

紫外光照射制备具有光学活性的银纳米粒子

王 静* 易 特 罗 秦 刘亚君

(江苏科技大学环境与化学工程学院, 镇江 212003)

摘要: 以脱氧胆酸钠(NaDC)为还原剂、稳定剂,经紫外光辐照 AgNO_3 溶液在室温下制备出尺寸 30 nm 左右的类球形的银纳米粒子。用紫外-可见光谱、透射电镜、圆二色谱和傅立叶变换红外光谱等测试手段对所制备的脱氧胆酸钠包裹的银纳米粒子进行了表征。红外光谱结果表明,在紫外光激发下,脱氧胆酸钠甾环上 $12\alpha\text{-OH}$ 发生氧化反应,同时还原 Ag^+ 为单质银,并聚集成银纳米粒子。溶液的 pH 值对光化学氧化还原反应速度有着重要的影响,增加溶液的 pH 值, Ag^+ 的还原反应速度明显加快。在吸附在银粒子表面的脱氧胆酸钠的手性氛围诱导下,生成的银纳米粒子在其表面等离子体共振区域出现手性信号。

关键词: 纳米粒子; 光化学还原; 手性; 表面等离子体共振

中图分类号: O614 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2014)08-1889-06

DOI: 10.11862/CJIC.2014.253

Preparation of Optically Active Ag Nanoparticles by UV Light Irradiation

WANG Jing* YI Te LUO Qin LIU Ya-Jun

(School of Environmental and Chemical Engineering, Jiangsu University of
Science and Technology, Zhenjiang, Jiangsu 212003, China)

Abstract: Spherical Ag nanoparticles with a diameter about 30 nm were prepared by the reduction of AgNO_3 under ultraviolet irradiation in the presence of sodium deoxycholate (NaDC) as a reducing agent and stabilizer at room temperature. The prepared NaDC-coated Ag nanoparticles were characterized by UV-Vis, TEM, FTIR and Circular Dichroism Spectrometer (CD). The results of IR spectra show that $12\alpha\text{-hydroxyl}$ groups of steroid ring of NaDC are oxidized and simultaneously silver ions are reduced to elemental silvers which aggregate into silver nanoparticles. The pH value of the solution has an important influence on the rate of photochemical oxidation-reduction reaction. Increasing the pH value of the solution can accelerate the reduction rate of silver ion remarkably. The prepared Ag nanoparticles show chiral signal induced by the chiral environment of NaDC adsorbed on the surface of the particles in the region of surface plasmon resonance.

Key words: nanoparticles; photochemical reduction; chirality; surface plasmon resonance

金属纳米粒子以其独特的光学、电学、磁学、催化和化学反应性质^[1-5],成为许多基础研究和应用研究的关注对象。近年来,金属银纳米粒子的特异光学性质引起了人们极大的兴趣,研究表明吸附在金属纳米粒子表面的手性分子可以诱导粒子产生旋光性^[6-7]。手性纳米材料在手性识别、手性分离材料、

手性传感器、手性光电功能器件、手性催化材料、新型隐身材料等领域具有广泛的应用^[8-10]。

研究表明分子内含有巯基的有机手性小分子,如青霉胺,半胱氨酸及其衍生物, *L*-谷胱甘肽等,可以诱导金和银纳米团簇、粒子出现光学活性。Schaaff 等^[11-12]以 *L*-谷胱甘肽作为保护剂制备了金纳

收稿日期: 2014-01-17。收修改稿日期: 2014-04-16。

国家自然科学基金(No.21203079)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: wangjingalice1@yeah.net

米团簇,通过凝胶电泳分离出 3 种具有不同内核质量的产物,3 种纳米团簇的金原子个数在 20~40 之间,圆二色谱显示它们都具有手性。Yao 等^[13-17]合成了一系列纯 *D*-/*L*-青霉胺单分子层保护的纳米金和银团簇,这些纳米团簇在金属核的电子跃迁区出现圆二色谱信号,并且旋光性能随金属核的尺寸的减小而增大,外消旋的青霉胺保护的纳米团簇不具有手性。Markovich 等^[18]以双螺旋的 DNA 为模板制备了粒径约 5 nm 左右的银纳米粒子,纳米粒子在银的等离子体共振区域出现手性信号,手性信号的产生被认为与 DNA 的双螺旋结构有关。

液相化学法是制备贵金属纳米粒子比较成熟的方法,在各种液相化学制备方法中光化学还原法引起了人们广泛的关注^[19-21],与化学还原法相比具有效率高、无污染等优点。本工作采用光化学还原法,通过加入脱氧胆酸钠(NaDC)为还原剂、稳定剂和手性诱导剂,制备尺寸可控的具有光学活性(手性)的银纳米粒子。采用多种分析手段对制备的银纳米粒子进行了表征,并对光化学氧化还原反应机理、手性诱导机理进行了讨论。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

硝酸银(AgNO_3),国药集团化学试剂有限公司;脱氧胆酸钠(NaDC),上海润捷化学试剂有限公司,所有试剂均为分析纯,使用前未作进一步纯化处理。

纳米银溶胶的吸收光谱由 Hitachi U-3010 紫外-可见光谱仪测定;粒子的圆二色谱由 JASCO J-810 圆二色谱仪测定;银纳米粒子的大小和形貌由 JEOL JEM-2010 透射电子显微镜测试,用微量注射器取银纳米溶胶滴到碳膜覆盖的铜网上,在空气中自然干燥,待完全干燥后用于透射电子显微镜分析;样品的傅立叶变换红外光谱在 FTS 2000 红外光谱仪上测定,采用 KBr 压片法;光化学还原反应所用光源为 20 W 的紫外灯,主波长为 254 nm,光源距离样品 15 cm。

1.2 光化学还原法制备银纳米粒子

向 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸银水溶液中加入一定量的 NaDC 粉末使 NaDC 在溶液中的浓度是 $24 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,在磁力搅拌下置于紫外灯下光照,随着光照时间的延长,溶液的颜色逐渐发生变化,每隔一定时间取样,实时观察 UV-Vis 吸收光谱的变化和圆二

色谱(CD)的变化。其它 pH 条件下制备的银纳米粒子是通过 NaOH 溶液调节到一定的 pH 值,其余的实验步骤与未调节 pH 值体系的相同。

2 结果与讨论

2.1 银纳米粒子的紫外-可见吸收光谱

图 1 是紫外光照不同时间制备的银溶胶的紫外-可见吸收光谱,光照前样品在 300~700 nm 区间内没有吸收。光照后随着时间的延长,在 443 nm 左右出现一吸收峰,并且该峰的吸收强度逐渐增大,并伴随轻微的蓝移。443 nm 左右的吸收峰为生成的银纳米粒子的表面等离子体共振吸收^[22-23],产生的原因是由于粒子表面的自由电子受到光电场的驱动而发生集体的震荡。随着光照时间的延长,越来越多的银离子被还原生成单质银并相互聚集生成银纳米粒子,导致表面等离子体共振吸收峰强度逐渐增强。在此过程中发生峰位蓝移的现象,可能的原因是在光的作用下,较大的银纳米粒子发生裂解形成较小的银纳米粒子^[24-25]。

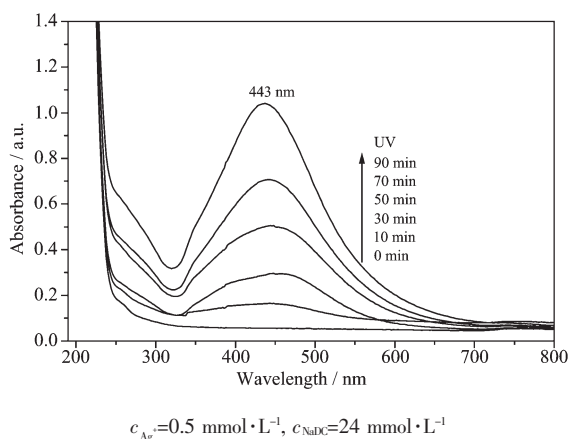


图 1 银纳米粒子的 UV-Vis 吸收光谱随光照时间的变化

Fig.1 UV-Vis spectra of silver nanoparticles with irradiation time

对银离子光化学还原生成银纳米粒子的反应动力学进行了研究,以 $A_t - A_0$ 对时间 t 作图成直线关系,如图 2 所示。

由朗伯-比尔定律:

$$A = \epsilon bc \quad (1)$$

式中 ϵ 为吸光系数,对于给定物质为一常数; A 是吸光度; c 为浓度; b 是光程,实验中为 1 cm。

对于零级反应,动力学方程为:

$$c_t - c_0 = kt \quad (2)$$

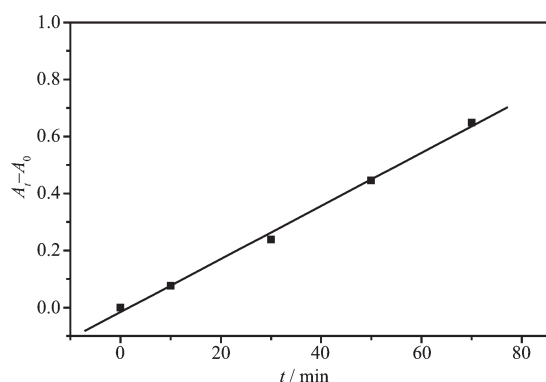


图 2 光化学还原 AgNO_3 生成银纳米粒子的反应动力学

Fig.2 Reaction kinetics for the formation of silver nanoparticles by photochemical reduction of AgNO_3 . A is the absorbance at 443 nm

结合(1)和(2)式可得:

$$\frac{A_t}{\epsilon b} - \frac{A_0}{\epsilon b} = kt$$

$$A_t - A_0 = \epsilon b k t \quad (3)$$

从图 2 中可以看出, $A_t - A_0$ 对 t 做图为直线, 表明光化学还原反应为 0 级反应, 可以得到直线的斜率为 0.009 3。

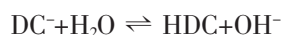
2.2 银纳米粒子的 TEM 图像

图 3 为光化学还原法制备的银纳米粒子的透射电镜(TEM)照片, 银纳米粒子的形貌近似于球形, 粒径为 25~35 nm, 平均粒径 30 nm。脱氧胆酸钠在光化学还原反应过程中起到了稳定剂的作用, 脱氧胆酸钠分子内既含亲水性的羟基和羧基, 同时又含疏水性的甲基和甾核, 是一类重要的生物表面活性剂。它包裹在光化学还原生成的银纳米粒子的表

面, 阻止其继续长大, 起着稳定生成的银纳米粒子的作用。从透射电镜图可以看出银纳米粒子的分布比较集中, 主要原因是由于包裹在银纳米粒子表面的脱氧胆酸钠分子之间存在疏水和氢键相互作用。

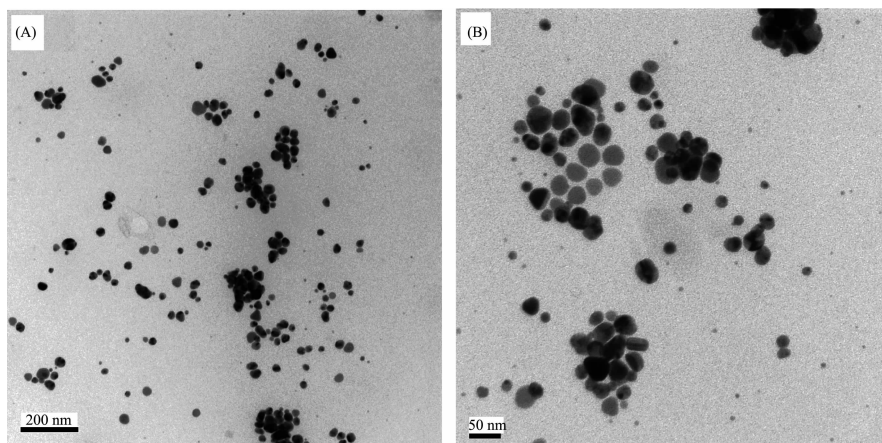
2.3 溶液 pH 值对银纳米粒子生成的影响

NaDC 在水溶液中容易发生水解, 水解反应如下:



溶液的 pH 值会影响 NaDC 在水溶液中的存在状态, 当溶液的 pH 值较低时, NaDC 在水溶液中主要以不溶于水的脱氧胆酸的形式存在。从上述水解反应可以看出, 增大溶液的 pH 值将有效地抑制 NaDC 的水解。

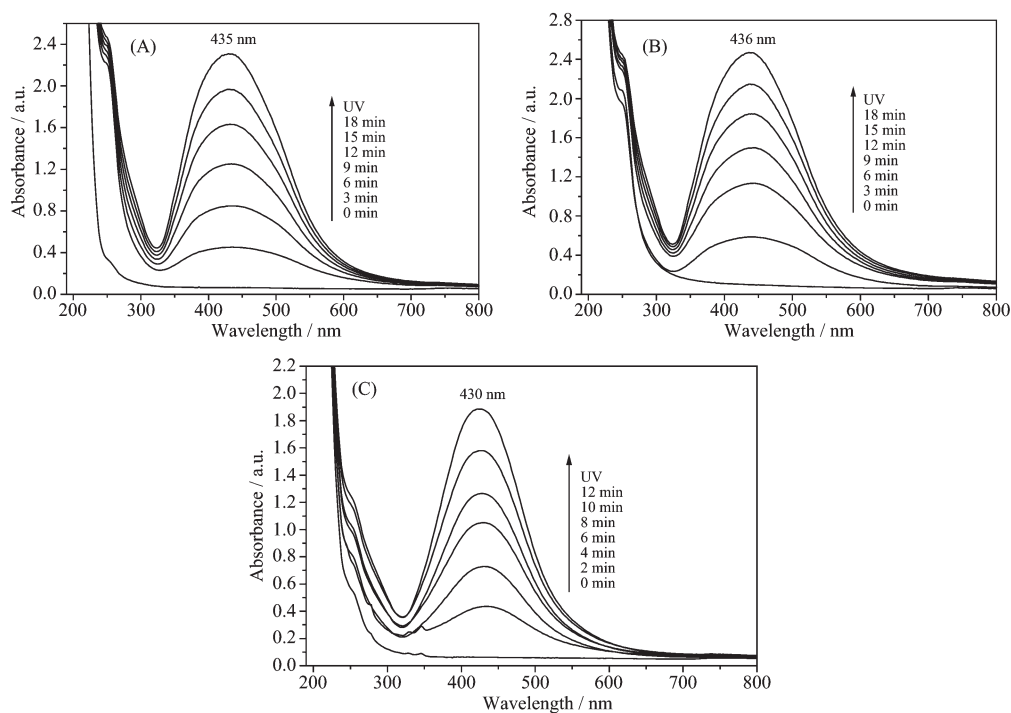
通过增加溶液的 pH 值, 考察对银纳米粒子生成的影响。以 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 调节溶液的 pH 值到一定值, 其它条件不变, 制备的银纳米粒子的吸收光谱如图 4 所示。提高溶液的 pH 值到 8.2, 该条件下制备的银纳米粒子的表面等离子体共振吸收峰出现在 435 nm 左右, 与未调节 pH 值体系相比, 光化学还原反应速率明显增大。继续提高溶液的 pH 值反应速率小幅度上升。对不同 pH 条件下光化学还原 AgNO_3 生成银纳米粒子的反应动力学进行了研究, 以 $A_t - A_0$ 对时间 t 作图结果如图 5 所示, 从图中可以看出 3 种条件下银纳米粒子的 $A_t - A_0$ 与 t 均成直线关系, 表明 3 种不同 pH 条件下的光化学还原反应均为 0 级反应。直线的斜率可以直观地反映出反应速率的大小, 当 pH=8.5 时反应速度达到最大, 直线的斜率为 0.148 5, 反应速率是未调节 pH 值体系的 15 倍。提高溶液的 pH 值, 一方面有效地



(A) Low magnification (B) High magnification

图 3 制备的银纳米粒子的 TEM 图像

Fig.3 TEM images of prepared silver nanoparticles



(A) pH=8.2, (B) pH=8.5 and (C) pH=9.7. $c_{\text{Ag}}=0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{\text{NaDC}}=24 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

图 4 不同 pH 条件下制备的银纳米粒子的 UV-Vis 吸收光谱随光照时间的变化

Fig.4 UV-Vis spectra of silver nanoparticles prepared at different pH values as a function of irradiation time

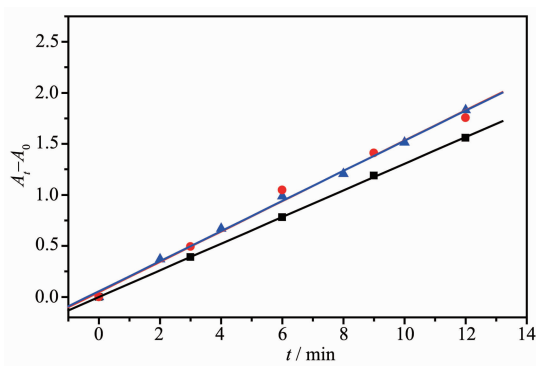


图 5 不同 pH 条件下光化学还原 AgNO_3 生成银纳米粒子的反应动力学

Fig.5 Reaction kinetics for the formation of silver nanoparticles by photochemical reduction of AgNO_3 at pH=8.2 (■), pH=8.5 (●) and pH=9.7 (▲)

抑制了 NaDC 的水解, 促进 NaDC 和银离子的配位相互作用, 另一方面碱性条件会增强 NaDC 的还原能力, 有助于促进光化学还原反应的进行^[26], 使生成银纳米粒子的反应速度得到大幅度提升。

2.4 脱氧胆酸钠包裹的银纳米粒子的红外光谱

图 6 为 NaDC 包裹的 Ag 纳米粒子以及 NaDC 粉末的傅立叶变换红外光谱图, 表 1 为其特征振动吸收峰的频率及其归属。NaDC 粉末在 1567 cm^{-1} 和 1408 cm^{-1} 出现较强的 COO^- 的反对称伸缩振动峰和对称伸缩振动峰^[27], 由于是钠盐形式, 所以红外光谱中未出现 COOH 的特征振动谱带。制备的 NaDC 包裹的银纳米粒子在 1701 cm^{-1} 处出现了 COOH 的特征振动吸收峰, 而位于 1567 cm^{-1} 和 1408 cm^{-1} 处 COO^- 的特征振动峰大大减弱。与 NaDC 粉末的红外光谱比较, 纳米粒子在 1649 cm^{-1}

表 1 NaDC 包裹的银纳米粒子和 NaDC 粉末的红外光谱特征振动频率及其归属

Sample	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{COOH})$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	$\nu(\text{C=O})$
NaDC-coated Ag nanoparticles	3 432	2 932, 2 865	1 701			1 649
NaDC powders	3 398, 3 250	2 938, 2 865		1 567	1 408	

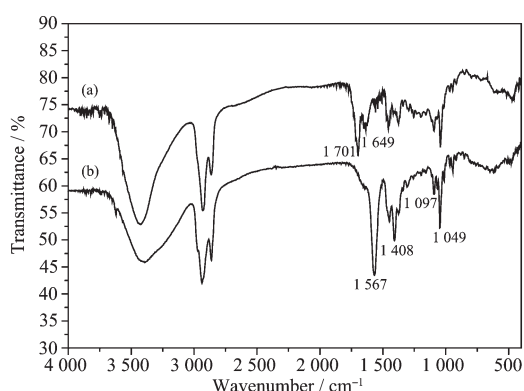


图 6 pH=9.7 条件下制备的 NaDC 包裹的银纳米粒子 (a) 和 NaDC 粉末 (b) 的红外光谱图

Fig.6 FTIR spectra of NaDC-coated silver nanoparticles prepared at pH value of 9.7 (a) and NaDC powders (b)

出现了一个新的吸收峰, 位于 $1\,097\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,049\text{ cm}^{-1}$ 处甾环上 $3\alpha\text{-OH}$ 和 $12\alpha\text{-OH}$ 位置处 C-O 振动峰的相对强度发生了明显的变化, $1\,049\text{ cm}^{-1}$ 处振动峰的强度明显减弱。位于 $1\,649\text{ cm}^{-1}$ 处的振动峰把它归属为酮羰基 C=O 的伸缩振动峰^[28], 推断它的产生是由于反应过程中 NaDC 发生光化学氧化反应, 甾环上 12α 羟基发生脱氢被氧化为酮, 同时 Ag^+ 被还原为单质银。脱掉的质子与 COO^- 结合生成 COOH , 所以 NaDC 包裹的银纳米粒子的红外光谱中出现 COOH 的特征振动吸收峰, 由于甾环上 $12\alpha\text{-OH}$ 发生氧化反应, 导致 $1\,049\text{ cm}^{-1}$ 处振动峰的强度明显减弱。位于 $1\,649\text{ cm}^{-1}$ 处羰基的伸缩振动峰跟一般的酮羰基的振动频率相比出现在低波数处, 这种现象一般发生在与金属离子形成配位相互作用的体系中^[20], 因此我们认为 C=O 与 Ag 纳米粒子的表面发生配位相互作用, 导致它的振动频率向低波数移动。

2.5 脱氧胆酸钠包裹的银纳米粒子的圆二色谱

采用光化学还原法制备的 NaDC 包裹的银纳米粒子的圆二色谱(CD)如图 7 所示, 图中虚线所示为 NaDC 的圆二色谱信号, 在可见区没有吸收, 在紫外区 220 nm 左右表现为一负的科顿效应(Cotton Effect)峰, 加入 Ag^+ 后该科顿效应峰变为正值, 表明 NaDC 与 Ag^+ 发生了配位相互作用。紫外光照后在 430 nm 左右出现一正的科顿效应峰, 该峰位于银纳米粒子的表面等离子体共振吸收区域, 表明生成的银纳米粒子具有手性(旋光性)。随着光照时间的延长, 银纳米粒子的圆二色谱信号逐渐增强, 是由于

光化学还原反应过程中生成的银纳米粒子的数量在逐渐增加。同时可以观察到生成的银纳米粒子的科顿效应峰随着反应的进行发生轻微的蓝移, 与在紫外-可见吸收光谱中观察到的现象相一致。金属纳米粒子表面因其密堆积结构通常是非手性的表面, 但研究发现将具有手性的分子修饰到非手性的表面上可以构筑出具有手性的表面^[29]。NaDC 作为一种具有手性的有机小分子吸附在银纳米粒子的表面, 与银纳米粒子之间存在着相互作用, 会引起银粒子表面原子发生畸变, 使其对称性下降, 手性的吸附剂提供了一种具有刚性的手性氛围, 会诱导其中一种优势的手性构象产生, 表面原子由于手性环境而形成了“手性印迹”使金属呈现出整体的手性特征^[6]。

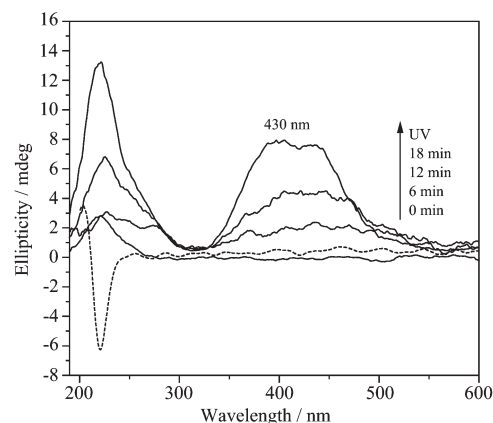


图 7 pH=9.7 条件下制备的 NaDC 包裹的银纳米粒子的 CD 光谱

Fig.7 Circular dichroism (CD) spectra of NaDC-coated silver nanoparticles prepared at pH value of 9.7

3 结 论

选取具有多重功能的脱氧胆酸钠(NaDC)为还原剂、稳定剂以及手性诱导剂, 光化学还原 Ag^+ 制备了具有光学活性的银纳米粒子。透射电镜照片显示制备的银纳米粒子为类球形, 粒径 30 nm 左右。红外光谱结果表明在反应过程中, NaDC 在紫外光的激发下发生了氧化反应, 同时还原银离子为单质银, 并聚集形成银纳米粒子, 表面原子由于手性环境的诱导在银纳米粒子的表面等离子体共振吸收区域出现手性信号。

参考文献:

- [1] Xu G, Chen Y, Tazawa M, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**

- (5):2051-2056
- [2] YANG Hai-Tao(杨海涛), SHEN Cheng-Min(申承民), DU Shi-Xuan(杜世萱), et al. *Acta Physica Sinica*(物理学报), **2003**,**52**(12):3114-3119
- [3] Pierrat S, Zins I, Breivogel A, et al. *Nano Lett.*, **2007**,**7**(2): 259-263
- [4] HUANG Qian(黄茜), WANG Jing(王京), CAO Li-Ran(曹丽冉), et al. *Acta Physica Sinica*(物理学报), **2009**,**58**(3):1980-1987
- [5] SHI Chuan(石川), CHENG Mo-Jie(程谟杰), QU Zheng-Ping(曲振平), et al. *J. Fudan Univer.: Natural Sci.*(复旦大学学报:自然科学版), **2002**,**41**(3):269-273
- [6] Gautier C, Bürgi T. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**,**128**(34):11079-11087
- [7] Hao Q, Torsten H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**,**130**(43):14201-14206
- [8] Gautier C, Bürgi T. *Chem. Phys. Chem.*, **2009**,**10**(3):483-492
- [9] Wu X L, Xu L G, Liu L Q, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, **135**(49):18629-18636
- [10] Sun Y, Zhang L, Li, H B. *New J. Chem.*, **2012**,**36**(7):1442-1444
- [11] Schaaff T G, Whetten R L. *J. Phys. Chem. B*, **2000**,**104**(12): 2630-2641
- [12] Schaaff T G, Knight G, Shafigullin M N, et al. *J. Phys. Chem. B*, **1998**,**102**(52):10643-10646
- [13] Yao H, Fukui T, Kimura K. *J. Phys. Chem. B*, **2007**,**111** (41):14968-14976
- [14] Nishida N, Yao H, Kimura K. *Langmuir*, **2008**,**24**(6):2759-2766
- [15] Nishida N, Yao H, Ueda T, et al. *Chem. Mater.*, **2007**,**19** (11):2831-2841
- [16] Yao H, Fukui T, Kimura K. *J. Phys. Chem. C*, **2008**,**112**(42): 16281-16285
- [17] Yao H, Miki K, Nishida N, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, **127**(44):15536-15543
- [18] Gabriel S, Krichevski O, Molotsky T, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**,**128**(34):11006-11007
- [19] Jin R, Cao Y, Mirkin C A, et al. *Science*, **2001**,**294**(5548): 1901-1903
- [20] GU Bin(郭斌), SHAN Wen-Wen(单雯雯), LUO Jiang-Shan(罗江山), et al. *Acta Chim. Sinica*(化学学报), **2008**,**66**(12): 1435-1440
- [21] ZOU Kai(邹凯), ZHANG Xiao-Hong(张晓宏), WU Shi-Kang(吴世康), et al. *Acta Chim. Sinica*(化学学报), **2004**,**62**(18): 1771-1774
- [22] Jones M R, Osberg K D, Macfarlane R J, et al. *Chem. Rev.*, **2011**,**111**(6):3736-3827
- [23] Scaiano J C, Aliaga C, Maguire S, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**,**110**(26):12856-12859
- [24] Jin R, Cao Y, Mirkin C A, et al. *Science*, **2001**,**294**(5548): 1901-1903
- [25] Kamat P V, Flumiani M, Hartland G V. *J. Phys. Chem. B*, **1998**,**102**(17):3123-3128
- [26] ZHUANG Qi-Qing(庄启星), WU Yan-Nan(吴岩南), SU Jian-Rui(苏剑瑞), et al. *J. Mol. Catal.*(分子催化), **1991**,**5**(3):257-262
- [27] ZHANG Li(张莉), YANG Zhan-Lan(杨展澜), XIONG Yao(熊尧), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2004**, **20**(10):1196-1199
- [28] ZHUANG Zhi-Ping(庄治平), CHEN Ying(陈英), ZHOU Wei-Shan(周维善). *Chinese J. Org. Chem.*(有机化学), **1986**,**6** (4):281-285
- [29] Humblot V, Haq S, Muryn C, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**,**124**(3):503-510