

激光与光电子学进展

柔性表面增强拉曼散射基底的研究进展

王金阳¹, 夏津¹, 张慧亮^{1,2,3*}¹河北工程大学数理科学与工程学院, 河北 邯郸 056038;²河北省计算光学成像与光电检测技术创新中心, 河北 邯郸 056038;³河北省计算光学成像与智能感测国际联合研究中心, 河北 邯郸 056038

摘要 表面增强拉曼散射(SERS)是一种非接触式、无损伤、高灵敏的光谱分析技术,具备分子指纹识别能力,在材料学、化学、物理学、地质学和生命科学等学科有着广泛的应用。相较于传统的刚性基底,柔性SERS基底能够对非平面表面的分析物进行原位检测和现场实时检测。然而,设计和制备高灵敏、高重现性的柔性SERS基底仍存在一些挑战。因此,综述了柔性SERS基底的最新研究进展,探讨了5种不同类型柔性SERS基底的制备、性能和应用以及未来发展趋势,对SERS基底的研究具有一定指导意义。

关键词 光谱学; 表面增强拉曼散射; 柔性薄膜; 纳米材料; 快速检测

中图分类号 O657.37

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP231442

Research Progress of Flexible Surface Enhanced Raman Scattering Substrates

Wang Jinyang¹, Xia Jin¹, Zhang Huiliang^{1,2,3*}¹School of Mathematical and Physical Science and Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056038, Hebei, China;²Hebei Computational Optical Imaging and Photoelectric Detection Technology Innovation Center, Handan 056038, Hebei, China;³Hebei International Joint Research Center for Computational Optical Imaging and Intelligent Sensing, Handan 056038, Hebei, China

Abstract Surface enhanced Raman scattering (SERS) is a non-contact, non-destructive and high-sensitivity spectral analysis technique. SERS has the capability to detect molecular fingerprint and has been widely applied to the subjects of materials science, chemistry, physics, geology and life science. Compared with the traditional rigid substrates, the flexible SERS substrates can conduct *in situ* and on-site real-time detection of analytes on non-planar surface. However, there are still some challenges in designing and fabricating the flexible SERS substrates with high-sensitivity and reproducibility. Therefore, we provide an overview of the recent advances in flexible SERS substrates. We discuss the fabrications, performances, applications and future prospects of five different types of the flexible SERS substrates, and provide some guidance for the research of SERS substrates.

Key words spectroscopy; surface enhanced Raman scattering; flexible film; nanomaterials; rapid detection

1 引言

当今社会,人类健康和环境安全是全球共同面临的重大挑战,例如:食品中的农药残留、食源性病原菌、非法添加剂等会危害人体健康;难以从人体体液中检测出某些与疾病相关的微量生物标志物;各种有毒有

害物质对水、空气、土壤造成了污染。以上情况引起了人们的高度关注和警惕。拉曼光谱是一种简单、快速、无损的光谱技术,其光谱信号起源于样品分子的振动和转动,可表征分析物分子的结构信息。拉曼光谱技术在农药残留、病原菌、非法添加剂、环境污染物的检测和疾病诊断等方面都发挥着重要作用。然而,拉曼

收稿日期: 2023-06-02; 修回日期: 2023-06-30; 录用日期: 2023-07-24; 网络首发日期: 2023-08-07

基金项目: 河北省自然科学基金(E2021402097)

通信作者: huiliangzhang@hebeu.edu.cn

散射信号非常弱,想要获得分析物的分子特征就需要提高分析物的检测量或激发光功率,因此,传统的拉曼散射技术在分析物的微量或痕量检测上面临着困难。表面增强拉曼散射(SERS)是一种先进且正在快速发展的拉曼技术,它利用金属纳米结构的表面等离子共振效应对极低含量的分析物分子进行灵敏检测^[1]。

早在 1974 年, Fleischmann 等^[2]就在实验中观察到了得到显著增强的吸附在粗糙银表面的吡啶分子的拉曼信号。1978 年, Moskovits 等^[3]报道了增强机理的初步解释,他们认为信号增强起源于电磁增强(electromagnetic enhancement)和化学增强(chemical enhancement)。电磁增强的主要原因是金属表面的局域表面等离子体共振(LSPR)。入射电磁场与具有负实介电常数和正虚介电常数的金属纳米粒子的相互作用在纳米粒子表面引起电子的集体相干振荡,产生了强烈的电场增强效应,更容易激发分析物分子的振动模式,进而增强了 SERS 信号。金(Au)和银(Ag)等贵金属纳米粒子在可见光区表现出较高的 SERS 活性,而铝(Al)、镓(Ga)、铂(Pt)、钯(Pd)、钛(Ti)、铋(Bi)、铟(In)、铑(Rh)、钌(Ru)等粒子则在深紫外(UV)区表现出较高的 SERS 活性^[4]。化学增强源于分析物分子和基底之间的电荷转移机制^[5-6]。非贵金属 SERS 材料,如半导体(Si、GaAs 等)和二维层状材料(MoS₂、石墨烯等)^[7-8]能够实现显著的化学增强。通常,SERS 效应可使分子的拉曼信号增强 10⁴~10¹⁵倍,其中电磁增强要比化学增强至少高 2~3 个数量级。

自 SERS 被发现以来,科研人员在玻璃、硅片、石英等刚性衬底上利用等离子体纳米结构制备了各种各样的 SERS 传感器^[9-17]。然而,这些衬底材料在成本、灵活性和便携性等方面存在很大的局限性,限制了 SERS 的实际应用。此外,传统刚性 SERS 衬底在检测之前需要复杂的目标物提取和额外的样品制备等步骤,并且在储存和运输过程中,很容易出现提取物的损

失和样品的污染。柔性材料相对于刚性材料具有更好的灵活性、便携性、可变形性和生物相容性,已经成为 SERS 基底的重要候选材料^[18-19]。柔性基底不仅具有成本低、无毒和易于制造等特点,而且能够与样品表面进行良好接触,便于实现快速、实时的 SERS 检测^[20-28]。对于不规则表面的分析物分子,可以利用柔性基底简单擦拭表面或通过高吸收性的柔性基底(如纸、绵)吸附分析物之后进行快速检测,这极大地简化了 SERS 的检测程序。

综上所述,柔性基底相对于刚性基底具有独特的优势。本文综述了柔性 SERS 基底的最新研究进展,基于 5 种不同的柔性 SERS 基底材料,探讨了柔性 SERS 基底的制备、性能和应用以及未来发展趋势。

2 柔性 SERS 基底研究

近年来,科研人员对柔性 SERS 基底进行了大量研究,使用聚二甲基硅氧烷(PDMS)、滤纸(FP)、生物膜、纺织品、网状金属等作为支撑材料成功制备出了各种性能优越的柔性 SERS 基底。下面将从基底的制备、性能及应用等方面,对这些不同类型的柔性 SERS 基底进行阐述。

2.1 PDMS 基底

PDMS 由于具备化学稳定性、无毒、机械柔韧性、弯曲性和疏水性,在柔性 SERS 传感器中得到了广泛应用^[29-30]。Xia 等^[31]利用 PDMS 柔性薄膜制备了单层立方银纳米颗粒(AgNCs)修饰的 SERS 基底。AgNCs 具有尖角电场增强的特性,能够提供强烈的 SERS 信号。他们利用三相界面法^[32-33]将其自组装成大面积的单层薄膜,使薄膜具有了大量、均匀的拉曼“热点”。该基底的制备过程如图 1 所示。用该基底检测罗丹明 6G(R6G)分子,得到的增强因子(EF)为 9.30×10^7 。此外,使用该基底擦拭苹果表皮,在苹果果皮上检测到了最低 100 ng/mL 的微量硫胺残留。

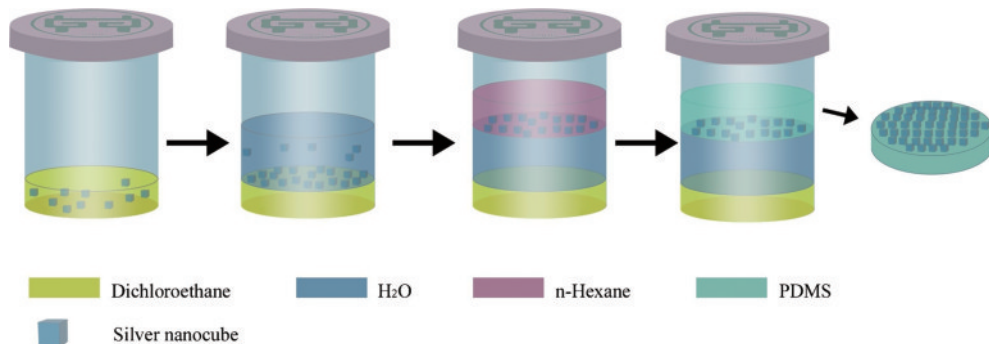


图 1 通过三相自组装方法制备 AgNCs/PDMS 基底的示意图^[31]

Fig. 1 Schematic diagram of the preparation of the AgNCs/PDMS substrate via three-phase self-assembly method^[31]

Alyami 等^[34]将含有球形 AgNPs 的有机溶液滴加到 PDMS 衬底上制备出了 AgNPs/PDMS 薄膜,其制备过程如图 2 所示。将 4-氨基苯硫醇(4-ABT)作为探针分子,测试得到的检测限(LOD)为 10^{-9} mol/L,EF

为 3.10×10^5 。此外,由于 PDMS 具备透明性、黏性和厚度可控等优点,因此该柔性 SERS 基底可以被贴到不规则物体表面。他们对鱼表面的结晶紫(CV)残留和橘子皮上的噻虫胺残留进行了检测,CV 和噻虫

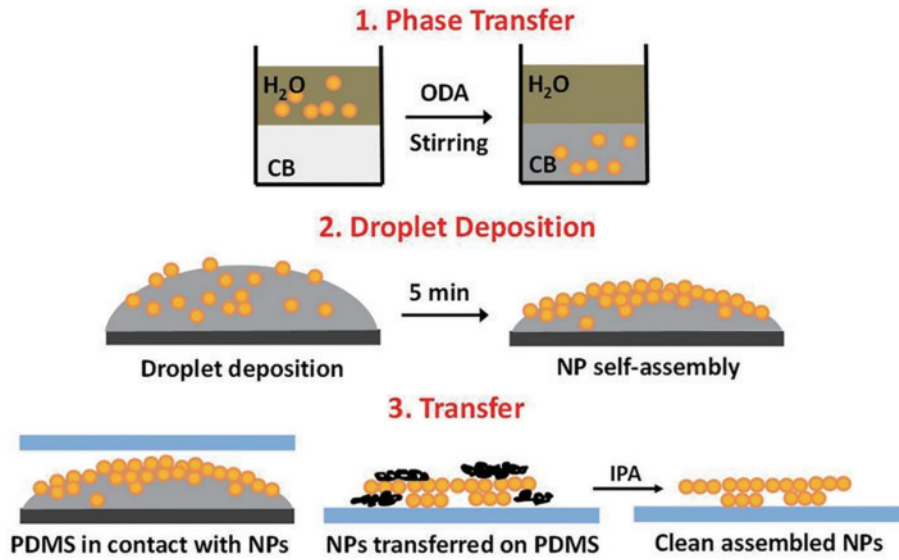


图 2 AgNPs 相转移、液滴沉积和转移的示意图^[34]

Fig. 2 Schematic diagrams of AgNPs phase transfer, droplet deposition and transfer process^[34]

胺的 LOD 分别为 1×10^{-7} mol/L 和 1×10^{-5} mol/L。该基底在检测分析物过程中不会受到竞争信号和不规则表面的影响,检测效率和准确度得到了较大提高。

Ma 等^[35]利用种子介导生长方法在 PDMS 薄膜上组装了金纳米线(AuNWs),然后利用磁控溅射法对 AuNWs 进行银修饰,制备出了 Ag/AuNWs/PDMS 柔

性薄膜,其制备与检测过程如图 3 所示。在该 SERS 基底中,AuNWs 的“帽”和“枝”之间的界面处以及 Au 森林中存在许多的“热点”,而 AgNPs 聚集体之间的偶极相互作用又会产生光栅效应,这使得该基底具有良好的 SERS 性能。将 4-亚硝基苯酚(4-NTP)作为探针分子,测试得到的 EF 为 6.74×10^6 ;对大气中的 2-萘醇进行检测,LOD 为 10^{-9} mol/L。

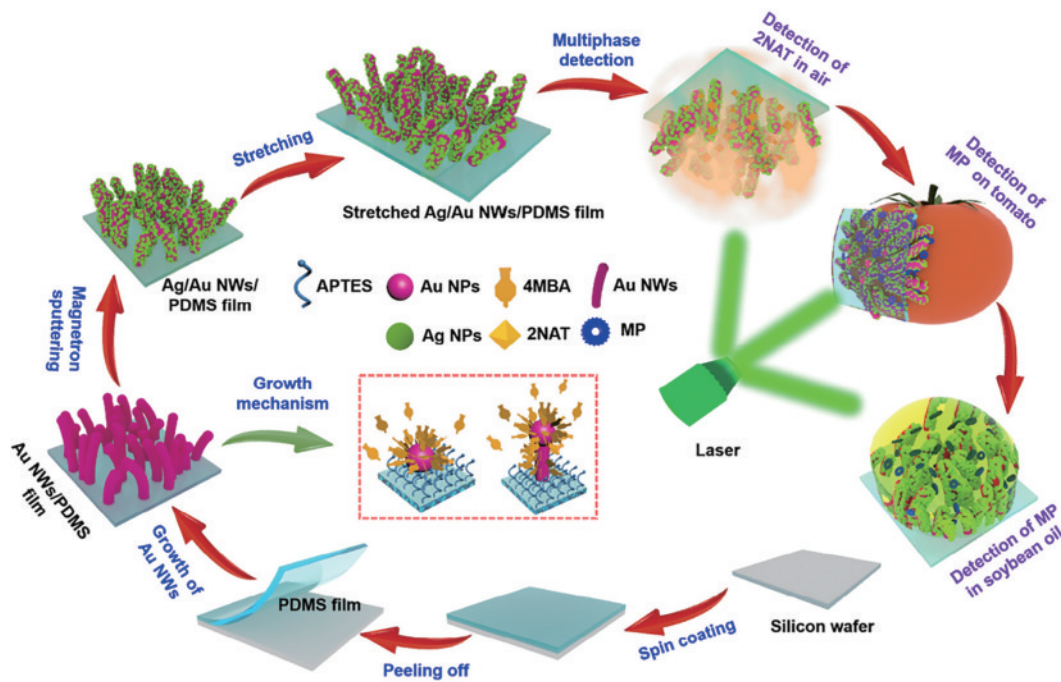


图 3 Ag/AuNWs/PDMS 薄膜的制备及其在不同条件下的农药检测应用^[35]

Fig. 3 Typical preparation process of Ag/AuNWs/PDMS film and its application for on-site assay of pesticides under various conditions^[35]

近年来,PDMS 材料因其高柔韧性、高稳定性、低成本、制备简易以及高光学透明度等优点,被广泛用作 SERS 活性纳米颗粒(NPs)的载体。这种柔性聚合物

基底的显著特点是它们可以被切割成不同形状和尺寸的小片,并且能够贴合到各种不规则物体表面,使分析物接近 SERS“热点”,从而得到较强的 SERS 信号。因

此,这类柔性SERS基底在果蔬农药检测领域得到了广泛应用。然而,这种柔性SERS基底存在均匀性、重现性都比较弱等问题。

2.2 FP基底

FP是一种常见的实验材料,具有多孔性和吸附性。FP能够将贵金属纳米颗粒保留在表面,形成较高灵敏度的SERS基底。Xu等^[36]将负载金纳米颗粒(AuNPs)的FP作为柔性SERS基底,实现了对水中微塑料(MPs)的检测。他们发现,纤维FP的孔隙可以有效地捕获MPs,而负载的AuNPs能够产生电磁“热点”,从而增强MPs的拉曼“指纹峰”。此外,利用该柔性SERS基底对聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)进行检测,结果显示,该基底在水中的LOD为 5.20×10^{-4} mol/L,表现出良好的灵敏度,最大EF可达 3.60×10^2 。

Huang等^[37]将黑磷-金(BP-Au)纳米片吸附到FP

上,经过若干次浸泡-冲洗-干燥过程,制备了一种新型的三维BP-Au FP基SERS基底,该基底的制备过程及其应用如图4所示。以CV为探针分子,测试得到的EF为 2.40×10^4 。SERS信号增强的原因主要有以下三点:1)在该基底中,紧密排列的BP-Au纳米颗粒能够形成大量“热点”;2)三维SERS基底具备较大比表面积,对分析物有较强的吸附能力;3)基于AuNPs的电磁增强和基于黑磷纳米片(BP NSs)的化学增强会产生协同作用。

Wang等^[38]在FP上依次涂覆银枝晶(F-AgNDs)和辛基三甲氧基硅烷(OTMOS),制备了高活性的SERS基底,图5为该基底的制备示意图。以烯啉虫胺作为检测分子,测试得到的EF为 3.40×10^7 ,LOD为 10^{-9} mol/L。F-AgNDs具有锐利的尖端和边缘,其每个“树干”和“分支”之间具有较窄的间隙,使该基底具

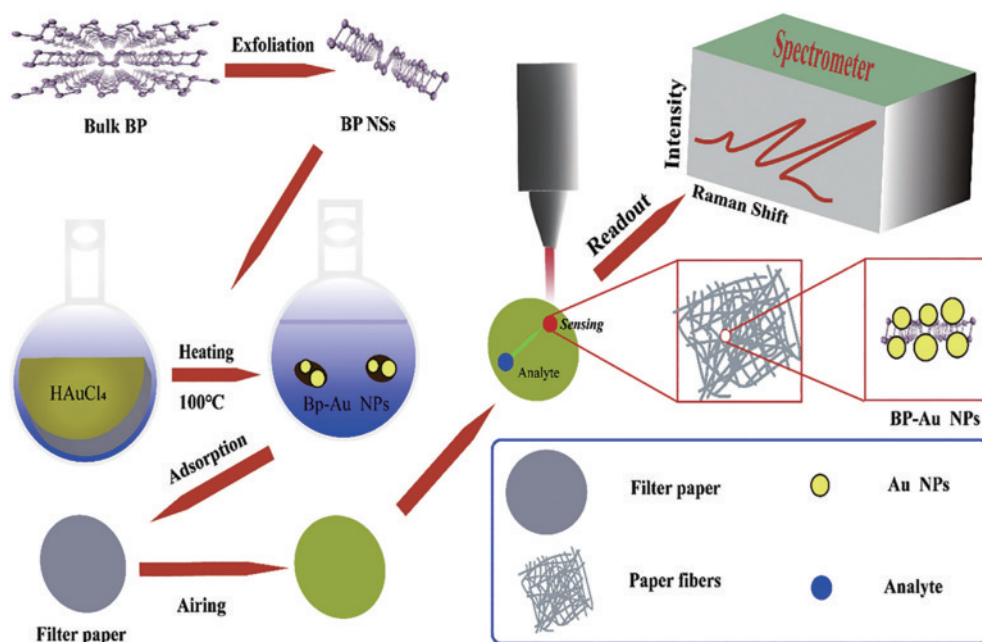


图4 BP-Au FP基SERS基底制备及其在分析物和三种食源性细菌检测中的应用示意图^[37]

Fig. 4 Schematic diagram of the fabrication of BP-Au FP-based SERS substrates and its application in the detection of analytes and three foodborne bacteria^[37]

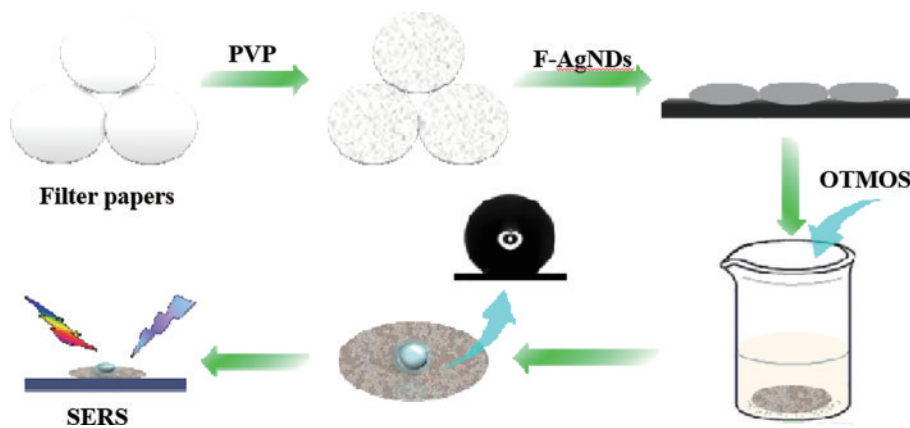


图5 基于F-AgNDs和OTMOS的SERS基底的制备示意图^[38]

Fig. 5 Schematic diagram of the fabrication process of SERS substrate based on F-AgNDs and OTMOS^[38]

备了大量“热点”。另外,利用 OTMOS 处理后的 FP 还具备了超疏水性。丰富的 SERS“热点”和超疏水性能够使基底获得较高的 SERS 性能。

FP 的纳米孔结构可以通过筛分作用捕获贵金属纳米颗粒,纳米颗粒之间形成丰富的“热点”,能够增强 SERS 信号。但 FP 本身的孔隙并不是均匀分布的,导致“热点”的分布也是不均匀的。

2.3 生物膜基底

Ding 等^[39]利用原位沉积法在蛋壳膜(ESM)上制备了 AuNPs(约 10 nm)的三维柔性互联多孔纳米复合膜。该复合膜可用于乌龙茶中农药噻苯达唑(TBZ)的快速检测,LOD 为 10^{-4} mol/L。其制备过程如图 6 所示。将 ESM 作为 SERS 基底的支撑材料,实现了废物的高效转化和高附加值利用。该三维柔性基底富含的羟基、氨基和巯基可以有效吸附 AuNPs,使得基底具

有丰富、均匀的“热点”。

Yao 等^[40]利用天然荷叶作为 SERS 基底,将 AgNPs 分散体和目标溶液的混合物滴在荷叶上,AgNPs 在溶剂蒸发后组装成紧密排列的银纳米阵列,形成了丰富的“热点”。由于荷叶表面的疏水性,最终组装的银纳米阵列可以收缩成直径仅为 0.5 mm 的小圆盘,使得该基底具备高灵敏度和高可重复性。利用该基底实现了水溶液中百草枯(PQ)的检测,最低 LOD 为 6.40×10^{-9} mol/L,其制备过程如图 7 所示。Guo 等^[41]利用磁控溅射法在小麦叶片(WL)上沉积 Ag,制备出了柔性 SERS 基底。WL 的突起结构使该基底形成了丰富的“热点”。以 R6G 作为探针分子,测试得到的 EF 为 1.10×10^5 ;以 CV 作为探针分子,测试得到的 LOD 为 10^{-8} mol/L。其制备过程及部分 WL 的扫描电子显微镜(SEM)图像如图 8 所示。

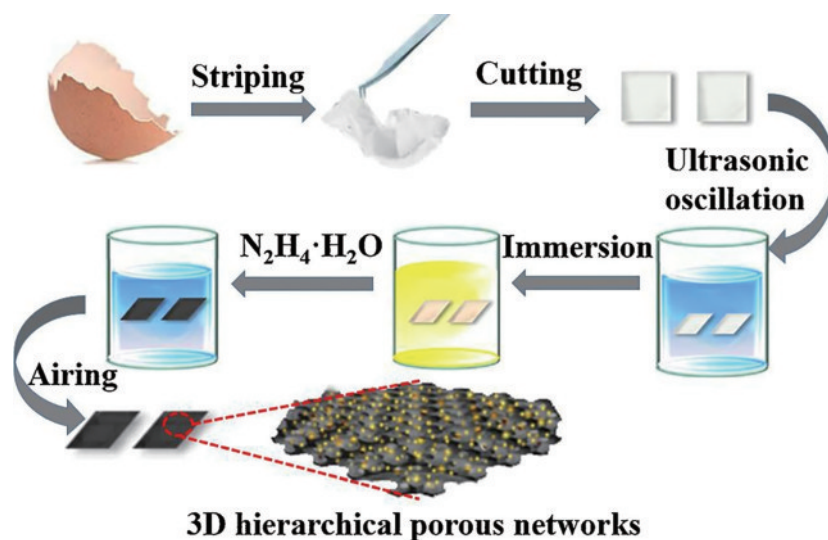


图 6 AuNPs 覆盖 ESM 的合成示意图^[39]

Fig. 6 Schematic diagram of the synthesis of ESM coated with AuNPs^[39]

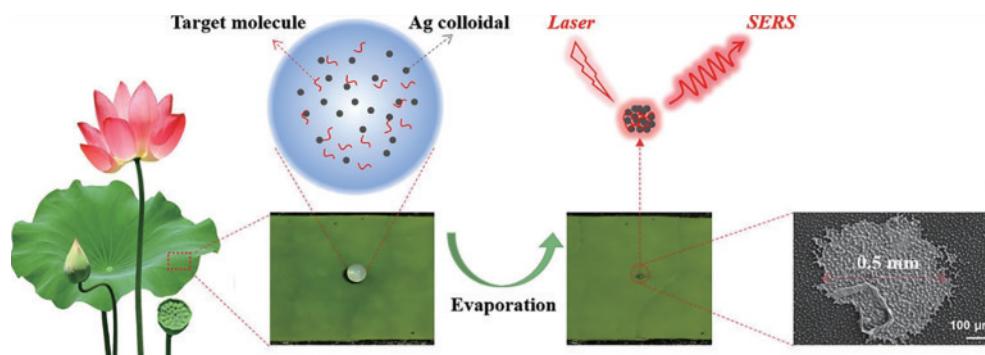


图 7 基于天然荷叶的柔性 SERS 基底的制备示意图^[40]

Fig. 7 Schematic diagram of the synthesis of lotus leaf based SERS substrate^[40]

日常生活中,许多天然生物膜,如蝉翅^[42]、荷叶^[43]、玫瑰花瓣^[44],都具有独特的超疏水表面。与化学修饰不同,这些天然生物膜的超疏水性起源于其特殊的微

纳米结构^[45-46],这些贵金属纳米颗粒能够被组装成特定的微观结构,进而使基底具备丰富的“热点”。然而,目前这类生物膜 SERS 基底的实际应用还比较少。

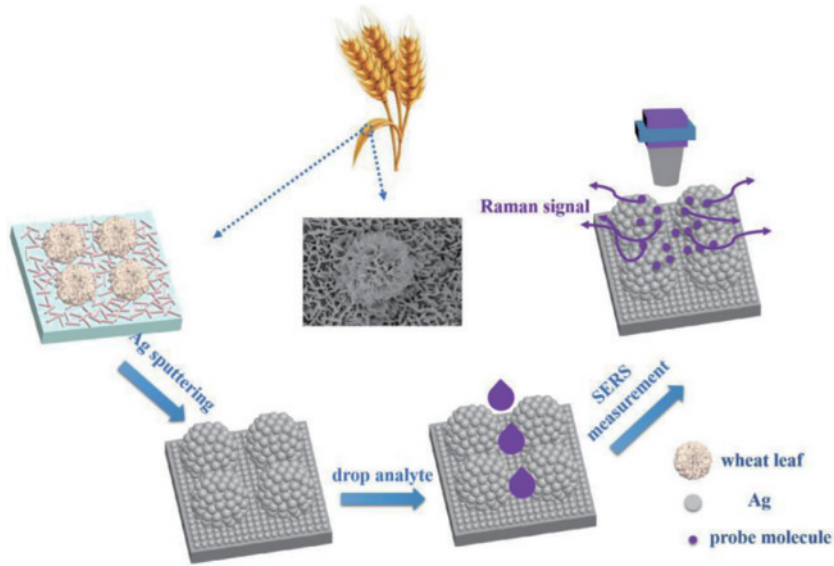


图 8 Ag/WL 基底的制备示意图及部分 WL 的 SEM 图像^[41]

Fig. 8 Schematic diagram of the synthesis of Ag/WL substrate and the SEM image of the part of the WL^[41]

2.4 纺织品基底

纺织品具有优良的机械柔韧性、可定制的结构和较大的比表面积,是制造柔性 SERS 基底的理想材料。Liu 等^[47]利用纺织纤维制备了柔性 SERS 基底,制备过程如图 9 所示,即先将带正电荷的缩水甘油三酯三甲基氯化铵通过阳离子化接枝到纤维表面,再通过静电相互作用将带负电荷的 AgNPs 吸附在纺织纤维上。纺织纤维的柔韧性可以显著改变 AgNPs 之间的距离,在收缩过程中形成更多的 AgNPs 簇,纳米粒子簇中会有大量的“热点”。使用纺织纤维-AgNPs 基底对水和

软饮料中的双酚 A(BPA)进行了 SERS 检测,LOD 达到 4.30×10^{-9} mol/L。

Bian 等^[48]利用磁控溅射法在棉织物上沉积了不同粒径的 AgNPs,制备出了一种超灵敏、柔性的 SERS 基底。该基底可用于检测胡萝卜表面的化学物质残留。图 10 是该镀银棉织物样品的制备过程及拉曼信号检测示意图。以亚甲蓝(MB)作为探针分子,测试得到的 EF 为 2.20×10^4 ,LOD 为 10^{-9} mol/L,并且该镀银棉织物样品在 20 次循环洗涤后仍具有良好的可重复使用性。

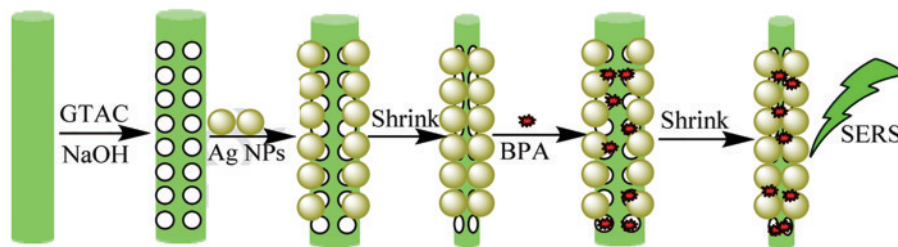


图 9 纺织纤维-AgNPs 基底的制备示意图^[47]

Fig. 9 Schematic diagram of the synthesis of cellulose textile-AgNPs substrate^[47]

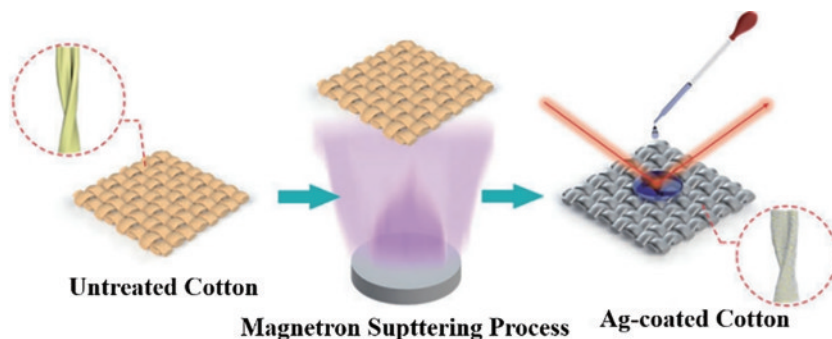


图 10 镀银棉织物样品的制备过程及拉曼信号检测示意图^[48]

Fig. 10 Schematic diagrams of the deposition process and Raman signal detection of silver coated cotton fabric sample^[48]

Yang 等^[49]将还原氧化石墨烯(rGO)作为活性材料,将棉织物作为衬底材料,制备了柔性 SERS 衬底。由于棉花是一种丰富且廉价的自然资源,他们利用简单的浸涂法将氧化石墨烯(GO)涂在棉织物上,并用抗坏血酸对其进行轻度还原。为了增强 rGO 与棉织物表面的粘附力,先用硅烷偶联剂对棉织物进行改性,在棉纤维表面形成接枝网;然后通过调节浸渍次数来优化基底的 SERS 性能。所得到的 SERS 基底具有良好的均匀性和稳定性。以 MB 作为探针分子,测试得到的 EF 达到 8.00×10^3 。在经过 40 次检测和洗涤过程后,

该基底仍能检出强拉曼信号,显示出较高的可重复性。图 11 展示了该棉织物样品的制备过程。

Gao 等^[50]通过磁控溅射法在大面积棉织物上沉积银膜得到了柔性 SERS 基底,该基底的制备过程如图 12 所示。这种人工设计的棉织物结构使该基底具备了丰富的“热点”,从而能够产生显著的 SERS 增强效应。将 MB 作为探针分子,测试得到该基底的 EF 为 5.70×10^8 , LOD 为 10^{-12} mol/L;对不同质量浓度的福美双(Thiram)水溶液进行检测,LOD 为 0.2 mg/L。

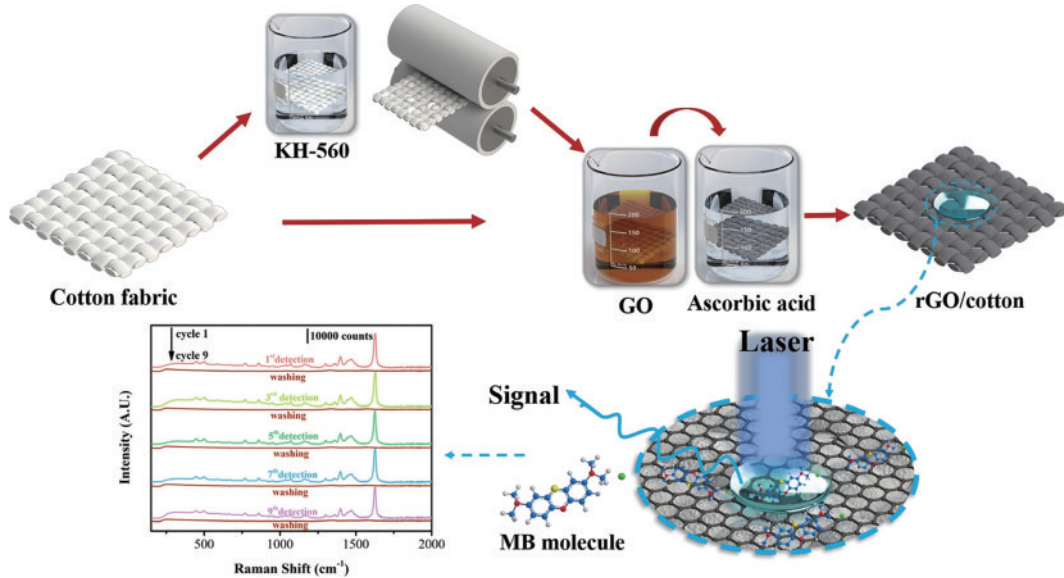


图 11 rGO 棉织物样品的制备示意图^[49]

Fig. 11 Schematic diagram of the deposition process of rGO coated cotton fabric sample^[49]

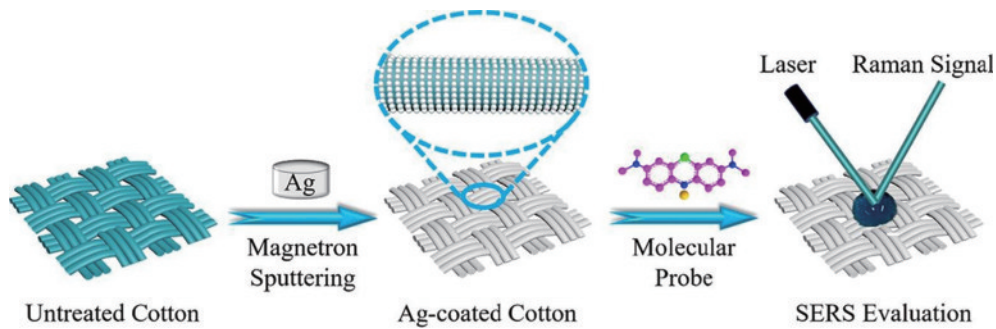


图 12 超疏水镀银棉织物基底的制备及拉曼信号检测示意图^[50]

Fig. 12 Schematic diagrams of the preparation process and Raman signal detection of superhydrophobic Ag coated cotton fabric substrate^[50]

Wu 等^[51]利用静电吸附法将金纳米花(AuNFs)和包裹一层银的金纳米立方体(Au@AgNCs)自组装在纳米纤维素(CNC)薄膜上,制备了灵敏、柔性的 SERS 基底,实现了农药残留的无损检测。所制备的 CNC/Au@AgNC 柔性二维基底可以检测苹果表面的农药残留,对乐果(DT)和啶虫脒的 LOD 分别为 3.05×10^{-9} mol/L 和 4.80×10^{-8} mol/L。

纺织品具有大表面积、高吸附性、高柔软性和多孔

性等特点,非常适合作为 SERS 基底的支撑材料。但是,要将纺织品基底广泛应用于实际场景,仍需要进一步优化纺织品 SERS 基底的制备方法,提高基底的 SERS 性能。

2.5 网状金属基底

Zhu 等^[52]利用简单的电化学方法在柔性铜网上沉积银纳米树(AgNTs),得到了高性能的 SERS 基底。铜网具有高光透率,光束能够穿透铜网并与探针分子

相互作用。柔性铜网具有的金属性和大表面积使其表现出优异的 SERS 性能。大量的 AgNTs 分支与铜网强耦合,使 AgNTs 与铜网结合形成多孔的三维结构。因此基底在水平和垂直方向上都能产生丰富的“热点”,并能捕获更多的探针分子。基于这些优点,这种柔性 AgNTs@Cu 网状基底可用于表面不平整的固体和液体物质的原位检测。柔性 AgNTs@Cu 网状 SERS 基底的制备过程如图 13 所示。分别将 CV 和 R6G 作为探针分子,测试得到基底的 EF 分别达到

3.88×10^9 和 9.09×10^9 。此外,研究结果也显示,柔性 AgNTs@Cu 网状 SERS 基底具有较高的检测灵敏度。

Gao 等^[53]利用电化学沉积法制备了银纳米枝/铜网(Ag nanodendrites/Cu mesh)状衬底,其制备过程如图 14 所示。该基底实现了标准溶液和尿液中葡萄糖的高效 SERS 检测。铜网具有优异的导电性,因此选择其作为沉积电极,同时其网状结构为 SERS 基底提供了丰富的三维“热点”。以葡萄糖作为探针分子,测试得到该基底的 LOD 为 5.00×10^{-6} mol/L。

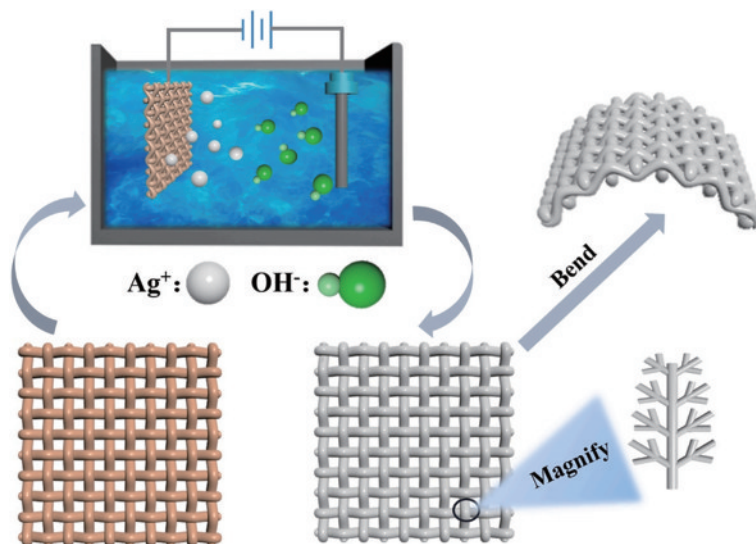


图 13 柔性 AgNTs@Cu 网状 SERS 基底的制备示意图^[52]

Fig. 13 Schematic diagram of the fabrication process of the flexible AgNTs@Cu mesh SERS substrate^[52]

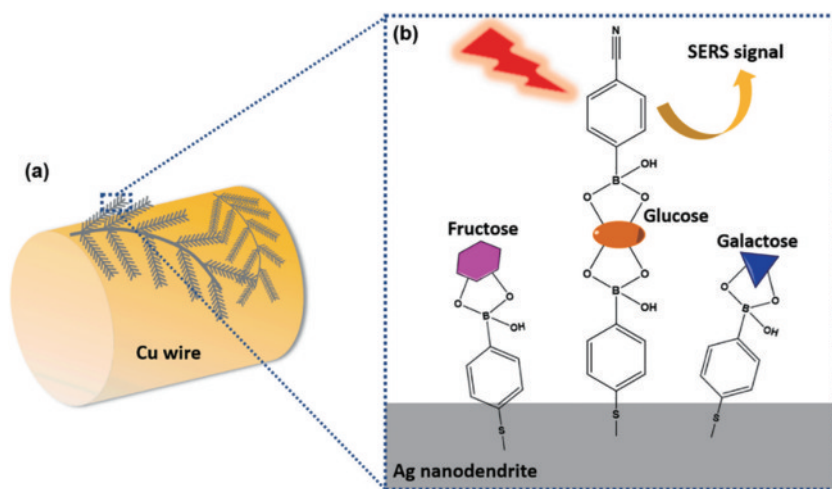


图 14 银纳米枝/铜网 SERS 基底的制备示意图。(a) 沉积在铜网格上的银纳米枝结构示意图;(b) 与果糖、半乳糖相比, SERS 对葡萄糖的检测机制^[53]

Fig. 14 Schematic diagrams of Ag nanodendrites/Cu mesh SERS substrate. (a) Schematic diagram of Ag nanodendrites structures deposited on Cu mesh; (b) detection mechanism of glucose by SERS compared with fructose and galactose^[53]

网状金属是一种由金属丝或片组成的多孔结构,它可以被光线通过,同时也可以产生 SERS 效应。如果在网状金属上覆盖另一种金属纳米颗粒,如金、银等,那么网状金属 SERS 基底就会形成更多的“热点”,因而具有更高的 SERS 活性。但这种由网状金属与贵

金属纳米颗粒复合形成的 SERS 基底通常由电化学法制备得到,其制备过程比较复杂,需要细致地调控纳米颗粒的尺寸、形貌、分布和覆盖度等参数,制备出的基底才能形成丰富、均匀的“热点”。

不同支撑材料的 SERS 基底有着不同的优缺点。

为了更直观地比较其性能,在表 1 中列出了上述柔性 SERS 基底的结构、检测对象、LOD、EF 和一些实际应用

等信息。从表 1 中可以看出,柔性 SERS 基底在食品安全、环境监测、生物医学等领域有着广阔的应用前景。

表 1 柔性 SERS 基底的基本参数及应用

Table 1 Basic parameters and applications of flexible SERS substrates

Substrate platform	Plasmonic structure	Target analyte	LOD / (mol/L)	EF	Practical application	Ref.
PDMS	AgNCs	R6G	—	9.30×10^7	Detect thiamine on apples	[31]
	AgNPs	4-ABT	10^{-9}	3.10×10^5	Detect crystal violet residues on fish skin and thiamin on orange	[34]
PDMS	Ag/AuNWs	2-naphthalenethiol	10^{-9}	—	Detect 2-naphthalenethiol in the atmosphere	[35]
	AuNPs	PET	5.20×10^{-4}	3.60×10^2	Detect microplastics in ponds	[36]
FP	BP-Au NPs	CV	—	2.40×10^4	—	[37]
	F-AgNDs and OTMOS	Nitenpyram	10^{-9}	3.40×10^7	Detect nitenpyram in water	[38]
ESM	AuNPs	TBZ	10^{-4}	—	Detect pesticide TBZ in oolong tea	[39]
Lotus leaf	AgNPs	PQ	6.40×10^{-9}	—	Detect PQ in aqueous solution	[40]
WL	AgNPs	CV	10^{-8}	—	—	[41]
Cellulose textile fiber	AgNPs	BPA	4.30×10^{-9}	—	Detect BPA in soft drinks	[47]
	AgNPs	MB	10^{-9}	2.20×10^4	Detect chemical residue on carrot surface	[48]
Cotton	rGO	MB	—	8.00×10^3	Detect R6G of pepper surface	[49]
	AgNPs	MB	10^{-12}	5.70×10^8	Detect thiamin on the peach	[50]
CNC	AuNFs/ Au@AgNCs	DT	3.05×10^{-9}	7.50×10^5	Detect pesticide residues on apple surfaces	[51]
	AgNTs	CV	—	3.88×10^9	Detect malachite green on shrimp surface	[52]
Cu mesh	Ag nanodendrites	Glucose	5.00×10^{-6}	—	Detect glucose in human urine	[53]

3 结束语

综上所述,本文介绍了 5 种不同类型柔性 SERS 基底的制备、性能和应用。这些基底的性能与支撑材料和贵金属纳米颗粒的大小、形状等有着密切的关系。以 PDMS 作为支撑材料的柔性 SERS 基底具有良好的透光性,可以更清晰地观察实验的反应过程;以 FP 作为支撑材料的柔性 SERS 薄膜具有低成本、易加工、高产、高灵敏度、高活性等特点;使用天然的生物膜制备的 SERS 基底,工艺简单、无污染,可将 ESM 变废为宝;以纺织品棉织物作为支撑材料的 SERS 基底具有良好的可重复性,即使在经过 40 次循环洗涤过程后仍能保持良好的 SERS 活性;在使用网状金属制备的 SERS 基底中,网状金属本身具有良好的光透射性和 SERS 活性,基底与另一种金属纳米颗粒结合后具有更高的 SERS 活性。传统的硅晶片或载玻片 SERS 基底是刚性和脆弱的,不适合检测形状不规则的物体,这严重限制了它们在实际中的应用。柔性的 SERS 基底能够克服检测物不规则的困难,更好地在实际检测中发挥作用。但不同支撑材料的 SERS 基底有着各自的

优点,如果能够将这些柔性 SERS 基底的优越性集成到一个 SERS 基底上,即设计出具有多重优点的柔性 SERS 基底,必然能更好地满足实际的检测需求。

参 考 文 献

- [1] Bharati M S S, Soma V R. Flexible SERS substrates for hazardous materials detection: recent advances[J]. Opto-Electronic Advances, 2021, 4(11): 210048.
- [2] Fleischmann M, Hendra P J, McQuillan A J. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode[J]. Chemical Physics Letters, 1974, 26(2): 163-166.
- [3] Moskovits M. Surface roughness and the enhanced intensity of Raman scattering by molecules adsorbed on metals[J]. The Journal of Chemical Physics, 1978, 69(9): 4159-4161.
- [4] Rajesh Y, Bharati M S S, Rao S V, et al. ZnO nanowire arrays decorated with titanium nitride nanoparticles as surface-enhanced Raman scattering substrates[J]. Applied Physics A, 2021, 127(4): 270.
- [5] Lan L L, Gao Y M, Fan X C, et al. The origin of ultrasensitive SERS sensing beyond plasmonics[J]. Frontiers of Physics, 2021, 16(4): 43300.
- [6] Lombardi J R, Birke R L. A unified view of surface-

- enhanced Raman scattering[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2009, 42(6): 734-742.
- [7] Yin Z, Xu K C, Jiang S Z, et al. Recent progress on two-dimensional layered materials for surface enhanced Raman spectroscopy and their applications[J]. *Materials Today Physics*, 2021, 18: 100378.
- [8] Basu N, Satya Bharathi M S, Sharma M, et al. Large area few-layer hexagonal boron nitride as a Raman enhancement material[J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(3): 622.
- [9] Bryche J F, Tsigara A, Béliet B, et al. Surface enhanced Raman scattering improvement of gold triangular nanoprisms by a gold reflective underlayer for chemical sensing[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 228: 31-35.
- [10] Hatab N A, Hsueh C H, Gaddis A L, et al. Free-standing optical gold bowtie nanoantenna with variable gap size for enhanced Raman spectroscopy[J]. *Nano Letters*, 2010, 10(12): 4952-4955.
- [11] Yang J, Li J B, Du Z R, et al. Laser hybrid micro/nano-structuring of Si surfaces in air and its applications for SERS detection[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4: 6657.
- [12] Tu X L, Li Z, Lu J, et al. *In situ* preparation of Ag nanoparticles on silicon wafer as highly sensitive SERS substrate[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(6): 2887-2891.
- [13] Bakar N A, Salleh M M, Umar A A, et al. Direct deposition of silver nanoplates on quartz surface by sequence pre-treatment hydroxylation and silanisation[J]. *MethodsX*, 2017, 4: 486-491.
- [14] Fu Q, Zhan Z B, Dou J X, et al. Highly reproducible and sensitive SERS substrates with Ag inter-nanoparticle gaps of 5 nm fabricated by ultrathin aluminum mask technique[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(24): 13322-13328.
- [15] 赖春红, 赖林, 张芝峻, 等. 基于金纳米颗粒-半胱胺 SERS 基底的水中硝酸根检测[J]. *中国激光*, 2022, 49(11): 1111002.
- Lai C H, Lai L, Zhang Z J, et al. Nitrate detection in water based on AuNPs-cysteamine SERS substrate[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2022, 49(11): 1111002.
- [16] 汤智谋, 孙宁, 张洁. 基于喷墨打印的银/纸复合结构拉曼增强研究[J]. *光学学报*, 2023, 43(9): 0929001.
- Tang Z M, Sun N, Zhang J. Study on Raman enhancement of silver/paper composite structure using inkjet printing[J]. *Acta Optica Sinica*, 2023, 43(9): 0929001.
- [17] 周一轩, 杨婧, 徐陶然, 等. 混合抗蚀剂法制备纳米球形 SERS 基底[J]. *光学学报*, 2022, 42(15): 1524002.
- Zhou Y X, Yang J, Xu T R, et al. Preparation of nanosphere SERS substrate by mixed resist method[J]. *Acta Optica Sinica*, 2022, 42(15): 1524002.
- [18] Xu K C, Zhou R, Takei K, et al. Toward flexible surface-enhanced Raman scattering (SERS) sensors for point-of-care diagnostics[J]. *Advanced Science*, 2019, 6(16): 1900925.
- [19] Restaino S M, White I M. A critical review of flexible and porous SERS sensors for analytical chemistry at the point-of-sample[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2019, 1060: 17-29.
- [20] Garg A, Nam W, Zhou W. Reusable surface-enhanced Raman spectroscopy membranes and textiles via template-assisted self-assembly and micro/nanoimprinting[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(50): 56290-56299.
- [21] Wang Y C, Jin Y H, Xiao X Y, et al. Flexible, transparent and highly sensitive SERS substrates with cross-nanoporous structures for fast on-site detection[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(32): 15195-15204.
- [22] Gao R K, Song X F, Zhan C B, et al. Light trapping induced flexible wrinkled nanocone SERS substrate for highly sensitive explosive detection[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 314: 128081.
- [23] Cheng Y W, Hsiao C W, Zeng Z L, et al. The interparticle gap manipulation of Au-Ag nanoparticle arrays deposited on flexible and atmospheric plasma-treated PDMS substrate for SERS detection[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 389: 125653.
- [24] Gao R K, Qian H Y, Weng C G, et al. A SERS stamp: multiscale coupling effect of silver nanoparticles and highly ordered nano-micro hierarchical substrates for ultrasensitive explosive detection[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 321: 128543.
- [25] Jiang J L, Zou S M, Ma L W, et al. Surface-enhanced Raman scattering detection of pesticide residues using transparent adhesive tapes and coated silver nanorods[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(10): 9129-9135.
- [26] Wang K Q, Sun D W, Pu H B, et al. Stable, flexible, and high-performance SERS chip enabled by a ternary film-packaged plasmonic nanoparticle array[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(32): 29177-29186.
- [27] Huo D X, Chen B, Meng G W, et al. Ag-nanoparticles@ bacterial nanocellulose as a 3D flexible and robust surface-enhanced Raman scattering substrate [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(45): 50713-50720.
- [28] Zhang Y, Zhou J, He Y, et al. SERS active fibers from wet-spinning of alginate with gold nanoparticles for pH sensing[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2022, 271: 120848.
- [29] Han D Y, Li Y X, Jiang X, et al. A facile method to prepare transparent and stretchable epidermal thin film heaters[J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 168: 460-466.
- [30] Zhang S Y, Lin C C, Xia Z, et al. A facile and novel design of multifunctional electronic skin based on polydimethylsiloxane with micropillars for signal monitoring[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2020, 8(36): 8315-8322.
- [31] Xia D C, Jiang P P, Cai Z W, et al. Ag nanocubes monolayer-modified PDMS as flexible SERS substrates for pesticides sensing[J]. *Microchimica Acta*, 2022, 189(6): 232.

- [32] Zhou Z A, Bai X H, Li P S, et al. Silver nanocubes monolayers as a SERS substrate for quantitative analysis [J]. Chinese Chemical Letters, 2021, 32(4): 1497-1501.
- [33] Lin X A, Fang G Q, Liu Y L, et al. Marangoni effect-driven transfer and compression at three-phase interfaces for highly reproducible nanoparticle monolayers[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2020, 11(9): 3573-3581.
- [34] Alyami A, Quinn A J, Iacopino D. Flexible and transparent surface enhanced raman scattering (SERS)-active Ag NPs/PDMS composites for *in-situ* detection of food contaminants[J]. Talanta, 2019, 201: 58-64.
- [35] Ma Y, Du Y Y, Chen Y, et al. Intrinsic Raman signal of polymer matrix induced quantitative multiphase SERS analysis based on stretched PDMS film with anchored Ag nanoparticles/Au nanowires[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 381: 122710.
- [36] Xu D W, Su W, Lu H W, et al. A gold nanoparticle doped flexible substrate for microplastics SERS detection [J]. Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP, 2022, 24(19): 12036-12042.
- [37] Huang D Q, Zhuang Z F, Wang Z, et al. Black phosphorus-Au filter paper-based three-dimensional SERS substrate for rapid detection of foodborne bacteria [J]. Applied Surface Science, 2019, 497: 143825.
- [38] Wang Q Z, Liu Y N, Bai Y W, et al. Superhydrophobic SERS substrates based on silver dendrite-decorated filter paper for trace detection of nitenpyram[J]. Analytica Chimica Acta, 2019, 1049: 170-178.
- [39] Ding Q, Kang Z W, He X S, et al. Eggshell membrane-templated gold nanoparticles as a flexible SERS substrate for detection of thiabendazole[J]. Microchimica Acta, 2019, 186(7): 1-9.
- [40] Yao L, Dai P, Ouyang L, et al. A sensitive and reproducible SERS sensor based on natural lotus leaf for paraquat detection[J]. Microchemical Journal, 2021, 160: 105728.
- [41] Guo L T, Cao H W, Cao L P, et al. SERS study of wheat leaves substrates with two different structures[J]. Optics Communications, 2022, 510: 127921.
- [42] Sun M X, Liang A P, Watson G S, et al. Influence of cuticle nanostructuring on the wetting behaviour/states on cicada wings[J]. PLoS One, 2012, 7(4): e35056.
- [43] Ensikat H J, Ditsche-Kuru P, Neinhuis C, et al. Superhydrophobicity in perfection: the outstanding properties of the lotus leaf[J]. Beilstein Journal of Nanotechnology, 2011, 2: 152-161.
- [44] Bhushan B, Nosonovsky M. The rose petal effect and the modes of superhydrophobicity[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 2010, 368(1929): 4713-4728.
- [45] Guo L, Zhang C X, Deng L, et al. Cicada wing decorated by silver nanoparticles as low-cost and active/sensitive substrates for surface-enhanced Raman scattering[J]. Journal of Applied Physics, 2014, 115(21): 213101.
- [46] Lü M Y, Teng H Y, Chen Z Y, et al. Low-cost Au nanoparticle-decorated cicada wing as sensitive and recyclable substrates for surface enhanced Raman scattering[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2015, 209: 820-827.
- [47] Liu S J, Cui R K, Ma Y B, et al. Plasmonic cellulose textile fiber from waste paper for BPA sensing by SERS [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2020, 227: 117664.
- [48] Bian X Y, Xu J T, Pu Y, et al. Ag-coated cotton fabric as ultrasensitive and flexible SERS substrate[J]. Journal of Industrial Textiles, 2022, 51(1_suppl): 712S-727S.
- [49] Yang J, Xu J T, Bian X Y, et al. Flexible and reusable SERS substrate for rapid conformal detection of residue on irregular surface[J]. Cellulose, 2021, 28(2): 921-936.
- [50] Gao W, Xu J T, Cheng C, et al. Rapid and highly sensitive SERS detection of fungicide based on flexible "wash free" metallic textile[J]. Applied Surface Science, 2020, 512: 144693.
- [51] Wu J J, Xi J F, Chen H B, et al. Flexible 2D nanocellulose-based SERS substrate for pesticide residue detection[J]. Carbohydrate Polymers, 2022, 277: 118890.
- [52] Zhu T Y, Sun Y, Lu W X, et al. Theoretical and experimental investigation of the flexible Ag nanotree@Cu mesh SERS substrate[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 908: 164622.
- [53] Gao Y K, Zhang C M, Yang Y X, et al. A high sensitive glucose sensor based on Ag nanodendrites/Cu mesh substrate via surface-enhanced Raman spectroscopy and electrochemical analysis[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 863: 158758.