

文章编号: 1005-5630(2025)06-0029-09

DOI: 10.3969/j.issn.1005-5630.202501240013

基于 $Ti_3C_2T_x$ 薄膜基底的制备及其在多巴胺拉曼检测中的应用

曹志杰, 张玲

(上海理工大学 光电信息与计算机工程学院, 上海 200093)

摘要: $Ti_3C_2T_x$ 作为一种亲水性、生物相容性、电导性及稳定性良好的衬底, 在生物传感领域有着广泛的应用前景。但纯 $Ti_3C_2T_x$ 纳米片的灵敏度较低, 且 $Ti_3C_2T_x$ 表面具有还原性的 $-OH$ 基团数量较少, 所以在 $Ti_3C_2T_x$ 表面原位生长的金属纳米粒子的负载量较低。通过碱化处理, 将 $Ti_3C_2T_x$ 表面的 $-F$ 和 $=O$ 基团转化为 $-OH$ 基团, 有效提高了 $Ti_3C_2T_x$ 表面的贵金属纳米颗粒密度。制得的银纳米颗粒 (silver nanoparticles, AgNPs) 负载的 Ti_3C_2-OH 薄膜基底, 在表面增强拉曼散射 (surface enhancement of Raman scattering, SERS) 检测中表现出优异性能。通过控制 AgNPs 在 Ti_3C_2-OH 膜上的负载量, 将多巴胺 (dopamine, DA) 的 SERS 检测极限提升到了 1×10^{-9} mol/L。此外, 该基底稳定均匀 (相对标准偏差 6.36%), 针对 DA 的动态检测范围达到 5 个数量级 ($1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-9}$ mol/L)。研究结果表明, Ag@ Ti_3C_2-OH 具有作为高灵敏度 SERS 芯片的潜能, 适用于基于 SERS 技术的生物分子 DA 的无标记定量检测。

关键词: $Ti_3C_2T_x$; 表面增强拉曼散射; 碱化处理; AgNPs 负载量; 多巴胺

中图分类号: O 657.37 **文献标志码:** A

Preparation of $Ti_3C_2T_x$ films substrate and its application in Raman detection of dopamine

CAO Zhijie, ZHANG Ling

(School of Optical-Electrical and Computer Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: $Ti_3C_2T_x$, with their excellent hydrophilicity, biocompatibility, electrical conductivity and high stability, have broad application prospects in the field of biosensing. However, the sensitivity of pure $Ti_3C_2T_x$ nanosheets is relatively low (poor enhancement performance and low detection limit et al), and the number of reducing $-OH$ groups on the $Ti_3C_2T_x$ surface is small, resulting in a low loading capacity of metal nanoparticles grown in situ on the $Ti_3C_2T_x$ surface. In this paper,

收稿日期: 2025-01-24

基金项目: 国家自然科学基金 (61875126)

第一作者: 曹志杰 (2000—), 男, 硕士研究生, 研究方向为基于表面增强拉曼散射的多巴胺检测。E-mail: czj74918@163.com

通信作者: 张玲 (1981—), 女, 教授, 研究方向为超灵敏检测。E-mail: lzhang@usst.edu.cn

through alkalization treatment, the $-F$ and $=O$ groups on the $Ti_3C_2T_x$ surface were converted into $-OH$ groups, effectively increasing the density of noble metal nanoparticles on the $Ti_3C_2T_x$ surface. The silver nanoparticles (AgNPs) loaded Ti_3C_2-OH film substrate material prepared in this way exhibited excellent performance in surface-enhanced Raman scattering (SERS). By controlling the loading amount of AgNPs on the Ti_3C_2-OH film, the SERS detection limit of dopamine (DA) was improved to 1×10^{-9} mol/L. In addition, the substrate was uniform and stable (relative standard deviation 6.36%), and the dynamic detection range for DA reached five orders of magnitude (1×10^{-4} mol/L to 1×10^{-9} mol/L). The research results show that $Ag@Ti_3C_2-OH$ has the potential to be used as a highly sensitive SERS chip and is suitable for label-free quantitative detection of biomolecules like DA based on SERS technology.

Keywords: $Ti_3C_2T_x$; surface-enhanced Raman scattering; alkalization treatment; loading amount of AgNPs; dopamine

多巴胺(dopamine, DA)在中枢神经系统中扮演着关键角色,它在中枢神经系统细胞外液中的浓度为 $10 \text{ nmol/L} \sim 1 \text{ } \mu\text{mol/L}$ ^[1]。它的消耗或缺乏与诸多生理和心理疾病紧密相关,如帕金森病、精神分裂症和亨廷顿病^[2-3]。因此,对生物样本中的多巴胺进行高灵敏与高选择性的检测,对揭示其生物学功能,以及上述疾病的精准诊断具有重要意义^[4]。目前,各种高灵敏检测技术,包括荧光^[5]、发光^[6]、色谱^[7]、电化学^[8-9]等已被开发出来。尽管这些技术在生物分子 DA 的检测中得到了广泛应用,但它们常常面临样品预处理繁琐、设备成本高、操作条件苛刻和依赖专业培训的操作人员等缺点。此外,检测分析过程耗时较长也不利于大批量样本的实时在线监测^[5-9]。由于生物体内 DA 浓度极低,开发一种无需样品预处理,且灵敏度高、快速、特异性的检测方法对于神经系统疾病的预防和诊治具有重要的研究意义。

表面增强拉曼散射(surface-enhanced Raman scattering, SERS)技术以其高灵敏度和获取分子指纹信息的能力,被证明是检测低浓度下 DA 及其衍生物的一个有效替代方案。自 1974 年在粗糙银电极表面首次发现以来,SERS 技术受到了广泛关注^[10]。SERS 的增强机制通常包括电磁增强机制(electromagnetic enhancement mechanism, EM)和化学增强机制(chemical enhancement mechanism, CM)两种^[11]。其中,EM 主要源自 SERS 衬底表面的表面等离子体共振(surface

plasmon resonance, SPR)现象^[11]。贵金属纳米材料(如 Au 和 Ag)具有卓越的局部表面等离子体共振(localized surface plasmon resonance, LSPR)效应,成为 SERS 领域中最常用的材料之一^[12]。然而,纯贵金属 SERS 衬底在稳定性和生物相容性方面表现不佳,从而限制了其在生物分子检测中的应用^[13]。同时,一些基于电荷转移(charge transfer, CT)机制的半导体材料在 SERS 效应方面表现出优越的生物相容性和稳定性,在生物分子检测领域展现出极大潜力^[14]。

二维过渡金属碳化物和/或氮化物(MXenes)是一种新型的类石墨烯二维(2D)材料,因其独特的亲水性、生物相容性、电导性及稳定性,在超级电容器、电池、传感器和医药等领域受到了广泛关注^[14-15]。当与贵金属纳米材料耦合时,这种复合材料能够显著增强 EM 效应,展现出强大的 SERS 性能^[16]。尽管静电组装策略能通过超灵敏的等离子体耦合精准控制等离子体的强弱,但 MXene 与等离子体之间的静电作用较弱。在原位生长策略中,MXene 能够在未添加任何还原剂的情况下,将金属阳离子化学还原为金属纳米颗粒,将等离子体纳米颗粒固定在其表面^[17]。然而,MXene 表面原有的还原位点较少,导致组装在 MXene 表面的金属粒子的间距和颗粒尺寸较大,从而使其 SERS 性能显著下降^[18]。

为了解决这一难题,通过碱化过程在 $Ti_3C_2T_x$ 膜表面构建了具有最大耦合的等离子体超表面,并调控了膜表面银纳米粒子(silver

nanoparticles, AgNPs)的负载量。首先, 通过化学蚀刻法制备碳化钛($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$)MXene 少层分散液; 随后, 采用真空辅助过滤法制备出具有良好韧性的柔性 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 膜; 接着, 对 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄膜碱化处理, 使其表面羟基化, 从而为 AgNO_3 提供更多的还原位点^[18]。通过调控 AgNPs 在薄膜上的负载量, 最终得到高性能的 $\text{Ag}@\text{Ti}_3\text{C}_2\text{—OH}$ 薄膜。与 $\text{Ag}@\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 相比, $\text{Ag}@\text{Ti}_3\text{C}_2\text{—OH}$ 膜的拉曼信号强度增强了5倍。DA分子能够通过自身的羟基基团与 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 膜上剩余的羟基基团形成氢键。随着 AgNPs 在 MXene 薄膜上的逐渐生长, 其负载量不断增加且粒间间隙减小, 使得拉曼信号显著增强。因此, 推测 $\text{Ag}@\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 对生物分子 DA 具有较强的 SERS 效应, 为深入探究其在生物物质检测领域的应用潜力提供了新的思路。

1 实验部分

1.1 单层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片的制备

图1(a)展示了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片的制备原理。首先, 将2 g 氟化锂缓慢加入到40 mL浓度为

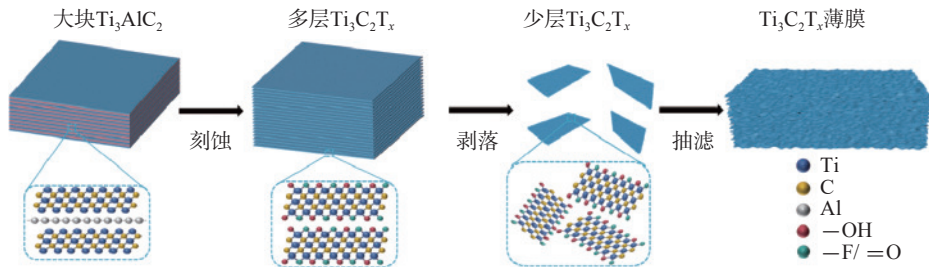
9 mol/L 的盐酸(HCl)中, 并持续搅拌10 min 保证其完全溶解; 随后, 缓慢加入1 g Ti_3AlC_2 , 35 °C 下搅拌48 h, 完成蚀刻; 接着, 用HCl(1 mol/L)洗涤两次, 去除多余的氟化锂; 然后, 用去离子水多次离心洗涤含有HCl的多层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, 转速为3 500 r/min(离心半径5 cm), 每次离心时间为5 min, 直至洗涤液的pH>6; 再然后, 将沉淀物重新分散在100 mL 水中进行2 h 的超声处理; 最后, 在3 500 r/min(离心半径5cm)的转速下离心30 min 后, 收集上清液备用。

1.2 柔性 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 膜的制备

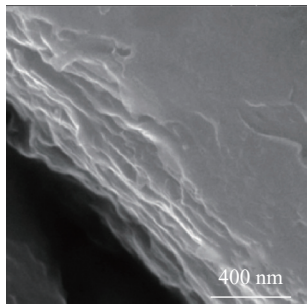
利用真空辅助过滤法制备了柔性 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 膜^[17]。首先, 取10 mL 配制好的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 分散液的上清液, 用孔径为0.22 μm 的水系微孔滤膜过滤; 然后, 将水系微孔滤膜放置在40 °C 的真空干燥箱中进行2 h 的干燥处理; 最后, 将 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 膜从干燥完成后的水系微孔滤膜上剥离。

1.3 柔性 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 膜碱化及 $\text{Ag}@\text{Ti}_3\text{C}_2\text{—OH}$ 基底的制备

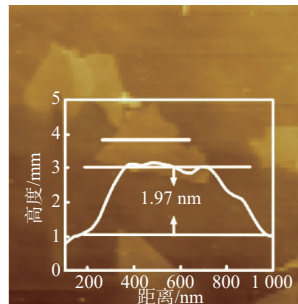
先将 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 膜浸泡在氢氧化钠溶液



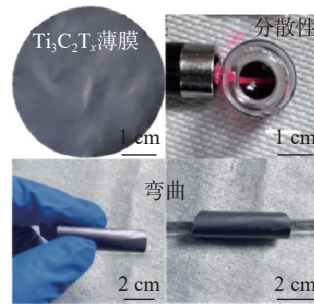
(a) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene纳米片及其相应膜的选择性蚀刻和制备工艺示意图



(b) 多层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的SEM图像



(c) 分层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片的AFM图像(插图所示为纳米片的厚度)



(d) 柔性 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄膜

图1 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的制备与表征

Fig. 1 Preparation and characterization of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$

(5 mol/L)中,持续反应 5 h 进行碱化处理,获得 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-OH}$ 膜^[17]。然后,用去离子水冲洗膜,彻底除去残留物。接着采用原位还原法^[18]将 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-OH}$ 膜分别在 0.1 mmol/L 的 AgNO_3 溶液中浸泡 3、6、9、12 和 15 min,并在每个时间点后用去离子水进行多次冲洗,以去除未反应的银离子。最后,将样品置于 60 °C 的真空干燥箱中干燥 2 h,得到 $\text{Ag@Ti}_3\text{C}_2\text{-OH}$ 膜。

1.4 SERS 检测

拉曼及 SERS 光谱采用台式拉曼光谱仪进行测试,激发波长为 532 nm,激光功率为 1 mW,单谱采集时间为 1 s。将 $\text{Ag@Ti}_3\text{C}_2\text{-OH}$ 膜浸泡在 DA 溶液中 5 min,使 DA 分子与 $\text{AgNPs@Ti}_3\text{C}_2\text{-OH}$ 膜充分结合。通过场发射扫描电镜(scanning electron microscope, SEM),型号 Quanta FEG 250,观察样品的结构形貌。使用原子力显微镜(atomic force microscope, AFM),型号 VIS-nesSCOPE,测量 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片的厚度。

2 结果和讨论

如图 1(b)所示,在化学蚀刻后得到的多层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 结构的 SEM 图像中,可以清晰地看到 Al 被蚀刻后的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 层状结构。为了制备柔性 MXene 膜,对 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 胶体溶液进行了进一步的超声分层处理。图 1(c)展示了通过 AFM 测量获得的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片图像,沿着黄色线条位置测定的纳米片厚度为 1.97 nm,验证了纳米片的成功分层。所制备的柔性 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 膜易于对目标分子进行采样,极大提高了其在 SERS 等领域的实际应用潜力。采用真空辅助过滤法,成功制备了一系列独立的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 膜,如图 1(d)光学图像所示,可以清晰地看到 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 膜呈现出金属光泽,具有优异的韧性,并且少层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 分散液也具有良好的分散性。

图 2(a)为前驱体 Ti_3AlC_2 及其蚀刻后产物 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的拉曼光谱对比。在去除铝层后,原本存在于 Ti_3AlC_2 中的 182 cm^{-1} [$E_{1g}(\text{Ti}, \text{C})$], 200 cm^{-1} [$E_{2g}(\text{Ti}, \text{Al}, \text{C})$] 和 270 cm^{-1} [$A_{1g}(\text{Ti},$

$\text{C})$] 处的拉曼峰值消失,而 631 cm^{-1} 和 648 cm^{-1} 处峰变宽并发生偏移^[19],这表明 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 纳米片成功分层。根据 Hu 等^[20]的模拟计算结果: 126 cm^{-1} 处的峰主要是由 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_2$ 表面 Ti 原子平面内振动产生; 208.2 cm^{-1} 和 724.3 cm^{-1} 处的峰分别由 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$ 表面的 Ti 和 C 原子的拉伸振动引起; 290.0 cm^{-1} 和 634.4 cm^{-1} 处的峰对应于 $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ 的中 H 和 C 原子平面内振动; 384.0 cm^{-1} 处的峰是由 O 原子的平面内振动产生。图 2(b)中 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)模式清楚显示, Ti_3AlC_2 衍射峰的完全消失。如没有(104)峰,则表明铝元素的选择性去除。此外, MXene 的特征峰(002)峰的左偏,表明 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 的层状堆积高度有序^[21]。两个在 7° 和 18.5° 处观察到的 XRD 峰分别对应于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的(002)和(004)晶面,进一步证实了材料为层状结构^[22]。

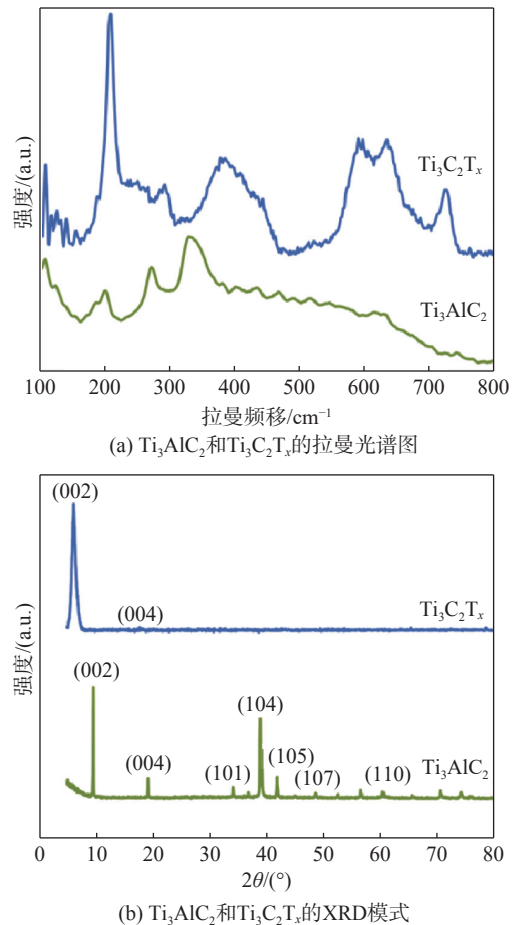


图 2 前驱体 Ti_3AlC_2 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的表征

Fig. 2 Characterization of precursors Ti_3AlC_2 and $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$

在 MXene 纳米片中, 由于 -F 和 =O 基团的费米能级(EF)较低, 它们难以有效提供电子。而 -OH 基团作为贵金属粒子的还原位点, 在 MXene 表面末端官能团中仅占约 25%, 剩余的大部分表面末端官能团都是不具有还原性的 -F 和 =O 基团^[17-18]。这导致了 MXene 表面被还原的等离子体金属纳米粒子之间的间距过大, 不利于等离子体耦合以及 SERS 性能的表现^[22]。针对这一问题, 采取了碱化处理方式来优化 Ti₃C₂T_x 膜表面的官能团结构, 以增加其表面 -OH 基团的数量, 详见图 3。

未处理和碱化处理后的 MXene 薄膜的拉曼光谱如图 4(a)所示。碱化处理后, MXene 薄膜在 208.2 cm⁻¹ 及 724.3 cm⁻¹ 处的拉曼峰分别蓝移至 213.8 cm⁻¹ 和 735.6 cm⁻¹, 这表明 Ti 和 C 原子的平面内及平面外振动强度增加。受碱化的影响, 292.5 cm⁻¹、384.0 cm⁻¹ 和 634.4 cm⁻¹ 处的特征峰发生红移, 表明碱化后 Ti-OH 键相较于 Ti-F 和 Ti=O 的强度较弱, 从而导致化学键的振动

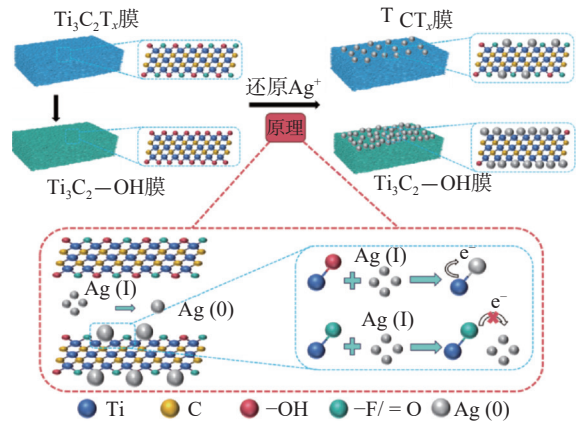


图 3 MXene 膜的碱化及 AgNPs 组装的原理
Fig. 3 The principle of alkalinization of MXene films and assembly of AgNPs

频率下降。另一种可能的情况是, 表面的 -OH 基团与溶液中的水分子形成了氢键, 削弱了 -OH 基团的键合力, 导致 Ti-OH 键的振动频率降低。

图 4(b)和(c)分别展示了未处理和碱化处理后的 MXene 薄膜上组装的 AgNPs 的 SEM 图像。可以明显看到, 未处理的 MXene 薄膜上

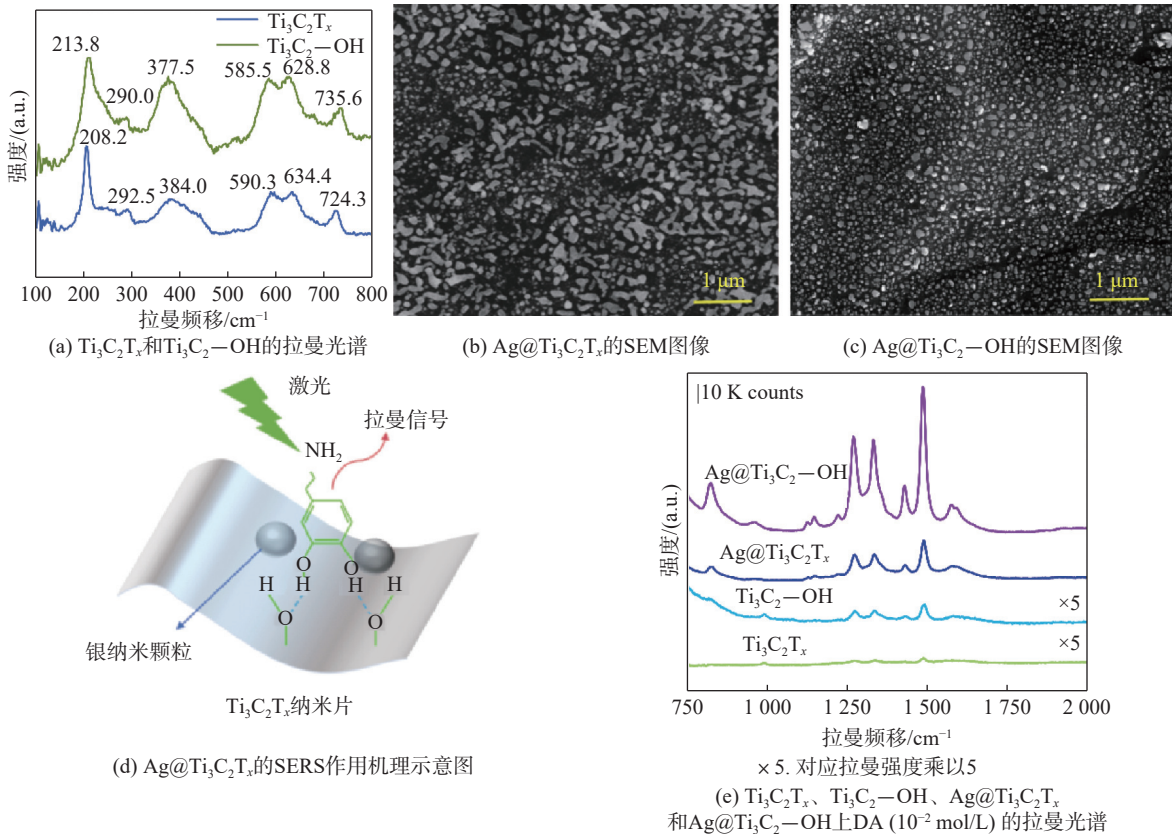


图 4 不同 Ti₃C₂T_x 基底及其 SERS 性能表征

Fig. 4 Characterization of different Ti₃C₂T_x substrates and their SERS properties

AgNPs 尺寸较大且分布稀疏；碱化处理后的 MXene 膜上的 AgNPs 尺寸较小且分布密集，更有利于增强基底的 SERS 性能。因此，选择使用碱化处理后的 MXene 薄膜作为负载 AgNPs 的 SERS 衬底。图 4(d)展示了利用 Ag@MXene 实现 SERS 增强的一种可能机制^[23]。其中—OH 之间的脱水缩合作用^[24]促使 DA 分子通过自身的—OH 紧密吸附于富含—OH 官能团的 MXene 纳米片表面。随后，AgNPs 的 EM 效应促使吸附的 DA 分子产生强烈的拉曼信号。在此过程中，MXene 纳米片可能通过以下几种方式发挥作用，以增强 SERS 效能^[23]：1)MXene 纳米片良好的导电性能^[13]促进了 AgNPs 之间的有效耦合，形成了更大的局域电场；2)MXene 纳米片具有丰富的吸附位点，不仅使 AgNPs 紧密排列，而且也富集了大量的 DA 分子，有利于产生强的拉曼信号；3)DA 分子与 MXene 纳米片紧密结合，可能进一步加强 AgNPs 的电磁增强效应。通过比较不同基底($Ti_3C_2T_x$ 、 Ti_3C_2-OH 、 $Ag@Ti_3C_2T_x$ 和 $Ag@Ti_3C_2-OH$)表面所获得的 DA 拉曼光谱，如图 4(e)所示，可以看到 Ti_3C_2-OH 的信号强度比 $Ti_3C_2T_x$ 的提升了 3 倍，说明碱化处理在一定程度上提高了基底的探测性能。然而，相较于 $Ag@Ti_3C_2T_x$ ， $Ag@Ti_3C_2-OH$ 的拉曼信号强度增强了 5 倍，表明在碱性处理的 MXene 膜上形成的密集 AgNPs 显著提高了基底的 SERS 性能。综上所述，AgNPs 是 $Ag@Ti_3C_2-OH$ 中的主要 SERS 活性成分。虽然 MXene 纳米片对 DA 分子的 SERS 效应增强不明显，但它与 AgNPs 之间的协同效应增强了对 DA 的 SERS 响应^[22]。 $Ag@Ti_3C_2-OH$ 膜对 DA 强烈的 SERS 效应主要归因于 MXene 纳米片与 AgNPs 之间的增益协同作用。

AgNPs 在 MXene 薄膜表面的负载量和粒间间隙是调节检测 DA 拉曼增强性能的关键参数^[18]。为此，研究了 Ti_3C_2-OH 薄膜上不同负载量的 AgNPs 衬底对 SERS 性能的影响。将 Ti_3C_2-OH 薄膜置于 0.1 mmol/L 的 $AgNO_3$ 溶液中反应 3~15 min，使 AgNPs 在其表面生长，并通过 SEM 观察形貌演变过程，结果如图 5(a)所示。随着生长时间的延长，薄膜由黑紫色逐渐变为银白色，表明更多的 Ag^+ 被还原成 AgNPs，

并固定于 Ti_3C_2-OH 薄膜表面，如图 5(b)和 (c)所示。根据上述 SEM 图像，使用 ImageJ 图像处理软件统计了 AgNPs 在薄膜上的颗粒尺寸与覆盖率，并绘制了尺寸分布柱状图与覆盖率线状图。经统计分析得：生长时间从 3 min 延长至 12 min 时，AgNPs 平均粒径从 (60.6 ± 15.9) nm 增加到 (118.3 ± 26.7) nm，同时颗粒覆盖率也从 29.12% 增长到 72.9%；继续延长生长时间至 15 min 时，尽管颗粒覆盖率达到 79.9%，但部分颗粒开始聚集形成较大的片状结构，导致颗粒分布均匀性下降，这种变化可能不利于基底的 SERS 性能。为了验证这一趋势，制备了 5 种不同生长时间的 $Ag@Ti_3C_2-OH$ 薄膜，对 10^{-4} mol/L 的 DA 分子进行 SERS 检测，结果如图 5(d)所示。取 1483 cm^{-1} 的拉曼峰的强度作为参照，绘制了 5 种不同生长时间的 $Ag@Ti_3C_2-OH$ 薄膜检测 DA (10^{-4} mol/L) 得到的拉曼强度线状图，详见图 5(e)。结果表明，当颗粒覆盖率约为 72.9% 时，DA 分子的 SERS 信号达到峰值，而当颗粒覆盖率达到 79.9% 及以上时，由于 AgNPs 颗粒变大且均匀性降低，SERS 性能显著衰减。此外，AgNPs 数量增加会减少后续组装在 Ti_3C_2-OH 薄膜上的 DA 分子数量，这也成为 SERS 信号降低的重要原因。综上所述，AgNPs 在薄膜上的颗粒覆盖率约为 72.9% 时形成的 $Ag@Ti_3C_2-OH$ 薄膜基底具有最佳的 SERS 性能，因此后续实验均采用该条件的基底。

在 $Ag@Ti_3C_2-OH$ 薄膜基底上进一步研究了不同 DA 浓度下基底的 SERS 性能，结果如图 6(a)所示。光谱中 1483 cm^{-1} 处的特征峰 (ν_{19b} , 儿苯二酚环振动)是分辨 DA 分子的主要标志。此外，其他特征峰如 1269.3 cm^{-1} (ν_{C-O})、 1331 cm^{-1} (ν_8 , C—OH) 和 1428 cm^{-1} (ν_{19a} , 儿茶酚环振动)也直接表明了 DA 的存在^[25]。随着 DA 浓度的增加，这些特征峰的强度显著增强。当 DA 浓度低至 1×10^{-9} mol/L 时， 1483 cm^{-1} 处的拉曼峰依然清晰可见。然而，当 DA 浓度降至 1×10^{-9} mol/L 以下时，其 SERS 信号变得难以检测，这表明 $Ag@Ti_3C_2-OH$ 对 DA 的最低检测限为 1×10^{-9} mol/L，说明该基底可用于人体多巴胺的痕量检测^[1]。如图 6(b)所示， 1483 cm^{-1} 峰强度与 DA 浓度对数之间的线性拟合结果 ($R^2=$

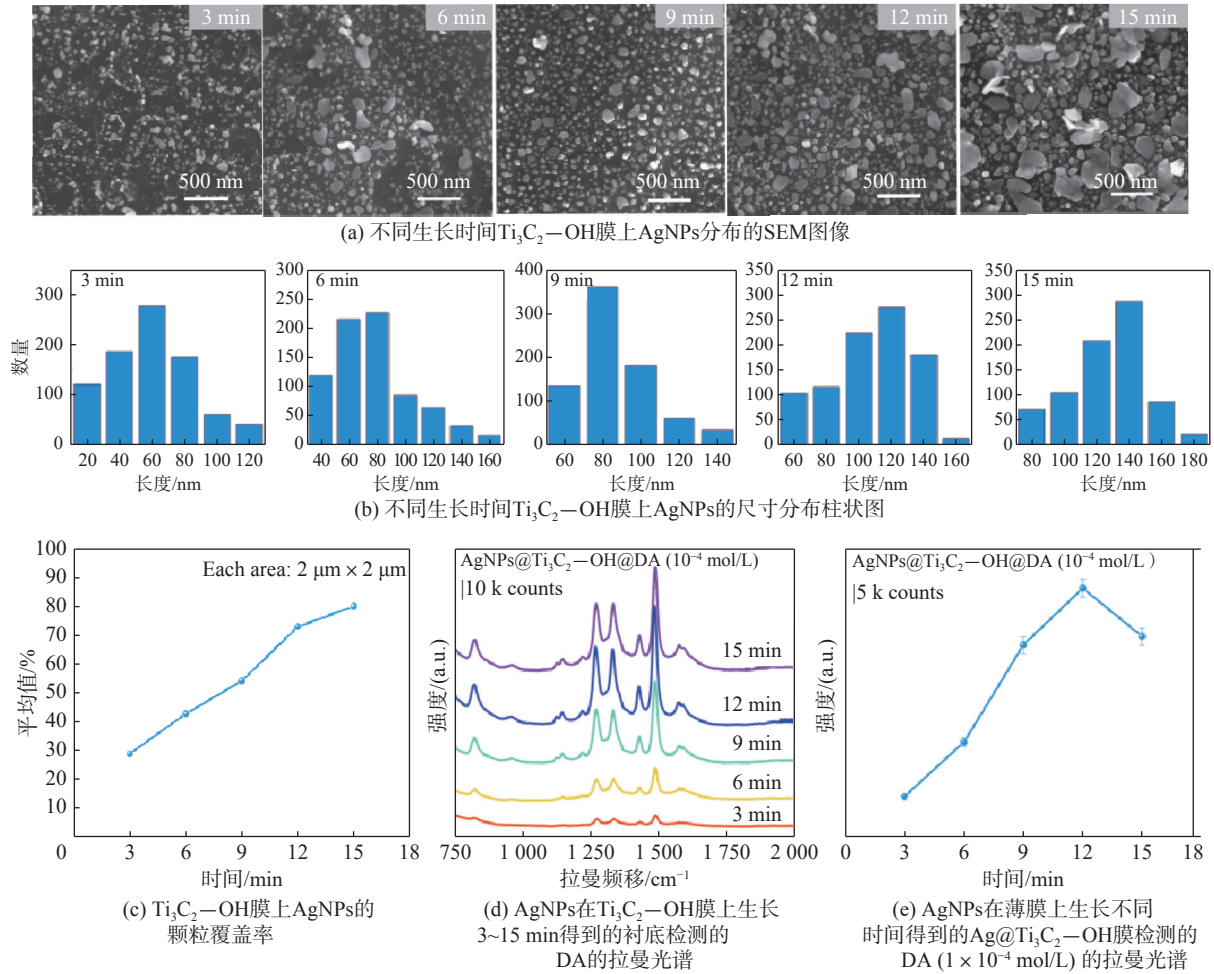


图 5 AgNPs 在 Ti_3C_2-OH 膜上的分布统计及 Ag@ Ti_3C_2-OH 膜的 SERS 性能表征

Fig. 5 Statistical distribution of AgNPs on Ti_3C_2-OH film and SERS performance characterization of Ag@ Ti_3C_2-OH film

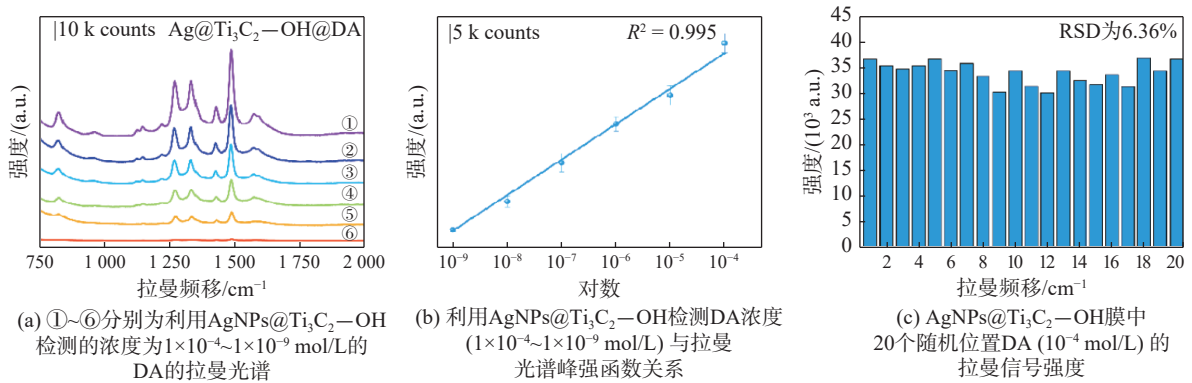


图 6 AgNPs@ Ti_3C_2-OH 基底对 DA 的拉曼表征

Fig. 6 The Raman characterization of DA by AgNPs@ Ti_3C_2-OH base

0.995)表明了两者之间具有良好的线性相关性,从而验证了 Ag@ Ti_3C_2-OH 薄膜作为 SERS 基底在 DA 的定性与定量检测中的潜力。为了评估 Ag@ Ti_3C_2-OH 薄膜在实际应用中的信号重

复性,随机选取了 20 个点进行 DA 分子的 SERS 光谱测试。如图 6(c)所示,选取 DA 分子在 1483 cm^{-1} 的特征峰作为分析对象,计算得到该特征峰强度的相对标准差 (relative standard

deviation, RSD)为 6.36%。实验数据表明,各检测位点在该特征峰处的 SERS 信号强度波动较小,其 RSD 显著低于常规 SERS 基底的标准差阈值^[22]。这一结果充分验证了 Ag@Ti₃C₂-OH 薄膜基底的稳定性及其在生物分子检测领域的应用潜力。

3 结 论

本研究开发了一种可用于 DA 检测的 SERS 薄膜。采用真空过滤和碱化处理方法,在 Ti₃C₂-OH MXene 膜上原位生长 AgNPs。碱化处理使得 MXene 膜能够最大程度地组装 AgNPs 并有效吸附 DA 分子,从而实现对 DA 分子的高效检测。通过调控 AgNPs 在 Ti₃C₂-OH 薄膜上的负载量,芯片的检测极限降低至 1×10^{-9} mol/L,低于人体 DA 正常浓度(10 nmol/L~1 μ mol/L)。此外,Ag@Ti₃C₂-OH 薄膜还表现出了良好的信号重复性(RSD 为 6.36%)。本研究成果为人体内多巴胺分子的检测提供了一种新的方法,展示了其在生物检测及医疗诊断领域的广阔应用前景。

参考文献:

- [1] LU D C, FAN M, CAI R Y, et al. Silver nanocube coupling with a nanoporous silver film for dual-molecule recognition based ultrasensitive SERS detection of dopamine[J]. *Analyst*, 2020, 145(8): 3009 – 3016.
- [2] ZHOU Z D, YI L X, WANG D Q, et al. Role of dopamine in the pathophysiology of Parkinson's disease[J]. *Translational Neurodegeneration*, 2023, 12(1): 44.
- [3] NAGATSU T, NAKASHIMA A, WATANABE H, et al. Neuromelanin in Parkinson's disease: tyrosine hydroxylase and tyrosinase[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2022, 23(8): 4176.
- [4] LE T V, PARK J S, LEE S W. Synchronous Fe³⁺-enhanced colorimetric and liquid SERS-based detection of dopamine using core-shell plasmonic nanoparticles[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2023, 6(8): 6726 – 6738.
- [5] WANG Y F, LI L, JIANG M, et al. One-pot synthesis of boron and nitrogen co-doped silicon-carbon dots for fluorescence enhancement and on-site colorimetric detection of dopamine with high selectivity[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 573: 151457.
- [6] LI J Y, GU Q Y, JIN H B, et al. Fluorescence/colorimetric dual-signal sensor based on rare-earth nanosheets for quantitative detection of dopamine[J]. *Microchemical Journal*, 2024, 196: 109664.
- [7] BRITTO-JÚNIOR J, ANTUNES N J, CAMPOS R, et al. Determination of dopamine, noradrenaline, and adrenaline in Krebs-Henseleit solution by liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry and measurement of their basal release from *Chelonoidis carbonaria aortae in vitro*[J]. *Biomedical Chromatography*, 2021, 35(2): e4978.
- [8] BALKOURANI G, BROUZGOU A, TSIKARAS P. A review on recent advancements in electrochemical detection of dopamine using carbonaceous nanomaterials[J]. *Carbon*, 2023, 213: 118281.
- [9] XI X, TANG W, WU D Q, et al. All-carbon solution-gated transistor with low operating voltages for highly selective and stable dopamine sensing[J]. *ACS Sensors*, 2023, 8(3): 1211 – 1219.
- [10] ITOH T, PROCHÁZKA M, DONG Z C, et al. Toward a new era of SERS and TERS at the nanometer scale: from fundamentals to innovative applications[J]. *Chemical Reviews*, 2023, 123(4): 1552 – 1634.
- [11] HAN X X, RODRIGUEZ R S, HAYNES C L, et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Nature Reviews Methods Primers*, 2021, 1(1): 87.
- [12] LI C C, HUANG Y M, LI X Y, et al. Towards practical and sustainable SERS: a review of recent developments in the construction of multifunctional enhancing substrates[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, 9(35): 11517 – 11552.
- [13] SONG G, CONG S, ZHAO Z G. Defect engineering in semiconductor-based SERS[J]. *Chemical Science*, 2022, 13(5): 1210 – 1224.
- [14] JEBAKUMARI K A E, MURUGASENAPATHI N K, PALANISAMY T. Engineered two-dimensional nanostructures as SERS substrates for biomolecule sensing: a review[J]. *Biosensors*, 2023, 13(1): 102.
- [15] 关盛文, 徐京城. 用于试纸条检测心梗标志物的 PS 微球制备及性能研究[J]. *有色金属材料与工程*, 2025, 46(4): 49 – 54.
- [16] YOO S S, HO J W, SHIN D I, et al. Simultaneously intensified plasmonic and charge transfer effects in surface enhanced Raman scattering sensors using an

- MXene-blanketed Au nanoparticle assembly[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(6): 2945 – 2956.
- [17] SATHEESHKUMAR E, MAKARYAN T, MELIKYAN A, et al. One-step solution processing of Ag, Au and Pd@MXene hybrids for SERS[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 32049.
- [18] LIU X, LI T H, LEE T C, et al. Wearable plasmonic sensors engineered via active-site maximization of TiVC MXene for universal physiological monitoring at the molecular level[J]. *ACS Sensors*, 2024, 9(1): 483 – 493.
- [19] LIMBU T B, CHITARA B, GARCIA CERVANTES M Y, et al. Unravelling the thickness dependence and mechanism of surface-enhanced Raman scattering on $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene nanosheets[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, 124(32): 17772 – 17782.
- [20] HU T, WANG J M, ZHANG H, et al. Vibrational properties of Ti_3C_2 and $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ (T=O, F, OH) monosheets by first-principles calculations: a comparative study[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(15): 9997 – 10003.
- [21] OTHMAN Z, SINOPOLI A, MACKEY H R, et al. Efficient photocatalytic degradation of organic dyes by AgNPs/ TiO_2 / $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene composites under UV and solar light[J]. *ACS Omega*, 2021, 6(49): 33325 – 33338.
- [22] KHAN A A, TAHIR M, ZAKARIA Z Y. Synergistic effect of anatase/rutile TiO_2 with exfoliated $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_R$ MXene multilayers composite for enhanced CO_2 photoreduction via dry and bi-reforming of methane under UV–visible light[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(3): 105244.
- [23] LIU J F, QIN L X, ZHANG T Y, et al. Al plate supported MXene films modified with Ag nanoparticles: highly sensitive and disposable SERS substrate for trace catechol in seawater[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 628: 157288.
- [24] CHOI Y, JEON C S, KIM K B, et al. Quantitative detection of dopamine in human serum with surface-enhanced Raman scattering (SERS) of constrained vibrational mode[J]. *Talanta*, 2023, 260: 124590.
- [25] FIGUEIREDO M L B, MARTIN C S, FURINI L N, et al. Surface-enhanced Raman scattering for dopamine in Ag colloid: adsorption mechanism and detection in the presence of interfering species[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 522: 146466.

(编辑: 李晓莉)