

[研究快报]

# $\text{Au}_{\text{core}}\text{Co}_{\text{shell}}$ 纳米粒子的制备、表征及其 表面增强拉曼光谱研究

鲍芳<sup>1</sup>, 崔颜<sup>2</sup>, 姚建林<sup>1</sup>, 任斌<sup>2</sup>, 顾仁敖<sup>1</sup>

(1. 苏州大学化学系, 苏州 215123;

2. 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 化学系, 厦门 361005)

关键词  $\text{Au}_{\text{core}}\text{Co}_{\text{shell}}$  纳米粒子; 表面增强拉曼光谱; 循环伏安

中图分类号 O614; O657.37

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2007)04-0627-03

由于金属纳米粒子具有独特的催化、电学、光学和磁学性质而被广泛地研究<sup>[1,2]</sup>, 其中铁系过渡金属纳米粒子已成为研究的热点<sup>[3]</sup>. 表面增强拉曼光谱(SERS)可以在分子水平上鉴别吸附在金属表面上的物种, 但对其研究大多局限在增强能力较强的币族金属如 Ag, Au 和 Cu 上, 而过渡金属的信号则较弱<sup>[4]</sup>. 通过制备核壳结构金属纳米粒子, 即在增强能力很强的币族金属核上包裹增强能力较弱的过渡金属, 可以依靠内核金属强的电磁场长程作用, 得到吸附在外层过渡金属表面物种的 SERS 信号. 核壳结构的 Au-Pt 和 Au-Pd 纳米粒子作为 SERS 基底的可能性已有报道<sup>[5,6]</sup>; 孙世刚等<sup>[7]</sup>应用电化学和红外光谱法研究了 CO 在 Au-Pt 核壳结构表面的吸附方式以及该材料对 CO 氧化的催化性能. 核壳结构材料可通过改变组分, 控制核壳纳米粒子的结构和形貌, 通过在具有理想增强效应的 Au 核表面包裹不同厚度的钯层和铂层, 以 CO 作为探针分子, 研究其 SERS 与 Pd, Pt 壳层厚度的关系<sup>[8,9]</sup>.

本文在乙醇体系中和在制备好的 Au 纳米粒子表面, 用水合肼还原钴盐制备 Co 壳, 首次通过化学还原法制得核壳结构的 Au-Co 纳米粒子, 并通过控制钴盐的投料, 得到不同包裹层厚度的  $\text{Au}_{\text{core}}\text{Co}_{\text{shell}}$  纳米粒子. 用扫描电子显微镜(SEM)和电化学循环伏安法(CV)等测试方法对其进行表征, 并用吡啶(Py)作为探针分子研究了其 SERS 效应.

## 1 实验部分

1.1 试剂与仪器 所有试剂均为分析纯, 用超纯水配制溶液.

$\text{Au}_{\text{core}}\text{Co}_{\text{shell}}$  纳米粒子的尺寸和形貌采用 LEO1530 型(德国 LEO 公司)扫描电镜测定; 电化学测量采用 CHI 631A 型电化学实验测试系统(上海辰华); SERS 光谱由 Dilor Labram I 型共聚焦显微拉曼光谱仪(法国 Dilor 公司)采集, 激发波长为 632.8 nm.

1.2 实验过程 (1) 按文献[10]方法制备 Au 纳米粒子. 将 100 mL  $1.0 \times 10^{-4}$  g/mL 的  $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  在剧烈搅拌下加热至沸腾, 加入 0.6 mL 质量分数为 1% 的柠檬酸钠, 保持沸腾 30 min 后自然冷却至室温, 溶液由淡黄色变为深红色, 得到 Au 纳米粒子溶胶. (2)  $\text{Au}_{\text{core}}\text{Co}_{\text{shell}}$  纳米粒子的制备. 采用种子生长法, 取 40 mL Au 纳米粒子溶胶作为种子, 离心分离后除去上层清液, 加入一定量(1.5, 3, 5, 10 mL)的 1 mmol/L  $\text{CoCl}_2$  的乙醇溶液, 搅拌混合均匀, 加入 0.1 mL 质量分数为 50% 的  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  与适量的 0.5 mol/L NaOH 溶液, 在 50 °C 下加热搅拌 30 min 后, 有黑色纳米粒子生成, 即得到  $\text{Au}_{\text{core}}\text{Co}_{\text{shell}}$  纳米粒子. 将上述  $\text{Au}_{\text{core}}\text{Co}_{\text{shell}}$  纳米粒子离心洗涤后, 将底部浓缩液分散在玻碳电极上, 干燥后于玻碳电极表面形成一层纳米粒子薄膜(Au-Co/GC), 用同样方法制得 Au 纳米粒子电极(Au/GC).

收稿日期: 2006-10-21.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20373046, 20573076)、高等学校博士学科点专项科研基金(批准号: 20050285019)、江苏省自然科学基金(批准号: BK2005032)和厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室开放课题资助.

联系人简介: 顾仁敖(1940 年出生), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事光谱电化学研究. E-mail: ragu@suda.edu.cn

## 2 结果与讨论

图 1(A) ~ (C) 分别为 Au 纳米粒子及加入不同体积的  $\text{CoCl}_2$  所制成的  $\text{Au}_{\text{core}}\text{Co}_{\text{shell}}$  纳米粒子的 SEM 图. 从图 1 可以看出, Au 纳米粒子的平均粒径约为 60 nm, 包裹 Co 后,  $\text{Au}_{\text{core}}\text{Co}_{\text{shell}}$  纳米粒子基本为球形, 粒子的尺寸和大小比较均一, 且粒径随着加入  $\text{CoCl}_2$  体积的增加而增大. 当加入 3 和 10 mL  $\text{CoCl}_2$  时, 其平均直径约为 63 nm [图 1(B)] 和 70 nm [图 1(C)]. 除特别说明外, 以下电化学测量与原位 SERS 实验采用的都是 63 nm 的  $\text{Au}_{\text{core}}\text{Co}_{\text{shell}}$  纳米粒子.

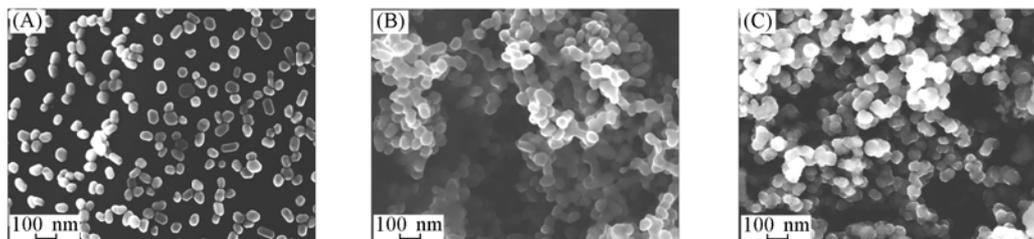


Fig. 1 SEM images of the Au nanoparticles (A) and the  $\text{Au}_{\text{core}}\text{Co}_{\text{shell}}$  nanoparticles synthesized by adding different volumes of the 3 mL (B) and 10 mL (C)  $\text{CoCl}_2$

图 2 分别为 Co/GC 电极、Au/GC 电极与 Au-Co/GC 电极在 0.5 mol/L 的  $\text{NaClO}_4$  溶液中的 CV 曲线. 由图 2 可见, Au/GC 电极在负向扫描时的 0.1 和 0.75 V 附近出现了两个还原峰, 可指认为 Au 氧化物的特征还原峰, 与 Au 电极在中性条件下的伏安特性一致<sup>[11]</sup>. 而形成  $\text{Au}_{\text{core}}\text{Co}_{\text{shell}}$  纳米粒子后, 其 Au 的还原特征峰完全消失, 并在 -0.9 V 处出现另一个还原峰, 这与用文献[12]方法制备的纯 Co 纳米粒子的电化学行为基本相符. 这说明  $\text{Au}_{\text{core}}\text{Co}_{\text{shell}}$  纳米粒子表现出外层 Co 的电化学性质, 同时也意味着 Co 完全包裹在 Au 核表面, 没有 Au 核表面露出.

图 3 为不同 Co 壳层厚度的 Au-Co/GC 电极, 在 0.01 mol/L Py + 0.1 mol/L  $\text{NaClO}_4$  溶液中, 电极电位为 -1.1 V 条件下的 SERS 谱图. 由图 3 可看出, 吡啶在  $\text{Au}_{\text{core}}\text{Co}_{\text{shell}}$  纳米粒子上的 SERS 谱峰强度随着 Co 壳层厚度的增加而逐渐减弱, 表明吸附在外层 Co 上物种的 SERS 信号的获得是通过内核 Au 的电磁场长程作用实现的. 当 Co 层厚度约为 0.7 nm 时, 其 SERS 相对强度最大, 可达到 1500cps, 比

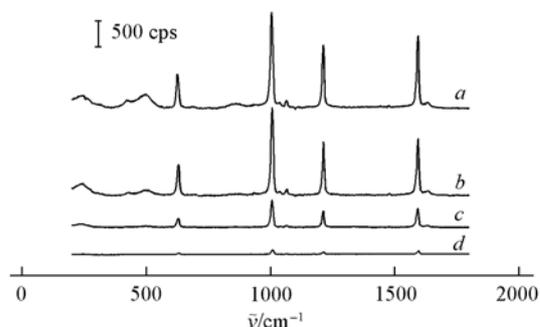


Fig. 3 SERS spectra for the Py adsorbed on the Au-Co/GC electrodes at -1.1 V in 0.01 mol/L Py + 0.1 mol/L  $\text{NaClO}_4$  with different Co shell thicknesses  
a. 0.7 nm; b. 1.5 nm; c. 2.5 nm; d. 5 nm.

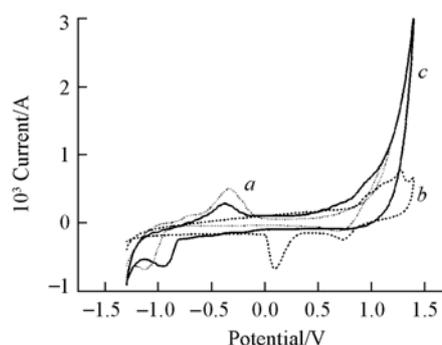


Fig. 2 Cyclic voltammograms of Co/GC (a), Au/GC (b) and Au-Co/GC (c) electrodes in 0.5 mol/L  $\text{NaClO}_4$  solution

Scan rate: 0.05 mV/s.

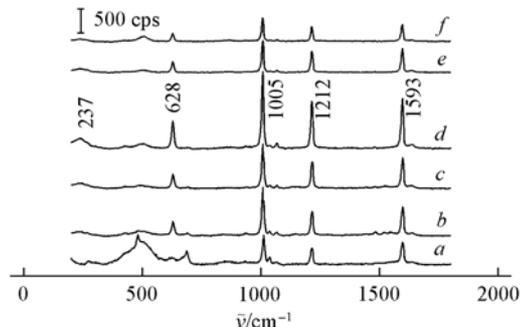


Fig. 4 Potential dependent SERS spectra on the Py adsorbed on Au-Co/GC in 0.01 mol/L Py + 0.1 mol/L  $\text{NaClO}_4$   
a. -0.8 V; b. -0.9 V; c. -1.0 V; d. -1.1 V; e. -1.2 V; f. -1.3 V.

粗糙 Co 电极<sup>[13]</sup> 强约 20 倍。

图 4 为 Au-Co/GC 电极在 0.01 mol/L Py + 0.1 mol/L NaClO<sub>4</sub> 中随电位变化的 SERS 图。由图 4 可见, 随着所加电位的降低, 谱峰强度先增强后减弱, 在 -1.1 V 时达到最大, 与粗糙钴电极上 SERS 谱图特征基本一致<sup>[13]</sup>, 这种现象表明所采集到的 SERS 信号来自于金属 Co 表面。

综上所述, 本文提供了一种新的制备 Au<sub>core</sub>Co<sub>shell</sub> 纳米粒子的方法, 其原料简单, 且产物的粒径和结构可控。研究结果表明, 这种 Au<sub>core</sub>Co<sub>shell</sub> 纳米粒子能作为一种较好的 SERS 基底用于金属 Co 表面物种的性质研究。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Taeghwan H. . Chem. Commun. [J], 2003: 927—934
- [ 2 ] CUI Yan(崔颜), GU Ren-Ao(顾仁敖). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2005, **26**(11): 2090—2092
- [ 3 ] Cheng G. J., Romero D., Fraser G. T., *et al.* . Langmuir[J], 2005, **21**: 12055—12059
- [ 4 ] Tian Z. Q., Ren B., Mao B. W. . J. Phys. Chem. B[J], 1997, **101**( 8 ): 1338—1346
- [ 5 ] Lu L. H., Sun G. Y., Zhang H. J. . J. Mater. Chem. [J], 2004, **14**: 1005—1009
- [ 6 ] Lu L. H., Wang H. S., Xi S. Q., *et al.* . J. Mater. Chem. [J], 2002, **12**: 156—158
- [ 7 ] TIAN Na(田娜), CHEN Wei(陈卫), SUN Shi-Gang(孙世刚). Acta Phys. Chim. Sin. (物理化学学报)[J], 2005, **21**: 74—78
- [ 8 ] LI Jian-Feng(李剑锋), HU Jia-Wen(胡家文), REN Bin(任斌), *et al.* . Acta Phys. Chim. Sin. (物理化学学报)[J], 2005, **21**: 825—828
- [ 9 ] Tian Z. Q., Yang Z. L., Ren B. . Faraday Discuss. [J], 2006, **132**: 159—170
- [10] Frens G. . Nature Phy. Sci. [J], 1973, **241**(105): 20—22
- [11] Richard P., Janek W., Ronald Fawcett. J. Phys. Chem. B[J], 1997, **101**: 8550—8558
- [12] Zhu Y. C., Zheng H. G., Yang Q., *et al.* . J. Crystal Growth[J], 2004, **260**: 427—434
- [13] Wu D. Y., Xie Y., Ren B., *et al.* . Phys. Chem. Commun. [J], 2001, **18**: 1—3

## Preparation and Characterization of Au<sub>core</sub>Co<sub>shell</sub> Nanoparticles and Their Surface-enhanced Raman Spectroscopy

BAO Fang<sup>1</sup>, CUI Yan<sup>2</sup>, YAO Jian-Lin<sup>1</sup>, REN Bin<sup>2</sup>, GU Ren-Ao<sup>1\*</sup>

(1. Department of Chemistry, Suzhou University, Suzhou 215123, China;

2. State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract** Au<sub>core</sub>Co<sub>shell</sub> nanoparticles with different shell thicknesses were prepared by using chemical reduction method and characterized by scanning electron microscopy (SEM) and cyclic voltammetry (CV). The results reveal that the prepared core-shell nanoparticles were covered by Co shell and exhibited the similar electrochemistry property with the Co nanoparticles surface. Surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) activities of these nanoparticles were studied by using pyridine as a probe molecule. It was found that the SERS intensity depended on the Co shell thickness of the core-shell nanoparticles and was weakened with the increasing shell thickness. The SERS intensity of these Au<sub>core</sub>Co<sub>shell</sub> nanoparticles is found to be about twenty times higher than that obtained on an electrochemically roughened cobalt electrode.

**Keywords** Au<sub>core</sub>Co<sub>shell</sub> nanoparticles; Surface enhanced Raman spectroscopy (SERS); Cyclic voltammetry (CV)

(Ed. : S, I)