

doi:10.3969/j.issn.1673-9833.2014.04.005

金纳米棒的制备与影响因素研究

麻 鹏, 肖湘云, 聂立波

(湖南工业大学 绿色包装与生物纳米技术应用湖南省重点实验室, 湖南 株洲 412007)

摘 要: 采用晶种生长法制备金纳米棒, 考察了硼氢化钠、硝酸银以及抗坏血酸的用量对金纳米棒制备的影响, 并对其进行了优化; 采用紫外-可见分光光度计和透射电镜显微镜对金纳米棒进行表征。实验结果表明, 在最优条件下, 制备了长轴 35 nm, 长径比为 3.4, 且表面光滑、形状均匀的金纳米棒。

关键词: 晶种生长法; 金纳米棒; 长径比

中图分类号: TB381; TQ050.4

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2014)04-0018-04

Preparation of Gold Nanorods and Influencing Factors

Ma Peng, Xiao Xiangyun, Nie Libo

(Key Laboratory of Green Packaging and Biological Nanotechnology Application of Hunan Province,
Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: Gold nanorods were prepared by seed-mediated growth method. The influences of NaBH_4 , AgNO_3 and ascorbic acid were investigated and the optimal conditions were determined. The gold nanorods were characterized with ultraviolet-visible-near infrared spectroscopy and electron microscopy. The uniform gold nanorods with a longitudinal axis of 35 nm and an aspect ratio of 3.4 were successfully synthesized under the optimal conditions.

Keywords: seed-mediated growth method; gold nanorods; aspect ratio

0 引言

近年来, 癌症已经成为威胁人类健康的主要杀手之一。其中, 胃癌、肺癌、结肠癌和肝癌是每年大多数癌症病人死亡的罪魁祸首。目前, 对于癌症的治疗, 采用的主要方法有: 手术疗法、化学药物治疗法、放射疗法和生物疗法。手术疗法通常具有很大程度的组织创伤, 而且治疗风险也非常高; 化学药物治疗法使用的药物具有较大的毒副作用, 患者不宜长时间接受治疗; 放射疗法能把局部癌细胞杀死, 但对全身都有副作用, 使机体免疫力下降。因此, 采

用非侵入性的手段, 针对性地杀死癌细胞, 而对正常组织不造成伤害, 是目前迫切需要解决的医学难题。近年来, 随着科学技术的发展, 光热疗法逐渐进入科学家们的视野。光热疗法是一种与纳米材料结合的物理治疗癌症的方法, 主要是利用纳米材料将光能转化为热能, 对病灶进行升温, 从而杀死癌细胞。这些具有光热效应的纳米材料主要包括金纳米棒^[1-4]、空心金纳米球^[5]等。

最近几年, 对金纳米棒特性的研究, 是学者们研究的热点^[6-7]。由于金纳米棒具有长径比可调、双光子荧光和表面增强拉曼散射等一些特殊的光学性

收稿日期: 2014-05-15

作者简介: 麻 鹏 (1989-), 男, 湖南衡阳人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为生物纳米材料,

E-mail: 465247748@qq.com

通信作者: 聂立波 (1973-), 女, 湖南宁乡人, 湖南工业大学教授, 博士, 主要研究方向为生物传感器与生物医用材料,

E-mail: libonie@aliyun.com

质,使其广泛应用于光化学与电化学催化、化学分离、生物传感、光电子器件、癌症诊断和治疗等领域中^[8]。目前,金纳米棒的合成方法有模板法^[9]、光化学法^[10]、电化学法^[11]以及晶种生长法^[12]等。晶种生长法是目前使用最广泛的合成方法。

晶种生长法合成金纳米棒,受反应过程中多种因素的影响,不易实现对金纳米棒的可控制备,甚至造成合成失败。因此,本文采用晶种生长法制备金纳米棒,针对合成过程中的主要影响因素,考察了还原剂 NaBH_4 对金种溶液的影响,以及 AgNO_3 和抗坏血酸对成长溶液的影响,最终获得合成金纳米棒的最佳条件。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

试剂:十六烷基三甲基溴化铵(cetyltrimethyl ammonium bromide, CTAB),天津市科密欧化学试剂有限公司;硝酸银(AgNO_3),上海精细化工材料研究所;硼氢化钠(NaBH_4),国药集团化学试剂有限公司;抗坏血酸(ascorbic acid, AA),天津市科密欧化学试剂有限公司;氯金酸($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$),上海晶纯实业有限公司。实验中试剂均为分析纯。

仪器:电子天平;集热式恒温加热磁力搅拌器;超声清洗机(宁波新芝生物科技股份有限公司);冷冻离心机(3K30, Sigma);超纯水机(RO DI digital型,上海和泰仪器有限公司);双光束紫外可见分光光度计(TU-1901,北京普析通用仪器有限公司);透射电子显微镜(JEM-2010, JEOL);扫描电子显微镜(Hitachi S-3000N, 日本日立公司)。

1.2 金纳米棒的制备

1.2.1 种子液的制备

准确称取 0.364 5 g 浓度为 0.2 mol/L 的十六烷基三甲基溴化铵分散于 5.00 mL 去离子水中,超声分散。在室温下,取 0.001 mol/L 的氯金酸水溶液 5.00 mL 与上述分散液充分混合,然后加入新配制的浓度为 0.01 mol/L 的冰冷 NaBH_4 溶液 0.90 mL,摇晃 2 min。混合液立即由深黄色变成棕黄色,表明金种子已经生成,静置 2 h,备用。

1.2.2 成长液的制备

准确称取 0.364 5 g 浓度为 0.2 mol/L 的 CTAB 分散于 5.00 mL 去离子水中,超声分散。然后加入浓度为 0.04 mol/L 的硝酸银溶液 0.10 mL 与浓度为 0.001 mol/L 的氯金酸水溶液 5.00 mL 充分混合。再加入浓度为 0.078 8 mol/L 的抗坏血酸水溶液 0.10 mL,混匀后,溶

液立即由浅黄色变成无色。

1.2.3 金纳米棒的制备

在上述成长溶液中加入种子液 0.012 mL,摇晃 2 min, 25 °C 恒温静置 24 h, 即得金纳米棒分散液。将分散液以 14 000 r/min 的转速离心 15 min, 去除上清液, 用去离子水重新分散, 离心 2 次即可。

2 结果与讨论

2.1 金纳米棒的制备原理

晶种生长法是通过晶种合成以及晶种成长分步反应制备金纳米棒的方法。首先,晶体种子液的制备,以 NaBH_4 为还原剂,将 $[\text{AuCl}_4]^-$ 还原为纳米金晶种。因为金纳米颗粒非常容易发生团聚现象,所以用 CTAB 作稳定剂来抑制团聚现象。其次,成长液的制备,以抗坏血酸为还原剂,进一步将溶液中的 $[\text{AuCl}_4]^-$ 还原为纳米金。其基本原理如图 1 所示。

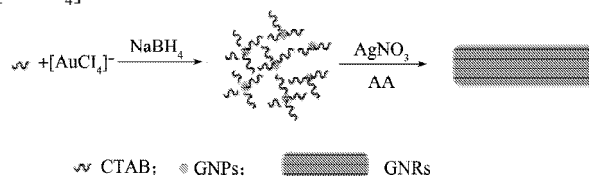


图1 晶种生长法制备金纳米棒的原理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of seed growth method for the preparation of gold nanorods

2.2 还原剂 NaBH_4 对金纳米棒合成的影响

还原剂 NaBH_4 主要影响金种子溶液的合成,本实验考察不同的 NaBH_4 用量对金种子液的影响。选取 NaBH_4 的用量分别为 0.90, 1.00, 1.10, 1.20, 1.30 mL 的金种子液,分别标记为样品 a, b, c, d, e, 如表 1 所示。

表 1 不同 NaBH_4 用量的金种溶液

Table 1 The seeds solution with different contents of NaBH_4

样品	0.2mol/L 的 CTAB/mL	0.001 mol/L 的 氯金酸/mL	0.01mol/L 的 NaBH_4 /mL
a	5.00	5.00	0.90
b	5.00	5.00	1.00
c	5.00	5.00	1.10
d	5.00	5.00	1.20
e	5.00	5.00	1.30

将表 1 中不同 NaBH_4 用量下所制备的金种子液样品,采用紫外-可见分光光度计进行表征,结果如图 2 所示。曲线 a 没有明显的特征吸收峰,表明没有金纳米粒子生成,这是因为还原剂 NaBH_4 的用量不足。曲线 b 和 c 在 520 nm 左右开始出现纳米金颗粒的特征吸收峰,说明金种子开始生成,但粒子浓度不大。曲线 d 和 e 在 520 nm 左右有明显的特征吸收峰,且 e 中特征吸收峰的强度大于 d。这表明,在一

定范围内,随着还原剂 NaBH_4 用量的增加,金纳米粒子的浓度也相应增大,可为金纳米棒的合成提供更多晶种。本实验选取 1.30 mL 浓度为 0.01 mol/L 的 NaBH_4 作为合成金种子溶液的最佳条件。

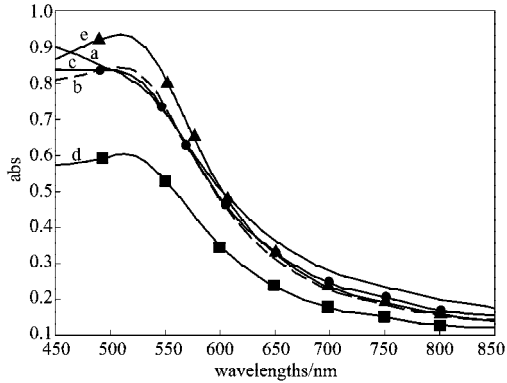


图2 金种子液样品的紫外-可见光谱图

Fig. 2 UV-vis spectra of different Au seed solutions

2.3 硝酸银对金纳米棒合成的影响

在晶种生长法中, AgNO_3 的作用是 Ag^+ 引导金种纵向生长,最终影响金纳米棒的长径比,本实验考察了不同 AgNO_3 用量对金纳米棒的影响。选取 AgNO_3 的用量分别为 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50, 0.60 mL 的成长液,分别标记为样品 a, b, c, d, e, f, 如表 2 所示。

表 2 不同 AgNO_3 用量的成长液

Table 2 The growth solution of different contents of AgNO_3

样品的	0.2 mol/L 的 CTAB/ mL	0.04 mol/L 的 AgNO_3 / mL	0.001 mol/L 的氯金酸/ mL	0.078 8 mol/L 的 AA/mL	种子 液/ μL
a	5.00	0.10	5.00	0.10	12
b	5.00	0.20	5.00	0.10	12
c	5.00	0.30	5.00	0.10	12
d	5.00	0.40	5.00	0.10	12
e	5.00	0.50	5.00	0.10	12
f	5.00	0.60	5.00	0.10	12

所制备的金纳米棒采用紫外-可见分光光度计进行表征,结果如图 3 所示。金纳米棒的紫外-可见光谱图有 2 个吸收峰,这是金纳米棒的特征吸收峰。其中 520 nm 的吸收峰为金纳米棒的横向等离子共振峰,700~900 nm 的吸收峰为纵向等离子共振峰。从图 3 可知,曲线 a 和 b 只有 520 nm 的横向吸收峰,未出现纵向等离子共振峰,表明金纳米颗粒未生长为金纳米棒,这是由于 AgNO_3 的用量不足,无法引导金纳米粒子纵向生长。曲线 c, d 和 e 虽出现了纵向等离子共振峰,但峰的形状分布较宽,表明合成的金纳米棒长径比不均一,而且峰的强度不大,生成的金纳米棒数量相对较少,这也是由于 AgNO_3 用量不足导致晶体的纵向生长速率不平衡。曲线 f 的纵向等

离子共振峰分布较窄,且强度大,表明生成了数量多、长径比分布均一的金纳米棒。因此,本实验选取 0.60 mL 浓度为 0.04 mol/L 的 AgNO_3 作为合成金纳米棒的最佳条件。

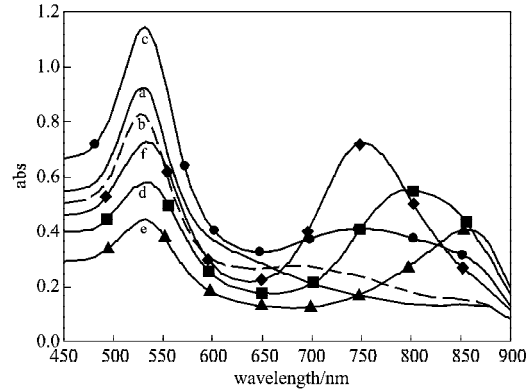


图3 不同用量 AgNO_3 溶液制备金纳米棒的紫外-可见光谱图

Fig. 3 UV-vis spectra of GNRS prepared by different contents of AgNO_3 solutions

2.4 还原剂抗坏血酸对金纳米棒合成的影响

抗坏血酸的还原性较硼氢化钠弱,在晶体生长阶段,较弱的还原剂有利于控制金纳米棒的定向生长速率。本实验选取 AA 的用量分别为 0.10, 0.13, 0.16, 0.19, 0.22 mL, 相对应的成长液依次标记为样品 a, b, c, d, e, 如表 3 所示。

表 3 不同 AA 用量的成长液

Table 3 The growth solution of different contents of AA

样品的	0.2 mol/L 的 CTAB/ mL	0.04 mol/L 的 AgNO_3 / mL	0.001 mol/ L 的氯金 酸/mL	0.078 8 mol/L 的 AA/mL	种子 液/ μL
a	5.00	0.60	5.00	0.10	12
b	5.00	0.60	5.00	0.13	12
c	5.00	0.60	5.00	0.16	12
d	5.00	0.60	5.00	0.19	12
e	5.00	0.60	5.00	0.22	12

采用紫外-可见分光光度计对制备的金纳米棒进行表征,结果如图 4 所示。曲线 a 出现了 520 nm 左右的横向吸收峰和 700 nm 左右的纵向吸收峰;而曲线 b, c, d, e 中,除了上述两个吸收峰外,还出现了第三个 600 nm 左右的吸收峰,且随着 AA 用量的增加,第三个吸收峰的强度越来越大。600 nm 的吸收峰为立方体金纳米颗粒的特征吸收峰,这表明随着还原剂 AA 的增加,还原速率难以控制,导致晶体的定向生长速率不平衡,在生成金纳米棒的同时,还产生了其他形状的金纳米粒子。因此,必须控制还原剂用量,避免生成其它形状的金纳米粒子。本实验中,选取 0.10 mL 浓度为 0.078 8 mol/L 的 AA 作为合成金纳米棒的最佳条件。

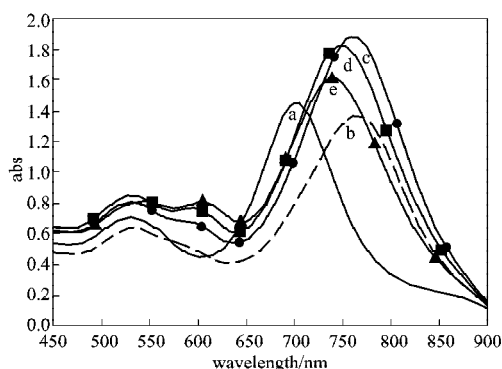


图4 不同AA用量制备的金纳米棒的紫外-可见光谱图

Fig. 4 UV-vis spectra of GNRs prepared by different contents of AA

本实验在 NaBH_4 、 AgNO_3 和抗坏血酸的优化条件下合成金纳米棒,采用透射电子显微镜进行表征,其结果如图5所示。金纳米棒长轴为35 nm,长径比为3.4。采用优化条件,成功合成了表面光滑,形状均匀的金纳米棒。

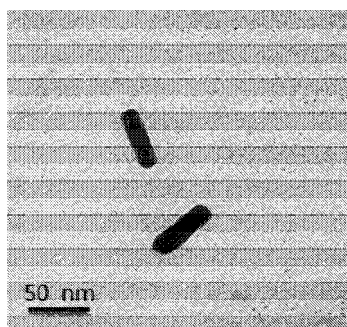


图5 优化条件下制备的金纳米棒的TEM图

Fig. 5 TEM of GNRs prepared under optimal conditions

3 结语

本文考察了 NaBH_4 、 AgNO_3 和抗坏血酸的用量对制备金纳米棒的影响。随着还原剂 NaBH_4 用量的增加,种子液中纳米金粒子的浓度增大,可为金纳米棒的合成提供更多晶种。 AgNO_3 用量不足,无法引导金纳米粒子纵向生长或者纵向生长速率不平衡,长径比分布不均一。晶体生长时,随着还原剂抗坏血酸的增加,还原速率难以控制,除金纳米棒外,还生成了立方体金纳米粒子。采用优化后的 NaBH_4 、 AgNO_3 和抗坏血酸用量,成功制备了长轴为35 nm,长径比为3.4且表面光滑、形状均匀的金纳米棒。

参考文献:

[1] 徐少俊,陈强,陈志龙.金纳米棒合成及其影响因素的研究[J].现代化工,2011,31(增刊1):160-163.
Xu Shaojun, Chen Qiang, Chen Zhilong. Gold Nanorods:

Preparation and Influencing Factors on Its Synthesis[J]. Modern Chemical Industry, 2011, 31(S1): 160-163.

[2] 杨玉东,徐菁华,杨林梅,等.金纳米棒的光学性质及其在癌症诊断和光热疗法中的应用[J].应用激光,2009,29(3):260-264.

Yang Yudong, Xu Jinghua, Yang Linmei, et al. Optical Properties of Gold Nanorods and Its Application in Cancer Diagnosis and Photothermal Therapy[J]. Applied Laser, 2009, 29(3): 260-264.

[3] Vigderman L, Bishnu P K, Zubarev E R. Functional Gold Nanorods: Synthesis, Self-Assembly and Sensing Applications[J]. Advanced Materials, 2012, 24(36): 4811-4841.

[4] Lohse S E, Murphy C J. The Quest for Shape Control: A History of Gold Nanorod Synthesis[J]. Chemistry of Materials, 2013, 25(8): 1250-1261.

[5] 张兴坊,闫昕.金纳米空心半球壳膜的可调谐光学性质研究[J].光子学报,2013,42(2):196-199.

Zhang Xingfang, Yan Xin. Tunable Plasmonic Properties of Gold Hollow-Core Semi-Shell Nanofilms[J]. Acta Photonica Sinica, 2013, 42(2): 196-199.

[6] 陈强,李凯,周宇荀,等.基于金纳米棒的DNA杂交检测[J].传感器与微系统,2011,30(10):137-140.

Chen Qiang, Li Kai, Zhou Yuxun, et al. Detection of DNA Hybridization Based on Gold Nanorod[J]. Transducer and Microsystem Technologies, 2011, 30(10): 137-140.

[7] 王平波,宋玉哲,杜雪岩,等.棒状金纳米粒子的制备及其光谱特性[J].稀有金属材料与工程,2010,39(9):1672-1675.

Wang Pingbo, Song Yuzhe, Du Xueyan, et al. Preparation and Optical Properties of Rod-Shaped Gold Nanoparticles[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2010, 39(9): 1672-1675.

[8] 郭红燕,芦玲慧,吴超,等.SERS标记的金纳米棒探针用于免疫检测[J].化学学报,2009,67(14):1603-1608.

Guo Hongyan, Lu Linghui, Wu Chao, et al. SERS Tagged Gold Nanorod Probes for Immunoassay Application[J]. Acta Chimica Sinica, 2009, 67(14): 1603-1608.

[9] Chang S S, Shih C W, Chen C D, et al. The Shape Transition of Gold Nanorods[J]. Langmuir, 1999, 15(3): 701-709.

[10] Kim F, Song J H, Yang P D. Photochemical Synthesis of Gold Nanorods[J]. Journal of the American Chemical Society, 2002, 124(48): 14316-14317.

[11] 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(18): 1389-1393.

[12] Takahashi H, Niidome Y, Niidome T, et al. Modification of Gold Nanorods Using Phosphatidylcholine to Reduce[J]. Langmuir, 2006, 22(1): 2-5.

(责任编辑:邓光辉)

