

引用格式: MENG Qingling, HU Xianwei, YU Jiangyu, et al. Effect of Temperature on the Surface Enhanced Raman Scattering Effect of Silver Substrate[J]. Acta Photonica Sinica, 2022, 51(2):0229001

孟庆龄, 胡宪伟, 于江玉, 等. 温度对银基底表面增强拉曼散射效应的影响[J]. 光子学报, 2022, 51(2):0229001

温度对银基底表面增强拉曼散射效应的影响

孟庆龄¹, 胡宪伟¹, 于江玉¹, 石忠宁², 王兆文¹

(1 东北大学 冶金学院 多金属共生矿生态化冶金教育部重点实验室, 沈阳 110819)

(2 东北大学 轧制技术及连轧自动化国家重点实验室, 沈阳 110819)

摘 要:利用电沉积法制备了银基底, 考察了焙烧温度对基底形貌和表面增强拉曼散射效应的影响。研究表明, 制备的电沉积银基底呈主干及两侧分支组成的枝晶状, 分支均具有高曲率的尖端, 可以产生避雷针效应, 增强基底的表面增强拉曼散射性能; 对基底进行焙烧处理, 在 300 °C 时分支尖端开始消失并出现团聚现象, 400 °C 时枝晶变得粗大, 但有新的球状纳米颗粒生成, 可以为表面增强拉曼散射提供新的“热点”。以罗丹明 6G 为探针分子, 考察了制备的银基底在焙烧前后对其拉曼光谱信号的增强作用, 发现增强效应随焙烧温度的增加而减小。基底未经焙烧处理时增强因子为 1.62×10^5 , 当焙烧温度为 400 °C 时, 其增强因子仍可达到 2.16×10^4 , 表明焙烧后的银基底仍具备较显著的表面增强拉曼散射效应。将制备的银基底用于 1-乙基-3-甲基咪唑氯盐离子液体不同温度下的原位拉曼光谱检测, 发现其拉曼光谱信号显著增强。

关键词:表面增强拉曼散射; 银基底; 拉曼光谱; 罗丹明 6G; 增强因子

中图分类号: O657.37

文献标识码: A

doi: 10.3788/gzxb20225102.0229001

0 引言

拉曼散射作为可以直接给出分子结构信息的技术, 在材料学、医学及食品科学等领域起着重要的作用^[1]。普通拉曼散射由于灵敏度低、散射信号微弱的缺点, 应用受到局限。1974 年, FLEISCHMANN M 等^[2]发现吸附在粗糙银电极上吡啶的拉曼散射信号被明显增强。之后的研究发现, 当入射光照射吸附在某些粗糙化金属表面的分子时, 其拉曼散射信号会增强, 这种现象被称为表面增强拉曼散射 (Surface Enhanced Raman Scattering, SERS)^[3-4]。SERS 的发现, 极大地推动了拉曼散射技术的应用。

在 SERS 增强机理的众多模型中, 电磁增强和化学增强共存理论被普遍认可^[5]。在电磁增强理论中, 增强因素归因于表面等离子体共振效应 (Surface Plasmon Resonance Effect, SPR)、避雷针效应、镜像场作用和热点效应。其中 SPR 是电磁增强的主要原因, 当电磁波与粗糙的金属表面相互作用时, 会激发表面等离子体激元, 使表面电磁场被剧烈增强, 因此吸附分子的拉曼散射强度被大幅增强^[6-7]。避雷针效应是电磁增强的另一个重要来源, 在高曲率的尖端, 由于具有较多的原子和电子, 在外加电场的作用下, 这些位置的自由电荷数密度急剧增加, 使吸附分子的拉曼信号显著增加^[8]。

SERS 效应的产生与基底的纳米结构有关, LIN Xiumei 等^[9]介绍了 SERS 基底的各种制备方法, 分析了不同基底的优缺点, 银基底由于增强效果显著被广泛研究。WANG Yuling 等^[10]采用自下向上组装银纳米晶的方法制备出纳米球状银 SERS 基底, 增强因子达 2.47×10^7 , 实验首先通过化学法得到银纳米晶体, 再经超声乳化形成银纳米簇。ZHANG Haibao 等^[11]采用两步电沉积法制备出银纳米 SERS 基底, 对 $10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 R6G 溶液有明显的增强作用。LI Dewei 等^[12]采用电沉积法制备出纳米银 SERS 基底, 发现随着沉积电压

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 51974081), 辽宁省自然科学基金 (No. 2019-MS-129)

第一作者: 孟庆龄 (1996—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为表面增强拉曼散射。Email: mq9612@163.com

导师 (通讯作者): 胡宪伟 (1981—), 男, 教授, 博士, 主要研究方向为熔盐结构、熔盐电化学及 Raman 光谱在熔盐和离子液体研究的应用。

Email: huxw@smm.neu.edu.cn

收稿日期: 2021-08-23; 录用日期: 2021-11-29

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

的增加,银薄膜经历了球状-棒状-树枝状-多面体状的形貌变化,其中,树枝状基底表现出了最佳的SERS性能。RIVERA R R D等^[13]以 AgNO_3 和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 混合液为电解质,电沉积合成了枝晶状的Au-Cu复合SERS基底,对浓度为 $10^{-15} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的R6G溶液有良好的响应,增强因子可达到 10^{12} 。

SERS具有极高的灵敏度,利用该技术获得离子液体或熔盐界面结构信息是极具潜力的方法。NIU Tianchao等^[14]利用SERS技术研究了[BMIM]Br离子液体在不同含水量时离子液体及水分子在银电极表面吸附方式随电位的变化,进而深入探究了水分子在离子液体/金属界面的存在形式。JIANG Yuxiong等^[15]将金核铂族(铂、钯)壳结构的纳米粒子涂覆在电极表面,利用其高SERS活性获得了铂、钯表面吸附水的拉曼光谱,并提出了吸附在铂、钯表面水的理论模型。GU Wei等^[16]采用SERS与电化学结合的方法,研究了咪唑分子在铂电极表面的作用方式。YUAN Tian^[17]发现相对于纯碳酸盐的拉曼光谱,对 $\text{LiCO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ 熔盐体系进行电化学原位拉曼光谱测试时有新峰出现,将金SERS基底作为工作电极时,新峰的拉曼信号可得到一定的增强,并推断新峰是 CO_3^{2-} 发生两步还原反应时中间产物 O_2^{2-} 产生的。

目前SERS技术的应用大部分是在室温下进行的,想要利用SERS获得离子液体或熔盐的离子结构信息,研究温度对SERS基底性能的影响非常重要。本文通过电沉积法制备了枝晶状的银SERS基底,利用扫描电镜观察其微观形貌,探究了其增强机理。随后,研究了在不同焙烧温度下银基底微观形貌和SERS效应的变化,为SERS技术在高温下的应用提供了理论依据。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂与材料

采用电化学工作站(上海辰华仪器有限公司,CHI1140C)进行循环伏安曲线扫描;智能磁力加热搅拌器(巩义予华仪器有限责任公司,ZNCL-BS140*140)控制实验温度;通过场发射扫描电子显微镜和X射线能谱仪(美国FEI有限公司,Quanta250FEG)研究基底的表面形貌及元素组成;使用激光共聚焦拉曼光谱仪(法国Horiba Jobin Yvon公司,HR800)测量拉曼光谱;采用管式炉(合肥科晶材料技术有限公司,OFT-1200X)对制备的SERS基底进行焙烧。

电化学实验中所用电极包括纯银片和紫铜片(15 mm×15 mm,厚度为0.2 mm)、铂片(20 mm×20 mm,厚度为0.2 mm)和直型玻碳电极(ϕ 3 mm),镀银母液(沈阳鑫科实验用品)与去离子水1:1稀释后作为电解液。罗丹明6G(R6G,麦克林试剂公司,AR)用于SERS研究;1-乙基-3-甲基咪唑氯盐(EMImCl,中科院兰州化学物理研究所,99%)作为SERS技术应用于离子液体拉曼光谱检测的探针。先后通过1、0.05 μm 粒径的 α -氧化铝抛光粉(天津艾达恒晟科技发展有限公司)对玻碳电极进行抛光处理。

1.2 电沉积体系的循环伏安曲线测试

玻碳电极和纯银片抛光至光亮后用去离子水超声清洗,分别作为工作电极和参比电极;铂片用去离子水洗涤干净作为对电极。循环伏安曲线测试在电解液中进行,控制实验温度为35 $^{\circ}\text{C}$,电位扫描范围为 $-0.6\sim 0.6 \text{ V}(\text{vs. Ag/Ag}^+)$,扫描速度为10~150 mV/s(10、50、100、150 mV/s)。

1.3 电沉积银SERS基底的制备

紫铜片用砂纸打磨至光亮平滑后,分别用无水乙醇和去离子水超声清洗后作为工作电极;纯银片一方面作为电沉积反应的参比电极,另一方面作为对比银片用作检测R6G分子拉曼光谱的基底;铂片作为对电极。恒电流电沉积以紫铜片为基体,在温度为35 $^{\circ}\text{C}$ 、电流密度为0.5 A/dm²、沉积时间为900 s的条件下进行,得到以铜片为基体的电沉积银SERS基底,用去离子水洗涤,吹干后备用。

1.4 电沉积银SERS基底的焙烧

氮气气氛下电沉积银SERS基底在管式炉中分别焙烧至100、200、300、400 $^{\circ}\text{C}$,升温速率为5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,保温1 h后冷却至室温,备用。

1.5 拉曼光谱表征

配置 $1\times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的R6G水溶液,用移液枪移取20 μL 滴在仅通过砂纸打磨的对比银片和未经焙烧的电沉积银SERS基底表面,在室温下自然干燥。分别采用488、633 nm激光作为激发光测定这两种基底表面R6G分子的拉曼光谱,研究激发波长对SERS效应的影响。拉曼光谱检测在激发光发射功率为17 mW、

物镜放大倍数 50 倍、狭缝宽度为 300 μm 、积分时间 15 s、积分次数为 1 次的条件下进行。

配制 1×10^{-5} 、 1×10^{-6} 、 1×10^{-7} 、 1×10^{-8} 、 1×10^{-9} 、 1×10^{-10} $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 R6G 水溶液,用移液枪移取 20 μL 滴在未经焙烧的电沉积银 SERS 基底表面,在室温下自然干燥。测定不同浓度下 R6G 分子的拉曼光谱,分析实验制备的银 SERS 基底对 R6G 水溶液的检出限。

用移液枪移取 20 μL 1×10^{-4} $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ R6G 水溶液滴在经不同温度(100、200、300、400 $^{\circ}\text{C}$)焙烧冷却后的电沉积银 SERS 基底表面,在室温下自然干燥。观察经不同温度焙烧冷却后基底形貌的变化,探究影响 SERS 效应的原因,并测定吸附在其表面 R6G 分子的拉曼光谱,研究焙烧温度对 SERS 效应的影响。

取一定量的 EMImCl 于石英瓶中在智能磁力搅拌器上加热,分别测定温度为 25、50、80、100 $^{\circ}\text{C}$ 时的原位常规拉曼光谱和原位 SERS 光谱。

2 结果与讨论

2.1 电沉积体系的循环伏安曲线

为了研究银离子在实验配置的电解液中的电化学行为,在 35 $^{\circ}\text{C}$ 下对玻碳电极在镀银液中进行不同扫描速度(10~150 mV/s)下的循环伏安曲线($-0.6 \sim 0.6$ V vs. Ag/Ag^+)测定。不同扫描速度下的循环伏安曲线如图 1,当扫描速度为 10 mV/s ,电势从起始电位向负方向扫描时,在电位为 -0.29 V 处出现了一个还原峰,对应银离子在电极表面的沉积反应^[18],且此时出现“交叉环”,表明银离子的还原过程存在成核现象;当电势向正方向扫描时,电位为 0.02 V 处出现了一个氧化峰,对应沉积银层的溶解反应。随着扫描速度从 10 mV/s 增加至 150 mV/s ,还原峰电位负移,峰电流增加,氧化峰电位移动不明显。

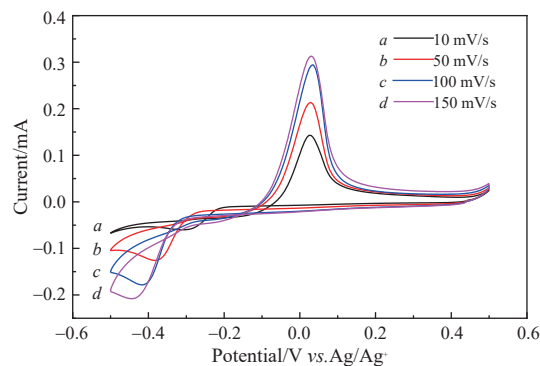


图 1 银在玻碳电极表面不同扫描速度下的循环伏安曲线

Fig. 1 Cyclic voltammetry curves of silver at different scan rates on glassy carbon electrode surface

2.2 电沉积银 SERS 基底的形貌及拉曼光谱表征

电沉积法制备的银 SERS 基底的 SEM 和 EDS 图如图 2。图 2(a)、(b)是放大 5 000、8 000 倍数下的 SEM 图,观察两图可以发现沉积银层以枝晶状的形貌存在,枝晶排列整齐且覆盖率较低,不同枝晶之间存在一定的孔隙,每个枝晶是由主干及两侧的分支组成,且具有对称结构。因此,可以推测,枝晶的形成是由较大的银颗粒长大形成枝晶主干,主干两侧又对称生长形成大小不等的一次、二次分支。图 2(c)是放大倍数为 30 000 下的 SEM 图,从图中可以看出,每个分支都是具有尖端的枝晶状结构,且有明显的分层现象,一次、二次分支大小不等,长度在 0.5~1.5 μm 之间,分支底部直径在 200~300 nm 之间,而分支尖端仅有几纳米,认为可以产生避雷针效应^[19]。图 2(d)所示的基底 EDS 图表明,银薄膜在铜基体表面被成功沉积,且纯度很高,不含其他杂质。

许多微晶体支链结构由于具有尖锐的角、多角度的边缘及高阶复杂度,会对结构的表面等离子体性能产生很大的影响,这引起了研究者的关注。MAO Yongyun 等^[20]通过 AgNO_3 和柠檬酸钠合成了平均大小为 10 μm 的多足银微晶结构,该结构是由银络合物晶种侧壁表面生长出结晶良好的多臂组成的,对 2-巯基吡啶的增强因子达到 2.78×10^8 。研究者通过调控金纳米颗粒的尺寸和形状,发现带有尖端和拐角的结构相比于球状或立方体纳米颗粒表现出了更好的 SERS 效应^[21-22]。

不同波长的入射光对同种物质可能会产生不同的拉曼响应^[23]。为了研究激发波长对 SERS 效应的影响,控制其他条件均相同,检测了激发光分别为 488、633 nm 时,R6G 溶液在不同基底表面的拉曼光谱,如图 3。观

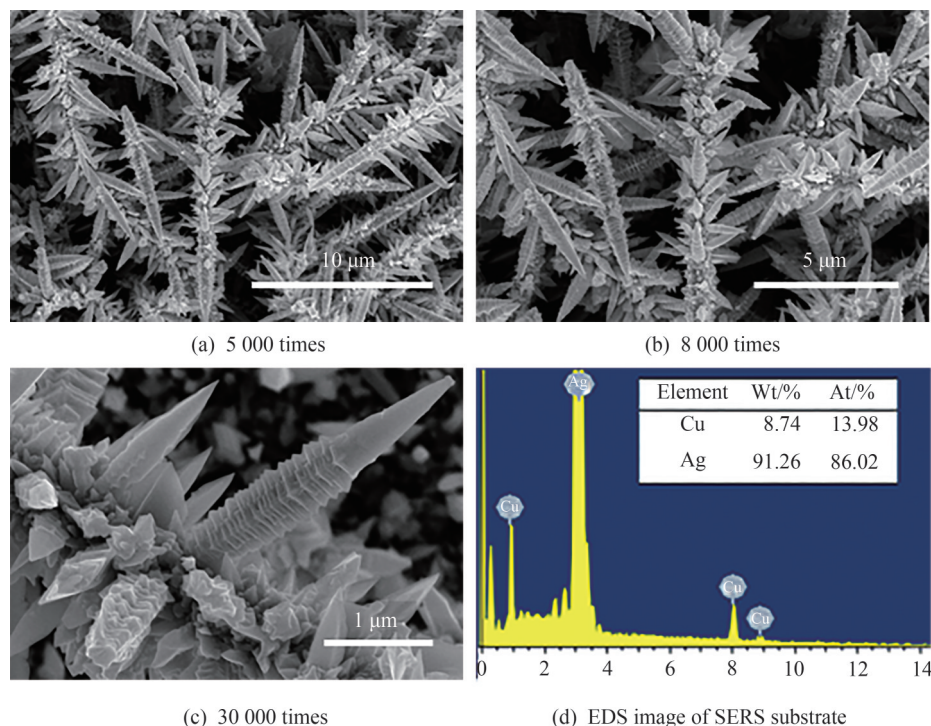


图2 不同放大倍数下银SERS基底的SEM图和SERS基底的EDS图

Fig. 2 SEM images of Ag SERS substrate with different magnifications and EDS image of SERS substrate

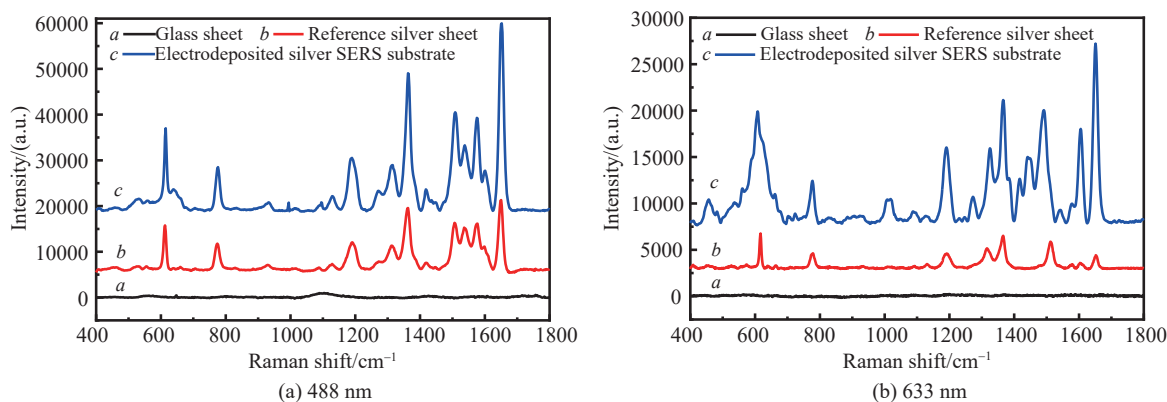


图3 两种激发光下R6G溶液在不同基底表面的拉曼光谱图

Fig. 3 Raman spectra of R6G solution with two kinds of excitation light on different substrates surfaces

察图3(a)发现,当激发光为488 nm时,以玻璃片为基底的R6G拉曼光谱中没有明显的拉曼特征峰(光谱a);光谱b为以仅通过砂纸打磨的对比银片为基底的R6G分子拉曼光谱,观察该光谱发现R6G分子的主要特征峰有较小的增强效应;光谱c为R6G分子在以实验制备的银SERS基底表面的拉曼光谱,观察该光谱发现各特征峰的增强效应十分显著。观察图3(b)中光谱(a、b、c)发现,当激发光为633 nm时,以制备的电沉积银为基底时,拉曼光谱的特征峰强度明显增加。图4对比了不同激发波长下R6G分子在电沉积银SERS基底表面的拉曼光谱,发现488 nm激发光作用下的SERS效应比633 nm更佳,说明488 nm激发光利于银纳米粒子SPR激发,产生了更强的SERS效应。纳米粒子的SPR激发可通过紫外可见吸收光谱来判断,吸收峰的产生是由粒子引起的光吸收效应,金属的光学吸收与材料的成分、显微形貌及纳米粒子尺寸等有关^[24]。研究表明,银纳米粒子在450~550 nm处有一个明显的吸收峰,归因于SPR效应。此外,HE Xiong等^[25]以银纳米粒子作为SERS基底,对比了488、514、633 nm激发波长下荧光素钠的拉曼光谱,也发现在514、488 nm激发光下的SERS效果更佳。

以R6G为探针分子研究电沉积银基底的SERS性能。图5为不同浓度的R6G水溶液($a\sim f$ 分别为 1×10^{-5} 、 1×10^{-6} 、 1×10^{-7} 、 1×10^{-8} 、 1×10^{-9} 、 1×10^{-10} mol·L⁻¹)在电沉积银SERS基底表面的拉曼光谱图。观察该图

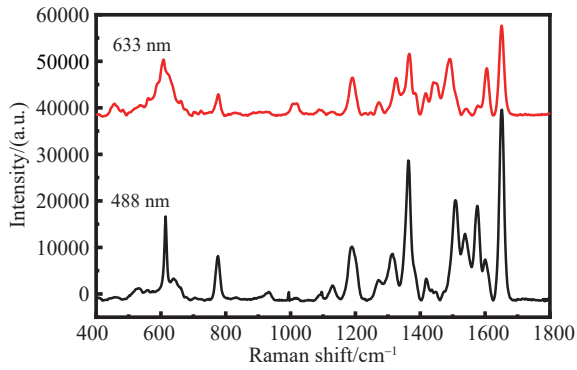


图4 不同激发波长下R6G溶液在电沉积银SERS基底表面的拉曼光谱图

Fig. 4 Raman spectra of R6G solution with different excitation wavelengths on electrodeposited silver SERS substrates surfaces

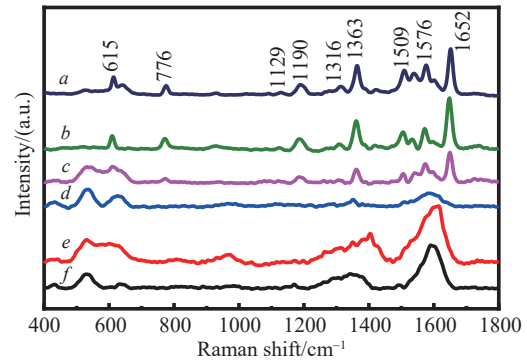


图5 不同浓度的R6G水溶液在电沉积银SERS基底表面的拉曼光谱图

Fig. 5 Raman spectra of R6G solution with various concentrations on electrodeposited silver SERS substrates surfaces

得到R6G分子的部分拉曼特征峰:分别位于615、776、1129、1190、1316、1363、1509、1576和1652 cm^{-1} ,其中1363 cm^{-1} 和1652 cm^{-1} 处的特征峰归属于C-C拉伸振动^[26]。此外,随着溶液浓度的降低(光谱a-f),R6G分子的拉曼特征峰强度逐渐减小,当分子浓度低于 $10^{-8} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,1500~1700 cm^{-1} 处的特征峰发生融合导致峰宽增加。当溶液浓度为 $10^{-10} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,仍然可以观察到R6G分子的主要特征峰,表明制备的SERS基底对R6G分子的检出限低于 $10^{-10} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2.3 焙烧温度对电沉积银SERS基底微观形貌的影响

电沉积得到的银薄膜基底表面的银原子自由能升高,处于不稳定的亚稳状态,常温时银原子的活动能力很小,使基底的亚稳状态可能维持足够长的时间而不发生明显变化,一旦对基底进行焙烧,温度升高将导致原子具有足够的活动能力,系统会向自由能最小的稳态转变^[27]。因此,SERS基底在经历焙烧时,其形貌会随着焙烧温度发生变化。图6是不同焙烧温度下电沉积银SERS基底的SEM图,可以发现,400 $^{\circ}\text{C}$ 是银SERS基底随着焙烧温度变化的一个临界温度。如图6(a)~(c)为焙烧温度为100、200、300 $^{\circ}\text{C}$ 冷却后的SEM图,这一阶段焙烧温度小于临界温度,随着焙烧温度的升高,枝晶中高曲率部分的银原子会发生扩散,使基底中晶粒之间

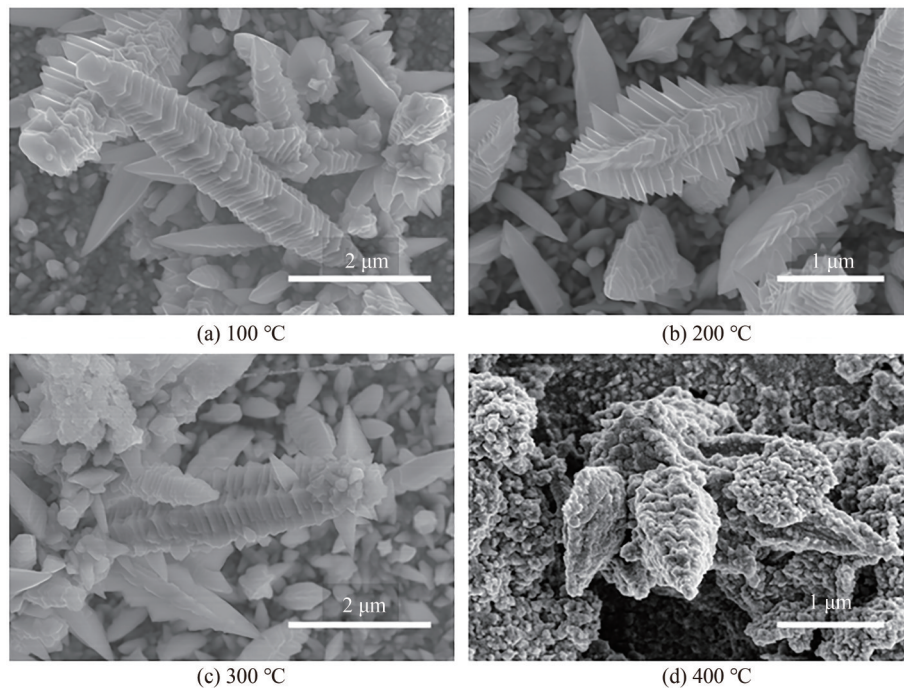


图6 不同焙烧温度下银SERS基底的SEM图

Fig. 6 SEM images of Ag SERS substrates with different roasting temperatures

发生分离,基底形貌随扩散现象发生改变。焙烧温度为 100 °C 时,分支的层状结构明显,枝晶尖端略微消失,会使电磁增强减弱从而导致 SERS 效应减小,焙烧温度为 200 °C 时,层状结构之间的距离增加,尖端未发生明显的消失,焙烧温度升高至 300 °C 时,分支的尖端开始消失且发生了明显的团聚现象。YE Ziran 等^[28]在研究液相基底表面不同厚度的金薄膜经热退火处理后表面形貌的变化时,认为焙烧处理使纳米颗粒再整合。由于基底上球状结构的表面能最小^[29],因此银原子的扩散再整合最终使晶粒向着球状转变,在扩散过程中,当银原子遇到在热力学上处于相对稳定的银纳米簇时会被其吞噬,而纳米簇由于吞并了扩散的银原子,粒径也会相对增大。因此,当焙烧温度升高至临界温度 400 °C 时,观察图 6(d)焙烧冷却后的 SEM 图发现,基底整体上仍以枝晶状存在,但是分支变得粗大,已经完全团聚,值得注意的是,枝晶表面生成了尺寸非常小的球状银纳米颗粒。

2.4 焙烧温度对电沉积银基底 SERS 性能的影响

图 7 是 R6G 溶液在经过不同温度焙烧后的银 SERS 基底表面的拉曼光谱图。观察图 7 发现,与非焙烧条件下基底表面 R6G 溶液的拉曼光谱 *a* 相比,焙烧后基底表面 R6G 溶液的拉曼光谱 *b~e* 随着焙烧温度从 100 °C 增加到 400 °C 时,特征峰强度逐渐减弱,其中拉曼频移为 615、1 363、1 509 和 1 652 cm^{-1} 处特征峰强度衰减较明显。观察光谱 *e* 发现,即使当焙烧温度达到 400 °C 时,R6G 溶液特征峰的强度相比于未使用基底的主体溶液拉曼光谱 *f*,仍然表现出了较显著的 SERS 效应。

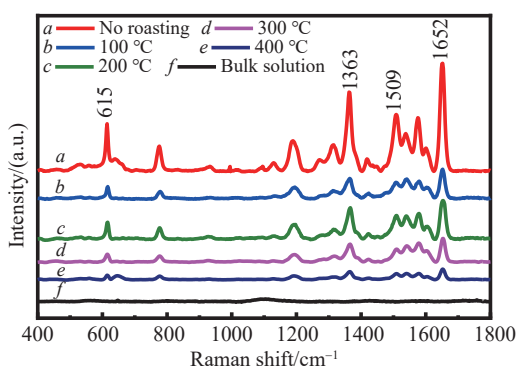


图 7 不同温度焙烧后 SERS 基底表面 R6G 溶液的拉曼光谱图

Fig. 7 Raman spectra of R6G solution on SERS substrates surfaces with different roasting temperatures

通过 SEM 图(图 6)分析了焙烧温度对银基底 SERS 效应的影响机理:焙烧前 SERS 基底具有对称生长的分支和大量的间隙,间隙产生的 SPR 与纳米粒子的等离子体相互作用,在该区域形成强大的电磁场,增强了吸附分子的拉曼信号;另一方面,分支高曲率的尖端产生的避雷针效应也能够大幅地增强吸附分子的拉曼信号,所以此时基底的 SERS 效应最强。对基底进行焙烧处理后,当焙烧温度低于 300 °C 时,基底形貌分布较规则,以枝晶状存在,认为对 SERS 效应的影响较小。随着焙烧温度升高,银晶粒在高温下继续热分解,尖锐拐角消失且银纳米颗粒发生团聚,认为结构的变化使“热点”区域减小,其 SERS 效应也弱于典型银枝晶结构的 SERS 效应。当焙烧温度达到 400 °C,银晶粒的形貌已经实现了完全的转变,认为新生成的球状银纳米颗粒可以为高温焙烧后的 SERS 基底提供新的“热点”,使高温焙烧后的基底仍具有 SERS 效应,但此时银颗粒的粒径增大,新生成的银纳米颗粒比表面积非常小,使其吸附待测分子数大幅减小,导致基底的 SERS 效应减弱。

为了直观地反映基底的 SERS 效应,CAI W B 等^[30]定义了 SERS 增强因子 G

$$G = \left(I_{\text{Ag}} / N_{\text{ads}} \right) \left(I_{\text{sol}} / N_{\text{sol}} \right) \quad (1)$$

式中, I_{Ag} 是吸附在 SERS 基底表面探针(R6G)分子拉曼信号的积分强度; I_{sol} 是探针(R6G)本体溶液拉曼信号的积分强度; N_{ads} 是 SERS 基底上被激发光照射的探针(R6G)分子数; N_{sol} 是探针(R6G)本体溶液中被激发光照射的分子数。

GREEN M 等^[31]对式(1)进行了简化处理,并估计了简化后式中的常数,得到

$$G = I_{\text{Ag}} \sigma h c N_{\text{A}} / I_{\text{sol}} S \quad (2)$$

因 R6G 分子的吸附数量难以定量确定,故本研究以 GREEN M 所获得的吡啶分子在银基底上单层吸附的数据为参考^[31],式中, S 是实际上银基底可以被激光束照射的面积比率,估计值为 0.5; σ 是单个吸附分子所

占的表面积,估计值为 0.3 nm^2 ; h 是散射体积内的有效高度,估计值为 $135 \text{ }\mu\text{m}$; c_{sol} 是R6G本体溶液的浓度,为 $1 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; N_{A} 是阿伏伽德罗常数,为 6.02×10^{23} 。

利用式(2)计算了非焙烧条件和焙烧温度分别为100、200、300、400 °C时1363、1652 cm^{-1} 处特征峰的增强因子,结果如表1。观察表1中的数据发现,以R6G为探针分子时,实验制备的电沉积银SERS基底在非焙烧条件下增强因子达到 10^5 ,当焙烧温度在100~300 °C之间时增强因子为 10^4 ,当焙烧温度达到400 °C时,增强因子高于 10^3 。随着焙烧温度的增加,电沉积银基底的SERS性能逐渐减弱,但衰减程度较小,表明制备的银SERS基底在一定温度的焙烧处理后仍具有较显著的SERS效应。

表1 不同温度焙烧后SERS基底表面R6G溶液在1363、1652 cm^{-1} 处特征峰的增强因子值

Table 1 Enhancement factor value of characteristic peaks at 1363 and 1652 cm^{-1} of R6G solution on SERS substrates surfaces with different roasting temperatures

Roasting temperature/°C	G (1363 cm^{-1})	G (1652 cm^{-1})
No roasting	1.62×10^5	1.02×10^5
100	7.15×10^4	2.76×10^4
200	7.71×10^4	4.12×10^4
300	5.08×10^4	1.98×10^4
400	2.16×10^4	8.14×10^3

2.5 不同温度下离子液体EMImCl的拉曼光谱表征

图8是不同温度(25、50、80、100 °C)下离子液体EMImCl的原位常规拉曼光谱图和原位SERS光谱图。观察图8(a)可以发现,在室温下,制备得到的电沉积银SERS基底对EMImCl所有的拉曼特征峰强度均有显著的增强作用,且特征峰的频移没有发生改变;从图8(b)~(d)可以看出,随着检测温度的升高,SERS基底对EMImCl光谱信号的增强能力没有明显的减弱,这表明,SERS技术可作为检测不同温度下离子液体离子结构的有效手段。

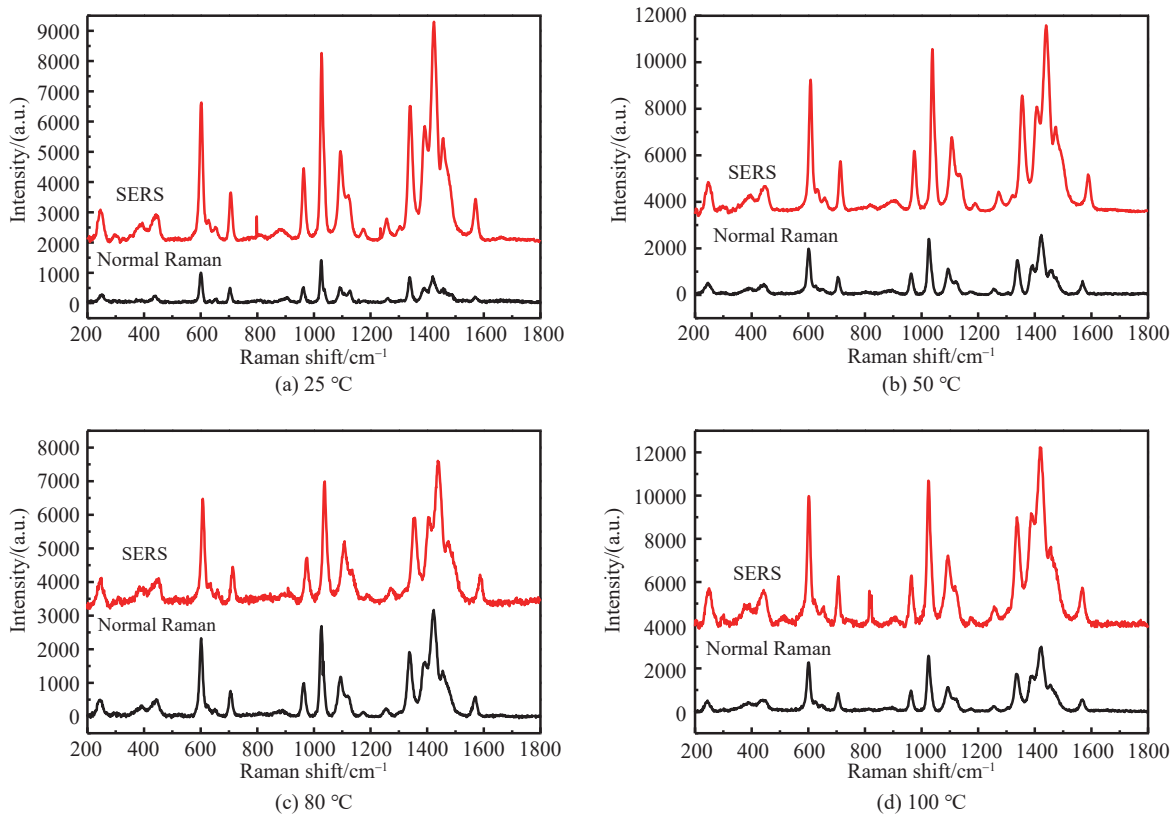


图8 不同温度下EMImCl的原位常规拉曼光谱图和原位SERS光谱图

Fig. 8 In-situ normal Raman spectra and in-situ SERS spectra of EMImCl at different temperatures

3 结论

本文采用电沉积法制备出银 SERS 基底,研究了基底的形貌和 SERS 效应;之后对基底进行焙烧处理,探究了焙烧温度对银基底微观形貌和 SERS 性能的影响,并计算了 SERS 基底的增强因子。结果表明:1)非焙烧条件下银 SERS 基底呈主干及两侧分支组成的枝晶状,且分支均具有高曲率的尖端,可以产生避雷针效应,从而增强基底的 SERS 性能;2)焙烧温度从 100~400 °C,基底均呈枝晶状,300 °C 时分支尖端开始消失且出现团聚现象,400 °C 时枝晶变得粗大,有新的球状纳米颗粒生成,可以为 SERS 效应提供新的“热点”;3)随着焙烧温度的增加,基底的 SERS 效应逐渐减弱。非焙烧条件下银基底表面 R6G 分子在 $1\ 363\ \text{cm}^{-1}$ 处拉曼特征峰的增强因子为 1.62×10^5 ,焙烧温度为 400 °C 时,增强因子为 2.16×10^4 ;4)将 SERS 技术应用于不同温度下离子液体 EMImCl 的原位拉曼光谱检测,发现 EMImCl 的拉曼光谱信号均被显著增强,表明 SERS 技术可作为不同温度下离子液体离子结构检测的有效手段。

参考文献

- [1] LU Tianhong. Surface enhanced Raman spectroscopy and its application in chemistry[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 1995, 7(2): 102-107.
陆天虹. 表面增强拉曼光谱及其在化学中的应用[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1995, 7(2): 102-107.
- [2] FLEISCHMANN M, HENDRA P J, MCQUILLAN A J. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode[J]. Chemical Physics Letters, 1974, 26(2): 163-166.
- [3] JEANMAIRE D L, DUYN R P. Surface Raman spectroelectrochemistry: Part I. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1977, 84(1): 1-20.
- [4] CREIGHTON J A, BLATCHFORD C G, ALBRECHT M G. Plasma resonance enhancement of Raman scattering by pyridine adsorbed on silver or gold sol particles of size comparable to the excitation wavelength[J]. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics, 1979, 75: 790-798.
- [5] DEEPAK F L. Metal nanoparticles and clusters[M]. Berlin Germany: Springer International Publishing, 2018: 89-164.
- [6] STILES P L, DIERINGER J A, SHAH N C, et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. Reviews in Analytical Chemistry, 2008, 1(1): 601-626.
- [7] DING Songyuan, WU Deyin, YANG Zhilin, et al. Partial research progress on enhancement mechanism of surface-enhanced Raman scattering[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2008, 29(12): 2569-2581.
丁松园, 吴德印, 杨志林, 等. 表面增强拉曼散射增强机理的部分研究进展[J]. 高等学校化学学报, 2008, 29(12): 2569-2581.
- [8] WU Jing. Preparation and activity of SERS substrate based on controllable silver nanostructure[D]. Nantong: Nantong University, 2017.
吴静. 基于可调控银纳米结构的 SERS 基底制备及活性研究[D]. 南通: 南通大学, 2017.
- [9] LIN Xiumei, CUI Yan, XU Yanhui, et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy: substrate-related issues[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2009, 394(7): 1729-1745.
- [10] WANG Yuling, LEE K, IRUDAYARAJ J. Silver nanosphere SERS probes for sensitive identification of pathogens[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(39): 16122-16128.
- [11] ZHANG Haibao, LI Guang, TIAN Xingyou, et al. Preparation of Ag nanosheet hierarchical clubbed micro/nanostructured arrays and their application based on the SERS effect[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2019, 853: 113512.
- [12] LI Dewei, CAI Wei, SHANG Guangyi, et al. Electrochemical preparation and surface enhanced Raman spectroscopy of silver nanoparticles with various morphology [J]. Journal of Electron Microscopy, 2011, 30(1): 33-38.
李德伟, 蔡微, 商广义, 等. 多种形貌纳米银的电化学制备及其表面增强拉曼光谱研究[J]. 电子显微学报, 2011, 30(1): 33-38.
- [13] RIVERA R R D, NAVARRO S M E, ARIZMENDI M A, et al. Electrodeposition of plasmonic bimetallic Ag-Cu nanodendrites and their application as surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) substrates [J]. Nanotechnology, 2020, 31(46): 465605.
- [14] NIU Tianchao, YUAN Yaxian, YAO Jianlin, et al. SERS study of aqueous ionic liquid/metal interface structure [J]. Science in China: Chemistry, 2010, 40(8): 1080-1084.
牛天超, 袁亚仙, 姚建林, 等. 含水离子液体/金属界面结构的 SERS 研究[J]. 中国科学: 化学, 2010, 40(8): 1080-1084.
- [15] JIANG Yuxiong, LI Jianfen, WU Deyin, et al. Characterization of surface water on Au core Pt-group metal shell nanoparticles coated electrodes by surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. Chemical Communications, 2007, (44): 4608-4610.

- [16] GU Wei, LIU Guokun, REN Bin, et al. Study on adsorption and corrosion inhibition behavior of imidazole on cobalt electrode surface by electrochemical method and surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Science in China (Series B Chemistry)*, 2005, 35(3): 200-205.
顾伟, 刘国坤, 任斌, 等. 电化学方法和表面增强拉曼光谱技术研究钴电极表面咪唑的吸附和缓蚀行为[J]. *中国科学 (B辑 化学)*, 2005, 35(3): 200-205.
- [17] YUAN Tian. Preparation of SERS substrate of gold and silver and its application in electrochemical study of high temperature carbonate [D]. Shenyang: Northeastern University, 2017.
原田. 金、银 SERS 基底的制备及在高温碳酸盐电化学研究中的应用[D]. 沈阳: 东北大学, 2017.
- [18] ZHAO Boru, SHEN Jinsong, SUN Zhi, et al. Preparation and properties of active substrates for surface enhanced Raman spectroscopy[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2020, 48(2): 282-288.
赵博儒, 沈劲松, 孙志, 等. 表面增强拉曼光谱活性基底的制备与性质研究[J]. *分析化学*, 2020, 48(2): 282-288.
- [19] SCHATZ G C. Theoretical studies of surface enhanced Raman scattering [J]. *Accounts of Chemical Research*, 1984, 17(10): 370-376.
- [20] MAO Yongyun, YANG Yuwen, YANG Hongwei, et al. Fabrication and characterization of hierarchical multipod silver citrate complex microcrystals with excellent SERS properties[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(15): 12311-12314.
- [21] ORENDORFF C J, GOLE A, SAU T K, et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy of self-assembled monolayers: sandwich architecture and nanoparticle shape dependence[J]. *Analytical Chemistry*, 2005, 77(10): 3261-3266.
- [22] GERSTEN J I. The effect of surface roughness on surface enhanced Raman scattering [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1980, 72(10): 5779-5780.
- [23] YAO Juanjuan, WU Shifa, JIN Shangzhong, et al. Preparation and activity of TiO₂-AgNPs surface enhanced Raman substrate[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2016, 45(5): 0516004.
么娟娟, 吴世法, 金尚忠, 等. TiO₂-AgNPs 表面增强喇曼基底的制备及其活性[J]. *光子学报*, 2016, 45(5): 0516004.
- [24] ZHANG Jinsheng, CHEN Fuyi, YAN Xiaohong, et al. Growth and optical absorption properties of Ag-Cu nanocrystals[J]. *Precious Metals*, 2011, 32(4): 29-35.
张金生, 陈福义, 闫晓红, 等. 银铜纳米枝晶的生长及光学吸收性质[J]. *贵金属*, 2011, 32(4): 29-35.
- [25] HE Xiong, ZHOU Jingfeng, SUN Jincai, et al. Preparation of silver nanoparticle substrate and detection of sodium fluorescein by surface enhanced Raman spectroscopy[J]. *Journal of Food Safety and Quality Testing*, 2018, 9(5): 1084-1088.
何雄, 周静峰, 孙金才, 等. 银纳米粒子基底制备及表面增强拉曼光谱法检测荧光素钠[J]. *食品安全质量检测学报*, 2018, 9(5): 1084-1088.
- [26] WANG Yongqiang, MA Sheng, YANG Qianqian, et al. Size-dependent SERS detection of R6G by silver nanoparticles immersion-plated on silicon nanoporous pillar array[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(15): 5881-5885.
- [27] KIM H C, ALFORD T L, ALLEE D R. Thickness dependence on the thermal stability of silver thin films[J]. *Applied physics letters*, 2002, 81(22): 4287-4289.
- [28] YE Ziran, XU Fengyun, SUN Guofang, et al. Influence of post-annealing treatment on the morphology of Au films deposited on liquid surfaces[J]. *Ferroelectrics*, 2019, 549(1): 119-125.
- [29] LIU Li, CHEN Zheyuan, WANG Lei, et al. Slow gold adatom diffusion on graphene: effect of silicon dioxide and hexagonal boron nitride substrates[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2013, 117(16): 4305-4312.
- [30] CAI W B, REN B, LI X Q, et al. Investigation of surface-enhanced Raman scattering from platinum electrodes using a confocal Raman microscope: dependence of surface roughening pretreatment[J]. *Surface Science*, 1998, 406(1-3): 9-22.
- [31] GREEN M, LIU Fengming. SERS substrates fabricated by island lithography: the silver/pyridine system[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107(47): 13015-13021.

Effect of Temperature on the Surface Enhanced Raman Scattering Effect of Silver Substrate

MENG Qingling¹, HU Xianwei¹, YU Jiangyu¹, SHI Zhongning², WANG Zhaowen¹
(1 Key Laboratory for Ecological Metallurgy of Multimetallic Mineral, Ministry of Education, School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China)
(2 State Key Laboratory of Rolling and Automation, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) refers to the phenomenon that the Raman scattering signal of molecules adsorbed on some rough metal surfaces can be significantly enhanced. The

combined effect of electromagnetic enhancement and chemical enhancement is widely recognized as the SERS mechanism by researchers. SERS substrates can be divided into simple SERS substrates and composite SERS substrates. Simple SERS substrates include metal electrode substrates, metal collosol substrates, and metal thin film substrates. Meanwhile, composite SERS substrates include bimetal composite substrates, oxide composite substrates, and flexible material composite substrates. Nono silver is a common-used metal SERS substrate.

SERS is an important method to study the structure of the ionic liquid. The ionic liquid often works in a temperature range from room temperature to 100 °C. However, there are few studies reported on the influence of temperature on the SERS effect. In the present study, firstly, silver SERS substrates are prepared by the constant-current electrodeposition method with current density of 0.5 A/dm² at 35 °C for depositing 900 s. Then, the prepared silver substrates are roasted at 100 °C ~400 °C, the influence of the roasting temperature on the morphology of the substrates is investigated, and the corresponding SERS mechanism is discussed. Finally, the prepared silver substrates are applied for the in-situ SERS spectra detection on 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride (EMImCl) ionic liquid at different temperatures and the SERS effect is analyzed.

The results show that in the substrate, the silver atoms form the dendrite consisting of a trunk and symmetric branches on both sides. The surface plasmon resonance generated by the dendrite gaps causes strong electromagnetic field, which can enhance the Raman signal of the adsorbed molecule. On the other hand, the branches have high curvature tips, which can produce lightning rod effect and improve the SERS performance of the substrates.

In fact, the substrate is in an unstable metastable state, but the mobility of the silver atoms at room temperature is very weak. However, higher temperature can lead to stronger mobility of the silver atoms, causing the substrate transit to a more steady state with smaller free energy. Therefore, roasting process can make the nanoparticles reintegrate. As a result, the silver atoms in the high curvature part of dendrite can diffuse, causing the separation of grains. It is found that when the roasting temperature is 300 °C, the tips of the branches begin to disappear and agglomerate. When the roasting temperature is raised to 400 °C, the dendrites still exist, but the branches become thick and completely agglomerate, and it is noteworthy that very small spherical silver nanoparticles are formed on the surface of the dendrites.

With R6G used as probe molecule, the SERS effect of the prepared silver substrates before and after roasting is investigated. It is found that the enhancement factor of the silver substrate decreases with the increase of roasting temperature. The enhancement factor of substrates before roasting is 1.62×10^5 . When the roasting temperature is 400 °C, the enhancement factor reaches 2.16×10^4 , indicating that the SERS effect of the prepared silver substrates is still obvious. It is believed that changes of substrates' structure reduce the "hot spot" area on the substrate after roasting. When the roasting temperature reaches 400 °C, the newly generated spherical silver nanoparticles provide new "hot spot", so that the substrates after high temperature calcination still have the SERS effect. However, the surface areas of the newly generated silver nanoparticles are very small, which greatly reduces the number of the adsorbed molecules, making the SERS effect weakened.

The results of the in-situ Raman spectra detection on EMImCl with using the prepared SERS substrates show that the Raman spectrum signal is significantly enhanced. As the detection temperature increases from room temperature to 100 °C, the ability of the substrate to enhance the Raman spectrum signal is not significantly weakened.

Key words: Surface enhanced Raman scattering; Silver substrate; Raman spectroscopy; Rhodamine 6G; Enhancement factor

OCIS Codes: 290.5860; 240.6695; 300.6450; 310.6860