

硫醇链长对 Au 纳米粒子稳定性的影响

陈志军, 王雪兆, 尹甲兴, 祁连怀, 郝营, 汤凯, 汪华月

(郑州轻工业学院 材料与化学工程学院, 河南 郑州 450001)

摘要:使用氢醌还原氯金酸制得 Au 纳米粒子(粒径约 20 nm),并在 Au 表面修饰不同链长的烷基硫醇(乙硫醇、正丁硫醇、1-己硫醇、辛硫醇、十二烷基硫醇和正十八烷基硫醇),探讨不同链长的硫醇对 Au 纳米粒子稳定性的影响.通过透射电子显微镜、紫外-可见分光光度计、Zeta 电位仪对 Au 纳米粒子的结构与形貌及硫醇修饰的 Au 纳米粒子的稳定性进行表征,结果表明:硫醇加入量一定的情况下,硫醇链长越长 Au 纳米粒子的稳定性越好.

关键词:Au 纳米粒子;硫醇;稳定性

中图分类号:O622 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2013.02.010

Influence of mercaptan chain length on the stability of gold nanoparticles

CHEN Zhi-jun, WANG Xue-zhao, YIN Jia-xing, QI Lian-huai,
HAO Ying, TANG Kai, WANG Hua-yue

(College of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Spherical gold nanoparticles (GNPs) of approximately 20 nm were synthesized using the hydroquinone reduction HAuCl_4 method and modified GNPs using the alkyl mercaptan with different chains (ethyl mercaptan, butyl mercaptan, 1-hexyl mercaptan, n-octyl mercaptan, dodecyl mercaptan and octadecyl mercaptan). The particles have been characterised by UV-vis spectrophotometer, high resolution transmission electron microscopy (TEM) and Zeta potential analyzer. The results showed that with the increase of alkyl length, the GNPs become stability under the same concentration conditions.

Key words: gold nanoparticles; mercaptan; stability

0 引言

Au 纳米粒子独特的光学性质、良好的化学稳定性和生物相容性,开辟了纳米电子学、纳米光子学、催化、生物标记等研究的新领域^[1-5],并已成为当前最具应用前景的纳米材料之一.制备形貌可控、粒径均一、稳定性优良的 Au 纳米粒子是该研究领域的主要内容^[6-8].Au 纳米粒子的稳定性易受环境温度、振动、光照、磁场和气氛等影响,环境变化易使

其发生团聚甚至聚沉,影响 Au 纳米粒子固有性能的充分发挥.因而,对纳米粒子进行表面修饰处理,提高稳定性,并赋予其新的功能成为 Au 纳米粒子研究领域的关键所在.

表面修饰是通过共价键、物理吸附等手段,将其他物质引入颗粒表面,改变原表面固有特性,消除粒子表面的带电效应,从而防止团聚,提高颗粒稳定性^[9].因巯基化合物所含的 $-\text{SH}$ 与 Au 反应生成稳定的化学键^[10],使其有效地结合在 Au 纳米

收稿日期:2013-01-22

基金项目:河南省高校科技创新人才支持计划项目(2008HASTIT019);国家自然科学基金项目(20976168)

作者简介:陈志军(1963—),男,河南省信阳市人,郑州轻工业学院教授,博士,主要研究方向为高分子及复合材料.

粒子表面,能够获得稳定性高、单分子层紧密包裹的有序体系,并实现不同分子的混合修饰和允许多功能团的存在,对于 Au 纳米粒子的研究既有理论价值又有应用价值,成为其最重要的修饰物质^[11]. 自 1993 年 M. Giersig 等^[12]最早报道采用烷基硫醇在 Au 纳米粒子表面成功实现自组装以来,该方向已成为 Au 纳米粒子研究最为活跃的领域之一.

本文拟通过氢醌还原氯金酸制得 Au 纳米粒子,并将不同链长的烷基硫醇接在 Au 纳米粒子表面,探讨硫醇加入量、硫醇链长对 Au 纳米粒子稳定性的影响.

1 实验

1.1 材料

氯金酸(HAuCl_4)、氢醌、氢氧化钠、无水乙醇、乙硫醇、正丁硫醇、1-己硫醇、辛硫醇、十二烷基硫醇、正十八烷基硫醇,药品均为分析纯(AR),购自国药集团化学试剂有限公司. 实验中所需的玻璃器皿均通过王水($\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 3:1$)浸泡清洗,水均为去离子水.

1.2 仪器与表征

使用透射电子显微镜 TEM(JEM-2100(UHR))型,日本 JEOL 公司产)观察纳米粒子的微观形貌与结构,加速电压 200 kV;使用紫外-可见分光光度计 UV-vis(T6 型,北京谱系通用仪器公司产)对 Au 纳米粒子的表面等离子特征吸收 SPR 进行测试,测试波长范围 200 ~ 800 nm,间隔 1 nm;Zeta 电位仪(ZetaPlus,美国布鲁克海文仪器公司产)用于硫醇修饰的 Au 纳米粒子稳定性测试.

1.3 Au 纳米粒子的制备

取 5.8 mL 0.345 5 mmol/L HAuCl_4 水溶液于 25 mL 三颈瓶中,开启磁搅拌器至转子稳定搅拌,同时取 50 μL 5 g/L 对苯二酚溶液、50 μL 0.1 mol/L

NaOH 溶液,迅速加入 HAuCl_4 溶液中,溶液由浅黄色变为紫黑色后迅速转为酒红色,继续搅拌 30 min 后停止反应,得到酒红色 Au 纳米溶胶.

1.4 硫醇修饰 Au 纳米粒子

将乙硫醇、正丁硫醇、1-己硫醇、辛硫醇、十二烷基硫醇、正十八烷基硫醇分别溶于无水乙醇,制得 0.012 5 mol/L 的硫醇溶液. 硫醇修饰 Au 纳米粒子实验分 2 部分: 1) 硫醇加入量对 Au 纳米粒子稳定性的影响,装有 6 mL 新制的 Au 纳米溶胶、2 mL 无水乙醇的若干 50 mL 三颈瓶中分别加入 $X \mu\text{L}$ 0.0125 mol/L ($X = 10, 30, 50, 100, 150$) 辛硫醇; 2) 不同硫醇对 Au 纳米稳定性的影响,50 mL 三颈瓶若干,分别加入 6 mL 新制的 Au 纳米溶胶、2 mL 无水乙醇,开启磁力搅拌待转子稳定后分别加入 50 μL 0.012 5 mol/L 的 X 溶液($X =$ 乙硫醇、正丁硫醇、1-己硫醇、辛硫醇、十二烷基硫醇、正十八烷基硫醇),继续搅拌约 30 min 停止实验.

2 结果与讨论

2.1 Au 纳米粒子的 TEM 表征

氢醌还原 HAuCl_4 制备 Au 纳米粒子^[13],其基本原理为:碱性条件下氢醌被氧化成苯醌,且与苯醌组成一个可逆的电化学氧化-还原体系,体系中有 H^+ 参与,导致 pH 成为整个反应的关键影响因素. 氢醌的标准电势是 -0.69 V,每单位 pH 对应的电势变化是 57 mV, A. Mechler 等^[13]发现在 $\text{pH} > 7$ 时,氢醌能还原 HAuCl_4 ,在溶液中形成 Au 的前驱体.

图 1 为氢醌还原法制得的 Au 纳米粒子的 TEM 照片. 其中, a), b) 是低分辨照片,从图中可以清楚地看到, Au 纳米粒子接近球形,粒径在 20 nm 左右并伴有明显的团聚现象; c) 是 Au 纳米粒子的高分辨照片,晶格间距为 0.23 nm,对应 Au 的(111)晶面.

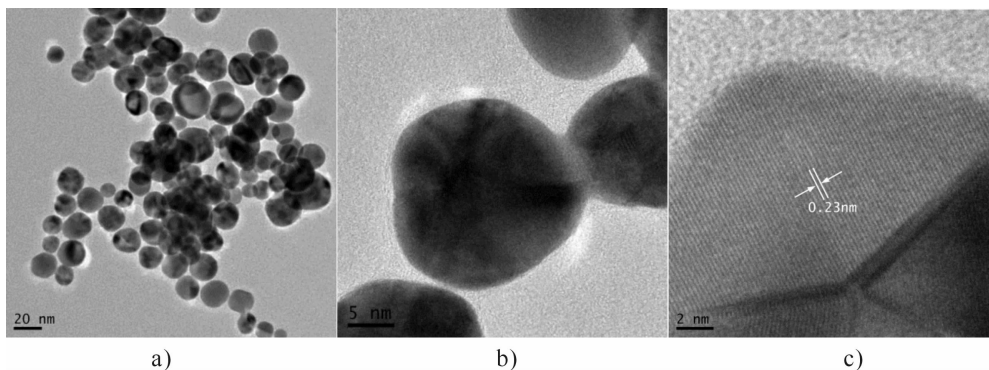


图 1 Au 纳米粒子的 TEM 照片

2.2 UV-vis 表征

Au 纳米粒子表面等离子体共振吸收谱峰的位置和峰强度与粒子的浓度、粒径大小和粒径分布有关。通常,半峰宽度较窄意味着粒子的粒径分布也相对较窄;最大吸收峰位置可粗略地表征粒子的粒径,波长越大,相应地粒径就越大;峰强度则与纳米粒子的浓度有关^[14-15]。

图2是Au纳米粒子的紫外吸收曲线,a)为氢醌还原 HAuCl_4 制得的 Au 纳米 UV-vis 图,从中可以看出 Au 纳米的最大吸收波长在 524 nm。峰形对称半峰宽较窄且只有一个峰,说明 Au 纳米粒子是球形且粒径分布比较均匀。b)为加入 2 mL 无水乙醇后 Au 的紫外光谱图,吸收峰峰形没有明显变化,峰位置由 524 nm 红移到 527 nm,这可能是由于溶剂化效应引起的。

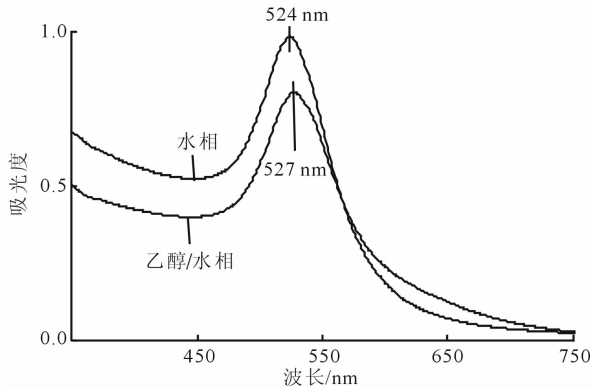


图2 Au 纳米粒子的 UV-vis 谱图

图3为不同链长烷基硫醇修饰的 Au 纳米粒子的 UV-vis 光谱图。由图观察得,Au 纳米粒子表面修饰的硫醇链长较短(乙硫醇、丁硫醇)时,Au 表面等离子共振特征峰发生红移,峰形宽而低,这可能是表面修饰短链硫醇后,破坏了 Au 纳米粒子原有的稳定结构,使其处于亚稳定状态而发生组装所导致;Au 纳米粒子表面修饰中等长度硫醇时,Au 表面等离子共振吸收峰位置发生明显红移,其峰形略微变宽;在 Au 纳米粒子表面修饰长链硫醇时,Au 表面等离子共振吸收峰位置发生细微红移,其峰形略微变宽,这可能是由于烷基链具有疏水作用,随着链长的增加,其疏水作用明显增加,接于 Au 纳米粒子表面,尽管打破了纳米粒子原有的稳定状态,但硫醇在其表面形成疏水层,使粒子逐渐稳定。

实验过程中发现,硫醇的加入量对 Au 纳米粒子稳定性的影响具有一定的规律性。以辛硫醇为例,改变硫醇加入量,测得一系列 UV-vis 谱图如图

4 所示。随着硫醇量的增加 ($a = 10 \mu\text{L}$, $b = 30 \mu\text{L}$, $c = 50 \mu\text{L}$), Au 表面等离子共振吸收峰逐渐发生红移,同时峰形逐渐变宽;继续增加硫醇的量 ($d = 100 \mu\text{L}$, $e = 150 \mu\text{L}$), Au 表面等离子共振吸收峰反而发生蓝移现象,峰形逐渐变窄。这可能是由于,起初 Au 纳米粒子处于稳定状态,当加入硫醇后原有状态被破坏,随着硫醇的增加粒子处于亚稳定状态,吸收峰出现红移、峰形变宽;继续增加硫醇的量,粒子由亚稳态达到一个新的平衡态,伴随有特征峰蓝移、峰形变窄等现象出现。

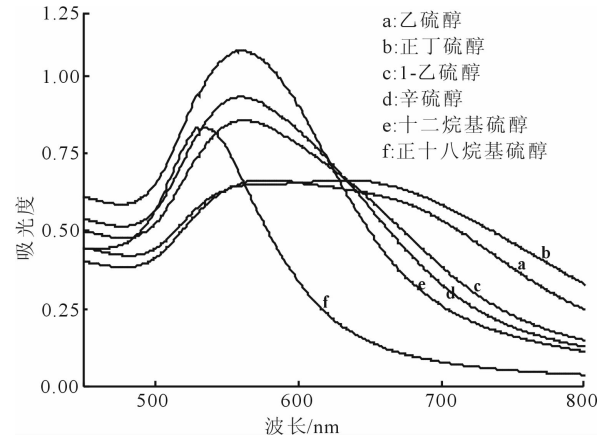


图3 不同链长的烷基硫醇 (100 μL) 修饰的 Au 纳米粒子的紫外吸收曲线

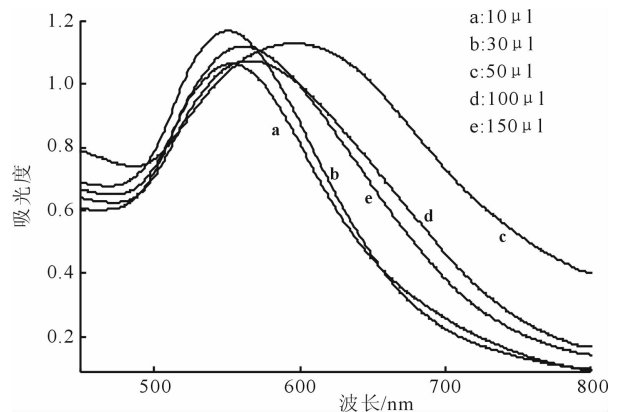


图4 不同体积加入量的辛硫醇修饰 Au 纳米的紫外吸收曲线

2.3 Zeta 电位

图5是100 μL 条件下不同烷基硫醇修饰 Au 纳米粒子的 Zeta 电位图。从图中观察发现,当硫醇链较短(乙硫醇、正丁硫醇)时 Zeta 电位绝对值较小,说明此时 Au 纳米粒子稳定性较差,随着硫醇碳链长度的增加(1-己硫醇、辛硫醇、十二烷基硫醇、正十八烷基硫醇),Zeta 电位绝对值逐渐增大,十八烷

基硫醇 Zeta 电位绝对值最大,说明随着碳链增长 Au 纳米粒子稳定性逐渐增大. 根据 DLVO 理论, Au 纳米粒子的稳定性取决于粒子之间的范德华引力和双电层的斥力^[12]. 范德华引力驱使胶粒团聚, 双电层斥力使纳米粒子稳定存在.

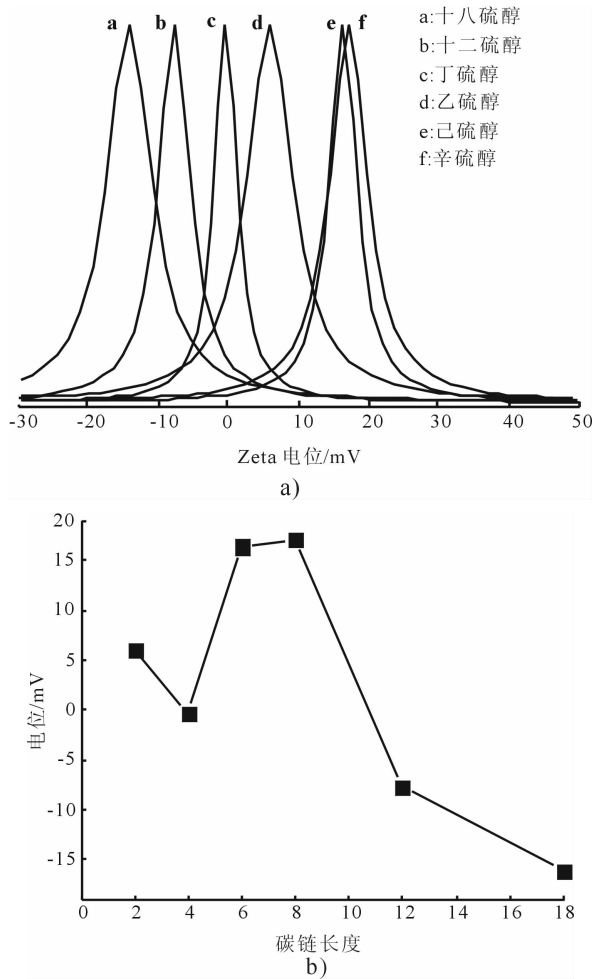


图5 100 μ L 不同烷基硫醇修饰 Au 纳米粒子的 Zeta 电位图

3 结论

本文以氢醌为还原剂, 还原 HAuCl_4 制备得到粒径在 20 nm 左右, 形貌近似球形的 Au 纳米粒子. 以硫醇为修饰剂, 探讨了硫醇链长对 Au 纳米粒子稳定性的影响, 通过透射电子显微镜 (TEM)、紫外-可见分光光度计 (UV-vis)、Zeta 电位仪对 Au 纳米粒子的结构与形貌及硫醇修饰的 Au 纳米粒子的稳定性进行表征, 结果表明硫醇链长越长, Au 纳米粒子的稳定越好.

参考文献:

[1] 王海洋, 姚涛, 柳守杰. Ag (核)@ Au (壳) 纳米颗粒的

制备及高温原位 XAFS 研究 [J]. 核技术, 2012(5):3.

- [2] Schumacher T, Kratzer K, Molnar D, et al. Nanoantenna-enhanced ultrafast nonlinear spectroscopy of a single gold nanoparticle [J]. Nat Commun, 2011(2):333.
- [3] Chen X, Zhao D, An Y, et al. Catalytic properties of gold nanoparticles immobilized on the surfaces of nanocarriers [J]. J Nanopart Res, 2010, 12(5):1877.
- [4] Chirea M, Freitas A, Vasile B S, et al. Gold nanowire networks: synthesis, characterization, and catalytic activity [J]. Langmuir, 2011, 27(7):3906.
- [5] Peng G, Tisch U, Adams O, et al. Diagnosing lung cancer in exhaled breath using gold nanoparticles [J]. Nat Nanotechnol, 2009(10):669.
- [6] Lv Y, Alejandro F M, Fréchet J M, et al. Preparation of porous polymer monoliths featuring enhanced surface coverage with gold nanoparticles [J]. J Chromatogr A, 2012, 1261:121.
- [7] Xia F, Zuo X, Yang R, et al. Colorimetric detection of DNA, small molecules, proteins, and ions using unmodified gold nanoparticles and conjugated polyelectrolytes [J]. Proc Natl Acad Sci USA, 2010, 107(24):10837.
- [8] Huang X, Jain P K, El-Sayed I H, et al. Plasmonic photothermal therapy (PPTT) using gold nanoparticles [J]. Lasers Med Sci, 2008, 23(3):217.
- [9] Huang X, Huang H, Wu N, et al. Investigation of structure and chemical states of self-assembled Au nanoscale particles by angle-resolved X-ray photoelectron spectroscopy [J]. Surf Sci, 2000, 459(1):183.
- [10] Gao J, Huang X, Liu H, et al. Colloidal stability of gold nanoparticles modified with thiol compounds: bioconjugation and application in cancer cell imaging [J]. Langmuir, 2012, 28(9):4464.
- [11] 尹洪宗, 刘辉, 李园园, 等. Au 纳米粒子表面自组装烷基十一烷醇单分子层体系的制备及其光散射特性研究 [J]. 化学学报, 2005, 63(8):734.
- [12] Giersig M, Mulvaney P. Preparation of ordered colloid monolayers by electrophoretic deposition [J]. Langmuir, 1993, 9(12):3408.
- [13] Mechler A, Torriero A A, Nafady A, et al. The formation of gold nanoparticles using hydroquinone as a reducing agent through a localized pH change upon addition of NaOH to a solution of HAuCl_4 [J]. Colloids Surf A Physicochem Eng Asp, 2010, 370(1):35.
- [14] Puech K, Blau W. Ultrafast relaxation dynamics of the optical nonlinearity in nanometric gold particles [J]. J Nanopart Res, 2001, 3(1):13.
- [15] 曹艳蕊. 贵金属纳米颗粒的制备及其自组装的研究 [D]. 天津: 天津大学, 2006.