

银纳米立方体的合成及其 SERS 活性研究

周海辉, 吴德印, 胡建强, 田中群*

厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005

摘要 用乙二醇还原硝酸银, 以聚乙烯吡咯烷酮作表面活性剂合成了银纳米立方体晶粒, 并以吡啶和 SCN^- 作为探针分子初步研究了银纳米立方体晶粒组装体系的 SERS 活性。当探针分子吸附于银纳米立方体晶粒上时, 吡啶和 SCN^- 的谱峰强度明显增强, 表明银纳米立方体晶粒可望作为 SERS 活性基底。通过研究探针分子的 SERS 强度与粒子尺度关系, 也有望用于表征银纳米立方体晶粒的光学性质。

关键词 银; 纳米立方体; SERS

中图分类号: O657.3 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2005)07-1068-03

引言

金属纳米粒子由于具有小尺寸效应和表面效应而具有特殊的化学性质和光学性能, 有望广泛应用于物理、化学、生物、医学、信息储存等领域^[1, 2]。迄今已有多种技术用于研究和表征金属纳米粒子的特殊性质, 如紫外-可见消光光谱^[3]、发光光谱^[4]、瞬态吸收光谱^[5]、表面增强拉曼光谱用于表征金属纳米粒子的光学性质。表面增强拉曼光谱(SERS)利用纳米级尺度的粗糙表面或颗粒体系的异常光学增强效应, 由于具有检测表面物种的极高灵敏度, 在研究某些金属纳米粒子的表面光学性质方面具有独特的优势^[6]。SERS 增强效应主要来自两种机理: (1) 电磁场增强机理, 它主要是由于在金属表面发生表面等离子体共振, 这种增强效应与金属纳米粒子的大小和形状以及聚集结构密切相关; (2) 化学增强机理, 它主要反映纳米粒子表面的化学活性位的性质, 与探针分子与金属表面的成键以及分子吸附取向密切相关。因此, SERS 谱峰的强度和频率变化可反映 SERS 基底纳米粒子的性质变化。但由于粗糙金属表面常具有很大随机性, 形状和大小难以控制, 同时, 高粗糙度的表面一般也具有高的表面反应活性。因此, 在这种表面 SERS 的电磁场增强和化学增强的贡献不易定量地分离。制备表面结构确定、分布均匀、尺寸确定的有序 SERS 基底是解决 SERS 两种增强机理定量分离问题的必经阶段。迄今已有平板印刷术技术^[7-9]、自组装技术^[10]、模板法^[11]、LB 膜组装技术^[12]用于制备有序的 SERS 基底, 这些技术制备的有序 SERS 基底表面的纳米颗粒形状有球、线、柱、圆环面等。最近夏幼南研究组用化学还原法合成了银纳米立方体晶粒^[13], 实验中所用的试剂分别起着不同作用, 如乙二醇作溶剂和还原剂,

硝酸银作氧化剂, 聚乙烯吡咯烷酮作表面活性剂。本文依据该文献所述方法合成尺度分布均匀的银纳米立方体晶粒, 并将其组装到硅片上作为 SERS 基底, 进一步以吡啶和硫氰酸钠作为探针分子研究其有关 SERS 效应。

与 Ag 有关的基底的 SERS 效应还可参阅文献^[14, 15]。

1 实验

用无水乙二醇作为溶剂配制成硝酸银(AgNO_3)和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)反应溶液合成银纳米粒子。首先将 5 mL 无水乙二醇(99.9% Aldrich)在 160 °C 回馏 1 h, 然后同时加入 3 mL AgNO_3 (99.9%, Alfa Aesar)和 3 mL PVP(聚乙烯吡咯烷酮, 其分子量 55 000, Aldrich), 并将该反应混合物继续保持在 160 °C 回馏 45 min^[13], 反应产物是黄色的溶胶。为了做透射电镜和扫描电镜实验, 首先用 0.45 μm 的聚醋酸纤维膜及 TGL-16C 台式离心机分离出银纳米立方体。我们用荷兰 PILIP 公司的 TECNAI F30 高分辨透射电子显微镜表征银纳米立方体的大小和形状, 用德国 LEO 公司的 LEO 1530 场发射扫描电子显微镜表征组装在硅片上的银纳米立方体的表面形貌, 用 Dilor 公司的 LabRam I 型共焦显微拉曼光谱仪采集探针分子的 SERS 光谱, 实验所用激发线的波长是 632.8 nm。

2 结果与讨论

用化学还原法合成了银纳米立方体晶粒, 在所合成的初始银溶胶中的重量比约占 85%, 它的边长约为 320~330 nm, 其余为银纳米线、银纳米棒和极少量的银纳米球。因为银纳米线、银纳米棒与银纳米立方体的大小和形状不同, 用

收稿日期: 2004-03-01, 修订日期: 2004-07-16

基金项目: 国家自然科学基金(20228020, 20021002, 10474082)资助项目

作者简介: 周海辉, 1979 年生, 厦门大学化学系硕士研究生 * 通讯联系人

0.45 μm 的聚醋酸纤维膜可以过滤分离掉银纳米线和银纳米棒。在将所合成的初始银溶胶经过分离后我们将得到的银纳米立方体进行了表征。图 1 为高分辨透射电镜照片, 所用的样品是首先经聚醋酸纤维膜过滤分离后得到的银纳米立方体, 它的重量比约占分离后银溶胶的 95%, 再经过离心分离处理后捞在铜网上得到的。图 2 为扫描电镜照片, 所用的样品是首先经聚醋酸纤维膜过滤分离后得到的银纳米立方体, 再经过离心分离后, 然后滴在处理过的硅片上自然晾干得到的。从扫描电镜照片可以明显看出所合成的银纳米立方体是截角立方体。由于毛细作用力^[13], 银纳米立方体在硅片上铺展形成亚单层的均匀排布。上述透射电镜和扫描电镜实验样品来自同一次合成的银纳米粒子。

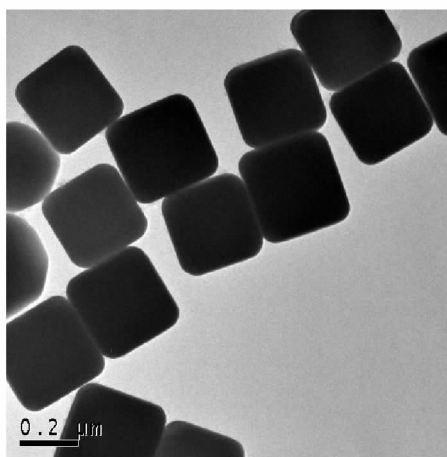


Fig. 1 TEM image of silver nanocubes

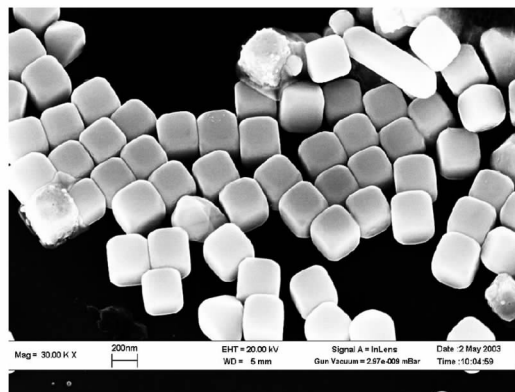


Fig. 2 SEM image of silver nanocubes

我们将组装在硅片上形成亚单层分布的银纳米立方体晶粒作为 SERS 基底, 以吡啶和硫氰酸根作为探针分子检验了其 SERS 活性。图 3 (图中纵坐标 cps 为 $\text{counts} \cdot \text{s}^{-1}$) 是在 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 吡啶溶液在银纳米立方体上的 SERS 谱。根据文献^[16, 17], 我们将位于 $1007, 1033, 1067, 1218, 1595 \text{ cm}^{-1}$ 处的谱峰分别指认为吸附吡啶的全对称环呼吸振动 (ν_1)、对称环弯曲振动 (ν_{12})、面内 C—H 弯曲振动 (ν_{18a})、面内 C—H 弯曲振动 (ν_{9a}) 和环 C—C 对称伸缩振动 (ν_{8a})。与水溶

液中的吡啶的特征振动峰频率相比^[18], 这些吸附吡啶的特征振动峰频率发生较小位移。这主要是在银纳米立方体上吡啶分子为 N 端吸附, 且 Ag—N 键强度相对较弱。图 4 是 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫氰酸根离子吸附于银纳米立方体上的 SERS 谱。该图中位于 2114 cm^{-1} 处的谱峰可指认为 SCN^- 以 S 端吸附在银纳米立方体上的 $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸缩振动。吸附态 SCN^- 的 ν_{CN} 较溶液物种 SCN^- 的 ν_{CN} 升高约 40 波数^[19]。有两种可能因素导致该振动频率升高: (1) 当 SCN^- 以 S 端吸附在银纳米立方体上时, 由于 S—Ag 成键作用, 使得 CN 叁键上的 π 电子云密度向 S 端移动, 这种电荷重新分布使得吸附态的 SCN^- 的 $\text{C}\equiv\text{N}$ 键增强, 从而吸附态 SCN^- 的 ν_{CN} 较溶液中物种 SCN^- 的 ν_{CN} 高^[19-21]; (2) 由于银纳米胶粒带正电荷, 产生的电场对硫氰酸根有一定极化作用而导致吸附态 SCN^- 的 ν_{CN} 较溶液物种 SCN^- 的 ν_{CN} 高。银纳米立方体具有 SERS 活性可从两方面来解释: 一方面, 因为吡啶和硫氰酸根与银纳米立方体有一定的成键作用, 会产生一定的化学增强效应; 另一方面, 由于银纳米立方体在激光的照射下容易激发表面等离子体共振而具有电磁场增强效应。本文所合成的纳米粒子仍相对较大, 作为 SERS 基底电磁场增强的贡献仍相对较弱。但现有 SERS 谱结果表明银纳米立方体具有一定的 SERS 活性。由于该纳米晶粒体系具有非常规整结构, 若能

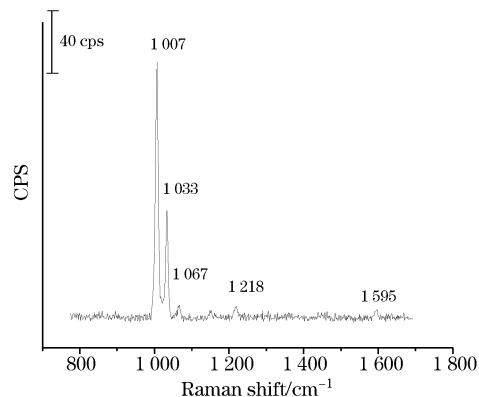


Fig. 3 SERS of pyridine ($0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) from silver nanocubes assembled on silicon wafer. The edge length of silver nanocubes is 320-330 nm. Excitation line: 632.8 nm

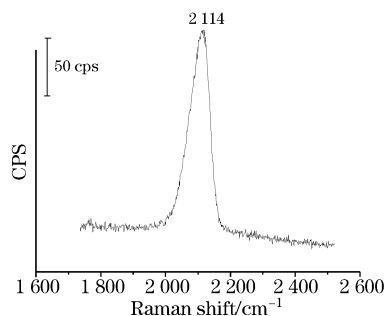


Fig. 4 SERS of SCN^- ($0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) from silver nanocubes assembled on silicon wafer. The edge length of silver nanocubes is 320-330 nm. Excitation line: 632.8 nm

合成出尺度大小在较大范围可控的一系列纳米晶粒,将有利于 SERS 机理的系统研究和深入研究,有关系统研究正在开展之中。最后,我们要提到的是我们正在合成较小的银纳米立方体,希望结合实验结果进一步探讨其增强机理,考查不同大小银纳米立方体的 SERS 活性。

3 结 论

综上所述,我们采用化学还原法在乙二醇体系中合成了

银纳米立方体,并初步将其组装在表面上,分别获得了吸附吡啶和 SCN^- 的 SERS 谱图,结果表明该体系有望通过改进表面组装方法发展为一种有序纳米结构的 SERS 基底。反之,通过对表面纳米晶粒体系的 SERS 强度与晶粒尺度的分析研究,也可对纳米晶粒的光学吸收特性研究提供重要信息。

参 考 文 献

- [1] Metraux G S, Cao Y C, Jin R C, et al. *Nano. Lett.*, 2003, 3(4): 519.
- [2] Silvert P, Herrera-Urbina R, Tekaia-Elhsissen K. *J. Mater. Chem.*, 1997, 7(2): 293.
- [3] Sun Y G, Xia Y N. *Analyst*, 2003, 128: 686.
- [4] Mohamed M B, Volkov V V, Link S, et al. *Chem. Phys. Lett.*, 2000, 317: 517.
- [5] Link S, El-sayed M A. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2003, 54: 331.
- [6] TIAN Zhong-qun(田中群). *China Basic Science(中国基础科学)*, 2001, (3):4.
- [7] Liao P F, Bergman J G, Chemla D S, et al. *Chem. Phys. Lett.*, 1981, 82: 355.
- [8] Hulteen J C, Van Duyn R P, et al. *J. Phys. Chem. B*, 1999, 103: 3854.
- [9] Green M, Liu F M. *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107: 13015.
- [10] Freeman R G, Grabar K C, et al. *Science*, 1995, 267: 1629.
- [11] YAO Jian-lin, PAN Gu-ping, XUE Kuan-hong, et al(姚建林, 潘谷平, 薛宽宏, 等). *Chinese Journal of Electrochemistry(电化学)*, 1999, 5(4): 371.
- [12] Tao A, Kim F, Hess C, et al. *Nano. Lett.*, 2003, 3(9): 1229.
- [13] Sun Y G, Xia Y N. *Science*, 2002, 298: 2176.
- [14] QIU Li-qun, GU Ren-ao(仇立群, 顾仁敖). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2004, 24(5): 547.
- [15] 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.
- [16] WU De-yin, CAO Zhi-ji, REN Bin, et al(吴德印, 曹志霁, 任 斌, 等). *Chinese Journal of Light Scattering(光散射学报)*, 2001, 13(4): 199.
- [17] Mayer P, Holze R. *Sur. Sci.*, 2003, 522: 55.
- [18] Wu D Y, Ren B, Xiong Y X, et al. *J. Phys. Chem. A*, 2002, 106: 9042.
- [19] Tielens F, Saeys M, Geerlings P, et al. *J. Phys. Chem. A*, 2002, 106: 1450.
- [20] Gonnissen D, Langenaeker W, Hubin A, et al. *J. Raman Spectrosc.*, 1998, 29: 1031.
- [21] 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.

Synthesis and SERS Characterization of Silver Nanocubes

ZHOU Hai-hui, WU De-yin, HU Jian-qiang, TIAN Zhong-qun*

Department of Chemistry, State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005, China

Abstract Silver nanocubes were synthesized by reducing silver nitrate with ethylene glycol in the presence of poly(vinyl pyrrolidone) based on the report by Xia's group. Silver nanocubes were immobilized on silicon wafers by self-assembly processes. SERS activity of silver nanocubes was detected by using pyridine and SCN^- respectively as probe molecules. The preliminary results show that the Raman intensities of pyridine and SCN^- adsorbed at silver nanocubes were enhanced considerably, indicating that silver nanocubes can be used as a good SERS substrate. On the other hand, SERS combined with the probe molecule method can be used to characterize the optical property of silver nanocubes.

Keywords Silver; Nanocube; SERS

* Corresponding author

(Received Mar. 1, 2004; accepted Jul. 16, 2004)