

Au@Ag 纳米长方体形貌调控的研究*

王致远 张慧[†]

(华东师范大学, 精密光谱科学与技术国家重点实验室, 上海 200241)

[†]通信作者: hzhang@lps.ecnu.edu.cn

实验试剂和步骤

一、实验试剂

四水合氯金酸 ($\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\geq 47.8\%$)、硝酸银 (AgNO_3 , $\geq 99.8\%$) 和盐酸 (HCl , 36.0%—38.0% (质量分数)) 均购自国药集团化学试剂有限公司; 十六烷基三甲基氯化铵 (CTAC, $> 95.0\%$) 和油酸钠 (NaOL , $> 97.0\%$) 均购自东京化成工业株式会社 (TCI); 硼氢化钠 (NaBH_4 , 99%) 购自 Acros Organics; 抗坏血酸 (L-AA, $> 99\%$) 购自阿法埃莎 (中国) 化学有限公司; 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB, $\geq 99.8\%$) 和氯化钠 (NaCl , $\geq 99\%$) 均购自 Sigma-aldrich。本文所使用的溶剂均为去离子水 ($18.2 \text{ M}\Omega$)。

二、实验步骤

1. 制备直径~3 nm 的金团簇: 将 0.364 g CTAB 置于 30 mL 样品瓶中, 加入 9.9 mL 去离子水, 在 27 °C 水浴锅中充分溶解。将 0.1 mL HAuCl_4 (25 mmol/L) 溶液加入样品瓶, 充分混匀, 溶液由透明变为淡金黄色。将 0.6 mL 使用冰水现配的 NaBH_4 (10 mmol/L) 溶液加入样品瓶, 以 1500 转每分钟 (r/min) 搅拌速度搅拌 2 min, 溶液由淡金黄色变为浅棕色, 将溶液静置 2 h。

2. 以直径~3 nm 金团簇为种子生长 Au 纳米棒: 将一定质量的 CTAB 和 NaOL 置于 100 mL 锥形瓶中, 加入 25 mL 去离子水, 在 50 °C 水浴锅中充分溶解。将溶液冷却至 30 °C, 并将一定体积的 AgNO_3 (10 mmol/L) 溶液加入锥形瓶, 静

置 15 min 后溶液轻微浑浊。将 25 mL HAuCl_4 (1 mmol/L) 溶液加入锥形瓶, 溶液变为金黄色, 以 700 r/min 搅拌 90 min 后, 溶液由金黄色逐渐变为透明。将一定体积的 HCl 溶液加入锥形瓶, 以 400 r/min 搅拌 15 min。把搅拌速度调至 1500 r/min, 将 0.08 mL L-AA (100 mmol/L) 溶液加入锥形瓶, 30 s 后, 将一定体积的~3 nm 金团簇溶液加入锥形瓶, 30 s 后, 将反应液静置 12 h, 溶液逐渐变为棕色或棕红色 (条件及参数见表 S1, 表征图见图 S1)。

3. 以 Au 纳米棒为种子生长 Au@Ag 纳米长方体:

① CTAC 浓度对生长 Au@Ag 纳米长方体的影响: 将 5 mL 分散于 10 mmol/L CTAC 的 Au 纳米棒 ($\text{AR}_{\text{金棒}} \approx 4.23$) 溶液加入 15 mL 离心管, 离心并抽出上清液后, 将沉淀分散至 2.5 mL 去离子水中, 将溶液转移至 30 mL 样品瓶中, 将 2.5 mL 不同浓度的 CTAC 溶液加入样品瓶, 在 60°C 水浴锅中充分混匀。将 50 μL AgNO_3 (100 mmol/L) 溶液和 500 μL L-AA (100 mmol/L) 溶液加入样品瓶, 以 600 r/min 搅拌 10 s 后, 静置 6 h (条件及参数见表 S2, 表征图见图 S2)。

② NaCl 浓度对生长 Au@Ag 纳米长方体的影响: 将 5 mL 分散于 10 mmol/L CTAC 的 Au 纳米棒 ($\text{AR}_{\text{金棒}} \approx 3.15$) 溶液加入 30 mL 样品瓶, 在 60°C 水浴锅中充分混匀。将不同体积的 NaCl (5000 mmol/L) 溶液加入样品瓶, 将 50 μL AgNO_3 (100 mmol/L) 溶液和 500 μL L-AA (100 mmol/L) 溶液加入样品瓶, 以 600 r/min 搅拌 10 s 后, 静置 6 h (条件及参数见表 S3, 表征图见图 S3)。

③ L-AA 浓度 (pH 值) 对生长 Au@Ag 纳米长方体的影响: 将 5 mL 分散于 10 mmol/L CTAC 的 Au 纳米棒 ($\text{AR}_{\text{金棒}} \approx 3.15$) 溶液加入 30 mL 样品瓶, 在 60°C 水浴锅中充分混匀。将 50 μL AgNO_3 (100 mmol/L) 溶液和不同体积的 L-AA (100 mmol/L) 溶液加入样品瓶, 以 600 r/min 搅拌 10 s 后, 静置 6 h (条件及参数见

表 S4，表征图见图 S4)。

④ Au 纳米棒长径比对生长 Au@Ag 纳米长方体的影响：将 2 mL 分散于 10 mmol/L CTAC 的不同长径比 Au 纳米棒溶液加入 10 mL 样品瓶，在 60 °C 水浴锅中充分混匀。将 20 μ L AgNO₃ (100 mmol/L) 和 200 μ L L-AA (100 mmol/L) 溶液加入样品瓶，以 600 r/min 搅拌 10 s 后，静置 6 h (条件及参数见表 S5，表征图见图 S5)。

⑤ AgNO₃ 添加量对生长 Au@Ag 纳米长方体的影响：将 2 mL 分散于 10 mmol/L CTAC 的 Au 纳米棒 (AR_{金棒} $\approx$ 2.35) 溶液加入 10 mL 样品瓶，在 60 °C 水浴锅中充分混匀。将不同体积的 AgNO₃ (100 mmol/L) 和 L-AA (100 mmol/L) 溶液加入样品瓶，以 600 r/min 搅拌 10 s 后，静置 6 h (条件及参数见表 S6)。

三、表征方法

SEM 表征：取 3 μ L 样品液滴在超声清洗后的硅片上，在 60 °C 下烘干。将硅片泡在酒精中，使用磁力搅拌器清洗 1—2 h，清洗后进行表征。其中，S-4800 设置参数为：加速电压(EHT) = 3 kV 或 10 kV, 工作距离(working distance, WD) = 8.3 mm 或 8.4 mm; Sigma 300 设置参数为：EHT = 5 kV, WD = 4.1-4.8 mm。

消光光谱表征：设置 300-900 nm 的激光波长范围。

TEM, HRTEM, SAED, HAADF-STEM 及 EDS 等表征：将样品液滴至铜网 (200 目，普通碳支持膜，中镜科仪) 上，在 60 °C 下烘干后进行表征。

COMSOL 仿真计算：背景平面波的振幅为 1，背景材料折射率为 1.33 (水)，背景平面波偏振方向沿 Au@Ag 纳米长方体的径向，传播方向沿轴向，平面波的波长为 520 nm，Au@Ag 纳米长方体的 L, D 和 H 分别为 133.5 nm, 91.8 nm 和 91.8 nm。Ag 的折射率采用 1972 年 Christy 和 Johnson 的数据。

表 S1 制备不同长径比金纳米棒所需试剂及用量

Table S1. Reagents and quantities required for synthesizing

gold nanorods with different aspect ratios.

CTAB/g	NaOL/g	AgNO ₃ /mL	HCl/mL	~3 nm 金团簇	L/nm	D/nm	AR 金棒
				/μL			
0.7	0.1543	0.48	0.21	20	190.4	136.5	1.39
0.7	0.1234	0.72	0.15	20	158.7	98.4	1.61
0.7	0.1234	0.72	0.13	30	115.8	60.2	1.92
0.9	0.1543	0.96	0.125	10	122.3	59.9	2.04
0.9	0.1543	0.96	0.15	10	116.3	49.4	2.35
0.7	0.1234	0.72	0.18	30	97.3	40.1	2.43
0.9	0.1543	0.96	0.15	30	98.8	39.7	2.49
0.9	0.1543	0.96	0.21	20	101.1	39.4	2.57
0.7	0.1234	0.72	0.15	40	82.0	26.0	3.15
0.9	0.1543	0.48	0.21	80	74.0	17.5	4.23
0.7	0.1234	0.96	0.36	80	91.8	11.2	8.20

表 S2 不同浓度 CTAC 制备 Au@Ag 纳米长方体

Table S2. Synthesis of Au@Ag nanocuboids with different concentrations of CTAC.

CTAC/(mmol • L ⁻¹)	种子体积	AgNO ₃ /μL	L-AA	L/nm	D/nm	AR _{银长方}
	(V _{seeds})/mL		/μL			体
2	5	50	500	75.1	15.9	4.69
10	5	50	500	81.2	35.8	2.26
20	5	50	500	81.8	35.8	2.28
100	5	50	500	79.7	36.4	2.19
200	5	50	500	80.4	34.6	2.32
400	5	50	500	78.3	34.4	2.28
500	5	50	500	78.4	32.2	2.45
600	5	50	500	77.8	27.2	2.86
700	5	50	500	78.2	24.3	3.21
800	5	50	500	75.5	23.7	3.19
1000	5	50	500	75.1	23.1	3.26

表 S3 不同浓度 NaCl 制备 Au@Ag 纳米长方体

Table S3. Synthesis of Au@Ag nanocuboids with different concentrations of NaCl.

NaCl/mL	$V_{\text{seeds}}/\text{mL}$	$\text{AgNO}_3/\mu\text{L}$	L-AA	L/nm	D/nm	AR 银长方体
			$/\mu\text{L}$			
0	5	50	500	102.1	65.6	1.55
0.04	5	50	500	103.3	67.2	1.54
0.09	5	50	500	98.3	55.9	1.76
0.19	5	50	500	90.8	45.7	1.99
0.49	5	50	500	87.1	33.1	2.64

表 S4 不同浓度 L-AA (pH 值) 制备 Au@Ag 纳米长方体

Table S4. Synthesis of Au@Ag nanocuboids with different concentrations of L-AA (pH value).

$V_{\text{seeds}}/\text{mL}$	$\text{AgNO}_3/\mu\text{L}$	L-AA	L/nm	D/nm	AR 银长方体
		$/\mu\text{L}$			
5	50	200	106.5	65.4	1.63
5	50	500	106.6	64.2	1.66
5	50	750	100.5	66.2	1.52
5	50	1250	104.2	66.0	1.58
5	50	1500	102.7	65.9	1.56

表 S5 不同长径比金纳米棒生长不同尺寸及长径比的 Au@Ag 纳米长方体

Table S5. Au@Ag nanocuboids with different dimensions and aspect ratios grown from gold nanorods of different aspect ratios.

AR _{金棒}	V _{seeds} /mL	AgNO ₃ /μL	L-AA /μL	L/nm	D/nm	AR _{银长方体}
1.39	2	20	200	235.8±13.3	199.8±13.1	1.18
2.35	2	20	200	133.5±7.1	91.8±4.8	1.45
3.15	2	20	200	93.6±4.0	55.4±3.6	1.69
4.23	2	20	200	82.2±7.1	37.5±2.9	2.19
8.20	2	20	200	89.7±10.7	33.3±2.6	2.69

表 S6 不同浓度 AgNO₃ 制备 Au@Ag 纳米长方体

Table S6. Synthesis of Au@Ag nanocuboids with different concentrations of AgNO₃.

V _{seeds} /mL	AgNO ₃ /μL	L-AA/μL	L/nm	D/nm	AR _{银长方体}
2	5	50	110.3±7.8	59.7±2.1	1.85
2	10	100	118.3±8.5	70.9±2.8	1.67
2	15	150	127.7±5.4	84.3±2.9	1.52
2	20	200	133.5±7.1	91.8±4.8	1.45
2	30	300	141.3±5.5	103.7±5.6	1.36

通过调控实验条件制备的不同尺寸 Au 纳米棒见图 S1。随 Au 纳米棒长径比由大到小（图 S1(a)–(k)），其晶面特征从清晰逐渐变得不明显。

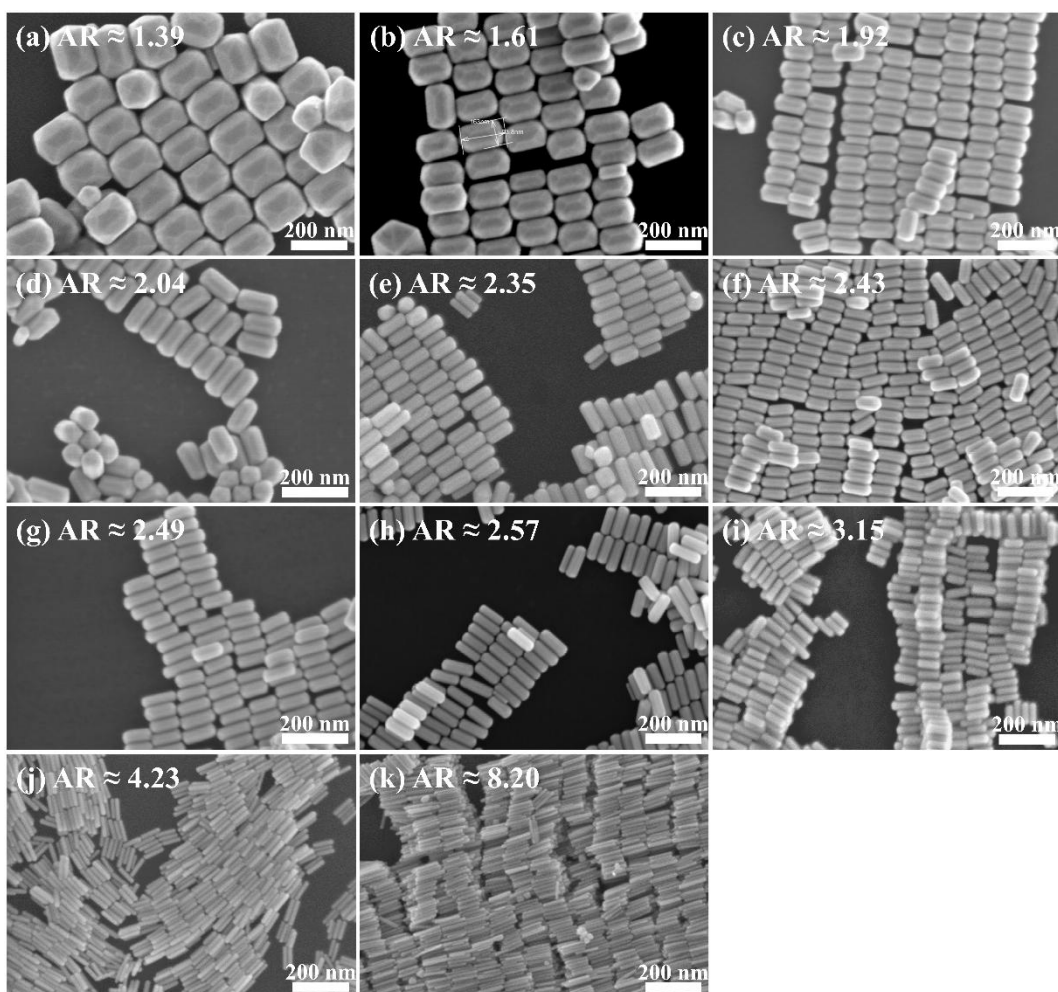


图 S2 制备的不同尺寸 Au 纳米棒 SEM 图 (a)–(k)长径比($AR_{\text{金棒}}$) $\approx$ 1.39, 1.61, 1.92, 2.04, 2.35, 2.43, 2.49, 2.57, 3.15, 4.23 和 8.20

Fig. S1. SEM images of synthesized Au nanorods of different sizes: (a)–(k) $AR_{\text{AuNR}} \approx$ 1.39, 1.61, 1.92, 2.04, 2.35, 2.43, 2.49, 2.57, 3.15, 4.23 and 8.20.

通过调控 CTAC 浓度制备的 Au@Ag 纳米长方体见图 S2。当 CTAC 浓度过低时, Ag^0 未在 Au 纳米棒上生长, 其通过自成核生长为 Ag 纳米球 (图 S2 (a)); 当 CTAC 浓度逐渐增大时, Au@Ag 纳米长方体的长度和宽度均基本呈现减小的趋势, 长径比则基本呈现增大的趋势 (图 S2(b)–(k))。

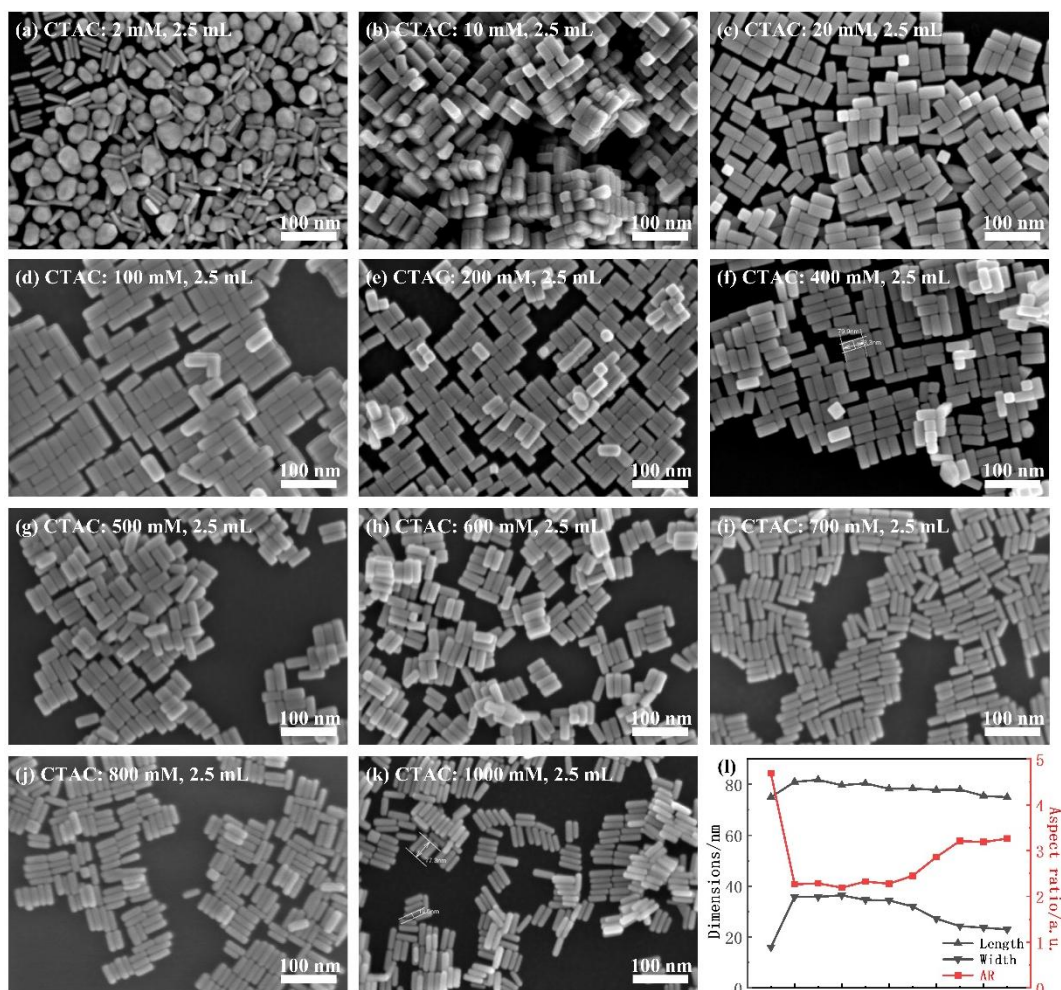


图 S2 表面活性剂 (CTAC) 的浓度对生长 Au@Ag 纳米长方体的影响 (a)–(k) 分别添加 2, 10, 20, 100, 200, 400, 500, 600, 700, 800, 1000 mmol/L 相同体积的 CTAC 依次生长 Au@Ag 纳米长方体; (l) Au@Ag 纳米长方体的平均长度、宽度和长径比随 CTAC 浓度的变化

Fig. S2. Effect of surfactant (CTAC) concentrations on the growing Au@Ag nanocuboids: (a)–(k) Au@Ag nanocuboids grown sequentially using the same volume of CTAC at 2, 10, 20, 100, 200, 400, 500, 600, 700, 800, and 1,000 mmol/L, respectively; (l) mean of Au@Ag nanocuboids length, width and aspect ratio with different CTAC concentrations.

通过调控 NaCl 浓度制备的 Au@Ag 纳米长方体见图 S3。在不加入或只加入少量 NaCl 时, Au@Ag 纳米长方体形貌较为正常 (图 S3(a)), 而过量 Cl^- 将与 Ag^+ 形成絮凝, 导致 Ag 前驱体浓度降低, 影响 Au@Ag 纳米长方体的生长 (图 S3(b)–(f))。

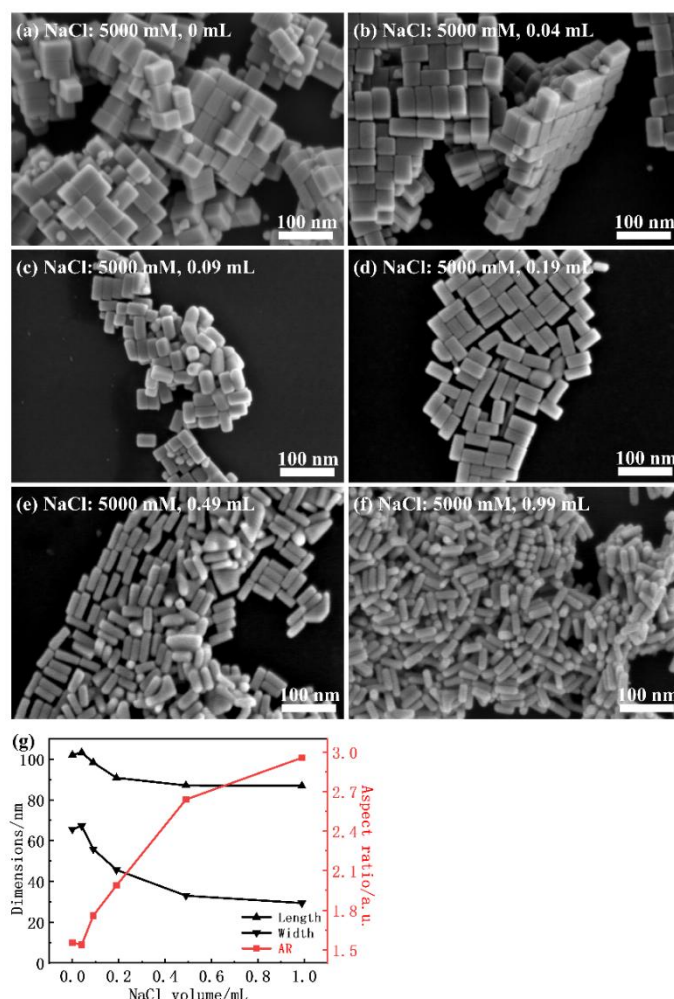


图 S3 NaCl (Cl^-) 浓度对生长 Au@Ag 纳米长方体的影响 (a)–(f) 分别添加 0, 0.04, 0.09, 0.19, 0.49, 0.99 mL 相同浓度的 NaCl 依次生长 Au@Ag 纳米长方体; (g) Au@Ag 纳米长方体的平均长度、宽度和长径比随氯化钠 (Cl^-) 量的变化

Fig. S3. Effect of concentrations of NaCl (Cl^-) on the growing Au@Ag nanocuboids: (a)–(f) Au@Ag nanocuboids grown sequentially using the same concentrations of NaCl at 0, 0.04, 0.09, 0.19, 0.49, and 0.99, respectively; (g) mean of Au@Ag nanocuboids length, width, and aspect ratio with different NaCl (Cl^-) volumes.

通过调控 L-AA 浓度(pH 值)制备的 Au@Ag 纳米长方体见图 S4。由于 L-AA 对 pH 值的调控能力有限，引发的表面电势变化不足以显著改变银的沉积路径，故而 Au@Ag 纳米长方体形貌和尺寸的变化较小。

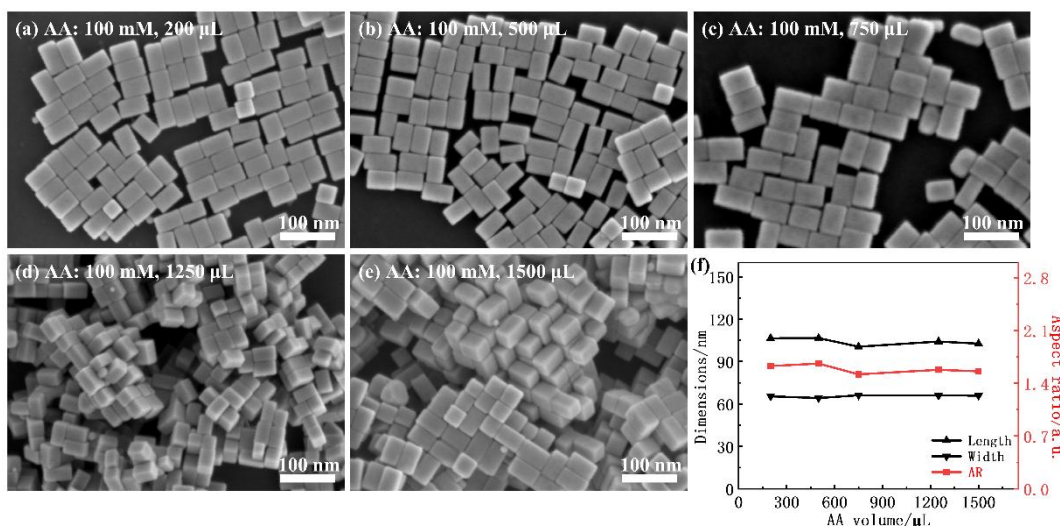


图 S4 不同浓度的 L-AA (pH 值) 对生长 Au@Ag 纳米长方体的影响 (a)–(k) 分别添加 200, 500, 750, 1250, 1500 μL 相同浓度的 AA 依次生长的 Au@Ag 纳米长方体; (f) Au@Ag 纳米长方体的平均长度、宽度和长径比随 AA 量 (pH 值) 的变化

Fig. S4. Effect of different concentration of ascorbic acid (pH values) on the growing Au@Ag nanocuboids: (a)–(e) Au@Ag nanocuboids grown sequentially using the same concentration of AA at 200, 500, 750, 1250, and 1500 μL , respectively; (f) mean of Au@Ag nanocuboids length, width, and aspect ratio with different AA volumes (pH values).

通过调控 $AR_{\text{金棒}}$ 制备的 Au@Ag 纳米长方体见图 S5。Au@Ag 纳米长方体的顶角尖锐度均随 $AR_{\text{金棒}}$ 的增大而逐渐变钝。

通过调节与球面间的距离和 r/L 值模拟出的电场强度，随着参考点距离的增加，电场强度总体逐渐变小。对于单个参考点而言，随着 r/L 的逐渐增大，其电场强度出现先增加后减小的趋势（图 S6 (b)–(f)）。

通过调节 Au@Ag 纳米长方体 r/L 值模拟出的电场强度见图 S7。顶角处的最大场增强因子随 r/L 的减小急剧提升。

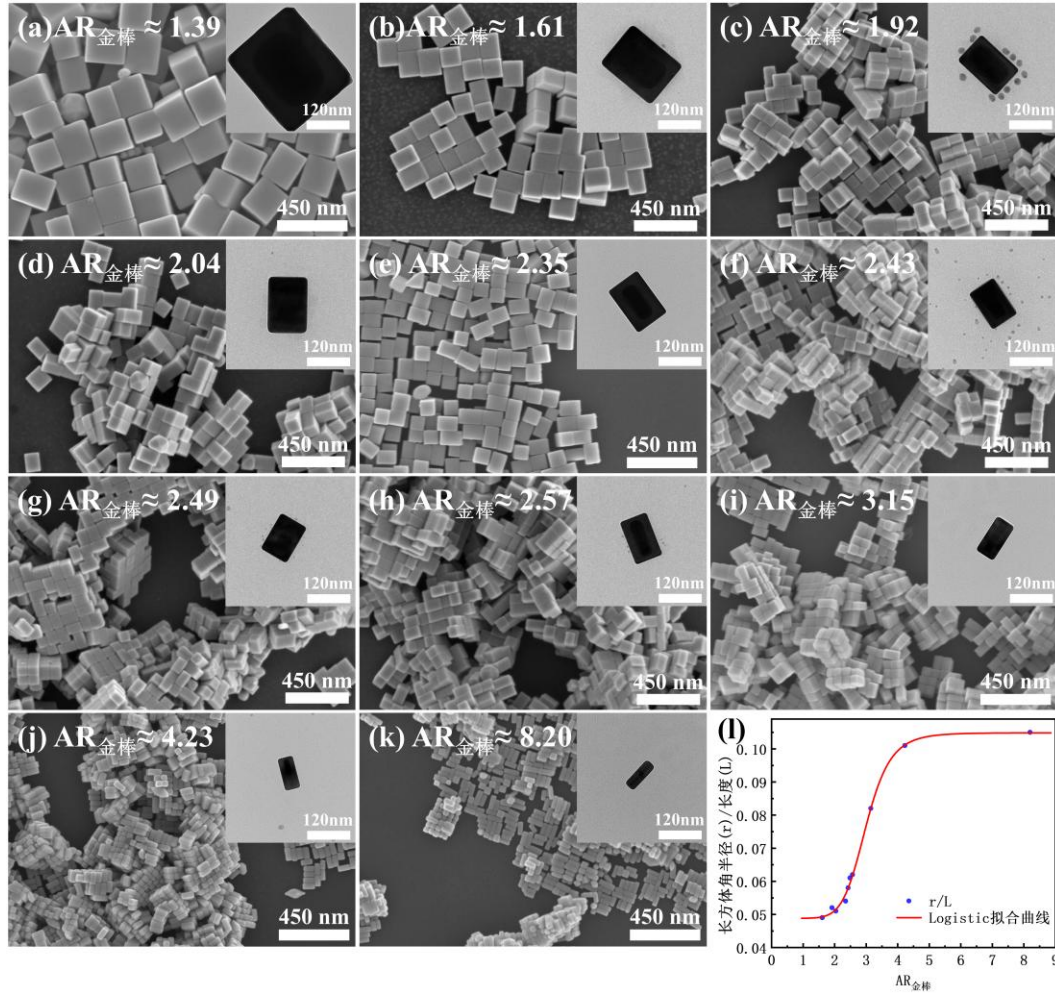


图 S5 不同 AR 的 Au 纳米棒作为种子生长 Au@Ag 纳米长方体的顶角尖锐度情况 (a)–(k) $AR_{\text{金棒}} \approx 1.39, 1.61, 1.92, 2.04, 2.35, 2.43, 2.49, 2.57, 3.15, 4.23$ 和 8.20 的 Au 纳米棒依次生长 $AR_{\text{银长方体}} \approx 1.18, 1.26, 1.92, 1.40, 1.45, 1.50, 1.55, 1.60, 1.69, 2.19$ 和 2.69 , $r/L \approx$ 未计量, 4.9% , 5.2% , 5.1% , 5.4% , 5.8% , 6.1% , 6.2% , 8.2% , 10.1% 和 10.5% 的 Au@Ag 纳米长方体 SEM 图和相应的 TEM 插图; (l) Au@Ag 纳米长方体的顶角尖锐度与 $AR_{\text{金棒}}$ 的散点与拟合曲线图

Fig. S5. Corner sharpness evolution of Au@Ag nanocuboids grown from Au nanorod seeds with different aspect ratios (AR_{AuNR}): (a)–(k) SEM images and corresponding TEM insets of Au@Ag nanocuboids grown from $AR_{\text{AuNR}} \approx 1.39, 1.61, 1.92, 2.04, 2.35, 2.43, 2.49, 2.57, 3.15, 4.23$ and 8.20 yielding Au@Ag nanocuboids with $AR_{\text{AgNCB}} \approx 1.18, 1.26, 1.92, 1.40, 1.45, 1.50, 1.55, 1.60, 1.69, 2.19$ and 2.69 , respectively, and corner sharpness (r/L) $\approx$ unmeasured, 4.9% , 5.2% , 5.1% , 5.4% , 5.8% , 6.1% , 6.2% , 8.2% , 10.1% and 10.5% ; (l) scatter plot with fitting curve illustrating the correlation between corner sharpness (r/L) of Au@Ag nanocuboids and AR of Au nanorod seeds.

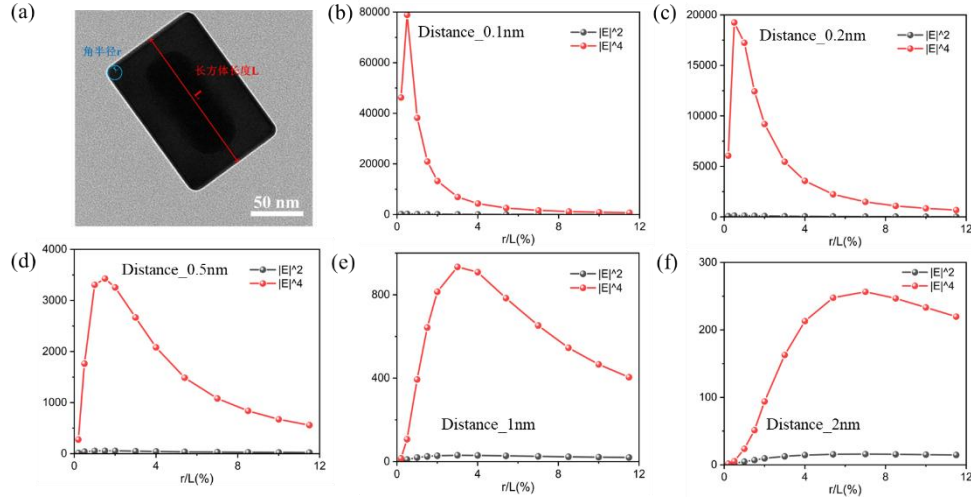


图 S6 (a)纳米长方体顶角半径(r)与长度(L)的示意图; (b)一(f)与球面(纳米立方倒角)距离分别为 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2 nm 的点处不同 r/L 值 (0.2%, 0.5%, 1%, 1.5%, 2%, 3%, 4%, 5.4%, 7%, 8.5%, 10%和 11.5%) 时的电场强度模拟结果

Fig. S6. (a) Schematic diagram illustrating the selection of nanocuboid corner radius (r) and length (L); (b)–(f) simulated electric field intensity results at points with distances of 0.1 nm, 0.2 nm, 0.5 nm, 1 nm, and 2 nm from the spherical surface (rounded corners of nanocuboid), respectively, under different r/L ratios (0.2%, 0.5%, 1%, 1.5%, 2%, 3%, 4%, 5.4%, 7%, 8.5%, 10%, and 11.5%).

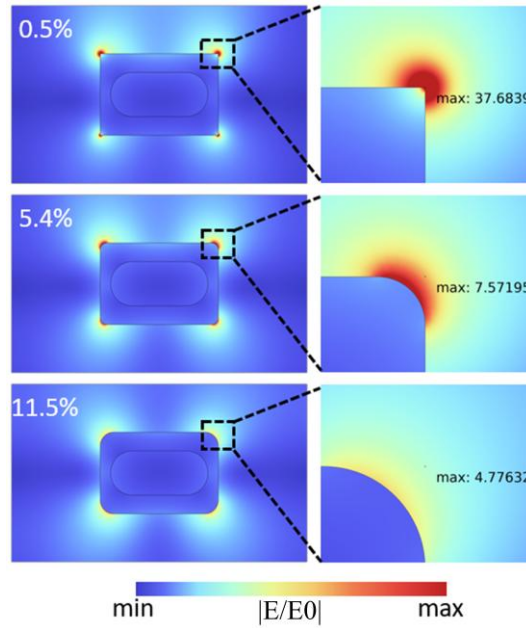


图 S7 不同 r/L 值 (0.5%, 5.4%, 11.5%) 时的电场增强分布的模拟结果, 其中插图为尖端区域的放大图; r/L 从 11.5%减小至 0.5%时, 最大场增强因子由~5 倍急剧提升至~40 倍

Fig. S7. Simulation results of the electric field enhancement distribution at different r/L values (0.5%, 5.4%, 11.5%). The illustration is an enlarged view of the pointed area. When r/L decreased from 11.5% to 0.5%, the maximum field enhancement factor increased sharply from approximately 5 times to approximately 40 times.