

帽状银纳米粒子的制备及表面增强拉曼活性研究

肖桂娜¹ 满石清^{*,1,2} 刘应亮² 孟建新²

(¹暨南大学物理系,²暨南大学纳米化学研究所,广州 510632)

摘要: 采用真空热蒸发法在自组装的单层阵列二氧化硅纳米粒子表面沉积银膜制备了帽状银纳米粒子。通过透射电镜(TEM)、扫描电镜(SEM)和紫外-可见-近红外分光光度计(UV-Vis-NIR)对其表面形貌及光学性质进行了表征。以吡啶-(2-偶氮-4)间苯二酚作为探针分子,研究了该复合纳米粒子的表面增强拉曼散射(SERS)活性,增强因子高达 2.88×10^6 。结果表明在二氧化硅纳米粒子表面制备的帽状银纳米粒子是很好的表面增强拉曼散射活性基底。

关键词: 银纳米帽; 表面等离子共振; 吡啶-(2-偶氮-4)间苯二酚; 表面增强拉曼散射

中图分类号: O614.123; O613.72 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2007)10-1738-05

Cap-shaped Silver Nanoparticles: Preparation and Surface-enhanced Raman Scattering Activities

XIAO Gui-Na¹ MAN Shi-Qing^{*,1,2} LIU Ying-Liang² MENG Jian-Xin²

(¹Department of Physics, ²Institute of Nano-Chemistry, Jinan University, Guangzhou 510632)

Abstract: Silver nanocaps were prepared with vacuum thermal evaporation method by depositing Ag films onto the self-assembled monolayer arrays of SiO₂ nanoparticles. The surface morphologies and optical properties were characterized using TEM, SEM and UV-Vis-NIR spectroscopy. The surface-enhanced Raman scattering (SERS) activities of these composite nanoparticles were investigated using 4-(2-Pyridylazo) resorcinol (PRA) as probe molecule, and the enhancement factor was calculated to be as large as 2.88×10^6 . The results indicate that the cap-shaped silver nanoparticles prepared on the top of SiO₂ nanoparticles are good SERS-active substrates.

Key words: silver nanocaps; surface plasmon resonance (SPR); 4-(2-pyridylazo) resorcinol (PRA); surface-enhanced Raman scattering (SERS)

相对于体材料,纳米尺寸的金属粒子具有许多独特的物理和化学性质,其中表面等离子共振特性是研究的热点之一。基于表面等离子共振响应,金属纳米粒子已广泛应用于癌症治疗、生物传感、表面增强荧光光谱和表面增强拉曼散射等方面^[1-4]。表面增强拉曼散射技术能灵敏地检测吸附于粗糙金属(如金、银、铜)表面的离子或分子物种并提供丰富的物质结构信息,在化学分析、生物检测和医学诊断等领域^[5-7]有着广阔的应用前景。

贵金属、碱金属以及部分过渡金属被发现具有良好的表面增强拉曼活性,其中以银的增强能力最强,金和铜次之。典型的拉曼活性基底主要有粗糙金属电极和金属聚集胶体等^[8,9],而基底不稳定、可重复性差以及拉曼信号增强的不可预知性限制了商业化的推广。制备尺寸形状可控、增强效果好、稳定性高、可重复性强的 SERS 活性基底是拉曼研究的目标。迄今已利用平板印刷技术^[10]、自组装技术^[11]和模板法^[12]成功制备了具有上述特点的 SERS 活性

收稿日期:2007-07-02。收修改稿日期:2007-09-07。

国家自然科学基金(No.60477015),广东省自然科学基金(No.06025180)和广东省自然科学基金团队项目(No.05200555)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: tsqman@jnu.edu.cn

第一作者:肖桂娜,女,24岁,硕士研究生;研究方向:纳米材料。

基底,基底表面的金属纳米颗粒可呈圆形状、线状、点状、柱状、三角形状等。近年,利用纳米球平版印刷技术, Van Duyne 和 Astilean 小组^[10,13]分别沉积银或金薄膜于密排聚苯乙烯纳米微球单层阵列表面,制备了结构有序、稳定、可重复且等离子共振峰可调谐的拉曼活性基底。

本工作以二氧化硅纳米粒子自组装单层膜作为金属沉积模板,利用传统热蒸发法沉积银薄膜制备了帽状结构 SiO_2/Ag 复合纳米粒子,该方法操作简便、成本低廉且可重复性好。选择吡啶-(2-偶氮-4)间苯二酚(PRA)作为拉曼分析物,探讨了该复合纳米粒子的 SERS 活性,对比了吡啶-(2-偶氮-4)间苯二酚正常拉曼光谱和吸附在银纳米帽表面的增强拉曼光谱,并对不同表面等离子共振的帽状银纳米粒子的 SERS 活性进行了比较。

1 实验部分

1.1 化学试剂

正硅酸乙酯(TEOS),分析纯,汕头市光华化学厂;无水乙醇(EtOH),分析纯,天津市化学试剂一厂;3-胺丙基三甲氧基硅烷(APTES, $\geq 97\%$),分析纯,进口分装;氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$),25%的水溶液,广州化学试剂厂;双氧水(H_2O_2),30%的水溶液,广州化学试剂厂;浓硫酸(H_2SO_4),分析纯,广州化学试剂厂;银丝,高纯试剂,国药集团化学试剂有限公司;吡啶-(2-偶氮-4)间苯二酚(PRA),分析纯,上海至鑫化工有限公司;实验用水为自制高纯水,其电阻率大于 $18.20 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 。

1.2 样品的制备

SiO_2 纳米粒子的制备^[14]:先将 31 mL 无水乙醇,3 mL 水和 5 mL 氨水在磁力搅拌下混合均匀,然后逐滴加入 1.7 mL 正硅酸乙酯,混合溶液逐渐呈乳白色浑浊,持续搅拌 10 h 后加入 20 μL 硅烷偶联剂 APTES 对 SiO_2 胶体进行表面改性。静置整夜后,将混合溶液离心洗涤并重新分散于酒精数次以除去剩余反应物。

SiO_2 纳米粒子自组装单层膜的制备^[15]:将 $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ 石英片放入“水虎鱼”溶液(由体积比为 7:3 的 H_2SO_4 和 H_2O_2 组成)中浸泡 3 h,再依次用蒸馏水和酒精超声波清洗 1 h,之后放在恒温干燥箱于 100°C 干燥 2 h 以提高其表面亲水性。2~3 滴一定浓度的 SiO_2 溶胶滴于一洁净的普通玻片上静置 30 s 后,将玻片沿水面缓慢浸入一盛满高纯水的烧杯

中,在水面上立刻形成了一单层 SiO_2 薄膜,利用向上提拉法将单层膜转移到石英片上,待样品风干后保存备用。

帽状结构 SiO_2/Ag 复合纳米粒子的制备:利用传统真空热蒸发法沉积银膜到附有二氧化硅纳米粒子自组装单层膜的石英片上。当容器室内真空度达到 6×10^{-4} 帕时开始镀膜,薄膜的厚度与蒸发速度由内置石英晶振微量天平仪在线监测,沉积速度为 $0.01 \sim 0.03 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

1.3 仪器和表征

二氧化硅纳米粒子的粒径分布和单分散性情况用 PHILIPS TECNAI 10 型透射电镜进行表征;用 PHILIPS XL-30ESEM 型扫描电镜观测 SiO_2 纳米粒子自组装膜的表面形貌,加速电压为 20 kV;用 Quanta 400F 型热场发射扫描电镜观测帽状结构 SiO_2/Ag 复合纳米粒子的结构和表面形貌;银纳米帽的吸收光谱用美国 Varian 公司的 Cary 5000 型紫外-可见-近红外分光光度计测得;拉曼光谱测量采用英国 Renishaw 公司的 RM 2000 型激光显微共焦拉曼光谱仪。该仪器配有激发波长分别为 514.5 nm 氩离子和 785 nm 二极管两个激光器以及分辨率为 2 cm^{-1} 的热电冷却的电流耦合设备探测器。本实验采用 785 nm 激光器可有效避免荧光背景的干扰,50 倍放大显微目镜,激光照射斑点大小 2 μm ,到达样品表面的激光功率为 0.84 mW。在测试前,利用拉曼特征峰为 520 cm^{-1} 的单晶硅对光谱仪进行校准。10 μL $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的吡啶-(2-偶氮-4)间苯二酚酒精溶液分散于样品表面,待溶剂挥发后立即进行拉曼测试。

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

图 1 是 SiO_2 纳米粒子的透射电镜照片。 SiO_2 呈球形状,表面较光滑平整,单分散性良好,平均粒径约为 140 nm,粒径分布范围窄,不均匀度小于 8%。

图 2 是石英片上粒径约为 200 nm 的 SiO_2 纳米粒子自组装膜的扫描电镜照片。 SiO_2 微球自组装膜基本呈密排单层阵列,但局部区域存在空白或粒子重叠现象,这主要是由于所制备的 SiO_2 纳米粒子的粒径存在一定的分布范围。

图 3 为石英片上 200 nm SiO_2 / 20 nm Ag 复合纳米粒子的扫描电镜照片。从图中可以清楚地看出:二氧化硅表面的银帽层较粗糙,有一些纳米级

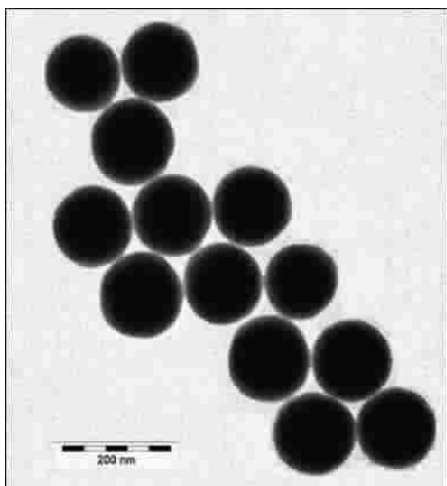


图 1 二氧化硅纳米粒子的透射电镜照片, 平均粒径约为 140 nm

Fig.1 TEM image of SiO_2 nanoparticles with average size of about 140 nm

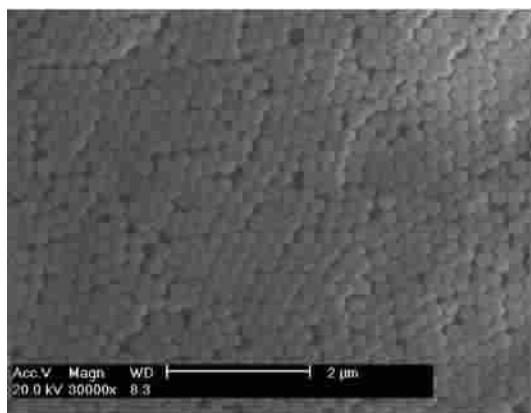


图 2 石英片上二氧化硅纳米粒子自组装膜的扫描电镜照片

Fig.2 SEM image of a self-assembled array of SiO_2 nanoparticles on a quartz substrate

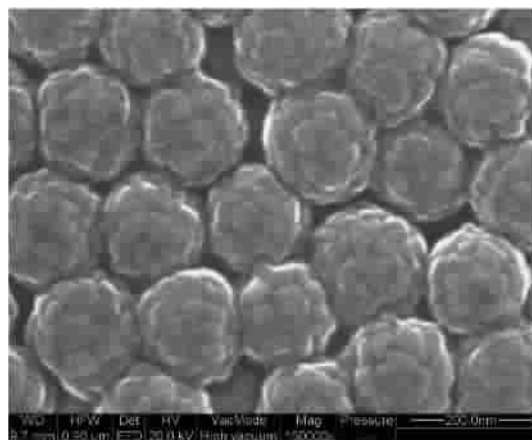


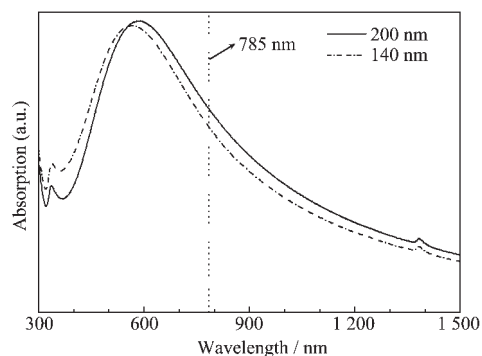
图 3 帽状结构 SiO_2/Ag 复合纳米粒子的扫描电镜照片

Fig.3 SEM image of cap-shaped SiO_2/Ag composite nanoparticles

的岛状结构存在, 其表面形貌与蒸发速度有关^[16]。

2.2 吸收光谱

图 4 是银沉积厚度均为 20 nm, 而不同 SiO_2 内核粒径的帽状结构 SiO_2/Ag 复合纳米粒子的紫外-可见-近红外吸收光谱图。 SiO_2 内核粒径为 140 和 200 nm 的银纳米帽的最大表面等离子共振峰分别位于 568 和 586 nm, 这是由纵向等离子共振激发引起的; 而 337 nm 处较小的峰值是由横向等离子共振激发引起的^[17]。随着 SiO_2 内核粒径的增大, 最大表面等离子共振峰的位置发生红移, 吸收带略增宽。该复合纳米粒子的表面等离子共振峰的变化趋势和核壳结构金属纳米粒子^[18]的一致, 随着核壳尺寸比例的增大, 其共振峰的位置红移且吸收带变宽, 核壳粒径不均匀分布、相位延迟效应以及电子界面散射等物理机制是吸收带增宽的主要原因^[19]。图中直线 785 nm 为拉曼光谱测试所用的激发光源波长。



Straight dotted line denotes the excitation wavelength (785 nm) for the Raman experiments

图 4 不同 SiO_2 核粒径的银纳米帽的紫外-可见-近红外吸收光谱图

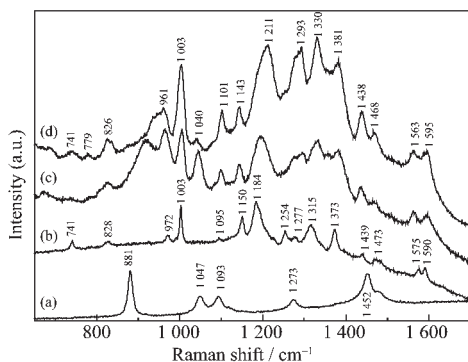
Fig.4 UV-Vis-NIR absorption spectra of silver nanocaps with a 20 nm thick Ag film and different sizes of SiO_2 core

2.3 SERS 分析

将吡啶-(2-偶氮-4)间苯二酚(PRA)配制成 $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的乙醇溶液, 其单体和二聚体的特征吸收峰分别位于 397 和 246 nm(未给出), 远离激发光源波长 785 nm, 表明共振拉曼贡献很小。

图 5a~b 分别是吡啶-(2-偶氮-4)间苯二酚的乙醇溶液和固体粉末的正常拉曼光谱。图 5a 表明, PRA 的特征振动峰因其极低的分子浓度被溶剂强的拉曼散射掩盖而几乎观察不到, 图谱中 881, 1047 和 1093 cm^{-1} 处的拉曼峰是由乙醇引起的。

图 5c~d 是相同拉曼测试条件下吡啶-(2-偶氮-4)间苯二酚分子吸附在银沉积厚度均为 20 nm,而二氧化硅内核粒径分别为 140 和 200 nm 的银纳米帽基底上的表面增强拉曼光谱。表 1 列出了图 5 中观察到的吡啶-(2-偶氮-4)间苯二酚的主要特征振动峰的拉曼位移、相对强度及其归属^[20-23],作为比较,也给出了文献报导的结果^[20,21],数据表明大部分拉曼位移及相应的振动归属与文献的结果吻合得



(a)~(b): Normal Raman spectra of PRA in ethanol solution and solid powders, respectively; (c)~(d): SERS spectra for PRA adsorbed on silver nanocaps with the SiO₂ core diameter of 140 and 200 nm, respectively, and the thickness of Ag cap is 20 nm

图 5 PRA 的拉曼光谱图

Fig.5 Raman spectra of 4-(2-Pyridylazo) resorcinol (PRA)

表 1 吡啶-(2-偶氮-4)间苯二酚的拉曼位移、相对强度及其振动归属

Table 1 Raman shifts, relative intensity and peak assignments of PRA

Solid PRA / cm ⁻¹	On silver nanocaps with 140 nm SiO ₂ / cm ⁻¹	On silver nanocaps with 200 nm SiO ₂ / cm ⁻¹	Literature results ^a / cm ⁻¹	Assignments ^b
1 590(w)	1 594(w)	1 595(w)	1 592(w)	$\nu(\text{C}=\text{O}) + \nu(\text{C}=\text{N})$
1 575(w)	1 562(w)	1 563(w)	1 579(w)	$\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{py}}$
1 473(w)	1 469(w)	1 468(w)	1 471(w)	$\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{py}} + \nu(\text{C}-\text{H})$
1 439(w)	1 437(w)	1 438(m)	1 436(m)	$\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{py}} + \nu(\text{C}-\text{H})$
1 373(s)	1 382(s)	1 381(s)	1 380(m)	$\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{res}} + \nu(\text{C}-\text{N}-\text{N}=\text{C})$
1 315(s)	1 333(m)	1 330(s)	1 329(s)	$\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{res}}$
1 277(w)	1 295(w)	1 293(s)	1 280(s)	$\nu(\text{C}-\text{N}-\text{N}=\text{C}) + \nu(\text{N}-\text{H})$
1 254(m)			1 244(m)	$\nu(\text{C}-\text{C}) + \nu(\text{C}-\text{N})$
1 184(s)	1 195(s)	1 211(s)	1 189(s)	$\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{py}}$
1 150(m)	1 143(m)	1 143(m)	1 150(m)	$\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{res}}$
1 095(w)	1 099(w)	1 101(m)	1 113(w)	$\nu(\text{C}-\text{N}-\text{N}=\text{C}) + \nu(\text{C}-\text{O}-\text{H})$
	1044(s)	1040(w)		
1003(s)	1005(s)	1003(s)	1000(s)	$\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{py}}$
972(w)	964(m)	961 (m)	963 (m)	$\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{res}} + \nu(\text{N}-\text{H})$
828(w)	828(w)	826(w)		
741(w)		741(w)	742(w)	$\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{py}}$

^aRef.[20,21], ^bRef.[20~23].

很好,只有少数几个峰没有明确的归属,如 828 和 1 044 cm⁻¹。

与 PRA 的正常拉曼光谱(光谱图 b)中特征振动频率相比,表面增强拉曼光谱(以图谱 d 为例)中只有部分振动峰发生了较小的频率位移,谱带明显展宽,这说明探针分子主要是通过物理方式吸附在基底表面。例如,图谱 b 中吡啶的 C-C 伸缩振动峰由 1 184 和 1 575 cm⁻¹ 分别移至 1 211 和 1 563 cm⁻¹;间苯二酚的 C-C 伸缩振动峰由 1 150 和 1 315 cm⁻¹ 分别移至 1 143 和 1 330 cm⁻¹;图谱 b 中位于 1 590 cm⁻¹ 处的 C=O 双键伸缩和 C=N 双键骨架变形振动在图谱 d 中位移至 1 595 cm⁻¹;位于 972 cm⁻¹ 处的间苯二酚的 C-C 伸缩和 N-H 骨架变形振动峰在图谱 d 中位移至 961 cm⁻¹;值得注意的是,图谱 b 中位于 1 254 cm⁻¹ 处的 C-C 和 C-N 伸缩振动在图谱 d 中未能观察到,而是与邻近的峰 1 277 cm⁻¹ 合并为一个宽的振动峰;此外,图谱 b 中位于 1 473, 1 373, 1 277 和 1 095 cm⁻¹ 处的振动峰在图谱 d 中分别位移至 1 468, 1 381, 1 293 和 1 101 cm⁻¹,详细的归属见表 1。图中一些峰的移动或合并主要是由于金属纳米粒子基底与探针分子间存在一定的化学相互作用^[24]。

图 5d 与 5c 相比,除了谱带 d 中位于 1 211 cm⁻¹ 处的拉曼峰在谱带 c 中移至 1 195 cm⁻¹ 外,两者其

余振动峰的拉曼位移基本一致;谱带 c 中 919 和 964 cm^{-1} 2 个振动峰在谱带 d 中合并为 1 个很宽的峰,位于 961 cm^{-1} 处;谱带 c 未能观察到 741 和 779 cm^{-1} 2 个拉曼峰;除了 1 040 cm^{-1} 处的峰外,谱带 d 中其他振动峰的相对强度比谱带 c 中相应的峰明显更强,这是因为 SiO_2 内核粒径为 200 nm 的银纳米帽在 785 nm 波长处的吸光度更强,且其最大表面等离子共振峰的位置更靠近激发光源波长(图 4)。

2.4 拉曼增强因子计算

拉曼增强因子的计算公式定义如下^[25,26]:

$$G = \frac{I_{\text{enh}}/N_{\text{ads}}}{I_{\text{ref}}/N_{\text{sol}}}$$

其中, I_{enh} 和 I_{ref} 是吡啶-(2-偶氮-4)间苯二酚分子分别吸附和未吸附在拉曼活性基底上某个特征振动峰的强度面积, N_{ads} 和 N_{sol} 分别代表吸附和未吸附情况下激光照射区域内 PRA 分子的数目。

经过一系列估算步骤(具体方法可参照上述 2 个文献),得到以下简式:

$$G = 4.8 \times 10^3 \times I_{\text{enh}}/I_{\text{ref}}$$

SERS 谱表明 SiO_2 内核粒径为 200 nm 的银纳米帽基底(谱带 d)的拉曼增强效果最明显,这里我们选择谱带 d 中位于 1 003 cm^{-1} 处的振动峰来估算银纳米帽基底的拉曼增强因子:

$$I_{\text{enh}}(1\,003\,\text{cm}^{-1}) \approx 9\,188 \times 22 \approx 2.02 \times 10^5\,(\text{cm}^{-1}\,\text{cps})$$

$$I_{\text{ref}}(1\,003\,\text{cm}^{-1}) \approx 70\,(\text{cm}^{-1}\,\text{cps})$$

则有: $G(1\,003\,\text{cm}^{-1}) \approx 2.88 \times 10^6$ 。

3 结 论

化学合成与物理蒸发技术相结合制备了以二氧化硅为核银为帽的帽状结构 SiO_2/Ag 复合纳米粒子,并对其形貌、光学性质及 SERS 活性进行了表征和研究。金属纳米帽的等离子共振峰具有明显的可调谐性,通过剪裁核粒径与帽厚度的相对比例,其共振峰可位于可见、近红外甚至红外波段。SERS 测试结果表明银纳米帽基底具有良好的拉曼活性,增强因子高达 2.88×10^6 。

参考文献:

- [1] O'Neala D P, Hirsch L R, Halas N J, et al. *Cancer Letters*, **2004**, **209**:171~176
- [2] Yonzon C R, Stuart D A, Zhang X Y, et al. *Talanta*, **2005**, **67**:438~448
- [3] Aslan K, Wu M, Lakowicz J R, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, **129**:1524~1525
- [4] Nie S, Emory S R. *Science*, **1997**, **275**:1102~1106
- [5] Yeo B S, Schmid T, Zhang W H, et al. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2007**, **387**:2655~2662
- [6] Zhang X Y, Shah N C, Van Duyne R P. *Vibrational Spectrosc.*, **2006**, **42**:2~8
- [7] Vo-Dinh T, Yan F, Wabuyele M B. *J. Raman Spectrosc.*, **2005**, **36**:640~647
- [8] Nicolai S H A, Rubim J C. *Langmuir*, **2003**, **19**:4291~4294
- [9] Schwartzberg A M, Grant C D, Wolcott A, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**:19191~19197
- [10] Litorja M, Haynes C L, Haes A J. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, **105**:6907~6915
- [11] Lu Y, Liu G L, Lee L P. *Nano Lett.*, **2005**, **5**:5~9
- [12] Ruan C, Eres G, Wang W, et al. *Langmuir*, **2007**, **23**:5757~5760
- [13] Baia L, Baia M, Popp J, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**:23982~23986
- [14] Stöber W, Fink A, Bohn E. *J. Colloid Interface Sci.*, **1968**, **26**:62~69
- [15] Wang X D, Summers C J, Wang Z L. *Nano Lett.*, **2004**, **4**:423~426
- [16] Litorja M, Haynes C L, Haes A J, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, **105**:6907~6915
- [17] Link S, El-Sayed M A. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, **103**:8410~8426
- [18] Oldenburg S J, Averitt R D, Westcott S L, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, **288**:243~247
- [19] Westcott S L, Jackson J B, Radloff C, et al. *Phys. Rev. B*, **2002**, **66**:155431-1~155431-5
- [20] de Oliveira L F C, Santos P S, Ribeiro M C C. *J. Raman Spectrosc.*, **1997**, **28**:53~59
- [21] Crane L C, Wang D X, Sears L M, et al. *Analytical Chemistry*, **1995**, **67**:360~364
- [22] Bisset A, Dines T J. *J. Raman Spectrosc.*, **1996**, **27**:49~55
- [23] Sett P, Paul N, Brahma S K, et al. *J. Raman Spectrosc.*, **1999**, **30**:611~618
- [24] Zhou X F, Fang Y, Zhang P X. *Spectrochimica Acta Part A*, **2007**, **67**:122~124
- [25] Green M, Liu F M. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, **107**:13015~13021
- [26] McLellan J M, Xiong Y, Hu M, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2006**, **417**:230~234