评述

金纳米棒制备中形貌调控的研究进展

丁琨^①, 王雪飞^{①*}, 王卓^{②*}^① 中国科学院大学化学与化工学院, 北京 100049^② 北京化工大学理学院, 北京 100029

*通讯作者, E-mail: wangxf@ucas.ac.cn; wangzhuo77@mail.buct.edu.cn

收稿日期: 2015-11-04; 接受日期: 2015-11-25; 网络版发表日期: 2016-04-27

国家自然科学基金(21003139, 91233107, 21222502, 21575032)资助项目

摘要 金纳米粒子具有特征的表面等离子共振效应, 能吸收和散射特定波长范围的光, 有很高的应用价值. 作为一种各向异性的金纳米粒子, 棒状金纳米粒子的优点在于其等离子共振带的峰位置随粒子的形貌变化而改变, 波长可控. 目前, 液相种子法是制备金纳米棒的最有效方法, 但终产物的形貌仍然受到各种物理、化学因素的影响, 如溶液浓度、还原剂种类、卤素离子、生长温度、种子用量、pH 等, 因此制备条件的优化及其生长规律的探究始终是金纳米棒研究的热点. 同时, 为更精确地控制金纳米棒的形貌, 人们还试图对既有粒子做后期修整. 本文将对近十多年来金纳米棒形貌控制及其原理方面的研究进行总结分析.

关键词 金纳米棒, 长径比, 种子法, 生长条件

1 引言

金纳米棒研究的兴起应当归因于 Murphy 等^[1,2]和 El-Sayed 等^[3]在 21 世纪初关于液相种子生长法的报道, 这种简单条件下批量制备金纳米棒的方法为人们系统了解其特性提供了条件. 不同于球形金纳米粒子, 金纳米棒有两个表面等离子共振带(SPR), 分别源于沿短轴和长轴方向对光波的吸收和散射. 其中短轴引起的共振带波长相对固定, 在 520 nm 附近; 长轴对应的共振带则位于 550 nm 至近红外区, 具体波长位置由纳米棒的长径比(aspect ratio, AR), 即长轴与短轴的比值决定, 较大的长径比对应较大的 SPR 波长. 由于独特的光学性质, 十多年来有关金纳米棒的应用研究一直是研究的热点, 涉及光热治

疗^[4,5]、生物成像^[6,7]、光学偏振^[8]、药物载体^[9,10]等领域. 关于金纳米棒的性质和应用在吴晓春等^[11]的论著中有详细介绍.

粒子形状的各向异性要求其制备方法不可再沿用球形粒子的均相环境, 需借助表面活性剂溶液构筑相应的非均相微环境. 此条件下, 粒子形成速度相对较慢, 持续时间可达几小时. 液相种子生长法制备流程简述如下: (1) 种子制备, 在十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)水溶液中利用 NaBH₄ 与 HAuCl₄ 的快速反应制备直径约为 1.5~4 nm 的种子, 静置 1~2 h; (2) 在 CTAB 溶液中依次加入一定量的 HAuCl₄、AgNO₃、抗坏血酸(Vc)充分混匀, 制得生长液; (3) 将适量种子液加入生长液中, 搅拌均匀, 静置, 等待粒子生长. 由于每个粒子均源于一个单晶种子, 所以此法制得

引用格式: 丁琨, 王雪飞, 王卓. 金纳米棒制备中形貌调控的研究进展. 中国科学: 化学, 2016, 46: 627–632

Ding K, Wang XF, Wang Z. Research progress on shape regulation of gold nanorod. *Sci Sin Chim*, 2016, 46: 627–632, doi: 10.1360/N032015-00222

的金纳米粒子一般是单晶颗粒. 按粒子长径比由小及大的顺序, 终产物溶液呈蓝色、棕红和棕色. 尽管流程简单, 人们仍然发现金纳米棒的生长过程和终产物形状受诸多因素的影响, 如温度、表面活性剂类型、金盐和还原剂的浓度、硝酸银及种子的用量, 甚至搅拌速度等, 最终导致产物粒子的半径、长度、对称性难以精确控制. 粒子形貌的不确定直接反映为光学性质的不确定, 这在很大程度上制约着金纳米棒的应用. 因此, 从这一合成方法诞生起相关的改进就从未停止过. 本文将针对近年来关于金纳米棒形貌调控方面的国内外研究进展进行分类讨论.

2 银离子浓度对纳米棒形貌的影响

银离子浓度是最先用于调节金纳米棒长径比的因素, 而且在金纳米棒的制备过程中银离子不可缺少. 实验证明, 当溶液中缺少银离子时仅产生少量的棒状粒子. 通常情况下, 随着银离子的加入, 溶液中棒状粒子的比例会逐渐增加, 长径比逐渐增大^[1,3,12~14]. 其原因在于金原子聚集过程中会形成不同的晶面, {100}、{111}和{110}. 相比而言, 银离子在{110}面上的析出电势偏高, 以至于能够在这个面上形成一层紧密的银, 与表面活性剂 CTAB 协同作用, 从而阻碍了金原子在这个面上的生成沉积, 而金的{111}面仅被银离子局部覆盖, 金原子更易于在这个面上沉积, 最终导致纵向生长^[15,16]. 研究发现, 银离子浓度增加时, 溶液的颜色变化明显变缓, 粒子的形成速度变慢, 说明银离子减缓了金原子在粒子表面的沉积速度^[16,17]. 然而, 并非银离子越多越有利于棒状粒子形成. Seo 等^[18]发现, 产物的共振带波长随硝酸银用量增加呈先升后降的趋势. 研究表明, 溶液中的银离子会降低 Au^{3+} 向 Au^0 转化的还原电位进而影响粒子的形状. 银离子是种子法制备金纳米棒的必要因素, 它的作用机理还有待进一步研究.

3 卤素离子对纳米棒形貌的影响

通常生长液中 CTAB 浓度为 0.1 mol/L, 因此 AuCl_4^- (<1 mmol/L) 中的 Cl^- 会被溶液中过量的 Br^- 取代, 生长液中的 Au^{3+} 主要以 AuBr_4^- 形式存在, 进而被还原为 AuBr_2^- ^[19~20]. 我们曾在 HAuCl_4 的纯水溶液中加入 Vc, 结果有黑色素状物析出, 说明二者反应生

成单质金. 而在 CTAB 中二者反应仅生成无色的一价金, 即 AuBr_2^- .

用十六烷基三甲基氯化铵(CTAC)代替 CTAB, 即使其他条件相同也无法生成棒状粒子^[21~24], 这说明了溴离子的特殊性. Si^[25]的研究表明, 随着生长液中 NaBr 浓度增加, 终产物的长径比不断下降, 这种现象出现的原因在于当溶液中溴的浓度较低时, Br^- 或 AgBr_2^- 主要聚集在纳米棒的侧晶面{110}和{100}, 而在两端的{111}面上分布较稀, 此时金原子在两端的沉积速度大于侧面, 有利于棒状粒子形成. 然而, 当溴离子的浓度超过一定值时, 过量的溴会将{111}面也覆盖起来, 各个方向生长速度相差不大, 终产物以球形粒子为主. 当生长液中加入 NaCl 时, 产物的长径比会随着 NaCl 浓度增加呈先增大后降低的趋势^[26].

Smith 等^[27]研究发现, 当碘离子处于低浓度时, 能够形成形态较好的金纳米棒, 随着碘离子浓度的增加, 纵向等离子体共振峰发生蓝移, 金纳米棒的长径比减小, 当碘离子浓度超过一定浓度时(5 $\mu\text{mol/L}$), 产物主要是球形粒子. 显然, I^- 不利于纳米棒形成, 因此, CTAB 中微量的碘残留也可能影响产物的形貌. 过量的 KI 会造成 CTAB 的沉淀^[26].

卤素离子与金表面的结合能力依次为 $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$, 其中 F^- 几乎不会与金结合, 而 I^- 有极强的吸附性, 抑制金纳米棒的形成^[28], 因此活性居中的 Br^- 在金表面附着力适中^[19,23], 且有一定的晶面选择性, 成为合成金纳米棒的最佳选择.

4 还原剂对纳米棒形貌的影响

从化学反应的角度看, 金纳米棒的生长过程其实是氧化还原反应的结果, 三价金(AuBr_4^-)被抗坏血酸(维生素 C, Vc)还原为一价金(AuBr_2^-), 后者在种子的催化下进一步被还原为金原子^[29~31]. 根据动力学原理, Vc 浓度增加意味着上述氧化还原速率加快. Murphy 等^[13]报道了高浓度的 Vc 引起终产物 AR 的下降, 说明快速反应不利于金原子在粒子表面的选择性沉积. 本课题组^[32]以往的研究也观察到相似的结果, 而且注意到在高浓度 Vc 下制备的纳米棒呈现两端宽中部细的 dogbone 形状, 伴随有 600 nm 处的附加共振带. 因此得出结论: 高浓度的 Vc 不利于制备高 AR 的粒子.

金纳米棒的形成需经历从种子向棒状的各向异性生长和体积增大的各向同性生长两个阶段, 分别对应长径比快速增加并达到最大和长径比逐渐下降但体积增加两个过程^[33]. 两个阶段都需要 Vc 与金盐的反应以获得金原子. 第一阶段较快, 几分钟内完成; 第二阶段可持续几十分钟, 大部分金原子在此阶段析出. 因此控制溶液中 Vc 的总量可以决定第二阶段的进展, 从而阻止 AR 降低. 值得一提的是, Vc 不足以造成金盐的低利用率. 最佳浓度是二者的化学计量比为 $[\text{AuCl}_4^-]/[\text{Vc}]=2:3$ ^[34]. 因此认为, 用 Vc 浓度调节 AR 的做法并不科学. 下文中介绍的通过改变种子用量来调节 AR 的方法有效地弥补了这一不足.

文献报道中还有用对苯二酚作还原剂^[35]. 对苯二酚代替抗坏血酸后, 所制得纳米棒的长径比可达 7 以上, SPR 峰超过 1000 nm, 而 Vc 情况下粒子的 AR 一般不超过 4, SPR 峰在 850 nm 以下. 不足的是, 对苯二酚作为还原剂, 粒子生长过程持续十多个小时; 而用 Vc 仅需几十分钟. 另外, 在超声波作用下, *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)也可以用来还原金盐, 制备金纳米棒^[36]. 甚至, 在不用任何还原剂的情况下, 通过紫外光照射生长液也能制备不同长径比的金纳米棒, 前提是加入丙酮作为光引发剂^[12,37]. 在反应机理研究中, 吸附了种子的电极表面也可以生长出棒状金粒子, 这是 AuBr_4^- 在阴极表面发生电化学反应的结果^[33].

5 种子对纳米棒形貌的影响

种子的存在是棒状粒子形成的先决条件, 许多无种子法制备金纳米棒的报道其实是一锅反应, 即将生长液中的部分金盐生成种子, 然后直接进行粒子生长^[12,37~40]. 关于种子的制备, 通常是在溶有 HAuCl_4 的 CTAB 溶液中加入冰冻的 NaBH_4 溶液, 所获得的种子溶液呈棕灰色(粒径 1.5~4 nm). 制得的种子在使用前要放置一段时间让过量的 NaBH_4 分解. Liu 等^[16]曾在种子制备液中加入柠檬酸钠, 发现获得的种子比不加柠檬酸钠的体积大 1 倍, 用其制备的粒子不是棒状而呈十面双锥体.

研究发现, 控制种子用量可很好地调节金纳米棒的长径比. 一定条件下, 当溶液中种子的数量较少时, 制得的金纳米棒的 SPR 带位于短波区, 即长径比较小, 粒子体积较大; 当种子数量增多时, 产物长径

比较大, 而粒子尺寸偏小^[4,13,31]. 我们的解释是, 如果每个种子形成一个单晶纳米粒子, 在溶液中原料一定时, 种子数量少则平均分配的原子多, 粒子尺度较大. 在忽略种子本身大小(1.5~4 nm)^[16,20,21]的情况下, 粒子体积与种子数量近似反比关系. 而 AR 与种子用量的关系则要从金纳米棒形成的动力学来分析^[33,41], 正如第 4 节内容所述, 在起初显著的各向异性生长作用下种子先生长成细长的棒状粒子(大 AR), 之后随着粒子尺度增加两端和侧面上的生长速度差越来越小, 粒子变的“粗胖”. 如果投放的种子数量较少, 则每个种子平均得到的金原子数多, 各向同性生长充分, 最终产物 AR 也小; 相反, 加大种子量, 由于原料的耗尽后期生长提前结束, 粒子得以保持较大的 AR 和小的体积.

基于这一机理, 本课题组^[33]发展了化学抑制法调控金纳米棒长径比的方法, 即向生长液中加入强还原剂(NaBH_4), 促使溶液剩余的金盐迅速形成金原子团簇, 进而终止其继续在金纳米棒上沉积. 这种竞争性的原料损耗为精确调控金纳米棒长径比提供了一条简单易行的方法. 另一种生长抑制法是向生长液中加入 Na_2S , 粒子表面形成的致密硫原子层能有效地阻碍粒子进一步生长, 达到调节形貌的目的^[42], 但该方法不利于后期的表面修饰.

6 表面活性剂对纳米棒形貌的影响

种子法制备金纳米棒, 一定浓度的表面活性剂必不可少, 最常用的是 CTAB. Gao 等^[43]曾研究了不同烷基链长度的表面活性剂(C_nTAB)对金纳米棒形貌的影响, 结果发现随着烷基链加长, 产物的长径比也随之增大, C_{10}TAB 中几乎只有球形粒子形成, C_{12}TAB 中长径比为 5 ± 2 , C_{14}TAB 中为 17 ± 3 , C_{16}TAB 中为 23 ± 4 . 当 n 大于 18 后, 表面活性剂溶解性下降. 前文还提到, 用其他卤素离子代替溴均不利于棒状纳米粒子形成. Smith 等^[44]对比了不同来源的 CTAB, 发现并非所有厂家的 CTAB 都能够合成金纳米棒, 这可能与 CTAB 的纯度和所含杂质成分不同有关. 在此建议, 实验前最好先对 CTAB 进行纯化处理, 如过滤和重结晶.

El-Sayed 等^[3]首次报道, 金纳米棒合成时在 CTAB 中加入另一种结构相近的表面活性剂 BDAC, 可得到较大 AR 的粒子. Yong 等^[26]也发现, 向溶液中

添加非离子型表面活性剂(Triton X-100、Tween 20)可以增大金纳米棒的长径比,但产物中球形粒子的比例也有所增加.还有人尝试,在离子液体中制备金纳米棒,其结果还无法与传统方法比拟^[45].

通常生长液中的 CTAB 浓度为 100 mmol/L,但 Bullen 等^[17]在 30 和 50 mmol/L 的 CTAB 中也制得了形状均一的金纳米棒,且低 CTAB 浓度下粒子生长速度有所增加.当 CTAB 浓度为 8 mmol/L 时,温度降至 20℃ 同样可以获得较好的纳米棒^[31].已知 CTAB 临界胶束浓度为 1 mmol/L,我们推断,大于该值时 CTAB 分子便可在粒子表面有序排列,起到调节生长的作用.

7 pH 对纳米棒形貌的影响

pH 对粒子形貌的影响源于其对 Vc 还原性的影响,抗坏血酸的还原能力随 pH 增加而增强,因此在碱性条件下金盐与 Vc 的反应较快^[17],正如过多的 Vc 会导致 dogbone 形棒状粒子产生^[32,34,46],过高的 pH 同样不利于粒子各向异性生长.但 pH 过低时,粒子形成很慢.Cheng 等^[47]发现,当 pH=1.2 时形成较好的棒状粒子,随着 pH 增加粒子逐渐呈现两头宽中间细的 dogbone 状,pH=7 时产物中以长方体为主,pH=10 时呈球形粒子.

8 温度对纳米棒形貌的影响

温度是物理因素,但在金纳米棒形成过程中扮演着重要角色.通常为 100 mmol/L 的 CTAB 完全溶解,生长液温度不得低于 27℃,否则会导致 CTAB 结晶.但生成的金纳米棒可以在常温下长期存放,即使有 CTAB 析出.Boleininger 等^[48]用微流法合成金纳米棒时,分别尝试了 30、40 和 50℃ 3 个温度对其影响,结果发现,高温下生成的粒子比低温下显得粗胖,长径比小,相应的 SPR 带位于短波长区.

Murphy 等^[46]报道了另一种通过温度调控金纳米棒形貌的方法.常温下,在 Vc 与 HAuCl₄ 用量比稍大于 1 时(1.5 mol Vc 可将 1 mol Au³⁺还原为 Au⁰),溶液中仅部分金盐还原并沉积在种子表面,形成 AR 较大、体积较小的棒状粒子;然后将反应液升温至 100℃,Vc 还原能力随温度升高增加,将剩余的金盐还原,已形成的粒子得以继续生长,体积逐渐增加但

长径比不断缩小,约 6 h 后完全转化为球形,因此可以通过改变加热时间来调控粒子长径比.借助吸收光谱连续监测体系的 SPR 峰,并适时降温,可以调控产物的长径比.

如果上述两种方法是通过温度调节粒子的生长过程来调控形貌,那么 Ng 等^[49]的方法则是热处理对产物的后期加工.将预先制得的长径比为 3.3,长轴 SPR 峰在 750 nm 的金纳米棒溶液维持 100℃,发现 SPR 峰缓慢蓝移,数小时后与短轴 SPR 峰(520 nm)完全重合,电镜照片显示粒子形成经历了从棒状向球形的演变.当孵化温度改为 70 和 50℃ 后,上述演化过程有所变缓.控制孵化时间或温度可以实现粒子长径比的连续调节.这一现象也说明,纳米尺度的物质表面的原子活性远高于固态金属(金的熔点 1337 K),它们可以在粒子表面运动.关于金纳米棒的形貌重塑,将在下文做进一步论述.

9 形貌重塑

已知棒状金纳米粒子的形成得益于 CTAB 和 AgBr 在粒子不同晶面上的结合力不同,影响金原子的沉积速度.相反,如果对生长液中的金纳米棒进行腐蚀,基于上述物质对粒子晶面的保护程度不同,相应的腐蚀速度也不同,两端快于侧面,金纳米棒的长径比会伴随着体积的减小而减小.王健芳教授^[50]最早用化学氧化的方法实现了对金纳米棒形貌的重塑.值得提出的是,他们采用氧气作氧化剂,缓慢的腐蚀速度便于随时可以终止反应,从而获得任意长径比的粒子.他们还用双氧水代替氧气,取得了同样的效果^[51].Liz-Marzan 等^[30]曾利用 Au³⁺与 Au⁰反应生成 Au⁺的性质,通过向球形金纳米粒子溶液中加入 AuCl₄⁻获得小尺度的球形粒子.需要指出的是,化学腐蚀在一定程度上降低了金盐的利用率.

相反,还可以在已有纳米棒的基础上继续生长,这种二次生长法常用来获得更大长径比(10~20)的金纳米棒^[52,53],等离子共振带在近红外区.

如前文介绍,纳米尺度粒子表面的原子比体相中活跃,因此在远低于金熔点温度下粒子外形就可发生形变.利用这一特性,可以通过热处理使已有的金纳米棒形变,改变其等离子共振峰位置.Petrova 等^[54]的研究证明了这一点,对初始长径比为 3.3 的纳米棒 100℃ 加热,其吸收光谱逐渐蓝移,如用 250℃

热处理, 1 h 内粒子全部变为球形. 这也正是前文提到的高温下制备的粒子长径比小的原因^[48].

另一种使金属粒子升温的方法是光照, 其利用了粒子对光的等离子共振吸收并热转化的特性. 但是, 若要达到一定的温度, 要求入射光较强. 鉴于金纳米棒特有的近红外吸收带(600~900 nm), 常用高能量密度的飞秒脉冲光作照射光源. 用脉宽为 130 fs (波长 831 nm, 频率 1 kHz, 能量 1 W)的脉冲激光照射溶有金纳米棒的水溶液, 发现随着光照时间延长, 等离子共振带蓝移, 电镜照片证明粒子变短变粗, 且有不同程度粘连^[42].

10 总结

纳米粒子的形成是化学反应和晶体生长协同进行的结果, 既受限于体系的热力学性质, 也取决于生长环境的动力学过程, 更多情况下粒子尺寸和形貌决定于后者. 而形状各向异性纳米粒子的制备必须兼顾尺寸和形貌两个因素, 因此增加了制备的难度. 表面上看金纳米棒的合成步骤并不复杂, 但实际上受到各种因素的影响, 如试剂的来源^[44]、是否搅拌^[31]. 本文通过对近年来人们在金纳米棒制备, 特别是形貌控制方面的报道进行了分析归纳总结, 希望能为相关领域的研究提供有用的参考信息.

参考文献

- Jana NR, Gearheart L, Murphy CJ. *Adv Mater*, 2001, 13: 1389–1393
- Johnson CJ, Dujardin E, Davis SA, Murphy CJ, Mann S. *J Mater Chem*, 2002, 12: 1765–1770
- Nikoobakht B, El-Sayed MA. *Chem Mater*, 2003, 15: 1957–1962
- Huang X, El-Sayed IH, Qian W, El-Sayed MA. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 2115–2120
- Tong L, Zhao Y, Huff TB, Hansen MN, Wei A, Cheng JX. *Adv Mater*, 2007, 19: 3136–3141
- Durr NJ, Larson T, Smith DK, Korgel BA, Sokolov K, Ben-Yakar A. *Nano Lett*, 2007, 7: 941–945
- Wu X, Ming T, Wang X, Wang P, Wang J, Chen J. *ACS Nano*, 2009, 4: 113–120
- Ahmed W, Kooij ES, Silfhout AV, Poelsema B. *Nano Lett*, 2009, 9: 3786–3794
- Kawano T, Niidome Y, Mori T, Katayama Y, Niidome T. *Bioconjugate Chem*, 2009, 20: 209–212
- Huang X, Neretina S, El-Sayed MA. *Adv Mater*, 2009, 21: 4880–4910
- 吴晓春, 陈春英, 任红轩. 金纳米棒的制备性质及应用. 北京: 科学出版社, 2014
- Kim F, Song JH, Yang P. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 14316–14317
- Sau TK, Murphy CJ. *Langmuir*, 2004, 20: 6414–6420
- Orendorff CJ, Murphy CJ. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 3990–3994
- Grzelczak M, Perez-Juste J, Rodriguez-Gonzalez B, Liz-Marzan LM. *J Mater Chem*, 2006, 16: 3946–3951
- Liu M, Guyot-Sionnest P. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 22192–22200
- Bullen C, Zijlstra P, Bakker E, Gu M, Raston C. *Cryst Growth Des*, 2011, 11: 3375–3380
- Seo SS, Wang X, Murray D. *Ionics*, 2009, 15: 67–71
- Chen HM, Liu RS, Asakura K, Jang LY, Lee JF. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 18550–18557
- Lin ZJ, Chen XM, Cai ZM, Oyama M, Chen X, Wang XR. *Cryst Growth Des*, 2008, 8: 863–868
- Murphy CJ, Sau TK, Gole AM, Orendorff CJ, Gao J, Gou L, Hunyadi SE, Li T. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 13857–13870
- Sau TK, Murphy CJ. *Philos Mag*, 2007, 87: 2143–2158
- Garg N, Scholl C, Mohanty A, Jin R. *Langmuir*, 2010, 26: 10271–10276
- Chen HM, Hsin-Chieh Peng, Liu RS, Asakura K, Lee CL, Lee JF, Hu SF. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 19553–19555
- Si S, Leduc C, Delville MH, Lounis B. *ChemPhysChem*, 2012, 13: 193–202
- Yong KT, Sahoo Y, Swihart MT, Schneeberger PM, Prasad PN. *Top Catal*, 2008, 47: 49–60
- Smith DK, Miller NR, Korgel BA. *Langmuir*, 2009, 25: 9518–9524
- Ha TH, Koo HJ, Chung BH. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 1123–1130
- Abdelmoti LG, Zamborini FP. *Langmuir*, 2010, 26: 13511–13521
- Rodriguez-Fernandez J, Perez-Juste J, Mulvaney P, Liz-Marzan LM. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 14257–14261
- Perez-Juste J, Liz-Marzan LM, Carnie S, Chan DY, Mulvaney P. *Adv Funct Mater*, 2004, 14: 571–579

- 32 Wang YY, Li BX, Vdovic S, Wang XF, Xia AD. *Chinese J Chem Phys*, 2012, 25: 135–141
- 33 Wang YY, Long SR, Vdović S, Wang XF. *Chem Mater*, 2013, 25: 1372–1376
- 34 Miranda OR, Dollahon NR, Ahmad TS. *Cryst Growth Des*, 2006, 6: 2747–2753
- 35 Vigderman L, Zubarev ER. *Chem Mater*, 2013, 25: 1450–1457
- 36 Carbo-Argibay E, Rodriguez-Gonzalez B, Pacifico J, Pastoriza-Santos I, Perez-Juste J, Liz-Marzan LM. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 8983–8987
- 37 Miranda OR, Ahmadi TS. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 15724–15734
- 38 Okitsu K, Nunota Y. *Ultrason Sonochem*, 2014, 21: 1928–1932
- 39 Lai JP, Zhang L, Niu WX, Qi WJ, Zhao JM, Liu ZY, Zhang W, Xu GB. *Nanotechnology*, 2014, 25: 125601
- 40 Xu X, Zhao Y, Xue X, Huo S, Chen F, Zou G, Liang XJ. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 3528–3535
- 41 Henkel A, Schubert O, Plech A, Sonnichsen C. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 10390–10394
- 42 Gordel M, Olesiak-Banska J, Matczyszyn K, Nogues C, Buckle M, Samoc M. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16: 71–78
- 43 Gao J, Bender CM, Murphy CJ. *Langmuir*, 2003, 19: 9065–9070
- 44 Smith DK, Korgel BA. *Langmuir*, 2008, 24: 644–649
- 45 Ryu HJ, Sanchez L, Keul HA, Raj A, Bockstaller MR. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 7639–7643
- 46 Gou LF, Murphy CJ. *Chem Mater*, 2005, 17: 3668–3672
- 47 Cheng J, Ge L, Xiong B, He Y. *J Chinese Chem Soc*, 2011, 58: 822–827
- 48 Boleininger J, Kurz A, Reuss V, Sonnichsen C. *Phys Chem Chem Phys*, 2006, 8: 3824–3827
- 49 Ng KC, Cheng W. *Nanotechnology*, 2012, 23: 105602
- 50 Tsung CK, Kou X, Shi Q, Zhang J, Yeung MH, Wang J, Stucky GD. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 5352–5353
- 51 Ni W, Chen H, Su J, Sun Z, Wang J, Wu H. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 4806–4814
- 52 Gole A, Murphy CJ. *Chem Mater*, 2004, 16: 3633–3640
- 53 Wu HY, Huang WL, Huang MH. *Cryst Growth Des*, 2006, 7: 831–835
- 54 Petrova H, Perez Juste J, Pastoriza-Santos I, Hartland GV, Liz-Marzan LM, Mulvaney P. *Phys Chem Chem Phys*, 2006, 8: 814–821

Research progress on shape regulation of gold nanorod

Kun Ding¹, Xuefei Wang^{1*}, Zhuo Wang^{2*}

¹ School of Chemistry and Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

² College of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

*Corresponding authors (email: wangxf@ucas.ac.cn; wangzhuo77@mail.buct.edu.cn)

Abstract: Gold nanoparticles have intrinsic surface plasmon resonance (SPR) effect, which can absorb and scatter light of certain wavelength and has very high value of application. As anisotropic nanoparticle, the rod-shaped gold nanorods possess a variable SPR band whose wavelength is adjustable and strongly dependent on the particle shape. To date, the best way to synthesize the gold nanorods is the seed-mediated growth method in aqueous solution, however the shape of the final products is dependent on various physical and chemical factors, for example solution concentration, reducer concentration, halide ion, temperature, seed amount and pH value, thus how to optimize the synthesis conditions and insight into the growth mechanism become the hot spot of gold nanorods. In addition, another way to obtain the particles with desire shape by reshaping the as-synthesized gold nanorods attracts much attention. Herein, we make a summary of the reports within the last decade on the shape controlling of gold nanorods, hoping to provide useful references to the relative research fields.

Keywords: gold nanorods, aspect ratio, seed mediated method, growth conditions

doi: 10.1360/N032015-00222