

Frens 法合成纳米金的实验探索

傅宇虹^{1,2}, 万泉^{1*}, 覃宗华¹, 李姗姗^{1,2}, 谷渊涛^{1,2}

(1. 中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

纳米金由于量子效应和表面效应, 导致其与宏观对应物在物理化学性质上有很大差异。因为纳米金的特殊性质, 人工纳米金被广泛应用于医疗、生物标记、催化等领域。纳米金已被证实天然存在, 在卡林型金矿中发现了以黄铁矿作为主要载体矿物的纳米金 (Reich et al., 2005)。目前卡林型金矿的成因以及纳米金在成矿过程中发挥的作用尚无统一认识 (Cline et al., 2001)。为了更有效地研究人工纳米金在环境中的归趋以及天然纳米金的形成、吸附过程, 前人在实验室合成了纳米金并开展了模拟实验 (朱笑青等, 2005; Mikhlin and Romanchenko, 2007)。目前主要合成纳米金的方法有: (1) Turkevich 的柠檬酸钠法 (Turkevich et al., 1951); (2) Muhlfordt 的柠檬酸-丹宁酸法 (Muhlfordt, 1982); (3) Brust-Schiffrin 法 (Brust et al., 1994)。Turkevich 法由于操作简单, 合成纳米金的单分散性和稳定性较好而得到了广泛应用。Frens (1973) 对 Turkevich 法进行了改进, 通过提高氯金酸的浓度和改变柠檬酸钠的用量得到了不同粒径单分散性良好的纳米金。前人对于 Frens 法的反应机理进行了一定的研究 (Ji et al., 2007; Kumar et al., 2007; Ojea-Jimenez et al., 2010), 但对于 30 nm 以上纳米金合成的重复性、稳定性及单分散性大大降低这一现象无统一论。通过总结前人的研究规律并结合我们的实验观察, 本文对这一问题进行了一定的探讨。

我们利用 Frens 法合成了纳米金, 方法简述如下: 将 300 mL 氯金酸 (0.01%) 加热至沸腾后加入一定量的柠檬酸钠溶液 (1%), 通过改变柠檬酸钠的加入量, 得到不同粒径的纳米金溶胶 (图 1)。柠檬酸钠 (SC) 在反应中即是还原剂又是稳定剂, 反应后过量的柠檬酸钠没有分解仍以柠檬酸根的形式存在 (Ojea-Jimenez et al., 2010)。用安捷伦 Cary300 测试纳米金的 UV-Vis 吸收光谱

(图 2), 可以看出随着粒径的增加表面等离子体共振峰 (λ_{spr}) 发生红移。氯金酸 (0.01%) 在波长 291 nm 有明显吸收峰, 而纳米金图谱中未见该特征峰, 证明氯金酸几乎完全反应。

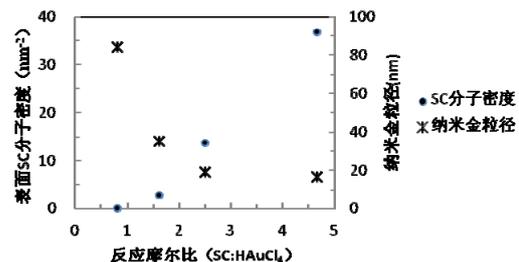


图 1 纳米金粒径及表面 SC 分子密度随反应摩尔比的变化

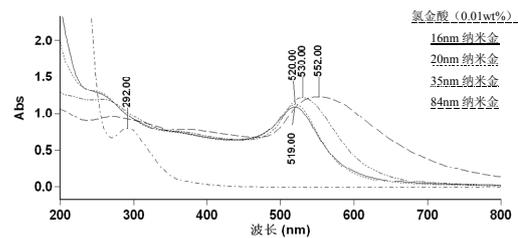
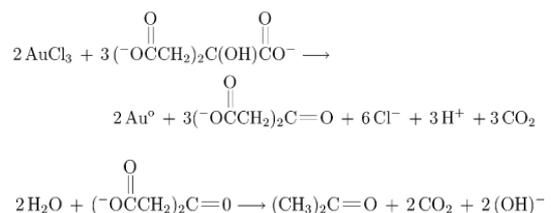


图 2 氯金酸及纳米金的 UV-Vis 光谱图 (20°C)

通过实验室观察发现摩尔比 (SC : HAuCl₄) 为 4.65 时合成 16 nm 左右的纳米金可稳定保存 1 年以上 (4 °C); 摩尔比为 2.50 时合成 20 nm 左右的纳米金可稳定保存半年以上 (4 °C); 摩尔比为 1.60 时合成 30 nm 左右纳米金, 只能保存 2 个月左右 (4 °C)。摩尔比为 0.80 时合成 60~80 nm 纳米金仅能稳定 1 星期左右 (4 °C); 即 30 nm 以上的纳米金不能稳定保存, 另外 Brown 等 (2000) 也指出 30 nm 以上纳米金的单分散性明显变差。前人对于 Frens 法的反应机理进行了一定的研究。例如 Kumar 等 (2007) 提出如下反应路径:



基金项目: 成矿相关的纳米地球化学实验研究: 以纳米金为例 (批准号: 41173074/D0306)

作者简介: 傅宇虹, 女, 1987 年生, 博士研究生, 主要从事纳米地球化学实验研究

* 通讯作者, E-mail: wanquan@vip.gyig.ac.cn



即柠檬酸钠和纳米金反应的化学计量比是 1.5 : 1。Frens 在文献中论证了摩尔比 ≥ 0.43 时, 氯金酸都被还原了, Kumar 认为在摩尔比小于 1.5 时, 丙酮二羧酸的主要氧化产物丙酮起了一定的还原作用。我们的实验现象也在一定程度上支持了 Kumar 提出的反应路径。我们推测摩尔比小于 1.6 时, 由于柠檬酸钠基本被消耗尽而无法形成保护层导致纳米金稳定性变差。因此可以假设摩尔比为 1.6 是柠檬酸钠在纳米金表面形成一层保护层的最少用量。通过下述公式可以计算出单位体积 (mL) 纳米金胶体中纳米金的颗粒数 N (误差 6%) (Haiss et al., 2007):

$$N = \frac{A_{450} \times 10^{14}}{d^2 \left[-0.295 + 1.36 \exp \left(- \left(\frac{d - 96.8}{78.2} \right)^2 \right) \right]}$$

式中, A_{450} 是纳米金 UV-Vis 光谱中在波长 450 nm 的吸光度, d 是纳米金的平均粒径。由此我们计算出不同粒径纳米金胶体中单位体积纳米金的个数 (表 1) 并推导出单位面积 (nm^2) 纳米金表

面吸附的柠檬酸钠分子个数 (图 1)。随着摩尔比的升高, 纳米金的表面 SC 分子密度增加。摩尔比为 1.6 时, 表面 SC 分子密度为 $2.84/\text{nm}^2$ 。可以认为 $2.84/\text{nm}^2$ 接近柠檬酸钠稳定金溶胶的最低密度。

表 1 不同摩尔比体系合成纳米金的密度

摩尔比 (SC : HAuCl ₄)	N (mL ⁻¹)
4.65	1.31×10^{12}
2.50	8.49×10^{11}
1.60	1.21×10^{11}
0.80	9.45×10^9

综上, 我们通过实验探索了不同柠檬酸钠与氯金酸摩尔比与纳米金稳定性的关系, 结果与 Kumar 提出的 Frens 反应机理较一致。Frens 法合成纳米金柠檬酸钠与氯金酸反应化学计量比为 1.5 : 1。氯金酸在低摩尔比 (0.8~1.5) 下完全反应, 此时柠檬酸钠可能由于完全反应而无法作为保护剂在纳米金表面形成保护层, 导致纳米金稳定性变差。根据我们的估算, 维持纳米金稳定存在的柠檬酸钠保护层最低密度可能为 $2.84/\text{nm}^2$ 。