

[研究简报]

吡啶在几种金属纳米线阵列上的表面增强喇曼光谱

潘谷平¹ 薛宽宏¹ 孙冬梅¹ 徐士民¹ 孔景临¹ 姚建林² 谢泳² 田中群² 王广厚³

(1. 南京师范大学化学系, 南京 210097; 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; 3. 南京大学物理系, 固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093)

关键词 多孔氧化铝样模; 纳米线; 表面增强喇曼光谱; 吡啶

中图分类号 O 657, O 626

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2001)04-0654-03

近 20 多年来利用表面增强喇曼光谱(SERS)的研究还仅限于 Ag, Au, Cu 这三种具有强 SERS 效应的金属^[1,2]。最近, 田中群^[3-5]等利用合适的表面处理方法和共焦喇曼光谱技术成功地获得了许多无机离子和有机小分子吸附在一系列的过渡金属(如 Pt, Ni, Fe, Pd, Rh, Co, Ru 等)上的 SERS 光谱, 拓宽了 SERS 的应用范围。但这些表面处理方法对基底进行处理时存在着较大的随机性, 从而导致对所得 SERS 信号的解释困难。近年来通过自组装膜、模板合成等技术可得比较有序具有强 SERS 效应的颗粒或表面^[2,6-11]。例如 Nie 等^[6,7,12]最近发现尺寸分布狭窄的 Ag 溶胶粒子(约 80~100 nm)能诱导出巨大的 SERS 增强; Freeman^[7]和 Chumanov 等^[8]则同时报道了将 Ag 和 Au 胶体微粒组装在聚合物基底上, 制得高活性的 SERS 基底。以上工作都表明制备有序纳米级金属颗粒表面将推动 SERS 的应用和机理研究。迄今, 半导体纳米线阵列上的喇曼光谱^[13,14]已有报道。而利用金属纳米线阵列作为 SERS 基底除关于样模合成法制备的 Ag 纳米线阵列上的 SERS^[11]之外, 尚未见其它相关报道。本文主要研究样模合成法制备金属纳米线的过程, 并以此为基底研究吡啶吸附的 SERS 光谱。

1 实验部分

99.99% 的纯铝箔经丙酮除油后, 用电化学方法抛光至镜面。铝的恒电位阳极氧化采用三电极系统在美国 EG & G 公司的 M 273 恒电位仪上进行, 工作电极为铝片, 对电极为铂片, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 电位为 10 V, 电解液为 15% (质量分数)的硫酸溶液, 在恒温 25 的条件下氧化 30 min。以下不同金属纳米线阵列所用的多孔氧化铝样模均在此条件下制得。

将氧化后的铝片与铂片构成二电极系统, 用 50 Hz 的交流电进行金属沉积, 沉积电压为 8~16 V, 时间从 5~12 min, 温度 $t=30$ 。沉积液的组成为: Cu 30 g/L CuSO₄·5H₂O, 10 g/L H₂SO₄; Ag 3 g/L AgNO₃, 16 g/L H₂SO₄; Au 3 g/L AuCl₃; Co 30 g/L CoSO₄·7H₂O, 20 g/L H₃BO₃; Ni 60 g/L NiSO₄, 30 g/L H₃BO₃。沉积了金属纳米线的多孔氧化铝用质量分数为 10% 的 NaOH 或 4% 的 H₃PO₄ 溶液逐步溶解氧化铝表面, 以测量金属纳米线表面吸附分子的喇曼光谱。喇曼光谱实验在法国 Dilor 公司的 LabRam I 型共焦显微喇曼光谱仪上进行^[3], 所用激光为仪器本身的 He-Ne 激光器, 波长为 632.8 nm, 到达样品的功率约为 12 mW。

2 结果与讨论

铝在酸性介质中的恒电位氧化过程分为: (1) 氧化电流随时间急剧下降, 主要因为生成了电阻极高的氧化物所致, 同时, 氧化电流的下降也说明了氧化物生成速度的减慢; (2) 氧化电流突然上升, 这可能由于氧化膜在酸性介质中的溶解速度相对增加, 氧化层逐渐变薄而产生最初的孔核, 导致原均匀分布的电场集中于孔底部的孔核, 从而导致某些点的氧化膜被击穿后电阻下降, 因此电流又急剧上

收稿日期: 1999-11-03

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 29973014)、江苏省自然科学基金(批准号: BK99062)和厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室资助

联系人简介: 薛宽宏(1941 年出生), 男, 教授, 从事电化学和纳米化学研究



升, 经过溶解和氧化的反复作用, 导致底部形成了微孔, 最后电流基本保持恒定; (3) 氧化铝的氧化和溶解速度基本达到平衡, 该阶段是多孔氧化铝的稳定生长阶段, 孔的形状和分布随氧化时间的延长而更加趋于规整。文献[15]给出了多孔氧化铝的结构。图1是沉积于多孔氧化铝样模中的有序金属Ni纳米线阵列的侧面TEM照片, 其中黑影部分为纳米线[氧化条件: 15%的硫酸溶液, 温度为25℃, 氧化电位为10 V (vs. SCE), 氧化时间为30 min; 沉积条件: 交流电压14 V, 时间10 min], 从图1



Fig 1 A TEM image of cross section of Ni nanowires array in porous alumina

可看出, 粗细几乎相等的金属纳米线平行、均匀地排列于多孔氧化铝中, 其纳米线直径 d 为 10 nm.

在多孔氧化铝中用交流电沉积金属纳米线时, 金属从纳米孔底部开始堆积, 不能填满纳米孔, 即金属纳米线阵列总是包埋在氧化铝基质中。在测表面喇曼光谱时, 需将部分氧化铝溶解除去, 以露出金属纳米线方能测试。图2是吡啶(Py)的溶液谱及分别吸附在Cu, Ag, Au, Ni和Co纳米线阵列上的表面喇曼谱图。由于氧化铝生成过程中铝和多孔氧化铝之间生成致密的氧化铝的阻挡层, 故金属纳米线和基底铝之间对于直流电是绝缘的, 故所有的表面喇曼光谱的测量均在不施加电位下进行。

在Py的溶液谱中位于1001和1034 cm^{-1} 的两个谱峰可分别指认为Py的全对称环呼吸振动和三角形环呼吸振动; 当Py吸附在以上5种金属的有序纳米线阵列上时, 这两个谱峰的强度比溶液谱明显增强, 而且其相应的谱峰位置发生较大的位移。因此在5种金属纳米线表面得到的是吸附Py的喇曼信号。此外, 图2中还出现了一些新的谱峰, 以Cu为例, 分别位于630, 1215和1593 cm^{-1} , 分别指认为Py的环面内变形振动(ν_{6a})、C—H面内变形振动(ν_{9a})和环伸缩振动(ν_{8a}); Cu, Ag, Au表面的SERS光谱和普通电化学氧化还原粗糙电极表面处于开路电位下的表面喇曼光谱特征相似。

我们不仅在常用作SERS活性基底的金属Ag, Cu, Au的纳米线阵列上获得吸附Py分子的表面喇曼谱图, 而且在通常被认为不能用作SERS活性基底的过渡金属Co和Ni的纳米线阵列上也首次获得了吸附Py分子的较高质量的表面喇曼谱图。吸附在纳米线上谱峰强度明显高于在过渡金属块体电极上的谱峰强度。在普通电化学氧化还原粗糙的Ni电极表面, 吸附分子Py的最大谱峰强度出现在电极电位约为-1.0 V处, 而在接近开路或未施加电位时, 几乎检测不到Py的表面喇曼信号^[2], 这可进一步拓宽SERS在过渡金属表面的应用。以上结果表明, 金属纳米线作为SERS基底, 对于过渡金属更为有效。研究中还观察到Py的谱峰强度和氧化铝的溶解时间有关。图3是用10%的NaOH溶液对

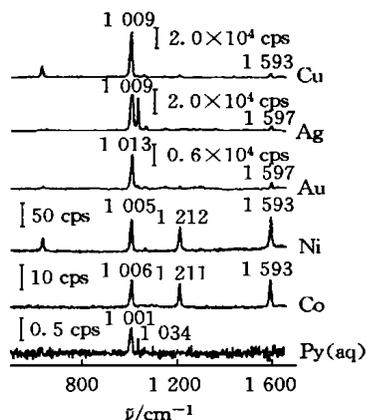


Fig 2 The normal Raman spectrum of pyridine and surface Raman spectra of pyridine adsorbed on different metal nanowire arrays in a solution of 0.01 mol/L Py and 0.1 mol/L KCl

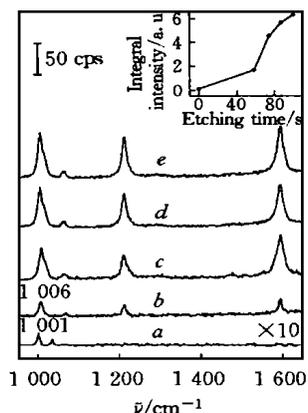


Fig 3 Surface Raman spectra of pyridine adsorbed on Ni nanowire arrays

The time for dissolving alumina oxide in the solution of 0.01 mol/L Py and 0.1 mol/L KCl, t/s : a 0; b 60; c 75; d 90; e 100

沉积了金属Ni的多孔氧化铝样模的表面进行溶解,并在不同溶解时间采集的喇曼谱图,图3插图为Py全对称伸缩振动谱峰的积分强度与溶解时间的关系。其中曲线a是未加10%的NaOH溶液时Py吸附在沉积了Ni的多孔氧化铝表面的谱图,从中可看出,只是在1001和1034 cm^{-1} 出现了Py的溶液谱峰,而未见其它的谱峰信号,这说明此时Ni纳米线被包埋在氧化铝中。曲线b—e则分别是溶解了60, 75, 90和100 s的表面喇曼谱图。由图3可知,用10%的NaOH溶液溶解 Al_2O_3 表面60 s后,开始出现吸附Py分子的表面增强喇曼信号,随着溶解时间的延长,由于纳米线的暴露部分逐渐增加而各个谱峰的强度也逐渐增强。但各个谱峰的位置没有变化。这种谱峰强度随纳米线露出表面的高度而变化的现象可能与复杂的SERS增强机理有关。以往的研究发现,化学增强机理和电磁场增强机理均不能很好地解释过渡金属表面的弱SERS效应^[16],因而可能存在其它形式的增强作用。

参 考 文 献

- 1 Fleishmann M., Hendra P. J., Mcquillan A. . Chem. Phys Lett [J], 1974, **26**: 163—166
- 2 Chang R. K., Furtak T. E., Eds. Surface Enhanced Raman Scattering[M], New York: Plenum, 1982
- 3 GAO Jin-Song(高劲松), REN Bin(任斌), HUANG Qun-Jian(黄群健) *et al.*. Electro. Chemistry(电化学)[J], 1996, **2**: 258—261
- 4 Ren B., Huang Q. J., Cai W. B. *et al.*. J. Electroanal Chem. [J], 1996, **415**: 175—178
- 5 Tian Z. Q., Gao J. S., Li X. Q. *et al.*. J. Raman Spectrosc [J], 1998, **29**: 703—711
- 6 Nie S., Emory S. R. . Science[J], 1997, **275**: 1102—1106
- 7 Freeman R. G., Grabar K. G., Allison K. A. *et al.*. Science[J], 1995, **267**: 1629—1632
- 8 Chumanov G., Sokolov K., Gregory B. W. *et al.*. J. Phys. Chem. [J], 1995, **99**: 9466—9471
- 9 Zhu T., Yu H. Z., Wang J. *et al.*. Chem. Phys Lett [J], 1997, **265**: 334—340
- 10 ZHU Tao(朱涛), WANG Jian(王健), FU Xiao-Yi(符小艺) *et al.*. Chinese J. Light Scattering(光散射学报)[J], 1997, **9**: 311—313
- 11 Suh J. S., Joo Y. . Bull. Korean Chem. Soc [J], 1995, **16**: 808—810
- 12 Kneipp K., Wang Y., Kneipp H. *et al.*. Phys. Rev. Lett [J], 1997, **78**: 1667—1670
- 13 Routkevitch D., Haslett T. L., Ryan L. *et al.*. Chem. Phys [J], 1996, **210**: 343—352
- 14 Suh J. S., Lee J. S. . Chem. Phys Lett [J], 1997, **281**: 384—388
- 15 Keller F., Hunter M. S., Robinson D. L. . J. Electro. Soc [J], 1953, **100**: 411—419
- 16 Cao P. G., Yao J. L., Ren B. *et al.*. Chem. Phys Lett [J], 2000, **316**: 1—5

Surface-enhanced Raman Scattering of Pyridine Adsorbed on Some Metal Nanowire Arrays

PAN Gu-Ping¹, XU E Kuan-Hong^{1*}, SUN Dong-Mei¹, XU Shi-Min¹, KONG Jing-Lin¹
YAO Jian-Lin², XIE Yong², TIAN Zhong-Qun², WANG Guang-Hou³

(1. Department of Chemistry, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China; 2. Department of Chemistry, Xianen University, National Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xianen 361005, China;
3. National Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract Nanowire arrays of various metals were fabricated from the template of porous alumina. We observed the strong surface-enhanced Raman scattering (SERS) signals of the adsorbed molecules such as pyridine not only at the noble metals nanowires that exhibit a high SERS activity, but also at Ni, Co nanowires that are normally considered to be non-SERS active substrates. The intensity of the species adsorbed at Ni nanowires is stronger than that on the conventionally roughened metal surface, and depends on the length of the nanowires out of alumina matrix. The metal nanowire arrays can be used as SERS active substrates.

Keywords Template of porous alumina; Nanowires; SERS; Pyridine

(Ed: F, X)