

复合胶体的研究

谭恩忠^{①a,b} 方炎^b

^a 北京石油化工学院数理部 北京市大兴区 102617)

^b (首都师范大学纳米光电子实验室 北京市海淀区 100037)

摘 要 本文研究了四种金包裹银的复合胶体的制备, 并对其吸收光谱、形成机制以及表面增强拉曼光谱(SERS)活性进行了讨论。

关键词 复合胶体, 吸收光谱, 表面增强拉曼光谱活性。

中图分类号: O657.32; O657.37

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2006)02-0342-04

1 引言

到目前为止, 在研究表面增强拉曼光谱(SERS)时所用的银-金复合胶体中, 多数都是将银沉积在金颗粒上^[1,2], 目的是得到粒径分布均匀的复合颗粒。将金覆盖在银颗粒上的情况, 现在研究的还比较少^[3]。我们知道, 在多数情况下, 金胶与银胶相比给出的增强要小得多, 为了得到高增强的金胶, 在银胶中, 用化学还原的方法还原 Au^{3+} , 还原得到的金原子将会附着在银颗粒上, 得到一种新的胶体体系^[4]。在此次工作中, 制备了 4 种金包裹银的复合胶体, 并对其吸收和拉曼光谱进行了对比和研究。

我们通过紫外可见吸收谱, 透射电子显微镜(TEM)以及 SERS 来研究这些胶体的特征。目的是想得到胶体的形态特征以及形成机制和作为 SERS 基底的可能性。我们用吡啶作为探针分子, 得到其在这些胶体中的 SERS 谱, 通过与其在单一胶体中得到的 SERS 谱作比较, 来判定复合胶体的 SERS 活性。

2 实验部分

本实验中所用药品均为分析纯, 用柠檬酸钠化学还原法制备银胶。吸收光谱是在 3101 型紫外-可见分光光度计(日本岛津公司)上测量的, 拉曼光谱是用 RFS100/S NIR-FT 拉曼光谱仪(德国 Bruker 公司)测量的。

2.1 胶体的制备

将 50mL 银胶稀释至 200mL, 煮沸, 然后将几种不同量的 KAuCl_4 溶液逐滴加入, 在此过程中要不停的搅拌。然后, 加入与所滴加的 KAuCl_4 量相对应的柠檬酸钠溶液, 用来还原 Au^{3+} , 使还原得到的 Au 沉积在银颗粒上。混合溶液保持沸腾 0.5h, 并一直搅拌。所得到的复合胶体为 $\text{Ag}_{99}\text{Au}_1$ 、 $\text{Ag}_{97}\text{Au}_3$ 、 $\text{Ag}_{94}\text{Au}_6$ 和 $\text{Ag}_{91}\text{Au}_9$ 。

① 联系人, 电话: (010) 81292177; E-mail: qltnz@sohu.com

作者简介: 谭恩忠(1975—), 男, 山东省齐河县人, 主要从事拉曼光谱及表面增强方面的研究。

收稿日期: 2005-11-12; 接受日期: 2005-12-05

3 结果和讨论

3.1 复合胶体的吸收光谱

将所制备的胶体进行适当稀释, 作为测量紫外可见吸收谱的样品。图 1 中给出的是灰银胶以及几种金包裹银的复合胶体的吸收谱线。

金胶和银胶的吸收谱已经被研究了几十年^[5, 6]。金胶和银胶的最大吸收峰一般分别出现在 530nm 和 430nm, 这是金属的等离子体激发共振不同造成的。

图 1 中银胶只有少量金沉积时($\text{Ag}_{99}\text{Au}_1$), 吸收谱线在长波方向出现了一突起(图 1b)。随着加入金的量的增加($\text{Ag}_{97}\text{Au}_3$), 突起越来越明显(图 1c)。当金的量进一步增加时($\text{Ag}_{94}\text{Au}_6$), 在 400—600nm 的范围内, 也即在金胶和银胶体吸收重叠的区域会有一个很宽的吸收带出现, 此峰主要是金和银颗粒的等离子共振产生的(图 1d)。在 $\text{Ag}_{91}\text{Au}_9$ 的吸收谱中, 只有一个吸收峰, 其中心位置在 580nm, 在短波方向还有一个与银的吸收相对应的肩峰(图 1e), 应该是与银的吸收相对应的。单纯金胶的吸收峰在 530nm, 与之相比较, 图 1e 的峰位有进一步的红移, 这也说明银-金复合胶体并不是两种单一金属颗粒的简单混合, 应该是形成了一种新的胶体体系。

3.2 复合胶体的 TEM 图像

混合胶体的 TEM 图像见图 2。

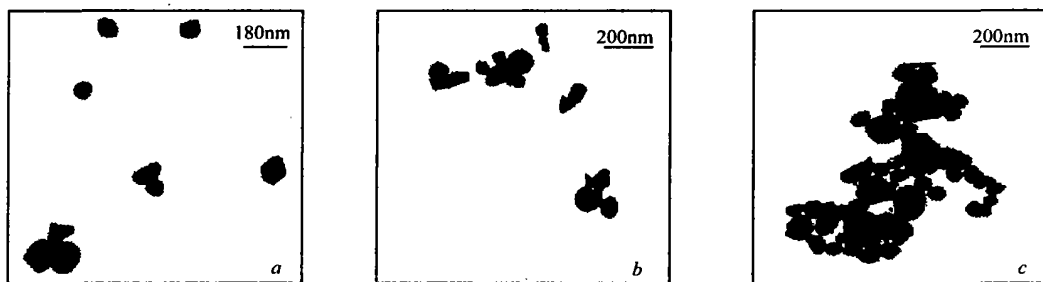


图 2 TEM 图像

a——灰银胶的 TEM 图像; b—— $\text{Ag}_{99}\text{Au}_1$ 的 TEM 图像; c—— $\text{Ag}_{97}\text{Au}_3$ 的 TEM 图像。

对于复合胶体的形成情况, 我们在这里以 $\text{Ag}_{99}\text{Au}_1$ 与 $\text{Ag}_{97}\text{Au}_3$ (图 2b, c) 为例来进行说明。在我们的实验中, 原始银胶颗粒(图 2a)的尺寸为 80—100nm。但是, 在 $\text{Ag}_{99}\text{Au}_1$ 的电镜图像中, 大部分颗粒的尺寸都在 120—140nm, 另外还有少数尺寸较小的颗粒。我们认为存在两种沉积机制:(1) 金原子直接沉积在银颗粒上, 形成包覆层, 胶体中颗粒尺寸的增加证实了这一点;(2) 部分金原子形成单独的颗粒, 这些颗粒又包覆在较大颗粒周围, 体系中尺寸较小的颗粒应该就是金颗粒。以上两种机制是同时存在的, 当体系中金的比例较低时, 以第一种机制为主, 随着体系中金比例的提高, 第二种机制的作用越来越显著。通过对比图 2b, c 两图, 我们不难发现, 图 2c 中小颗粒的数目要明显多于 b 图。胶体的 UV-Vis 吸收谱(图 1)也证实了上面的推断, 银的等离子体共振吸收峰逐步消失, 证明的确存在金包覆银的颗粒。另外, 随着在银颗粒上沉积的金增多, 复合胶体颗粒变大, 金的等离子体共振红移。

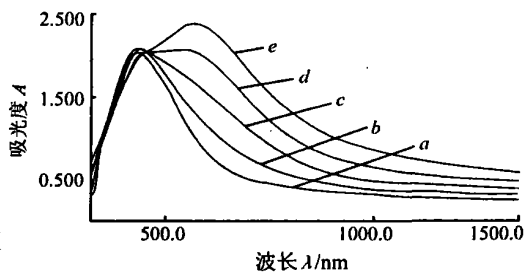


图 1 胶体的吸收谱

a——灰银胶; b—— $\text{Ag}_{99}\text{Au}_1$; c—— $\text{Ag}_{97}\text{Au}_3$;
d—— $\text{Ag}_{94}\text{Au}_6$; e—— $\text{Ag}_{91}\text{Au}_9$ 。

3.3 复合胶体的 SERS

我们用吡啶作为探针分子检测上述胶体的 SERS 活性。自从 SERS 被发现以来,吡啶分子已经被进行了广泛的研究。以前的研究证明了吡啶分子的 SERS 光谱与所选用的增强基底存在一定的关系^[7,8]。

我们所用的银胶,颗粒尺寸较大,当加入吡啶后,凝聚颗粒的等离子体共振发生了红移,在 600—800nm 范围内出现了一个宽的吸收带。因此,银胶在可见到近红外区都有显著的增强。而对于金胶,只有用红光或红外光激发,SERS 谱才能被观测到。加入吡啶,能观测到胶体的凝聚,此时的增强与吸收带,与金属的等离子体吸收是一致的。

将一种金属制成胶体,然后将另一种金属沉积到已制成的胶体颗粒上,用此种方法得到的银-金复合胶体所具有的行为,可以认为是介于两种胶体之间的一种中间体的行为: SERS 信号从可见到红外都应该有。但是,我们在实验中却发现, $\text{Ag}^{97}\text{Au}^3$ 和 $\text{Ag}^{94}\text{Au}^6$ 用可见光激发时,并没有发现 SERS 信号。这可能是因为金的加入,使胶体的光学性质发生改变所致。但是,其在近红外的增强却有了显著的增加。这和 TEM 所给出的结果(图 2)是一致的,图中的银几乎被完全覆盖。这些结果也表明,复合胶体的增强与所使用的激发波长是有关系的。在通常情况下,当银被金覆盖后,所观察到的 SERS 活性会有所减小。因为银的增强效果通常都比金的要好。但是,复合胶体与单一金属胶体相比,增强效果发生了一定程度的变化。见图 3。

与金胶相比,复合胶体的增强效果更加显著(图 3b, c),原因有两个: (1) 复合胶体中可能存在部分未被完全包覆的银颗粒,而银的增强效果比金的要强; (2) 复合胶体尺寸变大,等离子体共振红移导致增强变强。而且,复合胶体中吡啶分子两个拉曼峰的相对强度也出现了显著的变化。变化的具体原因现在还不很清楚,我们推测应该是胶体形态的改变所引起的。

4 结论

复合的银-金胶体颗粒的形成机制与形态和所沉积的金属的相对量是有关系的。在沉积的过程中,应加以控制。在制备金包覆银的颗粒时,如果金的量少,则金原子会直接沉积在银颗粒上,同时也有少量的单一金颗粒形成。随着加入的金的量的增加,单一颗粒的量也越来越多。形成的单一金颗粒,会移动到银颗粒表面,并附着在上面。两种沉积机制是同时存在的,只是在不同的阶段,起到的作用有所不同而已。

一般情况下,复合胶体的 SERS 活性介于金和银的活性之间。将金包覆在银上,与单独的金相比,增强因子增大了,但还是达不到银的水平。

参考文献

- [1] Grabar K C, Freeman R G, Hommer M B, Natan M J. Preparation and Characterization of Au Colloid Monolayers[J]. *Analytical Chemistry*, 1995, **67**(4): 735—743.
- [2] Felidj N, Pantigny J, Aubard J, Levi G. A New Approach to Determine Nanoparticle Shape and Size Distributions of SERS-Active

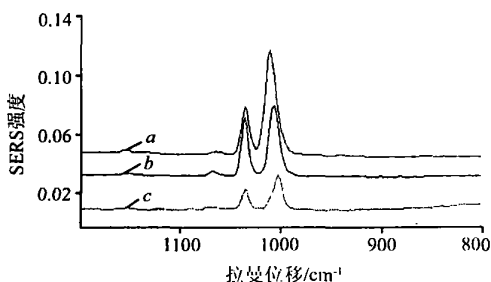


图 3

a——银胶加入吡啶; b—— $\text{Ag}^{94}\text{Au}^6$ 中加入吡啶;
c——金胶中加入吡啶。
(激发波长 1064nm, 功率 100mW, 扫描 100 次)

Gold-Silver Mixed Colloids[J]. *New Journal of Chemistry*, 1998, **22**(7): 725—732.

- [3] Han, Sang Woo, Kim, Yunsoo, Kim, Kwan. Dodecanethiol-Derivatized Au/Ag Bimetallic Nanoparticles: TEM, UV/VIS, XPS, and FTIR Analysis[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1998, **208**(1): 272—278.
- [4] Hayat M. A. *Colloidal Gold: Principles, Methods and Applications*[M]. San Diego: Academic Press, 1989.
- [5] Moskovits M. Surface-Enhanced Spectroscopy[J]. *Reviews of Modern Physics*, 1985, **57**(3): 783—826.
- [6] 胡秋菊, 方炎, 于永澄等. 银表面-分子体系紫外-可见光谱的研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 1993, **12**(6): 1—5.
- [7] Seki H. Surface Enhanced Raman Scattering of Pyridine on Different Silver Surfaces[J]. *J. Chem. Phys.*, 1982, **76**(9): 4412—4418.
- [8] Oblonsky L. J., Devine T. M., Ager W. Surface-Enhanced Raman Scattering from Pyridine Adsorbed on Thin Layers of Stainless Steel [J]. *J. Electr. Soc.*, 1994, **141**(8): 3312—3317.

The Study of Complex Colloids

TAN En-Zhong^{a, b} FANG Yan^b

a(The Department of Mathematics and Physics, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, P. R. China)

b(Beijing Key Lab for Nanophotonics and Nanostructure, Department of Physics, Capital Normal University, Beijing 100037, P. R. China)

Abstract Four different categories of metallic complex colloids were prepared by chemical reduction, and studied on their absorption spectrum, formation mechanism and SERS-activity.

Key words Complex Colloid, Absorption Spectrum, SERS-Activity.

邮票上的化学、光学和光谱学史》彩色抽印本(收藏本)赠送启事 ——致本刊作者联系人 and 长期订户

为答谢作者和长期订户对本刊的支持, 2006 年第 1 期发表的《邮票上的化学、光学和光谱学史》还印有少量彩色抽印本(收藏本), 用以赠送本刊作者联系人和长期订户(订阅本刊 1 年以上者), 邮资自付。愿意接受赠阅者, 请来信说明下列情况之一: (1) 您在本刊发表的论文的年(卷)、期和页码; (2) 您何时订阅本刊并附上发票复印件。每 1 篇论文的联系人和每 1 订户赠阅 1 册。每册付邮资 5 元, 其中含挂号费 3 元。

邮资请务必用邮票支付, 即将邮票 5 元装入信封中, 邮寄到本刊联络处, 地址: 北京市 81 信箱 66 分箱 刘建林, 邮编: 100095。赠送截止日期: 2006 年 6 月 30 日。

不属于上述赠送范围之内者, 亦可购买, 售价 30 元/册。

购款仍用邮票支付, 方法同上。

汇款时请务必告知收件人姓名和详细地址, 以便邮寄。

光谱实验室编辑部

2006 年 3 月 25 日