

相比于  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  体系,多出一个富集电子的储库,延长电子和空穴的寿命,抑制了复合,使单位时间单位体积的光生电子和空穴的数量增多.载流子传递到界面发生氧化还原的机会也随之增多.因此实验中 ' $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-Ag}^+$ ' 基元件在紫外光照下表现出更高的气敏性.另外,两种元件光照下当温度上升到一定值时灵敏度随温度的升高而下降,表明在较高温度下,光照不再对灵敏度产生重要影响,主要是工作温度升高时,材料表面吸附氧减少,光生空穴与吸附氧发生反应减弱,因此削弱了光辐射产生的激活效应.

## 4 结 语

采用 Sol-gel 法制备了  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$  ( $\text{Sn}:\text{Ti}=7:1$ ) 纳米复合材料,以其为基底进行  $\text{Ag}^+$  掺杂制备的气敏元件在 313 nm 紫外光照下气敏性高于相同条件下无光照时的灵敏度.  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-Ag}^+$  基元件在紫外光照下对甲醇的最佳工作温度为 280  $^{\circ}\text{C}$ ,灵敏度为 42.5;对乙醇的最佳工作温度为 240  $^{\circ}\text{C}$ ,灵敏度为 62.

参考文献:

- [1] Lee D S, Jung J K, Lim J W. Recognition of volatile organic compounds using  $\text{SnO}_2$  sensor array and pattern  
文章编号:1674-2869(2010)07-0074-04

recognition analysis [J]. Sensors and Actuators B, 2001,77:228-236.

- [2] Taurino A M, Capone S, Siciliano P, et al. Nanostructured  $\text{TiO}_2$  thin films prepared by supersonic beams and their application in a sensor array for the discrimination of VOC [J]. Sensors and Actuators B, 2003,92:292-302.
- [3] 李朝林,秋菊.  $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$  复合膜特性研究[J]. 传感器技术,2005,24(10):26-28.
- [4] 洪求三,傅刚,陈环,等. Ag 掺杂的  $\text{SnO}_2$  酒敏薄膜敏感特性研究[J]. 传感器与微系统,2007,26(4):11-13.
- [5] 戴振清,孙以材,潘国峰,等. 金属氧化物掺杂对  $\text{TiO}_2$  气敏特性的影响[J]. 传感器世界,2003(9):10-14.
- [6] Comini E, Faglia G, Sberveglieri G. UV light activation of tin oxide thin films for  $\text{NO}_2$  sensing at low temperatures [J]. Sensors and Actuators B,2001,78:73-77.
- [7] Anothainart K, Burgmair M, Karthigeyan A, et al. Light enhanced  $\text{NO}_2$  gas sensing with tin oxide at room temperature: conductance and work function measurements [J]. Sensors and Actuators B, 2003,93:580-584.

(下转第 110 页)

# 三向聚酰胺胺树形分子模板法制备纳米金

周 旭,吴江渝,李 妍

(武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074)

摘 要:采用三乙醇胺为核的三向聚酰胺胺树形分子为模板,以 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂,以硼氢化钠为还原剂,利用模板法制备树形分子与金纳米簇复合物.实验结合 UV-vis 和 FT-IR 对树形分子与  $\text{HAuCl}_4$  在络合与还原阶段的相互作用进行了分析,并结合 PSS(particle sizing system)和 TEM 对纳米金溶液的粒径及其分布进行了表征,综合判断出纳米金的生成.

关键词:三向聚酰胺胺树形分子;模板法;纳米金

中图分类号:O63

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2010.07.019

## 0 引 言

纳米金属材料作为目前整个纳米材料体系中

最为热门的研究课题<sup>[1]</sup>,由于其在电磁学,光学和化学催化上的独特性能,导致它在光学成像,半导体和工业催化等领域引起了人们极大的关注<sup>[2-5]</sup>.

收稿日期:2010-03-22

作者简介:周 旭(1984-),男,湖北荆州人,硕士研究生.研究方向:生物医用高分子.

指导老师:吴江渝,男,博士,硕士生导师.研究方向:生物医用高分子材料、高度靶向性药物载体和基因转染载体研究、纳米复合材料的研究和开发、废旧橡胶粉改性研究等.

纳米金是纳米金属材料中研究最早的一大类别<sup>[6-8]</sup>,其所具有的特殊的物化性质<sup>[9]</sup>正受到科学界越来越多的关注。

金属纳米粒子的合成方法主要有两种。首先是溶液法,由于纳米材料尺寸小,表面能大,在制备过程中极易发生团聚,而早期采用的这种方法并未引入稳定剂这一概念,使得纳米金属体系缺乏保护,其稳定性很差;另一种是模板法,该法以有机配体、活性剂或聚合物等具有微孔结构的物质作为模板稳定剂<sup>[10-11]</sup>,在其微孔中制备金属纳米粒子,通过在微孔材料内或微孔材料间络合金属离子实现对金属离子的吸附和配位,然后在原位还原生成相应的零价金纳米粒子。

聚酰胺胺树形分子由于其高度支化的结构带来的内部空腔和表面官能团<sup>[12-15]</sup>,使其成为了封存和吸附金属离子最佳场所。而以三乙醇胺为核的聚酰胺胺树形分子模板,与传统以乙二醇或氨为核的树形分子相比,由于三支柔性长链支撑起来的更大空间,其内部容积将更大,再加之其外部由于更多分支产生的丰富表面官能团,对于封存和分散金属纳米粒子,防止团聚,都可以达到非常好的效果。本文则报道了以三乙醇胺为核的聚酰胺胺树形分子为模板,采用模板法制备出纳米金。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂

三乙醇胺,化学纯;丙烯腈,化学纯;1,4-二氧六

环,分析纯;18-冠-6 醚,化学纯;甲醇,分析纯,用前除水;二氯甲烷,分析纯;乙二胺,化学纯,用前重蒸;N,N-二甲基甲酰胺,分析纯;氯金酸,分析纯;硼氢化钠,分析纯;氢氧化钾,分析纯;无水碳酸钠,分析纯;无水乙醚,分析纯;浓硫酸,分析纯;石英砂,分析纯;薄层层析硅胶,化学纯;柱层层析硅胶,试剂级;羧甲基纤维素钠,化学纯;碘粉显色剂自制。

### 1.2 实验仪器

TU-1900 双光束紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司生产)、PSS Nicomp380 粒度分析仪(美国 PSS. NICOMP 公司生产)、Nicolet is10 红外谱仪(美国 Nicolet 公司生产)、Mercury-VX300 型核磁共振谱仪(美国 Varian Mercury 公司)、透射电镜(荷兰 FEI 公司)、其他玻璃仪器、辅助用仪器若干。

### 1.3 实验操作

1.3.1 三向聚酰胺胺树形分子的合成 以第 1.5 代(G1.5, C 指 Generation)三向聚酰胺胺树形分子的合成为例。取一定量三乙醇胺与过量丙烯腈加成反应生成三腈,其中 1,4-二氧六环为溶剂,18-冠-6 醚为相转移催化剂,氢氧化钾为催化剂;而后将三腈溶于甲醇溶液中,以浓硫酸为催化剂,醇解成三酯;再将所得三酯与过量乙二胺在甲醇溶液中进行酰胺化反应得到三胺,即树形分子核。最后分别与过量丙烯酸甲酯和乙二胺进行交替重复的 Micheal 加成和酰胺化反应,得到 G1.5 三向树形分子。其反应过程如图 1。

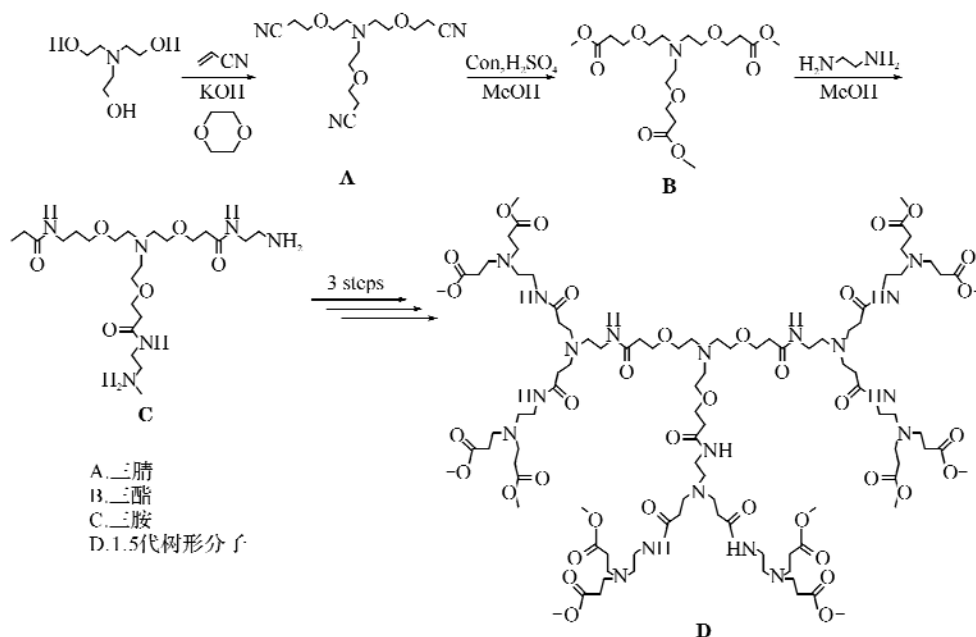


图 1 三向聚酰胺胺树形分子 G1.5 的合成路线

Fig. 1 Synthesis process of three-direction PAMAM dendrimer G1.5

### 1.3.2 三向聚酰胺胺树形分子 G1.5 制备纳米金

以 DMF 为溶剂分别配制 1 mmol/LHAuCl<sub>4</sub> 溶

液、10 mmol/L NaBH<sub>4</sub> 溶液以及 1 mmol/L G1.5 三向聚酰胺胺树形分子溶液。各取 5 mL HAuCl<sub>4</sub> 溶液和 5 mL 树形分子溶液,按物质的量比为 1 混合,在室温下(一般为 22 ℃左右)剧烈搅拌一段时间进行络合。待络合完毕后,向混合液中逐滴加入还原剂 NaBH<sub>4</sub> 20 μL,然后再于室温下搅拌一段时间,带还原完成时,溶液呈酒红色,且颜色稳定,即得到酯端基树形分子包裹的纳米金粒子。

#### 1.4 结构表征

树形分子采用美国 Nicolet 公司 FT-IR 红外谱仪进行结构分析,试样采用 KBr 压片,美国 Varian Mercury 公司 Mercury-VX300 型核磁共振谱仪进行 <sup>1</sup>H NMR 表征,其中,胺端基产物用重水作溶剂,其余采用氘仿作溶剂;纳米金采用 TU-1900 双光束紫外可见分光光度计对络合与还原阶段进行特征峰监测,了解反应进度和结构特征;FT-IR 红外谱仪对树形分子与 HAuCl<sub>4</sub> 之间相互作用进行结构分析;PSS Nicomp 380 粒度分析仪和 TEM 透射电镜对纳米金的粒度分布情况进行分析,了解其粒度和分散性。

## 2 结果与讨论

#### 2.1 三向聚酰胺胺树形分子 G1.5 的表征数据

三向聚酰胺胺树形分子 G1.5 的 IR 及 <sup>1</sup>H NMR 测试数据如下: FTIR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3 296.64, 1 736.11, 1 651.32, 1 543.30, 1 359.96. <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ 3.67 (36H, OCH<sub>3</sub>), 3.47 (6H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 3.30 (18H, NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 2.75 (24H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCO), 2.62 (30H, NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 2.53 (6H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 2.35 (30H, OCOCH<sub>2</sub>), 2.28 (12H, OCOCH<sub>2</sub>). 其表征结果均与理论值接近。

#### 2.2 G1.5 与 HAuCl<sub>4</sub> 相互作用的 UV-vis 分析

图 2 所示为三向聚酰胺胺树形分子 G1.5 与 HAuCl<sub>4</sub> 之间相互作用的 UV-vis 吸收光谱图。由图中可知,HAuCl<sub>4</sub> 在 280 nm 位置上出现强烈的吸收峰,同时在 325 nm 位置存在一个 AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> 特征吸收

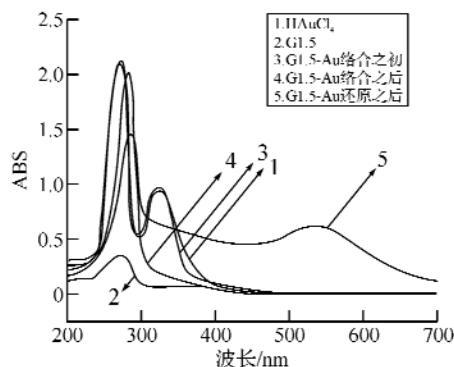


图 2 G1.5 与 HAuCl<sub>4</sub> 之间相互

峰, G1.5 在 275 nm 附近位置出现一个吸收峰,在 HAuCl<sub>4</sub> 和 G1.5 混合之初, HAuCl<sub>4</sub> 在 325 nm 位置的 AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> 特征吸收峰强度尚未出现明显变化,而在 HAuCl<sub>4</sub> 在 G1.5 三向聚酰胺胺树形分子络合完成之后, AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> 的特征吸收峰完全消失,表明 HAuCl<sub>4</sub> 与树形分子形成络合作用,可以认为全部的 HAuCl<sub>4</sub> 和树形分子形成配位络合物,具体的络合位置在后面的 FT-IR 光谱分析中可以得到确认,而在向体系中加入还原剂 NaBH<sub>4</sub> 后,在 530 ~ 540 nm 附近的位置出现强烈的吸收峰,属于金纳米粒子的等离子体特征吸收峰,表明形成了纳米金。

#### 2.3 G1.5 与 HAuCl<sub>4</sub> 相互作用的 FT-IR 分析

为了进一步研究 HAuCl<sub>4</sub> 和三向聚酰胺胺树形分子 G1.5 之间的相互作用,笔者用 FT-IR 光谱进行分析, FT-IR 光谱如图 3 所示。由图中可明显看到 G1.5 的酯羰基和酰胺 I 带的吸收峰分别位于 1 736 cm<sup>-1</sup> 和 1 651 cm<sup>-1</sup>, 而 G1.5 与 HAuCl<sub>4</sub> 络合物的酯羰基 C=O 吸收峰从 1 736 cm<sup>-1</sup> 波数位移至 1 733 cm<sup>-1</sup>, 同时酰胺 I 带吸收峰向高波数位移到 1 664 cm<sup>-1</sup>, 表明 HAuCl<sub>4</sub> 与酰胺基团和酯基进行了络合作用,其理论解释为: Au<sup>3+</sup> 离子在溶液中穿过树形分子表面的缝隙进入到树形分子的内部中,其次 Au<sup>3+</sup> 的空轨道与 N 元素的孤对电子发生配位作用形成 PAMAM-Au<sup>3+</sup> 络合物,因此可以推断 PAMAM 树形分子与 HAuCl<sub>4</sub> 之间存在配位作用。还原后,由图 3a 与图 3c 比较可知,得到的 G1.5-Au 复合物的酯羰基上 C=O 和酰胺 I 带吸收峰又回到到 1 736 cm<sup>-1</sup> 和 1 651 cm<sup>-1</sup> 的位置,表明 G1.5 树形分子环绕在金粒子的外围,还原反应已经发生。

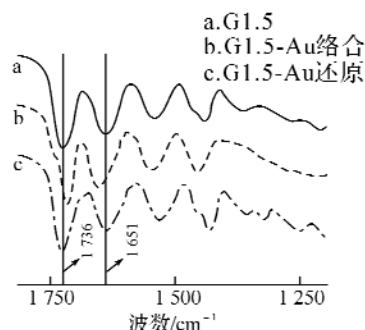


图 3 G1.5 和 HAuCl<sub>4</sub> 之间相互作用的 FT-IR 图

Fig. 3 IR of the interaction of G1.5 and HAuCl<sub>4</sub>

#### 2.4 G1.5 制备纳米金粒子的粒径分布分析

图 4 为 PSS Nicomp 380 粒度仪测出的 G1.5 制备的纳米金粒子的粒径数均分布图。由图中可以看出,粒径都主要分布在 20 nm 附近,平均粒径

为 19.8 nm,不同粒径的金纳米粒子分布集中,范围比较窄,粒径比较接近,相隔误差较小,标准误差为 3.9 nm. 该结果表明,G1.5 制备的纳米金粒子的粒径已达纳米级,且分布均匀,分散性较好.

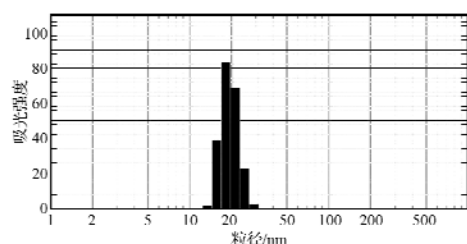


图4 G1.5 制备的纳米金粒子的粒径分布图  
(平均粒径 = 19.8 nm,标准误差 = 3.9 nm)

Fig.4 The diameter distribution of the gold nanoparticles was synthesized by using G1.5

### 2.5 G1.5 制备纳米金粒子的 TEM 分析

图5为G1.5制备的纳米金粒子的TEM扫描图.图中粒径为13.6 nm,该结果比PSS所测稍小,这主要是因为PSS粒度分析仪所测粒径为流体力学半径,且结果以统计方法计算. TEM图中,大部分粒径主要分布在10~17 nm之间,粒子大小分布均一,粒子的分散性好,没有出现明显的团聚现象.该结果进一步说明了G1.5制备的纳米金粒子的粒径粒径小,分散性较好,对前面的PSS分析结果加以了证明.

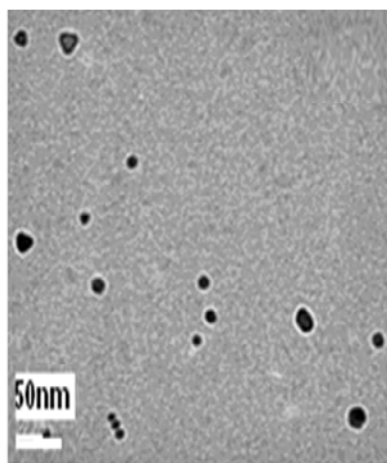


图5 G1.5 制备的纳米金粒子的 TEM 图

Fig.5 TEM of the gold nanoparticles was synthesized by using G1.5

## 3 结 语

实验采用 UV-vis 光谱和 FT-IR 光谱分析了  $\text{HAuCl}_4$  和三向聚酰胺胺树形分子 G1.5 之间的相互作用,据此推测  $\text{HAuCl}_4$  和 PAMAM 树形分子之间的相互作用有三种类型:**a.**  $\text{AuCl}_4^-$  和质子化叔胺基团之间形成离子对;**b.**  $\text{Au}^{3+}$  和树形分子内部

的酰胺基团形成配位作用;**c.**  $\text{Au}^{3+}$  和树形分子的末端酯基形成配位作用. 用  $\text{NaBH}_4$  还原之后制备了金纳米粒子,PSS 粒度仪分析,其粒径为 19.8 nm,已达纳米级,且粒子粒径分布均一,分散性较好.

### 参考文献:

- [1] Hayat M A. Colloidal Gold: Principles, Methods, and Applications [M]. San Diego: Academic Press, 1989: 421-425.
- [2] Lewis L N. Chemical catalysis by colloids and clusters [J]. Chem Rev, 1993, 93: 2693-2730.
- [3] Esumi K, Suzuki A, Aihar N, et al. Preparation of Gold Colloids with UV Irradiation Using Dendrimers as Stabilizer [J]. Langmuir, 1998, 14: 3157-3159.
- [4] Zhao M, Crooks R M, Sun L. Preparation of Cu Nanoclusters within Dendrimer Templates [J]. J Am Chem Soc, 1998, 120(19): 4877-4878.
- [5] Chang L T, Yen C C. Studies on the preparation and properties of conductive polymers. VIII. Use of heat treatment to prepare metallized films from silver chelate of PVA and PAN [J]. J Appl Polym Sci, 1996, 55(2): 371-374.
- [6] Daniel M C, Astruc D. Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology [J]. Chem Rev, 2004, 104(1): 293-346.
- [7] Narayanan R, El-Sayed M A. Effect of Catalysis on the Stability of Metallic Nanoparticles: Suzuki Reaction Catalyzed by PVP-Palladium Nanoparticles [J]. J Am Chem Soc, 2003, 125(27): 8340-8347.
- [8] Zhu M Q, Wang L Q, Exarhos G J. Thermosensitive gold nanoparticles, Journal of American Chemical Society [J]. J Am Chem Soc, 2004, 126(9): 2656-2657.
- [9] Feldheim D L, Colby A F J. Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Applications [M]. New York: Marcel Dekker, 2002, 77: 89-118.
- [10] Bergamini G, Ceroni P, Balzani V, et al. Merli Synthesis of small gold nanoparticles:  $\text{Au}(\text{I})$  disproportionation catalyzed by a persulfurated coronene dendrimer [J]. Chem Commun, 2007, 40: 4167-4169.
- [11] Nirmala Grace A, Pandian K. One pot synthesis of polymer protected gold nanoparticles and nanoprisms in glycerol [J]. Colloid Surface A, 2006, 290: 138-142.
- [12] Tomalia D A, Baker H, Deward J, et al. A New Class of Polymers: Starburst-Dendritic Macromolecules [J]. Polym J, 1985, 17: 117-132.
- [13] Zeng F, Zimmerman S C. Dendrimers in

- 
- supramolecular chemistry: from molecular recognition to self-assembly [ J ]. Chem Rev, 1997, 97: 1681 – 1712.
- [ 14 ] Bosman A W, Janssen H M, Meijer E W. About dendrimers : structure, physical properties, and applications[ J]. Chem Rev, 1999, 99: 1665.
- [ 15 ] Emrick T, Frechet J M J. Self-Assembly of Dendritic Structures[ J]. Cur Opin Colloid Interface Sci, 1999 (4):15.

## Preparation of gold nanocluster using three-direction PAMAM dendrimer as template

*ZHOU Xu, WU Jiang-yu, LI Yan*

( School of Material Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China )

**Abstract:** Gold nanoclusters were prepared by reduction of  $\text{HAuCl}_4$  with  $\text{NaBH}_4$  in the presence of three-direction polyamidoamine (PAMAM) dendrimer with a triethanolamine core (G1.5) in N,N – dimethylformamide. The interaction of  $\text{HAuCl}_4$  and G1.5 was investigated by UV-vis and FT-IR spectroscopies, and particle sizing system (PSS) and TEM were used to study the particle size and diameter distribution. Gold nanoclusters had been synthesized by using G1.5 as template.

**Key words:** three-direction PAMAM dendrimer; template; gold nanoclusters

本文编辑: 龚晓宁