

高温退火优化 h-BN/Ag/Ag₂O 异质结构型 及表面增强拉曼散射性能研究*

郑林启 时术华 李金泽 王子宇 李爽†

(山东建筑大学理学院, 济南 250101)

(2023 年 7 月 7 日收到; 2023 年 8 月 4 日收到修改稿)

由等离子体金属和半导体结合形成的金属/半导体异质结构型有利于光诱导电荷转移 (PICT) 效率的提高, 在表面增强拉曼散射 (SERS) 研究中具有明显优势. 本文通过对所制备的杂化底物进行热退火处理进一步提高了其 SERS 活性. 首先, 在二维六方氮化硼 (h-BN) 纳米片表面成功负载生长了高密度和单分散的 Ag/Ag₂O 纳米颗粒. 在此基础上, 通过进一步高温退火处理所得复合体系, 构建出高效的电荷转移通道, 从而大幅度提高了 PICT 效率, 使化学增强得到显著提高. 实验结果表明, 相比于退火前, 经 320 °C 高温退火处理所得到的 h-BN/Ag/Ag₂O 复合材料作为基底, 可以使结晶紫分子的 SERS 信号强度显著增强 18 倍, 增强因子高达 1.63145×10^7 . 最后, 基于 h-BN/Ag/Ag₂O 320 °C 退火复合材料优异的 SERS 性能, 实现了对食品添加剂专利蓝 V 的超灵敏 SERS 检测, 其检测极限低至 10^{-12} M. 本文构建的 h-BN/Ag/Ag₂O 320 °C 退火复合材料兼具物理增强和化学增强, 在食品添加剂的痕量分析中具有显著优势.

关键词: 表面增强拉曼散射, 二维材料, 化学增强, 食品添加剂**PACS:** 74.25.nd, 78.67.-n, 42.62.Fi, 83.80.Ya**DOI:** 10.7498/aps.72.20231105

1 引言

合成染料作为常用的食品添加剂, 在饮料、糖果和乳制品等食品的加工过程中被广泛使用, 其过量使用可能诱发细胞变异、儿童多动症、遗传疾病甚至癌症^[1-9], 对人类健康造成了极大的威胁^[4]. 专利蓝 V (PBV) 作为一种广泛应用于食品和化妆品等行业^[10]的合成染料, 其结构中存在的钙和钠两种离子^[11], 可能引起部分人头痛、哮喘和过敏反应, 对人类的健康具有严重影响. 因此, 如何高效实现 PBV 的灵敏探测具有重要意义. 迄今为止, 研究人员已经提出了多种方法来定量分析食品和化妆品中的 PBV, 例如气相色谱法、液相色谱法、毛细管电泳、紫外-可见光谱法、伏安法和质谱法^[2,10,12-15].

但是, 上述这些检测方法不仅耗费大量的时间对样品进行预处理, 还需要用到昂贵的设备, 而且检测的灵敏度不高, 非常不适合在实际环境中对超低浓度 PBV 进行即时探测. 因此, 迫切需要探索一种快速、廉价、稳定、超灵敏和精确的探测方法, 准确测定实际环境中存在的痕量 PBV.

表面增强拉曼散射 (SERS) 光谱是一种高灵敏的分子识别分析技术, 能够通过分析物的振动反映丰富的分子指纹信息, 已被广泛应用于合成染料的检测领域^[16-18]. 目前, 两种被广泛接受的 SERS 效应增强机制分别为电磁增强 (EM) 和化学增强 (CM)^[19,20]. 首先, EM 源于等离子体金属纳米材料的局域表面等离子体共振 (LSPR), 即在入射光照下, 分子的拉曼信号可以通过等离子体纳米粒子周围的局部电磁场 (称为热点) 获得显著增强, 增强

* 国家自然科学基金 (批准号: 11905115) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: lishuang@sdjzu.edu.cn

因子 (EF) 约为 10^6 — 10^{10} [19,21–23]. 其次, CM 源于带隙半导体载体和吸附分子之间的有效电荷转移 (CT) [24–26], 增加了分子极化率 (CE), EF 约为 10 — 10^3 [19,21,27]. 为了获得高效的 SERS 活性基底, 研究人员一直致力于在等离子体金属纳米材料上产生丰富的热点 (EM) 或通过半导体的表面改性提高分子的极化率.

为了提高 SERS 灵敏度, 研究人员将等离子体金属与半导体纳米材料相结合, 形成等离子体金属/半导体异质结构型, 不仅具有等离子体金属产生的 EM, 还具有半导体引起的 CM [28], 能够极大地提高 SERS 活性, 与纯金属或半导体相比具有显著优势 [29]. 例如, Yu 等 [30] 设计了 CuO/TiO₂ p-n 异质结作为 SERS 衬底, 用于放大 4-巯基苯甲酸 (4-MBA) 分子的拉曼信号, 由于内部电场和异质结界面提供的强界面耦合提高了电荷收集能力并提高了 PICT, 最终实现了对于 4-巯基苯甲酸 (4-MBA) 分子的超灵敏检测, 增强因子为 8.87×10^6 . Xue 等 [31] 制作了一种新型的 TNAs/g-C₃N₄/AuNPs 异质结, 以 CV 作为探针分子, EF 达到 7.43×10^6 . Ji 等 [32] 合成了层次化的 Ag/Cu₂O/ITO 复合材料作为自清洁 SERS 底物, 利用高效的界面 CT 实现了对 RhB 分子的超灵敏 SERS 检测. 因此, 等离子体金属/半导体异质结构型在 SERS 检测方面有十分重要的意义. 而在二维材料上负载贵金属 (金、银或铜) 纳米材料, 既可以同时利用 EM 和 CM 优势, 又可以有效地避免贵金属纳米材料聚集 [33,34], 实现 SERS 活性的显著提高. 常规的二维材料 (例如: 石墨烯、TMD 等) 经高温条件处理时, 其自身结构在一定程度上会遭到破坏, 从而失去对等离子体金属材料的支撑作用. 所以急需一种具有化学惰性的二维材料作为基板来制作稳定的 SERS 基底. h-BN 是一种化学性质极其稳定的二维材料, 具有出色的机械性能和柔韧性、优异的疏水性、高导热性和吸附能力 [35–41]. 特别是 h-BN 具有极强的耐高温性能, 在温度高达 800 °C 的环境中仍能保持自身结构稳定 [42], 这为复合材料的高温改性提供了可能. 而且, h-BN 的孔径结构可以阻止贵金属纳米材料在高温处理过程中出现位移, 避免贵金属纳米颗粒聚集导致的 SERS 活性降低 [43]. 此外, h-BN 作为一种宽带隙半导体 [44–46], 它的存在可以实现光生电子-空穴对的有效分离, 提高 SERS 基底的光诱导电荷转移 (PICT) 效率 [47], 从而实现高效的化学增强, 这

使得等离子体金属/h-BN 异质结构型在 SERS 探测领域具有极大的潜力.

基于 h-BN 的热稳定性, 采用高温退火这一有效策略进一步优化了所制备的 h-BN/Ag/Ag₂O 纳米复合材料的 SERS 性能. 实验表明, 320 °C 高温退火处理可以显著提高 h-BN/Ag/Ag₂O 复合材料的 SERS 活性, 使得结晶紫 (CV) 分子的拉曼信号强度比未退火样品提高约 18 倍, 增强因子高达 1.63145×10^7 . 基于 h-BN/Ag/Ag₂O 320 °C 退火复合材料优异的 SERS 性能, 将其应用于食品添加剂 PBV 的超灵敏检测, 探测极限低至 10^{-12} M, 远低于欧盟食品科学委员会 (SCF) 规定的每日允许的最大摄入量 (15 mg/公斤体重/天) [11]. 并且在较宽浓度范围内, PBV 分子的 SERS 信号峰值与浓度的负对数之间呈现出良好的线性关系. 尤为重要的是, 经 320 °C 退火处理所得的 h-BN/Ag/Ag₂O 复合材料还具有优异的均匀性和出色的抗干扰能力, 可以实现实际场景中 (如酸奶、气泡水和彩色蛋糕的提取液) PBV 的超灵敏 SERS 检测. 本工作的研究结果为实际环境中合成染料分子的精确识别和痕量分析提供了一个新思路, 在食品监管应用中具有较高的适用性.

2 实验部分

2.1 化学药品及试剂

实验所用 h-BN (99.8% < 100 nm) 购自上海阿拉丁科技生化有限公司; 硝酸银 (AgNO₃, 分析纯) 购自上海麦克林生化科技有限公司; 无水乙醇 (99.7%) 购自天津富宇有限公司; 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP, $M_w = 55000$), 结晶紫 (CV, 分析纯)、罗丹明 (R6G, 分析纯)、专利蓝 V (PBV, 分析纯) 均购自美国 Sigma-Aldrich 试剂集团. 实验中用水均为去离子水, 所有试剂均未进一步提纯.

2.2 h-BN/Ag/Ag₂O 纳米复合材料的制备

将 0.1 g 的 h-BN 粉末溶解于 30 mL 去离子水中, 通过超声形成均匀的胶体溶液. 取 1 mL 均匀的 h-BN 溶液置于烧杯中, 加入 1 mL 无水乙醇和 1 mL 浓度为 0.1 M 的 AgNO₃ 溶液, 然后加入 0.001 g PVP, 超声 5 min 使溶液均匀混合. h-BN/Ag/Ag₂O 纳米复合材料可以通过 405 nm 连续激光液相辐照工艺获得, 将混合溶液放置在磁力搅拌器上, 转

速设置为 200 r/min, 利用 405 nm 连续激光辐照 120 min, 激光能量约为 750 mW, 光斑平均直径约为 2 cm. 激光辐照后对溶液以 6000 r/min 的速度离心 10 min, 并用去离子水清洗两次, 即可得到 h-BN/Ag/Ag₂O 纳米复合材料. 将上述所制备的复合材料在室温下自然干燥, 然后用 KSL-1100X-S 型高温炉 (合肥科晶材料技术有限公司, 中国) 按不同温度分批次对材料退火 1 h, 即得到 h-BN/Ag/Ag₂O 退火复合材料.

2.3 材料表征

实验中利用紫外-可见-近红外吸收光谱 (UV-1800, Shimadzu) 对材料的吸收谱进行采集, 使用高分辨透射电子显微镜 (HRTEM, model JEM-2100F) 测得微观形貌及晶格特征. 利用 X 射线衍射仪 (XRD, Smartlab 3 kW) 获得晶格结构, 并采用 X 射线光电子能谱仪 (XPS, ESCALAB 250 XI) 进行元素分析. 使用能量色散 X 射线光谱 (EDS) 对所制备的复合材料的化学组成进行表征, 使用激发波长为 300 nm 的高效集成荧光光谱仪 (FluoroMax-300) 测量光致发光 (PL) 光谱, 所有

光电化学测量均在 CHI 760E 电化学工作站 (上海晨华仪器有限公司, 中国) 上使用标准的三电极系统进行, SERS 测量是在室温下使用激光激发波长为 532 nm 的共聚焦拉曼光谱仪 (Renishaw Raman spectroscopy) 进行的, 激光功率设置为 1 mW, 曝光时间为 1 s.

3 结果与讨论

首先对 h-BN, h-BN/Ag/Ag₂O 和 h-BN/Ag/Ag₂O 320 °C 退火复合材料的微观结构进行了系统表征. 原始 h-BN 纳米片的 TEM 图像 (图 1(a)) 显示, 原始 h-BN 主要为尺寸数百纳米的椭圆薄片状, 原始 h-BN 的溶液为白色. 利用 405 nm 连续激光辐照的方法, 在 h-BN 纳米片上负载生长 Ag/Ag₂O 纳米颗粒, 形成的 h-BN/Ag/Ag₂O 纳米复合结构的形貌如图 1(b) 所示. 从图 1(b) 可以看出, 激光辐照 120 min 后, 在 h-BN 纳米片上负载生长了大量具有良好分散性、边界清晰的 Ag/Ag₂O 纳米颗粒, h-BN/Ag/Ag₂O 纳米复合材料溶液的颜色变为棕色. 基于 TEM 图像, 进一步对 Ag/Ag₂O 纳米颗粒的尺寸分布进行统计, 结果如图 1(d) 所

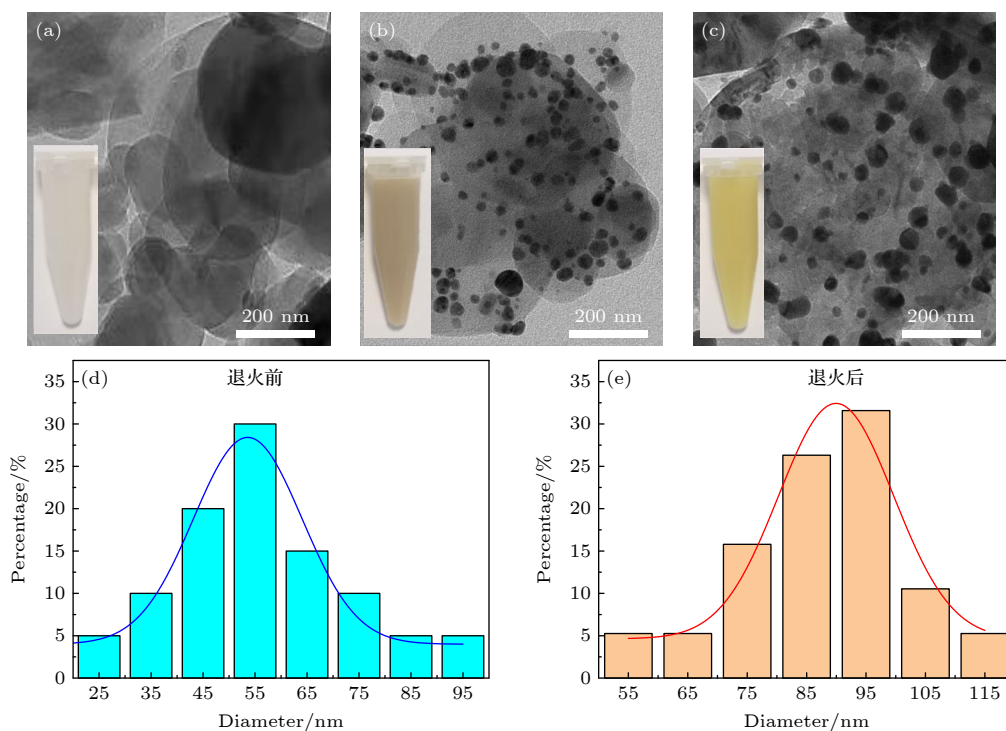


图 1 (a)–(c) 原始 h-BN 纳米片, h-BN/Ag/Ag₂O, h-BN/Ag/Ag₂O 320 °C 退火产物的 TEM 图像 (插图为对应纳米材料的溶液); (d), (e) 负载在 h-BN 上的 Ag/Ag₂O 纳米颗粒在 320 °C 退火前和退火后的粒径分布图

Fig. 1. (a)–(c) TEM images of the original h-BN nanosheets, h-BN/Ag/Ag₂O, and h-BN/Ag/Ag₂O annealing products at 320 °C (Illustration is the solution of the corresponding nanomaterial); (d), (e) particle size distributions of Ag/Ag₂O nanoparticles loaded on h-BN before and after annealing at 320 °C.

示, Ag/Ag₂O 纳米颗粒的平均直径约为 53.8 nm. 退火后的 h-BN/Ag/Ag₂O 复合材料的 TEM 图像如图 1(c) 所示, 与未退火的材料相比, h-BN 上负载的 Ag/Ag₂O 纳米颗粒总体尺寸显著增加, 这也可以通过图 1(e) 的粒径分布结果进一步得到证实, h-BN 上负载的 Ag/Ag₂O 纳米颗粒的平均直径由退火前 53.8 nm 增加至 89.5 nm, 表明在退火过程中 Ag/Ag₂O 纳米颗粒的微观形貌发生了改变.

通过高角度环形暗场扫描 TEM (HAADF-STEM) 和能量色散 X 射线 (EDX) 光谱进一步研究了 h-BN/Ag/Ag₂O 320 °C 退火复合材料中的元素成分和具体分布. 如图 2(a) 所示, 从 h-BN/Ag/Ag₂O 320 °C 退火复合材料的 HAADF-STEM 图像中可以明显看到明亮的 Ag/Ag₂O 纳米颗粒负载在较暗的 h-BN 纳米片上. 图 2(b)–(f) 给出了 h-BN/Ag/Ag₂O 320 °C 退火复合材料的元素分布. 实验结果表明所合成的纳米材料是由均匀分布的 B 和 N 元素以及孤立的 Ag 和 O 元素组成, 证实了 h-BN/Ag/Ag₂O 320 °C 退火复合材料中均匀分散的 Ag/Ag₂O 纳米颗粒的形成.

HRTEM 图像进一步证实了高温退火会使异质结构型的组分发生改变, 图像展示了 Ag₂O 纳米

立方体和析出的 Ag 纳米晶粒交叉区域的微观结构. 图 3(a) 上方绿色方框标注的区域为 Ag₂O 纳米立方体, 黑线标记的晶格条纹间距测量值为 0.235 nm, 对应 Ag₂O 面心立方的 (200) 晶面. 图像中央蓝色虚线标注的区域为 Ag₂O 立方体的边缘析出的具有良好结晶性的 Ag 纳米颗粒, 测得红线标记的晶格条纹间距为 0.205 nm, 与 Ag 面心立方的 (200) 晶面结构一致, 证实了高温退火会使部分 Ag₂O 转变为 Ag 单质^[48], 并且会有 Ag 颗粒析出. 图 3(b) 为 h-BN/Ag/Ag₂O 320 °C 退火复合材料的选区电子衍射 (SAED) 图谱. 发现, 大多数较亮的衍射斑点分布在不同半径的同心圆上, 这些同心圆对应材料各组分不同晶面, 证实了 h-BN/Ag/Ag₂O 320 °C 退火复合材料的多晶特性. 为了进一步证明退火过程材料中 Ag 和 Ag₂O 含量的变化, 对退火前后的材料进行了 EDS 分析, 结果如图 3(c) 所示, 未退火材料中 Ag 的含量为 3.4%, O 的含量为 1.6%, 而退火后材料中 Ag 的含量增加到 5.3%, O 的含量减少到 0.4%. 证实了退火可以使 Ag/Ag₂O 纳米材料中单质 Ag 颗粒析出.

通过 X 射线衍射 (XRD) 对原始 h-BN, h-BN/Ag/Ag₂O 和 h-BN/Ag/Ag₂O 320 °C 退火复合材

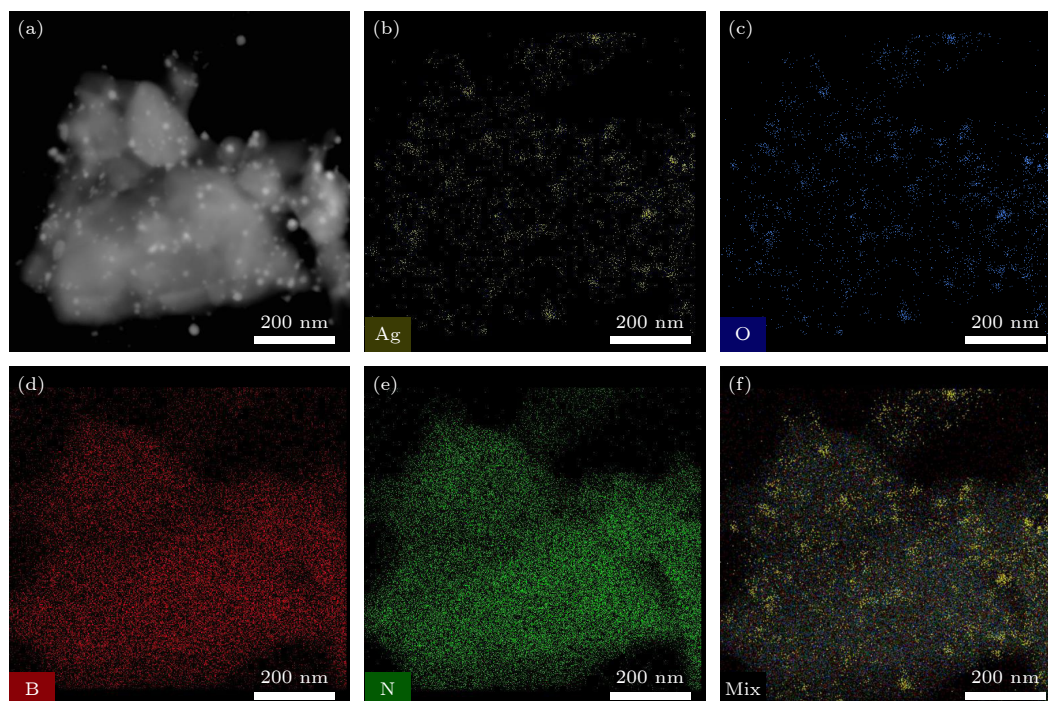


图 2 (a) HAADF-STEM 图像; (b)–(e) h-BN/Ag/Ag₂O 320 °C 退火复合材料中 Ag, O, B 和 N 元素的分布图; (f) 混合后的元素映射图

Fig. 2. (a) HAADF-STEM image; (b)–(e) distribution of Ag, O, B and N elements in h-BN/Ag/Ag₂O annealed composite at 320 °C; (f) mixed element map.

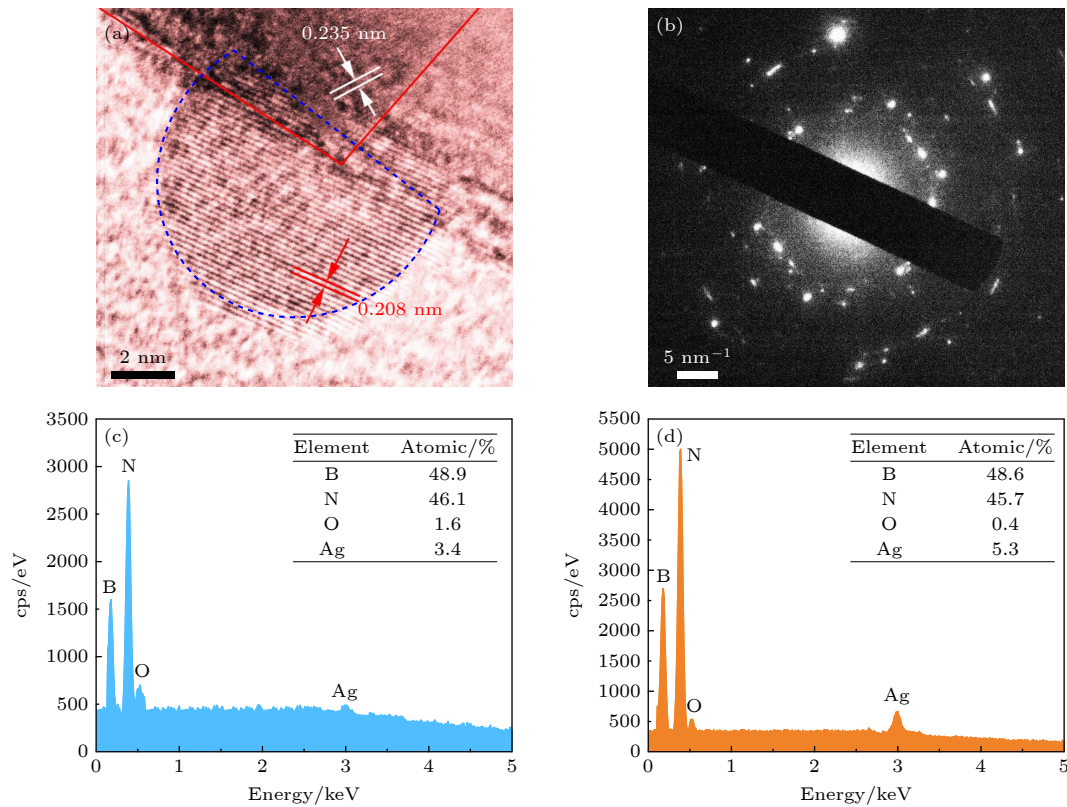


图 3 h-BN/Ag/Ag₂O 320 °C 退火后的 HRTEM 图像 (a) 和 SAED 图像 (b); 退火前 (c) 和退火后 (d) 的 EDS 图

Fig. 3. HRTEM image (a) and SAED image (b) of h-BN/Ag/Ag₂O after annealed in 320 °C; EDS image before (c) and after (d) annealed of h-BN/Ag/Ag₂O.

料进行晶格结构分析. 如图 4(a) 所示. 其中, 2θ 位于 26.9° , 41.8° , 50.2° , 55.1° , 75.9° 的一系列衍射峰分别对应 h-BN 的 (002), (100), (102), (004), (110) 晶面 (JCPDS, No. 73-2095). 对于制备的 h-BN/Ag/Ag₂O, 谱线中除 h-BN 载体的衍射峰外, 位于 38.2° 处的衍射峰对应 Ag₂O 的 (200) 晶面 (JCPDS, No. 75-1532), 位于 44.3° 处的衍射峰对应 Ag 的 (200) 晶面 (JCPDS, No. 65-2871). 对于 h-BN/Ag/Ag₂O 320 °C 退火复合材料, 发现在 32.9° 和 64.8° 处形成了对应 Ag₂O 的 (111) 晶面 (JCPDS, No. 75-1532) 和 Ag 的 (200) 晶面 (JCPDS, No. 65-2871) 的新的衍射峰, 并且 Ag 对应的衍射峰更加清晰尖锐. 这也证实了退火之后 h-BN/Ag/Ag₂O 复合材料上 Ag 单质含量增加, 进一步表明 h-BN/Ag/Ag₂O 320 °C 退火复合材料制备成功. 利用 UV-vis-NIR 吸收光谱对原始 h-BN 纳米片, h-BN/Ag/Ag₂O 和 h-BN/Ag/Ag₂O 在不同温度下退火的复合材料的光吸收特性进行了测试, 如图 3(b) 所示, h-BN/Ag/Ag₂O 在 423 nm 处出现了一个微弱的吸收峰, 这对应于 Ag/Ag₂O 纳米颗粒的 LSPR 共振吸收峰. 随着退火温度的升高, 423 nm 处吸收

峰的强度逐渐加强, 当退火温度为 320 °C 时吸收峰达到最强, 表明在该退火温度下制备的 h-BN/Ag/Ag₂O 复合材料比未退火的 h-BN/Ag/Ag₂O 具有更强的光吸收能力, 从而有利于电磁场增强. 而当退火温度超过 400 °C 时, 423 nm 处的吸收峰消失, 这是由于产生 LSPR 共振吸收的 Ag/Ag₂O 纳米颗粒在过高的温度下遭到破坏引起的. 通过吸收谱确定了材料的最佳退火温度为 320 °C. 然后利用 Tauc 方法对 h-BN, h-BN/Ag/Ag₂O 和 h-BN/Ag/Ag₂O 320 °C 退火复合材料的带隙进行计算. 结果如图 4(c) 所示, 通过计算得到原始 h-BN 的带隙为 5.3 eV, 而在 h-BN 上生长 Ag/Ag₂O 后, 带隙减小为 5 eV. 这归因于贵金属纳米材料与半导体的耦合效应. 在 h-BN/Ag/Ag₂O 320 °C 退火后, 复合材料的带隙 (4.59 eV) 相比未退火时 (5 eV) 降低了 0.41 eV. 证实了退火可以进一步改善 h-BN/Ag/Ag₂O 复合材料的带隙结构, 优化电子传输效率, 有利于提高化学增强. 对不同温度下退火处理的 h-BN/Ag/Ag₂O 复合材料的 XRD 和吸收光谱的研究, 得出在最佳温度 320 °C 下对 h-BN/Ag/Ag₂O 复合材料进行退火, 可以使材料具有更强的

光吸收能力和更优的电子传输效率, 预期可以获得最佳的 SERS 活性.

为了探究复合材料中 Ag/Ag₂O 与 h-BN 纳米载体之间的电子传输效率, 对原始 h-BN, h-BN/Ag/Ag₂O 和 h-BN/Ag/Ag₂O 320 °C 退火复合材料进行了瞬态光电流响应测试. 如图 5(a) 所示, 通常较高的光电流密度意味着更高的光生电子的迁移率, 这在以前的工作中已经得到验证^[49-51]. 实验结果表明, 相比于原始 h-BN 纳米片, h-BN/Ag/Ag₂O 光电流密度明显提高. 而 h-BN/Ag/Ag₂O 在 320 °C 下高温退火后的光电流密度约 2.64 μA, 比未退火样品高出约 1.8 倍. 这也证实了通过 320 °C 高温退火可以进一步提高 h-BN/Ag/Ag₂O 的光激发电子转移效率. 另一方面, 光激发电子的高效传输也应与光激发电子-空穴对的分离效率有关, 这可以通过测量材料的荧光发光 (PL) 光谱来证实, 通常 PL 主要来自于光激发电子-空穴对的复合, 因此较

低的 PL 强度代表较高的光激发电子-空穴对的分离效率^[49]. 如图 5(b) 所示, h-BN/Ag/Ag₂O 320 °C 退火复合材料的 PL 峰强度约为 25568 arb.units, 明显低于未退火样品的值 (42512 arb.units). 结果表明, h-BN/Ag/Ag₂O 320 °C 退火复合材料可以显著提高光激发电子转移效率, 并促进光激发电子-空穴对的高效分离, 从而产生更好的电荷转移效果, 进一步增强 SERS 活性.

为了评估基底的 SERS 活性, 以 CV (10⁻⁶ M) 分子作为探针, 对不同温度 (20—420 °C) 退火后的 h-BN/Ag/Ag₂O 基底进行了 SERS 检测. 如图 6(a) 及插图所示. 实验结果表明, 在 SERS 光谱中, 可以清楚地识别出 CV 分子在 400—1700 cm⁻¹ 范围内的多个特征峰 (738, 807, 916, 1177, 1379, 1593 和 1621 cm⁻¹). 其中, 733 cm⁻¹ 处的特征峰是由于苯环 C—H 的弯曲引起的, 803, 915 和 1179 cm⁻¹ 处的特征峰与苯环 C—H 的面内形变模式和弯曲

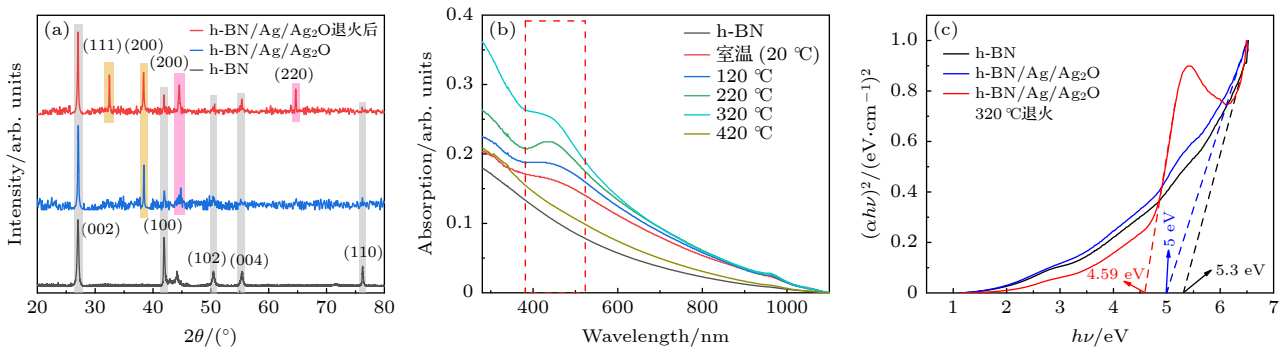


图 4 (a) 原始 h-BN, h-BN/Ag/Ag₂O 和 h-BN/Ag/Ag₂O 320 °C 退火复合材料的 XRD 图谱; (b) h-BN/Ag/Ag₂O 在不同温度下退火所得产物的紫外-可见光-近红外吸收光谱; (c) h-BN, h-BN/Ag/Ag₂O 和 h-BN/Ag/Ag₂O 320 °C 退火复合材料的带隙

Fig. 4. (a) XRD spectrum of original h-BN nanosheets, h-BN/Ag/Ag₂O and h-BN/Ag/Ag₂O annealed 320 °C; (b) ultraviolet-visible-near-infrared absorption spectra of materials annealed by h-BN/Ag/Ag₂O at different temperatures; (c) band gaps of h-BN, h-BN/Ag/Ag₂O and h-BN/Ag/Ag₂O annealed at 320 °C.

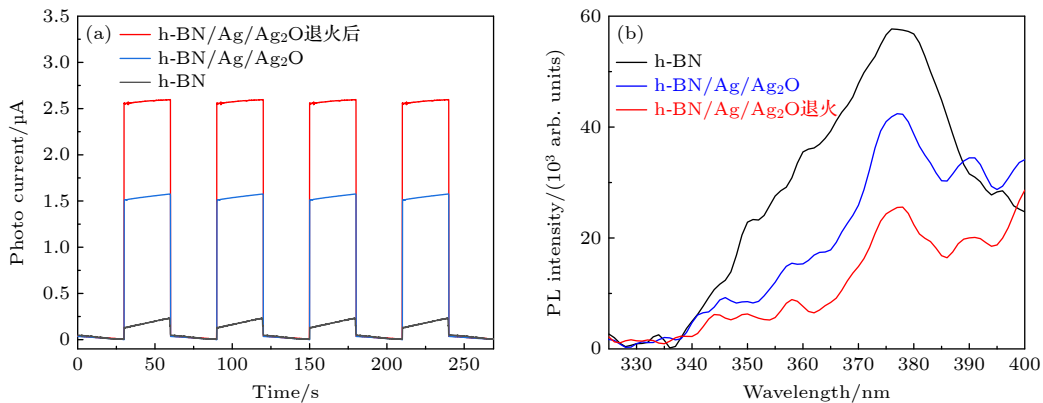


图 5 h-BN, h-BN/Ag/Ag₂O 和 h-BN/Ag/Ag₂O 320 °C 退火后的光电流响应 (a) 和 PL 光谱 (b)

Fig. 5. Photocurrent response (a) and PL spectra (b) of h-BN, h-BN/Ag/Ag₂O and h-BN/Ag/Ag₂O after annealed at 320 °C.

振动有关, 1373 和 1621 cm^{-1} 处的特征峰来自苯环平面内的 C—C 和 N—苯环的拉伸振动^[52]. 进一步以不同温度退火的复合材料作为 SERS 基底, 对探针分子 CV (10^{-6} M) 的特征峰强度进行了统计, 如图 6(b) 及插图所示, h-BN/Ag/Ag₂O 复合材料在不同温度退火后, CV 分子位于 1177, 1593 和 1621 cm^{-1} 处的 SERS 峰强均有明显增强, 其中在 320 $^{\circ}\text{C}$ 退火后增强最为显著, 探针分子位于 1621 cm^{-1} 处的 SERS 峰强度为 33869 arb.units, 而未退火的为 1838 arb.units, 退火后 SERS 峰强度增强了 18 倍. 此外, 基于 CV 分子位于 1621 cm^{-1} 处的特征峰强度, 对 h-BN/Ag/Ag₂O 320 $^{\circ}\text{C}$ 退火复合材料 SERS 基底的增强因子 (EF) 进行了计算, 公式如下:

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

其中, I_{SERS} 和 I_{bulk} 分别为在 SERS 衬底上和硅衬底上测得的 CV 分子在 1621 cm^{-1} 处的强度. N_{bulk} 和 N_{SERS} 分别为在硅衬底和 SERS 衬底上测量时光斑内的分子数. (1) 式已被以前的许多优秀工作验证^[53-55]. 根据该方程, 计算出 h-BN/Ag/Ag₂O 320 $^{\circ}\text{C}$ 退火复合材料 SERS 基底的 $EF = 1.63145 \times 10^7$, 优于以前的许多工作^[56-60]. h-BN/Ag/Ag₂O 320 $^{\circ}\text{C}$ 退火复合材料优异的 SERS 活性是由于退火后复合材料具有明显增强的光吸收力, 有利于促进电磁场增强. 而进一步增加退火温度至 420 $^{\circ}\text{C}$, 因为过高的温度会破坏 Ag/Ag₂O 纳米颗粒的微观

构型, 所以 SERS 信号明显降低. 并且在 320 $^{\circ}\text{C}$ 下对 h-BN/Ag/Ag₂O 复合材料退火, 可以有效改善其电子结构, 加快光生载流子的传输, 提高光激发电子-空穴对的分离效率, 从而促进 h-BN/Ag/Ag₂O 复合材料的化学增强, 这也为 SERS 活性的提高做出了贡献. 上述结果表明, 在退火温度为 320 $^{\circ}\text{C}$ 时, h-BN/Ag/Ag₂O 复合材料具有最佳的 SERS 活性. 将 320 $^{\circ}\text{C}$ 下退火的 h-BN/Ag/Ag₂O 复合材料确定为最优的 SERS 基底, 在后面的 SERS 测试中均采用这一基底.

基于最优的 h-BN/Ag/Ag₂O 320 $^{\circ}\text{C}$ 退火复合材料, 将其作为 SERS 基底, 实现了对 CV 和 R6G 分子的超低浓度探测. 图 7(a) 展示了探针分子 CV 浓度从 10^{-6} M 到 10^{-11} M 的 SERS 谱图. 可以看出, 随着 CV 分子浓度的降低, CV 特征峰位于 730, 914, 1177, 1377, 1475, 1531, 1593, 1621 cm^{-1} 处的拉曼信号强度逐渐减小. 实验表明, 该基底可以实现探针分子 CV 的超低浓度探测, 浓度低至 10^{-11} M, 达到皮摩尔 (pM) 级别. 图 7(b) 展示了 CV 分子位于 1621 cm^{-1} 处的特征峰强度和探针分子浓度之间的关系, 可以看出两者呈现出较好的线性关系. 不同浓度的 R6G (10^{-6} — 10^{-13} M) 的 SERS 谱图如图 7(c) 所示, 发现即使浓度降低至 10^{-13} M, R6G 的主要特征峰仍然清晰可见. 使用 h-BN/Ag/Ag₂O 320 $^{\circ}\text{C}$ 退火复合材料实现了对 CV 和 R6G 的超低浓度检测, 满足合成染料痕量检测的要求, 从而为染料分子的定量分析提供了有利依据.

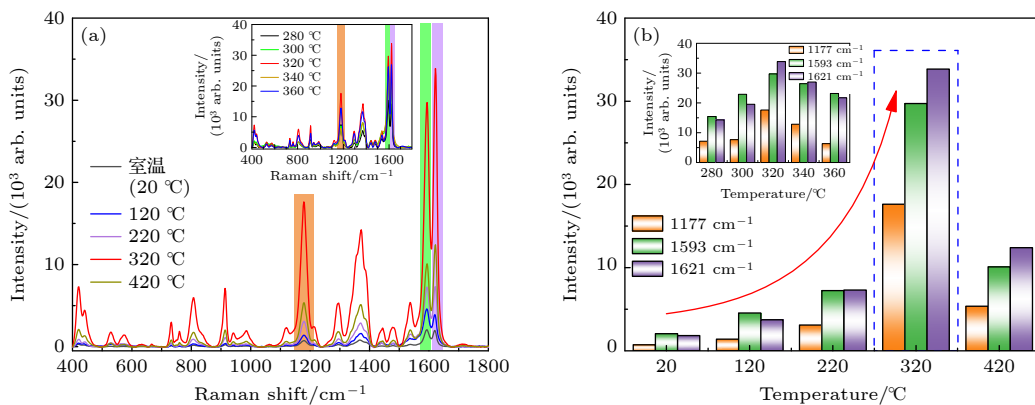


图 6 (a) 不同退火温度下获得的 h-BN/Ag/Ag₂O 复合材料作为基底, 对 CV (10^{-6} M) 分子进行拉曼测试得到的 SERS 光谱, 插图为在 320 $^{\circ}\text{C}$ 附近退火后得到的 SERS 光谱. (b) 不同退火温度的基底对应的 CV 分子的 SERS 光谱在 1177, 1593, 1621 cm^{-1} 处特征峰的强度分布, 插图为在 320 $^{\circ}\text{C}$ 附近退火后的基底所对应的特征峰强度分布

Fig. 6. (a) SERS spectrum of CV (10^{-6} M) molecules was obtained by Raman test on h-BN/Ag/Ag₂O composites at different annealing temperatures, the inset shows the SERS spectrum obtained after annealing near 320 $^{\circ}\text{C}$. (b) Intensity distribution of characteristic peaks of CV molecules corresponding to substrates with different annealing temperatures at 1177, 1593 and 1621 cm^{-1} , the inset shows the characteristic peak intensity distribution corresponding to the substrate after annealing near 320 $^{\circ}\text{C}$.

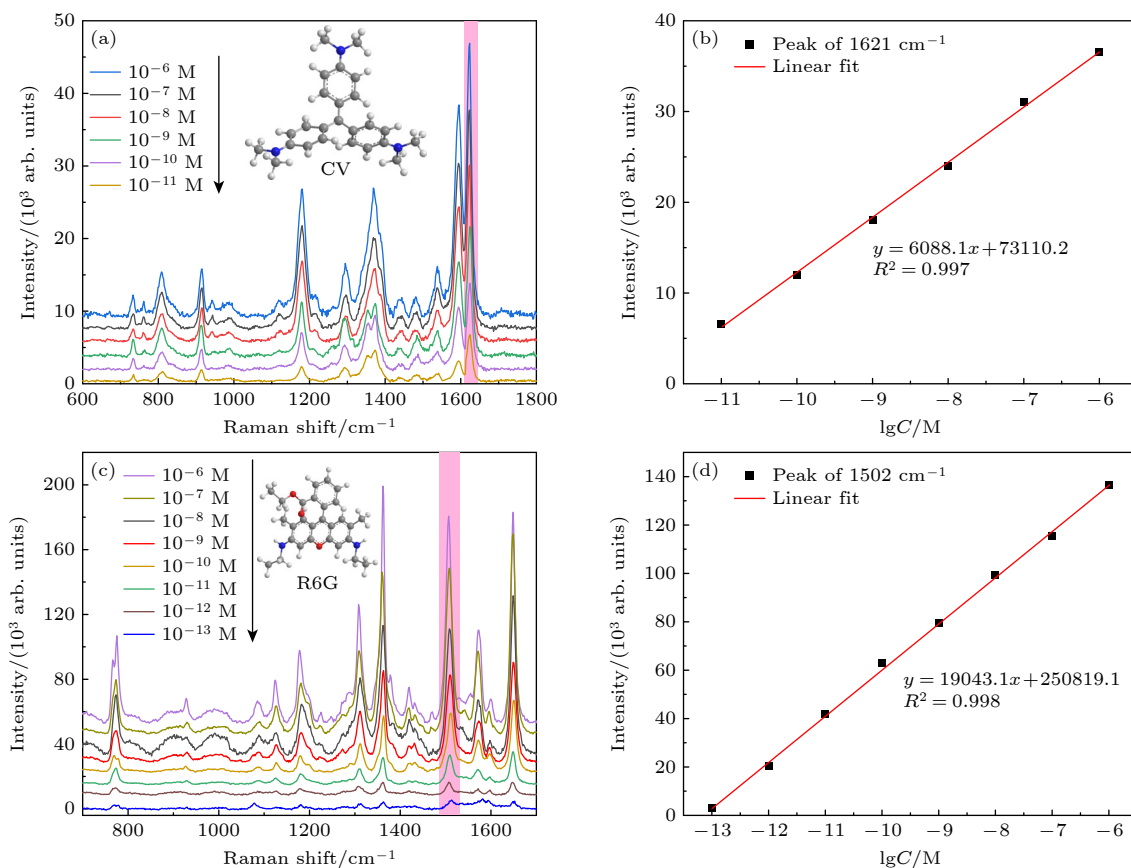


图 7 (a) 不同浓度的 CV 的 SERS 光谱; (b) CV 分子在 1621 cm^{-1} 处的 SERS 强度和分子浓度的对数之间的关系; (c) 不同浓度的 R6G 的 SERS 光谱; (d) R6G 分子在 1502 cm^{-1} 的 SERS 强度和分子浓度的对数之间的关系

Fig. 7. (a) SERS spectra of CV with different concentrations; (b) relationship between SERS intensity and logarithm of molecular concentration of CV molecule at 1621 cm^{-1} ; (c) SERS spectrum of R6G with different concentrations; (d) relationship between SERS intensity and logarithm of molecular concentration of R6G at 1502 cm^{-1} .

食品添加剂专利蓝 V(PBV) 作为一种有机染料常用于化妆品和食品行业, 在日常生活中极易进入人体并引发多种疾病. 因此, 目前急需开发一种快速、灵敏的分析方法以量化这些有害物质. 利用 SERS 检测方法, 以 h-BN/Ag/Ag₂O 320 °C 退火复合材料作为 SERS 基底, 在 532 nm 激光激发下, 对 10⁻⁶ 到 10⁻¹² M 浓度范围内的 PBV 分子进行了超灵敏检测. 结果如图 8(a) 所示, PBV 分子在 918, 1217, 1364, 1430, 1490 和 1619 cm^{-1} 处的特征峰在 SERS 光谱中能够被清楚地识别出来. 值得注意的是, 即使浓度降低到 10⁻¹² M (pM) 水平, PBV 分子的特征峰依旧清晰可见. 证实了使用 h-BN/Ag/Ag₂O 320 °C 退火复合材料可以实现对超低浓度 PBV 分子的灵敏检测, 检测极限要远低于欧盟食品科学委员会 (SCF) 规定的 PBV 的每日允许的最大摄入量 (15 mg/公斤体重/天)^[11]. 而且图 8(b) 显示了 PBV 分子在 1619 cm^{-1} 处特征峰的强度与浓度之间具有良好的线性关系. 因此, 制

备的 h-BN/Ag/Ag₂O 320 °C 退火复合材料 SERS 基底为食品添加剂的定量检测提供了新思路.

在实际应用中, 高性能的 SERS 基底还应具有良好的均匀性, 正如图 9(a), 以 PBV 分子 (10⁻⁶ M) 作为探针, 从基底上大范围随机选取 8 个点获得其 SERS 光谱. 实验结果表明, 所有谱线中 PBV 分子特征峰的形状和强度都没有发生明显变化, 表明拉曼光谱可以很好的重复. 此外, 统计了这 8 个点的 PBV 分子的拉曼光谱在 1619 cm^{-1} 处的特征峰强度的变化情况, 如图 9(b) 所示. 其相对标准偏差 (RSD) 仅为 4.4%, 远低于实际应用中可接受的 RSD 阈值 (20%)^[61,62]. 此外, 为了验证基底上不同放大区域的均匀性, 在微米尺度上进行了平面扫描 SERS 测试, 在基底上 39 $\mu\text{m} \times 39 \mu\text{m}$ 的正方形区域内, 选取了 169 个点 (每两个点的间隔为 3 μm) 对 PBV 分子在 1619 cm^{-1} 处的特征峰强度进行空间映射, 结果如图 9(c) 所示, 可以看到不同位置的分子信号强度能够保持一致.

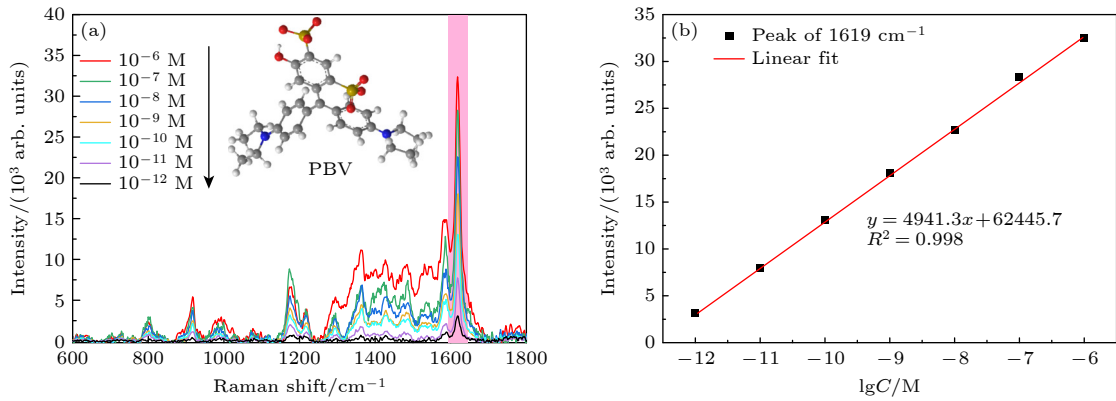


图 8 (a) 不同浓度的 PBV 的 SERS 光谱; (b) PBV 分子在 1619 cm^{-1} 处的 SERS 强度和分子浓度的对数之间的关系

Fig. 8. (a) SERS spectrum of PBV with different concentrations; (b) relationship between SERS intensity and logarithm of molecular concentration of PBV at 1619 cm^{-1} .

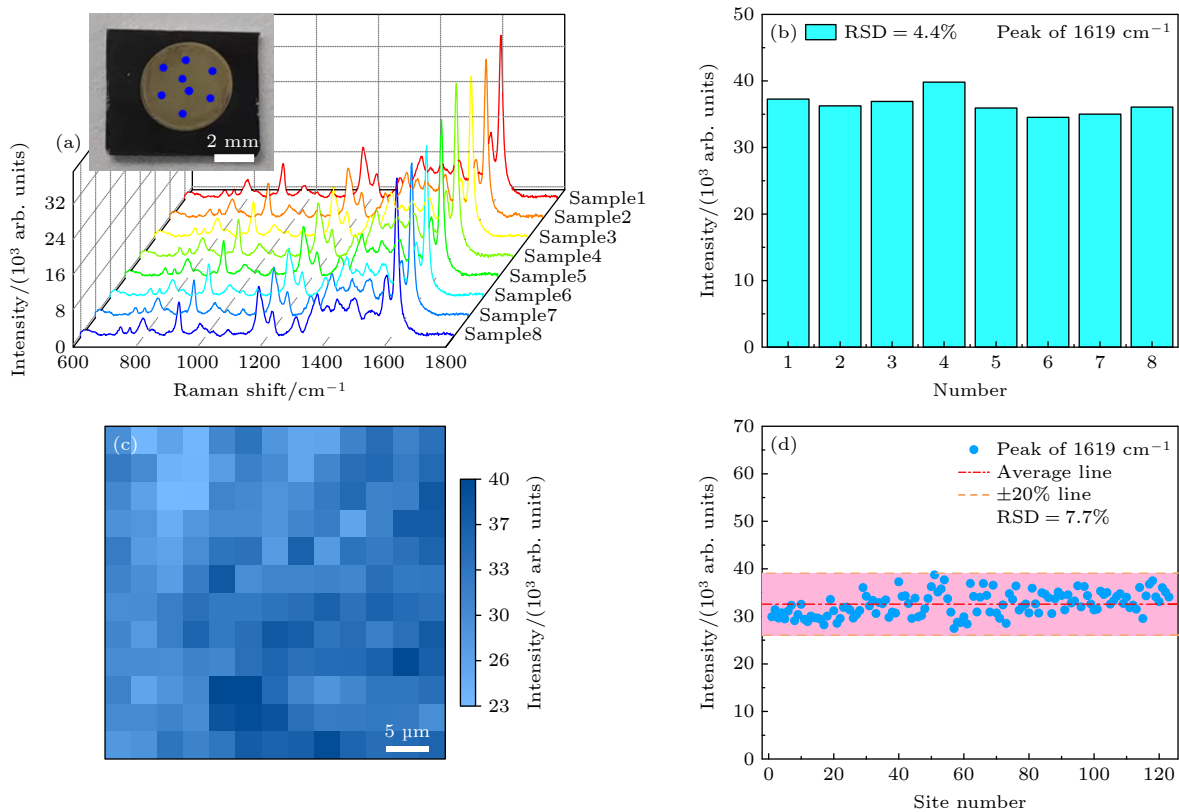


图 9 (a) 以 PBV (10^{-6} M) 为探针分子, 在 h-BN/Ag/Ag₂O 320 $^{\circ}\text{C}$ 退火复合材料上随机选取 8 个不同位置的点进行检测, 得到的 SERS 光谱; (b) PBV 分子位于 1619 cm^{-1} 处的拉曼特征峰强度的变化情况; (c) 在 39 $\mu\text{m} \times 39 \mu\text{m}$ 的正方形区域内等距离取得 169 个点位得到 SERS 光谱, 峰位在 1619 cm^{-1} 处的强度变化情况; (d) 拉曼信号峰位在 1619 cm^{-1} 处强度的 RSD

Fig. 9. (a) Using PBV (10^{-6} M) as probe molecule, the SERS spectrum was obtained by randomly selecting 8 points at different positions on the h-BN/Ag/Ag₂O annealed composite at 320 $^{\circ}\text{C}$; (b) change of Raman characteristic peak intensity of PBV at 1619 cm^{-1} ; (c) 169 sites were obtained equidistant in a square area of 39 $\mu\text{m} \times 39 \mu\text{m}$ to obtain SERS spectrum, with the intensity change at 1619 cm^{-1} ; (d) Raman signal peak at 1619 cm^{-1} intensity RSD.

图 9(d) 展示了在 39 $\mu\text{m} \times 39 \mu\text{m}$ 内 PBV 分子在 1619 cm^{-1} 处特征峰强度的空间离散分布情况, 其 RSD 仅为 7.7%, 以上结果表明 h-BN/Ag/Ag₂O 320 $^{\circ}\text{C}$ 退火复合材料在毫米和微米尺度上都具有很好的空间均匀性。

另一方面, 在实际食品制作环境中, 溶液中一些共存的离子也可能影响 SERS 测量的稳定性, 因此 h-BN/Ag/Ag₂O 320 $^{\circ}\text{C}$ 退火复合材料也应具有抗干扰能力, 能够在干扰存在的情况下准确识别 PBV 分子的拉曼信号. 用 h-BN/Ag/Ag₂O 320 $^{\circ}\text{C}$

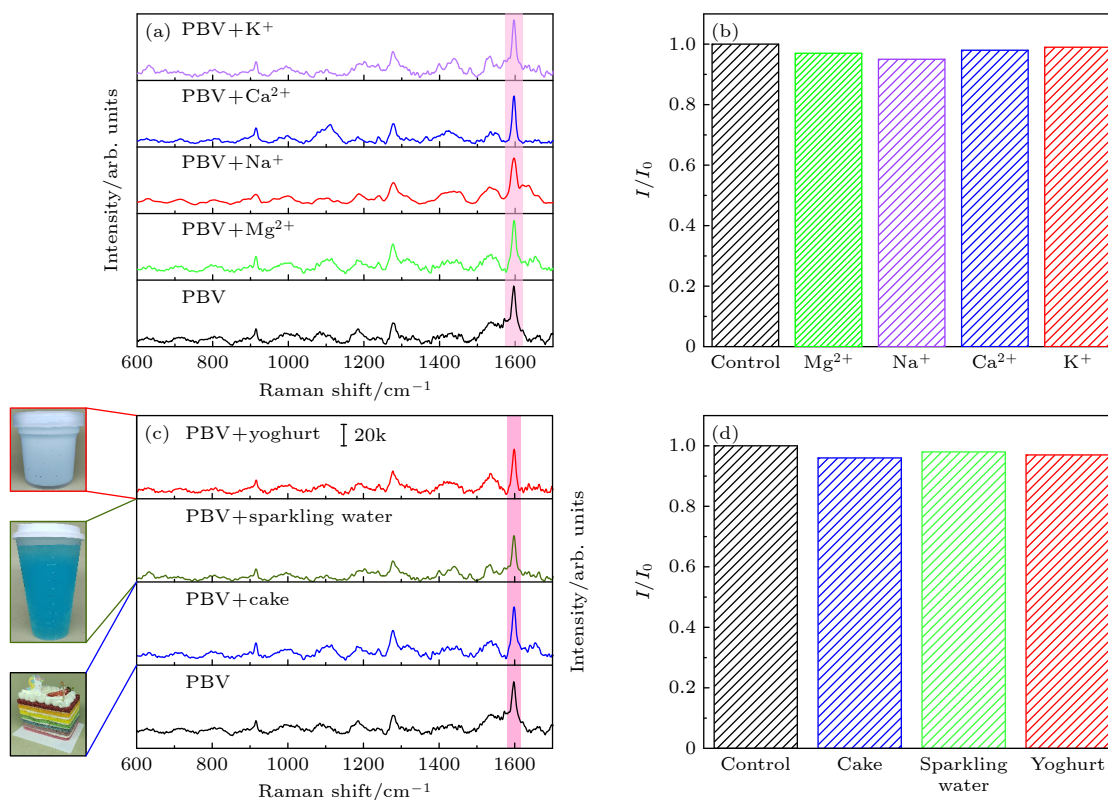


图 10 (a) 浓度为 10^{-6} M 的 PBV 通过单独添加 K^+ , Ca^{2+} , Na^+ 和 Mg^{2+} 离子 (10^{-3} M) 后的拉曼光谱; (b) 在离子干扰的情况下 PBV 分子在 1619 cm^{-1} 处的拉曼峰强度的波动; (c) 浓度为 10^{-6} M 的 PBV 与酸奶、气泡水和彩色蛋糕提取液混合的拉曼光谱; (d) 在添加三种干扰物质后 1619 cm^{-1} 处拉曼峰强度的变化

Fig. 10. (a) Raman spectra of PBV with a concentration of 10^{-6} M by adding K^+ , Ca^{2+} , Na^+ and Mg^{2+} (10^{-3} M) alone; (b) the fluctuation of Raman peak intensity of PBV molecule at 1619 cm^{-1} in the presence of ion interference; (c) Raman spectra of PBV at a concentration of 10^{-6} M mixed with yogurt, sparkling water and colored cake extract; (d) change in Raman peak intensity at 1619 cm^{-1} after the addition of three interfering substances.

退火复合材料测试当金属离子 (K^+ , Ca^{2+} , Na^+ 和 Mg^{2+}) 存在的情况下 PBV 分子 (10^{-6} M) 的拉曼信号. 如图 10(a) 所示, 在不同外加离子存在时, PBV (10^{-6} M) 的拉曼信号可以很好的保持, 表现出良好的抗干扰能力. 最后, 为了验证 h-BN/Ag/Ag₂O 320 °C 退火复合材料在实际场景中的应用性, 进一步将 PBV (10^{-7} M) 溶液分别与市场上常见的三种彩色食物 (酸奶、气泡水和蛋糕) 的提取液混合, 来制备探针样品. 图 10(c) 显示了 PBV 分子和三个混合样品的拉曼光谱, 可以观察到, 在酸奶、气泡水和蛋糕的提取液存在时, 混合溶液中 PBV 分子的 SERS 信号仍能与原始 PBV 分子保持一致. 稳定的 SERS 性能也可以通过 1619 cm^{-1} 处拉曼峰强度的变化来验证, 如图 10(d) 所示, 在不同混合溶液中, PBV 分子的信号强度几乎没有变化. 证实了 h-BN/Ag/Ag₂O 320 °C 退火复合材料具有出色实际场景检测能力, 可以用于实际场景中对痕量食品添加剂的 SERS 分析.

4 结 论

本文通过高温退火的方法构建了一种基于 h-BN/Ag/Ag₂O 320 °C 退火复合材料的新型 SERS 活性基底, 显著提高了复合材料基底的 SERS 活性. 相比于未退火的样品, 经 320 °C 高温退火后所得的 h-BN/Ag/Ag₂O 复合材料基底可以使 CV 分子的 SERS 信号显著增强约 18 倍, EF 达到 1.63145×10^7 . 这是由于利用 320 °C 高温对 h-BN/Ag/Ag₂O 复合材料退火后, 可以增强复合材料各组分之间的协同耦合效应, 提高光激发电子转移效率, 从而促进化学增强. 另一方面, 高温退火还能增强基底的光吸收能力, 提高电磁场增强. 基于 h-BN/Ag/Ag₂O 320 °C 退火复合材料基底优异的 SERS 活性, 实现了对食品添加剂 PBV 的定量检测, 其在 10^{-6} — 10^{-12} M 的宽探测范围内建立的 SERS 信号强度与 PBV 分子浓度之间的线性关系, 为实际场景中食品添加剂的超灵敏分析提供了重要依据. 同时,

本文进一步验证了 h-BN/Ag/Ag₂O 复合材料优异的空间均匀性、抗干扰性和实际应用性, 有利于实现实际场景中食品添加剂的超灵敏检测。

参考文献

- [1] Zhang Y, Hu L, Liu X, Liu B, Wu K 2015 *Food Chem.* **166** 352
- [2] Nevado J J B, Flores J R, Llerena M J V, Fariñas N R 1999 *Talanta* **48** 895
- [3] Akbarian Y, Shabani-Nooshabadi M, Karimi-Maleh H 2018 *Sens. Actuators, B* **273** 228
- [4] Bijad M, Karimi-Maleh H, Farsi M, Shahidi S A 2017 *J. Food Meas. Charact.* **12** 634
- [5] Darabi R, Shabani-Nooshabadi M 2021 *Food Chem.* **339** 127841
- [6] Ntrallou K, Gika H, Tsochatzis E 2020 *Foods* **9** 58
- [7] Tahernejad-Javazmi F, Shabani-Nooshabadi M, Karimi-Maleh H 2018 *Talanta* **176** 208
- [8] Tahernejad-Javazmi F, Shabani-Nooshabadi M, Karimi-Maleh H 2019 *Composites Part B* **172** 666
- [9] Zhang J, Wang X, Zhang S, Wang W, Hojo M, Chen Z 2014 *J. Electrochem. Soc.* **161** H453
- [10] Duman S, Erbas Z, Soylak M 2020 *Microchem. J.* **159** 105468
- [11] EFSA Panel on Food Additives and Nutrient Sources added to Food (ANS) 2013 *EFSA J.* **11** 2818
- [12] Perez-Urquiiza M, Beltran J L 2000 *J. Chromatogr. A* **898** 271
- [13] Ozdemir Y, Akkan A A 1999 *Turk. J. Chem.* **23** 221
- [14] Unsal Y E, Soylak M, Tuzen M 2015 *Environ. Monit. Assess.* **187** 203
- [15] Yoshioka N, Ichihashi K 2008 *Talanta* **74** 1408
- [16] Liu E, Fan X, Yang Z, Han L, Li S, Huang Y, Liao K, Cai L 2022 *Spectrochim. Acta, Part A* **276** 121229
- [17] Zhang Y, Yang Z, Zou Y, Farooq S, Li Y, Zhang H 2023 *Food Chem.* **412** 135563
- [18] Wang C M, Roy P K, Juluri B K, Chattopadhyay S 2018 *Sens. Actuators, B* **261** 218
- [19] Koberling F, Gryczynski Z K, Gregor I, Berer T, Klar T A, Jacak J, Buchegger B, Langer G 2019 *Proc. SPIE* **10884** 18840U
- [20] Champion A, Kambhampati P 1998 *Chem. Soc. Rev.* **27** 241
- [21] Schlucker S 2014 *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** 4756
- [22] Kanipe K N, Chidester P P, Stucky G D, Moskovits M 2016 *ACS Nano* **10** 7566
- [23] Cho W J, Kim Y, Kim J K 2012 *ACS Nano* **6** 249
- [24] Xie S, Chen D, Gu C, Jiang T, Zeng S, Wang Y Y, Ni Z, Shen X, Zhou J 2021 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 33345
- [25] Wang Y, Zhang M, Yu H, Zuo Y, Gao J, He G, Sun Z 2019 *Appl. Catal. B* **252** 174
- [26] Zhou L, Zhou J, Lai W, Yang X, Meng J, Su L, Gu C, Jiang T, Pun E Y B, Shao L, Petti L, Sun X W, Jia Z, Li Q, Han J, Mormile P 2020 *Nat. Commun.* **11** 1785
- [27] Ling X, Xie L, Fang Y, Xu H, Zhang H, Kong J, Dresselhaus M S, Zhang J, Liu Z 2010 *Nano Lett.* **10** 553
- [28] Jing X X, Li D Q, Zhang Y, Hou X Y, Jiang J, Fan X C, Wang M C, Feng S P, Yu Y F, Lu J P, Hu Z L, Ni Z H 2021 *Chin. Phys. Lett.* **38** 074203
- [29] Jiao A, Cui Q, Li S, Tian Y, Ma H, Wang C, Zhang M, Chen M, Li G, Liu X 2022 *Opt. Express* **30** 588
- [30] Yu D, Xu L, Zhang H, Li J, Wang W, Yang L, Jiang X, Zhao B 2023 *Chin. Chem. Lett.* **34** 107771
- [31] Xue W, Han B, Ma H, Hou X, Wang J J, Li R, Zhang Y 2023 *Chem. Eng. J. Adv.* **13** 100440
- [32] Ji S, Kou S, Wang M, Qiu H, Sun X, Dou J, Yang Z 2019 *Appl. Surf. Sci.* **489** 1002
- [33] Xu L, Zhang H, Tian Y, Jiao A, Li S, Tan Y, Chen M, Chen F 2020 *Talanta* **209** 120535
- [34] Zhang H, Li G, Li S, Xu L, Tian Y, Jiao A, Liu X, Chen F, Chen M 2018 *Appl. Surf. Sci.* **457** 684
- [35] Peng Q, Ji W, De S 2012 *Comput. Mater. Sci.* **56** 11
- [36] Cai Q R, Scullion D, Gan W, Falin A, Zhang S Y, Watanabe K, Taniguchi T, Chen Y, Santos E J G, Li L H 2019 *Science Advances* **5** eaav0129
- [37] Zhou H, Zhu J, Liu Z, Yan Z, Fan X, Lin J, Wang G, Yan Q, Yu T, Ajayan P M, Tour J M 2014 *Nano Res.* **7** 1232
- [38] Cai Q R, Scullion D, Gan W, Falin A, Cizek P, Liu S, Edgar J H, Liu R, Cowie B C C, Santos E J G, Li L H 2020 *Phys. Rev. Lett.* **125** 085902
- [39] Li L H, Xing T, Chen Y, Jones R 2014 *Adv. Mater. Interfaces* **1** 1300132
- [40] Shen L, Zhao Y, Wang Y, Song R, Yao Q, Chen S, Chai Y 2016 *J. Mater. Chem. A* **4** 5044
- [41] Cai Q, Du A, Gao G, et al. 2016 *Adv. Funct. Mater.* **26** 8202
- [42] Li L H, Cervenka J, Watanabe K, Taniguchi T, Chen Y 2014 *ACS Nano* **8** 1457
- [43] Dai P, Xue Y, Wang X, Weng Q, Zhang C, Jiang X, Tang D, Wang X, Kawamoto N, Ide Y, Mitome M, Golberg D, Bando Y 2015 *Nanoscale* **7** 18992
- [44] Ling X, Fang W, Lee Y H, Araujo P T, Zhang X, Rodriguez-Nieva J F, Lin Y, Zhang J, Kong J, Dresselhaus M S 2014 *Nano Lett.* **14** 3033
- [45] Blase X, Rubio A, Louie S G, Cohen M L 1995 *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **51** 6868
- [46] Han W Q, Wu L, Zhu Y, Watanabe K, Taniguchi T 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 223103
- [47] Cai Q, Gan W, Falin A, Watanabe K, Taniguchi T, Zhuang J, Hao W, Huang S, Tao T, Chen Y, Li L H 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 21985
- [48] Madasu M, Hsieh P L, Chen Y J, Huang M H 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 38039
- [49] Xu L, Cui Q, Tian Y, Jiao A, Zhang M, Li S, Li H, Chen M 2021 *Appl. Surf. Sci.* **545** 149054
- [50] Tian Y, Cui Q, Ma H, Jiao A, Wang C, Zhang M, Zheng L, Wang X, Li S, Li G, Chen M 2022 *Appl. Surf. Sci.* **578** 152100
- [51] Li S, Zhao J, Liu G, Xu L, Tian Y, Jiao A, Chen M 2021 *Adv. Nanotechnol.* **32** 125401
- [52] Tian Y, Zhang H, Xu L, Chen M, Chen F 2018 *Opt. Lett.* **43** 635
- [53] Tian Y, Li X, Wang F, Gu C, Zhao Z, Si H, Jiang T 2021 *J. Hazard. Mater.* **403** 124009
- [54] Chen Y, Liu H, Li X, Tang S, Gu C, Wei G, Jiang T, Zhou X 2021 *Sens. Actuators, B* **339** 129856
- [55] Li X, Liu H, Chen Y, Gu C, Wei G, Zhou J, Jiang T 2021 *ACS Sustainable Chem. Eng.* **9** 12885
- [56] Lin S, Lin X, Han S, He L, Zhao H, Zhang J, Hasi W, Wang L 2019 *J. Alloys Compd.* **805** 318
- [57] Mei R, Wang Y, Yu Q, Yin Y, Zhao R, Chen L 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 2059
- [58] Yang Y, Liu J, Fu Z W, Qin D 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 8153
- [59] Gu H, Tang M, Qin L, Kang S Z, Li X 2022 *Environ. Res.* **204** 112289
- [60] Cui X, Li J, Li Y, Liu M, Qiao J, Wang D, Cao H, He W,

Optimization of h-BN/Ag/Ag₂O heterostructure by high temperature annealing and its surface-enhanced Raman scattering performance^{*}

Zheng Lin-Qi Shi Shu-Hua Li Jin-Ze Wang Zi-Yu Li Shuang[†]*(School of Science, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, China)*

(Received 7 July 2023; revised manuscript received 4 August 2023)

Abstract

As a commonly used food additive, synthetic dyes are widely used in foods such as beverages, sweets and dairy products, and in the food processing process. Excessive use of synthetic dyes may induce cell mutations, children's hyperactivity, genetic diseases and even cancer, which greatly threatens human health. As a fast, cheap, stable, ultra-sensitive and accurate detection method, SERS detection can reflect rich information about molecular fingerprint through the vibration of the analyte, and accurately determine the trace quantity of synthetic dyes in the actual environment. The metal/semiconductor heterostructure formed by the combination of plasmon metal and semiconductor is advantageous for the enhancement of photoinduced charge transfer (PICT) efficiency, and has obvious advantages in the study of surface-enhanced Raman scattering. In this work, the prepared hybrid substrate is annealed to further improve the surface-enhanced Raman scattering activity. Initially, high-density and monodisperse silver/silver oxide (Ag/Ag₂O) nanoparticles are loaded onto two-dimensional hexagonal boron nitride (h-BN) nanosheets. On this basis, by annealing the system at high temperature, an efficient charge transfer channel is constructed, which greatly improves the PICT efficiency and chemical enhancement (CM). It is confirmed experimentally that the SERS signal intensity of h-BN/Ag/Ag₂O material annealed at 320 °C with crystal violet (CV) as probe molecule is significantly increased 18 times compared with that of unannealed material, enhancement factor (EF) reaches 16.3145×10^7 . Finally, based on the excellent SERS property of h-BN/Ag/Ag₂O annealed at 320 °C, the SERS detection of food additive Patent Blue V (PBV) is conducted in this work. The results show that the lowest detection concentration can reach 10^{-12} M, and the trace detection of synthetic dye PBV is realized. It has excellent spatial uniformity and anti-interference capability, which is of great significance in implementing the actual scene detection of PBV. The h-BN/Ag/Ag₂O annealed at 320 °C, the composite which is constructed in this paper, has both physical enhancement and chemical enhancement, and possess significant advantages in ultra-low sensitive SERS detection of food additives.

Keywords: surface-enhanced Raman scattering, 2D materials, chemical enhancement, food additives**PACS:** 74.25.nd, 78.67.-n, 42.62.Fi, 83.80.Ya**DOI:** [10.7498/aps.72.20231105](https://doi.org/10.7498/aps.72.20231105)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11905115).

† Corresponding author. E-mail: lishuang@sdjzu.edu.cn

高温退火优化h-BN/Ag/Ag₂O异质结构型及表面增强拉曼散射性能研究

郑林启 时术华 李金泽 王子宇 李爽

Optimization of h-BN/Ag/Ag₂O heterostructure by high temperature annealing and its surface-enhanced Raman scattering performance

Zheng Lin-Qi Shi Shu-Hua Li Jin-Ze Wang Zi-Yu Li Shuang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 227401 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20231105

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20231105>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

金属亚波长结构的表面增强拉曼散射

Surface-enhanced Raman scattering of subwavelength metallic structures

物理学报. 2019, 68(14): 147401 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190458>

银纳米颗粒阵列的表面增强拉曼散射效应研究

Surface-enhanced Raman scattering effect of silver nanoparticles array

物理学报. 2018, 67(19): 197302 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180650>

MoS₂及其金属复合表面增强拉曼散射基底的发展及应用

Development and application of MoS₂ and its metal composite surface enhanced Raman scattering substrates

物理学报. 2019, 68(13): 134203 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182113>

三维金字塔立体复合基底表面增强拉曼散射特性

Surface enhanced Raman scattering characteristics of three-dimensional pyramid stereo composite substrate

物理学报. 2020, 69(5): 058103 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191636>

低温促进表面等离子共振效应及肌酐的超灵敏表面增强拉曼散射探测

Low temperature-promoted surface plasmon resonance effect and ultrasensitive surface-enhanced Raman scattering detection of creatinine

物理学报. 2022, 71(14): 146101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220151>

单分子表面增强拉曼散射的光谱特性及分析方法

Single-molecule surface-enhanced Raman spectroscopy (SM-SERS): characteristics and analysis

物理学报. 2021, 70(13): 137401 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201447>