

• 研究简报 •

以 SDS-PEG 团簇为软模板在温和条件下合成金纳米环

王纯荣 方云* 冯杰文

(江南大学化学与材料工程学院 无锡 214122)

摘要 介绍一种由十二烷基硫酸钠(SDS)与聚乙二醇(PEG 20000)组成的团簇为软模板,在室温、常压、无硬模板及无外加还原剂条件下自还原 HAuCl_4 合成金纳米环的新方法. TEM 显示合成的金纳米环的直径为 (500 ± 50) nm; UV-vis 光谱显示在 800 nm 以上区域有强吸收带,证明有大的各向异性的纳米结构生成. 电子衍射(ED)显示合成的金纳米环为金单晶结构; XRD 显示金纳米环的(200)与(111)衍射峰的强度比($I_{(200)}/I_{(111)}$)为 0.11,比反应初始阶段的 0.31 降低 0.2 左右,表明金纳米结构主要为(111)晶面取向. TEM 和 SEM 跟踪显示,金纳米环的生长经历了从金纳米球到纳米片再到纳米环的变化过程,控制反应时间可以得到预期的金纳米结构.

关键词 金纳米环;软模板;团簇;十二烷基硫酸钠;聚乙二醇

Synthesis of Au Nanorings Using SDS-PEG Cluster as the Soft Template under Mild Conditions

WANG, Chun-Rong FANG, Yun* FENG, Jie-Wen

(School of Chemical and Material Engineering, Southern Yangtze University, Wuxi 214122)

Abstract A novel method to prepare Au nanorings by self-reduction of HAuCl_4 in the soft template composed of sodium dodecyl sulfate (SDS)-PEG 20000 cluster at ambient temperature and atmosphere was reported, in which no hard template and extra reducer was needed. TEM image displays that the diameter of Au nanorings is (500 ± 50) nm. UV-vis spectrum reveals that there is relatively stronger absorption band beyond 800 nm, which is attributed to big and anisotropic nanostructures. Electron diffraction (ED) pattern shows that the synthesized nanoring is monocrystal Au. XRD pattern of the Au nanorings indicates that the ratio of the intensity between the (200) and (111) diffraction peaks [$I_{(200)}/I_{(111)}$] is 0.11. The fact that [$I_{(200)}/I_{(111)}$] decreases 0.2 from the original 0.31 suggests that Au nanorings grow preferentially along (111) lattice planes. The process of Au nanoparticles growing from nanospheres through nanoplates and eventually to nanorings is tracked by both TEM and SEM, which indicates that if the reduction period is controlled the preferred Au nanostructures could be obtained.

Keywords Au nanoring; soft template; cluster; sodium dodecyl sulfate; polyethylene glycol

二维纳米结构对材料的光学性质影响极大^[1~4],因此寻找简单有效的合成方法调控纳米结构的尺度和形貌一直是人们的兴趣之所在. 金纳米粒子的物理和化学性质与其形貌密切相关,并在催化、光电子装置和生物医学等方面有相当重要的应用^[5,6]. 近年来人们不断尝

试使用各种方法合成不同形貌的金纳米结构,如球^[7]、棒^[8]、线^[9]、圆盘^[10]、多足^[11]、立方体^[12]等. 然而合成金纳米片^[13~15]特别是金纳米环^[16~18]的报道仍然不多见. 此外,目前合成金纳米环的方法一般采用银纳米结构作为牺牲硬模板,通过置换反应形成直径 20~200 nm 的

* E-mail: yunfang@126.com

Received October 8, 2006; revised January 9, 2007; accepted February 26, 2007.

国家自然科学基金(No. 20371021)资助项目.

金环^[16~18], 但方法复杂, 易被污染. 本文开发一种简单的自还原^[19]直接制备法, 无需金属硬模板和任何外加还原剂, 只需要十二烷基硫酸钠(SDS)与聚乙二醇(PEG)组成的团簇作为软模板并利用聚乙二醇的自还原作用, 控制反应时间就能合成出金纳米环.

1 实验方法

1.1 试剂和仪器

氯金酸($\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 分析纯)和 PEG 20000(色谱纯)为中国医药(集团)上海化学试剂公司产品, SDS ($w = 99\%$)为 Acros Organics 公司产品. 所有试剂均不经提纯直接使用. 水为去离子水. 制备的金纳米粒子用 TEM (Hitachi H-600 型, 工作电压 100 kV)和 SEM (FEI Quanta-200 型, 工作电压 15 kV)观察形貌和粒径, 利用 XRD(日本理学 D/Max 2500 X-ray 衍射仪, $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 0.154 \text{ nm}$)分析结构晶型, 使用 UV-vis(北京普析通用 TU-1901 型双光束紫外可见分光光度计)观察金纳米粒子溶液的光学性质.

1.2 制备

将 1 mL 5 mmol/L 的 HAuCl_4 水溶液加入到约 20 mL 含 SDS 及 PEG 20000 的水溶液中, 将溶液调整至含 HAuCl_4 0.2 mmol/L, SDS 3 mmol/L 和 PEG 5 mmol/L. 室温、常压下强力搅拌 1 min, 然后在室温 (25 ± 1) °C 附近避光反应. 10 d 后将反应液底部金黄色沉淀离心, 水洗几次后复分散于水溶液中, 用于检测.

2 结果和讨论

图 1a 为金纳米环的 XRD 图, 显示金的尖锐的(111), (200), (220)和(311)特征散射峰, 证明该环系纯金晶体^[20]. 值得注意的是, 图 1a 中(200)与(111)的散射峰强度之比约为 0.11, 与标准文件(JCPDS)中的值 0.52 相比明显偏低, 说明纳米环形成的过程中主要为金的(111)晶面取向^[21,22]. 图 1b 采用 TEM 观测产物的尺度与形貌, TEM 显示金纳米环直径为(500 ± 50) nm; 小插图中的 ED 图清楚表明该纳米环为金单晶结构. 图 1c 为金纳米环水溶液的 UV-vis 光谱图, 由于溶液中有大尺寸的纳米结构生成时, 通常吸收峰会从 520 nm 附近红移至长波长范围^[15], 而图 1c 在 800 nm 以上近红外区域有强吸收平台, 证明溶液中有纳米环等大的不规则形状^[23].

采用 TEM 及 SEM 手段跟踪金纳米粒子的尺度及形貌随反应时间的演变情况(图 2), 以考察金纳米环的来源, 并提供其在 SDS-PEG 团簇状软模板中自组装的直接证据. 将 HAuCl_4 加入到含 SDS-PEG 的混合水溶液中,

经 PEG 自还原 1/4 d 后生成约 20 nm 球形的单晶金量子点(图 2a). 反应约 1 d 后有多边形的纳米片结构(100 nm)生成, 且溶液中观察到少量的六边形或截头三角形结构(图 2b). 3 d 后, 随反应进行小的多边形粒子数目减少, 生成的金量子阱以六边形或截头三角形结构(500 nm)为主(图 2c). 随着反应时间进一步延长至 6 d, 纳米片中央部分开始自溶出现小孔(图 2d), 事实上早在 3 d 时就可以观察到纳米片中央有极小的不甚明显的孔洞出现. 反应进行到 10 d, 纳米片中央孔径不断扩大并圆弧形, 同时六边形纳米片的外周角也开始变圆(图 2e). 表 1 列出

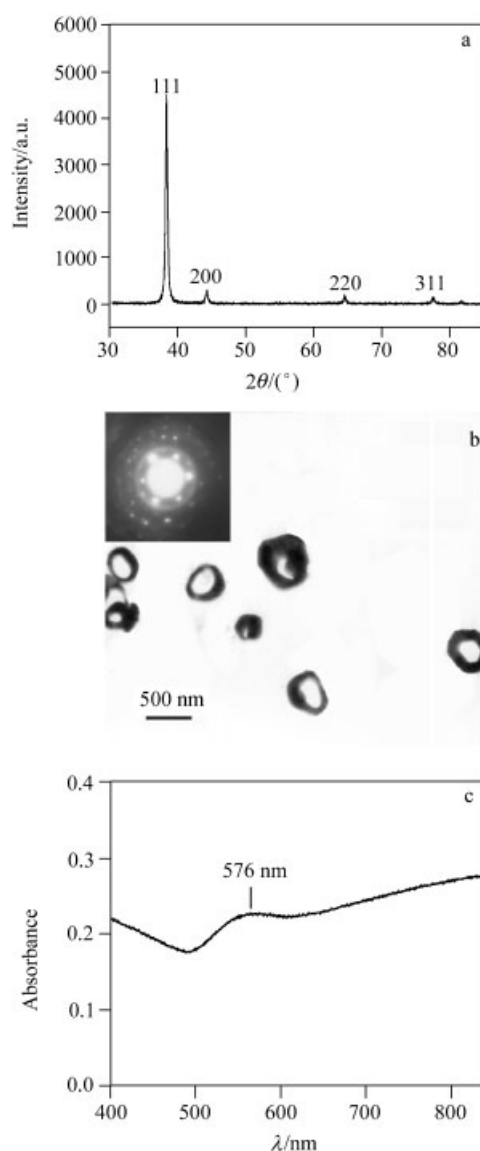


图 1 HAuCl_4 (0.2 mmol/L)-SDS (3 mmol/L)-PEG 20000 (5 mmol/L)体系中还原 10 d 后金纳米环的 XRD (a), TEM (b, 插图是 ED 图)和 UV-vis (c)图

Figure 1 XRD (a), TEM (b, inset is ED pattern) and UV-vis spectrum (c) of the Au nanorings from HAuCl_4 (0.2 mmol/L)-SDS (3 mmol/L)-PEG 20000 (5 mmol/L) system for 10 d reduction

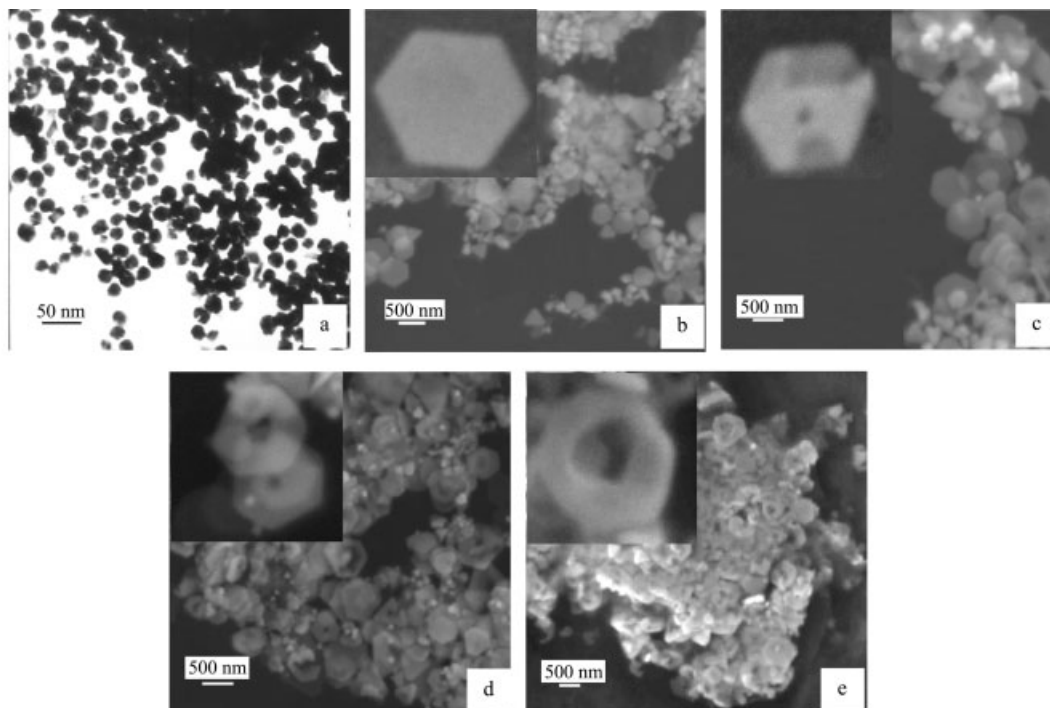


图2 HAuCl₄ (0.2 mmol/L)-SDS (3 mmol/L)-PEG 20000 (5 mmol/L)体系还原 1/4 d 后金纳米结构的 TEM (a)及还原 1 (b), 3 (c), 6 (d) and 10 d (e)后金纳米结构的 SEM 照片

Figure 2 TEM image for 1/4 d reduction (a) and SEM images for 1 (b), 3 (c), 6 (d) and 10 d (e) reduction of Au nanostructures from HAuCl₄ (0.2 mmol/L)-SDS (3 mmol/L)-PEG 20000 (5 mmol/L) system

不同反应时间金纳米结构的 XRD 图中 $[I_{(200)}/I_{(111)}]$ 随着金纳米结构的变化, $[I_{(200)}/I_{(111)}]$ 值由初期的 0.31 降低到 0.11 附近, 说明在形成片状结构的过程中金纳米结构的表面上(111)晶面逐渐占据主导地位, 而片状转化为环状结构的过程中(111)晶面并不继续增加. 前期研究表明 SDS 与 PEG 之间有很强烈的相互作用^[24-26], 当 SDS 的浓度达到第一临界浓度后便可以以束缚胶束形式与 PEG 形成链-球状团簇. 在本实验中, SDS 束缚胶束可以作为原级金纳米粒子生成的微反应器, 使生成的金纳米粒子尺度维持在 10 nm 量级, 并通过 SDS 对金纳米粒子的各个晶面选择性吸附使纳米粒子主要为(111)晶面取向^[22,27]. PEG 链则将分散的原级金纳米粒子间的距离拉近使自组装成大尺寸的六边形片状等次级纳米结构^[28]. 至于六边形纳米片中央出现小孔并逐渐扩大成环, 应该系由片中较薄部位自溶造成. 事实上, 文献中也曾有报导使用聚合物(PEO-b-PMAA)和 SDS 的混合体系制备碳酸钙纳米圆盘, 经老化处理后生成中空纳米盘^[29]. 金纳

米环的内外围均趋于圆弧化则应该是新生界面在界面张力的作用下自发收缩的结果.

3 结论

采用 SDS-PEG 团簇状软模板在室温、常压、无硬模板及无外加还原剂的条件下自还原合成出一维尺寸为 (500 ± 50) nm 的单晶金纳米环. 金纳米环的生长经过了从金纳米球到纳米片再到纳米环的变化过程, 形成片状结构的过程中金纳米结构的表面上(111)晶面逐渐占据主导地位, 而片状转化为环状结构的过程中(111)晶面并不继续增加, 控制反应时间可以得到预期的金纳米结构. 在 SDS-PEG 体系中合成金纳米片和环结构为合成无机纳米片或环结构提供了一种简洁、可控的新途径.

References

- Hao, E.; Bailey, R. C.; Schatz, G. C.; Hupp, J. T.; Li, S. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 327.
- Jin, R. C.; Cao, Y. W.; Mirkin, C. A.; Kelly, K. L.; Schatz, G. C.; Zheng, J. G. *Science* **2001**, *294*, 1901.
- Sosa, I. O.; Noguez, C.; Barrera, R. G. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 6269.
- Yu, Y.-Y.; Chang, S.-S.; Lee, C.-L.; Wang, C. R. C. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 6661.
- Daniel, M.-C.; Astruc, D. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 293.

表1 XRD 图中不同反应时间金纳米结构的 $I_{(200)}/I_{(111)}$ ^a

Table 1 $[I_{(200)}/I_{(111)}]$ in the XRD of Au nanostructures obtained after different time

样品反应时间/d	1/4	1	3	10
$I_{(200)}/I_{(111)}$	0.31	0.20	0.10	0.11

^a In HAuCl₄ (0.2 mmol/L)-SDS (3 mmol/L)-PEG 20000 (5 mmol/L) system.

- 6 Cui, Y.; Wei, Q.-Q.; Park, H.-K.; Lieber, C. M. *Science* **2001**, 293, 1289.
- 7 Jana, N. R.; Gearheart, L.; Murphy, C. J. *Adv. Mater.* **2001**, 13, 1389.
- 8 Nikoobakht, B.; El-Sayed, M. A. *Chem. Mater.* **2003**, 15, 1957.
- 9 Pei, L. H.; Mori, K.; Adachi, M. *Langmuir* **2004**, 20, 7837.
- 10 Simakin, A. V.; Voronov, V. V.; Shafeev, G. A.; Brayner, R.; Bozon-Verduraz, F. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 348, 182.
- 11 Kuo, C.-H.; Huang, M. H. *Langmuir* **2005**, 21, 2012.
- 12 Huang, C.-J.; Wang, Y.-H.; Chiu, P.-H.; Shih, M.-C.; Meen, T.-H. *Mater. Lett.* **2006**, 60, 1896.
- 13 Guo, Z.-R.; Zhang, Y.; DuanMu, Y.; Xu, L.-N.; Xie, S.-L.; Gu, N. *Colloids Surf. A: Phys. Eng. Asp.* **2006**, 278, 33.
- 14 Li, C. C.; Cai, W. P.; Cao, B. Q.; Sun, F. Q.; Li, Y.; Kan, C. X.; Zhang, L. D. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, 16, 83.
- 15 Wang, L.-Y.; Chen, X.; Zhan, J.; Chai, Y.-C.; Yang, C.-J.; Xu, L.-M.; Zhuang, W.-C.; Jing, B. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 3189.
- 16 Sun, Y.-G.; Xia, Y.-N. *Adv. Mater.* **2003**, 15, 695.
- 17 Jiang, L.-P.; Xu, S.; Zhu, J.-M.; Zhang, J.-R.; Zhu, J.-J.; Chen, H.-Y. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 5877.
- 18 Metraux, G. S.; Cao, Y. C.; Jin, R.; Mirkin, C. A. *Nano Lett.* **2003**, 3, 519.
- 19 Longenberger, L.; Mills, G. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 475.
- 20 Maye, M. M.; Zheng, W.; Leibowitz, F. L.; Ly, N. K.; Zhong, C.-J. *J. Langmuir* **2000**, 16, 490.
- 21 Sun, X.-P.; Dong, S.-J.; Wang, E. *Langmuir* **2005**, 21, 4710.
- 22 Kuo, C.-H.; Huang, M. H. *Langmuir* **2005**, 21, 2012.
- 23 Ah, C. S.; Yun, Y. J.; Park, H. J.; Kim, W.-J.; Ha, D. H.; Yun, W. S. *Chem. Mater.* **2005**, 17, 5558.
- 24 Jiang, W.-H.; Han, S.-J. *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, 229, 1.
- 25 Fang, Y.; Cai, K.; Zong, L.-Y.; Liu, X.-F.; He, M.-S. *Chem. J. Chin. Univ.* **2004**, 25, 888 (in Chinese).
(方云, 蔡琨, 宗李燕, 刘雪锋, 何沫沙, 高等学校化学学报, **2004**, 25, 888.)
- 26 Fang, Y.; Huang, S.-Y.; Chen, F.-B.; Fu, S.-S.; He, M.-S.; Ren, G.-Q. *Acta Chim. Sinica* **2006**, 64, 1587 (in Chinese).
(方云, 黄盛友, 陈方博, 付珊珊, 何沫沙, 任国强, 化学学报, **2006**, 64, 1587.)
- 27 Kuo, C.-H.; Chiang, T.-F.; Chen, L.-J.; Huang, M. H. *Langmuir* **2004**, 20, 7820.
- 28 Biggs, S.; Mulvaney, P.; Zukoski, C. F.; Grieser, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9150.
- 29 Qi, L.-M.; Li, J.; Ma, J.-M. *Adv. Mater.* **2002**, 14, 300.

(A0610081 ZHAO, C. H.; LING, J.)