

金纳米颗粒的制备及其性能研究

罗 飞, 刘大博, 田 野, 祁洪飞, 王素杰
(北京航空材料研究院, 北京 100095)

摘要: 以氢氧化铵溶液和2,6-吡啶二羧酸为还原剂, 通过两步还原法还原氯金酸溶液制备出金纳米颗粒, 用X射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)和紫外可见光谱仪(UV-VIS)对纳米颗粒进行了表征。结果表明, 制备的金纳米颗粒具有尺寸小、分散性好的特点, 并且具有明显的表面等离基元共振效应, 使其在纳米尺度的光学领域具有潜在的应用价值。

关键词: 金纳米颗粒; 两步还原法; 表面等离基元共振效应

中图分类号: TB383 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2016)S1-0119-03

Synthesis and Optical Extinction Properties of Au Nanoparticles

LUO Fei, LIU Dabo, TIAN Ye, QI Hongfei, WANG Sujie
(Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

Abstract: Au nanoparticles were synthesized in aqueous solution by two-step reduction of chlorauric acid (HAuCl_4) using ammonium hydroxide and 2,6-Pyridinedicarboxylic acid as reducing agent. XRD, TEM and UV-VIS were employed to analyse the structure, morphology and size of the Au nanoparticles. Au particles in small size and monodisperse were observed in the experiment and the optical-extinction spectra showed the characteristic of single plasmon resonance absorption band. The results showed that the Au nanoparticles possessed plasmon resonance effect of their optical property which makes them have potential applications in the field of nano-optics.

Key words: Au nanoparticles; two-step reduction; plasmon resonance effect

随着纳米技术的发展, 贵金属纳米材料越来越多的被人们所关注。贵金属纳米粒子具有良好的物理性能, 在诸多领域都具有非常重要的作用^[1-5]。尤其是金纳米颗粒的尺寸、形状和结构控制以及相应的物理性质一直是材料科学以及相关领域的前沿热点^[6-9], 在光信息处理、动态光散射等方面具有广泛的应用前景^[10-11]。氯金酸的柠檬酸三钠还原法一直是水相制备金纳米粒子的经典方法, 此法可以在20~150nm范围内合成出近似球形的、单分散的金纳米粒子, 但在制备更小尺寸的纳米粒子时存在不足。两步还原法是通过将两种弱还原性溶液顺次加入氯金酸中, 先利用第一步还原反应得到粒径较小的纳米晶种, 再利用第二步还原反应控制金颗粒的生长速度, 从而得到较高分散度的小尺寸金纳米粒

子的方法。就金纳米粒子而言, 表面等离子基元共振是其最大的特点, 本研究采用两步还原法制备了金纳米颗粒, 并研究了其光学消光特性。

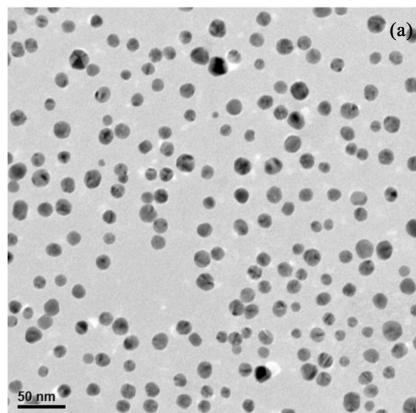
1 实验

1.1 实验材料及仪器

试剂为分析纯的氯金酸($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、氢氧化铵(NH_4OH)、2,6-吡啶二羧酸($\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_4$)(北京化学试剂公司)。所有玻璃器皿均先由王水清洗, 再用蒸馏水多次冲洗后置于烘箱内干燥。纳米颗粒的形貌分析采用日本 JEM1200EX 型透射电子显微镜, 晶体结构分析采用荷兰 X'Pert PRO 粉末 X 射线衍射仪, 光学性能表征采用美国海洋光学分光光度计。

1.2 金纳米颗粒制备

首先将氯金酸配成 0.05 mol/L 的水溶液，取 30 mL 氯金酸溶液向其中加入 20 mL 的质量分数为 5% 的氢氧化铵溶液。混合搅拌 1 h，后再加入 3 mol/L 的 2,6-吡啶二羧酸水溶液 10 mL，在 80℃ 的水浴加热条件下混合并搅拌，反应持续 10 min 后，使溶液冷却至室温，离心洗净，将金纳米颗粒溶液放在 4℃ 环境中保存。



2 结果与讨论

将金纳米颗粒分散在无水乙醇中，超声 30min 后滴到镀了碳膜的铜网上，经烘干后进行透射电镜观察。图 1 为制备的金纳米颗粒的 TEM 照片及相应的颗粒尺寸分布。

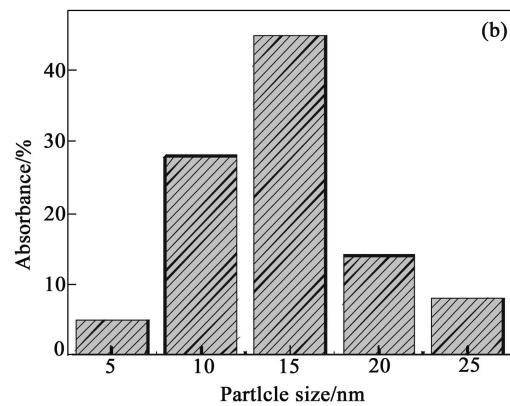


图 1 金纳米颗粒的 TEM 图(a)和相应的尺寸分布(b)

Fig.1 Au nanoparticles: (a). TEM image and (b). particle size histogram derived from TEM data

由图 1 可见，金颗粒为单分散球形分布，不存在其它形状，并且没有团聚现象发生，金颗粒的平均粒径为 15 nm 左右。本实验采用两步还原法制备出的金纳米颗粒尺寸明显小于传统氯金酸的柠檬酸

三钠还原法^[12]。

图 2 为制备的金纳米颗粒的 HRTEM 照片及相应选区的电子衍射花样。

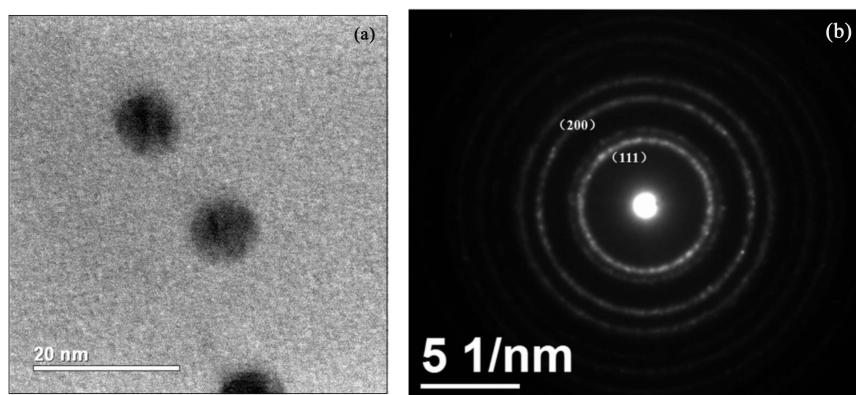


图 2 金纳米颗粒的 HRTEM 图像(a)和电子衍射花样(b)

Fig.2 Au nanoparticles: (a). HRTEM image and (b). The corresponding selected area electron diffraction pattern

由图 2 可见，每个金颗粒中的电子密度都呈均匀分布，其衍射花样为一系列的同心圆环，表明金纳米粒子为多晶态，并且可以标识出衍射环来自于

(200) 和 (111) 晶面。

金纳米粒子的 X 射线衍射图谱如图 3 所示。

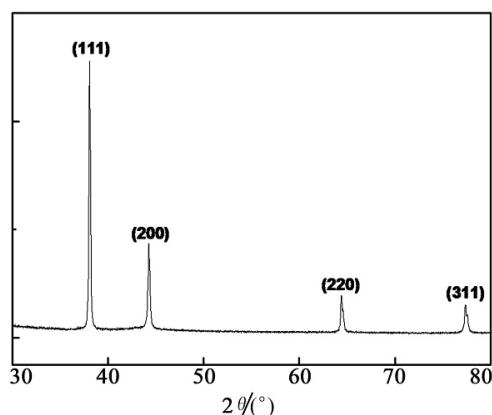


图 3 金纳米颗粒的 XRD 图谱

Fig.3 XRD pattern of Au nanoparticles

图 3 中所有衍射峰为面心立方(fcc)金晶体晶格参数的衍射峰，包括(111)、(200)、(220)和(311)取向，这也和 HRTEM 结果相吻合。

测试了室温下金纳米颗粒溶液的吸收光谱，结果如 4 所示。

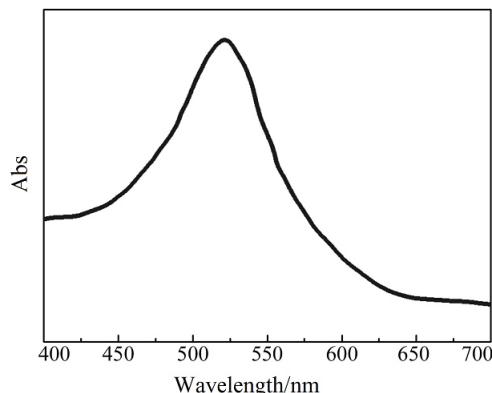


图 4 金纳米颗粒的吸收光谱

Fig.4 Absorption spectrum of Au nanoparticles

由图 4 可见纳米颗粒的吸收光谱具有明显的单峰等离子体吸收特征，其吸收峰值波长为 520 nm，这正是金纳米颗粒的特征等离子体吸收峰。

3 结论

通过两步还原法成功地制备了金纳米颗粒，颗粒平均尺寸在 15 nm 左右。400~700 nm 范围内的光学消光谱表明，金纳米颗粒在 520 nm 附近具有明显的单吸收峰，表明该方法制备的金纳米颗粒具有显著的表面等离基元共振特征。

参考文献：

- [1] MOKARI T, ROTHENBERG P E, et al. Selective growth of metal tips onto semiconductor[J]. Science 2004, 304, 1787-1790.
- [2] FAN HY, YANG K, BOYE D M, et al. Self-assembly of ordered, robust, three-dimensional goldnanocrystal/ silica arrays[J]. Science, 2004, 304: 567-571.
- [3] FUKUOKA A, ARAKI H, SAKAMOTO Y, et al. Template synthesis of nanoparticle arrays of gold and platinum in mesoporous silica films[J]. Nano lett, 2: 793-795.
- [4] GU J L, SHI J L, YOU G J, et al. Incorporation of highly dispersed gold nanoparticles into the pore channels of mesoporous silica thin films and their ultrafast nonlinear optical response[J]. Adv mater, 2005, 17: 557-560.
- [5] DUBENRET B, CALAME M, LIBCHABE J. Single-mismatch detection using gold-quenched fluorescent oligonucleotides[J]. Nature biotech, 2001, 19: 365-370.
- [6] NIIDOME T, YAMAGATA M, OKAMOTO Y, et al. PEG-modified gold nanorods with a stealth character for in vivo application[J]. J controlled release, 2006, 114: 343-347.
- [7] VON MALTZAHN G, PARK J H, AGRAWAL A, et al. Computationally guided photothermal tumor therapy using long-circulating gold nanorod antennas[J]. Cancer res, 2009, 69: 3892-3900.
- [8] ANDREW N S, MICHAL L, RACHEL G, et al. Investigations into the electrostatically induced aggregation of Au nanoparticles[J]. Langmuir, 2000, 16: 8789-8791.
- [9] SHEN M, DU Y K, YANG P, et al. Morphology control of the fabricated hydrophobic gold nanostructures in W/O microemulsion under microwave irradiation[J]. J phys chem solid, 2005, 66(10): 1628-1634.
- [10] IMAHORI H, FUKUZUMI S. Monolayer-modified gold clusters as photoactive materials[J]. Adv Mater, 2001, 13: 1197-1199.
- [11] NIE S M, EMORY S R. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering [J]. Science, 1997, 275: 1103-1106.
- [12] FRENS G. Controlled nucleation for the regulation of the particle monodisperse gold suspensions[J]. Nature, 1973: 20-22.