

三维 $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{-Ag}$ 基底的制备及表面增强拉曼特性研究刘二伟¹, 樊霞², 黄圆萍¹, 范雅彭¹, 杨增玲^{1*}¹ 中国农业大学工学院, 北京 100083;² 中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所国家饲料质量监督检验中心, 北京 100081

摘要 通过化学刻蚀法,在铜片的表面制备出具有 3D 结构的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 纳米管(NTs),再通过自组装技术,将 Ag 纳米颗粒(NPs)吸附到 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ NTs 的表面,从而制备出具有丰富“热点”3D 结构的 $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{-Ag}$ 基底。该基底具有良好的拉曼活性,对探针分子罗丹明 6G(R6G)的质量浓度检测限(LOD)为 8.9×10^{-10} g/L,具有良好的均匀性和重现性,均匀性和重现性的相对标准差(RSD)分别为 8.79% 和 3.49%。同时该基底对孔雀石绿(MG)具有优异的灵敏度,对河水中 MG 的质量浓度 LOD 为 2.13×10^{-8} g/L。该基底制备方法简单且具有优异的表面增强拉曼光谱(SERS)性能,在检测水中非法渔业药物方面具有很大的应用前景。

关键词 表面光学; 表面增强拉曼光谱; $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{-Ag}$; 自组装; 孔雀石绿

中图分类号 O657.37

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202141.1624001

Fabrication and Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Performance of Three-Dimensional $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{-Ag}$ SubstrateLiu Erwei¹, Fan Xia², Huang Yuanping¹, Fan Yapeng¹, Yang Zengling^{1*}¹ College of Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China;² China National Feed Quality Control Center, Institute of Quality Standard and Testing Technology for Agro-Products, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China

Abstract In this study, a three-dimensional (3D) $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{-Ag}$ substrate with abundant “hotspots” is developed. First, the 3D $\text{Cu}(\text{OH})_2$ nanotubes (NTs) are developed on the surface of copper sheets through chemical etching. Then, silver nanoparticles (NPs) are adsorbed onto the surface of $\text{Cu}(\text{OH})_2$ NTs using self-assembly technique. The prepared $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{-Ag}$ substrate has a high Raman sensitivity with a mass concentration limit of detection (LOD) of 8.9×10^{-10} g/L for probe molecule rhodamine 6G (R6G). Additionally, it has high uniformity and reproducibility with a relative standard deviation (RSD) of 8.79% and 3.49%, respectively. Simultaneously, the substrate has excellent sensitivity to malachite green (MG), and the mass concentration LOD of MG in river water is 2.13×10^{-8} g/L. The 3D substrate is easy to fabricate and has excellent surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) performances. It shows that the substrate has great application prospects in detecting illegal fishery drugs in water.

Key words optics at surfaces; surface enhanced Raman spectroscopy; $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{-Ag}$; self-assembly; malachite green

OCIS codes 240.6695; 290.5860; 300.6450

1 引言

表面增强拉曼光谱(SERS)是一种指纹光谱分

析技术。SERS 技术具有灵敏度高、响应快、无损检测等优点,被广泛用于食品和环境安全等多种领域^[1-5]。如何制备出物美价廉的 SERS 基底,仍是目

收稿日期: 2021-02-05; 修回日期: 2021-03-04; 录用日期: 2021-03-19

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFE0115400)

通信作者: *yangzengling@cau.edu.cn

前研究的主要方向。金和银的纳米结构具有很好的增强因子(EF)^[6-9],但是金和银是比较昂贵的。而铜的成本比较低,且具有很好的稳定性,是一种应用较广的基底。但是铜的 EF 较弱,需要被制备为特殊形态^[10-12]或者和金、银纳米结构复合形成 3D 复合物^[13],这样才能具有较好的增强效果^[14-17]。简单的 2D 基底灵敏度不高(EF 低于 10^5)^[18],3D 微纳结构的基底可以产生更强的等离子体激发,提供更多的总表面积,也具有更多的“热点”,吸附更多的目标分析物,因此具有较高的 EF^[19-22]。

目前,虽然有多种方法来制备形态各异的 3D 微纳结构的基底,但这些方法都属于自上而下或者自下而上的合成方法。简单点说,自上而下就是 3D 微纳结构为“固体-微米颗粒-纳米颗粒”,相关制备方法比如电子束光刻法^[21]、化学刻蚀法^[23-24]等;自下而上就是 3D 微纳结构为“原子-团簇-纳米颗粒”,相关制备方法比如种子介导生长法^[11, 25-26]、纳米粒子自组装^[27]和沉积法^[22, 28]等。Zhao 等^[11]通过胶体化学法合成 3D 剑形 Cu 基底,该基底可以产生高达 10^7 的 EF 值。Long 等^[18]采用溅射法制备了 3D Cu(OH)₂@Au 纳米结构基底,可检测浓度低至 10^{-8} mol/L 的罗丹明 6G(R6G)。Peng 等^[29]采用一锅法制备了疏水性 o-Ag NPs/Cu(OH)₂ 基底,其 EF 值达到 2.57×10^9 ,该基底可检测浓度低至 10^{-11} mol/L 的 R6G。

本文通过化学刻蚀法在铜片的表面生成具有 3D 结构的 Cu(OH)₂ 纳米管(NTs),再通过自组装技术将 Ag 纳米颗粒(NPs)吸附到 Cu(OH)₂ NTs 的表面,从而生成具有 3D 结构的 Cu(OH)₂-Ag 基底。通过调控刻蚀和自组装的时间来调控 Cu(OH)₂ NTs 的大小和负载 Ag NPs 的量,获得了高性能的 3D SERS 基底。

2 实验部分

2.1 试剂和样品制备

化学药品包括铜片(质量分数为 99.99%)、柠檬酸钠($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、过硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ 、质量分数为 99%、氢氧化钠(NaOH,质量分数为 98%)、硝酸(HNO_3 ,质量分数为 68%)、聚乙烯吡咯烷酮 K30(PVP)、氯化钾、聚二甲基二烯丙基氯化铵(PPDA)、乙醇、丙酮、蒸馏水、超纯水、R6G(质量分数为 99%)和孔雀石绿(MG),均为分析级。

用 R6G 作为探针分子来检测基底的增强效果。

首先用去离子水将 R6G 配制成质量浓度为 10 g/L 的 R6G 溶液,然后用去离子水稀释成不同质量浓度 $10^{-6}, 10^{-7}, 10^{-8}, 5 \times 10^{-9}, 10^{-9}, 10^{-10}$ g/L。用去离子水将 MG 配制成质量浓度为 10 g/L 的 MG 溶液,再用河水(取自北京清河,经高效液相色谱检测到不含 MG)稀释到不同质量浓度 $10^{-3}, 10^{-4}, 10^{-5}, 10^{-6}, 10^{-7}, 10^{-8}$ g/L,4 °C 保存备用。

2.2 Cu(OH)₂ 纳米管的制备

厚度为 0.3 mm 的铜片经 5000 目的抛光纸打磨,被裁剪成 1.5 cm×1.5 cm 大小的块状后,依次在丙酮、乙醇、水中超声清洗 10 min,以去除铜片表面的氧化物和污染物;然后将铜片取出放入 50 mL 离心管中,加入刻蚀液^[30][该刻蚀液由体积为 9 mL 的水,体积为 4 mL、浓度为 10 mol/L 的 NaOH,体积为 1 mL、浓度为 1 mol/L 的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 组成],室温下反应约 20 min 生成 Cu(OH)₂ NTs;取出后用去离子水和无水乙醇洗涤 3~5 次,烘干后备用。

2.3 银胶体的制备

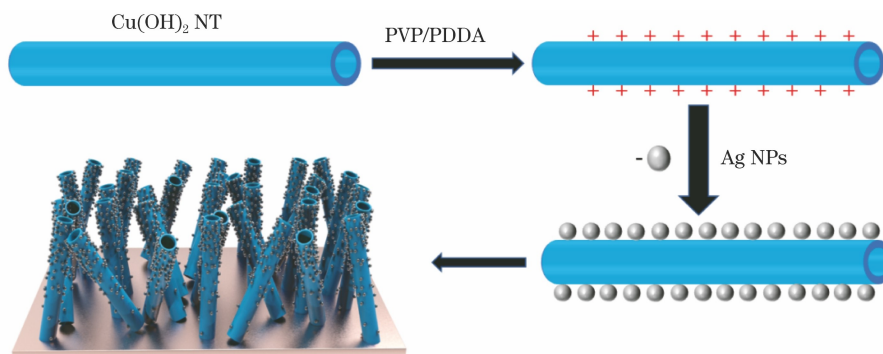
银胶体的制备采用柠檬酸盐还原法。先将体积为 2 mL、浓度为 25×10^{-3} mol/L 的硝酸银溶液加入到 50 mL 的水中,100 °C 温度下回流 10 min;再把体积为 3 mL、质量分数为 1%的柠檬酸钠溶液作为还原剂加到溶液中,继续 100 °C 温度下回流 15 min,将所得溶液在环境条件下冷却至室温备用。

2.4 自组装 3D 结构 Cu(OH)₂-Ag 基底的制备

3D 结构 Cu(OH)₂-Ag 基底的制备过程如图 1 所示。先将 Cu(OH)₂ NTs 放入 15 mL 溶液 A(质量浓度为 4 mg/mL 的 PVP 水溶液)中浸泡 30 min,取出后用去离子水清洗 3~5 次,去除表面多余的 PVP;再将 PVP 处理过的 Cu(OH)₂ NTs 放入溶液 B(由体积为 0.1 mL、20% (w/w) 的 PPDA 和体积为 15 mL、浓度为 0.5 mol/L 的 KCl 溶液组成)中浸泡 1 h,取出后用去离子水清洗 3~5 次;再放入 15 mL 银胶体中过夜,取出后用去离子水清洗 3 次,晾干即可。

2.5 SERS 检测

将 Cu(OH)₂-Ag 基底放入待测溶液中浸泡 20 min,取出后采集拉曼光谱,取 5 次测量的平均光谱作为样品的光谱。采用共聚焦拉曼显微光谱仪(SENTERRA II, Bruker 公司, Germany)来测量拉曼光谱。测量条件:激光光源的波长为 532 nm;激光功率为 2.5 mW;积分时间为 1 s;物镜的放大倍数为 $10 \times$ 。

图 1 $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{-Ag}$ 基底的制备示意图Fig. 1 Schematic of $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{-Ag}$ substrate fabrication process

3 结果与讨论

3.1 3D 结构 $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{-Ag}$ 基底的表征

铜片在刻蚀液中反应,其表面生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ NTs,通过 PDDA 分子修饰, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ NTs 表面带上正电荷。将 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ NTs 浸泡在银胶体中,通过静电作用,带负电荷的 Ag NPs 吸附在其表面,如图 1 所示。从图 2(a) Ag 胶体的透射电镜(TEM)可以看出,Ag NPs 的直径为 40~60 nm;从图 2(c) $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{-Ag}$ 和 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的 X 射线衍射图谱(XRD)

可以看出,两者衍射峰的峰位没有明显的区别,但是 $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{-Ag}$ 在 38.2° 处的衍射峰明显增强,这是 Ag(111)在 38.2° 的衍射峰造成的,同时也说明 Ag NPs 的加入不会改变 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ NTs 的晶体结构;从图 2(f)X 射线能谱分析(EDS)也能看出,基底含有大量的 Ag 元素;从图 2(d)和图 2(e)元素分布成像图可以看出,Ag 均匀地分布在基底的表面;从图 2(b) $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{-Ag}$ 基底的扫描电镜(SEM)图可以看出,在基底表面分布着大量的 Ag NPs,且 Ag NPs 主要分布在 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ NTs 的顶部,越往底部,分布越少。

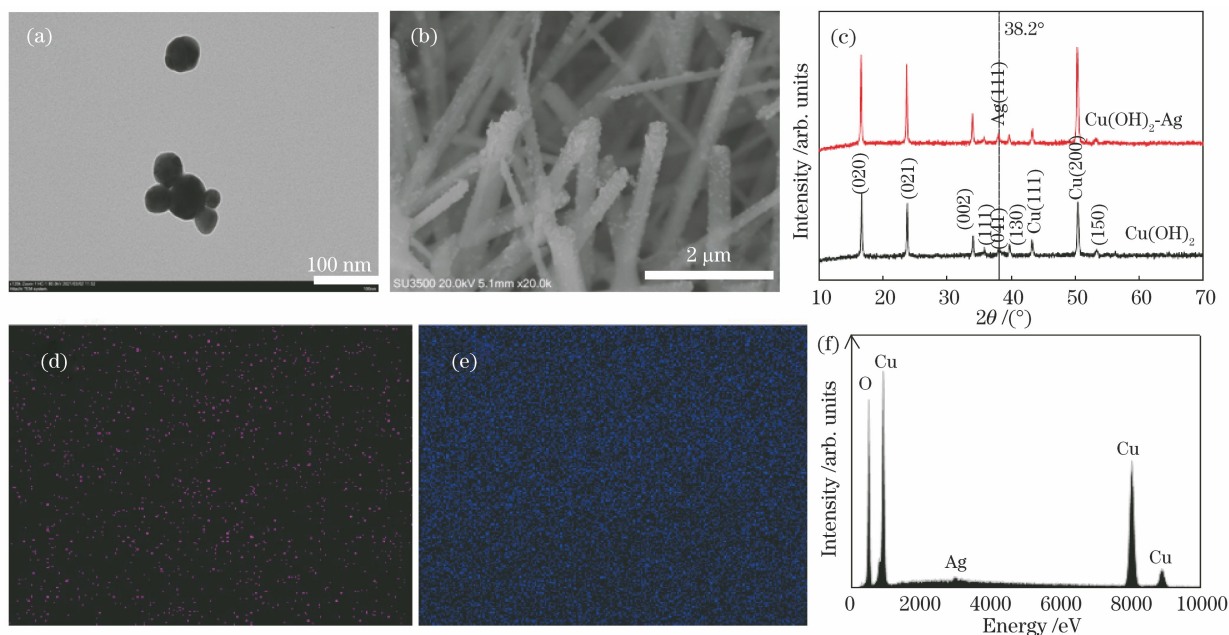


图 2 $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{-Ag}$ 基底的表征。(a) 银胶体的 TEM 图像;(b) $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{-Ag}$ 基底的 SEM 图像;(c) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{-Ag}$ 基底的 XRD 图谱;(d) $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{-Ag}$ 基底 Ag 元素分布成像图;(e) $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{-Ag}$ 基底 Cu 元素分布成像图;(f) $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{-Ag}$ 基底的能谱图

Fig. 2 Characterization of $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{-Ag}$ substrate. (a) TEM image of Ag NPs; (b) SEM image of the $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{-Ag}$ substrate; (c) XRD patterns of $\text{Cu}(\text{OH})_2$ and $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{-Ag}$ substrate; (d) distribution of Ag elements on the $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{-Ag}$ substrate; (e) distribution of Cu elements on the $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{-Ag}$ substrate; (f) energy dispersive spectrum of the $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{-Ag}$ substrate

3.2 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Ag 基底制备条件的优化

3.2.1 刻蚀时间对基底 SERS 的影响

3D 微纳结构的大小会影响基底的增强效果,铜片被刻蚀的时间长短会影响 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ NTs 的大小和分布,将不同刻蚀时间的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ NTs 在 Ag 溶胶中浸泡 12 h。从图 3 可以看出:反应 10 min 时,生成直径大小约 150 nm 的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ NTs,但是分布比较稀疏,基底的增强效果较差;随着反

应的进行, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ NTs 逐渐增多,且直径也逐渐变大,30 min 时,直径增大为 400 nm 左右,此时基底增强效果较好;40 min 后,部分 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ NTs 开始分解,生成氧化铜 (CuO);50 min 时,会产生较多的球状 CuO 团簇,使基底的增强效果减弱。因此,30 min 为最佳的刻蚀时间,后续实验所用的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ NTs 均为最佳刻蚀时间下生成的。

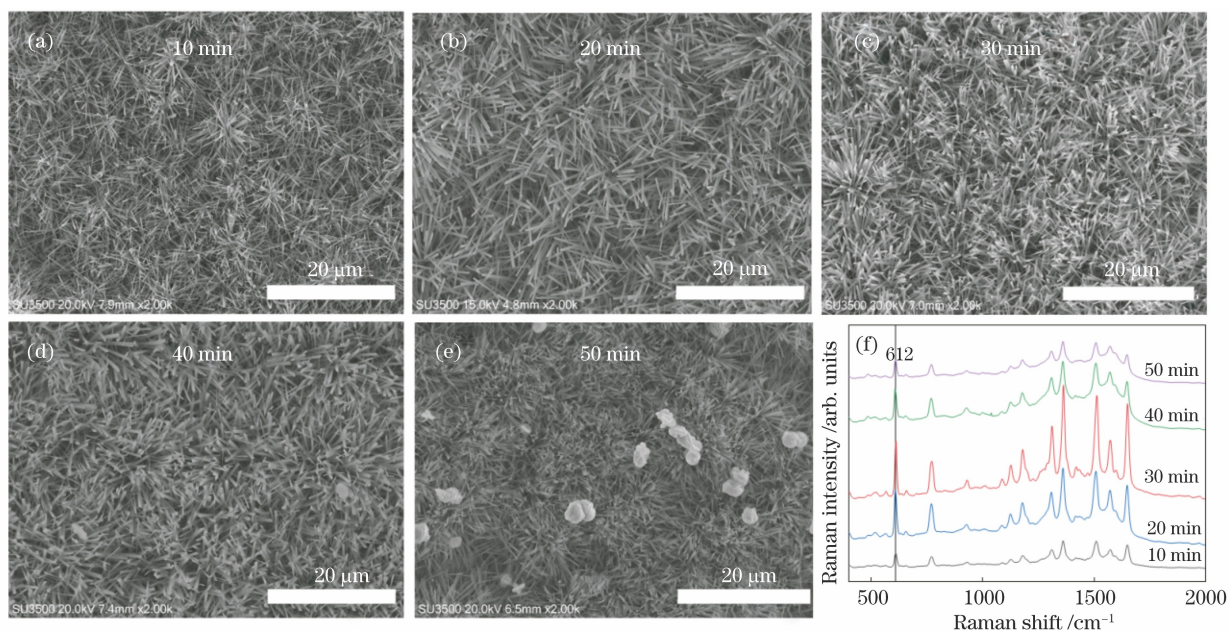


图 3 刻蚀时间对 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 表面形貌和 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Ag 基底拉曼增强效果的影响。(a)~(e)不同刻蚀时间下 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的 SEM 图像;(f)质量浓度为 10^{-6} g/L 的 R6G 在不同刻蚀时间 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Ag 基底上的拉曼光谱图

Fig. 3 Influence of etching time on the surface morphology of $\text{Cu}(\text{OH})_2$ and Raman enhancement performance of $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Ag substrate. (a)~(e) SEM images of $\text{Cu}(\text{OH})_2$ at different etching time; (f) Raman spectra of R6G with mass concentration of 10^{-6} g/L on $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Ag substrates with different etching time

3.2.2 自组装时间对基底 SERS 的影响

通过静电吸附作用,Ag NPs 与 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ NTs 结合,从而形成 3D 微纳结构基底。基底表面 Ag NPs 的多少会影响基底的增强效果。从图 4(a)~(f)可以看出:PDPA 修饰后的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ NTs 在银溶胶中浸泡 1 h 时,其表面吸附的 Ag NPs 较少,随着自组装时间的增加, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ NTs 表面吸附的 Ag NPs 逐渐增多;浸泡 12 h 后,继续增加自组装时间, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ NTs 表面吸附的 Ag NPs 增加量不明显。图 4(g)为 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Ag 基底的能谱图,其中 2.98 keV 为 Ag 的 La(alpha)线,其峰强与基底中 Ag 的含量成正比;且随着自组装时间的增加,基底上 Ag 的含量也逐渐增加,浸泡 12 h 后 Ag 的含量基本维持不变,这也和 SEM 的结果相吻合。图 4(h)为质量浓度为 10^{-6} g/L 的 R6G 在不同自组装时间

$\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Ag 基底上的拉曼光谱,随着自组装时间的增加,拉曼增强效果也逐渐增强,12 h 时基底的增强效果最好,15 h 时基底的拉曼光谱没有明显增强。因此,浸泡 12 h 为最佳自组装时间。

3.3 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Ag 基底的 SERS 性能分析

3.3.1 基底的灵敏度

以 R6G 为探针分子,研究 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Ag 基底的 SERS 性能。首先对比三种基底的拉曼活性,使用最佳条件(刻蚀时间为 30 min,浸泡 12 h)制备的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Ag 基底与银胶体、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 作对比,结果如图 5(a)所示。质量浓度为 10^{-7} g/L 的 R6G 在 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Ag 基底上的拉曼光谱在 612 cm^{-1} 处的峰强比质量浓度为 10^{-3} g/L 的 R6G 在银胶体上的高出很多倍;质量浓度为 1 g/L 的 R6G 在 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 基底上没有很明显的 R6G 光谱峰,只有一个很明显的

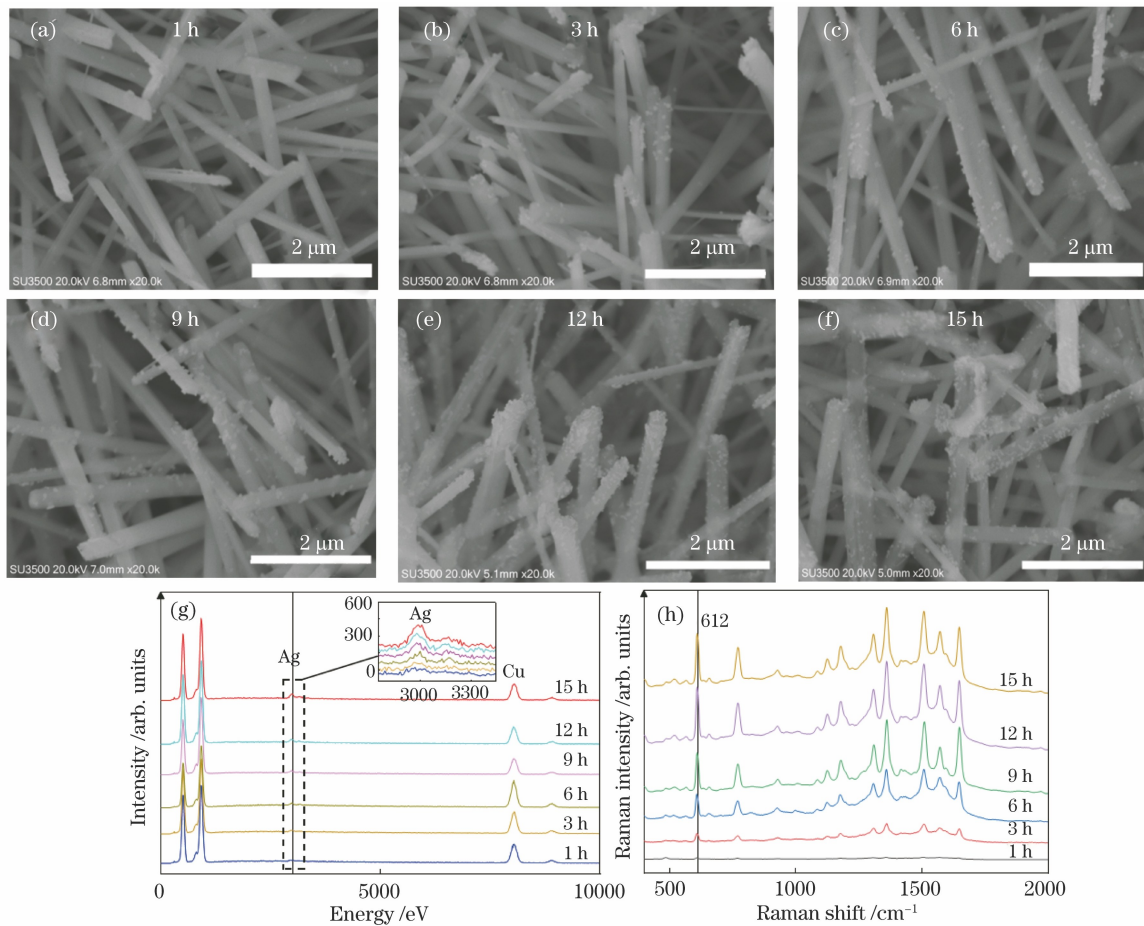


图 4 自组装时间对 $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{-Ag}$ 拉曼增强效果的影响。(a)~(f) $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{-Ag}$ 基底在不同自组装时间下的 SEM 图像；(g) 不同自组装时间下, $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{-Ag}$ 基底的 Ag 元素含量；(h) 质量浓度为 10^{-6} g/L 的 R6G 在不同自组装时间 $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{-Ag}$ 基底上的拉曼光谱

Fig. 4 Influence of self-assembly time on the Raman enhancement performance of $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{-Ag}$ substrate. (a)–(f) SEM images of $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{-Ag}$ substrates at different self-assembly time; (g) Ag content of $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{-Ag}$ substrates at different self-assembly time; (h) Raman spectra of R6G with mass concentration of 10^{-6} g/L on $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{-Ag}$ substrates with different self-assembly time

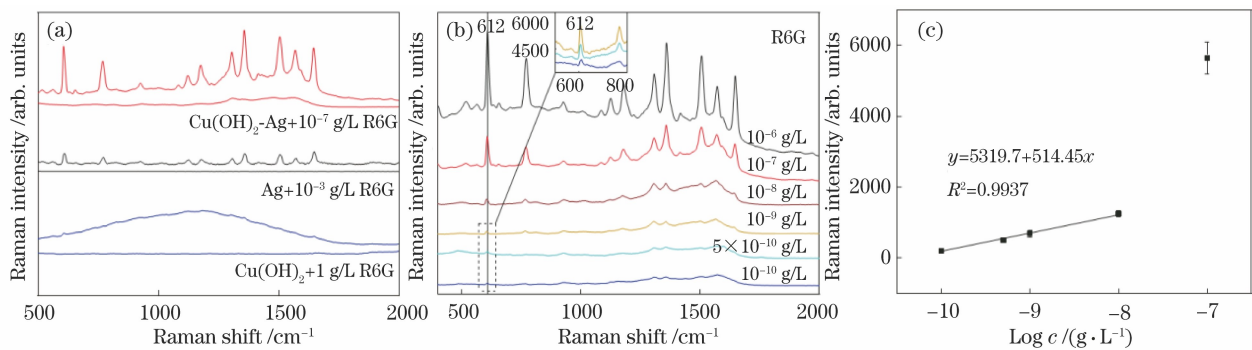


图 5 R6G 的 SERS 光谱图。(a) 不同质量浓度 R6G 在不同基底上的拉曼图谱；(b) 不同质量浓度 R6G 在 $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{-Ag}$ 基底上的拉曼光谱；(c) R6G 在 612 cm^{-1} 处的峰强和质量浓度对数的关系

Fig. 5 SERS spectra of R6G. (a) Raman spectra of R6G with different mass concentration on different substrates; (b) Raman spectra of R6G with different mass concentration on $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{-Ag}$ substrate; (c) relationship between the logarithm of mass concentration and Raman intensity at 612 cm^{-1} of R6G

荧光宽峰,经对比说明 $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{-Ag}$ 基底具有良好的拉曼活性。通过测量不同质量浓度 R6G($10^{-6} \sim 10^{-10}$ g/L)的拉曼光谱来评估基底的灵敏性,如图 5(b)所示,结果表明在较低质量浓度 10^{-9} g/L 时,也可以清楚地识别出 R6G 的拉曼光谱。该基底具有良好的增强效果,主要归因于几个方面: Ag NPs 之间以及 Ag NPs 和 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ NTs 之间会形成较强的“热点”; $\text{Cu}(\text{OH})_2$ NTs 具有弯曲的表面特征,具有“避雷针”效应,这也会增加基底的增强效果; $\text{Cu}(\text{OH})_2$ NTs 之间的间隙和交叉区域也会存在很多热点^[11, 18], 3D 结构也会增加基底“热点”的密度。基底的 $\text{EF}^{[31]}$ 表达式为

$$F_{\text{EF}} = \frac{I_{\text{SERS}}/c_{\text{SERS}}}{I_{\text{Raman}}/c_{\text{Raman}}} = \frac{I_{\text{SERS}} \times c_{\text{Raman}}}{I_{\text{Raman}} \times c_{\text{SERS}}}, \quad (1)$$

式中: I_{SERS} 和 I_{Raman} 分别表示增强拉曼和常规拉曼测量的拉曼信号强度; c_{SERS} 和 c_{Raman} 分别表示增强拉曼和常规拉曼所测样品的质量浓度。质量浓度为 10^{-8} g/L 的 R6G 在 $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{-Ag}$ 基底上 612 cm^{-1} 处的峰强为 $I_{\text{SERS}} = 1242$, 质量浓度为 10 g/L 的 R6G

在锡箔纸上 612 cm^{-1} 处的峰强为 $I_{\text{Raman}} = 967$, 经计算 $F_{\text{EF}} = 1.28 \times 10^9$ 。质量浓度为 $10^{-8} \sim 10^{-10}$ g/L 时, R6G 在 612 cm^{-1} 处的峰强与质量浓度对数具有良好的线性关系, $R^2 = 0.99$, 经计算该基底对 R6G 的质量浓度检测限(LOD)为 8.9×10^{-10} g/L(浓度 LOD 为 1.86×10^{-12} mol/L)。该基底的检测限优于同类型的 $\sigma\text{-Ag NPs/Cu}(\text{OH})_2$ 纳米线(NW)疏水性基底(LOD 为 10^{-11} mol/L)^[29] 和 $\text{Au/Cu}(\text{OH})_2$ 基底(LOD 为 10^{-8} mol/L)^[18], 这表明该基底具有优异的拉曼增强效果,同时无需疏水性处理,制备工艺简单。

3.3.2 基底的均匀性,重现性和稳定性

除了良好的灵敏度外,基底的均匀性和稳定性也是评价一个基底是否优良的标准。在 $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{-Ag}$ 基底上随机收集 13 个点的 R6G(质量浓度为 10^{-6} g/L)拉曼光谱,通过光谱在 612 cm^{-1} 处峰强的变化来评价基底的均匀性。从图 6(a)~(c)可以看出: 13 个不同位置 R6G 的光谱在 612 cm^{-1} 处峰强的相对偏差(RSD)为 8.79%; 图 6(b)为 R6G 在基底上 612 cm^{-1} 处峰强的拉曼成像图(10×10 个

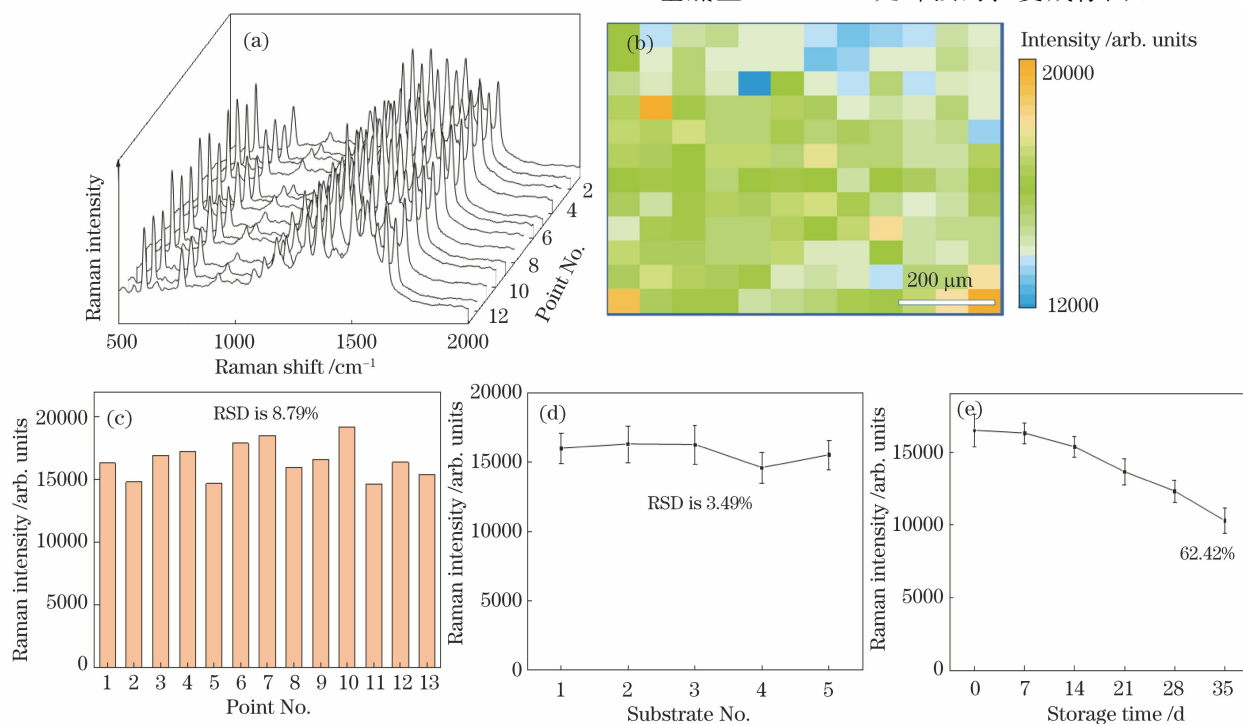


图 6 $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{-Ag}$ 基底的 SERS 性能。(a) 在基底上随机选择 13 个点采集的 R6G(质量浓度为 10^{-6} g/L)的拉曼光谱; (b) R6G 在基底上 612 cm^{-1} 处峰强的拉曼成像图; (c) 13 个点在 612 cm^{-1} 处的峰强变化; (d) 不同批次基底的 R6G 光谱在 612 cm^{-1} 处峰强的变化; (e) 不同储存时间下, R6G 在 612 cm^{-1} 处峰强的变化

Fig. 6 SERS performance of $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{-Ag}$ substrate. (a) Raman spectra of R6G (10^{-6} g/L mass concentration) collected at 13 randomly selected points on the substrate; (b) Raman mapping of R6G on the substrate at 612 cm^{-1} ; (c) peak intensity variation at 612 cm^{-1} for 13 points; (d) peak intensity variation of R6G spectra at 612 cm^{-1} on the substrates with different batches; (e) peak intensity variation of R6G at 612 cm^{-1} at different storage times

点),这也说明基底有很好的均匀性。图 6(d)是 5 个不同批次基底的 R6G 光谱在 612 cm^{-1} 处的峰强变化,RSD 值为 3.49% ,说明该基底具有良好的重现性。通过在第 0,7,14,21,28,35 天测量的 R6G 拉曼光谱来评价基底在室温下的稳定性。随着存放时间的增加,Ag NPs 会逐渐氧化, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 表面的部分 Ag NPs 也会脱落,就会造成基底的增强效果减弱。从图 6(e)可以看出,基底在存放 35 天后在 612 cm^{-1} 处的峰强为最初的 62.42% ,仍具有很好的增强效果,说明该基底具有良好的稳定性。

3.4 应用 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Ag 基底检测水中的孔雀石绿

为了进一步确认 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Ag 基底的性能,将其应用于河水中 MG 的检测。MG 由于具有抗菌作用而被广泛用于水产养殖^[32],但是它对人体有致癌、致畸、致突变的风险,我国已经禁止在水产养殖行业使用这种药。然而由于没有低廉有效的替代品,MG 在渔业养殖中屡禁不止,因此检测水中是否含有 MG 尤为重要。图 7(a)为不同含量 MG 河水在 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Ag 基底上的拉曼光谱,可看出在低质

量浓度(10^{-7} g/L)时,该基底仍有明显的 MG 拉曼信号, 1614 cm^{-1} 为 C—C 的伸缩振动, 1365 cm^{-1} 为 N—C 的伸缩振动, 1175 cm^{-1} 为 C—H 的弯曲振动。图 7(b)显示 MG 质量浓度为 $10^{-8}\sim 10^{-5}\text{ g/L}$ 时,其在 1614 cm^{-1} 的拉曼强度和浓度对数具有良好的线性关系, $R^2=0.94$ 。经计算,该基底对 MG 的质量浓度 LOD 为 $2.13\times 10^{-8}\text{ g/L}$ (浓度 LOD 为 $5.84\times 10^{-11}\text{ mol/L}$)。与其他文献中 SERS 基底检测 MG 的对比结果如表 1 所示,所提基底的 LOD 高于具有预浓缩功能的 $\text{MIP}@ \text{Fe}_3\text{O}_4$ -Ag 基底,与通过方位矢量光束(AVB)激发涂有 Ag-NPs 的光纤基底和石墨烯包裹的二维 Ag 阵列 SERS 基底相当。与以上三种基底相比,制备的具有 3D 结构的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Ag 基底不需要昂贵的设备,无需构建印迹分子(MIP)、AVB 结构化光场以及二维 Ag 纳米阵列,只需将 Ag NPs 通过静电作用吸附到 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ NTs 的表面。该基底制备工艺简单,且检测限优于大部分的 SERS 基底,具有很大的应用前景。

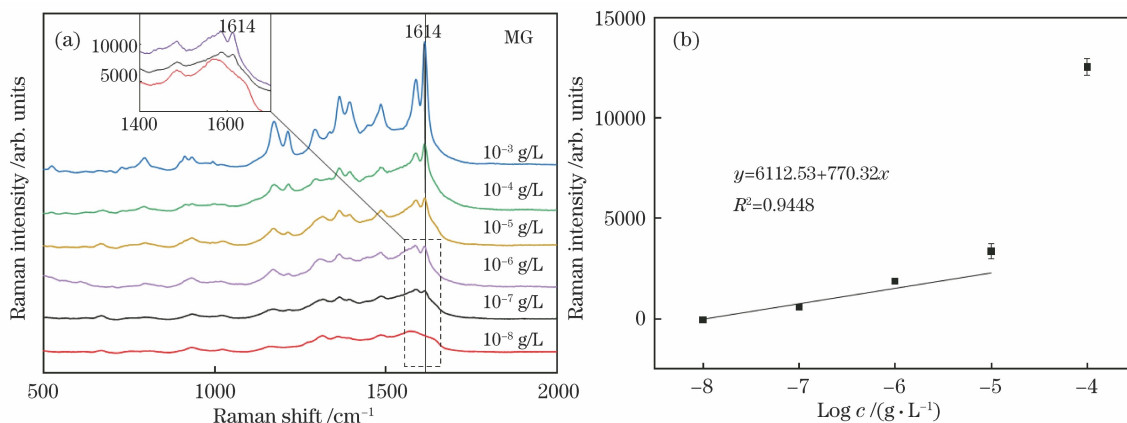


图 7 MG 的 SERS。(a)河水中不同质量浓度 MG 在 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Ag 基底上的拉曼光谱;

(b) MG 在 1614 cm^{-1} 处峰强和质量浓度对数的关系

Fig. 7 SERS of MG. (a) Raman spectra of MG with different mass concentration in river water on $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Ag substrate;

(b) relationship between the logarithm of mass concentration and Raman intensity at 1614 cm^{-1} of MG

表 1 不同 SERS 基底检测 MG 的对比

Table 1 Comparison of different SERS substrates for detecting MG

SERS substrate	Sample	Laser wavelength /nm	EF	LOD /($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Reference
$\text{MIP}@ \text{Fe}_3\text{O}_4$ -Ag	Water	532		1.5×10^{-12}	[33]
$\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ MCS	Water	632.8	1.1×10^5	10^{-7}	[34]
Ag NPs-coated fiber probe	Water	632.8		10^{-11}	[35]
pNIPAM@Au NRs	Water	633	1.2×10^5	1.3×10^{-9}	[36]
Graphene wrapped Ag array	Water	532	3.9×10^8	2.7×10^{-11}	[37]
Au/Ag NPs	Water	785	9.0×10^7	4.3×10^{-9}	[38]
Ag/ MoS_2 -Ti	Water	532		10^{-8}	[39]
$\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Ag	Water	532	1.28×10^9	5.84×10^{-11}	This paper

4 结 论

通过化学刻蚀法在铜片的表面制备出具有 3D 结构的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ NTs, 再经 PDDA 修饰使其表面功能化, 通过自组装技术将 Ag NPs 吸附到 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ NTs 的表面, 从而制备出具有丰富“热点”的 3D 结构 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Ag 基底。该基底具有优异的灵敏度, R6G 和 MG 的质量浓度检测限分别为 8.9×10^{-10} g/L (浓度检测限为 1.86×10^{-12} mol/L) 和 2.13×10^{-8} g/L (浓度检测限为 5.84×10^{-11} mol/L), 具有良好的均匀性和重现性, 相对标准差分别为 8.79% 和 3.49%。该基底制备方法简单且具有优异的 SERS 性能, 在检测水中孔雀石绿等非法渔业药物方面具有很大的应用前景。

参 考 文 献

- [1] Sharma B, Frontiera R R, Henry A I, et al. SERS: materials, applications, and the future[J]. *Materials Today*, 2012, 15(1/2): 16-25.
- [2] Pang S, Yang T X, He L L. Review of surface enhanced Raman spectroscopic (SERS) detection of synthetic chemical pesticides [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2016, 85: 73-82.
- [3] Quan Y N, Yao J C, Yang S, et al. Detect, remove and re-use: sensing and degradation pesticides via 3D tilted ZMRs/Ag arrays [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 391: 122222.
- [4] Chen Y, Yan X, Zhang X, et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy quantitative analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons based on support vector machine algorithm [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2019, 46(3): 0311005.
陈阳, 严霞, 张旭, 等. 基于支持向量机算法的多环芳烃表面增强拉曼光谱的定量分析[J]. *中国激光*, 2019, 46(3): 0311005.
- [5] Qi Y F, Liu Y H, Liu D M. Research progress on application of Raman spectroscopy in tumor diagnosis [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2020, 57(22): 220001.
祁亚峰, 刘宇宏, 刘大猛. 拉曼光谱技术在肿瘤诊断上的应用研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2020, 57(22): 220001.
- [6] Dong D S, Shi Q Q, Sikdar D, et al. Site-specific Ag coating on concave Au nanoarrows by controlling the surfactant concentration [J]. *Nanoscale Horizons*, 2019, 4(4): 940-946.
- [7] Nie B B, Luo Y Y, Shi J P, et al. Bowl-like Pore array made of hollow Au/Ag alloy nanoparticles for SERS detection of melamine in solid milk powder [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 301: 127087.
- [8] Zhou X, Liu G Q, Zhang H W, et al. Porous zeolite imidazole framework-wrapped urchin-like Au-Ag nanocrystals for SERS detection of trace hexachlorocyclohexane pesticides via efficient enrichment [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 368: 429-435.
- [9] Xin K, Shi X F, Zhang X, et al. Aggregation of gold nanoparticles based on photothermal effect and its application in surface-enhanced Raman scattering [J]. *Acta Optica Sinica*, 2020, 40(19): 1930001.
辛坤, 史晓凤, 张旭, 等. 基于光热效应实现金纳米粒子的聚集及其 SERS 应用 [J]. *光学学报*, 2020, 40(19): 1930001.
- [10] Li X X, Shang Y, Lin J, et al. Temperature-induced stacking to create Cu_2O concave sphere for light trapping capable of ultrasensitive single-particle surface-enhanced Raman scattering [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(33): 1801868.
- [11] Zhao X H, Deng M, Rao G F, et al. High-performance SERS substrate based on hierarchical 3D Cu nanocrystals with efficient morphology control [J]. *Small*, 2018, 14(38): 1802477.
- [12] Wang J X, Hong R J, Tao C X, et al. Fabrication and surface enhanced Raman spectroscopy of nano- Cu_2O thin films [J]. *Acta Optica Sinica*, 2017, 37(8): 0816004.
王进霞, 洪瑞金, 陶春先, 等. 纳米 Cu_2O 薄膜的制备及其表面增强拉曼光谱 [J]. *光学学报*, 2017, 37(8): 0816004.
- [13] Yu J, Yang M S, Zhang C, et al. Capillarity-assisted assembly: a fast preparation of 3D pomegranate-like Ag nanoparticle clusters on CuO nanowires and its applications in SERS [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2018, 5(19): 1800672.
- [14] Yang Z Q, Ma C C, Wang W, et al. Fabrication of Cu_2O -Ag nanocomposites with enhanced durability and bactericidal activity [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 557: 156-167.
- [15] Chen L, Zhao Y, Zhang Y J, et al. Design of Cu_2O -Au composite microstructures for surface-enhanced Raman scattering study [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, 507: 96-102.
- [16] Dat P V, Viet N X. Facile synthesis of novel areca flower like Cu_2O nanowire on copper foil for a highly sensitive enzyme-free glucose sensor [J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2019, 103: 109758.
- [17] Zhang X L, Zhang J, Zhu Y. Microfluidic surface-enhanced Raman scattering experiment using CNTs/AgNPs composite structure [J]. *Chinese Journal of*

- Lasers, 2019, 46(10): 1011001.
- 张晓蕾, 张洁, 朱永. CNTs/AgNPs 复合结构的微流控表面增强拉曼散射实验[J]. 中国激光, 2019, 46(10): 1011001.
- [18] Long K L, Du D Y, Luo X G, et al. Facile synthesis of gold coated copper (II) hydroxide pine-needle-like micro/nanostructures for surface-enhanced Raman scattering[J]. Applied Surface Science, 2014, 311: 666-671.
- [19] Wang Y D, Zhang M Y, Feng L, et al. Tape-imprinted hierarchical lotus seedpod-like arrays for extraordinary surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. Small, 2019, 15(19): 1804527.
- [20] Yang C X, Qing C, Wang Q J, et al. Synthesis of the hybrid CdS/Au flower-like nanomaterials and their SERS application[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2020, 304: 127218.
- [21] Zhang Q, Lee Y H, Phang I Y, et al. Hierarchical 3D SERS substrates fabricated by integrating photolithographic microstructures and self-assembly of silver nanoparticles [J]. Small, 2014, 10(13): 2703-2711.
- [22] Yüksel S, Ziegler M, Goerke S, et al. Hierarchically-designed 3D flower-like composite nanostructures as an ultrastable, reproducible, and sensitive SERS substrate[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(44): 38854-38862.
- [23] Jin B B, He J H, Li J, et al. Lotus seedpod inspired SERS substrates: a novel platform consisting of 3D sub-10 nm annular hot spots for ultrasensitive SERS detection[J]. Advanced Optical Materials, 2018, 6(13): 1800056.
- [24] Gao Y K, Yang N, You T T, et al. Superhydrophobic “wash free” 3D nanoneedle array for rapid, recyclable and sensitive SERS sensing in real environment [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, 267: 129-135.
- [25] Niu W X, Zhang L, Xu G B. Seed-mediated growth method for high-quality noble metal nanocrystals[J]. Science China Chemistry, 2012, 55(11): 2311-2317.
- [26] Xia Y, Gilroy K D, Peng H C, et al. Seed-mediated growth of colloidal metal nanocrystals[J]. Angewandte Chemie (International Ed. in English), 2017, 56(1): 60-95.
- [27] Lin S, Lin X, Shang Y X, et al. Self-assembly of faceted gold nanocrystals for surface-enhanced Raman scattering application [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2019, 123(40): 24714-24722.
- [28] Qu L L, Geng Z Q, Wang W, et al. Recyclable three-dimensional Ag nanorod arrays decorated with O-g-C₃N₄ for highly sensitive SERS sensing of organic pollutants[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 379: 120823.
- [29] Peng Q Q, Wang N, Zhu Y, et al. Hydrophobic AgNPs: one-step synthesis in aqueous solution and their greatly enhanced performance for SERS detection [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2019, 7(34): 10465-10470.
- [30] Zhang W, Wen X, Yang S, et al. Single-crystalline scroll-type nanotube arrays of copper hydroxide synthesized at room temperature[J]. Advanced Materials, 2003, 15(10): 822-825.
- [31] le Ru E C, Blackie E, Meyer M, et al. Surface enhanced Raman scattering enhancement factors: a comprehensive study [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(37): 13794-13803.
- [32] Jiang G H, Wang Z Y, Zong S F, et al. Peroxidase-like recyclable SERS probe for the detection and elimination of cationic dyes in pond water[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 408: 124426.
- [33] Ekmen E, Bilici M, Turan E, et al. Surface molecularly-imprinted magnetic nanoparticles coupled with SERS sensing platform for selective detection of malachite green[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2020, 325: 128787.
- [34] Li Z H, Bai J H, Zhang X, et al. Facile synthesis of Au nanoparticle-coated Fe₃O₄ magnetic composite nanospheres and their application in SERS detection of malachite green [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2020, 241: 118532.
- [35] Liu M, Zhang W D, Lu F F, et al. Plasmonic tip internally excited via an azimuthal vector beam for surface enhanced Raman spectroscopy[J]. Photonics Research, 2019, 7(5): 526-531.
- [36] Hu B X, Sun D W, Pu H B, et al. A dynamically optical and highly stable pNIPAM@Au NRs nanohybrid substrate for sensitive SERS detection of malachite green in fish fillet[J]. Talanta, 2020, 218: 121188.
- [37] Ouyang L, Yao L, Zhou T H, et al. Accurate SERS detection of malachite green in aquatic products on basis of graphene wrapped flexible sensor[J]. Analytica Chimica Acta, 2018, 1027: 83-91.
- [38] Yang G H, Fang X J, Jia Q, et al. Fabrication of paper-based SERS substrates by spraying silver and gold nanoparticles for SERS determination of malachite green, methylene blue, and crystal violet in fish[J]. Microchimica Acta, 2020, 187(5): 1-10.
- [39] Dou X M, Zhao L, Li X Q, et al. Ag nanoparticles decorated mesh-like MoS₂ hierarchical nanostructure fabricated on Ti foil: a highly sensitive SERS substrate for detection of trace malachite green in flowing water [J]. Applied Surface Science, 2020, 509: 145331.