

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 20720131150071

UDC _____

廈門大學

碩 士 學 位 論 文

异形聚合物纳米球制备及其表面可控生长

无机纳米晶体

Fabrication of Asymmetric Polymer Nanoparticles and the
Controllable Growth of Inorganic Nanocrystals
on Their Surface

王 爽

指导教师姓名: 戴李宗 教授

专 业 名 称: 材料学

论文提交日期: 2016 年 05 月

论文答辩时间: 2016 年 05 月

学位授予日期: 2016 年 06 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2016 年 月

厦门大学博硕士学位论文摘要库

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): _____

2016年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

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

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘要

异形聚合物纳米球因其结构、功能或形貌的不对称性在自组装形成光子晶体、药物释放和金属负载等领域都具有很大的应用前景。而 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-FeOOH}$ 材料由于其在导电性、光电性、催化性等方面优异的性能而被广泛应用于检测、催化和能源光电领域。聚合物@ $\text{FeOOH}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合材料可以结合有机材料和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\alpha\text{-FeOOH}$ 晶体的优点于一身从而扩大应用范围，因而一直受到研究者的广泛关注。受水热法高温高压的反应条件限制，很难通过该方法制备纳米尺寸的聚合物@ $\text{FeOOH}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合纳米微球。本章第一部分首先合成了表面具有活性基团的交联异形聚合物纳米球（PSt-PGMA），并探讨了该交联异形聚合物纳米球的形成机理及其在催化载体及自组装等领域的应用。在第二部分中，以上述方法形成的高度交联聚合物纳米球（PSt-PDVB-PDMAEMA 简称 PSDM）为模板。利用水热法成功制备了 PSDM@ $\text{FeOOH}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合纳米微球，并研究了该复合纳米微球的形成机理及在有机染料降解方面的催化性能。具体工作如下：

（1）采用无皂乳液聚合法一步法合成了异形交联 PSt-PGMA 聚合物纳米球，同时结合扫描电镜（SEM）、透射电镜（TEM）和动态光散射（DLS）等表征手段分别讨论单体种类和浓度等反应条件对最终产物形貌及粒径的影响规律，进而探讨该异形聚合物纳米微球表面形貌的筑异机理。借助于这类异形纳米微球比表面积大的特点，对该异形聚合物纳米球进行 Au 纳米粒子的负载后探索了其作为催化剂载体的应用潜能。同时，根据该类异形聚合物纳米球形貌稳定、粒径均一的特点探讨该类聚合物纳米球在自组装形成光子晶体方面的应用。

（2）采用已合成的高度交联的 PSt-PDVB-PDMAEMA（简称 PSDM）为模板，利用其表面含有的氨基基团与金属离子配位作用通过水热反应成功制备 PSDM@ $\text{FeOOH}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合纳米微球。结合扫描电镜（SEM）、透射电镜（TEM）、X 射线衍射仪（XRD）和热分析仪（TGA）等测试手段探究反应条件如：原料浓度、反应温度等对产物的形貌及结晶性的影响，进而探究 PSDM 种子在水热反应条件下与 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 结合以制备不同形貌及不同结晶度的 PSDM@ $\text{FeOOH}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合纳米微球的机理：阴离子对晶体的配位、诱导作用是形成不同形貌的复合纳米微球最主要原因。同时，探究了不同反应条件下制备所

得 PSDM@FeOOH/Fe₂O₃ 复合纳米微球产物对罗丹明 B、刚果红、中性红等有机染料的降解催化效率。

关键词：异形聚合物纳米球；有机无机复合；催化；核壳结构

厦门大学博硕士论文摘要库

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Abstract

Possessing outstanding irregular properties in structure and function, asymmetric nanoparticles can be used in versatile fields such as self-assembled photonic crystal, drug delivery, metal-loading, et al. Meanwhile, great attention has been paid on hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) and goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) for their outstanding properties and versatile applications in detection, catalytic and photoelectric fields. Combining both advantages of polymer and inorganic crystallization, polymer@FeOOH/Fe₂O₃ has been the hot research area for decades. In this thesis, firstly the asymmetric polymer nanoparticles with different morphology are prepared, after which the forming mechanism and application as the catalytic support and photonic crystal building are discussed in detail. Meanwhile, using the asymmetric polymer nanoparticles aforementioned as the template, polymer@FeOOH/Fe₂O₃ are obtained through hydrothermal reaction. Herein, the forming mechanism and their catalytic activity for the degradation of organic dye are evaluated in detail. The main contents are as follows:

(1) Asymmetric St-PDVB-PGMA nanospheres with tunable morphologies have been prepared through emulsion polymerization using potassium persulfate (K₂S₂O₈) as initiator, styrene (St) and glycidyl methacrylate (GMA) as monomers in the presence of different crosslinking agents. SEM, DLS, TG and FT-IR were used to characterize the morphology, size and composition of the nanospheres. The mechanism for the formation of asymmetric nanospheres and control over morphology were discussed in detail. We found that the hydrophilicity of the crosslinking agent significantly affected the final morphology of the nanospheres. The PSt-PDVB-PGMA nanospheres can be used as supports for Au nanocatalyst to catalyze the reduction of nitrophenol and self-assembly building blocks to form photonic crystals.

(2) Using the highly crosslinked St-PDVB-PDMAEMA (short for PSDM) nanospheres as the template, PSDM@FeOOH/Fe₂O₃ composite nanoparticles are prepared through hydrothermal reaction. SEM, XRD, TEM and TG are used to characterize the morphology, crystallization and thermal property of the PSDM@FeOOH/Fe₂O₃ composite micro/nanoparticles to obtain influence rules of the reaction temperatures and mass concentrations, et al. In addition, the reaction mechanism is investigated in detail. It's proved that the coordination and induction effect of anion significantly affected the final morphology and crystallization, for the

anion can induce the α -FeOOH growth in favorable direction. Meanwhile, the catalyst activity of PSDM@FeOOH/Fe₂O₃ composite nanoparticles prepared under different temperatures for the degradation of organic-dye are investigated in detail.

Keywords: asymmetric nanoparticles; organic-inorganic composite; catalyst; core-shell

厦门大学博硕士学位论文摘要库

目 录

摘 要.....	I
Abstract	IV
第一章 绪论	1
1.1 各向异性纳米球	1
1.1.1 各向异性聚合物纳米球制备方法	1
1.1.2 各向异性聚合物纳米球应用	8
1.2 有机无机复合材料	9
1.2.1 有机无机复合材料制备方法	9
1.2.2 有机无机复合材料的应用	16
1.2.3 聚合物@FeOOH/Fe ₂ O ₃ 有机无机复合纳米/微米球	18
1.3 本文的设计思路及主要内容	19
参考文献	21
第二章 异形聚合物微球制备及其作为催化载体和光子晶体基元性能研究.....	29
2.1 引言	29
2.2.实验部分	30
2.2.1 实验试剂与仪器	30
2.2.2 实验过程	31
2.2.3 表征与测试方法.....	32
2.3 结果和讨论	32
2.3.1 异形聚合物纳米球的形貌研究及形成机理	32
2.3.2 异形聚合物纳米球的催化载体性能研究	38
2.3.3 异形聚合物纳米球自组装成光子晶体材料	40
2.4.本章小结.....	41
参考文献.....	41

第三章 水热法制备 PS_t-PDVB-PDMAEMA@FeOOH/Fe₂O₃ 复合纳米微球	43
3.1 引言	43
3.2 实验部分	44
3.2.1 实验试剂及仪器	44
3.2.2 实验过程	45
3.2.3 表征与测试方法	46
3.3 结果与讨论	47
3.3.1 PSDM@FeOOH 复合纳米微球结构性能表征	47
3.3.2 PSDM@Fe ₂ O ₃ 复合纳米微球结构性能表征	61
3.3.3 PSDM@ FeOOH/Fe ₂ O ₃ 复合纳米微球催化性能研究	67
3.4 本章小结	70
参考文献	71
第四章 全文总结	74
硕士期间发表的论文与专利	77
致 谢	78

Table of Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	IV
1 Introduction	1
1.1 Anisotropic nanoparticles	1
1.1.1 Preparation methods of anisotropic nanoparticles	1
1.1.2 Application of anisotropic nanoparticles.....	8
1.2 Organic-inorganic composite material	8
1.2.1 Preparation methods of organic-inorganic composite material	9
1.2.2 The application of organic-inorganic composite material.....	16
1.2.3 Polymer@ FeOOH/Fe ₂ O ₃ composite micro/nanoparticles	19
1.3 Content and purposes on the thesis	19
References	21
2 Preparation and Property Study of Asymmetric Polymer Spheres as Catalyst Supports and Photonic Crystal Building Blocks	29
2.1 Introduction	30
2.2 Experiment	30
2.2.1 Reagents and instruments	31
2.2.2 Experiment process.....	32
2.2.3 Characterization and Measurement	32
2.3 Result and discussion	32
2.3.1 Morphology of asymmetric nanoparticles.....	36
2.3.2 Forming mechanism of asymmetric nanoparticles	36
2.3.3 Thermal characterization and composition of asymmetric nanoparticles	37
2.3.4 Asymmetric nanoparticles as catalytic support	39
2.3.5 Asymmetric nanoparticles self-assembled into photonic crystals.....	40
2.4 Conclusion of this chapter	41
References	43

3 PSt-PDVB-PDMAEMA@FeOOH/Fe₂O₃ composite micro/nanoparticles through hydrothermal reaction	43
3.1 Introduction.....	44
3.2 Experiment	44
3.2.1 Reagents and instruments	44
3.2.2 Experiment process.....	45
3.2.3 Characterization and Measurement	46
3.3 Result and discussion	47
3.3.1 PSDM@FeOOH composite micro/nanoparticles structural characterizaiton	47
3.3.2 PSDM@Fe ₂ O ₃ composite micro/nanoparticles structural characterizaiton	60
3.3.3 Catalytic activity of PSDM@ FeOOH /Fe ₂ O ₃ composite micro/nanoparticles	66
3.4 Conclusion of this chapter.....	68
References	70
4 Conclusion.....	72
Piblication During Learning Terms.....	76
Acknowledges.....	77

第一章 绪论

1.1 各向异性纳米球

近几十年,各向异性纳米粒子独特的结构和功能不规则性,及其在光散射、金属负载、自组装等方面的应用性能使其受到了广泛的关注。各向异性纳米粒子包括多孔结构、棒状、星型、草莓状、蘑菇状、Janus 等结构的纳米粒子^[2]。在已有的报道中,形状如线性,星形、三角形等各向异性纳米粒子在传感器、热治疗仪、催化载体、光子晶体和药物释放等领域有广阔的应用前景^[3,4]。

1.1.1 各向异性聚合物纳米球制备方法

1.1.1.1 乳液聚合

乳液聚合是形成各向异性纳米球最为简单常见的方法,这种方法包括种子乳液聚合、无皂乳液聚合、细乳液聚合、辐射乳液聚合等^[5-8]。利用此方法形成的各向异性纳米球具有粒径均一可调,产物纯净等优点,因而一直受到相关科学工作者的青睐。

近几十年以来,通过乳液聚合的方法合成形貌不同的各向异性纳米球得到了一定的发展^[9-11]。如: Yingjie Wang 等人^[12]将合成的大分子表面活性剂链段 CPS-P4VBC-MPEG (苯乙烯-4-乙烯基苄基氯-聚乙二醇)应用在苯乙烯(St)和二乙烯基苯(DVB)的交联聚合中。在反应过程中 CPS-P4VBC-MPEG 大分子链疏水端趋向于与苯乙烯相连而疏水端趋向存在于苯乙烯纳米球外端的水相,经聚合反应之后可得到桃胡状结构的聚合物纳米球。Huang Yu 等人^[13]通过控制 DVB 的滴加时间和滴加速度得到了如下图 1-1 所示的酒窝状的聚合物纳米球,将该纳米球自组装排列后可得到一层超疏水的膜。

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.