

不同形貌普鲁士蓝纳米粒子的合成及光热性能

张书鹏¹, 程友星², 任磊², 文凯¹, 吕晓林², 叶社房², 周樾²

(1. 厦门大学材料学院材料科学与工程系, 厦门 361005;

2. 厦门大学材料学院生物材料系, 生物医学工程福建省高校重点实验室,
厦门市生物医学工程技术研究中心, 厦门 361005)

摘要 制备了立方体、直角立方体、球形、棒状、中空状、核壳状、梭形、多面体等8种不同形貌的普鲁士蓝纳米粒子, 利用扫描电子显微镜、透射电子显微镜、紫外-可见分光光度计等对纳米粒子进行了表征, 考察了普鲁士蓝纳米粒子光热性能的影响因素. 结果表明, 普鲁士蓝纳米粒子的形貌与光热性能之间联系密切, 粒子形貌不同, 光热性能不同; 当外部实验条件一定时, 纳米粒子的形貌、大小、吸收横截面积、尖锐化程度及密实程度等对其光热性能有很大的影响; 当纳米粒子形貌一定时, 外部因素如激光器的选择、激光功率密度及纳米粒子的浓度等直接影响普鲁士蓝纳米粒子的光热性能; 在相同浓度下, 激光功率密度越大, 纳米粒子的升温效果越明显, 光热性能越好; 而激光功率密度不变时, 纳米粒子浓度越大, 其光热转换效率越高.

关键词 普鲁士蓝纳米粒子; 形貌; 光热性能; 光热治疗

中图分类号 O644 **文献标志码** A

光热治疗(Photothermal therapy, PTT)^[1]是一种无创伤、不会产生放疗和化疗伴随的毒副作用的新型治疗手段, 理论上能够实现对所有实体肿瘤进行治疗. 光热治疗先是使光敏剂选择性累积到肿瘤部位, 然后对肿瘤局部实施近红外光照. 光照过程中, 光敏剂吸收近红外光并高效地转化为热能, 使肿瘤产生局部高温(超过42℃), 从而达到治疗目的^[2]. 由于肿瘤周围正常组织的光敏剂分布极少, 不会产生过高温, 不损伤正常细胞, 保证了其在治疗中的安全性与有效性. 考察影响材料光热性能的因素, 对光热治疗更好应用于癌症治疗领域, 进而造福人类具有重要的意义.

普鲁士蓝{PB, Fe₃[Fe(CN)₆]₄}的近红外吸收能力较强, 可作为一种良好的光敏剂; 相对贵金属材料光敏剂(如金^[3]), 其更廉价, 合成更简单; 相对于碳素材料光敏剂(如石墨烯^[4]、碳纳米管^[5]), 其在紫外-可见光谱中的吸收更强; 而相对于金属与非金属复合物材料光敏剂(如硫化铜^[6]), 其生物安全性更高. PB是一种经典的Fe²⁺和Fe³⁺混合价态的六氰合铁酸盐, 制备方法简单, 粒径较易控制, 且易于表面修饰^[7]. 研究发现, PB纳米粒子具有显著的磁共振成像功能^[8], 同时还是一种“人工过氧化物酶”, 能高效催化H₂O₂的还原^[9], 可以用于生物传感器领域. 另外, PB具有良好的生物安全性, 可用于临床治疗铊中毒^[10]. 本文合成了立方体、直角立方体、球形、棒状、中空状、核壳状、梭形和多面体等8种形貌的PB纳米粒子, 探讨了摩尔消光系数、光热转换效率、能级跃迁、表面等离子体共振、材料浓度、激光功率等对光热性能的影响, 对合理设计材料的形貌与性能具有参考意义.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

无水氯化铁(FeCl₃, 纯度≥99.0%)、盐酸(HCl, A.R.级)和丙酮(C₃H₆O, 纯度≥98.5%)购自国药

收稿日期: 2017-02-25. 网络出版日期: 2018-01-11.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 31271071, 31371012, U1505228)资助.

联系人简介: 叶社房, 男, 博士, 副教授, 主要从事纳米生物效应研究. E-mail: yeshefang@xmu.edu.cn

周樾, 女, 博士, 副教授, 主要从事纳米生物材料研究. E-mail: xizhou@xmu.edu.cn

集团化学试剂有限公司; 铁氰化钾($K_3[Fe(CN)_6]$, 纯度 $\geq 99.5\%$)和亚铁氰化钾($K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$, 纯度 99.0%)购自麦克林试剂公司; 聚乙烯吡咯烷酮(PVP, K30)购自阿拉丁试剂公司; 柠檬酸(CA, 纯度 $\geq 99.5\%$)购自汕头市达濠精细化学品有限公司; 抗坏血酸(V_C , 纯度 $\geq 99.0\%$)购自生工生物试剂有限公司. 实验用水为二次去离子水. 其它化学试剂均直接使用.

LEO-1530 场发射扫描电子显微镜(SEM, 德国里奥电镜有限公司); JEM-1400 透射电子显微镜(TEM, 日本电子株式会社); Bruker D8 X 射线衍射仪(XRD, 德国 Bruker, AXS 公司); 岛津 UV-2550 紫外-可见分光光度计(UV-Vis, 日本 Shimadzu 公司); Mastersizer 2000 电位粒度仪[安中达(北京)环境技术有限公司]; 808 nm/980 nm 半导体激光器(光纤输出 P1 一体化系列光源, 海特光电有限责任公司); FLIR AX5 series 红外热成像仪(上海曼通光电科技有限公司).

1.2 样品的合成

1.2.1 立方体 PB 的合成 参照文献[5]的方法进行合成. 将 1.5 g PVP 溶解于 20 mL 水中, 滴加 HCl (6 mol/L) 至溶液 pH=2, 搅拌 5 min 形成均匀溶液. 再加入 45 mg $K_3[Fe(CN)_6]$ 后, 置于反应釜中, 于 80 °C 烘箱中反应 2 h, 室温冷却, 清洗. 将生成的蓝色溶液与丙酮按体积比 1:1 混合后离心, 再分别用乙醇、水作为溶剂, 在 12000 r/min 转速下离心 10 min 分离, 于 60 °C 真空干燥 12 h, 备用.

1.2.2 球形 PB 的合成 球形 PB 与立方体 PB 合成类似, 只是将烘箱温度设为 170 °C, 时间为 1 h.

1.2.3 棒状 PB 的合成 取 0.9 g PVP 超声溶解于 20 mL 水中, 滴加 HCl (6 mol/L) 至溶液 pH=2, 搅拌 5 min 形成均匀溶液. 向溶液中加入 45 mg $K_3[Fe(CN)_6]$, 搅拌混合后再加入 45 mg V_C , 超声混合, 置于反应釜内衬中, 于 150 °C 烘箱中反应 4 h, 然后于室温下冷却, 清洗(清洗方式参照立方体 PB), 最后于 60 °C 真空干燥 12 h, 备用.

1.2.4 中空 PB 的合成 参见文献[11]方法分两步进行合成. (1) 取 3 g PVP 和 132 mg $K_3[Fe(CN)_6]$ 溶解于 40 mL 0.01 mol/L 的 HCl 中, 混合后将溶液置于反应釜内衬中, 并放入 80 °C 烘箱中反应 2 h, 然后室温冷却, 清洗, 于 60 °C 真空干燥 12 h 后备用. (2) 取上一步制备的 PB 粉末 20 mg 和 200 mg PVP 溶解于 20 mL 0.01 mol/L HCl 中, 磁力搅拌 2 h 后, 置于反应釜内衬中, 于 80 °C 烘箱中反应 6 h, 然后室温冷却, 清洗, 于 60 °C 真空干燥 12 h, 备用.

1.2.5 核壳结构 PB 的合成 核壳结构 PB 分两步合成, 第一步与中空 PB 的合成相同. 第二步: 取 10 mg 制备好的 PB 粉末、3 g PVP 和 132 mg $K_3[Fe(CN)_6]$ 溶解于 40 mL 0.01 mol/L HCl 中, 磁力搅拌 30 min 后, 置于反应釜内衬中, 于 80 °C 烘箱中反应 20 h, 然后室温冷却, 清洗, 于 60 °C 真空干燥 12 h 后备用.

1.2.6 直角立方体 PB 的合成 合成方法与中空 PB 类似, 第一步操作相同, 第二步操作中将 PVP 用量改为 100 mg 盐酸, 浓度改为 1 mol/L, 烘箱温度 140 °C, 反应时间 4 h, 其它操作相同.

1.2.7 梭形 PB 的合成 取 0.5 mmol CA 溶解于 20 mL 1 mmol/L $FeCl_3$ 溶液中, 于 80 °C 下搅拌 5 min 后加入 20 mL 含有 1 mmol/L $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ 和 0.5 mmol/L CA 的水溶液, 搅拌 5 min 后迅速冷却至 0 °C, 再搅拌 5 min, 于室温冷却, 清洗, 清洗方式参照立方体 PB. 最后于 60 °C 真空中干燥 12 h 后备用.

1.2.8 多面体 PB 的合成 合成方法与梭形 PB 类似, 只是将 CA 的量增加到 1 mmol, 其它条件不变.

1.3 NIR 激光辐照实验

取一定浓度的样品置于紫外皿中, 根据激光功率密度公式:

$$I = P/\pi R^2 \quad (1)$$

式中: I (W/cm^2) 为激光功率密度, 反映单位面积上激光的强弱; P (W) 为激光功率; R (cm) 为激光照射在物体上光斑的半径. 选定激光功率的大小, 然后固定激光器的探头, 用直尺量取激光照射到地面上后出现的光斑的直径以及探头到地面的距离, 按照激光功率密度调节距离, 然后将紫外皿放于光斑处辐照 5 min, 同时用红外热成像仪每分钟采集一次图片, 记录材料温度随时间的变化情况.

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

图 1 为合成的各种形貌 PB 纳米粒子的 SEM 和 TEM 照片. 由图 1(A)可以看出, 立方体 PB 粒径均一, 分散性良好, 粒径为 100 nm 左右; 图 1(B)为直角立方体 PB 纳米粒子的 SEM 照片, 与图 1(A)相比, 其棱角清晰, 尖角十分明显, 粒径在 100 nm 左右; 图 1(C)为球形 PB 纳米粒子的 SEM 照片, 它是在立方体 PB 的基础上, 通过提高温度增加其各向异性生长能力使粒子各向生长均匀, 最后长成近乎球形的颗粒, 粒径在 100 nm 左右. 在成核初期加入 V_c , 促进粒子在单一晶面生长, 使粒子沿某一方向生长, 形成棒状[图 1(D)]; 图 1(E)是一种类似于核壳结构的纳米粒子, 是在已形成的 PB 粒子的基础上, 再生长一层粒子, 由于粒子表面有表面活性剂, 新粒子不会完全贴住作为“种子”的 PB 粒子而生长, 最终形成一个类似核壳的结构, 其粒径在 200 nm 左右, 较为均一. 图 1(F)与(E)类似, 但它不是在已形成的 PB 粒子表面再长一层粒子, 而是进行了表面刻蚀^[12], PB 粒子由无数个小粒子堆积而成, 在酸性溶液中, H^+ 会在小粒子拼接处不断富集, 使拼接处的 H^+ 浓度高于表面 H^+ 的浓度, 刻蚀速度更快, 最终形成内部中空, 甚至是塌陷的结构. 图 1(G)和(H)是在酸性条件下控制不同的反应温度与反应时间, 通过混合铁离子与亚铁氰根离子形成的 2 种较特殊的结构——梭形与多面体结构.

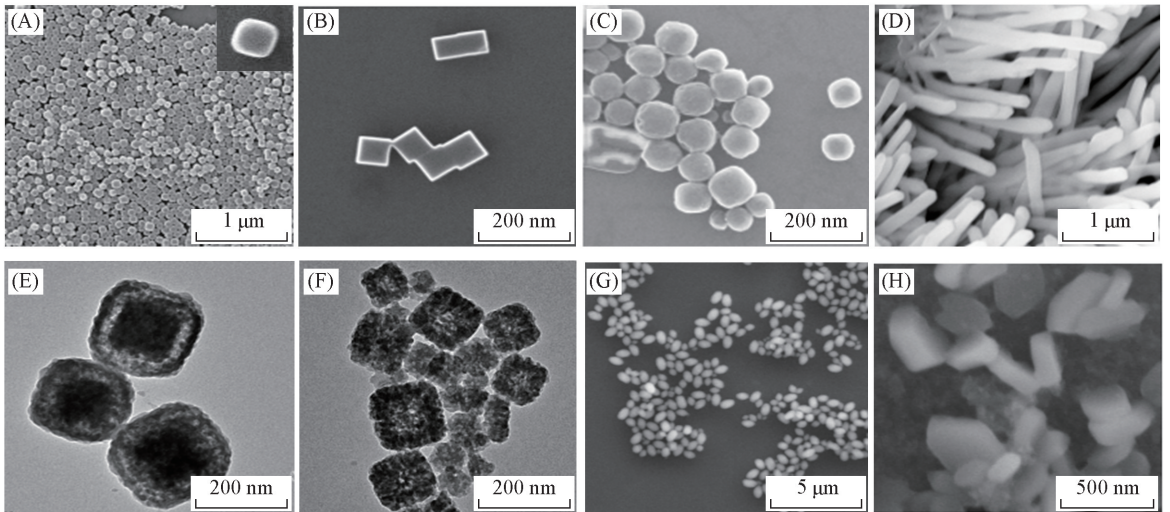


Fig.1 SEM(A—D, G, H) and TEM(E, F) images of PB nanoparticles(NPs) with different morphologies

(A) Cube; (B) rectangular cube; (C) sphere; (D) rod; (E) core-shell; (F) hollow; (G) spindle; (H) polyhedron.

2.2 结构分析

分别取一定量真空干燥后的粉末样品进行 XRD 表征, 测试条件: 电流 40 mA, 电压 40 kV, $2\theta=10^\circ\sim 70^\circ$, 结果如图 2 所示. 由图 2 可看出, 合成的 8 种形貌的粒子的衍射峰基本重合, 可以判断出合成的粒子为同一种物质, 与标准卡片(JCPDS No.73-0687) 比对可知为普鲁士蓝, 其中 $2\theta=17.495^\circ$, 24.839° , 35.415° , 39.761° , 43.742° , 50.953° , 54.289° 和 57.491° 处的衍射角对应的衍射晶面分别为 (200), (220), (400), (420), (422), (440), (600) 和 (620). 其中棒状及多面体 PB 纳米粒子的衍射峰稍有偏移. 偏移的原因有: (1) 离子半径小的元素取代了离子半径大的元素; (2) 制样时样品表面高出了样品座平面; (3) 仪器的零点不准; (4) 粒子内部存在残余应力.

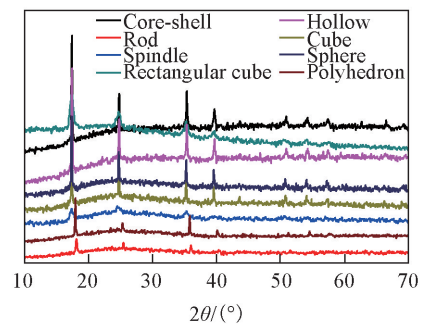


Fig.2 X-ray powder diffraction patterns of PB NPs with different morphologies

2.3 紫外-可见光谱分析

700~1100 nm 是人体组织和血液的最佳透过波段^[13], 且不易被人体组织吸收. 从图 3 可以看出, 不同形貌的粒子在 400~1100 nm 范围内均显示出较强的宽谱吸收, 尤其是在 700~1100 nm 范围内. 如梭形的 PB 最强吸收峰在 688 nm 处, 立方体 PB 在 688 nm 处, 中空结构的 PB 在 710 nm 处, 棒形、直角立方体、球形结构均在 745 nm 左右, 而多面体与核壳结构 PB 的吸收峰则发生了较大的红移, 分别在 890 与 926 nm 处. 导致吸收峰红移的原因很多, 如对于一些核壳结构, 通过增加壳层的厚度可以实现吸收峰红移; 对于一些特殊的分支结构, 粒子越分叉, 吸收峰红移越明显; 棒状结构的纵横比较大, 吸收峰也会发生红移^[14]; 引入共轭体系, 也会使吸收带发生红移. 而根据文献[15]报道, 粒子吸收峰越靠近近红外区, 粒子吸收峰位置越向生物窗口偏移, 在激光的照射下对癌细胞的致死率越高, 光热效果也更好.

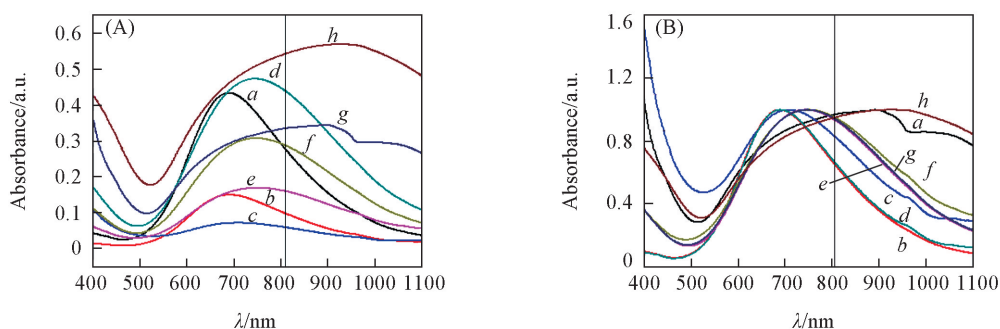


Fig.3 UV-Vis spectra of PB NPs with different morphologies

(A) Before normalization; (B) after normalization. a. Polyhedron; b. spindle; c. hollow; d. rectangular cube; e. sphere; f. rod; g. cube; h. core-shere.

2.4 光热性能分析

2.4.1 外部条件的影响 外部条件主要指实验测试条件, 如激发源、激光功率密度以及材料浓度. 这里选择立方体 PB 为研究对象. 由图 4(A)可知, 当材料浓度为 20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 时, 使用不同的激发源, 粒子的升温曲线不同. 当激发源为 $\lambda = 980 \text{ nm}$ 时, 仅导致粒子轻微的温度上升(光敏剂只对近红外波段的激发源敏感, 偏离了紫外吸收区). 而当施加近红外区的激发光源($\lambda = 808 \text{ nm}$)时, 粒子升温效果明显, 表明近红外区的激发光源对粒子的光热性能有显著影响. 图 4(B)示出了激光功率的影响, 可以看出, PB 纳米粒子浓度不变(100 g/mL)时, 激光的功率越大, 粒子升温越明显, 光热性能越好, 说明激光功率密度对粒子的光热性能起很大的作用. 从图 4(C)可以看出, 当激光的功率密度为 2 W/cm^2 时, 粒子的浓度越高, 升温越明显, 光热性能越好, 说明粒子的浓度也是直接影响其光热性能的重要因素之一.

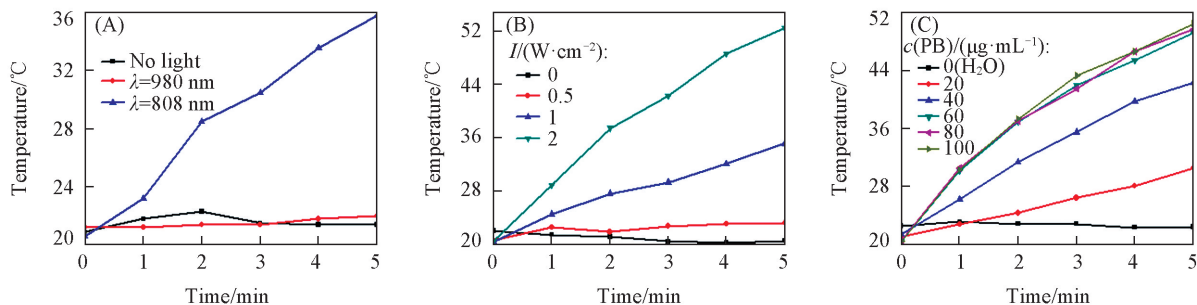


Fig.4 Temperature-rising curves of PB NPs under vary conditions

(A) Different semiconductor excitation light source; (B) different laser power density; (C) different concentrations of PB NPs.

2.4.2 摩尔消光系数的影响 摩尔消光系数(ε)是评价材料光吸收性能的重要指标. 材料的摩尔消光系数越高, 对光的灵敏度越高, 吸收能力越强, 转化的热量越多, 光热性能越好. 摩尔消光系数^[16]计算公式为

$$\varepsilon = (AV_{\text{NC}}\rho N_A)/(Lc_{\text{wt}}) \quad (2)$$

式中: $\varepsilon(\text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L})$ 为摩尔消光系数; A 为纳米材料在近红外区域的光吸收强度; $V_{\text{NC}}(\text{cm}^3)$ 为纳米粒子的平均体积; $\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$ 为纳米的密度, PB NPs 的密度为 $1.8 \text{ g}/\text{cm}^3$; $N_A(6.02 \times 10^{23}, \text{mol}^{-1})$ 为阿伏伽德罗常数; $L(1 \text{ cm})$ 为紫外皿的光径长度; $c_{\text{wt}}(\text{g}/\text{mL})$ 为纳米材料的质量浓度.

按照式(2), PB 纳米材料的摩尔消光系数可近似为

$$\varepsilon_{\text{PB}} = AV_{\text{NC}} \times 5.418 \times 10^{28} \quad (3)$$

式中: ε_{PB} 为 PB 的摩尔消光系数, 即 PB 的吸收系数; A 为 PB 纳米材料在近红外区域(808 nm)的吸收强度; V_{NC} 为纳米粒子的体积.

由表 1 可见, PB 纳米粒子 ε_{PB} 值的顺序为多面体>核壳结构>棒状>梭形>直角立方体>立方体>球形>中空结构. 粒子体积一定时, A 值越高, ε_{PB} 值越大; 而当 A 值一定时, 粒子体积越大, ε_{PB} 值越高.

Table 1 Size, volume, absorption value and molar extinction coefficient of different PB NPs

Morphology	Particle size/nm	10^{15} Volume/ cm^3	$10^{-13} \varepsilon_{\text{PB}}$	A	$10^{-13} \varepsilon$
Cube	100 (side length)	1	5.418A	0.3475	1.8
Rectangular cube	100	1	5.418A	0.4747	2.57
Sphere	100 (diameter)	0.52	2.8A	0.1696	0.47
Rod	3000/200/10 (long/wide/high)	6	32.5A	0.3083	10.02
Core-shell	200 (length)	8	43.3A	0.5709	24.72
Hollow	100 (length)	0.03	0.1A	0.0719	0.01
Spindle	500 (long axis)	5.45	29.5A	0.1503	4.43
Polyhedron	250 (hexagon length)	40.6	219.7A	0.4350	95.57

2.4.3 光热转换效率 光热转换效率也是直接反映材料光热性能的重要指标^[17,18]. 光热转换过程是材料通过反射、吸收或其它方式将光能集中起来, 转换成足够高温度的过程. 其中激光光热作用代表了一大类相互作用类型, 其宏观效应是被作用的生物组织温度升高, 具体表现为热对生物细胞的热杀、组织的热敷、热凝、切开、汽化及热化反应等. 激光作用于组织, 其热效应取决于激光的参数、生物组织特性以及生物机体的状态. 当激光作用于生物组织时, 生物分子吸收入射到组织中的光子能量, 振动加剧, 即激光光子能量转化为生物分子的动能, 并以热能的形式先储存在直接受照射的区域, 然后逐步传递给周围组织, 或以热辐射的形势辐射出去. 但是, 由于生物组织导热性较差, 热扩散速度较慢, 当能量密度很大的激光或者材料吸收的光能迅速转化为热能, 进而作用于生物组织局部时, 分子短时间内获得大量能量, 且来不及传出去, 导致温度迅速上升, 从而起到治疗效果. 取相同浓度的不同形貌的普鲁士蓝溶液进行光热实验, 在 808 nm 的激光下照射 5 min, 同时, 用红外热成像仪采集温度变化, 所得数据作图, 如图 5(A) 和 (B) 所示.

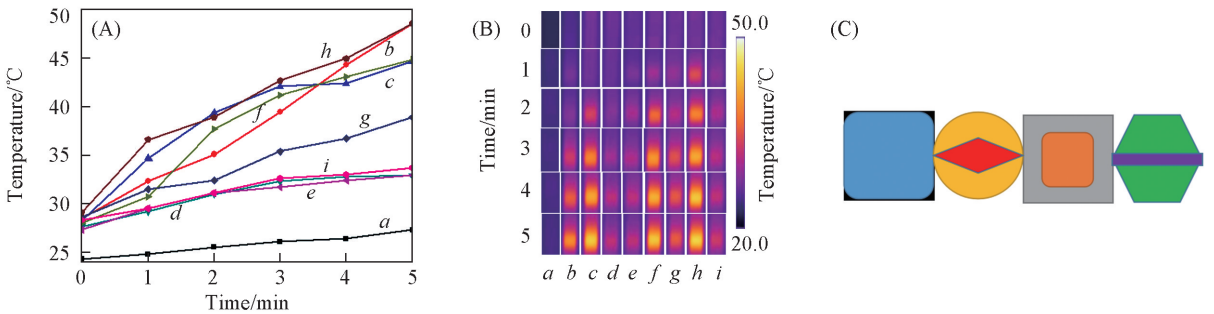


Fig.5 Rising curve of vary morphology at the same concentration(A), thermal infrared image at different time point(B) and absorption cross-sectional area of particle(C)

a. H_2O ; b. cube; c. polyhedron; d. hollow; e. spindle; f. rectangular cube; g. sphere; h. rod; i. core-shell.

溶液的光热转换效率计算公式:

$$\eta = \frac{[(M \cdot C/K) \cdot A \cdot \Delta T_{\text{max}} - Q_s]}{E(1 - 10^{-A_{808}})} \quad (4)$$

式中: η 为光热转换效率, PB 吸收其它能量转化为热能的效率; $M(\text{g})$ 为溶液的质量; $C[\text{J}/(\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})]$ 为水的比热容; $K = -\ln(\Delta T/\Delta T_{\text{max}})$ 为常数; $A(\text{cm}^2)$ 为容器面积; $\Delta T_{\text{max}}(^{\circ}\text{C})$ 为最大的温度变化值; Q_s 为

溶剂的光散射系数,反映溶剂对激光散射作用的大小; $E(L_x)$ 为光照强度; A_{808} 为材料在 808 nm 处的光吸收值.

因为是同种材料和同样的实验条件,所以 M, C, A, Q_s, I 均相同. 为方便比较,取最理想的数值, M, C, A 三者的乘积定为 1, E 值取 1 Lx, Q_s 值取 1, 式(4)可以简化为

$$\eta = [\Delta T_{\max}/K(1 - 10^{-A_{808}})] - [1/(1 - 10^{-A_{808}})] \quad (5)$$

式中的具体数值见表 2, 其中 ΔT 数据来自于图 5(A).

由表 2 可知, 光热转换效率的大小取决于 K 值的大小, 而 K 值受前后温度变化的影响. 根据函数式及对数函数图像及性质可知, 温差越大, K 值越大, 则光热转换效率越小. 由此可得出结论: 温差变化越小, 光热转换效率越高, 依次为中空>核壳结构>梭形>球形>直角立方体>多面体>棒状>立方体 [图 5(A), (B)]. 但是从光热的角度出发, 照射前后温差越大, 其光热效果越好. 目前光热机理的研究主要集中在能级态之间的跃迁以及局域表面等离子体共振两方面^[19]. 能级态间的跃迁主要通过跃迁时释放的能量转化为热能, 从而使温度升高, 杀死肿瘤细胞. 跃迁本质上是组成物质的粒子, 原子、离子或分子中电子的一种能量变化, 根据能量守恒定律, 粒子的外层电子从低能级转移到高能级时吸收能量, 而从高能级到低能级则会释放能量, 而能量的大小则为 2 个能级轨道之间的绝对值. 不同形貌普鲁士蓝的组成元素相同(包括 Fe, C, N), 而对于同元素材料, 在同一条件下跃迁能量相同, 所以不能从能级跃迁的角度解释不同形貌 PB 纳米粒子光热性能的差异.

Table 2 Specific value of PB NPs with different morphologies

Sample	A_{808}	$\Delta T_{\max}/^{\circ}\text{C}$	$10^{-A_{808}}$	$1-10^{-A_{808}}$	η
Cube	0.93	22.70	0.12	0.88	25.8/ $K-1.14$
Rectangular cube	0.53	16.90	0.29	0.71	23.8/ $K-1.41$
Sphere	0.92	10.30	0.12	0.88	11.7/ $K-1.14$
Rod	0.94	19.50	0.11	0.89	21.9/ $K-1.12$
Core-shell	0.95	5.40	0.11	0.89	6.07/ $K-1.12$
Hollow	0.82	5.30	0.15	0.85	6.2/ $K-1.25$
Spindle	0.52	5.60	0.30	0.70	8/ $K-1.43$
Polyhedron	0.96	16.50	0.11	0.89	18.54/ $K-1.12$

表面等离子体共振效应主要靠光敏剂起作用. 光敏剂通过粒子表面的表面等离子共振效应, 依靠其在近红外区域具有较强的吸收, 将吸收的近红外光转换为热量, 从而达到治疗效果. 其物理根源是纳米颗粒表面的自由电子在电磁场的驱动下, 在颗粒表面发生电荷聚集和振荡效应, 即表面等离子体共振效应.

近红外光照射到粒子表面, 在材料表面产生 SPR 效应, 从而释放出热能^[20]. 产生 SPR 效应是因为材料有较大的比表面能, 比表面能越大, SPR 效应越强, 光热性能越好. 研究^[21]发现, SPR 效应与粒子的形状、尺寸、周围介质等因素密切相关. 当周围介质一定时, 纳米颗粒的 SPR 主要由材料、颗粒形状与尺寸决定. 本文主要考察吸收横截面积^[22]以及形状参数 L ^[23]的影响.

粒子的吸收横截面积越大, 光热吸收能力越强, 光热效果越好. 在理想状态下, 假设各样品的粒径一样, 棒状长度一样, 多面体选择正六边形, 如图 5(C) 所示. 假设边长一样, 则粒子的横截面积大小依次为直角立方体>立方体>球形>多面体>中空>核壳结构>梭形>棒状. 理论上粒子的光热效果顺序应与横截面积的大小顺序相同. 然而实际上, 对于单一的立方体, 由于表面粗糙度不一样, 边缘的曲面角度也不一样; 中空结构的内部并不是严格意义上的空心结构, 且壳层结构并不致密, 疏松多空, 其内部比表面积很大; 梭形结构两边的尖角角度不可知; 在核壳结构中, 核与壳之间并非中空, 很难确切计算, 这些影响因素均对粒子的光热性能有影响.

现有的米氏(Mie)理论给出了任意大小的球形纳米粒子的共振波长表达式^[24], 并将其推广到椭球形粒子, 并给出了以形状参数 L 为代表的任意参数 LSPR 共振波长的表达式^[25]. 在空气中, 材料的消光谱谐振波长仅与形状参数 L 有关, 但通常情况下, 只知道球形的 L 值为 1/3, 其它形状粒子的 L 值不确定, 对于其它的非球形粒子, 如立方体、棒状、梭形, 还需要通过数值模拟来求解^[26]. 又因为

LSPR 效应与粒子的尖锐化有很大的关系, 沿平行光偏振方向上的粒子越尖锐, 偏振方向聚集的电子数越多越密集, 越容易产生红移, 光热效应越好. 根据文献[27]报道, 圆形、椭圆形、方形、菱形、扇形及三角形的电场强度大而集中, 激发 LSPR 共振能量较小, 波长红移, 可释放更多的能量, 产生更好的光热效果. 根据这个理论, 棒状效果最好, 其次是梭形, 然后依次为多面体、直角立方体、立方体、球形. 但核壳结构及中空结构不能通过这个理论来判断, 需要单独分析.

核壳结构等特殊结构的 LSPR 对壳层厚度很敏感, 类似于纳米金, 例如金壳层的厚度从 5 nm 增加到 20 nm, 吸收峰的位置将由 1050 nm 蓝移到 720 nm 左右^[28]. 而 PB 的中空结构可近似看成是由无数的 PB 小粒子堆积成的笼状结构, 空心且笼壁呈现出多孔结构, 具有明显的近红外吸收能力, 紫外吸收峰在 600~1200 nm 之间, 这类结构的 LSPR 由结构中的粒子数量决定, 越多效果越好, 与金纳米笼相似^[29]. 根据文献[30]报道, 小颗粒纳米粒子的团聚会增强彼此之间的 LSPR 效应, 从而增强粒子在近红外区域吸收的横截面积, 增强光热治疗的效果. 粒子本身的特质, 如粒径大小、形貌、结构、是否中空等均对光热性能有很大的影响, 这些讨论对科学合理地设计纳米粒子的性能与形貌具有重要的意义^[31,32].

3 结 论

合成了立方体、直角立方体、球形、棒状、中空状、核壳结构、梭形、多面体等 8 种不同形貌的 PB 纳米粒子, 研究了 PB 纳米粒子的形貌与光热性能之间的联系, 探讨了影响光热性能的因素. 研究发现, PB 纳米粒子的形貌与光热性能之间联系密切, 即不同形貌的 PB 纳米粒子显示出不同的光热升温效果, 其中棒状粒子的升温最为明显; PB 纳米粒子光热的影响因素还包括激光源的选择、纳米粒子的浓度以及激光功率密度等外部实验条件以及材料的吸收横截面积、摩尔消光系数、光热转换效率、粒子的具体结构(比如是否中空、尖锐)等内部条件. 因此 PB 纳米粒子在光热治疗领域具有极大的应用前景, 研究结果可对科学合理设计具有高效光热性能的纳米粒子提供参考.

参 考 文 献

- [1] Jaque D., Maestro L. M., Del Rosal B., Haro-Gonzalez P., Benayas A., Plaza J. L., Martin E. R., Sole J. G., *Nanoscale*, **2014**, 6(16), 9494—9530
- [2] Liu Z., Macharia D. K., Chen W., Yu N., Yang C., Hu J., Chen Z., *Rev. Nanosci. Nanotech.*, **2016**, 5(2), 93—118
- [3] Liu H., Chen D., Li L., Liu T., Tan L., Wu X., Tang F., *Angew. Chem.*, **2011**, 123(4), 921—925
- [4] Robinson J. T., Tabakman S. M., Liang Y., Wang H., Sanchez C. H., Vinh D., Dai H., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133(17), 6825—6831
- [5] Kam N. W. S., O'Connell M., Wisdom J. A., Dai H., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2005**, 102(33), 11600—11605
- [6] Zhang C., Fu Y. Y., Zhang X., Yu C., Zhao Y., Sun S. K., *Dalton Trans.*, **2015**, 44(29), 13112—13118
- [7] Fu G., Liu W., Feng S., Yue X., *Chem. Commun.*, **2012**, 48(94), 11567—11569
- [8] Shokouhimehr M., Soehlnen E. S., Hao J., Griswold M., Flask C., Fan X., Basilion J. P., Basu S., Huang S. D., *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20(25), 5251—5259
- [9] Cao L., Liu Y., Zhang B., Lu L., *ACS Appl. Mater. Interf.*, **2010**, 2(8), 2339—2346
- [10] Al Hammouri F., Darwazah G., Said A., Ghosh R. A., *J. Med. Toxicol.*, **2011**, 7(4), 306—311
- [11] Cai X., Gao W., Ma M., Wu M., Zhang L., Zheng Y., Chen H., Shi J., *Adv. Mater.*, **2015**, 27(41), 6536—6536
- [12] Han L. H., Li K. F., Chen Y. W., *Chem. J. Chinese Universities*, **2017**, 38(5), 706—712(韩林唤, 李凯丰, 陈艳伟. 高等学校化学学报, **2017**, 38(5), 706—712)
- [13] Xiao Z., Ye G., Liu Y., Chen S., Peng Q., Zuo Q., Ding L., *Angew. Chem. Inter. Ed.*, **2012**, 51(36), 9038—9041
- [14] Zhang L.Y., Chi Y.N., Shan G.Y., Chen Y.W., Liu N., *Chem. J. Chinese Universities*, **2016**, 37(7), 1239—1244(张龄月, 迟娅楠, 单桂晔, 陈艳伟, 刘娜. 高等学校化学学报, **2016**, 37(7), 1239—1244)
- [15] Dong S., Chen X., Zhang X., Cui G., *Coord. Chem. Rev.*, **2013**, 257(13), 1946—1956
- [16] Jacques S. L., *Phy. Med. Biol.*, **2013**, 58(11), 5007—5008
- [17] Tian Q., Jiang F., Zou R., Liu Q., Chen Z., Zhu M., Yang S., Wang J., Hu J., *ACS Nano*, **2011**, 5(12), 9761—9771
- [18] Zarrouk S. J., Moon H., *Geothermics*, **2014**, 51, 142—153
- [19] Gallo A. B., Simes-Moreira J. R., Costa H. K. M., Santos M. M., Dos Santos E. M., *Renew. Sustain. Energy, Rev.*, **2016**, 65, 800—822

- [20] Hou W., Cronin S. B., *Adv. Funct. Mater.*, **2013**, 23(13), 1612—1619
- [21] Homola J., Yee S. S., Gauglitz G., *Sens. Actuat. B: Chem.*, **1999**, 54(1), 3—15
- [22] Cao J., Sun T., Grattan K. T., *Sens. Actuat. B: Chem.*, **2014**, 195, 332—351
- [23] Wong C. L., Olivo M., *Plasmonics*, **2014**, 9(4), 809—824
- [24] Wu P., Han Y. P., Liu D. F., *Acta Physica Sinica*, **2005**, 32(6), 2676—2679(吴鹏, 韩一平, 刘德芳. 物理学报, **2005**, 32(6), 2676—2679)
- [25] Ghosh S. K., Pal T., *Chem. Rev.*, **2007**, 107(11), 4797—4862
- [26] Nehl C. L., Hafner J. H., *J. Mater. Chem.*, **2008**, 18(21), 2415—2419
- [27] Couture M., Zhao S. S., Masson J. F., *Chem. Chem.*, **2013**, 15(27), 11190—11216
- [28] Kochuveedu S. T., Kim D. H., *Nanoscale*, **2014**, 6(10), 4966—4984
- [29] Cobley C. M., Campbell D. J., Xia Y., *Adv. Mater.*, **2008**, 20(4), 748—752
- [30] Eustis S., El-Sayed M. A., *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, 35(3), 209—217
- [31] Shi F., Fang H., Xu W., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2016**, 32(1), 28—34
- [32] Kong C., Han Y. X., Hou L. J., Chen D. P., Wu B. W., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2017**, 33(5), 816—821

Reparation and Photothermal Properties of Prussian Blue Nanoparticles with Different Morphologies[†]

ZHANG Shupeng¹, CHENG Youxing², REN Lei², WEN Kai¹, LÜ Xiaolin²,
YE Shefang^{2*}, ZHOU Xi^{2*}

(1. Department of Materials Science and Engineering, College of Materials,
Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. Key Laboratory of Biomedical Engineering of Fujian Province University/Research Center of
Biomedical Engineering of Xiamen, Department of Biomaterials,
College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract To clarify the factors that influence photothermal property, prussian blue nanoparticles (PB NPs) with different morphologies, including cube, rectangular cube, sphere, rod, hollow, core-shell, spindle and polyhedron, were synthesized and characterized by the scanning electron microscopy, X-ray diffraction and UV-Vis spectrophotometry. The results show that the morphologies of PB NPs were closely related to their photothermal property. And several factors, such as particle size, morphology, structure and the absorption cross-sectional area of particle, could make a huge difference in photothermal property under the same external experiment conditions. In addition, the experimental conditions, such as laser source, laser power density and the concentration of materials, could also play critical roles in photothermal property of PB NPs. Importantly, at the same concentration, the laser power density greatly affected the photothermal property of PB NPs. On the other hand, at the same laser power density, the higher concentration of PB NPs resulted in a better performance of photothermal property.

Keywords Prussian blue nanoparticles; Morphology; Photothermal property; Photothermal therapy

(Ed.: S, Z, M)

[†] Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos.31271071, 31371012, U1505228).