

doi: 10.3788/gzxb20144306.0616005

银三角纳米粒子的制备及其稳定性的研究

冯雪红¹, 冯选旗², 黄丽清¹, 徐忠峰¹, 王军³, 张薇薇¹, 刘悠¹,
李新¹, 程龙¹, 耶红刚¹, 翟立朋¹, 单冬至¹, 高萌¹

(1 西安交通大学 理学院, 西安 710049)

(2 西北大学 物理系, 西安 710069)

(3 西安工程大学 物理系, 西安 710048)

摘 要: 室温下, 通过控制银种子胶体 pH 值, 采用光诱导法制备出银三角纳米粒子, 并对其表面增强喇曼散射活性和时间稳定性进行了实验研究. 对比分析了新制备样品与在暗室中存放 5 个月样品的透射电子显微镜照片、紫外-可见吸收光谱和表面增强喇曼光谱. 结果表明: 所制备的银三角纳米粒子在室温暗室中存放 5 个月后其几何形状、尺寸以及相应吸收峰的位置基本不变, 具有较好的时间稳定性, 对罗丹明 6G 探针分子仍具有较好的表面增强喇曼效应.

关键词: 纳米材料; 等离子共振; 光化学方法; 银三角纳米粒子; 吸收谱; 表面增强喇曼光谱; 时间稳定性

中图分类号: O647; TG146.32

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2014)06-0616005-4

The Preparation and Stability Study of Silver Triangle Nanoparticle

FENG Xue-hong¹, FENG Xuan-qi², HUANG Li-qing¹, XU Zhong-feng¹,
WANG Jun¹, ZHANG Wei-wei¹, LIU You¹, LI Xin¹, CHENG Long¹, YE Hong-Gang¹,
ZHAI Li-peng¹, SHAN Dong-zhi¹, GAO Meng¹

(1 Science School, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

(2 Physics Department, Northwest University, Xi'an 710069, China)

(3 Physics Department, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China)

Abstract: Silver triangular nanoparticles were prepared by irradiating silver seed colloid with controlled PH at room temperature. The surface enhanced Raman activity and the time stability of as-prepared silver triangular nanoparticles were investigated by experiments. The comparative analysis results of transmission electron microscopy images, UV-visible spectroscopy and Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) spectroscopy of as-prepared sample and sample deposited for 5 months in dark room at room temperature show that the geometric shape, size and maximum absorption wavelength of deposited sample are essentially unchanged, which indicate that as-prepared silver triangular nanoparticles have better time stability. And the deposited sample exhibits strong SERS activity for rhodamine 6G molecules.

Key words: Nanomaterials; Plasmon resonances; Photochemical method; Silver triangular nanoparticle; Absorption spectrum; SERS spectrum; Time stability

OCIS Codes: 160.4236; 260.5740; 260.5130300.1030; 300.6450; 300.6170; 350.5340; 350.5400

基金项目: 国家自然科学基金(No. 11375138)和陕西省科学技术研究发展计划项目(No. 2009K06-23)资助

第一作者: 冯雪红(1969-), 女, 工程师, 硕士研究生, 主要研究方向为贵金属纳米材料. Email: fengxh@mail.xjtu.edu.cn

导师(通讯作者): 黄丽清(1959-), 女, 教授, 博士, 主要研究方向为光学功能材料、表面等离子纳米结构及其光学特性. Email: lqhuangxjtu@126.com

收稿日期: 2013-08-29; 录用日期: 2014-01-22

<http://www.photon.ac.cn>

0 引言

银三角纳米粒子的吸收光谱具有四个特征峰,即面内偶极振荡峰、面内四级振荡峰、面外偶极振荡峰和面外四级振荡峰^[1],其面内偶极振荡峰的波长随着纵横比和角锐利程度变化可以覆盖整个可见谱到近红外谱^[2],因而在化学和生物传感等领域具有很好的应用前景^[3-5].目前,制备银三角纳米粒子的主要方法有热化学^[6]和光化学法. Mirkin 课题组用光化学方法制备银三角纳米粒子,但其制备过程过于复杂^[7-8].银三角纳米粒子表面能高,尤其是处在尖端和边缘部分的银原子很容易被氧化蚀刻,导致尖端被截断或者完全被溶化而引起吸收峰的移动甚至消失^[9],而稳定性差的缺陷限制了其在实际中的应用.传统喇曼活性基底(如随机粗糙金属表面、金属胶体粒子自组装衬底等)均匀性和可重复性差^[10-11],采用激光刻蚀^[12]、电子束刻蚀、粒子束刻蚀以及模板法所制备的喇曼衬底具有重复性和稳定性好等优势^[13].相对刻蚀技术,模板法具有制备过程简单、成本低的特点,目前已利用多孔阳极氧化铝膜为模板^[14],采用电子束蒸发、离子束溅射等方法制备出高性能的喇曼衬底^[15-16].

本文采用光化学法制备出银三角纳米粒子,将银三角纳米粒子分散在硅基片上制备出喇曼衬底,并对其表面增强喇曼活性和时间稳定性进行了实验研究.

1 实验方法及表征

1.1 材料与仪器

实验所用硝酸银、柠檬酸三钠、硼氢化钠和氢氧化钠是由北京化工厂生产,实验用水均为高纯去离子水,25℃时的电阻率为18.2 MΩ·cm.透射电子显微镜是日本电子公司生产,型号为JEOL 200CX,紫外-可见分光光度计是日本岛津公司生产,型号为UV-2501 PC,离心机是上海菲恰尔分析仪器公司生产.

1.2 三角形银纳米粒子的制备

将2 mL浓度为10 mM NaBH₄溶液加入50 mL硝酸银(0.1 mM)和柠檬酸三钠(1 mM)混合溶液中并快速搅拌20 min后得到淡黄色银种子胶体.在银种子胶体中加入NaOH溶液,调节其pH值为10,并通入N₂ 10 min后用三束光同时照射.三束照射光分别为氙灯通过(530±20) nm滤光片的透射光,波长为532 nm、功率分别为60 mW和30 mW的激光.光照3 h后,银胶体颜色变为绿色,光照12.5 h后,银胶体颜色变为蓝绿色,继续光照,银胶体颜色不再变化,说明光照最佳时间为12.5 h.因为银胶体颜色变化是由于所形成的银纳米粒子的形状和尺寸变化所产生的表面等离子共振(Surface Plasmon Resonance, SPR)效应所引起的.

1.3 形貌和光学特性的表征

图1和图2分别为光照时间为12.5 h所制备样品的TEM图和UV-Vis吸收光谱图.图1表明,除小部分银球状纳米粒子外,所形成的产物主要为银三角纳米粒子,银三角纳米粒子平均边长约为26 nm.

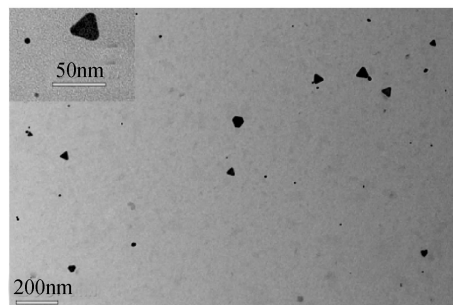


图1 光照12.5 h所制备银纳米颗粒的TEM图
Fig. 1 TEM images of sample prepared by irradiating duration for 12.5 h

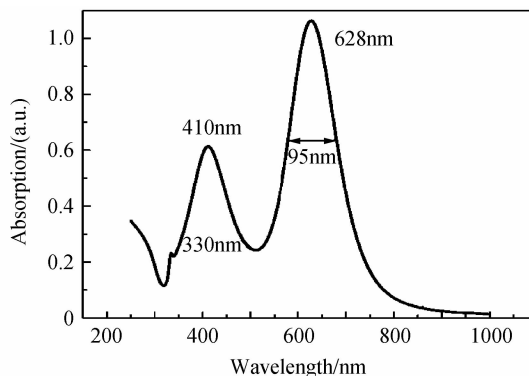


图2 光照12.5 h所制备银纳米粒子的吸收光谱
Fig. 2 The absorption spectrum of sample prepared by irradiating duration for 12.5 h

图2的吸收谱中出现了三个吸收峰,其峰值波长分别为330 nm、410 nm、628 nm,其中628 nm的吸收峰最强.330 nm和628 nm的吸收峰归属于银三角纳米粒子的面外四级振荡峰和面内偶极振荡峰,410 nm的吸收峰归属于银球状纳米粒子的偶极吸收峰.利用离散偶极子近似方法(Discrete Dipole Approximation, DDA)计算了银三角纳米粒子的吸收谱.DDA模拟计算模型和位置坐标如图3插图所示,照明光是 x 方向偏振的沿 y 方向传播的平面光波.DDA模拟计算边长为26 nm,厚度为6 nm银三角纳米粒子的吸收谱如图3所示.吸收谱中出现三个较弱的吸收峰和一个较强的吸收峰,其峰值波长分别为330 nm、415 nm、475 nm和628 nm.其中330 nm和415 nm吸收峰归属于银三角纳米粒子的面外四级振荡峰和偶极振荡峰,而475 nm和628 nm处的吸收峰则属于银三角纳米粒子的面内四级振荡和偶极振荡峰^[9].与实验所测吸收谱对比发现,面外四级振荡峰和面内偶极振荡峰与实验结果吻合得很好(见图2),而较弱的面外偶极和面内四级振荡峰在实验所测吸收谱中未观察到,其原因在

于实验所制备样品中含有银球状纳米粒子,它位于410处的较宽的偶极吸收峰掩盖了银三角纳米粒子在该波长范围的吸收峰。

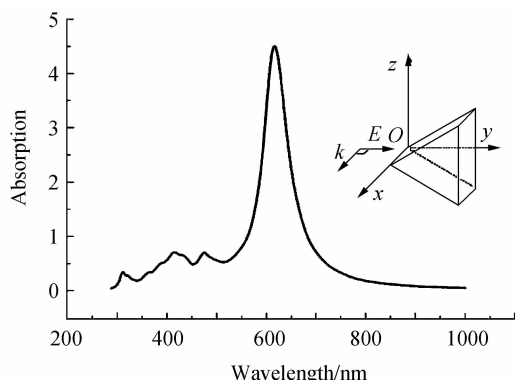


图3 DDA模拟的银三角纳米粒子的吸收光谱

Fig. 3 The absorption spectrum of silver triangular nanoparticles simulated by DDA method with edge size of 26 nm, thickness of 6 nm calculated by DDA software

2 银三角纳米粒子时间稳定性

三角银纳米粒子具有非常突出的结构不稳定性,这种结构的不稳定性导致其光学性质的不稳定而限制了它的实际应用.因此,有必要对所制备的银三角纳米粒子的时间稳定性进行研究.

将所制备的银三角纳米粒子胶体溶液在室温暗室中存放五个月后进行TEM和吸收光谱测试,在室温暗室中存放五个月的样品的TEM照片如图4所示,新制备样品和在室温暗室中存放五个月的样品吸收谱如图5所示.由图4可见,存放5个月后的溶液中除含有银三角纳米粒子外,还含有银六角纳米粒子和少量球状纳米粒子.图5中在暗室中放置五个月样品的吸收谱中出现了5个吸收峰,其峰值波长分别为300 nm、350 nm、330 nm、410 nm和624 nm.300 nm和350 nm处的吸收峰归属于银六角纳米粒子的吸收峰^[17-18].410 nm属于银球状纳米粒子,330 nm和624 nm是银三角纳米粒子的吸收峰.相对新制备的样品,存放

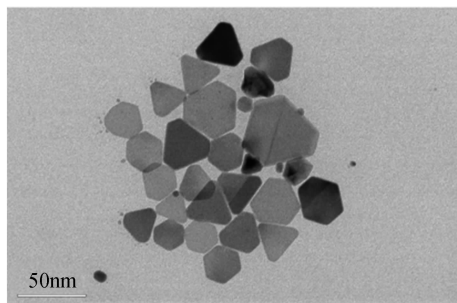


图4 样品在室温暗室放置5个月的TEM图片

Fig. 4 The TEM image of the samples prepared kept in the dark at room temperature for 5 months

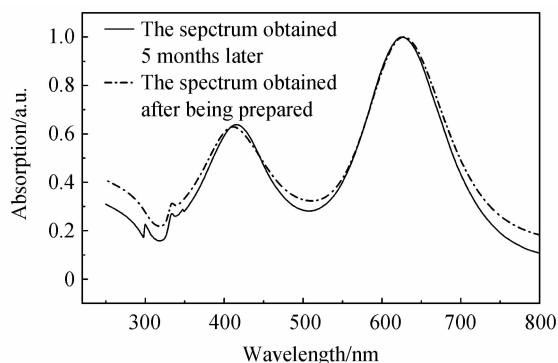


图5 新制备样品和在暗室放置5个月后样品的吸收光谱
Fig. 5 The absorption spectra of samples obtained after being prepared and 5 months later

5个月样品的银球形纳米粒子的偶极吸收峰无变化.而银三角纳米粒子的面外四级振荡峰没有变化,面内偶极振荡峰只有微小的蓝移(4 nm),说明在存放其间,银三角纳米粒子的几何形状和尺寸几乎没变,与TEM测试结果相吻合.

3 银三角纳米粒子表面增强喇曼散射效应

3.1 银三角纳米粒子表面增强喇曼散射活性基底制备

将尺寸为 $2\text{cm} \times 2\text{cm}$ 的单晶硅片分别在丙酮、无水乙醇和去离子水中超声清洗10 min后自然晾干作为制备银三角纳米粒子表面增强喇曼散射(Surface-Enhanced Raman Scattering, SERS)活性基底的基片.将新制备和存放五个月的银三角纳米粒子胶体溶液,经6 000 r/min的速度离心45 min后取其下层溶液滴在清洗干净的硅基片上,待其自然晾干后形成银三角纳米粒子SERS活性基底.

3.2 银三角纳米粒子SERS效应

以罗丹明6G作为检测银三角纳米粒子基底SERS效应的探针分子.将浓度为 10^{-5} M 的罗丹明6G乙醇溶液滴在银纳米粒子活性基底和清洗干净的硅基片上,待其自然晾干后分别作为喇曼光谱测试的样品和对照样品.喇曼光谱是用Horiba Jobin Yvon HR 800激光共聚焦喇曼光谱仪测试的.以氩氛激光(632.8 nm)作为激发光源,激光通过100倍物镜聚焦至样品表面,样品表面的功率约为0.05 mW,喇曼光谱测试样品和对照样品的积分时间分别为5 s和20 s.喇曼光谱测试结果如图6.对照样品的喇曼光谱中没有观察到罗丹明6G的喇曼散射峰,新制备的样品和在暗室中存放五个月的样品所制备基底上均观察到了较强的罗丹明6G喇曼散射峰,但存放五个月的样品所制备基底的罗丹明6G喇曼散射峰较弱一些,其原因在于放置样品中出现了一小部分银六角纳米颗粒,相应地减少了基底上银三角纳米颗粒的数量,因而减少了由银三角纳米颗粒所形成的热斑数量,而银六角纳米颗粒的

表面等离子共振峰位于紫外光区(300 nm、350 nm),远离所用喇曼光谱的激发波 632.8 nm,对喇曼增强无贡献.这说明银三角纳米粒子基底具有很好的表面增强喇曼散射活性.这种极强的 SERS 活性主要源于银三角纳米粒子的“避雷针效应”和表面等离子共振所产生的极强的局域场增强效应.

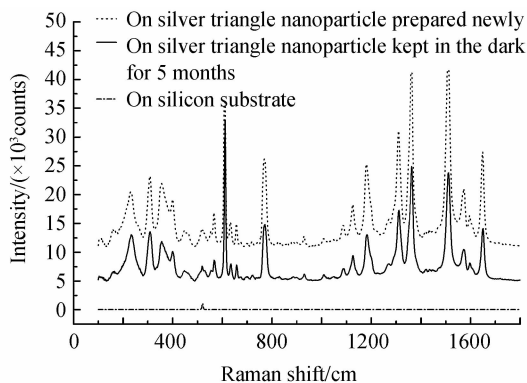


图6 银三角形纳米粒子的表面增强拉曼光谱

Fig. 6 SERS spectra of the triangular silver nanoparticles

4 结论

在常温下,通过控制银种子胶体的 pH 值,采用光诱导方法制备出了银三角纳米粒子,并对其 SERS 特性和时间稳定性进行了实验研究.所制备银三角纳米粒子的边长约为 26 nm,吸收光谱在波长为 330 nm 和 628 nm 处呈现出表面等离子共振峰,分别属于银三角纳米粒子的面外四极振荡和面内偶极振荡峰.沉积在单晶硅上的银三角纳米粒子对罗丹明 6G 探针分子具有很强的 SERS 活性.所制备银三角纳米粒子在室温暗室中搁置 5 个月后的 TEM 照片和吸收光谱表明,其几何形状、尺寸以及吸收峰的位置基本不变,说明所制备银三角纳米粒子具有较好的时间稳定性.

参考文献

- [1] LEE G P, MINETT A I, INNIS P C, *et al.* A new twist: controlled shape-shifting of silver nanoparticles from prisms to discs[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, **19**(44): 8294-8298.
- [2] KELLY K L, CORONADO E, ZHAO L L, *et al.* The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2003, **107**(3): 668-677.
- [3] HAES A J, VAN DUYNE R P. A nanoscale optical biosensor: Sensitivity and selectivity of an approach based on the localized surface plasmon resonance spectroscopy of triangular silver nanoparticles [J]. *American Chemical Society*, 2002, **124**(35): 10596-10604.
- [4] YONZON C R, JEOUNG E, ZOU S, *et al.* A comparative analysis of localized and propagating surface plasmon resonance sensors: The binding of concanavalin a to a monosaccharide functionalized self-assembled monolayer [J]. *American Chemical Society*, 2004, **126**(39): 12669-12676.
- [5] HAES A, CHANG L, Klein W L, *et al.* Detection of a biomarker for Alzheimer's disease from synthetic and clinical samples using a nanoscale optical biosensor [J]. *American Chemical Society*, 2005, **127**(7): 2264-2271.
- [6] LI Meng-hua, XU Li-qiang. Thermal-induced shape evolution from uniform triangular to hexagonal r-BN nanoplates [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, **19**(43): 8086-8091.
- [7] JIN R C, CAO Y W, MIRKIN C A, *et al.* Photoinduced conversion of silver nanospheres to nanoprisms [J]. *Science*, 2001, **294**(5548): 1901-1903.
- [8] ZHANG J, LANGILLE M R, MIRKIN C A. Photomediated synthesis of silver triangular bipyramids and prisms: the effect of pH and BSPP [J]. *American Chemical Society*, 2010, **132**(35): 12502-12510.
- [9] MA Zhan-Fang, SI Guo-Li, CHU Yi-Ming, *et al.* Advances on triangular silver nanoprisms [J]. *Progress In Chemistry*, 2009, **21**(9): 1847-1856.
马占芳,司国丽,初一鸣,等.三角银纳米柱的研究进展[J]. *化学进展*, 2009, **21**(9): 1847-1856.
- [10] WANG Jun, Huang Li-qing, YUAN Lin, *et al.* Silver nanostructure arrays abundant in sub-5 nm gaps as highly Raman-enhancing substrates [J]. *Applied Surface Science*, 2012, **258**(8): 3519-3523.
- [11] SONG Chao, HAO Peng, YU Mu-xin, *et al.* Enhancing electric field with gold subwavelength slits and nanowires [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2014, **43**(1): 0116001.
宋超,郝鹏,余暮欣,等.金纳米线与亚波长狭缝结合实现局域场强研究[J]. *光子学报*, 2014, **43**(1): 0116001.
- [12] ZHANG Yan-ke, BAI Ying, ZHANG Ling, *et al.* Study on SERS-active au substrate prepared by Immersion plating [J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **35**(8): 1167-1170.
张燕珂,白莹,张玲,等.浸镀法制备 SERS 活性金衬底研究 [J]. *光子学报*, 2006, **35**(8): 1167-1170.
- [13] SUN Yu-jing, ZHANG Yue, SHI Yan, *et al.* Facile preparation of silver nanoparticle films as an efficient surface-enhanced Raman scattering substrate [J]. *Applied Surface Science*, 2013, **283**: 52-57.
- [14] SONG Ming-xia, FENG Jin-yang, ZHAO Xiu-jian, *et al.* Synthesis of dendritic nanostructure silver by electrochemical deposition and its optical properties [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, **37**(z): 153-155.
宋明霞,冯晋阳,赵修建,等.电化学沉积法制备树枝状纳米银及其光学性能研究[J]. *光子学报*, 2008, **37**(增刊): 153-155.
- [15] WANG Jun, HUANG Li-qing, ZHAI Li-peng, *et al.* Hot spots engineering in hierarchical silver nanocap array for surface-enhanced Raman scattering [J]. *Applied Surface Science*, 2012, **261**(15): 605-609.
- [16] QIU Teng, ZHANG Wen-jun, LANG Xian-zhong, *et al.* Controlled assembly of highly Raman-enhancing silver nanocap arrays templated by porous anodic alumina membranes [J]. *SMALL*, 2009, **5**(20): 2333-2337.
- [17] AN Jing, Tang Bin, NING Xiao-hua, ZHOU Ji, *et al.* Photoinduced shape evolution: From triangular to hexagonal silver nanoplates [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, **111**(39): 18055-18059.
- [18] LIU Ming-zhu, LENG Mei, YU Chao, *et al.* Selective synthesis of hexagonal Ag nanoplates in a solution-phase chemical reduction process [J]. *Nano Research*, 2010, **3**(12): 843-85.