

藤茶干粉提取液还原制备金纳米粒子

郭秋兰 郭清泉* 罗汝洪 谭迪聪 赖香峰 郭少锋
(广东工业大学轻工化工学院 广州 510006)

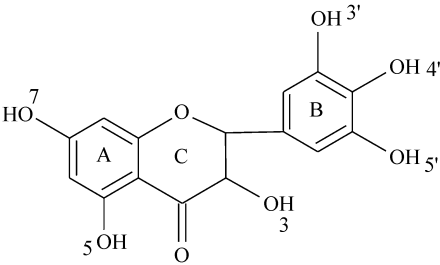
摘 要 用藤茶干粉提取液生物还原氯金酸溶液实现了金纳米粒子绿色制备,通过紫外-可见分光光度计、透射电子显微镜和粒度分布等技术手段对金纳米粒子形态等物性进行了表征,运用控制变量法探究了金纳米粒子生物合成的规律。研究发现,金纳米粒子的粒径、粒径分布、形状和稳定性受反应体系 pH 值、温度以及氯金酸的用量影响。pH > 6.47 或藤茶干粉提取液过量时会引起纳米金的团聚;温度升高,金纳米粒子平均粒径会减小。通过变量控制,可以实现金纳米粒子绿色合成的有效控制。

关键词 金纳米粒子,藤茶干粉提取液,生物还原法

中图分类号:O614.1 文献标识码:A 文章编号:1000-0518(2014)07-0841-06
DOI:10.3724/SP.J.1095.2014.30292

20 世纪 90 年代,纳米科学与技术^[1]迅速兴起,并发展成为多学科交叉的前沿领域,开辟了纳米材料、纳米结构、纳米结构材料、纳米压印、纳米生物技术和纳米电子学等重要研究方向,其中纳米材料的制备和纳米结构的构筑是基础^[2]。

金纳米粒子因其存在的表面等离子体共振 (SPR) 效应、生物兼容性等特点,成为贵金属纳米材料中的研究焦点。目前,合成金纳米粒子的方法主要有:化学还原法、物理合成法以及生物还原合成法^[3-5],与传统的高耗能、高成本的物理法和采用有毒试剂的化学法相比,生物还原法更具有绿色环保、简便快速以及制备的金纳米材料稳定性高等优点^[6]。生物合成法主要包括植物法和微生物法,其中植物法又分为植物提取物法和活体植物法,植物提取物法因制备后不需分离,合成迅速,形态多样而更具有规模应用前景。目前已有采用植物提取物合成金纳米粒子的研究^[7-8],但尚无藤茶植物提取物还原制备金纳米粒子的报道。藤茶作为一种常见的植物,富含二氢杨梅素(结构见 Scheme 1),含有多个酚羟基,具有较强的还原性,是用来还原制备金纳米粒子的适合材料^[9];同时其组成比较单一,这样可以建立起提取物主要活性成分与金纳米粒子生物还原合成之间的内在联系,进而更好地研究金纳米粒子生物合成的机理。本文通过控制变量法探讨藤茶植物干粉提取液还原制备金纳米粒子的规律,以期证明藤茶干粉绿色还原制备金纳米粒子的有效性及内在规律。



Scheme 1 Structure of dihydromyricetin

2013-06-09 收稿,2013-10-14 修回,2014-01-28 接受
广东省部产学研合作项目(2012B091100187)、广东省科技计划项目(2010B030700072)、广东省大学生创新创业训练计划项目(1184512065)
通讯联系人:郭清泉,副教授; Tel:020-39322231; Fax:020-39322230; E-mail:guoqingquan@gdut.edu.cn; 研究方向:功能材料制备

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

藤茶粉末(由湖北来凤向班贵藤茶有限公司提供,采用组织捣碎机磨成粉末),氯金酸(上海国药集团化学试剂有限公司),NaOH(分析纯,广州试剂厂),无水乙醇(分析纯,含量 $\geq 99.7\%$,广州试剂厂),二次蒸馏水:自制。

雷磁 pHS-3C 型 pH 计(上海精科仪器有限公司),UNICAM-UV2450 型紫外-可见分光光度计(日本岛津仪器有限公司),TecnaiG20 型透射电子显微镜(美国 FEI 公司)。

1.2 金纳米粒子制备的步骤

1.2.1 HAuCl_4 溶液的配制 将氯金酸用二次蒸馏水溶解制得 1.0 mmol/L HAuCl_4 溶液,置于棕色瓶中待用。

1.2.2 藤茶干粉提取液的制备 向锥形瓶中加入藤茶粉末 1.00 g 和 50 mL 无水乙醇,充分混合后,在 80°C 恒温水浴槽中煮沸 30 min ,将煮沸后所得溶液进行减压抽滤 2 次,取最终所得滤液 5 mL 加入 50 mL 的容量瓶中,并加二次蒸馏水稀释至刻度。

1.2.3 金纳米粒子的制备 在一定的反应温度下,取适量藤茶干粉提取液和 10 mL 1.0 mmol/L 的氯金酸溶液于 50 mL 烧杯中,振荡反应,待反应后的溶液颜色不变时终止振荡,用二次蒸馏水定容到 30 mL ,并将反应后的溶液放入塑料管中,于 4°C 的温度下保存备用。按照以上步骤改变反应条件如下:

1) 藤茶干粉提取液的量为 1 mL ,反应温度为 40°C 时,通过使用 3.0 mol/L 的 NaOH 溶液改变体系 pH 值,分别为 3.52 、 4.63 、 5.56 、 6.47 、 7.51 和 8.72 。

2) 反应温度为 40°C ,反应 pH 值为 4.63 时,改变藤茶干粉提取液的加入量,分别为 1 、 3 、 5 、 7 和 9 mL 。

3) 藤茶干粉提取液的量为 1 mL ,反应 pH 值为 4.63 时,改变反应的温度,分别为 40 、 50 、 60 、 70 、 80 和 90°C 。

1.3 金纳米粒子的表征

1.3.1 紫外-可见(UV-Vis)吸收光谱 将纳米金样品注入 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 的比色皿中,利用紫外-可见分光光度计进行扫描,以水为参比。扫描波长范围为 $400 \sim 800 \text{ nm}$,扫描步长为 0.5 nm ,检测金纳米粒子特征的表面等离子体共振吸收峰。

1.3.2 透射电子显微镜(TEM)观察 取 5 mL 的纳米金溶液,滴在用反向镊子夹住的一面覆有碳膜的铜网上,约过 5 min 后,溶胶已经浸润碳膜,用滤纸吸干铜网上残留的溶胶。再过约 2 h 后,用 5 、 6 滴的去离子水洗涤铜网,铜网自然风干 2 h 以上。用透射电子显微镜在加速电压 200 kV 下对样品进行观察。

1.3.3 纳米颗粒的粒度分布统计 用 Nano measurer1.2 软件对所得的金纳米颗粒的 TEM 图片进行处理,为了表达出较高的准确度,故以 100 个作为该取样本,得到图片中每个颗粒的粒度或纳米片的边长,并进行粒度或边长分布统计。

1.4 金纳米粒子稳定性

采用 $\text{pH} = 4.63$ 、藤茶干粉提取物加入量 1 mL 、反应温度 40°C 的实验条件快速制备金纳米粒子,将样品放置 60 d (分别在室温和 4°C 下),进行 UV-Vis 检测,与之前的检测结果进行对比,判定制备所得金纳米粒子的稳定性。

2 结果与讨论

2.1 反应体系的 pH 值对制备金纳米粒子的影响

图 1 为不同 pH 值条件下制备的金纳米粒子的紫外-可见光谱。从图 1 可以看出,所有 pH 值条件下的样品在 530 nm 左右均出现了吸收峰,这是典型金纳米粒子的表面等离子体共振吸收性质的特征吸收

峰,证明均有金纳米粒子生成^[10-12]。如图 2 所示,pH 值对所形成的金纳米粒子形态有很大的影响。体系 pH 值为 4.63 所得到的金纳米颗粒形态(图 2A)有近球形、三角形、去角三角形和六角形。这是因为在酸性条件下,金以 $[\text{AuCl}_4]^-$ 形式存在,藤茶提取物有效成分二氢杨梅素中的羟基趋于质子化呈现正电性,这有助于与带负电的氯金酸阴离子结合,生物吸附优于氯金酸阴离子的还原,作为还原剂的同时作为形状导向剂及稳定剂,使其生成不同形状的金纳米粒子。而在 pH 值为 7.51(图 2B)时则发生了团聚,成团状,可能是因为碱性环境下,金更趋向与 OH^- 配合,干扰了生物分子在金表面的吸附,导致金纳米粒子不稳定发生团聚。同时,纳米片的表面具有一定的色差,这是因为经加速和聚集的电子束投射到纳米金样品上,电子与样品中的原子碰撞而改变方向,从而产生立体角散射,形成明暗不同的影像。

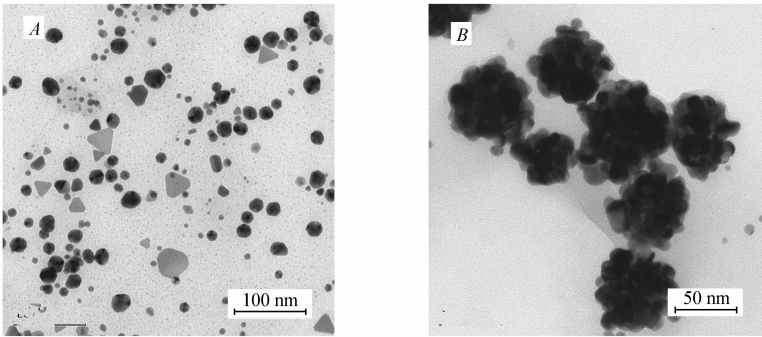


图 2 pH 值为 4.63(A) 和 7.51(B) 制得的金纳米粒子的 TEM 照片
Fig. 2 TEM images of gold nanoparticles prepared at pH value =4.63(A) , 7.51(B)

2.2 藤茶干粉提取液用量对金纳米粒子制备的影响

由图 3A 可知,随着藤茶干粉提取液用量从 0.4 mL 到 1 mL,吸收峰的强度逐渐升高,峰宽度越来越小,而从 1 mL 升高至 9 mL,位于 530 nm 附近的吸收峰的强度逐渐降低^[13-14]。而且改变提取液的加入

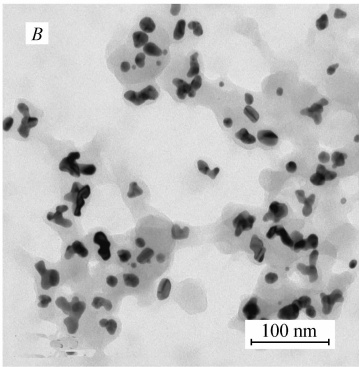
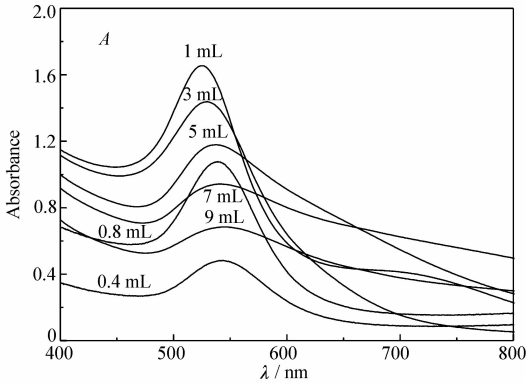


图 3 不同藤茶干粉提取液用量合成的金纳米粒子 UV-Vis 谱图(A) 和 7 mL 提取液用量制得的金纳米粒子的 TEM(B)
Fig. 3 UV-Vis spectra of gold nanoparticles prepared at different quantities of vine tea powder extract(A) and TEM image of gold nanoparticles prepared by 7 mL extracts(B)

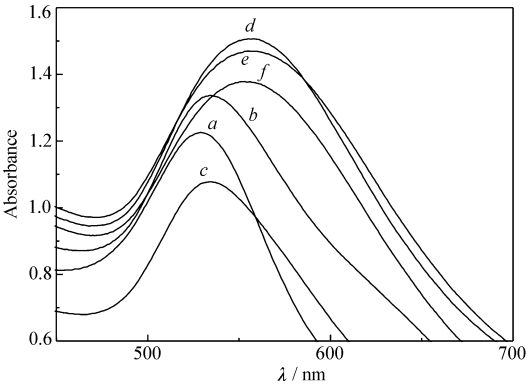


图 1 不同 pH 值反应条件下制得的金纳米粒子 UV-Vis 谱图
Fig. 1 UV-Vis spectra of obtained gold nanoparticles with different pH reaction conditions
pH:a. 3.52; b. 4.63; c. 5.56; d. 6.47; e. 7.51; f. 8.71

量,金纳米粒子的吸收峰的出现位置出现红移,峰宽度越来越大。一般来说,紫外吸收峰的高度与金纳米粒子的数量成正比,紫外吸收峰的宽度与金纳米粒子的粒径分布呈正比^[12]。理论上来说,藤茶干粉提取液的用量越大,体系的还原能力就越强,生成的金纳米粒子应该越多,正如藤茶干粉提取液用量从 0.4 mL 到 1 mL。而从图 3A 来看,氯金酸的用量是固定的,随着藤茶干粉提取液用量的增加,吸收峰的强度不增加反而降低。这是因为过量的生物分子干扰了纳米金粒子的生成,引起金纳米粒子的团聚,正如图 3B 展现的,纳米金团聚成枝状、条状,导致紫外图谱发生吸收峰降低、红移和峰宽度变大。

2.3 反应温度对金纳米粒子制备的影响

由图 4A 可以看出,6 个温度下的试样均在 535 nm 附近出现了金纳米粒子的特征表面等离子体共振吸收峰,且最大吸光度随着温度的提高而升高。从图 4B 中可以看出,金纳米粒子大多数呈球形,有些还呈三角形、四边形、五边形和六边形。比较图 5A 和 5B 可以看出,随着温度的升高,金纳米粒子的平均粒径逐渐减小,且尺寸分布也逐渐变窄。这是因为高温加快了 AuCl_4^- 的还原反应进程以及随后金原子的均匀核化作用,使得形成的纳米金粒子粒径更小且粒径分布更窄^[15]。

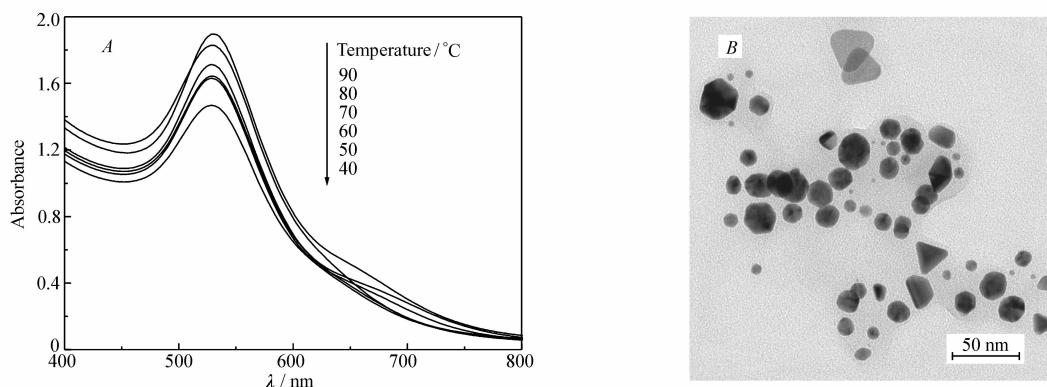


图 4 不同反应温度下制得的金纳米粒子 UV-Vis 谱图(A)和 70 °C 制得的金纳米粒子的 TEM(B)

Fig. 4 UV-Vis spectra of gold nanoparticles prepared at different temperatures(A) and TEM image of gold nanoparticles prepared at 70 °C(B)

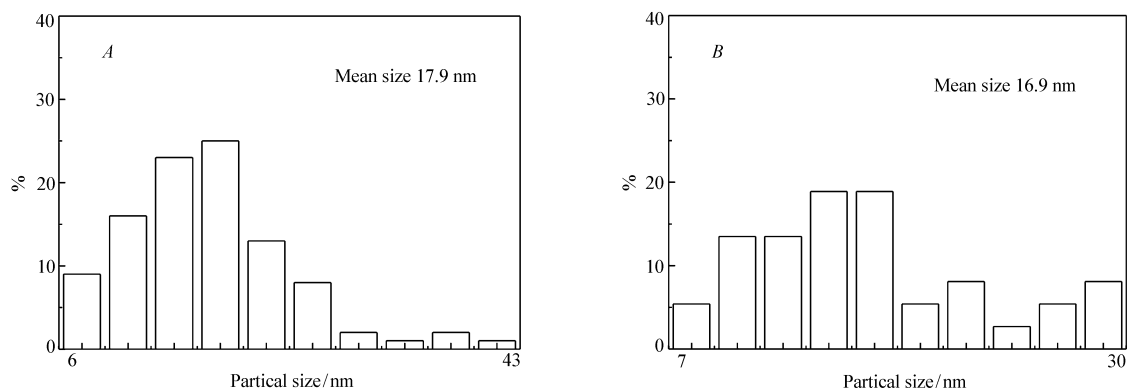


图 5 40 °C(A)和 70 °C(B)制得的金纳米粒子的粒径分布图

Fig. 5 The particles distribution of gold nanoparticles obtained at 40 °C(A) and 70 °C(B)

2.4 样品放置时间对金纳米粒子稳定性的影响

为了验证制备样品的稳定性,分别对在室温下和 4 °C 放置 60 d 后的实验样品进行 UV-Vis 检测,并与初样进行相应的对比分析。由图 6A 可以看出,室温下放置 60 d 后以后,金纳米粒子的最大吸收峰位置改变微小,吸光率相比初样有不同程度的降低,通过外观观察图 6B 也发现,室温放置 60 d 后的溶液中出现了少许的絮状沉淀(c 管),而 4 °C 放置 60 d 后的溶液仍是澄清的(b 管)。因此室温下样品放置一段时间会使金纳米粒子发生团聚,金纳米粒子的浓度降低,而较低的储存温度有利于金纳米粒子的稳定。

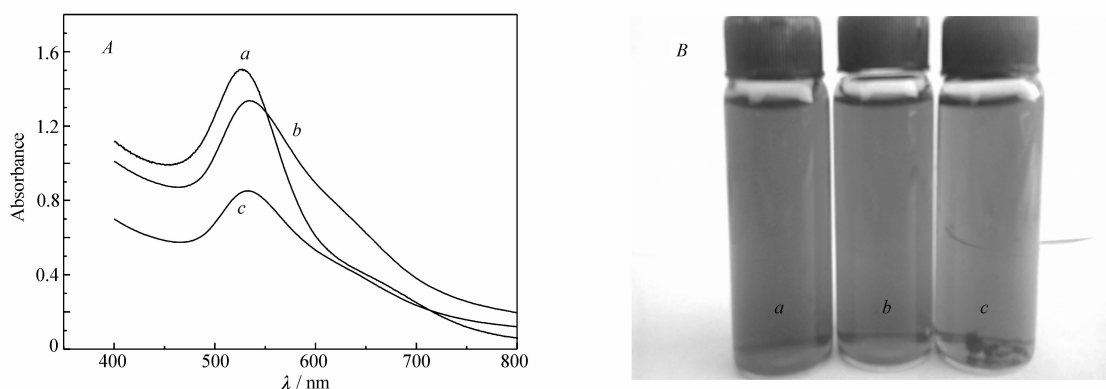


图6 制备后的1 min(a)、4 °C(b)和室温(c)下储存60 d后的金纳米粒子的UV-Vis图(A)及对应的纳米金溶液的图片(B)

Fig.6 UV-Vis spectra(A) and pictures(B) of gold nanoparticles prepared after 1 min(a) and stored over 60 days at 4 °C(b) and room temperature(c)

3 结 论

藤茶干粉提取液还原制备纳米金时,酸性条件下能生成不同形状的金纳米粒子,偏碱性条件下的金纳米粒子易发生团聚。藤茶干粉提取液过量会引起纳米金的团聚。随温度的升高,金纳米粒子平均粒径随之减小。样品室温放置时间长会使金纳米粒子发生团聚,而在低温下稳定性好。通过藤茶干粉提取物,可以快速、简便、绿色的制造出相对稳定的金纳米粒子。

参 考 文 献

- [1] Tuutijärvi T, Lu J, Sillanpää M, et al. As(V) Adsorption on Maghemite Nanoparticles[J]. *J Hazard Mater*, 2009, **166**: 1415-1420.
- [2] Bar H, Bhui D K, Sahoo G P, et al. Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using Latex of *Jatropha Curcas*[J]. *Colloids Surf A*, 2009, **339**: 134-139.
- [3] Brocchi E A, Motta M S, Solorzano I G, et al. Alternative Chemical-based Synthesis Routes and Characterization of Nano-scale Particles[J]. *Mater Sci Eng B*, 2004, **112**: 200-205.
- [4] Janbey R K, Pati S, Tahir P, et al. A New Chemical Route for the Synthesis of Nanocrystalline α - Al_2O_3 Powder[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2001, **21**: 2285-2291.
- [5] Hunt E M, Plantier K B, Pantoya M L. Nano-scale Reactants in the Self-propagating High-Temperature Synthesis of Nickel Aluminate[J]. *Acta Mater*, 2004, **52**: 3183-3191.
- [6] DAI Jingtao, ZHU Jing, YANG Jinming, et al. Green Synthesis of Gold Nanoparticles and Deaggregating Effect[J]. *Chinese J Inorg Chem*, 2011, **27**(2): 308-314 (in Chinese).
戴兢陶, 朱靖, 杨锦明, 等. 纳米金的绿色合成与CTAB对金纳米聚集体的解聚集作用[J]. *无机化学学报*, 2011, **27**(2): 308-314.
- [7] Vijayakumar R, Devi V, Adavallan K, et al. Green Synthesis and Characterization of Gold Nanoparticles Using Extract of Anti-tumor Potent *Crocus Sativus*[J]. *Physica E*, 2011, **44**: 665-671.
- [8] Zhou Y, Lin W, Huang J, et al. Biosynthesis of Gold Nanoparticles by Foliar Broths: Roles of Biocompounds and Other Attributes of the Extracts[J]. *Nanoscale Res Lett*, 2010, **5**: 1351-1359.
- [9] Mock J J, Barbic M, Smith D R, et al. Shape Effects in Plasmon Resonance of Individual Colloidal Silver Nanoparticles[J]. *J Chem Phys*, 2002, **116**: 6755-6765.
- [10] WANG Huijuan, LI Chunmei, LIU Yue, et al. Redox of Flavonoid with Chlorauric Acid and Its Analytical Application[J]. *Chem J Chinese Univ*, 2012, **33**: 1172-1176 (in Chinese).
王慧娟, 李春梅, 刘跃, 等. 黄酮类药物与氯金酸的作用及其分析应用[J]. *高等学校化学学报*, 2012, **33**: 1172-1176.
- [11] Jain P K, Huang X, El-Sayed I H, et al. Noble Metals on the Nanoscale: Optical and Photothermal Properties and Some Applications in Imaging, Sensing, Biology, and Medicine[J]. *Acc Chem Res*, 2008, **41**(12): 1578-1586.
- [12] YANG Chuanxiao, SUN Xiangying, LIU Bing. Controllable Synthesis of Chitosan-Mediated Gold Nanoplate and the Growth Mechanisms[J]. *Acta Chim Sin*, 2012, **70**(3): 259-264 (in Chinese).

- 杨传孝,孙向英,刘斌. 壳聚糖介质金纳米盘的可控合成及生长机理[J]. 化学学报,2012,**70**(3):259-264.
- [13] LIU Huiyu, CHEN Dong, GAO Ji'ning, *et al.* Liquid Phase Fabrication of Noble Metal Nanomaterials and Their Surface Plasmon Resonance Based Applications[J]. *Process Chem*, 2006, **18**(7/8):889-896(in Chinese).
- 刘惠玉,陈东,高继宁,等. 贵金属纳米材料的液相合成及其表面等离子体共振性质应用[J]. 化学进展,2006,**18**(7/8):889-896.
- [14] Wiley B J, Im S H, Li Z Y, *et al.* Maneuvering the Surface Plasmon Resonance of Silver Nanostructures Through Shape-controlled Synthesis[J]. *J Phys Chem B*, 2006, **110**:15666-15675.
- [15] Zhan G W, Huang J L, Lin L Q, *et al.* Synthesis of Gold Nanoparticles by Cacumen Platycladi Leaf Extract and Its Simulated Solution: Toward the Plant-mediated Biosynthetic Mechanism[J]. *Proc Biochem*, 2010, **45**:1065-1071.

Biosynthesis of Gold Nanoparticles Using Vine Tea Powder Extracts

GUO Qiulan, GUO Qingquan*, LUO Ruhong, TAN Dicong, LAI Xiangfeng, GUO Shaofeng
(*Faculty of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of
Technology, Guangzhou 510006, China*)

Abstract Gold nanoparticles were prepared by a bioreduction of chloroauric acid with vine tea powder extracts, and characterized by UV-Vis, TEM and size distribution. The process of biosynthesis was investigated by control variate method. The results show that pH of the reaction solution, temperature and the quantities of the chloroauric acid all have significant effects on the particle size, size distribution, morphology and stability of gold nanoparticles. At pH > 6.47 or in the presence of excess vine tea powder extracts, gold nanoparticles tend to agglomerate and the size of gold nanoparticles increases with the temperature increasing. Therefore, an effective controllable green synthesis of gold nanoparticles can be realized by control variate method.

Keywords gold nanoparticles, vine tea powder extracts, bioreduction

Received 2013-06-09; Revised 2013-10-14; Accepted 2014-01-28

Supported by the Science and Technology Project of Guangdong Province(No. 2010B030700072); the Research Project of the Ministry of Guangdong Province(No. 2012B091100187); Guangdong University Students Innovation and Entrepreneurship Training Program(No. 118451206)

Corresponding author: GUO Qingquan, associate professor; Tel:020-39322231; Fax:020-39322230; E-mail: guoqingquan@gdut.edu.cn;

Research interests: preparation of function materials