

文章编号: 1005-5630(2022)05-0035-07

DOI: 10.3969/j.issn.1005-5630.2022.005.005

金铜双金属表面增强拉曼散射基底的制备及应用

马 浩, 张 玲

(上海理工大学 光电信息与计算机工程学院, 上海 200093)

摘要: 双金属材料结合了两种金属的特性从而获得远超单一金属的性能, 因而在材料应用领域获得了广泛关注。如何以低成本获得高性能功能性材料是双金属推广应用的关键。以 $\text{Cu}_{30}\text{Mn}_{70}$ 合金片材为前驱体, 采用自由腐蚀和化学电镀两步法制备了金包铜纳米多孔基底 (Au@NPC)。金包覆层在有效抑制铜在空气中氧化的同时, 减小了韧带间孔径距离, 进一步增大了紧邻韧带间的电磁耦合效应, 使 Au@NPC 具有更强的局域电磁场增强特性, 表现出优于纳米多孔铜的表面增强拉曼散射活性。金铜双金属材料可用作表面拉曼增强散射基底, 具有优异的稳定性和较低的成本。

关键词: 双金属; 纳米多孔金属; Au@NPC ; 表面增强拉曼散射

中图分类号: TB 31 **文献标志码:** A

Preparation and application of Au-Cu bimetallic surface-enhanced Raman scattering substrate

MA Hao, ZHANG Ling

(School of Optical-Electrical and Computer Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: Bimetallic materials combine the characteristics of two kinds of metal and exhibit superior properties, which is widely concerned in the field of material applications. Preparing high performance functional materials at low cost is the key to the promotion and application of bimetal. Using $\text{Cu}_{30}\text{Mn}_{70}$ alloy as precursor, gold coated nanoporous copper substrate (Au@NPC) was fabricated by free corrosion and subsequent chemical plating. In addition to limiting the oxidation of copper in air, the gold coating reduces the aperture distance between ligaments, increases the electromagnetic coupling effect between adjacent ligaments, and make Au@NPC have stronger local electromagnetic field enhancement characteristics, which is better than the surface enhanced Raman scattering characteristics of nanoporous copper. Gold-copper bimetallic materials can be used as surface Raman enhanced scattering substrates with excellent stability at low cost.

收稿日期: 2022-01-15

基金项目: 国家自然科学基金(NSFC61875126, NSFC61675133);

作者简介: 马 浩 (1995—), 男, 硕士研究生, 研究方向为金铜双金属材料制备与应用。

E-mail: 1056012575@qq.com

通信作者: 张 玲 (1981—), 女, 教授, 研究方向为表面等离子体增强光谱及检测。

E-mail: lzhang@usst.edu.cn

Keywords: bimetallic; nanoporous metal; Au@NPC; surface-enhanced Raman scattering

引 言

双金属纳米材料基于两种金属的优势互补,在光学、磁性、电子和催化等方面表现出优良性能,被广泛应用于材料学、生物传感、抗菌医疗及能源应用等领域^[1-6]。其中,金基和银基双金属材料在理化方面性能优异^[7-9],但昂贵的价格限制了其大规模的开发利用。而铜基双金属具有可以媲美金基和银基双金属材料的性能,且其价格低廉、储量丰富^[10]是理想的贵金属替代材料,但铜在空气中稳定性极差阻碍了其在实际中的应用。因此,如何在不影响性能的条件下提高其抗氧化性是将铜基复合材料应用于实际的关键。

纳米多孔金属是具有三维双连续孔径结构的纳米材料,其比表面积高、密度低、结构灵活可调,而且特殊的结构赋予了它在化学、力学以及光学等方面独特的性能,受到了材料领域的广泛关注^[11]。双金属纳米多孔材料在此基础上可将两种金属优势互补,获得远超单一金属的性能。常用的双金属制备方法主要有两大类:物理方法和湿法。前者采用激光烧蚀、溅射等^[12-14]方法将金属元素直接合成为纳米尺度材料;后者主要通过表面化学沉积及置换等方式合成双金属纳米材料。相较于物理方法,湿法简便且可对结构形貌和尺度进行调控,因而应用更为广泛^[15]。Ngamaroonchote 等^[16]通过化学还原法得到可调节的高枝化 Au-Cu 纳米结构,可用作葡萄糖和 H₂O₂ 传感器。Chen 等^[17]将模板法和溅射法结合,得到了纳米阵列结构的 Au/Cu SERS (Surface-Enhanced Raman Scattering) 基板,可以检测到低至 1 mmol 的尿素。Sajitha 等^[18]采用脱合金与置换反应两步法得到 Ag@NPC (Nanoporous copper) 固态 SERS 基底,对肌酐的敏感性可达 1.7 mg/mL。Lee 等^[19]利用 Cu-Ag-Al 三元合金化学腐蚀后 Cu 与 Ag 的重新排列,得到 Ag 修饰 Cu 的纳米孔基板,可作为 CO₂ 还原反应的催化剂。He 等^[20]利用共沉淀法制备了铁/铜双金属纳米材料生物炭,可用作污水处理剂来降解双氯酚酸钠。Lin

等^[21]通过气控化学脱合金法制得 Pt-Pd 双金属纳米颗粒,应用于燃料电池阴极催化剂,极大提高了氧还原反应的效率。Esparza 等^[22]采用静电纺丝法制得铁镍双金属纳米材料,可用作固体氧化物燃料电池的阳极,具有极高的电转化效率。Szumelda 等^[23]通过“油包水”的微乳液法得到了尺寸均匀的 Pd-Ir 纳米粒子,在甲酸电氧化反应中表现出远高于 Ir 的催化活性。Bai 等^[24]通过一锅法得到了铜/银双金属纳米团簇,并用作银离子检测传感器,分析速度快且选择性高。Liu 等^[25]使用原子掺杂法合成了稳定的发光锌铜双金属纳米团簇,具有良好的荧光寿命,在生物成像领域有巨大的应用潜力。以上研究工作,通过搭建双金属纳米复合结构,得到了一系列理化特性远优于单一金属的功能材料,并应用于多个领域。

本文通过冷铸甩带法自制的铜锰合金片材为前驱体,采用脱合金和湿法冶金两步法得到了金包多孔铜 (Au@NPC) 双金属 SERS 基底。通过将高稳定性的金与低成本的铜两种金属结合,一方面可降低材料成本;另一方面,外部包覆金能有效抑制铜的氧化,延长基底的使用寿命。通过调整 Au@NPC 的制备参数,研究了核壳结构的形貌演变与其 SERS 性能及抗氧化性之间的关系,获得了性能优良的 SERS 基底。

1 实验

1.1 实验药品

本文所用盐酸(质量分数为 36%~38%),氯金酸(相对分子质量为 411.85)和氨水(质量分数为 25%~28%)均购自国药集团试剂有限公司,为分析纯级别。聚乙烯吡咯烷酮(相对分子质量为 58000),购自上海阿拉丁生化科技有限公司。超纯水电阻率 18.2 MΩ,由课题组纯水机自制。实验产生的废液均进行分类回收。

1.2 纳米多孔铜的制备流程

采用化学脱合金的方法制备多孔金属。将

Cu₃₀Mn₇₀(铜与锰质量百分比为 30:70)合金裁为 0.1 mm×0.1 mm 的片材,置于 0.5 mol/L 盐酸溶液进行自由腐蚀^[26],相对活泼金属锰优先与盐酸反应后析出,留下铜原子重新自组装形成纳米多孔结构。腐蚀过程中通过液体流动去除样品表面气泡,保证脱合金过程持续稳定进行。通过控制反应时间获得不同孔径的多孔铜,取出后在超纯水中泡洗 2h 并多次更换纯水以洗去残存的盐酸。并将 NPC 在真空环境常温干燥,随后放置于干燥柜中保存备用。

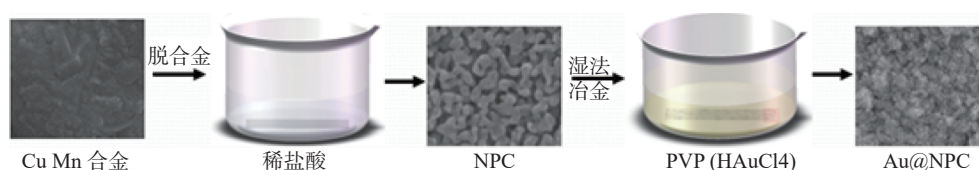


图1 金铜双合金 SERS 基底的制备流程

Fig. 1 Preparation process of gold-copper bimetal SERS substrate

1.4 仪器介绍

实验设备:UPT 超纯水制造系统(成都优普实业有限公司);FA1604N 电子天平(上海菁华科技有限公司);G-040ST 超声波清洗机(深圳市歌能清洗设备有限公司);TST-E804-60A 真空干燥箱(东莞市特斯特检测仪器有限公司);RAMANtouch 纳米光子拉曼光谱仪(日本纳福株式会社);Quanta FEG250 场发射扫描电子显微镜(FEI 公司);X-act X 射线衍射能谱仪(牛津 Inca 公司);德国 BRUKER 的 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪。

2 结果和讨论

2.1 纳米多孔铜的形貌及成分分析

以 Cu、Mn 合金为前驱体,通过控制反应速率以及反应程度,得到具备三维纳米多孔结构的铜基底。图 2(a)、(b) 为脱合金所得 NPC 的表面和截面扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)图,由图可见 NPC 的孔径为 20~35 nm,韧带尺寸为 60~100 nm,形貌均匀,由表及里为双连续的纳米多孔结构。图 2(c) 为 NPC 的 X 射线能谱分析(EDS),NPC 中主要元

1.3 Au@NPC 的镀金流程

采用传统的湿法冶金法^[27]在纳米多孔铜表面生长金纳米颗粒。将纳米多孔铜(NPC)放入氯金酸镀液(0.1 mmol/L 氯金酸、0.1 mol/L 聚乙烯吡咯烷酮、0.1 mol/L 氨水)进行置换,将金离子还原成金原子,并生长在 NPC 的韧带上。通过调节镀液浓度和反应时间,得到保留纳米多孔结构的 Au@NPC 基底。所得基底清洗干燥后置于干燥柜中,以备后用。图 1 为 Au@NPC 基底制备流程示意图。

素为 Cu,残余少量的 Mn,表明脱合金反应已基本完成。图 2(d) 为 X 射线衍射图谱,2 倍入射角指 2θ 衍射仪扫描整个衍射区域时角度的 2 倍,图中三个衍射峰对应面心立方铜的(111)、(200)和(220)晶面,而没有锰的衍射峰,再次证明 NPC 中主要成分为铜,与 EDS 结果相符。经过第一步的脱合金,得到了具有均匀三维纳米多孔结构的铜基板,为后续镀金做好了准备。

2.2 Au@NPC 的 SERS 性能

在采用湿法冶金法制备金铜复合基底的过程中,通过调控镀液浓度及反应时间来获得不同厚度的金包 NPC 的 SERS 基底。将 10^{-3} mol/L 4-巯基吡啶(4-mpy)探针分子通过浸泡的方式组装在基底表面^[28],检测基底的 SERS 增强特性。采用 532 nm 的光源进行拉曼检测,激光功率 1 mW,曝光时间 1 s。所得多孔结构的孔径和韧带尺寸比激光束光斑(直径约为 2 μ m)小得多,因此可以在样品的不同位点获得可重复的拉曼光谱。

图 3 为 NPC 在 0.02, 0.1 和 0.3 mmol/L 氯金酸镀液中反应不同时间所得基底表面获得的 10^{-3} mol/L 4-mpy 分子的 SERS 光谱,标注时间为浸泡在镀金液中的时间。由实验结果可见,表面镀金可有效提高基底的 SERS 增强特性,其增强性能随镀金量的增加先增后减。由图 3(d)

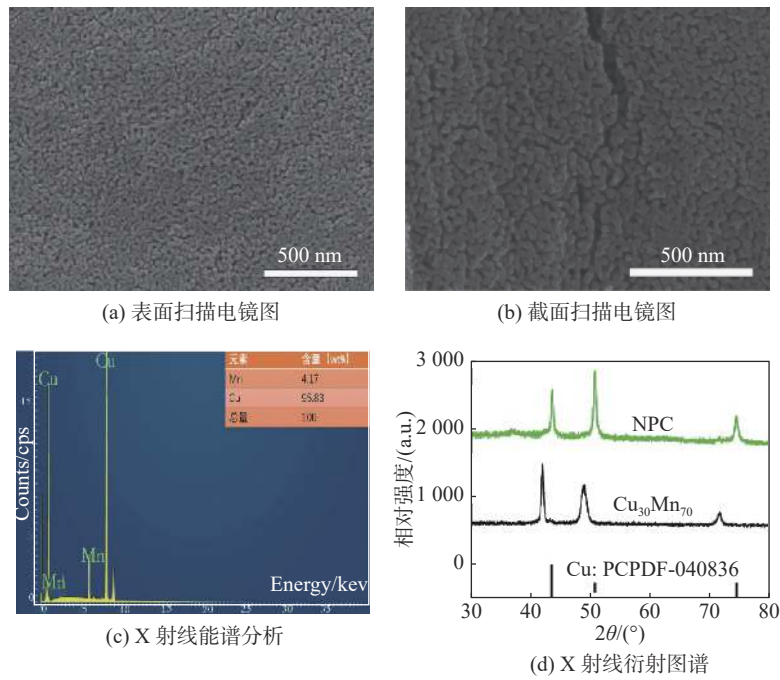


图 2 纳米多孔铜形貌及成分分析

Fig. 2 Morphology and composition of nanoporous copper

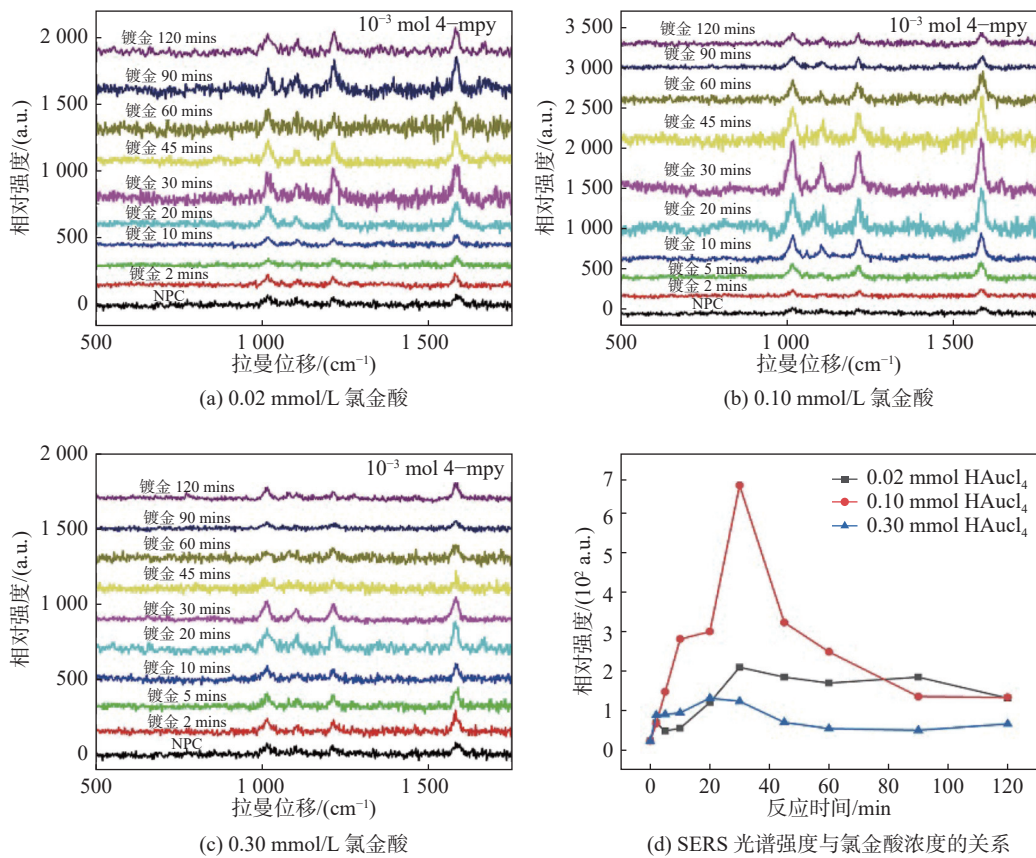


图 3 NPC 在不同浓度氯金酸镀液中反应不同时间所得 Au@NPC 基底对 4-mpy 的 SERS 性能以及 SERS 性能稳定性

Fig. 3 SERS performance of Au@NPC substrate to 4-mpy in chlorauric acid plating solution with different concentration and reaction time and SERS performance stability

可知,相较于0.02 mmol/L和0.3 mmol/L氯金酸镀液,采用0.1 mmol/L镀液制备的基底的信号增强更为明显(以波数为 $1\ 016\ \text{cm}^{-1}$ 的拉曼特征峰为例)。当镀金时间为30 min时,增强信号达到最佳效果,其强度为NPC的27倍。这是由于随着金的沉积,Au@NPC的韧带不断增大,韧带间距不断减小,引起局域电磁场增强以及金铜双金属韧带之间的电磁耦合的提升使得SERS信号显著增强^[29]。但随着沉积时间的进一步增加,由于过量金的沉积导致孔隙的消失及比表面积降低,SERS活性位点随之减少,伴随而来的是性能的下降。低浓度镀液需要长时间反应增加韧带直径进而获得小孔隙,而高浓度镀液置换速度过快导致靠近表面的孔洞被填充限制了反应的继续进行,两者均不易获得大尺度韧带及小间隙的最

佳SERS增强结构。由此可知,适宜的镀液浓度及镀金时间是形成纳米多孔金包铜基底的关键。

2.3 Au@NPC的形貌表征及成分分析

通过对比0.1 mmol/L氯金酸的镀液沉积不同时间所得基底SEM图像(见图4)可知,镀金2 min时,韧带表面开始有金颗粒生成,韧带局部增大;随着反应继续进行,表面不断有金生成,在30 min时,韧带表面形成均匀金包覆且表面伴有少量金颗粒,整体孔径尺寸下降至20~25 nm;当反应时间为60 min时,表面的金颗粒继续生长,基本将多孔结构掩盖住,剩余极少的纳米孔;而当反应时间达到120 min时,纳米多孔结构被金纳米颗粒的团聚结构遮盖,在表面生长了一层具有一定粗糙度的金层。

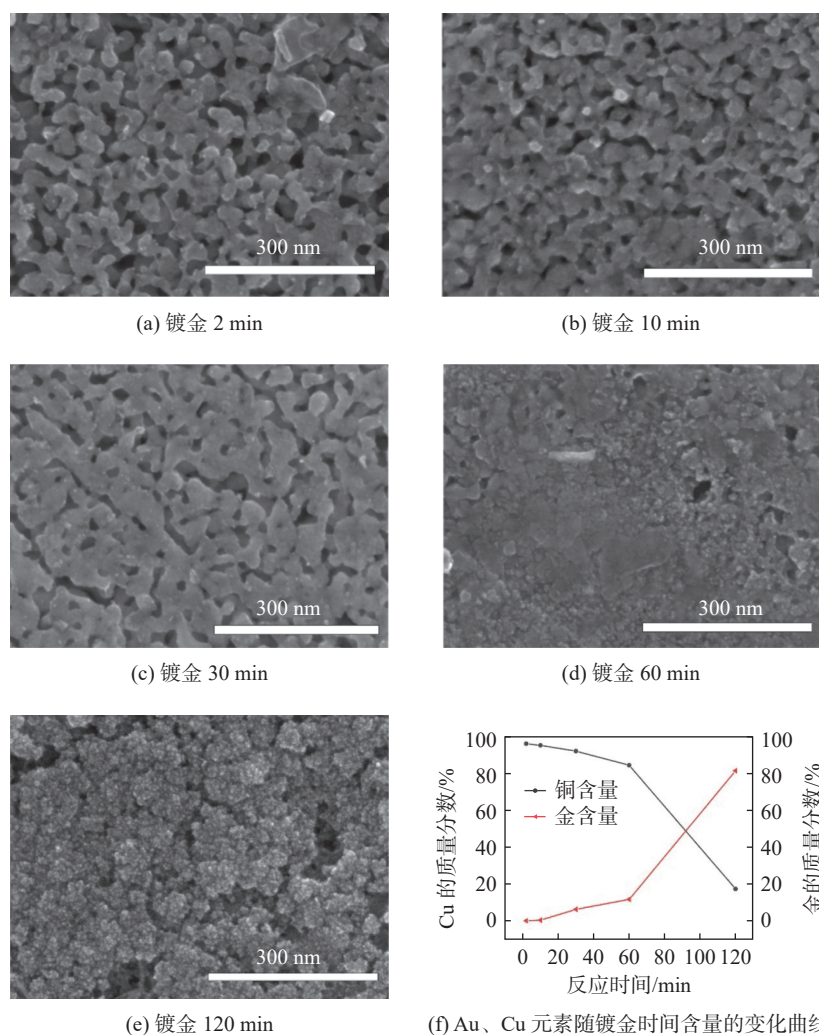


图4 Au@NPC的形貌及成分随镀金时间的变化

Fig. 4 Variation of the morphology and composition of Au@NPC with gold planting time

通过 EDS 分析(见图 4(f))可知,随着反应进行,金含量不断提升。孔隙结构及金含量的变化是 Au@NPC 性能改变的主要因素,合适的镀金量可充分发挥金铜双金属的协同效应及纳米孔洞的耦合效应,有效提升复合基底的 SERS 性能,而金含量过多引发的结构变化则会导致 SERS 性能的下降。

2.4 Au@NPC 的稳定性

表面的金包覆不但可以提高基底的整体 SERS 性能,同时可以提高其抗氧化性,基底可以在常规环境下长时间保存。图 5 对比了采用 0.1 mmol/L 的氯金酸镀液制备的样品组在空气中存放不同时间后 SERS 信号强弱的变化(以 1016 cm^{-1} 特征峰为参照)。由图可见, NPC 的 SERS 信号强度随着存放时间的增加快速衰减,15 d 后信号强度仅为初始的 20%,且在 SERS 光谱中观察到很强的氧化铜特征峰(650 cm^{-1})^[30],表明样品氧化严重,致使其 SERS 性能变差。镀金 10 min 的样品保存 15 d 后信号强度为初始时的 17%,即少量的镀金虽带来一定的性能提升,但对稳定性没有起到有效帮助。而镀金 30 min 和 120 min 的样品在空气中存放两个月后仍表现出稳定的 SERS 性能,所得信号强度为初始时的 84% 以上。由此可见,通过在多孔铜表面包裹适量的金颗粒,可有效地隔绝铜与空气的接触,提升其稳定性,与此同时金与铜的复合对其 SERS 性能也有很好的提升。

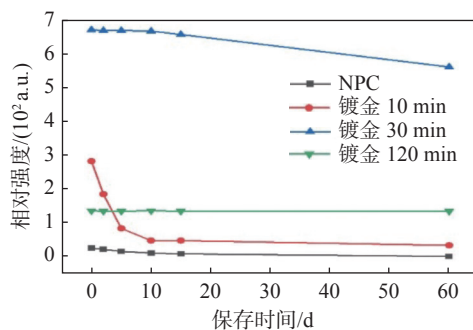


图 5 SERS 性能随基底保存时间的变化

Fig. 5 SERS variation with storage time

3 结 论

利用化学脱合金和湿法冶金两步法制备了金

包纳米多孔铜的复合结构材料。通过调节金的负载量,充分发挥纳米孔结构的局域电磁场增强和金铜双金属韧带的电磁耦合效应,协同提升基底材料 SERS 增强性能,可用于对 4-mpy 的检测。相对于纳米多孔铜, Au@NPC 复合基底的 SERS 活性和稳定性都有了较大提升。采用表面修饰对纳米多孔结构进行调控,对于制备低成本双金属功能性材料具有潜在的应用价值。金铜双金属纳米材料由于其独特的理化特性,在航空航天、化工工业、传感检测、生物成像等领域有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] XIAO T, HUANG J S, WANG D W, et al. Au and Au-Based nanomaterials: synthesis and recent progress in electrochemical sensor applications[J]. *Talanta*, 2020, 206: 120210.
- [2] XU J W, YAO K, XU Z K. Nanomaterials with a photothermal effect for antibacterial activities: an overview[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(18): 8680 – 8691.
- [3] FLEISCHMANN M, HENDRA P J, MCQUILLAN A J, et al. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode[J]. *Chemical Physics Letters*, 1974, 26(2): 163 – 166.
- [4] KUMAR A, FURTADO V L, GONÇALVES J M, et al. Amperometric microsensor based on nanoporous gold for ascorbic acid detection in highly acidic biological extracts[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2020, 1095: 61 – 70.
- [5] BEG S, RAHMAN M, JAIN A, et al. Nanoporous metal organic frameworks as hybrid polymer-metal composites for drug delivery and biomedical applications[J]. *Drug Discovery Today*, 2017, 22(4): 625 – 637.
- [6] SHABAN M, RABIA M, FATHALLAH W, et al. Preparation and characterization of polyaniline and Ag/polyaniline composite nanoporous particles and their antimicrobial activities[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2018, 26(2): 434 – 442.
- [7] JAIN P, ANILA K A, VINOD C P. Au based Ni and Co bimetallic core shell nanocatalysts for room temperature selective decomposition of hydrous hydrazine to hydrogen[J]. *ChemistrySelect*, 2019, 4(9): 2734 – 2740.
- [8] LIU X, DU J, SHAO Y, et al. One-pot preparation of nanoporous Ag-Cu@Ag core-shell alloy with enhanced oxidative stability and robust antibacterial activity[J].

- Scientific Reports*, 2017, 7(1): 10249.
- [9] TANTAWY H R, NADA A A, BARAKA A, et al. Novel synthesis of bimetallic Ag-Cu nanocatalysts for rapid oxidative and reductive degradation of anionic and cationic dyes[J]. *Applied Surface Science Advances*, 2021, 3: 100056.
- [10] XING Y L, WANG S B, FANG B Z, et al. Three-dimensional nanoporous Cu₆Sn₅/Cu composite from dealloying as anode for lithium ion batteries[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, 261: 237 – 243.
- [11] JUAREZ T, BIENER J, WEISSMÜLLER J, et al. Nanoporous metals with structural hierarchy: A review[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2017, 19(12): 1700389.
- [12] DI X, PAN Y, DAI W J, et al. In-situ electrochemical oxidation of amorphous nanoporous NiZrO for enhanced non-enzymatic glucose sensing[J]. *Materials Letters*, 2020, 271: 127694.
- [13] PARK H, REDDY D A, KIM Y, et al. Hydrogenation of 4-nitrophenol to 4-aminophenol at room temperature: boosting palladium nanocrystals efficiency by coupling with copper via liquid phase pulsed laser ablation[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 401: 314 – 322.
- [14] KASHYAP R, CHAKRABORTY S, ZENG S W, et al. Enhanced biosensing activity of bimetallic surface plasmon resonance sensor[J]. *Photonics*, 2019, 6(4): 108.
- [15] STEPHANIE R, KIM M W, KIM S H, et al. Recent advances of bimetallic nanomaterials and its nanocomposites for biosensing applications[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2021, 135: 116159.
- [16] NGAMAROONCHOTE A, SANGUANSAP Y, WUTIKHUN T, et al. Highly branched gold-copper nanostructures for non-enzymatic specific detection of glucose and hydrogen peroxide[J]. *Microchimica Acta*, 2020, 187(10): 559.
- [17] CHEN K, ZHANG X Y, MACFARLANE D R. Ultrasensitive surface-enhanced Raman scattering detection of urea by highly ordered Au/Cu hybrid nanostructure arrays[J]. *Chemical Communications*, 2017, 53(56): 7949 – 7952.
- [18] SAJITHA M, ABRAHAM B, NELLIYIL R B, et al. Chemically etched nanoporous copper and galvanically displaced silver nanoflowers for SERS Sensing[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, 4(10): 10038 – 10046.
- [19] LEE Y S, SUN Y H, CHENG I C. Self-organizing Ag-decorated nanoporous Cu by dealloying process[J]. *Scripta Materialia*, 2022, 208: 114337.
- [20] HE L Y, LV L X, PILLAI S C, et al. Efficient degradation of diclofenac sodium by periodate activation using Fe/Cu bimetallic modified sewage sludge biochar/UV system[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 783: 146974.
- [21] ESPARZA R, SANTOVEÑA A, Ruíz-BALTAZAR A, et al. Study of PtPd bimetallic nanoparticles for fuel cell applications[J]. *Materials Research*, 2017, 20(5): 1193 – 1200.
- [22] LEE S, PARK J H, LEE K T, et al. Anodic properties of Ni-Fe bimetallic nanofiber for solid oxide fuel cell using LaGaO₃ electrolyte[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 875: 159911.
- [23] SZUMELDA T, DRELINKIEWICZ A, KOSYDAR R, et al. Synthesis of carbon-supported bimetallic palladium-iridium catalysts by microemulsion: characterization and electrocatalytic properties[J]. *Journal of Materials Science*, 2021, 56(1): 392 – 414.
- [24] 白金娜, 王亮, 王明慧, 等. 青霉菌稳定的铜/银双金属纳米簇制备及其在银离子检测中的应用[J]. *发光学报*, 2022, 43(2): 285 – 295.
- [25] 刘玲芳, 龙伟, 刘昌龙, 等. 双金属 ZnAu 纳米团簇的光学性质及生物成像应用[J]. *光电子·激光*, 2018, 29(9): 957 – 963.
- [26] CHEN L Y, YU J S, FUJITA T, et al. Nanoporous copper with tunable nanoporosity for SERS applications[J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, 19(8): 1221 – 1226.
- [27] CHEN L Y, FUJITA T, DING Y, et al. A three-dimensional gold-decorated nanoporous copper core-shell composite for electrocatalysis and nonenzymatic biosensing[J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20(14): 2279 – 2285.
- [28] GUO X Y, CHEN F, WANG F, et al. Recyclable Raman chip for detection of trace Mercury ions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 390: 124528.
- [29] CHEN L Y, ZHANG L, FUJITA T, et al. Surface-Enhanced Raman scattering of Silver@Nanoporous copper core-shell composites synthesized by an in situ sacrificial template approach[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(32): 14195 – 14199.
- [30] NIU W H, SHI J J, JU L C, et al. Understanding synergism of cobalt metal and copper oxide toward highly efficient electrocatalytic oxygen evolution[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(12): 12030 – 12040.

(编辑:张磊)