

文章编号:1004-4213(2010)08-1510-5

光诱导转化法制备片状三角形银纳米粒子的 表面增强喇曼散射*

施建珍,金永龙,李雅丽,王志坚,方靖淮

(南通大学 理学院,江苏 南通 226007)

摘要:采用柠檬酸三钠化学还原法制备球形 Ag 纳米粒子溶胶,并用高压球形氙灯对球形 Ag 纳米粒子溶胶进行光诱导实验.利用透射电子显微镜、紫外-可见吸收光谱研究了不同光照时间下的银胶纳米粒子的光谱特性和表面形貌,并以结晶紫为探针分子测量了银胶纳米粒子的表面增强喇曼散射光谱.实验结果表明:随着光照时间的增多,Ag 纳米粒子溶胶颜色变化显著;紫外-可见吸收光谱吸收峰从单一峰渐渐显示出多个峰;透射电子显微镜图显示 Ag 纳米粒子由球形逐渐转变成片状三角形银纳米粒子、截角的片状三角形银纳米粒子;表面增强喇曼散射的增强效应随着光照时间的变化先逐渐增大,然后逐渐减小.

关键词:光诱导转化;紫外-可见吸收光谱;表面增强喇曼散射

中图分类号:O647

文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb20103908.1510

0 引言

表面增强喇曼散射(Surface-Enhanced Raman Scattering, SERS)是一种研究表面分子的重要工具.SERS 以其信息丰富、制样简单等独特的优点,被认为是一种方便、高效的分析手段,在分析检测、物理、化学、生物医学等领域得到了广泛应用.

贵金属溶胶体系具有 SERS 增强效果好,其表面增强喇曼散射效应与溶胶纳米粒子的种类、外形、粒径、粒子间距、激发光的波长等因素有关^[1-2].近年来,各向异性的非球形金属纳米粒子因具有独特的表面等离子体共振的特性而备受人们关注.研究人员已经通过各种手段合成了星形、立方体、三角形和片状等非球形金属纳米粒子,并研究了其结构及光学性能^[3-6],但对于非球形银纳米粒子的 SERS 研究则少见报道,特别是光诱导法制备片状三角形银纳米粒子的过程中不同形状的银纳米粒子的 SERS 研究未见报道.

本文采用柠檬酸三钠化学还原法制备球形 Ag 纳米粒子溶胶,首次用高压球形氙灯为光源,对银胶进行光诱导,制备片状三角形银纳米粒子溶胶.用紫

外-可见吸收光谱和表面增强喇曼散射光谱对不同光诱导时间下银胶的光谱特性进行研究,利用透射电子显微镜对不同光诱导时间下银胶纳米粒子的形貌进行表征,探索球形银纳米粒子逐渐向片状三角形银纳米粒子转变的过程,并获取具有最好的 SERS 增强效果的片状三角形银纳米粒子溶胶.

1 实验部分

1.1 化学试剂

柠檬酸三钠($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、硝酸银(AgNO_3)、硼氢化钾(KBH_4)、结晶紫($\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{Cl} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$),试剂均为分析纯.实验用水为去离子水经过二次蒸馏后的高纯水.所用玻璃器皿在使用前均用硝酸和高纯水(体积比为 1:1)混合溶液浸泡,用高纯水洗净,烘干备用.

1.2 实验仪器

GY-12 型高压球形氙灯(功率 150 W,天津市港东科技发展有限公司);紫外-可见光谱用上海光谱仪器有限公司 756PC 型紫外-可见分光光度计测定.银胶溶液的 TEM 图像用日本 JEOL 公司 TEM-100S 型透射电子显微镜获得,将胶体滴到铜网上,待其干燥后作 TEM 分析.喇曼光谱用美国产 DeltaNu 公司 Inspector 喇曼光谱仪测量,激发光源采用波长为 785 nm 的半导体激光器,波数准确度为 3 cm^{-1} ,功率 80 mW,积分时间 1 s,测试前取 900 μL 银胶溶液,加入 100 μL 结晶紫水溶液(10^{-5} mol/L),充分混合后进行检测.

*国家自然科学基金(30970754)、江苏省高校自然科学基金研究项目(08KJD430018)、南通市应用研究项目(K2007015)和南通大学自然科学基金研究项目(07Z011、06Z016)资助

Tel:0513-85015890

Email:sjz1969@ntu.edu.cn

收稿日期:2010-01-08

修回日期:2010-03-24

1.3 银溶胶的制备

制备含 2.0 mmol/L 柠檬酸三钠和 0.1 mmol/L 硝酸银的混合水溶液 100 mL, 剧烈搅拌溶液, 向溶液中慢慢滴入 2 mL 硼氢化钾水溶液(20 mmol/L), 得透明淡黄色银溶胶。

1.4 光诱导法制备银溶胶

将淡黄色银溶液置于 GY-12 型高压球形氙灯下(功率为 150 W, 波长范围为 190~1 100 nm), 液面距灯 20 cm 远, 进行光诱导转化实验, 溶液颜色由淡黄色、淡绿色、淡灰色、蓝色逐渐变化, 不定时取样, 获得不同光诱导时间下的片状三角形银纳米粒子溶胶。

2 结果与讨论

2.1 银溶胶的紫外-可见吸收光谱表征及分析

图 1 为用高压球形氙灯光照不同时间的银胶溶液紫外-可见吸收光谱。图中谱线 *a* 和 *b* 分别为光照 0 h 和 4 h 的银胶溶液紫外-可见吸收光谱, 约在 400 nm 处有强吸收峰, 对应于球形银纳米粒子的表面等离子共振的特征吸收^[7]。谱线 *c* 为光照 16 h 的银胶溶液紫外-可见吸收光谱, 在 400 nm 和 620 nm 有吸收峰。谱线 *d*~*g* 为光照 44 h、51 h、57 h、69 h 的银胶溶液紫外-可见吸收光谱, 出现三个吸收峰, 其中 400 nm 附近的吸收峰位置无明显变化, 在 500 nm 附近的吸收峰出现蓝移现象。

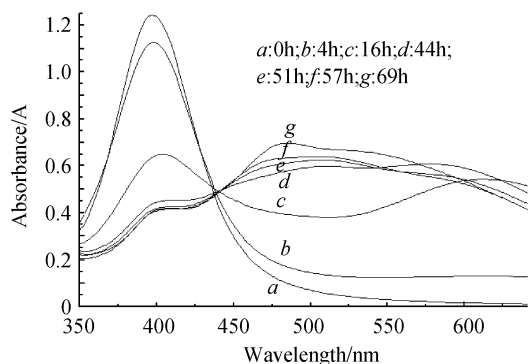


图 1 不同光照时间银胶溶液的紫外-可见吸收光谱
Fig. 1 UV-Vis absorption spectrum of Ag colloidal solution under different irradiation time

图 2 为不同光照时间的银胶溶液 TEM 图。图 2 (a) 为光照 0 h 的银胶溶液 TEM 图, 图中胶体银颗粒大小比较均一, 以近似球状单颗粒的形式存在于银胶溶液中平均粒径略小于 20 nm。图 2 (b) 为光照 4 h 的银胶溶液 TEM 图, 以近似球状银颗粒居多, 平均粒径约大于 20 nm, 溶液中出现少量近似三角形银颗粒, 平均边长约为 30 nm。图 2 (c) 为光照 16 h 的银胶溶液 TEM 图, 图中出现不同形状的银颗粒, 以球形与三角形居多, 且颗粒大小不均一, 球形颗粒

粒径约为 20~40 nm, 三角形颗粒边长约 30~60 nm。图 2 (d) 为光照 44 h 的银胶溶液 TEM 图, 以三角形银颗粒居多, 只存在少量球形颗粒。图 2 (e) 为光照 51 h 的银胶溶液 TEM 图, 图中银颗粒几乎全呈三角形。图 2 (f) 为光照 57 h 的银胶溶液 TEM 图, 以三角形和截角的三角形银颗粒居多, 存在少量球形颗粒。图 2 (b)、(f) 中还出现少量条状外形的颗粒, 说明溶液中出现的三角形颗粒为片状结构^[8]。由图 2 可知, 光诱导转化法制备的银胶溶液的过程中, 银胶溶液中的银纳米粒子的形状呈规律性变化: 由球形银颗粒逐渐转化为片状三角形银颗粒, 再转化为截角的片状三角形银颗粒。

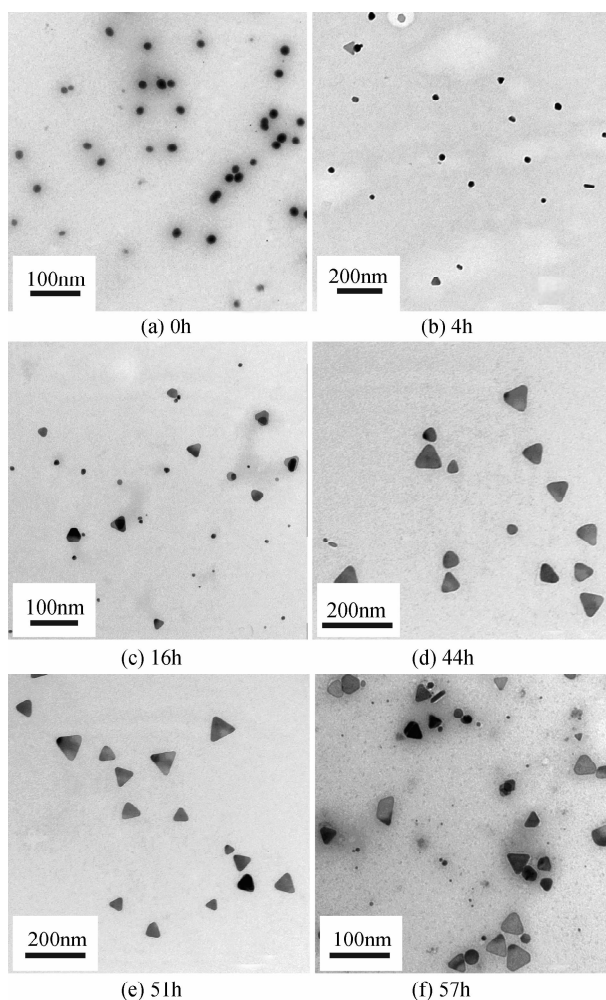


图 2 不同光照时间银胶溶液的 TEM 图

Fig. 2 Transmission electron micrograph of Ag colloidal solution under different irradiation time

根据贵金属表面等离子体共振 (Surface Plasmon Resonance, SPR) 理论: 小的球形银纳米粒子只有一个 SPR 吸峰, 其最大吸收波长随粒径增大而红移, 粒径分布越宽, 峰宽就越宽; 而具有各向异性形状的非球形粒子根据形状和尺度会有 2 个或 3 个吸收峰, 更大一些的金属由于等离子共振激发或四极以及更高极的等离子激发会在紫外可见波长范

围内出现额外的宽的吸收峰;片状三角形非球形银纳米粒子的面外偶极共振峰与球形粒子的单个吸收峰均在 400 nm 左右,片状三角形非球形银纳米粒子的面内偶极共振峰则随着粒子各向异性程度的改变在可见近红外光区移动^[8-10].图 1 和 2 可以看出,光照初期,银胶溶液中只形成小的球形银纳米粒子;随着光照时间的增大,大部分球形银颗粒逐渐转变成片状三角形银颗粒;光照后期,由于圆弧形是粒子的最稳定形状,片状三角形银颗粒并不稳定,在光诱导下,片状三角形银颗粒中不太稳定尖锐的角落区域产生“能量迁移过程”,纳米粒子表面的高度活力的地区被迫“迁移”^[11],导致角的脱落,形成一个更稳定的结构,出现截角的片状三角形银颗粒.图 1 中谱线 *a~g* 短波位置吸收峰是近似球形颗粒的表面等离子共振、三角形银纳米片颗粒等非球形银颗粒的面外偶极共振共同叠加的结果,其吸收谱峰的半峰宽变宽是银胶溶液中球形银颗粒粒径分布变宽所致;谱线 *d~g* 在 500 nm 附近的吸收峰出现蓝移现象可能是片状三角形银颗粒截顶程度的增加所致^[12].

2.2 银溶胶的表面增强喇曼光谱的表征

图 3 为结晶紫吸附在银胶纳米粒子的 SERS 光谱.谱线 *a* 为通过柠檬酸三钠还原硝酸银获得的银胶溶液的 SERS 光谱,银溶胶有较弱的表面增强喇曼散射活性.谱线 *b~d* 为不同光照时间的银胶溶解的 SERS 光谱,谱线中位于 210 cm^{-1} 的谱峰对应于结晶紫中央 C 键的呼吸振动^[13], 525 、 561 、 915 cm^{-1} 的谱峰对应于结晶紫的放射状芳香环骨架振动,而 724 、 760 、 805 、 1172 cm^{-1} 的谱峰对应于结晶紫的 C-H 键振动; 1292 、 1540 、 1592 、 1620 cm^{-1} 的谱峰对应于结晶紫芳香环的振动; 1382 cm^{-1} 对应于结晶紫 N-环的伸缩振动.中央 C 键的呼吸振动在银纳米粒子表面得到了最大的增强,其增强因子远大于其他得到增强的振动模式.随着光诱导时间的增加,结晶紫吸附在银纳米粒子上的 SERS 谱峰位置基本不

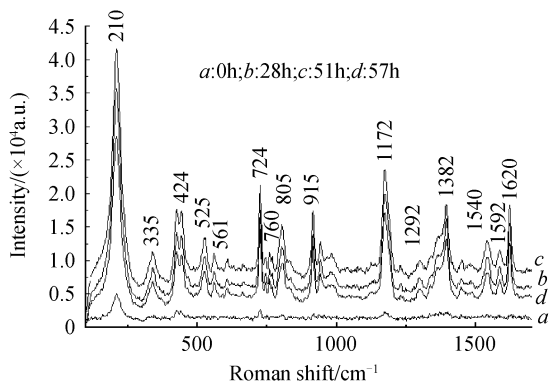


图 3 结晶紫吸附在银胶纳米粒子的 SERS 光谱
Fig. 3 SERS spectrum of crystal violet on Ag nanoparticles

变,而谱线强度显著增强,说明银纳米粒子在光诱导作用下,随着时间的增多,有很好的表面增强喇曼散射活性.

选取结晶紫的 210 cm^{-1} 中央 C 键的呼吸振动峰,以光照时间 t 为横坐标,以银溶胶的 SERS 相对强度 I 为纵坐标作图,如图 4,结合图 2 可看出,随着光照时间的增加,由球形银颗粒逐渐转化为片状三角形银颗粒过程中,银胶纳米粒子的 SERS 光谱出现逐渐增强的趋势;由片状三角形银颗粒转化为截角的片状三角形银颗粒过程中,银胶纳米粒子的 SERS 光谱出现逐渐减弱的趋势;光照 51 h 的银溶胶中银颗粒均为片状三角形(图 2(e)),其 SERS 光谱增强效果最好.

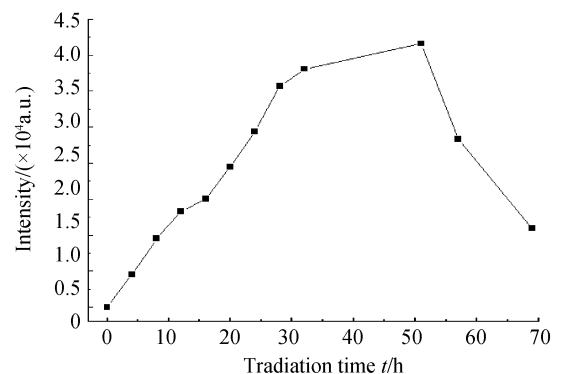


图 4 结晶紫吸附在银纳米粒子上 SERS 强度 I 与光照时间 t 的关系

Fig. 4 The relationship of SERS intensity (I) of crystal violet on Ag nanoparticles and irradiation time (t)

SERS 增强除了与贵金属本身的特性以及金属纳米结构的尺寸和空间距离因素有关外,还与金属纳米粒子的形状有着密切的关系.随着光照时间的不同,银胶纳米粒子 SERS 光谱增强效果有强有弱,主要原因是由于光诱导过程中银颗粒形状变化引起的,一方面,粒子的形状变化可以使其纳米颗粒表面等离子体性质发生变化,而对 SERS 效应产生影响,当 SERS 基底或溶胶的等离子体共振吸收峰与激发光波长匹配时,“匹配效应”会引起最佳 SERS 增强^[14-17];另一方面粒子形状的“天线效应”也会引起 SERS 增强^[14,18].由图 1 可知银胶溶液等离子共振吸收峰分别位于 400 nm、500 nm 和 620 nm 左右,没有与激发光波长 785 nm 实现匹配,因此银溶胶 SERS 增强的主要原因不是等离子体共振吸收峰与激发光波长的匹配效应,而是由形状引起的天线效应.

根据 SERS 天线共振子理论:具有粗糙度的金属表面的颗粒或突起可看作是一定形状、能与光波耦合的天线振子,由于这些“振子”的存在,当入射光满足共振条件时,其共振效应使金属突起表面的局域电场大大增强,从而使吸附于表面的分子

SERS 光谱也大大增强^[18]. 在光诱导过程中,银溶胶中出现三种形状的银颗粒,其中只有三角形颗粒具有尖端部位,当激光照射到三角形银颗粒尖端部位发射局域电磁场,尖端部位充当了纳米天线,该天线是强的局域电磁场的源泉,在尖端部位附近能够产生很强的局域电磁场,结晶紫分子的喇曼信号就被极大地增强,出现更明显的 SERS 光谱. 因此,三角形银颗粒的 SERS 光谱增强效果比球形银颗粒和截角三角形银颗粒的 SERS 光谱增强效果强.

3 结论

本文研究表明,光诱导转化法制备银胶溶液过程中,银胶溶液中的银纳米粒子的形状、粒径的大小发生显著变化;银纳米粒子溶胶的紫外可见光谱和表面增强喇曼光谱强度也存在显著变化.

1)随着光照时间的增多,银纳米粒子的紫外-可见吸收光谱吸收峰从单一峰渐渐显示出多个峰.

2)随着光照时间的增多,银纳米粒子 SERS 的增强效果先逐渐增强,后逐渐减弱,在光照 51 h 时,银纳米粒子的表面增强效果最好.

3)随着光照时间的增多,银纳米粒子由球形逐渐转变成片状三角形银纳米粒子、截角的片状三角形银纳米粒子. 由于银纳米粒子形状引起的天线效应,三角形银颗粒的 SERS 光谱增强效果比球形银颗粒和截角三角形银颗粒的 SERS 光谱增强效果强.

参考文献

- [1] YU Hu-hai, JIANG De-sheng. Spectroscopic studies on electrostatically self-assembled gold nanoparticulate thin films [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2002, **22**(3): 511-514.
余海湖,姜德生. 金纳米粒子自组装薄膜的光谱学研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2002, **22**(3): 511-514.
- [2] SI Min-zhen, FANG yan, DONG Gang, *et al.* Research on nano-silver colloids prepared by microwave synthesis method and its SERS activity[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, **37**(5): 1034-1037.
司民真,方炎,董刚,等. 微波加热法快速制备纳米银及其 SERS 活性研究[J]. *光子学报*, 2008, **37**(5): 1034-1037.
- [3] LIU Heng-quan, YAO Su-wei, SONG Ren-feng, *et al.* Preparation of single-crystal Ag nanoprisms and nanocubes by photoinduced conversion [J]. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2004, **17**(5): 645-648.
刘恒权,姚素薇,宋仁峰,等. 光诱导转化法制备单晶 Ag 纳米三棱体和立方体[J]. *化学物理学报*, 2004, **17**(5): 645-648.
- [4] SUN Yu-gang, XIA You-nan. Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles[J]. *Science*, 2002, **298**(5601):

- 2176-2179.
- [5] WANG De-bao, SONG Cai-xia, HU Zheng-shui, *et al.* Synthesis of silver nanoparticles with flake-like shapes [J]. *Mater Lett*, 2005, **59**(14/15): 1760-1763.
- [6] HE Rong, QIAN Xue-feng, YIN Jie, *et al.* Formation of silver nanoprisms and their optical properties [J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2003, **24**(8): 1341-1345.
贺蓉,钱雪峰,印杰,等. 银纳米棱镜的形成及其光学性能研究 [J]. *高等学校化学学报*, 2003, **24**(8): 1341-1345.
- [7] HE S T, YAO J N, JIANG P, *et al.* Formation of silver nanoparticles and self-assembled two-dimensional ordered superlattice [J]. *Langmuir*, 2001, **17**(5): 1571-1575.
- [8] JIN Rong-chao, CAO Yun-wei, MIRKIN C A, *et al.* Photoinduced conversion of silver nanospheres to nanoprisms [J]. *Science*, 2001, **294**(5548): 1901 - 1903.
- [9] MIE G. A contribution to the optics of turbid media: Special colloidal metal solutions [J]. *Ann Phy*, 1908, **25**(4): 377-445.
- [10] NEHL C L, LIAO H, HAFNER J H. Optical properties of star-shaped gold nanoparticles [J]. *Nano Lett*, 2006, **6**(4): 683-688.
- [11] ZHANG Qiao, GE Jian-ping, PHAM T, *et al.* Reconstruction of silver nanoplates by UV irradiation: tailored optical properties and enhanced stability [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2009, **48**(19): 3516 - 3519.
- [12] KELLY K L, CORNONADO E, ZHAO L L, *et al.* The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment [J]. *J Phys Chem B*, 2003, **107**(3): 668-677.
- [13] ZOU Lu-jun, ZHANG Zhao-chun. Analysis of the surface enhanced raman scattering by crystal violet adsorbed on gallium phosphide nanoparticles [J]. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*, 2007, **24**(5): 832-835.
邹陆军,张兆春. 结晶紫在纳米磷化镓粉体表面吸附的表面增强喇曼光谱分析 [J]. *光谱实验室*, 2007, **24**(5): 832-835.
- [14] YANG Zhi-lin, WU De-yin, REN Bing, *et al.* SERS mechanism for rhodium electrode in the ultraviolet region [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2004, **24**(6): 682-685.
杨志林,吴德印,任斌,等. 铑电极在紫外区的表面增强喇曼散射机理 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2004, **24**(6): 682-685.
- [15] WEI H, HAO F, HUANG Y, *et al.* Polarization dependence of surface-enhanced raman scattering in gold nanoparticle-nanowire systems [J]. *Nano Letters*, 2008, **8**(8): 2497-2502.
- [16] ZHANG J T, LI X L, SUN X M, *et al.* Surface enhanced Raman scattering effects of silver colloids with different shapes [J]. *J Phys Chem B*, 2005, **109**(25): 12544-12548.
- [17] LI X L, XU W Q, ZHANG J H, *et al.* Self-assembled metal colloid films: Two approaches for preparing new SERS active substrates [J]. *Langmuir*, 2004, **20**(4): 1298-1304.
- [18] ZHANG Li-sheng. Magnetron sputtering of silver nanowires using anodic aluminum oxide template: a new active substrate of surface enhanced Raman scattering and an investigation of its enhanced mechanism [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2007, **591**(2): 214-218.

SERS Study of Triangular Silver Nanoplates Prepared by Photoinduced Conversion Method

SHI Jian-zhen, JIN Yong-long, LI Ya-li, WANG Zhi-jian, FANG Jing-huai
(College of Science, Nantong University, Nantong, Jiangsu 226007, China)

Abstract: Spherical silver nanoparticles are prepared by chemical reduction of sodium citrate, and photoinduced conversion of spherical Ag nanoparticles is conducted by the irradiation of high pressure spherical Xe lamp. The spectra property and morphologies of silver nanoparticles prepared under different irradiation time are studied by UV-visible absorption spectroscopy and Transmission Electron Microscope (TEM). Using crystal violet as a molecular probe, SERS spectra of crystal violet on Ag nanoparticles are studied. Experimental results indicate that the color of Ag colloid changes observably and the number of absorption peak of Ag colloid gradually manifold with the increase of irradiation time. TEM pictures show that morphology of Ag nanoparticles is evolved from sphericity to triangular plate, finally truncated triangular plate. As the irradiation time increasing, the SERS signal intensity increases first, and then decreases.

Key words: Photoinduced conversion; UV-Vis; SERS



SHI Jian-zhen was born in 1969. She received her M. S. degree from Southeast University. Now she is an associate professor, and her research interests focus on nano material, SERS, spectroscopy and spectral analysis.