

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学 号: 31420091150090

UDC _____

厦门大学

硕士 学位 论文

5-羟基色氨酸水溶液中金银纳米粒子的简
易合成及表征

**Facile Synthesis and Characterization of
Gold/Silver Nanoparticles by
5-Hydroxytryptophan in Aqueous Solution**

徐 慧

指导教师姓名 : 张其清 教授/博导

孙亚楠 讲师

专业名称 : 生物医学工程

论文提交日期 : 2012 年 月

论文答辩时间 : 2012 年 月

学位授予日期 : 2012 年 月

答辩委员会主席: _____
评 阅 人: _____

2012 年 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

- () 1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。
() 2.不保密，适用上述授权。

(请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。)

声明人(签名)：

年 月 日

摘要

贵金属纳米材料因其具有独特的光学和电学性能而得到广泛重视，其制备与应用已成为当今纳米技术领域中的一个研究热点。相对于传统的物理和化学方法，生物还原法具有绿色环保、纳米材料稳定性高和生物相容性好等优点，成为贵金属纳米材料具有发展前景的制备方法。近年来，大量生物材料如蛋白质、肽、微生物等，都已被广泛的应用于纳米材料的制备中。5-羟基色氨酸是一种自然界存在的天然氨基酸，是人体内色氨酸生物合成血清素的前驱物质。

本文首次在水溶液中常温下用 5-羟基色氨酸（5-HTP）分别还原氯金酸（HAuCl₄）和硝酸银（AgNO₃），成功得到了金纳米花和银纳米线，研究了反应物摩尔比、浓度、温度、反应时间等因素对金纳米花和银纳米线形成的影响，初步探讨了金纳米花和银纳米线的生长机制。此外，本文还研究了金纳米花的 SERS 性能。主要研究结果如下：

1. 以 5-羟基色氨酸兼做还原剂和保护剂，在酸性水溶液中直接还原氯金酸成功制备了粒径均一、单分散性好粒径为 400 nm 的三维（3D）金纳米花。系统研究了体系中反应物摩尔比、盐酸浓度、反应物添加顺序、温度和反应时间等实验条件对晶体生长和形貌的调控作用。研究了金纳米花的生长过程，提出了金纳米花的生长机制。通过 FTIR 和 XPS 表征初步探索 5-羟基色氨酸与金纳米粒子之间的相互作用。对金纳米花的 SERS 性能进行了研究，结果表明金纳米花具有很好的表面拉曼增强效果，可作为 SERS 检测的活性基底。

2. 以 5-羟基色氨酸为还原剂，硝酸银为银源，成功制备长度为微米级的银纳米线。通过 SEM、TEM、SAED、XRD 等分析手段详细的研究了银纳米线的微观结构。系统研究了 5-羟基色氨酸与硝酸银的摩尔比、反应试剂浓度、温度和 pH 值等反应参数对产物的影响。采用 TEM 实时观测不同时间的银纳米线的形貌变化，研究了银纳米线的生长过程，提出了银纳米线的生长机制。

关键词：纳米粒子；生物还原；5-羟基色氨酸；金纳米花；银纳米线

Abstract

Noble metal nanomaterials have attracted extensive attention owing to their unique catalytic and optical properties. Therefore, their preparation and application have become one of research highlights in the field of nanotechnology. Compared with the traditional physical and chemical methods of synthesizing metal nanomaterials, the bioreduction methods have emerged as environmentally benign approaches to highly stable and fine biocompatible metal nanomaterials in recent years. Therefore, we envision that they will be used to produce commercial metal nanomaterials with promising market prospect. Recently, a large number of biomaterials have been extensively applied to produce nanomaterials, for example, protein, peptide and microorganism. 5-hydroxytryptophan is one kind of crude functional biomaterial. In this paper, it has been used to synthesize Au/Ag nanomaterials. The major results of the thesis are outlined as follows:

1. We demonstrated a facile synthesis of gold nanoflowers by 5-hydroxytryptophan (5-HTP) in aqueous solution at room temperature. The synthesized nanoflowers are 400 nm in dimension consisting of a solid core and many small petal-like nanoparticles (30–50 nm) in various directions. The shape, size and surface morphology of the gold nanostructure could be tuned by controlling the molar ratio of 5-HTP to HAuCl₄ and HCl concentration. Examination of the nanoparticles at different reaction stages with transmission electron microscopy (TEM) reveals the shape evolutionary process of the nanoflowers to get a better understanding on their possible formation mechanism. Additionally, these gold nanoflowers exhibit a high SERS performance because of the nanoscale surface roughness which is expected to provide many active sites.

2. A one-step and eco-friendly approach for the room-temperature synthesis of silver nanowires is demonstrated. In this protocol, AgNO₃ was directly reduced by

5-HTP without any addition. The microstructure of nanowires was studied by SEM, TEM, SAED, XRD, etc. Through systematic investigation, it was observed the molar ratio of 5-HTP to AgNO₃, concentration of reactants, temperature and pH value play an important role in the formation of nanowires. The growth mechanism was also discussed.

Key words: nanoparticles; bio-reduction; 5-hydroxytryptophan; gold nanoflowers; silver nanowires

目 录

第一章 绪 论	1
1.1 纳米材料的概念.....	1
1.2 纳米材料的效应.....	1
1.2.1 表面效应.....	1
1.2.2 小尺寸效应.....	2
1.2.3 量子尺寸效应.....	2
1.2.4 宏观量子隧道效应	2
1.3 贵金属纳米材料的应用	3
1.3.1 生物医学上的应用	3
1.3.2 催化方面的应用	3
1.3.3 在传感器方面的应用	4
1.4 金纳米材料、银纳米材料的制备方法	4
1.4.1 物理法	4
1.4.2 化学法	5
1.4.3 生物法	7
1.5 表面增强拉曼散射	17
1.5.1 SERS 的简介	17
1.5.2 SERS 增强机理	17
1.5.3 金银纳米粒子在 SERS 中的应用	17
1.6 本课题的目的和设想	18
参考文献	20
第二章 金纳米花的合成表征及 SERS 性能研究.....	28
2.1 引言	28
2.2 实验部分	30
2.2.1 实验仪器及试剂	30
2.2.2 金纳米粒子的制备	32

2.2.3 样品表征	32
2.3 结果与讨论	34
2.3.1 金纳米花的形貌和晶型表征	34
2.3.2 实验参数对金纳米粒子形貌的影响	42
2.3.3 金纳米花的生长机制推测	53
2.3.4 金纳米花的 SERS 性能	55
2.4 本章小结	58
参考文献	60
第三章 银纳米线的合成及表征	63
3.1 引言	63
3.2 实验部分	64
3.2.1 实验仪器及试剂	64
3.2.2 银纳米粒子的制备	66
3.2.3 样品表征	67
3.3 结果与讨论	67
3.3.1 银纳米线的形貌及晶型表征	67
3.3.2 实验参数对银纳米粒子形貌的影响	70
3.3.3 银纳米线的生长机制	79
3.4 本章小结	81
参考文献	82
第四章 总结与展望	84
4.1 总结	84
4.2 展望	84
攻读学位期间取得的研究成果	86
致 谢	87

Table of Contents

Chapter 1 Introduction.....	1
1.1 Definition of nano materials	1
1.2 The characteristic of nanomaterials.....	1
1.2.1 Surface effect	1
1.2.2 Small size effect	2
1.2.3 Quantum size effect	2
1.2.4 Macroscopic quantum tunnel effect.....	2
1.3 Applications of noble metal nanoparticles	3
1.3.1 The applications in biomedicine	3
1.3.2 The applications in catalysis	3
1.3.3 The applications in sensors	4
1.4 Preparation of gold/silver nanoparticles	4
1.4.1 Physical process	4
1.4.2 Chemical process	5
1.4.3 Biological process.....	7
1.5 Surface-enhance Raman Scattering	17
1.5.1 Introduction of SERS	17
1.5.2 The enhancement mechanism of SERS.....	17
1.5.3 The applications of gold/silver nanoparticles in SERS	17
1.6 Objectives and conceivability of this dissertation	18
References.....	20
Chapter 2 Formation and growth mechanism of gold nanoflowers and their application on SERS.....	28
2.1 Introduction	28
2.2 Experimental.....	30
2.2.1 Instruments and Reagents.....	30
2.2.2 Preparation of gold nanoparticles	32
2.2.3 Preparation before product characterization	32

2.3 Results and discussions	34
2.3.1 Product characterization	34
2.3.2 The effect of different experimental conditions.....	42
2.3.3 The mechanism of formation of the gold nanoflowers	53
2.3.4 Surface-enhanced Raman Scattering Properties of the gold nanoflowers ..	55
2.4 Conclusions	58
References.....	60
Chapter 3 Formation and growth mechanism of silver nanowires ...	63
3.1 Introduction	63
3.2 Experimental.....	64
3.2.1 Instruments and Reagents.....	64
3.2.2 Preparation of silver nanoparticles	66
3.2.3 Preparation before product characterization	67
3.3 Results and discussions	67
3.3.1 Product characterization	67
3.3.2 The effect of different experimental conditions.....	70
3.3.3 The mechanism of formation of the silver nanoflowers.....	79
3.4 Conclusions	81
References.....	82
Charpter 4 Conclusion and future works	84
4.1 Main conclusion.....	84
4.2 Future work	84
Achievements	86
Acknowgement.....	87

第一章 绪 论

1.1 纳米材料的概念

纳米材料是指三维空间尺度上至少有一维处于纳米量级或由它们作为基本单元构成的材料^[1]。主要包括零维（0D），指其三维尺度均在纳米尺寸，如纳米颗粒、原子团簇、纳米孔洞等；一维（1D），指其有一维处在纳米尺寸，如纳米棒、纳米线、纳米管等；二维（2D），指其有二维尺度在纳米尺寸，如超薄膜、多层膜、超晶格等。因为这些单元往往具有量子性质，所以对零维、一维和二维的基本单元分别又有量子点、量子线和量子阱之称。纳米材料由于其粒子的尺寸进入到纳米量级，使其具有不同于传统固体材料的特殊性质，而且具有不同的纳米结构单元的纳米材料的物理和化学性质也完全不同。

1.2 纳米材料的效应

纳米材料的基本效应包括表面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应。这些特殊效应的存在赋予了纳米材料独特的光学、电学、磁学、热导和催化等性质，使其在各个领域具有广泛的应用，将给世界带来巨大的影响。

1.2.1 表面效应

球形粒子的表面积与直径的平方成正比，体积与直径的立方成反比，故其比表面积（表面积/体积）与直径成反比。随着粒径的减小，比表面积会显著增大，表面原子所占的百分数将会显著地增加。传统体相物质由于具有较大的体积，表面原子数与全部原子数相比可以忽略。而纳米粒子的尺寸很小，表面原子的数目和作用就不能忽略，而且这时纳米粒子的比表面积、表面能和表面结合能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^[2]。

巨大的比表面积、键态严重失配、大量活性中心的出现、表面台阶及粗糙度的增加、表面非化学平衡的出现、非整数配位的化学价，这些效应导致纳米体系

的化学性质与化学平衡体系出现很大差别。因此，纳米颗粒的表面具有很高的活性，在空气中金属颗粒会迅速氧化而燃烧。利用表面活性，金属纳米颗粒有望成为新一代的高效催化剂和贮气材料以及低熔点材料^[3-5]。

1.2.2 小尺寸效应

当微粒的尺寸与光波波长、德布罗意波长以及超导体的相干长度或透射深度等物理特征尺寸相当或更小时，晶体周期性的边界条件将被破坏。随着颗粒尺寸的量变，在一定条件下会引起颗粒性质的质变。所谓的小尺寸效应，就是指在一定条件下，随着颗粒尺寸的量变所引起的颗粒性质的质变^[6]。对于纳米粒子而言，其声、光、电、磁、热力学等特性呈现出新奇的现象，显现出与传统材料极大的差异。例如，铜颗粒达到纳米尺寸就不能导电，而二氧化硅颗粒在 20 nm 时却开始导电，高分子材料加纳米材料制成的刀具比金刚石制品还要坚硬，纳米陶瓷具有良好的韧性，金属纳米材料的电阻随尺寸下降而增大且电阻温度系数下降甚至变成负值^[7, 8]。

1.2.3 量子尺寸效应

大块材料的金属的能带可以看成是连续的，而介于原子和大块材料之间的纳米材料的能带将分裂成分立的能级，即能级量子化。当粒子尺寸达到与光波波长或其他相干波长等物理特征尺寸相当或者更小的时候，金属费米能级附近的电子能级由准连续变为离散，并使能隙变宽。这一现象就是纳米材料的量子效应^[9, 10]。当能级间距 δ 大于热能、磁能、静磁能、静电能光子能量或超导态的凝聚能时，必须考虑量子效应。由此导致的纳米微粒在催化、电磁、光学、热学和超导等微观特性和宏观性质表现出与宏观块体材料显著不同的特点。以银纳米粒子为例，在粒径小于 20 nm 时是绝缘体，而普通银是良导体，两者性质完全不同。

1.2.4 宏观量子隧道效应

微观粒子具有贯穿势垒的能力，称之为隧道效应。电子具有粒子性又具有波动性，因此存在隧道效应。近年来，人们发现一些宏观物理量，如超微颗粒的磁化强度、量子相干器件中的磁通量等亦显示出隧道效应，称为宏观的量子隧道效

应。量子尺寸效应和宏观量子隧道效应将会是未来微电子、光电子器件的基础，它确立了现存微电子器件进一步微型化的极限，当微电子器件进一步微型化时必须要考虑上述的量子效应。例如，在制造半导体集成电路时，当电路的尺寸接近电子波长时，电子就通过隧道效应而溢出器件，使器件无法正常工作，经典电路的极限尺寸大概在微米级。目前研制的量子共振隧穿晶体管就是利用量子效应制成的新一代微电子器件^[11]。

1.3 贵金属纳米材料的应用

由于纳米粒子的表面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应和宏观隧道效应等使得它们在磁、光、电等方面呈现常规材料不具备的特性。因此，纳米粒子在国防、电子、化工、冶金、航空、轻工、通讯、仪表、传感器、生物医学等领域有着广阔的应用前景。

1.3.1 生物医学上的应用

有些金属的纳米颗粒具有鲜明的颜色，可以在医疗上作为生物标记应用。当两个金属颗粒之间的粒距小到一定程度时，金属的表面等离子振荡与金属颗粒之间的距离有关系。根据这个特点，人们将金属颗粒与 DNA 链接，通过 DNA 之间的相互作用进行分子识别^[12]。另外，纳米化药物容易透过血管和组织屏蔽，易被巨噬细胞吞噬，故亦能增强药物的靶向性。近年来美国发明了携带纳米药物的药剂，把它放入人体，可在外部加以导向，使药物集中到患处，提高药物疗效^[13]。纳米技术也为传统生物材料的设计提供新的技术手段，越来越多的生物材料开始拥有纳米层次上的结构设计，以此来获得分子层次上的生物或细胞响应性，使材料的功能更加符合生物医学的要求。例如，受细胞结构和功能的启发，人们已经能够利用聚合物材料和生物分子有机结合的方式制备出具有类似功能的人造细胞，这对组织修复以及人造器官的构建具有重要意义^[14]。

1.3.2 催化方面的应用

大多数传统的催化剂不仅催化效率低，而且催化剂的制备也靠经验，不仅造

成生产原料的巨大浪费，经济效益难以提高，而且对环境也造成污染。由于纳米粒子尺寸小、表面所占的体积百分数大、表面的键态和电子态与颗粒内部不同、表面原子配位不全等导致表面的活性位置增加，使得它具备了充当催化剂的基本条件。纳米粒子作催化剂可大大提高反应效率，控制反应速度，甚至使原来不能进行的反应也能进行。纳米微粒作催化剂比一般催化剂的反应速度提高 10~15 倍。近期，关于纳米微粒表面形态的研究表明，随着粒径的减小，纳米微粒表面光滑程度变差，形成了凹凸不平的原子台阶，这就增加了化学反应的接触面。由于不同尺寸和形状的纳米粒子具有不同的表面体积、表面键态和电子态等，使得它们具有不同的催化活性。铜及其合金纳米粉体用作催化剂效率高，选择性强，可用于二氧化碳和氢合成甲醇等反应过程中的催化剂。通常的金属催化剂金、铁、铜、镍、钯、铂等制成纳米微粒可大大改善催化效果^[15,16]。

1.3.3 在传感器方面的应用

纳米粒子的高比表面积、高活性等特性使之成为在传感器方面最有前途的材料。对物理环境如湿度、温度、压力、射线、光等的敏感性是纳米材料特别是半导体纳米材料的一个重要特征。外界环境的改变会迅速引起材料表面或界面离子价态和电子运输的改变，利用其电阻的显著变化可以制成传感器。这种传感器的特点是响应速度快、灵敏度高。因此，采用纳米材料制成高灵敏度的传感器可以在许多条件要求高的科学试验、设备运行控制等方面得到应用^[17]。

1.4 金纳米材料、银纳米材料的制备方法

金、银纳米材料的制备方法主要分为三大类：物理方法、化学方法和生物方法。

1.4.1 物理法

在物理制备方法中，有物理气相沉积法、机械研磨法、激光烧蚀法等方法。

(1) 物理气相沉积法

物理气相沉积法是物理法中常用于金银纳米材料的制备。该法利用真空蒸

发、激光等方法使块体金或块体银气化，然后，在介质中骤冷使之凝结沉积在载体上。Fitz-Gerald 等^[18]利用脉冲激光将银单质烧蚀蒸发，将形成的纳米颗粒沉积在 Al₂O₃ 和 SiO₂ 核上，制作成非常薄、均匀分散且不连续的表面涂层。Cross 等^[19]报道了利用物理气相沉积法制备了一维金纳米颗粒阵列及金纳米线，但其金纳米线是由金纳米颗粒凝聚形成的，表面较为粗糙，缺陷较多。

(2) 机械研磨法

机械研磨法也是一种较常用的方法。目前仅有文献报道用于银纳米颗粒的制备。如 Xu 等^[20]在-196 ℃ 的低温下对银粉进行高能机械球磨，得到了平均粒度约为 20 nm 的银颗粒粉末。

(3) 激光烧蚀法

Mafune 等^[21]在十二烷基磺酸钠水溶液中用激光烧蚀以获得金纳米粒子，在制备过程中要使用表面活性剂以阻止金纳米粒子重新聚集。实验发现随着表面活性剂的浓度增加，金纳米粒子的直径变小。当表面活性剂的浓度超过 10⁻² M，就能形成稳定的金纳米粒子。对于直径大于 5 nm 的金纳米粒子，可用 532 nm 的激光粉碎成粒径为 1~5 nm 金纳米粒子。

物理还原法往往对技术要求较高，并受此方面的限制较大，从而导致得到的产品质量低、粒度均匀性差。

1.4.2 化学法

化学法包括化学还原法、光化学合成法、电化学沉积方法等。

(1) 化学还原法^[22-24]

化学还原法是用还原剂把金银从它的盐或配合物水溶液或有机体系中以粉末形式沉积出来。常用的还原剂有抗坏血酸、不饱和醇、柠檬酸钠、肼及肼的化合物等，常用的分散剂和保护剂有聚乙烯吡咯烷酮（PVP）、多元醇、油酸、芳香醇酯等。除此之外，还有多种还原剂用于合成金银纳米粒子，如二甲基甲酰胺（DMF）等。化学还原法是目前制备金、银纳米粒子最常用的方法之一。该法的优点是设备工艺简单、产率高、便于工业化的生产、制得的银粉粒度小、重现性好。

(2) 光化学还原法^[25-28]

光化学还原法的基本原理是通过光照使溶液中产生水化电子和还原性的自由基团，水化电子或自由基团可以还原溶液中的金、银离子。金、银化合物在电磁波的作用下能够发生分解而得到金、银单质。因此，可以利用此性质，通过控制电磁波的波长和辐照时间来合成金、银纳米粒子。例如，用紫外光辐射方法，可以得到颗粒度和形状都可以控制的银纳米单晶体或树枝状超分子纳米结构。采用特定的方法对这些贵金属纳米粒子进行程序组装，得到按人们意愿组装的超分子纳米结构。光还原法选择性强，可以得到普通（热）化学反应中不能得到的一些物质，并且光子浓度可以通过改变光强来调节，适合在常温下进行。

(3) 电化学法

根据电化学原理，在溶液中产生自由电子，为金、银离子的还原提供条件。在不同种类和结构配体存在下，可以实现对纳米粒子的尺寸和形状的人工控制。在特定的模板中，通过电化学沉积的方法可以得到具有不同形貌的金、银微粒，如纳米球、纳米棒、纳米立方块等。模板的合成和选择是电化学沉积法合成金、银纳米粒子的关键。例如，文献^[29-30]采用阳极电解法制备了金纳米棒溶胶，其中棒状胶团的存在是关键因素。电化学法也用于制备金纳米微粒。如文献^[31]用十六烷基三甲基溴化铵作分散剂，硝酸银作电解液，将金片和铂片置于电解液中分别作为阳极和阴极，在45℃恒温条件下电解50 min，获得粒径约40 nm的金纳米球。Wang^[32]等提出了一种基于棒状胶束和阳极电解的方法，获得长径比可控的金纳米棒溶胶。电化学法具有简单、快速、无污染等优点，是一种很有用的制备方法。

(4) 模板法

模板法是最近几年发展起来的制备金、银纳米粒子的一种新方法。通常使用的模板包括硬模板（如纳米碳管）和软模板（表面活性剂分子形成的胶团，DNA分子链）。模板法的原理是通过各种还原手段将晶粒沉积到碳纳米碳管的管壁、胶团内核和DNA分子链的表面形成纳米粒子，产物的尺寸主要受控于模板的尺寸^[33, 34]。模板法以具有微孔结构的基质作为模板，在其微孔中制备金、银纳米粒子。该方法通过合成适宜尺寸和结构的模板，可获得所期望的窄粒径分布、粒

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文全文数据库