

## 金纳米球和金纳米棒的制备及其光热催化性能

李 健 王菁华 杨阿龙 石振宁 王江韦 赵勤富 张 莹\*  
(沈阳药科大学, 沈阳 110016)

**摘要:** 以氯金酸( $\text{HAuCl}_4$ )为原料, 硼氢化钠( $\text{NaBH}_4$ )为还原剂, 聚乙烯吡咯烷酮 K30(PVP)为稳定剂制备了尺寸 5 nm 的金纳米球; 以阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为模板剂和油酸钠(NaOL)稳定剂, 用种子生长法制备了不同长径比( $R=2.5\sim 4$ )的金纳米棒。在  $2\text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$  的 808 nm 激光照射 10 min 条件下,  $C(0.4\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1})$  浓度金纳米球溶液升温  $10.2\text{ }^\circ\text{C}$ , 该溶液可催化血液中亚硝基硫醇释放 NO, 最大释放量可达  $1.42\text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; 相同光热及催化条件下,  $C(0.4\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1})$  浓度金纳米棒( $R=3.01$ )溶液升温  $41.3\text{ }^\circ\text{C}$ , 该溶液催化血液中亚硝基硫醇释放 NO 最大释放量可达  $1.89\text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。金纳米球和金纳米棒的光热及催化性能随着浓度增加而增强, 金纳米棒的光热及催化性能要优于金纳米球。

**关键词:** 金纳米球; 金纳米棒; 光热性能; NO 催化

中图分类号: O614.123

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2018)09-1610-05

DOI: 10.11862/CJIC.2018.189

## Preparation and Photothermal Catalytic Properties of Gold Nanospheres and Nanorods

LI Jian WANG Jing-Hua YANG A-Long SHI Zhen-Ning  
WANG Jiang-Wei ZHAO Qin-Fu ZHANG Ying\*  
(Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China)

**Abstract:** Gold nanospheres in size of 5 nm were prepared by chloroauric acid ( $\text{HAuCl}_4$ ) as raw material, polyvinylpyrrolidone K30 (PVP) as a stabilizer and sodium borohydride ( $\text{NaBH}_4$ ) as reducing agent. Seed growth method was used to prepare gold nanorods in aspect ratio  $R$  ranged from 2.5 to 4, by cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as template and sodium oleate (NaOL) as stabilizer. Temperature of gold nanospheres solution in concentration of  $0.4\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  rises  $10.2\text{ }^\circ\text{C}$  and the solution catalyzes the release of NO from nitrosothiols in the blood under irradiation of  $2\text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$  NIR laser (808 nm) for 10 min, with the maximum release is up to  $1.42\text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Under the same photothermal and catalytic conditions, temperature of gold nanorods ( $R=3.01$ ) solution in concentration of  $0.4\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  rises  $41.3\text{ }^\circ\text{C}$  and the solution catalyzes the release of NO from nitrosothiols in the blood with the maximum release is up to  $1.89\text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Photothermal effect and the catalytic performance of both nanospheres and nanorods increase with the increase of the concentration, and the catalytic effect and photothermal conversion performance of gold nanorods are superior to those of gold nanospheres.

**Keywords:** gold nanospheres; gold nanorods; photothermal properties; NO catalysis

收稿日期: 2018-04-10。收修改稿日期: 2018-05-04。

国家自然科学基金青年科学基金(No.81401501)、辽宁省高等学校杰出青年学者成长计划(No.LQS2015110)和辽宁省大学生创新创业训练计划(No.201610163024)项目资助。

\*通信联系人。E-mail: zhangying@syphuedu.cn

## 0 引言

金纳米粒是直径为 1~100 nm 的金纳米颗粒<sup>[1]</sup>,具有非常独特的物理化学性质,主要表现为以下 3 方面:(1) 金纳米粒相对安全,易于制备,稳定性良好;(2) 具有纳米粒所特有的小尺寸效应,表面效应,量子尺寸效应,宏观量子隧道效应和介电效应等;(3) 具有独特的电学效应,光学效应,磁学效应,催化效应和生物亲和效应<sup>[2-4]</sup>。在各种形态的金纳米粒的研究中,金纳米球和金纳米棒因具有优异的光学和催化性能,在化学、生物、医药等领域具有广泛的应用前景。

在近红外光照射下,金纳米粒能在短时间内升高温度,达到杀死肿瘤细胞的目的且不影响正常细胞的功能,该特征使金纳米粒用于体内光热治疗浅表肿瘤,包括:乳腺癌、乳腺术后的胸壁侵犯、恶性黑色素瘤及部分软组织肉瘤等<sup>[5-7]</sup>。在生理条件下,金纳米粒还是一种高效的催化剂,通过催化血液中的 S-亚硝基硫醇的分解诱导 NO 的释放。NO 作为一种气体性信使分子对肿瘤的发生、发展和转化引起了人们的关注,成为肿瘤预防和治疗的新颖领域<sup>[8-10]</sup>。金纳米粒对 NO 催化作用的研究对肿瘤的发生发展具有理论和实际意义。

本文以 HAuCl<sub>4</sub> 为原料,PVP 为稳定剂,NaBH<sub>4</sub> 为还原剂制备了小粒径金纳米球和不同长径比的金纳米棒,进一步研究了金纳米球和金纳米棒光热和催化性能。用 808 nm 的激光发射器在功率为 2 W·cm<sup>-2</sup> 的条件下测定金纳米球和金纳米棒近红外光热性能。用 Griess 试剂盒在模拟血浆条件下,通过 NO 释放量测定金纳米球和金纳米棒催化性能。本文对金纳米球和金纳米棒的热性能及催化性能研究对于金纳米粒在体内肿瘤热疗方面的研究具有理论价值和实际意义。

## 1 实验部分

### 1.1 金纳米球的制备

1.92 mL 的 HAuCl<sub>4</sub> 溶液(50 mmol·L<sup>-1</sup>)和 0.039 5 g 的 PVP 溶液混合稀释到 100 mL,搅拌加热至 100 ℃,加入 1.2 mL 的 NaBH<sub>4</sub> 溶液(0.3 mol·L<sup>-1</sup>)反应 10 min,冷却至室温,4 ℃避光保存,制备金纳米球。

### 1.2 金纳米棒的制备

7.5 mL 去离子水和 364 mg CTAB( $w_{\text{CTAB}}$ )搅拌均匀,加入 2.5 mL 的 HAuCl<sub>4</sub>(1 mmol·L<sup>-1</sup>)溶液,0.5 mL 的冰 NaBH<sub>4</sub> 溶液(0.01 mol·L<sup>-1</sup>),静置生长 1 h,制备

待用晶种溶液(seed solution)。

7.5 mL 去离子水和 364 mg CTAB 搅拌均匀,加入 2.5 mL 的 HAuCl<sub>4</sub> 溶液(1 mmol·L<sup>-1</sup>)和 4 mmol·L<sup>-1</sup> 的 0.4~1.2 mL AgNO<sub>3</sub> 溶液( $V_{\text{AgNO}_3}$ ),加入 1 mol·L<sup>-1</sup> 的 0.5 mL 抗坏血酸溶液(AA)( $V_{\text{AA}}$ )和 0.05 mL 晶种溶液( $V_{\text{SEED}}$ ),避光静置生长 24 h,制备小长径比金纳米棒( $R=2.5\sim3.01$ )。

25 mL 去离子水和 0.9 g CTAB,0.123 4 g NaOL 搅拌均匀,加入 25 mL HAuCl<sub>4</sub> 溶液(1 mmol·L<sup>-1</sup>)和 3.6 mL AgNO<sub>3</sub> 溶液(4 mmol·L<sup>-1</sup>),再加入 0.3 mL 的 HCl 溶液(12 mol·L<sup>-1</sup>),0.125 mL 的抗坏血酸溶液(0.064 mol·L<sup>-1</sup>)和 0.02 mL 晶种溶液,避光静置生长 12 h,制备大长径比金纳米棒( $R=4$ )。

### 1.3 金纳米粒子热性能测定

用 808 nm 激光发射器,在 2 W·cm<sup>-2</sup> 的条件下对 C(0.4 mg·mL<sup>-1</sup>)、0.5C 浓度的金纳米球与 C、0.5C 浓度的金纳米棒样品进行近红外光热性能分析,用水作为空白对比。文中的浓度 C 均为 0.4 mg·mL<sup>-1</sup>。

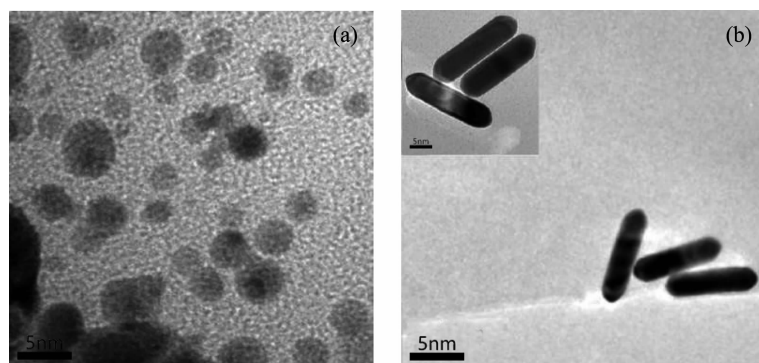
### 1.4 金纳米粒子催化性能测定

将装有 1 mL 金纳米球溶液,2 mL PBS(pH=7.4)和 300 μL 的 1.20 mmol·L<sup>-1</sup> GSNO(亚硝基谷胱甘肽)(2.5 mg) 的 PBS 溶液的透析袋,放入到装有 20 mL PBS 溶液的烧杯中搅拌 1 h,取 1 mL 袋内的液体,加入 Griess I 试剂(对胺基本磺酸磷酸溶液)、Griess II 试剂(盐酸萘乙二胺水溶液),避光反应 15 min 后,测定反应液的紫外吸光度。按照上述方法,在 10、20、30、40、50、60 min 分别取样,测定溶液吸光度,从而计算出 C 浓度下金纳米粒的催化时间与 NO 释放量的关系。在催化时间为 10 min 条件下,测定 C、0.5C 和 0.1C 浓度的金纳米球反应液吸光度,从而计算出金纳米球浓度与 NO 释放量的关系。相同方法测定长径比为 3.01,浓度为 C、0.5C 和 0.25C 的金纳米棒反应液吸光度,从而计算出金纳米棒催化性能与浓度的关系。

## 2 结果与讨论

### 2.1 金纳米球和金纳米棒形貌表征

为了更直观观察金纳米粒的分布和水凝胶的形态,对所做的金纳米球和金纳米棒样品进行了透射电镜表征(图 1)。金纳米球形貌规则,大小均一,表面光滑,平均粒径约为 5 nm(图 1a)。金纳米棒( $R=4$ )形貌规则,大小均一,长径为 85 nm、短径 21 nm,图中泛白的地方是由 CTAB 残余所致(图 1b)。

图 1 (a) 金纳米球和(b) 金纳米棒( $R=4$ )透射电镜图片Fig.1 TEM images of (a) gold nanospheres and (b) gold nanorods ( $R=4$ )

从表 1 可见,随着  $\text{AgNO}_3$  的增加,金纳米棒的  $R$  先增大后减小,反应中如果加入过量  $\text{AgNO}_3$ ,会导致金纳米棒形状不规则。由于适量  $\text{Ag}^+$  的存在使 CTAB 在金纳米棒的横向部位排列更加有序,生长

速度变得非常缓慢,易于形成有序的双层结构,从而促进了晶种在纵向部位的生长<sup>[11]</sup>。而过量的  $\text{Ag}^+$  会影响横向部位的有序排列。因而,生长液中硝酸银的浓度是调控金纳米棒长径比最为重要的参数之一。

表 1 硝酸银用量与金纳米棒长径比的关系

Table 1 Relationship between silver nitrate dosage and aspect ratio of gold nanorods

| Sample                              | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8   |
|-------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|-----|
| $V_{\text{AgNO}_3} / \text{mL}$     | 0.4  | 0.5  | 0.6  | 0.7  | 0.8  | 0.9  | 1.0  | 1.2 |
| $\lambda_{\text{LSPR}} / \text{nm}$ | 674  | 709  | 709  | 702  | 702  | 700  | 690  | 660 |
| $R$                                 | 2.65 | 3.01 | 3.01 | 2.94 | 2.94 | 2.92 | 2.81 | 2.5 |

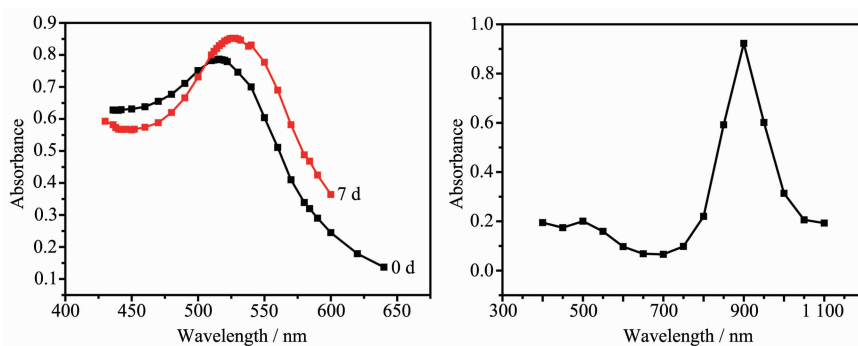
$\lambda_{\text{LSPR}}$ : wavelength of local surface plasmon resonance,  $w_{\text{CTAB}}=364 \text{ mg}$ ,  $V_{\text{SEED}}=0.05 \text{ mL}$ ,  $V_{\text{AA}}=0.5 \text{ mL}$

## 2.2 金纳米球和金纳米棒紫外-可见吸收光谱测定结果和讨论

图 2 为金纳米球和金纳米棒紫外-可见吸收光谱。如图 2a 所示,金纳米球溶液最大吸收峰在 516 nm 处,表现为金纳米球溶液的紫外特征吸收。在存放 7 d 后,金纳米球溶液的最大吸收峰红移到 526 nm 处,说明金纳米球溶液在存放过程中会有一个生长过程。金纳米棒( $R=4$ )在 520 和 894.5 nm 处各有

一个吸收峰(图 2b),表现为金纳米棒的横向和纵向特征吸收峰<sup>[12]</sup>。在存放过程中,没有发现吸收峰存在红移现象,说明金纳米棒的生长稳定性更好。

图 3 为不同长径比的金纳米棒紫外-可见吸收光谱。从图中可以看出,随硝酸银浓度的增加金纳米棒在 510 nm 处的紫外吸收峰的位置及强度几乎相同,但最大紫外吸收波长从 674 nm 增加到 709 nm,同时吸收强度也明显增大。

图 2 (a) 金纳米球和(b) 金纳米棒( $R=4$ )的紫外-可见吸收光谱Fig.2 UV-Vis Absorption Spectra of (a) Gold Nanospheres and (b) Gold Nanorods ( $R=4$ )

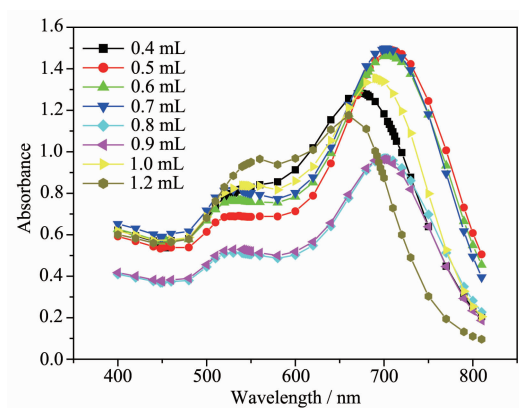


图 3 不同硝酸银用量所对应的金纳米棒紫外-可见吸收光谱

Fig.3 UV-Visible absorption spectra of gold nanorods corresponding to different silver nitrate dosages

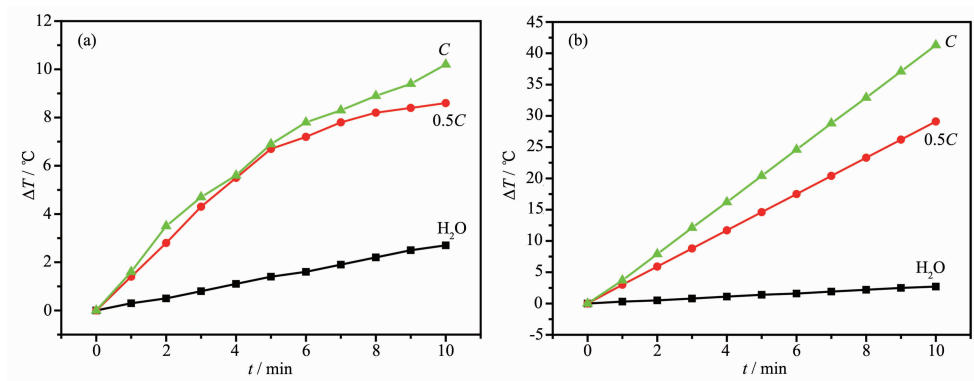


图 4 (a) 金纳米球和(b) 金纳米棒( $R=3.01$ )热效应曲线

Fig.4 (a) Thermal effect curves of gold nanospheres and (b) gold nanorods ( $R=3.01$ )

## 2.4 金纳米球催化亚硝基硫醇(RSNOs)释放 NO

由于金与巯基的配位作用,引起亚硝基硫醇中 S-N 化学键的断裂,催化了 NO 的生成<sup>[13]</sup>。选取 GSNO-人体血浆中的一种内源性亚硝基硫醇,用来研究金纳米粒催化 NO 释放的能力。金纳米球溶液催化亚硝基谷胱甘肽(GSNO)释放 NO 结果见图 5。C

## 2.3 金纳米球和金纳米棒热性能测定

$2 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$  的条件下水、 $0.5C$ 、 $C$  浓度的金纳米球和金纳米棒的热效应曲线见图 4。实验条件下金纳米球和金纳米棒溶液温度随着照射时间的增加而升高,照射时间为 10 min 时  $C$  浓度溶液升温效果最好,金纳米球溶液温度升高了  $10.2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (图 4a)。 $0.5C$  浓度的金纳米球温度升高了  $8.6 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,水温升高了  $2.7 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。图 4b 所示, $C$  浓度下金纳米棒溶液温度升高了  $41.3 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。 $0.5C$  浓度的金纳米棒温度升高了  $29.1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,水温升高了  $2.7 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。说明金纳米球和金纳米棒溶液的温度变化值随浓度的增加而增大,可见金纳米球和金纳米棒有良好的光热转化性能,可以有效地进行局部加热且金纳米棒光热转化性能要强于金纳米球。

浓度的金纳米球催化反应在前 30 min 反应最快,在 30~50 min 持续稳定释放,释放量最大为  $1.42 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (图 5a)。 $\text{NO}$  的释放量随金纳米球的浓度增加而增加,随着催化反应中金纳米球浓度从  $0.1C$  增大到  $C$ , $\text{NO}$  的释放量从  $0.167 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$  增大到  $1.42 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (图 5b)。

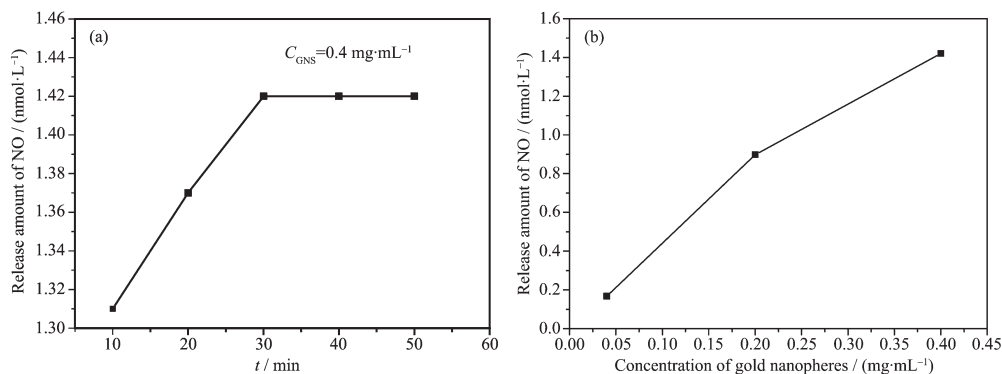


图 5 不同条件下金纳米球催化释放 NO 曲线

Fig.5 Catalytic NO release curves of gold nanospheres under different conditions



金纳米棒溶液催化 GSNO 释放 NO 结果见图 6。金纳米棒浓度越大,催化性能越好,诱导释放 NO 的量越多。金纳米棒( $R=3.01$ )溶液浓度从  $0.25\text{C}$  增大到  $\text{C}$ , NO 的释放量从  $1.05\text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$  增大到  $1.89\text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

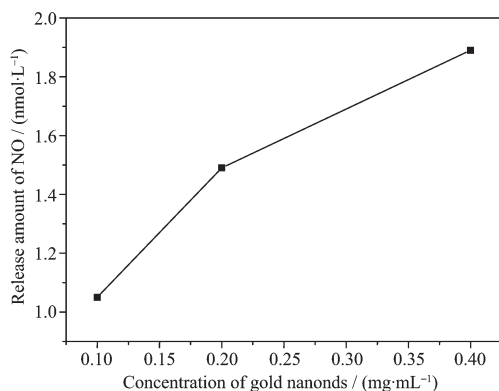


图 6 不同浓度金纳米棒( $R=3.01$ )催化释放 NO 曲线  
Fig.6 Release curves of NO of gold nanorods ( $R=3.01$ ) with different concentrations

### 3 结 论

本文研究了金纳米球和金纳米棒( $R=2.5\sim 4$ )的制备,以氯金酸为原料,聚乙烯吡咯烷酮 K30 为稳定剂,硼氢化钠为还原剂制备了  $5\text{ nm}$  金纳米球。以 CTAB 为单稳定剂,晶种的老化生长时间为  $60\text{ min}$  时,  $\text{AgNO}_3$  对金纳米棒的长径比起到促进作用,调控  $\text{AgNO}_3$  的用量制备了长径比  $R=2.5\sim 3.01$  的金纳米棒。在生长液中加入油酸钠( $\text{NaOL}$ )作为双重稳定剂制备了长径比  $R=4$  的金纳米棒。实验结果表明,在功率  $2\text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$  的  $808\text{ nm}$  激光照射条件下,实验浓度范围内金纳米球在  $10\text{ min}$  内升高  $10.2\text{ }^\circ\text{C}$ ,金纳米棒在  $10\text{ min}$  内温度迅速升高  $41.3\text{ }^\circ\text{C}$ ,金纳米球和金纳米棒的升温速率随着浓度增加而增加,都可以有效地进行局部加热。金纳米球和金纳米棒能催化血液中亚硝基硫醇释放 NO,实验浓度范围内金纳米球最大释放量可达  $1.42\text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,金纳米棒最大释放量可达  $1.89\text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,金纳米球和金纳米棒

的催化性能随着浓度的增加而增加,都具有良好的催化性能。金纳米棒的催化及光热转化性能要优于金纳米球。本文对金纳米粒子的热性能及催化性能研究及用于体内肿瘤热疗具有理论价值。

### 参考文献:

- [1] ZHANG Shan-Shan (张姗姗), XUE Yu-Ying (薛玉英). *Journal of Southeast University: Medical Science Edition* (东南大学学报医学版), **2011**, **30**(1):151-156
- [2] Xu H, Yan B, Li S M, et al. *Chem. Eng. J.*, **2018**, **334**:2638-2646
- [3] Xu H, Song P P, Yan B, et al. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2018**, **6**:4138-4146
- [4] ZENG Han(曾涵), YANG Yang(杨阳), ZHAO Shu-Xian(赵淑贤). *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2015**, **31**(12):2305-2314
- [5] Wu L Y, McGough J, Arabe A, et al. *Phys. Med. Biol.*, **2006**, **51**(1):1-20
- [6] Welz S, Hehr T, Lamprecht U, et al. *Int. J. Hyperthermia*, **2005**, **21**(2):159-167
- [7] Prashant K, Ivan H, Mostafa A. *Nano Today*, **2017**, **2**(1):18-28
- [8] JIANG Su-Hua(江素华), LI Yu-Qing(李宇清), ZENG Bo-Hang(曾波航), et al. *Practical Oncology Journal* (实用肿瘤学杂志), **2000**, **14**(3):213-214
- [9] ZUO Shun-Qing(左顺庆), GAO Shang-Zhi(高尚志). *Journal of Yunnan Medical College* (邵阳医学院学报), **2002**, **21**(6):376-379
- [10] LI Xiao-Da(李小达), ZHANG Hong(张红), GAO Qing-Xiang(高清祥), et al. *Journal of Clinical Rehabilitative Tissue Engineering Research*. (中国组织工程研究与临床康复), **2007**, **11**(8):1477-1480
- [11] Jorge P J, Luis M, Liz M, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2004**, **6**(14):571-579
- [12] MA Zhan-Fang(马占芳), TIAN Le(田乐), DI Jing(邸静), et al. *Prog Chem.* (化学进展), **2009**, **21**(1):5-7
- [13] Jia H Y, Liu Y, Zhang X J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, **131**:40-41