

文章编号: 1000-7032(2005)03-0395-04

纳米 Au 球壳材料的制备及其近红外光热转换性质

刘钟馨, 宋宏伟*, 于立新, 杨林梅

(中国科学院 激发态重点实验室, 吉林 长春 130033)

摘要: 报道了一种采用湿化学法, 以 Ag 纳米球为模板合成纳米 Au 球壳水溶胶的新方法, 并对这种材料的光热转换性质进行了研究。TEM 分析表明, Au 纳米颗粒呈球壳结构, 粒径约为 20 nm, 粒径分布比较均匀, 无明显硬团聚体存在。随着氯金酸加入量的增加, Au 球壳的吸收峰位置从可见区 (~ 400 nm) 逐渐红移至近红外区 (~ 800 nm)。测量了不同浓度的 Au 球壳水溶胶经近红外激光照射后的温度变化。结果表明, 经 1.9 W/cm² 的 808 nm 近红外光照射 10 min, 温度最高升高了 5.5 °C。由于 800~1200 nm 是人体组织的透射窗口, 肿瘤细胞在 42 °C 左右即可被杀死, 这种纳米 Au 球壳材料有望在利用光热转换的红外热疗中得到应用, 并有可能利用光动力实现药物释放。

关键词: Au 纳米球壳; 光热转换

中图分类号: O433.51; O431.14

PACC: 8120 8630S

文献标识码: A

1 引 言

贵金属的纳米材料由于其具有优良的物理和化学性质在很多领域具有广阔的应用前景^[1-3], 近几十年来已经成为人们研究的焦点。贵金属纳米材料的基本性质与其尺寸、形貌和结构紧密相关。很多方法被用来制备贵金属纳米材料, 而且不同形貌和结构的纳米材料已经被制备出来例如: 纳米球^[1]、纳米棒^[4]、纳米带^[5]、纳米盘^[6]、纳米棱柱^[7]等。随着纳米技术的发展, 越来越多的不同结构的纳米材料正在被研究, 如: 纳米管、纳米球壳、纳米盒子^[8]、纳米胶囊等。最近几年, 核壳纳米材料由于其具有独特的物理性质和应用前景引起了科学界的广泛关注。例如: 纳米 Au 球壳包覆的硅球在近红外区的特殊吸收性质, 使这种材料成为理想的光热转换药物载体, 在生物医学上具有重要的意义^[9,10]。很多研究小组正在从事这方面的研究, 并尝试着将其用于癌症治疗。因此, 制备形貌可控的金属壳纳米材料已成为新的研究热点。本文报道一种更为简单的湿化学法合成金纳米球壳。这种方法反应条件简单

容易实现, 并且具有良好的重复性。

2 实 验

实验所用化学试剂均为分析纯。有机包裹的 Ag 纳米粒子的制备与文献 [7] 报道相类似。在柠檬酸的存在下用 NaBH₄ 还原 AgNO₃, 制备纳米 Ag 水溶胶。然后以其为模板滴入不同计量的 HAuCl₄, 继续反应 30 min 至反应液颜色稳定为止。随着加入 HAuCl₄ 的量不同, 反应液的颜色从浅黄逐渐变绿、变蓝, 最后变成浅紫色。

3 结果与讨论

3.1 吸收光谱

在反应过程中反应体系的颜色发生一系列变化。起初为黄色, 这是 Ag 纳米水溶胶的特征颜色。随着 HAuCl₄ 滴入量的增加, 溶液逐渐变绿、变蓝, 最后变为浅紫色。图 1 为在 10 mL Ag 水溶胶中分别滴入 0, 0.3, 0.5, 0.7, 1 mL HAuCl₄ 所得反应液的紫外-可见-红外吸收光谱。从吸收光谱中可以看出在 400 nm 处的 Ag 表面等离子共振吸收减弱的同时伴随着在 450~700 nm 处的两

收稿日期: 2004-08-20 修订日期: 2004-11-24

基金项目: 中国科学院百人计划 (10274083); 国家自然科学基金 (10374086, 3938146) 资助项目

作者简介: 刘钟馨 (1976-), 女, 吉林省吉林市人, 在读博士生, 主要从事金属超微粒的制备及其发光性质研究。

*: 通讯联系人; E-mail: songhongwei2000@sina.com.cn, Tel: (0431) 6176320

个新峰的增强。随着 HAuCl₄滴入量的增加, 450 nm 处的吸收峰也逐渐减弱而 700 nm 处的吸收峰增强并逐渐红移。随着 HAuCl₄滴入量的增加, 样品在 400-450 nm 处的吸收峰完全消失, 而强吸收峰移至近红外区大约 800 nm 处。进而, 由于过量的 HAuCl₄ 存在使得 Au 的壳状结构逐渐被瓦解, 形成了一些 Au 的颗粒, 从而表现出 Au 纳米粒子的特征吸收, 峰值位置在 530 nm。

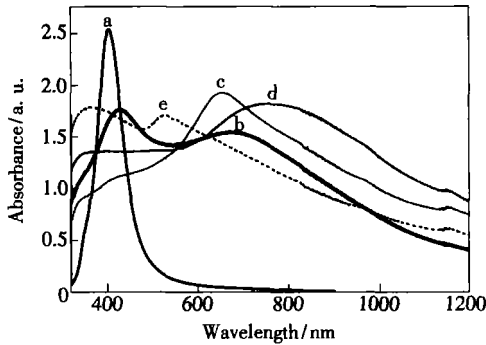


图 1 与不同体积的 1 mmol/L HAuCl₄ 反应前后的 Ag 纳米水溶胶的吸收光谱

Fig 1 UV-visible-near-IR absorption spectra of aqueous dispersions of silver nanospheres before and after reacted with different volumes of 1 mmol/L HAuCl₄ aqueous solution (a) 0 (b) 0.3 (c) 0.5 (d) 0.7 (e) 1 mL.

3.2 形貌分析

图 2 为 Ag 纳米球在 100 °C 下与不同剂量的 HAuCl₄ 反应前后的透射电镜照片。图 2(a) 为典型的 Ag 纳米球的 TEM 照片, 表明通过这种传统的化学方法合成了单分散性的 Ag 纳米颗粒。由照片可见这些 Ag 纳米颗粒表面平滑尺寸约为 20 nm。图 2(b) 和图 2(c) 为 Ag 模板分别与 0.5、0.7 mL 1 mmol/L HAuCl₄ 充分反应之后的 TEM 照片。这些照片表明这些纳米颗粒为空壳结构, 由于中心区域的电子浓度变薄, 使得中心区域的图像变浅。HAuCl₄ 与 Ag 模板的还原反应使得在 Ag 颗粒的周围生成了一层 Au 球壳, 而 Ag 在还原过程中逐渐地被分解到溶液中。可以看出 Au 球壳与 Ag 模板具有相似的单分散性。从图 2(b) 的插图可以看出在 Au 球壳的表面有细小的微孔, 而图 2(c) 显示的 Au 球壳表面比较光滑, 这是由于随着 HAuCl₄ 的增加, 还原反应逐渐完全, 形成了完整的空壳结构。图 2(c) 的插图

Au 球壳的电子衍射图像, 这些衍射环于 JCPDS 04-0784 相一致说明生成的 Au 为面心立方晶体。图 2(d) 表明在由于过量的 HAuCl₄ 存在使得 Au 的壳状结构逐渐瓦解形成了一些 Au 的碎片。这与吸收测试的结果相一致。

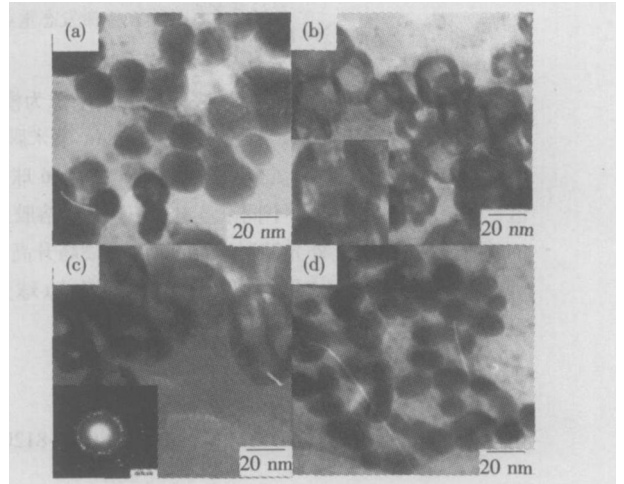


图 2 与不同体积的 1 mmol/L HAuCl₄ 反应前后的 Ag 纳米水溶胶的 TEM 照片

Fig 2 TEM images taken from silver nanospheres before and after reacted with different volumes of 1 mmol/L HAuCl₄ aqueous solution (a) 0 (b) 0.5 (c) 0.7 (d) 1 mL.

3.3 热效应分析

由于 Au 球壳纳米水溶胶的特殊近红外吸收性质使得其热性质发生变化。为了进一步研究 Au 球壳纳米水溶胶的光热性质, 分别将 0.8、1.2、1.6、2.0 L 的上述溶胶用蒸馏水稀释至 2.0 L 并将其置于试管中。在热探测器的监测下用

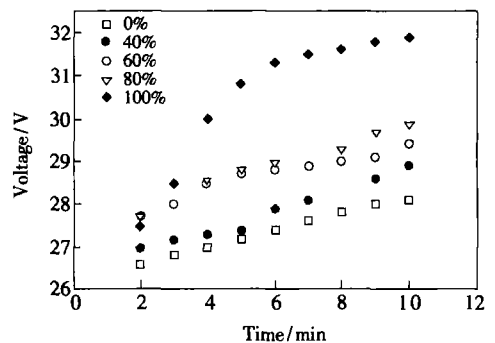


图 3 不同浓度的 Au 球壳纳米水溶胶经近红外光照射后的温度变化

Fig 3 Temperature changes of NIR-irradiated Au nanoshell hydrosol diluted with different dosages of distilled water.

功率为 1.9W 的 808 nm, 照射面积为 1mm^2 的近红外光分别对其进行照射 10 min, 其温度与照射时间的关系如图 3 所示。从图可见一经照射 Au 球壳纳米水溶胶马上产生热效应, 温度的升高可分为三个阶段: 首先温度快速升高, 然后逐渐变缓, 即而又快速升高。我们认为温度快速升高是由于热量还未传递到周围的环境中去, 引起的局部温度升高过快造成的。结果表明不同浓度的溶液照射后的温度梯度也不同, 浓度越大温度升高越快。未稀释的样品 T 为 55°C 。由于肿瘤细

胞在 42°C 左右即可被杀死, 我们制备的这种纳米材料有望在利用光热转换的红外热疗中得到应用, 并有可能利用光热转换效应实现药物释放。

4 结 论

报道了一种新的更为简单的制备纳米 Au 球壳水溶胶的方法。制得的 Au 球壳约为 20 nm。这种材料的吸收峰可从 400 nm 红移至 800 nm。经 808 nm 近红外照射温度最高升高了 55°C 。

参 考 文 献:

- [1] Sun Yugang, Xia Younan. Mechanistic study on the replacement reaction between silver nanostructures and chloroauric acid in aqueous medium [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**: 3892-3901.
- [2] Sun Yugang, Gates Byron, Mayers Brain, et al. Crystalline silver nanowires by soft solution processing [J]. *Nano Lett.*, 2002, **2**(2): 165-168.
- [3] Xia Younan, Yang Peidong. Chemistry and physics of nanowires [J]. *Adv. Mater.*, 2003, **15**(5): 351-352.
- [4] Kin Franklin, Song JaeHee, Yang Peidong. Photochemical synthesis of gold nanorods [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**: 14316-14317.
- [5] Sun Yugang, Mayers Brain, Xia Younan. Transformation of silver nanospheres into nanobelts and triangular nanoplates through a thermal process [J]. *Nano Lett.*, 2003, **3**(5): 675-679.
- [6] Maillard M, Giorgio S, Pileni M. Silver nanodisks [J]. *Adv. Mater.*, 2002, **14**: 1084-1086.
- [7] Jin Rongchao, Cao Yunwei, Mirkin C A, et al. Photoinduced conversion of silver nanospheres to nanoprisms [J]. *Science*, 2001, **294**: 1901-1903.
- [8] Sun Yungang, Xia Younan. Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles [J]. *Science*, 2002, **298**: 2176-2179.
- [9] Sun Yugang, Xia Younan. Increased sensitivity of surface plasmon resonance of gold nanoshells compared to that of gold solid colloids in response to environmental changes [J]. *Anal. Chem.*, 2002, **74**(20): 5297-5305.
- [10] Hirsch L R, Stafford R J, Bankson J A, et al. Nanoshell-mediated near-infrared thermal therapy of tumors under magnetic resonance guidance [J]. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2003, **100**(23): 13549-13554.

Fabrication and Near-Infrared Photothermal Convert Characteristic of Au Nanoshell

LU Zhong-xin, SONG Hong-wei, YU Li-xin, YANG Lin-mei

(Key Laboratory of Excited State Processes, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

Abstract Noble metal nanostructures have been the focus of study for many decades because of their use in real or potential applications. It has been demonstrated that the intrinsic properties of metal nanostructure are usually closely related to the shape, size, and structure. Many methods are used to prepare noble metal nanoparticles with different kinds of shape such as nanospheres, nanorods, nanobelts, nanodisks, and nanoprisms.

Colloidal hollow gold has been studied extensively in recent years due to their interesting physical properties and promising applications. For example, the special absorption of hollow gold nanostructures in the NIR region makes these materials as ideal candidates for photochemically triggered drug releasing in tissues, which is quite useful in the biomedicine. Several groups are studying in this domain. An application of this technology to thermal ablative therapy for cancer was described. For these reasons, hollow nanostructure produced by a shape-controlled procedure has become a new and interesting research focus. The gold nanoshells were prepared by an easy wet-chemical synthesis method and Ag nanoparticles were used as the templates. TEM images indicated the shells were sphere in shape and the size was about 20 nm. The size was homogenous and no hard aggregates. The absorption in the optical resonance shifted from visible (~ 400 nm) to near-infrared (NIR, ~ 800 nm) with the increase of the dosage of HAuCl₄. The temperature grads (T) of the gold nanoshell hydrosol under the exposure of an 808 nm optical-fiber laser were measured. The highest T was 5.5 (1.9 W, irradiation area was 1 mm²). The gold nanoshell hydrosol is promising to be used in biomedicine such as photothermal cancer therapy and photochemically triggered drug release for its special photothermal convert property, as the cancer tissues will be killed at 42 °C.

Key words Au; nanoshell; photothermal conversion

Received date 2004-08-20

欢迎订阅《中国光学与应用光学文摘》

《中国光学与应用光学文摘》是经国家科委批准,由中科院文献情报中心、中科院光学情报网和中科院长春光学精密机械与物理研究所联合主办的国家级检索刊物,该刊主要收录我国科研人员在国内期刊和有关会议上发表的科技论文和会议论文,年收录量 5 000 篇左右。《中国光学与应用光学文摘》以文摘形式报道国内光学、光电子学领域的理论研究动态、最新科研成果和相关创新技术,是国内该领域惟一的检索刊物,是了解光电子行业相关科技信息的最新窗口,以报道时差短、检索途径多、信息量充实为特色。

《中国光学与应用光学文摘》为双月刊, A4 开本, 110 页, 国内发行邮发代号: 12-14Q 国内发行代号: BM 6782 定价: 20 元/期。为满足不同订户的要求,编辑部亦随时办理破年、破季订阅。

单 位: 中科院长春光学精密机械与物理研究所 《中国光学与应用光学文摘》编辑部

联系人: 杨妹清

地 址: 长春市东南湖大路 16 号

邮 编: 130033

电 话: (0431) 6176853

账 户: 中科院长春光学精密机械与物理研究所

http://www.cimp.ac.cn

账 号: 01471908091001

E-mail: yanf@cimp.ac.cn

银 行: 中行吉林省分行营业部