

Au-Ag 合金纳米粒子制备及其表面增强拉曼光谱研究

王 梅, 姚建林, 顾仁敖
(苏州大学化学化工学院, 苏州 215006)

摘要 首先采用柠檬酸钠法制得 Au-Ag 合金纳米种子, 然后采用盐酸羟胺生长法得到不同组成的 Au-Ag 合金纳米粒子. 在其 UV-Vis 光谱中只观察到一个位于单金属银和金之间的等离子体共振峰, 表明 Au-Ag 合金纳米粒子已经形成. TEM 结果表明, 合金纳米粒子的粒径约为 60 nm, 且颜色均一, 没有明显的核壳结构. 用苯硫酚 (TP) 作为探针分子研究了合金纳米粒子的表面增强拉曼光谱 (SERS). 结果表明, SERS 强度与合金纳米粒子的组成和尺寸有关. 当纳米粒子粒径一定时, 除 Au₂₅Ag₇₅ 外, 随着金的增加 SERS 强度增强. Au₂₅Ag₇₅ 的粒径比 Ag 小, 导致 SERS 强度比 Ag 低. Au₅₀Ag₅₀ 和 Au₇₅Ag₂₅ 加入 TP 分子后, 其聚集方式与 Au 相似, 等离子体共振峰逐渐靠近 1 064 nm, 金含量较高时, TP 的 SERS 归于聚集体的等离子体共振增强的贡献.

关键词 Au-Ag 合金纳米粒子; 表面增强拉曼光谱; 苯硫酚

中图分类号 O657.3

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2006)08-1518-04

双金属纳米粒子因其在电学、化学和光学等方面的潜在应用而引起人们的极大关注, 双金属纳米粒子包括核壳和合金粒子, 其中核壳粒子已逐渐成为人们研究的焦点, 近年来已有关于金银核壳纳米粒子的制备及其 SERS 研究的报道^[1,2], 认为核壳纳米粒子和单金属纳米粒子相比具有特殊的 SERS 效应, 有望成为新型的 SERS 基底. 而合金纳米粒子的制备与特殊光学性质的研究则报道较少. 最近, Kim 等^[3,4] 通过傅里叶变换红外 (FTIR) 光谱和 SERS 光谱研究了 Au-Ag 合金纳米粒子晶面形态以及表面组成, 判断合金粒子表面由 Ag 占主导. 人们通常采用 NaBH₄ 还原得到 10 nm 以下的 Au-Ag 合金纳米粒子^[3], 或柠檬酸钠还原得到 20 nm 左右的粒子^[4]. 由于 SERS 中纳米粒子的尺寸与激发线波长具有对应关系, 激发线波长越高, 需要的 Ag 纳米粒子越大^[5]. 为了深入研究 Au-Ag 合金纳米粒子的 SERS, 制备较大的粒子十分必要, 但至今尚未见文献报道.

本文首先以柠檬酸钠同时还原 H₂AuCl₄ 和 AgNO₃ 的方法制得不同摩尔比的 Au-Ag 合金纳米粒子, 然后通过较弱的还原剂盐酸羟胺使粒径增大. 利用紫外-可见光谱 (UV-Vis) 和透射电子显微镜 (TEM) 对其进行表征. 以苯硫酚为探针分子, 研究了这些纳米粒子的 SERS 活性及其增强机理.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氯金酸、硝酸银、柠檬酸钠、盐酸羟胺和苯硫酚均为国产分析纯. 水为三次蒸馏水.

Hitachi 2810 紫外-可见光谱仪 (Hitachi 公司, 日本); Hitachi H-600 型透射电子显微镜 (Hitachi 公司, 日本); Nicolet FT-Raman 960 型光谱仪, 光谱分辨率为 4 cm⁻¹, 激发波长为 1 064 nm (Nicolet 公司, 美国).

1.2 纳米粒子的制备

采用柠檬酸钠还原法分别得到平均粒径约为 50 nm 的金纳米粒子^[6] 和 70 nm 的银纳米粒子^[7].

收稿日期: 2005-08-24.

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

Au-Ag 合金纳米种子的制备^[4]: 将 HAuCl_4 和 AgNO_3 混合溶液的总浓度改为 0.3 mmol/L, 其中 x_{Au} (金的摩尔分数) 分别为 0.25, 0.5 和 0.75. 将混合液加热至沸腾后, 加入 1 mL 质量分数为 1% 的柠檬酸钠, 保持沸腾 1 h 后搅拌至室温.

Au-Ag 合金纳米粒子的再生长: 在种子溶胶中加入一定量的 20 mmol/L $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 和 20 mmol/L NaOH , 搅拌均匀后逐滴加入 HAuCl_4 和 AgNO_3 混合液, 于常温搅拌 1 h 即可. 调节种子与金属盐的摩尔比 ($n_{\text{seed}}/n_{\text{metal}}$, 其中 n_{seed} 为合金种子中两种金属物质的量的总和, n_{metal} 是再生长时两种金属盐物质的量的总和, 其中金银的比例与合金种子中保持一致), 以控制粒子的生长程度.

1.3 SERS 样品的制备

采用离心分离的方法对 Au-Ag 合金溶胶和金溶胶进行浓缩, 银溶胶则采用原始浓度. 向 1 mL 以上溶胶中加入 5 μL 1 mmol/L 的 TP 乙醇溶液, 充分混合, 静置 3 h 后进行拉曼光谱测试.

2 结果与讨论

2.1 Au-Ag 合金纳米粒子的 TEM 表征

柠檬酸钠还原得到的 Au 和 Ag 平均粒径分别为 50 和 70 nm, Au 的粒径分布均匀, 而 Ag 的粒径分布范围较宽 (TEM 图未给出). 图 1 (A), (B) 和 (C) 分别是 $n_{\text{seed}}:n_{\text{metal}}=1:3$ 的 $\text{Au}_{25}\text{Ag}_{75}$ 和 $\text{Au}_{50}\text{Ag}_{50}$, $n_{\text{seed}}:n_{\text{metal}}=1:3.5$ 的 $\text{Au}_{75}\text{Ag}_{25}$ 的 TEM 图, 其中 $\text{Au}_{25}\text{Ag}_{75}$ 和 $\text{Au}_{50}\text{Ag}_{50}$ 的平均粒径均为 63 nm, $\text{Au}_{75}\text{Ag}_{25}$ 的平均粒径为 61 nm. 此外, TEM 图中纳米粒子的明暗程度反映了粒子的电子密度, 如果是银核金壳结构则表现出颜色较浅的核和较深的壳^[2]. 图 1 照片中的粒子颜色均一, 由此可判断这些粒子为合金结构而非核壳结构. 这 3 种尺寸十分相近的合金纳米粒子可作为对比研究其 SERS 效应的理想基底.

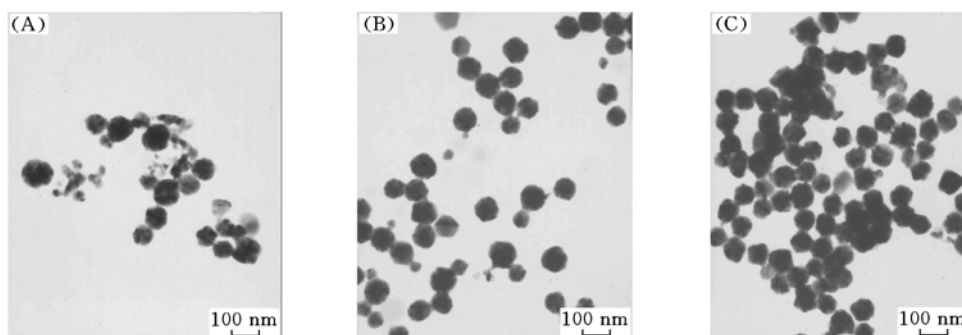


Fig. 1 TEM images of Au-Ag alloy nanoparticles

(A) $\text{Au}_{25}\text{Ag}_{75}$; (B) $\text{Au}_{50}\text{Ag}_{50}$; (C) $\text{Au}_{75}\text{Ag}_{25}$.

2.2 Au-Ag 合金纳米粒子的 UV-Vis 光谱

图 2 为生长后的 Au-Ag 合金纳米粒子, Ag 和 Au 纳米粒子经归一化后的 UV-Vis 谱图. Ag 的最大吸收峰位于 442 nm, Au 位于 539 nm, $\text{Au}_{25}\text{Ag}_{75}$, $\text{Au}_{50}\text{Ag}_{50}$ 和 $\text{Au}_{75}\text{Ag}_{25}$ 分别在 469, 493 和 527 nm 处出现一个峰. 此外, 各合金种子也只出现一个吸收峰, $\text{Au}_{25}\text{Ag}_{75}$, $\text{Au}_{50}\text{Ag}_{50}$ 和 $\text{Au}_{75}\text{Ag}_{25}$ 合金种子对应的位置分别为 435, 466 和 498 nm (图 2 中未列出). 比较合金种子与生长后的最大吸收峰的位置, 可以发现, 粒径生长后各组成的纳米粒子最大吸收峰发生红移. Ag 和 Au 纳米粒子均将出现随粒径增大最大吸收峰红移的现象. Pillai 等^[8] 经 γ 辐射得到的 15 ~ 20 nm 的 Ag 粒子其最大吸收峰位于 400 nm, 柠檬

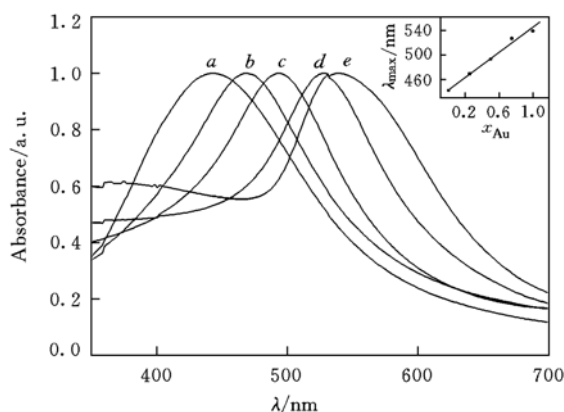


Fig. 2 UV-Vis spectra of Au-Ag alloy nanoparticles

a. Ag; b. $\text{Au}_{25}\text{Ag}_{75}$; c. $\text{Au}_{50}\text{Ag}_{50}$; d. $\text{Au}_{75}\text{Ag}_{25}$; e. Au. Inset, positions of surface plasmon bands plotted with respect to the molar fractions of Au atoms in bimetallic nanoparticles.

酸还原得到的粒径为 40 ~ 60 nm 的 Ag 粒子位于 420 nm; Brown 等^[9]测定了柠檬酸钠还原的 21 nm × 19 nm 的 Au 椭球粒子最大吸收峰位于 524 nm, 48 nm × 37 nm 的粒子位于 535 nm. 此外, 粒径小于 5 nm 的金银合金纳米粒子 Au₅₀Ag₅₀ 也存在这一现象^[10].

Au-Ag 合金纳米粒子在金和银之间只出现一个峰的现象与非合金的纳米粒子如核壳结构以及两种粒子机械混合物完全不同: 金核银壳纳米粒子 Au₈₀Ag₂₀ 在 400 和 522 nm 处分别有一个峰, 当银的比例很高时则仅在 400 nm 处出现银的吸收峰^[11]. 金银溶胶机械混合后分别在 400 和 521 nm 处出现两个吸收峰^[4]. 另外, 通过 NaBH₄ 还原得到的 Au-Ag 合金纳米粒子也在此区间仅观察到一个峰^[3]. 以 x_{Au} 对最大吸收峰的波长作图得到一条直线(图 2 中插图). 由于金和银的晶格系数十分接近, 两者同时还原时极易形成合金结构, 从而使表面等离子体共振峰只出现于金和银之间, 并且频率与金银的摩尔比有关, 所以从 Au-Ag 纳米粒子紫外-可见光谱只有一个最大吸收峰可以判断它们是合金结构.

2.3 TP 在 Au-Ag 合金纳米粒子表面的 SERS 研究

图 3 为 TP 在不同组成的纳米粒子表面的 SERS 谱图. 从图 3 可以发现, 除 Au₂₅Ag₇₅ 外, 其余各 Au-Ag 合金纳米粒子表面的 SERS 信号随着 x_{Au} 的增大而逐渐增强.

除了绝对强度随组成的变化而变化外, 吸附在各纳米粒子的 TP 在出峰位置和谱峰的相对强度上几乎没有变化, 全对称 a_1 振动模式在 999, 1 022, 1 069 和 1 572 cm^{-1} 处得到最大增强, 由此可以判断 TP 在各纳米粒子表面的吸附模式相同, 造成 SERS 效应的不同与 TP 的吸附取向无关, 其原因可能与纳米粒子的组成有关.

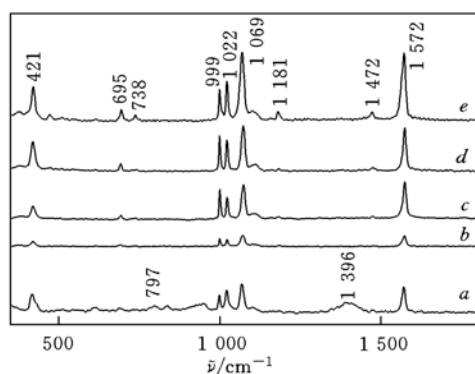


Fig. 3 SERS of TP on different nanoparticles

a. Ag; b. Ag₇₅Au₂₅; c. Ag₅₀Au₅₀; d. Ag₂₅Au₇₅; e. Au.

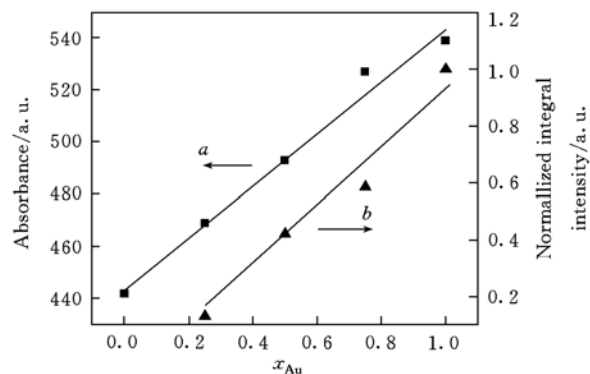


Fig. 4 The molar fraction dependent profile of the plasmon absorption maximum of alloy nanoparticles (a) and integral intensity of band at 1 572 cm^{-1} (b)

在金属合金的 SERS 研究中, 人们发现在激发波长为 488.0 和 514.5 nm 处, 金的增加导致 SERS 信号减弱; 而在激发波长 647.1 nm 处, 金和银的 SERS 信号最强而金银合金信号则最弱^[11]. 对于金属溶胶而言, 其 SERS 活性源于探针分子引起的纳米粒子的聚集, 这种聚集的结构称为聚集体. 银溶胶聚集体的吸收带出现在 500 ~ 600 nm; 金溶胶聚集体位于 700 ~ 900 nm, 不同的吸附分子聚集体峰的位置不同^[12]. SERS 的等离子体共振模型认为, 当激发波长与等离子体共振峰的波长相接近时能产生较大的 SERS 增强. 在以 TP 为探针分子的纳米粒子表面, 1 064 nm 处的激发波长对金纳米粒子的 SERS 增强效应比银纳米粒子强. 这是因为 1 064 nm 更接近于金纳米粒子聚集体的等离子体共振峰. 以 1 572 cm^{-1} 处谱峰的积分强度对 x_{Au} 作图(图 4), 得到一条直线, 并且该直线与紫外-可见最大吸收峰对 x_{Au} 作图得到的直线的线性关系一致. 因此, 在 Au-Ag 合金纳米粒子中, 随着金含量的增加首先其等离子体共振峰发生红移. 当加入一定量的 TP 后, 纳米粒子出现聚集, 聚集体的等离子体共振峰的位置逐渐靠近金的聚集体, 也逐渐靠近现有的激发线 1 064 nm, 从而出现 SERS 信号增强的趋势. Au₂₅Ag₇₅ 聚集方式与 Ag 相似, 两者在 1 064 nm 处的等离子体共振增强均很弱, 但此时由于尺寸效应^[13], 出现 SERS 信号 Ag 强于 Au₂₅Ag₇₅.

从 TP 在 Au-Ag 合金纳米粒子表面的 SERS 研究可以发现, 银的增加使得纳米粒子聚集体的等离子体共振峰逐渐远离 1 064 nm, SERS 信号强度因等离子体共振增强减弱而减弱. 吸附分子引起的聚集

度的不同,可能与纳米粒子表面状态以及各种金属和吸附分子之间的作用力不同有关,进一步的研究工作正在进行中.

3 结 论

从生长后 Au-Ag 合金纳米粒子的 UV-Vis 光谱和 TEM 可以看出,在组成上它们都是合金结构. TEM 结果表明,通过生长可以得到 60 nm 左右的合金纳米粒子. 在 1 064 nm 处激发波长下 TP 在金含量较高的粒子上的 SERS 效应强于银,弱于金,这与 Au-Ag 合金中银含量的变化引起的粒子聚集不同以及拉曼光谱仪的激发波长相关.

参 考 文 献

- [1] Freeman R. G. , Hommer M. B. , Grabar K. C. *et al.* . J. Phys. Chem. [J], 1996, **100**: 718—724
- [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] Han S. W. , Kim. Y. , Kim. K. . J. Coll. Interf. Sci. [J], 1998, **208**: 272—278
- [4] Kim K. , Kim K. L. , Lee S. J. . Chem. Phys. Lett. [J], 2005, **403**: 77—82
- [5] Krug J. T. II, Wang G. D. , Emory S. R. *et al.* . J. Am. Chem. Soc. [J], 1999, **121**: 9208—9214
- [6] Frens G. . Nat. Phys. Sci. [J], 1973, **241**: 20—22
- [7] Lee P. C. , Meisel D. . J. Phys. Chem. [J], 1982, **86**: 3391—3395
- [8] Pillai Z. S. , Kamat P. V. . J. Phys. Chem. B[J], 2004, **108**: 945—951
- [9] Brown K. R. , Walter D. G. , Natan M. J. . Chem. Mater. [J], 2000, **12**: 306—313
- [10] Cottancin E. , Lermé J. , Gaudry M. *et al.* . Phys. Rev. B[J], 2000, **62**: 5179—5185
- [11] Kester J. J. , Furtak T. E. . Solid State Commun. [J], 1982, **41**: 457—460
- [12] Revas L. , Sanchez-Cortes S. , García-Ramos J. V. *et al.* . Langmuir[J], 2000, **16**: 9722—9728
- [13] Park H. K. , Yoon J. K. , Kim K. . Langmuir[J], 2006, **22**: 1626—1629

Preparation and Surface Enhanced Raman Spectroscopic Studies on Au-Ag Alloy Nanoparticles

WANG Mei, YAO Jian-Lin, GU Ren-Ao*

(Department of Chemistry, Suzhou University, Suzhou 215006, China)

Abstract Au-Ag alloy nanoparticles with different molar ratios were prepared by using sodium citrate as the reducer, and the size was increased *via* the $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ -growth method. One plasmon band between that of monometallic Ag and Au observed in their UV-Vis spectra indicated the formation of Au-Ag alloy nanoparticles. TEM results showed diameters about 60 nm and homogeneous color of the alloy nanoparticles without clear core-shell contrast. By using thiophenol as the probe molecules, SERS studies were performed. The results indicated the SERS effect was dependent on the composition and size of the alloy nanoparticles. At the certain sizes of nanoparticles, the SERS intensities were increased gradually with the increase of gold content except $\text{Au}_{25}\text{Ag}_{75}$. As $\text{Au}_{25}\text{Ag}_{75}$ were smaller than Ag, the size effect made the SERS intensity of $\text{Au}_{25}\text{Ag}_{75}$ lower. While aggregating way of $\text{Au}_{50}\text{Ag}_{50}$ and $\text{Au}_{75}\text{Ag}_{25}$ after adding TP molecules were gradually close to Au, and the surface plasma resonance of aggregates approached to 1 064 nm, so SERS of TP at higher Au content was controlled by surface plasma resonance enhancement of aggregates.

Keywords Au-Ag alloy nanoparticles; SERS; Thiophenol

(Ed. : S, I)