有机两相法制备巯基羧酸修饰的小尺寸贵金属纳米粒子

刘 锋^{1,2}, 顾永万^{1,3}, 胡晋铨¹, 杨冬霞¹, 贺小昆¹, 卢 军¹, 赵云昆^{1,2*} (1. 昆明贵研催化剂有限责任公司 贵金属催化技术与应用国家地方联合工程实验室, 昆明 650106; 2. 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; 3. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 昆明 650093)

摘 要:以生物相容性较好的巯基羧酸分子为保护剂、NaBH₄为还原剂,采用有机两相法制备金属 纳米粒子,实现了对纳米粒子的表面功能化。该方法制备的纳米材料粒径小 (<5 nm),单分散性好。 讨论了巯基羧酸与金属前驱体之间的投料比、还原剂 NaBH₄的量以及巯基羧酸分子链长等因素对纳 米粒子形貌的影响。除 Au 外,该方法还适用巯基羧酸对 Ag、Pt 和 Pd 等多种纳米粒子的表面修饰。 关键词:材料化学;有机两相法;巯基羧酸;贵金属;纳米粒子;尺寸控制 中图分类号:TF123.7⁺2,O648.14 文献标识码:A 文章编号:1004-0676(2014)03-0001-05

Two Phase Preparation of Small Size of Precious Metal Nanoparticles Modified with Mercapto Carboxylic Acid

LIU Feng^{1, 2}, GU Yongwan^{1, 3}, HU Jinquan¹, YANG Dongxia¹, HE Xiaokun¹, LU Jun¹, ZHAO Yunkun^{1,2*} (1. State-Local Joint Engineer Laboratory of Precious Metal Catalytic Technology and Application, Kunming Sino-Platinum Metals Catalyst Co. Ltd., Kunming 650106, China; 2. State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Sino-Platinum Co.Ltd., Kunming 650106, China; 3. Faculty of Metallurgy and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: The bio-compatible mercapto carboxylic acid molecule and NaBH₄ as protective agent and reductant respectively, prepared Au nanoparticles with organic two-phase method, realized the function of the surface of metal nanoparticles. The nanomaterials synthesized by this method has small particle size (<5 nm) and good dispersion. Furthermore, the effects of the ratio of mercapto carboxylic acid to metal precursor, the amount of NaBH₄, and the length of carbone chain for carboxylic acid molecular on the morphology of nanoparticles were studied. Except for Au, this method is also suitable for the surface modification of Ag, Pt and Pd nanoparticles.

Key words: materials chemistry; organic two-phase method; mercapto carboxylic acid; precious metal; nanoparticles; size control

纳米材料由于其独特的光、电、磁、力学等性能,在肿瘤成像、药物靶向释放、锂离子电池、数据存储以及催化反应等领域获得了广泛应用^[1-4]。纳米材料的表面功能化不仅可以提高其分散性及表面活性,改善与其他物质之间的相容性,还可能使纳米微粒产生新的物理、化学或其他新的功能^[5-7]。例

如,厦门大学李剑锋等^[8]利用含有亲水官能团的有 机硅烷通过水解、缩聚反应在 Au 纳米粒子(AuNPs) 表面修饰 SiO₂包覆壳层,可通过获得的较强拉曼信 号实现对超微量有害元素的检测。纳米颗粒的修饰 在生物化学领域还可以提高颗粒与生物表面相互作 用的敏感性和改善表面的粘附性^[9]。

收稿日期: 2013-12-20

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51374117)。

第一作者:刘 锋,男,博士,研究方向:贵金属材料及纳米催化剂。E-mail: spmclf@163.com

^{*}通讯作者:赵云昆,男,研究员,研究方向:贵金属催化技术与应用。E-mail: yunkunzhao@gmail.com

配体交换是纳米粒子表面修饰的方式之一,即 利用一种与金属键合能力较强的配体如硫醇,来交 换纳米粒子表面弱的配体如柠檬酸^[10-11]、苯基磷^[12] 等,从而得到不同功能化的纳米粒子,但这种纳米 粒子表面修饰的方式存在配体置换不完全和清洗较 为困难的问题。有机两相法^[13]是在还原过程中直接 以巯基硫醇为保护剂,实现对纳米粒子表面的修饰。 该法中金属离子首先被相转移剂TOAB的胶束保护 形成[TOA][AuX2]^[14],经还原剂还原后,纳米颗粒 与溶液中的巯基分子通过 M-S 键合阻碍其团聚和 进一步长大。该方法由于合成的纳米粒子尺寸较小 而且稳定,引起人们越来越多的关注和应用。另外, 巯基羧酸是生物相容性较好的双功能有机分子,该 分子的巯基与纳米粒子表面发生强的化学键合作用 而包覆在纳米晶粒表面使其钝化,可有效调节纳米 粒子的尺寸避免其团聚;同时其另一末端亲水性的 羧基官能团可以提高纳米粒子的水溶性,而且该官 能团还可以与生物分子(如蛋白质、核酸等)中的氨 基发生偶联,达到对生物分子检测和分析的目的 [15-16]

本文采用不同链长的巯基羧酸为保护剂直接合成具有优异生物相溶性的金属纳米粒子,所制备的纳米粒子具有尺寸较小 (<5 nm),单分散性好,而且该法具有较好的普适性。除 AuNPs 外,对制备Ag、Pt、Pd 等纳米粒子均适用。

1 实验部分

1.1 实验试剂

HAuCl₄·4H₂O(Au%>47.8%,国药集团上海化学 试剂厂);AgNO₃(分析纯,国药集团上海化学试剂 厂);H₂PtCl₆.6H₂O(Pt%>37.0%,国药集团上海化学 试剂厂);PdCl₂(Pd%>99%,国药集团上海化学试剂 厂);硫辛酸(DL-Thioctic acid,TA,98%,Alfa Aesar); 巯基丙酸(3-Mercaptopropionic acid, MPA, 98%, Alfa Aesar);四辛基溴化铵(Tetra-noctyal ammonium bromide, TOAB, Alfa Aesar);甲苯(分析纯,国药 集团上海化学试剂厂);超纯水(电阻率大于 18.2 MΩ/cm)。

1.2 实验过程及现象

实验过程如下:取5 mL的Au³⁺(0.003 mol/L) 溶液,加入到含有10 mL TOAB(0.005 mol/L的甲苯 溶液)的50 mL圆底烧瓶中,搅拌30 min,溶液上 层由无色慢慢呈桔黄色,下层变为无色,表明Au³⁺ 已经完全从水相中转移至上层苯层。将反应的圆底 烧瓶移至冰浴中(冰水混合物),采用移液管一次性 注入(洗耳球吹入)适量的新鲜冰水配制的 NaBH₄(0.1 mol/L),溶液立即变成暗红色;搅拌30 min 后加入适量的巯基羧酸(0.03 mol/L 的甲苯溶 液),继续搅拌3h后静止,上层有机层无色而下层 水相为棕黄色。分液过滤得到下层溶液并洗涤,即 制得巯基羧酸保护的Au 纳米粒子溶液。具体合成 路线及巯基羧酸TA、MPA的分子结构如图1所示。





2 结果与讨论

2.1 投料比对纳米粒子粒径及形貌的影响

为了得到单分散性好、尺寸均匀的纳米粒子, 首先考察巯基羧酸(TA)与金属离子前驱体物质的量 之比对纳米粒子尺寸和形貌的影响。固定 Au³⁺的加 入量不变(5 mL),改变 TA 的量分别为1、3 和 5 mL, TA:Au³⁺物质的量之比分别为2、6 和 10。图2 是不 同量 TA 保护的 Au 纳米粒子的 TEM 图。由图2 可 见,当保护剂 TA 的量增加时,纳米粒子的尺寸越 来越小。TA 为1 mL 时,纳米粒子的平均粒径约为 3.5 nm,当TA为3和5 mL时,其粒径减小至2.2 和1.6 nm。这是因为金属离子被 NaBH₄还原后,在 巯基羧酸的存在下,通过 M-S 化学键合,使得纳米 颗粒从 TOAB 胶束中脱离后,被巯基分子形成的反 胶束所包裹,从而阻碍了纳米粒子进一步长大和团 聚^[17]。随着 TA 量的增加,纳米粒子被保护的程度 越严实,其粒径也越小。



图 2 TA 修饰的 AuNPs 的形貌随 TA 量的变化 Fig.2 TEM Images of TA-stabilized AuNPs with different amount of TA

2.2 还原剂 NaBH4 量的影响

在本实验中, NaBH₄的用量是决定纳米粒子能 否从有机相转移到水相的关键因素。改变添加 NaBH₄的量分别为3、5、7、9 mL,当 NaBH₄添加 量为3 mL,上层溶液为棕黄色,说明纳米粒子已经 被充分还原,并分散在上层溶液苯层中;当 NaBH₄ 的添加量增加到5 mL,上层溶液棕黄色变淡,说明 部分金属粒子已经转移至水相中。当 NaBH₄的添加 量等于或大于7 mL时(即物质的量之比 NaBH₄:Au³⁺ ≥46),巯基羧酸修饰的纳米粒子则从有机相转移到 水相,形成水溶性的纳米溶胶。

上述现象表明, NaBH₄ 主要有两方面的作用: 一是起还原剂的作用,将金属离子还原为纳米颗粒; 二是调节溶液的 pH 值,使形成的纳米粒子能转移 至水相中。TA 是含有 8 个碳链疏水性较强的有机 分子,该结构易溶于有机相甲苯层而不易溶于水。 当加入过量 NaBH₄,纳米粒子表面 TA 分子的末端 羧基官能团变成羧酸盐的形式,从而增强了分子的 亲水性,使纳米粒子较容易从甲苯有机相中转移至 水相中。

2.3 巯基羧酸分子链长的影响

在得到 TA 修饰的 AuNPs 后,采用类似的制备 方法,改换链长较短的巯基羧酸分子 MPA (碳链含 2 个碳原子)修饰纳米粒子。由图 3 不同量 MPA 保 护的 Au 纳米粒子的 TEM 图可见,当 Au³⁺:MPA 两 者之间物质的量的比例为 1:1, 合成的纳米粒子的 尺寸大小不一,平均粒径大约在 2.5~3.5 nm,这可 能是由于 MPA 的量少,不足以完全保护还原出来 的晶核,以致部分晶核进一步长大,导致生成的纳 米粒子的尺寸分布不均,单分散性较差^[17];当两者 比例增加到 1:2 时,纳米粒子粒径略有缩小,但单 分散性得到了很大提高;而当Au³⁺: MPA为1:4时, 纳米粒子的尺寸却反而有所增大,而且伴有团聚现 象发生: 两者比例继续增至 1.6 时, 纳米粒子已经 团聚成链状。该现象可能是因为过量的 MPA 由于 其末端的羧基(-COOH)之间形成氢键或者S与S之 间的硫化作用而发生桥联使得纳米粒子团聚^[18],并 且随着 MPA 量增多团聚程度加剧,甚至形成链状 结构。对于 TA 分子修饰的纳米粒子没有出现团聚 现象,可能是因为该分子碳链长度远大于 MPA 分 子,而长碳链具有强的疏水作用,在溶液中起阻碍 作用,导致分子之间形成氢键的能力很弱而不足以 产生团聚。

对链长较短的巯基羧酸来说,通过比较 Au³⁺: MPA 对纳米粒子形貌的影响,认为当 Au:S 之比为 1:2 时可以得到单分散性好的巯基羧酸修饰的纳米 粒子,而且尺寸较小。





Fig.3 TEM images and the size analysis of MPA-stabilized AuNPs in different ratio of Au³⁺: MPA

2.4 Ag、Pt和Pd巯基羧酸修饰纳米粒子的制备 采用上述合成Au纳米粒子的方法,也成功合 成了由TA和MPA保护的AgNPs、PtNPs和PdNPs (如图 4 所示),制备的各种纳米粒子的尺寸较小, 单分散性较好,可见该方法具有良好的普适应。

 Ag-TA
 Pt-TA
 Pd-TA

 20 mm
 20 mm
 20 mm

 Ag-MPA
 Pt-MPA
 Pd-MPA

 Ag-MPA
 Pt-MPA
 Pd-MPA

 20 mm
 20 mm
 20 mm

图 4 两相法制备的 TA 和 MPA 分别修饰的 Ag、Pt 和 Pd 纳米粒子 Fig.4 TEM images of TA and MPA stabilized silver, platinum, and palladium NPs prepared by two phase method

3 结论

采用有机两相法以不同链长的巯基羧酸为保护 剂,NaBH₄为还原剂,直接合成贵金属纳米粒子, 实现了对其表面的功能化修饰。该法制备的纳米粒 子尺寸较小(<5 nm),单分散性好,具有优异的生物 相溶性,而且该方法具有较好的普适性,除 Au 外, 对制备巯基羧酸修饰的 Ag、Pt、Pd 等纳米粒子均 适用。所制备的功能化的纳米粒子有望应用于纳米 生物领域。

参考文献:

- 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(1): 293-346.
- [2] 孟庆泉,叶青松,刘伟平,等. 负载型贵金属催化剂在 药物合成中的应用[J]. 贵金属, 2012, 33(3): 78-82.
 Meng Q, Ye Q, Liu W. et al. The effect of silver nanoparticle sizes upon self-assembly on multi-walled carbon nanotubes[J]. Precious Metals, 2012, 33(3): 78-82.
- Katz E, Willner I. Integrated nanoparticle-biomolecule hybrid systems: Synthesis, properties, and applications[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2004, 43(45): 6042-6108.
- Guo Y G, Hu J S, Wan L J. Nanostructured materials for electrochemical energy conversion and storage devices[J]. Advanced Materials, 2008, 20 (15): 2878-2887.
- [5] Fujihara H, Nakai H. Fullerenethiolate-functionalized gold nanoparticles: A new class of surface-confined metal-C₆₀ nanocomposites[J]. Langmuir, 2001, 17(21): 6393-6395.
- [6] Xu W, Liu W, Zhang D, et al. Synthesis, characterization and chemical oxidation of 5-(N-pyrrolyl)pentanethiol protected gold nanoparticles[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2002, 204 (1/3): 201-209.
- [7] 刘大博,祁洪飞, 王锦鹏. Au 核壳纳米催化剂的制备 及性能研究[J]. 贵金属, 2012, 33(2): 1-5.
 Liu D, Qi H, Wang J. Preparation of Au core-shell nanocatalyst and its catalytic performance[J]. Precious Metals, 2012, 33(2): 1-5.
- [8] Li J F, Huang Y F, Ding Y, et al. Shell-isolated nano-

particle-enhanced Raman spectroscopy[J]. Nature, 2010, 464(7287): 392-395.

 [9] 关映雪,张爱丽. 纳米粒子表面修饰对其与细胞膜相 互作用的影响[J]. 中国科学: 生命科学, 2011, 7(41): 558-564.

Guan Y, Zhang A. A theoretical study of surface modification effect on the interaction between nano-particles and cell membrane[J]. Scientia Sinica: Vitae, 2011, 7(41): 558-564.

- [10] Yonezawa T, Kunitake T. Practical preparation of anionic mercapto ligand-stabilized gold nanoparticles and their immobilization[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1999, 149(1): 193-199.
- [11] Lin S Y, Tsai Y T, Chen C C, et al. Two-step functionalization of neutral and positively charged thiols onto citrate-stabilized Au nanoparticles[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108(7): 2134-2139.
- [12] Schmid G, Corain B. Nanoparticulated gold: syntheses, structures, electronics, and reactivities[J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 2003, 2003(17): 3081-3098.
- [13] Li Y, Zaluzhna O, Tong Y J. Identification of a source of size polydispersity and its solution in Brust-Schiffrin metal nanoparticle synthesis[J]. Chem Commun, 2011, 47(21): 6033-6035.
- [14] Li Y, Zaluzhna O, Xu B, et al. Mechanistic Insights into the Brust-Schiffrin two-phase synthesis of organochalcogenate-protected metal nanoparticles[J]. J Am Chem Soc, 2011, 133(7): 2092-2095.
- [15] Bruchez M, Moronne M, Gin P, et al. Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels[J]. Science, 1998, 281(5385): 2013-2016.
- [16] Jensen P S, Chi Q, Zhang J, et al. Long-range interfacial electrochemical electron transfer of pseudomonas aeruginosa azurin-gold nanoparticle hybrid systems[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(31): 13993-14000.
- [17] Kozlov A I, Kozlova A P, Liu H, et al. A new approach to active supported Au catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 1999, 182(1): 9-28.
- [18] 刘锋,董守安. 银纳米粒子尺寸对多壁碳纳米管自组装的影响[J]. 贵金属, 2010, 31(1): 8-12.
 Liu F, Dong S. The effect of silver nanoparticle sizes upon self-assembly on multi-walled carbon nanotubes[J]. Precious Metals, 2010, 31(1): 8-12.