

单分散、规则球形 Au@SiO₂ 核-壳纳米粒的制备及光谱研究

姚祖福^{1,2} 黄可龙^{*1} 于金刚¹ 郭 军¹ 李艳华¹ 方 东¹

(¹ 中南大学化学化工学院, 长沙 410083)

(² 怀化医学高等专科学校药理学系, 怀化 418000)

摘要: 采用 3-巯基丙基三甲氧基硅烷作为联结剂, 成功将单个金纳米粒子包在氧化硅壳中, 制得 Au@SiO₂ 核壳纳米粒子; 该复合纳米粒子形貌呈球形、单分散性较好, 金纳米粒子位于氧化硅球的中心, 无团聚的金纳米粒子包覆在氧化硅壳中。采用透射电镜(TEM)对样品的形貌进行了表征, 通过能量散射 X-射线能谱(EDX)分析了目标物的化学成分, 并对所得核壳纳米粒子的光谱性质进行了研究。

关键词: 金; 氧化硅; 核壳纳米粒子; 光学性质; 3-巯基丙基三甲氧基硅烷

中图分类号: O614.12; O613.72

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)12-2163-06

Preparation and Spectrum Study of Monodispersed Regular Spherical Au@SiO₂ Core-Shell Nanoparticles

YAO Zu-Fu^{1,2} HUANG Ke-Long^{*1} YU Jin-Gang¹ GUO Jun¹ LI Yan-Hua¹ FANG Dong¹

(¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083)

(² Department of Pharmacy, Huaihua Medical College, Huaihua, Hunan 418000)

Abstract: Using 3-mercaptopropyltrimethoxysilane as linker, single gold nanoparticle was successfully encapsulated by silicon oxide shell, and Au@SiO₂ core-shell nanoparticles were prepared. The nanocomposites were spherical and monodispersal. The gold nanoparticle located at the center of silica nano-sphere. No congregating gold nanoparticles were embedded in one silica sphere. The morphologies of the samples were characterized by transmission electron microscopy (TEM). The chemical contents of the samples were analyzed using energy diffraction X-ray (EDX) spectroscopy. And their optical properties were studied.

Key words: gold; silicon oxide; core-shell nanoparticle; optical properties; 3-mercaptopropyltrimethoxysilane

金纳米粒子的制备及其应用是当今纳米材料研究领域的热点^[1-4]。因其良好的生物相容性, 在生物医学上的应用研究尤其引人注目^[5,6]。El-Sayed 等^[7]采用上皮生长因子受体抗体修饰金纳米粒子, 利用金纳米粒子的表面等离子体共振散射和吸收性质, 对口腔上皮癌细胞和正常细胞进行了基于光散射的黑场造影对照和 SPR 分析, 发现两者明显不同。这一工作为金纳米粒子应用于口腔癌诊断提供了

依据。尽管如此, 金纳米粒子在人体有机流体中不稳定, 具有一定的细胞毒性^[8], 其在生物医学上的应用受到限制。Hayat 等^[9-11]提出了聚合物包覆法, Liz-Marzán 等^[12-14]提出了氧化硅包覆法, 等等。其中, 以氧化硅包覆金纳米粒子的核壳复合型最引人注目, 因为氧化硅包覆的金纳米粒子较稳定, 且其表面易于进一步功能化修饰, 还可通过设计氧化硅壳层厚度来调节复合纳米粒子的光学性质。

收稿日期: 2009-06-29。收修改稿日期: 2009-08-26。

国家 863 重大专项(No.2007AA021810)资助。

*通讯联系人。E-mail: klhuang@mail.csu.edu.cn

第一作者: 姚祖福, 男, 40 岁, 博士研究生; 研究方向: 生物传感、靶向载药与可控释放。

氧化硅包覆金纳米粒子的复合粒子制备常用方法有两种:其一,利用 3-氨基丙基三乙氧基硅烷作为联结剂修饰柠檬酸钠还原法制得的金纳米粒子,加活性硅酸钠在其表面缓慢沉积形成氧化硅薄层,再加入正硅酸四乙酯制得一定厚度的核壳纳米粒子^[12];另一种方法是,把柠檬酸钠还原法制得的金纳米粒子直接转移到乙醇溶液中,加入正硅酸四乙酯实现在金纳米粒子表面的二氧化硅包覆,形成核壳纳米粒子^[15,16]。以上两种方法制得的核壳复合粒子粒径分布较宽(粒子直径从四五十纳米到二三百纳米不等)、形貌不规整(呈球形、椭球形、哑铃形等),且核内金纳米粒子分布不均匀(有包覆 1 个金纳米粒的,有 1 个球里包覆 2 个金纳米粒的,甚至有几个金纳米粒团聚后包覆在同一氧化硅球里的)。

本文采用柠檬酸钠还原法制备了金纳米粒子,并设计将 3-巯基丙基三甲氧基硅烷作联结剂对其进行了修饰,制得了形貌呈球形、单分散性较好的 Au@SiO₂ 核-壳纳米粒子,金纳米粒子位于其中心,分布均匀,无团聚的金纳米粒包覆在氧化硅壳中。通过能量散射 X-射线能谱(EDX)分析了目标物的化学成分,并对其进行了光谱研究。

1 实验部分

1.1 试剂

3-巯基丙基三甲氧基硅烷(3-mercaptopropyltrimethoxysilane, MPTMS)(Sigma 试剂公司, A.R.), 四甲氧基硅烷(Tetramethoxysilane, TMS)(Sigma 试剂公司, A.R.), HAuCl₄·3H₂O(云南泰商商贸有限公司, A.R.), 柠檬酸钠(上海试一化学试剂有限公司, A.R.), 硅酸钠(湖南花明楼试剂厂, A.R.), 25%~28%氨水(株洲市化学品工业研究所, A.R.), 95%乙醇(长沙市有机试剂厂, A.R.)。所有化学试剂在使用前均未经特殊处理。试验用水为实验室自制的反渗透高纯水,其电阻率大于 18 MΩ·cm。

1.2 样品的制备

1.2.1 直径为(17±5) nm 的金胶体溶液的制备

采用柠檬酸钠还原法制备^[17]: 12.5 mL 高纯水加热至沸后,加 12.5 mL 1 mmol·L⁻¹ HAuCl₄ 溶液,继续加热至沸,搅拌下加 9 mL 1%柠檬酸钠,继续沸腾 30 min 后撤去热源,自然冷却至室温,得血红色的金胶体溶液。

1.2.2 Au@SiO₂ 核-壳纳米粒子的制备

室温下,往上述金胶体溶液中加入新鲜准备的 1.5

mL 1.2×10⁻⁴ mol·L⁻¹ 3-巯基丙基三甲氧基硅烷(MPTMS)乙醇溶液,低速搅拌后,静置 15 min。继续加 2 mL 硅酸钠溶液(0.02wt%, pH=8.5),稍搅拌后静置 6 h,超声分散 30 min 并放置 24 h。离心分离(5 000 r·min⁻¹, 1 h) 反应产物 3 次以除去未反应的硅酸钠,制得氧化硅壳层厚度约为 2~4 nm 的核壳纳米粒子。最后,参考 Stöber 方法^[18],把所得沉淀物在 30 mL 95%乙醇中超声分散 30 min,搅拌下加 1 mL 25%~28%氨水,每隔 30 min 加 50 μL 四甲氧基硅烷(TMS),每次加量时都先搅拌 1 min 后静置,所加 TMS 的总量由所要制备的氧化硅壳厚度决定,总反应时间为 24 h。离心分离后,真空下干燥得目标产物。

1.3 表征

样品的形貌、构造用透射电镜(TEM)检测:将样品分散在乙醇中制成浓度约为 1wt% 的悬浮液,超声分散 20 min 后,小心滴于覆有碳膜的铜网上,晾干后用 FEI Tecnai G² 20ST 型高分辨率透射电镜(或 JEOL-1230 型透射电镜)观察样品的结构和形貌。产物成分用 EDX(energy diffraction X-ray spectroscopy)光谱分析。产品的光学性质用 SHIMADZU UV-2450 型紫外-可见光谱仪测试。

2 结果与讨论

图 1a、1b 是 TMS 加入量为 0.5 mL 时所合成得到的 Au@SiO₂ 核-壳纳米粒子的 TEM 照片。由图可见,核(金纳米粒子)直径约 17±5 nm,氧化硅外壳厚度约为(150±20) nm,核-壳粒子直径约为(320±50) nm,粒子尺寸较均匀,单分散性好,氧化硅对金粒子的包覆性好,金纳米粒子位于氧化硅球的中心,金纳米粒子在其中分布均匀,无团聚的金纳米粒子包覆在氧化硅壳中。图 1c 是对应的 EDX 谱图, Si 和 O 元素峰较弱,分别位于 1.730、0.530 eV; Au 有 3 个元素峰,位于 2.167、9.722、11.496 eV; 位于 0.257 eV 的是碳元素峰, 0.939、8.058、8.931 eV 3 个元素峰是铜元素的。碳和铜元素峰来自于铜网上的铜和碳元素, EDX 图谱表明,核壳纳米粒子主要由 Au、Si 和 O 3 种元素组成。合成实验中只加入极少量的 MPTMS,因此,在 EDX 图谱中 S 和 H 的元素峰没有检测出来。

图 2 为球形 Au@SiO₂ 核-壳纳米粒的形成机制示意图。采用柠檬酸钠还原法制备得金胶体粒子,在巯基与单质金之间强的成键作用下,溶液中 MPTMS 分子随后在金纳米粒表面进行自组装,形

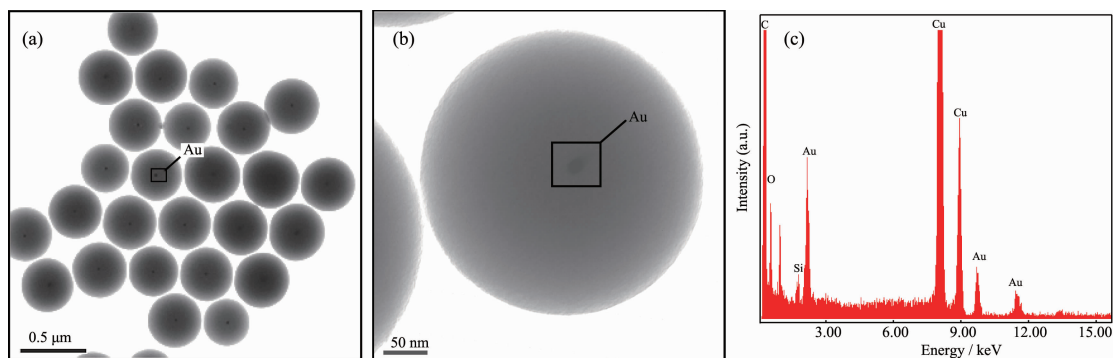


图 1 (a) TMS 加入量为 0.5 mL 时制得的 Au@SiO₂ 核壳纳米粒子的 TEM 照片;(b) 图 1a 中 Au@SiO₂ 核壳粒子放大后的 TEM 照片;(c) Au@SiO₂ 核壳纳米粒子的 EDX 谱图

Fig.1 (a) TEM micrographs of Au@SiO₂ core-shell nanoparticles made adding 0.5 mL TMS; (b) TEM micrograph of magnified Au@SiO₂ core-shell particles in Fig.1a; (c) EDX spectrum of Au@SiO₂ core-shell nanoparticle

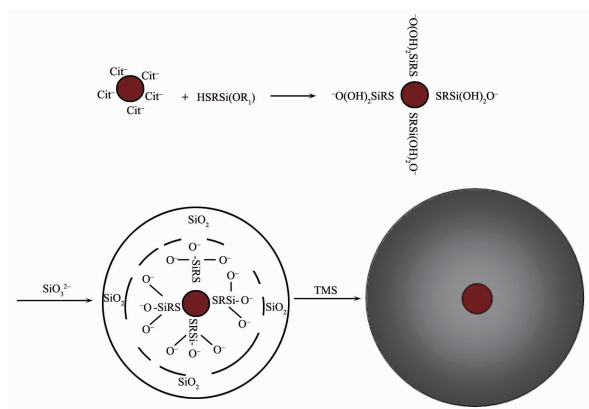


图 2 球形 Au@SiO₂ 核-壳纳米粒的形成机制示意图

Fig.2 Schematic illustration of spherical Au@SiO₂ core-shell nanoparticles

成有序单分子层,使金粒子表面富含硅羟基。加活性硅酸钠(pH=8.5 左右),硅酸钠在 pH=8~10 环境下慢慢析出硅酸,硅酸的硅羟基与金纳米粒子表面的硅羟基发生缩合脱水反应,在 Au 粒子表面逐渐形成氧化硅薄层。加入 TMS,TMS 分子继续在粒子表面脱水聚合,最后形成目标核壳纳米粒子。

采用 MPTMS 作为偶联剂,主要是因为 MPTMS 的巯基(-SH)可与金形成强的化学键,在金纳米粒子表面形成排列有序、能量最低的 MPTMS 分子自组装膜,分散体系较稳定。同时,MPTMS 的硅羟基朝外,有利于氧化硅在粒子表面形成。形貌呈球形、单分散性好、金纳米粒子被包覆在中心的 Au@SiO₂ 核-壳纳米粒子得以制备(图 1)。研究中发现,MPTMS 加入量偏多(超过单层化学吸附的量)时,分散体系能量增大,会出现严重的 Au 纳米粒子团聚现象,溶液由血红色变为紫色,团聚的 Au 纳米粒子慢慢从溶液中沉积出来,最后变为无色,不利于合

成的进一步完成。为了实现粒子的均匀包覆,MPTMS 的加入量必须接近或少于对金纳米粒子的单层修饰用量。1 L 金胶体溶液中金纳米粒子的表面积 $S_{Au}(\text{cm}^2 \cdot \text{L}^{-1})$ 可用下面公式近似计算^[12]:

$$S_{Au} = \frac{c_{Au} V_{m,Au}}{\frac{4}{3} \pi R^3} \times 4 \pi R^2 = \frac{3 c_{Au} V_{m,Au}}{R}$$

其中, c_{Au} 是金原子物质的量浓度, $V_{m,Au}$ 是金单质物质的量体积, R 是金纳米粒子半径。本文按标准合成过程准备的金纳米粒子直径约为 17 nm 左右(如图 3 所示),其总表面积通过计算得知为 450 cm²。假设每个 MPTMS 分子的平均表面覆盖面积是 4.0 nm^[9],那么,要使金纳米粒子单层化学吸附 MPTMS 分子,MPTMS 的用量应为 1.56 mL($1.2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙醇溶液)。实验中 MPTMS 的用量为 1.5 mL,虽不够完全包覆金纳米粒子的理论计算表面,但足以形成均匀的单分子层包覆膜。

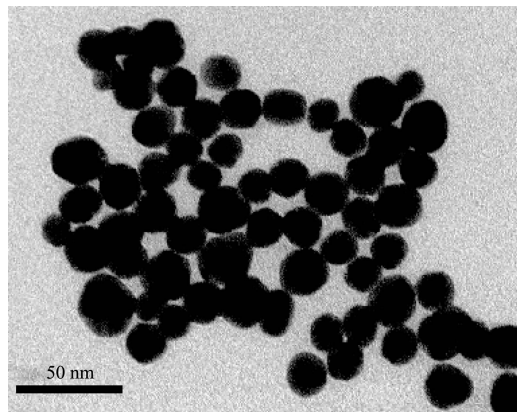


图 3 直径为(17±5) nm 的金胶体的 TEM 照片图

Fig.3 TEM image of (17±5) nm diameter gold colloids

金纳米粒子对 MPTMS 的吸附情况可用紫外-

可见吸收光谱监测。金纳米粒子发生部分团聚时,颜色会由红色变为紫色,在紫外-可见吸收光谱图上将表现为长波长处的吸收增强。图 4 是柠檬酸盐稳定的直径为 17 nm 左右的金胶体溶液在加入不同量的 MPTMS 30 min 后所测得的紫外-可见吸收光谱图,可见当 MPTMS 的加入量为单层吸附量时,其紫外-可见吸收和金胶体溶液的比较几乎没变化;但当加入量理论上为 2 层时,紫外-可见吸收开始有变化,550 nm 以上的长波区域吸收稍微有点增强;达到理论上的 8 层吸附时,550 nm 以上的长波区域吸收显著增强,溶液的颜色也由红色变为紫色,表明金胶体发生了部分团聚。

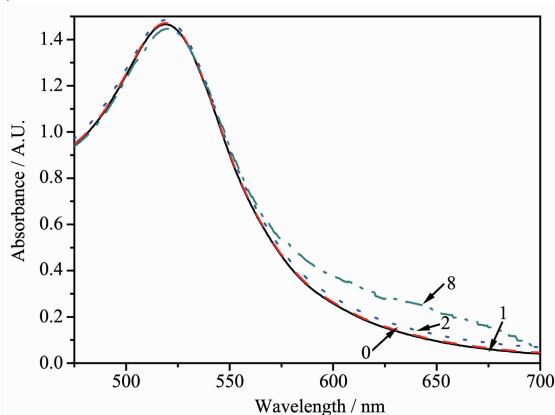


图 4 金胶体溶液在加入不同量的 MPTMS 后的紫外可见光谱图

Fig.4 UV-Vis spectra of gold colloid solution after adding different amounts of MPTMS

硅酸钠能在金纳米粒子表面形成一层薄的氧化硅层而没有小的氧化硅晶核析出,有利于金纳米粒子表面氧化硅壳层的后续生长而得到好的核壳结构。Liz-Marzán^[12]的工作表明,当硅酸钠溶液的 pH 值在 8~10 范围时,其水溶性降低并开始聚合、沉积在 Au 粒子表面,均一地包覆金纳米粒子。为了在较短的时间内得到可见的硅包覆层,硅酸钠的浓度应达到一定的量,一般是 $c_{\text{SiO}_2}/c_{\text{Au}} \approx 10$ 。本文实验表明,硅酸钠溶液的 pH 值为 8.5 左右时就可取得最佳效果。图 5 为在实验中加 2 mL 硅酸钠溶液 (0.02wt%, pH=8.5) 反应 24 h 后得到的纳米粒子 TEM 图,氧化硅壳层厚度约为 2~4 nm,没有小的纯二氧化硅球生成。

氧化硅壳层的进一步加厚是根据 Stöber 方法^[18]完成的。原理为,在氨水的催化下,TMS 发生水解,生成正硅酸,然后失水沉积生成二氧化硅:

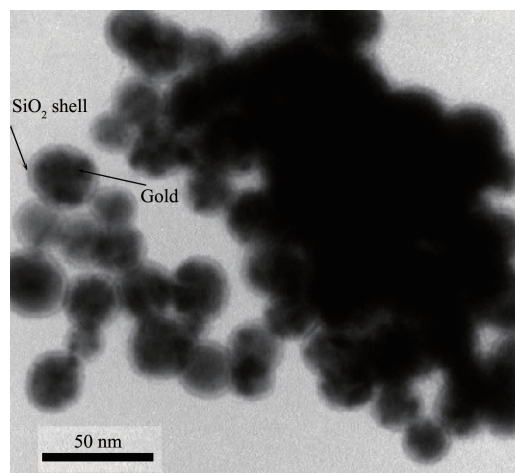
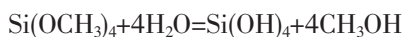


图 5 加 2 mL 硅酸钠溶液(0.02wt%, pH=8.5)反应 24 h 后得到的纳米粒子的 TEM 照片

Fig.5 TEM image of synthesized nanoparticles after adding 2 mL sodium silicate solution (0.02wt%, pH=8.5) 24 h

由于有氧化硅薄层的存在, SiO₂ 的生长和沉积在纳米粒子的表面进行,于是便得到了图 1a, 1b 所示的核壳结构的纳米粒子。二氧化硅壳层的厚度可由 TMS 的加入量控制^[12],图 6 是 TMS 加入量为 0.2 mL 时制得的核壳粒子,氧化硅壳层厚度约为 70 nm。氧化硅壳层厚度与需要 TMS 的量可由下面方程式计算得到^[12]:

$$V_{\text{TMS}} = \frac{V_{\text{m,TMS}} V_{\text{m,Au}}}{V_{\text{m,SiO}_2}} c_{\text{Au}} \times 10^3 \left[\left(\frac{R_{\text{tot}}}{R_{\text{Au}}} \right)^3 - 1 \right]$$

其中, V_{m} 是物质的量体积, R_{tot} 是最后半径, R_{Au} 是金

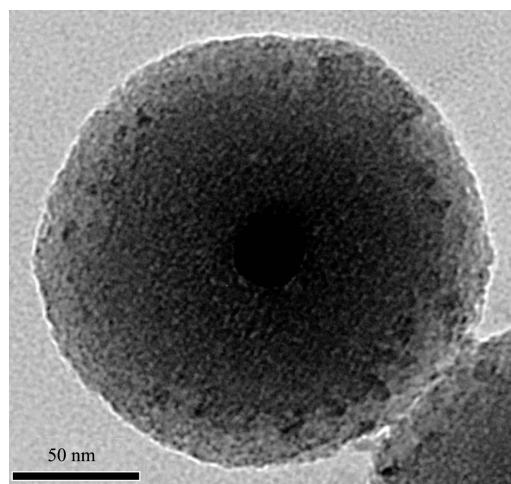


图 6 TMS 加入量为 0.2 mL 分多次加入时制得的金-氧化硅核壳纳米粒子的高分辨率透射电镜照片

Fig.6 High-resolution TEM image of gold-silica core-shell particles synthesized adding 0.2 mL TMS by many times

纳米粒子的半径。

TMS 浓缩、沉积的速度比较快,1 min 即可观察到反应液有明显变化。如果 TMS 的加入速度过快,会因局部 TMS 的浓度过高而产生二氧化硅晶核,影响对金纳米粒子的包覆。图 7 是一次性加入 0.2 mL TMS 所制得的产品的 TEM 图,可看出,氧化硅对金纳米粒子的包覆较差,含有很多未包覆金的二氧化硅粒子。因此,为了减少由于局部浓度过高所引起的纯二氧化硅晶核的产生,除了剧烈搅拌外,要控制 TMS 加入速度。在我们的改进实验中,TMS 加入速度为每隔 30 min 加 50 μ L,试验结果良好(图 1)。

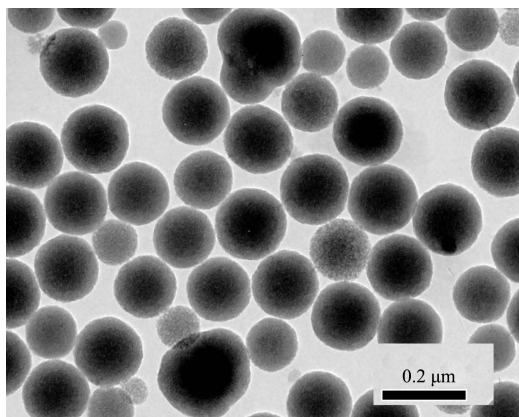
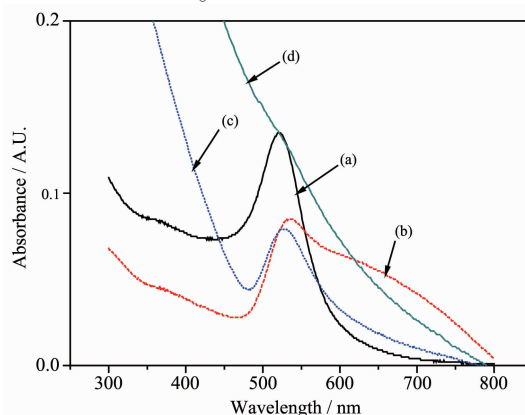


图 7 一次性加 0.2 mL TMS 所制得的产品的 TEM 照片

Fig.7 TEM image of product one time adding 0.2 mL TMS

图 8 为产品的紫外-可见吸收光谱图。从图可知,Au@SiO₂ 核壳纳米粒子的光学性质随着氧化硅壳层的增厚呈现特征变化。图 8a 是所制得的金纳米粒子在水溶液中的紫外-可见吸收光谱图,金胶体溶液在 521 nm 处有较强的由金纳米粒子表面等离子体共振所引起的表观吸收峰。当金粒子表面化学吸附 MPTMS 分子和包上一薄层氧化硅壳后,吸收峰红移到了 534 nm (如图 8b),这与 Mie 理论吻合,表面等离子体共振依赖于金属粒子中自由电子的密度^[20]。当吸附分子与金属间存在强烈的化学键时,分子与金属间可发生电荷转移,从而改变金属粒子内部的自由电子密度,致使金属粒子的表面等离子体共振改变,吸收峰红移。MPTMS 分子的巯基可与金形成强的 Au-S 化学键,因而改变了金粒子中的自由电子密度,图 8b,8c 中吸收峰的红移表明存在金粒子向吸附分子 MPTMS 的电荷转移。此外,金纳米粒子被一薄层氧化硅包裹后,在 610 nm 处还出现特征的肩峰吸收带(图 8b),这是因为金纳米

粒子表面之间存在强的 van der Waals 力作用^[21],金纳米粒子被氧化硅包裹后表面电荷减少,粒子之间的电荷斥力减小,而包的壳层又较薄,van der Waals 力变化不大,金纳米粒子之间的电荷斥力与 van der Waals 力之间的原有平衡状态被打破,在强的 van der Waals 力作用下,粒子发生了部分团聚(图 5 结果也说明了这一点),故在 610 nm 处产生了肩峰吸收带。随着壳层的进一步扩大,van der Waals 力有所减弱,团聚现象逐渐消失,在 610 nm 处的肩峰吸收带也随之消失,所以最终产物在 610 nm 处没有肩峰吸收带(图 8c,8d)。但由于壳层的加厚,氧化硅的含量增加,氧化硅对紫外光的强吸收导致产品在 400 nm 以下的吸收快速上升。图 8d 是图 1 所示核壳纳米粒子的紫外可见吸收光谱图,由于氧化硅壳层较厚,金纳米粒子所引起的吸收峰不明显,被氧化硅的吸收所掩盖。



(a) Gold nanoparticles; (b) Core-shell nanoparticles with 2~4 nm silicon oxide shell; (c) Core-shell nanoparticles with 60~70 nm silicon oxide shell; (d) Core-shell nanoparticles with 150 nm silicon oxide shell

图 8 样品的紫外可见吸收光谱图

Fig.8 UV-Vis absorption spectra of the samples

3 结 论

采用溶胶凝胶法,以 MPTMS 做偶联剂,成功合成了不定型、均一的二氧化硅壳层包覆金纳米粒子的核壳结构纳米粒子。通过控制 TMS 反应物的量,可得十多纳米到几百纳米厚度的二氧化硅壳层。在制备过程中,MPTMS 用量影响金纳米粒子分散效果,TMS 加入速度影响二氧化硅晶核的产生。结合紫外-可见光谱和 TEM,对合成过程进行了跟踪分析,发现合成过程光学性质呈特征变化:金胶体溶液在 521 nm 处有较强的由金纳米粒子表面等离子体共振所引起的表观吸收峰,当金粒子表面化学吸

附 MPTMS 分子和包上一薄层氧化硅壳后, 吸收峰红移到了 534 nm, 并在 610 nm 处还出现特征的肩峰吸收带。随着壳层的进一步扩大, 在 610 nm 处的肩峰吸收带随之减弱以至最后消失。但由于壳层的加厚, 氧化硅的含量增加, 氧化硅对紫外光的强吸收导致产品在 400 nm 以下的吸收曲线随入射光波长的减小而快速上升。

参考文献:

- [1] Katz E, Willner I. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, **43**:6042~6108
- [2] Ge J, Zhang Q, Zhang T, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, **47**:8924~8928
- [3] JIANG Lu-Yun(蒋璐芸), YIN Xing(尹 星), ZHAO Jian-Wei(赵健伟). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**, **25**(1):176~179
- [4] LU Qun-Min(鲁群岷), LIU Zhong-Fang(刘忠芳), LIU Shao-Pu(刘绍璞). *Acta Chim. Sinica(Huaxue Xuebao)*, **2007**, **65**(9):821~828
- [5] Wang J, Zhu X, Tu Q, et al. *Anal. Chem.*, **2008**, **80**:769~774
- [6] Jain P K, El-Sayed I H, El-Sayed M A. *Nanotoday*, **2007**, **2**:18~29
- [7] El-Sayed I H, Huang X, El-Sayed M A. *Nano Lett.*, **2005**, **5**:829~834
- [8] Pernodet N, Fang X, Sun Y, et al. *Small*, **2006**, **2**(6):766~773
- [9] Hayat M A. *Colloidal Gold, Principles, Methods and Applications*. San Diego: Academic Press, **1989**.
- [10] Marinakos S M, Shultz D A, Feldheim D L. *Adv. Mater.*, **1999**, **11**:34~37
- [11] Gittins D I, Caruso F. *Adv. Mater.*, **2000**, **12**:1947~1949
- [12] Liz-Marzán L M, Giersig M, Mulvaney P. *Langmuir*, **1996**, **12**:4329~4335
- [13] Caruso F. *Adv. Mater.*, **2001**, **13**:11~22
- [14] Budroni G, Corma A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, **45**:3328~3331
- [15] Lee H B, Yoo Y M, Han Y H. *Scr. Mater.*, **2006**, **55**:1127~1129
- [16] FAN Xiao-Min(范晓敏), ZOU Wen-Jun(邹文君), GU Ren-Ao(顾仁敖), et al. *Chem. J. Chinese Universities(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2008**, **29**(1):130~134
- [17] Enüstün B V, Turkevich J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, **85**:3317~3328
- [18] Stöber W, Fink A, Bohn E. *J. Colloid Interf. Sci.*, **1968**, **26**:62~69
- [19] Boerio F J, Armogan L, Cheng S Y. *J. Colloid Interf. Sci.*, **1980**, **73**:416~424
- [20] Aden A L, Kerker M. *J. Appl. Phys.*, **1951**, **22**:1242~1246
- [21] Biggs S, Mulvaney P. *J. Chem. Phys.*, **1994**, **100**(11):8501~8505