

Au@Ag-Au 纳米长方体形貌调控及其 SERS 研究

周俏¹⁾ 李锦泽²⁾ 康博雯^{2†)} 张慧^{1‡)}

1) (华东师范大学, 精密光谱科学与技术高等研究院, 上海 200241)

2) (陕西师范大学, 物理学与信息技术学院, 西安 710119)

摘 要

在含有外加还原剂的液相体系中, 金前驱体 HAuCl_4 与银纳米长方体同时发生电偶置换反应 (GRR) 与还原反应 (RE), 是进一步制备具有复杂形貌和多功能纳米结构的有效策略。该方法所合成的金银合金纳米颗粒在光学、纳米医学、传感和催化等领域具有广泛应用。本研究通过巧妙设计多种实验条件 (pH 值、不同配体及前驱体 HAuCl_4 注入速率) 及对反应机理和实验结果的全面深入分析, 实现了对金银合金纳米长方体形貌结构的调控。结果表明, pH 决定体系以 “GRR 反应主导” 或 “RE 反应主导”; 前驱体 HAuCl_4 注入速率由快到慢, 产物形貌出现 “从粗糙到光滑、从无序到规则” 的变化; 配体 CTAC 在一定 pH 下诱导原子选择性沉积, 而 PVP 则不受 pH 影响。值得注意的是, 在表面配体为 PVP, 前驱体 HAuCl_4 一次性注入的条件下, 纳米长方体表面合金层厚度发生变化, 由 $\sim 17\text{ nm}$ ($\text{pH} \approx 3.35$) 到 $\sim 5\text{ nm}$ ($\text{pH} \approx 10.00$)。将上述合金纳米颗粒组装成二维单层膜后, 发现后者比前者具有更好的表面增强拉曼散射 (SERS) 性能。通过有限元方法 (FEM) 对上述两种颗粒进行模拟计算, 发现模拟结果与该 SERS 性能基本吻合。本文为贵金属纳米合金颗粒的形貌调控及 SERS 基底的优化设计及研究提供了参考依据。

关键词: Au@Ag-Au 纳米长方体, 形貌调控, 电偶置换和还原反应, pH, 表面增强拉曼散射

PACS: 81.16.Be, 78.67.Bf, 78.30.-j, 73.20.Mf

基金: 国家重点研发计划 (批准号: 2024YFA1409902) 资助的课题。

† 通信作者. E-mail: bwkang@snnu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: hzhang@lps.ecnu.edu.cn

第一作者. E-mail: zq1793004778@163.com

1 引言

贵金属纳米颗粒，尤其是金（Au）和银（Ag）纳米颗粒，因其独特的局域表面等离子共振（LSPR）性质，在催化^[1,2]、传感^[3]、成像^[4]及生物医学^[5]等领域展现出广阔的应用前景。为了获得面向特定应用的优异性能，如提高表面增强拉曼散射（SERS）测量的灵敏度，需要实现对纳米颗粒有效的形貌调控^[6]。在众多调控方法中，电偶置换反应（GRR）作为一种简便、通用的策略，能够对模板纳米颗粒的尺寸、形貌及元素组成进行多元化调控，已成为构筑复杂纳米结构的有效途径。

GRR 反应指的是一种金属与另一种金属的溶液相接触时，被其溶液中的金属离子所腐蚀的反应，本质上是一个氧化还原过程。在标准状态下，Au 和 Ag 相对于标准氢电极（SHE）的还原电位： $\text{Au} (1.50 \text{ V}) > \text{Ag} (0.80 \text{ V})$ ^[7]。利用此差异，Xia 等人于 2002 年通过 GRR 反应在 Au 的盐溶液中腐蚀 Ag 纳米颗粒，制备了 Ag-Au 中空纳米结构^[8]。此后，GRR 反应开始在纳米尺度上被广泛地应用到多类物质^[9-11]和多种形状^[12-14]的纳米颗粒体系当中。在上述传统 GRR 反应的基础之上，向反应体系中引入还原剂，可使 GRR 反应与还原反应（RE）共同作用，进一步制备出形貌丰富、结构复杂的纳米颗粒，从而拓展了模板颗粒在诸多领域中的应用潜力^[7]。例如，Yang 等人^[15]以 Ag 纳米立方体为模板，通过增强 RE 反应来抑制 GRR 反应，加入的 HAuCl_4 被还原成 Au^0 ，均匀沉积在模板颗粒上，最终获得了化学稳定性和 SERS 活性均显著提升的银核金壳（Ag@Au）纳米立方体；Ahn 等人^[16]以 Ag 纳米立方体为模板，通过 RE 反应还原出 Au^0 和 Ag^0 并共同沉积于颗粒边角，同时保留 GRR 反应对侧面的选择性刻蚀，最终获得了具有凹面结构和 Au-Ag 合金框架的纳米颗粒，并将其作为高活性 SERS 探针用

于原位监测 Au 催化反应；Shan 等人^[17]则进一步将该策略拓展至金核银壳（Au@Ag）纳米立方体，将产物选择性刻蚀后获得了 Au@Au-Ag 纳米框架，并利用该结构实现了体内近红外二区光声成像和 SERS 微肿瘤检测。

通过 GRR 与 RE 反应的共同作用调控模板颗粒形貌的研究已取得一定进展，但仍存在不足。其一，其已有研究多以 Ag 纳米立方体颗粒为模板，而对于 Au@Ag 纳米长方体的研究尚不充分。其二，多数研究往往孤立地探讨某单一因素对调控纳米颗粒形貌的影响，如 pH^[15, 18]、温度^[19]或表面配体^[16, 20]等，忽略了各因素之间的协同调控。针对上述问题，本研究展开了系统性的实验探索。由于纳米颗粒的表面配体会显著影响原子在颗粒表面的沉积与扩散行为^[21]，而不同类型的配体，如季铵盐类的十六烷基三甲基氯化铵（CTAC）和分子聚合物类的聚乙烯吡咯烷酮（PVP），对 Au@Ag 纳米长方体形貌的影响研究缺乏实验对比与理论阐释，本文分别采用 CTAC 和 PVP 对 Au@Ag 纳米长方体进行修饰。选择经修饰的 Au@Ag 纳米长方体作为模板颗粒，不仅因为其具有 Ag 纳米立方体单分散尺寸和明确的晶面模型的优势，还兼具化学性质稳定、制备方式简便的特点。更重要的是，其非对称的几何形状能够激发出更丰富的等离激元共振（SPR）模式^[22, 23]。具体来说，通过构建连续的 pH 梯度并控制前驱体 HAuCl₄ 的注入速率，本文深入剖析了“配体-pH-注入速率”三者对模板颗粒形貌的协同调控作用，为等离激元材料的定制化合成提供了重要参考。此外，实验中发现，在以 PVP 为表面配体的体系中，仅通过简单地改变反应参数，便能实现对产物表面合金层厚度的调控。进一步将产物组装为单层膜后，我们对比研究了其分别在金膜与硅片上的 SERS 响应，发现金膜的存在明显强化了检测灵敏度。更出乎预料的是，无论何种基底，SERS 增强效果并未随颗粒合金层厚度的增加而提升，这一发现为

设计高性能等离激元传感材料提供了新的物理视角。

2 实验方法

Au@Ag 纳米长方体的制备：采用种子生长法制备 Au@Ag 纳米长方体。首先使用~3 nm 金团簇作为晶种生长 Au 纳米棒，再以所得的 Au 纳米棒作为晶种生长 Au@Ag 纳米长方体。其中，直径~3 nm 金团簇、Au 纳米棒和 Au@Ag 纳米长方体的制备分别参考夏幼南研究组^[24]、Christopher 研究组^[25]、Tobias 和 Andreas 研究组^[26]的制备方法。

Au@Ag 纳米长方体的配体交换：室温下，将一定量的 Au@Ag 纳米长方体溶液离心，尽可能地抽去上清液，用少量去离子水分散沉淀并快速注入处于涡旋状态下的 PVP 乙醇溶液中，持续涡旋 1 min 后完成交换。

Au@Ag-Au 纳米颗粒的制备：在 30℃ 水浴下，向经过 CTAC 或 PVP 修饰的 Au@Ag 纳米长方体溶液中，加入还原剂 L-抗坏血酸（AA）和不同浓度的 NaOH 溶液，此时得到一定 pH 值的初始溶液。将其搅拌均匀后，一次性或以 0.02 mL/min 的速率注入 HAuCl₄ 溶液，使其同时发生 GRR 反应和 RE 反应，最终得到 Au@Ag-Au 纳米颗粒。

纳米颗粒自组装薄膜的制备：参考 Lin 研究组^[27]的三相界面自组装方法，向疏水容器中依次加入乙醇分散的纳米颗粒溶液、二氯甲烷（CH₂Cl₂）和去离子水，剧烈摇晃直至分层，然后加入正己烷（C₆H₁₄）。借助油/水/油三相体系中界面张力差所引发的马兰戈尼效应，颗粒可在水与 C₆H₁₄ 的接触层自组装形成单层颗粒薄膜。（以上所述实验的详细步骤及条件、待表征样品的处理过程及仪器的设置参数均见补充材料）

电磁仿真：采用基于 FEM 的 COMSOL Multiphysics 软件对 Au@Ag-Au 纳米颗粒的电磁近场进行仿真计算。

3 实验结果及讨论

首先，我们以 Au 纳米棒作为晶种，制备了单分散性良好的 Au@Ag 纳米长方体，作为 GRR 反应的模板颗粒（图 S1）。该纳米长方体由 CTAC 所修饰，其平均长度~91.6 nm，宽/高~46.2 nm。这种结构清晰、尺寸均匀的模板为后续探究其反应历程奠定了基础。随后，向体系中引入还原剂 AA 和 NaOH，并通过调节 NaOH 的浓度来调节初始溶液的 pH 值。pH 值的升高会导致 AA 在溶液中的存在形式发生转换，从而具有逐渐增强的还原能力： $\text{H}_2\text{Asc} < \text{HAsc}^- < \text{Asc}^{2-}$ ^[28, 29]；除此之外，pH 值的升高还将导致前驱体 HAuCl_4 的存在形式发生转换，其还原电位逐渐降低： $[\text{AuCl}_4]^- > [\text{AuCl}_3(\text{OH})]^- > [\text{AuCl}_2(\text{OH})_2]^- > [\text{AuCl}(\text{OH})_3]^- > [\text{Au}(\text{OH})_4]^-$ ^[18]。AA 还原能力的提高将加速 RE 反应的速率，而前驱体 HAuCl_4 还原电位的降低将减缓 GRR 反应的速率，故 pH 值的改变显著影响着 GRR 与 RE 反应之间的竞争。此外，由于原子的沉积速率 ($V_{\text{deposition}}$) 和表面扩散速率 ($V_{\text{diffusion}}$) 的相对大小决定着最终颗粒的形貌^[30]，其中 $V_{\text{deposition}}$ 极大地受反应溶液中新形成原子的浓度影响，故一次性快速注入和逐滴慢速注入前驱体 HAuCl_4 的方式，将直接控制 $V_{\text{deposition}}$ ，从而影响产物的形貌。基于以上 pH 值及前驱体 HAuCl_4 溶液注入方式对体系的影响，本文首先研究了 HAuCl_4 溶液一次性注入条件下，pH 值由酸到碱对产物形貌的影响，进而在若干特定 pH 值下（由酸到碱），对比了 HAuCl_4 溶液的两种注入方式对产物形貌的影响。

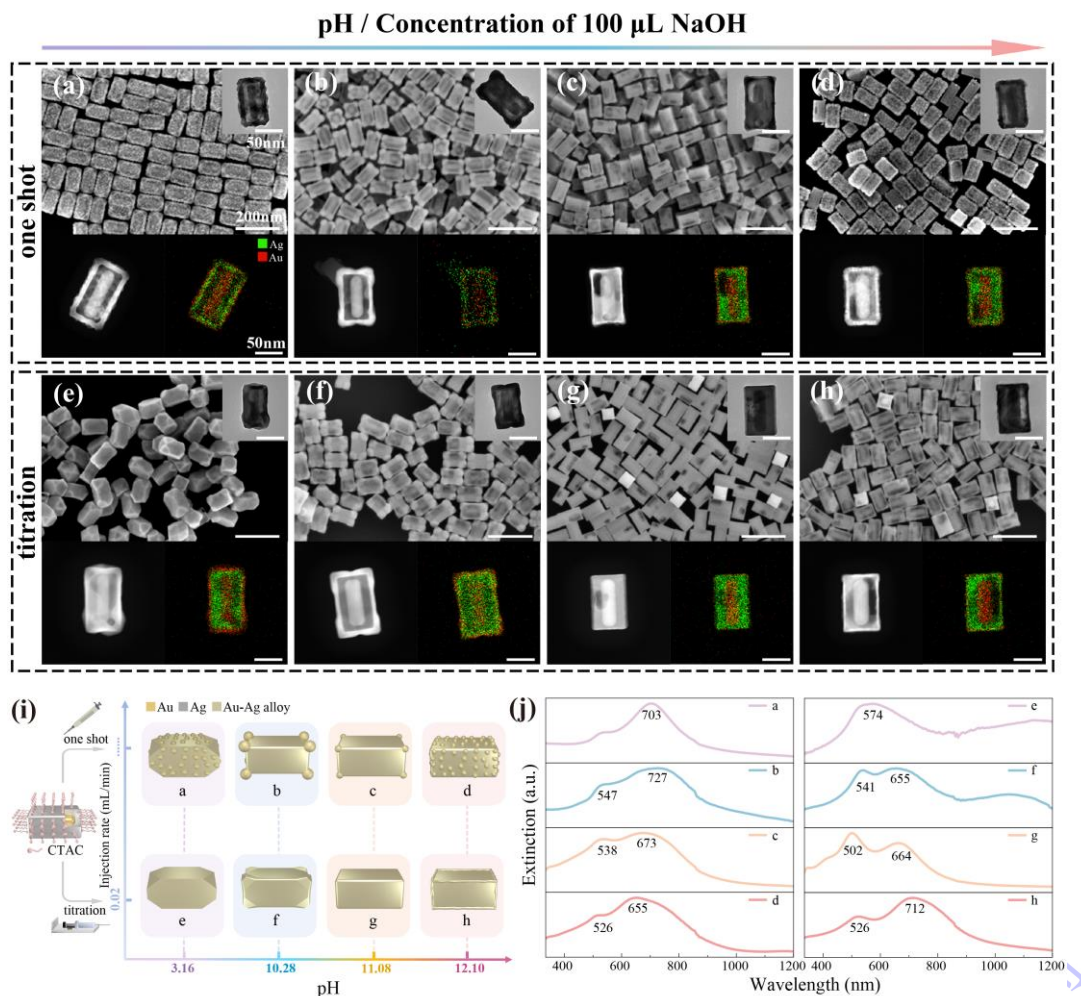
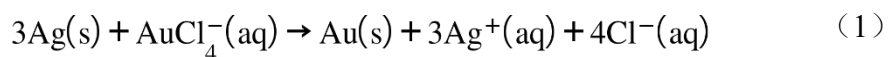


图 1 初始溶液 pH 值及前驱体 HAuCl_4 溶液注入方式的不同对 CTAC- Au@Ag 纳米长方体形貌的影响及其相应消光性能。(a-h) 随着 pH 值的增加 (~ 3.16 , ~ 10.28 , ~ 11.08 及 ~ 12.10), 一次性注入前驱体 HAuCl_4 (a-d) 和滴定注入前驱体 HAuCl_4 (e-h) 两种方式对纳米长方体形貌的影响; (i) pH 值的变化及前驱体 HAuCl_4 注入方式的不同对纳米长方体形貌影响示意图; (j) 图 (a-h) 中相应 Au@Ag-Au 纳米颗粒的消光光谱图。所有光谱均根据其最强峰的强度进行归一化

Fig. 1. Effects of initial pH and HAuCl_4 precursor injection methods on the morphology of CTAC- Au@Ag nanocuboids and corresponding characterization of the resulting extinction properties. (a-h) Effects of HAuCl_4 precursor injection methods — one shot (a-d) and titration (e-h) on the morphology of nanocuboids with increasing pH (~ 3.16 , ~ 10.28 , ~ 11.08 and ~ 12.10 , respectively); (i) Schematic illustration of the effects of pH variation and HAuCl_4 precursor injection method on the morphology of nanocuboids; (j) Extinction spectra of the Au@Ag-Au nanoparticles corresponding to (a-h). All spectra were normalized to the intensity of their strongest peak.

图 1 (a-d) 展示了在一次性注入前驱体 HAuCl_4 的方式下, 不同的初始溶液 pH 值 (~ 3.16 , ~ 10.28 , ~ 11.08 及 ~ 12.10) 对 CTAC- Au@Ag 纳米长方体形貌的影响。当初始溶液 $\text{pH} \approx 3.16$ 时, 产物表面粗糙且八个顶角被明显截断, 整体由 8

个三角形面和 6 个六边形面构成（图 1（a））。这主要源于两方面因素。其一，脱合金步骤导致截角化。在较低 pH 条件下，前驱体 HAuCl_4 主要以具有高还原电位的 $[\text{AuCl}_4]^-$ 形式存在，而 AA 主要以具有弱还原性的分子形式存在，故在此热力学驱动下，体系由 GRR 反应主导：



在迅速消耗完 $\text{Au}@\text{Ag}$ 纳米长方体内大部分银之后，GRR 反应开始对纳米长方体外壁进行脱合金。由公式（1）可知 GRR 反应以牺牲 3 个 Ag^0 的代价生成 1 个 Au^0 ，故脱合金会导致外壁产生大量晶格缺陷，显著提升颗粒的整体表面能，从而驱动颗粒通过奥斯瓦尔德（Ostwald）熟化重构出热力学更稳定的（111）晶面，即形成截角形貌^[31, 32]。其二，动力学导致粗糙化。随着反应的进行，GRR 反应释放的部分 Ag^+ 可与 AA 发生 RE 反应并重新转化为 Ag^0 ，其与经 GRR 和 RE 反应新生成的 Au^0 共同在长方体表面异质成核，形成 Au-Ag 合金。由于此时体系由剧烈的 GRR 反应主导，反应速率极快，原子随机沉积在颗粒表面，最终导致六个侧面的粗糙化。当 $\text{pH} \approx 10.28$ 时，产物形貌发生显著转变，长方体顶角处出现类球形凸起（图 1（b））。当 $\text{pH} \approx 11.08$ 时，该凸起程度降低（图 1（c））。这主要由于：第一，GRR 与 RE 反应的动态竞争。根据 Qin 等人的研究，溶液中高浓度的 OH^- 会逐步取代 $[\text{AuCl}_4]^-$ 中的 Cl^- ，形成 $[\text{AuCl}_{4-x}(\text{OH})_x]^-$ ，该配合物的还原电位随配位羟基数 x 的增加而逐渐降低，从而有效降低了 GRR 反应的动力学速率^[18]。与此同时，碱性环境可增强 AA 的还原活性，使 RE 反应开始与 GRR 反应相竞争。因此，置换程度的降低使产物不再出现脱合金步骤中的截角形貌。第二，CTAC 的晶面选择性抑制。在上述竞争趋于受控的过程中，CTAC 对 $\{100\}$ 晶面的生长抑制作用开始凸显^[33]，使得原子选择性沉积在长方体的顶角处。由于一

次性注入导致的 $V_{\text{deposition}} > V_{\text{diffusion}}$ 动力学条件，原子在顶角处快速堆积从而形成明显的突起。当 pH 升至~11.08，一方面 GRR 反应被进一步抑制，可沉积至顶角处的 Ag^0 数量相应减少；另一方面由于 AA 的还原活性增强，溶液中 Au^0 的浓度上升，当其超过原子自成核的阈值时，一部分原子将参与自成核^[21]，可沉积至顶角的 Au^0 数量亦减少。上述两方面共同导致凸起的程度减弱。当 $\text{pH} \approx 12.10$ 时，产物表现为粗糙的长方体（图 1（d））。在此 pH 条件下，AA 主要以还原能力最强的 Asc^{2-} 形式存在，体系由剧烈的 RE 反应主导。由于 Asc^{2-} 能迅速还原溶液中大量的前驱体 HAuCl_4 （主要以 $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$ 形式存在），产生高浓度 Au^0 ，其与长方体表面碰撞频率极高，在尚未通过扩散迁移至低能位点时便已发生沉积，从而突破了 CTAC 对晶面生长的抑制作用，最终形成六个侧面均粗糙的形貌。上述四种产物的形貌呈现出由截角粗糙到顶角凸起且表面平滑、再到凸起减小、最终表面再次粗糙化的转变，其对应的消光光谱特征亦表现出明显变化。如图 1（j）中所示，（a-d）的消光光谱由最初的单峰转变为强度相近的双共振峰，并伴随峰位的连续蓝移。由（a）到（b），颗粒顶角明显凸起，可能导致局部电荷分布发生变化。顶角处的局域等离子激元响应得到增强并与颗粒主体模式发生杂化或分裂，于是原本重叠的消光峰发生分离，表现为更明显的双峰^[34]。由（b）到（c），颗粒顶角凸起减小。对应地，双峰仍然保留但向短波方向移动，且峰间距减小。这可能是由于角部局域模式的贡献下降，角部模式与主体模式之间的耦合也随之减弱。最后，（d）表面附着的大量合金颗粒引入了更多局域响应，消光谱进一步发生变化^[35]。

为了研究前驱体 HAuCl_4 注入方式的不同对 CTAC-Au@Ag 纳米长方体形貌的影响，在前述实验条件下（对应图 1（a-d）），仅改变前驱体 HAuCl_4 溶液的注

入方式，即由一次性注入变为逐滴慢速注入，发现颗粒的形貌发生了较明显的变化（图 1（e-h））。其中（e）与（a）相比，表面由粗糙变为光滑；（f）与（b）相比，顶角处凸起的形状由类球形转变为几何规则的三角棱台；（g）与（c）相比，顶角处由轻微凸起变为平坦尖锐；（h）与（d）相比，表面也由大规模粗糙变为较光滑。上述形貌变化皆由前驱体 HAuCl_4 溶液的注入速率变慢导致的 $V_{\text{deposition}}$ 变小所引起。一方面，沉积速率减缓将极大地疏通沉积原子在颗粒表面的“交通堵塞”，有效避免了这种由动力学控制形成的无序结构；另一方面，已沉积原子拥有更多的时间扩散迁移至热力学上更为有利的低能位点，降低系统的总表面焓（ ΔH ），从而降低总表面吉布斯自由能（ $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ）。通过能量最小化过程，颗粒由无序粗糙向能量更稳定的规则光滑结构转变。

综上所述，以 CTAC 修饰的 Au@Ag 纳米长方体为模板颗粒且一次性注入前驱体 HAuCl_4 的条件下，pH 值由酸到碱导致体系从剧烈的 GRR 反应主导（ $\text{pH} < \sim 10$ ）到 GRR 与 RE 反应相抗衡（ $\sim 10 < \text{pH} < \sim 12$ ），再到剧烈的 RE 反应主导（ $\text{pH} > \sim 12$ ）。同时，在 $\text{pH} < \sim 10$ 和 $\text{pH} > \sim 12$ 时，剧烈的反应将抑制 CTAC 对原子沉积的作用（选择性沉积至顶角处）。在上述协同作用下，颗粒形貌依次出现截角粗糙、顶角凸起且表面平滑、凸起减小以及表面再次粗糙化的变化。在某一特定 pH 值下，仅将 HAuCl_4 溶液的注入方式由一次性注入改为逐滴注入时，沉积原子有充足时间进行扩散，促使颗粒表面由粗糙变为光滑、顶角处的凸起在几何上由无序变为规则。

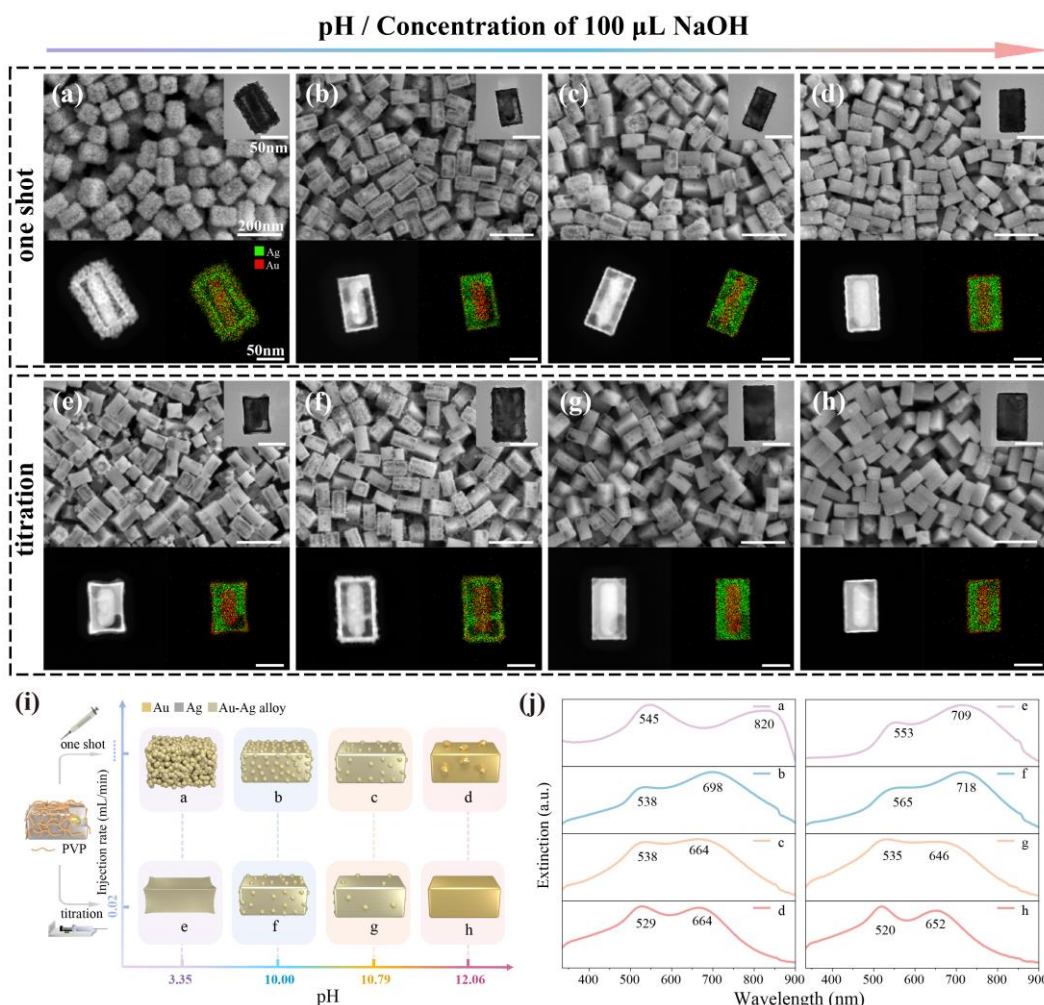


图 2 初始溶液 pH 值及前驱体 HAuCl_4 溶液注入方式的不同对 PVP-Au@Ag 纳米长方体形貌的影响及其相应消光性能：(a-h) 随着 pH 值的增加 (~ 3.35 , ~ 10.00 , ~ 10.79 及 ~ 12.06)，一次性注入前驱体 HAuCl_4 (a-d) 和滴定注入前驱体 HAuCl_4 (e-h) 两种方式对纳米长方体形貌的影响；(i) pH 值的变化及前驱体 HAuCl_4 注入方式的不同对纳米长方体形貌影响示意图；(j) 图 (a-h) 中相应 Au@Ag-Au 纳米颗粒的消光光谱图。所有光谱均根据其最强峰的强度进行归一化

Fig. 2. Effects of initial pH and HAuCl_4 precursor injection methods on the morphology of PVP-Au@Ag nanocuboids and corresponding characterization of the resulting extinction properties: (a-h) Effects of HAuCl_4 precursor injection methods — one shot (a-d) and titration (e-h) on the morphology of nanocuboids with increasing pH (~ 3.35 , ~ 10.00 , ~ 10.79 and ~ 12.06 , respectively); (i) Schematic illustration of the effects of pH variation and HAuCl_4 precursor injection method on the morphology of nanocuboids; (j) Extinction spectra of the Au@Ag-Au nanoparticles corresponding to (a-h). All spectra were normalized to the intensity of their strongest peak.

在前述研究中，我们详细讨论了由 CTAC 修饰的 Au@Ag 纳米长方体在不同反应条件下的反应行为。考虑到纳米颗粒的表面配体显著影响原子在颗粒表面的沉积与扩散^[21]，通过配体交换（其过程可理解为两步：原有配体从表面脱离，以

及新配体的吸附；是一种调整纳米粒子表面性质的有效工具）成功将 Au@Ag 纳米长方体的表面配体由季铵盐 CTAC 转换为高分子聚合物 PVP，并在不同 pH 值及前驱体 HAuCl₄ 注入方式下设计了对比实验，以探究 PVP 修饰的 Au@Ag 纳米长方体在近似条件下的形貌变化规律。在配体交换过程中，我们将由少量水分散的 CTAC-Au@Ag 纳米长方体快速注入剧烈涡旋的 PVP 乙醇溶液中，利用乙醇破坏 CTAC 双分子层的稳定性，促进 PVP 的自发吸附取代^[36, 37]。如图 S5 所示，通过傅里叶变换红外光谱（FTIR）对交换结果进行了表征。配体交换后，在 2800-3000 cm⁻¹ 区域对应于 CH₂ 基团的典型对称与非对称伸缩振动峰强度显著减弱，无明显双峰^[38]。与此同时，在~1655 cm⁻¹ 处出现了 PVP 酰胺羰基（C=O）特征峰^[39]。这一光谱特征的变化有力地证明了表面配体的成功转换，为后续的研究奠定了基础。

图 2（a-d）展示了在一次性注入前驱体 HAuCl₄ 的方式下，不同的初始溶液 pH 值（~3.35，~10.00，~10.79 及~12.06）对 PVP-Au@Ag 纳米长方体形貌的影响。实验观察到，该体系表现出与前述 CTAC 体系截然不同的形貌变化。这一现象源于 PVP 为原子迁移构筑的显著动力学屏障，诱导了不同于离子型配体 CTAC（CTA⁺）的生长模式。具体来说，当 pH ≈ 3.35 时，产物呈现为具有~17 nm 厚粗糙合金外壳的空心纳米盒结构（图 2（a）、S7（e））。这主要由于：体系在酸性条件下由 GRR 反应主导，银原子大量流失，造成纳米长方体内部结构崩塌，从 HAADF-STEM 表征中可观察到 Au 纳米棒的位置随之发生偏移。除 pH 的影响外，根据 Yin 等人的研究，在高反应速率下，吸附在纳米颗粒表面的 PVP 分子能够有效阻碍沉积原子（即使沉积原子的晶格与现有晶种的表面原子晶格相匹配）的横向扩散^[40]。在本研究中，大量 Au⁰ 与 Ag⁰ 在颗粒表面的扩散迁移受到 PVP

236 的极大限制,更倾向于在初始沉积位点原位生长并发生三维堆积,最终形成了粗
237 糙的合金层。当 pH 升高至~10.00,产物合金层厚度变小,其表面均匀分布着粒
238 径~5 nm 的“纳米岛”结构(图 2 (b)、S6 (f))。这是典型的岛状生长特征,类
239 似于在宏观基底上薄膜的一种生长模式:Volmer-Weber (VW)模式^[41,42]。当 pH 进
240 一步升高至~10.79 时,表面“纳米岛”的密度明显降低(图 2 (c))。这种岛状生
241 长模式得益于 PVP 的扩散阻碍功能,而表面“纳米岛”密度降低的原因与前文
242 CTAC 体系中顶角处凸起程度降低的原因类似。随 pH 值的升高,GRR 反应被进
243 一步抑制,导致沉积原子数减少,于是观察到更少的“纳米岛”。当 pH ≈ 12.06
244 时,产物成功维持了母体长方体结构的完整性,无明显空心化迹象,Au⁰在其表
245 面的沉积呈现出不规则的起伏(图 2 (d))。这主要是由于:首先,在较高 pH 条
246 件下前驱体 H₂AuCl₄主要以还原电位极低的[Au(OH)₄]⁻形式存在,其与金属 Ag 之
247 间的电位差显著缩小,从而在根本上遏制了 GRR 反应的发生,有效保护了 Ag 壳
248 层免受氧化蚀刻。其次,AA 已完全去质子化,具备极强的还原能力,使体系由
249 RE 反应主导。最后,一次性快速注入前驱体 H₂AuCl₄溶液的注入方式使得 Au⁰在
250 纳米长方体表面快速沉积,且表面配体 PVP 分子仍然发挥关键的扩散阻碍作用,
251 限制了 Au 原子沿表面的侧向迁移与重排。因此,原子难以扩散至热力学稳定的
252 低能位点,最终形成具有起伏感的沉积层。随着上述四种颗粒形貌的改变,其消
253 光光谱也发生了明显变化。如图 2 (j) 中所示,(a) 由于表面堆叠了较厚的合金
254 层,整体尺寸最大,且表面粗糙颗粒之间及其与主体之间可能存在耦合^[43,44],其
255 光谱表现出四个样品中最显著的长波响应(~820 nm)。(b) 表面合金层厚度小,
256 耦合程度下降,长波峰相应蓝移至~698 nm。(c) 表面“纳米岛”密度进一步降
257 低,粗糙表面诱导的局域耦合继续减弱,因此长波峰进一步蓝移至~664 nm。(d)

的长波峰位置与 (c) 保持一致；短波峰则由~538 nm 蓝移至~529 nm，这可能与其表面粗糙颗粒基本消失后，横向模式更接近规则结构的本征响应有关。

为了研究前驱体 HAuCl_4 注入方式的不同对 PVP-Au@Ag 纳米长方体形貌的影响，在前述实验条件下（对应图 2 (a-d)），仅改变前驱体 HAuCl_4 溶液的注入方式，即由一次性注入变为逐滴慢速注入，发现产物的形貌亦发生了较明显的变化（图 2 (e-h)）。其中 (e) 颗粒与 Qin 等人报道的结果相近^[18]。缓慢的滴加速率使 Au^0 和 Ag^0 有充足的时间迁移至长方体的棱边与顶角处，最终形成凹面形貌。与对应的快投样品 (b-d) 相比，慢滴样品 (f-h) 的表面粗糙程度均显著降低。上述变化依然呈现着由粗糙到光滑，由无序到规则的规律。需要说明的是，先前研究^[18]指出，在强碱性环境下 GRR 反应倾向于从 Ag 纳米立方体的顶角开始，由此产生的 Ag^+ 与溶液中的 OH^- 反应生成 AgO 钝化层并覆盖顶角处的缺口终止反应，从而形成八个顶角被截断的形貌，其结构特点在使用 H_2O_2 刻蚀掉 Ag 之后变得明显，成为顶角开口的纳米盒。在本实验的强碱样品 (d) 与 (h) 中，仅观测到极少量的颗粒具有明显的顶角截断现象。我们推测这归因于本文所使用的 Au@Ag 纳米长方体具有良好的结构尖锐度^[45]，导致 {111} 晶面的暴露面积十分微小。这种微小的反应位点限制了 GRR 反应的起始位点及后续的钝化覆盖过程，因此难以形成八个顶角明显截断的形貌^[46]。

综上所述，以 PVP 修饰的 Au@Ag 纳米长方体为模板颗粒且一次性注入前驱体 HAuCl_4 的条件下，pH 值由酸到碱导致体系从剧烈的 GRR 反应主导（ $\text{pH} < \sim 10$ ）到 GRR 与 RE 反应相抗衡（ $\sim 10 < \text{pH} < \sim 12$ ），再到剧烈的 RE 反应主导（ $\text{pH} > \sim 12$ ）。同时，剧烈的反应并不影响 PVP 对于原子的表面扩散阻碍作用。在上述协同作用下，颗粒形貌依次出现较厚的粗糙合金层、较薄的粗糙合金层、粗糙颗

粒密度减小以及非平滑金层的变化。在某一特定 pH 值下，仅将 HAuCl_4 溶液的注入方式由一次性注入改为逐滴注入时，沉积原子拥有充足的时间进行扩散，促使颗粒表面从粗糙到相对光滑、从无序到规则。除此之外，对比以 CTAC 和 PVP 所修饰的 Au@Ag 纳米长方体为模板颗粒的实验，不难发现，由于两种配体对原子沉积与扩散行为的作用不同，以及该作用对 pH 的敏感程度不同，导致颗粒出现完全不同的形貌。

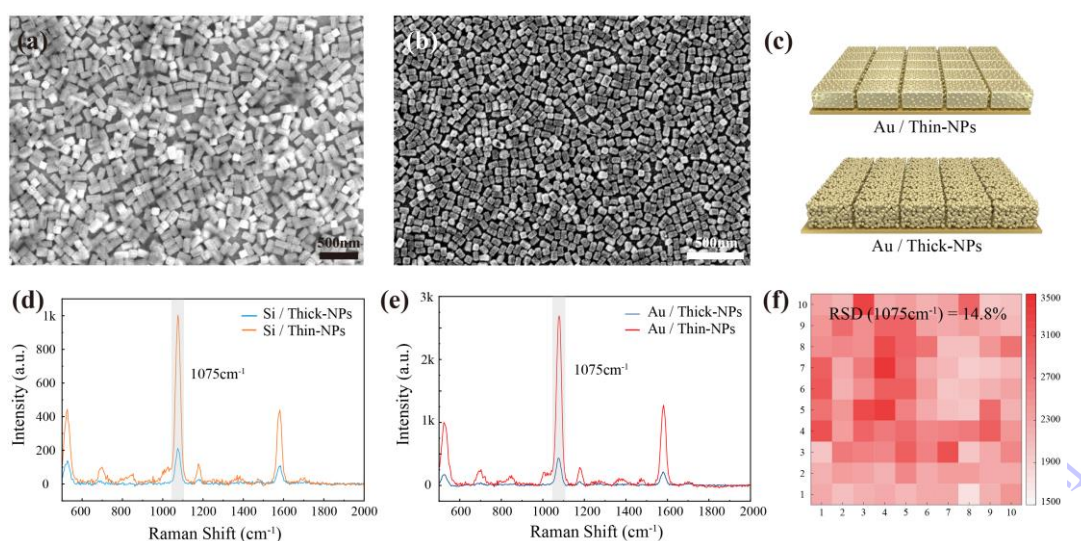


图 3 自组装单层纳米颗粒在 Au 膜上的 SEM 图像及其 SERS 性能：(a) 自组装单层 Thin-NPs 在 Au 膜上的 SEM 图像；(b) 自组装单层 Thick-NPs 在 Au 膜上的 SEM 图像；(c) Au/Thin-NPs 与 Au/Thick-NPs SERS 基底示意图；(d-e) 不同基底上 4-MBA 分子的 SERS 光谱图；(f) Au/Thin-NPs 基底 500 × 500 μm² 区域内 1075 cm⁻¹ 特征峰的拉曼强度成像结果

Fig. 3. SEM images and SERS performance of self-assembled nanoparticle monolayers on Au films: (a) SEM image of a self-assembled Thin-NPs monolayer on an Au film; (b) SEM image of a self-assembled Thick-NPs monolayer on an Au film; (c) Schematic illustration of Au/Thin-NPs and Au/Thick-NPs SERS substrates; (d-e) SERS spectra of 4-MBA molecules on different substrates; (f) Raman intensity mapping of the characteristic peak at 1075 cm⁻¹ over a 500 × 500 μm² area on the Au/Thin-NPs substrate.

在形貌各异的产物中，有两类制备条件高度相近但表面合金层厚度存在显著差异的 Au@Ag-Au 纳米长方体颗粒引起了我们的研究兴趣。这两类颗粒均采用 PVP 作为表面配体以及保持前驱体 HAuCl_4 的一次性快速注入，仅通过对初始溶液 pH 值的调节，便实现了表面合金层从薄到厚的变化（图 2 (b) 和 (a)）。基

于颗粒合金层厚度的差异，我们用“Thin-NPs”代表薄合金层纳米长方体颗粒，
相比于“Thin-NPs”，我们用“Thick-NPs”代表厚合金层纳米长方体颗粒。为了
进一步揭示这两类纳米颗粒表面形貌及生长模式的差异，我们利用电子显微镜对
其进行了表征。如图 S6 (a-d) 所示，Thin-NPs 表面均匀分布着较高密度的“纳
米岛”合金层，其平均粒径/厚度~5 nm；高分辨透射电子显微镜（HRTEM）图像
（图 S6 (e)）显示“纳米岛”与主体结构之间存在清晰且连续的（200）晶面，
这表明晶体的生长取向一致，证实了其典型的外延生长模式。相比之下，Thick-
NPs 表现为合金颗粒的随机多层堆叠（图 S7 (a-c)），合金层平均厚度达~17 nm，
单个颗粒的平均粒径~5 nm（图 S7 (e-f)）；在 HRTEM 图像的观察中，由于样品
较厚，颗粒层中大部分区域的晶格条纹难以分辨，而在仅有的清晰处观察到了
（111）晶面（图 S7 (d)），说明其并未遵循逐层的外延生长模式，而是一种三维
的异质成核与生长^[47]，呈现出更加杂乱无序的合金层结构。

为了探究以上讨论的两种不同的合金层结构对等离激元纳米腔分子传感性
能的影响，我们利用三相界面自组装技术制备了紧密排列的 Thick-NPs 和 Thin-
NPs 二维单层膜^[27]，并转移至硅片衬底（Si）和 50 nm 厚的 Au 膜衬底上。SEM
图像（图 3 (a-b)）显示，这两类 Au@Ag-Au 纳米颗粒在 Au 膜上均形成了大面
积、均匀且排列紧密的单层结构，无明显聚集或空隙。以图 3 (a) SERS 基底
（Au/Thin-NPs）为例，我们利用 4-巯基苯甲酸（4-MBA， 1×10^{-5} mol/L）考察
了其信号均匀性。如图 3 (f) 所示，在 $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ 区域内的拉曼成像图颜色分
布相对均匀，其 1075 cm^{-1} 特征峰强度的相对标准偏差（Relative Standard Deviation,
RSD）为 14.8%，进一步证明了制备的基底具有较好的均匀性和可重复性。随后，
我们使用相同的测试条件（详见补充材料），系统比较了不同基底的 SERS 活性

(原始 Au@Ag 纳米长方体的测试结果见图 S8)。实验结果如图 3 (d-e) 所示，在 Si 衬底上，Thin-NPs 的增强效果为 Thick-NPs 的~5 倍。当转移至 Au 膜后，由于 Au 膜与纳米颗粒之间存在的电磁近场耦合效应，两者的 SERS 信号均显著提升：Thick-NPs 的特征峰强度从~212.8 增至~435.5，而 Thin-NPs 则从~1004.2 增至~2692.0。值得注意的是，尽管 Thick-NPs 具有更厚的合金层，但 Thin-NPs 构成的基底却表现出更高的分子检测灵敏度。

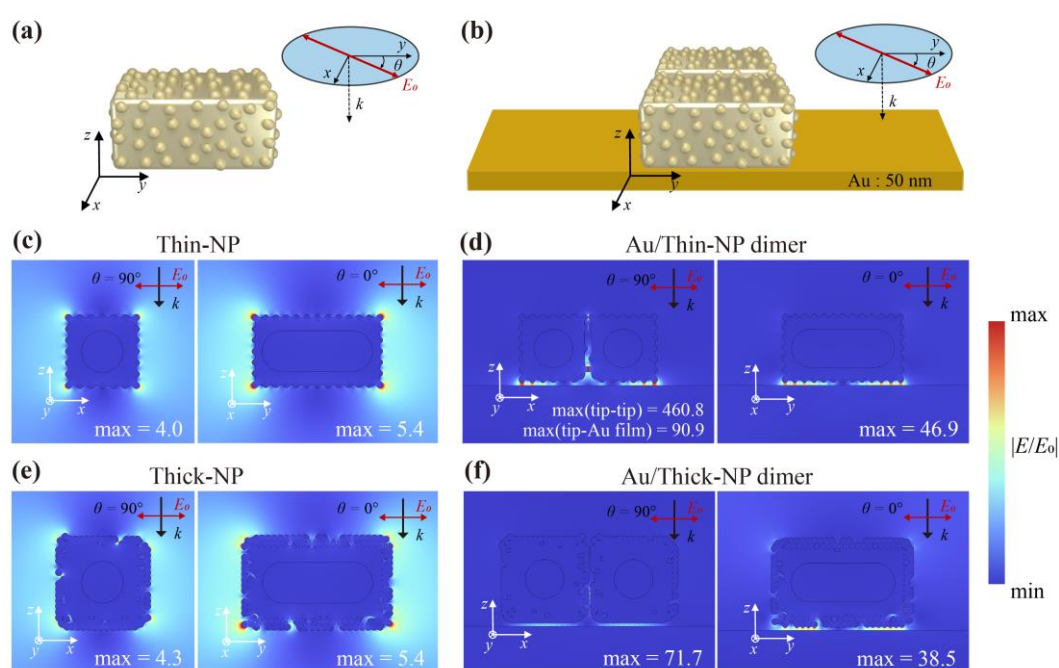


图 4 Thin-NPs 与 Thick-NPs 在不同构型和偏振激发条件下的电场增强分布模拟：(a-b) 均匀介质中单颗粒 (a) 和 50 nm 金膜上二聚体 (b) 的示意图；插图定义了入射波矢 k 、电场方向 E_0 及其偏振角 θ ，其中 $\theta = 90^\circ$ 与 0° 分别对应沿颗粒短轴和长轴方向的偏振激发。(c-d) Thin-NPs 在两种构型下的电场增强分布；(e-f) Thick-NPs 在两种构型下的电场增强分布。各组中左右两图表示相同结构在两种正交偏振条件下的模拟结果。所有模拟均在入射波长 785 nm 下进行

Fig. 4. Simulated electric-field enhancement distributions of Thin-NPs and Thick-NPs under different configurations and polarization excitations: (a-b) schematic illustrations of a single particle in a homogeneous medium (a) and a dimer on a 50 nm Au film (b); The insets define the incident wave vector k , the electric-field direction E_0 , and the polarization angle θ , where $\theta = 90^\circ$ and 0° correspond to excitation polarized along the short and long axes of the particle, respectively. (c-d) electric-field enhancement distributions of Thin-NPs in the two configurations. (e-f) electric-field enhancement distributions of Thick-NPs in the two configurations. In each group, the two maps on the left and right represent simulation results for the same structure under two orthogonal polarization conditions. All simulations were performed at an incident wavelength of 785 nm.

我们认为, Thin-NPs 与 Thick-NPs 在 SERS 性能上的差异, 主要源于表面曲率以及纳米间隙开放程度两方面的不同。一方面, Thin-NPs 表面的合金层结构主要由单层、分布较均匀的“纳米岛”构成, 其表面突起边界清晰、局部曲率较大, 更有利于在尖端及相邻结构间实现电荷积累, 从而形成强而集中的局域电磁场。而 Thick-NPs 的表面合金层结构呈随机多层堆叠, 表面颗粒间易发生重叠、堆垛甚至一定程度的融合, 使最外层表面轮廓趋于平缓, 局部曲率降低, 进而削弱了“避雷针效应”及局域场的集中程度。另一方面, 当 Thin-NPs 紧密排列时, 单层分布的“纳米岛”在两个 Au@Ag-Au 纳米颗粒间构筑了~2-3 nm 的开放式纳米空腔 (图 S6 (c)), 更有利于 4-MBA 分子扩散进入并吸附在这些高场强热点区域。而当 Thick-NPs 紧密排列时, 则形成了相对封闭的间隙 (图 S7 (b)), 尽管这些区域也可能存在一定电场增强, 但分析物分子的可接近性较差, 因此难以被有效利用并转化为实际的 SERS 信号增强。

为了进一步验证上述推测, 模拟了 785 nm 激发下两类 Au@Ag-Au 纳米长方体颗粒的近场增强分布。理论建模时, 根据实验观测所得的颗粒几何尺寸及合金层形貌特征构建了相应的几何构型, 并对 Au 纳米棒以外的 Ag-Au 复合结构进行了合理的近似简化, 将其设定为实心 Ag 层 (考虑内部空腔结构后的对照模拟详见补充材料图 S9)。图 4 (a) 和 (b) 分别为均匀介质中的单颗粒构型 (Thin-NPs, 图 4 (c); Thick-NPs, 图 4 (e)) 和 50 nm Au 膜上的二聚体构型 (Thin-NPs, 图 4 (d); Thick-NPs, 图 4 (f))。计算中, 定义纳米颗粒的长轴沿 x 方向, 短轴沿 y 方向, 入射光偏振方向与 y 轴的夹角记为偏振角 θ 。当 $\theta = 90^\circ$ 时, 偏振方向沿颗粒短轴方向, 对应于图 4 (c-f) 中的左图; 当 $\theta = 0^\circ$ 时, 偏振方向沿颗粒长轴方向, 对应于图 4 (c-f) 中的右图。模拟结果显示, 在均匀介质中 Thin-NPs 与 Thick-

NP_s单颗粒的最大电场增强差异较小，Thin-NP_s在两种偏振条件下的最大增强分别为 4.0 和 5.4，Thick-NP_s分别为 4.3 和 5.4（图 4（c）和 4（e））。该结果表明，两类颗粒的本征电磁响应较为接近。然而，将其构建为二聚体并置于 50 nm Au 膜上时，二者的局域电场分布出现了明显差异（图 4（d）和 4（f））。在短轴偏振条件下，Thin-NP_s二聚体的“热点”主要集中分布于表面颗粒与Au膜之间（tip-Au film）以及表面颗粒端部之间（tip-tip）的纳米腔中，其中，tip-Au film区域的最大增强为 90.9，tip-tip区域的最大电场增强高达 460.8，且该区域在实际TEM观测中呈现明显的空腔（图S6（c）），该结果说明由高曲率纳米岛构筑的纳米腔不仅能够有效诱导局域电磁场集中，更有利于分子的吸附利用。相比之下，Thick-NP_s二聚体的热点分布相对分散，最大值仅 71.7，出现在tip-tip区域，且该区域在实际TEM观测中呈现可能相对封闭的间隙（图S7（b））。该结果说明低曲率和钝化的轮廓削弱了“避雷针效应”及局域场的集中程度，并且不利于分子的吸附利用。在长轴偏振条件下，Thick-NP_s二聚体在tip-Au film区域的最大场增强仍弱于Thin-NP_s二聚体（38.5 < 46.9），该结果依然说明颗粒表面曲率的差异将导致电场增强的不同。

综上所述，电磁模拟的结果进一步支持了上述分析，决定两类合金层厚度不同的纳米颗粒SERS性能差异的关键并非合金层厚度，而在于金属纳米颗粒表面的合金层结构是否能够构建出更强、更多且分子可接近的有效热点。通过对比Thin-NPs与Thick-NPs两类颗粒，为合理设计具有高灵敏度与结构可控性的SERS基底提供了新思路。

4 结论

基于 GRR 反应与 RE 反应在合成复杂形貌和多功能纳米颗粒中的竞争关系，

390 本研究以 CTAC 和 PVP 修饰的 Au@Ag 纳米长方体为模板颗粒，通过系统设计
391 实验条件（不同配体、pH 值及前驱体 H₂AuCl₄ 注入速率）实现了对颗粒形貌的调
392 控并系统探讨了其反应机制。结果表明，在“配体-pH 值-注入速率”三者间的协
393 同作用中，当一次性注入前驱体 H₂AuCl₄，且在一定 pH 值范围内（~2 < pH < ~10,
394 ~12 < pH < ~13），剧烈的 GRR 或 RE 反应会显著影响 CTAC 诱导原子在顶角处
395 沉积的作用，使颗粒顶角处出现截断和近直角的形貌特征，而 PVP 则因其空间
396 位阻效应始终不受影响。另外，当前驱体 H₂AuCl₄ 由一次性注入变为逐滴注入时，
397 且保持 pH 值不变，无论配体是 CTAC 还是 PVP，纳米颗粒形貌都发生“从粗糙
398 到光滑、从无序到规则”的变化。基于上述协同作用，当表面配体为 PVP、前驱
399 体 H₂AuCl₄ 一次性注入时，仅通过改变初始溶液的 pH 值，便实现了对具有不同
400 表面合金层厚度的 Au@Ag-Au 纳米颗粒（Thin-NPs 与 Thick-NPs）的调控，另分
401 别将其在 Si 和 Au 膜上组装为单层颗粒膜作为 SERS 衬底，结果表明，存在 Au
402 膜的衬底 SERS 性能更好，且无论衬底有无 Au 膜，Thin-NPs 构成的衬底都表现
403 出更好的 SERS 性能。通过 FEM 模拟计算，发现模拟结果与 SERS 性能基本吻
404 合。因此，该衬底的 SERS 性能并不由纳米颗粒表面合金层的厚度决定，而主要
405 取决于合金层结构对有效热点构建的多少。本研究不仅为 Au@Ag-Au 结构纳米
406 材料的“按需定制”提供了参考依据，也为 SERS 基底的合理设计提供了新思路。

参考文献

- [1] Mukherjee S, Libisch F, Large N, Neumann O, Brown L V, Cheng J, Lassiter J B, Carter E A, Nordlander P, Halas N J 2013 *Nano Lett.* **13** 240
- [2] Hou W B, Cronin S B 2013 *Adv. Funct. Mater.* **23** 1612
- [3] Saha K, Agasti S S, Kim C, Li X N, Rotello V M 2012 *Chem. Rev.* **112** 2739
- [4] Loo C, Lowery A, Halas N J, West J, Drezek R 2005 *Nano Lett.* **5** 709
- [5] Kumar A, Kim S, Nam J M 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 14509
- [6] Langer J, de Aberasturi D J, Aizpurua J, Alvarez-Puebla R A, Auguie B, Baumberg J J, Bazan G C, Bell S E J, Boisen A, Brolo A G, Choo J, Cialla-May D, Deckert V, Fabris L, Faulds K, de Abajo F J G, Goodacre R, Graham D, Haes A J, Haynes C L, Huck C, Itoh T, Ka M, Kneipp J, Kotov N A, Kuang H, Le Ru E C, Lee H K, Li J F, Ling X Y, Maier S A, Mayerhofer T, Moskovits M, Murakoshi K, Nam J M, Nie S, Ozaki Y, Pastoriza-Santos I, Perez-Juste J, Popp J, Pucci A, Reich S, Ren B, Schatz G C, Shegai T, Schlucker S, Tay L L, Thomas K G, Tian Z Q, Van Duyne R P, Vo-Dinh T, Wang Y, Willets K A, Xu C, Xu H, Xu Y, Yamamoto Y S, Zhao B, Liz-Marzan L M 2020 *ACS Nano* **14** 28
- [7] Xia X H, Wang Y, Ruditskiy A, Xia Y N 2013 *Adv. Mater.* **25** 6313
- [8] Sun Y G, Mayers B T, Xia Y N 2002 *Nano Lett.* **2** 481
- [9] Hong F, Sun S D, You H J, Yang S C, Fang J X, Guo S W, Yang Z M, Ding B J, Song X P 2011 *Cryst. Growth Des.* **11** 3694
- [10] Gilroy K D, Farzinpour P, Sundar A, Hughes R A, Neretina S 2014 *Chem. Mater.* **26** 3340

- 429 [11] Sun Q, Wang S G, Wang R M 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 5352
- 430 [12] Sun Y G, Wang Y X 2011 *Nano Lett.* **11** 4386
- 431 [13] Liu K K, Tadepalli S, Tian L M, Singamaneni S 2015 *Chem. Mater.* **27** 5261
- 432 [14] Vasquez Y, Sra A K, Schaak R E 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 12504
- 433 [15] Yang Y, Liu J Y, Fu Z W, Qin D 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 8153
- 434 [16] Ahn J, Wang D, Zhang J W, Ding Y, Qin D 2018 *ACS Nano* **12** 298
- 435 [17] Shan B B, Li L H, Zhao Y W, Wang H T, Li M 2021 *Adv. Funct. Mater.* **31** 2103186
- 436 [18] Sun X J, Yang Y, Zhang Z W, Qin D 2017 *Chem. Mater.* **29** 4014
- 437 [19] Park Y, Lee C, Ryu S, Song H 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 20125
- 438 [20] Ahn J, Kim J, Qin D 2020 *Nanoscale* **12** 372
- 439 [21] Xia Y N, Gilroy K D, Peng H C, Xia X H 2017 *Angew. Chem. Int. Ed.* **56** 60
- 440 [22] Bi C X, Yin X L, Zhao H Y 2024 *RSC Adv.* **14** 20145
- 441 [23] Ma Y Y, Li W Y, Cho E C, Li Z Y, Yu T K, Zeng J, Xie Z X, Xia Y N 2010 *ACS*
- 442 *Nano* **4** 6725
- 443 [24] Zheng Y Q, Zhong X L, Li Z Y, Xia Y N 2014 *Part. Part. Syst. Char.* **31** 266
- 444 [25] Ye X C, Zheng C, Chen J, Gao Y Z, Murray C B 2013 *Nano Lett.* **13** 765
- 445 [26] Tebbe M, Kuttner C, Mayer M, Maennel M, Pazos-Perez N, König T A F, Fery A
- 446 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 9513
- 447 [27] Lin X, Fang G Q, Liu Y L, He Y Y, Wang L, Dong B 2020 *J. Phys. Chem. Lett.* **11**
- 448 3573
- 449 [28] Du J, Cullen J J, Buettner G R 2012 *Biochim. Biophys. Acta Rev. Cancer* **1826** 443
- 450 [29] Rodrigues T S, Zhao M, Yang T H, Gilroy K D, da Silva A G M, Camargo P H C,

451 Xia Y 2018 *Chem. Eur. J.* **24** 16944
 452 [30] Xia X H, Xie S F, Liu M C, Peng H C, Lu N, Wang J G, Kim M J, Xia Y N 2013
 453 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **110** 6669
 454 [31] Sun Y G, Xia Y N 2002 *Science* **298** 2176
 455 [32] Sun Y G, Xia Y N 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 3892
 456 [33] Wang X T, Hasi W, Lin S, Li X X, Han S, Fang G Q, Lin X 2025 *Anal. Chem.* **97**
 457 28068
 458 [34] Sturman B, Podivilov E, Gorkunov M 2013 *Epl* **101** 57009
 459 [35] Shao L, Fang C H, Chen H J, Man Y C, Wang J F, Lin H Q 2012 *Nano Lett.* **12**
 460 1424
 461 [36] Nepal D, Park K, Vaia R A 2012 *Small* **8** 1013
 462 [37] Fan Q, Yang H, Ge J, Zhang S, Liu Z, Lei B, Cheng T, Li Y, Yin Y, Gao C 2020
 463 *Research* **2020** 2131806
 464 [38] Vlachos N, Skopelitis Y, Psaroudaki M, Konstantinidou V, Chatzilazarou A, Tegou
 465 E 2006 *Anal. Chim. Acta* **573** 459
 466 [39] Koczur K M, Mourdikoudis S, Polavarapu L, Skrabalak S E 2015 *Dalton Trans.*
 467 **44** 17883
 468 [40] Wang G, Liu Y, Gao C, Guo L, Chi M, Ijro K, Maeda M, Yin Y 2017 *Chem* **3** 678
 469 [41] Gilroy K D, Ruditskiy A, Peng H C, Qin D, Xia Y 2016 *Chem. Rev.* **116** 10414
 470 [42] Bauer E, van der Merwe J H 1986 *Phys. Rev. B* **33** 3657
 471 [43] Pecharromán C, Pérez-Juste J, Mata-Osoro G, Liz-Marzán L M, Mulvaney P 2008
 472 *Phys. Rev. B* **77** 035418

473 [44] Rodríguez-Fernández J, Funston A M, Pérez-Juste J, Alvarez-Puebla R A, Liz-
474 Marzón L M, Mulvaney P 2009 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11** 5909
475 [45] Wang Z, Zhang H 2025 *Acta Phys. Sin.* **74** 158102 (in Chinese) [王致远, 张
476 慧 2025 物理学报 **74** 158102]
477 [46] Chen J, McLellan J M, Siekkinen A, Xiong Y, Li Z Y, Xia Y 2006 *J. Am. Chem.*
478 *Soc.* **128** 14776
479 [47] Fan F R, Liu D Y, Wu Y F, Duan S, Xie Z X, Jiang Z Y, Tian Z Q 2008 *J. Am.*
480 *Chem. Soc.* **130** 6949
481

录用稿件，非最终出版稿

Morphology Control and SERS Study of Au@Ag-Au Nanocuboids*

ZHOU Qiao¹⁾ LI Jinze²⁾ KANG Bowen²⁾† ZHANG Hui¹⁾‡

1) (Advanced Institute of Precision Spectroscopy, East China Normal University, Shanghai 200241, China)

2) (School of Physics and Information Technology, Shaanxi Normal University, Xi'an 710119, China)

Abstract

In a liquid-phase system containing an added reducing agent, the galvanic replacement reaction (GRR) between the gold precursor HAuCl₄ and Ag nanocuboids can proceed concurrently with the reduction reaction (RE) of the gold precursor, providing an effective strategy for constructing multifunctional nanostructures with complex morphologies. The resulting Au-Ag alloy nanoparticles synthesized through this strategy have shown broad application potential in optics, nanomedicine, sensing, and catalysis. However, previous studies that regulate the morphology of template particles through the coupled action of GRR and RE, Ag nanocubes have been predominantly used as templates, whereas Au@Ag core-shell nanocuboids, which possess distinct structural and performance advantages, remain insufficiently explored. In addition, most studies have isolated single factors (e.g., pH, temperature, or surface ligands), with the synergistic regulation among multiple reaction parameters largely overlooked. To address these issues, this work employs Au@Ag nanocuboids as template in a reaction system where GRR and RE coexist. By varying the initial pH of the solution, the surface ligand of the Au@Ag nanocuboids, and the injection mode of HAuCl₄, precise control over the particle morphology is achieved, and the synergistic mechanism among pH, ligand, and injection rate is systematically analyzed.

Under one-shot injection of HAuCl₄, an increase in pH reduces the reduction potential of the Au precursor species and enhances the reducing ability of L-ascorbic acid (AA), thereby driving a transition in the reaction pathway from GRR-dominated to RE-dominated. During this process, CTAC not only maintains colloidal stability, but also induces selective

atomic deposition at the corners of the Au@Ag nanocuboids at $\text{pH} \approx 10.28$ and $\text{pH} \approx 11.08$ through its facet-selective adsorption on $\{100\}$ facets, leading to the formation of protruded corner structures. However, at $\text{pH} \approx 3.16$ and $\text{pH} \approx 12.10$, this directing effect becomes less pronounced because of the excessively vigorous GRR or RE process. In contrast, owing to its pronounced steric hindrance, PVP consistently acts as a surface diffusion inhibitor and regulates the morphology in synergy with pH : it leads to the accumulation of Au-Ag particles at $\text{pH} \approx 3.35$ (GRR-dominated); induces island-like growth at $\text{pH} \approx 10.00$ or 10.79 (GRR-RE competitive); and results in a non-smooth Au layer at $\text{pH} \approx 12.06$ (RE-dominated). Furthermore, regardless of the ligand type, switching the HAuCl_4 injection method from one-shot injection to dropwise titration significantly decreases the deposition rate, causing the particle morphology to evolve from rough to smooth and from disordered to ordered.

Furthermore, in the PVP-capped system with one-shot injection of HAuCl_4 , Au@Ag-Au nanoparticles with rough surface layers of different thicknesses can be obtained by adjusting the pH , namely Thick-NPs with a rough layer thickness of ~ 17 nm at $\text{pH} \approx 3.35$ and Thin-NPs with a rough layer thickness of ~ 5 nm at $\text{pH} \approx 10.00$. Thick-NPs and Thin-NPs were then assembled into monolayer films through a three-phase interfacial self-assembly method, and their surface-enhanced Raman scattering (SERS) responses on Si wafers and Au films were comparatively investigated. The results show that the presence of the Au film significantly enhances the detection sensitivity. More unexpectedly, regardless of the substrate used, the SERS enhancement of the monolayer films does not increase with the rough layer thickness. Based on electromagnetic simulations and electron microscopy characterizations, the difference in SERS performance is attributed mainly to two factors: the surface curvature of the particles and the openness of the nanogaps. Specifically, for Thin-NPs, the surface protrusions have well-defined boundaries and relatively large local curvature, giving rise to strong near-field enhancement in the nanocavities formed between the tips of opposing surface particles (tip-tip) and between the surface particles and the Au film (tip-Au film). Moreover, the open nanocavities facilitate molecular diffusion and adsorption. In contrast, the

outermost surface profile of Thick-NPs tends to be smoother and more rounded, resulting in much lower maximum near-field enhancement in both the tip-tip and tip-Au film regions than that of Thin-NPs. Meanwhile, these hotspot regions are relatively closed, making them difficult to access and thus less efficiently converted into actual SERS signal enhancement. This work provides a useful guidance for the morphological regulation of noble-metal alloy nanoparticles and for the rational design and optimization of SERS substrates.

Keywords: Au @Ag-Au nanocuboids, morphology control, galvanic replacement and reduction reactions, pH, surface-enhanced Raman scattering

* Project supported by the National Key Research and Development of China (Grant No. 2024YFA1409902)

† Corresponding author.E-mail: bwkang@snnu. edu. cn

‡ Corresponding author.E-mail: hzhang@lps. ecnu. edu. cn

The first author.E-mail: zq1793004778@163. com