

正电性胶态纳米银中加入凝聚剂后的表面增强拉曼光谱

司民真¹, 徐媛¹, 武荣国², 张鹏翔³

1 楚雄师范学院物理与电子科学系, 云南 楚雄 675000

2 楚雄市环境监测站, 云南 楚雄 675000

3 昆明理工大学光电子新材料研究所, 云南 昆明 651000

摘要 在柠檬酸还原制备的正电性胶态纳米银中加入凝聚剂 HNO_3 和 NaNO_3 后, 用波长为 633 nm 的激光激发, 获得了较强的表面增强拉曼散射光谱 (SERS 谱), 通过讨论及实验明确该 SERS 谱是来自于还原剂中的柠檬酸根离子, 并说明该方法制备的纳米银的吸附层是带正电的银离子, 扩散层是带负电的柠檬酸根离子。

主题词 正电性胶态纳米银; 凝聚剂; SERS; 柠檬酸根离子

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)12-2251-03

引言

自从 1974 年 Fleischmann^[1] 在粗糙银电极上获得吡啶的表面增强拉曼光谱 (SERS) 后, 在过去的 30 年中, 好多种用于 SERS 研究的基底已经发展起来, 其中以硼氢化钠还原硝酸银及用柠檬酸三钠还原硝酸银得到的胶态银溶胶最为常用^[2, 3], 而在用银溶胶作为基底的 SERS 研究中遇到 2 个基本的问题, 一是如何提高纳米银溶胶的稳定性, 其次是如何使纳米银溶胶对不同类型的分子都有增强。针对这 2 个问题我们进行了正、负电性纳米银的制备, 并研究了不同类型的分子在它们上面的 SERS 谱^[4-8]。在 SERS 研究中为获得较强的 SERS 谱, 人们常常在纳米银溶胶中加入凝聚剂或者对其进行 pH 值的调节^[9-12]。本文讨论在正电性纳米银溶胶中加入凝聚剂后, 出现的 SERS 谱的来源, 以期对正电性纳米银进行更深入的了解。

1 实验及结果

正电性纳米银 (简记 PCS) 按文献[5]制备, HNO_3 , H_2SO_4 , NaNO_3 , HN_3 和 HCl 用二次去离子水配成适当浓度待用, SERS 谱的测量在 RENISHAW 公司生产的 Renishaw RM 2000 显微拉曼光谱仪测定, 激发波长为 633 nm。

图 1a 是正电性纳米银溶胶中加入 HNO_3 后的 SERS 谱, 从图中可见在 1500~200 cm^{-1} 之间出现了许多的峰, 其中

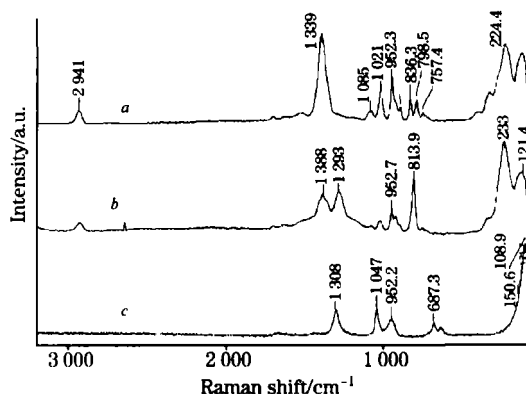


Fig 1 Raman spectra of HNO_3 and SERS spectra with HNO_3 and NaNO_3 with 633 nm laser line

a: SERS of PCS plus HNO_3 ; b: SERS of PCS plus NaNO_3 ;

c: Raman spectrum of HNO_3

较强的峰有 1393, 1021, 952, 224 cm^{-1} ; 中等强度的峰有 1085, 895, 798 cm^{-1} 。这些峰从何而来? 是 NO_3^- 吸附在纳米银上的峰? 我们选择了有 NO_3^- 的另一种常用的凝集剂 NaNO_3 来进行实验。图 1b 是正电性纳米银溶胶中加入 NaNO_3 后的 SERS 谱, 比较 a 和 b, b 图中比 a 多出了 2 个峰, 即 1293 和 925 cm^{-1} , 同时 a 中出现的峰 836 cm^{-1} 在 b 中没有出现, 而在 a 中位于 798 cm^{-1} 的峰在 b 中移动到 813 cm^{-1} 。可见两者并不完全相同, 排除这些峰完全来源于 NO_3^- 的可能性。我们还得到了 HNO_3 的拉曼谱[见图 1c], 并

收稿日期: 2005-11-16, 修订日期: 2006-02-26

基金项目: 云南省基金项目(2005PY01-51)资助

作者简介: 司民真, 女, 1962 年生, 楚雄师范学院物理与电子科学系教授

比较 a , b , c 后得知 a , b 中的 950 cm^{-1} 可能来自 NO_3^- , 而 a , b 中其余的峰与 HNO_3 的拉曼峰相差较大。为进一步确认 950 cm^{-1} 的峰是否来源于 NO_3^- , 我们在正电性纳米银溶胶中加入 H_2SO_4 , 得到的 SERS 谱如图 2a 所示。比较图 1a 及图 2a 可以看出两者无论从峰的相对位置还是从峰的相对强度来说几乎是相等的, 且在加入后仍然在 950 cm^{-1} 附近有峰出现, 这就排除了 950 cm^{-1} 附近峰来自于 NO_3^- 。

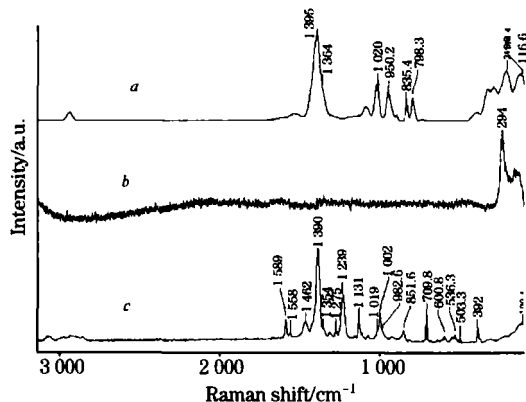


Fig 2 SERS spectra of PCS plus H_2SO_4 , HCl , and NH_3
 a: SERS of PCS plus H_2SO_4 ; b: SERS of PCS plus HCl ;
 c: SERS of PCS plus NH_3

由于纳米银带正电(电泳实验证实), 而胶体粒子的表面都具有双电层结构, 因此我们猜想纳米银表面由于吸附了 Ag^+ 而带正电, 扩散层是带负电的柠檬酸根离子。当加入 HNO_3 , NaNO_3 , H_2SO_4 后, 纳米银表面的原来的双电层平衡结构被打破, NO_3^- , SO_4^{2-} 与柠檬酸根离子产生竞争吸附, 竞争吸附的结果, 使得柠檬酸根离子吸附到了纳米银的表面上, 得到柠檬酸根离子的 SERS 谱。Munro 等人^[9]研究了柠檬酸三钠还原 AgNO_3 的纳米银溶胶的表面吸附质, 在银溶胶形成过程的 2 min 后的提取液中加入 HNO_3 后, 得到 SERS 频率为 $1390, 1085, 1025, 952, 933, 903, 840, 796, 760, 336, 232\text{ cm}^{-1}$ 。他们认为此时柠檬酸根离子是垂直吸附在纳米银上, 由于正电性纳米银溶胶中加入 HNO_3 及 H_2SO_4 后在上列峰的附近都有相应的峰出现, 故在这 2 种情况下柠檬酸根离子是垂直吸附在正电性纳米银上。而在加 NaNO_3 的情况下, 由于 1390 cm^{-1} 附近的峰下降 (COO

stretching), 同时出现较强的 1293 cm^{-1} (COO deformation), 故可断定在这种情况下柠檬酸根离子在正电性纳米银上的吸附方式与正电性纳米银溶胶中加入 HNO_3 及 H_2SO_4 后的吸附方式不同。

为进一步验证猜想纳米银表面由于吸附了 Ag^+ 而带正电, 扩散层是带负电的柠檬酸根离子的正确性, 我们认为如果能在正电性纳米银中加入比柠檬酸根离子更能与银吸附的分子或离子, 那么在此情况下, 可能的结果有两种, 一是加入的分子或离子与柠檬酸根离子竞争, 竞争的结果是加入的分子或离子吸附在正电性纳米银上, 此时观察不到柠檬酸根的 SERS 谱, 二是加入的分子或离子与柠檬酸根离子竞争, 竞争的结果产生共吸附, 此时可同时观察到柠檬酸根及被吸附分子的 SERS 谱。我们选择了 HCl 及 HN_3 (Ag 与 Cl^- 及 Ag 与 HN_3 的 PK 稳分别为 5.9 及 7.15^[13]) 分别加入正电性纳米银溶胶中得到的 SERS 谱如图 2 的 b , c 所示。从图中可见加入 HCl 后, 只在 234 出现 1 个峰, 该峰指认为 $\text{Ag}-\text{Cl}$ 峰^[14]。这说明加入 HCl 后, Cl^- 与柠檬酸根产生竞争吸附, 吸附的结果只有 Cl^- 吸附在银表面, 并与银表面上的 Ag^+ 络合形成 $\text{Ag}-\text{Cl}$, 故此时观察不到柠檬酸根的 SERS 谱。加入 HN_3 后, 除了 $1390, 1019\text{ cm}^{-1}$ 这 2 个柠檬酸根的峰外, 还有其他的峰存在, 这可能是柠檬酸根与 HN_3 共吸附在纳米银上。SERS 的应用前景越来越大, 也有着很好的应用前景^[15]。

2 结 论

正电性胶态纳米银的扩散层是柠檬酸根离子, 当加入 HNO_3 , NaNO_3 , H_2SO_4 时, 它们与 NO_3^- , SO_4^{2-} 产生竞争吸附, 竞争吸附的结果, 使得柠檬酸根离子吸附到了纳米银的表面上, 得到柠檬酸根离子的 SERS 谱; 当加入 HN_3 时, 竞争吸附的结果是产生共吸附, 得到 2 种吸附质的 SERS 谱; 当加入 HCl 时, 竞争吸附的结果是 Cl^- 吸附在纳米银的表面上, 只得到较强的 $\text{Ag}-\text{Cl}$ 振动峰。这提示在用柠檬酸还原的正电性胶态纳米银作基底时, 要注意来自柠檬酸的干扰; 在获得有些分子的 SERS 谱时, 为避免来自柠檬酸的干扰, 应寻找其他制备纳米银的方法。

参 考 文 献

- [1] Fleischmann et al. J. Chem. Phys. Lett., 1974, 26: 163.
- [2] Creighyon J A, et al. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1979, 75(2): 790.
- [3] Lee P C, et al. J. Phys. Chem., 1982, 86: 3391.
- [4] SI Min-zhen, WU Rong-guo, ZHANG Peng-xiang(司民真, 武荣国, 张鹏翔). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2001, 21(3): 343.
- [5] SI Min-zhen, WU Rong-guo, ZHANG Peng-xiang(司民真, 武荣国, 张鹏翔). Acta Photonica Sinica(光子学报), 1999, 28(9): 839.
- [6] SI Min-zhen, et al(司民真, 等). Chinese Journal of Light Scattering(光散射学报), 2002, 14(2): 69.
- [7] SI Min-zhen, et al(司民真, 等). Chin. J. Chem. Phys.(化学物理学报), 2001, 14(4): 465.
- [8] SI Min-zhen, et al(司民真, 等). Chin. J. Chem. Phys.(化学物理学报), 2001, 14(6): 732.
- [9] Munro C H, et al. Langmuir, 1995, 11: 3712.
- [10] Ramon A, et al. J. Phys. Chem. B, 2005, 109: 3787.
- [11] Teiten B, et al. J. Colloid Interface Sci., 1998, 206: 267.
- [12] Campbell M, et al. J. Raman Spectrosc., 1999, 30: 37.
- [13] Shanghai Institute of Chemical Technology, Chengdu Institute of Technology(上海化工学院, 成都工学院). Analytical Chemistry(分析化学). Beijing: People Education Press(北京: 人民教育出版社), 1978. 313.
- [14] Misra T N. Progress in Surface Raman Spectroscopy, A Satellite Meeting of ICORS 2000. Xiamen: Xiamen University Press(厦门: 厦门大学出版社), 2000. 211.
- [15] LU O Zhi-xun, FANG Yan(骆智训, 方炎). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(2): 358.

SERS of Positive Silver Colloids with Addition of Aggregating Agent

SI Min-zhen¹, XU Yuan¹, WU Rong-guo², ZHANG Peng-xiang³

1. Department of Physics and Electronic Science, Chuxiong Teacher's College, Chuxiong 675000, China

2. Chuxiong Environmental Monitoring Station, Chuxiong 675000, China

3. IAM PE Kunming University of Science and Technology, Kunming 651000, China

Abstract A very strong surface-enhanced Raman scattering (SERS) spectrum was obtained when adding some aggregating agent such as HNO_3 and NaNO_3 in positive silver colloid reduced by citrate using 633 nm radiation. In aid of characterizing the SERS of this process, SERS from positive silver colloid with the addition of H_2SO_3 , HCl , and NH_3 recorded. It was found that the SERS come from the citrate when adding HNO_3 , NaNO_3 and H_2SO_3 , from NH_3 and citrate when adding NH_3 , and only from Ag-Cl when adding HCl through comparing the spectra. Furthermore, the surface layer of positive silver colloid particles could be Ag^+ , and the diffusion layer could be citrate.

Keywords Positive silver Colloids; Aggregating agent; SERS; Citrate

(Received Nov. 16, 2005; accepted Feb. 26, 2006)