

硬模板自组装技术的研究现状及应用

肖博文^{1,2} 侯浩杰^{1,2*} 朱明琦^{1,2} 李孟春²

(1.太原理工大学物理与光电工程学院,太原 030024;

2.新型传感器与智能控制教育部重点实验室,太原 030024)

摘 要 通过硬模板自组装技术可将无序的纳米颗粒组装成为结构有序、易于调控的复合型纳米材料,与其他制备有序微纳米结构的方法相比,这种由自组装方法制备的纳米材料成本较低,适合大规模生产,同时相对于单个纳米颗粒具有优异的电磁、光学和催化性能。这些特性使其在催化剂、新材料和生物医学等领域有着广泛的应用前景。为此,对常见的硬模板进行分类,介绍了不同类型硬模板的制备方法,以及近年来基于硬模板自组装技术研究领域国内外的发展现状,分析了以模板为基底通过物理或化学作用力实现纳米颗粒阵列排列的作用过程,最后对硬模板自组装纳米颗粒技术的发展前景进行了展望。

关键词 硬模板,自组装材料,纳米颗粒,技术进展

Research status and application of hard template self-assembly technology

Xiao Bowen^{1,2} Hou Haojie^{1,2} Zhu Mingqi^{1,2} Li Mengchun²

(1.College of Physics and Optoelectronic Engineering,Taiyuan University of Technology,

Taiyuan 030024;2.Key Laboratory of Advanced Transducers and Intelligent Control System of
Ministry of Education,Taiyuan 030024)

Abstract The hard template self-assembly technique can assemble the disordered nanoparticles into a composite nanomaterial with structural order and easy regulation. Compared with other methods for preparing ordered micro-nanostructures, the nanomaterials prepared by self-assembly method was low cost, suitable for large-scale production, while having excellent electromagnetic, optical and catalytic properties relative to a single nanoparticle. These properties make it widely used in catalysts, new materials and biomedical fields. The common hard templates were classified, the preparation methods of different types of hard templates were introduced, and the development status of hard template self-assembly technology in recent years was analyzed. The nanoparticle array was realized by physical or chemical force using template as the substrate. The process of nanoparticle array by physical or chemical forces based on template was analyzed. Finally the future development of hard template self-assembled nanoparticle technology is prospected.

Key words hard template, self-assembling material, nanoparticle, technological progress

由金属、半导体、磁性和金属氧化物构成的纳米颗粒(NPs)具有独特的光学和电学特性^[1],因而在纳米技术领域获得了广泛应用。由于纳米颗粒的性质依赖于其结构参数以及周围环境,因此已研究出不同的物理或化学方法控制纳米颗粒的尺寸^[2]、形状^[3-4]和图案^[5],并对 NPs 的表面进行改性^[6]。基于纳米颗粒所表现出来的独特物理特性,已被用于药物传递^[7-8]、传感器^[9]、光子晶体^[10]和催化^[11]等领域。

将 NPs 组装成不同维度空间的多功能结构也

是目前的一个研究热点^[12]。多功能结构不仅具有单个 NPs 小尺寸效应、表面效应等物理性质^[13],同时还展现出一些新颖的集合特性,可用来调节其光学和电学性质。在纳米材料制备领域,这些阵列结构可以采用“自上而下”(Top-Down)或“自下而上”(Bottom-Up)的两种方法加工。例如“自上而下”的方法可通过刻蚀技术实现对材料的纳米级刻蚀,以形成具有特定用途的功能结构。这种方法制备的纳米结构形貌可控,但相对而言成本和结构的可扩展性是这种方法所面临的瓶颈。与之相比,“自下而

作者简介:肖博文(1994-),男,硕士研究生,主要从事纳米光子器件的研究。

联系人:侯浩杰。

上”自组装技术是另一种制备周期纳米结构的有效工具,可将不同 NPs 组装成为有序结构,这种方法避免了传统纳米加工技术的可扩展性限制,能够制备宏观区域上规则堆积的结构,同时可以有效降低成本。基于不同自组装方法制备的周期 NPs 阵列结构已推进了表面增强拉曼光谱(SERS)^[14]、光学超材料制造^[15]、光伏^[16]、磁存储和传感^[17-18]等领域的技术发展。

1 自组装技术

自组装是指将分子、NPs 或其他不同尺度的材料作为基本结构单元,利用直接作用(例如粒子间相互作用)或通过环境介导的间接相互作用,自发形成有序结构的过程。不需要外部场或模板来驱动,其组装过程是通过耗尽吸引力(例如共价或氢键、带相反电荷的配体之间的静电吸引力、偶极-偶极相互作用等)和排斥力来实现的。通常组装是在溶剂中进行,也可在溶剂蒸发过程中进行,以确保颗粒具有足够的移动性来组装。通过自组装形成的有序结构是热力学稳定、有组织结构,从而达到一个系统的自由能最小化^[19]。目前,自组装技术已被广泛用于制造各种二维(2D)或三维(3D)有序结构,例如纳米线^[20]、聚电解质^[21]、微胶囊^[22]和超晶体^[23]等。

2 硬模板定向自组装技术

定向自组装可通过调整热力学相互作用形成非平衡/局部平衡结构,因此不受自组装的平衡约束^[24]。定向组装可采用不同方法和工具,例如导向剂(通常将功能性分子连接到表面或通过现有配体的修饰)、外部场辅助(例如磁场和电场)或模板诱导^[25],以实现纳米颗粒的自组装。

模板定向自组装是以模板为主要框架,由外部力量驱动,NPs 与模板发生复杂的相互作用产生周期阵列结构。根据模板材料属性可分为软模板和硬模板两类。软模板是采用对 NPs 有亲和力且具有特定反应位点的底物,将 NPs 组装成周期分层结构(例如 DNA 分子、病毒或合成聚合物)。但是软模板无法实现对 NPs 位置或排列方式的精准控制。硬模板是相对刚性结构的基底,具有良好的可控性。硬模板自组装可以按照需求来对模板的表面进行功能化修饰或调节模板孔洞的大小位置等,精确控制这些 NPs 的空间分布和取向,从而实现对其物理特性的调控。常见的硬模板大致可分四大类,即阳极氧化铝模板(AAO)、光刻和压印模板、聚二甲基硅

氧烷(PDMS)光栅模板和碳基纳米材料模板,包括碳纳米管(CNT)和氧化石墨烯(GO)等。硬模板自组装利用其精确性和可控性的优势,可制备不同维度、高度均匀的纳米材料,已被广泛应用于传感器器件和光电器件等多个领域。

3 硬模板的分类

3.1 AAO 模板

AAO 模板是定向自组装方法中广泛用到的一种硬模板,其特点是具有窄直径、规则排列的平行孔,且孔深较为均匀。Masuda 等^[26]首次提出两步氧化方法制备 AAO 模板,通常将抛光后的铝片放在草酸、磷酸或硫酸电解液里,加上电压进行两次阳极氧化,最后通过物理(逆电剥离)或化学方法(氯化铜置换反应)将氧化膜和铝基底分离。改变电解液浓度、氧化电压和氧化时间可调节 AAO 模板的孔径和厚度。一般来说,对 AAO 模板的研究主要集中在 AAO 模板毛孔的内部。例如,Zhang 等^[27]将包覆 1-十二烷硫醇(DT)和 3-巯基丙酸(MPA)的 AuNPs 和包含 TiO₂ NPs 的甲苯溶液混合后滴在 AAO 表面上,MPA-DT 包覆的 AuNPs 由于 MPA 的羧酸盐头基团化学吸附在 AAO 表面,导致 Au/TiO₂ NPs 薄膜在 AAO 模板内壁上的沉积;然后高温下煅烧后除去 AAO 模板,获得 Au/TiO₂ NP 的一维纳米管状形态。

如何制备具有纳米级间隔的金属 NPs 阵列一直是等离激元光子学的重要研究课题。2013 年,Cong 等^[28]通过 AAO 模板自组装制备了二氧化硅纳米管(SNT)包裹的亚纳米间隙分离链状 Au NPs 阵列。模板孔洞的毛细管力将包覆有巯基苯甲酸(p-MBA)的 AuNPs 吸入 SNT 内,实现了线性自组装;通过控制 AuNPs 的直径和 SNT 孔径,获得单线和双线纳米结构。制得的单壁硅胶壁保护纳米载体具有生物相容性,可以应用于细胞内光学高灵敏度 pH 传感器。

规则排列的 NPs 组成二维 NPs 阵列结构一直是表面增强拉曼光谱(SERS)的主要研究方向。通过磁控溅射在 AAO 模板沉积 10~30nm 厚的 Au 薄膜,基板在 550℃ 下快速热退火可形成六角形状的 AuNPs 阵列^[29]。Robotjazi 等^[30]用通孔超薄氧化铝膜(UTAMs)在 NiO_x/Al 基板上制造了由直径小于 50nm 金纳米点阵列组成的等离体光电阴极,在等离激元增强光电催化时获得了较大的光电流。

除此之外,AAO模板可以填充多种金属纳米材料来制备3D多层纳米结构基底,其中纳米材料可通过电化学、化学组装和蒸发加载到AAO模板中。Gu等^[31]通过电化学的方法在AAO模板中沉积Ag以获得具有良好均匀性和高灵敏度的SERS基底。除了AAO模板中的电化学沉积金属外,Tsukruk等^[32]还报道了Au纳米粒子在AAO纳米孔中的化学组装。他们通过聚电解质对AAO通道进行修饰,然后通过静电相互作用将AuNPs在孔隙内形成3D纳米多孔膜,能够用于爆炸物的SERS检测。另外,Zhou等^[33]利用模板辅助物理气相沉积(PVD)工艺,将这些纳米多孔氧化铝模转移到PVD系统中用于Au纳米粒子的自组装,制备出在宽波长范围内(400nm~10 μ m)有效吸收光的3D等离子体光吸收体。Au/D-NPT吸收器可以直接用于高效的太阳能蒸汽反应,在4kW/m²太阳辐射下转换效率超过90%。

与各向同性NPs相比,各向异性纳米棒(NRs)表现出独特的光学、电子或磁响应。Wang等^[34]研究了在外部电场(EF)的辅助下,表面修饰聚苯乙烯(PS)的Au纳米棒在AAO通道中的受限组装。通过调节EF的取向、PS的分子量和AAO通道的大小,获得各种有趣的复合结构,例如单螺旋、双螺旋、三螺旋或四螺旋、线性和六角填充等。

3.2 光刻模板

光刻模板可按照要求设计出各种形貌的纳米图案,以其精确调控结构参数的优势已被广泛应用于传感器器件、光电器件和电子器件制备等多个领域。传统的光刻技术包括准分子光刻技术、电子束光刻(EBL)、离子束光刻(FIB)和极紫外(EUV)光刻技术。光刻模板是在涂有光刻胶的模板上利用掩模板曝光或直接写入图案,再经过显影步骤把图形转移到光刻胶上,通过蚀刻工艺实现图案转移。此外,非传统的光刻方法包括基于温度的加工热压印或纳米压印光刻(NIL)、光引发聚合(UV-NIL)和软光刻等^[35]。

Nicholas课题组^[36]在旋涂聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的锗晶片上,通过电子束光刻直接写入图案,然后用显影液除去负性光刻胶,获得具有多边形陷阱的模板。利用对流自组装技术,包含NPs的液体在经过图案化孔洞时,弯月面处的毛细管力将NPs引导到模板中;随后在丙酮中除去抗蚀剂层,在模板化区域中形成六边形紧密堆积的NPs阵列。Liane等^[37]将AuNPs沉积在电子束图案化的凹槽

里,然后除去未曝光的聚合物抗蚀剂和沉积在聚合物表面的NPs,获得独立的1D和2D纳米颗粒链状结构。通过调整模板陷结构可以提高自组装的装配率。例如Valentin等^[38]在离子束光刻的漏斗型陷阱和辅助侧壁特征的固体基底上,通过对流自组合法精确性地引导Au纳米棒自组装,同时控制NPs的位置、取向和粒子间距离,在厘米级基板上实现了高达100%的装配产率。这种自组装方法实现了将单个AuNPs选择性地递送到合适的靶位点,可用于制备功能性光学和电光学纳米器件^[39]。

3.3 PDMS模板

基于PDMS的模板自组装方法是以PDMS作为柔性聚合物衬底,在其表面形成与衬底弹性模量不同的刚性层。由于两层物质之间热膨胀系数不同从而导致超过临界应力时,在PDMS薄膜表面就形成褶皱结构。Bowden等^[40]在实验中将金属涂覆在热膨胀的PDMS上,将样品降至室温导致PDMS的热收缩,从而在顶层形成褶皱。Masashi课题^[41]组将PDMS片弯曲浸泡在硫酸和硝酸混合物中,酸溶液氧化表面并形成硅氧烷键使得表面变硬,释放应力时基片表面产生周期性的光栅结构。

其他常见的方法还包括利用机械拉伸释放的方式。例如Nania等^[42]将条状PDMS薄膜在装置上拉伸,将产生形变的薄膜进行等离子处理;在表面生成氧化刚性层后,利用机械应力对薄膜拉伸释放,制备了连续规则的光栅结构。随后,他们将NPs溶液滴加到亲水化处理的玻璃上,再将光栅模板压印到玻璃面上,经过12h毛细管干燥和表面静电作用后形成周期链状排列结构。Hanske课题组^[43]对光栅模板进行二次氧化处理改变褶皱周期、深度及表面亲水性,调节溶液pH获得表面Zeta电位为-45mV、包覆牛血清蛋白(BSA)的AuNPs溶液;把浓度为10mg/mL的NPs溶液滴加到二次处理过后的模板,然后结合旋涂法,使NPs在模板表面毛细管力、表面静电力和离心力的作用下形成宏观厘米级区域阵列。此外,Moritz课题组^[44]将各向异性纳米粒子在宏观区域上大规模组织成显示光学各向异性的线性组件。包覆有亲水性蛋白质壳的纳米棒通过浸涂的方法在褶皱表面上排列,随后通过模板转移印刷到氧化铟锡(ITO)基底上。通过调整模板皱纹幅度能够精确调整组件形态并制备了单链、双链和三链纳米线,可以应用于亚波长波导、光伏和大面积超材料制造。

3.4 碳基纳米材料模板

碳基纳米材料模板包括 GO 和 CNT 等,具有高比表面积、良好的导电率及纳米尺寸效应。碳基纳米材料在与 NPs 自组装后,其光电性质和催化性能等都会发生显著变化。

GO 是石墨烯的一种衍生物。石墨烯经过氧化等手段使其表面含有丰富的含氧官能团(羟基、羧基、环氧基团)而形成 GO。NPs 通过键合或非键合相互作用(如静电相互作用、 π - π 相互作用、范德华力和氢键)方式将粒子附着在 GO 片层表面。Nair 等^[45]通过银纳米粒子(AgNPs)和 GO 片之间的共价自组装,制备具有精细可控性的 GO/AgNPs 纳米结构 SERS 基底。用 3-巯丙基三甲氧基硅烷(MPTMS)作为连接修饰剂对 GO 进行表面修饰,修饰后 GO 表面含有巯基(-SH);再将制备好的 AgNPs 与 GO-MPTMS 溶液混合,静置后最终形成 GO/AgNPs 复合纳米材料。Wang 等^[46]利用静电相互作用的方式制备了纳米硅/还原氧化石墨烯(Si/rGO)多孔复合材料。首先通过硅酸乙酯的水解合成涂有 SiO₂ 层的纳米 Si 颗粒;然后用氨基团(eNH₂)来进一步改性外部 SiO₂ 层;经 eNH₂ 改性的 Si/SiO₂ (具有正电荷)可以通过静电相互作用容易地与 GO (具有负电荷)自组装,纳米硅粒子可以更均匀地分散在 rGO 片中,显著提高了结构的电导率。

CNT 可以看作由石墨烯卷曲而成的纳米尺度的圆筒。CNT 可分为单壁碳纳米管(SWNTs)和多壁碳纳米管(MWNTs),主要由呈六边形排列的碳原子构成单层到数十层的同轴圆管。CNT 模板与 NPs 自组装的主要方法可以分为物理吸附和化学吸附两种。但是化学氧化法会引入结构缺陷,降低 CNT 的导电性和耐久性。物理吸附过程通常采用非共价官能化方法,采用表面活性剂或聚合物包裹的 CNT 保持了结构完整性,因此具有良好的导电性,故非共价官能化自组装方法可以被用于 NPs 的沉积碳材料。例如,Bai 等^[47]用 1,10-邻菲咯啉官能化的 MWCNT 作为 PdNPs 的催化剂载体,该酚官能化方法可以保持 MWCNTs 的完整性和电子结构,并为 Pd 纳米粒子表面提供高效的官能团。根据透射电子显微镜测量,所制备的 PdNPs 均匀地沉积在 phen-MWCNT 的表面上而没有明显的附聚,所制备的 Pd/phen-MWCNTs 在甲酸燃料电池中的阳极电催化剂有着突出作用。

基于 CNT 的磁性复合材料也是现在碳纳米管的一个研究方向。例如,Liu 等^[48]将表面修饰十六

烷基三甲基溴化铵(CTAB)的 CNT 模板,用于均相吸附带阴离子的电解质聚 4-苯乙烯磺酸钠(PSS);然后将 PSS 接枝的 CNT 分散到金属阳离子的乙二醇溶液中,并且通过多元醇-介质溶剂热法将磁性 NPs 沿着 CNT 进行组装,可以很容易地控制磁性 NPs 的直径和粒子分布。此方法还可用于制备其他金属氧化物/CNTs 纳米复合材料。

4 结语与展望

近年来,人工自组装方法制备规则排列 NPs 阵列结构已成为纳米科技领域被广泛关注的研究方向。硬模板法是制备这些复合材料的一种非常重要的技术手段,人们可以根据需要设计、组装出具有可控形貌的纳米结构阵列,展现出许多新颖的物理和光学性质,在传感器^[49]、SERS^[50-52]、光伏电池^[53]和生物医疗检测^[54]等领域有着广泛的应用前景。相对于其他方法,硬模板自组装 NPs 具有很多优势:(1)模板的沉积位点可以精确控制,特别对于各向异性 NPs 自组装,可对结构和方向进行精确控制;(2)硬模板法自组装成本较低,在宏观尺度上可实现高度有序的纳米结构阵列结构;(3)模板法可与外部辅助场(电磁场)、PVD、电化学反应等方法灵活结合,制备出复杂的纳米结构。但是硬模板自组装纳米结构存在稳定性和生物兼容性等方面的问题,这也是未来需要重点研究的内容。

参考文献

- [1] Dumur F, Guerlin A, Dumas E, et al. Controlled spontaneous generation of gold nanoparticles assisted by dual reducing and capping agents[J]. Gold Bulletin, 2011, 44(2): 119-137.
- [2] Srinath B S, Rai V R, et al. Biosynthesis of highly monodispersed, spherical gold nanoparticles of size 4~10 nm from spent cultures of *Klebsiella pneumoniae*[J]. 3 Biotech, 2015, 5(5): 671-676.
- [3] Wei Y, Klajn R, Pinchuk A, et al. Synthesis, shape control, and optical properties of hybrid Au/Fe₃O₄ "nanoflowers"[J]. Hybrid Nanoparticles, 2008, 4(10): 1635-1639.
- [4] Zhang D Q, Wang R, Wen M, et al. Synthesis of ultralong copper nanowires for high-performance transparent electrodes[J]. American Chemical Society, 2012, 134(35): 14283-14286.
- [5] Winkleman A, Gates B D, McCarty L S, et al. Directed self-assembly of spherical particles on patterned electrodes by an applied electric field[J]. Advanced Materials, 2005, 17(12): 1507-1511.
- [6] Daniel M C, Astruc D. Gold nanoparticles, assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology[J].

- Chemical Reviews, 2004, 104(4): 293-346.
- [7] Sri S, Bansal V, Cortez C, et al. Degradable, surfactant-free, monodisperse polymer-encapsulated emulsions as anticancer drug carriers[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(18): 1820-1824.
- [8] Sami H, Maparu A K, Kumaret A, et al. Generic delivery of payload of nanoparticles intracellularly via hybrid polymer capsules for bioimaging applications[J]. *Plos One*, 2012, 7(5): e36195.
- [9] Sri S, Kim L W, Jugal K G, et al. Simple and generalized synthesis of semiconducting metal sulfide nanocrystals[J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, 19(10): 2260-2265.
- [10] Alosyna M, Sivakumar S, Venkataramanan M, et al. Significant suppression of spontaneous emission in SiO₂ photonic crystals made with Tb³⁺-Doped LaF₃[J]. *Nanoparticles Journal of Physical Chemistry*, 2007, 111, (10): 4047-4051.
- [11] Murdoch M, Waterhouse G I N, Nadeem M A, et al. The effect of gold loading and particle size on photocatalytic hydrogen production from ethanol over Au/TiO₂ nanoparticles[J]. *Nature Chemistry*, 2011, 3(6): 489-492.
- [12] Bishop K J M, Wilmer C E, Soh S, et al. Nanoscale forces and their uses in self-assembly[J]. *Small Journal*, 2009, 5, (14): 1600-1630.
- [13] Ghosh S K, Pal T. Interparticle coupling effect on the surface plasmon resonance of gold nanoparticles; from theory to applications[J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107(11): 4797-4862.
- [14] Zhong L B, Yin J, Zheng Y M, et al. Self-assembly of Au nanoparticles on PMMA template as flexible, transparent, and highly active SERS substrates[J]. *American Chemical Society*, 2014, 86(10): 6262-6267.
- [15] Pryce I M, Kelaita Y A, Aydin K, et al. Compliant metamaterials for resonantly enhanced infrared absorption spectroscopy and refractive index sensing[J]. *American Chemical Society*, 2011, 5, (10): 8167-8174.
- [16] Aldaye F A, Palmer A L, Sleiman H F, et al. Assembling materials with DNA as the guide[J]. *Science*, 2008, 321(5897): 1795-1799.
- [17] Glotzer S C, Solomon M J. Anisotropy of building blocks and their assembly into complex structures[J]. *Nature Materials*, 2007, 6(8): 557-562.
- [18] Balazs A C, Emrick T, Russell T P, et al. Magnetic antimicrobial nanocomposite based on bacterial cellulose and silver nanoparticles[J]. *Science*, 2006, 314(5802): 1107-1110.
- [19] Whitesides G M, Grzybowski B. Self-assembly all scales[J]. *Science*, 2002, 295(5564): 2418-2421.
- [20] Wiley B, Chen Y, McLellan J, et al. Synthesis and optical properties of silver nanobars and nanorice[J]. *Nano Letters*, 2007, 7(4): 1032-1036.
- [21] Sukhorukov G B, Donath E, Davis S, et al. Stepwise polyelectrolyte assembly on particle surfaces; a novel approach to colloid design[J]. *Polym Adv Technol*, 1998, 9(10): 759-767.
- [22] Zhang Y, He H K, Gao C, et al. Covalent layer-by-layer functionalization of multiwalled carbon nanotubes by click chemistry[J]. *American Chemical Society*, 2009, 25(10): 5814-5824.
- [23] Christopher R, Iacovella, Sharon C, et al. Complex crystal structures formed by the self assembly of ditethered nanospheres[J]. *Nano Lett*, 2009, 9(3): 1206-1211.
- [24] Thorkelsson K, Bai P, Xu T, et al. Self-assembly and applications of anisotropic nanomaterials; a review[J]. *Nanotoday*, 2015, 10(1): 48-66.
- [25] Grzelczak M, Vermant J, Furst E M, et al. Directed self-assembly of nanoparticles[J]. *American Chemical Society*, 2010, 4(7): 3591-3605.
- [26] Masuda H, Fukuda K. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina[J]. *Science*, 1995, 268(5216): 1466-1468.
- [27] Zhang Y X, Hao X D, Diao Z P, et al. A templated self-assembly of Au-TiO₂ binary nanoparticles-nanotubes[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2014, 25(6): 874-878.
- [28] Cong V T, Ganbold E O, Saha J K, et al. Gold nanoparticle silica nanopeapods[J]. *American Chemical Society*, 2014, 136(10): 3833-3841.
- [29] Yi Z, Ye X, Luo J S, et al. Ordered hexagonal nanoplasmonic Au nanoparticle arrays; AAO-assisted thermal treatment synthesis and application as surface-enhanced Raman scattering substrates[J]. *Plasmonics*, 2017, 12(6): 2013-2020.
- [30] Robatjazi H, Bahaaddin S M, Macfarlan L H, et al. Ultrathin AAO membrane as a generic template for sub-100nm nanostructure fabrication[J]. *Chem Mater*, 2016, 28(13): 4546-4553.
- [31] Gu G H, Kim J, Kim L, et al. Optimum length of silver nanorods for fabrication of hot spots[J]. *American Chemical Society*, 2007, 111(22): 7906-7909.
- [32] Hyunhyub K, Chang S, Tsukruk V V, et al. Porous substrates for label-free molecular level detection of nonresonant organic molecules[J]. *American Chemical Society*, 2009, 3(1): 181-188.
- [33] Zhou L, Tan Y. L, Ji D X, et al. Self-assembly of highly efficient, broadband plasmonic absorbers for solar steam generation[J]. *Sci Adv*, 2016, 2(4): 1501227.
- [34] Wang K, Jin S M, Xu J P, et al. Electric-field-assisted assembly of polymer-tethered gold nanorods in cylindrical nanopores[J]. *American Chemical Society*, 2016, 10(5): 4954-4960.
- [35] Jiang L, Chen X D, Lu N, et al. Spatially confined assembly of nanoparticles[J]. *American Chemical Society*, 2014, 47(10): 3009-3017.
- [36] Greybush Nicholas J, Liberal I, Malassis L, et al. Plasmon resonances in self-assembled two-dimensional Au nanocrystal metamolecules[J]. *American Chemical Society*, 2017, 11(3): 2917-2927.
- [37] Slaughter Liane S, Willingham B A, Chang W S, et al. Toward plasmonic polymers[J]. *American Chemical Society*, 2012, 12(8): 3967-3972.

- [38] Flauraud Valentin, Mastrangeli M, Bernasconi G D, et al. Nanoscale topographical control of capillary assembly of nanoparticles[J]. *Nature Technology*, 2017, 12(179): 73-80.
- [39] Asbahi M, Kevin T P L, Wang F K et al. Directed self-assembly of densely packed gold nanoparticles[J]. *American Chemical Society*, 2012, 28(49): 16782-16787.
- [40] Bowden N, Brittain S, Evans A G, et al. Spontaneous formation of ordered structures in thin films of metals supported on an elastomeric polymer[J]. *Nature*, 1998, 393: 146-149.
- [41] Masashi Watanabe, Koujirou Mizukami. Well-ordered wrinkling patterns on chemically oxidized poly(dimethylsiloxane) surfaces[J]. *American Chemical Society*, 2012, 45(17): 7128-7134.
- [42] Manuela Nania, Omar K Matara, João T Cabral, et al. Frontal vitrification of PDMS using air plasma and consequences for surface wrinkling[J]. *Soft Matter*, 2015, 11(15): 3067-3075.
- [43] Christoph Hanske, Moritz Tebbe, Christian Kuttner, et al. Strongly coupled plasmonic modes on macroscopic areas via template-assisted colloidal self-assembly[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(12): 6863-6871.
- [44] Tebbe Moritz, Mayer M, Glatz B A, et al. Optically anisotropic substrates via wrinkle-assisted convective assembly of gold nanorods on macroscopic areas[J]. *The Royal Society of Chemistry*, 2015, 181: 243-260.
- [45] Nair A K, Bhavitha K B, Perumbilavil S, et al. Multifunctional nitrogen sulfur co-doped reduced graphene oxide-Ag nano hybrids (sphere, cube and wire) for nonlinear optical and SERS applications[J]. *Elsevier Ltd*, 2018, 132: 380-393.
- [46] Wang M S, Wang Z Q, Jia R, et al. Facile electrostatic self-assembly of silicon/reduced graphene oxide porous composite by silica assist as high performance anode for Li-ion battery[J]. *Elsevier B V*, 2018, 456: 379-389.
- [47] Bai Z Y, Guo Y M, Yang L, et al. Highly dispersed Pd nanoparticles supported on 1, 10-phenanthroline-functionalized multi-walled carbon nanotubes for electrooxidation of formic acid[J]. *Chem Int Ed*, 2009, 49(9): 4751-4754.
- [48] Liu Y, Jiang W, Li S, et al. Electrostatic self-assembly of Fe_3O_4 nanoparticles on carbon nanotubes[J]. *Elsevier B V*, 2009, 255: 7999-8002.
- [49] Wang T S, Can I, Zhang S F, et al. Self-assembly template driven 3D inverse opal microspheres functionalized with catalyst nanoparticles enabling a highly efficient chemical sensing platform[J]. *American Chemical Society*, 2018, 10(6): 5835-5844.
- [50] Chowdhury J, Saha S, Ghosh M, et al. Self-assembly of metal nanocolloids entrapped in Langmuir Blodgett Film templates: evidence of efficient SERS sensing platforms[J]. *Elsevier Ltd*, 2018, 5(3): 10071-10076.
- [51] Zhong L B, Liu Q, Wu P, et al. Facile on-site aqueous pollutant monitoring using a flexible, ultralight, and robust surface-enhanced raman spectroscopy substrate: interface self-assembly of Au@Ag nanocubes on a polyvinyl chloride template[J]. *American Chemical Society*, 2018, 52(10): 5812-5820.
- [52] Zhong L B, Yin J, Zheng Y M, et al. Self-assembly of Au nanoparticles on PMMA template as flexible, transparent, and highly active SERS substrates[J]. *American Chemical Society*, 2014, 86(13): 6262-6267.
- [53] Zhou L, Tan Y L, Wang J Y, et al. 3D self-assembly of aluminium nanoparticles for plasmon-enhanced solar desalination[J]. *Nature Photonics*, 2006, 10(3): 393-398.
- [54] Lazaro G R, Dragnea B, Hagan M F, et al. Self-assembly of convex particles on spherocylindrical surfaces[J]. *Soft Matter*, 2018, 14(28): 5728-5740.

收稿日期: 2019-01-29

(上接第 8 页)

- [17] Yao B, Yuan L Y, Xiao X, et al. Paper-based solid-state supercapacitors with pencil-drawing graphite/polyaniline networks hybrid electrodes[J]. *Nano Energy*, 2013, 2: 1071-1078.
- [18] Hu L, Choi J W, Yang Y, et al. Highly conductive paper for energy-storage devices[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences USA*, 2009, 106: 21490-21494.
- [19] Hu L B, Wu H, Cui Y. Printed energy storage devices by integration of electrodes and separators into single sheets of paper[J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 96: 183502.
- [20] Lin C W, Zhao Z, Kim J. Pencil drawn strain gauges and chemiresistors on paper[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4: 3812.
- [21] Zheng G Y, Hu L B, Wu H, et al. Paper supercapacitors by a solvent-free drawing method[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4: 3368-3373.
- [22] Feng J X, Ye S H, Wang A L, et al. Flexible cellulose paper-based asymmetrical thin film supercapacitors with high-performance for electrochemical energy storage[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24: 7093.
- [23] Snooka G A, Kao P, Best A S. Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196: 1-12.
- [24] Song Y, Liu T Y, Xu X X, et al. Pushing the cycling stability limit of polypyrrole for supercapacitors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25: 4626-4632.
- [25] Yuan L, Yao B, Hu B, et al. Polypyrrole-coated paper for flexible solid-state energy[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6: 470-476.
- [26] Razaq A, Nyholm L, Sjödin M, et al. Paper-based energy-storage devices comprising carbon fiber-reinforced polypyrrole-cladophora nanocellulose composite electrodes[J]. *Advanced Energy Materials*, 2012, 2: 445-454.
- [27] Weng Z, Su Y, Wang D W, et al. Graphene-cellulose paper flexible supercapacitors[J]. *Advanced Energy Materials*, 2011, 1(5): 917-922.
- [28] Wang X, Sumboja A, Foo W L, et al. Rational design of a high performance all solid state flexible micro-supercapacitor on paper[J]. *RSC Advances*, 2013, 3: 15827-15833.

收稿日期: 2019-10-31

修稿日期: 2020-01-13