

三维有序金纳米壳结构的可控制备及其 SERS 性能

饶艳英* 李章良 黄建辉 姜宇杭 赵晓旭

(莆田学院环境与生物工程学院,福建省新型污染物生态毒理效应与控制重点实验室,
生态环境及其信息图谱福建省高等学校重点实验室,莆田 351100)

摘要: 采用金种子原位生长法,以 SiO_2 胶体晶体为模板, H_2O_2 为还原剂实现了三维有序金纳米壳(GNSs)结构的可控制备,并对其生长过程中表面增强拉曼光谱(SERS)性能进行了研究。实验结果表明,通过控制反应时间、反应温度、还原剂 H_2O_2 及生长液 $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-HAuCl}_4$ 的量等参数实现了三维有序 GNSs 阵列的可控批量制备,并可根据需要去除 SiO_2 内核得到中空有序 GNSs 结构。通过对其 SERS 性能的研究,发现 SiO_2 表面完全被 Au 纳米粒子覆盖的粗糙结构具有最佳的 SERS 性能,且对应的中空有序 GNSs 结构显示出更优异的 SERS 活性。

关键词: 金纳米壳; 金纳米材料; 有序阵列; 多孔材料; 表面增强拉曼光谱

中图分类号: O657.37; TB383

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2018)07-1231-09

DOI: 10.11862/CJIC.2018.165

Preparation and SERS Properties of 3D Ordered Gold Nanoshells Arrays

RAO Yan-Ying* LI Zhang-Liang HUANG Jian-Hui JIANG Yu-Hang ZHAO Xiao-Xu

(Fujian Provincial Key Laboratory of Ecology-Toxicological Effects & Control for Emerging Contaminants,
Key Laboratory of Ecological Environment and Information Atlas, Fujian Provincial University, College of
Environmental and Biological Engineering, Putian University, Putian, Fujian 351100, China)

Abstract: The controllable preparation of three-dimensional ordered gold nano-shells (GNSs) structure was carried out by SiO_2 colloidal crystal as template and H_2O_2 as reducing agent in situ growth of gold seed, and then surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) properties were studied in the growth process. The experimental results show that the controllable batch preparation of three-dimensional ordered GNSs array can be achieved by controlling the reaction time, reaction temperature, reducing agent H_2O_2 and the quantity of growth liquid $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-HAuCl}_4$, and the hollow ordered GNSs structure is obtained by removing the SiO_2 core. Through the study of its SERS properties, it is found that the SiO_2 surface is completely covered by Au with rough structure showing the best SERS performance, and the corresponding hollow ordered GNSs structure shows superior SERS activity.

Keywords: gold nanoshells; gold nanomaterials; order arrays; porous materials; surface enhanced Raman spectroscopy

表面增强拉曼光谱 (surface enhanced Raman spectroscopy, SERS) 是在普通拉曼光谱的基础上, 依靠具有拉曼活性的金属材料来增强普通拉曼信号的一门新兴分析技术手段, 已逐渐发展成为目前常用的一种简单快速的分析方法。表面增强拉曼光谱

不仅能提供分子的结构信息, 而且具有高灵敏度、高选择性、受水和荧光信号干扰小的优点, 可广泛应用于食品安全的监控^[1-3]、环境污染物检测^[4-5]、临床诊断^[6-7]、生化分析^[8]等诸多领域中, 而高效的 SERS 基底是 SERS 得以广泛应用的前提。

收稿日期: 2018-02-15。收修改稿日期: 2018-04-19。

福建省自然科学基金(No.2016J05043, 2016J01068)、福建省教育厅科技项目(No. JK2016035, JAT160425)、莆田市科技局公益性项目(No.2017S3001)和福建省高等学校新世纪优秀人才支持计划资助。

*通信联系人。E-mail: yanyingrao@ptu.edu.cn

由于表面粗糙的金、银纳米材料具有优异的 SERS 增强效果,而中空多孔纳米材料具有更大的比表面积可吸附更多的待测分子,联合有序纳米材料的小尺寸效应、周期性结构及相邻结构单元间的相互作用,使得有序中空多孔金纳米材料作为 SERS 基底在痕量分析上具有更广泛的应用,甚至能提高拉曼检测灵敏度达到单分子水平^[9-10]。特别是金纳米材料灵活的光调节功能^[11]、优良的生物相容性和光化学稳定性受到国内外研究学者的广泛关注,并发展了一系列方法实现有序多孔金纳米材料的制备,包括电子束平板印刷法(electron-beam lithography)^[12]、电化学刻蚀法(electrochemical etching)^[13-14]、自组装法(self-assembly)^[15]、微接触印刷(micro-contact printing)法^[16]及胶体晶模板法(particle-array template methods)^[17]等。实验利用 SiO₂ 光子晶体为模板, H₂O₂ 为还原剂,原位制备了大面积具有可控表面形貌及周期性中空多孔结构的有序金纳米壳材料,此材料粗糙的表面结构显示出优越的 SERS 增强效应。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

二氧化硅(SiO₂)水溶胶(粒径~330 nm)购于日本 Nissan 公司; γ -氨基丙基三乙氧基硅烷(APTES, 97%)购于美国 Sigma 公司;氯金酸(HAuCl₄·4H₂O)、硼氢化钠(NaBH₄)、碳酸钾(K₂CO₃)、过氧化氢(H₂O₂, 30%)和无水乙醇(C₂H₆O, 99%)均为国产分析纯试剂;拉曼探针分子尼罗蓝 A(NBA)购于 Sigma-Aldrich 公司。

1.2 SiO₂ 胶体晶体模板的制备

SiO₂ 胶体水洗 5 次,无水乙醇洗 5 次后分散于乙醇中配成 200 mL 溶胶(浓度为 0.076 g·mL⁻¹),加入 1.771 mL APTES, 40 °C 搅拌过夜^[18]。后将上述溶液用无水乙醇超声清洗 5~6 次以去除多余的 APTES。最后以转速 5 000 r·min⁻¹ 离心 20 min。弃底部沉淀及上层清液,取中间层乳液配制成 0.5% (V/V) SiO₂ 胶体溶液。将洗净的载玻片垂直浸入盛有 SiO₂ 胶体溶液的染色缸中,开盖,将整个装置放置于无震动的实验桌上,经过 72 h 乙醇自然挥发,取出载玻片,自然风干,载玻片的两表面生长出 SiO₂ 胶体晶体(2 cm×3.1 cm)。

1.3 三维有序 SiO₂/GNPs 阵列的制备

取 200 mL 4 °C 纯水在搅拌状态下快速加入 3

mL 1% HAuCl₄ 溶液,待其在溶液中分散均匀后(约 10 min)加入 1 mL 0.2 mol·L⁻¹ 的 K₂CO₃ 溶液,搅拌数分钟后快速加入新鲜配制的 0.5 mg·mL⁻¹ NaBH₄ 溶液 9 mL^[18]。反应溶液由浅黄色变为紫黑色再变为酒红色,说明有金纳米粒子(GNPs)的生成。取 5 片制备好的 SiO₂ 胶体晶体放入 100 mL 不断搅拌中的上述制备的 GNPs 胶体溶液中吸附反应 6 h。通过静电吸附作用,GNPs 吸附到 SiO₂-APTES 表面,形成 SiO₂/GNPs 阵列。

1.4 三维有序金纳米壳(GNSs)阵列的制备

1.4.1 K₂CO₃-HAuCl₄ 生长液的配制

称取 150 mg 的 K₂CO₃ 溶于 600 mL 超纯水中,搅拌 10 min 后加入 9 mL 浓度为 1% 的 HAuCl₄ 溶液,搅拌至溶液颜色由黄色逐渐变为无色,制备成 K₂CO₃-HAuCl₄ 生长液^[19]。而后取 40 mL 上述生长液于烧杯中,快速加入 100 μ L H₂O₂,反应 30 min。为了研究 GNSs 阵列在不同生长阶段的特性,在 K₂CO₃-HAuCl₄ 生长液充足的前提下取 H₂O₂ 浓度分别为 25、50、75、100、125、150、175、200、250 和 300 μ mol·L⁻¹,以上的浓度均是 H₂O₂ 的终浓度(40.1 mL 的反应溶液)。在保持 K₂CO₃-HAuCl₄ 120 mL, H₂O₂ 浓度 200 μ mol·L⁻¹ 的溶液中,分别加入 3、4、5 片上述 SiO₂/GNPs 阵列反应,研究有序 GNSs 阵列的生长。

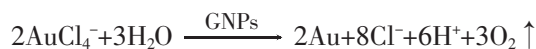
1.5 表征

形貌表征采用 Zeiss Ultra-Plus 扫描电子显微镜(SEM, 工作电压 15 kV),拉曼光谱仪为 Renishaw Invia Reflex 显微共聚焦拉曼光谱仪,配备的显微镜为莱卡(Leica)显微镜; CCD(Charge-coupled Device)的冷却选用了皮尔特(Peliter)冷却方式, CCD 的校正采用单晶硅的一级峰 520 cm⁻¹ 为基准;激光波长选择 785 nm,工作模式为线聚焦模式,激光功率为~0.06 mW;聚焦选用 50 倍长焦物镜,激光光斑大小约为 2 μ m;曝光时间选择 10 s 累积 2 次,对应的光栅选择 1 200 mm⁻¹;每个 SERS 光谱测量 5 次,取平均值。

2 结果与讨论

2.1 有序 GNSs 阵列的制备

GNSs 阵列及其中空多孔结构制备过程如图 1 所示。在 H₂O₂ 介导三维有序 GNSs 阵列形成体系中, H₂O₂ 作为还原剂,将 AuCl₄⁻ 还原生成 Au,其反应过程如下:



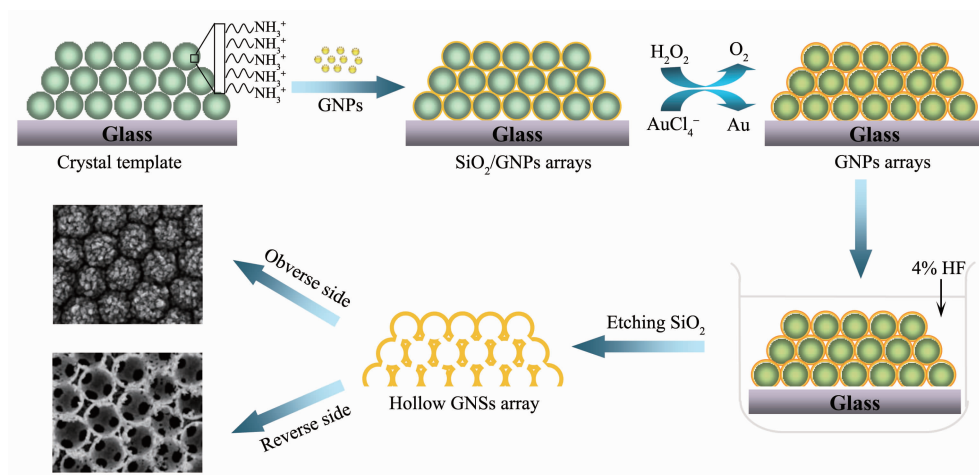


图 1 GNSs 阵列及其中空多孔结构制备示意图

Fig.1 Schematic illustration of the fabrication for GNSs array and porous nanostructure

该方法首先对 SiO_2 内核的表面进行氨基化使之带正电后分散于乙醇相中, 通过垂直自组装方法^[20]将其有序组装在玻璃基底上形成 SiO_2 胶体晶, 然后通过静电吸附作用将带负电的胶体 GNPs 吸附在 SiO_2 表面形成 SiO_2/GNPs 阵列, 再以 H_2O_2 为还原剂还原 AuCl_4^- , 还原出来的 Au 以 SiO_2/GNPs 阵列表面的 GNPs 为成核位点选择性的沉积在 SiO_2/GNPs 表面的 GNPs 上, 使 GNPs 逐渐长大且彼此间间距逐渐减小、连接直至最终形成完整的 GNSs。制备的有序 GNSs 结构可根据需要于 4% HF 溶液中去掉 SiO_2 内核, 得到中空的三维有序多孔金纳米材料。

可通过调节各反应参数如反应时间、反应温度、 H_2O_2 的浓度、 SiO_2/GNPs 阵列及 $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-HAuCl}_4$ 生长液的量等从而达到对此有序 GNSs 阵列的可控制备。在生长液过量, 特定 H_2O_2 的浓度的情况下, 随着反应时间的进行, GNPs 慢慢生长直至 30 min 后长成完整的金壳层。同样, 反应温度对壳的生长也有影响, 此反应是在温和的条件下进行的, 由于 $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-HAuCl}_4$ 生长液是置于 4 °C 冰箱保存备用, 可直接取出使用。在低温条件下, AuCl_4^- 被缓慢还原成 Au , 以 SiO_2/GNPs 阵列表面的 GNPs 为成核位点选择性地沉积在 GNPs 上^[21], 有利于壳的形成。当温度过高, AuCl_4^- 的还原速度过快, 被还原出来的 Au 难以快速沉积在 SiO_2/GNPs 表面的 GNPs 上, 而会在生长液中成核生长, 反应溶液由无色变至紫红色, 说明溶液中有金纳米粒子的形成, 不利于 GNSs 阵列的生长。因此, 以下有序 GNSs 阵列的制备反应都选择在 4 °C 生长液中反应 30 min。

2.2 H_2O_2 浓度对有序 GNSs 阵列制备的调控

为了研究 GNSs 阵列在不同生长阶段的表面形貌, 用扫描电镜 (SEM) 对 SiO_2/GNPs 阵列和不同生长阶段的 GNSs 阵列的形貌进行了表征。图 2 为在生长液过量条件下, 通过控制所用的 H_2O_2 浓度得到 GNSs 阵列在不同生长阶段的 SEM 图。

由图 2A 可见, 在粒径 ~330 nm 的 SiO_2 表面吸附了大量 3~5 nm 的 GNPs, 这些 GNPs 将为 H_2O_2 还

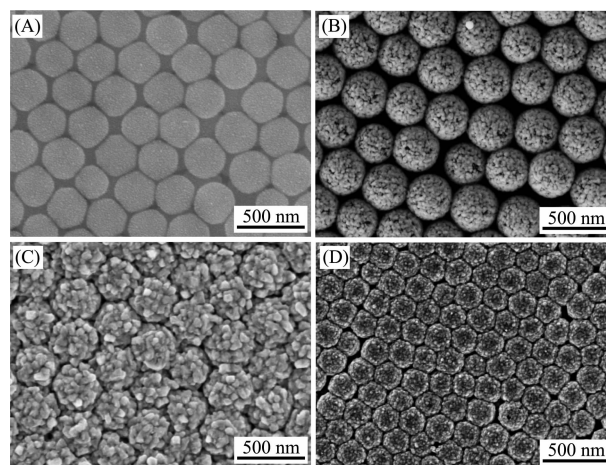


图 2 样品的扫描电镜图: (A) SiO_2 内核直径为 330 nm 的有序 SiO_2/GNPs 阵列; 在 SiO_2 内核直径为 330 nm, $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (B) 和 $250 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (C) H_2O_2 及在 SiO_2 内核直径为 180 nm, $200 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2O_2 (D) 下制备的有序 GNSs 阵列

Fig.2 SEM images of the samples: (A) SiO_2/GNPs array with core of 330 nm; (B) GNSs array produced by using SiO_2/GNPs array with core of 330 nm upon reaction with $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (B), $250 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (C) H_2O_2 , and SiO_2/GNPs array with core of 180 nm upon reaction with $200 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2O_2 (D)

原出来的 Au 提供附着位点; 图 2B、C 分别为 100 和 250 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2O_2 浓度下反应 30 min 后的 GNSs 阵列的 SEM 图。由此可见, 随着反应体系中 H_2O_2 浓度的增加, SiO_2/GNPs 阵列表面的 GNPs 将会逐渐长大, 直至彼此粘连、成片, 并在 SiO_2 表面形成一层完整的金壳层, 而随着 H_2O_2 浓度的继续增加, 被还原出的 Au 还会继续在金壳层表面堆积, 填满壳与壳之间的间隙。这主要是由于随着反应的进行, H_2O_2 还原产生的 Au 选择性的以 SiO_2/GNPs 表面的 GNPs 为成核位点不断进行沉积。因此, 反应体系中 H_2O_2 的浓度越高, 被还原出来的 Au 就越多, SiO_2/GNPs 阵列表面的 GNPs 越长越大, GNPs 之间的间距则随之越来越小, 直至 SiO_2 阵列表面形成完整的金壳层。之后, 随着反应的进一步进行, 被还原出的 Au 继续沉积在 GNSs 阵列的表面而长成更厚的金壳层, 直至将空隙填满, 形成表面粗糙的金纳米结构。但如果继续增大 H_2O_2 浓度至超过 300 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 此时反应液易由原来的无色变成紫红色, 这可能是由于 H_2O_2 浓度过大导致反应速度过快, 被还原的 Au 难以快速沉积在 SiO_2 表面而在溶液中成核生长所致。因此, 为调节有序 GNSs 阵列的可控生长, 此反应 H_2O_2 浓度宜控制在 0~300 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间。此反应对不同的 SiO_2 内核直径都可适用, 图 2D 为在 200 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2O_2 作用下, SiO_2 内核直径为 180 nm 的有序 GNSs 阵列的扫描电镜图。

2.3 SiO_2/GNPs 阵列加入量对有序 GNSs 阵列制备的调控

为了实现有序 GNSs 阵列的批量生产, 我们研究了在 200 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2O_2 浓度, 120 mL 生长液作用下加入 3~5 片 SiO_2/GNPs 阵列的生长过程, 图 3A~C 分别为加入 5、4、3 片 SiO_2 内核直径为 180 nm 的 SiO_2/GNPs 阵列的 SEM 图。由图中结构我们发现, 当多片进行反应时, 只要生长液量足够, 也能形成完整的金壳层(图 3C), 但有趣的是, 当生长液量不足时, 被还原出的 Au 会先在空隙内生长, 而后逐渐形成完整的金壳层, 这从图 3A~C 可以看出。这主要是由于 SiO_2 表面的 GNPs 不仅充当了成核位点, 也是该反应的催化剂, 而由于多片载玻片并列排列, 片与片之间间隔较小, 随着生长液快速搅动, 导致形成流体流过, 缩短了生长液中 HAuCl_4 与表面 GNPs 的接触时间, 还原的 Au 不能及时沉积到 GNPs 上; 相反, 生长液进入到 SiO_2/GNPs 阵列空隙内, 在里面的停留时间较长, 与生长液反应生成

的 Au 先在空隙内及下层 SiO_2/GNPs 阵列的 GNPs 上成核生长、沉积, 这点从图 3D 中也可以看出。图 3D 为相同条件下加入 4 片 SiO_2 内核直径为 330 nm 的 SiO_2/GNPs 阵列下制备的有序 GNSs 阵列的扫描电镜图, 由于 SiO_2 内核增大, 核与核之间的空隙增大, 可以从图中清晰的看出下层的 SiO_2/GNPs 阵列表面形成了完整的金壳层。而当载玻片较少, 即生长液过量时, 此反应会由内慢慢往外延伸至整个 SiO_2 表面, 直至形成完整的金壳层, 结果如图 3C 所示。因此, 通过控制反应搅拌速度、反应时间、 H_2O_2 及生长液的量等参数可以实现 GNSs 阵列的批量可控生长。

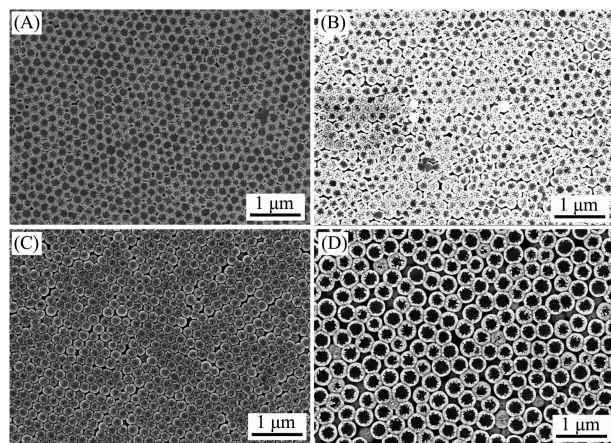


图 3 在 200 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2O_2 , 120 mL 生长液中分别加入内核直径为 180 nm 的 5 片 (A), 4 片 (B), 3 片 (C) SiO_2 , 内核直径为 330 nm 的 4 片 SiO_2 (D) 的 SiO_2/GNPs 阵列下制备的有序 GNSs 阵列的扫描电镜图

Fig.3 SEM images of GNSs array produced by using 200 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2O_2 , 120 mL $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-HAuCl}_4$ upon reaction with 5 (A), 4 (B), 3 (C) tablets of SiO_2/GNPs arrays with core of 180 nm and 4 tablets of SiO_2/GNPs arrays with core of 330 nm (D)

2.4 中空多孔金纳米材料的制备

若将制备的有序 GNSs 结构放入 4%HF 溶液中, HF 与载玻片及 SiO_2 内核反应, 使得有序 GNSs 结构从载玻片中脱离, 并腐蚀掉 SiO_2 内核, 形成中空三维有序多孔金纳米薄膜漂浮在溶液表面, 其结构如图 4 所示。由图 4A、B 可知, 去除 SiO_2 内核后, 材料的正表面没有明显的变化, 仍保持金纳米壳的结构。图 4C 为结构的反面, 即原附着在载玻片的那面, 可以看出明显的多孔结构, 且此结构为多层结构。研究发现, 此三维有序多孔金纳米薄膜结构层数

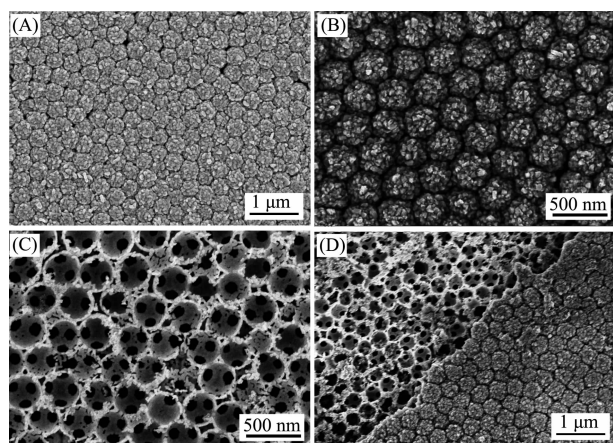


图 4 有序 GNSs 阵列 (A)去除直径为 330 nm 的 SiO_2 内核后得到中空多孔金纳米材料的正面(B), 反面 (C), 截面 (D) 的扫描电镜图

Fig.4 SEM images of GNSs array with core of 330 nm (A), porous gold nanostructure of obverse side (B), reverse side (C) and two sides (D)

与 SiO_2 内核有明显的关系, 当 SiO_2 内核尺寸越大, 核间间距越大, 金纳米粒子越容易沉积到下层 SiO_2 表面, 从而更易形成多层多孔金纳米结构。

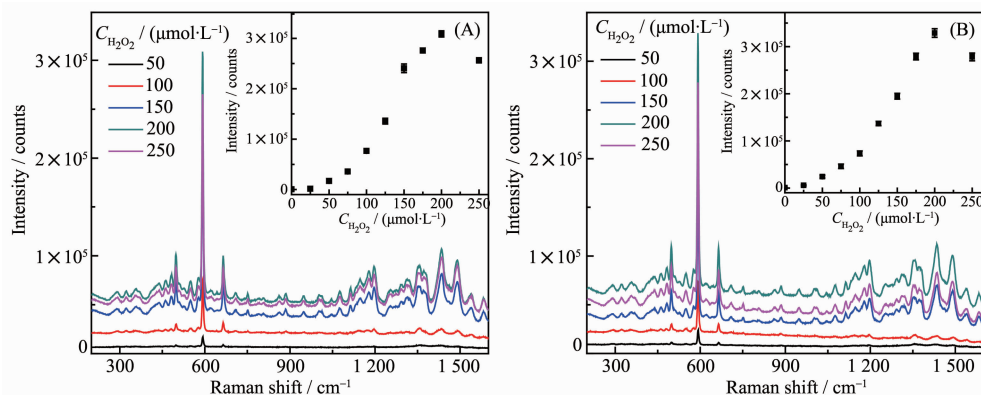
2.5 材料的 SERS 性能

2.5.1 不同生长程度下基底的 SERS 增强效果

NBA 又称为耐尔蓝或硫酸尼罗蓝, 是一种常见的生物染料分子, 由于 NBA 分子的拉曼信号具有很强的特异性, 同时可以与有序 GNSs 阵列表面紧密结合吸附, 因此选择 NBA 为拉曼探针分子, 以研究 GNSs 阵列的 SERS 活性。在 NBA 的特征峰中, 592 cm^{-1} 处的强度比较强, 它与 $1\ 638\text{ cm}^{-1}$ 的拉曼位移为 NBA 中带正电的氮产生的^[22]。为比较不同材料的增强效果, 均选取 592 cm^{-1} 处特征峰强度进行

比较。图 5 为不同生长程度的 GNSs 阵列的 SERS 谱图, 通过控制 H_2O_2 浓度以制备不同生长程度的有序 GNSs 阵列, 并以此为 SERS 基底测其拉曼光谱图, 这些拉曼光谱图都显示了 NBA 分子的特征峰, 特别是由带正电的氮离子产生的位于 592 cm^{-1} 处峰的增强效果非常明显。从该图中可以看出, GNSs 阵列生长的程度越大, 即制备时所用的 H_2O_2 越多, 以其为 SERS 基底的 NBA 的拉曼信号就越强, 意味着该有序 GNSs 阵列的 SERS 活性越大。为研究 SiO_2 内核尺寸对 SERS 活性的影响, 分别选用内核为 180 和 330 nm 的 SiO_2 制备 GNSs 阵列, 其 SERS 图如图 5A 所示, 由图可知, 2 种内核尺寸的有序 GNSs 阵列的 SERS 活性都随加入 H_2O_2 浓度的增大而增加, 直至 H_2O_2 浓度为 $200\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时达到最大, 而后继续增大 H_2O_2 浓度, 其 SERS 活性反而有少量下降。图 6A 为对应系列 H_2O_2 浓度下 GNSs 阵列的生长过程的紫外-可见吸收光谱图, 可见随着 H_2O_2 加入量由 0 到 $250\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 最大吸收峰发生红移(由 515 nm 迁移到 682 nm), 并伴随着吸光度的不断增强。

结合扫描电镜图可知, H_2O_2 浓度为 $200\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, SiO_2 表面已完全被还原的 Au 覆盖, 并形成了表面粗糙、壳与壳之间间隙较小的有序 GNSs 阵列, 由于粗糙表面的缝隙及壳间间隙所形成的“纳米沟”产生的大量“热点”使其 SERS 活性达到最大^[23-24]。在此生长过程中 SERS 活性的增强主要归结于两方面的贡献: (1) 表面 Au 覆盖率越高, 使吸附在金表面的拉曼探针分子数增多; (2) 表面 Au 覆盖率越高, 等离子吸收越强, 且表面越粗糙, 提供的 SERS“热点”越多, 对应的 SERS 活性也越强。而后



Core size of SiO_2 : (A)180 nm, (B)330 nm; Inset: plot of SERS intensity of the 592 cm^{-1} mode of NBA vs concentration of H_2O_2

图 5 以 $1\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NBA 为探针分子, 在不同浓度 H_2O_2 作用下得到的有序 GNSs 阵列的 SERS 谱图

Fig.5 SERS spectra of $1\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NBA on different ordered GNSs arrays prepared using H_2O_2 with different concentrations

继续增大 H_2O_2 浓度至 $250 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 后, 被还原的 Au 继续沉积, 将壳间间隙填满, 故壳间间隙所产生的“热点”消失, SERS 活性降低。此后再继续增大 H_2O_2 浓度到 $300 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上, 金纳米粒子开始在溶液中生长, SiO_2 表面 Au 的覆盖率下降, 导致其 SERS 活性也降低, 故选择最佳 H_2O_2 浓度为 $200 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。此外, 研究发现, SiO_2 内核尺寸的大小对其 SERS 活性的影响不大, 主要影响取决于材料表面 Au 的覆盖量及表面的粗糙程度。

图 7 为通过调节 SiO_2/GNPs 阵列的加入量控制 GNSs 阵列的生长所对应的 SERS 谱图, 由图可知, 在 $200 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2O_2 浓度, 120 mL 生长液作用下加入 5 片 SiO_2/GNPs 阵列, 其 SERS 活性较弱, 加入 4 片其次, 加入 3 片后达到最强, 主要是由于此时生

长液足量, 材料表面完全被还原的 Au 覆盖, 同样可形成表面粗糙、壳间间隙较小的有序 GNSs 阵列(图 3C), 使其 SERS 活性达到最大。此研究结果表明, 在相同条件下, 加入的 SiO_2/GNPs 阵列越少, 表面沉积的 Au 越多, 使得 SiO_2/GNPs 生长成完整而表面粗糙的金壳层, 其显示的 SERS 活性也越强, 通过控制 SiO_2/GNPs 阵列的加入量同样可以控制 GNSs 的厚度和表面形貌使其 SERS 活性达到最大^[24], 说明只要 $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-HAuCl}_4$ 生长液足量, 通过调节反应参数, 可实现此种 SERS 基底的批量生产。

2.5.2 不同材料的 SERS 增强效果

为比较不同结构有序 GNSs 阵列的 SERS 增强效果, 将不同 SiO_2 内核的有序 GNSs 阵列与中空 GNSs 阵列同时浸泡在 10 mL 浓度为 $0.1 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

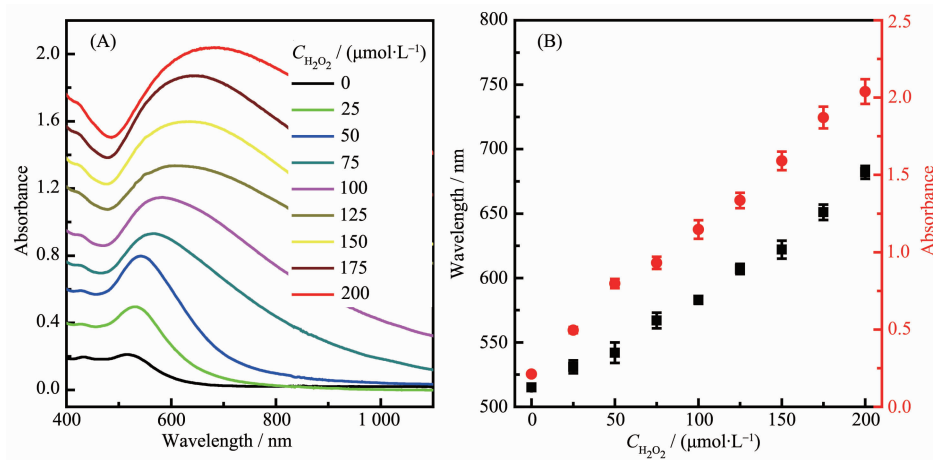
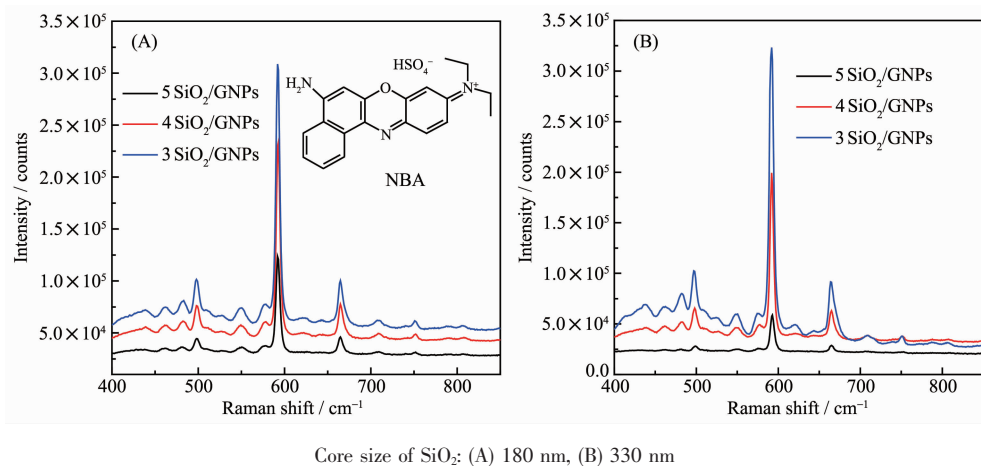


图 6 (A) 在不同 H_2O_2 浓度下 SiO_2 内核直径为 180 nm 的 GNSs 阵列生长过程的紫外-可见吸收光谱图; (B) 对应的吸收峰位移(黑色)及吸收峰强度(红色)

Fig.6 (A) UV-Vis absorption spectra of the GNSs array growth process under a series of H_2O_2 concentration; (B) Corresponding absorption peak displacement (black) and absorption peak intensity (red)



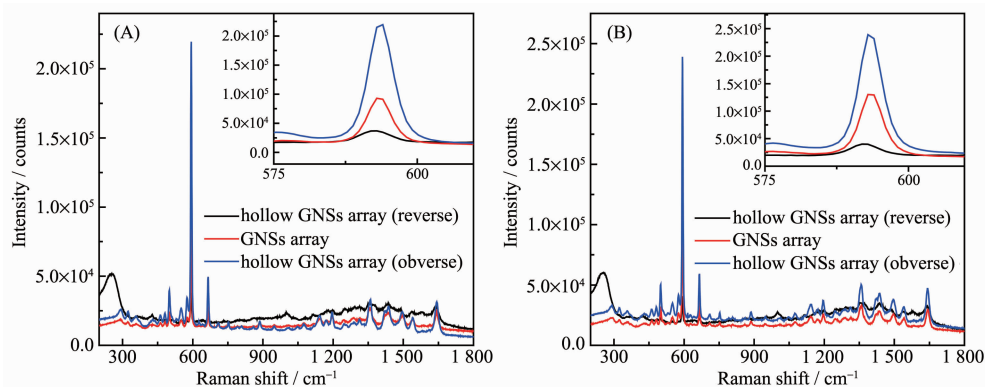
Core size of SiO_2 : (A) 180 nm, (B) 330 nm

图 7 以 $1 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NBA 为探针分子, 在相同条件下加入 3~5 片有序 SiO_2/GNPs 阵列作用下的反应后产物的 SERS 谱图

Fig.7 SERS spectra of $1 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NBA on different ordered GNSs arrays prepared by different SiO_2/GNPs arrays dosages

NBA 溶液中 20 min, 取出后自然风干, 分别测定拉曼光谱图, 测量结果如图 8 所示。从壳的上层测定 SERS 结果显示, 去除 SiO_2 内核后的中空结构比未去除 SiO_2 内核的有序 GNSs 阵列具有更强的 SERS 活性; 而去除 SiO_2 内核后的中空结构从反面测其拉

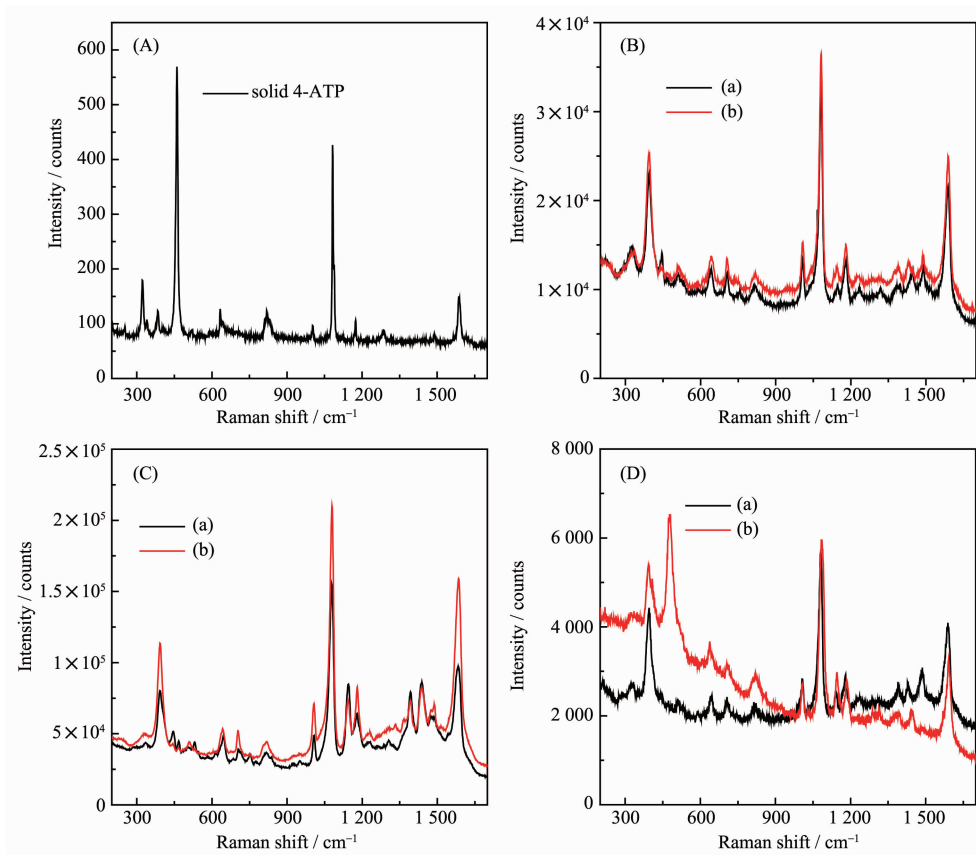
曼光谱却显示出更低的 SERS 活性。产生此种现象的主要原因如下: (1) 有序 GNSs 阵列表面粗糙, 表面金纳米粒子间存在一定的间隙, 且壳与壳之间间隙较小, 产生了足够的“热点”而具有强的 SERS 活性^[25]。 (2) 从图 4 中可看出, 去除内核后, 材料上表面



Core size of SiO_2 : (A) 180 nm, (B) 330 nm; Inset: corresponding SERS spectra of 592 cm^{-1} band of NBA

图 8 以 $0.1\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NBA 为探针分子, 不同基底的 SERS 谱图

Fig.8 SERS spectra of $0.1\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NBA on different SERS substrates



Core size of SiO_2 : (a) 180 nm, (b) 330 nm

图 9 纯 4-ATP 的拉曼光谱 (A) 和有序 GNSs 阵列 (B), 中空 GNSs 阵列正面 (C), 中空 GNSs 阵列反面 (D) 为基底, 以 $1\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 4-ATP 为探针分子的 SERS 谱图

Fig.9 (A) Raman spectrum of pure 4-ATP and SERS spectra of $1\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 4-ATP on ordered GNSs array (B), and ordered porous gold nanostructure of obverse side (C), reverse side (D)

结构未发生明显变化, SERS 活性仍存在, 且中空结构提供了大量的空腔, 激光穿透入下层, 增强了层与层之间的 SERS 活性, 而且此种中空结构明显地增大了材料的比表面积, 能吸附更多的拉曼探针分子, 致使 SERS 活性得到更大的增强。(3) 从去除内核后中空材料的反面看(图 4C), 上表面 Au 的覆盖明显减小, 减小了金纳米粒子之间的 SERS 活性, 且材料孔隙较大, 壳与壳之间的 SERS 活性减弱; 同时上表面 Au 的覆盖量减小也减小了 NBA 在上表面的吸附位点, 而激光聚焦穿透深度有限, 主要增强效果来自上层, 使得从材料反面测定其 SERS 活性整体弱于有序 GNSs 阵列。

研究结果表明, SiO₂ 内核为 180 和 330 nm 的有序 GNSs 阵列材料都显示出同样的结果, 即 SERS 活性顺序为: 有序中空 GNSs 阵列正面>GNSs 阵列>反面多孔结构。比较图 8A、B 还发现, SiO₂ 内核大小的改变对 SERS 活性的影响并不明显。因此, 金纳米壳材料 SERS 活性的大小主要取决于以下两方面: 一是材料表面的结构, 表面 Au 覆盖率越高, 表面越粗糙, SERS 活性越强; 二是材料比表面积, 比表面积越大, 吸附拉曼探针分子越多, SERS 活性也越强。为此, 本研究制备的有序中空 GNSs 阵列综合了上述两方面的优点, 极大的增强了材料的 SERS 活性。

表 1 不同 SERS 基底的 AEF

Table 1 AEF calculated for different SERS substrates

SERS Substrate	Core size / nm	I_{SERS} / counts	AEF
GNSs array	180	92 885	7.72×10^6
	330	130 206	1.08×10^7
Hollow GNSs array (reverse)	180	37 038	3.08×10^6
	330	39 755	3.31×10^6
Hollow GNSs array (obverse)	180	219 565	1.82×10^7
	330	239 048	1.99×10^7

3 结 论

采用金种子生长法, 以 H₂O₂ 为还原剂, 还原 HAuCl₄ 成 Au 沉积在 SiO₂ 胶体晶体模板表面制备出三维有序 GNSs 阵列, 并以此为 SERS 基底研究了其生长过程中 SERS 活性的改变。结果表明, 通过控制反应时间、反应温度、还原剂 H₂O₂ 及生长液 K₂CO₃-HAuCl₄ 的量等参数可实现三维有序 GNSs 阵列的可控批量制备, 并可根据需要去除 SiO₂ 内核得到中空有序 GNSs 结构。研究发现, 材料的 SERS 性能与其壳层厚度及表面形貌密切相关, 且去除 SiO₂

为更好地证实此有序中空 GNSs 阵列的 SERS 活性, 再将不同 SiO₂ 内核的有序 GNSs 阵列与中空 GNSs 阵列同时浸泡在 10 mL 浓度为 1 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的对氨基苯硫酚(4-aminothiophenol, 4-ATP)溶液中 20 min, 取出自然风干后分别测其拉曼光谱图, 结果如图 9 所示。实验结果表明中空有序 GNSs 阵列具有最强的 SERS 活性, 其次是有序 GNSs 阵列, 中空 GNSs 阵列反面的多孔结构 SERS 活性最弱。

2.5.3 SERS 增强因子计算

为进一步研究材料的 SERS 增强活性, 采用分析增强因子 (analytical enhanced factor, AEF) 对其 SERS 增强因子进行计算, 计算公式如下^[26]:

$$\text{AEF} = (I_{\text{SERS}}/C_{\text{SERS}})/(I_{\text{RS}}/C_{\text{RS}})$$

其中, I_{SERS} 代表了有 SERS 增强基底时所得光谱中某一特征峰的强度; I_{RS} 代表在没有 SERS 基底时所得光谱中同一特征峰的强度; C_{SERS} 和 C_{RS} 分别代表了各自测定的浓度。所有测定条件如激光波长、激光功率、激光光斑、聚焦模式等均一致。计算选用 NBA 为拉曼探针分子, 选择 $C_{\text{RS}} = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $C_{\text{SERS}} = 0.1 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 下对应的 592 cm^{-1} 处的特征峰强度为比较对象进行计算, 其特征峰强度 I_{RS} 为 1 203 counts, I_{SERS} 如图 8 所示, 计算后对应 AEF 值列在表 1 中。

内核后的中空有序 GNSs 结构显示出更优异的 SERS 活性。此制备方法简单、高效, 整个制备过程无需复杂昂贵的仪器, 得到的有序 GNSs 阵列及其中空结构可作为良好的 SERS 基底应用于食品安全监控、痕量分析、生化分析等诸多领域。

参考文献:

- [1] Tamura A, Matsumoto A. *Food Anal. Methods*, **2014**, *7*(9): 1866-1873
- [2] Jahn M, Patze S, Bocklitz T, et al. *Anal. Chim. Acta*, **2015**,

- 860:43-50
- [3] Ai Y J, Liang P, Wu Y X, et al. *Food Chem.*, **2018**,**241**:427-433
- [4] Halvorson R A, Vikesland P J. *Environ. Sci. Technol.*, **2010**, **44**(20):7749-7755
- [5] Péron O, Rinnert E, Toury T, et al. *Analyst*, **2011**,**136**(5): 1018-1022
- [6] Chon H, Wang R, Lee S, et al. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2015**, **407**(27): 8353-8362
- [7] Kamil Reza K, Wang J, Vaidyanathan R, et al. *Small*, **2017**, **13**(9):1-11
- [8] Feng S Y, Chen R, Lin J Q, et al. *Biosens. Bioelectron.*, **2010**, **25**(11):2414-2419
- [9] Kneipp J, Kneipp H, Kneipp K. *Chem. Soc. Rev.*, **2008**,**37**(5):1052-1060
- [10] Fang C, Brodoceanu D, Kraus T, et al. *RSC Adv.*, **2013**,**3**(13):4288-4293
- [11] And E P, Nordlander P. *Nano Lett.*, **2003**,**3**(4):119-129
- [12] Chirumamilla M, Toma A, Gopalakrishnan A, et al. *Adv. Mater.*, **2014**,**26**(15):2353-2358
- [13] Chen H F, Wang X P, Liu G T, et al. *Sci. China Ser. B Chem.*, **2015**,**58**(10):1585-1592
- [14] XU Ling(徐玲), YAO Ai-Hua(姚爱华), XU Yan(胥岩), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2016**,**32**(12):2183-2190
- [15] Nooney R I, Thirunavukkarasu D, Ostafin A E, et al. *Micro- porous Mesoporous Mater.*, **2015**,**75**(3):183-193
- [16] Darbandi M, Arslan H K, Shekhah O et al. *Phys. Status Solidi-Rapid Res. Lett.*, **2010**,**4**(8/9):197-199
- [17] Haupt M, Miller S, Glass R, et al. *Adv. Mater.*, **2003**,**15**(10): 829-831
- [18] Rao Y Y, Chen Q F, Dong J, et al. *Analyst*, **2011**,**136**(4): 769-774
- [19] Rao Y Y, Tao Q, An M, et al. *Langmuir*, **2011**,**27**(21):13308-13313
- [20] ZHANG Yan(张焱), HAO Ma(郝玛), FENG Yi-Jun(冯一军), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2011**,**27**(5): 935-942
- [21] Dong J, Chen Q F, Rong C H, et al. *Anal. Chem.*, **2011**,**83**(16):6191-6195
- [22] Do Nascimento G M, Temperini M. *J. Raman Spectrosc.*, **2008**,**39**(7):772-778
- [23] Feng S, Lu Z C, Chen L, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**,**6**(9):6281-6289
- [24] LI Jian-Feng(李剑锋), HU Jia-Wen(胡家文), REN Bin(任斌), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2005**,**21**(8):825-828
- [25] Chen J, Qin G, Wang J, et al. *Biosens. Bioelectron.*, **2013**, **44**(1):191-197
- [26] Su Q Q, Ma X Y, Dong J, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2011**,**3**(6):1873-1879