

钉基共价有机框架 (Ru-COF) 复合材料的构建及其表面增强拉曼散射性能研究

姜龙^{a, b}, 冯博^{a, b, c*}

- a. 吉林师范大学功能材料物理与化学教育部重点实验室, 吉林 长春, 130103
- b. 吉林师范大学国家实验物理教学示范中心, 吉林 四平 136000
- c. 吉林师范大学信息技术学院, 吉林省光电子材料与器件工程研究中心, 吉林 四平 136000

基金项目: 吉林省科技发展计划项目 (项目编号: JJKH20220426KJ); 吉林省教育厅科学技术研究项目 (JJKH20250942KJ)

第一作者: 姜龙 (2000.12), 男, 硕士研究生, 主要从事表面增强拉曼散射研究。E-mail:

2682273110@qq.com

通信作者: 冯博 (1983.01), 女, 副教授, 博士, 主要从事功能材料的研究。E-mail: fengbosiping@126.com

录用稿件, 非最终出版稿

摘要

共价有机框架 (Covalent Organic Framework, COF) 因其高度有序的多孔结构、优异的分子吸附能力和结构稳定性, 被认为是一类具有潜力的表面增强拉曼散射 (Surface-Enhanced Raman Scattering, SERS) 基底。然而, 传统 COF 材料因缺乏等离激元特性而难以实现高强度的拉曼增强效应, 从而限制了其在高灵敏检测中的应用。为此, 本研究设计并制备了一种新型钌基共价有机框架复合材料 (Ru-COF), 用于构建高性能 SERS 活性基底。通过将钌配合物直接引入 COF 骨架, 形成稳定的 Ru-N/O 共价配位结构, 有效提高了钌的负载量和分散性, 显著增强了基底的电磁场耦合强度和电子传输能力。与纯 COF 相比, Ru-COF 基底在检测亚甲基蓝 (Methylene Blue, MB) 分子时表现出优异的 SERS 响应性能, 其检测限 (LOD) 低至 $10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 线性相关系数 $R^2 \geq 0.99$, 增强因子 (EF) 高达 1.83×10^{10} , 信号重现性良好 ($\text{RSD} < 5\%$), 并在空气中暴露四个月后仍保持超过 90% 的初始信号强度, 显示出极佳的稳定性与耐久性。进一步的应用研究表明, Ru-COF 基底在复杂水样中依然能够实现对痕量亚甲基蓝分子的稳定检测, 检测限仍维持在 $10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 量级, 且具有优异的抗离子干扰与信号一致性。这说明该基底不仅在标准条件下表现出卓越的灵敏度和重现性, 也具备在真实环境样品中进行高灵敏定量检测的潜力。该材料的设计思路为金属-有机协同增强型 SERS 体系提供了新的研究方向, 并为其在环境污染物检测、食品安全分析及临床诊断等领域的实际应用奠定了重要基础。

关键词: 表面增强拉曼散射; 共价有机框架; 钌复合材料; 高灵敏检测; 稳定性

中图分类号 0657.37 **文献标志码** A

PACS: 74.25.nd, 81.07.-b

1. 引言

表面增强拉曼散射 (Surface-Enhanced Raman Scattering, SERS) 作为一种高灵敏度的分子检测技术, 因其具备超高的检测灵敏度、快速响应能力、分子指纹识别特征以及极少样品需求等独特优势而受到广泛关注^[1-3]。在食品安全、环境监测、生物医学检测等多个领域, SERS 已展现出巨大的应用潜力。然而, 尽管取得了显著进展, 其在实际检测中的推广仍面临若干关键挑战, 例如信号重现性差、基底结构不稳定、增强热点分布不均等问题^[4-6]。这些因素严重制约了 SERS 技术在定量分析及可视化检测方面的可靠性。因此, 构建具有高灵敏度、优异稳定性与良好均一性的 SERS 活性基底, 仍是当前该领域亟需解决的重要科学问题。

在 SERS 基底的设计与构建中, 材料的组成与结构是决定其性能的核心因素^[7]。传统贵金属基底(如 Au、Ag 等)凭借强烈的局域表面等离子共振(Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR)效应能够显著放大电磁场, 从而产生强烈的电磁增强, 是早期 SERS 研究的主要方向^[8-10]。然而, 贵金属基底通常存在颗粒易团聚、化学稳定性差、重复性受限及成本高昂等问题^[11,12]。相比之下, 半导体基底(如 TiO₂、ZnO、MoS₂ 等)具有良好的可调能带结构和化学稳定性, 可提供一定的化学增强 (Chemical Enhancement, CE) 效应, 但其电磁增强能力有限, 导致整体增强效率较低^[13-15]。近年来, 共价有机框架 (Covalent Organic Frameworks, COFs) 因其高度有序的多孔结构、可设计的化学组成和优异的热化学稳定性, 被视为新一代 SERS 基底材料的理想候选者^[16-18]。COFs 的高度比表面积和规则孔道结构有利于目标分子的吸附与富集, 从而增强分子与基底的相互作用^[19]。然而, 纯 COF 材料本身缺乏自由电子和等离子共振响应, 其 SERS 信号增强效应通常较弱, 难以满足高灵敏检测的需求。为克服这一局限, 将 COF 与贵金属或过渡金属纳米组分复合, 利用金属的电磁增强效应与 COF 的分子捕获能力相结合, 被认为是提高 SERS 基底性能的有效策略^[20,21]。早期的 SERS-COF 研究多将 COF 作为“分子富集器”, 与金/银纳米颗粒进行物理共混; 纳米颗粒通过吸附或封装负载于 COF 孔道或表面, 以实现

富集诱导的电磁增强。但该策略存在纳米颗粒分布不均与结构稳定性差等固有缺陷^[22]。因此，研究重心已转向金属-COF 框架的构筑，即通过分子设计将金属中心以配位/共价键嵌入 COF 骨架，从机制层面提升稳定性与可控性。在众多金属-COF 体系中，之所以选用钌基 COF 作为新一代 SERS 基底，源于 Ru 所提供的可调且独特的优势。内禀化学增强：Ru 离子/配合物具有丰富的 d 电子与可变价态，可与分析物发生高效电荷转移，从而贡献化学增强。可调电荷转移/共振：典型 Ru 配合物（如联吡啶钌）具备良好的氧化还原活性与可调能级^[23,24]，可与特定激发波长及分析物能级匹配，诱发共振拉曼或电荷转移共振，显著放大信号；此可调性为多数金属-COF 所不具备。结构与信号稳定性：相较于物理负载的金属纳米颗粒，借由配位/共价键固定于 COF 骨架的 Ru 位点不易迁移或团聚，因而保证基底的长期结构稳定与信号重现性；此外，Ru(III)-配位键通常具更高的动力学稳定性，可在复杂化学环境中维持框架完整。

在此背景下，本研究提出了一种钌掺杂共价有机框架（Ru-COF）复合材料，通过在 COF 骨架中引入钌（Ru）中心，实现金属活性位点与有机框架协同作用。钌作为一种具有稳定价态和可调 d 轨道电子结构的过渡金属，不仅能提供局域电磁场增强，还能促进基底与分子间的电荷转移效应，从而显著提升 SERS 响应强度与信号稳定性。与传统贵金属相比，Ru 具备较高的化学稳定性与良好的分散性，可有效克服热点分布不均和信号衰减问题。

本文以亚甲基蓝（Methylene Blue, MB）为探针分子，系统研究了 Ru-COF 基底的 SERS 性能，包括灵敏度、检测限、重复性及长期稳定性等。实验结果表明，Ru-COF 基底在检测 MB 时表现出显著优于纯 COF 的增强效应，实现了超低检测限（ 10^{-12} M 级别）与优异信号稳定性。进一步的机理分析表明，Ru-COF 的增强效应源于电磁增强与化学增强的协同作用。该研究不仅为开发高性能 SERS 活性基底提供了新的设计思路，也为其在环境检测、临床诊断及便携式传感等领域的应用奠定了理论与实验基础。

2. 样品制备和表征方法

2. 1 实验材料

本研究所用的三甲酰氯 (TMC, 分析纯, 99.9%)、对苯二胺 (PPD, 分析纯, 99.9%)、乙酸乙酯 (EA, 分析纯, 99.7%)、三(4, 4-二羧基联吡啶)氯化钌、1, 2, 4, 5-苯四胺四盐酸盐 (BTA·4HCl) 和聚磷酸 (PPA) 均购自国药化学试剂有限公司 (中国上海)。实验过程中所用溶液均以超纯水配制。

2. 2 COF、Ag-COF 和 Ru-COF 的制备

TMC 溶解于 30 mL 乙酸乙酯中, 在 0 °C 条件下缓慢滴加含有 PPD 的 15 mL 乙酸乙酯溶液, 并持续搅拌反应 24 h。反应结束后, 于室温下获得淡黄色固体。产物经离心分离后依次用去离子水、乙醇和丙酮充分洗涤, 再于 60 °C 真空干燥 12 h, 得到纯净的 COF 粉末^[25]。

Ag-COF 的制备。将 10mg 制备好的 COF 粉末和 20mg 硝酸银一起分散到 100ml 去离子水中。在 80°C 下搅拌 20 分钟, 随后加入 2ml 1% 柠檬酸钠溶液, 并在 100°C 下搅拌 40 分钟。冷却至室温后, 经离心分离和清洗后, 获得目标产物 Ag-COF。

Ru-COF 的制备过程中, 将三(4,4-二羧基联吡啶)氯化钌、BTA·4HCl 及 15 mL PPA 共同置于不锈钢高压釜中。体系先在 150 °C 反应 24 h, 随后升温至 180 °C 并保持 48 h。反应结束后, 析出黑色固体粉末。经离心分离和清洗后, 获得目标产物 Ru-COF。

2. 3 表征

样品的晶体结构通过 X 射线衍射仪 (XRD, 理学 D/Max3C 进行分析; 其形貌采用场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM, JEOL JSM-6700F) 观察; 元素组成由能量色散光谱仪 (EDS, Oxford X050) 表征。傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR, Bruker TENSOR 27, 德国) 用于确认 COF 及 Ru-COF 的化学键合特征与结构信息。SERS 测试使用 Renishaw InVia Raman 系统进行, 激发

光波长为 514.5 nm (2.41 eV)，激光功率 40 mW，衰减至 100%，曝光时间 10 s，单次扫描采集。所有样品的拉曼信号均在相同条件下测得，以确保结果的可比性。

3. 结果与讨论

3. 1COF 和 Ru-COF 的结构表征

如图 1 所示，将三(4, 4'-二羧基联吡啶)氯化钌与 1,2,4,5-苯四胺四盐酸盐 (BTA • 4HCl) 经水热反应后生成深褐色溶液。随后，将饱和碳酸氢钠溶液逐滴加入反应体系中，缓慢调节 pH 至中性，在这一条件下，溶液中逐渐析出黑色固体，经离心分离和干燥后得到 Ru-COF 粉末。所得样品呈均一细腻的黑色，表明钌配合物已成功与有机配体组装形成稳定的框架结构。该产物随后用于结构表征与 SERS 性能测试^[26]。

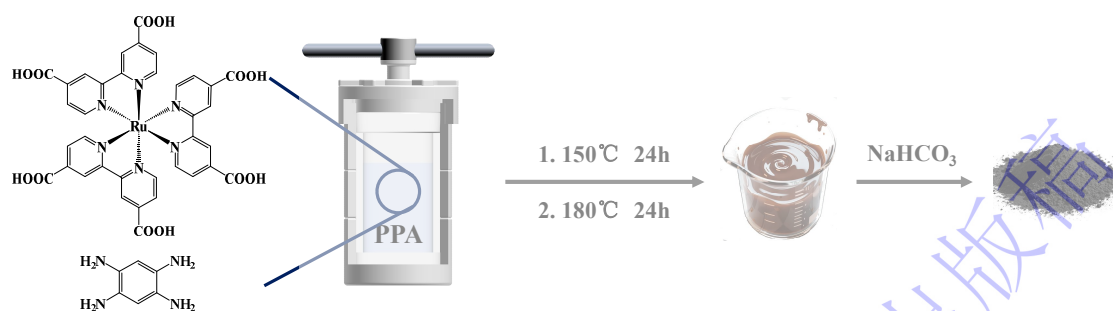


图 1 Ru-COF 的合成程序示意图。

Figure 1. Schematic illustration of the synthetic procedure for Ru-COF.

如图 2a 所示，COF 样品在约 26° 处出现明显的衍射峰，对应于 (001) 晶面，这一特征峰反映了材料中层与层之间存在稳定的 $\pi - \pi$ 堆积作用^[27]。相比之下，Ru-COF 在同一角度处的衍射峰强度显著增强，说明在 Ru 的引入过程中，Ru 中心与 COF 骨架之间形成了较强的化学作用力，从而进一步增强了层间 $\pi - \pi$ 堆积与结构稳定性。此外，Ru-COF 样品在 10.2° 与 16° 处出现了新的衍射峰，这些特征峰表明钌元素的掺入导致了晶体结构的重新排列与有序化，从而形成了 Ru-COF 独特的晶体构型。图 2b 展示了 COF 和 Ru-COF 样品的傅里叶变换红外 (FT-IR) 光谱。对于 COF 样品， 1653 cm^{-1} 和 1518 cm^{-1} 处的特征峰分别对应于 -C=O 和 -C-N 的伸缩振动，

表明酰胺化反应成功发生, -NH_2 基团已与 TMC 单体发生缩合^[28]。这一结果清晰证明了 COF 网络结构的成功构建。相比之下, Ru-COF 样品的红外谱图在上述峰位出现轻微偏移, 同时在 1603 、 1538 、 1438 、 1365 和 1232cm^{-1} 处出现新的吸收带, 这些特征峰可归属于 Ru-COF 中苯并咪唑环的 $\text{C}=\text{N}$ 与 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动^[29]。谱峰的出现与位移说明钌离子已成功参与到 COF 的组装过程中, 形成了具有金属-配体配位特征的 Ru-MCOF 骨架。在 77 K 以 N_2 吸附质的等温吸附-脱附实验中, 采用 BET 模型评估了 COF 与 Ru-COF 的比表面积。结果表明, 两者的 BET 比表面积分别为 17.2 与 $22.5\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (图 2c、2d), Ru-COF 相较 COF 有所提高。该提升可能与 Ru 位点通过配位/共价方式嵌入 COF 骨架、提升框架稳定性并抑制孔道塌陷有关, 从而保持更高的可及比表面积。

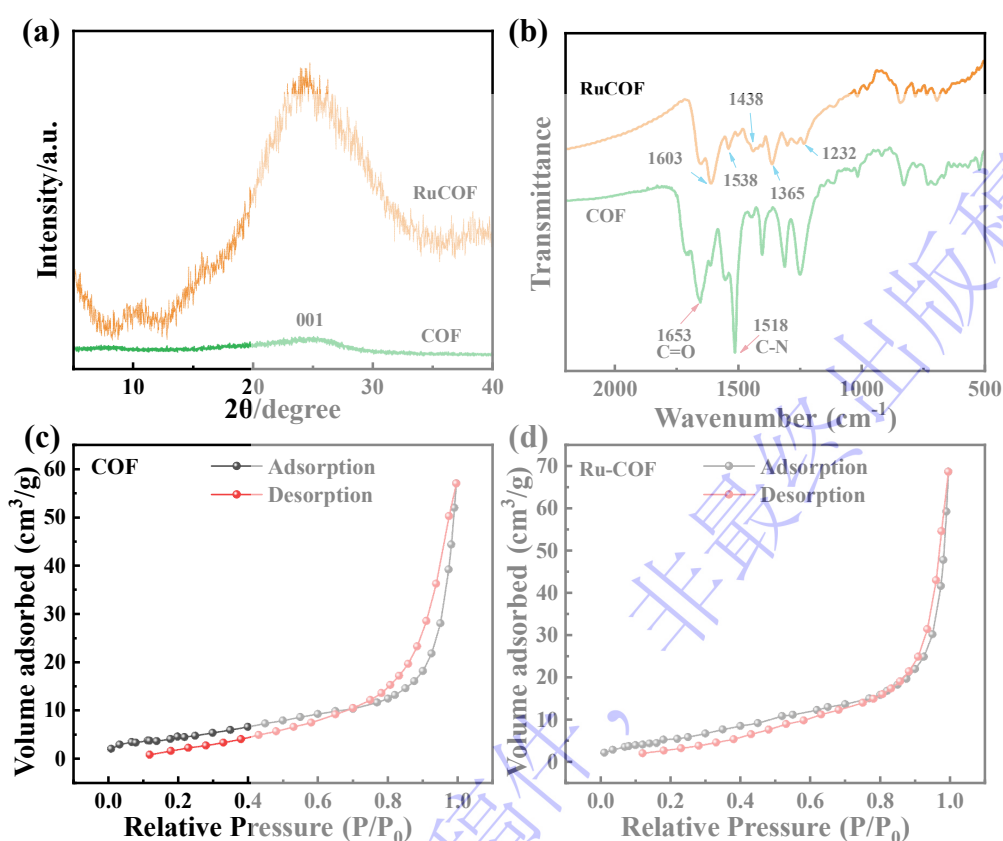


图2 (a) COF 和 Ru-COF 复合材料的 XRD 图谱。(b) COF 和 Ru-COF 复合材料的傅里叶变换红外光谱。

(c) COF 的 N_2 吸附等温线。(d) Ru-COF 的 N_2 吸附等温线

Figure 2. (a) XRD patterns of COF and Ru-COF composites. (b) FT-IR spectroscopy of COF and Ru-COF composites. (c) N_2 sorption isotherms of COF. (d) N_2 sorption isotherms of Ru-COF.

进一步地，通过扫描电子显微镜（SEM）对样品的微观形貌进行了观察。由图 3a 可见，COF 样品呈现出规则的层状堆叠结构，显示出典型的二维有机框架形态。而在引入 Ru 后，Ru-COF 样品（图 3b）仍保持了分层结构，但层片之间的排列更为致密，表面形貌也更加规整，表明钌元素的引入有助于改善 COF 的结晶度与结构均一性。结合 Ru-COF 的元素映射（图 3c、d），可以清晰观察到 C、N、O 和 Ru 四种元素在样品中的均匀分布^[30]，进一步证明了 Ru 原子成功嵌入 COF 骨架并实现了化学结合。

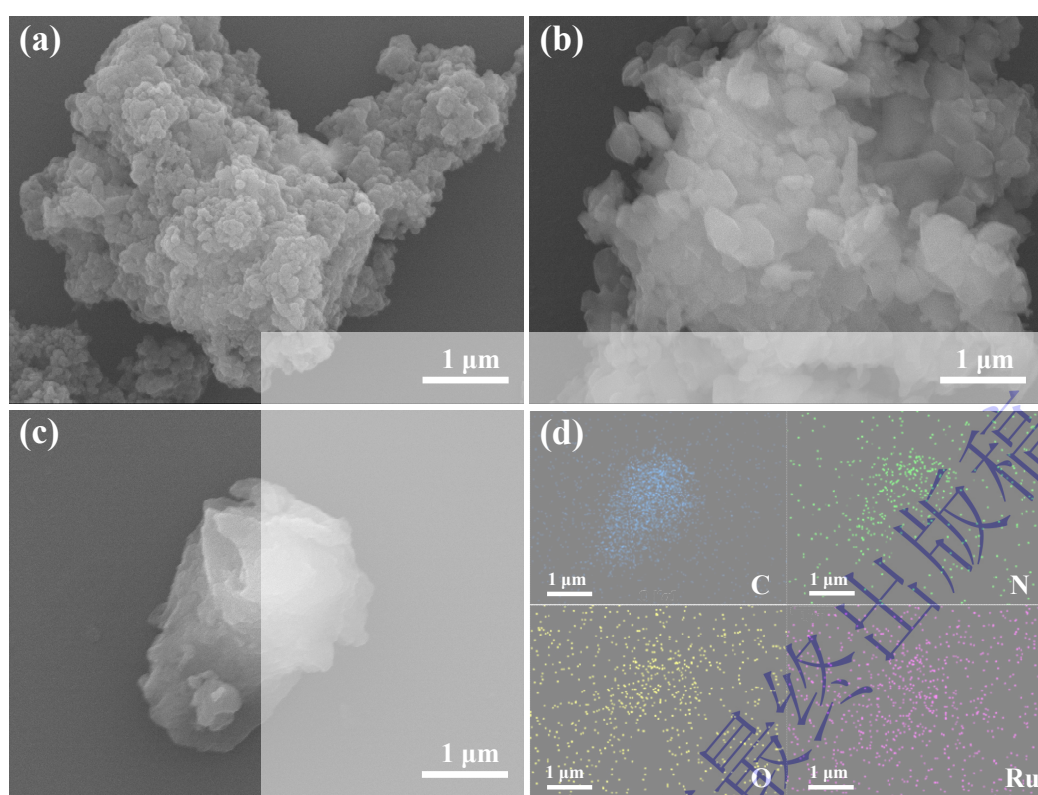


图 3(a) COF 和(b) Ru-COF 的 TEM 图像。(c)Ru-COF 的 SEM 图像。(d)Ru-COF 中 C、N、O、Ru 的对应元素映射。

Figure3. TEM images of (a) COF and (b) Ru-COF. (c) SEM images of Ru-COF. (d) The corresponding elemental mappings of C, N, O, and Ru in Ru-COF.

3. 2 Ru-COF 的 SERS 性能检测

为系统评估 Ru-COF 复合材料的表面增强拉曼散射(SERS)性能，本研究以亚甲基蓝(MB)分子作为探针分子进行测试。首先，配制浓度为 10^{-3} M 的 MB 乙醇溶液作为标准母液。具体步

骤为：精确称取 3.1985 g MB 溶于少量乙醇中，置于 100 mL 容量瓶中定容并充分混匀。随后取适量母液稀释，获得不同浓度梯度（ 10^{-3} – 10^{-13} M）的 MB 溶液，用于灵敏度与检测限（LOD）实验。将制备好的 COF 与 Ru-COF 样品分别加入 MB 溶液中，室温下振荡 2 h 以确保探针分子充分吸附于底物表面。所得样品干燥后进行 SERS 测试，激发光波长为 514.5 nm（2.41 eV），激光功率为 20 mW，衰减为 10%，曝光时间 10 s，累积 2 次以提高信噪比^[31,32]。

如图 4a 所示，MB 在 1624 cm^{-1} 处的特征拉曼峰在不同底物上表现出明显差异。其中，Ru-COF 基底的信号强度显著高于纯 COF，表明 Ru 的引入显著增强了 SERS 响应。该增强效应主要归因于 Ru 与 COF 之间形成的稳定共价键合及金属中心诱导的电磁增强（EM）与化学增强（CM）双重协同效应^[33,34]。为定量评估 Ru-COF 基底对拉曼信号的放大能力，计算了其表面增强拉曼散射增强因子（Enhancement Factor, EF）。增强因子可用于比较不同基底的 SERS 性能，是评价其增强效率的关键参数。SERS 增强因子定义为：

$$EF = \frac{I_{SERS}/N_{SERS}}{I_{Raman}/N_{Raman}}$$

其中， I_{SERS} 和 I_{Raman} 分别表示在 SERS 基底与普通拉曼条件下测得的特征峰强度， N_{SERS} 和 N_{Raman} 分别为参与散射的分子数。

选取浓度较高（如 10^{-3} M）的 MB 溶液滴涂在无增强效应的光滑玻璃片上，使探针分子分布均匀。使用同一激光波长（514.5 nm）与相同光学条件下采集其拉曼光谱。选取 1624 cm^{-1} 处的特征峰强度记为 I_{Raman} 。取 Ru-COF 基底，滴涂低浓度 MB 溶液（如 10^{-12} M），待吸附充分干燥后在相同光学条件下测得 SERS 谱图。记录同一特征峰（ 1624 cm^{-1} ）的峰强度为 I_{SERS} 。普通拉曼中参与散射的分子数可表示为：

$$N_{Raman} = C_{Raman} \times V_{laser} \times N_A$$

其中， C_{Raman} 为 MB 溶液浓度（ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ）， V_{laser} 为激光照射体积（ cm^3 ）， N_A 为阿伏伽德罗常数（ $6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ）。SERS 中有效参与散射的分子主要为吸附在 Ru-COF 表面的分

子：

$$N_{SERS} = C_{SERS} \times S_{spot} \times \Gamma$$

其中， C_{SERS} 为 MB 溶液浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)， S_{spot} 为激光斑面积 (cm^2)， Γ 为单位面积吸附分子数 ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}$)。假设吸附层为单分子层， $\Gamma = 1 / (A \times N_A)$

其中： Γ 是表面覆盖量，单位是 mol/cm^2 ， A 是 MB 分子占据面积 (约 $1.2 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{分子}$)， N_A 是阿伏伽德罗常数。代入公式，计算得到 Ru-COF 基底的增强因子 (EF) 高达 1.83×10^{10} ，远超未掺杂 COF 的响应水平 (图 4b)，进一步证明了 Ru 原子在提升局域电场强度与分子吸附效率方面的关键作用。

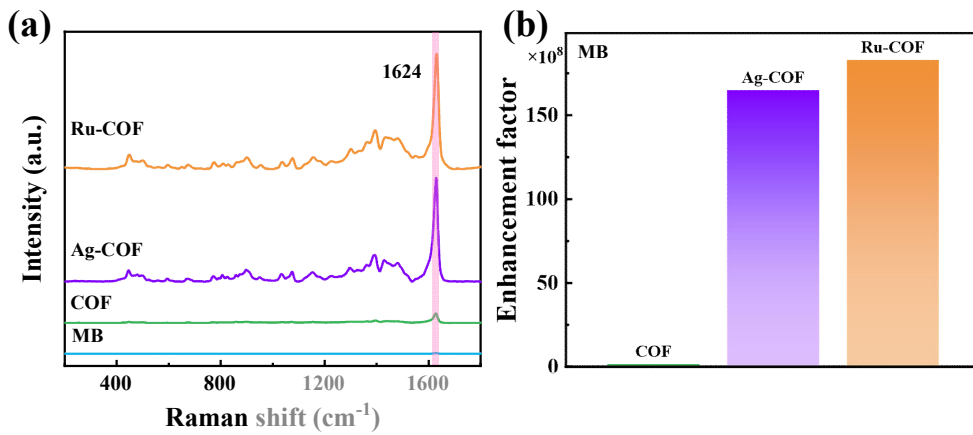


图 4 (a) MB 在 COF, Ag-COF 和 Ru-COF 基底上的表面增强拉曼散射 (SERS) 光谱。(b) 计算 COF, Ag-COF 和 Ru-COF 基底增强因子的对比柱状图。

Figure 4. (a) SERS spectra of MB at COF and Ru-COF substrate. (b) SERS spectra of MB at various concentrations on the Ru-COF substrate. (c) The linear relationship between Raman intensity and different MB concentration. (d) The corresponding normalized Raman strength of the Ru-COF when it is cycled 5 times. (e) SERS intensity of Ru-COF sample at different storage times. (f) MB SERS spectra of Ru-COF at 10 different locations.

为进一步评估其灵敏度，系统测试了不同浓度 MB 在 Ru-COF 基底上的 SERS 响应 (图 5a)。图 5b 结果显示，随着 MB 浓度从 10^{-3} M 逐级降低至 10^{-13} M ，特征峰的强度逐渐减弱，但即使在 10^{-12} M 的超低浓度下， 1624 cm^{-1} 特征峰仍清晰可辨，表明该基底具有卓越的检测灵敏度。图 5c 所示的拟合结果表明，MB 浓度对数值与 SERS 信号强度呈现良好的线性关系，线性相关系数 R^2 高达 0.997。基于信噪比 ($S/N=3$) 的计算，最低检测限 (LOD) 为 $4.16 \times 10^{-12} \text{ M}$ ，显示出该 Ru-COF 基底在痕量检测领域的巨大潜力。为验证其在实际检测中的稳定性与可重复性，开展了循环测试与长期存储实验。图 5d 表明，在对 MB (10^{-3} M) 进行五次重复检测

后，Ru-COF 基底的拉曼信号强度仍保持初始值的约 90.2%，说明该材料具有优异的信号稳定性与可再用性。进一步的长期存储实验显示（图 5e），样品在空气环境中放置四个月后，其 SERS 活性仍保留约 85.7%，表明 Ru-COF 基底在结构与性能上均具有良好的耐久性与环境稳定性^[35]。此外，信号均一性是评估 SERS 基底可靠性的重要指标。为此，在 Ru-COF 表面随机选取 10 个测试点，记录并分析其 SERS 光谱信号（图 5f）。结果表明，各测量点间的相对标准偏差（RSD）仅为 3.41%，说明基底在宏观尺度上的优异均匀性与重复性。这一特征对于实现高精度、可重现的定量检测具有重要意义。

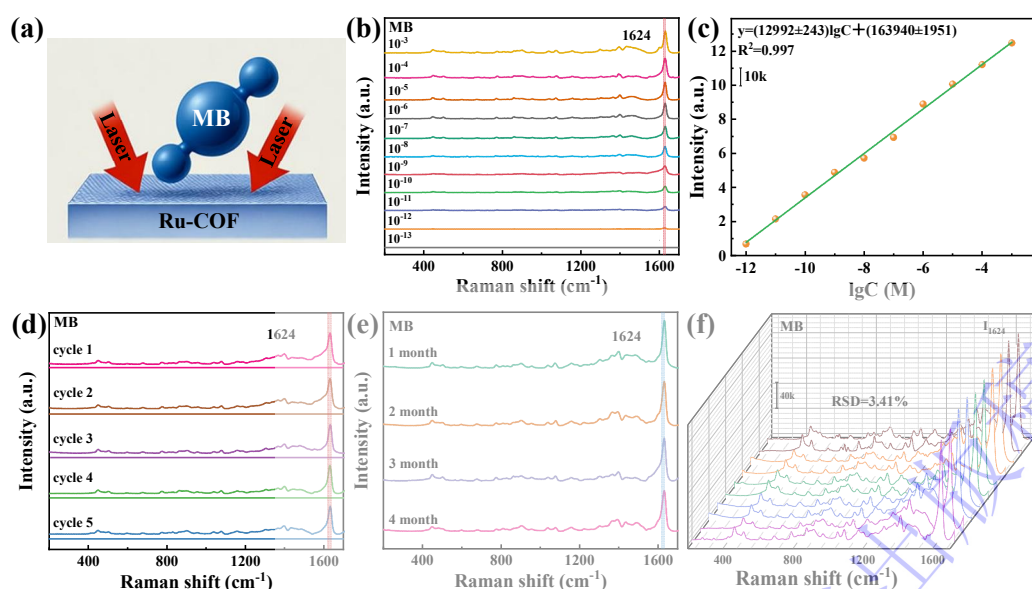


图 5 (a) MB 在 Ru-COF 基底上测试表面增强拉曼散射 (SERS) 光谱示意图。(b) 不同浓度的 MB 在 Ru-COF 基底上的 SERS 光谱。(c) 拉曼强度与不同 MB 浓度之间的线性关系。(d) Ru-COF 在循环 5 次时的相应归一化拉曼强度。(e) Ru-COF 样品在不同储存时间下的 SERS 强度。(f) Ru-COF 在 10 个不同位置的 MB SERS 光谱。

Figure 5. (a) SERS spectra of MB at COF and Ru-COF substrate. (b) SERS spectra of MB at various concentrations on the Ru-COF substrate. (c) The linear relationship between Raman intensity and different MB concentration. (d) The corresponding normalized Raman strength of the Ru-COF when it is cycled 5 times. (e) SERS intensity of Ru-COF sample at different storage times. (f) MB SERS spectra of Ru-COF at 10 different locations.

文献报道的 Ru-COF 的 HOMO, LUMO (相对于真空能级) 分别为 -0.95 eV, -1.12 eV^[36]。

依据既往数据，MB 的 HOMO, LUMO -2.34 eV, -4.15 eV 亦以真空为参考给出^[37]。基于能级对齐推断，Ru-COF/MB 界面可能存在以 Ru-COF 与 MB 为给/受体的电荷转移 (CT) 通道；其方向与类型（电子注入或“空穴转移”）取决于 HOMO/LUMO 能级的相对位置与激发能量，

构成化学增强 (CM) 的主导机制之一。电子占据由量子态与费米分布决定, MB 的 HOMO 能级 (-2.34 eV) 远低于 Ru-COF 的 HOMO 能级 (-0.95 eV), 这意味着 Ru-COF 的 HOMO 能级上的电子在能量上不稳定, 有强烈的趋势转移到更稳定的、能量更低的 MB 的 HOMO 能级上。但由于泡利不相容原理, 电子不能直接填入已被占据的 MB-HOMO, 因此这个过程等效于 MB 的 HOMO 能级上的一个“空穴”反向注入到 Ru-COF 的 HOMO 能级。这一“空穴注入”过程创建了一个新的、高效的共振通道, 极大地改变了整个体系的极化率^[38,39]。其增强机理体现在两个层面: 化学增强 (CM) 的极大强化: 基态电荷转移 (G-CT): 即使在光照射前, 由于两者 HOMO 能级的巨大差异, MB 与 Ru-COF 之间就可能存在基态下的电子相互作用, 导致 MB 的电子云密度发生变化, 从而轻微改变其振动模式和拉曼散射截面。激发态电荷转移 (ER-CT) 共振: 在特定波长的激光激发下, 上述“空穴注入”过程与光激发发生共振。电子从 Ru-COF 的 HOMO 能级 (现已成为系统的有效给体能级) 被激发到其 LUMO 能级 (-1.12 eV), 这个过程因为与 MB 的存在而变得高度有效。这种 CT 共振使得分子极化率 (α) 对原子核位移 (即分子振动) 的导数 ($d\alpha/dQ$) 显著增大, 这是决定拉曼散射强度的关键物理量, 从而直接导致拉曼信号强度呈数量级提升^[40]。

在评估基底普适性时, 我们选用 4-MBA 作为非共振探针。我们测试了不同浓度 4-MBA 在 Ru-COF 基底上的 SERS 响应 (图 6a)。实验结果显示, 即使在 10^{-12} M 的超低浓度下, 4-MBA 在 1584 cm^{-1} 处的特征峰仍清晰可辨, 且信噪比满足定量分析需求。这一现象表明 化学增强 (CM) 在 Ru-COF/4-MBA 体系中占主导地位: Ru-配位位点与 4-MBA 通过羧酸根配位或 π - π 相互作用建立高耦合界面, 当入射光子能量接近界面 CT 态时, Herzberg-Teller (HT) 振电耦合显著增强 Albrecht B/C 项, 导致有效极化率对构型坐标的导数 ($\partial\alpha/\partial Q$) 增大, 从而在缺乏分子共振的情形下仍获得显著的拉曼放大。与此同时, Ru-COF 的多孔有序结构提供高密度、相对均一的吸附位点, 优化分子取向与表面选择规则, 并通过界面 CT 淬灭荧光,

进一步提升谱线对比度。

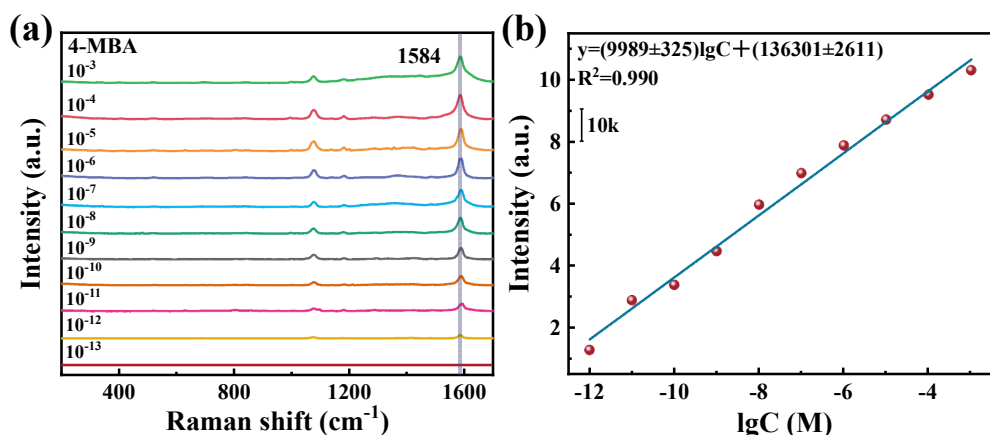


图 6 (a) 不同浓度的 4-MBA 在 Ru-COF 基底上的 SERS 光谱。(b) 拉曼强度与不同 4-MBA 浓度之间的线性关系。

Figure 6. (a) SERS spectra of MB at various concentrations on the Ru-COF substrate. (b) The linear relationship between Raman intensity and different MB concentration.

3.3 Ru-COF 在复杂体系中的 SERS 检测应用

为进一步评估 Ru-COF 基底在实际样品检测中的应用潜力,本研究以环境水样为代表体系,考察其在复杂基质中对痕量有机污染物的检测性能与抗干扰能力。以自来水和河水为模型体系,分别取样过滤除去悬浮杂质后,加入一定浓度的亚甲基蓝(MB)标准溶液。将 Ru-COF 基底浸入含 MB 的水样中,静置吸附 30 min 后取出干燥进行 SERS 测量。如图 7a 所示,在自来水和河水样中均可观察到 MB 在 1624 cm^{-1} 处的特征峰,且信号强度与在纯溶液中测试的结果一致,表明 Ru-COF 基底对水样中常见阴离子(Cl^- 、 SO_4^{2-})及有机杂质的干扰具有良好的抗性。进一步计算得出检测限(LOD)分别为 $5.2 \times 10^{-12} \text{ M}$ (自来水,图 7b)与 $6.8 \times 10^{-12} \text{ M}$ (河水,图 7c),说明该基底在复杂水体系中仍保持优异的灵敏度与稳定性。此外,对 Ru-COF 基底进行五次重复检测后,其 SERS 信号强度保持初始值的约 91%,表明该基底在水样检测中具有良好的可重复性与结构耐受性(图 7d)。这归因于 Ru 中心的稳定配位结构以及 COF 骨架的疏水多孔特性,可有效防止吸附分子的流失和表面污染。Ru-COF 在复杂体系中依然保持高灵敏度与良好的信号一致性,得益于其多重结构优势:(1)高比表面积 of COF 骨架 提供了丰

富的吸附位点，使探针分子能够充分接触到 Ru 活性中心；（2）Ru-N/O 配位环境 赋予基底优异的化学稳定性与抗污染能力，避免了金属氧化与表面失活；（3） $\pi - \pi$ 堆积与电荷转移协同效应 增强了分子 - 基底间的电子耦合，使其在复杂背景中仍保持高信噪比。因此，Ru-COF 基底不仅适用于标准探针分子检测，还可推广至实际环境中痕量有机污染物及农药残留的高灵敏检测。其优异的抗干扰性和可重复性使其在环境监测、食品安全与公共健康领域具备广阔的应用前景。

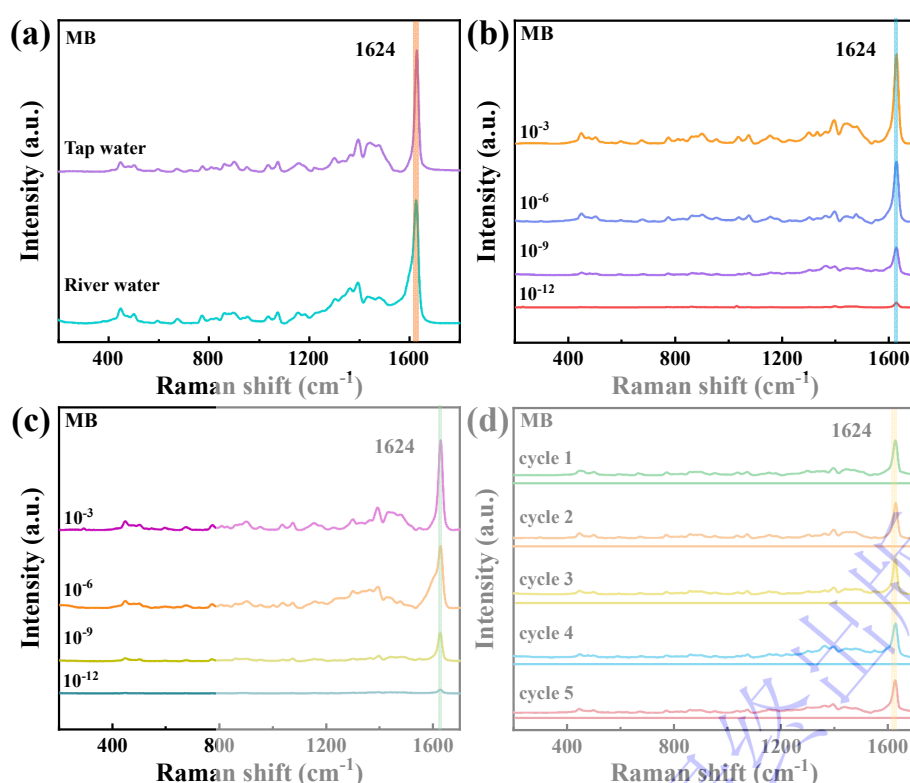


图 7 (a) Ru-COF 基底在不同水样（自来水与河水）中检测亚甲基蓝（MB）的 SERS 光谱。（b）不同浓度 MB 的自来水在 Ru-COF 基底上的 SERS 光谱。（c）不同浓度 MB 的河水在 Ru-COF 基底上的 SERS 光谱。（d）Ru-COF 在循环 5 次时的相应归一化拉曼强度。

Figure 7. (a) SERS spectra of Methylene Blue (MB) detected on the Ru-COF substrate in different water samples (tap water and river water). (b) Comparison of SERS intensities of MB with various concentrations in tap water on the Ru-COF substrate. (c) Comparison of SERS intensities of MB with various concentrations in river water on the Ru-COF substrate. (d) Signal retention ratio of Ru-COF substrate after five repeated detections in water samples.

结论

综上所述，本研究通过在共价有机框架（COF）中引入钌（Ru）原子，成功构建了一种具有高灵敏度与高稳定性的表面增强拉曼散射（SERS）活性基底（Ru-COF）。Ru 与 COF 之间的强共价结合有效克服了传统 COF 基底增强能力较弱以及贵金属 Ru 在结构稳定性和分散性方面的不足。与纯 COF 基底相比，Ru-COF 在检测亚甲基蓝（MB）分子时表现出显著提升的 SERS 信号强度。该基底实现了超低的检测限（可达 10^{-12} M），在存放四个月后仍保持超过 80% 的信号强度，且重复测试的相对标准偏差低于 5%，充分体现了其优异的灵敏度、长期稳定性与信号一致性。Ru-COF 基底的出色性能表明，将金属中心与有机框架进行协同设计是一种有效提升 SERS 基底性能的策略。本研究不仅为开发稳定、可重复的 SERS 活性材料提供了新思路，也为其在临床检测、便携式传感及环境监测等领域的实际应用奠定了基础。

感谢

本研究受吉林省科技厅科技计划（批准号：JJKH20220426KJ）资助。

利益冲突

作者声明不存在利益冲突。

数据可用性声明

支持本研究结果的数据可由通讯作者在合理请求下提供。

参考文献

- [1] Itoh T, Procházka M, Dong Z-C, Ji W, Yamamoto Y S, Zhang Y, Ozaki Y 2023 *Chem. Rev.***123** 1552-1634
- [2] Cialla-May D, Bonifacio A, Bocklitz T, Markin A, Markina N, Fornasaro S, Dwivedi A, Dib T, Farnesi E, Liu C, Ghosh A, Popp J 2024 *Chem. Soc. Rev.***53** 8957-8979
- [3] Lee S, Dang H, Moon J-I, Kim K, Joung Y, Park S, Yu Q, Chen J, Lu M, Chen L, Joo S-W, Choo J 2024 *Chem. Soc. Rev.***53** 5394-5427
- [4] Zhang W, Peng Y, Lin C, Xu M, Zhao S, Li D, Yang Y, Yang Y 2024 *Chem. Eng. J.***502** 157907
- [5] Xie Y, Chen L, Cui K, Zeng Y, Luo X, Deng X 2024 *Talanta***279** 126547
- [6] Hassanain W A, Johnson C L, Faulds K, Graham D, Keegan N 2022 *Analyst***147** 4674-4700
- [7] Xu H, Zhang Y, Wang Z, Jia Y, Yang X, Gao M 2024 *J. Colloid Interface Sci.***660** 42-51
- [8] Cao Y, Zhang J, Yang Y, Huang Z, Long N V, Fu C 2015 *Appl. Spectrosc. Rev.***50** 499-525
- [9] Cong S, Yuan Y, Chen Z, Hou J, Yang M, Su Y, Zhang Y, Li L, Li Q, Geng F, Zhao Z 2015 *Nat. Commun.***6** 7800
- [10] Kaushik A, Kapoor S, Senapati S, Singh J P 2025 *Colloids Surf. B. Biointerfaces***252** 114676
- [11] Zheng L-Q, Shi S-H, Li J-Z, Wang Z-Y, Li S 2023 *Acta Physica Sinica***72** 227401-227401-227401-227412
- [12] Liu L-S, Chou X-J, Chen T, Sun L-N 2016 *Acta Physica Sinica***65** 197301-197301
- [13] Yang T, Zhang Y, Jia Y, Xu H, Li J, Liu H, Gao M 2024 *Int. J. Hydrogen Energy***51** 703-712
- [14] Cai J, Liu R, Jia S, Feng Z, Lin L, Zheng Z, Wu S, Wang Z 2021 *Opt. Mater.***122** 111779
- [15] He H, Yang M, Yu Y, Wang A, Mao J, Shu R, kuang Z, Su Y, Li L, Zhu J 2025 *J. Mater. Sci.***60** 6601-6610
- [16] Guselnikova O, Lim H, Kim H-J, Kim S H, Gorbunova A, Eguchi M, Postnikov P, Nakanishi T, Asahi T, Na J, Yamauchi Y 2022 *Small***18** 2107182
- [17] Yang Y, Li G, Wang P, Fan L, Shi Y 2022 *Talanta***243** 123369
- [18] Shang Y, Hu A, Ma C, Gu J, Wu Y, Zhu C, Li L, Gao H, Yang T, Chen G 2025 *Food Analytical Methods***18** 2165-2174
- [19] Liu X-Y, Li X-F, Yu J-X, Li X-D 2016 *Acta Physica Sinica***65** 157302-157302
- [20] Su R, Li S, Su Y, Wang Z, Gao M 2024 *Food Chem.***461** 140843
- [21] Xu H, Li B, Meng X, Chang X, Gao M 2025 *ACS Applied Nano Materials***8** 1173-1183
- [22] Li P, Chen J, Xie Y, Wu C, Zhao Y, Luo X 2026 *Talanta***297** 128737
- [23] Maiti S, Chowdhury A R, Das A K 2020 *ChemNanoMat***6** 99-106
- [24] Jia H, Yao N, Jin Y, Wu L, Zhu J, Luo W 2024 *Nat. Commun.***15** 5419
- [25] Yang Z, Ma C, Gu J, Wu Y, Zhu C, Li L, Gao H, Yin W, Wang Z, Chen G 2023 *Food Chem.***401** 134078
- [26] Yang Y, Jiang H, Li J, Zhang J, Gao S-Z, Lu M-L, Zhang X-Y, Liang W, Zou X, Yuan R, Xiao D-R 2023 *Materials Horizons***10** 3005-3013
- [27] Yang Y, Sandra A P, Idström A, Schäfer C, Andersson M, Evenäs L, Börjesson K 2022 *J. Am. Chem. Soc.***144** 16093-16100
- [28] Yang Z, Chen G, Shen J, Ma C, Gu J, Zhu C, Li L, Gao H 2023 *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy***299** 122834
- [29] Rabbani M G, Sekizkardes A K, El-Kadri O M, Kaafarani B R, El-Kaderi H M 2012 *J. Mater.*

*Chem.***22** 25409-25417

- [30] Zhang Y, Yang T, Li J, Zhang Q, Li B, Gao M 2023 *Adv. Funct. Mater.***33** 2210939
- [31] Zhang Y, Xu H, Jia Y, Yang T, Li J, Gao M, Yang X 2024 *Appl. Surf. Sci.***644** 158767
- [32] Zhang Y, Jia Y, Xu H, Song Y, Gao M, Wang Z, Yang X 2024 *Int. J. Hydrogen Energy***69** 1386-1393
- [33] Jia Y, Zhang Y, Xu H, Li J, Gao M, Yang X 2024 *ACS Catal.***14** 4601-4637
- [34] Jia Y, Xu H, Li B, Chang X, Yang X, Wang Z, Gao M 2025 *Food Chem.***488** 144835
- [35] Zhang Y, Xu H, Jia Y, Yang X, Gao M 2024 *J. Hazard. Mater.***472** 134524
- [36] Kumar G, Pillai R S, Khan N-u H, Neogi S 2021 *Applied Catalysis B: Environmental***292** 120149
- [37] Jiang L, Xiong S, Yang S, Han D, Liu Y, Yang J, Gao M 2023 *Ceram. Int.***49** 19328-19337
- [38] Li C, Wu C, Zhang K, Chen M, Wang Y, Shi J, Tang Z 2021 *New J. Chem.***45** 19775-19786
- [39] Shaikh I, Haque M A, Pathan H, Sartale S 2022 *Plasmonics***17** 1889-1900
- [40] Zheng Z, Wang J, Ma M, Xu Y, Huang D, Wang J, Lin C, Lin Z, Luo F 2025 *Sensors Actuators B: Chem.***444** 138456

Construction of Ruthenium-Based Covalent Organic Framework (Ru-COF)

Composites and Their Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS)

Performance

Jia Long^{a, b}, Feng Bo^{a, b, c*}

- a. Key Laboratory of Functional Materials Physics and Chemistry of the Ministry of Education, Jilin Normal University, Changchun 130103, Jilin, China
- b. Key Laboratory of Preparation and Application of Environmental Friendly Materials of the Ministry of Education, Jilin Normal University, Changchun 130103, Jilin, China
- c. College of Information Technology, Jilin Engineering Research Center of Optoelectronic Materials and Devices, Jilin Normal University, Siping 136000, China

Abstract

Covalent Organic Frameworks (COFs) are regarded as a class of promising Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) substrates, owing to their highly ordered porous structure, excellent molecular adsorption capacity, and structural stability have attracted widely attention. However, traditional COF materials lack plasmonic properties, making it difficult to achieve a high-intensity Raman enhancement effect, which limits their application in high-sensitivity detection. To address this issue, a novel ruthenium-based covalent organic framework composite material (Ru-COF) was designed and fabricated in this study for constructing high-performance SERS-active substrates. By directly incorporating ruthenium complexes into the COF skeleton, a stable Ru-N/O covalent coordination structure was formed, which effectively improved the loading capacity and dispersibility of ruthenium, while significantly enhancing the electromagnetic field coupling strength and electron transfer capability of the substrate. Compared with pure COFs, the Ru-COF substrate exhibited excellent SERS response performance in the detection of Methylene Blue (MB) molecules. Specifically, it achieved a low limit of detection (LOD) down to 10^{-12} mol·L⁻¹, a linear correlation coefficient (R^2) of no less than 0.99, and a high enhancement factor (EF) of up to 1.83×10^4 . Additionally, the substrate showed good signal reproducibility (relative standard deviation, RSD < 5%) and retained over 90% of its initial signal intensity even after exposure to air for four months, demonstrating outstanding stability and durability. Further application studies indicated that the Ru-COF substrate could still realize stable detection of trace MB molecules in complex water samples, with the LOD remaining at the 10^{-12} mol·L⁻¹ level, along with excellent anti-ion interference ability and signal consistency. This suggests that the substrate not only exhibits exceptional sensitivity and reproducibility under standard conditions but also holds potential for high-sensitivity quantitative detection in real environmental samples. The design strategy of this material provides a new research direction for metal-organic synergistically enhanced SERS systems and lays a crucial foundation for their practical applications in fields such as environmental pollutant detection, food safety analysis, and clinical diagnosis.

Key words: Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS); Covalent Organic Framework (COF); Ruthenium-based composite; High-sensitivity detection; Stability

PACS: 74.25.nd, 81.07.-b

录用稿件，非最终出版稿