

金纳米花的种子法制备及其应用

刘宝勇¹ 付含琦² 彭 蓉² 魏绪玲²

(1.兰州交通大学化学与生物工程学院,兰州 730070;2.中国石油兰州化工研究中心,兰州 730060)

摘 要 由于具有独特的各向异性超支化结构,金纳米花受到广泛关注。首先详细介绍了金纳米花的种子法制备方法,然后简要总结了金纳米花在表面增强拉曼散射(SERS)、生物医学和催化方面的应用。最后,展望了金纳米花的未来发展。

关键词 金纳米花,种子法,表面增强拉曼散射,生物医学,催化

Preparation of gold nanoflower by seed-mediated process and their application

Liu Baoyong¹ Fu Hanqi² Peng Rong² Wei Xuling²

(1.School of Chemical and Biological Engineering,Lanzhou Jiaotong University,Lanzhou 730070;
2.Lanzhou Petrochemical Research Center,Petro China,Lanzhou 730060)

Abstract For their unique highly branched anisotropic structure,gold nanoflowers (AuNFs) have attracted a great deal of interest.First,the preparation of AuNFs through seed-mediated process was introduced in detail.Furthermore,application of AuNFs,including surface-enhanced Raman scattering (SERS),biomedicine and catalysis,were summarized in brief.At last,the future development was prospected.

Key words gold nanoflower,seed-mediated process,surface-enhanced raman scattering,biomedicine,catalysis

由于具有独特的光学、电学和催化性能,金纳米颗粒受到研究者的广泛关注,并在纳米电子学、光学、催化和生物医药等领域具有广泛的潜在应用价值^[1-2]。金纳米颗粒性质与其形状和大小等因素息息相关^[3]。因此,可控制备不同尺寸和形貌的金纳米颗粒是纳米材料领域的一个重要研究方向。其中,具有独特花形结构的金纳米花的制备及应用尤为引人注目。除了具有大比表面积外,金纳米花颗粒因具有高粗糙度的表面和表面尖锐凸起所产生的特殊电磁场效应,还具有优异的表面增强拉曼散射(SERS)效应、荧光增强效应和催化能力等优点^[4]。

1 金纳米花的制备

目前,制备金纳米花的方法主要有种子法、电化学沉积法、磁控或真空蒸镀法等。其中,种子法是最常采用的方法之一,该法一般采用氯金酸(HAuCl_4)作为金的前驱物,通过弱还原剂(例如抗坏血酸、多巴胺)在水溶液中还原前驱体得到 Au^0 单体并成核,再对晶核生长进行调控,使还原反应过程中出现

二次成核,进一步促使纳米颗粒各向异性生长,从而制备形貌可控的金纳米花。种子法具有方法简单、操作方便、成本低且制备重复性很高的优点。值得注意的是,该方法常需采用在反应体系中添加助剂[例如表面活性剂二甲基亚砜(DMSO)]起形状引导剂和稳定剂的作用以形成花形结构并使其稳定存在。

表面活性剂结构中至少包含一个亲水基和一个疏水基,在水中会形成各种聚集体,其中囊泡结构的聚集形式有利于金纳米花结构的形成。Zhong 等^[5]首先利用 gemini 两亲分子(G2-G10)在水溶液中形成囊泡,然后在 AgNO_3 存在下,利用抗坏血酸还原 HAuCl_4 ,在囊泡定向作用下形成金纳米花。其中两亲分子的连接链长度显著控制形貌和金纳米花的光学性能。晶种生长机理和 gemini 两亲分子连接链的构象改变共同决定着金纳米花的形成。另外,微波辅助能够有效促进金纳米颗粒形成,具有体积小、能量效率高、动力学速度快、体系均一、节省时间和操作方便的优点。Bhosale 等^[6]在 AuCl_3 水溶液

基金项目:兰州交通大学青年科学基金(2013011);甘肃省自然科学基金(1310RJZA066)

作者简介:刘宝勇(1981-),男,博士研究生,讲师,主要从事材料化学工程研究。

中采用微波辅助手段制备了金纳米花,其中结构引导剂 DMSO 既起到还原剂作用又起到包覆剂作用。

多巴胺分子结构中具有两个邻位的酚羟基,因而具有一定的还原性。杜雨晴等^[7]采用多巴胺为还原剂和包覆剂,氯金酸为前驱体,在 70℃ 水浴中反应 10min 制得具有高度复杂三维结构的金纳米花。其中,不仅多巴胺水溶液的新鲜程度和浓度,引入常用表面活性剂也会影响金纳米花的形貌。而 4-(2-羟乙基)-1-哌嗪乙烷磺酸(HEPES)能够用来调节金纳米花的尺寸。

除了常用表面活性剂,新型杂化表面活性剂亦可用于金纳米花的制备。Liu 等^[8]在碳氢/碳氟表面活性剂水溶液中,在 AgNO_3 存在下,利用抗坏血酸还原 HAuCl_4 ,成功制备了金纳米花。研究发现,金纳米花的形成符合两步机理。在先期形成晶种的基础上,晶体各向异性生长得到颗粒较小的金纳米花。小的金纳米花继续聚集形成疏松的较大金纳米花,其经进一步熟化形成致密的金纳米花。 AgNO_3 起到结构引导剂的作用。类似地,任月萍等^[9]在碱性水溶液中利用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)直接还原 HAuCl_4 制备出尺寸为 60~80nm 的三维金纳米花。其中 PVP 即是还原剂又是保护剂。金纳米花表面布满 10~15nm 左右的纳米触角,产物为面心立方晶体的多晶结构。

晶体各向异性生长可以是在预先制备的晶种之上,也可以在人为加入晶种之上。杨艳敏等^[10]采用直径 20nm 的金纳米球作为种子,以抗坏血酸还原 HAuCl_4 ,通过步步种子法制备了金纳米花。通过金纳米球种子的晶核生长过程促使种子长大,继而通过二次成核过程使金纳米颗粒表面生长出突起,最终形成粒径均一可控的金纳米花结构。改变抗坏血酸和种子溶液的加入量可以调控金纳米花的粒径及形貌。

除了金种子之外,也可以利用其他种类金属的晶种。Song 等^[11]在 Pd 和 Pt 种子基础上生长出高支化金纳米花。80℃ 不搅拌条件有利于金纳米花中尖锐凸起的形状稳定存在。晶种直径需要大于 30nm 才能生长出具有 SERS 活性和热稳定性的金纳米花。其中, AgNO_3 在引导生成尖锐凸起和性质稳定性方面起到重要作用。

pH 也是影响金纳米花形成的重要因素。Lv 等^[12]室温下向碱性原儿茶醛溶液中依次加入 HAuCl_4 和 H_2O_2 。原儿茶醛部分还原 Au(III) 产生初级金纳米晶,接着金纳米晶聚集成为疏松花形纳

米颗粒晶种。晶种催化 H_2O_2 还原剩余 Au(III) ,加速形成紧凑的三维金纳米花。其中,原儿茶醛起到结构引导剂的作用。生长溶液的 pH 可以通过影响原儿茶醛在金表面的结合力和 Au(III) 配合物种类来调节金纳米花的尺寸和形貌。当生长液 pH 大于 7.26(原儿茶醛的 PKa)时,可以得到不同尺寸的金纳米花,例如,当 pH 为 7.6 和 8 时,金纳米花尺寸分别为 198 和 157nm。pH=9.4~12.0 时可以实现金纳米花尺寸的控制,直径大约为 60nm。

2 金纳米花的应用

2.1 SERS

SERS 用于化学和生物系统中痕量或单分子水平分析的一种高敏感性检测工具。不需要添加种子和表面活性剂,Jiang 等^[13]采用氨基还原法制备了高支化金纳米花,SERS 强度比球形金纳米颗粒高 10 倍。Nhung 等^[14]以壳聚糖作为结构引导剂和稳定剂制备了金纳米花,能够固定 2-氯苯硫酚,并对其具有显著的 SERS 活性。Xu 等^[15]在水溶液中利用吡咯还原氯金酸制备了金纳米花,然后利用壳聚糖包覆,对活细胞具有 SERS 效应。

Li 等^[16]系统研究了单个金纳米花颗粒的 SERS 性能。结果表明,单个金纳米花颗粒的增强不依赖于激发激光的极化,SERS 增强因子高达 1×10^8 。包覆拉曼信号分子和叶酸后,金纳米花在 SERS 成像中表现出活细胞的增强拉曼信号,具有出色的针对性和高的信噪比。

Zhang 等^[17]制备了高表面粗糙度和表面具有大量尖锐凸起的分层金纳米花,在 550~880nm 之间存在紫外-可见-近红外光谱(UV-Vis-NIR)吸收,并对孔雀石绿和结晶紫探针分子在 $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ 浓度具有高 SERS 活性,这在食品污染中痕量违禁物质的快速和超敏感检测方面具有应用前景。

2.2 生物医学

光热治疗是通过加温方法改变肿瘤细胞周围环境从而实现肿瘤细胞变性和坏死的一种治疗方法。Han 等^[18]利用新型中空金纳米花进行癌细胞的光热治疗。金纳米花在可见光下存在高生物安全性,而在 NIR 照射下对子宫癌细胞具有非常强的光热细胞毒性。可以通过控制其尺寸将这类金纳米花的局部表面等离子体共振光谱调整至 NIR 区域。NIR 未照射时,较大金纳米花颗粒无法进入细胞内部,而在 NIR 照射下引起高温,从而使其容易进入,进而实现光热治疗。

Huang 等^[19]在手性 5'-单磷酸鸟苷存在的环境下,利用 L-抗坏血酸还原剂制备了带有大量花瓣形末端的手性金纳米花。该金纳米花具有优异的生物相容性,并应用于 SERS(2-巯基吡啶作为探针分子)增强、细胞暗场成像和光热治疗(MGC803 细胞),效果良好。

Cui 等^[20]在制备金纳米花的基础上在其表面通过溶胶-凝胶相变沉积形成明胶层,得到了核壳结构 AuNF@凝胶纳米颗粒。在静电吸引作用下,阳离子水溶性聚苄衍生物(PFVCN)自聚体吸附于 AuNF@凝胶表面形成 AuNF@凝胶/PFVCN 纳米颗粒。该颗粒具有出色的细胞相容性,与人宫颈癌细胞共培养时能够进行细胞成像。

2.3 催化

4-硝基苯酚是农药、医药和染料工业的重要中间体,也是相应工业废水中的标志性污染物。Wang 等^[21]利用三聚氰胺辅助一锅法制备了金纳米花并应用于催化 NaBH₄ 还原降解 4-硝基苯酚,将分子中—NO₂ 基团转化为—NH₂ 基团。表观速率常数 K_a 为 $3.9 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$,高于其他形状的金纳米结构。金纳米花的高比表面积和颗粒中暴露的(111)面提供了大量活性点是其高催化活性的源头。Bhosale 等^[22]利用微波辅助在水溶液中制备了金纳米花,其中 DMSO 作为还原剂和结构引导剂,成功催化 NaBH₄ 降解 4-硝基苯酚为 4-氨基苯酚。

Jena 等^[23]以 4-(2-羟乙基)-1-哌嗪乙烷磺酸(HEPES)为还原剂和稳定剂还原氯金酸制备了金纳米花。金纳米花在溶胶-凝胶法制得的硅酸盐网状结构上自组装,并预组装在多晶金电极上以进行电催化。金纳米花在甲醇氧化和氧还原方面具有出色的电催化性能。

3 结论

金纳米花具有比表面积大和表面粗糙度高等特点,该独特的结构形状特点决定着其具有独特的表面特性。通过种子法能够制备金纳米花,并调节尺寸和形貌。金纳米具有突出的 SERS 活性,可以应用于生物医学方面。另外,金纳米花还可以作为催化剂使用。今后工作中,应该着重研究金纳米花尺寸和形貌的精确调控共性规律,并进一步加强其应用研究,为其实际应用奠定坚实基础。

参考文献

[1] Daniel M C, Astruc D. Gold nanoparticles: assembly, supramo-

lecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology[J]. Chemical Reviews, 2004, 104(1): 293-346.

- [2] Alex S, Tiwari A. Functionalized gold nanoparticles: synthesis, properties and applications—a review[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2015, 15(3): 1869-1894.
- [3] Nehl C L, Hafner J H. Shape-dependent plasmon resonances of gold nanoparticles[J]. Journal of Materials Chemistry, 2008, 18(21): 2415-2419.
- [4] Rodriguez-Lorenzo L, Alvarez-Puebla R A, Pastoriza-Santos I, et al. Zeptomol detection through controlled ultrasensitive surface-enhanced Raman scattering[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(13): 4616-4618.
- [5] Zhong L, Zhai X, Zhu X, et al. Vesicle-directed generation of gold nanoflowers by gemini amphiphiles and the spacer-controlled morphology and optical property[J]. Langmuir, 2010, 26(8): 5876-5881.
- [6] Bhosale M A, Chenna D R, Ahire J P, et al. Morphological study of microwave-assisted facile synthesis of gold nanoflowers/nanoparticles in aqueous medium and their catalytic application for reduction of *p*-nitrophenol to *p*-aminophenol[J]. RSC Advances, 2015, 5(65): 52817-52823.
- [7] 杜雨晴, 许佳丽, 王健, 等. 三维结构金纳米花的快速可控合成及其分析应用研究[J]. 分析测试学报, 2012, 31(9): 1058-1063.
- [8] Liu B, Yang M, Li H. Synthesis of gold nanoflowers assisted by a CH—CF hybrid surfactant and their applications in SERS and catalytic reduction of 4-nitroaniline[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2017, 520: 213-221.
- [9] 任月萍, 徐程程, 方云. 聚乙烯吡咯烷酮碱性水溶液中金纳米花的简易合成[J]. 物理化学学报, 2011, 27(5): 1244-1248.
- [10] 杨艳敏, 董前民, 梁培, 等. 步步种子法制备形态及尺寸可控的花状金纳米粒子[J]. 分析测试学报, 2014, 33(2): 222-226.
- [11] Song H M, Deng L, Khashab N M. Intracellular surface-enhanced Raman scattering (SERS) with thermally stable gold nanoflowers grown from Pt and Pd seeds[J]. Nanoscale, 2013, 5(10): 4321-4329.
- [12] Lv C, Zhang X Y, Mu C L, et al. Rapid fabrication of gold nanoflowers tuned by pH: insights into the growth mechanism[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2015, 15(4): 2761-2769.
- [13] Jiang Y, Wu X, Li Q, et al. Facile synthesis of gold nanoflowers with high surface-enhanced Raman scattering activity[J]. Nanotechnology, 2011, 22(38): 385601.
- [14] Nhung T T, Bu Y, Lee S W. Facile synthesis of chitosan-mediated gold nanoflowers as surface-enhanced Raman scattering (SERS) substrates[J]. Journal of Crystal Growth, 2013, 373: 132-137.
- [15] Xu D, Gu J, Wang W, et al. Development of chitosan-coated gold nanoflowers as SERS-active probes[J]. Nanotechnology, 2010, 21(37): 375101.

- [16] Li Q, Jiang Y, Han R, et al. High surface-enhanced Raman scattering performance of individual gold nanoflowers and their application in live cell imaging[J]. *Small*, 2013, 9(6): 927-932.
- [17] Zhang L, Wang Y, Zhang Y, et al. Hierarchical gold nanoflower syntheses and surface-enhanced Raman scattering properties research[J]. *Science of Advanced Materials*, 2013, 5(12): 1797-1800.
- [18] Han J, Li J, Jia W, et al. Photothermal therapy of cancer cells using novel hollow gold nanoflowers[J]. *International Journal of Nanomedicine*, 2014, 9: 517-526.
- [19] Huang P, Pandoli O, Wang X S, et al. Chiral guanosine 5'-monophosphate-capped gold nanoflowers: controllable synthesis, characterization, surface-enhanced Raman scattering activity, cellular imaging and photothermal therapy[J]. *Nano Research*, 2012, 5(9): 630-639.
- [20] Cui Q, He F, Wang X, et al. Gold nanoflower@gelatin core-shell nanoparticles loaded with conjugated polymer applied for cellular imaging[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2012, 5(1): 213-219.
- [21] Wang A J, Li Y F, Wen M, et al. Melamine assisted one-pot synthesis of Au nanoflowers and their catalytic activity towards *p*-nitrophenol[J]. *New Journal of Chemistry*, 2012, 36(11): 2286-2291.
- [22] Bhosale M A, Chenna D R, Ahire J P, et al. Morphological study of microwave-assisted facile synthesis of gold nanoflowers/nanoparticles in aqueous medium and their catalytic application for reduction of *p*-nitrophenol to *p*-aminophenol[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(65): 52817-52823.
- [23] Jena B K, Raj C R. Synthesis of flower-like gold nanoparticles and their electrocatalytic activity towards the oxidation of methanol and the reduction of oxygen[J]. *Langmuir*, 2007, 23(7): 4064-4070.

收稿日期: 2017-05-22

(上接第 250 页)

- [23] Lv H, Geletii Y V, Zhao C, et al. Polyoxometalate water oxidation catalysts and the production of green fuel[J]. *Chemical Society Review*, 2012, 41(22): 7572-7589.
- [24] Symes M D, Cronin L. Decoupling hydrogen and oxygen evolution during electrolytic water splitting using an electron-coupled-proton buffer[J]. *Nature Chemistry*, 2013, 5(5): 403-409.
- [25] Rausch B, Symes M D, Chisholm G, et al. A Bio-inspired, small molecule electron-coupled-proton buffer for decoupling the half-reactions of electrolytic water splitting[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(37): 13656-13659.
- [26] 韩宇哲. 基于 Keggin 结构多金属氧酸盐的吡啶类、三氮唑配合物的合成、表征及催化性能研究[D]. 湘潭: 湖南科技大学, 2015.
- [27] Liu Wei, Cui Yong, Du Xu, et al. High efficiency hydrogen evolution from native biomass electrolysis[J]. *Energy & Environment Science*, 2016, 9(2): 467-472.
- [28] Wu Weibing, Liu Wei, Mu Wei, et al. Polyoxometalate liquid-catalyzed polyol fuel cell and the related photoelectrochemical reaction mechanism study[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 318: 86-92.
- [29] Liu Wei, Mu Wei, Liu Mengjie, et al. Solar-induced direct biomass-to-electricity hybrid fuel cell using polyoxometalates as photocatalyst and charge carrier[J]. *Nature Communications*, 2014, 5(3208): 1-8.
- [30] Liu Wei, Mu Wei, Deng Yulin, et al. High-performance liquid-catalyst fuel cell for direct biomass-into-electricity conversion[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2014, 53(49): 13558-13562.

收稿日期: 2017-05-22

(上接第 254 页)

- [18] Gartmann N, Schütze C, Ritter H, et al. The effect of water on the functionalization of mesoporous silica with 3-aminopropyltriethoxysilane[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2009, 1(1): 379-382.
- [19] Kishor R, Ghoshal A K. $N^{1-(3\text{-trimethoxysilylpropyl})}$ diethylenetriamine grafted KIT-6 for CO_2/N_2 selective separation[J]. *RSC Advances*, 2015, 6(2): 898-909.
- [20] Zelenák V, Badaničová M, Halamová D, et al. Amine-modified ordered mesoporous silica: effect of pore size on carbon dioxide capture[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 144(2): 336-342.
- [21] Santos S C G, Pedrosa A M G, Souza M J B, et al. Carbon dioxide adsorption on micro-mesoporous composite materials of ZSM-12/MCM-48 type: the role of the contents of zeolite and functionalized amine[J]. *Materials Research Bulletin*, 2015, 70: 663-672.
- [22] Zhou J H, Zhao H L, Li J X, et al. CO_2 capture on micro/mesoporous composites of (zeolite A)/(MCM-41) with Ca^{2+} located: computer simulation and experimental studies[J]. *Solid State Sciences*, 2013, 24(10): 107-114.
- [23] 孔童童, 王霞, 郭庆杰. 新型多级微/介孔固态胺吸附剂的制备及其 CO_2 吸附性能研究[J]. *燃料化学学报*, 2015, 43(12): 1389-1497.
- [24] Liu X W, Gao F, Xu J, et al. Zeolite@mesoporous silica-supported-amine hybrids for the capture of CO_2 in the presence of water[J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2015, 222: 113-119.

收稿日期: 2017-07-10

修稿日期: 2018-06-09