

[Note]

www.whxb.pku.edu.cn

微波法合成纳米金胶体颗粒的调控研究

杨立平 涂伟霞*

(北京化工大学化学工程学院分子与材料模拟实验室, 纳米材料先进制备技术与应用科学教育部重点实验室, 北京 100029)

摘要 用微波法制备高分子聚合物稳定的纳米金胶体颗粒, 制得的金纳米颗粒的平均粒径在 5~120 nm 之间. 考察了醇还原剂以及碱对金颗粒形成的影响, 使用透射电子显微镜、紫外可见分光光度计进行表征. 结果表明, 微波法制备的金胶体颗粒具有粒径小、分散性好的特点. 金颗粒的尺寸和形状随醇还原剂的种类及碱(NaOH)用量的不同而有明显的变化. 紫外可见吸收光谱表明, 在反应物中加入碱的体系, 金颗粒的形成速度明显加快, 且利于圆球形金颗粒的形成.

关键词: 微波法, 纳米颗粒, 金胶体, 聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)

中图分类号: O648

Studies on Au Colloidal Nanoparticles Synthesized by Microwave Irradiation

YANG, Li-Ping TU, Wei-Xia*

(Key Laboratory for Nanomaterials of Ministry of Education, Division of Molecular and Materials Simulation, Department of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, P. R. China)

Abstract Polymer-stabilized Au colloidal nanoparticles were prepared by microwave irradiation. Size of the Au particles varied from 5 nm to 120 nm along with different reactive conditions. Effects of the alcohol reducing agent and NaOH on particle size and shape were investigated. The prepared Au nanoparticles were characterized by transmission electron microscope (TEM) and ultraviolet-visible (UV-Vis) spectrophotometer. The Au nanoparticles prepared by microwave irradiation have small particle size and good size distribution. The nanoparticle size and shape are highly dependent on the nature of the reducing agent and concentration of NaOH. Using UV-Vis spectra, it was found that the velocity of the formation of the Au nanoparticles in the reactive system with adding of NaOH was obviously faster and easier to form spherical particles than that without NaOH.

Keywords: Microwave irradiation, Nanoparticle, Au colloid, Poly(1-vinylpyrrolidone)

尽管金胶体的生产从 Faraday 时代就已经开始了, 但是在过去的几十年里由于其在催化、光学和电学方面的广泛运用^[1-5], 更加引起了研究工作者的极大兴趣. 金负载催化剂由于其催化活性高、失活后可以再生, 已成为目前公认的乙炔氯化反应的最佳催化剂^[1]. 它还能使 CO 在低温下完全氧化成 CO₂^[6], 而且金负载催化剂在低温下对水煤气转换反应也具

有很高的活性^[7]. 水溶液法是制备纳米金最常用的方法, 此外还有溶剂还原法、气相蒸发法、化学还原法、相转移法等^[8-12]. 由于极性分子在微波场下可以迅速被加热, 微波辐射加热提供了快速、均匀、节能的加热方法. 微波法已成功应用于 Pt、Ir、Rh、Au、Pd 等多种纳米金属簇的合成^[13], 所制得的金属簇粒径小、分布窄且具有很好的催化性能^[14]. 沈明等^[15]也用微

Received: September 19, 2005; Revised: November 16, 2005. *Correspondent, E-mail: tuwx@mail.buct.edu.cn; Tel: 010-60870155.

北京化工大学青年教师自然科学基金(QN0401)资助项目

©Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

波法制备了 $C_{18}NH_2$ 稳定的金纳米颗粒. 但是他们均未对反应条件对金纳米颗粒形成的影响进行深入的讨论.

有关胶体颗粒大小的控制、动力学及相对粒子尺寸的研究已有许多报道^[6]. 有报道表明聚合度^[17]和稳定的聚合体的浓度^[18-19]会影响胶体粒子大小、分布、稳定性和催化活性. 对于金纳米颗粒的制备, 已有很多报道, 它的颗粒大小和形状的控制也有报道. 金属前体氯金酸的浓度对金纳米粒子的形状有很大的影响, 并且在金纳米晶体形成的过程中, 新离子的引入可以加强对金纳米粒子形状的控制^[20]. Yeung 等^[21]在对超声波法制备金胶体的研究中发现, 金属前体氯金酸的还原速率影响着所得到的金胶体颗粒的大小. 本文用微波法制备纳米金胶体颗粒, 研究醇还原剂的种类和反应液中碱(NaOH)量对金纳米颗粒形成的影响关系.

1 实验部分

纳米金胶体的制备需使用改造过的微波炉. 在家用微波炉中引入回流装置: 置于微波炉腔外的回流冷凝管通过玻璃管与微波炉腔内的圆底烧瓶相连接, 聚四氟乙烯搅拌叶片置于圆底烧瓶内并通过电机驱动. 在微波炉腔内的 50 mL 圆底烧瓶中, 将聚乙烯基吡咯烷酮(PVP, $M_n=40000$, 1.0×10^{-3} mol)和氯金酸(1.0×10^{-5} mol)溶于 20 mL 甲醇-水的混合溶液, 然后, 在剧烈搅拌下逐滴加入一定量 NaOH 水溶液 ($0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 体系中 $V(\text{甲醇}):V(\text{水})$ 为 1, 搅拌均匀后, 经微波辐射回流一段时间后, 即能得到 PVP 稳定的纳米金胶体颗粒.

将制备得到的金胶体放在镀有碳膜的铜网上, 用 Hitachi-9000 NAR 透射电镜表征金颗粒的形貌. 对放大的电镜照片上约 300 个粒子进行测量统计后得到金胶体颗粒的大小及其粒径分布.

2 结果与讨论

2.1 低级醇还原剂对金胶体颗粒的影响

以氯金酸为金属前体, 以低级醇为溶剂及还原剂, 采用微波合成法, 制备得到了 PVP 稳定的纳米金胶体, 制得的金胶体颗粒为圆球形, 分布均匀且具有很好的稳定性. 结果表明还原剂的种类对所形成胶体颗粒的尺寸有明显的差异. 以甲醇、乙醇、丙醇为还原剂, 制备得到的金颗粒的平均粒径分别为 7.6 nm、6.1 nm 及 5.2 nm, 标准偏差分别为 0.51 nm、

0.60 nm 及 0.70 nm. 可见它们的平均粒径以甲醇 > 乙醇 > 丙醇的顺序逐渐减小. 这三种醇的沸点是以甲醇 < 乙醇 < 丙醇的顺序逐渐升高的. 较高的还原温度导致了较快的还原速率而产生较多的晶核, 因此生成的纳米金颗粒粒径较小. 该结果与 Yeung^[21]以及延小平等^[22]报道的结果类似. 高沸点的还原剂有利于小尺寸纳米颗粒的形成. 此外, 由于乙醇和丙醇的还原性高于甲醇, 也促进了使用乙醇和丙醇作为还原剂时更小粒径的金纳米颗粒的形成^[23].

2.2 碱(NaOH)量对纳米金颗粒的影响

2.2.1 以甲醇为还原剂

实验发现, 当以甲醇为还原剂, 采用微波法制备金胶体时, NaOH 与氯金酸量的比例对颗粒的形状、大小有明显的差异. 当 $n(\text{NaOH}):n(\text{HAuCl}_4)=7.7:1$ (摩尔比)时, 得到了圆球形的纳米金颗粒, 其平均粒径在 7.6 nm 左右(见图 1a). 当 $n(\text{NaOH}):n(\text{HAuCl}_4)=4:1$ 时, 得到了蝌蚪形的纳米金颗粒, 其平均粒径在 30 nm 左右(见图 1b). 当 $n(\text{NaOH}):n(\text{HAuCl}_4)=2:1$ 时, 得到了大尺寸纳米金颗粒, 其颗粒尺寸为 120 nm 左右(见图 1c). 由此可见, NaOH 与氯金酸的摩尔比越大, 纳米金粒子的形状越会趋于规则、均匀, 粒径越小.

金属金颗粒的形成过程中会产生盐酸, 当加入的 NaOH 量增大时, NaOH 中和生成的酸, 进而会加快总反应的速率. 也就是说, 金属离子的快速还原有利于大量晶核的形成, 从而得到分布均匀、粒径小的纳米颗粒. 而当金属离子的还原速率低时, 反应初期形成的晶核少, 被还原得到的金属原子则在晶核上慢慢增长. 决定金纳米粒子形状的关键在于金粒子在(100)面与(111)面生长速率(v)之比, 一般情况下, 当 $v_{(100)}:v_{(111)}$ 的值小时, 则易生成包括三角形在内的多边形金纳米粒子^[20]. 而 pH 值低, 易于金纳米粒子在(111)面的生长^[24], 不利于在(100)面的生长. 故加入 NaOH, 增大 pH 值, 有利于生成规则的球形粒子. 另外在碱性条件下醇的还原性会加强, 这也促进了规则金纳米颗粒的形成. 图 1 的电镜照片显示了这个变化过程.

2.2.2 以乙二醇为还原剂

(1)考察了以乙二醇为还原剂, NaOH 的加入与否对颗粒形状的影响. 并与普通油浴加热法制备的金胶体进行比较.

从电镜照片来看, 当采用微波法时, 反应液中加入 NaOH 所生成的粒子为圆球形; 若不加 NaOH, 则

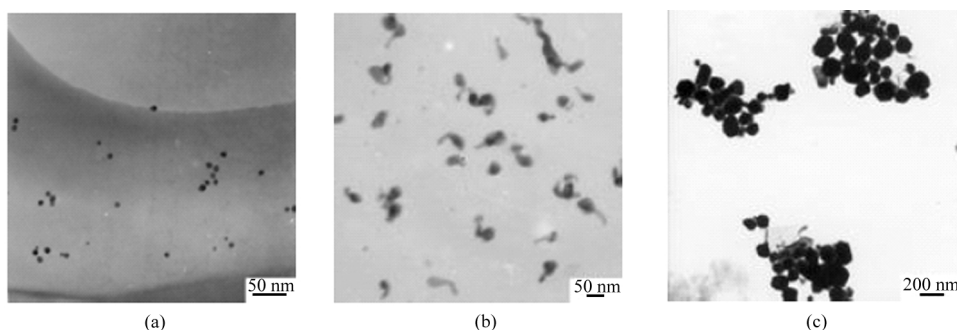


图 1 不同碱量条件下的纳米金颗粒的电镜照片

Fig.1 TEM photographs of Au nanoparticles with different molar ratios of NaOH to metal precursor

The molar ratios $n(\text{NaOH}):n(\text{HAuCl}_4)$ are 7.7(a), 4 (b), and 2 (c), prepared in the condition of methanol as reducing agent.

生成的粒子中除了有圆球形, 还有少量的三角形, 梯形及矩形等多边形. 当采用油浴法时, 情况同微波法大体相似. 加入 NaOH 生成的粒子为圆球形; 若不加 NaOH, 则生成的粒子中除了有球形, 还有少量的三角形、菱形, 梯形和五边形. 可见, 在乙二醇为还原剂的制备过程中, 无论是微波法还是油浴法, NaOH 的加入与否对颗粒形状有直接的影响. 两种加热制备法的不同之处是, 所得到的金胶体颗粒不同形状粒子所占数量百分比不同, 如图 2 所示. 油浴加热法制得的圆形金颗粒的比例明显小于微波法的结果. 以上结果表明, 在反应体系中, 金颗粒的形成速率直接影响金颗粒的形状. 非球形颗粒的形成可能是因为金纳米颗粒在随时间生长的过程中会产生“边吸收增长”效应^[25], 即随着反应时间的增加, 反应粒子的无规则的边会变得更直, 而更小的粒子也被吸引到直的边上, 而生长成更大的多边形. 在微波法中, 由于反应速率明显快于普通油浴加热法, 缩短了该反

应的时间, 不易于产生“边吸收增长”效应, 所以微波加热法更易于生成球形规则的粒子.

(2)考察了以乙二醇做还原剂, NaOH 的加入与否对颗粒生成速度的影响.

由于以乙二醇为还原剂时, 微波加热生成金纳米颗粒的速度极快, 不易用紫外-可见分光光度计对其进行表征, 所以这里采用普通油浴加热法制备金胶体并观察其紫外-可见吸收光谱. 图 3 是反应液经过不同时间的油浴加热后, 溶液在波长 540 nm 附近的吸收峰的最高值. 该值越高, 表明所形成的金颗粒越多. 由图 3 可以看到, 在由 HAuCl_4 还原生成金纳米颗粒的过程中, 反应物中加入 NaOH 体系的紫外-可见吸收峰值上升的速度明显地高于反应物中没有加入 NaOH 的峰值上升速度. 由此可见, NaOH 的加入可以大大地提高颗粒的生成速度, 也有利于圆球形金胶体颗粒的形成.

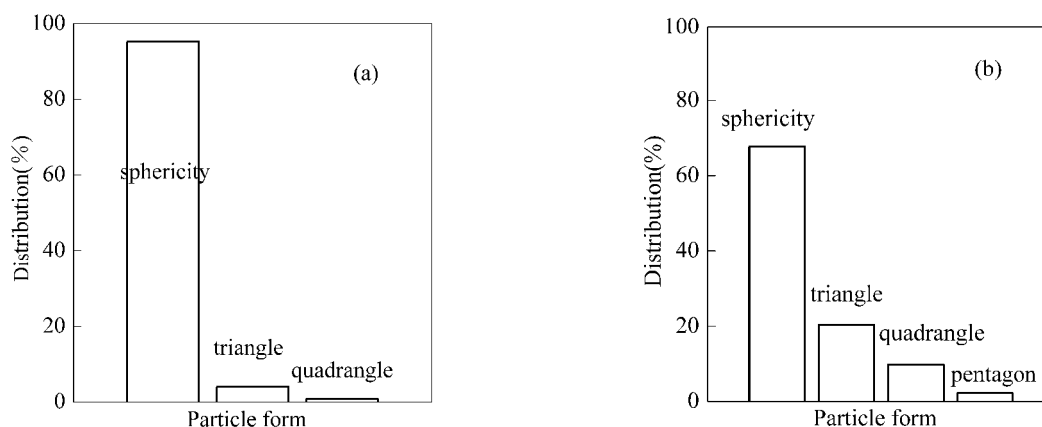


图 2 微波法(a)和油浴法(b)制金胶体颗粒中不同形状粒子成分示意图

Fig.2 Au particle percent histograms with different shapes prepared by microwave irradiation(a) and conventional oil-bath heating(b)

without adding of NaOH in the preparation reaction solution

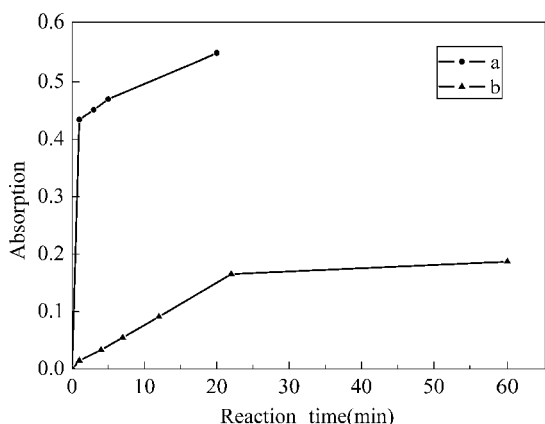


图3 以乙二醇为还原剂油浴法制备纳米金颗粒的紫外-可见吸收峰值随加热时间的关系曲线

Fig.3 UV-Vis absorbance during the formation of Au colloid in the ethylene glycol system by oil-bath heating

with adding of NaOH (the molar ratio of NaOH to metal is 7. 7) (a); without adding of NaOH in the preparation reaction solution (b)

3 结论

(1)采用微波合成法,分别以甲醇、乙醇、丙醇为还原剂时,均可以形成尺寸较小的金胶体颗粒,且生成粒子的平均粒径以甲醇>乙醇>丙醇的顺序逐渐减小。

(2)以甲醇为还原剂,采用微波法制备,NaOH与氯金酸的配比对所生成金纳米颗粒的形状、大小有明显的影

响。(3)在乙二醇为还原剂的制备过程中,无论是微波法还是油浴法,NaOH的加入与否对金胶体颗粒形状有直接的影响。加入NaOH生成的粒子全为圆球形,不加NaOH生成的粒子除圆球形外,还其它多种形状。其中NaOH的加入可以大大地提高金胶体颗粒的生成速度。

References

- 1 Tao, Y.; Gao, Z. *Chemical World*, **2005**, *2*: 114 [陶泳, 高滋. 化学世界(*Huaxue Shijie*), **2005**, *2*: 114]
- 2 Lewis, L. N. *Chem. Rev.*, **1993**, *93*: 2693
- 3 Andres, R. P.; Bein, T.; Dorogi, M.; Feng, S.; Henderson, J. I.;

- Kubiak, C. P.; Mahoney, W.; Osifchin, R. G.; Reifengerger, R. *Science*, **1996**, *272*: 1323
- 4 Freeman, R. G.; Grabar, K. C.; Allison, K. J.; Bright, R. M.; Davis, J. A.; Guthrie, A. P.; Hommer, M. B.; Jackson, M. A.; Smith, P. C.; Walter, D. G.; Natan, M. J. *Science*, **1995**, *267*: 1629
- 5 Shi, J.; Gider, S.; Babcock, K.; Awschalom, D. D. *Science*, **1996**, *271*: 937
- 6 Haruta, M.; Yamada, N.; Kobayashi, T.; Iijima, S. *J. Catal.*, **1989**, *115*: 301
- 7 Andreeva, D.; Idakiev, V.; Tabakova, T.; Andreev, A. *J. Catal.*, **1996**, *158*: 354
- 8 Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J. *Discuss Faraday Soc.*, **1951**, *11*: 55
- 9 Frens, G. *Nature (London), Phys. Sci.*, **1973**, *241*: 20
- 10 Ahmadi, T. S.; Wang, Z. L.; Green, T. C.; Henglein, A.; El-Sayed, M. A. *Science*, **1996**, *272*: 1924
- 11 Siiman, O.; Hsu, W. P. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1986**, *82*: 851
- 12 Quinn, M.; Mills, G. *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*: 9840
- 13 Tu, W. X.; Liu, H. F. *J. Mater. Chem.*, **2000**, *10*: 2207
- 14 Tu, W. X.; He, B. L.; Liu, H. F.; Luo, X. L.; Liang, X. *Chinese Journal of Polymer Science*, **2005**, *23*(2): 211
- 15 Shen, M.; Du, Y. K.; Rong, H. L.; Li, J. R.; Jiang, L. *Colloids and Surfaces A*, **2005**, *257*: 439
- 16 Clint, J. H.; Collins, I. R.; Williams, J. A.; Robinson, B. H.; Towey, T. F.; Cajean, P.; Khan-Lodhi, A. *Faraday Discuss*, **1993**, *95*: 219
- 17 Hirai, H.; Wakabayashi, H.; Komiyama, M. *Chem. Lett.*, **1983**: 1047
- 18 Brugger, P. A.; Cuendet, P.; Gratzel, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*: 2923
- 19 Leff, D. V.; Ohara, P. C.; Heath, J. R.; Gelbart, W. M. *J. Chem.*, **1995**, *99*: 7036
- 20 Kim, F.; Connor, S.; Song, H.; Kuykendall, T.; Yang, P. D. *Angew. Chem.*, **2004**, *43*: 3673
- 21 Yeung, S. A.; Hobson, R.; Biggs, S.; Grieser, F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, *4*: 378
- 22 Yan, X. P.; Liu, H. F.; Liew, K. Y. *J. Mater. Chem.*, **2001**, *11*: 3387
- 23 Teranishi, T.; Hosoe, M.; Tanaka, T.; Miyake, M. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*: 3818
- 24 Milligan, B. W. O.; Morriss, R. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, *86*: 3461
- 25 Ahmadi, T. S.; Wang, Z. L.; Green, T. C.; Henglein, A.; El-Sayed, M. A. *Science*, **1996**, *272*: 1924