2006 年第 64 卷 第 22 期, 2291～2295
化 学 学 报 ACTA CHIMICA SINICA
Vol. 64, 2006 No. 22, 2291～2295

• 研究论文 •

Au 和 SiO_2 多壳结构的制备和表征

王 毅 谈 勇 丁少华 李 鹂 钱卫平*
(东南大学生物科学与医学工程系 生物电子学国家重点实验室 南京 210096)

摘要 利用自组装技术和胶体还原化学, 制备出金纳米壳 $Au@SiO_2$ 以及 SiO_2 包裹的金纳米壳 $SiO_2@Au@SiO_2$; 去除 $SiO_2@Au@SiO_2$ 颗粒中的金壳层, 获得含有可移动 SiO_2 核的空心壳 $H\text{-}SiO_2@M\text{-}SiO_2$. 结果显示: $SiO_2@Au@SiO_2$ 复合颗粒表面光滑, 并保留了金壳的近红外吸收特性; 通过改变复合颗粒外层 SiO_2 厚度, 可以调节其等离激元共振峰的位置; 王水可以有效地去除 $SiO_2@Au@SiO_2$ 中的金壳, 相应的等离激元共振峰消失.
关键词 核−壳结构; 金纳米壳; SiO_2 包裹金纳米壳; 等离激元共振; 折射率

Fabrication and Characterization of Multishell Structures Based on Au and SiO_2

WANG, Yi TAN, Yong DING, Shao-Hua LI, Li QIAN, Wei-Ping*
(*State Key Laboratory of Bioelectronics*, *Department of Biological Science and Medical Engineering*, *Southeast University*, *Nanjing 210096*)

Abstract Gold nanoshells ($Au@SiO_2$) and silica-covered gold nanoshells ($SiO_2@Au@SiO_2$) were fabricated by self-assembly and colloid reduction chemistry. Hollow silica shells with movable silica spheres ($H\text{-}SiO_2@M\text{-}SiO_2$) were also prepared by the dissolution of gold shells within $SiO_2@Au@SiO_2$ particles. The results show that silica-covered gold nanoshells preserve the near-infrared absorbance of gold nanoshells. The plasmon resonance peaks of the resulting $SiO_2@Au@SiO_2$ could be controlled by changing the thickness of the outer silica shells. Furthermore, the gold shells within $SiO_2@Au@SiO_2$ particles could be removed by using aqua regia, and the related plasmon resonance peaks disappeared.
Keywords core-shell structure; gold nanoshell; silica-covered gold nanoshell; plasmon resonance; refractive index

近年来, 随着化学合成和组装技术的发展, 不同形状和结构的金属纳米颗粒不断涌现, 如: 纳米棒[1]、纳米壳[2]、纳米杯[3]、纳米盘[4]和纳米盒[5]等. 这些金属纳米材料具有独特的化学、物理、光学和电学性质, 所以, 在化学、生物、材料等领域获得了广泛的应用[6]. 金属纳米材料的性质与颗粒尺寸、形状和组成有直接关系. 通过调节金属纳米棒的长度与宽度比例[7], 或调节金属纳米壳的核壳尺寸比例[8], 可以调节其金属纳米材料等离激元共振峰的位置.

具有核壳结构的金属纳米壳特别是金纳米壳倍受关注. 这种由金壳和绝缘体核组成的复合纳米颗粒, 因其光学性质的高度可调以及良好的生物相容性, 在药物缓释[9]、医学成像和癌症治疗[10,11]、以及组织修复[12]等很多领域有着广阔的应用前景. 但是, 由于金纳米壳的某些局限性, 在其表面包裹一层薄的 SiO_2, 可能有利于金纳米壳的进一步应用. 其优点表现如下: (1)由于金纳

* E-mail: wqian@seu.edu.cn; Tel.: +0086-025-83795719.
Received March 8, 2006; revised June 1, 2006; accepted July 29, 2006.
国家自然科学基金(Nos. 30370312, 90406024-4)、江苏省自然科学基金(No. BK2005067)和高等学校全国优秀博士学位论文作者专项资金(No. 200252)资助项目.

米壳在一些有机溶剂如 CCl_4 中容易解体[13], 其结构和光学性质遭到破坏, 为此在其表面包裹一层保护膜更有利于增强其在有机溶剂中的稳定性; (2)SiO_2 的包裹有利于增强金纳米壳的热稳定性[14], 有利于增加其在癌症治疗等光热疗法中的作用时效; (3)包裹的 SiO_2 经特定的基团修饰能与生物分子发生共价结合, 可避免在生物应用中发生解吸附和配位体交换的情况[15].

在以前的工作中, 本研究小组已制备了具有核壳结构的金纳米壳 Au@SiO_2, 并探讨了其在生物学上的潜在应用[16]. 本文在此基础上研究其等离激元共振峰对周围介质折射率的敏感性; 进一步通过直接沉积和化学还原的方法, 在金纳米壳外层包裹一层尺寸可控的 SiO_2 壳, 形成多壳结构的 SiO_2@Au@SiO_2 复合颗粒; 研究了外层 SiO_2 的厚度对金纳米壳等离激元共振峰的影响; 并通过去除颗粒中的金层, 成功制备了含有可移动 SiO_2 颗粒的空心 SiO_2 壳 H-SiO_2@M-SiO_2.

1 实验部分

1.1 试剂

γ-氨基丙基三乙氧基硅烷(APTES)购于 Sigma 公司, 四乙氧基硅烷(TEOS)购于 Alfa Aesar 公司, SiO_2 胶体颗粒(粒径～110 nm)购于日本 Nissan 公司. 氯金酸、甲醛、硼氢化钠、碳酸钾、硅酸钠、氨水、浓盐酸、浓硝酸和无水乙醇均为国产分析纯试剂. 水为自制三次蒸馏水.

1.2 方法

1.2.1 金纳米壳(Au@SiO_2)的制备

在～110 nm 的 SiO_2 乙醇溶胶(～7×10^{13} particles/mL)中加入一定量的 γ-氨基丙基三乙氧基硅烷(APTES, 98%), 使 SiO_2 颗粒表面氨基化; 然后, 在硼氢化钠还原法制备的 2～5 nm 的胶体金溶液(～1.88×10^{14} particles/mL)中加入 APTES 修饰的 SiO_2 乙醇溶胶, 形成 Au/SiO_2 纳米复合颗粒(～7×10^{11} particles/mL); 最后, 在甲醛的作用下还原出更多的金, 并以 SiO_2 表面吸附的金颗粒作为晶核形成完整的金壳, 从而得到～7×10^{11} particles/mL 的 Au@SiO_2 水溶胶. 壳的厚度可通过 Au/SiO_2 的浓度来控制.

1.2.2 双壳复合颗粒(SiO_2@Au@SiO_2)的制备

首先, 在 10 mL Au@SiO_2 水溶胶(～1.4×10^{12} particles/mL)中, 加入 5 mL 硅酸钠水溶液(含 5.3×10^{-2} wt% SiO_2), 并在 600 r/min 下搅拌 10 h; 其次, 逐滴加入 60 mL 无水乙醇, 并激烈搅拌 5 h; 然后, 将所得溶液经 3 次离心、分散后, 分散于 10 mL 的无水乙醇中; 最后, SiO_2 的进一步增长可根据 Stöber 法, 在以上溶液中, 加入 0.5 mL 氨水, 再加入一定量的 10% TEOS 乙醇溶液, 并搅拌 12 h. 其中 TEOS 的量由所期望得到的 SiO_2 厚度决定.

1.2.3 H-SiO_2@M-SiO_2 的制备

将 10 mL 上述制备的 SiO_2@Au@SiO_2 乙醇溶液经离心后分散在 1 mL 的水溶液中, 加入 10 μL 新配置的王水(浓 HCl∶浓 HNO_3, V∶V), 搅拌 1 h. 静置 1 d 后, 倒去上清液, 加入三次蒸馏水.

1.3 表征

用 JEM200CX(日本)透射电子显微镜(TEM)观察胶体溶液中 Au/SiO_2 复合颗粒、金纳米壳 Au@SiO_2、SiO_2@Au@SiO_2 和 H-SiO_2@M-SiO_2 的显微结构和粒径分布; 用 Zeta 电位分析仪(Beckman Coulter, Inc., USA)测量 APTES-SiO_2 和 Au/SiO_2 颗粒的电位值; 紫外−可见光谱的测定在 U-3150(日本)紫外−可见光分光光度计(UV-Vis)上完成.

2 结果和讨论

2.1 单壳结构复合颗粒 Au@SiO_2

通过电位分析仪表征显示, 经 APTES 修饰的 SiO_2 颗粒的 Zeta 电位值 $\xi_{\text{APTES-SiO}_2}$ 为＋19.05 mV[17], 说明颗粒表面已经修饰了带正电荷的 APTES 氨基基团. 吸附了金纳米颗粒后, 从图 1(A)中可以看出, 金纳米颗粒均匀分散在 SiO_2 颗粒表面, 覆盖面积较大. 通过电位分析仪测得 Au/SiO_2 复合颗粒的 Zeta 电位值 $\xi_{\text{Au/SiO}_2}$ 为－33.3 mV, 说明带负电荷的金纳米颗粒的吸附使原先呈现正电位的 SiO_2 表面电荷发生逆转, 从而使得 Au/SiO_2 复合颗粒之间具有一定的排斥力, 在前面的工作中我们已经对这方面内容作了详细的理论分析[17]. 图 1(B)中显示了金纳米壳球体的 TEM 图, 金壳的厚度为～50 nm.

图 2 是金纳米壳在不同浓度乙醇中吸收峰迁移量与折射率的关系曲线, 其中的溶剂分别为: 水、3∶1(V∶V)水∶乙醇、1∶1(V∶V)水∶乙醇、1∶3(V∶V)水∶乙醇和无水乙醇. 随着其周围介质折射率的增加, 金纳米壳的等离激元共振峰明显地红移, 从水(1.33)到无水乙醇(1.36)移动了～11 nm. 吸收峰位置与折射率呈近线性关系, 根据拟合直线可得出金纳米壳等离激元共振峰的折射率敏感度为 386 nm/单位折射率(RIU).

通过 Mie 理论可以知道, 在核的尺寸和介电常数不变的情况下, 壳的等离激元共振峰的位置与颗粒所在介质的折射率有关, 如下式所示[18]:

$$\lambda_{\max}^2=\lambda_{\text{p}}^2\left(\varepsilon_\infty+2\varepsilon_{\text{m}}\right) \quad (1)$$

其中, $\lambda_{\max}$ 是金纳米壳的等离激元共振峰位置, ε_∞ 是

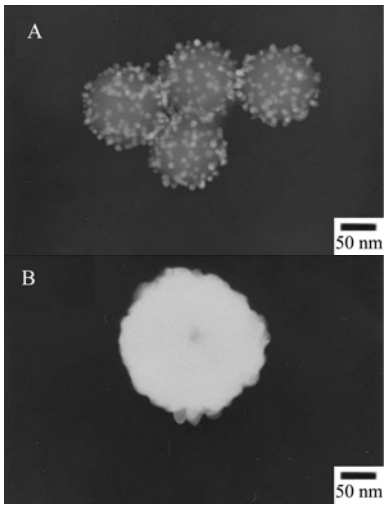

图 1　TEM 形貌图

(A)吸附了 2～5 nm 胶体金的 SiO_2 颗粒; (B)金纳米壳球体(～50 nm 的金壳)

Figure 1　TEM micrographs of silica nanoparticles attached with gold nanoparticles (2～5 nm in diameter) (A), and a gold nanoshell with a shell thickness of ～50 nm (B)

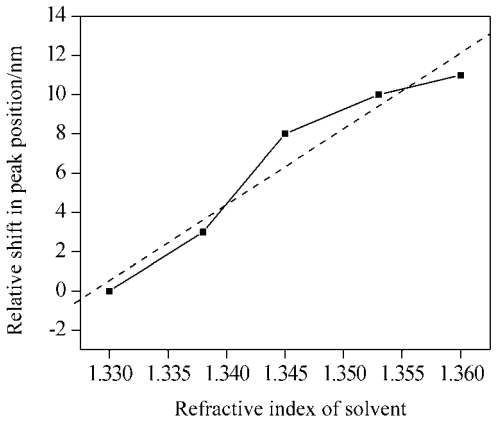

图 2　金纳米壳在不同浓度乙醇中吸收峰迁移量与折射率的关系曲线

Figure 2　Plots of the dependence of peak shift on the refractive index of the surrounding solvent

介电常数的高频值(金是 13.2), ε_m 是指周围介质的介电常数, λ_p 是大块金属的等离激元共振峰位置, 可以用如下式子表示:

$$\lambda_p^2=4\pi^2c^2m\varepsilon_0/Ne^2 \tag{2}$$

其中, N 是指表面自由电子浓度, m 是指传导电子的有效质量, ε_0 是真空介电常数.

由式(1)可以看出, 金纳米壳的等离激元共振峰依赖于颗粒所在周围介质的折射率. 但与单分散的金纳米颗粒相比, 金纳米壳具有更高的折射率敏感性, 这主要和金纳米壳具有的独特电子结构有关[19].

2.2　双壳结构复合颗粒 SiO_2@Au@SiO_2

在金属颗粒表面包裹一层 SiO_2 的方法通常是分两步进行的: 首先是在金属纳米颗粒表面修饰 APTES 或 PVP 等有机分子; 其次是进行 SiO_2 的沉积和还原增厚, 从而得到 SiO_2 包裹的复合颗粒[2,20,21]. 本文在金壳表面未经修饰的前提下, 利用直接沉积还原的方法包裹尺寸可控的 SiO_2 壳层. 首先在金纳米壳的水溶液中加入硅酸钠, 使得硅酸根在金纳米壳表面沉积形成 SiO_2 晶核, 为了进一步形成 SiO_2 壳, 加入一定量的乙醇水溶液(乙醇：水, 4：1, V：V)能使硅酸根转化为含水的硅酸 $Si(OH)_4$, 如下式反应所示[22]:

$$Na_2SiO_3+H_2O+2\ EtOH \rightarrow Si(OH)_4+2\ NaOEt$$

形成的硅酸能快速在溶液中聚集并沉积到金纳米壳表面形成一定厚度的 SiO_2 壳, 通过 Stöber 法可进一步使 SiO_2 壳逐渐增厚.

图 3(A)显示了在 3.6 mmol/L 的 TEOS 条件下, 制备的 SiO_2@Au@SiO_2 复合颗粒, 可以看出外层包裹了一层～30 nm 的 SiO_2, 表面光滑均匀. 图 3(B)则是在 5.4 mmol/L 的 TEOS 条件下制备的 SiO_2@Au@SiO_2 复合颗粒, 外层 SiO_2 的厚度为～50 nm, 说明通过调节 TEOS 的量可以调节 SiO_2 的厚度. 图 4 是不同浓度 TEOS 条件下制备的 SiO_2@Au@SiO_2 复合颗粒的吸收光谱图, 从图 4 中可以看出, SiO_2@Au@SiO_2 复合颗粒依然保留了金

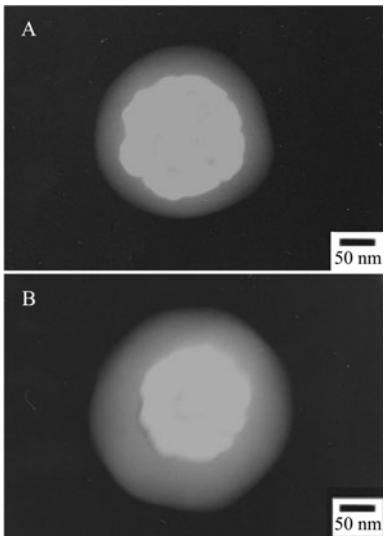

图 3　TEM 形貌图

(A) ～110 nm 的 SiO_2 包裹～20 nm 的金壳和外层～30 nm 的 SiO_2 壳; (B) ～110 nm 的 SiO_2 包裹～20 nm 的金壳和外层～50 nm 的 SiO_2 壳

Figure 3　TEM micrographs of a ～110 nm silica nanoparticle with a ～20 nm gold shell and an outer silica shell of ～30 nm (A), ～110 nm silica nanoparticle with a ～20 nm gold shell and an outer silica shell of ～50 nm (B)

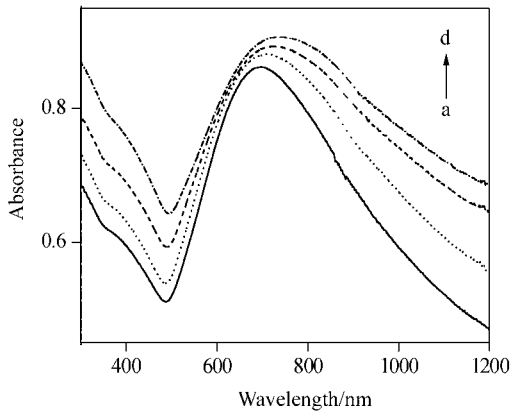

图 4 在不同浓度 TEOS 条件下制备的 SiO_2@Au@SiO_2 复合颗粒的吸收光谱图

TEOS 浓度分别是: (a) 0; (b) 1.8; (c) 2.7 和(d) 3.6 mmol/L (所有测量均在乙醇溶剂中进行)

Figure 4 UV-Vis absorption spectra of dispersed silica-covered gold nanoshells prepared with different amounts of TEOS

(a) 0; (b) 1.8; (c) 2.7 and (d) 3.6 mmol/L, respectively (All samples were measured in the solvent of ethanol)

纳米壳的近红外吸收特性, 而且随着 TEOS 浓度的增加(从 0 到 3.6 mmol/L), 其等离激元共振峰不断的红移, 移动了～36 nm. 这是因为随着 TEOS 量的增加, 所得到的 SiO_2 壳厚度也随之增加, 因此金纳米壳周围介质的折射率也不断增大, 此时的折射率为 SiO_2 和乙醇的有效折射率, 可由下列公式得知:

$$\varepsilon_{\text{eff}}=\left[\varepsilon_{\text{eth}}(1-\phi)+\varepsilon_{SiO_2}\phi\right] \tag{3}$$

其中, ε_{eff} 是金纳米壳周围介质的有效介电常数, ε_{eth} 和 ε_{SiO_2} 分别是乙醇和 SiO_2 的介电常数, ϕ是指金壳表面 SiO_2 的体积分数, $\phi\leqslant 1$. 当包裹的 SiO_2 壳厚度达到一定数值后, 折射率则不再变化, 此时为 SiO_2 的折射率. SiO_2 壳增厚过程中, 金纳米壳的周围介质是一开始以乙醇为主逐渐过渡到以 SiO_2 为主的情况.

2.3 H-SiO_2@M-SiO_2 复合颗粒

无机或有机空心纳米颗粒在药物释放[23]、生物催化、微反应器[24]等领域有广泛的应用, 而空心壳中包有功能纳米颗粒的出现使得空心壳具有更广阔的应用前景. Xia 与其合作者[25]已经成功制备了内含可移动金纳米颗粒的聚合物空心壳, Lee 等[26]也成功制备了含有金属锡颗粒的空心碳纳米壳. 这些复合颗粒防止了功能颗粒之间的聚集, 并在实际应用中为这些颗粒提供了适当的作用空间. 由于 SiO_2 具有良好的生物相容性, 其空心壳通常是用于药物释放的良好材料[27]. 我们利用王水溶解掉 SiO_2@Au@SiO_2 复合颗粒中的金, 通过如下化学反应:

$$Au+4HCl+HNO_3\rightarrow HAuCl_4+NO+2H_2O$$

制备了包有可移动 SiO_2 颗粒的空心 SiO_2(H-SiO_2@M-SiO_2), 如图 5(A)中的 TEM 图所示, 粒径～180 nm 的空心壳, 其厚度为～20 nm, 空腔尺寸为～15 nm, 包裹～110 nm 的 SiO_2 颗粒. 其中这些尺寸和厚度在一定范围内均可以人为调节. 由于该复合颗粒长时间在空气中会坍塌或收缩, 因此空心壳尺寸偏小. 另外从图中可以看到有两个 SiO_2 同时包裹在一个壳里面, 是由于在包裹 SiO_2 的过程中, 金纳米壳之间发生了聚集的原因. 图 5(B)是 SiO_2@Au@SiO_2 复合颗粒的金壳被溶解前和溶解后的紫外可见吸收光谱图, 从图中可以看出, 金壳被溶解之后, 780 nm 处的等离激元共振峰消失了.

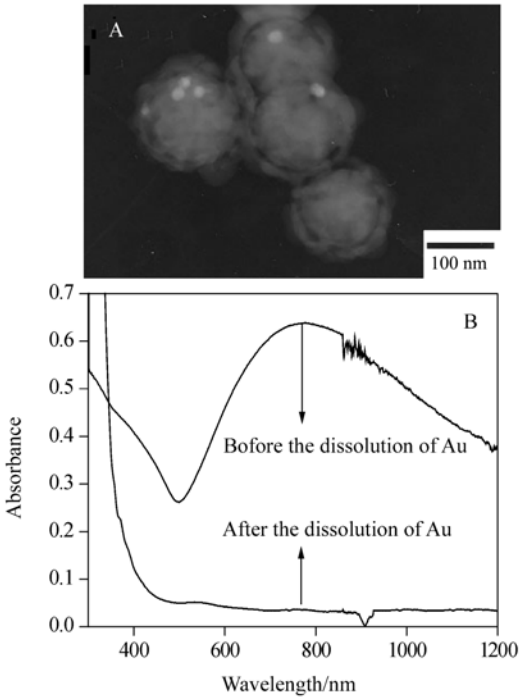

图 5 (A)含 SiO_2 颗粒(～110 nm)的 SiO_2 空心壳(粒径～180 nm, 厚度为～20 nm)的 TEM 图; (B)金被溶解之前和溶解之后 SiO_2@Au@SiO_2 复合颗粒的吸收光谱图

Figure 5 (A) TEM micrograph of hollow silica shells (～180 nm in diameter with silica shells of ～20 nm) with movable silica spheres (～110 nm in diameter), (B) UV-visible absorption spectra of silica-covered gold nanoshells before and after the dissolution of gold

3 结论

通过层层组装的方法, 本文成功制备了金纳米壳 Au@SiO_2、SiO_2 包裹的金纳米壳球体 SiO_2@Au@SiO_2 以及包有可移动 SiO_2 颗粒的空心 SiO_2 壳 H-SiO_2@M-SiO_2. 研究金纳米壳等离激元共振峰和周围介质折射率的关系, 得出金纳米壳的光学敏感度为 386 nm/RIU. 壳的这种良好的敏感性有望在生物分子的检测和免疫分

析中得到应用. 通过调节外层 SiO_2 的厚度, 可以调节 SiO_2@Au@SiO_2 复合颗粒等离激元共振峰的位置. 本文制备的 SiO_2@Au@SiO_2 复合材料有可能用于制备光子晶体, 从而获得等离激元与光子带隙相结合的材料. 另外, 这种纳米多壳结构材料有望在催化、癌症治疗、传感器以及药物释放等领域中得到应用.

References

1 Nicewarner-Peña, S. R.; Griffith Freeman, R.; Reiss, B. D.; He, L.; Peña, D. J.; Walton, I. D.; Cromer, R.; Keating, C. D.; Natan, M. J. *Science* **2001**, *294*, 137.

2 Prodan, E.; Radloff, C.; Halas, N. J.; Nordlander, P. *Science* **2003**, *320*, 419.

3 Charnay, C.; Lee, A.; Man, S.; Moran, C. E.; Radloff, C.; Bradley, R. K.; Halas, N. J. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 7327.

4 Sun, Y.; Xia, Y. *Science* **2002**, *298*, 2176.

5 Chen, J.; Wiley, B.; McLellan, J.; Xiong, Y.; Li, Z. Y.; Xia, Y. *Nano Lett*. **2005**, *5*, 2058.

6 Daniel, M. C.; Astruc, D. *Chem. Rev*. **2004**, *104*, 293.

7 Jana, N. R.; Gearheart, L.; Murphy, C. J. *Adv. Mater*. **2001**, *13*, 1389.

8 Oldenburg, S. J.; Averitt, R. D.; Westcott, S. L.; Halas, N. J. *Chem. Phys. Lett*. **1998**, *288*, 243.

9 Sershen, S. R.; West, S. L.; Halas, N. J.; West, J. L. *J. Biomed. Mater. Res*. **2000**, *51*, 293.

10 Hirsch, L. R.; Stafford, R. J.; Bankson, J. A.; Sershen, S. R.; Rivera, B.; Price, R. E.; Hazle, J. D.; Halas, N. J.; West, J. L. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A*. **2003**, *100*, 13549.

11 Loo, C.; Lowery, A.; Halas, N.; West, J.; Drezek, R. *Nano Lett*. **2005**, *5*, 709.

12 Gobin, A. M.; Patrick O'Neal, D.; Watkins, D. M.; Halas, N. J.; Drezek, R. A.; West, J. L. *Lasers Surg. Med*. **2005**, *37*, 123.

13 Radloff, C.; Halas, N. J. *Proc. SPIE* **2002**, *21*, 4810.

14 Radloff, C.; Halas, N. J. *Appl. Phys. Lett*. **2001**, *79*, 674.

15 Liu, S.; Hang, M. *Adv. Funct. Mater*. **2005**, *15*, 961.

16 Tan, Y.; Ding, S. H.; Wang, Y.; Qian, W. P. *Acta Chim. Sinica* **2005**, *63*, 929 (in Chinese).
(谈勇, 丁少华, 王毅, 钱卫平, 化学学报, **2005**, *63*, 929.)

17 Tan, Y.; Ding, S.; Wang, Y.; Jing, A.; Qian, W. *J. Nanosci. Nanotech*. **2006**, *6*, 262.

18 Mulvaney, P. *Langmuir* **1996**, *12*, 788.

19 Prodan, E.; Nordlander, P.; Halas, N. J. *Nano Lett*. **2003**, *3*, 1411.

20 Rodríguez-González, B.; Salgueiriño-Maceira, V.; García-Santamaría, F.; Liz-Marzán, L. M. *Nano Lett*. **2002**, *2*, 471.

21 Penninkhof, J. J.; Graf, C.; Dillen, T.; Vredenberg, A. M.; Blaaderen, A.; Polman, A. *Adv. Mater*. **2005**, *17*, 1484.

22 Colorado, R.; Barron, A. R. *Chem. Mater*. **2004**, *16*, 2691.

23 Li, Z. Z.; Wen, L. X.; Shao, L.; Chen, J. F. *J. Controlled Release* **2004**, *98*, 245.

24 Xu, X.; Asher, S. A. *J. Am. Chem. Soc*. **2004**, *126*, 7940.

25 Kamata, K.; Lu, Y.; Xia, Y. *J. Am. Chem. Soc*. **2003**, *125*, 2384.

26 Lee, K. T.; Jung, Y. S.; Oh, S. M. *J. Am. Chem. Soc*. **2003**, *125*, 5652.

27 Chen, J. F.; Ding, H. M.; Wang, J. X.; Shao, L. *Biomaterials* **2004**, *25*, 723.

(A0603082 SONG, J. P.)