

基于自组装技术的柔性 SERS 基底拉曼增强研究

汤智谋, 吕振寅, 张洁*

重庆大学光电技术及系统教育部重点实验室, 重庆 400044

摘要 利用自组装技术将单层银纳米粒子修饰到 Whatman No. 1 滤纸表面, 成功制备了柔性表面增强拉曼散射(SERS)基底。实验结果表明: 当银粒子尺寸为 20 nm 时, 拉曼增强性能达到最佳。采用此参数制备的 SERS 基底对罗丹明 6G (R6G) 分子的检测极限为 10^{-10} mol/L, 最大增强因子为 5.66×10^8 , 相对标准偏差(RSD)为 10.9%。同时, 该柔性基底能够准确地识别和区分多种目标分子, 并具有良好的柔软性和可恢复性。此外, 还结合基底的扫描电子显微镜(SEM)表征情况, 利用时域有限差分(FDTD)仿真软件对样品的电磁场增强特性进行了数值分析, 并对其与实验结果进行了对比。

关键词 自组装; 银纳米粒子; 柔性基底; 表面增强拉曼散射

中图分类号 O433 文献标志码 A

DOI: 10.3788/AOS230894

1 引言

如今, 良好的现场化学分析能力在众多应用领域中显得尤为关键^[1-2], 例如, 在农场或配送中心对农药污染物进行检测、刑事调查中法医对特定小分子进行分析等场景^[3-4]。相比常见的化学分析方法, 如质谱和液相色谱仪等, 表面增强拉曼散射(SERS)技术是一种简单且便携的检测方法, 在化学分析检测领域具有极大的使用潜力^[5-7]。根据衬底种类的不同, SERS 基底可分为柔性和刚性 SERS 基底^[8]。传统的刚性基底存在着非通用性、坚硬且易碎等特点, 因此在某些特殊使用环境下难以得到进一步应用^[9]。相比之下, 纸基 SERS 基底是一种易获得和制备的柔性 SERS 基底, 具有柔韧、易伸展和折叠等特点, 进一步扩展了 SERS 技术的应用场景^[10]。

目前随着以纸张作为 SERS 衬底的研究日渐增多, 纸基 SERS 基底的制备方法和衬底的使用类型也越来越多样化。Li 等^[11]采用喷涂技术将金/银纳米粒子喷射在 Whatman No. 1 滤纸表面, 当喷涂周期达到 25 个循环时, 可实现对 10^{-9} mol/L 浓度罗丹明 6G (R6G) 分子的检测。Lee 等^[12]采用浸泡制备方式, 通过利用 Whatman No. 1 滤纸的静电吸附作用, 将金纳米棒吸附在滤纸表面, 制备的纸基 SERS 基底对 1, 4-苯基二硫醇分子的检测极限为 10^{-7} mol/L。Martins 等^[13]采用喷墨打印方式, 通过将银和聚苯乙烯的水乳液印刷在打印纸张表面, 实现了对 2.4×10^{-8} mol/L 浓度福美双目标分子的检测。Yang 等^[14]利用氧化还原

法, 将硼氢化钠和抗坏血酸作为还原剂, 在玻璃纤维纸上生长银纳米颗粒, 实现了对硫氰酸钠分子浓度低至 10^{-12} mol/L 的检测。总的来说, 当前文献中报道的纸基 SERS 基底的制备方式还需要从性能、方案简洁程度、制备条件限制等方面进行提高。此外, 还可以通过多分子检测、柔性特性分析等实验方法, 进一步探讨 SERS 基底的应用分析情况。因此, 研究一种高效的纸基 SERS 基底制备方式具有重要的意义。

本文通过对银纳米粒子尺寸进行控制, 再采用液-液界面自组装技术, 制备了柔性 SERS 基底, 从而实现了拉曼增强性能的优化。同时, 在此基础上, 探究了该 SERS 基底的多分子检测能力和柔性特性。这类基底成本低廉且可快速制备, 在分析检测领域具有极大的应用潜力。

2 实验部分

2.1 主要表征设备和原料

样品表面形貌采用扫描电子显微镜(SEM)进行表征; 滤纸的元素成分和物质组成使用能谱仪(EDS)和 X 射线衍射仪进行表征分析; 拉曼表征实验采用 Horiba 公司的 LabRAM HR 型共焦拉曼光谱仪, 激发波长设置为 532 nm, 功率为 1 mW, 积分时间为 3.5 s; 柔性 Whatman 滤纸(grade 1 chromatography 型号, 沃特曼公司)作为柔性 SERS 基底的衬底。

2.2 基于自组装技术的柔性 SERS 基底制备

1) 银溶胶溶液制备的主要流程^[15]。

a. AgCl 胶体的制备: 在磁力搅拌作用下, 首先将

收稿日期: 2023-04-28; 修回日期: 2023-05-31; 录用日期: 2023-06-12; 网络首发日期: 2023-06-28

基金项目: 国家自然科学基金(62175023)、重庆市杰出青年基金(cstc2019jcyjqqX0018)

通信作者: *zhangjie@cqu.edu.cn

质量为 170 mg 的聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和 170 mg 的硝酸银添加到体积为 40 mL 的去离子水中,搅拌至溶解;在黑暗条件下继续添加 400 μL 的氯化钠溶液(浓度为 5 mol/L),搅拌 15 min 后,即可获得 AgCl 胶体。

b. 自发合成银溶胶:在磁力搅拌的作用下,取 2.5 mL 的 AgCl 胶体,然后向内继续添加 2.8/2.5 mL 的氢氧化钠(浓度为 0.5 mol/L)和 20 mL 的抗坏血酸(AA,浓度为 5×10^{-2} mol/L)混合溶液;在黑暗条件下,继续搅拌 2 h,即可获得平均粒径为 20/50 nm 的银溶胶溶液。

c. 银溶胶洗涤:将制备的银溶胶溶液在 3500 r/min 转速下离心 30 min,去掉 90% 溶液体积的上清液,再放入原来相同体积水中后,超声 30 min,洗涤过程重复 4 次。

2) 自组装制备 SERS 基底。

目前,纸基柔性 SERS 基底的制备方法已经得到广泛研究。常见的制备方案包括原位生长、浸泡法和

滴落制备等^[12, 14, 16]。然而,这些制备方法存在一些挑战,如难以实现对制备过程的控制、制备步骤繁琐且检测性能有待改善。本文采用液-液界面自组装技术制备纸基 SERS 传感器,该方法具有以下优点:可控制银纳米粒子的形貌和尺寸;自组装单层银纳米粒子具有分布均匀性和致密性等特点。因此,实验制备的纸基 SERS 基底表现出良好的均匀性和检测灵敏度,液-液界面自组装技术是一种理想的纸基 SERS 基底制备方案。具体的实验制备流程如图 1 所示。首先依次向烧杯倒入体积为 5 mL 的银溶胶和己烷溶液,形成不混溶的水/己烷液面;然后再向烧杯中添加 500 μL 的疏丙基三甲氧基硅烷(MPTMS,浓度为 10^{-4} mol/L)溶液;紧接着使用注射器缓慢地将 3 mL 无水乙醇注射到水/己烷分界面处,使银纳米粒子浮到界面处;最后待己烷挥发后,将 Whatman No. 1 滤纸以 45° 角度插入液面中再垂直提出。

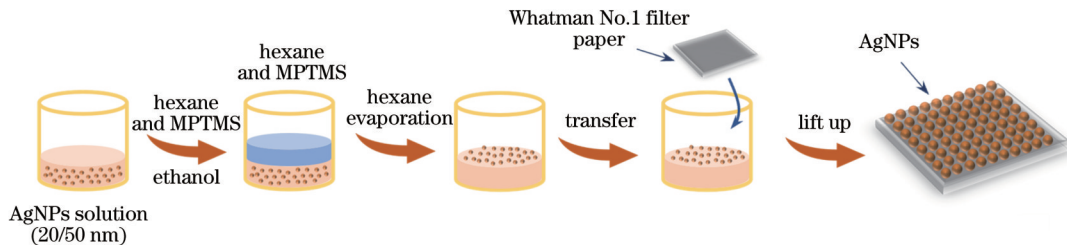


图 1 自组装技术制备纸基 SERS 基底的流程

Fig. 1 Schematic of the process of preparing paper-based SERS substrate by self-assembly technology

2.3 SERS 基底及衬底表征分析

对所需的 SERS 基底和衬底进行表征分析,结果如图 2 所示。图 2(a)展示了 Whatman No. 1 滤纸的微观形貌,可发现在滤纸表面除了大纤维存在外(尺寸约为 10 μm),还存在许多细小的纤维(尺寸约为 1 μm),这些小纤维整体构成丝网状,覆盖在大纤维表面。图 2(b)展示了 EDS 的表征测试结果,可观察到 Whatman No. 1 滤纸的元素成分主要以 C(红色小点)和 O(绿色小点)元素为主,并且这两元素均匀分布在衬底表面上。为了进一步确认滤纸的组装成分,对样品进行了 XRD 测试,检测结果如图 2(c)所示,可观察到衍射峰 2θ 分别位于 14.5°、16.5°、22.4°、34.5°,分别对应了纤维素的(110)、($\bar{1}\bar{1}0$)、(200)、(004)晶面^[17]。通过对 Whatman No. 1 滤纸进行实验表征分析,发现滤纸表面成分较为纯净,无其他杂质的干扰,是一种理想的 SERS 技术应用平台。图 2(d)和图 2(e)显示了银纳米粒子的粒径统计结果和表面形貌,可以发现多数银纳米粒子形态均匀,并以类球体的形状存在。采用 Nano measurer 软件对粒子的微观形貌进行统计(样本数为 100),可知银纳米粒子的平均粒径分别为 20 nm 和 50 nm。利用自组装技术,将银纳米粒子修饰到 Whatman No. 1 滤纸表面,SEM 表征与

粒子间距统计结果分别如图 2(f)和图 2(g)所示,可发现大多数单层银纳米粒子整齐地排列在滤纸纤维表面上,经过统计计算,粒子间距可近似为 1 nm。

2.4 拉曼增强机理

为了进一步分析基底的电磁场增强特性,根据图 2(f)和图 2(g)SEM 表征结果,抽象出相应的仿真模型,并利用时域有限差分(FDTD)仿真软件对基底的电磁场分布特性进行分析^[18]。因为 Whatman No. 1 滤纸除了含有大纤维结构外,纤维结构表面还存在着由小纤维(尺寸约为 1 μm)构成的丝网结构,同时考虑到在拉曼测试实验中入射光波的聚焦直径约为 1 μm ,因此将 Whatman No. 1 滤纸简化成直径为 1 μm 圆柱的衬底模型,并在其表面覆盖了数个银纳米粒子,将粒子间隙设置为 1 nm。仿真模型中入射光波长 λ 设置为 532 nm(与实验中参数一致),入射光波矢沿 z 方向传播,光偏振方向沿着 x 方向,如图 3(a)所示。考虑到不同银纳米粒径对电磁场增强特性的影响,因此在数值分析中设置了两种粒径的银纳米粒子(20 nm 和 50 nm),电磁场在 x - y 平面的分布如图 3(b)和图 3(c)所示。

为了评估粒子尺寸对电磁场增强特性的影响,引入理论增强因子 F_E 和平均理论增强因子 \bar{F}_E ^[19] 进行描

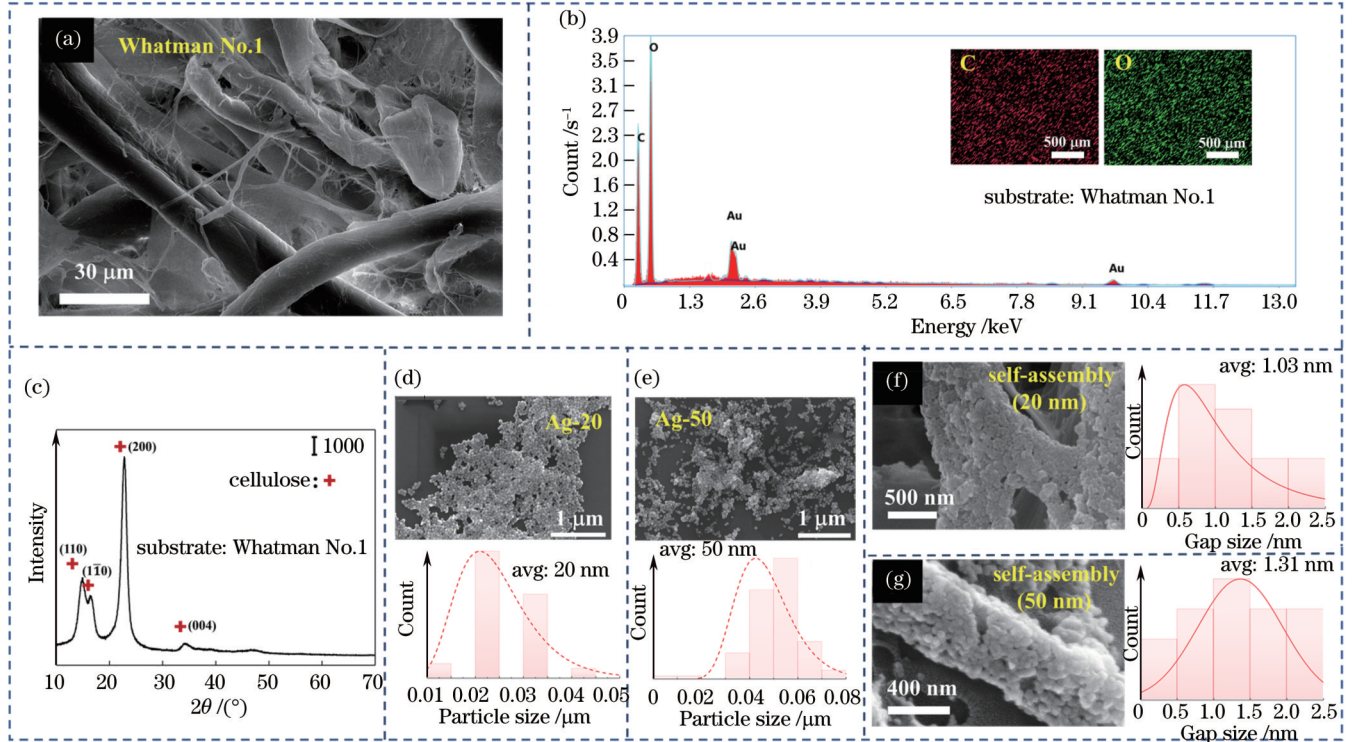


图 2 SERS 基底及衬底表征。(a)Whatman No. 1 滤纸;(b)EDS 表征分析;(c)XRD 表征分析;(d) 20 nm 尺寸的银溶胶;(e) 50 nm 尺寸的银溶胶;(f)(g) 不同尺寸银粒子的 SERS 基底表面形貌和间距统计结果

Fig. 2 SERS substrate and substrate characterizations. (a) Whatman No. 1 filter paper; (b) EDS characterization analysis; (c) XRD characterization analysis; (d) 20-nm size silver sol; (e) 50-nm size silver sol; (f)(g) surface morphology and spacing statistical results of SERS substrate with different silver particle sizes

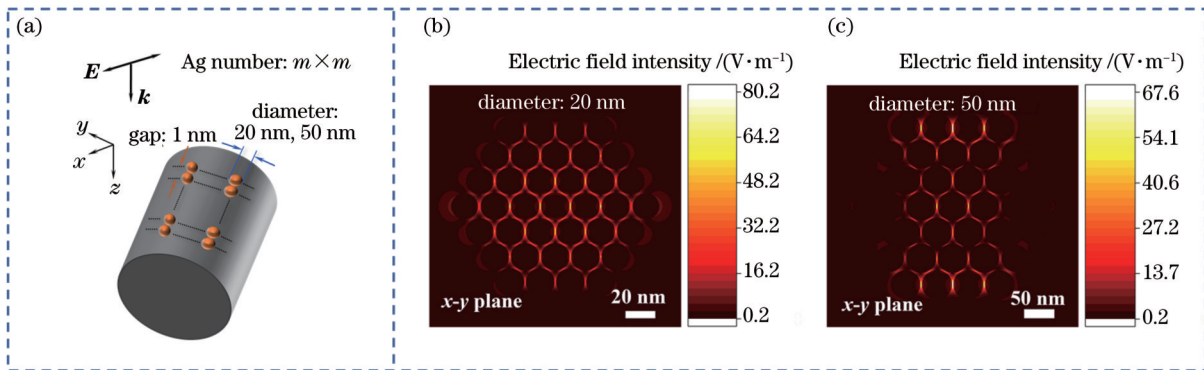


图 3 Whatman No. 1 滤纸类样品的电磁场分布仿真分析。(a) 仿真模型示意图;(b) 20 nm 粒径;(c) 50 nm 粒径

Fig. 3 Simulation analysis of electromagnetic field distribution of Whatman No. 1 filter paper samples. (a) Schematic of simulation model; (b) 20-nm particle size; (c) 50-nm particle size

述,计算公式分别为

$$F_E = \frac{|E_{\max}(\omega_L)|^4}{|E_0(\omega_L)|^4}, \quad (1)$$

$$\overline{F_E} = \frac{\sum_{i=1}^N |E_i(\omega_L)|^4}{|E_0(\omega_L)|^4 \cdot N}, \quad (2)$$

式中: $E_0(\omega_L)$ 表示入射电场,在仿真设计中其值为 1 V/m; $E_{\max}(\omega_L)$ 表示局部最大电场强度; $E_i(\omega_L)$ 表示任意位置处的局部电场强度; ω_L 表示入射光波的频

率; N 代表仿真数据点数。

根据数值仿真计算结果,不同粒子尺寸对应的理论增强因子 F_E 和平均理论增强因子 $\overline{F_E}$ 分别为 4.14×10^7 (20 nm) 和 1.56×10^4 (20 nm), 2.09×10^7 (50 nm) 和 1.05×10^4 (50 nm)。从仿真计算结果可知,当银纳米粒子粒径越小时,其拥有越强的电磁场增强效应。然而,与图 4 实验结果相比,模拟仿真计算结果略微低于实验所得的增强因子。这是因为仿真模拟仅考虑了电磁场增强因素,而在实际实验中 SERS 基底的增强

效应是电磁场增强和化学增强共同作用的结果^[4,17]。此外,在仿真模型中金属纳米粒子均匀分布,然而在实际的 SERS 基底中可能存在团聚等情况,从而引起金属局域表面等离子共振特性不同,进一步导致实际的拉曼增强特性与仿真模型结果存在一定差异。

3 结果分析

3.1 粒子尺寸对拉曼检测极限的影响

根据前述数值分析结果,选择尺寸为 20 nm 和 50 nm 的银粒子的柔性 SERS 基底作为研究对象,并对 $10^{-6} \sim 10^{-10}$ mol/L 等一系列浓度的 R6G 分子进行拉曼检测,结果如图 4 所示,为了突出目标分子的特征峰信息,采用 LabSpec 软件对实验数据进行了去基线处理。结果表明,R6G 分子的典型特征峰 610、772、1182、1311、1362、1510、1574 和 1650 cm^{-1} 均可在拉曼光谱图中清晰地观察到。此外,样品对 R6G 分子的检测灵

敏度分别为 10^{-10} mol/L (20 nm) 和 10^{-9} mol/L (50 nm)。

进一步地,采用分析增强因子(AEF)评价 SERS 增强效应^[20],AEF 的计算公式为

$$F_{\text{AE}} = \frac{I_{\text{SERS}}/C_{\text{SERS}}}{I_{\text{RS}}/C_{\text{RS}}}, \quad (3)$$

式中: I_{SERS} 和 C_{SERS} 分别为 SERS 基底实验中分子的拉曼散射强度和浓度; I_{RS} 和 C_{RS} 分别为无 SERS 效应基底实验中的分子的拉曼散射强度和浓度,其中 $I_{\text{RS}}=336.1$, $C_{\text{RS}}=10^{-1}$ mol/L。经过计算可得,基于自组装技术的纸基 SERS 基底的 AEF 分别为 5.66×10^8 (AgNPs 粒径为 20 nm, $I_{\text{SERS}}=190.2$, $C_{\text{SERS}}=10^{-10}$ mol/L) 和 1.195×10^8 (AgNPs 粒径为 50 nm, $I_{\text{SERS}}=401.6$, $C_{\text{SERS}}=10^{-9}$ mol/L)。因此,可以得出结论,当银粒子尺寸为 20 nm 时,具有最强的拉曼增强效果,其增强特性约为 50 nm 样品的 4.74 倍。

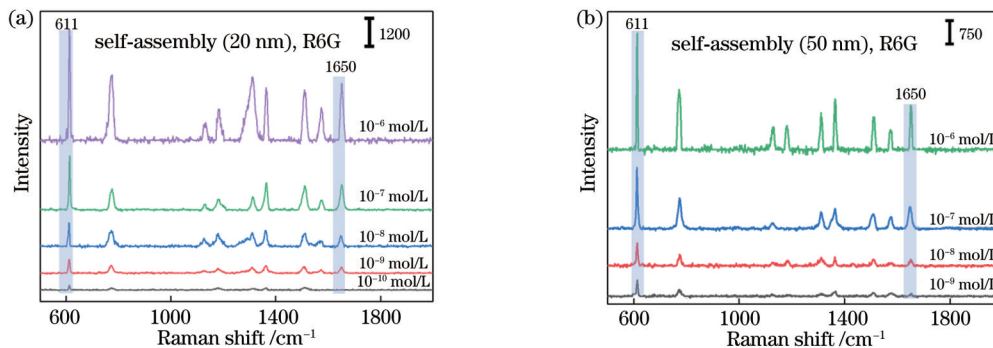


图 4 不同粒径银粒子制备的柔性 SERS 基底对不同浓度 R6G 的 SERS 光谱图。(a) 粒径为 20 nm; (b) 粒径为 50 nm

Fig. 4 SERS spectra of R6G with different concentrations for flexible SERS substrates prepared by silver particles with different particle sizes. (a) 20-nm particle size; (b) 50-nm particle size

3.2 拉曼测试

为了评估 SERS 基底的均匀性,以 20 nm 银粒子柔性基底为研究对象,进行拉曼 Mapping 测试,测试范围为 $0.2 \text{ mm} \times 0.15 \text{ mm}$,步长为 $20 \mu\text{m}$,R6G 的浓度为 10^{-7} mol/L,检测结果如图 5(a) 所示。结果表明,该柔性基底展现出良好的均匀性,以 R6G 分子的典型特征峰 611 cm^{-1} 为例,其相对标准偏差(RSD)计算结果为 10.9%。该基底对多分子检测的结果如图 5(b) 所示,实验结果表明,在混合溶液的拉曼光谱图中(R6G 浓度为 10^{-7} mol/L, CV 浓度为 10^{-6} mol/L, MG 浓度为 10^{-4} mol/L),R6G、结晶紫(CV)及孔雀石绿(MG)分子的典型特征峰均能得到清晰观察,CV 特征峰位于 523、565、724、802、914、1175、1299、1372、1538、1588、 1620 cm^{-1} ,MG 特征峰位于 802、917、1176、1220、1341、1366、1395、1488、1592、 1618 cm^{-1} ,这证明了基底具有多分子检测能力。

3.3 柔性特性实验

为了验证所制备的纸基 SERS 基底的柔性特性,仍然以 20 nm 银粒子柔性 SERS 样品作为研究对象,

设计了一系列拉曼测试方案(其中探针分子为 R6G,浓度为 10^{-7} mol/L),用以评估样品在不同弯曲程度以及经过多次折叠和伸展后的性能表现。在具体的实验设计中,采用拉曼光谱仪进行柔性特性评估。首先,在弯曲程度实验过程中,将柔性 SERS 基底弯曲至不同角度,借助 PicPick 软件对弯曲程度进行测量,弯曲倾斜角分别为 0° 、 16.7° 、 33.92° 、 50.06° ,如图 6(a) 插图所示;同时,将待测分子溶液滴落至弯曲表面,并待其干燥后,使用光谱仪对待测分子进行检测,其中聚焦光斑大小约为 $4.5 \mu\text{m}^2$,聚焦位置位于折痕处,聚焦深度约为 10.6 mm;最后,在弯曲程度实验的基础上,对多次折叠再伸展实验进行了设计。

弯曲程度实验测试结果如图 6(a) 所示。结果表明,在不同的弯曲状态下,R6G 分子的拉曼特征峰依然清晰可见,然而随着弯曲程度的增大,拉曼测试强度表现出逐渐下降的趋势。初步分析原因,可能存在两种因素:样品的弯曲状态会导致激光在样品表面的聚焦面积和探测距离发生变化;由于基底的几何形貌变化,纤维上的银纳米粒子间距发生改变,进而改变银纳

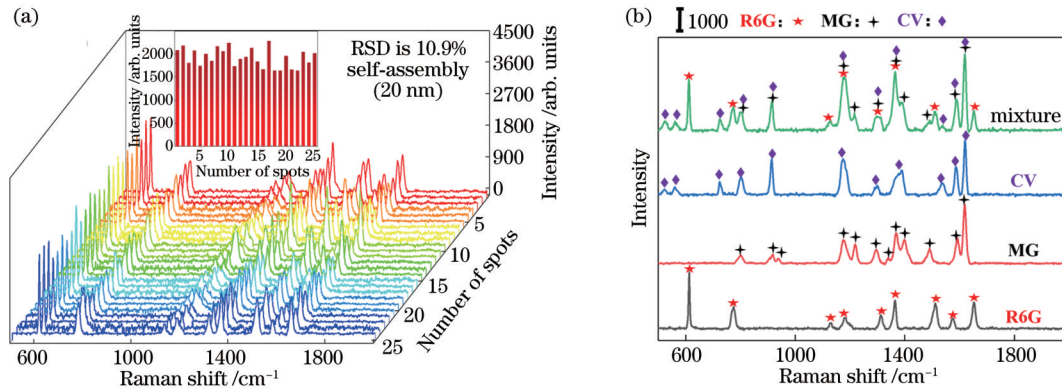


图 5 拉曼测试结果。(a)拉曼 Mapping 测试;(b)多分子检测

Fig. 5 Raman measurement results. (a) Raman Mapping test; (b) multi-molecular detection

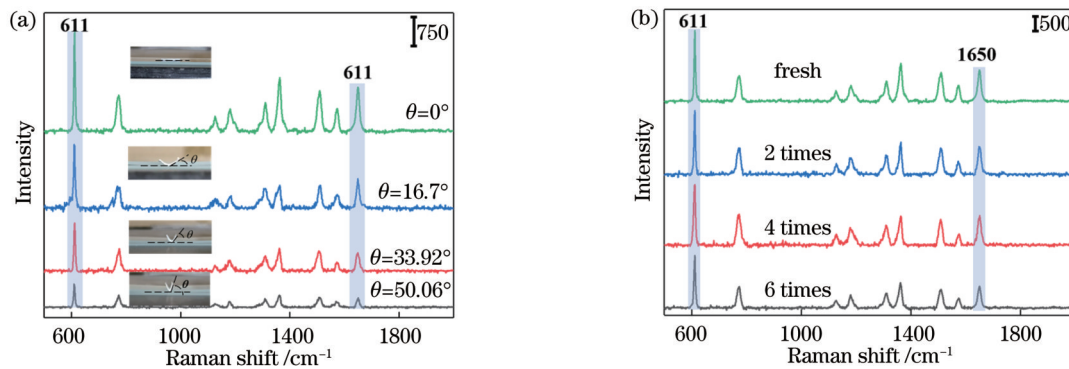


图 6 纸张 SERS 基底的柔性性能测试实验。(a)弯曲程度;(b)多次弯曲再伸展

Fig. 6 Soft property experiment of paper-based SERS substrate. (a) Different bending level; (b) repeated bending and stretching

米粒子的局域表面等离子共振特性和粒子之间的热点强度分布。这两种因素共同作用导致拉曼信号强度发生改变。进一步地,对 SERS 基底进行多次弯曲和伸展处理,以调整弯曲状态带来的影响,然后进行拉曼测试,检测结果如图 6(b)所示。当对样品进行重复多次弯曲再伸展处理后,分子的拉曼测试强度变化很小,这证实了样品具有柔软性、可恢复性等柔性特性。

4 结 论

采用自组装技术将单层银纳米粒子转移到 Whatman No. 1 滤纸表面,制备了柔性 SERS 基底。当银粒子尺寸为 20 nm 时,SERS 基底样品对 R6G 分子的检测浓度可低至 10^{-10} mol/L,最大增强因子为 5.66×10^8 ,RSD 为 10.9%。同时,该柔性 SERS 基底具有多分子检测能力以及柔软性和可恢复性等柔性特性。此外,实验所制备的柔性 SERS 基底展现出了良好的检测性能,并且具备广泛的应用潜力。因此,在进一步的研究中,可以将这类基底应用在更为复杂的检测场景中,例如气体分子和生物大分子的检测。此外,鉴于纸基 SERS 基底具有可裁剪、高负载率和柔软性等特点,还可以将其与微流体、适配体等进行组合,以进一步提高检测性能和扩展应用范围。

参 考 文 献

- [1] 李春赫, 马卓晨, 胡昕宇, 等. 微流控拉曼检测芯片的制备与应用[J]. 中国激光, 2021, 48(2): 0202010.
Li C H, Ma Z C, Hu X Y, et al. Preparation and application of microfluidic Raman detection chip[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(2): 0202010.
- [2] 赵凌艺, 杨瑞琴, 蔡伟平. 表面增强拉曼光谱在传统阿片毒品检测中的应用[J]. 激光与光电子学进展, 2022, 59(17): 1700002.
Zhao L Y, Yang R Q, Cai W P. Application of surface enhanced Raman spectroscopy in the detection of traditional opioid drugs[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2022, 59(17): 1700002.
- [3] 邱训, 伏秋月, 王鹏, 等. 基于表面增强拉曼光谱的致病菌检测方法研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2022, 59(18): 1800002.
Qiu X, Fu Q Y, Wang P, et al. Advances in detection methods of pathogenic bacteria using surface-enhanced Raman spectra[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2022, 59(18): 1800002.
- [4] Xu Y Y, Gao X G, Yang C, et al. Fork-shaped paper SERS sensors coated with raspberry-like bimetallic nanospheres for the detection of the boosted mixture: experimental design and applications[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2021, 9(8): 2763-2774.
- [5] Xie J, Li L Y, Khan I M, et al. Flexible paper-based SERS substrate strategy for rapid detection of methyl parathion on the surface of fruit[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2020, 231: 118104.
- [6] He S, Chua J, Tan E K M, et al. Optimizing the SERS

- enhancement of a facile gold nanostar immobilized paper-based SERS substrate[J]. RSC Advances, 2017, 7(27): 16264-16272.
- [7] Heeg S, Mueller N S, Wasserroth S, et al. Experimental tests of surface-enhanced Raman scattering: moving beyond the electromagnetic enhancement theory[J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2021, 52(2): 310-322.
- [8] Zhao P N, Liu H Y, Zhang L N, et al. Paper-based SERS sensing platform based on 3D silver dendrites and molecularly imprinted identifier sandwich hybrid for neonicotinoid quantification[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(7): 8845-8854.
- [9] 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.
- [10] Linh V T N, Moon J, Mun C W, et al. A facile low-cost paper-based SERS substrate for label-free molecular detection[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019, 291: 369-377.
- [11] Li B W, Zhang W, Chen L X, et al. A fast and low-cost spray method for prototyping and depositing surface-enhanced Raman scattering arrays on microfluidic paper based device[J]. Electrophoresis, 2013, 34(15): 2162-2168.
- [12] Lee C H, Tian L M, Singamaneni S. Paper-based SERS swab for rapid trace detection on real-world surfaces[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2010, 2(12): 3429-3435.
- [13] Martins N C T, Fateixa S, Fernandes T, et al. Inkjet printing of Ag and polystyrene nanoparticle emulsions for the one-step fabrication of hydrophobic paper-based surface-enhanced Raman scattering substrates[J]. ACS Applied Nano Materials, 2021, 4(5): 4484-4495.
- [14] Yang Z J, Zhang R, Chen H, et al. Rapid quantification of thiocyanate in milk samples using a universal paper-based SERS sensor[J]. The Analyst, 2022, 147(22): 5038-5043.
- [15] Wang Z K, Sha H Y, Yang K, et al. Self-assembled monolayer silver nanoparticles: Fano resonance and SERS application[J]. Optics & Laser Technology, 2023, 157: 108771.
- [16] Hariharan A, Vadlamudi P. SERS of Epinephrine: a computational and experimental study[J]. Journal of Molecular Structure, 2021, 1246: 131163.
- [17] Mujtaba M, Sargin I, Kaya M. Determination of bovine serum albumin adsorption capacity of newly obtained cellulose extracted from *Glycyrrhiza glabra* (licorice) [J]. Advances in Polymer Technology, 2018, 37(2): 606-611.
- [18] Sha H Y, Wang Z K, Zhang J E. SiO₂ microsphere array coated by Ag nanoparticles as Raman enhancement sensor with high sensitivity and high stability[J]. Sensors, 2022, 22(12): 4595.
- [19] Zheng J R, Yang Z H, Guo Y Z, et al. A detailed investigation in the enhancement factor of surface-enhanced Raman scattering in simulation[J]. Plasmonics, 2021, 16(6): 2207-2214.
- [20] Weng G J, Yang Y, Zhao J, et al. Preparation and SERS performance of Au NP/paper strips based on inkjet printing and seed mediated growth: the effect of silver ions[J]. Solid State Communications, 2018, 272: 67-73.

Raman Enhancement of Flexible SERS Substrate Based on Self-Assembly Technology

Tang Zhimou, Lü Zhenyin, Zhang Jie*

Key Laboratory of Optoelectronic Technology & Systems, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400044, China

Abstract

Objective The ability to perform on-site chemical analysis has become increasingly crucial across various domains in recent times. Surface-enhanced Raman scattering (SERS) technology offers a simple and portable detection approach, making it highly promising for chemical analysis compared with conventional methods such as mass spectrometry and liquid chromatography. SERS technology can be categorized into two types based on the substrate used: flexible and rigid SERSs. Conventional rigid substrates have limitations in terms of universality, hardness, and fragility, thereby restricting their application in certain specialized environments. Conversely, paper-based SERS substrates are flexible and are easily fabricated. They exhibit properties such as flexibility, stretchability, and foldability, thereby expanding the potential application scenarios of SERS technology. The existing methods for fabricating paper-based SERS substrates use various types of substrates such as spray coating, direct immersion, and inkjet printing. However, these techniques require improvements in terms of performance, procedure simplicity, and limitations of the fabrication conditions. Furthermore, there is a need for further experimental analysis and exploration of SERS substrates, including multimolecule detection and investigation of flexible substrate properties, which can provide valuable insights into the application potential of SERS substrates. In this study, a liquid-liquid interface self-assembly technique is utilized to optimize SERS substrates by controlling the size of silver nanoparticles (AgNPs). In addition, the multimolecular detection ability and flexibility characteristics of SERS substrates are explored, and the detection performance of the substrate to be tested is discussed.

Methods We used a liquid-liquid interface self-assembly technique to fabricate flexible SERS substrates by transferring a monolayer of AgNPs onto the surface of Whatman No. 1 filter paper. The experimental procedure comprised the following steps. 1. First, we prepared a silver sol solution by reacting silver nitrate with sodium chloride under dark conditions to obtain a silver chloride colloid solution. Subsequently, in a dark and alkaline environment, we reacted the silver chloride

colloid with ascorbic acid to reduce it into AgNPs. Finally, we subjected the prepared silver sol solution to centrifugation and ultrasound steps, repeating the washing process four times. 2. We placed the silver sol and hexane solution in a beaker, creating an immiscible water/hexane interface. Then, we sequentially added MPTMS and anhydrous ethanol, causing the AgNPs to float at the liquid interface. Notably, during this process, absolute ethanol should be added slowly. Finally, we transferred the AgNPs onto the surface of the filter paper. 3. We used the prepared flexible SERS substrate in Raman experiments to detect probe molecules.

Results and Discussions The fabricated paper-based SERS substrate exhibits several advantages, including excellent detection performance, low cost, short preparation time, and controllable particle size, making it a highly attractive candidate for SERS applications. By investigating the impact of AgNP size on Raman experiments, we observed that a particle size of 20 nm exhibited the best detection performance. At this specific particle size, the substrate achieved the lowest detection concentration of 10^{-10} mol/L for R6G molecules (Fig. 4), accompanied by a maximum enhancement factor of 5.66×10^8 and a relative standard deviation of 10.9% [Fig. 5(a)]. To further explore the potential application scenarios of the prepared SERS substrate, experimental analysis was performed to evaluate its multimolecule detection capabilities [Fig. 5(b)] and flexible properties (Fig. 6). This analysis confirmed the ability of the substrate to recognize and distinguish various molecules while also demonstrating its capability to detect target substances even in a bent detection environment. Hence, this type of SERS substrate is expected to become commercially viable chemical detection test paper, similar to litmus paper, pH paper, starch potassium iodide, and other such substrates, finding applications in analytical chemistry, biological detection, and various other fields.

Conclusions This study successfully fabricated a flexible SERS substrate on the surface of Whatman No. 1 filter paper using self-assembly techniques. The experimental results show that the Raman enhancement performance reaches its optimum when the AgNP size is 20 nm. The substrate with 20 nm NP size exhibits a detection limit of 10^{-10} mol/L for R6G molecules, with a maximum enhancement factor of 5.66×10^8 and a relative standard deviation of 10.9%. Furthermore, the fabricated flexible SERS substrate can detect mixed solutions of various molecules and exhibits excellent flexibility and recoverability. In addition, in this study, the substrate was characterized using scanning electron microscopy, and the electromagnetic field enhancement characteristics were numerically analyzed using finite-difference time-domain simulation software. The obtained simulation results were then compared with the experimental data to validate the findings.

Key words self-assembly; silver nanoparticle; soft substrate; surface-enhanced Raman scattering