

丙酮诱导不同形状的金纳米粒子整形

董守安, 杨辅龙, 苏琳琳, 方 卫

(昆明贵金属研究所, 贵研铂业股份有限公司 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

摘 要: 在 HAuCl_4 -葡萄糖-丙酮体系中, 丙酮不仅能起光敏剂、加速光化学还原 Au(III) 离子的反应, 还能诱导已形成的金纳米粒子整形。整形过程伴随着明显的可见/近红外吸收光谱变化, 并形成一些全新的纳米结构。实验结果表明, 金纳米粒子的整形方式与初始金纳米粒子的形貌密切相关, 对于球形的金纳米粒子, 整形后形成纳米线; 而对于锥形纳米粒子则形成金纳米片。

关键词: 金属材料; 光化学还原; 金纳米粒子; 丙酮; 整形

中图分类号: 0644.14 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2013)02-0035-05

Reshaping of Gold Nanoparticles with Different Shapes Induced by Acetone

DONG Shouan, YANG Fulong, SU Linlin, FANG Wei

(Kunming Institute of Precious Metals, State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: Acetone as a photosensitizer could not only accelerate the photochemical reduction reaction of Au(III) , but also induce the reshaping of gold nanoparticles formed in HAuCl_4 -glucose-acetone solution system. The whole reshaping process was accompanied by the obvious Vis/NIR spectral changes of gold nanoparticles, finally, some new nanostructures were formed. The experimental results showed that the reshaping pattern was closely related to the original morphology of gold nanoparticles. Spherical gold nanoparticles were reshaped to gold nanolines, while gold nano-pyramids to nanodisk.

Key words: metal material; photochemical reduction; gold nanoparticle; acetone; reshaping

近年来, 关于金纳米粒子的制备研究仍不断涌现, 这主要是由于他们异常的光学、电学性质而导致在生物检测^[1]、药物释放^[2]、光热治疗^[3-5]等生物医学领域中展现的巨大应用前景。为降低或完全去除稳定金纳米粒子的包被体的生物毒性, 人们逐渐放弃早期采用的保护剂, 如聚乙烯吡咯烷酮(PVP)^[6-7]、树枝状化合物^[8]、硫醇聚合物^[9]等, 转而采用更具有生物适应性的分子, 如各种植物的萃取物^[10-13]。此外, 金纳米粒子对光或热的稳定性也逐渐为人们关注, 如在金纳米棒的光热治疗中, 总希望在近红外光的辐射下, 纳米棒不发生形变而保持较高的热效应^[14-15]; 但对于药物释放, 人们又希望

金纳米棒能在光的作用下转变为球形, 从而释放出携带的药物^[16-17]。

为了寻求金纳米粒子的绿色制备及其生物适应性产物, 本文作者曾经研究了在葡萄糖- Au(III) 溶液体系中金纳米粒子的光化学合成^[18], 结果表明, 当 Au(III) 量固定时, 使用低浓度的葡萄糖溶液能够获得形貌良好的金纳米锥, 而较高的葡萄糖浓度得到的是球形金纳米粒子。为了进一步弄清金纳米粒子在这一溶液体系中的光热稳定性以及发生形变的条件, 像通常的光化学制备那样, 引入了少量的光敏剂丙酮, 以便增强紫外光的作用。结果发现, 丙酮不仅加快了 Au(III) 离子的还原, 而且还能诱导已经

形成的金纳米粒子发生整形。整形方式与初始金纳米粒子的形貌密切相关, 伴随着溶液光谱性质的异常变化, 最终形成一些新型的纳米结构。借助于 Vis/NIR 光谱和 TEM 的表征, 详细监控了不同形貌金纳米粒子的整形过程, 同时探讨了丙酮诱导纳米粒子整形的机理。

1 实验部分

1.1 材料和仪器

HAuCl₄ 由纯金(99.99%)制备, Au(III)浓度为 0.6 mg/mL (3.05×10^{-3} mol/L); 葡萄糖、丙酮(分析纯, 天津市化学试剂一厂)。水为石英蒸馏器蒸馏的二次水。

紫外光源(美国 ULTRA-LUM 公司), 照射波长 300 nm; Lambda 900 UV/VIS/NIR 光谱仪(Perkin Elmer); JEM-2100EX 透射电子显微镜(JEOL)。

1.2 金纳米粒子在 Au(III)-葡萄糖-丙酮体系中的整形

分别于 25 mL 容量瓶中用少量水溶解 0.5 g 和 6.0 g 葡萄糖, 各加入 2 mL Au(III)溶液, 定容后混匀, 移入 250 mL 石英锥形瓶中, 置于距离紫外光源 4 cm 处照射, Au(III)还原完全后 (≈ 15 min), 再加入 0.5 mL 丙酮继续照射, 直至紫色溶液形成。

金胶体溶液的 Vis/NIR 吸收光谱随时间的演化利用光度计记录, 使用 1 cm 的石英比色槽(以对应的试剂空白溶液为参比)。金粒子的形状和尺寸利用透射电子显微镜表征。

2 结果与讨论

2.1 丙酮的影响

预备实验表明, 在 Au(III)-葡萄糖溶液(1.2 mg Au(III)-4.0 g 葡萄糖/25 mL)中于少量丙酮存在下, 紫外照射 5 min 后即观察到球形金纳米粒子于波长 ≈ 520 nm 处的特征吸收峰, 与无丙酮存在时反应 15 min 时的光谱曲线几乎重合。说明丙酮确实加快了 Au(III)的还原。然而, 随着照射时间的延长, 吸收峰的位置略有红移, 照射 150 min 后溶液颜色从桃红色变为紫色而且稳定。为此, 在这一溶液体系中研究了丙酮的加入量(0.5~1.5 mL)对溶液吸收光谱随照射时间的影响, 如图 1 所示。可以看出, 吸收光谱曲线在长波方向分支的吸光度比无丙酮存在时要高, 但在所加丙酮量的范围内, 光谱曲线几乎重合, 指出不受丙酮量的影响。

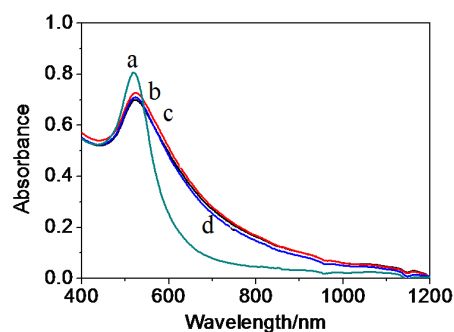


图 1 在照射 150 min 条件下, 丙酮加入量对金纳米粒子吸收光谱的影响

Fig.1 Effect of added amount of acetone on the spectrum of gold nanoparticles under 150 min irradiation

(a. 0 mL; b. 0.5 mL; c. 1.0 mL; d. 1.5 mL)

为进一步观察丙酮在反应过程中的作用, 将这一浓度的 2 个 Au(III)-葡萄糖溶液分别于 2 个三角瓶中进行光化学反应, 待 Au(III)还原反应完全后加入 0.5 mL 丙酮。然后, 一瓶置于 300 nm 紫外灯下继续照射, 另一瓶避光放置。150 min 后, 前者从桃红色变为蓝紫色, 而避光放置的溶液, 颜色无进一步的变化。由此推测, 在丙酮存在下, 紫外辐射导致已形成的金纳米粒子在形貌上发生了变化。

2.2 葡萄糖浓度的影响

已知葡萄糖浓度在 2~7 g/25 mL 变化时, 光化学反应形成的金纳米粒子具有一个单一、几乎完全重合的特征吸收光谱峰, 且粒子的形状为球形^[18]。这里的实验选择葡萄糖浓度为 2~6 g/25 mL 的一组溶液, Au(III) 光化学还原完全后加入 0.5 mL 丙酮, 并继续照射 150 min。图 2 为所得溶液的 Vis/NIR 吸收光谱。

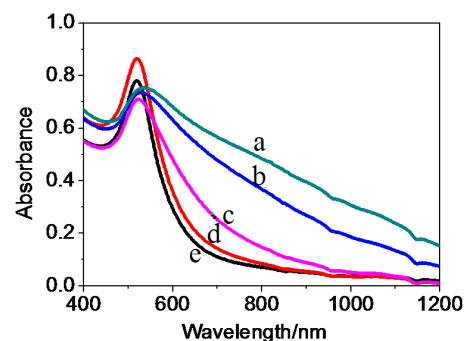


图 2 葡萄糖加入量对形成的金纳米粒子整形的影响

(a, b, c, d, e 依次为 6、5、4、3、2 g 葡萄糖; 丙酮量均为 0.5 mL)

Fig.2 Effect of added amount of glucose on the reshape behavior of gold nanoparticle prepared

(a, b, c, d, e corresponding to 6, 5, 4, 3, 2 g of glucose; Acetone: 0.5 mL)

由图 2 看出, 所得溶液彼此之间光谱性质差异很大。葡萄糖浓度越高, 曲线的吸光度随照射时间的增加下降程度趋缓。似乎表明金纳米粒子的形貌依赖于葡萄糖的浓度, 因为葡萄糖浓度增加时, 溶液粘度明显增大。

2.3 金纳米粒子的形状变化

选择 1.2 mg Au(III)- 6.0 g 葡萄糖/25 mL 和 1.2 mg Au(III)-0.5 g 葡萄糖/25 mL 两种代表性的溶液 (记作 A 和 B 溶液), 按实验手续 1.2 实验。在 Au(III) 还原完全、加入丙酮后继续紫外照射和开始计时过程中, 两种溶液的光谱变化如图 3A 和图 3B 所示。

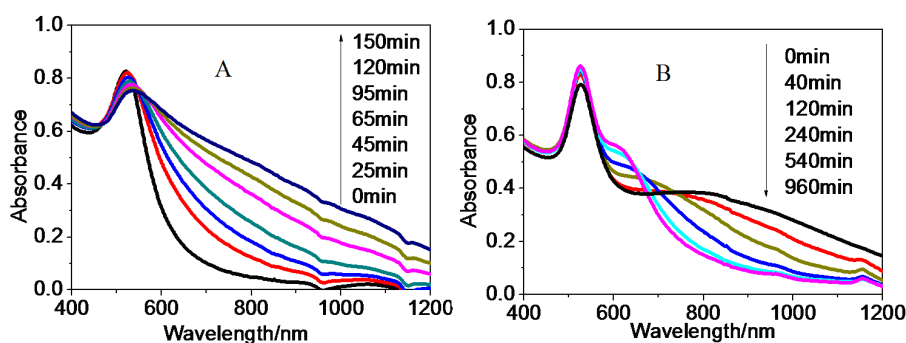


图 3 金纳米粒子整形过程中的光谱变化

[A. (1.2 mg Au(III)- 6.0 g 葡萄糖)/25 mL; B. (1.2 mg Au(III)-0.5 g 葡萄糖)/25 mL]

Fig.3 Evolution of spectrum of gold nanoparticles during the reshaping progress

[A. (1.2 mg Au(III)- 6.0 g glucose)/25 mL; B. (1.2 mg Au(III)-0.5 g glucose)/25 mL]

在图 3A 中, 球形金纳米粒子的特征吸收光谱曲线(标记为 0 min)随紫外照射逐渐变化, 在 600~1200 nm 波段的吸光度不断升高, 150 min 后得到稳定的蓝紫色溶液, 说明粒子的形状发生了变化。而对于图 3B, 金纳米粒子在长波方向的吸收峰随照射时间逐渐消失, 仅在 600 nm 处显示可觉察的肩峰, 推测粒子的形状有向球形粒子特征转变的趋势。

为了证实吸收光谱所预示的金纳米粒子的形貌变化, 对图 3A 的溶液, 在紫外辐射 45、95 和 150 min 后分别取相应的样品溶液进行 TEM 表征, 结果如图 4 所示。对图 3B 的溶液, 不同照射时间(40、240 和 960 min)表征相应的样品溶液获得的 TEM 图像如图 5 所示。

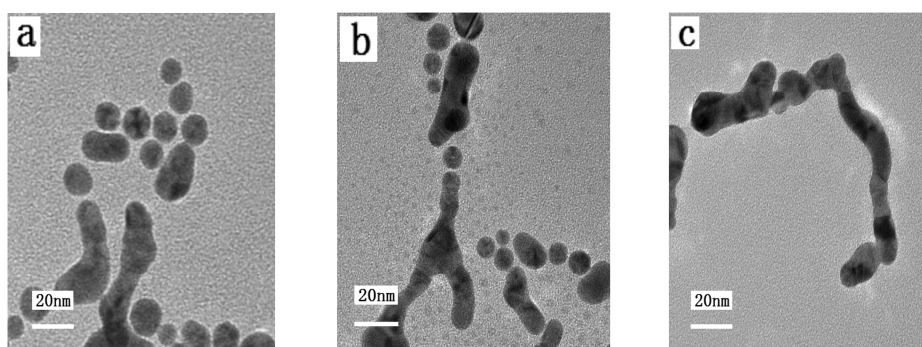


图 4 金纳米粒子形貌随光照时间的变化

Fig.4 Shape change of gold nanoparticles with irradiation time

(a. 45 min; b. 90 min; c. 150 min)

由图 4 看出, 随着照射时间的延长, 球形金纳米粒子的椭圆度增加而且彼此连接最终成线形。但

由于初始的金粒子大小不均匀, 导致形成的金纳米线呈现非均匀的直径。

从图 5 看出, 对于低浓度的葡萄糖溶液和初始形状为锥形金纳米粒子而言^[18], 较长时间的紫外辐射所引起的粒子形状变化显然与上述球形金纳米粒

子的变化不同, 锥形纳米粒子整形成片状, 整形过程随照射缓慢发生, 粒子之间较少融合, 形成片后分散性依然较好。

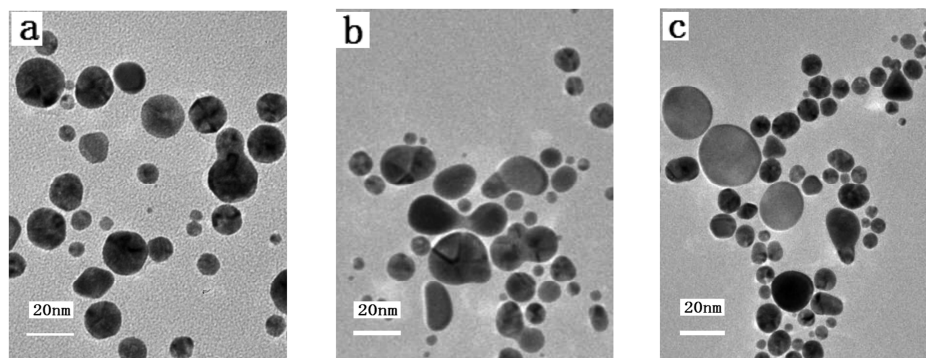


图 5 金纳米粒子形貌随光照时间的变化

Fig.5 Shape change of gold nanoparticles with irradiation time

(a. 40 min; b. 240 min; c. 960 min)

2.4 纳米粒子整形机理的探讨

在光化学反应中, 丙酮通常起着光敏剂的作用, 由于形成自由基而加快还原反应的速率, 然而本实验中在加入丙酮之前, Au(III)已还原完全。显然, 丙酮诱导已形成的金纳米粒子发生了整形, 这一现象未见文献报道, 其作用可能比较复杂。根据表征的 TEM 图像, 作者尝试用金纳米粒子的光热效应引起粒子表面原子发生重排来解释。

在前文^[18]的光化学反应研究中已经指出, 金纳米粒子表面会吸附葡萄糖的氧化产物葡萄糖酸, 使其带负电荷。当葡萄糖浓度较高时, 如上述的 A 溶液, 多羟基的葡萄糖也可能借氢键的作用吸附在粒子周围, 并随金纳米粒子一起扩散运动。当溶液加入丙酮后, 紫外照射时间较长时, 金纳米粒子表面吸收光子的能量增加并转换成热(溶液温度升高), 累积的热能导致已生成的金纳米粒子表面原子发生重排。由于较大尺寸的粒子因扩散运动较慢, 热耗散少, 最先发生原子重排的可能性增大; 重排过程中, 由于葡萄糖或葡萄糖酸的特异性吸附以及粒子表面电荷的不均匀分布, 使得粒子的重排整形沿一定的晶面方向, 如观察到的图 4a TEM 图像那样, 较大尺寸的金纳米粒子彼此先发生融合。小尺寸的纳米粒子布朗运动快, 更易充当两个或多个大尺寸粒子间的连接桥梁(图 4b)。Nikolaides 等^[19]在研究水油界面上纳米粒子的行为时发现, 当界面纳米粒子的毛细管吸引力远大于库仑斥力时, 纳米粒子会自发组装, 而粒子表面电荷的不均匀分布会导致粒子变形。本实验中, 较大尺寸纳米粒子表面电荷分

布极不均匀, 与充当连接桥梁的小尺寸纳米粒子足够接近时, 就会自发组装、融合而形成更长的纳米线(图 4c)。Wang 等^[20]利用这种自发组装在水/正丁醇界面得到了形貌良好的金纳米链和网络。

对于低浓度的葡萄糖溶液和初始形状为锥形金纳米粒子而言(B溶液), 金纳米粒子的整形与前者大不相同。锥形粒子表面的电荷分布也极不均匀, 紫外照射后累积的能量引起表面原子重排是由锥顶开始, 这从图 5a 图像中可以看出在照射 40 min 后, 锥形粒子的锥顶变得模糊, 可能与锥顶处电荷比较集中有关。继续照射后, 锥形粒子的棱边开始坍塌(图 5b), 锥底面积有增大的趋势, 部分粒子已变为片状。照射至 960 min 后, 溶液中大的锥形粒子已完全坍塌成圆片状(图 5c)。粒子形状变化的整个过程中, 同样, 较大尺寸粒子的整形比小尺寸的粒子要快。其原因可能是较大尺寸粒子的各向异性程度高, 导致表面电荷分布极不均匀, 在紫外光的激发下, 这种电荷间的差异容易造成表面原子重排; 另一方面, 由于低的葡萄糖溶液浓度, 在粒子表面葡萄糖分子的特异性吸附未必使其完全包裹, 表面能量的聚集会导致锥形粒子的坍塌整形。对于较小尺寸的粒子, 布朗运动使其热耗散较快, 其形状变化程度也小。就整体而言, 锥形粒子整形后分散性好, 粒子之间很少有融合现象。这除了锥形或圆片状粒子碰撞时有效接触面积很小之外, 表面不均匀的电荷分布使得粒子间的库仑斥力较大, 加之溶液中氢键作用较小, 这都可能是粒子难以融合的原因。

3 结论

在 HAuCl_4 -葡萄糖-丙酮体系中, 丙酮不仅能起光敏剂加速光化学反应的作用, 还能诱导已形成的金纳米粒子整形。整形过程会造成明显的光谱变化, 最终得到一些全新的纳米结构。金纳米粒子的整形结果与初始纳米粒子形貌密切相关, 对于球形金纳米粒子, 最终整形为纳米线; 而对于锥形粒子则整形为片状。探讨了金纳米粒子的整形机理。

参考文献:

- [1] Peng G, Tisch U, Adams O, et al. Diagnosing lung cancer in exhaled breath using gold nanoparticles[J]. *Nature Nanotechnology*, 2009, 4(10): 669-673.
- [2] Kim Byoungjin, Han Gang, Toley Bhushan, et al. Tuning payload delivery in tumour cylindroids using gold nanoparticles[J]. *Nat Nanotechnol*, 2010, 5(6): 465-472.
- [3] El-Sayed I H, Huang X, El-Sayed M A. Selective laser photo-thermal therapy of epithelial carcinoma using anti-EGFR antibody conjugated gold nanoparticles[J]. *Cancer Letters*, 2006, 239: 129-135.
- [4] Huang X, Jain P K, El-Sayed I H, et al. Gold nanoparticles: interesting optical properties and recent applications in cancer diagnostics and therapy[J]. *Nanomedicine*, 2007, 2(5): 681-693.
- [5] Huang X, Jain P K, El-Sayed I H, et al. Plasmonic photothermal therapy (PPTT) using gold nanoparticles[J]. *Lasers Med Sci*, 2008, 23: 217-228.
- [6] Ayyappan S, Srinivasa Gopalan R, Subbanna G N, et al. Nanoparticles of Ag, Au, Pd and Cu produced by alcohol reduction of the salts[J]. *Journal of Materials Research*, 1997, 12(2): 398-401.
- [7] Isabel Pastoriza-Santos, Luis M Liz-Marzán. Formation of PVP-protected metal nanoparticles in DMF[J]. *Langmuir*, 2002, 18(7): 2888-2894.
- [8] Kunio Esumi, Akihiro Suzuki, Atsushi Yamahira, et al. Role of poly(amidoamine) dendrimers for preparing nanoparticles of gold, platinum, and silver[J]. *Langmuir*, 2000, 16(6): 2604-2608.
- [9] Robert G Shimmin, Andrew B Schoch, Paul V Braun. Polymer size and concentration effects on the size of gold nanoparticles capped by polymeric thiols[J]. *Langmuir*, 2004, 20(13): 5613-5620.
- [10] Jae Yong Song, Hyeon-Kyeong Jang, Beom Soo Kim. Biological synthesis of gold nanoparticles using *Magnolia kobus* and *Diopyros kaki* leaf extracts[J]. *Process Biochemistry*, 2009, 44(10): 1133-1138.
- [11] Badri K Narayanan, Sakthivel N. Coriander leaf mediated biosynthesis of gold nanoparticles[J]. *Materials Letters*, 2008, 62(30): 4588-4590.
- [12] Kasthuri J, Veerapandian S, Rajendiran N. Biological synthesis of silver and gold nanoparticles using apiin as reducing agent[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2009, 68(1): 55-60.
- [13] Ratul Kumar Das, Bibhuti Bhusan Borthakur, Utpal Bora. Green synthesis of gold nanoparticles using ethanolic leaf extract of *Centella asiatica*[J]. *Materials Letters*, 2010, 64(13): 1445-1447.
- [14] Huang X, El-Sayed I H, Qian W, et al. Cancer cell imaging and photothermal therapy in the near-infrared region by using gold nanorods[J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(6): 2115-2120.
- [15] Dickerson E B, Dreaden E C, Huang X, et al. Gold nanorod assisted near-infrared plasmonic photothermal therapy (PPTT) of squamous cell carcinoma in mice[J]. *Cancer Lett*, 2008, 269: 57.
- [16] Takahashi H, Niidome Y, Yamada S. Controlled release of plasmid DNA from gold nanorods induced by pulsed near-infrared light[J]. *Chem Commun*, 2005, 17: 2247-2249.
- [17] Chen C C, Lin Y P, Wang C W, et al. DNA-gold nanorod conjugates for remote control of localized gene expression by near infrared irradiation[J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 3709-3715.
- [18] 杨辅龙, 董守安, 王晓娜, 等. 葡萄糖溶液中金纳米粒子的光化学合成及其光谱性质研究[J]. *贵金属*, 2012, 33(2): 10-14.
- [19] Nikolaides M G, Bausch A R, Hsu M F, et al. Electric-field-induced capillary attractions between like-charged particles at liquid interfaces[J]. *Nature*, 2002, 420: 299-301.
- [20] Wang Minhua, Li Yongjun, Xie Zhaoxiong, et al. Fabrication of large-scale one-dimensional Au nanochain and nanowire networks by interfacial self-assembly[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2010, 119: 153-157.