

(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102211013 A

(43) 申请公布日 2011. 10. 12

(21) 申请号 201110093850. 7

(22) 申请日 2011. 04. 14

(71) 申请人 北京化工大学

地址 100029 北京市朝阳区北三环东路 15
号北京化工大学

(72) 发明人 靳兰 何丹丹 郭志洁 卫敏

(74) 专利代理机构 北京同恒源知识产权代理有
限公司 11275

代理人 张水悌

(51) Int. Cl.

B01J 20/08 (2006. 01)

B01J 20/28 (2006. 01)

B01J 20/30 (2006. 01)

C07K 1/22 (2006. 01)

C07K 14/805 (2006. 01)

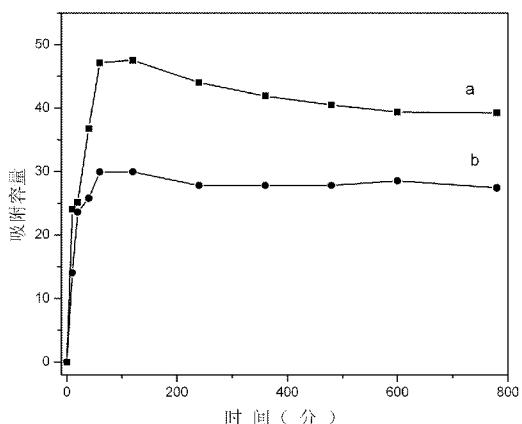
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 2 页

(54) 发明名称

一种水滑石负载金纳米晶的制备方法及其对
血红蛋白吸附的应用

(57) 摘要

本发明公开了属于金纳米晶体制备技术领域
的一种水滑石负载不同粒径尺寸的金纳米晶的制
备方法，并对其吸附性能作出评价。本发明首先采
取离子交换法，制得四氯金酸根插层的水滑石，然后
以硼氢化钠或硼氢化钾为还原剂，水热还原四
氯金酸根插层的水滑石获得了水滑石负载的不同
尺寸的金纳米晶，进而研究其对血红蛋白的吸附效
果，发现其可作为吸附剂表现出较高的吸附性能。



1. 一种水滑石负载金纳米晶的制备方法,其特征在于:具体步骤如下:

I. 氮气保护,20-100℃水热条件下配制镁铝水滑石与四氯金酸或可溶的四氯金酸盐混合溶液,镁铝水滑石中铝的含量与四氯金酸或可溶的四氯金酸盐的物质的量比为1:2-2:1,搅拌反应2-36h,离心洗涤干燥,得到四氯金酸根插层的水滑石;

II. 将步骤I所得插层产物加入0.2-1M的KBH₄或NaBH₄冰水溶液中,四氯金酸根与KBH₄或NaBH₄的摩尔比1:20-1:10,氮气保护条件下反应10-36h,离心洗涤干燥,得到水滑石负载金纳米晶。

2. 根据权利要求1所述的一种水滑石负载金纳米晶的制备方法,其特征在于:步骤I所述的镁铝水滑石的化学式是:Mg_{1-x}Al_x(OH)₂(NO₃)_x·mH₂O,其中0.2≤x≤0.33,m为结晶水数量,取值范围为0.5-9。

3. 根据权利要求1或2所述的一种水滑石负载金纳米晶的制备方法,其特征在于:步骤I所述的镁铝水滑石采用共沉淀法、成核晶化隔离法、非平衡晶化法或水热合成法制备。

4. 根据权利要求1所述的一种水滑石负载金纳米晶的制备方法,其特征在于:步骤I配制的混合溶液中四氯金酸或可溶的四氯金酸盐的浓度为0.2-1M。

5. 根据权利要求1或4所述的一种水滑石负载金纳米晶的制备方法,其特征在于:所述的四氯金酸为HAuCl₄·3H₂O,可溶的四氯金酸盐为四氯金酸钠。

一种水滑石负载金纳米晶的制备方法及其对血红蛋白吸附的应用

技术领域

[0001] 本发明属于金纳米晶体制备技术领域，具体涉及到水滑石负载不同粒径的金纳米晶的制备方法，并对其吸附性能作出评价。

背景技术

[0002] 近年来，贵金属纳米晶由于在催化、电子学、以及生物学领域的巨大潜在应用引起了学术界的广泛关注。这些纳米晶的理化性质受他们的形貌和尺寸影响，在某些结构敏感反应中，其活性和选择性取决于暴露的特定晶面。因此，不同形貌纳米晶的合成可以调控其吸附性能。血红蛋白 (Hemoglobin, 简称 Hb) 其功能是输送氧气，它能把携带的氧经由动脉血运送给组织，又能携带组织带些所产生的二氧化碳经静脉血送到肺部再排除体外，其分子量约为 64500，含 4 个肽链的四聚体。它是人体内存在数量最多的蛋白质，因此研究血红蛋白的吸附对于理解其作用机理有重要意义。

[0003] 层状复合金属氢氧化物 (Layered Double Hydroxides, 简写为 LDHs, 又称水滑石) 是一类典型的阴离子型层状材料，是带正电的二维氢氧化物层板与层间阴离子通过静电相互作用有序堆积形成三维晶体结构，二价和三价金属离子的氢氧化物相互间高度分散并以离子键构成主体层板，层间阴离子有序排布，以静电力平衡主体层板电荷，整体呈现电中性。水滑石的层板间距可通过不同实验方法插入其他化学物质，因而水滑石的层间区域是一个良好的化学反应场所，具有层间交换、层间吸附、层间催化、层间聚合、层间柱撑的特性。同时粘土还具有耐热性、耐辐射性和耐酸碱性，成为一种在吸附、离子交换和催化性能以及在光、电、磁等方面都有巨大潜力和极具诱人前景的新材料。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供了制备具有不同负载量的水滑石负载金纳米晶的方法，提高了贵金属的分散度，进而研究其吸附蛋白质的反应机理。

[0005] 本发明的技术方案：采用离子交换方法将四氯金酸根配阴离子引入水滑石的层间，然后以 AuCl_4^{2-} 插层的 MgAl-LDHs 为载体，还原制备了水滑石负载不同粒径尺寸的金纳米晶吸附剂，制备出了特定晶面的金负载的水滑石，并考察了不同负载量金纳米晶吸附剂对血红蛋白的吸附性能。

[0006] 本发明的具体步骤如下：

[0007] I. 氮气保护，20-100℃水热条件下配制镁铝水滑石与四氯金酸或可溶的四氯金酸盐混合溶液，镁铝水滑石中铝的含量与四氯金酸或可溶的四氯金酸盐的物质的量比为 1 : 2-2 : 1，搅拌反应 2-36h，离心洗涤干燥，得到四氯金酸根插层的水滑石；

[0008] II. 将步骤 I 所得插层产物加入 0.2-1M 的 KBH_4 或 NaBH_4 冰水溶液中，四氯金酸根与 KBH_4 或 NaBH_4 的摩尔比 1 : 20-1 : 10，氮气保护条件下反应 10-36h，离心洗涤干燥，得到水滑石负载金纳米晶。

[0009] 步骤 I 所述的镁铝水滑石的化学式是： $Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(NO_3)_x \cdot mH_2O$ ，其中 $0.2 \leq x \leq 0.33$ ， m 为结晶水数量，取值范围为 0.5–9。

[0010] 步骤 I 所述的镁铝水滑石采用共沉淀法、成核晶化隔离法、非平衡晶化法或水热合成法制备。

[0011] 步骤 I 配制的混合溶液中四氯金酸或可溶的四氯金酸盐的浓度为 0.2–1M。

[0012] 步骤 I 所述的四氯金酸为 $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ ，可溶的四氯金酸盐为四氯金酸钠。

[0013] 采用本发明的制备方法合成出了特定晶面的金负载的水滑石，调控原料的不同配比可得不同负载量的水滑石负载不同粒径尺寸的金纳米晶，提高了贵金属金的分散度，进而研究其对血红蛋白的吸附效果，发现其可作为吸附剂表现出较高的吸附性能。

附图说明

[0014] 图 1 是本发明实施例 1 得到的镁铝水滑石 (a)、还原法制备的水滑石负载金纳米晶 (b)，实施例 2 还原法制备的水滑石负载金纳米晶 (c) 的 XRD 图。

[0015] 图 2 是实施例 1 得到的水滑石负载金纳米晶的 HRTEM 图。

[0016] 图 3 是实施例 2 得到的水滑石负载金纳米晶的 HRTEM 图。

[0017] 图 4 是实例 1 制备的水滑石负载金纳米晶 (b) 和实例 2 制备的水滑石负载金纳米晶 (a) 吸附血红蛋白反应的吸附效率。

具体实施方式

[0018] 本发明采用 Shimadzu XRD-6000 型粉末 X 射线衍射仪对制备的产物进行定性分析，采用 Hitachi S-4700 型透射电子显微镜进行样品形貌分析，采用岛津公司的 UV-2501PC 型紫外光谱仪，日本岛津 7500 型等离子体发射光谱仪测定样品中 Mg, Al, Au 元素的组成。

[0019] 实施例 1

[0020] 1. 采用成核晶化隔离法制备水滑石，具体方法为称取 $51.28g Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和 $37.51g Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 溶解在去离子水中配成 80mL 混合盐溶液，称取 24.00g NaOH 溶解在去离子水中配成 100mL 碱溶液，将两种混合溶液同时加入全返混液膜反应器，调节反应器转子与定子之间的狭缝宽度为 2mm，工作电压为 140V，转子转速为 5000rpm，将得到的混合浆液转移到三口烧瓶中加热搅拌，氮气保护，70℃回流晶化 24 小时后用去离子水充分洗涤至上层液无色，于 70℃干燥 12 小时，得到镁铝水滑石，其化学式是： $Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(NO_3)_x \cdot mH_2O$ ，其中 $x = 0.33$ ， m 为结晶水数量， $m = 2.3$ ；

[0021] 2. 离子交换法制备四氯金酸根插层的水滑石：氮气保护下配制步骤 1 得到的镁铝水滑石与 $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ 的混合溶液，镁铝水滑石中铝的含量与 $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ 的物质的量比为 1 : 1， $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ 的浓度为 0.5M，在 70℃搅拌下晶化 2h，离心洗涤干燥；

[0022] 3. 还原法制备水滑石负载金纳米晶：称取 1g KBH_4 ，溶于 15mL 冰水中，将步骤 2 所得插层产物加入其中，四氯金酸根与 KBH_4 的摩尔比 1 : 15，氮气保护反应 24h，离心洗涤干燥，得到的水滑石负载金纳米晶的金负载率为 7.5wt%。

[0023] 吸附血红蛋白反应：取 0.5g 上述制备的水滑石负载金纳米晶在室温条件下以 25ml，pH 值为 6.86 的磷酸盐缓冲溶液为溶剂，在 800 分钟条件下吸附血红蛋白，血红蛋白浓度 250mg/g，UV-vis 测吸附容量，纵轴为吸附量百分比。

[0024] 对产物进行表征 :由图 1 中 a 为镁铝硝酸根水滑石的 XRD 图, b 为还原法制备的水滑石负载金纳米晶的 XRD 图,由图 b 可知,在 $\theta = 37^\circ, 46^\circ, 65^\circ$ 处出现了金晶体的衍射峰,正对应金的一组衍射峰,分别是 (111)、(200)、(220) 晶面,证明金晶体生成。

[0025] 实施例 2

[0026] 1. 同实施例 1。

[0027] 2. 离子交换法制备四氯金酸根插层的水滑石 :氮气保护下配制步骤 1 得到的镁铝水滑石与 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的混合溶液,镁铝水滑石中铝的含量与 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的物质的量比为 2 : 1, $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的浓度为 0.5M, 在 70°C 搅拌下晶化 2h, 离心洗涤干燥;

[0028] 3. 还原法制备水滑石负载金纳米晶 :称取 1g KBH_4 , 溶于 15mL 冰水中, 将步骤 2 所得插层产物加入其中, 四氯金酸根与 KBH_4 的摩尔比 1 : 15, 氮气保护反应 24h, 离心洗涤干燥, 得到的水滑石负载金纳米晶的金负载率为 0.85wt%。

[0029] 对产物进行表征 :如图 1c 为实施例 2 所得的插层水滑石的 XRD 图,有金晶体的衍射峰出现,但是衍射峰强度不是很强,证明了金晶体的负载量不是很高。

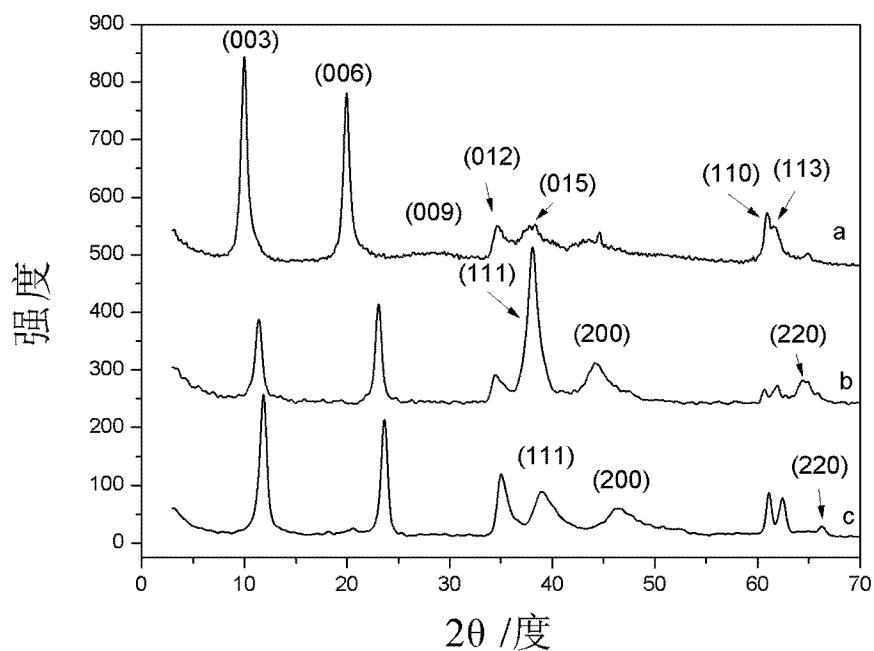


图 1

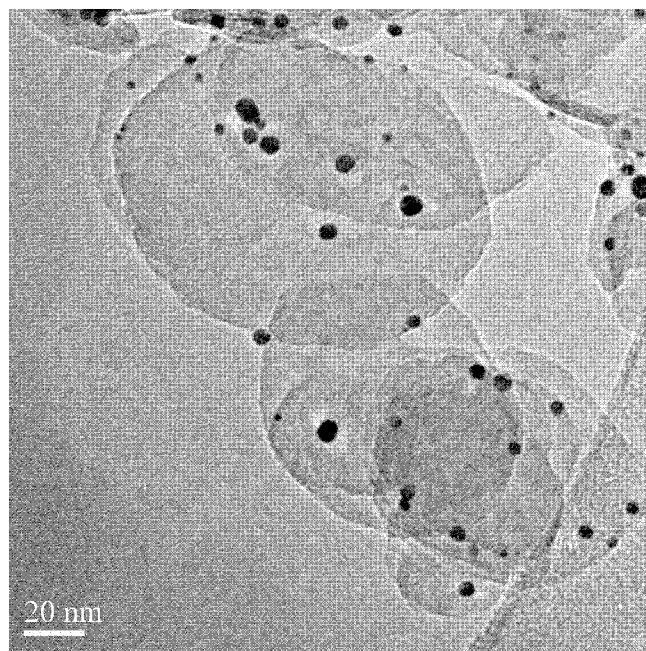


图 2

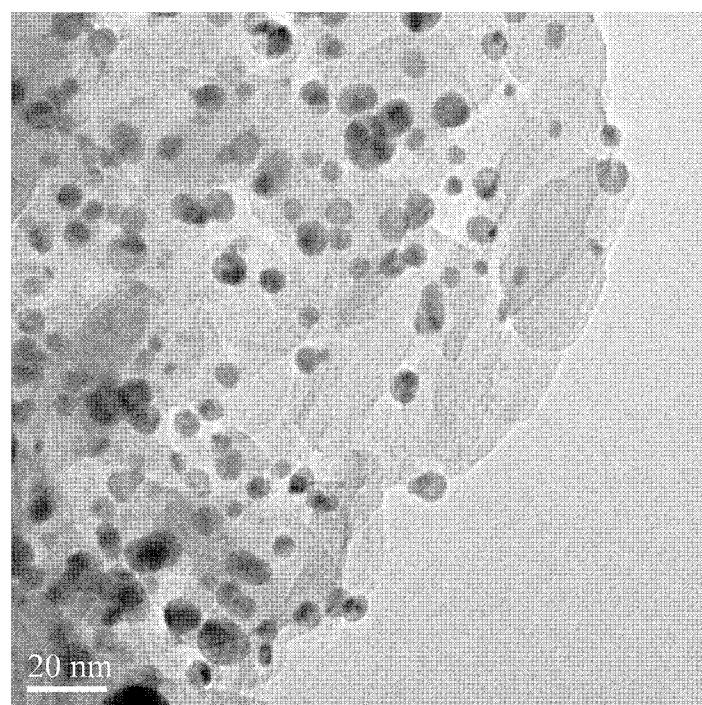


图 3

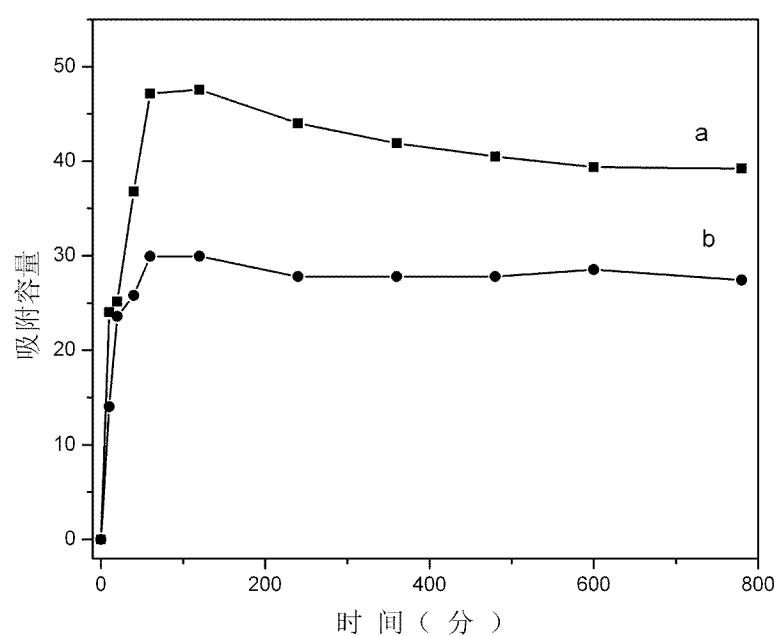


图 4