

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 31420131150129

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

金-磁性复合纳米材料的合成及其应用研究

Study on the synthesis and the application of Au-magnetic
nanocomposites

刘 永 良

指导教师姓名: 任磊 教授

专业名称: 生物医学工程

论文提交日期: 2016年4月

论文答辩时间: 2016年5月

学位授予日期: 2016年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2016年4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

近年来,随着纳米技术和科学的发展,具有各种不同功能的金纳米材料和金-磁性复合纳米材料相继被合成并应用于生物医药、纯化分离、分析检测、化学催化等多个领域。目前关于制备多功能金-磁性复合纳米材料的方法的报道已有很多,但是其中大部分都需用到有毒或昂贵的化学试剂、制备过程比较繁杂,而且一些制备方法得到的磁性复合纳米材料稳定性较差、性能不理想,很难满足研究的需求。因此,发展合成过程简单可控、成本低廉、绿色环保的方法制备出性能优异的金-磁性复合纳米材料显得尤为重要。

考虑到金纳米环(Au NRs)较大的比表面积和优异的催化性能以及四氧化三铁纳米颗粒(Fe_3O_4)优异的磁性能、表面易修饰性,本学位论文在前人研究的基础上,围绕金纳米环和多功能金-磁性复合纳米材料的合成和应用,开展了下列研究:(1)基于置换反应,在水相中合成了水溶性和单分散性良好的金纳米环,并将金纳米环进一步用于水溶液中 Hg^{2+} 的比色检测;(2)基于原位合成和置换反应,制备了一种具有多种功能的核-壳-卫星结构磁性-金纳米环($\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{Au-nanorings}$)纳米复合催化剂,并考察了其其对对硝基苯酚(4-NP)降解反应的催化性能和重复利用性;(3)采用一锅法合成了 $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$ 复合纳米凹球,并将该复合纳米凹球进一步用于水溶液中 Hg^{2+} 的荧光检测和快速去除。

本学位论文共分为五章,简述如下:

第一章:简要介绍了金纳米材料、金纳米环、磁性纳米材料和金-磁性复合纳米材料的性质、合成方法以及它们在分析检测以及催化等领域的应用。

第二章:通过置换反应在水相中合成了单分散性良好、稳定性高的金纳米环和副产物金纳米凹球,并分别对其形貌和性质进行了表征。加入 Hg^{2+} 后, Hg^{2+} 会被金纳米环表面柠檬酸根还原并沉积在金纳米环表面,形成 Au-Hg 纳米复合物,从而促进金纳米环的类过氧化物酶活性。通过检测在加入不同浓度 Hg^{2+} 后,金纳米环-TMB- H_2O_2 体系中溶液颜色和吸光度的变化,可以实现对水溶液中 Hg^{2+} 的比色和定量检测。

第三章:先采用传统的溶剂热法制备了磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒,并用“Stöber”

法对 Fe_3O_4 纳米粒子包覆 SiO_2 ，再用 APTMS 进行表面修饰，得到氨基化的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 复合纳米粒子，然后吸附并原位还原 Ag^+ 得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{Ag}$ 复合纳米材料，再加入 HAuCl_4 和柠檬酸钠的混合溶液，通过发生置换反应，最后得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{Au-nanoring}$ 复合纳米材料，并表征了复合纳米材料的形貌和性质，考察了其对于对硝基苯酚（4-NP）降解反应的催化性能、重复回收利用性。结果表明，在 NaBH_4 存在下 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{Au-nanoring}$ 复合纳米材料能够有效催化降解 4-NP，重复回收利用 10 次后，复合纳米材料仍具有优异的催化活性。

第四章：采用改进的水热法合成了 $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$ 复合纳米凹球，并对其尺寸、形貌和性质进行了表征。基于胸腺嘧啶能与 Hg^{2+} 形成“ $\text{T-Hg}^{2+}-\text{T}$ ”这种稳定结构，设计了一对富含胸腺嘧啶（T）的 DNA 碱基序列，再利用金纳米粒子的荧光猝灭效应和 Fe_3O_4 的磁响应性，实现了 Hg^{2+} 的荧光检测和快速去除。

第五章：对全文内容的总结以及对后续研究发展的展望。

关键词：金纳米环，金-磁性复合纳米材料，对硝基苯酚，重金属离子检测

Abstract

In recent years, with the development of nanotechnology and nanoscience, multifunctional Au nanomaterials and Au-magnetic nanocomposites have been synthesized and applied to many fields, such as biomedicine, purification, separation, analysis, detection and catalyst. Since there were many reports about the synthesis of multifunctional Au-magnetic nanocomposites, some poisonous or expensive reagents were used or the synthesis process were complicated in most of them. Moreover, the obtained Au-magnetic nanocomposites synthesized by some methods were of low stability and properties, which were difficult to meet the needs of the research. Thus, it's very important to development simple, costless and green methods to synthesize Au-magnetic nanocomposites with excellent properties.

In consideration of the large specific surface area and great catalysis of Au nanorings as same as the excellent properties and easy surface modification of Fe_3O_4 nanoparticles, the synthesis and applications of Au nanorings and Au-magnetic nanocomposites have been studied in this paper on the basis of previous works, carrying out the following research: (1) water-soluble and monodisperse Au nanorings were synthesized in aqueous solution based on the replacement reaction and then applied to the colorimetric detection of Hg^{2+} in aqueous solution; (2) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{Au}$ -Nanorings nanocomposites were synthesized on the basis of in-situ synthesis and replacement reaction, whose catalyzed properties and recycle towards the degradation reaction of 4-NP were also studied; (3) Au- Fe_3O_4 hollow nanocomposites were performed by a modified one-pot method and applied to fluorescence detection and fast removal of Hg^{2+} in aqueous solution.

This paper consists of 5 chapters as following:

Chapter 1: The properties, synthetic methods and the application in the fields such as analysis, detection and catalyst of Au nanomaterials, Au nanorings, magnetic nanomaterials and Au-magnetic nanocomposites were briefly introduced, respectively.

Chapter 2: Monodisperse and stable Au nanorings and coproduct Au hollow

nanoparticles were synthesized in aqueous solution by replacement reaction. The morphology and properties were characterized. In the presence of Hg^{2+} , Hg^{2+} was reduced by surface capped citrate and deposited on the surface of Au nanorings to form Au-Hg nanocomposites, which could promote the peroxidase-like activity of Au nanorings. The colorimetric and quantitative detection of Hg^{2+} can be achieved by measuring the change of color and absorbance of Au nanorings - TMB - H_2O_2 system in the presence of Hg^{2+} with different concentration.

Chapter 3: Magnetic Fe_3O_4 nanoparticles were synthesized by a traditional solvothermal and coated with SiO_2 shell by Stöber method. Amino-functional $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ nanocomposites were obtained by modification with APTMS. $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{Ag}$ nanocomposites were then synthesized by the adsorption and in-situ reduction of Ag^+ . $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{Au}$ -nanoring nanocomposites were finally obtained through a replacement reaction with the addition of HAuCl_4 and sodium citrate aqueous solution. The morphology and properties of nanocomposites were characterized. The catalyzed properties and recycle towards the degradation reaction of 4-NP were also studied. $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{Au}$ -nanoring nanocomposites still exhibited well catalyzed activity after recycle for 10 times.

Chapter 4: Au- Fe_3O_4 hollow nanocomposites were synthesized by a modified hydrothermal method. The size, morphology and properties of nanocomposites were characterized. On the basis of that Hg^{2+} and thymine can form a stable structure of “T- Hg^{2+} -T”, a couple of thymine-rich DNA oligonucleotide sequence were designed. The fluorescence detection and fast removal of Hg^{2+} in aqueous solution were achieved by utilizing the fluorescence quenching effect of Au nanoparticles and the magnetic response of Fe_3O_4 nanoparticles.

Chapter 5: The summary of the full text and the outlook for the development of follow-up research.

Key word: Au nanorings, Au-magnetic nanocomposites, 4-NP, heavy metal ions detection

目录

摘 要.....	1
Abstract.....	III
目录.....	I
Contents	III
第一章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 金纳米粒子.....	1
1.3 磁性纳米材料.....	3
1.4 金-磁性复合纳米材料.....	11
1.5 本论文的研究意义和内容	17
参考文献.....	19
第二章 不同形状金纳米粒子的合成并用于 Hg^{2+} 的比色检测	23
2.1 引言.....	23
2.2 实验试剂和仪器	25
2.3 实验方法.....	26
2.4 结果与讨论.....	28
2.5 本章小结.....	37
参考文献.....	38
第三章 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2@Au$ -Nanoring 复合纳米粒子的合成及催化应用研究	41
3.1 引言.....	41
3.2 实验试剂及仪器	43
3.3 实验方法.....	44
3.4 结果与讨论.....	47
3.5 本章小结.....	60
参考文献.....	61
第四章 $Au-Fe_3O_4$ 复合纳米凹球的合成并用于 Hg^{2+} 的荧光检测及去除	64
4.1 引言.....	64

4.2 实验试剂和仪器	66
4.3 实验方法.....	67
4.4 结果与讨论.....	70
4.5 本章小结.....	77
参考文献.....	78
全文总结.....	80
硕士期间发表论文及成果	81
致 谢.....	82

厦门大学博硕士学位论文摘要

Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Contents in Chinese	I
Contents in English	III
Chapter 1 Reviews	1
1.1 Introduction	1
1.2 Au NPs	1
1.3 Magnetic nanomaterials	3
1.4 Au-Magnetic nanocomposites	11
1.5 Objective and contents of dissertation	17
References	19
Chapter 2 Synthesis different shapes of Au NPs and their application to the colorimetric detection of Hg²⁺	23
2.1 Introduction	23
2.2 Reagents and instruments	25
2.3 Experimental methods	26
2.4 Results and discussions	28
2.5 Conclusions	37
References	38
Chapter 3 Synthesis and catalyst application of Fe₃O₄@SiO₂@Au-Nanoring nanocomposites	41
3.1 Introduction	41
3.2 Reagents and instruments	43
3.3 Experimental methods	44
3.4 Results and discussions	47
3.5 Conclusions	60
References	61

Chapter 4 Synthesis of Au-Fe₃O₄ hollow nanocomposites and its application to the fluorescence detection and removal of Hg²⁺	64
4.1 Introduction	64
4.2 Reagents and instruments	66
4.3 Experimental methods	67
4.4 Results and discussions	70
4.5 Conclusions	77
References	77
Summary	80
Publications	81
Acknowledgments	82

第一章 绪论

1.1 引言

从广义上讲,纳米材料是指在三维空间中至少一维处于纳米范围(1~100 nm)的材料,又称超细微粒,属于胶体粒子大小的范畴。纳米材料自身的特殊结构使它具有小尺寸效应、表面效应、量子隧道效应等诸多性质,相比传统的体相材料,纳米材料在光学、磁学以及化学等各个方面都表现出诸多奇特的性质^[1]。近年来,以纳米材料为基础和核心的纳米科技的发展成为科学研究的热点之一。

1.2 金纳米粒子

金纳米粒子除了具有纳米粒子的小尺寸效应、表面效应、量子隧道效应等性质外,还具有表面等离子体共振(LSPR)性质和表面增强拉曼散射(SERS)效应等光学性质等^[2]。此外,纳米金粒子还具有良好的化学催化活性^[3-4],常将其作为某些特殊化学反应的催化剂。基于金纳米粒子在光学、物理学和化学等各方面表现出的独特性质,金纳米粒子在生物及电化学传感器^[5]、光学及电化学探针^[6-7]、化学催化剂^[8]及表面增强拉曼散射^[3,9]等各方面都有着广泛的应用。

1.2.1 金纳米环

近年来,关于制备形状、尺寸可控金纳米粒子的文献报道有很多,比如不同大小的金纳米球^[10]、不同长径比的金纳米棒^[4]以及金纳米笼的制备^[11-12]等,通过调节金纳米球的尺寸或者金纳米棒的长径比,就可以实现其表面等离子体共振吸收峰从可见光区到近红外区的调谐,从而满足不同功能或应用的要求。相比于其他形状的金纳米粒子,金纳米环(Au NRs)可以通过保持外径大小不变而改变其内径大小或改变其纵横比等方式,实现其表面等离子体共振吸收峰更大程度地调谐^[13]。此外,直径约几十纳米的 Au NRs 具有比壳状和盘状等更加优异的光学和化学性质^[14],从而使其在化学催化、分析检测和生物医学等领域中具有巨大的潜在应用价值。

1.2.2 金纳米环的研究现状

目前关于各种不同形状金纳米材料的制备、表征及其应用的研究引起了广泛的

关注。其中，已经有很多方法制备出不同尺寸、形貌的金纳米环。例如，Liusman 等^[15]采用光刻技术制备了外径约为 310 nm，壁厚约为 33 nm 的 Au NRs，并采用时域有限差分法（FDTD）模拟了 Au NRs 周围的局域表面增强电场分布，用于研究表面增强拉曼散射效应。

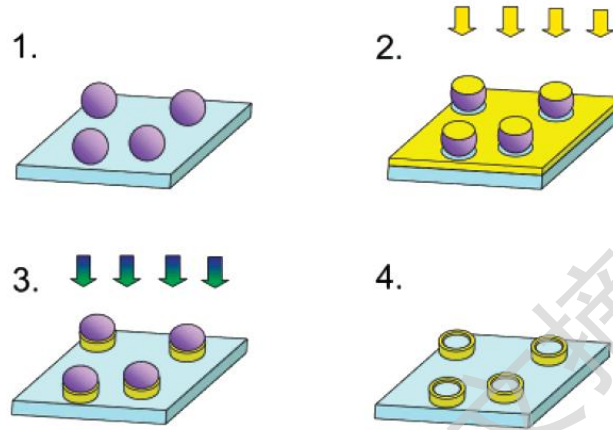


图 1-1 Au NRs 的制备原理

Figure 1-1 Schematic depiction of the gold nanoring fabrication.

Elin M. Larsson 等^[16]采用胶体平板印刷术，制备了外径约为 150 nm，壁厚约为 20 nm 的 Au NRs。如图 1-1 所示，先在玻璃基片上通过静电自组装均匀地铺上聚苯乙烯微球，然后通过溅镀铺盖一层厚度约为 20-40 nm 的金薄膜，再用氩离子束刻蚀掉旁边多余的金薄膜，二次溅镀使聚苯乙烯微球周围保留一层金壳，再用紫外臭氧清洗机和水冲洗除去聚苯乙烯微球，最后得到形状尺寸均匀的 Au NRs。

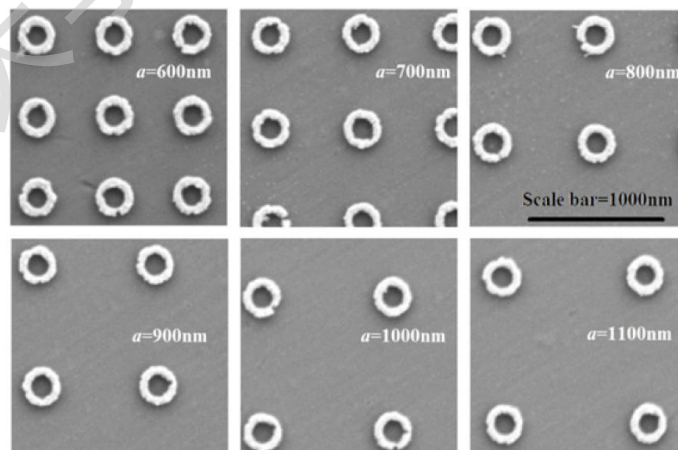


图 1-2 方形矩阵金纳米环的 SEM 照片，其中间距从 600 nm 增大到 1100 nm

Figure 1-2 SEM images of the fabricated Au NRs (square lattice) with lattice constants from 600 to 1100 nm.

Jiang 等^[17]采用电子束刻蚀的方法在不导电的耐热玻璃上制备了呈矩阵分布的 Au NRs, 其中外径约、壁厚以及高度分别约为 235 nm、60 nm 以及 50 nm。通过将 Au NRs 之间的间距从 600 nm 增大到 1100 nm (每次增加 100 nm), 可以调谐等离子体共振吸收峰至 1460–1610 nm 范围内, 适用于生物检测。合成的方形矩阵 Au NRs 的扫描电子显微镜 (SEM) 照片如图 1-2 所示。Yan 等^[18]采用模板印刷术合成了外径、内径和高度分别为 300、150 和 20 nm 的 Au NRs, 如图 1-3 所示。结果表明, 这种方法适用于大规模地合成。

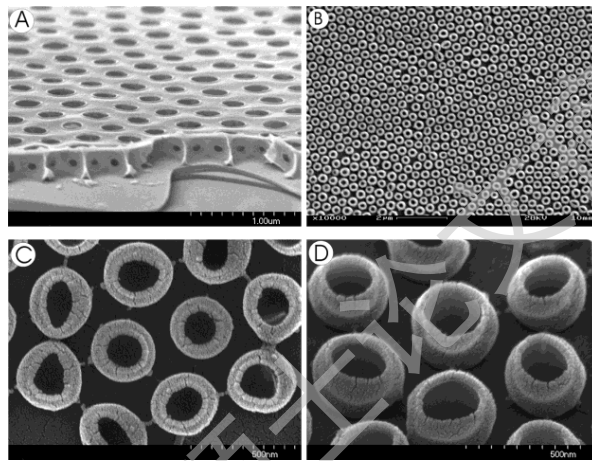


图1-3 模板印刷术合成Au NRs的SEM照片

Figure 1-3 SEM images of Au NRs using Imprinted Templates.

虽然这些方法可以制备出 Au NRs, 但是这些方法大多存在一定的局限性, 比如对设备要求很高、操作复杂、成本较高以及合成的 Au NRs 往往要固载在固体的基底上, 很大程度地限制了 Au NRs 的修饰、改性及后续的应用。因此, 需要寻求一种绿色、操作简单且可以直接在水相中制备 Au NRs 的方法。Hongjun Wang 等^[14]以钴纳米球为模板, 基于置换反应, 在水相中合成了尺寸均一、单分散性良好的 Au NRs。

1.3 磁性纳米材料

磁性纳米材料具有纳米材料的量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应等特点, 其磁学性质不仅与宏观的块体材料有所不同, 而且不同的个体之间也存在差异, 因而其在磁学、物理和化学上表现出一系列独特的性质。纳米颗粒的磁性与其尺寸有关, 如果尺寸进一步减小, 纳米颗粒将在一定的温度

范围内表现为超顺磁性。近几十年来，磁性纳米材料的研究发展非常迅速，已经被广泛地应用于化学上的催化和生物医药上的检测、磁共振成像（MRI）、药物载体、癌症的诊断及治疗等研究领域^[19-21]。

1.3.1 Fe₃O₄ 纳米颗粒

Fe₃O₄ 纳米颗粒是目前应用最广泛的磁性纳米材料之一。从晶体结构来说，Fe₃O₄ 是典型的反尖晶石型结构，其结构为 Fe³⁺[Fe²⁺Fe³⁺]O₄。每个晶胞含有 32 个 O²⁻、8 个 Fe²⁺以及 16 个 Fe³⁺，其中，O²⁻呈立方排列，形成 64 个四面体间隙和 32 个八面体间隙，一半的 Fe³⁺则位于 O²⁻的四面体间隙中，而 Fe²⁺和其余的 Fe³⁺则位于 O²⁻的八面体间隙中，整个结构由四面体和八面体以一定的方式联结而成，如图 1-4 所示。Fe₃O₄ 的晶格常数为：a=b=c=0.357 nm，属于立方晶系。

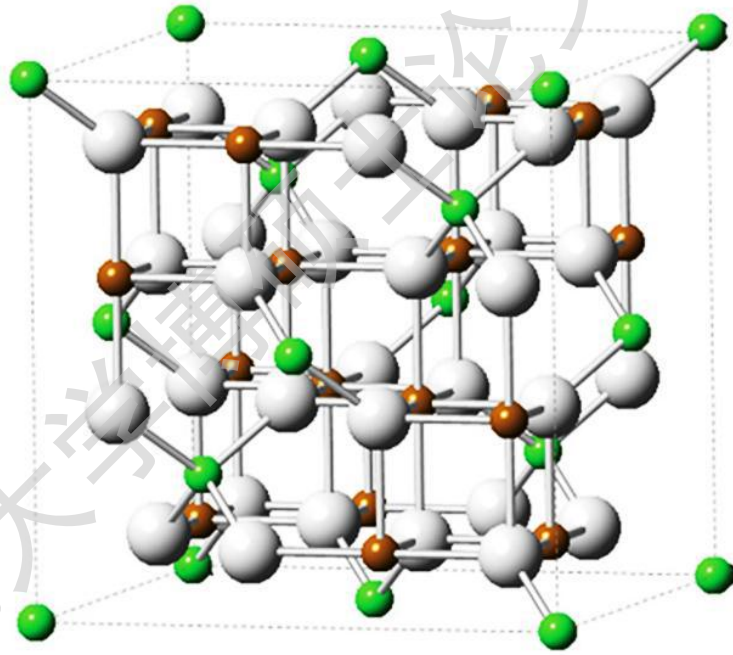


图 1-4 Fe₃O₄ 的晶体结构

Fig.1-4 The crystal structure of Fe₃O₄

1.3.2 Fe₃O₄ 纳米颗粒的制备方法

目前，制备尺寸和形貌均一可控、分散性好以及稳定性高的 Fe₃O₄ 纳米颗粒的文献报道已经有很多。本节重点阐述制备 Fe₃O₄ 纳米颗粒比较常见的几种方法：热分解法、共沉淀法、微乳液法、溶胶-凝胶法和溶剂热法，如表 1-1 所示。

表 1-1 Fe₃O₄ 纳米颗粒的制备方法
Table 1-1 Synthesis methods of Fe₃O₄ NPs

方法	特点	参考文献
高温热分解法	反应温度相对较高，制备得到的 Fe ₃ O ₄ 颗粒结晶度和磁性能较高，但水溶性和生物相容性较差。	[22-24]
共沉淀法	设备比较简单，反应条件温和，成本低，工艺流程短，适于大规模工业化生产，反应过程中易控制成核等。但反应条件都将对最终产物的尺寸和形貌产生较大的影响，不易获得尺寸和形貌较为理想的 Fe ₃ O ₄ 纳米颗粒。	[25, 26]
微乳液法	得到的 Fe ₃ O ₄ 纳米颗粒大多数为球状且粒径分布窄、形态规则以及分散性能好。但结晶性能较差，从而使纳米颗粒的磁学性质受到很大影响。	[27]
溶胶-凝胶法	该方法可操作性强，比较适于大规模工业生产，可以制备出粒径小、尺寸均一的 Fe ₃ O ₄ 纳米颗粒。但由于采用金属醇盐作为原料，致使反应成本偏高，且合成周期较长。	[28]
溶剂热法	可以合成不同形貌的 Fe ₃ O ₄ 纳米颗粒，制备得到的 Fe ₃ O ₄ 纳米颗粒磁性能高，不易团聚，且粒径分布均匀。	[21,29]

(1) 高温热分解法 高温热分解法是近年来常用来制备 Fe₃O₄ 纳米颗粒的方法之一。该方法利用有机溶剂的高沸点，使分散在油相中的铁前驱体在高温下分解并结晶成核生长。具体过程是：先将铁的有机前驱体[如 Fe(CO)₅, Fe(acac)₃]等溶解在某溶剂中，再借助冷凝回流装置、高压釜等将反应温度控制在该溶剂的沸点左右，使反应物充分发生分解或者沉淀等反应，再结晶成核生长，从而得到产物。Sun 等^[22]以 Fe(acac)₃ 为铁前驱体，油酸和油胺为表面配体，溶解在苯醚和 1,2-十六烷二醇的混合溶剂中，先升温至 180℃，再在 200℃下保温 30 min，冷凝回流，得到了粒径约为 16 nm 且分散性良好的 Fe₃O₄ 纳米颗粒。如图 1-5 所示，

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts 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.