

# 金纳米双锥的光热特性研究

王昱婧

长春理工大学物理学院, 吉林 长春

收稿日期: 2024年8月14日; 录用日期: 2024年9月12日; 发布日期: 2024年9月20日

## 摘要

本文采用种子介导法制备了金纳米双锥光热剂, 评价了其光热转换性能。制备出的金纳米双锥吸收峰位于808 nm。在 $2\text{ W/cm}^2$ 的808 nm激光辐照下, 温度升高值为 $33.3^\circ\text{C}$ , 且连续升降温循环5次升降温幅度基本无变化。光热转换效率为44.28%。具有优异的光热性能和光热稳定性。

## 关键词

金纳米双锥, 光热治疗, 光热转换效率

# Study on the Photothermal of Au Nano Bipyramids

Yujing Wang

School of Physics, Changchun University of Science and Technology, Changchun Jilin

Received: Aug. 14<sup>th</sup>, 2024; accepted: Sep. 12<sup>th</sup>, 2024; published: Sep. 20<sup>th</sup>, 2024

## Abstract

In this paper, gold nanoscale double-cone photothermal agent was prepared by seed-mediated method and its photothermal conversion performance was evaluated. The absorption peak of the prepared gold nano double-cone diagnostic agent was 808 nm. Under the irradiation of 808 nm laser of  $2\text{ W/cm}^2$ , the temperature rise value is  $33.3^\circ\text{C}$ , and the temperature rise amplitude of 5 consecutive irradiation is basically unchanged. The photothermal conversion efficiency is 44.28%. It has excellent photothermal properties and photothermal stability.

## Keywords

Au Nano Bipyramids, Photothermal Therapy, Photothermal Conversion Efficiency

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

癌症是导致人类死亡的主要因素之一。每年有数百万人因癌症而丧生[1]。癌症严重威胁着人类的生命安全[2]。传统的治疗策略主要包括手术切除、化疗、放疗等治疗手段。可是这些治疗策略都存在一些不足。光热治疗(Photothermal Therapy, PTT)也被称为光热疗法。是一种非侵入性肿瘤治疗方法,具有特异性高、侵袭性小、选择性高等独特优势[3]。通过光热转换剂(Photothermal Transduction Agents, PTAs)将光能转化为热能,破坏肿瘤细胞,进而实现治疗的效果[4]。目前,各种纳米材料被报道作为 PTAs,包括贵金属纳米材料[5]、聚合物[6]、碳纳米材料[7]。材料的光热转换效率和光热稳定性对其在 PTT 中的应用也很重要。金纳米材料由于具有局域表面等离子共振(Local Surface Plasmon Resonance, LSPR)特性,是一种优异的光热转换剂,同时还具有卓越的化学稳定性,在光热治疗中表现出巨大潜力[8]。常见的金纳米材料有金纳米球[9]、金纳米片[10]、金纳米棒等。本文通过种子介导法制备出具有两个尖端的金纳米双锥(AuNBPs),利用金纳米材料的尖端增强 LSPR 特性,提高材料的光热转换效率。制备的 AuNBPs 形貌均一、稳定,具有较高近红外光热转换效率。在 20 min 的照射周期内,808 nm 激光照射下温度升高值为 33.3°C,光热转换效率为 44.28%。

## 2. 实验部分

### 2.1. 试剂与仪器

氯金酸( $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 99.99%, 国药集团)、十六烷基三甲基氯化铵(CTAC, 97%, aladdin)、硝酸( $\text{HNO}_3$ , 天津北联试剂)、硼氢化钠( $\text{NaBH}_4$ , 98%, Alfa Aesar)、氢氧化钠( $\text{NaOH}$ , 天津市化学试剂三厂)、柠檬酸三钠( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$ , 99%, aladdin)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB, 90%, 国药集团)、油酸钠( $\text{NaOL}$ , 98%, TCI)、硝酸银( $\text{AgNO}_3$ , 99.99%, Alfa Aesar)、盐酸( $\text{HCl}$ , 分析纯, 辽宁泉瑞试剂有限公司)、对苯二酚( $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ , 99%, Sigma-Aldrich)。

### 2.2. 金纳米双锥光热剂的制备以及表征

采用种子介导法制备形貌均一稳定、具有较高近红外光热转换效率的 AuNBPs。借助透射电子显微镜(TEM)、紫外可见分光光度计和 X 射线衍射分析仪(XRD)等表征手段对 AuNBPs 进行表征,研究不同制备参数对 AuNBPs 的结构与形貌的影响。具体制备方式如下:

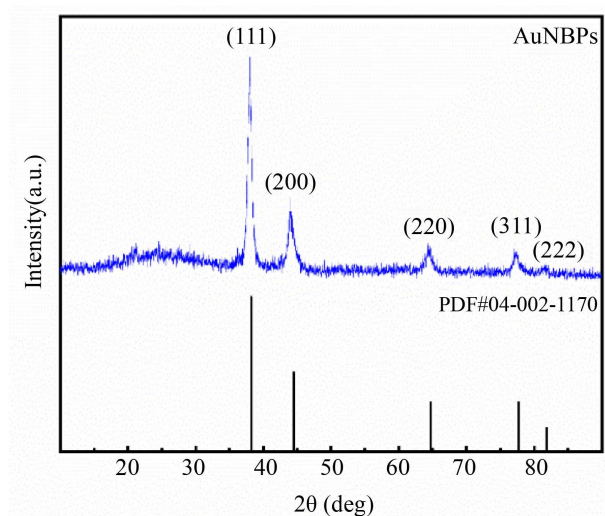
#### (1) 金种子液的制备

配置 8 mL 浓度为 66 mmol/L 的 CTAC 溶液,加入  $\text{HAuCl}_4$  (25 mmol/L)溶液 80  $\mu\text{L}$  和 74  $\mu\text{L}$  的  $\text{HNO}_3$  (25 mmol/L)溶液,搅拌 15 min,在剧烈搅拌条件下加入 100  $\mu\text{L}$  新鲜配制的  $\text{NaOH-NaBH}_4$  混合溶液,100  $\mu\text{L}$  的柠檬酸钠(1 mol/L)溶液,搅拌 2 min,80°C 水浴 1 h,得到金种子溶液。

#### (2) AuNBPs 的制备

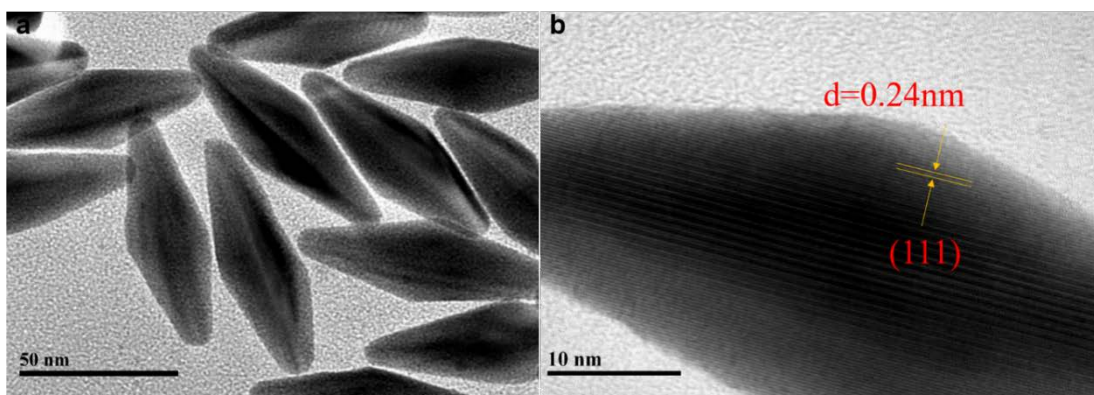
取 1.82 g 的 CTAB、58 mg 的 NaOL 加入 35 mL 的去离子水中,使其充分溶解。随后加入 0.5 mL  $\text{HAuCl}_4$  (25 mmol/L)、2.25 mL  $\text{AgNO}_3$  (4 mmol/L),溶液由黄色变为无色后,加入 0.5 mL 的  $\text{HCl}$  (1 mol/L)调节 pH 值,再加入 10 mL 对苯二酚(0.1 mol/L)。最后加入金种子液 200  $\mu\text{L}$ ,搅拌 30 s。得到的溶液于 25°C 静置 24 h。将溶液转移至离心管中,7800 rpm 离心 10 min,去离子水清洗 3 次,去除过量的表面活性剂。最

后将得到的产物分散到去离子水中保存使用。



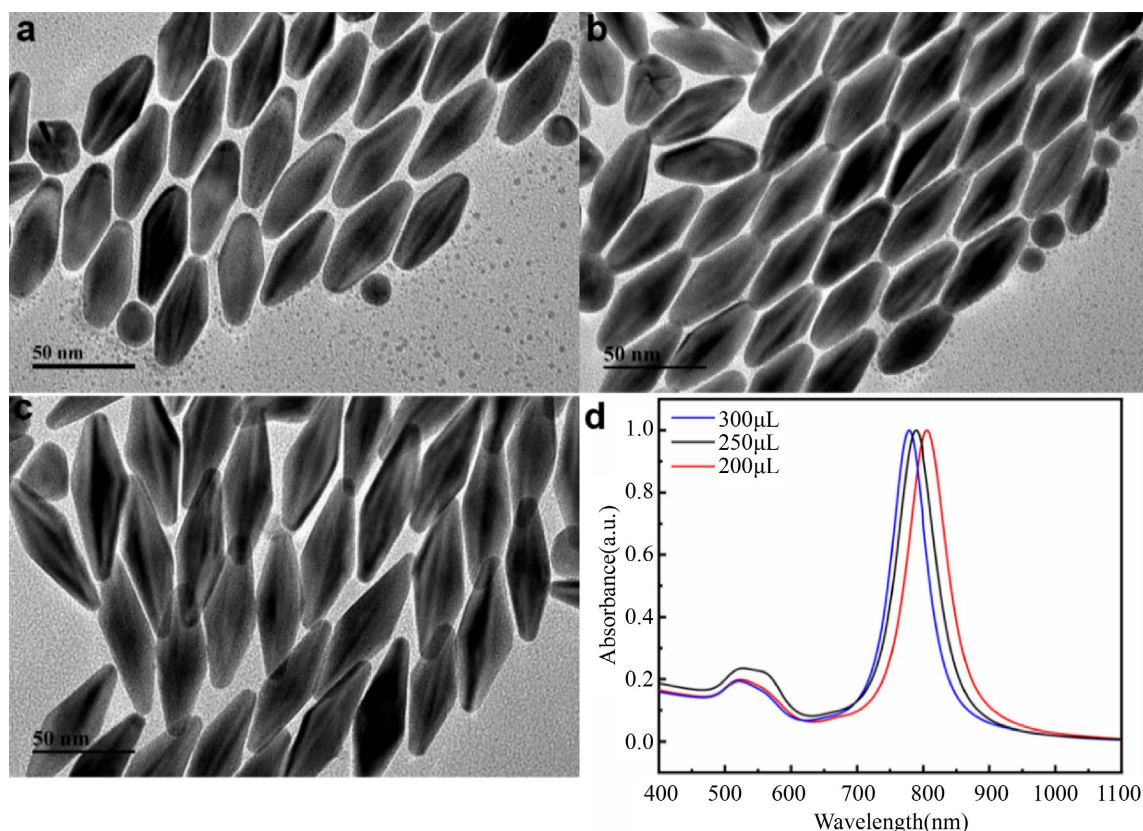
**Figure 1.** X-ray diffraction analysis of AuNBPs  
**图 1.** AuNBPs 的 X 射线衍射分析图谱

我们对制备的 Au 纳米材料进行了 X 射线衍射分析，扫描范围  $2\theta$  为  $10\sim 90^\circ$ 。利用收集到的原始数据进行了图谱绘制。如图 1 所示，Au 纳米材料的 XRD 衍射图谱与 JCPDS 标准卡片(04-002-1170)对比分析，图谱清晰地展现了 Au 的特征衍射峰，其中， $2\theta$  位于  $35.20^\circ$ 、 $44.39^\circ$ 、 $64.59^\circ$ 、 $77.58^\circ$  和  $81.74^\circ$  处分别对应 Au 的(111)、(200)、(220)、(311)和(222)晶面衍射，证实了 Au 纳米材料的成功制备。



**Figure 2.** (a) TEM (scale 50 nm) of AuNBPs; (b) HRTEM of AuNBPs (scale 10 nm)  
**图 2.** (a) AuNBPs 的 TEM(比例尺 50 nm); (b) AuNBPs 的 HRTEM (比例尺 10 nm)

通过透射电子显微镜对制备的 Au 纳米材料进行了 TEM 表征，如图 2(a)呈现了 50 nm 尺度下 Au 的 TEM 表征。该图像中可以看出材料大小均一，具有两个尖端，证明我们成功制备了 AuNBPs。图 2(b)为对 AuNBPs 进行高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)分析，观察到了 AuNBPs 清晰显著的晶格条纹，这一发现证明了 AuNBPs 材料具有良好的结晶度。进一步通过精确的量测技术，我们确定了其晶格间距为 0.24 nm，这一数值与金(Au)的(111)面心立方结构特征晶格间距相吻合，从而进一步验证了我们成功制备了高结晶度 AuNBPs 材料。



**Figure 3.** TEM photos of AuNBPs prepared with different amounts of seed liquid. (a) The amount of seed liquid is 300  $\mu\text{L}$ ; (b) The amount of seed liquid is 250  $\mu\text{L}$ ; (c) The amount of seed liquid is 200  $\mu\text{L}$ ; (d) Absorption spectra of AuNBPs prepared with different amounts of seed liquid

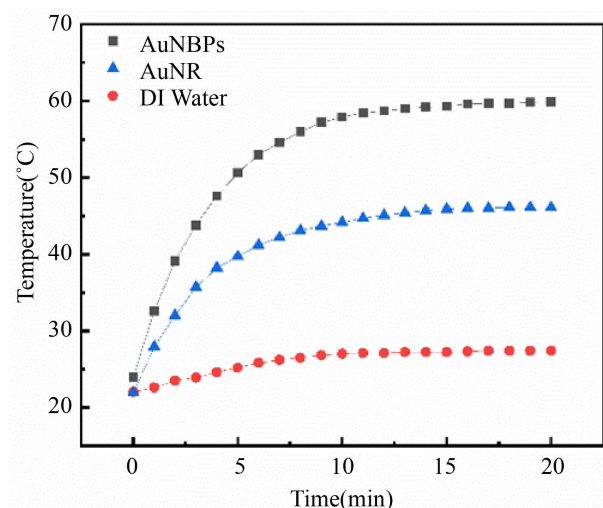
**图 3.** 不同种子液量制备的 AuNBPs 的 TEM 照片。(a) 种子液量为 300  $\mu\text{L}$ ; (b) 种子液量为 250  $\mu\text{L}$ ; (c) 种子液量为 200  $\mu\text{L}$ ; (d) 不同种子液量制备的 AuNBPs 的吸收光谱

如图所示,由于 AuNBPs 的双锥形状,在吸收光谱上出现了吸收位置不同的两个峰。这是由于 AuNBPs 在横向和纵向上有两个表面等离子体共振(LSPR)吸收峰。可以看出随着金种子液量的减少, AuNBPs 的吸收峰位逐渐红移。从图 3(a)~(c)的 TEM 照片中可以看出,随着金种子液量的减少, AuNBPs 的锥状形状变得更长且更尖,在图 3(d)中 AuNBPs 的纵向 LSPR 峰也逐渐从 790 nm 红移到 808 nm。根据上述实验结果,我们可以得出,金种子液的量在 AuNBPs 的制备过程中起着关键作用。随着金种子液量的减少, AuNBPs 两端变得更长且更尖,这是导致 LSPR 吸收红移的原因。AuNBPs 在 808 nm 附近表现出强消光带,使其在 808 nm 激光照射下的光热治疗中非常有前景。

### 3. 金纳米双锥光热剂的光热性能及光热转换效率

光热转换能力是衡量材料在光热治疗中效果的关键指标[11]。为了精确衡量 AuNBPs 的光热转换效率,使用 808 nm 激光器研究了 AuNBPs 的光热性能。记录温度-时间变化曲线。

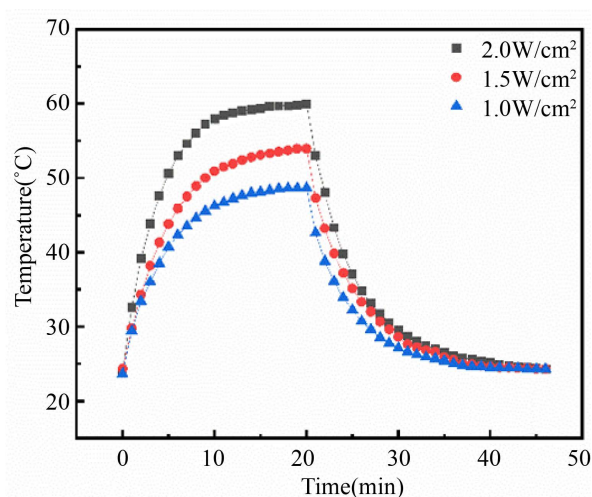
对 AuNBPs 的光热性能进行了评估,如图 4 所示,对比 AuNBPs 与金纳米棒(AuNR)和去离子水的光热效果。金纳米材料在激光照射后升温速率与所能达到的极限温度均展现出显著的优势。这种优越性的根源在于金纳米材料的 LSPR 特性。该特性使得金纳米材料在特定波长的光照射下,能够高效地将光能转化为热能,从而加速了溶液的升温过程,并提升了其所能达到的温度上限。与 AuNRs 相比, AuNBPs 具有尖端结构,表现出了更高的升温速率和极限温度。



**Figure 4.** Temperature-time curves of AuNBPs, AuNRs and de-ionized water

**图 4.** AuNBPs、AuNRs 和去离子水的温度 - 时间曲线

我们对 AuNBPs 的光热升温实验参数进行了优化, 图 5 展示了 AuNBPs 在不同功率密度的 808 nm 激光器照射下, 温度随时间变化的曲线图。结果显示, 随着激光功率的提升, AuNBPs 展现出了更为显著的光热性能。据文献报道,  $2.0 \text{ W/cm}^2$  的激光功率密度在生物光热治疗应用中被认为是安全且有效的, 它能够在不损害生物组织的前提下, 实现治疗目标且不会对生物体造成损伤[12]。在我们的实验中, 当激光功率密度达到  $2.0 \text{ W/cm}^2$  时, 在 20 min 的照射周期内, AuNBPs 溶液温度能够迅速上升至  $60^\circ\text{C}$  左右, 适用于光热治疗。

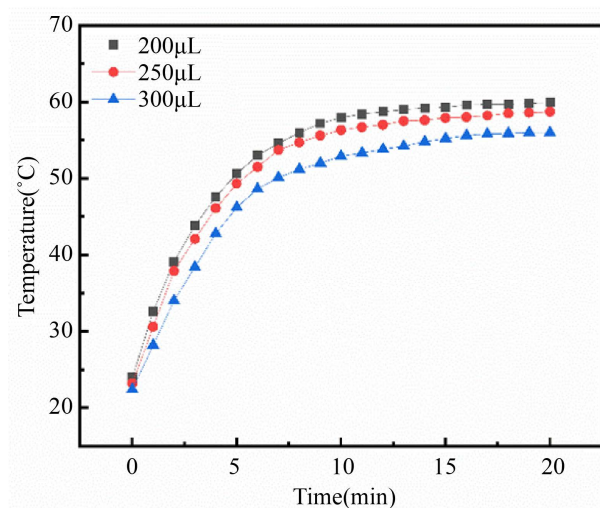


**Figure 5.** Temperature variation of AuNBPs sample over time under 808 nm laser irradiation with different power densities ( $1.0 \text{ W/cm}^2$ ,  $1.5 \text{ W/cm}^2$  and  $2.0 \text{ W/cm}^2$ )

**图 5.** 不同功率密度( $1.0 \text{ W/cm}^2$ 、 $1.5 \text{ W/cm}^2$  及  $2.0 \text{ W/cm}^2$ )的 808 nm 激光照射下, AuNBPs 温度随时间变化的曲线图

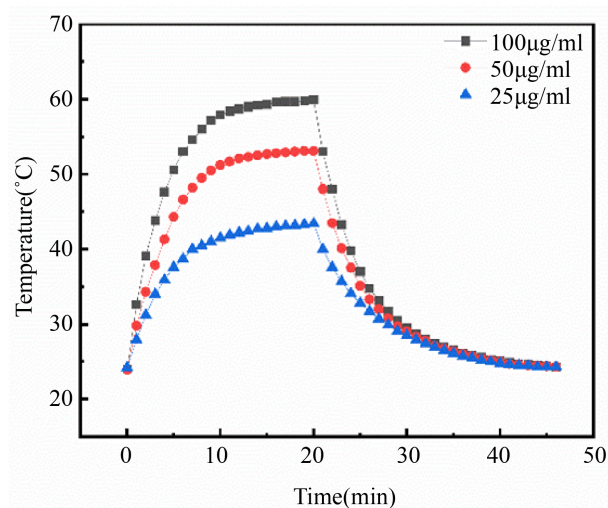
基于上述发现, 我们进一步采用波长为 808 nm、功率密度  $2 \text{ W/cm}^2$  的激光器, 对之前通过调控种子液量制备的 AuNBPs 进行了光热性能测试, 探索不同制备条件下 AuNBPs 的光热转换能力, 并监测了其

温度随时间的变化, 整理并绘制成图 6 的曲线。实验结果表明, 种子液量设定为 200  $\mu\text{L}$  时, 所制备的 AuNBPs 具有更尖锐的尖端, 由于 LSPR 效应在 808 nm 激光照射下, 具有更高的升温速率和更高的光热温度, 即具有更佳的光热转换效果。



**Figure 6.** Temperature-time curves of AuNBPs prepared with 200, 250 and 300  $\mu\text{L}$  seed liquid, respectively

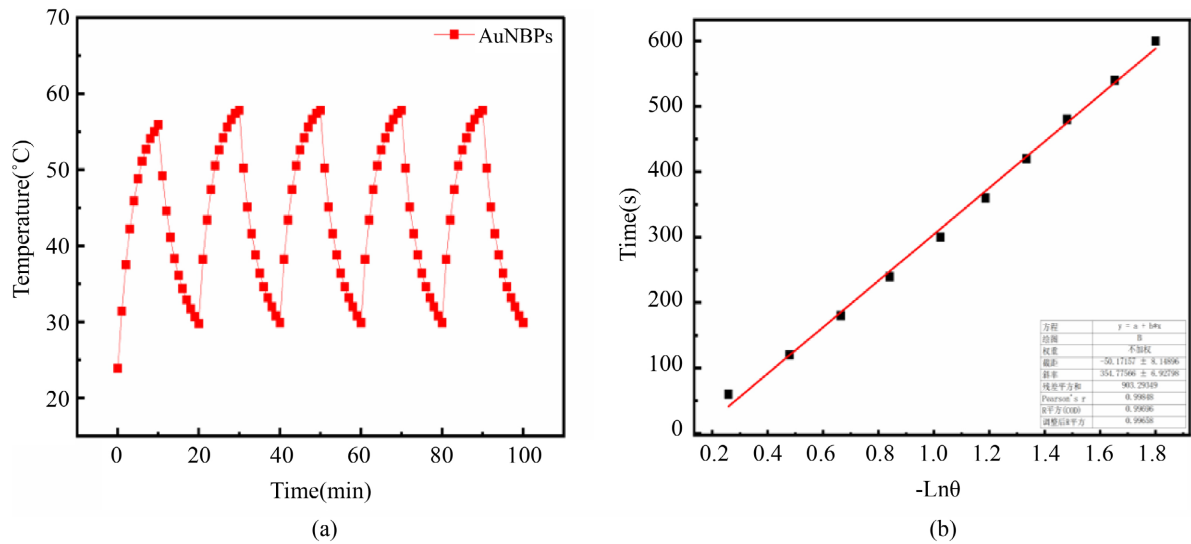
**图 6.** 种子液量分别为 200、250、300  $\mu\text{L}$  制备 AuNBPs 的温度 - 时间曲线



**Figure 7.** Temperature-time curves of AuNBPs with different concentrations

**图 7.** 不同浓度 AuNBPs 的温度 - 时间曲线

在探讨 AuNBPs 浓度对溶液光热性能的影响时, 图 7 显示, 随着 AuNBPs 浓度的提升, 不仅溶液的升温速度显著加快, 而且所能达到的最高温度也呈现上升趋势。具体而言, 当 AuNBPs 的浓度达到 100  $\mu\text{g/mL}$  时, 溶液在激光照射下能够迅速且稳定地升温至 60°C。这一温度范围恰好利用了肿瘤细胞对温度变化的高度敏感性, 特别是在达到 50°C 这一关键温度阈值时, 肿瘤细胞的存活率将大幅下降。



**Figure 8.** Evaluation of photothermal performance of AuNBPs. (a) AuNBPs photothermal stability test. (b) The characteristic thermal time constant of AuNBPs. (The red line is the fitting line  $R^2 = 0.99$ )

**图 8.** AuNBPs 的光热性能评估。(a) AuNBPs 的光热稳定性测试。(b) AuNBPs 的特征热时间常数。(红线为拟合直线  $R^2 = 0.99$ )

为了探讨 AuNBPs 诊疗剂的光热稳定性，我们用功率密度  $2 \text{ W/cm}^2$  的  $808 \text{ nm}$  激光器对种子液量为  $200 \mu\text{L}$  的 AuNBPs 进行测试。对  $2 \text{ mL}$  分散均匀的  $100 \mu\text{g/mL}$  的 AuNBPs 溶液进行照射，激光照射  $10 \text{ min}$ ，自然冷却  $10 \text{ min}$ ，重复进行  $5$  次，记录 AuNBPs 溶液的温度变化，绘制温度 - 时间曲线。特别关注每个循环周期内溶液所能达到的最高温度与冷却后的最低温度，通过对比分析这些关键温度点，我们能够深入了解材料的光热稳定性。最终，基于收集到的数据，我们绘制了光热稳定性曲线，直观展示了 AuNBPs 在多次光热循环中的温度响应特性。从图 8(a)中可以看出，AuNBPs 在多次过程中表现出的升降温速率基本一致，并且所能达到的最高温度没有明显变化，说明 AuNBPs 在多次升降温中的结构没有被破坏，性质也没有改变。根据图 8(a)中降温过程，根据公式(1)计算出  $\theta$ ，以降温时间作为纵坐标， $-\ln\theta$  作为横坐标，绘制散点图，并线性拟合，拟合直线  $R^2 = 0.99$ 。此直线的斜率代表了系统的特征热时间常数  $\tau_s = 354.78$ ，将  $\tau_s$  代入到公式(2)中计算出系统的热导率与表面积的乘积  $hS$ 。盛装样品的容器吸收的热量  $Q_0 = 0.03$ 。最终，将已知的实验条件以及从温度变化曲线中提取的其他参数代入到公式(3)中。计算出 AuNBPs 的光热转换效率[13]。计算公式如下：

$$\theta = \frac{T - T_{Surr}}{T_{Max} - T_{Surr}} \quad (1)$$

$$\tau_s = \frac{M_D C_D}{hS} \quad (2)$$

$$\eta = \frac{hS(T_{Max} - T_{Surr}) - Q_0}{I(1 - 10^{-A_{808}})} \quad (3)$$

其中  $T_{Max}$ ：激光照射样品过程中产生的最高温度； $T_{Surr}$ ：实验过程中的环境温度； $\tau_s$ ：系统的特征热时间常数； $M_D$ ：溶液的质量； $C_D$ ：溶液的比热容； $h$ ：系统传热系数； $S$ ：盛装样品的容器内表面积； $Q_0$ ：样品容器吸收的热量； $I$ ：激光功率； $A_{808}$ ： $808 \text{ nm}$  处的吸收光谱强度值。纳米粒子的质量可忽略不计，仅考虑溶剂  $2 \text{ mL}$  水的质量。最后计算 AuNBPs 的光热转换效率  $\eta$  为  $44.28\%$ 。适用于光热治疗。

## 4. 结论

本文制备了 AuNBPs, 采用了 TEM 和 XRD 技术进行表征, 并分析了其吸收光谱数据。最终, 通过调控种子介导生长法中的金种子液量为 200  $\mu\text{L}$ , 使 AuNBPs 在 808 nm 波段附近实现了显著的吸收增强, 从而制备出了满足光热治疗应用的 AuNBPs。通过实验深入分析了 AuNBPs 的光热转换效率为 44.28%, 是一种出色的光热剂。

## 参考文献

- [1] Mattiuzzi, C. and Lippi, G. (2019) Current Cancer Epidemiology. *Journal of Epidemiology and Global Health*, **9**, 217-222. <https://doi.org/10.2991/jegh.k.191008.001>
- [2] Sun, D., Li, H., Cao, M., He, S., Lei, L., Peng, J., *et al.* (2020) Cancer Burden in China: Trends, Risk Factors and Prevention. *Cancer Biology and Medicine*, **17**, 879-895. <https://doi.org/10.20892/j.issn.2095-3941.2020.0387>
- [3] Kumar, A., Kim, S. and Nam, J. (2016) Plasmonically Engineered Nanoprobes for Biomedical Applications. *Journal of the American Chemical Society*, **138**, 14509-14525. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b09451>
- [4] He, W., Ai, K., Jiang, C., Li, Y., Song, X. and Lu, L. (2017) Plasmonic Titanium Nitride Nanoparticles for *in Vivo* Photoacoustic Tomography Imaging and Photothermal Cancer Therapy. *Biomaterials*, **132**, 37-47. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2017.04.007>
- [5] Dreaden, E.C., Alkhalilany, A.M., Huang, X., Murphy, C.J. and El-Sayed, M.A. (2012) The Golden Age: Gold Nanoparticles for Biomedicine. *Chemical Society Reviews*, **41**, 2740-2779. <https://doi.org/10.1039/c1cs15237h>
- [6] Alivisatos, P. (2003) The Use of Nanocrystals in Biological Detection. *Nature Biotechnology*, **22**, 47-52. <https://doi.org/10.1038/nbt927>
- [7] Zhang, H., Zhang, L., Zhong, H., Niu, S., Ding, C. and Lv, S. (2022) Iridium Oxide Nanoparticles-Based Theranostic Probe for *in Vivo* Tumor Imaging and Synergistic Chem/Photothermal Treatments of Cancer Cells. *Chemical Engineering Journal*, **430**, Article 132675. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132675>
- [8] Norouzi, H., Khoshgard, K. and Akbarzadeh, F. (2018) *In Vitro* Outlook of Gold Nanoparticles in Photo-Thermal Therapy: A Literature Review. *Lasers in Medical Science*, **33**, 917-926. <https://doi.org/10.1007/s10103-018-2467-z>
- [9] 袁帅, 刘峥, 马肃. 纳米金粒子的理化性质、制备及修饰技术和应用研究现状及进展[J]. 材料导报, 2012, 26(9): 52-58.
- [10] Lee, J., Gibson, K.J., Chen, G. and Weizmann, Y. (2015) Bipyramid-Templated Synthesis of Monodisperse Anisotropic Gold Nanocrystals. *Nature Communications*, **6**, Article No. 7571. <https://doi.org/10.1038/ncomms8571>
- [11] Riley, R.S. and Day, E.S. (2017) Gold Nanoparticle-Mediated Photothermal Therapy: Applications and Opportunities for Multimodal Cancer Treatment. *WIREs Nanomedicine and Nanobiotechnology*, **9**, e1449. <https://doi.org/10.1002/wnan.1449>
- [12] Liu, G., Liang, H., He, Y., Lu, L., Wang, L., Liu, P., *et al.* (2020) A Nanoplatfrom Based on Mesoporous Silica-Coated Gold Nanorods for Cancer Triplex Therapy. *Journal of Materials Chemistry B*, **8**, 9686-9696. <https://doi.org/10.1039/d0tb01707h>
- [13] Roper, D.K., Ahn, W. and Hoepfner, M. (2007) Microscale Heat Transfer Transduced by Surface Plasmon Resonant Gold Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 3636-3641. <https://doi.org/10.1021/jp064341w>