

• 研究论文 •

金银合金纳米粒子表面处理及其表面增强拉曼光谱研究

金毅亮 秦 维 蒋 芸 王 梅
姚建林* 黄 洁 顾仁敖*

(苏州大学化学化工学院 苏州 215123)

摘要 采用水合肼还原的方法制备了金银比例为 1 : 1 的金银合金纳米粒子, 紫外可见吸收光谱显示合成的溶胶只有一个介于金和银之间的吸收峰, 证明了合金结构的形成. 通过氨基耦联方法将合金纳米粒子组装到硅片表面, 利用氯金酸与合金中银的反应对基底上合金纳米粒子表面进行了改性处理. 以吡啶为探针分子, 研究了表面处理前后基底的 SERS 效应的差别, 结果表明随着浸泡时间延长, 信号强度先逐渐增强后降低至不变, 这与合金纳米粒子表面结构的变化有关, 氯金酸与表面银的反应经历了两个过程, 即粒子表面形成小的孔洞(去合金过程)和 AgCl(s)在粒子表面的沉积, 前者有利于 SERS 效应的提高, 而后者导致 SERS 效应快速衰减.

关键词 金银合金; 表面处理; 吡啶; 表面增强拉曼光谱(SERS)

Surface Treatment and Surface Enhanced Raman Spectroscopic Studies on Au/Ag Alloy Nanoparticle Assembly

JIN, Yi-Liang QIN, Wei JIANG, Yun WANG, Mei
YAO, Jian-Lin* HUANG, Jie GU, Ren-Ao*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Suzhou University, Suzhou 215123)

Abstract Au-Ag alloy nanoparticles with an atomic ratio of 1 : 1 were synthesized by using hydrazine as a reducing agent, and the as-prepared nanoparticles were then assembled on silicon substrate. The surfaces of alloy nanoparticles were treated by immersion into a solution of H_{AuCl}₄ to dissolve some Ag atoms from the alloy nanoparticles. With pyridine as the probe, the difference in the SERS effect on the alloy nanoparticles was investigated before and after the surface treatment processes. The results revealed that the SERS signals increased initially and then decreased with the immersion time. The time dependence was mainly attributed to the change of surface micro-structures of the alloy nanoparticles. The surface reaction of the Au-Ag nanoparticles with H_{AuCl}₄ underwent two processes involving the formation of surface pinhole (de-alloying) and the deposition of AgCl(s) on surface. The former promoted the SERS effect, while the latter attenuated the SERS effect.

Keywords Au/Ag alloy; surface treatment; pyridine; surface enhanced Raman spectroscopy

金银纳米粒子由于所产生独特的光学、电子学性质而具有基础研究和实际应用价值^[1~4], 例如作为可调谐表面增强拉曼散射效应(surface enhanced Raman spec-

troscopy, SERS)的基底材料, 而其增强效应与纳米粒子的尺度、组成和形状有关. 目前的研究认为 SERS 机理主要来自化学增强(CT)和电磁场增强(EM)两种贡献^[5,6],

* E-mail: ragu@suda.edu.cn; jlyao@suda.edu.cn

Received March 25, 2008; revised June 16, 2008; accepted July 21, 2008.

国家自然科学基金(Nos. 20573076, 20503019, 20773091)、江苏省自然科学基金(No. BK2005032)、教育部博士点基金(No. 20050285019)及江苏省‘六大大人才’(No. 06E027)资助项目.

其中前者主要与表面吸附的分子以及激发线有关. 对电磁场增强来看, 当激光照射到基底表面时, 会在金、银、铜等这些金属上激发出表面等离子体, 使得入射光场强和散射光场强均有较大的增强. 由于拉曼增强散射强度与分子所处光电场强度的平方呈正比, 因而极大地增强了吸附在表面的分子产生的拉曼散射强度, 从而提高了检测的灵敏度, 这与基底材料有关, 因此通过调谐基底材料有望获得理想的 SERS 效应. 一般认为表面等离子体越强, 在表面激发的电磁场就越强, 相应的拉曼增强效应也就越大, 而金银合金的等离子共振峰随着其中金的物质的量分数的改变而改变, 并在金和银的等离子共振峰之间随组分变化线性可调^[7,8], 正因为其独特的等离子共振峰可调的性质而吸引了不少 SERS 工作者的关注. 但我们课题组及以往的研究表明, 在金银合金上的 SERS 增强效应并不十分明显^[7], 这可能与合金纳米粒子的表面状态有关, 本文尝试对合金纳米粒子进行表面处理, 采用吡啶为探针分子研究了表面处理合金纳米粒子的 SERS 效应, 并分析了 SERS 效应变化与表面处理时间的关系, 对可能的机理进行了探索.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

氯金酸、3-氨基丙基-三乙氧基硅烷(APTES)、硝酸银、水合肼、氢氧化钠和吡啶均为分析纯, 水为三次蒸馏水.

SEM 及 EDX 测试采用 Hitachi S-570 型扫描电子显微镜, 拉曼光谱实验采用法国 Jobin Yvon 公司的 Lab-Ram HR-800 型共焦显微拉曼仪, 所用激发光波长为 632.8 nm.

1.2 实验方法

1.2.1 纳米粒子的制备

取一定浓度的 HAuCl_4 溶液 50 mL, 加热回流至沸腾, 加入相同浓度的 AgNO_3 溶液, 反应中盐的总浓度为 0.2 mmol/L, 通过改变加入盐溶液的体积比控制金的摩尔分数为 0.5 和 1.0, 用注射器快速加入 2.0 mL 的水合肼和柠檬酸钠的混合溶液, 继续加热回流 15 min 自然冷却至室温即可. 反应中控制盐、水合肼和柠檬酸钠的物质的量之比为 1 : 10 : 1.

1.2.2 SERS 样品的制备

按照文献方法^[9]对单晶硅片进行预处理: 分别在丙酮、乙醇中超声清洗 10 min, 并用三次水清洗, 以除去表面油脂及其他杂质, 然后在 Piranha 溶液(30% 双氧水与浓硫酸的混合液, 两者按体积比 3 : 7 配制)超声 1 h 使硅片表面氧化, 采用三次水冲洗硅片表面数次. 将表

面羟基化的硅片浸入 0.1% (g/mL) 3-氨基丙基-三乙氧基硅烷(APTES)水溶液中 24 h, 取出用三次水冲洗 2~3 次后用氮气吹干, 再保持硅片正面朝上浸入合金溶胶中 24 h, 使硅片表面纳米粒子达到满吸附, 取出用大量三次水清洗, 氮气吹干待用. 然后将组装上纳米粒子的硅片基底浸泡在 0.02427 mmol/L 的氯金酸溶液中, 控制不同的浸泡时间分别为 0, 10, 15, 20, 25 和 35 min. 样品取出后用三次水淋洗硅片表面数次后自然风干, 然后滴加 0.05 mol/L 的吡啶在硅片表面后进行 SERS 检测.

2 实验结果及讨论

2.1 金银合金溶胶的紫外可见吸收光谱

图 1 是制得的金、银及金银物质的量之比为 1 : 1 的金银合金溶胶的紫外可见吸收光谱, 其中 Ag 的最大吸收峰位于 412 nm (曲线 a), Au 的最大吸收峰于 530 nm (曲线 c), $\text{Ag}_{0.5}\text{Au}_{0.5}$ 最大吸收峰为 454 nm (曲线 b), 从图中可以看出金银合金纳米粒子在介于纯金和纯银的最大吸收峰之间只有单一的一个吸收峰, 不同于金银简单混合所表现的 UV-Vis 特征^[10], 也不同于金核银壳纳米粒子^[11]. 这与有关金银合成的文献吻合^[7], 证明了合成的溶胶为合金.

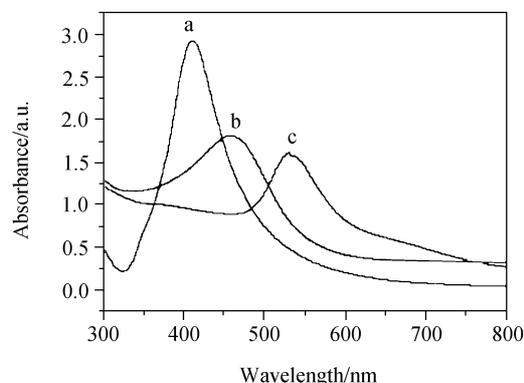


图 1 金、银及合金溶胶紫外可见吸收光谱图

Figure 1 UV-Vis spectra of Au, Ag and Au-Ag alloy colloid
(a) Ag; (b) $\text{Ag}_{0.5}\text{Au}_{0.5}$; (c) Au

2.2 处理前后金银合金的 SERS

我们在对金银合金纳米粒子进行了表面处理, 观察到组装合金纳米粒子的基底在氯金酸溶液浸泡不同时间后, 吡啶的信号强度出现了规律性的变化(所有 SERS 信号的获得均是多次测量取平均值得到, 且采用硅的一级峰进行了归一化处理, 以保证数据的可比性). 图 2A 是吡啶在处理前后在合金基底上得到的 SERS 谱图, 其中 a~g 分别对应的处理时间分别为 0, 5, 10, 15, 20, 25 和 35 min, 由图可见, 金银比例为 1 : 1 的合金基

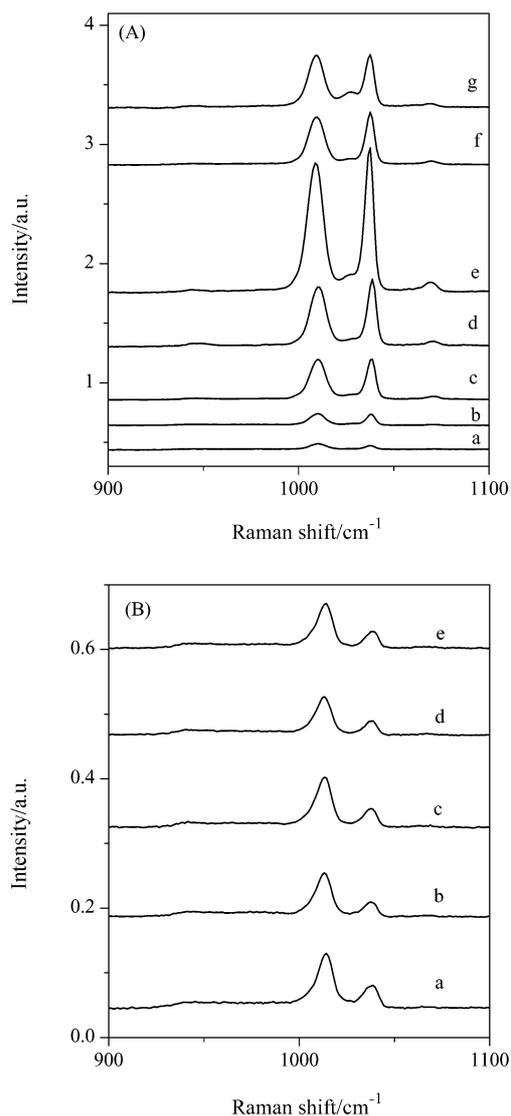


图 2 (A)吡啶在不同时间处理后 $\text{Au}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}$ 基底上的 SERS 谱, a: 0 min, b: 5 min, c: 10 min, d: 15 min, e: 20 min, f: 25 min, g: 35 min 及(B)吡啶在不同时间处理后纯 Au 纳米粒子表面的 SERS 谱, a: 0 min, b: 10 min, c: 20 min, d: 30 min, e: 40 min

Figure 2 SER spectra of Py adsorbed onto $\text{Au}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}$ treated with different time of 0 min (a), 5 min (b), 10 min (c), 15 min (d), 20 min (e), 25 min (f) and 35 min (g) respectively, and onto pure Au nanoparticle treated with different time of 0 min (a), 10 min (b), 20 min (c), 30 min (d) and 40 min (e) respectively

底上获得的 SERS 信号中位于 1006 和 1038 cm^{-1} 处的吡啶环呼吸振动和三角对称畸变振动模式峰的相对强度未随浸泡时间而发生明显的变化, 但其强度随浸泡时间而发生规律性的变化, 在 $0\sim 25\text{ min}$ 时间段内信号强度逐渐增强(如图 2A 中 a~e), 最强的比未处理时增强了约 30 倍左右(图 2A 中曲线 e), 而随着处理时间的进一步延长, SERS 信号强度又有所降低, 并逐渐趋于稳定(图 2A 中曲线 g~h). 作为对比, 我们考察了纯金纳米粒

子表面处理后 SERS 谱峰强度的变化, 结果如图 1B 所示, 在浸泡 0 到 40 min 这一较宽的区间内, 其信号强度基本无明显变化, 由此说明基底在处理前后的性质基本稳定, 在氯金酸处理的过程中表面并未发生明显的变化. 出现前述现象的原因可能与表面的结构变化有关, 为此我们对氯金酸处理前后合金纳米粒子的表面形貌以及表面组成进行了 SEM 及 EDX 分析.

2.3 处理前后基底的 SEM 和 EDX 分析

图 3 是金银比例为 1:1 的合金的 SEM 图, 图中的 a~f 对应的处理时间分别是 0, 10, 15, 20, 25 和 35 min, 在 SEM 图中我们可以清晰地看出, 处理时间在 $0\sim 15\text{ min}$ (图 3a, b)时基底的变化不大, 当在 20 min 时(图 3 中 d), 出现了一些异常大的粒子, 说明在处理发生后发生了一定程度的聚集, 同时我们还发现在一些较大粒子上有一些明显的孔洞(图 3d 中插图), 而当基底处理 25 min 后, 这些大粒子表面的孔洞消失, 并且在这些大的粒子上面出现了小的聚集体(图 3e 中插图). 另一方面, 基底上的粒子大部分粒径都有所增大, 从开始的 25 nm 增大到约 40 nm, 也说明了在反应过程中出现了新的沉积过程. 根据 Xia 等^[12]的研究结果, 银与金由于其氧化还原电位的差别, 在银溶胶中加入氯金酸之后, 会发生如下置换反应: $3\text{Ag(s)} + \text{AuCl}_4^- \rightarrow \text{Au(s)} + 3\text{Ag}^+(\text{aq}) + 4\text{Cl}^-(\text{aq})$ 从而促使表面经历形态和组分的变化, 他们通过银纳米立方体、银纳米线以及球形的纳米粒子同氯金酸反应, 通过紫外-可见吸收光谱和 TEM 研究了反应过程, 结果表明反应主要包括金银合金化、去合金化和形态变化三个主要过程, 同时他们通过实验证明了温度在反应过程中起了至关重要的作用. 在温度较低时, 在置换过程中形成的 Ag^+ 浓度较高时, 会和溶液中的 Cl^- 反应生成 AgCl(s) , 而沉积在纳米粒子表面阻止了置换反应的进一步进行. 而在温度较高时, 由于 AgCl 较高的溶度积而不会形成 AgCl(s) , 反应进行得比较彻底, 因而可将观察到的粒子增大的现象归结为氯化银胶体的沉积.

图 4, 5 分别是金银比为 1:1 的基底处理不同时间后的 EDX 和金的物质的量分数以及 SERS 谱峰强度变化图. 由图 4 和图 5 可以看出, 金的物质的量分数开始约为 0.529, 这与实验中加入的金的物质的量分数接近, 随着浸泡时间的延长, 金的物质的量分数逐渐上升, 当上升到 0.6424 时(对应 SEM 中的 d 点), 金的含量又逐渐减少, 同时实验中氯的含量也逐渐增大, 这与上面的推断吻合, 由此可确定粒子表面沉积上的是氯化银固体. SERS 强度的变化曲线基本与组成变化曲线一致, 在 20 min 的表面处理后 Au 的摩尔分数最大, 此时 SERS 强度亦达到最大值.

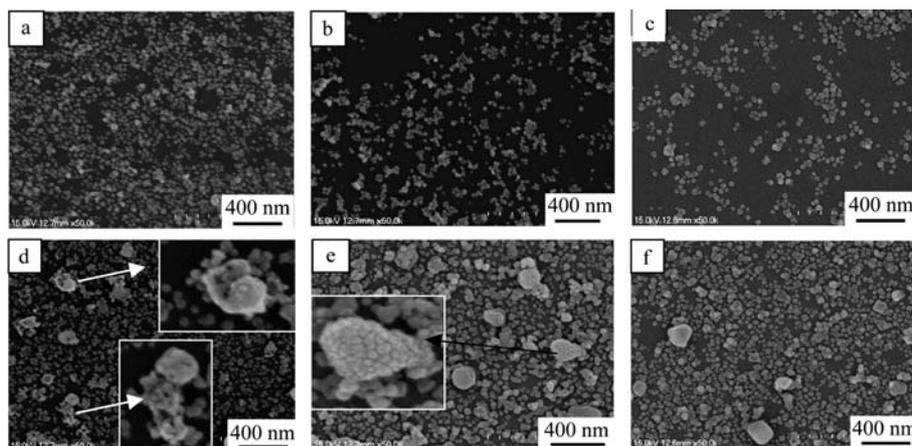


图3 在氯金酸溶液中浸泡不同时间后合金基底的 SEM

Figure 3 SEM images of assembled alloy nanoparticles immersed into HAuCl_4 solution with different time: (a) 0 min; (b) 10 min; (c) 15 min; (d) 20 min; (e) 25 min; (f) 35 min

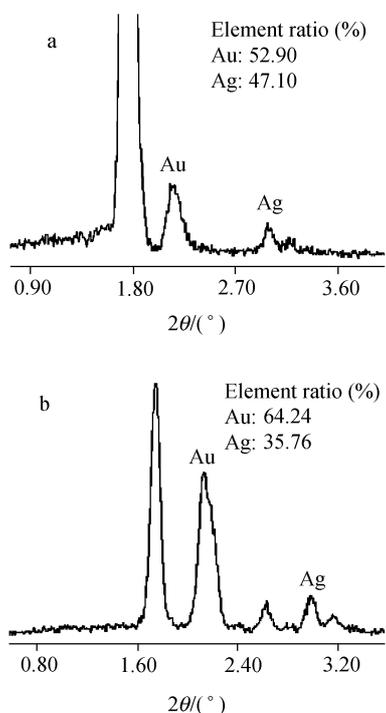


图4 用氯金酸处理不同时间后金银合金基底的 EDX: (a) 0 min; (b) 20 min

Figure 4 EDX analysis of the Ag/Au alloy treated by HAuCl_4 with 0 min (a) and 20 min (b)

基于前面我们对基底的 SEM 及 EDX 研究的结果, 我们可以得出在处理过程中经历了两个主要的过程: 即合金表面出现孔洞(去合金化过程)和 $\text{AgCl}(s)$ 在粒子表面的沉积. 在整个表面处理过程中溶液中存在 Cl^- 的作用, 以往的研究表明 Cl^- 也可能导致 SERS 效应增强, 如 Cl^- 离子的引入会使胶体聚集或 Cl^- 的共吸附作用会使标记分子的吸附量增加等, 且与吸附在基底表面的 Cl^- 的浓度有关, 当 Cl^- 浓度达到一定时, 对 SERS 强度的影

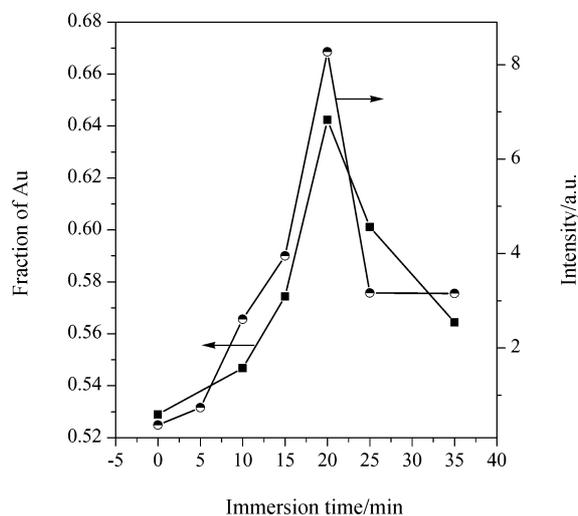


图5 基底中金的物质的量分数变化以及 SERS 信号强度随处理时间的变化曲线

Figure 5 Immersion dependent molar fractions of Au and SERS intensity profiles for the Ag/Au alloy treated by HAuCl_4 with different time

响就非常小^[13]. 事实上在合成过程中 Cl^- 在合金纳米粒子表面的吸附量趋于稳定, 因而可不考虑 Cl^- 的影响所带来的影响, 由此可以确定在 SERS 中出现的异常现象是来自于基底的形态变化. SEM 的研究发现在处理起始阶段合金表面形成了孔洞, 而这些孔洞周围可能存在异常的 SERS 效应, 如 Schatz 小组^[14]通过理论模拟计算得出孔洞周围一些活性点所产生的电磁场大大强于光滑粒子表面, 其结果会使吸附在孔洞周围的分子信号得到极大的增强, 其信号强度会比吸附在封闭壳外的分子强 10~100 倍. 对于由于孔洞所产生的额外增强, 本课题组^[15]在研究金银核壳结构的纳米粒子时也观察到相似的现象. 为了验证我们实验中观察到的异常 SERS 行为

是否也来自于我们实验中观察到的孔洞, 仔细对比了 SEM 和 SERS 的实验结果可见, SEM 图中出现孔洞的时间为 20 min (图 1 中 d), 恰好也为 SERS 信号最强的时间(如图 3 所示), 而当 SEM 图中粒子的表面孔洞消失, 并出现小的聚集体的时候(图 2 中 e), 其对应的 SERS 信号也开始降低, 意味着 SERS 活性点被不断填补, 当反应进一步进行到 AgCl(s)完全包裹粒子表面时, 表面形态不再变化, 其 SERS 信号也趋于稳定.

3 结论

将合金纳米粒子组装到硅片上, 然后将基底在氯金酸中浸泡不同的时间进行表面改性, 以吡啶为探针分子测量了基底的 SERS, 结果显示 SERS 信号先逐渐增强, 后减弱至不变. 结合 SEM 和 EDX 研究表明, 出现这种规律性变化的原因是基底处理过程中首先在表面形成孔洞, 为 SERS 提供了良好的活性位而使信号逐渐增强, 但随着反应的进一步进行, AgCl(s)在粒子表面的沉积会填补这些孔洞, 使这些在 SERS 中的活性点消失, 且表面被覆盖而导致 SERS 信号强度减弱, 当 AgCl(s)不再沉积时, 基底形貌不再变化, 其 SERS 强度也趋于稳定.

References

- 1 Park, S. J.; Taton, T. A.; Mirkin, C. A. *Science* **2002**, 295, 1503.
- 2 Haus, J. W.; Zhou, H.-S.; Takami, S. *J. Appl. Phys.* **1993**, 73, 1043.
- 3 Schider, G.; Krenn, J. R.; Gotschy, W. *J. Appl. Phys.* **2001**, 90, 3825.
- 4 Ling, L.; Xu, M.-M.; Gu, R.-A.; Yao, J.-L. *Acta Chim. Sinica* **2007**, 65, 779 (in Chinese). (凌丽, 徐敏敏, 顾仁敖, 姚建林, 化学学报, **2007**, 65, 779.)
- 5 Moskovits, M. *Rev. Mod. Phys.* **1985**, 57, 783.
- 6 Campion, A.; Kambhupati, P. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 241.
- 7 Wang, M.; Yao, J.-L.; Gu, R.-A. *Chem. J. Chin. Univ.* **2006**, 27, 1518 (in Chinese). (王梅, 姚建林, 顾仁敖, 高等学校化学学报, **2006**, 27, 1518.)
- 8 Kim, K.; Kim, K. L.; Seung, J. L. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 403, 77.
- 9 Yu, H.-H.; Jiang, D.-S. *Spectroscopy and Spectral Analysis* **2002**, 22, 511 (in Chinese). (余海湖, 姜德生, 光谱学与光谱分析, **2002**, 22, 511.)
- 10 Freeman, R.-G.; Hommer, M.-B.; Grabar, K.-C.; Jackson, M.-A.; Natan, M.-J. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 718.
- 11 Cui, Y.; Gu, R.-A. *Chem. J. Chin. Univ.* **2005**, 26, 2092 (in Chinese). (崔颜, 顾仁敖, 高等学校化学学报, **2005**, 26, 2092.)
- 12 Sun, Y.-G.; Xia, Y.-N. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 3892.
- 13 Hildebrandt, P.; Stockburger, M. *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 5935.
- 14 Hao, E.; Li, S.-Y.; Bailey, R.-C.; Zhou, S.-L.; Schatz, G.-C. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 1224.
- 15 Cui, Y.; Ren, B.; Yao, J.-L.; Gu, R.-A.; Tian, Z.-Q. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 4002.

(A0803252 CHENG, B.; DONG, H. Z.)