

HA/Ag 纳米复合材料的制备与性能

翁仪瑾 张 霞* 周 韬 蒋 浩 张 垒 刘 肖

(上海工程技术大学, 上海 201620)

摘要: 采用一锅热溶胶法制备出多孔花状羟基磷灰石/银(HA/Ag)纳米复合材料。通过检测罗丹明 B 揭示了 HA/Ag 作为 SERS 活性底物的独特拉曼增强效应, 其检测极限为 $10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在检测中, 改变拉曼激光强度, 取点位置等手段能有效提高检测的灵敏度。此外, 所制备的多孔纳米复合材料 HA/Ag 作为对硝基苯酚(4-NP)还原为对氨基苯酚(4-AP)反应的催化剂, 可以大大缩短反应时间 40 min。

关键词: 表面增强拉曼; HA/Ag 纳米复合材料; 罗丹明 B; 对硝基苯酚; 催化

中图分类号: O648.1; O657.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2019)04-0643-06

DOI: 10.11862/CJIC.2019.072

Preparation and Properties of HA/Ag Nanocomposites

WENG Yi-Jin ZHANG Xia* ZHOU Tao JIANG Hao ZHANG Lei LIU Xiao

(Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China)

Abstract: A porous flower-like hydroxyapatite/silver (HA/Ag) nanocomposite was prepared via one-pot sol-thermal method. The unique Raman-enhancing effect of the HA/Ag nanocomposite as the surface-enhanced Raman scattering (SERS) active substrate was revealed by rhodamine B detection at the concentration as low as $10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. In the detection, changing the intensity of the Raman laser and the position of the taking points can effectively improve the sensitivity of the detection. In addition, the prepared porous nanocomposite HA/Ag acts as a catalyst for the reduction of *p*-nitrophenol (4-NP) to *p*-aminophenol (4-AP), which can greatly shorten the reaction time by 40 min.

Keywords: SERS; HA/Ag nanocomposite; Rhodamine B; *p*-nitrophenol; catalysis

0 引 言

针对近年来酚类有机污染物引起的水污染日益严重, 利用环保型无毒材料高效地消除酚类强毒性受到广泛关注。羟基磷灰石(HA)是构成人体骨骼和牙齿的主要的无机成分, 它具有很好的吸附和交换能力, 同时还有着优异的生物活性以及兼容性。它广泛应用于蛋白质的净化、气体的监控与检测、提高医学药材的治疗效果、催化反应效率以及检测

环境污染等领域, 使贵金属复合材料均匀分布, 使有机染料容易吸附。

拉曼光谱可以不受物质状态的限制, 无论是气体、固体还是液体分子均可为其提供指纹信息, 但不得不承认的是拉曼光谱的检测灵敏度较低。直到 Fleischmann, Van Duyne 和 Creighton 等发现银电极表面仅仅经过轻微的粗糙化处理, 就可获得较强的表面拉曼光谱, 且拉曼信号增强了 6 个数量级, 他们把这种现象称为表面增强拉曼散射即 SERS^[1-4]。

收稿日期: 2018-11-08。收修改稿日期: 2019-01-07。

国家自然科学基金青年基金(No.61404082)资助项目。

*通信联系人。E-mail: zhangxia@sues.edu.cn

SERS 具有丰富的材料结构信息、高分辨率、高灵敏度和强抗干扰能力等优点,已成为强大的分析表征技术^[5]。大量的痕量检测研究证明 SERS 性能的关键在于光频率与纳米粒子自由电子振荡频率的共振,贵金属信号增强效应尤为显著^[6]。研究人员通过制备大面积的有序纳米结构或均匀分散的金、银和铜贵金属纳米粒子的包装,获得了具有稳定增强效果和良好重现性的 SERS 基底^[7-9]。现代 SERS 技术已经广泛应用于生物检测和环境监控测试^[10-12]。Wei 课题组将^[13]葡萄糖氧化酶(GOx)和乳酸氧化酶(LOx)组装到 Au NPs@MIL-101 上,形成纳米酶,用于通过 SERS 体外检测葡萄糖和乳酸,并评价活体大鼠潜在药物虾青素的疗效。Yin 课题组^[14]受仿生超疏水表面的启发,通过简便的电化学方法制备了 Ag NPs 修饰的 Cu(OH)₂ 纳米颗粒,提供了低浓度和可回收性的 SERS 基底方案。当然,一个优秀的 SERS 基片材料应能降低经济适用成本,减少检测周期,并扩大应用范围^[15]。

本文通过简单方便的热溶胶一锅法制造多孔花状 HA/Ag 纳米复合材料,考查其作为 SERS 基底对罗丹明 B 信号的拉曼增强效应,并且通过对照实验检验其将对硝基苯酚(4-NP)降解为对氨基苯酚(4-AP)的催化效果。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

无水氯化钙(AR)购于莱阳经济技术开发区精细化工。聚天冬氨酸钠(AR)购于国药集团化学试剂有限公司。乙二醇(AR)购于国药集团化学试剂有限公司。磷酸氢二铵(AR)购于国药集团化学试剂有限公司。盐酸(AR)购于国药集团化学试剂有限公司。氨水(AR)购于国药集团化学试剂有限公司。硝酸银(AR)购于国药集团化学试剂有限公司。乙醇(AR)购于国药集团化学试剂有限公司。罗丹明 B(AR)购于国药集团化学试剂有限公司。硼氢化钠(AR)购于阿达玛斯试剂有限公司。4-NP(AR)购于阿达玛斯试剂有限公司。

采用美国 HITACHI 公司生产的 S-3400N 型扫描电子显微镜(SEM)来检测解析样品的微观形貌。采用 HORIBA 集团生产的拉曼光谱仪(LabRAM HR Evolution)对样品羟基磷灰石/银(HA/Ag)纳米复合材料进行 SERS 分析,激发光波长为 532 nm。采用上海佑科仪器仪表有限公司生产的 UV1900 紫外可见

分光光度计来测试 4-NP 分别在有催化剂和无催化剂的情况下降解为 4-AP 的反应时间。

1.2 复合材料的制备

在常温下,称取 11 g 无水氯化钙,0.5 g 聚天冬氨酸钠,将其溶解于 10 mL 乙二醇中,充分搅拌 30 min 后形成了溶液 A₁。称取 0.079 2 g 磷酸氢二铵,溶解于 7.5 mL 乙二醇中制备成溶液 B₁。之后将溶液 B₁ 缓慢注入溶液 A₁ 中以形成白色沉淀,在搅拌的过程中注入稀释过的 NH₃·H₂O 和 HCl 来调节溶液的 pH 值至 5。在剧烈搅拌下,向上述体系中加入 0.169 g 硝酸银。将上述混合物倒入反应釜中,并将其放置在 150 °C 的温度下保持 24 h。待样品自然冷却至室温后从烘箱拿出。加入一定量的去离子水和乙醇进行离心,重复 4 次。离心后,放入 60 °C 的烘箱中干燥 2 h,最后自然冷却后所得到的固体就是 HA/Ag 纳米复合材料。

1.3 SERS 检测罗丹明 B

取 1×10^{-6} 、 1×10^{-7} 、 1×10^{-8} mol·L⁻¹ 浓度下的罗丹明 B 各 2 mL,加入一定量制得的 HA/Ag 纳米复合材料,磁力搅拌 2 h,使制得的 HA/Ag 纳米复合材料充分吸收罗丹明 B。搅拌完成后离心 15 min。将离心出的固体粉末与剩余液体一起吸出,进行 60 °C 烘干处理,待液体烘干蒸发之后准备进行 SERS 检测。

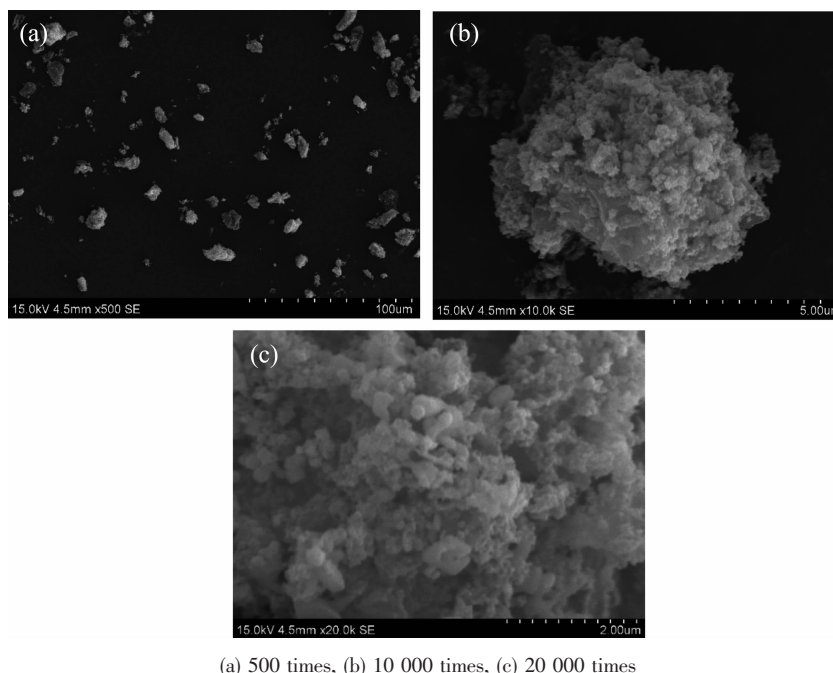
1.4 催化还原 4-NP

采用硼氢化钠作为研究 HA /Ag 催化效率的模型。称取 162.3 mg 硼氢化钠,将其溶解于 11.3 mL 去离子水中,形成溶液 A₂。称取 0.4 mg 4-NP,将其溶解于 15 mL 去离子水中,配成 0.18 mmol·L⁻¹ 4-NP 溶液 B₂。将溶液 B₂ 倒入溶液 A₂ 中充分混合,加入制备的 HA/Ag 纳米复合材料 3.4 mg 作为催化剂。另取一组不加入制备的 HA/Ag 纳米复合材料进行对照来观察其对 4-NP 降解的催化效果。

2 结果与讨论

2.1 HA/Ag 纳米复合材料的表征

样品形貌用扫描电子显微镜(SEM)进行表征。在图 1 中里面分别体现了在不同的放大倍数(500 倍、10 000 倍、20 000 倍)下的 HA/Ag 纳米复合材料的微观形貌特征。从图 1a 中可以看出,HA/Ag 复合材料的粒径约为 10 μm 左右。从图 1b 可以看到样品表面较为粗糙,放大为 20 000 倍时(图 1c),HA/Ag 纳米复合材料表面出现明显的多孔结构,并分散着一些相对均匀的颗粒。



(a) 500 times, (b) 10 000 times, (c) 20 000 times

图1 HA/Ag 纳米复合材料的 SEM 谱图

Fig.1 SEM images of HA/Ag nanocomposites

2.2 HA/Ag 纳米复合材料的拉曼增强效应

为了研究 HA/Ag 纳米复合材料的 SERS 性能, 选用罗丹明 B 作为探针分子。罗丹明 B 作为经典的荧光分子探针, 具有良好的分子稳定性和较宽的适用 pH 范围^[16-18]。

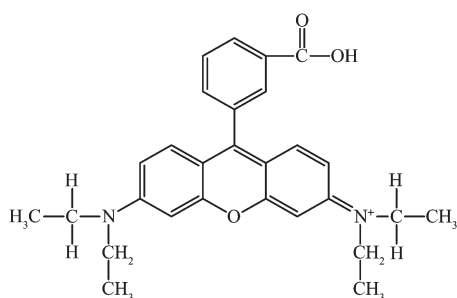


图2 罗丹明 B 结构示意图

Fig.2 Rhodamine B structure

图 3a 分别是吸附在 HA/Ag 纳米复合材料上浓度为 1×10^{-6} 、 1×10^{-7} 、 $1 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的罗丹明 B, 1% 的激光强度状态下测得的 SERS 图谱。其中, 位于 600 和 774 cm^{-1} 的拉曼峰对应于罗丹明 B 的 C-H 面外弯曲振动, 位于 1311 、 1363 和 1513 cm^{-1} 的拉曼峰对应于 C-H 面内弯曲振动, 位于 1184 cm^{-1} 的拉曼峰对应于 C-O-C 伸缩振动, 位于 1649 cm^{-1} 的拉曼峰对应于 C-C 苯伸缩振动。从图 3a 中可以看出, 罗丹明 B 的浓度从 $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 降低到 1×10^{-8}

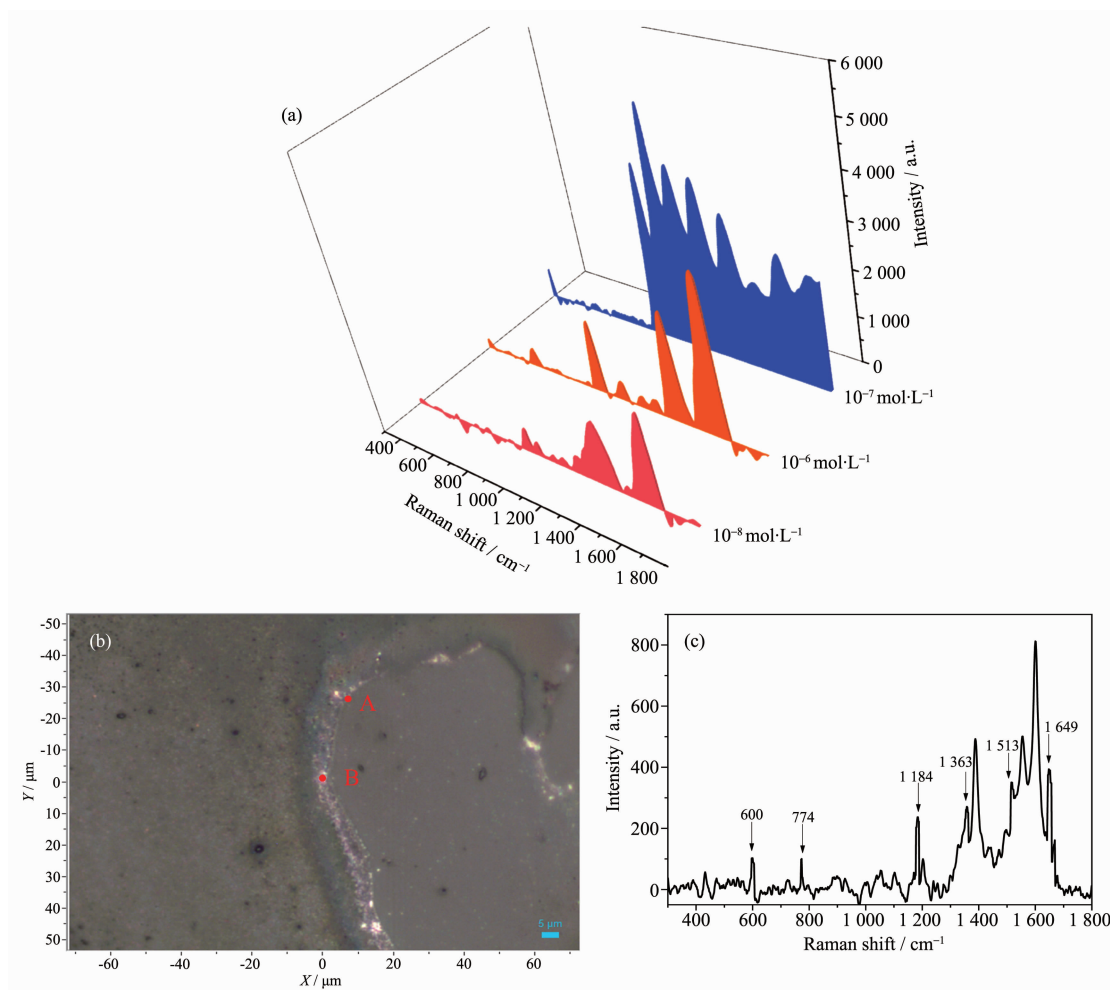
$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 其拉曼光谱的峰值强度也随之减弱, 但其在 $1 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时仍然有拉曼特征峰。因此, 可以判断 HA/Ag 纳米复合材料作为 SERS 基底时, 对罗丹明 B 的检测极限可达到为 $1 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

从图 3a 中可以看到 $1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的拉曼图谱呈现出波浪状, 并且远远高于 $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 与 $1 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的拉曼图谱, 这与理论情况稍有差异。这里呈现波浪状的原因是对其施加的激光强度太大, 荧光效应很强, 使得信号强度太高, 超出了 50 000 的机器极限测量值。改变取点位置, 从 A 点到 B 点, 并改变激光强度, 从 1% 减小为 0.1%, 对 $1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 再次进行测试, 测试结果如图 3c 所示, 出现了明显的罗丹明信号。

综上所述, HA/Ag 纳米复合材料作为 SERS 基底具有很高的活性, 并且对罗丹明 B 的检测有很好的灵敏度。与此同时, 通过改进激光强度、取点的位置等各方面都有可能显现更好的拉曼光图谱。

2.3 HA/Ag 纳米复合材料催化有机物还原性能

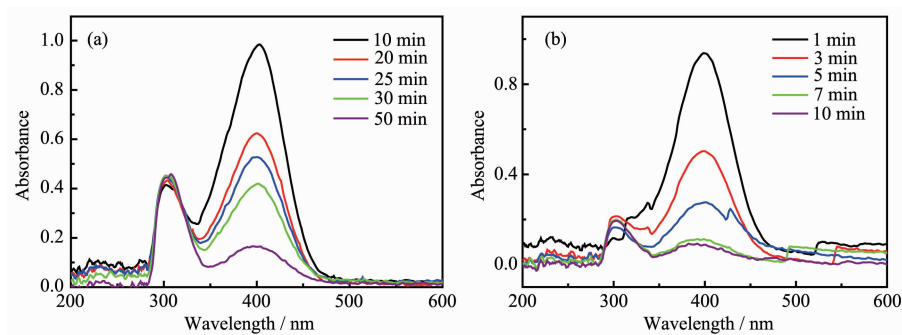
为了进行对比与参照实验, 本次在 NaBH_4 还原 4-NP 的实验中分别选用了不加 HA/Ag 纳米复合材料和加入 HA/Ag 纳米复合材料作为催化剂来分别观测记录其在不同时间段的紫外吸收光图谱。图 4a 为 4-NP 和 NaBH_4 反应不加入催化剂的不同时间段的紫外吸收光谱图, 图 4b 为 4-NP 和 NaBH_4 反应加



(a) 1×10^{-6} , 1×10^{-7} and 1×10^{-8} mol·L⁻¹ rhodamine B at 1% laser intensity; (b) Location map;
(c) 1×10^{-7} mol·L⁻¹ rhodamine B at point B, 0.1% laser intensity

图 3 吸附在 HA/Ag 纳米复合材料上不同浓度罗丹明 B 在不同激光强度下的拉曼图谱

Fig.3 Raman spectras of different concentrations of rhodamine B adsorbed on HA/Ag nanocomposites at different laser intensities



(a) No HA/Ag is added as a catalyst; (b) Adding HA/Ag as a catalyst

图 4 不同时间段 4-NP 降解为 4-AP 的紫外-吸收光谱图

Fig.4 UV-Vis absorption spectrums of 4-NP degradation to 4-AP in different time periods

入催化剂的不同时间段的紫外吸收光谱图。

从图 4a 可以看出,随着时间从 10 min 至 50 min,曲线在 400 nm 处出现越来越弱的吸收峰,说

明 4-NP 正在逐渐还原为 4-AP。在 50 min 时,400 nm 处 4-NP 的吸收峰几乎消失不见,300 nm 处 4-AP 的吸收峰不再有明显变化,并在测试完成后观

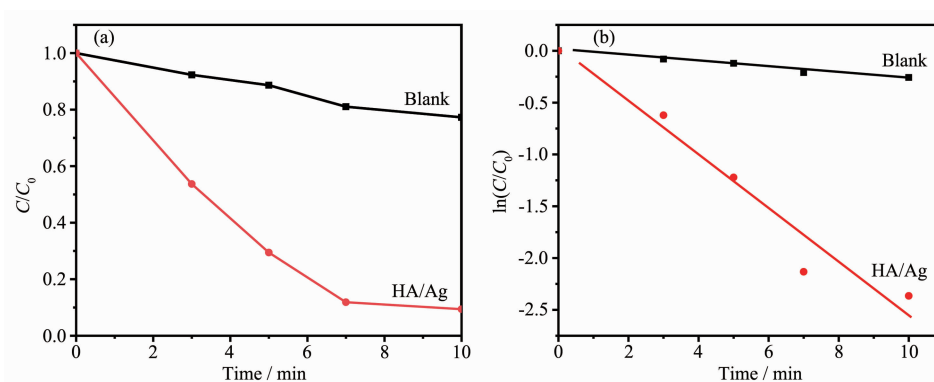


图5 对具有 HA/Ag 纳米复合材料和空白实验的 NaBH_4 还原 4-NP 的反应时间与(a) C/C_0 和(b) $\ln(C/C_0)$ 关系曲线
Fig.5 Plots of (a) (C/C_0) and (b) $\ln(C/C_0)$ versus reaction time for the reduction of 4-NP by the NaBH_4 with and without HA/Ag nanocomposite

察到溶液全部都从亮黄色变为了无色透明溶液。结合以上两点可以推断出 4-NP 已经几乎完全转化为 4-AP。

由于 HA/Ag 优异的催化性能,4-NP 的还原反应时间仅为 10 min。通过比较图 4a 和图 4b 的紫外吸收光谱,根据不同时间段两份溶液 400 nm 的吸收峰的减小情况,可以很容易地发现加入 HA/Ag 纳米复合材料作为催化剂的溶液的反应速率要 5 倍快速于未加催化剂的溶液。在加入催化剂后反应过程中吸收峰变得不太稳定,出现多次断峰的情况。这种情况是由于 NaBH_4 的加入发生水解,生成氢气,待测溶液中产生大量气泡,使得紫外-可见吸收光谱图变得不太稳定。另外,在加入催化剂后,吸收峰会出现先增大后减小再增大的情况。这是由于加入催化剂之后,4-NP 还原为 4-AP 的反应速率增大,吸收峰在 300 nm 处变大。随后,反应产生的水使得溶液中 4-AP 的浓度降低,吸收峰也随之降低。最后,4-AP 的浓度再随着反应进行升高,吸收峰也随之增大。

图 5 显示了在具有 HA/Ag 纳米复合材料和空白实验对比下,即时浓度对初始浓度(C/C_0)和 $\ln(C/C_0)$ 与 4-NP 还原反应时间的关系曲线,由不同时间 UV-Vis 图谱的 400 nm 处的峰值信号数据计算得出。可以看出,加入 HA/Ag 的反应比空白实验显示出更高的催化活性,进一步表明 HA/Ag 纳米复合材料对 4-NP 还原的优异催化效果。

事实上,HA/Ag 纳米复合材料基底中真正的催化剂是银纳米粒子。4-NP 的还原原理图如图 6 所示。银是一种优秀的导体,可以大大加速电子转移^[19-21]。催化理论表明,电子通过被用作电子传输介

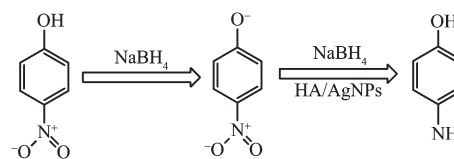


图6 4-NP 还原反应的示意图

Fig.6 Schematic diagram of 4-NP reduction reaction

质的金属从还原剂转移到氧化剂^[22]。

图 7 中给出了加入 HA/Ag 纳米复合材料作为催化剂时 4-NP 被还原为 4-AP 的每个步骤的反应方程式。4-NP 分子具有很强的吸电子基团($-\text{NO}_2$),它使苯环上 $-\text{OH}$ 基团的氢离子易于离子化(反应式 1),并且通过电子诱导效应形成负 4-NP 离子。 BH_4^- 的水解导致氢气的产生(反应式 2),HA/Ag 纳米复合材料作为催化剂是一种有效的电子转移系统来产生负 4-AP 离子(反应式 3)。最后,具有给电子基团($-\text{NH}_2$)的负 4-AP 离子可以容易地与 H^+ 离子结合形成 4-AP(反应式 4)。

在还原反应中,催化速率取决于银纳米粒子 Ag NPs 和氧化物 4-NP 之间的电位差,反应速率随着电位差增大而相应地进行增加。Pradhan 小组^[23]研究了 Ag NPs 催化芳香族硝基化合物的还原反应。当 Ag NPs 聚集成大颗粒时,由于热力学的不稳定性,其催化性能将降低^[24]。HA/Ag 纳米复合材料能催化 4-NP 的还原反应的原因,其一羟基磷灰石的阴性基团控制了 Ag NPs 的成核和生长,阻止了 Ag NPs 的聚集,使 Ag NPs 均匀地分散在羟基磷灰石片上。其二羟基磷灰石的多孔结构具有较大的比表面积,可以为吸附 4-NP 和 BH_4^- 提供更多的活性位点,有助于转移的电子从 BH_4^- (电子供体)到 $-\text{NO}_2$ (电

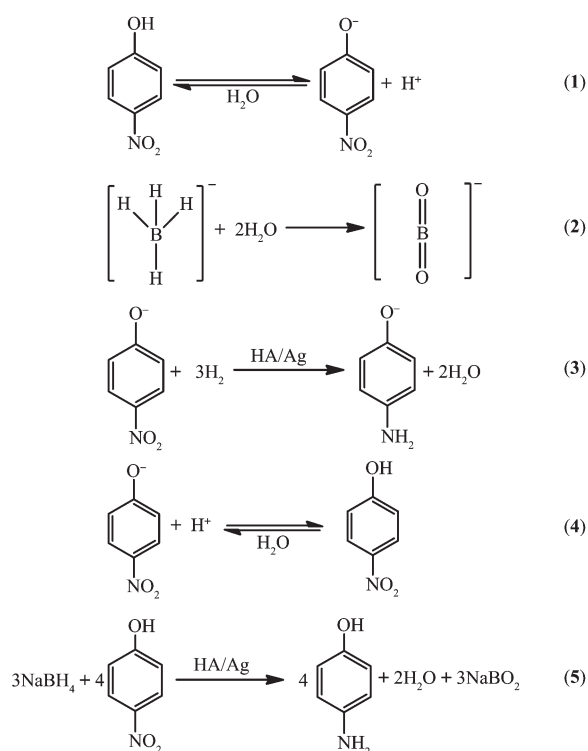


图 7 4-NP 降解为 4-AP 的具体反应步骤

Fig.7 Specific reaction steps for 4-NP degradation to 4-AP

子受体)。

3 结 论

本论文采用了一锅热溶胶法,成功地制备了 HA/Ag 纳米复合材料。将多孔结构的 HA/Ag 纳米复合材料用作 SERS 基底材料来检测其作为 SERS 基底的活性。通过与罗丹明 B 溶液混合后检测得到拉曼峰的强度,可以看出 HA/Ag 纳米复合材料作为 SERS 基底具有很高的活性,并且其对罗丹明 B 的检测具有很高的灵敏度。将 HA/Ag 纳米复合材料作为催化剂,并与空白试验相对比来观察 HA/Ag 纳米复合材料对 4-NP 的降解反应的影响,进一步证明了 HA/Ag 纳米复合材料对有机物的降解具有非常良好的催化性能。

参考文献:

[1] REN Bin(任斌), TIAN Zhong-Qun(田中群). *Modern Instruments & Medical Treatment*(现代仪器与医疗), **2004**,**10**(5): 1-8

[2] ZHOU Xin(周鑫), YAO Ai-Hua(姚爱华), ZHOU Tian(周田), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**,**30**(3): 543-549

[3] Wu S H, Zhang B, Wang F F, et al. *Biosens. Bioelectron.*, **2018**,**104**(24):145-151

[4] MAN Shi-Qing(满石清), XIAO Gui-Na(肖桂娜). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2009**,**25**(7):1279-1283

[5] Farkhari N, Abbasian S, Moshaii A, et al. *Colloids Surf. B*, **2016**,**148**(1):657-664

[6] Yevgeniya K, Mariia E, Pavel P, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2018**,**458**(15):95-99

[7] Anantharaj S, Sakthikumar K, Elangovan A, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2016**,**483**(1):360-373

[8] Cheng R, Liu S, Shi H, et al. *J. Hazard Mater.*, **2018**,**341**(14): 373-380

[9] Runowski M, Goderski S, Paczesny J, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2016**,**120**:23788-23798

[10] Sharma S K, Kumar P, Barthwal S, et al. *Chemistryselect*, **2017**,**2**(24):6961-6969

[11] Zhou L, Zhou J, Feng Z, et al. *Analyst*, **2016**,**141**(8):2534-2541

[12] Zhang T, Sun Y, Hang L, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**,**10**(11):9792-9801

[13] Yukun G, Nan Y, Tingting Y, et al. *Sens. Actuators B*, **2018**, **267**:129-135

[14] Hu Y, Cheng H, Zhao X, et al. *ACS Nano*, **2017**,**11**:5558-5566

[15] Liu Y, Zhou H, Hu Z, et al. *Biosens. Bioelectron.*, **2017**,**94**: 131-140

[16] Laor U, Schatz G C. *Chem. Phys. Lett.*, **2016**,**82**(3):566-570

[17] Wang C M, Roy P K, Juluri B K, et al. *Sens. Actuators B*, **2018**,**261**:218-225

[18] Shan B, Pu Y, Chen Y, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2018**,**371** (15):11-37

[19] Choi G H, Rhee D K, Park A R, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**,**8**(5):3250-3257

[20] Wang Y, Wan X K, Ren L, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, **138**(10):3278-3281

[21] Liu J, Cui J, Vilela F, et al. *Chem. Commun.*, **2015**,**51**(61): 12197-12200

[22] Yan Y, Radu A I, Rao W, et al. *Chem. Mater.*, **2016**,**28**: 7673-7682

[23] Pradhan N, Pal A, Pal T. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Aspects*, **2002**(196):247-257

[24] Chen H, Wei G, Ispas A, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2016**,**114** (50):21976-21981