

金纳米粒子在氨基表面上的组装—pH 值的影响*

符小艺 牟 涛 王 健 朱 涛 刘忠范

(北京大学化学与分子工程学院, 智能材料研究中心, 北京 100871)

摘要 用原子力显微镜 (AFM) 和表面增强喇曼光谱 (SERS) 研究了 pH 值对金纳米粒子在 Au/ 巯基苯胺自组装膜表面上组装效果的影响. AFM 结果表明, 金纳米粒子在表面上的覆盖度随 pH 值表现出规律性的变化. 巯基苯胺自组装膜的 SERS 强度随 pH 值的变化也有类似的趋势. 在碱性环境下, 氨基未质子化, 金粒子难以组装上; 而在酸性条件下, 氨基质子化带正电, 金粒子与基底容易结合. 我们认为金纳米粒子和氨基之间的作用属于静电力, pH 值同时影响膜表面氨基的质子化程度和金纳米粒子表面的带电量.

关键词: 金纳米粒子, 自组装膜, AFM, SERS

随着纳米科学与技术研究的不断深入, 以纳米粒子为基本单元构筑的各种纳米复合结构受到了广泛的重视^[1]. 例如, 将金纳米粒子组装在表面为巯基或氨基的自组装膜上所形成的纳米粒子二维组装结构, 近来常被用于表面增强喇曼散射 (Surface-Enhanced Raman Scattering, SERS)^[2-5]、电化学^[6,7]及单电子现象^[8]的研究中. 但是到目前为止, 人们的兴趣主要集中在初步获得这种结构之后的性质研究上, 而对形成这种结构的影响因素研究得很少, 尤其是对二维阵列的影响因素的研究. 除了 Grabar^[4]等人考察了组装时间对硅烷化巯基或氨基表面上金纳米粒子的覆盖度和粒子间距的影响以外, 对其它因素的影响还未见报导. 通常组装所用的金纳米粒子是在水相合成的, 而在水溶液体系中, pH 值是一个很重要的参数, 它影响到组装膜表面基团的解离及金粒子表面的吸附状况, 从而会对纳米粒子的组装效果产生影响. 因此研究 pH 值的影响具有重要意义.

我们在不同 pH 条件下将金纳米粒子组装到对巯基苯胺 (*p*-aminothiophenol, PATP)/ 金自组装膜上. 用原子力显微镜 (Atomic Force Microscope, AFM) 观察其形貌, 并将覆盖度对 pH 值的依赖关系和 PATP 自组装膜表面质子化情况进行对比. 同时还对这种组装体系的 SERS 进行测量. 我们发现金纳米粒子的表面覆盖度和 SERS 强度均随 pH 值的变化有规律性的变化, 且趋势一致.

1 实验部分

巯基苯胺 (PATP, 90%) 和 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 来自 Aldrich(USA). 二次去离子水经超纯水装置 (Puric-Z) 净化后使用, 电阻率为 $16.8 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$. 其它试剂均为分析纯.

1998-01-20 收到初稿, 1998-03-23 收到修改稿. 联系人: 刘忠范. * 国家“攀登”计划资助项目

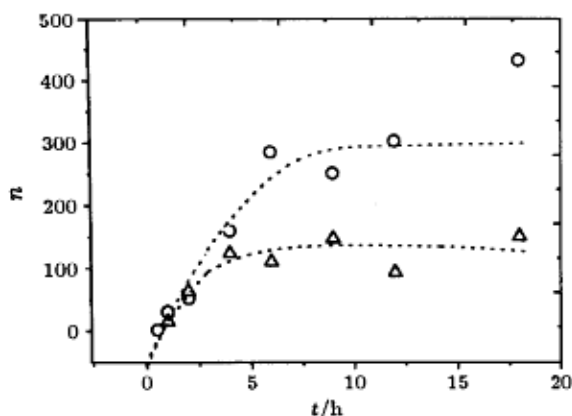


图 1 覆盖度随组装时间的变化

Fig.1 The time-dependence of the coverage of gold nanoparticles

○ pH=4.0, △ pH=5.8

The coverage refers to the number(*n*) of gold nanoparticles in an area of $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$

1.1 Au 溶胶的制备及 pH 值的调节

Au 溶胶的制备参照 Frens^[9] 的方法: 将 150 mL 0.01%(*m/V*) 的 HAuCl_4 水溶液加热至沸腾, 在剧烈搅拌下迅速加入 1.5 mL 1%(*m/V*) 的柠檬酸钠水溶液, 保持沸腾状态反应 15 min 后关闭热源, 继续搅拌至室温. 透射电镜 (Transmission Electron Microscopy, TEM) 结果: 粒子平均粒径为 39.3 ± 5.3 nm.

将上述 Au 溶胶离心浓缩约 16 倍, 分等量加入不同 pH 值的缓冲液中. 低 pH 值缓冲溶液为 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 柠檬酸 - 柠檬酸钠; 高 pH 值部分用 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 稀释而得. 用紫外 - 可见光谱 (UV-Vis) 测量调节 pH 后的金溶胶, 吸光度均为原溶胶的 0.63 倍.

表 1 加入金溶胶前后及组装后 pH 的变化

Table 1 The variation of pH of buffer diluted gold colloids before and after assembling

Solutions	pH								
I	3.50	4.00	4.52	5.03	5.47	5.96	7.60	10.96	11.98
II	3.58	4.07	4.55	5.08	5.50	5.93	7.09	10.08	11.54
III	3.62	4.10	4.59	5.08	5.50	5.98	7.05	9.26	11.04

I. buffer solutions; II. gold colloids diluted with buffer solution; III. diluted gold colloids after assembling.

1.2 组装

实验所用金基底利用离子溅射方法制备. 先在单晶硅 (111) 片上溅射 10nm 钛作为粘接层, 然后溅射 200 nm 的金层 (VS-24C 型多靶磁控溅射系统, 美国 INNOTECH 公司). 金基底用 90 °C Piranha 溶液 ($\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{SO}_4=3:7, V/V$) 处理 5 min, 然后依次用超纯水、乙醇淋洗干净, 放入 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PATP/乙醇溶液中组装 24 h. 取出后用乙醇、超纯水、相应缓冲液冲洗干净, 再在不同 pH 值的 Au 溶胶中组装 6 h. 组装好的片子用相应缓冲液、超纯水充分淋洗, 氮气吹干.

1.3 AFM 表征

AFM 观察采用美国 DI 公司的 Nanoscope IIIA 扫描探针显微系统, 工作模式为轻敲模式 (Tapping mode), 使用硅针尖成像, 工作环境为室温大气. 纳米粒子的覆盖度以样品表面上三个不同区域 ($2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$) 内粒子数的平均值来表示.

1.4 喇曼光谱测量

喇曼光谱测量采用英国 Renishaw 公司的 System 1000 型显微喇曼光谱仪. 激发光源为氦氖激光 (632.8 nm), 聚焦光斑直径约为 $1 \mu\text{m}$, 检测器为电荷耦合检测器 (CCD). 曝光时间为 10 s. SERS 强度为在同一样品上的不同区域取 15 次测量值的平均.

2 实验结果与讨论

2.1 缓冲溶液的选择

为了研究 pH 对金纳米粒子组装效果的影响, 需要在大范围内调节 pH 值且要保持组装过程中金溶胶的稳定性. 表 1 列出了用于稀释金溶胶的缓冲溶液、稀释后的金溶胶以及经过组装以后的金溶胶的 pH 值测量结果. 在低 pH 范围 ($\text{pH}=3.50 \sim 7.60$), 我们选择柠檬酸-柠檬酸钠缓冲体系, 在高 pH 范围 ($\text{pH}>10 \sim 12$) 则选择氢氧化钠溶液. 选择柠檬酸-柠檬酸钠缓冲体系基于三点考虑. (1) Au 颗粒表面吸附的负离子主要为 Cl^- 、 OH^- 和柠檬酸根离子^[10], 选择这种缓冲体系不会引进新的物种. (2) 高价负离子(柠檬酸根)的吸附可以有效地降低反离子对双电层的影响, 使金溶胶稳定性增强. 例如, 用这种缓冲溶液调节的 $\text{pH}=3.2$ 的 Au 溶胶放置一天后才可观察到明显变蓝, 而用 HCl 调节的相同 pH 值的 Au 溶胶立即聚沉. (3) 该缓冲溶液在我们所用的 pH 范围内有较强的缓冲能力, 保证在加入 Au 溶胶后及组装过程中体系的 pH 值变化不大. 从表 1 可以看出, 柠檬酸盐缓冲体系在稀释、组装前后 pH 值基本保持不变, 证明我们的选择是合适的. 在高 pH 范围, 我们选用氢氧化钠溶液控制金溶胶的 pH 值, 只是为了不引入新物种而使研究复杂化, 对 pH 的控制则不是那么理想. 从表中的最后两列可以看出, 向 $\text{pH}=10.96$ 和 $\text{pH}=11.98$ 的氢氧化钠溶液中加入浓缩的金溶胶后其 pH 分别下降为 10.08 和 11.54, 经过数小时的组装后, 其 pH 进一步下降为 9.26 和 11.04, 这是因为所用的氢氧化钠溶液的浓度较低, 其缓冲能力较弱, 因金溶胶加入而引入的吸附离子(柠檬酸根及其对离子)和放置过程中吸收空气中的 CO_2 都会使 pH 下降. 尽管如此, 并不影响本工作的主要结论.

2.2 AFM 研究

纳米粒子的组装是一个非常复杂的过程, 表面覆盖度受浓度、时间、pH 值、离子强度等因素的影响. 我们首先考察了组装时间的影响. AFM 观察表明, 粒子在表面上的分布较为均匀. 统计表面上 $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ 面积内的粒子数, 对同一样品在不同的区域可以得到大致相同的结果, 为了提高数据的可靠性, 我们采用三个区域粒子数的平均值来表示覆盖度. 如图 1 所示, 在组装的初始阶段, 覆盖度随组装时间的增加而增大, 经过一段时间后, 覆盖度不再增加, 接近“饱和”, 即在覆盖度对时间关系上出现平台区. 这种变化规律与 Grabar 等人的结果一致^[4]. 他们认为, 在初始阶段, 覆盖度受 Au 粒子扩散控制; 而到达平台区, 影响覆盖度的主要因素是粒子与基底之间的吸引作用及粒子间相互排斥作用的比较. 在本工作中, 我们关心的是 pH 值对组装效果的影响, 只有在粒子“饱和”吸附区才能排除组装时间这一因素. 从图 1 可以看出, $\text{pH}=4.0$ 和 $\text{pH}=5.8$ 时, 表面覆盖度在组装 6 h 后即可达到平台区. 因此, 在后面的实验中, 我们控制组装时间均为 6 h.

图 2 为在不同 pH 值环境下组装的 Au 纳米粒子的 AFM 形貌表征结果. 从图中可以看出, Au 纳米粒子形成二维亚单层排列, 粒子间的聚集很少, 但不同 pH 值下得到的覆盖度差别很大. 用表面覆盖度对 pH 值作图, 如图 3 所示. 在 pH 值小于 5 时, 覆盖度随 pH 值增加缓慢下降, 在 pH 值为 5 到 8 之间, 覆盖度随 pH 值增加急剧下降, 之后 pH 值增大覆盖度趋于零.

如上所述, 粒子的饱和吸附覆盖度主要受粒子与基片之间的作用及粒子间相互作用力的影响^[4]. pH 的影响可能体现在以下两点: (1) pH 值的改变影响 Au 粒子与表面基团的结合能力; (2) pH 值影响 Au 粒子间的斥力大小, 从而影响最终覆盖度.

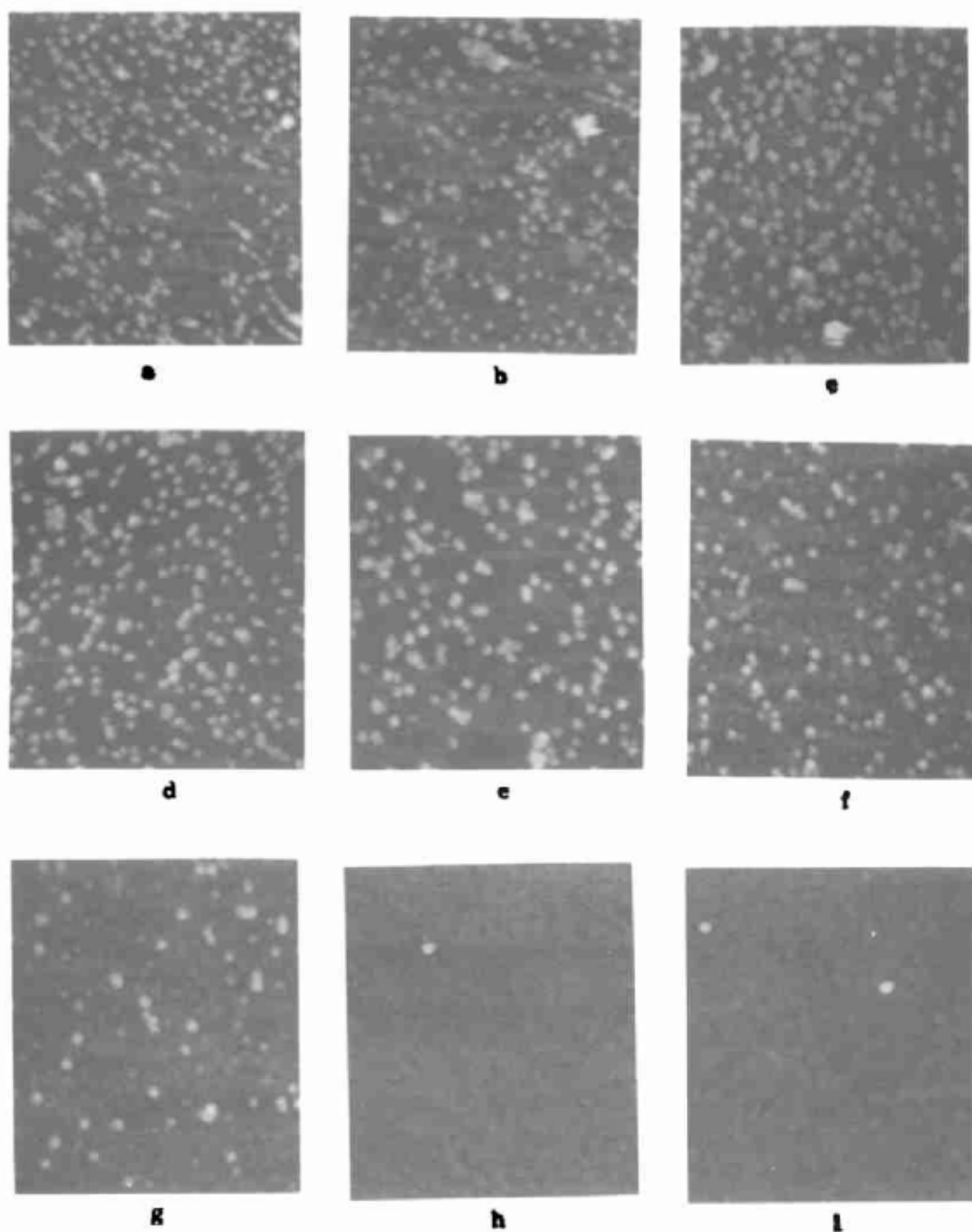


图 2 不同 pH 值下组装的 Au 纳米粒子 AFM 形貌图

Fig.2 AFM images ($2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$) of gold nanoparticles assembled at different pH values
pH: a) 3.58, b) 4.07, c) 4.55, d) 5.08, e) 5.50, f) 5.90, g) 7.09, h) 10.08, i) 11.54

首先, 分析 pH 对 Au 纳米粒子与氨基的结合能力的影响, 需要知道它们以何种方式结合.

关于结合方式人们看法并不一致,有人认为是通过以氨基提供孤对电子与金配位的共价方式结合^[4],也有人认为是通过静电作用^[11],但是都没有给出具体证据.我们的实验结果较好地证实了后一种说法.金纳米粒子的等电点约为 2^[14],在我们的实验条件下带负电.文献报导的 PATP 自组装膜表面氨基的解离平衡常数 ($pK_{1/2}$) 介于 4.8 至 6.4 之间^[12,13,15].如果以静电方式结合,当 pH 值远大于 $pK_{1/2}$ 时,氨基未质子化,与纳米粒子之间无静电吸引,Au 纳米粒子难以组装到氨基表面;而当 pH 值低于 $pK_{1/2}$ 时,氨基质子化带正电,与 Au 粒子之间存在较强的静电吸引,使粒子较易与表面结合.如果以共价方式结合,氨基在碱性条件下比在酸性条件下更容易提供孤对电子,Au 粒子应当更容易结合到表面上.我们的实验结果表明,在高 pH 值下,粒子组装不上去,而在低 pH 情况下,粒子较易组装.因此我们认为,Au 纳米粒子在氨基表面的组装是通过静电作用实现的,pH 通过影响表面氨基质子化程度影响纳米粒子的覆盖度.当 $pH < 5$ 时,氨基大部分质子化,表面电荷趋于最大,Au 纳米粒子的表面覆盖度也趋于最大; $pH > 9$ 时氨基不解离,Au 纳米粒子覆盖度接近于零;而在 pH 值在 5 到 7 之间氨基部分解离,表面电荷随 pH 值升高而下降,则 Au 粒子的表面覆盖度随 pH 值升高而急剧降低.

pH 的影响还体现在它可以改变 Au 纳米粒子间的排斥力,这一点可以从金纳米粒子的电泳迁移率随 pH 值的变化得到证实. pH 值增高,电泳迁移率增大^[14],说明粒子表面吸附的负离子增多,粒子间斥力增大. Grabar^[4] 等认为粒子间的斥力决定最终的表面覆盖度. pH 值增高,粒子间的排斥力增加而使得覆盖度降低.由此可见, pH 值的改变影响组装膜的质子化程度和粒子间的排斥力,它们共同作用的结果使得在一定的组装时间和浓度下,金粒子的覆盖度出现规律性的变化.

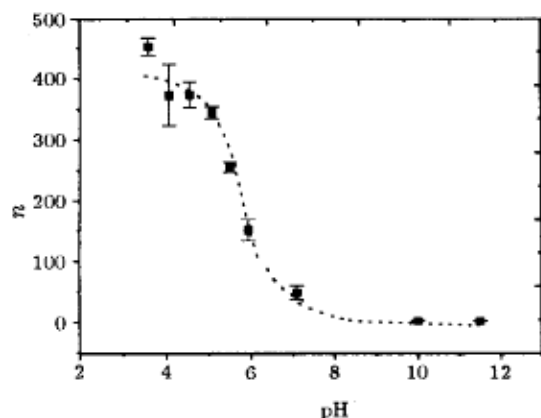


图 3 Au 纳米粒子表面覆盖度与 pH 值的关系
Fig.3 The pH-dependence of the coverage of gold nanoparticles

The coverage refers to the number of gold nanoparticles (n) in an area of $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$

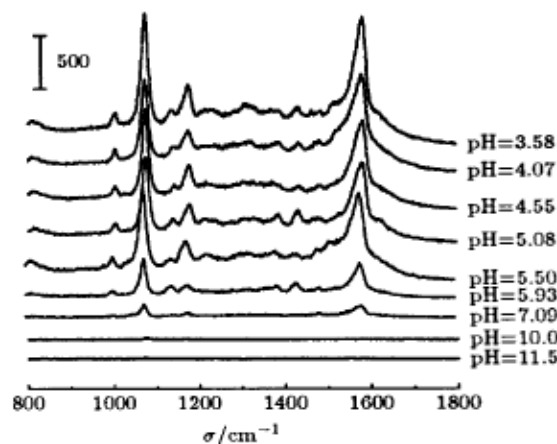


图 4 在不同 pH 值下组装 Au 纳米粒子后得到的对氨基苯胺 SERS 谱图

Fig.4 SERS spectra of *p*-aminothiophenol monolayers covered with gold nanoparticles assembled at different pH
Power = 0.15 mW; Exposure : 10 s

金纳米粒子的组装同样可能受溶液离子强度的影响^[16].我们曾控制柠檬酸-柠檬酸钠缓冲溶液的离子强度为 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,偏差不超过 10%,加入金溶胶后进行组装.其结果与未控制离子强度(离子强度变化在 $1 \sim 10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间)结果是一致的.说明在实验条件下,溶液离子

强度对组装的影响比 pH 值对组装的影响要小得多, 金纳米粒子在氨基表面的组装主要受溶液的 pH 值控制.

2.3 SERS 研究

利用 Au 纳米粒子组装方法可以制备 SERS 活性基底^[2-5]. 在本研究中, 耦联层分子 PATP 具有较大的 Raman 散射截面, 其上层的 Au 粒子阵列所起的粗糙化作用使得 PATP 的 SERS 信号能够被观察到. 从前面 AFM 图中可看出, 覆盖度随 pH 值变化出现规律性的变化, 那么 SERS 强度是否也有一定的变化规律呢? 我们对不同 pH 值 Au 粒子组装于 PATP 自组装膜的 SERS 进行测量, 结果如图 4 所示. 在测量条件完全相同的情况下, pH=10、11 的增强信号很弱, 甚至在某些区域观察不到任何特征散射峰. pH=3.5~7 范围内都有较强的增强信号, 但强度差别较大. 这种变化趋势与形貌表征的结果是一致的. 在上述 Raman 谱图中, 我们取 $\nu_{7(a1)}$ 振动模式 (1075 cm^{-1}), 以它的强度对 pH 值作图, 如图 5 所示.

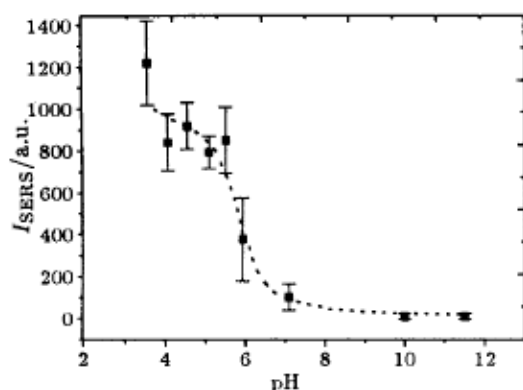


图 5 SERS 强度与组装 pH 值的关系

Fig.5 The dependence of SERS intensity on pH values for gold nanoparticle assembling

比较图 5 和图 3, 我们发现 SERS 强度随 pH 值的变化趋势与覆盖度随 pH 值的变化趋势一致, 并且在 pH 值为 5.8 附近出现拐点. 这是因为 SERS 强度与粒子的大小和间距有关^[17], 在粒子大小一定的情况下, 粒子平均间距随覆盖度增加而下降, 因此 SERS 强度的变化在一定程度上可以反映出覆盖度的变化. 但是 SERS 强度的偏差较大, 这是因为 SERS 强度更强烈地依赖于采样范围内纳米粒子的排列方式 (如: 粒子间距、粒子数目、相对位置等), 由于金纳米粒子随机地排布在表面上, 每个测量点 (直径 $1 \sim 2\ \mu\text{m}$) 内的排列方式难以相同. 即使覆盖度相同, SERS 强度的偏差依然较大.

3 结论

我们在不同 pH 值条件下将金纳米粒子组装到 PATP 自组装膜上. AFM 和 SERS 研究结果证实了 Au 纳米粒子和膜之间主要靠静电作用结合. 在一定的组装时间和浓度下覆盖度随 pH 值出现规律性的变化, 这种变化来自于 pH 值对氨基的质子化程度及对 Au 粒子表面带电量的影响. 同时 SERS 强度随 pH 值的变化趋势与覆盖度一致, 说明 SERS 强度的变化也能反映出表面覆盖度的变化.

参 考 文 献

- 1 Fendler J H. *Chem. Mater.*, 1996, 8:1616
- 2 Freeman R G, Grabar K C, Allison K J, et al. *Science*, 1995, 267:1629
- 3 Grabar K, Freeman R G, Hommer M B, et al. *Anal. Chem.*, 1995, 67:735

- 4 Grabar K, Smith P, Musick M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118:1148
- 5 Wang J, Zhu T, Tang M, Cai S M, Liu Z F. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1996, 35B:L1381
- 6 Doron A, Katz E, Willner I. *Langmuir*, 1995, 11:1313
- 7 Brown K R, Fox A P, Natan M J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118:1154
- 8 Dorogi M, Gomez J, Osifchin R, Andres R P, Reifengerger R. *Phys. Rev. B.*, 1995, 52:9071
- 9 Frens G. *Nature Phys. Sci.*, 1973, 241:20
- 10 Weisbecker C, Merritt M, Whitesides G. *Langmuir*, 1996, 12:3763
- 11 Bar G, Rubin S, Cutts R W, et al. *Langmuir*, 1996, 12:1172
- 12 Andrew R, Fawcett W R. *J. Phys. Chem.*, 1994, 98:12753
- 13 Byrant M A, Crooks R M. *Langmuir*, 1993, 9:385
- 14 Thompson D, Collins I. *J. Colloid & Interf. Sci.*, 1992, 152:197
- 15 Zhang H, He H X, Mu T, Liu Z F. *Thin Solid Films*, in press
- 16 Fan H Y, Lopez G P. *Langmuir*, 1997, 13:119
- 17 Varma R, Selman J R, Eds. *Characterization of Electrodes and Electrochemical Processes*, New York: Wiley, 1990, pp.211-277,

pH-Dependent Assembling of Gold Nanoparticles on *p*-Aminothiophenol Modified Gold Substrate*

Fu Xiaoyi Mu Tao Wang Jian Zhu Tao Liu Zhongfan

(Center for Intelligent Materials Research(CIMR), College of Chemistry & Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

Abstract Au nanoparticles are assembled on gold substrate modified with *p*-aminothiophenol. AFM measurements show that the coverage of Au nanoparticles is closely related to the pH value of colloids. The SERS intensity also changes with the pH value, which is well consistent with the pH-dependent change of the coverage. In alkaline solution, the amino group is not protonated, and Au particles can not be adsorbed on the substrate; while under acidic environment, protonation makes the amino group positively charged, and the adsorption gets easier. The interaction between the particles and the substrate is considered to be electrostatic. The pH value, which controls the coverage of Au nanoparticles, affects both the protonation of the amino group and the quantity of the negative charge of Au particles.

Keywords: Au nanoparticles. Self-assembly. AFM, SERS

Received 1998-01-20, revised 1998-03-23. Correspondent: Liu Zhongfan. * The Project Supported by the Climbing Program