

# PVP 在水相金纳米粒子表面吸附过程的研究

Coating Process of PVP Layer on Nearly Monodisperse  
Aqueous Dispersions of Gold Nanoparticles

彭 思, 严 华, 刘善堂

( 武汉工程大学 绿色化工过程省部共建教育部重点实验室, 化工与制药学院, 武汉 430073)

PENG Si, YAN Hua, LIU Shan-tang

(Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, School  
of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China)

**摘要:** 运用紫外可见吸收光谱, 在水相金溶胶体系中研究了聚乙烯吡咯烷酮(PVP)在金纳米粒子表面的吸附。实验结果表明:PVP 吸附在金纳米粒子的表面, 使金纳米粒子的特征吸收峰的峰位红移 15nm 左右且强度下降。根据金溶胶中 PVP 加入量和特征吸收峰的变化, 提出了 PVP 对溶胶中金纳米粒子的表面包裹经过的过程。

**关键词:** 聚乙烯吡咯烷酮(PVP); 金纳米粒子; 紫外可见光谱; 吸附

中图分类号: O647; TQ021 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)10-0353-03

**Abstract:** The coating process of the poly(vinylpyrrolidone) (PVP) layer on nearly monodisperse aqueous dispersions of gold nanoparticles was studied by UV-Vis absorption spectroscopy. The obtained results demonstrated that the position of the absorption peak of the gold nanoparticles had a redshift of 15nm when PVP was adsorbed on the surface of the gold nanoparticles. A possible mechanism of the coating process of the PVP molecules on nearly monodisperse aqueous dispersions of gold nanoparticles was proposed on the basis of the amount of PVP added in the gold colloid and the shift of absorption peak.

**Key words:** poly(vinylpyrrolidone); gold nanoparticle; UV-Vis spectroscopy; absorption

金纳米粒子由于其具备高催化活性和能通过自组装形成纳米结构的特性, 目前已广泛地应用在传感器、微电子元件、生化工程等结构器件中, 有关金纳米粒子的制备及其特性的研究一直是材料科学界研究的热点之一。近年来, 利用表面活性剂对溶液中各种纳米粒子的形状进行控制合成各种形状的纳米粒子, 吸引了人们的广泛关注<sup>[1]</sup>。例如利用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)两亲分子的特性以及 PVP 分子与金或银纳米粒子表面的相互作用, 成功地合成了包裹的棒状星状的金纳米粒子<sup>[2,3]</sup>。此外 Xia 小组调节与贵金属反应物前体的比率, 在水相中成功地合成圆形三角形和六边形的贵金属片状结构的纳米粒子<sup>[4]</sup>。尽管 PVP 作为胶体稳定剂或胶体包裹剂来防止胶体聚集或沉淀, 被广泛地应用于合成多种胶体纳米粒子<sup>[5,6]</sup>, 但是有关 PVP 在胶体表面的吸附过程还报道的很少。本工作运用紫外吸收光谱, 在水相金溶胶体系中研究了聚乙烯吡咯烷酮(PVP)在金纳米粒子表面的吸附结果。紫外吸收光谱表明, 随着 PVP 加入量的增加, 金溶胶的最大紫外吸收波长的数值有先上升后下降又再上升的趋势。

这说明 PVP 对金纳米粒子的包裹有不完全吸附, 完全包裹, 完全包裹并发生解析, 再度完全包裹四个阶段。

## 1 实验

### 1.1 仪器与试剂

Tecnaï 20 型透射电子显微镜(荷兰飞利浦公司), 工作电压 100kV, 观察金纳米粒子的形貌和粒径。UV1800PC 型紫外可见分光光度计(上海美谱达仪器有限公司)测量胶体粒子的吸收光谱。氯金酸  $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 二水合柠檬酸三钠, 聚乙烯吡咯烷酮(PVP K-30, 平均分子量 40000)为国药集团上海化学试剂公司, 均为分析纯, 去离子水经装置(UPH-II-10 型优普超纯水机)净化后使用, 电阻率为  $18.00 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 。其余的试剂和溶剂均为分析纯。

### 1.2 金溶胶的制备及 PVP 在其表面的吸附

金溶胶的制备参照 Frens 方法<sup>[7]</sup>。在烧瓶中加入 5mL 0.1% 的氯金酸( $\text{HAuCl}_4$ )溶液, 再用去离子水稀释 9 倍, 加热回流, 将溶液煮沸。溶液沸腾后, 再向烧

瓶中加入 1.75mL 1% 的柠檬酸三钠溶液, 继续搅拌加热, 温度控制在 85℃左右, 再继续反应 15min 使其老化, 关掉加热装置, 反应完成。透射电镜(TEM)结果显示, 胶体粒子的粒径为(29±0.5)nm。分别称取 0.1505, 0.1807, 0.2006, 0.2503, 0.3014g PVP 固体粉末, 将其倒入烧杯中, 并用 50mL 去离子水溶解, 待充分溶解后, 再向其溶液中加入 5mL 上述制备好的金纳米粒子溶液, 充分混合搅拌 24h, 使 PVP 分子与金纳米粒子充分发生反应, 得到 PVP 包裹的金纳米粒子溶液。再用石英比色皿, 以去离子水为参比, 在 300~800nm 的范围内扫描, 测其紫外可见最大吸收波长以及吸光度。

2 结果与讨论

2.1 金纳米粒子的粒径和紫外可见吸收光谱的表征

图 1 为所制备的金纳米粒子的透射电镜图和紫外可见吸收光谱图, 从 TEM 图中可以看到所制备的金溶胶大小均一, 单分散性较好。对不同照片中的 100 个粒子的粒径进行统计分析, 得出其粒径为(29.3±0.5)nm。从图 1b 可知金纳米粒子的表面等离子体共振吸收峰在 500~600 之间, 其最大紫外吸收波长( $\lambda_{max}$ )是 526nm。根据纳米粒子的粒径计算的经验公式:  $\lambda_{max} = 515.895 + 0.3421d^{[8]}$ , 得其金纳米粒子的粒径为 30nm。所得的结果与金纳米粒子的透射

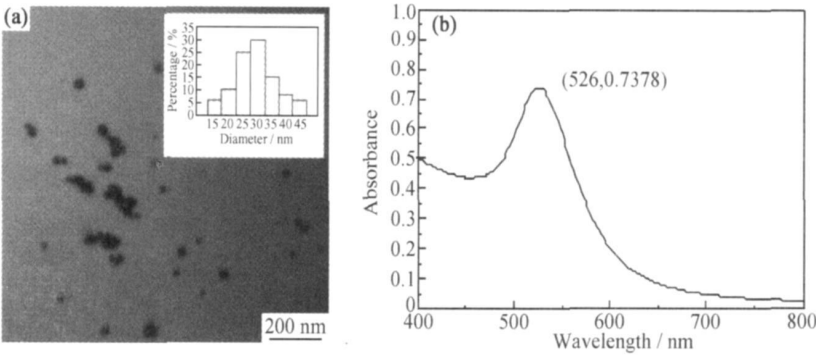


图 1 金纳米粒子的透射电镜照片(a)和紫外可见吸收光谱图(b)  
Fig 1 TEM photographs of the gold nanoparticles(a) and UV-Vis spectra(b)

电镜图片相一致。因此紫外吸收光谱也可以提供有关金纳米粒子直径和表面吸附状态等方面的有关信息。

2.2 PVP 在金纳米粒子表面的吸附

图 2 为加入不同量的 PVP 的金纳米粒子水溶液

的 UV-Vis 光谱图和最大吸收波长与 PVP 加入量的变化关系。可以看出, 被 PVP 吸附的金纳米粒子的最大紫外吸收波长均发生了红移。

随着 PVP 加入量的增多, 其最大紫外可见吸收

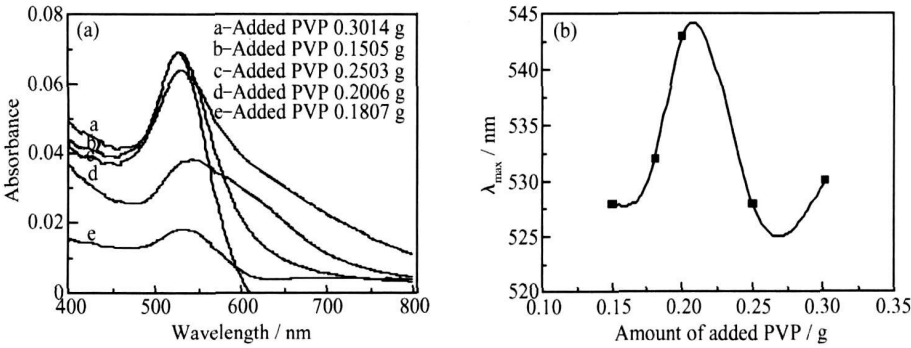


图 2 不同 PVP 的加入量时金纳米粒子水溶液的紫外吸收光谱(a)和  $\lambda_{max}$ (b) 的变化曲线  
Fig 2 UV-Vis absorption spectra of the aqueous dispersions of gold nanoparticles in different amount of added PVP (a) and  $\lambda_{max}$  variation curve (b)

波长的数值有一个先增加, 增加到一定值后, 又开始下降, 后又增加的趋势。Mie 理论<sup>[9]</sup>认为, 随着金粒子直径增大, 金溶胶的紫外可见吸收谱峰红移展宽。所以

当加入少量的 PVP 时只有部分吸附在金纳米粒子上, 随着溶液中 PVP 量的增多, 其吸附在纳米粒子表面上的量增加, 纳米粒子的直径增大, 其紫外可见吸收光谱

的谱峰发生红移, 即  $\lambda_{\max}$  变大; 但当 PVP 增至一定量时, 即金纳米粒子的表面被 PVP 完全包裹, 其  $\lambda_{\max}$  达到最大值; 再继续加 PVP, 则被完全包裹的金纳米粒子在多余的 PVP 作用下, 生成更多的 PVP 共聚物, 从而被 PVP 完全包裹的金纳米粒子表面吸附的 PVP 分子发生解离, 那么其粒径反而变小了, 其  $\lambda_{\max}$  又有下降的趋势; 当达到解离平衡后, 再加 PVP 使其再度完全包裹, 其粒径又有变大的趋势, 其  $\lambda_{\max}$  又有上升的趋势。因此, 这说明 PVP 在金纳米粒子表面的吸附形成不同厚度的 PVP 包裹的金纳米粒子。根据上述结果,

图 3 给出了 PVP 在金纳米粒子表面吸附的可能过程。即当溶液中的 PVP 量小于一定的值时, PVP 吸附并占据金纳米粒子的部分表面, 如图 3(1) 所示; 当溶液中的 PVP 量达到一定的值时, 金纳米粒子的表面被 PVP 完全覆盖且纳米粒子的粒径增大, 如图 3(2) 所示; 继续加入 PVP 到溶液中, 则溶液中的 PVP 与吸附在金纳米粒子表面的 PVP 作用, PVP 从金纳米粒子表面解离, 从而使纳米粒子的粒径减小, 如图 3(3) 所示; 当解离平衡后, 随着 PVP 加入量的增加, 纳米粒子再度被完全包裹, 分散度好, 但粒度增大, 如图 3(4) 所示。

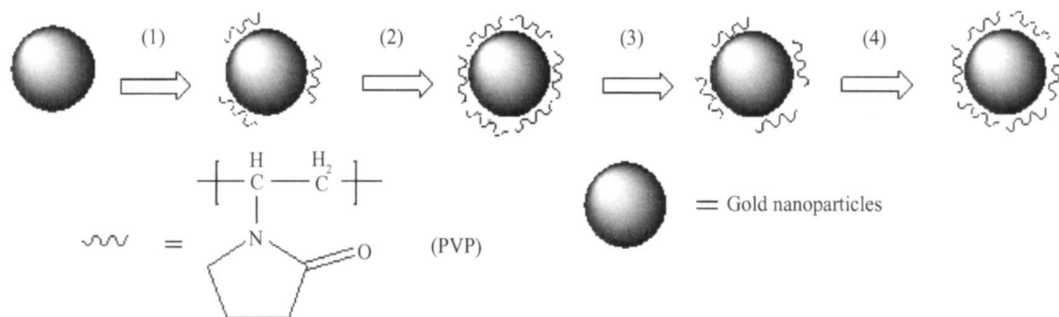


图 3 PVP 吸附并包裹在金纳米粒子表面的示意图

Fig 3 Schematic illustration of the possible coating process of the PVP molecules on the gold nanoparticles

### 3 结论

(1) PVP 吸附在金纳米粒子的表面, 使金纳米粒子的特征吸收峰峰位红移, 当其吸附并完全包裹金纳米粒子时, 其特征吸收峰红移达到最大值 (15nm), 随着 PVP 在溶液中量的增加, 特征吸收峰将发生蓝移后再发生红移。

(2) 根据溶液中 PVP 加入量和特征吸收峰的变化, 提出了 PVP 对溶液中金纳米粒子的表面包裹经过的过程。即 (a) 包裹不完全; (b) 刚好包裹完全, 粒子分散度高, 粒度小; (c) 包裹完全的颗粒在多余的 PVP 作用下开始发生解离; (d) 解离平衡后, 再度完全包裹, 分散度好, 但粒度大。因此, 认为本文的研究结果将为更进一步的深入理解 PVP 在金纳米粒子表面的吸附过程提供了具体的实验依据。

#### 参考文献

- [1] TANG X L, JIANG P, GE G L, et al. Poly (N-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP)-capped dendritic gold nanoparticles by one-step hydrothermal route and their high SERS effect [J]. *Langmuir*, 2008, 24: 1763- 1768.
- [2] STEPHANIE V, ISABEL P S, JORGE P J, et al. Plasmon coupling in layer-by-layer assembled gold nanorod films [J]. *Langmuir*, 2007, 23: 4606- 4611.
- [3] AH C S, PARK Y J, KIM W J, et al. Size-controlled synthesis

of machinable single crystalline gold nanoplates [J]. *Chem Mater*, 2005, 17: 5558- 5561.

- [4] XIONG Y J, WASHIO I, CHEN J Y, et al. Poly (vinyl pyrrolidone): a dual functional reductant and stabilizer for the facile synthesis of noble metal nanoplates in solutions [J]. *Langmuir*, 2006, 22: 8563- 8570.
- [5] IVAN P B, HOPPE C E, YOLANDA P R, et al. Formation of gold branched plates in diluted solutions of poly (vinylpyrrolidone) and their use for the fabrication of near infrared-absorbing films and coatings [J]. *Langmuir*, 2008, 24: 983- 990.
- [6] TSU NOYAMA H, SAKU RAI H, NEGISHI Y, et al. Size specific catalytic activity of polymer-stabilized gold nanoclusters for aerobic alcohol oxidation in water [J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 9374- 9375.
- [7] FRENS G. Regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions [J]. *Nature*, 1973, 241(105): 20- 22.
- [8] 胡梦. 核壳结构微粒的制备与表征 [D]. 杭州: 浙江大学材料工程系, 2007.
- [9] KREIBIG U, VOLLMER M. Optical properties of metal clusters [M]. Berlin: Springer, 1995.

收稿日期: 2008-06-14; 修订日期: 2008-08-23

作者简介: 彭思 (1985—), 女, 研究生, 从事纳米材料方面研究, 联系地址: 武汉工程大学化工与制药学院 (430073)。

通讯作者: 刘善堂, E-mail: liushantang@mail.wit.edu.cn