pH 值对硫醇修饰的金纳米粒子聚集态的影响

徐娇珍, 华南平, 杨 平, 杜玉扣*
(苏州大学 化学化工系, 江苏 苏州 215006)

摘 要: 制备了 3-巯基丙酸修饰的金纳米颗粒, 溶胶的 pH 值变化导致颗粒表面的电荷发生变化. 随着 pH 值的降低, 颗粒的聚集体增大, 在 pH 值小于 4 时颗粒下沉. 加碱增大溶胶的 pH 值, 聚集的颗粒会重新分散.

关键词: 金纳米颗粒; 3-巯基丙酸; pH 值
中图分类号: TB383 文献标识码: A 文章编号: 1008- 1011(2003) 04- 0016- 03

pH Effects on the Aggregation of Gold Nanoparticles Modified by 3-Mercaptopropionic Acid

XU Jiao-zhen, HUA Nan-ping, YANG Ping, DU Yu-kou*
(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Suzhou University, Suzhou 215006, Jiangsu, China)

Abstract: The gold nanoparticles were prepared in the presence of 3-mercaptopropionic acid. The different pH values of Au colloids induced the change of charge on particles surface. The bigger aggregation could be observed at lower pH value and the precipitation occurred to the gold particles when pH value was below 4. However, the aggregated spheroid could re-disperse and colloids could be formed again when adjusting pH to above 7.

Keywords: gold nanoparticles; 3-mercaptopropionic acid; pH values

近年来纳米金属颗粒已经成了研究的热点, 纳米颗粒作为介于金属块和原子之间的中间体, 表现出特别的化学, 电子和物理性质[1-4]. 金能与巯基以化学键结合, 修饰后的金纳米颗粒由于其表面有机物的多样性在很多领域有潜在应用, 如药物传递, 医疗诊断, 传感器等[5], 所以金纳米颗粒的稳定性研究显得尤其重要. 作者在 3-巯基丙酸(MPA) 水溶液中用硼氢化钠还原氯金酸制得金纳米颗粒, 利用透射电镜和紫外吸收光谱研究了 pH 值对修饰后金颗粒聚集态的影响.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氯金酸($HAuCl_4 \cdot 4H_2O$)、硼氢化钠($NaBH_4$)、盐酸、氢氧化钠(NaOH)均为分析纯, 3-巯基丙酸(MPA)购于 Sigma 公司.

pH 值的测定用 Mettler Toledo-320 pH 计. 粒子大小用 Hitachi-600 透射电镜测定, 工作电压为 100 kV. 把制好的溶胶样品滴在预先覆盖 Formvar 膜的铜网上, 自然干燥后在电镜下观察颗粒直径大小. 用 TU-1800 型 UV-Vis 分光光度计测定金溶胶的吸收光谱.

1.2 样品制备

2 mL 0.013 $mol \cdot L^{-1}$的 $HAuCl_4$ 溶液加入 50 mL 二次水中, 其中加入 110 μL 0.2366 $mol \cdot L^{-1}$的 3-巯基丙酸水溶液. 利用稀 NaOH 溶液调节其 pH 值到 9 左右, 再加水至 99 mL, 混合液搅拌均匀, 滴加新配置的 1% 硼氢化钠溶液 1 mL, 溶液变成棕红色. 继续搅拌 3 h, 得到巯基丙酸保护的棕红色透明金溶胶. 金原子与巯基丙酸分子数目比为 1. 制得的金溶胶用稀盐酸调节 pH 值, 可得到不同 pH 值的系列溶胶.

收稿日期: 2003- 07- 10.
基金项目: 国家自然科学基金(90207026).
作者简介: 徐娇珍(1978-), 女, 江西省人, 苏州大学物化专业硕士研究生. * 通讯联系人.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2　结果和讨论

2.1　吸收光谱

吸收光谱是研究纳米粒子大小的常用方法[6]. 由于等离子共振激发或带间跳跃, 金溶胶在 UV-Vis 区有吸收. 根据经典 Mie 理论[6], 3~ 20 nm 金纳米粒子在 520 nm 左右有吸收. 吸收峰位置、半峰宽和峰强度的变化主要与三个因素有关: (1) 纳米粒子大小, (2) 粒子表面等离子体的导电电子密度, (3) 金属粒子的介电常数. 相同条件下制备的金溶胶随着纳米粒子的增大, 吸收峰发生红移. 因此吸收峰的变化常用来表征金纳米粒子的大小. 图 1 为不同 pH 值下巯基丙酸修饰的金溶胶的吸收光谱. 从图中可以看出, 随着 pH 值的下降, 金溶胶吸收峰逐渐红移. 同时溶胶的吸光度值明显下降. 这主要是由于随着 pH 值的降低, 羧酸的电离度降低, 导致金纳米粒子表面所带电荷量降低, 粒子容易聚集. 当溶胶的 pH 值降低至 4.1 以下时, 部分金溶胶聚集并开始产生沉淀.

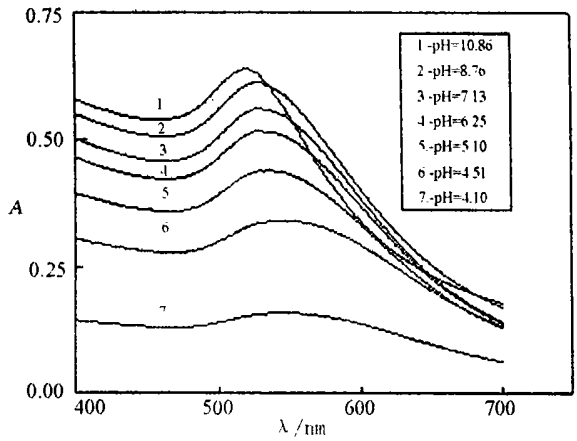


图 1　不同 **pH** 下的金溶胶的吸收光谱图

Fig. 1　UV-Vis spectra of gold colloid at variou pH values

2.2　透射电镜分析

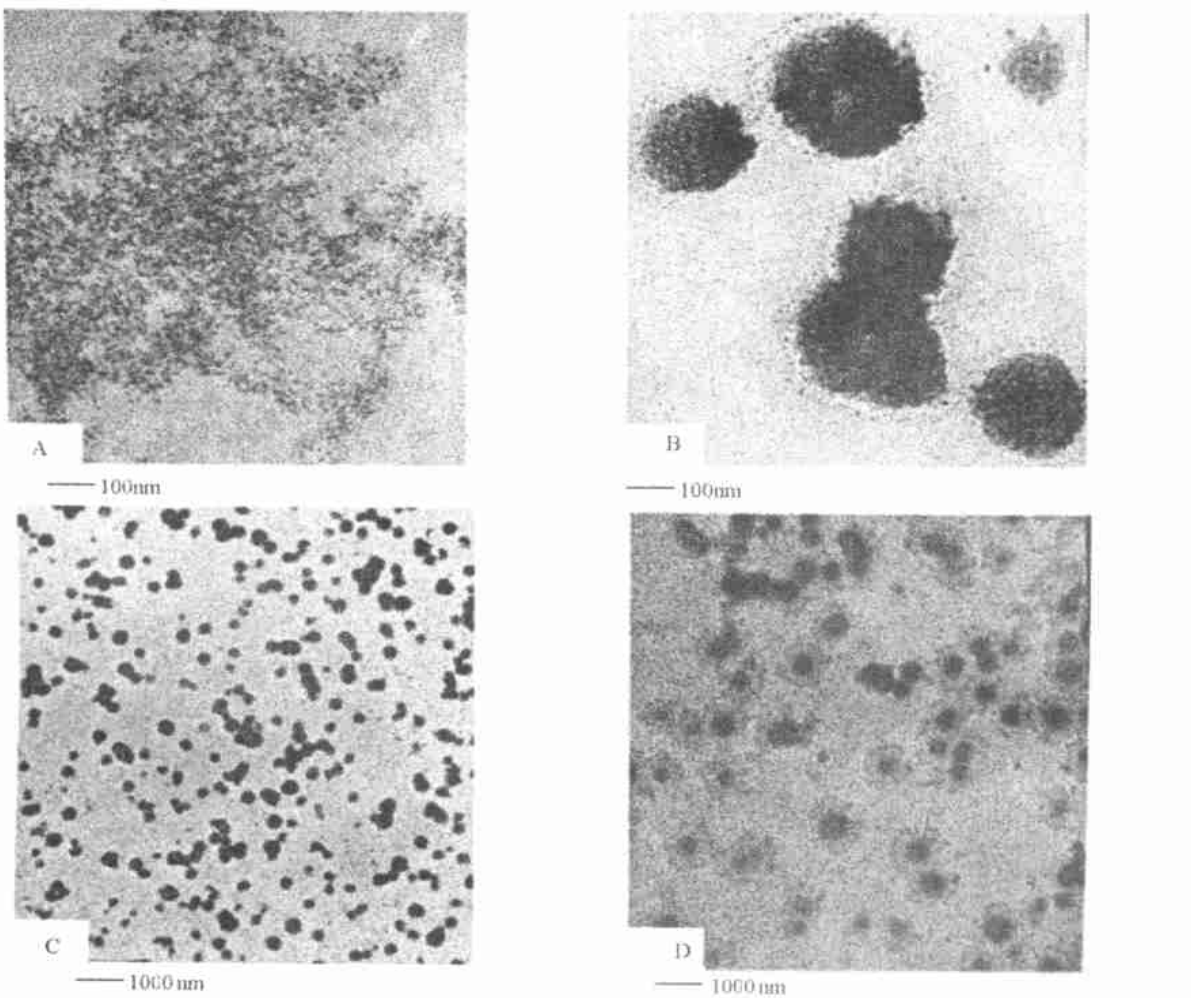


图 2　不同 **pH** 值条件下修饰的金溶胶的电镜图(**A: pH=** 10.86; **B, C: pH=** 6.25; **D: pH=** 4.51)

Fig. 2 Electron micrographs of gold particles at different pH values

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

图 2 是三个不同 pH 值金溶胶的透射电镜照片. 从图中可以看出 pH= 10.86 时, 金颗粒具有很好的分散性, 颗粒粒径分布较窄(5~ 10 nm, 图 2A). 当 pH = 6.25 时, 颗粒聚集在一起形成类似球状的结合体, 直径约 200 nm(图 2B & C); 当 pH= 4.51 时, 聚集体进一步增大, 直径达 450 nm 左右(图 2D). 这一现象与利用巯基 DNA 修饰金纳米粒子形成聚集体很相似[7], 由于巯基 DNA 修饰的粒子间结合更牢, 形成的聚集体形状不规则. 利用巯基丙酸修饰可以得到均匀的球状聚集体.

调节 pH 值小于 4.1, 溶胶自动下沉. 移去上层清液, 加入稀氢氧化钠溶液, 沉淀自动"溶解", 形成清亮透明的溶胶. 图 3 是重新"溶解"的金溶胶的透射电镜照片, 图中可以看出金纳米粒子还有少量聚集, 不能完全回到原分散的状态.

巯基丙酸保护的金纳米粒子在不同 pH 值下聚集态的研究为纳米粒子的稳定性和大小分级提供了新的思路.

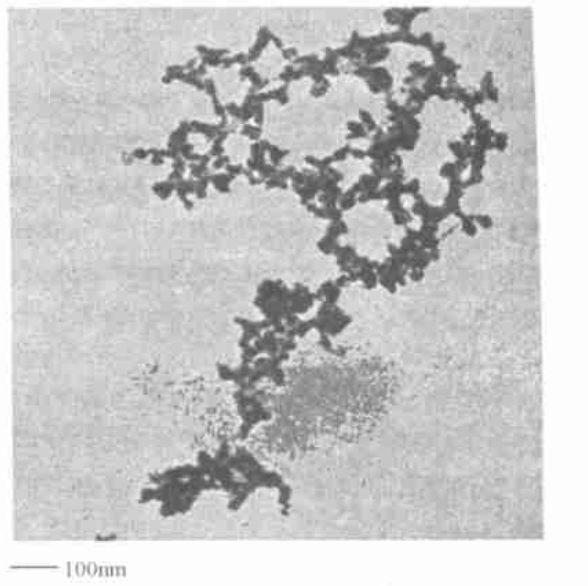


图 3 金颗粒重新溶解后的电镜图

Fig. 3 Electron micrograph of redispersed gold particles

参考文献:

[1] 杜玉扣. Pt/Au 双金属纳米微粒的催化性能[J]. 化学研究, 2003, 14(3): 42- 43.

[2] 牟志刚, 杨平, 杜玉扣, 等. 高分子保护的铂金属簇催化加氢制备高纯间苯氧基苯甲醇[J]. 石油化工, 2002, 31(10): 795 - 798.

[3] Gunter S. Large clusters and colloids. Metal in the embryonic state[J]. *Chem Rev*, 1992, 92: 1709- 1727.

[4] Yonezawa T, Toshima N. Mechanistic consideration of formation of polymer-protected nanoscopic bimetallic clusters[J]. *J Chem Soc Faraday Trans*, 1995, 91(22): 4111- 4119.

[5] Gittins D I, Bethell D, Schiffrin D J, et al. A nanometer-scale electronic switch consisting of a metal cluster and redox-addressable groups [J]. *Nature*, 2000, 408(2): 67- 69.

[6] Link S, El-Sayed M A. Size and temperature dependence of the plasmon abosorption of colloidal gold nanoparticles[J]. *J Phys Chem B*, 1999, 103: 4212- 4217.

[7] Storhoff J J, Lazarides A A, Mucic R C, et al. What controls the optical properties of DNA-linked gold nanoparticle assemblies [J]. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 4640- 4650.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net