

文章编号:1673-9981(2007)04-0277-04

制备金纳米粒子的研究进展

殷焕顺, 艾仕云, 汪建民

(山东农业大学化学与材料科学学院, 山东 泰安 271018)

摘 要: 对采用化学还原法、模板法、光化学法、电化学法、微乳液法、微波法等方法合成纳米金的研究进展及其在催化材料、电极修饰材料、生化分析材料、传感材料等方面的应用进行了评述。

关键词: 纳米材料; 金; 制备; 应用

中图分类号: TQ073

文献标识码: A

金属纳米粒子的主要制备方法有物理法和化学法,其中物理法主要有真空蒸镀法、软着陆法、电分散法和激光消融法等,化学法主要有氧化还原法、电化学法、晶种法、溶胶法、微乳液法、相转移法、模板法、微波法和光化学法等。金纳米粒子具有优异的导电性、良好的稳定性以及小尺寸效应、表面效应、光学效应及催化特性等,使得它在光学探针、电化学探针、传感器、DNA 检测、葡萄糖传感器、组织修复、催化剂、药物传递及表面增强拉曼散射等方面得到了应用。

1 金纳米粒子的制备方法

1.1 氧化还原法

该法通常是在含有高价金离子的溶液中加入还原剂,金离子被还原而聚集成纳米粒子。所用的还原剂主要有磷、柠檬酸三钠、硼氢化钠、十六烷基苯胺、聚乙二醇、聚苯胺和二甲胺硼烷等。

1999年, Henglein A 等人^[1]以柠檬酸三钠为还原剂,在热的水溶液中将 $[\text{AuCl}_4]^-$ 还原为15~20 nm的金纳米微粒。他们同时发现,金纳米粒子在溶液具有一定的聚集作用,如果在该反应体系中没有加入其它稳定剂,还原剂柠檬酸三钠及其氧化产物起到一定的稳定作用。Yonezawa 等人^[2]以氟化

烷醇类化合物为稳定剂用 NaBH_4 还原 $[\text{AuCl}_4]^-$,在碳氟化合物中制得稳定的金纳米粒子,这些金纳米粒子只能溶解在碳氟溶剂中。他们还合成了具有4条链的充当稳定剂的二硫化物配体,通过这种配体能更好地控制所制备的纳米微粒的粒径,用 NaBH_4 还原金化合物得到纳米金微粒^[3]。

1.2 模板法

模板法是以具有微孔结构的材料作模板,在其微孔中制备金纳米粒子。利用尺寸和结构合适的模板,获得所期望的粒径分布窄、粒径可控、易掺杂和反应易控制的金纳米粒子。

Gomes 等人^[4]报道了用 AuCl 与长链胺形成复合物 $\text{AuCl}(\text{NH}_2\text{R})$, ($\text{R} = \text{C}_8\text{H}_{17}, \text{C}_{12}\text{H}_{25}, \text{C}_{16}\text{H}_{33}$)。他们用经典的方法在固体基底上自组装纤维状物质。在超分子的框架中,复合物发生分解产生单层有序的金纳米粒子。邵桂妮等人^[5]采用 HAuCl_4 的水溶液和柠檬酸三钠水溶液制备金溶胶,然后将多孔氧化铝(AAO)模板浸入金溶胶中,通过控制金溶胶的浓度和模板的浸泡时间,可分别获得管状和线状结构,由细小的金晶粒组成的一维金纳米材料,其直径约为200 nm,长度可达几十微米。

1.3 光化学法

γ 射线虽然具有很高的能量,但它对人体的伤害也较大。在某些体系中可用紫外线代替 γ 射线。该

收稿日期:2006-10-30

作者简介:殷焕顺(1979-),男,辽宁大连人,讲师,硕士。

方法具有简便、快速、反应易控制的特点。

Mallick^[6]利用紫外光照射技术制备金纳米粒子,再以制得的粒径较小的金纳米微粒作为晶种,利用光活化技术制得 20~80 nm 的金纳米颗粒。Sau 等人^[7]先用紫外光照射 HAuCl_4 溶液,通过改变稳定剂、还原剂、金粒子的比例,可制得 5~20 nm 的球状金纳米微粒,再以其为晶种,以抗坏血酸为还原剂,利用紫外光照射,把新制备的金离子还原到晶种的表面,得到 20~110 nm 的纳米金。Pal^[8]以紫外光辐射含有十二烷基磺酸钠(SDS)、巴胺盐酸和氯金酸的混合溶液,制备出了金纳米粒子,通过改变巴胺盐酸的浓度可以制得不同粒径的金纳米微粒。在含有丙烯酰胺单体和 HAuCl_4 的溶液中,加入 AIBN 作为光敏引发剂,在紫外光的照射下引发丙烯酰胺聚合得到聚丙烯酰胺,同时金离子经光照还原成金纳米粒子,得到了分散、均匀的纳米复合材料。

1.4 电化学法

采用电化学法制备纳米微粒具有操作简便、可控程度高、产率高、易分离等优点,可以通过改变表面活性剂(分散剂)的浓度及用量、改变通电方式等方法,制得不同形貌和粒径的金纳米粒子。如用十六烷基三甲基溴化铵作分散剂, AgNO_3 作电解液,将金片作阳极及铂片作阴极置于电解液中,在 45℃ 恒温条件下电解 50 min,获得粒径约 40 nm 的球状金颗粒。沈明理等人^[9]以金片作阳极,铂片作阴极,以十六烷基三甲基溴化铵、四辛基溴化铵、丙酮、环己烷的混合体系为电解液,超声电解 10 min,制得粒径 10~40 nm 的金粒子。在电解过程中施加恒定电流增量,可得到球形、哑铃形及棒状的金纳米粒子,而恒电流电解所制备的主要是球形及哑铃形的金纳米粒子。Holt 等人^[10]将氯金酸溶解到稀王水溶液中,用掺有硼的金刚石电极进行电化学还原,制备出了金纳米粒子。

1.5 微乳液法

该法是将表面活性剂溶解在有机溶剂中,当表面活性剂的浓度超过临界胶束浓度(CMC)后形成亲水极性头向内、疏水有机链向外的液体颗粒结构,其内核可增溶水分子或亲水物质。微乳液一般由 4 种组分组成,即表面活性剂、助表面活性剂(一般为脂肪醇)、有机溶剂(一般为烷烃或环烷烃)和水。它是一种热力学稳定体系,可以合成大小均匀、粒径在 10~20 nm 的液体颗粒。Chiang^[11]报道了在由水、

异新烷、阴离子表面活性剂气溶胶和非离子表面活性剂山梨醇脂肪酸酯形成的微乳液中,用肼还原 HAuCl_4 ,形成稳定的、各向异性的金纳米粒子。Esu-mi^[12]报道了在 2-乙烯基吡啶调聚物存在的条件下,在水中用 NaBH_4 还原 HAuCl_4 制得金纳米粒子。

1.6 微波法

该方法有许多优点:反应速度快,可使某些反应的反应速率较常规方法提高 3 个数量级;加热速度快,因为体系受热方式为体加热,其热效应来自于分子偶极矩的极高频率的振动,因而可明显缩短反应时间;获得的粒子尺寸小、粒径分布窄和纯度高。

蒋治良等人^[13]将 1.0 mL 22.8 mg/L Au^{3+} 溶液置于 80 mL 微波反应罐中,加入一定量 1.0% 柠檬酸钠,补充蒸馏水至 10 mL,扭紧罐盖,混匀,再置于功率 480 W 的微波炉中辐照 4 min,取出冷却,可获得不同粒径的金纳米粒子。杨立平等人^[14]将聚乙烯基吡咯烷酮(PVP, $\text{WM}=40000$, 1.0×10^{-3} mol)和氯金酸(1.0×10^{-5} mol)溶于 20 mL 甲醇、乙醇或丙醇与水的混合溶液中,在剧烈搅拌下逐滴加入一定量 NaOH 溶液(0.2 mol/L),搅拌均匀,体系中 $V_{\text{低级醇}}:V_{\text{水}}=1$,经微波辐射回流一段时间后,即能得到稳定的 PVP 纳米金胶体颗粒,粒径分别为 7.6, 6.1 及 5.2 nm。NaOH 与氯金酸的配比对所生成金纳米颗粒的形状、大小有明显的影响。

制备金纳米粒子的方法除了上面介绍的几种之外,还有真空蒸镀法、激光消融法、喷雾热解法、晶种法、相转移法等。

2 纳米金的应用

2.1 在催化剂中的应用

由载体负载的金纳米粒子作为某些化学反应的催化剂有很好的活性,由此开辟了金作为催化剂的应用新领域。金纳米粒子催化剂与其它金属催化剂相比有如下特性:(1)催化性能因制备方法不同而有很大的差异,催化性能与金粒子尺寸、载体种类、金与载体间的相互作用等有关;(2)金催化剂表观活化能极小,通常在 40 kJ/mol 以下,甚至低至 10 kJ/mol 以下,因而金纳米粒子催化剂的低温活性好,性能优良。

Landon 等人^[15]研究了以 $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为催化剂,由氢气和氧气直接合成双氧水。以甲醇为溶剂、温度 2℃、氢气压力 3.7 MPa,生成 H_2O_2 的选择性

较高为 53%。若用 Pd: Au(1: 1)/Al₂O₃ 为催化剂,反应速率会明显加快。Biella 等人^[16]采用金溶胶浸渍法制备了 Al₂O₃、TiO₂ 及活性炭承载的金催化剂,将之用于氨基醇、醛、D 葡萄糖的选择氧化,并以 O₂ 为氧源,在碱性条件下与 Pd/C 和 Pt/C 催化剂进行了比较。实验结果表明,Au/C 催化剂对于底物的转化率和产物的选择性都非常高,催化效果和催化剂循环实验结果都比 Pd/C 和 Pt/C 催化剂好。

2.2 在传感中的应用

Tam 等人^[17]研究了包埋介质的折射率对金纳米壳球体等离激元共振的影响。等离激元共振响应随着绝缘体基体折射率的增长而位移到较长的波长。对不变核壳比例的纳米壳球体来说,等离共振消光峰的位移随着绝对颗粒尺寸的增长而增长。另外,孙玉刚等人^[18]以银纳米颗粒为模板,制备出金纳米壳,这是一种空的纳米壳。这些金纳米壳与大小相近的金胶体相比,等离共振吸收峰红移较大;与比金纳米壳更小的金胶体相比,金纳米壳表面的等离共振对环境的变化更为敏感。

2.3 在修饰电极中的应用

张英等人^[19]采用恒电位沉积法,在玻碳电极表面将氯金酸直接还原,制备出对对苯二酚有电催化氧化作用的纳米金修饰电极。在优化的实验条件下,对苯二酚在该修饰电极上发生了可逆的氧化还原反应,氧化电位大大降低,峰电流显著增大,氧化峰电流与对苯二酚浓度在 $4.0 \times 10^{-6} \sim 3.2 \times 10^{-3}$ mol/L 范围内呈良好的线性关系, $i = 11.398c + 7.5873$, 相关系数 $r = 0.997$, 检出限 $3\sigma = 1.02 \times 10^{-6}$ mol/L。

张宏等人^[20]在研究多巴胺在纳米金修饰玻碳电极上的电化学行为时发现,纳米金不仅对多巴胺和抗坏血酸的氧化有催化作用,而且对多巴胺还有良好的富集作用。由于纳米金表面带有负电荷,能排斥带负电荷的抗坏血酸,因此,大大提高了测定多巴胺的选择性。若能将纳米金修饰到微电极上,将有可能用于活体检测。

2.4 在生化分析中的应用

对金纳米粒子作为生化分析的特殊标记物的研究始于 20 世纪 60 年代。金纳米粒子可和多种生物分子(抗体、激素及蛋白质)结合,具有制备简单、化学性质稳定、易于标记、且可实现重复标记等优点,在临床医学中,免疫金标记在生化免疫分析中发挥

着突出的作用。

蔡强等人^[21]通过采用纳米金修饰羊抗兔 IgG 反应,形成抗原-抗体-纳米金复合体,有序聚集成量子点列,改变电荷输运途径并提高电导性,克服了免疫亲和反应引起的导电性弱的缺点,实现了简便有效的免疫电检测。张铁汉等人^[22]在 Hanta 病毒的检测中,将固定在硝酸纤维素膜上的病毒核衣壳蛋白,与患者血清中的 anti-Hantavirus IgM 结合,再加入胶体金标记的羊抗人 IgM 抗体,用银增强显色,可用于肾综合症出血热的早期诊断。

3 结 语

纳米金的制备方法可分为物理和化学两大类,每种方法都有其优点和不足。随着科技的进步,未来的纳米金生产技术将向低成本、低消耗、低污染的方向发展。具有独特的技术和成本优势的生物还原法可能成为未来纳米金生产技术的突破口,寻找具有较强还原能力的菌种并优化其还原条件将是这种新技术的主要发展方向。同时也可以将多种化学物理方法相结合,合成出更精细的纳米金粒子和更规整更多样化的多维纳米金,促进纳米金材料的实用化进程。

参考文献:

- [1] HENGLEIN A, GIERSIG M. Formation of colloidal silver nanoparticles capping action of citrate[J]. J Phys Chem, 1999, B: 9533.
- [2] YONEZAWA T, ONOUE S, KIMIZUKA N. Formation of uniform fluorinated gold nanoparticles and their highly ordered hexagonally packed monolayer[J]. Langmir, 2001, 17(8): 2291-2293.
- [3] YONEZAWA T, YASUI K, KIMIZUKA N. Controlled formation of smaller gold nanoparticles by the use of four-chained disulfide stabilizer[J]. Langmuir, 2001, 17(2): 271-273.
- [4] GOMEZ S, PHILIPPOTK, COLLIERE V, et al. Gold nanoparticles from selfassembled gold (I) amine precursors[J]. Chem Com, 2000, 19: 1945-1946.
- [5] 邵桂妮, 张兴堂, 刘兵, 等. 溶胶凝胶-模板法制备一维金纳米材料[J]. 现代化工, 2006, 26(1): 44-46.
- [6] MALLICK K, WANG Z L, PAL T. Seed-mediated successive growth of gold particles accomplished photochemical approach for size-controlled synthesis[J]. Jour-

- nal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry, 2001,140(1): 75-80.
- [7] SAU T K, PAL A, JANA N R, et al. Size controlled synthesis of gold nanoparticles using photochemically prepared seed particles[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2001,3(4):257-261.
- [8] PAL A. Photochemical synthesis of gold nanoparticles via controlled nucleation using a bioactive molecule[J]. Materials Letter, 2004,58: 529-534.
- [9] 沈明理,姚建林,顾仁敖. 金纳米粒子的电化学合成及光谱表征[J]. 光谱学与光谱分析, 2005, 25(12): 1998-2001.
- [10] HOLT K B, SABIN G, COMPTON R G, et al. Reduction of tetrachloroaurate(Ⅲ) at boron-doped diamond electrodes: gold deposition versus gold colloid formation[J]. Electroanalysis, 2002,14(12):797-803.
- [11] CHIANG C L. Controlled growth of gold nanoparticles in Aerosol-OT/sorbitan monooleate/isooctane mixal reverse micelles[J]. Colloid Interface Sci, 2000,230(1): 60-66.
- [12] ESUMI K, KAMEO A, SUZUKI A, et al. Preparation of gold nanoparticles using 2-vinylpyridine telomers possessing multihydrocarbon chains as stabilizer[J]. Colloid Surf A, 2001,176(2-3):233-237.
- [13] 蒋治良,冯忠伟. 液相金纳米粒子的分频和倍频散射光研究[J]. 广西师范大学学报:自然科学版, 2002, 18(4): 60-65.
- [14] 杨立平,涂伟霞. 微波法合成纳米金胶体颗粒的调控研究[J]. 物理化学学报, 2006,22(4): 513-516.
- [15] LANDON P, COLLIER P J, PAPWORTH A J, et al. Direct formation of hydrogen peroxide from H_2/O_2 using a gold catalyst[J]. Chem Commun, 2002,24.(18): 2058-2059.
- [16] BIELLA S, CASTIGLIONI GL, FUMAGALLI C, et al. Application of gold catalysts to selective liquid phase oxidation[J]. Catalysis Today, 2002,72:43-49.
- [17] TAM F, HALAS N J. Plasmon response of nanoshell dopants in organic films: a simulation study[J]. Prog Org Coat, 2003,47:275-278.
- [18] SUN Y G, XIA Y N. Increased sensitivity of surface plasmon resonance of gold nanoshells compared to that of gold solid colloids in response to environmental changes[J]. Anal Chem, 2002,74: 5297-5305.
- [19] 张英,袁若,柴雅琴,等. 纳米金修饰玻碳电极测定对苯二酚[J]. 西南师范大学学报:自然科学版, 2006, 31(1):86-90.
- [20] 张宏,桂学琴,金葆康. 纳米金修饰玻碳电极在抗坏血酸共存下选择性测定多巴胺[J]. 分析科学学报, 2002, 18(3):194-198.
- [21] 蔡强,吴维明,陈裕泉. 纳米金的电检测方法与应用[J]. 传感技术学报, 2003,6(2): 124-127.
- [22] 张铁汉,刘琳,贺志安,等. 银强化滴金免疫法检测肾综合征出血热 IgM 的研究[J]. 中华实验和临床病毒学杂志, 2000,14(3):163-164.

Progress in preparation and application of nano-gold particles

YIN Huan-shun, AI Shi-yun, WANG Jian-Min

(College of Chemistry and Material Science, Shandong Agriculture University, Taian 271018, China)

Abstract: Preparation of nano-gold particle has been the most active field in the metal nanometer materials due to its unique application in recent years. In this paper, recent research progresses in the preparation methods of nano-gold particle such as chemical reduction, template, photochemical method, electrochemical method, microemulsion method, microwave method, and so on are presented. The applications of nano-gold particle are also reviewed and prospected in catalyst, electrode modification, sensor, biochemical analysis.

Key words: nanomaterial; gold; preparation; application