

Fe₃O₄/PEI/Au@CdSe/CdS 多功能复合材料的制备与表征

周 翔^{1,2} 王秀玲^{1,2} 刘勇健^{*,1,2} 陈勇兵¹ 刘 敏¹

(¹ 苏州科技学院化学生物与材料工程学院, 苏州 215009)

(² 江苏省环境功能材料重点实验室, 苏州 215009)

摘要: 以共沉淀法制备出 Fe₃O₄ 纳米粒子, 通过聚乙烯亚胺(PEI)修饰 Fe₃O₄ 纳米粒子, 再原位复合上 Au 纳米粒子, 制得 Fe₃O₄/PEI/Au 纳米颗粒微球。再将 Fe₃O₄/PEI/Au 纳米颗粒与巯基乙酸修饰的量子点 CdSe/CdS 连接, 成功制备了 Fe₃O₄/PEI/Au@CdSe/CdS 多功能复合微球。经过傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)、荧光分光光度计、荧光显微镜、X 射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)及振动样品磁强计(VSM)的表征。结果表明: 多功能复合微球的粒径在 40 nm 左右, 具有超顺磁性, 剩磁, 矫顽力近似等于零, 饱和磁化强度为 28.83 A·m²·kg⁻¹, 同时兼有优越的荧光性能和金纳米粒子的特性。

关键词: 磁性; Au 纳米粒子; 荧光; 多功能材料

中图分类号: O614.123; O614.81+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)06-1165-06

DOI: 10.11862/CJIC.2015.150

Preparation and Characterization of Fe₃O₄/PEI/Au@CdSe/CdS Multifunctional Composite Materials

ZHOU Xiang^{1,2} WANG Xiu-Ling^{1,2} LIU Yong-Jian^{*,1,2} CHEN Yong-Bing¹ LIU Min¹

(¹School of Chemistry Biology and Material Engineering, Suzhou University of
Science and Technology, Suzhou, Jiangsu 215009, China)

(²Key Laboratory of Environmental Functional Materials of Jiangsu Province, Suzhou, Jiangsu 215009, China)

Abstract: Fe₃O₄ nanoparticles were prepared by coprecipitation, which were modified by polyethyleneimine(PEI). Au nanoparticles were composited *in situ*, and then the Fe₃O₄/PEI/Au microspheres were obtained. CdSe/CdS QDs was modified with thioglycolic acid, and connected to magnetic nanoparticles. Fe₃O₄/PEI/Au@CdSe/CdS multifunctional composite microspheres were prepared successfully. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Fluorescence spectrophotometer, Fluorescence microscopy, X-ray diffraction (XRD), Transmission electron microscopy (TEM) and Vibrating sample magnetometer (VSM) are used for characterizing. The results shows that: the multifunctional composite microspheres with the size about 40 nm were superparamagnetic and remanence; the coercivity is near zero; the saturated magnetization is 28.83 A·m²·kg⁻¹. What's more, the microspheres have both superior fluorescence and gold nanoparticles' properties.

Key words: magnetic; Au nanoparticles; fluorescence; multifunctional materials

Fe₃O₄ 磁性纳米粒子具有超顺磁性、高矫顽力、高磁化率等特点, 其制备过程相对简单, 生物相容性好, 表面易功能化。近年来, 磁性纳米颗粒在生物

检测^[1]、传感器^[2]、药物的定向输送^[3]、DNA 检测^[4]、固定化酶^[5]、磁记录^[6]等方面的应用非常广泛。由于 Fe₃O₄ 磁性纳米粒子的比表面积很大, 聚集效应明

收稿日期: 2015-01-16。收修改稿日期: 2015-03-11。

国家自然科学基金(No.51103120)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zx70740@sohu.com

显, 所以对其进行修饰有利于降低 Fe_3O_4 磁性纳米粒子的表面能, 经过表面修饰的磁性纳米粒子可分散于合适的溶剂中, 最终得到具有良好分散性和可溶性的磁性粒子, 能够更好满足医药、生物等领域应用。

聚乙烯亚胺(Polyethyleneimine, PEI)是一种水溶性很好且富含亚胺基和胺基的聚合物, 经常作为复合材料制备的修饰材料^[7], 广泛用于生物医学^[8]和环境材料^[9]中, 也可以用作药物传送^[10]和基因转染的载体^[11]等。PEI 用于修饰 Fe_3O_4 磁性纳米粒子, 使其表面胺基化, 同时分散性大大提高, 修饰后的磁性纳米粒子可与更多配体、抗体和药物相连。

金(Au)的物理和化学性质都很稳定, 其纳米颗粒容易制备、光学和电学性质突出^[12-13], 具有良好的稳定性、生物相容性、表面化学性能和特殊的光谱特性。因此被广泛用于生物标记、生物检测、环境检测和催化等^[14-19]领域。为了使 Au 纳米颗粒能够准确、快速的用于生物标记、检测和催化等, 以及便于快速回收再利用, 所以将其与磁性 Fe_3O_4 纳米材料结合。

金修饰的磁性纳米粒子合成方法有三种, 第一种是直接以磁性纳米粒子为核, 然后将金单质复合在磁性颗粒表面, 主要有化学还原法和超声法等^[20-21]。第二种是以金胶体为母体, 然后在其表面复合磁性纳米颗粒^[22]。第三种是组装法^[23], 在磁性纳米颗粒表面修饰上胺基或巯基, 利用金胶体的特性, 可以复合于含巯基或胺基化合物的性质, 直接得到金修饰的磁性纳米颗粒。前两种制备方法得到的复合材料不能很好地直接在生物医药方面应用, 组合法制备的金修饰磁性纳米颗粒拥有胺基或羧基官能团, 有更好的生物相容性。

量子点又名半导体纳米晶^[24](QDs), 是由 II-VI 族元素或 III-V 族元素组成, 如 CdS、CdSe、CdSe/CdS、CdTe、ZnSe、InP、InAs 等^[25-26]。也可以由 2 种或 2 种以上的半导体材料组成。量子点良好的光谱特性和光化学稳定性, 使其在微生物检测、生物标记、药物筛选等领域有着很好的应用。 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒可以达到快速分离、靶向的作用, 却无法可视化, 将磁性纳米颗粒与量子点结合, 制备出有可视化和可跟踪特性的复合材料。

目前国内外还没有相关报道制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}/\text{Au}@\text{CdSe}/\text{CdS}$ 多功能复合材料。本文主要研究的是一种简单自组装的方法制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}/\text{Au}@\text{CdSe}/$

CdS 多功能复合材料。首先通过共沉淀法制得磁性纳米颗粒 Fe_3O_4 , 用 PEI 修饰的 Fe_3O_4 作为磁核, 再将制得的金纳米修饰在磁性纳米复合材料上, 得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}/\text{Au}$ 纳米微球。巯基乙酸修饰过的 CdSe/CdS 量子点富含羧基, 可以顺利的与磁性纳米复合材料表面大量的胺基和亚胺基基团反应。通过共价键以及氢键的作用, 可以得到同时具有磁性、荧光和金纳米特性的新型多功能材料。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚乙烯亚胺, 巯基乙酸, 阿拉丁试剂(上海)有限公司; 氢氧化钠, 中国上海试剂总厂; 氯金酸、七水合硫酸亚铁、六水三氯化铁, 无水乙二醇, 硫粉, 硼氢化钠, 液体石蜡, 硒粉, 氧化镉, 正己烷, 无水乙醇, 氯化镉, 磷酸二氢钠, 磷酸氢二钠, 国药集团化学试剂有限公司; 柠檬酸钠, 无锡市展望化工试剂有限公司; 硼氢化钠, 上海山浦化工有限公司。

磁力搅拌器(JB-3, 上海雷磁仪器厂), 电子天平(YP1201N, 上海精密科学仪器有限公司), 强力电动搅拌器(JB90-D 型, 上海华琦科学仪器有限公司), 超声波清洗仪(KQ-3000E, 上海宇精密仪器制造有限公司), 恒温摇床(HZQ-QB 型, 苏州威尔实验用品有限公司), 荧光分光光度计(LS55, 美国 PerkinElmer 公司), 透射电镜 (TecnaiG220, 美国 PEI 公司)。SpectrumBX II 型傅里叶变换红外光谱仪 (美国 PerkinElmer 公司), X-射线衍射仪 (X'Pert-Pro MPD, 荷兰帕纳科公司), 振动样品磁力计(7410, 美国 Lake Shore 公司), OLYMPUS DP73 型荧光显微镜(日本奥林巴斯公司)。

1.2 实验过程

1.2.1 Fe_3O_4 纳米颗粒的制备^[27]

以 $n_{\text{Fe}^{3+}}:n_{\text{Fe}^{2+}}=1.75:1$ 的比例, 分别称取 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 溶解于 100 mL 的去离子水中, 在 N_2 的保护下加热搅拌至 $60\text{ }^\circ\text{C}$, 同时缓慢滴加氢氧化钠水溶液, 调节 pH 值在 10 左右, 持续反应 1 h, 得到黑色溶胶物, 冷却至室温。在磁铁作用下将 Fe_3O_4 从溶液中分离出来, 用去离子水和无水乙醇洗涤数次。

1.2.2 Fe_3O_4 纳米颗粒的表面氨基化

取上述制备好的 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒 0.01 mol, 超声分散 15 min, 控制温度于 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 。向溶液中缓慢加入 1 mL 20% 的 PEI, 以恒定的速率搅拌反应

1 h, 冷却至室温, 去离子水洗数次, 再将固相超声分散在液相中, 得 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}$ 分散溶液, 待用。

1.2.3 Au 纳米粒子的制备^[28]及 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}/\text{Au}$ 的制备

配制质量分数为 0.01% 的氯金酸水溶液, 制备好的溶液要在干燥的环境, 4 °C 以下避光保存。避光的条件下, 依次将 25 mL 0.01% 的氯金酸水溶液和 25 mL 0.01% 的柠檬酸三钠水溶液加入到锥形瓶中, 接着立即加入 1.5 mL 冰冷的 0.38% 硼氢化钠溶液, 搅拌摇匀。溶液由淡黄色变为灰色, 然后变成黑色, 最后稳定为红色, 表明金纳米颗粒形成。

取制备好的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}$ 纳米颗粒悬浮液, 将制备好的金纳米粒子加入其中, 在搅拌的状态下反应 2 h。在外部磁场的帮助下, 将产品用无水乙醇和去离子水洗涤数次, 以消除有机和无机杂质, 然后在 60 °C 真空干燥箱中干燥 24 h, 得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}/\text{Au}$ 纳米微球。

1.2.4 CdSe/CdS 量子点的制备及油相转水相

参照文献^[29]制备出量子点, 略作修改。在三口烧瓶中加 9.6 mL 的油酸, 40 mL 的液体石蜡及 2.86 g 的 CdO, 在氩气保护下搅拌加热至 150 °C, 此时 CdO 完全溶解并生成均匀的黄色溶液。在另一烧瓶中加入 50 mL 的液体石蜡和 1 mmol 的 Se 粉, 于氩气的氛围中快速搅拌加热至 240 °C, 溶液由黄色渐变成橘红色, 最后成为红色。接着向 Se 溶液中慢慢注入约 8 mL 的 Cd 溶液, 快速搅拌溶液, 变成红色的 CdSe 溶液。此时温度有所下降, 将其维持在 220 °C 左右。同时, 称取 S 粉 0.07 g, NaBH_4 固体 0.23 g 以及无水乙醇 50 mL, 搅拌加热。此时, 将生成的硫化氢气体通入 CdSe 溶液中, 搅拌加热 1 h, 便可得到核壳结构的 CdSe/CdS 量子点。

取少量的制备好的 CdSe/CdS 放于 50 mL 小烧杯中, 加入 30 mL 正己烷, 置于磁力搅拌器上搅拌, 直到量子点全部溶解, 若有不溶解的, 用离心机分离, 取上层清液。接着滴加过量的巯基乙酸, 继续搅拌至大量沉淀析出。静置一会, 弃去上层清液, 再用正己烷洗数次。最后将红色的沉淀自然风干, 加入适量的 pH=7.58 的 PBS 缓冲溶液, 搅拌均匀, 得到红色透明的 CdSe/CdS 溶液, 待用。

1.2.5 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}/\text{Au}@\text{CdSe}/\text{CdS}$ 多功能复合材料的制备

称取少量的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}/\text{Au}$ 纳米颗粒, 用去离子水溶解, 超声分散 15 min, 然后加入到广口量瓶中,

再加入适量的上述巯基乙酸修饰过的 CdSe/CdS 溶液, 最后放到恒温摇床中摇晃 20 h。在外部磁场的帮助下分离提纯, 并用水洗 3 次。即可制得核壳结构的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}/\text{Au}@\text{CdSe}/\text{CdS}$ 纳米颗粒。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 表征分析

图 1 是 PEI 修饰前后的 Fe_3O_4 的红外图谱, 由图 a 可知, 3 433 和 1 631 cm^{-1} 是 -OH 的伸曲振动和弯曲振动吸收峰。578 cm^{-1} 是 Fe_3O_4 的 Fe-O 特征吸收峰。说明了磁性纳米 Fe_3O_4 的存在。图 b 可见, 3 446 cm^{-1} 为 PEI 中 N-H 伸缩振动吸收峰。1 632 cm^{-1} 是 N-H 弯曲振动吸收峰。2 922、2 868 cm^{-1} 和 1 436 cm^{-1} 处分别对应于 PEI 中的亚甲基的 C-H 不对称伸缩振动峰、对称伸缩振动峰和弯曲振动峰。1 632 cm^{-1} 处对应于伯胺的面内弯曲振动峰。590 cm^{-1} 处为 Fe_3O_4 的特征振动峰, 相比纯的 Fe_3O_4 振动峰 578 cm^{-1} , 向长波数方向移动, 原因可能是 Fe_3O_4 与 PEI 存在相互作用。由此可以判定 PEI 已经成功包覆到 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒的表面上。

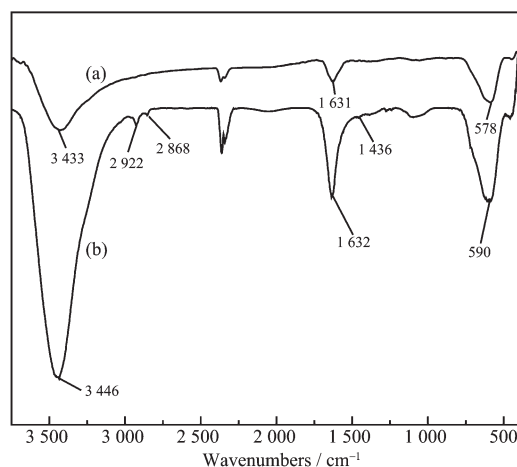


图 1 纯 Fe_3O_4 (a) 和胺基化的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}$ 纳米磁性颗粒 (b) 的红外表征

Fig.1 FTIR spectra of unmodified Fe_3O_4 (a) and amination $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}$ nano-magnetic particles (b)

2.2 XRD 分析

图 2 中可以看到, a 是 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}$ 的 X 射线衍射图, 在 2θ 为 30.1°、35.7°、43.5°、54.0°、57.1° 与 63.0° 出现了衍射信号峰, 与 JCPDS 标准卡片对照, 分别对应于标准 Fe_3O_4 (220)、(311)、(400)、(422)、(511) 和 (440) 的特征衍射峰, 说明制得纳米粒子是 Fe_3O_4 。b 中 38.2°、44.8°、64.8° 和 78.2° 分别对应的是 Au

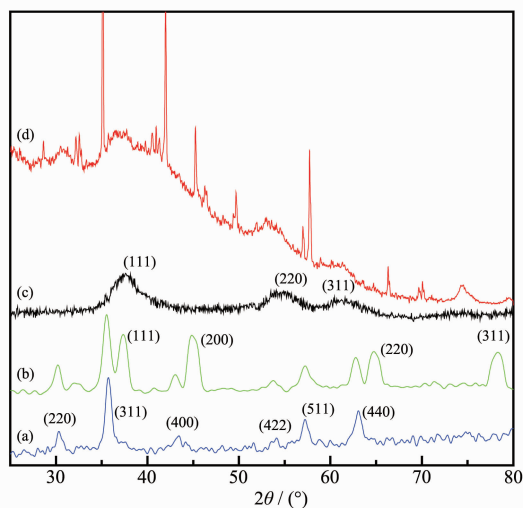


图 2 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}$ (a); $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}/\text{Au}$ (b); CdSe/CdS (c)和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}/\text{Au}@\text{CdSe}/\text{CdS}$ (d)的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}$ nanoparticles (a); $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}/\text{Au}$ (b); CdSe/CdS (c) and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}/\text{Au}@\text{CdSe}/\text{CdS}$ (d)

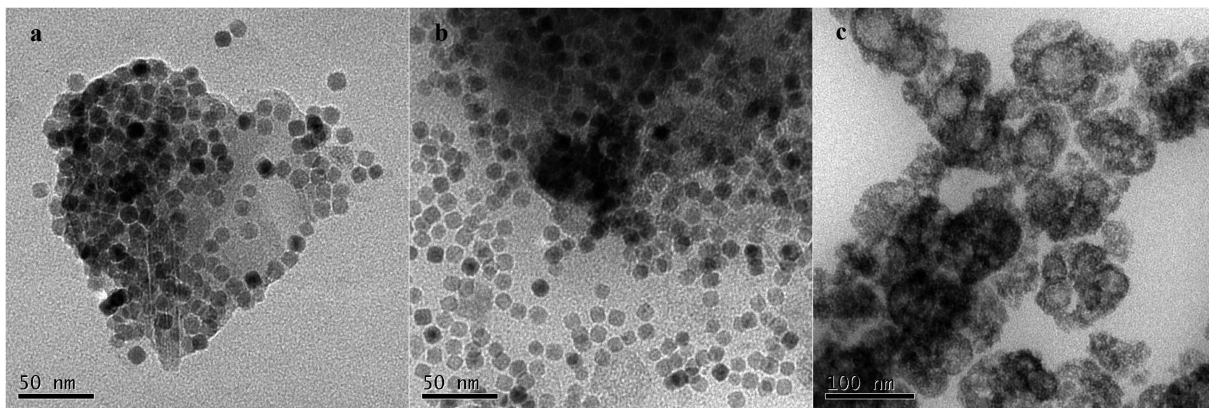


图 3 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}$ (a)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}/\text{Au}$ (b)和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}/\text{Au}@\text{CdSe}/\text{CdS}$ (c)纳米颗粒的 TEM 图

Fig.3 TEM images of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}$ (a); $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}/\text{Au}$ (b) and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}/\text{Au}@\text{CdSe}/\text{CdS}$ (c)

2.4 多功能复合物的磁性表征

在室温(300 K)下,利用振动样品磁强计(VSM)测量 (a) Fe_3O_4 、(b) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}/\text{Au}$ 和 (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}/\text{Au}@\text{CdSe}/\text{CdS}$ 的饱和磁化强度,分别为 49.71 、 39.76 和 $28.83 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ 。张利杰^[30]和黄孟琼^[31]已报道的磁性荧光双功能材料的磁性分别有 21.28 和 $4.27 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, 相比 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}/\text{Au}@\text{CdSe}/\text{CdS}$ 的磁强仍然很好。由图 4 可见,(b)比(a)的磁化强度有所降低,这是由于 PEI 和 Au 的存在。(c)比(b)的磁化强度降低了,这是因为 CdSe/CdS 已修饰于磁性颗粒。当磁性纳米颗粒的粒径和比表面积发生变化,会使磁化强度改变,所以可以说明制得 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}/\text{Au}@\text{CdSe}/\text{CdS}$ 纳米微球。

(111)、(200)、(220)和(311)晶面,说明 Au 已经修饰到磁性纳米颗粒上,制得 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}/\text{Au}$ 纳米微球。c 是 CdSe/CdS 的晶面,衍射峰出现在(111)、(220)、(311)说明是立方闪锌矿的晶型。d 是 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}/\text{Au}@\text{CdSe}/\text{CdS}$ 复合材料的衍射图,与 a、b、c 比较,可见 Fe_3O_4 、Au 和 CdSe/CdS 各特征衍射峰还是存在的,说明了最终复合材料的生成。

2.3 透射电镜(TEM)的表征

通过 TEM 对制备好的多功能复合物的形貌和粒径大小进行分析,图 3a 是修饰了 PEI 的磁性纳米颗粒,可以清晰的看出颗粒形貌规则,近似球形,粒径大小平均在 20 nm 左右,有团聚现象。图 3b 是修饰了 PEI 和 Au 的磁性纳米颗粒,与 3a 相比粒径变化较小,分散性较好。图 3c 是连接上量子点的多功能复合材料的 TEM 图,可以看出颗粒形貌规则,近似球形,粒径大小平均在 40 nm 左右。

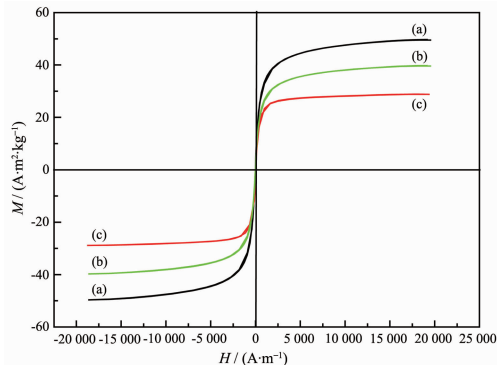


图 4 (a) Fe_3O_4 ; (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}/\text{Au}$; (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}/\text{Au}@\text{CdSe}/\text{CdS}$ 的磁滞回归线图

Fig.4 Magnetic hysteresis curve of (a) Fe_3O_4 ; (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}/\text{Au}$; (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}/\text{Au}@\text{CdSe}/\text{CdS}$

2.5 荧光分光光度计的表征

图5为量子点 QDs 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}/\text{Au}@\text{CdSe}/\text{CdS}$

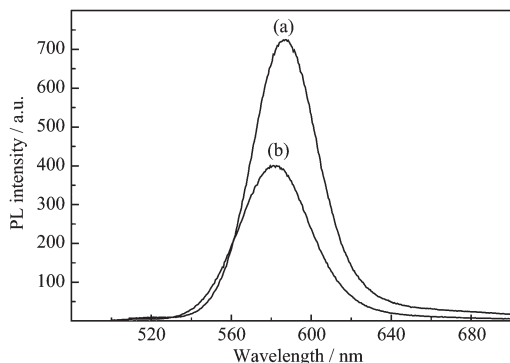


图5 (a) CdSe/CdS QDs; (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}/\text{Au}@\text{CdSe}/\text{CdS}$ 的荧光分光光度强度图

Fig.5 Fluorescence spectra of (a) CdSe/CdS QDs; (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}/\text{Au}@\text{CdSe}/\text{CdS}$

复合物的荧光发射光谱,当激发波长为 400 nm 时, (a)CdSe/CdS 的最大发射峰出现在 587 nm, (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}/\text{Au}@\text{CdSe}/\text{CdS}$ 复合物的最大发射峰在 581 nm 处,相比可见谱图蓝移了 6 nm。这是由于量子点连接上磁性物质后,其微环境发生改变,表面能钝化且溶液极性减小,Stokes 位移减小,所以谱图表现为蓝移现象,而且荧光强度明显下降。

2.6 荧光显微镜的表征

通过荧光显微镜拍照看出,在紫外光通过激发滤板,使 300~450 nm 范围的光通过,图 6(a)是 CdSe/CdS QDs,具有较强的荧光信号,而复合后的图 6(b) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}/\text{Au}@\text{CdSe}/\text{CdS}$ 纳米颗粒也显示出了很好的荧光性能,说明量子点将磁性粒子包裹成功后荧光性能有所降低但依然很强。

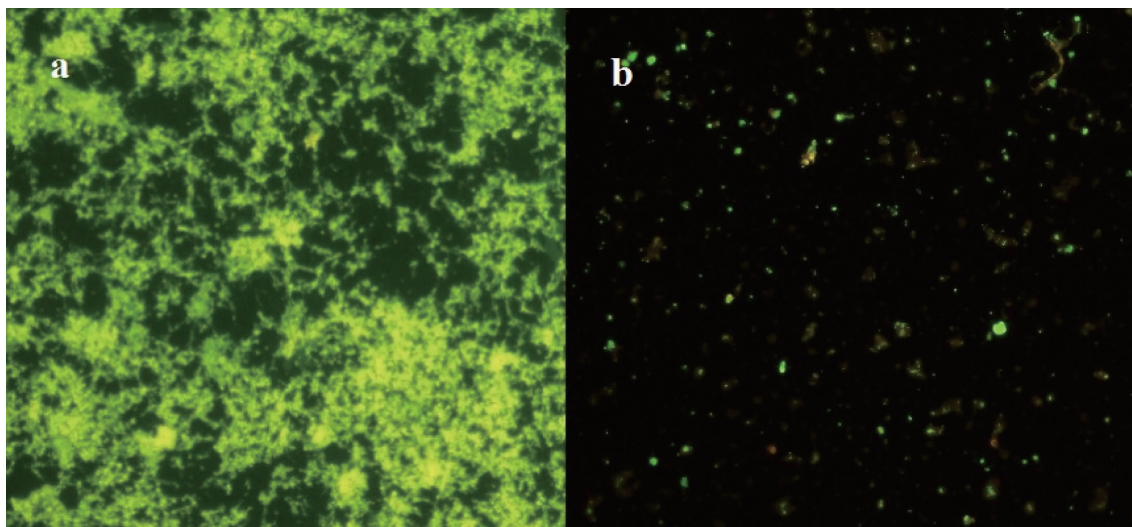


图6 (a) CdSe/CdS QDs; (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}/\text{Au}@\text{CdSe}/\text{CdS}$ 荧光显微镜图

Fig.6 Fluorescence microscope images of (a) CdSe/CdS QDs; (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}/\text{Au}@\text{CdSe}/\text{CdS}$

3 结论

本文成功制备一种具有超顺磁性、金纳米特性和荧光性能的多功能纳米复合微球。通过红外、XRD、TEM、VSM、荧光分光光度计和荧光显微镜表征,证明了成功制得 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}/\text{Au}@\text{CdSe}/\text{CdS}$ 纳米颗粒。其粒径在 40 nm 左右;在室温条件下,饱和强度为 $28.83 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$;荧光性能优越,应用潜能巨大。测试和表征的结果说明,该多功能纳米颗粒具有很好的磁性能和荧光性能,同时具有金纳米粒子的特性。有效解决了纳米 Au 在应用中快速、准确、回收以及可视化等方面的问题,利于提高效率、降低成本和保护环境。

参考文献:

- [1] Liang R P, Yao G H, Fan L X, et al. *Anal. Chim. Acta*, **2012**, *737*:22-28
- [2] Liu Q Y, Li H, Zhao Q R, et al. *Mater. Sci. Eng., C*, **2014**, *41*:142-151
- [3] Gu L N, He X M, Wu Z Y. *Mater. Res. Bull.*, **2014**, *59*:65-68
- [4] Sun H W, Zhu X J, Zhang L Y, et al. *Mater. Sci. Eng., C*, **2010**, *30*:311-315
- [5] Li Y C, Lin Y S, Tsai P J, et al. *Anal. Chem.*, **2007**, *79*:7519-7525
- [6] LIU Jing-Jing(刘静静), ZHANG Shu-Zheng(张书政), GONG Ke-Cheng(龚克成). *Mater. Rev.*(材料导报), **2003**, *17*:78-81
- [7] Liu Z G, Wang Y L, Zu Y G, et al. *Mater. Sci. Eng., C*, **2014**,

- 42:31-37
- [8] Demirci S, Sahiner N. *J. Mol. Liq.*, **2014**,**194**:85-92
- [9] An F Q, Gao B J. *J. Hazard. Mater.*, **2007**,**145**:495-500
- [10] Bao X L, Wang W, Wang C, et al. *Biomater.*, **2014**,**35**:8450-846
- [11] Gao B J, Wang X P, Shen Y L. *Biochem. Eng. J.*, **2006**,**28**:140-147
- [12] Lokman N F, Bakar A A A, Suja F, et al. *Sensor. Actuat., B: Chem.*, **2014**,**195**:459-466
- [13] Ohodnicki Jr P R, Brown T D, Holcomb G R, et al. *Sens. Actuators B*, **2014**,**202**:489-499
- [14] Nagata A, Oku T, Akiyama T, et al. *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.*, **2014**,**24**:179-183
- [15] Choi J H, Kim H S, Choi J W, et al. *Biosens. Bioelectron.*, **2013**,**49**:415-419
- [16] Wang H Y, Zhao B, Shen S S, et al. *Vib. Spectrosc.*, **2014**,**70**:49-52
- [17] Yang K, Huang K, He Z J, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2014**,**158-159**:250-257
- [18] Tabakova T, Ilieva L, Petrova P, et al. *Chem. Eng. J.*, **2015**,**260**:133-141
- [19] He H, Lin Y X, Liu G Q, et al. *Electrochem. Commun.*, **2014**,**46**:71-74
- [20] Chang T L, Tsai C Y, Sun C C, et al. *Microelectron. Eng.*, **2006**,**83**:1630
- [21] WU Wei(吴伟), HE Quan-Guo(贺全国), CHEN Hong(陈洪), et al. *Acta Chim. Sinica*(化学学报), **2007**,**65**(13):1273-1279
- [22] Yu H, Chen M, Rice P M, et al. *Nano Lett.*, **2005**,**5**(2):379-382
- [23] Sun H W, Zhu X J, Zhang L Y, et al. *Mater. Sci. Eng., C*, **2010**,**30**:311-315
- [24] Vaneski A, Schneider J, Sussha A S, et al. *J. Photochem. Photobiol., C: Photochem. Rev.*, **2014**,**19**:52-61
- [25] CAO Y W, Banin U. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**,**122**(40):9692-9702
- [26] Bhargava R N, Gallagher D. *Phys. Rev. Lett.*, **1994**,**72**(3):416-419
- [27] WANG Xiu-Ling(王秀玲), GU Yin-Jun(顾银君), ZHUANG Hong(庄虹), et al. *New Chem. Mater.*(化工新型材料), **2012**,**40**(11):61-63
- [28] Jana N R, Gearheart L, Murphy C J. *J. Phys. Chem. B*, **2001**,**105**:4065-4067
- [29] GU Yin-Jun(顾银君), WANG Xiu-Ling(王秀玲), ZHAO Qin(赵勤), et al. *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2012**,**5**(33):885-891
- [30] ZHANG Li-Jie(张利杰), GU Yin-Jun(顾银君), MA Qian(马倩). *J. Function. Mater.*(功能材料), **2013**,**11**(44):1588-1592
- [31] HUANG Meng-Qiong(黄孟琼), WANG Xiu-Ling(王秀玲), LIU Yong-Jian(刘勇健). *Acta Chim. Sinica*(化学学报), **2010**,**68**(16):1623-1628