

反胶束对纳米氯化银反应性能的微环境限定*

张志颖 王传义 刘春艳 唐芳琼

(中国科学院感光化学研究所, 北京 100101)

陈习意 岳 军

(中国科技大学, 合肥 230026)

摘要 研究了反胶束中直径为 10 ~ 17 nm 的 AgCl 微粒与亚甲基蓝之间的作用, 比较了阴离子型和非离子型表面活性剂组成的反胶束微环境的影响, 讨论了亚甲基蓝在粒子上的吸附, 二聚体形成和纳米 AgCl 粒子对亚甲基蓝荧光淬灭机制。

关键词: 反胶束, 亚甲基蓝, 氯化银

纳米粒子化学和物理在近二十年得到迅速发展, 这推动了照相化学的发展^[1,2], 在照相化学中, 粒子大小是决定解象力的重要因素, 纳米卤化银制成的照相材料具有极高的解像力, 在高空摄影和全息照相等许多领域, 这一性能不断得到应用. 常规卤化银成像过程虽然是在宏观量级的微晶上进行的, 但潜影形成及银核催化显影等过程都属于纳米级反应^[3-5], 卤化银微晶上的敏化中心和异质结等也都属于团簇和纳米级范畴. 因此, 在纳米级上研究卤化银成像机理具有重要意义.

表面活性剂组成的反胶束水团可以有效地限定粒子的大小和微环境, 为反应提供一个纳米级的反应空间. 本文在阴离子和非离子表面活性剂构成的反胶束中研究了 AgCl 纳米粒子与亚甲基蓝 (MB) 的相互作用.

1 试剂与仪器

使用的阴离子型表面活性剂 AOT 和非离子型表面活性剂 Tx-45 为 Aldrich 公司产品, 其他化学试剂为北京化工厂产品, 均为分析纯试剂, 实验中使用二次蒸馏水.

利用 8451A DIODE ARRAY 紫外可见光谱仪测定紫外可见光谱, Perkin-Elmer LS-05 型荧光光谱仪测定体系的荧光光谱, 利用 H-9000NAR 型高分辨率透射电子显微镜观测粒子大小和形态.

2 实验方法

1998-03-04 收到初稿, 1998-04-27 收到修改稿. 联系人: 刘春艳. * 国家自然科学基金资助项目, 中国科学院感光化学研究所光化学开放实验室资助项目

配制 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ AOT 的异辛烷和 Tx-45 的环己烷表面活性剂溶液, 将蒸馏水与上述溶液按体积比 1:27.78, 1:55.56 混合, 制得 $\omega=10, \omega=5$ 的含水团的反胶束分散体系 (ω 为水和表面活性剂的摩尔比值, 即 $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{表面活性剂}]$). 配制 $0.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 AgNO_3 和 $0.275 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KCl 水溶液, 按上述比例与表面活性剂溶液混合, 超声分散 30 min 得到不同 ω 值的 AgNO_3 反胶束溶液及 KCl 反胶束溶液. 将制得的 AgNO_3 、 KCl 反胶束溶液等体积混合, 超声振荡 5 min, 得到不同 ω 值, Cl^- 离子过量 10% 的 AgCl 反胶束溶液. 用相应的含水团的反胶束溶液稀释至不同浓度.

经透射电镜测得 AgCl 纳米粒子为类球形, 直径 (d/nm) 大约为:

AOT	$\omega=10$	$d=11.2 \text{ nm}$
Tx-45	$\omega=10$	$d=17.0 \text{ nm}$
Tx-45	$\omega=5$	$d=14.2 \text{ nm}$

取不同浓度的 AgCl 反胶束溶液 2.0 mL, 加入 $1 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的亚甲基蓝水溶液 $20 \mu\text{L}$ (ω 值为 12.8), 在 2.0 mL 相应的含水团的反胶束溶液中加入 $20 \mu\text{L}$ 蒸馏水为参比, 测吸收光谱及荧光光谱.

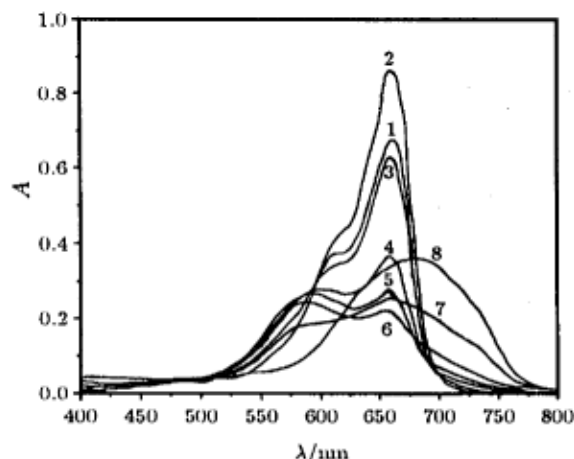


图 1 AOT 反胶束中 AgCl 浓度变化对亚甲基蓝吸收光谱的影响

Fig.1 The absorption spectra of MB in AOT reversed micelles in the presence of AgCl nanoparticles

$$c_{\text{MB}} = 1 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

1) in water, 2) in reversed micelles

$$c_{\text{AgCl}} / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}: 3) 2.17 \times 10^{-4},$$

$$4) 4.34 \times 10^{-4}, 5) 6.51 \times 10^{-4},$$

$$6) 8.69 \times 10^{-4}, 7) 1.30 \times 10^{-3}, 8) 1.74 \times 10^{-3}$$

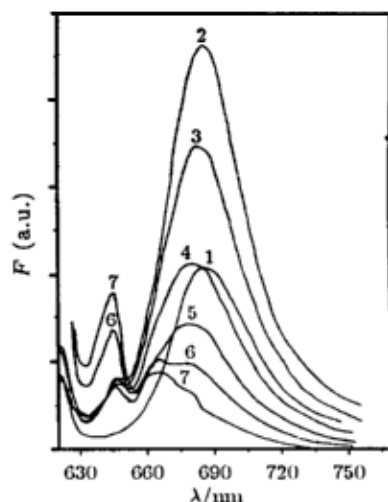


图 2 AOT 反胶束中 AgCl 浓度变化对亚甲基蓝的荧光猝灭

Fig.2 The fluorescence quenching of MB in AOT reversed micelles by AgCl nanoparticles

$$c_{\text{MB}} = 1 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad \lambda_{\text{ex}} = 610 \text{ nm}$$

1) in water, 2) in reversed micelles

$$c_{\text{AgCl}} / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}: 3) 2.17 \times 10^{-4},$$

$$4) 4.34 \times 10^{-4}, 5) 6.51 \times 10^{-4},$$

$$6) 8.69 \times 10^{-4}, 7) 1.30 \times 10^{-3}$$

3 结果

如图 1 所示, 亚甲基蓝的 AOT 反胶束溶液在可见光谱范围内有两个吸收峰, 位于 658 nm 和 611 nm. 658 nm 峰为单分子吸收峰, 611 nm 的肩峰为二聚体峰, 两峰位差 47 nm. 相同浓度的亚甲基蓝水溶液的主吸收峰位于 662 nm, 比在 AOT 反胶束中红移 4 nm. 当体系中加入少量 AgCl 纳米粒子时, 658 nm 处主峰位没有明显的变化, 但吸收强度下降, 611 nm 处肩峰随着 AgCl 加入量的增大逐渐蓝移至 593 nm, 且吸收强度逐渐下降. 当 AgCl 粒子浓度达到 $1.3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (图 1 中曲线 7), 主吸收峰回升, 峰位明显红移, 在 695 nm 处出现新的较强的吸收峰. 继续增加 AgCl 粒子的浓度, 肩峰继续降低, 并在 600 ~ 750 nm 处形成一个很宽的峰 (图 1 中曲线 8).

图 2 为 AgCl 纳米粒子对亚甲基蓝的荧光猝灭. 由图 2 中曲线 1 和 2 可知, 亚甲基蓝的荧光峰由水溶液中的 690 nm 蓝移至 AOT 反胶束中的 686 nm. 随着 AgCl 粒子的加入荧光发射峰继续蓝移, 荧光强度逐渐降低 (图 2, 曲线 3-5). 在 AOT 反胶束中, 亚甲基蓝在 645 nm 处有一个弱的荧光峰, 峰位基本不随 AgCl 粒子的加入而改变, 其强度先随 AgCl 粒子的浓度增大而逐渐降低, 当 AgCl 粒子的浓度大于 $8.69 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 此荧光峰突然增强, 且随 AgCl 粒子浓度的增大继续增强.

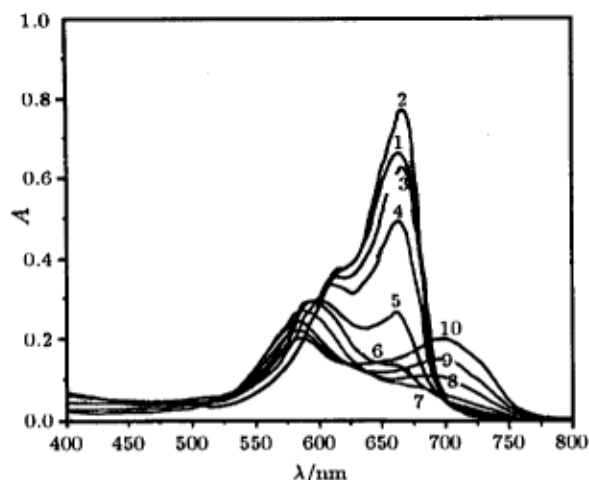


图 3 Tx-45 反胶束中 AgCl 浓度变化对亚甲基蓝吸收光谱的影响

Fig.3 The absorption spectra of MB in Tx-45 reversed micelles in the presence of AgCl nanoparticles

$$c_{\text{MB}} = 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

1) in water, 2) in reversed micelles ($\omega = 12.8$)

$c_{\text{AgCl}} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: 3) 1.09×10^{-4} , 4) 2.17×10^{-4} ,

5) 3.26×10^{-4} , 6) 4.34×10^{-4} , 7) 6.51×10^{-4} ,

8) 8.69×10^{-4} , 9) 1.30×10^{-3} , 10) 2.17×10^{-3}

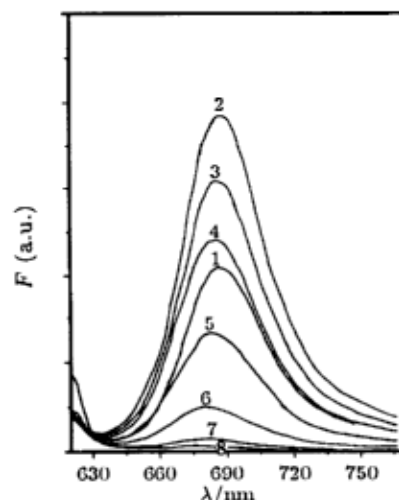


图 4 Tx-45 反胶束中 AgCl 浓度变化对亚甲基蓝荧光猝灭

Fig.4 The fluorescence quenching of MB in Tx-45 reversed micelles by AgCl nanoparticles

$$c_{\text{MB}} = 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \lambda_{\text{ex}} = 605 \text{ nm}$$

1) in water, 2) in reversed micelles ($\omega = 12.8$)

$c_{\text{AgCl}} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: 3) 1.09×10^{-4} , 4) 2.17×10^{-4} ,

5) 3.26×10^{-4} , 6) 4.34×10^{-4} , 7) 6.51×10^{-4} ,

8) 8.69×10^{-4}

与水溶液的光谱吸收相比, 亚甲基蓝在 Tx-45 反胶束中 ($\omega = 12.8$) 的峰位没有明显的移动, 但吸收增强. 单分子吸收峰均位于 662 nm 处, 二聚体峰在 611 nm 处. 当加入少量 AgCl 粒子后, 吸收峰位没有明显变化, 但峰强减弱. 随着 AgCl 浓度增大, 单分子峰和肩峰发生分离, 分别红移和蓝移至 692 nm 和 582 nm (图 3). 当 $\omega = 7.8$ 时, 实验结果与此类似.

在 Tx-45 反胶束体系中 AgCl 对亚甲基蓝的荧光猝灭与 AOT 反胶束体系中有一定的差别。由图 4 可见, 在 Tx-45 体系中亚甲基蓝只有一个荧光峰, 其峰强随 AgCl 浓度增大而逐渐降低, 峰位由 688 nm 逐渐蓝移至 680 nm。

4 讨论

亚甲基蓝溶液吸收峰的峰位受介质极性影响^[6]。AOT 和 Tx-45 结构的不同造成了由它们所形成的反胶束大小和性质的不同, 使 AgCl 纳米粒子所处水团极性也有一定的差别。由于 AOT 分子极性端是 $-\text{SO}_3^-$ 阴离子, 其组成的水团的极性比纯水相的大^[7,8]。在 AOT 反胶束中的亚甲基蓝阳离子受 AOT 阴离子的静电吸引作用, 可以部分地进入极性小于水相的 AOT 表面活性剂层^[7]。Tx-45 是电中性分子, 其极性端是 $-\text{OH}$ 。对亚甲基蓝分子没有静电吸引作用, 由 Tx-45 组成的反胶束水团极性应与纯水相相近。因此与亚甲基蓝水溶液的吸收相比, 亚甲基蓝在 AOT 反胶束中的吸收波长比在水相中蓝移 4 nm, 而在 Tx-45 反胶束体系中则没有明显的峰位移动(图 1 和图 3)。

由图 1 和图 3 可以看出, 在加入少量 AgCl 纳米粒子时, 亚甲基蓝的单分子吸收峰减弱, 但没有明显位移。当 AgCl 纳米粒子的浓度大于某一值时, 分别在 695 nm 和 692 nm (图 1 和 3 中曲线 7、8) 产生新的峰, 峰强随 AgCl 纳米粒子浓度增大而增强。亚甲基蓝二聚体的吸收峰逐渐蓝移是由于吸附态在 575 nm 处的吸收峰逐渐增强所造成的。

图 5 是不同浓度 AgCl、相同浓度亚甲基蓝的 Tx-45 反胶束溶液的吸收光谱与不含 AgCl 纳米粒子的相同浓度亚甲基蓝反胶束溶液吸收光谱的示差图。体系中含有 AgCl 粒子与没有 AgCl 粒子时亚甲基蓝吸收峰差值可以近似地认为是吸附态的亚甲基蓝的吸收峰。由图 5 可见, 随 AgCl 粒子浓度的增大, 游离态的亚甲基蓝逐渐减少, 而吸附态的亚甲基蓝逐渐增多。插图是位于 575 nm 处的示差峰强随亚甲基蓝浓度的平方变化曲线。显然, 位于 575 nm 的吸附态亚甲基蓝的吸收峰强与亚甲基蓝浓度的平方近似成正比关系, 表明被吸附的亚甲基蓝可以以二聚体的形式存在。这与 Liu^[9]的结果相近。

由图 5 可见, 在 Tx-45 反胶束溶液中吸附态的亚甲基蓝有两个吸收峰, 分别位于 575 nm 和 695 nm。575 nm 处的峰较强。在加入少量 AgCl 粒子时, 两种吸附态都较弱, 在吸收光谱上检测不出来。当 AgCl 溶液增大到一定值时, 在 575 nm 处可检测出二聚体的吸附态。当 AgCl 浓度再增大时, 部分吸附的二聚体解体, 以单分子态吸附, 此时可检测到 695 nm 峰。

亚甲基蓝在 AOT 和 Tx-45 反胶束溶液中荧光发射性质差异, 是由于这两种体系中水团性质的不同造成的。如上所述, 在 AOT 反胶束水团中水的极性比纯水大, 当没有 AgCl 粒子存在时, 亚甲基蓝部分地进入了极性较弱的 AOT 表面活性剂层, 故亚甲基蓝的荧光峰比水中的有一定的蓝移。在加入并逐渐增大 AgCl 纳米粒子浓度时, 亚甲基蓝进一步被挤入 AOT 表面活性剂层, 使亚甲基蓝的荧光峰也逐渐蓝移。Tx-45 反胶束水团中水的极性与纯水相近, 故该体系中亚甲基蓝的荧光峰与纯水相中相比没有明显的位移。

Stern-Volmer 曲线表明, 当 ω 值相同 ($\omega=12.8$) 时, 氯化银粒子对亚甲基蓝荧光猝灭在 Tx-45 中比在 AOT 组成的反胶束中更有效。在同一种表面活性剂组成的反胶束中, ω 值小 ($\omega=7.8$) 比 ω 值大 ($\omega=12.8$) 更有效。因为, 亚甲基蓝是阳离子型染料, 在 AOT 反胶束中由于静电作用使带正电荷的亚甲基蓝处于 AOT 反胶束水团的边缘。表面带负电荷的 AgCl 粒子由于 AOT 的排斥作用而处于水团的中心。AOT 负电荷对亚甲基蓝阳离子有竞争吸附作用, 妨碍了 AgCl 粒子对亚

甲基蓝的吸附。Tx-45 是非离子表面活性剂，与亚甲基蓝阳离子之间不存在上述静电作用影响，因此在 Tx-45 反胶束中 AgCl 粒子可以更好地吸附亚甲基蓝，使其吸收峰比在 AOT 反胶束体系中降低得快（图 1 和图 3），AgCl 也更有效地猝灭亚甲基蓝荧光。ω 值较小时，水团也较小，这有利于染料与微粒的接触。

随 AgCl 浓度的改变，亚甲基蓝在 AOT 反胶束中的荧光发射谱是复杂的（图 2）。645 nm 处的荧光峰，只在 AOT 反胶束溶液中存在，而在水中及 Tx-45 反胶束溶液中不存在。在 Tx-45 反胶束中亚甲基蓝的荧光在被猝灭过程中无新荧光峰出现（图 4），可知亚甲基蓝的吸附态二聚体没有荧光发射。因此图 2 中 645 nm 处的荧光峰可能是亚甲基蓝和 AOT 离子形成的缔合物的荧光发射峰，故随着 AgCl 粒子的加入其峰强逐渐减弱。因为 AgCl 粒子带有负电荷，通过静电引力与 AOT 争夺亚甲基蓝使缔合物减少。当 AgCl 粒子浓度较大时，因为反胶束水团体积很小，AgCl 粒子会把亚甲基蓝挤向 AOT 表面活性剂层，促进了 AOT-亚甲基蓝缔合物的生成，使得亚甲基蓝在 AOT 反胶束溶液中位于 645 nm 处的荧光峰又突然增强（图 2 曲线 6）。

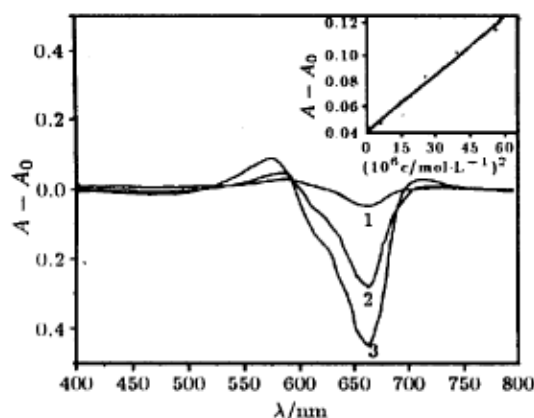


图 5 亚甲基蓝在含有 AgCl 粒子和不含 AgCl 粒子的 Tx-45 反胶束溶液的吸光示意图

Fig.5 The difference of the absorption spectra of MB in Tx-45 reversed micelles with AgCl and without AgCl
 $c_{A_{AgCl}}/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$: 1) 0.54×10^{-4} ,
 2) 1.63×10^{-4} , 3) 4.34×10^{-4}

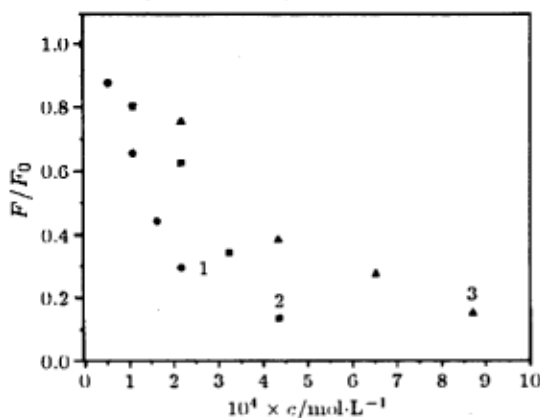


图 6 反胶束中 AgCl 对亚甲基蓝荧光的猝灭

Fig.6 The fluorescence quenching of MB by AgCl nanoparticles in reversed micelles
 1) in Tx-45 reversed micelles ($\omega=7.8$),
 2) in Tx-45 reversed micelles ($\omega=12.8$),
 3) in AOT reversed micelles ($\omega=12.8$)

亚甲基蓝荧光发射波长 (>630 nm) 远远大于 AgCl 粒子的吸收波长 (<300 nm)。它们之间的能量传递不可能发生。而亚甲基蓝激发单线态的电子最高占有能级 (-3.82 eV) 又低于 AgCl 粒子的导带能级 (3.37 eV)，电子不可能从亚甲基蓝的激发单线态转移给 AgCl 粒子的导带，因此，AgCl 粒子对亚甲基蓝荧光的猝灭只能是发光体的减少造成的。即亚甲基蓝-AgCl 缔合物是非荧光物质。在这种情况下，表现荧光强度 F 由水池中游离的亚甲基蓝的浓度决定。因此，

$$F = k_f(c_0 - K_a[\text{AgCl}]) \quad (1)$$

相对荧光强度

$$F/F_0 = 1 - K_a[\text{AgCl}]/c_0 \quad (2)$$

式中 c_0 为亚甲基蓝的初始浓度, K_a 为吸附常数, k_f 为猝灭常数. 方程 (2) 是线性方程, 即相对荧光强度与 AgCl 浓度成正比. 实验结果与理论推导相吻合 (图 6).

由方程 (2) 可以计算出亚甲基蓝在 AgCl 粒子上的吸附常数 K_a , 在 $\omega=12.8$ 的 AOT 反胶束中, $K_a=0.0101$; 在 $\omega=12.8$ 的 Tx-45 反胶束中, $K_a=0.0203$; 在 $\omega=7.8$ 的 Tx-45 反胶束中, $K_a=0.0340$. 显然, 因为笼效应的屏蔽作用, 在 $\omega=7.8$ 的 Tx-45 反胶束中, AgCl 和 MB 两者之间作用最强, 在 AOT 中最弱, 这与上面的讨论相一致.

当 AgCl 粒子浓度很小时, 可以认为亚甲基蓝在 AgCl 粒子上已经达到饱和和吸附, 由于吸附态的亚甲基蓝没有荧光发射, 故剩余的荧光峰强度应与剩余的亚甲基蓝浓度呈正比 (方程 1). 利用这一关系和图 6 可以粗略计算出给定浓度的亚甲基蓝被完全吸附所需的 AgCl 粒子数, 即当 $F=0$ 时对应的 AgCl 浓度. 由方程 1 得:

$$0 = K_f(c_0 - K_a[\text{AgCl}]) \quad (3)$$

$$[\text{AgCl}]_{\text{饱和}} = c_0/K_a \quad (4)$$

由方程 4 可计算出在 Tx-45 反胶束溶液中, $\omega=12.8$ 时, 完全吸附 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的亚甲基蓝需要 $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 AgCl 纳米粒子; $\omega=7.8$ 时则需要 $3.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 AgCl 纳米粒子. 由图 6 可见, 当 AgCl 浓度比较小时, 也即在亚甲基蓝未被完全吸附之前, 实验结果与推导是一致的. 当 AgCl 粒子浓度大于饱和和吸附临界值时, 溶液中仅因吸附平衡而存在很少的亚甲基蓝, 其荧光峰十分微弱, 不再遵守方程 (2) 的关系.

已知不同环境下 AgCl 粒子半径, 计算求得当 $\omega=12.8$ 时, 每一个亚甲基蓝在 AgCl 纳米粒子表面上约占 0.75 nm^2 , $\omega=7.8$ 时约为 0.56 nm^2 . 亚甲基蓝分子的面积约为 0.69 nm^2 . 由此可见当达到饱和和吸附时亚甲基蓝呈单分子层排布在 AgCl 粒子表面.

5 结论

在阳离子表面活性剂 AOT 和非离子表面活性剂 Tx-45 组成的反胶束中制备了直径为 10-17 nm 左右的 AgCl 纳米粒子, 研究了 AgCl 粒子与亚甲基蓝之间的作用及微环境影响. 研究表明:

(1) 饱和吸附时, 亚甲基蓝主要以单分子层排布在 AgCl 粒子上; (2) AOT 的负电荷对带正电荷的亚甲基蓝阳离子具有竞争静电吸引作用, 与非离子表面活性剂 Tx-45 相比, 削弱了亚甲基蓝与 AgCl 粒子之间的相互作用. 当体系中 AgCl 粒子浓度增大时, 亚甲基蓝被推挤到 AOT 表面活性剂层, 使吸收和发射谱蓝移; (3) AgCl 粒子可以猝灭亚甲基蓝荧光, 这种猝灭作用不是通过能量转移或电子迁移产生的, 而是由于在亚甲基蓝和 AgCl 之间形成无荧光的表面吸附缔合物. AOT 的负离子对亚甲基蓝有竞争吸附作用, 因此, 在 AOT 反胶束中, AgCl 的荧光猝灭作用没有在 Tx-45 中强; (4) 反胶束有效地限定粒子的大小, 聚集和反应微环境, 是研究纳米卤化银化学的有效方法.

参 考 文 献

- 1 Lin Chunyan(刘春艳), Ren Xinmin(任新民). *Ganguang Huaxue yu Guanghuaxue(感光化学与光化学)*. 1994, 12:62

- 2 Liu Chunyan(刘春艳). *Ganguang Huaxue yu Guanghuaxue*(感光化学与光化学). 1996, 14:365
- 3 Liu Suwen(刘素文), Fu Shengli(傅圣利), Yue Jun(岳军). *et al. Ganguang Huaxue yu Guanghuaxue*(感光化学与光化学). 1996, 14:256
- 4 Johansson K P, Marchetti A P, McLendon G L. *J. Phys. Chem.*. 1992, 96:2873
- 5 Liu Chunyan(刘春艳), Chen Xiyi(陈习义), Wang Yujie(王宇杰). *Huaxue Wuli Xubao*(化学物理学报). 1997, 10:43
- 6 Feng Xizeng(冯喜增), He Xiwen(何锡文), Shen Hanxi(沈含熙). *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*(高等学校化学学报). 1996, 6:878
- 7 Zang Z, Liu C Y, Ren X M. *J. Photochem. & Photobio. A: Chem.*. 1995, 88:47
- 8 Julio C, Carmen I, Santiago F. *J. Chem. Edu.*, 1994, 71(5):446
- 9 Liu D, Kamat P V. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, 142(3): 835

Microenvironmental Effects of Reversed Micelles on Reactivities of Silver Chloride*

Zhang Zhiying Wang Chuanyi Liu Chunyan Tang Fangqiong

(Institute of Photographic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101)

Chen Xiyi Yue Jun

(University of Science and Technolgy of China, Hefei 230026)

Abstract The effects of surfactants with different charge on the interaction of methylene blue(MB) and AgCl nanoparticles in reversed micelles have been studied. The adsorption of methylene blue on the AgCl nanoparticles and fluorescence quenching of methylene blue by AgCl nanoparticles have been discussed.

Keywords: Reversed micelles, Methylene blue, Silver chloride

Received 1998-03-04, revised 1998-04-27. Correspondent: Liu Chunyan. * The Project Supported by NSFC