

光电工程

Opto-Electronic Engineering

中文核心期刊 中国科技核心期刊
Scopus CSCD

AuNRs@ZIF-8的制备及其表面增强拉曼散射光谱研究

袁阳涛, 米佳佳, 王曼, 罗媛媛, 段国韬, 石建平

引用本文:

袁阳涛, 米佳佳, 王曼, 等. AuNRs@ZIF-8的制备及其表面增强拉曼散射光谱研究[J]. *光电工程*, 2023, 50(6): 230029.

Yuan Y T, Mi J J, Wang M, et al. The preparation and surface enhanced Raman Scattering spectroscopy of AuNRs@ZIF-8[J]. *Opto-Electron Eng*, 2023, 50(6): 230029.

<https://doi.org/10.12086/oe.2023.230029>

收稿日期: 2023-02-11; 修改日期: 2023-02-23; 录用日期: 2023-02-23

相关论文

基于悬链线纳米粒子超构表面的线偏振光SPPs定向激发

韩莹莹, 陈盼盼, 王曼, 黄万霞, 石风华, 石建平

光电工程 2022, 49(10): 220105 doi: 10.12086/oe.2022.220105

超快激光制造表面增强拉曼散射传感器

余建, 杨焕, 吴建根, 吴宜翔, 徐凯臣

光电工程 2023, 50(3): 220333 doi: 10.12086/oe.2023.220333

Flexible SERS substrates for hazardous materials detection: recent advances

Moram Sree Satya Bharati, Venugopal Rao Soma

Opto-Electronic Advances 2021, 4(11): 210048 doi: 10.29026/oea.2021.210048

Label-free trace detection of bio-molecules by liquid-interface assisted surface-enhanced Raman scattering using a microfluidic chip

Shi Bai, Xueli Ren, Kotaro Obata, Yoshihiro Ito, Koji Sugioka

Opto-Electronic Advances 2022, 5(10): 210121 doi: 10.29026/oea.2022.210121

更多相关论文见光电期刊集群网站 



光电工程
Opto-Electronic Engineering

<http://cn.ojournal.org/oe>



 OE_Journal



Website

DOI: 10.12086/oe.2023.230029

AuNRs@ZIF-8 的制备及其表面增强拉曼散射光谱研究

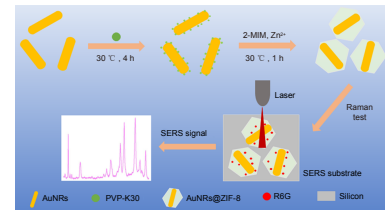
袁阳涛^{1,2}, 米佳佳¹, 王曼¹,
罗媛媛², 段国韬³, 石建平^{1*}¹安徽师范大学物理与电子信息学院, 安徽 芜湖 241002;²中国科学院合肥物质科学研究院固体物理研究所, 安徽 合肥 230031;³华中科技大学光学与电子信息学院, 湖北 武汉 430074

摘要: 表面增强拉曼光谱 (Surface enhanced Raman spectroscopy, SERS) 是一种分子光谱, 具有快速、高灵敏和指纹识别的特性, 在分析化学、生物医学等领域有着重要的应用。然而, 在溶液样品中一些检测分子很难被 SERS 基底所吸附, 导致分子拉曼信号增强困难。为此, 本文提出了一种 ZIF-8 材料包覆金纳米棒 (AuNRs) 的核壳结构 (AuNRs@ZIF-8) 来实现拉曼信号增强, 既可利用金纳米颗粒的表面等离子体增强特性, 又可利用 ZIF-8 这种多孔 MOFs 材料的吸附性能, 从而实现溶液样品的高灵敏拉曼检测。我们首先采用晶种法制备了均一性良好的 AuNRs, 然后对其进行聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 修饰, 最后加入金属有机框架 ZIF-8 前驱体, 得到 AuNRs@ZIF-8 核壳纳米结构。该结构对罗丹明 (R6G) 的 SERS 检测灵敏度很高, 检测限可低至 10^{-9} mol/L, 并且线性关系和均一性均良好。此外, 我们通过测试该结构吸收 R6G 前后的 UV-Vis 吸收光谱进一步证实了核壳纳米结构的生成和对目标分子的有效吸附。

关键词: SERS; AuNRs@ZIF-8; 核壳纳米结构; 光吸收; 吸附性

中图分类号: O657.37; TB383

文献标志码: A



袁阳涛, 米佳佳, 王曼, 等. AuNRs@ZIF-8 的制备及其表面增强拉曼散射光谱研究 [J]. 光电工程, 2023, 50(6): 230029

Yuan Y T, Mi J J, Wang M, et al. The preparation and surface enhanced Raman Scattering spectroscopy of AuNRs@ZIF-8[J].

Opto-Electron Eng, 2023, 50(6): 230029

The preparation and surface enhanced Raman Scattering spectroscopy of AuNRs@ZIF-8

Yuan Yangtao^{1,2}, Mi Jiajia¹, Wang Man¹, Luo Yuanyuan², Duan Guotao³, Shi Jianping^{1*}¹ College of Physics and Electronic Information, Anhui Normal University, Wuhu, Anhui 241000, China;² Institute of Solid State Physics, Hefei Institute of Physical Science, CAS, Hefei, Anhui 230031, China;³ School of Optical and Electronic Information, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, Hubei 430074, China

Abstract: Surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) is a kind of molecular spectrum, which has the characteristics of rapidity, high sensitivity and fingerprint recognition, and has important applications in analytical chemistry, biomedicine and other fields. However, some detection molecules in the solution sample are difficult to be adsorbed by the SERS substrate, resulting in difficulty in enhancing the Raman signal of molecular. To this end, this paper proposes a core-shell structure (AuNRs@ZIF-8) of ZIF-8 material coated gold nanorods (AuNRs) to

收稿日期: 2023-02-11; 修回日期: 2023-02-23; 录用日期: 2023-02-23

*通信作者: 石建平. jps51062@mail.ahnu.edu.cn。

版权所有©2023 中国科学院光电技术研究所

achieve Raman signal enhancement. Both the surface plasmon enhancement characteristics of the gold nanoparticles and the adsorption properties of ZIF-8, a porous MOFs material, can be used to realize highly sensitive Raman detection of the solution samples. We first prepare the well-homogeneous AuNRs by seed crystallization method, then modify them with polyvinylpyrrolidone (PVP), and finally add the metal-organic framework ZIF-8 precursor to obtain the AuNRs@ZIF-8 Core-shell nanostructures. The structure has high sensitivity to the SERS detection of rhodamine (R6G), the detection limit can be as low as 10^{-9} M, and the linear relationship and homogeneity are good. In addition, we further confirm the formation of the core-shell nanostructures and effective adsorption of the target molecules by testing the UV-Vis absorption spectra of the structure before and after R6G absorption.

Keywords: SERS; AuNRs@ZIF-8; Core-shell nanostructure; light absorption; adsorption

1 引言

表面增强拉曼光谱 (SERS) 作为一种无损、快速、高灵敏度的分子检测技术手段, 已广泛应用于分析化学、生物医学、食品检测等领域^[1-3]。目前普遍认为 SERS 增强机制有两种。一是化学机制, 即分子间的电荷转移。二是物理机制, 即局部表面等离子体共振 (LSPR)^[4]。当入射激光以一定激发波长与金属衬底 (Au、Ag、Cu 等) 之间的共振耦合形成强局域电磁场, 该电磁场局限于金属表面的小范围内。这种现象被称为局部表面等离子体共振 (LSPR)^[5-7], 该现象可以极大地增强被检测分子的拉曼信号。通常, 只有通过化学或物理作用使被检测分子接近贵金属结构表面时, 才能够有良好的 SERS 信号。因此, 设计出具有对检测分子有强吸附力的 SERS 基底变得尤为重要。

金属有机框架 (MOFs) 是金属离子或簇作为节点, 有机分子作为配体, 通过配位键自组装而成的一种新型多孔框架材料^[8]。由于 MOFs 具有独特的网状结构、孔隙率大、结构灵活、分子吸附位点多等特点, 非常有利于样品的富集, 在溶液样品的吸附、分离以及储存等方面应用广泛^[9-11]。将金属有机框架与金属衬底材料相结合, 利用 MOFs 富集作用和贵金属的 SERS 效应, 可以使得检测分子贴近于贵金属表面, 进而可以有效地收集到测试分子的拉曼信号。

ZIF-8 是一种沸石咪唑酯骨架结构 MOFs 材料, 具有多孔结晶, 比表面积大、孔隙率高等特点。近年来, 研究人员基于 ZIF-8 提出了多种 SERS 检测方案, 多种将 MOFs 与贵金属纳米颗粒结合以实现精确可靠的分子 SERS 分析的策略。比如, 国内的李剑锋团队在金纳米颗粒表面生长了不同厚度 (3~50 nm) 的 ZIF-8 的 Au@ZIF-8 核壳纳米结构, 研究结果显示, 壳层厚度为 3 nm 的 Au@ZIF-8 纳米粒子, 可以很好地利用时变 SERS 光谱对甲苯、乙苯等多种挥发性有机气

体的特异性识别^[12]。还有国内的黄建方团队通过控制银纳米线 (AgNWs) 的含量, 制备出了不同数量的 ZIF-8 纳米粒子负载单根银纳米线的结构, 结果显示, 形状类似“项链”的 AgNWs@ZIF-8 展现出最优异的 SERS 活性, 可对水果表面的农药残留进行实际检测^[13]。

国外的 Jorge Pérez-Juste 团队合成了 ZIF-8 包封任意形状的单贵金属纳米颗粒, 该合成方法是基于 ZIF-8 与表面活性剂覆盖的金属纳米颗粒表面之间的相互作用。通过贵金属 SERS 效应来研究分子在 ZIF-8 孔壳中的传输。结果表明, 分子通过 ZIF-8 的尺寸选择性扩散, 且客体分子被纳入 ZIF-8 孔内, 就会形成稳定的结构^[14]。Pastoriza-Santos 团队将等离子体纳米粒子 (Au@Ag) 封装在多功能 ZIF-8 矩阵中, 制造出具有增强传感能力的新型 SERS 标签。ZIF-8 可捕获拉曼活性分子, 更重要的是, 通过 Zn^{2+} 与多组氨酸标记蛋白 G 和 SpyCatcher 的特异性相互作用, 促进 SERS 标记表面的主动靶向, 该工作为其他金属表面功能化提供参考手段^[15]。由此可见, 结合贵金属材料和 MOFs 材料的独特结构及优异性能的确可以极大的增强 SERS 检测能力和应用范围。不过, 现有方案在 SERS 基底的稳定性、均匀性以及检测限等方面都还需进一步改进。

有鉴于此, 本文提出 ZIF-8 材料包覆的金纳米棒 (AuNRs) 核壳结构 (AuNRs@ZIF-8) 作为 SERS 基底来实现拉曼信号增强。金纳米棒具有光学吸收和散射截面大、LSPR 效应强、化学性质稳定等优点, 制备完成的 AuNRs@ZIF-8 可对目标分子进行定性和定量分析, 具有较高的灵敏度、均匀性和稳定性。

2 实验部分

试剂与材料: 四水合氯金酸 ($HAuCl_4 \cdot 4H_2O$)、十

六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)、抗坏血酸 (AA)、聚乙烯吡咯烷酮 (PVP, $M_w=55000$)、六水合硝酸锌 ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) 和 2-甲基咪唑 (2-MIM) 购自 Sigma-Aldrich。超纯水 ($18.2 M\Omega \cdot cm$) 取自实验超纯水机。甲醇、浓盐酸 (HCl)、硝酸银 ($AgNO_3$)、硼氢化钠 ($NaBH_4$) 购自国药试剂。

金纳米棒的制备: 首先将 0.6 mL 新制备的冰冷 $NaBH_4$ (0.01 mol/L) 溶液加入 10 mL 的 CTAB (0.1 mol/L) 和 250 μL $H AuCl_4$ (0.01 mol/L) 的水溶液中, 在剧烈搅拌下制备种子溶液, 再将种子溶液在 30 °C 下保持 2 h。制备金纳米棒, 在 50 mL 的 CTAB 溶液 (0.1 mol/L) 中依次加入 2 mL 的 $H AuCl_4$ (0.01 mol/L), 0.1 mL 的 $AgNO_3$ (0.01 mol/L), 0.32 mL 的 AA (0.1 mol/L) 和 0.8 mL 的盐酸 (1.0 mol/L) 作为生长液。然后在生长液中加入 120 μL 的种子液, 在 30 °C 下静置 12 小时, 完成生长。最后, 将制备好的金纳米棒在水中离心两次 (9000 rpm, 10 min), 再分散在 40 mL 水中^[16]。

ZIF-8 的制备: 30 °C 下, 将 10 mL 的六水硝酸锌 (6.5 mmol/L) 甲醇溶液加入到 10 mL 的二甲基咪唑 (13 mmol/L), 然后混合溶液保持搅拌 1 小时, 最后将制备好的 ZIF-8 在甲醇中离心两次 (6000 rpm, 5 min), 再分散在 2 mL 甲醇中。

$AuNRs@ZIF-8$ 的制备: PVP- $AuNRs$ 的制备, 30 °C 下, 取上述金纳米棒溶液 5 mL 加入到 2 wt% 10 mL 的 PVP 水溶液中快速搅拌 4 小时, 然后收集浓缩至 2 mL 甲醇溶液之中。 $AuNRs@ZIF-8$ 的制备, 首先依次往上述 PVP- $AuNRs$ 甲醇溶液加入 2 mL 的二甲基咪唑 (13 mmol/L) 和 2 mL 的六水硝酸锌 (6.5 mmol/L)

甲醇溶液, 随后混合溶液在室温下搅拌 1 小时, 最后将制备好的 $AuNRs@ZIF-8$ 在甲醇中离心两次 (6000 rpm, 5 min), 再分散在 2 mL 甲醇中。

仪器和表征: ZEISS-SIGMA 300 扫描电子显微镜 (SEM) 对纳米粒子的形貌进行了表征。紫外可见 (UV - vis) 光谱记录在 UV-2700 紫外可见分光光度计 (岛津, 日本)。拉曼光谱使用共聚焦拉曼光谱仪 (Renishaw, 雷尼绍) 采集, 激光器波长选择 633 nm, 强度 0.5 mW, 每次采集时间 10 秒, 光栅每毫米 600 个凹槽, 显微镜物镜 (数值孔径=0.55)。

拉曼测试: 我们首先采用晶种法制备了金纳米棒, 然后对其进行 PVP 修饰, 接着在依次加入 ZIF-8 的前驱体溶液 (二甲基咪唑和六水硝酸钴), 再然后将所得产物与待测目标分子进行均匀混合, 最后, 将混合的溶液滴在硅片上利用显微共聚焦拉曼光谱仪进行拉曼测试, 即可采集到拉曼光谱, 如图 1 所示。拉曼测试参数: 首先采用去离子水配置 10^{-9} mol/L~ 10^{-6} mol/L 浓度的 R6G 溶液, 再将 100 μL 的 $AuNRs@ZIF-8$ 甲醇溶液与 200 μL 的不同浓度的 R6G 溶液超声均匀混合, 静置两小时。最后将上述溶液滴在洗净的硅片上, 自然风干, 进行拉曼测试。为排除实验的偶然性, 相同的混合溶液滴在两个硅片上依次进行测试, 且每个硅片上测试不低于 15 次。

3 实验结果与分析

3.1 样品的表征

如图 2 所示, 首先采用 SEM 对合成的样品形貌进行表征分析。图 2(a) 所展现的是制备的金纳米棒,

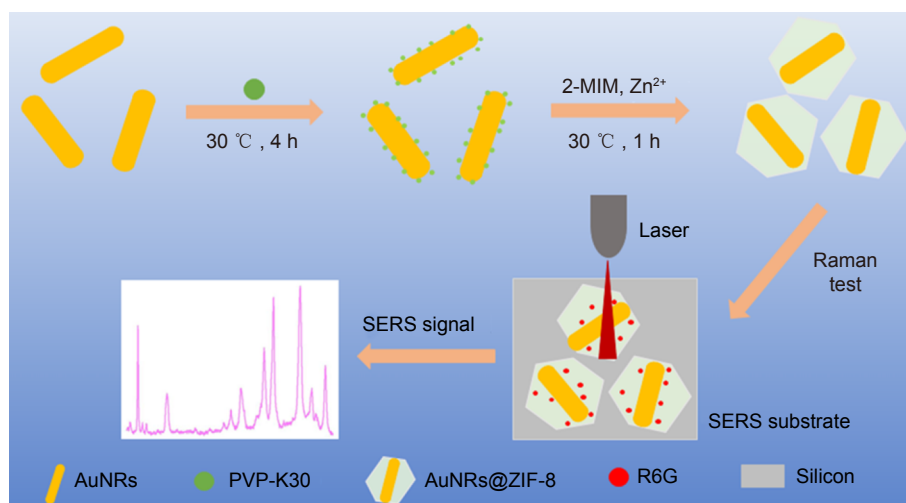


图 1 工作研究流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the work study process

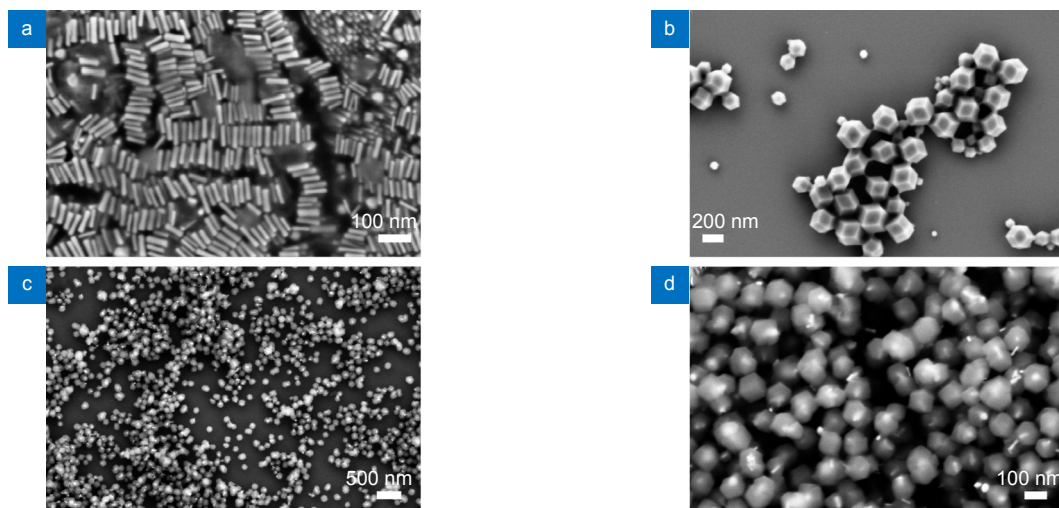


图 2 样品 SEM 图片。(a) 金纳米棒; (b) ZIF-8; (c, d) 不同倍率下 AuNRs@ZIF-8 核壳纳米粒子
Fig. 2 SEM images of (a) AuNRs, (b) ZIF-8, (c, d) AuNRs@ZIF-8 of different magnifications

可以发现金纳米棒具有良好的均一性, 通过粒径计算软件得出金纳米棒的平均长度为 67.02 nm, 宽度 15.65 nm。图 2(b) 是金属有机框架 ZIF-8 的微观形貌, 可以发现, ZIF-8 呈现出单分散的正十二面体形状, 这与文献所报道一致^[17], 它的尺寸大小也比较均一, 通过粒径计算软件得出其平均粒径为 222.08 nm。图 2(c) 和 2(d) 是不同倍率下的 AuNRs@ZIF-8 核壳纳米粒子的 SEM 图片。可以看出, 该纳米复合结构大体呈现出正十二面体的核壳包裹结构, 核为金纳米棒, 壳即为 ZIF-8。且该核壳纳米结构同样具有良好的均一性, 与纯的 ZIF-8 粒径相比具有更小的直径, 约为 109.68 nm。ZIF-8 在金纳米棒表面的生长机理是由于金纳米棒表面的 CTAB 分子层的存在而带正电荷, 而 2-甲基咪唑表面的氮原子有一个孤立电子对。因此当金纳米棒表面与 2-甲基咪唑之间存在静电吸引。这种静电吸引以及 Zn^{2+} 与配体的配位作用诱导了 ZIF-8 在金纳米棒表面的生长。随着反应时间的增加, ZIF-8 的生长从末端向侧面延伸, 最终形成核壳结构。

为了进一步证实 AuNRs@ZIF-8 核壳纳米粒子的成功制备, 对金纳米棒和 AuNRs@ZIF-8 复合材料进行紫外可见吸收光谱 (UV-Vis 光谱) 测试。如图 3 所示, 是 AuNRs@ZIF-8 和 AuNRs 的 UV-Vis 光谱, 可以发现金纳米棒的吸收峰在 565 nm 附近, 而 AuNRs@ZIF-8 的吸收峰在 583 nm 附近。相对于金纳米棒的吸收光谱, AuNRs@ZIF-8 的吸收光谱整体发生了红移, 这种红移的现象主要归因于金纳米棒的结构或者形貌的改变, 即金纳米棒外面生长出的 ZIF-8 壳层^[12]。

3.2 AuNRs@ZIF-8 的 SERS 性能

本节测试了该基底对探针分子 R6G 的 SERS 响应和均一性, 结果如图 4 所示。图 4(a) 中, 对比了 AuNRs@ZIF-8 和 AuNRs 对 10^{-5} mol/L 的 R6G 的 SERS 响应。选取的是 R6G 分子的拉曼特征峰位置进行对比, 即 612 cm^{-1} 、 1360 cm^{-1} 和 1510 cm^{-1} , 这些特征峰与标准的 R6G 分子拉曼特征峰也吻合。通过对比, 发现 AuNRs@ZIF-8 的 SERS 强度比 AuNRs 强, 以 612 cm^{-1} 处判断 AuNRs@ZIF-8 的强度是 AuNRs 的二倍多。这种现象的原因主要归因于 ZIF-8 具有丰富的孔隙, 可以吸收富集溶液中的 R6G 分子, UV-Vis 吸收光谱可被用来证明 ZIF-8 外壳与 R6G 分子之间有相互作用的存在, 具体实验过程见 3.4 节。图 4(b) 展示的是 AuNRs@ZIF-8 SERS 基底对 10^{-9} 至 10^{-4} mol/L 浓度范围的 R6G 的 SERS 光谱, 结果显示 AuNRs@ZIF-8 可检测浓度低至 10^{-9} mol/L 的 R6G, 说明该 SERS 基底具有较高的灵敏度。将 R6G 的 612 cm^{-1} 处的拉曼强度与不同 R6G 浓度的对数值进行函数关系拟合, 如图 4(c) 所示。结果发现 612 cm^{-1} 处的拉曼强度与 R6G 浓度的对数值之间呈现良好的线性关系, 说明该 SERS 基底还可以对 R6G 分子进行定量分析。对于 SERS 基底的均一性评价也是尤为重要的, 如图 4(d) 所示, 以 10^{-4} mol/L 的 R6G 为目标分子, 在 AuNRs@ZIF-8 SERS 基底上随机采集十个位置的 SERS 光谱图。以十条光谱 612 cm^{-1} 处的拉曼强度大小进行 RSD 计算, 计算结果显示 RSD 为 12.23%, 表明该 SERS 基底具有良好的检测均一性。

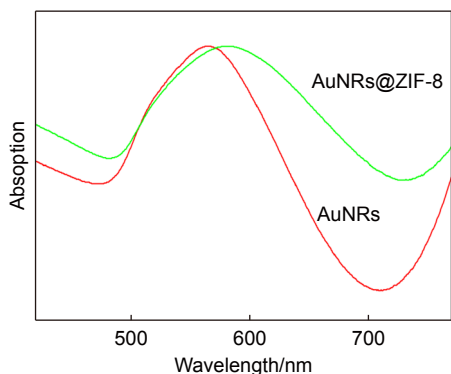


图3 AuNRs@ZIF-8和AuNRs的UV-Vis光谱图
Fig. 3 UV-Vis absorption spectra of the as-synthesized AuNRs and AuNRs@ZIF-8

3.3 SERS 增强因子计算

增强因子 (Enhancement factor, EF) 是评判 SERS 衬底活性程度的重要依据。EF 值可以通过以下公式计算:

$$S_{EF} = \frac{(I_{SERS}/N_{SERS})}{(I_{normal}/N_{normal})}, \quad (1)$$

S_{EF} 表示 EF 值; 以 R6G 作为吸附分子, I_{SERS} 表示吸附在衬底上的 R6G 分子的拉曼光谱强度, N_{SERS} 是在激光光斑区域内吸附在衬底表面上的 R6G 分子的总数, I_{normal} 是 R6G 固体粉末拉曼光谱的强度, N_{normal} 是激光光斑区域内 R6G 粉末所含的分子数。

如图 4(a) 和图 5 所示, 以 R6G 的 1360 cm^{-1} 峰作为对比, I_{SERS} 和 I_{normal} 的测量值为 1442 和 1018 个单位强度。已知 R6G 粉末的密度为约 0.99 g/cm^3 , 共聚焦激光光斑的半径为 $0.5 \mu\text{m}$, 共聚焦激光束的穿透深度约为 $2 \mu\text{m}$, 并且滴涂在衬底上的 R6G 水溶液的浓度为 10^{-5} mol/L , 体积为 $10 \mu\text{L}$ 。我们假设 R6G 分子底物在干燥后均匀分布, 则有

$$N_{SERS} = N_A \times 0.25\pi \mu\text{m}^2 \times (10 \mu\text{L} \times 10^{-5} \text{ mol/L}) / (25 \text{ mm}^2) = 1.89 \times 10^6, \quad (2)$$

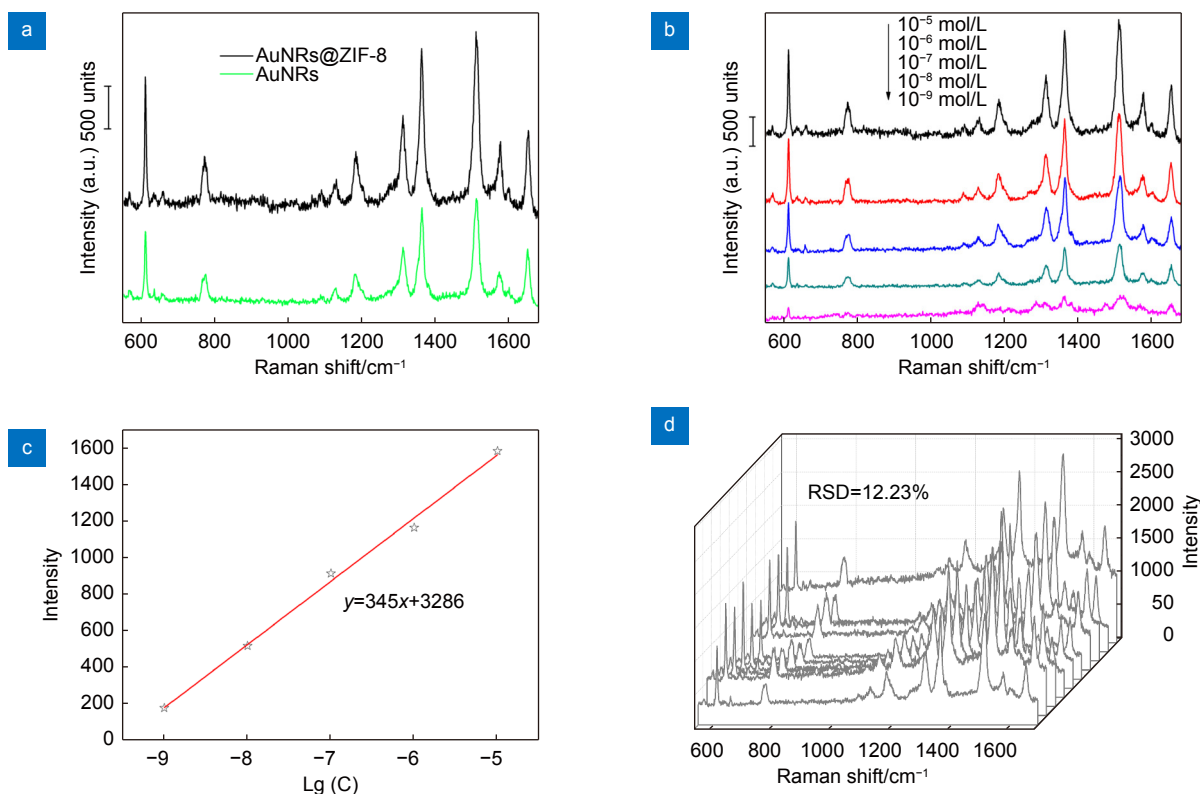


图4 样品 SERS 性能图。(a) AuNRs@ZIF-8 和 AuNRs 对 10^{-5} mol/L 的 R6G 的 SERS 光谱; (b) AuNRs@ZIF-8 SERS 基底对 10^{-9} 至 10^{-4} mol/L 浓度范围的 R6G 的 SERS 光谱; (c) R6G 的 621 cm^{-1} 处的拉曼强度与不同 R6G 浓度的对数值的关系拟合; (d) AuNRs@ZIF-8 SERS 基底对浓度为 10^{-4} mol/L 的 R6G 十个不同位置的 SERS 光谱图

Fig. 4 Sample performance diagram. (a) SERS spectra of 10^{-5} mol/L R6G for AuNRs@ZIF-8 and AuNRs substrates; (b) SERS spectra of R6G with the concentration ranging from 10^{-9} to 10^{-4} mol/L for AuNRs@ZIF-8 substrates; (c) The Raman intensities at 621 cm^{-1} versus logarithmic values of R6G concentrations; (d) Series of SERS spectra of random 10 sites of the substrates absorbing 10^{-4} mol/L R6G

$$N_{\text{normal}} = N_A \times (0.99 \text{ g/cm}^3 \times 0.5\pi \mu\text{m}^3) / (479 \text{ lg/mol}) = 1.95 \times 10^9, \quad (3)$$

可以估计 N_{SERS} 和 N_{normal} 的值分别约为 1.89×10^6 和 1.95×10^9 。因此, 计算得出 AuNRs@ZIF-8 衬底的 EF 值可达 2.76×10^3 。

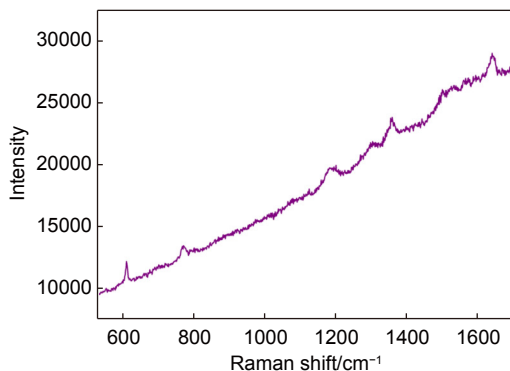


图 5 硅片上 R6G 粉末的拉曼光谱图

Fig. 5 Raman spectrum of the R6G powder on silicon wafer

3.4 AuNRs@ZIF-8 吸收 R6G 分子前后 UV-Vis 吸收光谱

前面提及了 ZIF-8 具有丰富的孔隙, 可以吸收富集溶液中的 R6G 分子, 进而提高 SERS 活性。UV-Vis 吸收光谱可用来说明 ZIF-8 外壳与 R6G 分子之间有相互作用的存在, 为了证明这一点, 本节将 R6G 溶液和 R6G 与 AuNRs@ZIF-8 均匀混合静置 1 小时后溶液 (R6G/AuNRs@ZIF-8) 进行 UV-Vis 光谱测试。如图 6 所示, 可以发现 R6G 的吸收峰在 526 nm 附近, R6G/AuNRs@ZIF-8 的吸收峰在 529 nm 附近。相对于纯的 R6G 溶液, R6G/AuNRs@ZIF-8 的吸收峰发生

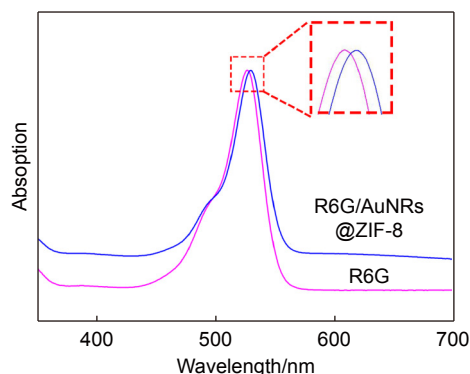


图 6 R6G 溶液和 R6G/AuNRs@ZIF-8 混合溶液的 UV-Vis 光谱图

Fig. 6 UV-vis absorption spectra of the R6G and R6G/AuNRs@ZIF-8

了 3 nm 左右的移动, 这种现象的原因可能是由于 R6G 和 AuNRs@ZIF-8 之间的相互作用导致的^[18]。具体地, 可能归因于多孔隙的 ZIF-8 对 R6G 的物理吸附作用以及 π - π 键结合作用^[19-20]。

4 结论

本文通过晶种法制备了具有局域表面等离子共振效应的金纳米棒, 然后通过室温下自组装的方法, 在其表面生长出一层金属有机框架 ZIF-8。所得的 AuNRs@ZIF-8 复合材料呈现出核壳纳米结构具有优异的 SERS 性能。AuNRs@ZIF-8 SERS 基底可对 R6G 分子进行检测分析, 检测限可低至 10^{-9} mol/L, 且具有良好的线性关系和均一性, 增强因子为 2.76×10^3 。通过 SEM 和 UV-Vis 光谱来证实了核壳纳米结构的成功制备, 以及该核壳纳米结构具有优异的吸附富集分子能力, 这种优异的吸附性主要来源于 ZIF-8 内部的孔隙对 R6G 分子吸附作用。该吸附性的 AuNRs@ZIF-8 核壳纳米结构 SERS 基底为提高被检测分子的拉曼信号提供技术参考。

致 谢

本项目受国家自然科学基金 (61775002)、安徽省自然科学基金 (2108085MA23, 808235830016) 支持, 特此致谢!

参考文献

- [1] Luo X G. *Engineering Optics 2.0: A Revolution in Optical Theories, Materials, Devices and Systems*[M]. Singapore: Springer, 2019. <https://doi.org/10.1007/978-981-13-5755-8>.
- [2] Bharati M S S, Soma V R. Flexible SERS substrates for hazardous materials detection: recent advances[J]. *Opto-Electron Adv*, 2021, 4(11): 210048.
- [3] Nie B B, Luo Y Y, Shi J P, et al. Bowl-like Pore array made of hollow Au/Ag alloy nanoparticles for SERS detection of melamine in solid milk powder[J]. *Sens Actuators B Chem*, 2019, 301: 127087.
- [4] Luo X G, Tsai D, Gu M, et al. Extraordinary optical fields in nanostructures: from sub-diffraction-limited optics to sensing and energy conversion[J]. *Chem Soc Rev*, 2019, 48(8): 2458-2494.
- [5] Wang X X, Chen H W, Zhu J K, et al. Research on surface plasmon refractive index sensing of gold nano cone array and gold film coupling structure[J]. *Opto-Electron Eng*, 2022, 49(12): 220135.
- [6] 王向贤, 陈函文, 朱剑凯, 等. 金纳米锥阵列与金薄膜耦合结构表面等离子体折射率传感研究[J]. *光电工程*, 2022, 49(12): 220135.
- [6] Wei X R, Liang Y Z, He Y J, et al. Tamm-surface plasmon hybrid mode for improving sensing figure of merit[J]. *Opto-Electron Eng*, 2022, 49(11): 220217.

- 魏欣然, 梁瑜章, 何怡瑾, 等. 传感品质因数增强的塔姆-表面等离子体杂化模式[J]. *光电工程*, 2022, **49**(11): 220217.
- [7] Du X, Xiong L, Zhao X Q, et al. Dual-band bound states in the continuum based on hybridization of surface lattice resonances[J]. *Nanophotonics*, 2022, **11**(21): 4843–4853.
- [8] Huang C H, Li A L, Chen X Y, et al. Understanding the role of metal-organic frameworks in surface-enhanced raman scattering application[J]. *Small*, 2020, **16**(43): 2004802.
- [9] Osterrieth J W M, Wright D, Noh H, et al. Core-shell gold nanorod@zirconium-based metal-organic framework composites as *in situ* size-selective raman probes[J]. *J Am Chem Soc*, 2019, **141**(9): 3893–3900.
- [10] He J C, Dong J W, Hu Y F, et al. Design of Raman tag-bridged core-shell Au@Cu₃(BTC)₂ nanoparticles for Raman imaging and synergistic chemo-photothermal therapy[J]. *Nanoscale*, 2019, **11**(13): 6089–6100.
- [11] Zhang X L, Li G L, Wu D, et al. Recent progress in the design fabrication of metal-organic frameworks-based nanozymes and their applications to sensing and cancer therapy[J]. *Biosens Bioelectron*, 2019, **137**: 178–198.
- [12] Chen Q Q, Hou R N, Zhu Y Z, et al. Au@ZIF-8 core-shell nanoparticles as a SERS substrate for volatile organic compound gas detection[J]. *Anal Chem*, 2021, **93**(19): 7188–7195.
- [13] Li Q Q, Gong S S, Zhang H, et al. Tailored necklace-like Ag@ZIF-8 core/shell heterostructure nanowires for high-performance plasmonic SERS detection[J]. *Chem Eng J*, 2019, **371**: 26–33.
- [14] Zheng G C, De Marchi S, López-Puente V, et al. Encapsulation of single plasmonic nanoparticles within ZIF-8 and SERS analysis of the MOF flexibility[J]. *Small*, 2016, **12**(29): 3935–3943.
- [15] De Marchi S, Vázquez-Iglesias L, Bodelón G, et al. Programmable modular assembly of functional proteins on raman-encoded zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanoparticles as SERS tags[J]. *Chem Mater*, 2020, **32**(13): 5739–5749.
- [16] Huang J F, Xu Z R, Jiang Y H, et al. Metal organic framework-coated gold nanorod as an on-demand drug delivery platform for chemo-photothermal cancer therapy[J]. *J Nanobiotechnology*, 2021, **19**(1): 219.
- [17] Li R, Li W, Jin C, et al. Fabrication of ZIF-8@TiO₂ micron composite via hydrothermal method with enhanced absorption and photocatalytic activities in tetracycline degradation[J]. *J Alloys Compd*, 2020, **825**: 154008.
- [18] Weng C C, Luo Y Y, Wang B F, et al. Layer-dependent SERS enhancement of TiS₂ prepared by simple electrochemical intercalation[J]. *J Mater Chem C*, 2020, **8**(40): 14138–14145.
- [19] Yang Y, Ma X X, Yang C H, et al. Eco-friendly and acid-resistant magnetic porous carbon derived from ZIF-67 and corn stalk waste for effective removal of imidacloprid and thiamethoxam from water[J]. *Chem Eng J*, 2022, **430**: 132999.
- [20] Yuan Y T, Gao L, Luo Y Y, et al. Ag@ZIF-67 nanocomposites for ultra-sensitive SERS detection to thiram molecules[J]. *J Phys D Appl Phys*, 2023, **56**(5): 055302.

作者简介



袁阳涛 (1998-), 安徽师范大学在读硕士研究生, 主要从事表面增强拉曼散射在环境检测领域的研究。

E-mail: 2021011163@ahnu.edu.cn



【通信作者】石建平 (1976-), 四川中江人, 博士毕业于中科院光电技术研究所, 三级教授, 硕士生导师。2005 年中国科学院院长奖学金获得者, 2006 年安徽师范大学破格教授, 2010 年安徽省学术和技术带头人后备人选, 2014 年英国 Swansea 大学访问学者。主要从事微纳光电子器件设计与应用, 基于表面等离子体激元 (SPP) 共振的新型纳米光子器件及其在生命科学、薄膜科学、电子通信等领域中的应用。

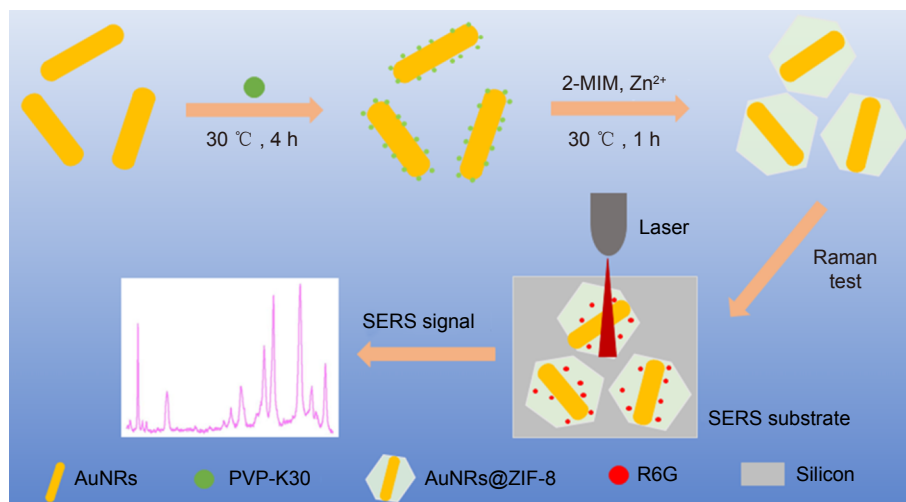
E-mail: jps51062@mail.ahnu.edu.cn



扫描二维码, 获取PDF全文

The preparation and surface enhanced Raman Scattering spectroscopy of AuNRs@ZIF-8

Yuan Yangtao^{1,2}, Mi Jiajia¹, Wang Man¹, Luo Yuanyuan², Duan Guotao³, Shi Jianping^{1*}



Schematic diagram of the work study process

Overview: As a non-destructive, rapid and highly sensitive molecular detection technology, surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) has been widely used in analytical chemistry, biomedicine, food detection and other fields. Currently, it is generally believed that there are two kinds of SERS enhanced mechanism. One is the chemical mechanism of charge transfer between molecules. The second is the physical mechanism, namely local surface plasmon resonance (LSPR). When the incident laser is resonantly coupled with the metal substrate (Au, Ag, Cu, etc.) at a certain excitation wavelength, a strong local electromagnetic field is formed, which is confined to a small range on the metal surface. This phenomenon, known as local surface plasmon resonance (LSPR), can greatly enhance the Raman signals of the detected molecules. Generally, only when the detected molecules are close to the surface of the precious metal structure through chemical or physical action could there be a good SERS signal. Therefore, it has become particularly important to design SERS bases with strong adsorption capacity for detected molecules.

Metal-organic framework (MOFs) is a new type of porous framework material which is self-assembled by metal ions or clusters as nodes and organic molecules as ligands through coordination bonds. Due to its unique network structure, large porosity, flexible structure, and multiple molecular adsorption sites, MOFs are very conducive to sample enrichment, and are widely used in adsorption, separation, and storage of solution samples. Combining metal organic framework with metal substrate material, using MOFs enrichment and SERS effect of precious metals, the detection molecules could be close to the surface of precious metals, thus effectively collecting Raman signals of the test molecules.

This paper proposes a core-shell structure (AuNRs@ZIF-8) of ZIF-8 material coated gold nanorods (AuNRs) to achieve Raman signal enhancement. Both the surface plasmon enhancement characteristics of the gold nanoparticles and the adsorption properties of ZIF-8, a porous MOFs material, can be used to realize highly sensitive Raman detection of the solution samples. We first prepare well-homogeneous AuNRs by seed crystallization method, then modify them with polyvinylpyrrolidone (PVP), and finally add the metal-organic framework ZIF-8 precursor to obtain the AuNRs@ZIF-8 Core-shell nanostructures. The structure has high sensitivity to the SERS detection of rhodamine (R6G), the detection limit can be as low as 10^{-9} M, and the linear relationship and homogeneity are good. In addition, we further confirm the formation of the core-shell nanostructures and effective adsorption of the target molecules by testing the UV-Vis absorption spectra of the structure before and after R6G absorption.

Yuan Y T, Mi J J, Wang M, et al. The preparation and surface enhanced Raman Scattering spectroscopy of AuNRs@ZIF-8[J]. *Opto-Electron Eng*, 2023, 50(6): 230029; DOI: 10.12086/oe.2023.230029

Foundation item: Natural Science Foundation of China (61775002) and Natural Science Foundation of Anhui Province (2108085MA23, 808235830016)

¹College of Physics and Electronic Information, Anhui Normal University, Wuhu, Anhui 241000, China; ²Institute of Solid State Physics, Hefei Institute of Physical Science, CAS, Hefei, Anhui 230031, China; ³School of Optical and Electronic Information, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, Hubei 430074, China

* E-mail: jps51062@mail.ahnu.edu.cn