

不同形貌 Pt 纳米颗粒有序阵列的可控制备及其光学特性

王 楚¹, 向军淮¹, 张 涛², 门丹丹¹, 邱小芳¹, 张洪华¹

(1. 江西科技师范大学 江西省材料表面工程重点实验室, 江西 南昌 330013)

(2. 中国科学院固体物理研究所, 安徽 合肥 230031)

摘 要: 基于目前湿化学法制备 Pt 纳米颗粒存在颗粒形貌难以自由调控、含有表面活性剂及易于团聚等问题, 发展了以单层胶体晶体为模板, 采用磁控溅射技术沉积一层 Pt 膜, 通过改变退火温度可控制备具有不同形貌 Pt 纳米颗粒阵列的方法。当退火温度为 300, 500, 700 和 900 °C 时, 分别获得了“帽状”、“杯状”、“米粒状”和“球形”的 Pt 纳米颗粒阵列。此法操作简单、无污染, 为各向异性纳米颗粒阵列的制备提供了一种新的思路。首先研究了不同形貌 Pt 纳米颗粒阵列的消光光谱。结果表明, 样品的局域表面等离子体共振峰随着纳米颗粒形貌的变化发生相应的偏移。“帽状”, “杯状”和“米粒状” Pt 纳米颗粒的横向局域表面等离子体共振峰从 487 nm 蓝移至 453 nm, 而纵向局域表面等离子体共振峰从 1201 nm 蓝移至 898 nm。实现了横向和纵向局域表面等离子体共振峰分别在可见光和近红外较宽波段内移动。球形纳米颗粒由于结构上的高度对称性, 表现为单一的 LSPR 峰 (约 386 nm) 和由有序结构产生的阵列衍射峰 (约 635 nm)。进一步研究了球形 Pt 纳米颗粒的尺寸对其消光光谱的影响, 结果表明, 随着 Pt 球形颗粒直径的增大, LSPR 峰和衍射峰位逐渐红移后基本稳定。

关键词: 退火温度; Pt 纳米颗粒阵列; 局域表面等离子体共振

中图分类号: O614.82⁺6

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)09-2807-06

纳米材料由于独特的热学、光学、电学及催化等特性, 在能源、电子、传感、医学、光学成像等领域具有广阔的应用前景^[1-5], 为此, 纳米材料的制备一直备受研究者的关注。Pt 作为常见贵金属之一, 不仅具有优异的力学、热学性能, 同时具有良好的催化性能, 成为纳米颗粒研究的热点之一^[6,7]。与宏观 Pt 材料相比, Pt 纳米颗粒比表面积大, 具有良好的小尺寸、宏观量子隧道等效效应, 可用于多种化学反应, 已在催化^[8]、传感^[9]、环保^[10]等多个领域得到了广泛的应用。

目前, Pt 纳米颗粒的制备一般采用湿化学法^[11-13], 但该方法获得的纳米颗粒有很多不足之处, 如: 纳米颗粒表面存在表面活性剂, 不利于进一步的修饰; 颗粒尺寸受多方面因素影响, 粒径分布范围较宽, 难以自由调控且颗粒易于团聚^[14-16]。此外, 将 Pt 纳米颗粒制备成具有规整排列的结构阵列, 由于阵列中纳米颗粒结构单元之间的耦合, 会产生协同效应, 从而产生新的物理、化学特性; 而且有序的阵列结构有利于性能的重复性和稳定性, 进而可以满足更多应用。因此,

如何通过一种简单的方法制备形貌均一的 Pt 纳米颗粒及其有序阵列一直是研究者需要解决的问题。

基于单层胶体晶体模板方法制备金属纳米颗粒是解决上述问题的有效途径。此方法快速、简便、高效、稳定性好^[17-19], 在制备纳米颗粒的同时得到规整阵列, 且可以解决湿化学法制备的纳米颗粒表面存在活性剂的问题。基于此法, 有人已成功制备出金^[20], 铜^[21]纳米颗粒阵列, 分别用于传感, 催化等方面的研究^[22]。而目前关于 Pt 纳米颗粒有序阵列的制备还鲜有报道。本实验通过气-液界面自组装方法在石英片上获得单层聚苯乙烯 (PS) 胶体晶体, 以此为模板, 溅射沉积 Pt 薄膜, 之后通过热处理得到大面积 (平方厘米级) 有序可控的 Pt 纳米颗粒阵列, 首先研究退火温度对其表面形貌的影响, 并测试不同形貌纳米颗粒阵列的消光光谱。进一步研究球形 Pt 纳米颗粒的尺寸对其消光光谱的影响。这些来自各向异性纳米颗粒有趣的光学性质, 使其在多方面 (如热疗, 生化传感, 光催化) 具有潜在的应用价值。

收稿日期: 2017-09-08

基金项目: 国家自然科学基金 (51701054); 江西省教育厅科技资助项目 (GJJ150811); 江西科技师范大学研究生创新基金 (YC2016-X18)

作者简介: 王 楚, 男, 1995 年生, 硕士生, 江西科技师范大学, 江西 南昌 330013, E-mail: 644806165@qq.com

1 实 验

实验所用直径为 500 nm 的 PS 胶体球悬浮液 (2.5%, 质量分数) 购买自 Alfa Aesar 公司。磁控溅射沉积所用 Pt 靶材 (99.99%, $55 \times 0.5 \text{ mm}^3$) 购买自国材科技有限公司。胶体球自组装所用的支撑衬底石英片购买自国材科技有限公司。实验所用试剂, 丙酮、乙醇、 H_2O_2 、 H_2SO_4 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等均为分析纯, 购买自国药集团化学试剂有限公司。去离子水 ($18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$) 由美国 Millipore 公司 Milli-Q Academic A10 超纯水系统生产。

将衬底石英片依次放入丙酮、乙醇、去离子水中超声清洗 40 min, 随后在 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ ($V/V=3:1$) 混合溶液中浸泡 8 h, 超声清洗 40 min; 接着在 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ($V/V=1:1:3$) 混合溶液中超声清洗 40 min, 然后使用去离子水冲洗干净, 烘干, 置于紫外-臭氧清洗机中辐照 30 min, 从而获得亲水性表面石英片, 放置于密闭容器中待用。

取直径为 500 nm 的 PS 胶体球悬浮液, 与等体积乙醇混合, 在超声波清洗机中超声处理 20 min 即可获得分散均一的 PS 胶体球/乙醇混合液。在上述获得的表面亲水石英片上涂布一层水膜, 取 40 μL PS 胶体球/乙醇混合液逐滴滴在水膜上, 通过气-液界面自组方法在石英片上制备大面积的单层 PS 胶体球晶体, 如图 1a 所示。以制备的单层 PS 胶体球晶体为模板, 采用溅射沉积方法 (CRESSINGTON, Sputter Coater 108, 沉积电流为 35 mA) 在上述模板的表面沉积一层 Pt 膜, 如图 1b 所示。上述沉积有 Pt 膜的模板在马弗炉中经过不同温度 (300、500、700、900、1100 $^{\circ}\text{C}$) 分别处理 2 h, 单层 PS 胶体球模板受热分解, 而 Pt 膜经熔化、融合, 原位凝固, 形成具有不同形貌的二维周期性 Pt 纳米颗粒阵列, 如图 1c~1f 所示。

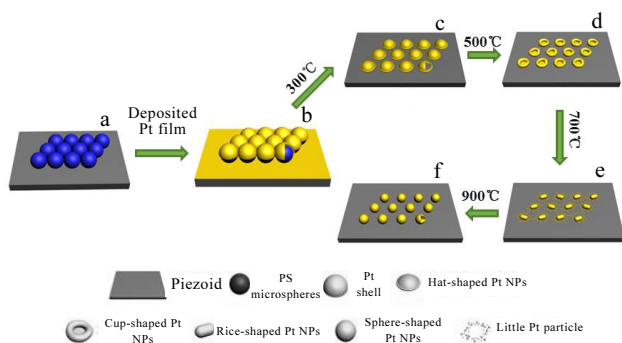


图 1 不同形貌 Pt 纳米颗粒有序阵列制备路线图

Fig.1 Fabrication route of periodic Pt nanoparticles (NPs) arrays with different morphologies

采用场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM, ZEISS) 表征样品的表面形貌以及微观结构。通过 X 射线衍射仪 (XRD, SHIMADZU) 进行物相及成分分析; 紫外-可见光消光光谱由 Varian Cary 500 型紫外-可见分光光度计测试得到。

2 结果与分析

2.1 形貌表征

图 2 为以直径为 500 nm 的单层 PS 球胶体晶体为模板, 沉积一层 Pt 膜 (沉积时间为 80 s), 不同热处理温度制备的 Pt 纳米颗粒阵列的 SEM 照片。对于金属纳米颗粒来说, 由于颗粒尺寸小, 表面能高, 比表面原子数多, 活性大, 故熔化所需增加的内能小, 这就导致了金属纳米颗粒的熔点远低于其宏观块状金属的熔点^[23,24]。块状 Pt 的熔点为 1772 $^{\circ}\text{C}$, 而 Pt 纳米颗粒的熔点要低于这个值。以沉积时间为 80 s 的 Pt 膜为例, 在热处理过程中, 随着温度逐渐上升, Pt 膜开始熔化, 收缩。温度升至 300 $^{\circ}\text{C}$ 时, 在原 PS 球位置形成“帽状” Pt 纳米颗粒, 颗粒之间存在空隙, 呈六方非紧密排列的结构阵列, 且阵列规整性没有遭到破坏, 如图 2a, 2b 所示。由图 2a 的插图可看出, “帽状” Pt 纳米颗粒为中空结构; 当温度升高至 500 $^{\circ}\text{C}$ 时, “帽状” Pt 纳米颗粒中心位置经塌陷, 收缩而形成“杯状”颗粒阵列, 如图 2c 所示; 进一步升高温度至 700 $^{\circ}\text{C}$, “杯状” Pt 纳米颗粒经进一步熔融和收缩, 在原 PS 球中心位置处形成尺寸较大、近似“米粒状”的 Pt 纳米颗粒, 其周围环绕着尺寸不均、无规排列的细小 Pt 颗粒, 如图 2d 所示; 图 2e 为样品在 900 $^{\circ}\text{C}$ 退火 2 h 后的 SEM 照片, 可以看出: 原有细小 Pt 颗粒经过迁移, 融合, 长大, 进一步与中心处较大的 Pt 纳米颗粒融合, 在基底上形成规整有序的近球形颗粒阵列; 继续升高热处理温度到 1100 $^{\circ}\text{C}$, 由于熔化蒸发, 导致 Pt 颗粒明显变小, 且阵列的规整性降低, 如图 2f 所示。上述结果表明, 通过对温度的控制, 可以获得“帽状”、“杯状”、“米粒状”及球形 Pt 纳米颗粒有序阵列。

2.2 晶体结构分析

图 3 为不同热处理温度下 Pt 纳米颗粒的 XRD 谱图。从图中可以明显看到, 当热处理温度为 300 $^{\circ}\text{C}$ 时, 样品 XRD 谱图未出现明显的衍射峰。而当热处理温度为 500, 700, 900 和 1100 $^{\circ}\text{C}$ 时, 样品 XRD 谱图中可以看到明显的 Pt 纳米颗粒的面心立方结构特征峰, 且随着退火温度的升高, XRD 衍射峰强度逐渐升高, 说明 Pt 纳米颗粒随着退火的升高, 结晶度逐渐升高, 由非晶态转变为晶态。

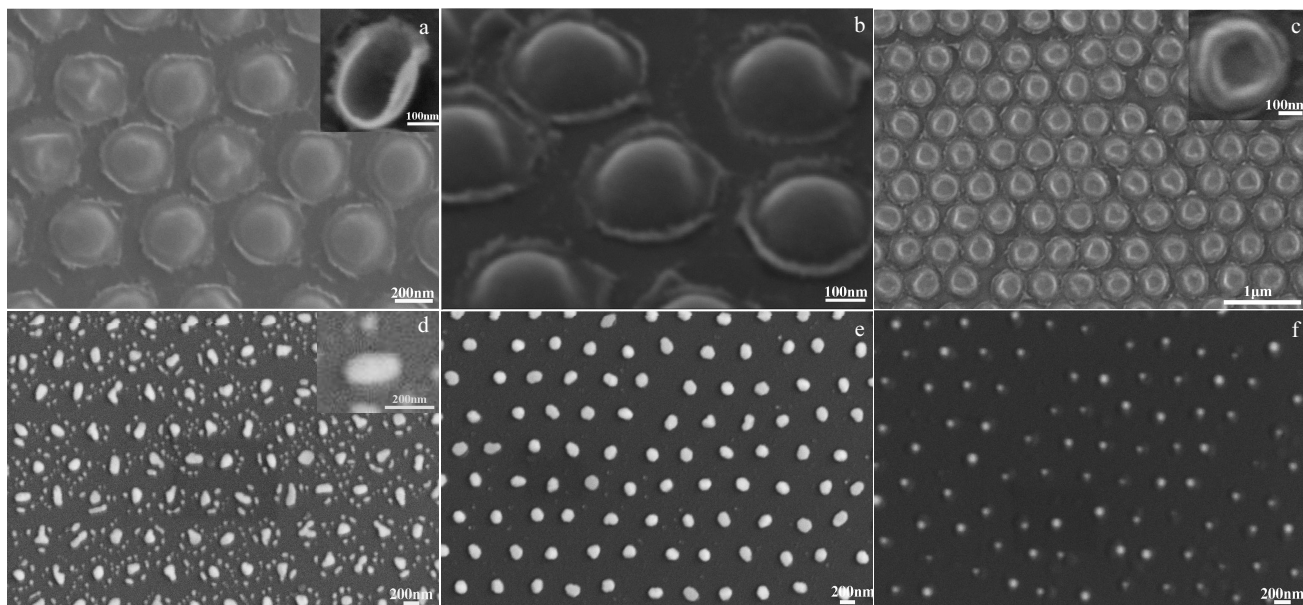


图 2 以直径为 500 nm 的单层 PS 球胶体晶体为模板, 沉积一层 Pt 膜 (沉积时间为 80 s), 不同热处理温度制备的 Pt 纳米颗粒阵列的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of Pt NPs arrays fabricated at different annealing temperatures templated by colloidal monolayer with 500 nm in diameter: (a) 300 °C, the inset shows its reverse morphology; (b) oblique view of Fig.2a; (c) 500 °C, the inset is corresponding magnified image; (d) 700 °C, the inset is corresponding magnified image; (e) 900 °C; (f) 1100 °C

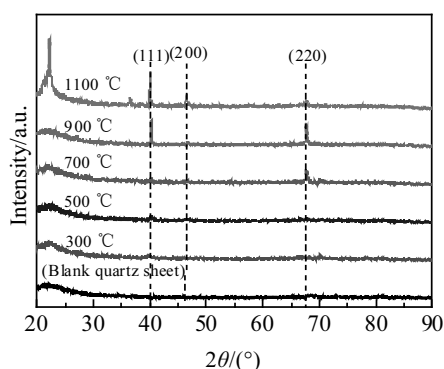


图 3 不同热处理温度制备的 Pt 纳米颗粒 XRD 谱图

Fig.3 XRD patterns of obtained periodic Pt NPs arrays fabricated at different annealing temperatures

2.3 消光光谱分析

测定了经不同退火温度处理获得的多种形貌 Pt 纳米颗粒阵列以及未经退火处理的 PS 微球/Pt 膜的消光光谱, 结果如图 4 所示。由图可见, 在 PS 微球阵列表面, 溅射一层 Pt 膜, 其消光光谱有 2 个峰, 分别位于约 380 和 630 nm。其中, 位于 630 nm 的峰来自于阵列的布拉格衍射, 而位于 380 nm 的峰则来自于

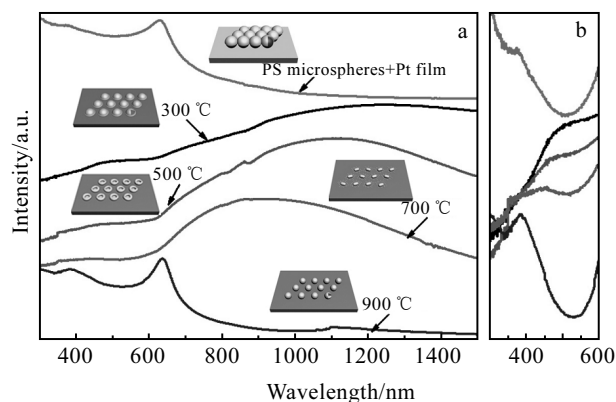


图 4 不同热处理温度制备的 Pt 纳米颗粒有序阵列的紫外-可见消光光谱; PS 微球/Pt 膜和球形 Pt 纳米颗粒阵列的 LSPR 峰及“帽状”、“杯状”、“米粒状” Pt 纳米颗粒阵列的横向 LSPR 峰放大图

Fig.4 UV-visible extinction spectra of periodic Pt NPs arrays obtained at different heat treatment temperatures (a); the expanded image of LSPR peaks of the PS microspheres/Pt film and the sphere-shaped Pt NPs arrays, and the horizontal LSPR peaks of hat-shaped, cup-shaped and rice-shaped Pt NPs array (b)

Pt 纳米颗粒的局域表面等离子体共振 (LSPR) [25]。经过 300 °C 处理后, 得到“帽状”纳米颗粒阵列, 与 PS 微球/Pt 膜相比, 消光光谱发生明显的变化, 无明显(约位于 630 nm)的衍射峰出现, 而在 487 和 1201 nm 出现了 2 个宽峰。无明显衍射峰出现可能是由于其衍射峰和 LSPR 峰重叠或 Pt 纳米颗粒吸光度较高, 致使衍射峰减弱, 不易探测; 而出现在 487 和 1201 nm 的 2 个峰均来自于 Pt 纳米颗粒的局域表面等离子体共振。这是因为“帽状”Pt 纳米颗粒由于结构的各向异性, 在入射光的激发下, 正负电子在 2 个极化方向上出现了分离, 从而形成了横向 (487 nm) 和纵向 (1201 nm) 的等离子体振荡 [26]。金属纳米颗粒的 LSPR 性质与颗粒形状相关 [27-29]。当“帽状”的 Pt 纳米颗粒经塌陷成为“杯状”Pt 纳米颗粒, 随着高度降低, 2 个 LSPR 峰同时发生蓝移, 分别为 473 和 1090 nm, 纵向峰的位置变化较大; 当温度升高到 700 °C, LSPR 峰近一步发生蓝移 (分别为: 453, 898 nm), 变化趋势与 Ye 的研究结果一致 [30]。在几何形貌转变的过程中, 由于电磁场强度逐渐提高, 导致 LSPR 峰发生蓝移。温度继续升高到 900 °C, Pt 纳米颗粒的形状变为类球形, 粒径较为均一, 球形纳米颗粒由于结构上的高度对称性, 等离子体振动为各向同性, 表现为单一的横向 LSPR

峰 (约 379 nm), 纵向 LSPR 峰消失, 而出现了位于 635 nm 的阵列衍射峰。由此可见, Pt 纳米颗粒的 LSPR 峰对纳米颗粒的形貌敏感, 且纵向 LSPR 峰变化比横向更为敏感。因此可以通过调节纳米颗粒的形貌来调控纳米颗粒的 LSPR 峰, 使其满足在不同领域的应用。

通过控制溅射沉积时间可调控 PS 胶体晶体模板上 Pt 膜的沉积厚度, 而不同的沉积厚度经 900 °C 热处理后可制备出不同尺寸的球状 Pt 纳米颗粒阵列。图 5 为通过沉积不同时间获得的不同粒径大小的球形 Pt 纳米颗粒有序阵列 SEM 照片和紫外-可见消光光谱图。根据 SEM 图中标尺所示大小, 对图中颗粒尺寸进行统计分析, 结果表明, 当 Pt 膜沉积时间为 20, 40, 120, 160 s 时, 分别获得了直径约为 103, 142, 230 和 257 nm 的球形 Pt 纳米颗粒阵列 (见图 5a~5d 的右下角插图), 进一步研究了其消光光谱。当 Pt 纳米颗粒直径为 103 和 142 nm 时, 其消光光谱无明显的 LSPR 峰和衍射峰出现, 这可能是由于颗粒较小导致其 LSPR 峰和衍射峰信号强度低, 难以探测所致; 当颗粒直径增大到 190 nm 时, 其消光光谱出现了明显的 (1,0) 级阵列衍射峰 (约 635 nm), 同时在约 379 nm 处出现了 LSPR 峰; 当颗粒直径进一步增大到 230 nm 时, 其消光光谱存在位于 645 nm 左右的 (1,0) 级衍射峰, 同时在

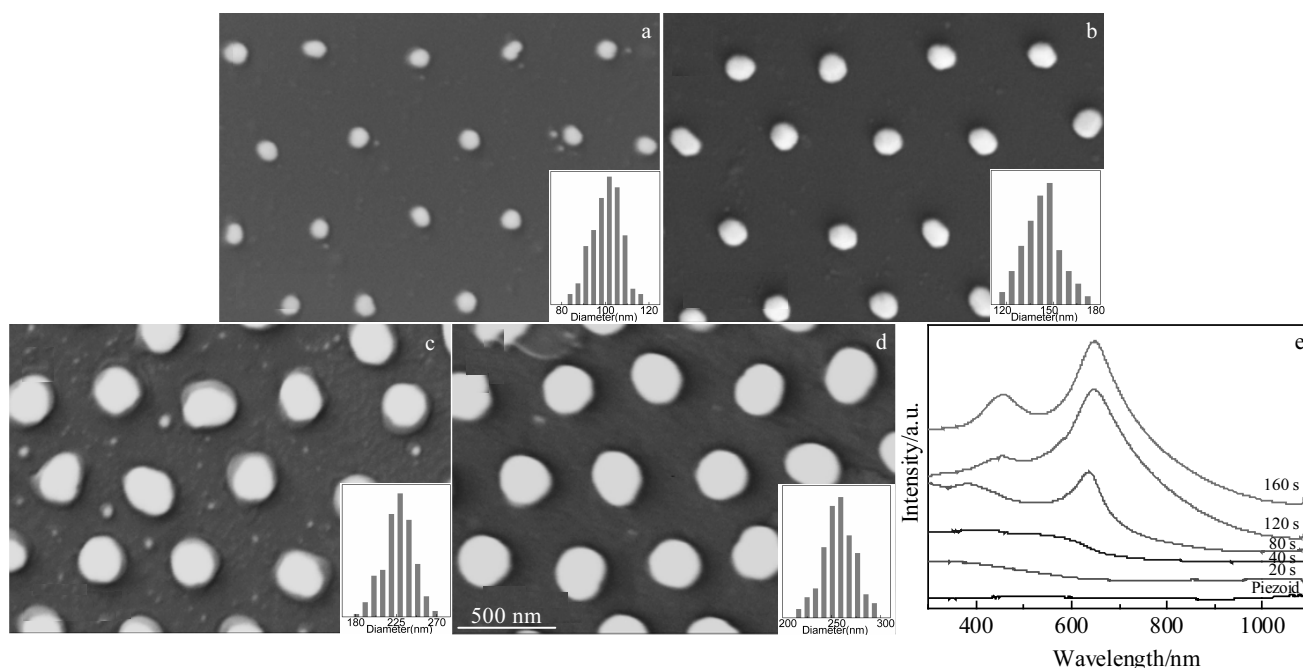


图 5 通过沉积不同时间获得不同粒径的球形 Pt 纳米颗粒有序阵列 SEM 照片和紫外-可见消光光谱图, 图 5a~5d 对应 Pt 膜沉积时间依次为 20, 40, 120, 160 s

Fig.5 SEM images (a~d) of Pt sphere-shaped particle arrays with different sizes (103, 142, 230, and 257 nm, see corresponding the insets) for different deposition time: (a) 20 s, (b) 40 s, (c) 120 s, and (d) 160 s; (e) their extinction spectrum

453 nm 处出现了(1,1)级衍射峰^[31], 而位于约 381 nm 处的 LSPR 峰比较弱, 这可能是由于 LSPR 与位于 453 nm 处的(1,1)级衍射峰相互重叠而致; 当颗粒直径进一步增大到 257 nm 时, (1,0)级, (1,1)级衍射峰分别红移至 649, 458 nm, 且衍射峰强度增强, 而 LSPR 峰已无无明显特征, 难以辨别。综上所述, 当球形 Pt 纳米颗粒直径较小时, 其消光光谱无明显的 LSPR 峰和衍射峰; 随着颗粒直径的增大, 消光光谱出现了 LSPR 峰和(1,0)及(1,1)级衍射峰, 且峰位逐渐红移后基本稳定; 但随着颗粒直径进一步增大, (1,0)及(1,1)级衍射峰进一步增强, 但 LSPR 峰减弱直至难以辨别。

3 结 论

1) 以单层胶体晶体为模板, 经沉积 Pt 膜, 退火处理, 成功制备了 Pt 纳米颗粒有序阵列, 并探究了热处理温度对 Pt 纳米颗粒形貌的影响, 分析了不同形貌和不同直径球形 Pt 纳米颗粒阵列的消光光谱。

2) 当热处理温度为 300, 500, 700 和 900 °C 时, 分别获得了“帽状”、“杯状”、“米粒状”和“球形”的 Pt 纳米颗粒阵列, 实现了不同形貌 Pt 纳米颗粒阵列的可控制备。

3) Pt 纳米颗粒的局域表面等离子共振 (LSPR) 随着几何形貌的变化发生相应的偏移, 实现了横向和纵向局域表面等离子体共振峰分别在可见光和近红外较宽波段内移动; 然而, 随着 Pt 球形颗粒直径的增大, LSPR 峰和衍射峰均表现出红移后基本稳定。这些由各向异性的纳米颗粒产生的光学性质可以使其在热疗、生化传感、光学成像等领域具有重要应用。

参考文献 References

- [1] Yuan Dongxia, Huang Gang, Yin Dongming *et al.* *ACS Appl Mater Interfaces*[J], 2017, 9(21): 18 178
- [2] Li Guangfang, Lin Ye, Wang Hui. *Nano Lett*[J], 2016, 16(11): 7248
- [3] Young Christine, Salunkhe Rahul R, Alshehri Saad M *et al.* *J Mater Chem A*[J], 2017, 5(23): 11 834
- [4] Zhang Bin, Cai Yunlang, Shang Luoran *et al.* *Nanoscale*[J], 2016, 8(6): 3841
- [5] Gao Aiqin, Xu Wenjing, León Yenisy Ponce De *et al.* *Adv Mater*[J], 2017, 29(26): 1070
- [6] Wang Huanhuan(王欢欢). *Thesis for Master Degree*(硕士论文)[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2016
- [7] Zhang Mingmei(张明媚), Zhang Jiwei(张纪伟), Zhang Lijuan(张丽娟) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(8): 1756
- [8] Boymans Evert H, Witte P T, Vogt D. *Catal Sci Technol*[J], 2015, 5: 176
- [9] Tian Hailin, Fan Huiqing, Ma Jiangwei *et al.* *J Hazard Mater* [J], 2017, 341: 102
- [10] Feng Jiao(封 姣), Ren Shenyue(任申玥), Chen Mingqing(陈明清) *et al.* *Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2008, 36(10): 272
- [11] Zhang Hua, Amro Nabil A, Disawal Sandeep *et al.* *Appl Surf Sci*[J], 2006, 253(4): 1960
- [12] Herricks Thurston, Chen Jingyi, Xia Younan. *Nano Lett*[J], 2004, 4(12): 2367
- [13] Formo Eric, Lee Eric, Campbell Dean *et al.* *Nano Lett*[J], 2008, 8(2): 668
- [14] Yang Shikuan, Lapsley Michael Ian, Cao Bingqiang *et al.* *Adv Funct Mater*[J], 2013, 23(6): 720
- [15] Schwab Mark J, Chen Danti, Han Jung *et al.* *J Phys Chem C* [J], 2013, 117(33): 16 890
- [16] Li Yue, Koshizaki Naoto, Cai Weiping. *Coord Chem Rev*[J], 2011, 255(3): 357
- [17] Brodoceanu D, Fang C, Voelcker N H *et al.* *Nanotechnology*[J], 2013, 24(8): 085 304
- [18] Ting Hengwen, Lin Yukai, Wu Yijen *et al.* *J Mater Chem C*[J], 2013, 1: 3593
- [19] Lin Yukai, Ting Hengwen, Wang Chunyun *et al.* *Nano Lett*[J], 2013, 13: 2723
- [20] Men Dandan, Zhou Fei, Hang Lifeng *et al.* *J Mater Chem C* [J], 2016, 4(11): 2117
- [21] Hang Lifeng, Zhao Yang, Zhang Honghua *et al.* *Acta Materialia*[J], 2016, 105: 59
- [22] Hang Lifeng, Zhou Fei, Men Dandan *et al.* *Nano Res*[J], 2017, 10(7): 2257
- [23] Sun Yiqiang, Hang Lifeng, Men Dandan *et al.* *J Mater Chem C*[J], 2016, 4(41): 9864
- [24] Fan Xiaomeng(范晓萌). *Thesis for Master Degree*(硕士学位论文)[D]. Suzhou: Jiangsu University, 2010
- [25] Gu Zhongze, Horie Rumiko, Kubo Shoichi *et al.* *Angew Chem Int Ed*[J], 2002, 41(7): 1154
- [26] Ke Shanlin(柯善林), Kan Caixia(阚彩侠), Mo Bo(莫 博) *et al.* *Acta Physico-Chimica Sinica*(物理化学学报)[J], 2012, 28(6): 1275
- [27] Wang Yi(王 懿). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Chengdu: Southwest University, 2014
- [28] Li Rao(李 娆), Zhu Yabin(朱亚彬), Di Yue(狄 月) *et al.* *Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2013, 62(19): 500

- [29] Jiao Lishi(焦力实), Zhang Boping(张波萍), Ding Xinzheng(丁昕祯) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(S1): 882
- [30] Ye Jian, Dorpe Pol Van, Roy Willem Van *et al. J Phys Chem C*[J], 2009, 113(8): 3110
- [31] Tian Xianhua(田仙花), Wang Lin(王 林), Liu wei(刘 磊) *et al. Chinese Journal of Light Scattering*(光散射学报)[J], 2010, 22(4): 321

Controllable Fabrication of Pt Nanoparticle Arrays with Various Morphologies and Their Optical Properties

Wang Chu¹, Xiang Junhuai¹, Zhang Tao², Men Dandan¹, Qiu Xiaofang¹, Zhang Honghua¹

(1. Jiangxi Key Laboratory of Surface Engineering, Jiangxi Science and Technology Normal University, Nanchang 330013, China)

(2. Institute of Solid State Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract: An interesting and simple strategy to prepare Pt nanoparticles (NPs) arrays with different morphologies on a substrate was developed using monolayer colloidal crystal as a template, followed by depositing a layer of Pt film and annealing at different temperatures. Hat-shaped, cup-shaped, rice-shaped and sphere-shaped Pt NPs arrays were obtained after annealing the PS template with Pt film at 300, 500, 700 and 900 °C, respectively. The extinction spectra of hat-shaped, cup-shaped and rice-shaped Pt NPs arrays present two obvious peaks, assigning to transverse and longitudinal localized surface plasmon resonances (LSPR) of the Pt NPs. Both the transverse and longitudinal LSPR peaks blue shift when geometrical morphology changes from hat-shaped to cup-shaped, and then to rice-shaped due to increasing annealing temperatures. The transverse LSPR peaks blue shift from ca. 487 nm to ca. 453 nm, and the longitudinal LSPR peaks blue shift from ca. 1201 nm to ca. 898 nm. Compared with hat-shaped, cup-shaped and rice-shaped Pt NPs arrays, there is only one localized surface plasmon resonance peak in extinction spectra of sphere-shaped Pt NPs arrays because of their symmetrical nanostructure. But it presents a peak at ca. 635 nm, which is assigned to Bragg diffraction of the highly ordered structure of the Pt nanosphere arrays. Moreover, the extinction spectra of sphere-shaped Pt NPs arrays with different diameters were studied. The results show the LSPR and diffraction red shift gradually and then get stable with the increase of diameter of nanosphere. This method would motivate more research efforts in developing new methods to fabricate asymmetrical nanostructures. Additionally, these novel properties originating from the anisotropic nanostructures may open up new applications in many fields.

Key words: annealing temperature; Pt nanoparticle array; localized surface plasmon resonance

Corresponding author: Zhang Honghua, Ph. D, Associate Professor, Jiangxi Science and Technology Normal University, Nanchang 330013, P. R. China, E-mail: zhanghonghua@impcas.ac.cn