

# 纳米金的制备及形态控制研究

杨 荣, 潘 月, 王 骥, 王 晨

(浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

**摘 要:** 利用银镜反应原理,使用葡萄糖作为还原剂还原氯金酸,在表面活性剂存在条件下制备单分散 Au 纳米粒子。使用紫外-可见光谱研究在反应体系中添加表面活性剂对于所制备产物的形貌尺寸,稳定性产生的影响。结果表明:阴离子及非离子表面活性剂的添加有利于减缓银镜反应速度,阴离子型表面活性剂体系可获得尺寸为 15 nm Au 纳米粒子,并呈现一定的分散性;在非离子型表面活性剂体系中可获得 5~10 nm 球形 Au 纳米粒子,分散性较好。

**关键词:** 银镜反应; Au 纳米粒子; 葡萄糖; 表面活性剂

**中图分类号:** TB383; O614. 123

**文献标志码:** A

## 0 引 言

金属纳米粒子具有量子尺寸效应、表面界面效应、体积效应和宏观量子隧道效应,因此使得其具有独特的热性能、电性能、磁性能和光性能等,这些独特的性能使其在催化剂<sup>[1-2]</sup>、生物医药<sup>[3-4]</sup>、新材料等领域有着广泛的应用前景。金属纳米粒子所具有的这些性能都是因为它的小尺寸效应为基础的。通常,这样的纳米粒子体系具有很高的比表面能,具有很强的团聚趋势。一旦团聚发生,金属纳米粒子体系就失去了许多其独特的性能,最终失去实际应用价值。因此,如何防止金属纳米粒子体系的团聚一直是一个研究的热点。

纳米金是研究较早的一种纳米材料,在生物学研究中一般将其称为胶体金。近 10 多年来纳米金探针在生物分析领域的研究得到迅速发展,并越来越受到相关研究领域的重视,成为生物分析化学的有力工具。纳米金的小尺寸效应使其具有独特的光吸收特征。在可见光谱 520 nm 处,纳米金会产生一最大吸收峰,而这个最大吸收峰会随着金纳米粒子尺寸的增大逐渐产生红移。表观视觉上,2~

5 nm 的小尺寸纳米金呈现出黄色,而 10~20 nm 粒径的纳米金为酒红色,较大粒径如 30~80 nm 尺寸的纳米金为显紫红色<sup>[5]</sup>。通过简单方法制备出单分散性好、粒径可控的纳米金颗粒一直是研究者追求的目标。

目前纳米金的主要合成方法是通过  $\text{NaBH}_4$ <sup>[6]</sup>、柠檬酸钠<sup>[7]</sup>在加热条件下还原氯金酸得到不同尺度的金纳米粒子,这些反应普遍都要求在加热的条件下进行,并且所使用的还原剂对于人身和环境都有一定程度的危害。

本研究应用银镜反应原理,在室温条件下使用葡萄糖还原氯金酸,在表面活性剂保护下获得不同粒径的金纳米粒子;分别研究还原剂用量,保护剂种类及保护剂用量对金纳米粒子尺寸及稳定性的影响;通过透射电镜(TEM)和紫外可见分光光度计(UV-vis)对其进行表征。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂

氯金酸( $\text{HAuCl}_4$ ,  $\text{Au} \geq 47.8\%$ , 上海试剂一厂);葡萄糖,NaOH(国药集团化学试剂有限公司);

收稿日期: 2013-10-14

基金项目: 国家自然科学基金(51372227, 21103152, 31070888, 50802088);浙江省杰出青年科学基金(R2101054);浙江省自然科学基金项目(Y4080392);浙江省科技厅公益性项目(2012C23050);浙江省创新团队项目(2011R50003);浙江理工大学 521 拔尖人才项目

作者简介: 杨 荣(1986-),女,陕西西安人,硕士研究生,主要从事纳米催化剂材料的研究。

通信作者: 王 骥, E-mail: taotao571@hotmail.com

十二烷基苯(DDB, 浓度 45%, 阴离子型表面活性剂); HKD-321(浓度 50%, 阳离子型表面活性剂); 400 油酸酯(浓度 99%, 非离子型表面活性剂)。

实验所用玻璃器皿要求预先使用王水(浓盐酸与浓硝酸体积比=3:1)清洗, 之后用蒸馏水彻底清洗烘干。

### 1.2 金纳米粒子制备

配置 0.5 mol/L 40 mL 葡萄糖溶液, 向其中加入适量的 NaOH 用以调节酸度。之后向混合溶液中分别加入不同类型表面活性剂(其体积分数为体系总体积的 0.5%~1.5%), 待搅拌均匀后, 再缓慢滴加适量  $\text{HAuCl}_4$  溶液(1 g/10 mL), 其间一直保持恒速搅拌, 待溶液颜色恒定不变后将溶液密封至 4℃ 保存备用。

### 1.3 金纳米粒子表征

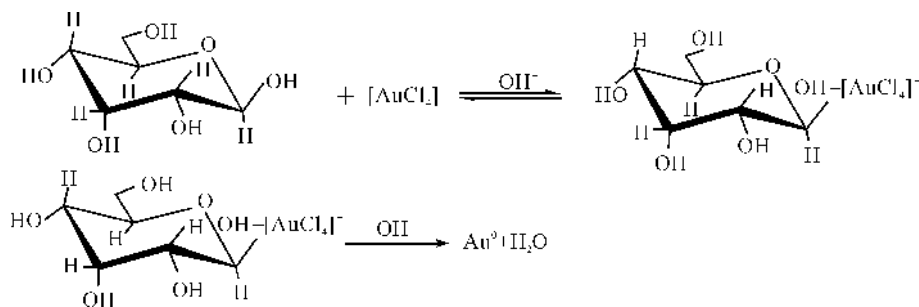
通过透射电子扫描电镜(TEM, JSM-5610LV,

日本 JEOL)表征所制备的粒子形貌; 紫外可见分光光度计(UV-vis, Lambda 900)记录不同条件下合成粒子尺寸大小及分布变化。

## 2 结果与讨论

### 2.1 实验原理部分

银镜反应定义为使用银化合物的溶液被还原为金属银的化学反应, 由于生成的金属银附着在容器内壁上, 光亮如镜, 故称为银镜反应。理论上所有含有醛基的物质都可作为还原剂发生银镜反应。近年来用醛基化合物制备更多的金属, 并在高聚物及表面活性剂存在情况下, 人们挑战制备纳米级金属。本实验使用葡萄糖在碱性环境还原氯金酸, 其反应原理类似银镜反应条件制备金纳米粒子, 原理如下:



在不添加表面活性剂的情况下, 加入一定量的  $\text{HAuCl}_4$ , 溶液颜色瞬间变成黑色, 待反应稳定后, 得到澄清的溶液, 底部沉有黑色粒子(图 1b 所示)。由电镜照片如图 1 可知, 由银镜反应所获得的 Au 纳米粒子尺寸大约为 100 nm 以下无规则纳米团聚体

(图 1a), 形貌较不规整, 随时间推移, 由于粒子小尺寸所造成的大比表面能, 这些粒子彼此迅速团聚(图 1b), 最终在短时间内形成黑色沉淀团块。综上所述, 如果不经任何处理, 获得的纳米粒子会迅速发生大量团聚。

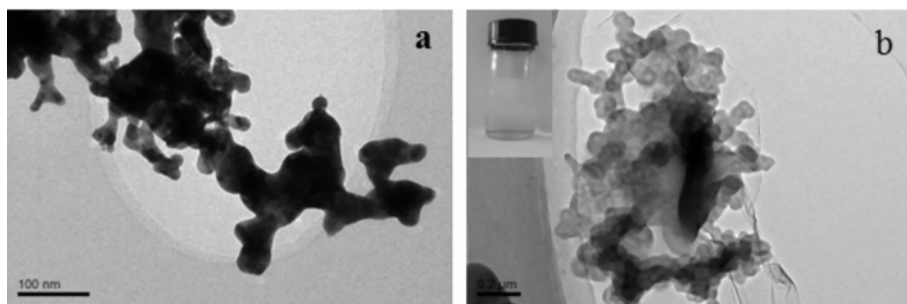


图 1 未添加表面活性剂 Au 纳米粒子的形貌

### 2.2 不同表面活性剂对 Au 纳米粒子形貌的影响

本文选用三种不同性质的表面活性剂: 阴离子表面活性剂 DDB, 阳离子表面活性剂 HKD-321 和非离子表面活性剂 400 油酸酯, 尝试用其对银镜反应所获得的 Au 纳米粒子的形貌进行调控。

由实验观察发现, 在反应体系中使用阴离子表面活性剂 DDB 作为保护剂, 银镜反应速度稍微减

缓, 最终反应体系表观溶液颜色为蓝黑色(图 2a 所示)。图 2 显示最终所获得的 Au 纳米粒子形貌, 与未加保护剂相比尺寸有所变减小, 约为 15 nm 粒子簇, 可以看出粒子分散性得到了一定改善。说明阴离子型表面活性剂对于快速银镜反应起到了一定的抑制作用, 并对于后期生成的纳米粒子有一定的分散作用。

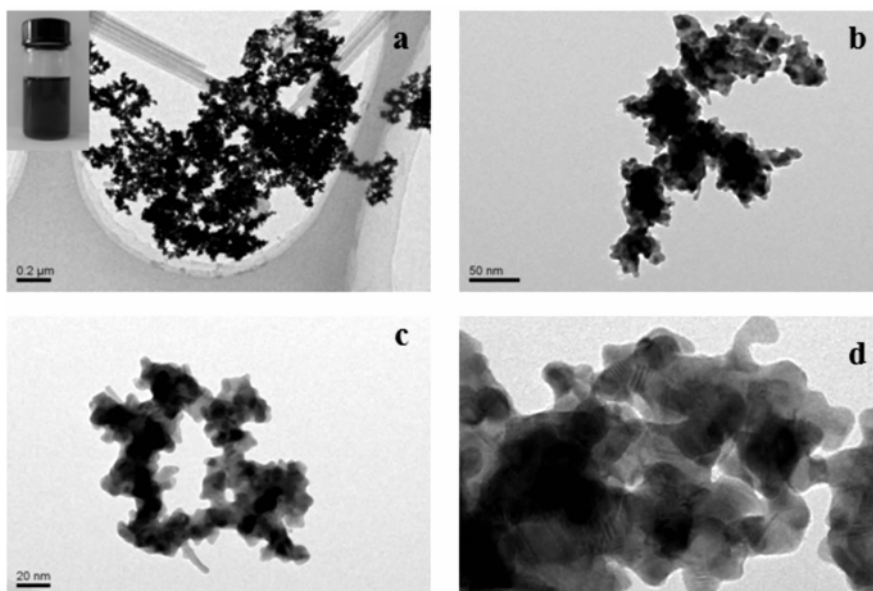


图 2 不同放大倍数下阴离子型表面活性剂 DDB 作用下 Au 纳米粒子的形貌

进一步使用非离子型表面活性剂 400 油酸酯,研究其添加对于金纳米粒子的形貌影响。实验观察发现,添加非离子表面活性剂 400 油酸酯的反应体系,银镜反应速度明显减缓,最终反应体系表观溶液颜色为

紫色(图 3a 所示)。由图 3 可知,在非离子型保护剂作用下,获得的 Au 纳米粒子为球形,尺寸约为 5~10 nm,Au 纳米粒子的分散性较好,由图 3d 可以看出有规整的晶格条纹,说明合成的 Au 呈较好的结晶形态。

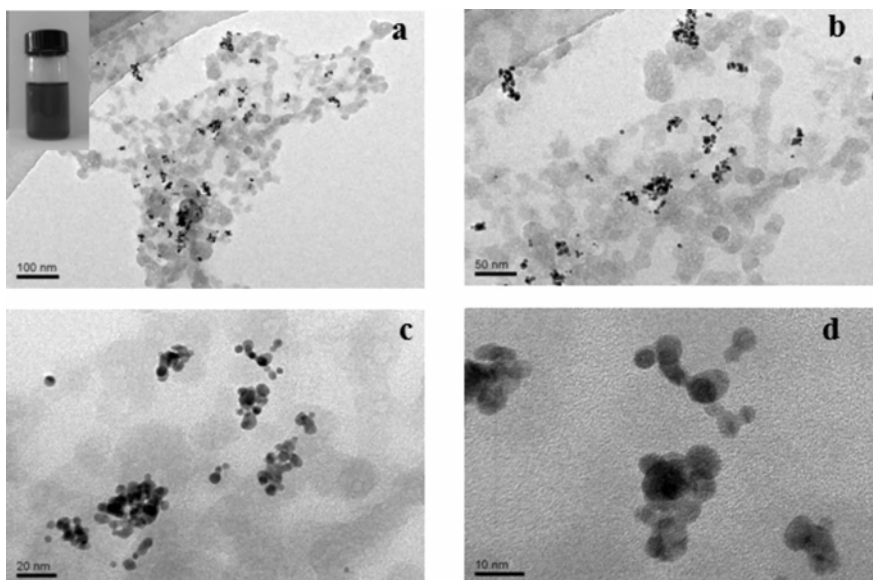


图 3 不同放大倍数下非离子型表面活性剂 400 油酸酯作用下 Au 纳米粒子的形貌

然而在相同条件下添加阳离子表面活性剂 HKD-321 体系,未得到任何实验产物。初步分析为这种聚合物阻碍了常温下葡萄糖的还原行为,其机理有待深入研究目前仍在继续进行。

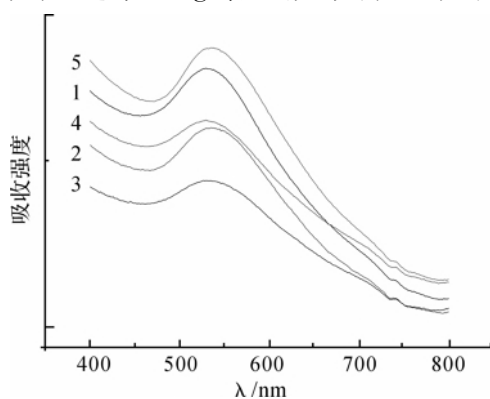
### 2.3 表面活性剂用量及反应时间对粒径大小影响

由于金纳米粒子的小尺寸效应,使得其在紫外可见光谱的可见区 520 nm 处有一特征吸收,而这个最大吸收峰会随着金纳米粒子尺寸的增大逐渐产生红移<sup>[8]</sup>。因此这个特征吸收可以被用来快速定性

估算溶液中粒子尺寸变化。在以上的讨论中,已得到非离子表面活性 400 油酸酯体系,银镜反应所获得的 Au 纳米粒子具有很好的单分散性。以下,针对该体系,进一步使用紫外可见光谱对其最大吸收特征峰进行检测,利用其改变来考察反应参数变化对反应物粒径大小所产生的影响。

图 4 为非离子表面活性剂体系中不同反应时间所获得的 Au 纳米粒子的紫外-可见吸收光谱。由图 4 可见,本实验方法所制备金纳米粒子的表面等离子

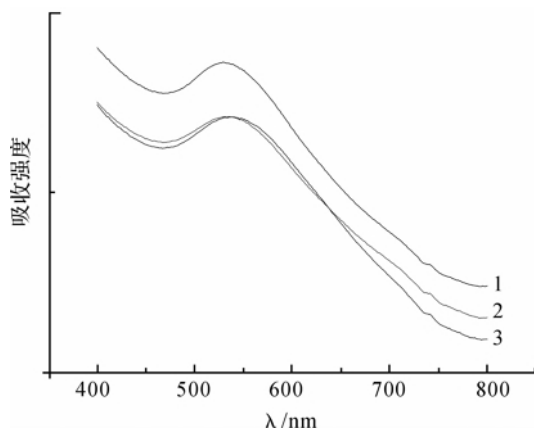
体共振吸收峰在 530 nm 附近,随着反应时间的延长等离子体共振吸收峰先发生红移,在反应时间到 20 min 后发生蓝移。根据 Mie 理论等离子体吸收峰所处的位置随着纳米粒子粒径增大而逐渐红移<sup>[9]</sup>。出现此现象是由于在反应初始阶段形成大量 Au 晶核,晶核长大,所以尺寸增大,等离子共振吸收峰发生红移,随时间延长,生成大量 Au 晶核并长大,相互间的碰撞几率增加,容易团聚在一起,保持较低的能量,这样导致粒子不再是单纯的长大,而是聚集 Au 纳米粒子的堆垛。这与 Wang 等人研究结果是一致的<sup>[10]</sup>。



1. 10 min; 2. 20 min; 3. 30 min; 4. 60 min; 5. 120 min

图4 在非离子型表面活性剂 400 油酸酯体系中不同反应时间所获得的 Au 纳米粒子的紫外-可见吸收光谱

同时,为确定实验最优条件,进一步讨论表面活性剂用量对 Au 纳米粒子尺寸和分布的影响。不同用量的 400 油酸酯对应的吸收光谱,如图 5 所示。图 5 可以看到,随表面活性剂用量的增加,吸收峰发生红移,说明过量的 400 油酸酯会导致 Au 纳米粒子晶核长大;峰宽变大。这说明合成单分散,小尺寸的 Au 纳米粒子,表面活性剂的用量需要控制在一定范围内,在本文条件下相对于总体系体积的 0.5% 为最佳添加剂用量。



1. 0.2 mL; 2. 0.4 mL; 3. 0.6 mL

图5 不同含量非离子型表面活性剂 400 油酸酯体系所获得的 Au 纳米粒子的紫外-可见吸收光谱

### 3 结论

利用银镜反应原理,使用葡萄糖作为还原剂还原氯金酸,在表面活性剂存在条件下制备单分散 Au 纳米粒子。结果表明:阴离子及非离子表面活性剂的添加有利于减缓银镜反应速度,阴离子型表面活性剂体系可获得尺寸为 15 nm Au 纳米粒子簇,并有一定的分散性;在非离子型表面活性剂体系中可获得 5~10 nm 球形 Au 纳米粒子,分散性较好。适宜的非离子表面活性剂添加量应控制在总体系体积的 0.5% 以下。

### 参考文献:

- [1] Lee Y, Garcia M A, Huls N A F, et al. Synthetic tuning of the catalytic properties of Au-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 1271-1274.
- [2] Meng X W, Li B, Ren X L, et al. One-pot gradient solvothermal synthesis of Au-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hybrid nanoparticles for magnetically recyclable catalytic applications [J]. *J Mater Chem A*, 2013(1): 10513-10517.
- [3] Md Abdulla-Al-Mamun, Yoshihumi Kusumoto, Tohfatul Zanna, et al. Au-ultrathin functionalized core-shell (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Au) monodispersed nanocubes for a combination of magnetic/plasmonic photothermal cancer cell killing [J]. *RSC Adv*, 2013(3): 7816-7827.
- [4] Medley C D, Smith J E, Tang Z W, et al. Gold nanoparticle-based colorimetric assay for the direct detection of cancerous cells [J]. *Anal Chem*, 2008, 80: 1067-1072.
- [5] 任凌云, 刘英军, 余希林, 等. 金溶胶的合成及应用进展 [J]. *现代化工*, 2010, 30(2): 70-74.
- [6] 丰荣娟, 李敏, 刘家祥. 化学还原法制备小粒径金纳米粒子 [J]. *材料工程*. 2013(5): 28-32.
- [7] 郑海霞, 黄博能, 胡君曼, 等. 制备特定尺寸的纳米金颗粒方法及性能表征 [J]. *北京大学学报: 自然科学版*, 2011, 47(5): 777-782.
- [8] Oldenburg S J, Averitt R D, Westcott S L, et al. Formation and adsorption of clusters of gold nanoparticles onto functionalized silica nanoparticle surfaces [J]. *Chem Phys Lett*, 1998, 288: 243-247.
- [9] Lazarides A A, Schatz G C. What controls the optical properties of DNA-linked gold nanoparticle assemblies? [J]. *J Phys Chem B*, 2000, 104: 460-467.
- [10] Wang Feng, Cheng Si, Bao Zhihong, et al. Anisotropic overgrowth of metal heterostructures induced by a site-selective silica coating [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 10344-10348.

(下转第 220 页)

## Establishment of Adriamycin-Resistant Breast Cancer MCF-7/Adm Cell Line and the Drug Resistance Feature

ZHENG Ting-ting, PAN Shu-hua, ZHENG Xu-sheng, WU Deng-wei, XU Chuan-lian

(School of Life Science, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** Establishment of tumor drug-resistant cell lines is an important method to study tumor cells and is also the foundation of exploring tumor multidrug-resistant mechanism and the reverse. This paper adopted high-dose intermittent deduction method to induce MCF-7 cells and establish MCF-7/Adm drug-resistance model. MTT method is used to detect the drug-resistance times. Flow cytometry is used to detect the accumulation of adriamycin in MCF-7 cell and MCF-7/Adm cell. Real-time PCR was adopted to detect the genetic expression of *ABCB1*, *ABCC1* and *ABCG2* in MCF-7/Adm cell. The results show  $IC_{50}$  values of MCF-7 and MCF-7/Adm cells restrained by adriamycin are 0.535 and 173.275  $\mu\text{g/mL}$  respectively, with drug-resistance times of 324; adriamycin accumulation in MCF-7 cells was significantly higher than that in MCF-7/Adm cells; genetic expression of *ABCB1* in MCF-7/Adm cells at mRNA level up-regulated obviously; genetic expression of *ABCC1* and *ABCG2* down-regulated. This paper successfully gains adriamycin-resistant breast cancer drug-resistance cell strain MCF-7/Adm which provides a helpful tool for studying breast cancer multidrug resistance mechanism and the reverse. It is also significant to choose effective anti-cancer drugs.

**Key words:** adriamycin; breast cancer; drug resistance; *ABCB1*

(责任编辑: 许惠儿)

(上接第 174 页)

## Preparation of Nanogold and Investigation of Shape Control

YANG Rong, PAN Yue, WANG Tao, WANG Sheng

(Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** Monodisperse Au nanoparticles are prepared by applying the principle of silver mirror reaction and using glucose as the reducing agent under the condition with the surfactant. The effects of adding the surfactant in the reaction system on morphology, size and stability of the product prepared are studied with UV-visible spectrum. The results show that the addition of anionic and nonionic surfactants contributed to showing down silver mirror reaction; anionic surfactant system can gain 15 nm Au nanoparticle with certain dispersibility; nonionic surfactant system can gain 5~10 nm spherical Au nanoparticles with good dispersibility.

**Key words:** silver mirror reaction; Au nanoparticle; glucose; surfactant

(责任编辑: 张祖尧)