

控制种子量合成不同长径比的金纳米棒

赵肃清¹, 邓强¹, 林壮森¹, 蔡燕飞², 张焜¹, 郑劼¹

(1. 广东工业大学轻工化工学院, 广东 广州 510006;

2. 华南农业大学资源环境学院, 广东 广州 510642)

摘要: 先以氯金酸和硼氢化钠为原料合成直径为 14 nm 左右的金种子, 然后在完全相同条件下的生长溶液中加入不同数量的金种子溶液以生长形成金纳米棒。结果表明, 随种子用量增加, 金纳米棒纵向吸收峰的波长增加, 平均长径比从 1.3 增加到 4.0。

关键词: 金纳米棒; 金种子; 种子生长法; 氯金酸; 硼氢化钠

中图分类号: TQ050.4

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)04-0049-02

Preparation of gold nanorods using different seed quantity with seed mediated growth method

ZHAO Su-qing¹, DENG Qiang¹, LIN Zhuang-sen¹, CAI Yan-fei², ZHANG Kun¹, ZHENG Jie¹

(1. Faculty of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China;

2. College of Nature Resources and Environment, South China University of Agriculture, Guangzhou 510642, China)

Abstract: The gold seeds with average diameter of 14 nm are prepared from H₂AuCl₄ and NaBH₄, then the gold nanorods are fabricated by different quantity seed solutions added to the growth solution. The results show that lengthways absorbance spectra of gold nanorods increase with increasing amount of added gold seed. The average aspect ratio of them can be increased from 1.3 to 4.0.

Key words: gold nanorod; gold seed; seed mediated growth; H₂AuCl₄; NaBH₄

纳米金棒(长径比为 2~20)两端具有强的增强电场, 在长轴与短轴方向显示不同的等离子谱带, 具有横向和纵向双吸收峰, 在生物和医学领域被广泛应用^[1-5]。不同大小形状金纳米棒的合成控制方法很多^[6-7], 其中种子介导的化学生长方法是最常用的方法之一^[8-11], 种子合成方法中不同硝酸银和种子量对于合成金纳米棒的大小和形状起关键作用, 但尚未见通过控制种子量合成不同长径比金纳米棒的报道。笔者先以氯金酸和硼氢化钠合成金种子, 然后在完全相同条件下的生长溶液中加入不同数量的金种子溶液以生长形成金纳米棒。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

氯金酸(H₂AuCl₄), 纯度 100%, 澳大利亚化学公司; 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB), 96%, Fluka; 硝酸银、抗坏血酸、硼氢化钠, 纯度 100%。用 Philips TEM CM 100 显微镜观察金纳米棒的形貌。

1.2 实验步骤

(1) 种子溶液制备: 将 1.0 mL 0.25 mmol/L 的

H₂AuCl₄ 溶液与 8.4 mL 0.1 mol/L 的 CTAB 溶液混合, 然后加入 0.6 mL 的冰冻 0.01 mol/L NaBH₄ 溶液并搅拌 10 min, 25℃ 静置 4 h 后备用。

(2) 生长溶液制备: 取 7 支已充分洗净的 10 mL 具瓶塞玻璃瓶, 每瓶加入 4 mL 0.1 mol/L 的 CTAB 水溶液、40 μL 0.08 mmol/L 硝酸银溶液、1.0 mL 0.25 mmol/L 的 H₂AuCl₄, 再加入 35 μL 0.0788 mol/L 的抗坏血酸, 搅拌 2 min 后溶液从淡黄色变为无色透明的生长溶液。

(3) 金纳米棒制备: 向上述 7 瓶生长溶液中依次加入 5、15、30、45、60、75、90 μL 种子溶液, 分别摇动 2 min 后, 28℃ 恒温室静置 1 周, 得到充分生长的金纳米棒溶液。

2 结果与分析

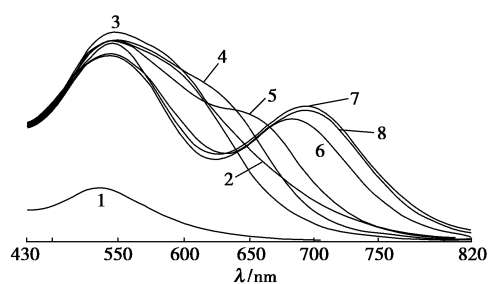
2.1 紫外可见光谱

充分生长后的金纳米棒溶液均呈紫蓝色, 但随种子量增加, 蓝色越深。图 1 表明不同量种子溶液制备的金纳米棒及它们的紫外可见光谱。没有银离子的胶体金纳米种子溶液在 530 nm 处出现单一的

收稿日期: 2008-01-01

基金项目: 广东工业大学博士启动项目、教育部和人事部留学回国科研启动项目; 广东省自然科学基金资助项目(05001814, 06012298, 06012298)

作者简介: 赵肃清(1969-), 男, 博士, 教授, 主要从事小分子化合物的金标免疫分析方法研究, suqingzhao@yahoo.com.cn。



1—种子;2—5 μL;3—15 μL;4—30 μL;5—45 μL;6—60 μL;
7—75 μL;8—90 μL

图 1 金纳米棒的 UV/vis 光谱吸收特征

吸收峰,当种子溶液加入到生长溶液后,随着种子量的增加,越来越明显出现 2 个吸收峰,这是纳米棒的光谱特征^[12]。530 nm 吸收峰属于横向等离子吸收峰,600~700 nm 的吸收峰属于纵向等离子吸收峰。随种子用量增加,纵向吸收峰的波长增加,但 90 μL 种子用量的纵向吸收峰与 75 μL 种子用量的纵向吸收峰相比不再大量增加。而 5 μL 种子用量基本上不出现第 2 个吸收峰,到 15 μL 种子用量时才开始出现很弱的第 2 个吸收峰。通过分析不同种子量制备的金纳米棒的长径比(表 1),表明纳米棒的长径比近似 2.0 时才开始出现明显的 2 个吸收峰。各种粒子的横向吸收峰($\lambda = 530 \text{ nm}$)位移很小,而纵向光

谱吸收从 600 nm 缓慢增加至 700 nm,表明了金纳米棒的长径比逐渐增加。

表 1 不同种子用量合成的金纳米棒长度、直径和长径比

种子用量/ μL	长度/nm	直径/nm	长径比
0	—	14.1	1.0
5	25.9	19.6	1.3
15	26.6	17.6	1.5
30	25.8	13.5	1.9
45	21.2	9.8	2.2
60	17.6	8.6	2.0
75	17.1	6.1	2.8
90	16.7	4.2	4.0

2.2 TEM 图像

从图 2 TEM 可以看出,随着种子量增加,纳米棒平均长径比从 1.3 增加到 4.0。种子在溶液中基本为球形,粒径为 11~20 nm。在生长溶液中加入种子溶液后,生成金纳米棒。随种子量增加,纳米棒的直径从 19.6 nm 减少到 4.2 nm,长度从 25.9 nm 减少到 16.7 nm;随种子量增加,纳米棒越来越细,与长度相比各种金纳米棒的直径随种子量增加其直径减少幅度相对较小。

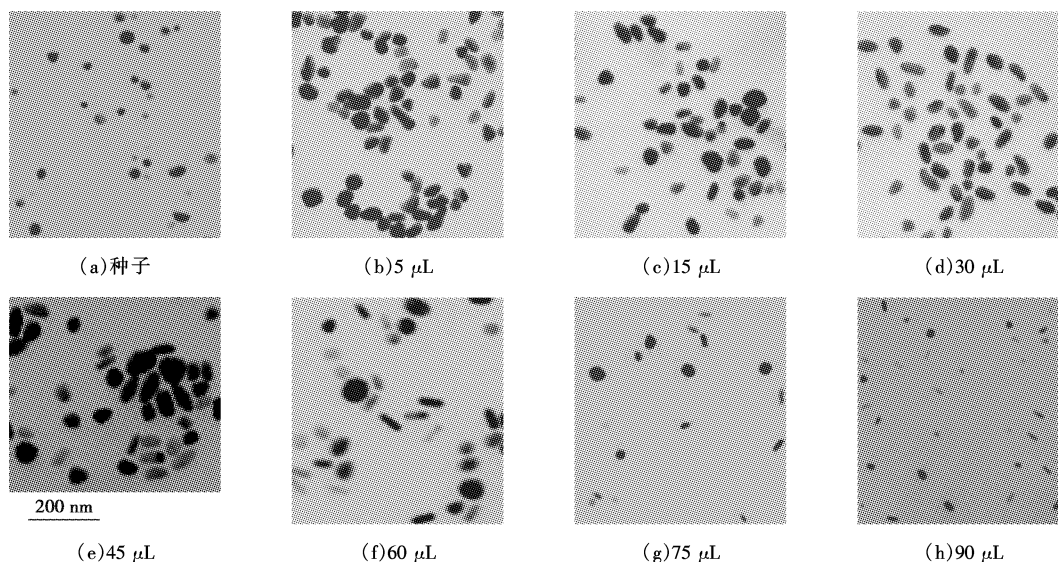


图 2 金纳米棒的 TEM 照片

2.3 机理分析

种子生长法制备纳米棒时,通常种子溶液是纳米晶各向异生长的核,恒温静置 1 周后生长出金纳米棒。种子生长法制备金纳米棒的基本原理为:首先生长溶液中黄色的 Au^{3+} 与弱还原剂抗坏血酸作用后被还原为无色的 Au^+ ,在种子的生长过程中抗

坏血酸还原 Ag^+ 形成五边形 Ag 孪晶纳米结构,CTAB 表面活性剂优先连接到 Ag 孪晶纳米结构表面,最后 Ag 把 Au^+ 还原成 Au^0 从而获得单向生长,金纳米棒的侧面被表面活性剂双层包被,使得纳米棒在溶液中稳定存在。已有研究表明通过控制硝酸银

(下转第 52 页)

氢氧化钠溶液 44 g (0.22 mol), 加热回流 2.0 h 得粗产品, 静置分层。上层有机相旋蒸除去溶剂, 得红棕色黏稠固体, 用冰水洗涤 3 次, 烘干得白色晶状粉末, 收率为 90.5%。

1.3 与碳氢表面活性剂的配伍实验

将不同浓度的氨基酸型氟碳表面活性剂分别与不同种类的碳氢表面活性剂进行复配, 测定其复配体系的表面张力。

1.4 灭火剂的灭火性能实验

调节实验室自制的泡沫灭火枪的空气开关和泡沫液开关, 使其发泡倍数与标准泡沫枪的一致, 泡沫溶液供给强度为 25 ~ 30 g/min。

在面积为 0.014 m² 的圆形燃烧盘中, 加入 150 mL 汽油、200 mL 水, 预燃 1 min。立即将实验室泡沫灭火枪移于燃烧盘边缘上方约 1 cm 处, 使泡沫恰好沿壁流入燃烧盘中, 记时至火焰全部熄灭, 此即灭火时间。观察并记录灭火现象。

在面积为 0.014 m² 的圆形燃烧盘中, 加入 100 mL 汽油、100 mL 水, 立即加入 20 g 标准泡沫管枪新产生的泡沫。将一只几乎装满汽油的 20 mL 瓷坩埚放入燃烧盘中央, 点燃, 记时至燃烧盘火焰的激烈程度与自由燃烧相当, 此即抗烧时间。

2 结果与讨论

2.1 表面活性剂的表面张力和临界胶束浓度

采用拉起液膜法^[8]测定该表面活性剂在不同浓度下的表面张力(γ), 测量时环充分被溶液润湿, 表

(上接第 50 页)

的浓度可以控制金纳米棒的长径比^[10], 研究表明通过控制种子溶液的量也可以合成不同长径比的金纳米棒。

参考文献

- [1] Hu Min, Chen Jingyi, Li Zhi-Yuan, *et al.* Gold nanostructures: Engineering their plasmonic properties for biomedical applications[J]. *Chem Soc Rev*, 2006, 35:1084 - 1094.
- [2] Durr N J, Larson T, Smith D K, *et al.* Two-photon luminescence imaging of cancer cells using molecularly targeted gold nanorods[J]. *Nano Lett*, 2007, 7(4): 941 - 945.
- [3] Huang X, El-Sayed I H, Qian W, *et al.* Cancer cells assemble and align gold nanorods conjugated to antibodies to produce highly enhanced, sharp, and polarized surface Raman spectra: A potential cancer diagnostic marker[J]. *Nano Lett*, 2007, 7(6): 1591 - 1597.
- [4] Niidome T, Yamagata M, Okamoto Y, *et al.* PEG-modified gold nanorods with a stealth character for in vivo applications[J]. *J Control Release*, 2006, 114(3): 343 - 347.

面张力数据为测量 3 次的平均值, 得到产物的表面张力随浓度对数的变化曲线, 如图 1 所示。随着表面活性剂浓度的逐渐增加, 溶液的表面张力显著降低, 当浓度增加到一定浓度时, 表面张力达到较低值, 当浓度继续增加时表面张力变化逐渐趋于平缓。合成氨基酸型氟碳表面活性剂水溶液的临界胶束浓度为 1.0×10^{-4} mol/L, 临界表面张力为 15.5 mN/m。

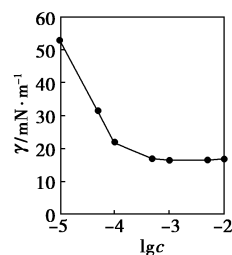


图 1 产物的表面张力-浓度对数曲线(20℃)

2.2 表面活性剂的酸碱中和曲线

取 2 g 产物, 加 $\varphi(i-C_3H_7OH) = 20\%$ 的异丙醇 50 mL, 溶解, 用 NaOH 调 pH 至强碱性, 再用浓度为 0.1 mol/L 的盐酸滴定。pH-V 曲线分别在 pH 8.0、6.0、3.5 处出现了 3 个拐点, 对应着第 1 和第 2 个 -COO⁻ 及胺基被中和成羧酸和铵离子。

2.3 与碳氢表面活性剂的配伍性能

将不同浓度的该氨基酸氟碳表面活性剂分别与质量浓度为 5 g/L 的阴离子表面活性剂如十二烷基硫酸钠(K12)、十二烷基聚氧乙烯醚硫酸钠(AES)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、两性碳氢表面活性剂如十二烷基甜菜碱(BS-12)、椰油酰丙基甜菜碱(CAB)、

- [5] Huff T B, Hansen M N, Zhao Y, *et al.* Controlling the cellular uptake of gold nanorods[J]. *Langmuir*, 2007, 23(4): 1596 - 1599.
- [6] Sun Y, Xia Y. Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles[J]. *Science*, 2002, 297(5601): 2176 - 2179.
- [7] 李巧铃, Brügi Thomas. 金纳米粒子的合成和应用[J]. *现代化工*, 2007, 27(S1): 378 - 381.
- [8] Jana N R, Gearheart L, Murphy C J. Seed-mediated growth approach for shape-controlled synthesis of spheroidal and rod-like gold nanoparticles using a surfactant template[J]. *Advanced Materials*, 2001, 13: 1389 - 1391.
- [9] Nikoobakht B, El-Sayed M A. Preparation and growth mechanism of gold nanorods(NRs) using seed-mediated growth method[J]. *Chem Mater*, 2003, 15: 1957 - 1962.
- [10] Pierrat S, Zins I, Breivogel A, *et al.* Self-assembly of small gold colloids with functionalized gold nanorods[J]. *Nano Lett*, 2007, 7(2): 259 - 263.
- [11] 潘碧峰, 崔大祥, 徐萍, 等. 种子生长法制备长径比为 2 - 5 的金纳米棒[J]. *材料科学与工程学报*, 2007, 25(3): 333 - 335.
- [12] Jinxin Gao, Bender C M, Murphy C J. Dependence of the gold nanorod aspect ratio on the nature of the directing surfactant in aqueous solution[J]. *Langmuir*, 2003, 19: 9065 - 9070. ■