

水/油界面上自组装金纳米粒子单层薄膜

李红变 郭 敏 尹 桂 徐 正*

(南京大学配位化学国家重点实验室, 南京大学化学化工学院, 南京 210093)

摘要: 采用界面自组装的方法制备了金纳米粒子单层薄膜。该方法克服了传统制备金纳米粒子薄膜需要引入第三种助剂的缺点, 仅用金溶胶和另外一种疏水溶剂通过简单的混合, 就可得到金纳米粒子单层薄膜。通过调节疏水溶剂的极性, 可以调节组成金膜中金纳米粒子的数密度, 即纳米粒子的间距。

关键词: 金纳米粒子; 液-液界面; 自组装; 单层薄膜

中图分类号: O614.123 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2008)10-1664-05

Self-assembly of Gold Nanoparticles Monolayer Film at Water/Oil Interface

LI Hong-Bian GUO Min YIN Gui XU Zheng*

(State Key Laboratory of Coordinate Chemistry, School of Chemistry and Chemical Engineering,
Nanjing University, Nanjing, 210093)

Abstract: Au nanoparticles monolayer film at the water/oil interface was obtained through self-assembly of Au NPs. The preparation procedure only needs to mix the two phases of Au hydrosol and oil and then to shake for a while. The particle-particle distance can be controlled by changing the polarity of the oil.

Key words: Gold nanoparticles; liquid-liquid interface; self-assembly; monolayer thin film

在过去的 20 多年里,许多具有优异性能的半导体和金属等纳米粒子已被成功地制备出来。纳米粒子的组装是纳米技术走向应用的关键。将纳米粒子组装成纳米器件是一个由下而上的过程,这与传统的“自上而下”的制造方式是完全不同的。纳米粒子的自组装无疑为制备纳米器件提供了一条方便而有效的路径。借助于纳米粒子之间以及纳米粒子和环境之间的相互作用,可以将几个不同特性的粒子组装成有特殊结构的整体,得到新颖的功能。如具有特殊的电学^[1],磁学^[2]和光学性质^[3]等等。金和银由于其自身的惰性,在纳米尺度上也可以保证以单质状态稳定存在,成为人们最先制备成纳米粒子的金属。对于金纳米粒子自组装的研究可以得到一些带有普遍性的规律,推动纳米科学的发展。在纳米粒子自组装

得到的各种超结构中,二维薄膜以其制备方便,易于操作而受到了更多的关注。界面组装是组装二维薄膜的最常用的方法,主要包括气-液界面和液-液界面等^[4]。

液-液界面组装法为二维纳米超结构的构建提供了比较理想的平台^[5]。人们开发了各式各样的方法来组装金属纳米粒子制得二维薄膜,如通过有机分子修饰纳米粒子表面的方法^[6],通过氢键作用^[7],抗原-抗体作用^[8],DNA 互补的碱基对之间的静电相互作用^[9]以及表面活性剂作用^[10]等实现金属纳米粒子的组装。但是,上述制备二维薄膜的方法存在一个共同的弊端,那就是需要制备具有能和金属纳米粒子进行相互作用的配体,增加了合成过程的难度,阻碍了金纳米粒子器件化的进程。如何用更简便的方

收稿日期:2008-04-30。收修改稿日期:2008-07-01。

国家自然科学基金重大项目(No.90606005, 20490210)及面上项目(No.20571040)资助项目。

*通讯联系人。E-mail:zhengxu@netra.nju.edu.cn

第一作者:李红变,女,28岁,博士研究生;研究方向:富勒烯纳米化学。

法来制备稳定的金纳米粒子薄膜,是需要解决的一个难题。最近,Reincke 等^[11]发现,在正庚烷/金水溶胶中加入乙醇,可以有效地降低金纳米粒子的表面电荷,从而诱导金纳米粒子自组装成薄膜。孙世刚等^[12]发现界面张力如同降低金纳米粒子表面电荷的乙醇一样,在金纳米粒子薄膜形成过程中起着十分重要的作用。他们用注射器吸掉上层大部分甲苯,降低了金膜形成的界面张力,在甲苯/金水溶胶界面上得到了更加致密的金纳米粒子薄膜。同时一些其他的亲水纳米粒子,如 Pt, SiO₂ 等也可以通过这种方法来组装成单层薄膜。虽然上述方法已经大大简化了金纳米粒子薄膜的制备过程,但是,纳米薄膜的制备仍然需要 3 种溶剂:金水溶胶,疏水溶剂,助溶剂(乙醇)。本文报道一种更简便的制备金纳米粒子薄膜方法:将金水溶胶和另外一种疏水溶剂的混合液简单的搅拌,就可以在界面上形成一层金的纳米薄膜。而且,通过调节不同的溶剂,可以调节金纳米粒子之间的间距。

1 实验部分

1.1 试剂

HAuCl₄(A.R.上海试剂公司);AgNO₃(A.R.上海试剂公司);柠檬酸三钠(Na₃C₆H₅O₇·2H₂O, A.R.上海试剂公司);乙酸乙酯(CH₃COOCH₂CH₃, A.R.南京试剂公司);乙醚(CH₃CH₂OCH₂CH₃, A.R.南京试剂公司);正丁(CH₃CH₂CH₂CH₂OH, A.R.南京试剂公司)。

1.2 金水溶胶的制备

金水溶胶的制备参照 Fren 的方法^[13]:25 mL 1 mmol·L⁻¹ 的 HAuCl₄ 在搅拌下加热至沸腾,然后快速加入 4 mL 质量百分数为 1% 的柠檬酸钠水溶液。溶液瞬间变为无色,稍后转变为灰色,最后变成酒红色的金溶胶。继续搅拌 15 min,于冰水中冷却。

1.3 金纳米粒子薄膜的制备

取 10 mL 金水溶胶于烧杯中,搅拌下加入等体积的疏水溶剂(甲苯,乙酸乙酯,乙醚,石油醚等),继续搅拌 3 min 至 12 h 不等,停止搅拌,在金水溶胶和疏水溶剂的界面上得到金黄色的金纳米粒子薄膜。用注射器移去上层的疏水溶剂,然后在保持膜的完整性的前提下,以水替换掉上下层的原有溶液,达到洗涤的目的。具体操作的方法是:先吸去金胶下面的一半溶液,然后补加入二次水,使其回到原来的液面,这样反复 10 次以上,以保证除去没有用于成膜的金纳米粒子。在替换下层溶液时一般一次吸取不

应超过原溶液的 1/2,这是因为在两相界面上的膜随着界面的移动容易挂在器壁上。当透过光线观察两相界面上的薄膜时,金膜呈蓝色;而逆着光线观察时,薄膜反射出互补光的金黄色。洗涤过的薄膜,待上层的有机溶剂挥发完后,可以转移到石英玻片或铜网上,用于做进一步的紫外可见光谱和透射电镜的表征。

1.4 产物表征

透射电镜型号为日本 JEOL-1010,加速电压为 100 kV。紫外光谱用日本岛津公司的 UV-3100 光谱仪进行测定,检测波长为 400~750 nm;XRD 选用日本岛津公司的 XRD-6000 X 射线衍射仪进行检测,Cu 靶 K α 射线作为辐射源,波长为 0.151 418 nm,管压为 30 kV,管流为 40 mA,采用石墨单色器,计数器的类型为闪烁计数器,扫描范围为 30°~90°。

2 结果与讨论

2.1 金纳米粒子薄膜的形成过程

在不同的疏水溶剂/金水溶胶的混合液中,形成金纳米粒子薄膜所需要的时间不同。疏水溶剂的极性越大,形成金纳米粒子薄膜所需要的时间越短。如搅拌甲苯/金水溶胶的混合溶液 12 h 以上,才有少许金纳米粒子薄膜产生。在乙醚/金水溶胶中,所需时间为 2 h,乙酸乙酯为疏水溶剂时,只要搅拌 3 min 就可以得到一层均匀的金纳米粒子薄膜。在正丁醇/金水溶胶中,混合二者的瞬间,就产生了金黄色的金纳米粒子薄膜。图 1a 显示了金水溶胶液面上小心地加入等体积乙酸乙酯后的照片,可以看到,乙酸乙酯和金水溶胶之间形成一个清晰的界面,底层为酒红色的金溶胶,上层为无色的乙酸乙酯。轻轻地振摇,使乙酸乙酯和金水溶胶混合,静置后溶液再

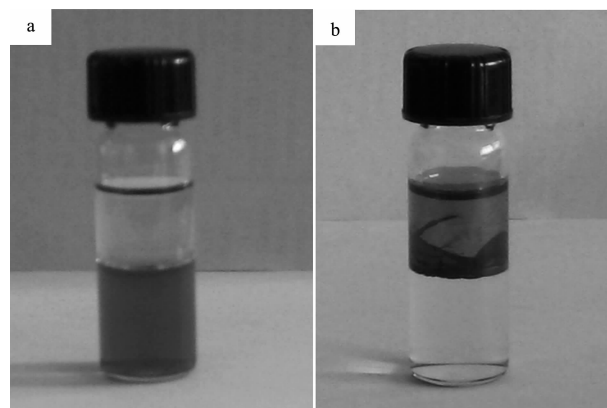


图 1 金纳米粒子薄膜的产生过程

Fig.1 Formation process of the Au film

分为两层,上层仍为无色的乙酸乙酯,下层仍为金溶胶,界面上却出现了一层金黄色的金膜,由于大部分金纳米粒子都被萃取到了界面上,下层金溶胶的颜色变得很浅(图 1b)。

2.2 金纳米粒子薄膜的透射电镜表征

图 2 为在乙酸乙酯/金水溶胶界面上形成的金纳米粒子薄膜的透射电镜照片,从图 2a 中可以看到,在界面上形成的大面积的单层金纳米粒子薄膜,金纳米粒子分布很均匀,几乎没有金纳米粒子聚集体出现。图 2b 为该单层金纳米粒子薄膜的局部放大透射电镜照片,从图中可以看出,组成金纳米粒子薄膜的粒子直径大约为 8 nm。由于所制备的金溶胶纳米粒子大小不是十分一致,所以,金纳米粒子并没有排列成很整齐的阵列。

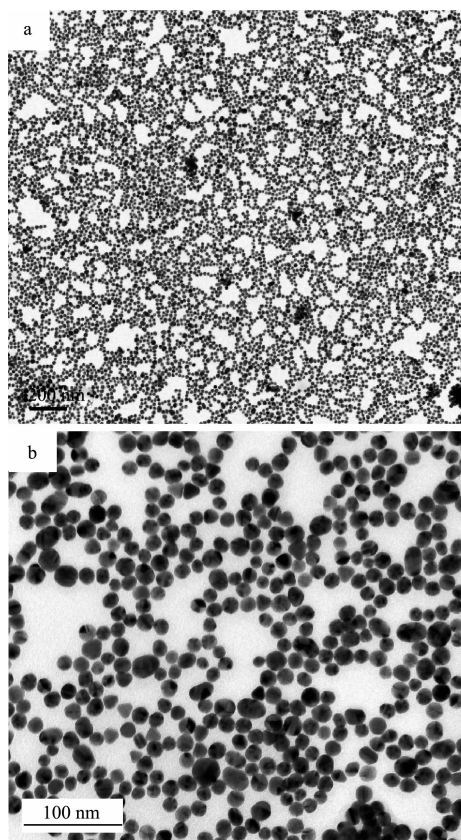


图 2 (a)在乙酸乙酯/金水溶胶的界面上形成的金纳米粒子薄膜的透射电镜照片和 (b)其放大部分的电镜照片

Fig.2 TEM image of the self-assembly Au monolayer film (a) and its magnified image (b)

2.3 XRD 分析和紫外-可见吸收光谱

图 3a 是在乙酸乙酯/水界面上制备的金纳米粒子薄膜的 XRD 图,衍射峰可以归属为面心立方相金的(111),(200),(220),(311)和(222)晶面^[14]。由于金纳

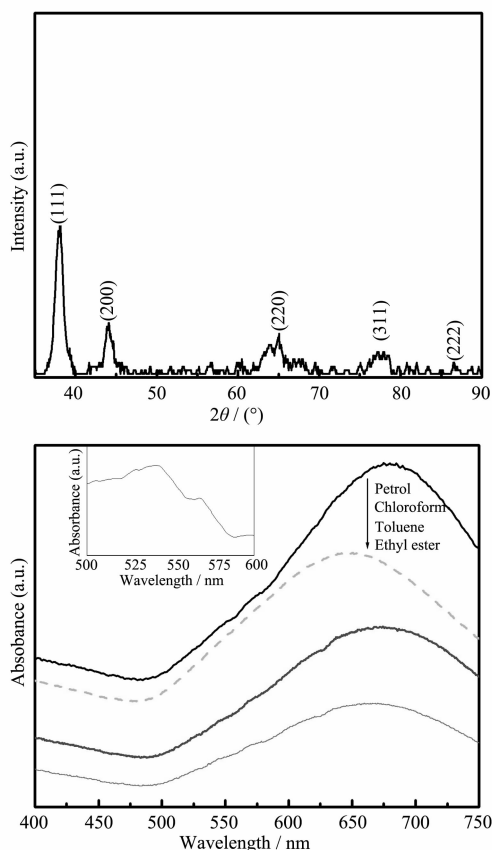


图 3 (a)在乙酸乙酯/水界面上形成的金纳米粒子薄膜的 XRD 图;(b)在多种有机溶剂与水界面上形成的金纳米粒子薄膜的 UV-Vis 光谱

Fig.3 (a) XRD pattern for Au film formed at ethyl ester/water interface and (b)UV-Vis spectra of the Au film formed at various interfaces of organic phase/aqueous phase(the absorption of Au hydrosol is shown in inset)

米粒子小的尺寸,引起了衍射峰的宽化。根据 Scherrer 公式^[15],可以计算出金纳米粒子的直径约为 8.9 nm。

纳米粒子的 plasmon 共振吸收一般取决于纳米粒子的形状,大小,以及粒子之间的距离。在纳米粒子形状,大小一定的条件下,金纳米粒子薄膜的紫外-可见吸收只取决于纳米粒子之间的距离。随着纳米粒子间的距离变小,纳米粒子的紫外-可见吸收带发生红移^[16]。为了研究不同溶剂对金纳米粒子成膜的影响,我们把在石油醚/水,甲苯/水,氯仿/水和乙酸乙酯/水的界面上形成的金纳米粒子薄膜转移到玻璃基底上,测定了他们的紫外-可见光谱。如图 3b 所示,金水溶胶的紫外-可见吸收峰处在 550~575 nm 左右(图 3b 插图),而金纳米粒子薄膜的 UV-

Vis 吸收峰发生红移至 680 nm 左右。红移的程度与溶剂的极性有关,随着溶剂极性的减小(石油醚<甲苯<氯仿<乙酸乙酯),红移的程度增大(从 680 nm 红移至 700 nm)。由于我们制备的多种膜中 Au 纳米粒子的大小相似,所以,金膜的 plasmon 共振吸收只与金纳米粒子之间的平均距离有关。随着溶剂极性的增大,金纳米粒子平均间距增大。这是由于溶剂极性的增加,加速了金纳米粒子表面电荷的降低,从而加快了金纳米粒子聚集成膜的速度。由于在很短的时间内聚集,粒子来不及排成致密的薄膜。而在极性较小的溶剂中如甲苯,石油醚等,纳米粒子表面电荷减小得比较缓慢,聚集成金膜所需的时间比较长,所以纳米粒子有充裕的时间调整自己的位置,形成比较致密的薄膜。图 4a 和 4b 分别为在乙醚/金溶胶,乙酸乙酯/金溶胶界面上形成的金纳米粒子薄膜的透射电镜图片,乙醚的极性(2.9)小于乙酸乙酯的极性(4.3),从图中可以看到,金纳米粒子的直径都为 8 nm 左右,图 4a 中粒子的密度明显大于图 4b,前者的薄膜更加致密。这与紫外-可见光谱显示的结果相一致。

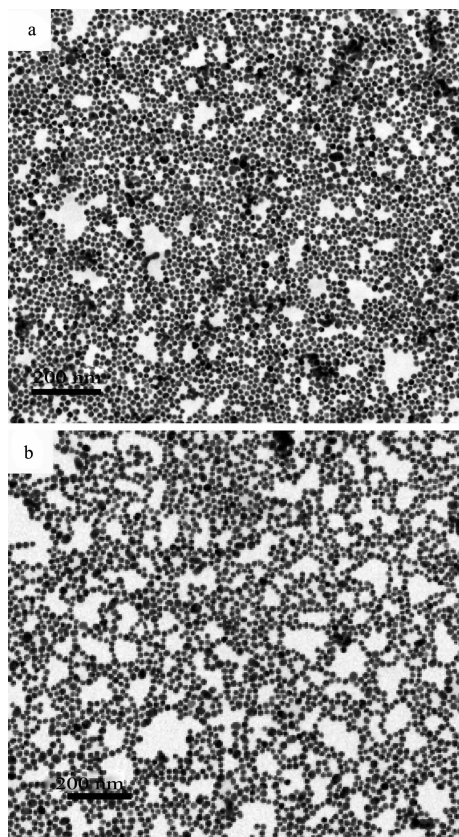


图 4 金纳米粒子薄膜的 TEM 照片:(a)在乙醚/金溶胶和(b)乙酸乙酯/金溶胶界面上形成金纳米粒子薄膜
Fig.4 TEM images of the Au film formed at the interface of ethyl ether/water(a) and ethyl ester/water (b)

界面组装方法可以用来制备各种粒径的金纳米粒子薄膜。通过调节 HAuCl_4 和柠檬酸钠的比例,可以得到直径为 2~150 nm 不等的纳米粒子。图 5a 显示了由直径为 18 nm 的金纳米粒子组装得到金纳米粒子薄膜。随着金纳米粒子直径增大,组装成膜所需的时间增长。此外,为了研究金纳米粒子表面电荷对组装成薄膜的影响,我们用抗坏血酸,甲醇,赖氨酸等还原剂制备了相同粒径的金纳米粒子,发现无论用哪种方法制备的金纳米粒子,都可以用同样的方法在界面上成膜。无论是甲醇,抗坏血酸还是赖氨酸作为还原剂,都会使金纳米粒子表面带有一定程度的负电荷^[7],在搅拌过程中,金纳米粒子与溶剂分子相接触,使得表面电荷降低,导致金纳米粒子自组装,得到纳米粒子薄膜。这种方法具有一定的普适性,对于其他贵金属粒子,如 Ag 纳米粒子,同样可以组装成单层金属薄膜。我们按照 Meisel^[18]的方法合成了 8 nm 的银纳米粒子水溶胶,在制备的银水溶胶的液面上加等体积的甲苯,振摇几分钟,就得到了银白色的银纳米粒子薄膜。图 5b 是银纳米粒子薄

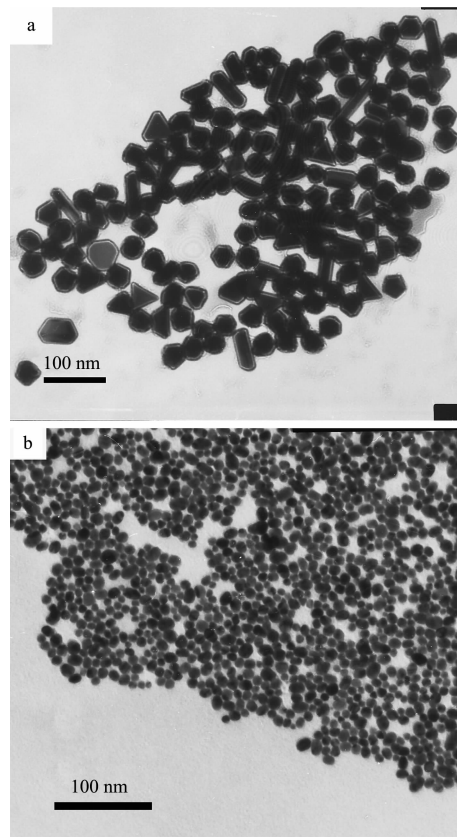


图 5 (a)由 18 nm 金纳米粒子和(b)8 nm 银纳米粒子组装而得到的单层薄膜的 TEM 图片
Fig.5 TEM images of the Au monolayer film assembled from 18 nm Au NPs(a) and Ag film from 8 nm Ag NPs(b)

膜的 TEM 图片, 显示所得到的薄膜是由直径为 8 nm 的银纳米粒子组成的单层膜。

2.4 金纳米粒子薄膜的形成机理

金纳米粒子薄膜的形成机理可根据上面的实验结果推测如下: 首先, 无论是哪种方法制备的金纳米粒子, 在表面上都存在着一定量的表面活性剂和表面电荷^[19], 稳定了纳米粒子并在水中形成溶胶。通过加入疏水溶剂, 改变纳米粒子表面的浸润性, 可以调节纳米粒子在两相和界面中的存在。当金属粒子与界面的接触角小于 90° 时, 纳米粒子稳定存在于水相中; 当接触角大于 90° 时, 纳米粒子稳定存在于油相中; 只有当接触角为 90° 时, 纳米粒子才可以稳定的存在于水/油界面上, 如图 6a 所示。搅拌之后, 有机分子在金水溶胶中形成乳液, 在搅拌力驱动下, 乳液液滴与金纳米粒子碰撞, 疏水溶剂分子与金纳米粒子表面的保护基团相互竞争配位, 同时降低了金纳米粒子表面的电荷, 使得纳米粒子的接触角接近 90° , 以降低表面张力^[20]。所以, 在搅拌停止以后, 界面上便形成了一层稳定的膜。不同极性的溶剂与金纳米粒子的配位能力不同, 使得金纳米粒子表面电荷降低的程度不同, 导致膜中的粒子间距不同(图 4a, 4b)。图 6b 是金纳米粒子薄膜形成机理的示意图。

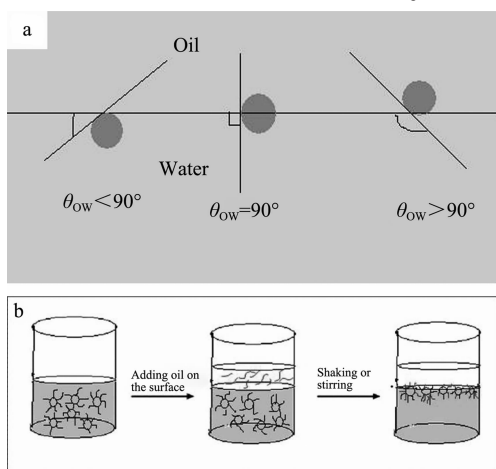


图 6 (a) 金纳米粒子与水/油界面的接触角与纳米粒子所处位置的关系及(b)金纳米粒子薄膜的形成机理示意图

Fig.6 (a) Scheme of the position of a particle at a water/oil interface for a contact angle with the interface less than 90° (left), equal to 90° (center), and larger than 90° (right) and (b) the formation process of Au film at the water/oil interface

3 结 论

本文报告了一种在液-液界面上组装金纳米粒

子单层薄膜的有效方法。这种方法非常简便, 避免了通常靠配位作用制备纳米粒子薄膜的繁琐程序, 也不需要乙醇等中介溶剂, 只要通过搅拌或振摇就可以制备大面积的金属纳米粒子薄膜。实验发现溶剂的极性对金属纳米粒子薄膜的形成时间和粒子间距有很大的影响, 极性越大, 组装成膜所需要的时间越短, 膜中粒子间距越大。粒子的直径越大, 组装成膜所需时间越长。

参考文献:

- [1] (a) Xia Y, Kim E, Mrksich M, et al. *Chem. Mater.*, **1996**, *8*(3):601~603
(b) Hu J T, Odom T W, Lieber C M. *Acc. Chem. Res.*, **1999**, *32*(5):435~445
- [2] Sun S, Murray C B, Weller D, et al. *Science*, **2000**, *287*:1989~1992
- [3] Maier S A, Kik P G, Atwater H A, et al. *Nat. Mater.*, **2003**, *2*:229~232
- [4] Lin Y, Skaff H, Emrick T, et al. *Science*, **2003**, *299*:226~229
- [5] Chandrasekharan N, Kamat P V. *Nano. Lett.*, **2001**, *1*(2):67~70
- [6] Andres R P, Bielefeld J I, Janes D B, et al. *Science*, **1996**, *273*:1690~1693
- [7] Boal A K, Ilhan F, Derouchev J E, et al. *Nature*, **2000**, *404*:746~748
- [8] Mann S, Shenton W, Li M, et al. *Adv. Mater.*, **2000**, *12*(2):147~150
- [9] Mirkin C A, Letsinger R L, Mucic R C, et al. *Nature*, **1996**, *382*:607~609
- [10] Kang Y J, Erickson K J, Taton T A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*(40):13800~13801;
Kim B, Tripp S L, Wei A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*(32):7955~7956
- [11] Reincke F, Hickey S G, Kegel W K, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*(4):458~462
- [12] Li Y J, Huang W J, Sun S G. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*(16):2537~2539
- [13] Frens G. *Nature*, **1973**, *241*:20~22
- [14] Liu J C, Qin G W, Raveendran P, et al. *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*(8):2131~2132.
- [15] Nuffield E W. *X-ray Diffraction Methods*, New York: Wiley, **1966**.
- [16] Grabar K C, Freeman R G, Hommer M B, et al. *Anal. Chem.*, **1995**, *67*(4):735~739
- [17] Lim D C, Salido I L, Dietsche R, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*(15):2413~2415
- [18] Lee P C, Meisel D. *J. Phys. Chem.*, **1982**, *86*(17):3391~3395
- [19] Chow M K, Zukoski C F. *J. Colloid Interface Sci.*, **1994**, *165*(1):97~109
- [20] Park Y K, Park S. *Chem. Mater.*, **2008**, *20*(6):2388~2393
- [21] Remediakis I N, Lopez N, Nørskov J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*(12):1824~1826