

电解法制备纳米溴化银溶胶及其 SERS 活性研究

司民真¹, 方 炎², 董 刚¹, 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. 首都师范大学物理系纳米光电子学实验室, 北京 100037
3. 昆明理工大学光电子新材料研究所, 云南 昆明 651000

摘 要 将一定量的十六烷基三甲基溴化铵溶于 500 mL 去离子水中作为电解液, 用直径为 1.0 cm、长为 10.0 cm 银棒分别作为阴及阳电极, 加上 7 V 直流电压, 通电 3 h, 用电解方法得到了乳白色的纳米溴化银溶胶。用吸收光谱、对该进行研究。其吸收峰为 292.5 nm, 透射式电镜表明纳米溴化银粒径分布在一个较大的范围, 既有大小不一的球形粒子, 也有大小不一的椭球形粒子, 部分粒子产生了凝聚。为测试该纳米溴化银溶胶是否具有表面增强拉曼散射(SERS)活性, 选用了阳离子型分子甲基橙(Methyl orange)、中性分子苏丹红(Sudan red)及吡啶(Pyridine)作为测试分子, 用二次去离子水配成适当浓度后, 与纳米溴化银溶胶按 1:1 的比例混合后, 置入毛细管样品池中用 Renishaw 2000 测定, 激发波长 514.5 nm。结果发现电解法制备的纳米溴化银对这三种分子都具有较强的 SERS 活性, 甲基橙中明显增强的峰是 1123, 1146, 1392, 1448, 1594 cm^{-1} ; 苏丹红中明显增强的峰是 1141, 1179, 1433, 1590 cm^{-1} ; 吡啶中明显增强的峰是 1003, 1034, 1121 cm^{-1} 。值得注意的是在该方法制备的纳米溴化银上, 得到了在常规方法制备的黄银胶、灰银胶上得不到的甲基橙分子的 SERS 谱, 对可能的原因进行了讨论。

关键词 电解法; 纳米银; 甲基橙; SERS

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2008)01-0117-04

引 言

表面增强拉曼散射(SERS)实验中, 常用的银基底有, 银电极, 银岛膜, 银沉积膜以及银溶胶。而银溶胶由于制备方法简单, 而且具有较强的 SERS 活性而得到广泛的应用^[1-5], 常用的银溶胶有用硼氢化钠还原硝酸银制备的黄银胶系统及用柠檬酸三钠还原硝酸银制备的灰银胶系统^[6, 7], 然而在这两个体系中, 当加入外来的分子时, 其 SERS 谱中有时会出现属于硼氢酸根及柠檬酸根的峰^[8, 9], 这会对分子 SERS 谱的指认产生干扰。为避免来自于硼氢酸根及柠檬酸根干扰最近有用激光烧蚀法及辐射法制备纳米银的报道^[10-12]。为避免干扰有人制备了纳米氧化银溶胶, 并在该溶胶上获得了无干扰的 2,2'-bipyridine, Lysine, Pyridine 的 SERS 谱^[13]。1987 年刘凡镇等首次报道了用等摩尔浓度等体积的 AgNO_3 及 KBr 混合后制备的纳米溴化银溶胶上 Pyridine, Dye-1555 的 SERS 谱^[14], 其后又报道了四苯基卟啉及其金属配合物在其上的 SERS 谱及掺杂的 AgBr 胶体上吸附分子的拉曼超增强现象^[15, 16]。电解法是制备纳米粒子的一种方法^[17-19], 就我们

所知目前还未见使用电解法制备纳米溴化银溶胶并将其用于 SERS 研究的报道, 本文报道用电解法制备纳米溴化银溶胶的方法, 用吸收光谱、透射电镜及 SERS 光谱对其进行了研究。

1 实 验

AgBr 纳米粒子制备是将一定量的十六烷基三甲基溴化铵(Hexadecyl trimethyl ammonium bromide)溶于 500 mL 蒸馏水中作为电解液, 在其中插入直径 1.0 cm、长为 10.0 cm 的银棒为阴极及阳极, 两棒之间的距离为 5.0 cm。加上 7 V 电压, 通电 3 h 后, 取出银电极, 所得的样品为乳状液。该样品可长期保存, 无沉淀。为测试样品的 SERS 活性, 选用了吡啶(Pyridine)、阴离子型的分子甲基橙(Methyl orange)、中性分子苏丹红(Sudan red)作为测试分子, 所有分子均用二次去离子水配制成适当浓度的储备液待用。吸收光谱用 UV-2401PC 光谱仪测定, 透射电镜用日本日立 H-600 透射电镜测定, SERS 谱的测定是将样品调到适当的浓度后与纳米银溶胶按 1:1 的比例混合后, 置入毛细管样品池中用 Ren-

收稿日期: 2006-07-10, 修订日期: 2006-11-20

基金项目: 云南省引培基金项目(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 e-mail: siminzen@cxxtc.edu.cn

ishaw 2000 测定, 激发波长 514.5 nm, 为便于比较, 所有样品的扫描时间设置为 10 s, 累积 1 次。

2 实验结果及讨论

2.1 吸收谱

图 1 给出样品的吸收光谱, 从图中可见, 样品的吸收峰是 292.5 nm, 这在文献报道过的吸收峰的范围。如 Husein^[20]等报道的纳米溴化银粒子在 250 ~ 340 nm 范围内有较大的吸收, Ohde^[21]等报道的纳米溴化银粒子的吸收肩峰在 300 ~ 350 nm 之间, 而 Correa^[22]及 Zhang^[23]的纳米溴化银粒子的吸收峰及肩峰在 250 ~ 320 nm 之间。

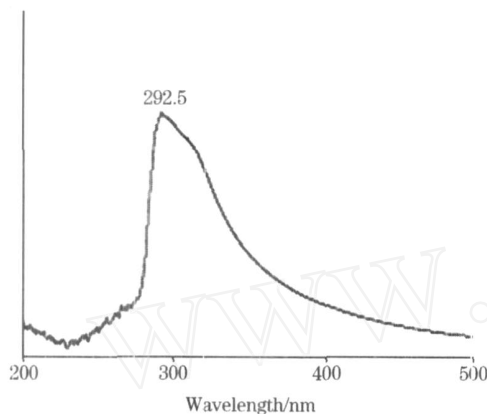


Fig 1 Absorbance spectrum of AgBr colloid

2.2 透射电镜

图 2 给出样品透射电镜照片, 该照片展示了一个较大的粒子尺寸分布, 既有大小不一的球形粒子, 也有大小不一的椭球形粒子, 部分粒子产生了凝聚。

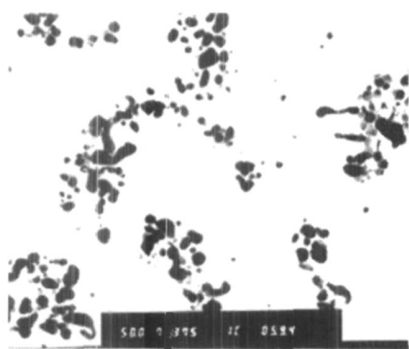


Fig 2 TEM photograph of AgBr particles

2.3 SERS 活性

为测试该纳米溴化银是否具有 SERS 活性及如果有 SERS 活性, 在获得其 SERS 谱时, 是否具有广泛性, 我们选取了阴离子型分子甲基橙 (Methyl orange), 中性分子苏丹红 (Sudan red), 吡啶 (Pyridine) 作为测试分子。之所以选吡啶是因为文献中有过吡啶在溴化银上的 SERS 谱的报道, 便于与文献对比, 所以选甲基橙是因为在灰银胶及黄银胶系统中, 我们未获得过甲基橙的 SERS 谱, 也未见文献报道过有

关甲基橙的 SERS 谱。所有的测试中都未加入凝聚剂。

图 3a 和图 3b 分别是甲基橙在浓度为 $5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的拉曼谱及 SERS 谱, 对比 a 和 b 可见在该浓度时, 拉曼峰较弱, 但吸附在溴化银纳米粒子上后, 峰的强度得到了明显的增强, 明显增强的峰是 1 123, 1 146, 1 392, 1 448, 1 594 cm^{-1} , 之所以在溴化银纳米粒子得到甲基橙的 SERS 谱, 也许一方面纳米溴化银粒子由于具有高比表面, 其表面存在大量浅电子陷阱, 且隙间银离子浓度也较高^[23], 这有利于阴离子型分子甲基橙通过静电作用吸附到溴化银纳米粒子上, 另一方面, 溴化银纳米粒子微环境中不存在能与甲基橙分子产生竞争吸附的柠檬酸根及硼氢酸根离子, 故在溴化银纳米粒子得到甲基橙的 SERS 谱。

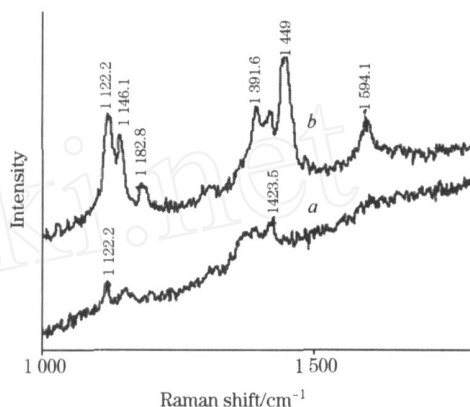


Fig 3 Raman (a) SERS spectra (b) of methyl orange ($5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) on AgBr colloid (514.5 nm excitation)
a: Raman spectr; b: SERS

图 4 是苏丹红 (饱和溶液) 的拉曼及在溴化银纳米粒子上 SERS 谱, 从图 4a 中, 没有观测到苏丹红 (饱和溶液) 的特征拉曼谱, 但在图 4b 观测到苏丹红吸附到溴化银纳米粒子上得到了较强的 SERS 谱, 明显增强的峰是 1 141, 1 179, 1 433, 1 590 cm^{-1} 。

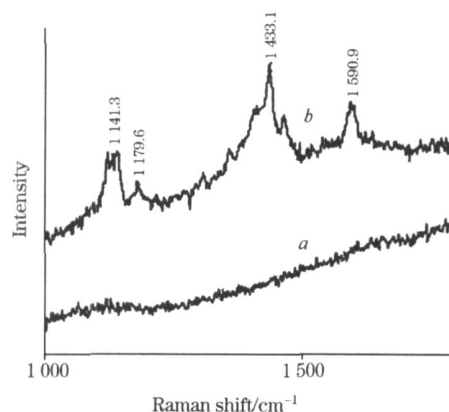


Fig 4 Raman (a) SERS spectra (b) of Sudan red (saturated solution) on AgBr colloid (514.5 nm excitation)
a: Raman spectr; b: SERS

图 5 是吡啶水溶液的拉曼谱 (a) 和在溴化银纳米粒子上的 SERS 谱 (b), 从图中明显可见, 吡啶分子吸附在溴化银纳

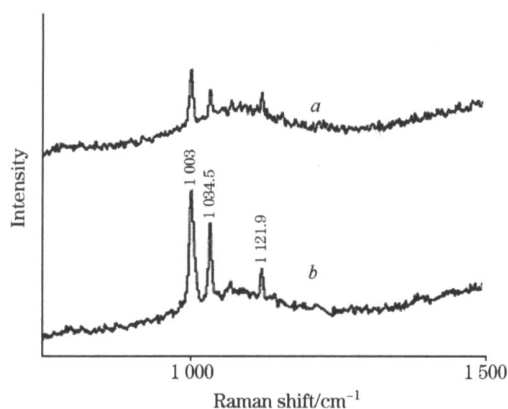


Fig 5 Raman(a) SERS spectra(b) of pyridine (aqueous solution) on AgBr colloid(514.5 nm excitation)

a: Raman spectr; b: SERS

米粒子上后, 拉曼谱带的位置基本没有移动, 但是峰的强度有了较大的增强, 明显增强的峰是 $1\ 003$, $1\ 034$, $1\ 121\ \text{cm}^{-1}$, 其表观增强大约是图 5(a) 中的 3 倍。这个增强比文献报道的要强一些^[16]。

3 结 论

用电解的方法获得了尺寸在纳米数量级的胶态纳米溴化银粒子, 样品的吸收峰为 $292.5\ \text{nm}$, 该样品对所选的三种分子甲基橙 (Methyl orange), 苏丹红 (Sudan red), 吡啶 (Pyridine) 都具有较好的 SERS 效应。用该方法可避免来自于常规方法制备纳米银中的柠檬酸根和硼氢酸根的干扰, 有望得到常规方法制备的纳米银上得不到的分子的 SERS 谱, 这无疑扩大了 SERS 的研究范围。

参 考 文 献

- [1] WANG Yu, LI Ying-sing, ZHANG Zheng-xing, et al(王玉, LI Ying-sing, 张正行, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(11): 1376.
- [2] QIU Li-qun, GU Ren-rao(仇立群, 顾仁敖). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(5): 547.
- [3] KE Wei-zhong, WU Jian-zhong(柯惟中, 吴斌中). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(5): 551.
- [4] ZHOU Hai-hui, WU De-yin, HU Jian-qiang, et al(周海辉, 吴德印, 胡建强, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(7): 1068.
- [5] SI Min-zhen, ZI Xing-fa, WU Rong-guo, et al(司民真, 自兴发, 武荣国, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(8): 1472.
- [6] Lee P C, Meisel D P. J. Phys. Chem., 1982, 86: 3391.
- [7] Creighton J A. Chem. Soc. Faraday Trans, 1979, 75(2): 790.
- [8] Munro C H, Smith W E, Garner M, et al. Langmuir, 1995, 11: 3712.
- [9] Teiten B, Burneau A. Journal of Colloid and Interface Science, 1998, 206: 267.
- [10] Takeshi Tsuji, Kenzo Iryo, Yukio Nishimura, et al. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2001, 145: 201.
- [11] Hyeon Suk Shin, Hyun Jung Yang, Seung Bin Kim, et al. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 274: 89.
- [12] ZHANG Jian-bing, FANG Yan(张建兵, 方炎). Journal of Opt. Electronics · Laser(光电子 · 激光), 2005, 16(7): 845.
- [13] Yun Xiao, Ying-Sing Li, George H. Swihart. Talanta, 2002, 58: 755.
- [14] Wang Jian, Li Dawei, Xin Houwen, et al. Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, 1987, 43(3): 375.
- [15] ZHANG Ying-hui, CHEN Dong-ming, HE Tian-jing, et al(章应辉, 陈东明, 何天敬, 等). Chin. J. Chem. Phys. (化学物理学报), 2001, 14(3): 315.
- [16] ZHANG Ying-hui, LOU Jian-ying, CHEN Dong-ming, et al(章应辉, 楼健英, 陈东明, 等). Chinese Journal of Light Scattering(光散射学报), 2002, 14(2): 87.
- [17] HE Feng, WANG Wu-xiang, HAN Ya-fang, et al(何峰, 汪武祥, 韩雅芳, 等). Powder Metallurgy Technology(粉末冶金技术), 2001, 19(2): 80.
- [18] ZHAO Jun-wu, WANG Yong-chang, ZHU Jian(赵军武, 王永昌, 朱键). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(12): 1609.
- [19] ZHU Jian, WANG Yong-chang(朱键, 王永昌). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(2): 235.
- [20] Maen Husein, Eva Rodil, Juan H Vera. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 273: 426.
- [21] Ohde H, Rodrigues J M, Ye X R, et al. Chemical Communication, 2000, (23): 2353.
- [22] Correa N M, Zhang H, Schelly Z A. J. Am. Chem. Soc., 2000, 122: 6432.
- [23] Zhang H, Schelly Z A, Marynick D S. J. Phys. Chem. A, 2000, 104: 6287.

AgBr Colloids Prepared by Electrolysis and Their SERS Activity Research

SI Mir-zhen¹, FANG Yan², DONG Gang¹, ZHANG Peng-xiang³

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

2. Beijing Key Lab of Nano-photonics and Nano-Structure (NPNS), Department of Physics, Capital Normal University, Beijing 100037, China

3. IAMPE Kunming University of Science and Technology, Kunming 651000, China

Abstract Ivory-white AgBr colloids were prepared by means of electrolysis. Two silver rods 1.0 cm in diameter and 10.0 cm long were respectively used as the negative and positive electrodes, the aqueous solution of hexadecyl trimethyl ammonium bromide was used as the electrolyte, and a 7 V direct current was applied on the silver rods for three hours. The obtained AgBr colloids were characterized by UV-Vis spectroscopy, transmission electron microscopy, and SERS using a 514.5 nm laser line on Renishaw 2000 Raman spectrometer. These particles are about nanometer size and their shapes are as spherical or elliptic, with a slight degree of particle aggregation. The UV-Vis spectra exhibit a large plasmon resonance band at about 292.5 nm, similar to that reported in the literature. The AgBr colloids were very stable at room temperature for months. In order to test if these AgBr colloids can be used for SERS research, methyl orange, Sudan red and pyridine were used. It was found that AgBr colloids have SERS activity to these three molecules. For methyl orange, the intense Raman peaks are at 1123, 1146, 1392, 1448 and 1594 cm^{-1} ; for Sudan red, the intense Raman peaks are at 1141, 1179, 1433 and 1590 cm^{-1} ; and for pyridine, the intense Raman peaks are at 1003, 1034 and 1121 cm^{-1} . It is noticeable that SERS of methyl orange was observed on AgBr colloids, but not on the gray and yellow silver colloids prepared by traditional means. The possible reason was explained. One major advantage of this means is the absence of the spectral interference such as citrate, BH_4^- arising from reaction products of the colloids formation process. On AgBr colloids, one can get some molecular SERS impossible to get on the gray and yellow silver colloids.

Keywords Electrolysis; AgBr colloids; Methyl orange; SERS

(Received Jul. 10, 2006; accepted Nov. 20, 2006)