



不同粒径银纳米粒子本征手性的研究

张桂萍, 张淼, 刘庆媛, 李保新*

陕西师范大学化学与化工学院, 应用表面与胶体化学教育部重点实验室, 陕西省生命分析化学重点实验室, 西安 710062

*通讯作者, E-mail: libaoxin@snnu.edu.cn

收稿日期: 2024-05-20; 接受日期: 2024-06-11; 网络版发表日期: 2024-09-27

国家自然科学基金(编号: 22274094)资助项目

摘要 本文利用柠檬酸-单宁酸还原法制备了一系列不同粒径的银纳米粒子(AgNPs). 通过圆二色(CD)光谱对所得AgNPs的手性进行表征. 实验发现, 小粒径AgNPs (~11 nm)表现出与大粒径AuNPs (>32 nm)相反的手性. 根据这一性质, 将不同尺寸的AgNPs应用于酒石酸对映体的识别. 用高分辨透射电子显微镜表征了不同粒径AgNPs的形貌, 发现所制备的AuNPs均为五重孪晶. 仔细对比了小粒径AgNPs和大粒径AgNPs的孪晶结构, 发现五重孪晶AgNPs的晶面种类和晶格取向可能是AgNPs内在于手性的产生原因. 本文将有助于加深对贵金属纳米粒子内在于手性的理解, 为设计和制备纳米手性探针提供了一定的有益参考.

关键词 银纳米粒子, 内在于手性, 粒径, 手性识别

1 引言

近年来, 人们对手性的研究从分子尺度拓展到纳米尺度, 手性纳米结构已成为化学、材料等学科的研究热点之一^[1,2]. 手性贵金属纳米材料具有许多新颖的特性, 在不对称催化^[3]、手性传感^[4]、手性分离^[5]、生物医药^[6]、非线性光学材料^[7]等领域表现出很好的应用前景. 手性纳米材料的制备是其应用的基础和关键. 相对于物理方法, 湿化学法合成手性贵金属纳米材料不需要复杂的设备和技术, 具有简单、成本低、效率高等优点, 已被研究者广泛用于合成多种手性贵金属纳米材料^[8]. 目前, 手性配体诱导法是合成手性贵金属纳米材料最主要的方法^[9,10]. 在合成反应过程中, 手性配体分子(如氨基酸、短肽)通常与贵金属离子(纳米粒子的前体)发生作用, 从而诱导形成手性纳米颗粒.

手性贵金属纳米材料的研究主要集中在手性金纳米粒子, 而手性银纳米粒子(AgNPs)的研究较少. 2014年, 本课题组^[11]在柠檬酸钠存在下用硼氢化钠直接还原硝酸银制备出柠檬酸包被的AgNPs, 研究发现此AgNPs可作为比色探针来识别色氨酸对映体. 在此制备过程中没有使用手性小分子配体、手性模板等外界因素诱导, AgNPs表现出的手性为其本征手性^[12]. AgNPs本征手性受哪些因素影响以及其本征手性的来源尚不明确.

本研究在不加入手性配体的情况下通过逐代生长法制备出了一系列不同粒径的AgNPs, 考察了这些纳米粒子的本征手性. 实验发现AgNPs本征手性的尺寸效应, 粒径不仅能影响手性的强弱, 而且会使AgNPs的手性发生反转(图1). 本研究表明, 可以通过纳米粒子的尺寸来调控AgNPs的手性, 这为手性AgNPs的精

引用格式: Zhang G, Zhang M, Liu Q, Li B. Effect of size on intrinsic chirality of silver nanoparticles. *Sci Sin Chim*, 2024, 54: 1920–1926, doi: 10.1360/SSC-2024-0086

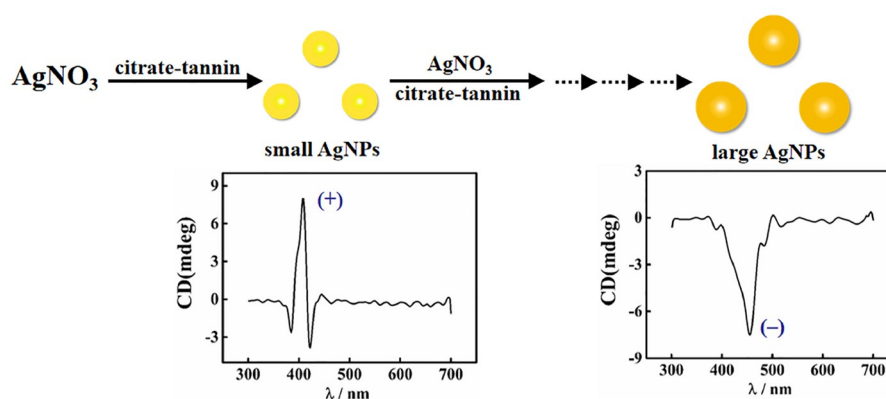


图 1 (网络版彩图)不同粒径银纳米粒子制备及其手性示意图

Figure 1 (Color online) Schematic illustration of the synthesis process of small or large AgNPs and the opposite chirality of AgNPs with different sizes.

准合成奠定了一定的基础.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

硝酸银(AgNO_3)、单宁酸、*L*-酒石酸和*D*-酒石酸购自Sigma-Aldrich (中国). 柠檬酸三钠(Na_3Ct)购自国药集团化学试剂有限公司(中国). 实验所用试剂均为分析纯, 所用水均为Millipore纯净水.

TU-1901紫外-可见分光光度计(岛津公司, 日本)、Chirascan圆二色光谱仪(应用光物理公司, 英国)、JEM-2800场发射透射电子显微镜(电子株式会社, 日本)、ZEN3700纳米粒度分析仪(Malvern公司, 英国)用于表征和测试样品.

2.2 银纳米粒子的制备

依据参考文献^[13], 用柠檬酸-单宁酸还原 AgNO_3 制备AgNPs. 实验用到的全部玻璃器皿以及搅拌子均需使用王水($\text{HNO}_3/\text{HCl}=1:3$, v/v)浸泡24 h以上, 使用前经大量超纯水冲洗后, 在烘箱中完全干燥方可使用.

向250 mL三口烧瓶中加入100 mL包含5 mM Na_3Ct 和0.1 mM单宁酸的混合溶液, 并在油浴中搅拌加热至沸腾后, 注入 AgNO_3 (25 mM, 1.0 mL)溶液, 反应溶液立即变为亮黄色. 反应30 min后, 提取19.5 mL溶液并离心浓缩2倍, 得到初代(G-0) AgNPs; 向反应容器补充16 mL去离子水并升温至90℃后, 在1 min内依次加入 Na_3Ct (25 mM, 500 μL)、单宁酸(2.5 mM, 1.5 mL)、 AgNO_3 (25 mM, 1.0 mL), 反应30 min. 取出

19.5 mL溶液并离心浓缩2倍, 得到第一代(G-1)的AgNPs; 继续向反应容器补充16 mL水并升温至90℃后, 在1 min内依次加入 Na_3Ct (25 mM, 500 μL)、单宁酸(2.5 mM, 1.5 mL)、 AgNO_3 (25 mM, 1.0 mL), 反应30 min. 取出19.5 mL溶液并离心浓缩2倍, 得到第二代(G-2)的AgNPs. 重复此步骤共八次, 生长至第8代(G-8), 得到不同粒径的AgNPs. 所有AgNPs于4℃冰箱避光保存. 用圆二色光谱表征AgNPs手性时, 需要将预先收集的各代AgNPs储备液再浓缩10倍.

2.3 比色法手性识别过程

在1.5 mL的离心管中依次加入100 μL 的B-R缓冲溶液(pH 5.0), 100 μL 的*L*-酒石酸或*D*-酒石酸(1×10^{-5} M)溶液和100 μL AgNPs储备液, 混匀后在室温下静置3 min观察溶液颜色变化并拍摄图片, 测量混合溶液的紫外-可见吸收光谱.

3 结果与讨论

3.1 AgNPs的合成与表征

利用柠檬酸-单宁酸还原法, 逐代生长合成得到了9种不同尺寸的AgNPs. 从中选取G-0、G-2、G-4、G-5、G-6、G-8 AgNPs, 首先对其形貌进行了表征. 如图2所示, 制备得到的AgNPs粒子大多数呈球形, 且大小均匀. 对电镜图中粒子的粒径进行统计, 得到G-0、G-2、G-4、G-5、G-6、G-8 AgNPs的平均粒径分别为11、15、24、32、40和52 nm. 此外, 我们用动态光散射技术表征了这些粒子的水合粒径, 其水合粒

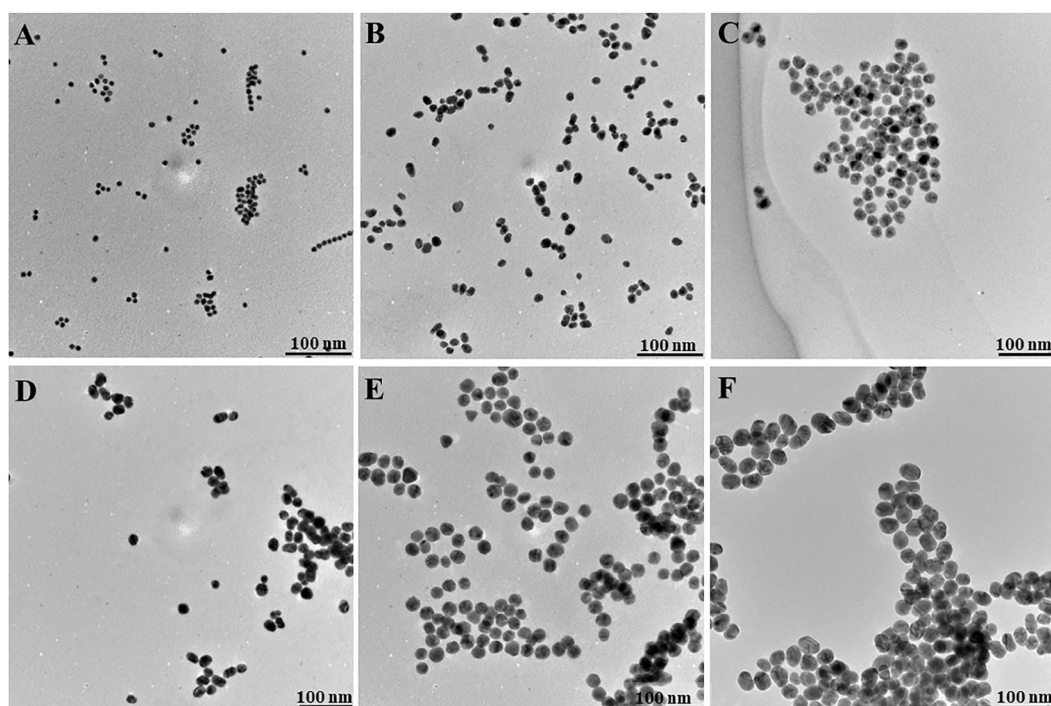


图2 所制备的银纳米粒子的透射电子显微镜图。(A) G-0; (B) G-2; (C) G-4; (D) G-5; (E) G-6; (F) G-8

Figure 2 Transmission electron microscopy of AgNPs prepared by reduction of citrate and tannin. (A) G-0; (B) G-2; (C) G-4; (D) G-5; (E) G-6; (F) G-8.

径也是依次增大的. 可见, 随着不断补充 AgNO_3 和还原剂, 纳米粒子逐渐长大. 同时, 测定了这6种AgNPs的吸收光谱. 实验结果表明, 随粒径的增大, AgNPs的最大吸收峰逐渐红移, 由407 nm (G-0)增大到439 nm (G-8), 纳米粒子溶液颜色由亮黄色逐渐变为橙黄色. 上述实验结果表明我们成功制备出了6种粒径不同且均匀性好的AgNPs.

3.2 不同粒径AgNPs的手性

我们用圆二色光谱对所制备的6种粒径AgNPs的手性进行了表征. 如图3所示, 不同大小的AgNPs表现出不同的CD信号. 令人惊讶的是, 小粒径(11、15、24 nm)的AgNPs显示一个正CD信号, 而大粒径(32、40、52 nm)的AgNPs显示一个负CD信号. 我们将CD信号为正的AgNPs记为(+)AgNPs, CD信号为负的AgNPs记为(-)AgNPs. 相反的CD信号表明了它们的手性相反. 可见, 粒径的变化导致了AgNPs手性的反转. 另一方面, 32、40和52 nm AgNPs的CD信号强度有差异. 32 nm AgNPs的CD信号最弱, 52 nm AgNPs的CD信号最强. 一般来说, CD信号越强, 手性越明显. 可

见, 当粒径大于32 nm后, 随着粒径的增大, AgNPs的手性也逐渐增强, 较大的AgNPs具有更明显的手性. 因此, 对于柠檬酸-单宁酸还原法制备的AgNPs, 其手性高度依赖于其尺寸.

3.3 酒石酸(TA)对映体与AgNPs的相互作用

为了进一步验证AgNPs内手性的尺寸效应, 我们选择11 nm AgNPs作为(+) AgNPs代表, 40 nm AgNPs作为(-)AgNPs代表. 在(+)AgNPs溶液和(-)AgNPs溶液中分别加入L-TA和D-TA, 探究两种不同手性AgNPs对L/D-TA的识别是否存在差异. 如图4A所示, 加入D-TA, (+)AgNPs溶液亮黄色褪去, 而L-TA没有引起(+)AgNPs溶液发生明显变化; 加入L-TA, (-)AgNPs溶液橙黄色褪去, 而D-TA没有引起(-)AgNPs溶液发生明显变化. 同时, 我们也考察了体系吸收光谱的变化. 如图4B所示, D-TA存在时, (+)AgNPs的吸收光度也显著下降, 而L-TA存在时, (+)AgNPs的吸收光谱变化不大. 相反, 对于(-)AgNPs, L-TA使其吸收光度明显降低, 而D-TA没有使其吸收光谱发生显著变化(图4C).

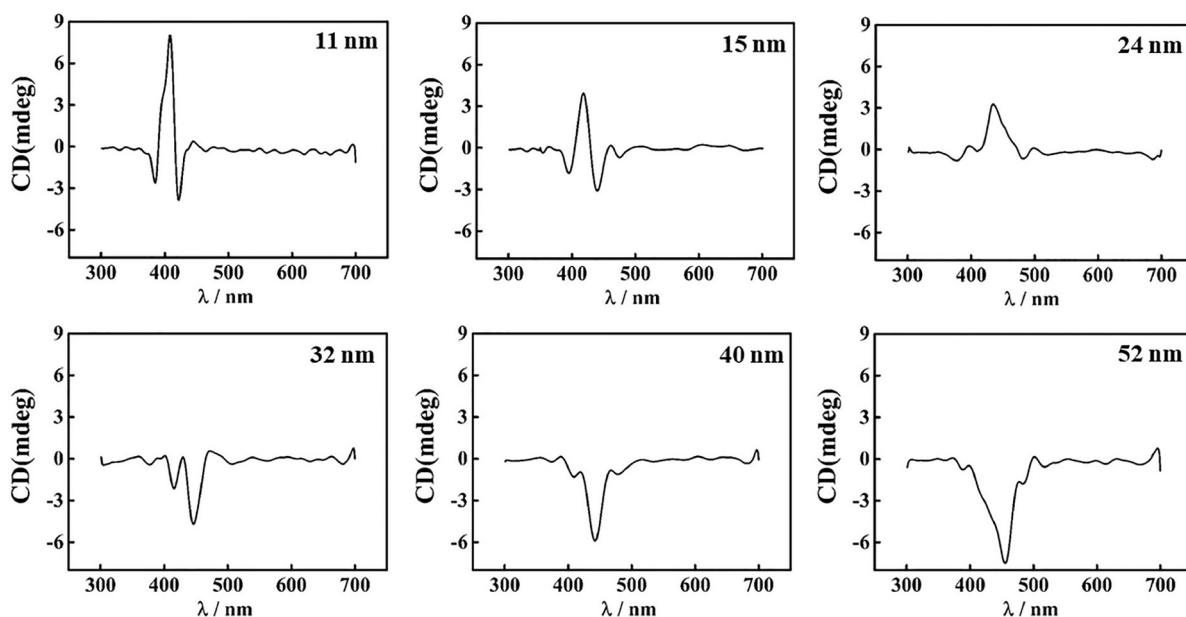


图 3 不同粒径银纳米粒子的CD图谱

Figure 3 CD spectra of AgNPs with different sizes.

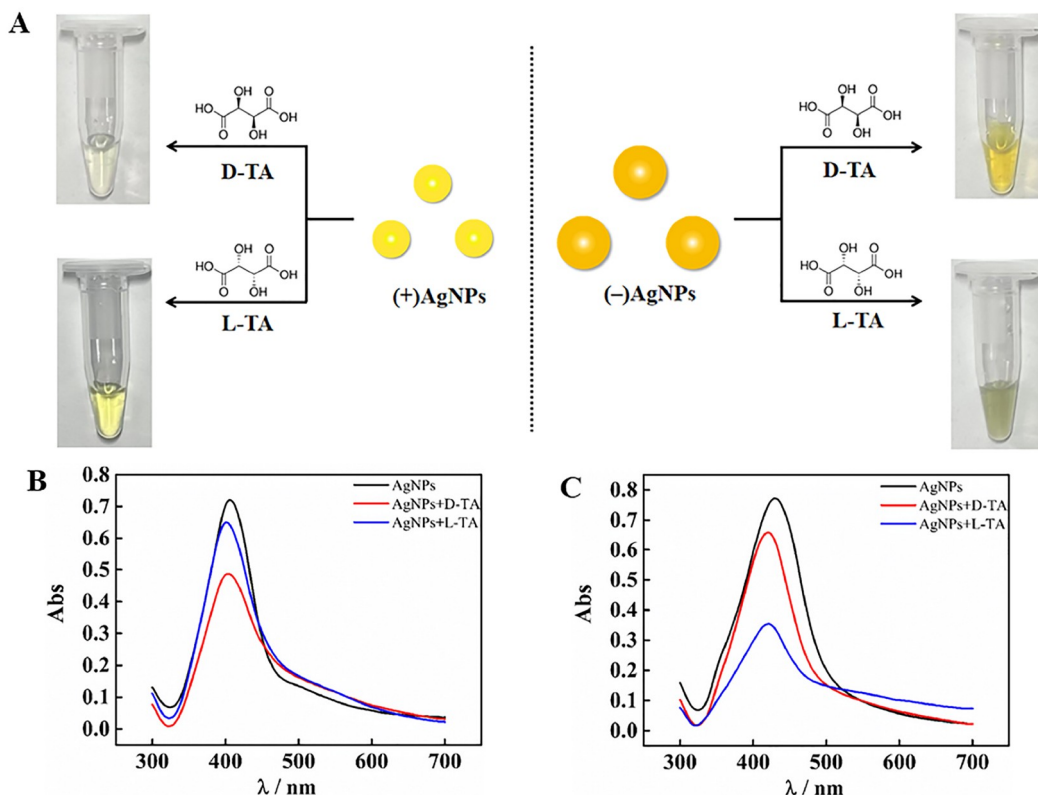


图 4 (网络版彩图) (A) 加入 *L*-TA 或 *D*-TA 后, AgNPs 溶液颜色变化. (B) 加入 *L*-TA 或 *D*-TA 后, 小粒径 AgNPs 吸收光谱的变化. (C) 加入 *L*-TA 或 *D*-TA 后, 大粒径 AgNPs 吸收光谱的变化

Figure 4 (Color online) (A) Color of the AgNP solution in the presence of *D*-TA or *L*-TA. (B) Absorbance spectra of the (+)AgNP solution in the absence or presence of *D*-TA or *L*-TA. (C) Absorbance spectra of the (-)AgNP solution in the absence or presence of *D*-TA or *L*-TA.

贵金属纳米粒子溶液吸收光谱和颜色的变化, 可以反映出分子与纳米粒子之间相互作用的强度^[14]. 从上述吸收光谱实验结果(图4)可以看出, (+)AgNPs与D-TA之间的相互作用强, 而(-)AgNPs与L-TA之间的相互作用强. 一般而言, 手性相同两种物质之间的相互作用强于手性不同物质间的相互作用^[15]. 因此, 可以推测出(+)AgNPs与D-TA是同手性的, 而(-)AgNPs与L-TA是同手性的. (+)AgNPs和(-)AgNPs与TA对映体之间相互作用强弱与其CD结果是一致的, 都证实了这两种AgNPs手性是相反的. 这个实验结果也说明, 可以用已知手性的小分子来探测纳米粒子的手性.

3.4 AgNPs本征手性的来源

最近的研究表明, 人工合成的一些纳米颗粒具有本征手性^[16-18]. 探测纳米粒子本征手性的起源是非常

困难的^[19]. 人们普遍认为, 纳米粒子或纳米晶体的本征手性是由天然存在的手性缺陷或位错引起的^[20,21]. 在本实验中, 通过柠檬酸盐-单宁酸还原AgNO₃制备AgNPs, 没有使用手性诱导试剂, AgNPs的手性应为其本征手性. 为了探究AgNPs本征手性的来源, 用高分辨透射电子显微镜对单个粒子进行了表征. 在随机选取粒子中, 绝大多数粒子都可以观察到清晰的孪晶界. 如图5所示, 这两种AgNPs均显示出5条相较于同一点的晶界. 测量相邻两条晶界的夹角, 这两种AgNPs均含4个70.53°的夹角和1个77.88°的夹角. 这两种角度的差值为7.35°, 正好是面心立方晶体五重孪晶的本征间隙^[22]. 这说明(+)AgNPs和(-)AgNPs都是五重孪晶. 纳米粒子在生长过程中存在较高的内部应力, 粒子为了释放这种应力使表面能达到最低, 往往会生成五重孪晶^[23]. 我们测量了五重孪晶各区域的晶面间距.

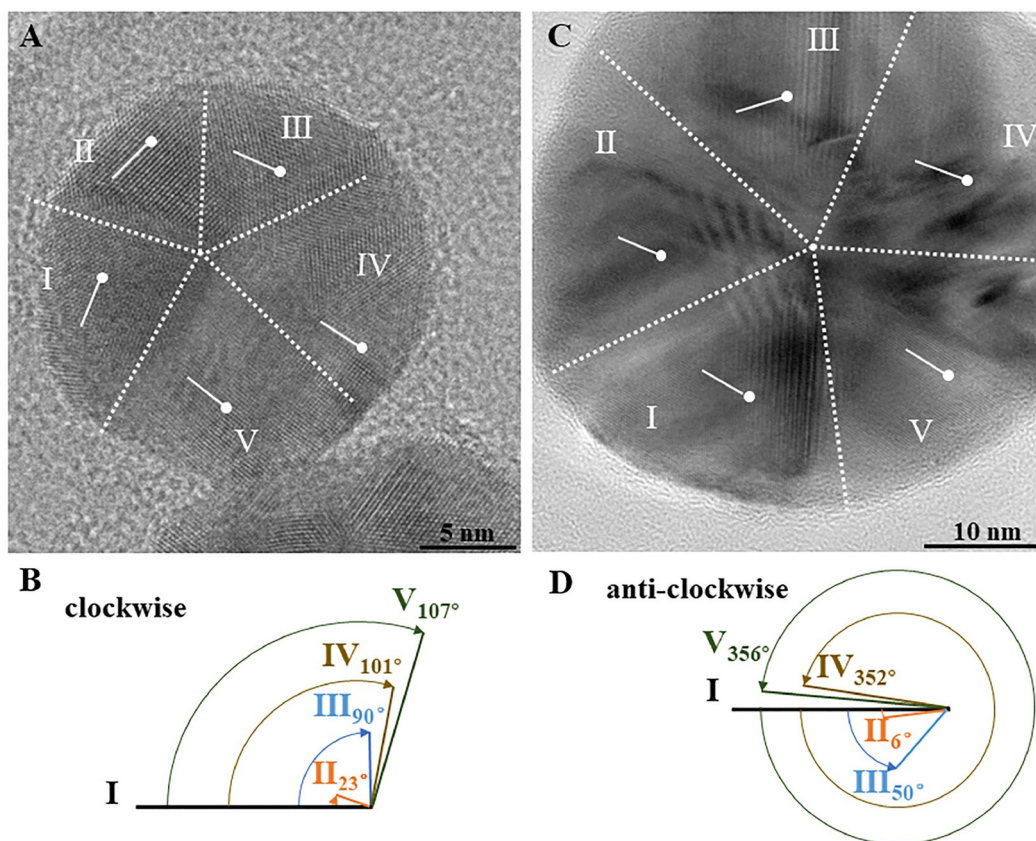


图5 (网络版彩图) (A) 11 nm AgNPs高分辨透射电子显微镜图. (B) 11 nm AgNPs电镜图中各区域晶格取向示意图. (C) 40 nm AgNPs高分辨透射电子显微镜图. (D) 40 nm AgNPs电镜图中各区域晶格取向示意图. (A, C) 图中的虚线为标出的孪晶界

Figure 5 (Color online) (A) High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) image of one nanoparticle of the 11 nm AgNPs, and (B) schematic illustration of the variation of the lattice orientation in (A) image. (C) HRTEM image of one nanoparticle of the 40 nm AgNPs, and (D) schematic illustration of the variation of the lattice orientation in (C) image. The dotted lines in (A, C) represent the twin boundaries.

(+)AgNPs三个区域的晶面间距为0.20 nm, 两个区域的晶面间距为0.24 nm; 而(-)AgNPs三个区域的晶面间距为0.24 nm, 两个区域的晶面间距为0.20 nm. 对于AgNPs来说, 0.24 nm对应的是{111}晶面, 0.20 nm对应的是{200}晶面^[24]. 可见, (+)AgNPs由3个{200}晶面与2个{111}晶面构成, 而(-)AgNPs由2个{200}晶面与3个{111}晶面构成. 这意味着(+)AgNPs与(-)AgNPs的晶面构成是不同的. 由此推测AgNPs的本征手性可能与其五重孪晶的晶面构成有关.

仔细观察这两种银纳米粒子的晶面, 发现五个区域中的晶格取向各不相同. 如图5A, C所示, 用白色线条标出AgNPs各区域的晶格条纹取向, 白色圆点为其右侧端点. 通过平移将所有区域晶格取向的右侧端点汇集于同一点, 并取区域I的晶格取向为水平方向, 测量了其他四个区域的晶格取向与区域I晶格取向的夹角. 从图5B可以看出, (+)AgNPs其他四个区域的晶格取向与区域I取向的夹角分别为23° (I-II), 90° (I-III), 101° (I-IV), 107° (I-V), 角度在顺时针方向上逐渐增大(I→II→III→IV→V). 图5B中, (-)AgNPs其他四个区

域的晶格取向与区域I取向的夹角分别为6° (I-II)、50° (I-III)、352° (I-IV)、356° (I-V), 角度在顺时针方向上逐渐增大(I→II→III→IV→V). (+)AgNPs与(-)AgNPs五个区域的晶格取向排列相反, 这与两种AgNPs的CD信号相反的现象恰好一致. 可见, AgNPs的本征手性可能与其自身五重孪晶形貌中各区域的晶格取向排列有关.

4 结论

本文通过简单方法制备出粒径不同的AgNPs, 发现这些纳米粒子均具有本征手性, 且小粒径AgNPs与大粒径AgNPs呈现出相反的手性. 本文探讨了AgNPs本征手性产生的原因, 发现AgNPs的本征手性可能与其五重孪晶的晶面构成及晶格取向排列有关. 研究表明, AgNPs本征手性与其粒径密切相关. 利用此性质, 可以通过粒径来调控AgNPs本征手性, 进而实现精准的手性识别. 此外, 本研究也为其他金属纳米粒子本征手性的研究提供了一种新思路.

参考文献

- Zhang Q, Hernandez T, Smith KW, Hosseini Jebeli SA, Dai AX, Warning L, Baiyasi R, McCarthy LA, Guo H, Chen DH, Dionne JA, Landes CF, Link S. *Science*, 2019, 365: 1475–1478
- Liu J, Yang L, Qin P, Zhang S, Yung KKL, Huang Z. *Adv Mater*, 2021, 33: 2005506
- Fu W, Tan L, Wang P. *ACS Nano*, 2023, 17: 16326–16347
- Shi X, Zhang G, Liu W, Jin Y, Li B. *Chem Commun*, 2022, 58: 427–430
- Liu J, Zou G, Hou S. *Chem Eng J*, 2023, 467: 143366
- Guo X, Li C, Zhang J, Sun M, Xu J, Xu C, Kuang H, Xu L. *Nat Aging*, 2023, 3: 1415–1429
- Cheng Q, Yang J, Sun L, Liu C, Yang G, Tao Y, Sun X, Zhang B, Xu H, Zhang Q. *Nano Lett*, 2023, 23: 11376–11384
- Vinnacombe-Willson GA, Conti Y, Stefanu A, Weiss PS, Cortés E, Scarabelli L. *Chem Rev*, 2023, 123: 8488–8529
- Lee HE, Ahn HY, Mun J, Lee YY, Kim M, Cho NH, Chang K, Kim WS, Rho J, Nam KT. *Nature*, 2018, 556: 360–365
- Zheng J, Boukouvala C, Lewis GR, Ma Y, Chen Y, Ringe E, Shao L, Huang Z, Wang J. *Nat Commun*, 2023, 14: 3783
- Liu C, Li B, Xu C. *Microchim Acta*, 2014, 181: 1407–1413
- Zhang G, Liu Q, Xu C, Li B. *Anal Chem*, 2023, 95: 6107–6114
- Bastús NG, Merkoçi F, Piella J, Puentes V. *Chem Mater*, 2014, 26: 2836–2846
- Zhang L, Xu C, Liu C, Li B. *Anal Chim Acta*, 2014, 809: 123–127
- Nakanishi T, Matsunaga M, Nagasaka M, Asahi T, Osaka T. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 13322–13323
- Mukhina MV, Maslov VG, Baranov AV, Fedorov AV, Orlova AO, Purcell-Milton F, Govan J, Gun'ko YK. *Nano Lett*, 2015, 15: 2844–2851
- Liu H, Vladár AE, Wang PP, Ouyang M. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 7495–7503
- Duan T, Ai J, Cui X, Feng X, Duan Y, Han L, Jiang J, Che S. *Chem*, 2021, 7: 2695–2707
- Ma W, Xu L, de Moura AF, Wu X, Kuang H, Xu C, Kotov NA. *Chem Rev*, 2017, 117: 8041–8093
- Ben-Moshe A, Govorov AO, Markovich G. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 1275–1279

- 21 Baimuratov AS, Rukhlenko ID, Gun'ko YK, Baranov AV, Fedorov AV. *Nano Lett*, 2015, 15: 1710–1715
- 22 Carbó-Argibay E, Rodríguez-González B, Gómez-Graña S, Guerrero-Martínez A, Pastoriza-Santos I, Pérez-Juste J, Liz-Marzán LM. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 9397–9400
- 23 Marks LD, Peng L. *J Phys-Condens Matter*, 2016, 28: 053001
- 24 Zhang L, Guo Q, Pitcheri R, Fu Y, Li J, Qiu Y. *J Power Sources*, 2019, 413: 233–240

Effect of size on intrinsic chirality of silver nanoparticles

Guiping Zhang, Miao Zhang, Qingyuan Liu, Baoxin Li*

Key Laboratory of Applied Surface and Colloid Chemistry, Ministry of Education, Key Laboratory of Analytical Chemistry for Life Science of Shaanxi Province, School of Chemistry & Chemical Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China

*Corresponding author (email: libaoxin@snnu.edu.cn)

Abstract: In this work, we use the citric acid-tannic acid reduction method to prepare silver nanoparticles (AgNPs) with different sizes. Characterize the chirality of the obtained AgNPs by circular dichroism (CD) spectroscopy. The experiment found that small AgNPs (~11 nm) exhibited opposite chirality to large AgNPs (>32 nm). Based on this property, AgNPs of different sizes were applied for the recognition of tartaric acid enantiomers. The morphology of AgNPs with different sizes was characterized by high-resolution transmission electron microscopy, and it was found that the prepared AgNPs were all pentagonal twins. The type of crystal planes and lattice orientation of the pentagonal twin AgNPs may be the reason for the intrinsic chirality of AgNPs. This article will help deepen us understanding of the intrinsic chirality of precious metal nanoparticles and provide useful references for the design and preparation of nano chiral probes.

Keywords: silver nanoparticles, intrinsic chirality, size, chiral recognition

doi: [10.1360/SSC-2024-0086](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0086)