

Seed-mediated synthesis of high aspect ratio nanorods and nanowires of gold and silver

Doctoral Thesis

Author(s):

Köpl, Susanne

Publication date:

2011

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-007139297>

Rights / license:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

DISS. ETH NO. 20021

**Seed-mediated Synthesis of High Aspect Ratio Nanorods and Nanowires
of Gold and Silver**

A dissertation submitted to

ETH ZURICH

for the degree of

Dr. sc. ETH Zürich

presented by

Susanne Köppl

Dipl.-Ing. Univ., Technische Universität München

born June 14, 1981

German citizen

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Ralph Spolenak, examiner

Prof. Dr. Walter Caseri, co-examiner

Prof. Dr. Luis M. Liz-Marzán, co-examiner

Prof. Dr. Markus Niederberger, co-examiner

2011

Summary

Anisotropic nanoparticles have recently become important because of their unique optical, catalytic and electronic properties which are strongly dependent on their size and shape. In particular anisotropic nanostructures of gold and silver have been in the focus of researchers' attention, as they exhibit two absorption bands. The first absorption band, the so-called *transverse absorption band*, is located in the visible region and the second, the so-called *longitudinal absorption band*, strongly depends on the aspect ratio and can be shifted towards the near-infrared region and beyond. This makes them attractive for many applications such as optical and electronic devices, contrast agents, in cancer therapy, surface enhanced Raman scattering (SERS)-active substrates, biosensors and model system for basic research such as mechanical stability. However, for the application of nanoparticles a controlled fabrication and characterization is inevitable and in addition, mechanical characterization requires specific dimensions of the samples.

Although, different approaches were developed to fabricate nanoparticles in different shapes such as spherical particles, cubes, prisms, triangles, platelets, rods and wires, a satisfying and thoroughly investigated process has not been found before. Either complicated and expensive equipment was necessary or problems associated with reproducibility arose. A bottom-up technique, the so-called *seed-mediated growth method*, so far, has found most attention for the preparation of high aspect ratio nanorods, as it is accessible with ubiquitous laboratory equipment and offers the possibility to prepare higher quantities of nanoparticles than with other methods. In principle, a small amount of spherical particles is added to a growth solution containing additional metal salt and a structure-direction agent. These small particles act as seeds. Without those seeds, the weak reducing agent, commonly ascorbic acid, would not be capable of reducing gold(I) to gold(0). Two different protocols of the seed-mediated growth method exist. While one led to the formation of high aspect ratio nanorods accompanied by the formation of by-products such as spherical particles and platelets, the second afforded almost 100% short aspect ratio nanorods. The formation of these short aspect

ratio nanorods was favored due to the addition of a small amount of silver ions into the solution which adsorb onto certain crystal facets of gold and inhibit a further growth in these directions. However, following the published procedure the reproducibility of the obtained results is limited. Thus, we facilitated the synthesis procedure for high aspect ratio nanorods, decreased the susceptibility to impurities and improved the reproducibility of the results. Although, different reaction parameters have been analyzed the formation of by-products such as spherical particles could not be inhibited. Hence, a separation procedure was employed based on a reported centrifugation process. With this, the fraction of nanorods could be increased to 75%.

As a result of high aspect ratios, the longitudinal absorption band of the nanorods was shifted towards higher wavelengths (above 1300 nm) at which the measurement was impossible since this band is completely covered in aqueous solution by the strong absorption of water. Therefore, the gold nanorods were embedded in poly(vinyl alcohol) films for UV-vis-NIR measurements which allowed the recording of the longitudinal absorption band for gold nanorods having aspect ratios up to around 15.

After having found a reproducible synthesis procedure, the parameters which could enhance the aspect ratio and length of the nanorods were investigated. In this context an isotopic effect on the growth of gold nanorods was found when the solvent deionized water was replaced by D₂O. Thereby, the aspect ratio of gold nanorods was increased from 7 to 17 which was mainly related to an increase in length while the diameter of the rods did not change considerably. The experiments disclose that the increase in length is not caused by an influence of D₂O on the seed nanoparticles but is associated with the growth solution. It appears that a slower reduction of gold(III) species by ascorbic acid, associated with an O-H (or O-D) bond in the rate determining step, is the origin of higher selectivity in the growth process which led to different morphologies in nanoparticle formation. Taking this into account, a diminution of the reaction rate by weak reducing agents was attempted in order to influence the size and shape of gold nanoparticles. Thus, the commonly used weak reducing agent ascorbic acid was replaced by dihydroxybenzenes or glucose which led to the formation of nanowires (aspect ratios above 100). Also here, the change in aspect ratio was mainly related to a change in length and lengths

of around 2 μm were obtained in a significant yield. The explanation for this is the lower reduction potential of these reducing agents compared to the reduction potential of ascorbic acid which favors anisotropic particle growth.

Since by-products such as spherical particles and platelets still arose in the high aspect ratio gold nanorod synthesis, we focused on the size and nature of the seeds. As it was reported that different crystallographic structures of spherical particles coexist in a colloidal solution, it would not be astonishing if those would grow further in different shapes. Moreover, one report exists which explains the growth of gold nanorods or bipyramids depending on the crystallographic structure of the seeds which in turn depends on the employed stabilizing agent. Therefore different stabilizing agents were used in this thesis to prepare the seed particles in order to influence the crystallographic structure. Moreover, the age of the seed solution was varied as well. It was found that both, the stabilizing agent and the age of the seeds, have an influence on the size and shape of the resulting nanoparticles. High resolution transmission electron microscopy (HRTEM) was employed to determine the crystallographic structure of the gold nanorods. With this, a growth mechanism was proposed which bases on the adsorption of the surfactant onto certain crystal faces of the gold particles. The crystallographic structure of the seeds determines the crystallographic structure of the resulting gold nanorods and the existence of by-products. The growth mechanism of high aspect ratio gold nanorods was compared to that of short aspect ratio gold nanorods and it was found that the adsorption speed of CTAB and Ag^+ ions plays a crucial role.

In the last part of the thesis, the problem associated with reproducibility in silver nanorod synthesis was sorted out. The cumbersome adjustment of the pH value to reach the optimum concerning the aspect ratio and fraction of the nanorods could be overcome. A biological buffer solution, the so-called *MOPS buffer solution*, was used which does not negatively influence the nanorod formation, neither by complex formation with silver species nor by reducing the solubility.

Zusammenfassung

Das Interesse an anisotropen Partikeln ist in den letzten Jahren aufgrund ihrer einzigartigen, grössen- und formabhängigen optischen, katalytischen und elektrischen Eigenschaften enorm gestiegen. Insbesondere anisotropische Nanostrukturen aus Gold und Silber erregten grosses Aufsehen, welches vor allem auf ihre optischen Eigenschaften, das Auftreten zweier Absorptionsbanden, zurückzuführen ist. Die erste Absorptionsbande tritt im sichtbaren Wellenlängenbereich auf, die zweite hingegen ist stark abhängig vom Aspektverhältnis und kann in den nahen Infrarotbereich und darüber hinaus verschoben werden. Dadurch eröffnen sich Möglichkeiten für viele Anwendungen, wie z.B. in optischen und elektronischen Geräten, als Kontrastmittel, in der Krebstherapie, als SERS-aktive Substrate, Biosensoren und als Modell für die Grundlagenforschung, z.B. zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften. Voraussetzung für eine Anwendung von Nanopartikeln ist eine kontrollierte Herstellung und Charakterisierung. Die mechanische Charakterisierung erfordert zusätzlich bestimmte Dimensionen der zu testenden Strukturen.

Obwohl die verschiedensten Ansätze zur Herstellung von Nanopartikeln in unterschiedlichen Formen, wie z.B. sphärische Partikel, Würfel, Prismen, Dreiecke, Plättchen, Stäbchen und Drähte, entwickelt wurden, wurde kein zufriedenstellender und vollständig untersuchter Prozess gefunden. Entweder war komplizierte und teure Ausrüstung notwendig oder es mangelte an Reproduzierbarkeit. Bis zum heutigen Zeitpunkt erweckte die sogenannte Keimwachstumsmethode zur Herstellung von Nanostäbchen mit hohen Aspektverhältnissen die grösste Aufmerksamkeit. Diese ist mit gewöhnlichen Laborutensilien durchführbar und ermöglicht, im Gegensatz zu anderen Methoden, die Herstellung einer grossen Menge an Nanopartikeln auf einmal. Im Grunde genommen basiert die Keimwachstumsmethode auf der Zugabe von kleinen sphärischen Partikeln zu einer sogenannten Wachstumslösung, welche neben zusätzlichem Metallsalz eine richtungsweisende Substanz enthält. Die sphärischen Partikel dienen als Keime, ohne die ein schwaches Reduktionsmittel, gewöhnlich

Ascorbinsäure, nicht in der Lage wäre, Gold(I) zu Gold(0) zu reduzieren. Im Grunde genommen sind zwei verschiedene Ansätze der Keimwachstumsmethode bekannt. Während einer zur Bildung von Nanostäbchen mit hohen Aspektverhältnissen, begleitet vom Entstehen verschiedenster Nebenprodukte, wie z.B. sphärischen Partikeln und Plättchen, führt, wird mit der zweiten Methode eine Ausbeute von fast 100% Nanostäbchen mit kurzem Aspektverhältnis erreicht. Letztere wurden durch die Zugabe einer kleinen Menge Silberionen zur Lösung gebildet, welche an bestimmte Kristallflächen von Gold adsorbieren und dadurch das Wachstum in diese Richtungen verhindern. Nichtsdestotrotz sind die bis jetzt veröffentlichten Protokolle nur bedingt reproduzierbar. Deshalb wurde in einem ersten Schritt das Syntheseprozedere für Nanostäbchen mit hohen Aspektverhältnissen vereinfacht, was die Anfälligkeit gegenüber Verunreinigung verringerte und dadurch die Reproduzierbarkeit erhöhte. Obwohl die verschiedensten Reaktionsparameter analysiert wurden, konnte die Entstehung von Nebenprodukten, wie sphärische Partikel, nicht unterdrückt werden. Aus diesem Grund wurde ein Trennverfahren basierend auf einem bereits veröffentlichten Zentrifugierungsprotokoll entwickelt. Damit konnte der Nanostäbchenanteil auf 75% erhöht werden.

Durch die hohen Aspektverhältnisse verschiebt sich die longitudinale Absorptionsbande der Stäbchen in Richtung des nahen Infrarotbereichs (über 1300 nm). In diesem Bereich ist die Messung in wässriger Lösung nicht mehr möglich, da dort Wasser eine starke Absorption aufweist. Deshalb wurden die Stäbchen für die UV-vis-NIR Messungen in Poly(vinyl Alkohol) Filme eingebettet. Damit wurde die Messung der longitudinalen Absorptionsbande für Goldnanostäbchen mit Aspektverhältnissen von bis zu 15 ermöglicht.

Nachdem ein reproduzierbares Syntheseprotokoll entwickelt wurde, wurden die Parameter, welche zu einer Erhöhung des Aspektverhältnisses und einer Verlängerung der Stäbchen führen könnten, untersucht. Durch das Austauschen von deionisiertem mit deuteriertem Wasser als Lösungsmittel konnte ein Isotopeneffekt beim Goldnanostäbchenwachstum beobachtet werden. Dadurch wurde das Aspektverhältnis der Nanostäbchen von 7 auf 17 erhöht, was hauptsächlich durch einen Anstieg in der Länge verursacht wurde. Der Durchmesser der Stäbchen erfuhr keine

nennenswerte Veränderung. Die Experimente ergaben, dass der Anstieg der Länge nicht durch einen Einfluss des deuterierten Wassers auf die Keime zurückzuführen war, sondern im Zusammenhang mit der Wachstumslösung stand. Eine langsamere Reduktion der Gold(III)-Spezies durch Ascorbinsäure ist der Grund für die auftretende Selektivität im Wachstumsprozess. Dies ist auf eine im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligte O-H- bzw. O-D-Bindung zurückzuführen. Daraus resultierend wurde versucht, eine Verlangsamung der Reaktionsrate durch noch schwächere Reduktionsmittel zu erreichen, um die Form und Grösse der Nanopartikel zu beeinflussen. Dazu wurde Ascorbinsäure durch Dihydroxybenzol oder Glukose ersetzt, was zur Bildung von Nanodrähten (Aspektverhältnis > 100) führte. Die Änderung der Aspektverhältnisse war ebenfalls auf eine Längenänderung zurückzuführen. Stäbchen mit einer Länge von ca. $2 \mu\text{m}$ wurden in signifikanter Ausbeute erzielt. Die Erklärung dafür ist das tiefere Reduktionspotential der verwendeten Reduktionsmittel im Vergleich zum Reduktionspotential von Ascorbinsäure, wodurch das anisotrope Partikelwachstum gefördert wird.

Da sich Nebenprodukte wie sphärische Partikel und Plättchen in der Synthese von Goldnanostäbchen mit hohem Aspektverhältnis immer noch bildeten, wurde die Grösse und die Art der Keime untersucht. Es wurde berichtet, dass in kolloidalen Lösungen sphärische Partikel in den verschiedensten Kristallstrukturen vorliegen können, weshalb es nicht verwunderlich wäre, wenn diese in die verschiedensten Formen weiter wachsen würden. Des Weiteren existiert eine Veröffentlichung, in der das Wachstum von Goldnanostäbchen und Bipyramiden in Abhängigkeit der Keimkristallstruktur erklärt wird. Die Kristallstruktur der Keime wiederum hängt von der Art der Keimstabilisierung ab. Aus diesem Grund wurden in der vorliegenden These verschiedene Stabilisierungen zur Keimherstellung verwendet und das Alter der Keime variiert. Das Ergebnis davon war, dass sowohl die Stabilisierung als auch das Alter der Keime einen Einfluss auf die Grösse und Form der entstehenden Partikel haben. Hochauflösende Elektronenmikroskopie wurde angewandt, um die Kristallstruktur der Goldnanostäbchen zu bestimmen. Dadurch konnte ein Wachstumsmechanismus, welcher auf der Adsorption eines richtungsweisenden Netzmittels an bestimmte Kristallebenen der Goldpartikel basiert, entwickelt werden. Die Kristallstruktur der Keime

bestimmt die Kristallstruktur der entstehenden Goldnanostäbchen und die Bildung der Nebenprodukte. Der Wachstumsmechanismus von Goldnanostäbchen mit hohen Aspektverhältnissen wurde mit dem von Goldnanostäbchen mit kurzen Aspektverhältnissen verglichen, wodurch verdeutlicht werden konnte, dass die Adsorptionsgeschwindigkeit von CTAB und Ag^+ Ionen eine entscheidende Rolle spielt.

Im letzten Teil dieser These wurde die Reproduzierbarkeit der Synthese für Silbernanostäbchen verbessert, in dem die Einstellung des optimalen pH Wertes in Hinblick auf das Aspektverhältnis und die Ausbeute an Stäbchen vereinfacht wurde. Hierzu wurde eine biologische Pufferlösung, die sogenannte MOPS Pufferlösung, verwendet. Diese beeinflusst die Stäbchenbildung nicht negativ durch Komplexbildung oder Reduktion der Löslichkeit von Silber-Spezies.