

金银纳米粒子的电化学性质及联苯胺的 SERS 研究

孙 如, 顾仁敖*

苏州大学化学化工学院, 江苏 苏州 215006

摘 要 采用柠檬酸钠还原氯金酸, 硼氢化钠还原硝酸银分别制备了较小粒径的金、银纳米粒子。运用紫外可见吸收光谱(UV-Vis)、扫描电子显微镜(SEM)、循环伏安法(CV)对金、银纳米粒子进行了表征。结果表明: 所得金、银纳米粒子粒径分别约为 16 和 10 nm, 并能以亚单层形式组装于导电玻璃(ITO)表面; CV 图显示金、银纳米粒子分别有一对不对称的氧化还原峰, 而且纳米粒子的浓度对其氧化还原电位存在一定的影响。采用自组装方法, 以联苯胺为偶联分子, 在粗糙金基底表面构筑了金/银纳米粒子的双层有序结构。表面增强拉曼光谱研究表明, 在有序金银纳米粒子组装体中偶联分子的拉曼散射得到了增强。

主题词 金和银纳米粒子; 循环伏安法; 表面增强拉曼散射光谱; 联苯胺

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)12-2240-04

引 言

自组装技术是合成纳米结构材料的新途径。由 Decher 等^[1]提出的静电自组装技术由于具有操作简单、适应性强、薄膜稳定性较好、对环境无污染等优点受到各国学者的重视, 目前已被用于制备聚电解质, 生物大分子, 金属纳米粒子, 无机纳米粒子等纳米复合薄膜。金属和半导体材料在其尺寸减小到纳米量级时, 会出现“量子尺寸效应”而表现出特异的光学及电子学性质, 因而在光电子器件、传感器、化学电源等领域具有广阔的应用前景。由于金银纳米粒子具有独特的光学、电子学性能, 在相关领域具有重要应用价值, 对其性质的研究非常活跃。本文合成了小粒径的金银纳米粒子, 采用 UV-Vis 光谱、SEM 结合电化学方法对其进行了表征, 并初步探讨了金银纳米粒子对吸附在粗糙金电极上的联苯胺(BZ)分子的表面增强拉曼散射(SERS)的增强作用。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氯金酸($\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 光谱纯, 纯度大于 98%; 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APTES), 分析纯, 纯度大于 97%, 购自(Sigma), 其余试剂均为分析纯。实验用水为三次水, 所有溶液在实验前均用高纯氮除氧。

UV-Vis 光谱测定采用 HP 公司 7350G 紫外-可见光谱

仪; SEM 采用日立 S-570 型扫描电子显微镜; SERS 测量采用傅里叶变换拉曼光谱仪(美国 Nicolet 公司, FT-Raman960 型激光光谱仪), 采用液氮冷却的 Ge 检测器, 激光光源为 Nd:YVO₄, 能产生 1064 nm 的近红外光。实验中所采用的激光入射功率为 800 mW, 分辨率为 4 cm^{-1} 。电化学实验在 CHI660A 型电化学工作站(上海辰华仪器公司)上进行, 使用常规三电极体系: 工作电极为直径为 3.2 mm 的多晶金盘电极, 铂丝为辅助电极, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 本文所有电位均相对于 SCE。

1.2 金、银溶胶的制备

金溶胶的制备参考文献[2, 3], 具体过程如下: 将 1 mL 1% 氯金酸溶液加入到 100 mL 三次水中, 加热至沸, 在剧烈搅拌下快速加入 2.5 mL 1% 的柠檬酸钠溶液。保持沸腾搅拌 10 min, 此时溶液的颜色由灰蓝紫变为酒红色。移去热源后再搅拌 10 min 即得金溶胶。

银溶胶的制备参考文献[4, 5], 具体为: 移取 70 mL $1\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaBH_4 溶液置于冰水浴中, 将经过冰水冷却的 $1\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 AgNO_3 溶液 100 mL 滴加入剧烈搅拌的 NaBH_4 溶液中, 溶液变为浅黄色。继续搅拌 1 h, 即得银溶胶。

1.3 纳米粒子的组装

SEM、电化学表征所用组装纳米粒子导电玻璃的准备: 将经过预处理的导电玻璃^[6]放入 1% 的 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APTES)的甲醇中浸 3 h, 取出, 用三次水冲洗后氮气吹干, 浸入金/银溶胶中组装 16 h, 导电玻璃表面便覆盖了

收稿日期: 2005-08-08, 修订日期: 2005-11-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(20373046, 20573076)资助

作者简介: 孙 如, 女, 1973 年生, 苏州大学化学化工学院讲师 * 通讯联系人

一层浅紫色/浅黄色的金、银纳米粒子,该体系记作 Au/Ag NPs-ITO。

1.4 Au/Ag NPs-BZ-Au 夹心结构的构筑

将经过预处理及粗糙后的金电极^[7]用三次水冲洗, N₂ 吹干后立即浸入 0.5 mmol·L⁻¹ 联苯胺的甲醇溶液中吸附 3 h, 取出依次用甲醇、三次水淋洗, N₂ 吹干后进行 SERS 测量或进一步修饰, 该电极记作 BZ-Au。Au/Ag NPs-BZ-Au 夹心结构的形成是将 BZ-Au 电极再分别浸入金或银溶胶中继续组装 16 h 后获得。

2 结果与讨论

2.1 金、银纳米粒子的表征

金、银溶胶 UV-Vis 光谱中对应于纳米粒子表面等离子体共振吸收的谱峰和强度, 与纳米粒子的浓度、形状、粒径大小和粒径分布有关。较窄的半峰宽意味着溶胶中金或银粒子的粒径分布也相对较窄; 谱峰的最大吸收位置可用来粗略的表征金或银粒子的粒径, 谱峰的波长越大, 相应的粒子半径也越大^[8]; 而谱峰的个数则反映纳米粒子的形状, 球状粒子只有 1 个吸收峰, 棒状则有 2 个吸收峰。本实验所制的金、银溶胶的 UV-Vis 光谱中均只有 1 个吸收峰, 金溶胶的最大吸收峰位于 516 nm, 且半峰宽较窄, 银溶胶的最大吸收峰位于 400 nm, 其半峰宽相对较宽。由此推测金、银纳米粒子的粒径在 10~20 nm 之间, 且均为球形; 金纳米粒子的粒径分布较窄, 而银相对较宽。

通常, 化学法制备的金、银纳米粒子表面因特征吸附阴离子或稳定剂而带负电, 使得金、银纳米粒子可通过静电相互作用在荷正电的玻璃表面进行自组装。选用 APTES 为耦联剂是利用其水解后以硅氧键与玻片表面相连, 硅氧化氨基表面则处于质子化的状态, 因此, 带负电的金属纳米粒子和质子化的氨基之间的静电引力使金属纳米粒子被固定在基底表面上^[9]。由于荷负电的金、银纳米粒子间的静电排斥, 组装于表面的粒子以亚单层的形式分布。金、银纳米粒子的自组装同时也受到粒子的粒径、粒子浓度、表面介电常数等诸多因素的影响。

图 1 是金、银纳米粒子组装在导电玻璃上的 SEM 图。由图可见, 金、银纳米粒子基本以亚单层的形式分布于基底表面, 排列于基底表面的金、银纳米粒子的粒径虽然有大有小, 但总的来看还算一致, 也没有看到大片明显的聚集。选取每张图中的 100 个粒子, 量取其粒径取平均值, 计算得出金纳米粒子的平均粒径约为 16 nm, 银纳米粒子的平均粒径约为 10 nm。

由于耦联剂 APTES 在本实验的电位范围内无电化学活性(图未示出), 说明它不会影响金属纳米粒子在导电玻璃上的 CV 测定。图 2 分别为不同浓度的金、银溶胶组装在 ITO 上的 CV 曲线。不同浓度的溶胶是由离心原溶胶获得, 即将原溶胶以 9 000 r·s⁻¹ 的速率离心 10 min, 取出上层和下层溶液分别在 ITO 上进行组装。图 2 中曲线 a, b, c 分别代表离心后的上层溶液, 原溶液, 离心后的下层溶液。表 1 为各曲线所代表的金、银溶胶的氧化还原电位。

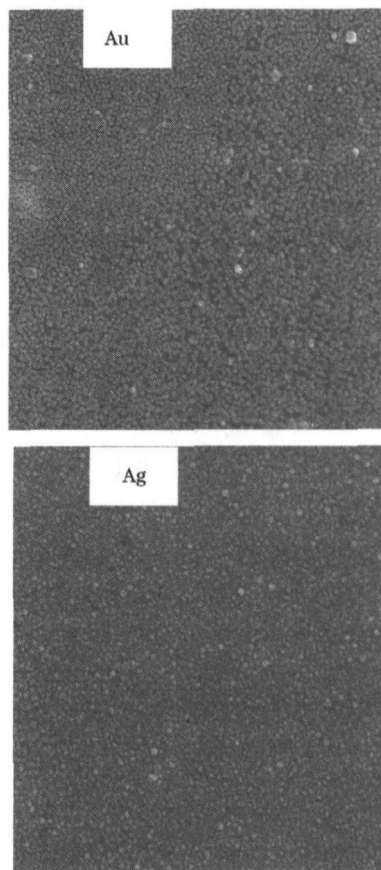


Fig 1 SEM of gold and silver nanoparticles array on ITO surface

由图 2 可以看出: Au/Ag NPs 的峰形和峰位与裸金、银电极类似。对金溶胶而言, 氧化还原峰的强度随溶胶浓度的增加而增强, 依次为 $a < b < c$; 离心前后氧化电位变化不大, 随溶胶浓度增加略正移; 但还原电位变化相对较大, 随溶胶浓度的增加而负移。对银溶胶而言, 氧化峰强度在离心后都明显增强了(无论是上层还是下层), 且峰电位均正移; 还原电位也相应正移, 但峰强度变化不大, 略有增强。造成此现象的原因可能是: 金纳米粒子为球形, 且粒径较均匀, 离心作用使得纳米粒子加速向容器底部沉降, 从而造成纳米粒子的浓度随高度呈现梯度分布, 即下层溶液含金纳米粒子较多而上层较少; 所以 CV 图中氧化还原峰的强度随溶胶浓度的增加而增强; 实验中所制备的银纳米粒子虽为球形, 但粒径相对较小且分布不是很均匀, 离心作用促使银溶胶中大粒径的或聚集态的粒子沉降下来, 反而使得上层溶液粒径分布均匀, 从而造成离心后溶液中的银纳米粒子的氧化还原峰比原溶胶有所增强。由于溶胶中成分复杂, 影响因素较多, 对金、银纳米粒子氧化还原电位的位移情况无法给予确定的解释, 作者以为可能与纳米粒子的粒径存在一定的关系, 但需要进一步通过实验验证。

2.2 金、银纳米粒子对组装在金电极表面的联苯胺分子的 SERS 研究

本实验采用具对称中心的 BZ 分子作为耦联分子, 研究

了金银纳米粒子对它的 SERS 增强作用。图 3 分别为组装在粗糙金电极表面的 BZ 的 SERS 光谱图和 BZ 在 Au/Ag NPs-BZ Au 夹心结构中的 SERS 光谱图。

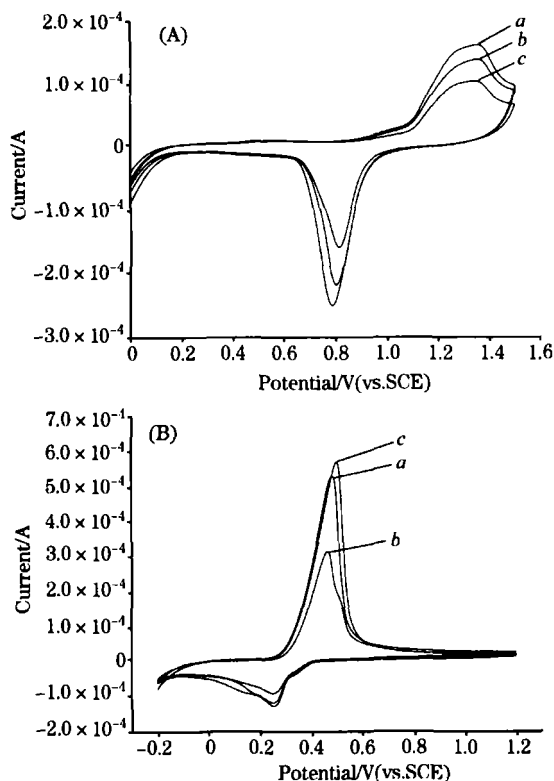


Fig 2 CVs of gold (A) and silver (B) nanoparticles array on ITO surface in $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ at the scan rate of $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ in which curves *a*, *b* and *c* correspond to the upper, original and sub-layer solution of colloid after centrifugation respectively

Table 1 Oxide-reduction potential of gold and silver colloid before and after centrifugation

曲线	金溶胶		银溶胶	
	氧化电位/V	还原电位/V	氧化电位/V	还原电位/V
<i>a</i>	1.344	0.811	0.481	0.253
<i>b</i>	1.344	0.801	0.461	0.249
<i>c</i>	1.351	0.781	0.499	0.254

比较图 3(a) 和图 3(b) 中 2 条曲线可以看出: 在 Au/Ag NPs-BZ Au 夹心结构中, BZ 的大多数拉曼谱峰如 2918 cm^{-1} 附近的 C-H 伸缩振动、 1600 cm^{-1} 附近的 C-C 伸缩振动、 1333 和 1186 cm^{-1} 处的有关苯环的振动均有所增强,

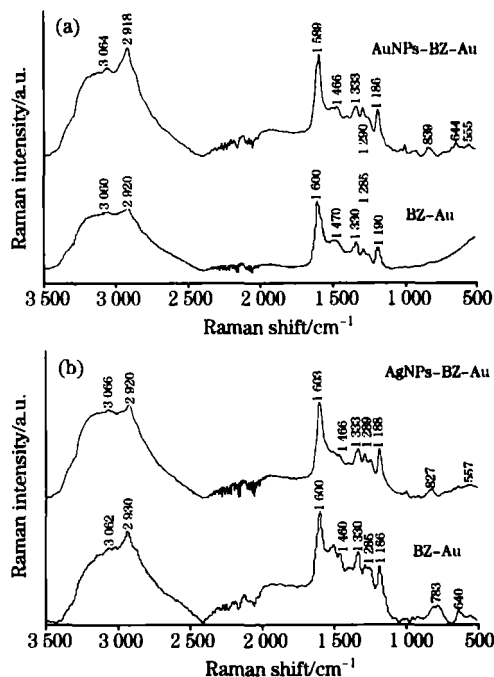


Fig 3 SERS spectra of BZ and Au(a) / Ag(b) NPs-BZ Au on electrochemically roughened gold electrodes

图 3(a) 的增强效果比图 3(b) 稍明显一些。已知 SERS 增强的机理有电磁增强和化学增强 2 种, 在这里由于形成了夹心结构, 金银纳米粒子与粗糙金电极上的等离子体发生耦合而产生较强的电磁场, 使得 BZ 分子的拉曼信号得到增强, 即电磁增强在起作用。因为电磁增强的程度与金银纳米粒子的粒径即粗糙度密切相关, Nie^[10] 发现尺寸在 $80 \sim 100 \text{ nm}$ 之间的银粒子 SERS 强度最大, 而 Irish^[11] 发现金粒子粒径在 100 nm 左右时最大。在我们的实验中, 由于电化学测试的需要, 所制金银纳米粒子的粒径较小, 因此观察到的 SERS 增强的效果不是十分的理想。

比较图 3(a) 和图 3(b) 中 2 条曲线还可看出: 金、银纳米粒子修饰后的 BZ 分子中 SERS 谱峰的增强幅度相近, 图 3(a) 中 2918 cm^{-1} 附近的谱峰增强 1.95 倍, 1600 cm^{-1} 附近的谱峰增强 1.62 倍, 1333 和 1186 cm^{-1} 附近的谱峰分别增强 1.89 与 2.10 倍; 图 3(b) 中 1603 和 1188 cm^{-1} 处的谱峰均增强 1.19 倍。由此可以推测 BZ 分子是以近乎平躺的方式吸附在电极表面, 即 BZ 分子通过苯环上的大 π 键静电作用于金电极表面, 这与文献中 BZ 分子中 2 个苯环间的二面角为 38° 相一致^[12]。其次, 亦可参阅文献[13] 所论述的银纳米微粒的 SERS 活性。

参 考 文 献

- [1] Decher G, Hong J D, Schmitt J. Thin Solid Film, 1992, 210/211: 831.
- [2] Frens G. Nat. Phys. Sci., 1973, 241: 20.
- [3] Doron A, Kalz E, Willner I. Langmuir, 1995, 11: 13.
- [4] Lee P C, Melsel D. J. Phys. Chem., 1982, 86: 3391.
- [5] Kometani N, Tsubonishi M, Fujita T, et al. Langmuir, 2001, 17: 578.
- [6] LI Shu-jin, JIANG Yun, QIU Li-qun, et al(李淑瑾, 蒋芸, 仇立群, 等). Chinese Journal of Light Scattering(光散射学报), 2003, 15(4): 254.
- [7] GU Ren-ao, CAO Wen-dong, CAO Pei-gen, et al(顾仁敖, 曹文东, 曹佩根, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2001, 21(3): 308.
- [8] Shirlcliffe N, Nickel U, Schneider S. J. Colloid Interface Sci., 1999, 211: 122.
- [9] Zhu T, Fu X Y, Mu T, et al. Langmuir, 1999, 15: 5197.
- [10] Emory S R, Nie S. J. Phys. Chem. B, 1998, 102: 493.
- [11] Brolo A G, Irish D E, Szymanski G, et al. Langmuir, 1998, 14: 517.
- [12] Akalin E, Akyüz S. Journal of Molecular Structure, 2003, 651-653: 571.
- [13] 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.

Electrochemical Character of Gold/ Silver Nanoparticles and SERS Studies on Benzidine

SUN Ru, GU Ren-ao*

College of Chemistry and Chemical Engineering, Suzhou University, Suzhou 215006, China

Abstract Colloidal gold was prepared by sodium citrate-induced reduction of hydrogen tetrachloroaurate. Colloidal silver was prepared by the reduction of silver nitrate by sodium borohydride respectively. The gold and silver sols were characterized by means of UV-Vis, SEM and CVs. Results show that the gold and silver colloids were a monodisperse suspension with the average size of 16 and 10 nm respectively; Ordered sub-monolayer structure of gold and silver nanoparticles on the ITO was fabricated by self-assembly technique. The CV character of gold and silver nanoparticles features a pair of asymmetrical oxidized peaks separately, moreover, the positions of these peaks are influenced by the concentrations of gold and silver nanoparticles. Ordered double-layer structures of gold/silver nanoparticles on roughened gold substrates were obtained by self-assembly method, where benzidine was used as the coupling molecules. The results of surface-enhanced Raman spectroscopic characterization show that Raman scattering of benzidine molecules during self-assembly is enhanced.

Keywords Gold and silver nanoparticles; CV; Surface-enhanced Raman scattering(SERS); Benzidine

(Received Aug. 8, 2005; accepted Nov. 16, 2005)

* Corresponding author