

· 研究论文 ·

大尺寸金纳米粒子与嵌段共聚物的可控组装

水天恩^{1,3} 王哲^{1,2*} 黄海瑛^{3*}

(¹长春工业大学材料科学与工程学院 化学与生命科学学院 长春 130012)

(²吉林省先进高分子功能膜材料重点实验室 长春 130012)

(³中国科学院长春应用化学研究所 高分子物理与化学国家重点实验室 长春 130022)

摘要 嵌段共聚物(BCP)自组装行为在调控纳米粒子(NPs)的形貌与功能化应用中备受关注. 现有研究多集中于特征尺寸小于50 nm的纳米粒子体系, 而很少针对大尺寸纳米粒子(>100 nm)的组装行为进行研究. 本研究通过胶束溶液热退火的方法, 详细追踪了采用种子生长法合成的大尺寸金纳米粒子(>200 nm)与聚苯乙烯-聚四乙烯基吡啶-聚环氧乙烷(PS-*b*-P4VP-*b*-PEO)三嵌段共聚物胶束的共组装过程, 并成功制备了单分散具有胶束状核壳结构的Au@PS-P4VP-PEO复合微球. 透射电子显微镜(TEM)、扫描透射电子显微镜(STEM)、原子力显微镜(AFM)和动态光散射(DLS)系统表征了复合微球的组成和结构. 研究认为在升温退火条件下, 初始的嵌段共聚物胶束核心PS链段活动能力增强, 胶束在界面相互作用和构象熵驱动下与大尺寸金纳米粒子共组装形成稳定的核壳结构. 同时, 该策略也成功应用于PS-*b*-PEO二嵌段共聚物胶束体系, 进一步证实它是一种简单、有效的制备大尺寸金属纳米粒子/聚合物复合材料的方法.

关键词 嵌段共聚物, 胶束, 金纳米粒子(AuNPs), 自组装, 热退火

引用: 水天恩, 王哲, 黄海瑛. 大尺寸金纳米粒子与嵌段共聚物的可控组装. 高分子学报, 2025, 56(11), 2067-2078

Citation: Shui, T. E.; Wang, Z.; Huang, H. Y. Controlled self-assembly of large-sized gold nanoparticles by block copolymers. *Acta Polymerica Sinica*, 2025, 56(11), 2067-2078

无机纳米粒子(NPs)因其多样的形貌、可控的尺寸、表面化学特性以及特有的功能性, 为有机/无机复合纳米材料(如金属、磁性或半导体纳米粒子)的设计和制备提供了多个维度的可操作空间^[1-6]. 无机纳米粒子的应用除了与其晶型结构、表面配体有关外和粒子的纳米尺度也密切相关^[7,8]. 目前大多数研究主要聚焦于特征尺寸小于50 nm无机纳米粒子复合材料的合成和组装, 主要归因于小尺寸纳米粒子的高比表面积、量子效应显著、表面修饰灵活, 在生物医学、材料学、电子、催化等领域展现出的优异性能^[9-14]. 而近期的研究表明, 大尺寸纳米粒子在某些特

定领域展现出独特的优势. Masuhara等^[15,16]报道了表面等离子体共振效应对金纳米颗粒在界面上的激光捕获和聚集效应, 发现在1064 nm激光捕获照射下, 只有200 nm Au NPs产生的表面等离子体共振会出现群集现象, 而小于200 nm的AuNPs则不会发生这一现象. Tabatabai等^[17]利用纳米颗粒调节光合作用微生物中的光捕捉以促进生物燃料的产出. 通过分别在直径为20、100和200 nm的AuNPs溶液中培养野生型双歧杆菌(Fd33)和耐盐菌(HSF33-2), 发现200 nm的AuNPs溶液中叶绿素a积累显著增加, 能够增强光合色素的沉着. 针对大尺寸纳米粒子(>100 nm)

2025-04-24收稿, 2025-07-12录用, 2025-09-29网络出版; 国家自然科学基金(基金号21674112)资助.

* 通信联系人, E-mail: wangzhe@ccut.edu.cn; hyhuang@ciac.ac.cn

本文附有电子支持材料, 与正文一并刊载在本刊网站(www.gfzxb.org).

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2025.25065; CSTR: 32057.14.GFZXB.2025.7431

的组装行为及功能化调控相对匮乏,可能是由于受范德华力影响大尺寸纳米粒子更容易聚集,均匀分散困难;此外大尺寸纳米粒子的表面曲率相对较低会使配体修饰密度和取向更难控制。

目前,两亲性嵌段共聚物(BCPs)与较小尺寸的无机纳米粒子(<100 nm)在选择性溶液中的组装和调控是研究的热点.这种自下而上的组装方法利用嵌段共聚物丰富的自组装结构,在不同尺度调控纳米粒子的分布和定位^[18-33].嵌段共聚物既可以作为表面活性剂,又可以作为空间位阻稳定剂,从而在溶液中控制无机纳米粒子的分散和稳定,当有需要时纳米粒子还可以修饰小分子或者作为功能性配体做进一步的结构组装^[34-38].Eisenberg等针对无机纳米粒子在嵌段共聚物不同胶束形态内的负载行为进行了总结,认为主要有2种方式制备纳米粒子并与胶束共组装,分别是原位合成(*in situ*)和离位(*ex situ*)制备策略^[39].原位合成的方式是利用金属前驱体的吸附作用与嵌段共聚物共组装,通过化学反应将金属离子还原成纳米粒子,通常纳米粒子局限在被吸附的区域,尺寸较小不易调控^[40,41].而离位的制备方式是预先在纳米粒子表面用有机配体修饰,然后再与嵌段共聚物共组装,避免了组装过程中的化学反应,可以适用于更广泛的纳米粒子与嵌段共聚物组装体系,并极大的保障了纳米粒子晶型的稳定和形貌特征.Chen等通过控制金纳米粒子表面配体的亲疏水性,使嵌段共聚物PS-*b*-PAA(聚苯乙烯-*b*-聚丙烯酸)在AuNPs表面选择性吸附,在110 °C下加热2 h在缓慢降到室温,使嵌段共聚物在降温过程中达到临界胶束浓度,通过这种方式成功将直径为5~15 nm的单个AuNP封装到每个胶束中^[42].Song等用相似的方法先制备了PS-*b*-PAA封装的碲Te纳米线,通过后续加热到80 °C保持30 min再降温处理,发现原有的聚合物壳层转变成独特的葫芦状核-壳纳米结构,这种形成各向异性结构的驱动力与纳米粒子表面配体链的长短有关^[43].总之,嵌段共聚物胶束包覆纳米粒子的尺寸通常在几纳米到几十纳米,此时嵌段共聚物链段回转半径(R_g)的尺寸通常远大于纳米粒子的尺寸,体系主要受纳米粒子平动熵控制^[44].但是当纳米粒子尺寸 $d > 100$ nm时,由于受到胶束尺寸的限制需要克服相区之间界面能及构象熵的约束.因此,如何利用嵌段共聚物胶束

作为模板负载更大尺寸金属纳米粒子仍然是研究的难点.

我们之前的工作中采用胶束溶液热退火的方法,利用高温提高混合溶剂对PS胶束核嵌段的亲和性,同时增强其运动能力,制备了高长径比的PS₅₇₇-*b*-P4VP₃₀₅-*b*-PEO₈₉₈一维纳米管状胶束,并实时监测了整个组装过程^[45].借助于该方法,同时为了避免退火过程中胶束形貌转变带来的影响,选取了低分子量的PS_{60k}-*b*-P4VP_{32k}-*b*-PEO_{39.5k}三嵌段共聚物和特征尺寸>200 nm金纳米粒子.通过热诱导胶束重组策略,系统探究了升温退火条件下大尺寸AuNPs与嵌段共聚物胶束的共组装过程,以及胶束状核壳结构Au@PS-P4VP-PEO复合微球的形成机制.本研究中采用的胶束溶液热退火方法,突破了传统自组装体系对纳米粒子尺寸的限制,通过界面吸附与构象熵驱动机制,无需表面配体修饰即可实现大尺寸金纳米粒子的单分散可控封装.并且该方法还成功拓展至PS-*b*-PEO二嵌段共聚物体系,进一步揭示了聚合物链段长度对复合微球核壳厚度的调控规律,为功能化复合材料的智能设计提供了重要的理论依据.所制备的Au@聚合物核壳微球兼具高稳定性和可控性,可为大尺寸纳米粒子在生物载药、等离子体器件及催化等领域的应用提供新的解决方案.

1 实验部分

1.1 主要原料

嵌段共聚物PS_{60k}-*b*-P4VP_{32k}-*b*-PEO_{39.5k} ($M_n = 131.5$ kDa, PDI=1.20), PS_{48k}-*b*-PEO_{20.3k} ($M_n = 68.3$ kDa, PDI=1.13)购自Polymer Source公司.四水合氯金酸(HAuCl₄·4H₂O)购自Aladdin公司.十六烷基三甲基溴化铵(CTAB, 纯度98%)和左旋抗坏血酸(AA)购于国药集团化学试剂有限公司.盐酸(HCl, AR)、30 wt%过氧化氢(H₂O₂, AR)、氯仿(CHCl₃, AR)购于北京化工厂.1,4-二碘丁烷(C₄H₈I₂, 纯度≥99%)、无水 N,N -二甲基甲酰胺(DMF, AR)和无水乙醇(C₂H₆O, AR)购于Sigma-Aldrich公司.溶剂使用前用0.2 μm滤膜过滤,未特殊说明药品未经纯化直接使用.实验所用超纯水均来自电阻率为18.0 MΩ·cm的超纯水制备系统(Millipore Milli-Q).

1.2 样品制备

1.2.1 大尺寸金纳米粒子的合成

通过改进 Murphy 等的种子生长法^[46,47], 首先制备得到小尺寸金种子颗粒. 在恒温 90 °C 油浴中, 将 0.5 mL 10 mmol/L HAuCl₄ 溶液加入到 10 mL 12.5 mmol/L 的 CTAB 溶液中均匀搅拌. 5 min 后加入 80 μL 100 mmol/L 的新制抗坏血酸水溶液反应 30 min. 之后将所得溶液储藏在 30 °C 水浴中备用, 避光保存不超过 48 h.

在恒温 40 °C 油浴中, 将 0.5 mL 10 mmol/L 的 HAuCl₄ 溶液加入到 5 mL 50 mmol/L 的 CTAB 溶液中均匀搅拌, 然后在加入 20 μL 的金纳米种子溶液和 50 μL 的新制抗坏血酸水溶液, 将反应液混合均匀, 此时溶液呈黄色. 通过调节前期加入金种子的含量, 最终得到所需要的大尺寸金纳米粒子. 反应 14 h 后, 将反应液在 12000 r/min 转速下离心 10 min. 所得沉淀分散在水中以用于紫外可见光谱表征. 将分散液继续离心、水洗 2 次, 所得的样品用于透射电镜表征.

1.2.2 共组装复合纳米微球的制备

将三嵌段共聚物 PS_{60k}-*b*-P4VP_{32k}-*b*-PEO_{39.5k} 溶解在共溶剂 DMF 中配成浓度为 0.125 mg/mL 的初始溶液, 使用涡旋仪震荡 2 min 后静置 24 h 使其充分溶解备用. 取 2 mL 初始溶液至于小样品瓶中, 一次性加入 3 mL 的无水乙醇震荡混合均匀, 乙醇是 PS 链段的不良溶剂, 最终聚合物胶束溶液浓度为 0.05 mg/mL, DMF 和乙醇溶剂的体积比为 2:3. 此时将之前制备好的大尺寸金纳米粒子重悬溶液 200 μL 加入进去混合均匀(Au 纳米粒子与嵌段共聚物摩尔比约为 1:1000), 并密封放置于全包围加热台的磁力搅拌器上(自制), 继续匀速升温至 90 °C, 在转速 300 r/min 条件下退火不同时间, 然后放置于室温下自然降温, 得到一系列不同热退火时间下的动力学冻结的复合纳米微球结构. 如无特殊说明, 与之进行对比的两嵌段共聚物 PS_{60k}-*b*-PEO_{39.5k} 复合纳米微球样品采用相同的制备方法.

1.3 复合纳米微球的形貌和结构表征

透射电子显微镜(transmission electron microscopy, TEM)表征分别采用日本电子株式会社(JEOL)生产的带有高灵敏度 sCMOS 相机、超广视野的蒙太奇系统的 JEOL-1400Flash 透射电子显微镜, 加速电压为 120 kV; 日本电子株式

会社(JEOL)带有 CCD 相机的 JEM-1011 透射电子显微镜, 加速电压为 100 kV. 取 20 μL 待测样品溶液滴于 300 目碳膜铜网上, 多余液体滤纸吸干, 静置 24 h 完全干燥后用于表征. 为了提高 P4VP 嵌段的成像衬度, 采用 1,4-二碘代丁烷对部分样品进行选择染色处理, 具体步骤为将待测样品置于容量瓶中, 周围滴入 100 μL 1,4-二碘代丁烷染色剂, 滴加完毕后将容量瓶加盖密闭, 并转移至 30 °C 的烘箱中静置 24 h, 完成对 P4VP 微区进行的选择性染色. 其它样品如未加说明, 均为未经染色直接观察.

扫描透射电子显微镜(scanning transmission electron microscopy, STEM)表征采用日本电子株式会社(JEOL)生产的, 配备有四级聚光镜的 JEM-F200 冷场发射透射电镜, 加速电压为 200 kV. 在高分辨模式下观察样品原子尺度下界面高分辨结构, 通过 X 射线能谱 EDS (energy dispersive spectroscopy)进行元素分析, 对扫出的 TEM mapping 数据进行拟合.

原子力显微镜(atomic force microscopy, AFM)实验采用日本精工(Seiko SPI3800 控制器)公司的原子力显微镜, 在室温下大气环境中完成. 使用的原子力显微镜探针为 Olympus 公司生产的 OMCL-AC240TS-R3 型探针, 共振频率为 70 kHz, 刚度系数为 17 N/m, 扫描频率设定为 1.0~1.5 Hz, 采用轻敲模式, 同时获得高度图和相图. 样品制备时硅片做亲水处理, 将硅片在食人鱼溶液煮 20 min, 然后用丙酮、乙醇、去离子水分别超声 20 min. 样品采用旋涂方式, 以 2000 r/min 的速率旋涂于预处理过的硅片表面备用.

金纳米粒子的吸收光谱采用上海精密科学仪器有限公司有限公司的 UV-765 型紫外-可见分光光度计(UV-Vis spectrophotometer)测试, 波长范围为 190~800 nm. 散射池厚度为 1 cm, 以体系溶剂作为参比样.

动态光散射(dynamic light scattering, DLS)表征采用 Malvern 公司的粒度仪(Zetasizer Nano ZS Malvern Instruments, UK). 样品颗粒的平均流体动力学粒径(D_h)根据在 173° 散射角处采集到的动态光散射信息通过 Stocks-Einstein 方程分析计算: $D_h = k_b T / 6\eta D$, 其中, k_b 、 T 、 η 、 D 分别为玻尔兹曼常数、溶液温度(°C)、溶剂在该温度下的

黏度(Pa·s)和胶束的表现扩散系数. 对于每一个测试温度, 至少要将溶液平衡 300 s 以上, 以确保温度精确至 ± 0.1 °C.

2 结果与讨论

2.1 三嵌段共聚物与大尺寸金纳米粒子的共组装

在与 $\text{PS}_{60k}\text{-}b\text{-P4VP}_{32k}\text{-}b\text{-PEO}_{39.5k}$ 三嵌段共聚物进行共组装之前, 首先对合成的大尺寸金纳米粒子进行表征. 通过改进 Murphy 等的种子生长法^[46,47], 将金纳米粒子从还原的晶体种子生长成 200 nm 以上的 AuNPs (图 1). 如图 1(a)电镜图所示, 金纳米粒子的形状并不均一, 有球形和短棒等形状, 通过定量分析电镜图中 100 个左右 AuNPs, 得到的平均粒径大小为 (235.8 ± 1.5) nm (图 1(b)). 动态光散射粒度仪表征测得粒径平均大小为 245.7 nm, 分散性指数为 0.048. 经过洗涤后测得的金纳米粒子 zeta 电位为 60 mV, 上述结果表明

我们得到大尺寸金纳米粒子形状虽然不太规整, 但尺寸相对均匀, 并且金纳米粒子周围带有正电荷, 可以稳定纳米粒子在溶液中不发生团聚. 选择的 $\text{PS}_{60k}\text{-}b\text{-P4VP}_{32k}\text{-}b\text{-PEO}_{39.5k}$ 三嵌段共聚物, 在体积比为 2/3 的 DMF 和乙醇的初始溶液中, 其胶束聚集体现貌为球形, 其中疏溶剂的 PS 嵌段形成胶束聚集体的核层, 而亲溶剂的中间嵌段 P4VP 构成胶束的壳层, PEO 则向溶剂中延伸构成胶束的冠层(图 2(a)). TEM 统计的球形胶束的直径约为 (62.5 ± 1.4) nm, 接近动态光散射的测得的流体动力学直径 $D_h=61.7$ nm (图 2(b)). 为了和金纳米粒子加入后的自组装行为进行对比, 先将 $\text{PS}_{60k}\text{-}b\text{-P4VP}_{32k}\text{-}b\text{-PEO}_{39.5k}$ 初始溶液在 90 °C 退火不同时间观察其胶束结构的变化情况, 结果表明退火 12 h 后的胶束的形状和尺寸和初始的状态无明显差别, 说明嵌段共聚物胶束在溶液退火环境中非常稳定, 在实验窗口内其形貌不随退火时间变化.

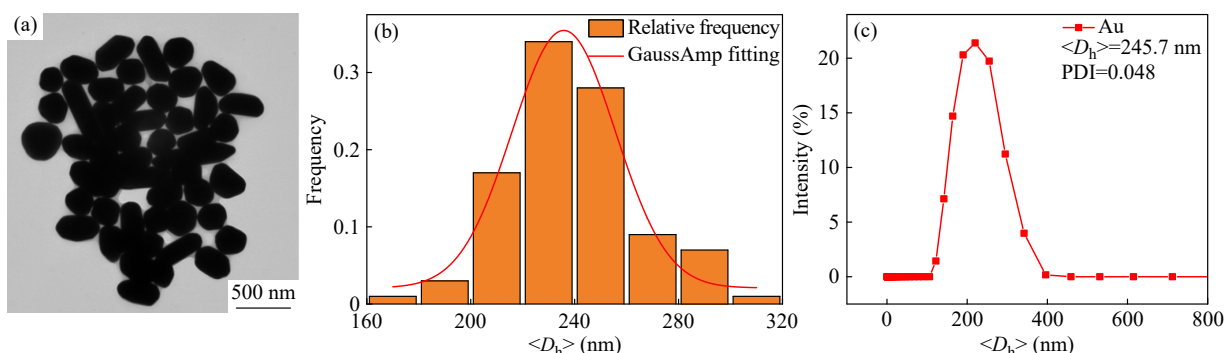


Fig. 1 (a) TEM image of gold nanoparticles with large size; (b) Particle size distribution analysis of AuNPs obtained from TEM; (c) Particle size distribution of AuNPs measured by DLS.

将大尺寸金纳米粒子与 $\text{PS}_{60k}\text{-}b\text{-P4VP}_{32k}\text{-}b\text{-PEO}_{39.5k}$ 初始溶液混合均匀后升温至 90 °C 进行溶液热退火, 图 2(c)~2(f) 给出了不同退火时间下共组装得到的 TEM 图片. 通过对共组装后的形貌和分散状态进行分析, 我们发现经过 6 h 的退火后, 稳定的胶束微球会逐渐吸附到大尺寸金纳米粒子表面(图 2(c)). 随着退火时间的增加, 越来越多的胶束吸附到金纳米粒子的周围, 同时伴随着胶束数量的减少(图 2(d)和 2(e)), 从高倍率 TEM 图像中, 可以清楚地观察到金纳米粒子表面逐渐形成由胶束组成的包覆层, 此时的包覆层还不是很均匀处于松散的排布的状态. 当退火 12 h 后, 聚集在金纳米粒子表面的胶束经过足够时间的调整, 重新排列成了更加均匀的聚合物壳层并包裹住金

纳米粒子, 最终形成聚合物封装的金纳米微球 ($\text{Au}@\text{PS}_{60k}\text{-}b\text{-P4VP}_{32k}\text{-}b\text{-PEO}_{39.5k}$) (图 2(f)). 需要说明的是, 在同一退火时间随机取样观察到的大尺寸金纳米粒子都遵循相同的变化过程, 与合成的金纳米粒子的晶型无关(电子支持信息 S1). 这与 Taton 等报道的以表面官能化金纳米粒子为核、嵌段共聚物胶束为壳层的结构类似^[42,44].

为了对嵌段共聚物所包覆的大尺寸金纳米粒子的组装形貌有更清楚的认识, 通过扫描透射电子显微镜(STEM)结合元素分析技术, 我们对嵌段共聚物包覆的大尺寸金纳米粒子的复合结构进行了系统表征(图 3). 如图 3(a)~3(d)元素分布图所示, Au 纳米粒子表面呈现显著的 C (红色)、N (蓝色)、O (黄色)元素包覆特征, 其中绿色区域

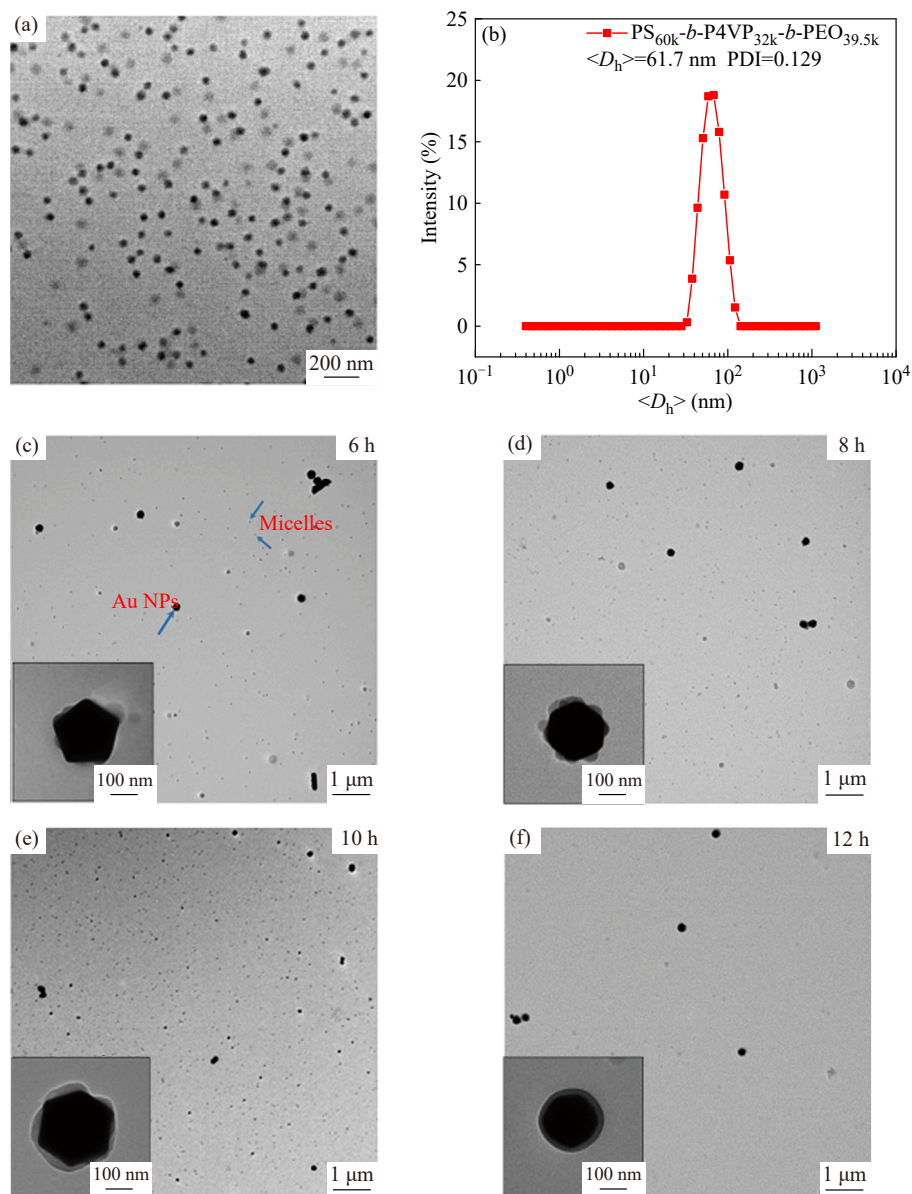


Fig. 2 (a) TEM image of $\text{PS}_{60\text{k}}\text{-}b\text{-P4VP}_{32\text{k}}\text{-}b\text{-PEO}_{39.5\text{k}}$ spherical micelles in DMF/ethanol with volume ratio of 2/3 obtained before thermal annealing and (b) the corresponding average hydrodynamic diameter, $\langle D_h \rangle$ of spherical micelles measured by DLS; (c-f) TEM images of co-assembly of $\text{PS}_{60\text{k}}\text{-}b\text{-P4VP}_{32\text{k}}\text{-}b\text{-PEO}_{39.5\text{k}}$ and AuNPs at different thermal annealing time: (c) 6 h, (d) 8 h, (e) 10 h, (f) 12 h. Insets are the high magnification TEM images of single $\text{Au@PS}_{60\text{k}}\text{-}b\text{-P4VP}_{32\text{k}}\text{-}b\text{-PEO}_{39.5\text{k}}$.

对应于金元素核心. 能谱定量分析(图3(e))进一步证实, C/N/O 3种元素的信号强度占据主导地位, 其次是Au的含量, 这一结果与金纳米粒子的核壳复合结构特征相吻合. 为验证包覆结构的完整性, 通过元素 mapping 叠加技术(图3(g))将不同元素的分布信息与暗场STEM图像(图3(f))进行空间配准. 对比分析显示, 代表嵌段共聚物的C/N/O元素信号在金纳米粒子外围形成连续包裹层, 其空间分布与暗场图像中观察到的 $\text{Au@PS}_{60\text{k}}\text{-}b\text{-P4VP}_{32\text{k}}\text{-}b\text{-PEO}_{39.5\text{k}}$ 复合结构高度一致. 基于EDS的表征结果, 不仅定量揭示了各组

分在复合微球中的均匀分布状态, 更重要的是从元素分布角度证实了三嵌段共聚物胶束对金纳米粒子的完整包覆. 此外, 通过zeta电位的测试我们还发现, 种子生长法制备的大尺寸金纳米粒子在反复洗涤后, 表面仍然是带有60 mV的正电荷; 但是当将金纳米粒子包覆到胶束之中时, zeta电位接近于0(电子支持信息图S2). 这一结果说明大尺寸金纳米粒子完全被封装在嵌段共聚物壳层里, 我们认为嵌段共聚物这种长链高分子能够更有效的包覆大尺寸金纳米粒子, 形成更稳定的结构, 这与小分子表面活性剂以及通过表面

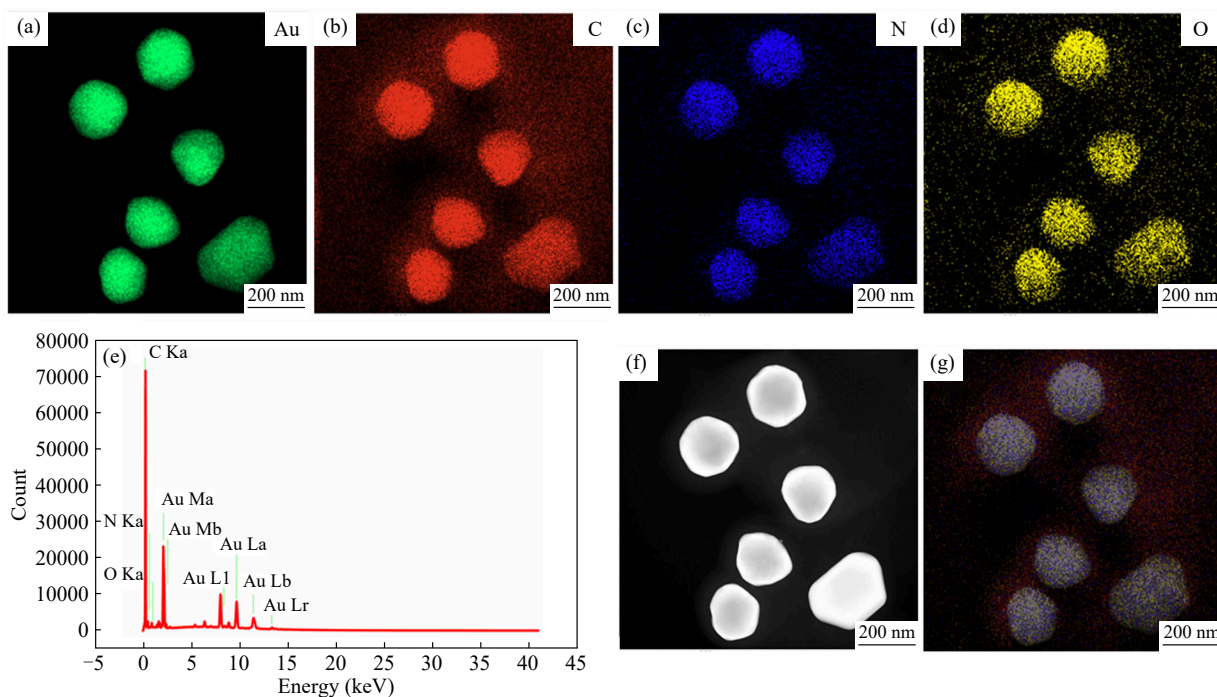


Fig. 3 SEM-EDS elemental mapping of Au@PS_{60k}-*b*-P4VP_{32k}-*b*-PEO_{39.5k}. The different color represents elements of (a) Au, (b) C, (c) N, (d) O. (e) EDS spectra of Au@PS_{60k}-*b*-P4VP_{32k}-*b*-PEO_{39.5k}. (f) STEM dark field image and (g) EDS elemental overlay mapping image of Au@PS_{60k}-*b*-P4VP_{32k}-*b*-PEO_{39.5k}.

配体偶联稳定的金纳米粒子的包覆机制是截然不同的^[30].

2.2 Au@PS_{60k}-*b*-P4VP_{32k}-*b*-PEO_{39.5k} 复合微球形成机理

嵌段共聚物的大尺寸金纳米粒子是在溶液热退火过程中逐渐形成的,因此高温退火是制备复合微球的必要条件.通过对电镜结果的随机分析,我们认为在同一时间观察到的该尺寸下的金纳米粒子都具有相同的变化过程,说明溶液热退火是大尺寸金纳米粒子(尺寸大于200 nm)单分散包覆的有效途径(电子支持信息图S3).此外和传统金纳米粒子封装方式不同,我们合成的金纳米粒子表面不需要额外的巯基修饰策略来辅助聚合物的封装,只要给定足够的温度和退火时间,金纳米粒子与胶束溶液就可以完成包覆过程,并在溶液中长期稳定存在.值得注意的是类似的溶液热退火方法早期也被用来单分散封装小尺寸(<15 nm)金纳米粒子,为了提高体系的稳定性防止纳米粒子聚集,纳米粒子表面大多修饰了不同的巯基配体,但是很难观察到整个封装过程^[48].而在我们的体系中通过调整退火时间可以完整的追踪整个过程.

在初始的 PS_{60k}-*b*-P4VP_{32k}-*b*-PEO_{39.5k} 胶束体

系中,所用的混合溶剂是两个相邻的P4VP和PEO链段的选择性溶剂,因而制备出的胶束具备核-壳-冠结构,即不溶的PS嵌段形成胶束的核,可溶的P4VP嵌段围绕PS核形成壳层,而另一个可溶的PEO嵌段继续向溶液中延伸形成胶束的冠层.在整个给定的退火时间内胶束微球的结构其实并没有明显的变化,只有与大尺寸金纳米粒子共组装过程中,组成胶束的链段发生松弛运动,在最初的几个小时里,也未达到链段解离重组所需要的驱动能,但是随着退火时间的延长,在6~8 h里陆续有胶束打破了原来的结构,驱使疏溶剂的PS链段吸附在纳米粒子周围.与此同时,随着胶束在大尺寸金粒子表面的聚集,外侧的亲溶剂链段PEO也发生了重排,最终形成以金纳米粒子为疏溶剂中心,以胶束的亲溶剂段为壳的复合微球.

为了进一步证实聚合物包覆壳层的结构,利用1,4-二碘代丁烷对三嵌段共聚物的P4VP段进行了染色前后对比(图4(a)和4(b)),如图4(b)箭头所示,染色后围绕金纳米粒子的包覆层外侧显示出更深的颜色,而内侧吸附在金纳米粒子的PS段未被染色.染色前后的对比实验说明金纳米粒子被20 nm左右的胶束壳层覆盖.而这里的壳层

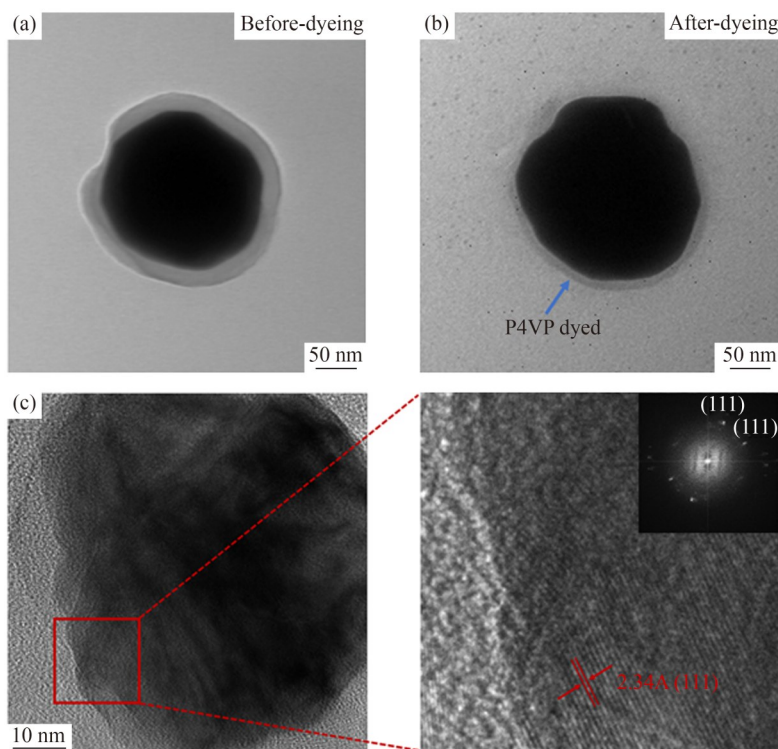


Fig. 4 TEM images of single Au@PS_{60k}-*b*-P4VP_{32k}-*b*-PEO_{39.5k} before (a) and after (b) selectively staining the P4VP blocks with 1,4-dibromobutane vapor; (c) High resolution TEM image of Au@PS_{60k}-*b*-P4VP_{32k}-*b*-PEO_{39.5k} (left). Magnified image of the box area in (c) (right). The inset shows the corresponding electron diffraction pattern of Au@PS_{60k}-*b*-P4VP_{32k}-*b*-PEO_{39.5k}.

是由重排后的PS的内层, P4VP的中层和PEO的外层组成. 这之前Chen等报道的PS₁₃₂-*b*-PAA₇₂包覆小于10 nm金纳米粒子所形成的稳定胶束壳层结构是相同的, 而且在共组装过程中也发现了小胶束先吸附在金纳米粒子周围, 最终由疏水的PS包覆在纳米粒子表面并与亲水的PAA形成的稳定的壳层, 可以有效防止配体解离^[42]. 将单个复合微球至于高分辨冷场发射透射电镜下观察时, 可以清晰的看到相分离界面(图4(c)); 在原子尺度下可以清晰的观察到金纳米粒子的晶格条纹, Au(111)晶面间距为2.34 Å (电子支持信息图S4), 以及聚合物的无定型结构. 尽管2种物质之间并没有化学键的结合, 但是我们可以观察到金纳米晶体确实被限制在聚合物形成的疏水相区中.

值得注意的是, 宏观上来讲, 在整个退火过程中胶束微球大小几乎不发生改变, 当升温至90 °C时, 乙醇对PS链段的溶解能力显著增强^[49], 这种溶剂化效应促使胶束核心中PS链段的运动能力提升, 在没有大尺寸金纳米粒子出现时, 发生链松弛的胶束处于松散的运动状态, 在我们的观察时间范围内, 还不足以使胶束本身的

结构发生演变. 当体系中引入特征尺寸4倍于胶束直径的金纳米粒子时, 其高比表面积引发的强界面吸附效应成为组装驱动力. 这种尺寸效应驱动胶束在金纳米粒子表面发生定向聚集与结构重组, 也就是TEM观察到的胶束从金表面的小凸起向完整的核壳结构的形貌演变过程. 原子力显微镜的扫描结果也进一步证实了复合微球由粗糙的表面结构变得更加平滑(电子支持信息图S3). 该组装机制与导电小分子通过电荷作用吸附于纳米粒子表面的现象具有动力学相似性^[31].

图5给出了PS_{60k}-*b*-P4VP_{32k}-*b*-PEO_{39.5k}胶束与大尺寸金纳米粒子共组装包覆过程的示意图. 除了界面吸附作用外, 聚合物链构象熵的变化在胶束重组中也起到重要作用^[27]. 当聚合物形成的球形胶束吸附到大尺寸的金纳米粒子时, 球形胶束为了降低表面能, 倾向于减少界面面积就会驱动相邻的胶束融合, 因此原本附着在表面的小球重新排列, 通过融合形成更稳定的大球附着在金纳米粒子表面, 而这个熵驱动的动力学过程所需要的能量正是源于外界的持续加热. 温度升高显著增强了乙醇对PS链段的溶剂化能力, 导致胶束聚集体发生渐进式松弛. 持续的加热过程为体系

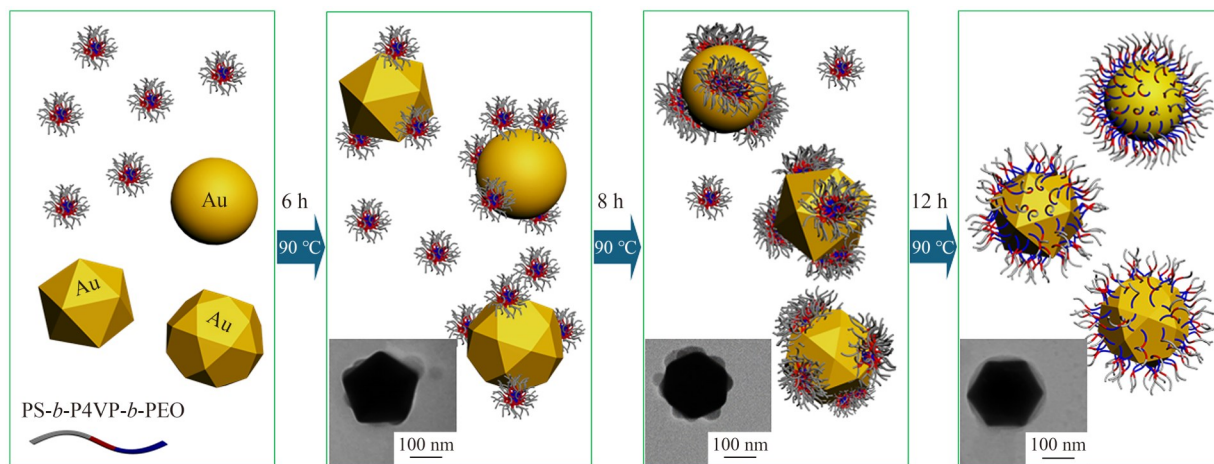


Fig. 5 Schematic illustration and corresponding TEM images for the encapsulation of large-sized gold nanoparticles by $\text{PS}_{60\text{k}}\text{-}b\text{-P4VP}_{32\text{k}}\text{-}b\text{-PEO}_{39.5\text{k}}$ triblock copolymer micelles.

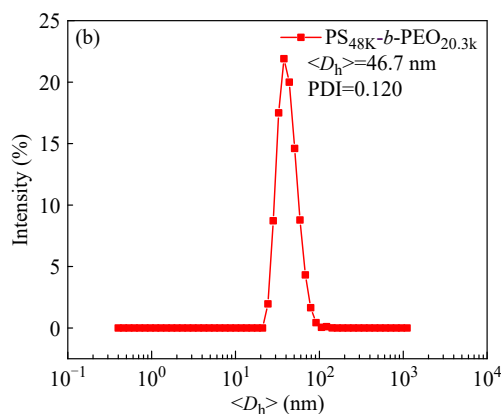
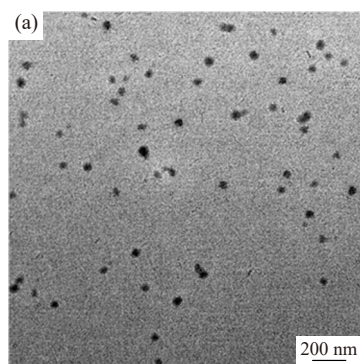
提供了充足的能量, 不仅克服了胶束重组过程中的能量势垒, 还赋予了PS链段足够的运动能力以实现结构重排. 在此过程中, 聚合物链的构象变化引起系统熵增, 同时表面自由能降低, 二者的协同效应使体系达到自由能更低的稳定状态. 最终疏水的PS嵌段锚定在金纳米粒子表面, 而亲水的PEO嵌段提供溶剂化层, 维持整个复合微球在体系中的稳定性.

2.3 $\text{Au@PS}_{48\text{k}}\text{-}b\text{-PEO}_{20.3\text{k}}$ 复合微球的封装

为进一步验证溶液热退火方法在大尺寸金纳米粒子封装中的普适性, 选取 $\text{PS}_{48\text{k}}\text{-}b\text{-PEO}_{20.3\text{k}}$ 两嵌段共聚物与大尺寸金纳米粒子进行共组装. 初始的DMF和乙醇的混合溶剂中 $\text{PS}_{48\text{k}}\text{-}b\text{-PEO}_{20.3\text{k}}$ 先形成球形胶束, 将大尺寸金纳米粒子与初始胶束溶液混合均匀后升温至 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 退火不同时间进行观察. 如图6所示, $\text{PS}_{48\text{k}}\text{-}b\text{-PEO}_{20.3\text{k}}$ 在体积比为2/3的DMF和乙醇的初始溶液中形成以疏溶剂的PS嵌段为核, 亲溶剂的PEO嵌段为壳的球形胶束(图6(a)). TEM统计的球形胶束的直径约为

(48.7 ± 1.4) nm, 与动态光散射的测得的流体动力学直径 $D_h = 46.7$ nm 基本吻合(图6(b)). 随着退火时间的延长, 伴随着PS嵌段在高温退火过程中运动能力的增强, 球形胶束同样经历在金纳米粒子表面吸附→融合→重排→包覆的封装过程. 如图6(c)所示, 在退火10 h后, 整个封装过程已经完成. 上述结果表明溶液热退火方法对不同的聚合物体系封装大尺寸金纳米粒子是同样有效的.

此外, 我们还发现两嵌段 $\text{Au@PS}_{48\text{k}}\text{-}b\text{-PEO}_{20.3\text{k}}$ 复合微球, 由聚合物形成的壳层厚度明显比三嵌段 $\text{Au@PS}_{60\text{k}}\text{-}b\text{-P4VP}_{32\text{k}}\text{-}b\text{-PEO}_{39.5\text{k}}$ 的壳层厚度小. DLS测试结果也体现了两者平均粒径之间的差别, $\text{Au@PS}_{48\text{k}}\text{-}b\text{-PEO}_{20.3\text{k}}$ 复合微球的平均粒径为295 nm, $\text{Au@PS}_{60\text{k}}\text{-}b\text{-P4VP}_{32\text{k}}\text{-}b\text{-PEO}_{39.5\text{k}}$ 复合微球的平均粒径为342 nm(图6(d)). 鉴于 $\text{PS}_{48\text{k}}\text{-}b\text{-PEO}_{20.3\text{k}}$ 胶束尺寸小于 $\text{PS}_{60\text{k}}\text{-}b\text{-P4VP}_{32\text{k}}\text{-}b\text{-PEO}_{39.5\text{k}}$ 的球形胶束, 而且两嵌段疏水层由PS链段组成, 其长度也小于三嵌段中PS链段的长度, 因此我们认为复合微球壳层厚度差异主要是由疏水链段



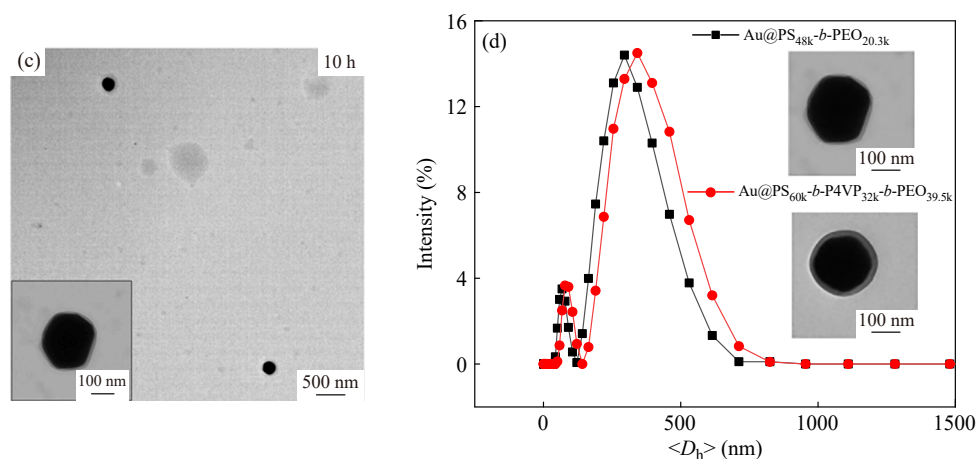


Fig. 6 (a) TEM image of PS_{48k}-b-PEO_{20.3k} spherical micelles in DMF/ethanol with volume ratio of 2/3 obtained before thermal annealing; (b) The average hydrodynamic diameter, $\langle D_h \rangle$ of spherical micelles measured by DLS; (c) Typical TEM image of Au@PS_{48k}-b-PEO_{20.3k} after annealing for 10 h at 90 °C, the insets show the high magnification TEM images; (d) The average hydrodynamic diameter, $\langle D_h \rangle$ of Au@PS_{60k}-b-P4VP_{32k}-b-PEO_{39.5k} and Au@PS_{48k}-b-PEO_{20.3k}, respectively, the insets show the corresponding high magnification TEM images.

(PS)长度和嵌段结构决定^[44]. 通过分子设计调控疏水链段长度, 可有效控制大尺寸金纳米粒子表面聚合物壳层的厚度, 为功能化纳米材料的制备提供重要策略.

3 结论

利用胶束溶液热退火的方法, 我们将大尺寸金纳米粒子(>200nm)有效封装在嵌段共聚物胶束的疏水中心, 成功构建了单分散具有胶束状核壳结构的 Au@PS_{60k}-b-P4VP_{32k}-b-PEO_{39.5k} 复合微球. 在界面吸附与构象熵共同驱动下, 通过吸附→融

合→重排的方式完成了整个包覆过程. 该组装策略无需表面配体修饰即可有效封装, 为大尺寸纳米粒子的稳定分散提供了解决方案. 这里持续的温度控制是详细追踪嵌段共聚物胶束与金纳米粒子共组装过程的必要条件. 我们报道的大尺寸单分散纳米粒子的封装方法不仅简单可控, 而且可以扩展应用于不同类型的嵌段共聚物胶束和金属纳米粒子体系, 同时对于聚合物壳厚度的控制将有助于对其结构和属性进行更智能的设计, 为功能性纳米复合材料的设计与制备提供了新思路.

REFERENCES

- Xiao, R. X.; Jia, J.; Wang, R. X.; Feng, Y. H.; Chen, H. Y. Strong ligand control for noble metal nanostructures. *Acc. Chem. Res.*, **2023**, 56(12), 1539–1552.
- Wang, Y. X.; Li, A. J.; Wang, H. L.; Liu, W.; Kang, J.; Lu, J.; Lu, S. Y.; Yang, Y.; Liu, K.; Yang, B. *In situ* seed-mediated growth of polymer-grafted gold nanoparticles. *Langmuir*, **2020**, 36(3), 789–795.
- Yi, C. L.; Yang, Y. Q.; Liu, B.; He, J.; Nie, Z. H. Polymer-guided assembly of inorganic nanoparticles. *Chem. Soc. Rev.*, **2020**, 49(2), 465–508.
- 周加境, 吴迪, 卢德荣, 段宏伟. 高分子修饰金纳米粒子的自组装研究进展. *高分子学报*, **2018**, 49(8), 1033–1047.
- Generalova, A. N.; Oleinikov, V. A.; Khaydukov, E. V. One-dimensional necklace-like assemblies of inorganic nanoparticles: recent advances in design, preparation and applications. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2021**, 297, 102543.
- He, H. B.; Shen, X. X.; Nie, Z. H. Engineering interactions between nanoparticles using polymers. *Prog. Polym. Sci.*, **2023**, 143, 101710.
- Hickey, R. J.; Koski, J.; Meng, X.; Riggleman, R. A.; Zhang, P. J.; Park, S. J. Size-controlled self-assembly of superparamagnetic polymersomes. *ACS Nano*, **2014**, 8(1), 495–502.
- Kao, J.; Bai, P.; Lucas, J. M.; Alivisatos, A. P.; Xu, T. Size-dependent assemblies of nanoparticle mixtures in thin films. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135(5), 1680–1683.
- Zhang, H.; Pan, Y.; Li, Y. H.; Tang, C.; Xu, Z.; Li, C.; Xu, F. G.; Mai, Y. Y. Hybrid polymer vesicles: controllable preparation and potential applications. *Biomacromolecules*, **2023**, 24(9), 3929–3953.

- 10 Hu, S. K.; Yan, J. H.; Yang, G. W.; Ma, C.; Yin, J. Self-assembled polymeric materials: design, morphology, and functional-oriented applications. *Macromol. Rapid Commun.*, **2022**, 43(14), 2100791.
- 11 Schneider, J.; Liu, J. X.; Lee, V. E.; Prud'homme, R. K.; Datta, S. S.; Priestley, R. D. Tuning morphologies and reactivities of hybrid organic-inorganic nanoparticles. *ACS Nano*, **2022**, 16(10), 16133–16142.
- 12 Chen, Y. P.; Xianyu, Y. L.; Jiang, X. Y. Surface modification of gold nanoparticles with small molecules for biochemical analysis. *Acc. Chem. Res.*, **2017**, 50(2), 310–319.
- 13 Gawande, M. B.; Goswami, A.; Asefa, T.; Guo, H. Z.; Biradar, A. V.; Peng, D. L.; Zboril, R.; Varma, R. S. Core-shell nanoparticles: synthesis and applications in catalysis and electrocatalysis. *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44(21), 7540–7590.
- 14 Song, J. B.; Zhou, J. J.; Duan, H. W. Self-assembled plasmonic vesicles of SERS-encoded amphiphilic gold nanoparticles for cancer cell targeting and traceable intracellular drug delivery. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134(32), 13458–13469.
- 15 Huang, C. H.; Kudo, T.; Bresolí-Obach, R.; Hofkens, J.; Sugiyama, T.; Masuhara, H. Surface plasmon resonance effect on laser trapping and swarming of gold nanoparticles at an interface. *Opt. Express*, **2020**, 28(19), 27727–27735.
- 16 Kudo, T.; Yang, S. J.; Masuhara, H. A single large assembly with dynamically fluctuating swarms of gold nanoparticles formed by trapping laser. *Nano Lett.*, **2018**, 18(9), 5846–5853.
- 17 Tabatabai, B.; Fathabad, S. G.; Bonyi, E.; Rajini, S.; Aslan, K.; Sittler, V. Nanoparticle-mediated impact on growth and fatty acid methyl ester composition in the cyanobacterium *Fremyella diplosiphon*. *Bioenergy Res.*, **2019**, 12, 409–418.
- 18 Nie, X. B.; Yu, C. Y.; Wei, H. Precise modulation of spatially distributed inorganic nanoparticles in block copolymers-based self-assemblies with diverse morphologies. *Mater. Today Chem.*, **2021**, 22, 100616.
- 19 Cui, Y.; Zhu, H. Y.; Cai, J. D.; Qiu, H. B. Self-regulated co-assembly of soft and hard nanoparticles. *Nat. Commun.*, **2021**, 12(1), 5682.
- 20 Beltran-Villegas, D. J.; Jayaraman, A. Assembly of amphiphilic block copolymers and nanoparticles in solution: coarse-grained molecular simulation study. *J. Chem. Eng. Data*, **2018**, 63(7), 2351–2367.
- 21 Yan, N.; Liu, X. J.; Zhu, J. T.; Zhu, Y. T.; Jiang, W. Well-ordered inorganic nanoparticle arrays directed by block copolymer nanosheets. *ACS Nano*, **2019**, 13(6), 6638–6646.
- 22 张常旭, 潘辉, 周永丰. 交替共聚物纳米花的自组装及在单颗粒表面增强拉曼散射检测中的应用. *高分子学报*, **2023**, 54(5), 687–696.
- 23 Lü, J. H.; Yang, Y.; Gao, J. F.; Duan, H. C.; Lü, C. L. Thermoresponsive amphiphilic block copolymer-stabilized gold nanoparticles: synthesis and high catalytic properties. *Langmuir*, **2018**, 34(28), 8205–8214.
- 24 Yan, N.; Zhu, Y. T.; Jiang, W. Recent progress in the self-assembly of block copolymers confined in emulsion droplets. *Chem. Commun.*, **2018**, 54(94), 13183–13195.
- 25 马世营, 汪蓉. 嵌段共聚物调控纳米粒子自组装的研究进展. *高分子学报*, **2016**, 47(8), 1030–1041.
- 26 Jo, S. H.; Kim, H. W.; Song, M.; Je, N. J.; Oh, S. H.; Chang, B. Y.; Yoon, J.; Kim, J. H.; Chung, B.; Yoo, S. I. Core-corona functionalization of diblock copolymer micelles by heterogeneous metal nanoparticles for dual modality in chemical reactions. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, 7(33), 18778–18785.
- 27 Liang, R. J.; Xu, J. P.; Li, W. K.; Liao, Y. G.; Wang, K.; You, J. C.; Zhu, J. T.; Jiang, W. Precise localization of inorganic nanoparticles in block copolymer micellar aggregates: from center to interface. *Macromolecules*, **2015**, 48(1), 256–263.
- 28 Budgin, A. M.; Kabachii, Y. A.; Shifrina, Z. B.; Valetsky, P. M.; Kochev, S. S.; Stein, B. D.; Malyutin, A.; Bronstein, L. M. Functionalization of magnetic nanoparticles with amphiphilic block copolymers: self-assembled thermoresponsive submicrometer particles. *Langmuir*, **2012**, 28(9), 4142–4151.
- 29 秦江雷, 陈永明. 由嵌段共聚物制备有形状的核壳结构聚合物纳米颗粒. *高分子学报*, **2011**, 42(6), 572–585.
- 30 Liu, Y. B.; Wang, X. S. Recent advances in block copolymer-assisted synthesis of supramolecular inorganic/organic hybrid colloids. *Polym. Chem.*, **2011**, 2(12), 2741–2757.
- 31 Xing, S. X.; Tan, L. H.; Yang, M. X.; Pan, M.; Lv, Y. B.; Tang, Q. H.; Yang, Y. H.; Chen, H. Y. Highly controlled core/shell structures: tunable conductive polymer shells on gold nanoparticles and nanochains. *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19(20), 3286–3291.
- 32 Yan, N.; Zhang, Y.; He, Y.; Zhu, Y. T.; Jiang, W. Controllable location of inorganic nanoparticles on block copolymer self-assembled scaffolds by tailoring the entropy and enthalpy contributions. *Macromolecules*, **2017**, 50(17), 6771–6778.
- 33 Yan, N.; Liu, H. X.; Zhu, Y. T.; Jiang, W.; Dong, Z. Y. Entropy-driven hierarchical nanostructures from cooperative self-assembly of gold nanoparticles/block copolymers under three-dimensional confinement. *Macromolecules*, **2015**, 48(16), 5980–5987.

- 34 Ren, R.; Li, F.; Zhang, H.; Wang, Y. Y.; University, J.; Xiong, B. J.; Zhu, J. T. Self-assembly of regioselective polymer-tethered gold nanorods in selective solvents. *Macromolecules*, **2025**, 58(3), 1585–1593.
- 35 Yue, X.; Liu, X. J.; Yan, N.; Jiang, W. Hierarchical colloidosomes with a highly ordered and oriented arrangement of gold nanorods *via* confined assembly at the emulsion interface. *J. Phys. Chem. C*, **2020**, 124(37), 20458–20468.
- 36 Yi, C. L.; Zhang, S. Y.; Webb, K. T.; Nie, Z. H. Anisotropic self-assembly of hairy inorganic nanoparticles. *Acc. Chem. Res.*, **2017**, 50(1), 12–21.
- 37 He, J.; Liu, Y. J.; Babu, T.; Wei, Z. J.; Nie, Z. H. Self-assembly of inorganic nanoparticle vesicles and tubules driven by tethered linear block copolymers. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134(28), 11342–11345.
- 38 Zhang, L.; Niu, W. X.; Li, Z. Y.; Xu, G. B. Facile synthesis and electrochemiluminescence application of concave trisoctahedral Pd@Au core-shell nanocrystals bound by {331} high-index facets. *Chem. Commun.*, **2011**, 47(37), 10353–10355.
- 39 Mai, Y. Y.; Eisenberg, A. Selective localization of preformed nanoparticles in morphologically controllable block copolymer aggregates in solution. *Acc. Chem. Res.*, **2012**, 45(10), 1657–1666.
- 40 Förster, S.; Antonietti, M. Amphiphilic block copolymers in structure-controlled nanomaterial hybrids. *Adv. Mater.*, **1998**, 10(3), 195–217.
- 41 Fahmi, A.; Pietsch, T.; Mendoza, C.; Cheval, N. Functional hybrid materials. *Mater. Today*, **2009**, 12(5), 44–50.
- 42 Chen, H. Y.; Abraham, S.; Mendenhall, J.; Delamarre, S. C.; Smith, K.; Kim, I.; Batt, C. A. Encapsulation of single small gold nanoparticles by diblock copolymers. *ChemPhysChem*, **2008**, 9(3), 388–392.
- 43 Song, X. H.; Liu, C. C.; Liu, X. T.; Liu, S. L. Investigating polymer transformation during the encapsulation of metal nanoparticles by polystyrene-*b*-poly(acrylic acid) in colloids. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12(3), 3969–3975.
- 44 Kang, Y.; Taton, T. A. Controlling shell thickness in core-shell gold nanoparticles *via* surface-templated adsorption of block copolymer surfactants. *Macromolecules*, **2005**, 38(14), 6115–6121.
- 45 Wang, L. L.; Huang, H. Y.; He, T. B. ABC triblock terpolymer self-assembled core-shell-corona nanotubes with high aspect ratios. *Macromol. Rapid Commun.*, **2014**, 35(16), 1387–1396.
- 46 Sau, T. K.; Murphy, C. J. Room temperature, high-yield synthesis of multiple shapes of gold nanoparticles in aqueous solution. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126(28), 8648–8649.
- 47 Murphy, C. J.; Sau, T. K.; Gole, A. M.; Orendorff, C. J.; Gao, J. X.; Gou, L. F.; Hunyadi, S. E.; Li, T. Anisotropic metal nanoparticles: synthesis, assembly, and optical applications. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109(29), 13857–13870.
- 48 Wang, H.; Chen, L. Y.; Feng, Y. H.; Chen, H. Y. Exploiting core-shell synergy for nanosynthesis and mechanistic investigation. *Acc. Chem. Res.*, **2013**, 46(7), 1636–1646.
- 49 Desbaumes, L.; Eisenberg, A. Single-solvent preparation of crew-cut aggregates of various morphologies from an amphiphilic diblock copolymer. *Langmuir*, **1999**, 15(1), 36–38.

Research Article

Controlled Self-assembly of Large-sized Gold Nanoparticles by Block Copolymers

Tian-en Shui^{1,3}, Zhe Wang^{1,2*}, Hai-ying Huang^{3*}

(¹College of Materials Science and Engineering, School of Chemistry and Life Science, Changchun University of Technology, Changchun 130012)

(²Key Laboratory of Advanced Functional Polymer Membrane Materials of Jilin Province, Changchun 130012)

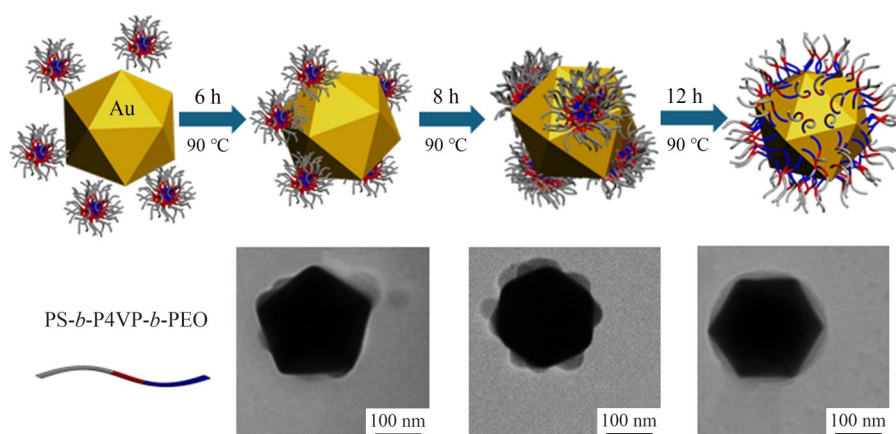
(³State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract The self-assembly behavior of block copolymers (BCPs) has attracted considerable attention in

* Corresponding authors: Zhe Wang, E-mail: wangzhe@ccut.edu.cn

Hai-ying Huang, E-mail: hyhuang@ciac.ac.cn

regulating the morphology and functionalization of nanoparticles (NPs) for diverse applications. While extensive research has focused on NP systems with feature sizes below 50 nm, studies on the assembly behavior of larger nanoparticles (>100 nm) remain limited. In this work, we report a detailed investigation of the co-assembly process between poly(styrene-*b*-4-vinyl pyridine-*b*-ethylene oxide) (PS-*b*-P4VP-*b*-PEO) triblock copolymer micelles and large-sized gold nanoparticles (>200 nm) synthesized via the seed growth method. By employing thermal annealing of micellar solutions, we successfully fabricated monodisperse Au@PS-P4VP-PEO composite microspheres with a core-shell nanostructure encapsulated by triblock copolymer micelles. The resulting structures were characterized using transmission electron microscopy (TEM), scanning transmission electron microscopy (STEM), atomic force microscopy (AFM), and dynamic light scattering (DLS). Our findings suggest that the PS chains at the core of the initial micelles enhance their mobility under thermal annealing, facilitating co-assembly with large gold nanoparticles. Stable core-shell structures are formed through co-assembly, driven by interfacial interactions and conformational entropy. Furthermore, this strategy was successfully applied to poly(styrene-*b*-ethylene oxide) (PS-*b*-PEO) diblock copolymer micelles, demonstrating its versatility as a simple, effective, and efficient method for the fabrication of large sized metal nanoparticle-polymer composites.



Keywords Block copolymer, Micelles, Gold nanoparticles (AuNPs), Self-assembly, Thermal annealing