

金纳米粒子的阳光光化学合成和晶种媒介生长

吴泓橙, 董守安, 董颖男, 唐 春, 杨生春
(昆明贵金属研究所, 昆明 650221)

摘要 在柠檬酸盐-HAuCl₄ 溶液体系中, 于高原太阳紫外线辐射下光化学合成了分散良好、尺寸分布窄的胶体金纳米粒子. 研究了溶液的酸度和太阳辐射条件对 Au(III) 离子光化学还原反应速率和形成金纳米粒子尺寸的影响; 采用晶种媒介生长技术, 通过改变 Au(0)/Au(III) 比合成了平均直径为 4.9~9.7 nm 的球形金粒子. 根据紫外-可见吸收光谱和透射电子显微镜的表征和分析, 讨论了光化学反应中自由基反应、金纳米粒子成核和生长机理.

关键词 太阳紫外线辐射; 光化学还原; 金纳米粒子; 晶种法; 机理

中图分类号 O614.339; O644.14 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2007)01-0010-06

金纳米粒子在纳米电子学、光学、催化作用和生物医学等领域中具有广泛的应用前景^[1,2]. 然而, 由于各种应用性质对粒子尺寸和形状的依赖性, 制备单分散、小尺寸和窄尺寸分布的金纳米粒子仍然是一项十分艰巨的任务. 近年来, 以化学法制备金纳米粒子的研究已被广泛采用, 其中光化学还原法因操作简便、反应能够均匀发生、无过量试剂污染反应产物、粒子的尺寸容易控制和反应历程便于追踪等特点而备受关注. 在各种不同形状的金纳米粒子的光化学法制备中, 常使用高聚物和表面活性剂等所形成的胶束作软模板^[3~11], 有机小分子醇类、丙酮及其衍生物也常被用作自由基引发剂来加速光化学反应. 最近, 我们采用聚乙二醇-HAuCl₄-丙酮溶液体系, 以高原太阳紫外辐射作光源, 成功地制备了直径在 10~66 nm 范围内的胶体金纳米粒子^[11].

用柠檬酸钠作为还原剂和稳定剂的热化学法是一个制备金溶胶的经典方法^[12~15], 但获得的金纳米粒子尺寸大都在 12 nm 以上. 而采用柠檬酸盐作保护剂的光化学法制备小尺寸金纳米粒子的研究迄今尚未见报道. 本文利用这一经典的溶液体系, 在阳光照射下利用晶种媒介生长方法, 通过改变 Au(0)/Au(III) 摩尔比合成了平均直径为 4.9~9.7 nm、尺寸分布狭窄的球形金纳米粒子, 并进行了表征, 研究了纳米粒子的生长机理.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

HAuCl₄ 溶液用王水溶解纯度为 99.99% 的纯金并以盐酸蒸发除去硝酸制备, Au(III) 溶液的质量浓度为 0.600 mg/mL; 1% (质量体积分数) 柠檬酸钠和 1% (质量体积分数) 柠檬酸溶液; 聚乙二醇 (PEG400) 溶液. 所用试剂均为分析纯. 水为石英蒸馏器蒸馏的二次水.

Lambda 900 UV/VIS/NIR 分光光度计 (Perkin Elmer); 紫外光源: 波长 300 nm (美国 ULTRA-LUM 公司); JEM-2000EX 透射电子显微镜 (JEOL).

1.2 实验过程

太阳紫外线辐射下金纳米粒子的制备: 在 25 mL 容量瓶中加入 2 mL HAuCl₄ 溶液、3 mL 柠檬酸钠溶液或不同摩尔分数的柠檬酸和柠檬酸钠混合溶液 (柠檬酸根的总浓度固定), 以水定容, 振荡混合均匀后, 移入 250 mL 石英锥形瓶中, 置于高原 (云南昆明地区) 阳光下照射, 混合物溶液的颜色由无色经

收稿日期: 2006-05-24.

基金项目: 云南省自然科学基金重点项目 (批准号: 2000E0008Z) 和云南省自然科学基金 (批准号: 2002E0080M) 资助.

联系人简介: 董守安 (1942 年出生), 男, 研究员, 从事贵金属纳米材料及分析化学研究. E-mail: dasw@xinhuanet.com

灰黑色和紫红色逐渐变成酒红色. 以分光光度计表征生成的金纳米粒子的表面等离子体共振吸收光谱 (SPR).

用作生长的晶种按照光化学方法在 HAuCl_4 -PEG-丙酮溶液中以 300 nm 波长的紫外光照射制备^[9,11], 溶液的体积和金浓度与上述条件相同. 所制备的金纳米粒子的直径为 3.1 nm ($\lambda_{\text{max}} = 512.46 \text{ nm}$).

金纳米粒子的表征: 胶体金溶液随时间变化的 UV-Vis 吸收光谱利用 UV-Vis 分光光度计记录, 使用 1 cm 的石英比色槽 (以对应试剂的空白溶液为参比). 粒子的形状和尺寸利用透射电子显微镜 (TEM) 表征. TEM 样品的制备是将胶体溶液滴在碳膜覆盖的铜网上, 待溶液挥发至干后, 在操作电压为 200 kV 时摄取 TEM 图像. 获得的金纳米粒子的直径是对 TEM 图上至少 200 个纳米粒子的统计平均计算值.

2 结果与讨论

2.1 金纳米粒子的光化学反应与表征

当将柠檬酸钠- HAuCl_4 溶液置于高原阳光下辐射时, 溶液开始由无色变成灰黑色, 然后转变为蓝紫色和紫红色, 最终变为酒红色. 颜色变化过程与 HAuCl_4 -柠檬酸钠溶液的热化学还原反应类似, 但颜色变化阶段更易于观察.

图 1 示出了该溶液在阳光照射下的 UV-Vis 吸收光谱随时间的演化. 由图 1 可以看出, 未经照射的溶液没有出现 HAuCl_4 通常在 220 和 286 nm 所具有的配体向金属的电荷转移谱带 (LMCT), 这可能是 Au(III) 与柠檬酸根形成了配合物的缘故. 经阳光照射 20 min 之后, 在波长 550 nm 处开始显现金纳米粒子的 SPR 吸收峰. 随着照射时间的延长, λ_{max} 峰不断蓝移, 吸光度呈连续上升趋势. 当辐照约 70 min 时, $\lambda_{\text{max}} = 523 \text{ nm}$, 吸光度不随照射时间的增加而变化, 表明形成纳米粒子的光化学还原反应已经完全.

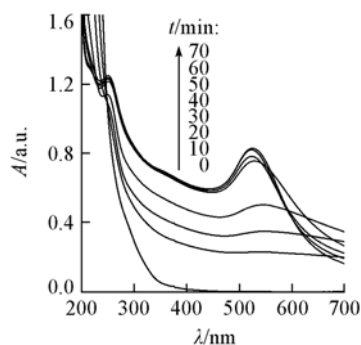


Fig. 1 Evolution of UV-Vis absorption spectra of the gold nanoparticles with radiation time

对太阳紫外线照射时间分别为 15, 45 和 70 min 时形成的金溶胶进行了 TEM 表征, TEM 图像如图 2[(A)~(C)]所示. 照射初期产生的金纳米粒子形状不规则[图 2(A)]; 随着辐照时间的延长, 金粒子逐渐长大, 平均直径约 10.4 nm[图 2(B)]; 当辐照 70 min 时, 呈现分散较好的球形和椭圆形的纳米粒子, 平均直径为 8.7 nm, 尺寸分布较窄[图 2(D)].

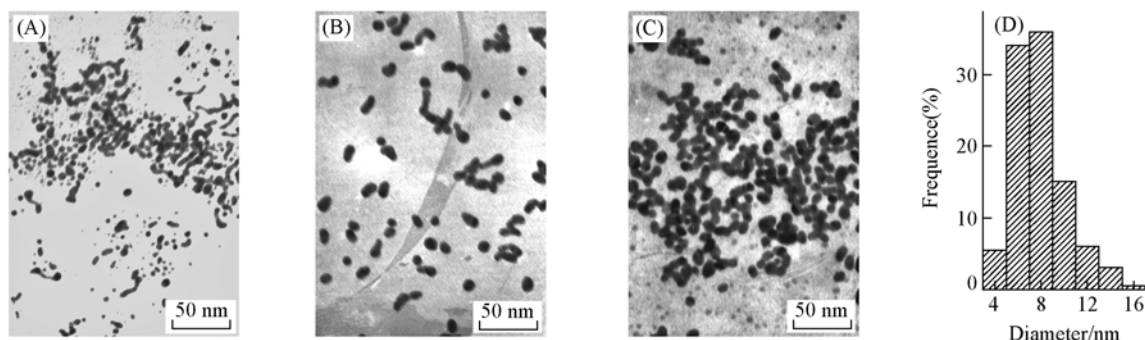


Fig. 2 TEM images of gold nanoparticles under the solar radiation(A—C) and histograms of the size distribution(D)

Radiation time/min: (A) 15; (B) 45; (C) 70; (D) histograms of the distribution for (C).

值得指出的是, 柠檬酸钠作为一种还原剂即使在没有光照的条件下也可能会与 Au(III) 离子发生反应. 但从记录的暗反应光谱曲线发现, 在室温下避光放置 6 h 后, 测得的吸光度值低于 0.3; 而将溶液于 45 °C 水浴中保持 4 h 后, 吸光度值也低于 0.3. 两种情况下几乎观察不出溶液呈现的红色. 可见,

在太阳光辐照下 Au(III) 离子的光化学还原作用是主导因素, 而且光照实验的温度均低于 40 °C, 显然热化学的还原作用可以忽略.

2.2 柠檬酸对光还原反应速率的影响

实验发现, 在单一的柠檬酸溶液中, HAuCl_4 的光化学还原反应比在柠檬酸钠体系中快得多, 说明溶液 pH 较低时能够加速光化学反应的速率, 但获得的金胶体稳定性较差, 容易发生聚沉. 为了更有效地利用太阳紫外线辐射和加速 Au(III) 离子的光化学还原反应, 采用按一定摩尔比混合的柠檬酸-柠檬酸钠溶液以便快速制备稳定的金纳米粒子.

当混合溶液中的柠檬酸根总量确定时, 随着柠檬酸摩尔分数的增加, 溶液 pH 降低, 在太阳紫外线辐照下 Au(III) 离子完全反应所需的时间从 70 min 缩短到 25 min, 显然, 提高溶液酸度有利于反应. 不同柠檬酸-柠檬酸钠摩尔比条件下测得的 λ_{max} 峰值和 TEM 表征的粒子尺寸列于表 1.

Table 1 Influence of molar ratios of citric acid to citrate on the photochemical reduction reaction of Au(III) ions

$n(\text{Citrate}) : n(\text{Sodiumcitrate})$	pH	Reaction time/min	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	Diameter(Au)/nm
0	6.67	70	523.00	8.7
1:4	5.66	60	525.65	12.4
1:1	4.37	40	521.61	9.9
4:1	3.34	25	521.30	—

图 3 是柠檬酸与柠檬酸钠的摩尔比为 1:4 和 1:1 时获得的金纳米粒子 TEM 图像. 由图 3 可以看出, 单分散的金纳米粒子的形状趋于均匀的球形, 其平均尺寸分别为 12.4 和 9.9 nm(表 1), 比在单一柠檬酸钠溶液中制备的大些.

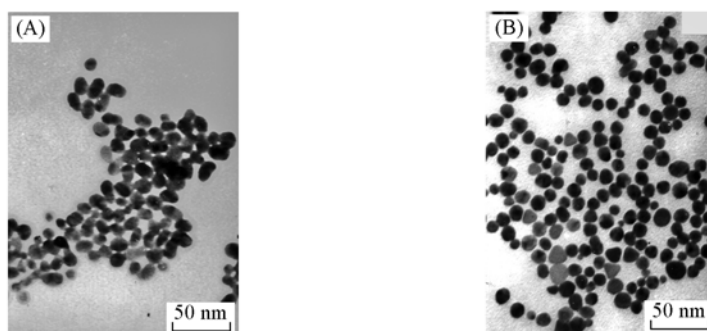


Fig. 3 TEM images of gold nanoparticles at molar ratio of citric acid to sodium citrate 1:4(A) and 1:1(B)

2.3 辐照时间的选择

当晴天时以太阳紫外线辐射柠檬酸-柠檬酸盐- HAuCl_4 混合溶液时, 测定了在不同时间段的紫外线辐射下所形成的金纳米粒子的 SPR 吸收峰 (λ_{max}), 结果如图 4 所示. 由图 4 可以看出, 在 12:00 ~ 15:00(北京时间)昆明地区的紫外线辐射最强, Au(III) 离子完全的光化学还原反应仅需要 35 min. 与

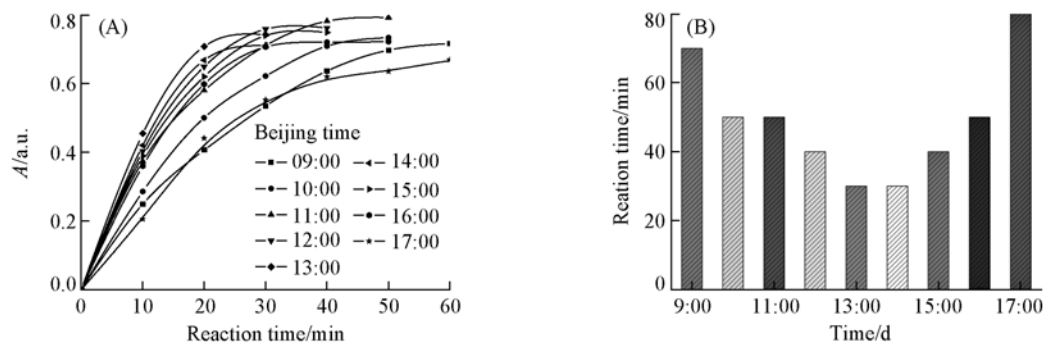


Fig. 4 Effect of the UV solar radiation on reduction reaction of Au(III) ions in a fine day(Date: 2004-12-23)

$n(\text{Sodium citrate}) : n(\text{Citric acid}) = 1:1$. (A) The relation between the SPR intensity of gold nanoparticles and reduction reaction time; (B) the histograms of the reaction time distribution in a fine day.

利用聚乙二醇-HAuCl₄-丙酮体系的阳光光化学反应一致^[11].

2.4 利用晶种法的可控生长

在利用柠檬酸盐热化学还原制备胶体金纳米粒子的方法中, 获得的金纳米粒子的最小平均直径为 12 nm. 当太阳紫外线照射 HAuCl₄-柠檬酸盐溶液时, 制备的胶体金粒子最小尺寸为 8.7 nm. 为了进一步获得单分散和更小尺寸的金纳米粒子, 采用了晶种媒介生长的方法. 取部分晶种加入到柠檬酸钠-HAuCl₄ 溶液体系中于太阳光照射下生长. 通过改变加入金晶种溶液的体积控制晶种的生长速率, 从而达到控制生长金纳米粒子的目的.

表 2 列出了在 Au(0) + Au(III) 离子总体积相同, 而晶种与 Au(III) 离子溶液体积比不同的条件下金纳米粒子的生长情况. 反应速率随晶种加入量的增加而增加; 金粒子的 SPR 吸收峰 λ_{\max} 随晶种加入量的减少而红移, 粒径也随之增大; 当 V[Au(0)]:V[Au(III)] 在 1:3 ~ 1:8 范围内变化时, 由 TEM 图像(图 5)可以看出, 获得的金纳米粒子直径均小于 9.7 nm. 当 Au(0) 与 Au(III) 溶液的体积比为 1:3 和 1:4 时, 获得了良好分散和平均直径 4.9 及 6.1 nm 的金纳米粒子[图 5(A) 和(B)].

Table 2 The growth of gold seeds at different volume ratios of Au(0) to Au(III)

V[Au(0)]:V[Au(III)]	Reaction time/min	λ_{\max}/nm	Diameter(Au)/nm
1:3	40	514.01	4.9
1:4	50	516.25	6.1
1:6	50	517.60	7.9
1:8	60	520.88	9.7

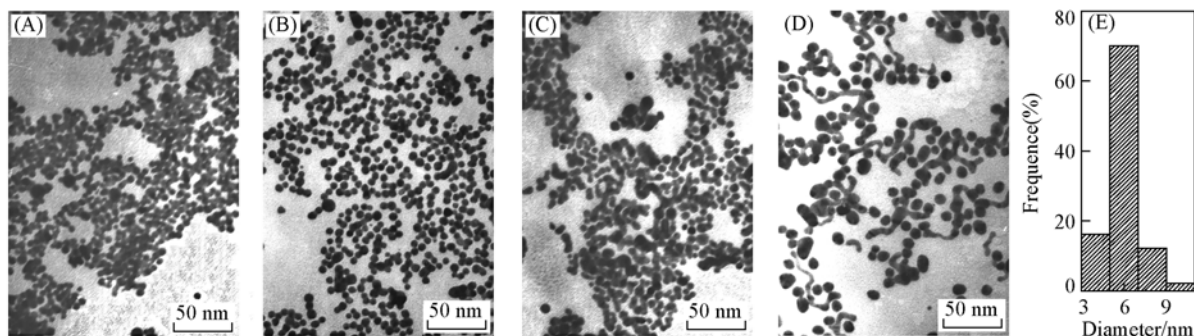


Fig. 5 TEM images of gold nanoparticles by seed growth at different volume ratios of Au(0) to Au(III) solutions (A—D) and histograms of the distribution

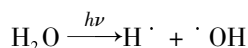
V[Au(0)]:V[Au(III)]: (A) 1:3; (B) 1:4; (C) 1:6; (D) 1:8; (E) histograms of the distribution for (B).

通常, 在利用晶种生长法制备不同尺寸纳米粒子的研究中, 晶种的形成和生长都是在同一溶液体系中进行的.

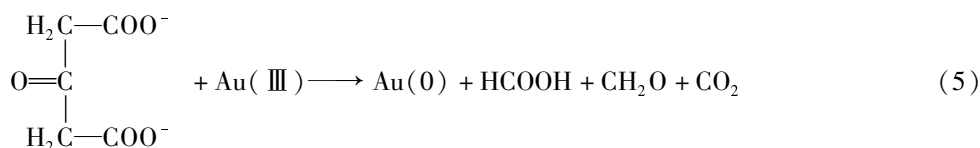
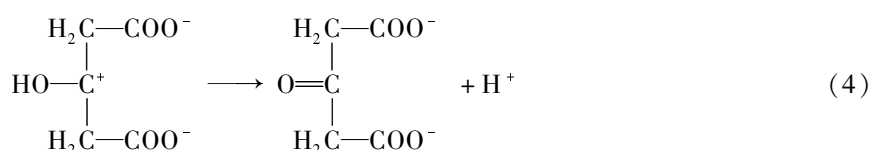
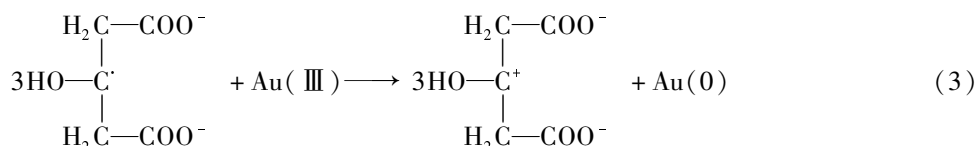
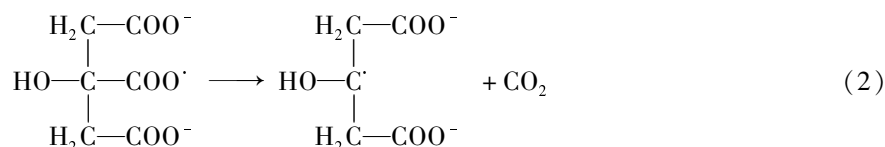
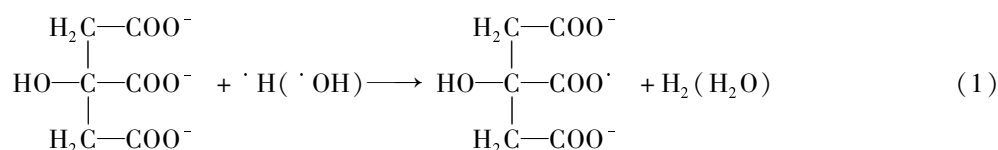
本文研究结果表明, 晶种的形成及其生长可以在不同保护剂的溶液体系中实现, 即围绕小尺寸晶核粒子的保护剂软壳层性质并不影响它们在另一种保护剂溶液中的生长. 因为在 HAuCl₄-PEG-丙酮溶液中, 形成的金纳米粒子的空间稳定作用主要是借助于 PEG 形成的假冠醚结构^[9,11], 而这种结构并不能屏蔽金晶核在柠檬酸盐-HAuCl₄ 溶液中的生长.

2.5 光化学还原成核和生长机理探讨

在柠檬酸钠-HAuCl₄ 溶液中, 在太阳紫外光照射下获得的纳米粒子的 TEM 图像(图 2)表明, 形成金纳米粒子的尺寸经历由小聚集变大、再变小的生长过程. 这与柠檬酸盐化学还原法的报道一致^[13]. 在光化学还原过程中, 成核和生长机理可能更为复杂. 根据 Turkevich 等^[14]对柠檬酸盐还原 Au(III) 的机理研究, 柠檬酸还原的中间产物丙酮二羧酸对于金纳米粒子的成核作用是至关重要的. 根据这一中间产物的还原反应和光化学实验, 我们推测, 金纳米粒子的成核反应首先是由光子引发. 文献[16]指出, 在用紫外光辐射水溶液时会发生如下反应:



随后, 产生的氢或氢氧根自由基与柠檬酸盐反应, 其反应历程可用下列反应式描述:



反应式(1)~(4)是光引发产生自由基和生成丙酮二羧酸的反应,导致了 Au(III)离子还原成 Au(0)并随后聚集形成晶核[Au(0)]_m;而晶核的生长或许取决于反应式(4)和(5)。

为了验证上述反应机理的正确性,于较高 Au(III)离子浓度的柠檬酸钠溶液中,在采用光化学法制备金纳米粒子的条件下,精密测定了溶液体系反应前后的 pH 值,发现溶液 pH 值自 6.44 降至 6.34;溶液酸度的升高归结于式(4)和(5)反应的贡献,说明了甲酸存在的可能性.利用甲醛与乙酰丙酮生成黄色二乙酰基二氢卢易司啉的灵敏和特效的分光光度测定法^[17],检测到反应后的溶液中有甲醛产物,这一结果有力地支持了式(5)反应. CO₂ 或许是反应式(5)的产物之一,反应后溶液酸度升高可能引起 CO₂ 的逸出,实验未能检测到。

在采用柠檬酸钠还原法制备金纳米粒子的过程中, Biggs 等^[18]用 AFM 的研究发现,粒子表面上有 AuCl₄⁻和柠檬酸根离子.同样,在太阳紫外光辐射下, [Au(0)]_m晶核形成之后 AuCl₄⁻和柠檬酸根会吸附在晶核表面形成双电层结构使胶粒带负电荷.由于小的胶粒具有聚集的不稳定性[见图 2(A)],按照 DLVO 理论,这种不稳定性受到相互引力势能(V_A)和相互斥力势能(V_R)的共同作用.随着辐射时间的延长,从热力学的角度看,小的胶粒倾向于聚集;从晶体学上看这些小晶核会逐渐生长.因此,在 [Au(0)]_m上吸附的 AuCl₄⁻被迅速还原,导致柠檬酸根阴离子的吸附量增多;同时,一些吸附在金粒子表面的柠檬酸根会因氢键作用而发生桥联,其结果是胶粒的斥力势能(V_R)小于引力势能(V_A)而形成软团聚体,表现为金纳米粒子的粒径变大[图 2(B)].继续用紫外光辐射,剩余的 AuCl₄⁻离子进一步还原而使反应趋于完全,同时又破坏了柠檬酸根的桥联状态,最终形成稳定的胶体金纳米粒子.此时金粒子表面吸附的足够量的柠檬酸根产生的斥力势能(V_R)将有效地阻止金纳米粒子的聚集[图 2(C)].

当向反应体系中加入了柠檬酸后,形成柠檬酸分子自由基的量迅速增加,依据反应式(3),使得成核反应加速.这可能就是实验中观察到的总反应时间缩短的缘故(表 1).由于柠檬酸为三元酸(电离常数依次为 k_{a1} = 7.4 × 10⁻⁴, k_{a2} = 1.7 × 10⁻⁵, k_{a3} = 4 × 10⁻⁷),当 pH 低于 3.13 时,溶液中柠檬酸分子占优势,吸附在金粒子表面后由于空间位阻效应,使得其表面吸附的带电荷的柠檬酸根离子的量较少,不能形成良好的保护,导致金粒子长大,致使胶体容易聚沉.当溶液 pH 高于 3.34 时,获得的胶体金纳米粒子比较稳定,而且在最佳实验条件下能够形成具有均匀球形且分散性很好的纳米粒子

(图3).

感谢云南大学实验中心的刘宇军和刘拥军老师在电镜分析方面给予的帮助.

参 考 文 献

- [1] Corti C. W. , Holliday R. J. , Thompson D. T. . Gold Bull. [J] , 2002 , **35**(4) : 111—117
- [2] DONG Shou-An(董守安) , TANG Chun(唐春) . Precious Metal(贵金属)[J] , 2005 , **26**(1) : 55—61
- [3] Han M. Y. , Quek C. H. . Langmuir[J] , 2000 , **16**(2) : 362—367
- [4] Mallick K. , Wang Z. L. , Pal T. . J. Photochem. Photobio. A: Chemistry[J] , 2001 , **140** : 75—80
- [5] Mandal M. , Ghosh S. K. , Kundu S. , *et al.* . Langmuir[J] , 2002 , **18**(21) : 7792—7797
- [6] Mandal S. , Selvakannan P. R. , Pasricha R. , *et al.* . J. Am. Chem. Soc. [J] , 2003 , **125**(28) : 8440—8441
- [7] Kim F. , Song J. H. , Yang P. . J. Am. Chem. Soc. [J] , 2002 , **124**(48) : 14316—14317
- [8] WANG Shi-Xing(王仕兴) , DONG Shou-An(董守安) , GU Yong-Wan(顾永万) . Precious Metals(贵金属)[J] , 2003 , **24**(2) : 24—27
- [9] Dong S. A. , Tang C. . Trans. Nonferrous Met. Soc. , China[J] , 2005 , **15**(2) : 310—313
- [10] YANG Sheng-Chun(杨生春) , DONG Shou-An(董守安) , TANG Chun(唐春) , *et al.* . Acta Chim. Sinica(化学学报)[J] , 2005 , **63**(10) : 873—879
- [11] Dong S. A. , Tang C. , Zhou H. , *et al.* . Gold Bull. [J] , 2004 , **37**(3/4) : 187—195
- [12] Frens G. . Nature: Phy. Sci. [J] , 1973 , **241**(105) : 20—22
- [13] Chow M. K. , Zukoski C. F. . J. Colloid Interface Sci. [J] , 1994 , **165** : 97—109
- [14] Turkevich J. , Stevenson P. C. , Hillier J. . J. Discuss. Faraday Soc. [J] , 1951 , **11** : 55—75
- [15] WANG Mei(王梅) , YAO Jian-Lin(姚建林) , GU Ren-Ao(顾仁敖) . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J] , 2006 , **27**(8) : 1518—1521
- [16] Mallik K. , Mandal M. , Pradhan N. , *et al.* . Nano Letters [J] , 2001 , **1**(6) : 319—322
- [17] State Technology Supervision Bureau of China(中国国家技术监督局) . GB/T 15516[S] , 1995
- [18] Biggs S. , Chow M. K. , Zukoski C. F. , *et al.* . J. Colloid Interface Sci. [J] , 1993 , **160** : 511—513

Photochemical Synthesis and the Seeding-mediated Growth of Gold Nanoparticles Under the Sunlight Radiation

WU Hong-Cheng, DONG Shou-An^{*}, DONG Ying-Nan, TANG Chun, YANG Sheng-Chun
(*Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650221, China*)

Abstract In the aqueous citrate-chloroauric acid solution, well-dispersed gold nanoparticles were synthesized by the photochemical reduction under the UV solar radiation on plateau. The influences of the pH of the mixture solution and the UV solar radiation conditions on the photochemical reaction rate and the size of gold nanoparticles were investigated. By means of seeding-mediated growth approach, monodispersed spherical gold nanoparticles with an average diameter from 4.9 nm to 9.7 nm and with a narrow size distribution were obtained by varying the ratio of Au(0) seed to Au(III) ion under suitable conditions. Based on the characterization by UV-Vis adsorption spectrum and transmission electron microscope(TEM), the mechanisms of the freedom radical reaction, the nucleation and growth during the formation process of the gold particles were discussed.

Keywords UV solar radiation; Photochemical reduction; Gold nanoparticles; Seed approach; Mechanism
(Ed.: M, G)