

COMPOSITOS METAL/POLIMERO: PODEROSOS ALIADOS EN LA ESPECTROSCOPIA RAMAN MEJORADA EN SUPERFICIE

METAL/POLYMERS COMPOSITES: POWERFUL ALLIES IN SURFACE-ENHANCED RAMAN SPECTROSCOPY

Mayra Matamoros-Ambrocio (1*)
Enrique Sánchez-Mora (2)
Estela Gomez-Barojas (1)

¹Centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores,
Instituto de Ciencias, Ciudad Universitaria Col. San Manuel, Av.
San Claudio y 14 Sur, C. P. 72570, Puebla, Pue., México.
² Instituto de Física, Eco campus Valsequillo, Independencia O 2
sur No. 50, C.P. 72960, San Pedro Zacachimalpa, Puebla, México.
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla,

*Autor de correspondencia: mayra.matamorosambrocio@viep.com.mx

Abstract

Polymers and metal nanoparticles can be combined into different materials with specific characteristics. In this paper, the fundamental concepts for the formation of metal/polymer-based composites are roughly reviewed, with emphasis on systems with potential application in surface-enhanced Raman scattering (SERS). The basic theories of SERS enhancement mechanisms are briefly presented. The most interesting advances in SERS substrates metal/polymer are summarized in a general way. In addition, the main applications of SERS in multiple research fields are highlighted, including biomolecular detection, medical diagnosis, forensic sciences, detection of organic contaminants, food safety, among others. Finally, a discussion of promising opportunities for the investigation of SERS substrates based on metal/polymer composites in the future is presented.

Keywords: Polymers, Metal nanoparticles, SERS substrates, Detection.

Resumen

Los polímeros y las nanopartículas metálicas se pueden combinar para formar diferentes materiales con características específicas. En este trabajo se revisan a grandes rasgos los conceptos fundamentales para la formación de compositos metal/polímero, con énfasis en sistemas con aplicación potencial en la Espectroscopia Raman Mejorada en Superficie (SERS, por sus siglas en inglés; Surface-Enhanced Raman Spectroscopy). Se presentan brevemente las teorías básicas de los mecanismos de mejora de SERS. Se resumen de manera general los avances más interesantes en sustratos SERS metal/polímero. Además, se analizan las principales aplicaciones SERS en múltiples campos de la investigación, incluidas la detección biomolecular, el diagnóstico médico, las ciencias forenses, la detección de contaminantes orgánicos, la seguridad alimenticia, entre otros. Se finaliza con una discusión de oportunidades prometedoras para la investigación de sustratos SERS basados en compositos metal/polimero en el futuro.

Palabras clave: Polímeros, Nanopartículas metálicas, sustratos SERS, Detección.

Introducción

En los últimos años, se han investigado los compositos basados en polímeros con nanopartículas metálicas como una nueva clase de sustrato SERS debido a su multifuncionalidad y potencial aplicación en diferentes áreas de investigación.

Desde su descubrimiento SERS se ha convertido en una técnica muy atractiva para la identificación rápida y selectiva de distintas especies químicas y biológicas, debido a que permite la medición directa de las señales espectroscópicas que lleva a su identificación estructural. Por lo que la tendencia actual se centra en el desarrollo de sustratos SERS innovadores con alta sensibilidad y selectividad. Lo cual se ha logrado mediante la combinación de varios componentes con distintas composiciones y propiedades, que al unirlos presentan funcionalidades mejoradas y novedosas (Strozyk et al., 2018).

En este trabajo se presentan algunas características de los compositos metal/polímero, así como su potencial aplicación como sustratos SERS y las ventajas que ofrecen comparados con sus contrapartes prístinas.

Polímeros

Los polímeros son materiales formados por la unión mediante enlaces covalentes de una o más unidades simples llamadas monómeros. Dependiendo de su origen, los polímeros pueden ser naturales o sintéticos. En el caso de los polímeros sintéticos contienen generalmente entre uno y tres tipos diferentes de unidades de repetición, mientras que, en los polímeros naturales como la celulosa, el ADN o las proteínas normalmente presentan estructuras mucho más complejas.

Las propiedades de los polímeros como la flexibilidad, temperatura de transición vítrea, temperatura de fusión y la capacidad de cristalización están determinadas por las características de los átomos y de los constituyentes de la cadena principal. En la Figura 1 se muestra la estructura de varios polímeros sintéticos. Por ejemplo, la molécula de polietileno (PE), es una molécula sencilla no polar, las diferentes cadenas se atraen entre sí por fuerzas intermoleculares débiles de tipo London (dipolo inducido-dipolo inducido). Como consecuencia el PE es un material blando y tie-

ne una temperatura de fusión relativamente baja. En el caso del PVC, una molécula polar las cadenas se mantienen unidas mediante interacciones fuertes de tipo dipolo-dipolo resultantes de la atracción electrostática entre los átomos de cloro de una molécula y los de hidrógeno de otra, dando como resultado un polímero muy rígido. Por su parte, las cadenas de moléculas altamente polares que contienen átomos de oxígeno o nitrógeno se atraen entre sí por puentes de hidrogeno, como es el caso del poli(óxido de metileno) (POM). En general, cuanto mayor sean las fuerzas de cohesión entre las cadenas, más rígido resultará el polímero y mayor será la temperatura de fusión. En las poliamidas, por ejemplo, las fuerzas de cohesión entre las moléculas son el resultado de una combinación de enlaces por puentes de hidrógeno, fuerzas dipolo-dipolo y fuerzas tipo London, lo que le confiere una elevada temperatura de fusión.

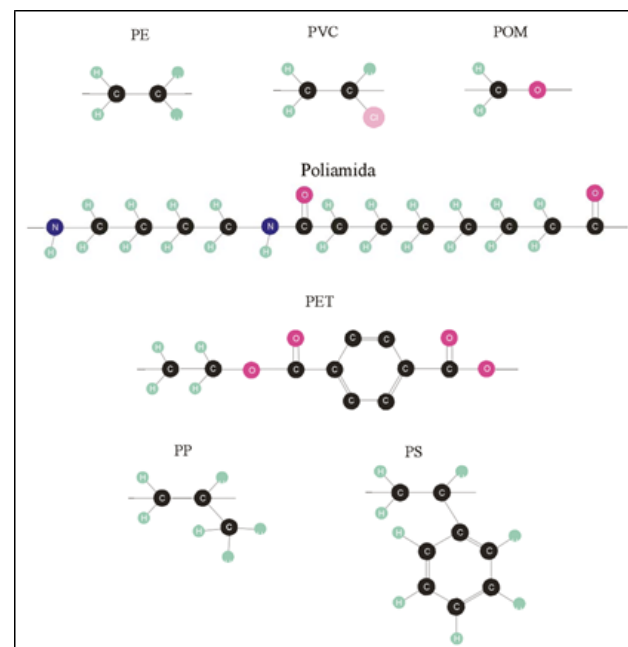


Figura 1. Estructura química de diferentes polímeros

Además, la introducción en la cadena principal de grupos aromáticos aumenta la rigidez de ésta, tal es el caso del tereftalato de polietileno (PET). Un caso parecido ocurre con la introducción de grupos voluminosos como constituyentes de la cadena principal, como es el caso del polipropileno (PP) y del poliestireno (PS).

Nanopartículas Metálicas

Las nanopartículas son partículas que varían en tamaño entre 1 y 100 nm. El término “nanopartícula” se acuñó de la palabra griega “nano” que significa “enano o pequeño” y cuando se usa como prefijo indica un tamaño de 10⁻⁹ m (una mil millonésima parte de un metro). La disminución del tamaño de las partículas a un tamaño nanométrico ha demostrado cambio en sus propiedades como la morfología, la distribución del tamaño y la relación superficie/volumen que suele ser entre 35-45% mayor que la del material en bulto. En general, estas características exclusivas de las nanopartículas son responsables de sus propiedades multifuncionales y de su aplicación en diversos campos científicos y tecnológicos.

Las nanopartículas metálicas basadas en metales nobles como el oro (Au), la plata (Ag) y el platino (Pt) se destacan de la mayoría de los otros nanomateriales. Las propiedades ópticas, que incluyen una enorme absorción, dispersión y mejora de campo eléctrico, permiten una amplia gama de aplicaciones. Además, sus protocolos de síntesis reproducibles y la facilidad de modificación superficial generan opciones factibles que abordan problemas relacionados con la funcionalidad en comparación con otros nanomateriales.

Actualmente, existen una gran variedad de técnicas para la síntesis de nanopartículas basadas en métodos químicos, físicos, fotoquímicos y biológicos. Cada método tiene sus ventajas y desventajas relacionadas con los costos, la escalabilidad, tamaño, forma de las partículas, y la distribución de tamaños. Dependiendo de la ruta de síntesis seleccionada y de las diferentes condiciones experimentales es posible controlar diferentes características de las Ag-NPs relacionadas con su aplicación.

Generalmente, los métodos para la síntesis de nanopartículas se dividen en dos principales enfoques; top-down y bottom-up. Los métodos top-down implican la generación de nanopartículas a partir del material a granel, mediante la reducción de su tamaño. En cambio, los enfoques bottom-up corresponden a la variedad de técnica de síntesis, que utilizan los componentes moleculares, atómicos o iónicos para producir las nanopartículas. En la Figura 2 se

resumen las principales técnicas empleadas para la síntesis de nanopartículas, de acuerdo con los diferentes enfoques.

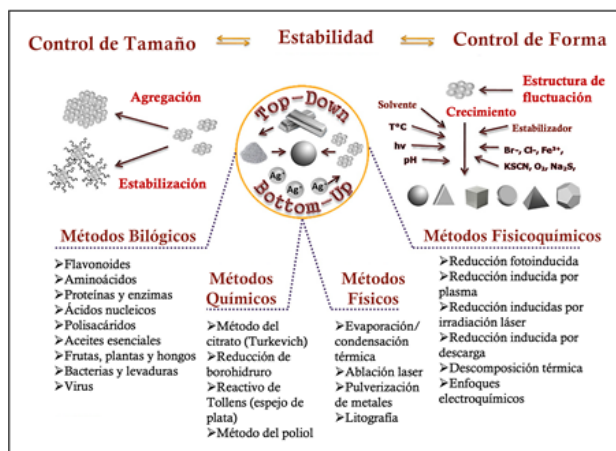


Figura 2. Principales métodos empleados para la síntesis de nanopartículas (Pryshchepa et al., 2020).

Compositos Metal/Polímero

Un material compuesto está formado por al menos dos materiales distintos cuya identidad química se conserva en el material final. Por lo general, se tienen dos componentes, uno que se encuentra en mayor cantidad y actúa como matriz anfitriona, y un material de relleno que se dispersa en la matriz. En caso de tener un polímero como anfitrión, dicho material se denomina compuesto basado en polímero (compuesto polimérico).

Los compositos basados en polímeros como el nailon, poliéster, PS, polimetilmetacrilato (PMMA), polianilina (PANI), PE, PP que contienen nanopartículas metálicas como relleno exhiben propiedades eléctricas y ópticas únicas, estas propiedades están inherentemente relacionadas con su tamaño y forma, lo que constituye la principal razón para su incorporación en matrices poliméricas.

La preparación de los compositos poliméricos utilizando diversas técnicas de procesamiento adecuadas es importante para obtener un material con características específicas. De acuerdo con la literatura (Manojkumar et al., 2016), existen dos diferentes enfoques para la preparación de compositos poliméricos; la técnica in-situ y ex-situ, la representación esquemática de estas técnicas se muestra en la Figura 3.

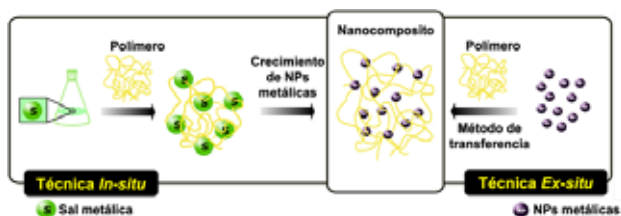


Figura 3. Técnicas de incorporación in-situ y ex-situ de las nanopartículas metálicas en la matriz polimérica (Manojkumar et al., 2016).

La técnica in-situ implica la síntesis de nanopartículas metálicas dentro de la matriz polimérica y esto se logra mediante: (1) la reducción de la sal metálica que ya está presente en la matriz ya sea por descomposición (termólisis, fotólisis y radiólisis) o métodos químicos y (2) depósito de vapor de metal en la masa fundida de la matriz poliméricas a una mayor temperatura. Por su parte, la técnica ex-situ involucra la síntesis inicial de nanopartículas metálicas por rutas químicas seguidas de la introducción de las nanopartículas en las matrices poliméricas ya sea por polimerización previa o posterior. En esta técnica, la mezcla directa de nanopartículas y la matriz polimérica es el enfoque más apropiado para obtener compositos basados en polímeros con nanopartículas de tamaño nanométrico o submicrométrico, y la matriz polimérica con una dimensión de 1 o 2 ordenes de magnitud mayor que las nanopartículas dispersas.

Espectroscopia Raman Mejorada en Superficie

La dispersión Raman es una forma de dispersión inelástica que se origina a partir de un cambio en la energía de los fotones del láser después de las interacciones luz-moléculas. La espectroscopia Raman es útil para obtener información estructural de las moléculas. Sin embargo, la baja sensibilidad debido a la dispersión Raman muy débil es un problema importante asociado con esta técnica espectroscópica. La Espectroscopia Raman Mejorada en Superficie (SERS, por sus siglas en inglés; Surface-Enhanced Raman Spectroscopy) supera estas limitaciones y puede lograr una mejora significativa en la intensidad de la señal Raman.

SERS se basa en la amplificación de la respuesta Raman de un analito que interactúa con el plasmón superficial de nanopartículas de metales como Au, Ag o Cu. Los mecanismos sub-

yacentes de la mejora de la dispersión Raman siguen siendo un tema de debate, pero generalmente se acepta que está impulsado principalmente por dos mecanismos: mecanismos electromagnéticos (EM) y químicos (CM).

Mecanismo Electromagnético del Efecto SERS

Cuando la luz incide sobre partículas metálicas mucho más pequeñas que la longitud de onda incidente, se excitan los plasmones superficiales localizados. Específicamente, se produce una resonancia de plasmón de superficie localizada (LSPR) cuando la frecuencia de la luz coincide con la frecuencia de oscilación de los electrones, se induce un campo eléctrico mejorado cerca de la superficie de la partícula. La mejora electromagnética, es independiente de la naturaleza de las moléculas del analito, en su lugar está determinada por la fuerza de los campos electromagnéticos en presencia de las nanopartículas metálicas, que se ajusta modulando la morfología de la nanoestructura, las funciones dieléctricas y el acoplamiento plasmónico entre nanopartículas para generar puntos calientes electromagnéticos (hot-spots) entre las nanopartículas metálicas vecinas.

Teóricamente, la mejora máxima que se atribuye al mecanismo electromagnético del efecto SERS es de 10^{11} ; sin embargo, disminuye significativamente si la distancia entre las NPs metálicas aumenta. En un estudio teórico se observó una variación en el campo electromagnético sensible a la brecha entre dos nanopartículas, con una mejora SERS de 10^5 a 10^9 a medida que la brecha entre las nanoesferas de Au adyacentes disminuye de 10 nm a 2 nm (ver Figura 4) (Petryayeva & Krull, 2011).

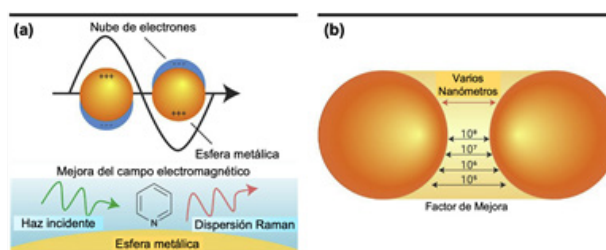


Figura 4. Mecanismo electromagnético del efecto SERS. (a) Mejora basada en nanoesferas plasmónicas. (b) Ilustración esquemática de un "punto caliente" en el espacio entre partículas adyacentes y el cambio correspondiente en el factor de mejora SERS con posiciones relativas.

Mecanismo Químico del Efecto SERS

Las contribuciones químicas del efecto SERS son particularmente importantes para aquellos materiales con una absorción resonante de plasmones superficiales muy lejos de las longitudes de onda de excitación del láser utilizado. Cuando una molécula se adsorbe sobre una superficie metálica, los electrones fotoinducidos pueden excitarse desde el orbital molecular ocupado más alto (HOMO) de la molécula y transferirse al nivel de Fermi del metal, o excitarse desde el nivel de Fermi del metal y transferirse al orbital molecular desocupado más bajo (LUMO) de la molécula. Los dos mecanismos generalmente no se excluyen mutuamente, pero contribuyen juntos a las señales SERS generales. En una heteroestructura metal/semiconductor, la contribución sinérgica de plasmones y el mecanismo químico puede inducir señales SERS sin precedentes.

Sustratos SER

SERS se basa en el uso de nanomateriales o materiales con características a nanoescala que exhiben LSPR. Estos pueden ser materiales a nanoescala derivados de metales nobles, o materiales dieléctricos y semiconductores como óxidos conductores y dopados.

Actualmente, un desafío claro en la aplicación de SERS ha sido el desarrollo de sustratos que, además de la sensibilidad analítica, también ofrecen un procesamiento fácil, producción utilizando tecnologías de bajo costo y que, en última instancia, conducen a plataformas analíticas prácticas cuyo rendimiento no se ve comprometido con el tiempo. Las nanopartículas de metales son ampliamente utilizadas debido a su mejora ideal de la señal SERS y su proceso de preparación simple. Sin embargo, el rendimiento SERS como la sensibilidad y la estabilidad inducidas por los coloides metálicos, se basa principalmente en el estado de agregación de las nanopartículas metálicas. En este sentido, diferentes estrategias se han aplicado para diseñar un sustrato SERS que brinde una solución a este dilema. Por ejemplo, los materiales compuestos donde se combinan nanopartículas de metales con varias matrices, incluidos SiO₂ o Al₂O₃, polímeros, estructuras metalorgánicas (MOF), semiconductores y materiales base carbono mejoran la inestabilidad inherente de los coloides metálicos en el análisis SERS.

Compositos Metal/Polímeros como Sustratos SERS

Los sustratos SERS basados en compositos metal/polímero ofrecen una alternativa prometedora para el desarrollo de sustratos eficientes y escalables para la detección de diferentes especies moleculares.

En este contexto, el uso de polímeros en los sustratos SERS ofrece diferentes ventajas. Por ejemplo; en algunos estudios la matriz polimérica se ha utilizado para proporcionar una plataforma porosa que facilite la difusión y el atrapamiento de las moléculas bajo análisis (Pinheiro et al., 2015). En otros casos, han usado el polímero como recubrimiento activo que influye directamente en las distancias entre las nanopartículas dispersas. Estos cambios llevan a la formación de sitios activos SERS, los llamados hot-spots (Fateixa et al., 2011). También, se ha reportado la creación de hot-spots en los sustratos SERS a través de enlaces entre las nanopartículas metálicas, el polímero y permeación molecular. En este caso, el recubrimiento de polímero mantiene el analito dentro de las nanouniones creadas por varias nanopartículas atrapadas dentro del polímero (Braun et al., 2009). Y en estudios más recientes, se informó sobre la preparación de microgeles que contienen nanocubos de Ag, lo que proporcionó una permeabilidad selectiva de tamaño molecular y una alta sensibilidad SERS (Kim et al., 2017). Otra característica interesante que ofrecen ciertos compositos poliméricos empleados como sustratos SERS es su funcionalización química que contempla el reconocimiento molecular (Bompart et al., 2010).

También, se han explorado nuevos enfoques para el desarrollo de sustratos SERS basados en compositos metal/polímero mediante la combinación de diferentes conceptos y efectos. Hace unos años, se proporcionó una predicción teórica sobre el efecto de la estructura del cristal fotónico coloidal 3D en la dispersión espontánea de la luz para mejorar la dispersión Raman. En este sentido, las estructuras fotónicas metal-polímero han atraído un gran interés en la comunidad científica por la comprensión de dos efectos ópticos, como la LSPR de las nanopartículas metálicas y la banda prohibida fotónica (PBG) de los cristales fotónicos. Un factor crítico que se debe considerar en estos sistemas es el equilibrio correcto de las nanopartículas metálicas y su distribución para

lograr una alta eficiencia de acoplamiento de plasmones superficiales y una baja absorción de metales (Sansone et al., 2021).

En la Tabla 1 se enlistan algunos ejemplos de composites basados en polímeros con las aplicaciones SERS correspondientes teniendo en cuenta el tipo de polímero y las nanopartículas metálicas empleadas.

Tabla 1. Ejemplos de Sustratos SERS basados en composites Metal/Polimero y sus aplicaciones

Polimero	Nanopartícula Metálica	Aplicaciones	Referencia
Poliestireno	Ag	Detección biomolecular Diagnóstico médico	(Zhu et al., 2013) (Quaroni & Chumanov, 1999)
Polimetacrilato	Ag	Detección biomolecular	(Pinheiro et al., 2015)
Poliamida	Ag	Detección biomolecular	(Yu & White, 2012)
Poli(t-butil acrilato)	Au	Detección biomolecular	(Fateixa et al., 2013)
Polietilenglicol	Au	Diagnóstico médico Detección de metales pesados	(Qian et al., 2009) (Yin et al., 2011)
Dimetilacrilato de estilenglicol	Au	Mapeo e imágenes SERS Detección biomolecular	(Lee et al., 2011) (Chen et al., 2010)
Fluoruro de polivinilideno	Au Ag	Detección biomolecular Detección biomolecular	(J. Kim et al., 2016) (Yu & White, 2012)
Poli(adipamida de hexametileno)	Au	Ultradetección o detección de una sola molécula	(Chen et al., 2017)

Aplicaciones de SERS

SERS es una técnica interdisciplinaria que vincula la física, la química, la nanotecnología, la biología, la biomedicina, la ciencia de los alimentos, la ciencia ambiental y la ciencia forense. SERS es útil para sondear estructuras moleculares, reacciones o procesos de transferencia de carga. También, mediante SERS se logran mediciones ultrasensibles de distintos analitos.

Como se aprecia en la Figura 5, SERS ha sido ampliamente usado en el diagnóstico y análisis bioquímico y médico de varias muestras incluyendo ADN, ARN, marcadores tumorales, bacterias, virus, genes y fármacos. En seguridad alimentaria con énfasis en la detección de microorganismos, pesticidas, iones metálicos y antibióticos. En las ciencias forenses ha permitido la detección temprana de trazas de explosivos, ya sea en forma de vapor, líquido o sólido. Y también, ha sido ampliamente estudiada debido a sus importantes implicaciones para el medio ambiente en la detección de contaminantes orgánicos en el agua como los herbicidas e insecticidas del sector agrícola, productos fabricados para su uso en diversas industrias (ftalatos, bifenilos policlorados), subproductos de procesos naturales o artificiales (como, por ejemplo, hidrocarburos aromáticos policíclicos dioxinas, etc.).



Figura 5. Gráfico esquemático que muestra la fabricación de sustratos, ventajas y aplicaciones de SERS (Xie et al., 2022).

Oportunidades para la Investigación de Sustratos SERS

Durante casi cinco décadas desde su primera aplicación, SERS ha experimentado un crecimiento significativo tanto en estudios teóricos como aplicados. En la actualidad se buscan nuevos métodos que puedan mejorar las limitaciones actuales, y con ello un desarrollo prometedor de SERS. Entre las principales estrategias a explorar se encuentran:

SERS y Química Computacional: Los métodos de química computacional como DFT, aprendizaje automático y dinámica molecular tienen un papel importante en la ciencia teórica y aplicada de SERS. Por ejemplo; el aprendizaje automático es una herramienta eficaz para predecir señales SERS. Las estrategias de fusión de datos tienen un gran potencial para mejorar la precisión de la identificación de especies mediante la integración de SERS y otros tipos de datos espectroscópicos. Por su parte, las simulaciones de dinámica molecular pueden proporcionar información sobre la posibilidad de adsorción de moléculas en las superficies de las nanopartículas y su orientación.

Combinación de SERS con SEIRAS: La espectroscopia Raman e infrarroja son dos espectroscopias vibratorias complementarias. La combinación de SERS y la espectroscopia

de absorción infrarroja mejorada en superficie (SEIRAS) permite investigaciones estructurales más detalladas de analitos con una alta sensibilidad. La combinación de SERS con SEIRAS será especialmente beneficiosa para la investigación de moléculas con estructuras complicadas, como los complejos multienzimáticos.

Conclusiones

El desarrollo de compositos metal/polímero como sustratos SERS ha contribuido considerablemente al surgimiento de una nueva herramienta importante y significativa para la detección e identificación de distintas especies químicas y biológicas. Cabe destacar que este avance sin precedente observado en las últimas décadas se debe a los constantes estudios relacionados con la síntesis de materiales. Así como un conocimiento más profundo de los mecanismos subyacentes en el efecto Raman que se produce en las moléculas adsorbidas en las superficies metal/polímero. En este trabajo se revisaron los conceptos fundamentales relacionados con SERS, con particular relevancia en su uso como sustratos SERS y mostrando su aplicabilidad en diversas áreas debido a sus propiedades multifuncionales.

Declaración de privacidad

Los datos personales facilitados por los autores a RD-ICUAP se usarán exclusivamente para los fines declarados por la misma, no estando disponibles para ningún otro propósito ni proporcionados a terceros.

Declaración de no Conflicto de intereses

Los autores declaran que no existe conflicto de interés alguno

Agradecimientos

M. Matamoros-Ambrocio agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la Beca No. 712521 para estudios de Posgrado.

Referencias bibliográficas

Bompart, M., De Wilde, Y., & Haupt, K. (2010). Chemical nanosensors based on composite molecularly imprinted polymer particles and surface-enhanced Raman scattering. *Advanced Materials*, 22(21), 2343–2348. <https://doi.org/10.1002/adma.200904442>

Braun, G. B., Lee, S. J., Laurence, T., Fera, N., Fabris, L., Bazan, G. C., Moskovits, M., & Reich, N. O. (2009). Generalized Approach to SERS-Active Nanomaterials via Controlled Nanoparticle Linking, Polymer Encapsulation, and Small-Molecule Infusion. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(31), 13622–13629. <https://doi.org/10.1021/jp903399p>

Chen, L., Yan, H., Xue, X., Jiang, D., Cai, Y., Liang, D., Jung, Y. M., Han, X. X., & Zhao, B. (2017). Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) Active Gold Nanoparticles Decorated on a Porous Polymer Filter. *Applied Spectroscopy*, 71(7), 1543–1550. <https://doi.org/10.1177/0003702817703293>

Chen, T., Wang, H., Chen, G., Wang, Y., Feng, Y., Teo, W. S., Wu, T., & Chen, H. (2010). Hotspot-Induced Transformation of Surface-Enhanced Raman Scattering Fingerprints. *ACS Nano*, 4(6), 3087–3094. <https://doi.org/10.1021/nn100269v>

Fateixa, S., Girão, A. V., Nogueira, H. I. S., & Trindade, T. (2011). Polymer based silver nanocomposites as versatile solid film and aqueous emulsion SERS substrates. *Journal of Materials Chemistry*, 21(39), 15629–15636. <https://doi.org/10.1039/c1jm12444g>

Fateixa, S., Pinheiro, P. C., Nogueira, H. I. S., & Trindade, T. (2013). Composite blends of gold nanorods and poly(*t*-butylacrylate) beads as new substrates for SERS. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 113, 100–106. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.04.070>

Kim, D. J., Jeon, T. Y., Park, S.-G., Han, H. J., Im, S. H., Kim, D.-H., & Kim, S.-H. (2017). Uniform Microgels Containing Agglomerates of Silver Nanocubes for Molecular Size-Selectivity and High SERS Activity. *Small*, 13(23), 1604048. <https://doi.org/10.1002/sml.201604048>

Kim, J., Twaddle, K. M., Cermak, L. M., Jang, W., Yun, J., & Byun, H. (2016). Photothermal heating property of gold nanoparticle loaded substrates and their SERS response. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 498, 20–29. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.03.025>

Lee, A., Dubinsky, S., Tumarkin, E., Moulin, M., Beharry, A. A., & Kumacheva, E. (2011). Multifunctional Hybrid Polymer-Based Porous Materials. *Advanced Functional Materials*, 21(11), 1959–1969. <https://doi.org/10.1002/adfm.201002453>

Manojkumar, K., Sivaramakrishna, A., & Vijayakrishna, K. (2016). A short review on stable metal nanoparticles using ionic liquids, supported ionic liquids, and poly(ionic liquids). *Journal of Nanoparticle Research*, 18(4). <https://doi.org/10.1007/s11051-016-3409-y>

Petryayeva, E., & Krull, U. J. (2011). Localized surface plasmon resonance: Nanostructures, bioassays and biosensing-A review. *Analytica Chimica Acta*, 706(1), 8–24. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.08.020>

Pinheiro, P. C., Fateixa, S., Nogueira, H. I. S., & Trindade, T. (2015). SERS studies of DNA nucleobases using new silver poly(methyl methacrylate) nanocomposites as analytical platforms. *Journal of Raman Spectroscopy*, 46(1), 47–53. <https://doi.org/10.1002/jrs.4589>

Pryshchepa, O., Pomastowski, P., & Buszewski, B. (2020). Silver nanoparticles: Synthesis, investigation techniques, and properties. *Advances in Colloid and Interface Science*, 284, 87–100. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102246>

Qian, X., Li, J., & Nie, S. (2009). Stimuli-Responsive SERS Nanoparticles: Conformational Control of Plasmonic Coupling and Surface Raman Enhancement. *Journal of the American Chemical Society*, 131(22), 7540–7541. <https://doi.org/10.1021/ja902226z>

Quaroni, L., & Chumanov, G. (1999). Preparation of Polymer-Coated Functionalized Silver Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 121(45), 10642–10643. <https://doi.org/10.1021/ja992088q>

Sansone, L., Campopiano, S., Pannico, M., Giordano, M., Musto, P., & Iadicco, A. (2021). Photonic bandgap influence on the SERS effect in metal-dielectric colloidal crystals optical fiber probe. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 345(January). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130149>

Strozyk, M. S., Jimenez de Aberasturi, D., & Liz-Marzán, L. M. (2018). Composite Polymer Colloids for SERS-Based Applications. *The Chemical Record*, 18(7–8), 807–818. <https://doi.org/10.1002/tcr.201700082>

Xie, L., Zeng, H., Zhu, J., Zhang, Z., Sun, H., Xia, W., & Du, Y. (2022). State of the art in flexible SERS sensors toward label-free and onsite detection: from design to applications. *Nano Research*, 15(5), 4374–4394. <https://doi.org/10.1007/s12274-021-4017-4>

Yin, J., Wu, T., Song, J., Zhang, Q., Liu, S., Xu, R., & Duan, H. (2011). SERS-Active Nanoparticles for Sensitive and Selective Detection of Cadmium Ion (Cd²⁺). *Chemistry of Materials*, 23(21), 4756–4764. <https://doi.org/10.1021/cm201791r>

Yu, W. W., & White, I. M. (2012). A simple filter-based approach to surface enhanced Raman spectroscopy for trace chemical detection. *The Analyst*, 137(5), 1168. <https://doi.org/10.1039/c2an15947c>

Zhu, W., Wu, Y., Yan, C., Wang, C., Zhang, M., & Wu, Z. (2013). Facile synthesis of mono-dispersed polystyrene (PS)/Ag composite microspheres via modified chemical reduction. *Materials*, 6(12), 5625–5638. <https://doi.org/10.3390/ma6125625>