

用于低浓度三聚氰胺选择性检测的铝/银 纳米传感器的组装及其 SERS 性能

曹 琳[#] 陈 前[#] 姜 飞 秦利霞 康诗钊 高 峰^{*} 李向清^{*}

(上海应用技术大学化学与环境工程学院, 上海 201418)

摘要: 通过置换法在铝板上快速制备了一种即插即用型的 Al/Ag 纳米表面增强拉曼光谱(SERS)活性基底。结果表明该 SERS 基底较好地解决了银纳米颗粒在支撑物质上的吸附问题, 能够快速实现对三聚氰胺的检测, 而且具有操作简单、成本低、无损伤检测等优点, 最低检测浓度能达到 $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 满足国家食品安全要求的最低标准。另外, Al/Ag 活性基底对三聚氰胺检测具有较高的拉曼测试重现性, 连续测定 15 h 的过程中拉曼强度波动不大; 且该 Al/Ag 活性基底能够在三乙醇胺、*N,N*-二甲基甲酰胺和 1,2-丙二胺等胺类物质中实现对三聚氰胺的选择性检测。

关键词: 纳米传感器; 拉曼检测; 即插即用

中图分类号: O614

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2020)02-0295-07

DOI: 10.11862/CJIC.2020.050

Assembly of Al/Ag Nanosensor and SERS Performance for Selective Detection of Melamine with Low Concentration

CAO Lin[#] CHEN Qian[#] JIANG Fei QIN Li-Xia KANG Shi-Zhao GAO Feng^{*} LI Xiang-Qing^{*}

(School of Chemical and Environmental Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China)

Abstract: A plug-and-play Al/Ag nano surface enhanced Raman spectrum (SERS) active substrate was rapidly prepared on the aluminum plate by displacement reaction. The results showed that, with the SERS substrate, the adsorption of silver nanoparticles on the supporting can be improved, and the detection for melamine can quickly achieved. This method was with the advantages of simple operation, low cost, and no damage detection, etc. The minimum detection limit can reach $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, and it was satisfied with the minimum standards for national food safety. In addition, the Al/Ag active substrate has an excellent reproducibility for melamine detection, continuously measured for 150 h, the Raman intensity changed little. Moreover, the Al/Ag active substrate can selectively detect melamine in amines such as triethanolamine, *N,N*-dimethylformamide and 1,2-propanediamine.

Keywords: nanosensor; Raman detection; plug-and-play

0 引 言

2008 年三鹿奶粉由于添加三聚氰胺导致严重的婴幼儿健康问题, 引起人们对食品中三聚氰胺检测的高度关注。三聚氰胺(2,4,6-三氨基-1,3,5-三嗪)是一种水溶性且含有多个氮原子的化合物, 因价

格低廉, 被不良商家应用于增加乳制品中的表观蛋白质含量^[1-2]。研究发现, 人体内摄入过量的三聚氰胺会导致肾脏衰竭^[3-5], 存在潜在的癌变风险^[6]。另外, 三聚氰胺广泛应用于塑料和涂料工业, 在食品生产过程中可能会混入到食品中^[7]。因此, 三聚氰胺的分析和检测至关重要。

收稿日期: 2019-08-14。收修稿日期: 2019-12-26。

上海市科委地方能力建设项目(No.19090503700)和国家自然科学基金(No.21771125)资助。

[#] 共同第一作者。

^{*} 通信联系人。E-mail: xqli@sit.edu.cn, gaofeng@sit.edu.cn

目前,常用的三聚氰胺的检测方法有气相色谱法、高效液相色谱偶联其他设备等方法,可以满足检测灵敏度的要求。但是这些方法具有耗时长,样品处理流程及数据分析复杂,需要经验丰富的操作员和昂贵的仪器等诸多缺点^[8-12],这阻碍了上述手段在日常检测三聚氰胺中的应用。SERS 技术作为一种较为灵活的微量检测技术,具有成本低、无损害和操作简单等优点^[13],逐渐被应用于单分子检测中^[14-16]。许多物质被用作 SERS 基底的支撑材料,如二氧化钛^[17-18]、氧化锌^[19]、金纳米颗粒^[20-21]和银纳米颗粒^[22-23]等。由于贵金属纳米粒子对单分子物质的吸附能力有限,加之单一衬底对低浓度物质的检测存在一定难度,可通过组装半导体/导体和贵金属复合基底来提高 SERS 性能。如 Yin 等^[24]通过水热方法以 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 *L*-半胱氨酸为反应物先制备 3D MoS_2 纳米球,然后通过微波辅助水热法制备 3D MoS_2 -NS@Au-NPs 杂化体,实现了对牛奶中三聚氰胺的 SERS 检测。Li 等^[25]在乙二醇和 PVP-29 辅助下,以 CF_3COOAg 和 HAuCl_4 为主要反应原料通过分步反应制备的 Ag-Au 纳米箱对低浓度三聚氰胺有较灵敏的 SERS 响应。在所有的 SERS 衬底中,银纳米结构相对成本较低,且在可见光区域具有较好的表面等离子体共振特性使其对分子检测更容易^[26]。Guo 等^[27]通过合成 1.98 nm 六磷酸肌醇酯(IP6)包裹的 AgNPs 检测 Fe^{3+} 的表面增强拉曼散射,选择罗丹明 B(R6G)作为指示剂,在最佳条件下检测限可达到 $0.28 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

纳米态银的制备方法分为化学还原法和物理法。Li 等^[26]以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)提高纳米银的稳定性和均匀性,以柠檬酸钠还原硝酸银,在沸腾的条件下搅拌 1 h,冷却至室温,离心制得银纳米颗粒。但这种方法耗时长,且 PVP 可能会对 SERS 信号产生干扰。Bai 等^[28]通过结合磁控溅射和退火处理制得银纳米粒子,该方法虽然成本低,操作简单,但是得到的银纳米粒子颗粒不均匀且纯度较低。另外,一般的银拉曼基底通常在玻璃片或者硅片等材料上组装,基底本身拉曼活性低,且基底与纳米银之间的作用力弱,灵敏度低,这对于目标分子的 SERS 检测是不利的。因此,通过简单的化学方法在具有一定拉曼增强活性的基底表面负载银纳米颗粒以制备对三聚氰胺有拉曼活性的基底,从而实现对三聚氰胺的选择性检测,这具有潜在的实用价值。铝价格低廉、容易获取且能与含氮、氧等的分子配位,使其对这类分

子有一定的 SERS 增强活性^[29]。重要的是,通过合适的方法处理,容易调控其表面官能团的种类和数量,有利于与其它功能材料组装,通过协同作用以及对探针分子的富集可能会实现对目标分子的高灵敏检测。

我们选择 Al 片作为 SERS 基底的支撑物质,通过置换反应在 Al 片表面负载一定量的银纳米颗粒获得 Al/Ag SERS 基底,该方法制备的 SERS 基底耗时短、操作简单且得到的银纳米粒子较为均匀。以其为 SERS 基底,详细考察其对三聚氰胺的 SERS 性能。

1 实验部分

1.1 实验药品

实验中使用的试剂和原料 Al 片、氢氧化钠、硝酸银、三聚氰胺、三乙醇胺、丙二胺和 *N,N*-二甲基甲酰胺均是从国药集团化学试剂有限公司购买,且均未经处理直接使用。去离子水为实验室自制。

1.2 材料表征

利用 X 射线粉末衍射仪(XRD,德国 Bruker D8 Advance)测定样品的物相和结构,采用 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射源,波长 $\lambda=0.154 \text{ nm}$,管流为 40 mA,管压为 40 kV,测试范围 $2\theta=30^\circ\sim 80^\circ$ 。利用场发射扫描电镜观察底物的表面形貌,测试前无需特殊处理,直接将合适大小的 Al 片或 Al/Ag 片置于 JEOL JSM-6701F 扫描电镜(日本)下观察,工作电压 10 kV。样品的组成及元素的价态信息通过 X 射线光电子能谱(XPS, Kratos AXIS Ultra DLD 型,日本)测得,使用的 X 射线为 Al $K\alpha$ 发射($h\nu=1486.6 \text{ eV}$),并通过 C1s 峰(284.5 eV)进行校准。SERS 光谱通过拉曼光谱仪(Raman, i-Raman-532S 型,美国 B&W Tek)进行测定。

1.3 Al/Ag 基底的组装

先将 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 的 Al 片用洗洁精洗掉表面的污渍,然后分别于乙醇和丙酮中超声 10 min,将干净的 Al 片置于 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠溶液中刻蚀 5 min,水洗 3 次并快速吹干;将经上述处理的 Al 片浸入到 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝酸银溶液中,10 min 后取出,水洗 3 次吹干,备用。

1.4 Al/Ag 基底的 SERS 性能检测

1.4.1 三聚氰胺的灵敏度检测性能测试

取新配制的浓度为 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的三聚氰胺水溶液分别滴加在 Al 片、玻璃片和 Al/Ag 基底表面,烘干后利用拉曼光谱采集各种基底表面的拉曼信号

(积分时间为 40 000 ms, 激发波长为 532 nm)。同样条件下测试 10^{-4} 、 10^{-5} 、 10^{-6} 、 10^{-7} mol·L⁻¹ 的三聚氰胺水溶液在 Al/Ag 基底表面的拉曼信号。

1.4.2 稳定性测试

取新配制的浓度为 10^{-5} mol·L⁻¹ 的三聚氰胺水溶液滴加在 Al/Ag 基底, 烘干后利用拉曼光谱采集基底表面的拉曼信号, 每隔 10 h 采集一次。

1.4.3 选择性测试

取新配制的浓度为 10^{-6} mol·L⁻¹ 的三聚氰胺、三乙醇胺、丙二胺和 *N,N*-二甲基甲酰胺水溶液分别滴加于 Al/Ag 基底和玻璃片, 然后烘干, 利用拉曼光谱采集各种基底表面的拉曼信号。为了对比, 实验过程中还采集了纯三聚氰胺、三乙醇胺、丙二胺和 *N,N*-二甲基甲酰胺样品在玻璃片的拉曼信号。

2 结果与讨论

2.1 Al/Ag 基底形貌、结构和组成分析

图 1 是 Al 片和 Al/Ag 基底的 SEM 图以及在 Al/Ag 基底上 Ag 纳米颗粒的尺寸分布图。图 1A 为刻蚀后的 Al 片, 表面粗糙, 细小颗粒组成的网络清晰可见, 视野较暗。负载银纳米粒子后的表面形貌如图 1B 所示, 可见图片中视野明显变亮, 一些较大尺寸的纳米粒子集中在 Al 片网络中。这可能是由于存

在细小颗粒的网络区域性质较为活泼, 易与溶液中的银离子发生化学反应, 产生银纳米颗粒。图 1C 是较大视野下的 Al/Ag 基底的扫描电镜图, 可以看到银纳米颗粒较均匀地分散于 Al 基底上。基于图 1C 中的银纳米颗粒得到图 1D 的尺寸分布图, 该图显示银颗粒尺寸在 88~167 nm, 主要集中在 100 nm。

为表征所制备的 SERS 基底的结构, 我们对基底进行了 XRD 分析。图 2 给出了组装的 Al/Ag 基底(a)和刻蚀后的 Al 片(b)的 XRD 图。在图 2A 中观察到 Al 在 $2\theta=44.7^\circ$ 、 65.0° 和 78.2° 出现 3 个强的衍射峰, 分别归属于 Al 片的(200)、(220)和(311)晶面, 与标准卡片(PDF No.53-0780)相对应。与图 2B 的 XRD 结果相比, 在 $2\theta=37.8^\circ$ 出现 1 个新的衍射峰, 可归属于 Ag₂O 的(200)晶面, 表明 Al/Ag 中部分银元素可能以 Ag₂O 的形式存在。另外, 在 $2\theta=44.3^\circ$ 出现的新峰归属于面心立方相银的(200)晶面, 说明在 Al/Ag 基底中也存在单质银。进一步通过 XPS 研究在 Al/Ag 基底中 Ag 的 2 种价态。

为进一步确认 Al/Ag 基底中元素的组成和价态, 对该 SERS 基底进行了 XPS 分析。从 XPS 全谱(图 3A)可以观察到基底中含有 Al、O 和 Ag 元素。进一步测试了 Al/Ag 基底中的 Ag3d 轨道的高分辨 XPS 谱, 结果如图 3B 所示。通过高斯分峰可拟合出

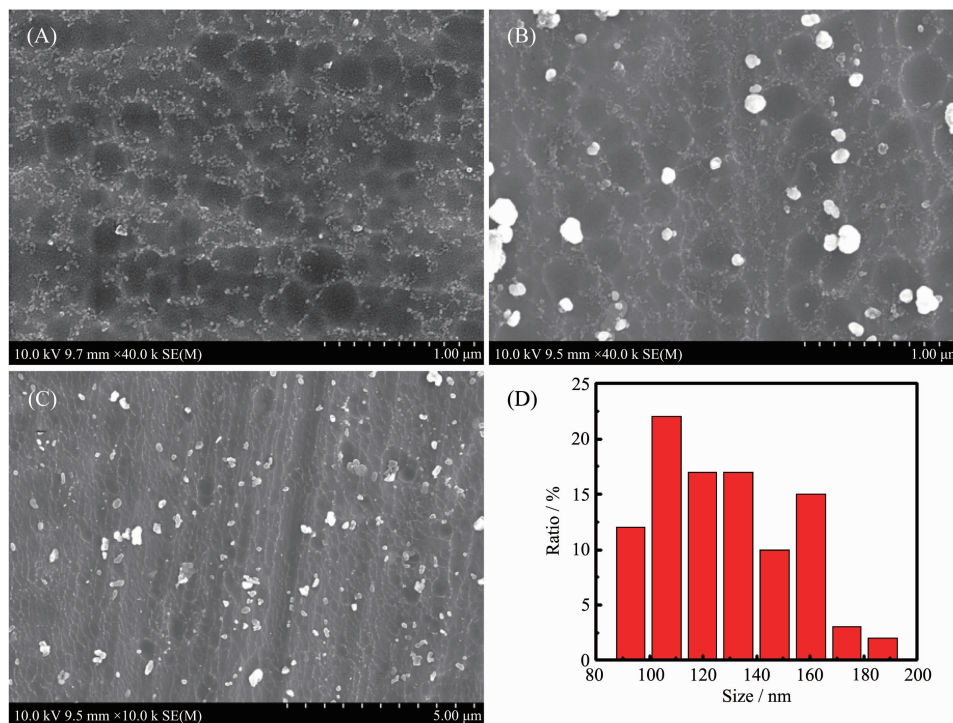


图 1 (A) Al 和(B, C) Al/Ag 的扫描电镜图和(D) Ag 纳米颗粒的尺寸分布

Fig.1 SEM images of (A) Al and (B, C) Al/Ag, and (D) size distribution of Ag

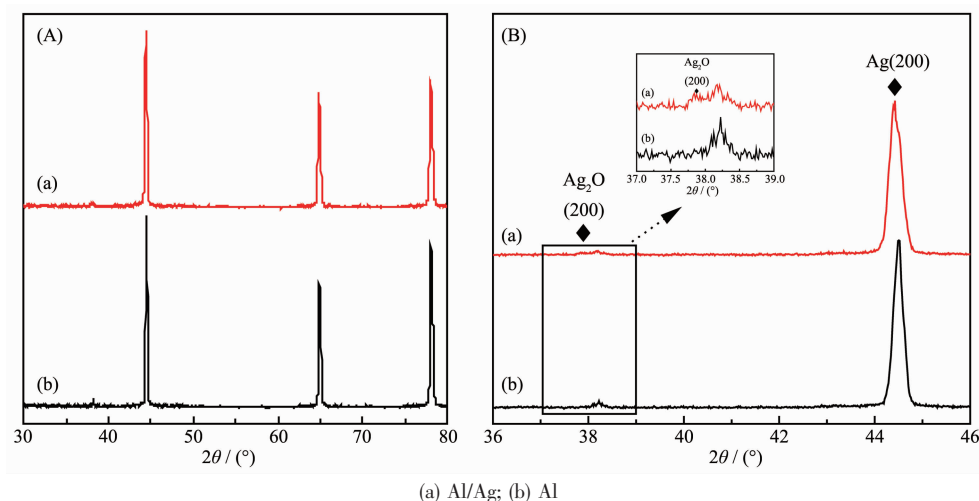


图 2 样品的(A) XRD 图和(B)局部放大 XRD 图

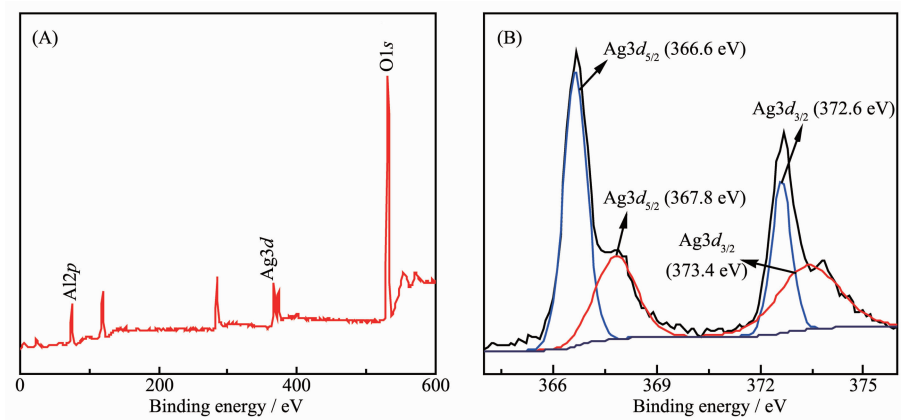
Fig.2 (A) XRD patterns and (B) enlarged XRD patterns in 2θ range of $36^\circ\sim46^\circ$ of samples

图 3 Al/Ag 的(A) XPS 全谱和(B) Ag3d 轨道的高分辨 XPS 谱

Fig.3 (A) Typical XPS survey spectra and (B) high resolution XPS spectra of Ag3d of Al/Ag

4 个峰, 其中位于 366.6 和 372.6 eV 的 2 个峰分别归属于 Ag_2O 的 $\text{Ag}3d_{5/2}$ 和 $\text{Ag}3d_{3/2}$ 轨道^[30], 而位于 367.8 和 373.4 eV 的 2 个峰可归属于单质银的 $\text{Ag}3d_{5/2}$ 和 $\text{Ag}3d_{3/2}$ 轨道^[31]。这进一步证实了 Al/Ag 基底中银元素以 2 种价态形式存在。由此可见, XPS 的结果与 XRD 结果相一致。

2.2 三聚氰胺的拉曼光谱研究

三聚氰胺的结构如图 4 所示, 具有 D_{3h} 对称性

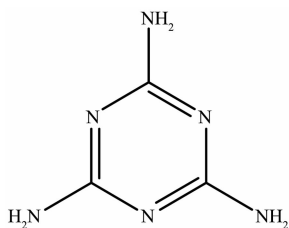


图 4 三聚氰胺结构式

Fig.4 Structure of melamine

结构, 因此可以用拉曼光谱检测。已有研究表明, 位于 665 cm^{-1} 处的特征峰归属于三聚氰胺中三嗪环呼吸模式和面内变形振动, 574 cm^{-1} 为 $\text{N}=\text{C}=\text{N}$ 弯曲振动与 NH_2 基团扭转运动的混合模式, 975 cm^{-1} 归属于 $\text{C}=\text{N}$ 与 $\text{N}=\text{C}=\text{N}$ 弯曲振动的共同作用^[32-33]。

我们研究了不同基底对三聚氰胺的拉曼响应。如图 5 所示, 曲线 a、b 和 c 分别代表 $10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 三聚氰胺溶液在玻璃片、Al 片和 Al/Ag 基底上的拉曼光谱。可以看出, 三聚氰胺在玻璃片上仅显示微弱的拉曼信号, 这说明以玻璃为拉曼基底对三聚氰胺不敏感; 而三聚氰胺在 Al 片上显示强于在玻璃片上的拉曼信号, 说明 Al 片是比玻璃片更好的拉曼基底, 而在 Al/Ag 基底上三聚氰胺的特征拉曼峰明显增强。比较 3 种不同基底对三聚氰胺的拉曼增强效果, 拉曼活性从低到高依次是玻璃片、Al 片和 Al/Ag 基底。这说明 Al/Ag 基底是对三聚氰胺进行拉曼检测

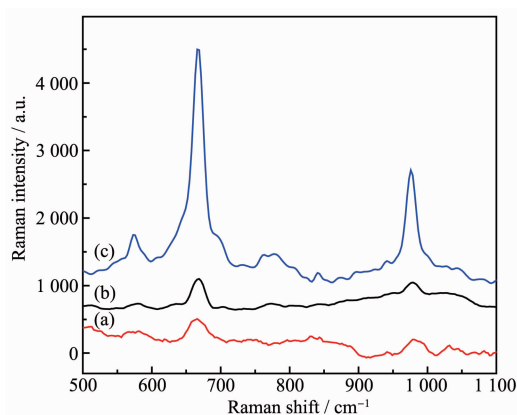
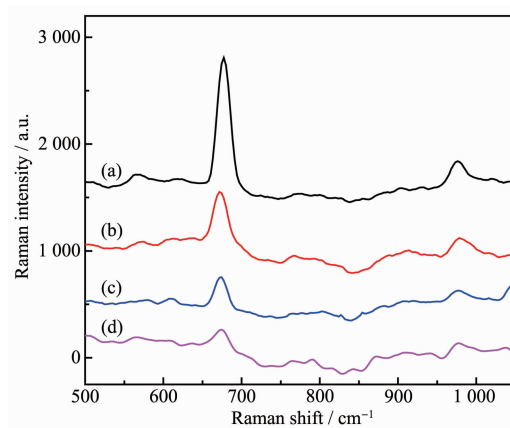


图5 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 三聚氰胺溶液在(a) 玻璃、(b) Al片和(c) Al/Ag 基底上的 SERS 谱图

Fig.5 Raman spectra of $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ melamine on (a) glass, (b) Al and (c) Al/Ag substrate

较好的活性基底。

通过以上分析,我们发现三聚氰胺在 Al/Ag 基底上拉曼信号最高,因此选择 Al/Ag 基底对不同浓度的三聚氰胺进行拉曼检测。图6显示了不同浓度的三聚氰胺水溶液在 Al/Ag 基底的 SERS 光谱。从光谱显示的结果可以看出,随三聚氰胺浓度的降低,拉曼强度逐渐减弱,当三聚氰胺浓度降低到 $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,依然可以检测到三聚氰胺位于 667 cm^{-1} 的归属于三聚氰胺中三嗪环呼吸模式和面内变形振动的特征峰。上述结果表明所制备的 Al/Ag 基底上能检测到 $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的三聚氰胺,这满足我国食品安全检测中心提出的婴幼儿乳粉中三聚氰胺含量不得超过 $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ($7.9 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 和其它乳制品中不超过 $2.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ($2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的要求。因此,所



(a) 10^{-4} , (b) 10^{-5} , (c) 10^{-6} and (d) $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ melamine

图6 不同浓度的三聚氰胺溶液在 Al/Ag 基底上的 SERS 谱图

Fig.6 SERS spectra of different concentrations of melamine solution on Al/Ag substrate

制备的 Al/Ag 基底能够满足对实际生活中三聚氰胺的拉曼检测要求。

基底对待检测物的拉曼测试重现性是评价基底性能的重要参数之一,为此我们对 Al/Ag 基底检测三聚氰胺的重现性进行了探究。图7A中的曲线是每隔10 h测试的 Al/Ag 基底上 $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的三聚氰胺的拉曼光谱图,从中可以看到在150 h内三聚氰胺的拉曼强度总体保持在同一强度。据文献报道^[33]三聚氰胺在 667 cm^{-1} 处的特征峰为三嗪环的呼吸振动,拉曼活性较强。在本实验中制备的 Al/Ag 基底上由于三聚氰胺分子与银纳米粒子之间产生较强的相互作用,进而发生电荷转移,使电荷重新分配,

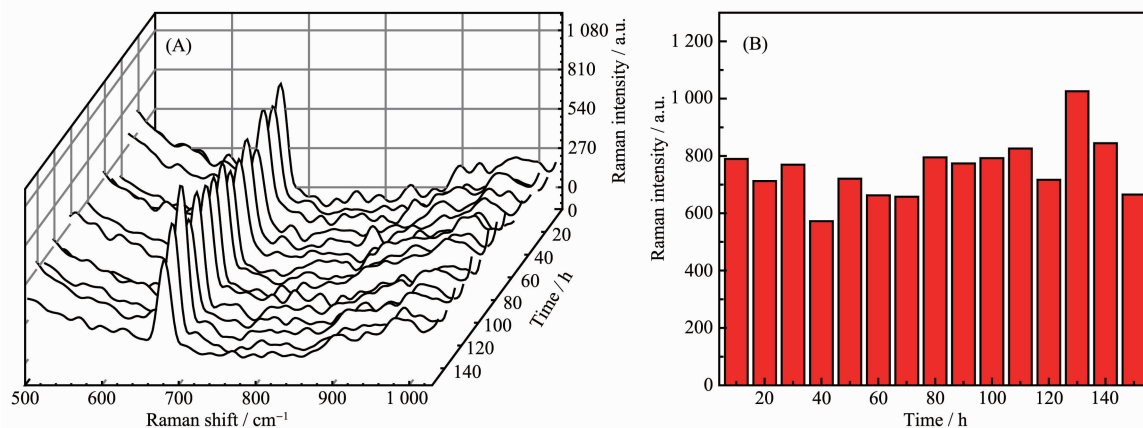


图7 $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的三聚氰胺在 Al/Ag 上 150 h 内每隔 10 h 测试的拉曼光谱 (A), 667 cm^{-1} 处拉曼强度与时间的关系柱状图 (B)

Fig.7 SERS spectra of $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ melamine on Al/Ag at intervals of 10 h within 150 h (A) and column chart of the relationship between the Raman intensity at 667 cm^{-1} and time

引起极化率的变化,导致其拉曼信号增强^[34-35]。因此,以 667 cm^{-1} 处的拉曼主特征峰的强度作柱状图(图 7B),能更直观地观察到主特征峰的强度在 150 h 内基本保持不变(在 130 h 时拉曼强度有增加,这可能一方面由于仪器待机时间过长,造成测量误差;另一方面原因可能是空气中的水分子影响三聚氰胺在基底的吸附,致使拉曼强度有所波动)。

为了研究 Al/Ag 基底是否对三聚氰胺具有选择性,我们选择了另外 3 种水溶性胺类化合物三乙醇胺、*N,N*-二甲基甲酰胺和 1,2-丙二胺进行拉曼测

试。结果如图 8 所示,曲线 a 和 b 分别代表 $10^{-6}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的胺类物质在 Al/Ag 基底和玻璃片基底的拉曼光谱,曲线 c 为单纯胺类物质在玻璃片基底的拉曼信号。从图中可以看出,当待检测物的浓度为 $10^{-6}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,在 Al/Ag 基底上只能观察到三聚氰胺的拉曼信号峰,而并未观察到其它 3 类待检测物(三乙醇胺、*N,N*-二甲基甲酰胺和 1,2-丙二胺)的拉曼信号。这初步说明 Al/Ag 基底对低浓度三聚氰胺具有较高的 SERS 活性和较好的选择性。

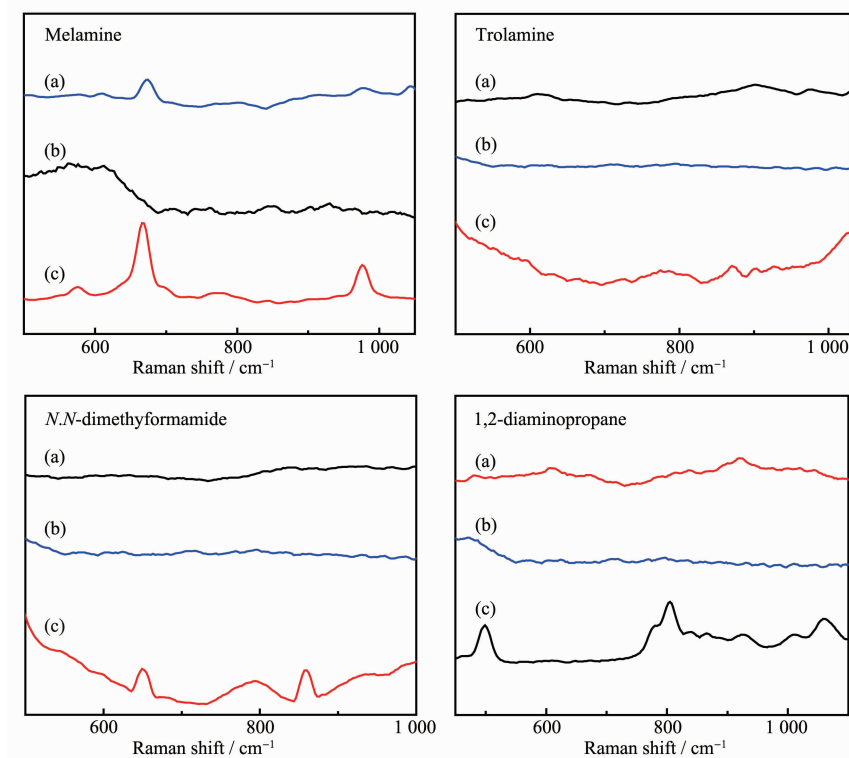


图 8 $10^{-6}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的三聚氰胺、三乙醇胺、*N,N*-二甲基甲酰胺和 1,2-丙二胺在 Al/Ag (a)和玻璃基片 (b)上的拉曼光谱; 纯三聚氰胺、三乙醇胺、*N,N*-二甲基甲酰胺和 1,2-丙二胺在玻璃片上的拉曼光谱 (c)

Fig.8 Raman spectra of $10^{-6}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ of melamine, triethanolamine, *N,N*-dimethylformamide and 1,2-diaminopropane on the Al/Ag (a) and glass (b), respectively; Raman spectra of pure melamine, pure triethanolamine, pure *N,N'*-dimethylformamide and pure 1, 2-diaminopropane on glass (c)

3 结 论

通过置换法在铝板上快速制备了一种即插即用型的 Al/Ag 纳米 SERS 活性基底。通过对三聚氰胺的拉曼活性测试,发现该 SERS 基底能够快速实现对三聚氰胺的检测,而且具有操作简单、成本低、无损伤检测等优点,最低检测浓度能达到 $10^{-7}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,满足国家食品安全要求对三聚氰胺检测的最低标准。另外,Al/Ag 基底对三聚氰胺检测具有较高的

拉曼重现性和较好的选择性,这对于实现 Al/Ag 基底在实际中的应用非常有利。本研究对快速构筑具有 SERS 活性的传感器并实现对食品中有毒、有害物质的快速检测提供一定的理论和实验基础。

参考文献:

- [1] Moore J C, Spink J, Lipp M. *J. Food Sci.*, **2012**,77:118-126
- [2] Tittlemier S A, Lau B P, Ménard C, et al. *Food Addit. Contam.*

- B*, **2010**,**3**:140-147
- [3] Dorne J L, Doerge D R, Vandebroek M, et al. *Toxicol. Appl. Pharm.*, **2013**,**270**:218-229
- [4] Hsieh T J, Hsieh P C, Tsa Y H, et al. *Toxicol. Sci.*, **2012**, **130**:17-32
- [5] Brown C A, Jeong K S, Poppenga R H, et al. *J. Vet. Diagn. Invest.*, **2007**,**19**:525-531
- [6] Zhang Q H, Yang G Y, Li J T, et al. *Regul. Toxicol. Pharm.*, **2011**,**60**:144-150
- [7] Feng D F, Wu Y, Tan X C, et al. *Sens. Actuators B*, **2018**, **265**:378-386
- [8] ZHANG Xiao-Dong(张晓东), YANG Yang(杨阳), LI Hong-Xin(李红欣), et al. *Prog. Chem.*(化学进展), **2016**,**10**:1550-1559
- [9] Pan X D, Wu P G, Yang D J, et al. *Food Control*, **2013**,**30**: 545-548
- [10] Filazi A, Sireli U T, Ekici H, et al. *J. Dairy Sci.*, **2012**,**95**: 602-608
- [11] LI Yue-Jun(李跃军), CAO Tie-Ping(曹铁平), MEI Ze-Min(梅泽民), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2019**,**35**:82-88
- [12] Poorjafari N, Zamani A, Mohseni M, et al. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, **2015**,**12**:1003-1010
- [13] Huy B T, Phamb Q T, An N T T, et al. *J. Lumin.*, **2017**,**188**: 436-440
- [14] Sun M, Chen P, Zhao A W, et al. *Anal. Methods*, **2019**,**11**: 1923-1929
- [15] Chen H Y, Lin M H, Wang C Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**,**137**:13698-13705
- [16] Zhang L, Chang H X, Hirata A, et al. *ACS Nano*, **2013**,**7**: 4595-4600
- [17] Zhao B, Cao X, Torre-Roche R D L, et al. *RSC Adv.*, **2017**, **7**:21380-21388
- [18] Singh N, Prakash J, Misra M, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**,**9**:28495-28507
- [19] Li C N, Ouyang H X, Tang X P, et al. *Biosens. Bioelectron.*, **2017**,**87**:888-893
- [20] Sun Y D, Li T. *Anal. Chem.*, **2018**,**90**:11614-11621
- [21] Huang Y, Zhang X, Ringe E, et al. *Nanoscale*, **2018**,**10**: 4267-4275
- [22] Liu X, Wu D, Chang Q, et al. *Nanoscale*, **2017**,**9**:15390-15396
- [23] Chen P, Zhao A W, Wang J, et al. *Sens. Actuators B*, **2018**, **256**:107-116
- [24] Liang X, Zhang X J, You T T, et al. *Raman Spectrosc.*, **2018**,**49**:245-255
- [25] Li J M, Yang Y, Qin D. *J. Mater. Chem. C*, **2014**,**2**:9934-9940
- [26] Li R P, Yang J L, Han J H, et al. *Physica E*, **2017**,**88**:164-168
- [27] Guo X Y, Li M H, Hou T, et al. *Sens. Actuators B*, **2016**, **224**:16-21
- [28] Bai Y M, Yan L L, Wang J, et al. *Photonic Nanostruct.*, **2017**,**23**:58-63
- [29] Zhao N, Li H F, Xie Y R, et al. *Electrophoresis*, **2019**,**40**: 3123-3131
- [30] Zhu K, Hong Z, Kang S Z, et al. *J. Phys. Chem. Solids*, **2018**,**115**:69-74
- [31] Zhang T Y, Li X Q, Kang S Z, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2013**,**402**:279-283
- [32] Mircescu N E, Oltean M, Chis V, et al. *Vib. Spectrosc.*, **2012**,**62**:165-171
- [33] Kmmmer E, Drfer T, Csúki A, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2012**, **116**:6083-6091
- [34] Orozco-Gonzalez Y, Tarakeshwar P, Canuto S, et al. *ChemPhysChem*, **2016**,**17**:1-7
- [35] Nayak D R, Bhat N, Venkatapathic M, et al. *J. Mater. Chem. C*, **2017**,**5**:2123-2129