

打印技术制备表面增强拉曼散射活性基底的研究进展

李 玲, 肖桂娜*

上海师范大学数理学院物理系, 上海 200234

摘 要 表面增强拉曼散射(SERS)是一种先进的表面分析技术,可以极大提高吸附在金属表面或附近分子的拉曼散射信号。SERS技术由于其快速准确、灵敏度高、选择性好、样品制备要求低等特点,成为当前的研究热点,在化学、食品、生物、医疗等领域展现出重要的应用前景。而利用SERS技术作为一种常规分析和诊断工具面临的一个主要挑战是如何制备均匀、可重复、稳定的活性基底。打印技术操作简单、效率高、成本低,有助于设计等离子体纳米结构。通过优化“热点”增强电磁场,获得重复性好、稳定性高、增强能力强的SERS活性基底。近年来,印刷技术逐渐被应用于SERS基底的制备。主要综述了制备SERS基底的几种常用印刷技术,包括喷墨印刷、凹版印刷、丝网印刷等。分析了衬底表面润湿性、干燥温度、油墨粘度、表面张力、溶剂等因素对SERS性能的影响。总结了印刷技术制备SERS基底的研究进展,并对其潜在应用和未来发展作了展望。

关键词 表面增强拉曼散射; 活性基底; 喷墨印刷; 凹版印刷; 丝网印刷

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** R **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)11-3326-07

引 言

表面增强拉曼散射是一种重要的分子检测技术,在生物传感、环境检测、食品安全监测等领域中发挥着重要作用^[1-3]。为了满足高灵敏、可重复、在线实时检测等要求,SERS基底的制备依然是重要的科学技术问题。常用制备SERS基底的手段有模板法^[4]、光刻技术^[5]、纳米粒子的自组装^[6]、化学氧化/还原法^[7]等。这些传统方法各具特色,但可能较难实现批量化生产。打印技术操作简便、速度快、成本低,对于批量生产灵敏度高、重复性好、稳定性强的SERS基底具有重要意义。近年来,喷墨打印、凹版印刷、丝网印刷以及一些新型打印技术被用于制备SERS基底^[8-14]。打印技术制备的SERS基底可用于多种物质的识别检测,如有毒重金属、染料、农药、毒品、药物、爆炸有机化合物、食品添加剂等。

本文主要综述了多种打印技术制备SERS基底的工作原理、研究现状及其应用,总结了打印过程中存在的影响参数,并对打印技术制备SERS活性基底的潜在应用价值和未来发展作了展望。

1 喷墨印刷法

喷墨印刷技术已经发展成为制造微纳结构阵列的有效方法。如图1所示,将具有一定特性^[15]的油墨注入喷墨印刷头中,利用计算机设计印刷图案,使喷墨印刷头与特定颜色墨盒相匹配,将油墨喷射到基材上。它可以避免复杂的设计流程,如同计算机印刷文档一样简便。喷墨印刷可以精确地在

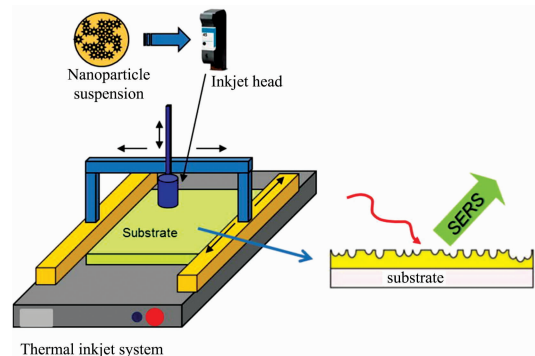


图1 喷墨印刷法制备SERS基底示意图^[16]

Fig. 1 Schematic diagram of SERS substrate prepared by inkjet printing^[16]

收稿日期: 2018-09-18, 修订日期: 2019-01-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(61575124, 61405116)资助

作者简介: 李 玲, 1995年生, 上海师范大学数理学院硕士研究生

* 通讯联系人 e-mail: xiaoguina@shnu.edu.cn

e-mail: 1748415077@qq.com

预定义的区域输出纳米颗粒,减少油墨浪费。油墨与衬底之间不存在直接的物理接触,这对于在粗糙表面或者在对压力敏感的表面上制备 SERS 基底非常有利。喷墨印刷可以较好地控制纳米粒子的聚集和分布,从而可以制备出重复率较高的 SERS 基底。

Fierro-Mercado 等^[16]使用热喷墨沉积制备具有银纳米颗粒的 SERS 活性基底。通过简单的化学还原方法制得具有准球形结构的胶体晶体,并在衬底上以单层或多层沉积“印刷”。沉积次数增加时,银纳米粒子分布更均匀。当纳米颗粒聚集到一定程度时,会形成“热点”效应,导致非常高的 SERS 增强。以对氨基苯硫醇为探针分子,增强因子估计可达 9.0×10^{12} 。该方法几乎可以在任何衬底上沉积纳米颗粒,因而非常适用于宽谱的传感平台和分析场景。

硅在拉曼指纹区内具有相对较低的背景,因而是常用的 SERS 衬底。Eshkeiti 等^[17-18]利用 DIMATIX 喷墨印刷机(DMP 2831)在硅晶片上喷墨印刷 400 nm 厚的银纳米颗粒薄膜,制得 SERS 基底,成功检测了有毒重金属,如 HgS, CdS 和 ZnO。金属纳米粒子聚集产生热点,使得测试样品的 SERS 强度均增加 3 至 5 倍,证实了印刷制得 SERS 基底用于检测有毒重金属的可行性。

石英和熔融石英也具有非常低的 SERS 背景,容易集成到其他分析系统中,而且比硅衬底更便宜;此外,可以通过涂覆或浸渍其他材料改变表面亲/疏水性,因而玻璃也是常用的 SERS 基材之一^[19]。Saarinen 等^[20]在玻璃衬底上喷墨印刷银纳米颗粒,制备所得 SERS 基底可用于检测结晶紫溶液,检测限约达 $10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。此外,他们发现喷墨印刷的银纳米颗粒的烧结温度对 SERS 活性具有很大影响。温度达 200 °C 时,导致银上有污染层,会消除 SERS 信号。Carmelo 等^[21]探索的喷墨印刷 SERS 热点的新方法也是在玻璃衬底上进行的。通过对齐依次印刷茜素、银纳米粒子阵列,优化喷墨印刷参数,以重复的方式分配液滴,不断增加表面上分子浓度。染料茜素作为分析物进行 SERS 检测,在各个喷墨液滴处检测到的浓度与从胶体溶液中检测到的浓度相当,约为 $4 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。银纳米粒子自发聚集会产生 SERS 活性热点,可以通过该方法制备有序液滴阵列,达到高再现性分布的热点。

纸张具有天然的亲水性,可用于分析物的收集、分离、浓缩。实际上,在选择纸基作为 SERS 基底时,来自衬底的散射光可能会干扰分析物的信号。White 小组^[22]为了选择背景信号低的材料,测量了 21 种不同类型纸张的散射光,试验发现背景最低的纸张是滤纸和色谱纸。他们利用商用印刷机在纤维素纸上喷墨印刷制备 SERS 活性基底。由于纸质基材的柔性,该基底可以作为表面拭子大面积的收集表面痕量分析物,进行化学检测(图 2)。检测的物质包括低至 $9.5 \times 10^{-14} \text{ g}$ 的罗丹明 6G(R6G)、 $4.13 \times 10^{-10} \text{ g}$ 的有机磷酸盐马拉硫磷、 $9 \times 10^{-9} \text{ g}$ 的海洛因、 $1.5 \times 10^{-8} \text{ g}$ 的可卡因、 $1 \times 10^{-9} \text{ g}$ 孔雀石绿(MG)、 $1 \times 10^{-8} \text{ g}$ 福美双^[23]。

Weng 小组^[24]介绍了在普通滤纸上印刷小金种子油墨。印刷的金种子在生长溶液中原位生长并形成金纳米颗粒纸条。喷墨印刷纸条的局部表面等离子体共振由生长溶液中添

加的 AgNO_3 的浓度控制。等离子体共振引起局域场增强和纳米间隙效应使得金纳米粒子纸条具有较高的 SERS 活性。此外,SERS 性能结果表明印刷的 SERS 纸条表现出较好的均匀性和稳定性,证明了金纳米粒子纸条在实际应用中的潜力。

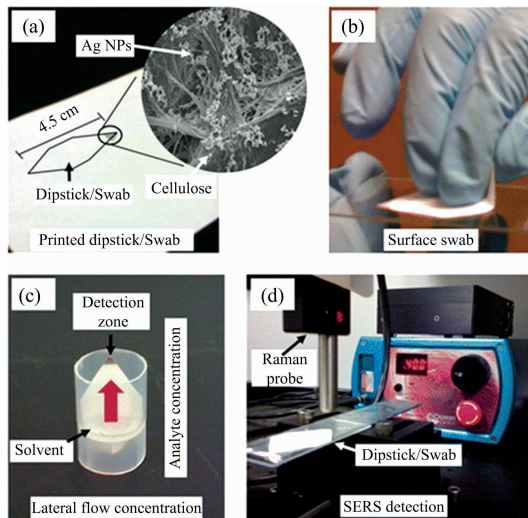


图 2 (a) 在纸上印刷银纳米颗粒形成试纸或拭子(插图:纸上银纳米颗粒的 SEM 图像);(b) 用 SERS 活性棉签擦拭表面;(c) 将试纸或拭子置于挥发性溶剂中进行侧向流动浓缩;(d) 使用便携式光谱仪的光纤拉曼探头进行 SERS 检测^[8]

Fig. 2 (a) Silver nanoparticles are printed onto paper to form a dipstick or swab (inset: SEM of silver nanoparticles on paper); (b) Swabbing a surface with the SERS-active swab; (c) Lateral flow concentration by placing the dipstick or swab in a volatile solvent; (d) SERS detection with a portable spectrometer using a fiber optic Raman probe^[8]

油墨对 SERS 活性基底的质量有着一定的影响,因而许多研究人员试图从改变油墨特性提高喷墨印刷图案质量。Yorov 小组^[25]将各种各向异性银纳米颗粒和人工混合的银胶体制成“彩虹”胶体银油墨。在纸基衬底上成功喷墨印刷制得的 SERS 活性基底,具有用于 SERS 传感器的多色灵敏度。混合溶剂油墨的好处在于提高胶体的稳定性,优于银的成核和奥斯特瓦尔德生长模式。

表面润湿性也是影响喷墨印刷质量的一个重要因素。Zhou 等^[9]利用喷墨印刷机将 AgNO_3 溶液注入硫醇修饰的铜表面,在其上通过喷墨液滴置换反应产生银微/纳米结构簇(图 3),证明了高灵敏度的 SERS 检测。其中抗生素六-氨基青霉素和青霉素钠盐,在 $1 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的低浓度下仍能被成功检测到。因此,这种具有可调节润湿性的 SERS 衬底对于检测目标分析物非常有用。

中国科学院 Yang 等^[26]按照图 4 所示方法,利用喷墨印刷辅助自组方法制备分布均匀的金纳米阵列。通过控制衬底的润湿性来研究 SERS 基底。结果发现,在疏水性基底

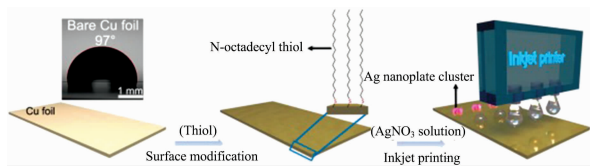


图 3 在正十八烷硫醇修饰的超疏水 Cu 基底上喷墨印刷银纳米簇阵列的示意图, 插图显示铜表面上有 5 L 水滴 (接触角 = 97°)^[9]

Fig. 3 Schematic showing the inkjet-printing-based fabrication process of an Ag nanoplate clusters array on an n-octadecanethiol-functionalized superhydrophobic Cu substrate. The inset shows a 5 L water droplet on the bare Cu surface (contact angle = 97°)^[9]

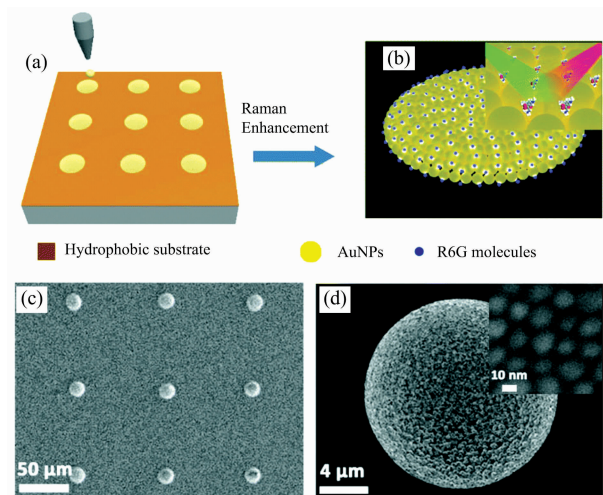


图 4 疏水衬底上 SERS 活性点的表征 (接触角: $117.6^\circ \pm 1.1^\circ$) (a): 在疏水衬底上喷墨印刷金纳米粒子阵列; (b): 金纳米粒子阵列上待测分子分布均匀, 插图显示金纳米粒子增强待测分子的拉曼光强; (c): 印刷在疏水衬底上的金纳米粒子 SERS 活性点的 SEM 图; (d): 从基底上方观察到的金纳米粒子 SERS 活性点的 SEM 图, 插图显示了 SERS 活性点上组装的金纳米粒子表面的 SEM 图, 插图显示尺寸为 (13.04 ± 1.47) nm, 纳米间隙尺寸为 (4.16 ± 0.70) nm^[26]

Fig. 4 Characterization of as-prepared SERS-active spots on hydrophobic substrates (contact angle: $117.6^\circ \pm 1.1^\circ$)

(a): An Au NP array was inkjet printed on a hydrophobic substrate; (b): The analyte molecules were homogeneously distributed on the AuNP array, and the inset shows the Raman light of the molecules was enhanced by the AuNPs; (c): SEM image of an array of AuNP SERS-active spots printed on the hydrophobic substrate; (d): SEM image of an AuNP SERS-active spot from above matrix. Inset shows the SEM image for characterizing the assembly of the surface of AuNPs on the SERS-active spots which showed that their size was (13.04 ± 1.47) nm and the size of nanogaps was (4.16 ± 0.70) nm^[26]

上喷墨印刷的金纳米颗粒紧密堆积、分布均匀, 不同点之间的增强因子差异小于 4%, R6G 检测限浓度低至 10^{-10} mol · L⁻¹。所制备的 SERS 活性图案适用于拉曼检测, 且具有优异的灵敏度、准确度, 较高再现性以及长期稳定性。在疏水

表面上, 印刷液滴三相线的后退能够消除咖啡环效应。在疏水性衬底上纳米颗粒可以均匀分布, 而且光滑表面有助于纳米颗粒的自组装。一般情况下, 疏水性衬底是制备 SERS 传感器的优先选择。

通常预制的银纳米结构活性易受环境影响。Joshi 等^[27]报道了一种印刷曝光工艺(图 5)。研究人员使用台式印刷机制备纸基银 SERS 基底。在稳定激光下印刷和曝光后, 环境条件下保存时间可以超过一年。制成的高活性 SERS 纳米结构, 浸入标准的照相显影液中冲洗, 平均增强因子可以达到 10^4 。随后, 该小组^[28]通过改变卤化盐的组成, 在纸上制造线状、颗粒状的银纳米结构薄膜。使用过量的卤化物可以有效地将银保留在纸基材表面上, 这使得每平方米仅使用 200 μg 的银就可以产生高导电的几何图案。此外, 从拉曼表征结果可以看出具有纳米颗粒形貌的样品比纳米线型的样品具有更高的 SERS 活性。

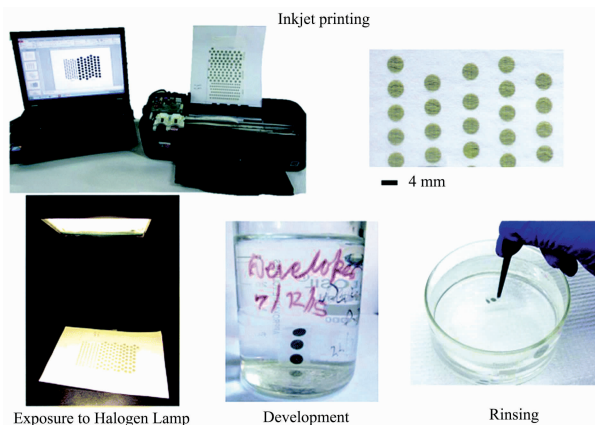


图 5 制备 SERS 基底的照片^[27]

Fig. 5 Representative photographs illustrating the sequence used for fabrication of SERS active substrate^[27]

喷墨技术制得的 SERS 基底具有较强的实际应用, 可以在表面上擦拭或浸入含有待测物分子的溶液中^[23]。Benedetti 小组^[29]提出了一种方法, 将液滴直接沉积在待测物体区域, 对物体上的油墨和着色剂进行微创原位识别。喷墨系统安装在拉曼显微镜下, SERS 分析可以在滴落后立即进行。这种方法可以直接识别物体上感兴趣的材料, 而且通过激光表面增强显微光谱法就可以进行一定空间分辨率的 SERS 分析。

基底温度影响蒸发液滴中纳米颗粒的自组装和沉积机理。Novara 等^[30]使用 Jetlab 4-XL 压电印刷机, 通过加热喷墨印刷机的衬底, 在介孔硅上印刷银油墨制备 SERS 基底。介孔硅的原材料是高硼掺杂的硅晶片。室温下, 在氢氟酸溶液中进行阳极氧化可以生成均匀的单层介孔硅。对于密集堆积的银纳米粒子, 通过优化他们的纳米结构形态, 获得“热点”, 得到巨大的拉曼增强。这种基于等离子元模式印刷制备的 SERS 基底显示出良好的均匀性和可重复性。

2 凹版印刷法

凹版印刷以其高印刷质量, 高印刷速度和低粘度油墨而

闻名。图 6 所示，凹版印刷的主要组成部分有凹版滚筒、墨斗、刮刀、压印滚筒^[31]。凹版滚筒的表面图案化成小单元(图 6 “Cells”)。图像载体上的小单元负责将墨水从墨斗传送到基底。当凹版滚筒在墨斗中旋转时，这些单元充满墨水。刮刀会除去残留在圆筒表面的过量墨水。通过压印滚筒辅助墨水从单元转移到基底上^[31]。

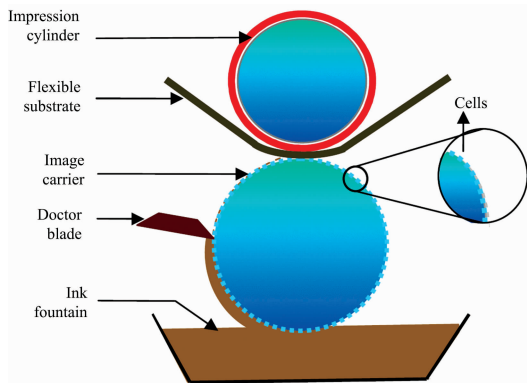


图 6 凹版印刷示意图^[31]

Fig. 6 Schematic diagram of gravure printing^[31]

Aljanabi 等^[32]开发了用于检测毒品可卡因的 SERS 基底。在柔性可拉伸的热塑性聚氨酯(TPU)基底上凹版印刷银纳米粒子油墨，平均粒径为 150 nm。研究了印刷基底增强可卡因拉曼光谱的可行性，观察到可卡因的拉曼光谱强度的增强因子为 3。

Eshkeiti 等^[10]在三棱纸上凹版印刷单层和双层银纳米粒子油墨金属层，制备了一种新型纸基 SERS 基底。粒径为 20~50 nm。证明了 SERS 基底检测有毒重金属化合物硫化汞的能力。与吸附在裸纸上的目标分子相比，基于印刷产生的 SERS 效应获得了五个数量级的增强。研究发现，柔性纸基材的弯曲对拉曼光谱强度有一定的影响。基材 70°弯曲时，获得了 500% 的增强拉曼光谱强度。随后，该小组^[33-34]通过在柔性聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)基材上凹版印刷银纳米粒子成功地制造了有效的 SERS 基底。平均粒径为 150 nm。印刷所得 SERS 基底成功检测了气相爆炸性有机化合物(2, 4-二硝基甲苯)。与吸附在裸 PET 上的目标分子相比，拉曼信号强度的增强因子为 4。当印刷板板的温度从 25 °C 增加到 65 °C 时，研究发现拉曼光谱强度降低了 85%。

我们课题组^[12]以称量纸为衬底，通过喷墨打印银纳米粒子(AgNPs)和凹版印刷还原磺化氧化石墨烯(S-RGO)技术相结合，发展了一种高效的复合结构柔性 SERS 活性基底，如图 7 所示。研究发现 S-RGO/Ag 纳米粒子复合结构比纯银纳米粒子具有更高的增强能力。通过测试 572 点得到 S-RGO/Ag 纳米粒子的相对标准偏差(RSD)为 7.90%，表现出良好的均匀性；此外，复合结构基底具有优异的增强效果(拉曼增强因子高达 10⁹)，良好的灵活性、重复性(RSD 小于 3.36%)，以及长久的稳定性(RSD 约为 7.19%)。此外，我们对 2015 年制备的 S-RGO/AgNPs 样品进行了持续跟踪测试，直接用封口袋保存，室温放置三年多之后进行再次拉曼检测，发现样品仍然具有非常好的 SERS 活性。

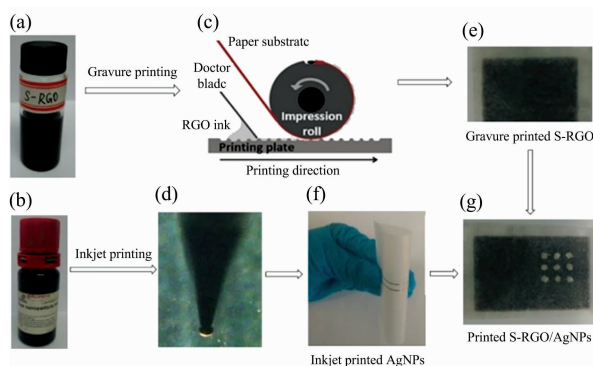


图 7 (a, b) S-RGO 油墨和银纳米粒子油墨的图片；(c) 凹版印刷工艺示意图；(d) 喷墨印刷过程的照片；(e, f) 在柔性称量纸上凹版印刷的 S-RGO 薄膜和喷墨印刷的银纳米粒子线照片；(g) 在涂覆 S-RGO 的称量纸上喷墨印刷的银纳米粒子点阵照片^[11]

Fig. 7 (a, b) Photographs of S-RGO ink and Ag nanoparticle ink; (c) Schematic illustration of the gravure printing process; (d) Photograph of the inkjet printing process; (e, f) Photographs of gravure printed S-RGO thin film and inkjet printed Ag NPs lines on flexible weighing paper; (g) Photograph of inkjet printed Ag NPs spots array on S-RGO coated weighing paper^[11]

3 丝网印刷法

图 8(a)显示了丝网印刷制备 SERS 阵列的过程。将预先准备的印刷油墨放置在具有许多图案的编织网格上。然后，丝网印刷机的硬质刮板移过编织网，使油墨通过图案区域。丝网印刷油墨几秒钟后，从丝网上取下基底并使其风干。图 8(b)是拉曼光谱仪测试样品的示意图。

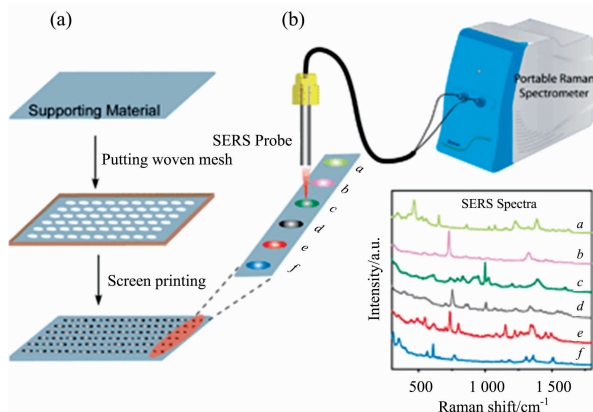


图 8 (a) 用于印刷 SERS 阵列的制造工艺的示意图；(b) 丝网印刷的 SERS 阵列，使用小型便携式拉曼光谱仪检测不同的样品^[12]

Fig. 8 (a) Schematic illustration of fabrication processes for printing SERS arrays; (b) the screen printed SERS arrays are employed to detect different samples using a small portable Raman spectrometer^[12]

Kim 小组^[35]展示了在纸基上网印刷羧甲基纤维素钠(CMC)-金纳米粒子。通过优化柠檬酸盐顶端的金纳米粒子尺寸、CMC 浓度、CMC 溶液-金纳米粒子的体积比以及印刷周期等参数,使纳米颗粒分散均匀、咖啡环效应最小化。通常增强因子在 $10^4 \sim 10^8$ 范围内,最高可达 10^{14} 。循环印刷两次,混合物 2-Wt% CMC 和金纳米粒子的比例为 7:1 时,SERS 增强效应最强。该基底表现出高重复性,不同点之间拉曼强度变化小于 5%。将其应用于两种代表性眼部感染疾病的检测时,显示出明显的拉曼峰和 SERS 效应,有助于临床中生物流体的快速护理点诊断。

Qu 等^[12]在不同支撑材料(玻璃、玻璃纤维板、滤纸等)上网印刷银纳米颗粒油墨,大批量制备 SERS 阵列。他们发现印刷的油墨存在最佳粘度。随着衬底材料上银纳米粒子数量增加(即印刷周期从 2 个循环增加到 5 个循环),拉曼峰的强度显著增加。当印刷周期进一步增加(从 6 个循环到 7 个循环),含有的银聚集体的总量持续增加导致信号饱和。在最佳工艺条件下,丝网印刷阵列显示出优异的灵敏度、稳定性和重复性。R6G 的检测浓度可以低至 $1.6 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,不同位置点之间的 SERS 信号强度变化小于 10%,SERS 性能可以稳定保持超过 12 周。随后,他们^[36]通过在纤维素纸上网印刷制造哑铃型金-银双金属微流体 SERS 传感器(图 9)。R6G 作为探针分子检测限可达 $1.1 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,增强因子为 8.6×10^6 。此外,哑铃型双金属传感器表现出良好的稳定性,SERS 性能保持超过 14 周。不同位置点之间的 SERS 强度变化小于 15%,具有高重复性。利用这些哑铃型双金属传感器,无需预分离就可以对废水样品中的取代芳烃污染物进行定量分析,证明了该 SERS 活性基底快速检测废水样品中痕量污染物的优异性能。

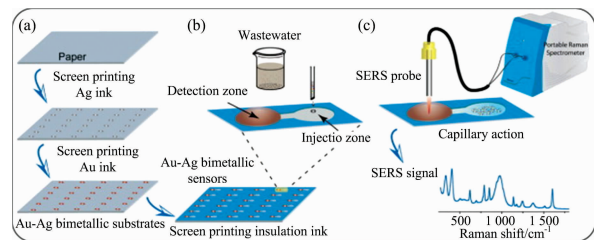


图 9 丝网印刷的金-银双金属 SERS 基底和纸基微流体 SERS 传感器的制造过程的示意图^[36]

Fig. 9 Schematic representation of the fabrication process of the screen printed Au-Ag bimetallic SERS substrates and paper-based microfluidic SERS sensors^[36]

Wu 等^[37]在塑料 PET 基材上网印刷银纳米颗粒制备 SERS 基底。R6G 作为探针分子,检测限可达 $1 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。检测 R6G 和 MG 的 784 个点的 RSD 值均小于 20%。此外,新鲜液态奶无需额外的预处理,制备的 SERS 基底可以检测其中含有的三聚氰胺。随后,他们^[38]探索丝网印刷技术制备三维 ZnO/Ag 纳米线阵列 SERS 基底(图 10)。将 ZnO 纳米粒子油墨丝网印刷在 PET 或硅晶片上,制备图案化 ZnO 纳米线阵列。然后,在图案化的 ZnO 纳米线阵列上通过磁控溅射自组装银纳米粒子。调节生长温度,可以获得具有

不同几何形态和尺寸的 ZnO 纳米线。90 °C 下制备的均匀形态的纳米线阵列具有亲水性和亲油性。通过延长磁控溅射时间,在 ZnO 纳米线上可以形成用于 SERS 增强的高密度的“热点”,MG 的检测限达到 $10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,增强因子约为 2.5×10^{10} 。ZnO/Ag 纳米线阵列可用于快速检测与食品安全相关的低浓度分子,如阿莫西林。

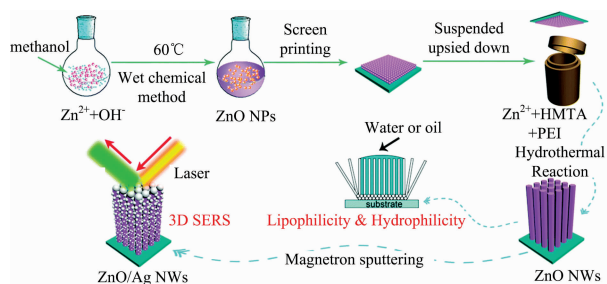


图 10 具有亲油和亲水润湿性质的图案化 ZnO 纳米线阵列和三维 ZnO/Ag 纳米线阵列 SERS 基底的制备方法的示意图^[38]

Fig. 10 Schematic of the preparation process of patterned ZnO NWA with both lipophilic and hydrophilic wetting properties and the ZnO/Ag NW 3D SERS substrate^[38]

4 其他印刷方法

为了进一步将印刷技术应用于 SERS 基底研究,一系列新型印刷方式也应运而生。Torul 等^[39]通过蜡印刷技术制备纸基微流体 SERS 基底。该基底可以简化糖尿病的诊断过程,轻松实现复杂样品的简单分析。Zhan 等^[40]开发了一种转移印刷方法制备纳米结构聚二甲基硅氧烷薄膜,制备了低成本、高灵敏度、高重复性的柔性 SERS 基底。Xie 等^[13]通过应用双光子三维印刷技术展示了在光纤面上制造类似雷达的 SERS 传感器。该传感器的卓越性能展示了三维印刷制造的优点。这种集成在光纤上的基于金的雷达式传感器的 SERS 增强性能,与高质量的基于银的 SERS 光纤传感器相当。

5 结论

印刷技术提供了快速、低成本、批量制备 SERS 活性基底的方法。通过调控衬底表面润湿性、温度、油墨粘度、表面张力、溶剂等影响因素,有望获得性能更好的 SERS 基底。印刷所用衬底多样,如硅、玻璃、石英、塑料以及纸质衬底等,可以满足快速、便携、现场检测等要求。印刷制得的 SERS 便携式传感器可以用作拭子进行痕量化学和生物分子检测,在食品安全、生物医疗、临床医学诊断等方面有着其潜在的应用前景。总之,随着现代科学与技术的快速发展,我们相信印刷技术在 SERS 基底制备方面将会有着更大的应用价值。

References

- [1] FU Cui-cui, LIANG Li-jia, QI Guo-hua, et al(付翠翠, 梁丽佳, 齐国华, 等). *Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2015, 36(11): 2134.
- [2] YANG Huan-di, LIN Xiang, LIU Yuan-lan, et al(杨焕娣, 林翔, 刘远兰, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2018, 38(1): 99.
- [3] Zheng J, He L. *Comprehensive Reviews in Food Science & Food Safety*, 2014, 13(3): 317.
- [4] Zhao W, Wu Y, Liu X, et al. *Applied Physics A*, 2017, 123(1): 45.
- [5] Zhao X, Wen J, Zhang M, et al. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9: 7710.
- [6] Tang S, Li Y, Huang H, et al. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(8): 7472.
- [7] Dugandžić V, Hidi I J, Weber K, et al. *Analytica Chimica Acta*, 2016, 946: 73.
- [8] Yu W W, White I M. *Analyst*, 2013, 138(4): 1020.
- [9] Zhou Q, Thokchom A K, Kim D, et al. *Sensors and Actuators B*, 2017, 243: 176.
- [10] Eshkeiti A, Rezaei M, Narakathu B B, et al. *Gravure Printed Paper Based Substrate for Detection of Heavy Metals Using Surface Enhanced Raman Spectroscopy(SERS)*, 2013.
- [11] Xiao G, Li Y, Shi W, et al. *Applied Surface Science*, 2017, 404: 334.
- [12] Qu L L, Li D W, Xue J Q, et al. *Lab on a Chip*, 2012, 12(5): 876.
- [13] Xie Z, Feng S, Wang P, et al. *Advanced Optical Materials*, 2015, 3(9): 1232.
- [14] Betz J F, Yu W W, Cheng Y, et al. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(6): 2224.
- [15] Benedetti D P, Zhang J, Tague T J, et al. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2014, 45(1): 123.
- [16] Fierro-Mercado P, Renteria-Beleño B, Hernández-Rivera S P. *Chemical Physics Letters*, 2012, 552(5): 108.
- [17] Eshkeiti A, Narakathu B B, Reddy A S G, et al. *Procedia Engineering*, 2011, 25: 338.
- [18] Eshkeiti A, Narakathu B B, Reddy A S G, et al. *Sensors and Actuators B*, 2012, 171-172: 705.
- [19] Thokchom A K, Zhou Q, Kim D J, et al. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2017, 252: 1063.
- [20] Saarinen J J, Valtakari D, Haapanen J, et al. *Optical Review*, 2014, 21(3): 339.
- [21] Carmelo M, Giuseppe A, Francesco A, et al. *Analytical Methods*, 2018, 10: 3215.
- [22] Yu W W, White I M. *Analytical Chemistry*, 2010, 82(23): 9626.
- [23] Hoppmann E P, Yu W W, White I M. *Methods*, 2013, 63(3): 219.
- [24] Weng G, Yang Y, Zhao J, et al. *Solid State Communications*, 2018, 272: 67.
- [25] Yorov K E, Sidorov A V, Polyakov A Y, et al. *RSC Advances*, 2016, 6(19): 15535.
- [26] Yang Q, Deng M, Li H, et al. *Nanoscale*, 2015, 7(2): 421.
- [27] Joshi P, Santhanam V. *RSC Advances*, 2016, 6(72): 68545.
- [28] Joshi P, Santhanam V. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(15): 5250.
- [29] Benedetti D P, Zhang J, Tague T J, et al. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2014, 45(1): 123.
- [30] Novara C, Petracca F, Virga A, et al. *Nanoscale Research Letters*, 2014, 9: 527.
- [31] Reddy A S G, Narakathu B B, Atashbar M Z, et al. *Sensors*, 2010 IEEE: 1596.
- [32] Aljanabi F, Narakathu B B, Emamian S, et al. *Detection of Cocaine Using Gravure Printed Silver Nanoparticle Based SERS Substrate*, 2017.
- [33] Emamian S, Eshkeiti A, Narakathu B B, et al. *Detection of 2, 4-Dinitrotoluene (DNT) Using Gravure Printed Surface Enhancement Raman Spectroscopy(SERS) Flexible Substrate*, 2014.
- [34] Emamian S, Eshkeiti A, Narakathu B B, et al. *Sensors & Actuators B*, 2015, 217: 129.
- [35] Kim W S, Shin J H, Park H K, et al. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2016, 222: 1112.
- [36] Qu L L, Song Q X, Li Y T, et al. *Analytica Chimica Acta*, 2013, 792(16): 86.
- [37] Wu W, Liu L, Dai Z, et al. *Scientific Reports*, 2015, 5: 10208.
- [38] Cui S, Dai Z, Tian Q, et al. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4: 6371.
- [39] Torul H, Çiftçi H, Çetin D, et al. *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, 2015, 407(27): 8243.
- [40] Zhan H, Cheng F, Chen Y, et al. *Composites Part B Engineering*, 2016, 84: 222.

Research Progress of Preparing Surface-Enhanced Raman Scattering Active Substrates by Printing Technologies

LI Ling, XIAO Gui-na*

College of Mathematics and Sciences, Department of Physics, Shanghai Normal University, Shanghai 200234, China

Abstract Surface enhanced Raman scattering (SERS) is an advanced surface analysis technique that can enhance the vibrational spectrum of molecules adsorbed on or in the vicinity of metal surfaces enormously. Due to its high speed, accuracy, high sensitivity, good selectivity and minimum requirements for sample preparation, SERS technique becomes the current research hotspot and shows important application prospects in the fields of chemistry, food, biology, medical treatment, etc. However, it is known that the uniformity, reproducibility and stability of SERS active substrates are still main challenges to be overcome for the use of SERS technique as a routine analytical tool. The printing methods have the advantages of simple operation, high efficiency and low cost, which are useful for designing plasmonic nanostructures. In recent years, printing technologies have been gradually applied to the preparation of SERS substrates. By optimizing the amount of hot spots to enhance the electromagnetic field, SERS active substrate with good repeatability, high stability and strong enhancement ability can be obtained. In this work, several common printing techniques for preparing SERS substrates are reviewed, including inkjet printing, gravure printing and screen printing. The influence of factors on SERS performance is analyzed, such as surface wettability of substrate, drying temperature, ink viscosity, surface tension and solvent. The research progresses of preparing SERS substrates by printing technologies are summarized, and the potential applications and future development are also prospected.

Keywords Surface enhanced Raman scattering; Active substrates; Inkjet printing; Gravure printing; Screen printing

(Received Sep. 18, 2018; accepted Jan. 20, 2019)

* Corresponding author