

[研究简报]

金纳米粒子膜的电化学合成及 SERS 活性分析

沈理明¹, 杨志林², 任 斌², 吴德印², 顾仁敖¹, 田中群²

(1. 苏州大学化学系, 苏州 215006; 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)

关键词 电化学合成; 金纳米粒子膜; 表面增强拉曼光谱; 有限时域差分方法

中图分类号 O64 文献标识码 A 文章编号 0251-0790(2005)09-1732-03

表面增强拉曼散射 (SERS) 是从分子水平上表征表面或界面结构及其过程的灵敏技术, 该技术的关键之一是通过制备具有纳米级大小的颗粒使 SERS 信号得到增强. 研究制备大小和形貌可控的金属纳米粒子不仅具有实际应用价值, 而且有助于揭示 SERS 增强机理^[1]. Wang 等^[2]曾用电化学方法合成金纳米棒, 我们则采用该方法, 一步制得具有 SERS 活性的金纳米粒子膜, 并研究了实验条件对金纳米粒子膜形貌和 SERS 活性的影响.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂 德国里奥公司的 LEO-1530 扫描电镜; 法国 Dibr 公司的 LabRam 型共焦显微拉曼系统, 激发光是 632.8 nm 的激光, 用 Olympus 50 倍的长工作距离物镜.

所用试剂均为分析纯, 配制溶液用电阻为 18.0 M 以上的超纯水.

1.2 实验过程 选用玻璃槽作电解池, 以金片和铂片 (3 cm × 1 cm × 0.05 cm) 分别作为阳极和阴极, 两电极间距 5 mm, 电解液由十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 及四辛基溴化铵 (TOAB) 水溶液、丙酮及环己烷混合而成. 将银片浸入电解液中. 电解池置于超声清洗器中, 恒定水浴温度. 保持超声, 控制电流 5 mA 进行电解. 起初溶液在超声的作用下呈乳白色; 电解 10 min 左右, 溶液中出现紫红色. 电解结束时撤去电极, 静置 24 h, 在气液界面形成金纳米粒子膜.

2 结果与讨论

2.1 实验条件对金纳米粒子膜形貌的影响 为研究诸多实验因素对金纳米粒子膜表面结构的影响, 利用正交表 $L_8(2^7)$, 设计正交试验方案 (见表 1 和表 2) 进行实验. 表 1 中涉及 A 至 G 的 7 个因素分别是水、丙酮和环己烷的体积, 电解时间、银片面积、TOAB 和 CTAB 物质的量之比以及电解时水浴的温度. 每个因素取 2 个水平.

图 1 是在不同条件下制得的金纳米粒子膜形貌的 SEM 图, 图中编号与实验编号对应关系见表 2. 5 号实验得到的金纳米粒子膜松散 (肉眼观察), SEM 及后续的测试未进行. 从图 2 可以看出, 不同条件下合成的金纳米膜中, 粒子的大小、形状及间距都不同. 尺寸较小的粒子彼此排列较紧密. 尺寸较大

Table 1 Factor and level of orthogonal design

Factor	A	B	C	D	E	F	G
	$V(\text{H}_2\text{O})/\text{mL}$	$V[(\text{CH}_3)_2\text{CO}]/\text{mL}$	$V(\text{C}_6\text{H}_{12})/\text{mL}$	t/min	$S_{\text{Ag}}/\text{cm}^2$	$n_{\text{TOAB}}/n_{\text{CTAB}}$	$t/$
Level 1	2.0	1.5	1.0	25	1 × 3	1 12	40
Level 2	1.5	1.0	0.7	20	1 × 1	1 15	42

收稿日期: 2004-12-24

基金项目: 国家自然科学基金 (批准号: 2037304, 90206039, 20021002) 和教育部博士学科点基金 (批准号: 20040384010) 资助.

联系人简介: 顾仁敖 (1940 年出生), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事光谱电化学等研究. E-mail: ragu@suda.edu.cn

田中群 (1955 年出生), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事纳米电化学和光谱电化学等研究. E-mail: zqtian@xmu.edu.cn

Table 2 Experimental designs and results based on $L_8(2^7)$

No	A	B	C	D	E	F	G	Raman intensity of the $1\ 509\ \text{cm}^{-1}$	Morphology of AuNPs films
								band of R6G/cps	
1	1	1	1	1	1	1	1	16 935	Fig 1 (A)
2	1	1	1	2	2	2	2	15 053	Fig 1 (B)
3	1	2	2	1	1	2	2	15 834	Fig 1 (C)
4	1	2	2	2	2	1	1	24 245	Fig 1 (D)
5	2	1	2	1	2	1	2	N/A	N/A
6	2	1	2	2	1	2	1	22 955	Fig 1 (E)
7	2	2	1	1	2	2	1	15 600	Fig 1 (F)
8	2	2	1	2	1	1	2	17 977	Fig 1 (G)

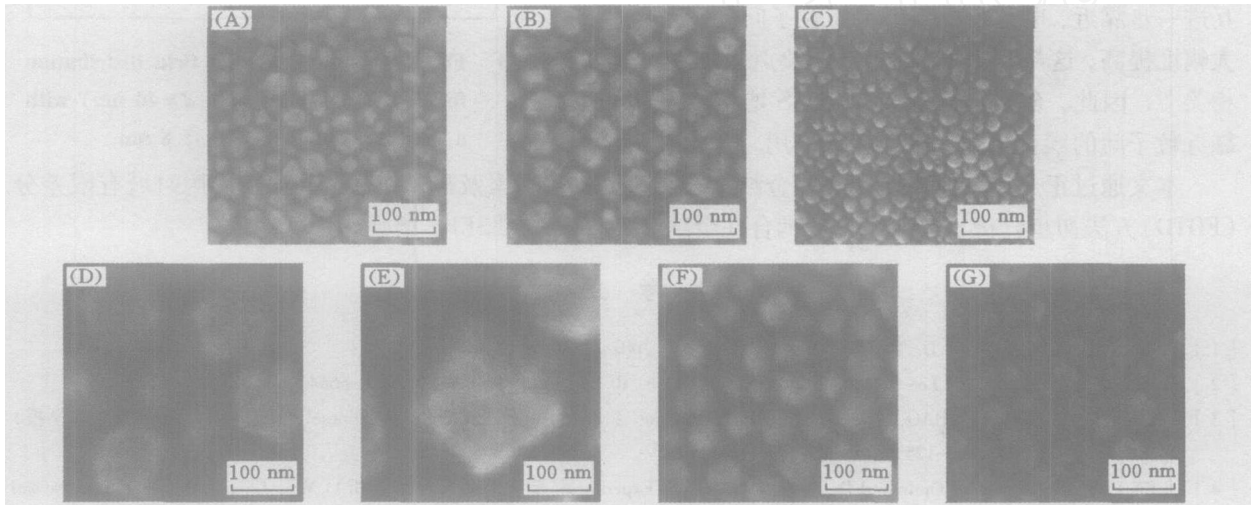


Fig 1 SEM images of AuNPs Films

The AuNPs films of (A—G) were prepared respectively by the condition of No. 1—4 and 6—8 in Table 2.

的粒子形状逐渐偏离球形, 其某些部位曲率半径较大.

2.2 金纳米粒子膜的表面增强拉曼光谱 以罗丹明 6G(R6G)作为探针分子, 研究以上金纳米粒子膜的 SERS活性. 图 2是 R6G吸附在 4号金纳米粒子膜上的 SERS谱. 图 2中 $1\ 308$, $1\ 359$, $1\ 509$, $1\ 571$ 和 $1\ 645\ \text{cm}^{-1}$ 是 R6G分子中与苯环相关的一系列碳碳双键伸缩振动, 属于 R6G的特征拉曼振动频率^[3]. 本文以 R6G SERS谱中 $1\ 509\ \text{cm}^{-1}$ 最强峰的强度为标准, 比较了合成条件对金纳米粒子膜结构和 SERS强度的影响 (表 2). 结果表明, 合成条件中影响 R6G SERS强度的主要因素为电解时间、银片面积和水浴温度; 通过直观分析^[4]得出的最佳合成条件为 $A_1B_2C_1D_2E_1F_1G_1$ (表 1).

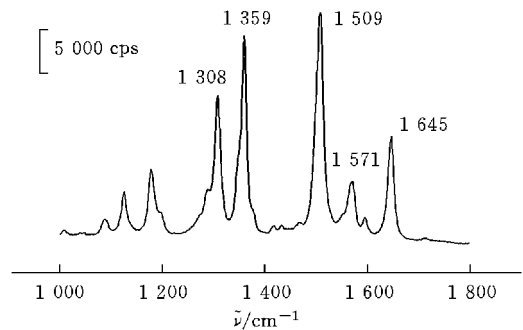


Fig 2 SERS spectrum R6G adsorbed on AuNPs films from a solution containing 1×10^{-5} mol/L RGG

进一步分析 SEM和 SERS结果可以发现, 影响金纳米粒子膜上的 SERS强度的本质原因是组成金纳米粒子膜的粒子的大小、形状及间距等. 4号和 6号金纳米粒子膜的 SERS强度较大, 可能主要是尺寸较大的粒子其形状逐渐偏离球形, 粒子上曲率较大的部分由于避雷针效应与表面等离子体共振的效应共同作用, 导致这些部位吸附分子的拉曼散射信号得到更大增强.

从图 2可以看出, 金纳米粒子构成比较紧密的集合体, 粒子之间的距离常在几个纳米的范围内. 在这种情况下, 金纳米粒子膜的光学性质与通常较为稀薄的溶胶粒子不同, 研究 SERS机理时必须更多地考虑粒子之间耦合的影响. 为了分析粒子间耦合在 SERS中的具体作用, 采用时域有限差分 (FDTD)方法作初步分析^[5].

由于以上实验所得多数金纳米粒子膜中粒子平均尺寸在 30~40 nm 之间,故计算中取粒子的粒径为 40 nm. 入射光的波长取 632.8 nm, 粒子间的最小间距为 3 nm, 入射平面波的电场矢量沿过两个粒子中心的轴偏振, 计算结果如图 3 所示. 由图 3 可以看到, 由于受纳米粒子之间耦合的影响, 两粒子最靠近处表面电场振幅增大约 17 倍, 这近似对应约 5 个数量级以上的 SERS 增强因子, 而粒子上其它部位的电场增强则明显较弱. 进一步计算表明, 40 nm 的金纳米粒子并非最佳的 SERS 活性粒子, 增强因子在一定范围内随着粒径增大而迅速增加. 预计合适粒径的金纳米粒子相互进一步靠近, 电磁增强因子由于粒子间耦合的作用而大幅度提高, 这与单分子 SERS 中的热点 (Hot spot) 密切相关^[6]. 因此, 金纳米粒子膜的 SERS 增强机制中相互靠近粒子间的耦合起着非常重要的作用.

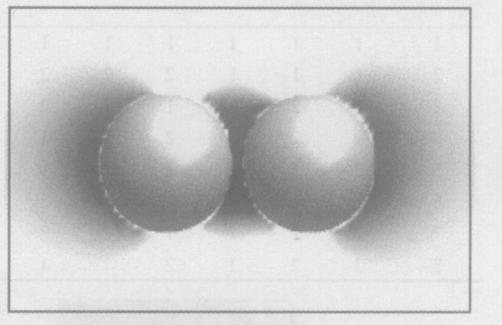


Fig 3 FD TD simulated electric field distribution for two gold nanospheres($d = 40$ nm) with a separation of 3 nm at 632.8 nm

本文通过正交试验研究影响合成金纳米粒子膜的主要因素及最佳实验条件, 并采用时域有限差分 (FD TD) 方法初步分析了粒子间相互耦合在金纳米粒子膜中的 SERS 增强作用.

参 考 文 献

- [1] Tian Z Q , Ren B . , Wu D . Y . J. Phys Chem. B[J], 2002, **106**(37): 9463—9483
- [2] Yu Y. Y. , Chang S S , Lee C L . *et al.* J. Phys Chem. B[J], 1997, **101**(34): 6661—6664
- [3] HU Jia-Wen(胡家文) , ZHAO Bing(赵冰) , XU Wei-Qing(徐蔚青) *et al.* Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2002, **23**(1): 123—125
- [4] REN Lu-Quan(任露泉). Optimized Design and Analysis of Experiment(实验优化设计与分析) [M], Changchun: Jilin Science and Technology Press, 2001
- [5] Krug J. T. II , Sanchez E. J. , Xie X. S. J. Chem. Phys [J], 2002, **116**(24): 10895—10901
- [6] Futanata M. , Maruyama Y. , Ishikawa M. . J. Phys Chem. B[J], 2003, **107**(31): 7607—7617

Electrochemical Synthesis and Analysis of SERS Activity of Gold Nanoparticles Films

SHEN Li-Ming¹, YANG Zhi-Lin², REN Bin², WU De-Yin²,
GU Ren-Ao^{1*}, TIAN Zhong-Qun^{2*}

(1. Department of Chemistry, Suzhou University, Suzhou 215006, China;

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

Abstract Surface-enhanced Raman scattering (SERS)-active gold nanoparticles (AuNPs) films were prepared with a one-step electrochemical method. The orthogonal design was used to investigate the experimental conditions influencing the morphologies and the SERS activity of the AuNPs. A condition was found to obtain the optimal SERS activity. The SEM study reveals that the AuNPs films were composed of closely packed AuNPs. The Finite Difference Time Domain (FD TD) simulation result indicates that the coupling between particles plays an important role in the enhancement SERS of AuNPs.

Keywords Electrochemical synthesis; Au nanoparticles films; SERS; FD TD

(Ed : D, I)