

金纳米片的研究和应用进展

李耀, 樊正阳, 杨宏伟*, 李郁秀, 王川*, 尹俊刚
(昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

摘要: 金纳米片由于自身的高比表面积、选择性吸附特性、优异的光电效应以及表面增强拉曼散射, 现在多个领域发挥着重要作用。基于 30 余篇文献分析, 综述了种子介导生长法、液相还原法、模板法、气相沉积法、水热法以及光学合成法等制备金纳米片的方法; 探讨了金纳米片在表面增强拉曼散射、生物医学、等离子体传感器和催化剂等方面的应用; 对金纳米片的可控合成及其工业化应用提出了展望。

关键词: 金纳米片; 制备方法; 应用; 表面增强拉曼(SER)散射

中图分类号: TB383.1; O614.123 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2021)02-0084-09

Research and application progress of gold nanoplates

LI Yao, FAN Zheng-yang, YANG Hong-wei*, LI Yu-xiu, WANG Chuan*, YIN Jun-gang
(State Key Laboratory of Advance Technologies for Comprehensive Utilization of Precious Metals,
Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: Gold nanoplates have been playing important roles in multiple areas due to their high specific surface area, selective adsorption property, excellent photoelectric effect, and strong surface enhanced Raman scattering. Based on the analysis of more than 30 literatures, the seed-mediated growth, liquid-phase reduction, template, vapor deposition, hydrothermal, and photochemical methods to synthesize gold nanoplates were reviewed. The applications of gold nanoplates in tip-enhanced Raman scattering, biomedicine, plasma sensors and catalysts were discussed. The prospect on the controllable synthesis of gold nanoplates and their industrial applications was proposed.

Key words: gold nanoplates; preparation method; application; surface-enhanced Raman (SER) scattering

各向异性的贵金属纳米结构由于独特的物理化学性能, 是目前极具吸引力的材料^[1-2]。其中, 金纳米结构材料(如纳米棒、纳米线、纳米管、纳米片及纳米带)在过去 10 多年里取得了较大的研究进展, 是目前研究较多, 制备工艺较为成熟的贵金属纳米材料。相比一维的金纳米材料^[3], 二维金纳米材料(纳米片、纳米带)往往具有更高的比表面积、更大的开平层以及更多的堆垛层错, 从而有利于获得更高的表面活性, 且便于进行表面修饰改性等拓展处理。因此在诸多领域如表面增强拉曼光谱、生物医学、

等离子体传感器以及催化剂等领域具有广阔的应用前景。

本文综述了金纳米片的几种制备方法及其优缺点, 探讨了其在多个领域中的应用, 以期为高品质金纳米片的制备和应用提供参考。

1 金纳米片的制备

1.1 种子介导生长法

种子介导生长法是目前金纳米片主流的合成方

收稿日期: 2020-08-11

基金项目: 国家地区科学基金项目(21761016); 云南省重大研发专项(2018ZE001、202002AB080001-1); 云南省中青年学术与技术带头人后备人才项目(2017HB060); 云南省万人计划-青年拔尖人才项目

第一作者: 李耀, 男, 硕士研究生, 研究方向: 稀贵金属纳米材料。E-mail: 2895427156@qq.com

*通讯作者: 杨宏伟, 男, 博士, 研究员, 研究方向: 稀贵金属纳米材料。E-mail: yhw@ipm.com.cn

王川, 女, 硕士, 高级工程师, 研究方向: 稀贵金属材料。E-mail: wangxiaochuan@ipm.com.cn

法, 其一般分为晶种的制备和晶种的各向异性生长两个部分。胶体种子一般被选用为原子沉积的模板, 通过添加反应助剂、调节反应温度、改变原料配比等多种手段最终获得形貌尺寸可控的金纳米片。

Hong 等^[4]通过种子介导生长法成功制备出单一三角形和单一六边形金纳米片, 并采用抗坏血酸(AA)刻蚀再生长法将三角形纳米片转换为六边形纳米片。其具体实验步骤是将四氯金酸、柠檬酸钠及新鲜的硼氢化钠分散在水溶液中搅拌 2 min 获得

金晶种溶液。随后, 在十六烷基三甲基氯化铵(CTAC)、氢氧化钠、碘化钾和丙烯酸的辅助下, 室温老化 24 h 后取底部沉淀物得金纳米片的晶种。单一三角形金纳米片的生长液由 CTAC、碘化钠、氢氧化钠、抗坏血酸以及四氯金酸溶液均匀混合而成; 单一六边形金纳米片的生长液是在三角形金纳米片生长液的基础上添加棱镜溶液获得。图 1 为三角形纳米片转变为六边形纳米片的示意图, 图 2 为对应不同阶段的金纳米片的场发射电子显微镜照片。

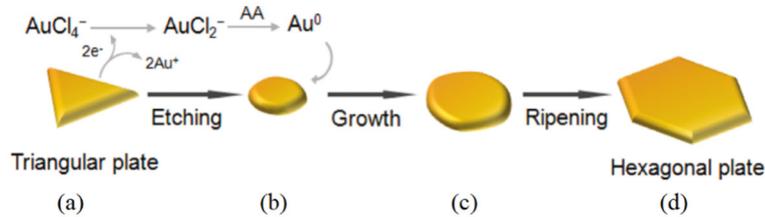
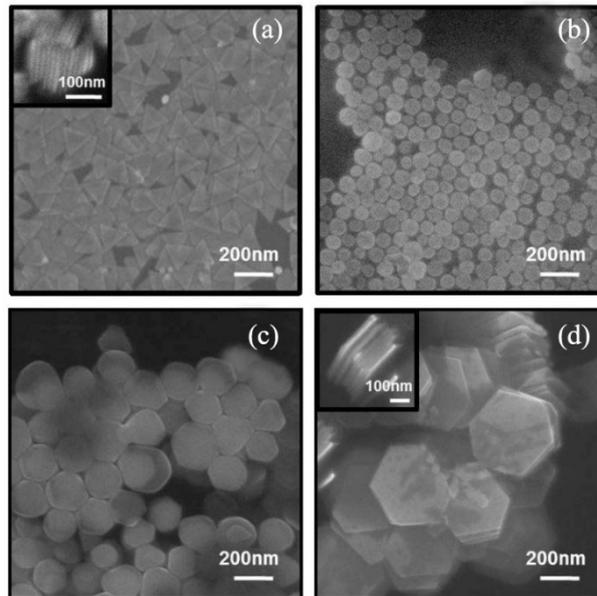


图 1 三角形纳米片转变为六边形纳米片的形状转换过程^[4]

Fig.1 Procedure for the shape transformation from triangular to hexagonal nanoplates



(a). 三角形(Triangular NPs); (b). 刻蚀后(NPs after tip etching);
(c). 向六边形转化(Shape transformation to hexagonal NPs); (d). 六边形(Hexagonal NPs)

图 2 不同阶段的金纳米片的场发射扫描电子显微镜图^[4]

Fig.2 FE-SEM images for Au nanoplates at different stages

Kim 等^[5]开发出一种新的种子介导合成方法, 可在经乙二醇胺(EDA)修饰的氧化石墨烯薄膜上合成金纳米片。首先, 在烧杯中加入柠檬酸三钠、四氯金酸水溶液和新制备的硼氢化钠溶液并搅拌均匀即可获得尺寸约 5 nm 的金颗粒, 随后, 经过 6 h 的反应后得到可用作金纳米片生长的晶种溶液。将还

原氧化石墨烯薄膜浸入二乙醇胺(DEA)的乙醇溶液中 12 h, 得到经 DEA 功能化修饰后的还原氧化石墨烯。再将其浸入制备的金晶种溶液中 20 min, 用水和乙醇洗涤, 并在氮气流下烘干后得到接种后的还原氧化石墨烯薄膜。最后, 将其沉浸在含有 CTAC、四氯金酸、抗坏血酸和碘化钾水溶液中生长 1 h, 即

可得到形貌规整的金纳米片。

在种子介导生长法制备具有平面几何形状的金纳米结构时,还可使用含有平行堆垛层错的晶种,从而破坏各向同性中的对称性。譬如, Golze 等^[6]报道了一种非常规的胶体途径合成的晶种,使用纳米压印光刻技术与气象组装工艺相结合,以周期性排列阵列形成可用于二维平面生长的晶种,然后利用光驱动反应进行,最终得到周期性阵列的六边形金纳米片。该工作为新的种子介导生长法合成策略奠定了基础,扩展了金纳米片合成的新思路。

1.2 液相还原法

液相还原法是指将一种或者多种可溶性金属盐,在水或醇中配成相应的盐溶液,通过改变还原剂、反应温度和反应时间等因素调控产物的微观形貌和尺寸,从而获得满足不同需要的具有特定形貌的纳米结构。

Zhang 等^[7]向水、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和正戊醇共存的体系中,加入四氯金酸的乙醇分散液并混合均匀,随后,在 95°C 的恒温烘箱中持续搅拌 24 h,即可获得高纯度金纳米片。在此反应过程中, PVP 作为结构导向剂,在金上选择性吸附,进而导致金纳米片的形成。Liu 等^[8]则在乙二醇体系中溶解 PVP 和 CTAC,随后加入四氯金酸溶液,并在 180°C 下保温 10 min;然后再升温至 200°C 并保温 25 min,离心洗涤后获得超高产率的金纳米片。Major 等^[9]在 Liu 等人的研究基础上,降低反应温度为 160°C,缩短反应时间为 30 min,成功获得了三角形和六边形为主的金纳米片。

以绿色环保的植物提取物作为还原剂的金纳米片制备方法目前也有诸多报道。Zhan 等^[10]选用注射泵以相同的速率将四氯金酸水溶液和侧柏叶提取物同时注入烧瓶中,在 60°C 的油浴锅中搅拌 30 min 即获得了尺寸均匀的金纳米片。Balasubramanian 等人^[11]报道了以贝尔果胶还原四氯金酸并成功制备出三角形金纳米片的方法,并详细探究了不同的贝尔果胶的添加量对金纳米板尺寸的影响,如图 3。

1.3 模板法

模板法是根据实际应用所需材料的性能要求设计模板材料的结构,进而采用电化学沉积法将溶液中的离子还原后沉积在模板的孔隙中,再经后处理去除模板后,即获得特定形貌的纳米片。

Chen 等^[1]研究发现,富含 sp²-碳原子的多层石墨烯与金原子的{111}晶面具有较高的亲和力,并且多层石墨烯的固有还原性可促进金纳米片的各向异

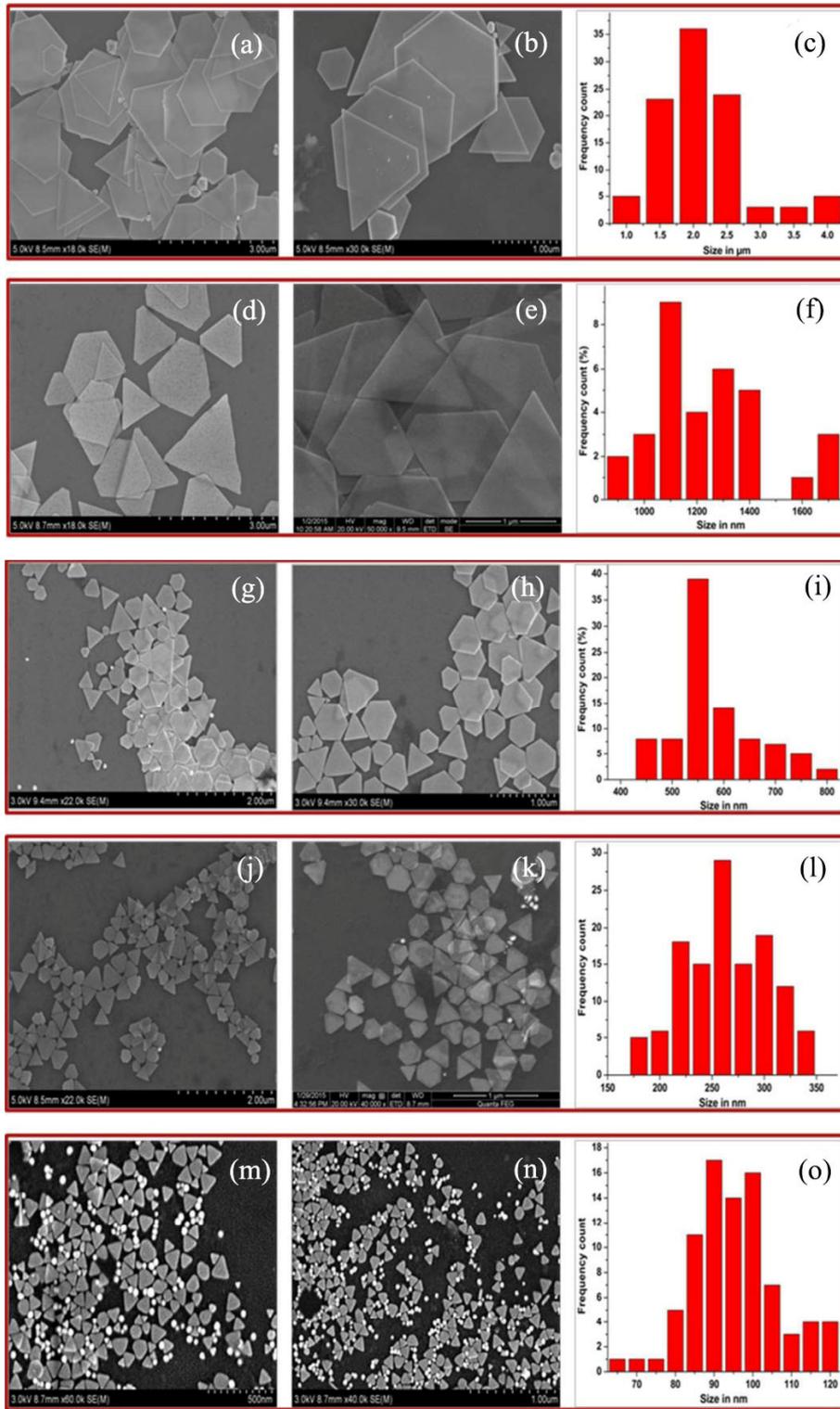
性生长。因此,研究人员将经过超声处理后的石墨烯水相分散液和四氯金酸溶液在室温下混合静置 5 h,再以 8000 r/min 离心纯化处理,即获得以多层石墨烯作为金纳米片的模板和还原剂制备的金纳米片。Xin 等^[12]以商业 AO-2 级石墨烯纳米粉作为模板,四氯金酸水溶液为前驱体,溴化钾作为形状调控剂也成功制备出了厚度 10~50 nm,边缘长度 0.5~2 μm 的金纳米片。Li 等^[13]报道了一种以石墨烯-聚电解质复合物为模板和还原剂的方法制备出表面含有裂纹的三角形或者六边形金纳米片。石墨烯-聚电解质复合物模板采用静电相互作用自组装技术制备,即将氧化石墨烯分散体加入聚-L-赖氨酸溶液,混合均匀后,在 80°C 以水合肼还原氧化石墨烯。随后,加入聚天冬氨酸后室温下搅拌 20 min 即可得到反应模板。再将四氯金酸溶液添加到制备好的模板中超声处理 15 min 即可获得形貌可控的金纳米片。Xin 等^[14]还尝试采用碳纳米管薄膜作为模板,该模板可为金核提供了丰富的固定位点。此反应以四氯金酸作为金纳米片的前驱体,抗坏血酸作为反应的还原剂,溴化钾用作金纳米片各向异性生长的表面活性剂,在 90°C 下反应 8 h 即获得三角形或六边形的金纳米片,如图 4 所示。

1.4 气相沉积法

气相沉积法通常采用惰性气体将加热的预沉积样品蒸汽带入另一个较低温度的反应室内,然后在特定方向的基板上外延生长金属纳米结构。通过调控惰性气体的通量和基板的位置来选择性合成纳米颗粒、纳米线、纳米带和纳米片等多种结构。

Yoo 等^[15]在内径 1 英寸的卧式热壁单区炉中以 100 sccm 的流速通入氩气,将加热区中心氧化铝舟中的金块加热到 1150°C 制得金蒸汽,随后被氩气带入较低温度的区域,在蓝宝石衬底上定向生长出单晶金纳米片,其场发射电子显微镜照片如图 5 所示。

Hwang 等^[16]在 Yoo 等人的研究基础上将基板改良为硅晶片并以电子束辅助沉积,成功制备得到了厚 300 nm 的金纳米片。Cho 等^[17]则报道了一种通过乙二醇蒸汽在一定温度下将四氯金酸化学还原在基板上沉积得到金纳米片的工艺流程。该过程可以分为两个步骤,第一步是将溶解在丙酮溶液中的四氯金酸溶液旋涂在基板上,并在 50°C 下干燥 1 min。其后,将涂覆有四氯金酸的基板与含有乙二醇的培养皿放置在 160°C 的热板上保温 15 min,通过乙二醇蒸汽将四氯金酸还原为金并沉积在基板上形成三角形金纳米片。



(a, b, c): 1:4, RT; (d, e, f): 1:7, RT; (g, h, i): 1:12.5, RT; (j, k, l): 1:10, 50°C; (m, n, o): 1:10, 70°C

图 3 不同温度和四氯金酸:贝尔果胶质量比的条件下获得的三角形金纳米片发射扫描电子显微镜图及粒径分布^[11]

Fig.3 Representative SEM images and particle size distribution of Au nanotriangles obtained with different weight ratios of H₂AuCl₄:BG and temperature

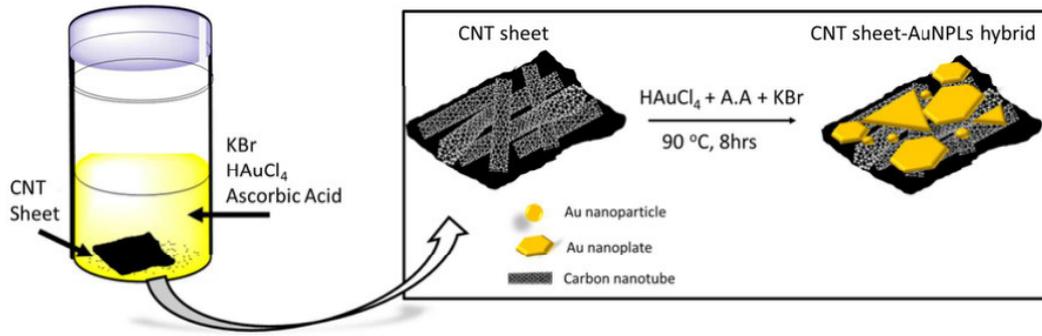


图 4 碳纳米管薄膜上一步法合成金纳米片的示意图^[14]

Fig.4 Schematic illustration of one-pot synthesis of Au nanoplates on CNT sheet

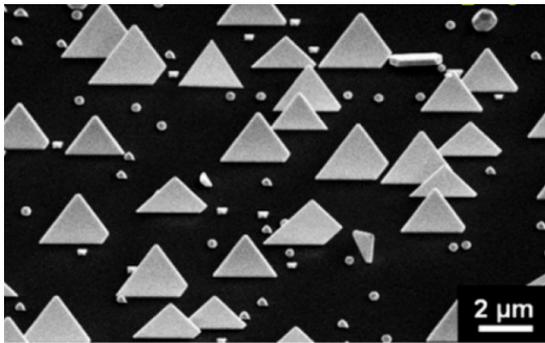


图 5 衬底上外延生长的具有立体取向的金纳米片阵列^[15]

Fig.5 Au nanoplate arrays were epitaxially grown on the substrates with stereoaligned orientations

1.5 水热法

水热法一般是将原料均匀分散在水相溶液，再转移到密闭的容器中，施以高温高压使各反应位点处于相同的环境以获得晶型良好、尺寸且形貌一致的金属纳米结构。该方法有利于提高产物的产率和纯度，降低反应成本和缩减流程，可应用于大规模批量生产具有特定形貌的纳米结构。

Ye 等^[18]选用溴化钾和硝酸银作为反应助剂，以抗坏血酸在 80°C 的密闭水热条件下还原四氯金酸，制得了均匀规整的三角形或六边形的金纳米片，产率高于 90%。Sun 等^[19]将四氯金酸和线性聚乙烯亚胺分散在水中均匀混合，然后将混合物在 100°C 保温 5 min，即获得大量金沙状沉淀物，依次用水和乙

醇洗涤后可获得了超高产率的金纳米片。Chu 等人^[20]以四氯金酸为金的前驱体，CTAC 作为助剂，柠檬酸三钠作为还原剂，通过调节水热反应温度和反应时间，也成功制备出不同尺寸的金纳米板。

1.6 光学合成法

采用以上几种方法均可制得尺寸均匀、产率较高且形貌规整的金纳米片，然而，制备金纳米片时往往需要较高的反应温度、冗繁的工艺流程或者采用有毒的化学试剂。因此，安全、绿色、简便的光学合成法近来引起科研人员的广泛关注。

Pienpinijtham 等^[21]采用光学合成法，以淀粉作为还原剂成功获得了大尺寸金纳米片。其大致的制备流程是将淀粉溶解在去离子水中，加入盐酸和四氯金酸溶液，自然暴露在阳光下 5 天即可收集到金闪闪的金纳米片。其还原机理为淀粉链首先与四氯金酸的阴离子 AuCl_4^- 结合形成络合物，当络合物受到阳光照射时，会接收来自氯离子的电子并产生一个氯自由基来还原金离子。在较慢的还原速率下，金的纳米结构沿着热力学最低的能量面 {111} 方向生长，最终获得三角形、截角三角形、六边形等多种形状的金纳米片。为了缩短反应时长，Osonga 等人^[22]采用槲皮素二磷酸作为还原剂和封端剂成功制备了边缘尺寸在 10~200 nm 的金纳米片。Tangeysh 等^[23]则通过强磁场激光还原产生金晶种，并以双氧水诱导金晶种定向生成三角形金纳米片，其大致合成过程如图 6 所示。

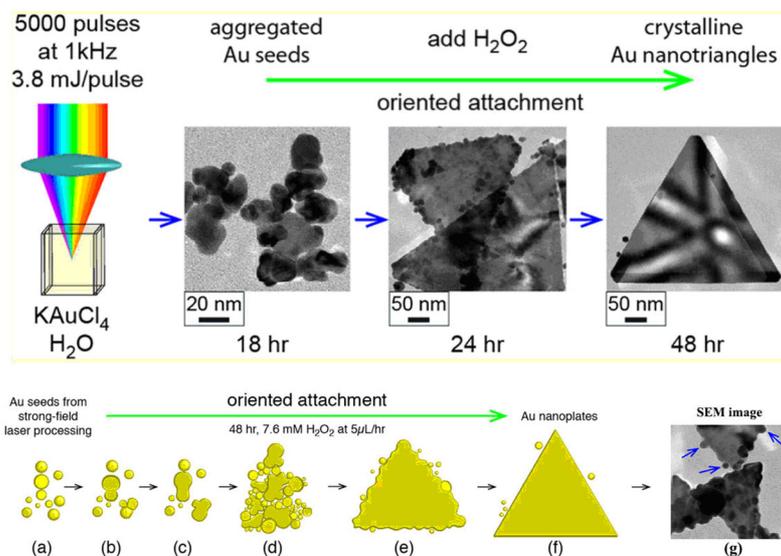


图 6 强场激光照射 AuCl_4^- 溶液制备金纳米片的步骤示意图及其场发射扫描电子显微镜照片^[23]

Fig.6 Schematic representation and FE-SEM images of the sequential steps leading to Au nanoplate formation from strong field laser processing of AuCl_4^- solution

2 金纳米片的应用

2.1 表面增强拉曼光谱领域

当金属材料表面发生共振电磁辐射时，由于其局部表面等离子共振作用，可产生金属材料上电子的集体振荡，从而使金属材料附近电场的强度增强 $10^6 \sim 10^9$ ，此现象被称为表面增强拉曼光谱^[14, 18, 23]。表面增强拉曼光谱可应用于近场扫描探针显微镜，如扫描隧道显微镜和原子力显微镜。但由于受到光学衍射的限制，这些设备只能获得更高的分辨率，却无法观察被检测物质的内部化学结构。因此迫切需要开发一种具有高分辨率，且可以保持表面拉曼增强光谱高灵敏度特征的检测手段^[14]。由于金纳米片的基本面是平坦的原子面^[18, 23]，所以可以用作拉曼增强光谱衬底从而改善输出信号和成像分辨率。

Wang 等^[24]对以金纳米片为底物的间隙模式表面拉曼增强光谱的光谱研究表明，由于金纳米片的边缘效应，展现出了不均匀的热点分布，这些热点和尖端相互作用会使拉曼增强光谱的灵敏度提高。此外，拉曼增强光谱的信号强度与金纳米片的厚度呈正相关关系，其饱和厚度为 30 nm。Ye 等^[18]选用石墨烯与金纳米片制备的混合平台具有灵敏的拉曼增强散射性能，可以检测出低至 10^{-9} mol/L 的罗丹明 6G。Yang 等^[25]也提出了相同的观点，其制备的基于多孔三角形金纳米片的拉曼增强散射活性平台具有超高的灵敏度。图 7 为 Yang 等合成的金纳米

片上甲基氯异噻唑啉酮和甲基异噻唑啉酮的表面增强拉曼图谱。由图 7 可知， 1050 cm^{-1} 的特征峰随着物质浓度增加而增加，由此可估计出所制得金纳米片对其有效的检出限是 10×10^{-6} ，小于甲基氯异噻唑啉酮和甲基异噻唑啉酮的允许极限(15×10^{-6})。

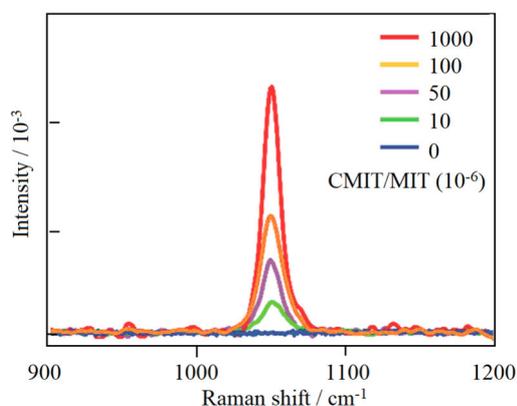


图 7 金纳米片上测得的 CMIT/MIT 表面增强拉曼光谱^[25]

Fig.7 SERS spectra of CMIT/MIT measured on Au plates

2.2 生物医学领域

金纳米片由于具有良好的生物活性，其表面可以特异性吸附并固定功能性生物分子，因此，被业界认为是生物活性表面的最佳材料之一。拥有平坦原子面且纯净无缺陷的金纳米片因此可用于生物医学传感等离子体等高性能设备^[15]。

Yoo 等^[15]通过将生物素化的分子固定在金纳米片上，显著地降低了抗生物素蛋白的非特异性结合，

所制备的单晶金纳米片在生物素-亲和素的相互识别中的检测极限比沉积金膜低 100 倍, 在高性能生物分子传感器具有广阔的应用前景。Kang 等^[26]报道了一种可用于基因热癌治疗的多孔金纳米片。研究人员将丙型肝炎病毒基因靶向药和细胞穿透肽吸附在金纳米片表面, 并对其进行高温光热转化处理, 成功制备出针对人类肝癌细胞的基因热疗法。Hwang 等^[16]研究表明, 具有平坦的原子表面的金纳

米片可以灵敏地检测 C-反应蛋白并与其具有超高特异性作用。C-反应蛋白是人体炎症和感染的标志性蛋白质, 可以用作各种心血管疾病测试的标识物。研究人员在原子力显微镜的观测下, 通过 Au-S 键的结合制备得到金纳米片-Cys3-蛋白 G-C 反应蛋白抗体检测平台(图 8)。由于金纳米片平坦的原子表面的特异性吸附, 使得该平台可以检测最低 10^{-17} mol/L 的 C 反应蛋白。

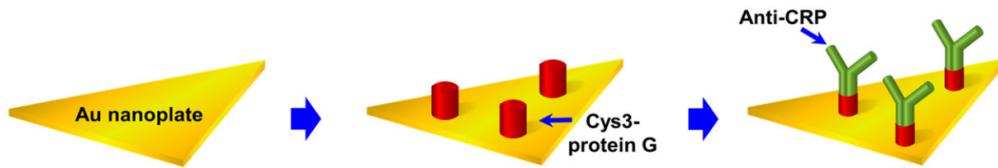


图 8 C-反应蛋白抗体固定于金纳米片上的示意图^[16]

Fig.8 Schematic illustration of anti-CRP immobilization onto an Au nanoplate^[16]

2.3 等离子体传感器领域

当金或银纳米粒子与入射光场相互作用时, 其中的导电电子的集体激发会导致局部表面等离子体共振(LSPR)。这种 LSPR 受纳米材料的形貌、尺寸和周围介电环境的影响很大。

Guo 等^[27]研究发现, 等离子体传感器响应周围介质的折射率变化的灵敏度与金属纳米晶体的形状高度相关。Qin 等^[28]研究表明, 金纳米片的折射率敏感性大于金纳米锥和纳米棒, 金纳米片中较大的平整晶面促进其对折射率的敏感性响应。Millstone 等^[29]认为金纳米片具有与其几何结构相关的特异性光学特性, 因此利用介电环境对 LSPR 影响的性质可以检测微量的目标分子。当被测物质施加到传感器表面时, 由于局部介电环境的折射率变化, 引起可被检测的 LSPR 的变化。图 9 为 Liu 等^[30]测试的当金纳米片表面使用不同介电材料时相应的反射率和吸光度光谱。如图 9 中黑色曲线所示, 当空气中反射率在 185.6 THz 时达到 1% 的最小值, 相对于其 99% 的吸收率; 当将水(红色曲线)施加在金纳米板表面时, 由于局部介电环境的折射率变化, 在 185.6 TH 处的反射强度从 1% 增加到 28.7%, 这与所做的模拟实验结果相一致。因此, 金纳米片在等离子体折射率传感器领域具有潜在的应用前景。

2.4 催化剂领域

众所周知, 金纳米片由于具有各向异性的边缘、棱角以及更多的暴露晶面, 因此, 往往会比各向同性的金纳米结构具有更高的催化活性。

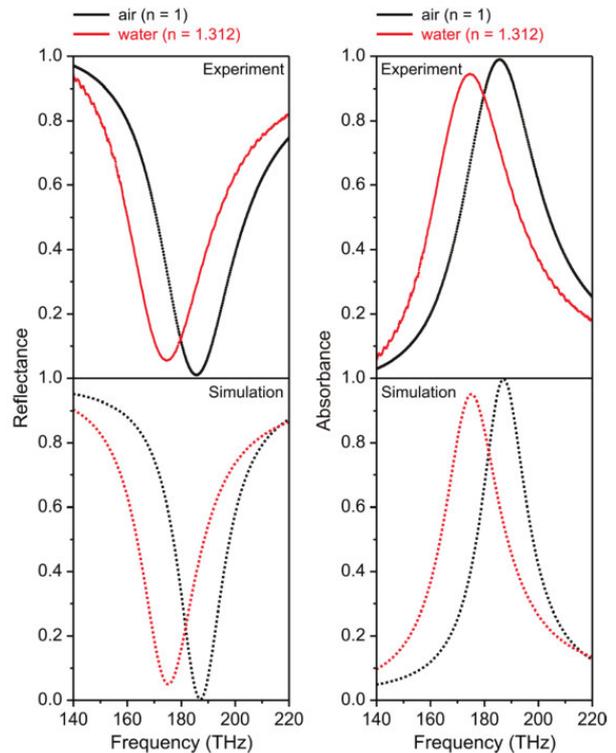


图 9 金纳米片表面不同介电材料(空气和水)的反射率和吸收率谱图(上: 实测; 下: 模拟)^[30]

Fig.9 Reflectance and absorbance spectra with different dielectric materials (air and water) on the Au nanoplates surface(Top: actual; Bottom: simulated)

Osonga 等^[22]以硼氢化钠还原亚甲基蓝的反应来研究制得的金纳米片的催化活性。结果显示, 金

纳米片的催化活性是球形纳米金的 3 倍, 在消除有毒有害溶剂领域展现出较大的应用潜力。Opuchlik 等^[31]将金纳米片涂覆在玻碳电极上用于催化硫酸中的氧化还原反应。结果表明, 玻碳电极上独特的金纳米片状结构可以大大降低过电势和氧化还原的电流密度。同时, 其大量的边缘提供了丰富的 {100} 活性位点, 对氧化还原具有极大的促进作用。

3 结语和展望

国内外对金纳米片的制备方法及其应用进行了大量研究: 液相还原法可以简单快速地获得形貌良好的金纳米片, 但其合成的金纳米片尺寸大小不一, 封端剂残留难以去除; 采用模板法可以根据实际需要来设计模板的结构进而获得特定形貌的金纳米片, 且尺寸可控, 但制备模板的条件较为严苛, 模板完全去除困难; 以气相沉积法获得的金纳米片具有高纯度, 且均为沿特定方向生长的单晶纳米片, 但需要极高的温度, 反应时间较长且实验操作具有一定的危险性; 水热法可大规模生产均匀规整的金纳米片, 纯度和产率高, 成本低廉, 但有机物同样去除困难, 而且产物分散性较差; 光学合成法绿色环保, 但技术仍不够成熟; 相比之下, 种子介导生长法合成的金纳米片均一性良好、形貌可控、反应条件温和、反应流程较短且技术较为成熟, 是目前金纳米片的主流制备方法。

金纳米片由于其良好的光电性能、高比表面积和对特定晶面的选择性吸附, 目前在表面增强拉曼散射、生物医学、等离子体传感器及催化剂等方面发挥着重要作用。未来, 金纳米片的制备将朝着更加绿色环保、规模化、低成本、形貌及尺寸精准可控的方向发展, 并在生物医学、催化、光电等领域获得更进一步的应用。

参考文献:

- [1] CHEN X, HE F, FANG W, et al. DNA-guided room-temperature synthesis of single-crystalline gold nanostructures on graphdiyne substrates[J]. ACS Central Science, 2020, 6(5): 779-786.
- [2] 孟宪伟, 杨宏伟, 原禧敏, 等. 弯曲纳米银线的合成、表征、机理及催化活性研究(英文)[J]. 贵金属, 2019, 40(3): 60-65.
MENG X W, YANG H W, YUAN X M, et al. Synthesis, characterization, mechanism and catalytic activity of curly silver nanowires[J]. Precious Metals, 2019, 40(3): 60-65.
- [3] 董守安. 一维金纳米材料的研究进展: I. 金纳米棒(丝)的光学性质和潜在应用[J]. 贵金属, 2008, 29(3): 52-59.
DONG S A, Research advance on one dimensional nanostructure materials of gold: I. optical properties and potential applications of gold nanorods (or nanowires)[J]. Precious Metals, 2008, 29(3): 52-59.
- [4] HONG S, SHUFORD K L, PARK S. Shape transformation of gold nanoplates and their surface plasmon characterization: Triangular to hexagonal nanoplates[J]. Chemistry of Materials, 2011, 23(8): 2011-2013.
- [5] KIM Y K, JANG H, KANG K. Seed-mediated growth of Au nanoplates on the functionalized reduced graphene oxide films for surface-enhanced raman scattering[J]. Bulletin of the Korean Chemical Society, 2017, 38(9): 1042-1046.
- [6] 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.
- [7] ZHANG J, LIU H, WANG Z, et al. Synthesis of gold regular octahedra with controlled size and plasmon resonance[J]. Applied Physics Letters, 2007, 90(16): 3122-3125.
- [8] LIU H, YANG Q. A two-step temperature-raising process to gold nanoplates with optical and surface enhanced Raman spectrum properties[J]. CrystEngComm, 2011, 13(7): 2281-2288.
- [9] MAJOR T A, DEVADAS M S, LO S S, et al. Optical and dynamical properties of chemically synthesized gold nanoplates[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(3): 1447-1452.
- [10] ZHAN G, KE L, LI Q, et al. Synthesis of gold nanoplates with bioreducing agent using syringe pumps: A kinetic control[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(48): 15753-15762.
- [11] BALASUBRAMANIAN S, BEZAWADA S R, RAGHAVACHARI D. Green, selective, seedless and one-pot synthesis of triangular Au nanoplates of controlled size using bael gum and mechanistic study[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4(7): 3830-3839.
- [12] XIN W, JOSEPH S, IGOR D R, et al. One-step synthesis of tunable-size gold nanoplates on graphene multilayers[J]. Nano Letters, 2018, 14(5): 705173-705179.
- [13] LI X, ZHANG Y, FU M, et al. Using a graphene-polyelectrolyte complex reducing agent to promote

- cracking in single-crystalline gold nanoplates[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2019, 11(44): 41602-41610.
- [14] XIN W, YANG J M, LI C, et al. Novel strategy for one-pot synthesis of gold nanoplates on carbon nanotube sheet as an effective flexible SERS substrate[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2017, 9(7): 6246-6254.
- [15] YOO Y, LEE H B, LEE H S, et al. Surfactant-free vapor-phase synthesis of single-crystalline gold nanoplates for optimally bioactive surfaces[J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(20): 8747-8756.
- [16] HWANG A, KIM E, MOON J, et al. Atomically flat Au nanoplate platforms enable ultraspecific attomolar detection of protein biomarkers[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2019, 11(21): 18960-18967.
- [17] CHO S J, MEI X, OUYANG J. Direct deposition of gold nanoplates and porous platinum on substrates through solvent-free chemical reduction of metal precursors with ethylene glycol vapor[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(45): 15793-15801.
- [18] YE P, XIN W, DE ROSA I M, et al. One-pot self-templated growth of gold nanoframes for enhanced surface-enhanced raman scattering performance[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2020, 12(19): 22050-22057.
- [19] SUN X P, DONG S J, WANG E K. High-yield synthesis of large single-crystalline gold nanoplates through a polyamine process[J]. *Langmuir*, 2005, 21(6): 4710-4712.
- [20] CHU H C, KUO C H, HUANG M H. Thermal aqueous solution approach for the synthesis of triangular and hexagonal gold nanoplates with three different size ranges[J]. *Inorganic Chemistry*, 2006, 45(9): 808-813.
- [21] PIENPINIJTHAM P, HAN X X, SUZUKI T, et al. Micrometer-sized gold nanoplates: Starch-mediated photochemical reduction synthesis and possibility of application to tip-enhanced Raman scattering (TERS)[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(27): 9636-9641.
- [22] OSONGA F J, KARIUKI V M, WAMBUA V M, et al. Photochemical synthesis and catalytic applications of gold nanoplates fabricated using quercetin diphosphate macromolecules[J]. *ACS Omega*, 2019, 4(4): 6511-6520.
- [23] TANGEYSH B, MOORE TIBBETTS K, ODHNER J H, et al. Triangular gold nanoplate growth by oriented attachment of Au seeds generated by strong field laser reduction[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(5): 3377-3382.
- [24] WANG R, HE Z, SOKOLOV A V, et al. Gap-mode tip-enhanced Raman scattering on Au nanoplates of varied thickness[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, 11(10): 3815-3820.
- [25] YANG S, KIM M, PARK S, et al. Intra-nanogap controllable Au plates as efficient, robust, and reproducible surface-enhanced raman scattering-active platforms[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(23): 13007-13015.
- [26] KANG S, KANG K, HUH H, et al. Reducing agent-assisted excessive galvanic replacement mediated seed-mediated synthesis of porous gold nanoplates and highly efficient gene-thermo cancer therapy[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2017, 9(40): 35268-35278.
- [27] GUO Y, ZHU X, LI N, et al. Molecular sensitivities of substrate-supported gold nanocrystals[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(12): 7336-7346.
- [28] QIN F, ZHAO T, JIANG R, et al. Thickness control produces gold nanoplates with their plasmon in the visible and near-infrared regions[J]. *Advanced Optical Materials*, 2015, 4(1): 76-85.
- [29] MILLSTONE J E, HURST S J, METRAUX G S, et al. Colloidal gold and silver triangular nanoprisms[J]. *Small*, 2009, 5(6): 646-664.
- [30] LIU N, MESCH M, WEISS T, et al. Infrared perfect absorber and its application as plasmonic sensor[J]. *Nano Letters*, 2010, 10(7): 2342-2328.
- [31] OPUCHLIK L J, KIZLING M, BACAL P, et al. Catalytic activity of anisotropic gold nanoplates towards oxygen reduction[J]. *Electroanalysis*, 2019, 31(8): 1-10.