

二十四面体金纳米颗粒的晶面调控与定量分析

孔丽,李龙威,郝梦娇

(山东大学晶体材料研究院(晶体材料全国重点实验室),山东 济南 250100)

摘要:以氯金酸为原料制备出金种子,采用种子生长法,成功制备具有高指数晶面的二十四面体金纳米颗粒。首先,通过调节溶液中 Au^{3+} /抗坏血酸(AA)的摩尔比例,制备具有{331}、{441}和{431}高指数晶面的二十四面体金纳米颗粒。并利用高分辨透射电镜投影角度图及去卷积循环伏安曲线对这些纳米颗粒的表面晶面进行系统性与定量分析。其次探讨溶液中十六烷基三甲基氯化铵(CTAC)浓度对二十四面体金纳米颗粒形貌的影响。结果表明,AA含量的增加显著促进了高指数晶面的形成,CTAC浓度的增加有助于提高纳米颗粒的单分散性。综上得,本研究实现了高指数晶面金纳米颗粒的可控合成,为后续在催化、传感及表面增强拉曼散射(surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS)等领域的应用研究奠定基础。

关键词:金纳米颗粒;种子生长法;高指数晶面;去卷积分析;循环伏安法

中图分类号:O641 **文献标志码:**A

引用格式:孔丽,李龙威,郝梦娇.二十四面体金纳米颗粒的晶面调控与定量分析[J].山东大学学报(理学版),2025,60(9):1-9,23.

Facet control and quantitative analysis of trisoctahedral gold nanoparticles

KONG Li, LI Longwei, HAO Mengjiao

(Institute of Crystal Materials(State Key Laboratory of Crystal Materials), Shandong University, Jinan 250100, Shandong, China)

Abstract: Gold seeds were prepared using chloroauric acid as raw material, and the seed growth method was used to successfully prepare trisoctahedral gold nanoparticles (TOH-Au NPs) with high-index crystal faces. Firstly, trisoctahedral gold nanoparticles with high-index facets of {331}, {441}, and {431} were successfully fabricated through a seed-mediated growth method by precisely controlling the molar ratio of Au^{3+} /ascorbic acid (AA) in the reaction system. The surface facets of the as-prepared nanoparticles were systematically characterized using transmission electron microscopy (TEM) combined with projection angle analysis and deconvolution of cyclic voltammetry (CV) curves, which confirmed the successful formation of high-index facets. Furthermore, the influence of cetyltrimethylammonium chloride (CTAC) concentration on the formation of TOH-Au NPs was investigated. The results demonstrated that the increase of AA content significantly promoted the formation of high-index crystal planes and the increasing the CTAC concentration improved the monodispersity of the nanoparticles. This study provided a robust strategy for the controllable synthesis of gold nanoparticles with specific high-index facets, laying a solid foundation for their potential applications in catalysis, sensing, and surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS).

Key words: gold nanoparticle; seed growth method; high index facet; deconvolution analysis; cyclic voltammetry curve

0 引言

纳米材料是指在三维空间中至少有一维处于1~100纳米尺度范围内,或由这些纳米尺度单元构筑而成的功能材料^[1-2]。根据其维度特征,纳米材料可系统分类如下:(1)零维纳米材料:三个维度均处于纳米量级,典型代表包括纳米颗粒和原子团簇;(2)一维纳米材料:两个维度处于纳米尺度,如纳米棒、纳米线和纳米管等一维结构;(3)二维纳米材料:仅一个维度处于纳米量级,主要包括纳米涂层和纳米薄膜等二维体

系^[3]。纳米材料的基本构成单元处于纳米尺度,从而表现出独特的物理化学性质,主要包括表面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应及宏观量子隧道效应等^[4-6]。这些独特的纳米效应赋予了纳米材料在光学传感、生物标记、催化反应及表面增强拉曼散射等领域的广泛应用前景^[7-10]。

纳米颗粒的制备方法主要包含“自上而下”(top-down)和“自下而上”(bottom-up)两大类^[9,11-12]。其中,“自上而下”法是通过将宏观基底切割或研磨成纳米级颗粒,但其发展受限于高昂的设备成本和复杂的工艺要求。相比之下,“自下而上”法因其操作简便、成本较低而得到广泛应用,主要包括水热法、溶剂热法以及种子生长法等,这些方法仅需在常规实验室条件下即可完成^[13-17]。在众多方法中,种子生长法因其产物具有优异的单分散性和可控的形貌特征而成为最常用的制备方法之一。该方法主要包含两个关键步骤:首先,利用强还原剂(如硼氢化钠)快速还原金属前驱体,形成粒径均一的纳米晶种;随后,将这些晶种引入含有表面活性剂和弱还原剂的生长溶液中,通过精确控制反应条件(如温度、pH值和反应时间等),最终获得具有特定尺寸、形貌和晶体结构的纳米颗粒。

高指数晶面(high-index facets)是指在密勒指数 $\{hkl\}$ 中至少有一个指数高于其他指数的晶面,这类晶面通常具有开放结构特征^[18]。其表面富含高密度的低配位原子(如台阶原子、扭结原子等),这些原子因其不饱和配位状态而成为理想的化学反应活性位点^[19]。值得注意的是,每种高指数晶面的密勒指数与其几何构型参数(如原子排列密度、台阶高度等)存在密切的构效关系。然而,由于高指数晶面具有较高的表面能,导致原子在其表面的沉积速率显著加快,使得这些晶面在晶体生长过程中极易消失,因此可控合成具有高指数晶面的金纳米结构仍面临巨大挑战。尽管如此,这类纳米颗粒展现出独特的物理化学性能:首先,高指数晶面金属纳米颗粒因其表面存在丰富的缺陷位点,在催化反应中表现出优异的活性和选择性^[20-22];其次,其独特的几何结构特征(如尖锐的顶角和边缘)能够产生显著的局域电磁场增强效应,这不仅显著提升了表面增强拉曼散射(surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS)性能,还实现了更高的传感灵敏度^[23-27]。基于这些独特的优势,高指数晶面金属纳米颗粒的合成与应用研究持续受到广泛关注。

近年来,高指数晶面金属纳米颗粒的尺寸与形貌控制研究取得了显著进展。Bevilacqua等^[28]通过精确调控生长条件,成功制备了具有可调尺寸和纵横比的金双锥体;Yoo等^[29]获得了超小尺寸的金纳米棒,并系统研究了其尺寸依赖的光学特性;Frickenstein等^[30]设计制备了生物相容性良好的金纳米球,同时建立了反应参数与纳米粒子直径之间的定量构效关系模型;Jia等^[31]创新性地合成了具有刺状结构的金纳米颗粒,并深入探讨了其在SERS检测中的应用性能。然而,针对高指数晶面金属纳米颗粒表面结构(包括表面晶面指数、缺陷密度及原子排布等)的研究仍处于起步阶段。考虑到纳米颗粒的催化活性、选择性和稳定性与其表面晶面结构密切相关,实现对表面结构的精确调控将显著提升纳米颗粒在催化、传感等领域的应用性能。

基于上述研究背景,本研究采用种子生长法,制备具有高指数晶面的二十四面体金纳米颗粒。通过系统调控生长参数,实现了对纳米颗粒表面晶面的精确控制,以期在催化、传感等领域的应用研究奠定重要基础。

1 实验部分

1.1 实验试剂与仪器

1.1.1 实验试剂

十六烷基三甲基氯化铵(CTAC,质量分数为99%)、氯金酸(HAuCl_4 ,质量分数为99.9%)、硼氢化钠(NaBH_4 ,质量分数为99%)及抗坏血酸(AA,质量分数为99%),均购自国药集团上海化学试剂公司,所有试剂未经进一步纯化直接使用。

1.1.2 实验仪器

采用场发射透射电子显微镜(JEOL JEM-2100F,加速电压200 kV)对样品形貌和微观结构进行表征;利用紫外-可见分光光度计(Varian Cary 50)进行光学性能测试;电化学性能测试在辰华CHI601E电化学工作站上完成。所有测试均在室温(25 ± 1) $^\circ\text{C}$ 条件下进行。所有玻璃器皿及磁子均经新鲜配制的王水(浓盐酸与浓硝酸体积比为3:1)浸泡12 h,随后用超纯水(Millipore Milli-Q系统制备,电阻率 $18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)反复冲洗,并于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中烘干备用。

1.2 二十四面体金纳米颗粒的制备

1.2.1 制备金种子

在室温(25±1)℃条件下,于10 mL血清瓶中依次加入5 mL十六烷基三甲基氯化铵(CTAC,0.1 mol/L)溶液和125 μL氯金酸(HAuCl₄,10 mmol/L)溶液,随后,在持续的磁力搅拌下,迅速加入300 μL新鲜配制的冰水硼氢化钠(NaBH₄,10 mmol/L)溶液。混合溶液继续磁力搅拌2 min后,转移至恒温水浴槽中,于28℃下静置2 h,以确保NaBH₄完全分解。最后,将所得金种子溶液用超纯水(18.2 MΩ·cm)稀释1 000倍,备用。

1.2.2 制备二十四面体金纳米颗粒(TOH-Au NPs)

室温下,在10 mL血清瓶中依次加入5 mL十六烷基三甲基氯化铵(CTAC,50 mmol/L)溶液和250 μL氯金酸(HAuCl₄,10 mmol/L)溶液;随后,在持续磁力搅拌下,分别加入50、150、400、1 000 μL抗坏血酸(AA,0.1 mol/L)溶液,使Au³⁺/AA的摩尔比分别为1/2、1/6、1/16和1/40。最后,向混合溶液中加入150 μL稀释后的金种子溶液,持续搅拌5 min以确保充分混合。将混合液转移至恒温水浴槽中,于28℃静置12 h,完成纳米颗粒的生长过程。

12 h后,将反应液以7 000 r/min离心5 min,分离得到二十四面体金纳米颗粒。随后,将沉淀物重新分散于超纯水(18.2 MΩ·cm)中,重复离心清洗两次,以彻底去除未反应的反应物和副产物。最终,将纯化后的纳米颗粒分散于适量超纯水中,备用。

1.3 电化学测试

所有电化学测试均在室温条件下,采用标准三电极体系在电化学工作站上完成。其中,铂丝作为辅助电极,Ag/AgCl电极(饱和KCl溶液)作为参比电极,直径为3 mm的玻碳电极(GCE)作为工作电极。测试前,玻碳电极用氧化铝抛光粉抛光至镜面,随后分别用超纯水(18.2 MΩ·cm)和乙醇超声清洗各5 min,最后室温晾干。

将制备的二十四面体金纳米颗粒通过离心(7 000 r/min,5 min)从生长溶液中分离,并用超纯水清洗两次后重新分散,定容至150 μL。取5 μL上述纳米颗粒分散液均匀滴涂于预处理后的玻碳电极表面,室温下自然晾干。随后,滴加10 μL质量分数为0.2%的Nafion溶液作为固定层,再次室温晾干。

电化学测试以0.5 mol/L的H₂SO₄溶液为电解液。测试前,电解液预先通入高纯氮气30 min,以彻底排除溶解氧的干扰。循环伏安(CV)测试在-0.3 V至1.5 V(vs. Ag/AgCl)的电位范围内进行,扫描速率为100 mV/s,共扫描50圈。

所有实验均平行测试3次,以确保实验可重复性。

2 结果与讨论

2.1 氧化剂(氯金酸)与还原剂(抗坏血酸)的比例对70 nm的TOH-Au NPs晶面指数调控

在种子生长法合成金纳米颗粒的研究中,现有文献主要聚焦于种子用量对最终产物形貌的影响^[28-29],而对生长动力学因素在二十四面体金纳米颗粒形成过程中的作用机制缺乏系统性研究。事实上,生长动力学参数,包括反应温度、介质环境以及氧化剂与还原剂的比例等,对纳米颗粒的晶面生长具有决定性影响^[31]。其中,氧化剂与还原剂的化学计量比对晶面选择性生长的影响尤为显著。基于此,本研究将深入探讨氧化剂(本工作中为氯金酸)与还原剂(本工作中为抗坏血酸)的比例对晶面指数调控的影响,以期为精确控制二十四面体金纳米颗粒的形貌提供理论指导。

在生长溶液的配制过程中,固定氯金酸(HAuCl₄,10 mmol/L)的用量为250 μL,通过调节抗坏血酸(AA,0.1 mol/L)的加入量,使Au³⁺/AA的摩尔比分别控制在1/2、1/6、1/16和1/40 4个梯度。紫外-可见吸收光谱表征结果(图1)表明,虽然Au³⁺/AA摩尔比存在差异,但所得纳米颗粒的等离子体共振吸收峰位置基本保持一致,分别位于波长560、561、560及559 nm。值得注意的是,4个样品均表现出对称的单一吸收峰,且半峰宽(FWHM)较窄,这一特征充分证实了所制备的金纳米颗粒具有良好的单分散性和较高的尺寸均匀性。

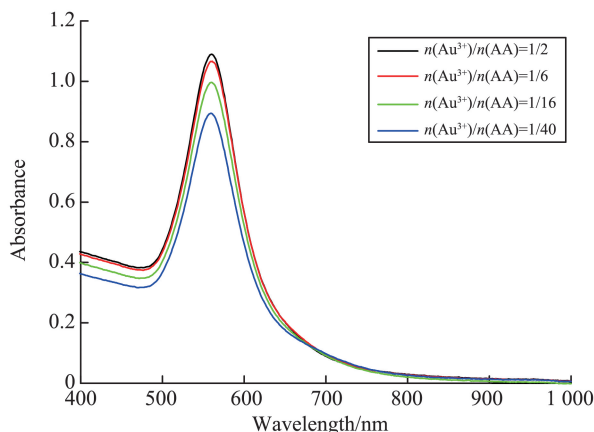


图1 不同 Au^{3+}/AA 摩尔比所制备的二十四面体金纳米颗粒的紫外-可见光吸收光谱

Fig.1 UV-Vis absorption spectra of TOH-Au NP obtained by using different Au^{3+}/AA molar ratios

高分辨透射电子显微镜 (HR-TEM) 表征结果 (图 2(a)–(d)) 显示, 在 Au^{3+}/AA 摩尔比分别为 1/2、1/6、1/16 和 1/40 的反应条件下, 均成功制备出了形貌规整的二十四面体金纳米颗粒。系统测量超过 200 个纳米颗粒的长轴尺寸并进行统计分析, 所得纳米颗粒的平均尺寸为 (70 ± 3) nm, 相对标准偏差 (RSD) 小于 5%, 表明产物具有优异的尺寸均一性。HR-TEM 图像清晰展示了纳米颗粒的几何特征, 其轮廓分明, 棱角清晰, 且粒径分布集中。值得注意的是, 所有样品在低倍和高倍 TEM (图 2(e)–(l)) 图像中均表现出良好的分散状态, 未观察到明显的团聚或聚集现象。这与紫外-可见吸收光谱中观察到的窄半峰宽 (FWHM) 特征相一致, 进一步证实了所制备的二十四面面金纳米颗粒具有优异的单分散特性。

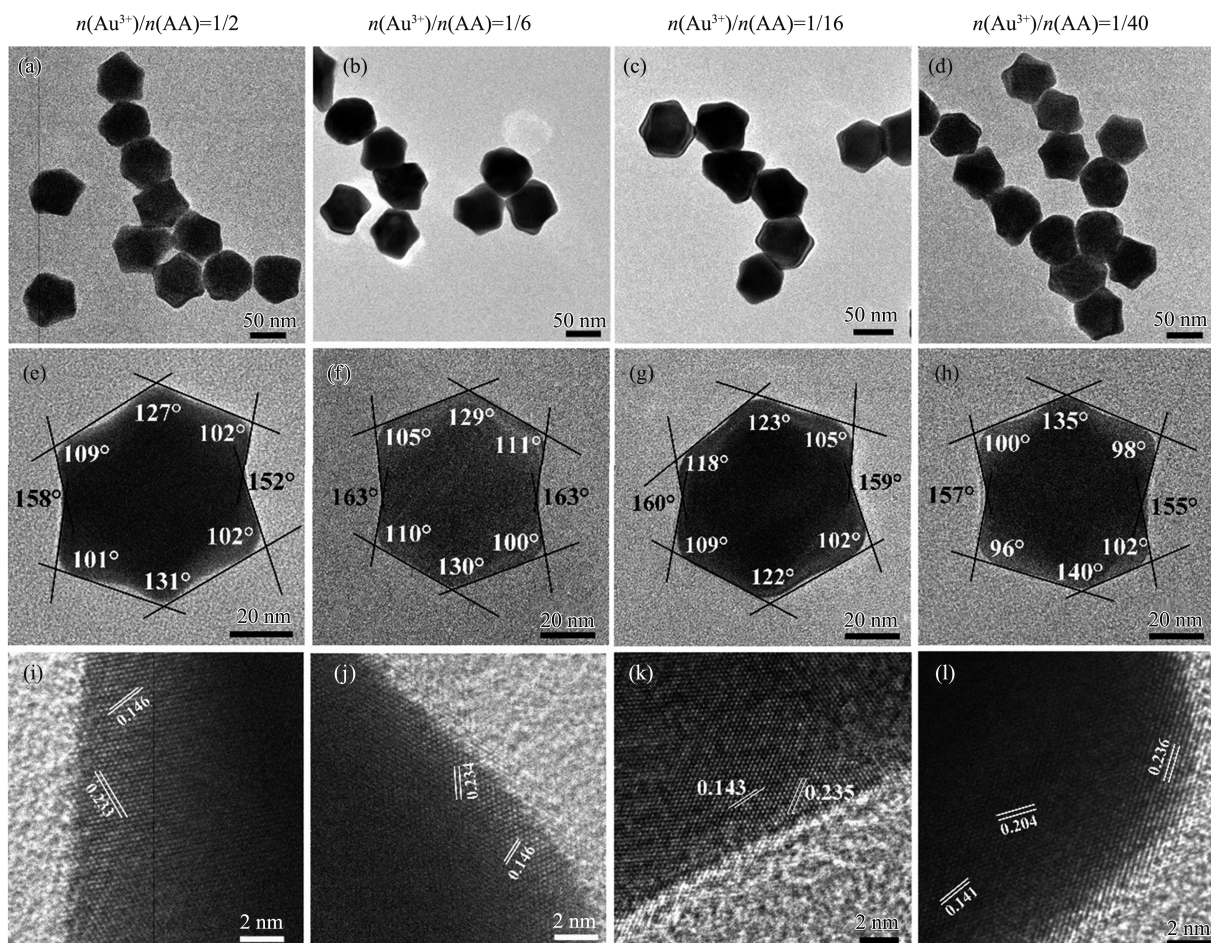


图2 不同 Au^{3+}/AA 摩尔比的二十四面体金纳米颗粒 (TOH-Au NP) 的低倍透射电镜图 (a–d)、高倍透射电镜图 (e–h) 以及高分辨透射电镜图 (i–l)

Fig.2 Low magnification transmission electron microscopy (TEM) images (a–d) and their corresponding high magnification TEM images (e–h) and high-resolution TEM images (i–l) of TOH-Au NP obtained with different Au^{3+}/AA molar ratios

二十四面体是一种由二十四个高指数晶面组成的规则多面体结构,其独特的几何构型在纳米材料领域具有重要的研究价值。从晶体学的, $\langle 110 \rangle$ 方向进行观察时,可以清晰地分辨出位于边缘的 4 个特征晶面。图 3 展示了沿 $\langle 110 \rangle$ 晶向观察的二十四面体金纳米颗粒的几何模型,其中 α 、 β 和 γ 分别代表不同晶面投影之间的特征夹角。基于投影几何学原理,通过系统分析这些晶面的投影角度(α 、 β 和 γ),可以精确确定二十四面体的晶面指数^[10,32-34]。为了便于定量分析,本文将沿 $\langle 110 \rangle$ 方向观察时,不同晶面指数所对应的具体角度值详细汇总到表 1 中。例如,对于 $\{331\}$ 晶面,其 α 、 β 和 γ 角度的理论数值分别为 129.5° 、 102° 和 153.5° 。

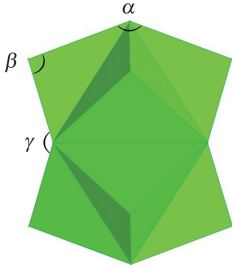


图 3 沿 $\langle 110 \rangle$ 方向单个二十四面体金纳米颗粒的几何模型
Fig.3 Geometric model of a single TOH-Au NP viewed along the $\langle 110 \rangle$ direction

表 1 沿 $\langle 110 \rangle$ 方向不同投影角度对应的晶面指数
Table 1 Surface facet with different projection angles along the $\langle 110 \rangle$ direction

晶面指数 $\{hkl\}$	$\alpha/(\circ)$	$\beta/(\circ)$	$\gamma/(\circ)$
$\{331\}$	129.5	102.0	153.5
$\{441\}$	124.0	108.0	160.0
$\{431\}$	141.1	98.0	157.1

通过高分辨透射电子显微镜(HR-TEM)(图 2(e)—(h))结合几何投影分析,本文精确测量不同 Au^{3+}/AA 摩尔比条件下纳米颗粒的晶面夹角。以 Au^{3+}/AA 摩尔比为 $1/2$ 时为例(图 2(e)),测出的角度分别: $\alpha(127^\circ, 131^\circ)$ 、 $\beta(109^\circ, 102^\circ, 101^\circ, 102^\circ)$ 和 $\gamma(158^\circ, 152^\circ)$ 。可以看出测量的投影角度与 $\{331\}$ 晶面的理论角度值是相一致的。这表明,当 Au^{3+}/AA 摩尔比为 $1/2$ 时,主要暴露的晶面为 $\{331\}$ 。同理,对上面制备的另外 3 种 TOH-Au NPs 进行了系统的结构表征和角度分析,当摩尔比调整为 $1/6$ 时,晶面指数转变为 $\{441\}$;当摩尔比调整为 $1/16$ 时,晶面指数仍保持为 $\{441\}$;进一步增加还原剂浓度至摩尔比 $1/40$ 时,晶面指数演化为 $\{431\}$ 。这一系列数据清晰地揭示了还原剂用量对晶面指数选择的显著影响。随着抗坏血酸(AA)浓度的增加,反应体系更倾向于形成更高指数的晶面。这一现象可能与高浓度还原剂条件下表面原子重构能降低有关,为调控金纳米颗粒的表面结构提供了重要指导。

根据文献报道,面心立方(fcc)晶系的高指数晶面可以通过低指数晶面的线性组合进行分解。具体而言,当晶面指数满足 $h \geq k \geq l$ 时, $\{hkl\}$ 晶面可分解为: $\{hkl\} = l(111) + (k-l)(110) + (h-k)(100)$ ^[18,35]。基于这一理论框架,对不同 Au^{3+}/AA 摩尔比条件下制备的二十四面体金纳米颗粒的晶面结构进行了分析(表 2)。当 Au^{3+}/AA 摩尔比为 $1/2$ 时,所得到的 $\{331\}$ 晶面可分解为 $(111)+2(110)$;当摩尔比为 $1/6$ 和 $1/16$ 时, $\{441\}$ 晶面可表示为 $(111)+3(110)$;而当摩尔比增至 $1/40$ 时, $\{431\}$ 晶面则分解为 $(111)+2(110)+(100)$ 。

表 2 不同 Au^{3+}/AA 摩尔比的二十四面体金纳米颗粒对应的晶面指数及相应的晶面分解
Table 2 Surface facet and the corresponding facet decomposition of TOH-Au NP prepared by different Au^{3+}/AA molar ratios

$n(\text{Au}^{3+})/n(\text{AA})$	晶面指数 $\{hkl\}$	分解后的晶面
$1/2$	$\{331\}$	$(111)+2(110)$
$1/6$	$\{441\}$	$(111)+3(110)$
$1/16$	$\{441\}$	$(111)+3(110)$
$1/40$	$\{431\}$	$(111)+2(110)+(100)$

进一步的高分辨透射电子显微镜(HR-TEM)表征显示(图 2(i)—(1)),在二十四面体金纳米颗粒的晶格图像中可清晰观察到规则的晶格条纹。通过精确测量,这些条纹的间距分别与金的面心立方结构中 (100) 、 (110) 和 (111) 晶面的理论间距 0.204 nm 、 0.144 nm 和 0.236 nm 高度吻合。进一步证实了高指数晶面的成功制备。

具有特定晶格结构的金纳米材料在浓酸性溶液中的电化学氧化行为表现出显著的晶面依赖性,其循环伏安(CV)曲线中的特征氧化峰可作为特定晶面的“指纹”信号,为金纳米结构的晶格特性表征提供了重要依据。基于此,本研究采用浓度为 0.5 mol/L 硫酸溶液体系,通过去卷积循环伏安法对二十四面体金纳米颗粒的表面晶面组成进行定性和定量分析。根据文献报道^[36-37],金纳米颗粒的电化学氧化峰位置与其暴露的晶面密切相关: (111) 晶面的特征氧化峰出现在约 1.39 V ; (110) 晶面则在 1.19 V 和 1.30 V 处呈现双氧化

峰;而(100)晶面的特征氧化峰分别位于约 1.17 V 和 1.22 V。

如图 4 所示,4 种 Au^{3+}/AA 摩尔比条件下制备的二十四面体金纳米颗粒均表现出 3 个特征氧化峰。当 Au^{3+}/AA 摩尔比为 1/2 时,氧化峰分别位于 1.193 V、1.270 V 和 1.379 V;当摩尔比为 1/6 时,氧化峰位于 1.190 V、1.270 V 和 1.381 V;当摩尔比为 1/16 时,氧化峰位于 1.196 V、1.264 V 和 1.383 V;当摩尔比为 1/40 时,氧化峰则出现在 1.188 V、1.262 V 和 1.380 V。通过对比上述晶面特征峰位,可以发现,当 Au^{3+}/AA 摩尔比为 1/40 时,受 (100) 晶面的影响下,前两个氧化峰出现了轻微负移。

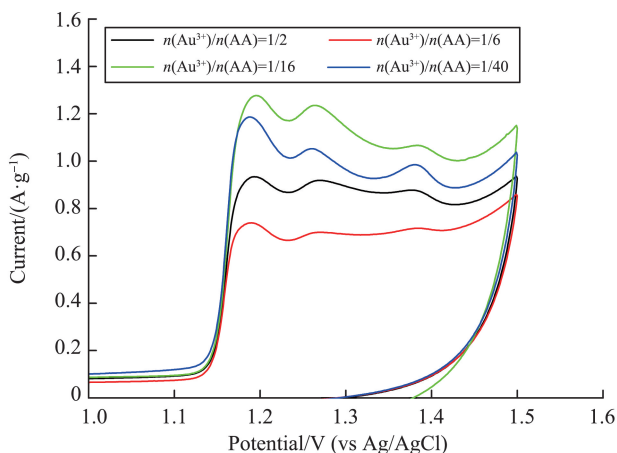


图 4 不同的 Au^{3+}/AA 摩尔比的二十四面体金纳米颗粒在 0.5 mol/L 硫酸溶液中的循环伏安曲线

Fig.4 CVs of TOH-Au NP prepared by different Au^{3+}/AA molar ratio measured in 0.5 mol/L H_2SO_4 medium

对循环伏安图进行去卷积分析(图 5(a)–(d))的结果显示,不同 Au^{3+}/AA 摩尔比条件下制备的二十四面体金纳米颗粒表现出显著的晶面组成差异。

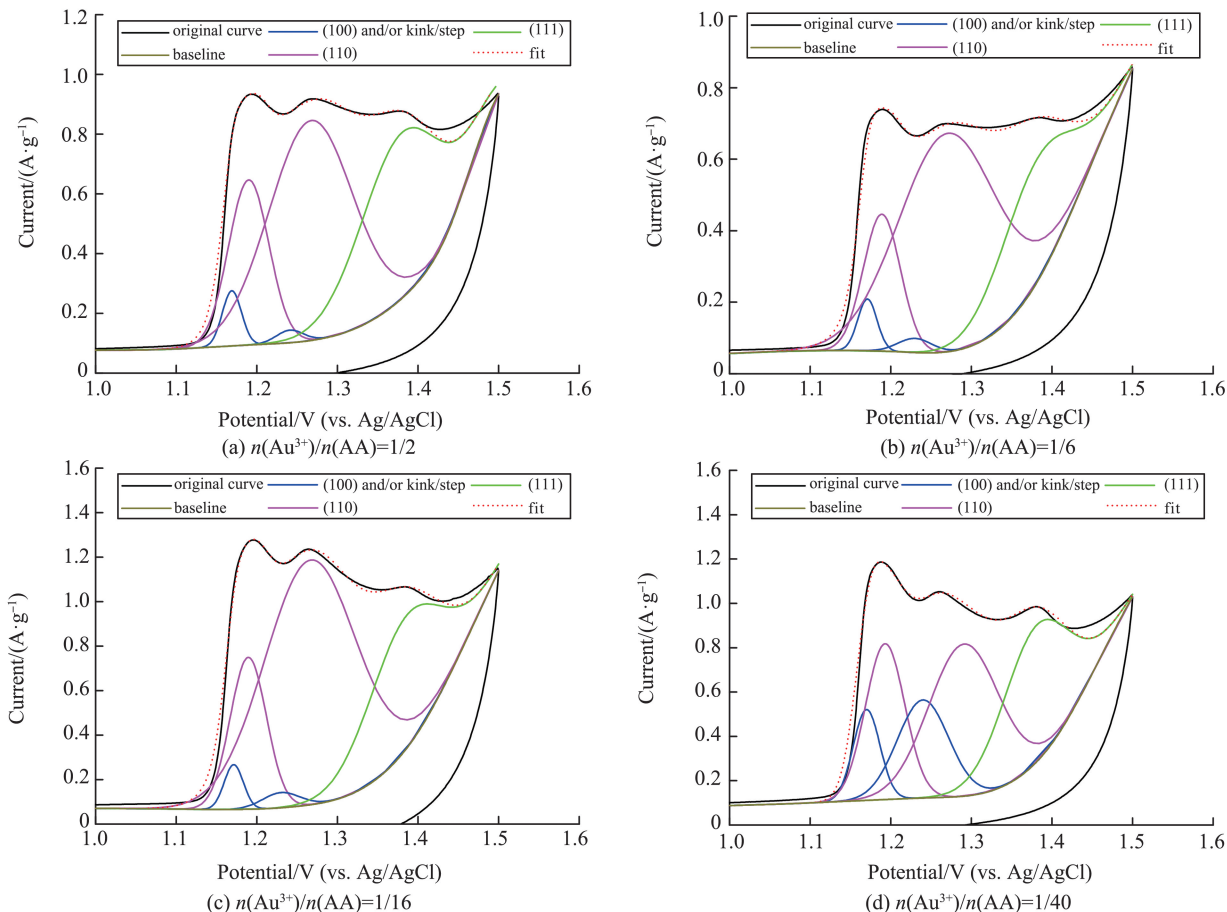


图 5 不同的 Au^{3+}/AA 摩尔比的二十四面体金纳米颗粒在 0.5 mol/L 硫酸溶液中的去卷积分析曲线

Fig.5 Deconvolution analysis curve of TOH-Au NP prepared by different Au^{3+}/AA molar ratio measured in 0.5 mol/L H_2SO_4 medium

具体晶面数据见表3,理论分析表明,当 Au^{3+}/AA 摩尔比为 1/2、1/6 和 1/16 时,晶面分解结果不包含 (100) 晶面,然而,由于高指数二十四面体金纳米颗粒表面存在高密度的台阶、边缘和扭结等缺陷结构,这些表面特征可能表现出类似于 (100) 晶面的电化学反应行为^[37]。当 Au^{3+}/AA 摩尔比为 1/2 时,(110)和(111)晶面占 TOH-Au NPs 表面的大部分,其中(110)晶面占 62.7%,(111)晶面占 33.8%,比值接近于 2,这与晶面分解中的 {331} 可以分解为 (111)+2(110) 相一致。当 Au^{3+}/AA 摩尔比为 1/6 和 1/16 时,(110)和(111)晶面比值均接近于 3,与晶面分解中的 {441} 可以分解为 (111)+3(110) 相一致。值得注意的是,当 Au^{3+}/AA 摩尔比为 1/40 时,晶面分解结果明确显示出 (100) 晶面的存在,定量分析表明,{431} 晶面具有最高的 (100) 晶面或台阶/扭结含量,其相对比例达到 22.2%,且 (100)、(111) 和 (110) 晶面占比分别为:22.2%、50.2% 和 27.6%,比值接近于 1:2:1,与晶面分解中的 {431} 可以分解为 (111)+2(110)+(100) 相一致。这表明,去卷积分析结果与基于晶体生长理论的预期相一致。

表3 去卷积分析后各晶面的百分含量
Table 3 Percentage of each surface facet after deconvolution analysis

$n(\text{Au}^{3+})/n(\text{AA})$	(100) 或/和台阶/扭结/%	(110)/%	(111)/%
1/2	3.5	62.7	33.8
1/6	4.0	71.3	24.7
1/16	3.6	71.2	25.2
1/40	22.2	50.2	27.6

2.2 稳定剂(CTAC 的浓度),对 70 nm 的 TOH-Au NPs 纳米颗粒形貌的调控

在种子生长法中,十六烷基三甲基氯化铵(CTAC)通常作为稳定剂使用。在本研究中,固定 Au^{3+} 与抗坏血酸(AA)的摩尔比为 1/2,系统研究了不同 CTAC 浓度(0.01 mol/L、0.03 mol/L、0.05 mol/L、0.07 mol/L 和 0.09 mol/L)对纳米颗粒形貌的调控作用。紫外-可见吸收光谱分析结果(图6)表明,随着 CTAC 浓度的变化,纳米颗粒的等离子体共振吸收峰分别出现在波长 558、560、561、561 和 559 nm 处。值得注意的是,这些吸收峰位置相近,峰形一致且半峰宽较窄,充分证实了所制备的金纳米颗粒具有较高的尺寸均匀性。

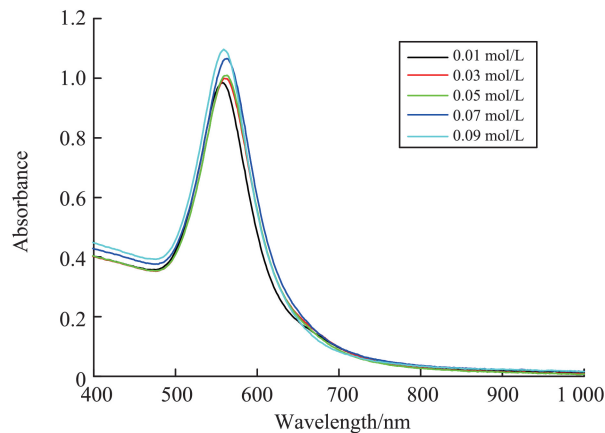


图6 不同的 CTAC 浓度所得到的二十四面体金纳米颗粒的紫外-可见光吸收光谱
Fig.6 UV-Vis absorption spectra of TOH-Au NP obtained by different concentration of CTAC

通过高分辨透射电镜(HR-TEM)表征分析发现,在不同 CTAC 浓度条件下均可成功制备出平均尺寸约为 70 nm 的二十四面体金纳米颗粒。然而,CTAC 浓度的变化显著影响了纳米颗粒的分散性和聚集行为。具体而言,当 CTAC 浓度为 0.01 mol/L 时,虽然纳米颗粒的尺寸分布较为均一,但由于表面修饰不足,颗粒间存在明显的黏连现象,导致分散性较差(图7(a))。当 CTAC 浓度提升至 0.03 mol/L 时,分散性有一定的改善,但仍有部分纳米颗粒存在黏连(图7(b))。当 CTAC 浓度提升至 0.05 mol/L 时,纳米颗粒不仅保持了良好的尺寸均一性,同时由于表面活性剂的充分修饰,颗粒间的静电排斥作用增强,使得分散性得到显著改善(图7(c))。进一步将 CTAC 浓度增加至 0.07 mol/L 时,纳米颗粒的单分散性得到很好的保持(图7(d)),当 CTAC 浓度再次增加到 0.09 mol/L 时,纳米颗粒的分散性并未表现出明显变化(图7(e)),这表明 CTAC 浓度在 0.05 mol/L 时可以很好的稳定纳米颗粒,有效抑制颗粒间的聚集行为,得到单分散性较高的纳米颗粒。考虑到成本问题,在制备单分散的 TOH-Au NPs 时可以固定 CTAC 的浓度为 0.05 mol/L。

对二十四面体金纳米颗粒的不同投影角度进行系统的测量与分析(图7(f)—(j))。通过精确测量不同CTAC浓度下纳米颗粒的晶面夹角可知,在不同CTAC浓度条件下,所有样品的晶面指数均稳定呈现为 $\{331\}$ 。基于晶面分解理论, $\{331\}$ 晶面可解析为(111)和(110)晶面的组合,具体表示为(111)+2(110)。通过高分辨透射电镜(HRTEM)图像(图7(k)—(o))的进一步表征,可以清晰地观察到对应于(110)和(111)晶面的晶格条纹,通过量取其晶格间距可以看出与理论值0.144 nm和0.236 nm高度吻合。

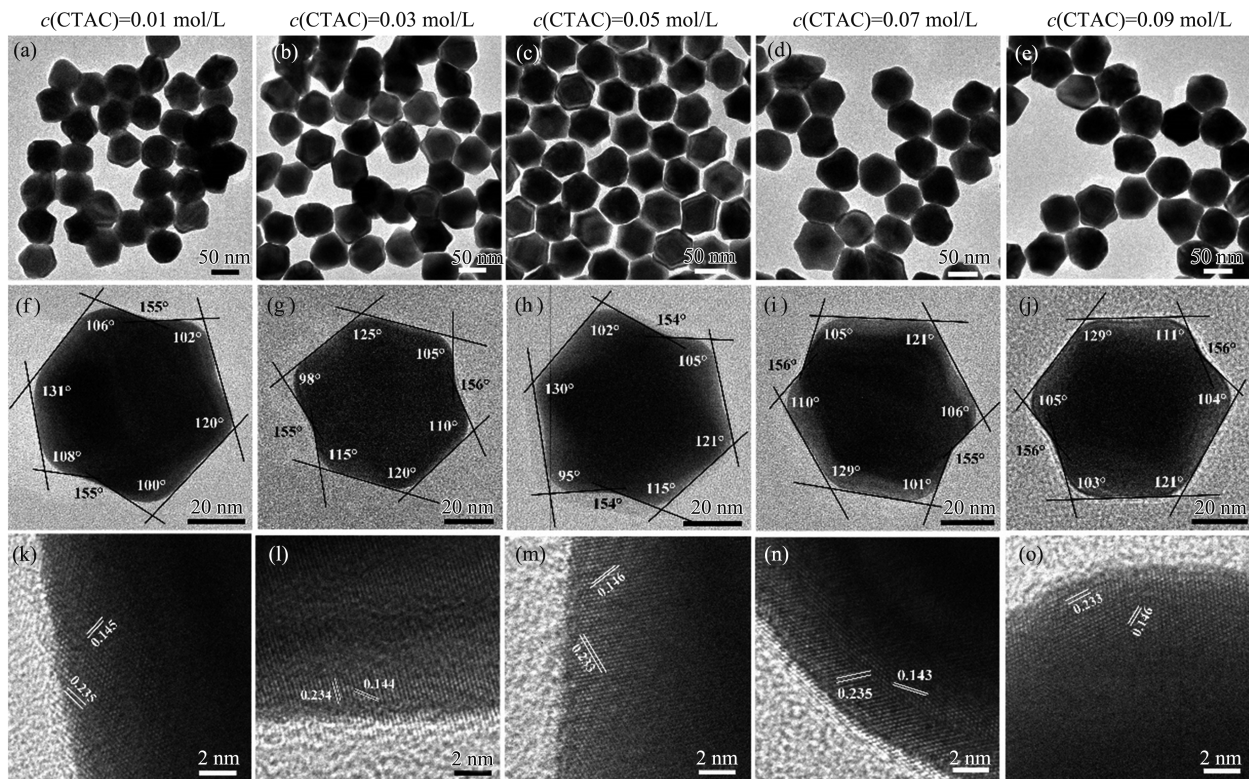


图7 不同CTAC浓度的二十四面体金纳米颗粒(TOH-Au NPs)的低倍透射电镜照片(a—e)、高倍透射电镜照片(f—j)以及高分辨透射电镜图像(k—o)

Fig.7 Low magnification TEM images (a—e) and their corresponding high magnification TEM images (f—j) and high-resolution TEM images (k—o) of TOH-Au NP obtained with different concentration of CTAC

3 总结

本研究采用种子生长法,成功制备具有高指数晶面的二十四面体金纳米颗粒。实验结果表明,所制备的不同晶面的二十四面体金纳米颗粒平均尺寸为70 nm,且具有良好的单分散性和均匀的粒径分布。通过精确调控 Au^{3+} /抗坏血酸(AA)的摩尔比例,实现了对晶面指数的有效调控,成功获得了以 $\{331\}$ 、 $\{441\}$ 和 $\{431\}$ 为主要晶面结构的纳米颗粒。研究发现,AA含量的增加显著促进了高指数晶面的形成,这为调控纳米颗粒的表面结构提供了有效途径。同时,通过系统研究十六烷基三甲基氯化铵(CTAC)浓度的影响规律,发现当CTAC浓度为0.05 mol/L时,可获得粒径均匀且单分散性优异的纳米颗粒。值得注意的是,CTAC浓度的变化仅影响纳米颗粒的单分散性,而不改变其晶面指数,所有样品的晶面指数均稳定保持在 $\{331\}$ 。这种具有可控晶面的二十四面体金纳米颗粒因其独特的表面结构和优异的性能,将在催化、表面增强拉曼散射(SERS)等领域展现出广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] KREYLING W G, SEMMLER-BEHNKE M, CHAUDHRY Q. A complementary definition of nanomaterial[J]. Nano Today, 2010, 5(3):165-168.
- [2] FAN J N, CHENG Y Q, SUN M T. Functionalized gold nanoparticles: synthesis, properties and biomedical applications[J]. Chemical Record, 2020, 20(12):1474-1504.

- [3] POKROPIVNY V V, SKOROKHOD V V. Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2007, 27(5/6/7/8):990-993.
- [4] AUER S, FRENKEL D. Suppression of crystal nucleation in polydisperse colloids due to increase of the surface free energy[J]. *Nature*, 2001, 413(6857):711-713.
- [5] LÉONARD F, ALEC TALIN A. Size-dependent effects on electrical contacts to nanotubes and nanowires[J]. *Physical Review Letters*, 2006, 97(2):026804.
- [6] YIN L X, WANG Y Q, PANG G S, et al. Sonochemical synthesis of cerium oxide nanoparticles-effect of additives and quantum size effect[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, 246(1):78-84.
- [7] COUGHLIN E E, HU J T, LEE A, et al. Light-mediated directed placement of different DNA sequences on single gold nanoparticles[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(10):3671-3676.
- [8] DARDIR K, WANG H, MARTIN B E, et al. SERS nanoprobe for intracellular monitoring of viral mutations[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, 124(5):3211-3217.
- [9] WANG J M, FANG W N, LIU H J. Gold triangular nanoprisms: anisotropic plasmonic materials with unique structures and properties[J]. *ChemPlusChem*, 2023, 88(3):e202200464.
- [10] ZHAO G L, LOCHON F, DEMBÉLÉ K, et al. Rapid and facile synthesis of gold trisoctahedrons for surface-enhanced Raman spectroscopy and refractive index sensing[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2024, 7(5):5598-5609.
- [11] MENDIVIL M I, KRISHNAN B, CASTILLO G A, et al. Synthesis and properties of palladium nanoparticles by pulsed laser ablation in liquid[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 348:45-53.
- [12] LIU L C, YOO S H, LEE S A, et al. Wet-chemical synthesis of palladium nanosprings[J]. *Nano Letters*, 2011, 11(9):3979-3982.
- [13] WANG D, ZHOU Z H, YANG H, et al. Preparation of TiO₂ loaded with crystalline nano Ag by a one-step low-temperature hydrothermal method[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(32):16306-16311.
- [14] LI X K, LI C X, XIANG D, et al. Self-limiting synthesis of Au-Pd core-shell nanocrystals with a near surface alloy and monolayer Pd shell structure and their superior catalytic activity on the conversion of hexavalent chromium[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 253:263-270.
- [15] XIE S F, PENG H C, LU N, et al. Confining the nucleation and overgrowth of Rh to the {111} facets of Pd nanocrystal seeds: the roles of capping agent and surface diffusion[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(44):16658-16667.
- [16] ZHANG H, CHEN Y, CHUI K K, et al. Synthesis of bitted gold nanoparticles with single-particle chiroptical responses[J]. *Small*, 2023, 19(26):e2301476.
- [17] XIA Y N, GILROY K D, PENG H C, et al. Seed-mediated growth of colloidal metal nanocrystals[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(1):60-95.
- [18] QUAN Z W, WANG Y X, FANG J Y. High-index faceted noble metal nanocrystals[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2013, 46(2):191-202.
- [19] XUE F, GUO X Y, MIN B Y, et al. Unconventional high-index facet of iridium boosts oxygen evolution reaction; how the facet matters[J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(13):8239-8246.
- [20] CHOI S, LIU C, SEO D H, et al. Kink-controlled gold nanoparticles for electrochemical glucose oxidation[J]. *Nano Letters*, 2024, 24(15):4528-4536.
- [21] ZHOU Y L, ZOU Y, JIANG J. Synthesis of chorogi-like Au nanoparticles with chiral plasmonic response and enantioselective electrocatalytic activity[J]. *Materials Letters*, 2023, 331:133432.
- [22] KOWAL A, LI M, SHAO M, et al. Ternary Pt/Rh/SnO₂ electrocatalysts for oxidizing ethanol to CO₂[J]. *Nature Materials*, 2009, 8(4):325-330.
- [23] LAI Y J, DONG L J, LIU R, et al. Synthesis of highly-branched Au@AgPd core/shell nanoflowers for in situ SERS monitoring of catalytic reactions[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2020, 31(9):2437-2441.
- [24] ZHANG Q F, LARGE N, WANG H. Gold nanoparticles with tipped surface structures as substrates for single-particle surface-enhanced Raman spectroscopy: concave nanocubes, nanotrisoctahedra, and nanostars [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(19):17255-17267.
- [25] HUANG T C, TSAI H C, CHIN Y C, et al. Concave double-walled AgAuPd nanocubes for surface-enhanced Raman spectroscopy detection and catalysis applications[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, 4(10):10103-10115.