第29卷, 第10期
2009年10月

光 谱 学 与 光 谱 分 析
Spectroscopy and Spectral Analysis

Vol. 29, No. 10, pp2815-2819
October, 2009

Au/Ag合金溶胶与$HCuCl_4$反应过程的紫外光谱研究

金毅亮, 姚建林, 顾仁敖*

苏州大学化学化工学院, 江苏 苏州 215123

摘 要 采用柠檬酸根为保护剂, 通过水合肼还原的方法, 在水相中合成了Au/Ag合金纳米粒子, UV-Vis光谱中只观察到一个位于单金属Ag和Au之间的等离子体共振峰, 并且合金溶胶的最大吸收峰随着溶胶中Au的物质的量分数变化呈线性变化。通过紫外-可见吸收光谱研究了不同组分的溶胶与$HCuCl_4$溶液的反应过程, 结果显示, 溶胶的紫外-可见吸收峰随着$HCuCl_4$的加入量的改变而呈规律性变化, 其中有一紫外吸收峰随着$HCuCl_4$的加入而呈线性变化的区间, 分析后认为这一过程为合金的去合金过程。

关键词 Au/Ag合金溶胶; 紫外-可见吸收光谱(UV-Vis); 去合金化

中图分类号: O644.1 **文献标识码**: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)10-2815-05

引 言

Au/Ag合金纳米粒子因其具有不同于单金属Au, Ag的光学性质, 近年来得到了广泛的研究[1-4]。最近夏又南等通过三价Au离子与Ag原子的置换反应, 制得了其等离子共振峰在400~1 200 nm范围内可调的中空结构的Au/Ag合金纳米粒子, 这在药物缓释、催化、电子以及光电研究方面有着重要的应用前景[4]。在研究中他们发现, 在Ag和$HCuCl_4$反应的过程中, 反应开始时会在表面形成孔洞, 随着反应的进行, 孔洞逐渐增大且形成中空的Au/Ag合金纳米球壳, 当进一步加入$HCuCl_4$时, Au/Ag合金纳米球壳会发生去合金过程, 最终使Ag完全被置换而导致球壳坍塌。而Au/Ag合金由于其特殊的合金结构, 当$HCuCl_4$加入时, 可能会由于其结构中Au的存在而不会导致结构的坍塌而形成多孔的Au纳米粒子, 而这些孔洞有望在SERS中成为"热点"[5,6]。为此研究了Au/Ag合金溶胶同$HCuCl_4$反应的紫外-可见吸收光谱变化规律。首先在水相中合成了Au/Ag合金溶胶, 然后通过紫外-可见吸收光谱研究了Au/Ag合金溶胶与$HCuCl_4$反应的过程。

1 实 验

1.1 试剂和仪器

$HCuCl_4$, $AgNO_3$, $N_2H_4 \cdot H_2O$, NaOH和$Na_3C_6H_5O_7$均为国产分析纯。水为三次蒸馏水。紫外-可见光谱由TU-1810紫外-可见分光光度计(北京普析通用公司)测得。

1.2 合金溶胶的制备

取一定浓度的$HAuCl_4$溶液50 mL, 加热回流至沸腾后, 加入相同浓度的$AgNO_3$溶液, 反应中盐的总浓度为0.4 mmol·L^{-1}, 通过改变加入的盐溶液的体积比控制Au的摩尔分数分别为0, 0.25, 0.5, 0.75和1.0。用医用5 mL注射器快速加入2.0 mL的$N_2H_4 \cdot H_2O$和$Na_3C_6H_5O_7$的混合溶液, 继续加热回流15 min自然冷却至室温即可。反应中控制盐、$N_2H_4 \cdot H_2O$和$Na_3C_6H_5O_7$的物质的量之比为1∶10∶1。

1.3 紫外-可见吸收光谱样品制备

取1 mL原始浓度的溶胶, 再加入不同量的0.024 27 mmol·L^{-1}的$HCuCl_4$, 常温下在超声条件下反应10 min, 用三次水将最后溶液的体积均定容至3 mL。

2 结果与讨论

2.1 合金纳米粒子的UV-Vis表征

图1是制得的Au, Ag及不同组分的Au/Ag合金溶胶的紫外-可见吸收光谱, 其中Ag的最大吸收峰位于412 nm(曲线a), Au的最大吸收峰于530 nm(曲线e), $Ag_{0.75}Au_{0.25}$, $Ag_{0.5}Au_{0.5}$, $Ag_{0.25}Au_{0.75}$最大吸收峰分别位于420 nm(曲线b)、454 nm(曲线c)和492 nm(曲线d), 从图中可以看出Au/Ag合金纳米粒子在介于纯Au和纯Ag的最大吸收峰

收稿日期: 2008-08-26, 修订日期: 2008-12-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(20573076), 高等学校博士学科点专项科研基金项目(20050285019)和江苏省自然科学基金项目(BK2005032)资助

作者简介: 金毅亮, 1981年生, 苏州大学化学化工学院硕士研究生 * 通讯联系人 e-mail: ragu@suda.edu.cn

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

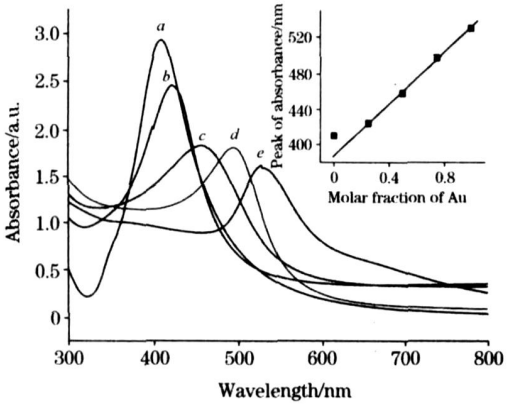

Fig. 1 UV-Vis spectra of Au-Ag alloy nanoparticles

a: Ag; b: $Ag_{0.75}Au_{0.25}$; c: $Ag_{0.5}Au_{0.5}$; d: $Ag_{0.25}Au_{0.75}$; e: Au

Inset, positions of surface plasmon bands plotted with respect to the molar fractions of Au atoms in alloy nanoparticles

之间只有单一的一个吸收峰，不同于 Au/Ag 简单混合所表现的 UV-Vis 特征[7]，也不同于 Au 核 Ag 壳纳米粒子[8]。以合金的最大吸收波长(除 Ag 外)对 Au 的物质的量分数作图可以得出一条直线(图 1 中插图)，这与有关 Au/Ag 合成的文献吻合，证明了合成的溶胶为合金[9]。

2.2 Au/Ag 合金溶胶与 $HCuCl_4$ 反应的紫外-可见光谱研究

实验中取 1 mL 原始浓度的溶胶，再加入不同量的 0.024 27 mmol·L^{-1}的 $HCuCl_4$，在超声条件下反应 10 min 后测量紫外-可见光谱，为确保反应完全进行，首先我们测量了其吸收光谱随时间的变化情况，结果显示光谱随时间无变化。另外由于加入的 $HCuCl_4$ 的量不同，所以最后溶液的体积也不相同，我们在实验中用三次水将最后溶液的总体积定容至 3 mL，以消除在反应中浓度带来的影响。图 2 是加入的不同量的 $HCuCl_4$ 后溶胶的紫外可见吸收光谱图，图中(a)～(e)分别对应的合金中 Au 的物质的量分数为：0.0，0.25，0.5，0.75，1.0。

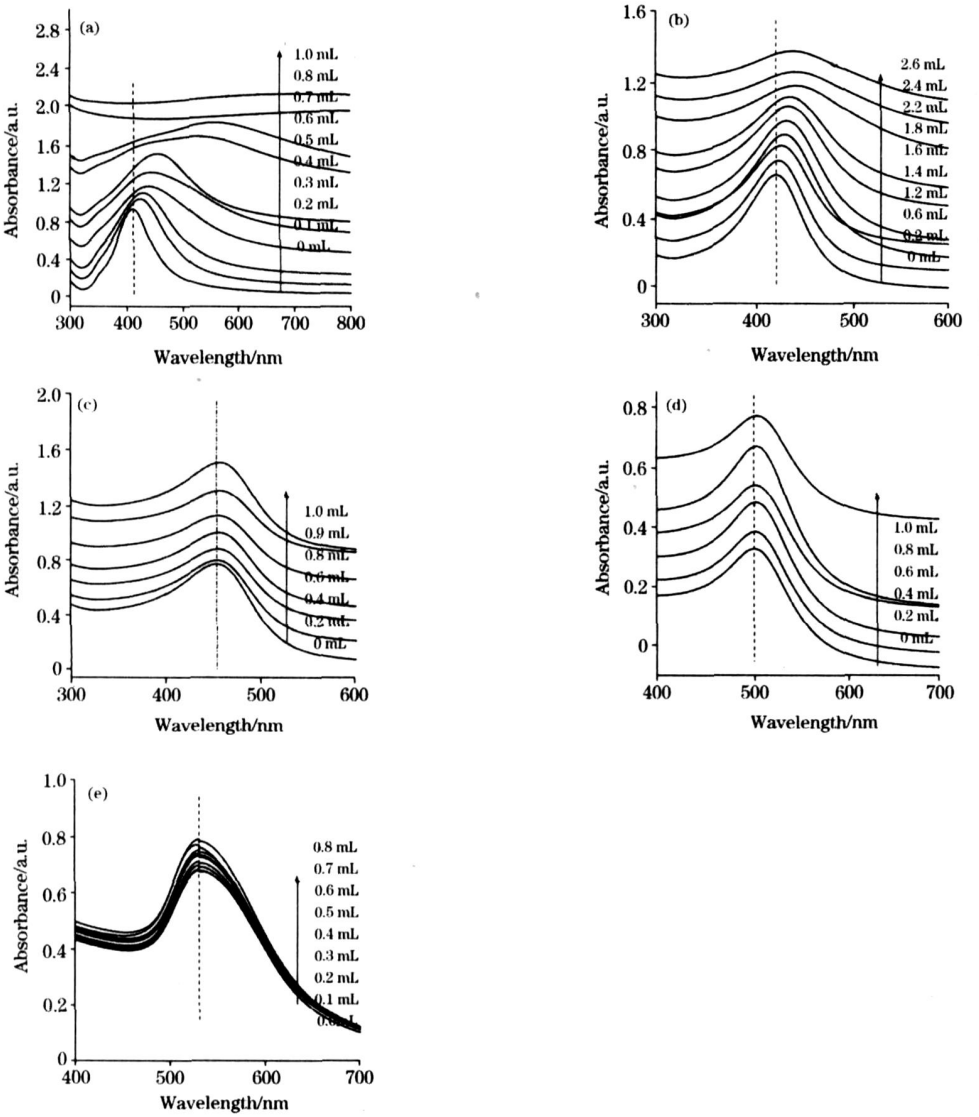

Fig. 2 The change of UV-Vis spectra of Au-Ag alloy colloid after different volume $HAuCl_4$ solution was added

(a): Ag; (b): $Ag_{0.75}Au_{0.25}$; (c): $Ag_{0.5}Au_{0.5}$; (d): $Ag_{0.25}Au_{0.75}$; (e): Au

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

首先从图中可以看出, Au 溶胶在加入不同量的 $HCuCl_4$ 之后, 其紫外吸收图[图 2(e)]无明显变化, 且峰的位置保持不变(531 nm), 说明溶胶基本没有变化, 也说明了在反应过程中不会由于少量盐的加入而产生溶胶聚集, 即溶胶的聚集影响因素可以忽略。在 Ag 及合金溶胶中, 在加入不同量的 $HCuCl_4$ 之后, 其紫外吸收峰都发生了红移, 具体的为: Ag 从 412 nm 逐渐红移至 454 nm, 后吸收峰变宽最终消失, 在合金溶胶中[图 2(b), (c), (d)], 也分别发生了红移, 但移动的波长数没有 Ag 的明显和快速。

根据 Sun 等的研究[4], Ag 溶胶和 $HCuCl_4$ 的反应包括三个步骤: Au/Ag 合金纳米壳的形成 (形成中空结构的 Au/Ag 合金纳米壳)、去合金过程 (合金结构中 Ag 被置换) 和中空结构的坍塌, 反应到紫外光谱上, 其紫外光谱特征是随着 $HCuCl_4$ 量的增多, 纳米 Ag 的吸收峰会红移形成单一的合金吸收峰, 然后吸收峰会逐渐红移, 最后在 530 nm 处出现 Au 的吸收峰, 并且金的吸收峰趋于明显而合金的吸收峰会逐渐消失, 而最后只会出现一个代表 Au 的吸收峰。在合金溶胶中则观察到了合 Au 吸收峰红移最后无规律变化 (其出峰位置仍然为合金的特征) 的现象, 推测出现差别的原因为合金结构和温度的差别, 因而导致其反应历程也可能不同, 还进一步研究了反应中 Au 的物质的量分数和溶胶的吸收峰的关系。

图 3 是溶胶的紫外吸收峰对 Au 的物质的量做出的曲线图(图中 Au 的物质量分数计算是根据实验中加入的量和溶液总原有 Au/Ag 的量计算得到的)。从图 3 可以看到, 合金溶胶中在加入 $HCuCl_4$ 之后, 其紫外吸收峰会呈现逐渐红移的过程, 我们还发现在加入的 $HCuCl_4$ 的量较少时, 其紫外吸收峰对 Au 物质的量分数变化先有一个突跃[图 3(b) 区间 Ñ] 后有一段呈线性变化的区间[图 3(b) 中区间 Ò], 当加入量较多时, 其吸收峰又偏离了线性区间[图 3(b) 中区间 Ó]。以往对 Au/Ag 合金的研究表明, 合金的紫外合金吸收峰随着 Au 的物质的量分数的增多而逐渐红移, 并且呈线性变化, 这一线性变化只包含了组分的影响, 虽然合成的不同组分的合金纳米粒子的粒径有所差异, 但线性的结果表明了在粒子形态相同的条件下, 在粒径变化很小的范围内粒径的影响可以忽略, 主要影响合金吸收峰为合金中 Au 的物质的量分数。图中的线性区间告诉了我们在这一线性过程中合金的粒子形态没有发生变化, 而变化的主要是合金中 Au 的百分含量, 所以可认为这个过程是单纯的去合金过程。值得指出的是从图 4 中可以看出吸收峰随着 Au 的物质的量的分数变化的斜率各不相同, 其中 Ag, $Ag_{0.75}Au_{0.25}$, $Ag_{0.5}Au_{0.5}$, $Ag_{0.25}Au_{0.75}$ 斜率分别为 1051.99, 561.435, 371.717, 301.294, 以上数据说明由于粒子中 Ag 物质的量分数逐渐减少, 从而使得其最大吸收峰随着 $HCuCl_4$ 的加入而呈现不同的变化速率, 也很好的证明了这一过程为去合金过程。

另外值得关注的实验现象是在 Ag 较多的时候, 其紫外2可见吸收峰会随着 $HCuCl_4$ 的加入而出现一个偏离线性的突跃, 影响合金紫外吸收峰的因素包括形态、组分的影响, 和线性区间相比, 在开始加入 $HCuCl_4$ 时, 其对吸收峰的影响程度要大于线性区间的影响, 说明在这一区间除了组分的影响还有其他方面的影响因素。具体原因有待于进一步深入研究。

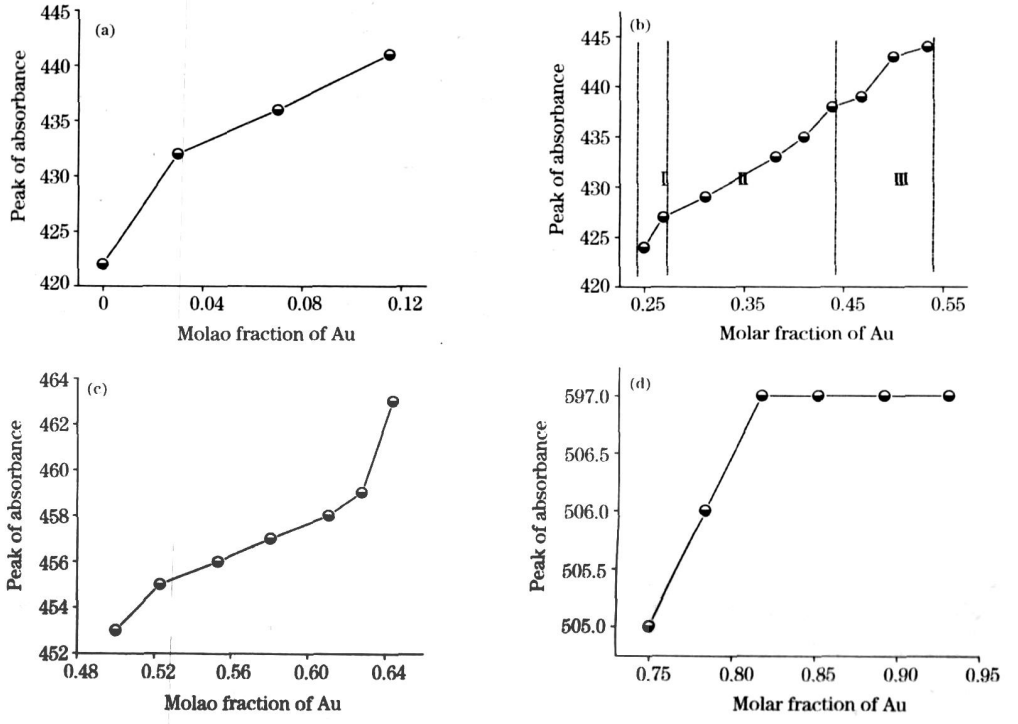

Fig. 3　Graph of Kmax of colloid with the change of molar fraction of Au

(a): Ag; (b): $Ag_{0.75}Au_{0.25}$; (c): $Ag_{0.5}Au_{0.5}$; (d): $Ag_{0.25}Au_{0.75}$

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

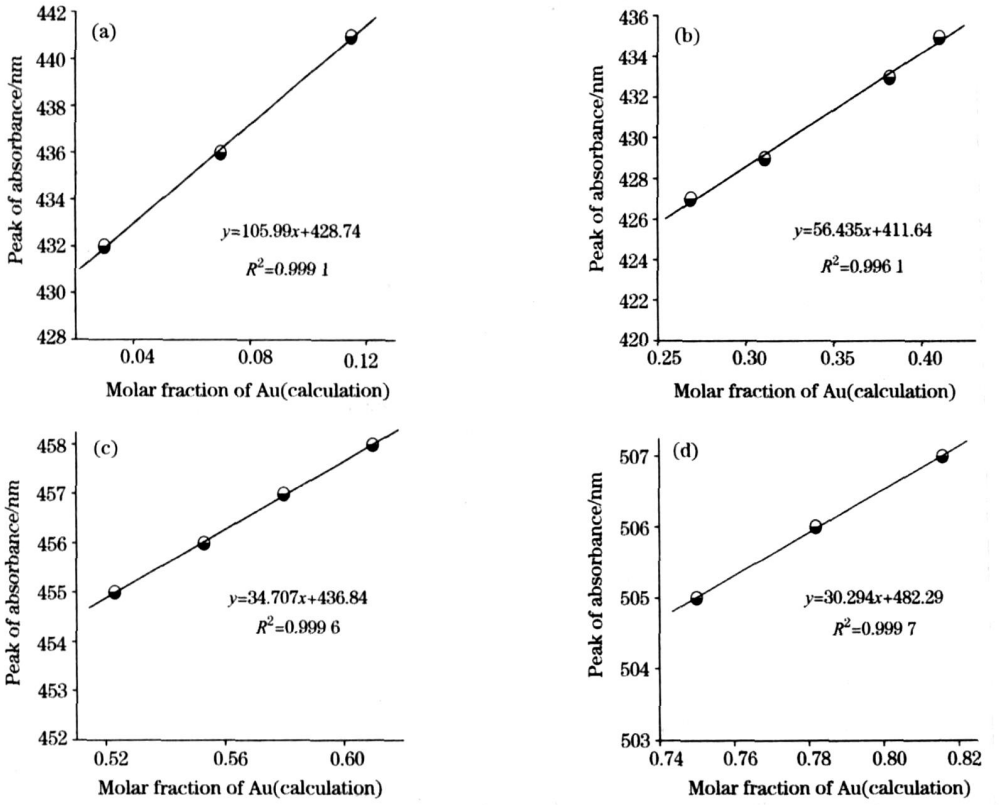

Fig. 4 Linear relationship between molar fraction of Au and λmax of colloid

3 结 论

在水相中合成了 Au/Ag 合金纳米粒子，通过紫外2可见吸收光谱研究了 Au/Ag 合金溶胶与 $HCuCl_4$ 溶液的反应过程，结果显示，合金的紫外2可见吸收峰随着 $HCuCl_4$ 的加入量的改变而呈规律性变化，其中有一紫外吸收峰随着 $HCuCl_4$ 的加入而呈线性变化的区间，分析后认为这一过程为合金的去合金过程。实验结果为进一步认识 Au/Ag 合金溶胶与 $HCuCl_4$ 的反应的过程提供了依据。

参 考 文 献

[1] Wang A Q, Chang C M, Mou C Y. J. Phys. Chem. B., 2005, 109: 18860.
[2] Endo T, Yoshimura T, Esumi K. J. Coll. Interf. Sci., 2005, 286: 602.
[3] Atwan Mohammed H, Northwood Derek O, Gyenge Elod L. International Journal of Hydrogen Energy, 2005, 12: 22.
[4] Sun Y G, Xia Y N. J. Am. Chem. Soc., 2004, 126: 3892.
[5] Hao E, Li S Y, Bailey R C, et al. J. Phys. Chem. B., 2004, 108: 1224.
[6] Cui Y, Ren B, Yao J L, et al. J. Phys. Chem. B., 2006, 110: 4002.
[7] Freeman R G, Hommer M B, Grabar K C, et al. J. Phys. Chem., 1996, 100: 718.
[8] CUI Yan, GU Ren2ao(崔 颜, 顾仁敖). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报), 2005, 26: 2092.
[9] WANG Mei, YAO Jian2lin, GU Ren2ao(王 梅, 姚建林, 顾仁敖). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报), 2006, 27(8): 1518.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

UV2Vis Studies on the Course of Reaction of Au/Ag Alloy Colloid with Hydrogen Tetrachloroaurate(Ó) Hydrate

JIN Y2liang, YAO Jian2lin, GU Ren2ao*
School of Chemistry and Chemical Engineering, Suzhou University, Suzhou 215123, China

Abstract Using citrate as protector, Au2Ag alloy nanoparticles with different molar ratios were prepared with hydrazine as the reducer. One plasmon band between monometallic Ag and Au was observed in their UV2Vis spectra. And the peak of alloy shif2ted linearly with the ratio of Au changing in the alloy. By UV2Vis spectra, the course of reaction of the alloy colloid with HAuCl4 was studied. The result shows that the UV2Vis spectra of the alloy colloid changed regularly with the adding volume of $HAuCl_4$ increasing. And there is a linear interval in it with the change in the calculated ratio of Au. With the former studies, the course can be attributed to the dealloy of Au/Ag alloy.

Keywords Au/Ag alloy colloid; UV2Vis spectra; Dealloy

(Received Aug. 26, 2008; accepted Nov. 28, 2008)

* Corresponding author

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net