

磷钼酸作为光催化还原剂制备纳米金溶胶^①

王振平 吴莹^② 牛彩红 唐学红 李正
(苏州大学化学化工学院 江苏省苏州市 215123)

摘 要 选择二甲基甲酰胺(DMF)为电子牺牲剂,以磷钼杂多酸作为光催化还原剂制备了纳米金溶胶,由于 DMF 与磷钼杂多阴离子间的电荷转移作用,导致钼系杂多酸可成为制备纳米金溶胶的光催化还原剂。实验结果表明,紫外光照作用及光照时间、DMF 用量等是影响纳米金的形成和形貌的主要因素,选择适宜的合成条件可以得到粒径均匀、分散性好的纳米金溶胶。

关键词 光催化还原, 磷钼杂多酸, 纳米金。

中图分类号: O 657. 32 **文献标识码:** B **文章编号:** 1004-8138(2007)03-0334-04

1 引言

金纳米粒子独特的光学和电学性质,在许多领域表现出潜在的应用价值,引起了人们浓厚的研究兴趣^[1,2]。由于纳米金的性质与形状和尺寸密切相关,理想的形貌可控合成方法对于推动金纳米粒子的性质及应用研究有重要的意义,因此制备简便、单分散性好、粒径可控,一直是各种纳米金合成方法追求的目标^[3-5]。最近,Troupis^[6]和 Mandal^[7]以硅钨或磷钨杂多酸为光催化还原剂在紫外光照下制得纳米金或核壳纳米金溶胶。由于杂多酸作为光催化还原剂性质温和,在各种溶剂中的溶解性能好,且其结构和氧化还原特性不受影响,尤其是纳米颗粒表面负载一层杂多酸,使其兼有纳米粒子和杂多酸的性质,为其后续在催化、电化学、生物器件等方面的应用提供了更多的功能和特性,因而是一种简便快捷、可控性和适应性强的制备纳米金新方法。

本研究采用 Keggin 结构磷钼杂多酸 H₃PM₀₁₂O₄₀(简称 PM₀₁₂)为光催化还原剂来制备纳米金溶胶,一般认为 Keggin 结构钼系杂多蓝比较稳定,不适宜做光催化剂。本研究结果表明只要选用合适的电子牺牲剂和合成条件,磷钼杂多酸同样可作为光催化还原剂制备得到粒径均匀、稳定性好的纳米金溶胶。由于磷钼杂多酸具有更好的电化学行为和电催化活性,此方法开拓了钼系杂多酸光催化还原制备纳米金及其应用等方面的途径。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

HAuCl₄(AR, 国药集团化学试剂有限公司); 磷钼酸(H₃PM₀₁₂O₄₀ · x H₂O, AR, 国药集团化学试剂有限公司)。

H600-II 透射电镜仪(日本 Hitachi 公司,工作电压 100kV); TU-1810 紫外-可见分光光度计

① 江苏省教育厅基金资助课题(05KJB150123)
② 联系人, 电话: (0512) 65606675; E-mail: yingwu@suda.edu.cn
作者简介: 王振平(1981—),女,江苏省江阴市人,在读硕士生。研究方向电化学与电分析化学。
收稿日期: 2007-01-25; 接受日期: 2007-02-15
© 1994-2012, China Academic Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.c

(北京普析通用仪器有限公司)。日本三广贸易株式会社 DiskboyFB-4000 型离心机; 500W 高压汞灯。

2.2 金溶胶的制备

取 0.6mL 的二甲基甲酰胺(DMF)加入 10mL 1×10^{-4} mol/L 的 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 溶液中, 过滤, 取滤液通氮气除氧 10min, 紫外光照 30min, 溶液变成蓝色, 边搅拌边向其中加入 30mL 1×10^{-3} mol/L $HAuCl_4$ 溶液, 溶液由蓝绿色逐渐变成酒红色, 陈化 2h。

3 结果与讨论

3.1 电子牺牲剂的选择

以杂多酸为光催化还原剂制备金属纳米粒子过程中, 杂多酸仅起传递电子的作用, 其结构和性质均不改变, 其中消耗的是体系中提供电子的“电子牺牲剂”, 一般采用异丙醇。然而当用磷钼杂多酸作为光催化还原剂时, 发现异丙醇作为电子牺牲剂效果不好, 紫外光照后蓝色不褪, 无法得到酒红色的纳米金溶胶, 原因是 Keggin 结构钼系杂多酸在紫外光照下获得电子后形成的杂多蓝比较稳定, 不易把电子传递给金离子, 当改用 DMF 作为电子给体后, 效果明显得到改善。图 1 是以 DMF 为电子牺牲剂、磷钼杂多酸为光催化剂在紫外光照下所制得的金溶胶透射电镜图, 从图中可以看出金胶粒径均匀, 分散性好。在紫外光照下 DMF 不仅是很好的电子给体, 使磷钼杂多酸还原形成杂多蓝, 而且可与磷钼杂多阴离子形成电荷转移型配合物^[8], 可能由于蓝电子离域在整个配合物分子间, 束缚力减小, 有利于磷钼杂多蓝进一步把电子传递给金离子, 形成纳米金。

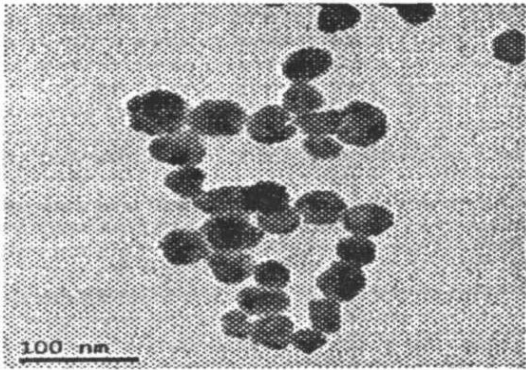


图 1 金溶胶的透射电镜图

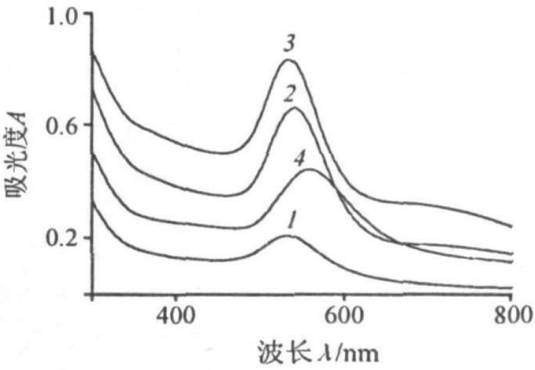


图 2 不同光照时间下制得金溶胶的吸收光谱曲线
光照时间: 1——10min; 2——20min; 3——30min; 4——50min。

由于纳米颗粒的形貌会受到还原剂种类、加入试剂的次序、试剂浓度以及实验条件等多种因素的影响^[9], 本法制备的纳米金颗粒表面的吸附层是具有笼状结构的杂多酸大分子, 其在纳米金生长过程中可能起到诱导表面取向的各向异性作用, 导致颗粒表面棱角分明, 呈不规则球形。

3.2 紫外光照时间的影响

实验表明光照时间对纳米金的形成和形貌均会产生较大的影响, 图 2 为不同紫外光照时间下制得的金溶胶的 UV-Vis 曲线。由图可见, 紫外光照 10min, 溶液开始由蓝逐渐变红, 电子吸收光谱在 530nm 左右出现金溶胶的 SPR 吸收峰, 显然此时已开始形成纳米金。随着光照时间的增加, 金溶胶 SPR 特征峰不断上升(曲线 1—3), 形成金溶胶的浓度在增大, 但光照 50min 后金溶胶的 SPR 特征峰在下降, 峰变宽且最大吸收波长发生红移(曲线 4)。说明光照时间过长, 会导致溶胶粒径过大而不稳定, 容易聚沉。

3.3 DMF 用量的影响

DMF 的用量对纳米金的形貌也有较大的影响,不同 DMF 用量制得的金溶胶吸收曲线见图 3,当 DMF 用量低于 0.3mL 时难以生成金溶胶,且形成的金胶粒径不均匀,形状各异(图 4),但随着 DMF 用量的增加,反应速度逐渐加快,金溶胶浓度增大,当 DMF 用量增至 0.6mL 时,所得金溶胶粒径分布均匀,分散性好,稳定而不易聚沉(图 1)。DMF 用量过多又会导致溶胶粒径过大而团聚,最大吸收波长发生红移(图 3 曲线 4)。

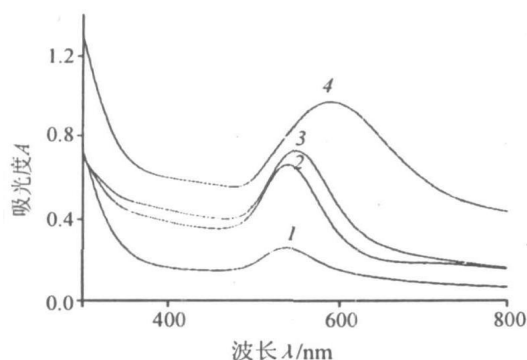


图 3 不同 DMF 用量下制得金溶胶的吸收曲线
用量: 1——0.3mL; 2——0.6mL; 3——1.0mL; 4——2.0mL。

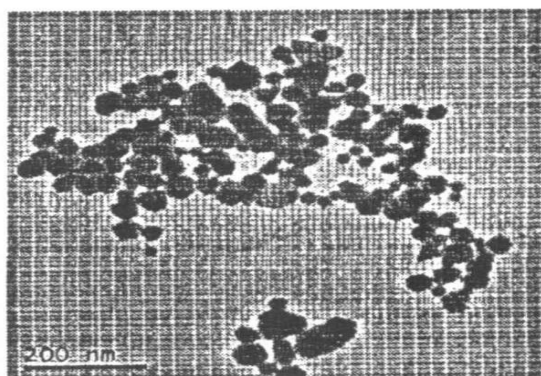


图 4 0.3mL DMF 用量下金溶胶电镜图

综上所述,以 DMF 为电子牺牲剂,同样可以用磷钼杂多酸光催化还原来制备纳米金溶胶,光照时间和 DMF 用量是影响纳米金形貌的主要因素,选择适宜的实验条件可以得到粒径均匀、稳定性好的纳米金溶胶。

参考文献

- [1] Brust M, Bethell D, Kiely C J, Schiffrin D J. Self-Assembled Gold Nanoparticle Thin Films with Nonmetallic Optical and Electronic Properties[J]. *Langmuir*, 1998, **14**(19): 5425—5429.
- [2] Kurniawan F, Tsakova V, Mirsky V M. Gold Nanoparticles in Nonenzymatic Electrochemical Detection of Sugars [J]. *Electroanalysis*, 2006, **18**(20): 1937—1942.
- [3] Brown K R, Lyon L A, Fox A P *et al.* Seeding of Colloidal Au Nanoparticle Solutions. 2. Improved Control of Particle Size and Shape [J]. *Chem. Mater.*, 2000, **12**(2): 306—313.
- [4] Shankar S S, Rai A, Ahmad A, Sastry M. Controlling the Optical Properties of Lemongrass Extract Synthesized Gold Nanotriangles and Potential Application in Infrared-Absorbing Optical Coatings[J]. *Chem. Mater.*, 2005, **17**(3): 566—572.
- [5] Chandran S P, Chaudhary M, Pasricha R *et al.* Synthesis of Gold Nanotriangles and Silver Nanoparticles Using Aloe Vera Plant Extract[J]. *Biotechnol. Prog.*, 2006, **22**(2): 577—583.
- [6] Troupis A, Hiskia A, Papaconstantinou E. Synthesis of Metal Nanoparticles by Using Polyoxometalates as Photocatalysts and Stabilizers[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**(11): 1911—1914.
- [7] Mandal S, Selvakannan P R, Pasricha R, Sastry M. Keggin Ions as UV-Switchable Reducing Agents in the Synthesis of Au Core Ag Shell Nanoparticles[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**(28): 8440—8441.
- [8] 王敬平,段显英,吴强,牛景杨. $[(CH_3)_2NH_2]_3[HSiMo_{12}O_{40}] \cdot 2DMF \cdot 4H_2O$ 的合成和晶体结构[J]. *应用化学*, 2003, **20**(7): 672—675.
- [9] 朱梓华,朱涛,刘忠范. 大粒径单分散金纳米粒子的水相合成[J]. *物理化学学报*, 1999, **15**(11): 966—970.

Synthesis of Gold Nanoparticles by Using Phosphododecamolybdates as Photocatalyst

WANG Zhen-Ping WU Ying NIU Cai-Hong TANG Xue-Hong LI Zheng
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Suzhou University, Suzhou, Jiangsu 215123, P. R. China)

Abstract A novel and facile method was proposed to synthesize gold nanoparticles directly from aqueous solutions, by use of Keggin-structure phosphododecamolybdates (PMo12) to serve as photocatalyst and stabilizers with the aid of dimethyl formamide(DMF). DMF was acted as e-donor and forms a charge-transfer complex with PMo12. The yield and morphology of gold nanoparticles were affected by the time of UV irradiation and the amount of DMF. It is useful to enhance optical and electrocatalytical responses of functionalized gold nanoparticle surfaces.

Key words Photoreduction, Phosphododecamolybdates, Gold Nanoparticles.

本刊论文发表的正常周期: 2—8 个月

——您的发明创造得到“优先权”荣誉的必要保障

缩短论文发表周期,是尽早实现学术论文的社会效益的前提,也是作者创造性劳动得到尊重、为其在世界上取得“优先权”荣誉的必要保障,因为发明创造的“优先权”通常是以出版时间为准的。因此,本刊在严格保证质量的条件下,把尽快发表作者的论文,视为自己的神圣职责。

来稿要符合“《光谱实验室》投稿须知”(见本刊1994—2003年每年第1期)、特别是其中第4—7项要求,做到“齐、清、定”。“齐”即全稿包括表、图和照片等齐全,符合本刊对稿件的各项要求;“清”即书写清楚,段落分明,便于排版和校对;“定”即做到稿件内容完整,在排校过程中无须增删修改)是保证论文质量不可缺少的条件。如果您希望论文早日发表(如2—8个月),请务必按“须知”写稿。

如果来稿附有同行专家评语及单位推荐信,论文还可以更快发表(0.5—2个月)。

来稿请用 Word 或北大方正排版,用电子邮件发到本部电子信箱[E-mail: 1) gpsys@263.net; 2) gpsys81@citiz.net; 3) gpss@chinajournal.net.cn; 4) gpsys@periodicals.net.cn]。为避免某一电子信箱的服务器发生故障而延误收稿,建议作者向本刊几个信箱同时发送电子邮件,并请作者发了邮件后,打电话通知编辑部,以便及时查询;在尚未开通电子邮件业务的情况下,作者也可向本刊投稿处直接邮寄纸质稿件两份。稿件邮寄地址:北京市 81 信箱 66 分箱《光谱实验室》编辑部联络处 刘建林, 100095。

本刊收到作者来稿后,都会及时(1—3日)回信,并发出“关于收到稿件的通知”。因此,作者发送稿件后10日以上都没有消息,一定要及时来电查询。

一篇论文出版,常常需要反复沟通“作者→编辑部→审者→编辑部→作者”之间的联系,其中与作者的联系是最重要的一环,一旦脱节,必然中断编辑过程。因此作者来稿时,务必将联系人的详细地址、办公室和家中的电话、手机号码、传真号码和电子信箱等(通讯方式要尽可能全)告诉编辑部,以便能与您及时联系。否则,由此而耽误出版由作者自己负责。

《光谱实验室》编辑部