

# 核壳结构 Ag@SiO<sub>2</sub> 组装体的表面增强荧光效应

杨雪<sup>1</sup>, 葛凤燕<sup>1,2\*</sup>, 袁帅<sup>1</sup>, 蔡再生<sup>1,2</sup>

(1. 东华大学化学化工与生物工程学院, 上海 201620;

2. 东华大学纺织面料技术教育部重点实验室, 上海 201620)

**摘要:** 利用还原法制备 Ag 纳米粒子, 利用 Stöber 法成功制备了不同壳层厚度的核壳结构 Ag@SiO<sub>2</sub> 纳米粒子。并利用重力沉积方法在玻璃基片上构筑了纳米粒子二维自组装膜结构, 探讨了该自组装体对荧光物质的等离子体共振增强荧光性能。结果表明: 通过简单的包覆方法, 可控制得到不同壳层厚度的 Ag@SiO<sub>2</sub> 纳米粒子; Ag@SiO<sub>2</sub> 纳米粒子的二维组装薄膜对荧光物质增强作用具有显著的距离依赖性, 当壳层厚度为 (5 ± 1) nm 时, 纳米粒子薄膜对罗丹明 B 荧光增强作用达到最大, 增强倍数约为 5 倍; 当壳层厚度大于 22 nm 时, 纳米粒子薄膜对罗丹明 B 几乎没有荧光增强效应。以 Cy5<sup>®</sup> 羊抗兔蛋白为荧光物质, 进一步证实了该核壳结构 Ag@SiO<sub>2</sub> 组装体的有效增强荧光性能。

**关键词:** Ag@SiO<sub>2</sub>; 核壳结构; 表面等离子共振; 荧光增强

**中图分类号:** O614. 122; O613. 72

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253 - 4320(2017)03 - 0108 - 05

**DOI:** 10. 16606/j. cnki. issn 0253 - 4320. 2017. 03. 026

## Surface enhanced fluorescence of self-assembled films with core-shell Ag@SiO<sub>2</sub>

YANG Xue<sup>1</sup>, GE Feng-yan<sup>1,2\*</sup>, YUAN Shuai<sup>1</sup>, CAI Zai-sheng<sup>1,2</sup>

(1. College of Chemistry, Chemical Engineering and Biotechnology, Donghua University, Shanghai 201620, China;

2. Key Laboratory of Textile Science & Technology, Ministry of Education, Donghua University, Shanghai 201620, China)

**Abstract:** Silver nanoparticles with different shell thickness are successfully prepared by Stöber method. The self-assembly film of Ag@SiO<sub>2</sub> nanoparticles is constructed on a glass substrate by gravity sedimentation. The plasma resonance enhanced fluorescence properties of the self-assembled films are discussed. The results show that Ag@SiO<sub>2</sub> nanoparticles with different shell thickness can be controlled by simple coating method. The two-dimensional assembled film of Ag@SiO<sub>2</sub> nanoparticles has a significant distance dependence on the enhancement of the fluorescent substance. When the thickness of the shell is about 5 nm, the nanoparticle film has the maximum fluorescence enhancement effect on rhodamine B. Five folds of fluorescence enhancement effect could be achieved in comparison with the controlled one. However, when the thickness of the shell is larger than 22 nm, the nanoparticle film has almost no fluorescence enhancement effect on rhodamine B. Simultaneously, the enhanced fluorescence properties of assembled film of Ag@SiO<sub>2</sub> nanoparticles can be further confirmed by using Cy5<sup>®</sup> goat anti-rabbit IgG as fluorescence probe.

**Key words:** Ag@SiO<sub>2</sub>; core-shell structure; surface plasma resonance; fluorescence enhancement

金属增强荧光 (metal-enhanced fluorescence, MEF) 效应可以提高荧光检测的灵敏度, 对痕量荧光检测技术的发展具有重要的意义<sup>[1-3]</sup>。金属增强荧光是一种跨空间作用, 产生于金属纳米结构的表面等离子共振吸收同荧光团的荧光激发峰或发射峰之间的能量匹配和传递。Lakowicz 课题组<sup>[4]</sup>采用葡萄糖还原硝酸银, 直接将 Ag 纳米粒子沉积在玻璃片基片上, 结果发现其对不同的荧光物质具有不同的增强效果。Lama 等<sup>[5]</sup>在 N<sub>2</sub> 的氛围下, 利用等离子加热制备 Ag 纳米粒子, 将其沉积在约 30 nm 厚的 RhB 的石英基质上制备单分散 Ag 纳米粒子薄膜。

其研究表明, 相对于多分散的 Ag 纳米粒子薄膜, 单分散的 Ag 纳米粒子薄膜对罗丹明 B 的荧光强度的增益效果更为明显。但是 Ag 纳米粒子具有比较高的比表面积和表面能, 容易发生团聚, 影响 Ag 金属纳米粒子的表面等离子体共振性能。利用具有确定链长的 DNA 序列、生物大分子层及多层膜结构的无机层 SiO<sub>2</sub> 将 Ag 纳米粒子进行包覆, 不仅能防止 Ag 纳米粒子自聚集, 又能将金属粒子与荧光团进行有效地隔离, 有效地抑制荧光团与金属纳米粒子之间发生的直接非辐射能量传递, 减小猝灭并达到近场分布和猝灭间的最佳平衡, 从而完善激

收稿日期: 2016 - 09 - 19

基金项目: 国家自然科学基金 (51203018); 东华大学中央高校基本科研业务专项基金 (2232015D3 - 14); 高等学校博士学科点专项科研基金 (20130075130002)

作者简介: 杨雪 (1992 -), 女, 硕士生, 研究方向为荧光增强, yxhha@163.com; 葛凤燕 (1976 -), 女, 博士, 副教授, 研究方向为特殊形貌纳米材料的可控制备及应用, 通讯联系人, 021 - 67792617, fyge@dhu.edu.cn。

发。Zhang 课题组<sup>[6]</sup>制备了 Ag@SiO<sub>2</sub>@Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu 复合物,通过调节 SiO<sub>2</sub> 隔离层的厚度,研究了荧光团与 Ag 纳米粒子之间的距离与其荧光性能的关系,发现荧光团离银核越近,荧光增强效果越明显,但当荧光团与银核直接接触时,荧光发生淬灭,利用该现象实现了在液态环境下的荧光检测。与液态检测相比,金属增强荧光基底具有制备方法简单,干扰因素少等优点,现已成为荧光检测领域中研究的焦点。笔者利用二步法可控制备了不同厚度的 SiO<sub>2</sub> 壳层的 Ag@SiO<sub>2</sub> 纳米粒子,随后利用表面自组装技术在玻璃基质上成功地构筑复合纳米粒子的二维组装结构。通过透射电镜和扫描电镜分析了 Ag@SiO<sub>2</sub> 纳米粒子的结构及其组装体的形貌,考察了不同厚度 Ag@SiO<sub>2</sub> 核壳纳米粒子自组装体对荧光分子罗丹明 B、Cy5<sup>®</sup>羊抗兔蛋白荧光增强效应的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料及试剂

乙二醇、硝酸银、丙酮、异丙醇、正硅酸四乙酯 (TEOS)、无水乙醇 (EtOH)、氨水 (质量分数为 28%)、罗丹明 B (RhB) 等,中国国药集团化学试剂有限公司生产;Cy5<sup>®</sup>羊抗兔蛋白 (Cy5<sup>®</sup> goat anti-rabbit LgG (H + L)),赛默飞科技有限公司生产;聚乙烯吡咯烷酮 (PVP,  $M_w = 55\ 000$ ),Sigma Aldrich 公司生产;实验用水均为去离子水。

### 1.2 Ag 纳米粒子的制备

将 2.5 g PVP 和 0.5 g 硝酸银加入到 200 mL 的乙二醇中,搅拌至完全溶解,将其放置在油浴中,反应液升温至 130℃,在 130℃ 的条件下,保温反应 1 h,得到灰绿色溶液,冷却,在丙酮溶剂中离心洗涤,最后将其分散在 140 mL 乙醇溶液中保存。

### 1.3 不同壳层厚度 Ag@SiO<sub>2</sub> 纳米粒子的制备

采用改进后的 Stöber 法制备 Ag@SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒,以包裹 2 nm SiO<sub>2</sub> 壳层厚度的 Ag@SiO<sub>2</sub> 纳米粒子为例,取 20 mL 上述制备的银纳米溶胶,加入 20 mL 乙醇、10 mL 去离子水和 0.5 mL 氨水,超声 30 min 后,在搅拌的条件下逐滴滴入 60 μL TEOS,继续搅拌反应 6 h 后,将产物用乙醇和去离子水洗涤数次,保存在乙醇中。不同壳层厚度的纳米粒子通过改变 TEOS 和氨水的量来获得。

### 1.4 二维 Ag@SiO<sub>2</sub> 纳米粒子薄膜自组装

将经过 Piranha 洗液处理后的玻璃片用大量去离子水冲洗,随后在无水乙醇中超声 30 min,用 N<sub>2</sub> 流将其吹干。放入上述制备的纳米粒子乙醇溶液

中,静置一夜,取出,待其在室温环境下干燥,将 80 μL  $1 \times 10^{-6}$  mol/L RhB 旋涂在制备的薄膜上。具体制备流程如图 1 所示。

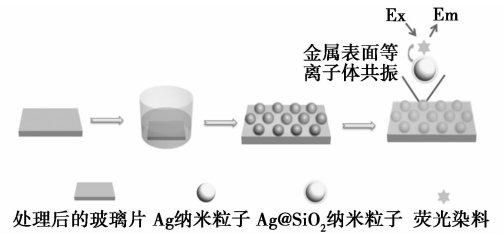


图 1 实验流程图

## 1.5 Ag@SiO<sub>2</sub> 纳米粒子的表征

利用 JEM-2100F 场发射透射电镜对粒子形貌进行观察。粒子组装形貌通过 S-4800 扫描电子显微镜 (日本 Hitachi 公司生产) 观察;利用 D/max-RB 型 X 射线衍射仪 (日本 Rigaku 公司生产) 对粒子进行物相定性分析;利用 UV-3600 紫外可见光光谱仪 (日本 Hitachi 公司生产) 对 Ag 及 Ag@SiO<sub>2</sub> 的光学性质进行测定;荧光光谱测试通过稳态/瞬态荧光光谱仪 QM/TM (美国 PTI 公司生产)、Nikon 80i 正置三光源显微镜 (日本 Nikon 公司生产) 进行表征。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同壳层厚度的 Ag@SiO<sub>2</sub> 纳米粒子的形貌分析

Ag 纳米粒子的粒径及形貌将对荧光物质的荧光增强效应产生不同的影响,据文献<sup>[7-9]</sup>中报道,纳米粒子尺寸在 40~70 nm 之间的 Ag 粒子表面荧光增强效应比较显著。因此,以 50 nm Ag 粒子为核层, SiO<sub>2</sub> 为壳层,可控制备了不同壳层厚度的 Ag@SiO<sub>2</sub> 纳米粒子,结果如图 2 所示。由图 2(a) 可以看出,制备的银纳米颗粒分散性好,颗粒尺寸较均匀,通过统计得出粒子的粒径范围在 (50 ± 4) nm。通过改进的 Stöber 法制得核壳结构 Ag@SiO<sub>2</sub> 纳米粒子,通过调节氨水和 TEOS 的用量可控地改变壳层 SiO<sub>2</sub> 的厚度。由图 2(b)~图 2(f) 可以看出,制备的 Ag@SiO<sub>2</sub> 纳米粒子分散性好,具有明显的壳层结构,且 SiO<sub>2</sub> 壳层包覆均匀,制备的银纳米粒子具备多晶结构。

在重力的作用下,Ag@SiO<sub>2</sub> 复合纳米粒子在亲水化玻璃片表面进行自组装。不同壳层厚度的 Ag@SiO<sub>2</sub> 复合粒子在玻璃片上组装的 SEM 图如图 3 所示。由图 3 可以看出,复合粒子在玻璃片表面自组装得到单层均匀的二维结构。

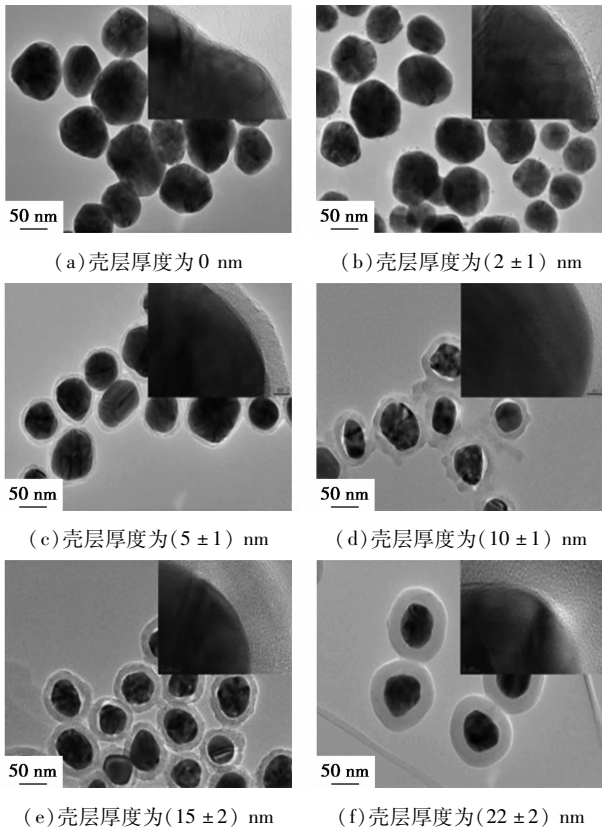


图 2 不同 SiO<sub>2</sub> 壳层厚度的 Ag@SiO<sub>2</sub> 复合粒子的 TEM、HRTEM 图

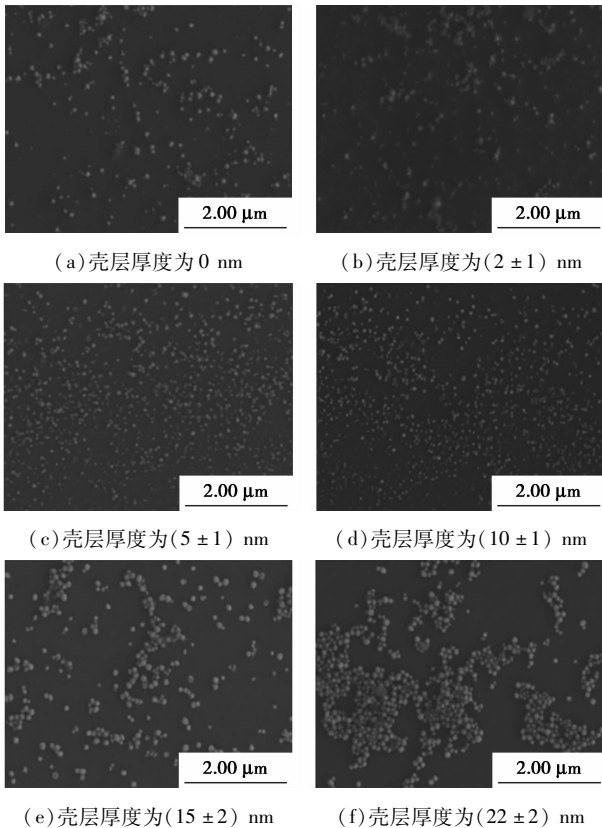
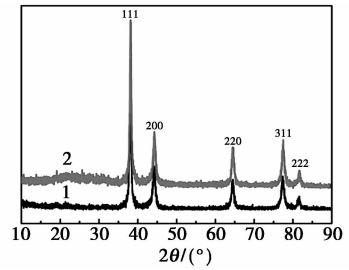


图 3 不同壳层厚度的 Ag@SiO<sub>2</sub> 复合粒子在玻璃片上组装的 SEM 图

### 2.2 Ag 纳米粒子 XRD 表征

Ag 纳米粒子和 Ag@SiO<sub>2</sub> 复合纳米粒子的 XRD 谱图如图 4 所示。由图 4 可知,Ag 纳米粒子与 Ag@SiO<sub>2</sub> 样品在衍射角 2θ 为 38、44.3、64.5、77.5° 和 81.6° 的位置均出现了多重衍射峰,分别归属于面心立方 (fcc) 晶型 Ag (111)、(200)、(220)、(311) 和 (222) 晶面的衍射峰,并与 Ag 标准值 (JCPDS No. 04-0783) 相吻合,这说明所制样品为 Ag 的面心立方晶型。此外,Ag@SiO<sub>2</sub> 样品的 XRD 图谱在衍射角 2θ = 21° 处出现 1 个衍射宽峰,与无定型 SiO<sub>2</sub> 的特征衍射峰对应,表明成功制备出了 Ag@SiO<sub>2</sub> 复合纳米粒子。

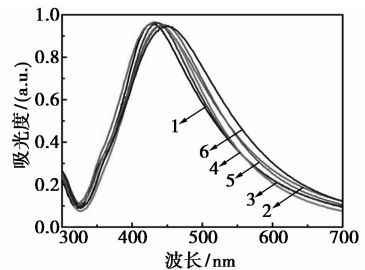


1—Ag;2—Ag@SiO<sub>2</sub>

图 4 Ag 纳米粒子和 Ag@SiO<sub>2</sub> 复合纳米粒子的 XRD 图

### 2.3 不同壳层厚度的 Ag@SiO<sub>2</sub> 纳米粒子的紫外吸收图谱

当 Ag 纳米粒子表面包覆一层 SiO<sub>2</sub> 介质时,Ag 粒子的等离子吸收峰会发生一定偏移,如图 5 所示。由图 5 可以看出,银纳米颗粒表面等离子吸收峰位于 428 nm 处,随着 SiO<sub>2</sub> 壳层厚度的增加,其吸收峰的位置发生了红移。这是因为 SiO<sub>2</sub> 壳层的存在,使得 Ag 纳米粒子周围的平均折射率发生变化,且随着 SiO<sub>2</sub> 壳层厚度的不断增加,其平均折射率不断增大,从而导致最大吸收峰值出现了一定程度的红

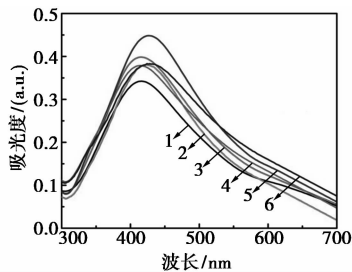


1—壳层厚度为 0 nm;2—壳层厚度为 (2 ± 1) nm;  
3—壳层厚度为 (5 ± 1) nm;4—壳层厚度为 (10 ± 1) nm;  
6—壳层厚度为 (15 ± 2) nm;5—壳层厚度为 (22 ± 2) nm

图 5 不同 SiO<sub>2</sub> 壳层厚度的 Ag@SiO<sub>2</sub> 复合粒子的紫外吸收光谱图

移现象。在本实验中,壳层厚度为 $(2 \pm 1)$ 、 $(5 \pm 1)$ 、 $(10 \pm 1)$ 、 $(15 \pm 2)$ 、 $(22 \pm 2)$  nm 的纳米粒子的吸收峰分别位于 431、437、442、448 nm 和 452 nm 处。同时纳米粒子的表面等离子吸收峰与其粒径分布有关<sup>[10-11]</sup>,图 5 中较窄的半峰表明制备的 Ag@SiO<sub>2</sub> 纳米粒子的粒径分布较窄,粒子尺寸均一性好。

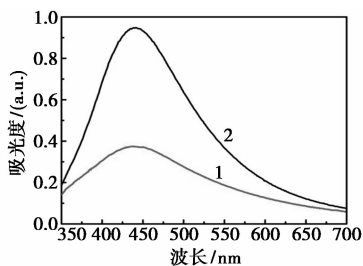
为了对比溶液状态下的 Ag@SiO<sub>2</sub> 粒子与其组装薄膜的紫外吸收性能的差异,将相同结构 Ag@SiO<sub>2</sub> 粒子自组装于玻璃片上制得二维材料,其紫外吸收光谱如图 6 所示。



1—壳层厚度为 0 nm;2—壳层厚度为 $(2 \pm 1)$  nm;  
3—壳层厚度为 $(5 \pm 1)$  nm;4—壳层厚度为 $(10 \pm 1)$  nm;  
6—壳层厚度为 $(15 \pm 2)$  nm;5—壳层厚度为 $(22 \pm 2)$  nm

图 6 不同壳层厚度的 Ag@SiO<sub>2</sub> 复合粒子组装在玻璃片上的紫外吸收光谱图

由图 6 可知,与 Ag@SiO<sub>2</sub> 溶液相比,粒子薄膜的等离子吸收峰的位置出现了不同程度的蓝移。复合粒子在组装前后其周围环境发生了变化,使得粒子周围介质由组装前的溶液变为组装后的空气,其折射率从 1.33 变为 1 左右,从而吸收峰也随之出现了一定的蓝移;其次,复合粒子在组装过程中,溶液中粒子尺寸相对较小且粒径较为均一的粒子会优先吸附到玻片上自组装。以 $(2 \pm 1)$  nm SiO<sub>2</sub> 壳层厚度的 Ag@SiO<sub>2</sub> 为例,其液态复合粒子和在玻璃片上组装体薄膜的紫外吸收光谱如图 7 所示。结果表明组装在玻璃片上的纳米粒子薄膜的紫外吸收峰会有一定程度的蓝移,吸光强度明显降低。

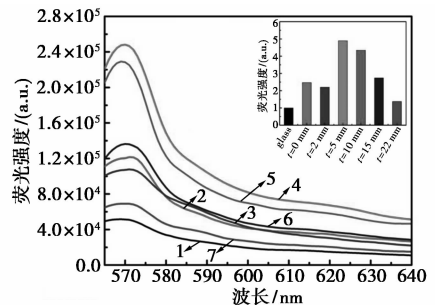


1—液态 Ag@SiO<sub>2</sub> 复合粒子;2—玻璃自组装

图 7 液态 Ag@SiO<sub>2</sub> 复合粒子及其自组装体的紫外吸收光谱图

## 2.4 二维自组装 Ag@SiO<sub>2</sub> 纳米粒子在荧光增强中的应用

以罗丹明 B 为荧光检测物质,取  $80 \mu\text{L } 1 \times 10^{-6}$  mol/L RhB 水溶液旋涂于纳米复合粒子薄膜和空白玻璃片上,待其干燥后测其荧光性能(以空白玻璃片作对照样品)。罗丹明 B 在不同 SiO<sub>2</sub> 壳层厚度的 Ag@SiO<sub>2</sub> 复合粒子自组装薄膜上的荧光谱图如图 8 所示。结果表明,银纳米粒子自组装体对罗丹明 B 具有明显的荧光增强效应。随着 SiO<sub>2</sub> 壳层厚度的增加,RhB 的荧光强度先增后减。当壳层厚度为 $(5 \pm 1)$  nm 时,RhB 的荧光强度最大,相比于空白基底上的 RhB,其荧光强度增大约 5 倍;随着壳层厚度继续增加,RhB 的荧光强度有所减弱,当 SiO<sub>2</sub> 壳层厚度增加到 $(22 \pm 2)$  nm 时,与空白对照样相比,其自组装体对 RhB 的荧光强度没有增益作用。



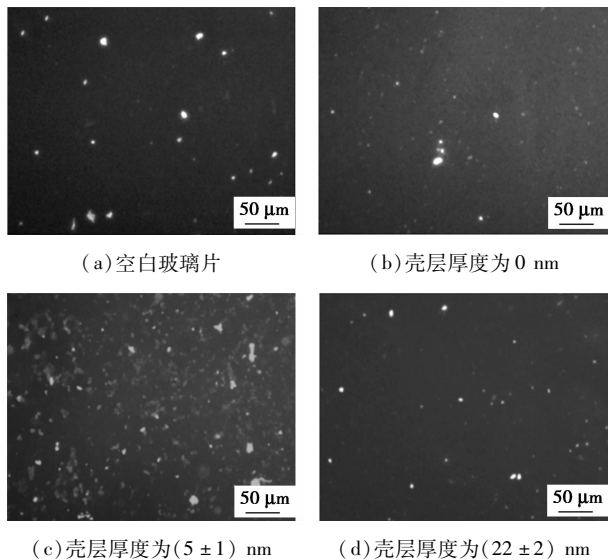
1—空白玻璃片;2—壳层厚度为 0 nm;3—壳层厚度为 $(2 \pm 1)$  nm;  
4—壳层厚度为 $(5 \pm 1)$  nm;5—壳层厚度为 $(10 \pm 1)$  nm;  
6—壳层厚度为 $(15 \pm 2)$  nm;7—壳层厚度为 $(22 \pm 2)$  nm

图 8 罗丹明 B 在不同 SiO<sub>2</sub> 壳层厚度的 Ag@SiO<sub>2</sub> 自组装薄膜的荧光谱图

当金属纳米粒子与入射光耦合时会发生等离子体共振现象,增强粒子附近的电磁场。荧光团靠近金属粒子,荧光团的激发效率就会得到提高,从而达到增强荧光的效果<sup>[12-13]</sup>。由图 8 可知,当 RhB 与 Ag 核之间的距离为 $(5 \pm 1)$  nm 时,最大程度地提高了 RhB 的激发效率,因此 RhB 的发射强度也达到最大。当 RhB 与 Ag 纳米粒子之间的距离在 $(22 \pm 2)$  nm 左右时,Ag 纳米粒子与 RhB 之间的相互作用消失,荧光强度几乎不变。

选用 Cy5 标记羊抗兔 IgG 蛋白作为荧光物质,借助显微镜观察其荧光强度的变化。不同 SiO<sub>2</sub> 壳层厚度的 Ag@SiO<sub>2</sub> 复合粒子对  $1 \mu\text{g/mL}$  Cy5 标记的羊抗兔 IgG 的显微镜照片如图 9 所示。由图 9 可以看出,Cy5 标记羊抗兔 IgG 蛋白在不同壳层厚度复合粒子的自组装薄膜上荧光亮度存在明显差异。当壳层厚度为 5 nm 时,其亮度最大,荧光强度最高。

Cy5 标记羊抗兔 IgG 蛋白的荧光增强大约 3.5 倍, 如图 9(c) 所示; 当壳层厚度为 22 nm 左右 [如图 9(d) 所示], 其荧光强度与对照样 [图 9(a) 所示] 相比几乎没有变化。



(a) 空白玻璃片

(b) 壳层厚度为 0 nm

(c) 壳层厚度为  $(5 \pm 1)$  nm(d) 壳层厚度为  $(22 \pm 2)$  nm

图 9 不同 SiO<sub>2</sub> 壳层厚度的 Ag@SiO<sub>2</sub> 复合粒子对 Cy5 标记的兔抗羊 IgG 的显微镜图

### 3 结论

通过还原法制备粒径 50 nm Ag 纳米核, 利用改进的 Stöber 法在 Ag 核表面沉积一层厚度可控的 SiO<sub>2</sub> 壳层, 成功地制备壳层厚度 0 ~ 22 nm 可调的 Ag@SiO<sub>2</sub> 复合纳米粒子。相对于 Ag 纳米粒子, 核壳结构的 Ag@SiO<sub>2</sub> 复合粒子的等离子共振峰有明显的红移现象。将得到的 Ag@SiO<sub>2</sub> 颗粒采用重力自组装的方式制备二维纳米粒子薄膜。发现 Ag@SiO<sub>2</sub> 薄膜增强荧光团的发射强度具有距离依赖性的规律, 当壳层厚度为  $(5 \pm 1)$  nm 时, Ag@SiO<sub>2</sub> 薄膜对 RhB 的发射强度增强作用达到最大, 约为 5 倍; 当壳层厚度大于 22 nm 时, Ag@SiO<sub>2</sub> 薄膜对 RhB 没有增强效益。利用 Cy5 标记羊抗兔蛋白进一步证实了 Ag@SiO<sub>2</sub> 薄膜有效增强荧光的性能, 该材料有望在医学诊断、生物成像及荧光检测等领域具有良好的应用前景。

#### 参考文献

[1] Kulakovich O, Strelak N, Yaroshevich A, *et al.* Enhanced lumines-

cence of CdSe quantum dots on gold colloids [J]. *Nano Letters*, 2002, 2(12): 1449 - 1452.

- [2] Ray K, Badugu R, Lakowicz J R. Distance-dependent metal-enhanced fluorescence from Langmuir-Blodgett monolayers of alkyl-NBD derivatives on silver island films [J]. *Langmuir*, 2006, 22(20): 8374 - 8378.
- [3] Zhao W, Wang S, Liu B, *et al.* Exciton plasmon coupling and electromagnetically induced transparency in monolayer semiconductors hybridized with Ag nanoparticles [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(14): 2709 - 2715.
- [4] Lakowicz J R, Shen Y, D'Auria S, *et al.* Radiative decay engineering: 2. Effects of silver island films on fluorescence intensity, lifetimes, and resonance energy transfer [J]. *Analytical Biochemistry*, 2002, 301(2): 261 - 277.
- [5] Suslov A, Lama P, Dorsinville R. Fluorescence enhancement of Rhodamine B by monodispersed silver nanoparticles [J]. *Optics Communications*, 2015, 345(1): 116 - 119.
- [6] Zhang F, Braun G B, Shi Y, *et al.* Fabrication of Ag@SiO<sub>2</sub>@Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er nanostructures for bioimaging: Tuning of the upconversion fluorescence with silver nanoparticles [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(9): 2850 - 2851.
- [7] Lessard-Viger M, Rioux M, Rainville L, *et al.* FRET enhancement in multilayer core-shell nanoparticles [J]. *Nano Letters*, 2009, 9(8): 3066 - 3071.
- [8] Yang J, Zhang F, Chen Y, *et al.* Core-shell Ag@SiO<sub>2</sub>@mSiO<sub>2</sub> mesoporous nanocarriers for metal-enhanced fluorescence [J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(42): 11618 - 11620.
- [9] Zhang J, Fu Y, Chowdhury M H, *et al.* Single-molecule studies on fluorescently labeled silver particles: Effects of particle size [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(1): 18 - 26.
- [10] Petrova H, Lin C, de Liejer S, *et al.* Time-resolved spectroscopy of silver nanocubes: Observation and assignment of coherently excited vibrational modes [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2007, 126(9): 094709.
- [11] Ledwith D M, Whelan A M, Kelly J M. A rapid, straight-forward method for controlling the morphology of stable silver nanoparticles [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2007, 17(23): 2459 - 2464.
- [12] Kim K, Lee Y M, Lee H B, *et al.* Silver-coated silica beads applicable as core materials of dual-tagging sensors operating via SERS and MEF [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2009, 1(10): 2174 - 80.
- [13] Bracamonte A G, Brouard D, Lessard-Viger M, *et al.* Nano-supramolecular complex synthesis: Switch on/off enhanced fluorescence control and molecular release using a simple chemistry reaction [J]. *Microchemical Journal*, 2016, 128, 297 - 304. ■