

# 水相法制备小粒径金溶胶

毛 斌, 刘 斌, 王运福, 李工农, 宋玉哲, 马莉萍, 刘国汉

(甘肃省科学院传感技术研究所, 甘肃 兰州 730000)

**摘 要:** 采用柠檬酸三钠还原氯金酸法制备金溶胶。研究了还原剂用量、试剂加入顺序、反应时间、搅拌速度等因素对金溶胶浓度、粒径、形貌和分散性的影响, 使用紫外-可见分光光度计和透射电子显微镜对金溶胶的光学特性、粒径、形貌及结构进行表征。结果表明: 制备小粒径金溶胶的最优条件为柠檬酸三钠(0.034 mol/L)与氯金酸(0.024 mol/L)溶液体积比为 3:1, 将氯金酸加入柠檬酸三钠溶液中为宜, 反应时间 6 min, 搅拌速度约 650 r/min; 在此最优条件下可成功制备出形貌均一、分散性好、稳定性佳的金溶胶, 其平均粒径约 6~7 nm。

**关键词:** 金溶胶; 纳米金颗粒; 水相还原法; 合成工艺

**中图分类号:** TG 146.3<sup>†1</sup>

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2009)03-0515-04

纳米金具有明显的表面效应、体积效应、量子效应、小尺寸效应及生物亲和性, 其光学特性、电子特性、传感特性及生物化学特性成为研究热点, 在超分子、生物化学等技术领域具有广泛的应用前景<sup>[1-5]</sup>。将其用于生物传感器制作, 所得传感器选择性强、稳定性好且操作方法简便。纳米金颗粒比表面积非常大, 表面自由能高, 酶可在纳米颗粒表面得到强有力的固定, 不易渗漏, 金溶胶具有很好的生物相容性, 并且是电的良导体, 可在酶与电极之间传递电子, 显著提高酶电极的响应灵敏度, 为开发研制第三代无媒介生物传感器提供可能。金溶胶的制备主要有液相还原法、相转移法<sup>[6-8]</sup>等。Frens<sup>[9]</sup>在 1972 年发展的氯金酸的柠檬酸三钠水相还原法, 是制备金溶胶的经典方法, 该方法成本低、设备简易、反应时间短、操作简便, 更利于产业化生产。一般用该方法制备的纳米金颗粒粒径大于 12 nm<sup>[9]</sup>, 本实验采用该方法, 研究了还原剂用量、试剂加入顺序、反应时间、搅拌速度等因素对金溶胶浓度、粒径、形貌和分散性的影响。通过优化反应条件, 制备出平均粒径仅约 6~7 nm 的金溶胶。

## 1 实验方法

**试剂:** 氯金酸(HAuCl<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O, 北京化学试剂公司), 柠檬酸三钠(Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O, 北京化学试剂公司), 均为分析纯。

**主要仪器与设备:** 紫外可见分光光度计(UV2550, 日本岛津), 透射电子显微镜(日立 H-600 型), 磁力搅

拌器(85-2, 金坛大地自动化仪器厂)及电炉(北京科伟永兴仪器有限公司)等。

分别采用两种方式制备金溶胶。方式一: 在 100 mL 水中加入一定量氯金酸溶液(0.024 mol/L), 加热溶液, 沸腾后在快速搅拌下迅速注入若干柠檬酸三钠溶液(0.034 mol/L), 调节热源使反应体系保持微沸, 加热搅拌数分钟后移去热源, 停止搅拌冷却至室温, 4 ℃避光保存。方式二: 在 100 mL 水中加入一定量柠檬酸三钠溶液(0.034 mol/L), 加热溶液, 沸腾后在快速搅拌下迅速注入若干氯金酸溶液(0.024 mol/L), 调节热源使反应体系保持微沸, 加热搅拌数分钟后移去热源, 停止搅拌冷却至室温, 4 ℃避光保存。分别研究还原剂用量、试剂加入顺序、反应时间、搅拌速度等因素对金溶胶的影响。用紫外-可见分光光度计和透射电子显微镜(TEM)表征金溶胶。实验所用的所有玻璃器皿都用王水浸泡 24 h 后自来水冲洗, 最后用三蒸水清洗, 干燥后使用。实验用水为 EDI 纯水系统(加拿大)制三蒸去离子水。

## 2 结果与讨论

经研究<sup>[10,11]</sup>, 金溶胶形成过程为柠檬酸根先将 AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> 还原成金原子(Au<sup>0</sup>), Au<sup>0</sup> 相互聚集形成金颗粒, 颗粒表面再吸附与其性质相似的 AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>, 此时颗粒表面电位差较小, 很不稳定, 易聚集; 随着反应进行, AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> 浓度减小, 颗粒表面开始吸附柠檬酸根, 电势差逐步增大, 静电斥力加大, 形成稳定的金溶胶。以

收稿日期: 2008-02-16

基金项目: 甘肃省科学事业费项目(QS001-C32-01)

作者简介: 毛 斌, 女, 1981 年生, 硕士, 助理研究员, 甘肃省科学院传感技术研究所, 甘肃 兰州 730000, 电话: 0931-8618499, E-mail: binjian2@sina.com; 通讯作者: 刘国汉, E-mail: gssensor@vip.sina.com

下分别研究多个因素对金溶胶影响。在不同条件下制备出了样品 A~M, A~E 为还原剂用量不同得到的样品, 样品 F 和 G 试剂加入顺序不同, 样品 H~L 的反应时间不同, M 为最优条件下制备的样品。表 1 为各样品的部分特性参数,  $\alpha_m$  指吸收峰处的吸光度,  $\lambda_m$  指吸收峰波长,  $D_{(ave)}$  是在金溶胶 TEM 照片上测量得到的纳米颗粒的平均粒径。

表 1 金溶胶的特性参数

Table 1 Physical parameters of different gold colloid

Samples	$\alpha_m/a. u.$	$\lambda_m/nm$	$D_{(ave)}/nm$
A	0.5041	521	19.6
B	0.7364	519	17.8
C	0.7707	519	13.0
D	0.8332	522	23.4
E	0.5748	521	17.6
F	0.7650	521	21.3
G	0.7690	519	15.5
H	0.7465	518	9.1
I	0.7040	517	6.2
J	0.6214	517	6.5
K	0.7192	517	6.7
L	0.7456	518	7.2
M	0.7980	517	6.5

2.1 试剂用量的影响

采取方式一(先加氯金酸)制备金溶胶, 加热搅拌至溶液呈酒红色, 迅速移去热源, 停止搅拌冷却至室温, 4 °C 避光保存。氯金酸量过多, 金颗粒易团聚, 反之金溶胶浓度较小, 最终固定氯金酸溶液用量 1 mL。

还原剂柠檬酸三钠溶液用量从 1, 2 mL 逐渐增至 5 mL, 图 1 为样品 A~E 的紫外可见吸收光谱。从图可见随还原剂用量增加, 样品的吸光度先逐渐增加后显著下降, 表明金溶胶浓度在一定程度上先增大后减小。分析原因, 柠檬酸三钠的量相对氯金酸不足时, 只有部分氯金酸被还原成 Au<sup>0</sup>, 所以溶胶浓度小, 柠檬酸三钠量逐渐增加, 还原生成的 Au<sup>0</sup> 量增多, 溶胶浓度增大, 氯金酸被完全还原时, 溶胶浓度最大, 再继续增加柠檬酸三钠的量, 它相对氯金酸过量, 体系中 Na<sup>+</sup> 浓度大, 易与纳米金颗粒表面吸附的柠檬酸根负电荷发生中和, 导致金颗粒发生团聚沉降, 因此溶胶浓度显著下降。

随着还原剂用量增加, 样品 A~E 的  $\lambda_m$  值(见表 1) 先减小后增大再减小, 说明颗粒平均粒径有先减小后增大再减小的变化趋势, 还原剂用量明显影响纳米金颗粒的粒径。如果柠檬酸三钠量相对氯金酸不足, 吸附在金颗粒表面的 AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> 较多, 表面电势差小易聚

集, 颗粒粒径较大, 柠檬酸三钠量增加, Au<sup>0</sup> 表面吸附的柠檬酸根增多, 表面电势差大, 颗粒间静电斥力加大, 颗粒粒径减小, 柠檬酸三钠的量相对氯金酸过量时, 体系中 Na<sup>+</sup> 浓度大, 易与纳米金颗粒表面吸附的柠檬酸根负电荷发生中和, 颗粒粒径增大, 柠檬酸三钠量更多时, 导致金溶胶发生团聚, 最终沉降, 剩下少量分散的金颗粒, 故平均粒径又减小。

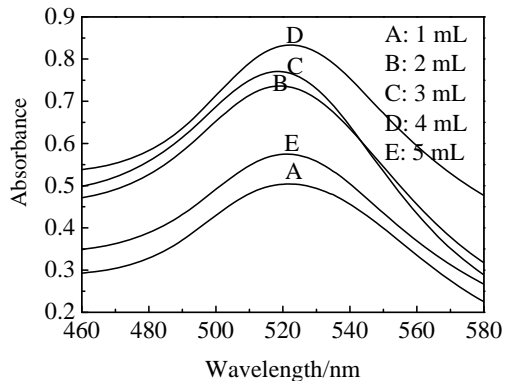


图 1 不同还原剂用量制备样品的紫外吸收光谱

Fig.1 UV-vis absorption spectra of the gold colloid series synthesized with different amounts of reductant

透射电子显微镜下观察各样品, 颗粒呈球形或近似球形, 粒径变化规律与上述结果一致, 与文献 [11] 结论一致: 纳米颗粒减小,  $\lambda_m$  向短波方向移动, 颗粒增大,  $\lambda_m$  有红移现象。

2.2 试剂加入顺序的影响

固定氯金酸溶液和柠檬酸三钠溶液体积分别为 1 mL 和 3 mL, 按不同顺序加入试剂, 加热搅拌至溶液出现酒红色, 迅速移去热源停止搅拌冷却至室温, 4 °C 避光保存。

样品 F 和 G 的部分特性参数见表 1。两者的  $\alpha_m$  值差别不明显, 金溶胶浓度差别不大。样品 G 的  $\lambda_m$  值较小, 表明先加柠檬酸三钠得到的颗粒平均粒径较小。样品透射电子显微镜照片见图 2。样品 G(图 2a) 的颗粒单分散性和粒径的均一性比样品 F(图 2b) 好。体系先加入柠檬酸三钠, 反应起始生成的 Au<sup>0</sup> 更易吸附体系中的柠檬酸根, 表面电势差大, 颗粒间静电斥力加大; 体系中后加入柠檬酸三钠, 柠檬酸根扩散均匀需一定时间, 反应起始阶段, 体系中的柠檬酸根分布不均匀, 局部先成核, 未反应的柠檬酸根分布均匀后, 还原生成的 Au<sup>0</sup> 更趋向于在已有金核上生长, 故样品 G 的颗粒分散性较好, 粒径较小且更均一。同文献[12]的结论一致: 柠檬酸三钠浓度的均一性对纳米金颗粒粒径的均一性起了决定性作用。

### 2.3 反应时间的影响

根据上述实验结论,先加柠檬酸三钠所得金溶胶的颗粒分散性佳、粒径小且均一,以下采用该加入方式研究反应时间对金溶胶的影响。反应时间指从氯金酸溶液加入后开始计时到取样为止的时间。确定氯金酸和柠檬酸三钠溶液用量分别为1和3 mL,加入氯金酸溶液后每隔2 min取样一次,快速避光保存于4℃。

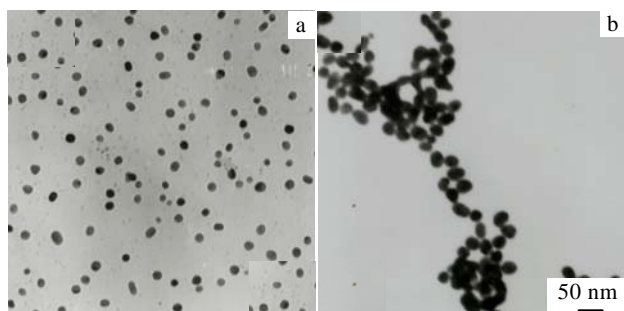


图2 两种方式制备样品的透射电子显微镜照片

Fig.2 TEM images of the samples synthesized by different mixing procedures: (a) sample G and (b) sample F

所得样品H~L的 $\lambda_m$ 值(表1)随反应时间的延长,先减小后增大,表明颗粒平均粒径先减小后增大。粒径变化规律与透射电子显微镜的观察结果一致。据文献[11]报道,在金溶胶形成的最初阶段,出现絮状聚集体,随着颗粒之间静电斥力逐渐加大,聚集体收缩成稳定的金颗粒,故粒径先变小,继续反应,粒径逐渐增大。

### 2.4 其它因素的影响

反应进程中须持续快速搅拌。若搅拌速度较慢,氯金酸与柠檬酸三钠混合不均匀,体系内不同步成核,反应物局部浓度高的区域先成核,核生长速度更快,易团聚附着。但是搅拌速度大于1000 r/min,溶液的颜色由紫黑色迅速变成黑色,有大量黑色颗粒附着在搅拌棒和烧瓶内壁上,原因可能是搅拌速度过快,生成的金颗粒之间碰撞的机率增加,稳定性下降,颗粒团聚附着的可能性增大。

此外,将少量稀盐酸和稀氢氧化钠溶液加入到反应体系,溶液的pH值基本不变,说明柠檬酸三钠具有较好的缓冲能力,少量酸碱对体系pH值影响不大。

### 2.5 最优条件

通过对上述几个影响因素的研究,结合现有文献,优化了制备条件,柠檬酸三钠(0.034 mol/L)与氯金酸(0.024 mol/L)溶液体积分别为3和1 mL,先加入柠檬酸三钠溶液,反应时间6 min,搅拌速度约650 r/min,得到透亮呈玫红色的金溶胶。图3为该样品的TEM照片。

制备出的金溶胶形貌均一、分散性好,平均粒径约6~7 nm。样品在4℃避光条件可稳定保存180 d,说明其稳定性佳。

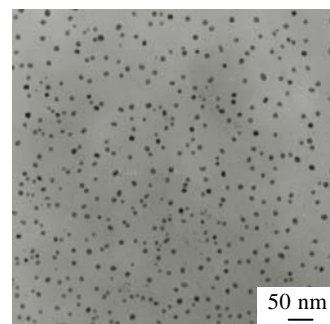


图3 优化条件下制备试样的TEM照片

Fig.3 TEM image of the gold colloid synthesized with optimal conditions

### 2.6 晶体结构的检测

对样品M做选区电子衍射分析,检测其晶体结构(图4)。经计算得出4个衍射面与金标准谱(JCPDS Card.No.PDF#04-0784)的(311)、(220)、(200)和(111)晶面对应,表明产物为立方相的多晶金结构。

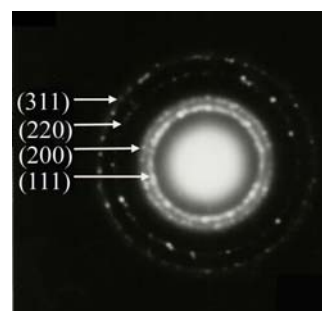


图4 试样的选区电子衍射图

Fig.4 SAED image

## 3 结 论

1) 柠檬酸三钠的用量对溶胶浓度和颗粒粒径有明显的影响,柠檬酸根浓度的均一性对纳米金颗粒粒径的均一性起了决定性作用,反应时间及搅拌速度均应适宜。

2) 在最优条件下制备出的金溶胶体系,其中金颗粒形貌均一、分散性好、稳定性佳,粒径仅约6~7 nm。它的表面效应、小尺寸效应随粒径的减小更趋明显。

### 参考文献 References

[1] Fukumi K, Chayahara A, Kadono K *et al.* *J Appl Phys*[J], 1994,

- 75(6): 3075
- [2] Davidovic D, Tinkham M. *Appl Phys Lett*[J], 1998, 73: 3959
- [3] Pasquato L, Pancan F, Scrimin P *et al. Chem Commun*[J], 2000, 22: 2253
- [4] Alivisatos A P, Johnsson K P, Peng X *et al. Nature*[J], 1996, 382: 609
- [5] Zhang Zhikun(张志锬), Cui Zuolin(崔作林). *Nano Technology and Nano Materials*(纳米技术与纳米材料)[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2000
- [6] Yonezawa T, Yasui K, Kimizuka N. *Langmuir*[J], 2001, 17(2): 271
- [7] Chow M K, Zukoski C F. *J Colloid Interface Sci*[J], 1994, 165(1): 97
- [8] Brust M, Walker M, Bethell D *et al. J Chemical Society, Chem Commun*[J], 1994, 7: 801
- [9] Frens G. *Nat Phys Sci*[J], 1973, 241: 20
- [10] Chen F, Xu G Q, Hor T S A. *Mater Lett*[J], 2003, 57: 3282
- [11] Link S, El-Sayed M A. *J Phys Chem B*[J], 1999, 103: 4212
- [12] Huang Lizhong(黄黎中), Wang Ying(王瑛), Wang Yongli(王永立). *Precious Metals*(贵金属)[J], 1997, 18(3): 58

## Preparation of Au Colloid of Small Size in Aqueous Solution

Mao Bin, Liu Bin, Wang Yunfu, Li Gongnong, Song Yuzhe, Ma Liping, Liu Guohan  
(Institute of Sensor Technology of Gansu Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

**Abstract:** Au colloid was prepared by reducing  $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  with  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . The effects of reductant amounts, mixing procedures, reaction time and stirring speed on the concentration, size, shape and monodispersity of Au colloid were investigated. UV-vis and TEM were used to characterize the size, shape, structure and optical properties of the samples. It's found that the optimal conditions for preparing Au colloid of small size are  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7(\text{aq}):\text{HAuCl}_4(\text{aq})=3:1(\text{V}:\text{V})$ , mixing  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  firstly, reacting for 6 min and 650 r/min stirring speed. The colloid was prepared successfully which has superiority in shape, monodispersity and stability. The size of nanoparticles is only about 6~7 nm.

**Key words:** Au colloid; Au nanoparticles; reduction method; synthesis technics

---

Biography: Mao Bin, Master, Research Associate, Institute of Sensor Technology of Gansu Academy of Sciences, Lanzhou 730000, P. R. China, Tel: 0086-931-8618499, E-mail: binjian2@sina.com