• 研究论文 •

壳聚糖介质金纳米盘的可控合成及生长机理

杨传孝 孙向英* 刘 斌

(华侨大学材料科学与工程学院 厦门 361021)

摘要 水浴加热氯金酸、壳聚糖和纳米金种子的混合液,以壳聚糖为稳定剂和还原剂成功合成了表面等离子体共振 (SPR)吸收峰位可调的金纳米盘. SEM 电镜图像表明纳米金盘主要为三角形和截角三角形,其边长在 170 nm 左右. X 射线衍射分析表明金纳米盘是以 {111} 面为盘状面的高纯金单晶. 讨论了金纳米盘的生长机理. 在最佳条件下金纳米盘的面内偶极等离子共振吸收峰位于 920 nm. 实验结果表明通过控制壳聚糖的量、金种子的加入量、水浴温度及水浴时间可以有效地控制近红外等离子吸收峰位及吸收强度.

关键词 金纳米盘; 壳聚糖; 表面等离子体共振吸收

Controllable Synthesis of Chitosan-Mediated Gold Nanoplate and the Growth Mechanisms

Yang, Chuanxiao Sun, Xiangying* Liu, Bin

(College of Materials Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021)

Abstract By chitosan as a stabilizer and reducing agent, the tunable surface plasmon resonance (SPR) absorption peak of gold nanoplate has been successfully fabricated by water bath heating of solution containing HAuCl_4 , chitosan and gold nanoseeds. The SEM images indicated that the gold nanoplates were mainly composed of triangular and truncated triangular shape. The edge is about 170 nm. X-ray diffraction analyses indicated that the gold nanoplates were pure single crystals with {111} planes as their basal planes. The growth mechanisms on synthesis of chitosan-mediated gold nanoplate were discussed. Under optimum conditions the SPR absorption peak of gold nanoplate in-plane dipolar is 920 nm. The experiment results showed that the near-infrared SPR absorption peak and the absorption intensity can be effectively controlled by controlling the amounts of chitosan and gold seeds, water bath temperature and bath time.

Keywords gold nanoplate; chitosan; surface plasmon resonance absorption

金纳米粒子的结构和形状对其性质有相当大的影响. 如纳米棒、纳米盘等与球形金纳米颗粒相比, 具有更为特殊的表面等离子共振 (SPR) 特性, 对于金纳米颗粒所处介质的变化非常敏感, 可以吸收红外光线, 不会破坏周围的细胞. 纳米棒、纳米盘在纳米复合材料和功能化纳米器件的构建、新型纳米生物探针的制备及其在

生物分子检测、医学成像、癌症的光热治疗等领域具有广泛的应用前景. 因此, 形态可控的金纳米材料的合成、自组装和应用研究已成为科学家关注的焦点^[1,2]. 与其他形状的纳米金相比, 金纳米棒的组装研究较多^[3,4], 晶种生长法是目前金纳米棒制备研究中应用最广的一种方法. 但是在合成金纳米棒过程中使用大量的表面活

* E-mail: sunxy@hqu.edu.cn, cxyang@hqu.edu.cn

Received August 12, 2011; revised November 1, 2011; accepted November 14, 2011.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 20955001), the Foundation of Overseas-Chinese Affairs Office of the State Council of China (No. 09QZR05) and the Fundamental Research Funds for the Huaqiao University (No. JB-ZR1118).

国家自然科学基金 (No. 20955001)、国务院侨办科研基金 (No. 09QZR05) 和华侨大学基本科研业务费专项基金 (No. JB-ZR1118) 资助项目.

性剂(十六烷基三甲基溴化铵, CTAB), 从而限制了其在生物体中的应用. 目前, 金纳米盘的合成及其应用研究也取得了较大的进展, 郭斌等^[5]以聚乙烯吡咯烷酮为还原剂和包覆剂在高强度紫外光照射下制备出尺度小于 100 nm 的截角三角形或六边形金纳米盘. Li 等^[6]以乙二醇为溶剂和还原剂在 120 °C 反应 2~12 h 不等, 制备出尺度 7~20 μm 的金纳米盘. Chen 等^[7]将氯金酸与烷基化聚乙烯亚胺混合, 制备出尺度 50~500 nm 不等的金纳米盘. 这些合成方法有的需要使用有机溶剂、有的需要高温、有的反应时间较长、有的产物尺度过大. 如何发展一种简单、无毒、生物相容好、尺寸可控的金纳米盘合成方法, 在基础研究及应用领域已得到人们极大的关注^[8]. 壳聚糖(Chitosan, CTS)具有生物相容性好、原料丰富、可降解、无毒等优点. 壳聚糖分子结构中有丰富的氨基和羟基可作还原剂, 同时壳聚糖通过分子间和分子内氢键作用可形成分子水平上的独立空间, 为纳米粒子的生长提供很好的模板. 因此, 壳聚糖可同时做稳定剂和还原剂合成金纳米粒子^[9]. Wang 等^[10]在体温(37 °C)环境下利用 CTS-茚三酮共价化合物还原氯金酸制备了单分散的一维金纳米粒子链组装体. Wu 等^[11]在高温(125 °C)条件下以低分子量的 CTS 为稳定剂和还原剂, CTS 与氯金酸直接作用制备了金纳米粒子链. Guo 等^[12]通过交联合成低分子量 CTS 与 EDTA 的纳米微球, 然后以 EDTA 为还原剂合成了大小可调且在 pH 2~12 范围内分散稳定的金纳米粒子. Ding 等^[13]通过控制自组装的条件, 用柠檬酸盐稳定的金纳米粒子在半胱氨酸接枝的 CTS 溶液中组装形成一维金纳米链、二维的针状晶体及三维立方体型的晶体结构. Wang 等^[14]用鲁米诺和 CTS 作还原剂一步合成金纳米花, 并制备化学发光传感器用于 H_2O_2 的测定. Yang 等^[15]在 70 °C 的水浴条件下利用壳聚糖与氯金酸直接作用合成了三角形、六边形金纳米盘, 在 500~1050 nm 处出现等离子共振吸收带. 该方法合成的金纳米盘较大(在微米尺寸), 盘状金粒子的面内偶极共振吸收峰没有分开, 因而在应用上有所限制. 相对于金纳米棒的应用, 金纳米盘应用的相关报道要少得多. 但金银纳米盘边缘具有极强的局域等离子共振增强^[16,17]及荧光增强作用^[18], 在生物传感和细胞成像分析方面已得到较好的应用. 本文以壳聚糖为稳定剂, 硼氢化钾为还原剂制备金种子, 然后在壳聚糖和氯金酸混合溶液中加入适量的金种子, 以壳聚糖为稳定剂和还原剂在水浴条件下让金种子生长, 成功合成了近红外 SPR 吸收峰位可调的三角形和截角三角形的金纳米盘. 深入研究了水浴温度、水浴时间、金种子的量、CTS 的量及分子量对近红外 SPR 吸收峰位和吸收强度的影响, 研究了金纳米盘的生长机理. 本方法简单、绿色、等离子共振

吸收峰位可控.

1 实验方法

1.1 仪器与试剂

氯金酸($\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 国药集团化学试剂有限公司, AR)、硼氢化钾(KBH_4 , 国药集团化学试剂有限公司, 95%), 冰乙酸(广东西陇化工厂汕头, AR), 壳聚糖(Chitosan, CTS, 浙江澳兴生物公司, 脱乙酰度 95%). 水为去离子水. UV-2008H 紫外-可见分光光度计(尤尼柯上海仪器有限公司)用来测定等离子共振吸收光谱及强度; S-4800 扫描电子显微镜(日本日立公司)用来表征金纳米粒子的大小以及形态; X 射线衍射谱(XRD)用 D8 ADVANCE X 射线粉末衍射仪(德国 BRUKER 公司)测试.

1.2 制备

制备金种子: 25 mL 比色管中加入 5.0 mL 1.0 g/L 的壳聚糖, 再依次加入 1.0 mL 0.024 mol/L 的氯金酸溶液、10 mL 蒸馏水、1.25 mL 0.1 mol/L KBH_4 水溶液, 混匀, 定容至 25 mL, 放置过夜使多余的 KBH_4 分解.

制备金纳米盘: 250 mL 三颈瓶中加入 5.0 mL 浓度为 1.0 g/L 的壳聚糖、45 mL 水、1.0 mL 0.024 mol/L 的氯金酸溶液、适量金种子溶液, 混匀, 至溶液呈微红色. 溶液 pH 在 3.8 左右. 70 °C 水浴条件下回流 1~4 h, 即得吸收峰位不同的金纳米盘溶胶.

2 结果与讨论

2.1 金纳米盘的结构表征

图 1a 为 CTS 稳定金纳米粒子的 SEM 照片, 可以明显看出粒子主要以三角形和截角三角形的金纳米盘为主, 边长为 170 nm 左右, 三角形顶角为 60°. 高倍 SEM 照片(图 1b)表明除了三角形和截角三角形的金纳米盘外, 还有少量的十面体和极少量的四体金纳米粒子存在, 十面体的边长在 35 nm 左右. 图 1c 是合成的金纳米粒子的 XRD 光谱图, 在 38.217°, 44.386°, 64.799° 和 77.765° 有四个尖峰分别对应金的(111), (200), (220)和(311)四个特征衍射峰, 30° 以前的背景信号来源于壳聚糖. 38.217° 是(111)面心立方纳米金, 其强度明显高于其它(200), (220), (311)三个峰的强度. (200)与(111)峰的强度比为 0.31, 小于标准值 0.53. (220)与(111)峰的强度比为 0.31, 小于标准值 0.33, (311)与(111)峰的强度比为 0.25, 小于标准值 0.36(标准值均取自 JCPDS 04-0784), 证明 CTS 稳定的金纳米粒子为纯金晶体, 同时说明纳米盘生长过程中主要为金的(111)晶面取向.

图1 金纳米盘的SEM照片(a, b)和XRD图(c)

Figure 1 SEM images (a, b) and XRD pattern of the Au nanoplates

2.2 金纳米盘的光谱性质

图2是70℃水浴条件下,氯金酸与壳聚糖作用形成金纳米盘的紫外-可见吸收光谱。有两个明显的吸收峰,一个位于530~570 nm处,这主要是四面体和十面体金纳米粒子及盘状金纳米粒子的面外偶极共振叠加的结果。随回流时间的增加,530~570 nm峰虽然没有明显的红移,但有一个从单峰到宽峰,再到570 nm峰为主、530 nm峰为肩峰的生长过程。这是因为550 nm处有十面体极化偶极共振吸收特征峰,对应于自由电子沿着五倍轴方向振动^[19],说明随着回流时间的增加,十面体孪金结构的纳米金也在不断的生长。另一个等离子体吸收峰从728 nm逐渐红移到920 nm处,这主要是三角形金纳米盘逐渐生长的结果,该峰是盘状金粒子的面内偶

极共振峰,随着纳米盘各向异性程度的增强而红移^[5],因此可以通过控制回流时间来有效控制近红外吸收峰位。另外近红外等离子吸收峰强度明显高于530~570 nm吸收峰,说明纳米盘占主要部分。由于金纳米盘主要是三角形和截角三角形,粒子的形态比较均一,因此两个吸收峰明显分离。

图2 金纳米盘的吸收光谱

Figure 2 Absorption spectra of the gold nanoplate

1.0 g/L CTS: 5.0 mL; 0.024 mol/L HAuCl₄, 1.0 mL; gold seeds ($A_{522}=2.53$), 2.3 mL

2.3 合成金纳米盘的影响因素

2.3.1 温度的影响

水浴温度对金纳米盘的合成速度有较大的影响。60℃水浴条件下,反应较慢,4 h后金纳米盘的吸光度还没达到最大。70, 80, 90℃水浴条件下,金纳米盘的面内偶极SPR吸收达到最大的时间分别是4.0, 2.0 h和50 min。之后,随着反应时间增加CTS的保护作用将减弱,金纳米盘会聚集沉降导致吸光度反而降低。本实验选用70℃水浴条件下,通过控制水浴时间合成近红外SPR吸收峰位不同的金纳米盘。

2.3.2 壳聚糖加入量的影响

CTS的加入量对金纳米盘等离子吸收的影响如图3所示。随着CTS量的增加,CTS还原产生的金原子也增加,有利于金纳米盘的生长,因而金纳米盘面内偶极SPR吸收峰逐渐红移,强度也逐渐增加(图3,线1~3)。但随着反应时间的延长,CTS与氯金酸作用生成的金纳米粒子增加,而做稳定剂的CTS正离子(CTS^+)却逐渐减少。当反应大于5 h时,CTS不足以稳定溶液中的金纳米粒子,会导致金纳米粒子聚集沉降。当加入1.0 g/L的CTS(平均分子量 1.0×10^5) 5.0 mL时,金纳米盘面内偶极SPR峰位于920 nm处,其吸收强度比570 nm处的SPR吸收强度高(图3线3)。当CTS加入量多于5.0 mL,所制得的金纳米溶胶的两个SPR吸收峰的强度和峰位

发生了明显变化,随着 CTS 量的增加,近红外 SPR 吸收峰逐渐蓝移,强度也逐渐降低(图 3, 线 4~6),当 CTS 加入量增加到 8.0 mL 时,只有位于 520 nm 处的一个 SPR 吸收峰出现.这主要是因为金晶核在生长过程中被过多的壳聚糖包覆,导致金纳米盘生长受阻.故本实验选用壳聚糖加入量为 5.0 mL.

图 3 壳聚糖加入量对金纳米粒子吸收光谱的影响

Figure 3 Absorption spectra of gold nanoparticles with varying adding amount of CTS

CTS (1.0 g/L): 1, 4.0; 2, 4.5; 3, 5.0; 4, 5.5; 5, 6.0; 6, 8.0 mL. 0.024 mol/L H₂AuCl₄, 1.0 mL; 金种子($A_{522}=2.53$), 2.3 mL; 4.0 h of reaction at 70 °C

2.3.3 壳聚糖分子量的影响

在氯金酸、金种子、壳聚糖加入量及其他条件不变的情况下,改变壳聚糖量的分子量合成金纳米盘.不同分子量的 CTS 对金纳米盘 SPR 吸收的影响如图 4 所示,随着 CTS 的平均分子量的增加,570 nm 处的 SPR 吸收峰基本不变、强度增加;近红外 SPR 吸收峰蓝移、其强度降低.这是由于 CTS 分子量越大,粘度越高,有利于多面体晶核的形成及生长,从而限制了金纳米盘的形成.

2.3.4 金种子加入量的影响

按实验步骤以硼氢化钾作还原剂、CTS 为稳定剂、在常温下合成金种子,该金种子的表面等离子体共振吸收峰位于 522 nm,其吸光度为 2.53.其他条件不变,金种子加入量对金纳米盘的吸光度及 SPR 吸收峰的影响如图 5 所示,当金种子加入量少于 2.3 mL,所制得的金纳米溶液呈黄褐色,且容易聚集沉降,吸光度也较低(图 5, 线 1~3).这可能是因为金种子量太少势需要更多的 CTS 来还原氯金酸才能形成稳定的晶核,因而作稳定剂的 CTS 减少导致金纳米粒子聚集.当金种子加入量为 2.3 mL 时,所制得的金纳米溶胶的两个等离子吸收峰明显分开,金纳米盘的近红外 SPR 吸收位于 920 nm,其强度高于 570 nm 处多面体的 SPR 吸收峰的

图 4 壳聚糖分子量对金纳米粒子吸收光谱的影响

Figure 4 Absorption spectra of gold nanoparticles with different molecular weight of CTS

Molecular weight of CTS: 1, 1.0×10^5 ; 2, 1.5×10^5 ; 3, 2.0×10^5 ; 4, 3.0×10^5 . 1.0 g/L CTS, 5.0 mL; 0.024 mol/L H₂AuCl₄, 1.0 mL; gold seeds ($A_{522}=2.53$), 2.3 mL; 4.0 h of reaction at 70 °C

强度.当金种子加入量大于 2.3 mL 时,其强度和峰位发生了明显变化,随着金种子加入量的增加,近红外 SPR 吸收峰逐渐蓝移,强度也逐渐降低(图 5 线 4~6),这可能是因为金种子加入越多,有利于成核阶段十面体孪晶结构的形成,从而减少四面体晶核的形成及生长产生金纳米盘的机会.因此,金种子加入量在 2.3 mL 左右为宜.

图 5 金种子加入量对金纳米粒子吸收光谱的影响

Figure 5 Absorption spectra of gold nanoparticles with varying adding amount of gold seeds

1.0 g/L CTS: 5.0 mL; 0.024 mol/L H₂AuCl₄, 1.0 mL. Gold seeds ($A_{522}=2.53$): 1, 1.0; 2, 1.5; 3, 2.0; 4, 2.3; 5, 2.5; 6, 3.0 mL. 4.0 h of reaction at 70 °C

2.4 金纳米盘生长机理

由于立方晶系金属的{111}与{100}晶面能量比较低,形成的晶核一般由这两种晶面构成.金晶体稳定的晶核是八面体、四面体和十面体,与铜晶体的成核机制类似^[20].以壳聚糖为稳定剂和还原剂合成金纳米盘的生长机理如图 6 所示.在壳聚糖作用下金纳米粒子形成

的晶核以四面体和十面体为主(图 7a). 随着反应时间的延长, 三角形的金纳米片逐渐增多(图 7b~图 7d), 各向异性程度加大, 导致金纳米盘的面内偶极 SPR 增强及 SPR 峰红移. 这是因为在酸性条件下 CTS 带正电荷(CTS^+), 四面体晶核一旦形成, CTS^+ 吸附在 $\{111\}$ 面上, 抑制晶体的随意生长, 促进 $\{111\}$ 晶面的形成, 最终形成以三角形为主的单晶纳米片. 反应进行到 3 h 后三角形的金纳米盘基本形成(图 7c, 图 7d), 其大小也不再生长, 因此吸收峰位也不再红移, 这与图 2 不同回流时间金纳米的吸收光谱相对应. 由于 CTS 既是稳定剂又是还原剂, 当 CTS 浓度很低时, CTS 还原产生的金原子较少, 限制了金纳米盘的生长(图 8a), 因而金纳米盘面内偶极 SPR 吸收强度较低(图 3, 线 1, 2), 当 CTS 重复单元与氯金酸的物质的量的比为 1.28 : 1 时, 盘状金纳米粒子是主要形态(图 8b). CTS 浓度继续增加, 体系瞬时产生的金原子增加, $\{111\}$ 面上金原子过饱和有利于成核阶段十面体孪晶结构的形成, 多重孪晶核比较稳定^[19]. 同时, 由于 CTS 的粘度增加, 使得 CTS^+ 牢牢吸附在晶核表面, 晶核在生长过程中其形态不会发生改变, 限制了金纳米盘的生长, 产物以十面体为主. 因此, CTS 的量越多, 不利于四面体晶核的形成, 金纳米盘的数量和大小均逐渐减少(图 8b~图 8d), 金纳米盘各向异性越小, 面内偶极 SPR 峰蓝移.

图 6 金纳米盘的生长机理

Figure 6 Growth mechanisms of the gold nanoplate

3 结论

以壳聚糖为稳定剂制备金种子, 然后以壳聚糖为稳定剂和还原剂, 在水浴温度为 70 °C 条件下回流, 氯金酸与壳聚糖作用成功合成了近红外吸收峰位可调以三角形和截角三角形为主的金纳米盘. X 射线衍射分析表明金纳米盘是以 $\{111\}$ 面为盘状面的高纯金单晶, 面内偶极 SPR 峰在 720~1100 nm 范围内可调. 可通过有效控制金种子的加入量、壳聚糖的量、水浴时间来获得不同 SPR 峰的金纳米盘. 该方法简单, 所用稳定剂无毒, 为制备二维贵金属纳米结构及其在生物医药中的应用提供了一种简单可控的新途径.

图 7 不同水浴时间金纳米粒子的 SEM 照片

Figure 7 SEM images of gold nanoparticles by different bath time

1.0 g/L CTS: 5.0 mL; 0.024 mol/L HAuCl_4 , 1.0 mL; gold seeds, 2.3 mL. Bath time a, 1 h; b, 2 h; c, 3 h; d, 4 h.

图 8 CTS 加入量不同时金纳米粒子的 SEM 照片

Figure 8 SEM images of gold nanoparticles with varying adding amount of CTS

1.0 g/L CTS: a, 4.5 mL; b, 5.0 mL; c, 6 mL; d, 8 mL. 0.024 mol/L HAuCl₄, 1.0 mL; gold seeds, 2.3 mL; 4.0 h of reaction at 70 °C.

References

- Zhang, L.; Huang, C. Z.; Li, Y. F.; Li, Q. *Cryst. Growth Des.* **2009**, 9, 3211.
- Pérez-Juste, J.; Pastoriza-Santos, I.; Liz-Marzán, L. M.; Mulvaney, P. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 1870.
- Wang, Y.; Li, Y. F.; Wang, J.; Sang, Y.; Huang, C. Z. *Chem. Commun.* **2010**, (46), 1332.
- Wang, J.; Wu, H.; Huang, C.-Z. *Sci. China, Ser. B* **2008**, 38, 929 (in Chinese).
(王健, 吴昊, 黄承志, 中国科学 B 辑: 化学, **2008**, 38, 929.)
- Guo, B.; Shan, W.-W.; Luo, J.-S.; Tang, Y.-J.; Cheng, J.-P. *Acta Chim. Sinica* **2008**, 66, 1435 (in Chinese).
(郭斌, 单雯雯, 罗江山, 唐永建, 程建平, 化学学报, **2008**, 66, 1435.)
- Li, C.; Cai, W.; Cao, B.; Sun, F.; Li, Y.; Kan, C.; Zhang, L. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, 16, 83.
- Chen, C.; Hsu, C.; Kuo, P. *Langmuir* **2007**, 23, 6801.
- Wang, L. Y.; Wu, X. Z.; Li, X. N.; Wang, L.; Pei, M. S.; Tao, X. T. *Chem. Commun.* **2010**, (46), 8422.
- Huang, H. Z.; Yang, X. R. *Biomacromolecules* **2004**, 5, 2340.
- Wang, Y.; Li, Y. F.; Huang, C. Z. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 4315.
- Wu, L. L.; Shi, C. S.; Tian, L. F.; Zhu, J. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 319.
- Guo, R.; Zhang, L. Y.; Zhu, Z. S.; Jiang, X. Q. *Langmuir* **2008**, 24, 3459.
- Ding, Y.; Gu, G.; Xia, X. H.; Huo, Q. *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 795.
- Wang, W.; Cui, H. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 10759.
- Yang, K.; Wang, X.; Zhou, Z.; Xu, J.; Weng, J.; Zhang, Q. *IET Nanobiotechnol.* **2007**, 1, 107.
- Beeram, S. R.; Zamborini, F. P. *ACS Nano* **2010**, 4(7), 3633.
- Beeram, S. R.; Zamborini, F. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131(33), 11689.
- Aslan, K.; Lakowicz, J. R.; Geddes, C. D. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 6247.
- Zhang, L. *Ph.D. Dissertation*, Southwest University, **2010**, 34 (in Chinese).
(张力, 博士论文, 西南大学, **2010**, 34.)
- Salzemann, C.; Lisiecki, L.; Urban, J.; Pileni, M. P. *Langmuir* **2004**, 20, 11772.

(A1108121 Qin, X.)