

[研究简报]

Au/Ag 核-壳结构纳米粒子的制备及其 SERS 效应

纪小会¹, 王连英¹, 张昕彤¹, 白玉白¹, 李铁津¹, 支壮志², 孔祥贵², 刘益春²

(1. 吉林大学化学学院, 长春 130023; 2. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 长春 130021)

关键词 金纳米粒子; 银纳米粒子; Au/Ag 核-壳结构纳米粒子; 表面增强拉曼散射

中图分类号 O614

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2002)12-2357-03

随着大量有关表面增强拉曼散射(SERS)的实验和理论研究的开展, 金属纳米粒子作为一类重要的 SERS 增强介质, 已引起了人们浓厚的研究兴趣^[1]. 而 Au 和 Ag 作为最常用的活性基底物质, 更是研究的热点^[2,3]. 最近, 美国印第安那大学的 Nie 等^[4]在单个银纳米粒子上, 观察到高达 $10^{14} \sim 10^{15}$ 的 SERS 因子. 同时, 他们的另外一项工作表明银纳米粒子的形状和大小对 SERS 活性有很大影响^[5]. 但是, 由于 Ag 溶胶制备的重复性较差, 且粒度分布不均匀, 通过控制银颗粒大小而调控 SERS 活性是相当困难的^[6].

与 Ag 相比, Au 在可见光区的增强因子虽然小, 但它易于制备成单分散的各种尺寸的胶体^[7]. 因此, 制备 Au/Ag 核-壳颗粒将是一种获得分布均匀、粒径可控、增强效果好的 SERS 活性介质的可行途径^[8-10]. 我们以柠檬酸钠为还原剂将 Ag^+ 在已制备好的 Au 纳米粒子表面上还原生长, 通过控制 Au 和 Ag 的摩尔比, 制备了比传统制备的 Ag 溶胶分散性更好且粒径更为可控的 Au/Ag 核-壳结构纳米粒子, 并以 2,4-二甲基吡啶为探针, 考察了该种溶胶的 SERS 活性

1 实验部分

1.1 试剂 氯金酸($\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、柠檬酸钠($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、硝酸银(AgNO_3)和 2,4-二甲基吡啶($\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$)均为分析纯, 水为自制高纯水, 其电导率 $> 18.00 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$.

1.2 样品的制备 金溶胶参考 Frens^[11]方法制备. 将 100 mL $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的 HAuCl_4 溶液加热至沸, 向沸液中一次性加入 9.34 mL 0.0378 mol/L $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 溶液, 保持沸腾 15 min, 自然冷却. TEM 照片显示其平均粒径为 12 nm.

Au/Ag 核-壳结构纳米粒子的制备: 将制得的 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 金溶胶稀释至 95 mL, 加热至沸, 向沸液中一次性加入 1 mL 0.0378 mol/L $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 溶液, 再沸腾; 向沸液中分批加入 5 mL $1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ AgNO_3 溶液, 保持沸腾 1 h, 自然冷却. 通过控制 $n(\text{Au})/n(\text{Ag})$ 比制备不同粒径的 Au/Ag 核-壳结构纳米粒子, 本文以 $n(\text{Au})/n(\text{Ag}) = 1/1, 1/10$ 的核-壳结构纳米粒子为例, TEM 照片显示其平均粒径分别为 16 和 30 nm.

1.3 仪器设备 UV-Vis 光谱测试在 Varian 公司生产的 Cary 100 型紫外-可见吸收光谱仪上进行. 用日立 H8100 透射电镜观察银纳米粒子阵列的形貌. Raman 光谱测量采用 Jobin Yvon 公司生产的 UV-LabRam Infinity 型显微拉曼光谱仪, 激发光源为 Ar^+ 激光器, 激发波长为 488 nm, 狭缝宽度为 100 nm, 检测器为电荷耦合检测器.

2 结果与讨论

图 1(A) 为利用 Frens^[11]方法制备的单分散的金溶胶的 TEM 照片, 其粒径大小为 $(12 \pm 1) \text{ nm}$, 这是通过近 100 个 Au 纳米粒子抽样统计得出的结果. 图 1(B) 是由 Lee 和 Meisel^[12]方法制备的银溶胶

收稿日期: 2001-09-17

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20073016)和“九七三”项目(批准号: G1999064504)资助

联系人简介: 白玉白(1941 年出生), 男, 教授, 博士生导师, 从事凝聚态物质的光物理与光化学研究

TEM 照片, 其粒径分布不均匀, 除近于球形的颗粒外, 还有长度比不同的棒状和其它不规则形状颗粒。Au 和 Ag 纳米粒子的形貌有如此大的差别, 可能的原因是金的生成反应发生得很快, 而银的生成反应则较慢, 晶体生长过程中受到外界条件的影响较大, 造成颗粒不均匀。

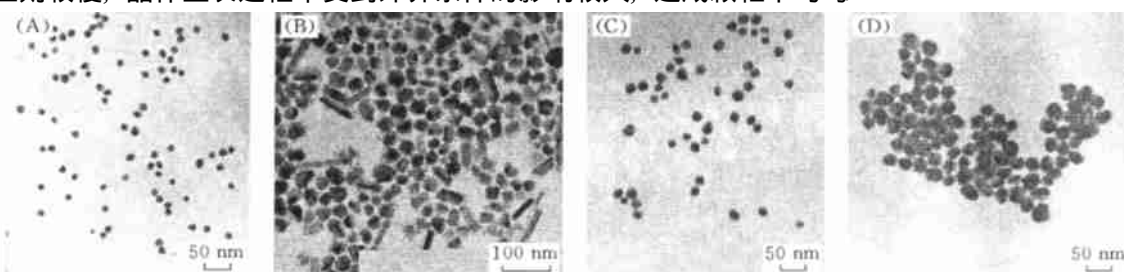


Fig 1 TEM images of gold nanoparticles (A), silver nanoparticles (B) and Au_{core}/Ag_{shell} particles in molar ratio $n(\text{Au}) : n(\text{Ag})$ of 1 : 1 (C) and 1 : 10 (D)

基于对纯金和银纳米粒子特性的研究, 以单分散的 12 nm 金纳米粒子为核, 在其表面还原生长银层, 通过控制 $n(\text{Au}) : n(\text{Ag})$ 比制备不同粒径的球形核壳结构纳米粒子。当 $n(\text{Au}) : n(\text{Ag})$ 比较大 (即 Ag 的浓度较低) 时, 包覆在 Au 表面的 Ag 层很薄, 故核壳结构纳米粒子形态变化不大。随着 $n(\text{Au}) : n(\text{Ag})$ 比的降低 (即 Ag 的浓度很大), Au/Ag 核-壳结构纳米粒子的半径增大, 形态有较大的变化, 即 Ag 层越厚其形状越不规则 [由图 1 (C) 和 (D) 比较可知]。图 1 (C) 是当 $n(\text{Au}) : n(\text{Ag}) = 1 : 1$ 时 TEM 照片显示的结果, 其平均粒径为 16 nm。图 1 (D) 是当 $n(\text{Au}) : n(\text{Ag}) = 1 : 10$ 时 TEM 照片显示的结果, 其平均粒径为 30 nm。比较图 1 (B) 和 (D) 可以看出, 在平均粒径相近的情况下, Au/Ag 核-壳结构纳米粒子比纯 Ag 纳米粒子的颗粒更均匀, 分散性更好。图 2 是不同 $n(\text{Au}) : n(\text{Ag})$ 比的核壳结构纳米溶胶的 UV-Vis 光谱。结果表明, 单纯 Au 溶胶的表面等离子共振吸收峰为 520 nm。当 $n(\text{Au}) : n(\text{Ag})$ 比很大时, 核-壳结构纳米溶胶的表面等离子共振吸收峰随 Ag 浓度增加而发生蓝移, 且谱带增宽。当 $n(\text{Au}) : n(\text{Ag})$ 比很小时, 其吸收峰仍然保持这种变化趋势, 且位移很大, 与纯银溶胶非常接近, 大约在 400 nm 左右 (如图 2)。这些变化与 Au/Ag 核-壳结构纳米粒子的粒径和分散性变化相一致, 即随着核外银层厚度的增加, 核壳颗粒的粒径变大, 分散性降低。同样, 在相同吸收峰位的 Au/Ag 核-壳结构纳米粒子和 Ag 纳米粒子的 UV-Vis 光谱比较中 (图 2 插图), Au/Ag 核-壳结构纳米粒子的吸收半高宽更窄, 这与二者的 TEM 照片观察到的结果一致。

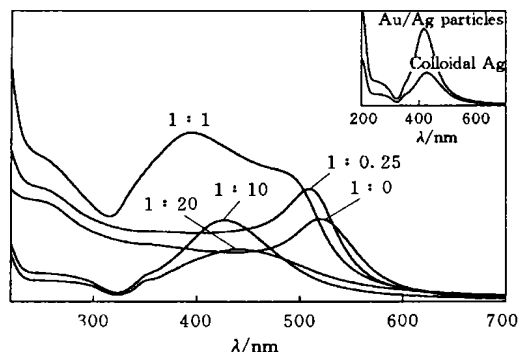


Fig 2 Absorption spectra of Au_{core}/Ag_{shell} particles with different molar compositions $n(\text{Au}) : n(\text{Ag})$ is given on the curves

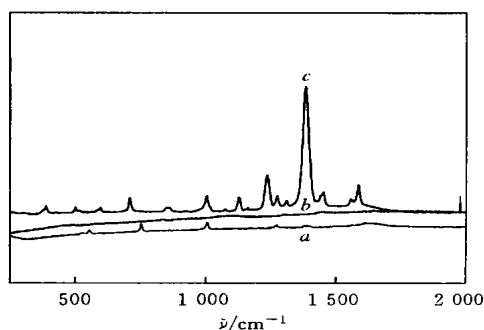


Fig 3 Raman spectra of $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ DPD in alcohol (a), DPD in $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ Au colloids (b) and $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ Au/Ag colloids (c)

以 1 mL $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 2, 4-二甲基吡啶 (DPD) 为探针分子, 分别将 2 mL $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的 Au/Ag 核-壳结构纳米溶胶 [$n(\text{Au}) : n(\text{Ag}) = 1 : 10$] 和等量的金溶胶与其混合, 利用 Raman 光谱仪分别对两种混合溶液进行测试, 发现被包覆的和裸露的金纳米粒子对吡啶的 Raman 信号的影响有很大的差别。Au/Ag 核-壳结构纳米粒子对吸附质的调节作用更大, 得到增强的 Raman 信号 (如图 3)。通过计算 Au, Au/Ag 核-壳结构纳米粒子的增强因子分别为 1.2×10^4 和 6.0×10^5 。说明我们制备的

Au/Ag 核-壳结构纳米粒子是一种增强效果很好的 SERS 活性介质, 但具体不同厚度的 Au/Ag 核-壳结构纳米粒子的对 DPD 分子的增强效果以及该种活性介质对其它探针分子 Raman 信号的影响还需进一步研究

综上所述, 我们利用化学还原的方法, 在单分散的 12 nm 金纳米粒子表面沉积银, 制备了比传统的银溶胶分散性更好且粒径可控的 Au/Ag 核-壳结构纳米粒子. Raman 光谱证明该结构纳米粒子具有很强的 SERS 效应. 核-壳结构纳米粒子的成功制备, 将对金属纳米粒子的合成以及 SERS 活性介质的研究有重要意义

参 考 文 献

- [1] Mulvaney S. P., Keating C. D. . *Anal. Chem.* [J], 2000, **72**: 145R—157R
- [2] Vo-Dinh T. . *Trends Anal. Chem.* [J], 1998, **17**: 557—582
- [3] CHEN Hai-Feng(陈海峰), WANG Jian(王 健), CAI Sheng-Min(蔡生民) *et al.* . *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)* [J], 1999, **20**(4): 620—624
- [4] Nie S., Emory S. R. . *Science*[J], 1997, **275**: 1102—1106
- [5] Emory S. R., Haskins W. E., Nie S. . *J. Am. Chem. Soc.* [J], 1998, **120**: 8009—8010
- [6] Blatchford C. G., Campbell J. R., Creighton J. A. . *Surf. Sci.* [J], 1982, **120**: 435—455
- [7] Brown K. R., Walter D. G., Natan M. J. . *Chem. Mater.* [J], 2000, **12**: 306—313
- [8] Hodak J. H., Henglein A., Giersig M. *et al.* . *J. Phys. Chem. B*[J], 2000, **104**: 11708—11718
- [9] Freeman R. G., Hommer M. B., Grabar K. C. *et al.* . *J. Phys. Chem.* [J], 1996, **100**: 718—724
- [10] Srnova-Sloufova I., Lednický F., Gempeler A. *et al.* . *Langmuir*[J], 2000, **16**: 9928—9935
- [11] Frens G. . *Nature Phys. Sci.* [J], 1973, **241**: 20—21
- [12] Lee P. C., Meisel D. P. . *J. Phys. Chem.* [J], 1982, **86**: 3391—3395

Preparation of Au/Ag Core-shell Nanoparticles and Its Surface-enhanced Raman Scattering Effect

J I X iao-Hui¹, WANG L ian-Ying¹, ZHANG X in-Tong¹, BA I Yu-Bai^{1*},

L I T ie-Jin¹, ZH I Zhuang-Zhi², KONG X iang-Gui², L I U Y i-Chun²

(1. College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023, China; 2. Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021, China)

Abstract We prepared Au/Ag core-shell nanoparticles by growing Ag shell onto 12 nm Au core, using silver nitrate and sodium citrate as the reactants. By changing the molar ratio of Ag to Au, the shell thickness and thus the size of bimetallic particles could be controlled in convenient way. The formation of core-shell structure was proved by UV-Vis spectra, transmission electron microscopy (TEM), etc. The core-shell particles showed a more narrow size distribution than Ag colloid prepared without Au core. The SERS activity of the core-shell particles was investigated by using 2,4-dimethylpyridine as the probe, which strongly indicated their potential application in SERS substrate materials.

Keywords Gold nanoparticles; Silver nanoparticles; Au_{core}-Ag_{shell} nanoparticles; SERS

(Ed: F, X)