

7. 液相合成法 (三)

- ✓ 高温热注入法
- ✓ 模板法(硬模板法)
- ✓ 生物矿化法 (仿生合成)

7.1 高温热注入法

- 把**反应前驱物**快速加入温度足够分解前驱物的热的配位溶剂中，使前驱物的浓度超过成核的临界浓度值，**在短时间内快速出现大量成核。**
- 由于成核消耗溶液中的大量前驱物，溶液中的过饱和度急速降低，**合成体系进入晶体生长阶段**。同时，温度的降低避免了二次成核的出现。

热注入液相合成法中的两个关键因素：

- 晶核的临界尺寸；
- 一次成核的数目。

热注入液相合成法制备半导体量子点的理想体系是
选择高的温度和高的反应前驱物浓度。

- 反应前驱物浓度过高，不能在短时间内消耗到成核临界浓度以下，会造成二次成核，使得生成纳米晶的尺寸分布不均匀。
- 为了在液相反应体系中获得高的温度，常使用高沸点的有机溶剂，如三辛基氧化磷、十八烯、十八胺和三辛基氧化磷的混合溶剂等。

高温热注入法

FUNSOM

功能纳米与软物质研究院
Institute of Functional Nano & Soft Materials

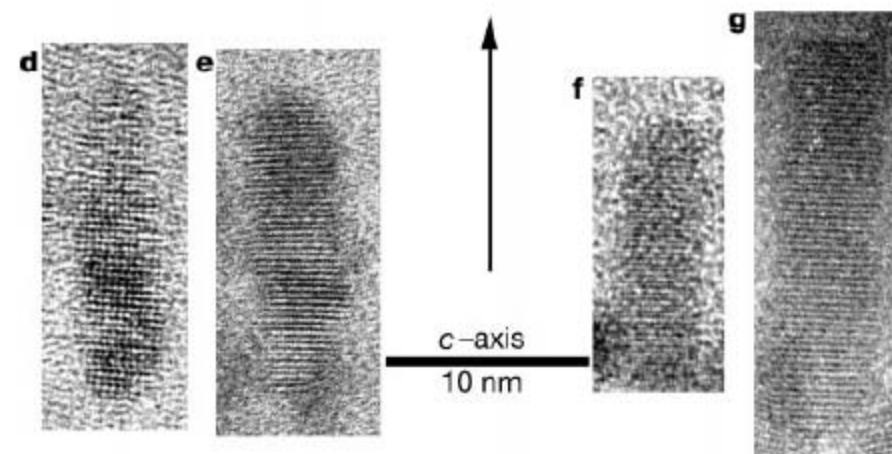
Shape control of CdSe nanocrystals

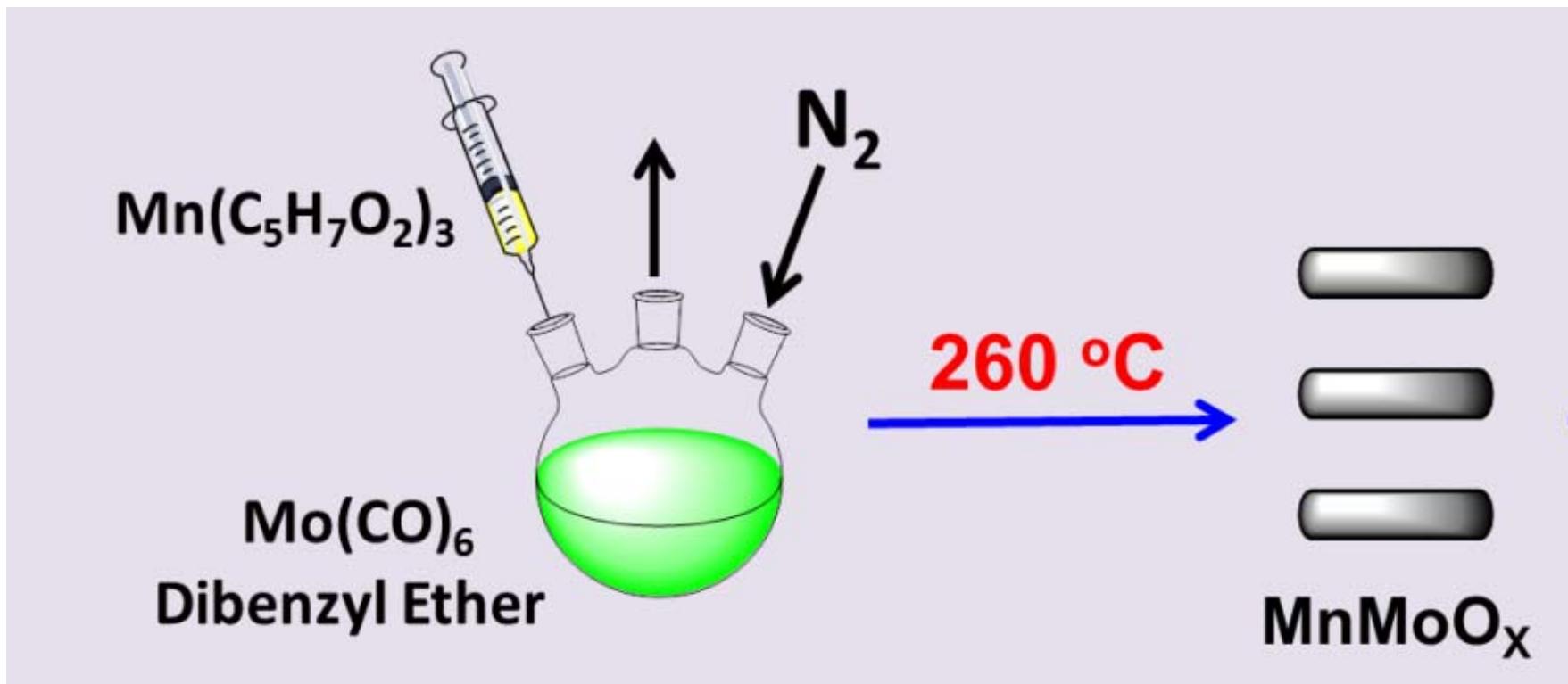
Xiaogang Peng*, Liberato Manna, Weidong Yang, Juanita Wickham,
Erik Scher, Andreas Kadavanich & A. P. Alivisatos

Department of Chemistry, University of California at Berkeley, and Lawrence
Berkeley National Laboratory, Berkeley, California 94720, USA

Nanometre-size inorganic dots, tubes and wires exhibit a wide

The general preparation of spherical nanocrystals involves monitoring and manipulating the kinetics of their growth. In the case of cadmium selenide, CdSe, dimethylcadmium and selenium powder are co-dissolved in a tri-alkyl phosphine (-butyl or -octyl), and the solution injected into hot (340–360 °C), technical grade (90% purity) trioctyl phosphine oxide (TOPO)^{14,15}. Nucleation occurs rapidly, followed by growth (280–300 °C). At the growth temperature, surfactant molecules adsorb and desorb rapidly from the nanocrystal surface, enabling the addition (as well as removal) of



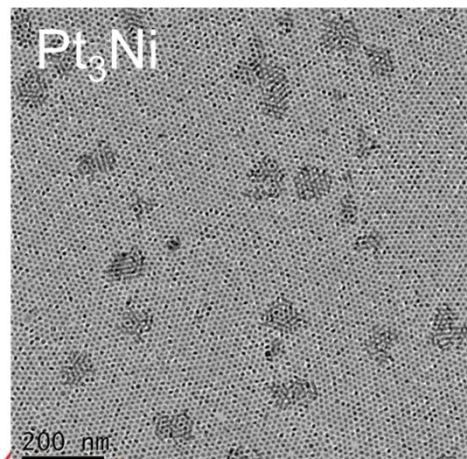
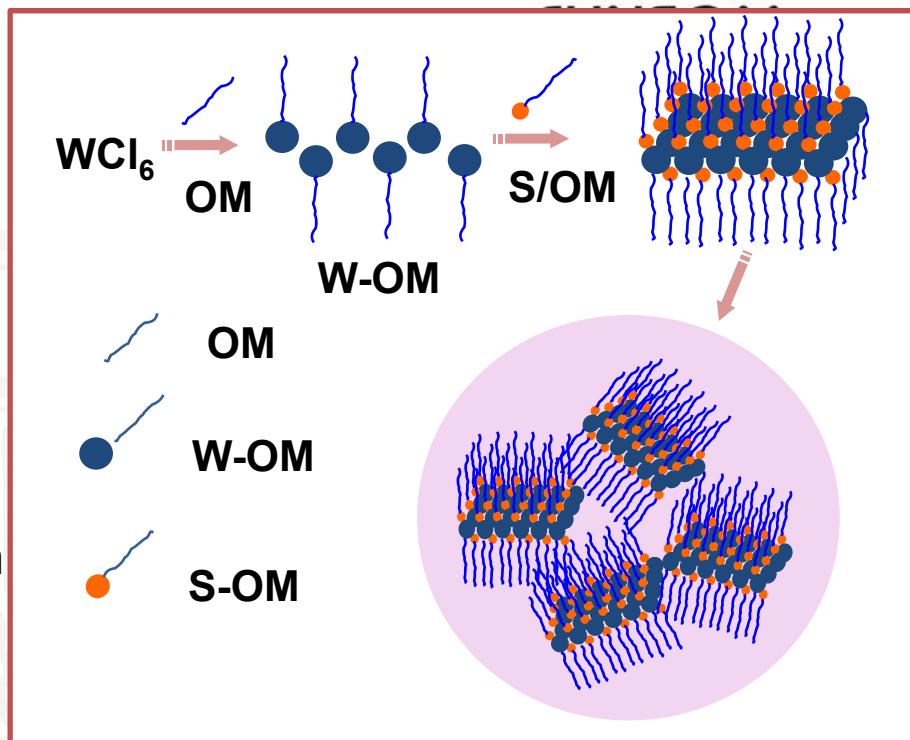
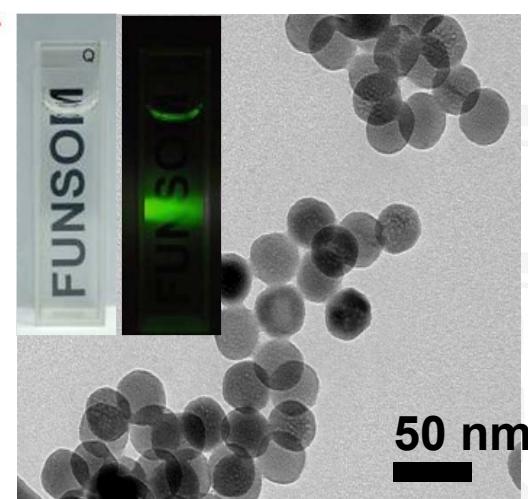
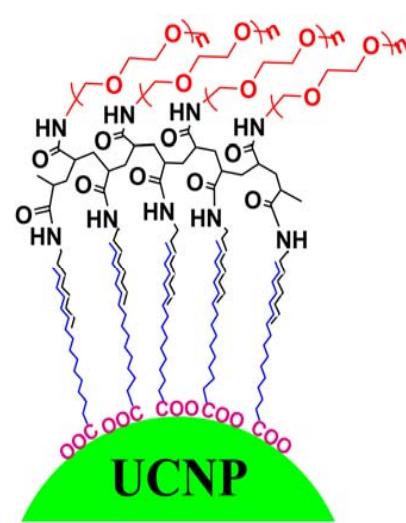


加热分解前驱物种类及要求：

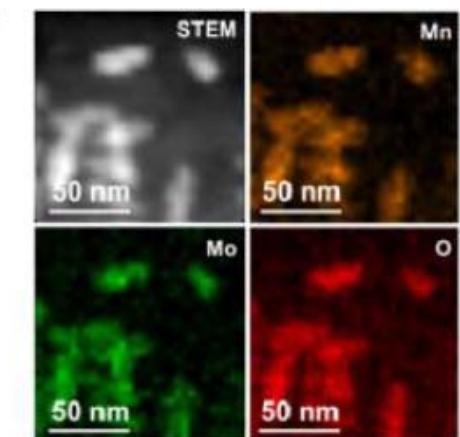
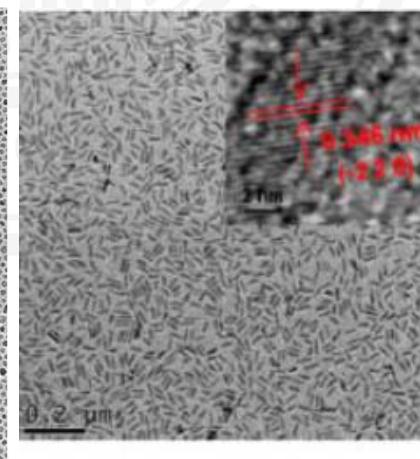
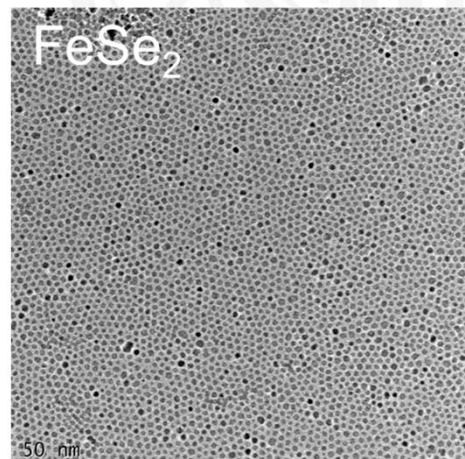
- 金属醇盐
- 羰基化合物
- 乙酰丙酮类
- 醋酸盐
- 硝酸盐
- 三氟乙酸盐等

影响因素：

- 反应温度
- 反应时间
- 前驱体的选择
- 反应溶剂的种类与比例
- 升温的速率



Soochow
University



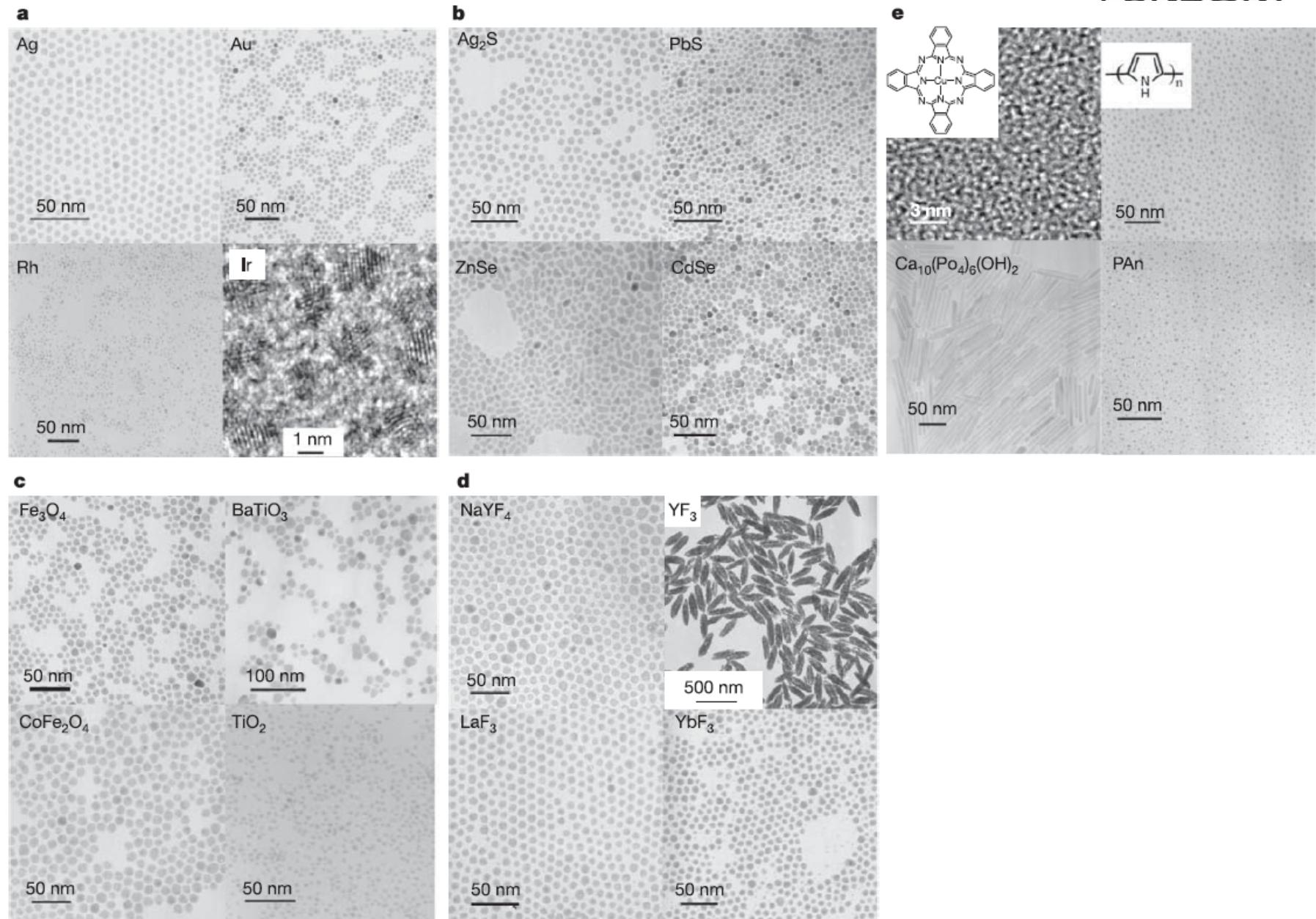
LETTERS

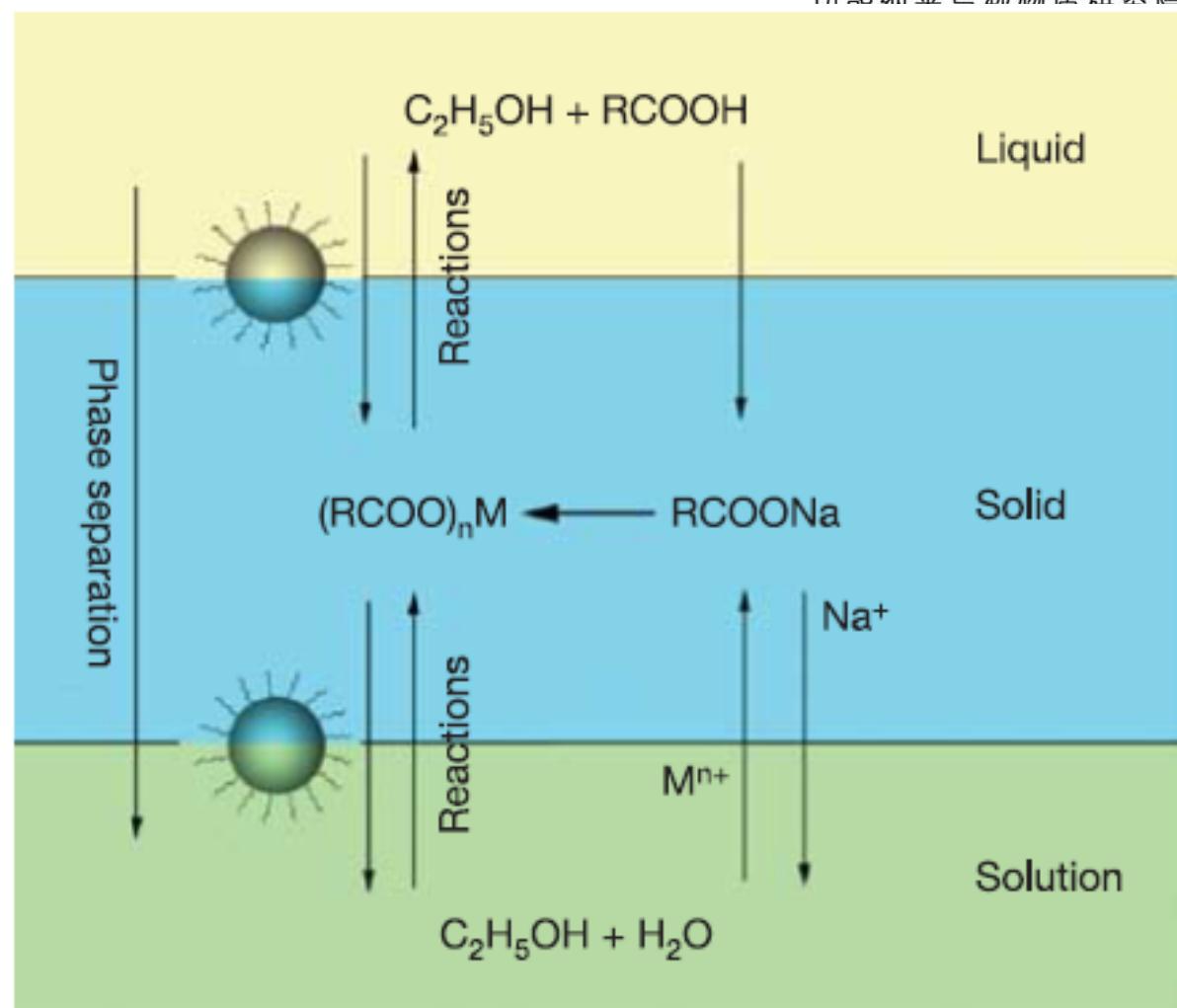
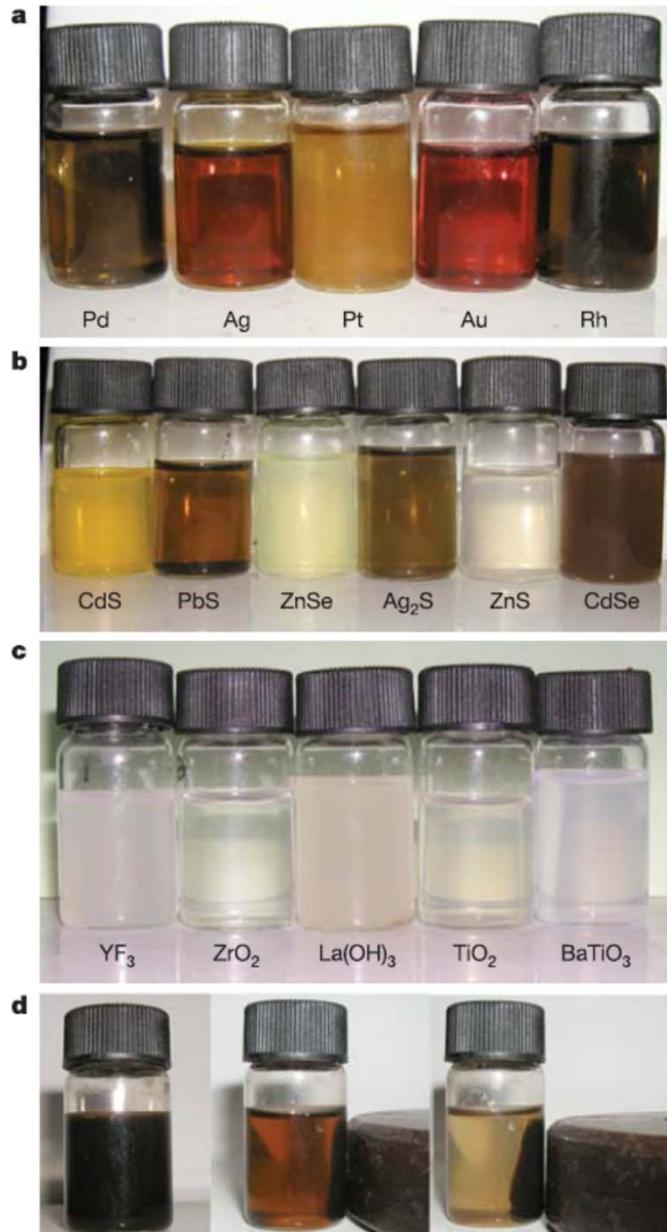
A general strategy for nanocrystal synthesis

Xun Wang^{1,2}, Jing Zhuang^{1,2}, Qing Peng^{1,2} & Yadong Li^{1,2}

提出了一种“液体—固体—溶液”相转移、相分离的机制，利用金属离子与表面活性剂分子间普遍存在的离子交换与相转移原理，通过对不同界面处化学反应的控制，成果实现了贵金属、半导体、磁性、介电、荧光纳米晶与有机光电半导体、导电高分子及羟基磷灰石等生物医学材料等系列尺寸均一、单分散功能纳米晶的合成制备。







LSS 相转移策略



苏州大学
Soochow
University

7. 液相合成法 (三)



✓ 模板法(硬模板法)



蘇州大學
Soochow
University

7.2 模板法合成纳米材料

- 大多数纳米材料的化学合成方法涉及到原子、离子或分子自气相或液相析出的凝聚反应，涉及到从分散的原子或分子逐渐聚集、长大的生长过程。以液相沉淀反应为例，颗粒的形成一般可以分为两个阶段。第一阶段是晶核的形成；第二阶段是晶核生长。
- 颗粒的微结构、尺寸及其分布由反应体系的本质及反应的动力学过程所决定。颗粒间的团聚问题导致尺寸难以控制。
- 因此，为了得到尺寸可控、无团聚的纳米颗粒，必须找到“窍门”，来有效地干预化学反应的进程。

- 模板合成技术便是化学家们找到的“窍门”。模板合成的原理实际上非常简单。设想存在一个纳米尺寸的笼子(纳米尺寸的反应器)，让原子的成核和生长在该“纳米反应器”中进行。
- 在反应充分进行后，“纳米反应器”的大小和形状就决定了作为产物的纳米材料的尺寸和形状。
- 无数多个“纳米反应器”的集合就是模板合成技术中的“模板”。问题是如何找到、设计和合成各种模板？

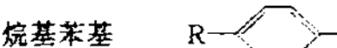
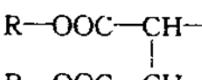
模板的分类: 软模板和硬模板

- 硬模板有多孔氧化铝、介孔沸石、蛋白、MCM - 41、纳米管、多孔Si模板、金属模板以及经过特殊处理的多孔高分子薄膜等。
- 软模板则常常是由表面活性剂分子聚集而成的胶团、反胶团、囊泡等。
- 二者的共性是都能提供一个有限大小的反应空间，区别在于前者提供的是静态的孔道，物质只能从开口处进入孔道内部，而后者提供的则是处于动态平衡的空腔，物质可以透过腔壁扩散进出。

表面活性剂、胶团等概念

凡能显著改变体系表面（界面）状态的物质都称为表面活性剂

表面活性剂能大幅度降低体系的表面（或界面）张力，使体系产生润湿和反润湿、乳化和破乳、分散和凝聚、起泡和消泡、增溶等一系列作用。其结构特点是由亲油基（也称憎水基）和亲水基（也称憎油基）两部分组成。

亲油基原子团	亲水基原子团
石蜡烃基 R—	磺酸基 $-\text{SO}_3^-$
烷基苯基 	硫酸酯基 $-\text{O}-\text{SO}_3^-$
烷基酚基 	氨基 $-\text{CN}$
脂肪酸基 $\text{R}-\text{COO}^-$	羧酸 $-\text{COO}^-$
脂肪酰胺基 $\text{R}-\text{CONH}-$	酰胺基 $-\text{CONH}-$
脂肪醇基 $\text{R}-\text{O}-$	羟基 $-\text{OH}$
脂肪胺基 $\text{R}-\text{NH}-$	铵基 $-\text{N}(\text{H})_2^+$
马来酸烷基酯基 	磷酸基 $-\text{PO}_3^{2-}$
烷基酮基 $\text{R}-\text{COCH}_2-$	巯基 $-\text{SH}$
聚氧丙烯基 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ (R: 石蜡烃链, 碳原子数为 8~18)	卤基 $-\text{Cl}, -\text{Br}$ 等 氧乙烯基 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$

表面活性剂、胶团等概念

表面活性剂可分为：

1. 阴离子型表面活性剂（羧酸盐、磺酸盐、硫酸盐、磷酸酯盐）
2. 阳离子型表面活性剂（铵盐型、季铵盐型、吡啶盐型、多乙
 多铵盐型）
3. 非离子型表面活性剂（聚乙二醇或聚氧乙烯型、多元醇型）
4. 两性表面活性剂（氨基酸型、甜菜碱型）
5. 高分子表面活性剂（分子量在数千到一万以上的具有表面活性
 的物质）

表面活性剂、胶团等概念

亲油端在内、亲水端在外的“水包油型”胶团，叫“正相胶团”

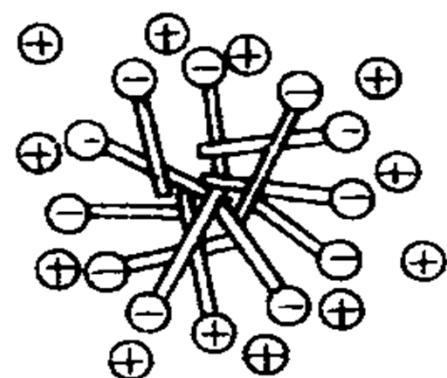
亲水端在内、亲油端在外的“油包水型”胶团，叫“反相胶团”

正相胶团的直径大约为5-100 nm;

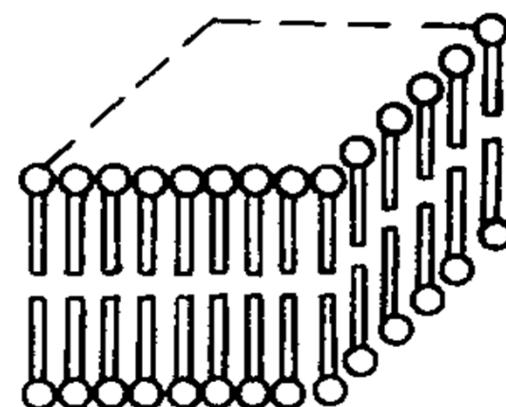
反相胶团的直径约为3-6 nm;

而多层囊泡的直径一般为100-800nm。

几种胶束结构示意图



(a) 球状

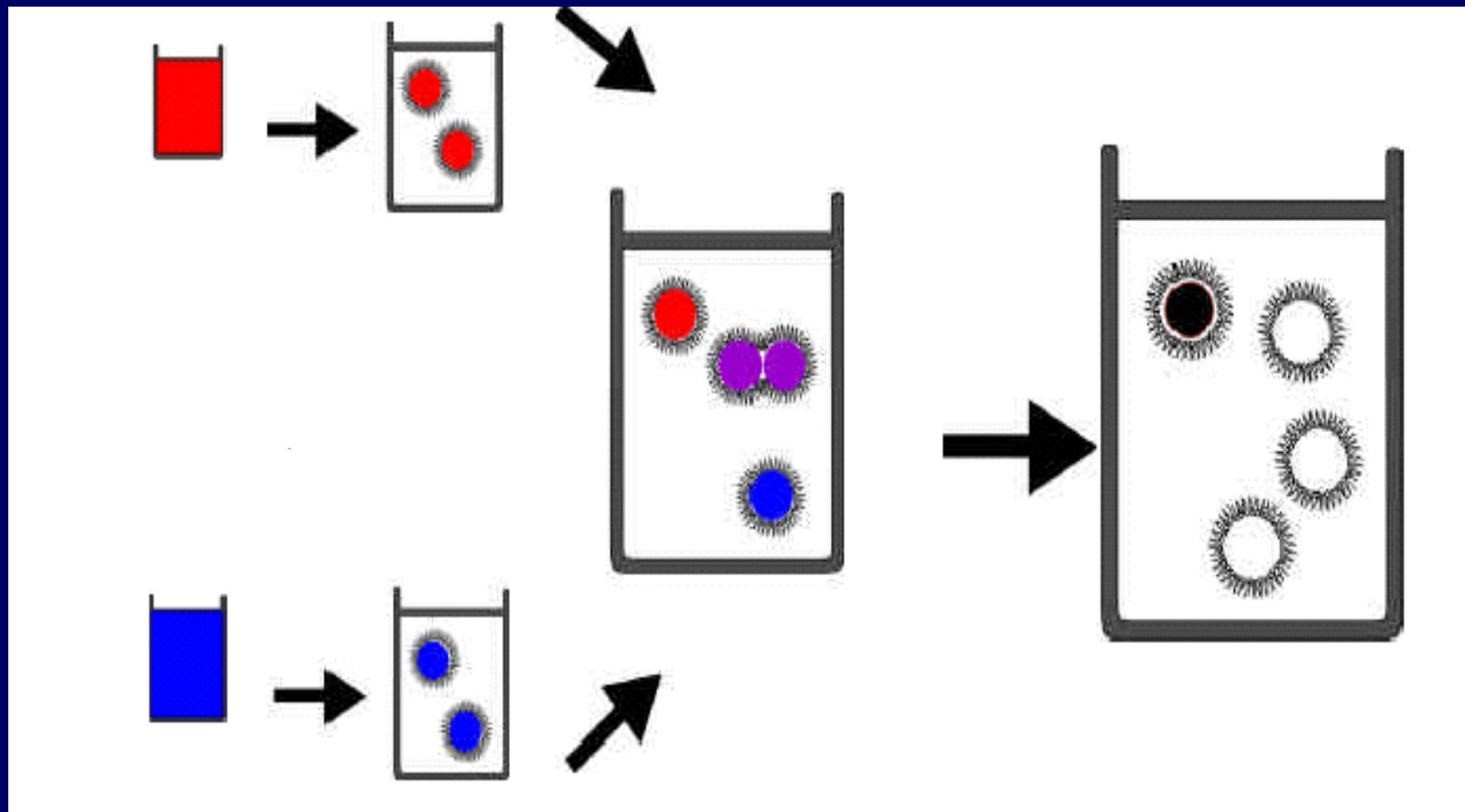


(b) 层状



(c) 棒状

反相胶束模板制备纳米材料实验过程



反相胶束模板制备纳米材料

- Ferrites
 - $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 ,
 MnFe_2O_4 , CoFe_2O_4
 - LiFe_2O_4 , MgFe_2O_4 ,
 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$
- Perovskites
 - NaMnF_3 , KMnF_3
- Metals
 - Iron, Cobalt
 - Gold, Silver, Palladium,
Platinum
 - Bismuth
- Alloy Nanoparticles
 - FePt , FePt_3 , CoPt ,
 CoPt_3 , CoPt_5 , etc
- Semiconductors
 - CdS , CdSe , ZnSe , PbSe ,
etc
- Thermoelectrics
 - BiTe , BiSbTe

表面活性剂为模板合成介孔纳米材料

表面活性剂分子在溶液中也可以自发形成液晶自组装体。液晶以其“刚柔并济”的特点具有以下几方面的优势：

1. 液晶界面为刚性界面，层与层之间为纳米级空间在此空间内生成粒子的粒径可控；
2. 液晶相较大的黏度使得粒子不易团聚、沉降，有利于合成单分散性的粒子；
3. 液晶相随表面活性剂浓度易调节为不同的形状；
4. 液晶模板在合成过程中相当稳定，在一定温度下灼烧即可除去模板剂。

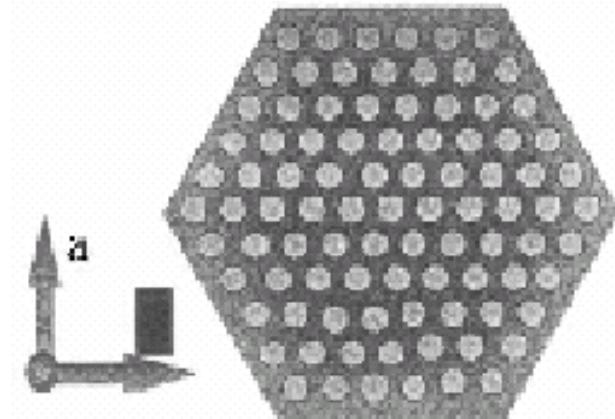
纳米孔材料的合成

Surfactant

+

Inorganic source

hydrothermal



与微孔沸石分子筛合成不同：

- 1、温度低， -5°C — RT , $<150^{\circ}\text{C}$
- 2、生成速度快 $<1\text{ min}$
- 3、组成多样化，超越四面体。
- 4、非水合成，表面活性剂
- 5、形状多样化

结构不同：

- 1、非完美晶体（无代码）。
- 2、无定形无机墙壁。
- 3、化学键弱（氢键、配位键）
- 4、稳定性差（水热）

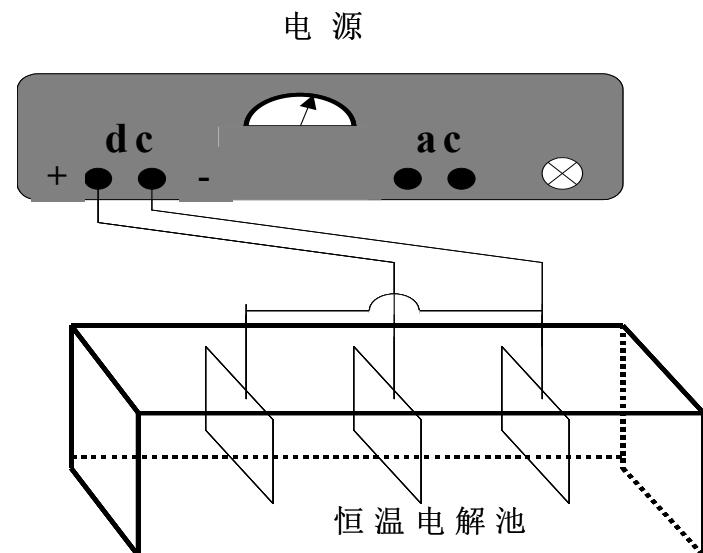
硬模板

- 硬模板有介孔纳米材料、多孔氧化铝、蛋白、MCM - 41、纳米管、多孔Si模板、金属模板以及经过特殊处理的多孔高分子薄膜等。
- 硬模板法合成纳米阵列结构体系，是20世纪90年代中期发展起来的的一种靠自组装构筑纳米结构的新技术。即利用具有纳米级微孔的模板（俗称纳米模具），选择适当的气相或液相沉积技术，直接在模板的微孔内合成纳米结构。
- 模板可以制备各种材料，例如金属、合金、半导体、导电高分子、氧化物、碳及其它材料的纳米结构。可合成分散性好的纳米粒子、纳米线、纳米管以及其它复合结构体系。可以通过改变模板结构参数的方法来调节纳米线、棒或管的长径比。

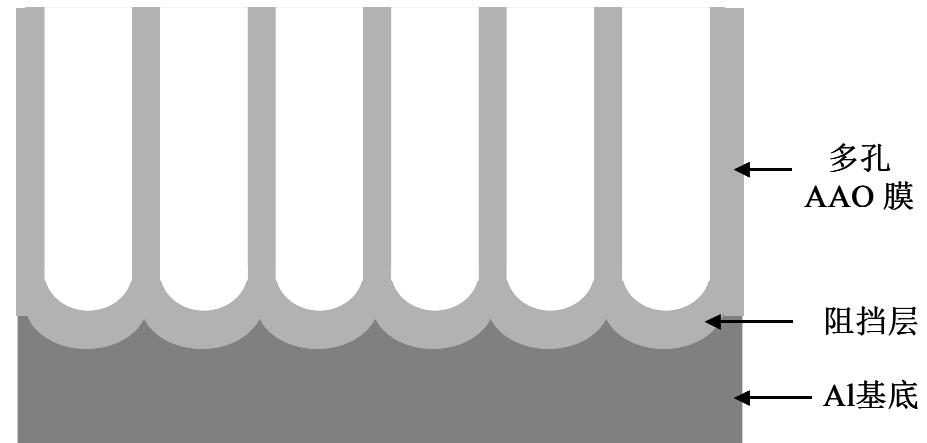
制备多孔氧化铝(AAO)膜的工艺过程

实验过程分四个步骤进行：

退火预处理；脱脂和去氧化层的清洗处理；电抛光处理；阳极氧化。

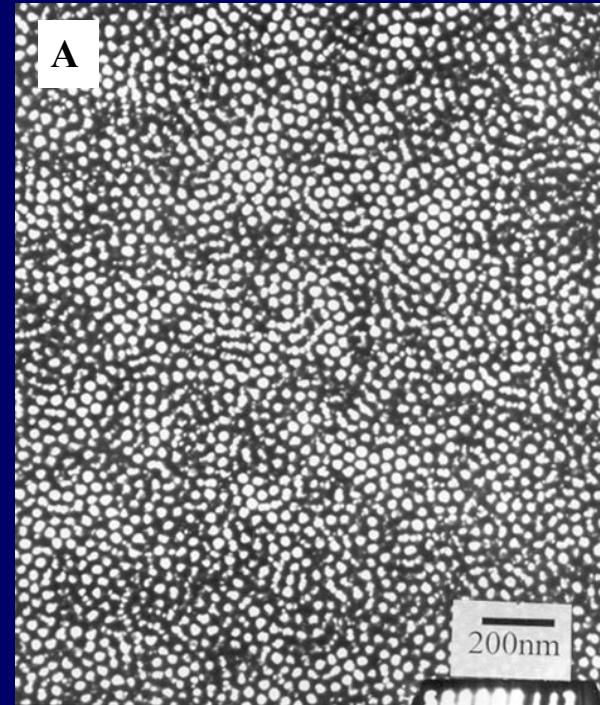


阳极氧化实验装置示意图

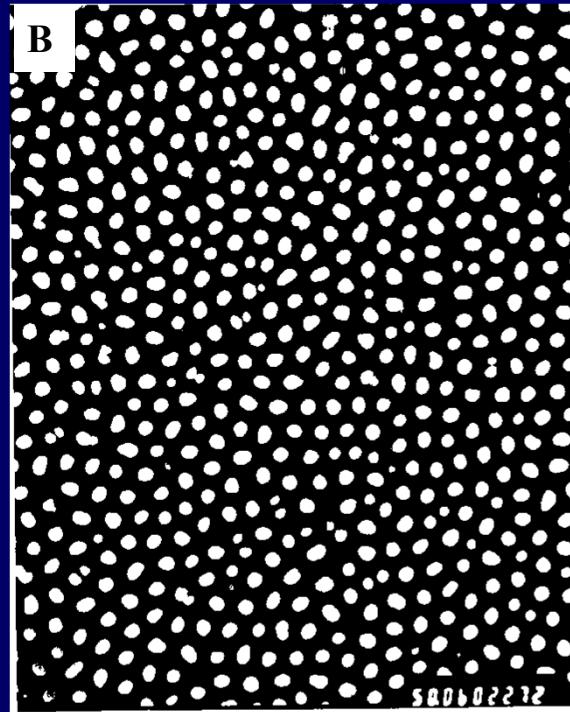


AAO/Al结构的截面示意图

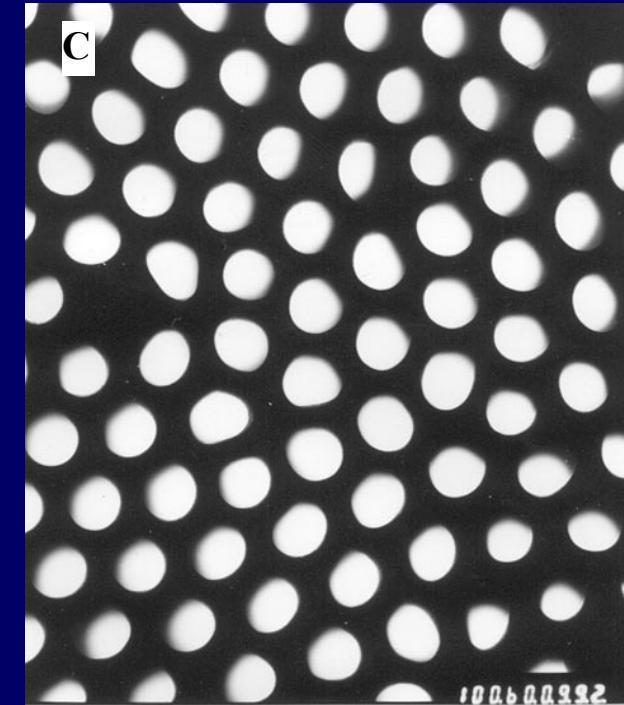
AAO模板的形貌结构表征



$18 \pm 4 \text{ nm}$



$47 \pm 7 \text{ nm}$



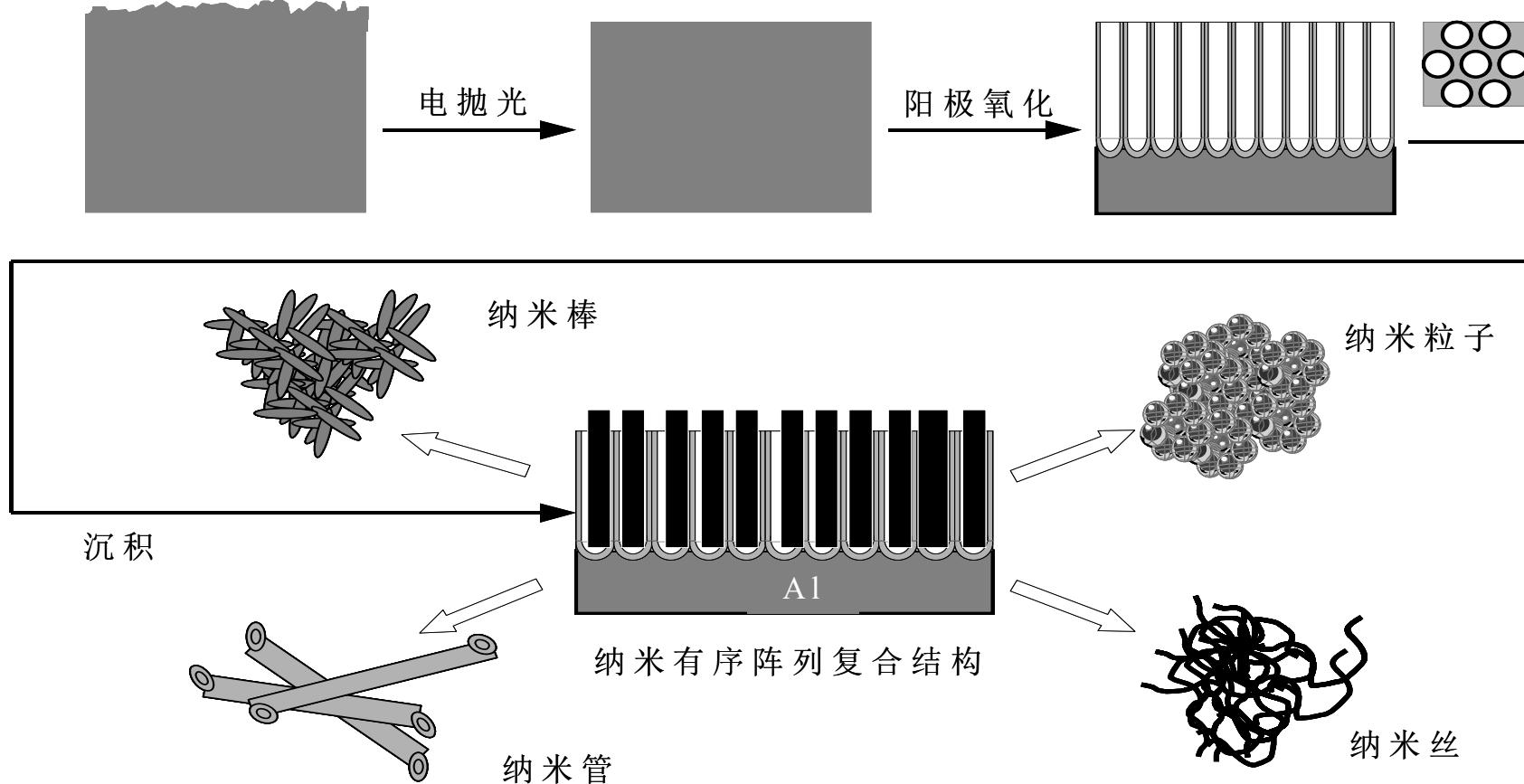
$66 \pm 6 \text{ nm}$

A) 电解液为1.2M的硫酸, 温度0°C, 电极电压10V, 时间1h.

B) 电解液为0.2M的硫酸, 温度25°C, 电极电压30V, 时间1h.

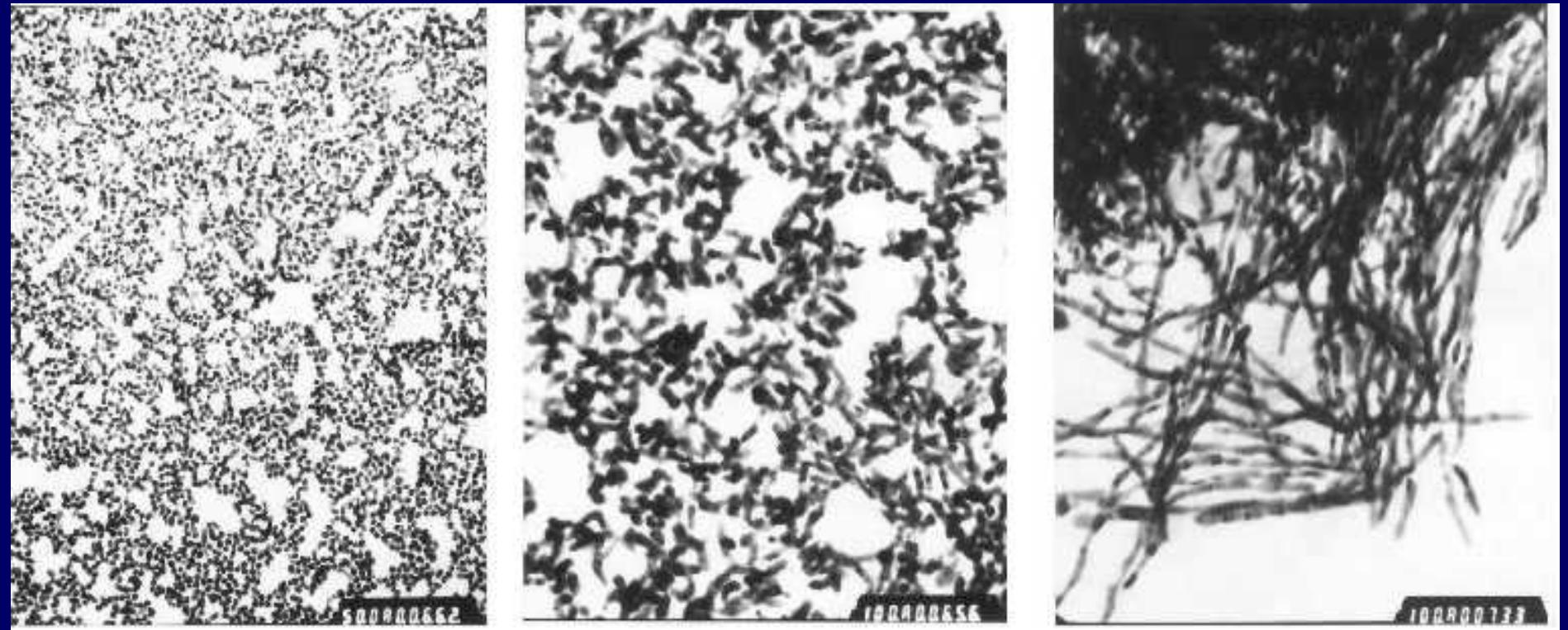
C) 电解液为1.2M的硫酸, 温度0°C, 电极电压40V, 时间1h.

利用AAO模板合成纳米材料



AAO模板法制备纳米材料与纳米结构的工艺流程图

硬模板法合成的不同长径比的纳米粒子



用AAO/AI 模板通过控制沉积时间，制备出不同长径比的金纳米粒子的TEM照片
(孔直径 $d=10\text{nm}$, 长径比(l/d)分别为1, 3, 500).

Fe纳米线的AAO模板合成

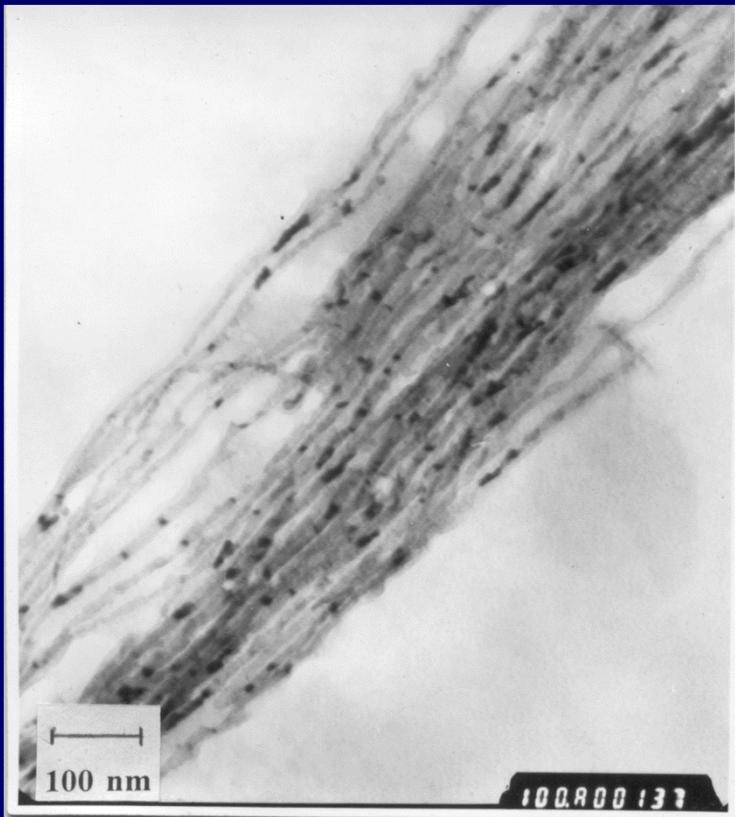


图3-5 Fe纳米线的局部放大TEM照片

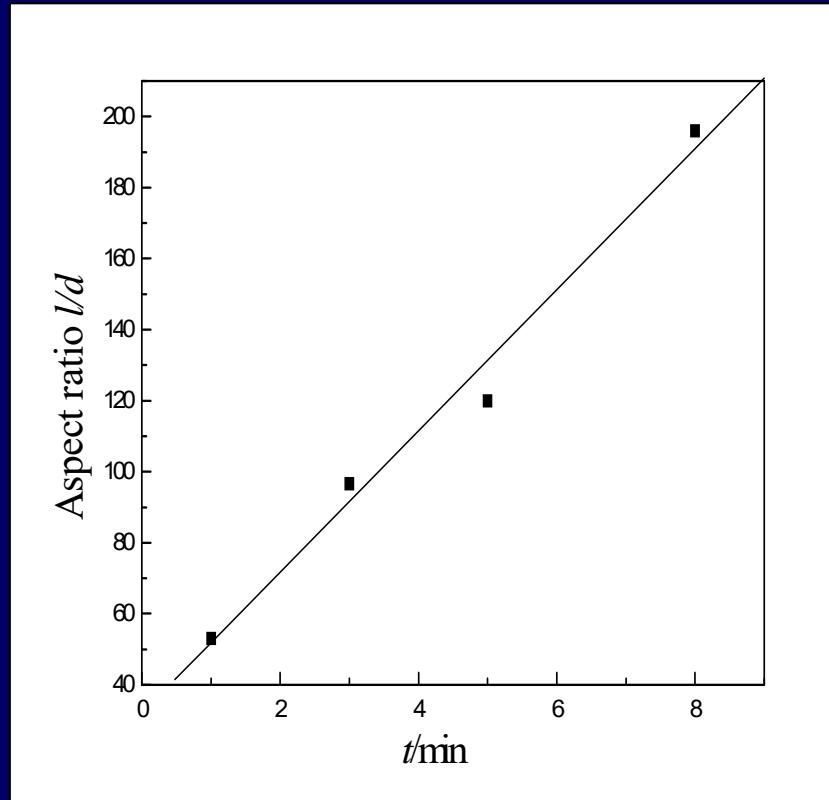
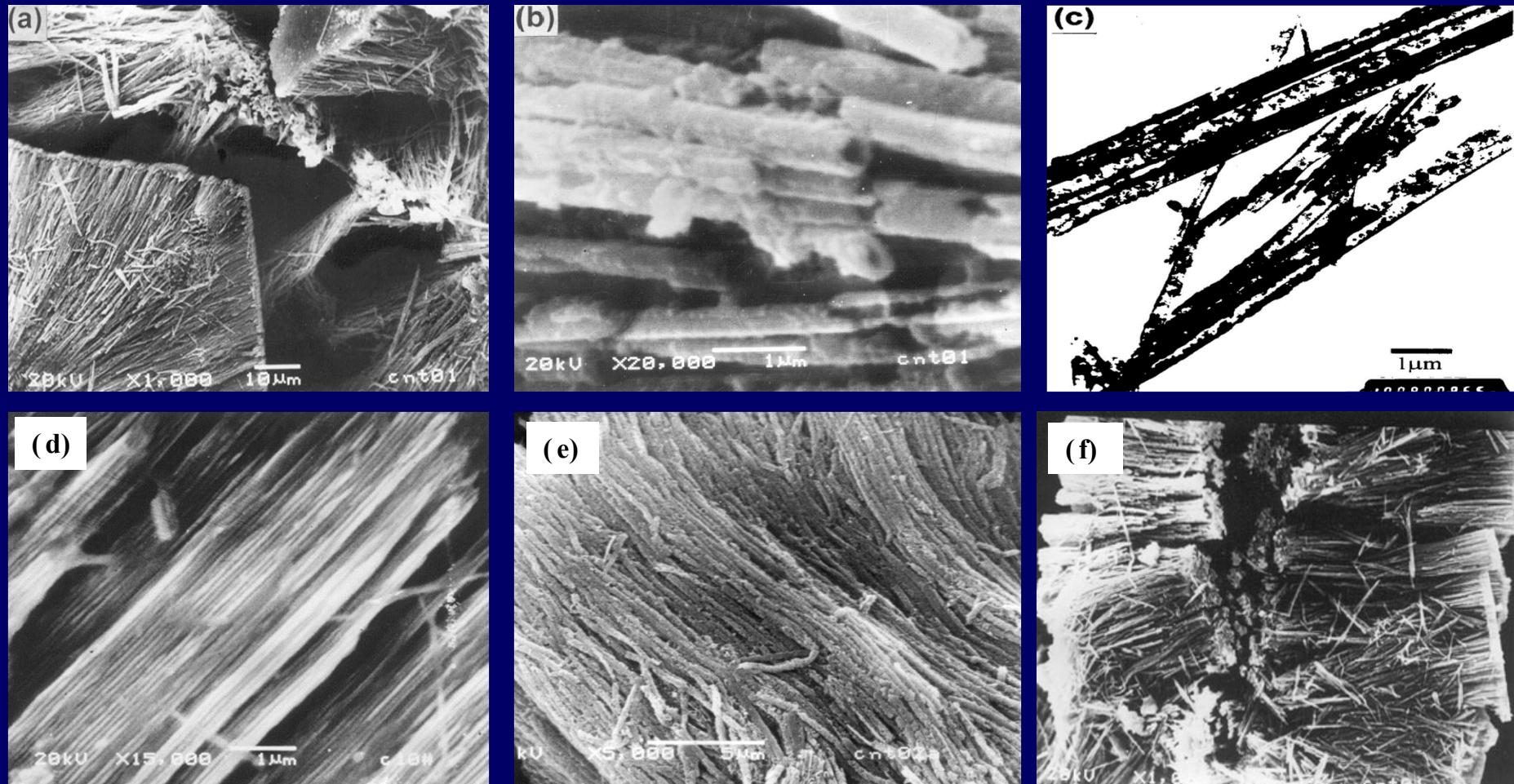


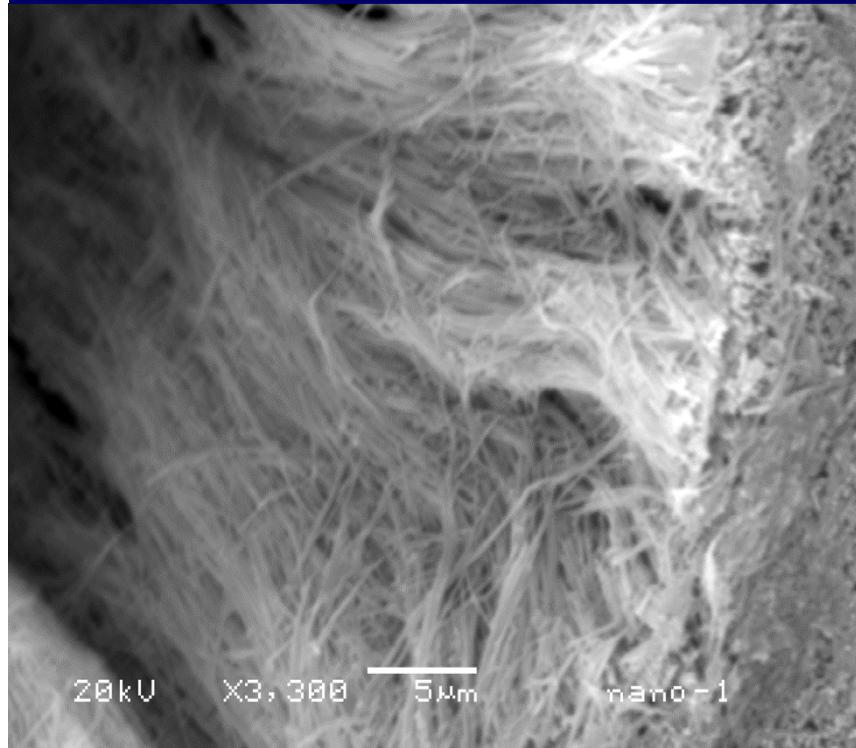
图3-6 纳米线的长径比与沉积时间近似成正比。

碳纳米管的AAO模板合成

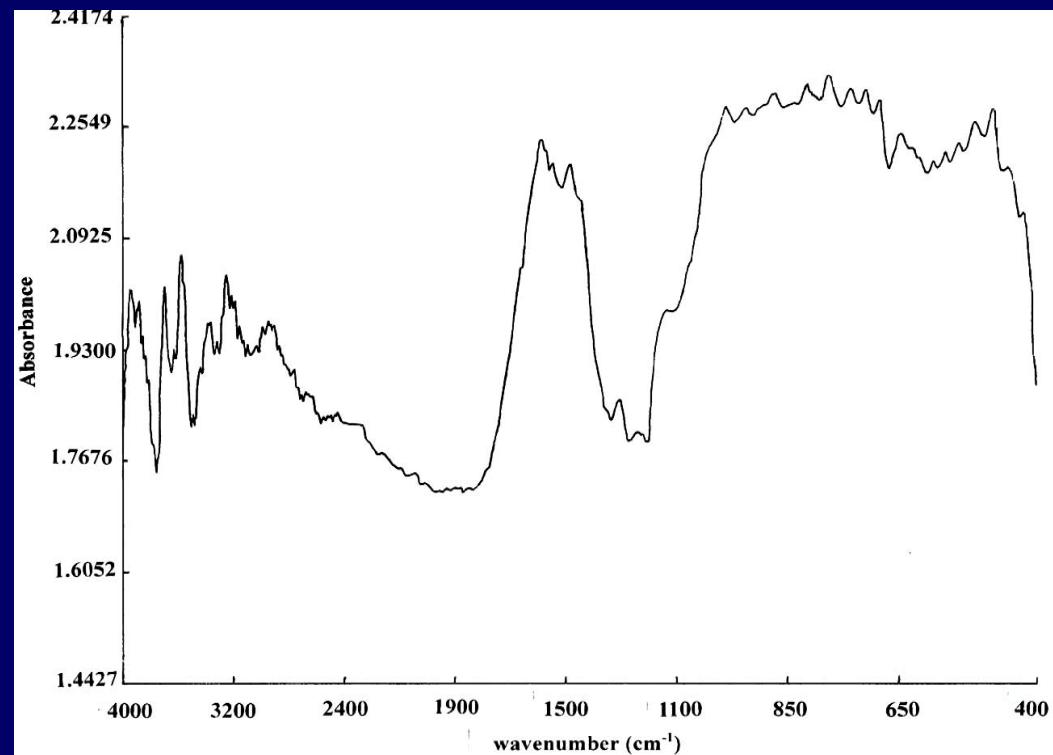


取向碳纳米管有序阵列膜形貌与结构的电镜照片. (a) 完全溶去氧化铝后的由表面碳膜固定和保持的碳纳米管的低倍SEM照片; (b) 碳纳米管的高倍SEM照片; (c) 从碳膜上超声分离后的纳米管的TEM照片; (d) 部分溶解氧化铝后的碳纳米管阵列侧面的SEM照片. (e) 从AAO模板解离的碳纳米管束的SEM照片; (f) 部分溶解氧化铝后的纳米管有序阵列膜断面的SEM照片.

聚苯胺纳米线的AAO模板合成

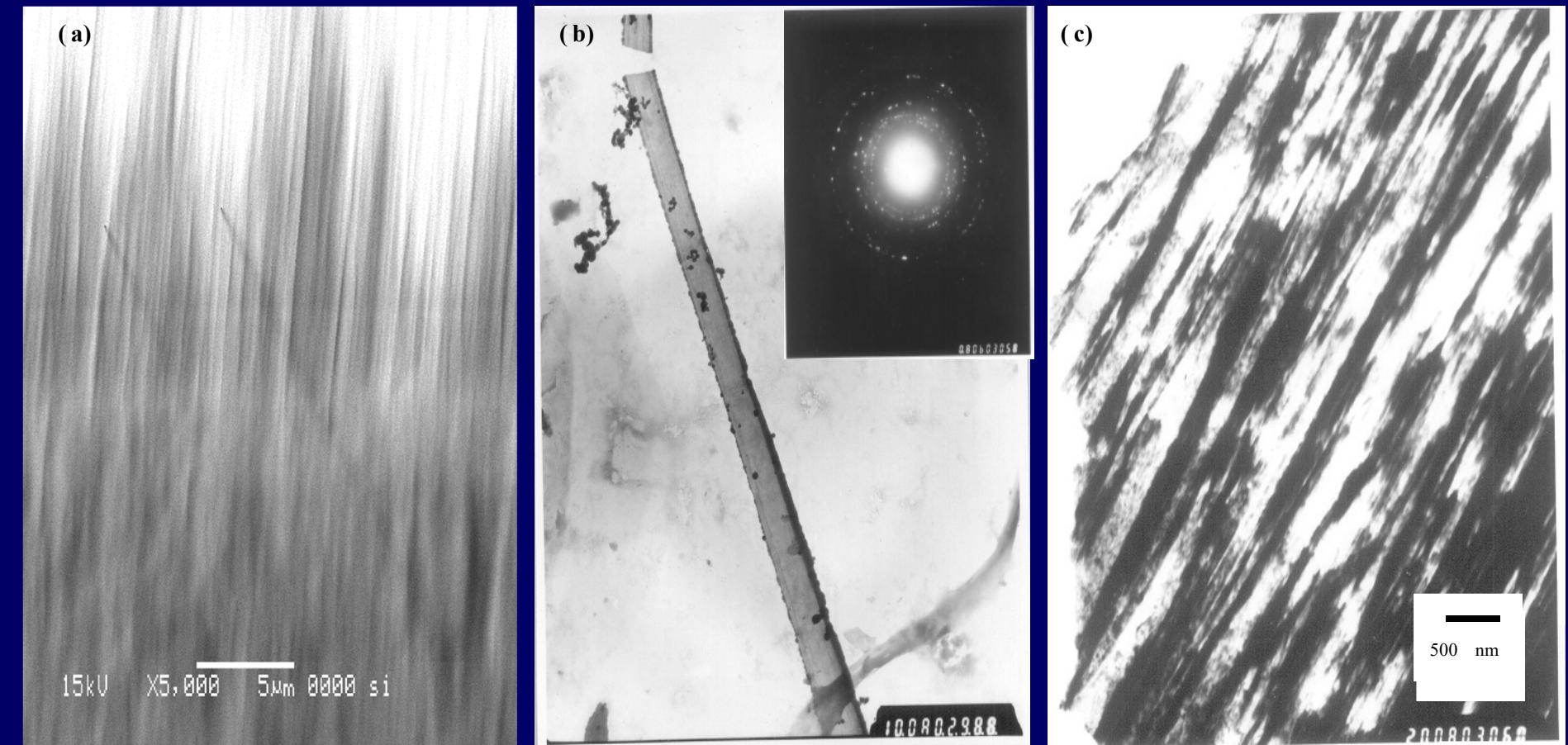


溶去部分氧化铝后的PANI纳米线
阵列膜形貌的SEM照片.



聚苯胺(PANI)纳米线的傅立叶红外吸收光谱图

硅纳米线的AAO模板



(a) Si纳米线有序阵列膜断面形貌的SEM照片; (b)从AAO模板解离的单跟Si 纳米线形貌的TEM照片及其电子衍射图; (c) 从AAO模板解离的多根Si纳米线束形貌的TEM照片.

其它硬模板

纳米管

高分子聚合物模板

沸石

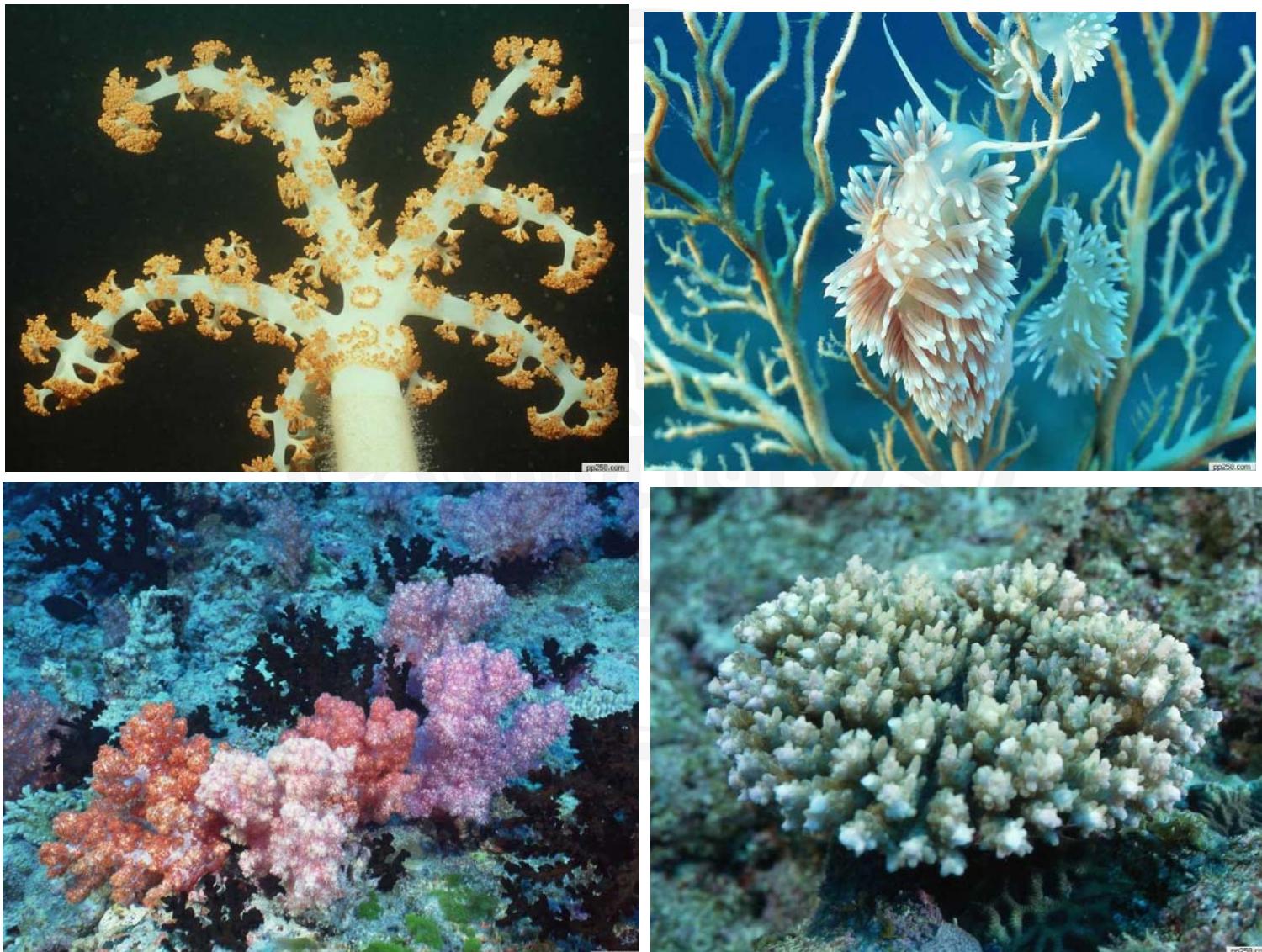
多孔硅

7. 液相合成法 (三)



✓ 生物矿化法 (仿生合成)

7.3. 生物矿化法（仿生合成）



蘇大

Soochow
University

Chem Soc Rev

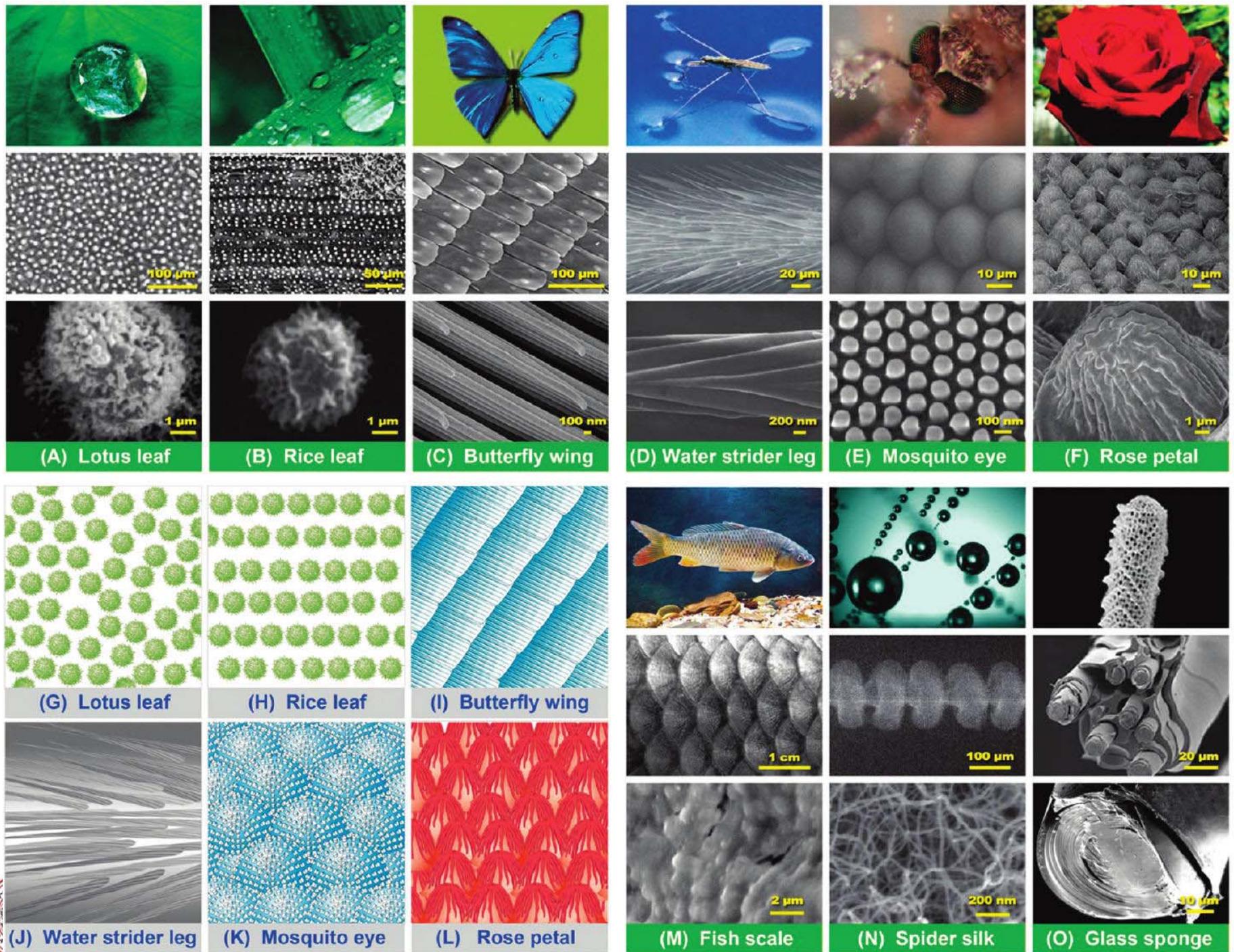
Chemical Society Reviews
rsc.chem.soc.rev



蘇州大學
Soochow
University



荷叶疏水效应



纳米材料的仿生合成

结构仿生

功能仿生

过程仿生



生物矿化材料 = 矿物质 + 有机基质 (多糖、蛋白等)

如 骨，牙 = 羟基磷灰石(纳米)+ 胶原蛋白，磷蛋白

胶原蛋白——一类糖蛋白，水溶性差

作用：构成矿化组织的支持结构

磷蛋白——可溶性蛋白,富含天冬氨酸,

磷酸丝氨酸,

与 Ca^{2+} 结合力强

作用：引起和指导矿化

生物矿物的特点

- 具有特殊的高级结构和组装方式；
- 具有特殊的理化性质和生物功能；
- 天然的生物高分子/无机复合材料.

生物矿化的4个阶段

1) 有机基质的预组织（超分子预组织）：

在矿物沉积前构造一个有组织的反应环境，该环境决定了无机物成核的位置。有机基质的预组织是生物矿化的模板前提。

预组织原则是指有机基质与无机相在分子识别之前将识别无机物的环境组织的愈好，则它们的识别效果愈佳，形成的无机相愈稳定。该阶段是生物矿化进行的前提。

2) 界面分子识别

分子识别表现为有机基质分子在界面处通过晶格几何特征、静电电势相互作用、极性、立体化学互补、氢键相互作用、空间对称性和形貌等方面影响和控制无机物的成核的部位、结晶物质的选择、晶形、取向及形貌等。

3) 生长调制（化学矢量调节）

- 无机相通过晶体生长进行组装得到亚单元，同时形状，大小，取向和结构受有机基质分子组装体的控制；
- 由于实际生物体内矿化中有机基质是处于动态的所以在时间和空间上也受有机基质分子组装体的调节。
- 在许多生物体系中，分子构造的第三个阶段即通过化学矢量调节赋予了生物矿化物质具有独特的结构和形态的基础。

4) 外延生长 (细胞水平调控与再加工)

在细胞参与下亚单元组装成更高级的结构。该阶段是造成天然生物矿化材料与人工材料差别的主要原因，而且是复杂超精细结构在细胞活动中进行最后的修饰阶段。

纳米材料的仿生合成

- 将生物矿化的原理引入到无机材料的合成中，
**以有机物的组装体为模板（软模板），去控制无
机物的形成。**
- 制备具有独特的显微结构特点的无机材料，使
材料具有优异的物理和化学性能

1. 生物模板

近年来在纳米结构生物材料制备技术研究中，从仿生构思出发的模板技术引人注目。

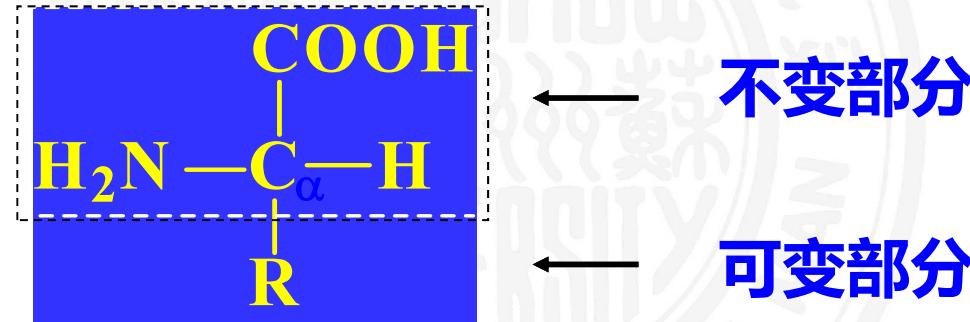
生物模板可以选择生物分子（氨基酸、蛋白质、多糖、DNA等）、植物体、微生物、病毒等。

(1) 生物小分子

氨基酸模板

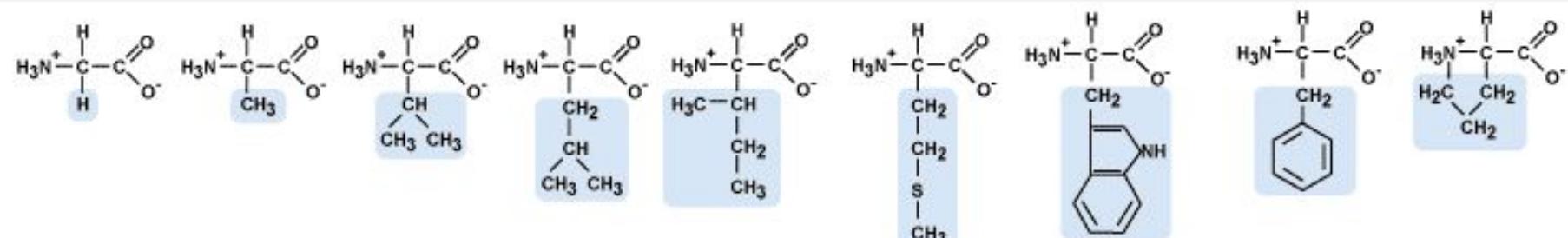
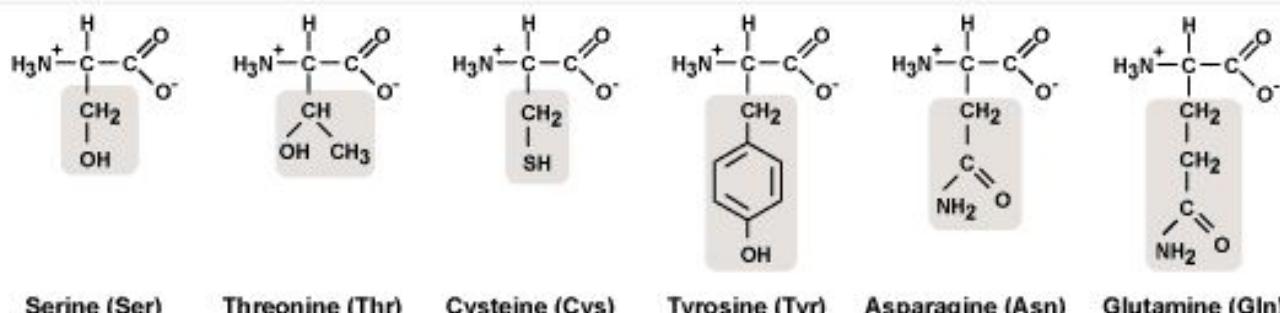
氨基酸的结构通式

α -氨基酸

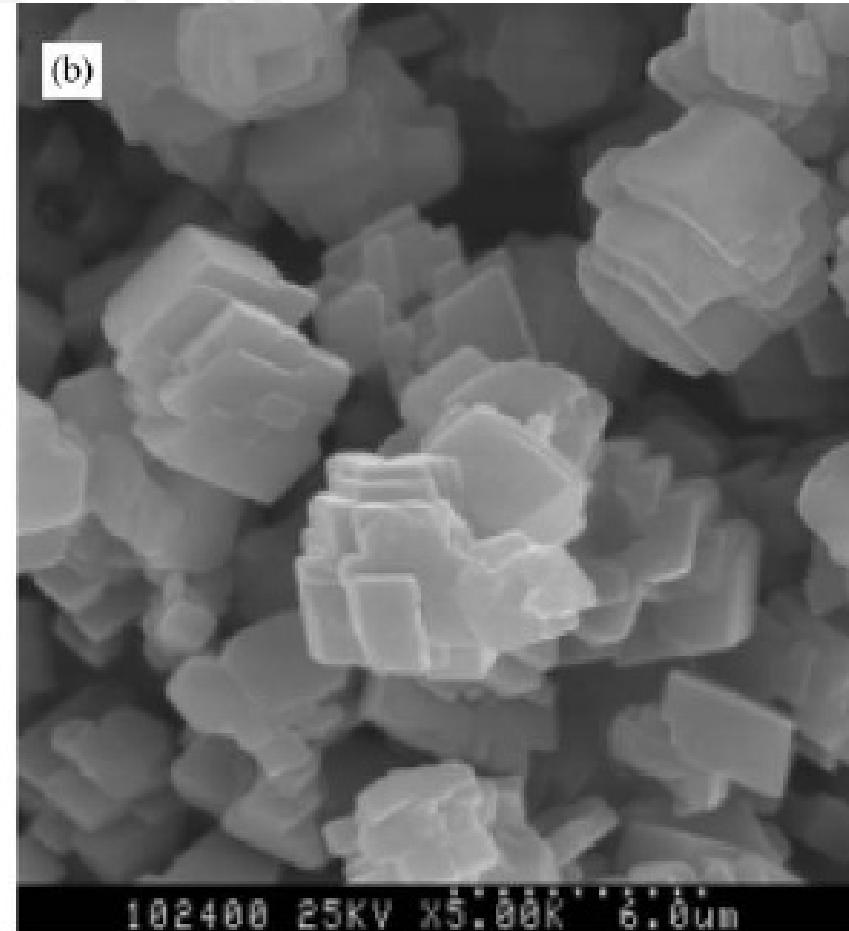
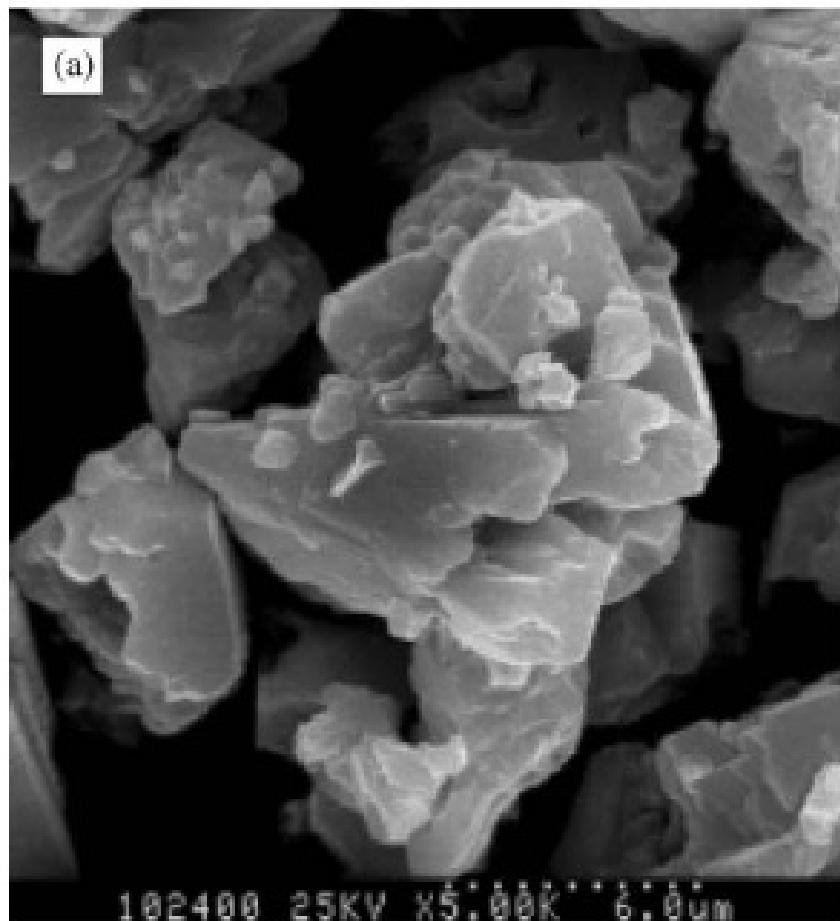
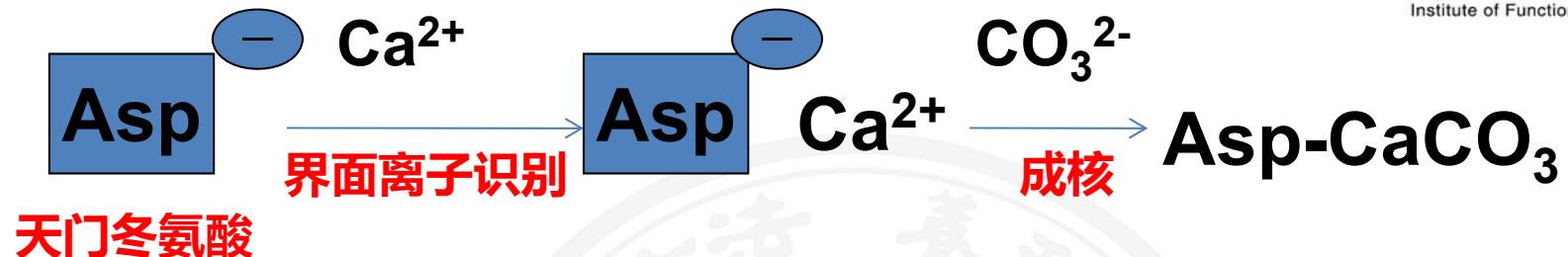


构成蛋白质的氨基酸有20种；

除甘氨酸和脯氨酸外，其他均具有如上结构通式，各种氨基酸的区别在于侧基R基上。

NONPOLAR**POLAR****Electrically Charged**

蘇州大學
Soochow
University



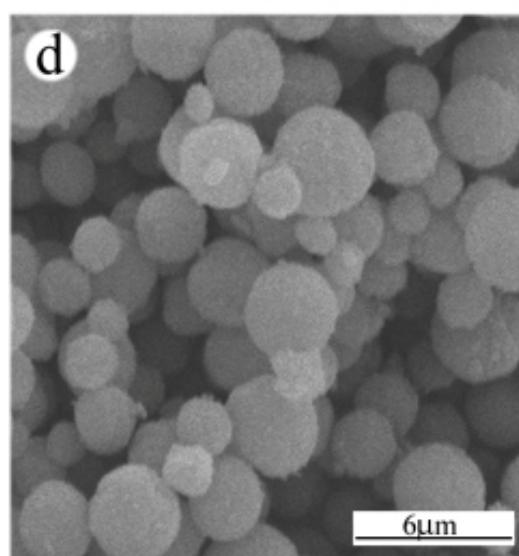
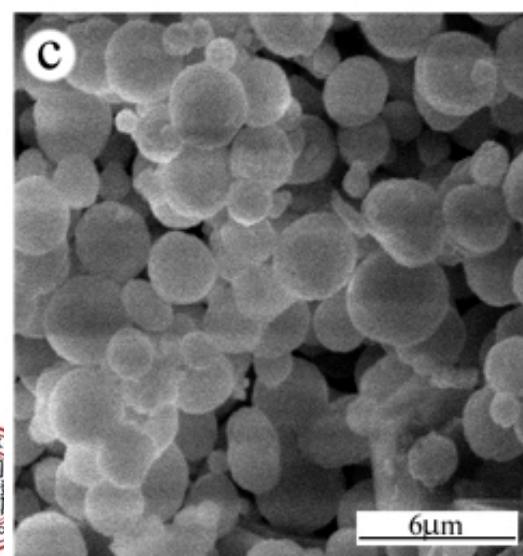
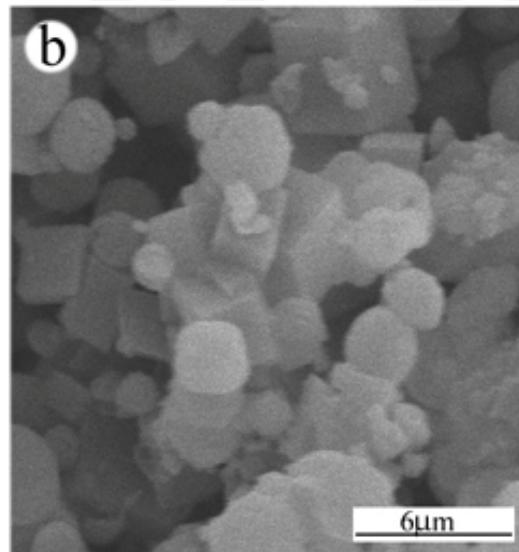
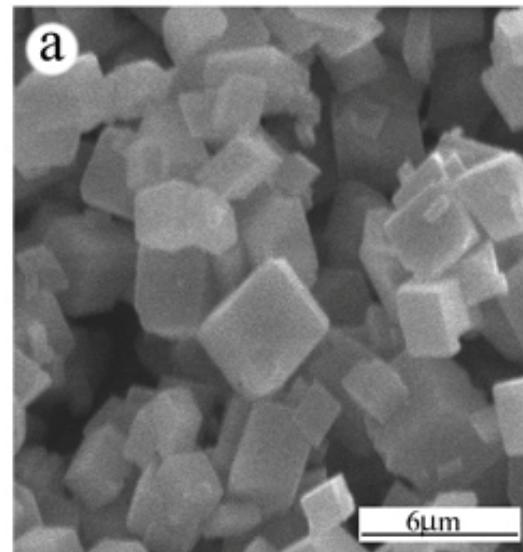
不同氨基酸模板

(含两个羧基,两个氨基,一个羧基和一个酚羟基,一个羧基和一个巯基)

(DL-Asp, L-Lys, L-Tyr, and L-Cys)

FUNSOM

功能纳米与软物质研究院
Institute of Functional Nano & Soft Materials

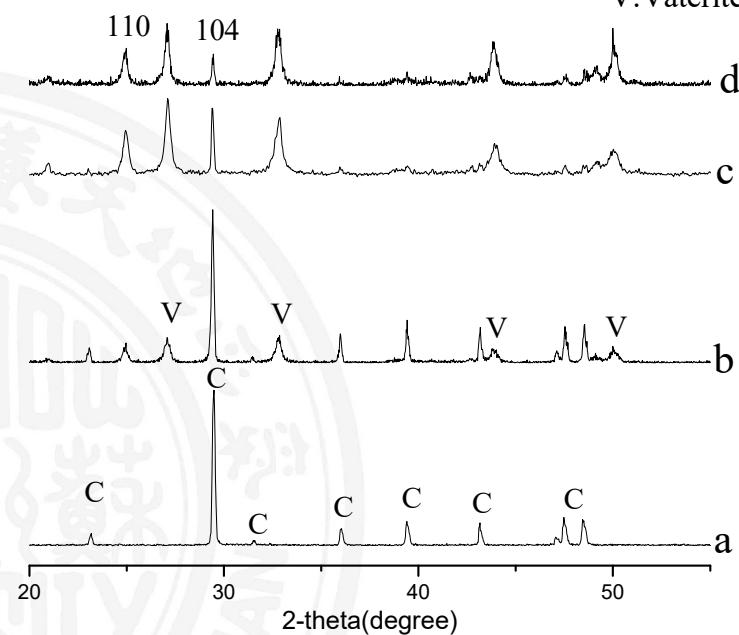
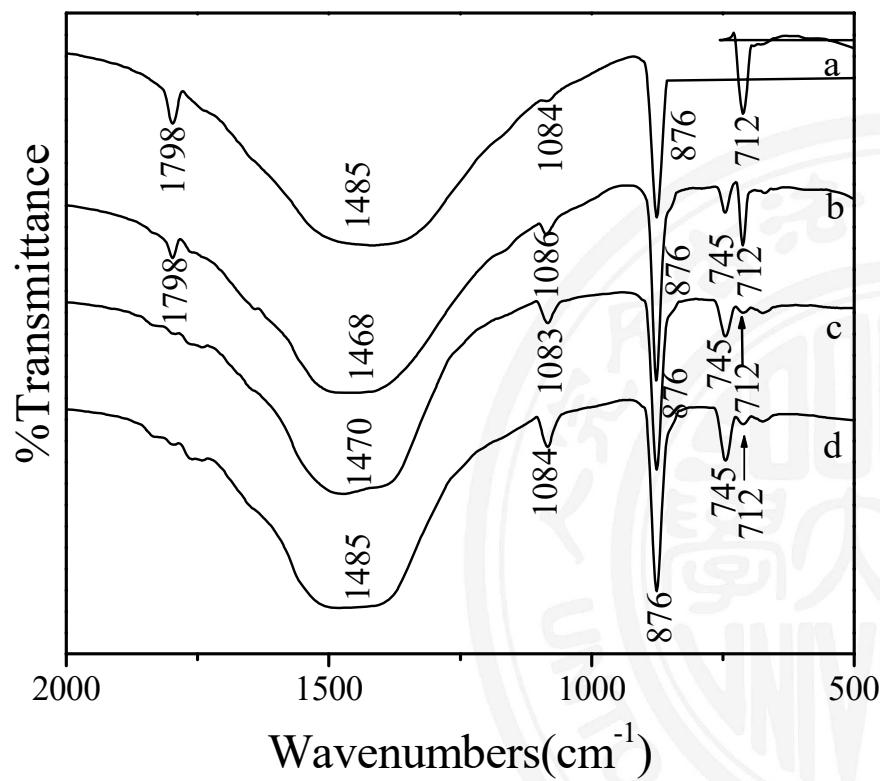


- ✓ 天门冬氨酸 (ASP)
- ✓ 赖氨酸 (Lys)
- ✓ 酪氨酸 (Tyr)
- ✓ 半胱氨酸 (Cys)



C:Calcite

V:Vaterite



由XRD图可见，L-酪氨酸体系中得到的碳酸钙是方解石和球霰石的混合物，这与FT-IR分析结果一致根据公式：

$$\frac{I_A}{I_B} = \Delta \frac{X_A}{X_B}$$

再由实验数据分析得到： $\frac{I_C^{104}}{I_V^{110}} = 7.691 \frac{X_C}{X_V}$

**L-酪氨酸体系中方解石和球霰石比例为1:1，球霰石含量50%；
DL-天冬氨酸中方解石和球霰石比例为1:3.85，球霰石含量约80%；
L-赖氨酸中方解石和球霰石比例为1:19.8，球霰石占95%以上。**

- ✓ 四种氨基酸都诱导方解石和球霰石的形成，而且按照L-胱氨酸、L-酪氨酸、DL-天冬氨酸、L-赖氨酸的顺序，诱导球霰石的形成能力依次增强。

- ✓ 氨基酸和其他的羧酸类添加剂一样，对碳酸钙晶体的调控作用源于它和钙离子之间的配位作用，而球霰石的稳定存在源于氨基酸在碳酸钙表面的吸附作用。

- ✓ 氨基酸与钙离子之间的配位作用越强，它在碳酸钙表面的吸附作用越强，从而更加有效的抑制了球霰石向方解石的转变，最终产物中球霰石的含量也就越高。

(2) 生物体大分子模板

生物体中的大分子物质主要有DNA、蛋白质 和糖。

特定的识别功能在三种生物高分子中都存在：

- ✓ DNA 的识别信息最为丰富,可以表现为两股DNA 通过碱基互补形成双螺旋或单股DNA 与蛋白质的相互作用等;
- ✓ 蛋白质的识别主要表现为抗体和抗原之间的识别;
- ✓ 糖类在细胞的识别过程中发挥重要的作用。
- 通过特定的分子及体系设计,使无机纳米粒子同一定的生物大分子相互识别, 进而进行纳米尺度以上的分级有序组装。
- 不仅在连接生物和无生命体系的界面方面具有重要意义, 而且在生物技术、信息材料等领域有潜在的应用前景。

多糖模板

- 糖类的概念

多羟基的醛或多羟基的酮及其缩聚物和衍生物的统称

- 纤维二糖作模板

Ca^{2+} 溶液, 气相法通入 CO_2 (碳酸钙的制备方法有多种)

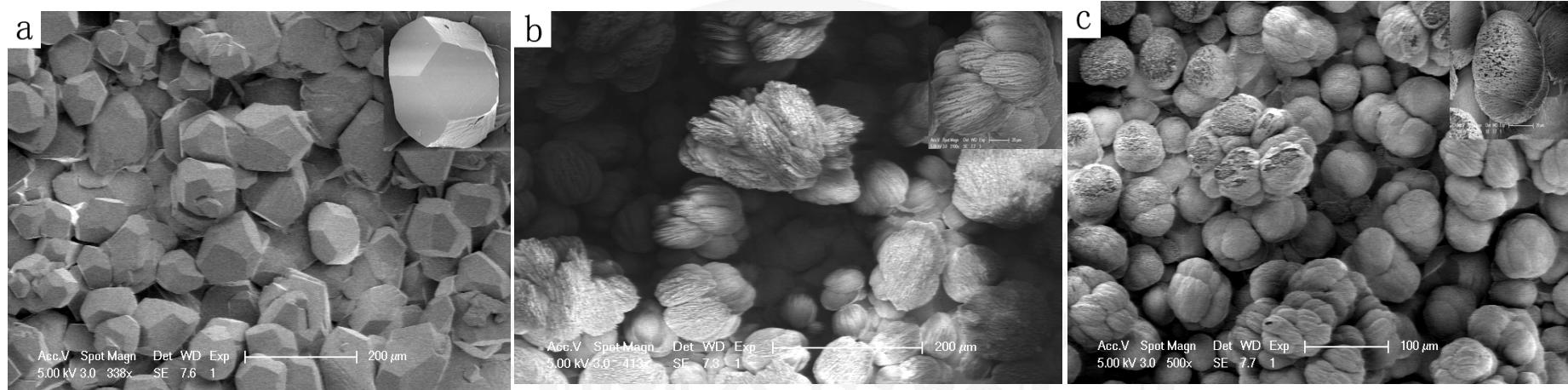


Fig.1. SEM images of CaCO₃ particles obtained in pure water and different concentrations of cellulose solution systems:(a) pure water,(b)cellulose concentration:0.2%, (c)cellulose concentration:0.4%。

Published on Web 01/05/2009

Protein-Directed Synthesis of Highly Fluorescent Gold Nanoclusters

Jianping Xie, Yuangang Zheng, and Jackie Y. Ying*

Institute of Bioengineering and Nanotechnology, 31 Biopolis Way, The Nanos, Singapore 138669

Received August 28, 2008; E-mail: jyying@ibn.a-star.edu.sg

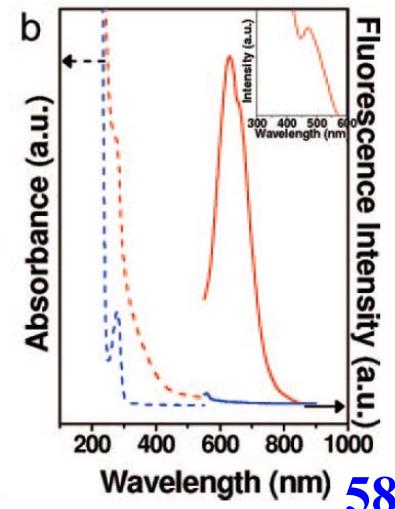
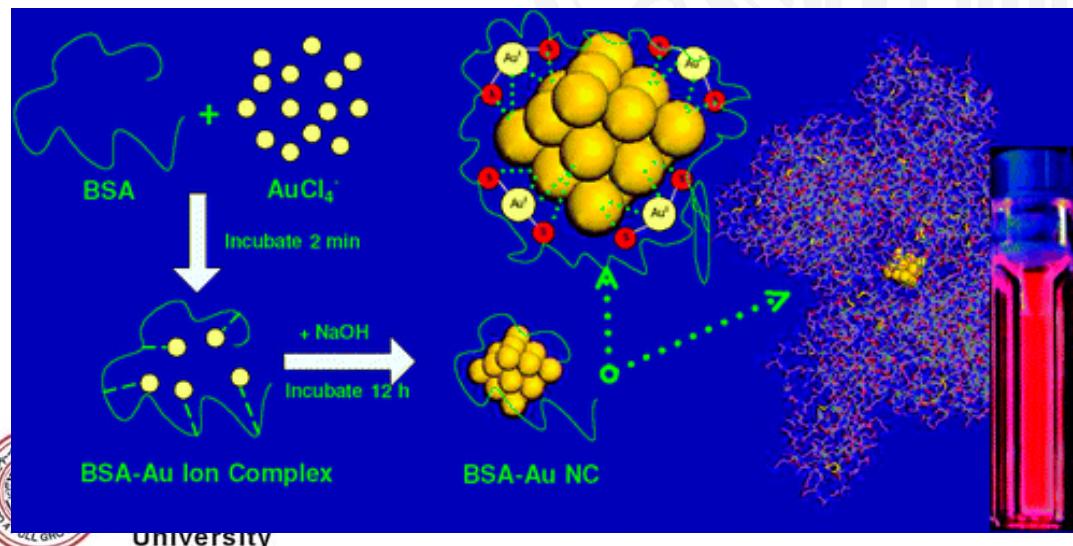
Protein-directed synthesis of highly fluorescent gold nanoclusters

J Xie, Y Zheng, JY Ying - Journal of the American Chemical ..., 2009 - ACS Publications

A simple, one-pot, "green" synthetic route, based on the "biomineralization" capability of a common commercially available protein, bovine serum albumin (BSA), has been developed for the preparation of highly stable Au nanocrystals (NCs) with red emission and high quantum yield.

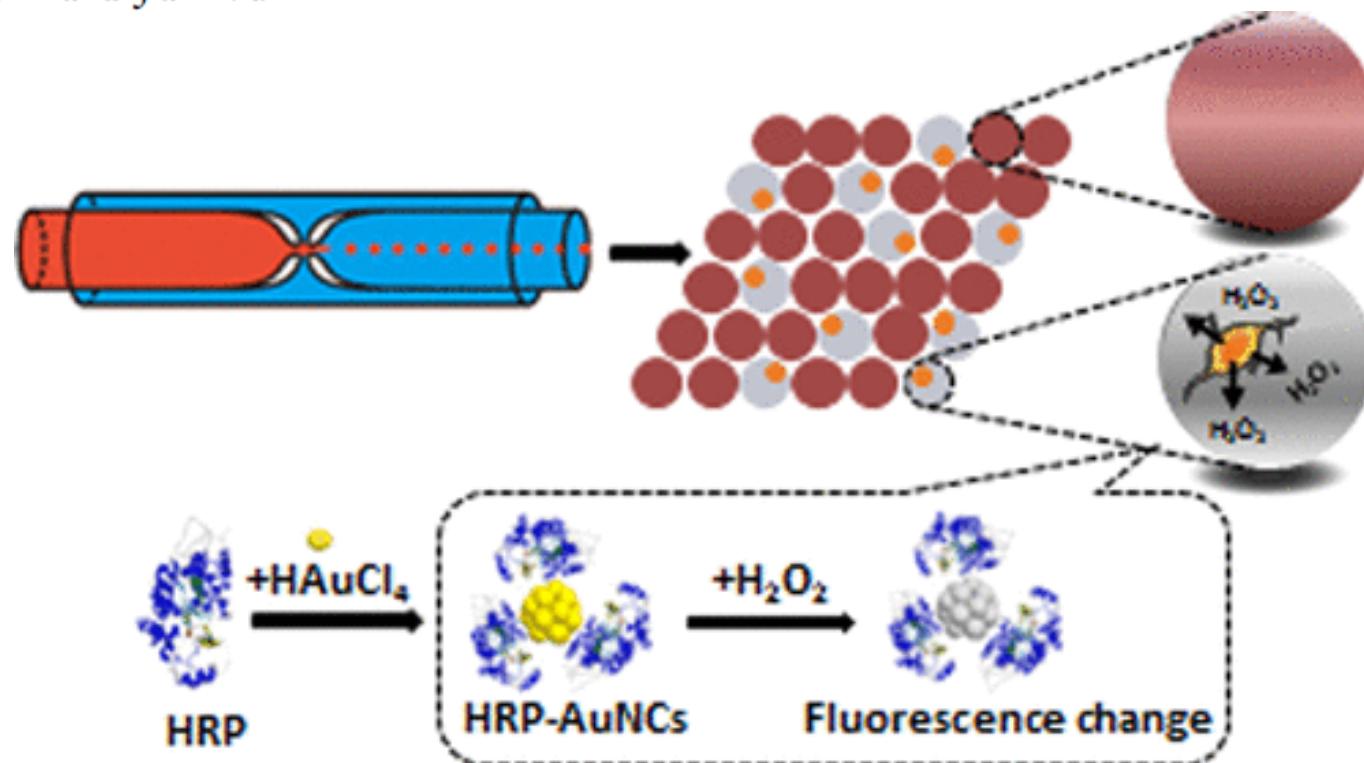
☆ 99 被引用次数: 1932 相关文章 所有 6 个版本

以上显示的是最相近的搜索结果。 [查看全部搜索结果](#)



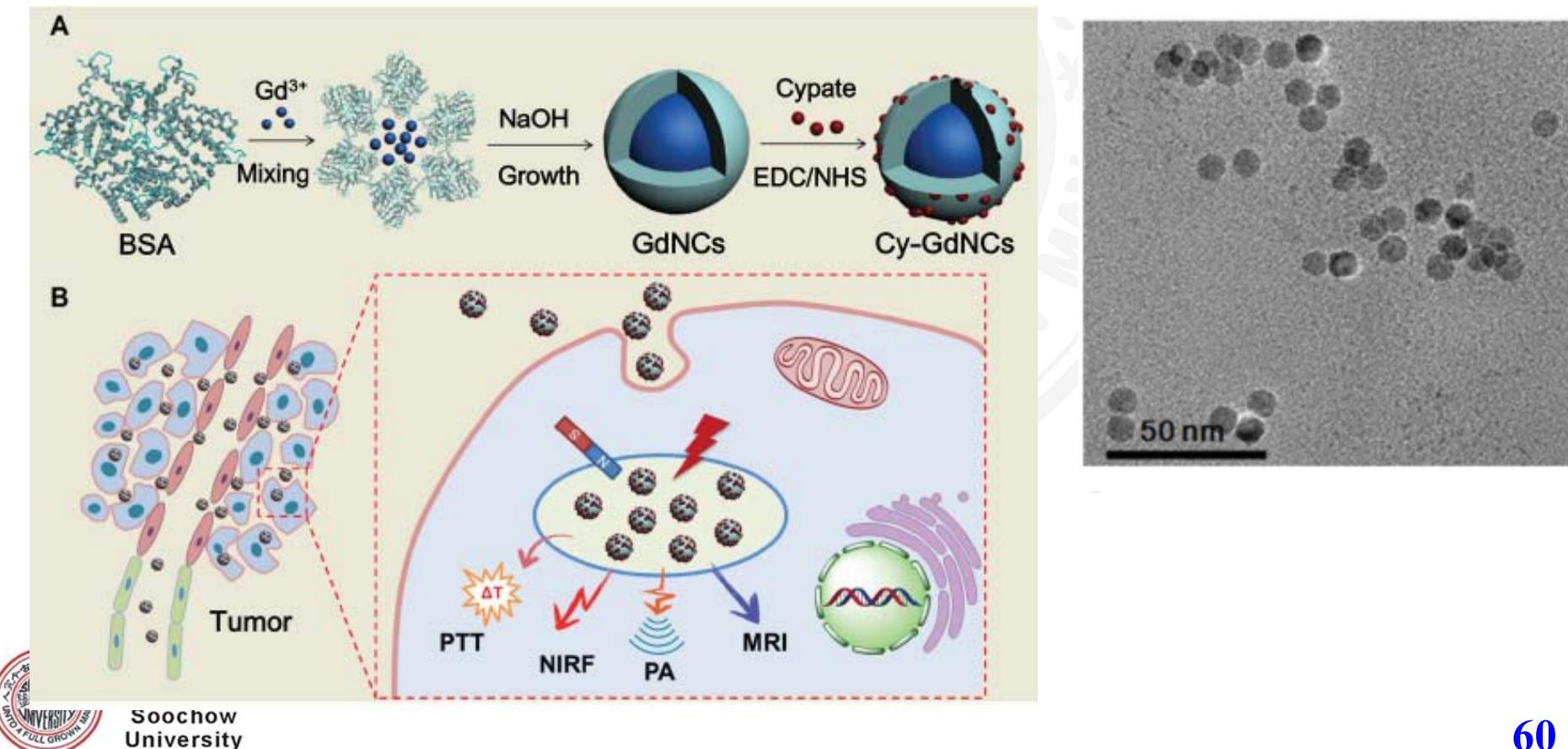
Sensitive Detection of Single-Cell Secreted H_2O_2 by Integrating a Microfluidic Droplet Sensor and Au Nanoclusters

Rui Shen,[†] Peipei Liu,[†] Yiqiu Zhang,[†] Zhao Yu,[†] Xuyue Chen,[†] Lu Zhou,[†] Baoqing Nie,[‡] Anna Żaczek,[§] Jian Chen,^{*,†} and Jian Liu^{*,†} 



Smart Albumin-Biomineralized Nanocomposites for Multimodal Imaging and Photothermal Tumor Ablation

Yong Wang, Tao Yang, Hengte Ke, Aijun Zhu, Yangyun Wang, Junxin Wang, Junkang Shen, Gang Liu, Chunying Chen, Yuliang Zhao, and Huabing Chen*

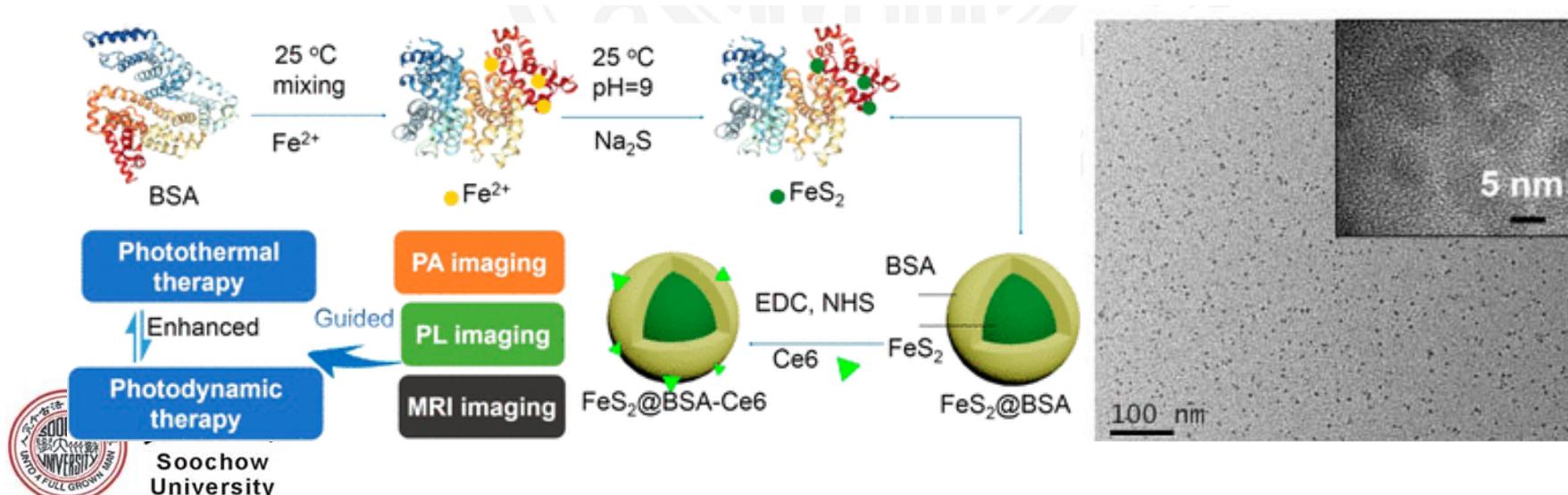
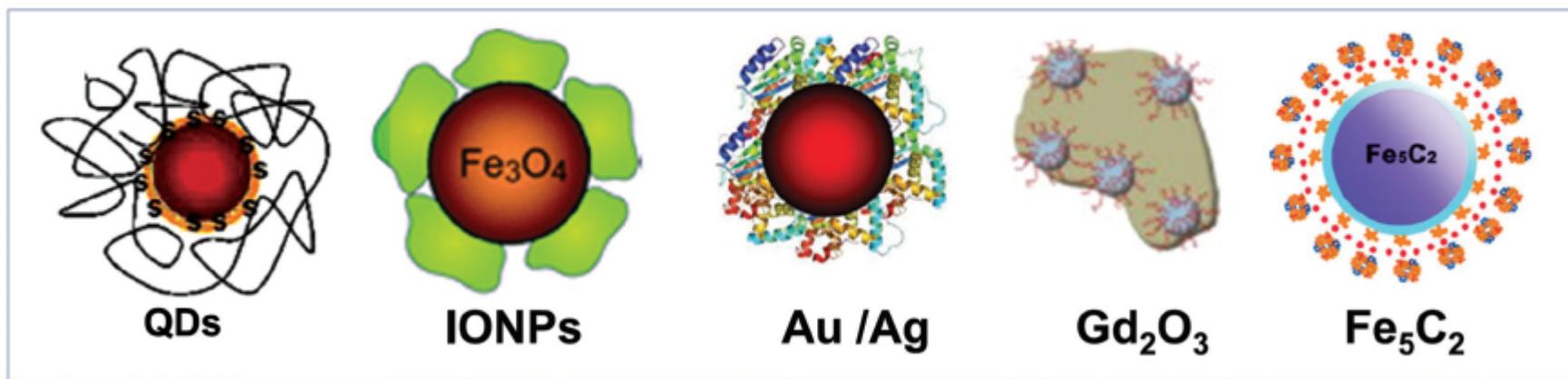


Albumin Carriers for Cancer Theranostics: A Conventional Platform with New Promise

Qian Chen and Zhuang Liu*

RESEARCH

a Albumin coated NPs:

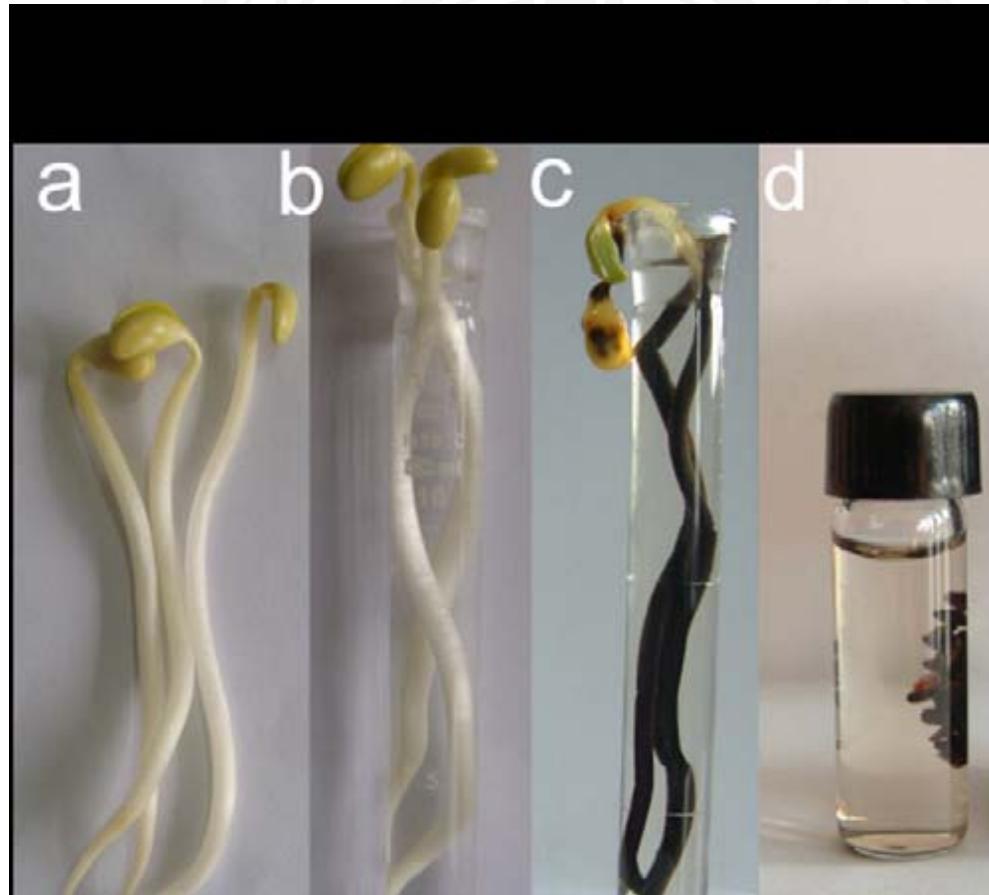


实验条件的选择

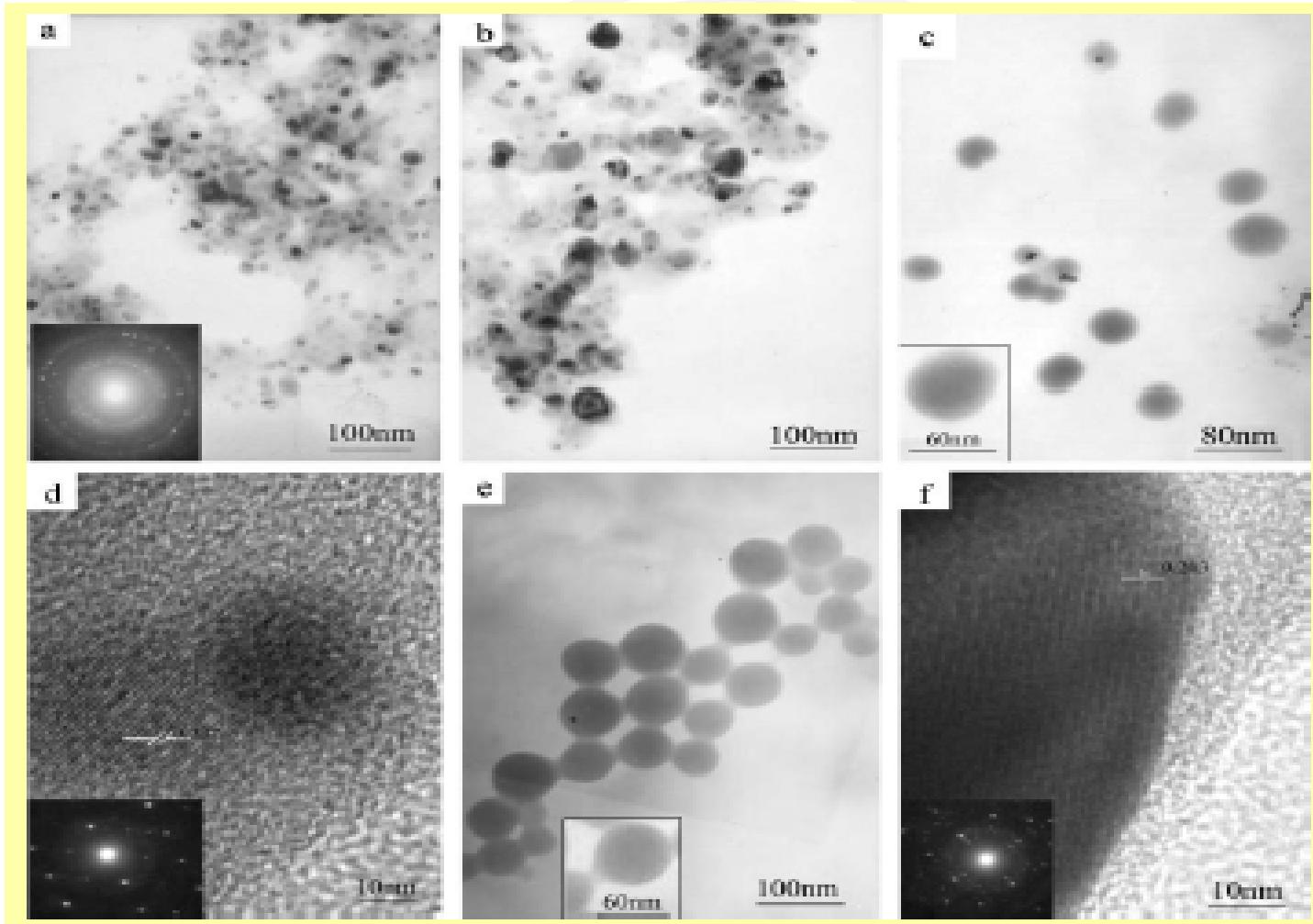
- 实验条件的选择对具有取向生长纳米材料的生成、反应的进行以及产物的形貌有一定的影响。
- 其中最重要的是选择溶液体系，本实验所用的缓冲溶液能够抵抗外加的少量酸、碱影响而保持自身的pH值不发生显著的变化，并且pH值能够影响物质的晶化行为。pH值过小，将不能为生物膜提供适合反应的环境；pH值过大，则会影响反应产物的形貌。
- 本实验经过酸碱条件探索，发现pH =5~6时，为反应最佳条件。由于生物膜的特殊活性，温度以室温适宜。

(3) 植物模板

Green synthesis of soya bean sprouts (豆芽) - mediated superparamagnetic Fe_3O_4 nanoparticles



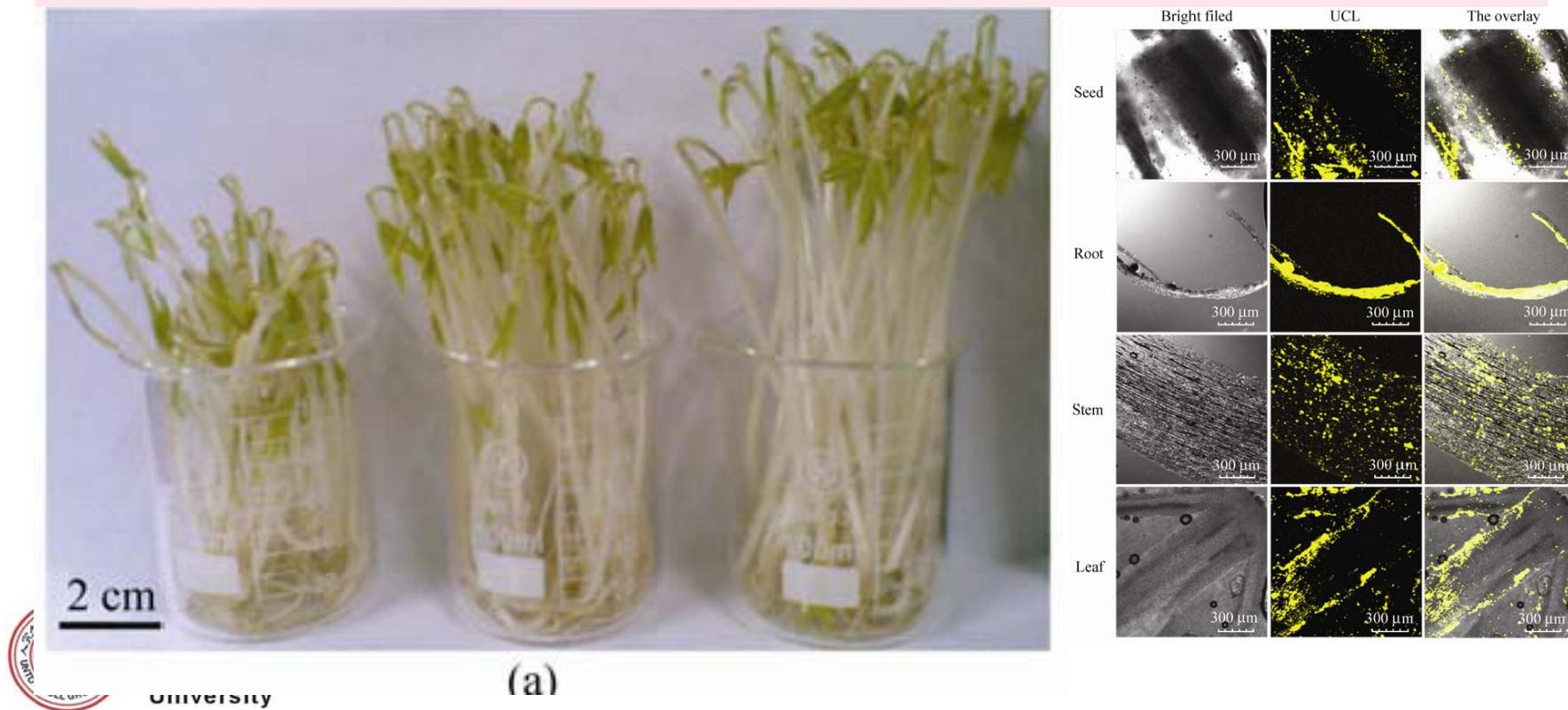
Green synthesis of silver nanoparticles using Capsicum annuum L. extract (辣椒)



蘇州大學
Soochow
University

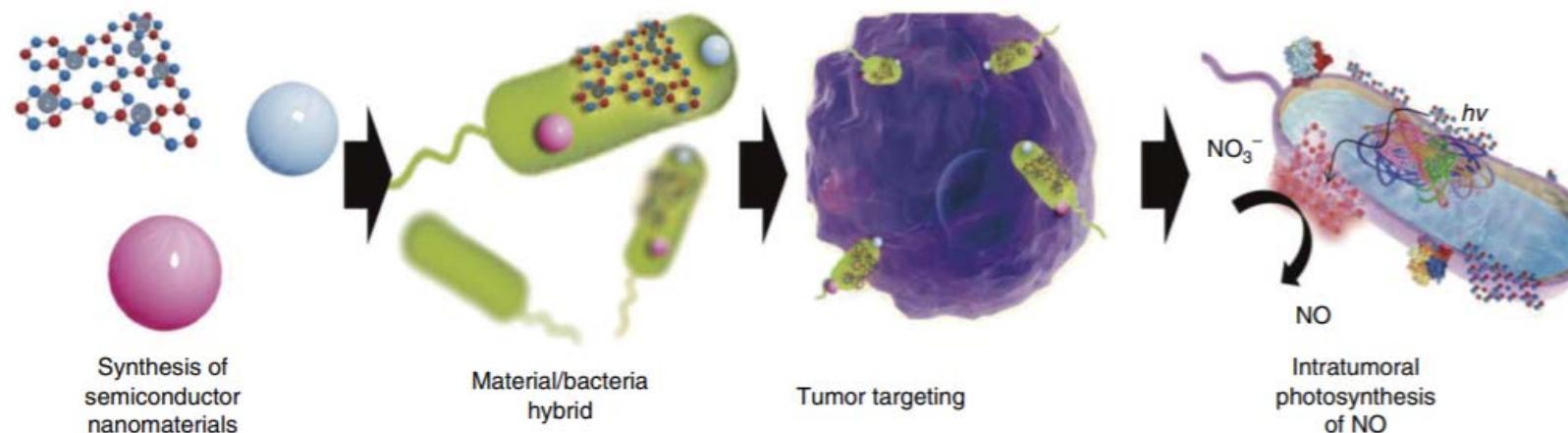
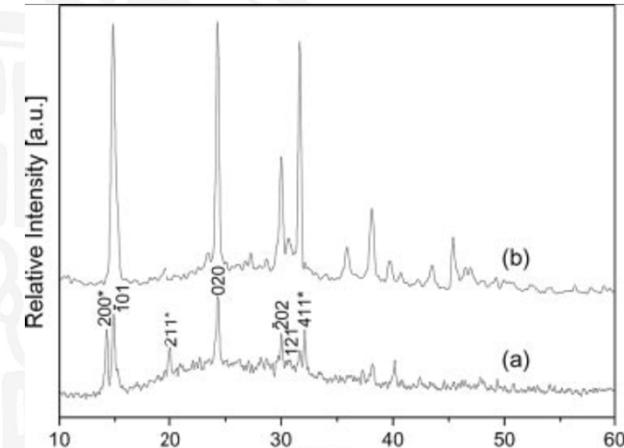
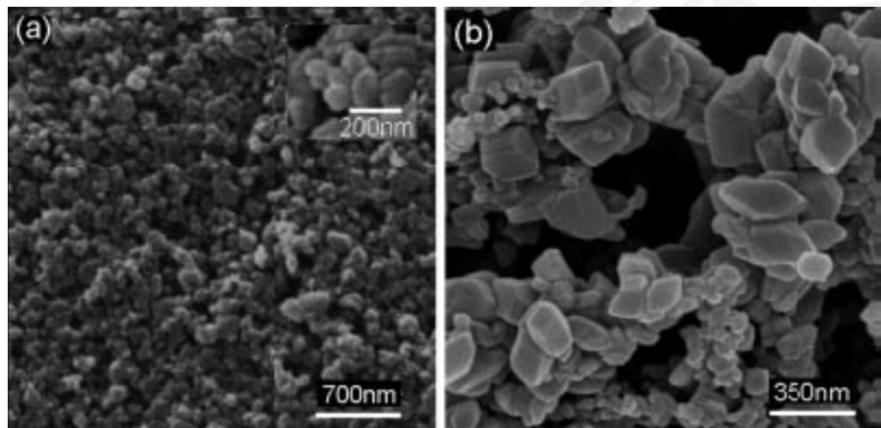
Upconversion Nanoparticles Dramatically Promote Plant Growth Without Toxicity

Juanjuan Peng¹, Yun Sun¹, Qian Liu¹, Yang Yang¹, Jing Zhou¹, Wei Feng¹ (✉), Xianzhong Zhang², and Fuyou Li¹ (✉)



(4) 细菌作为模板

The Role of Escherichia coli in the Biominerization of Calcium Oxalate Crystals

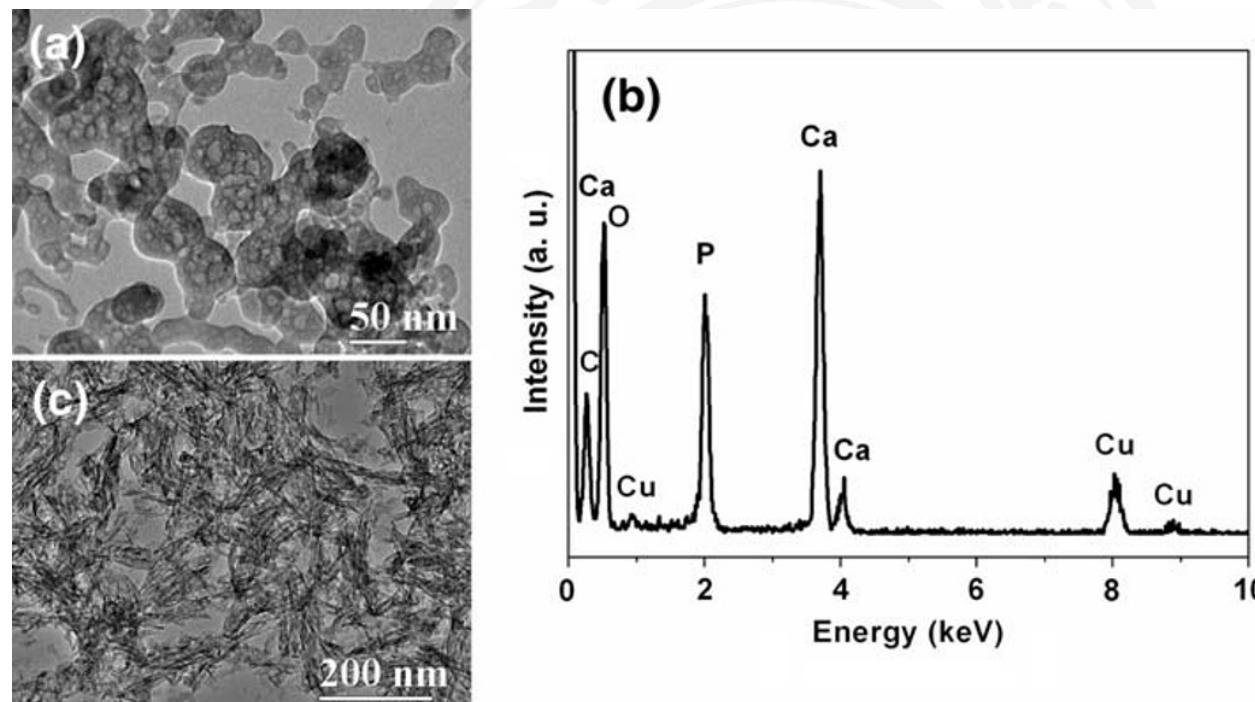


Synthesis of
semiconductor
nanomaterials

Soochow
University

(5) 高分子模板

中国科学院上海硅酸盐研究所朱英杰课题组在室温条件下通过在 CaCl_2 和 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 混合体系中加入两亲性三嵌段共聚物P123 (PEO-PPO-PEO)获得了直径小于100 纳米的P123/ACP纳米复合物



其他共聚物，如聚乳酸-聚乙二醇 (PLA-mPEG)、聚乳酸-羟基乙酸-聚乙二醇 (PLGA-mPEG)、聚乳酸-聚乙二醇 (PLLA-mPEG) 和聚乳酸-聚乙二醇-聚乳酸 (PLLA-PEG-PLLA)

(6) 离子液体模板

Photoinduced Synthesis of Anisotropic Gold Nanoparticles in Room-Temperature Ionic Liquid

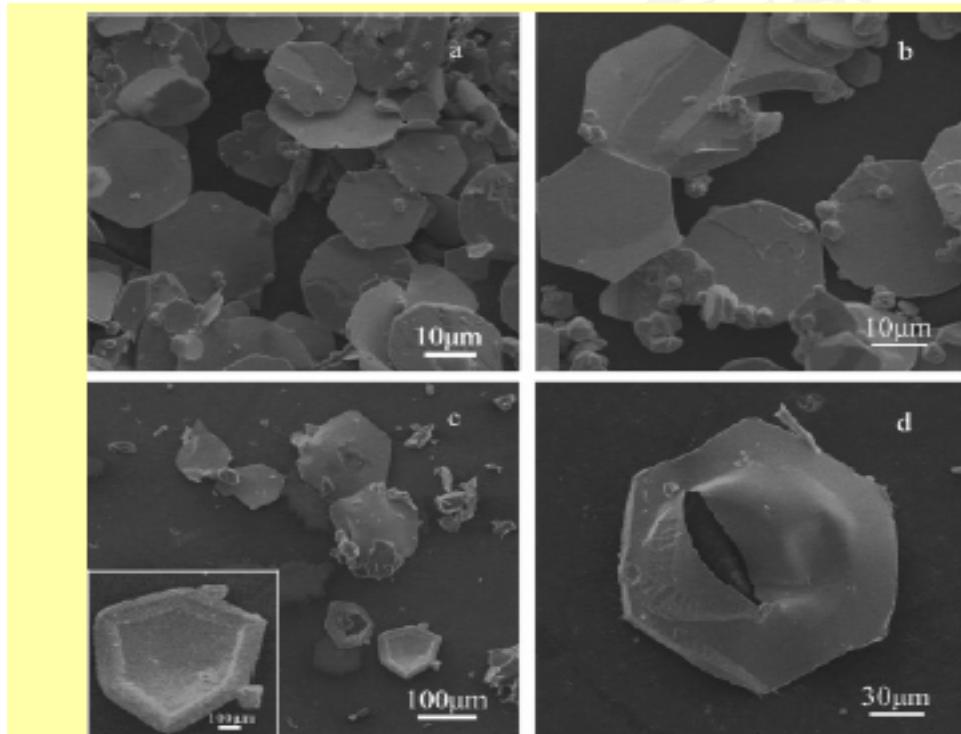


Figure 5. SEM images recorded from the gold particles as a function of time of reaction (a) 16 h; (b) 24 h; (c) and (d) 168 h, low and high magnification SEM images, respectively. The inset in (c) shows an enlarged view of a caplike Au nanosheet.

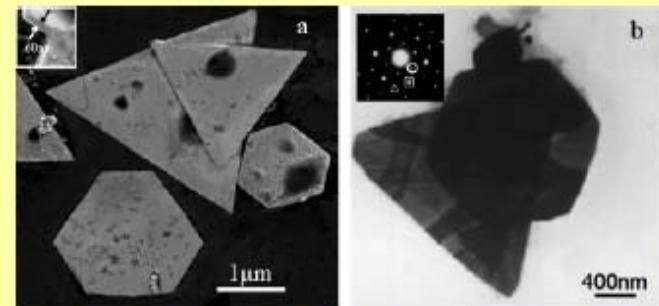
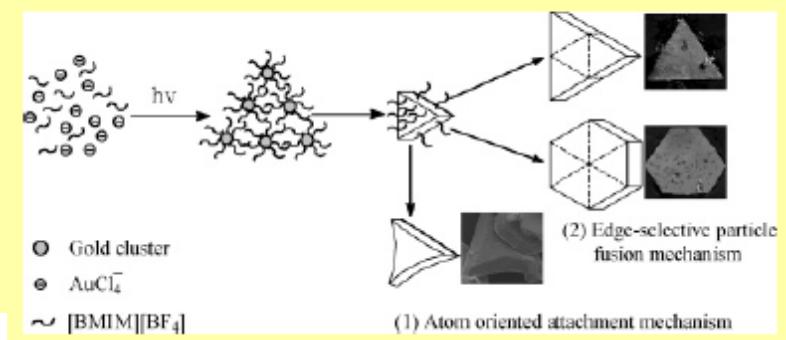


Figure 4. SEM image (a) and TEM image (b) of the gold nanosheets. The inset in (a) shows that the thickness of a single nanosheet is about 60 nm; the inset in (b) shows an SAED pattern from one gold nanohexagonal.

SCHEME 2: Illustration of the Formation Mechanism of Gold Sheets in [BMIM][BF₄]



(7) 其他：表面活性剂，小分子模板

FUNSONM

功能纳米与软物质研究院
Institute of Functional Nano & Soft Materials



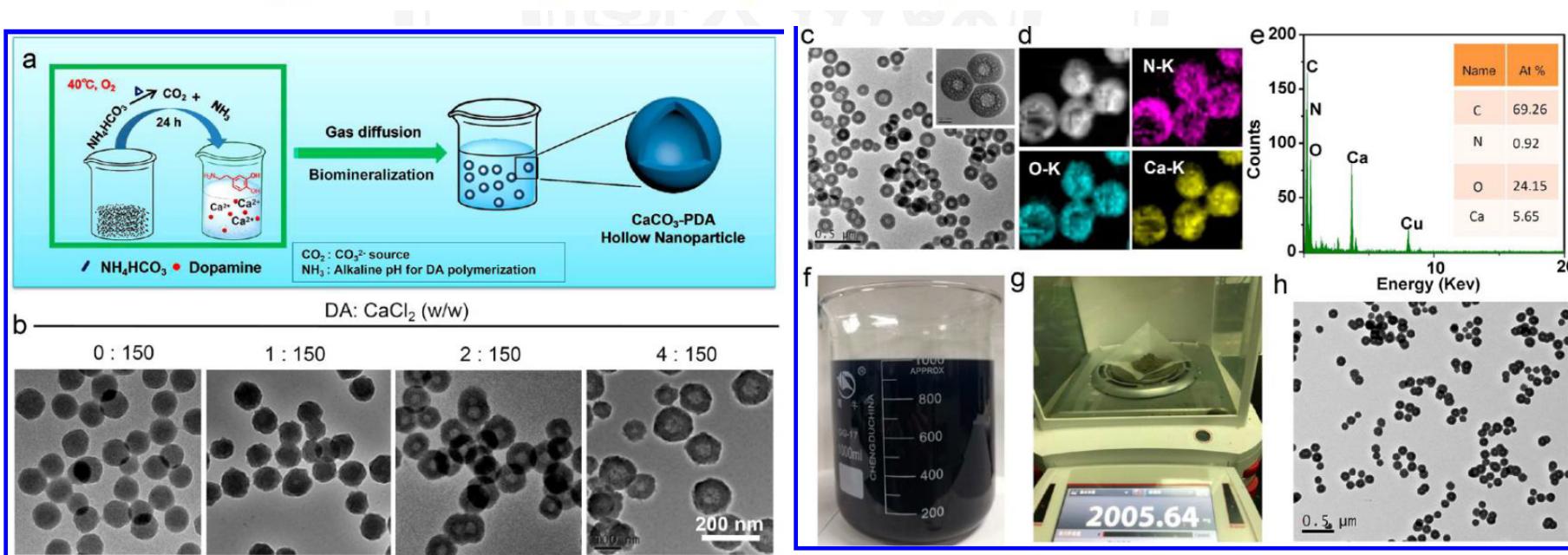
Cite This: *J. Am. Chem. Soc.* 2018, 140, 2165–2178

Article

pubs.acs.org/JACS

Synthesis of Hollow Biomimetic CaCO_3 –Polydopamine Nanoparticles for Multimodal Imaging-Guided Cancer Photodynamic Therapy with Reduced Skin Photosensitivity

Ziliang Dong,[†] Liangzhu Feng,^{*,†,ID} Yu Hao,[†] Muchao Chen,[†] Min Gao,[†] Yu Chao,[†] He Zhao,[†] Wenwen Zhu,[†] Jingjing Liu,[†] Chao Liang,[†] Qiao Zhang,^{†,ID} and Zhuang Liu^{*,†,ID}



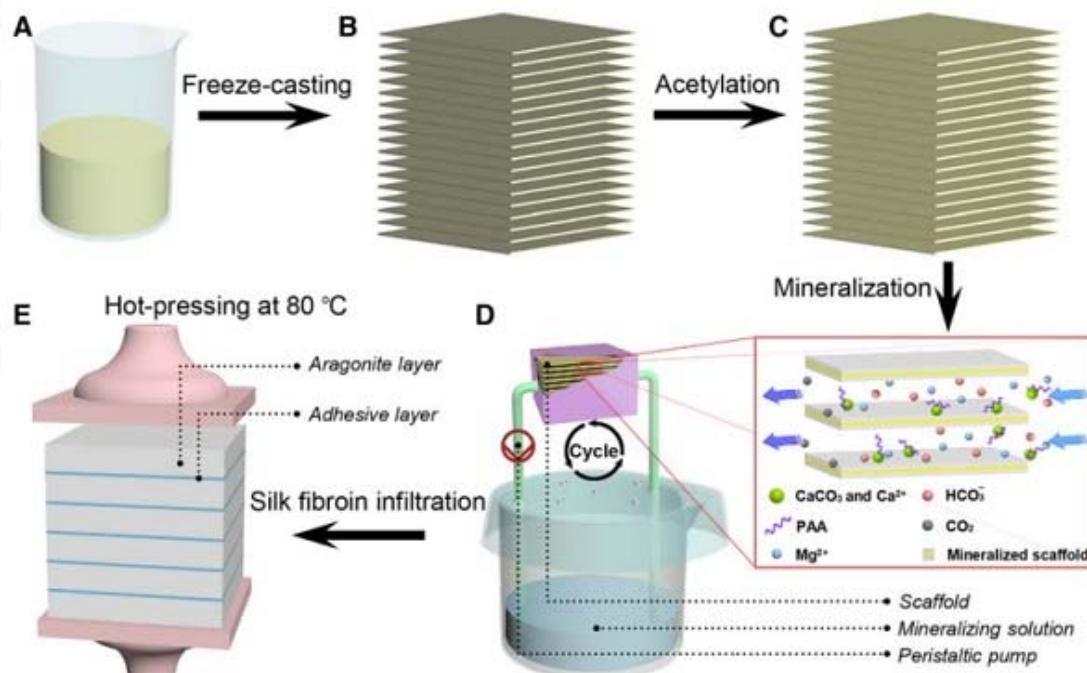
苏州大学
Soochow
University

仿生材料研究进展：

中国科学技术大学俞书宏 (Shu-Hong Yu) 教授课题组首次报道了一种全新的仿生策略，通过介观尺度的“**组装与矿化**” (**assembly-and-mineralization**)，在预先制备的层状有机框架上进行矿化生长，模拟软体动物体内珍珠层的生长方式和控制过程，成功制备了毫米级厚度的珍珠层结构块状材料。所得人工材料的化学组成和多级有序结构与天然珍珠层高度相似，极限强度和断裂韧性也可与其相提并论。



Science, 2016



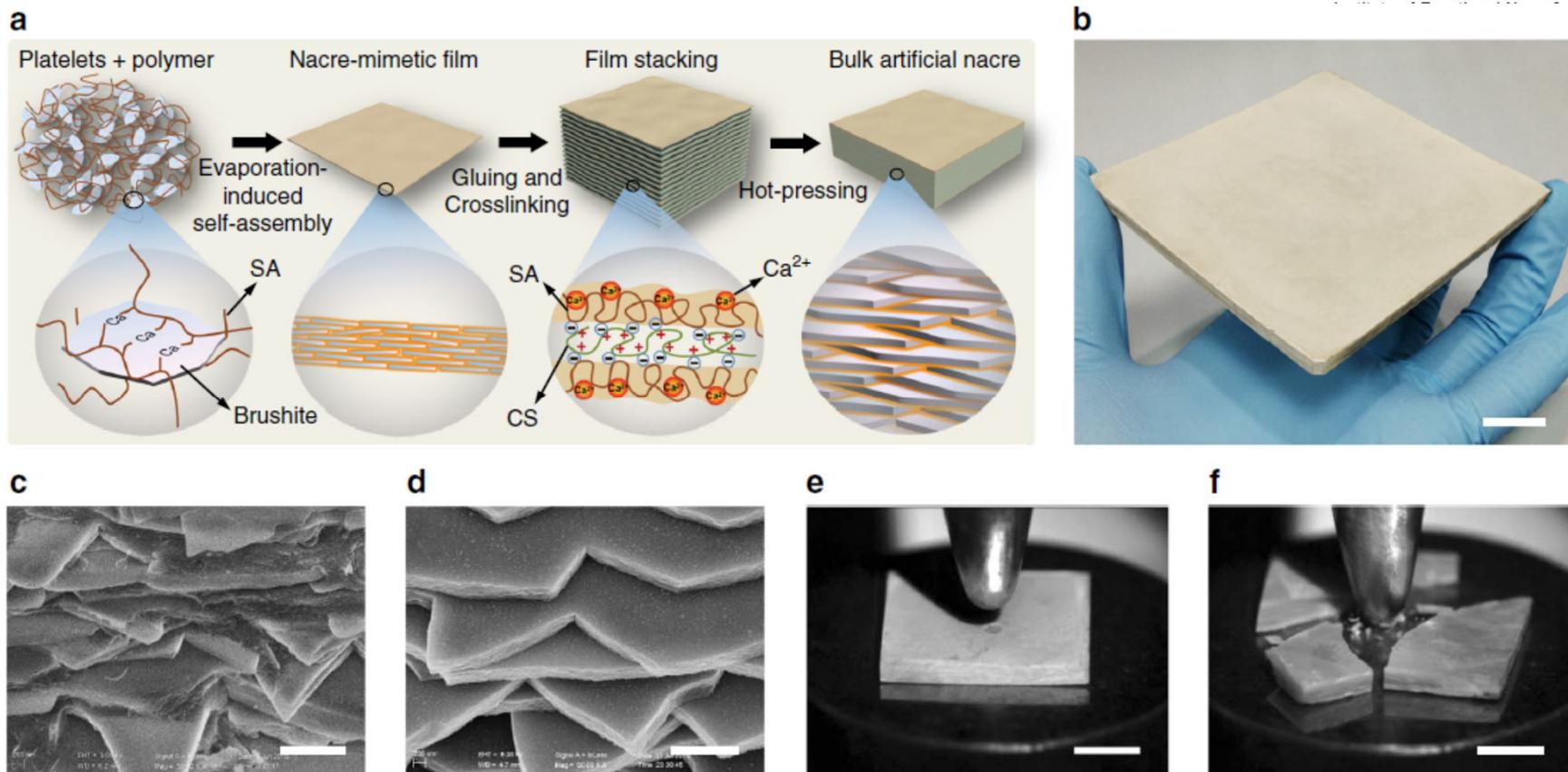
仿生材料研究进展：

中国科大俞书宏教授和倪勇教授实现高性能大尺寸 体型人工珍珠层仿生材料的宏量制备

2017-08-24 15:20

 设计

中国科学技术大学俞书宏教授课题组和倪勇教授课题组在人工珍珠层材料仿生宏量制备方面取得重要进展，**设计并成功发展了适用于高性能、大尺寸、体型人工珍珠层材料的仿生宏量制备新策略。** 相关成果以“Mass production of bulk artificial nacre with excellent mechanical properties”为题于2017年8月18日发表在《自然-通讯》上 (Nat. Commun. 2017, 8, 287) ，论文的共同第一作者是博士生高怀岭和陈思铭。

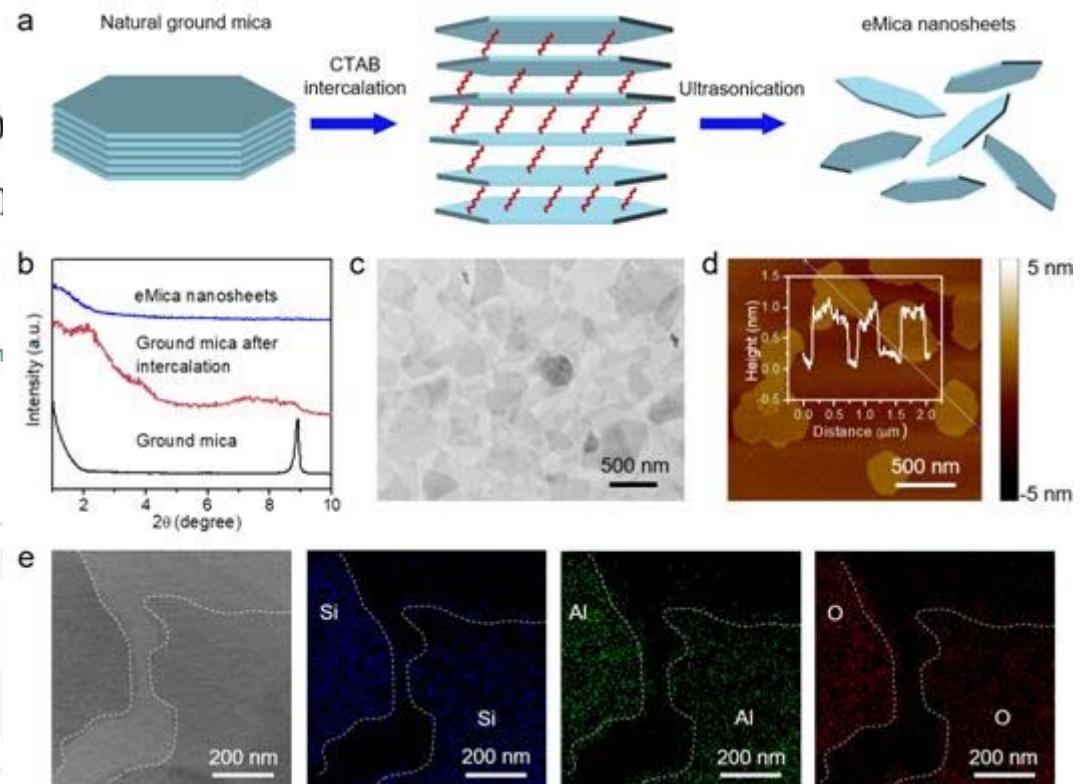


俞书宏教授领导的团队针对这一难题，在他们提出的介观尺度“组装与矿化”相结合的方法合成块状人工贝壳珍珠层材料工作的基础上，提出了一种高效且通用的组装新策略，通过将溶液蒸发组装法构筑的仿珍珠层结构二维薄膜进一步叠合热压，成功实现了由微纳基元到高性能、大尺寸、三维体型仿珍珠层材料的快速宏量构筑。

Transforming ground mica into performance biomimetic polymer film

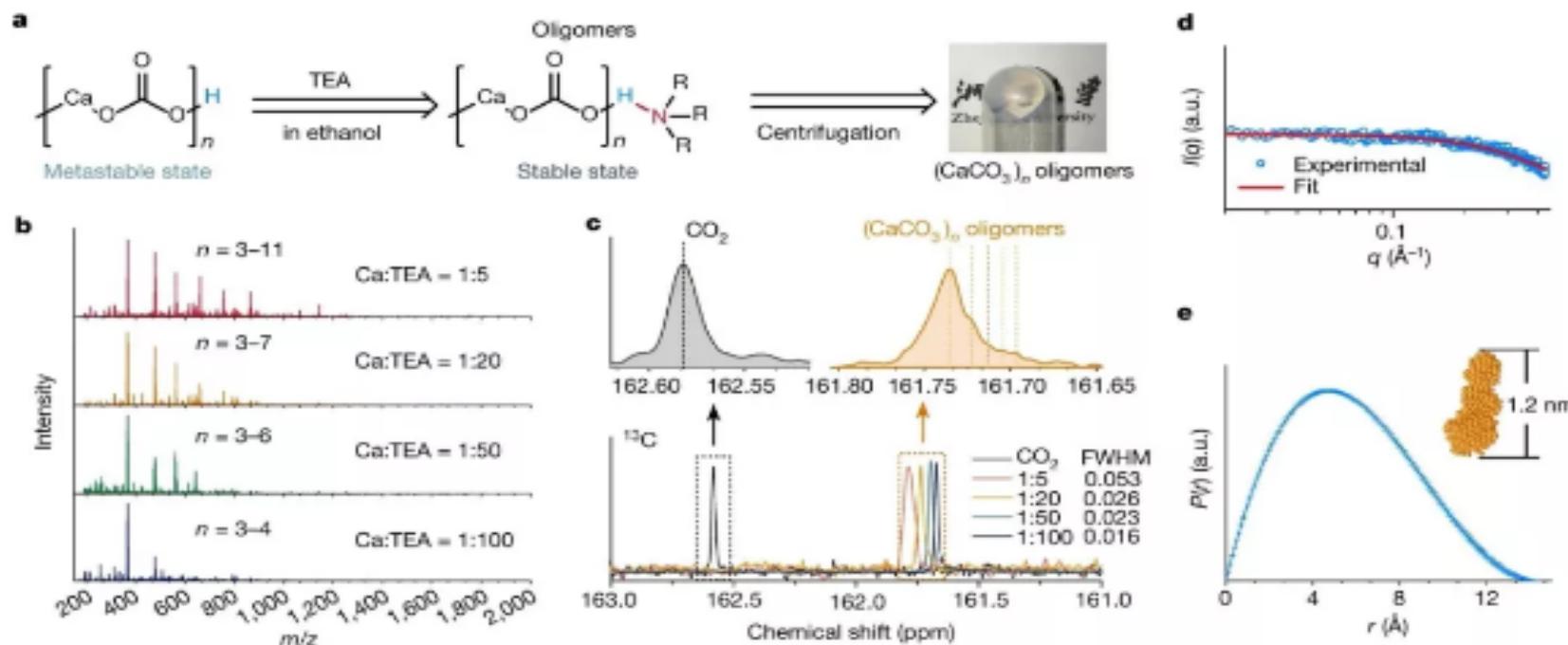
Xiao-Feng Pan, Huai-Ling Gao, Yang Lu , Chun-Yan Wu, Ya-Dong Wu, Xian Pan, Liang Dong, Yong-Hong Song, Huai-Ping Cong & Shu-Hong Yu 

论文在 Nature Communications 报道

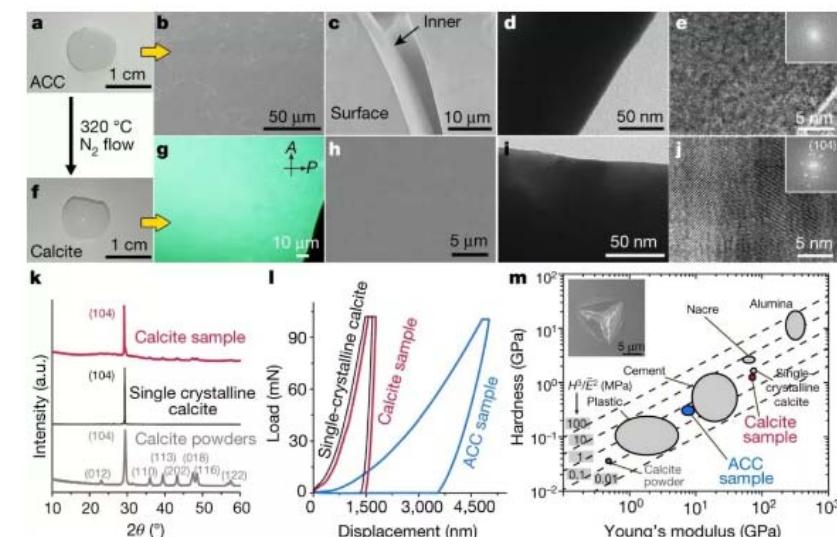
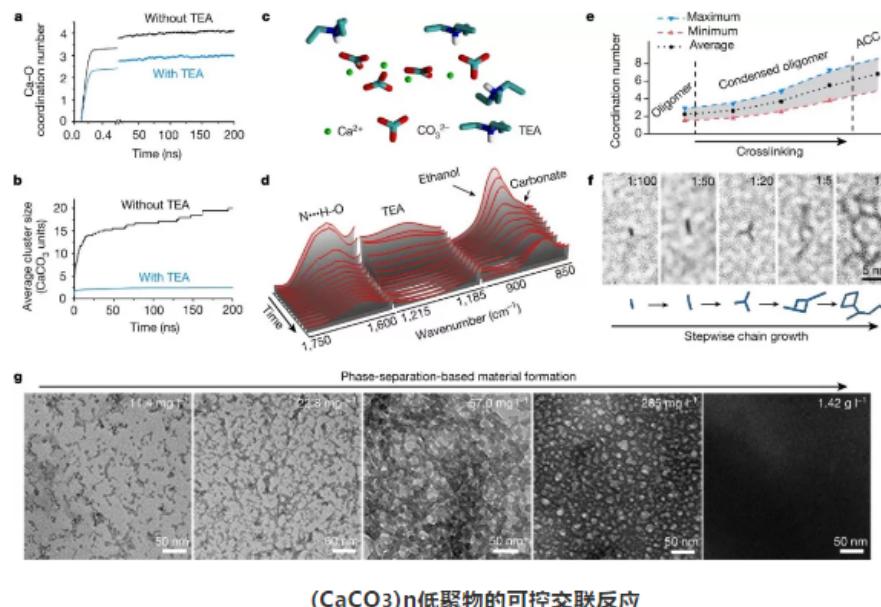


通过液相剥离制备的单层或少层超薄云母纳米片在溶液中可以稳定分散超过1个月。同时，利用喷涂技术，成功将超薄云母纳米片与壳聚糖混合溶液组装成微纳尺度上具有“砖-泥”层状结构的仿贝壳结构云母复合膜，并进行了组分和结构优化。

- 浙江大学的唐睿康（通讯作者）等利用合成聚合物的方法，合成了以 CaCO_3 为代表的大块无机材料。
- 该方法利用三乙胺作为封端剂，起到稳定 $(\text{CaCO}_3)_n$ 低聚体的作用。这是通过三乙胺所含的叔胺基团与 $(\text{CaCO}_3)_n$ 前驱体中的碳酸氢根形成氢键来实现的。
- 三乙胺小分子在室温下即可挥发，离去时引发反应体系发生交联反应，形成聚合度高的 $(\text{CaCO}_3)_n$ 。

图1. $(\text{CaCO}_3)_n$ 低聚物的合成和表征

- 通过改变反应体系中钙离子和三乙胺的浓度比，能实现 $(\text{CaCO}_3)_n$ 聚合度n的调控，使n在3-11的范围内变化。随着三乙胺浓度增大，聚合度n下降。
- 该工作以制备大块 CaCO_3 晶体为例，实现了无机材料的增强增韧，并降低了加工难度。由于形成的前驱体呈液态，利用该方法能得到不同图案和性质的大块无机材料。
- 该工作以“Crosslinking ionic oligomers as conformable precursors to calcium carbonate”为标题于2019年10月17日发表在国际顶刊Nature上



总结：纳米材料合成与表征

自上而下

- 球磨法
- 剥离法

自下而上

- 化学气相沉积法
- 水热/溶剂热法
- 沉淀法
- 溶胶-凝胶法
- 微乳液法
- 高温热注入法
- 模板法（硬模板法）
- 生物矿化法(仿生合成)

纳米材料其他合成方法

- 超声合成
- 微波合成
- 燃烧法
- 电化学合成
- 胶体合成法

如何构建纳米材料合成方法

按维度处理：

零维：球磨法、沉淀法、溶胶-凝胶、微乳液法、高温热注入法

一维：化学气相沉积、水热溶剂热、模板法、高温热注入法

二维：剥离法、化学气相沉积、水热溶剂热

三维：化学气相沉积、水热溶剂热、模板法、高温热注入法、
微乳液法、溶胶-凝胶法、仿生化学合成

1. 纳米材料合成方法分类；
2. 球磨法的定义及特点；
3. 剥离法的定义及种类、原理及特点；
4. 化学气相沉积分类；化学气相沉积特点；化学气相沉积机理；
5. 水热溶剂热原理与热点；水热溶剂热反应类型；水热溶剂热影响因素；水热溶剂热工艺流程；水热溶剂热优点与缺点；
6. 沉淀法原理及分类；溶胶-凝胶法原理及影响因素；制备粉体材料的优点；微溶液法定义，组成成分及特点；影响微乳液法制备纳米材料的因素；
7. 高温热注入法热点及影响因素；常见硬模板有哪些；仿生合成模板有哪些？