

相转移方法制备银纳米粒子单层膜

李德刚^a 陈慎豪^{*, a, b} 赵世勇^a 王春涛^a

(^a山东大学化学系 济南 250100)

(^b金属腐蚀与防护国家重点实验室 沈阳 110015)

摘要 在油酸钠保护下用 NaBH₄ 还原 AgNO₃, 制得了银纳米粒子胶体溶液. 利用相转移剂 NaH₂PO₄ 等, 使 Ag 纳米粒子在水/有机相界面之间形成薄膜. 形成的 Ag 纳米粒子膜可以转移到玻璃等基质上, 讨论了其转移机理; 并用石英晶体微天平 (QCM) 定量检测了银纳米粒子的相转移量.

关键词 银纳米粒子, 单层膜, 相转移, QCM

Production of the Monolayer of Ag Nanoparticles by Phase Transferring

LI, De-Gang^a CHEN, Shen-Hao^{*, a, b} ZHAO, Shi-Yong^a WANG, Chun-Tao^a

(^a Department of Chemistry, Shandong University, Jinan 250100)

(^b State Key Laboratory for Corrosion and Protection of Metals, Shenyang 110015)

Abstract Ag nanoparticles were produced by the reduction of AgNO₃ with the protecting of sodium oleate using NaBH₄. After adding the transferring reagent NaH₂PO₄, a film of Ag nanoparticles was formed at the interface of water/organic phase. The film could be transferred to a substrate such as glass. The mechanism of the transfer of the film was discussed. Quartz Crystal Microbalance (QCM) was also used to measure the transferred colloidal quantity for Ag nanoparticles.

Key words Ag nanoparticles, monolayer film, phase transfer, QCM

金属纳米粒子由于具有与其颗粒大小相关的特殊性质^[1], 如表面效应、体积效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应等, 而使它们在电子、光学、催化剂以及半导体^[2]等方面的应用具有广阔的前景. 近年来纳米粒子的研究越来越受到人们的重视, 制备金属纳米粒子的方法是多种多样的, 例如, 微乳液法^[3]、气相还原^[4]、模板合成法^[5]等, 其中用胶体化学法来制备纳米粒子是一种比较常用的方法. 制备纳米粒子最主要的挑战是如何使这些纳米粒子转移到不同的化学物理环境中. 使纳米粒子在其它基质上形成薄膜则是纳米技术由实验转向实际应用的一个重要步骤. 银纳米粒子大多数是水溶胶, 在非水溶

液体系中是很少见的, 很难制备和稳定存在. 直接将纳米粒子从水相中萃取到有机相是制备有机溶胶的一种方便的方法, 此方法最初由 Hirai 等^[6]提出, 他们用 NaCl 作引发剂, 将油酸钠稳定的 Ag 纳米粒子直接从水相中萃取到环己烷、正己烷、苯等有机相中. Wang 等^[7]发现, H₃PO₄ 或 NaH₂PO₄, HClO₄ 等也可以用于油酸钠稳定的 Ag 纳米粒子的相转移.

QCM 是根据石英晶体的压电效应发展起来的^[8]. 根据 Sauerberg 公式可得石英晶体振荡频率的变化与石英微天平电极质量变化的关系为:

$$f = -2f_0^2 (\mu_q q)^{-1/2} m/A$$

其中 f_0 是石英晶体的基频, f 是频率变化值, m

* E-mail: shchen@sdu.edu.cn

Received June 27, 2001; revised October 30, 2001; accepted December 14, 2001.

国家重点基础研究专项经费 (No. G19990650) 和国家自然科学基金 (No. 20173033) 资助项目.

(g/cm^2)是电极上的质量变化, A 为电极的活性面积, ρ_q 是石英晶体密度 ($\rho_q = 2.648 \text{ g}/\text{cm}^3$), μ_q 是应变膜数 ($\mu_q = 2.947 \times 10^{11} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$). 本文所用石英晶体的 $f_0 = 10.00 \text{ MHz}$, A 为 0.16 cm^2 , 所以 Sauerberg 公式可简化为

$$f = -1.42 \times 10^9 m$$

据此可以根据石英晶体频率的变化计算出电极上附加质量的变化.

本文制备了在油酸钠保护下的 Ag 纳米粒子水溶胶, 在 NaH_2PO_4 作用下, Ag 纳米粒子发生相转移, 在水/有机相界面形成薄膜. 用 UV-vis 光谱、TEM 对单层膜进行了表征. 用 QCM 对银胶的相转移做了定量研究. 主要讨论了银纳米粒子膜转移到湿玻璃片等基质上的机理.

1 实验部分

1.1 银纳米粒子胶体的制备

所用试剂, 如 AgNO_3 , NaH_2PO_4 , NaBH_4 , 油酸钠, 甲苯等均为分析纯. 用三次水配成所需浓度. 油酸钠保护的 Ag 纳米粒子水溶胶典型的制备步骤是: 在冰点时, 将 $25 \text{ mL } 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 AgNO_3 滴加到含有 $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 油酸钠的 $25 \text{ mL } 4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaBH_4 溶液中, 伴随着剧烈搅拌, 得到一种棕黄色的油酸钠保护的 Ag 纳米粒子水溶胶, 滴加结束后, 使溶胶的温度自然回升到室温, 然后加热到 $70 \sim 80^\circ\text{C}$, 保温 0.5 h , 以分解过量的 NaBH_4 .

1.2 银纳米粒子的相转移

取 10 mL 甲苯和 10 mL 银胶放入一烧杯中, 加入适量 NaH_2PO_4 , 经过约 20 min 电磁搅拌, 静置, 在两相之间出现一层红色的膜, 并且在烧杯内壁上也出现红色的薄膜. 取一玻璃片, 用洗液把其中一面洗一下, 处理成亲水性, 用三次水冲洗干净, 再插入烧杯的溶液中, 这时红色的薄膜会沿玻璃片亲水的一面上爬, 并且吸附在上面. 若用其它有机溶剂如环己烷、邻二甲苯, 引发剂如 H_3PO_4 , K_2HPO_4 , Na_3PO_4 等, 经过剧烈搅拌也会形成膜, 但效果不是很好.

1.3 UV-vis 和 TEM 观察

用 UV-240 型紫外-可见光谱仪测定上述方法得到的胶体溶液的 UV-vis 吸收光谱. TEM 观察用 Hitachi H800 透射电子显微镜. 加速电压为 100 kV . 透射电镜所用样品, 是用覆盖有有机膜的铜网, 将界面粒子膜直接捞到铜网上, 自发干燥后制得. Ag 粒子的粒径分布的测定是在放大的 TEM 照片上进

行, 测定了 200 个以上粒子的粒径, 对粒径分布进行统计并求算平均粒径.

1.4 石英晶体微天平实验

实验所用石英晶体微天平是按照文献[9]组装的, 使用基频为 10.00 MHz AT 切割的石英晶振, 电极面积 0.16 cm^2 . 实验时, 先用水浸湿作为工作电极一面的晶振, 然后浸入溶液中, 2 min 后取出, 工作电极上吸附一层粒子膜, 干燥后测量其频率变化, 根据频率的变化来确定吸附的银粒子的量.

2 结果和讨论

图 1a 给出了油酸钠保护的 Ag 纳米粒子水溶性胶体的 UV-vis 光谱, 在长波范围内, 溶胶对光的吸收很少, 从 570 nm 开始, 随波长的减少, 溶胶对光的吸收逐渐增加, 至 408 nm 处, 吸收达到最大值, 呈现一明显的吸收峰. 然后, 随波长的减少, 吸收逐渐降低, 至紫外区, 吸收又重新增加. 这一结果与 Wang 等^[7]的结果相似. 408 nm 处的吸收峰是金属银的表面等离子体共振吸收峰.

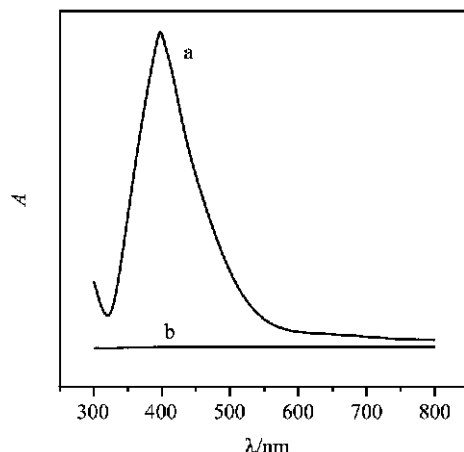


图 1 水相紫外可见光谱图

a—相转移前; b—相转移后

Figure 1 UV-visible adsorption spectra of the water phase

a—before phase transferring; b—after phase transferring

在 NaH_2PO_4 的引发作用下, 油酸钠包裹的银纳米粒子能从水相中转移出来. 当 NaH_2PO_4 量较少时, 银粒子只转移到界面上, 有机相是无色的, 紫外可见光谱中没有吸收峰出现 (见图 2a), 说明没有银粒子转移到有机相中. 当 NaH_2PO_4 的加入量为 0.05 g 时, 有机相是略有颜色的分散体系, 而水相变成无色. 值得注意的是, 有机层的玻璃壁上有一层红色的膜, 看上去有机相好象颜色很深似的, 但若用吸管取

出有机相,其实颜色很淡,呈淡黄色.图 2b 给出了在 NaH_2PO_4 的加入量为 0.05 g 时,得到的有机相的 UV-vis 光谱,结果与水溶胶类似,只是吸收峰有点红移,在 415 nm 处.

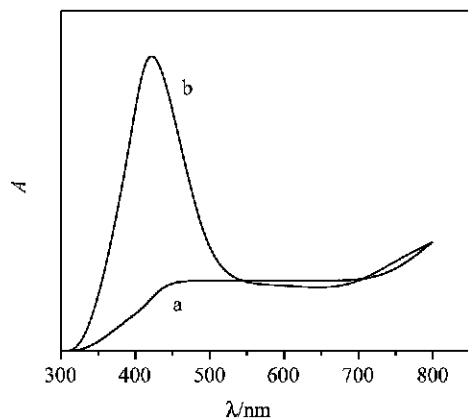


图 2 有机相的紫外可见吸收光谱图

Figure 2 UV-visible adsorption spectra of the organic phase
a—0.01 g NaH_2PO_4 ; b—0.05 g NaH_2PO_4

图 3 是制备的界面银纳米粒子膜的 TEM 照片,图 4 是从图 3 得到的银纳米粒子粒径分布图.可见,所制备的银纳米粒子粒径分布是比较均匀的,平均粒径为 19.2 nm,标准偏差为 5.6 nm.由图 3 可见,在覆盖有有机膜的铜网上,形成了较均匀的二维银纳米粒子薄膜.粒度均匀和覆盖度均匀对于纳米技术的实际应用是十分重要的,因此在油酸钠保护下用 NaBH_4 还原 AgNO_3 来制备银纳米粒子这一方法是十分有意义的.从图 3 上还可以看出,形成的这层膜没有明显的团聚和重叠,因此它应该是单层膜.

加入的相转移剂的量不同,银胶的相转移程度也不同.相转移程度可以根据母液中剩余胶体的量来判断,在 10 mL 胶体溶液中加入 0.01~0.04 g NaH_2PO_4 时,经过剧烈振荡,溶液仍然略有颜色;当加入 0.1 g 时水溶液已基本无色,其紫外可见光谱图没有吸收峰(见图 1b).银胶相转移程度也可以用银胶在湿玻璃片上形成的膜的完整性来判断:加入 0.01 g NaH_2PO_4 时,在玻璃上形成的膜不完整,有许多裸露的地方,并且膜的颜色较浅;随着相转移剂的增多,膜逐渐变得完整,颜色也加深,说明银胶的转移量增加了.

从实验中可看到,加入少量的磷酸化合物就可以使银纳米粒子转移,这说明相转移引发剂能使水中的银纳米粒子变得不稳定,从而转移到其它相中.关于相转移引发剂作用机理至今尚无定论, Wang

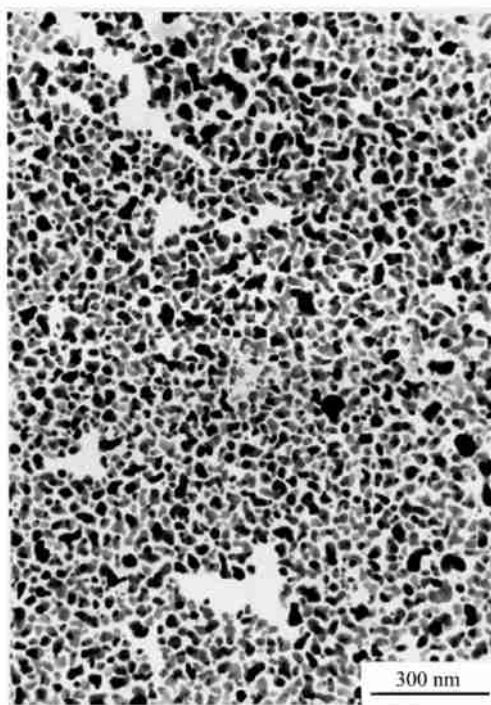


图 3 银纳米粒子单层膜的 TEM 图

Figure 3 TEM of the monolayer film of Ag nanoparticles

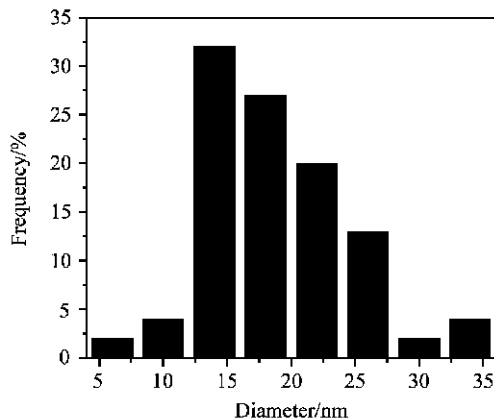


图 4 Ag 纳米粒子粒径分布图

Figure 4 Particle size distribution of Ag nanoparticles
 $\langle D \rangle = 19.2 \text{ nm}$, $\langle S \rangle = 5.6 \text{ nm}$

等^[7]提出油酸和相转移剂(如 NaH_2PO_4)之间可能形成氢键,然后共同吸附到银纳米粒子上.在实验中发现,加入相转移剂后,银纳米粒子只是少量地转移到有机相中,大部分银纳米粒子在水/有机相界面形成薄膜,这是因为在 NaH_2PO_4 的 H^+ 作用下,Ag 粒子上吸附的油酸根阴离子变为油酸分子而具有了疏水性,Ag 粒子及其吸附的其它离子具有亲水性,因此 Ag 纳米粒子具有两亲性.加入油酸钠的浓度对

银纳米粒子的相转移也是有影响的. 加入的浓度低(如 $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 油酸钠), 油酸钠在银纳米粒子上吸附排列得不是很紧密, 为使表面能降到最低, 在水、油两相作用下 Ag 纳米粒子上的亲油基团向油相伸展, 亲水基团向水相伸展, 形成了图 5 中纳米粒子示意图所示的那样, 在两相界面上排列成膜. 如果加入的油酸钠浓度高(如 $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 油酸钠), 油酸钠在银纳米粒子上吸附的量也很多, 排列紧密, 这时亲水基团被亲油基团包裹在内部, 纳米粒子只能转移到有机相. 我们的实验也验证了这一点, 当加入的油酸钠浓度在 $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 和 $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 之间时, 除了两相界面上有银纳米粒子膜外, 有机相也有明显的颜色变化, 从无色变为淡红色.

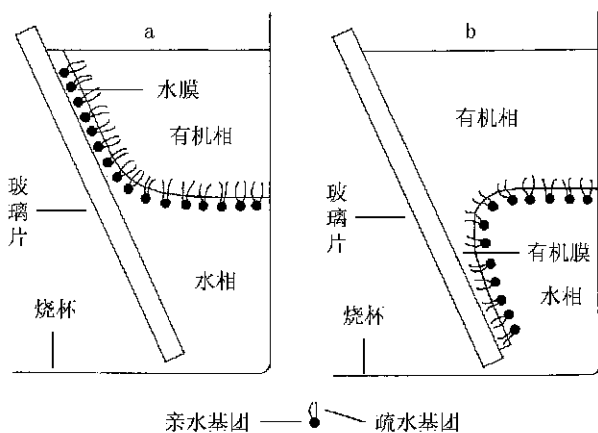


图 5 Ag 纳米粒子膜在玻璃上的吸附

a—Ag 纳米粒子在湿的亲水性玻璃片上的吸附; b—Ag 纳米粒子在干的疏水性玻璃片上的吸附

Figure 5 The adsorption of the film of Ag nanoparticles on the glass

a—the adsorption of Ag nanoparticles on the hygric hydrophilic glass; b—the adsorption of Ag nanoparticles on the dry hydrophobic glass

在做使银纳米粒子胶体薄膜转移到玻璃片上的实验时发现, 如果玻璃片是干的, 插入溶液中没有 Ag 纳米粒子膜吸附到玻璃片上; 当把玻璃片处理成亲水性, 把湿的玻璃片插入溶液中时, 银纳米粒子膜很快爬到玻璃片上. 对于银纳米膜转移到湿的玻璃片上的原因可以这样来解释: 当把湿的玻璃片插入溶液中时, 由于玻璃片上的水在玻璃上形成一层很薄的水膜, 从而在玻璃片上的水膜和有机相之间形成了两相界面, 此时油酸包裹的银纳米粒子亲水基团可以转移到玻璃片上的水膜中, 在表面张力梯度的影响下(水的接触角大于 110°)^[10], 银纳米粒子便

沿玻璃片上的水膜上爬成膜(图 5a). 按照这一机理, 在玻璃上形成的这层银粒子膜并不是吸附在玻璃上的, 而是与玻璃片上的水膜相互作用形成的薄膜. 关于这一点可以从下面的实验看出: 往刚从溶胶中取出来的玻璃片上的银粒子膜上滴加几滴水, 就会发现银膜漂浮起来. 玻璃片上的水膜蒸发掉后, 银纳米粒子薄膜便牢固地吸附在玻璃上, 形成单层膜. 实验中还发现, 如果玻璃片不进行亲水处理, 即把疏水的玻璃片插入溶液中, 当玻璃片经过有机相后, 玻璃片上会带上一层有机薄膜, 这时水相中玻璃片上的有机膜和水相之间就会形成两相界面, 于是银纳米粒子上的疏水基便进入有机膜并与之结合, 在水相作用下银纳米粒子只能沿玻璃片上的有机膜向下跑(图 5b). 同样, 这时形成的银纳米粒子膜也不是吸附在玻璃上的, 当把玻璃片抽出来时, 这层薄膜仍旧留在水/有机相界面, 不会随玻璃片提取出来. 这是因为银纳米粒子膜只能处于水/有机相界面上, 当玻璃片向外经过有机相时不能形成水/有机相两相界面, 于是原先玻璃片上的银纳米粒子膜便被水相拉回两相界面. 总之, 银纳米粒子膜可以转移到任何湿的亲水性基质上.

在石英晶体微天平实验中, 石英晶振的电极银电极. 新取出的银电极表面是疏水的, 要使银纳米粒子胶体膜吸附到银电极上, 必须把银电极表面处理成亲水的. 我们用稀的洗液冲洗电极表面, 再用三次蒸馏水冲洗电极, 然后浸入溶胶中, 2 min 后取出, 银电极表面吸附了一层红色膜. 如果所用洗液浓度过大, 就会在银电极表面生成一层灰色的 Ag_2O 膜, 此膜也是亲水的, 用三次水冲洗后浸入溶液中, 银纳米粒子膜仍可转移到电极上. 这也间接地说明了如此制备的 Ag 纳米粒子膜可以转移到亲水性基质上.

石英晶体微天平的实验结果见表 1, 当加入不同质量的相转移引发剂时, 可以根据石英晶体微天平频率的变化来计算电极上质量的变化, 从而得到转移的纳米粒子薄膜的质量. 由表 1 可见, 随着相转移引发剂的增多, 银纳米粒子相转移的程度也逐渐增大. 这说明了相转移引发剂的用量对银纳米粒子相转移的影响非常大.

表 1 加入的相转移剂的量与银纳米粒子相转移量的关系

Table 1 The relation between the quantity of the transferring agent and the transferred Ag particles

| | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|------|------|-------|-------|
| NaH_2PO_4 加入量/g | 0.01 | 0.03 | 0.06 | 0.1 |
| 银粒子转移量/($\text{ng} \cdot \text{cm}^{-2}$) | 251 | 603 | 2 441 | 3 148 |

3 结论

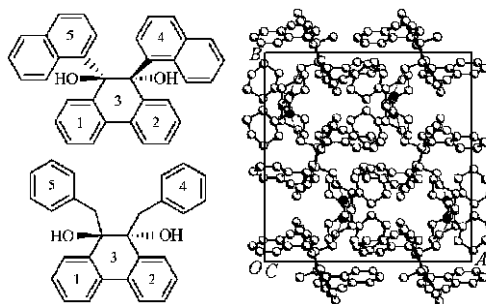
在油酸钠保护下用 NaBH_4 还原 AgNO_3 溶液制得了银纳米粒子胶体溶液,在 NaH_2PO_4 作用下,Ag 纳米粒子可以从水相中转移到水/有机相两相界面,形成 Ag 纳米粒子单层膜. 石英晶体微天平定量检测表明,银纳米粒子胶体相转移的程度受相转移引发剂用量的影响较大. 发生相转移的原因,可能是在相转移引发剂的作用下,银纳米粒子具有了双亲性,它能在水/有机相界面上成膜,并且可以转移到湿的亲水性基质上. Ag 纳米粒子不是吸附在基质上,而是与基质表面上的水膜作用重排形成单层膜.

References

- 1 Ozin, G. A. *Adv. Mater.* **1992**, 4, 612.
- 2 Wang, Y. *Acc. Chem. Res.* **1991**, 24, 133.
- 3 Shi, S.-H.; Zhang, Y.; Zou, B.-S.; Xiao, L.-Z. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Jilinensis* **1991**, 4, 78 (in Chinese).
(史苏华, 张岩, 邹炳锁, 肖良质, 吉林大学自然科学学报, **1991**, 4, 78.)
- 4 Cao, M.-S.; Deng, Q.-G.; Ju, G.; Yang, H.-J.; Liu, A.-D. *Huaxue Tongbao* **2000**, 2, 42 (in Chinese).
(曹茂盛, 邓启刚, 鞠刚, 杨慧静, 刘爱东, 化学通报, **2000**, 2, 42.)
- 5 Wang, Y.; Herron, N. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 525.
- 6 Hirai, H.; Aizawa, H.; Shiozaki, H. *Chem. Lett.* **1992**, 1527.
- 7 Wang, W.; Frima, S.; Regev, O. *Langmuir* **1998**, 14, 602.
- 8 Schumacher, R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 329.
- 9 Bruckenstein, S.; Shay, M. *Electrochim. Acta* **1985**, 30, 1295.
- 10 Christophe, P.; Patricia, L.; Pileni, M. P. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 12974.

(A0106273 PAN, B. F.)

Study on Relationship between Inclusion Capability and Structure of Cheliform Di hydroxyls Host



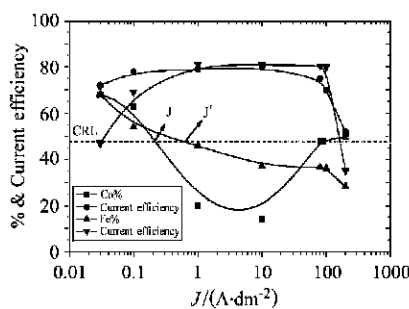
It is reported that host molecule with chela shape, *trans*-9,10-di-(1-naphthyl)-phenanthrene-9,10-diol (**1**), can form the inclusion compounds with various small molecules containing

GUO, Weir-Sheng; ZHU, Feng; GUO, Fang; ZANG, Shu-Liang; LIU, Qi-Tao

Acta Chimica Sinica **2002**, 60(3), 398

taining nitrogen atom, while another compound, *trans*-9,10-dibenzyl-phenanthrene-9,10-diol (**2**) does not exhibit inclusion capability. The relationship between structure and inclusion ability of host molecule (**1**) is discussed.

Effect of Cl^- on the Transition Current Density of Zn during the Electrodeposition Zr-Co, Zr-Fe Alloys



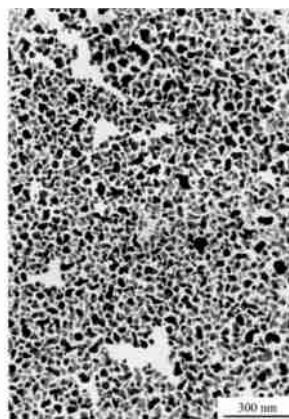
For co-deposition of Zr-Co or Zr-Fe alloys in chloride baths it was found that the transition current density of Zn varied with the deposition process from normal co-deposition to anomalous co-deposition. It is J and

YIN, Ren-He; FANG, Zheng-Hua; ZHANG, Li; XU, Hong-Bin

Acta Chimica Sinica **2002**, 60(3), 404

with the increasing of Cl^- concentration. It can be attributed to the existence of Cl^- , which decreases the evolution overpotential of Co and Fe metal.

Production of the Monolayer of Ag Nanoparticles by Phase Transferring

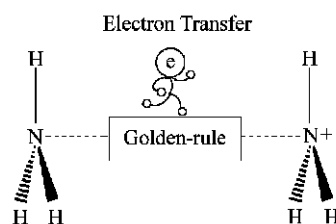


LI, De-Gang; CHEN, Sheng-Hao; ZHAO, Shiyong; WANG, Chun-Tao

Acta Chimica Sinica **2002**, 60(3), 408

The film of Ag nanoparticles was produced and its possible mechanism is discussed.

Golden-rule Study of Electron Transfer Reactivity of $\text{NH}_3/\text{NH}_3^+$ System



The electron transfer mechanism has been theoretically investigated by using Golden-rule scheme. The contact distance-dependence of various kinetics parameters is analyzed.

SUN, Qiao; BU, Yixiang

Acta Chimica Sinica **2002**, 60(3), 413