

表面活性剂存在下 HEPES 缓冲溶液中制备纳米金颗粒

曾琦斐

(湖南环境生物职业技术学院,湖南 衡阳 421005)

摘要:常温下 HEPES 缓冲溶液可还原 HAuCl_4 的水溶液直接制备纳米金溶胶. 当加入分散剂聚乙烯吡咯烷酮(PVP)或聚乙二醇(PEG),可得到形貌大小不同的纳米金颗粒. 通过 X-射线衍射,透射电镜以及选区电子衍射等手段对其进行了表征,并利用紫外-可见光谱研究了纳米金颗粒形成的反应动力学. 结果表明:在常温下搅拌几分钟就可以得到纳米金颗粒,并且表面活性剂对纳米金颗粒的形貌和大小起着重要的作用.

关键词:纳米金颗粒;HEPES 缓冲溶液;PVP;PEG

中图分类号:O614.123;TQ050.4+1 文献标识码:A doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2010.07.010

0 引言

纳米金颗粒以其良好的稳定性、小尺寸效应、表面效应、光学效应以及独特的生物亲和性,在许多领域显示出了潜在的应用价值,引起了广大科技工作者的浓厚兴趣^[1-2]. 已有很多种制备纳米金的工艺方法^[1],如溶胶凝胶法、气相蒸发法、水热法、溶剂还原法、相转移法、真空蒸镀法、微波合成法等. 在这些合成方法中常使用柠檬酸钠、硼氢化钠或水合肼等还原性较强的还原剂制得纳米金颗粒^[3-5],但较难控制其还原速率. 另外,在纳米金颗粒的液相合成中,常使用不同类型的模板剂、表面活性剂或巯基烷烃化合物保护剂^[5-7],控制纳米金颗粒的形貌和大小;但还原性较强的还原剂和有机试剂的使用,尤其是高分子有机物模板剂,往往会对环境造成不同程度的污染,也对生物方面的应用有所限制.

HEPES 是一种氢离子缓冲剂,能较长时间控制恒定的 pH 范围,并且对细胞无毒性作用. 最近, Xie 和 Sun 等报道了在 HEPES (N-(2-羟乙基)哌嗪-N'-2-乙烷磺酸)缓冲溶液里分别合成了 Au, Ag 纳米颗粒^[8-9]. 在生物缓冲体系里制备纳米金颗粒对纳米材料在生物方面的应用将起到较大的推动作用. 本实验发现,使用该方法不仅能够常温下可以得到纳米金颗粒. 在不同表面活性剂存在下,纳米金颗粒形貌大小有一定的差别,使用 PVP 能得到粒径分布较窄的单分散球形金纳米颗粒,工艺简便,成本低廉.

1 实验方案

1.1 仪器与试剂

四水合氯金酸 ($\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 聚乙烯吡咯烷酮(PVP, 分子量为 10 000), 聚乙二醇(PEG, 分子量为 4 600), N-(2-羟乙基)哌嗪-N'-2-乙烷磺酸(HEPES) 均由美国 Aldrich 公司提供. 使用前没有采取进一步处理.

分别采用 X-射线衍射仪(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、X 射线能谱仪(EDS)和电子衍射(ED)等对产物的组成、形貌尺寸和晶系等进行了表征分析. XRD 使用荷兰 Philips PW1830 型 X-射线衍射仪, 测试条件: Cu 靶 $K\alpha$ 线 ($\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$), 扫描范围 $30 \sim 80^\circ$, 扫描速度 $1^\circ/\text{min}$. TEM 使用 Philips Tecnai 20 型透射电子显微镜(TEM), 荷兰 Philips 生产, 工作电压 200 kV. EDS 使用 Philips Tecnai 20 上的 Oxford incax-sight EDX 附件设备, 工作电压 200 kV. 紫外-可见光吸收使用双光束 Varian Cary-50 型紫外-可见分光光度计测量. 溶液 pH 值使用 Aldrich 生产的 Corning 440 pH meter 型 pH 计测量.

1.2 50 mmol/L HEPES(pH 7.4)缓冲溶液的配制

HEPES (2.38 g, 10 mmol) 首先溶于 180 mL 去离子水中, 超声、振荡直到完全溶解, 使用 pH 计测得溶液的 pH 值约为 5.4, 慢慢滴加 0.1 mol/L NaOH 溶液, 搅拌, 直到 pH 调整为 7.4, 然后用去离子水定容至 200 mL.

收稿日期:2010-03-24

基金项目:衡阳市 2009 年科学技术发展计划项目(2009KJ60)

作者简介:曾琦斐(1972-),男,湖南衡南人,副教授. 研究方向:化学教学与科研、教育管理.

1.3 纳米金颗粒的制备

样品 a: 1 mL 10 mmol/L HAuCl_4 溶液滴入 9 mL 上述配制的 HEPES 缓冲溶液中, 搅拌几分钟后, 溶液颜色变为红色, 即可得到纳米金溶胶。

样品 b: 1 mL HAuCl_4 (10 mmol/L) 溶液滴入含有 0.1 g PVP 的 9 mL HEPES (50 mmol/L) 缓冲溶液中, 搅拌几分钟后, 溶液颜色变为红色, 即可得到纳米金溶胶。

样品 c: 1 mL HAuCl_4 (10 mmol/L) 溶液滴入含有 0.1 g PEG 的 9 mL HEPES (50 mmol/L) 缓冲溶液中, 搅拌几分钟后, 即可得到纳米金溶胶。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 是在 HEPES 缓冲溶液中制得的纳米金颗粒的 XRD 图。图中所有的衍射峰均可与标准图谱 JCPDF No. 04-0784 相吻合, 可以看出, 2θ 在 38.2° , 44.4° , 64.5° , 77.5° 处, 出现的 4 个衍射峰均为金的特征衍射峰, 分别与面心立方 (face-center-cubic, FCC) 结构 Au (111)、(200)、(220) 和 (311) 晶面对应, 没有其他杂峰出现, 说明在常温下就可得到纯度高, 结晶性好的纳米金颗粒。

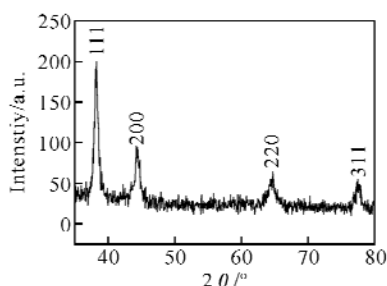


图 1 常温下在 HEPES 缓冲溶液里制得的纳米金颗粒的 XRD 谱 (样品 a)

Fig.1 Powder XRD spectra of gold nanoparticles obtained from HEPES buffer at room temperature (sample a)

2.2 紫外-可见光光谱分析

紫外-可见光谱对高分散和缔合态存在的金属颗粒有完全不同的响应, 通过分析其谱图, 可以得到有关颗粒粒度和结构等重要信息^[10]。通过记录不同时间的紫外吸收光谱可观测纳米金颗粒在 HEPES 缓冲溶液中的反应动力学。不同反应时间段生成的金颗粒紫外-可见光吸收如图 2 所示, 在 5 min 可观察到纳米金溶胶的紫外-可见吸收峰, 随着反应时间延长最大吸收强度逐渐增大, 一直到 1 h 后, 最强吸收波长基本不变。但金溶胶的最大紫外吸收峰位置基本不发生变化, 说明颗粒大小随时间变化很小。

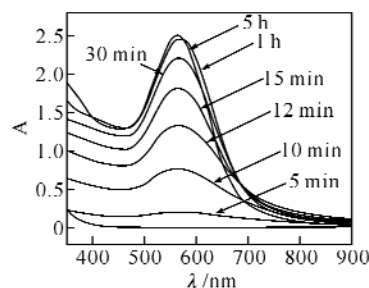


图 2 不同反应时间下所得纳米金溶胶的紫外-可见吸收光谱 (样品 a)

Fig.2 UV-visible spectra of gold nanoparticles prepared at different reaction time (sample a)

2.3 TEM、HRTEM 和 EDS 分析

图 3a 是在 HEPES 缓冲溶液中制得的纳米金颗粒的 TEM 照片, 从图中可知, 在反应溶液中, 不加入 PVP 时, 可以得到分散性较好的球形与准球形金颗粒, 平均粒径为 25 nm 左右。图 4a 插图是该区域的电子衍射图, 它是由几个衍射环组成的, 表面这片区域是多晶结构图, 它是由很多不同的单晶纳米金颗粒的电子衍射组成的。图 3b 是单个纳米金颗粒的 HRTEM 照片, 由相邻条纹间距算出平均相邻晶面间距为 0.236 nm, 与面心立方结构 Au 的 (111) 晶面对应。由图 3c 的 EDS 测试结果可知, 样品中只含有元素 Au , C 和 Cu 的信号来自做 TEM 测试使用的铜网。实验结果表明, 金溶胶的制备过程中, HEPES 缓冲溶液不仅可以还原 HAuCl_4 得到纯度很高的纳米金颗粒, 而且能有效防止颗粒间团聚现象的发生。

在实验中, HEPES 还原剂加入后, 首先使 AuCl_4^- 被还原成金原子形成晶核。由于初始晶核粒度极小, 具有很高的表面能, 金原子一旦形成稳

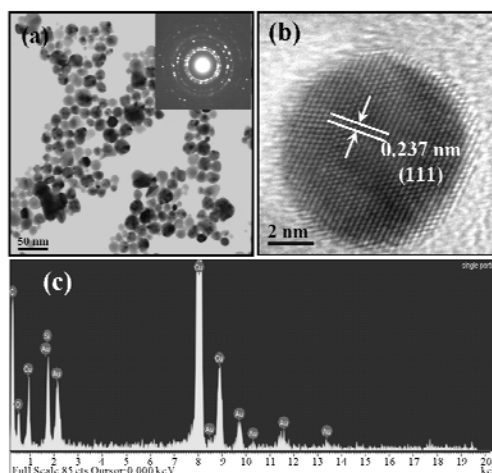


图 3 在 HEPES 缓冲溶液中制得的金纳米颗粒的表征数据

Fig.3 The characterization of gold nanoparticles prepared in HEPES buffer solution

注: (a) 低倍的 TEM 照片 (电子衍射图); (b) 高分辨 TEM 照片; (c) X-射线能谱分析图。

定的晶核,由于 HEPES 内含有哌嗪环可以产生 N 自由基,能通过吸附作用,迅速与周围的金晶核结合进而阻碍晶核其它晶核间的接触^[11-12],抑制金晶粒的生长. 由于吸附在纳米金颗粒表面的 HEPES 还能够使金颗粒表面带正电荷,避免颗粒与颗粒之间相互碰撞发生聚合,从而起到表面活性剂的作用,防止了二次颗粒的形成,得到稳定的金溶胶^[13].

当 HEPES 缓冲溶液里含有 PVP 时,可以得到大小均一、分散性好的球形纳米金颗粒(见图 4a),颗粒直径主要分布在 10 nm 左右(见图 4a 图),从图 4b 可以更清晰的看到球形纳米金颗粒,在插图可以清楚地看到衍射环. 实验数据说明,PVP 对颗粒的大小有很重要的影响. PVP 是一种表面结晶抑制剂^[14],由于金是疏水性的,当被 PVP 的疏水链包裹,极性的含氧和氮原子的五元环朝向溶液,PVP 使金颗粒很好的悬浮在溶液中,避免了金颗粒间的接触,所以在 PVP 存在的条件下,得到的纳米金颗粒粒径较小^[15]. 当使用 PEG 替代 PVP,得到了分散性差的纳米金颗粒(图 4c). 这可能是由于 PEG 的加入量超过饱和吸附浓度,悬浮体系中多余的高分子链相互缠绕在一起从而使颗粒团

聚^[16].

3 结 语

在常温条件下,在 HEPES 缓冲溶液反应体系中,在没有加入任何表面活性剂,成功制备了单分散球形纳米金溶胶颗粒,平均粒径为 25 nm 左右. 这是由于 HEPES 内含有哌嗪环可以产生 N 自由基,能通过吸附作用能够有效阻止金晶核长大以及颗粒间团聚现象的发生. 因此,HEPES 不仅可以作为还原剂,还可以作为表面活性剂以稳定纳米金颗粒. 在 PVP 存在的条件下,可以得到大小均一,粒径分布范围窄(约 10 nm),且稳定性好的纳米金颗粒. 而在 PEG 存在的条件下得到了团聚的纳米金颗粒.

参考文献:

- [1] Daniel M C, Astruc D. Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology [J]. Chem Rev, 2004, 104: 293 - 346.
- [2] Ghosh S K, Pal T. Interparticle coupling effect on the surface plasmon resonance of gold nanoparticles: from theory to applications [J]. Chem Rev, 2007, 107: 4797 - 4862.
- [3] Chen H M, Liu R S, Tsai D P. A versatile route to the controlled synthesis of gold nanostructures [J]. Cryst Growth Des, 2009, 9(5): 2079 - 2087.
- [4] Mandal D, Maran A, Yaszemski M J, et al. Cellular uptake of gold nanoparticles directly cross-linked with carrier peptides by osteosarcoma cells [J]. J Mater Sci: Mater Med, 2009, 20: 347 - 350.
- [5] Mandal S, Arumugam S K, Adyanthaya S D, et al. Use of aqueous foams for the synthesis of gold nanoparticles of variable morphology [J]. J Mater Chem, 2004, 14: 43 - 47.
- [6] Sun Y, Xia Y. Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles [J]. Science, 2002, 298: 2176 - 2179.
- [7] Agasti S S, You C C, Arumugam P, et al. Structural control of the monolayer stability of water-soluble gold nanoparticles [J]. J Mater Chem, 2008, 18: 70 - 73.
- [8] Xie J, Lee J Y, Wang D I C. Seedless, surfactantless, high-yield synthesis of branched gold nanocrystals in HEPES buffer solution [J]. Chem Mater, 2007, 19: 2823 - 2830.
- [9] Sun R W Y, Chen R, Chung N P Y, et al. Silver nanoparticles fabricated in Hepes buffer exhibit cytoprotective activities toward HIV-1 infected cells

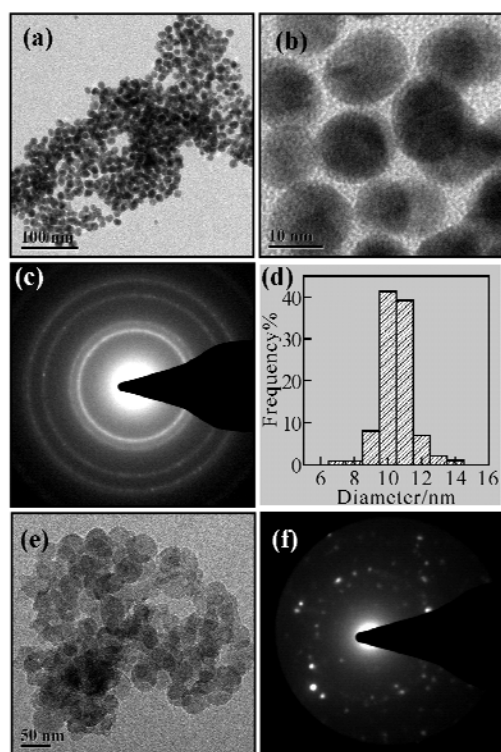


图 4 在不同表面活性剂存在条件下得到的金纳米颗粒

Fig. 4 Gold nanoparticles obtained from HEPES

buffer in the present of different surfactants

注:(a)低倍的 TEM 照片(PVP);(b)高倍的 TEM 照片(PVP);

(c)电子衍射图(PVP);(d)金纳米颗粒的粒径分布图(PVP);

(e)TEM 照片(PEG);(f)电子衍射图(PEG).

- [J]. Chem Commun, 2005; 5059 – 5061.
- [10] Sau T K, Pal A, Pal T. Size regime dependent catalysis by gold nanoparticles for the reduction of eosin [J]. J Phys Chem B, 2001, 105(38): 9266 – 9272.
- [11] Grady J K, Chasteen N D, Harris D C. Radicals from “Good’s” buffers [J]. Anal Biochem, 1988, 173: 111 – 115.
- [12] Dancu W C, Rickard R C. Nitrogen-centered free radicals, IV. Electron spin resonance study of transient dialkylaminium radical cations [J]. J Am Chem Soc, 2002, 94: 3254 – 3256.
- [13] 谢娟, 王廷吉, 李艳廷, 等. 粒径可控纳米金的制备及表征 [J]. 黄金, 2008, 29: 3 – 6.
- [14] Zhang Z T, Zhao B, Hu L M. PVP protective mechanism of ultrafine silver powder synthesized by chemical reduction processes [J]. J Solid State Chem, 1996, 121: 105 – 110.
- [15] 兰新哲, 金志浩, 赵西成, 等. PVP 保护还原法制备纳米金溶胶 [J]. 稀有金属材料与工程, 2003, 32: 50 – 53.
- [16] 刘付胜聪, 肖汉宁, 李玉平, 等. 纳米 TiO₂ 表面吸附聚乙二醇及其分散稳定性的研究 [J]. 无机材料学报, 2005, 20: 310 – 316.

Fabrication of gold nanoparticles in HEPES buffer in the presence of surfactants

ZENG Qi-fei

(Hunan Environmental-Biological Polytechnic Institute, Hengyang 421005, China)

Abstract: Gold nanoparticles with different morphologies and sizes were obtained in HEPES buffer solution in the absence and presence of surfactants (polyvinylpyrrolidone and poly(ethylene glycol)) at room temperature. These nanoparticles were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and selected area electron diffraction (SAED). The kinetics of the formation of gold nanoparticles in HEPES buffer was studied by UV-visible spectrophotometer. Gold nanoparticles could be obtained easily at room temperature with continuous vigorous stirring. The surfactants play a crucial role in the size and shape controlled synthesis of gold nanoparticles.

Key words: gold nanoparticles; HEPES buffer solution; PVP; PEG

本文编辑: 张瑞

☆

(上接第 38 页)

Hydrothermal synthesis and crystal structure of an organic-inorganic hybrid (H₂en) [Mo₃O₁₀]

HU Xue-lei, XIAO Li, WANG Ying-ping, WANG Xiao-bo

(School of Chemical Engineering & Pharmacy, Wuhan Institute of Technology; Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Hubei Key Lab of Novel Reactor and Green Chemical Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The title complex was hydrothermally synthesized from (NH₄)₃PMo₁₂O₄₀, CuCl₂ · 2H₂O and en (ethylenediamine). X-ray structural analyses reveal that the compound crystallizes in the monoclinic system and space group *P*2(1)/*n*, with *a* = 8.081 9(6) nm, *b* = 14.456 9(11) nm, *c* = 8.918 4(7) nm, *α* = 90.00°, *β* = 98.134 0(10)°, *γ* = 90.00°, *V* = 1 031.54(14) nm³, *Z* = 4, *R* = 0.033 5, *wR* = 0.064 7. Its structure consists of infinite chains made up of distorted MoO₆ octahedra, which is connected by edges and faces. The chains are linked into layers by ethylenediamine cations through hydrogen bonds.

Key words: organic-inorganic hybrid; polyoxometalate; hydrothermal method; crystal structure

本文编辑: 张瑞