

光学学报

原位生长法制备 $\text{Cu}_2\text{O-Ag}$ 基底及 SERS 活性研究

刘二伟, 杨增玲*, 韩鲁佳, 黄圆萍, 廖科科

中国农业大学工学院, 北京 100083

摘要 报道了一种在铜片上采用原位生长法制备 $\text{Cu}_2\text{O-Ag}$ 表面增强拉曼光谱(SERS)基底的方法。通过优化制备 Cu_2O 时退火的温度和时间,以及制备 $\text{Cu}_2\text{O-Ag}$ 时 AgNO_3 的浓度和反应时间,制备了 $\text{Cu}_2\text{O-Ag}$ 基底,具有良好的拉曼增强效果。基底表面形成的凹形空间和均匀密布的 Ag 纳米粒子提供了丰富的 SERS“热点”,且该基底具有较好的疏水性、均匀性、稳定性和灵敏度,对探针分子罗丹明 6G 的检测限为 0.78 nM。该基底对多种违禁药物都有很好的灵敏度,拉曼强度与药物浓度具有良好的定量关系,孔雀石绿、恩诺沙星和呋喃西林的检测限分别为 4.9 nM、0.72 μM 和 0.12 μM 。本文方法具有工艺简单、成本低、SERS 活性高等优点,在环境监测领域具有较好的应用前景。

关键词 表面光学; $\text{Cu}_2\text{O-Ag}$; 表面增强拉曼光谱; 孔雀石绿; 恩诺沙星; 呋喃西林

中图分类号 O657.37

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202141.0724002

Fabrication and SERS Activity of $\text{Cu}_2\text{O-Ag}$ Substrate by *in-situ* Growth

Liu Erwei, Yang Zengling*, Han Lujia, Huang Yuanping, Liao Keke

College of Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China

Abstract This paper reports a method of fabricating the $\text{Cu}_2\text{O-Ag}$ SERS substrate by *in-situ* growth on a copper sheet. The as-fabricated substrate has considerable Raman enhancement after we optimized the annealing temperature and time for Cu_2O fabrication and the AgNO_3 concentration and reaction time for $\text{Cu}_2\text{O-Ag}$ fabrication. In addition, the concave spaces on the substrate surface and the uniformly distributed Ag NPs provided rich SERS “hot spots”. The substrate also has good hydrophobicity, homogeneity, stability, and sensitivity, and it can detect R6G with the limit of detection (LOD) of 0.78 nM. Furthermore, the substrate has great sensitivity towards several prohibited drugs, and the Raman intensity has an excellent quantitative relationship with drug concentration. To be specific, the LODs for malachite green, enrofloxacin, and nitrofurazone are 4.9 nM, 0.72 μM , and 0.12 μM , respectively. In conclusion, the proposed method has a simple process, low costs, and high SERS activity, indicating bright application prospects for environmental monitoring.

Key words optics at surface; $\text{Cu}_2\text{O-Ag}$; surface enhanced Raman spectroscopy; malachite green; enrofloxacin; nitrofurazone

OCIS codes 240.6695; 290.5860; 300.6450

1 引言

表面增强拉曼光谱(SERS)是金属纳米颗粒(金、银纳米粒子等)的表面等离子共振造成的电磁增强或化学增强^[1-2]。SERS 具有优异的灵敏度,基

底便于携带可用于现场检测,使其在生物传感、食品与环境安全、医疗等领域得到了广泛的研究和应用^[2-9]。

近年来,金属纳米粒子的各种形状(花状^[10]、雪花状^[11]、凹球形^[12]等)以及和其他材料形成的

收稿日期: 2020-09-16; 修回日期: 2020-10-24; 录用日期: 2020-11-24

基金项目: 国家级农业绿色发展先行区项目(1sfz20200115-3)、教育部创新团队发展计划项目(IRT-17R105)

* E-mail: yangzengling@cau.edu.cn

特殊结构(莲蓬状^[13]、碗状^[14-15]、剑状^[16-17]、海胆状^[18]等)^[19-22],尤其是与半导体的复合结构受到了广泛关注^[6,23-24]。这些特殊结构都是为了产生更强的表面等离子共振(LSPR),使基底具有更好的灵敏度。 Cu_2O 是一种P型半导体,禁带宽度约为2.2 eV,在光催化、电池材料方向有着广泛的应用,也是一种良好的SERS基底^[25-30]。Li等^[12]通过温度诱导堆叠的方法合成了凹球形 Cu_2O 颗粒,凹球形结构能够更有效地吸收光并对光进行多次散射,因此该结构具有很好的灵敏度。Liu等^[31]通过循环扫描电沉积法合成六边形 Cu_2O 纳米板,且发现在两个纳米板的交叉处有最强的增强效果。Luo等^[32]通过湿化学法制备出形态各异的 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Ag}$ 核壳结构,并发现凹三八面体两个面之间形成的凹形结构对拉曼信号有较好的增强效果,与其他 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Ag}$ 多面体相比,凹三八面体具有较好的SERS性能。上述材料的SERS效果可以归结为: Cu_2O 颗粒不同面之间形成一定的夹角或者凹形空间对拉曼信号有很好的增强效果。因此,成本合理、具有凹形空间、重复性和稳定性良好的 $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Ag}$ 制备方法将有助于 $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Ag}$ SERS基底的推广应用。

本研究在铜片上采用原位生长法制备具有凹形空间的 $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Ag}$ SERS基底,该方法包括:1)在铜片上原位制备 Cu_2O 颗粒,控制退火温度和时间来调节 Cu_2O 颗粒大小,从而形成合适的 Cu_2O 颗粒间的凹形空间;2)控制 AgNO_3 的浓度和反应时间来调节Ag纳米粒子(NPs)在 Cu_2O 表面的分布和粒径大小,从而形成 $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Ag}$ 颗粒间的凹形空间。制备的SERS基底具有以下特点:1)基底表面的凹形空间和均匀密布的Ag NPs提供了丰富的SERS“热点”,且基底具有良好的疏水性,拉曼增强效果显著;2)对水体中孔雀石绿、呋喃西林和恩诺沙星等违禁物具有很好的灵敏度,可进行快速、准确的定性和定量分析;3)基底制备方法简单,价格合理,具有很大的应用前景。

2 实验部分

2.1 试剂与材料

所用实验材料如下:铜片(纯度为99.99%),硝酸银(AgNO_3 ,纯度为99%),过硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$,纯度为99%,氢氧化钠(NaOH ,纯度为98%),硝酸(HNO_3 ,体积分数为68%),乙醇,

丙酮,蒸馏水,超纯水,罗丹明6G(R6G,纯度为99%),以及孔雀石绿、恩诺沙星和呋喃西林,所有化学药品均为分析级。

用R6G作为探针分子来检测基底的增强效果,违禁药物选用孔雀石绿、恩诺沙星和呋喃西林作为示例。为了验证基底对上述三种违禁药物的有效性,用超纯水将上述三种违禁药物的溶液稀释到不同的浓度进行拉曼光谱检测。为研究制备基底对水体中违禁药物检测的可行性,从北京采集自来水、河水和湖泊水等三种不同水体。三种不同水体经过高效液相色谱(HPLC)检测均不含上述三种违禁药物,并过 $0.45\ \mu\text{m}$ 的膜备用,采用外标法将三种药物加到不同水体中进行拉曼光谱测量。

2.2 原位合成 $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Ag}$ SERS基底

如图1所示,铜片(厚度约为0.3 mm)经7000目的抛光纸打磨后,剪成 $1.5\ \text{cm}\times 1.5\ \text{cm}$ 的块状,依次在丙酮、乙醇和水中各超声清洗10 min,取出后放入50 mL离心管中,加入刻蚀液^[33](9 mL水,4 mL 10 M NaOH ,1 mL 1 M 过硫酸铵),室温下反应约120 min生成氧化铜,取出后用去离子水和乙醇清洗3~5次,烘干后放入管式炉, N_2 氛围下不同温度(450、500、550、600、700 °C)烧结5 h生成氧化亚铜,冷却至室温后取出。将氧化亚铜放入50 mL离心管,加入20 mL 0.5 mM的硝酸银水溶液(含有0.25 mM 硝酸^[34])中反应不同时间(10、60、120 s),期间不停摇晃生成 $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Ag}$,取出用去离子水和乙醇清洗3~5次,置于真空干燥箱中30 °C真空烘干6 h,取出备用。

2.3 拉曼光谱检测

取5 μL 待测溶液,滴在基底上,待干燥后进行拉曼光谱测量,取5次测量的平均光谱作为样品的光谱。拉曼光谱的测量采用共聚焦拉曼显微光谱仪(SENTERRA II, Bruker, 德国)进行,测量条件:激光光源波长为532 nm,激光能量为6.25 mW,积分时间为1 s,物镜放大倍率为10 \times 。

2.4 $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Ag}$ SERS基底表征

用扫描电镜(SEM, SU3500, Hitachi, 日本)表征基底形貌特征并结合能谱(EDS)表征基底元素分布。用X射线衍射仪(XRD, D8, Bruker, 德国)对基底进行物相分析。用X射线光电子能谱仪(XPS, Axis Supra, Shimadzu, 日本)对基底进行电子能谱分析。用光学接触角测量仪(DSA100, KRUSS, 德国)对基底疏水性进行测试。

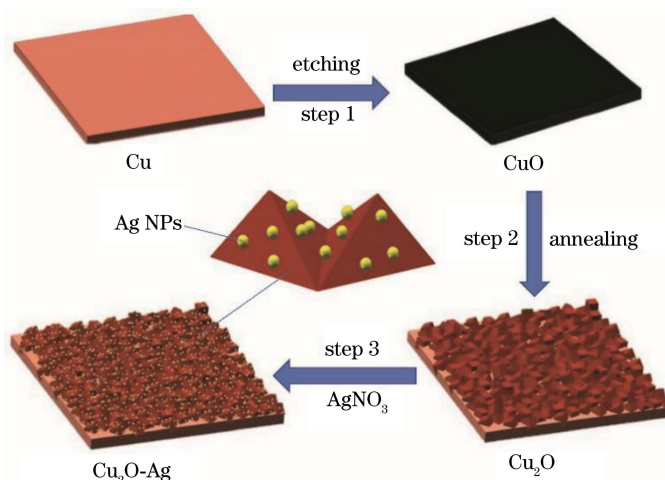


图 1 Cu_2O -Ag SERS 基底原位生长制备流程图

Fig. 1 Schematic of the fabrication process of Cu_2O -Ag SERS substrate by *in-situ* growth

3 分析与讨论

3.1 Cu_2O -Ag SERS 基底制备条件优化及表征

如图 2 可知,随着烧结温度的升高,铜片表面的氧化亚铜颗粒粒径从 400 nm 左右逐渐增大^[35], 550 °C 时在 900 nm 左右,超过 600 °C 时,颗粒形状会发生变化,从六面体变成八面体,700 °C 时形成截

角八面体。随着 Cu_2O 颗粒的增大,颗粒间形成的凹形空间也逐渐增大,拉曼增强效果逐渐增加,但随着晶粒尺寸的进一步增大,能垒高度显著降低^[36],使基底与待测分子间的电荷转移效率降低,造成拉曼增强效果显著减弱,这和实际测得的拉曼信号相符^[37]。因此,将 550 °C 烧结 5 h 作为在铜片上原位制备 Cu_2O 颗粒的最优条件。

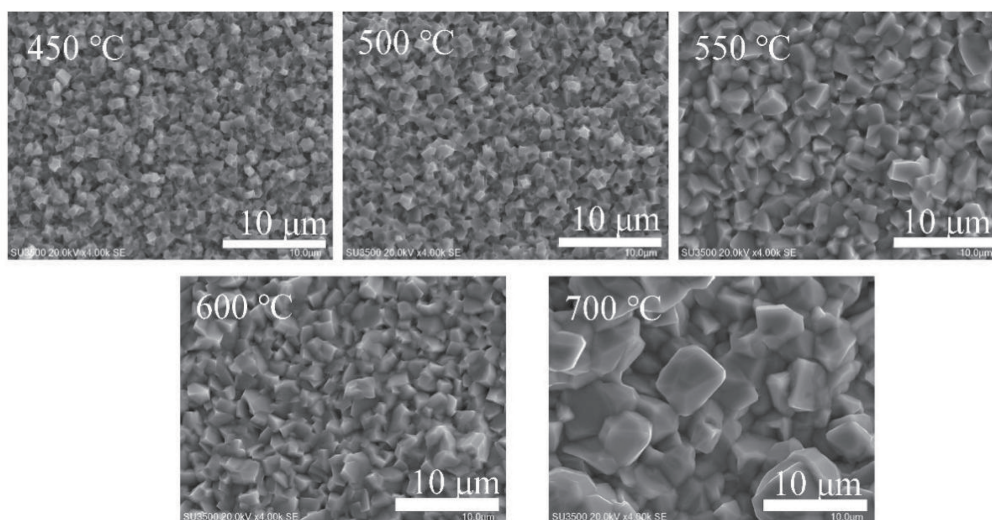


图 2 不同烧结温度下 Cu_2O 颗粒的 SEM 图片

Fig. 2 SEM pictures of Cu_2O particles at different sintering temperatures

$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O}$ 对(0.203 V)的标准还原电位低于 Ag^+/Ag 对(0.7996 V)^[34],所以 Cu_2O 在 AgNO_3 溶液中将 Ag^+ 还原,从而形成 Cu_2O -Ag 复合结构的基底。 Cu_2O 在硝酸银水溶液(含有 0.25 mM 的硝酸)中,会与 Ag^+ 反应在 Cu_2O 表面生成 Ag NPs,硝酸银的浓度会影响生产银纳米颗粒的形状^[38],当硝酸银水溶液为 0.5 mM 时拉曼增强效果

最好。通过图 3 可以清楚地看到,生成的 Ag NPs 在 Cu_2O 颗粒表面分布均匀,从反应 60 s 时基底的 EDS 能谱和元素分布图[图 3(d)~(f)]也能看出,基底表面含有均匀分布的 Ag 元素。氧化亚铜在 0.5 mM 的硝酸银溶液中,反应 10 s 时,生成粒径约 30~50 nm 的 Ag NPs,此时 Ag NPs 间隔较大(100 nm 左右),产生的“热点”主要在 Ag NPs

周围以及 Ag NPs 和 Cu_2O 之间; 60 s 时 Ag NPs 粒径增大到 50~110 nm, 此时 Ag NPs 之间间隔比较近, 部分粒径大的颗粒开始接触, 彼此之间会产生很强的 SERS“热点”, 而且 Cu_2O -Ag 颗粒间形成凹形空间, 使入射光发生多次散射, 有利于产

生更强的“热点”; 继续反应 Ag NPs 粒径继续增大, 此时, 部分 Ag NPs 脱落, 导致“热点”减少, 拉曼增强效果减弱。通过光学接触角测量仪得到该 SERS 基底的接触角约为 134° , 具有良好的疏水性。

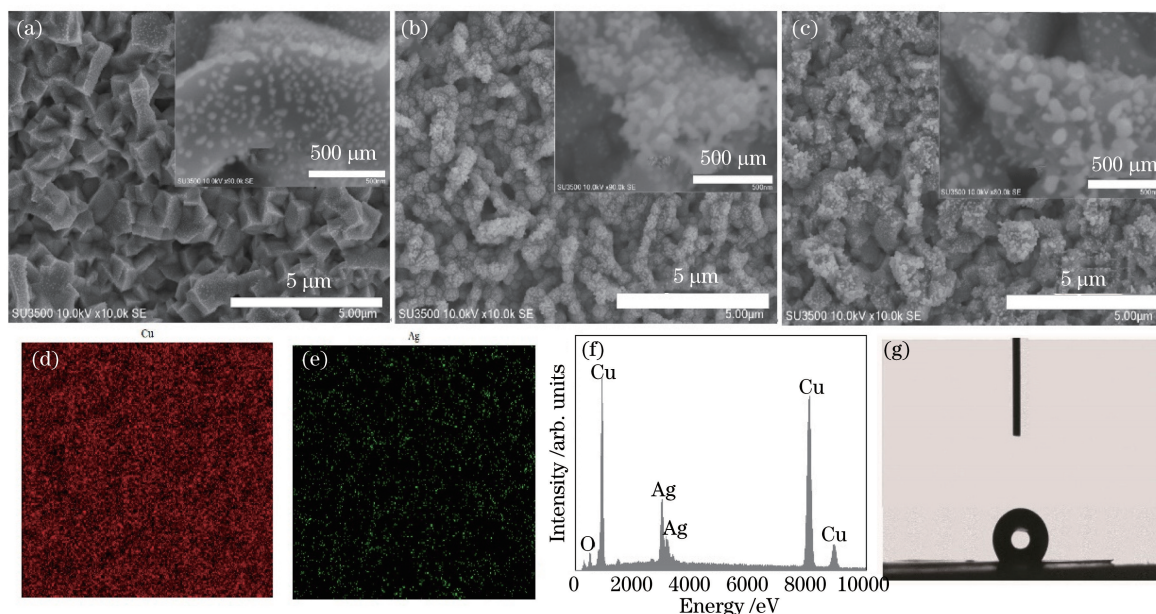


图 3 Cu_2O -Ag 基底的表征结果。反应时间分别为(a) 10 s、(b) 60 s、(c) 120 s 时, Cu_2O -Ag 表面上 Ag NPs 的 SEM 图片; 反应时间为 60 s 时, 基底(d) Cu、(e) Ag 元素分布图, 以及(f)元素含量图; (g) Cu_2O -Ag 基底表面上的水滴图片

Fig. 3 Characterization results of Cu_2O -Ag substrate. SEM pictures of Ag NPs on the Cu_2O -Ag surface, when the reaction time is (a) 10 s, (b) 60 s, and (c) 120 s, respectively; substrate (d) Cu and (e) Ag element distribution maps, and (f) element content map, when the reaction time is 60 s; (g) picture of water droplets on the surface of the Cu_2O -Ag substrate

3.2 Cu_2O -Ag SERS 基底性能分析

3.2.1 Cu_2O -Ag SERS 基底的灵敏度

图 4(a)分别为 $2 \mu\text{M}$ 的 R6G 在 Ag NPs、 $\text{Cu}_2\text{O}@$ Ag NPs 和原位生长 Cu_2O -Ag 基底上的拉曼光谱, 三种基底均能检测到信号, 但在 Cu_2O -Ag 基底上的信号要比其他两种基底的强很多。图 4(b)为不同浓度的 R6G 在 Cu_2O -Ag 基底上的拉曼光谱, 1 nM 的 R6G 在基底上仍能观察到 615 、 1362 、 1651 cm^{-1} 处的峰。R6G 在 615 cm^{-1} 的峰强和浓度对数有正相关关系[图 4(c)], 其检测限(LOD)为 0.78 nM , 说明该基底具有良好的灵敏度。将 $5 \mu\text{L}$ 20 mM 和 $0.2 \mu\text{M}$ R6G 分别滴在载玻片和 Cu_2O -Ag SERS 基底上, 干燥后形成直径约为 3.91 mm 和 1.29 mm 的圆。用下式计算基底的增强因子(EF), 表示为

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

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 (615 cm^{-1} 的信号强度);

N_{SERS} 和 N_{Raman} 分别表示增强拉曼和常规拉曼激光所照射到的 R6G 分子数, 假设干燥后分子是均匀分布的, 照射到的分子数就与干燥后的直径相关, $I_{\text{SERS}} = 82564$, $I_{\text{Raman}} = 1964$, $E_{\text{EF}} = 4.58 \times 10^5$ 。

在 Cu_2O -Ag 颗粒中电子从 Ag NPs 转移到 Cu_2O , Ag NPs 和 Cu_2O 之间的电荷重新分布将引起电偶极矩的变化, 并在电场中激发更强的 LSPR 行为, 再加上 Cu_2O -Ag 基底表面特殊的凹形空间和大量、均匀分布的 Ag NPs 提供了丰富的 SERS“热点”, 基底良好的疏水性对待测样品起到浓缩作用, 这些均使得 Cu_2O -Ag 基底具有很好的拉曼增强效果。与其他类型的 Cu 基贵金属复合物相比, 本文基底的 EF 与八面体 Cu_2O -Au ($E_{\text{EF}} = 7.2 \times 10^5$)^[39]、球状 $\text{Cu}_2\text{O}@$ Ag ($E_{\text{EF}} = 10^6$)^[40] 和 $\text{Cu}_2\text{O}/$ Ag 球状空心结构 ($E_{\text{EF}} = 10^5$)^[41] 相当, 但是生成八面体 Cu_2O -Au 需要添加表面活性剂, 生成球状 $\text{Cu}_2\text{O}@$ Ag 需要热蒸镀工艺, 制备球状空心结构的 $\text{Cu}_2\text{O}/$ Ag 需要 14 天才能制备完成, 与上述方法相

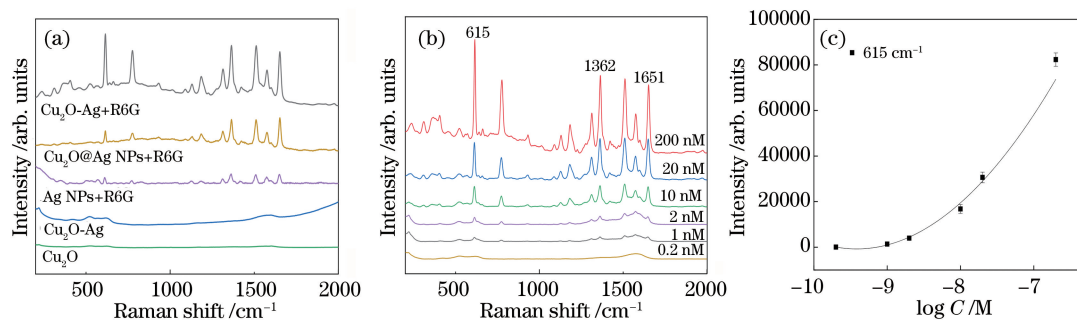


图 4 $\text{Cu}_2\text{O-Ag}$ 基底检测 R6G 的结果。(a) $2\ \mu\text{M}$ 的 R6G 在不同基底上的拉曼光谱；(b) 不同浓度 R6G 在 $\text{Cu}_2\text{O-Ag}$ 基底上的拉曼光谱；(c) R6G 在 $615\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰强和浓度对数关系图

Fig. 4 Results of R6G detection on $\text{Cu}_2\text{O-Ag}$ substrate. (a) Raman spectra of $2\ \mu\text{M}$ R6G at different substrates; (b) Raman spectra of R6G at different concentrations on $\text{Cu}_2\text{O-Ag}$ substrate; (c) relationship between peak intensity and concentration logarithm of R6G at $615\ \text{cm}^{-1}$

比,本文提出的原位 $\text{Cu}_2\text{O-Ag}$ 基底制备方法不需要加入表面活性剂,制备简单、成本合理。

3.2.2 $\text{Cu}_2\text{O-Ag}$ SERS 基底的均匀性、重现性和稳定性

以 R6G 为探针分子来探究基底的均匀性、重现性和稳定性。在同一个 $\text{Cu}_2\text{O-Ag}$ 基底上检测 $0.2\ \mu\text{M}$ R6G,随机选取 15 个点进行拉曼光谱测量,考察基底的均匀性[图 5(a)],在 R6G $615\ \text{cm}^{-1}$ 处峰强的相对标准偏差(RSD)为 6.4%。用制备的 6 个批次 $\text{Cu}_2\text{O-Ag}$ 基底同时检测 $2\ \mu\text{M}$ R6G,用于考察基底的重现性[图 5(b)],不同批次的基底在

$615\ \text{cm}^{-1}$ 处峰强的 RSD 为 6.2%。将 $\text{Cu}_2\text{O-Ag}$ 基底分别放置 0、7、14、21、28、35、42 天后检测 R6G,用于考察基底的稳定性。图 5(c) 显示基底在空气中室温放置 28 天后 $615\ \text{cm}^{-1}$ 处峰强仍在最初峰强的 80% 以上,说明该基底具有良好的稳定性。虽然单独的 Cu_2O 抗氧化能力较弱,但是 $\text{Cu}_2\text{O-Ag}$ 表面 Ag NPs 通过肖特基势垒将 Cu_2O 内部的电子空穴对转移到表面,从而防止光腐蚀。上述结果表明,原位生长制备的 $\text{Cu}_2\text{O-Ag}$ SERS 基底具有较好的均匀性、重现性和长期的稳定性。

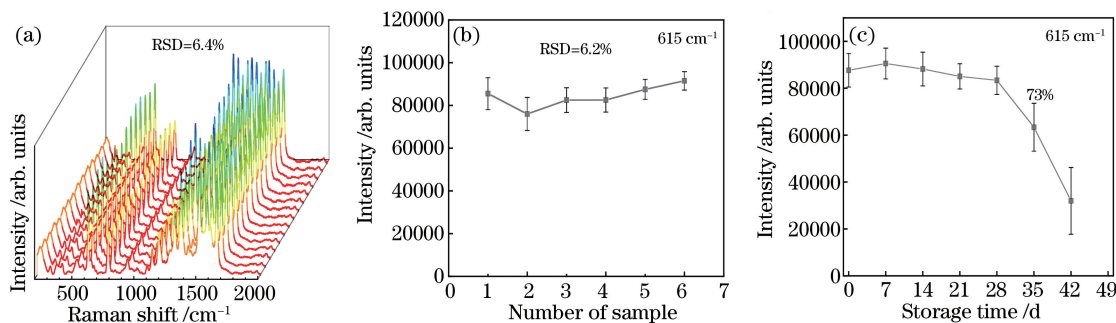


图 5 $\text{Cu}_2\text{O-Ag}$ 基底的均匀性、重现性和稳定性。(a) 基底上随机选取 15 个点的 R6G 光谱图；(b) R6G 在 6 批次基底上 $615\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰强；(c) 基底放置不同时间后 R6G 在 $615\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰强变化

Fig. 5 Uniformity, reproducibility, and stability of $\text{Cu}_2\text{O-Ag}$ substrate. (a) Raman spectra of R6G from 15 points randomly selected on $\text{Cu}_2\text{O-Ag}$ substrate; (b) peak intensity of R6G at $615\ \text{cm}^{-1}$ on the 6 batches of $\text{Cu}_2\text{O-Ag}$ substrates; (c) change of peak intensity of R6G at $615\ \text{cm}^{-1}$ after the substrate was fabricated for different time

3.3 $\text{Cu}_2\text{O-Ag}$ SERS 基底检测水体中的禁用药物

在渔业饲养生产环节使用药物是不可避免的,是药三分毒,尤其是使用禁用药物对生态环境和人体健康的危害巨大。孔雀石绿、喹诺酮类、呋喃类等药物是在渔业饲养中的禁用药物。本研究采用外标的方法来检测水体中孔雀石绿、恩诺沙星和呋喃西林等禁

用药物。图 6(a)~(c) 分别为检测蒸馏水中添加不同浓度孔雀石绿、恩诺沙星和呋喃西林的结果,从图中可以看出,基于原位生长 $\text{Cu}_2\text{O-Ag}$ 基底可以检测含量在 $0.0135\sim 280\ \mu\text{M}$ 内的药物,且拉曼强度与违禁药物浓度具有较好的定量关系,孔雀石绿、恩诺沙星和呋喃西林的检测限分别为 $4.9\ \text{nM}$ 、 $0.72\ \mu\text{M}$ 和 $0.12\ \mu\text{M}$ 。

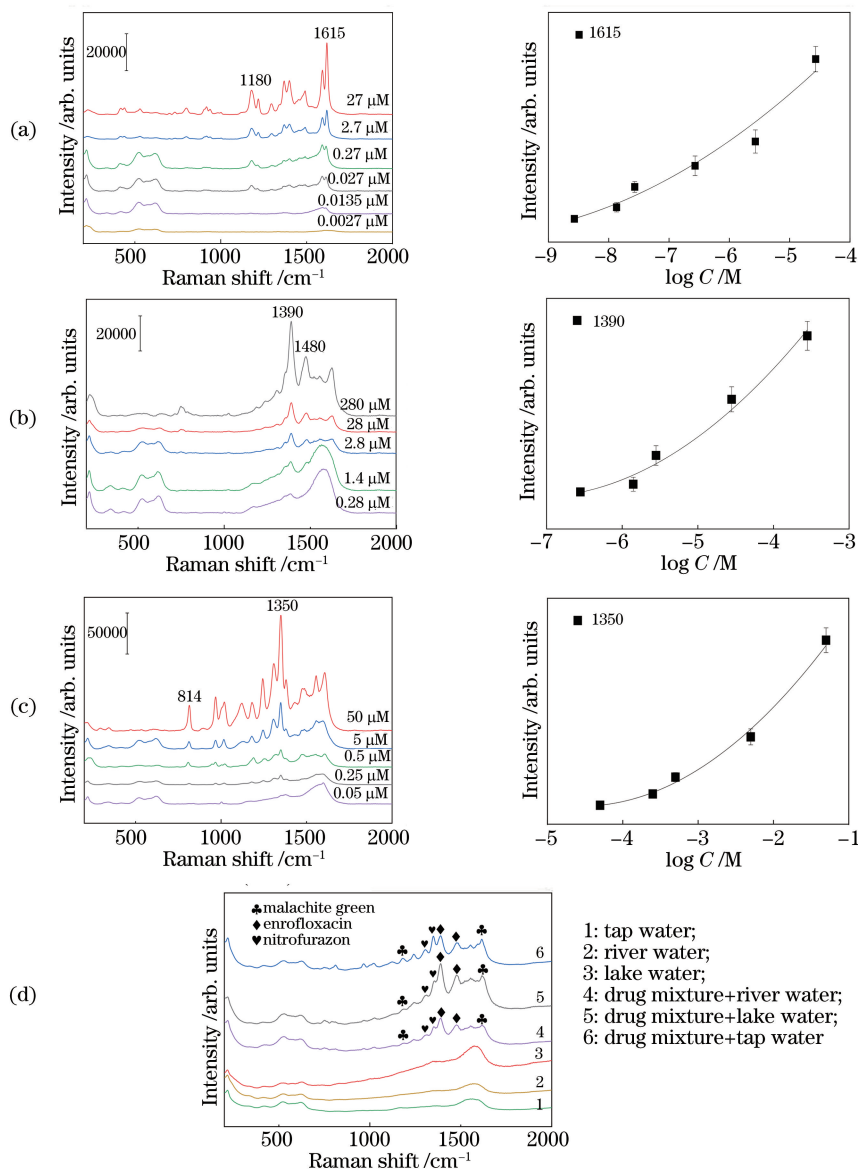


图 6 $\text{Cu}_2\text{O-Ag}$ 基底检测三种禁用药物及其混合物的结果。(a)孔雀石绿;(b)恩诺沙星;
(c)呋喃西林;(d)三种药物混合物在不同水体中的拉曼光谱

Fig. 6 Results of three banned drugs and their mixtures tested on $\text{Cu}_2\text{O-Ag}$ substrate. (a) Malachite Green;
(b) enrofloxacin; (c) nitrofurazone; (d) Raman spectra of three drug mixtures in different water bodies

图 6(d)为向自来水、河水 and 湖泊水等三种不同水体中参加三种违禁药物(孔雀石绿: $0.14 \mu\text{M}$, 恩诺沙星: $1.5 \mu\text{M}$, 呋喃西林: $0.5 \mu\text{M}$)前后在 $\text{Cu}_2\text{O-Ag}$ 基底上的拉曼光谱。可以看出,未参加违禁药物的三种水体的拉曼光谱未出现吸收峰,而混有三种违禁药物的三种水体的拉曼光谱均表现出明显的相应吸收峰。这说明该基底具有良好的灵敏度,可用于水体中违禁药物的监测。

4 结 论

综上所述,本文在铜片上采用原位生长法制备

具有凹形空间的 $\text{Cu}_2\text{O-Ag}$ SERS 基底,通过在铜片上原位制备 Cu_2O 颗粒,控制退火温度和时间来调节 Cu_2O 颗粒大小,从而形成合适的 Cu_2O 颗粒间的凹形空间;再通过控制 AgNO_3 的浓度和反应时间来调节 Ag 纳米粒子在 Cu_2O 表面的分布和粒径大小,从而形成 $\text{Cu}_2\text{O-Ag}$ 颗粒间的凹形空间,最终得到一种表面具有凹形空间和丰富“热点”的基底。该基底制备方法简单,成本合理,具有良好的疏水性、灵敏度、均匀性、重现性和稳定性,可准确检测不同水体中的不同违禁药物,为水体中违禁药物的检测提供了一种简便、快捷而又准确、灵敏的检测方法。

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] Zhang Y Y, Huang Y Q, Zhai F L, et al. Analyses of enrofloxacin, furazolidone and malachite green in fish products with surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Food Chemistry*, 2012, 135(2): 845-850.
- [4] Zhang D, Liang P, Yu Z, et al. Self-assembled "bridge" substance for organochlorine pesticides detection in solution based on surface enhanced Raman scattering [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 382: 121023.
- [5] Usman M, Guo X, Wu Q S, et al. Facile silicone oil-coated hydrophobic surface for surface enhanced Raman spectroscopy of antibiotics [J]. *RSC Advances*, 2019, 9(25): 14109-14115.
- [6] Wang W E, Sang Q Q, Yang M, et al. Detection of several quinolone antibiotic residues in water based on Ag-TiO₂ SERS strategy [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 702: 134956.
- [7] 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.
- [8] Xu Y, Bian J, Zhang W H. Principles and processes of nanometric localized-surface-plasmonic optical sensors [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2019, 56(20): 202407.
徐娅, 边捷, 张伟华. 局域表面等离子激元纳米光学传感器的原理与进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2019, 56(20): 202407.
- [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] 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.
- [11] Huang D D, Zhao J C, Wang M L, et al. Snowflake-like gold nanoparticles as SERS substrates for the sensitive detection of organophosphorus pesticide residues[J]. *Food Control*, 2020, 108: 106835.
- [12] Li X X, Shang Y, Lin J, et al. Temperature-induced stacking to create Cu₂O concave sphere for light trapping capable of ultrasensitive single-particle surface-enhanced Raman scattering [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(33): 1801868.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] Wang Y L, Yu Y C, Liu Y, et al. Template-confined site-specific electrodeposition of nanoparticle cluster-in-bowl arrays as surface enhanced Raman spectroscopy substrates[J]. *ACS Sensors*, 2018, 3(11): 2343-2350.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] Li D, Cao X K, Zhang Q M, et al. Facile *in situ* synthesis of core-shell MOF @ Ag nanoparticle composites on screen-printed electrodes for ultrasensitive SERS detection of polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(23): 14108-14117.
- [20] Kirchon A, Feng L, Drake H F, et al. From fundamentals to applications: a toolbox for robust and multifunctional MOF materials [J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(23): 8611-8638.
- [21] 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.
- [22] Du H C, Chen Z Y, Chen N, et al. Fabrication of a novel concave cone surface-enhanced Raman scattering fiber probe[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2017, 44(2): 0213001.
杜怀超, 陈振宜, 陈娜, 等. 新型凹锥形表面增强拉曼散射光纤探针的制备 [J]. *中国激光*, 2017, 44(2): 0213001.
- [23] 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.
- [24] Wei Q, Wang Y, Qin H Y, et al. Construction of rGO wrapping octahedral Ag-Cu₂O heterostructure for enhanced visible light photocatalytic activity[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 227: 132-144.
- [25] Jiang L, You T, Yin P, et al. Surface-enhanced Raman scattering spectra of adsorbates on Cu₂O nanospheres: charge-transfer and electromagnetic enhancement [J]. *Nanoscale*, 2013, 5(7): 2784-2789.
- [26] Shinagawa T, Onoda M, Fariza B M, et al. Annealing effects and photoelectric properties of single-oriented Cu₂O films electrodeposited on Au (111)/Si(100) substrates [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(32): 9182.
- [27] Toe C Y, Scott J, Amal R, et al. Recent advances in suppressing the photocorrosion of cuprous oxide for photocatalytic and photoelectrochemical energy conversion [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2019, 40: 191-211.
- [28] Wu H, Tan H L, Toe C Y, et al. Photocatalytic and photoelectrochemical systems: similarities and differences[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(18): 1904717.
- [29] Zhang Q, Luan J Y, Tang Y G, et al. A facile annealing strategy for achieving *in situ* controllable Cu₂O nanoparticle decorated copper foil as a current collector for stable lithium metal anodes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(38): 18444-18448.
- [30] Sun S D, Zhang X J, Yang Q, et al. Cuprous oxide (Cu₂O) crystals with tailored architectures: a comprehensive review on synthesis, fundamental properties, functional modifications and applications [J]. *Progress in Materials Science*, 2018, 96: 111-173.
- [31] Liu C, Song Q C, Chen J N, et al. Electromagnetic and chemical enhancements of surface-enhanced Raman scattering spectra from Cu₂O hexagonal nanoplates[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2019, 6(17): 1900534.
- [32] Luo H Q, Zhou J, Zhong H H, et al. Polyhedron Cu₂O @ Ag composite microstructures: synthesis, mechanism analysis and structure-dependent SERS properties[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(101): 99105-99113.
- [33] 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.
- [34] Wang J, Cui F L, Chu S B, et al. *In situ* growth of noble-metal nanoparticles on Cu₂O nanocubes for surface-enhanced Raman scattering detection [J]. *ChemPlusChem*, 2014, 79(5): 684-689.
- [35] Xiong L B, Xiao H Q, Chen S S, et al. Fast and simplified synthesis of cuprous oxide nanoparticles: annealing studies and photocatalytic activity[J]. *RSC Adv*, 2014, 4(107): 62115-62122.
- [36] Han S, Flewitt A J. Analysis of the conduction mechanism and copper vacancy density in p-type Cu₂O thin films[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 5766.
- [37] Lin J, Hao W, Shang Y, et al. Direct experimental observation of facet-dependent SERS of Cu₂O polyhedra[J]. *Small*, 2018, 14(8): 1703274.
- [38] Guo J, Liu G Q, Ma Q L, et al. Fabrication of Ag-nanosheets-built micro/nanostructured arrays via *in situ* conversion on Cu₂O-coated Si nanocone platform and their highly structurally-enhanced SERS effect [J]. *Nanotechnology*, 2019, 30(34): 345302.
- [39] Chen L, Zhao Y, Zhang Y J, et al. Design of Cu₂O-Au composite microstructures for surface-enhanced Raman scattering study[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, 507: 96-102.
- [40] Fu S Y, Hsu Y K, Chen M H, et al. Silver-decorated hierarchical cuprous oxide micro/nanospheres as highly effective surface-enhanced Raman scattering substrates [J]. *Optics Express*, 2014, 22(12): 14617-14624.
- [41] Yang L H, Lv J, Sui Y M, et al. Fabrication of Cu₂O/Ag composite nanoframes as surface-enhanced Raman scattering substrates in a successive one-pot procedure[J]. *CrystEngComm*, 2014, 16(11): 2298-2304.