

DOI: 10.3969/j.issn.1671-024x.2025.01.004

花粉粒状金点阵的激光光热生长及 SERS 性能

刘迪龙^{1,2}, 宋雄略^{1,2}, 陈志明³, 曹安², 李越³

(1. 安徽大学物质科学与信息技术研究院, 合肥 230601; 2. 中国科学院合肥物质科学院研究院固体物理研究所, 合肥 230031; 3. 天津工业大学物理科学与技术学院, 天津 300387)

摘要: 针对金属纳米颗粒阵列溶液生长法具有易自成核和生长速率慢等不足, 导致金纳米阵列难以均匀可控生长的问题, 提出了一种激光光热驱动的金纳米阵列合成新方法。该方法基于金纳米颗粒的等离激元光热效应, 实现了由内至外的可控加热, 并借此实现了花粉状金纳米有序点阵的可控生长制备; 同时将所制备的花粉状金纳米有序点阵作为表面增强拉曼散射(SERS)检测基底, 对4-ATP分子福美双农药分子进行检测。结果表明: 对4-ATP分子的最低检测浓度可达 10^{-8} mol/L, SERS增强因子为 5.29×10^7 , 高于传统的金纳米星 1.2×10^7 ; 对不同批次基底的SERS检测结果进行对比, 以其 $1\ 080\text{ cm}^{-1}$ 特征峰的拉曼强度为例, 通过分析计算得出相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为9.1%, 证明了该基底的重复稳定性; 将花粉粒状金纳米有序点阵样品的测试结果与60 d后的测试结果进行对比发现, 其 $1\ 080\text{ cm}^{-1}$ 特征峰的拉曼强度依然有初始值的38%, 进一步表明了其稳定性。

关键词: 激光辅助; 有序点阵; 花粉状金纳米颗粒; 表面增强拉曼散射

中图分类号: TB383

文献标志码: A

文章编号: 1671-024X(2025)01-0026-06

Laser-photothermal-induced growth of pollen-like gold nanoparticle arrays and its SERS performance

LIU Dilong^{1,2}, SONG Xiong-lue^{1,2}, CHEN Zhiming³, CAO An², LI Yue³

(1. Institutes of Physical Science and Information Technology, Anhui University, Hefei 230601, China; 2. Institute of Solid State Physics, Hefei Institute of Physical Sciences, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China; 3. School of Physical Science and Technology, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract: In response to the shortcomings of metal nanoparticle array solution growth methods, such as easy self-nucleation and slow growth rates, which make it difficult to uniformly and controllably grow gold nanoarrays, a new method of laser-photothermal-induced gold nanoarray synthesis is proposed. This method is based on the plasmonic photothermal effect of gold nanoparticles, achieving controllable heating from the inside out, and thus enabling the controllable growth and preparation of pollen-like gold nano-ordered dot arrays; the prepared pollen-like gold nano-ordered dot arrays are used as a surface enhance Raman scattering (SERS) detection substrate to detect 4-ATP and phorate pesticide molecules. The results show that the minimum detection concentration for 4-ATP molecules can reach 10^{-8} mol/L, and the SERS enhancement factor is 5.29×10^7 , which is higher than the traditional gold nanostar at 1.2×10^7 . By comparing the SERS detection results of different batches of substrates, taking the Raman intensity of its $1\ 080\text{ cm}^{-1}$ characteristic peak as an example, the relative standard deviation (RSD) is calculated to be 9.1%, proving the repeatability and stability of the substrate. Comparing the test results of the pollen-like gold nano-ordered dot array samples with the test results after 60 d, the Raman intensity of its $1\ 080\text{ cm}^{-1}$ characteristic peak still has 38% of the initial value, which further demonstrates its stability.

Key words: laser-assisted; ordered arrays; pollen-like AuNPs; surface enhanced Raman scattering(SERS)

收稿日期: 2024-04-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(52171232, 92263209); 中国科学院青年促进创新会专项经费(2022449); 中国科学院合肥物质科学研究院优秀青年基金项目(BJPY2022B01)

通信作者: 刘迪龙(1988—), 男, 博士, 副研究员, 主要研究方向为金属纳米球有序点阵及应用。E-mail: dlliu@issp.ac.cn

表面增强拉曼散射(surface enhanced Raman scattering, SERS)可以选择性地检测沉积在基底上的分子,是一种用途广泛的分析检测技术^[1-3]。由于其独特的分析优势,SERS在生物医学^[4]、环境保护^[5]、食品检测^[6]等领域得到了广泛的应用。SERS性能的增强效果主要由化学增强和电磁场增强^[7]。贵金属纳米颗粒由于局部表面等离子体共振(LSPR)效应,可以在粗糙的基底表面引起大量的局部电磁场增强^[8-9],被认为是SERS检测基底的可靠材料。众所周知,带刺状的金属纳米颗粒,如海胆状金纳米颗粒,因其具有丰富的SERS“热点”^[10],在高灵敏SERS检测中发挥了重要作用。例如:Qin等^[11]采用种子生长法,成功制备了海胆状金纳米粒子和金纳米线,并证明了海胆状金纳米粒子的SERS增强效果优于其他形貌;Zhong等^[12]通过溅射的方法在铁纳米棒上自组装形成类似海胆的微纳米阵列,在检测罗丹明6G(R6G)时表现出很强的SERS活性,并通过时域有限差分法(FDTD)模拟证实了规则阵列结构可以提供丰富的间隙,在原有基础上进一步增加了“热点”的数量。近年来,将上述纳米颗粒排列为不同结构的有序阵列,以此来进一步增强对其SERS活性及稳定均一性的研究,得到了人们的广泛关注^[13-15]。不难发现,上述贵金属纳米颗粒的传统制备合成方法,主要是依靠外部加热策略下的溶液生长法进行生长。例如:Li等^[16]利用水热法一锅合成了金纳米多面体阵列,实现了对4-氨基苯硫酚(4-ATP)拉曼信号的放大;Golze等^[17]采用LED光源作为外部刺激来驱动金纳米球阵列,使其生长为六边形的金纳米板阵列。尽管水热法和常规光源辅助生长法在制备二维金属点阵方面取得了一定成果,但这种传统的生长方法仍存在一些难点与不足:①由于其加热是由外向内的传递顺序,不可避免产生热传导温差,使得金纳米颗粒在不受约束的溶液环境中出现自成核,导致产生许多劣产物,从而降低了产率;②此外,通常采用降低反应速率的方法来减少溶液中的自成核现象,故需要较长的反应时间。因此,开发一种快速、精确且高效的方法来制备形貌、尺寸、大小可控的尖刺状金纳米有序点阵,并将其作为基底用于SERS检测显得尤为重要。

针对以上问题,本文基于贵金属纳米颗粒独特的光学性质,开发了一种激光光热驱动金纳米阵列合成与生长的方法。利用贵金属纳米颗粒在发生等离子体共振照射时发生强的光吸收使纳米颗粒转化成纳米热源,来提供合成与生长中所需要的热能,以此改变溶液生长法中热能的来源问题,由从外界被动地吸收热量转化为向外界散发热量,实现了从由外向内的热传递到由内向外的自发热,由此提出了激光光热驱动

金纳米阵列合成与生长的方法,揭示了金纳米颗粒独特的光热特性是合成与成长的关键因素。所制备的尖刺状金纳米有序点阵因其具有花粉状的形貌特征,将其命名为花粉粒状金纳米有序点阵。由于特殊的形貌所带来的粗糙表面以及丰富的尖端,使其作为SERS基底时表现出良好的灵敏性、稳定性和实用性。该方法克服了传统种子合成法的难点与不足,为设计形貌、尺寸、周期可控的金纳米阵列SERS基底提供了新的思路。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

材料:聚苯乙烯微球(PS, C_8H_8 , 分子质量为104.14),质量分数为2.5%分散于水溶液,直径为500 nm,阿法埃莎化学有限公司;甲醇(Methanol, CH_3OH , 分子质量为32.04,纯度 $\geq 99.9\%$)、氯金酸($HAuCl_4$, 分子质量为393.83),国药集团化学试剂有限公司;聚乙烯吡咯烷酮(PVP, C_6H_9NO , 分子质量为58 ku,分析纯)、44-氨基苯硫酚(4-ATP, C_6H_7NS , 分子质量为125.19),西格玛奥德里奇贸易有限公司;福美双(Thiram, $C_6H_{12}N_2S_4$, 分子质量为240.44),上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

仪器:OTF-1200X型高温管式炉,合肥科晶材料技术有限公司;Sirion 200型场发射扫描电子显微镜(SEM),美国FEI公司;Renishaw inVia型共聚焦拉曼光谱仪,英国雷尼绍公司。

1.2 二维非密排金纳米阵列制备

利用聚苯乙烯(PS)微球制备金纳米有序点阵,制备流程如图1所示。首先,利用气液界面自组合法制备密排的PS微球有序点阵(如图2所示);然后,对制得的PS微球点阵进行磁控溅射沉积20 nm的金膜;最后对其进行1050 °C高温煅烧3 h。基于课题组前期提出的自限域固态脱湿的物理机制^[18]:由于金的熔点随着金厚度的减小而降低,将沉积金薄膜后的基底进行退火煅烧处理时,熔化温度最低的薄边先熔化,然后脱湿,并逐渐向内退到基底上。随着最厚的金层部分融化,液态金液滴就会形成并稳定在中心,进一步冷却就会产生固态金纳米颗粒,在1050 °C下使用了额外的轻微蒸发处理,以消除小、随机的金纳米颗粒,即制得六方非密排金纳米有序点阵,如图3所示。

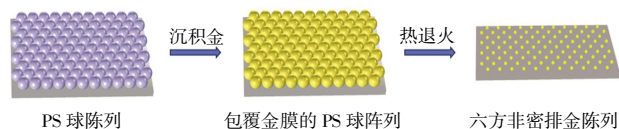


图1 六方非密排金纳米阵列制备流程

Fig.1 Preparation process of hexagonal non-close-packed gold nanoarrays

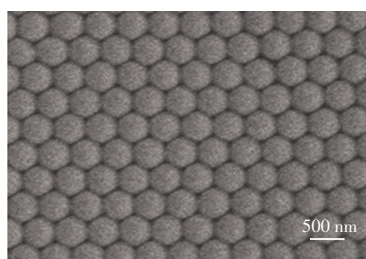


图 2 密排的 PS 微球有序点阵

Fig.2 Ordered arrays of close-packed PS microspheres

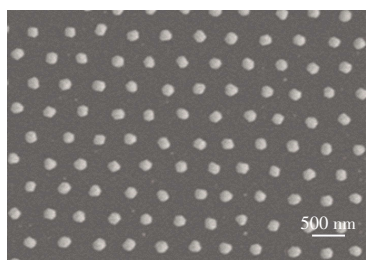


图 3 六方非密排金纳米有序点阵

Fig.3 Ordered arrays of hexagonal non-close-packed gold nanoarrays

1.3 种子生长液制备

种子生长液是氯金酸、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、甲醇和去离子水组成的混合液,具体步骤为:首先,配置浓度为 1 mol/L 的氯金酸溶液;其次在 788 μL 的去离子水中加入 200 μL 的甲醇后超声 5 min;再加入 16 μL 浓度为 1 mol/L 的氯金酸溶液后超声 5 min;最后,加入 7.5 mg PVP(分子质量为 58 ku)后超声 5 min,即可得到所需要的种子生长液。

1.4 花粉粒状金纳米有序点阵基底制备

采用激光诱导的方法使生长液中的金离子定向还原生长在金纳米有序点阵上,实现原位生长出花粉粒状金纳米有序点阵,具体的实验装置如图 4 所示。

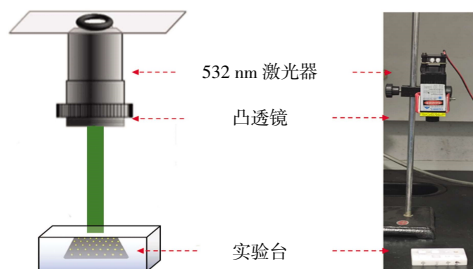


图 4 实验装置示意图和实物

Fig.4 Schematic of experimental setup and physical diagram

图 4 中,实验装置由 532 nm 连续激光器、凸透镜、实验台组成。首先,对连续激光器进行聚光处理(波长为 532 nm,激光功率密度为 1.67 W/mm²);然后,将所制得的六方非密排金纳米有序点阵浸泡至种子生长液中,持续照射 7 min;随后将样品浸泡至去

离子水中 2 min;最后自然干燥,即可得到花粉粒状金纳米有序点阵基底。

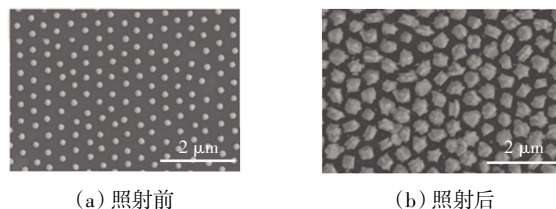
1.5 拉曼测试

为了检测所制备的花粉粒状金纳米有序点阵的 SERS 性能,本文选择 4-ATP 和福美双作为分析分子。将花粉粒状金纳米有序点阵分别浸泡到浓度为 10⁻²~10⁻⁸ mol/L 的 4-ATP 乙醇溶液中 2 h 后,从溶液中取出,用乙醇冲洗表面残留的分析分子,自然晾干后进行检测。为了降低随机误差带来的影响,对不同区域进行多次检测取平均值以降低误差。

2 结果与讨论

2.1 花粉粒状金纳米有序点阵的表征

对于所制备的花粉粒状金纳米有序点阵进行 SEM 表征,如图 5 所示。通过对比激光照射前后金纳米阵列,可以得到在激光的定向诱导下生长液中的金离子还原为金原子,并原位生长在原有的金种子上,形成更大的颗粒,且为单层的六方非密排阵列结构。通过此方法可以制备大面积的二维花粉粒状金纳米有序点阵,其电镜图如图 6 所示。

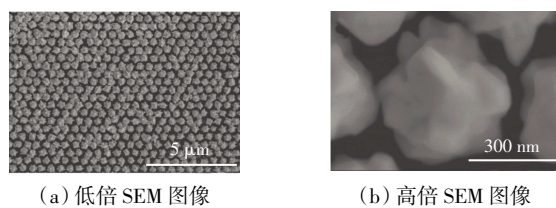


(a) 照射前

(b) 照射后

图 5 激光照射前后金纳米阵列的 SEM 图像

Fig.5 SEM images of Au nanoarrays before and after laser irradiation



(a) 低倍 SEM 图像

(b) 高倍 SEM 图像

图 6 花粉粒状金纳米有序点阵 SEM 表征

Fig.6 SEM characterization image of pollen-like Au nanostructured array

由图 6 可见,原有的金纳米颗粒大小约为 120 nm,进行激光诱导生长后的花粉粒状金纳米颗粒大小约为 400 nm。

2.2 形成机理

当六方非密排金纳米有序点阵浸没在含有 Au³⁺离子的种子生长液中时,由于热作用,生长液中的 Au³⁺离子会被还原成 Au。所以,往往采用对样品加热的方式(水热法、LED 光源加热等)来促进金纳米颗粒的合成

与生长,其本质就是通过外界的热源来给反应液以及样品传输热量。使用激光对金属纳米粒子进行照射时,其会产生光热效应。当激光的频率与金属纳米粒子外围电子的振荡频率相近时,就会加大增强金属纳米粒子的光吸收,称之为等离子体共振照射,由于增强了光吸收,纳米颗粒就会变成非常有效的纳米热源^[19-21]。通过这一点,本研究从根本上改变了金纳米颗粒合成与生长的方案。

当采用与金纳米颗粒吸收峰相近的 532 nm 波长的连续激光照射金纳米颗粒时,会使金纳米颗粒产生很强的光吸收,使得每一个金纳米颗粒都变成一个独立的纳米热源向外散发热量,这可以使样品的受热方式由从外界获取热量转变为向外界散发热量,极大地提高了热效率。在相同条件下,颗粒的合成与生长的速率与温度成正相关,温度越高的地方,颗粒的合成与生长的速率就越快,同时也更容易成核。在传统的加热模式下,采用外界热源的热传导方式(由加热源到溶液再到目标样品上),这样的逐层传递不仅会不可避免地在一定程度上损耗一部分的热量,使热传递效率降低;其次由于在传递过程中的顺序,会导致反应液比样品更先接触到热量,升温会比样品更快,产生温度差,这也就导致了颗粒会优先地在反应液中反应,这也就是人们常说的在不受约束的溶液环境中不可避免的自成核效应。当使每一个金纳米颗粒都变成一个独立的纳米热源向外散发热量时,就可以很好地解决这一传统合成中的难题。此外,研究表明,当溶液中金纳米颗粒受到大量光照时,由于集体的热效应,尽管每个金纳米颗粒都是一个独立的纳米热源,但整个系统的温度分布不再是局限于每个纳米颗粒周围^[22-23],整个纳米颗粒阵列的温度都是均匀的^[24]。利用这一点可以确保整片区域温度的均一性,以此来控制金纳米颗粒合成与生长的速率,同时确保了整个区域金纳米颗粒生长的速率一致。

综上所述,可以使 Au^{3+} 离子优先地在六方非密排金纳米有序点阵上还原成 Au,避免了其在溶液中的自成核,提高了产率。同时由于温度的均匀性导致的合成与生长速率的均匀性,使得我们所制备的花粉粒状金纳米颗粒的大小在一定范围内具有均匀性。

为更好地了解其生长过程,本文对激光照射时间不同的样品也进行了 SEM 表征,如图 7 所示。由图 7 可以看出,在激光的照射下,金颗粒种子实现了定向生长,且颗粒尺寸随着时间延长而增大。

2.3 拉曼实验

2.3.1 最低浓度检测

为了探究花粉粒状金纳米有序点阵的 SERS 增强

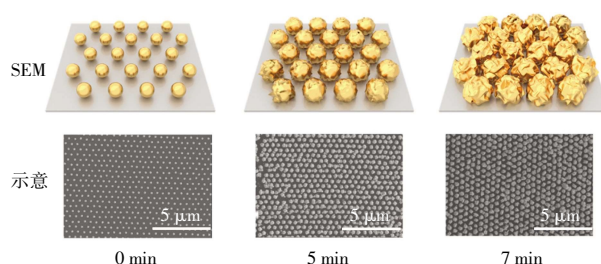


图 7 花粉粒状金纳米有序点阵不同时间生长的 SEM 表征及示意

Fig.7 SEM characterization images and schematic diagram of pollen-like Au nanostructured arrays at different growth times

效果,将样品浸泡至检测分子乙醇溶液中,随后取出,使用乙醇清洗后自然风干。首先采用 4-ATP 作为探测分子,使用上述方法进行极限拉曼测试,结果表明,该样品的最低检测浓度可达 10^{-8} mol/L,如图 8 所示。

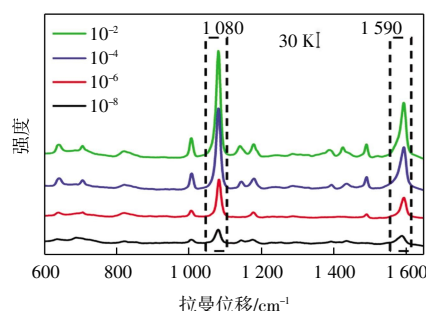


图 8 花粉粒状金纳米有序点阵 SERS 基底对 4-ATP 分子的检测结果

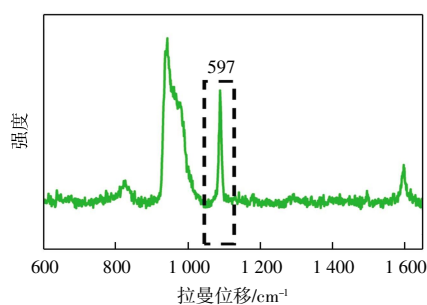
Fig.8 SERS detection results of pollen-like gold nanostructured array SERS substrate for 4-ATP molecules

由图 8 可见,特征峰为 1 080 和 1 590 cm^{-1} 。为了计算增强因子,分别对 10^{-2} mol/L 的 4-ATP 分子乙醇溶液在硅基底上以及 10^{-8} mol/L 的 4-ATP 分子乙醇溶液在花粉粒状金纳米有序点阵上的 SERS 信号进行检测,结果如图 9 所示。

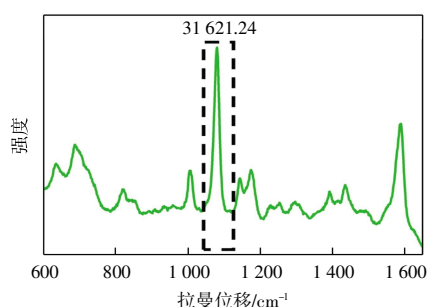
采用分析增强因子(F_{AEF})的计算公式为:

$$F_{\text{AEF}} = \frac{I_{\text{SERS}}/c_{\text{SERS}}}{I_{\text{RS}}/c_{\text{RS}}}$$

式中: I_{SERS} 为对应当前 4-ATP 分子浓度下花粉粒状金纳米有序点阵基底测量的拉曼信号; c_{SERS} 为 4-ATP 分子的浓度; I_{RS} 为非 SERS 条件下测量的拉曼信号; c_{RS} 为此时的 4-ATP 分子浓度。其中: $I_{\text{SERS}} = 31\ 621.24$ cps, $c_{\text{SERS}} = 10^{-8}$ mol/L, $I_{\text{RS}} = 597.00$ cps, $c_{\text{RS}} = 10^{-2}$ mol/L。最终测得,样品的 F_{AEF} 为 5.29×10^7 ,高于金纳米星的 1.2×10^7 ,表明了花粉粒状金纳米有序点阵 SERS 基底有良好的 SERS 增强效果,优异的 SERS 性能主要是因为其特殊的花粉粒状结构所带来的大量“热点”。



(a) 10^{-2} mol/L 的 4-ATP 在硅基底上的 SERS 检测结果



(b) 10^{-8} mol/L 的 4-ATP 在花粉粒状金纳米有序点阵上的 SERS 检测结果

图 9 不同基底以及不同浓度 4-ATP 的 SERS 检测结果
Fig.9 SERS detection results of different substrates and different concentrations of 4-ATP

2.3.2 重复性验证及误差分析

为了验证所制备的花粉粒状金纳米有序点阵 SERS 基底的重复稳定性以及对其误差进行分析,对不同批次的花粉粒状金纳米有序点阵 SERS 基底的 SERS 检测结果进行对比,如图 10 所示。

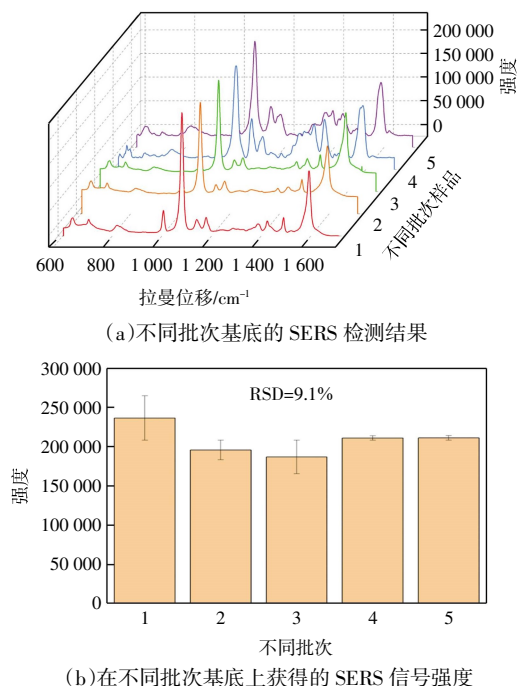


图 10 花粉粒状金纳米点阵 SERS 重复稳定性及误差分析
Fig.10 SERS repeatability and error analysis of pollen-like Au nanostructured arrays

以 1080 cm^{-1} 特征峰的拉曼强度为例,通过分析得相对标准偏差(RSD)为 9.1%,证明了该基底的重复稳定性。

2.3.3 稳定性检测

为了验证所制备的花粉粒状金纳米有序点阵 SERS 基底的稳定性(即对其的时效性进行检测):将制备的花粉粒状金纳米有序点阵 SERS 基底放置 60 d,对 10^{-6} mol/L 以及 10^{-8} mol/L 的 4-ATP 分子乙醇溶液的拉曼测试结果进行比较,结果如图 11 所示。由图 11 可见,放置 60 d 后,其 1080 cm^{-1} 特征峰的拉曼强度依然有初始值的 38%,证明了该基底的稳定性。

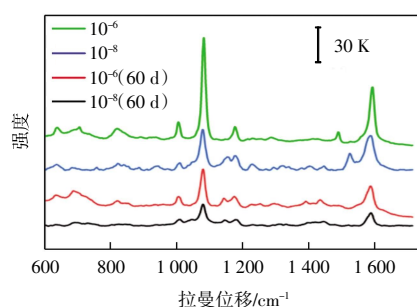


图 11 花粉粒状金纳米有序点阵 SERS 基底稳定性测试结果
Fig.11 SERS base stability detection results of pollen-like Au nanostructured arrays

2.3.4 多分子检测

为了验证样品对多分子的检测能力,使用 10^{-6} mol/L 的 4-ATP 分子和 10^{-6} mol/L 的福美双分子的混合乙醇溶液作为探针分子进行检测,结果如图 12 所示。检测结果表明,4-ATP 分子以及福美双分子的特征峰都可以被检测到。

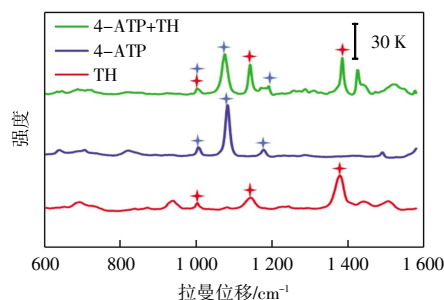


图 12 花粉粒状金纳米有序点阵 SERS 基底对 R6G 和 TH 混合检测结果
Fig.12 SERS base mixed detection results of pollen-like Au nanostructured arrays of R6G and TH

3 结束语

综上所述,本研究以 PS 胶体模板制备的二维非密排六方金纳米球阵列为基础,结合金纳米颗粒优异

的光热特性,提出了一种激光光热驱动的金纳米阵列快速可控生长的方法,改变了热能的来源,即从由外向内的热传导到由内向外的自发热,以此解决了传统溶液生长不可避免地自成核以及合成速率慢的难题;揭示了激光在阵列生长中的促进作用,并将所制备的花粉粒状金纳米有序点阵作为 SERS 检测基底,通过对 4-ATP 分子以及福美双农药分子的 SERS 检测,实验数据证实了其对不同分子都具有优异的 SERS 活性。其中,对 4-ATP 分子的最低检测浓度可达 10^{-8} mol/L, SERS 增强因子为 5.29×10^7 , 高于传统的金纳米星 1.2×10^7 ; 对不同批次基底的 SERS 检测结果进行对比,以其 $1\ 080\ \text{cm}^{-1}$ 特征峰的拉曼强度为例,通过分析计算得 RSD 为 9.1%;样品的 SERS 检测结果对比 60 d 后的检测结果,其 $1\ 080\ \text{cm}^{-1}$ 特征峰的拉曼强度依然有初始值的 38%,检测结果展示出其良好的稳定性以及其对多分子的检测能力。该研究为二维贵金属纳米阵列的可控生长以及结构调控提供了一种新的制备方案。

参考文献:

- [1] MU Y Y, ISLAM J, MURRAY R, et al. Silver nanoparticles-laser induced graphene (Ag NPs-LIG) hybrid electrodes for sensitive electrochemical-surface enhanced Raman spectroscopy (EC-SERS) detection[J]. *The Analyst*, 2023, 148(13):3087-3096.
- [2] ZHAO Y P, KUMAR A, YANG Y J. Unveiling practical considerations for reliable and standardized SERS measurements: Lessons from a comprehensive review of oblique angle deposition-fabricated silver nanorod array substrates[J]. *Chemical Society Reviews*, 2024, 53(2):1004-1057.
- [3] DU B Q, TAN J B, JI C, et al. Study of thermoelectric enhanced SERS and photocatalysis with ZnO-metal nanorod arrays[J]. *Nano Research*, 2023, 16(4):5427-5435.
- [4] KANIOURA A, GEKA G, KOCHYLAS I, et al. SERS determination of oxidative stress markers in saliva using substrates with silver nanoparticle-decorated silicon nanowires[J]. *Biosensors*, 2023, 13(2):273.
- [5] YANG C P, KAO W Y, YU S H, et al. Environmentally friendly etchant of in situ plasmon-activated water to improve SERS sensing of pesticides[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2023, 374:132798.
- [6] LI B Z, LIU S J, HUANG L J, et al. Nanohybrid SERS substrates intended for food supply chain safety[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2023, 494:215349.
- [7] QUAN J M, ZHANG J, QI X Q, et al. A study on the correlation between the dewetting temperature of Ag film and SERS intensity[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1), 14771.
- [8] PRABOWO B A, PURWIDYANTRI A, LIU K C. Surface plasmon resonance optical sensor: A review on light source technology[J]. *Biosensors*, 2018, 8(3):80.
- [9] DING S Y, YOU E M, TIAN Z Q, et al. Electromagnetic theories of surface-enhanced raman spectroscopy[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(13):4042-4076.
- [10] YANG C, ZHANG C, HUO Y Y, et al. Shell-isolated graphene@Cu nanoparticles on graphene@Cu substrates for the application in SERS[J]. *Carbon*, 2016, 98:526-533.
- [11] QIN Y Z, WU Y Z, WANG B J, et al. Controllable preparation of sea urchin-like Au NPs as a SERS substrate for highly sensitive detection of the toxic atropine[J]. *RSC Advances*, 2021, 11(32):19813-19818.
- [12] ZHONG C Q, DAN Y Q, ZHANG P, et al. Self-assembly urchin-like Au-NSs arrays and application as surface-enhanced raman scattering substrates[J]. *Materials Letters*, 2019, 234:125-128.
- [13] ZHENG G C, MOURDIKODIS S, ZHANG Z C. Plasmonic metallic heteromeric nanostructures[J]. *Small*, 2020, 16(38):e2002588.
- [14] WANG L, HASANZADEH KAFSHGARI M, MEUNIER M. Optical properties and applications of plasmonic-metal nanoparticles[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(51):2005400.
- [15] TANG H B, CHEN C J, HUANG Z L, et al. Plasmonic hot electrons for sensing, photodetection, and solar energy applications: A perspective[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2020, 152(22):220901.
- [16] LI X J, ZHANG T, CHEN Z M, et al. Au polyhedron array with tunable crystal facets by PVP-assisted thermodynamic control and its sharp shape as well as high-energy exposed planes Co-boosted SERS activity[J]. *Small*, 2022, 18(4):e2105045.
- [17] GOLZE S D, HUGHES R A, ROUVIMOV S, et al. Plasmon-mediated synthesis of periodic arrays of gold nanoplates using substrate-immobilized seeds lined with planar defects[J]. *Nano Letters*, 2019, 19(8):5653-5660.
- [18] CHEN Z M, CAO A, LIU D L, et al. Self-confined dewetting mechanism in wafer-scale patterning of gold nanoparticle arrays with strong surface lattice resonance for plasmonic sensing[J]. *Advanced Science*, 2024, 11(12):e2306239.
- [19] QIN Z P, BISCHOF J C. Thermophysical and biological responses of gold nanoparticle laser heating[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(3):1191-1217.
- [20] BIAGIONI P, HUANG J S, HECHT B. Nanoantennas for visible and infrared radiation[J]. *Reports on Progress in Physics*, 2012, 75(2):024402.
- [21] BAFFOU G, QUIDANT R. Thermo-plasmonics: using metallic

- formance lithium sulfur batteries enabled by a synergy between sulfur and carbon nanotubes[J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 16: 194–202.
- [17] YE J, HE F, NIE J, et al. Sulfur/carbon nanocomposite-filled polyacrylonitrile nanofibers as a long life and high-capacity cathode for lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(14): 7406–7412.
- [18] ZHU X Y, ZHAO W, SONG Y Z, et al. In situ assembly of 2D conductive vanadium disulfide with graphene as a high-sulfur-loading host for lithium-sulfur batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(20): 1800201.
- [19] HWANG T H, JUNG D S, KIM J S, et al. One-dimensional carbon-sulfur composite fibers for Na-S rechargeable batteries operating at room temperature[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(9): 4532–4538.
- [20] WEI S Y, MA L, HENDRICKSON K E, et al. Metal-sulfur battery cathodes based on PAN-sulfur composites[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(37): 12143–12152.
- [21] KIM H M, HWANG J Y, AURBACH D, et al. Electrochemical properties of sulfurized-polyacrylonitrile cathode for lithium-sulfur batteries: Effect of polyacrylic acid binder and fluoroethylene carbonate additive[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2017, 8(21): 5331–5337.
- [22] FREY M, ZENN R K, WARNEKE S, et al. Easily accessible, textile fiber-based sulfurized poly (acrylonitrile) as Li/S cathode material: Correlating electrochemical performance with morphology and structure[J]. *ACS Energy Letters*, 2017, 2(3): 595–604.
- [23] LIU Y G, WANG W K, WANG A B, et al. A polysulfide reduction accelerator-NiS₂-modified sulfurized polyacrylonitrile as a high-performance cathode material for lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(42): 22120–22124.
- [24] MENTBAYEVA A, BELGIBAYEVA A, UMIROV N, et al. High-performance freestanding composite cathode for lithium-sulfur batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 217: 242–248.
- [25] LI H L, XUE W Y, XU W C, et al. Controllable synthesis of sulfurized polyacrylonitrile nanofibers for high performance lithium-sulfur batteries[J]. *Composites Communications*, 2021, 24: 100675.

本文引文格式:

张兴祥,穆钟林,刘浩,等.羧基化碳纳米管含量对锂电池 SPAN 正极材料循环性能的影响[J]. *天津工业大学学报*, 2025, 44(1): 32–39.

ZHANG X X, MU Z L, LIU H, et al. Effect of content of carboxylated carbon nanotubes cycling performance of lithium-sulfur battery SPAN cathode materials[J]. *Journal of Tiangong University*, 2025, 44(1): 32–39(in Chinese).

(上接第 31 页)

- nanostructures as nano-sources of heat[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2013, 7(2): 171–187.
- [22] RICHARDSON H H, CARLSON M T, TANDLER P J, et al. Experimental and theoretical studies of light-to-heat conversion and collective heating effects in metal nanoparticle solutions[J]. *Nano Letters*, 2009, 9(3): 1139–1146.
- [23] GOVOROV A. O, ZHANG W, SKEINI T, et al. Gold nanoparticle ensembles as heaters and actuators: Melting and collective plasmon resonances[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2006, 1(1): 84–90.
- [24] BAFFOU G, BERTO P, BERMÚDEZ UREÑA E, et al. Photoinduced heating of nanoparticle arrays[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(8): 6478–6488.

本文引文格式:

刘迪龙,宋雄略,陈志明,等.花粉粒状金点阵的激光光热生长及 SERS 性能[J]. *天津工业大学学报*, 2025, 44(1): 26–31, 39.

LIU D L, SONG X L, CHEN Z M, et al. Laser-photothermal-induced growth of pollen-like gold nanoparticle arrays and its SERS performance[J]. *Journal of Tiangong University*, 2025, 44(1): 26–31, 39(in Chinese).