

DOI:10.3969/j.issn.1003-5060.2026.03.008

快速合成的自组装银纳米花对 pH 值响应性研究

张梦婷, 杨丽娜

(合肥工业大学 食品与生物工程学院, 安徽 合肥 230601)

摘要: 由于自组装过程对周围环境的敏感性, 使得快速合成稳定组装体仍然是一个巨大的挑战。文章以 4, 6-二氨基-2-巯基嘧啶(DAMP) 为配体, 在室温条件下通过简单的搅拌, 在 5 min 之内成功合成了一种发射在波长为 570 nm 的新型银纳米团簇(Ag-DAMP), 并自组装成具有磷光和稳定光学活性的有序微结构纳米花; 纳米花的荧光寿命延长至 5.83 μ s, 光致发光(PL)信号表现出循环的 pH 值响应性。研究发现, 纳米花悬浮液加入 HCl 后图案迅速消失, 经 NaOH 处理后该图案又重新出现, 因此可用于荧光防伪。研究结果表明, 该荧光材料对金属纳米团簇自组装成超分子聚集体的防伪材料开发应用具有重要意义。

关键词: 自组装; 银纳米花; 荧光; 聚集诱导发射; pH 值响应性

中图分类号: TB383

文献标志码: A

文章编号: 1003-5060(2026)03-0337-05

Study on pH responsiveness of rapidly synthesized self-assembled silver nanoflowers

ZHANG Mengting, YANG Lina

(School of Food and Biological Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230601, China)

Abstract: Rapid synthesis of stable assemblies is still a great challenge due to the sensitivity of the self-assembly process to the surrounding environment. Employing 4, 6-diamino-2-mercaptopyrimidine(DAMP) as the ligand, novel silver nanoclusters(Ag-DAMP) emitting at 570 nm were successfully synthesized within 5 minutes at room temperature by simple stirring, which further self-assembled into ordered microstructured nanoflowers with phosphorescence and stable optical activity. The fluorescence lifetime of the nanoflowers was extended to 5.83 μ s, and the photoluminescence(PL) signal showed cyclic pH responsiveness. The results show that the pattern of nanoflower suspension disappears quickly after adding HCl, and reappears after NaOH treatment, which can be used for fluorescence anti-counterfeiting. The results indicate that this fluorescent material is of great significance for the development and application of anti-counterfeiting materials in which metal nanoclusters self-assemble into supramolecular aggregates.

Key words: self-assembly; silver nanoflower; fluorescence; aggregation-induced emission(AIE); pH responsiveness

金属纳米团簇(NCs, 粒径小于 3 nm)因其有趣的结构和独特的光学性质而备受关注^[1-2], 其具有与费米波长相当的小尺寸, 典型的电子和原子结构赋予金属纳米团簇非凡的物理、化学、电学和催化特性。金属纳米团簇可以分为 2 类^[3-4]: 第 1 类为还原金属 NCs, 是在各种配体(包括硫醇、炔、胺、膦和 N-杂环烯)存在下, 在溶液中还原

金属阳离子而产生的, 它们可以被看作是超小的金属纳米颗粒, 其中一些还获得了原子精确的结构; 第 2 类是通过金属阳离子与配体配位得到的配位金属 NCs, 其中大部分可以通过单晶衍射分析得到原子精确结构, 可获取的结构信息有助于更深入地理解结构与性能的相互关系^[5]。

大多数金属纳米团簇在室温下的光致发光

收稿日期: 2023-03-31; 修回日期: 2023-05-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21874034; 21922403; 22274034)

作者简介: 张梦婷(1999—), 女, 安徽宿州人, 合肥工业大学硕士生;

杨丽娜(1989—), 女, 安徽阜阳人, 博士, 合肥工业大学副教授, 硕士生导师, 通信作者, E-mail: 1172949608@qq.com.

(PL)较弱,这极大地限制了它们的应用。为了深入了解金属纳米团簇的发光原理,文献[6]发现一些金属纳米团簇发生了聚集诱导发光效应(aggregate-induced emission, AIE)。大多数金属纳米团簇在分散状态下发出微弱的发光,而金属纳米团簇的自组装行为可以在 AIE 的基础上改善其光致发光性能,特别是其聚集成有序结构时^[7]。定向自组装是通过不同的非共价键(如氢键、静电和 π - π 相互作用)定制新功能材料的关键,最终的结构是热力学稳定的^[8]。然而,由于组装过程对周围环境敏感(如温度、pH 值、溶剂效应),快速合成稳定组装体仍然是一个巨大的挑战^[9]。

本文制备了一种由 4,6-二氨基-2-巯基嘧啶(DAMP)修饰的黄色发光的银纳米团簇(AgNCs),通过 OH^- 诱导在水溶液中自组装成结构高度紧凑的纳米花。这些聚集体的形成是由 π - π 堆积和氢键等非共价相互作用协同作用驱动的,其优异的发射性能归因于强配体对金属电荷转移的促进,诱导荧光向磷光转换,使荧光寿命延长至 5.83 μs 。通过结构表征证实了纳米花的组成、尺寸、形状,光谱表征结果表明所合成的组装体具有高稳定性和热可逆性。此外,纳米花的 PL 信号表现出 pH 值响应性,可用作开发精度更高的 pH 值传感器,其高聚合度、良好加工性以及可逆的光致发光 ON/OFF 开关可用于荧光防伪。该研究为调控纳米团簇的自组装以产生所需的光物理性质、合成新型荧光防伪材料提供了新的思路,具有潜在的应用价值。

1 材料与方法

1.1 主要试剂与仪器

硝酸银、NaOH、HCl 均为分析纯,均购于国药集团化学试剂有限公司;4,6-二氨基-2-巯基嘧啶为分析纯,购于上海阿拉丁生化科技有限公司。

所用仪器有:UV-2600 紫外可见分光光度计(岛津仪器有限公司);H1650 型离心机(湖南湘仪有限公司);F98 型荧光分光光度计(上海棱光技术有限公司);FA1004 型电子天平(上海舜宇恒平公司);HORIBA Fluoro Max-4P 型全稳态瞬态荧光光谱仪(美国 HORIBA 公司);MX-F 型振荡器(北京科博赛尔科技有限公司);DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器(巩义予华仪器有限公司);JEOL-2010 型透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)(日本电子株式

会社);DHG-9030AG 型电热恒温鼓风干燥箱(上海三发科学仪器有限公司);Regulus 8230 型高分辨场发射扫描电子显微镜(high-resolution field-emission scanning electron microscope, HR-FESEM)(日本 Hitachi 公司);Thermo Nicolet iS50 型傅里叶变换红外光谱仪(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)(美国赛默飞世尔 Thermo 公司)。

1.2 银纳米花的制备

本实验采用一锅合成法制备由 DAMP 配体修饰的荧光银纳米团簇,配体 DAMP 在团簇合成过程中起保护剂和还原剂的作用。首先准确称取 0.0355 g 的配体 DAMP,将其加入到 10 mL 的超纯水中,并加入 100 μL 的 1 mol/L 氢氧化钠辅助溶解,超声使其完全溶解为澄清溶液;随后取 900 μL 上述配置好的澄清溶液,并向其中加入 100 μL 的 50 mmol/L AgNO_3 溶液,总体积保持为 1 mL,并在室温下搅拌 3 min,此时合成的产物在紫外灯下出现显著的黄色荧光;将产物离心纯化,沉淀用 1 mL 水重分散后,所制备的产物在 4 $^\circ\text{C}$ 的黑暗环境中保存,以备进一步使用。

1.3 荧光防伪实验

配置好的水悬液离心洗涤后重悬,进行荧光防伪实验。这些加密的图案在日光下肉眼和相机是看不见的,将悬浊液逐滴滴到图案上,紫外灯照射的情况下可以读取。利用纳米花的 pH 值可逆光响应性进行信息的加密和解密,将 HCl 滴加在图案上后再滴加 NaOH 溶液,观察实验现象。

2 结果与讨论

2.1 Ag-DAMP 荧光性能表征与分析

本文对纳米花的荧光性能进行表征,结果如图 1 所示。由图 1a 可知,在 400~500 nm 处未见等离子体振动峰,说明实验过程中成功合成了纳米尺度的团簇,而不是更大尺寸的银纳米颗粒^[10]。由图 1b 可知,纳米花的最佳激发波长为 460 nm,最佳发射波长为 570 nm,这种较大的斯托克斯位移在实际应用中可避免激发峰对发射峰的干扰,从而得到更准确的分析结果。由图 1c 可知,随着时间的延长,荧光强度随之增强,当反应时间达到 3 min 后,合成团簇的荧光基本达到饱和,继续反应,团簇的荧光强度不会有大的改变。由图 1d 可知,纳米花的发射峰并不会随着激发波长的改变而改变,且当激发波长为 460 nm 时,发射强度最高,表明纳米花具有激发依赖性。

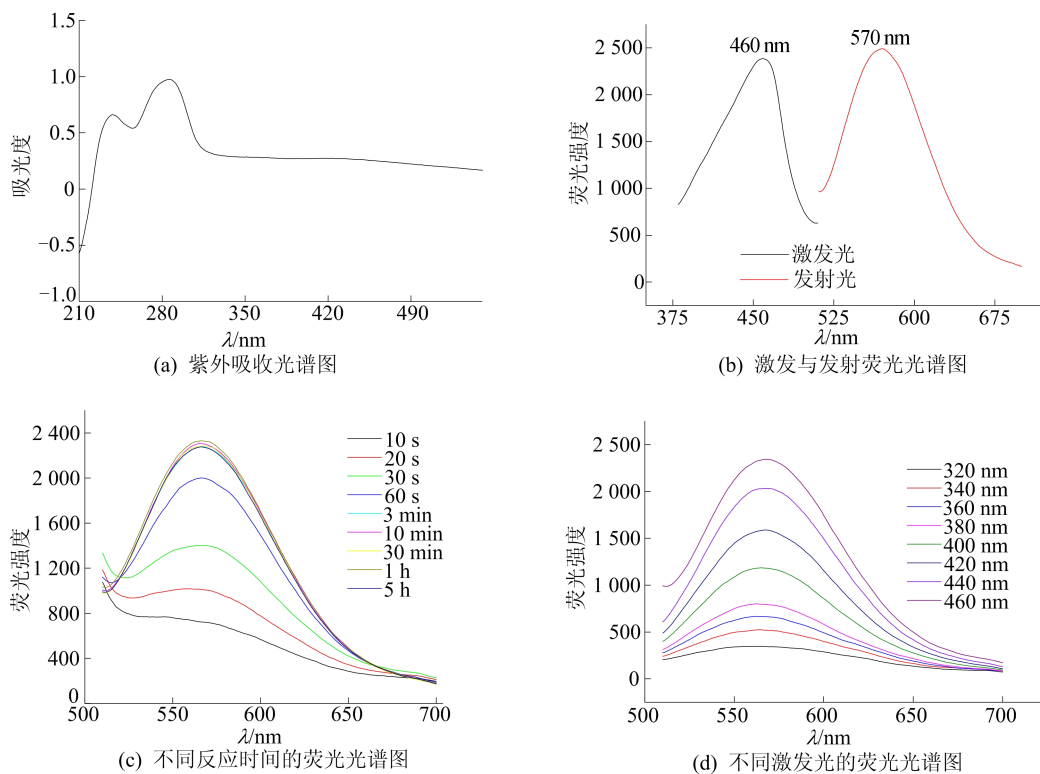


图 1 纳米花荧光性质表征

2.2 Ag-DAMP 光学性能表征与分析

为了进一步探究纳米花的荧光性质,本研究对纳米花进行了温度稳定性实验,结果如图 2 所示。

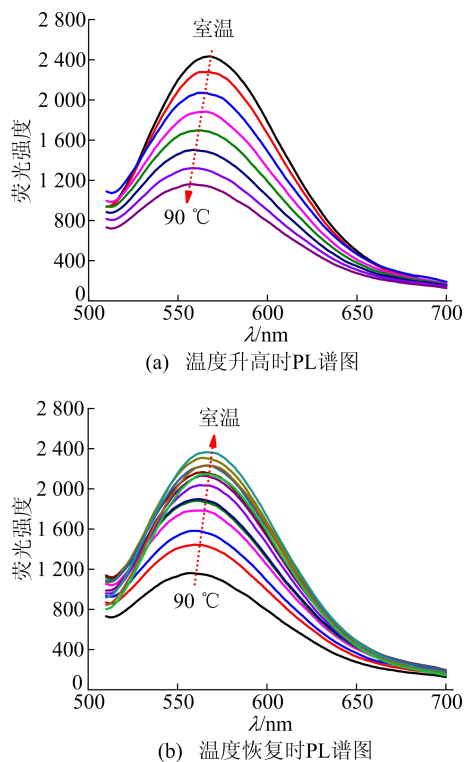


图 2 纳米花温度稳定性实验结果

由图 2a 可知,随着温度的升高荧光强度降低,当温度升至 90 °C 时荧光淬灭近 50%。这主要是由分子的内部能量转化作用引起的,当激发分子接受额外热能时,荧光物质与溶剂分子的碰撞也随之增加,机械能增加,相应的溶液非辐射弛豫降低,荧光的发光效率和荧光光谱的形状都会受温度的影响,温度升高时,分子的振动和旋转运动加剧,分子间的相互作用减弱,分子的活动度增加,导致荧光峰向蓝色方向移动。图 2b 中,间隔 10 s 采集 1 次荧光光谱,可以看出,加热至 90 °C 后自然降温恢复至室温的过程中,荧光强度恢复至加热前且发射峰红移至 570 nm。

纳米花的 FTIR 表征结果如图 3 所示。从图 3 可以看出,在 1 627 cm^{-1} 处存在 C=N 拉伸振动峰,在 1 300 cm^{-1} 附近出现了几个与 C—C 和 C—N 键有关的峰^[11],此外配体在 2 598 cm^{-1} 处的 S—H 伸缩振动峰在团簇中消失,表明在团簇合成过程中,配体通过 Ag—S 键连接在团簇表面^[12]。大的斯托克斯位移(>200 nm)和微秒级的荧光寿命都进一步证明了团簇聚集诱导的发光增强机理。

另外,通过时间分辨荧光光谱仪测定团簇的荧光寿命,如图 4 所示,可以看出,通过拟合后,本文得到 Ag-DAMP 的荧光寿命为 5.83 μs 。它优

异的发射性能可能归因于配体-金属电荷转移的磷光发射机制。

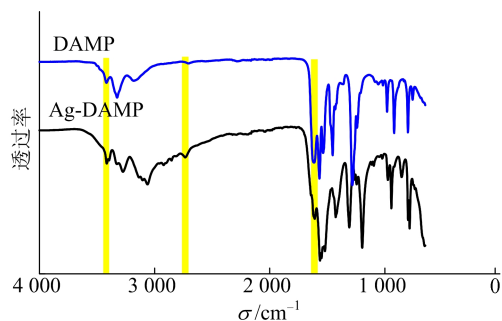


图 3 纳米花的 FTIR 光谱图

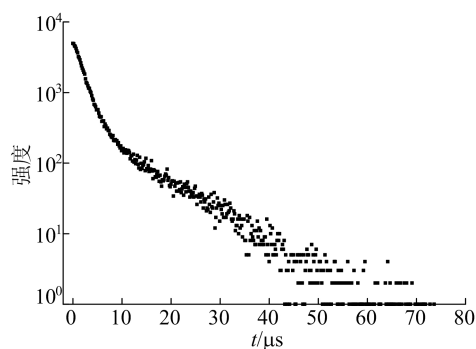


图 4 纳米花的 PL 衰减曲线

2.3 纳米花的形貌表征与分析

采用 TEM 和 HR-FESEM 表征新合成组装体的形貌,基于此分析纳米花的荧光机理。由于配体 DAMP 具有 2 个亲水的氨基,产生的团簇在理论上应该是能溶于水的,但最终的产物难溶于水,这是由于在整个合成体系中没有加入额外的还原剂,依靠 DAMP 本身有限的还原能力,合成反应初期仅能产生有限的零价银核与部分配体复合物在亲金属相互作用下形成 Ag-DAMP 团簇。通过不同的非共价键(如氢键、 π - π 键相互作用)进一步促进银纳米团簇的自组装,形成银纳米花。由于分子内旋转及振动受阻,从而引起聚集物的荧光发射强度提升,产生聚集诱导发射效应。本文对形成的 PL 强度最高的聚集体的微观结构进行表征。

纳米花的 TEM 图如图 5 所示,可以看出,本文合成了一种直径为 1~3 μm 的花状结构纳米材料,由片状结构层层堆积形成形状规则的纳米花。

通过 HR-FESEM 可以观察到纳米花边缘部分的结构,如图 6 所示,可以看出,在组装过程中 Ag-DAMP 的排列高度有序。

本研究采用能量色散 X 射线能谱仪(energy

dispersive X-ray spectroscopy, EDX)分析纳米花的组成,如图 7 所示,可以看出,纳米花中 Ag、N 和 S 元素分布均匀,表明成功设计合成了 Ag 纳米团簇自组装的纳米花。

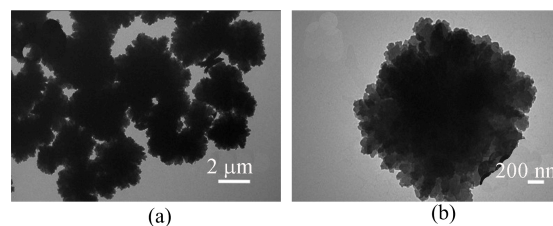


图 5 纳米花的 TEM 图

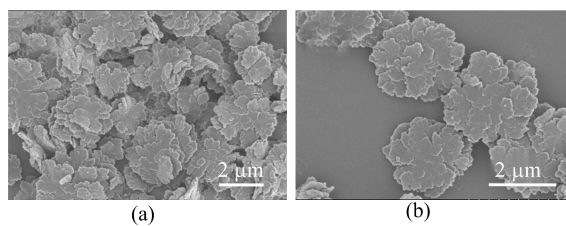


图 6 纳米花的 HR-FESEM 图

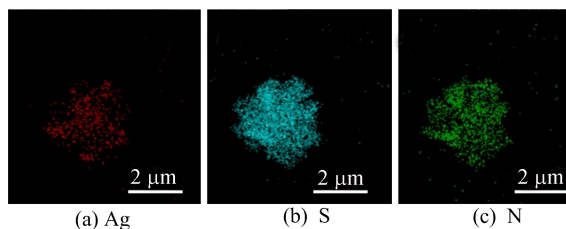


图 7 纳米花的 EDX 图

2.4 荧光防伪分析

为了进一步探究纳米花的光学稳定性,本文对合成的纳米花在室温下的荧光强度进行测定,结果如图 8 所示。

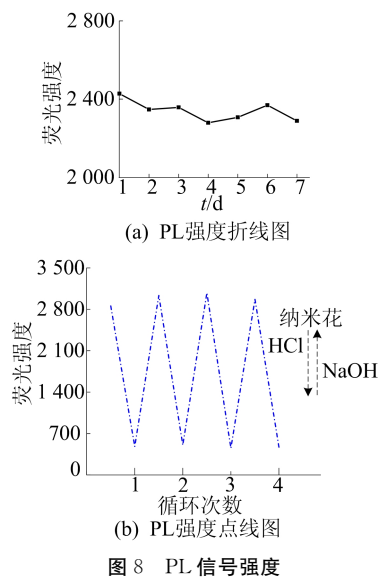


图 8 PL 信号强度

从图8可以看出,室温下放置1周后,荧光强度基本保持不变,HCl的过量加入可以猝灭溶液的PL,加入等量的NaOH可以恢复荧光,荧光强度如初并且这种可逆变化至少可以循环4次而不失去效果,进一步增加了该磷光材料的应用价值。在本文研究中,游离的银离子与配体的巯基形成大量的银配体复合物,合成初始阶段就添加了NaOH,由于配体上带有2个碱性的氨基。在碱性环境下,极大地促进银离子与团簇内、团簇间以及银配体复合物的氨基结合,最终形成交联的大的团簇聚集体,并从溶液中沉淀出来。加入盐酸后,由于氨基质子化,使形成的聚合物开始解离,溶液恢复澄清,荧光淬灭。

信息加密与解密是生成高效防伪标识符的重要途径。在这些可逆变化的基础上,本文对纳米花进行荧光防伪实验,结果如图9所示。

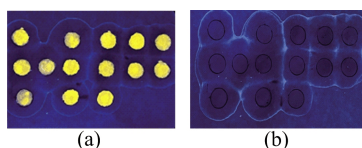


图9 紫外灯下的光学图片

用悬浮液将图案的信息印在纸上,这些加密的图案在日光下肉眼和相机是看不见的,但在紫外光照射下可以读取,形成了一个简单的信息加密和防伪平台。加入HCl后图案会快速消失,而经NaOH处理后,该图案又重新出现。因此,可以作为一种可靠的防伪平台,通过该平台,被保护的信息只能在适当的pH值环境下通过紫外线光照才能解密。

3 结 论

本文通过简单的一锅合成法得到了一种新型发光材料,其最佳激发波长为460 nm,最佳发射峰在570 nm处,发射寿命为5.83 μ s。通过结构表征分析了本文中形成的纳米花的组成、尺寸、形状,其直径在1~3 μ m。光谱表征结果表明,所合成的组装体具有高稳定性、热可逆性以及pH值可逆光响应性。通过非共价作用力促进银纳米团簇自组装,限制分子内振动和旋转诱导分子聚集,使荧光得到大大的增强。

基于该材料pH值诱导光致发光ON/OFF开关可开发防伪标识符。这项工作对AgNCs的

AIE机理有了深入的了解,不仅为合成新型荧光防伪材料提供了新的思路,而且为基于银的功能材料的潜在应用提供了可能。

[参 考 文 献]

- [1] YU T, LI M Q, REN J S, et al. Metal nanoclusters: novel probes for diagnostic and therapeutic applications[J]. *Chem Soc Rev*, 2015, 44(23): 8636-8663.
- [2] YANG W B, GUO W S, CHANG J, et al. Protein/peptide-templated biomimetic synthesis of inorganic nanoparticles for biomedical applications [J]. *J Mater Chem B*, 2017, 5(3): 401-417.
- [3] WANG Z Y, WANG M Q, LI Y L, et al. Atomically precise site-specific tailoring and directional assembly of supramolecular silver nanoclusters [J]. *J Am Chem Soc*, 2018, 140(3): 1069-1076.
- [4] JIN R C, ZENG C J, ZHOU M, et al. Atomically precise colloidal metal nanoclusters and nanoparticles: fundamentals and opportunities[J]. *Chem Rev*, 2016, 116 (18): 10346-10413.
- [5] MEI J, HONG Y N, LAM J W, et al. Aggregation-induced emission: the whole is more brilliant than the parts[J]. *Adv Mater*, 2014, 26(31): 5429-5479.
- [6] ZHANG M M, DONG X Y, WANG Z Y, et al. AIE triggers the circularly polarized luminescence of atomically precise enantiomeric copper(I) alkynyl clusters[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2020, 59(25): 10052-10058.
- [7] GOSWAMI N, YAO Q F, LUO Z T, et al. Luminescent metal nanoclusters with aggregation-induced emission[J]. *J Phys Chem Lett*, 2016, 7(6): 962-975.
- [8] SUN P P, HAN B L, LI H G, et al. Real-Time fluorescent monitoring of kinetically controlled supramolecular self-Assembly of atom-precise Cu(8) nanocluster [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2022, 61(20): e202200180.
- [9] XIE Z C, SUN P P, WANG Z, et al. Metal-organic gels from silver nanoclusters with aggregation-induced emission and fluorescence-to-phosphorescence switching [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2020, 59(25): 9922-9927.
- [10] 宋政伟, 李金京, 吴逸斐, 等. 水溶性银纳米团簇的制备及其性能表征[J]. *胶体与聚合物*, 2023, 41(1): 33-35, 41.
- [11] PREUSS H G, ECHARD B, PERRICONE N V, et al. Comparing metabolic effects of six different commercial trivalent chromium compounds[J]. *Inorg Biochem*, 2008, 102(11): 1986-1990.
- [12] CAO H, CHEN Z, ZHENG H, et al. Copper nanoclusters as a highly sensitive and selective fluorescence sensor for ferric ions in serum and living cells by imaging[J]. *Biosens Bioelectron*, 2014, 62: 189-195.

(责任编辑 闫杏丽)