

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

核-壳结构 P(AM-co-MAA)-W-Ag 复合微球的制备

吴华涛 张颖* 宁向莉 梁红莲 房喻

(陕西师范大学化学与材料科学学院, 应用表面与胶体化学教育部重点实验室, 西安 710062)

摘要: 以丙烯酰胺(acrylamide, AM)和甲基丙烯酸(methacrylic acid, MAA)的共聚微凝胶(P(AM-co-MAA))为模板, 通过离心沉积法将钨粉沉积于高分子微凝胶表面, 得到具有核-壳结构的P(AM-co-MAA)-W复合微球; 再以经聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)修饰的P(AM-co-MAA)-W复合微球为模板, 在硝酸银溶液中充分溶胀后, 通过向反相悬浮体系中缓慢通入氨气, 制备得到了具有核-壳结构的P(AM-co-MAA)-W-Ag双金属复合微球材料. 实验发现, 通过改变制备过程中AgNO₃的初始浓度和PVP的用量等条件, 可以改变复合微球表面银的沉积量; 并结合实验结果初步提出了银的形成机理, 即PVP的存在, 不仅可以作为稳定剂固定Ag⁺离子, 同时可以作为还原剂促进Ag⁺还原为Ag的反应.

关键词: 复合材料; 微凝胶; 模板法; 钨粉; 纳米银

中图分类号: O648

Preparation of P(AM-co-MAA)-W-Ag Composite Microspheres with Core-Shell Structures

WU Hua-Tao ZHANG Ying* NING Xiang-Li LIANG Hong-Lian FANG Yu

(Key Laboratory of Applied Surface and Colloid Chemistry, Ministry of Education, School of Chemistry and Materials Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, P. R. China)

Abstract: A method of preparing poly(acrylamide-co-methacrylic acid)-tungsten-silver (P(AM-co-MAA)-W-Ag) composite microspheres with core-shell structures by a copolymer microgel template was described. P(AM-co-MAA)-W composite microspheres were fabricated by centrifugal deposition of tungsten powder on the surface of the polymer template. After absorbing a layer of poly(vinylpyrrolidone) (PVP) on the template of P(AM-co-MAA)-W microspheres and fully immersing them in the AgNO₃ aqueous solution, P(AM-co-MAA)-W-Ag composite microspheres were prepared slowly by introducing ammonia gas in the reverse suspension system. It was demonstrated that varying the concentrations of PVP and AgNO₃ could modulate the deposition amount of silver on the surface of microspheres. Furthermore, the elementary mechanism of the formation of silver was proposed. The PVP acts both as a stabilizing agent and a reducing agent for the deposition of metal Ag particles.

Key Words: Composites; Microgels; Template methods; Tungsten powder; Nano-silver

具有纳米结构的金属材料由于其在催化、光学、电子学、信息储存、生物和化学传感、表面增强拉曼等众多领域的广泛应用, 已成为相关学科研究者们研究的热点^[1-5]. 其中, 具有核-壳结构的双金属复合材料, 相对于单一金属而言, 金属的二次包覆使其物

理和化学性质均有了较大的改变, 从而在电子学、光学、催化等方面^[6-8]具有较强的应用价值.

模板法是制备核-壳型双金属复合材料的一种常用方法, 即在单一的金属表面进行另外一种金属的沉积, 人们已相继制备出如 Au-Ag^[9,10]、Ag-Pd^[11,12]

Received: October 8, 2007; Revised: January 14, 2008; Published on Web: March 5, 2008.

*Corresponding author. Email: zhangy@snnu.edu.cn; Tel: +8629-85300932.

国家自然科学基金(20373039, 20543002), 教育部博士点基金(200407188001)和陕西省自然科学基金(2007E06)资助项目

和 Ag-Pt^[13]等多种组分的双金属核-壳型复合微球材料。例如, Swihart 研究小组^[14]以聚苯乙烯(PS)微球为核,先后在其表面进行—COOH 和—SH 官能团的修饰,并通过金纳米颗粒与官能团之间的氢键相互作用将其固定在模板微球的表面上,以吸附上的金纳米粒子为种子,再在其表面进行金或银等其它金属的包覆反应,最终形成壳层厚度可控的 PS-Au-Ag 核-壳的双金属复合微球。Halas 等^[15]以二氧化硅微球为基质,用纳米颗粒对基质表面进行功能化和敏化处理,纳米金颗粒可以作为种子,为后续金属银的沉积提供了成核位点,从而制备了具有优良光学性能的 SiO₂-Au-Ag 双金属复合微球材料。Zhang 等^[16]则分别以二氧化硅和聚苯乙烯微球为基质,利用化学镀的方法先在基质表面包覆金的纳米颗粒,并以其作为“种子”,进行银的包覆反应,从而制备得到了具有核-壳结构的双金属复合微球材料。

近年来,我们实验室提出了高分子微凝胶模板法制备具有表面图案化结构的无机-高分子复合微球材料的新方法^[17-20]。在前期研究工作的基础上,本文提出了以高分子微凝胶为模板,通过离心沉积法获得高分子-钨复合微球材料,并以经 PVP 修饰后的 P(AM-co-MAA)-W 复合微球为模板,在反相体系中,利用 PVP 在碱性环境中将 Ag⁺还原的反应,制备得到了具有核-壳结构特征的 P(AM-co-MAA)-W-Ag 双金属复合微球材料。高原子序数金属(如钨、钼等)具有吸收高能电子的特性,因而具有较高的抗空间辐射性能,已成为应用于空间环境中某些微电子器件常用的屏蔽防护材料^[27]。而金属银作为贵金属,价格相对低廉,并具有广泛的催化、抗菌、非线性光学性质,以及在可见光区狭窄的强等离子体吸收等独特性质^[28]。就我们所知,制备包含有金属钨和银的复合微球材料的研究还未见报道。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

丙烯酰胺(AM)经重结晶纯化,甲基丙烯酸(MAA)经减压蒸馏后使用, *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(BA), *N,N,N',N'*-四甲基乙二胺(TMED), 失水山梨醇单油酸酯(Span-80), 聚氧乙烯失水山梨醇单油酸酯(Tween-80)等均为化学纯, 聚乙烯基吡咯烷酮(PVP, 平均分子量为44000), 钨粉(西北有色金属研究院, 粒径约为2 μm), 硝酸银(AgNO₃), 过硫酸铵(APS), 环己烷、丙酮、氨水(28%(w))和无水乙醇等分别为分析纯,

未经纯化直接使用。实验用水均为二次蒸馏水。

通过 EQUINX55 的傅立叶变换红外光谱仪(德国 Bruker 公司)进行材料的红外光谱(FTIR)表征(KBr 压片, 波数范围为 7500–375 cm⁻¹); Quanta 200 环境扫描电镜(荷兰 Philips-FEI 公司)进行材料的表面形貌表征和能谱分析; D/Max2550VB+/PC 全自动 X 射线衍射仪(日本理学公司)测试材料的晶型特征(测试的加速电压为 35 kV, 管电流为 40 mA, 扫描速率为 0.02 (°)·s⁻¹, 2θ 范围为 10°–80°)。

1.2 P(AM-co-MAA)高分子微凝胶的制备

丙烯酰胺与甲基丙烯酸的共聚微凝胶(P(AM-co-MAA))的制备方法参见文献[26], 本实验采用甲基丙烯酸含量为 10% 的 P(AM-co-MAA)微凝胶为模板。一般步骤如下, 在 250 mL 的三颈瓶中加入 100 mL 的环己烷和 0.600 g 的 Span-80, 380 r·min⁻¹ 转速下电动搅拌 1 h 得到反相乳液, 另将 1.200 g 的 AM 和 MAA(其中 MAA 的量为总的单体量的10%), 0.006 g 的 BA, 0.004 g 的 NaOH 和 1 mL 的 APS(浓度为 218 g·L⁻¹)溶于 6 mL 的二次水中, 然后加入到上述反相体系中, 20 min 后向体系中加入 1 mL 的促进剂 TMED(浓度为 50 g·L⁻¹)。整个聚合过程中通 N₂ 保护, 并控制搅拌速率为 380 r·min⁻¹, 反应温度为 20 °C, 4 h 后结束反应, 产物经丙酮和水多次交替洗涤, 最后自然晾干, 即可得到白色粉末状的 P(AM-co-MAA)高分子微凝胶。

1.3 P(AM-co-MAA)-W 复合微球的制备

采用离心沉积法制备 P(AM-co-MAA)-W 复合微球。具体过程包括钨粉悬浮液的制备、模板的溶胀和离心沉积等三个步骤。(1) 钨粉悬浮液的制备: 将 1.500 g 的钨粉和 3.0 g 的 PVP 用功率为 300 W、频率为 75 Hz 的超声仪超声充分分散于 150 mL 二次蒸馏水中, 并调节溶液的 pH 为 2–3; (2) 模板的溶胀: 称取 0.25 g 的 P(AM-co-MAA)高分子微凝胶模板, 用钨粉悬液 0.6 mL 溶胀 12 h; (3) 离心沉积: 将经钨粉悬液溶胀后的模板转移至离心管中, 加入 10 mL 事先超声处理过的钨粉悬浮液, 离心 20 min 后, 充分搅拌, 再离心 20 min, 将上清液倒掉, 重复上面的离心过程7次(控制离心速度为3000 r·min⁻¹)。最后将上清液倒掉, 底部的黑色固体用丙酮洗涤四次后, 自然晾干, 即可得到黑色的P(AM-co-MAA)-W 复合微球。

为利于在 P(AM-co-MAA)-W 复合微球表面进行下一步 Ag⁺ 的还原反应, 实验过程中用 PVP 对

P(AM-co-MAA)-W 复合微球进行表面修饰, 具体方法为, 称取 0.20 g P(AM-co-MAA)-W 复合微球, 用 1.2 mL PVP 和无水乙醇的混合溶液(0.1 g PVP 和 10 mL 无水乙醇混合, 即 PVP 的质量与无水乙醇溶液的体积比为 $1/100 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$) 将其溶胀 12 h; 再将 0.5 g PVP 溶解于 50 mL 无水乙醇中, 连续搅拌 1 h 后(搅拌速率为 $400 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$), 将溶胀好的复合微球加入 PVP 的乙醇溶液中, 继续搅拌 12 h, 样品用无水乙醇洗涤四次, 自然干燥, 即可得到经 PVP 修饰的 P(AM-co-MAA)-W 复合微球。

1.4 P(AM-co-MAA)-W-Ag 核-壳型复合微球的制备

称取 0.05 g 经 PVP 修饰的 P(AM-co-MAA)-W 复合微球, 用 0.3 mL 的 AgNO_3 溶液(浓度为 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 溶胀 12 h. 称取 0.600 g Span-80 与 Tween-80 的混合表面活性剂(两种表面活性剂的质量比为 1/1), 并按质量比为 1/80 与环己烷混合, 加入到 100 mL 的三口反应瓶中, 在速率 $400 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下搅拌 1 h, 配制成油相; 再将上述经硝酸银溶液溶胀好的复合微球加入到反相悬浮体系中, 分散 1 h 后, 向反相体系中通入 NH_3 气, 控制气体的流速为 $2\text{--}3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 3 h 后停止反应, 倾出上层清液, 底部固体用无水乙醇洗涤四次, 自然晾干, 即得到黑色的 P(AM-co-MAA)-W-Ag 复合微球材料. P(AM-co-MAA)-W-Ag 双金属复合微球的制备过程如图 1 所示。

2 结果与讨论

2.1 P(AM-co-MAA)-W 复合微球的形貌

以反相悬浮聚合方法制备得到的 P(AM-co-10%MAA) 高分子微凝胶球形完整, 表面光滑, 互不粘连, 平均直径约为 $100 \mu\text{m}$ (如图 2(a, b)所示). 实验研究发现, 高分子微凝胶的溶胀度和尺寸大小等均

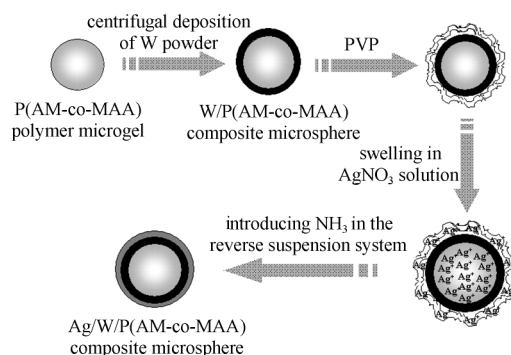


图 1 P(AM-co-MAA)-W-Ag 核-壳型复合微球制备过程示意图

Fig.1 Schematic illustration for preparation of P(AM-co-MAA)-W-Ag core-shell composite microspheres

可通过改变交联剂和聚合单体的相对比例, 或调节搅拌速度等条件加以控制。

与模板高分子 P(AM-co-10%MAA) 光滑的表面相比, 通过离心沉积法制备得到的 P(AM-co-10%MAA)-W 的复合微球的表面粗糙, 形状不规则的钨粉在模板表面呈现出明显的堆积现象, 而且外包覆层较为完整, 球形保持较好, 没有明显的团聚现象(如图 2(c, d)所示). 与其它具有刚性特征的高分子微球相比, 高分子水凝胶微球在水中具有良好的溶胀特性, 考虑钨粉的粒径(微米量级)和比重的因素, 实验采用溶胀吸附的方法, 并通过离心沉积法, 使微米级的钨粉能较好地包覆在模板基质表面, 且经过多次离心过程使模板高分子有可能吸附更多的形状不规则的钨粉, 因此, 高分子微凝胶作为核-壳材料的制备模板具有其它微球所无法比拟的特点. 值得注意的是, 与其它纳米金属相比, P(AM-co-10%MAA)-W 复合微球表面的微米级钨粉缺少如羟基(—OH)类的活性基团, 因此若以其作为制备核-壳材料的核芯材料时, 不容易与外层包覆物形成像氢键、

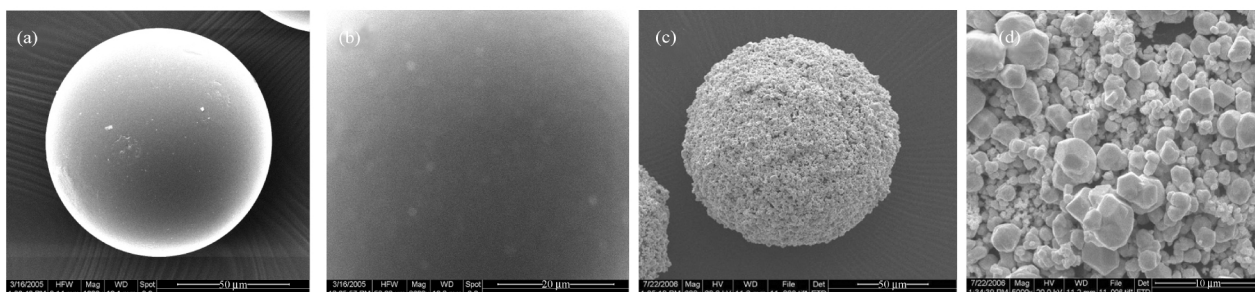


图 2 P(AM-co-10%MAA)微凝胶(a)和 P(AM-co-10%MAA)-W 复合微球(c)及放大的表面结构(b, d)的 SEM 照片
Fig.2 SEM images of P(AM-co-10%MAA) microgels (a), P(AM-co-10%MAA)-W composite microspheres (c), and their corresponding enlarged surface structures (b, d)

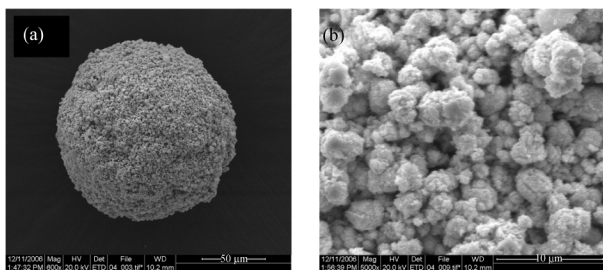


图3 P(AM-co-10%MAA)-W-Ag 复合微球(a)及放大的表面结构(b)的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of P(AM-co-10%MAA)-W-Ag composite microsphere (a) and its enlarged surface structure (b)

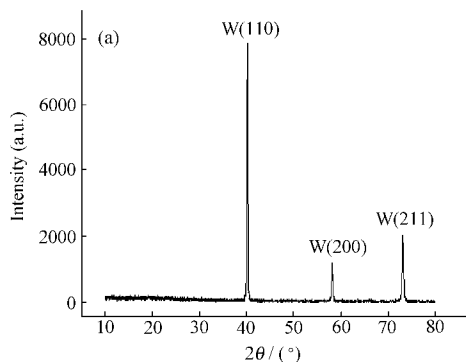
initial concentration of AgNO_3 : $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

静电相互作用等结合方式,从而使得在金属钨的表面进行外壳层的包覆过程变得较为困难.参考 Craff 小组^[29]的研究工作思路,在以 P(AM-co-10%MAA)-W 复合微球为模板溶胀硝酸银之前,先用 PVP 修饰模板微球表面.结果表明,经 PVP 修饰后的 P(AM-co-10%MAA)-W 复合微球表面相貌保持完好,且红外图谱结果表明修饰后的复合微球表面确实有 PVP 存在^[30].

2.2 P(AM-co-MAA)-W-Ag 双金属复合微球的形貌

在制备 P(AM-co-MAA)-W-Ag 双金属复合微球过程中,以一定的流速将氨气通入到反相反应体系中,这样氨气就可以缓慢地到达含有硝酸银的 P(AM-co-MAA)-W 复合微球的油、水相界面处,通过改变溶胀层的 pH 环境,即可将 Ag^+ 还原,最终制备得到 P(AM-co-MAA)-W-Ag 双金属复合微球.图3为采用反相悬浮法制得的双金属复合微球的扫描电镜照片.与未包覆银的 P(AM-co-MAA)-W 复合微球相比(图 2(c, d)),金属钨的表面包覆有许多小颗粒或者片状颗粒.

P(AM-co-MAA)-W 和 P(AM-co-MAA)-W-Ag 两



种复合微球的 XRD 图谱如图4所示,可以看出,在 2θ 分别约为 40° 、 58° 、 73° 等处出现了特征的 W 的衍射峰,这些衍射峰分别与立方晶型钨的 (110)、(200) 和 (211) 点阵面的衍射相一致,由此说明复合微球表面的确有金属钨存在(图4(a)).而在 P(AM-co-MAA)-W-Ag 复合微球的 XRD 图谱中(图4(b)),除了钨的三个特征衍射峰的出现,且其衍射强度显著降低,另外,在 2θ 分别为 38.04° 、 44.20° 、 64.35° 和 77.39° 处出现了 Ag 的特征衍射峰,这些衍射峰信号分别与立方晶系银的 (111)、(200)、(220) 和 (311) 点阵面的衍射一致 [JCPDS file, No.04-0783],这说明实验所得的确为 P(AM-co-MAA)-W-Ag 双金属复合材料.

与 P(AM-co-10%MAA)-W 复合微球的 EDX 能谱分析结果相比(图 5(a)),P(AM-co-10%MAA)-W-Ag 复合微球的能谱图中既出现了钨又出现了银,且钨的相对强度明显降低(如图 5(b)所示),P(AM-co-10%MAA)-W-Ag 复合微球表面银的相对原子含量约为 21.90%.由此可以说明,实验制备所得确实是壳层为钨与银的复合材料.研究发现,通过改变 AgNO_3 的起始浓度和 PVP 的用量等条件,可以改变复合微球表面银的包覆量.

2.2.1 AgNO_3 起始浓度对复合微球表面银的包覆量的影响

为了研究初始 AgNO_3 浓度对微球表面包覆量的影响,本文分别用起始浓度为 1.0 和 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 AgNO_3 溶液溶胀 P(AM-co-MAA)-W 复合微球,再在其表面实施 Ag^+ 的还原反应.图 6 是 AgNO_3 溶液起始浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,制备得到的 P(AM-co-MAA)-W-Ag 双金属复合微球的 SEM 照片.对照 AgNO_3 溶液起始浓度为 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时制备得到的复合微球(见图 3),可以发现,随着 AgNO_3 的初始浓度的增加,所得双金属复合微球的形貌变化不大,但 EDX 能谱结果表明,随着 AgNO_3 浓度的增加,复合

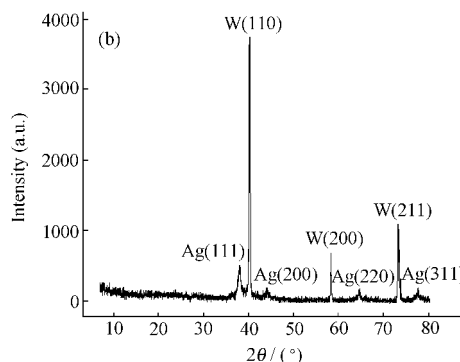


图4 P(AM-co-10%MAA)-W (a)和 P(AM-co-10%MAA)-W-Ag (b)复合微球的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of P(AM-co-10%MAA)-W (a) and P(AM-co-10%MAA)-W-Ag (b) composite microspheres

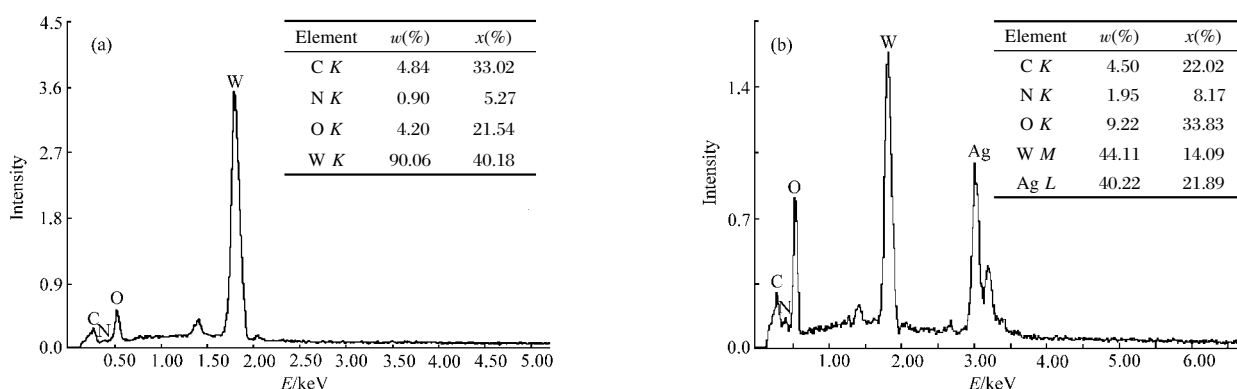


图5 P(AM-co-10%MAA)-W (a)和P(AM-co-10%MAA)-W-Ag (b)复合微球的EDX图谱
Fig.5 EDX spectra of P(AM-co-10%MAA)-W (a) and P(AM-co-10%MAA)-W-Ag (b) composite microspheres
initial concentration of AgNO_3 : $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $m(\text{PVP})/V(\text{EtOH})$ ($\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$): 1/100

微球表面银的含量有了明显的提高,例如, AgNO_3 的初始浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,复合微球中银的原子含量约为 14.81%(见图 6(c)),而当 AgNO_3 的初始浓度为 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,银的原子含量则增加为 21.89%(见图 5(b)).

2.2.2 PVP用量对复合微球表面银的包覆量的影响

在考察 PVP 的用量对复合微球表面银的包覆量的影响时,本实验以 PVP 的质量与无水乙醇的体积的比值来表示 PVP 的相对含量,分别选择相对用量为 1/100、1/50 和 1/30 $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 PVP 修饰 P(AM-co-MAA)-W 复合微球,而保持 AgNO_3 的初始浓度为 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 观察扫描电镜照片(见图 7),不同 PVP 用量条件下制备得到的双金属复合微球的表面形貌没有明显区别,但相应的能谱分析结果可以证实,复合微球表面银的包覆量随着 PVP 的量的增加而提高,例如,在 PVP 相对用量分别为 1/100、1/50 和 1/30 $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时,微球表面银的相对原子含量分别为

21.89%、26.33%和 32.10%(见图 5b, 7c 和 7f). 这是因为 PVP 分子中的吡啶环上的羰基 $\text{C}=\text{O}$ 能够与 Ag^+ 离子形成 $\text{C}=\text{O} \rightarrow \text{Ag}^+$ 的配位键^[31],这样 PVP 就可以将 Ag^+ 固定在复合微球的表面. 随着 PVP 用量的增加,被修饰到 P(AM-co-MAA)-W 复合微球表面的 PVP 的量随之增加,就会使更多的 Ag^+ 被吸附和固定在复合微球的表面上,最终制备得到的双金属复合微球表面银的包覆量也随之增加.

2.3 Ag^+ 的还原反应机理的初步探讨

由于 PVP 同时具有亲水、亲油特性,因此在纳米材料制备过程中,其双亲的特殊性质常作为保护基团. 例如在制备纳米金属粒子的过程中, PVP 可以吸附在金属粒子的表面,可以预防金属粒子之间的团聚^[32-34]. PVP除了能够作为保护基团外,还可以作为还原剂制备金属纳米粒子. 例如, Lee 等^[35]在吡啶中采用 PVP 作为还原剂,不通过加热、微波、光照辐射等外加辅助手段,仅通过改变 PVP 和 Ag^+ 的浓

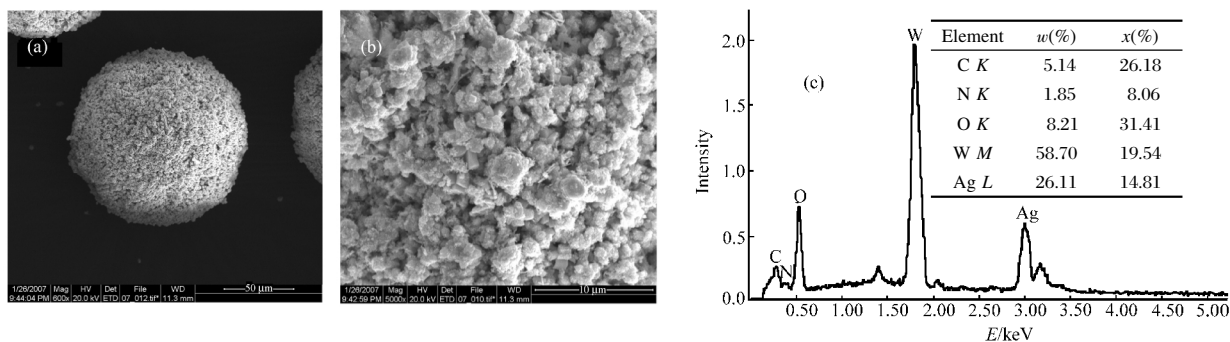


图6 P(AM-co-10%MAA)-W-Ag 复合微球(a)和放大的表面结构(b)的SEM照片及EDX图谱(c)
Fig.6 SEM images of P(AM-co-10%MAA)-W-Ag composite microsphere (a) and its enlarged surface structure (b) and EDX spectrum (c)
initial concentration of AgNO_3 : $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $m(\text{PVP})/V(\text{EtOH})$ ($\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$): 1/100

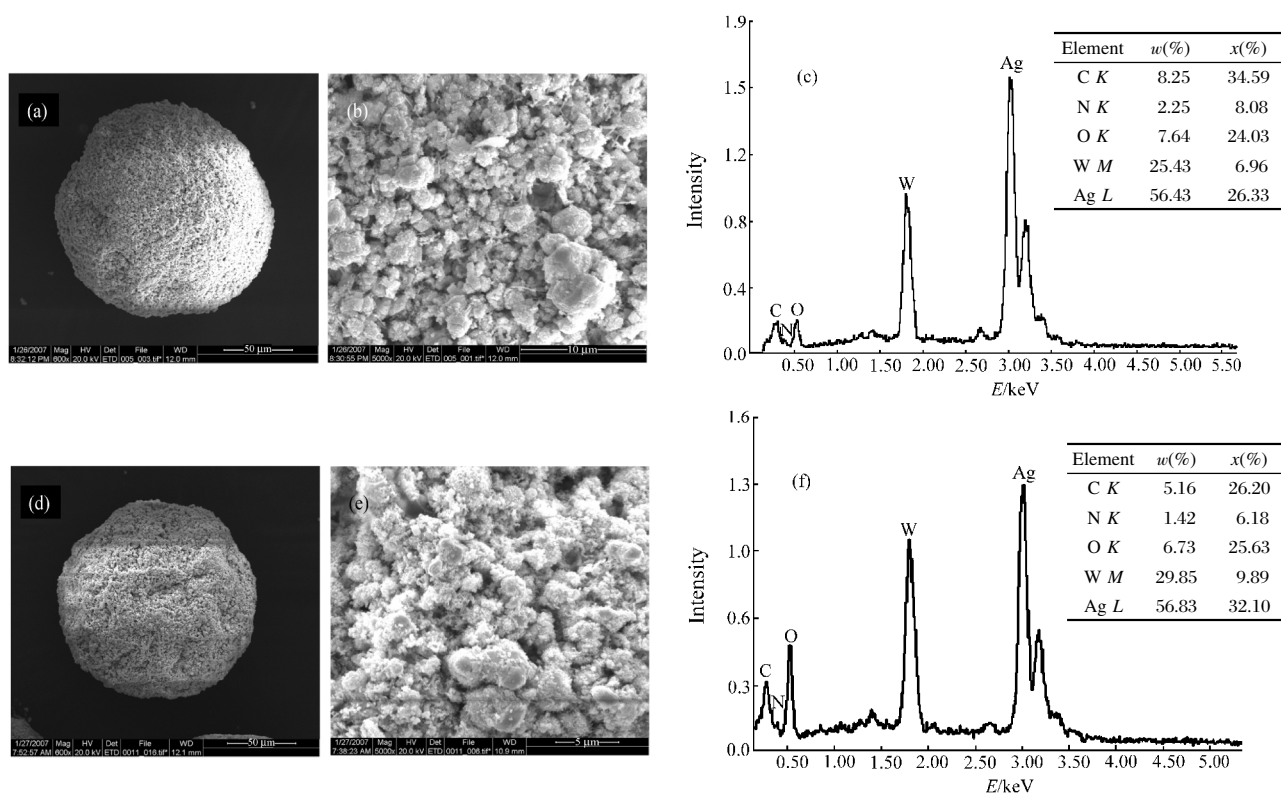


图7 不同PVP用量制备得到的P(AM-co-10%MAA)-W-Ag复合微球(a, d)和放大的表面结构(b, e)的SEM照片及EDX图谱(c, f)

Fig.7 SEM images of the P(AM-co-10%MAA)-W-Ag composite microspheres(a, d) and their corresponding enlarged surface structures (b, e) and EDX spectra (c, f) at different dosages of PVP

$m(\text{PVP})/V(\text{EtOH})$ ($\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$): (a) 1/150; (d) 1/30

度就可以制备得到形状各异的银纳米粒子. Hoppe等^[36]在研究一步法制备金和银的水溶胶时, 选用PVP作为还原剂, 提出可能的反应机理有两种: 第一种是PVP能够释放出氢原子, 氢原子与金属离子结合失去电子后变成氢离子, 从而将金属离子还原. 第二种还原机理是, PVP在金属盐的催化作用下发生了分解, 并产生大量的活性自由基, 这些活性自由基能够将金属离子还原. 结合以上的实验结果, 我们认为, 修饰到P(AM-co-MAA)-W复合微球表面的PVP除了作为稳定剂能将 Ag^+ 固定外, 还能够作为还原剂将 Ag^+ 还原. 考虑具体的实验过程中, 在进行P(AM-co-MAA)-W-Ag核-壳结构的双金属复合微球的制备过程中, 在酸性或者中性的条件下 Ag^+ 不能被还原; 而在碱性环境下, Ag^+ 的还原反应能够在极短的时间内完成. 由此可以说明, 碱性环境能够促进 Ag^+ 的还原反应的进行, 结合Hoppe研究小组提出的机理, 我们认为在实验过程中PVP的还原机理应为第一种, 即PVP能够释放出氢原子, 氢原子再与金属离子结合失去电子, 从而变成氢离子, 最终将

金属离子还原.

3 结论

以反相悬浮法制备得到的P(AM-co-MAA)高分子微凝胶为模板, 采用离心沉积的方法得到了具有核-壳结构的P(AM-co-MAA)-W有机/无机复合材料, 经PVP修饰此复合微球表面后, 在反相体系中实施 Ag^+ 的还原反应, 最终得到了同时包含有两种金属组分的P(AM-co-MAA)-W-Ag核-壳结构的复合微球材料. 实验结果表明, PVP除了可以增加P(AM-co-MAA)-W微球表面的亲水性能, 从而在溶胀硝酸银过程中起到固定 Ag^+ 的作用; 另外, PVP可以作为还原剂, 并在碱性条件下可以促进 Ag^+ 的还原反应的进行. 因此, 本研究方法不仅丰富了高分子微凝胶模板法制备复合微球材料的研究内容, 还将为制备具有核-壳结构的双金属复合微球材料提供一条新的途径. 可以预期, 由于P(AM-co-MAA)-W-Ag核-壳型复合微球材料的性能可通过简单地调节两种金属组分的含量而实现, 通过表面银的包覆量的调整, 可

达到改变复合材料的导电性能的目的, 因此有望在电子学、光学和催化等多领域获得实际应用。

References

- Lewis, L. N. *Chem. Rev.*, **1993**, **93**(8): 2693
- (a) Novak, J. P.; Brousseau, L. C.; Vance, F. W.; Johnson, R. C.; Lemon, B. I.; Hupp, J. T.; Feldheim, D. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, **122**(48): 12029
(b) Murphy, C. J.; Jana, N. R. *Adv. Mater.*, **2002**, **14**(1): 80
(c) Teng, X.; Black, D.; Watkins, N. J.; Gao, Y.; Yang, H. *Nano Lett.*, **2003**, **3**(2): 261
- (a) Chen, S.; Yang, Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, **124**(19): 5280
(b) Maier, S. A.; Brongersma, M. L.; Kik, P. G.; Meltzer, S.; Requicha, A. A. G.; Atwater, H. A. *Adv. Mater.*, **2001**, **13**(19): 1501
(c) Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, **106**(32): 7729
- (a) Tkachenko, A. G.; Xie, H.; Coleman, D.; Glomm, W.; Ryan, J.; Anderson, M. F.; Franzen, S.; Feldheim, D. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125**(16): 4700
(b) Kim, Y.; Johnson, R. C. T.; Hupp, J. *Nano Lett.*, **2001**, **1**(4): 165
- (a) Tessier, P. M.; Velev, O. D. T.; Kalambur, A.; Rabolt, J. F.; Lenhoff, A. M.; Kaler, E. W. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, **122**(39): 9554
(b) Dick, L. A.; McFarland, A. D.; Haynes, C. L.; van Duyne, R. P. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, **106**(4): 853
- Han, S. W.; Kim, Y.; Kim, K. *J. Colloid Interface Sci.*, **1998**, **208**(1): 272
- Link, S.; Wang, Z. L.; El-Sayed, M. A. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, **103**(18): 3529
- Toshima, N.; Harada, M.; Yamazaki, Y.; Asakura, K. *J. Phys. Chem.*, **1992**, **96**(24): 9927
- Shankar, S. S.; Rai, A.; Ahmad, A.; Sastry, M. *J. Colloid Interface Sci.*, **2004**, **275**(2): 496
- Lu, L. H.; Wang, H. S.; Zhou, Y. H.; Xi, S. Q.; Zhang, H. J.; Hu, J. W.; Zhao, B. *Chem. Commun.*, **2002**, (2): 144
- Damle, C.; Kumar, A.; Sastry, M. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, **106**(2): 297
- Henglein, A. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, **104**(10): 2201
- Doudna, C. M.; Bertino, M. F.; Blum, F. D.; Tokuhira, A. T.; Lahiri-Dey, D.; Chattopadhyay, S.; Terry, J. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, **107**(13): 2966
- Yong, K. T.; Sahoo, Y.; Swihart, M. T.; Prasad, P. N. *Colloids and Surfaces A*, **2006**, **290**(1-3): 89
- Jackson, J. B.; Halas, N. J. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, **105**(14): 2743
- Zhang, J.; Liu, J.; Wang, S.; Zhan, P.; Wang, Z.; Ming, N. *Adv. Funct. Mater.*, **2004**, **14**(11): 1089
- Bai, C. L.; Fang, Y.; Zhang, Y.; Chen, B. B. *Langmuir*, **2004**, **20**(1): 263
- Fang, Y.; Bai, C. L.; Zhang, Y. *Chem. Commun.*, **2004**, (7): 804
- Zhang, Y.; Fang, Y.; Wang, S.; Lin, S. Y. *J. Colloid Interface Sci.*, **2004**, **272**(2): 321
- Zhang, Y.; Fang, Y.; Lin, S. Y.; Liu, J.; Yang, J. L. *Acta Phys. - Chim Sin.*, **2004**, **20**(special issue): 897 [张颖, 房喻, 林书玉, 刘静, 杨娟玲. 物理化学学报, **2004**, **20**(专刊): 897]
- Yang, J. X.; Fang, Y.; Bai, C. L.; Hu, D. D.; Zhang, Y. *Chin. Sci. Bull.*, **2004**, **49**(19): 2026
- Zhang, Y.; Fang, Y.; Xia, H. Y.; Xie, Y. X.; Wang, R. F.; Li, X. J. *J. Colloid Interface Sci.*, **2006**, **300**(1): 210
- Zhang, Y.; Fang, Y.; Lin, S. L.; Wang, S.; Hu, D. D. *Ultrasonics*, **2006**, **44**: e379
- Peng, J. X.; Zhang, Y.; Xia, H. Y.; Bai, C. L.; Fang, Y. *Acta Phys. - Chim Sin.*, **2006**, **22**(4): 424 [彭军霞, 张颖, 夏慧芸, 白超良, 房喻. 物理化学学报, **2006**, **22**(4): 424]
- Wang, G. Z.; Zhang, Y.; Fang, Y.; Gu, Z. Z. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2007**, **90**(7): 2067
- Xia, H. Y.; Zhang, Y.; Peng, J. X.; Fang, Y.; Gu, Z. Z. *Colloid Polym. Sci.*, **2006**, **284**(11): 1221
- Fan, W. C.; Drumm, C. R.; Roeske, S. B.; Scrivner, G. J. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **1996**, **43**(6): 2790
- Sondi, I.; Goia, D. V.; Matijevic, E. *J. Colloid Interface Sci.*, **2003**, **260**(1): 75
- Craf, G.; Vossen, D. L. J.; Imhof, A.; Blaaderen, A. V. *Langmuir*, **2003**, **19**(17): 6693
- Wu, H. T.; Zhang, Y.; Xia, H. Y.; Liu, H. J.; Fang, Y. *J. Shaanxi Normal Uni. (Nat. Sci. Ed.)*, **2007**, **35**(4): 71 [吴华涛, 张颖, 夏慧芸, 刘慧瑾, 房喻. 陕西师范大学学报(自然科学版), **2007**, **35**(4): 71]
- Huang, H. H.; Ni, X. P.; Loy, G. L.; Chew, C. H.; Tan, K. L.; Loh, F. C.; Deng, J. F.; Xu, G. Q. *Langmuir*, **1996**, **12**(4): 909
- Yin, B. S.; Ma, H. Y.; Wang, S. Y.; Chen, S. H. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, **107**(34): 8898
- Wang, H. S.; Qiao, X. L.; Chen, J. G.; Ding, S. Y. *Colloids and Surfaces A*, **2005**, **256**(2-3): 111
- Sun, Y. G.; Yin, Y. D.; Mayers, B. T.; Herricks, T.; Xia, Y. N. *Chem. Mater.*, **2002**, **14**(11): 4736
- Deivaraj, T. C.; Lala, N. L.; Lee, J. Y. *J. Colloid Interface Sci.*, **2005**, **289**(2): 402
- Hoppe, C. E.; Lazzari, M.; Pardinias-Blanco, I.; Lopez-Quintala, M. A. *Langmuir*, **2006**, **22**(16): 7027