两端接枝聚合物的金纳米棒在乳液液滴中的受限组装

李帆, 熊必金*, 朱锦涛*

华中科技大学化学与化工学院, 武汉 430074

* 联系人, E-mail: bjxiong@hust.edu.cn; jtzhu@hust.edu.cn

2021-10-23 收稿, 2021-12-11 修回, 2022-01-10 接受, 2022-01-21 网络版发表

国家自然科学基金(51933005, 51703072)资助

摘要 聚合物接枝金纳米棒(polymer grafted gold nanorods, AuNRs@Polymer)不仅具有聚合物的稳定性、功能性和可设计性, 还具有金纳米粒子(gold nanoparticles, AuNPs)的光学、光热转换、等离子体等性质, 在成像、光电器件和药物控释等领域具有重要的应用前景. 两端接枝聚合物的金纳米棒(AuNRs@End-Polymer)由于聚合物选择性接枝在金纳米棒的两端, 易形成软硬兼具的哑铃状纳米粒子(类似ABA型嵌段共聚物). 哑铃状纳米粒子受其两端特殊的空间位阻影响, 在受限空间中难以形成紧密稳定的肩并肩结构, 而更倾向于形成倾斜、交叉或螺旋排列等新颖结构. 本文系统地研究了三维受限空间的尺寸以及纳米粒子形貌等因素对AuNRs空间排布的影响, 并构建了一系列有序组装结构.

关键词 聚合物接枝, 金纳米棒, 乳液液滴, 组装

金纳米棒(polymer grafted gold nanorods, AuNRs)具有各向异性的微观结构及光学性质, 其二维(2D)或三维(3D)有序聚集结构比单个AuNR具有更加优异的物理和化学性质^[1-7], 在光、电、传感和催化等领域展现出丰富的潜在应用价值^[8-17]. 近年来, 主要采用配体诱导法、外场导向法、模板法、选择性溶剂法、溶剂挥发法等来构筑AuNRs有序组装体^[18-26]. 其中, 配体诱导组装是自下而上制备有序组装体的有效方法之一.

小分子(如表面活性剂、肽和寡核苷酸)是最常用的覆盖在纳米粒子表面、起保护和促进分散作用的配体^[9,27-29]. 例如, 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)包覆的金纳米棒在溶剂挥发过程中可得到具有六角堆积结构的有序组装体, 而在配体中引入罗丹明6G后则得到四方堆积结构的组装体^[30]. 此外, 聚合物配体也可以有效地诱导金纳米棒组装成有序组装体^[31]. 相比小分子配体, 可通过调控聚合物配体的分子量、拓扑结构和

分子间作用力等来实现AuNRs有序结构的精确调控. 例如, 聚苯乙烯(PS)均匀接枝的金纳米棒在溶剂干燥过程中可自组装形成规整的3D有序排列结构, 且通过改变PS配体的链段长度, 可以有效地调节其晶格常数^[19].

聚合物配体也可以选择性地接枝在AuNRs的两端. 与均匀接枝的金纳米棒相比, 两端接枝聚合物的金纳米棒(AuNRs@End-Polymer)表现出特殊的性能. 两端和侧壁接枝不同配体的金纳米棒, 其性质类似ABA型三嵌段共聚物, 可通过热力学和动力学方法调控其有序结构^[18,32,33]. 例如, 在*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)/水混合溶液中, PS两端修饰的金纳米棒可以通过两端PS链段之间的相互作用自组装成链状结构^[10]. 除链状结构外, 两端接枝PS的金纳米棒在二维受限结构中也可以自组装形成二维有序堆积结构^[34]. 在该体系中, 侧壁残留的小分子配体与相邻AuNRs侧壁的小分子配体相互吸引, 同时与两端的聚合物配体相互排斥, 促使金纳米

引用格式: 李帆, 熊必金, 朱锦涛. 两端接枝聚合物的金纳米棒在乳液液滴中的受限组装. 科学通报, 2022, 67: 1180-1189

Li F, Xiong B J, Zhu J T. Confined assembly of gold nanorods with end-grafted polymers in emulsion droplets (in Chinese). Chin Sci Bull, 2022, 67: 1180-1189, doi: [10.1360/TB-2021-1095](https://doi.org/10.1360/TB-2021-1095)

棒呈肩并肩排列。

尽管相比小分子配体, 聚合物配体具有很大的优势, 但仍难以得到具有有序结构的聚合物两端接枝的金纳米棒组装体^[6,10]。其原因是当聚合物接枝纳米粒子的尺寸>20 nm时, 聚合物的链段运动能力会明显降低^[35], 聚合物链段诱导纳米棒组装与排列的能力下降, 导致组装缺陷的产生和有序结构的破坏。此外, 两端接枝聚合物的金纳米棒由于两端和侧壁的配体性质差异较大, 使得聚合物接枝金纳米棒的有序排列和取向更加困难。

本文报道了一种基于三维受限组装^[36,37]来构建聚合物两端接枝AuNRs有序3D组装体的方法。该方法采用乳液液滴提供的3D软受限空间, 研究聚合物接枝金纳米棒在受限空间内的组装规律和可能机理。采用该3D受限体系, 构建了一系列有序结构组装体, 并系统地研究了组装基元的形貌以及受限空间的尺寸等因素对组装体结构的影响规律。该方法为聚合物两端接枝的金纳米棒自组装形成3D有序结构提供了一种新思路。

1 实验

(i) 试剂与材料。四水合氯金酸($\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 纯度99.9%)、浓盐酸(HCl , 分析纯)、正硅酸四乙酯(TEOS , 分析纯)、氢氧化钠(NaOH , 分析纯)、四氢呋喃(THF , 分析纯)、氯仿(CHCl_3 , 分析纯)和DMF(分析纯)购自上海国药集团化学试剂有限公司。硼氢化钠(NaBH_4 , 分析纯)、抗坏血酸(Asc , 纯度99.9%)、硝酸银(AgNO_3 , 分析纯)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB , 纯度99%)、十八醇(OD , 纯度99%)、十二烷基硫酸钠(SDS , 纯度99%)购自美国Sigma-Aldrich。巯基封端的聚苯乙烯 PS_{5k} (重均分子量 $M_w=5000$ g/mol, 聚合物分散性指数 $\text{PDI}=1.4$)、 PS_{12k} ($M_w=12000$ g/mol, $\text{PDI}=1.09$)、 PS_{20k} ($M_w=20000$ g/mol, $\text{PDI}=1.07$)、 PS_{50k} ($M_w=50000$ g/mol, $\text{PDI}=1.01$)购自加拿大Polymer Source公司。聚偏氟乙烯微孔滤膜购自上海兴亚净化材料厂。所有实验均使用电阻率为18.2 M Ω 的去离子水(微孔Millipore-Q级)。实验前用王水(注意: 王水具有高度腐蚀性)清洗所有的玻璃器皿, 并用去离子水冲洗。

(ii) 金纳米棒的合成。采用种子生长法^[33]分别制备了两种尺寸的窄分散的金纳米棒(长径比均约为4:1)。具体合成步骤如下。

(1) 金种的制备。在25 mL烧瓶中加入CTAB

(364.4 mg)、 H_2O (9.75 mL)、 HAuCl_4 (0.25 mL, 10 mmol/L)和柠檬酸钠(0.5 mL, 10 mmol/L), 置于30°C的水浴锅中搅拌混合均匀; NaBH_4 冰水溶液(0.6 mL, 10 mmol/L)配制后迅速加入, 溶液瞬间变为棕黄色, 表明金种形成。继续搅拌2~5 min, 随后静置3 h。

(2) 28 nm $\times$ 7.5 nm(长 $\times$ 直径)金纳米棒($\text{AuNR}_{28 \times 7.5}$)的制备。在250 mL锥形瓶中依次加入CTAB(3.644 g)、 H_2O (93 mL)、 HAuCl_4 (5.262 mL, 10 mmol/L)和 AgNO_3 (1.052 mL, 10 mmol/L), 在30°C的水浴锅中搅拌使溶液混合均匀。随后, 加入新配制的Asc溶液(0.63 mL, 0.1 mol/L)。摇晃至溶液澄清后迅速加入金种溶液(1.684 mL)并置于30°C的水浴锅中静置12 h, 溶液最终变为红棕色。进一步用离心法(14000 r/min, 30 min)提纯, 除去过量的CTAB。加去离子水重复离心两次, 收集浓缩液备用。

(3) 66 nm $\times$ 15 nm(长 $\times$ 直径)金纳米棒($\text{AuNR}_{66 \times 15}$)的制备。在250 mL锥形瓶中依次加入CTAB(3.644 g)、 H_2O (93 mL)、 HAuCl_4 (5 mL, 10 mmol/L)、 AgNO_3 (1.2 mL, 10 mmol/L)和 HCl (0.19 mL, 10 mol/L), 置于30°C的水浴锅中搅拌混合均匀。随后加入新鲜配制的Asc溶液(0.8 mL, 0.1 mol/L), 摇晃至溶液澄清后迅速加入金种溶液(0.24 mL)并置于30°C的水浴锅中静置2 h, 溶液最终变为红棕色。进一步用离心法(8000 r/min, 30 min)提纯, 除去过量的CTAB。加去离子水重复离心两次, 收集浓缩液备用。

(iii) 金纳米棒的表面修饰。聚合物通过配体交换法分别接枝到金纳米棒的两端和整个表面。其制备过程如图1所示, 采用溶剂溶解性介导的方法, 实现巯基封端的聚合物配体在金纳米棒的两端和整个表面接枝^[33]。具体实验步骤如下。

(1) PS接枝在金纳米棒的两端(AuNRs@End-PS)。在超声条件下, 将金纳米棒浓缩液逐滴加入到巯基封端PS的四氢呋喃(THF)溶液(10 mL, 0.2 mg/mL)中。超声处理30 min后, 将溶液置于30°C环境下熟化12 h。用离心法(14000 r/min, 30 min)浓缩修饰后的金纳米棒。重复上述过程进行二次接枝以提高PS的接枝密度。二次接枝后的金纳米棒分散液用离心法(14000 r/min, 30 min)提纯, 除去游离的PS。随后, 加 THF 溶剂重复离心3次后将浓缩液重新分散在10 mL THF 中。

(2) PS接枝在金纳米棒的整个表面(AuNRs@Full-PS)。该过程与上述接枝方法相同, 不同之处在于将聚合物溶液换成PS的DMF溶液。

(iv) 金纳米棒的3D受限组装. 聚合物接枝金纳米棒的3D受限组装体制备过程如图2所示. 首先将十八醇(OD)溶于氯仿中配制浓度为30 mg/mL的OD溶液, SDS溶于超纯水中制备浓度为3 mg/mL的SDS溶液(25°C时SDS的临界胶束浓度为2.3 mg/mL). 随后, 取250 μ L PS接枝的金纳米棒THF分散液(约2 mg/mL), 使其干燥后溶于50 μ L OD的氯仿溶液中. 通过超声处理5 min使金纳米棒分散均匀后, 与1 mL SDS溶液共混. 得到的混合液通过手动膜乳化装置(图2)来回操作3次制备乳液液滴. 再加入1 mL SDS溶液并在30°C环境下静置48 h使氯仿完全挥发. 得到的溶液通过3次离心(14000 r/min, 10 min)除去多余的SDS后得到金纳米棒的3D受限组装体.

(v) 结构表征. 聚合物接枝金纳米棒的形貌及其组装体形貌通过透射电子显微镜(TEM, FEI Tecnai F20, 操作电压200 kV)进行表征. 样品制备于300目的碳膜覆盖的铜网上. 3D受限组装体TEM样品制备方法: 取上述制备的3D受限组装体分散液50 μ L, 滴于铜网上并于室温下自然干燥. 用于AuNRs@End-PS单个纳米粒子形貌表征的TEM测试样品制备方法: 取分散于DMF且浓度为2 mg/mL的AuNRs@End-PS分散液0.2 mL, 缓慢滴加于20 mL去离子水中, 超声处理5 min.

随后, 取50 μ L分散液滴于铜网上, 并于室温下自然干燥.

2 结果与讨论

2.1 两端接枝聚合物的金纳米棒形貌

本文首先制备了分子量为5000、12000、20000和50000 g/mol的PS两端接枝的AuNR_{66×15}(AuNR_{66×15}@End-PS), 分别标记为AuNR_{66×15}@End-PS_{5k}、AuNR_{66×15}@End-PS_{12k}、AuNR_{66×15}@End-PS_{20k}和AuNR_{66×15}@End-PS_{50k}. 用THF将AuNR_{66×15}@End-PS稀释至0.1 mg/mL, 取50 μ L稀释液, 超声(1000 W)处理5 s后迅速加入到1 mL超纯水中. 大量的水迅速冻结PS的分子链运动, 使PS相区形貌固定, 随后通过TEM表征得到的系列PS两端接枝AuNR_{66×15}的形貌(图3). 结果表明, 两端修饰的AuNR_{66×15}呈哑铃状, 且金纳米棒的两端对应PS配体的相区. TEM结果表明, PS成功地接枝到金纳米棒的两端, 且随着接枝聚合物分子量的增加, 两端的PS相区体积逐渐增大. 当PS的分子量增加至50000时, 纳米粒子仍然呈哑铃状, 但是明显可见纳米棒中间部分被PS覆盖. 该现象与文献[34]报道的结果一致, 即长链PS在塌缩的过程中反向折叠覆盖了侧壁.

图1 AuNRs@End-PS和AuNRs@Full-PS的制备过程示意图

Figure 1 A schematic illustration of modification of AuNRs@End-PS and AuNRs@Full-PS

图2 AuNRs@PS在乳液液滴中的3D受限组装体制备过程示意图

Figure 2 A schematic illustration of 3D constrained assembly of AuNRs@PS in emulsion droplets

2.2 配体分子量对组装结构的影响

我们首先通过手动膜乳化法(图2)制备油相分别含有不同聚合物接枝金纳米棒的乳液液滴,随后液滴中的氯仿溶剂缓慢挥发;溶剂挥发过程中,金纳米棒在液滴提供的3D受限空间中组装形成聚集体.在液滴中,金纳米棒的数量具有一定的分散性,因此形成的组装体具有不同的形貌.图4展示了AuNR_{66×15}@End-PS所形成的二聚体组装结构.在二聚体组装结构中,金纳米棒呈交叉排列,且纳米粒子的间距和错开角度随着配体分子量的增加而增大.该现象与文献[38]的报道一致:哑铃状纳米粒子因其两端存在空间位阻,导致二聚体倾向于交叉排列.主要原因是,交叉排列可以错开两端,使相邻纳米粒子的接触面积最大,降低空间位阻,得到更为稳定的组装体.而不同之处在于,本文所用的AuNR_{66×15}@End-PS两端为柔性的聚合物,实际空间位阻要小于刚性哑铃状纳米粒子.此外,在聚合物配体的相互作用下,纳米粒子的软端倾向于融合,导致金纳米棒的交叉角度要小于文献[38]报道的刚性哑铃状纳米

粒子的交叉角度.

在AuNR_{66×15}@End-PS所形成的多聚体组装结构中,随着配体分子量的增加,纳米粒子的排列由紧密变得稀疏(图5).当分子量为5000 g/mol时,纳米棒肩并肩排列,且组装体呈片层状(图5(a));当分子量为12000 g/mol时,纳米棒交错排列,且组装体呈饼状(图5(b));当分子量为20000 g/mol时,仍呈交错排列,但有序性明显降低(图5(c));当分子量增加至50000 g/mol时,纳米棒的交叉排列变得无序,且组装体变为球状(图5(d)).以上结果表明:(1)随着配体分子量的增大,纳米粒子的体积增大,相邻纳米粒子的间距增大,形成的组装体排列由紧密向稀疏转变.(2)配体分子量的增大导致AuNR_{66×15}@End-PS的形貌由棒状逐渐向哑铃状过渡(图3),其排列方式也从肩并肩过渡到交叉排列.(3)配体分子量较小时,纳米棒的形貌倾向于棒状,在球状的受限空间中表现出更强的各向异性,导致组装体整体呈片层状(图5(a));而当配体分子量增大,纳米粒子的刚性变弱,形貌逐渐向球状过渡,组装体也从饼状

图3 两端接枝PS_{5k}(a)、PS_{12k}(b)、PS_{20k}(c)和PS_{50k}(d)的AuNR_{66×15}的TEM图.红色虚线为PS相区的边界

Figure 3 TEM images of AuNR_{66×15} grafted with PS_{5k} (a), PS_{12k} (b), PS_{20k} (c) and PS_{50k} (d) on the ends. The PS domain was labeled by red dot lines

图4 两端接枝PS_{5k}(a)、PS_{12k}(b)、PS_{20k}(c)和PS_{50k}(d)的AuNR_{66×15}在乳液液滴中形成的二聚体的TEM图

Figure 4 TEM images of dimers of AuNR_{66×15} end modified with PS_{5k} (a), PS_{12k} (b), PS_{20k} (c) and PS_{50k} (d) in emulsion droplets

(图5(b))逐渐过渡到球状(图5(d)).

2.3 液滴尺寸对组装结构的影响

图6展示了两端接枝聚合物的 $\text{AuNR}_{66 \times 15}@\text{End-PS}$ 的三聚体、四聚体、寡聚体和多聚体的微观结构. 不同数量的纳米棒对应不同的受限空间尺寸, 且随着受限空间的增大, 组装体容纳的纳米粒子数量也随之增加. 在不同聚集数量的组装体中, 即使组装体的外形差异较大, 但 $\text{AuNR}_{66 \times 15}@\text{End-PS}$ 的排列方式仍主要为交叉排列. 仅当配体分子量很小(5000 g/mol)时, 交叉角度较小, 近似于肩并肩排列(图6(a), (e), (i), (m)); 而当配体分子量较大(50000 g/mol)且组装体也很大(尺寸

> 100 nm)时, 纳米粒子呈螺旋交叉排列(图6(d), (p)). 因此, 受限空间尺寸并没有明显改变聚集体的交叉排列结构, 而分子量对交叉排列的产生具有显著影响, 表明哑铃状的形貌对纳米棒交叉排列具有决定性作用.

2.4 不同接枝区域对组装结构的影响

图7展示了表面全部接枝聚合物的 $\text{AuNR}_{66 \times 15}@\text{Full-PS}$ 的3D受限组装体结构. 在不同聚集数量的组装体中, 纳米粒子的间距随着配体分子量的增加而增大. 尽管组装体形貌差异较大, $\text{AuNR}_{66 \times 15}@\text{Full-PS}$ 仍主要呈肩并肩排列, 仅当配体分子量较大时, 纳米粒子呈无序排列(图7(i), (p)). 结合图6和7的结果

图5 两端修饰 PS_{5k} (a)、 PS_{12k} (b)、 PS_{20k} (c)和 PS_{50k} (d)的 $\text{AuNR}_{66 \times 15}$ 在乳液液滴中形成的聚集体的TEM图

Figure 5 TEM images of aggregations of $\text{AuNR}_{66 \times 15}$ end modified with PS_{5k} (a), PS_{12k} (b), PS_{20k} (c) and PS_{50k} (d) in emulsion droplets

图6 两端分别接枝4种分子量配体的 $\text{AuNR}_{66 \times 15}$ 在乳液液滴中形成三聚体(a~d)、四聚体(e~h)、寡聚体(i~l)(纳米粒子数为5~10)和多聚体(m~p)(纳米粒子数为11~30)的TEM图

Figure 6 TEM images of trimers (a~d), tetramers (e~h), oligomers (i~l) (the number of nanoparticles is 5~10) and polymers (m~p) (the number of nanoparticles is 11~30) in emulsion droplets by $\text{AuNR}_{66 \times 15}@\text{End-PS}$

可以发现, 金纳米棒表面配体接枝的区域不同所造成的形貌差距是影响纳米粒子在受限空间中排列方式的另一个主要因素.

这两种纳米棒在3D受限空间中的排列方式不同, 主要原因体现在以下两个方面: (1) 两端接枝的金纳米棒呈哑铃状, 在3D受限空间中倾向于错开两端呈交叉排列(图6(e))或螺旋交叉排列(图6(l), (p)), 形成有效稳定的体系. 虽然接近棒状的 $\text{AuNR}_{66 \times 15}@\text{End-PS}_{5k}$ 与 $\text{AuNR}_{66 \times 15}@\text{Full-PS}$ 相似, 形成肩并肩的排列结构, 然而其他 $\text{AuNR}_{66 \times 15}@\text{End-PS}$ 并不存在肩并肩排列的情况. (2) 对于表面全部修饰的金纳米棒呈棒状, 更加规整的形貌使其在受限空间中的稳定排列倾向于肩并肩的排列结构(图7).

通过比较两端接枝和表面全部接枝金纳米棒的3D组装结构, 可以看出配体分子量大小和接枝区域的不同是导致两者聚集体排列结构不同的主要原因. 配体分子量较小时, 刚性的金核在组装过程中起主导作用, 纳米粒子在受限效应下紧密堆积呈规整排列. 随着配体分子量的逐渐加大, 外层聚合物体积增大, 纳米粒子的刚性变弱, 从棒状向球状过渡. 此时, 外层聚合物在

组装过程中起主导作用, 导致TEM图中观察到的内层金核的排列呈无序状. 同时由于纳米粒子形状变得与受限空间相似, 形成的组装体为规整的球形结构(图7(i), (p)). 进一步, 我们采用TEM表征了两端接枝PS的 $\text{AuNR}_{66 \times 15}$ 和全表面接枝PS的 $\text{AuNR}_{66 \times 15}$ 在乳液液滴中形成聚集体的形貌(图8(a), (b), (d), (e)), 并统计了两种金纳米棒在组装体中形成交错排列和肩并肩排列的概率(图8(c), (f)). 结果显示, 聚集体中含有的纳米粒子数量具有较大的分布. 我们统计了含有不同纳米粒子数量的聚集体中金纳米棒的排列结构. 结果表明, 两端修饰的金纳米棒在83%的组装体中呈现交错排列, 而全表面修饰的金纳米棒在94%的组装体中呈现肩并肩排列. 两种金纳米棒呈现出的排列结构差异, 主要是配体在金纳米棒表面的分布区域不同所导致的. 对于两端接枝的金纳米棒, 交错排列可以错开两端, 使相邻纳米粒子的接触面积最大, 降低空间位阻, 得到更为稳定的组装体.

2.5 不同尺寸金核对组装结构的影响

图9展示了两端接枝聚合物的 $\text{AuNR}_{28 \times 7.5}$ ($\text{AuNR}_{28 \times 7.5}$

图7 表面全部接枝4种分子量配体的 $\text{AuNR}_{66 \times 15}$ 在乳液液滴中形成三聚体(a~d)、四聚体(e~h)、寡聚体(i~l)(纳米粒子数为5~10)和多聚体(m~p)(纳米粒子数为11~30)的TEM图

Figure 7 TEM images of trimers (a~d), tetramers (e~h), oligomers (i~l) (the number of nanoparticles is 5~10) and polymers (m~p) (the number of nanoparticles is 11~30) in emulsion droplets by $\text{AuNR}_{66 \times 15}@\text{Full-PS}$

图 8 区域性选择性修饰的AuNR_{66×15}在乳液液滴中形成的组装体的TEM图及排列方式统计。(a, b) 两端接枝PS的AuNR_{66×15}在乳液液滴中形成的不同聚集体的TEM图。(c) 两端接枝PS的AuNR_{66×15}排列结构概率统计图。(d, e) 全表面接枝PS的AuNR_{66×15}在乳液液滴中形成不同聚集体的TEM图。(f) 全表面接枝PS的AuNR_{66×15}排列结构统计图, 通过统计100个聚集体的统计过程而得到该结果, 统计过程中忽略了单个纳米粒子和球形纳米粒子

Figure 8 TEM images and arrangement statistics of regiospecifically modified AuNR_{66×15} assembled in emulsion droplets. (a, b) TEM images of different aggregates of AuNR_{66×15} grafted with PS on both ends. (c) Statistics of packing structures of AuNR_{66×15} grafted with PS on both ends. (d, e) TEM images of different aggregates of AuNR_{66×15} grafted with PS on all surfaces. (f) Statistics of packing structures of AuNR_{66×15} grafted with PS on all surfaces. This result is obtained by counting 100 aggregates. Single nanoparticles and spherical nanoparticles are ignored in the statistical process

图 9 两端分别接枝4种分子量配体的AuNR_{28×7.5}在乳液液滴中形成三聚体(a~d)、四聚体(e~h)、寡聚体(i~l)(纳米粒子数为5~10)和多聚体(m~p)(纳米粒子数为11~30)的TEM图

Figure 9 TEM images of trimers (a~d), tetramers (e~h), oligomers (i~l) (the number of nanoparticles is 5~10) and polymers (m~p) (the number of nanoparticles is 11~30) in emulsion droplets by AuNR_{28×7.5}@End-PS

@End-PS)在3D受限空间中的组装结构。AuNR_{28×7.5}@End-PS主要形成球状组装体,而AuNR_{66×15}@End-PS在小分子配体接枝的情况下更加倾向于形成层状组装体。该结果主要与组装单元的形貌密切相关:当组装单元接近球形时,其各向异性的性质表现得不明显,即组装单元的形貌与球形受限空间一致性越高,所得到的聚集体越倾向于球状。

在AuNR_{28×7.5}@End-PS的组装体中,配体分子量为5000和12000 g/mol时,可以观察到交叉的排列方式,且当组装体的尺寸较大或配体分子量较大时,纳米粒子排列无序。其主要原因是AuNR_{28×7.5}@End-PS的金核尺寸较小,而当聚合物的体积分数相对增大时,纳米粒子失去刚性,形貌趋于球状且与受限空间形状相似,从而导致其易于形成球状组装体。此外,对于聚合物相对含量较高的纳米棒,外层聚合物在组装过程中起主导作用,在外层聚合物的作用下,金棒的各向异性难以体现,导致内层金核倾向于无序排列。另一方面,受限空间的尺寸变大,导致受限效应较弱,纳米粒子的排列方式也呈多分散性(图9(m)~(p))。结合图6和9可以得出结

论:金核体积分数较大的金纳米棒在较强的3D受限效应下更易呈交叉排列或螺旋交叉排列。

3 结论

本文系统地研究了具有不同形貌的聚合物接枝金纳米棒在三维受限空间内的组装结构,分别研究了受限组装中受限空间尺寸、金纳米棒尺寸、配体的分子量和接枝区域4个因素对组装结构的影响。AuNR@End-PS形貌呈哑铃状,且哑铃状的金纳米棒更倾向于错开两端呈螺旋状排列或交叉排列,而棒状AuNR@Full-PS更倾向于肩并肩排列。此外,金纳米棒的体积相对较大时,纳米粒子更具刚性,在受限空间中更易实现紧密堆积,形成有序的组装体,而聚合物体积相对较大时,聚合物在组装过程中起主导作用,导致金纳米棒排列相对混乱。该结果证明了在受限空间中,组装体的排列方式依赖于纳米粒子的形貌。通过设计不同形貌的金纳米粒子,可得到排列方式各异的有序组装体,有望在光电器件、检测等领域得到应用。

参考文献

- 1 Saha K, Agasti S S, Kim C, et al. Gold nanoparticles in chemical and biological sensing. *Chem Rev*, 2012, 112: 2739–2779
- 2 Rasin B, Lindsay B J, Ye X, et al. Nanorod position and orientation in vertical cylinder block copolymer films. *Soft Matter*, 2020, 16: 3005–3014
- 3 Talapin D V, Lee J S, Kovalenko M V, et al. Prospects of colloidal nanocrystals for electronic and optoelectronic applications. *Chem Rev*, 2010, 110: 389–458
- 4 Kim H J, Wang W, Bu W, et al. Salt mediated self-assembly of poly(ethylene glycol)-functionalized gold nanorods. *Sci Rep*, 2019, 9: 20349
- 5 Boles M A, Engel M, Talapin D V. Self-assembly of colloidal nanocrystals: From intricate structures to functional materials. *Chem Rev*, 2016, 116: 11220–11289
- 6 Yang Y, Song L, Huang Y, et al. Asymmetrical molecular decoration of gold nanorods for engineering of shape-controlled AuNR@Ag core-shell nanostructures. *Langmuir*, 2019, 35: 16900–16906
- 7 Yang Y D, Liu G Z, Li D Z, et al. Properties, preparation, modification and biological imaging of gold nanorods and its applications (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2015, 60: 817–829 [杨宇栋, 刘公召, 李冬至, 等. 金纳米棒: 性能、制备、修饰、生物成像技术及应用. 科学通报, 2015, 60: 817–829]
- 8 Henry C R. 2D-arrays of nanoparticles as model catalysts. *Catal Lett*, 2015, 145: 731–749
- 9 Wei W, Bai F, Fan H. Oriented gold nanorod arrays: Self-assembly and optoelectronic applications. *Angew Chem Int Edit*, 2019, 58: 11956–11966
- 10 Petukhova A, Greener J, Liu K, et al. Standing arrays of gold nanorods end-tethered with polymer ligands. *Small*, 2012, 8: 731–737
- 11 He J, Wei Z, Wang L, et al. Hydrodynamically driven self-assembly of giant vesicles of metal nanoparticles for remote-controlled release. *Angew Chem Int Edit*, 2013, 52: 2463–2468
- 12 Song J, Pu L, Zhou J, et al. Biodegradable theranostic plasmonic vesicles of amphiphilic gold nanorods. *ACS Nano*, 2013, 7: 9947–9960
- 13 Park H S, Agarwal A, Kotov N A, et al. Controllable side-by-side and end-to-end assembly of Au nanorods by lyotropic chromonic materials. *Langmuir*, 2008, 24: 13833–13837
- 14 Iida R, Mitomo H, Niikura K, et al. Two-step assembly of thermoresponsive gold nanorods coated with a single kind of ligand. *Small*, 2018, 14: 1704230
- 15 Liu X, Qi G, Park A M G, et al. Scalable synthesis of switchable assemblies of gold nanorod lyotropic liquid crystal nanocomposites. *Small*, 2019, 15: 1901666

- 16 Lloyd J A, Liu Y, Ng S H, et al. Self-assembly of spherical and rod-shaped nanoparticles with full positional control. *Nanoscale*, 2019, 11: 22841–22848
- 17 Zhang Y. Research progress on preparation and application of gold nanomaterials (in Chinese). *Chem World*, 2019, 60: 65–72 [张艺. 金纳米的制备及其应用研究进展. *化学世界*, 2019, 60: 65–72]
- 18 Nie Z, Fava D, Kumacheva E, et al. Self-assembly of metal-polymer analogues of amphiphilic triblock copolymers. *Nat Mater*, 2007, 6: 609–614
- 19 Li W, Wang K, Zhang P, et al. Self-assembly of shaped nanoparticles into free-standing 2D and 3D superlattices. *Small*, 2016, 12: 499–505
- 20 He J, Liu Y, Babu T, et al. Self-assembly of inorganic nanoparticle vesicles and tubules driven by tethered linear block copolymers. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 11342–11345
- 21 Wang K, Jin S M, Xu J, et al. Electric-field-assisted assembly of polymer-tethered gold nanorods in cylindrical nanopores. *ACS Nano*, 2016, 10: 4954–4960
- 22 Li W, Zhang P, Dai M, et al. Ordering of gold nanorods in confined spaces by directed assembly. *Macromolecules*, 2013, 46: 2241–2248
- 23 Nakamura S, Mitomo H, Sekizawa Y, et al. Strategy for finely aligned gold nanorod arrays using polymer brushes as a template. *Langmuir*, 2020, 36: 3590–3599
- 24 Ming T, Kou X, Chen H, et al. Ordered gold nanostructure assemblies formed by droplet evaporation. *Angew Chem Int Edit*, 2008, 47: 9685–9690
- 25 Fontana J, da Costa G K B, Pereira J M, et al. Electric field induced orientational order of gold nanorods in dilute organic suspensions. *Appl Phys Lett*, 2016, 108: 081904
- 26 Yonemura H, Natsuko S, Suyama J, et al. Orientation and organization of gold nanorods on a substrate using a strong magnetic field: Effect of aspect ratio. *J Photochem Photobiol A-Chem*, 2011, 220: 179–187
- 27 Guerrero-Martínez A, Pérez-Juste J, Carbó-Argibay E, et al. Gemini-surfactant-directed self-assembly of monodisperse gold nanorods into standing superlattices. *Angew Chem Int Edit*, 2009, 48: 9484–9488
- 28 Zong J, Cobb S L, Cameron N R. Peptide-functionalized gold nanoparticles: Versatile biomaterials for diagnostic and therapeutic applications. *Biomater Sci*, 2017, 5: 872–886
- 29 Tadepalli S, Kuang Z, Jiang Q, et al. Peptide functionalized gold nanorods for the sensitive detection of a cardiac biomarker using plasmonic paper devices. *Sci Rep*, 2015, 5: 16206
- 30 Liang Y, Xie Y, Chen D, et al. Symmetry control of nanorod superlattice driven by a governing force. *Nat Commun*, 2017, 8: 1410
- 31 Kim H J, Wang W, Travesset A, et al. Temperature-induced tunable assembly of columnar phases of nanorods. *ACS Nano*, 2020, 14: 6007–6012
- 32 Nie Z, Fava D, Rubinstein M, et al. “Supramolecular” assembly of gold nanorods end-terminated with polymer “pom-poms”: Effect of pom-pom structure on the association modes. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 3683–3689
- 33 Li F, Wang K, Tan Z, et al. Solvent quality-mediated regioselective modification of gold nanorods with thiol-terminated polymers. *Langmuir*, 2020, 36: 15162–15168
- 34 Li F, Wang K, Deng N, et al. Self-assembly of polymer end-tethered gold nanorods into two-dimensional arrays with tunable tilt structures. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13: 6566–6574
- 35 Min Y, Akbulut M, Kristiansen K, et al. The role of interparticle and external forces in nanoparticle assembly. *Nat Mater*, 2008, 7: 527–538
- 36 Zhang L B, Wang K, Zhu J T. Research progress on confined assembly of block copolymers in China (in Chinese). *Acta Polym Sin*, 2017, 8: 1261–1276 [张连斌, 王珂, 朱锦涛. 中国嵌段共聚物受限自组装的研究进展. *高分子学报*, 2017, 8: 1261–1276]
- 37 Li M M, Lü Q Q, Zhang L B, et al. Recent progress on angle-independent responsive photonic crystals (in Chinese). *React Funct Polym*, 2018, 31: 513–529 [李苗苗, 吕全乾, 张连斌, 等. 无角度依赖性的响应性光子晶体研究进展. *功能高分子学报*, 2018, 31: 513–529]
- 38 Smith K W, Zhao H, Zhang H, et al. Chiral and achiral nanodumbbell dimers: The effect of geometry on plasmonic properties. *ACS Nano*, 2016, 10: 6180–6188

Summary for “两端接枝聚合物的金纳米棒在乳液液滴中的受限组装”

Confined assembly of gold nanorods with end-grafted polymers in emulsion droplets

Fan Li, Bijin Xiong* & Jintao Zhu*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China

* Corresponding authors, E-mail: bjxiong@hust.edu.cn; jtzhu@hust.edu.cn

Polymer grafted gold nanorods (AuNRs@Polymer) combine the stability, functionality and designability of polymers, as well as the functional properties of gold nanorods (AuNRs). Compared with a single AuNR, the ordered assemblies of AuNRs@Polymer generally show more extraordinary physical and chemical properties, including antibacterial materials, photothermal conversion, surface enhanced Raman scattering, and others. In recent years, numerous assembly methods including ligands-directed assembly, external field assisted assembly, template-assisted assembly and selective solvent method etc. were used to fabricate ordered arrays of AuNRs. Among them, confined assembly is one of the effective methods for the preparation of the ordered assemblies.

In confined space, the morphology of nanoparticles (NPs) plays an important role in the assembly process. Compared with spherical NPs, AuNRs@Polymer possess anisotropic morphologies and are expected to show rich assembly behaviors in confined space. However, the high energy barrier caused by the anisotropic morphology of AuNRs generally leads to disordered orientation and polydispersed assembly morphology. Besides, AuNRs with end-grafted polymer (AuNRs@End-Polymer) have more complex structures and can form special dumbbell shapes (similar to ABA block copolymer) with soft ends and hard core. Due to the steric hindrance at both ends of the dumbbell shaped NPs, it is more difficult to obtain the ordered structure of AuNRs@End-Polymer in a confined space, compared to the AuNRs with polymer grafted on the whole surface (AuNRs@Full-Polymer).

This work reports a facile way to fabricate ordered assemblies of AuNRs@End-Polymer from three-dimensional (3D) confined assembly. A 3D soft confined space provided by emulsion droplets was used to study the assembly behavior of AuNRs@End-Polymer in confined space. By using the 3D confined assembly method, a series of ordered assemblies with different AuNRs were fabricated. The effects of the AuNRs morphology and the size of confined space on the microstructure of assemblies were systematically studied as well.

Our experimental results prove that AuNR@End-Polymer can form dumbbell-shaped morphology. It has been observed that the dumbbell-shaped AuNRs prefer to pack into stagger, spiral or cross arranged morphology, whereas the rod-shaped AuNRs@Full-PS prefer to pack side-by-side. In addition, when the volume of gold core is relatively large, the AuNRs perform like rigid rod and it is easier to form an ordered assembly in the confined space. When the volume of polymer ligands is relatively large, the polymer plays a leading role in the assembly process and prefers to result in the relatively chaotic arrangement of AuNRs. These results demonstrate that the arrangement of AuNRs depends on the morphology of the NPs in the confined space. By designing gold NPs with different morphologies, it is expected to obtain ordered assemblies with different arrangements. This provides a new idea for the self-assembly of AuNRs to form ordered structures which show a great potential application prospect in many fields.

polymer grafted, gold nanorods, emulsion droplets, assembly

doi: [10.1360/TB-2021-1095](https://doi.org/10.1360/TB-2021-1095)