

文章编号 : 1004-5929(2004)03-0221-04

银和去合金银 - 金纳米粒子的 SERS 活性研究^{***}

周海辉¹, 吴德印¹, 胡建强¹, 连天泉², 田中群^{*1}

(1. 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 zqtian@xmu.edu.cn;

2. 美国乔治亚州亚特兰大市 Emory 大学化学系 30322)

摘 要: 用乙二醇还原硝酸银, 聚乙烯吡咯烷酮作表面活性剂合成了大量的银纳米颗粒。银纳米颗粒和 H₂AuCl₄ 发生置换反应后形成去合金银 - 金纳米粒子。以吡啶和 SCN⁻ 作为探针分子研究了它们的 SERS 活性。结果表明, 当探针分子吸附于银纳米颗粒和去合金银 - 金纳米粒子上时, 探针分子的特征振动峰强度增强、频率发生位移。SERS 可表征纳米粒子物理和化学性质的变化。

关键词: SERS; 银; 金; 纳米粒子

中图分类号: O657.37 **文献标识码:** A

The Study of SERS on the Silver Nanoparticles and Dealloyed Ag-Au Nanoparticles

ZHOU Hai-Hui¹, WU De-yin¹, HU Jian-Qiang¹, LIAN Tian-qiang², TIAN Zhong-qun^{*1}

(1. Department of chemistry, State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surface, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 2. Department of Chemistry,

Emory University, Atlanta, Georgia 30322, USA)

Abstract: Silver nanoparticles were synthesized by reducing silver nitrate with ethylene glycol in the presence of poly(vinyl pyrrolidone). Then large quantities of dealloyed Ag - Au nanoparticles were prepared by reacting aqueous H₂AuCl₄ solutions with silver nanoparticles. Finally, SERS activity of silver nanoparticles and dealloyed Ag - Au nanoparticle was investigated by using pyridine and SCN⁻ as probe molecules. The results indicate the frequencies and intensities of active vibrational mode of pyridine and SCN⁻ change with silver nanoparticles and dealloyed Ag - Au nanoparticles. Our result also shows SERS could be used to characterize the physical and chemical properties of the nanoparticle substrates.

Key words: SERS; silver; gold; nanoparticle

引 言

金属纳米材料具有一些特殊的性能, 如特殊的催化、光学、电子性能等, 因此, 金属纳米材料的制备、表征、性能与应用研究越来越受到人们的关注^[1-3]。当粒子尺寸减小到一定程度时, 会引起纳米材料在宏观性质上的变化, 这称为纳米粒子的小尺寸效应^[4]。例如由于小尺寸效应, 纳米粒子具有特殊的光学性能等^[4]。近年来纳米粒子作为表面增强拉曼光谱(SERS)基底的研究取得重要进展^[5],

* 收稿日期: 2003-07-21

基金项目: 国家自然科学基金资助(20228020 和 20021002)

** 通讯联系人。

我们组已成功用地用 SERS 表征了有序银纳米线阵列^[6]和纯化学还原法制备的银纳米棒^[7,8]的光学性能。另一方面,表面增强拉曼光谱(SERS)由于具有检测表面物种的极高灵敏度,它在研究纳米粒子的物理和化学性质方面具有独特的优势。因为纳米粒子的尺寸和形状均会影响表面等离子体共振效率,从而改变表面增强拉曼光谱(SERS)谱峰强度,所以 SERS 谱峰的强度和频率变化可反映基底纳米粒子性质的变化。因此,本文合成银纳米颗粒和银被金取代后所形成的去合金银-金纳米粒子,并经组装后作为 SERS 基底,以吡啶和 SCN^- 作为探针分子,研究其有关表面增强拉曼散射(SERS)效应。由于吡啶和 SCN^- 与银纳米颗粒和去合金银-金纳米粒子作用不同,它们的 SERS 信号强度和谱峰频率将有所变化。

实 验

1. 银纳米颗粒的制备

用无水乙二醇作为溶剂配制硝酸银溶液和聚乙烯吡咯烷酮溶液。在 160 加热无水乙二醇 1 小时后,加入硝酸银和聚乙烯吡咯烷酮,伴随搅拌反应混合物再在 160 保持 45min^[9]。

2. 去合金银-金纳米粒子的制备

首先用体积约 22.7 倍的超纯水将银纳米颗粒稀释,然后取 5ml 稀释过的银纳米颗粒在 100 加热 10min,再伴随搅拌加入 HAuCl_4 水溶液至体系颜色稳定^[10]。

3. 仪器

实验中用 DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器合成银纳米颗粒和去合金银-金纳米粒子。为了做透射电镜实验,用 TGL-16C 型台式离心机离心分离银纳米颗粒和去合金银-金纳米粒子。银和去合金银-金纳米粒子的形貌用型号为 JEM-100CXII 的透射电镜表征。采用 Dilor 公司的 LabRam 型共焦显微拉曼光谱仪检测表面增强拉曼光谱(SERS)。

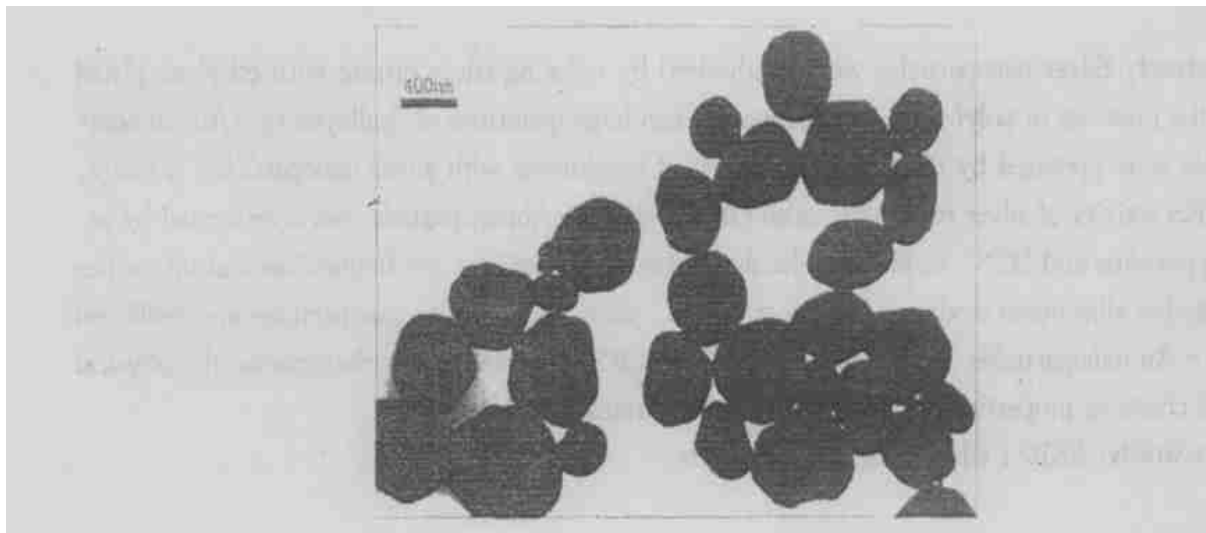


Fig. 1 银纳米粒子的透射电镜图

结果与讨论

图 1 是银纳米粒子的透射电镜照片,从图中可以看出银纳米粒子的粒径分布较宽。本文用化学还原法合成银纳米粒子^[9],乙二醇作为还原剂和溶剂,硝酸银作为氧化剂,聚乙烯吡咯烷酮作为表面活性剂。因为标准电极电势 $\text{AuCl}_4^- / \text{Au}$ (0.99V, 相对于标准氢电极) 大于 Ag^+ / Ag (0.80V, 相对于标准氢电极),我们采用银纳米粒子可与 HAuCl_4 水溶液发生置换反应合成去合金银-金纳米粒子。首先,银纳米颗粒作为模板,金纳米粒子在银纳米颗粒周围成核进而生长。由于 HAuCl_4 和 AgCl 扩散

都经过银纳米颗粒这个模板,所以这时银被金取代后形成的纳米颗粒形状是不完整的。但当反应混合物继续在 100 回流时,纳米金颗粒通过 Ostwald 生长过程重构并在银纳米颗粒周围形成封闭的银—金合金纳米壳^[10]。当加入 HAuCl_4 的量大于形成空腔银—金纳米壳所需要的量时,银原子选择性地从银—金合金纳米壳离开而导致空腔银—金合金纳米壳形貌的重构并出现针孔,当针孔的数量多到一定程度时,它们彼此接合而形成孔,并且整个过程中 Ag^+ 与 Cl^- 的浓度积小于 AgCl 的 K_{sp} , AgCl 溶解在水中,因此可形成去合金银—金纳米粒子^[11]。

为了研究银纳米粒子和去合金银—金纳米粒子 SERS 活性,我们分别将它们组装在处理过的硅片上作为 SERS 基底,以吡啶和 SCN^- 作为探针分子检测 SERS 信号。图 2 是 10mM 吡啶在银纳米粒子和去合金银—金纳米粒子上的 SERS 谱图。在这两种纳米粒子上吡啶的全对称环呼吸振动 (A_1)、三角对称畸变 (A_1)、面内 C-H 弯曲振动 (B_2 和 A_1)、环伸缩振动 (B_2 和 A_1) 的频率相同,分别是 1008cm^{-1} 、 1035cm^{-1} 、 1153cm^{-1} 、 1218cm^{-1} 、 1569cm^{-1} 和 1596cm^{-1} ,仅面内 C-H 弯曲振动 (A_1) 的振动频率从 1068cm^{-1} 减小到 1066cm^{-1} 。在两种纳米粒子上吡啶分子的振动频率变化较小,这表明吡啶分子与这两种纳米粒子的化学成键性质非常类似。这主要是吡啶分子在两种纳米粒子上都是以 N 端吸附,通过氮孤给予到金属未占据能带成键。但银的费米能级比金的要高,去合金银—金纳米粒子上带有负电荷。这减弱了吡啶与金纳米粒子之间的成键,导致吡啶分子在银纳米粒子和去合金银—金纳米粒子上的 Ag-N 键和 Au-N 键的强度类似,甚至 Au-N 键比 Ag-N 键更弱,以至于 SERS 谱中两个环呼吸振动的相对强度发生变化。同时在去合金银—金纳米粒子表面的吸附吡啶的拉曼光谱类似于气相中吡啶分子的拉曼光谱也证明了上面的解释。同时在银纳米粒子表面由于存在电荷转移增强,以致两种纳米粒子上表面拉曼光谱的相对强度有较大区别。

图 3 是 10mM 硫氰酸钠在银纳米粒子和去合金银—金纳米粒子上的 SERS 谱图。位于 2111cm^{-1} 和 2105cm^{-1} 处的谱峰可指认为 SCN^- 以 S 端吸附在纳米粒子上的 C-N 伸缩振动。 SCN^- 的 C-N 伸缩振动频率从 2111cm^{-1} 仅减小到 2105cm^{-1} , SERS 谱的谱峰强度相近,它们的半峰宽分别为 81cm^{-1} 和 87cm^{-1} ,这表明 SCN^- 在两种纳米粒子上的成键机理相同,电磁场增强效应几乎相近。

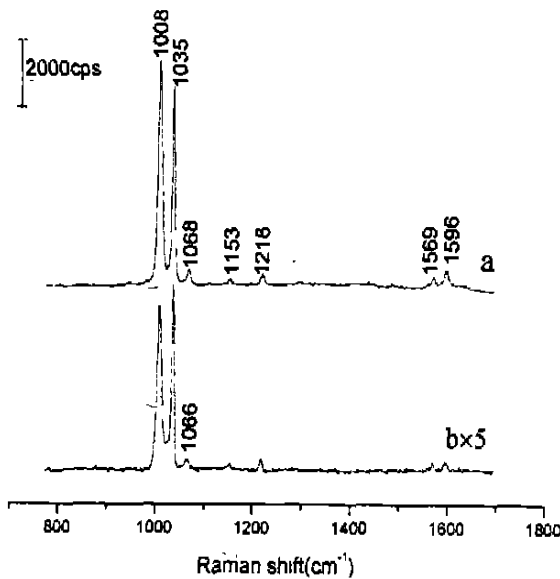


Fig. 2 银纳米粒子组装上硅片的 SERS 谱图(a) 和去合金银—金纳米粒子组装上硅片的 SERS 谱图(b)。溶液:10mM 吡啶 激发线 632.8nm

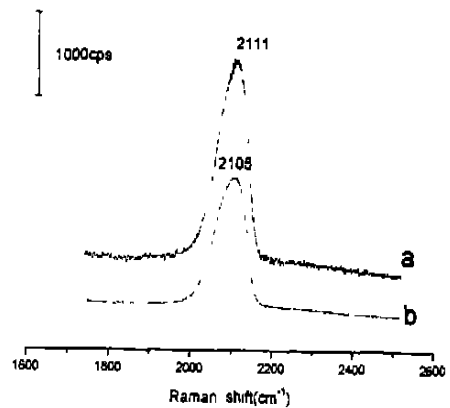


Fig. 3 银纳米粒子组装上硅片的 SERS 谱图(a) 和去合金银—金纳米粒子组装上硅片的 SERS 谱图(b)。溶液:10mM 硫氰酸钠 激发线 632.8nm

结 论

综上所述,我们用化学还原法在乙二醇体系中合成了银纳米颗粒和去合金银 - 金纳米粒子^[9,10],并以它们作为 SERS 基底得到了吡啶和 SCN^- 的 SERS 谱图。通过对吡啶和 SCN^- 的 SERS 谱的峰位置和峰强度的比较和分析,我们得出在银纳米颗粒和去合金银 - 金纳米粒子表面上的电磁场增强效应较为相似,但由于两种纳米粒子具有不同的电子性质,对不同的吸附分子表现出不同的化学增强效应,其中吡啶分子在银纳米粒子上具有显著的增强效应是由于电荷转移机理的贡献。本文研究结果表明 SERS 谱技术可作为检测纳米粒子的物理和化学性质的一种手段。

感谢国家自然科学基金委(20228020 和 20021002)的大力支持。

参考文献:

- [1] M. Brust, C. J. Kiely. Some recent advances in nanostructure preparation from gold and silver particles: a short topical review[J]. Colloids and Surfaces, 2002, 202:175.
- [2] P. V. Kamat. Photophysical, Photochemical and Photocatalytic Aspects of Metal Nanoparticles [J]. J. Phys. Chem. B, 2002, 106:7729.
- [3] D. J. Maxwell, J. R. Taylor, S. M. Nie. Self-Assembled Nanoparticles Probes for Recognition and Detection of Biomolecules[J]. J. Am. Chem. Soc., 2002, 124:9606.
- [4] 张志雄, 崔作林. 纳米技术与纳米材料[M]. 国防工业出版社, 北京, 2000.
- [5] Tuan Vo-Dinh. Surface-enhanced Raman Spectroscopy using Metallic Nanostructures[J]. Trends in analytical chemistry, 1998, 17(8/9).
- [6] 徐云峰, 汤傲, 姚建林等. 有序银纳米线列的表面增强拉曼光谱研究[J]. 光散射学报, 2002, 13(4):216.
- [7] 胡建强, 吴继红, 任斌等. 纯化学还原法制备银纳米棒及其 SERS 活性研究[J]. 光散射学报, 2002, 13(4):226.
- [8] J. Q. Hu, Q. Chen, Z. X. Xie, et al. A Simple and Effect Route for the Synthesis of Crystalline Silver Nanorods and Nanowires[J]. Adv. Fun. Mater., 2004, 14(2):183.
- [9] P. Y. Silvert, R. Herrera-Urbina, K. Tekaiia-Elhissen. Preparation of Colloidal Silver Dispersions by the Polyol Process Part 2. ⁺—Mechanism of particle formation[J]. J. Mater. Chem., 1997, 7:293.
- [10] Y. G. Sun, B. T. Mayers, Y. N. Xia. Template-Engaged Replacement Reaction: A One-Step Approach to the Large-Scale Synthesis of Metal Nanostructures with Hollow Interiors[J]. Nano. Letter. 2002, 2:481.
- [11] Y. G. Sun, Y. N. Xia. Mechanistic Study on the Replacement Reaction between Silver Nanostructures and Chloroauric Acid in Aqueous Medium[J]. J. Am. Chem. Soc., 2004, 126:3892.