

药片状纳米银基体的合成及其 表面增强拉曼散射的研究

胡成龙, 陈韶云, 刘学清, 刘继延*

(光电化学材料与器件省部共建教育部重点实验室(江汉大学), 江汉大学 化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430056)

摘要:通过电化学沉积法制备出一种药片状银微纳结构。采用SEM和XRD等技术对所制备的银微纳结构进行了结构表征,并结合其结构特点对药片状银微纳结构的形成机制进行了初步探讨。单分子检测实验可知超低浓度的罗丹明6G(Rhodamine 6G, R6G),即 10^{-10} mol/L都可以检测到光谱信号,表明这种结构的纳米银可以作为良好的表面增强拉曼散射(surface-enhanced Raman scattering, SERS)的基底,其原因在于药片状纳米银具有层级结构,其表现自相似性赋予其良好的SERS活性。

关键词:表面增强拉曼散射;药片状;银微纳结构

中图分类号: O433; O641 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-0143(2014)03-0009-04

Synthesis and Surface-enhanced Raman Scattering Effect of Medicine Flake Silver Substrate

HU Chenglong, CHEN Shaoyun, LIU Xueqing, LIU Jiyan*

(Key Laboratory of Optoelectronic Chemical Materials and Devices of Ministry of Education, School of Chemistry and Environmental Engineering, Jiangnan University, Wuhan 430056, Hubei, China)

Abstract: The facile and efficient synthetic route for medicine flake silver nanostructure via electrodeposit has been reported. The products are characterized by X-ray diffraction (XRD), Scanning electronic microscopy (SEM) to analyse its nanostructure. The mechanism of the formation of the medicine flake silver is discussed preliminarily. The unimolecule detection experiment shows with the ultralow concentration Rhodamine 6G(R6G), namely 10^{-10} mol/L, it can be detected the spectral signal, illustrates that the silver nanostructure can be used as a good substrate for surface-enhanced Raman Scattering(SERS). The reason is that the medicine flake silver nanostructure has hierarchical structure, and has excellent SERS activity.

Keywords: surface-enhanced Raman scattering; medicine flake; silver nanostructure

0 引言

表面增强拉曼光谱技术是近年来发展比较迅速的一种光谱方法,广泛应用于生物、化学和物理学领域^[1-4]。分子产生表面增强拉曼散射(sur-

face-enhanced Raman scattering, SERS)的基础是需要一种金属基体,已发现能产生SERS的金属有Ag、Au、Cu和Pt等,其中Ag的SERS效应最佳,最为常用;金属表面粗糙化是产生SERS的必要条件,因此金属基体表面的形貌是研究SERS

收稿日期: 2014-05-08

基金项目: 江汉大学博士科研启动基金(2012024)

作者简介: 胡成龙(1983—),男,讲师,博士,研究方向:拉曼光谱在聚合物中的应用及其光电高分子材料的合成与应用。

*通讯作者: 刘继延(1966—),教授,博士,硕士生导师,研究方向:柔性显示基板材料设计、合成及性能;微纳结构光电材料与器件的设计与制备。E-mail: liujiyan918@163.com

的关键,近年来许多研究工作者致力于开发高增强因子的SERS基体^[5-6]。现阶段SERS的增强机制主要有两种解释,一种是长程的电磁共振效应(物理作用),即粗糙的金属表面(5~100 nm)与入射光相互作用产生了表面等离子体共振,增加了金属表面的局部电磁场,同时分子的拉曼散射光对等离子体的激发也增强了局域电磁场;另一种是短程的化学效应(化学作用),即拉曼散射增强是由于分子极化率(拉曼散射截面)的改变而引起的,原子级粗糙化金属表面存在的活性位置引起化合物分子与金属表面原子间的化学吸附形成化合物或形成性的化学键,导致分子极化率的改变。SERS技术是个复杂的过程,提出的各个模型只能在特定的场合下解释,存在局限性,产生SERS原因可能包括物理作用或化学作用。

SERS技术作为一种新型检测技术,具有良好的选择性和高灵敏度,是检测极少量物质的一种方法,人们已开始用这一方法研究单个分子^[2,7-8]、区分同分异构体、表面上吸附取向不同的同种分子和界面间分子的取向和构象结构等,是研究表面和界面的重要工具^[9-10]。目前较为常用的SERS基体主要包括金属胶体、表面粗糙化金属和采用各种化学合成或电化学沉积制得的金属纳米结构。尽管目前所制备的金属基体都具有较好的SERS活性,然而客观的实验条件和成本的原因导致所制备的基体不能被广泛使用,所以成本低廉、实验条件简单、SERS效果好的基体制备方法备受关注。笔者利用一种简单的化学路线制备出药片状银微纳米结构,其直径约为20~30 nm,由许多纵横交错的银纳米片组成,相邻片之间以一定角度相互交叉,实验表明药片状银微纳结构具有较好的SERS效应。

1 实验部分

1.1 实验原料

硝酸银(AgNO_3),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;柠檬酸(citric acid),分析纯,广州勃林化工科技有限公司;氯化钾(KCl),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;Rhodamine 6G (R6G),分析纯,阿拉丁试剂;二次蒸馏水,自制。

1.2 实验步骤

分别配制2 g/L的 AgNO_3 水溶液和9 g/L的柠檬酸,然后将其加入装有50 mL的二次蒸馏水中,用磁力搅拌器使之混合均匀,作为电镀液。

然后采用导电玻璃(ITO)为工作电极和对电极组成的二电极体系在室温下进行电镀,工作电压为3 V,电镀时间60 min。实验之前,ITO电极依次用丙酮和乙醇超声波清洗3次,然后用二次蒸馏水冲洗,用氮气吹干备用。电化学沉积完成之后,所制备的纳米银用二次蒸馏水冲洗其表面,洗去残留在表面上的银粒子等杂质,然后将其浸泡在1M的KCl溶液30 min,用镊子将其取出,用二次蒸馏水清洗表面的钾离子和氯离子,氮气吹干用作SERS测试和SEM测试。

1.3 主要设备

显微共焦拉曼光谱仪(Via Laser),英国雷尼绍公司;扫描电子显微镜(S-4800),日本日立公司;X射线衍射仪(D-MAX 2200),德国布鲁克公司;直流电源,香港龙威电源公司。

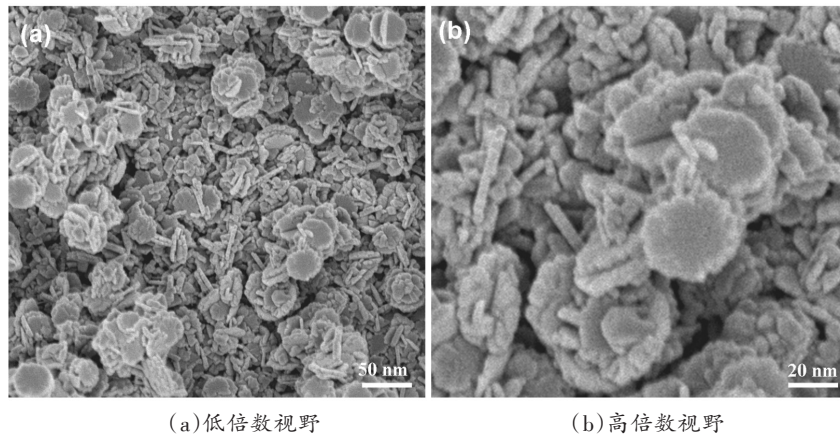
2 结果与讨论

2.1 药片状纳米银的结构分析

药片状纳米银团簇的SEM图片如图1所示,当 AgNO_3 和柠檬酸复合溶液在3V电压下沉积60 min后,所制备的晶体呈现出药片团簇结构,从SEM放大的图片可知,这种具有圆盘状结构的药片直径约为20~30 nm,银团簇由许多药片状纳米银聚集而成,相邻药片之间以一定角度相互交叉,使得银纳米团簇结构具有层级结构。从所制备产物的X射线粉末衍射分析可知(图2所示),结果与JCPDS(04-0783)卡完全吻合,在 $2\theta=38.12^\circ$, 44.28° , 65.43° , 77.8° 和 81.24° 处的5个衍射峰分别对应于面心立方(FCC)银的(111)、(200)、(220)、(311)和(222)面^[11]。同时药片状纳米银的(111)面的衍射峰的强度非常大,而且其他的晶面衍射峰都比较尖锐,这说明所制备的药片状纳米银具有较好的结晶度,这是纳米银作为SERS基体一个必备条件。

2.2 药片状银纳米银的生长机制研究

研究表明,一般认为各种形貌的银微纳结构的形成主要是银离子在相对应的电极上发生了电化学还原过程,银粒子吸附在阴极从阳极夺取一个电子还原成单质银^[12]。其具体的机制可表述为:吸附在ITO上的银粒子获得电子之后,在ITO上形成薄薄的一层银单质,相当于在原有的工作电极上覆盖了一个银的电镀层,这一电镀层可以作为工作的局部阴极,而“漂浮”在周围的被还原银纳米由于其具有较大的表面能,可以看做是局



(a)低倍数视野

(b)高倍数视野

图1 药片状纳米银微纳结构的SEM图

Fig. 1 SEM image of medicine flake silver nanoparticles

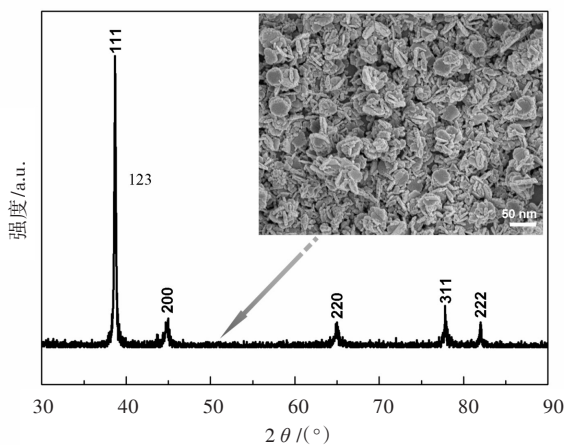


图2 药片状纳米银微纳结构的XRD图

Fig. 2 XRD curve of medicine flake silver nanoparticles

部阳极,这样就构成了一个局部的原电池结构,这种结构有利于不同形貌的银微纳结构的形成。由于银离子的浓度控制和不同还原剂的加入,在本实验中,众多的纳米原电池能在ITO的表面进行自组装形成圆形的纳米片,如图3所示,由于纳米片表面能很大,纳米片之间相互交叠形成银

纳米片团簇,即药片状银微纳团簇结构,其可控的形貌结构与尺寸依赖银离子的浓度、温度、反应时间和还原剂的种类等。

2.3 药片状纳米银的SERS效应

由于R6G水溶液具有较好的荧光性,作为一种染料分子能较好地吸附在各种贵金属纳米粒子上,产生较强的SERS效应且谱图简单,通常将其作为探针分子来检验所制备SERS基体的活性。将浓度分别为 10^{-7} 、 10^{-8} 和 10^{-10} mol/L的R6G水溶液滴在所制备的银基底上,待水蒸发后测试银基体的拉曼光谱。R6G分子的表面增强拉曼散射光谱如图4所示,610和772 cm^{-1} 处的拉曼特征峰分别归属于环的面内变形振动和环的面外弯曲振动;1120 cm^{-1} 归属于C-H的面内弯曲振动;1190,1360,1510,1572和1650 cm^{-1} 归属于的C-C环伸缩振动^[13]。由图可知,当R6G水溶液的浓度为 10^{-10} mol/L时,R6G的拉曼信号仍然能够被药片状纳米银基体检测,这说明药片状纳米银具有良好的SERS效应。

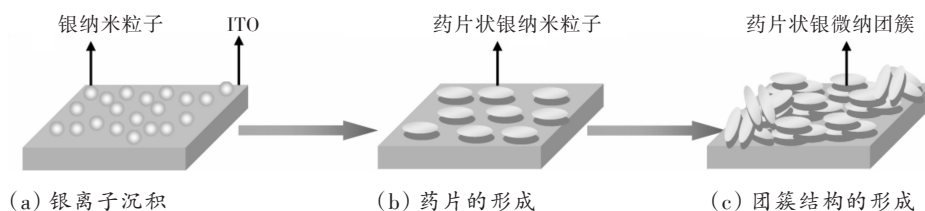


图3 药片状银微纳团簇结构的生长机制图

Fig. 3 Schematic illustration of the formation process of medicine flake silver nanostructures

3 结论

采用两电极电化学沉积法,以柠檬酸为还原

剂制备了直径为20~30 nm药片状银微纳米结构,对实验条件要求不高,在一般实验室都可以实现。通过调节控制柠檬酸和银离子的浓度,沉积

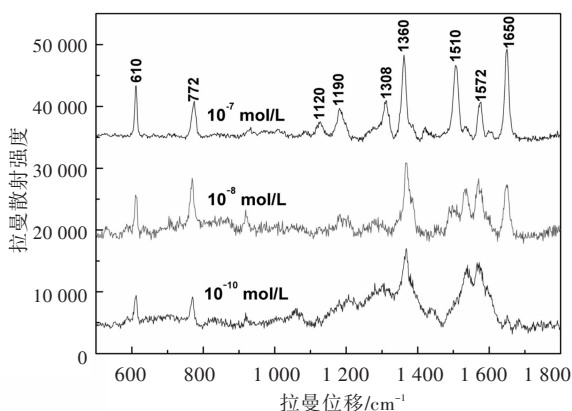


图4 不同浓度的R6G吸附在药片状纳米银表面的SERS光谱(R6G的浓度分别为: 10^{-7} 、 10^{-8} 和 10^{-10} mol/L)

Fig. 4 SERS spectra for different concentration R6G adsorbed on medicine flake nano silver (concentration of R6G are 10^{-7} , 10^{-8} and 10^{-10} mol/L)

电压等工艺条件,银纳米粒子在ITO的表面上通过自组装形成药片状晶体,由于其自身具有较大的表面能,药片状纳米银之间相互纵横交错,形成具有层级结构的微纳体系,而这种结构具有良好的表观自相似性,导致银表面电磁场的相互作用增强,引起局域电磁场的增加,致使局部吸收分子拉曼信号的增强,可以检测超低浓度的R6G,从而表现出优异SERS活性效应。

参考文献(References)

- [1] MOSKOVITZ M. Surface-enhanced spectroscopy [J]. *Rev Mod Phys*, 1985, 57(3): 783–826.
- [2] ANKER J N, HALL W P, LYANDRES O, et al. Bio-sensing with plasmonic nanosensors [J]. *Nat Mater*, 2008, 7(6): 442–453.
- [3] STILES P L, DIERINGER J A, SHAH N C, et al. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy [J]. *Ann Rev Anal Chem*, 2008, 1(1): 601–626.
- [4] WELLS S M, RETTERER S D, ORAN J M, et al. Controllable nanofabrication of aggregate-like nanoparticle substrates and evaluation for surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *ACS Nano*, 2009, 3(12): 3845–3853.
- [5] ZHU C, MENG G, HUANG Q, et al. Ag nanosheet-assembled micro-hemispheres as effective SERS Substrates [J]. *Chem Commun*, 2011, 47(9): 2709–2711.
- [6] PASTORIZA-SANTOS I, LIZ-MARZAN L M. Synthesis of silver nanoprisms in DMF [J]. *Nano Lett*, 2002, 2(8): 903–905.
- [7] NIE S M, EMORY S R. Probing single molecules and single nanoparticles by surface enhanced Raman scattering [J]. *Science*, 1997, 275(2): 1102–1106.
- [8] JACKSON J B, HALAS N J. Surface-enhanced Raman scattering on tunable plasmonic nanoparticle substrates [J]. *Proc Natl Acad Sci*, 2004, 101(12): 17930–17935.
- [9] SANDROFF C J, GAROFF S, LEUNG K P. Surface-enhanced Raman study of the solid/liquid interface: Conformational changes in adsorbed molecules [J]. *Chem Phys Lett*, 1983, 96(5): 547–551.
- [10] CHEN H J, WANG Y L, JIANG H Q, et al. Spontaneous formation of two-dimensional gold networks at the air-water Interface and their application in surface-enhanced Raman scattering (SERS) [J]. *Crystal Growth & Design*, 2007, 7(9): 1771–1776.
- [11] PRYWER J. Effect of crystal geometry on disappearance of slow-growing faces [J]. *J Cryst Growth*, 2001, 224: 134–144.
- [12] PENG K Q, YAN Y J, GAO S P, et al. Dendrite-assisted growth of silicon nanowires in electroless metal deposition [J]. *Adv Funct Mater*, 2003, 13(2): 127–132.
- [13] WATANABLE H, HAYAZAWA N, INOUYE Y, et al. DFT vibrational calculations of rhodamine 6G adsorbed on silver: analysis of tip-enhanced Raman spectroscopy [J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109(11): 5012–5020.

(责任编辑:叶冰)