



热处理对金纳米棒光学性能的影响

刘伟^{1,2}, 胡树兵^{1,2}, 颜文杰^{1,2}

(1. 华中科技大学 材料成型与模具技术国家重点实验室, 武汉 430074;

2. 华中科技大学 材料科学与工程学院, 武汉 430074)

摘要: 采用种子生长法合成了GNRs, 并对其进行了不同温度的热处理。通过TEM、XRD、UV-vis等手段分析了热处理对金纳米棒的形貌、尺寸及光学性能的影响规律。结果显示: 随着对GNRs的热处理温度升高, 其LSPR发生蓝移, 并且LSPR的半峰全宽(FWHM)明显减小, 产生该现象的原因通过探究平均长径比为3.31、4.38、4.52的GNRs在110℃下保温不同时间后的LSPR的变化情况得出: GNRs轴向末端的十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)相比侧面状态不稳定, 使得高温下该处金原子更易脱落导致长度减小明显, 进而造成长径比减小最终导致LSPR蓝移和窄化现象。

关键词: 金纳米棒; 纵向表面等离子共振; 热处理; 光热性能

文章编号: 1004-0609(2022)-03-0815-08

中图分类号: TD853

文献标志码: A

引文格式: 刘伟, 胡树兵, 颜文杰. 热处理对金纳米棒光学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(3): 815–822. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2022-39630

LIU We, HU Shu-bing, YAN Wen-jie. Significance of heat treatment on optical properties of gold nanorods[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(3): 815–822. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2022-39630

在过去的20年中, 作为各向异性贵金属纳米粒子的金纳米棒(GNR)受到了广泛关注, 并已用于许多领域, 例如生物医学^[1-3]、等离子体^[4-5]和传感^[6-7], 这归因于金纳米棒优异的光学和电子性能。由于金纳米棒各向异性形状, 它们显示出在近红外光照射下产生两个分别对应于其横向和纵向的表面等离子共振带(SPR), 称为横向等离子共振带(TSPR)和纵向等离子共振带(LSPR)^[1, 8]。TSPR位于大约520 nm处, 而LSPR随GNR的大小和长径比变化而变化。合成过程中通过细微的调整, 可以合成从可见光一直到近红外区域(NIR)生成LSPR可调谐的GNRs。由于生物体周围的组织在近红外区域的吸收率较低, 因此GNRs吸收近红外光的能力使其

在生物医学应用方面具备很大的潜力^[9-11]。

合成金纳米棒最常用的方法是种子生长法, 这其中涉及大量十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)作为表面活性剂^[12-14]。简而言之, 首先在强还原剂硼氢化钠的作用下将CTAB-Au³⁺还原为5 nm以下的Au⁰晶种。然后, 当Ag⁺存在时, 通过弱还原剂抗坏血酸(AA)将CTAB-Au³⁺还原为CTAB-Au⁺复合物。将预先合成的Au⁰晶种作为基底添加到金纳米棒的生长溶液中, 可以作为催化剂以连续沉积金原子。

为了获得所需的性能, 许多研究人员已经以各种方式来实现GNRs的LSPR的调谐。例如, 在合适的系统下, 增加Ag⁺的含量可以增加GNRs的长度和长径比, 从而实现LSPR大范围的红移^[15-16]。但是, 当Ag⁺的含量增加到一定值时, 金纳米棒的

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2020YFB2010304); 国家自然科学基金资助项目(92066202)

收稿日期: 2021-05-10; 修订日期: 2021-12-20

通信作者: 胡树兵, 教授, 博士; 电话: 13995667466; E-mail: hushubing@163.com

长径比会非常高,这时LSPR反而会发生蓝移^[16]。此外,CHENG等^[17]发现GNRs的长径比和形态取决于生长溶液的pH,其长径比随pH值的增加,LSPR蓝移同步降低,形状从棒状变为“狗骨”状,最后变为“吐司”状。值得一提的是,与改变添加剂的浓度或调节生长溶液的pH值相比,探索GNRs的热处理工艺来调节其LSPR的报道很少。HUANG等^[18]探讨了种子介导的90℃生长金纳米棒的形变过程。尽管可以实现LSPR的蓝移,但许多棒状纳米金已转变为球形。

本文作者通过种子生长法合成了GNRs,通过对GNRs的后续热处理不仅可以实现其LSPR的蓝移,而且发现在此过程中很少有棒状纳米颗粒转变成其他形状,以及LSPR的半峰全宽(FWHM)减小与GNRs的尺寸分布区间窄化保持一致。

1 实验

1.1 化学品和材料

十六烷基三甲基溴化铵(CTAB, ≥99%), $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99.9%), NaBH_4 (99%), 抗坏血酸(AA, ≥99.7%)和 AgNO_3 (99%)购自国药集团化学试剂有限公司。所有化学品未经进一步纯化即可使用。所有溶液制备均使用超纯水(18.25 MΩ·cm)。玻璃器皿用前浸泡在王水(体积比 $\text{HCl}:\text{HNO}_3=3:1$)中进行清洗,并用超纯水冲洗干净。

1.2 金纳米棒的制备

参照种子生长法^[1,3],对某些参数进行了一些调整成功制备了金纳米棒。具体步骤如下:首先向9.75 mL浓度为75 mmol/L的CTAB溶液中先后加入250 μL浓度为10 mmol/L的 HAuCl_4 溶液和0.6 mL浓度为10 mmol/L的冰冷 NaBH_4 溶液搅拌2 min以制得棕色的金种子溶液,30℃水浴保存至少半小时后使用;与此同时,将 HAuCl_4 (2 mL, 10 mmol/L)、 AgNO_3 (400 μL, 10 mmol/L)和CTAB(40 mL, 75 mmol/L)混合在一起,制成生长溶液,随后加入新鲜制备的抗坏血酸水溶液(320 μL, 10 mmol/L),稀盐酸(0.8 mL, 1 mol/L)。最后,分别将45 μL金种子生长溶液并剧烈搅拌10 s,混合物在30℃下静置至少6 h。为了去除过量的CTAB,将制得的酒红色金纳米棒溶胶以9000 r/min的速度离心,所得沉

淀重新悬浮在超纯水中,如此重复两次,重悬于超纯水中,置于4℃冰箱保存。

1.3 金纳米棒的热处理

取前文合成的金纳米棒5 mL密封后置于真空干燥箱,分别在室温,50、70、90和110℃五个温度下保温24 h,取出样品自然冷却后置于4℃冰箱保存。

1.4 金纳米棒的表征

在Lambda 35紫外可见分光光度计上记录紫外可见吸收光谱。通过300 kV下运行的Tecnai G² F30场发射透射电子显微镜观察金纳米棒的TEM图像,借助DigitalMicrograph软件每组计数250个颗粒确定了金纳米棒的尺寸分布。

2 结果与讨论

图1(a)所示为金纳米棒粉末薄膜的XRD谱。由图1(a)可知,金纳米棒的X射线衍射峰出现在

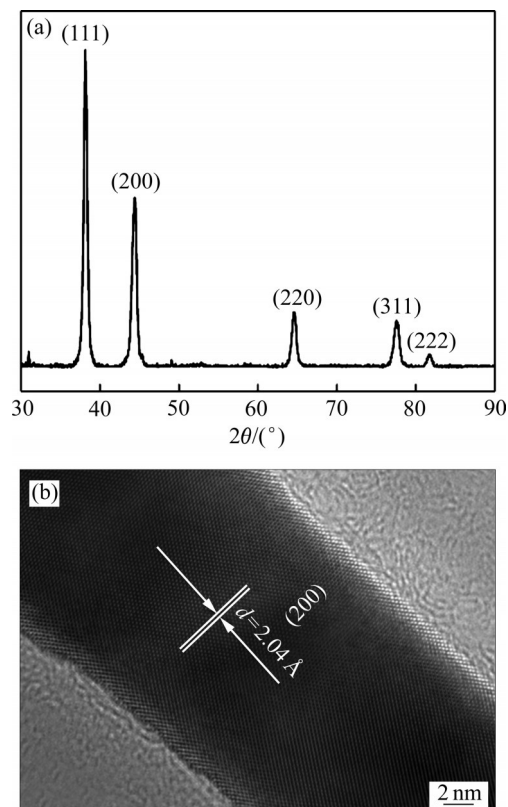


图1 金纳米棒粉末薄膜的XRD谱和HRTEM像
Fig. 1 XRD patterns(a) and HRTEM image(b) of gold nanorods powder film

38.122°、44.395°、64.659°、77.562°、81.693°, 分别对应于 Au(JCPDS 04-0784) 的 (111)、(200)、(220)、(311) 和 (222) 晶面。如图 1(b) 所示, 借助 DigitalMicrograph 软件量取晶格间距为 0.204 nm, 这与标准的金 FCC 的晶面(200)的晶格间距 0.203 nm 相近, 证实了金原子是沿[100]方向生长。

图 2 所示为不同温度保温 24 h 后 GNRs 的 UV-vis 吸收光谱和 TEM 像。由 2(a) 可以发现, 随着温度的升高, GNRs 的 LSPR 发生明显的蓝移现象, 同时未见 TSPR 明显的变化。横向等离激元带与纵向等离激元带的比值(LSPR/TSPR)恒定意味着低于

110 °C 的热处理不会导致金纳米棒向球状粒子转变^[8]。由图 2(b)~(f) 可知, 金纳米棒在较低温度下几乎没有变化, 但是在高于 90 °C 的温度下进行热处理后, 金纳米棒的尺寸发生了显著变化。图 3 所示为不同温度下 GNRs 的长径比分布图、不同温度下 GNRs 长度的分布图及 GNRs 平均长径比和长度与热处理温度的关系。由图 3(a) 和 (b) 可知, 随着温度的升高, GNRs 的长度和长径比(AR)整体上会逐渐减小, 并且其分布范围整体上逐渐变窄, 这与图 2(a) 中 LSPR 的半峰全宽(FWHM)降低的现象是保持一致的。由图 3(c) 可以发现, LSPR 蓝移以及相应

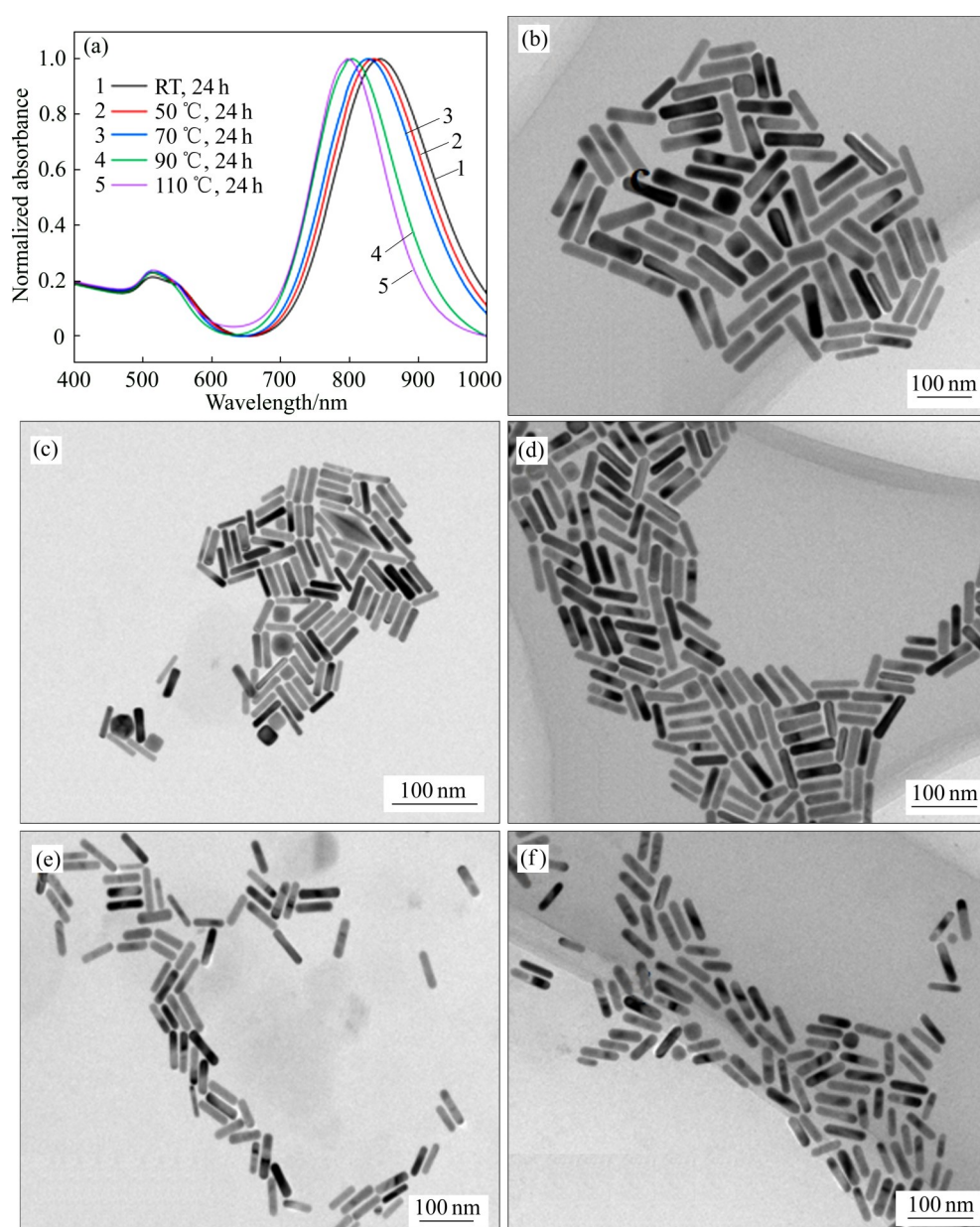


图 2 不同温度保温 24 h 后 GNRs 的 UV-vis 吸收光谱和 TEM 像

Fig. 2 UV-vis absorption spectra (a) and TEM images ((b)–(f)) of gold nanorods treated after holding at different temperatures (RT(b), 50 °C(c), 70 °C(d), 90 °C(e), 110 °C(f)) for 24 h

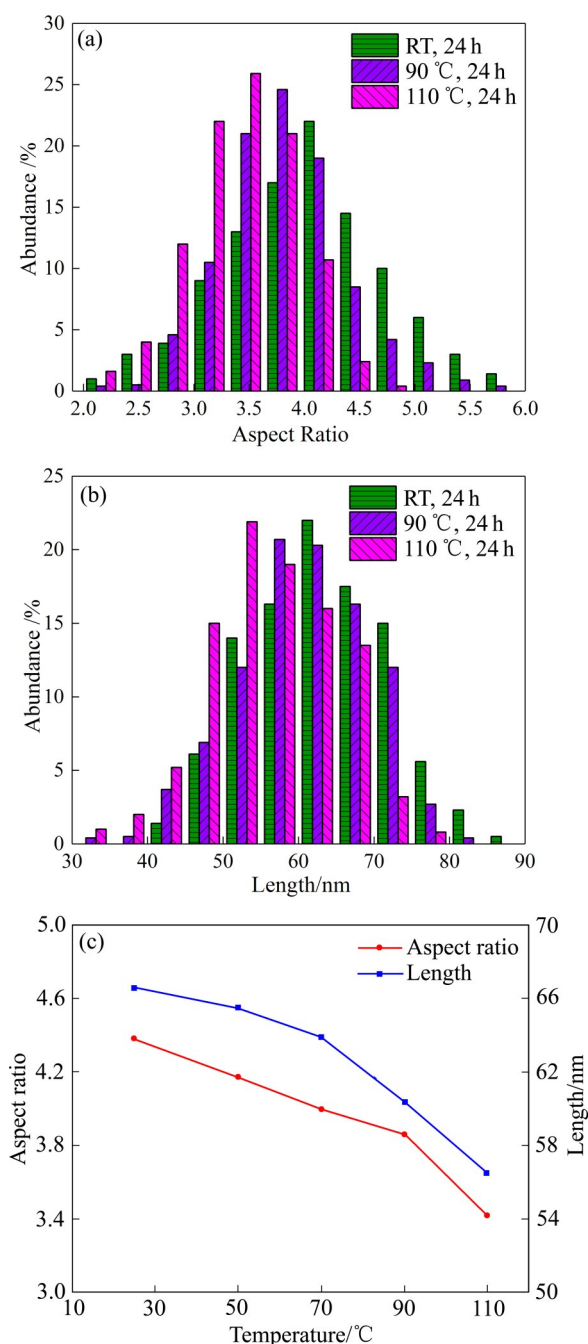


图3 不同温度下GNRs的长径比分布图、不同温度下GNRs长度的分布图及GNRs平均长径比和长度与热处理温度的关系

Fig. 3 Distribution of gold nanorod aspect ratio at different temperatures(a), distribution of gold nanorod length at different temperatures(b) and relationship between average aspect ratio and length of GNRs and heat treatment temperature(c)

的平均AR降低是由GNR长度的缩短造成的。文献^[19-21]报道了金纳米棒与其他纳米颗粒的组装,实现光热性能与其他性能的结合来更好地应用于癌症

光热治疗平台,但组装引起的较大粒径也是一个不容忽视的问题。比如,将纳米粒子的尺寸控制在10至100 nm之间以避免生物体网状内皮系统的消除仍然是一个重大挑战^[19, 22-23]。结合图3中GNRs随热处理温度增大其长度、长径比减小的数据,本文作者主张合适的热处理方法可以解决金纳米棒与其他纳米颗粒的后续组装带来的粒径增大的问题。

金纳米棒由于在近红外区域对光的强吸收而被广泛用于肿瘤的光热治疗,因此,有必要探索热处理是否对金纳米棒的光热能力造成负面影响。本文中分别对经室温、50、70、90和110 °C下保温24 h的GNRs用激光(808 nm, 1.91 W/cm²)照射10 min,并记录了温度上升数据,结果如图4所示。由图4可以发现,在室温下处理的金纳米棒在激光照射10 min后可以达到最大温升30.9 °C,而热处理后的GNRs的温升则略有下降。金纳米棒的温升在90 °C热处理后最低,但仍可以达到27.1 °C。相关学者普遍认为,癌细胞处于超过50 °C的温度下保持几分钟便会有很高的致死率^[24],考虑到人体温度往往处于36 °C以上,因此,可以认为热处理对金纳米棒的光热性能未造成明显影响。

为进一步探究后续的热处理对GNRs的尺寸及光学性能带来影响的机理,本文作者选取平均长径比(AR)分别为3.31、4.38和4.52的金纳米棒,研究其分别在110 °C下保温12、24、36 h后的变化情况。图5(a)~(c)显示了平均长径比为3.31、4.38和4.52的金纳米棒在110 °C热处理不同时间后的UV-vis吸收光谱。数据表明,平均长径比为3.31的GNRs在110 °C热处理36 h内LSPR蓝移(约10 nm)不明显,相比之下,另外两组的GNRs可以超过50 nm。表1所列为不同平均长径比的GNRs在110 °C热处理不同时间后UV-vis吸收光谱的相关数据。由表1可以发现,随热处理时间的增加,平均长径比为3.3的纳米棒的半峰全宽(FWHM)不受热处理的影响,相反地,其他两组纳米棒的FWHM降低了40 nm以上。FWHM的大幅减小意味着金纳米棒的LSPR的明显窄化,说明纳米棒的尺寸处于小范围的分布状态,提升其均一性。值得一提的是, GONZÁLEZ-RUBIO G等^[25]通过飞秒激光重塑金纳米棒实现了超窄带LSPR, FWHM降低了150 nm

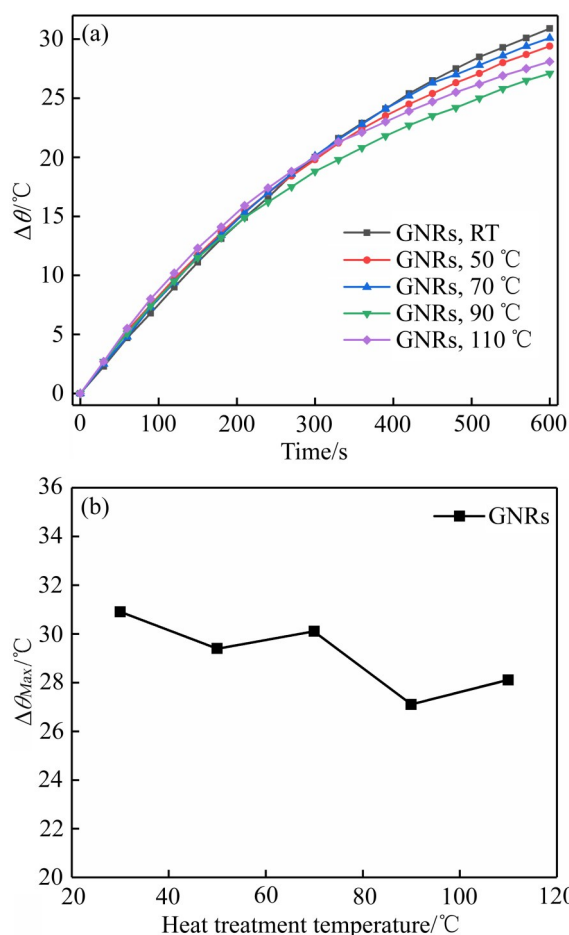


图4 不同温度保温24 h后 GNRs 分别用激光(808nm, 1.91 W/cm²)辐照 10 min 的温度变化图和照射 10 min 的最大温升

Fig. 4 Temperature change diagram of gold nanorods treated at RT, 50, 70, 90 and 110 °C for 24 h with laser (808 nm, 1.91 W/cm²) irradiation for 10 min (a); Maximum temperature rise of gold nanorods treated at RT, 50, 70, 90 and 110 °C for 24 h with laser (808 nm, 1.91 W/cm²) irradiation for 10 min (b)

以上。

600 °C 以下的温度并不会使金纳米粒子融化^[26]。通过分析对不同平均长径比的金纳米棒热处理试验数据,可以发现相比于长径比小的 GNRs,更大的长径比更有利于热整形的发生。CTAB 作为 GNRs 的封端剂,在高温条件下对金纳米棒表面的金原子起到一定的保护作用,但 CTAB 对其包裹并不是完全致密的,尤其是轴向末端处最为稀疏,导致相对侧面该处 CTAB 不稳定。因此,作为 GNRs 的最薄弱区域,轴向末端处在长时间的高温作用下

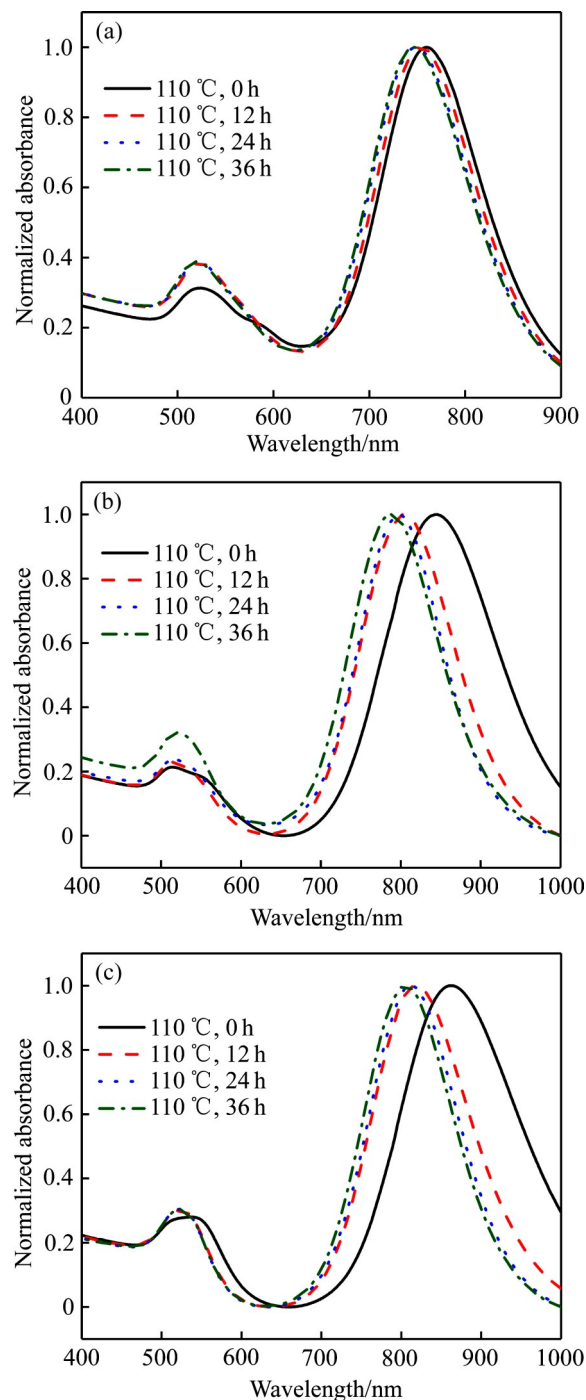


图5 不同平均长径比的 GNRs 在 110 °C 热处理不同时间后的 UV-vis 吸收光谱

Fig. 5 UV-vis absorption spectra of GNRs with different average aspect ratio after heat treatment at 110 °C for different times: (a) 3.31; (b) 4.38; (c) 4.52

表层金原子会逐渐流失,最终导致 GNRs 的长度及长径比的减小,通过图 2(f)中 110 °C 下热处理后纳米棒的端部的曲率变化引起的表面积增加的结果可以证明上述分析。以上分析如图 6 所示。

表1 不同平均长径比的GNRs在110 ℃热处理不同时间后的相关数据

Table 1 Related datas of gold nanorods with different average AR values after heat treatment at 110 ℃ for different time

Time/h	$\lambda_{\text{LSPR}}/\text{nm}$			FWHM/nm		
	AR=3.31	AR=4.38	AR=4.52	AR=3.31	AR=4.38	AR=4.52
0	760	845	863	126	163	173
12	754	804	818	125	136	142
24	749	797	813	125	121	129
36	748	787	806	125	129	130

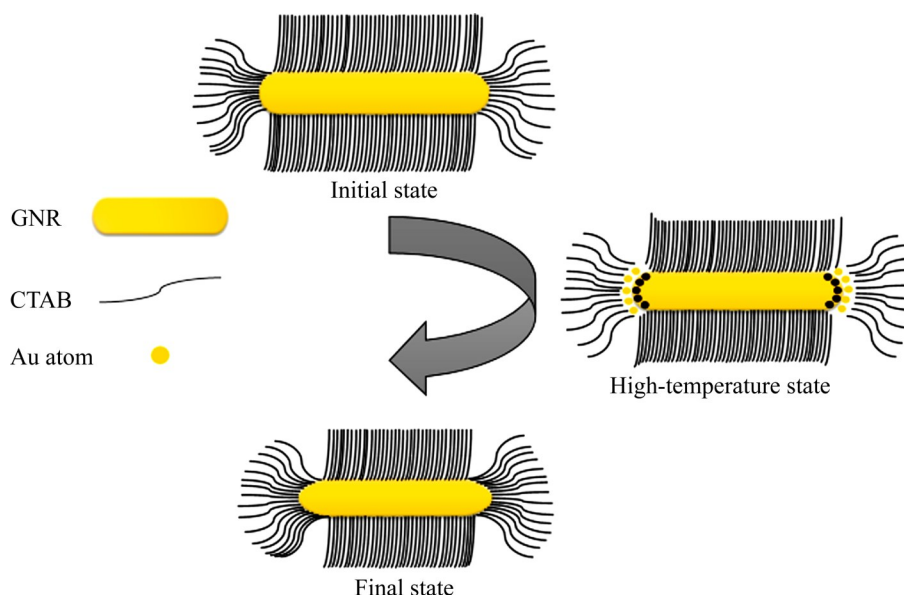


图6 GNRs热处理过程的结构模型图

Fig. 6 Structural model diagram of gold nanorods during heat treatment

3 结论

1) 利用种子生长法合成了金纳米棒，并对其进行处理实验。实验分析表明，GNRs轴端的Au原子比侧面更容易脱落，从而引起长径比的减小和尺寸分布范围的减小，实现了对金纳米棒LSPR的蓝移及其FWHM的大幅降低。

2) 通过对热处理后GNRs的温升数据和TEM图像进行分析可知，热处理对金纳米棒的光热升温的损耗较小，但却可以减小尺寸并将其集中在一定的尺寸范围内，这对后续的体内治疗具备较大理论应用价值，有望进一步促进癌症光热疗法的研究。

REFERENCES

[1] SEO B, LIM K, KIM S S, OH K T, et al. Small gold nanorods-loaded hybrid albumin nanoparticles with high

photothermal efficacy for tumor ablation[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2019, 179: 340–351.

[2] SHI C, SOLTANI S, ARMANI A M. Gold nanorod plasmonic upconversion microlaser[J]. Nano Letters, 2013, 13(12): 5827–5831.

[3] CHUANG Y C, LIN C J, LO S F, et al. Dual functional AuNRs@MnMEIOs nanoclusters for magnetic resonance imaging and photothermal therapy[J]. Biomaterials, 2014, 35(16): 4678–4687.

[4] GONZÁLEZ-RUBIO G, DÍAZ-NÚÑEZ P, RIVERA A, et al. Femtosecond laser reshaping yields gold nanorods with ultranarrow surface plasmon resonances[J]. Science, 2017, 358(6363): 640–644.

[5] SMITHA S L, GOPCHANDRAN K G, SMIJESH N, et al. Size-dependent optical properties of Au nanorods[J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2013, 23(1): 36–43.

[6] HUANG X H, JAIN P K, EL-SAYED I H, et al. Plasmonic photothermal therapy (PPTT) using gold nanoparticles[J]. Lasers in Medical Science, 2008, 23(3): 217–228.

- [7] HUANG X H, NERETINA S, EL-SAYED M A. Gold nanorods: from synthesis and properties to biological and biomedical applications[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(48): 4880–4910.
- [8] ZENG J J, TANG Z G, ZOU J, et al. Black phosphorous nanosheets-gold nanoparticles-cisplatin for photothermal/photodynamic treatment of oral squamous cell carcinoma[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2021, 31(9): 2812–2822.
- [9] KENNEDY L C, BICKFORD L R, LEWINSKI N A, et al. A new era for cancer treatment: gold-nanoparticle-mediated thermal therapies[J]. *Small*, 2011, 7(2): 169–183.
- [10] KHELETSOV N, DYKMAN L. Biodistribution and toxicity of engineered gold nanoparticles: a review of in vitro and in vivo studies[J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(3): 1647–1671.
- [11] LIU H Y, CHEN D, LI L L, et al. Multifunctional gold nanoshells on silica nanorattles: a platform for the combination of photothermal therapy and chemotherapy with low systemic toxicity[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(4): 891–895.
- [12] LIU K, ZHENG Y H, LU X, et al. Biocompatible gold nanorods: one-step surface functionalization, highly colloidal stability, and low cytotoxicity[J]. *Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 2015, 31(17): 4973–4980.
- [13] MELANCON M P, LU W, ZHONG M, et al. Targeted multifunctional gold-based nanoshells for magnetic resonance-guided laser ablation of head and neck cancer[J]. *Biomaterials*, 2011, 32(30): 7600–7608.
- [14] MOHAMED M B, ISMAIL K Z, LINK S, et al. Thermal reshaping of gold nanorods in micelles[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102(47): 9370–9374.
- [15] ORENDORFF C J, MURPHY C J. Quantitation of metal content in the silver-assisted growth of gold nanorods[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(9): 3990–3994.
- [16] SAU T K, MURPHY C J. Seeded high yield synthesis of short Au nanorods in aqueous solution[J]. *Langmuir the ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 2004, 20(15): 6414–6420.
- [17] CHENG J, GE L, XIONG B, et al. Investigation of pH effect on gold nanorod synthesis[J]. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2011, 58(6): 822–827..
- [18] HUANG J Y, MAO P Y, MA P, et al. The thermal stability mechanism of gold nanorods in aqueous solution[J]. *Optik*, 2016, 127(22): 10343–10347..
- [19] TABOR C, VAN HAUTE D, EL-SAYED M A. Effect of orientation on plasmonic coupling between gold nanorods[J]. *ACS Nano*, 2009, 3(11): 3670–3678.
- [20] VIGDERMAN L, KHANAL B P, ZUBAREV E R. Functional gold nanorods: synthesis, self-assembly, and sensing applications[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(36): 4811–4841.
- [21] WANG Y C, BLACK K C L, LUEHMANN H, et al. Comparison study of gold nanohexapods, nanorods, and nanocages for photothermal cancer treatment[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(3): 2068–2077.
- [22] YE X C, ZHENG C, CHEN J, et al. Using binary surfactant mixtures to simultaneously improve the dimensional tunability and monodispersity in the seeded growth of gold nanorods[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(2): 765–771.
- [23] YU C, IRUDAYARAJ J. Multiplex biosensor using gold nanorods[J]. *Analytical Chemistry*, 2007, 79(2): 572–579.
- [24] ZHANG H, SUN Y, GAO S, et al. Studies of gold nanorod-iron oxide nanohybrids for immunoassay based on SPR biosensor[J]. *Talanta*, 2014, 125: 29–35.
- [25] GONZÁLEZ-RUBIO G, DÍAZ-NÚÑEZ P, RIVERA A, et al. Femtosecond laser reshaping yields gold nanorods with ultranarrow surface plasmon resonances[J]. *Science*, 2017, 358(6363): 640–644. ZIJLSTRA P, PAULO P M R, ORRIT M. Optical detection of single non-absorbing molecules using the surface plasmon resonance of a gold nanorod[J]. *Nature Nanotechnology*, 2012, 7(6): 379–382.
- [26] 杨菁, 陈志奎, 谢丽红. 近红外光辐照金纳米棒杀伤前列腺癌 LNCap 细胞的体外研究[J]. *生物医学工程与临床*, 2019, 23(2): 135–139.
- YANG Jing, CHEN Zhi-kui, XIE Li-hong. In vitro antitumor effects of near infrared irradiation gold nanorods on prostate cancer LNCap cells[J]. *Biomedical Engineering and Clinical Medicine*, 2019, 23(2): 135–139.

Significance of heat treatment on optical properties of gold nanorods

LIU We^{1,2}, HU Shu-bing^{1,2}, YAN Wen-jie^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Material Processing and Die & Mould Technology, Wuhan 430074, China;

2. School of Material Science and Engineering Huazhong University of Science and Technology,
Wuhan 430074, China)

Abstract: GNRs were synthesized by seed growth method and heat-treated at different temperatures. The influence of heat treatment on the morphology, size and optical properties of gold nanorods was analyzed by TEM, XRD, UV-vis and other methods. The results show that, as the heat treatment temperature of GNRs increases, the LSPR undergoes a blue shift, and the full-width at half maximum (FWHM) of the LSPR is significantly reduced. The reason for this phenomenon is obtained by investigating the change of LSPR of GNRs with average aspect ratios of 3.31, 4.38, and 4.52 after holding at 110 °C for different times; cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) at the axial end of GNRs is more unstable than the side, making gold atoms more likely to fall off at high temperatures. This results in a significant reduction in length, which in turn results in a reduction of the aspect ratio and eventually causes LSPR blue shift and narrowing.

Key words: gold nanorods; longitudinal surface plasmon resonance; heat treatment; photothermal property

Foundation item: Project(2020YFB2010304) supported by the National Key Research and Development Program of China; Project(92066202) supported the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2021-05-10; **Accepted date:** 2021-12-20

Corresponding author: HU Shu-bing; Tel: +86-13995667466; E-mail: hushubing@163.com

(编辑 龙怀中)