

NANOSENSORES ÓPTICOS BASADOS EN DISPERSIÓN RAMAN DE SUPERFICIE MEJORADA (SERS) PARA LA DETERMINACIÓN DE PESTICIDAS ORGANOFOSFORADOS EN AGUAS CONTAMINADAS

Dulce Marlene Vargas Zamarripa¹, Alma Hortensia Serafín Muñoz¹, Gonzalo Ramírez García^{3*}, Silvia Gutiérrez Granados², Berenice Noriega Luna¹

¹División de Ingenierías, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato.

²División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato

³ Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna Hermosillo 140. Saltillo, Coahuila, México. C.P. 25294. Tel.+52 (844) 4389830 ext. 1234. *gonzalo.ramirez@ciqa.edu.mx

1. RESUMEN

En México, los pesticidas más utilizados son los organofosforados. La exposición de estos pesticidas mediante diversas vías ha sido relacionada con enfermedades neurológicas, respiratorias y cancerígenas. Debido a esta gran problemática, es necesario desarrollar métodos analíticos rápidos, sensibles, selectivos y de bajo costo que permitan el monitoreo y cuantificación de estos compuestos en los diferentes sistemas ambientales en los que pueden ocurrir, notablemente en medios acuosos. La Dispersión Raman de Superficie Mejorada (SERS) surge como una técnica analítica en desarrollo basada en la excitación de resonancia de superficie localizada (LSPR) de nanoestructuras de metales nobles como oro, plata y cobre (Au, Ag y Cu) que conduce a la creación de campos localizados de electrones oscilantes. Uno de los desafíos para el desarrollo de nanosensores de dispersión Raman mejorada en la superficie (SERS) es lograr sustratos sensibles, selectivos y reproducibles. En este trabajo, se desarrolló una ruta de síntesis simple de nanoestructuras híbridas de semiconductores de metales nobles (Au-Cys-ZrO₂ NPs). El rendimiento de este nanohíbrido se evaluó centrándose en las propiedades aditivas o sinérgicas de sus componentes individuales. Se evaluó la potenciación de las señales analíticas mediante los mecanismos electromagnéticos (EM) y químicos (CM) implicados en el efecto SERS.

Palabras clave: nanohíbrido, Dispersión Raman de Superficie Mejorada, Au-Cys-ZrO₂ NPs.

INTRODUCCIÓN

En la dispersión Raman de superficie mejorada (SERS), los dos mecanismos implicados en el efecto de mejora (EF) son el mecanismo electromagnético (EM) y el mecanismo químico (CM). La mayor contribución en el aumento de mejora en SERS está dado por el EM en un orden de $\sim 10^4$, mientras que el CM es de $\sim 10^2$ (Stiles, Dieringer, Shah, & Van Duyne, 2008).

Hasta ahora, los sustratos SERS utilizados para la detección de pesticidas organofosforados se basan en arreglos de nanopartículas (NPs) de metales nobles (Au, Ag y Cu) con morfología, tamaño y composición variadas. La principal desventaja de estos sustratos es el control de la agregación de las NPs, afectando la formación de los sitios activos ('hot spots'), que son los espacios entre nanopartícula-nanopartícula los cuales producen intensos campos electromagnéticos debido a la resonancia de plasmón de superficie localizada (LSPR)(Huang, Zhao, Wang, & Zhu, 2020; Wu et al., 2019a; Yaseen, Pu, & Sun, 2019; W. Zhang et al., 2018). Recientemente, las nanoestructuras híbridas metal noble-semiconductor se han vuelto prometedoras como nanosensores SERS en virtud de explotar los dos mecanismos responsables del efecto SERS. Sin embargo, existen muy pocos trabajos enfocados a utilizar nanoestructuras híbridas para la detección de pesticidas organofosforados (H. Lee et al., 2018; Tang et al., 2018; Wu, Sun, Hou, Hou, & Lei, 2018; T. Yang et al., 2017).

Por otra parte, para que se lleve a cabo el CM es necesario que la molécula del analito se adsorba al sustrato (efecto de la primera capa)(N. Zhang, Tong, & Zhang, 2016). Otro enfoque que promete mejorar la transferencia de carga (TC) es inducir el acercamiento de los analitos a la superficie a través de interacciones adsorbente-adsorbato, posiblemente mediante atracciones electrostáticas o a través de la medición de los productos de su reacción o acoplamiento con moléculas orgánicas. Se ha demostrado que el grafeno (GO) mejora la interacción de los sustratos con la muestra y con ello el efecto de la primera capa, intensificando las señales Raman (Ling & Zhang, 2010; Yu et al., 2018; Zhu, Hu, & Wang, 2019). El grafeno es una capa bidimensional de átomos de carbono con hibridación sp^2 que están conectados en una estructura cristalina en forma de panal (Kumar & Pattammattel, 2017). Los electrones π del grafeno altamente conjugados son útiles para la adsorción de moléculas orgánicas a través de interacciones π - π . Empero, las señales SERS de algunas moléculas como los colorantes sufren de interferencias espectroscópicas como la fluorescencia. Para disminuir estas inconveniencias, se ha demostrado que la presencia de grafeno en los soportes SERS es capaz de apagar la fotoluminiscencia de los sustratos a través de mecanismos de transferencia de energía, disminuyendo las señales de fondo (Panikar et al., 2019). Se ha informado que existe una serie de factores dependientes en la mejora SERS con grafeno como el tipo y concentración de la molécula, distancia molécula-grafeno, orientación molecular, tipo de derivado de grafeno, nivel de Fermi del grafeno y la longitud de onda del láser (Ling et al., 2015). El CM en SERS se puede explicar a través del mecanismo de transferencia de carga inducida por fotones, en donde están implicados los orbitales moleculares del analito y los niveles de energía de Fermi y/o banda prohibida de los materiales que conformen (NPs metálicas, grafeno, semiconductores) el sistema del complejo SERS. Entre los semiconductores que han mostrado una buena actividad SERS, se encuentran por ejemplo, TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 (L. Li et al., 2012; P. Li et al., 2019; Pilarisetty Tarakeshwar, Daniel Finkelstein-Shapiro, Tijana Rajh, 2010). En este tipo de sustratos, la CT es el mecanismo responsable del aumento de las señales en la espectroscopía Raman. La CT se puede producir desde el óxido metálico a la molécula o viceversa, a través de diferentes mecanismos. Los semiconductores tienen una banda prohibida de energía entre la banda de valencia (VB) y la banda de conducción (CB). La CT entre estos materiales y la molécula dependerán del acoplamiento vibrónico de las VB y CB con el estado excitado molecular y el estado fundamental (Han, Ji, Zhao, & Ozaki, 2017). Los NMs

semiconductores en SERS tienen ciertas ventajas en comparación de las nanoestructuras metálicas. Por ejemplo, se pueden crear defectos de superficie en la brecha de banda del semiconductor para que actúen como estados intermedios en la transferencia de electrones y lograr establecer que los sustratos de óxido metálico coincidan energéticamente con la(s) molécula(s) objetivo. Además, a diferencia de las nanoestructuras metálicas, no dependen de la formación de hot spots para la mejora de campo electromagnético (Wang & Guo, 2020). Una manera de integrar tanto el EM y el CM, es aprovechar cada una de las ventajas asociadas con cada uno de los mecanismos utilizando sistemas conformados por metales nobles y óxidos metálicos. A esta combinación de materiales se les conoce como sustratos SERS nanohíbridos. Cuando un óxido metálico está en contacto con un metal noble, el metal puede actuar como donante o aceptor de electrones en el sistema. En este caso, es necesario que la diferencia de energía del nivel de Fermi del metal y la energía entre el borde de la banda de valencia o conducción del semiconductor (barrera de Schottky) sea posible la transferencia de electrones (Mao et al., 2012). Las nanopartículas de ZrO_2 , aunque no tan exploradas, han sido utilizadas como sustratos efectivos en SERS (Ji et al., 2019; Xiao, Li, Lu, & Ye, 2015). Asimismo, se ha demostrado que los metales de transición, en especial el $Zr^{(IV)}$ presentan sitios activos de ácidos de Lewis ($Zr-OH$) donde se facilita la sustitución de grupos fosfato a través de mecanismos de intercambio de iones, intercambio de ligandos y enlaces covalentes (Katz, Moon, et al., 2015; Luo et al., 2016; Ramírez-García et al., 2019). Es por estas razones que se han utilizado diferentes materiales a base de Zr para aplicaciones como hidrólisis, adsorción y detección de compuestos fosforados (Chitrakar et al., 2006; Katz, Klet, et al., 2015; Q. Yang et al., 2018). Actualmente existen pocas evidencias del uso de nanomateriales híbridos metal-semiconductor en combinación con láminas de grafeno como sustratos SERS. Mediante esta estrategia podría utilizarse la sección semiconductor (ZrO₂ NPs) de las nanopartículas híbridas para el reconocimiento del grupo fosfato presente en las moléculas de los pesticidas organofosforados, así como la sección metálica nanoplasmonica (AuNPs) para la inducción del efecto SERS y la consecuente intensificación de las señales electromagnéticas.

2. METODOLOGÍA.

Las nanopartículas de ZrO_2 se sintetizaron siguiendo una metodología previamente reportada (Padovini et al., 2019). Se añadieron lentamente 250 mL de una solución de butóxido de zirconio (IV) al 80% en peso en 1-butanol ($Zr[(OCH_2)_3CH_3]_4$) a 5 mL de peróxido de hidrógeno (H_2O_2 , 30%) bajo agitación constante por 30 minutos. Posteriormente, se adicionó un volumen de 15 mL de agua desionizada y se mantuvo por agitación durante 24 h. La solución se transfirió a un recipiente de teflón para dar seguimiento a un tratamiento solvotermal a una temperatura de 200 °C durante dos horas. La solución se dejó enfriar a temperatura ambiente y la suspensión turbia se centrifugó a 13.3x1000 rpm durante 5 minutos para recoger el sedimentado que se lavó varias veces con agua desionizada. El sólido se secó a una temperatura de 70 °C. La superficie de nanopartículas de óxido de zirconio se funcionalizó con cisteamina. El proceso de funcionalización se llevó a cabo mezclando 10 mg/mL de ZrO_2 NPs y 2.5

mg/mL de cisteamina durante 12 h y agitación constante. Las nanopartículas fueron centrifugadas y lavadas varias veces a 13.3x1000 rpm durante 5 minutos. Las ZrO₂ NPs funcionalizadas (Cys-ZrO₂ NPs) se redispersaron en agua desionizada. La preparación de AuNPs se llevó a cabo siguiendo el método de Turkevich modificado (Piella, Bastús, & Puntès, 2016). Se adicionó 20 mL de ácido tetracloroáurico (HAuCl₄, 250 mM) a una disolución previamente calentada y temperatura controlada a 70 °C y agitación vigorosa (600 rpm) de 30 mL de citrato de sodio (2.2 mM, SC), 20 mL de ácido tánico (2.5 mM, TA) y 200 mL de carbonato de potasio (K₂CO₃, 150 mM). Inmediatamente después de adicionar el precursor de oro, la solución se tornó de transparente a gris, luego de naranja a rojo en un par de minutos. El proceso de síntesis de las nanopartículas híbridas se llevó a cabo siguiendo el mismo procedimiento de síntesis de las AuNPs con una variación. Se adicionó 1 mL de las nanopartículas de ZrO₂ funcionalizadas (Cys-ZrO₂) a la mezcla de citrato de sodio (2.2 mM), 20 mL de ácido tánico (2.5 mM) y 200 mL de carbonato de potasio (K₂CO₃, 150 mM) y posteriormente se sigue el mismo procedimiento de adición del precursor de oro. Inmediatamente después de la adición del precursor de oro, la disolución se tornó gris y por último permaneció una ligera coloración púrpura. La preparación del sustrato (**Figura 1**) consistió en delimitar áreas de 0.5x0.5 cm² sobre la superficie de portaobjetos de vidrio de microscopio, los cuales fueron lavados con Et-OH/agua desionizada (1:1) y sometidos a sonicación por un tiempo de 10 minutos. Posteriormente, se sumergieron en una disolución de hidróxido de sodio (NaOH, 50 mM) en agitación constante durante 12 h para obtener una modificación química con grupos hidroxilo -OH en la superficie. Luego, se depositaron 10 mL de Grafeno (GO, 0.1 mg/L) y se dejaron secar a temperatura ambiente durante 30 min. Se preparó una disolución de Metil Paratión (MP) con una concentración de 10 mM (10⁻² M). El MP interactuó con una relación de volumen 1:1 con cada una de las nanopartículas coloidales precursoras y nanopartículas híbridas durante un tiempo de 10 min. Para finalizar, se depositaron 10 mL de la muestra sobre la superficie modificada y se dejaron secar al aire libre. Con el fin de evaluar el efecto de la interacción del grafeno, se prepararon sustratos Raman siguiendo la metodología anterior y en este caso excluyendo la adición de la primera capa de grafeno.

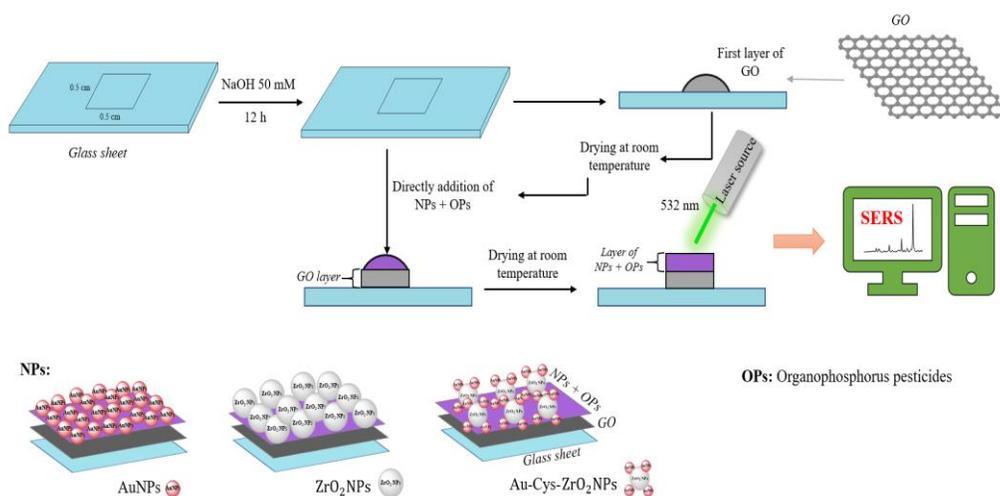


Figura 1: Preparación de sustratos para mediciones SERS.

3. RESULTADOS.

Con el fin de conocer las atribuciones de mejora de cada material, se obtuvieron los espectros Raman del MP (10 mM) con los sustratos de manera individual y conjunta (**Figura 2**). El espectro Raman del MP presentó un conjunto de señales referentes a las vibraciones de enlaces presentes en la molécula. La descripción se muestra en la **Tabla 1**. La señal que se tomó para medir las variaciones del efecto de mejora SERS para el MP fue la señal con mayor intensidad.

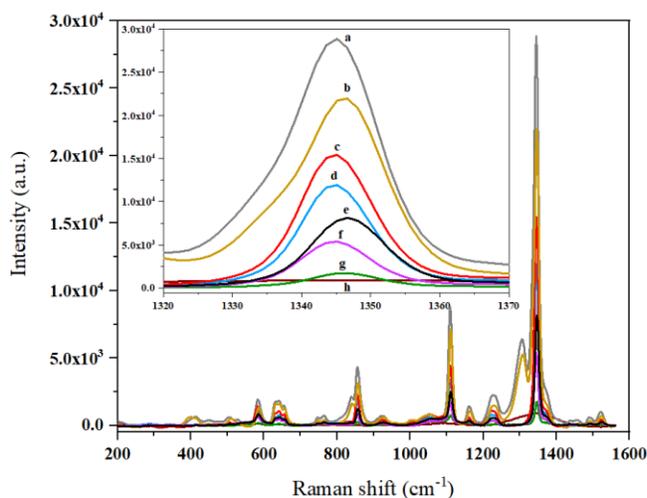


Figura 2. Espectros Raman de metil paratión (MP, 10 mM) con diferentes sustratos. El recuadro muestra la variación de la intensidad del pico característico del MP a 1346 cm^{-1} . a) GO/ZrO₂ NPs, b) ZrO₂ NPs, c) AuNPs, d) GO/AuNPs, e) lámina de vidrio, f) Au-Cys-ZrO₂ NPs, g) GO/Au-Cys-ZrO₂ NPs, h) GO

Tabla 1. Asignaciones de señales Raman de MP.

Número de onda cm^{-1}	Modo de vibración	Ref.
765.77	Vibración simétrica de estiramiento del enlace P=S	(Lin-Vien, Colthup, Fateley, & Grasselli, 1991a)
856.02	Vibración de estiramiento del enlace P-O	(Huang et al., 2020)
928.61	Vibración de estiramiento fuera de fase de P-O-C	(Lin-Vien et al., 1991a)
1109.6	Vibración de estiramiento del enlace C-N	(Lin-Vien, Colthup, Fateley, & Grasselli, 1991b)
1226.23	Vibración simétrica de estiramiento del enlace C-O	(D. Lee et al., 2006)
1345.12	Vibración de flexión del enlace C-H	14,17

Discusión

La adición de capa de GO sólo puede brindar efecto de mejora química, el plasmón superficial del GO está en el rango de Terahertz (THz) y no en el rango visible, quedando ausente la mejora electromagnética como sustrato SERS. En este trabajo, la adición de una capa de GO (0.1 mg/mL) y la posterior adición de MP presentó una disminución en la intensidad de señal a 912 (u.a.). Este efecto decreciente en la intensidad de señales del MP puede ser debido a una orientación molecular no favorable sobre el sustrato (Ling & Zhang, 2010; Xie, Ling, Fang, Zhang, & Liu, 2009). Los sustratos que presentaron intensidades por debajo de la señal obtenida del MP sobre el portaobjetos fueron GO/Au-Cys-ZrO₂ NPs y Au-Cys-ZrO₂ NPs con intensidades de 1754 y 5392 (u.a.), respectivamente. Se ha reportado que algunos de los parámetros que afectan la transferencia de energía a las nanopartículas metálicas y el factor de mejora son la geometría (tamaño, forma y número de nanopartículas ensambladas), las propiedades físicas de los materiales, la distancia entre la nanopartícula semiconductor y la nanopartícula metálica. Por otro lado, a un número mayor de nanopartículas metálicas ensambladas en el semiconductor causa una disminución gradual del efecto de mejora en el nanohíbrido, esto debido a posibles interacciones débiles de Coulomb afectando el mejoramiento electromagnético (Govorov et al., 2006). La mejora electromagnética se observó utilizando los sustratos de GO/AuNPs y AuNPs (**Figura 2-d, c**), la intensidad de la señal de MP aumentó a 11,930 y 15,435 (u.a.), respectivamente. La mejora química se observó con las ZrO₂ NPs donde el modelo de transferencia de carga se lleva a cabo ZrO₂ NPs como se explicó anteriormente. La intensidad de la señal característica para GO/ZrO₂ NPs y ZrO₂ NPs (**Figura 2-a, b**) fue de 28,848 y 21,950 (u.a.), respectivamente. Aunque se ha observado que el mecanismo electromagnético brinda un mayor efecto de mejora SERS, en estos experimentos la mayor contribución mejora SERS se observó por el mecanismo químico que puede ser atribuido a la fuerte interacción química entre los átomos de oxígeno del grupo fosfato y el zirconio (Ramírez-García et al., 2019).

4. CONCLUSIONES.

Se desarrolló una ruta de síntesis simple de nanoestructuras híbridas de semiconductores de metales nobles (Au-Cys-ZrO₂ NPs). Cuando los sustratos se prepararon con nanopartículas simples de oro y circonio, se observó una mejora atribuida a efectos electromagnéticos o químicos, respectivamente.

La mejora química, que representó el aumento más significativo, se observó con el sustrato que contiene solo el óxido de circonio, favoreciendo el aumento de las señales por transferencia de carga. Aunque se ha observado que el mecanismo electromagnético proporciona un notable efecto de mejora de SERS, la mayor contribución de la mejora de SERS en nuestros sustratos se observó mediante el mecanismo químico que se puede atribuir a la fuerte interacción química entre los átomos de oxígeno del grupo fosfato y el circonio. Como perspectivas a futuro se llevará a cabo la optimización de parámetros en el nanohíbrido, variando la concentración de nanopartículas de oro en la ruta de síntesis del nanohíbrido.

5. BIBLIOGRAFÍA.

- Chitrakar, R., Tezuka, S., Sonoda, A., Sakane, K., Ooi, K., & Hirotsu, T. (2006). Selective adsorption of phosphate from seawater and wastewater by amorphous zirconium hydroxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 297(2), 426–433. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.11.011>
- Govorov, A. O., Bryant, G. W., Zhang, W., Skeini, T., Lee, J., Kotov, N. A., ... Naik, R. R. (2006). Exciton-plasmon interaction and hybrid excitons in semiconductor-metal nanoparticle assemblies. *Nano Letters*, 6(5), 984–994. <https://doi.org/10.1021/nl0602140>
- Han, X. X., Ji, W., Zhao, B., & Ozaki, Y. (2017). Semiconductor-enhanced Raman scattering: Active nanomaterials and applications. *Nanoscale*, 9(15), 4847–4861. <https://doi.org/10.1039/c6nr08693d>
- Huang, D., Zhao, J., Wang, M., & Zhu, S. (2020). Snow flake-like gold nanoparticles as SERS substrates for the sensitive detection of organophosphorus pesticide residues. *Food Control*, 108(May 2019), 106835. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2019.106835>
- Ji, P., Mao, Z., Wang, Z., Xue, X., Zhang, Y., Lv, J., & Shi, X. (2019). Improved surface-enhanced raman scattering properties of ZrO₂ nanoparticles by Zn doping. *Nanomaterials*, 9(7), 1–12. <https://doi.org/10.3390/nano9070983>
- Katz, M. J., Klet, R. C., Moon, S. Y., Mondloch, J. E., Hupp, J. T., & Farha, O. K. (2015). One Step Backward Is Two Steps Forward: Enhancing the Hydrolysis Rate of UiO-66 by Decreasing [OH⁻]. *ACS Catalysis*, 5(8), 4637–4642. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00785>
- Katz, M. J., Moon, S. Y., Mondloch, J. E., Beyzavi, M. H., Stephenson, C. J., Hupp, J. T., & Farha, O. K. (2015). Exploiting parameter space in MOFs: A 20-fold enhancement of phosphate-ester hydrolysis with UiO-66-NH₂. *Chemical Science*, 6(4), 2286–2291. <https://doi.org/10.1039/c4sc03613a>
- Kumar, C. V., & Pattammattel, A. (2017). Discovery of graphene and beyond. *Introduction to Graphene*, 1–15. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-813182-4.00001-5>
- Lee, D., Lee, S., Seong, G. H., Choo, J., Lee, E. K., Gweon, D. G., & Lee, S. (2006). Quantitative analysis of methyl parathion pesticides in a polydimethylsiloxane microfluidic channel using confocal surface-enhanced Raman spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 60(4), 373–377. <https://doi.org/10.1366/000370206776593762>
- Lee, H., Liao, J. Der, Sivashanmugan, K., Liu, B. H., Fu, W. E., Chen, C. C., ... Juang, Y. Der. (2018). Gold nanoparticle-coated ZrO₂-nanofiber surface as a SERS-active substrate for trace detection of pesticide residue. *Nanomaterials*, 8(6). <https://doi.org/10.3390/nano8060402>
- Li, L., Hutter, T., Finne more, A. S., Huang, F. M., Baumberg, J. J., Elliott, S. R., ... Mahajan, S. (2012). Metal oxide nanoparticle mediated enhanced Raman scattering and its use in direct monitoring of interfacial chemical reactions. *Nano Letters*, 12(8), 4242–4246. <https://doi.org/10.1021/nl302029p>
- Li, P., Wang, X., Zhang, X., Zhang, L., Yang, X., & Zhao, B. (2019). Investigation of the charge-transfer between Ga-doped ZnO nanoparticles and molecules using surface-enhanced raman scattering: Doping induced band-gap shrinkage. *Frontiers in Chemistry*, 7(MAR), 1–9. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00144>
- Lin-Vien, D., Colthup, N. B., Fateley, W. G., & Grasselli, J. G. (1991a). Organophosphorus

- Compounds. *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, 263–276. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-057116-4.50022-5>
- Lin-Vien, D., Colthup, N. B., Fateley, W. G., & Grasselli, J. G. (1991b). The Nitro Group. *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, 179–189. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-057116-4.50017-1>
- Ling, X., Huang, S., Deng, S., Mao, N., Kong, J., Dresselhaus, M. S., & Zhang, J. (2015). Lighting Up the Raman Signal of Molecules in the Vicinity of Graphene Related Materials. *Accounts of Chemical Research*, 48(7), 1862–1870. <https://doi.org/10.1021/ar500466u>
- Ling, X., & Zhang, J. (2010). First-layer effect in graphene-enhanced raman scattering. *Small*, 6(18), 2020–2025. <https://doi.org/10.1002/smll.201000918>
- Luo, X., Wang, X., Bao, S., Liu, X., Zhang, W., & Fang, T. (2016). Adsorption of phosphate in water using one-step synthesized zirconium-loaded reduced graphene oxide. *Scientific Reports*, 6(November), 1–13. <https://doi.org/10.1038/srep39108>
- Mao, Z., Song, W., Xue, X., Ji, W., Chen, L., Lombardi, J. R., & Zhao, B. (2012). Multiphonon resonant Raman scattering and photoinduced charge-transfer effects at ZnO-molecule interfaces. *Journal of Physical Chemistry C*, 116(51), 26908–26918. <https://doi.org/10.1021/jp3092573>
- Padovini, D. S. S., Magdalena, A. G., Capeli, R. G., Longo, E., Dalmaschio, C. J., Chiquito, A. J., & Pontes, F. M. (2019). Synthesis and characterization of ZrO₂@SiO₂ core-shell nanostructure as nanocatalyst: Application for environmental remediation of rhodamine B dye aqueous solution. *Materials Chemistry and Physics*, 233(May), 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.05.024>
- Panikar, S. S., Ramírez-García, G., Sidhik, S., Lopez-Luke, T., Rodriguez-Gonzalez, C., Ciapara, I. H., ... De La Rosa, E. (2019). Ultrasensitive SERS Substrate for Label-Free Therapeutic-Drug Monitoring of Paclitaxel and Cyclophosphamide in Blood Serum. *Analytical Chemistry*, 91(3), 2100–2111. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b04523>
- Piella, J., Bastús, N. G., & Puntès, V. (2016). Size-Controlled Synthesis of Sub-10-nanometer Citrate-Stabilized Gold Nanoparticles and Related Optical Properties. *Chemistry of Materials*, 28(4), 1066–1075. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04406>
- Pilarisetty Tarakeshwar, Daniel Finkelstein-Shapiro, Tijana Rajh, V. M. (2010). Quantum Confinement Effects on the Surface Enhanced Raman Spectra of Hybrid Systems Molecule-TiO₂ Nanoparticles. *International Journal of Quantum Chemistry*, 110(13), 2532–2540. <https://doi.org/10.1002/qua>
- Ramírez-García, G., Díaz Cervantes, E., Mounzer, O., De La Rosa, E., López Luke, T., & De La Cruz, F. N. (2019). A Turn-On Luminescence Method for Phosphate Determination Based on Fast Green-Functionalized ZrO₂:Yb,Er@ZrO₂ Core@Shell Upconversion Nanoparticles. *Analytical Chemistry*. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b03817>
- Stiles, P. L., Dieringer, J. A., Shah, N. C., & Van Duyne, R. P. (2008). Surface-Enhanced Raman Spectroscopy SERS: surface-enhanced Raman spectroscopy Raman scattering: inelastic scattering of a photon from a molecule in which the frequency change precisely matches the difference in vibrational energy levels. *Annu. Rev. Anal. Chem*, 1, 601–626. <https://doi.org/10.1146/annurev.anchem.1.031207.112814>
- Tang, F., Zhang, M., Li, Z., Du, Z., Chen, B., He, X., & Zhao, S. (2018). Hexagonally arranged arrays of urchin-like Ag-nanoparticle decorated ZnO-nanorods grafted on PAN-nanopillars as surface-enhanced Raman scattering substrates. *CrystEngComm*, 20(25), 3550–3558.

<https://doi.org/10.1039/c8ce00467f>

- Wang, X., & Guo, L. (2020). Outstanding SERS Activity of Semiconductors: Crystalline and Amorphous Nanomaterials. *Angewandte Chemie - International Edition*, 59(11), 4231–4239. <https://doi.org/10.1002/anie.201913375>
- Wu, H., Luo, Y., Hou, C., Huo, D., Wang, W., Zhao, J., & Lei, Y. (2019a). Rapid and fingerprinted monitoring of pesticide methyl parathion on the surface of fruits/leaves as well as in surface water enabled by gold nanorods based casting-and-sensing SERS platform. *Talanta*, 200(October 2018), 84–90. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.03.004>
- Wu, H., Luo, Y., Hou, C., Huo, D., Wang, W., Zhao, J., & Lei, Y. (2019b). Rapid and fingerprinted monitoring of pesticide methyl parathion on the surface of fruits/leaves as well as in surface water enabled by gold nanorods based casting-and-sensing SERS platform. *Talanta*, 200(March), 84–90. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.03.004>
- Wu, H., Sun, X., Hou, C., Hou, J., & Lei, Y. (2018). Preparation of quasi-three-dimensional porous ag and Ag-NiO nanofibrous mats for SERS application. *Sensors (Switzerland)*, 18(9), 5–8. <https://doi.org/10.3390/s18092862>
- Xiao, M., Li, Y., Lu, Y., & Ye, Z. (2015). Synthesis of ZrO₂:Fe nanostructures with visible-light driven H₂ evolution activity. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(6), 2701–2706. <https://doi.org/10.1039/c4ta05931j>
- Xie, L., Ling, X., Fang, Y., Zhang, J., & Liu, Z. (2009). Graphene as a substrate to suppress fluorescence in resonance raman spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society*, 131(29), 9890–9891. <https://doi.org/10.1021/ja9037593>
- Yang, Q., Wang, J., Chen, X., Yang, W., Pei, H., Hu, N., ... Wang, J. (2018). The simultaneous detection and removal of organophosphorus pesticides by a novel Zr-MOF based smart adsorbent. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(5), 2184–2192. <https://doi.org/10.1039/c7ta08399h>
- Yang, T., Liu, W., Li, L., Chen, J., Hou, X., & Chou, K. C. (2017). Synergizing the multiple plasmon resonance coupling and quantum effects to obtain enhanced SERS and PEC performance simultaneously on a noble metal-semiconductor substrate. *Nanoscale*, 9(6), 2376–2384. <https://doi.org/10.1039/c6nr08527j>
- Yaseen, T., Pu, H., & Sun, D. W. (2019). Rapid detection of multiple organophosphorus pesticides (triazophos and parathion-methyl) residues in peach by SERS based on core-shell bimetallic Au@Ag NPs. *Food Additives and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment*, 36(5), 762–778. <https://doi.org/10.1080/19440049.2019.1582806>
- Yu, J., Ma, Y., Yang, C., Zhang, H., Liu, L., Su, J., & Gao, Y. (2018). SERS-active composite based on rGO and Au/Ag core-shell nanorods for analytical applications. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 254, 182–188. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.07.034>
- Zhang, N., Tong, L., & Zhang, J. (2016). Graphene-based enhanced raman scattering toward analytical applications. *Chemistry of Materials*, 28(18), 6426–6435. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02925>
- Zhang, W., Cheng, J., Li, J., Yao, Y., Yan, C., & Han, C. (2018). Surface-Enhanced Raman Spectroscopy for Highly Sensitive Detection of Methyl Parathion. *2018 Cross Strait Quad-Regional Radio Science and Wireless Technology Conference, CSQRWC 2018*, 1–3. <https://doi.org/10.1109/CSQRWC.2018.8455694>
- Zhu, C., Hu, X., & Wang, X. (2019). Silver nanocubes/graphene oxide hybrid film on a

hydrophobic surface for effective molecule concentration and sensitive SERS detection.
Applied Surface Science, 470(September 2018), 423–429.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.11.169>