

文章编号: 1004-5929(2008)03-0232-05

金纳米空球的合成及其 SERS 效应

饶贵仕¹, 王国富¹, 吴志祥¹, 易飞¹, 钟艳¹,
钟起玲^{1*}, 任斌², 田中群²

(1. 江西师范大学化学化工学院, 南昌 330022;

2. 厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

摘 要: 本文利用非晶硒溶胶作模板合成了金纳米空球, 采用扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线衍射 (XRD) 及拉曼光谱对其进行了表征, 结果显示, 所得到的金纳米空球呈多晶结构, 粒径约为 150 nm, 壳层厚度约为 25 nm, 表面为颗粒状金原子团簇; 将金纳米空球组装到玻碳电极表面, 以 SCN⁻ 作为探针分子, 初步探讨了金纳米空球的 SERS 效应, 表明其具有较强的 SERS 活性。

关键词: 金; 纳米空球; 表面增强拉曼光谱

中图分类号: O657.37 文献标识码: A

Synthesis and SERS Characterization of Gold Hollow Nanospheres

RAO Gui - shi¹, WANG Guo - fu¹, WU Zhi - xiang¹, YI Fei¹, ZHONG Yan¹,
ZHONG Qi - ling^{1*}, REN Bin², TIAN Zhong - qun²

(1. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Normal University,
Nanchang 330022, China;

2. State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces and Department of Chemistry,
Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Gold hollow nanospheres were synthesized by using amorphous selenium spherical colloids as templates. These hollow nanospheres were characterized by scanning electron microscope (SEM), X - ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy. Results showed that the hollow nanospheres were of polymorphic crystal structure, with granular gold clusters on the surface. The diameter of these hollow nanospheres is about 150 nm, and the thickness of the shell is about 25 nm. The hollow nanospheres were assembled on a cleaned glassy carbon electrode, and the SERS activity was measured by using SCN⁻ as the probe molecule. It indicated that the gold hollow nanospheres exhibited a good SERS activity.

Key words: Gold; Hollow nanospheres; Surface - enhanced Raman spectroscopy

收稿日期: 2007-06-30

基金项目: 国家自然科学基金 (20663002); 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室基金 (200511); 江西省自然科学基金 (0620025)

作者简介: 饶贵仕 (1980 -), 男, 硕士研究生, 主要从事有机电化学及光谱电化学研究. E-mail: raoguishi@jxnu.edu.cn

通讯作者: 钟起玲. E-mail: zhqiling@163.com

1 引言

金属纳米材料因具有独特的物理和化学性质,在光学、电学、催化、磁学等领域有着广泛的应用前景^[1-3]。而纳米材料的性能常取决于纳米粒子的组成、尺度、结构及其排布方式等因素,因此近年来,不同尺寸和形状的纳米粒子的可控合成倍受人们的关注^[4-7]。表面增强拉曼光谱(SERS)是一种重要的谱学技术,其对表面物种的检测具有极高的灵敏度,能在分子水平上给出关于物质结构的丰富信息,因此在研究某些金属纳米粒子表面光学性质等方面具有独特的优势^[7]。尽管 SERS 技术得到了较为广泛的应用,但是要制备出高 SERS 活性且符合要求的纳米结构粗糙表面仍然具有一定的困难^[9,10]。因此,均匀、稳定、高 SERS 活性基底的制备多年来一直是研究工作者们所面临的挑战。本文通过模板法合成金纳米空球,采用扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射光谱(XRD)及拉曼光谱对其进行表征;并将金纳米空球组装到玻碳(GC)电极上,以硫氰酸根(SCN^-)作为探针分子,研究其相关 SERS 效应。

2 实验

2.1 仪器与试剂

X射线衍射(XRD)在 Rigaku Dmax X衍射仪(日本)上检测;拉曼光谱实验采用法国 Dilor 公司的 LabRam 型共焦显微拉曼仪,激发光源为氩-氦离子激光器,激发线波长为 632.8 nm;电化学拉曼实验的电位是由 XHD—型恒电位仪控制的;使用德国 LEO 公司生产的 LEO1500 场发射扫描电镜来观测纳米粒子;电化学循环伏安(CV)实验在 CHI 631b 型电化学工作站(上海辰华仪器厂)上进行;研究电极为直径 3 mm 的玻碳电极,辅助电极为铂丝环电极,参比电极为饱和甘汞电极。电化学循环伏安(CV)和电化学拉曼光谱实验均在常温下进行,实验中所用试剂均为分析纯,所用溶液均用电阻率为 $18.2 \text{ M} \cdot \text{cm}$ 的超纯水配制。

2.2 金纳米空球的制备

金纳米空球的制备方法是將一定量 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的抗坏血酸溶液迅速加入至 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SeO}_3$ 溶液中,在室温下搅

拌,保持 30 min,即可制得非晶硒溶胶(a-Se)^[11-13];取上述 a-Se 溶胶 20 mL,向其中加入一定量的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的抗坏血酸溶液,在搅拌的条件下,使用步进电机控制的注射器,将一定量的 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HAuCl}_4$ 溶液,均匀地滴入上述溶液中后反应 3 hur,得到金包硒核壳结构纳米粒子($\text{Se}_{\text{core}} @ \text{Au}_{\text{shell}}$);然后将上述 $\text{Se}_{\text{core}} @ \text{Au}_{\text{shell}}$ 纳米粒子离心浓缩,加入水合肼,放置一段时间后即制得金纳米空球($\text{Au}_{\text{Hollow}}$)。

2.3 金纳米空球修饰 GC 电极的制备

将上述合成的金纳米空心球离心清洗后,移去离心管上层的清液,将底部纳米粒子的浓缩液组装到玻碳(GC)电极表面,置于真空干燥器中干燥,制得金纳米空球修饰 GC 电极($\text{Au}_{\text{Hollow}}/\text{GC}$)。

3 结果与讨论

图 1 中(a)、(b)、(c)分别为非晶硒溶胶(a-Se)、金包硒核壳结构纳米粒子($\text{Se}_{\text{core}} @ \text{Au}_{\text{shell}}$)以及超声破碎后金纳米空心球($\text{Au}_{\text{Hollow}}$)的 SEM 图。从图中可以看出纳米粒子均呈球形结构,且粒径分布比较均匀。 $\text{Se}_{\text{core}} @ \text{Au}_{\text{shell}}$ 纳米粒子表面比较粗糙形成颗粒状金原子团簇,说明金在非晶

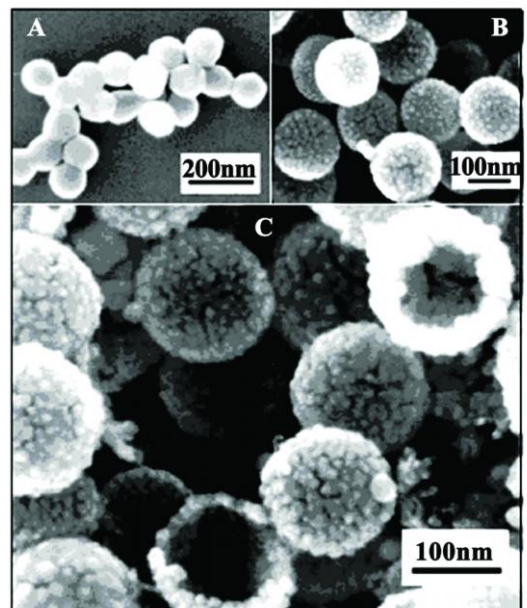


Fig. 1 SEM images of (A) amorphous selenium colloids, (B) $\text{Se}_{\text{core}} @ \text{Au}_{\text{shell}}$ nanospheres, and (C) hollow nanospheres of gold

硒溶胶表面上主要以三维方式生长。a - Se 溶胶的粒径约为 100 nm, 而 $\text{Se}_{\text{core}} @ \text{Au}_{\text{shell}}$ 和 $\text{Au}_{\text{Hollow}}$ 纳米粒子的粒径约为 150 nm, 由此可以推测金纳米空球的壳层厚度约为 25 nm。

图 2 中 (a)、(b)、(c) 分别为 a - Se 溶胶、 $\text{Se}_{\text{core}} @ \text{Au}_{\text{shell}}$ 纳米粒子以及 $\text{Au}_{\text{Hollow}}$ 纳米空球表面的拉曼光谱。从图中可以看出, a - Se 溶胶分别在波数 $\sim 251 \text{ cm}^{-1}$ 和 $\sim 488 \text{ cm}^{-1}$ 处各检测到一强拉曼谱峰和一弱拉曼谱峰; 在 $\text{Se}_{\text{core}} @ \text{Au}_{\text{shell}}$ 纳米粒子表面上谱峰 $\sim 251 \text{ cm}^{-1}$ 变得很弱, 谱峰 $\sim 488 \text{ cm}^{-1}$ 消失; 而在金纳米空球表面没有检测到任何 a - Se 溶胶拉曼信号。由此可知, $\text{Se}_{\text{core}} @ \text{Au}_{\text{shell}}$ 纳米粒子表面并没有完全被金所覆盖, 而是存在“针孔”; 同时也表明用作模板的 a - Se 溶胶在金纳米空球中已基本甚至完全被清除。

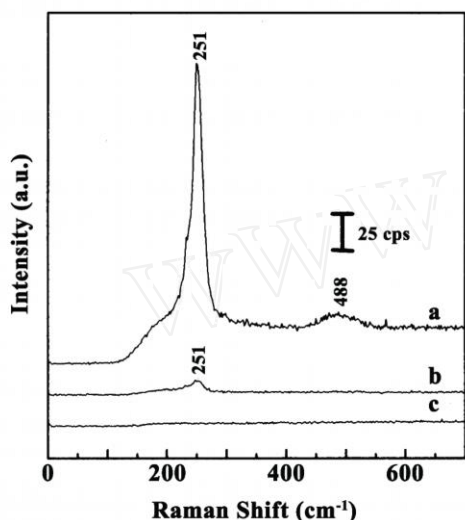


Fig. 2 Raman spectra of (A) amorphous selenium colloids, (B) $\text{Se}_{\text{core}} @ \text{Au}_{\text{shell}}$ nanospheres, (C) hollow nanospheres of gold

图 3 为 $\text{Au}_{\text{Hollow}}$ 纳米空球的 X 射线衍射 (XRD) 谱。从谱图中可以分辨出有五个谱峰, 衍射角 (2θ) 分别为 38.2° 、 44.4° 、 64.7° 、 77.7° 、 81.9° , 可对应归属为面心立方 (fcc) 金的 (111)、(200)、(220)、(311) 以及 (222) 晶面的特征衍射峰。

图 4 为 $\text{Au}_{\text{Hollow}}/\text{GC}$ 电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液中的 CV 曲线。由图可见, 曲线的峰形、峰位与多晶金电极的在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液中的 CV 曲线特征基本相同, 表明金纳米空

球与多晶金电极具有相似的电化学行为, 同时亦证实了图 2 的实验结果, 说明 a - Se 溶胶模板已基本被清除。

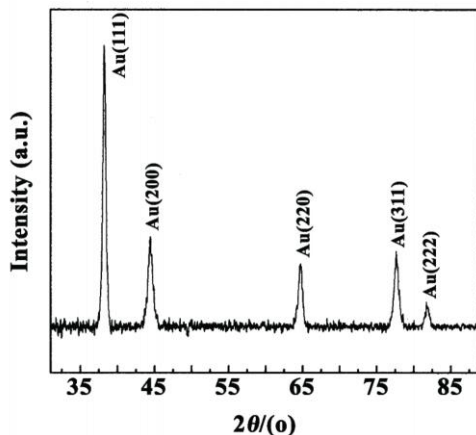


Fig. 3 X-ray diffraction pattern (XRD) of gold hollow nanospheres

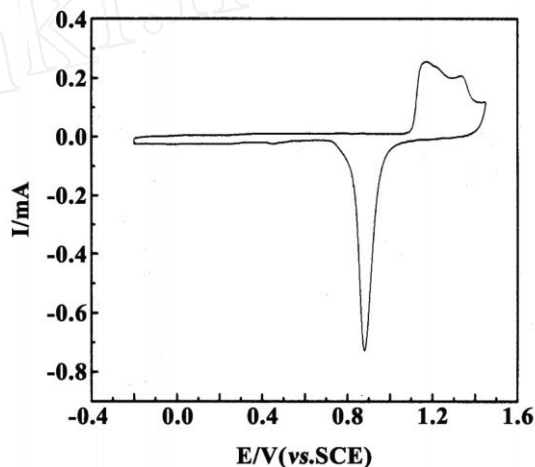


Fig. 4 Cyclic voltammograms of gold hollow nanospheres assembled on a GC electrode surface in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 . Scan rate: 50 mV/s

图 5 是金纳米空球在 $0.01 \text{ M NaSCN} + 0.1 \text{ M NaClO}_4$ 溶液中随电位变化的 SERS 谱。在 -0.80 V 出现位于 ~ 2048 和 2103 cm^{-1} 处的谱峰可分别指认为是 SCN^- 分子以 N 端吸附在金纳米空心球上的 C - S 伸缩振动^[14] 和以 S 端吸附在金纳米空球上的 C - N 伸缩振动^[15], 前者随着电位的正移其强度逐渐减小, 至 0.60 V 时基本消失, 谱峰位置随着电位的正移则逐渐蓝移。后者随着电位的正移其强度先增大后减小,

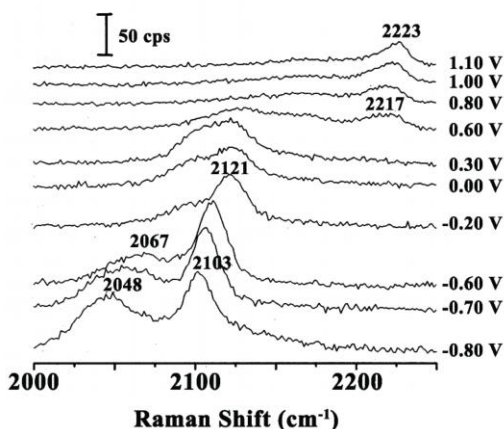


Fig. 5 Potential dependent SERS spectra of SCN^- adsorbed on gold hollow nanospheres assembled on a GC electrode Solution : 0.01 M $\text{NaSCN} + 0.1 \text{ M NaClO}_4$ Excitation line : 632.8 nm. Acquisition time : 20 s

至 0.80 V 时该谱峰基本消失,而其谱峰位置随着电位的正移亦向高波数方向移动。有趣的是在 -0.60 V 出现位于 $\sim 2217 \text{ cm}^{-1}$ 的第三个谱峰,该峰可指认为 SCN^- 离子以 S、N 两端吸附在金纳米空心球上的 C-N 伸缩振动^[15],随着电位的上升,该谱峰强度呈逐渐增大趋势,而谱峰位置同样向高频方向移动。以上三个谱峰所对应的振动频率均随着电位的升高向高波数方向移动的现象归因于电化学 Stark 效应^[17]。在 -0.8 V ~ -0.2 V 电位区间,金纳米空心球上以 N 端吸附 SCN^- 分子 C-S 伸缩振动谱峰和以 S 端吸附 SCN^- 分子 C-N 伸缩振动谱峰频率的电化学 Stark 效应 $d\nu_{\text{CS}}/dE$ 及 $d\nu_{\text{CN}}/dE$ 值分别约为 $80 \text{ cm}^{-1}/\text{V}$ 和 $30 \text{ cm}^{-1}/\text{V}$;而在 0.6 V ~ 1.1 V 电位区间,桥式吸附方式 SCN^- 分子 C-N 伸缩振动谱峰频率的 $d\nu_{\text{CN}}/dE$ 值则约为 $12 \text{ cm}^{-1}/\text{V}$ 。以上实验结果表明,在 $< +0.6 \text{ V}$ 的电位区间, SCN^- 离子分别以 S 和 N 端竞争吸附在金纳米空球表面;而在 $> +0.6 \text{ V}$ 的电位区间, SCN^- 离子则以 S 和 N 端双齿吸附的方式平躺吸附在电极表面上。 SCN^- 在金纳米空球上吸附的特征与在金电极上相似,且 SERS 信号较强,这主要归因于纳米粒子自身的性质以及粒子间电磁场的耦合作用^[18]。也许,通过调控金纳米空球的大小及壳层厚度,并改进组装方法,有望获得具有更大增强的 SERS 基底,后续研究

工作正在进之中。

3 结论

综上所述,我们利用非晶硒溶胶作模板合成了粒径约为 150 nm,壳厚约为 25 nm 的金纳米空球 ($\text{Au}_{\text{Hollow}}$),将其组装在玻碳电极表面,以 SCN^- 离子为探针获得了 SCN^- 离子随电位变化的电化学原位 SERS 谱图。初步研究结果表明金纳米空球具有较强的 SERS 活性。

参考文献:

- [1] Alivisatos A P. Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals [J]. *J Phys Chem*, 1996, 100: 13226 - 13239.
- [2] Nabika H, Deki S. Enhancing and quenching functions of silver nanoparticles on the luminescent properties of europium complex in the solution phase [J]. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 9161 - 9164.
- [3] Schmid G. Clusters & colloids: from theory to application [M]. VCH: Weinheim, 1994.
- [4] Sun Y G, Xia Y N. Shape - controlled synthesis of gold and silver nanoparticles [J]. *Science*, 2002, 298: 2176 - 2179.
- [5] Hu J Q, Zhang Y, Liu B, et al. Synthesis and properties of tadpole - shaped gold nanoparticles [J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 9470 - 9471.
- [6] Teng X W, Black D, Watkins N J, et al. Platinum - maghemite core - shell nanoparticles using a sequential synthesis [J]. *Nano Lett*, 2003, 3: 261 - 264.
- [7] 张勇, 任斌, 田中群. 铂纳米立方体的合成及其 SERS 活性研究 [J]. *光散射学报*, 2006, 18: 302 - 305.
- [8] S M Nie, S R Emery. Probing single molecules and single nanoparticles by surface - enhanced Raman scattering [J]. *Science*, 1997, 275: 1102 - 1106.
- [9] Tian Z Q, Gao J S, Li X Q, et al. Cansurface Raman spectroscopy be a general technique for surface science and electro - chemisry [J]. *J Raman Spectrosc.*, 1998, 29: 703 - 711.
- [10] Tian Z Q, Ren B, Wu D Y. Surface - enhanced Raman scattering: from noble to transition metals and from rough surfaces to ordered nanostructures [J]. *J Phys Chem B*, 2002, 106: 9463 - 9483.
- [11] Mayers B, Jiang X, Sunderland D, et al. Hollow nanostructures of platinum with controllable dimen-

- sions can be synthesized by templating against selenium nanowires and colloids [J]. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 13364 - 13365.
- [12] Mees D R, Pysto W, Tracha P J. Formation of selenium colloids using sodium ascorbate as the reducing agent [J]. *J Colloid Interface Sci*, 1995, 170: 254 - 259.
- [13] Gates B, Mayers B, Grossman A, et al. A sonochemical approach to the synthesis of crystalline selenium nanowires in solutions and on solid supports [J]. *Adv Mater*, 2002, 14: 1749 - 1752.
- [14] Bewick A, Pons S. Infrared spectroscopy of the electrode - electrolyte solution interface, *Adv. Infrared Raman Spectrosc.*, 1985, 12: 1 - 63.
- [15] Corrigan D S, Gao P, Leung L, et al. Comparisons between surface infrared and surface - enhanced Raman spectroscopies: band frequencies, bandwidths, and selection rules for pseudohalide and related adsorbates at gold and silver [J]. *Langmuir* 1986, 2: 744 - 752.
- [16] Li X, Gewirth A A. Potential - dependent reorientation of thiocyanate on Au electrodes [J]. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 11674 - 11683.
- [17] Lambert D K. Stark effect of adsorbate vibrations [J]. *Solid State Commun.*, 1984, 51: 297 - 300.
- [18] Xu H X, Bjerneld E J, Käll M, et al.. Spectroscopy of single hemoglobin molecules by surface enhanced ramanscattering [J]. *Phys Rev Lett* ., 1999, 83: 4357 - 4360.

www.cnki.net