

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

单分散纳米金尺寸的分步晶种生长控制

杨新伟¹ 张贵荣² 李永绣¹ 徐柏庆^{2,*}¹南昌大学稀土与微纳米功能材料研究中心, 南昌 330031;²清华大学化学系, 有机光电子与分子工程教育部重点实验室, 北京 100084)

摘要: 以聚乙烯吡咯烷酮(poly(vinylpyrrolidone), PVP)为保护剂, 硼氢化钠为还原剂, 合成了尺寸为(1.9±0.4) nm 的单分散金胶体, 再以其作为一级晶种, 并分别用抗坏血酸和 PVP 为还原剂和保护剂, 通过改变各步晶种尺寸和氯金酸与晶种的摩尔比分步逐级合成了尺寸为 3.2、4.7、6.3、8.0、10.3、14.0 nm 的系列金纳米颗粒. 以 LaMer 模型为基础, 对分步晶种生长过程中影响金胶体产物尺寸分布(单分散性)的主要因素进行了讨论. 缓慢加入抗坏血酸并降低氯金酸对晶种的相对量对于单分散金纳米颗粒的控制合成有决定性作用. 快速加入抗坏血酸会因二次成核而导致金颗粒尺寸分布范围变宽.

关键词: 分步晶种生长; 单分散金纳米颗粒; 聚乙烯吡咯烷酮; 抗坏血酸; 纳米尺寸控制
中图分类号: O648

Size-Control of Monodispersing Gold Nanoparticles via Stepwise Seed-Mediated Growth

YANG Xin-Wei¹ ZHANG Gui-Rong² LI Yong-Xiu¹ XU Bo-Qing^{2,*}¹Research Center for Rare Earths & Nano/Micro Functional Materials, Nanchang University, Nanchang 330031, P. R. China;²Key Laboratory of Organic Optoelectronics and Molecular Engineering, Ministry of Education, Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China)

Abstract: A stepwise seed-mediated growth approach is practiced to synthesize monodispersing Au particles in diameters of 3.2–14.0 nm using poly(vinylpyrrolidone) (PVP) and D-ascorbic acid as the capping agent and reductant, respectively. The starting Au seeds are in diameters of (1.9±0.4) nm and are obtained by reduction of aqueous HAuCl₄ with NaBH₄ in the presence of PVP. By control of the ratio of seeds to metal precursor (HAuCl₄), nearly dispersing Au particles with average diameters of 3.2, 4.7, 6.3, 8.0, 10.3, and 14.0 nm are obtained in sequential growth steps without the need of using alternative reductant and capping agent. Key factors affecting the size distribution or monodispersity of Au particles are discussed on the basis of LaMer growth model. The use of higher seeds-to-HAuCl₄ ratios in coupling with slow ascorbic acid addition is crucial for the control of monodispersity of product Au nanoparticles. Fast ascorbic acid addition would lead to secondary nucleation which results in Au particles with broadly dispersed sizes.

Key Words: Stepwise seed-mediated growth; Monodispersing gold nanoparticles; Poly(vinylpyrrolidone); Ascorbic acid; Nonosize-control

金纳米颗粒由于其独特的物理化学性质而成为纳米科学研究的焦点之一^[1–4]. Haruta 等发现负载于过渡金属氧化物上的金纳米颗粒在温度低至 197

K 时也能对一氧化碳氧化反应具有催化活性^[5,6], 此后金纳米颗粒对于多种化学反应的催化潜力一直为学术界所关注^[7]. 而金纳米颗粒的催化行为与其形

Received: July 10, 2009; Revised: September 17, 2009; Published on Web: October 28, 2009.

*Corresponding author. Email: bqxu@mail.tsinghua.edu.cn; Tel: +86-10-62792122.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20773074).

国家自然科学基金(20773074)资助项目

貌、尺寸及其和载体的相互作用等诸多因素密切相关^[8,9],其中,发展精准的形貌与尺寸可控合成方法对深入理解相应催化体系的构效关系具有重要的意义.

胶体法是合成金纳米颗粒的常见方法.改变保护剂的类型与加入量可以有效调控金胶体的尺寸^[10].例如,被广泛使用的 Turkevich 法以柠檬酸钠作为保护剂和还原剂,通过调整柠檬酸钠与氯金酸的比例可以合成 12–20 nm 的金胶体^[11,12];但这一方法不能用于合成小尺寸(<5 nm)单分散金纳米颗粒.使用更强的还原剂(如 NaBH_4),并在烷基硫醇或高分子聚合物等充当保护剂时可以得到更小尺寸的金胶体^[13,14].减少保护剂的用量可以使金胶体尺寸由 1 nm 增至 5 nm 并保持良好单分散性,但通过进一步降低保护剂用量来制备更大尺寸的金胶体却会导致颗粒尺寸分布范围变宽^[15].迄今为止,跨越大尺寸范围(比如 1–15 nm)的单分散金纳米颗粒系列样品的制备通常需要改变还原剂和保护剂的性质^[16–19],这样必然会对系统研究纳米颗粒的构性关系带来不确定因素.

通常在直接一步制备金纳米颗粒的过程中,成核与生长同时进行,体系中的颗粒可能会处于不同的生长状态,容易造成产品颗粒尺寸分布范围变宽.晶种生长法是以预先合成的单分散小颗粒作为晶种,使后续加入的金前体在晶种表面还原,从而实现金纳米颗粒的二次生长^[15,20–23].晶种生长法将成核与生长阶段分开进行,可以在较宽尺寸范围内逐级控制颗粒的尺寸.为避免晶种生长合成中新还原的金属原子独立成核导致较宽的颗粒尺寸分布,需要尽可能降低金前体与晶种间的比例.

聚乙烯吡咯烷酮(PVP)是在合成小尺寸单分散金属纳米颗粒工作中经常采用的一种高分子保护剂^[24],而且 PVP 保护的金纳米颗粒对于多种有机反应具有选择催化作用^[25].本工作采用 PVP 作保护剂,先以 NaBH_4 还原 HAuCl_4 制备了平均尺寸为 1.9 nm 的金胶体作为一级晶种,然后采用分步晶种生长法,在保持还原剂和保护剂性质不变的条件下,分步逐级制备了 3.2–14.0 nm 金胶体的系列样品,并借鉴 LaMer 模型对影响产物金胶体尺寸分布(单分散性)的关键因素进行了讨论.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氯金酸($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ACS reagent), 聚乙烯吡

咯烷酮(PVP, $M_w=10000$, AR)购自 Sigma-Aldrich 公司;硼氢化钠(NaBH_4 , AR)购自北京中关村试剂公司;D-抗坏血酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, AR)购自北京益利精细化学品有限公司;

UV-Vis 吸收光谱采用 Unico UV-2102PC 型紫外-可见分光光度计测得;样品的尺寸、形貌表征在日本 JEOL 公司 JEM-2010 型透射电子显微镜上进行,加速电压为 120 kV.

1.2 原始晶种的制备

原始晶种的制备借鉴 Tsukuda 等^[26]的方法,具体过程为:取 555.0 mg PVP 加入到 50 mL 的 HAuCl_4 溶液($1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)中,在 0°C 将混合溶液搅拌 30 min,然后在剧烈搅拌的条件下将新配制的 NaBH_4 溶液($100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)快速加入到上述混合液中,得到平均尺寸(d)为 1.9 nm (TEM 统计尺寸)的金胶体,记为 Au-1.9.

1.3 分步生长法制备 3.2–14.0 nm 的金胶体

以 4.7 nm 金胶体的制备为例,取 1 mL $50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HAuCl_4 溶液,以去离子水稀释至 35 mL,向其中加入 555.0 mg PVP,在 0°C 将混合液搅拌 30 min,再向其中加入适量 Au-1.9 晶种,继续搅拌 30 min 后向该混合液中缓慢滴加一定量新配制的抗坏血酸溶液($5.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$),滴加完毕后继续搅拌 2 h,即得平均尺寸为 4.7 nm 金胶体,记为 Au-4.7.制备其他样品的方法与此相似,具体实验条件列于表 1,样品标记为 Au- d (d 为由 TEM 照片统计得到的平均尺寸).为便于对比,最终得到的金胶体溶液中金原子浓度均为 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1.4 生长阶段快速加入还原剂制备 Au-10.3-N 样品

为了考察还原剂加入速度对产物金纳米颗粒尺寸及形貌的影响,采用快速加入抗坏血酸的方法制备了 Au-10.3 的对照样品 Au-10.3-N(为了与 Au-10.3 进行区分,称其为新方法制备的样品, N 指代 new approach).除改变了还原剂的加入速度之外,合成 Au-10.3-N 的其他步骤及具体条件均沿用了 Au-10.3 的合成过程.

2 结果与讨论

2.1 UV-Vis 吸收光谱表征

图 1 为不同尺寸的金纳米颗粒的紫外-可见吸收光谱,除 Au-1.9 样品之外,其他尺寸的金胶体样品均在 520 nm 附近出现纳米金的表面等离子体共振吸收峰,随着金颗粒尺寸由 3.2 nm 增大至 8.0

表 1 不同尺寸金胶体样品的制备条件

Table 1 Preparation conditions of Au colloids with different sizes

Sample	d_{seeds}^b nm	V_{seeds}^c mL	$V_{\text{HAuCl}_4}^d$ mL	V_{AA}^e mL	Molar ratio of HAuCl ₄ /reductant	d^f nm
Au-1.9 ^a	—	—	1.00	—	1:10	1.9±0.4
Au-3.2	1.9	10.0	0.25	3.8	1:1.5	3.2±0.5
Au-4.7	1.9	10.0	1.00	15.0	1:1.5	4.7±0.7
Au-6.3	3.2	4.4	0.25	3.8	1:1.5	6.3±1.2
Au-8.0	4.7	8.2	0.50	7.5	1:1.5	8.0±1.3
Au-10.3	4.7	5.8	1.00	15.0	1:1.5	10.3±1.8
Au-14.0	10.3	14.0	0.50	7.5	1:1.5	14.0±1.9
Au-10.3-N ^g	4.7	5.8	1.00	15.0	1:1.5	8.6±2.1

^aAu-1.9 is obtained by using sodium borohydrate as the reductant;

^b d_{seeds} is mean particle size of Au seeds; ^c V_{seeds} is the concentration of Au seeds is 1.0 mmol·L⁻¹; ^d V_{HAuCl_4} is 50 mmol·L⁻¹; ^e V_{AA} is the concentration of ascorbic acid (AA) is 5.0 mmol·L⁻¹; ^f d is the average size of Au nanoparticles; ^gN means new approach.

nm, 此吸收峰的位置由 510 nm 逐渐移至约 530 nm, 峰强度也逐渐增强; 但在颗粒尺寸进一步增大时, 其位置和强度均未发生显著变化. 根据 Mie 理论^[26], 对于颗粒尺寸小于 20 nm 的样品, 其表面等离子体共振吸收峰位置保持不变; 而对于本工作中尺寸小于 8 nm 的样品, 其吸收峰位置的变化特点与 Mie 理论的预测结果不符, 这可能是对于小尺寸颗粒, 由于其与溶剂(介质)的较强相互作用(laying effects)^[27], 因此与 Mie 理论中“均匀介质(homogeneous medium)”的假设不符; 此外纳米颗粒的介电常数随颗粒尺寸发生变化^[28], 这也可能是图 1 中的吸收峰在小尺寸金颗粒上出现峰蓝移的原因之一.

不同尺寸金胶体样品, 在经过长时间(如 50 d)放置后, 在视觉上均能保持澄清均一的状态. 对于平均尺寸大于 6 nm 的样品, 经过 50 d 放置后, 其 UV-Vis 吸收光谱与新鲜样品的基本相同, 说明这些样

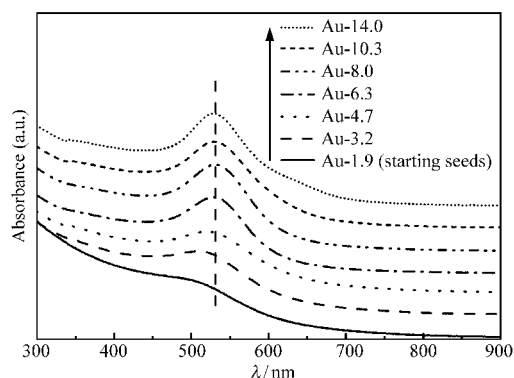


图 1 不同尺寸金胶体样品的紫外-可见吸收光谱

Fig.1 UV-Vis absorption spectra of Au colloids with different sizes

品具有很好的稳定性; 而对于平均尺寸小于 5 nm 的样品, 在放置时间超过 3 d 后, 其 UV-Vis 吸收峰位置会向长波方向移动, 表明这些小颗粒金在放置过程中有长大迹象.

2.2 样品形貌与颗粒尺寸表征

金胶体的平均尺寸通过对 TEM 照片中的金颗粒作统计平均获得(结果列于表 1), 对于每一个样品统计颗粒的数目均大于 500, 它们的尺寸分布相对标准偏差(SD)均小于 20%(Au-10.3-N 除外), 如图 2 所示. 对于平均尺寸小于 5 nm 的样品, 金纳米颗粒主要呈球形, 但随着颗粒平均尺寸的增加, 非球形粒子(主要为三角形和六边形盘状粒子)比例逐渐增加; 而在生长阶段快速加入还原剂制备的 Au-10.3-N 样品(图 2h)中非球形颗粒比例明显低于相应的 Au-10.3 样品(图 2g). Murphy 等^[29]在采用晶种生长法制备不同尺寸金纳米颗粒的过程中发现在生长阶段缓慢加入还原剂时更容易导致三角形和六边形等盘状粒子以及形如纳米棒等非球形颗粒的生成. 刘忠范等^[29]的工作表明, 在还原过程中保持较低的金前体与还原剂之比能够有效抑制非球形颗粒生成. 缓慢滴加还原剂或者金前体与还原剂之比较高时, 会导致在胶体颗粒生长的初始阶段, 氯金酸还原速度相对缓慢, 并优先在晶种表面缺陷位发生沉积生长, 如果该缺陷类型为堆垛缺陷(stacking faults), 就会导致三角形或六边形等盘状粒子的生成^[30]. 而在快速加入还原剂或金前体与氯金酸的比例较低时, 较快的还原速度使金前体在晶种表面上的还原变得毫无选择性, 从而有利于得到球形颗粒的产物.

根据 LaMer 模型^[31,32], 在颗粒生长阶段的初期, 成核过程可能还会继续进行, 因此导致体系中颗粒处于不同生长状态, 造成颗粒尺寸分布变宽. 在晶种生长法中, 由于新还原的金属原子独立成核所需克服的能垒高于在晶种表面沉积生长时的能垒, 成核与生长阶段得以分开进行, 有利于合成单分散纳米颗粒. 但如果使用强还原剂或采用较快的还原剂加入速度或者溶液中金前体相对晶种的量过高, 则会因新还原物种局部浓度过高而发生二次成核, 结果得到尺寸分布较宽的胶体样品. 如 Au-10.3-N 样品的平均颗粒尺寸显著低于 Au-10.3, 而且颗粒尺寸分布范围较宽. Tsukuda 等^[33]在用 1.3 nm 的 Au 晶种制备 9.5 nm 的 Au 纳米颗粒时, 将大量 HAuCl₄ 加入相对较少的晶种溶液也只得到尺寸分布较宽的金颗粒. 所以采用晶种生长法合成单分散纳米颗粒时,

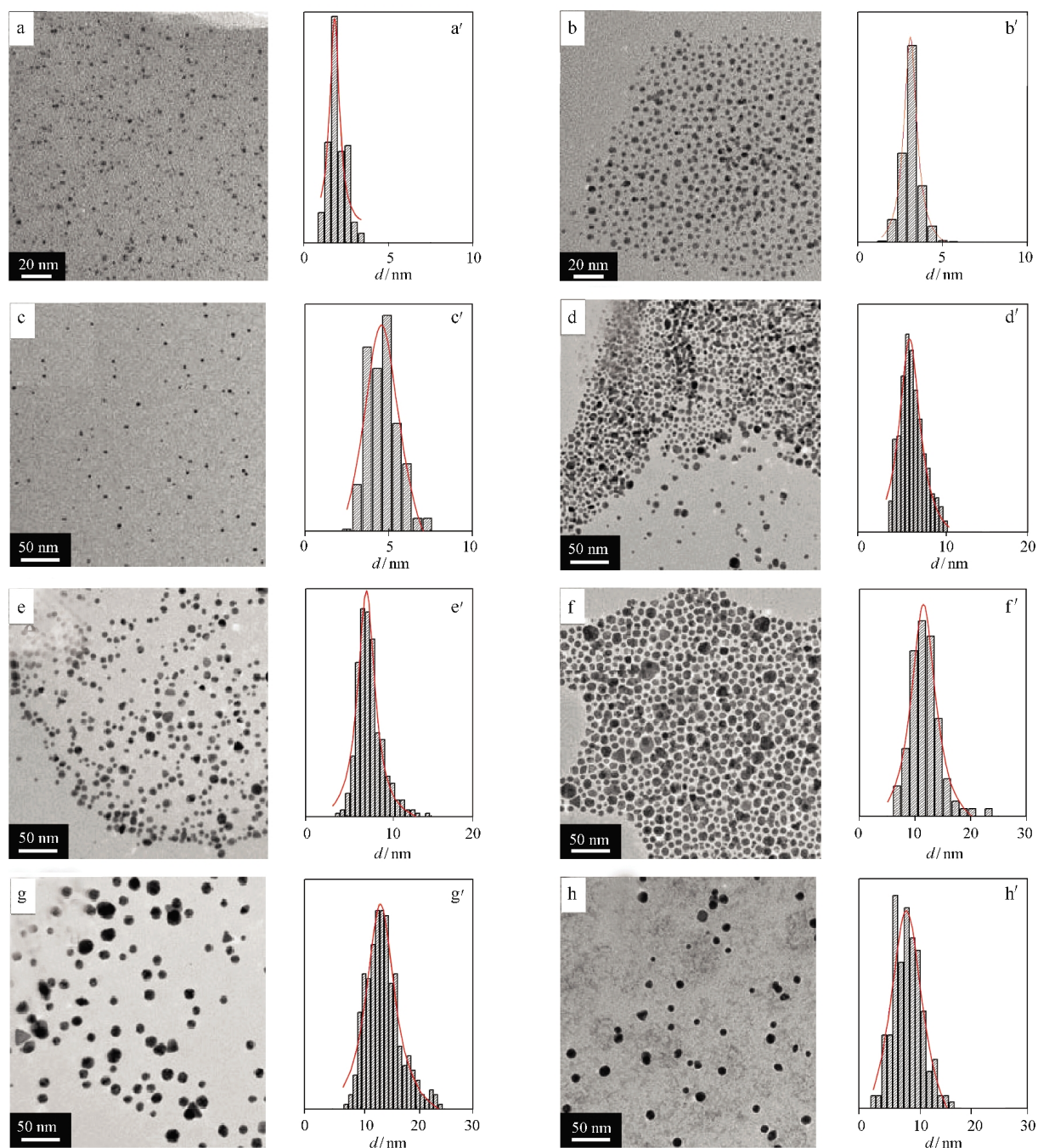


图 2 不同尺寸金胶体样品的 TEM 图(a-h)及其尺寸分布图(a'-h')

Fig.2 TEM images (a-h) and size distributions (a'-h') of Au colloids with different sizes

(a, a') Au-1.9; (b, b') Au-3.2; (c, c') Au-4.7; (d, d') Au-6.3; (e, e') Au-8.0; (f, f') Au-10.3; (g, g') Au-14.0; (h, h') Au-10.3-N

一方面需要使用较弱的还原剂(如抗坏血酸^[15,23], 亚硫酸钠^[33]等), 另一方面要尽可能降低前体与晶种的比例(即采用分步逐级生长法)以及还原剂的加入速度. 本工作在合成一级晶种时($d=(1.9\pm 0.4)$ nm), 将强还原剂 NaBH_4 快速注入 HAuCl_4 溶液中, 在较短时间内形成大量晶核, 从而可以得到小尺寸单分散的金胶体, 为后续分步逐级合成较大尺寸的单分散系

列样品提供了基础晶种. 而使用弱还原剂抗坏血酸并采用缓慢的滴加速度有利于在分步逐级生长过程中抑制二次成核, 从而获得较高质量的系列单分散金纳米颗粒.

3 结论

以 1.9 nm 金颗粒作为一级晶种, 采用分步晶种

生长法,在还原剂和保护剂以及它们的相对用量保持不变的条件下,合成了平均尺寸处在 3.2–14.0 nm 范围的系列金纳米颗粒.发现缓慢加入弱还原剂并降低氯金酸对晶种的相对量是实现逐级合成更大尺寸单分散纳米颗粒的关键.

References

- 1 Chen, S.; Ingrma, R. S.; Hostetler, M. J.; Pietron, J. J.; Murray, R. W.; Schaaff, T. G.; Khoury, J. T.; Alvarez, M. M.; Whetten, R. L. *Science*, **1998**, *280*(5372): 2098
- 2 Boyen, H.; Kaestle, G.; Weigl, F.; Koslowski, B.; Dietrich, C.; Ziemann, P.; Spatz, J. P.; Riethmueller, S.; Hartmann, C.; Moeller, M.; Schmid, G.; Garnier, M. G.; Oelhafen, P. *Science*, **2002**, *297*(5586): 1533
- 3 Bond, G. C.; Thompson, D. T. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1999**, *41*: 319
- 4 Hakkinen, H. *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, *37*: 1847
- 5 Haruta, M.; Kobayashi, T.; Sano, H.; Yamada, N. *Chem. Lett.*, **1987**, (2): 405
- 6 Haruta, M.; Yamada, N.; Kobayashi, T.; Iijima, S. *J. Catal.*, **1989**, *115*(2): 301
- 7 Della, P. C.; Falletta, E.; Prati, L.; Rossi, M. *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, *37*(9): 2077
- 8 Haruta, M. *Catal. Today*, **1997**, *36*(1): 153
- 9 Roduner, E. *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, *35*(7): 583
- 10 Porta, F.; Prati, L.; Rossi, M.; Coluccia, S.; Martra, G. *Catal. Today*, **2000**, *61*(1–4): 165
- 11 Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J. *Discuss. Faraday Soc.*, **1951**, (11): 55
- 12 Frens, G. *Nature Phys. Sci.*, **1973**, *241*(105): 20
- 13 Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1994**, (7): 801
- 14 Hostetler, M. J.; Wingate, J. E.; Zhong, C. J.; Harris, J. E.; Vachet, R. W.; Clark, M. R.; Londono, J. D.; Green, S. J.; Stokes, J. J.; Wignall, G. D.; Glish, G. L.; Porter, M. D.; Evans, N. D.; Murray, R. W. *Langmuir*, **1998**, *14*(1): 17
- 15 Jana, N. R.; Gearheart, L.; Murphy, C. J. *Langmuir*, **2001**, *17*(22): 6782
- 16 Tang, W.; Lin, H. F.; Kleiman-Shwarscstein, A.; Stucky, G. D.; McFarland, E. W. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*(28): 10515
- 17 Zhao, D.; Xu, B. Q. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2006**, *8*(43): 5106
- 18 Chen, W.; Tang, Y. W.; Bao, J. C.; Gao, Y.; Liu, C. P.; Xing, W.; Lu, T. H. *J. Power Sources*, **2007**, *167*(2): 315
- 19 Turner, M.; Golovko, V. B.; Vaughan, O. P. H.; Abdulkin, P.; Berenguer-Murcia, A.; Tikhov, M. S.; Johnson, B. F. G.; Lambert, R. M. *Nature*, **2008**, *454*(7207): 981
- 20 Brown, K. R.; Walter, D. G.; Natan, M. J. *Chem. Mater.*, **2000**, *12*(2): 306
- 21 Wilcoxon, J. P.; Provencio, P. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*(20): 6402
- 22 Koebel, M. M.; Jones, L. C.; Somorjai, G. A. *J. Nanopar. Res.*, **2008**, *10*(6): 1063
- 23 Jana, N. R.; Gearheart, L.; Murphy, C. J. *Chem. Mater.*, **2001**, *13*(7): 2313
- 24 Yu, Y. T.; Xu, B. Q. *Appl. Organometal. Chem.*, **2006**, *20*: 638
- 25 Tsunoyama, H.; Sakurai, H.; Ichikuni, N.; Negishi, Y.; Tsukuda, T. *Langmuir*, **2004**, *20*(26): 11293
- 26 Mie, G. *Ann. Phys.*, **1908**, *25*: 377
- 27 Kimling, J.; Maier, M.; Okenve, B.; Kotaidis, V.; Ballot, H.; Plech, A. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*(32): 15700
- 28 Henglein, A. *Langmuir*, **1999**, *15*(20): 6738
- 29 Gao, L. Y.; Zhu, T.; Liu, Z. F. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2004**, *20*(2): 211 [曹林有,朱涛,刘忠范.物理化学学报, **2004**, *20*(2): 211]
- 30 Xia, Y. N.; Xiong, Y. J.; Lim, B.; Skrabalak, S. E. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*(1): 60
- 31 Park, J.; Joo, J.; Kwon, S. G.; Jang, Y.; Hyeon, T. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*(25): 4630
- 32 Tao, A. R.; Habas, S.; Yang, P. D. *Small*, **2008**, *4*(3): 310
- 33 Tsunoyama, H.; Sakurai, H.; Tsukuda, T. *Chem. Phys. Lett.*, **2006**, *429*(4–6): 528