DOI: 10.12442/j.issn.1002-185X.20230060

不同形貌纳米金的合成及应用研究进展

张 强，吴 睿，刘存芳，张海冉，郭小华，王俊宏

（陕西理工大学 陕西省催化与应用重点实验室 化学与环境科学学院，陕西 汉中 723001）

摘 要：纳米金作为一种常见的贵金属纳米材料，具有许多优良的物理化学性质。这些特性与纳米金的微观结构、颗粒大小、形貌等有关。纳米金的结构和形貌决定性质，性质决定功能和应用。该文首先介绍了纳米金的性质和应用；并对常见的球状纳米金的合成方法进行了综述。然后，重点概述了不同功能，特殊形貌的纳米金，如棒状、管状、片状、花状、海胆状、多面体和核壳型等。分别对其合成方法和应用进行了详细概述。最后，从整体上对纳米金的合成进行了归纳总结，并对纳米金未来的发展方向进行了展望。

关键词：纳米金；特殊形貌；纳米材料；合成方法；应用

中图法分类号：TG146.3^{+}1 **文献标识码**：A **文章编号**：1002-185X(2024)02-0546-09

纳米材料是指在三维空间中至少有一维在纳米尺度范围内，或由其作为基本单位组成的材料[1]。纳米金作为纳米材料家族的代表，它的发展离不开 16 世纪欧洲现代化学的奠基人 Paracelsus 教授。最早，Paracelsus 教授让病人饮用纳米金来治疗精神疾病。此后，纳米金逐渐登上世界科学舞台，为纳米金的应用奠定了基础。接着，英国科学家法拉第教授在研究道尔顿理论时，用氯金酸作为金源，还原生成纳米金，呈现出不同的颜色。他的发现为纳米金的发展提供了科学理论基础。纳米金按维数分为零维，一维和二维。零维纳米金指空间中三维尺度都在纳米级，如纳米球，金纳米簇等；一维纳米金指三维空间中至少有两维在纳米尺度，如金纳米管，金纳米棒，金纳米线等；二维纳米金指三维空间只有一维在纳米尺度，如金纳米片。由于纳米金的结构和形貌决定性质，性质决定应用，不同结构和不同形貌的纳米金性质不同，使其具有不同的应用。纳米金的形貌有球形、棒状、片状、花状、海胆状、笼状、核壳型及多面体等。球状是纳米金最常见的形貌，也是最经典的一种形貌。但随着科学研究的不断深入，球状纳米金难以满足科学研究的需要，科研工作者在球状纳米金的基础上，逐渐合成出形貌特殊的纳米金。使纳米金具有更优良的光学特性、催化特性、吸附特性、电化学特性，表面等离子体共振效应(SPR)，表面增强拉曼效应等。使纳米金在化学分析、生物检测、医学成像、肿瘤热疗、环境催化等方面具有更广泛的应用[2-9]。据此，该文对不同形貌的纳米金进行了综述。

1 纳米金的性质

纳米金作为一种贵金属纳米材料，除了具有纳米材料的共性，如表面效应、量子尺寸效应、小尺寸效应和宏观量子隧道效应外，还具有许多其它优良的物理化学性质。这些性质和纳米金的形貌息息相关。如球形的小粒径的纳米金，生物兼容性较好，便于穿过细胞，用于活体研究；花瓣状、海胆状、刺状纳米金具有强的表面增强拉曼效应；棒状纳米金具有强的光热转换效应；不同形貌，粒径大小不同的纳米金具有不同的光学特性[10-15]。

1.1 催化特性

由于金纳米颗粒粒径较小，比表面积增大，表面原子不饱和致使大量的不饱和键，使得金纳米颗粒有高的表面活性，宏观上体现在催化特性[16-19]。除纳米金外，其它贵金属(Pt, Pd)，也具有强的催化特性。纳米金的催化特性体现在，一方面纳米金具有自催化作用。在合成纳米金的过程中，随着反应的进行，先生成的纳米金会催化后续反应，使生成纳米金的反应越来越快。利用此性质，纳米金常用在种子生长法中。刚开始生成的纳米金既作为晶种，又作为催化剂，在晶种的表面通过形貌调节剂或其它修饰剂继续生长，形成不规则形貌的纳米金。另一方面，纳米金作为贵

收稿日期：2023-04-11

基金项目：陕西省教育厅重点实验室计划（21JS004）；陕西省自然科学基金（2023-YBGY-486, 2022SF-356）；国家自然科学基金面上项目（22177066）

作者简介：张 强，男，1983 年生，博士生，教授，陕西理工大学化学与环境科学学院, 陕西 汉中 723001，E-mail: 253149124@qq.com

金属催化剂，可催化部分有机化学反应。同贵金属 Pt、Pd 相比，纳米金合成简单，条件温和，容易获得，且具有强的催化特性。其次，纳米金作为一种辅助催化剂，广泛应用于光催化反应，如对硝基苯酚、有机染料、食品添加剂、农药残留的催化降解。研究发现，纳米金的催化特性与其形貌有关。通常情况下，球状纳米金催化效果一般。而具有不规则形貌的海胆状、菊花状纳米金具有较好的催化效果。可能因为不规则形貌的纳米金比表面积大，增大了纳米金的接触面积，使其具有较强的催化特性。

1.2　生物兼容性及易修饰特性

纳米金是一种优良的生物兼容性材料，纳米金在生物体内无毒副作用。最初，欧洲现代化学的奠基人、杰出的医师、化学家 Paracelsus 通过饮用纳米金治疗精神类疾病。后来，美国科学家将纳米金用于治疗酗酒，并用来治疗关节炎，并发现纳米金溶液能有效的减轻患者病痛，增强体质。另外，在日常生活中，纳米金直接添加在酒中饮用。通常情况下，纳米金呈现球形，其尺寸比细胞或组织小，因此它们很容易通过细胞屏障，使纳米颗粒作为探针能够穿透血管和组织进入人体；纳米金被肾脏和肝脏的吸收远小于其它分子，因此它可以在体内有较长的循环时间，有利于达到靶向部位；由于肿瘤组织的血管和淋巴引流系统会产生高通透、高滞留效应（enhanced permeability and retention effect, EPR），纳米金颗粒可以选择性地优先聚集在肿瘤处。其次，纳米金很容易修饰聚乙二醇（polyethylene glycol, PEG），修饰有 PEG 的纳米金可以增加其在体内的循环时间。另外，纳米金容易和巯基，氨基结合，形成 Au-S，Au-N[20-21]。含有巯基的蛋白质易于和 Au 结合而发生化学吸附作用。经羧基修饰的 Au 纳米粒子通过碳二亚胺盐酸盐/N-羟基琥珀酰亚胺（EDC/NHS）进行酰胺键耦合。因此，由于纳米金具有良好的生物兼容性，易修饰上生物分子，其广泛应用于生物医学领域。

1.3　光学特性

纳米金颗粒在某一尺寸范围内时，能被一定波长的光激发发光，即产生发光现象[22-23]。在某些情况下，纳米材料的吸收和发射峰向短波和长波方向移动，即蓝移和红移现象。蓝移是因为颗粒尺寸下降导致能隙变宽，且表面效应使得晶格常数变小，这两种作用使得吸收峰蓝移。红移是因为颗粒粒径减小的同时，颗粒内部的内应力也会增加，致使电子波函数重叠加剧，能级间距、带隙变窄。因此，影响峰位置的蓝移和红移因素共同决定纳米金的光吸收峰的位置。此外，纳米颗粒的形貌和尺寸也影响着纳米颗粒的光学性能。入射光与纳米金表面等离子体共振，纳米金会吸收与共振频率相同的波，形成特征吸收，即表面等离子体共振效应（surface plasmon resonance, SPR）。纳米金颗粒的尺寸及形貌改变会导致 SPR 频率改变，从而影响金的吸收和散射。且金粒子所处的环境及介质也会影响 SPR。常见的纳米金溶胶呈现酒红色，球形，其紫外可见吸收波长在 520 nm 左右。采用不同方法，不同实验条件合成的纳米金具有不同的粒径和形貌。因此金溶胶也呈现不同的颜色，如酒红色、紫红色、紫色、墨绿色、紫黑色、黑色等。随着纳米金粒径的增大，其颜色逐渐加深，其最大吸收波长从紫外可见光区扩宽到近红外区。纳米金还具有特殊的荧光特性，纳米金在适当波长的光激发下，会发出一定波长的荧光。荧光强度与纳米金的制备方法，纳米金的尺寸大小，形貌及所处的介质有关。此外，纳米金与其它物质结合时，会出现荧光增强、猝灭以及荧光共振能量转移效应，利用此特性，可以实现对多种有机物和无机物的检测。

1.4　其它特性

纳米金表面容易修饰聚乙二醇、核酸、葡萄糖、蛋白质等生物小分子，且易发生吸附作用。纳米金具有较强的电化学特性，常作为化学修饰电极或微电极[24]。利用化学或物理的方法，将具有特定功能的官能团分子、离子、聚合物等通过吸附、共价键键合、静电作用修饰在纳米金电极表面，作为修饰电极，实现功能化，使其满足分析检测的要求，尤其对生物分子的检测。纳米金微电极由于其体积小，可直接注入活体动物体内。纳米金和银常作为一种拉曼基底，具有表面增强拉曼特性[25]。尤其是不规则形貌的纳米金，如海胆状，其粗糙的表面能够形成更多的 hotspot，使拉曼光谱信号显著提高，以实现对微量痕量物质的检测。纳米金具有分子识别特性，即通过氢键，范德华力，抗原-抗体等作用选择性修饰特异性分子识别的官能团。当其与特定分子结合时，会使其紫外光谱，荧光光谱等谱图中识别体的特征峰发生变化，进而识别检测受检分子[26]。纳米金还具有强的抗氧化活性，清除自由基等特性[27]。

2　纳米金的应用

2.1　纳米金在生物医学上的应用

由于纳米金具有良好的生物兼容性及表面易修饰等特性，其广泛应用于生物医学领域[28-29]，如细胞成像、活体动物成像，药物传输和释放、肿瘤热疗、光动力治疗等，即对疾病的诊断，检测和治疗[30-31]。另外，纳米金的光学特性更促使其用于分子影像探针或显影剂上，

进行生物医学成像，如荧光成像、近红外成像、CT 成像、超声成像、光声成像、拉曼成像等。由于纳米金在近红外光区具有吸收，穿透性好，干扰小，纳米金作为近红外成像探针得到科研工作者的广泛青睐。另外，纳米金具有高的原子序数，密度大等优点，作为一种多功能的纳米材料，用于 CT 成像、超声成像、光声成像造影剂及多功能成像造影剂，并集成像、检测、药物释放一体。棒状及不规则形貌的纳米金由于具有强的光吸收作用，将光能高效的转化为热能，进而提升肿瘤组织的温度，达到杀死肿瘤细胞的目的[32]。因此，纳米金常用于肿瘤热疗和光动力治疗。

2.2　纳米金在光催化方面的应用

纳米金的光催化是指在光的照射下，纳米金能将光能转化为化学能，并促使有机化合物的制备或降解的过程称。其原理可能是：当大于禁带宽度能量的光子照射材料后，电子从价带跃迁到导带，从而生成电子-空穴对，而电子具有还原性，生成氧化活性很高的羟基自由基、超氧阴离子等自由基，产生的自由基和分析物反应生成 CO_2 和 H_2O。利用纳米金及复合物的光催化特性，在氙灯照射下，纳米金及复合物可以在短时间内催化降解环境中的有机染料，农药，食品添加剂等污染物[33]。Wu 课题组合成了发荧光的复合纳米材料 Fe_3O_4@HAp@Au，用于对环境中有机染料亚甲基蓝的检测，并对其机理进行了探究[34]。

2.3　纳米金在免疫分析中的应用

通常以柠檬酸钠，酒石酸等含有羧基的物质作为还原剂合成的纳米金带负电荷。在一定的 pH 条件下，免疫球蛋白 G(IgG)带正电荷。带正电核的免疫球蛋白容易通过静电作用和范德华力与纳米金结合。利用纳米金的此特性广泛用于免疫分析。将蛋白质抗原直接点样在硝酸纤维膜上，与特异性抗体反应后，再滴加纳米金标记的第二抗体，结果在抗原抗体反应处发生金颗粒聚集，形成肉眼可见的红色线条。纳米金广泛用于对激素，传染病病原、性病病原，细菌，寄生虫，肿瘤、心血管标识物的识别，以实现对孕激素，肝炎病毒，癌症，血糖，尿糖，以及可卡因，大麻，海洛因等小分子的检测[35-36]。纳米金在免疫分析中典型的应用即对孕激素和新冠病毒的检测。利用纳米金的免疫分析，可以在几分钟内实现对新冠病毒的快速、准确检测。纳米金免疫分析简单、快速、方便、成本低，广泛应用于人们日常生活中。

2.4　纳米金在其它方面的应用

利用纳米金特殊的光学特性构建生物和化学传感器，通过比色法，荧光分析法，广泛应用于环境分析、生物医药、食品分析等[37-38]。纳米金作为一种常见的拉曼基底物质，使拉曼检测信号增强，可实现对瓜果、蔬菜、粮油等农产品中农药残留的检测、其它食品中添加剂和防腐剂的检测、兽药检测等。纳米金本身具有抗菌特性，并可作为载体协同其它抗菌药物高效抑制病菌。总之，纳米金的结构和形貌决定其性质，各种性质又密切相关，相互交叉，相辅相成。纳米金的多种特性决定了其多种应用。除此之外，复合纳米金材料综合了金以及其它元素的性质，产生 1+1>2 的效应，更扩宽了其在环境、食品、催化、电化学、光学、生物、医学等方面的应用。

3　不同形貌纳米金的合成

3.1　球状纳米金

纳米颗粒由于粒径小，比表面积比较大，为了减小表面张力，保持稳定，纳米颗粒一般呈现球状。球状是纳米颗粒最稳定，也是最常见的形貌。通常球状纳米金的合成主要通过一步化学氧化还原法获得。以氯金酸（$HAuCl_4$）作为氧化剂，在溶液中与还原剂发生氧化还原反应，生成单质金[39-41]。柠檬酸钠法是合成球形纳米金的传统方法。在加热沸腾的条件下，柠檬酸钠和氯金酸反应生成球形纳米金。在此反应中，柠檬酸钠既作为还原剂又作为分散剂。由于柠檬酸钠具有 3 个羧基，羧基带负电荷，3 个羧基相互排斥，使生成的球形纳米金具有较好的单分散特性，粒径约几十纳米。柠檬酸钠和氯金酸反应生成的金溶胶呈现酒红色，最大吸收波长在 520 nm 左右。

除了柠檬酸钠可以和氯金酸生成球形的纳米金外，其它可供选择的还原剂有硼氢化钠，盐酸羟胺，抗坏血酸，白磷，鞣酸，葡萄糖，双氧水，甲醛，Fe^{2+}，聚乙烯亚胺等[42]。其中，硼氢化钠是一种强的氧化剂，和氯金酸反应不需要加热，在室温下迅速反应，爆发

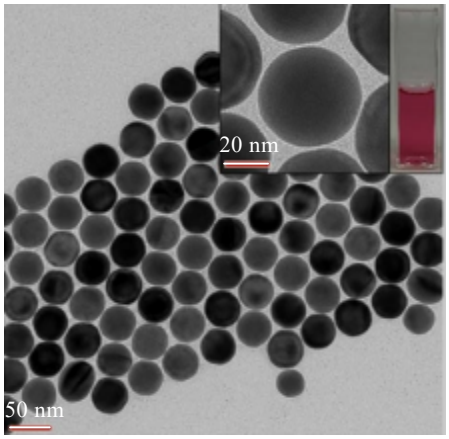

图 1　球状纳米金的合成[43]

Fig.1　Synthesis of spherical Au nanoparticles

成核，生成粒径较小的纳米金颗粒，一般小于 10 nm，常作为金种子。盐酸羟胺和抗坏血酸是常用的 2 种弱还原剂，通常情况下它们难以和氯金酸直接反应。通常在种子生长法中，在金种的自催化作用下，它们缓慢和氯金酸反应。通常情况下，球状纳米金只需一步合成。Yoon 等采用一步合成法得到球形的纳米金，如图 1 为纳米金在透射电子显微镜（TEM）下的照片[43]。由于金元素原子序数较大，在 TEM 下，呈现深黑色。微观上纳米金呈现球形，具有良好的分散性，宏观上金溶胶呈现酒红色。

3.2　棒状纳米金

棒状也是纳米金常见的形貌之一。棒状纳米金的合成主要通过形貌调节剂实现。形貌调节剂一方面作为模板诱导纳米金在特定方向生长；另一方面阻止其在另一晶面的生长。同时，形貌调节剂可以对纳米粒子起到稳定分散的作用，最终控制其形貌。形貌调节剂主要包括具有长链分子的表面活性剂，以及高分子聚合物等，表面活性剂如十二烷基硫酸钠、十六烷基三甲基溴化铵（CTAB）等；高分子聚合物如聚乙烯亚胺，聚乙烯吡咯烷酮等。其中，CTAB 是合成棒状纳米金典型的形貌调节剂，其生长机制如图 2 所示[44]。通常先将 CTAB 吸附在小粒径的金种子上，然后以 CTAB 的长链作为模板，诱导生成棒状的纳米金；通过改变 CTAB 的浓度及其它实验条件，合成了形貌略有差别的棒状纳米金，如图 3 所示[44]，并探究了棒状纳米金的生长机制。

Bao 首先通过氯金酸和硼氢化钠在 CTAB 存在的条件下合成小粒径的纳米金，然后加入硝酸银和 CTAB，得到如图 4 所示的金纳米棒[45]。合成的纳米棒经紫外光谱检测，最大吸收波长在 850 nm。同时，通过调节反应试剂的浓度和 pH 值，合成不同长径比的金纳米棒，使其具有不同的吸收波长。当纳米金为球状时，一般产生 1 个等离子体共振吸收峰。但金纳

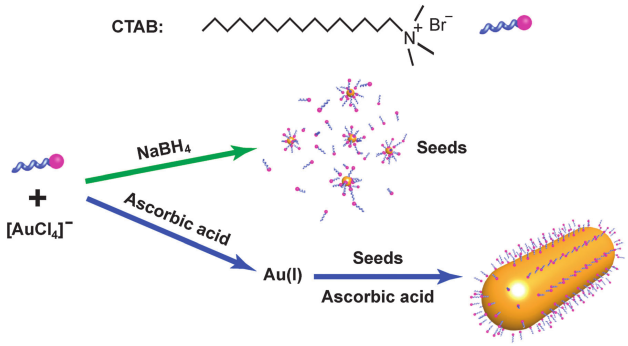

图 2　棒状纳米金的生长示意图

Fig.2　Schematic illustration of the growth of rod-like Au NPs[44]

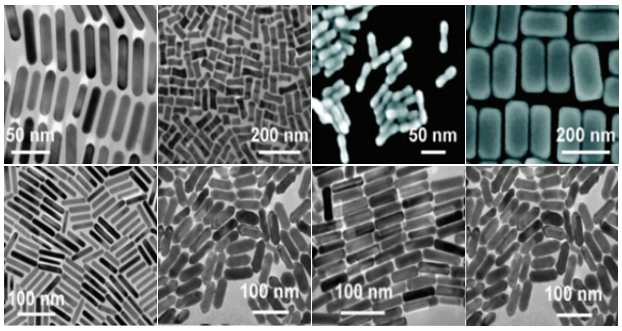

图 3　各种棒状纳米金

Fig.3　Microstructures of various rod-like Au NPs[44]

米棒由于长径比的变化，等离子体共振时在横向和纵向同时发生共振，由于横向和纵向的长度不同，会产生两种不同模式的表面等离子体共振，表现为 2 个吸收峰。除了 520 nm 的特征吸收峰外，随着纳米棒长度增加，吸收峰发生红移，在近红外区域也有较大吸收波。其次，通过对金纳米棒生长条件的调控，也可以使其最大吸收峰位于近红外区域。水分子和其他生色团不会有强吸收，基体干扰较少，光线可穿过人体脏器器官和组织，金纳米棒可用作活体成像的显影剂或分子影像探针。另外，表面等离子体共振使得棒状纳米金具有吸收近红外低能量辐射的功能，可以用于肿瘤热疗。

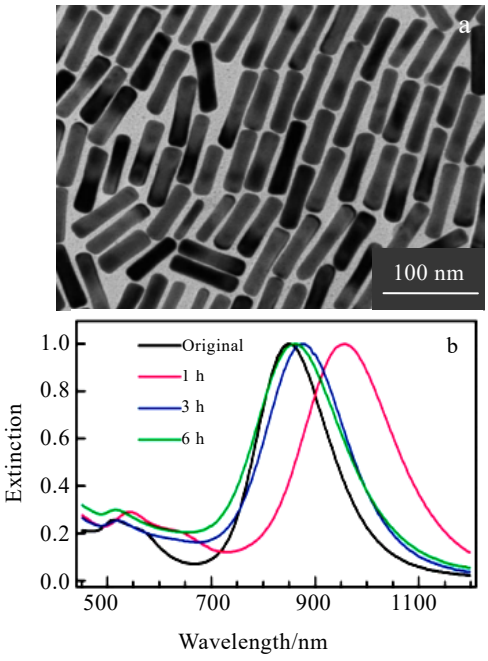

图 4　棒状纳米金及 UV 光谱图

Fig.4　Microstructure (a) and UV ultraviolet spectrogram (b) of rod-like Au NPs [45]

3.3　管状纳米金

金纳米管是一种较为新颖的材料。一般先合成一种管状的纳米材料作为模板，然后在其上沉积纳米金，最后除去部分模板，就得到管状纳米金复合物。Zhu 等合成了管状金纳米，如图 5 所示[46]。首先以 CdSe 为模板，将 CdSe 纳米管浸入氯金酸和碳酸钾的溶液中，并陈化一定的时间，在 CdSe 纳米管模板上缓慢生长出管状纳米金，然后用盐酸和亚硫酸钠溶液去除 CdSe 模板。另外，该课题组还用 CdSe 纳米线为模板合成金纳米管。经该课题组研究发现，合成的金纳米管也具有 2 个等离子体共振吸收峰，这归因于电子在纵向和横向方向的振动。并且他们利用金纳米管独特的性质，应用于拉曼检测。此外，利用管状纳米金中空的内部可以实现大剂量的负载。

3.4　片状纳米金

片状纳米金主要包括三角形、五边形和六边形等。通过控制纳米金某一个晶面的生长，就可得到不同片状的纳米金[47]。Sun 利用邻苯二胺作为还原剂和氯金酸反应，生成三角形和六边形的薄片状纳米金。通过高分辨 TEM 对六边形单晶分析，其主要沿[110]面生长[48]。Chu 用柠檬酸钠还原氯金酸，在 CTAB 存在条件下，在 5~40 min 内合成了三角形和六边形的纳米金，如图 6 所示[49]。研究表明，CTAB 和氯金酸的比例是影响其形貌的主要因素。同时经过 TEM 测试发现，六角形纳米金是在三角形纳米金的基础上自组装而成。

3.5　花状纳米金

花状纳米金是零/一维纳米金的典型代表，即由零维的球形纳米金和一维的棒状纳米金自组装而成。在球形零维纳米金的基础上，重新生长，生长出一维棒状纳米金，最终自组装形成零/一维的花状。季艳伟以盐酸羟胺为还原剂，用 NaOH 调节溶液 pH 值以及改变反应物的浓度，合成了一系列花状纳米金[50]。经研究发现，在酸性条件下，$HAuCl_4$ 的氧化性较强，粒子熟化成长较快，主要以成核为主，容易形成球状的纳米金。在中性条件下，$HAuCl_4$ 的氧化活性减弱，盐酸

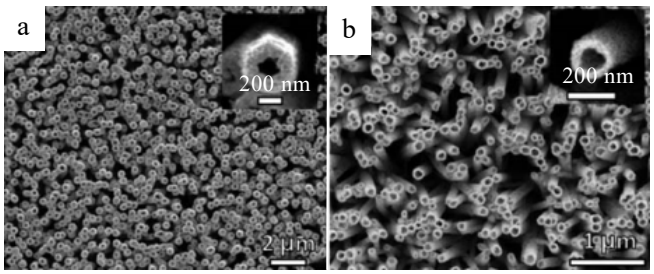

图 5　不同金纳米管的 SEM 照片

Fig.5　SEM images of Au nanotubes with wall thickness of 150-200 nm (a) and 30-100 nm (b)[46]

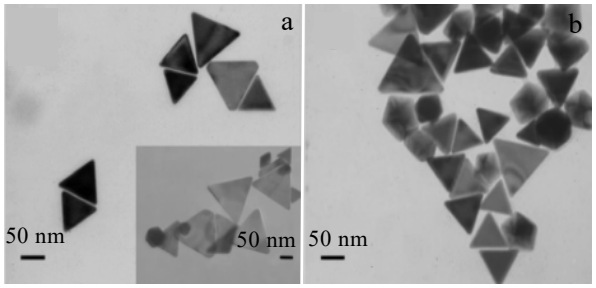

图 6　片状纳米金

Fig.6　Lamellar Au NPs[49]: (a) triangle and (b) hexagon

羟胺的还原性增强，粒子熟化速度变慢，纳米粒子主要以生长为主，通过 TEM 发现主要生成表面具有小突起的花状纳米金。在碱性条件下，$HAuCl_4$ 的氧化活性进一步减弱，盐酸羟胺的还原性继续增强，熟化速度更慢，粒子主要以生长为主，由于粒子的各向异性生长而形成表面粗糙的金纳米花。结果证明，pH 值是影响花状纳米金的主要因素。

Li 等利用三羟乙基胺作为还原剂，以聚乙二醇为保护剂，在加热条件下，通过一步反应合成了一种花状纳米金，用于细胞成像[51]。该纳米金具有较强的表面增强拉曼散射效应，和普通单个金粒子相比，拉曼信号增强了 10^8。Wang 合成了花瓣状的纳米金，并且通过液体细胞透射电镜对其生长过程进行了监测，如图 7 所示[52]。此外，还报道了花状纳米金复合材料[53-54]。利用花状纳米金较大的比表面积，可广泛用于光催化降解，用作表面增强拉曼基底。

3.6　多面体纳米金

笼状等多面体纳米金的合成主要先通过还原一些金属盐形成金属的中空结构，然后以此为模板，进行生长[55-56]。常见的金属有 Ag、Pd、Pt 和 Cu 等。先合成金属纳米颗粒，然后用氯金酸和还原剂反应生成纳

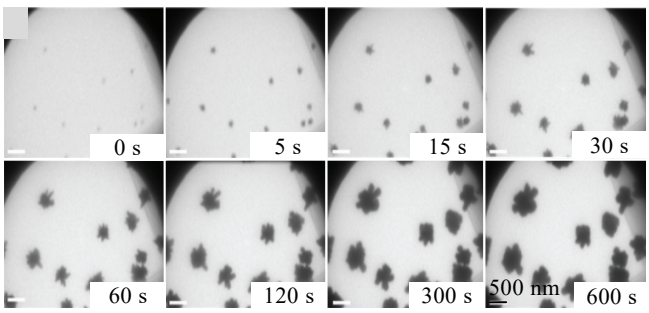

图 7　花状纳米金的形成过程

Fig.7　Formation of flower-shaped Au NPs[50]

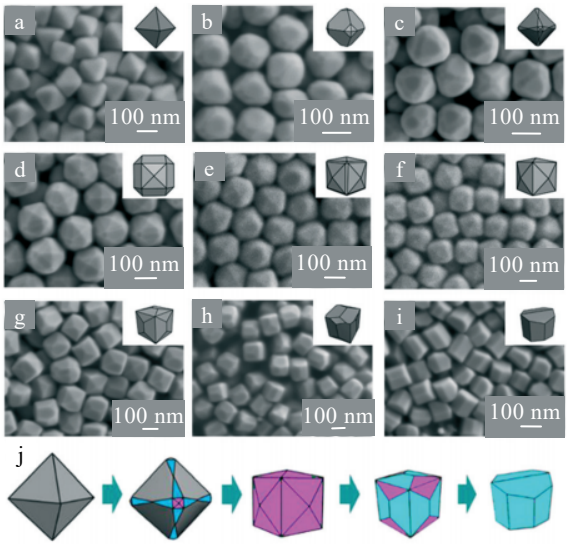

图 8　不同量的氯金酸形成的多面体纳米金及机制

Fig.8　Microstructures of polyhedron Au NPs with different amounts of chlorauric acid (a-i) and related formation mechanism (j)[57]: (a) 180 μL, (b) 170 μL, (c)160 μL, (d) 150 μL, (e) 140 μL, (f) 130 μL, (g) 120 μL, (h) 110 μL and (i) 100 μL

米金，金颗粒沉积在金属纳米颗粒上；然后再将内部的金属溶解，并调节某一晶面的生长速度，最终形成笼装等多面体纳米复合材料。Qin 等通过乙二醇作为还原剂，二烯丙基为配体，硝酸银作为添加剂合成了八面体，十二面体，十六面体的纳米金，如图 8 所示[57]，并对其机制进行了详细研究。结果发现氯金酸是影响其形貌的主要因素，除此之外还有反应温度和时间等影响因素。微观上由于金纳米粒子在生长过程中，各个晶面生长速度不同，最终形成多面体纳米金复合物。该方法的难点在于要使内部的金属溶解，溶解量难以精确控制。

3.7　海胆状纳米金

海胆状纳米金由于表面粗糙不平，尤其是海胆的分支和尖刺状的末端，多的接触位点，使得海胆状纳米金具有较大的比表面积，赋予其独特的光学性质、高的催化性，表面增强拉曼效应等功能。种子生长法是制备海胆状纳米金最常见的方法。该方法首先以小粒径金纳米粒子作为金种，再用弱的还原剂(抗坏血酸，盐酸羟胺)在金种表面继续还原 $HAuCl_4$。Wang[58]以抗坏血酸作为还原剂，在牛血清蛋白存在下还原氯金酸生成金种子，然后在金种子上，继续用抗坏血酸进行缓慢还原，生成了海胆状纳米金，如图 9 所示。研究发现牛血清蛋白的使用以及抗坏血酸的量是影响其形貌的主要因素。Xu 以银纳米颗粒为种子，纳米金

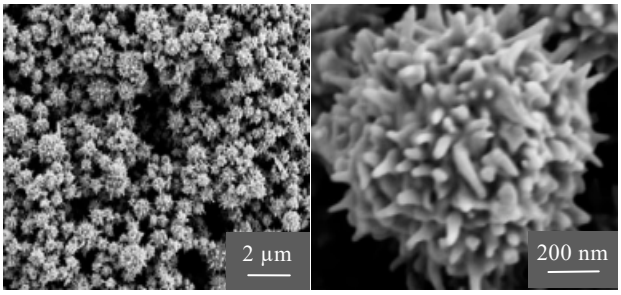

图 9　海胆状纳米金的 SEM 照片

Fig.9　SEM images of urchin-like Au NPs[58]

在银上生长，而没有重新爆发成核，最终生成 Ag-Au 海胆状复合纳米金[59]。合成的纳米金对葡萄糖具有高的催化作用，设计了一种葡萄糖传感器。除此之外，一方面海胆状纳米金克服零维和一维纳米金在制备和储存过程中易团聚的不足；另一方面，海胆状纳米金在近红外区有表面等离子体吸收峰，且既有吸收又有辐射，使海胆状纳米金具有较高的光热转换特性，可用于肿瘤热疗。花状和海胆状纳米金的合成具有相似之处，都是在金种基础上还原氯金酸，分别长成花瓣状和刺状。反应条件如 pH 值、反应物的浓度、还原剂的强弱、反应温度、搅拌速度、反应时间等因素都影响其形貌。花状和海胆状纳米金由于表面粗糙，比表面积大，是一种优良的光催化剂和表面增强拉曼基底物质。

3.8　核壳型纳米金

核壳型纳米金是目前在生物医学领域应用非常广泛的一种复合金纳米材料。核壳型分为 2 种结构，一种是金作为核层，另一种是金作为壳层。核壳结构纳米颗粒具有许多优良的性质，如防止内部核的团聚，防止内部核的泄露；同时利用核和壳的性质，甚至产生 1+1>2 的效果；通过调整不同核和壳的厚度，具有不同的化学性质和功能。常见的金核壳纳米复合材料有 Fe_3O_4@Au，SiO_2@Au，Au@SiO_2，Ag@Au，TiO_2@Au，$NaYF_4$@Au，QD@Au 等[60-64]。由于金纳米颗粒具有较好的生物兼容性，以及容易修饰等特点，在生物医学上主要以金作为壳层。四氧化三铁由于具有磁性，易团聚，常用纳米金进行包覆，形成核壳型复合物即 Fe_3O_4@Au。SiO_2@Au，TiO_2@Au 等半复合材料，通过调节核和壳层的厚度，使其具有新颖的光学、电学特性。上转换发光纳米材料和金的复合物，在生物成像，靶向药物等方面具有广泛的应用。量子点和纳米金形成的核壳型复合材料，有效减少了量子点的毒性。核壳型金复合纳米材料主要通过种子生长法获得。

Wu 等利用种子生长法通过硅烷偶联剂合成了具有三层核壳结构的纳米金复合物，即 $NaYF_4$@SiO_2@Au，如图 10 所示[65]。种子生长法合成示意图如 11 所示，

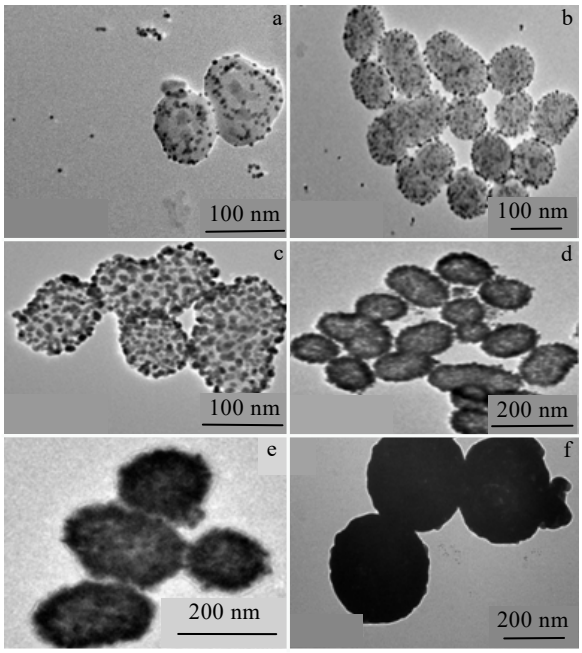

图 10　$NaYF_4$@SiO_2@Au 的形成过程

Fig. 10　Formation process of $NaYF_4$@SiO_2@Au[65]: (a) a small number of Au NP seeds adsorbed on $NaYF_4$@SiO_2; (b-d) a large number of Au NPs adsorbed on $NaYF_4$@SiO_2; (e-f) forming a black Au shell

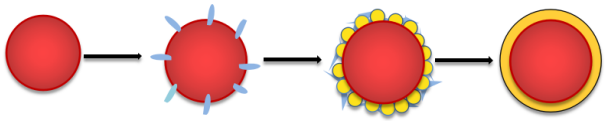

图 11　核壳型纳米金的合成示意图

Fig.11　Schematic diagram of synthesis of core-shell Au NPs

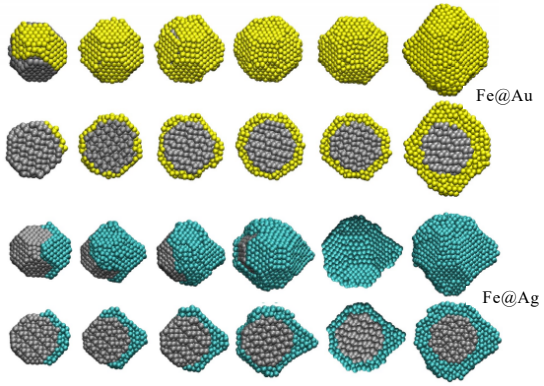

图 12　核壳型 Fe@Au 和 Fe@Ag

Fig.12　Core-shell of Fe@Au and Fe@Ag[66]

先合成种子作为内核，并在核上修饰与纳米金有相互作用的基团如氨基、巯基或聚合物，然后合成粒径较小的纳米金，将它们修饰在内核上，最后通过弱的还原剂和氯金酸反应形成核壳结构。除此之外，贵金属及其它过渡金属和 Au 由于晶格匹配，容易形成核壳型复合材料，如图 12 所示[66]，Fe@Au 和 Fe@Ag。同时发挥 2 种金属的特性，使其应用广泛。

4　结论与展望

该文介绍了纳米金的性质和应用，并重点综述了球状及复杂形貌的纳米金，如棒状、管状、片状、花状、海胆状、多面体和核壳型等。球状纳米金的合成是一种最简单的方法。合成管状和笼状等多面体纳米金时需要将内部金属溶解，溶解量的多少难以控制，控制不当会影响其形貌；另外，还要考虑加入的溶解试剂及溶解后的金属盐类的清除，否则也可能会影响其形貌，这是该方法的缺点。花状、海胆状等通过种子生长法合成的纳米金，其缺点是难以保证所有纳米金的生长以晶种为核，在溶液中存在爆发成核的可能。综上所述，合成复杂形貌纳米金有 3 种方法。第 1 种：在没有金种的情况下，通常需要加入模板物质如阴阳离子表面活性剂，高分子聚合物等。纳米金沿着模板分子的导向进行生长，由于各个晶面生长速度的差异而形成特殊形貌的纳米金。第 2 种：种子生长法，即先用强还原剂还原氯金酸得到小粒径的纳米金作为金种，然后将金种作为成核中心，用弱的还原剂还原氯金酸，使新生成的金逐渐沉积在核上，同时对实验条件如反应物的浓度，溶液 pH，反应时间，反应温度，搅拌速度等进行优选，最后得到特殊形貌的纳米金复合物。第 3 种：先以某种纳米颗粒作为核，然后在其上沉积纳米金，最后将核溶解去除，而得到特殊形貌的纳米金复合物。在这几种方法中，反应物的用量，酸碱度，反应温度和时间等因素也影响其形貌。

除以上形貌的纳米金及复合物外，还有哑铃型、蛋黄型、星型和蝶翅状等。合成球状纳米金相对简单，而对于特殊形貌的纳米金的合成相对复杂。但其性质多种多样，故拓宽了其应用，尤其在生物医学上。纳米金在生物医学上不仅仅作为分析检测试剂，更重要的是作为一种潜在的治疗试剂。为了使其更好的应用于生物医学，如细胞成像，活体成像、靶向给药、光热治疗等，纳米金的合成还存在一定的挑战，如纳米金的团聚。纳米颗粒的团聚是一个共性问题，也是困扰科学家的一大难题，这是由纳米颗粒本身性质所决定的；其次，在种子生长法中，纳米金的爆发成核问题，即难以完全控制其全部在晶种上生长；另外，利

用同一种方法合成的同一种形貌的纳米金，难以保证每一个纳米金粒子的形貌完全一致；除此之外，纳米金的合成尚处于小规模生产即实验室合成，对于大规模商品化批量生产是未来纳米金发展的趋势之一。在解决以上问题的基础上，将纳米金应用于临床是未来纳米金发展的趋势之一。随着科学技术的发展和科学研究的不断深入，这就要求科研工作者从合成方法上创新，创新思维产生创新方法，创新方法产生创新效果。并结合先进的医疗设备，使纳米金对疾病尤其是癌症性疾病的检测和治疗发挥重要作用。最终使纳米金较好地应用于临床，为人类健康服务。

参考文献　References

[1] Wu Rui(吴 睿), Ji Xiaohui(季晓晖), Liu Cunfang (刘存芳) *et al*. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 34(5): 952

[2] Bezuneh T, Fereja T H, KitteS A *et al*. *Talanta*[J], 2022, 248(1): 123611

[3] Liu Y W, Chen Q L, Culeen D A. *Nano Letter*[J], 2020, 20(6): 4322

[4] Su W P, Chang L C, Song W H *et al*. *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2022, 14(21): 24144

[5] Zhang D J, You H J, Zhang L L *et al*. *Analytical Chemistry*[J], 2020, 92(23): 15379

[6] Ishid T, Murayam T, Taketoshi A *et al*. *Chemical Review*[J], 2020, 120(2): 464

[7] Dolai J, Mandal K, Janan R *et al*. *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2021, 4(7): 6471

[8] Li J, Sh M W, Shi X Y *et al*. *ACS Applied Bio Materials*[J], 2020, 3(9): 5590

[9] Yang X, Yang M X, Pang B *et al*. *Chemical Review*[J], 2015, 115(19): 10410

[10] Ramalingam V. *Advanced in Colloid and Interface*[J], 2019, 271: 101989

[11] Sravan T, Wang Y C. *Journal of Material Chemistry Frontiers*[J], 2018, 2(6): 1074

[12] Kanika B, Jitendra K S, Kalyan K S. *Advanced Materials*[J], 2022, 3(14): 5698

[13] Tim P S, Vanitha R N, Thomas J F. *Nanoscale*[J], 2020, 12(39): 20065

[14] Li M, Wei J L, Song Y. *RSC Advance*[J], 2022, 12(36): 23057

[15] Tang Junqi(汤俊琪), Ou Quanhong(欧全宏), Fu Xuewen(付雪文) *et al*. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(2): 349

[16] Tao Jing(陶 晶), Fu Zhengwei(付争伟), Dong Chunfa(董春法) *et al*. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(11): 3470

[17] James M J, Schwarz J L, Kalthoff F S. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2018, 140: 8624

[18] Ma Hui(马 慧), Tao Jianghui(陶疆辉), Wang Yanni(王艳妮) *et al*. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(6): 2231

[19] Wu F N, Zhu J, Weng G J. *Journal of Materials Chemistry C*[J], 2022, 10(1): 14812

[21] Wei X, Kang X, Duan T F. *Inorganic Chemistry*[J], 2021, 60: 11640

[22] Tan C F, Zin A K S, Chen Z H. *ACS Nano*[J], 2018, 12: 4512

[23] Su W H, Andrea L R, Madhura S *et al*. *Chemical Reviews*[J], 2018, 118: 3100

[24] Chan W B, Phan T T, Kim B Y. *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2019, 11(16): 14567

[25] Li Z Y, Huang X, Gu L. *Journal of Material Chemistry C*[J], 2020, 8(12): 3956

[26] Manivasagan P, Bharathiraj S, Moorthy M S. *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2017, 9: 14633

[27] Sharifi M, Faryabi K, Shekha M S. *Journal of Molecular Liquid*[J], 2020, 297: 112004

[28] Bodelon G, Costas C, Jorge P J *et al*. *Nano Today*[J], 2017, 13(1): 40

[29] Wu Rui(吴 睿), Zhang Qiang(张 强), Hao Liang(郝 亮) *et al*. *Precious Metal*(贵金属)[J], 2018, 39(2): 69

[30] Wang J, Wang J, Ding Y. *Journal of Material Chemistry B*[J], 2020, 8(22): 4813

[31] Iman Z, Mohammad T Y, Giorgio S. *Chemical Society Reviews*[J], 2022, 51: 2601

[32] Wei M, Young J S, Hyuk S Y. *Nanoscale*[J], 2020, 12(28): 14996

[33] Nelson D A, Schultz Z D. *Journal of Physical Chemistry C*[J], 2018, 122: 8581

[34] Wu R, Song J, Lu J F *et al*. *Journal of Molecular Structure*[J], 2023, 1278: 134908

[35] Li D R, Wei X Q. *Biosensors & Bioelectronics*[J], 2022, 11: 100207

[36] Du B, Mu X H X, Qi Z M. *Arabian Journal of Chemistry*[J], 2022, 15: 104158

[37] Li Z Y, Hua X, Gu L. *Journal of Material Chemistry C*[J], 2020, 8(12): 3956

[38] Wu Rui(吴 睿), Zhang Qiang(张 强), Liu Cunfang(刘存芳) *et al*. *Precious Metal*(贵金属)[J], 2017, 38(1): 139

[39] Wang Z X, Ma L N. *Coordination Chemical Review*[J], 2009,

253(1): 1607

[40] Tang Junqi(汤俊琪), Man Shiqing(满石清). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(11): 2232

[41] Liu Guojun(刘国君), Yang Xuhao(杨旭豪), Liu Jianfang(刘建芳) *et al*. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(6): 1625

[42] Wang Liying(王立英), Cai Lingjian(蔡灵剑), Shen Dian(沈頔) *et al*. *Chemical Progress*(化学进展)[J], 2010, 22(4): 580

[43] Yoon S Y, Kim C S, Lee B S *et al*. *Nanoscale Advances*[J], 2019, 1(6): 2157

[44] Chen H J, Shao L, Li Q. *Chemical Society Review*[J], 2013, 42(7): 2679

[45] Bao Z H, Sun Z, Xiao M D *et al*. *Journal of Material Chemistry*[J], 2011, 21(31): 11537

[46] Zhu H J, Chen H J, Wang J F *et al*. *Nanoscale*[J], 2013, 5(9): 3742

[47] Hwan J O, Shin H, Chionj Y *et al*. *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2016, 8(40): 27140

[48] Sun X P, Dong S J, Wang E K. *Angewandte Chemie*[J], 2004, 43(46): 6360

[49] Chu H C, Kuo C H, Huang M H. *Inorganic Chemistry*[J], 2006, 45(2): 808

[50] Ji Yanwei(季艳伟). *Gold Nanoflower and Anti-idiotypic Nanobody in Immunoassay Application for the Detection of Mycotoxins* (花状纳米金及抗独特型纳米抗体在真菌毒素免疫学检测中的应用研究)[D]. Nanchang: Nanchang University, 2017

[51] Li Q, Jiang Y Y, Han R C *et al*. *Small*[J], 2013, 9(6): 927

[52] Wang S T, Lin Y Y, Nielsen M H *et al*. *Nanoscale*[J], 2019, 11(36): 16801

[53] Li J J, Zhao Y, Han X X *et al*. *New Journal of Chemistry*[J], 2021, 45(3): 1231

[54] Xing C C, Zhong S C, Yu J *et al*. *Journal of Materials. Chemistry C*[J], 2020, 8(11): 3838

[55] Fu Q T, Yan X D, Zhang X Y *et al*. *Dalton Transactions*[J], 2020, 49(1): 12145

[56] Zeng L H, Sun S J, Wei Z W *et al*. *RSC Advance*[J], 2020, 10(1): 39323

[57] Qin Y Z, Lu Y X, Yu D D *et al*. *Cryst Eng Comm*[J], 2019, 21(37): 5602

[58] Wang X S, Yang D P, Huang P *et al*. *Nanoscale*[J], 2012, 4(24): 7766

[59] Xu F, Cui K, Sun Y *et al*. *Talanta*[J], 2010, 82(5): 1845

[60] Moreira A F, Rodrigues C F, Reis C A *et al*. *Microporous and Mesoporous Materials*[J], 2018, 270(1): 168

[61] Wu Z M, Tang M, Li X Y. *Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2019, 21: 3134

[62] Wu R, Zhang F G, Ji X H *et al*. *Arabian Journal of Chemistry*[J], 2022, 15(1): 103519

[63] Fan Y, Liu L, Zhang F. *Nano Today*[J], 2019, 25: 68

[64] Wu Rui(吴 睿), Liu Cunfang(刘存芳), Zhang Qiang(张 强) *et al*. *Chemical Reagent*(化学试剂)[J], 2019, 41(5): 446

[65] Wu R, Hao L, Yu X H *et al*. *Journal of Wuhan University of Technology-Material Science Edition*[J], 2019, 34(4): 900

[66] Combettesa S, Lamb J, Benzo P. *Nanoscale*[J], 2020, 12(35): 18079

Research Progress for Synthesis and Application of Au Nanoparticles with Different Morphologies

Zhang Qiang, Wu Rui, Liu Cunfang, Zhang Hairan, Guo Xiaohua, Wang Junhong

(College of Chemical & Environment Science, Shaanxi Key Laboratory of Catalysis, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723001, China)

Abstract: As a common precious metal, Au nanoparticles (NPs) possess excellent physical and chemical properties which are related to the microstructure, morphology and size of Au NPs. The structure and morphology of Au NPs determine their properties. The function and applications depend on properties. In the review, the properties and applications of Au NPs were briefly introduced firstly, and the methods for synthesis of common spherical Au NPs were elucidated. In addition, the specific morphologies of Au NPs with different functions, including rod-shaped, tubular, lamellar, flower-shaped, sea urchin shaped, polyhedron, and core/shell were discussed. The approaches for synthesis of the Au NPs with different morphologies and their application were summarized. Finally, the fabrication of Au NPs was summarized, and the development of Au NPs in the future was prospected.

Key words: Au nanoparticles; special morphology; synthesis method; application

Corresponding author: Wu Rui, Ph. D., Associate Professor, College of Chemical & Environment Science, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723001, P. R. China, Tel: 0086-916-2641661, E-mail: wurui@snut.edu.cn; hftffc@163.com