

# HEC 溶液中光催化还原金纳米粒子的制备与表征

罗明灯, 张少怡, 杨文, 郝文涛, 何建波

(合肥工业大学 化学工程学院, 安徽 合肥 230009)

**摘要:**文章通过光化学反应,以羟乙基纤维素(HEC)为还原剂和稳定剂制备了金纳米粒子,采用 UV-Vis、TEM、FT-IR 以及 pH 值跟踪等对反应过程和产物进行了分析表征。结果表明,氯金酸( $\text{HAuCl}_4$ )还原成金纳米粒子的反应在 60 min 内完成,FT-IR 分析证实了 HEC 被氧化;金纳米粒子尺寸和紫外吸收峰的强度均与 HEC 溶液的质量分数有关,最后还考察了金离子的浓度对还原过程的影响。在紫外照射条件下 HEC 能够将金离子还原成具有独特钝角三角形、六边形和圆形等不同形状的粒子,并将其稳定在水溶液中。

**关键词:**金纳米粒子;羟乙基纤维素;紫外照射

中图分类号:TQ034

文献标识码:A

文章编号:1003-5060(2010)03-0437-04

## Preparation and characterization of gold nanoparticles in HEC solutions under UV irradiation

LUO Ming-deng, ZHANG Shao-yi, YANG Wen, HAO Wen-tao, HE Jian-bo

(School of Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

**Abstract:** Gold nanoparticles were photochemically prepared in the presence of a biopolymer, hydroxyethyl cellulose(HEC). The reduction process was characterized by UV-Vis spectra, FT-IR, pH tracing and TEM. Reduction of  $\text{HAuCl}_4$  to gold nanoparticles almost completed within about 60 min. FT-IR analysis confirmed the oxidation of HEC, which provided electrons for reduction of gold ions. Both the particle size and UV-visible absorption peak were dependent on the HEC concentration. The effects of  $\text{HAuCl}_4$  concentration were also studied. The particles with obtuse triangle, hexagon and round shapes were synthesized and in situ stabilized by the biopolymer.

**Key words:** gold nanoparticle; hydroxyethyl cellulose; UV irradiation

## 0 引言

由于金纳米粒子独特的物理、化学性能,被广泛应用于生物学及生物医学等方面<sup>[1-5]</sup>,该领域的一个重要挑战是合成出具有无毒性和生物相容性好的金纳米粒子。近年来,已经有许多方法用于合成具有可控尺寸和表面化学性质的金纳米粒子,如电磁辐射方法(包括紫外光、可见光、 $\gamma$ 射线等)<sup>[6-10]</sup>、超声法<sup>[11]</sup>以及热降解法<sup>[12]</sup>等。与其他方法相比,紫外照射是一种更为直接的并且在温和条件就能得到金纳米粒子的方法<sup>[7]</sup>。

纤维素作为一种天然高分子,由于具有生物相容性和无毒等特性,而成为生物医学领域的理想材料。文献[13]报道了羟丙基纤维素(HPC)对金的还原作用,并发现了有趣的时间演化现象。

本文采用一种简单的合成纳米金粒子的方法,即在紫外照射下,以羟乙基纤维素(HEC)作为还原剂与表面稳定剂获得金纳米粒子,并对反应过程和产物进行了表征。这种新颖的纳米金粒子将可以被应用于细胞传输媒介和药物输送研究方面<sup>[14,15]</sup>。

收稿日期:2009-03-05;修改日期:2009-05-18

基金项目:安徽省青年教师计划资助项目(2007jq1005);合肥工业大学学生创新基金资助项目(XS08039)和合肥工业大学学生创新计划资助项目(2008cxsy046)

作者简介:罗明灯(1984-),男,福建长乐人,合肥工业大学硕士生;

何建波(1965-),男,安徽太湖人,博士,合肥工业大学教授,博士生导师。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

氯金酸( $\text{HAuCl}_4$ )购于国药集团化学试剂有限公司,羟乙基纤维素(HEC)(粘均分子量约为 189 000)由 Fluka 公司提供。所有试剂均为分析纯,直接使用。

### 1.2 金纳米粒子的制备

取一定量的  $\text{HAuCl}_4$  水溶液( $5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ )与一定量的 HEC 水溶液(质量分数为 1.0%)混合于石英试管中,再加入蒸馏水到溶液总体积为 5 mL。然后用低压紫外光源(30 W, 波长为 253.7 nm)对溶液进行紫外照射一定时间,其中,紫外灯与试样距离为 15 cm。

### 1.3 测试与表征

紫外-可见光谱(UV-Vis):含金粒子的 HEC 溶液的紫外吸收在 Shimadzu 2550 型紫外光谱仪上进行。

透射电镜测试(TEM):将一滴金胶体滴于涂敷碳膜的铜网上,室温下干燥,然后在 Hitachi H-800 型透射电子显微镜上进行观察。

傅立叶变换红外光谱(FT-IR):KBr 研磨压片制样,用 Perkin Elmer spectrum 100 型傅立叶变换红外光谱仪对样品进行红外分析。

紫外照射过程中溶液的 pH 值变化情况由 PHS-25 型 pH 计进行跟踪。

## 2 结果与讨论

在紫外照射下,溶液颜色由无色逐渐变为淡紫色,再变为红色,表明金纳米粒子在逐渐形成。这一变化也可由紫外吸收光谱清晰地反映出来,HEC 质量分数为 0.2%, $\text{HAuCl}_4$  浓度为  $5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  时,照射时间对  $\text{HAuCl}_4$  溶液吸光度的影响,如图 1 所示。

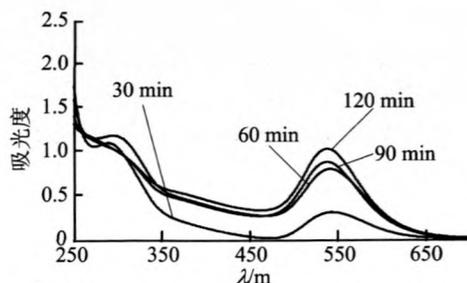


图 1 照射时间对于 HEC/ $\text{HAuCl}_4$  溶液吸光度的影响

在图 1 中,540 nm 左右的紫外吸收峰是由金

纳米粒子的表面等离子共振引起的<sup>[16]</sup>。反应初期,随着照射时间的增加,吸收峰的强度迅速增大,反映了金粒子数目的增加<sup>[7]</sup>。

照射 60 min 后,吸收峰强度的增长幅度趋缓,预示着还原过程在 60 min 内基本完成,金粒子的浓度也基本趋于稳定。

在光化学还原中,由紫外照射产生的水合电子或有机自由基能够将金属离子还原成金属单质。光化学引发剂可以吸收紫外可见光,然后形成反应性中间体,如自由基。文献<sup>[17]</sup>曾报道了多巴胺(一种含酚羟基化合物)在紫外光照射下产生自由基(或溶剂化电子),进而还原金离子  $\text{Au}(\text{III})$  为金单质  $\text{Au}(0)$ 。在此反应中,多巴胺起到了光化学引发剂的作用。

同时,文献<sup>[18]</sup>报道了单糖取代的聚胺树枝状聚合物可以把金离子  $\text{Au}(\text{III})$  还原为单质金  $\text{Au}(0)$ ,在该反应中羟基起到了还原剂的作用。而 HEC 分子中的羟基也可能作为还原剂,并被氧化为酸。因此,可以通过测试溶液的 pH 值来监控反应的过程。

照射过程中溶液的 pH 值随照射时间变化情况如图 2 所示,从图 2 可以看到,在照射的前 60 min,HEC/ $\text{HAuCl}_4$  溶液的 pH 值迅速降低,然后稳定在 3.3 左右。这是因为随着照射时间的延长,氯金酸被还原,HEC 上的羟基被氧化,生成的羧基使溶液的 pH 值降低。

当照射时间继续延长,超过 60 min 以后,氧化还原反应已经基本结束了,不再有新的羧基生成,因此体系的 pH 值基本保持不变。这一结果与紫外吸收谱的结果十分吻合。

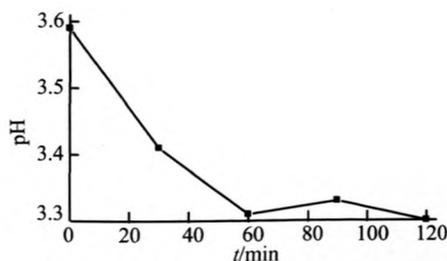
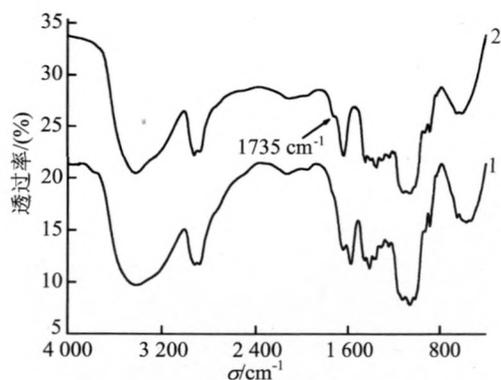


图 2 HEC 还原金过程中的 pH 值变化情况

为了进一步明确反应机理,对反应产物作了结构表征。首先将反应产物混合溶液中的大部分水分通过旋转蒸发方式去除,然后将样品置于真空干燥箱中干燥至恒重。FT-IR 分析结果如图 3 所示。

在 HEC/金粒子混合物的红外图谱中,

1735  $\text{cm}^{-1}$ 处出现了一个新的吸收峰,该吸收峰对应于羰基( $-\text{C}=\text{O}$ )或羧基( $-\text{COOH}$ )基团,而在 HEC 红外光谱中没有这个吸收峰。这一结果暗示了在  $\text{Au}(\text{III})$  还原为  $\text{Au}(0)$  的过程中,HEC 同时被氧化了。



1. HEC 2. 还原金后的 HEC  
图 3 HEC 和还原金后的 HEC 的红外光谱

金离子被 HEC 还原的反应与 HEC 溶液的质量分数有关。不同 HEC 溶液对金纳米粒子的形成的影响如图 4 所示。从图 4 可以看出,紫外吸收峰的强度随着 HEC 溶液质量分数的增加而迅速增强。

同时,HEC 溶液的质量分数还对金纳米粒子

的尺寸与形状有较大的影响。不同质量分数的 HEC 溶液所制得的金纳米粒子的透射电镜照片如图 5 所示。

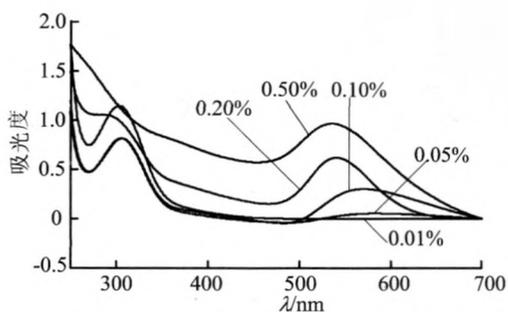


图 4 不同质量分数 HEC 对于纳米金粒子还原过程的影响

从图 5 可以看到,金纳米粒子呈现钝角三角形、六边形和圆形等不同形状。当  $\text{HEC}/\text{Au}(\text{III})$  的摩尔比较小时,粒子的尺寸较大,随着 HEC 溶液的质量分数的增加,金纳米粒子的尺寸变小。当 HEC 溶液的质量分数达到更高时(0.5%),金纳米粒子呈现出被 HEC 聚集体包覆的状态,且尺寸最小。当聚合物的质量分数较大时,还原点更多,对纳米金粒子的稳定作用更强,当它们被还原时就得到更小尺寸的金粒子。因此,可以通过调节  $\text{HEC}/\text{Au}(\text{III})$  的比例而实现金纳米粒子的尺寸可控。

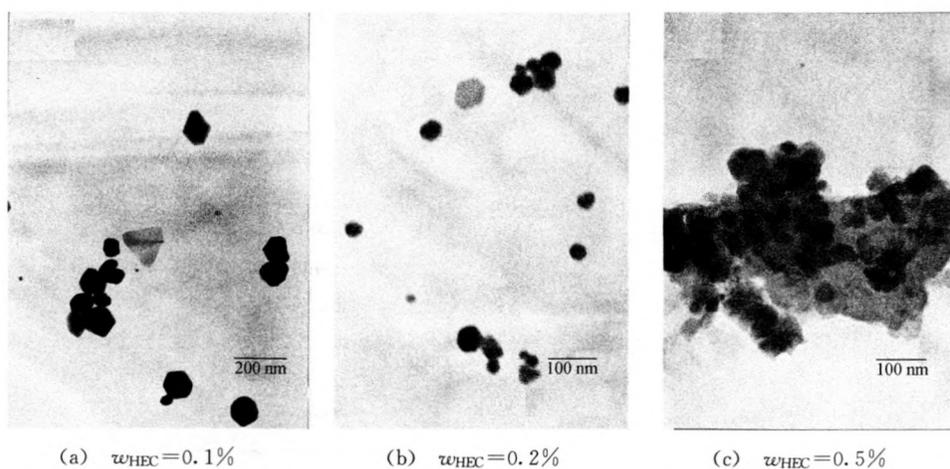


图 5 不同质量分数 HEC 还原得到的纳米金粒子的透射电镜照片

本文考察了还原过程中,不同  $\text{Au}(\text{III})$  浓度对 HEC 还原纳米金粒子过程的影响如图 6 所示。当 HEC 溶液的质量分数固定时(0.2%),纳米金粒子的共振吸收峰的强度随着  $\text{Au}(\text{III})$  浓度的增加而迅速增强,直到  $\text{Au}(\text{III})$  浓度达到  $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  之后,这是由于纳米粒子聚集而无吸收峰产生。

这一现象的可能原因是当  $\text{HAuCl}_4/\text{HEC}$  的摩尔比较大时,缺少足够多的未反应的纤维素大分子作为金纳米粒子的表面稳定剂。由于裸露金纳米粒子具有高的表面能,未受保护的粒子就要互相聚集来减小表面能。该结果也反映了这种方法可以制备的金纳米粒子所需要的  $\text{Au}(\text{III})$  原始浓度的上限。

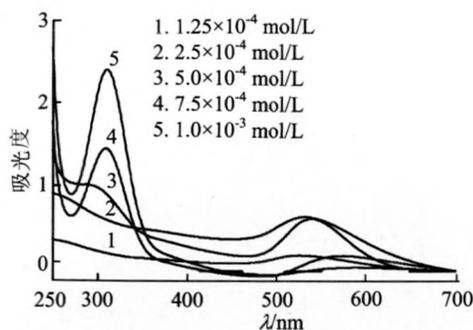


图 6 不同 Au(III) 浓度对于 HEC 还原纳米金粒子过程的影响

### 3 结 论

通过紫外照射,制备了由天然高分子羟乙基纤维素包覆的金纳米粒子,制备过程操作简单,条件温和。羟乙基纤维素既作为还原剂又是纳米金粒子的表面稳定剂。同时,金粒子的尺寸可以通过改变 Au(III)/HEC 的摩尔比而实现调控。

由于所包覆的纤维素分子的良好生物相容性与无毒性,预期这些金纳米粒子将能够在药物输送与细胞传递媒介等方面发挥重要的作用。

### 【参 考 文 献】

- [1] Parvesh S, Scott B, Glenn W, et al. Nanoparticles for bioimaging [J]. *Adv Colloid Interfac*, 2006, 123/126: 471—485.
- [2] Irina L M, Garif G A, Boris N K, et al. Near-infrared laser photothermal therapy of cancer by using gold nanoparticles; computer simulations and experiment [J]. *Med Laser Appl*, 2007, 22: 199—206.
- [3] Lin C C, Chen L C, Huang C H, et al. Development of the multi-functionalized gold nanoparticles with electrochemical-based immunoassay for protein A detection [J]. *J Electroanal Chem*, 2008, 619/620: 39—45.
- [4] Resham B, Priyabrata M. Biological properties of “naked” metal nanoparticles [J]. *Adv Drug Deliv Rev*, 2008, 60: 1289—1306.
- [5] Tanin T, Chatchai P, Thippayawadee K, et al. Design and development of a highly stable hydrogen peroxide biosensor on screen printed carbon electrode based on horseradish peroxidase bound with gold nanoparticles in the matrix of chitosan [J]. *Biosens Bioelectron*, 2007, 22: 2071—2078.
- [6] Yang S C, Zhang T W, Zhang L, et al. Continuous synthesis of gold nanoparticles and nanoplates with controlled size and shape under UV irradiation [J]. *Colloids Surf A: Physicochem Eng Aspects*, 2007, 296: 37—44.
- [7] Anjali P, Kunio E, Tarasankar P. Preparation of nanosized gold particles in a biopolymer using UV photoactivation [J]. *J Colloid Interf Sci*, 2005, 288: 396—401.
- [8] Yang S C, Wang Y P, Wang Q F, et al. UV irradiation induced formation of Au nanoparticles at room temperature; the case of pH values [J]. *Colloids Surf A: Physicochem Eng Aspects*, 2007, 301: 174—183.
- [9] Luo Y L. Size-controlled preparation of dendrimer-protected gold nanoparticles; a sunlight irradiation-based strategy [J]. *Mater Lett*, 2008, 62: 3770—3772.
- [10] Li T H, Hyun G P, Choi S H.  $\gamma$ -Irradiation-induced preparation of Ag and Au nanoparticles and their characterizations [J]. *Mater Chem Phys*, 2007, 105: 325—330.
- [11] Jin Y, Wang P J, Yin D H, et al. Gold nanoparticles prepared by sonochemical method in thiol-functionalized ionic liquid [J]. *Colloids Surf A: Physicochem Eng Aspects*, 2007, 302: 366—370.
- [12] Sun C M, Qu R J, Chen H, et al. Degradation behavior of chitosan chains in the “green” synthesis of gold nanoparticles [J]. *Carbohydrate Research*, 2008, 343: 2595—2599.
- [13] Hao W T, Yang W, Huang W R, et al. Time evolution of gold nanoparticles in HPC solution after UV irradiation [J]. *Mater Lett*, 2008, 62: 3106—3109.
- [14] Yang Y C, Wang C H, Hwu Y K, et al. Synchrotron X-ray synthesis of colloidal gold particles for drug delivery [J]. *Mater Chem Phys*, 2006, 100: 72—76.
- [15] Xu Z P, Zeng Q H, Lu G Q, et al. Inorganic nanoparticles as carriers for efficient cellular delivery [J]. *Chem Eng Sci*, 2006, 61: 1027—1040.
- [16] Chili M M, Revaprasadu N. Synthesis of anisotropic gold nanoparticles in a water-soluble polymer [J]. *Mater Lett*, 2008, 62: 3896—3899.
- [17] Anjali P. Photochemical synthesis of gold nanoparticles via controlled nucleation using a bioactive molecule [J]. *Mater Lett*, 2004, 58: 529—534.
- [18] Kunio E, Tomoyuki H, Akihiro S, et al. Formation of gold and silver nanoparticles in aqueous solution of sugar-per-substituted poly(amidoamine) dendrimers [J]. *J Colloid Interf Sci*, 2000, 226: 346—352.

(责任编辑 闫杏丽)