



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02117952.2

[43] 公开日 2003 年 1 月 15 日

[11] 公开号 CN 1390665A

[22] 申请日 2002.5.27 [21] 申请号 02117952.2

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 159 号

[72] 发明人 李景虹 李 迪

权利要求书 2 页 说明书 5 页

[54] 发明名称 具有氧化还原活性的金属纳米粒子的制备方法

[57] 摘要

本发明属于具有氧化还原活性的金属纳米粒子的制备方法。以氯金酸, 氯铂酸, 硝酸银或氯化钨为前驱物, 以四辛基溴化胺, 四辛基氯化胺为相转移催化剂, 以具有氧化还原活性的二茂铁, 喹啉, 蒽醌的硫醇衍生物为稳定剂, 以硼氢化钠, 柠檬酸钠为还原剂, 经过相转移还原法, 得到直径在 1.7nm ~ 3.3nm 之间, 具有氧化还原活性的金属纳米颗粒。这种金属纳米颗粒可以作为标记物应用于生物免疫传感器中。与传统的酶标记, 放射标记, 荧光标记法相比, 电化学检测可以将灵敏度提高 2 - 3 个数量级。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种具有氧化还原活性的金属纳米粒子的制备方法, 是以氯金酸, 氯铂酸, 硝酸银或氯化钼为前驱物, 溶于水中, 配成溶液, 浓度 $\leq 0.01 \text{ mol/l}$; 其中前驱物与稳定剂的摩尔比为 1: 1~4; 将相转移催化剂四辛基溴化胺, 四辛基氯化胺溶于甲苯中, 配成相转移催化剂溶液, 使前驱物与相转移催化剂的摩尔比为 1:1~2; 将还原剂硼氢化钠或柠檬酸钠溶于水中, 配成还原剂溶液, 使前驱物与还原剂的摩尔比为 1:10~15, 室温下, 将相转移催化剂溶液加入搅拌的前驱物中, 在相转移催化剂的作用下, 前驱物转移到甲苯有机相中; 将甲苯有机相分离出来, 将稳定剂缓慢的加入上述有机相, 搅拌; 然后将还原剂迅速加入有机相, 继续搅拌; 将得到混合溶液中的有机相分离出来, 在 $30^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ 下减压蒸馏除去甲苯溶剂, 得到黑色的产物, 利用大量的水, 乙醇, 丙酮连续的洗涤上述产物, 除去过量的硫醇稳定剂和相转移催化剂, 得到直径在 $1.7 \text{ nm} \sim 3.3 \text{ nm}$ 之间的金属纳米粒子, 其特征在于稳定剂为二茂铁, 喹啉或蒽醌的硫醇衍生物。

2. 如权利要求 1 所述的具有氧化还原活性的金属纳米粒子的制备方法, 其特征在于所述稳定剂二茂铁为 4-二茂铁苯硫酚。

3. 如权利要求 1 所述的具有氧化还原活性的金属纳米粒子的制备方法, 其特征在于所述稳定剂喹啉为 2-巯基喹啉。

4. 如权利要求 1 所述的具有氧化还原活性的金属纳米粒子的制备方法, 其特征在于所述稳定剂蒽醌的硫醇衍生物为 1-(1, 3-二巯

基丙烷) 蒽-9, 10-二酮。

具有氧化还原活性的金属纳米粒子的制备方法

技术领域: 本发明属于具有氧化还原活性的金属纳米粒子的制备方法。

背景技术: 金属纳米颗粒在分子器件、化学/生物传感器、催化、光电子材料等诸多领域具有广泛的应用前景。金属纳米颗粒的制备, 一般以溶胶-凝胶法为主, 即利用还原剂还原金属盐, 然后烧结得到纳米粒子。这种方法得到的纳米粒子的粒径较大, ≥ 30 nm, 粒径分布范围宽, 且难以解决团聚问题。

在 *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, 801-802, Brust 等人公开了一种合成金纳米颗粒的新方法。即在硼氢化钠还原剂还原氯金酸的同时加入十二烷基硫醇稳定剂, 最终得到表面组装有十二烷基硫醇稳定剂的金纳米粒子。这种方法得到的金纳米颗粒粒径小, ≤ 5 nm, 粒径分布范围窄, ≤ 2 nm, 不易团聚, 可以反复的析出和溶于非极性有机溶剂, 即使以粉末形式暴露在空气中也可以稳定存在半年以上。该方法不仅可以用来制备金的纳米颗粒, 还可以用来制备银, 铂, 钯等一系列贵金属的纳米颗粒。然而, 由于十二烷基硫醇不具有氧化还原活性, 得到的金属纳米粒子也为非氧化还原活性的, 这将限制金属纳米颗粒的进一步应用。

发明内容: 本发明的目的是提供一种具有氧化还原活性的金属纳

米粒子的制备方法。

以氯金酸，氯铂酸，硝酸银，氯化钯为前驱物，以四辛基溴化胺，四辛基氯化胺为相转移催化剂，以具有氧化还原活性的二茂铁，喹啉，蒽醌的硫醇衍生物为稳定剂，以硼氢化钠，柠檬酸钠为还原剂，经过相转移还原法，得到直径在 1.7 nm~3.3 nm 之间，具有氧化还原活性的金属纳米颗粒。这种金属纳米颗粒可以作为标记物应用于生物免疫传感器中。与传统的酶标记，放射标记，荧光标记法相比，电化学检测可以将灵敏度提高 2—3 个数量级。

合成步骤如下：

将前驱物氯金酸，氯铂酸，硝酸银，氯化钯溶于水中，配成溶液，浓度 ≤ 0.01 mol/l；将稳定剂二茂铁，喹啉或蒽醌的硫醇衍生物溶于甲苯中，配成稳定剂溶液，其中前驱物与稳定剂的摩尔比为 1: 1~4；将相转移催化剂四辛基溴化胺，四辛基氯化胺溶于甲苯中，配成相转移催化剂溶液，使前驱物与相转移催化剂的摩尔比为 1:1~2；将还原剂硼氢化钠或柠檬酸钠溶于水中，配成还原剂溶液，使前驱物与还原剂的摩尔比为 1:10~15，室温下，将相转移催化剂溶液加入搅拌的前驱物中，在相转移催化剂的作用下，前驱物转移到甲苯有机相中；将甲苯有机相分离出来，将稳定剂缓慢的加入上述有机相，搅拌；然后将还原剂迅速加入有机相，继续搅拌；将得到混合溶液中的有机相分离出来，在 30℃~50℃下减压蒸馏除去甲苯溶剂，得到黑色的产物，利用大量的水，乙醇，丙酮连续的洗涤上述产物，除去过量的硫醇稳定剂和相转移催化剂，得到直径在 1.7 nm~3.3 nm 之间，具有氧化还原

活性的金属纳米粒子。

具体实施方式如下：

实施例 1

氯金酸与 4-二茂铁苯硫酚的摩尔比为 1, 氯金酸与四辛基溴化胺的摩尔比为 1:2, 氯金酸与硼氢化钠的摩尔比为 1:10, 室温下, 将四辛基溴化胺溶液在搅拌下加入氯金酸溶液, 继续搅拌, 发现水相逐渐变为无色而上层有机相转变为橙黄色, 表明氯金酸已经转移到有机相中。将有机相分离出来。将 4-二茂铁苯硫酚加入上述有机相, 搅拌, 溶液逐渐变为白色。然后将硼氢化钠溶液加入白色的溶液中, 发现该溶液很快变为黑色, 表明生成了金纳米颗粒。继续搅拌, 将得到的溶液中的有机相分离出来。在 30℃下减压蒸馏除去甲苯溶剂, 得到黑色固体。利用大量的水, 乙醇, 丙酮连续的洗涤上述黑色固体, 除去过量的硫醇稳定剂和相转移催化剂, 得到纯的产物。透射电子显微镜证实该纳米颗粒的平均粒径为 2.5 nm, 分布范围小于 2 nm。循环伏安实验证明它的氧化还原电位为 0.5 V, 相对于 Ag/AgCl 参比电极, 下同。该金属纳米粒子已用于生物免疫传感器的媒介体。

实施例 2

硝酸银与 4-二茂铁苯硫酚的摩尔比为 1:2, 硝酸银与四辛基氯化胺的摩尔比为 1:1, 减压蒸馏温度为 40℃, 其它条件与实施例 1 相同。透射电子显微镜证实该纳米颗粒的平均粒径为 3.0 nm, 分布范围小于 1.5 nm。循环伏安实验证明它的氧化还原电位为 0.5 V。

实施例 3

氯铂酸与 2-巯基喹啉的摩尔比为 1:4, 氯铂酸与柠檬酸钠的摩尔比为 1:20, 减压蒸馏温度为 50℃, 其它条件与实施例 1 相同。透射电子显微镜证实该纳米颗粒的平均粒径为 1.7 nm, 分布范围小于 1.5 nm。循环伏安实验证明它的氧化还原电位为 -1.2V。

实施例 4

氯化钯与 2-巯基喹啉的摩尔比为 1:1, 氯化钯与四辛基溴化铵的摩尔比为 1:1, 氯化钯与硼氢化钠的摩尔比为 1:10, 减压蒸馏温度为 40℃, 其他条件与实施例 1 相同。透射电子显微镜证实该纳米粒子的粒径为 2.9 nm, 循环伏安证实它的氧化还原电位在 -1.2 V。

实施例 5

氯金酸与 1-(1,3-二巯基丙烷)蒽-9,10-二酮的摩尔比为 1:1, 氯金酸与硼氢化钠的摩尔比为 1:15, 其他条件与实施例 1 相同。透射电子显微镜证实该纳米颗粒的平均粒径为 3.0 nm, 循环伏安实验证实它的氧化还原电位为 -1.0 V。

实施例 6

硝酸银与 1-(1,3-二巯基丙烷)蒽-9,10-二酮的摩尔比为 1:3, 硝酸银与四辛基氯化铵的摩尔比为 1:2, 减压蒸馏温度为 45℃。其它条件与实施例 1 相同。透射电子显微镜证实该纳米颗粒的平均粒径为 1.6 nm。循环伏安证实它的氧化还原电位在 -1.0 V。

实施例 7

氯化钯与 1-(1,3-二巯基丙烷)蒽-9,10-二酮的摩尔比为 1:2, 氯化钯与四辛基氯化铵的摩尔比为 1:1, 氯化钯与柠檬酸

钠的摩尔比为 1: 15, 减压蒸馏温度为 50°C。其他条件与实施例 1 相同。透射电子显微镜证实该纳米颗粒的平均粒径为 2.2 nm。循环伏安证实它的氧化还原电位在 -1.0 V。