辅助络合剂对银结晶的影响及纳米银基底的应用

于晓辉, 赵健伟*, 陈峰*, 孙志, 杨陈琛, 程娜

嘉兴学院材料与纺织工程学院, 嘉兴 314001

*通讯作者, E-mail: jwzhao@zjxu.edu.cn; ChenFeng85@zjxu.edu.cn

收稿日期: 2021-03-17; 接受日期: 2021-04-23; 网络版发表日期: 2021-05-17

浙江省自然科学基金(编号: LY19E090005)和嘉兴市科技计划(编号: 2020AD10017, 2019AD32017和2020AY10008)资助项目

摘要 本文介绍了一种电化学沉积制备大面积均匀平整的结晶纳米颗粒银层作为表面增强拉曼散射(SERS)活性基底的方法。研究表明, 在电沉积工作液中当辅助络合剂羟基乙叉二膦酸达到足量浓度(大于4 g/L)时, 可与主络合剂5,5-二甲基海因(110 g/L)形成有效的二元互补络合体系从而使成核机理由瞬时成核向连续成核转变。此时得到的结晶纳米颗粒银层具有良好的SERS性能, 如对罗丹明6G的检测限可低至 1.0×10^{-13} mol/L, SERS均匀性的相对标准偏差低于8%, 对甲基橙的平均增强因子可达 6.3×10^6 。扫描电镜表征也表明该纳米银基底的颗粒尺寸和粒间距符合产生SERS“热点”的要求, 即粒径在10 nm左右, 粒间距小于5 nm。最后将该活性基底用于违禁色素苏丹III和苏丹IV的检测后发现, 检测限可分别低至 5.0×10^{-12} mol/L和 1.0×10^{-11} mol/L, 从而展示了其广阔的应用前景。

关键词 电化学沉积, 辅助络合剂, 二元互补络合, 表面增强拉曼散射, 检测限

1 引言

当今社会, 超灵敏检测技术在环境保护^[1]、食品安全^[2]、生物医药^[3]等许多领域正发挥着越来越重要的作用, 而表面增强拉曼散射(Surface-Enhanced Raman Scattering, SERS)技术以其简便、无损、超高灵敏度等优点已引起广泛的关注^[4-6], 其中SERS活性基底的制备是关键。由于具有理想的等离子体增强效应和生物相容性, 目前的SERS基底研究主要集中在金、银等贵金属元素^[7,8]。而与金相比^[9,10], 利用银制备得到的SERS基底具有活性高、成本低廉等优点^[11-13], 因此目前受到了更多的关注。Natan^[14]曾经指出理想的

SERS基底应具备如下特征: (1) 金属纳米粒子的尺寸小于50 nm, 同时粒间距小于10 nm; (2) 基底表面的纳米粒子应该有序排列, 以保证整个表面的增强效果的偏差小于20%。

近年来SERS活性基底的制备方法主要集中在两种研究思路: 一种是以自组装^[13,15,16]为代表的先制备相应的金属纳米粒子再进行有序排列; 另一种是以模板法^[17,18]、纳米压印^[19,20]等为代表的先形成相应的表面形貌再进行金属纳米粒子的制备。以自组装为例, Han等^[15]首先合成得到了金-银合金纳米粒子, 然后以单层石墨烯为纳米垫片形成了合金纳米粒子/石墨烯/合金纳米粒子的三明治杂化纳米结构, 同一层中的合

引用格式: Yu X H, Zhao J W, Chen F, Sun Z, Yang C C, Cheng N. The effect of auxiliary complexing agent on silver crystallization and the application in SERS. *Sci Sin Chim*, 2021, 51: 1520–1529, doi: 10.1360/SSC-2021-0063

金纳米粒子之间以及单层石墨烯内部的纳米间隙均能产生高密度的SERS“热点”。Li等^[16]将事先制备好的银纳米立方体在油/水界面自组装成有序阵列, 接着负载到聚(二甲基硅氧烷)薄膜表面形成的活性基底对罗丹明6G的检测限可低至 1.0×10^{-9} mol/L, 同时SERS活性的相对标准偏差可控制在12%左右。以模板法为例, Akinoglu等^[17]在纳米柱阵列表面沉积金纳米粒子, 得到的位于纳米柱阵列底部的穿孔金薄膜和位于阵列顶部的互补金纳米点阵列之间可产生垂直耦合等离子体阵列, 其平均增强因子可达 10^7 , 相对标准偏差在8%左右。以纳米压印为例, Lee等^[19]利用纳米压印光刻技术首先在基底表面形成均匀的纳米孔结构, 随后在这些纳米孔内进行电化学反应形成具有微小纳米间隙的银纳米晶体结构, 以此作为SERS活性基底对罗丹明6G的检测限甚至可低至 1.0×10^{-15} mol/L。

目前的这些活性基底的制备方法都是将控制金属纳米粒子的尺寸和排列分布间距分步实施, 这不仅复杂了制备流程, 也降低了制备效率。电化学沉积技术则提供了一种可能的解决方案, 因为电沉积过程有连续成核和瞬时成核两种成核机理, 在连续成核过程中, 还未等原先的晶核足够生长, 周围已有新的晶核开始生长, 这就有可能形成金属纳米粒子尺寸细小且排列紧密的表面形貌。但是目前在利用电化学沉积技术制备银的SERS活性基底的研究方面, 制备得到的基底表面的银纳米颗粒尺寸还主要集中在40~100 nm之间^[21~23], 还难以达到产生理想SERS效应的要求。本文通过调节二元互补络合体系中主络合剂和辅助络合剂的浓度比来控制电沉积的成核机理向连续成核转变, 成功制备了具有上述理想SERS基底特征的电沉积结晶纳米银层, 并通过拉曼光谱研究其SERS活性, 通过扫描电镜(SEM)研究其表面形貌, 最后研究了其对实际样品的检测性能。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

主络合剂5,5-二甲基海因(DMH)、苏丹III和苏丹IV均为分析纯, 购自梯希爱(上海)化成工业发展有限公司(中国); 辅助络合剂羟基乙叉二膦酸(HEDP)为分析纯, 购自西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司(中国); 碳酸钾 K_2CO_3 、氢氧化钾KOH、硝酸银 $AgNO_3$ 、

无水乙醇和丙酮均为分析纯, 硫酸质量分数为95.0%~98.0%, 硝酸质量分数为65.0%~68.0%, 购自国药集团化学试剂有限公司(中国); 15 mm×15 mm×0.8 mm的紫铜片购自嘉兴嘉信医疗器械股份有限公司(中国); 罗丹明6G(R6G)为分析纯, 购自麦克林试剂公司(中国); 甲基橙为分析纯, 购自天津市光复科技发展有限公司(中国)。电化学曲线由DH7001电化学工作站(中国东华测试)测定; 拉曼光谱数据在DXR2xi型显微共焦拉曼光谱仪(美国赛默飞世尔)上测定; 扫描电子显微镜(SEM)表征采用S-4800场发射扫描电子显微镜(日本日立)进行测试。

2.2 实验方法

(1) 电沉积工作液的制备。首先将220 g的主络合剂DMH和30 g的导电盐 K_2CO_3 用少量去离子水溶解均匀, 再加入90 °C的热水和20 g的KOH搅拌均匀, 此时溶液体积在750~800 mL左右。在将溶液温度冷却至45~55 °C之间以后, 继续加入10 g的KOH使溶液的pH值大于9。接着另取一烧杯, 在将45 g的 $AgNO_3$ 溶于80 mL的去离子水中以后, 将此 $AgNO_3$ 溶液用约1 h的时间缓慢滴加到上述溶液中, 期间每隔6 min加入5 g的KOH固体, 共需加入50 g, 如遇生成大量白色沉淀, 可适当降低滴加速度。然后将不同质量(0、4、8和12 g)的辅助络合剂HEDP溶于20 mL的去离子水中, 用4 g的KOH饱和溶液中和后, 缓慢加入到上述溶液中。此时所配溶液的pH值应在10.5左右, 如果略低用KOH固体继续调节至10.5, 加去离子水至1 L, 置于暗处陈化24 h后再稀释一倍, 即可得到含有不同浓度(0、2、4和6 g/L)HEDP的电沉积工作液。

(2) 电沉积纳米银基底的制备。将15 mm×15 mm×0.8 mm的紫铜片作为沉积银基底, 在45 °C条件下无水乙醇超声洗涤15 min, 取出后去离子水洗涤; 在 45 ± 2 °C加热条件下, 电流密度为3~5 A/dm², 阴极脱脂5 min, 取出后去离子水洗涤; 室温下电化学抛光20 s, 取出后去离子水洗涤; 室温下用10%(体积分数)的稀硫酸溶液浸泡5 min活化, 取出后去离子水洗涤; 室温下电流密度为2.0 A/dm², 阴阳极面积比为1:10, 恒电流沉积积铜5 min, 取出后去离子水洗涤; 室温下电流密度为1.0 A/dm², 阴阳极面积比为1:10, 分别在含有不同浓度(0、2、4和6 g/L)HEDP的工作液中恒电流沉积5 min, 取出后去离子水洗涤, 小气流氮气吹干后备用。

(3) 拉曼光谱表征. 在上述含有不同浓度HEDP的电沉积工作液中制备得到的纳米银基底上分别滴加浓度为 1.0×10^{-8} mol/L的R6G水溶液10 μ L, 室温下自然干燥, 而后进行拉曼光谱检测. 激发光源为532 nm的氩离子激光, 激光强度为2.0 mW, 曝光时间为25 ms, 循环20次. 在优化电沉积纳米银基底的检测限研究中, 配置不同浓度的R6G水溶液, 浓度分别为 1.0×10^{-8} 、 1.0×10^{-9} 、 1.0×10^{-10} 、 1.0×10^{-11} 、 1.0×10^{-12} 和 1.0×10^{-13} mol/L, 取若干上述SERS活性最高的纳米银基底, 分别滴加上述不同浓度的R6G水溶液10 μ L, 室温下自然干燥, 而后进行拉曼光谱检测. 将优化电沉积纳米银基底在 1.0×10^{-8} mol/L的R6G水溶液中浸泡1 h后, 取出, 室温下自然干燥, 然后以 611 cm^{-1} 处特征峰峰高为基准进行SERS二维成像(Mapping)检测. 在吸附动力学研究中, 将上述若干优化纳米银基底在 1.0×10^{-5} mol/L的甲基橙水溶液中分别浸泡10、20、30、40、50、60、90、120和180 min后取出, 去离子水淋洗, 室温下自然干燥, 而后进行拉曼光谱检测. 激发光源为532 nm的氩离子激光, 激光强度为2.4 mW, 积分时间为16 ms, 循环30次. 优化电沉积纳米银基底对苏丹III和苏丹IV的检测限研究与R6G相似, 只是检测浓度范围分别调整为 1.0×10^{-6} 、 1.0×10^{-7} 、 1.0×10^{-8} 、 1.0×10^{-9} 、 1.0×10^{-10} 、 1.0×10^{-11} 和 5.0×10^{-12} mol/L, 以及 1.0×10^{-6} 、 1.0×10^{-7} 、 1.0×10^{-8} 、 1.0×10^{-9} 、 1.0×10^{-10} 和 1.0×10^{-11} mol/L. 激发光源为532 nm的氩离子激光, 激光强度为2.5 mW, 曝光时间为30 ms, 循环20次. 每个样品的拉曼强度都是由该基底表面10个随机不同位置的拉曼特征吸收峰强度平均后得到的.

(4) 电沉积纳米银的成核机理研究. 采用三电极体系, 工作电极为直径3 mm的玻碳电极, 参比电极为饱和甘汞电极, 对电极为铂丝电极. 实验前, 玻碳电极用直径为0.5 μ m的氧化铝粉抛光, 然后依次用稀硝酸、去离子水、丙酮超声清洗, 备用. 采用计时电流法时, 设置初始电位为0.20 V, 截至负电位分别为-0.85、-0.90、-0.95、-1.00和-1.05 V, 在含有不同浓度(0、2、4和6 g/L)HEDP的工作液中分别恒电势电沉积银. 采用循环伏安法时, 设置电位扫描范围为-1.20~0.50 V, 在含有不同浓度(0、2、4和6 g/L)HEDP的工作液中进行循环伏安曲线测试.

(5) 电沉积纳米银基底的结构表征. 用扫描电子显微镜在5 kV加速电压下对在含有不同浓度HEDP的

工作液中制备的电沉积纳米银基底进行表面形貌观察.

3 结果与讨论

3.1 电沉积体系的成核机理

电沉积体系中的银结晶成核机理对于控制电沉积纳米银层的表面形貌具有重要的参考价值. 本文首先采用计时电流法, 从0.20 V负向阶跃至不同的电位, 记录电流随时间的变化曲线, 从而考察在玻碳电极表面的银电沉积过程. 这里之所以选择玻碳电极是由于其惰性强, 银在其表面沉积会经历从成核到晶体生长, 再到新的核心生成这样一个完整的过程, 而金、银等贵金属电极由于表面本身就含有相应的晶体结构, 就会对上述银的沉积过程产生干扰. 图1(a)给出了在不含有辅助络合剂HEDP的工作液中不同阶跃终止电位下银电沉积的电流时间曲线. 由图中可见, 电位阶跃发生后, 短时间内电流快速升高, 对应电极表面附近溶液中银离子在电极上放电成核和结晶生长的过程^[17]. 电流达到最大值后又快速下降, 随后缓慢变化, 对应的是溶液中的银离子受到扩散控制向电极表面转移而后放电结晶生长的过程^[18]. 图1(b~d)分别为在含有不同浓度HEDP的电沉积工作液中的电流时间曲线, 也体现了类似的变化趋势.

根据Scharifker-Hills(SH)的理论模型^[24-26], 瞬时成核和连续成核模型的归一化电流可分别由如下公式表示,

$$(I/I_m)^2 = 1.9542(t_m/t) \{1 - \exp[-1.2564(t/t_m)]\}^2 \quad (1)$$

$$(I/I_m)^2 = 1.2254(t_m/t) \{1 - \exp[-2.3367(t/t_m)^2]\}^2 \quad (2)$$

式中, I_m 和 t_m 分别为电流时间曲线上的电流峰值及其对应的时间. 利用电流对最大电流的归一化再进行平方, 即 $(I/I_m)^2$, 以及时间的归一化, 即 t/t_m , 可得到归一化的电流时间曲线, 如图2所示. 将上述 t/t_m 的数值分别代入瞬时成核和连续成核的公式计算得到 $(I/I_m)^2$, 即可获得两种成核模型对应的理想归一化的电流时间曲线(图2中的两条粗实线). 从图中可以看出, 比较不同电沉积工作液在同一阶跃终止电位下的归一化电流时间曲线后发现, 随着HEDP浓度的不断提高, 成核机理逐渐由瞬时成核向连续成核转变. 尤其值得注意的是, 当HEDP浓度达到4 g/L时, 进一步提高其浓度, 成核机理并未发生明显的变化, 这就表明此时的辅助络合剂HEDP已达到饱和. 在参照SEM的表征结果后可以看

图 1 在不同浓度HEDP的工作液中电沉积银的阳极电流-时间曲线((a) 0 g/L; (b) 2 g/L; (c) 4 g/L; (d) 6 g/L)初始电位: 0.20 V; 温度: 20 ± 1 °C (网络版彩图)

Figure 1 Anodic current-time curves of electrodeposition of silver in working solution with different concentrations of HEDP ((a) 0 g/L; (b) 2 g/L; (c) 4 g/L; (d) 6 g/L) Initial potential: 0.20 V; temperature: 20 ± 1 °C (color online).

图 2 在不同浓度HEDP的工作液中电沉积银的归一化阳极电流-时间曲线((a) 0 g/L; (b) 2 g/L; (c) 4 g/L; (d) 6 g/L)初始电位: 0.20 V; 温度: 20 ± 1 °C (网络版彩图)

Figure 2 Normalized anodic current-time curves of electrodeposition of silver in working solution with different concentrations of HEDP ((a) 0 g/L; (b) 2 g/L; (c) 4 g/L; (d) 6 g/L). Initial potential: 0.20 V; temperature: 20 ± 1 °C (color online).

到, 连续成核更有利于形成粒径细小、排列紧密的电沉积纳米银层, 这可能是由于在连续成核过程中, 还未等晶核足够生长, 已有周围的晶核与其相接触, 从而形成了上述的表面形貌。

图3给出了含有不同浓度HEDP的电沉积工作液在玻碳电极表面的循环伏安图。由图中可见, 在不含有HEDP的工作液中, 电势从0.60 V向负方向扫描, 当电势超过-0.80 V时还原峰电流开始增大, 在-0.93 V处出现一个明显的还原峰, 对应的是银离子络合物在玻碳电极表面的电沉积反应。之后当电势继续向负方向扫描, 由于电极表面的银离子被不断消耗, 此时还原峰电流又逐渐减小。当电势到达-1.10 V时开始向正方向扫描, 在0.40 V处可以观察到一个明显的氧化峰, 对应的是电沉积银层的氧化溶解。当工作液中含有2 g/L的HEDP时, 还原峰电位出现在-0.95 V, 在电势向正方向扫描时出现了电流回滞现象, 这与未添加HEDP时的情况相似; 但是氧化峰电位出现了显著的变化, 由原来的0.40 V负移到0.35 V, 这就表明HEDP的添加对银的氧化溶解过程较还原沉积过程的作用更为明显。在继续将HEDP的浓度提高到4 g/L以后可以看到, 当电势向负方向扫描至-0.60 V时就开始出现还原峰电流, 并且还原峰的峰值电流也较之前有了明显的增大; 接着在电势向正方向扫描的过程中发现电流回滞现象也消失了, 同时氧化峰电位继续负移到了0.19 V, 再进一步地提高HEDP浓度对循环伏安曲线的影响就不大了, 这就说明足量的辅助络合剂HEDP可以同时明显

图3 在不同浓度HEDP的工作液中玻碳电极表面电沉积银的循环伏安曲线 (网络版彩图)

Figure 3 Cyclic voltammograms of glassy carbon electrode in silver plating solution with different concentrations of HEDP (color online).

地改善银的氧化溶解和还原沉积过程。接着在HEDP浓度为 4 g/L的电沉积工作液中继续分别加入浓度均为2 g/L的另外两种辅助络合剂ATMP和柠檬酸以后, 发现循环伏安曲线并没有出现显著的变化, 再次表明只需足量的HEDP就能同时有效地改善银的氧化还原过程。

3.2 优化电沉积纳米银基底的SERS性能

辅助络合剂HEDP在工作液中的浓度对电沉积纳米银基底的SERS增强效果的影响显著。在选定的0~6 g/L浓度范围内, 随浓度的升高纳米银基底的表面增强拉曼效果明显增强(图4), 而造成此现象的原因可能是由于连续成核机理促使电沉积层的银结晶纳米颗粒尺寸不断减小, 同时颗粒间排列更加紧密, 从而形成了更多能产生SERS效应的“热点”。当HEDP浓度高于4 g/L时, SERS效应不再明显增强, 故以此浓度的工作液制备得到的电沉积层作为优化纳米银活性基底, 分别滴加10 μ L不同浓度的R6G水溶液于若干该类基底表面, 待自然晾干后迅速采集拉曼光谱(图5(a))。由图中可见, 随着水溶液中R6G浓度的不断升高, R6G在611 cm^{-1} 处的SERS强度也在不断增强。接着以此特征峰的SERS强度对R6G浓度的对数作图后发现, 相关系数的平方(R^2)达到了0.989(图5(b)), 说明两者存在良好的线性关系, 这就为其在实际应用进行定量分析提供了可能。进一步的研究发现, 即使当R6G的浓度降低至 1.0×10^{-13} mol/L时, 依然可以观察到R6G的几个主要特

图4 HEDP浓度对电沉积纳米银基底的SERS强度的影响 (网络版彩图)

Figure 4 Effect of HEDP's concentration on surface-enhanced Raman spectroscopic intensity of silver-electrodeposited substrate (color online).

图 5 (a) 不同浓度的R6G水溶液在优化纳米银基底上的拉曼光谱图; (b) R6G分子在 611 cm^{-1} 处的SERS强度与R6G浓度对数的关系图 (网络版彩图)

Figure 5 Raman spectra for R6G adsorbed on optimized silver-electrodeposited substrate with different concentrations (a) and a plot of signal intensity of the SERS vs. $\lg c(\text{R6G})$ for the peak at 611 cm^{-1} (b) (color online).

征信号峰的信噪比(S/N)明显大于3. 因此, 可以合理地认为该纳米银基底对R6G的检测限低于 $1.0 \times 10^{-13}\text{ mol/L}$.

图6为优化纳米银基底浸泡在 $1.0 \times 10^{-8}\text{ mol/L}$ 的R6G水溶液中1 h后以峰强最高的 611 cm^{-1} 峰扫描成像的大范围Mapping图. 由图中可见, 在 $600\text{ }\mu\text{m} \times 600\text{ }\mu\text{m}$ 的扫描范围内, 不同区域之间的峰强相差小于300 counts, 即SERS均匀性相对标准偏差低于8%. 在基底的其他区域进行多次成像也得到了类似的结果, 这就表明该活性基底具有较理想的SERS重现性.

本文又以甲基橙为探针分子, 研究了优化纳米银基底的吸附动力学. 由图7(A)可见, 甲基橙分子的拉曼特征信号峰强度随着浸泡时间的延长而逐渐增强,

图 6 优化纳米银基底在 $1.0 \times 10^{-8}\text{ mol/L}$ 的R6G水溶液中的拉曼Mapping图 (网络版彩图)

Figure 6 SERS mapping of the peak at 611 cm^{-1} with $1.0 \times 10^{-8}\text{ mol/L}$ Rhodamine 6G (color online).

图 7 (a) 优化纳米银基底在 $1.0 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$ 的甲基橙水溶液中浸泡不同时间的拉曼光谱图; (b) 相应的吸附动力学分析 (网络版彩图)

Figure 7 (a) Surface-enhanced Raman spectra of an optimized silver-electrodeposited substrate soaked in $1.0 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$ methyl orange solution for different time and (b) corresponding analysis of adsorption kinetics (color online).

50 min内吸附较快, 随后吸附速率趋于平缓。

平均表面增强因子(Averaged surface enhancement factor, ASEF)也是直接反映SERS活性基底增强效应的一项重要指标^[27], 本文利用甲基橙在银表面的拉曼最强峰(1389 cm^{-1})来估算优化纳米银基底的ASEF, 计算公式如下^[28]:

$$\text{ASEF} = \frac{I_{\text{surf}}/N_{\text{surf}}}{I_{\text{bulk}}/N_{\text{bulk}}} \quad (3)$$

式中, I_{surf} 和 I_{bulk} 分别为单层的甲基橙分子在纳米银基底表面和固体粉末中在 1389 cm^{-1} 处的积分强度, N_{surf} 和 N_{bulk} 分别为激发光束照射区相应的表面和固体粉末中甲基橙分子的数量。经过计算发现增强因子可达 6.3×10^6 , 这就表明优化纳米银基底具有良好的SERS活性, 与其他利用复杂制备方法获得的活性基底具有相当的SERS效应。

3.3 优化电沉积纳米银基底的结构表征

图8为在含有不同浓度HEDP的工作液中进行电沉积反应制备得到的纳米银活性基底的SEM图片。由图中可见, 随着HEDP浓度的不断提高, 结晶纳米银颗粒的平均尺寸由0 g/L时的45 nm左右逐渐减小到6 g/L时的10 nm左右, 并且尺寸分布也在逐步变窄, 同时颗粒间的排列更加紧密。特别值得注意的是, 当HEDP的浓度达到4 g/L以后, 基底表面的结晶纳米银颗粒尺寸(10 nm左右)和粒间间距(3 nm左右)符合理想SERS基

底应具备的特征^[14], 从而更有利于形成SERS效应中的“热点”, 这与之前的拉曼表征结果也相吻合。

3.4 优化电沉积纳米银基底的实际检测性能

苏丹染料由于其明确的致癌性已经在食品安全领域引起广泛的关注。以苏丹IV为例, 这里首先将浓度为 $1.0 \times 10^{-6}\text{ mol/L}$ 的苏丹IV水溶液滴加到优化电沉积纳米银基底表面, 可以明确地检测到苏丹IV的各个拉曼特征信号峰, 991、1103、1232、1390和 1492 cm^{-1} 处的吸收峰分别归属为萘环和苯环上的C-H扭曲振动、O-H面内弯曲振动和C-N伸缩振动、C-O伸缩振动和萘环上CCH剪切弯曲振动、C=N伸缩振动和C-H面内弯曲振动、 $-\text{CH}_3$ 剪切振动和对称弯曲振动, 这与文献^[29]报道的相吻合。并且在 $1.0 \times 10^{-11} \sim 1.0 \times 10^{-6}\text{ mol/L}$ 浓度范围内均保持了良好的线性关系(图9(d)), 其检测限甚至可以达到 $1.0 \times 10^{-11}\text{ mol/L}$, 这与其他文献^[30,31]报道的结果相比实现了更灵敏的检测。由图9(b)可见, 优化纳米银基底对苏丹III的检测限也可达到 $5.0 \times 10^{-12}\text{ mol/L}$, 这就为其用于实际样品中的违禁色素检测提供了广阔的应用前景。

4 结论

本文通过优化二元互补络合电沉积体系中主络合剂5,5-二甲基海因(DMH)和辅助络合剂羟基乙叉二膦

图8 不同浓度HEDP的工作液中电沉积制备得到的纳米银基底的SEM图片((a) 0 g/L; (b) 2 g/L; (c) 4 g/L; (d) 6 g/L) (网络版彩图)

Figure 8 SEM images and corresponding particle size distribution statistics of silver-electrodeposited substrates in working solution with different concentrations of HEDP ((a) 0 g/L; (b) 2 g/L; (c) 4 g/L; (d) 6 g/L) (color online).

图 9 (a)和(c)分别为不同浓度的苏丹III和苏丹IV水溶液在优化纳米银基底表面的拉曼光谱图; (b) 苏丹III分子在1139 cm⁻¹处的SERS强度与苏丹III浓度对数的关系图; (d) 苏丹IV分子在1390 cm⁻¹处的SERS强度与苏丹IV浓度对数的关系图(网络版彩图)

Figure 9 (a) and (c) are SERS spectra for Sudan III and Sudan IV adsorbed on an optimized silver-electrodeposited substrate with different concentrations, respectively; (b) a plot of signal intensity of the SERS vs. $\lg c(\text{Sudan III})$ for the peak at 1139 cm⁻¹; (d) a plot of signal intensity of SERS vs. $\lg c(\text{Sudan IV})$ for the peak at 1390 cm⁻¹ (color online).

酸(HEDP)的浓度比来调节成核机理由瞬时成核向连续成核转变, 从而制备得到了结晶纳米颗粒尺寸为10 nm左右, 粒间间距为3 nm左右的具有显著SERS效应的纳米银活性基底。

研究表明, 该电沉积纳米银基底具有灵敏度

高、检测限低(可达 1.0×10^{-13} mol/L)、以及增强效果均匀(相对标准偏差低于8%)等优点。最后在对实际样品苏丹III和苏丹IV均实现了高灵敏度检测(低于 1.0×10^{-11} mol/L)以后, 也表明此类表面增强拉曼散射活性基底具有广阔的应用前景。

补充材料

本文的补充材料见网络版chemcn.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责。

参考文献

- Zhang Y, Jiang J, Li M, Gao P, Shi L, Zhang G, Dong C, Shuang S. *Sens Actuat B-Chem*, 2017, 238: 683–692
- Wang R, Mao Y, Qu H, Chen W, Ma A, Zheng L. *Food Chem*, 2019, 290: 101–106
- Gu C, Guo C, Li Z, Wang M, Zhou N, He L, Zhang Z, Du M. *Biosens Bioelectron*, 2019, 134: 8–15
- Bharadwaj S, Pandey A, Yagci B, Ozguz V, Qureshi A. *Chem Eng J*, 2018, 336: 445–455

- 5 Lv W, Liu C, Ma Y, Wang X, Luo J, Ye W. *Talanta*, 2019, 204: 372–378
- 6 Bekana D, Liu R, Li S, Liu JF. *Sens Actuat B-Chem*, 2019, 286: 94–100
- 7 Guo S, Wang E. *Nano Today*, 2011, 6: 240–264
- 8 Sau TK, Rogach AL. *Adv Mater*, 2010, 22: 1781–1804
- 9 Xu F, Ma F, Ding Z, Xiao L, Zhang X, Lu Q, Lu G, Kaplan DL. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 42896–42903
- 10 Lee CW, Chia ZC, Hsieh YT, Tsai HC, Tai Y, Yu TT, Huang CC. *Nanoscale*, 2021, 13: 3991–3999
- 11 Ma J, Liu W, Ma Z, Song P, Zhao Y, Yang F, Wang X. *Nanoscale*, 2019, 11: 20194–20198
- 12 Wu J, Du Y, Wang C, Bai S, Zhang T, Chen T, Hu A. *Appl Surf Sci*, 2019, 494: 583–590
- 13 Li L, Chin WS. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 37538–37548
- 14 Natan MJ. *Faraday Discuss*, 2006, 132: 321–328
- 15 Han Q, Lu Z, Gao W, Wu M, Wang Y, Wang Z, Qi J, Dong J. *J Mater Chem C*, 2020, 8: 12599–12606
- 16 Ye Z, Li C, Chen Q, Xu Y, Bell SEJ. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 19054–19059
- 17 Akinoglu GE, Mir SH, Gatensby R, Rydzek G, Mokarian-Tabari P. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 23410–23416
- 18 Liu Y, Luo F. *Nano Res*, 2019, 12: 2788–2795
- 19 Lee T, Kwon S, Jung S, Lim H, Lee JJ. *Nano Res*, 2019, 12: 2554–2558
- 20 Fan X, Hao Q, Li M, Zhang X, Yang X, Mei Y, Qiu T. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 28783–28791
- 21 Huang P, Wang Z, Lin L, Feng Z, Wen X, Zheng Z. *Appl Surf Sci*, 2016, 386: 345–351
- 22 Chen S, Liu B, Zhang X, Mo Y, Chen F, Shi H, Zhang W, Hu C, Chen J. *Electrochim Acta*, 2018, 274: 242–249
- 23 Li Y, Li J, Wang T, Zhang Z, Bai Y, Hao C, Feng C, Ma Y, Sun R. *Appl Surf Sci*, 2018, 443: 138–144
- 24 Scharifker B, Hills G. *Electrochim Acta*, 1983, 28: 879–889
- 25 Raeissi K, Saatchi A, Golozar MA. *J Appl Electrochem*, 2003, 33: 635–642
- 26 Hyde ME, Compton RG. *J Electroanal Chem*, 2003, 549: 1–12
- 27 Gersten J, Nitzan A. *J Chem Phys*, 1980, 73: 3023–3037
- 28 Lin XM, Cui Y, Xu YH, Ren B, Tian ZQ. *Anal Bioanal Chem*, 2009, 394: 1729–1745
- 29 Ou Y, Pei L, Lai K, Huang Y, Rasco BA, Wang X, Fan Y. *Food Anal Methods*, 2017, 10: 565–574
- 30 Zhao Y, Chen G, Du Y, Xu J, Wu S, Qu Y, Zhu Y. *Nanoscale*, 2014, 6: 13754–13760
- 31 Wu M, Li P, Zhu Q, Wu M, Li H, Lu F. *Spectrochim Acta Part A-Mol Biomol Spectr*, 2018, 196: 110–116

The effect of auxiliary complexing agent on silver crystallization and the application in SERS

Xiao-Hui Yu, Jian-Wei Zhao^{*}, Feng Chen^{*}, Zhi Sun, Chen-Chen Yang, Na Cheng

College of Materials and Textiles Engineering, Jiaxing University, Jiaxing 314001, China

**Corresponding authors (email: jwzhao@zjxu.edu.cn; ChenFeng85@zjxu.edu.cn)*

Abstract: A crystalized nano-sized silver layer with large area uniformity and smoothness prepared by electrochemical deposition as surface-enhanced Raman scattering (SERS) active substrates was studied. The result shows that an effective binary complementary complex system can be formed to turn the silver's nucleation mechanism from instantaneous one to progressive one when auxiliary complexing agent of hydroxyethylidene diphosphonic acid (HEDP) and main complexing agent of 5,5-dimethylhydantoin reach sufficient concentration of 4 g/L and 110 g/L in electrodeposition solution, respectively. The as-prepared crystalized nano-sized silver layer possesses excellent SERS properties. Its limit of detection (LOD) to Rhodamine 6G is as low as 1.0×10^{-13} mol/L, the relative standard deviation (RSD) of SERS uniformity is below 8%, and the averaged surface enhancement factor to methyl orange can reach 6.3×10^6 . Correspondingly, the particle size of silver-electrodeposited substrate is about 10 nm and the particle spacing is less than 5 nm, which meets the requirements for generating SERS "hot spots". Finally, the active substrate was applied to prohibit pigments of Sudan III and Sudan IV, and the LOD is as low as 5.0×10^{-12} mol/L and 1.0×10^{-11} mol/L, respectively, which shows great potential for applications.

Keywords: electrochemical deposition, auxiliary complexing agent, binary complementary complex, surface-enhanced Raman scattering, limit of detection

doi: [10.1360/SSC-2021-0063](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0063)