

微乳液法制备纳米银粒子的结构 及其荧光现象研究*

梁海春 容敏智[†] 章明秋 曾汉民

(中山大学教育部聚合物复合材料及功能材料重点实验室, 广州 510275)

(2001 年 5 月 25 日收到, 2001 年 7 月 17 日收到修改稿)

采用微乳液法合成了不同粒径的纳米银粒子, 考察了环己烷和甲苯作为油相对制备纳米银的影响. 对纳米银粒子的尺寸与结构进行了表征, 观察到近球形多晶粒子, 并有孪晶结构存在. 对晶体结构的分析表明银粒子存在不同程度的点阵畸变, 晶面间距增大. 不同粒径的纳米银粒子/氯仿体系可呈现荧光光谱, 而纳米银/甲苯体系则无荧光发射. 结合紫外—可见吸收光谱和电子自旋共振谱对该体系的荧光发射机理进行了分析.

关键词: 微乳液, 纳米银粒子, 纳米晶结构, 荧光

PACC: 3350, 6146

1 引 言

纳米贵金属粒子(如金、银等), 由于在其表面等离子振荡吸收峰附近具有超快的非线性光学响应, 因而有巨大的潜在应用前景^[1, 2], 正在受到广泛的重视. 在前期研究中, 我们对利用微乳液方法制备的纳米银粒子在有机溶剂中的界面作用进行了研究^[3], 本文对该方法所制备的纳米银粒子的结构及其荧光现象进行了研究. 贵金属团簇(cluster, 如 Ag_2 , Ag_3 团簇)的荧光发射现象已有研究报道^[4-6], 但对纳米尺寸银粒子的荧光现象, 尚未见到相关报道. Wilcoxon 等人曾观察到粒径小于 5nm 的纳米 Au 粒子有荧光发射, 而 15nm 的粒子则不产生荧光^[7]. 本工作利用微乳液方法制备了不同粒径的表面改性纳米银粒子, 通过微观观察和广角 X 射线衍射谱揭示了粒子的微观结构, 并研究了分散于氯仿和甲苯中此类粒子的荧光现象.

2 实验方法

2.1 纳米银的制备

采用微乳液法^[3]制备纳米银粒子, 表面活性剂为十二烷基硫酸钠(SDS), 助剂为正己醇, 油相为环己烷或甲苯, 用水合肼还原 $AgNO_3$, 各试剂均为分析纯. 搅拌充分后得到稳定银粒子悬浮液, 加入十二硫醇(RSH), 静置后超速离心分离, 沉淀用无水乙醇洗涤, 最后常温真空干燥, 可得黑色纳米银粒子粉末. 改变水和 SDS 的摩尔比 R , 可获得不同粒径的纳米银粒子. 制备纳米银粒子的微乳液的具体组成见文献[3].

2.2 纳米银的结构与性能表征

将粒子超声分散到有机溶剂中(粒子浓度为 0.01% g/ml), 采用 756MC 型紫外可见分光光度计观测其紫外—可见光谱. 借助日本 Rigaku D/max-3A 型 X 射线衍射仪测定粒子的晶体结构. 用日本 JEOL 的 JEM-100CXII 型透射电镜观察纳米银粒子的形态、粒径和聚集结构. 以日本 JEOL-JE5-FE2XC 型电子自旋共振波谱仪(测试条件 25°C, 高频调制宽度 6.3×10^{-4} T, 频率为 9.4485GHz)测量纳米银粒子粉末的电子自旋共振波谱(ESR). 使用日

* 国家自然科学基金重点项目(批准号 50133020)、国家教委重点科技项目(批准号 99198)、国家教委优秀青年教师基金和广东省自然科学基金团队项目资助的课题.

[†] 本文联系人: 广州市 510275 中山大学材料科学研究所, To whom correspondence should be addressed

本 Hitach 的 Model F-4500 Fluorescence Spectrophometer (Xe 灯源, 狭缝宽度为 10nm) 测量纳米银粒子分散在有机溶剂以及聚苯乙烯中的荧光光谱.

3 结果和讨论

3.1 纳米银粒子粒径分布及其结构分析

本文考察了微乳液体系中不同油相(甲苯或环己烷)对纳米银粒径分布的影响. 在 W/O 型微乳液中, 反应物完全限制在分散的水滴中, 所以实现反应的一个先决条件是两个水滴通过聚结而交换反应离子. 如果化学反应的速度快(本实验就属于这种情况), 总的反应速率就由液滴聚结速率所控制, 即界面刚性成为控制反应速率的关键因素^[8]. 微乳液体系中的油相不同将导致反相胶束界面刚性的不同, 从而影响反应物离子的交换速度, 进而影响粒子生成速率及其团聚、沉淀行为. 由图 1 可见, 当 R 比及

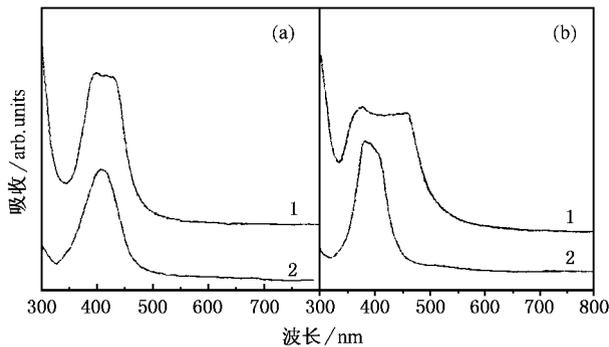


图 1 微乳液中的纳米银的紫外—可见光谱 ($[Ag^+] = 0.05 \text{ mol/L}$) (a) $R = 10$, (b) $R = 20$; 曲线 1 为水/正己醇/SDS/甲苯体系, 曲线 2 为水/正己醇/SDS/环己烷体系

$AgNO_3$ 溶液浓度均相同时, 由环己烷油相体系合成出来的纳米银粒子的紫外—可见光吸收峰呈现较窄

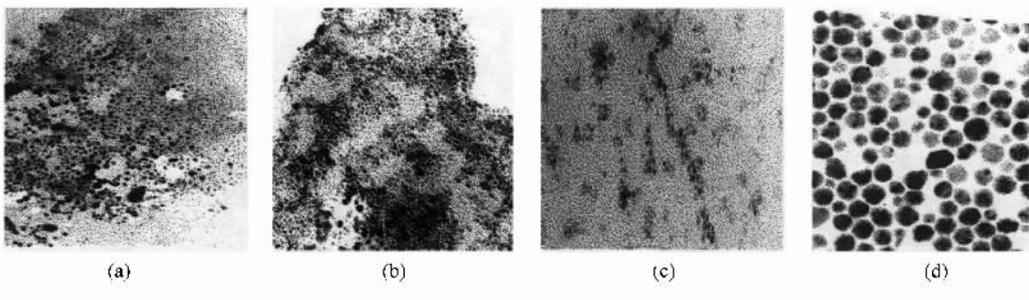


图 2 纳米银的透射电镜照片(明场) (a) $R = 7$ (b) $R = 10$ (c) $R = 15$ (d) $R = 20$

的单峰, 而由甲苯体系给出的纳米银粒子的吸收峰峰形较宽, 而且峰顶平坦. 说明环己烷体系所制备的纳米银粒子粒径分布较窄, 而且团聚现象不明显. 而甲苯体系合成出的纳米银发生较严重的团聚. 反映出甲苯体系中反相胶束的界面刚性较小, 胶束间离子交换速度较快, 并且胶束不稳定, 银的沉淀速率较大. 所以, 在以下实验中, 均选用环己烷为油相.

使用不同浓度的 $AgNO_3$ 溶液, 可以得到不同状况的纳米银粒子. 图 2 是以环己烷为油相 $[Ag^+] = 0.05 \text{ mol/L}$, 在不同 R 比条件下合成的纳米银粒子的透射电镜照片. 由图可见, 所制备的银粒子均为纳米尺寸, 近球形, 且粒子不是均一结构. 根据照片统计分析得出粒子的粒径分布见图 3, 平均粒径和标准方差见表 1. 由纳米银粒子的平均粒径及其标准偏差可知, 在 $[Ag^+] = 0.05 \text{ mol/L}$ 条件下制备的粒子, 其粒径随水核比 R 值的增大而单调增大, 而 $[Ag^+] = 0.1 \text{ mol/L}$ 条件下制备的粒子, 其粒径的离散性较大, 且平均粒径不再随水核比 R 值的增大而单调增大. 可见对于采用离子型表面活性剂的微乳液体系, 由于反应物离子浓度可以影响微乳液的稳定性, 从而对控制纳米粒子的粒径分布及分散状态有较大影响. 在以下实验中, 所用 $AgNO_3$ 的浓度均为 0.05 mol/L .

表 1 由微乳液法制备的纳米银的平均粒径和标准方差

R	7	10	15	20				
$[Ag^+]/\text{mol/L}$	0.05	0.1	0.05	0.1	0.05	0.1	0.05	0.1
$D_{\text{mean}}/\text{nm}$	5.0	5.9	7.9	15.2	10.7	14.6	13.9	13.7
S_d/nm	3.1	4.3	3.7	5.8	3.5	5.1	4.3	6.0

注: R 为水/SDS 的摩尔比; $D_{\text{mean}} = \sum D_i n_i / \sum n_i$,

$$S_d = \sqrt{\frac{\sum (D_i - D_{\text{mean}})^2}{n - 1}}$$

从图 2 中, 对较大的粒子能够观察到多晶结构, 还能观察到有孪晶存在, 尤其是对 $R = 20$ 的银粒

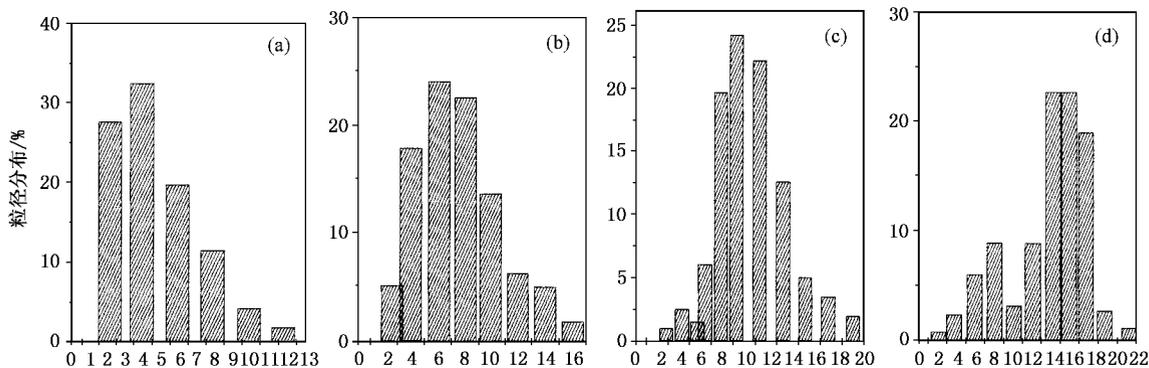


图3 纳米银的粒径分布((a) $R=7$ (b) $R=10$ (c) $R=15$ (d) $R=20$)[Ag^+]=0.05mol/L)

子,可明显观察到银粒子为多晶,具有明暗相间的孪晶结构.孪晶的形成对结晶条件十分敏感,通常过饱和度和度越高,产生孪晶的概率就越大,在晶核形成阶段,孪晶形成的可能性最大^[9].微乳液反应初期,由于胶束间的离子交换作用发生还原反应生成银原子,在水核中会形成多个晶核,其中有部分一开始形成的晶核即为孪晶核,并随着银原子的沉积,形成孪晶,而大部分水核中有多个晶核同时生长,再聚集为二级多晶粒子.

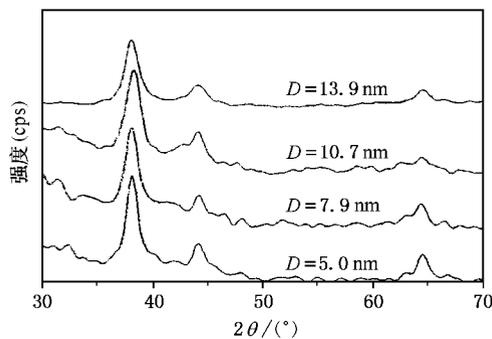


图4 纳米银的 X 射线衍射图

根据纳米银粒子的广角 X 射线衍射谱(WAXD, 图4)利用 Bragg 公式($2d\sin\theta = n\lambda$)和 Scherrer 方程($\beta = K\lambda(L_{hkl}\cos\theta)^{-1}$)计算出纳米银粒子晶粒的晶面间距 d 和在各晶面方向上的平均尺寸,列于表2.结果表明,本实验合成出的纳米银存在不同程度的点阵畸变,晶面间距 d 增大,这是由纳米粒子具有较大的比表面积、表面能和表面张力所致^[10];而除了 $R=7$ 的粒子的 $D_{(111)}$ 和 $D_{(220)}$ 略大于 TEM 给出的粒径,其他条件的粒子的晶粒尺寸都小于粒子粒径,进一步证明粒子是多晶结构的纳米粒子.水核比 R 的改变似乎对晶粒尺寸 D 没有确定的影响,这意味着在微乳液的水核中生成银粒子的过程中,不仅晶粒成核长大过程受到水核的影响,而且主要是其聚集受到空间限制,最终获得纳米多晶银粒子.

3.2 粒子粒径对纳米银粒子/氯仿体系荧光现象的影响

图5为纳米银/氯仿体系的发射谱,激发波长为220nm.氯仿在测量波长范围内不出现发射峰,而不同粒径的纳米银分散到氯仿中后,体系发射荧光,表

表2 纳米银粒子晶粒的晶面间距 d 和在各晶面方向上的平均尺寸

R	7		10		15		20	
	d/nm							
(111)	0.2363	6.30	0.2367	5.26	0.2361	4.69	0.2363	5.98
(200)	0.2052	2.65	0.2052	4.17	0.2055	2.49	0.2054	4.94
(220)	0.1445	7.40	0.1447	5.23	/	/	0.1444	6.11

注:Hanawalt 无机物检索手册中银的晶格参数为: $d_{(111)} = 0.2359nm$, $d_{(200)} = 0.2044nm$, $d_{(220)} = 0.1445nm$.

明荧光来源于纳米银粒子. 纳米银的粒径不同, 其对应体系的的荧光光谱不同. 粒径为 5.0nm 的纳米银体系出现 3 个宽峰, 分别在 350—420nm, 420—500nm, 520—600nm 之间, 其中前两个宽峰强度相近, 第三个发射峰强度稍低. 粒径为 7.9nm 的纳米银体系, 在和前一体系相应的位置也出现 3 个发射峰, 但第一个发射峰的强度大于第二个峰的强度. 粒径为 10.7nm 的纳米银体系则无荧光发射(图中未标出), 而粒径为 13.9nm 的纳米银体系, 其谱图类似于 7.9nm 体系. 随纳米银粒子的粒径的增大, 荧光强度增大.

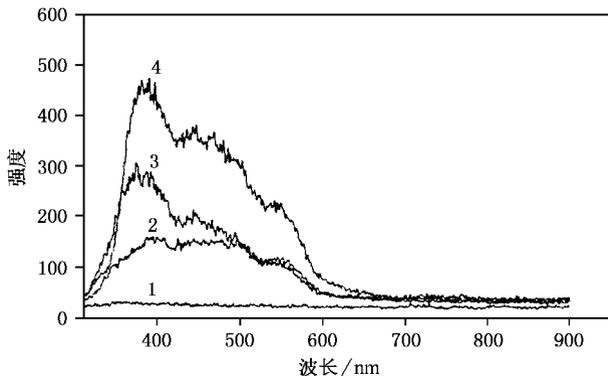


图 5 纳米银粒子/氯仿体系的发射谱

曲线 1 为氯仿, 曲线 2 为 $D=5.0\text{nm}$, 曲线 3 为 $D=7.9\text{nm}$, 曲线 4 为 $D=13.9\text{nm}$

由图 1 纳米银粒子的紫外—可见光谱图可知, 体系在 400nm 附近有一源于自由电子气集体激发产生的表面等离子体共振吸收峰^[6]. 由于荧光测量使用远离该吸收峰的波长(220nm)激发, 因此观察到的荧光不是由粒子表面等离子体辐射弛豫所产生, 而是由电子-空穴带间复合所致^[7]. 220nm 的激发光使纳米银粒子 d 或 sp 能带上的电子跃迁产生空穴, 费米能级上的电子和该空穴的辐射复合发射荧光. 从谱图上看, 主要存在 3 种形式的带间复合, 分别对应于谱图的 3 个发射峰. 而且, 粒子粒径越大, 电子-空穴复合概率越高, 则体系的荧光发射强度越大.

纳米贵金属粒子的荧光现象和粒子的粒径密切相关. 粒子粒径较小(如 $< 5\text{nm}$), 入射光可以和粒子的表面等离子体发生有效耦合而发射较强的荧光. 而尺寸较大的粒子, 其表面结构发生变化, 使上述耦合效率降低而不发射荧光^[7]. 据报道, Ag_2 , Ag_3 团簇分别在 478, 463, 453nm 以及 369, 373, 420, 608, 618, 625, 703nm 处有荧光发射^[6]. 随粒子粒径增大, 荧光发射峰红移, 如 Ag_n ($n > 4$) 发射峰出现在 791,

958nm^[5]. 由于本体系的发射峰位和 Ag_2 , Ag_3 的相近, 表明体系的有效荧光活体应为 Ag_2 和 Ag_3 团簇, 它们是在紫外光作用下由纳米银和氯仿相互作用而在粒子表面产生的, 其上的电子-空穴辐射复合而发射荧光.

前期的研究工作表明纳米银粒子和氯仿间存在较强的作用^[3]. 在 220nm 的紫外激发光辐照下, 纳米银粒子表面生成 Ag_2 , Ag_3 团簇的机制可能是氯仿体系在紫外光作用下产生自由基, 纳米银从该自由基中获得电子^[11], 然后和氯仿发生氧化-还原作用而产生纳米银团簇. 使用 400nm 的激发波长, 纳米银/氯仿体系均没有荧光发射, 证明纳米银团簇的产生是由紫外光所引起的. 同时, 氯仿与纳米银间的相互作用也很重要. 在相同的激发条件下, 纳米银粒子/甲苯体系则无荧光发射. 氯仿是通过氯原子和纳米银发生作用, 而甲苯可能是通过苯环上的 π 键和纳米银发生作用, 该作用形式可能导致荧光猝灭.

不同粒径纳米银的荧光谱图形状不同(图 5), 反映出处于激发态的纳米银粒子非辐射弛豫所造成的粒子能量损失不同, 而能量损失的机制取决于粒子的表面环境^[7]. 由前述可知, 本实验方法制得的纳米银粒子具备多晶结构, 其表面必然存在各种晶棱、晶面及缺陷等, 表现为一系列不同“活度”的活性中心. 其中的一些与表面改性剂十二烷基硫醇发生作用, 使得粒子表面有一系列局域态存在, 而且这些局域态的数目及其活性随粒子粒径不同而不同, 从而影响了粒子的荧光谱图. 图 6 为不同粒径的纳米银粒子的电子自旋共振谱(ESR). 可以看到, 只有粒径为 10.7nm 的粒子的谱图没有出现精细结构, 表明该粒子具有不同于其他粒子的表面活性中心, 而这些

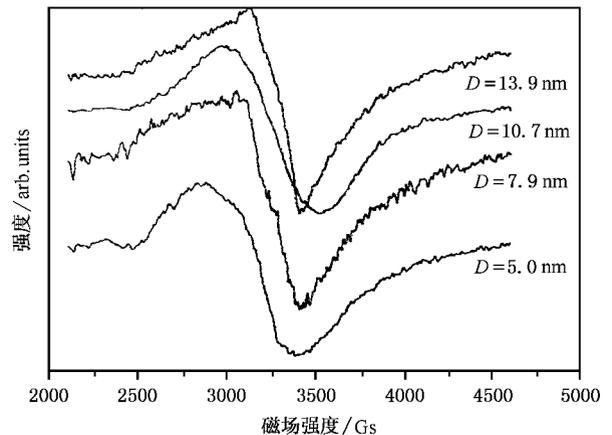


图 6 不同粒径的纳米银粒子的电子自旋共振谱

表面活性中心有利于激发态的纳米银粒子发生非辐射弛豫,因此粒子分散到氯仿中后不发射荧光,而和粒径为 5.0nm 的粒子相比较,粒径 7.9 和 13.9nm 的粒子的谱图呈现出更多的精细结构,表明后者具有更多种不同形态的顺磁活性中心,因此粒子分散到氯仿中后,可以产生更多荧光活体,从而使得它们的荧光谱图不同于前者。

上述结论可由纳米银/聚苯乙烯(PS)体系的荧

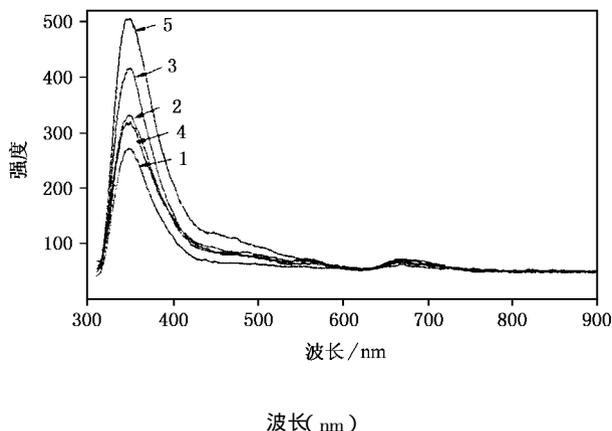


图7 纳米银/PS体系的荧光发射谱($\lambda = 220\text{nm}$)

1. $D = 5.0\text{nm}$ 2. $D = 7.9\text{nm}$ 3. $D = 10.7\text{nm}$ 4. $D = 13.9\text{nm}$ 5. PS

光发射谱(图7)得到证实.采用溶液共混(氯仿为溶剂)和静态成膜的方法,将粒子分散到PS中,观察材料的荧光发射情况.可以看到,图5中纳米银粒子的发射峰消失,证实类似于纳米银粒子/甲苯体系,PS

苯环上的 π 键可以导致粒子发生荧光猝灭.而纳米银的加入,使得PS在350nm处的源于受激 π 电子辐射弛豫产生的发射峰的强度降低,也证实了 π 电子和纳米银粒子间发生了作用.其中10.7nm的粒子使该发射峰强度降低最少,5.0nm的粒子降低最多,而13.9,7.9nm的粒子降低的程度接近,表明不同大小的粒子和PS苯环上 π 电子的作用形式不同,从而证实了上述关于不同粒径的粒子具有不同表面活性中心,这些活性中心和介质的作用不同而产生不同的荧光现象的结论.关于纳米银粒子/聚合物体系的荧光现象,将另文详细报道.

4 结 论

1. 采用环己烷为油相的微乳液体系,可以制备出不同粒径和粒径分布、无团聚的纳米银粒子,并可通过改变水和表面活性剂的摩尔比 R 而调整粒子尺寸.

2. 所制备的纳米银粒子为近球形的多晶粒子,其中尚存在孪晶结构.纳米银的结晶结构存在不同程度的点阵畸变,晶面间距 d 增大.

3. 纳米银/氯仿体系可呈现三个荧光发射峰.体系的有效荧光活体为纳米银粒子表面所产生的 Ag_2 , Ag_3 团簇.不同粒径的纳米银粒子表面活性中心的活性以及数目不同,从而导致其荧光光谱的差异.

[1] Godovsky D Y 1995 *Advances in Polymer Science* **119** 79
 [2] Tanahashi I, Manabe Y, Tohda T, Sasaki S and Nakamura A 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 1244
 [3] Zeng R, Rong M Z, Zhang M Q, Liang H C and Zeng H M 2000 *Chinese Journal of Material Research*, **14** 475 (in Chinese) [曾戎、容敏智、章明秋、梁海春、曾汉民 2000 材料研究学报 **14** 475]
 [4] Fedrigo S, Harbich W and Buttet J 1993 *Physical Review* **B47** 10706
 [5] Rabin I, Schulze W and Ertl G 1999 *Chemical Physics Letters* **312** 394.
 [6] Rabin I, Schulze W, Ertl G, Felix C, Sieber C, Harbich W and Buttet J 2000 *Chemical Physics Letters* **320** 59
 [7] Wilcoxon J P, Martin J E, Parsapour F, Wiedenman B and Kelly D

F 1998 *J. Chem. Phys.* **108** 9137

[8] Cui Z G and Yin F S 1999 *Technology and Application of microemulsification* (China Light Industry Press, Beijing) p377 (in Chinese) [崔正刚、殷福珊 1999 微乳化技术及应用(中国轻工业出版社,北京) p377]
 [9] Zhang K C, Zhang L H 1981 *Crystal growth* (Science Press, Beijing, p662 (in Chinese) [张克从、张乐 1981 晶体生长(科学出版社,北京) p662]
 [10] Platonova O A, Bronstein L M, Solodovnikov S P, Yonovskaya I M, Obolonkova E S, Valetsky P M, Wenz E and Antonietti M 1997 *Colloid Polym. Sci.* **275** 426
 [11] Arnim Henglein 1989 *Chemical Reviews* **89** 1861

Studies on silver nanoparticles synthesized by microemulsion and their fluorescence^{*}

Liang Hai-Chun Rong Min-Zhi Zhang Ming-Qiu Zeng Han-Min

(*Key Laboratory for Polymeric Composite and Functional Materials of Ministry of Education, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China*)

(Received 25 May 2001; revised manuscript received 17 July 2001)

ABSTRACT

Silver nanoparticles with different diameters were synthesized by microemulsion method, in which the effect of toluene or cyclohexane as an oil phase on the particle size and its distribution was detected. Silver nanoparticles were near-spherical, both multicrystals and twins were observed. Lattice deformations existed in different degrees because the interplanar space d was increased. The fluorescence spectra for different size silver nanoparticles dispersed in organic solvents were measured. There are three emission peaks for silver nanoparticles/chloroform systems, while no fluorescence emission was found when silver nanoparticles dispersed in toluene. The fluorescence intensity varies with particle size of the silver nanoparticles, which originates from Ag_2 , Ag_3 clusters on the silver particle surface produced by the interaction between silver and chloroform under UV radiation. The reactivity and the number of surface reactive centers vary with silver particle size, resulting in the different fluorescence phenomena.

Keywords : microemulsion, silver nanoparticles, structure of nano-crystalline, fluorescence

PACC : 3350, 6146

^{*} Project supported by the Key Project of the National Science Foundation of China (Grant No. 50133020), the Key Programs of the Ministry of Education of China (Grant No. 99198), the Foundation for the Excellent Youth Scholars of the Ministry of Education of China, and the Team Project of the Natural Science Foundation of Guangdong are gratefully acknowledged.