

可反应表面修饰银纳米颗粒的制备与结构表征

贺本芳 张晟卯 张琳娜 周 慧 张平余 吴志申*

(河南大学特种功能材料重点实验室, 开封 475001)

关键词: 可反应表面修饰; 银纳米微粒; 双 11-溴代十一烷基二硫代磷酸

中图分类号: O611.62; O614.122

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)05-0921-04

Preparation and Characterization of Surface Reactable Modified Silver Nanoparticles

HE Ben-Fang ZHANG Sheng-Mao ZHANG Lin-Na ZHOU Hui ZHANG Ping-Yu WU Zhi-Shen*

(Laboratory for Special Functional Materials, Henan University, Kaifeng, Henan 475001)

Abstract: Surface reactable modified silver nanoparticles were prepared by NaBH₄ reduced silver ion in the aqueous solvent, in the presence of the double group modifying agent, *O,O'*-di(11-bromic undecane)dithiophosphonic acid. The morphology and structure of the product were characterized using Transmission Electron Microscope(TEM), UV-Visible Absorption(UV-Vis) spectra, Fourier Transform Infrared(FTIR) spectra. The result indicate that the products are spherical shape and no aggregation, C-Br functional groups are on the outermost portion of the silver nanoparticles. The nanoparticles were well dispersed in organic solution, such as chloroform, petroleum ether, toluene etc. The analysis of the sample which reacted with trimethylamine by X-ray photoelectron spectra(XPS) shows the silver nanoparticles can undergo many reactions.

Key words: surface reactable modified; silver nanoparticles; *O,O'*-di(11-bromic undecane)dithiophosphonic acid

0 引 言

近年来,功能化纳米材料成为人们关注的焦点,功能化纳米材料包含材料本身的功能和表面修饰剂的功能化。如 Kim group^[1]利用 11-溴代十一酸为修饰剂制备出银纳米颗粒;Murray group^[2]用 ω -溴代烷基硫醇盐为包覆剂合成出金纳米颗粒。这类纳米颗粒表面最外端含有可反应的官能团,可以看成类大分子参与反应,通过与不同极性的分子反应,进而得到的纳米颗粒能分散到不同的溶剂中,拓展了纳米材料的应用范围。

银纳米颗粒表现出许多奇特的性质,如催化活性,特殊的光学性能等,在许多方面具有潜在应用价值^[3-6]。银纳米颗粒的化学合成方法已有很多报道^[7-9],且已制备出各种不同粒径、不同表面修饰剂的、具有足够单分散性的银纳米颗粒,在一定程度上满足了多种研究与应用的需要。但是双官能团修饰的、表面带有可反应性官能团的银纳米颗粒至今报道很少。二烷基二硫代磷酸(DDP)作为一种非常有效的修饰剂可用来制备多种表面修饰纳米颗粒,我们课题组也以其为修饰剂制备了大量的表面修饰纳米微粒^[10-12],但含有可进一步进行反应官能基团的

收稿日期:2005-11-21。收修改稿日期:2006-01-16。

国家自然科学基金(No.20401006)、2004 年度教育厅自然科学研究项目(No.200510475019)及 2006 年中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室开放课题(No.0502)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zsm@henu.edu.cn

第一作者:贺本芳,女,26岁,硕士研究生;研究方向:功能复合纳米微粒的制备与性能研究。

DDP修饰纳米微粒还未见文献报道。本文中我们合成了具有可反应官能团的双 11-溴代十一烷基二硫代磷酸, 并以其为修饰剂制备了可反应的表面修饰银纳米颗粒。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

五硫化二磷(分析纯)、甲苯(分析纯)、11-溴代十一醇(分析纯)、硼氢化钠(分析纯)、硝酸银(分析纯)、甲醇(分析纯)、三氯甲烷(分析纯)、磷酸二氢钠(分析纯)、三甲胺醇溶液(化学纯, 三甲胺含量 $\geq 33\%$)和三次蒸馏水。Nicolet Avatar360 型红外光谱仪(美国 Nicolet 公司); JEM100CX-II 型透射电子显微镜(TEM, 日本 JEOL 公司, 加速电压 100 kV); Heλiosa 型紫外-可见吸收光谱仪(英国 UNICAM 公司); Axis Ultra 型 X-射线光电子能谱仪(英国 KRATOS 公司, 激发源为单色 Al 靶)。

1.2 双 11-溴代十一烷基二硫代磷酸的制备

称取 1.240 0 g(过量 10%)的五硫化二磷于三颈烧瓶中, 加入 10 mL 甲苯, 搅拌。在室温下, 逐滴加入含有 0.02 mol 的 11-溴代醇的甲苯溶液 10 mL, 滴加完毕后, 升温至回流, 待反应混合液变为澄清(用醋酸铅试纸检验无硫化氢气体放出即认为反应完全)后, 过滤除去未反应的五硫化二磷, 然后减压蒸馏蒸出溶剂甲苯, 得到的微黄色粘液即为双 11-溴代十一烷基二硫代磷酸。

1.3 双 11-溴代十一烷基二硫代磷酸修饰的银纳米颗粒的制备

在冰水浴下, 配制 $40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硼氢化钠水溶液 250 mL, 加入含 0.125 mol 的 11-溴代十一烷基二硫代磷酸的甲醇溶液 10 mL, 搅拌 15 min。然后在搅拌下将配好的 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝酸银溶液 250 mL 滴入到上述溶液中。滴加完毕, 加入氯仿、磷酸二氢钠, 搅拌 20 min 后静止分层, 分出有机相, 水洗 2~3 次。减压蒸出溶剂氯仿, 得棕黑色粘液, 用大量丙酮洗得棕黑色固体即为双 11-溴代十一烷基二硫代磷酸修饰的银纳米颗粒。

1.4 双 11-溴代十一烷基二硫代磷酸修饰的银纳米微粒的季铵化反应

取一定量的双 11-溴代十一烷基二硫代磷酸修饰的银纳米颗粒分散在甲苯中, 加入 25 mL 三甲胺乙醇溶液, 在 50°C 条件下, 搅拌反应 10 h。离心分离, 用三次水、乙醇洗涤, 真空干燥得到灰色粉末。

2 结果与讨论

2.1 透射电子显微镜分析

图 1 为所制备的双 11-溴代十一烷基二硫代磷酸修饰的银纳米颗粒的透射电镜照片(将所制的棕黑色固体溶在三氯甲烷中制成深棕色透明液体, 滴加到铜网 1~2 滴, 晾干, 即得到 TEM 分析用的样品)。由图可知: 所制备的样品为球形颗粒, 颗粒大小比较均匀, 无团聚, 颗粒物所对应的选区电子衍射为均匀的衍射环。并通过计算所得的 d 值与 XRD 标准数据卡所给的面心立方晶系值一致。

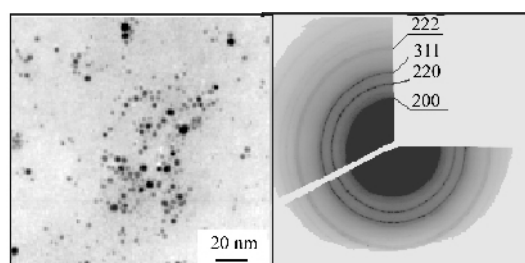


图 1 双 11-溴代十一烷基二硫代磷酸修饰的银纳米颗粒的透射电镜图(a)和选区电子衍射图(b)

Fig.1 TEM image (a) and SED pattern(b) of modification silver nanoparticles

2.2 紫外-可见吸收光谱分析

图 2 为双 11-溴代十一烷基二硫代磷酸(a)和双 11-溴代十一烷基二硫代磷酸修饰的银纳米颗粒(b)的紫外-可见(UV-Vis)吸收光谱图。图 2(b)谱线分别在 428 nm 处和 240 nm 处有强吸收峰, 其中 428 nm 处的强吸收峰与文献^[9]报道的纳米银的特征表面等离子共振吸收一致, 表明我们所制备的样品为银纳米颗粒; 而 240 nm 处的强吸收与图 2(a)中双 11-溴代十一烷基二硫代磷酸的吸收峰 236 nm 相比,

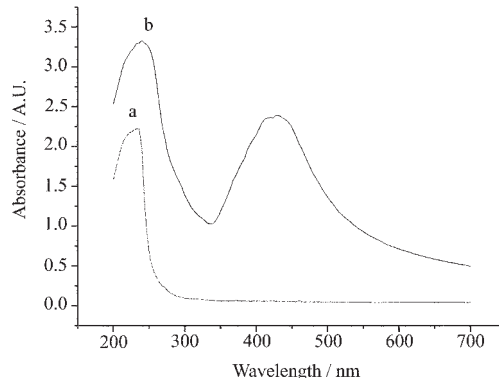


图 2 修饰剂(a)和修饰的银纳米颗粒(b)的紫外-可见吸收谱图

Fig.2 UV-Vis absorption spectra of modifying agent (a) and modification silver nanoparticles (b)

有稍微的红移,表明所制备的样品中存在有机配体,且二者之间可能以化学键相互作用。

2.3 红外光谱分析

通过红外光谱分析确定物质中化学键的变化,来考察修饰剂是否是通过化学键与无机纳米粒子结合的。我们分别对修饰剂和修饰后的银纳米粒子进行了红外光谱分析(样品双 11-溴代十一烷基二硫代磷酸直接涂在 KBr 晶体上进行测试,样品双 11-溴代十一烷基二硫代磷酸修饰的银纳米粒子与 KBr 混合压片)。图 3(a)示出双 11-溴代十一烷基二硫代磷酸的主要特征吸收峰包括:位于 $1\,253.76\text{ cm}^{-1}$ 处的 C-O 振动吸收峰,位于 985.35 cm^{-1} 处的 P-O 伸缩振动吸收峰,位于 558.75 cm^{-1} 处的 C-Br 振动吸收峰,位于 $2\,514.94\text{ cm}^{-1}$ 处的 S-H 伸缩振动吸收峰,位于 660.66 cm^{-1} 处的 P=S 伸缩振动吸收峰,位于 864.13 cm^{-1} 处的 P-S 的伸缩振动吸收峰。图 3(b)与图 3(a)相比,长链烷基的吸收峰位置没有变化,位于 660.66 cm^{-1} 处的 P=S 伸缩振动吸收峰, 864.13 cm^{-1} 处的 P-S 的伸缩振动吸收峰, $2\,514.94\text{ cm}^{-1}$ 处 S-H 的伸缩振动吸收峰消失,而在 639.71 和 832.92 cm^{-1} 处出现了 2 个新的吸收峰,与文献上^[13]报道的 S-P-S 官能团的吸收峰一致。这几个特征峰的变化说明有机修饰剂与无机纳米粒子之间是通过化学键结合的,而不是简单的物理吸附。位于 558.75 cm^{-1} 处的 C-Br 振动吸收峰仍然存在,也说明我们所制得的纳米粒子表面所修饰的是带有 C-Br 可反应官能团的,无机纳米核通过化学键与有机修饰剂连接。这与紫外-可见吸收光谱分析的结果一致。

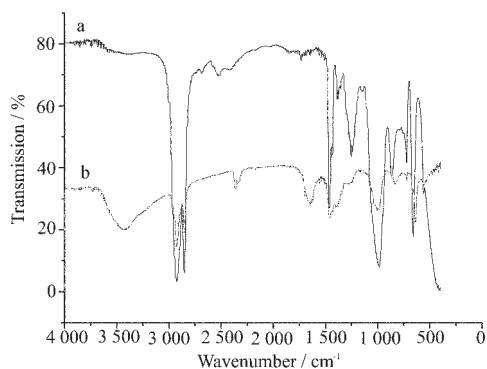


图 3 修饰剂(a)和修饰的银纳米颗粒(b)的红外吸收谱图

Fig.3 FTIR of modifying agent (a) and modification silver nanoparticles (b)

2.4 反应性分析

图 4(a)是双 11-溴代十一烷基二硫代磷酸修饰

的银纳米微粒与三甲胺反应后所得灰色粉末的 X-射线光电子能谱图,从图中可以看出有 Ag3d、C1s、N1s、O1s、S2p、P2p 和 Br3d 峰存在,说明样品中含有这几种元素。图(b)为样品中 N1s 峰的谱图,处理采用了 Linear 法扣除背底,以污染碳 C1s 的结合能 284.80 eV 定标, N1s 峰可以拟合为结合能为 402.30 eV 的 1 个峰位,归属于季铵盐中荷正电的 N1s 的结合能,与文献^[14-15]报道的一致。而文献^[14]中报道叔胺的 N1s 峰的结合能为 398.90 eV 。因此证明了三甲胺转变为季铵盐,所制得的银纳米微粒表面末端 C-Br 官能团发生了反应。所以可把这种修饰的银纳米粒子看成 1 个含有多个 C-Br 官能团的大分子,作为“类卤代烃”参与一些化学反应。

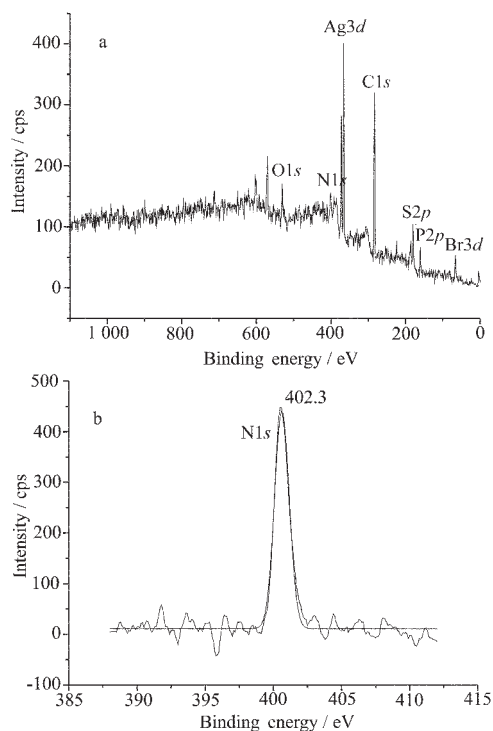


图 4 季铵化反应后的样品的 X-光电子能谱全谱图(a)和 N1s 峰谱图(b)

Fig.4 XPS survey spectra (a) and XPS N1s spectra (b) of sample after quaterisation

3 结 论

我们成功的合成了双官能团的化合物—双 11-溴代十一烷基二硫代磷酸。并以它为修饰剂,利用化学还原的方法,用硼氢化钠还原硝酸银制得表面修饰、可反应的银纳米颗粒。所制的样品可以在三氯甲烷、甲苯、正己烷等有机溶剂中以溶解的形式分散。并且所得样品与三甲胺反应结果表明修饰剂末端带

的 C-Br 官能团,可以参与卤代烃所能参与的反应,因而在纳米颗粒的组装、作为聚合物添加剂方面具有优势。

参考文献:

- [1] Bae S S, Lim D K, Park J I, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**:2575~2579
- [2] Templeton A C, Hostetler M J, Kraft C T, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, **120**:1906~1911
- [3] Lu Y, Liu G L, Lee L P. *Nano Lett.*, **2005**, **5**:5~9
- [4] Beverly K C, Sampaio J F, Heath J P. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, **106**:2131~3135
- [5] Li Y N, Wu Y L, Ong B S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, **127**: 3266~3267
- [6] Zhang J, Malika J, Gryczynski L, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**:7643~7648
- [7] Petit C, Lixon P, Pileni M P. *J. Phys. Chem.*, **1993**, **97**: 12974~12983
- [8] Komarneni S, Li D, Newalkar B, et al. *Langmuir*, **2002**, **18**: 5959~5962
- [9] Santos I P, Marzan L M L, *Langmuir*, **2002**, **18**:2888~2894
- [10] Zhang Z J, Zhang J, Xue Q J. *J. Phys. Chem.*, **1994**, **98**(49): 12973~12977
- [11] CHEN Hong-Jie(陈洪杰), LI Zhi-Wei(李志伟), WU Zhi-Shen(吴志申), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2005**, **21**(2):241~244
- [12] SUN Lei(孙磊), ZHANG Zhi-Jun(张志军), DANG Hong-Xin(党鸿辛). *Huaxue Wuli Xuebao(Chinese J. Chem. Phys.)*, **2004**, **17**(5):618~622
- [13] Persson N O, Uvdal K, Almquist O, et al. *Langmuir*, **1999**, **15**:8161~8169
- [14] Lindberg B J, Hedman. *J. Chem. Scr.*, **1975**, **7**:155~166
- [15] Kohut-Sylko N, Reynaud S, Dedryvère R, et al. *Langmuir*, **2005**, **21**:1575~1583