

碳纳米管和金属纳米粒子复合结构的拉曼光谱特性

张洁 陈俞霖 朱永

(重庆大学光电工程学院光电技术及系统教育部重点实验室, 重庆 400044)

摘要 提出了一种基于碳纳米管和金属纳米粒子的表面增强拉曼基底, 并进行了实验研究。采用化学方法制备了单壁和多壁碳纳米管薄膜; 利用离子溅射方法在碳纳米管薄膜上形成 Au 纳米粒子, 构成基于碳纳米管和金属纳米粒子复合结构的表面增强拉曼散射基底。对此样品进行了扫描电子显微镜 (SEM), 反射谱、拉曼谱等表征测试。研究表明, 该基底由于碳纳米管极大的比表面积, 可吸附更多的金属纳米粒子, 增强拉曼散射信号强度。

关键词 光谱学; 表面增强拉曼散射; 碳纳米管; 纳米粒子

中图分类号 O433.4 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201239.1115001

Raman Spectrum of Carbon Nanotubes Coated by Au Nano Particles Film

Zhang Jie Chen Yulin Zhu Yong

(Key Laboratory for Optoelectronic Technology & System, Education Ministry of China, Chongqing University, Chongqing, 400044, China)

Abstract A new structure based on carbon nanotubes and nano particles for Raman enhancement is presented. Experimental analysis is carried on. With chemical way, single-walled and multi-walled carbon nanotube films are obtained. Carbon nanotube film coated by Au nano particles samples are prepared with sputtering. Scanning electron microscope (SEM) image, reflectivity spectrum and Raman spectrum are measured. Experimental results indicate that the Raman intensity is enhanced due to Au nano particles function.

Key words spectroscopy; surface-enhanced Raman scattering; carbon nanotube; nano particles

OCIS codes 300.6330; 310.6860; 160.6000

1 引言

近年来世界各地恐怖活动和爆炸事件频繁发生, 严重威胁着人民的生命安全和社会稳定^[1]。以光谱分析为技术, 以微纳加工技术为依托的表面增强拉曼光谱克服了传统拉曼光谱信号微弱, 检测灵敏度低的缺点, 成为爆炸物检测领域的研究热点之一^[2]。

表面增强拉曼散射 (SERS) 是指分子吸附到某些金属纳米结构基底表面时, 分子的拉曼信号显著增强现象。1974 年, Fleischmann 等^[3]首次发现了拉曼散射增强现象, 1977 年, Jeanmaire 等^[4]重复了 Fleischmann 的实验结果, 提出了这是一种与粗糙

表面相关的表面增强效应, 称之为 SERS 效应。近 30 多年来, 该技术持续引起科学界的广泛关注, 是目前实现单分子检测最迫切的研究发展方向^[2~6]。20 世纪 80 年代, SERS 发展遇到了不少难题^[5,6]。直到 20 世纪 90 年代, 以 Kneipp 等^[7,8]为代表的研究小组对 SERS 进行了深入的理论和实验研究, 并取得了突破性进展。2005 年, 厦门大学 Hu 等^[9]应用表面化学还原方法, 得到了 Au@Pd 和 Au@Pt 核壳结构纳米粒子, 达到 10^5 增强效应。2006 年, Kartopu 等^[10]以多孔氧化铝模板电化学沉积了铜纳米点 SERS 活性基底。Li 等^[11]合成了新型多层 FON (film over nanoparticle) 金银基底。Duan

收稿日期: 2012-05-25; **收到修改稿日期**: 2012-07-07

基金项目: 重庆市自然科学基金 (CSTC 2011BB2076)、中央高校基金 (CDJZR10120008) 和访问学者基金资助课题。

作者简介: 张洁 (1980—), 女, 博士, 副教授, 主要从事光微纳器件及系统等方面的研究。E-mail: zhangjie@cqu.edu.cn (中国光学学会会员号: S040421124A)

等^[12]在导电衬底上合成了氧化铝有序通孔阵列,以此为模板,采用电化学沉积法制备了金微纳米分级结构有序颗粒阵列,检测到若丹明 6G 分子浓度为 10^{-12} mol/L。2007 年, Yu 等^[13]利用多孔硅的特殊结构,将银沉积在硅表面,形成良好的基底。2009 年, Guerrini 等^[14]基于紫精二阳离子在银纳米粒子之间形成的空穴捕获多环芳烃,产生很强的 SERS 信号。2010 年, Hwang 等^[15]将银纳米粒子修饰的硅纳米管沉积在石英基底上,作为表面增强拉曼散射基底,其基底可重复使用;测试了若丹明 6G, 具有高的灵敏度。Sun 课题组^[16]利用排列规则的碳纳米管薄膜一维纳米结构作为 SERS 基底,进行了三硝基甲苯的检测实验研究。Li 等^[17]采用 Au 修饰的二氧化钛纳米管阵列作为可重复使用的 SERS 基底。厦门大学田中群院士研究小组^[5,6,9,18]多年来一直从事 SERS 的研究,开展了多种特殊制备纳米级粗糙表面的方法研究,成功获得了许多金属、过度金属等电极体系的表面拉曼光谱信号。

探索新型的 SERS 活性基底结构是目前 SERS 技术应用于爆炸物检测的关键研究内容之一,有大量需要解决的重要科学问题。本文提出一种碳纳米管和金属纳米粒子复合结构作为表面增强拉曼散射基底的结构,并进行实验研究。

2 结构和原理

相比较于其他材料,碳纳米管具有稳定性好、比

表面积大、表面反应活性高、吸附能力强,易于大面积合成的优点,有望吸附更多的纳米金属粒子和探测分子;碳纳米管的可控制备方法日趋成熟^[19]。基于此,提出利用碳纳米管纳米结构作为金属纳米粒子的构架,构建新型的 SERS 活性基底,结构示意图如图 1 所示。

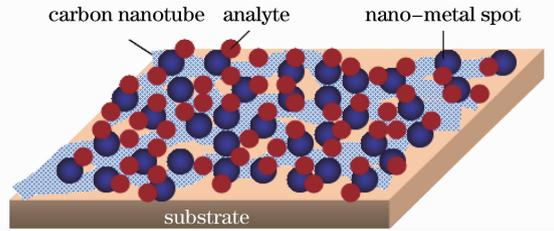


图 1 基于碳纳米管和金属纳米粒子的 SERS 基底结构示意图

Fig. 1 SERS substrate based on carbon nanotubes and metal nano particles

碳纳米管薄膜的制备方法如图 2 所示。1) 将购买的碳纳米管粉末按比例放入无水乙醇溶液中; 2) 磁力搅拌器中振荡; 3) 超声波振荡器中振荡,使其充分均匀分散; 4) 将充分均匀分散的碳纳米管浆料转移到基底上; 5) 加热晾干,使其成膜。将制备好的碳纳米管薄膜进行离子溅射,在碳纳米管上形成 Au 金属纳米粒子。制备了 4 种实验样品: 单壁碳纳米管薄膜(SWNTs), 多壁碳纳米管薄膜(MWNTs), 金属纳米粒子修饰的单壁碳纳米管薄膜(SWNTs + Au), 金属纳米粒子修饰的多壁碳纳米管薄膜(MWNTs + Au)。

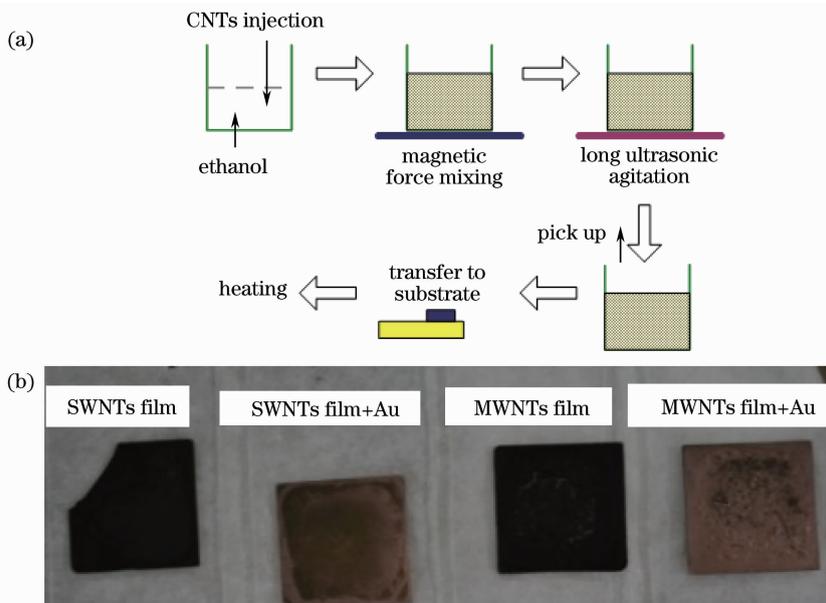


图 2 碳纳米管薄膜。(a) 化学制备方法示意图; (b) 制备的 4 种实验样品

Fig. 2 Carbon nanotubes film. (a) Diagram of chemical preparation; (b) photos of 4 samples

3 实验研究

对制备样品进行了表面形貌表征,扫描电镜(SEM)测试结果如图 3,4 所示。

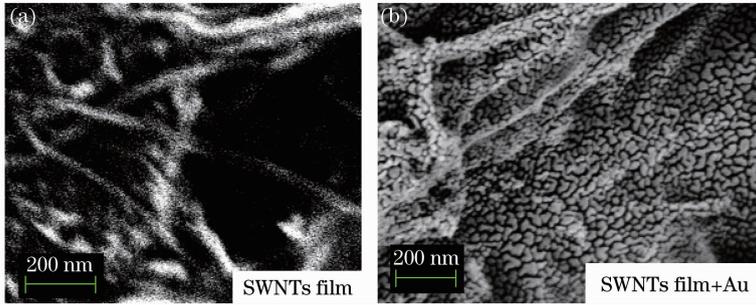


图 3 单壁碳纳米管薄膜(a)及其加 Au (b) SEM 照片

Fig. 3 SEM photos of (a) SWNT film and (b) such film coated by Au nano particles

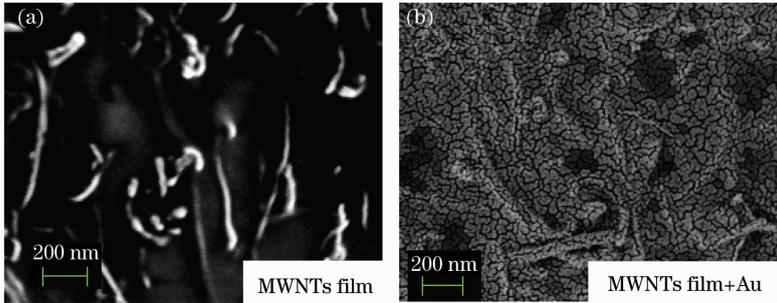


图 4 多壁碳纳米管薄膜(a)及其加 Au (b) SEM 照片

Fig. 4 SEM photos of (a) MWNT film and (b) such film coated by Au nano particles

从图 3,4 可见,金颗粒附着在碳纳米管表面,表面不均匀。对金颗粒的尺度可控生长将是下一步工艺研究重点。

利用 UV 4100 分光光度计对样品进行反射率测试,如图 5 所示。

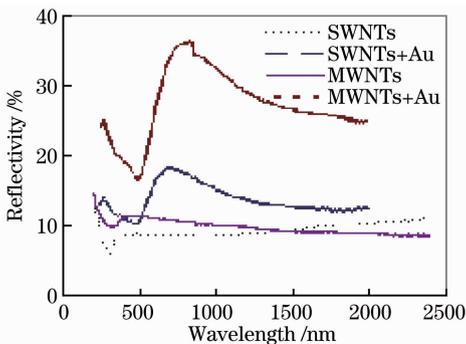


图 5 4 种实验样品的反射率测试结果

Fig. 5 Measured results of reflectivity for four samples

SWNTs 薄膜和 MWNTs 薄膜的反射率在 200~2400 nm 波段为 10%~15%;在 303 nm 处出现一个最低值。由于金颗粒的存在(金的反射率在 300~500 nm 为 35%~40%),在 500 nm 附近急剧增加到 90%~95%),样品 SWNTs + Au 和 MWNTs + Au 的反射率比纯 SWNTs 和 MWNTs 大;在 500 nm 附近急剧增加。其中样品 MWNTs + Au 反射率比

SWNTs + Au 偏大。分析原因可能是:1) 从图 3 和 4 可见,MWNTs + Au 薄膜比 SWNTs + Au 表面平整一些;2) SWNTs 和 MWNTs 薄膜制备过程中的不均匀性。

将样品在 532 nm 激励光为光源的拉曼光谱仪上进行拉曼光谱测试,结果如图 6,7 所示。

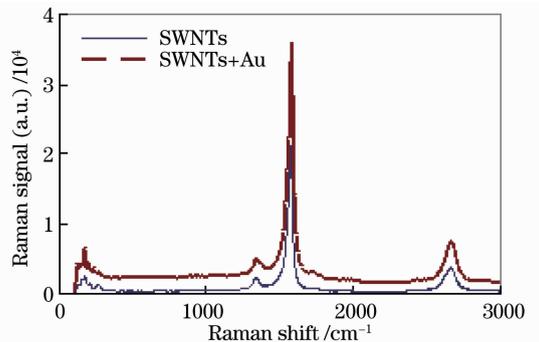


图 6 单壁碳纳米管薄膜以及溅射有纳米 Au 颗粒的样品拉曼光谱图

Fig. 6 Raman spectra of SWNTs film and SWNTs + Au samples

其中 174 cm⁻¹ 为径向呼吸模,与碳纳米管直径相关的特征模,对应石墨中垂直平面的零能量振动模;1343 cm⁻¹ 为 D 模,对应样品中的杂质和缺陷;1577 cm⁻¹ 为 G 模,切向振动模,对应石墨中的切向

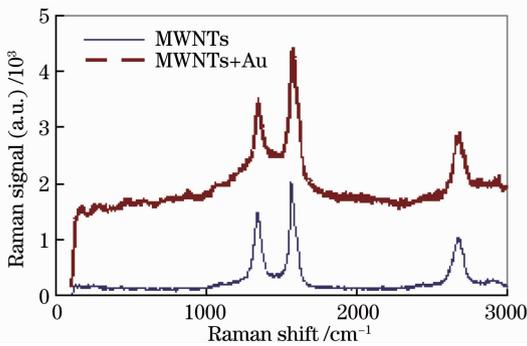


图 7 多壁碳纳米管薄膜以及溅射有纳米 Au 颗粒的样品拉曼光谱图

Fig. 7 Raman spectra of MWNTs film and MWNTs+Au samples

伸缩振动模式。

实验结果表明拉曼信号有一个直流分量增加, 由于 Au 颗粒对整个拉曼光谱有均匀增强效果。样品制备过程中样品均匀性、Au 颗粒结构大小、形状、覆盖面积等因素都对拉曼信号强度具有一定影响^[18]。金属颗粒与电磁场相互作用, 颗粒的几何尺寸非常重要。对于一定的激发波长, 颗粒的材料和形状有一个最佳值。颗粒尺寸太大会导致激发出不能辐射传播的多级子, 而拉曼散射来源于偶极子传播; 尺寸小到几个原子, 不存在电子的集体振荡。如何构筑有序碳纳米管结构、制备形状和尺寸大小可控的 Au 纳米粒子将是下一步工作重点。

4 结 论

提出了基于碳纳米管和金属纳米粒子的表面增强拉曼基底基本结构, 并进行了前期的实验研究, 研究表明, 由于碳纳米管极大的比表截面积, 可吸附更多的纳米粒子, 从而有望吸附更多的待测分子, 有效增强拉曼信号。对该基底的增强机理还需要深入的实验研究和详细的理论分析。

致谢 感谢重庆大学张晓星教授、兰州大学张振兴博士、耿柏松博士的实验帮助。

参 考 文 献

- 1 Chu Fenghong. Research progress of sensors used in trace explosives detection [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2010, **47**(2): 020401
- 初凤红. 微痕量爆炸物检测技术研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2010, **47**(2): 020401
- 2 "10000 Scientific Problems" Information Science Organization. 10000 Scientific Problems [M]. Information Science Volume, Beijing: Science Press, 2011. 978~980
- "10000个科学难题"信息科学编委会. 10000个科学难题[M].

- 信息科学卷, 北京科学出版社, 2011. 978~980
- 3 M. Fleischmann, P. J. Hendra, A. J. McQuillan. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1974, **26**(2): 163~166
- 4 D. L. Jeanmaire, R. P. Van Duyne. Surface Raman spectroelectrochemistry: Part I. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1977, **84**(1): 1~20
- 5 Z. Q. Tian, B. Ren. Absorption and reaction at electrochemical interfaces as probed by surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2004, **55**: 197~229
- 6 Zhongqun Tian, Bin Ren, Deyin Wu. Surface-enhanced Raman scattering: from noble to transition metals and from rough surfaces to ordered nanostructures [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**(37): 9463~9483
- 7 K. Kneipp, Y. Wana, H. Kneipp. Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS) [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **78**(9): 1667~1670
- 8 S. Nie, S. R. Emorv. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering [J]. *Science*, 1997, **275**(5303): 1102~1106
- 9 Jiawen Hu, Yong Zhang, Jianfeng Li *et al.*. Synthesis of Au@Pd core-shell nanoparticles with controllable size and their application in surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2005, **408**(4-6): 354~359
- 10 G. Kartopu, M. Es-Sounil, A. V. Sapelkin *et al.*. A novel SERS-active substrate system: Template-grown nanodot-film structures [J]. *Phys Stat Sol(a)*, 2006, **203**(10): R82~R84
- 11 Honggang Li, C. E. Baum, B. M. Cullum. Characterization of novel gold SERS substrates with multilayer enhancements [C]. *SPIE*, 2006, **6380**: 6380D-1~12
- 12 G. T. Duan, W. P. Cai, Y. Y. Luo *et al.*. Hierarchical surface rough ordered Au particle arrays and their surface enhanced Raman scattering [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**(18): 181918
- 13 P. A. Yu, S. N. Terekhov, I. A. Khodasevich. Silver-coated nanoporous silicon as SERS-active substrate for investigation of tetrapyrrolic molecules [C]. *SPIE*, 2007, **6728**: 672828
- 14 Luca Guerrini, José V. Garcia-Ramos, Concepción Domingo *et al.*. Sensing polycyclic aromatic hydrocarbons with dithiocarbamate-functionalized Ag nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering [J]. *Analytical Chemical*, 2009, **81**(3): 953~960
- 15 Jihshang Hwang, Kuanyu Chen, Shihjay Hong *et al.*. The preparation of silver nanoparticle decorated silica nanowires on fused quartz as reusable versatile nanostructured surface-enhanced Raman scattering substrates [J]. *Nanotechnology*, 2010, **21**(2): 025502
- 16 Yinghui Sun, Kai Liu, Jiao Miao *et al.*. Highly sensitive surface-enhanced Raman scattering substrate made from superaligned carbon nanotubes [J]. *Nano Lett.*, 2010, **10**(5): 1747~1753
- 17 X. Li, G. Chen, L. Yang *et al.*. Multifunctional Au-coated TiO₂ nanotube arrays as recyclable SERS substrates for multifold organic pollutants detection [J]. *J. Adv. Funct. Mater.*, 2010, **20**(17): 2815~2824
- 18 Zhongqun Tian, Bin Ren, Jianfeng Li *et al.*. Expanding generality of surface-enhanced Raman spectroscopy with borrowing SERS activity strategy [J]. *Chem. Commun.*, 2007, **43**(34): 3514~3534
- 19 Limiao Chen, Younian Liu. Surface-enhanced Raman detection of melamine on silver-nanoparticle-decorated silver/carbon nanospheres; effect of metal ions [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2011, **3**(8): 3091~3096