

## 银纳米线/MoO<sub>3-x</sub> 复合基底的合成及其 SERS 性能研究

吕炜烽, 陈 卓, 张凤泉, 周灿梁, 牛志强, 顾辰杰\*

(宁波大学 物理科学与技术学院, 浙江 宁波 315211)

**摘要:** 表面增强拉曼散射(SERS)具备单分子检测能力和较高的分辨率, 因此受到了广泛的关注和研究. 本文首先利用氧化钼(MoO<sub>3-x</sub>)的还原特性, 在不使用任何表面活性剂的条件下, 以 AgNO<sub>3</sub> 溶液作为合成银纳米线(Ag NW)的银源, 通过紫外光催化, 在 MoO<sub>3-x</sub> 薄膜表面还原获得具有交错重叠结构的 Ag NW. 为评价合成的 Ag NW/MoO<sub>3-x</sub> 复合基底的 SERS 特性, 以罗丹明 B 作为拉曼标记物进行拉曼信号测量. 结果显示, 制备的 Ag NW/MoO<sub>3-x</sub> 复合结构在电磁增强和化学增强的双重作用下, 具有较好的 SERS 特性, 表现出较宽的检测范围和灵敏度.

**关键词:** 氧化钼; 银纳米线; 罗丹明 B; 表面增强拉曼散射

**中图分类号:** O657.37

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1001-5132 (2019) 05-0078-07

自从英国科学家 Fleischmann 在 1974 年首次发现吸附在粗糙银电极表面上的吡啶具有增强的拉曼信号以来, 表面增强拉曼散射(SERS)凭借着其单分子检测能力和优异的特异性检测能力, 受到研究者的广泛关注<sup>[1-5]</sup>. 由于基底的 SERS 增强特性与基底的材料选择、表面形貌等密切相关, 因此制备具有较强的 SERS 增强特性, 同时一致性和可重复性好、制备方法简单的新型基底成为当前研究热点<sup>[6-7]</sup>. 以往的研究显示, 利用贵金属材料(金、银等)制备的具有复杂表面形貌的基底或者纳米颗粒通常拥有优异的 SERS 特性. 究其 SERS 增强的机制, 主要归咎于贵金属基底或者纳米颗粒在特定波长的入射光激发下, 贵金属表面电子被激发形成等离激元, 从而在其表面形成极强的表面电磁场, 而分子的拉曼信号强度与表面电磁场强度成 4 次方相关, 表面电磁场变强使得待检测分子的拉曼信号得到增强, 因此这种 SERS 原理被叫做电磁增强效应(EM)<sup>[8]</sup>.

为获得优异的电磁增强效果, 当前大量研究工作致力于改进和优化的贵金属基底或纳米粒子的表面形貌. 对于复杂形貌的贵金属基底的制备,

通常采用如电化学腐蚀、半导体加工技术等方法, 但是工艺复杂、设备昂贵、耗费时间较长, 且成本较高. 对于贵金属纳米颗粒, 通常采用化学合成方法, 虽然化学合成方法克服了耗费时间较长、成本较高的问题, 但为了获得具有较好 SERS 性能的纳米粒子, 在对纳米颗粒的形貌与尺寸调控上不可避免地需要用到表面活性剂. 利用纳米颗粒在化学成核和生长过程中, 表面活性剂在不同晶面吸附密集程度的不同, 控制贵金属纳米颗粒在不同晶面上的生长速率, 以获得特定的最终形貌, 如在合成银纳米线过程中, 利用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)或聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)等表面活性剂, 诱导银纳米颗粒的异向生长<sup>[9-10]</sup>. 文献[11]在对多枝装金纳米颗粒的研究中, 利用 HEPES 在金核不同晶面吸附力的不同, 来调控金纳米颗粒表面枝状结构. 尽管在表面活性剂的帮助下, 研究者合成获得了形貌各异的纳米颗粒, 具备较好的 SERS 特性, 然而表面活性剂占据了纳米颗粒表面大部分面积, 进而导致 SERS 检测过程中待检测分子与贵金属纳米颗粒的结合位点偏少, 影响 SERS 增强特性<sup>[12]</sup>. 此外, 为了获得各类形貌特殊的贵

收稿日期: 2019-07-09.

宁波大学学报(理工版) 网址: <http://journal.lg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 国家自然科学基金 (61704095).

第一作者: 吕炜烽 (1993-), 男, 浙江杭州人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 纳米材料合成与拉曼散射. E-mail: 1241474815@qq.com

\*通信作者: 顾辰杰 (1985-), 男, 浙江诸暨人, 副教授, 主要研究方向: 新型功能材料合成与光电特性研究. E-mail: guchenjie@nbu.edu.cn

属纳米结构, 在化学合成过程中需精准控制反应条件, 如温度、湿度和反应液配比等, 但纳米颗粒合成的重复性仍然不是很令人满意。

与此同时, 基于过渡金属氧化物材料(TiO<sub>2</sub>、MoO<sub>3</sub> 等)、过渡金属硫化物材料(Cu<sub>2</sub>S、WSe<sub>2</sub> 等)以及二维材料(石墨烯、氧化石墨烯、二硫化钼等)的新型 SERS 基底目前受到越来越广泛的研究<sup>[13-15]</sup>。与传统的贵金属材料不同, 由上述材料制备的基底 SERS 增强机制归咎于在激发光照射下, 基底与待检测分子间形成电荷转移, 使得待检测分子的极化率得到增强, 从而获得较强的分子拉曼信号, 因此该 SERS 原理也被叫做化学增强效应(CM)<sup>[16]</sup>。由于基底与待检测分子之间电荷的转移需具备匹配的能级, 因此研究者通常通过等离子体处理、掺杂、气氛退火和高能紫外光照等一系列方法在基底材料中引入缺陷, 从而改变其能带结构, 以达到与待检测分子的能级匹配的目的<sup>[17-18]</sup>。尽管上述基于非贵金属材料的基底可以通过物理沉积、化学还原等方法来制备获得, 在材料合成、缺陷调控等方面也有较大的优势, 但是与 EM 中拉曼信号与表面电磁场成 4 次方关系的增强效果相比, CM 机制对待检测分子的拉曼信号的增强要弱很多, 因此为了获得与贵金属基底可比拟的 SERS 增强能力, 基于非贵金属的 SERS 基底仍然需要更加深入与细致的研究<sup>[19-20]</sup>。

结合上述考虑, 笔者研究了一种银纳米线/MoO<sub>3-x</sub> 复合结构(Ag NW/MoO<sub>3-x</sub>)的新型 SERS 基底。充分考虑到 Ag NW 在 SERS 增强上的优势, 利用 MoO<sub>3-x</sub> 的还原特性, 在 MoO<sub>3-x</sub> 薄膜上只滴加 AgNO<sub>3</sub> 溶液作为生成 Ag NW 的银源, 通过紫外光催化, 在 MoO<sub>3-x</sub> 薄膜表面还原获得具有交错重叠结构的 Ag NW, 最终获得 Ag NW/MoO<sub>3-x</sub>。以罗丹明 B(RhB)作为拉曼标记物, 我们的研究结果显示, 制备的 Ag NW/MoO<sub>3-x</sub> 基底在 EM 和 CM 双重增强机制下, 具有较好的拉曼特性, 同时具有较宽的检测范围和极高的灵敏度, 具有较强的潜在应用价值。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

实验所用试剂均为分析纯。FTO 玻璃片购于武

汉晶格太阳能科技有限公司; 硝酸银(AgNO<sub>3</sub>, ≥99.5%), 乙酰丙酮钼酸盐([CH<sub>3</sub>COCH=C(O)CH<sub>3</sub>]<sub>2</sub>MoO<sub>2</sub>, ≥99.0%)购于 Sigma-Aldrich 公司; 罗丹明 B(Rhodamine B, ≥99.0%)、无水乙醇(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O, ≥99.8%)均购于 Aladdin 公司。实验用水是电阻率为 18.2 MΩ·cm 的超纯水。

### 1.2 实验表征

通过配备有高分辨光谱仪(QE Pro, Ocean Optics, USA)的拉曼显微镜进行 SERS 测量, 实验使用 532 nm 半导体激光器作为激发源, 激光光斑尺寸直径 12.5 μm, 激光功率 1 mW, 拉曼信号收集的积分时间为 10 s。紫外-可见光谱(UV-Vis)用光谱仪(TU1901, P-General, Samutprakarn, Thailand)获得。元素能量色散谱(EDS)和扫描电子显微镜照片(SEM)图通过 SU-70 FESEM(Hitachi, Tokyo, Japan)仪器获得。XRD 光谱通过在配备有 LynxEye 检测器(Bruker-AXS, Karlsruhe, Germany)的 D8 Advance 衍射仪上获取。X 射线光电子能谱(XPS)通过 X 射线光电子能谱仪(Thermo Scientific K-alpha+)获得。紫外光由波长为 365 nm, 功率为 7.2 mW·cm<sup>-2</sup> 的紫外灯提供。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 合成 MoO<sub>3-x</sub>

首先, 将 0.1 g 乙酰丙酮钼酸盐([CH<sub>3</sub>COCH=C(O)CH<sub>3</sub>]<sub>2</sub>MoO<sub>2</sub>)加入到蒸馏水(41 mL)和无水乙醇(9 mL)的混合溶液中, 在室温下, 用 500 r·min<sup>-1</sup> 搅拌 1 h。然后, 将混合物加入到聚四氟乙烯衬里的不锈钢高压釜中, 在 180 °C 条件下, 保温 20 h。反应完成后, 通过 8 000 r·min<sup>-1</sup> 高速离心收集分离产物, 同时用乙醇和去离子水混合溶液(乙醇:水=1:1)洗涤 3 次。最后, 在 50 °C 真空干燥箱中干燥备用。

#### 1.3.2 合成银纳米线

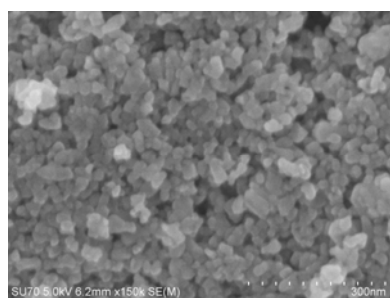
首先, 将上述水热合成的 15 mg MoO<sub>3-x</sub> 粉末重新溶解于 3.35 mL 乙醇和水的混合溶液中(乙醇:水=1:1), 超声 30 min, 配制成质量分数为 0.3% 的 MoO<sub>3-x</sub> 悬浊液。接下来, 将经过亲水处理的 FTO 玻璃基片放置于旋涂仪上, 设置旋涂仪旋转速度为 400 r·min<sup>-1</sup>, 旋涂时间 50 s。利用移液枪将配制好的 MoO<sub>3-x</sub> 悬浊液滴加到玻璃基片表面, 每次 50 μL, 启动旋涂仪, 确保滴加的液体均匀地覆盖到玻璃基片表面。上述过程重复 10 次, 以便在玻璃基片

得到足够厚度的  $\text{MoO}_{3-x}$  层. 旋涂完成后, 覆盖有  $\text{MoO}_{3-x}$  的玻璃基片转移到  $150^\circ\text{C}$  烘箱干燥 30 min, 以提高  $\text{MoO}_{3-x}$  各分层相互之间的粘结性以及和玻璃基底的粘结性. 为了获得 Ag NW, 将  $10\ \mu\text{L}$  质量浓度为  $6\ \text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  的  $\text{AgNO}_3$  作为银源滴加到覆盖有  $\text{MoO}_{3-x}$  的玻璃基片表面. 开启紫外灯 ( $7.2\ \text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), 利用紫外催化能力, 在空气中保持 5 h, 实验结束后, 将在覆盖有  $\text{MoO}_{3-x}$  的玻璃基片表面获得 Ag NW.

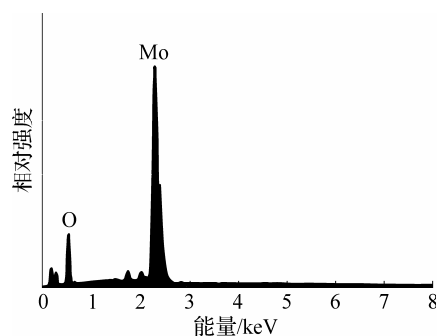
## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{MoO}_{3-x}$ 的表征

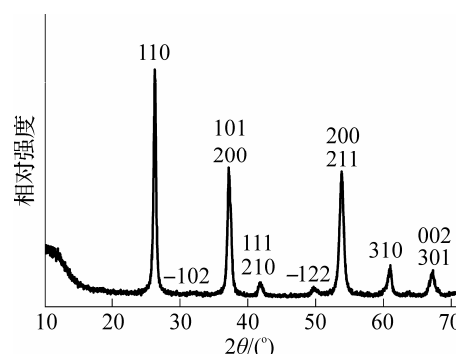
利用水热法合成的  $\text{MoO}_{3-x}$  呈现深蓝色, 图 1(a) 是其扫描电子显微镜照片(SEM), 从图中可以看到  $\text{MoO}_{3-x}$  颗粒呈现不规则的多边形状, 颗粒尺寸分布较为分散, 典型的颗粒尺寸在  $100\ \text{nm}\times 20\ \text{nm}$  左右. 图 1(b)和(c)分别是  $\text{MoO}_{3-x}$  的元素能量色散谱(EDS)和 X 射线衍射谱(XRD). 其中 EDS 能谱图清楚地显示, 样品中含有丰富的 Mo 元素和 O 元素. X 射线衍射图谱显示出在不同的 X 射线入射角下, 样品呈现出多个衍射峰((110)、(200)、(101)和(211)等), 对照 X 射线衍射标准卡片, 显示出实验合成的  $\text{MoO}_{3-x}$  为单斜晶体结构(JCPDS No. 78-1069). 图 1(d)是  $\text{MoO}_{3-x}$  溶液的紫外-可见光吸收谱, 从中



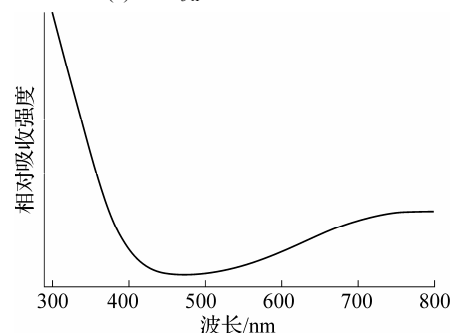
(a)  $\text{MoO}_{3-x}$  的 SEM 图



(b)  $\text{MoO}_{3-x}$  的元素能量色散图



(c)  $\text{MoO}_{3-x}$  的 X 射线衍射图



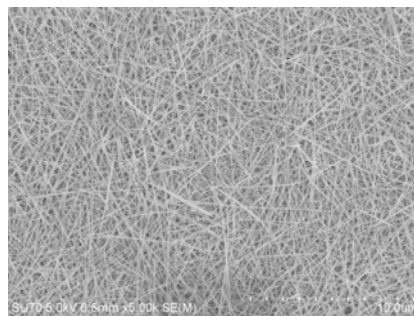
(d)  $\text{MoO}_{3-x}$  溶液紫外-可见光吸收光谱图

图 1 水热法合成的  $\text{MoO}_{3-x}$  的表征图

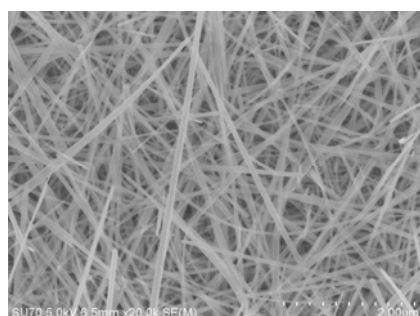
可以看到, 样品从  $600\ \text{nm}$  波长以后, 开始具有较强的吸收, 由此可以表明, 合成的样品中有较多的低价态的钼氧化物产物<sup>[21]</sup>.

### 2.2 银纳米线形貌表征

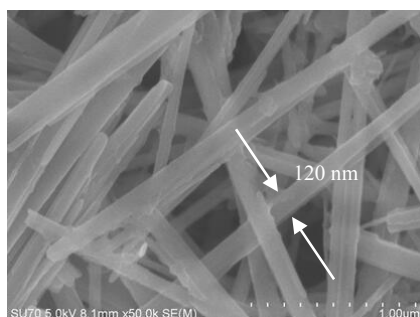
图 2(a)、(b)和(c)显示的是在紫外光照下, 利用  $\text{MoO}_{3-x}$  还原得到的 Ag NW 在不同放大倍率下的扫描电子显微镜照片. 从图 2(a)可以看到, 由  $\text{MoO}_{3-x}$  还原得到的 Ag NW 交错地覆盖在表面, 长度在  $10\ \mu\text{m}$  以上. 从图 2(b)和(c)可以看到, 多层 Ag NW 紧密的重叠在一起, Ag NW 的典型直径在  $120\ \text{nm}$  左右. 先前有限元模拟分析显示, 紧密交叠的贵金属纳米线将在其表面产生较强的表面电磁场, 从而提升其 SERS 特性, 因此可以推测本实验中获得的



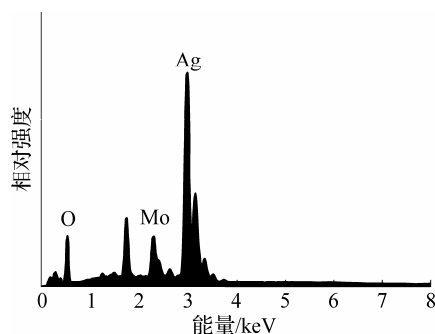
(a) Ag NW 在 5 000 倍放大倍率下 SEM 图



(b) Ag NW 在 20 000 倍放大倍率下 SEM 图



(c) Ag NW 的典型尺寸

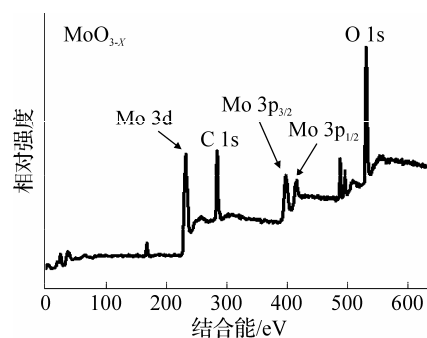
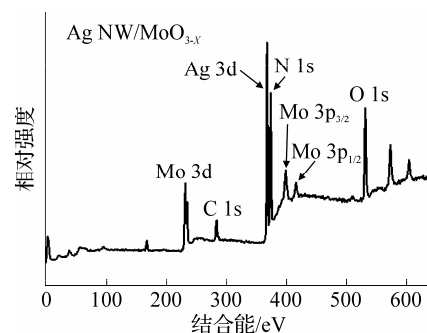
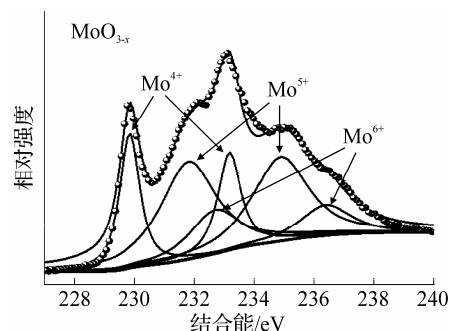
(d) Ag NW/MoO<sub>3-x</sub> 的元素能量色散图图2 不同放大倍率下 Ag NW/MoO<sub>3-x</sub> 基底的扫描电子显微镜照片和其 EDS 能谱图

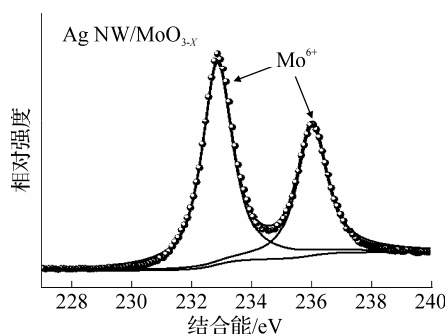
Ag NW 将具备较强的电磁增强能力<sup>[22]</sup>。此外, 图 2(d)显示的是 Ag NW/MoO<sub>3-x</sub> 的 EDS 图, 从图中可以看到, 基底表面含有丰富的银元素(Ag NW), 而低价态的钼离子则被氧化成高价态的 Mo<sup>+6</sup>, 同时包含着反应后多余的 MoO<sub>3-x</sub> 层, 由此确认, 制备的基底将同时具备 CM 增强的特性。

### 2.3 Ag NW 生长机理分析

图 1(d)的吸收光谱显示, 本实验中水热合成的 MoO<sub>3-x</sub> 含有低价氧化态的 Mo 离子, 为了进一步确认 MoO<sub>3-x</sub> 中不同价态的 Mo 离子的含量, 我们分别对反应前玻璃基底上的 MoO<sub>3-x</sub> 薄膜和经过还原反应生成 Ag NW 后的基底做 X 射线光电子能谱分析(XPS)。图 3(a)和(b)分别显示的是反应前和反应

后基底的 XPS 元素能谱扫描图。在图 3(a)中, Mo 3d (233.08 eV)和 O 1s (531.08 eV)的峰清晰可见, 而在图 3(b)中, 除了 Mo 3d 和 O 1s 的峰外, 还可以观察到较强信号的 Ag 3d (368.08 eV)峰, 再次确认在紫外光照下生成了银单质。图 3(c)和(d)对基底上的 Mo 元素做了更加精细的能谱扫描分析, 从图中可以看到, Mo 3d 的精细 XPS 能谱呈现 5 个峰的轮廓特征。对图 3(c)的 Mo 3d 的精细 XPS 能谱作价态分析可知, 其中分别含有 Mo<sup>+4</sup>、Mo<sup>+5</sup> 和 Mo<sup>+6</sup> 成分。依据各价态成分在 XPS 能谱中所占积分面积, 通过计算得到 Mo<sup>+4</sup>、Mo<sup>+5</sup> 和 Mo<sup>+6</sup> 分别占据 26.4%、53.6%和 20.0%。图 3(d)中, Mo 3d 的精细 XPS 能谱呈现 2 个峰的轮廓特征, 对其作各价态的成分分析可知, 经过还原反应后, 基底中只含有 Mo<sup>+6</sup>。对比

(a) 反应前 MoO<sub>3-x</sub> 薄膜的 XPS 元素能谱(b) 反应后 Ag NW/MoO<sub>3-x</sub> 基底的 XPS 元素能谱(c) 反应前 MoO<sub>3-x</sub> 薄膜的 Mo 3d 的 XPS 精细能谱



(d) 反应后 Ag NW/MoO<sub>3-x</sub> 基底上 Mo 3d 的 XPS 精细能谱

图 3 反应前后 Ag NW/MoO<sub>3-x</sub> 基底的 XPS 元素能谱扫描图与精细能谱扫描分析图

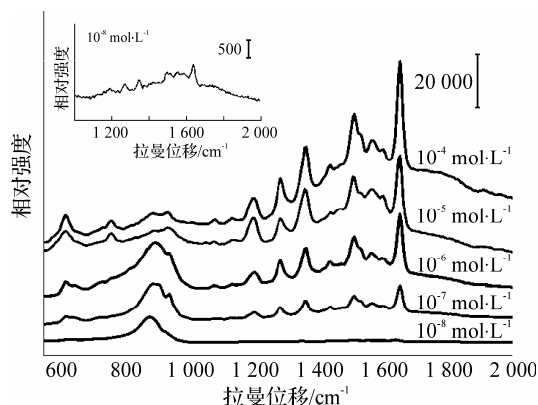
图 3(c)和(d)中不同价态的 Mo 离子可知,在还原生成 Ag NW 的过程中,低价态的 Mo 离子提供电子给 Ag<sup>+</sup>,以还原出 Ag 单质,而低价态的钼离子则被氧化成高价态的 Mo<sup>6+</sup>。

先前的研究显示,为获得 Ag NW,在化学合成过程中需要添加特定的表面活性剂,以诱导 Ag 纳米颗粒的异向生长。如利用 PVP 等多聚物在银种子(如(100)晶面)的高吸附力,从而限制此晶面上银纳米颗粒的沉积及尺寸的增大,而在 PVP 吸附密度较低的晶面(如(111)晶面),由于受到 PVP 的影响较小,因此,Ag<sup>+</sup>在此表面被还原后,能沿着此晶面不断生长。然而在本实验中,反应试剂中并没有添加类似的表面活性剂,由此可推断,Ag NW 生长并不依赖于表面活性剂异向诱导生长的作用。考虑到多重孪晶颗粒在纳米线形成过程中起到种子的作用<sup>[23]</sup>,而其通常在形成过程中会被活性氧破坏掉,从而抑制纳米线的形成。本实验中,MoO<sub>3-x</sub>中含有较多的低价态钼离子,除了能有效地将 Ag<sup>+</sup>还原成 Ag 单质,其还可作为活性氧的收集者,在 Ag NW 的生成过程中,能通过氧化自身而不断消除反应溶液中的活性氧成分,可保证了纳米线的形成<sup>[9]</sup>。

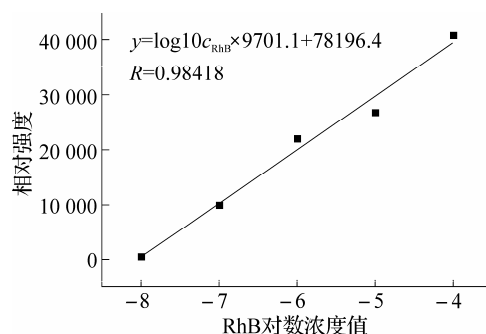
## 2.4 Ag NW/MoO<sub>3-x</sub> 的 SERS 性能分析

为了研究合成的 Ag NW/MoO<sub>3-x</sub> 的 SERS 特性,我们采用罗丹明 B(RhB)作为拉曼标记分子,对其 SERS 信号做详细的测量与分析。实验中,以 10 倍为 1 个浓度梯度,分别配制了浓度为  $1 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-5}$ ,  $1 \times 10^{-6}$ ,  $1 \times 10^{-7}$ ,  $1 \times 10^{-8}$  mol·L<sup>-1</sup> 的 RhB 溶液,然后用移液枪分别将 5 μL 上述溶液滴加到 Ag NW/MoO<sub>3-x</sub> 基底,在空气中干燥后进行拉曼测量。图 4(a)和(b)

显示的是测量中获得的不同浓度 RhB 溶液的拉曼光谱图,以及 RhB 分子在 1 646 cm<sup>-1</sup> 处的拉曼峰强度拟合得到的剂量响应曲线。从图中可见, RhB 的拉曼特征峰 620, 1 280, 1 360, 1 646 cm<sup>-1</sup> 与文献报道的一致,且 RhB 浓度在  $1 \times 10^{-8}$  mol·L<sup>-1</sup> 时,依然可以观察到拉曼信号(见图 4(a)插图)<sup>[24]</sup>。



(a) Ag NW/MoO<sub>3-x</sub> 基底上测得的不同浓度 RhB 溶液的拉曼光谱图



(b) 基于 1 646 cm<sup>-1</sup> 处拉曼峰强度拟合得到的剂量响应曲线

图 4 Ag NW/MoO<sub>3-x</sub> 基底 SERS 性能表征分析图

为了评价 Ag NW/MoO<sub>3-x</sub> 基底的 SERS 特性,实验中,我们按照以下方式对基底的增强因子(EF, Q<sub>EF</sub>)作了计算<sup>[25-26]</sup>:

$$Q_{EF} = (I_{SERS} / N_{SERS}) / (I_{bulk} / N_{bulk}), \quad (1)$$

其中,  $I_{SERS}$  和  $I_{bulk}$  是吸附在 Ag NW/MoO<sub>3-x</sub> 基底和硅片基底上的 RhB 分子在 1 646 cm<sup>-1</sup> 拉曼峰处的积分强度;  $N_{SERS}$  和  $N_{bulk}$  分别是在 Ag NW/MoO<sub>3-x</sub> 基底和硅片基底上激光光斑内的 RhB 分子的数量。为获得参数  $N_{bulk}$ , 首先, 将 10 μL 的  $5 \times 10^{-2}$  mol·L<sup>-1</sup> RhB 乙醇溶液滴在硅片表面, 然后在空气中干燥。此时, RhB 覆盖的面积  $S$  近似为半径为  $R$  (12.5 mm) 的圆, 具体如下:

$$S = \pi R^2, \quad (2)$$

其中,  $S$  是 RhB 分子覆盖的圆形区域;  $R$  是 RhB 覆

盖的半径. 实验用的拉曼仪器参数为 100 倍物镜, 532 nm 激发光源, 1 mW 激光功率, 10 s 积分时间和激光光斑半径  $r = 6.25 \mu\text{m}$ , 可以计算得到  $N_{\text{bulk}}$ :

$$N_{\text{bulk}} = c \times V \times N_A \times (\pi r^2) / (\pi R^2), \quad (3)$$

其中,  $N_A$  是阿伏伽德常数;  $r$  是激光光斑的半径;  $c$  是 RhB 浓度;  $V$  是滴在玻璃片表面的 RhB 溶液的体积. 通过计算得出  $N_{\text{bulk}} = 7.525 \times 10^{10}$ . 同样方法计算  $N_{\text{SERS}}$ . 取  $5 \mu\text{L}$  的  $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  RhB 乙醇溶液滴在 SERS 基底上, 并在空气中干燥. 根据式(3), 计算得出  $N_{\text{SERS}} = 7.525 \times 10^5$ .

最后, 对拉曼光谱进行积分得到  $I_{\text{SERS}}$  和  $I_{\text{bulk}}$  分别为  $3.93 \times 10^5$  和  $1.17 \times 10^3$ . 将上述所有数值代入式(1), 计算得到相应的 EF 为  $3.36 \times 10^7$ .

### 3 结论

本文研究和讨论了一种基于 Ag NW/MoO<sub>3-x</sub> 复合结构的新型 SERS 基底. 利用 MoO<sub>3-x</sub> 的还原特性和异向诱导生长特性, 在 MoO<sub>3-x</sub> 薄膜上通过滴加 AgNO<sub>3</sub> 溶液, 通过紫外光催化获得 Ag NW/MoO<sub>3-x</sub> 复合结构. 为了验证 Ag NW/MoO<sub>3-x</sub> 基底的 SERS 特性, 以罗丹明 B(RhB) 作为拉曼标记物进行拉曼测试, 实验结果显示, Ag NW/MoO<sub>3-x</sub> 复合基底在 EM 和 CM 双重增强作用下, 基底表现出  $3.36 \times 10^7$  的 SERS 增强特性, 使得其在生物传感、单分子检测等领域存在较强的潜在应用价值.

### 参考文献:

- [1] Fleischmann M, Hendra P J, McQuillan A J. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode[J]. Chemical Physics Letters, 1974, 26(2):163-166.
- [2] Lin D, Qin T, Wang Y, et al. Graphene oxide wrapped SERS tags: Multifunctional platforms toward optical labeling, photothermal ablation of bacteria, and the monitoring of killing effect[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(2):1320-1329.
- [3] Feng S, Hu Y, Ma L, et al. Development of molecularly imprinted polymers-surface-enhanced Raman spectroscopy/colorimetric dual sensor for determination of chlorpyrifos in apple juice[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017, 241:750-757.
- [4] 任斌, 田中群. 表面增强拉曼光谱的研究进展[J]. 现代仪器, 2004, 10(5):1-8.
- [5] 童廉明, 徐红星. 表面等离子激元——机理、应用与展望[J]. 物理, 2012, 41(9):582-588.
- [6] Schlücker S. Surface-enhanced Raman spectroscopy: Concepts and chemical applications[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2014, 53(19):4756-4795.
- [7] Frizyuk K, Hasan M, Krasnok A, et al. Enhancement of Raman scattering in dielectric nanostructures with electric and magnetic Mie resonances[J]. Physical Review B, 2018, 97(8):85414-85421.
- [8] Kneipp K, Wang Y, Kneipp H, et al. Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS)[J]. Physical Review Letters, 1997, 78(9):1667-1670.
- [9] Sun Y, Gates B, Mayers B, et al. Crystalline silver nanowires by soft solution processing[J]. Nano Letters, 2002, 2(2):165-168.
- [10] 凌丽, 徐敏敏, 顾仁敖, 等. AgAu 双金属复合纳米线的制备及其表面增强拉曼光谱研究[J]. 化学学报, 2007, 65(9):779-784.
- [11] Lü W, Gu C, Zeng S, et al. One-pot synthesis of multi-branch gold nanoparticles and investigation of their SERS performance[J]. Biosensors, 2018, 8(4):113-122.
- [12] Bae D R, Chang S J, Huh Y S, et al. Surfactant size effect on surface-enhanced Raman scattering intensity from silver nanoparticles[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2013, 13(8):5840-5843.
- [13] Sun L, Hu H, Zhan D, et al. Plasma modified MoS<sub>2</sub> nanoflakes for surface enhanced Raman scattering[J]. Small, 2014, 10(6):1090-1095.
- [14] Jiang X, Song K, Li X, et al. Double metal co-doping of TiO<sub>2</sub> nanoparticles for improvement of their SERS activity and ultrasensitive detection of enrofloxacin: Regulation strategy of energy levels[J]. Chemistry Select, 2017, 2(10):3099-3105.
- [15] Sabbadin F, Hemsworth G R, Ciano L, et al. An ancient family of lytic polysaccharide monooxygenases with roles in arthropod development and biomass digestion[J]. Nature Communications, 2018, 9(1):756-767.
- [16] Otto A. The 'chemical' (electronic) contribution to surface-enhanced Raman scattering[J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2005, 36(6/7):497-509.
- [17] Sinha, G, Laura E, Alessand R. Recyclable SERS substrates based on Au-coated ZnO nanorods[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2011, 3(7):2557-2563.
- [18] Ben-Jaber S, Peveler W J, Quesada C R, et al. Photo-induced enhanced Raman spectroscopy for universal ultra-trace detection of explosives, pollutants and biomolecules[J]. Nature Communications, 2016, 7

- (12):12189-12200.
- [19] Luo S, Morone F, Sarraute C, et al. Inferring personal economic status from social network location[J]. *Nature Communications*, 2017, 8(12):15227-15233.
- [20] Cao Y Q, Qin K, Zhu L, et al. Atomic-layer-deposition assisted formation of wafer-scale double-layer metal nanoparticles with tunable nanogap for surface-enhanced Raman scattering[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1):5161-5168.
- [21] Song G, Shen J, Jiang F, et al. Hydrophilic molybdenum oxide nanomaterials with controlled morphology and strong plasmonic absorption for photothermal ablation of cancer cells[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(6):3915-3922.
- [22] Bell A P, Fairfield J A, McCarthy E K, et al. Quantitative study of the photothermal properties of metallic nanowire networks[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(5):5551-5558.
- [23] Yan Z X, Zhang Y L, Wang W, et al. Superhydrophobic SERS substrates based on silver-coated reduced graphene oxide gratings prepared by two-beam laser interference[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(49):27059-27065.
- [24] Li W, Camargo P H C, Lu X, et al. Dimers of silver nanospheres: facile synthesis and their use as hot spots for surface-enhanced Raman scattering[J]. *Nano Letters*, 2008, 9(1):485-490.
- [25] He Y, Su S, Xu T, et al. Silicon nanowires-based highly-efficient SERS-active platform for ultrasensitive DNA detection[J]. *Nano Today*, 2011, 6(2):122-130.
- [26] Chen D, Zhou J, Rippa M, et al. Structure-dependent localized surface plasmon resonance characteristics and surface enhanced Raman scattering performances of quasi-periodic nanoarrays: Measurements and analysis[J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, 118(16):163101-163107.

## Synthesis of Ag NW/MoO<sub>3-x</sub> composites and investigation on their SERS performance

LÜ Weifeng, CHEN Zhuo, ZHANG Fengquan, ZHOU Canliang, NIU Zhiqiang, GU Chenjie \*

( School of Physical Science and Technology, Ningbo University, Ningbo 315211, China )

**Abstract:** Surface-enhanced Raman scattering (SERS) has been widely investigated due to its single molecular fingerprint recognition and high specificity. Although tremendous achievements on the Raman signal enhancement have been made, researches on further improving the enhancement factor are still going on. In this work, we report a green fabrication of novel SERS substrate based on Ag nanowire (NW)/molybdenum sub-oxide(MoO<sub>3-x</sub>) composites. MoO<sub>3-x</sub> is first synthesized using hydrothermal method, and then is spin-coated on the glass as the first layer of the substrate. Next, AgNO<sub>3</sub> without any other surfactant are dropped on the MoO<sub>3-x</sub> film as the Ag source to prepare Ag NW. With the help of reducing capability of the MoO<sub>3-x</sub>, under the ultra violet light irradiation, the Ag<sup>+</sup> can be reduced to Ag<sup>0</sup>. Scan electron microscopy investigation reveals that the interlaced Ag NW are successfully produced on the MoO<sub>3-x</sub> film surface. Furthermore, by using the Rhodamine B as the Raman reporter, the Raman signals on the prepared Ag NW/MoO<sub>3-x</sub>composites are detected. Results show significantly improved Raman signal intensity due to the joint electromagnetic enhancement and chemical enhancement. The above methods are expected to provide a handy way of preparing superior SERS substrate for potential usage in low-trace molecule sensing.

**Key words:** molybdenum sub-oxide (MoO<sub>3-x</sub>); silver nanowire (Ag NW); Rhodamine B; surface enhanced Raman scattering (SERS)

(责任编辑 章践立)