

磁性 $\text{Ag@Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 负载纳米金的制备及其 SERS 性能

沈茂 梁华定 金燕仙 贾文平 陈素清*

(台州学院医药化工学院,椒江 318000)

摘要: 利用一步溶剂热法制备了具有核壳结构的 $\text{Ag@Fe}_3\text{O}_4$ 磁性纳米颗粒,然后以葡萄糖作为碳源对 $\text{Ag@Fe}_3\text{O}_4$ 进行包覆,再利用酰胺化反应成功的将聚乙烯亚胺(PEI)修饰到 $\text{Ag@Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 表面,最后以 N-Au 共价键的方式将 Au 纳米粒子组装到 $\text{Ag@Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 表面。以 4-巯基苯甲酸(4MBA)为拉曼活性探针分子来考察该复合纳米材料的表面增强拉曼(SERS)性能。通过控制 Au 纳米粒子的加入量,来调节 $\text{Ag@Fe}_3\text{O}_4@\text{C}-\text{Au}$ 复合纳米材料的 SERS 活性。通过实验测试及利用时域有限差分法(FDTD)得出不同纳米金用量包覆的 $\text{Ag@Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 磁性纳米颗粒对 4MBA 的 SERS 效果依次为 $\text{Ag@Fe}_3\text{O}_4@\text{C}-\text{Au}-40 > \text{Ag@Fe}_3\text{O}_4@\text{C}-\text{Au}-10 > \text{Ag@Fe}_3\text{O}_4@\text{C}-\text{Au}-60 > \text{Ag@Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$,其中 $\text{Ag@Fe}_3\text{O}_4@\text{C}-\text{Au}-40$ 的饱和磁化强度为 $411 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$,其对 4MBA 的检测限为 $1\times 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。这种功能性复合材料既具有良好的 SERS 活性,又可通过外加磁场的方式实现对待测分子的分离、富集。

关键词: 磁性; 贵金属; 表面增强拉曼; 核壳结构

中图分类号: O614.123 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2018)01-0092-07

DOI: 10.11862/CJIC.2018.014

Preparation and SERS Performance of Magnetic $\text{Ag@Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ Supported Gold Nanoparticles

SHEN Mao LIANG Hua-Ding JIN Yan-Xian JIA Wen-Ping CHEN Su-Qing*

(College of Pharmaceutical and Chemical Engineering, Taizhou University, Jiaojiang, Zhejiang 318000, China)

Abstract: An $\text{Ag@Fe}_3\text{O}_4@\text{C}-\text{Au}$ microspheres has been developed which including the synthesis of $\text{Ag@Fe}_3\text{O}_4$ by one-step via a versatile solvothermal reaction, an interlayer of carbon shell coating around the $\text{Ag@Fe}_3\text{O}_4$ with glucose as carbon source, the surface of $\text{Ag@Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ modified by PEI via amidation reaction, and the coating Au nanoparticles on the surface of $\text{Ag@Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$. The enhancement effect in the Raman active was investigated by using 4-mercaptopbenzoic acid (4MBA) molecules as a probe molecule. In addition, we have regulated the SERS behavior of $\text{Ag@Fe}_3\text{O}_4@\text{C}-\text{Au}$ core-shell microspheres by adjusting the additional amount of Au nanoparticles (NPs). The magnetic hysteresis loops showed the saturation magnetization (M_s) values of $\text{Ag@Fe}_3\text{O}_4@\text{C}-\text{Au}-40$ are about $411 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$, and the SERS effect of 4MBA on different microspheres is $\text{Ag@Fe}_3\text{O}_4@\text{C}-\text{Au}-40 > \text{Ag@Fe}_3\text{O}_4@\text{C}-\text{Au}-10 > \text{Ag@Fe}_3\text{O}_4@\text{C}-\text{Au}-60 > \text{Ag@Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ nanospheres, which was identified by Finite Difference Time Domain (FDTD). Furthermore, the low concentrations of 4MBA ($1\times 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) in the solution can be detected by the $\text{Ag@Fe}_3\text{O}_4@\text{C}-\text{Au}-40$ microspheres. In addition, the $\text{Ag@Fe}_3\text{O}_4@\text{C}-\text{Au}$ microspheres can be recycled with magnet.

Keywords: magnetic; noble metal; surface-enhanced Raman scattering; core-shell

收稿日期: 2017-03-16。收修改稿日期: 2017-09-25。

国家自然科学基金(No.21403150)、浙江省教育厅自然科学基金(No.Y201224099)和浙江省教育厅一般科研项目(No.Y201636639)资助。

*通信联系人。E-mail: shanjian8208@163.com, Tel: 0576-85137029

0 引言

自表面增强拉曼光谱(SERS)被发现以来,其作为一种高灵敏度的检测工具,已经在疾病诊断和生物分析等领域得到了广泛应用。然而,传统的单一贵金属纳米SERS基底易团聚且选择性差,极易影响检测结果的灵敏度和准确性。为了解决上述问题,研究者们提出了多种方法来构建高灵敏度、高稳定性、高选择性的SERS基底。其中磁性贵金属纳米复合材料由于其能够进行富集,具有非常好的SERS增强效应和回收性能,成为近年来SERS研究的热点之一。例如以磁性Fe₃O₄为核,贵金属纳米粒子为壳层的Fe₃O₄@Au(Ag)^[1-6]、Fe₃O₄@C@Au(Ag)^[7-8]、Fe₃O₄@SiO₂@Au^[9]复合纳米材料和以贵金属Au(Ag)为核,Fe₃O₄为壳的Ag@Fe₃O₄^[10]纳米材料,可以在利用磁收集、磁分离及磁示踪目标分析物的同时,还可以进行快速的检测分析。另外,随着贵金属复合基底的产生,人们也开始将两种或者多种金属和磁性颗粒复合。例如Shen等^[11]通过层层组装的方法制备出多层次核壳结构的Fe₃O₄@Ag/SiO₂/Au纳米

复合材料。实验结果表明该材料尺寸大小和组装过程可控,易分离回收。主要是因为材料中的Au和Ag之间存在着远程等离子体传输导致拉曼增强散射,使得其在对RhB的检测中具有比Fe₃O₄@Ag更好的增强效果。李振兴等^[12]先利用溶剂热法和种子生长法分别合成了Fe₃O₄磁性纳米粒子和Au@Ag核壳型纳米粒子,然后利用静电吸附方法成功地将聚乙酰亚胺修饰到Fe₃O₄表面并通过N-Ag共价键将Au@Ag核壳纳米粒子组装到Fe₃O₄表面,制备了Fe₃O₄/Au@Ag复合材料。通过控制Au@Ag复合粒子的加入量,来调节Fe₃O₄/Au@Ag复合材料的表面增强拉曼(SERS)活性。

在本文研究中,我们通过一种简单、快速的方法将具有SERS效应的Au纳米粒子与具有超顺磁特性和SERS效应的Ag@Fe₃O₄纳米粒子结合起来,制备了一种基于Au纳米粒子包覆Ag@Fe₃O₄@C纳米颗粒的多功能SERS基底。以4MBA为探针分子,探索该复合纳米材料的SERS性能,其制备过程如图1所示:

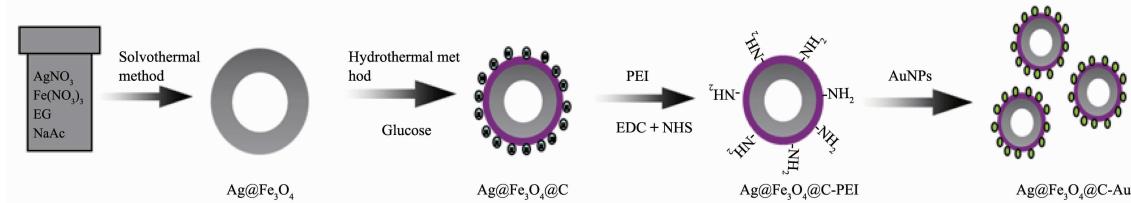


图1 Ag@Fe₃O₄@C-Au复合纳米材料的制备过程

Fig.1 Preparation procedure of the Ag@Fe₃O₄@C-Au microspheres

1 实验部分

1.1 试剂与表征

硝酸铁(Fe(NO₃)₃·9H₂O),乙二醇(EG),醋酸钠(CH₃COONa),聚(乙烯基吡咯烷酮)(PVP,分子量为30 000),柠檬酸钠(C₆H₅Na₃O₇·2H₂O),氯金酸(HAuCl₄·4H₂O),硝酸银(AgNO₃)购于上海化学试剂公司。碳化二亚胺(EDC),N-羟基琥珀酰亚胺(NHS),聚乙酰亚胺(PEI,分子量为10 000,99%)和4-巯基苯甲酸(4MBA)是从Aladdin试剂(上海)有限公司购买。实验过程中所使用的药品均为分析纯度,没有进一步纯化处理。实验用水是经过Milli-Q系统纯化的18.25 MΩ的超纯水。

纳米材料的形貌分别用透射电镜(TEM)(日本电子株式会社,JEM-2011型,200 kV)和扫描电镜(SEM)(日本日立公司,S-4800型,30 kV)上进行表

征;样品的物相分析用X-射线衍仪(XRD)(日本电子株式会社,Dmax-2500型)以10°·min⁻¹的速率在10°~80°(2θ)的范围进行扫描表征(Cu Kα,λ=0.154 06 nm,U=40 kV,I=40 mA);紫外-可见光谱分析在UV-4510型光谱仪(日本岛津公司)上进行测试,扫描范围200到800 nm;样品磁性的测试是在室温条件下利用DynaCool-9(美国量子设计公司)振动探针式磁强计在-50~50 kOe范围进行测试。样品的元素分析在250XI型(XPS)(美国赛默飞世尔)上进行;拉曼光谱在LabRAMHR800型共焦拉曼光谱仪(法国HORIBA JobinYvon公司)上进行采集,激发波长633 nm。

1.2 实验步骤

1.2.1 Ag@Fe₃O₄核壳型纳米粒子的制备

在常温下,称取1.50 g硝酸铁,将其溶解于70 mL乙二醇中,磁力搅拌至溶液澄清;加入1.00 g

PVP 搅拌溶解后, 缓慢加入 3.60 g 醋酸钠和 0.15 g 硝酸银; 强力搅拌 30 min 后将其转移到 70 mL 反应釜, 200 ℃下反应 8 h。待其自然冷却后, 依次利用超纯水、无水乙醇清洗后放入真空干燥。

1.2.2 Ag@Fe₃O₄@C 核壳型纳米粒子的制备

称取 0.1 g Ag@Fe₃O₄ 和 1.0 g 葡萄糖, 超声分散到 70 mL 的蒸馏水中, 后将其转移到 70 mL 反应釜, 200 ℃下反应 12 h。待其自然冷却后, 依次利用超纯水、无水乙醇清洗后放入真空干燥。

1.2.3 Ag@Fe₃O₄@C-Au 核壳型纳米粒子的制备

根据参考文献制备了浓度为 0.024 3 mmol·L⁻¹, 粒径为 15 nm 左右的 Au 纳米溶胶^[13-14]。具体制备方法为: 用移液枪移取 1 mL 浓度为 0.01 g·mL⁻¹ 的 HAuCl₄·4H₂O 溶液到含有 94 mL 蒸馏水的三口烧瓶中, 煮沸 5 min 后在剧烈搅拌下将 5 mL 浓度为 0.05 mol·L⁻¹ 的 C₆H₅Na₃O₇·2H₂O 快速加到溶液中, 反应 10 min 后, 即可得到纳米金溶胶; 然后利用酰胺化反应将聚乙烯亚胺(PEI)修饰到 Ag@Fe₃O₄@C 表面, 最后以 N-Au 共价键的方式将 Au 纳米粒子组装到 Ag@Fe₃O₄@C 表面, 其过程为: 称取 0.1 g Ag@Fe₃O₄@C, 超声分散到 100 mL 含有 0.5 mg·mL⁻¹ 的 PEI 水溶液, 搅拌 2 h 后加入 1.0 mmol 的 EDC 和 1.0 mmol 的 NHS, 继续搅拌反应 12 h。然后利用磁铁辅助洗涤数次后重新分散到 100 mL 的水溶液中, 加入不同体积(10, 40, 60 mL)的 Au 纳米溶胶, 继续搅拌反应 4 h。最后再依次利用超纯水、无水乙醇清洗。所得样品分别记为 Ag@Fe₃O₄@C-Au-10, Ag@Fe₃O₄@C-Au-40, Ag@Fe₃O₄@C-Au-60。

1.3 SERS 性能表征

将 10 mg 所制备的样品超声分散到 10 mL 含不同 4MBA 浓度的乙醇溶液中, 混合液静置 6 h 以达到吸附平衡。接着移取 50 μL 混合液滴在洁净的硅片表面, 自然晾干后用拉曼光谱仪进行分析。

1.4 电磁场分布模型的建立

为了研究不同纳米 Au 包覆量对 SERS 增强效果的影响, 我们利用时域有限差分法模拟了其表面的电场强度。模型的几何形状与实验所制得样品的结构相一致。纳米 Ag 和 Au 粒子的介电常数来自于固体光学常数手册^[15], Fe₃O₄ 和 C 层的介电常数设置为 2.42, 周围介质为空气, 介电常数设为 1。再利用 633 nm 的激发光光源传播方向与偏振方向垂直。另外, 初始光源的电场 E_0 振幅设定为 1。边界条件设定为完美匹配层。

2 结果与讨论

2.1 Ag@Fe₃O₄@C-Au 纳米复合材料的表征

样品形貌分别通过 SEM 和 TEM 进行表征。图 2a 为 Ag@Fe₃O₄ 纳米粒子的扫描电镜图, 从图中可以看出 Ag@Fe₃O₄ 纳米粒子的分散性和均一性都比较好, 其粒径大约在 90 nm 左右, 但表面比较粗糙。当用透射电镜对样品进一步分析后, 从图 2d 中可以很清晰的看到所制备的 Ag@Fe₃O₄ 纳米粒子呈花状结构。其中黑色部分为 Ag 核, 粒径在 50 nm 左右, 外层较浅部分为 Fe₃O₄ 壳层, 粒径大约在 40 nm 左右, 这与扫描电镜中得到粒径大小比较一致。图 2b 为 Ag@Fe₃O₄@C 的扫描电镜图, 从图中可以看出, 当通过水热法在外面包覆上一层碳层后, Ag@Fe₃O₄ 表面趋于光滑, 碳层的厚度大约在 10 nm 左右(图 2d)。当以 N-Au 共价键的方式将 Au 纳米粒子组装到 Ag@Fe₃O₄@C 表面后, 我们发现 Au 纳米粒子包覆在 Ag@Fe₃O₄@C 表面的致密程度主要由纳米 Au 的含量决定(图 2(e~g))。

图 3 分别为 Fe₃O₄、Ag@Fe₃O₄、Ag@Fe₃O₄@C、Ag@Fe₃O₄@C-Au-40 纳米复合材料的 XRD 图。从 4 个曲线图中看出, 在 $2\theta=30.08^\circ, 35.42^\circ, 43.08^\circ, 53.56^\circ, 57.0^\circ$ 和 62.7° 处均出现明显的特征衍射峰, 它们分别为(220)、(311)、(400)、(422)、(511)和(440)的晶面, 这一结果与 Fe₃O₄ 的标准图(PDF No.75-1609)相一致^[16]。曲线 b 为 Ag@Fe₃O₄ 的 XRD 图, 从图中我们可以看出, 除了有 Fe₃O₄ 的 6 个衍射峰以外, 在 $2\theta=38.2^\circ, 44.3^\circ, 64.4^\circ$ 和 77.6° 处, 出现了新的衍射峰, 它们所对应的晶面分别为(111), (200), (220)和(311), 与 Ag 的标准图(PDF No.040783)相一致^[16]。表明该样品(Ag@Fe₃O₄)中确实含有 Ag 纳米粒子。曲线 c 为 Ag@Fe₃O₄@C 的 XRD 图, 与曲线 b 图特征峰基本一致, 只是在 $2\theta=17^\circ\sim27^\circ$ 之间有无定形的碳峰出现。当在 Ag@Fe₃O₄@C 的外面包覆上一层 Au 纳米粒子后, Ag@Fe₃O₄@C-Au-40 的 XRD 曲线如图 d 所示。但因为 Ag 和 Au 的特征衍射峰比较一致, 所以很难区分^[11]。

为了进一步获得样品的表面成分信息, 我们对样品进行了 XPS 和 EDAX 光谱研究, 如图 4, 可以看出样品 Ag@Fe₃O₄@C-Au-40 含有 Fe、O、N、Ag、C、Au 这几种元素。

为了验证 Ag@Fe₃O₄@C-Au-40 复合材料元素分布情况, 我们通过 TEM 的 Mapping 对 C、Ag、Au、Fe

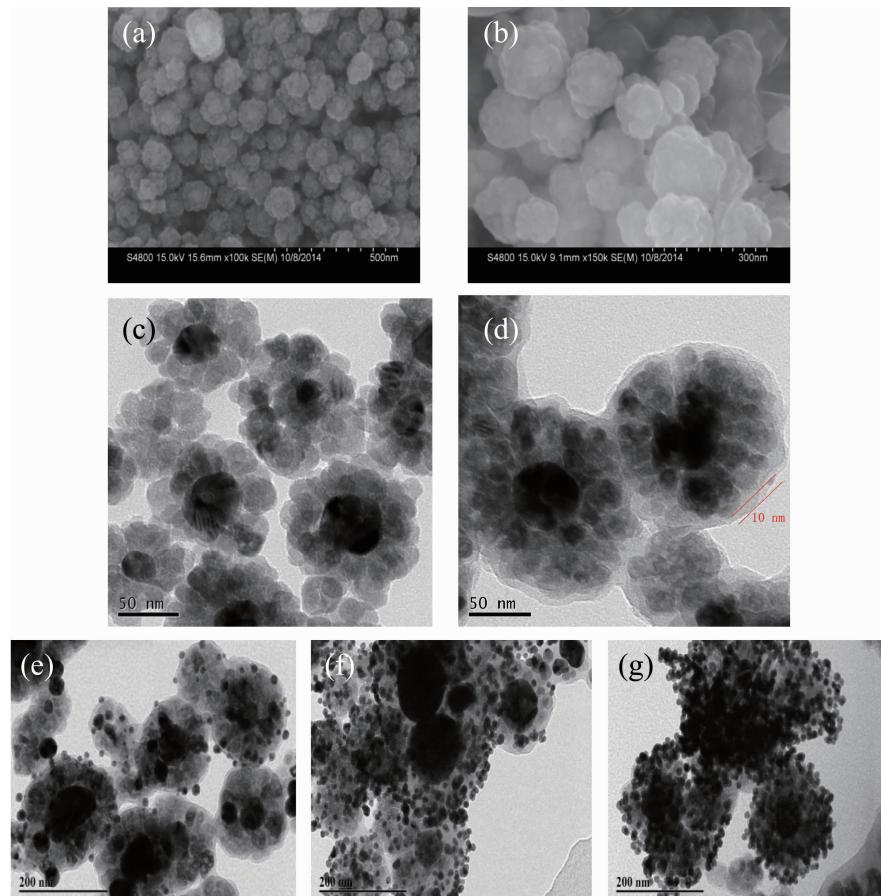


图 2 (a) Ag@Fe₃O₄, (b) Ag@Fe₃O₄@C 为 SEM 谱图; (c) Ag@Fe₃O₄, (d) Ag@Fe₃O₄@C, (e) Ag@Fe₃O₄@C-Au-10, (f) Ag@Fe₃O₄@C-Au-40, (g) Ag@Fe₃O₄@C-Au-60 为 TEM 谱图

Fig.2 SEM images of (a) Ag@Fe₃O₄, (b) Ag@Fe₃O₄@C; TEM images of (c) Ag@Fe₃O₄, (d) Ag@Fe₃O₄@C (e) Ag@Fe₃O₄@C-Au-10, (f) Ag@Fe₃O₄@C-Au-40, (g) Ag@Fe₃O₄@C-Au-60 nanocomposite

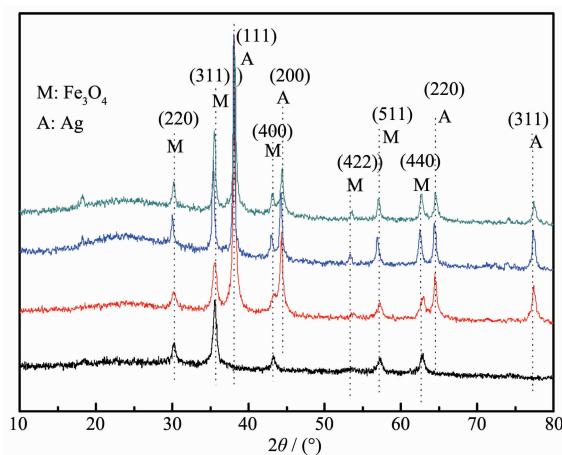


图 3 (a) Fe₃O₄, (b) Ag@Fe₃O₄, (c) Ag@Fe₃O₄@C 和 (d) Ag@Fe₃O₄@C-Au-40 纳米粒子 XRD 图

Fig.3 Wide-angle XRD patterns of (a) pure Fe₃O₄ nanospheres, (b) Ag@Fe₃O₄ nanospheres, (c) Ag@Fe₃O₄@C, and (d) Ag@Fe₃O₄@C-Au-40 nanospheres

和 O 元素做了元素分布图,用以描述复合材料中各种元素的存在和分布情况。图 5(a~e)分别为 C、O、Fe、Ag 和 Au 元素在全部区域的分布。

另外,本文利用紫外可见光谱(UV-Vis)对 Ag@Fe₃O₄、Au 纳米粒子、Ag@Fe₃O₄@C-Au-10、Ag@Fe₃O₄@C-Au-40、Ag@Fe₃O₄@C-Au-60 复合纳米材料进行表征。我们从图 6 的数据可以看出,4 条曲线在 409 nm 处均出现了不同强度的 Ag 纳米粒子吸收峰。另外,我们从图中还可以看到 524 nm 处为纯的纳米 Au 吸收峰,但当在 Ag@Fe₃O₄ 表面依次包覆上不同含量的纳米 Au 后,纳米 Au 的吸附峰由于表面等离子体共振作用出现了较明显的红移且其强度先增加后减弱。这主要是由于样品表面 Au 纳米颗粒与颗粒之间的局域等离子体激元相互耦合导致共振峰位红移。另外,最开始的峰强增加单纯是因为 Au 纳米粒子含量增加造成的,而之后的减少是因为峰红移后宽化造成的。

此外,我们通过利用样品振动磁强计对该复合材料的磁性能进行了表征,如图7所示,通过一步溶剂

热法制备的Ag@Fe₃O₄,其饱和磁化强度(M_s)为763 A·g⁻¹(76.3 emu·g⁻¹)。然后通过水热法在其表面包覆

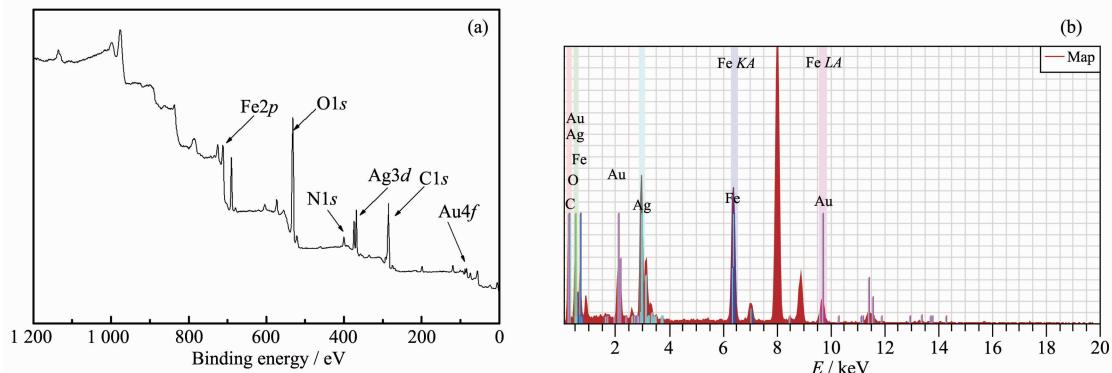


图4 Ag@Fe₃O₄@C-Au-40的XPS (a)和EDAX (b)光谱表征谱图

Fig.4 XPS (a) and EDAX (b) spectra of Ag@Fe₃O₄@C-Au-40 composite microspheres

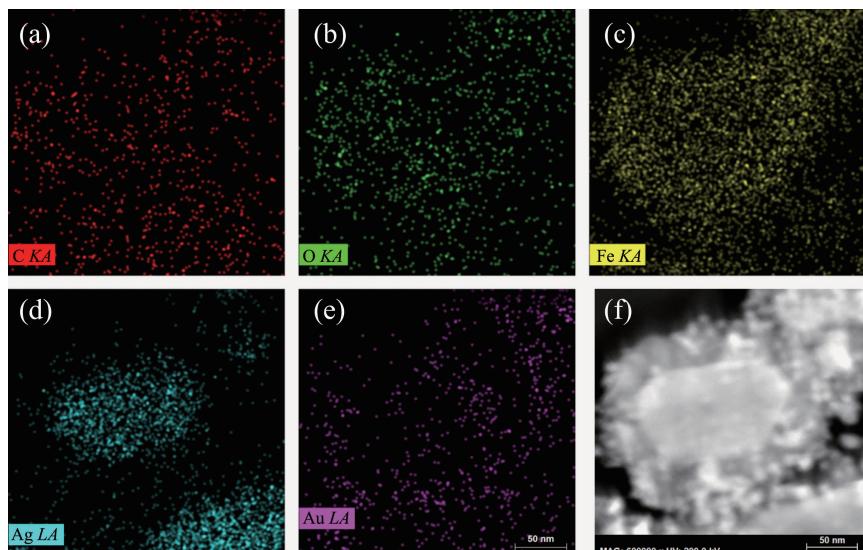
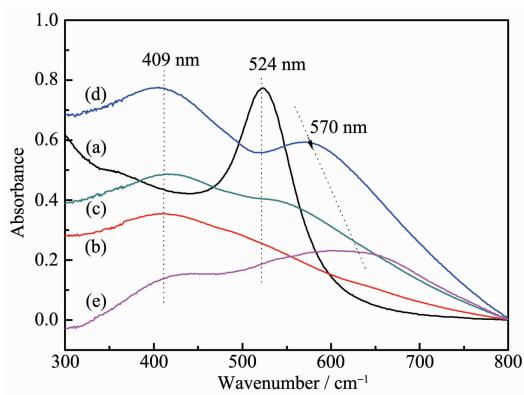


图5 (a~e)为对应f图中的纳米复合材料的各元素分布

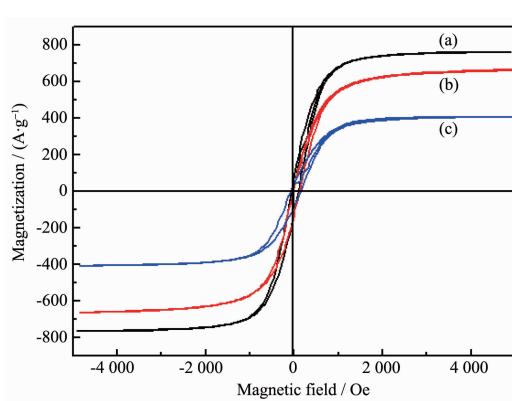
Fig.5 (a~e) Elemental mappings of C, O, Fe, Ag and Au in the area shown in (f)



(a) Au NPs, (b) Ag@Fe₃O₄, (c) Ag@Fe₃O₄@C-Au-10,
(d) Ag@Fe₃O₄@C-Au-40, and (e) Ag@Fe₃O₄@C-Au-60

图6 样品的紫外-可见光谱(UV-Vis)谱图

Fig.6 UV-Vis spectra of the samples



(a) Ag@Fe₃O₄, (b) Ag@Fe₃O₄@C, (c) Ag@Fe₃O₄@C-Au-40
microspheres

图7 样品的磁滞回线谱图

Fig.7 Magnetic hysteresis loops of the samples

上一层无定形的碳层,其饱和磁化强度(M_s)变为 658 A·g⁻¹,最后是将纳米 Au 组装到外表面,形成 Ag@Fe₃O₄@C-Au-40 复合纳米材料,其 M_s 值为 411 A·g⁻¹ 略有降低。但是从 $M-H$ 曲线可以看出,其数值降低有限,Ag@Fe₃O₄@C-Au-40 纳米复合材料依然具有很高的磁饱和强度值,可以在外加磁场的作用下进行待测物质的分离、富集,也能够在外加磁场的作用下作为循环基底用于 SERS 检测。

2.2 纳米复合材料的 SERS 性能研究

为了研究 Ag@Fe₃O₄@C-Au 纳米复合材料的 SERS 性能,我们选用 4MBA 作为探针分子。图 8 分别是 Ag@Fe₃O₄@C、Ag@Fe₃O₄@C-Au-10、Ag@Fe₃O₄@C-Au-40 和 Ag@Fe₃O₄@C-Au-60 在浓度为 1×10^{-4} mol·L⁻¹ 的 4MBA 状态下测得的 SERS 谱图。从图中我们可以看出,在 1 076 和 1 586 cm⁻¹ 处均存在比较明显的 4MBA 特征峰。另外,与 Ag@Fe₃O₄@C(图 8d)相比,在其外表面包覆上一定含量的纳米 Au 粒子后,其 SERS 谱图中的 4MBA 两个特征峰均有不同程度的增强(图 8a~c)。其中,以 Ag@Fe₃O₄@C-Au-40(图 8a)的强度最大。但是当外表面的纳米 Au 粒子包覆量达到一定程度后,4MBA 的 2 个特征峰反倒有不同程度的降低(图 8c)。

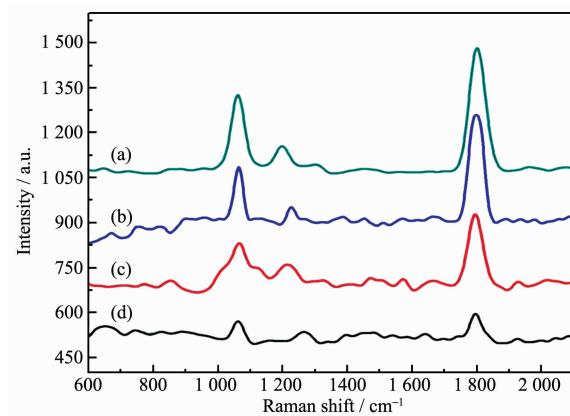


图 8 不同纳米 Au 包覆量的纳米材料对 SERS 的影响
(4MBA, 1×10^{-4} mol·L⁻¹)

Fig.8 SERS spectra of 1×10^{-4} mol·L⁻¹ 4MBA on (a) Ag@Fe₃O₄@C-Au-40, (b) Ag@Fe₃O₄@C-Au-10, (c) Ag@Fe₃O₄@C-Au-60 microspheres and (d) Ag@Fe₃O₄@C microspheres

图 9 为不同浓度的 4MBA 吸附在 Ag@Fe₃O₄@C-Au-40 复合纳米材料表面的 SERS 光谱图,从图中可以看出,随着 4MBA 浓度的降低,其 SERS 光谱图中 4MBA 的特征峰强度也明显降低,当 4MBA 浓度的降低到 1×10^{-10} mol·L⁻¹ 时,4MBA 的特征峰比

较微弱。因此,我们可以判断 Ag@Fe₃O₄@C-Au-40 复合纳米材料对 4MBA 的检测限可达 1×10^{-9} mol·L⁻¹,表现较高的 SERS 灵敏度。

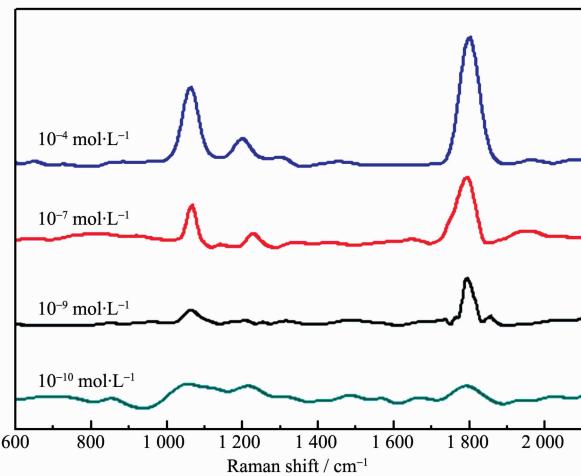
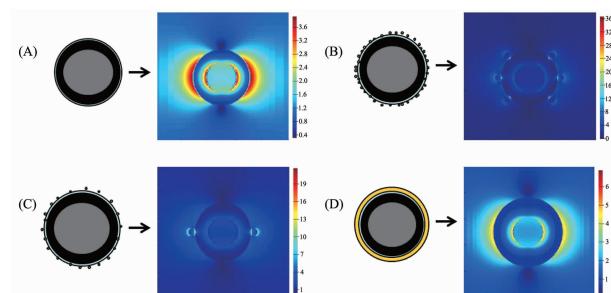


图 9 不同浓度的 4MBA 吸附在 Ag@Fe₃O₄@C-Au-40 复合纳米材料表面的 SERS 光谱图

Fig.9 SRES spectra obtained for Ag@Fe₃O₄@C-Au-40 substrates probed with different concentrations of 4MBA from 1×10^{-10} to 1×10^{-4} mol·L⁻¹

2.3 电磁场分布模型分析

为了研究不同纳米 Au 包覆量对材料的 SERS 活性影响,我们利用 FDTD 的方法,计算了在 633 nm 激光作用下纳米 Au 粒子对电磁场的增强情况。如图 10 所示,我们可以看出,Ag@Fe₃O₄@C-Au-40(约 36.0)>Ag@Fe₃O₄@C-Au-10(约 21.0)>Ag@Fe₃O₄@C-Au-60(约 6.8)>Ag@Fe₃O₄@C(约 3.9),纳米材料的电磁场增强受外表面纳米 Au 的含量影响明显。其主要原因是当外表面没有纳米 Au 或者纳米 Au 含量较少的时候,纳米 Au 颗粒之间的距离也就相对



(A) Ag@Fe₃O₄@C, (B) Ag@Fe₃O₄@C-Au-40, (C) Ag@Fe₃O₄@C-Au-10 and (D) Ag@Fe₃O₄@C-Au-60 with an incident laser length of 633 nm, respectively

图 10 样品的 FDTD 电磁场分布模拟图

Fig.10 FDTD simulation module and E-field intensity distribution

较大,其表面形成的“热点”也就比较少。但是当 Au 含量过多时,就很容易造成表面纳米 Au 粒子之间的团聚,反而造成“热点”的减少。

2.4 样品的重复性研究

为了验证 Ag@Fe₃O₄@C-Au-40 复合纳米材料的重复使用性,将使用后的 Ag@Fe₃O₄@C-Au-40 用乙醇超声清洗数次后用作基底,对 4MBA 进行重复检测,如图 11 所示。结果显示超声清洗后待测分子的信号基本消失,重新滴加 4MBA 探针分子后信号恢复,强度也跟初次作为 SERS 基底时得到的待测分子的峰强相似。

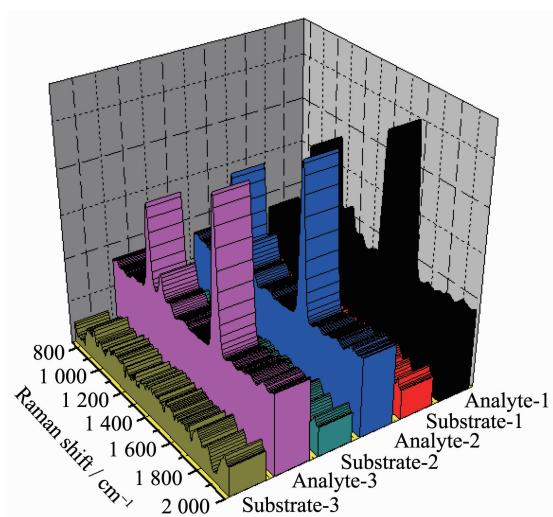


图 11 Ag@Fe₃O₄@C-Au-40 纳米复合材料用于对 1×10^{-4} mol·L⁻¹ 的 4MBA 3 次循环 SERS 检测

Fig.11 Recycle SERS behavior of Ag@Fe₃O₄@C-Au-40 microspheres using 1×10^{-4} mol·L⁻¹ 4MBA as probe molecules with three cycles

3 结 论

本文利用一步溶剂热法制备了 Ag@Fe₃O₄ 纳米颗粒,然后以葡萄糖作为碳源对 Ag@Fe₃O₄ 进行包覆,利用酰胺化反应成功的将 PEI 修饰到 Ag@Fe₃O₄@C 表面,并通过 N-Au 共价键将 Au 纳米粒子组装到 Ag@Fe₃O₄@C 表面,所制备的 Ag@Fe₃O₄@C-Au 纳米复合材料因具有内部 Ag 热点和外部纳米 Au 粒子之间的“热点”作用,其对 4MBA 的检测限

可达 1×10^{-9} mol·L⁻¹,表现较高的 SERS 敏感度。另外,Ag@Fe₃O₄@C-Au-40 的饱和磁化强度为 411 A·g⁻¹,具有较好的磁强度。这种功能性复合材料既具有良好的 SERS 活性,又具有 Ag@Fe₃O₄ 磁性内核,可以通过外加磁场实现对待测分子的分离、富集,具有更广泛的应用前景。

参考文献:

- [1] ZHUANG Yan(庄严), ZHOU Qun(周群), ZHOU Qun-Fa(周全法). *Precious Met.*(贵金属), **2011**,**32**(2):5-8
- [2] Zhou X, Xu W, Wang Y, et al. *J. Phys. Chem. A*, **2015**,**114**(46):19607-19613
- [3] Mahmoud K A, Zourob M. *Analyst*, **2013**,**138**(9):2712-2719
- [4] Tang X, Dong R, Yang L, et al. *J. Raman Spectrosc.*, **2015**,**46**(5):470-475
- [5] Du J, Jing C. *J. Colloid Interface Sci.*, **2011**,**358**(1):54-59
- [6] Du J, Cui J, Jing C. *Chem. Commun.*, **2014**,**50**(3):347-349
- [7] Ye Y, Chen J, Ding Q, et al. *Nanoscale*, **2013**,**5**(13):5887-5895
- [8] Gan Z, Zhao A, Zhang M, et al. *Dalton Trans.*, **2013**,**42**(24):8597-8605
- [9] Sun Z, Du J, Yan L, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**,**8**(5):3056-3062
- [10] Sun L, He J, An S, et al. *J. Mol. Struct.*, **2013**,**1046**(12):74-81
- [11] Shen J H, Zhu Y, Yang X, et al. *Langmuir*, **2013**,**29**(2):690-695
- [12] LI Zheng-Xing(李振兴), ZHAO Ai-Wu(赵爱武), GAO Qian(高倩), et al. *Acta Chim. Sinica*(化学学报), **2015**,**73**(8):847-850
- [13] Liu SH, Lu F, Liu Y, et al. *J. Nanopart. Res.*, **2012**,**15**(1):1331-1339
- [14] YAO Zhu-Fu(姚祖福), HUANG Ke-Long(黄可龙), YU Jin-Gang(于金刚), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2009**,**25**(12):2163-2168
- [15] Hummel R E, Wissmann P. *Handbook of Optical Properties: Optics of Small Particles, Interfaces and Surfaces, Vol. II*. Florida: CRC Press, **1996**.
- [16] Su J, Zhang Y, Xu S, et al. *Nanoscale*, **2014**,**6**(10):5181-5192