

金纳米颗粒与表面活性剂相互作用的 XAFS 研究

殷培栋, 姜泳, 李媛媛, 姚涛, 孙治湖, 葛梦然, 潘国强, 韦世强

(中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 安徽合肥 230029)

摘要:利用同步辐射 X 射线吸收精细结构谱学(XAFS)等技术研究了不同种类表面活性剂对反应生成的金纳米颗粒的原子和电子结构的影响. XAFS 和电镜结果表明三苯基膦、十二胺和十二硫醇 3 种表面活性剂与金纳米颗粒的相互作用依次增强, 三苯基膦分子中的 P 原子与金纳米颗粒表面的 Au 原子产生弱的物理吸附, 生成的金纳米颗粒的尺寸为 7.2 nm; 而十二胺和十二硫醇则分别以头基 N 原子和头基 S 原子与金纳米颗粒表面的 Au 原子形成强的 Au—N 和 Au—S 共价键, 有效地阻止金纳米颗粒的长大和聚集, 其颗粒尺寸为 3.1 nm. 同时, 金纳米颗粒中第一近邻 Au—Au 键长由三苯基膦的 2.82 Å 减小到十二硫醇的 2.79 Å, 相应的配位数则由 11.3 减少为 10.1, 这是由于十二硫醇与纳米颗粒具有强的相互作用导致. XAFS 的近边谱表明在十二硫醇覆盖的情况下可以观察到明显的表面 Au 原子的电子转移现象.

关键词:表面活性剂; 金纳米颗粒; 表面修饰; X 射线吸收

中图分类号: O722⁺.8; TQ031 **文献标识码:** A doi:10.3969/j.issn.0253-2778.2014.03.010

引用格式: Yin Peidong, Jiang Yong, Li Yuanyuan, et al. Surface interaction between Au nanoparticles and surfactants studied by XAFS[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2014, 44(3):221-226.

殷培栋, 姜泳, 李媛媛, 等. 金纳米颗粒与表面活性剂相互作用的 XAFS 研究[J]. 中国科学技术大学学报, 2014, 44(3):221-226.

Surface interaction between Au nanoparticles and surfactants studied by XAFS

YIN Peidong, JIANG Yong, LI Yuanyuan, YAO Tao,
SUN Zhihu, GE Mengran, PAN Guoqiang, WEI Shiqiang

(National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, China)

Abstract: X-ray absorption fine structure (XAFS) was used to study the atomic and electronic structure of Au nanoparticles affected by three kinds of surfactants, triphenylphosphine (PPh₃), dodecanamine (C₁₂H₂₇N) and dodecanethiol (C₁₂H₂₆S). XAFS and TEM results indicate that the surface interaction intensity between Au nanoparticles and surfactants is in the order of C₁₂H₂₆S, C₁₂H₂₇N and PPh₃. The head-group P atom in the PPh₃ molecule is weakly bonded Au adatoms of Au nanoparticles, and the resulting nanoparticle size is about 7.2 nm. However, the head-group N atom in C₁₂H₂₇N and S atom in C₁₂H₂₆S are strongly bonded to Au adatoms, forming Au—N and Au—S covalent bonds, respectively,

收稿日期:2012-10-08;修回日期:2012-11-25

基金项目:国家自然科学基金(11175184,11079032,11205158,U1232132)资助.

作者简介:殷培栋,男,1985年生,硕士.研究方向:同步辐射及应用. E-mail: strong@mail.ustc.edu.cn

通讯作者:潘国强,博士/教授. E-mail: gqpan@ustc.edu.cn

which effectively inhibits the aggregation of nanoparticles and leads to the smaller size of 3.1 nm. Furthermore, the bond length of the first nearest Au—Au coordination decreases from 2.82 Å for PPh₃ capping to 2.79 Å for C₁₂H₂₆S capping, along with the decrease of Au—Au coordination number from 11.3 to 10.1, indicating the strongest interaction between C₁₂H₂₆S and Au nanoparticles. The XANES results indicate that the significant charge transfer of Au nanoparticles only occurs for the case of C₁₂H₂₆S capping.

Key words: surface interaction; gold nanoparticles; surfactants; XAFS

0 引言

金纳米颗粒具有独特的电子、光学以及表面特性,被广泛应用于催化、光电子、生物和制药等领域^[1-4].湿化学合成法是制备金纳米颗粒最常用并且有效的方法.在目前常用的湿化学合成法中,不管是单相合成^[5]还是双相合成^[6],都需要使用表面活性剂.它的作用主要有 3 点:一是稳定金纳米颗粒,防止纳米颗粒聚集;二是控制纳米颗粒的尺寸,比如 Brust 最早在 1994 年通过改变金酸与硫醇的比例来控制金纳米颗粒的尺寸^[6];三是利用表面活性剂将颗粒与外界连接,使颗粒可以应用于各种环境,如将表面活性剂与核苷酸、蛋白或抗体等结合,再将其与金纳米颗粒连接,这样颗粒可用于生物传感或者药物传输^[7-8].

不同的表面活性剂对颗粒的影响不同,这也会直接导致颗粒有不同的性能与应用,如利用树枝状聚合物在颗粒表面的弱作用,不仅可以稳定颗粒,也可以增加金纳米颗粒的表面暴露面积和与反应物的接触面积,进而提高颗粒的催化性能等^[9].目前,人们可以通过变换不同的表面活性剂来改变纳米颗粒的原子和电子结构,以达到实现具有特定化功能满足实际应用的纳米材料^[10-11].表面活性剂与颗粒间的作用强弱会直接反应在表面活性剂对颗粒电子以及原子结构的影响上,因此可以通过观察不同表面活性剂覆盖金纳米颗粒的电子以及原子结构来了解表面活性剂对颗粒的作用强弱.因此,无论是从基础研究还是从应用研究的角度上来讲,研究表面活性剂与纳米颗粒的相互作用都非常重要.

本文旨在研究不同种类,即含有不同官能团头基原子的表面活性剂与纳米颗粒之间的相互作用的差异,以此分析对生成产物形貌的影响.我们利用湿化学合成法制备得到不同表面活性剂(PPh₃, 十二胺和十二硫醇)覆盖的金纳米颗粒;利用同步辐射 X 射线吸收精细结构(XAFS)技术(包括 XANES 和 EXAFS)探测了不同表面活性剂覆盖的金纳米颗粒

的局域电子结构以及原子结构信息.研究发现表面活性剂与纳米颗粒的相互作用的大小对生成产物的尺寸和均匀性有很大的影响;表面活性剂在颗粒表面的强吸附有效地防止了纳米颗粒的聚集,有利于小尺寸且分散均匀的纳米颗粒的生成.

1 实验

1.1 金纳米颗粒的制备

金纳米颗粒^[5]:0.050 g AuClPPh₃ 和 0.088 g tert-b-b 溶于 40 mL 的苯形成澄清的溶液.混合物在室温下一直搅拌 2 h,继续反应直到反应完全可以得到 PPh₃ 包裹的金纳米颗粒;十二胺和十二硫醇的纳米颗粒可以通过表面活性剂的交换来获得,若在上述溶液中继续加入 5 mL 十二胺的苯溶液(0.050 mol/L)可以得到十二胺覆盖的金纳米颗粒样品;若加入 64 μL 十二硫醇则可以得到十二硫醇包裹的金纳米颗粒样品.

1.2 表征

金纳米颗粒的形貌及尺寸分布采用透射电镜 TEM (Transmission Electron Microscope JEOL 2010)进行测量.样品的 Au L₃ 边的 XAFS 在中国科学技术大学国家同步辐射实验室的 U7C 实验站上测量,同步辐射环的能量为 0.8 GeV,最大电流为 300 mA,单色器为 Si(111)双晶单色器,X 射线产生于 3 极和磁场强度为 6 T 的超导扭摆器 Wiggler.采用透射 XAFS 法收集金纳米颗粒溶液样品的数据,探测器为充入连续流动的 Ar/N₂ 混合气的电离室.XAFS 实验数据用 Washington 大学的 UWXAFS3.0 软件包和中国科学技术大学钟文杰和韦世强编写的 NSRLXAFS3.0 软件包进行分析处理.

2 结果与讨论

2.1 TEM 表征

图 1 为不同表面活性剂覆盖的金纳米颗粒的 TEM 图,其中右上角的插图是相应的颗粒尺寸统计分布.从图 1 可以看出,3 种表面活性剂覆盖的金

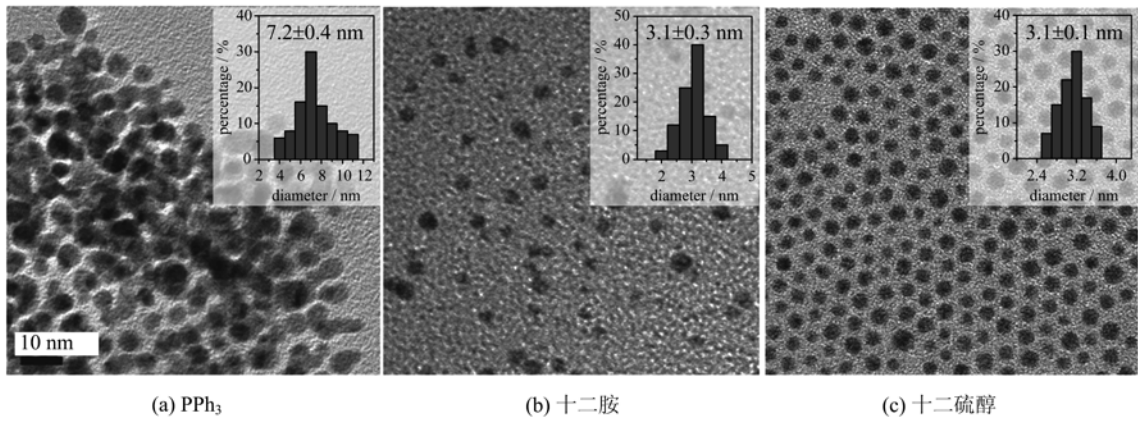


图 1 PPh₃, 十二胺和十二硫醇覆盖的金纳米颗粒的 TEM 图
插图为相应的尺寸分布统计

Fig. 1 TEM images of Au nanoparticles covered by (a) PPh₃, (b) dodecanamine, and (c) dodecanethiol
the insets display corresponding size distributions

纳米颗粒尺寸和分布情况明显不同,图 1(a)是 PPh₃ 覆盖的金纳米颗粒,其颗粒尺寸为(7.2±0.4) nm,而且纳米颗粒之间出现了团聚现象;而十二胺和十二硫醇覆盖的金纳米颗粒图 1(b)和 1(c)的尺寸比较接近,为(3.1±0.3) nm 和(3.1±0.1) nm,但十二硫醇覆盖的金纳米颗粒的尺寸分布更窄,且颗粒的形状完整,颗粒间的间距均匀.电镜结果表明,表面活性剂对生成的颗粒形貌、尺寸等有很重要的影响.

2.2 XAFS 结果与分析

为了解释不同表面活性剂对生成纳米颗粒尺寸

的影响,我们对不同表面活性剂覆盖样品进行了 Au L₃ 边 X 射线吸收谱测量.图 2(a)是样品及块材 Au L₃ 边的 EXAFS 函数 $k^2\chi(k)$.从 k 空间曲线来看, PPh₃ 覆盖的金纳米颗粒的 k 空间曲线在形状上与体相金的 k 空间谱基本相似,只是振荡频率减小.当表面活性剂为十二胺时, k 空间曲线形状在低 k 范围 5~7 Å⁻¹ 内与体相金的不同,频率与 PPh₃ 覆盖的金纳米颗粒的 k 空间振荡谱相近.然而,十二硫醇覆盖的金纳米颗粒的 k 空间曲线发生了很大变化,在 5~12 Å⁻¹ 的 k 范围内,曲线形状和振荡频率均明显不同于体相金.径向结构函数曲线可以更直观

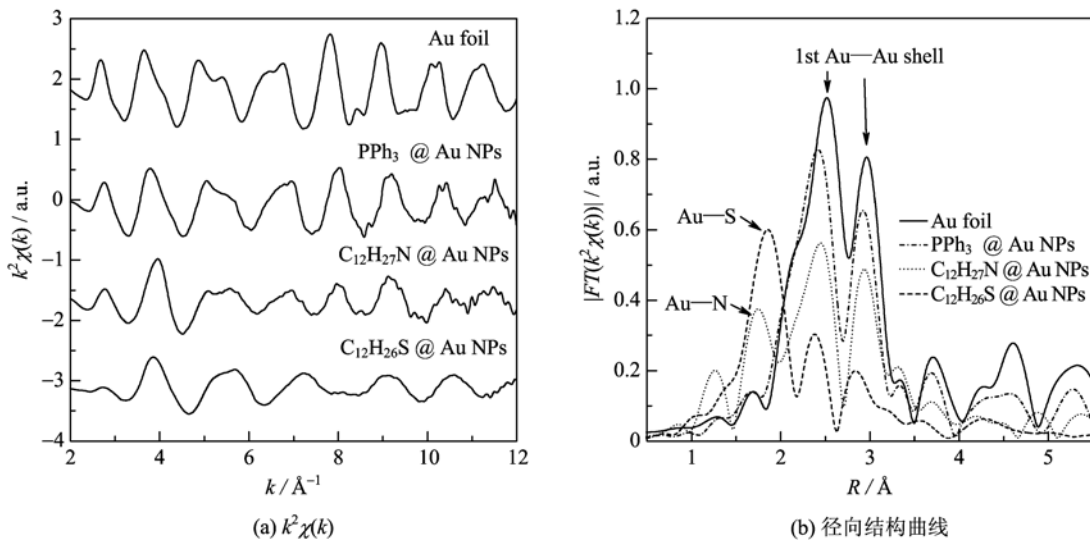


图 2 不同表面活性剂覆盖样品的 $k^2\chi(k)$ 和径向结构函数曲线

Fig. 2 $k^2\chi(k)$ and Fourier transformed $k^2\chi(k)$ spectra of gold nanoparticles passivated by different surfactants

地展示金纳米颗粒中金原子的近邻结构,将图 2(a)中的曲线进行傅里叶变化(变化范围为 $2 \sim 12 \text{ \AA}^{-1}$),就可以得到图 2(b)的径向结构函数曲线,其中, $2.5 \sim 3.0 \text{ \AA}$ 范围内的峰为第一近邻 Au—Au 配位峰.如图 2(b)所示, PPh_3 覆盖的金纳米颗粒的径向结构函数曲线形状与体相金的相似,但是 Au—Au 配位距离峰向低 R 处移动,并且峰值强度明显降低;而对于十二胺和十二硫醇覆盖的金纳米颗粒, R 空间曲线在低 R 部分分别出现了 Au—N 和 Au—S 配位峰,并且与十二胺覆盖金纳米颗粒样品相比,十二硫醇覆盖金纳米颗粒样品的 Au—S 峰更强,但是 Au—Au 峰强度更弱.可见, PPh_3 , 十二胺和十二硫醇 3 种表面活性剂与金纳米颗粒的相互作用依次增强.

为了得到定量的结构信息,利用最小二乘法对图 2(b)中的径向结构函数曲线进行了拟合.为便于比较,选择 Au foil 的拟合结果作为参照,其 Au—Au 配位数固定为 12.对于 PPh_3 覆盖的金纳米颗粒,拟合的变量有 Au—Au 配位键长、无序度、配位数和能量偏移,而对于十二胺和十二硫醇覆盖的金纳米颗粒,还需要拟合 Au—N 或者 Au—S 配位的配位键长、无序度、配位数和能量偏移.拟合曲线与实验曲线吻合(图 3),得到的拟合参数如表 1 所示.

与体相金原子的近邻配位情况不同,表面的原子存在悬键,导致纳米颗粒中的第一近邻 Au—Au 配位数不足 12.对于 PPh_3 覆盖的金纳米颗粒,其第一近邻 Au—Au 配位数在 11.3;对于十二胺和十二硫醇覆盖的金纳米颗粒,约有 40% 的表面原子,根据拟合结果,第一近邻 Au—Au 配位数为 10.1.同时,相比于体相的 Au—Au 配位距离 2.88 \AA ,对于表面活性剂覆盖的纳米颗粒, Au—Au 配位键长明显缩短, PPh_3 , 十二胺和十二硫醇覆盖的金纳米颗粒的 Au—Au 键长分别为 $2.82, 2.82$ 和 2.79 \AA .同时,十二胺和十二硫醇作为表面活性剂会产生配位数为 1 左右的 Au—N 或者 Au—S 配位.从 PPh_3 , 十二胺到十二硫醇, Au—Au 无序度分别为 $0.0104, 0.0125$ 和 0.0152 \AA .从这些结果可以发现:① PPh_3 虽然不会与金纳米颗粒表面的金原子成键,但仍然会导致表面金原子的 Au—Au 配位键长明显收缩;② 十二胺和十二硫醇都会与表面的金原子形成强的化学键,并且十二硫醇与表面原子的作用最强,导致纳米颗粒的表面键长收缩更为明显.

下面,我们将研究不同表面活性剂包裹对金纳米颗粒的电子结构的影响.图 4 为 PPh_3 , 十二胺和十二硫醇包裹的金纳米颗粒的 Au $L_{2,3}$ 边 X 射线吸收近边谱,可进一步分析不同表面活性剂对纳米

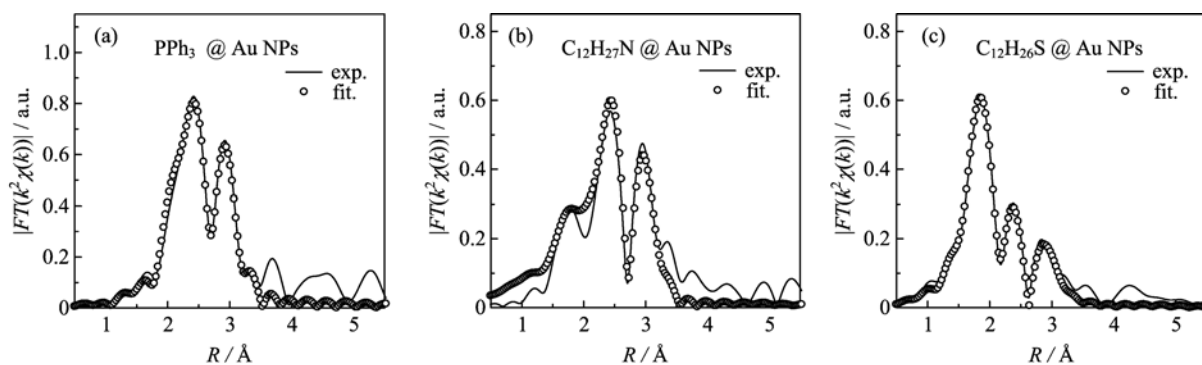


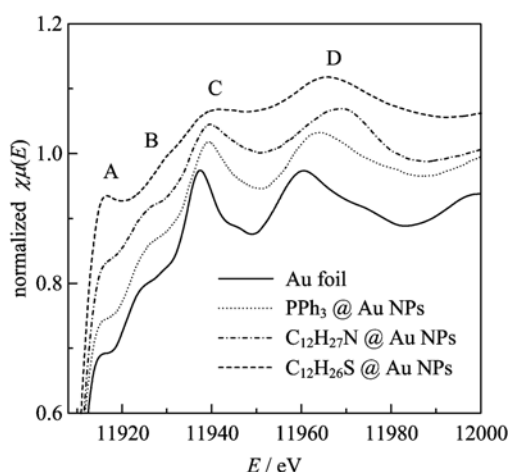
图 3 不同表面活性剂样品的 R 空间实验曲线(线条)与拟合曲线(圆圈)

Fig. 3 The experimental (line) and fitting (circle) spectra of samples

表 1 拟合结果

Tab. 1 The fitting parameters and corresponding results

样品	配位	配位键长/ \AA	配位数	无序度/ 10^{-3} \AA	能量偏移/eV
Au foil	Au—Au	2.88 ± 0.01	12	8.0 ± 0.3	3.5 ± 1.1
$\text{PPh}_3 @ \text{ Au NPs}$	Au—Au	2.82 ± 0.01	11.3 ± 0.4	10.4 ± 0.5	4.4 ± 0.8
$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{N} @ \text{ Au NPs}$	Au—N	2.29 ± 0.03	0.6 ± 0.2	3.2 ± 0.6	3.2 ± 0.5
	Au—Au	2.82 ± 0.02	10.1 ± 0.2	12.5 ± 1.8	4.3 ± 0.3
$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{S} @ \text{ Au NPs}$	Au—S	2.32 ± 0.03	1.2 ± 0.2	3.2 ± 0.6	3.3 ± 0.5
	Au—Au	2.79 ± 0.02	10.1 ± 0.2	15.2 ± 1.8	3.7 ± 0.3



The spectrum of Au foil is displayed for comparison

图 4 不同表面活性剂覆盖样品的归一化 XANES 曲线

Fig. 4 The normalized XANES spectra of Au nanoparticles capped by PPh₃, dodecanamine and dodecanethiol

颗粒中 Au 原子局域电子结构的影响. 在 X 射线近边吸收曲线上, Au foil 主要有 4 个特征峰: 能量为 11 915 eV 处的 A 峰, 11 924 eV 的 B 峰, 11 937 eV 的 C 峰和 11 960 eV 的 D 峰. 其中 A 峰是白线峰, 对应的是 Au 2*p* 至 5*d* 的跃迁. 我们可以发现, 当颗粒表面覆盖的是十二硫醇时, A 峰最高. 这表明十二硫醇的覆盖会导致 Au 原子向硫醇的电子转移, 导致 5*d* 轨道的空穴增多^[12]. 所有样品的近边曲线中 B, C 和 D 峰都向右移动并且振荡变弱, 对于十二硫醇覆盖的样品, B 峰基本消失. 曲线振荡强度变弱可以结合结构无序度的增加来解释, 十二硫醇的覆盖导致颗粒的结构无序度很大, 是导致峰的振荡变得很弱的原因. 这个结果与金纳米颗粒扩展边 EXAFS 的结果是一致的.

综合以上结果, 我们可以推测不同表面活性剂对颗粒的作用机理. 从实验结果发现, PPh₃ 不会与纳米颗粒表面的金原子形成强的化学键, 而是以物理吸附在金纳米颗粒的表面, 相互作用较弱, 没有有效地阻止颗粒间的聚集, 使得生成的纳米颗粒尺寸较大, 且呈现聚集状态. 而十二胺的头基 N 原子和十二硫醇的头基 S 原子则会分别与金纳米颗粒表面 Au 原子形成较强的 Au—N 和 Au—S 化学键, 通过这种强的相互作用, 十二胺和十二硫醇有序地排列在纳米颗粒周围, 对金纳米颗粒有更好的保护和稳定作用, 防止了纳米颗粒的聚集, 使得生成的纳米颗粒具有更好的分散性和尺寸均匀性; 同时十二硫醇在金纳米颗粒表面吸附能力最强, 使得生成的纳米

颗粒的相对于十二胺和 PPh₃ 覆盖的情况具有更好分散性和尺寸均匀性. 除此之外, 十二硫醇的覆盖还使得金纳米颗粒的表面原子与硫醇间产生明显的电子转移.

3 结论

本文采用溶液合成法制备得到不同表面活性剂覆盖的金纳米颗粒. 透射电镜结果表明 PPh₃ 覆盖的金纳米颗粒的尺寸为 7.2 nm 左右, 而十二胺和十二硫醇包裹的金纳米颗粒的尺寸均为 3.1 nm 左右. 从 X 射线吸收扩展谱结果分析发现, PPh₃, 十二胺和十二硫醇 3 种表面活性剂与金纳米颗粒的相互作用依次增强. 同时, 不同的表面活性剂覆盖会使颗粒产生不同的结构扭曲, PPh₃ 和十二胺对颗粒的结构影响较小, 十二硫醇的覆盖会导致纳米颗粒局域原子结构的严重扭曲. 这些结构的无序也会反映在 X 射线吸收近边结构谱上. 虽然十二胺和十二硫醇都会与表面金原子形成 Au—N 或者 Au—S 键, 但是十二硫醇会与颗粒间产生明显电荷转移. 十二硫醇与金纳米颗粒的强相互作用起到了保护纳米颗粒聚集的作用, 使得生成的纳米颗粒尺寸分布更均匀. 因此, 通过认识不同表面活性剂对颗粒的作用, 可以灵活地选择表面活性剂, 控制颗粒的与表面活性剂之间的相互作用, 进而达到形貌可控合成和调控性能的目的, 使之用于相应的领域.

致谢 感谢合肥国家同步辐射实验室 (NSRL) 的 U7C-XAFS 实验站和北京同步辐射装置 (BSRF) 的 1W1B-XAFS 实验站提供 XAFS 测量的用光时间!

参考文献 (References)

- [1] Giljohann D A, Seferos D S, Daniel W L, et al. Gold nanoparticles for biology and medicine [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(19): 3 280-3 294.
- [2] Daniel M C, Astruc D. Gold nanoparticles: Assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology [J]. *Chem Rev*, 2003, 104(1): 293-346.
- [3] Rosi N L, Mirkin C A. Nanostructures in biodiagnostics [J]. *Chem Rev*, 2005, 105(4): 1 547-1 562.
- [4] Talapin D V, Lee J S, Kovalenko M V, et al.

- Prospects of colloidal nanocrystals for electronic and optoelectronic applications [J]. *Chem Rev*, 2009, 110(1): 389-458.
- [5] Zheng N, Fan J, Stucky G D. One-step one-phase synthesis of monodisperse Noble-Metallic nanoparticles and their colloidal crystals [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(20): 6550-1.
- [6] Brust M, Walker M, Bethell D, et al. Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase Liquid-Liquid system [J]. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1994, 7:801-802.
- [7] Sperling R A, Gil P R, Zhang F, et al. Biological applications of gold nanoparticles [J]. *Chem Soc Rev*, 2008, 37(9): 1 896-1 908.
- [8] Wilson R. The use of gold nanoparticles in diagnostics and detection [J]. *Chemical Society Reviews*, 2008, 37(9): 2 028-2 045.
- [9] Crooks R M, Zhao M, Sun L, et al. Dendrimer-encapsulated metal nanoparticles: Synthesis, characterization, and applications to catalysis [J]. *Accounts Chem Res*, 2000, 34(3): 181-190.
- [10] Zhao D, Timmons D J, Yuan D Q, et al. Tuning the topology and functionality of metal-organic frameworks by ligand design [J]. *Accounts Chem Res*, 2011, 44(2): 123-133.
- [11] Love J C, Estroff L A, Kriebel J K, et al. Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology [J]. *Chem Rev*, 2005, 105(4): 1 103-1 169.
- [12] Zhang P, Sham T K. X-Ray studies of the structure and electronic behavior of alkanethiolate-capped gold nanoparticles: The interplay of size and surface effects [J]. *Physical Review Letters*, 2003, 90(24): 245502.

(上接第 193 页)

- [14] Shi Xueqin, Fei Weiyin, Li Juan, et al. Research on stochastic control of pension funds with a minimum guarantee and dividend[J]. *Mathematical Theory and Application*, 2011, 31(3):85-93.
石学芹, 费为银, 李娟, 等. 带最低保障和红利的养老金随机控制问题研究 [J]. *数学理论与应用*, 2011, 31(3):85-93.
- [15] Chen Z J, Wang B. Infinite time interval BSDEs and the convergence of g -martingales[J]. *J Austral Math Soc (Series A)*, 2000, 69: 187-211.
- [16] Merton R C. Lifetime portfolio under uncertainty: The continuous-time case [J]. *Rev Econ Stat*, 1969, 51: 247-257.
- [17] Merton R C. Optimum consumption and portfolio rules in a continuous-time model [J]. *J Econ Theory*, 1971, 3: 373-413.
- [18] 刘宏建, 费为银, 祖纷, 等. 股票波动率具有模型不确定的最优消费与投资问题 [J]. *工程数学学报*, 2014, 31(1):35-43.
- [19] Peng S. Nonlinear expectations and stochastic calculus under uncertainty [DB/OL]. arXiv: 1002. 4546v1, 2010.
- [20] Epstein L, Ji S. Ambiguity volatility, possibility and utility in continuous time [DB/OL]. arXiv: 1103. 1652, 2013.
- [21] Fei W Y, Fei C. Optimal stochastic control and optimal consumption and portfolio with G-Brownian motion[DB/OL]. arXiv:1309.0209v1, 2013.