上。极性分子的末端趋向于排列成排同时与微波电磁场振荡相一致。活动的分子之间的碰撞和摩擦导致了加热。一般来说,极性分子越多,在微波长中连结得越有效(或者说被微波场影响越有效)。

1.2.2 离子传导原理

离子传导仅仅只有最低限度的同偶极性互作用的原理不同。明显的,离子在溶液中没有偶极矩。这些带电荷的物种同振荡的微波电场相连接。效率或离子溶液的微波加热率是和溶液中离子的浓度相关联的。微波这种原位(in situ)能量转换加热模式具有许多独特之处,微波与分子的耦合能力依赖于分子的性质,这就有可能控制材料的性质和产生反应的选择性,也就是说一种反应物或达到决定反应速率的过渡态络合物或中间体能有选择地吸收微波能,从而引起大的速率增加。除了加热效应之外,微波可能还使一些分子的空间结构发生变化,使一些化学键断裂或使分子活化,而促进多种类型的化学反应。

1.3 微波加热技术的特点

1.3.1 微波加热技术的优点

微波加热作为一种新的合成纳米材料技术,具有其他方法尤其是传统加热技术不可比拟的优点:

(1) 微波加热的即时性:微波加热速率快,只要有微波辐射,物质立即得到加热,反之,在反应过程中当温度高于微波设定温度时,物质则得不到微波能量立即停止加热,避免了材料在合成过程中晶粒的异长大,能够在很短的短时间内、低温下合成纯度高、尺寸均一、分散性好的材料。根据德拜理论^[4],极性分子在极化弛豫过程中的弛豫时间 τ ,与外加交变电磁场极性改变的圆频率 ω 有关,在微波频段时有 $\omega\tau=1$ 的结果。以我国工业微波加热设备常用的两种微波工作频率 915MHz 和 2450MHz 的情况计算。得到 τ 约为 $10^{-11} \sim 10^{-10} \text{s}$ 数量级。因此,微波能在物料内转化为热能的过程具有即时特征。

(2) 微波加热的整体性:微波是一种穿透力强的电磁波,可直接穿透一定深度的样品,在不同深度同时对物质加热,不需热传递过程,温度均匀,温度梯度小,是一种“体加热”,这种加热方式符合工业连续化生产和自动化控制的要求。

(3) 微波加热的选择性:根据物体不同的介电常数,对物体的不同组成部分进行选择加热^[5]。

(4) 微波加热热能利用的高效性,微波进行加热时,介质材料能吸收微波,并

转化为热能，而设备壳体金属材料是微波反射型材料，它只能反射而不能吸收微波(或极少吸收微波)。所以，组成微波加热设备的热损失仅占总能耗的极少部分，再加上微波加热是内部“体热源”，它并不需要高温介质来传热，因此绝大部分微波能量被介质物料吸收并转化为升温所需要的热量，形成了微波能量利用高效率的特性^[6]。与常规电加热方式相比，它一般可以节电 30%~50%。

1.3.2 微波加热技术存在的缺陷

(1) 目前关于微波与物质的相互作用机理，微波加速化学反应的原因尚存在争议，有待进一步的研究。深入了解微波合成反应机理并能够建立起反应动力学模型，这将会给微波合成技术带来广阔的发展前景。

(2) 将微波加热技术与其他合成技术相组合是微波技术领域的又一难题。如果能够将两种或多种技术方法各自的优势加以组合，从而可以形成制备某种材料的新的方法或者能够合成出某些具有特殊性能的材料^[5]。

(3) 如何实现微波的工业化发展也是目前存在的一个重要问题。现在大部分微波合成工作仍然处于实验室探索阶段。

1.4 微波辅助合成仪简介

1.4.1 微波辅助合成仪加热系统

一般微波辅助合成仪加热系统都是由电源、磁控管、微波反应腔、波导管等组成。随着微波技术在各领域的蓬勃发展，新型的微波合成仪，除具有上述组成外，还配备有回流冷凝系统、电磁和机械搅拌装置、彩色液晶显示器等装置，使得微波合成反应能更加有效，直观的进行。如下图 1.1 所示：

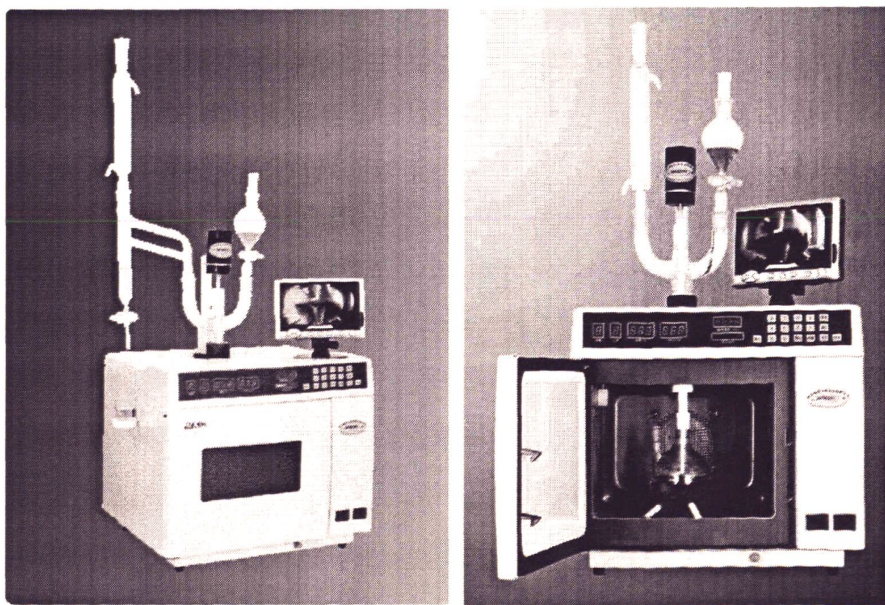


图 1.1 MAS-I 型常压微波辅助合成/萃取反应仪

1.4.2 微波辅助合成反应参数

对一个微波反应来说,使用微波辅助合成仪通常要设定以下参数:(1)微波反应功率,可视反应要求而定;(2)微波反应温度;(3)微波反应时间;(4)搅拌速度。这些条件的设定往往是我们实验能否取得成功的关键,尤其对于无机纳米材料的合成尤为重要。

1.5 微波辐射技术与纳米材料的制备

1.5.1 纳米材料概述

纳米科技是 20 世纪末才逐步发展起来的新兴科学领域。科学家预言,纳米技术将在 21 世纪促使几乎所有工业领域产生一场革命性的变化,并对人类的健康、财富和生活产生十分重要的影响,纳米技术涉及各个领域,纳米材料与纳米生物学、纳米电子学、纳米化学和纳米物理学共同构成了纳米科学技术的内涵。就纳米材料科学而言,它包括纳米材料的制备技术,纳米颗粒表面的控制,纳米颗粒表面的控制、改性和修饰技术,以及把纳米材料应用到各个高科技领域和所有传统工业上的关键技术^[7]。

所谓纳米材料,指的是具有纳米量级 1~100nm 的晶态或非晶态超微粒构成的固体材料^[8]。由于纳米粒子的这种特殊结构,决定了纳米粒子具有特殊的表面效应、体积效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应等性质^[9]。

1.5.1.1 表面效应

粒子直径减小到纳米级,不仅引起表面原子数的迅速增加,而且纳米粒子的比表面积、表面能都会迅速增加。这主要是因为处于表面的原子数较多,表面原子的晶场环境和结合能力内部原子不同所引起的。

众所周知,固体材料的表面原子与内部原子所处的环境是不同的。当材料粒径远大于原子直径时,表面原子可忽略;但当粒径逐渐接近于原子直径时,表面原子的数目及其作用就不能忽略,而且这时晶粒的表面积、表面能和表面结合能等都发生了很大的变化,人们把由此而引起的种种特异效应统称为表面效应。随着纳米材料粒径的减小,表面原子数迅速增加。

1.5.1.2 体积效应

体积效应也叫小尺度效应,当物质体积减小时,将会出现两种情况:一种是物质本身的性质不发生变化,而只有那些与体积密切相关的性质发生变化,如半导体电子自由程变小,磁体的磁区变小等;另一种是物质本身的性质也发生了变化,因为纳米粒子是由有限个原子或分子组成,改变了原来由无数个原子或分子组成的集体属性。当纳米材料的尺寸与传导电子的德布罗意波长相当或更小时,周期性的边界条件将被破坏,磁性、内压、光吸收、热阻、化学活性、催化性及熔点

等与普通晶粒相比都有很大变化，这就是纳米材料的体积效应。

1.5.1.3 量子尺寸效应

能带理论指出，金属费米能级附近的电子能级一般是连续的，但这只有在高温或宏观尺寸下才成立。通常情况下，对于只有有限电子的超微粒子，低温下能级是离散的；对于宏观物体，由于金属原子数目趋近无限，因而电子数也趋近无限，即 $N \rightarrow \infty$ 。这样电子能级之间的能隙 $\delta \rightarrow 0$ ，表现为连续性。当粒子尺寸减小到尺寸幅度时，对于超细金属，由于所含原子数有限， N 值趋小，这样就产生一定的能隙，使连续能级发生分裂，在费米能级附近的电子能级将发生离散现象。这种现象称为量子尺寸效应。对于纳米半导体粒子，其最高占有轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)之间的能隙会明显加宽。这种能隙加宽现象也属于量子尺寸效应。量子尺寸效应会导致纳米粒子的磁、光、声、热、电以及超导电性与宏观特性显著不同。处于分离的量子化能级中的电子的波动性给纳米粒子带来一系列特殊性质，如高的光学非线性，特异的催化和光催化性、强氧化性和还原性等。

1.5.1.4 宏观量子隧道效应

微观粒子具有贯穿势垒能力的效应称为隧道效应。近年来人们发现一些宏观量，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，它们可以穿越宏观体系的势垒而产生变化，故称之为宏观的量子隧道效应。

1.5.2 微波技术在量子点制备方面的研究与应用

1.5.2.1 量子点概述

量子点的全称为半导体量子点(Semiconductor Quantum Dots, 简称量子点)，是由 II-VI 族或 III-V 族元素组成的纳米颗粒，其中研究较多的主要是 CdX ($\text{X}=\text{S}$ 、 Se 、 Te)。半导体量子点是准零维的纳米材料，三维尺寸在 100nm 以下，其物理行为(如光、电性质)与原子相似，被誉为“人造原子”。量子点表面粗糙，直径介于 1-10nm 之间，是由相对少数目的原子与分子组成的纳米级团簇，其性能既不同于块状固体又有别于单一的原子或分子的性质，而是表现出其独特的物理、化学性能。这种性质体现在，通常当材料尺寸减小到能够与其体材料的有效玻尔半径相当或更小时，量子点内的电子、空穴数目急剧的减少，电子结构由原先的准连续的能级分布转变成分立的能级，因此光学行为与一些大分子(如：多环的芳香烃)很相似，可以发射荧光^[10]。随着量子点技术的不断提高，量子点已广泛应用于光电器件，生物医学等领域。

1.5.2.2 量子点的传统制备方法

量子点传统的制备方法主要包括：有机相合成量子点和水相合成量子点。

1993 年，Murray^[11]等人第一次提出使用有机金属法合成量子点，以三辛基氧磷(TOPO)做为有机配体溶剂，二甲基镉作为 $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ 作为反应前驱物，在 250°C ~

300℃高温条件下直接合成高质量的 CdE(E=S,Se,Te)量子点。然而,由于 $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ 在高温下非常容易爆炸,使得这制备方法比较危险。Peng^[12]等人在 2001 年提出使用更加绿色的 CdO 取代 $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$,同样能够制备高质量的量子点,反应温度为 280℃。该方法在实际操作中有几个重要的优点:注射温度可以降低,合成重复性好;最初的成核作用可以延长;并且既不自燃,也不易爆炸。Yu^[13]等人使用非配位性的溶剂十八烯(ODE)合成了一系列单分散的量子点(CdS,InAs,InP,PbSe,ZnSe,ZnS),和 TOPO 相比,这种溶剂相对便宜而且更加绿色。Deng^[14]等人报道了采用长链烷烃(比如石蜡)而不是 TOPO 和 TOP 直接合成闪锌矿晶性的 CdSe 量子点。这一系列的报道,使得量子点油相合成技术更加趋于成熟,并使人们对量子点的认识提高到一个新的层次,为量子点的应用提供了更为妥实的理论基础。

就在 Murray^[11]等人第一次提出使用有机金属法合成量子点同一年,由 Rajh^[15]等人提出了水相制备量子点的方法。该方法以 CdSO_4 做前驱体,以巯基乙酸(RSH)作为稳定配体,合成出了 CdTe 量子点。Rogach^[16]等人使用巯基己醇为稳定剂合成了 HgTe 量子点。室温下 HgTe 的荧光发射光谱的范围为 800nm~1400nm 之间,荧光最大值在 1080nm,量子产率约 48%。

2003 年 Bai^[17]等人在发展了高温水热合成量子点的方法,该方法首先将 CdTe 前驱溶液放入密闭的聚四氟乙烯罐中,在 180℃温度下,合成出了 CdTe 量子点,荧光效率可达到 30%。2005 年, Wang^[18]等人进一步优化了高温水热法制备量子点的条件,制备得到了 CdTe 量子点,量子效率可达到 50%的水溶性,并讨论了量子点在水相中的形成机制。

尽管量子点传统制备方法在技术上有了很大的提高,量子点的制备已趋于绿色、安全等方面,但在制备过程中反应条件仍然苛刻,制备得到量子点价格相对较高,量子效率低(水相制备量子点)等因素,限制了量子点工业化的发展与应用。因此,为了量子点能更好的应用于各领域,寻求廉价、高效、反应条件温和、荧光效率高的荧光量子点制备方法成为研究者关注的焦点。

1.5.2.3 微波辅助技术用于量子点的制备

传统的加热方式类似于油浴加热和水浴加热,通常加热速率比较缓慢,这种加热方式下,容易出现加热不均,从内到外出现温度梯度或出现局部过热。因而,并不是一种有效的将能量传递给反应体系的方式。对于纳米粒子的合成而言,如果加热不均或加热缓慢,容易使纳米粒子在成核过程不均一,导致合成的纳米的尺寸分布变宽。相比之下,微波辐射是一种直接通过微波能量和分子间作用的内部加热方式,它可以直接有效的将能量传递给反应体系,且整个样品温度保持均一^[19]。

微波作为一种新型的加热方式,能显著改变化学反应速率,因此,国内外从有机合成到无机合成,从液相反应到固相反应,从室温合成到高温高压合成,从

聚合反应到解聚反应等都做了大量的报道，在化学合成领域已展现出广阔的发展前景，尤其在纳米材料的制备方面尤为突出。

微波微波辐射是一种有效的合成量子点的方法。一些研究结果表明，相比较传统的水热反应，微波辐射法可以更快、更简单、更有效^[20]。2002年，由Kotov^[21]研究小组第一次用微波方法在有机相中制备得到CdS量子点。2005年，Strouse^[22]等人于采用微波方法在有机相中制备得到了CdSe量子点，荧光量子效率为68%，同时还对微波方法制备量子点的机理做了一定的讨论。上海交大Ren^[23]等人采用微波方法，在较短时间内(=45分钟)、较低温度下(100℃-160℃)合成出从绿色到近红外一系列尺寸的CdTe量子点，量子点效率为40-60%的水溶性。2006年Ren^[24]小组采用微波辐射法又合成出了ZnSe(S)量子点，量子产率最高可达17%。2007年，He^[25]等人采用微波辐射法，进一步优化反应条件，合成出了CdTe量子点，其量子产率可达82%，经光活化后高达98%。可见，微波辐射法是一种制备高量子产率荧光量子点的有效的方法。

1.5.3 微波技术在银纳米材料合成方面的研究与应用

1.5.3.1 概述

银是一种重要的贵金属，具有良好的传热导电性、反光性、催化性能，抗菌性能等，同时银又是一种较为廉价的金属，因而被广泛应用于感光材料、开发高效催化剂、生物医药复合材料、日用等领域。银纳米材料是一种新兴的功能材料，具有很高的比表面积和表面活性，目前主要应用集中在：(1)开发新型纳米材料，主要包括开发高效的催化材料^[26]，低温超导材料等；(2)用于纳米传感器的基础构件，主要应用于构建生物传感器^[27,28]；(3)纳米电子器件，比如开发导电银原子开关^[29,30]等。

同半导体材料(如量子点)一样，尺寸、形貌、组成、结晶度、结构等因素决定了银纳米材料的性能^[31]，因此，这对于银纳米材料的制备方法就显得尤为重要。目前银纳米材料的制备方法主要分为：化学制备法、物理法、生物法。其中，化学制备法主要分为以下几类：(1)化学还原法；(2)电化学法；(3)模板法；(4)光化学合成法。

下面简要综述银纳米材料的化学制备方法及应用：

(1) 化学还原法

化学还原法一般是指在液相条件下，用还原剂还原银的化合物制备纳米银材料的方法。该法的优势在于能在较短的时间内生产大量的纳米粒子，并且可对粒子的尺寸分布进行较好的控制。该法是在溶液中加入分散剂，以水合肼、硼氢化钠、次亚磷酸钠、葡萄糖、抗坏血酸、双氧水等作还原剂还原银的化合物。反应中，分散剂可控制反应的过程，降低银粒子的表面活性，从而控制生成的银微粒

在纳米数量级^[32]。化学还原法因为所需实验条件简单、成本低、节能且制备的粒径小、分布均匀、有良好分散性等优点而得到很好应用^[33]。2002年, Xia^[34]小组利用多元醇还原法以硝酸银作为种子, 乙二醇作为溶剂和还原剂, 聚乙烯吡咯烷酮作为保护剂合成出了银纳米方块, 并以银纳米方块为模板, 用氯金酸还原得到金包银的纳米盒子。如下图所示:

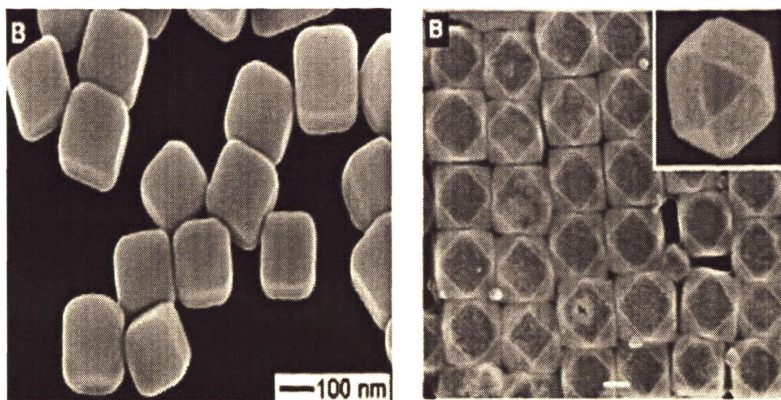


图 1.2 SEM 下银纳米方块和金包银纳米盒子图片

(2) 电化学法

根据电化学原理, 在溶液中产生自由电子, 为 Ag^+ 的还原提供了条件, 该法具有方法简单、快速、无污染等优点, 是一种有效合成纳米材料的手段。但在电解 AgNO_3 水溶液时, 如果未加入一定量配位剂, 则不能形成纳米银。配位剂的存在与否对纳米粒子的形成非常关键, 使用不同的配位剂, 制备的纳米银的形貌也不一样, 可以实现对银纳米材料的尺寸和形貌的控制。由于有机配体的存在, 控制了溶液中游离 Ag^+ 的浓度, 因而间接控制了 Ag^+ 在电极上还原的速度, 从而达到控制银纳米粒子大小的目的^[35]。Yoseph^[36]小组利用电化学法, 以 DNA 为模板合成出了直径 100nm, 12 μm 长的银纳米线。

(3) 模板法

模板法是指基于外加模板, 通过纳米孔道限制作用使纳米材料复制模板孔道进行制备的一种方法。用于制备纳米线与纳米棒的模板有阳极氧化铝(AAO)、纳米管、介孔 SiO_2 、DNA、表面活性剂如 PVP、AOT 及 CTAB 等。表面活性剂在制备纳米银过程中既作模板也作为包覆剂, 主要应用于化学法及微乳液法中, 是一种软模板, 与 AAO 等硬模板有明显不同^[32]。Wei 等^[37]发现, 利用 DNA 为模板, 不同形貌银纳米材料(纳米球、纳米棒及纳米线)可以通过控制 DNA 网状结构的网孔大小来合成, 纳米颗粒的直径以及纳米线的长径比可通过调节 DNA 浓度与还原时间来控制。

(4) 光化学合成法

光诱导法制备纳米银时, 紫外光的照射使溶液产生水化电子(e_{aq}^-)和还原性的自由基团, e_{aq}^- 和自由基可将溶液中的 Ag^+ 还原为 Ag , 在均匀搅拌下, 整个反应是

在均相中首先产生较少的 Ag 晶核, Ag 晶核再逐渐被后继还原的 Ag 沉积形成类原子团簇, 颗粒极其均匀。因此, 光照条件下制备出的银溶胶具有高度分散性的胶体银^[38]。2003 年, Mirkin^[39]小组将球形银晶种通过光诱导转变为具有规则形状的纳米三角柱, 他们在实验中发现, 银纳米三角柱的边长取决于辐射光束的波长, 通过不同波长的双光束照射, 可得到不同变长的银纳米三角柱。如下图所示:

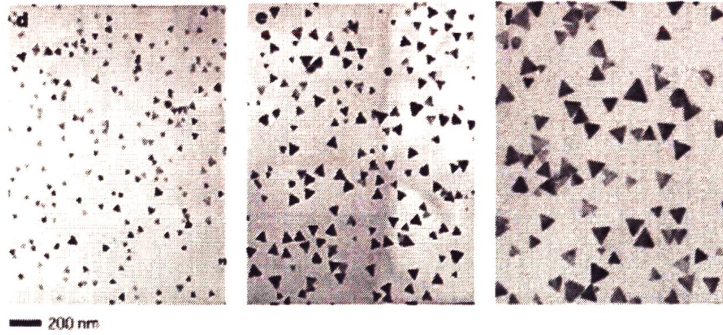


图 1.3 TEM 下平均变长为(d) 38 ± 7 nm,(e) 72 ± 8 nm,(f) 120 ± 14 nm 银纳米三角柱图片

1.5.3.2 微波技术用于银纳米材料的合成与应用

如同微波辅助合成荧光量子点一样, 微波辅助技术同样也是一种有效合成银纳米材料的方法。理论上, 在微波辐射下, 银纳米晶粒能够快速成核, 因此, 在很短的时间内就可以得到不同形貌的银纳米材料。

2002 年, He^[40]等人利用微波辐射法, 以硝酸银为前驱体, 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为保护剂, 在 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中, 合成出了银纳米棱柱, 并发现有机溶剂能够显著影响银纳米棱柱的形貌。Tsuji^[41]等人用乙二醇还原硝酸银, 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为保护剂, 同时加入铂(Pt)晶种, 经微波辐射后得到纳米线、纳米棒、纳米球、纳米薄片等的混合物。Zhu^[42]等人以氧化银作为前驱体, 1,2-乙二硫醇为溶剂和还原剂, 在微波辐射下, 合成出了银纳米线。

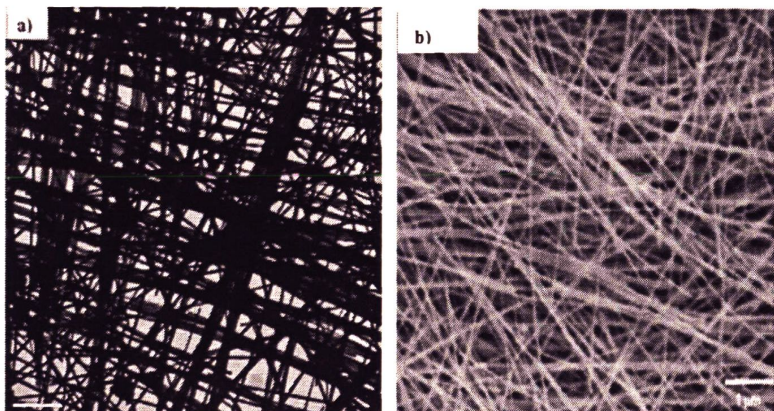


图 1.4 a) TEM, b) SEM 下银纳米线图片

2007 年, Gou 等人^[43], 以硝酸银和氯化钠为原料, 在乙二醇溶液中, 采用微波辅助法, 快速简便的合成了尺寸均一, 且在分离后样品产率最高可达到 95% 的银纳米线, 实验结果表明, 微波功率, 微波反应时间, NaCl:AgNO₃ 摩尔比的影响

是银纳米线形成的关键的因素。同时,指出与传统的制备方法相比较,微波辅助法不仅能够加速反应,而且电磁波与溶液的相互作用能够抑制银原子在线末端的生长,从而更多的形成银纳米线,如图 1.4 所示。

至今,关于微波辅助合成不同形貌银纳米材料的报道不是很多,由于微波辐射对银纳米粒子晶种生长影响机理研究尚不清楚,不能很好的控制银纳米粒子晶种各向异性生长得到尺寸均一、高产率的不同形貌银纳米材料。因此,寻求一套成熟的微波辅助合成银纳米材料的方法以及研究微波辐射对晶种生长影响的机理成为科研工作者亟待解决的问题。

1.5.4 微波用于无皂乳液聚合制备功能纳米颗粒方面的研究与应用

1.5.4.1 无皂乳液聚合发展及应用

乳液聚合技术萌芽于 20 世纪早期,30 年代见于工业生产至今乳液聚合已应用于高分子科学、生物学等重要领域^[44]。传统乳液聚合的产物中残留有乳化剂,导致高分子材料的耐水性及其表面光泽性下降。另一方面,乳化剂造成的环境污染也日益引起人们的关注。人们试图用少量乳化剂或不加乳化剂的方法进行乳液聚合,由此产生了无皂液聚合(Emulsifier-free Emulsion Polymerization, EFEP)^[45]。

无皂乳液聚合是在传统乳液聚合的基础上发展起来的一项聚合反应新技术,它是指在反应过程中完全不加或仅加入微量乳化剂(其浓度小于临界胶束浓度 CMC)的乳液聚合过程。不加常规的乳化剂可以得到表面洁净、单分散的乳胶粒,同时消除了乳化剂对环境的污染。无皂乳液聚合克服了传统乳液聚合的弊端,可以通过粒子设计使粒子表面带有各种功能基团,广泛用于生物、医学、化工等领域。因此,无皂乳液聚合越来越得到人们的关注^[46]。

1.5.4.2 无皂乳液聚合反应机理

关于无皂乳液聚合反应机理,很多研究者提出了多种无皂乳液聚合的成核机理,如齐聚物胶束成核机理、均相成核机理、母体粒子凝聚成核机理等。目前,被人们广泛接受的是前两种机理。

(1) 齐聚物胶束成核机理:

Goodwall 等^[47]人使用过硫酸钾作为引发剂,引发苯乙烯无皂乳液聚合得到胶粒。同时提出了齐聚物胶束成核机理。该理论认为,在聚合反应初期,水相生成大量的齐聚物疏水链段,而链的另一端带有亲水性的引发剂碎片- SO_4^{2-} 基团,使齐聚物本身具有了表面活性剂的性质。当这些齐聚物浓度达到临界胶束浓度时,彼此之间聚集形成齐聚物增溶胶束,最后在该胶束内引发反应而成核得到胶粒。

(2) 均相成核机理

该理论主要观点是聚合反应过程是在水相中进行的,引发剂在水溶液中分解产生自由基,引发溶液中的单体分子聚合形成自由基活性链,此阶段为链增长阶

段，随着链增长阶段的进行，自由基活性链的自由度也逐渐增大，当自由基链增长到或超过临界链长时，发生自身缠结，形成初始乳胶粒子，由于初始乳胶粒子极不稳定，相互间聚集以形成稳定的乳胶粒子。同时，乳胶粒子被单体溶胀，继续进行聚合反应。

1.5.4.3 微波技术在无皂乳液聚合纳米颗粒中的应用

胡晓熙等^[48]人在微波辐射条件下，将苯乙烯(St)和 N-异丙基丙烯酰胺进行无皂乳液聚合，结果表明所制备的纳米颗粒粒径小于 150nm，具有很好的分散性和均一的尺寸分布。利用透射电子显微镜 (TEM)观察微球形态及粒径。并通过动态激光光散射粒度仪(PCS)考察了纳米颗粒的热敏性，微球粒径随温度发生变化。

1997 年，Wu^[49]小组硫酸钾作为引发剂，在微波辐射条件下，引发苯乙烯进行无皂乳液聚合得到单分散的稳定纳米颗粒，并比较了在微波辐射和传统加热条件下，纳米颗粒水力半径分布。如下图所示：

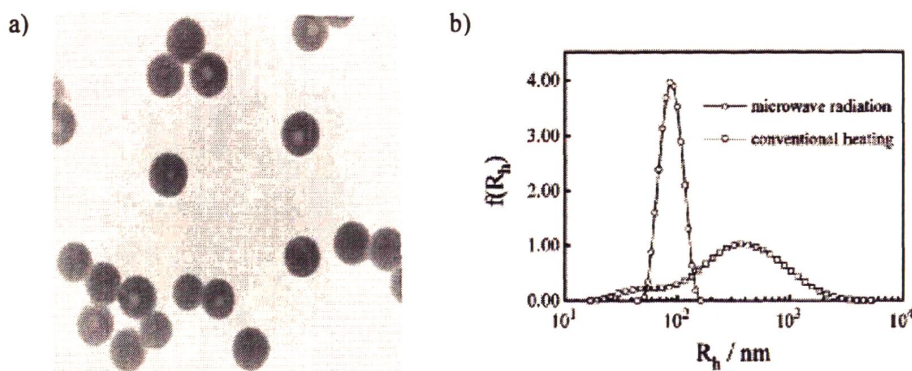


图 1.5 a) 苯乙烯 TEM 图片；b) 微波辐射和传统加热条件下纳米颗粒水力半径分布

Ngai 等^[50]人以过硫酸钾作为引发剂，在微波辐射条件下，在丙酮和水的混合溶液中，引发苯乙烯进行无皂乳液聚合得到单分散的稳定纳米颗粒，如下图所示。并考察了不同反应时间、不同引发剂和单体的浓度、苯乙烯单体与引发剂的比率等条件下纳米颗粒粒径的变化规律。

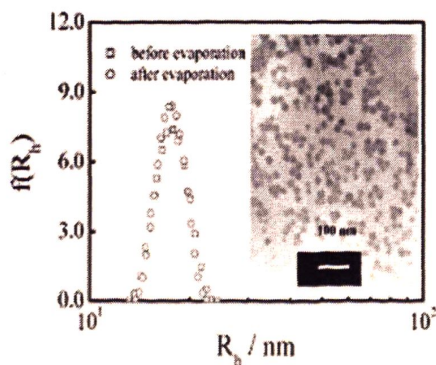


图 1.6 苯乙烯纳米颗粒水力半径分布及 TEM 图片

陈杰等^[51]人采用不含乳化剂的无皂乳液聚合,在微波辐射条件下,制备了聚氰基丙烯酸正丁酯(PBCA)微球。研究表明,与常规无皂乳液聚合相比较,微波作用下的无皂乳液聚合反应时间缩短,得到的 PBCA 微球粒径更小,分散性更好。

综上,微波技术用于无皂乳液聚合能够显著提高反应速率,提高粒子的稳定性和分散性,同时能够降低乳胶粒子的粒径,这就为乳胶粒子更好的应用于各领域提供了广阔的前景。

1.6 本课题研究内容、目的和意义

1.6.1 本课题研究的目的是和意义

传统加热制备纳米颗粒的方法由于反应条件苛刻,需要无水、无氧、反应温度高、反应时间长等条件严重限制了纳米颗粒工业化应用的进程。

目前,关于微波技术用于合成无机纳米材料的方法和机理尚不成熟,比如银纳米材料的合成,大部分报道中,制备得到的银纳米颗粒为球形,或者是不同形貌银纳米颗粒的混合体,这为研究单一形貌银纳米颗粒的性能及应用起到了很大的限制作用,同时也为研究微波辐射对银纳米晶种生长影响的机理设定了障碍。因此,微波辐射用于制备得到高产率的单一形貌纳米颗粒的方法显得尤为重要。

荧光量子点同目前广泛使用的有机染料(如罗丹明)相比,具有激发谱宽、发射谱窄、光化学性能稳定等优点。因此,量子点用于生物标记将会有很大的发展潜力,在生物医学领域将带来极大的突破。我们组^[52]在荧光量子点研究中,提出了一种廉价、绿色制备量子点方法,制备得到的量子点具有很强的荧光强度和较高的量子产率,这无疑对量子点大规模的工业化生产奠定了良好的基础。为此,我们在此基础上提出量子点微波制备方法,这对于深入研究量子点及其应用具有重要的意义。

本课题研究的目的是意义:克服目前传统方法制备纳米颗粒、纳米晶技术不足,提出一种快速、节能、有效的微波辐射法制备纳米颗粒的方法,这将对推动纳米材料在各领域的应用与发展起着至关重要的作用。

1.6.2 本课题研究内容

本论文主要涉及三方面内容,采用微波液相加热合成技术,

(1) 克服传统技术的不足,使用微波辅助仪,在低温条件下(50℃~140℃)制备一系列环境友好型多功能荧光量子点,考察不同条件下量子点光学性能的变化规律;

(2) 采用微波辅助法,以硝酸银作为前驱体,乙二醇为还原剂,聚乙烯吡咯烷酮为保护剂,快速合成银纳米立方体。同时,探讨不同条件下各因素对银纳米方

块晶种生长的影响；

(3) 采用微波辐射法，以苯乙烯和异丙烯酰胺为聚合单元，以二乙烯苯(DVB)作为交联剂，以过硫酸铵(APS)作为引发剂快速聚合得到温敏性纳米颗粒，并在各条件下，对纳米颗粒尺寸的变化做了深入的研究。

第2章 微波辅助合成 CdSe 量子点

2.1 引言

元素周期表中的 II-VI 族, III-V 族元素之间能形成性能优良的半导体材料, CdSe 即是其中之一。由于传统制备 CdSe 量子点的方法存在诸多问题, 比如反应条件苛刻, 需要无水、无氧、高温(300℃)等条件, 同时反应中需要使用 TOPO, TOP 等试剂, 合成成本高, 毒性大。因此, 大规模、工业化制备 CdSe 纳米晶还存在的许多的困难, 制约了 CdSe 量子点的实际应用。

在本章中, 我们使用微波辅助仪, 以氧化镉、硒粉为前驱体, 油酸作为稳定配体, 0#柴油为溶剂, 甘油作为体系良好的传热介质和凝胶形成的重要反应物, 在低温条件下(50℃~140℃)制备一系列环境友好型多功能荧光量子点, 通过优化反应条件, 单因素考察了 CdSe 量子点光学性能的变化规律。

2.2 实验部分

2.2.1 量子点表征

本论文采用紫外可见分光光度计、荧光分光光度计、透射电镜(TEM)、X 射线衍射(XRD)对量子点进行了表征。

2.2.1.1 紫外可见分光光度计

物质的吸收光谱本质上就是物质中的分子和原子吸收了入射光中的某些特定波长的光能量, 相应地发生了分子振动能级跃迁和电子能级跃迁的结果。由于各种物质具有各自不同的分子、原子和不同的分子空间结构, 其吸收光能量的情况也就不会相同, 因此, 每种物质就有其特有的、固定的吸收光谱曲线, 可根据吸收光谱上的某些特征波长处的吸光度的高低判别或测定该物质的含量, 这就是分光光度定性和定量分析的基础。分光光度分析就是根据物质的吸收光谱研究物质的成分、结构和物质间相互作用的有效手段。

紫外可见分光光度法的定量分析基础是朗伯-比尔(Lambert-Beer)定律。即物质在一定浓度的吸光度与它的吸收介质的厚度呈正比^[53]。

2.2.1.2 荧光分光光度计

物质荧光的产生是由在通常状况下处于基态的物质分子吸收激发光后变为激发态, 这些处于激发态的分子是不稳定的, 在返回基态的过程中将一部分的能量又以光的形式放出, 从而产生荧光。

不同物质由于分子结构的不同, 其激发态能级的分布具有各自不同的特征, 这种特征反映在荧光上表现为各种物质都有其特征荧光激发和发射光谱, 因此可以

用荧光激发和发射光谱的不同来定性地进行物质的鉴定。

在溶液中，当荧光物质的浓度较低时,其荧光强度与该物质的浓度通常有良好的正比关系,即 $IF=KC$,利用这种关系可以进行荧光物质的定量分析,与紫外-可见分光光度法类似，荧光分析通常也采用标准曲线法进行^[54]。

2.2.1.3 透射电镜（TEM）

透射电子显微镜主要由电子光学系统、真空系统、电源系统(包括高压系统)、附件系统组成。电子光学系统一般就是指镜筒。从上到下依次为电子枪、聚光镜、样品台、物镜、中间镜、投影镜、荧光屏、照相室。

TEM 是利用电子，一般是利用电子透镜聚焦的电子束，形成放大倍数很高的物体图像的设备。由于电子的德布罗意波波长比光波短几个量级，所以电镜具有高分辨成像的能力。透射电子显微镜是把经加速和聚集的电子束投射到非常薄的样品上，电子与样品中的原子碰撞而改变方向，从而产生立体角散射。散射角的大小与样品的密度、厚度相关，因此可以形成明暗不同的影像。通常，透射电子显微镜的分辨率为 0.1~0.2nm，放大倍数为几万~百万倍。透射电镜 (TEM)样品必须制成电子能穿透的，厚度为 100~2000 埃的薄膜。成像方式与光学生物显微镜相似，只是以电子透镜代替玻璃透镜。放大后的电子像在荧光屏上显示出来^[55]。

2.2.1.4 X 射线衍射（XRD）

各种元素的核外电子轨道位能互不相同，因此，受激发后发出的 X 射线光子能量互不相同，即每种元素发射该元素原子所特有能量的 X 射线，代表了该元素的特征，因此称作元素的特征 X 射线。每种元素的特征 X 射线具有其特定的波长，检测到此种波长的 X 射线，即可以确定物质样品中该元素的存在。

由于不同元素特征 X 射线的波长不同，根据布拉格公式采用晶体衍射技术即可将不同波长的 X 射线分光，此种分光方法称为波长色散法。

布拉格公式： $2d\sin\theta=n\lambda$ ，上式中 d 为分光晶体的晶面间距， θ 为衍射角， λ 为波长，n 为衍射级数^[56]。

2.2.2 实验材料、仪器与方法

2.2.2.1 试剂与药品

表 2.1 实验原料与试剂

名称	规格型号	公司产地
油酸	AR	Aldrich
氧化镉	AR	天津工业大学精细化工
硒	AR	天津市化学试剂研究所
柴油	0#	中国石化
甘油	AR	天津大茂化学试剂厂
正己烷	AR	天津大茂化学试剂厂
丙酮	AR	天津大茂化学试剂厂

2.2.2.2 实验仪器

表 2.2 实验仪器

名称	型号	公司产地
微波合成仪器	MAS-I	上海新仪微波化学科技有限公司
紫外分光光度计	UV2300	上海天美科学仪器有限公司
荧光分光光度计	F-2500	日本日立
超纯水装置	Millipore	密理博上海贸易有限公司
离心机	TGW16	长沙英泰仪器有限公司

2.2.2.3 CdSe 量子点的制备

本课题的研究重点在于通过优化各种反应条件(温度、硒与镉的比例、不同的反应时间、油酸的量、甘油的量),在微波辅助作用下,单因素考察 CdSe 量子点荧光的强弱,从而合成具有高量子产率的 CdSe 量子点。

主要合成方法如下:

- a. 用氧化镉(CdO)作为镉源,在 180℃左右溶于油酸和柴油的混合溶液中,使氧化镉与油酸的摩尔比为 1:1.5~1:8,氧化镉在所述混合溶液中的浓度为 10mg/mL~15mg/mL,得到镉前体溶液;
- b. 用硒粉作为硒源,将所述硒源在温度为 140℃左右溶入由丙三醇和溶剂 A 组成的混合溶剂中,硒粉在溶剂 A 中的浓度为 1mg/mL~15 mg/mL,得硒 Se 前体溶液;
- c. 将所述镉前体溶液注入到硒前体溶液中,并将混合液冷却至 40℃左右,其中氧化镉与硒粉摩尔比为 1:1~6:1,镉前体溶液和硒前体溶液的摩尔浓度比为 2:1,镉前体溶液与硒前体溶液的体积比为 1:2;在微波合成仪中,50℃~140℃下进行混合反应,反应时间为 1s~20min,即得含有硒化镉量子点的反应后溶液;
- d. 向所述反应后溶液中加入丙酮或乙醇,静置使 CdSe 量子点形成絮状沉淀,离心,去掉上层液后将流体状的硒化镉沉淀溶解在正己烷中,再次离心后去掉下层沉淀,得到均匀分散在正己烷的硒化镉量子点。

基本反应条件:氧化镉 (0.6 mmol, 76.8 mg); 硒粉(0.15 mmol, 14.4 mg); 油酸 (1.2 mmol, 0.4 mL) ; 柴油(0#): 10 mL; 甘油: 5 mL; 微波功率: 800W

2.3 结果与讨论

2.3.1 温度对 CdSe 量子点光学性能的影响

在上述基本反应条件下,分别设置不同微波反应温度为 50℃~140℃进行反应,考察所生成量子点荧光强度。

图 2.1 中描述了 CdSe 量子点的紫外吸收光谱和荧光光谱在不同微波反应温度

下的变化趋势(均做了归一化处理)。从图中我们可以看出,随着微波反应温度的升高,CdSe 量子点的紫外吸收峰和荧光发射峰位置逐渐红移,这表明量子尺寸随着反应温度的升高而增大。同时,在图 2.2 中我们还发现,当反应温度高于 110℃时,CdSe 量子点的荧光逐渐减弱,并在温度为 150℃时没有了荧光,这说明在该配比下,CdSe 量子点的最佳反应温度在 80℃~110℃之间,还说明了高温(>140℃)不利于微波量子点的生成。这是因为在 50℃时,CdSe 晶核形成速度较为缓慢,进而影响了晶核的生长速度,致使表面缺陷比较多,故荧光强度较低,随着反应温度的提高,由于甘油的存在,更加加快了体系内分子运动的速度,促使 CdSe 晶核在很短的时间内形成并快速生长,表面缺陷减少,当温度为 90℃时荧光强度达到最大值。在微波反应温度为 150℃时,晶核瞬间形成并无规则的生长,对应相同的反应时间,此时量子点进入老化过程,造成晶核表面存在大量的缺陷,导致荧光消失。

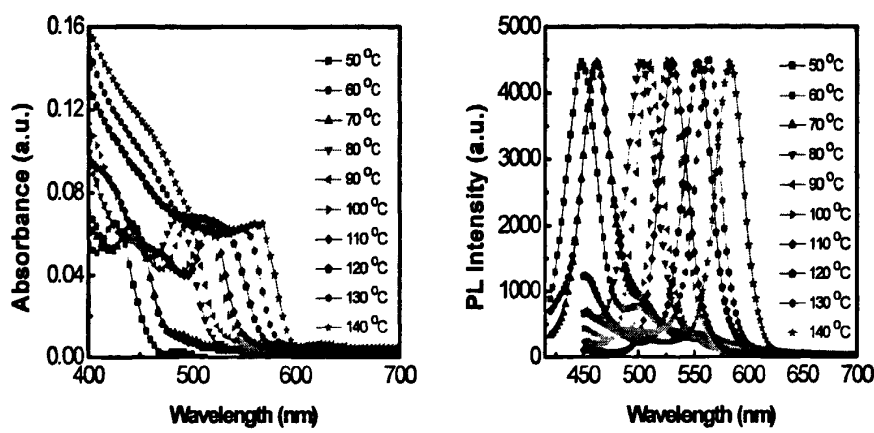


图 2.1 CdSe量子点在不同温度下紫外吸收光谱和荧光光谱

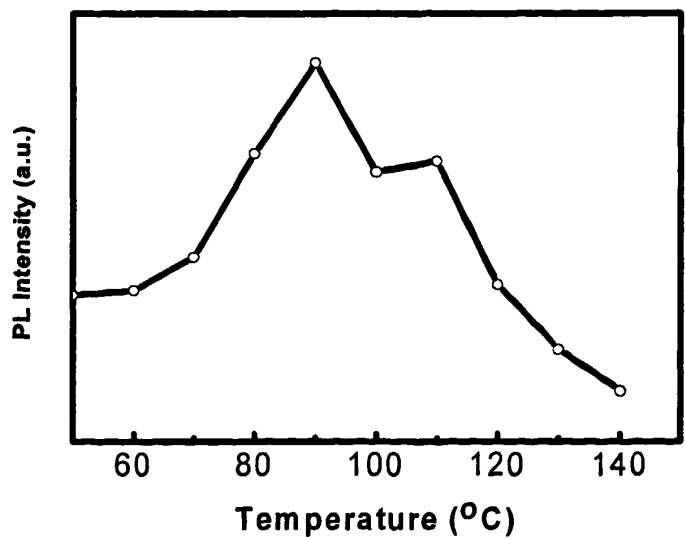


图 2.2 CdSe 量子点荧光强度随温度变化趋势

2.3.2 反应时间对 CdSe 量子点光学性能的影响

在基本反应条件下，反应温度 110℃，分别设置反应时间为 1、1.5、2、3、4 min 进行反应，考察所生成 CdSe 量子点光学性能的变化。

制备均一单分散性的胶体包括成核以及在成核表面的生长，以此来达到控制胶体粒径的目的。同时，胶体的形成还会经历第二个过程，被称之为 Ostwald 熟化阶段。胶体量子点的生成同样也经历成核以及在核基础上的生长，最后随着反应时间的推移进入奥式熟化阶段，在熟化过程中，小颗粒的胶体量子点的高表面自由能会促进其溶解，并又重新凝结在大的胶体纳米晶体上，使得量子点的平均半径的增大，但是，这种尺寸的增大是以减少量子点数量为代价的^[57,58]。一般来说，量子点进入奥式熟化阶段以后，量子点表面缺陷开始增多，最后导致量子点荧光强度降低直至淬灭。

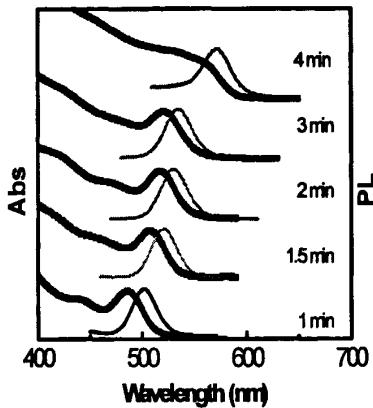


图 2.3 CdSe 量子点在不同反应时间下的紫外吸收光谱和荧光发射光谱

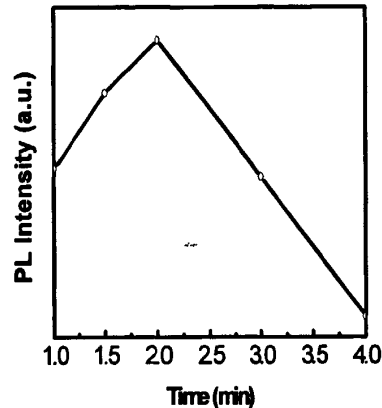


图 2.4 CdSe 量子点荧光强度随反应时间变化趋势

在图2.3中我们看到，随着反应时间的延长，CdSe量子点的紫外吸收峰和荧光发射峰位置逐渐红移，这表明量子尺寸随着反应时间的延长也是增大的，同时，在反应开始前两分钟所制备得到的量子点发射峰半峰宽小于30nm，峰形均匀对称，表明CdSe量子点单分散性很好。图2.4中，描述了CdSe量子点荧光强度随反应时间变化趋势，随着反应时间的延长CdSe量子点的荧光逐渐增强并在2分钟时达到最大，继续延长加热时间，量子点发射峰半峰宽逐渐变宽，变得不对称，4分钟时半峰宽为33.5 nm，并且在反应3 min以后CdSe量子点的荧光迅速下降，说明量子点在反应3 min以后进入奥式熟化生长阶段，尺寸不再保持单一均匀，其表面缺陷增多，导致荧光强度急剧下降直至淬灭。

2.3.3 油酸配体对 CdSe 量子点光学性能的影响

保持其他条件不变，分别按 Cd/Se/Oleic acid 摩尔比为 4:1:6、4:1:8、4:1:16、4:1:24、4:1:32 比例进行反应，考察所生成 CdSe 量子点光学性能的变化。

油酸在溶液中起两方面的作用：一是与 CdO 反应生成 $\text{Cd}(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO})_2$ 前驱体；二是作为表面配体稳定合成的量子点。在图 2.5 中，我们可以观察到，当油酸加入量小于 Cd 加入量的 2 倍当量时，CdSe 量子点的紫外吸收峰和荧光发射峰位置呈红移趋势；当油酸加入量大于 Cd 加入量的 2 倍当量时，则 CdSe 量子点的紫外吸收峰和荧光发射峰位置逐渐蓝移。图 2.6 结果表明，在油酸加入量为 1.2mmol(即 Cd 加入量的 2 倍当量)时，CdSe 量子点荧光强度达到最佳。随着油酸加入量的增加，CdSe 量子点的荧光强度呈下降趋势。这些现象可以解释为，当油酸加入量小于 Cd 加入量的 2 倍当量时，Cd 过量，这时没有足够的油酸分子与其结合，这样就没有足够的离子态的 Cd^{2+} 或原子态的 Cd 形成，在注入 Se 前体后，导致 CdSe 晶核的形成速度很慢，同时也会影响晶核的生长速度，因此，经过相同生长时间 Cd/Se/Oleic acid 摩尔比为 4:1:6 时量子点的粒径要低于 Cd/Se/Oleic acid 摩尔比为 4:1:8 时的粒径，故 CdSe 量子点的紫外吸收峰和荧光发射峰位置随油酸加入量的增加呈红移趋势。同时，在配体油酸不充足的情况下，起不到稳定生成量子点的作用，此时量子点的表面包覆率随粒径的增大而逐渐降低，导致表面缺陷的增多，因此荧光强度较低。当油酸加入量大于 Cd 加入量的 2 倍当量时，油酸的过量会导致 CdSe 量子点在成核后发生老化过程，使得量子点荧光强度呈下降趋势。此外，油酸的过量提高了量子点晶核的生长速度，从而降低了量子点粒径的可控性。

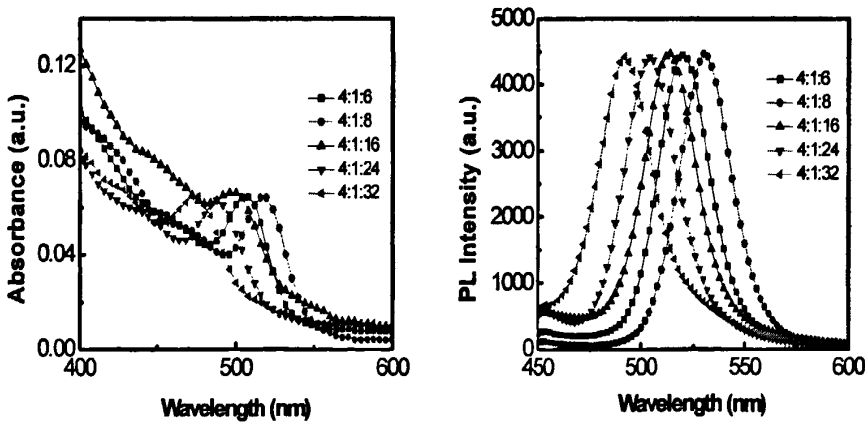


图2.5 CdSe在不同油酸加入量下的紫外吸收光谱和荧光发射光谱

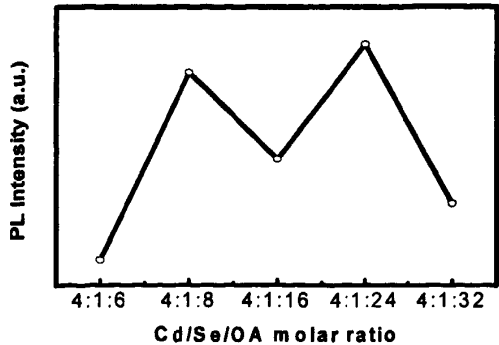


图2.6 CdSe量子点荧光强度随油酸加入量变化趋势

2.3.4 Cd 与 Se 的比例对 CdSe 量子点光学性能的影响

保持 CdO 和油酸的比例不变, 改变 Se 的量, 其它条件保持不变, 在 110℃下, 考察所生成量子点荧光强度的变化。

Cd、Se 比例对 CdSe 量子点荧光强弱和半峰宽的影响起着决定性的作用。从图 2.7 和图 2.8 中, 我们可以清楚的看到, 随着 Cd、Se 比例的增加, CdSe 量子点的荧光逐渐增强, 在 Cd、Se 比例为 6:1 时, 荧光强度达到最大。当 Cd/Se<1 时, 如图所示, 所得生成的量子点荧光性质较差, 半峰宽较宽。随着 Cd 比例的增大, 半峰宽逐渐减小, 并在 Cd、Se 比例为 6:1 时半峰宽只有 28nm, 这与文献报道的结果一致, 同时, 在 Cd/Se>1 时, 成核速率明显增大, 并能够产生更多的晶核和更小的纳米晶体, 所以荧光强度逐渐增强。

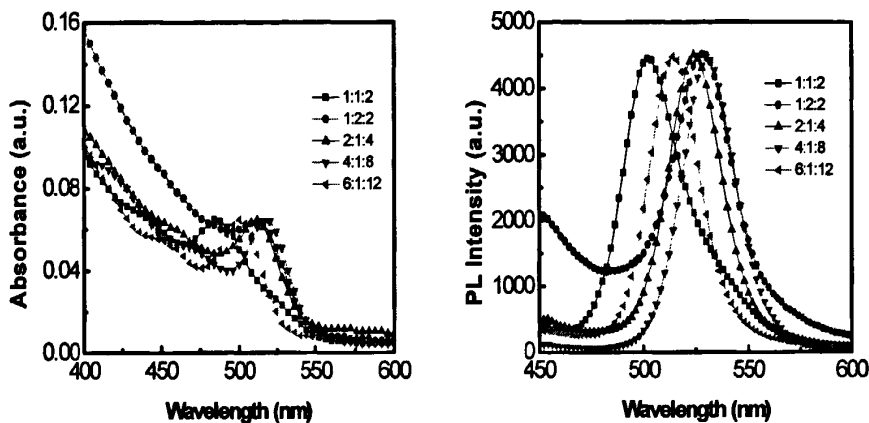


图2.7 CdSe量子点在不同Cd、Se比例下的紫外吸收光谱和荧光发射光谱

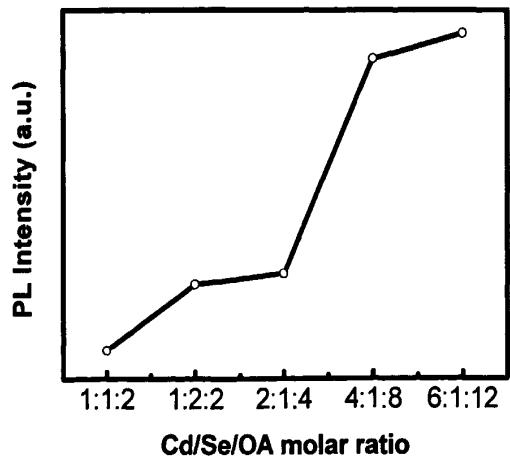


图2.8 不同Cd/Se比例下CdSe量子点荧光强度变化趋势

2.3.5 甘油量对 CdSe 量子点光学性能的影响

在基本反应条件下, 微波反应温度为 110℃, 分别设置投入甘油的量为 3、5、10、15、20 mL 进行反应, 考察所生成量子点荧光强度变化。

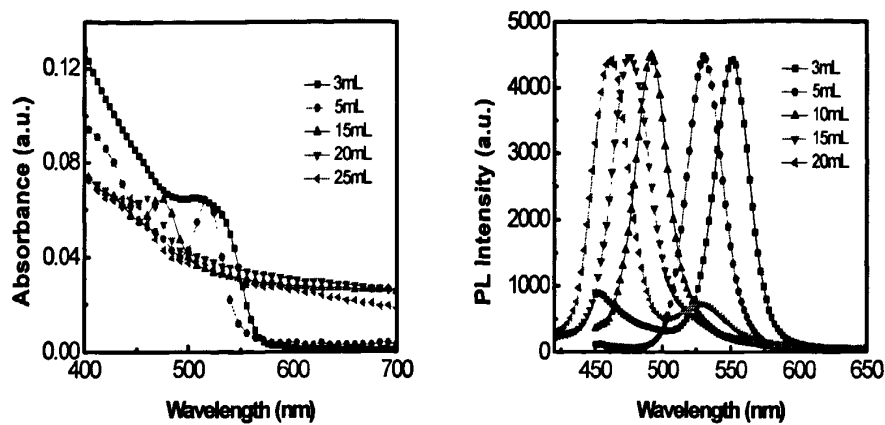


图 2.9 CdSe 量子点在不同甘油加入量下的紫外吸收光谱和荧光发射光谱

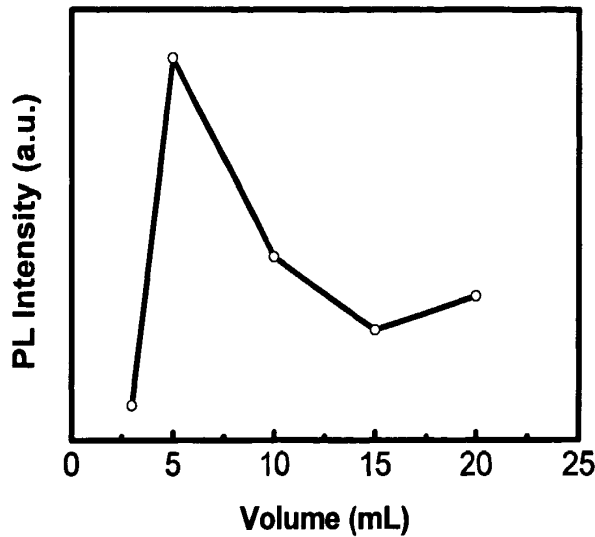


图2.10 CdSe量子点荧光强度随甘油加入量变化趋势

图 2.9 中，随着甘油量的增加，CdSe 量子点的紫外吸收峰和荧光发射峰位置逐渐蓝移，这表明量子尺寸随着丙三醇加入量的增加而减小。从图 2.10 中我们可以看出，当加入甘油的量为 5mL 时，CdSe 量子点的荧光达到最强，随着甘油量的继续增加，CdSe 量子点的荧光呈下降趋势。同时，我们发现在甘油加入量为 20 mL 时，CdSe 量子点开始出现长波长拖尾现象。这说明了甘油作为体系传热介质的同时也对 CdSe 量子点荧光强弱以及量子尺寸的影响起着重要的作用。随着甘油量的增大，反应体系内分子运动速度加快，量子点成核速度明显加快，容易产生更小的纳米晶体，经过成核生长容易得到小尺寸的量子点，即 CdSe 量子点的尺寸随甘油量的增加而减小。当甘油量不足<5mL 时，成核速率相对较慢，在相同的反应时间生长得到的晶体数量较少，导致荧光不强；当甘油量过量>5mL 时，反应体系速率明显加快，相对于相同的反应时间，量子点提前进入老化阶段，导致荧光呈现下降的趋势。

2.3.6 CdSe 量子点荧光表征和 TEM 表征

通过一系列条件的优化，我们在微波辅助合成仪中合成了具有高量子产率且稳定性好的 CdSe 量子点。

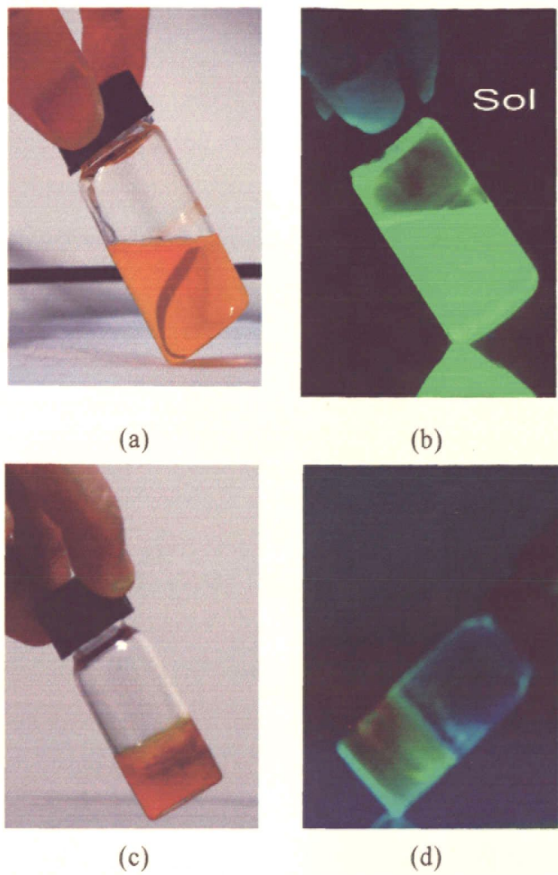


图 2.11 CdSe 量子点凝胶在可见光和紫外光下的照片

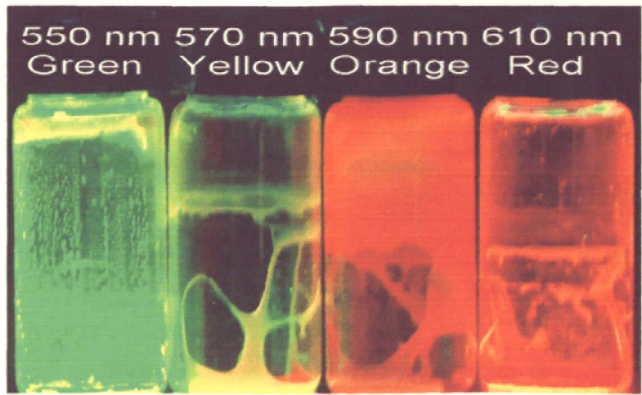


图 2.12 CdSe 量子点不同发射波长下的紫外照射照片

图 2.11 描述了在 418 体系($\text{Cd}:\text{Se}:\text{Oleic acid} = 4:1:8$)中,微波反应温度 110°C ,反应时间为 2 分钟条件下, CdSe 量子点在可见光和紫外光下的照片。从图中我们可以清楚的看到,经丙酮纯化后量子点分散在正己烷中,如图(a)、(b)所示,在分散初期量子点在可见光和紫外灯下处于良好的流动状态,并在紫外灯下具有很强

的荧光，随着时间的推移，溶剂慢慢挥发，如图(c)、(d)所示，量子点内部开始慢慢收缩，固化成凝胶。关于微波量子点凝胶是如何形成的以及它的形成机理是什么，目前我们尚不清楚，有待于我们进一步去深入的研究。

我们通过优化反应条件，合成出了一系列荧光量子点，在实验中我们发现，制备得到的 CdSe 量子点具有很强的荧光强度。同时，我们考察了，在 418 体系(Cd: Oleic acid: Se= 4:1:8)中，微波反应温度 110℃，反应时间为 2 分钟条件下，流动态的 CdSe 量子点和在形成凝胶以后在常温下放置六个月的 CdSe 量子点荧光强度以及半峰宽的变化，发现 CdSe 量子点的荧光发射峰位置只相差 6nm，峰形对称，且荧光强度有所增强，这说明该方法制备得到的 CdSe 量子点极其稳定。如图 2.13 所示，在常温下放置六个月以后，量子点峰形变得更加对称，这可能是因为 CdSe 量子点在逐渐形成凝胶的过程，能够自我修复表面缺陷，使得荧光强度增强。

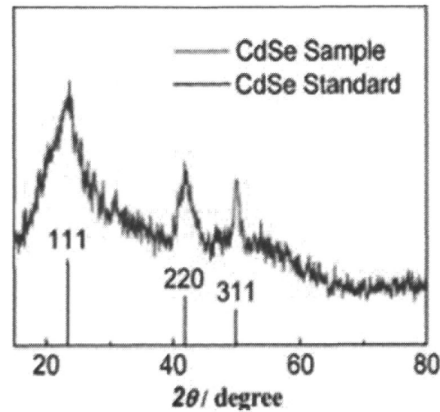
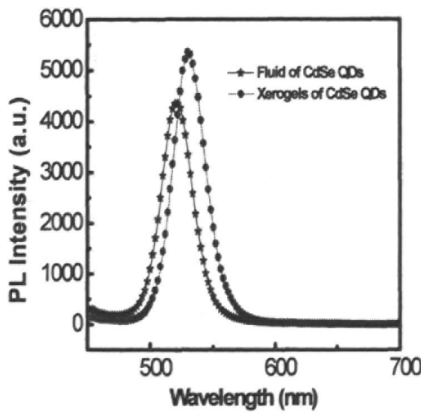


图 2.13 CdSe 量子点流动态和形成凝胶以后放置 图 2.14 CdSe 量子点 XRD 图谱
六个月下的荧光发射光谱

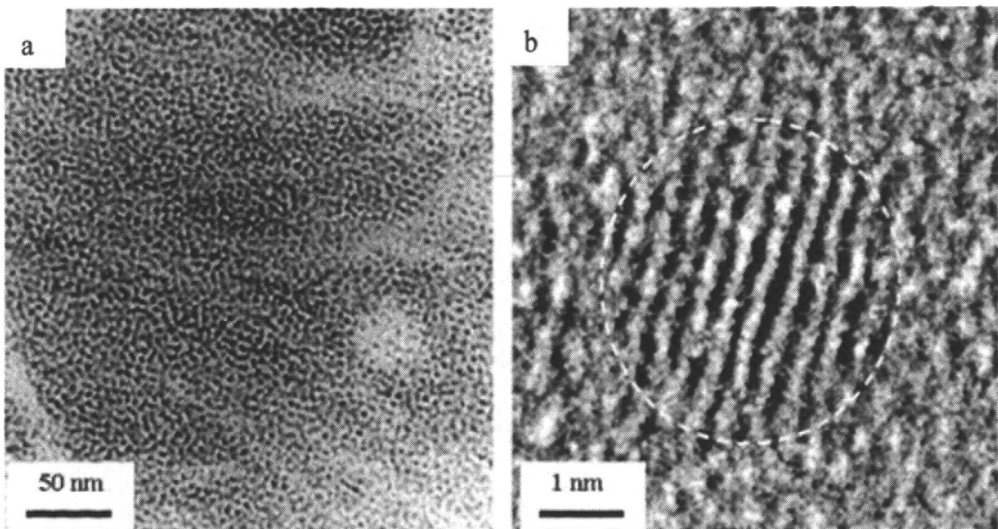


图 2.15 CdSe 量子点 TEM 照片

在 418 体系(Cd: Oleic acid: Se= 4:1:8)中,微波反应温度为 110℃,反应时间为 2 分钟条件下, CdSe 量子点的荧光发射峰的半峰宽(FWHM)只有 30nm,这间接的表明量子点有较窄的尺寸分布。如图 2.15 所示,使用 TEM 对样品进行表征,量子点尺寸大约在 5nm 左右,为球形,尺寸分布均一。更高倍数的透射电镜照片显示了 CdSe 量子点的一维晶格条纹图像,每个 CdSe 量子点纳米粒子上都有清晰的晶格条纹,这些条纹在粒子中间连续无突变,这表明所获得的纳米粒子具有很高的结晶度。

2.4 小结

本文采用微波辅助技术,结合传统制备荧光量子点的方法,引入一种廉价的溶剂(柴油),并在反应体系中加入一种适合微波体系良好的传热介质(甘油),这使得荧光量子点在低温条件下快速合成变为现实。

在低温条件下(50℃~140℃),提出一种快速制备廉价、高量子产率的微波制备量子点凝胶的方法。

第3章 微波辅助合成银纳米立方体

3.1 引言

银纳米材料的形貌、结构、尺寸和尺寸分布对于在生物传感器材料、催化材料、微电子材料及抗菌杀菌材料等领域的应用有着重要的影响。因此,利用可控合成技术制备多形貌银纳米材料如纳米立方体、纳米棒、纳米线等成为近年来无机纳米材料研究的热点课题。

多元醇还原法是一种常用的制备银纳米材料的方法,Xia研究组以乙二醇为还原剂和溶剂,PVP为稳定剂和诱导剂,金属盐为前驱体,成功地制备了Ag、Au、Pt、Pd等不同形状的金属纳米材料,包括球形银纳米粒子、纳米方体、纳米线/棒、纳米三角锥体等^[34,59-65]。

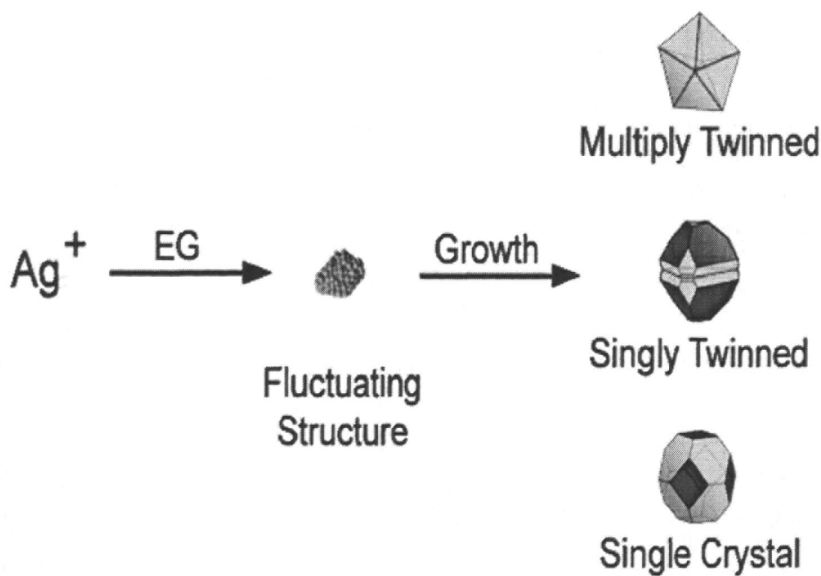


图 3.1 银纳米材料生长示意图^[62]

一般来说,银纳米材料的生长包括四个阶段,还原—成核—生长—产物,如图 2.16 所示,在反应初期, Ag^+ 首先被快速还原成银原子,并聚集成核,由于外界给予的能量能够引起核结构波动,导致了表面缺陷的存在,这种缺陷随着核的生长一直存在,最终核生长可以得到不同的晶种。不同的晶种生长可以得到不同形貌的银纳米结构。多晶晶种容易得到没有规则形状的多面纳米粒子;单晶晶种,如果是单晶削尖八面体晶种(具有八个 $\{111\}$ 晶面和六个 $\{100\}$ 晶面),容易生长得到纳米方体;双晶晶种,如果是双晶十面体晶种(具有十个 $\{111\}$ 晶面)容易得到纳米线/棒结构^[66]。

液相法是合成无机材料的一种重要方法。常采用水热法、沉淀法制备粒径几纳米到几百纳米的金属氧化物粉末。微波液相合成纳米或超细粉末材料具有独特的优势。传统的液相方法制备纳米超细粉末材料时,晶粒长大明显,尺寸很难控制。将微波加热技术与液相方法进行组合,可以在很短的时间内均匀加热,沉淀相瞬间成核,大大消除温度梯度,很好地抑制了晶粒的长大^[5]。理论上,在微波辐射下,银纳米晶粒能够快速成核,因此,在很短的时间内就可以得到不同形貌的银纳米材料。但实际上,在现有报道中微波用于合成不同形貌的银纳米材料,得到的银纳米材料大部分都是球形银纳米颗粒,或者是多形貌纳米结构的混合体,这对于研究在微波辐射下,银纳米材料的性能变化显然是很困难的,同时,对于微波作用于银纳米材料机理研究也是十分模糊的。

在第一章中,我们提到 Gou 等人^[43],采用微波辅助法,快速简便的合成了尺寸均一,且在分离后样品产率最高可达到 95% 的银纳米线。本章中,我们采用微波辅助合成仪,以硝酸银作为前驱体,乙二醇为还原剂和体系溶剂,聚乙烯吡咯烷酮为保护剂和稳定剂,快速合成了高产率的银纳米立方体(>90%),这对于研究微波辐射用于合成得到高产率的多形貌银纳米颗粒的作用机理有着重要的意义。

3.2 实验部分

3.2.1 银纳米立方体表征

本论文采用紫外可见分光光度计、荧光分光光度计、透射电镜(TEM)、扫描电镜(SEM)、动态光散射仪(DLS)对银纳米立方体进行了表征。

紫外可见分光光度计、荧光分光光度计、透射电镜(TEM)原理在第二章中已经介绍,在这里不再赘述。

3.2.1.1 扫描电镜 (SEM)

扫描电镜大体上由三大系统组成:即电子光学系统、信息接收显示系统和真空系统。这和透射电镜类似,但有两个独特的部件——扫描系统和信号接收系统。

由三极电子枪所发射出来的电子束(一般直径约 50 μm),在加速电压的作用下(2-30kV 之间),经过三个电磁透镜(或两个电磁透镜),会聚成一个细小到 5nm 的电子束,在末级透镜上部扫描线圈的作用下,使电子探针在试样表面做光栅状扫描(光栅线条的数目取决于行扫描和帧扫描速度)。由于高能电子与物质的相互作用,结果在试样上产生各种信息如二次电子、背反射电子、俄歇电子、X 射线、阴极发光、吸收电子和透射电子等。因为从试样中所得到的各种信息的强度和分布各自同试样的表面形貌、成分、晶体取向、以及表面状态的一些物理性质(如电性质、磁性质等)等因素有关,因此,通过接收和处理这些信息就可以获得表征试样形貌的扫描电子像,或进行晶体学分析和成分分析。

为了获得扫描电子像，通常是用探测器把来自试样表面的信息接收再经过信号处理系统和放大系统变成信号电压，最后输送到显像管的栅极，用来调制显像管的亮度。因为在显像管中的电子束和在镜筒中的电子束是同步扫描的，其亮度是由试样所发回的信息的强度来调制，因而可以得到一个反映试样表面状况的扫描电子像^[67]。

3.2.1.2 Zeta 粒度分析仪(动态光散射部分)

动态光散射技术(Dynamic Light Scattering, DLS)是指通过测量样品散射光强度起伏的变化来得出样品颗粒大小信息的一种技术。之所以称为“动态”是因为样品中的分子不停地做布朗运动，正是这种运动使散射光产生多普勒频移。动态光散射技术的工作原理可以简述为以下几个步骤：首先根据散射光的变化，即多普勒频移测得溶液中分子的扩散系数 D ，再由 $D=KT/6\pi\eta r$ 可求出分子的流体动力学半径 r ，(式中 K 为玻尔兹曼常数， T 为绝对温度， η 为溶液的粘滞系数)，根据已有的分子半径-分子量模型，就可以算出分子量的大小。

光在传播时若碰到颗粒，一部分光会被吸收，一部分会被散射掉。如果分子静止不动，散射光发生弹性散射时，能量频率均不变。但由于分子不停地在做杂乱无章的布朗运动，所以，当产生散射光的分子朝向监测器运动时，相当于把散射的光子往监测器送了一段距离，使光子较分子静止时产生的散射光要早到达监测器，也就是在监测器看来散射光的频率增高了；如果产生散射的分子逆向监测器运动，相当于把散射光子往远离监测器的方向拉了一把，结果使散射光的频率降低。日常生活中，但我们听到救护车由远而近时，声音的频率越来越高，也是同样的道理。实际上我们可以根据声音频率变化的快慢来判断救护车运动的速度。

光散射技术就是根据这种微小的频率变化来测量溶液中分子的扩散速度。由 $D=KT/6\pi\eta r$ 可知，当扩散速度一定时，由于实验时溶剂一定，温度是确定的，所以扩散的快慢只与流体动力学半径有关。蛋白质多方面的性质都直接和它的大小相关。因此，光散射广泛应用与蛋白质及其它大分子的理化性质研究^[68]。

3.2.2 实验材料、仪器与方法

3.2.2.1 试剂与药品

表 3.1 实验原料与试剂

名称	规格型号	公司产地
硝酸银	AR	国贸化学试剂有限公司
聚乙烯吡咯烷酮	AR	国贸化学试剂有限公司
硫化钠	AR	天津大茂化学试剂厂
乙二醇	AR	天津大茂化学试剂厂
丙酮	AR	天津大茂化学试剂厂

3.2.2.2 实验仪器

表 3.2 实验仪器

名称	型号	公司产地
微波合成仪器	MAS-I	上海新仪微波化学科技有限公司
紫外分光光度计	UV2300	上海天美科学仪器有限公司
超纯水装置	Millipore	美国密理博有限公司
离心机	TGW16	长沙英泰仪器有限公司
扫描电镜	6700-F	日本电子（JEOL）公司
透射电镜	3010	日本电子株式会社(JEOL)
Zeta 粒度分析仪	ZetaPALS	美国布鲁克海文仪器公司

3.2.3 银纳米立方体的制备

本课题的研究重点在于通过优化各种反应条件(温度、 $\text{Ag}^+/\text{S}^{2-}$ 的比例、不同聚乙烯吡咯烷酮(PVP)的浓度、不同微波反应时间、不同微波功率),在微波辅助作用下,单因素考察银纳米立方体的尺寸和均一性,从而合成出具有高产率的银纳米立方体。

主要合成方法如下:

取一定量的乙二醇于微波反应瓶中,在设定微波反应温度,微波功率条件下加热约 10 分钟左右,将一定量的 PVP(聚乙烯吡咯烷酮)、 AgNO_3 溶液、 Na_2S 的混合溶液以 30 mL/min 的速度注入上述乙二醇溶液。反应完毕后,产物经丙酮沉降,16000 转/分钟离心 30 分钟,用去离子水水洗 3~4 次,最后重新分散在水中待测。

基本反应条件:硝酸银(AgNO_3): 0.2 mM; 聚乙烯吡咯烷酮(PVP): 4 mM; 硫化钠(Na_2S): 1 mM; 乙二醇(EG): 20 mL

3.3 实验结果与讨论

3.3.1 反应温度的影响

基本反应条件不变,分别设置微波反应温度为 130℃、140℃、150℃、160℃、170℃下反应,考察温度对银纳米颗粒形貌和尺寸的变化。

一般认为温度对于晶体生长具有非常重要的作用,这一点不仅体现在传统的晶体制备中,同时也体现在纳米晶的制备中。温度对产物形貌的影响主要作用在两个方面:还原速度和晶型重整。不同温度下,生长基元的传输速率以及和晶核结合稳定性是不同的。多元醇还原过程在室温下也能进行,但反应速度较慢,升高温度可以大大加快反应进程。但是温度对晶型重整的影响更为显著,低温不足以给活泼晶面提供足够的各向异性生长所需的能量,即在晶体生长过程中,小粒

径的银粒子会分解，重新回到原子状态，然后沿着较大的晶种表面继续生长^[69]。

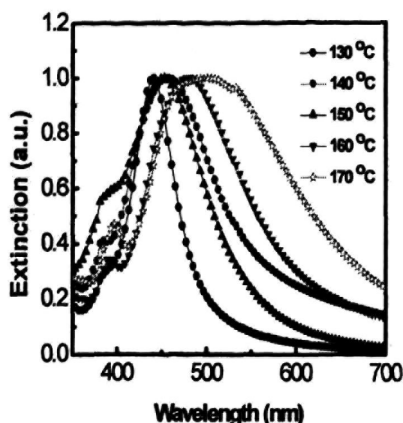


图 3.2 银纳米方块在不同温度下的紫外吸收光谱

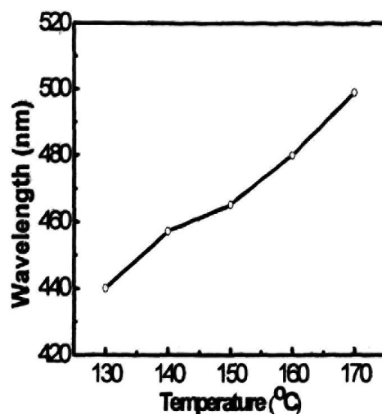


图 3.3 银纳米立方体波长随反应温度变化趋势

图 3.3 中，随着反应温度的升高，银纳米方块最大吸收波长逐渐红移，这说明银纳米方块的尺寸，随着反应温度的升高而逐渐增大。同时，在图 3.2 中，我们可以看到，在反应温度为 170℃ 时，银纳米方块的吸收峰分布很宽，这也就是说在该温度下，所合成的银纳米方块尺寸开始变得不均一，这也从另一方面反映了，在相同的反应时间下，温度为 170℃ 时，20 秒反应时间可能太长，银纳米方块进入奥式熟化阶段，表面缺陷增多，因此，得到的吸收峰分布变宽。

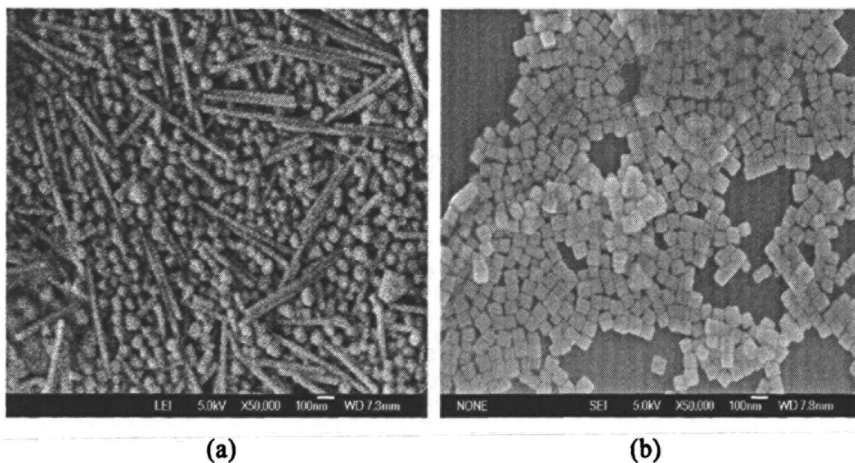


图 3.4 银纳米立方体在温度为(a)130℃；(b)160℃下扫描照片

实际上，通过扫描电镜我们发现：如图 3.4 所示(a)，在反应温度为 130℃~140℃ 温度下，反应得到的是银纳米方块、纳米棒、球形银纳米颗粒按一定比例组成的混合体。这是因为在低温条件下，晶核得不到足够的能量使其各向异性生长，通过缓慢成核生长容易得到单晶晶种、双晶晶种、多晶晶种的混合体，PVP 选择性吸附每一晶面，因此，得到球形纳米颗粒、棒状银纳米颗粒、立方体银纳米颗粒的混合体。在反应温度为 150~160℃ 时，球形和棒状银纳米颗粒显著减少，经丙酮沉降、离心，得到单一分散的银纳米立方体。如图 3.4(b)所示，在 150~160℃

温度区间得到的银纳米立方体尺寸均一，经纯化后产率可达 90% 以上。这也说明了最适合成高产率银纳米方块的温度为 150~160℃。同时，在电镜下我们也看到，在低温下得到的银纳米立方体尺寸大约在 30nm 左右，在高温条件下得到的纳米方块尺寸在 60~100nm 之间，这也很好的证明了图 3.2，图 3.3 中的结果。

3.3.2 反应时间的影响

基本反应条件不变，微波反应温度为 160℃ 下，分别设置微波反应时间为 20s、40s、1min、2min、5min 下反应，考察微波反应时间对银纳米颗粒形貌和尺寸的变化。

我们知道银纳米晶的生长，主要经历成核—聚集—生长等过程，随着时间推移，溶液中 Ag^+ 首先被还原出现小粒子，然后粒子逐渐长大，尺寸较小的晶核生长比较快，尺寸较大的晶核生长速度随着时间的延续而减慢，最终晶核特异性生长得到特定形貌的银纳米颗粒，此时得到的银纳米颗粒尺寸和形貌将归于一致。

如图 3.5，图 3.6 所示，随着微波反应时间的延长，银纳米立方体的紫外吸收光谱逐渐蓝移，表明银纳米立方体的尺寸随着微波反应时间的延长是逐渐减小的，从图中我们看到在反应前 5 分钟，银纳米立方体紫外吸收光谱峰形分布较窄，同时，随着时间的延长，峰形也逐渐变宽。如图 3.7(a)所示为微波反应时间为 20s 时银纳米立方体 TEM 照片，我们可以看到在微波反应时间为 20s 得到的银纳米立方体尺寸均一，具有规则的形貌，且棱角分明，这也说明在该条件下，银纳米立方体的尺寸和形貌已经归于一致。随着微波反应时间的延长，如图 3.7(b)所示为微波反应时间为 20min 时银纳米立方体的 TEM 照片，这时银纳米立方体已经开始溶解，形貌开始变得不规则，棱角开始变得圆滑起来。继续延长反应时间，如图 3.7(c)所示为微波反应时间为 60min 时银纳米立方体的 TEM 照片，这时银纳米立方体形状已经不再保持，开始变为类球形。

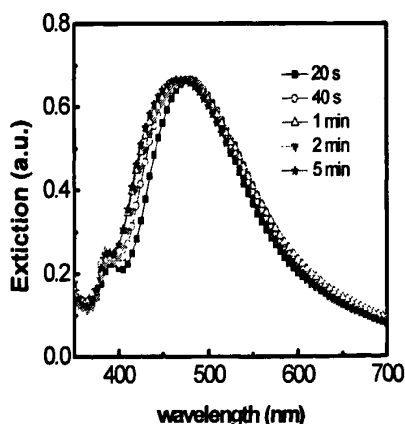


图 3.5 银纳米立方体在不同时间下的紫外吸收光谱

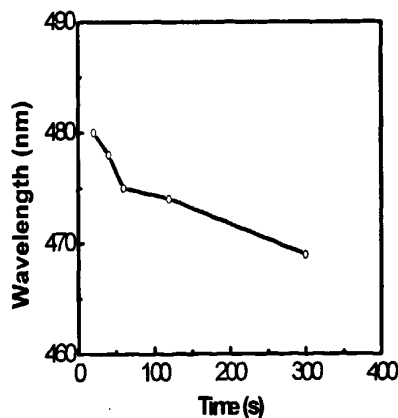


图 3.6 银纳米方块波长随时间变化趋势

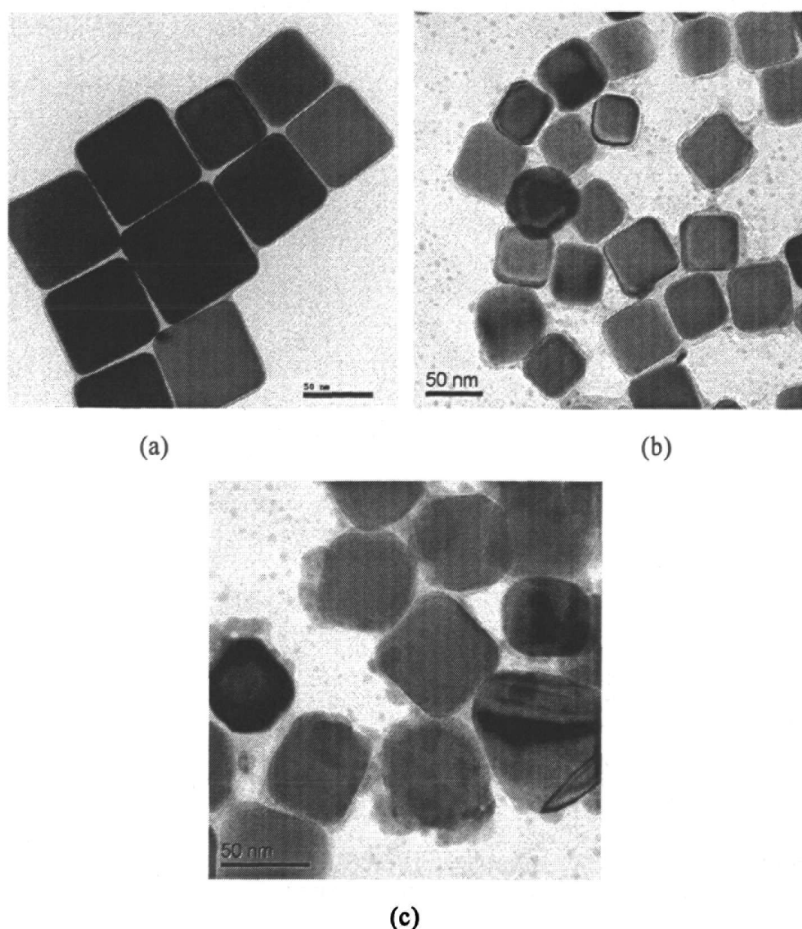


图 3.7 银纳米立方体在(a) 20 s; (b)20min; (c) 60min 的 TEM 照片

3.3.3 不同浓度 PVP 的影响

PVP 在银纳米材料的合成中起着非常重要的作用，它可以通过选择性吸附在不同晶面上，改变不同晶面的生长速度，进而诱导晶种各向异性生长^[59]。如果没有 PVP 时， Ag^+ 被乙二醇还原得到银原子，银原子聚集成核生长成为多晶晶种，当引入 PVP 时，PVP 可以选择性吸附在表面能较高的 $\{100\}$ 晶面上，钝化其活性，以减少晶核沿着 $\{100\}$ 晶面上的生长速度，使得 $\{111\}$ 面成为晶种生长的主要场所^[34]。银纳米立方体生长得到的晶种为单晶削尖八面体晶种(具有八个 $\{111\}$ 晶面和六个 $\{100\}$ 晶面，由于 PVP 的存在可以提高 $\{111\}$ 晶面的生长速度，最终晶种各项异性生长得到银纳米立方体。

基本反应条件不变，微波反应温度为 160°C 下，我们改变 PVP 在体系中的浓度，分别设置 PVP 浓度为 10 mM、20 mM、30 mM、40 mM，考察 PVP 浓度对银纳米颗粒形貌和尺寸的变化。

图 3.8 中，我们看到，在 PVP 浓度较低时，得到的银纳米方块紫外吸收峰峰形较宽，跨度较大，随着 PVP 浓度的逐渐增大，银纳米方块紫外吸收峰开始变窄，最大吸收峰处也变得尖锐起来，在 PVP 浓度为 32 mM 时，峰形分布最窄，这说明

此时得到的银纳米方块尺寸最为均一。如果继续无限制的增大 PVP 浓度，如图所示球形银纳米粒子吸收峰开始凸显出来，最终得到的将是球形的银纳米颗粒。这是因为在 PVP 浓度浓度较低时，PVP 的选择吸附性依然存在，但是不足以包裹所有晶面，那么被包覆的晶面生长速度得到提高，没有被包覆的晶面生长速度减慢，这时得到的将是尺寸不一的银纳米方块，所以从紫外吸收峰中看到峰形分布较宽；在 PVP 浓度很高时，PVP 对晶核的各个晶面都进行包覆，其选择性吸附能力显著下降，因而各个晶面的生长速度都较为一致，得到的都是尺寸较小的球形或者类球形颗粒。图 3.9 中描述了银纳米方块波长随 PVP 浓度变化趋势，随着 PVP 浓度的逐渐增大，银纳米方块波长逐渐蓝移，表明 PVP 浓度的增大可以降低银纳米方块的尺寸，但随着 PVP 浓度的增大，所生成的银纳米立方体的产率降低。

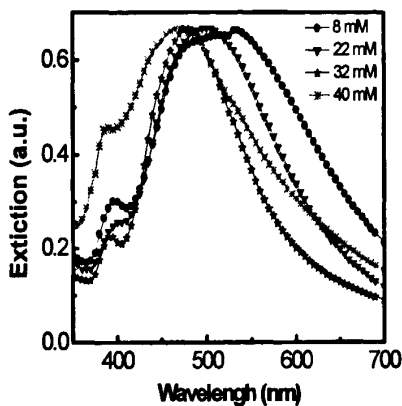


图 3.8 银纳米立方体在不同 PVP 浓度下
紫外吸收光谱

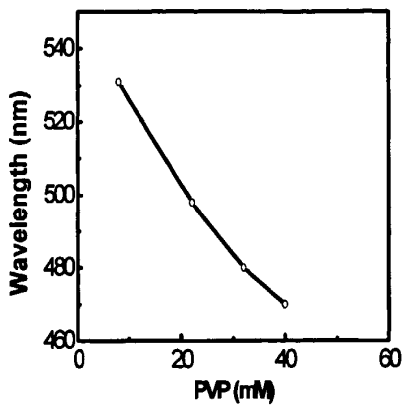


图 3.9 银纳米方块波长随 PVP 浓度
变化趋势

3.3.4 不同 S^{2-}/Ag^{+} 比例的影响

S^{2-} 的存在能够显著提高 Ag^{+} 的还原速率，因而能够加速银纳米立方体的合成进程， S^{2-} 浓度高低对于控制合成高产率的银纳米立方体起着重要的作用^[70]。

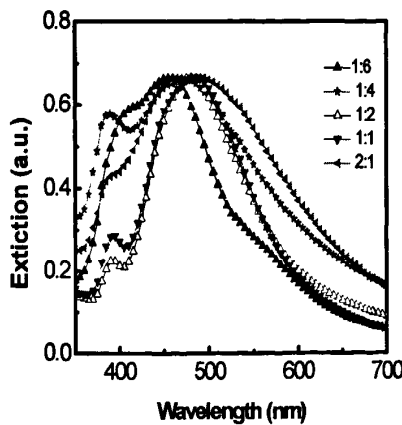


图 3.10 银纳米立方体在不同 S^{2-}/Ag^{+} 比例下的
紫外可见吸收光谱

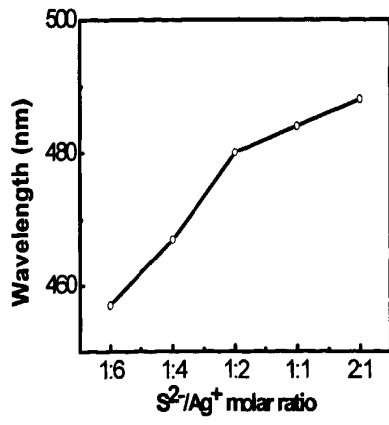


图 3.11 银纳米立方体随 S^{2-}/Ag^{+} 比例
变化趋势

基本反应条件不变，微波反应温度为 160℃下，我们改变 S^{2-}/Ag^+ 比例，分别设置 S^{2-}/Ag^+ 比例为 1:6、1:4、1:2、1:1、2:1，微波反应时间 20s 条件下，考察 S^{2-}/Ag^+ 比例对银纳米颗粒形貌和尺寸的变化。

图 3.10、图 3.11 描述了银纳米立方体在不同 S^{2-}/Ag^+ 比例下的紫外可见吸收光谱和银纳米立方体随 S^{2-}/Ag^+ 比例变化趋势，从图中我们可以得到以下结果：随着 S^{2-}/Ag^+ 比例的增加，银纳米立方体波长逐渐红移，在 S^{2-}/Ag^+ 比例为 1:2~1:1 为合成高产率银纳米立方体的最佳条件，从紫外光谱图中我们就可以间接看到，在 S^{2-}/Ag^+ 比例为 1:2~1:1 时，银纳米立方体紫外吸收峰分布较窄，这说明得到的银纳米立方体尺寸均一。

3.3.5 不同微波功率的影响

基本反应条件不变，微波反应温度为 160℃下，分别设置微波功率为 300 W、400 W、500W、800 W，微波反应时间 20s 条件下，考察不同微波功率下银纳米颗粒形貌和尺寸的变化。

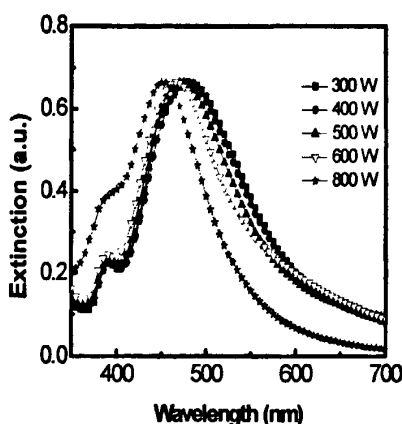


图 3.12 银纳米立方体在不同微波功率下的紫外可见吸收光谱

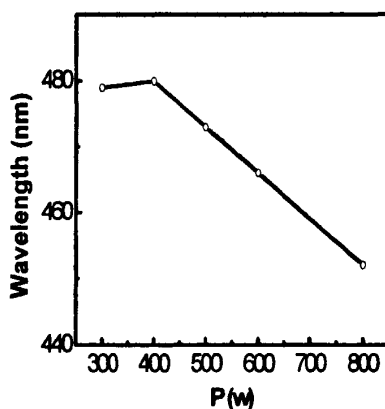


图 3.13 银纳米立方体波长随微波功率变化趋势

在微波反应中，微波功率也是衡量反应进行快慢的重要参数之一，微波功率的高低对反应起着至关重要的作用，尤其对于无机纳米粒子的合成而言，微波功率的高低对于纳米材料形貌、尺寸和结构都有很大的影响。

如图 3.12，图 3.13 所示，随着微波功率的增加，银纳米立方体的紫外吸收波长逐渐呈现蓝移的趋势，在微波功率为 300W~600W 时，我们看到银纳米立方体的峰形分布很窄，这说明合成尺寸均一且具有高产率的银纳米立方体的最佳微波功率在 300W~600W 之间，随着微波功率的继续增加，在微波功率为 800 W 时，我们通过扫描电镜观察到，如图 3.14(a)、(b)所示，此时得到的银纳米方块、银纳米棒、球形纳米颗粒的混合物。我们知道，微波功率越高，反应进行的越快，在微波功率为 800W 时，由于 Ag^+ 的还原速率明显快于晶种的氧化蚀刻速率，这样更容易得到多晶的球形纳米颗粒，双晶棒状颗粒以及一些成块的颗粒的形成。另一

方面，微波功率过高，导致了形成的单晶结构的银纳米立方体的溶解，所以我们在图中看到，银纳米立方体的形貌不规则。

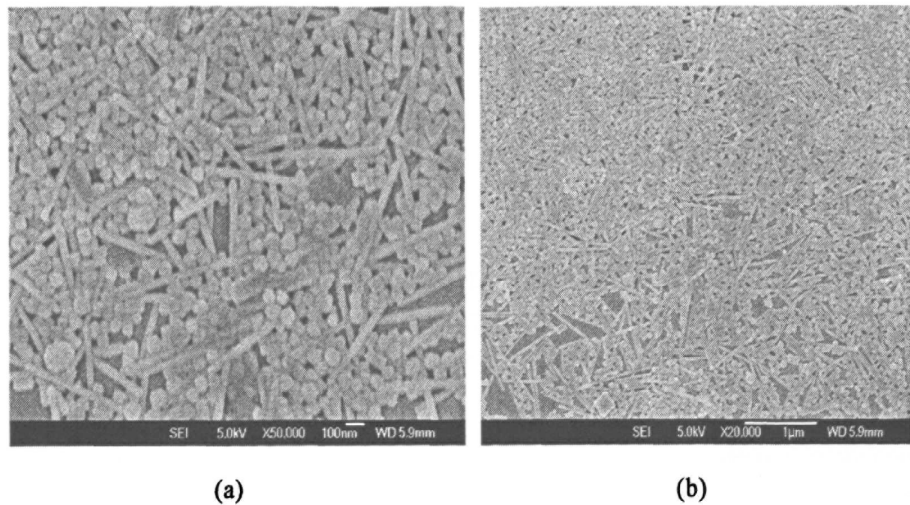


图 3.14 银纳米立方体在微波功率 800 W 时扫描照片(a)×50000；(b)×20000

3.3.6 不同尺寸银纳米立方体紫外光表征

我们通过优化各种反应条件，在微波辅助作用下，成功合成出了具有高产率的银纳米立方体。

如图 3.15 所示，从紫外吸收波长为 429nm~530nm 之间，相对应的尺寸为 40~100 nm。从图中我们可以看到，各尺寸下对应的银纳米立方体的紫外吸收光谱峰形分布很窄，说明所合成的银纳米方块具有很好的分散性和尺寸均一性。

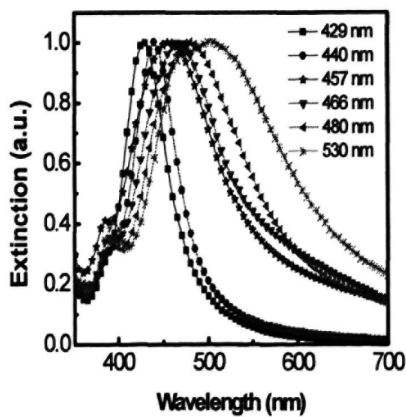


图 3.15 不同波长银纳米立方体的紫外吸收光谱图

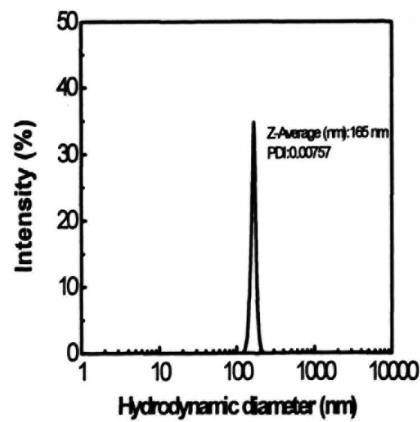


图 3.16 银纳米立方体粒度表征

3.3.7 银纳米立方体正交实验及其表征

通过各反应条件的优化，我们得到以下制备银纳米立方体的最佳反应条件，如表 3.3 所示：

为此按照表 3.3 所示最佳微波反应条件，我们重新合成了银纳米立方体，通过扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、动态光散射仪(DLS)对所合成的银纳米立方体

的形貌、尺寸以及分散性做了表征。

表 3.3 银纳米立方体最佳合成条件

温度(℃)	时间(s)	功率(W)	PVP/Ag ⁺ molar ratio	S ²⁻ /Ag ⁺ molar ratio
160	20	400	5:01	2:01

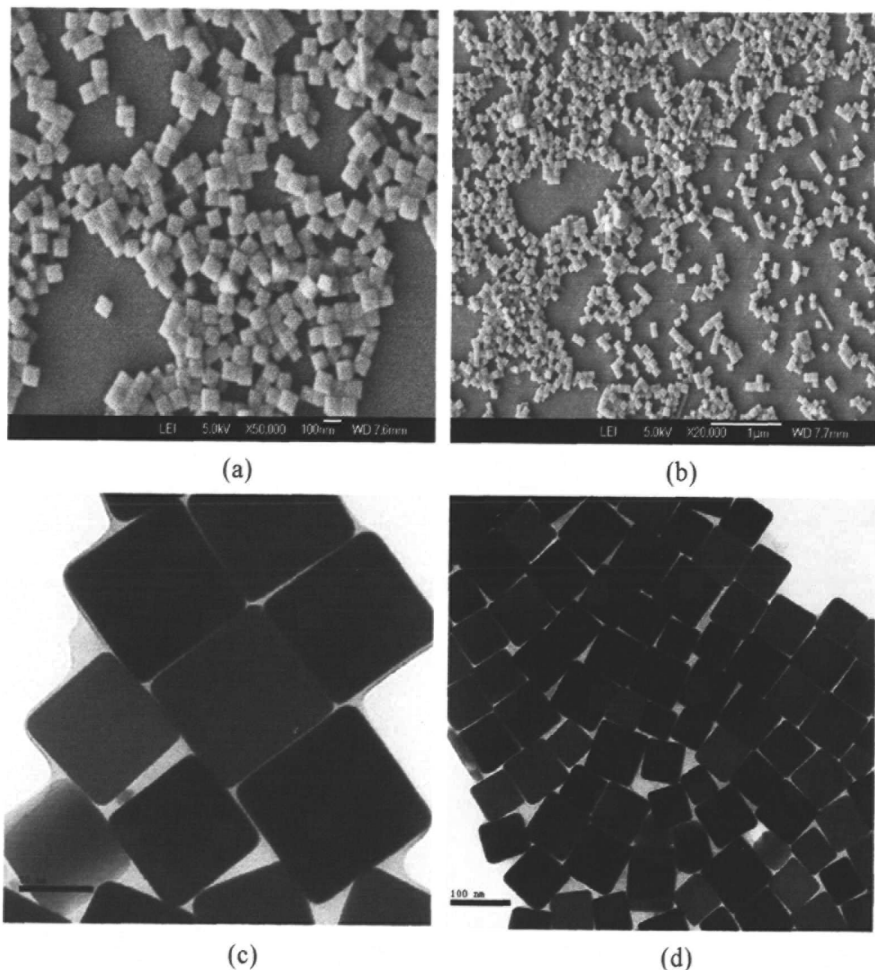


图 3.17 最佳合成条件下银纳米立方体 SEM：(a)×50000；(b)×20000；TEM：(c)×500000；(d) ×200000 表征照片

如图 3.17 所示，SEM，TEM 实验结果表明：在该条件下合成的银纳米立方体尺寸最为均一，形貌规则，经纯化后产率高达 90% 以上。

为了考察所合成银纳米立方体的单一分散性，我们通过动态光散射仪(DLS)对银纳米立方体的粒径以及分散性做了表征。产物经丙酮沉降后，在 16000 转/分钟下离心 20 分钟，分散在二次水中，10000 转/分钟离心 10 分钟，重复水洗 2~3 次，最后重新分散在水中待测。如图 3.16 所示，从粒径分布图上我们可以清楚地看到，所合成的银纳米立方体粒径分布均匀，水力平均直径为 165 nm，分散系数(PDI)为 0.00757,这说明在该条件下合成的银纳米立方体具有很好的分散性和均一的粒径分布。

3.4 小结

本章采用微波辅助技术，提出一种快速制备高产率(>90%)，且形态规则、大小均一和良好分散性的银纳米立方体的微波制备方法，使用该种方法合成银纳米立方体只需要 20s，这就为研究微波快速合成单一形貌银纳米颗粒提供了一种有效的方法。

第4章 微波辅助合成 N-异丙基丙烯酰胺-聚苯乙烯温敏性纳米颗粒

4.1 引言

聚 N-异丙基丙烯酰胺(PNIPAAm)是一种温敏性的聚合物,这种热敏性聚合物已经越来越受到人们的关注,目前,主要用来制成微球^[71]、凝胶^[72]等,并广泛的应用于药物输送^[73]、生物传感器^[74]、催化^[75]、免疫技术^[76]等领域。N-异丙基丙烯酰胺(NIPAAm)和其它单体可共聚合成功能性高分子材料,这些功能高分子材料在材料、化学、生物技术等领域展示了广阔的应用前景。

聚 N-异丙基丙烯酰胺的温度敏感性主要体现在,当温度低于其低临界溶解温度(LCST)时,聚合的分子链呈伸展状态,在水中形成良好的水化状态;当温度高于其低临界溶解温度(LCST)时,高分子链间作用力增强,网络结构开始收缩。如图 4.1 所示为聚苯乙烯-聚 N-异丙基丙烯酰胺-Ag 纳米颗粒,可作为催化剂,在温度大于 30℃时,由于聚 N-异丙基丙烯酰胺网络结构开始收缩,其催化活性大大减弱。

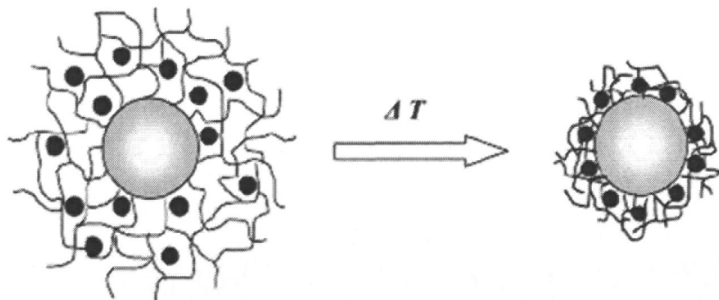


图 4.1 聚苯乙烯-聚 N-异丙基丙烯酰胺-Ag 纳米颗粒温度敏感性^[77]

我们组 Zhu^[78]等人以苯乙烯和 N-异丙基丙烯酰胺为主要的共聚单元,以二乙烯苯为交联剂,螺吡喃做为光敏感活性单元,微乳液聚合形成了以疏水性的苯乙烯和螺吡喃为核,亲水性 N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)为壳的核-壳结构的可光致变色的聚合物纳米颗粒光电转化开关,这种光电转化开关在生物标记,光数据存储等方面具有潜在的应用价值,因而,引起了许多研究者广泛的兴趣。基于此,我们提出使用微波辅助法制备螺吡喃、螺恶嗪光电转化开关。本章中,作为前期的工作,我们采用微波辐射法,以苯乙烯和异丙基丙烯酰胺为聚合单元,以二乙烯苯(DVB)作为交联剂,以过硫酸铵(APS)作为引发剂快速聚合得到温敏性纳米颗粒,并在各条件下,对纳米颗粒尺寸的变化做了深入的研究。

4.2 实验部分

4.2.1 纳米颗粒的表征

本论文采用动态光散射仪(DLS)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)对 N-异丙基丙烯酰胺-聚苯乙烯纳米颗粒进行了表征。

上述仪器原理已在前几章中介绍，在这里不再赘述。

4.2.2 实验材料、仪器与方法

4.2.2.1 试剂与药品

表 4.1 实验原料与试剂

名称	规格型号	公司产地
苯乙烯	AR	天津耀华化学试剂有限责任公司
异丙基丙烯酰胺	AR	上海物竞化工科技有限公司
二乙烯苯	AR	天津市光复精细化工研究所
过硫酸铵	AR	天津恒兴化学试剂制造有限公司

4.2.2.2 实验仪器

表 4.2 实验仪器

名称	型号	公司产地
微波合成仪器	MAS-I	上海新仪微波化学科技有限公司
Zeta 粒度分析仪	ZetaPALS	美国布鲁克海文仪器公司
超纯水装置	Millipore	美国密理博有限公司
扫描电镜	6700-F	日本电子（JEOL）公司
透射电镜	3010	日本电子株式会社(JEOL)

4.2.3 N-异丙基丙烯酰胺-聚苯乙烯纳米颗粒的制备

作为微波辅助制备螺吡喃、螺恶嗪光电转化开关的前期工作，本课题的研究重点在于通过优化各种反应条件(温度、单体浓度、引发剂浓度、不同微波反应时间、不同微波功率等)，在微波辅助作用下，实现 N-异丙基丙烯酰胺-聚苯乙烯纳米颗粒的尺寸可控合成。同时，考察 N-异丙基丙烯酰胺-聚苯乙烯纳米颗粒温度敏感性。

主要合成方法如下：

称取一定量的 N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)于 50 mL 微波反应瓶中，量取 30 mL 超纯水加入微波反应瓶中，并加入少量的二乙烯苯，用橡胶塞封口，搅拌 5 分钟，用注射器加入一定体积的苯乙烯，通入氮气，常温下搅拌 30 分钟后加入一定浓度的引发剂过硫酸铵于微波反应瓶中，在设置温度和时间下反应得到 N-异丙基丙烯

酰胺-苯乙烯纳米颗粒。

基本反应条件：苯乙烯(St)：0.5 mL；二乙烯苯(DVB)：10 μ L；N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)：1 g；过硫酸铵(APS)：20mg；去离子水：30 mL

4.3 实验结果与讨论

4.3.1 反应温度对 N-异丙基丙烯酰胺-聚苯乙烯纳米颗粒尺寸的影响

保持基本反应条件不变，分别设置微波反应温度为 50 $^{\circ}$ C、60 $^{\circ}$ C、70 $^{\circ}$ C、80 $^{\circ}$ C 下，反应 30 分钟，考察 N-异丙基丙烯酰胺-聚苯乙烯纳米颗粒粒径的变化。

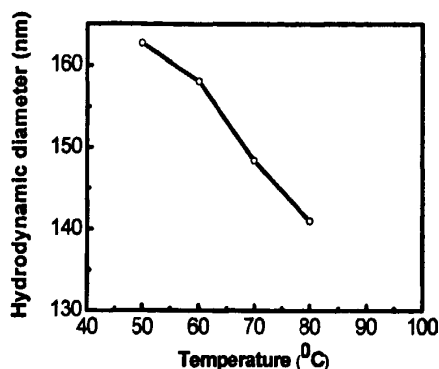


图 4.1 N-异丙基丙烯酰胺-聚苯乙烯纳米颗粒
粒径随反应温度变化趋势

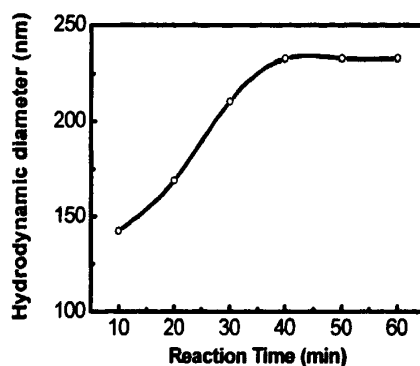


图 4.2 N-异丙基丙烯酰胺-聚苯乙烯纳米颗粒
粒径随反应时间变化趋势

图 4.1 描述了 N-异丙基丙烯酰胺-聚苯乙烯纳米颗粒粒径随反应温度变化趋势，随着反应温度的升高，N-异丙基丙烯酰胺-聚苯乙烯纳米颗粒粒径逐渐减小。这是因为，反应温度越高，N-异丙基丙烯酰胺-聚苯乙烯纳米颗粒成核速率加快，在相同的反应时间下，成核数目增多，使得生成乳胶粒子的总表面积增大，导致纳米颗粒粒径的减小。

4.3.2 反应时间对 N-异丙基丙烯酰胺-聚苯乙烯纳米颗粒尺寸的影响

基本反应条件不变，微波反应温度为 60 $^{\circ}$ C，分别设置微波反应温度为 10min、20min、30min、40min、50min、60min 下反应，考察 N-异丙基丙烯酰胺-聚苯乙烯纳米颗粒粒径的变化。

在苯乙烯无皂聚合体系中，单体首先被引发剂引发后，生成一端具有亲水性的引发剂基团，另一端为增长的疏水性自由基活性链。当生成的链增长活性自由基扩散到胶束时，随着反应的进行，此时颗粒体积变大，表面离子对密度变小，体系变得极不稳定，此时粒子之间容易发生缠结，最终生成稳定的乳胶粒子。同时，乳胶粒子被单体溶胀，继续进行聚合反应。

从图 4.2 中，我们看到，随着微波反应时间的延长，生成 N-异丙基丙烯酰胺-聚苯乙烯纳米颗粒粒径逐渐变大。在反应 40 分钟以后，再继续延长反应时间，纳

米颗粒粒径随时间基本不再变化。这是因为在前期成核完毕以后，溶液中还存在大量的单体，由于热动力学作用，单体会向乳胶粒子中扩散，导致乳胶粒子被单体溶胀，使得粒径变大。在反应后期，随着单体向乳胶粒子中的继续扩散，单体液滴数量越来越少，因此，粒径增大速度放缓，直到最后基本不再变化。

4.3.3 单体浓度对 N-异丙基丙烯酰胺-聚苯乙烯纳米颗粒尺寸的影响

基本反应条件不变，微波反应温度为 60°C ，微波反应时间为 30 分钟条件下，分别设置单体苯乙烯的浓度为 $3\times 10^{-3}\text{g/mL}$ 、 $6\times 10^{-3}\text{g/mL}$ 、 $9\times 10^{-3}\text{g/mL}$ 、 $1.5\times 10^{-2}\text{g/mL}$ 、 $2.4\times 10^{-2}\text{g/mL}$ 下反应，考察所生成 N-异丙基丙烯酰胺-聚苯乙烯纳米颗粒粒径的变化。

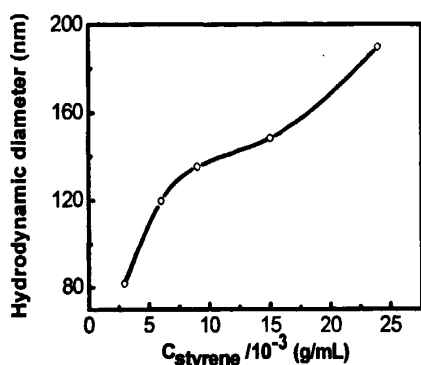


图 4.3 N-异丙基丙烯酰胺-聚苯乙烯纳米颗粒
粒径随苯乙烯浓度变化趋势

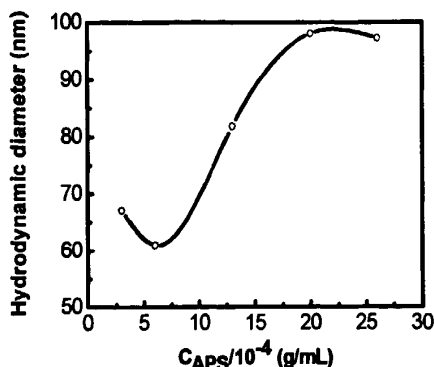


图 4.4 N-异丙基丙烯酰胺-聚苯乙烯纳米颗粒
粒径随 APS 浓度变化趋势

单体浓度是影响纳米颗粒粒径大小的一个重要的参数，如图 4.3 所示，所生成的 N-异丙基丙烯酰胺-聚苯乙烯纳米颗粒粒径随着单体浓度的增加而增大。这可理解为随着苯乙烯浓度的增加，聚合速率加快，在成核生长阶段，大量苯乙烯的存在能够不断的溶胀生成的乳胶粒子，最终导致纳米颗粒粒径变大。

4.3.4 引发剂浓度对 N-异丙基丙烯酰胺-聚苯乙烯纳米颗粒尺寸影响

基本反应条件不变，微波反应温度为 60°C ，微波反应时间为 30 分钟条件下，分别设置单体苯乙烯的浓度为 $3\times 10^{-4}\text{g/mL}$ 、 $6\times 10^{-4}\text{g/mL}$ 、 $1.2\times 10^{-3}\text{g/mL}$ 、 $1.8\times 10^{-3}\text{g/mL}$ 、 $2.4\times 10^{-3}\text{g/mL}$ 下反应，考察所生成 N-异丙基丙烯酰胺-聚苯乙烯纳米颗粒粒径的变化。

过硫酸铵在作为引发剂在体系中有两方面相反的作用：一是，过硫酸铵浓度的增加可以增大自由基生成的速率，从而增加 SO_4^{2-} 与自由基链末端结合的数量，有利于生成较小尺寸的纳米颗粒；二是，过硫酸铵浓度的增大，使得离子强度增大，从而导致纳米颗粒粒径变大。如图 4.4 所示，当过硫酸铵的浓度低于 $6\times 10^{-4}\text{g/mL}$ 时，生成的 N-异丙基丙烯酰胺-苯乙烯纳米颗粒的粒径随过硫酸铵浓度的增大而减小，这说明当过硫酸铵的浓度低于 $6\times 10^{-4}\text{g/mL}$ 时第一种因素起主导作用， SO_4^{2-}

数量的增加，增大了乳胶粒子的总表面积，使得生成纳米颗粒的粒径降低；当过硫酸铵的浓度高于 $6\times 10^{-4}\text{g/mL}$ 时，纳米颗粒的粒径随过硫酸铵浓度的增加呈增大的趋势，此时第二方面的因素占据主导作用，过硫酸铵浓度的增加，增大了离子强度，导致初始粒子失去稳定性而重新凝结，乳胶粒子粒径变大。

4.3.4 交联剂浓度对 N-异丙基丙烯酰胺-聚苯乙烯纳米颗粒尺寸影响

基本反应条件不变，微波反应温度为 60°C ，微波反应时间为 30 分钟条件下，分别设置单体苯乙烯的浓度为 0 g/mL 、 $3\times 10^{-4}\text{ g/mL}$ 、 $6\times 10^{-4}\text{ g/mL}$ 、 $1.2\times 10^{-3}\text{ g/mL}$ 、 $2.4\times 10^{-3}\text{ g/mL}$ 下反应，考察所生成 N-异丙基丙烯酰胺-聚苯乙烯纳米颗粒粒径的变化。

在本文中二乙烯苯(DVB)的主要作用为在苯乙烯和 N-异丙基丙烯酰胺分子之间起到架桥连接的作用，通过偶联从而使苯乙烯和 N-异丙基丙烯酰胺分子结合在一起。如 4.5 所示，在没有交联剂二乙烯苯(DVB)的情况下得到的纳米颗粒尺寸最大，当二乙烯苯(DVB)加入反应体系，随着浓度的不断增加纳米颗粒粒径呈现缓慢增长的趋势，总体而言二乙烯苯(DVB)浓度对 N-异丙基丙烯酰胺-聚苯乙烯纳米颗粒粒径影响不是很大。

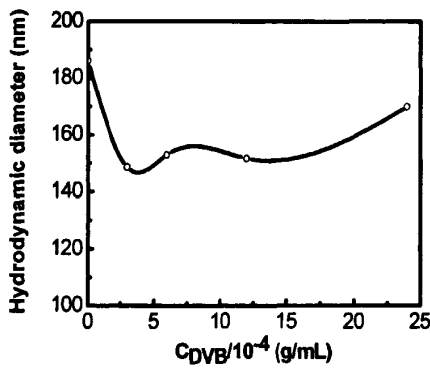


图 4.5 N-异丙基丙烯酰胺-聚苯乙烯纳米颗粒
粒径随 DVB 浓度变化趋势

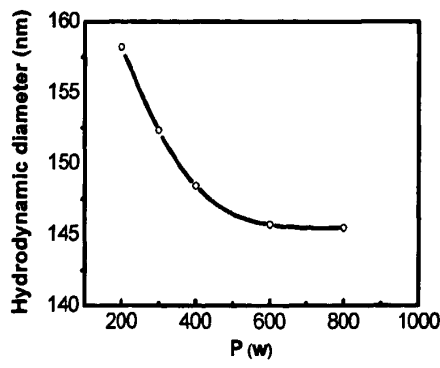


图 4.6 N-异丙基丙烯酰胺-聚苯乙烯纳米
粒径随微波功率变化趋势

4.3.5 微波功率对 N-异丙基丙烯酰胺-聚苯乙烯纳米颗粒尺寸的影响

基本反应条件不变，微波反应温度为 60°C ，微波反应时间为 30 分钟条件下，分别设置微波反应功率为 200W、300W、400W、600W、80W 下反应，考察所生成 N-异丙基丙烯酰胺-聚苯乙烯纳米颗粒粒径的变化。

图 4.6 中，我们看到，微波功率越大得到的 N-异丙基丙烯酰胺-聚苯乙烯纳米颗粒粒径越小，这说明所生成的纳米颗粒水力直径随着微波功率的增大反而减小。这可理解为微波功率越大，相对于相同的微波反应时间和温度，引发剂在水相中的引发速率提高，这时纳米颗粒成核时间缩短，成核速度增大，使得成核数目增多，导致纳米颗粒粒径减小。

4.4 N-异丙基丙烯酰胺-聚苯乙烯纳米颗粒透射电镜表征

图 4.7 为微波反应温度为 70°C ，微波反应时间为 30 分钟，苯乙烯(St): $1.5 \times 10^{-2} \text{ g/mL}$ ；二乙烯苯: $3 \times 10^{-4} \text{ g/mL}$ ；N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM): 1 g；过硫酸铵(APS): $1.2 \times 10^{-3} \text{ g/mL}$ ；去离子水: 30 mL 条件下，制备得到 N-异丙基丙烯酰胺-聚苯乙烯纳米颗粒。

从图 4.7 中纳米颗粒 SEM、TEM 照片(其中 SEM 照片是样品滴在硅片上自然风干后经喷金处理后再进行 SEM 测试得到，TEM 照片是样品滴在铜网上自然风干后经磷钨酸铵负染色处理后再进行 TEM 测试得到)中可以看出，使用微波辅助合成仪进行高分子无皂乳液聚合，制备得到的 N-异丙基丙烯酰胺-聚苯乙烯纳米颗粒尺寸均一，具有很好的单分散性。

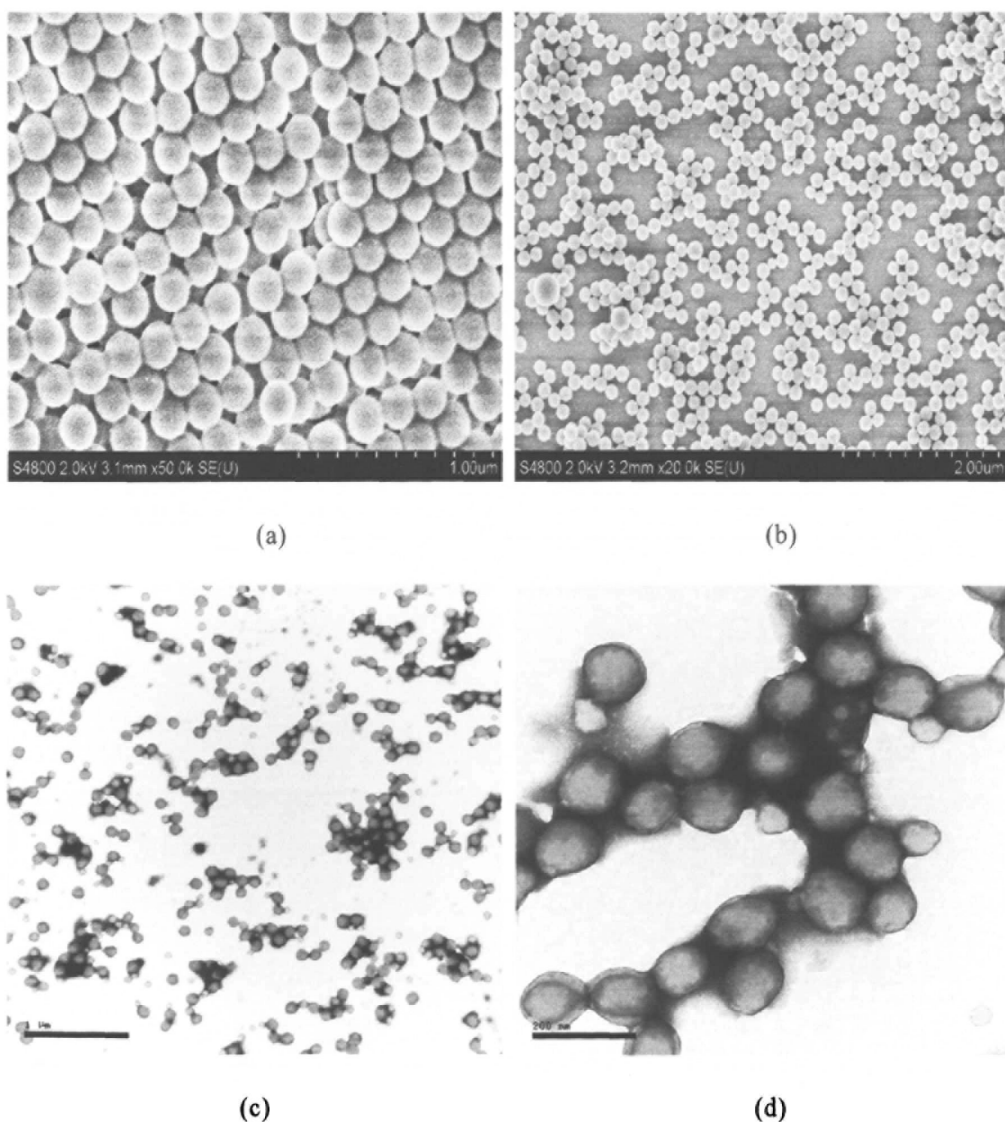


图 4.7 N-异丙基丙烯酰胺-聚苯乙烯纳米颗粒 SEM 照片: (a) $\times 50000$, (b) $\times 20000$; TEM 照片: (c) $\times 30000$; (d) $\times 150000$

4.5 N-异丙基丙烯酰胺-聚苯乙烯纳米颗粒粒径 DLS 表征光谱

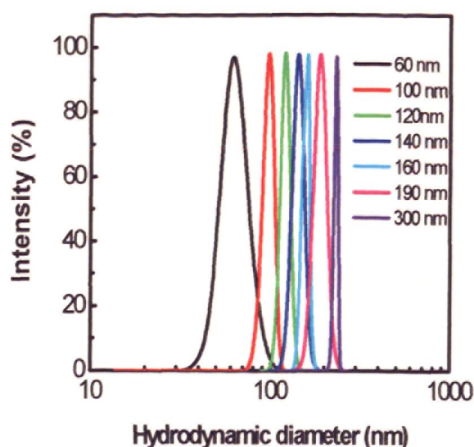


图 4.8 N-异丙基丙烯酰胺-聚苯乙烯纳米颗粒

不同粒径下 DLS 表征光谱

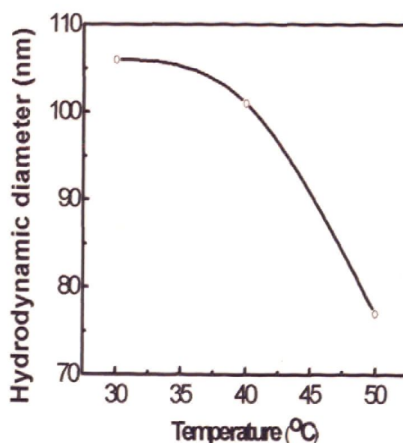


图 4.9 N-异丙基丙烯酰胺-聚苯乙烯纳米颗粒

温度敏感性

我们通过改变各种反应条件，在微波辐射条件下，合成了一系列不同尺寸的 N-异丙基丙烯酰胺-聚苯乙烯纳米颗粒，同时，为了进一步考察生成 N-异丙基丙烯酰胺-聚苯乙烯纳米颗粒尺寸均一性和单分散性我们使用动态光散射仪(DLS)对纳米颗粒粒径分布做了一系列表征。如图 4.7 所示：所合成的纳米颗粒水力直径在 50 nm~300 nm 之间，从 DLS 光谱图上我们可以看到，峰形均匀对称，分布很窄，这说明得到的纳米颗粒尺寸均一，具有很好的单分散性。

4.6 N-异丙基丙烯酰胺-聚苯乙烯纳米颗粒热敏性表征

微波反应温度为 70℃，微波反应时间为 30 分钟，苯乙烯(st): 3×10^{-3} g/mL；二乙烯苯(DVB): 3×10^{-4} g/mL；N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM): 1 g；过硫酸铵(APS): 6×10^{-3} g/mL；去离子水: 30 mL 条件下，合成 N-异丙基丙烯酰胺-聚苯乙烯纳米颗粒，我们采用 ZeTa 粒度分析仪，分别在 30℃、40℃、50℃下对 N-异丙基丙烯酰胺-聚苯乙烯纳米颗粒热敏性做了表征，实验发现在 30℃以下时，N-异丙基丙烯酰胺-聚苯乙烯纳米颗粒分散在水溶液中为基本为无色透明状，当温度升高到 40℃时，N-异丙基丙烯酰胺-聚苯乙烯纳米颗粒分散在水溶液已经呈现出乳液状态。

如图 4.9 所示，N-异丙基丙烯酰胺-聚苯乙烯纳米颗粒粒径随着环境温度升高而降低，这与文献报道结果相一致。当温度低于其低临界溶解温度(LCST)时，聚合的分子链呈伸展状态，在水中形成良好的水化状态，此时纳米颗粒粒径增大；当温度高于其低临界溶解温度(LCST)时，高分子链间作用力增强，网络结构开始收缩，导致了纳米颗粒粒径降低。

4.6 小结

本章采用微波辅助技术，快速进行无皂乳液聚合，通过改变反应条件，可控合成直径为 50nm~300nm 的 N-异丙基丙烯酰胺-聚苯乙烯纳米颗粒，使用该种方法合成的纳米颗粒尺寸均一且具有很好的分散性，这就为纳米颗粒的进一步应用打下了良好的基础。

结 论

本文采用微波辐射技术,快速合成了三种功能纳米颗粒(半导体 CdSe 荧光量子、银纳米立方体、N-异丙基丙烯酰胺-聚苯乙烯纳米颗粒)。通过优化各种反应条件,单因素考察了纳米颗粒性能的变化规律,结果如下:

CdSe 量子点的最适合合成温度为 $80^{\circ}\text{C}\sim 110^{\circ}\text{C}$,反应温度要明显低于传统的量子点合成温度(反应温度在 $200^{\circ}\text{C}\sim 240^{\circ}\text{C}$),这使得在低温下合成具有较高荧光效率的量子点变为现实。通过反应时间、微波反应温度、Cd, Se 比例、不同油酸和甘油加入量的考察,我们发现 CdSe 量子点微波反应温度 110°C 条件下,反应时间为 2min, Cd/Se 比例为 4:1,油酸和甘油加入量分别为 $400\mu\text{L}$, 5 mL 时荧光强度较好且性能稳定。同时,使用透射电镜(TEM)对样品进行表征,发现尺寸大约在 5nm 左右,这说明我们所合成的 CdSe 量子点具有较为均一的尺寸分布。有趣的是,长时间的放置,随着分散溶剂的挥发, CdSe 量子点由起初的流动态胶体收缩成为固凝胶,通过放置六个月追踪考察, CdSe 量子点荧光强度略有增加,且荧光发射峰峰形更加对称。目前,对于 CdSe 量子点凝胶的形成机理尚不清楚,有待于进一步深入研究;

银纳米立方体的最适微波合成温度为 $150^{\circ}\text{C}\sim 160^{\circ}\text{C}$,最佳反应时间为 20 秒,在较低反应温度下和较高微波功率下,容易得到类球形、棒状、立方体的混合体。微波反应温度过高或微波反应时间过长,银纳米立方体逐渐溶解,最终变成类球形的银纳米颗粒。稳定剂聚乙烯吡咯烷酮(PVP)在制备银纳米方块的过程中作用是极其关键的,PVP 浓度越大,越容易得到尺寸较小的银纳米方块,但所生成的银纳米立方体的产率降低。 S^{2-} 的存在能够加速银纳米立方体的合成进程,随着 $\text{S}^{2-}/\text{Ag}^{+}$ 比例的增加,银纳米立方体波长逐渐红移,在 $\text{S}^{2-}/\text{Ag}^{+}$ 比例为 1:2~1:1 为合成高产率银纳米立方体的最佳条件。通过正交实验,在最佳合成条件下得到的银纳米立方体尺寸最为均一且具有很好的分散性和均一的粒径分布,经纯化后产率最高可达 90% 以上;

在微波条件下进行无皂乳液聚合快速合成了 N-异丙基丙烯酰胺-聚苯乙烯纳米颗粒,通过优化各种反应条件,可以控制合成水力直径为 $60\text{nm}\sim 300\text{nm}$ 纳米颗粒,制备得到的纳米颗粒具有很好的分散性,且尺寸均一。在实验中发现,反应温度越高,纳米颗粒粒径反而降低,延长反应时间纳米颗粒粒径逐渐增大,且随着反应的进行粒径增大趋势放缓,在反应时间为 40 分钟以后,纳米颗粒粒径基本上不再变化。单体苯乙烯的浓度对纳米颗粒粒径影响很大,单体浓度越高,得到的纳米颗粒尺寸则越大。当引发剂过硫酸铵的浓度低于 $6\times 10^{-4}\text{g/mL}$ 时,生成的 N-

异丙基丙烯酰胺-聚苯乙烯纳米颗粒的粒径随过硫酸铵浓度的增大而减小，当过硫酸铵的浓度高于 $6 \times 10^{-4} \text{g/mL}$ 时，生成的 N-异丙基丙烯酰胺-聚苯乙烯纳米颗粒的粒径随过硫酸铵浓度的增大而增大。二乙烯苯作为交联剂，在反应体系中对纳米颗粒粒径影响不是很明显。微波功率也是影响纳米颗粒尺寸的一个重要参数，随着微波功率的增大，纳米颗粒粒径逐渐变小。最后通过 TEM，ZeTa 粒度分析仪，我们得到纳米颗粒尺寸均一，具有很好的分散性，同时，我们通过 ZeTa 粒度分析仪对 N-异丙基丙烯酰胺-聚苯乙烯纳米颗粒热敏性进行了分析，外界环境温度越高，纳米颗粒粒径越小。

参考文献

- [1] Dollington S D, Bond G, Moyes R B. The influence of microwave on the rate of reaction of propanal with ethanoic acid. *J Org Chem*,1991,56(3):1313-1314
- [2] Banik S, Bandyopadhyay S, Ganguly S. Bioeffects of microwave. *Bioresource Technology*,2003,87(2):155-159
- [3] 金钦汉, 戴树珊, 黄卡玛. 微波化学[M].北京:科学出版社,1999:166
- [4] 王绍林. 微波加热原理及其应用. *物理*,1997,26(4):232
- [5] 徐兴军, 陈永种, 高立福等. 微波合成无机材料的研究进展[A].见:2007 齐鲁研究生学术论坛.化学工程与技术分论坛论文集.山东:中国石油大学,2007:15
- [6] 崔礼生, 韩跃新. 微波技术在选矿中的应用. *金属矿山*,2006,1(4):29-32
- [7] 张阳德.纳米生物材料学[M].北京:化学工业出版社,2005:4-5
- [8] 蔡元霸, 梁玉仓.纳米材料的概述、制备及其结构表征. *结构化学*,2001,20(6):425~438
- [9] 刘吉平, 向阳. 纳米科学与技术[M]. 北京:科学出版社,2002:10-12
- [10] 李德娜.量子点荧光探针的制备及表征[D].天津:天津大学,2007:
- [11] Murray C B, Norris D J, Bawendi M G. Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE(E=S,Se,Te) Semiconductor Nanocrystallites. *J Am Chem Soc*,1993,115(19):8706-8715
- [12] Qu L, Peng Z A, Peng X. Alternative Routes toward High Quality CdSe Nanocrystals. *Nano Letters*,2001,1(6):333-337
- [13] Yu W W, Peng X. Formation of High-Quality CdS and Other II-VI Semiconductor Nanocrystals in Noncoordinating Solvents:Tunable Reactivity of Monomers. *Angew Chem Int Ed*,2002,41(13):2368-2371
- [14] Deng Z, Cao L, Tang F, Zou B. A New Route to Zinc-Blende CdSe Nanocrystals: Mechanism and Synthesis. *J Phys Chem B*,2005, 109(35):16671-16675
- [15] Rajh T, Micic O I, Nozik A J. Synthesis and Characterization of Surface-Modified Colloidal CdTe Quantum Dots. *J Phys Chem*,1993,9(1):11999-12003
- [16] Rogach A, Kershaw S V, Burt M, Harrison M T, Kornowski A, Eychmüller A, Weller H. Colloidally Prepared HgTe Nanocrystals with Strong Room-Temperature Infrared Luminescence. *Adv Mater*,1999,11(7):552-555
- [17] Zhang H, Wang L, Xiong H, Hu L, Yang B, Li W. Hydrothermal Synthesis for High-Quality CdTe Nanocrystals. *Adv Mater*,2003,15(20):1712-1715

- [18] Guo J, Yang W, Wang C. Systematic Study of the Photoluminescence Dependence of Thiol-Capped CdTe Nanocrystals on the Reaction Conditions. *J Phys Chem B*, 2005,109(37):17467-17473
- [19] Kappe C O. Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis. *Angew Chem Int Ed*, 2004,43(46):6250-6284
- [20] Grisaru H, Palchik O, Gedanken A. Microwave-Assisted Polyol Synthesis of CuInTe₂ and CuInSe₂ Nanoparticles. *Inorg Chem*, 2003,42(22):7148-7155
- [21] Ni T, Nagesha D K, Robles J, Materer N F, Müssig S, Kotov N A. CdS Nanoparticles Modified to Chalcogen Sites: New Supramolecular Complexes, Butterfly Bridging, and related Optical Effects. *J Am Chem Soc*, 2002,124(15):3980-3992
- [22] Gerbec J A, Magana D, Washington A, Strouse G F. Microwave-Enhanced Reaction Rates for Nanoparticle Synthesis. *J Am Chem Soc*, 2005,127(45):15791-15800
- [23] Li L, Qian H, Ren J. Rapid Synthesis of Highly Luminescent CdTe Nanocrystals in the Aqueous Phase by Microwave Irradiation with Controllable Temperature. *Chem Comm*, 2005,4(2005):528-530
- [24] Qian H, Qiu X, Li L, Ren J. Microwave Assisted Aqueous Synthesis: A Rapid Approach to Prepare Highly Luminescent ZnSe(S) Alloyed Quantum Dots. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006,110(18):9034-9040
- [25] He Y, Sai L M, Huang W, et al. Microwave-Assisted Synthesis of Water-Dispersed CdTe Nanocrystals with High Luminescent Efficiency and Narrow Size Distribution. *Chem Mater*, 2007,19(3):359-365
- [26] 石川, 程谟杰, 曲振平等. 纳米银催化的甲烷选择还原 NO 反应研究. *复旦学报*, 2002,41(3):269-279
- [27] Ren X L, Tang F Q. Enhancement effect of Ag-Au nanoparticles on glucose biosensor sensitivity. *Acta Chimica Sinica*, 2002,60(3):393-397
- [28] 任湘菱, 唐芳琼. 超细银-金复合颗粒增强酶生物传感器的研究. *化学学报*, 2002,60(3):393-397
- [29] Terabe K, Hasegawa T, Nakayama T, et al. Quantized conductance atomic switch. *Nature*, 2005,433(7021):47-50
- [30] Ruitenbeek J V, Silver nanoswitch. *Nature*, 2005,433(7021):21-22
- [31] Wiley B, Sun Y, Xia Y, et al. Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanostructures: The Case of Silver. *Chem Eur J*, 2005,11(2):454-463
- [32] 张万忠. 纳米银的可控制备与形成机制研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2007:

- [33] 彭子飞, 汪国忠, 张立德. 用银氨配离子还原法制备银纳米. 材料研究学报, 1997, 1(1): 104-106
- [34] Sun Y, Xia Y. Shape-Controlled Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles. *Science*, 2002, 298(2002): 2176-2179
- [35] 张万忠, 乔学量, 陈建国. 银纳米材料的可控合成研究. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(11): 2059-2064
- [36] Braun E, Eichen Y, Ben-Yoseph G, et al. DNA-templated assembly and electrode attachment of a conducting silver wire. *Nature*, 1998, 391(6669): 775-778
- [37] Wei G, Zhou H, Li Z, et al. One-Step Synthesis of Silver Nanoparticles, Nanorods, and Nanowires on the Surface of DNA Network. *J Phys Chem B*, 2005, 109(18): 8738-8743
- [38] 钟福新, 蒋治良, 梁宏等. 纳米银胶的光化学制备及其共振散射光谱研究. 光谱学与光谱分析, 2000, 20(5): 724-726
- [39] Jin R, Cao Y C, Mirkin C A. Controlling anisotropic nanoparticle growth through plasmon excitation. *Nature*, 2003, 425(6957): 487-490
- [40] He R, Qian X, Zhu Z. Preparation of polychrome silver nanoparticles in different solvents. *J Mater Chem*, 2002, 12(12): 3783-3786
- [41] Tsuji M, Nishizawa Y, Zhang X, et al. Rapid synthesis of silver nanostructures by using microwave-polyol method with the assistance of Pt seeds and polyvinylpyrrolidone. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, 293(1-3): 185-194
- [42] Zhu Y J, Hu X L. Microwave-assisted polythiol reduction method: a new solid-liquid route to fast preparation of silver nanowires. *Materials Letters*, 2004, 58(9): 1517-1519
- [43] Gou L, Chipara M, Zaleski J M. Convenient, Rapid Synthesis of Ag Nanowires. *Chem Mater*, 2007, 19(7): 1755-1760
- [44] 曹同玉, 刘庆普, 胡金生. 聚合乳液合成原理及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997: 152
- [45] 马彩霞, 刘方方, 刘少琴. 无皂乳液聚合的研究及应用. 河北化工, 2004, 27(3): 10-13
- [46] 郭林晖, 马承银, 陈红梅. 无皂乳液聚合的理论研究、制备方法及应用. 化学世界, 2003, 44(1): 49-52
- [47] Goodall R, Wilkinson M C, Hearn J. Mechanism of emulsion polymerization of styrene in soap-free systems. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 1977, 15(9): 2193-2218

- [48] 胡晓熙, 李磊, 金晶等. 微波辐射无皂乳液聚合制备单分散热敏性微球. 胶体与聚合物, 2005, 23(2): 27-29
- [49] Zhang W, Gao J, Wu C. Microwave Preparation of Narrowly Distributed Surfactant-Free Stable Polystyrene Nanospheres. *Macromolecules*, 1997, 30(20): 6388-6390
- [50] Ngai T, Wu C. Double Roles of Stabilization and Destabilization of Initiator Potassium Persulfate in Surfactant-Free Emulsion Polymerization of Styrene under Microwave Irradiation. *Langmuir*, 2005, 21(18): 8520-8525
- [51] 陈杰, 易昌凤, 徐祖顺. 微波辐射无皂乳液聚合制备聚氰基丙烯酸正丁酯微球. 应用化学, 2007, 24(8): 929-932
- [52] Liu J H, Fan J B, Zhu M Q, et al. Green chemistry for Large-Scale Synthesis of Semiconductor Quantum Dots. *Langmuir*, 2008, 24(10): 5241-5244
- [53] Yu X F. 紫外可见分光光度计.: 百度百科, 2009-04-06:
- [54] Ahut206. 荧光分光光度计.: 百度百科, 2008-11-13:
- [55] Wangmonk. 透射电子显微镜结构和原理.: 电镜之家, 2009-02-20:
- [56] Boboo1688. X 射线衍射.: 百度百科, 2009-06-15:
- [57] LaMer V K, Dinegar R H, Theory. Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *J Am Chem Soc*, 1950, 72(11): 4847-4854
- [58] Murray C B, Kan C R, Bawendi M G, et al. Synthesis and Characterization of Monodisperse Nanocrystals and Close-Packed Nanocrystal Assemblies. *Annu Rev Mater Sci*, 2000, 30(2000): 545~610
- [59] Sun Y, Yin Y, Xia Y, et al. Uniform Silver Nanowires Synthesis by Reducing AgNO₃ with Ethylene Glycol in the Presence of Seeds and Poly(VinylPyrrolidone). *Chem Mater*, 2002, 14(11): 4736-4745
- [60] Im S H, Lee Y T, Xia Y. Large-Scale Synthesis of Silver Nanocubes: The Role of HCl in Promoting Cube Perfection and Monodispersity. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44(14): 2154-2157
- [61] Chen J, Herricks T, Xia Y. Polyol Synthesis of Platinum Nanostructures: Control of Morphology through the Manipulation of Reduction Kinetics. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44(17): 2589-2592
- [62] Wiley B, Sun Y, Xia Y. Synthesis of Silver Nanostructures with Controlled Shapes and Properties. *Acc Chem Res*, 2007, 40(10): 1067-1076
- [63] Chen J, McLellan J M, Xia Y, et al. Facile Synthesis of Gold-Silver Nanocages with Controllable Pores on the Surface. *J AM Chem Soc*, 2006, 128(46): 14776-14777
- [64] Wiley B, Sun Y, Xia Y. Polyol Synthesis of Silver Nanostructures: Control of

- Product Morphology with Fe(II) or Fe(III) Species. *Langmuir*,2005,21(18):8077-8080
- [65] Xiong Y, Cai H, Xia Y, et al. Synthesis and Mechanistic Study of Palladium Nanobars and Nanorods. *J AM Chem Soc*,2007, 129(12):3665-3675
- [66] Wiley B, Sun Y, Xia Y, et al. Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanostructures: The Case of Silver. *Chem Eur J*,2005,11(2):454-463
- [67] Wangmonk.扫描电镜基本结构和原理.:电镜之家,2009-07-09:
- [68] Admin.动态光散射的原理及应用.:中国科学技术大学生命科学实验中心,2006-09-18:
- [69] 史运泽.纳米金属制备及其性能研究[D].西安:西北工业大学,2007:
- [70] Siekkinen A R, McLellan J M, Xia Y. Rapid synthesis of small silver nanocubes by mediating polyol reduction with a trace amount of sodium sulfide or sodium hydrosulfide. *Chemical Physics Letters*,2006,432(4-6):491-496
- [71] Chen M Q, Serizawa T, Akashi M. Graft Copolymers Having Hydrophobic Backbone and Hydrophilic Branches.XVI. Polystyrene Microspheres with Poly(N-isopropylacrylamide) Branches on their Surfaces: Size Control Factors and Thermosensitive Behavior. *Polym Adv Technol*,1999,10(1-2):120-126
- [72] Yoshida R, Uchida K, Kaneko Y, et al. Comb-type grafted hydrogels with rapid de-swelling response to temperature changes. *Nature*,1995, 374(1995):240-242
- [73] Hsiue G H, Hsu S H, Yang C C, et al. Preparation of controlled release ophthalmic drops for glaucoma therapy using thermosensitive poly-N-isopropylacrylamide. *Biomaterials*,2002,23(2):457-462
- [74] Hu Z, Chen Y, Wang C. Polymer gels with engineered environmentally responsive surface patterns. *Nature*,1998,393(1998):149-152
- [75] Chen C W, Akashi M, Synthesis. Characterization, and Catalytic Properties of Colloidal Platinum Nanoparticles Protected by Poly-(N-isopropylacrylamide). *Langmuir*,1997,13(24):6465-6472
- [76] Yang H H, Zhu Q Z, Li D H. Temperature modulated solubility and activity alteration for oligo-(N-isopropylacrylamide)-iron tetrasulfonatophthalocyanine conjugates as a new mimetic peroxidase. *Analyst*, 2000,125(4):719-724
- [77] Lu Y, Mei Y, Ballauff M, Thermosensitive Core Shell Particles as Carrier Systems for Metallic Nanoparticles. *J Phys Chem B*,2006,110(9):3930-3937
- [78] Zhu M Q, Zhu L, Li A D Q, et al. Spiropyran-Based Photochromic Polymer Nanoparticles with Optically Switchable Luminescence. *J AM Chem Soc*,2006, 128(13):4303-4309

附录 攻读学位期间发表的论文

- [1] Jun-Bing Fan, Cui Jing, Ming-Qiang Zhu*. et al. Towards Aqueous Gold Nanoparticles with Buffer Resistance and High Concentration. Journal of Biomedical Nanotechnology, 2009, 5(5):536-541
- [2] Cui Jing, Jun-Bing Fan, Ming-Qiang Zhu*. et al. Real-Time Monitoring and Scale-Up Synthesis of Concentrated Gold Nanorods. Journal of Biomedical Nanotechnology, 2009, 5(5):573-578
- [3] Jin-Hua Liu, Jun-Bing Fan, Ming-Qiang Zhu*, et al. Green chemistry for Large-Scale Synthesis of Semiconductor Quantum Dots. Langmuir. 2008,24, 5241-5244
- [4] Ming-Qiang Zhu*, Zheng Gu, Jun-Bing Fan. et al. Microwave-Mediated Nonaqueous Synthesis of Quantum Dots at Moderate Temperature. Langmuir. 2009, 25, 10189-10194

申请专利:

朱明强, 刘金华, 樊俊兵. 含镉荧光半导体量子点的制备方法. 申请号: 200810030888

致 谢

本论文的研究工作是在导师朱明强教授的悉心指导下完成的，从论文的立题到实验结果的讨论以及最终完稿无不凝聚了朱老师大量的的心血，浸透着导师辛勤的汗水，朱老师严谨的治学态度、渊博的学识、敏锐的科学思维和孜孜不倦的求索精神深深地影响着我并将使我终生受益。在此，深深地感谢朱老师在我学习和生活当中给予我的谆谆教诲、无微不至的关怀和鼓励，还要感谢朱老师给了我在中国科学院化学研究所学习的机会，使我对科研和人生有了更深刻的认识。

衷心感谢实验室向建南教授、刘承斌副教授、胡家文副教授、高耀鸿老师、徐晓波老师、陈四海老师、潘建高等老师指导与帮助。

此外，还要感谢中国科学院化学研究所高分子物理与化学国家重点实验室的郭兴林副研究员、杨飞副研究员在论文写作过程中提出的可行性意见。

本实验室王莺博士、顾铮博士、吴运东博士、向莉博士、研究生刘金华、崔婧、郭红艳、徐丽君、赵湘云、忻鼎丞、马娟、吴超、张荣、吴育林、王小见，师妹李允梅、阳科、龙凤、申林静，师弟赵田、陈干超和易虎强在实验中给予我很大的帮助，在此，对他们的无私帮助表示最衷心的感谢。

最后，感谢我的家人是他们默默地支持与鼓励我，才使我在学业的道路上勇往直前，我所取得的每一点进步都永远离不开他们。

樊俊兵

2009年9月于岳麓山下