

水溶性荧光银纳米簇的制备与表征 ——材料化学实验的新设计与教学实践

陆峰*, 王涛, 王其

南京邮电大学材料科学与工程学院, 南京 210023

摘要: 以聚甲基丙烯酸钠为稳定剂, 通过加热或光照的方式还原银离子, 在水溶液中制备具有荧光性质的银纳米簇, 通过乙醇沉淀法获得银纳米簇粉体, 并使用紫外-可见分光光度计及荧光光谱仪对其光学性质进行表征。本实验利用银纳米簇形成过程中的颜色变化, 使纳米尺度上的反应过程“可视化”, 帮助学生更加直观地理解反应过程和光谱数据。本实验立足材料化学基础知识, 取材于科学研究前沿, 在巩固基础知识的同时开阔了学生的视野, 能够激发学生的科研热情, 培养学生的实验技能和创新能力。

关键词: 银纳米簇; 荧光; 光谱表征; 实验教学

中图分类号: G64; O6

Preparation and Characterization of Water-Soluble Silver Nanoclusters: A New Design and Teaching Practice in Materials Chemistry Experiment

Feng Lu*, Tao Wang, Qi Wang

School of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210023, China.

Abstract: Silver nanoclusters with fluorescent properties were prepared in aqueous solution using poly(methacrylic acid, sodium salt) as a stabilizer. The reduction of silver ions was achieved through heating or light irradiation. The silver nanoclusters were subsequently obtained in powder form using ethanol precipitation method. The optical properties of these silver nanoclusters were characterized using UV-visible spectroscopy and fluorescence spectrophotometry. The experiment leveraged the color changes observed during nanocluster formation to visualize the nanoscale reaction process, aiding students in developing an intuitive understanding of both the reaction mechanisms and spectral data. Grounded in fundamental materials chemistry knowledge and incorporating cutting-edge scientific research, this experiment not only reinforces basic concepts but also broadens students' perspectives. Moreover, it stimulates their enthusiasm for scientific research while nurturing their experimental skills and fostering innovative abilities.

Key Words: Silver nanoclusters; Fluorescence; Spectroscopic characterization; Experimental teaching

材料化学实验是高校化学、材料等专业的核心实践课程之一。该课程建立在学生已掌握材料化学、高分子化学、仪器分析等前置课程知识的基础之上, 是将多学科知识综合运用于材料领域的重要实践环节。通过材料化学实验, 学生能够深入理解材料结构、组成与性能之间的关系, 全面掌握材料的合成、表征、性能测试等基本实验技能, 提升创新思维和理论联系实际的能力, 为未来的科

收稿: 2024-06-03; 录用: 2024-07-02; 网络发表: 2024-12-25

*通讯作者, Email: iamflu@njupt.edu.cn

基金资助: 南京邮电大学教学改革研究项目(JG0319JX27, JG03023JX103); 国家自然科学基金项目(21975131)

研或工作做好准备^[1-3]。目前,材料化学实验教学中存在一定的重合成轻表征的问题。在实际教学中由于学生的实验进度难以保持一致,而合成与表征又通常在不同的实验室进行,客观上使课程的组织和管理存在一定的困难。另外,实验教学内容存在与科技前沿脱节、与现实生活联系不紧密等问题,难以调动学生的学习兴趣和积极性,也不利于培养学生的创新意识和科研能力^[4]。

金、银等贵金属及其纳米材料是日常生活常见的一类材料,在检测试纸条、抗菌剂等领域有广泛的应用^[5]。金纳米颗粒因表面等离子共振效应,能够表现出极强的吸光能力及形貌相关的颜色变化,已被较多高校开发为材料化学实验的教学内容,通过显著的颜色变化结合光谱表征使学生更好地理解 and 掌握材料的生成过程及性质,取得了较好的教学效果^[6]。然而,金纳米颗粒的合成对于玻璃仪器的清洁要求较高,容易造成实验失败,且金原料的成本较高。银纳米簇是由几个至几百个银原子组成的超小纳米粒子,其合成过程同样具有显著的颜色变化,并且能够产生明亮的荧光,是材料化学领域的前沿热点之一^[7]。将银纳米簇的合成与表征引入材料化学实验的教学中有助于解决上面的问题。

本文参考银纳米簇合成的相关科研成果^[8],介绍了一个材料化学实验的新设计与教学实践,即水溶性荧光银纳米簇的制备与表征。首先在水溶液中以聚甲基丙烯酸钠为稳定剂结合银离子,再通过加热或光照的方法制备紫红色的荧光银纳米簇;通过乙醇沉降的方法使银纳米簇沉淀,分离纯化出银纳米簇粉体;利用吸收光谱和发射光谱表征银纳米簇的性能。在合成中使用光照法可使反应时间从2 h缩短至2 min。这不但可以帮助落后的学生快速赶上实验进度,不影响后续的光谱测试,而且能够让学生更好地认识到科技创新的重要性。该实验前沿性强、实验现象直观、可重复性好,涉及材料又与日常生活密切相关,能够提高学生的学习兴趣,激发学生的科研热情,培养学生的创新思维 and 实践能力。

1 实验目的

- (1) 巩固对材料化学基本原理的掌握,理解稳定剂在纳米材料合成中的作用;
- (2) 了解金属纳米簇的性质及合成原理,掌握荧光银纳米簇的水相合成方法;
- (3) 熟悉紫外-可见分光光度计、荧光光谱仪等光学表征仪器的使用方法;
- (4) 培养学生的探索精神和团队合作意识。

2 实验原理

金属材料的性质与其尺寸大小有着密切的联系(图1)。当金属颗粒的大小接近或者小于电子的平均自由程时,其电子运动将受到限制,产生表面等离子体共振效应。因此,不同尺寸的金属纳米颗粒能够表现出不同的颜色。然而,此时它们的电子能级依然被认为是连续的,所以几乎不能产生荧光发射。当金属颗粒的尺寸继续减小至接近电子费米波长(约0.5 nm)时,电子的运动在三维尺度上都将受限,从而产生分立的能级结构,表现出类似于分子的性质,如光致发光、分子手性等^[9]。通常将这些粒径小于2 nm、由几个至数百个金属原子组成的材料称为金属纳米簇。它们是介于单原子与金属纳米颗粒之间的一类特殊的材料,在生物传感、医学检测、催化合成等领域获得了广泛的应用。

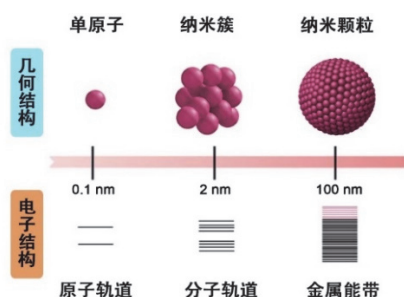


图1 单原子、纳米簇及纳米颗粒的几何与电子结构

近年来,金属纳米簇的合成工艺和性能得到了显著的提升,展现出良好的光学性质,有望代替传统的荧光材料^[10]。其中,银纳米簇因其优异的荧光特性、良好的生物相容性和较低的成本,受到了广泛的关注。目前,银纳米簇主要是在稳定剂存在的条件下,通过化学还原、高温加热、超声处理、光照等方式还原银离子制备的^[11]。常用的稳定剂包括聚合物、巯基化合物、蛋白质和DNA(脱氧核糖核酸)等。

本实验使用聚甲基丙烯酸钠为稳定剂和模板剂,将硝酸银溶液与聚合物按一定比例混合后,通过加热、光照等方式逐步还原银离子制备具有荧光性质的水溶性银纳米簇,并通过乙醇沉降的方法分离出银纳米簇粉体。该方法具有廉价、操作简单、易于放大等优点。

3 实验试剂与仪器

3.1 实验试剂

硝酸银(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),聚甲基丙烯酸钠水溶液(重均分子量4000–6000,质量分数40%,美国Sigma-Aldrich公司),去离子水。

3.2 仪器

紫外-可见分光光度计(V-1800PC,上海美谱达仪器有限公司),荧光分光光度计(RF-6000plus,日本Shimadzu公司),高分辨透射电子显微镜(FEI Talos 200x,美国ThermoFisher公司),氙灯光源(CHF-XM500,北京泊菲莱科技有限公司),带加热控温功能的磁力搅拌器(MS-H280-Pro,美国SCIOLOGEX公司),手提式紫外分析仪(ZF-5,上海嘉鹏科技有限公司)。

4 实验步骤

4.1 水溶性荧光银纳米簇的制备

在100 mL烧杯中,将0.6 g硝酸银完全溶解于40 mL去离子水,在600 rpm的搅拌状态下缓慢滴加2 mL聚甲基丙烯酸钠水溶液,先产生白色浑浊后重新变清,得到无色透明溶液。通过带温控功能的磁力搅拌器,将该溶液加热至90 °C,溶液颜色逐渐加深,最后呈紫红色,整个反应过程约2 h。

4.2 稳定剂用量的优化

聚甲基丙烯酸钠的用量对于银纳米簇的合成具有明显的影响,将4.1中的聚甲基丙烯酸钠用量分别改为1.5、3、4、5 mL,可得一系列银纳米簇溶液。

4.3 银纳米簇粉体的制备

在离心管中加入8 mL乙醇,取4 mL银纳米簇溶液滴加到乙醇中,立即产生粉红色沉淀。离心收集沉淀,使用乙醇洗涤后放入50 °C烘箱中干燥,得到银纳米簇粉体。

4.4 光化学法快速制备荧光银纳米簇

将4.1中的硝酸银和聚甲基丙烯酸钠混合溶液置于磁力搅拌器上,在快速搅拌条件下,使用氙灯对溶液进行照射,2 min后撤去光源即得紫红色银纳米簇水溶液。

4.5 表征与测试

(1) 将银纳米簇溶液和粉体分别置于紫外灯下,观测银纳米簇在日光下的颜色及紫外灯下的荧光,并进行拍照记录。

(2) 取1.5 mL银纳米簇水溶液加入1.5 mL去离子水进行稀释后,使用紫外-可见分光光度计测量溶液在350–800 nm的吸收光谱。吸收光谱测试完成后,直接使用荧光光谱仪对该溶液进行荧光光谱的表征(激发波长510 nm)。

4.6 注意事项

- (1) 硝酸银需使用去离子水配制,且烧杯、搅拌子等需要用去离子水清洗干净;
- (2) 硝酸银溶液具有一定的腐蚀性,实验过程中应注意不要与皮肤接触;
- (3) 需要待硝酸银完全溶解后再加入聚甲基丙烯酸钠,否则可能造成剩余的硝酸银无法溶解;
- (4) 烘干时温度不宜过高,过高的温度可能造成银纳米簇的结构破坏和荧光性能消失。

5 结果与讨论

5.1 银纳米簇制备过程的紫外-可见吸收光谱表征

如图2a所示, 将硝酸银和聚甲基丙烯酸钠混合溶液加热之后, 溶液颜色由无色透明逐渐加深最后变为紫红色。由于银离子为无色, 银纳米颗粒为黄色, 因此可推测这种红色产物为银纳米簇。不同反应时间所得产物的吸收光谱如图2b所示, 加热10 min之后即有吸收峰为510 nm的银纳米簇生成, 随着反应时间的增加, 吸收峰强度不断提高, 表明生成了更多的银纳米簇。

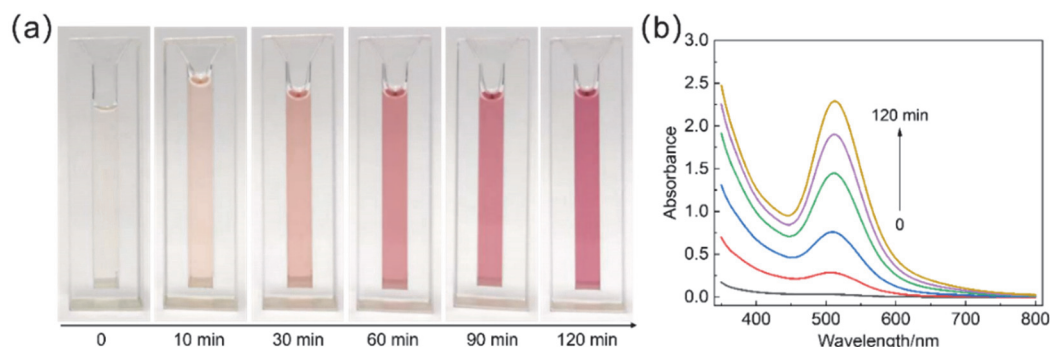


图2 不同反应时间所得样品的照片(a)和吸收光谱(b)

5.2 银纳米簇的荧光性质表征

光致发光是银纳米簇区别于银纳米颗粒的主要特征之一。本实验所得银纳米簇的激发光谱和荧光发射光谱如图3所示。样品的最大激发波长约为510 nm, 与其最大吸收峰位置一致。银纳米簇的荧光发射峰约为590 nm, 在紫外灯照射下呈明亮的橘红色, 表明所制备的银纳米簇具有良好的荧光性能。

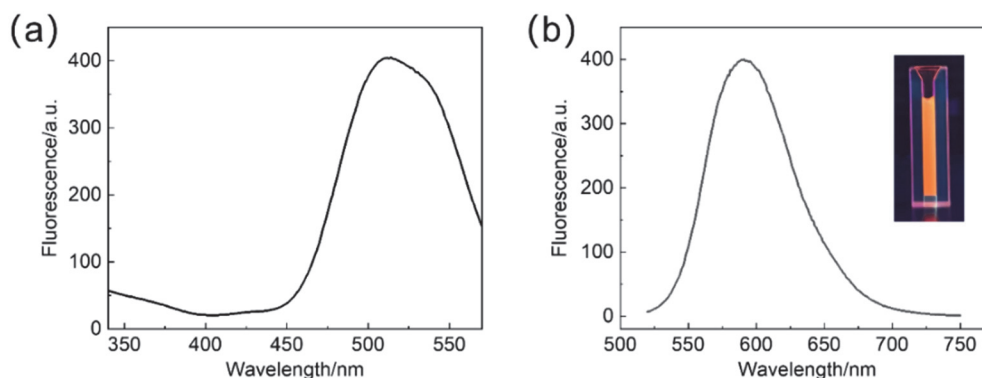


图3 (a) 银纳米簇的激发光谱; (b) 银纳米簇的荧光发射光谱和在紫外灯下的照片(插图)

5.3 聚甲基丙烯酸钠用量对银纳米簇光学性质的影响

银纳米簇由于极小的尺寸极易团聚, 需要有合适的稳定剂。本实验中所用的聚甲基丙烯酸钠是银纳米簇合成常用的稳定剂之一。本实验测试了聚甲基丙烯酸钠溶液用量在1.5–5 mL时所得银纳米簇的光学性质。这里需要说明的是, 当稳定剂体积小于1.5 mL时, 溶液为浑浊状态, 不能很好地稳定银离子, 故未进行分析。如图4a所示, 当稳定剂用量为2 mL时, 所得银纳米簇具有最高的吸光度。进一步提升稳定剂用量会使吸光度出现明显的下降, 表明过多的稳定剂不利于银纳米簇的生成。荧光光谱测试结果(图4b)与吸收光谱一致, 聚甲基丙烯酸钠用量为2 mL时, 荧光强度最高。该部分条件实验, 体现了稳定剂对于银纳米簇合成的重要作用。

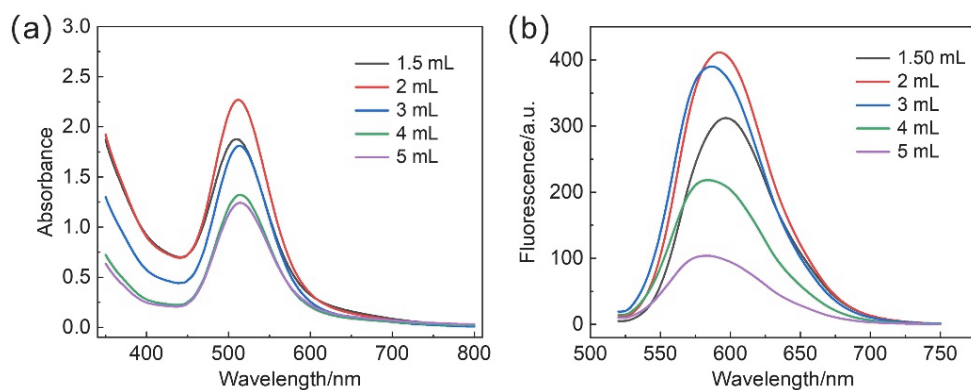


图4 不同稳定剂量下所得银纳米簇的吸收光谱(a)和荧光光谱(b)

5.4 银纳米簇粉体的荧光性质

所制备的银纳米簇可通过加入乙醇的方式沉降分离，经离心洗涤、烘干等步骤得到银纳米簇的粉体。如图5所示，银纳米簇粉体仍呈紫红色，并且在紫外灯照射下依旧能够表现出橘红色的荧光。这些现象表明银纳米簇能在固体状态下保持稳定，进一步说明了聚甲基丙烯酸钠良好的稳定能力。

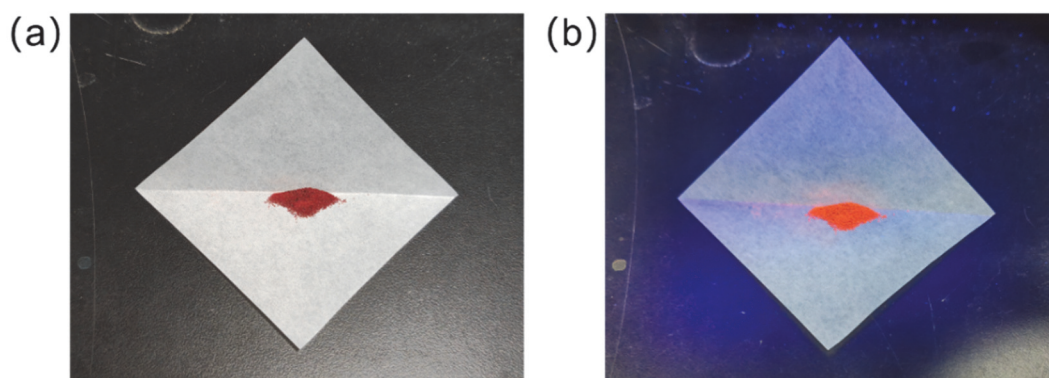


图5 银纳米簇粉体在日光(a)和紫外灯(b)下的照片

5.5 银纳米簇的透射电子显微镜表征

金属纳米簇具有较小的粒径，这里通过高分辨透射电子显微镜对其进行形貌的表征。如图6所示，本实验制备的银纳米簇粒径约为1-2 nm，分散性良好，符合金属纳米簇的通常形貌。

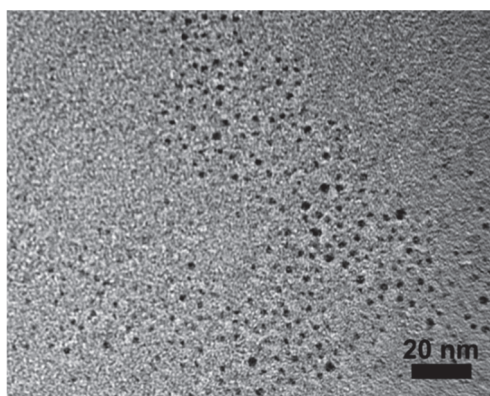


图6 银纳米簇的透射电子显微镜图片

5.6 光化学法制备的银纳米簇的光学性质表征

通过加热制备银纳米簇的方法耗时较长,在本实验中需要约2 h才能够获得较高荧光强度的银纳米簇。根据文献报道,可通过超声、微波水热、光照等方式加快银纳米簇的生成^[1],其中光照是最简单且安全的方式。以氙灯为光源,照射硝酸银与聚甲基丙烯酸钠混合溶液后,可看到溶液颜色快速发生变化。如图7a所示,照射2 min后溶液的吸光度与加热2 h的相当。同时,所得银纳米簇的荧光性质也与加热2 h的样品接近(图7b)。这一结果表明,光照能够极大地加快银纳米簇的合成速度,并且不会明显降低产物的光学性能。

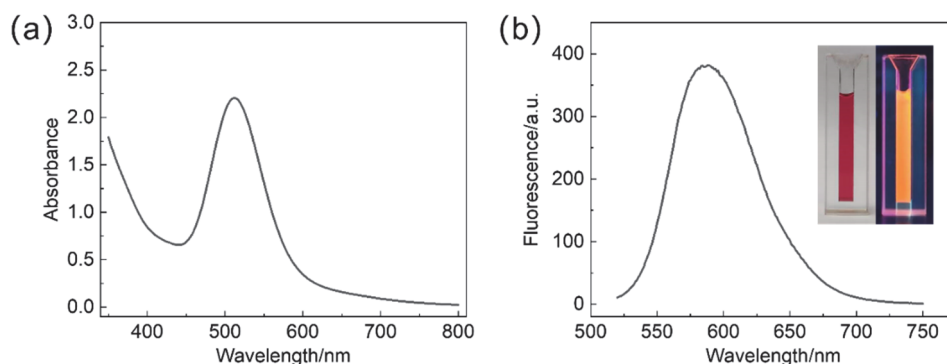


图7 (a) 光照所得样品的吸收光谱; (b) 光照所得样品的荧光发射光谱及在日光和紫外灯下的照片(插图)

6 思考题

- (1) 除了银元素以外,还有哪些金属元素能够形成纳米簇,分析这些元素有什么共同点?
- (2) 配制硝酸银溶液时如果出现浑浊是什么原因导致的?在未溶解完全的硝酸银中加入聚甲基丙烯酸钠后,为什么剩余固体无法继续溶解?
- (3) 描述将聚甲基丙烯酸钠溶液滴加到 AgNO_3 水溶液中的实验现象,并分析原因?该聚合物在荧光银纳米簇合成中的作用是什么?

7 教学反馈及教学建议

本实验是南京邮电大学材料科学与工程学院材料化学实验课程的教学内容之一,自开设以来受到了学生的广泛欢迎。该实验前沿性强,能够开阔学生的科研视野,涉及材料又与日常生活密切相关,能够极大激发学生的学习兴趣,培养学生的创新思维和科研热情。同时,该实验将纳米尺度上的反应过程及枯燥抽象的光谱测试数据与直观可见的实验现象相结合,使学生能够更好地理解纳米材料的生长过程并学会使用光谱测试相关仪器,在巩固专业基础知识的同时提升了学生的实验操作和科研创新能力。

本实验包括银纳米簇的合成、银纳米簇粉体的分离纯化、光学性质表征三个部分。建议实验时间4–8 h,根据实验室条件可2–3人一组也可单人操作。在银纳米簇的合成部分,建议让学生通过加热的方法进行制备,在进度较快的学生即将完成时,通过光照的方法帮助落后的学生快速赶上实验进度。这种方式一方面能够统一实验进度不影响后续的光谱测试,另一方面能够让学生更好地认识到发展科学技术的重要性。优化稳定剂用量实验可由几组学生合作完成,培养团队合作意识。本实验内容和时间可根据具体课程目标及实验室条件进行适当增减,具有很好的弹性。

8 结语

本文介绍了材料化学实验的一个新设计和教学实践,以聚甲基丙烯酸钠为稳定剂,通过加热或光照的方式还原银离子制备具有荧光性质的水溶性银纳米簇,并使用紫外-可见分光光度计及荧光光

谱仪对其光学性质进行表征。本实验以材料化学、高分子化学、仪器分析等课程为理论基础，具有步骤简单、现象明显、可重复性强等优点，可作为本科实验教学内容面向材料、化学等专业开设。本实验设计立足材料化学基础理论，将科研前沿引入实验教学，在巩固基础知识的同时开阔了学生的视野，激发了学生的科研热情，培养了学生数据分析和处理的能力，对创新型人才的培养具有重要的作用。

参 考 文 献

- [1] 梁姣利, 贾雪娅. 广州化工, **2022**, *50* (1), 155.
- [2] 韩霞, 刘晓晖, 曹宵鸣, 刘慧慧, 王艳芹. 化工高等教育, **2021**, *38* (6), 50.
- [3] 涂真珍, 王韦刚, 吕兰兰. 实验室科学, **2020**, *23* (4), 212.
- [4] 董江雪, 范亚杰, 刘晓彤, 李慧. 大学化学, **2022**, *37* (6), 2107031.
- [5] Feng, J.; Gao, C. B.; Yin, Y. D. *Nanoscale* **2018**, *10* (44), 20492.
- [6] 南彩云, 张宇, 李玉峰, 赵云岑. 大学化学, **2019**, *34* (1), 58.
- [7] Sahoo, K.; Chakraborty, I. *Nanoscale* **2023**, *15* (7), 3120.
- [8] Lu, F.; Zhou, S. W.; Zhu, J. J. *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38* (29), 13055.
- [9] Cai, J.; Javed, R.; Ye, D. X.; Zhao, H. B.; Zhang, J. J. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8* (43), 22467.
- [10] 王君昀, 刘争, 张茜, 孙春燕, 李红霞. 高等学校化学学报, **2022**, *43* (6), 13.
- [11] 仓金顺, 张焕宗. 中国科学: 化学, **2022**, *52* (9), 1453.