

文章编号:2095-7386(2016)01-0049-04

DOI:10.3969/j.issn.2095-7386.2016.01.011

液—液界面反应制备纳米自组装多孔金膜

肖坤儒, 杨明, 堵雷

(武汉轻工大学 化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430023)

摘要:采用液—液界面反应成功制备了纳米自组装多孔金膜,研究了不同的还原剂、不同的水相辅助试剂对界面反应生成金膜的结构形貌影响。结果表明:在抗坏血酸、硫酸羟胺和硼氢化钠三种还原剂中,抗坏血酸制备的纳米 Au 颗粒粒度和形貌最好;添加辅助试剂聚乙烯醇和甲基纤维素,提高水相黏度后,纳米 Au 颗粒自组装生成多孔金膜。其中以甲基纤维素作为水相辅助试剂效果更好,可制备出由 Au 颗粒自组装而成的排列紧密、质地均匀的多孔金膜。用扫描电子显微镜、X 射线衍射分析仪和紫外可见光谱分析等手段对该膜进行表征。

关键词:液—液界面反应;自组装;纳米颗粒;多孔金膜

中图分类号: O 614.123

文献标识码: A

The preparation of self-assembled nano-porous gold film by liquid-liquid interfacial reaction

XIAO Kun-ru, YANG Ming, DU Lei

(School of Chemical and Environmental Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China)

Abstract: Self-assembled nano-porous gold film was successfully prepared by liquid-liquid interfacial reaction. The effects of reducing agents and water phase on the morphology of gold film preparing by interfacial reaction were researched. It is observed that the particle size and morphology of the Au nanoparticles are better when using L-ascorbic acid as a reducing agent than hydroxylamine sulfate or sodium borohydride. Adding auxiliary agents like polyvinyl alcohol and methyl cellulose to increase the viscosity of the water phase can prepare self-assembled nano-porous gold film. Especially using methyl cellulose as the water phase auxiliary agent can prepare the porous gold film which is self-assembled by Au particles arranged densely and uniform in texture. The gold film was analysed by SEM, X-ray diffraction, UV-visible spectroscopy and other means.

Key words: liquid-liquid interfacial reaction; self-assembled; nanoparticles; porous gold film

1 引言

纳米 Au 颗粒及其自组装形成的多孔金膜具有

良好的光学、电学、催化等理化特性,是重要的功能材料,有广泛的应用前景^[1-2],如在离子体共振传感器应用方面,可以提高检测灵敏度^[3-4]。此外在电磁

收稿日期:2015-12-28.

作者简介:肖坤儒(1991-),男,硕士研究生, E-mail: xiaokunru@126.com.

通信作者:杨明(1963-),男,教授, E-mail: ymnju@163.com.

基金项目:湖北省教育厅科技计划项目(Q20151707).

波传播方面,物化催化方面,电极灵敏度方面,过滤材料方面以及能源探测和储备方面都有相当广泛的应用前景^[5-6]。液—液界面法合成纳米材料技术经过十几年的发展,目前已经取得不少可喜的成果^[7]。液—液界面合成不需要真空、高温、高压环境,具有安全、节能、简单、易操作的特点,而且只需要通过改变液—液界面合成反应条件就能够达到调节生成膜的厚度、粒径和形貌的目的^[8-12]。

笔者将 HAuCl_4 溶于正丁醇中,与含有还原剂的水相(加入适量辅助试剂)进行反应,制备纳米自组装多孔金膜。金源是最常见的 HAuCl_4 ,还原剂为常见的水溶性还原剂,这一体系在室温下反应,操作简单,成本低廉,方便实用,可供选择的还原剂种类多。

2 材料与方法

2.1 实验试剂与主要仪器

氯金酸(AR,上海展云化工有限公司);抗坏血酸、硼氢化钠(AR,国药集团化学试剂有限公司);硫酸羟胺(AR,天津市化学试剂公司分公司);正丁醇、无水乙醇(AR,天津市科密欧化学试剂有限公司);甲基纤维素(AR,广州南方化玻公司分装);聚乙烯醇(CP,天津市科密欧化学试剂开发中心)。

S-3000N 扫描电子显微镜(SEM,日本日立);XRD-7000 型 X 射线衍射分析仪(日本岛津);UV-2101 PC 型紫外可见分光光度计(上海尤尼科)。

2.2 纳米自组装多孔金膜的制备

在 50 mL 的比色管中分别加入 25.00 mL 过量的抗坏血酸、硫酸羟胺、硼氢化钠还原性水溶液,在比色管上方缓慢加入 25.00 mL, 10 mmol/L 的 HAuCl_4 正丁醇溶液,静置反应一段时间,待反应完全后,发现反应生成的 Au 颗粒团聚明显,界面处所得金膜产率极低;但是,在水相中添加适量的辅助试剂,特别是添加甲基纤维素作为辅助试剂后,界面处能生成排列紧密、质地均匀的多孔膜,取出该膜用无水乙醇清洗几遍,干燥后即得纳米自组装多孔金膜。

3 结果与讨论

为了在液—液界面处生成高质量、高产率的纳米自组装多孔金膜,笔者对反应条件进行了一定的选择,具体如下。

3.1 还原剂的选择

在不添加辅助试剂的情况下,三种不同还原剂制得的纳米 Au 颗粒 SEM 图,如图 1 所示。

从上述三种不同还原剂制备的金颗粒 SEM 图

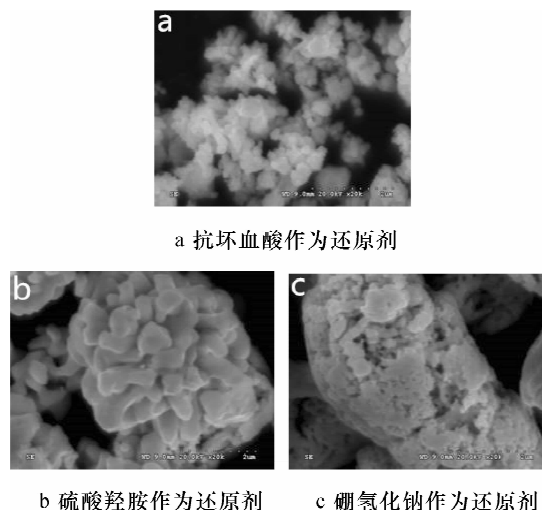


图 1 不同还原剂对生成金颗粒形貌结构影响 SEM 图

中可以明显看出,三种还原剂均可以从 HAuCl_4 中还原出纳米 Au 颗粒,其中抗坏血酸的效果最好。如图 1a 中抗坏血酸还原出的 Au 颗粒粒径较小,团聚体也相对较小;而图 1b 中硫酸羟胺还原出的 Au 颗粒团聚明显,图 1c 用硼氢化钠做还原剂制得的 Au 颗粒粒径较大,几乎全部团聚成较大的团聚体。颗粒越大,团聚越剧烈,重力下沉也越明显,不利于膜的生成。形成这一差别的原因主要是不同还原剂的还原性不同,还原水相的 pH 值不同,使得反应速率差别很大。为了制备出较好的纳米自组装多孔金膜,使所生成的 Au 颗粒不发生团聚下沉,实验选择以抗坏血酸作为还原剂。但是在以上三种纯水体系中均没有生成较好的金膜,纳米 Au 颗粒都因团聚而下沉,金膜产率极低。

3.2 辅助试剂的选择

为了制备出较好的纳米自组装多孔金膜,本实验以抗坏血酸作还原剂,在水相中分别添加了适量的聚乙烯醇和甲基纤维素作为辅助试剂,使还原出的 Au 颗粒不发生下沉,而是在界面处形成多孔结构的金膜。二种辅助试剂制备的自组装多孔纳米金膜 SEM 图如图 2 所示。

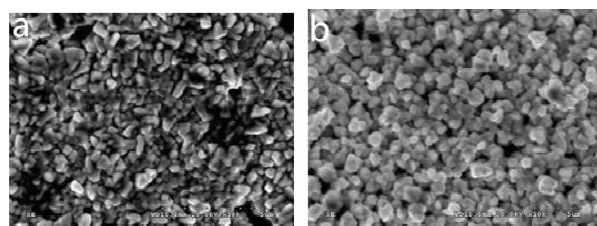


图 2 不同辅助试剂对自组装金膜形貌结构影响 SEM 图

从图 2 对比不加任何辅助试剂的图 1a 可以看出, 在加了这两种辅助试剂之后, 生成的 Au 颗粒分散均匀。这充分说明辅助试剂的加入, 改变了水相的黏度, 纳米 Au 颗粒没有团聚下沉, 而是在界面处生成具有多孔结构的金膜。这两种辅助试剂都有利于多孔金膜的形成。

对比图 2a 和图 2b, 由于不同辅助试剂的选择, 制备出的纳米多孔金膜通过 SEM 图呈现出来的结构和形貌也是不同的。图 2a 中的多孔金膜, 致密性不好, 而加入少量甲基纤维素作为辅助试剂制备的多孔金膜 (如图 2b) 相对前者来说致密好, 而且颗粒分布较均匀, 形貌结构也较规则。造成这一差别的主要原因是上层溶有 HAuCl_4 的正丁醇在聚乙烯醇溶液中的溶解度比在甲基纤维素中的溶解度要大, 从而导致了在聚乙烯醇的水相中溶入了更多的金, 使该体系制备出的金膜不如添加甲基纤维素作为辅助试剂制备的金膜致密均匀。故实验选择甲基纤维素作为增强水相黏度的辅助试剂更好。

3.3 纳米自组装多孔金膜的表征

以抗坏血酸为还原剂, 甲基纤维素为水相辅助试剂, 制备出纳米自组装多孔金膜。

用 SEM 对该金膜的形貌进行观察, 在一万倍和三万倍的情况下的形貌如图 3 所示。

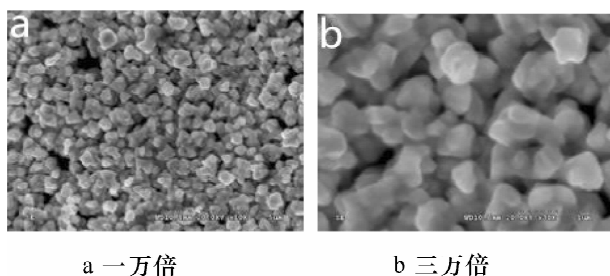


图 3 纳米金颗粒自组装多孔金膜的 SEM 图

由图 3 可以清晰的看出该金膜是由很多的纳米 Au 颗粒自组装而成, 这些纳米 Au 颗粒紧密的堆积排列在一起, 形成了致密均匀的薄膜。纳米 Au 颗粒与颗粒之间还存在一定的间距, 彼此之间可能通过配体分子联系起来, 形成自组装膜。

为了确定该膜的主要组成和组成该膜颗粒粒径的大小, 对该膜进行 X 射线衍射 (XRD) 分析, 分析图谱如图 4 所示。

从图 4 的纳米 Au 颗粒自组装多孔金膜的 XRD 图中可以看出, XRD 图谱的峰清晰可辨, 不仅从峰的位置, 而且从峰的强度都完美的与国际衍射数据库中心数据 (ICDD, formerly JCPDS, 04-0784 2 θ 分

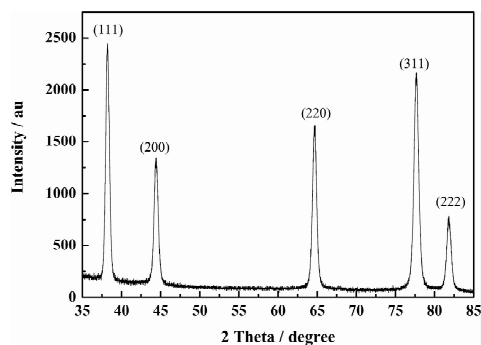


图 4 纳米 Au 颗粒自组装多孔金膜的 XRD 图
别为 38.14° , 44.39° , 64.58° , 77.55° 和 81.72°) 相吻合。由半峰宽的宽度根据谢乐公式可以计算出该纳米多孔金膜是由平均粒径约为 8 nm 的纳米 Au 颗粒构成。

将制得的金膜分散在无水乙醇中, 用紫外可见分光光度计进行检测, 所得光谱图如图 5 所示。由图 5 可以看出在波长 592 nm 处出现最大峰, 峰的位置与文献报道金膜峰值相符^[1]。

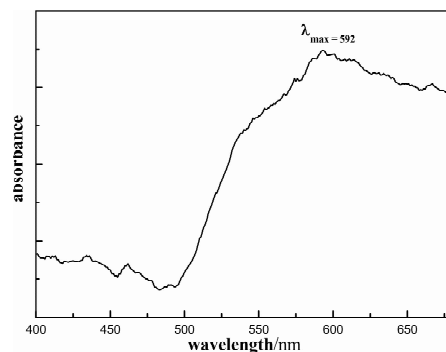
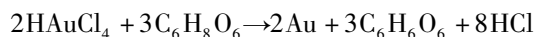


图 5 纳米金颗粒自组装多孔金膜的紫外可见光谱图

3.4 纳米自组装多孔金膜形成机理研究

基于对金膜形成机理的研究, 其反应方程式如下:



实验中以 HAuCl_4 为金源, 抗坏血酸作为还原剂, 甲基纤维素作为水相辅助试剂, 在常温常压下进行静置反应, 一段时间后, 形成致密均匀的纳米自组装多孔金膜。反应机理示意图如图 6 所示。图 7a 为反应刚开始时的摄像图, 图 7b 为反应 3 h 时的摄像图。

4 结论

在室温下以抗坏血酸 (水相) 作为还原剂, 甲基纤维素作为辅助试剂, 与 HAuCl_4 正丁醇溶液 (有机相) 反应, 成功制备出排列紧密、质地均匀的纳米自

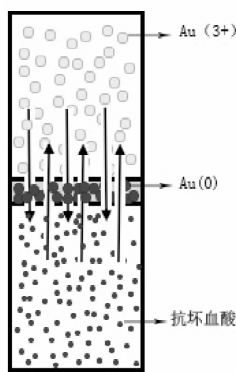
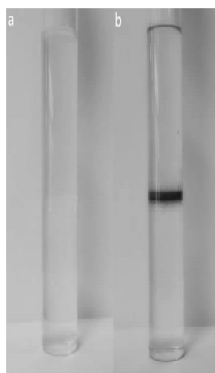


图6 纳米自组装多孔金膜形成机理示意图



a 反应刚开始; b 反应后 3 h

图7 纳米 Au 颗粒界面反应过程摄像图

组装多孔金膜。这种制备方法操作简单,成本低廉,反应条件温和,绿色无污染,可以推广应用到其他纳米金属薄膜的制备以及大规模的工业生产中。

参考文献:

- [1] 罗鲲,刘文军,黄涛.液/液界面反应法合成金纳米颗粒膜[J].贵金属,2011,32(3):25-30.
- [2] Lee Waipeng, Chen Haisheng, Robert Dryfe, et al. Kinetics of nanoparticle synthesis by liquid-liquid interfacial reaction[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2009,343: 3-7.
- [3] 杨胤,吴一辉,郝鹏,等.一种用于表面等离子体共振传感器的纳米多孔金膜[J].光谱学与光谱分析.2010,30(7):1898-1901.

- [4] Zhang Zhe, Liu Jie, Qi Zhimei et al. In situ study of self-assembled nanocomposite films by spectral SPR sensor[J]. Materials Science and Engineering C. 2015 ,51:242-247.
- [5] Zeng Zhigang, Long Xiao, Zhou Haijun et al. On-chip interdigitated supercapacitor based on nano-porous gold/ manganese oxide nanowires hybrid electrode [J]. Electrochimica Acta. 2015,163:107-115.
- [6] 周辉. 纳米多孔金膜的制备以及分子整流特性的研究[D]. 上海:复旦大学,2006.
- [7] 赵海丽,姚开胜,张军,等.应用液-液界面合成纳米材料[J].应用化学,2014,31(9):1010-1018.
- [8] Chen Yumei, Chen Mengmeng, Shi Jianchao, et al. Fabrication of "clean" nano-structured metal materials on ionic liquid/water interface [J]. Materials Letters. 2014,132:153-156.
- [9] 赵海丽,姚开胜,张军,等.应用液-液界面合成纳米材料[J].应用化学,2014,31(9):1010-1018.
- [10] Yogeve D, Efrima S. Novel silver metal liquid-like films [J]. J Phys Chem. 1988. 92:5754-5760.
- [11] Rao C N R, Kulkarni G U, Thomas P J. et al. Films of metal nanocrystals formed at aqueous-organic interfaces [J]. J Phys Chem B, 2003,107:7391-7395.
- [12] Rao C N R, Kalyanikutty K P. The liquid-liquid interface as a medium to generate nanocrystalline films of inorganic materials [J]. Acc Chem Res, 2008,41:489-499.