

# 不同尺寸纳米金颗粒和碳纳米管复合结构的表面增强拉曼散射实验研究

范拓<sup>1</sup> 张洁<sup>1</sup> 张晓蕾<sup>1</sup> 赖春红<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup> 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)

<sup>2</sup> 西华师范大学物理与电子信息学院, 四川 南充 637000

**摘要** 提出一种基于碳纳米管(CNTs)和金纳米颗粒的复合结构作为表面增强拉曼散射(SERS)基底,并对其进行实验研究。利用化学气相沉积(CVD)法和旋涂法分别制备了有序碳纳米管阵列和无序碳纳米管薄膜;运用化学还原法制备了几种不同金颗粒直径的纳米金溶胶,并对有序和无序两种碳纳米管进行修饰,构成基于碳纳米管和金纳米颗粒复合结构的 SERS 基底。采用罗丹明 6G(R6G)分子作为探测分子研究此种复合结构的 SERS 效应。拉曼测试结果表明:有序碳纳米管阵列可吸附更多的金纳米颗粒,其拉曼光谱信号强度高于无序碳纳米管薄膜;80 nm直径的金颗粒修饰碳纳米管的样品测试效果明显优于 65 nm 其他组修饰的样品,且随着颗粒直径逐渐减小,增强效果逐渐变小。

**关键词** 光学器件;拉曼光谱;表面增强拉曼散射;碳纳米管;纳米金颗粒

**中图分类号** TN203 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201340.s106001

## Surface-Enhanced Raman Scattering Experimental Research on Composite Structure of Gold Nano Particles and Carbon Nanotubes with Different Sizes

Fan Tuo<sup>1</sup> Zhang Jie<sup>1</sup> Zhang Xiaolei<sup>1</sup> Lai Chunhong<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Key Laboratory of Optoelectronic Technology & Systems, Ministry of Education College of Opto-Electronic Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China

<sup>2</sup> School of Physics & Electronic Information, China West Normal University, Nanchong, Sichuan 637000, China

**Abstract** A new structure based on carbon nano-tubes (CNTs) and nano-gold particles is presented for surface enhanced Raman scattering (SERS) substrate. By chemical vapor deposition (CVD) method and spin coating, CNTs arrays and films are prepared. Different sizes of gold sol are obtained through chemical reduction method. Order and disorder CNTs are modified. After the decorating, the CNTs and nano-gold particles samples are conducted as SERS substrate. In the experiment, R6G is served as the detecting molecule. Raman spectrum measurement indicates that the Raman intensity of CNTs array is higher than CNTs film, because it can absorb more nano-gold particles. These reinforcing effects are reduced while particles' diameters decrease from 80 nm, which is better than other groups at 65 nm.

**Key words** optical devices; Raman spectrum; surface enhanced Raman scattering; carbon nano-tubes; nano-gold particle

**OCIS codes** 300.6330; 310.6860; 160.6000

收稿日期: 2013-06-24; 收到修改稿日期: 2013-08-01

基金项目: 国家自然科学基金(61376121)、中央高校面上项目(106112013CDJZR120008, 106112013CDJZR120003)、中央高校重点项目(106112013CDJZR125502)

作者简介: 范拓(1988—),男,硕士研究生,主要从事光学微纳器件方面的研究。E-mail: fantuosmile@163.com

导师简介: 张洁(1980—),女,博士,副教授,主要从事光学微纳器件方面的研究。E-mail: zhangjie@cqu.edu.cn

# 1 引 言

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的现象。表面增强拉曼光谱是近几十年来才兴起的一种新型光谱检测手段,相比于传统拉曼信号微弱,灵敏度低的特点,表面增强拉曼散射效应在爆炸物检测等领域具有广泛的应用<sup>[1-2]</sup>。1974年,英国科学家 Fleischmann 等<sup>[3]</sup>首次发现了拉曼散射增强现象,20世纪90年代,以 Kneipp 等<sup>[4-5]</sup>为代表的研究小组对 SERS 进行了深入理论和实验研究,取得了突破性进展,SERS 增强因子提高到  $10^{14} \sim 10^{16}$ ,这使其在探测器的应用和单分子检测方面有着巨大的发展潜力。由于分子所吸附的基底表面形态是 SERS 效应能否发生和 SERS 信号强弱的重要因素,所以分子的承载基体是很关键的,因而 SERS 活性基底的研究一直是该领域的研究热点。

Kartopu 等<sup>[6]</sup>以多孔氧化铝模板电化学沉积了铜纳米点 SERS 活性基底。美国 Choi 等<sup>[7]</sup>在柔性塑料薄膜上制备了金属纳米圆顶结构作为 SERS 基底,增强因子达到  $10^8$ ,台湾 Hwang 等<sup>[8]</sup>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。Sun 等<sup>[9]</sup>利用排列规则的碳纳米管(CNTs)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。前述基底制备工艺复杂,与激发光相互作用的金属纳米结构非常薄,电磁场增强的“热点”有限,不利于快速、在线、实时的低浓度样品检测<sup>[10]</sup>。相比较于其他材料,碳纳米管的优点很多,其可控制备方法日趋成熟,具有独特的机械性质和电学性质,比表面积高,具有丰富的光谱学性质,全部由碳元素构成,不含重金属元素,稳定性好,表面反应活性高,吸附能力强,易于大面积合成,有望吸附更多的纳米金属粒子和探测分子,进而在激励激光入射的三维聚焦体积内,可得到更强的拉曼信号<sup>[11]</sup>。

采用金属溶胶作为 SERS 基底,可以获得均一形状的金属颗粒,直径在  $10 \sim 100$  nm 左右,粒径分布范围较窄。金属溶胶一般在溶液中合成,制备简单。银溶胶、金溶胶以及它们的合金是最为常见的溶胶基底。金纳米颗粒特殊的稳定性、小尺寸效应、量子效应、表面效应及生物亲和性等使它成为在光

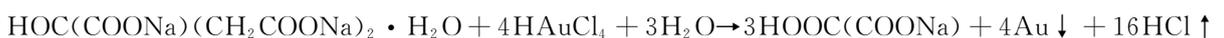
学、电子、催化和生物医药等方面的研究和应用热点<sup>[12-15]</sup>,引起了人们广泛的兴趣。纳米金颗粒表现出的特殊物理化学性质强烈依赖于颗粒尺寸、形状、粒子间的距离以及起保护作用的有机配体壳层的性质,因而可控地合成具有一定形状、尺寸的单分散纳米金颗粒显得尤为重要<sup>[16]</sup>。金属纳米颗粒粒径的大小作为影响粗糙度的一个重要度量参数,密切的影响着拉曼光谱的强度。

因此,本文提出了一种碳纳米管和金属纳米颗粒复合结构的表面增强拉曼散射基底。制备了尺寸均一、分散性良好的金溶胶,并在玻璃表面通过化学气相沉积法(CVD)方法生长了一层垂直排列的碳纳米管阵列,然后采用自组装方法引入金纳米颗粒,研究了不同尺寸的纳米级金球型颗粒对这种复合结构的拉曼光谱的增强效应,并得到复合结构的光谱测试结果。

## 2 纳米金颗粒和碳纳米管的制备

### 2.1 金溶胶的制备

纳米金颗粒的制备方法以物料状态来分可分为:固相法<sup>[17]</sup>、液相法、汽相法三大类。液相法最常用的是化学还原法<sup>[18-21]</sup>,其基本原理是向一定浓度的金溶液中加入一定量的还原剂使金离子变成金原子。这里采用柠檬酸三钠还原氯金酸的方法得到纳米量级的金颗粒,通过控制反应过程中还原剂的用量、反应温度等条件获得了不同粒径的金颗粒。利用这种方法可以合成近似球形的单分散金纳米颗粒,但粒径越大,粒子单分散性越差,形状越不规则。制备试剂有纯度为 99% 氯金酸( $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ),纯度为 99% 柠檬酸三钠( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{O}_7$ )。制备方法为首先在 100 mL 圆底烧杯中加入 50 mL 去离子水,用洗净的 1 mL 移液管向 50 mL 去离子水中移取 0.5 mL 事先配制好的体积分数为 1% 的氯金酸溶液,将此溶液在油浴中加热,直至温度达到  $(92 \pm 4)^\circ\text{C}$  并保持温度不变。在固定转速搅拌扇叶的搅拌下,迅速向烧瓶中加入一定量事先配制好的柠檬酸三钠溶液。柠檬酸三钠溶液加入的体积分别为 0.35、0.45、0.5、0.55、0.75、1 mL,最终得到金溶胶的粒径分别为 80、65、54、40、30、21 nm。其反应过程为



将制备好的金溶胶自然冷却至室温,置于  $4^\circ\text{C}$  的环境下避光保存。

## 2.2 无序碳纳米管薄膜的制备

目前制备碳纳米管薄膜的方法有很多,主要有CVD、电泳沉积法、电弧放电法、浇铸法、层-层吸附自组装法、电化学沉积法、自组装成膜法等。采用旋涂方法制备碳纳米管薄膜。将购买的碳纳米管粉末按比例放入无水乙醇溶液中,在室温下,用磁力搅拌

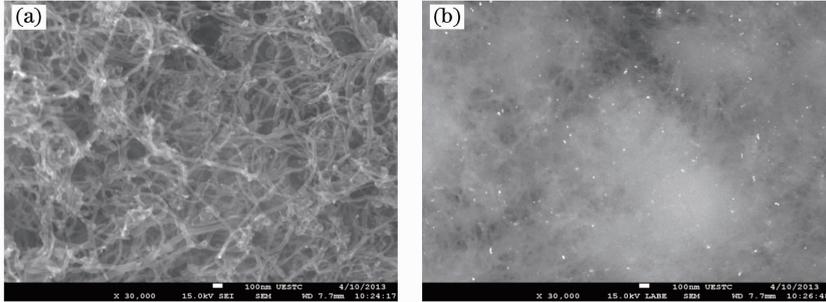


图1 无序碳纳米管薄膜的 SEM 表征。(a) 正向散射图; (b) 背向散射图

Fig.1 SEM of disordered CNTs films. (a) Forward scattering view; (b) back scattering view

## 2.3 有序碳纳米管阵列的制备

CVD 法制备碳纳米管的原理是含有碳源的气体(或蒸汽)流经催化剂表面时分解、沉积,在催化剂作用下生成碳纳米管。常用的碳源气体有苯( $C_6H_6$ )、甲烷( $CH_4$ )、乙烯( $C_2H_4$ ),最常用的催化剂

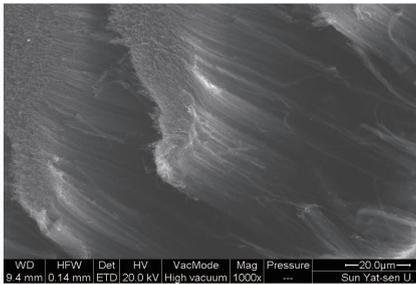


图2 有序碳纳米管阵列 SEM 图

Fig.2 SEM of ordered CNTs array

器振荡后,并置于超声波振荡器中振荡,使其充分均匀分散 1 h,得到分散均匀的碳纳米管溶液,并将其转移到基底上,晾干,使其成膜。采用扫描电子显微镜(SEM)表征碳纳米管薄膜的形貌,如图 1 所示。图 1(a)为正向散射图,图 1(b)为背向散射图,亮点部分为金颗粒。

有铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)等。CVD 法制备碳纳米管的特点是操作简单,可大规模生产,并且产率极高。按照催化剂的引入方式通常分为预置催化剂法和浮动催化剂法。选用乙烯作为碳源,铁作为催化剂,在较低的衬底温度下( $500\text{ }^\circ\text{C}$ ),制得垂直于衬底、定向性良好的碳纳米管阵列。采用 SEM 表征碳纳米管阵列的形貌,如图 2 所示。

## 3 实验测试

### 3.1 复合结构测试样品的制备

复合结构测试样品制备流程如图 3 所示。将制备好的纳米金溶胶和罗丹明 6G(R6G)充分混合搅拌均匀并超声振荡,滴加于碳纳米管薄膜样品上,放置在待测平台上准备拉曼光谱测试。

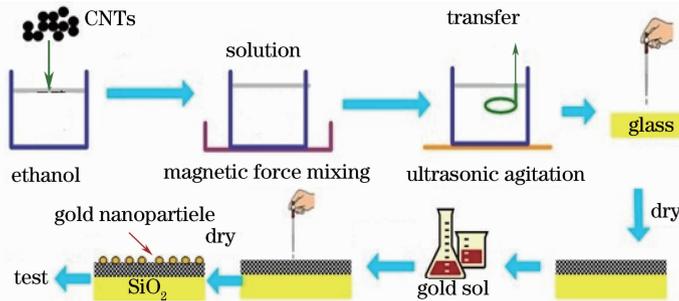


图3 样品制备流程图

Fig.3 Flow diagram of preparation process

### 3.2 测试光路

拉曼光谱的测试原理是一束激光穿过干涉滤光片、针孔、二向色镜,然后被引入到倒置显微镜中,样品的拉曼散射光通过同一显微物镜之后,穿过陷波

滤光片和针孔,然后聚焦到耦合 CCD 的光谱仪的入口处进行收集。CCD 把所收集的光谱信号转化为数字信号,在电脑中以光谱的形式表现出来。激励光源为氦氖(He-Ne)激光器,激光波长为 $632.8\text{ nm}$ ,

激光功率 4 mW, 光斑直径为 1 mm, 物镜放大倍数为 20, 光谱仪为海洋光学公司生产的 QE65000。

## 4 实验结果

### 4.1 无序碳纳米管薄膜实验

选取 R6G 溶剂作为探针分子, 将 100  $\mu\text{L}$  不同粒径的金溶胶和 50  $\mu\text{L}$  浓度为  $5 \times 10^{-5}$  mol/L 的 R6G 充分振荡并均匀混合, 并将混合溶液滴加在碳纳米管薄膜上进行拉曼光谱测试, 积分时间为 30 s。拉曼位移与光强图如图 4 所示。

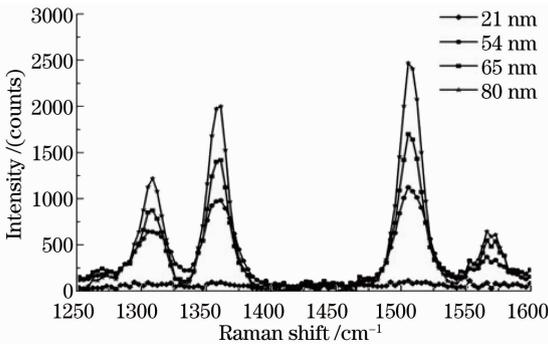


图 4 薄膜样品在拉曼位移为 1500  $\text{cm}^{-1}$  处的拉曼位移与光强图

Fig. 4 CNTs film's Raman shift and intensity at 1500  $\text{cm}^{-1}$

由图 4 可以看出, 随着样品表面滴加金溶胶的粒径逐渐增大, 样品的拉曼光强呈现明显的正相关关系, 结果为  $I_{r=80} > I_{r=65} > I_{r=54} > I_{r=21}$ 。

### 4.2 有序垂直排列的碳纳米管阵列实验

选取有序垂直排列的碳纳米管阵列制作碳纳米管样品, R6G 溶剂作为探针分子, 将 100  $\mu\text{L}$  不同粒径的金溶胶和 50  $\mu\text{L}$  浓度为  $5 \times 10^{-5}$  mol/L 的 R6G 充分振荡并均匀混合, 并将混合溶液滴加在垂直排列的碳纳米管阵列上, 积分时间为 30 s, 进行拉曼光

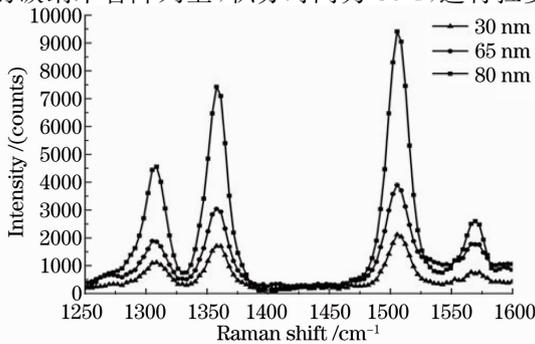


图 5 阵列样品在拉曼位移为 1500  $\text{cm}^{-1}$  处的拉曼位移与光强图

Fig. 5 CNTs array's Raman shift and intensity at 1500  $\text{cm}^{-1}$

谱测试。拉曼位移与光强图如图 5 所示。

从以上图示可以看出, 碳纳米管阵列和碳纳米管薄膜样品与纳米金溶胶复合结构的拉曼光谱测试曲线趋势基本相同, 都随着样品表面金颗粒粒径的增大, 光谱曲线中 1502  $\text{cm}^{-1}$  处的特征峰峰值明显增大, 拉曼信号强度与金颗粒直径呈现明显正相关的关系。

碳纳米管阵列与纳米金溶胶复合结构的拉曼光谱峰值要比薄膜复合结构的峰值明显增高, 具体数值如表 1 所示。原因可能是与杂乱无章的碳纳米管薄膜相比, 直立碳纳米管阵列三维结构较大的表面积有利于固定更多的金颗粒。同时, 其生长密度大, 相互之间的分离性好, 功能化的直立碳纳米管阵列可以通过键合作用固定生物分子, 可以提高稳定性。

表 1 无序 CNTs 薄膜与垂直 CNTs 阵列基底构成的复合结构拉曼光强比较

Table 1 Intensity comparison between disordered CNTs films and composite structure of verticle CNTs array substrate

Sample	Peak position	Intensity (65 nm) / counts	Intensity (80 nm) / counts
CNTs film	1502 $\text{cm}^{-1}$	1699	2469
CNTs array	1502 $\text{cm}^{-1}$	3896	9413

### 4.3 测试基底与玻片的对比实验

无序碳纳米管薄膜、有序碳纳米管阵列和用去离子水处理后的玻片上分别滴加 80 nm 溶胶和  $5 \times 10^{-5}$  mol/L 浓度的 R6G 后的拉曼位移与光强图如图 6 所示。从图上光谱曲线可以看出, 有序碳纳米管阵列的拉曼增强效果优于无序碳纳米管薄膜, 两者均优于玻片样品。从而说明提出的基于碳纳米管

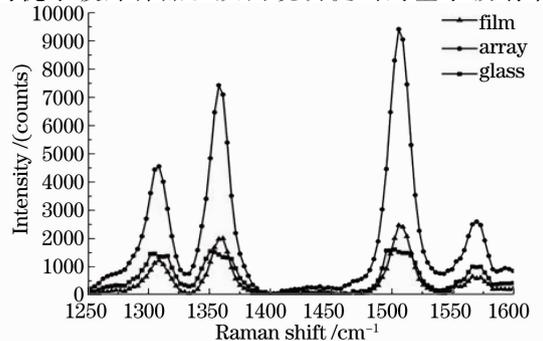


图 6 不同样品滴加 80 nm 溶胶后的拉曼位移与光强对比图

Fig. 6 Comparison of different samples' Raman shifts and intensity at 1500  $\text{cm}^{-1}$  after dropping gold sol of 80 nm

(CNTs)和金纳米颗粒的复合结构作为 SERS 基底的有效性。

## 5 结 论

提出了基于碳纳米管和金纳米颗粒的表面增强拉曼基底的复合结构,并运用纳米金溶胶对无序和有序两种排列的碳纳米管进行修饰,分别对样品进行了拉曼光谱测试。测试结果表明,随着纳米金溶胶中金颗粒粒径的增大,拉曼光强明显增强,且碳纳米管阵列增强效果优于碳纳米管薄膜。样品制备过程中样品均匀性、金颗粒结构大小、形状、覆盖面积等因素都对拉曼信号强度具有一定影响。后续会对这种复合结构的最佳金颗粒尺寸进行进一步研究,并对拉曼增强因子进行定量计算。

## 参 考 文 献

- 1 Chu Fenghong. Research progress of sensors used in trace explosives detection [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2010, 47(2): 46–52.  
初凤红. 微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): 46–52.
- 2 Xi Gangqin, Chen Yanping, Chen Gang. Surface-enhanced Raman scattering spectroscopic assay of immunohistochemically stained human colon cancer tissue[J]. *Chinese J Lasers*, 2011, 38(9): 0904001.  
席刚琴, 陈燕坪, 陈刚. 基于表面增强拉曼光谱的结肠癌组织免疫分析[J]. *中国激光*, 2011, 38(9): 0904001.
- 3 M Fleischmann, P J Hendra, A J McQuillan. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode [J]. *Chemical Physics Letters*, 1974, 26(2): 163–166.
- 4 K Kneipp, Y Wana, H Kneipp. Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS) [J]. *Phys Rev Lett*, 1997, 78(9): 1667–1670.
- 5 S Nie, S R Emorv. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering [J]. *Science*, 1997, 275(5303): 1102–1106.
- 6 G Kartopu, M Es-Sounil, A V Sapelkin. A novel SERS-active substrate system: template-grown nanodot-film structures [J]. *Phys Status Solidi (A)*, 2006, 203(10): R82–R84.
- 7 C J Choi, Z Xu, H Y Wu. Surface-enhanced Raman nanodomains [J]. *Nanotechnology*, 2010, 21(41): 5301–5307.
- 8 J S Hwang, K Y Chen, S J 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): 5502–5507.
- 9 Y H Sun, K Liu, J Miao, *et al.*. Highly sensitive surface-enhanced Raman scattering substrate made from superaligned carbon nanotubes [J]. *Nano Lett*, 2010, 10(5): 1747–1753.
- 10 S Lee, M G Hahm, R Vajtai, *et al.*. Utilizing 3D SERS active volumes in aligned carbon nanotube scaffold substrates [J]. *Adv Mater*, 2012, 24(38): 5261–5266.
- 11 Ye Yun, Guo Tailiang, Lin He, *et al.*. Effects of electrophoretic nano-Ag on field emission properties of CNT cathode [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, 30(12): 3542–3546.  
叶芸, 郭太良, 林贺, 等. 电泳纳米 Ag 对碳纳米管阴极场发射性能的影响 [J]. *光学学报*, 2010, 30(12): 3542–3546.
- 12 K Fukumi, A Chayahara, K Kadono, *et al.*. Gold nanoparticles ion implanted in glass with enhanced nonlinear optical properties [J]. *Appl Phys*, 1994, 75(6): 3075–3080.
- 13 D Davidovic, M Tinkham. Spectroscopy interactions and level splittings in Au nanoparticles [J]. *Appl Phys Lett*, 1999, 83(8): 1644–1647.
- 14 L Pasquato, F Rancan, P Scrimin, *et al.*. N-Methylimidazole-functionalized gold nanoparticles as catalysts for cleavage of a carboxylic acid ester [J]. *Chem Commun*, 2000, 22(10): 2253–2254.
- 15 A P Alivisatos, K P Johnsson, X Peng, *et al.*. Organization of nanocrystal molecules' using DNA [J]. *Nature*, 1996, 382: 609–611.
- 16 Ma Wenying, Yang Huan, Liu Juanyi, *et al.*. Influences of shape on extinction spectrum for metal nanoparticles [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, 30(9): 2629–2633.  
马文英, 杨欢, 刘娟意, 等. 金属纳米结构的形状对其消光特性的影响研究 [J]. *光学学报*, 2010, 30(9): 2629–2633.
- 17 G H Woehrle, L O Brown, J E Hutchison. Thiol-functionalized, 1.5-nm gold nanoparticles through ligand exchange reactions: scope and mechanism of ligand exchange [J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(7): 2172–2183.
- 18 D Poondi, R Subramanian, M Otooni, *et al.*. Synthesis of silver nanoparticles by a laser-liquid-solid interaction technique [J]. *Suppl Trans Japan Inst Metals*, 1998, 6(2): 89–104.
- 19 P L Freund, M Spiro. Colloidal catalysis: the effect of sol size and concentration [J]. *J Phys Chem*, 1985, 89(7): 1074–1077.
- 20 M Mabuchi, T Takenaka, Y Fujiyoshi, *et al.*. Surface enhanced Raman scattering of citrate ions adsorbed on gold sol particles [J]. *Surf Sci*, 1982, 119(2-3): 150–158.
- 21 K R Brown, M J Natan. Hydroxylamine seeding of colloidal Au nanoparticles in solution and on surfaces [J]. *Langmuir*, 1998, 14(4): 726–728.

栏目编辑: 韩峰