

# 负电性纳米银的制备及性质研究

司民真<sup>a\*</sup>, 武荣国<sup>b</sup>, 张鹏翔<sup>c</sup>

(a. 楚雄师专物理系, 楚雄 675000; b. 楚雄市环境监测站, 楚雄 675000;

c. 昆明理工大学材料与冶金工程学院, 昆明 651000)

**摘要:** 制备了一种表面带负电的胶态纳米银, 用透射电镜、吸收光谱、SERS 谱对该纳米银进行了研究。发现纳米银的粒径分布均匀, 平均粒径为 11 nm, 吸收峰为 422 nm, 常温下放置 7 个月仍具有较强的 SERS 活性。当阴离子型分子吡啶丁酸、阳离子型分子碱性品红、亚甲兰及中性分子邻菲罗邻分别吸附在其上时, 观察到阳离子型分子碱性品红和亚甲兰及中性分子邻菲罗邻的 SERS 谱, 而阴离子型分子吡啶丁酸则无 SERS 谱出现。

**关键词:** 负电性胶态纳米银; 透射电镜; 吸收谱; SERS

中图分类号: O614.12 文献标识码: A

## 1 引言

传统上人们用银胶作基底研究表面增强拉曼效应, 一般是在黄银胶<sup>[1]</sup>、灰银胶体系内进行<sup>[2]</sup>, 这两种银胶内的纳米银表面带正电<sup>[3]</sup>, 在研究过程中发现, 在有的银胶 - 分子体系中加入少量氯离子会引起 SERS 效应的进一步增强<sup>[4-8]</sup>, 而另一些体系中加入少量氯离子会引起 SERS 效应增强因子的降低<sup>[9-11]</sup>, 至今还没有对氯离子添加引起 SERS 效应的清楚的理解, 因而妨碍了 SERS 效应及氯离子添加引起进一步增强的广泛应用。本课题组通过总结大量实验及文献结果的再分析发现, 氯离子在 SERS 体系中的作用有一定的规律可循: 当 SERS 体系内的吸附分子为阴离子型分子时, 加入氯离子则 SERS 效应减弱; 当 SERS 体系内的吸附分子为阳离子型分子时, 加入氯离子则 SERS 效应增强。由此笔者猜想氯离子在阳离子型分子 - 银胶体系内所起的作用是搭桥, 即通过氯离子使得阳离子型分子能化学吸附于银胶粒子表面, 从而使得 SERS 效应进一步增强。在前人研究的基础上, 设计了一个实验以验证桥作用的猜想, 实验达到了预期的目的<sup>[11]</sup>。由此课题组认为纳米银的不同电性以及被吸附分子的不同电性能直接影响分子在纳米银上的吸附, 从而对 SERS 有较大的影响。因此有必要制备表面带负电的纳米银对这一问题作进一步的研究, 还未见使用表面带负电的胶态纳米银进行 SERS 效应研究的报导。本文报道负电性胶态纳米银的制备、透射电镜结果、光吸收谱及 SERS 效应。

## 2 实验方法及结果

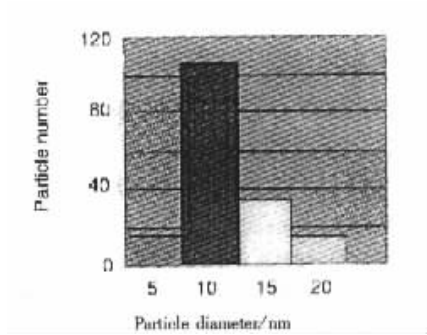
负电性胶态纳米银 (NSC) 用单宁还原硝酸银制备, 具体过程为: 将 2 mL 的 1.7%  $\text{AgNO}_3$  溶液用水稀释到 100 mL, 先加入 1 mL 的 1% 单宁溶液, 再加入 34 滴 1% 的  $\text{K}_2\text{CO}_3$  溶液, 得到红棕色的银溶胶。实验中所用的溶剂均为二次去离子水, 该胶态纳米银经电泳实验证实表面带负

\* 通讯联系人, Email: siminzen@21cn.com

电。

### 2.1 透射电镜

图 1 为负电性胶态纳米银的透射电镜照片。由图 1 可见，所制得的纳米银粒子粒度分布均匀，平均粒径为 11 nm。图 2 给出纳米银的粒子数按粒径的分布。



Particle diameter/nm

图 2 纳米银的粒子数按粒径的分布

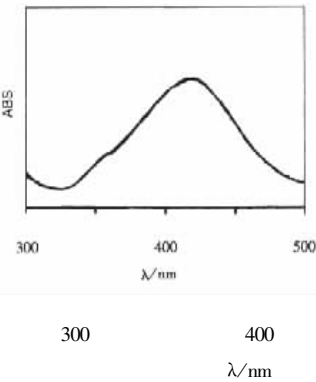
Fig.2 Particle size distribution deduced from TEM micrographs of nano - silver

图 1 纳米银的透射电镜照片( × 10000 )

Fig.1 TEM of nano - silver( × 10000 )

### 2.2 吸收光谱

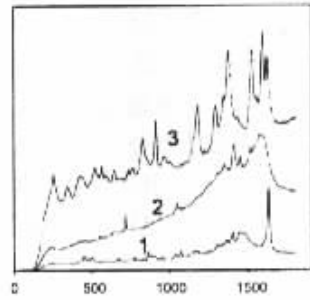
图 3 是负电性胶态纳米银稀释 100 倍后所得的吸收光谱，从图中可见吸收峰的峰值为 422 nm，半高宽为 80 nm。



300 400 500  
λ/nm

图 3 纳米银稀释 100 倍后的吸收光谱

Fig.3 Absorption spectra of nano - silver



Raman shift/cm<sup>-1</sup>

图 4 分子吸附在纳米银上的 SERS 谱

1. 亚甲兰；2. 邻菲罗邻；3. 碱性品红

Fig.4 SERS of molecules at nano - silver

1. Methylene blue , 2. 1,10 - phenanthroline ,

3. Fuchsin basic.

### 2.3 SERS 谱

由于纳米银的表面带负电，为研究它与各种分子的相互作用及其所表现出来的 SERS 活性，特选取含孤对电子的邻菲罗邻、阳离子型分子碱性品红和亚甲兰，阴离子型分子吡啶丁酸作为吸附分子。所有的试剂均用二次去离子水配制到适当的浓度待用，测量仪器为 MKI - 1000 型显微拉曼光谱仪，实验中以 3 mW、514.5 nm 的激光入射到毛细管样品池上。实验中检测到中性、阳离子型分子的 SERS 谱(图 4)，但未检阴离子型分子的 SERS 谱。图 4 中 1、2、3

分别是亚甲兰、邻菲罗邻和碱性品红分子吸附在负电性纳米银上的 SERS 谱,从图中可见当这些分子吸附在负电性纳米银上时都具有较强的 SERS 谱。该胶态纳米银在室温下放置 7 个月,用碱性品红吸附检验仍具有较强的 SERS 谱。

### 3 分析讨论

从实验结果可见,用该方法制备的银粒子是表面带负电的纳米银粒子,纳米银的粒径分布均匀,绝大部分粒子的半径为 10 nm,平均粒径为 11 nm。该纳米银在 422 nm 处的吸收峰与文献报道过的胶态纳米银的吸收峰相近。由于纳米银的表面带负电,与阳离子型分子碱性品红和亚甲兰之间存在较强的相互作用的库仑引力,分子能物理吸附进而化学吸附在纳米银上,从而获得较强的 SERS 谱。对阴离子型分子吡啶丁酸来说,它与负电性的胶态纳米银之间存在着较强的相互作用的库仑斥力,分子不能吸附在纳米银上,故没有观测到分子的 SERS 谱,而正电性纳米银上却能观测到该分子的较强 SERS 谱<sup>[13]</sup>。有人研究过 3'-胞苷酸(3'-CMP)分子吸附到电极表面的情况<sup>[14]</sup>,在较正的电极电位下(-0.1 V),电极表面带正电,分子通过带负电的磷酸根吸附到电极的表面,此时只观察到较强的与磷酸根有关的振动带,当电极电位在-0.6 V 时,3'-CMP 中的胞嘧啶基团被吸附到电极的表面而磷酸根远离电极,所以只观察到胞嘧啶的 SERS 谱。这与上面的讨论结果是一致的。对中性分子邻菲罗邻,尽管含有孤对电子,其与负电性的胶态纳米银之间也存在着的相互作用的斥力,但由于纳米银表面的微结构不同,其结果总有部分的分子能吸附在纳米银上,从而观测到分子的 SERS 谱。由此可见,在 SERS 研究中,能否获得 SERS 谱,不仅与吸附分子的电性有关,而且还与纳米银的表面电性有关。在 SERS 研究中,根据分子的电性,选取不同电性的纳米银,从而获得较强的 SERS 谱,这无疑会扩大 SERS 的研究范围。有关负电性纳米银与其他分子的相互作用正在进一步的研究中。

### 参 考 文 献

- [1] Miao Runcai(苗润才), Pan Duohai(潘多海), Zhang Pengxiang(张鹏翔), et al. . *Acta Physica Sinica* (物理学报), 1988, **37**: 792
- [2] Zhang P X, Fang Y, Wang W N, et al. . *Journal of Raman Spectroscopy*, 1990, **21**: 127
- [3] Si Minzhen(司民真), Miao Runcai(苗润才). *Acta Photonica Sinica* (光子学报), 1998, **27**: 635
- [4] Fu Shiyong(傅石友), Guo Yufeng(郭余峰), Wang Yunsan(王云三), et al. . *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1995, **8**: 490
- [5] Ye Xiaolan(叶晓岚), Deng Wenjie(邓文杰), Liang Erjun(梁二军), et al. . *Chem. J. Chin. Univ.* (高等化学学报), 1998, **9**: 774
- [6] Miao Runcai(苗润才), Li Naiying(李乃英). *Journal of Shanxi Normal University* (陕西师范大学学报), 1989, **17**: 25
- [7] Zhu Huiju(朱惠菊), Fang Yan(方炎), Wei Fengwei(魏凤文), et al. . *Spectroscopy and Spectral Analysis* (光谱学与光谱分析), 1994, **14**: 19
- [8] Jiang Hua(蒋化), Chen Wanxi(陈万喜), Xu Zhude(徐铸德), et al. . *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1998, **11**: 82
- [9] Fu Shiyong, Zhang Pengxiang. *Journal of Raman Spectroscopy*, 1992, **23**: 93
- [10] Liu Chunyan(刘春艳), Zhang Zhenzong(张振宗), Ren Xinmin(任新民). *Acta Chimica Sinica* (化学学报), 1993, **51**: 239

- [ 11 ] Zhang Pengxiang( 张鹏翔 ), Gao Xiaoping( 高小平 ), Zhuang Weiping( 庄为平 ). *Acta Physica Sinica* ( 物理学报 ), 1985 , **34** : 1603
- [ 12 ] Si Minzhen( 司民真 ), Wu Rongguo( 武荣国 ), Zhang Pengxiang( 张鹏翔 ). *Spectroscopy and Spectral Analysis* ( 光谱学与光谱分析 ), 2001 , **21** : 343
- [ 13 ] Si Minzhen( 司民真 ), Wu Rongguo( 武荣国 ), Zhang Pengxiang( 张鹏翔 ). *Spectroscopy and Spectral Analysis* ( 光谱学与光谱分析 ), 2001 , **21** ( 4 )
- [ 14 ] Zhu Ziyang( 朱自莹 ), Gu Renao( 顾仁敖 ), Lu Tianhong( 陆天虹 ). Edited , *Chemical Applications of Raman Spectroscopy* ( 拉曼光谱在化学中的应用 ), Northeast University Press( 东北大学出版社 ), 1998 : 262

## Preparation and Property of a Negatively Charged Colloidal Nano – silver

Si Minzhen<sup>a\*</sup> , Wu Rongguo<sup>b</sup> , Zhang Pengxiang<sup>c</sup>

( a . Department of Physics , Chuxiong Teacher's College , Chuxiong 675000 ;

b . Chuxiong Environmental Monitoring Station , Chuxiong 675000 ;

c . Department of Material Science and Engineering , Kunming  
University of Science and Technology , Kunming 651000 )

**Abstract** Negatively charged colloidal nano – silver particles were successfully prepared by the colloidal chemical method. A 1.7% solution of silver nitrate( 2 mL) was diluted with deionized water to 100 mL. A 1% solution of tannic acid( 1 mL) was added dropwise to the solution stirring , then a 1% solution of potassium carbonate anhydrous( 34 drops) was added to the mixed solution. Finally a red – brown silver sol was obtained , which was stable at room temperature for seven months. It has been testified that the silver sol is a negatively charged colloid by experiment of electrophoresis. The sizes of particles were determined by Hitachi H – 800 transmission electron microscope. Absorption spectroscopy and SERS were used to determine of the main properties. Absorption spectroscopy was obtained with UV – 1201. Raman spectra were recorded with RENISHAW MIK 1000 Raman micro – spectroscopy. The 514.5 nm line of an argon ion laser with about 3 mW was used. It has been found that the mean diameter of the particles was 11 nm ; it had absorption maximum at 422 nm ; Strong SERS spectra were observed when cationic molecules of fuchsin basic and methylene blue and neutral molecule of 1 , 10 – phenanthroline were adsorbed on it respectively , but no SERS for the anionic molecule of Indolebutyric acid.

**Key words** Negatively colloidal nano – silver particles , TEM , Absorption spectroscopy , SERS

\* To whom correspondence should be addressed , Email : siminzhen@21cn.com