

[研究快报]

# 水/正己烷界面上超声波介导组装金纳米 粒子薄膜用作 SERS 基底

马娟<sup>1</sup>, 卢军军<sup>1</sup>, 芦玲慧<sup>1</sup>, 胡家文<sup>1</sup>, 潘建高<sup>1</sup>, 徐蔚青<sup>2</sup>

(1. 湖南大学化学生物传感与计量学国家重点实验室, 生物医学工程中心, 化学化工学院, 长沙 410082;

2. 吉林大学超分子结构与材料国家重点实验室, 长春 130012)

**关键词** 表面增强拉曼散射; 超声波; 金纳米粒子; 自组装; 液/液界面

**中图分类号** O641

**文献标识码** A

**文章编号** 0251-0790(2009)11-2288-03

纳米颗粒自组装体具有独特的物理化学性质, 其自组装技术一直备受关注. 在一系列组装技术中, 液/气和液/液界面是自组装纳米粒子的理想平台<sup>[1]</sup>. Yogev 等<sup>[2]</sup>在二氯甲烷/水界面上原位还原自组装了银纳米粒子膜. Zheng 等<sup>[3]</sup>通过在液/液界面的氧化还原反应实现了钯纳米球在界面上的自组装. Li 等<sup>[4]</sup>采用搅拌金溶胶与一种疏水溶剂的两相体系, 在液/液界面得到了单层金纳米薄膜. 我们曾研究了盐介导银纳米粒子在水/气界面上自发聚集形成二维纳米粒子薄膜, 并以此薄膜为表面增强拉曼散射(SERS)基底, 结合共振拉曼技术实现常规条件下的单分子检测<sup>[5]</sup>.

纳米粒子能在流体界面自组装的物理基础在于: 界面的表面张力对粒子的局限作用(或捕获能力)通常远大于粒子自身的布朗热能, 因而局限在界面的纳米粒子难以逃逸界面的束缚<sup>[6]</sup>. 我们研究纳米粒子自体相溶胶向界面吸附自组装的物理机制<sup>[7-9]</sup>发现, 纳米粒子自溶胶中向界面吸附会降低胶体体系的吉布斯自由能, 是自发的热力学过程<sup>[6,8,9]</sup>; 但吸附粒子和界面之间相互作用形成了一个有限高的吸附能垒, 在动力学上抑制了吸附的发生<sup>[8,9]</sup>. 因此, 要实现此吸附自组装过程有两种方法: (1) 通过对纳米粒子表面进行疏水层修饰, 向溶胶中加入电解质或表面活性有机小分子(如甲醇、乙醇和丙酮等)来降低吸附能垒, 介导纳米粒子在界面吸附自组装<sup>[7-9]</sup>; (2) 提高粒子的动能, 使其更容易跨越吸附能垒.

本文以高能量的超声波作用于溶胶/疏水溶剂两相体系, 使溶胶相中的纳米颗粒先被加速吸附到乳液油滴的小表面. 随着乳液油滴向上转移, 在界面处破乳, 纳米颗粒就被释放到水/油界面上来, 形成自组装纳米薄膜. 尽管这种组装机理尚不完全清楚(如超声波是否确实如预期那样可以提高纳米粒子的动能), 但这种方法不需要预先对纳米粒子表面疏水修饰, 也不需向体系中添加表面活性有机小分子或电解质等诱导剂, 可快速有效制备表面“洁净”的纳米粒子薄膜, 并可用作高活性 SERS 基底.

## 1 实验部分

1.1 试剂与仪器 氯金酸、柠檬酸钠和正己烷均为分析纯(上海国药集团化学试剂有限公司). 4-巯基吡啶(4-MPY)购自 Aldrich 公司. 盐酸羟胺购自 Alfa Aesar 公司. 实验用水均为 Mini-Q 超纯水, 电阻率 18.2 MΩ·cm.

超声乳化采用 KQ2200 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司), 乳化所用超声功率为 100 W. SERS、透射电镜(TEM)和紫外-可见(UV-Vis)光谱测试分别在 LabRam HR 型共焦拉曼光谱仪(Dilor, 法国)、JEOL-1320 型透射电镜和 UV2300 型紫外-可见光谱仪(天美科技有限公司)上进行.

收稿日期: 2009-07-15.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20603008, 20873037, J0830415)、湖南省自然科学基金(批准号: 06JJ3006)和超分子结构与材料国家重点实验室(吉林大学)开放基金(批准号: SKLSSM200902)资助.

联系人简介: 胡家文, 男, 博士, 副教授, 主要从事谱学电化学和纳米材料的研究. E-mail: jwhu@hnu.cn

1.2 实验过程 按 Frens 法合成粒径 16 nm 的金种子溶胶<sup>[10]</sup>, 然后按种子生长法制备粒径 70 nm 金溶胶<sup>[11]</sup>. 分别取 5 mL 70 nm 金溶胶和 5 mL 正己烷依次注入 5 个 15 mL 血清瓶中形成溶胶/正己烷的两相体系. 拧紧瓶盖, 将各个血清瓶置于超声波清洗器中依次超声乳化 0, 3, 6, 15 和 20 min 后, 静置分层. 此时, 在界面上会出现一层具有金属光泽的薄膜. 将超声 20 min 条件下得到的薄膜转移到一组硅片上, 分别在一系列不同浓度的 4-MPY 溶液中浸泡 15 min. 取出后用大量水冲洗, 洗去未吸附的探针分子 4-MPY, 干燥后在共焦拉曼光谱仪上检测 SERS 信号.

## 2 结果与讨论

2.1 超声后溶胶相的紫外-可见光谱 随着超声的进行, 超声波清洗器中的水温会逐渐升高. 槽中水温、水位和血清瓶的位置对超声组装效率都会有影响. 实验中用冰块调节水温在 25 °C 左右, 并维持水位不变, 且每次超声都将血清瓶尽可能置于同一位置. 在超声过程中, 可观察到两相界面消失, 体系变混浊, 表明已形成了乳液. 停止超声并静置一段时间后, 乳液自然破乳分层, 体系逐渐变澄清. 待体系完全澄清后, 在两相交界处又可形成清晰的界面, 同时可看到一层具有金属光泽的薄膜. 此时取下层溶胶相检测 UV-Vis 吸收光谱(图 1). 图 1 显示, 超声时间越长, 金纳米颗粒的表面等离子体共振吸收峰强度越弱, 说明溶胶相中越来越多的金纳米颗粒被转移到界面. 当超声时间达到 20 min 时, 吸收峰基本消失, 表明溶胶相中绝大部分金纳米颗粒被转移到界面上.

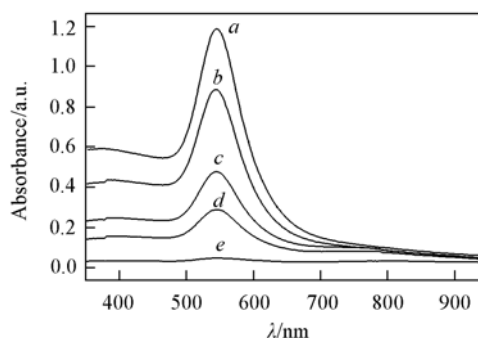


Fig. 1 UV-Vis spectra of gold colloids taken from gold colloids/hexane systems sonicated for 0 (a), 3 (b), 6 (c), 15 (d), and 20 min (e), respectively and left for 2 h

2.2 薄膜的透射电镜及拉曼检测 为了将界面薄膜方便地转移到固体基底上, 用玻璃注射器尽可能多地吸走正己烷, 然后让残余的正己烷自然挥发干净. 此时, 可观察到水/空气界面有一层金属光泽的薄膜. 界面上纳米粒子薄膜并不是密堆积, 而是成片分散在界面上. 将干净的固体基底如铜网或 Si 片伸入薄膜之下, 采用倾斜式的提拉方式, 将此薄膜转移到固体基底上. 图 2 是超声 20 min 组装得到的金纳米粒子薄膜的 TEM 图. 由图 2 可见, 金纳米粒子薄膜呈单层结构, 膜中无明显的粒子聚集. 在纳米粒子薄膜中, 金纳米颗粒之间相互接触耦合形成大量“热点”, 可用作高活性 SERS 基底. 图 3 是积分时间为 10 s 检测 4-MPY 的 SERS 光谱图. 由图 3 可见, 检测限可以达到  $1 \times 10^{-8}$  mol/L, 因而此薄膜具有较好的 SERS 活性, 可用于高灵敏度分析检测痕量物质.

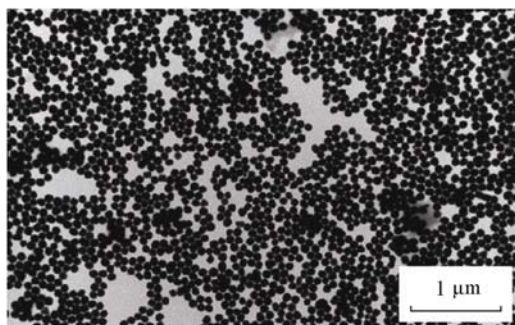


Fig. 2 TEM image of the gold nanoparticle films transferred on a Cu grid

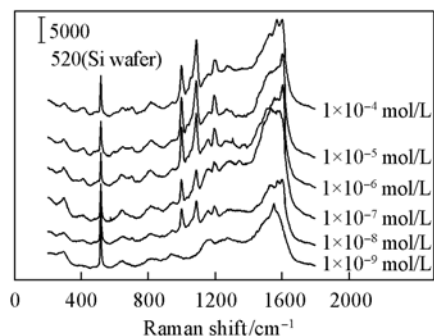


Fig. 3 SERS spectra of 4-MPY at different concentrations

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Wang D. , Duan H. , Mohwald H. . Soft Matter[J], 2005, **1**: 412—416
- [ 2 ] Yogev D. , Efrima S. . J. Phys. Chem. [J], 1988, **92**: 5754—5760
- [ 3 ] Zheng L. Z. , Li J. H. . J. Phys. Chem. B[J], 2005, **109**(3): 1108—1112

- [ 4 ] LI Hong-Bian(李红变), GUO Min(郭敏), YIN Gui(尹桂), *et al.*. Chinese J. Inorg. Chem. (无机化学学报)[J], 2008, **24**(10): 1664—1668
- [ 5 ] HU Jia-Wen(胡家文), ZHAO Bing(赵冰), XU Wei-Qing(徐蔚青), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2002, **23**(1): 123—125
- [ 6 ] Aveyard R., Binks B. P.. Adv. Colloid Interface Sci. [J], 2003, **100—102**: 503—546
- [ 7 ] Hu J. W., Zhao B., Xu W. Q., *et al.*. J. Phys. Chem. B[J], 2002, **106**: 6500—6506
- [ 8 ] Hu J. W., Han G. B., Ren B., *et al.*. Langmuir[J], 2004, **20**: 8831—8838
- [ 9 ] Xu L. J., Han G. B., Hu J. W., *et al.*. Phys. Chem. Chem. Phys. [J], 2009, **11**: 6490—6497
- [ 10 ] Frens G.. Nat. Phys. Sci. [J], 1973, **241**: 20—22
- [ 11 ] ZHU Zi-Hua(朱梓华), ZHU Tao(朱涛), LIU Zhong-Fan(刘忠范). Acta Phys. Chim. Sin. (物理化学学报)[J], 1999, **15**(11): 966—970

## Sonication-mediated Film Assembly of Gold Nanoparticles at a Water/Hexane Interface Used as a SERS Substrate

MA Juan<sup>1</sup>, LU Jun-Jun<sup>1</sup>, LU Ling-Hui<sup>1</sup>, HU Jia-Wen<sup>1\*</sup>, PAN Jian-Gao<sup>1</sup>, XU Wei-Qing<sup>2</sup>

(1. State Key Laboratory for Chemo/Biosensing and Chemometrics, Biomedical Engineering Center, and College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;

2. State Key Laboratory of Supramolecular Structure and Materials, Jilin University, Changchun 130012, China)

**Abstract** We reported sonication-mediated film assembly of gold nanoparticles at a water/hexane interface used as a surface-enhanced Raman scattering (SERS) substrate. Gold colloids/hexane biphasic system was emulsified by sonication, and then the emulsions were left undisturbed to allow natural breaking emulsions. In the end, gold nanoparticle films were formed at the interface. The interfacial nanoparticle films can be easily transferred onto a Cu grid and Si wafer for transmission electron microscopy (TEM) and SERS characterizations, respectively. TEM image shows that the as-formed gold nanoparticle films are of a monolayer structure without notable aggregates. SERS measurements indicate that when the gold nanoparticle films were used as SERS substrates to detect 4-MPY, the detection limit can be reached to  $1 \times 10^{-8}$  mol/L.

**Keywords** Surface-enhanced Raman scattering; Sonication; Gold nanoparticle; Self-assembly; Liquid/liquid interface

(Ed.: S, I)