

帽状铜纳米粒子的制备及表面增强拉曼散射活性研究

满石清* 肖桂娜

(暨南大学电子工程系,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 SiO_2 纳米粒子自组装单层膜上沉积铜薄膜制备了帽状铜纳米粒子。用扫描电镜、原子力显微镜和紫外-可见-近红外分光光度计对帽状复合纳米粒子的表面形貌和光学性质进行了表征。以亚甲基蓝和吡啶-(2-偶氮-4)间苯二酚为探针分子,研究了该复合纳米粒子的表面增强拉曼散射(SERS)活性。通过比较吸附在不同基底上的吡啶-(2-偶氮-4)间苯二酚的谱峰强度,探讨了 SERS 效应与表面等离子体共振(SPR)的关系。

关键词: SiO_2 纳米粒子; 帽状铜纳米粒子; 表面等离子体共振; 表面增强拉曼散射

中图分类号: O614.121; O657.37 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2009)07-1279-05

Preparation and Surface-Enhanced Raman Scattering Activities of Cap-shaped Copper Nanoparticles

MAN Shi-Qing* XIAO Gui-Na

(Department of Electronic Engineering, Institute of Nano-Chemistry, Jinan University, Guangzhou 510632)

Abstract: Cap-shaped copper nanoparticles were prepared with vacuum thermal evaporation method by depositing Cu films onto the self-assembled monolayer arrays of SiO_2 nanoparticles. The surface morphologies and optical properties of the cap-shaped composite nanoparticles were characterized by SEM, AFM, and UV-Vis-NIR spectrophotometer. The surface-enhanced Raman scattering(SERS) activities of the composite nanoparticles were investigated using methylene blue and 4-(2-pyridylazo)resorcinol as probe molecules. The relationship between the SERS effect and the surface plasmon resonance(SPR) was discussed by comparing the band relative intensity of 4-(2-pyridylazo)resorcinol absorbed on the different substrates.

Key words: SiO_2 nanoparticles; cap-shaped copper nanoparticles; surface plasmon resonance; surface-enhanced Raman scattering

表面增强拉曼光谱是一种重要的表面研究技术,具有灵敏度高、选择性好、试样量少以及适合水溶液物质研究等特点,在物理、化学、生物、医学等领域得到了广泛的应用。目前普遍认为 SERS 效应主要来自于两种增强机制的共同贡献^[1,2]:一是电磁场增强,源于粗糙金属表面的局域电场增强;二是化学增强,源于吸附分子的极化率改变。

SPR 吸收带和 SERS 活性有着密切的关系,研究表明当激发光波长与表面等离子体共振吸收峰相匹

配时,将产生高的 SERS 增强效应^[3-8]。McLellan 等^[4]比较了各种尺度的立方体形状的银纳米粒子的 SERS 活性,认为探针分子吸附在不同基底上所得增强因子的差异主要归因于激发光波长与表面等离子体共振带的重叠程度。Baia 等^[5]利用热蒸发法结合纳米球平版印刷术制备了规则排列的金薄膜沉积聚苯乙烯纳米球阵列,选择 3 种激发光波长(532、633 和 830 nm)对基底的 SERS 活性进行了定量比较,结果发现当基底在激发线波长处有最强的局域电磁场时

收稿日期:2008-12-22。收修改稿日期:2009-04-27。

国家自然科学基金(No.60477015)、广东省自然科学基金(No.06025180)、广州市科技计划项目(No.2007Z3-D2051)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:满石清,男,44 岁,博士,教授;研究方向:纳米材料。

将产生最大的 SERS 增强效应。

贵金属金、银、铜具有强的 SERS 活性,其 SPR 峰位于可见和近红外光区域,这正好是商用拉曼光谱仪的激发光源的常用波段。金属纳米材料的表面等离子体共振峰强烈依赖于其结构、组成和几何尺寸^[9-11]。通过调整纳米材料的组成,以及剪裁纳米材料的几何尺寸和形状,可以制备出与拉曼光谱仪的激发波长相匹配的金属纳米结构。

本工作利用真空热蒸发法在单层阵列二氧化硅纳米粒子表面沉积铜薄膜制备了 SiO_2/Cu 帽状复合纳米粒子。该方法操作简便、成本低廉且易控制核帽尺寸比。选择荧光染料作为探针分子,对复合纳米粒子的 SERS 活性进行了研究,并比较了在 785 nm 激发光激发下,表面等离子体共振峰位置不同的帽状铜纳米粒子基底的 SERS 活性。

1 实验部分

1.1 化学试剂

正硅酸乙酯、无水乙醇、氨水(25%的水溶液)、双氧水(30%的水溶液)和浓硫酸均为分析纯,购于广东光华化学厂有限公司;纯度为 99.9%的铜片购于天津市科密欧化学试剂开发中心;亚甲基蓝和吡啶-(2-偶氮-4)间苯二酚购于上海至鑫化工有限公司,将它们分别配制成浓度为 1×10^{-5} 和 $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的乙醇溶液;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

采用 Stöber 方法制备二氧化硅纳米粒子^[12],具体制备过程如下:先将 45 mL 无水乙醇、15 mL 水和 18 mL 氨水在磁力搅拌下混合均匀,然后逐滴滴加 9 mL 正硅酸乙酯,混合溶液逐渐呈现乳白色浑浊,室温下持续搅拌 10 h 后静置 12 h。之后,在 80°C 水浴温度条件下,加热搅拌混合溶液 2 h,使氨水充分挥发。最后,将混合溶液离心洗涤并重新分散于无水乙醇 4 次以除去剩余反应物。透射电镜测试表明所制备的 SiO_2 纳米粒子呈规则的球形状,平均粒径约为 500 nm,且粒度分布范围较窄,单分散性好。

采用浸涂法制备二氧化硅纳米粒子单层膜^[13],具体步骤如下:(1)先将普通载玻片放入由体积比为 7:3 的浓硫酸和双氧水组成的溶液中浸泡 3 h,再依次用无水乙醇和高纯水超声清洗 10 min,之后放在恒温干燥箱中,于 100°C 干燥 1 h,以提高其表面亲水性;(2)将 2~3 滴浓度为 10wt% 的 SiO_2 溶胶滴于一

洁净的载玻片上,静置约 30 s 以获得良好的分散性;(3)将玻片沿水面以一定倾斜角度缓慢浸入一盛满高纯水的烧杯中,在水表面张力作用下,水与空气的界面上立刻形成了一单层 SiO_2 纳米粒子膜;(4)将该玻片直接浸入水底,再另取一洁净的载玻片将单层膜捞起来,待样品风干后保存备用。

采用传统真空热蒸发法在覆有 SiO_2 纳米粒子单层膜的玻片上沉积铜薄膜制备 SiO_2/Cu 帽状复合纳米粒子。当容器室内真空度达到 0.6 mPa 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 $0.02 \sim 0.04 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$,同时旋转样品支架以获得均匀沉积效果。

1.3 仪器和表征

用 PHILIPS XL-30ESEM 型扫描电镜表征 SiO_2 纳米粒子自组装膜的形貌;用 AutoProbe CP 型原子力显微镜表征帽状铜纳米粒子的形貌,工作模式为轻敲模式;吸收光谱在 Cary 5000 型紫外-可见-近红外分光光度计上测得;拉曼光谱测量采用 Renishaw 公司的 RM 2000 型激光共焦显微拉曼光谱仪,激发光源采用波长为 785 nm 的半导体激光器,50 倍放大显微目镜,激光照射斑点大小为 $2 \mu\text{m}$,到达样品表面的激光功率为 0.84 mW,积分时间 10 s,累积 1 次。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。进行 SERS 光谱测量时,取 10 μL 的染料溶液均匀滴在样品表面,待溶剂挥发后立即进行测试。

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

图 1 是平均粒径为 400 nm 的 SiO_2 纳米粒子自组装膜的扫描电镜照片。图 1 表明 SiO_2 微球自组装膜呈二维单层结构,但局部区域明显存在裂缝和粒

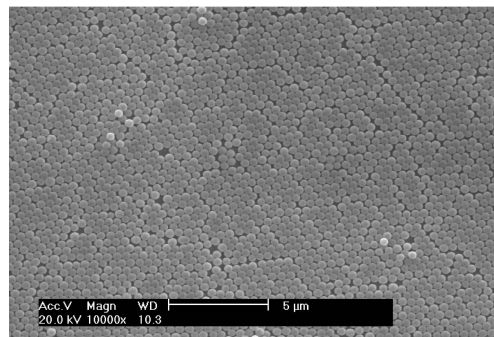


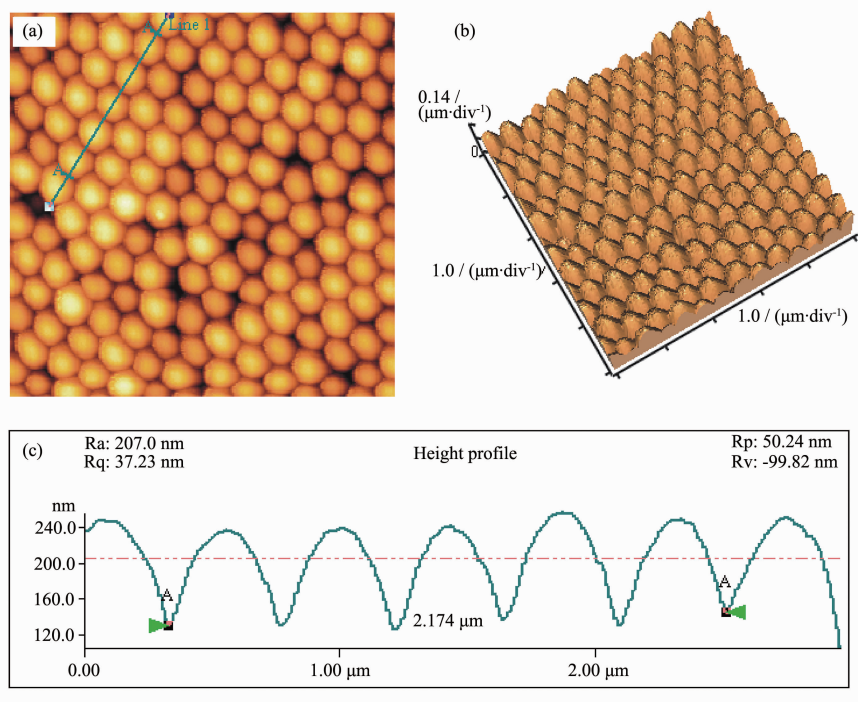
图 1 二氧化硅纳米粒子自组装膜的扫描电镜照片

Fig.1 SEM image of a self-assembled array of SiO_2 nanoparticles

子堆积现象,这可能是由于所制备的 SiO_2 纳米粒子的粒径存在一定的分布范围所致。

图 2(a)和(b)分别是 400 nm SiO_2 /40 nm Cu 帽状复合纳米粒子的原子力显微镜二维和三维照片,测试面积为 $5\ \mu\text{m}\times 5\ \mu\text{m}$ 。图 2(c)给出了图 2(a)中直线相对应的纵剖面分析结果,标出了 5 个复合纳米粒子的总大小为 2.174 μm ,即单个粒子的平均直径约

为 435 nm,比 TEM 测试的裸 SiO_2 粒径(400 nm)稍大点,这可能是由于 AFM 针尖的加宽效应对纳米粒子的粒径有放大作用所致。从图 2 可看出:玻片上的复合纳米粒子基本呈密排单层结构,但局部区域存在粒子空白,与 SEM 的分析结果相一致;另外,复合纳米粒子的表面较粗糙,其表面形貌主要取决于蒸发速度和厚度^[14]。



(a) 2D image; (b) 3D image; (c) the height profile analysis

图 2 SiO_2/Cu 帽状复合纳米粒子的原子力显微镜照片

Fig.2 AFM images of SiO_2/Cu cap-shaped composite nanoparticles

2.2 光学性质

图 3 给出了铜薄膜和帽状铜纳米粒子的紫外-可见-近红外吸收光谱。如图所示,沉积在空白玻片上的厚度为 35 nm 的铜薄膜,呈现了一个较宽的吸收带;帽层厚度为 35 nm 而 SiO_2 内核粒径为 140、300、350、400 和 500 nm 的帽状铜纳米粒子的最大表面等离子体共振峰 λ_{max} 分别位于 1 399、1 809、1 936、1 975 和 2 265 nm 处,这是由纵向等离子体共振激发引起的;另外,对于内核粒径为 300、350、400 和 500 nm 的复合纳米粒子,分别在 726、753、799 和 929 nm 处还出现一峰值较强、半高宽稍窄的吸收峰,这是由横向等离子体共振激发引起的^[15]。图 3 表明:当铜帽层厚度一定的情况下,随着 SiO_2 内核粒径的增大,帽状铜纳米粒子的表面等离子体共振峰显著红移,与帽状铝和金纳米粒子的光学性质变

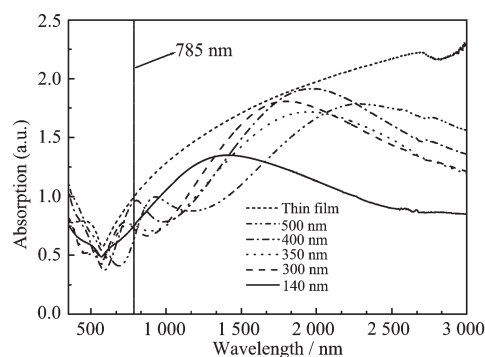


图 3 铜薄膜以及不同 SiO_2 内核粒径的帽状铜纳米粒子的紫外-可见-近红外吸收光谱,其中铜帽层厚度均为 35 nm

Fig.3 UV-Vis-NIR absorption spectra of copper thin film and cap-shaped copper nanoparticles with different SiO_2 core diameters and the same Cu cap thickness of 35 nm

化趋势相似^[16,17]。图中直线 785 nm 为拉曼光谱测试所用的激发光源波长。

2.3 SERS 活性研究

2.3.1 亚甲基蓝在帽状铜纳米粒子上的 SERS 光谱

亚甲基蓝具有微弱的荧光(量子效率为 0.02 ± 0.005)^[18],并能较好的吸附在贵金属纳米粒子上且谱图简单,因而常被作为基底吸附分子进行 SERS 活性研究。

图 4a 是亚甲基蓝粉末的正常拉曼光谱。图 4b 是亚甲基蓝吸附在帽状铜纳米粒子上的 SERS 光谱。与图 4a 相比,图 4b 中多数振动峰发生了频率位移,且谱形有所变化,说明探针分子与基底表面存在一定的化学相互作用。例如,谱线 a 中位于 1618、1331、1181、1067、677 和 445 cm^{-1} 处的振动峰在谱线 b 中分别移至 1608、1349、1226、1045、623 和 451 cm^{-1} ;C-C 和 C-N 不对称伸缩振动峰 1544 和 1441 cm^{-1} 分别移至 1511 和 1421 cm^{-1} ;正常拉曼光谱图中振动最强的峰位于 445 和 1618 cm^{-1} 处,分别归属于 C-N-C 骨架变形振动和 C-C 伸缩振动^[19],同样这 2 个峰在 SERS 光谱图中振动也较强;相比之下,增强效果较明显的振动峰则分别位于 623、1122、1349、1391 和 1421 cm^{-1} 处;另外,谱线 b 中振动峰 887 cm^{-1} 对应于乙醇的 C-C-O 面内伸缩振动。

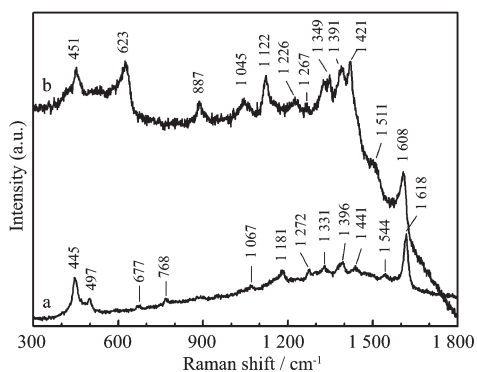


图 4 (a)亚甲基蓝粉末的正常拉曼光谱;(b)亚甲基蓝吸附在帽状铜纳米粒子上的 SERS 光谱

Fig.4 (a) Normal Raman spectrum of methylene blue powders and (b) SERS spectrum of methylene blue adsorbed on cap-shaped copper nanoparticles

2.3.2 吡啶-(2-偶氮-4)间苯二酚在帽状铜纳米粒子上的 SERS 光谱

含氮染料吡啶-(2-偶氮-4)间苯二酚是一种重要的配合滴定指示剂,易与多种金属离子形成水溶性

或不溶于水的红色配合物,但其拉曼光谱研究相对较少,为此,我们选择它作为探针分子来研究帽状铜纳米粒子的 SERS 活性。

图 5 为吡啶-(2-偶氮-4)间苯二酚吸附在铜薄膜和帽状铜纳米粒子上的 SERS 光谱。当探针分子吸附在铜薄膜上时,未能观察到任何拉曼信号,这表明铜薄膜无增强效应。然而,在相同的测试条件下,却能检测到吸附在帽状铜纳米粒子上的探针分子的部分特征振动峰。吡啶-(2-偶氮-4)间苯二酚的单体和二聚体的吸收峰分别位于 402 和 220 nm,远离激发光波长 785 nm,这表明观察到的信号并非由共振拉曼效应引起的,确实是由 SERS 增强效应引起的。SERS 谱图中振动最强的峰位于 930 cm^{-1} 处,归属于 C-C 和 N-N 伸缩振动;另外,位于 1160 cm^{-1} 处的宽峰振动也较强,对应于 C-C 和 N-N 伸缩振动;峰 1288 cm^{-1} 被指认为 C-C 和 C-N 伸缩振动。以上振动峰的归属参照文献^[20]。

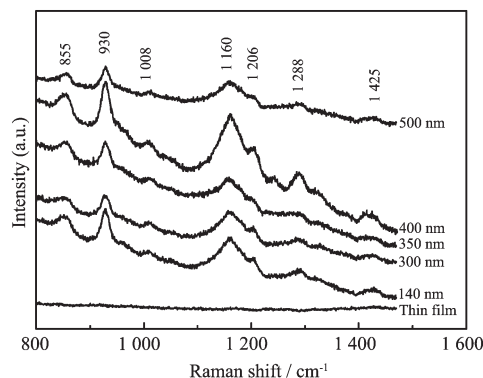


图 5 吡啶-(2-偶氮-4)间苯二酚吸附在铜薄膜以及不同 SiO_2 内核粒径的帽状铜纳米粒子上的 SERS 光谱,其中铜帽层厚度均为 35 nm

Fig.5 SERS spectra for 4-(2-pyridylazo) resorcinol adsorbed on copper thin film and cap-shaped copper nanoparticles with different SiO_2 core diameters and the same Cu cap thickness of 35 nm

我们制备了 5 种不同核帽比的帽状铜纳米粒子,它们的铜帽厚度均为 35 nm,而 SiO_2 核粒径分别为 140、300、350、400 和 500 nm,为便于分析,给它们编号如下:1、2、3、4 和 5 号。从图 5 可以看出,随着二氧化硅核粒径的增大,探针分子的振动峰的位置基本不变,而相对强度有明显的不同。我们选择振动峰 930 cm^{-1} 对 5 种基底的增强因子进行了估算,分别约为: 1.054×10^6 、 7.214×10^5 、 7.980×10^5 、 1.440×10^6 和 6.959×10^5 ,增强因子的计算方法参见

文献^[21,22]。

对照图5与图3可以发现激发光波长785 nm与4号样品的表面等离子体共振峰位置最接近,其次是3和2号样品,与5号样品最远,而且5号样品在785 nm处的表面等离子体共振吸收几乎是最小值,故探针分子在4号和5号基底上分别获得最好和最差的增强效果。

为了检验吡啶-(2-偶氮-4)间苯二酚分子吸附在帽状铜纳米粒子基底上的SERS光谱的可重复性,我们对1号基底的6个不同区域进行了测量,如图6所示。图表明,不同区域测得的光谱具有相似的谱形,且所有振动峰的强度、位置和形状几乎相同,这表明我们所制备的基底表面结构较均匀,具有良好的可重复性。另外,对在室温下自然放置两个月的样品进行再一次拉曼测试时,发现所得SERS光谱基本不变,这说明该基底具有较好的稳定性。

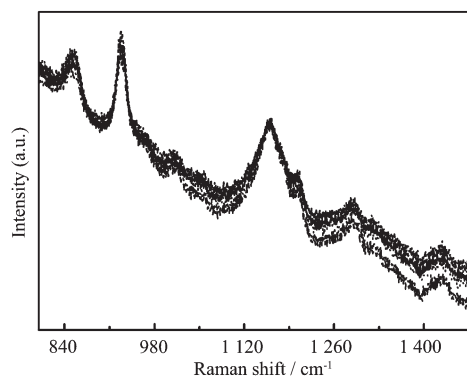


图6 吡啶-(2-偶氮-4)间苯二酚吸附在1号基底上不同区域测得的SERS光谱

Fig.6 SERS spectra of 4-(2-pyridylazo) resorcinol measured from different regions of the first substrate

3 结论

以SiO₂纳米粒子自组装单层阵列为金属沉积模板,利用真空热蒸发法在其表面沉积铜薄膜制备了帽状铜纳米粒子,并采用SEM、AFM和UV-Vis-NIR吸收光谱对样品进行了表征。结果表明当铜帽厚度一定时,复合纳米粒子的表面等离子体共振峰随SiO₂核粒径的增大显著红移。另外,将帽状铜纳米粒子作为基底,以亚甲基蓝和吡啶-(2-偶氮-4)间苯二酚为探针分子,在其表面获得了稳定、可重复、质量较好的SERS光谱。

参考文献:

- [1] Moskovits M. *Rev. Mod. Phys.*, **1985**,**57**:783~826
- [2] Campion A, Kambhampati P. *Chem. Soc. Rev.*, **1998**,**27**:241~250
- [3] Le Ru E C, Galloway C, Etchegoin P G. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2006**,**8**:3083~3087
- [4] McLellan J M, Siekkinen A, Chen J Y, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2006**,**427**:122~126
- [5] Baia L, Baia M, Popp J, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**,**110**:23982~23986
- [6] SUN Xiao-Fei(孙小飞), WEI Chang-Ping(魏长平), LI Qi-Yuan(李启源), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(11):1895~1899
- [7] LI Xiao-Ling(李小灵), XU Wei-Qing(徐蔚青), ZHANG Jun-Hu(张俊虎), et al. *Chem. J. Chinese. Univer. (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2003**,**24**(11):2092~2094
- [8] LI Jian-Feng(李剑锋), HU Jia-Wen(胡家文), REN Bin(任斌), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.(Wuli Huaxue Xuebao)*, **2005**,**21**(8):825~828
- [9] YANG Jian-Hui(杨建辉), LU Le-Hui(逯乐慧), ZHANG Hong-Jie(张洪杰). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(8):1191~1199
- [10] Kelly K L, Coronado E, Zhao L L, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2003**,**107**:668~677
- [11] Liz-Marzán L M. *Langmuir*, **2006**,**22**:32~41
- [12] Stöber W, Fink A, Bohn E. *J. Colloid Interf. Sci.*, **1968**,**26**:62~69
- [13] Rybczynski J, Ebels U, Giersig M. *Colloid Surf. A*, **2003**,**219**:1~6
- [14] Litorja M, Haynes C L, Haes A J, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2001**,**105**:6907~6915
- [15] Charnay C, Lee A, Man S Q, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2003**,**107**:7327~7333
- [16] ZHANG Hua-Li(张华利), XIAO Gui-Na(肖桂娜), MAN Shi-Qing(满石清), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(2):361~364
- [17] Takei H. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **1999**,**17**:1906~1911
- [18] Atherton S J, Harriman A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**,**115**:1816~1822
- [19] Naujok R R, Duevel R V, Corn R M. *Langmuir*, **1993**,**9**:1771~1774
- [20] de Oliveira L F C, Santos P S, Ribeiro M C C. *J. Raman Spectrosc.*, **1997**,**28**:53~59
- [21] Cai W B, Ren B, Li X Q, et al. *Surf. Sci.*, **1998**,**406**:9~22
- [22] Green M, Liu F M. *J. Phys. Chem. B*, **2003**,**107**:13015~13021