• 研究论文 •

巢状微结构银粒子的制备、形成机理及表面增强拉曼光谱研究

范建凤^{a,b} 赵晨醒^b 范楼珍^{*b}

(^a忻州师范学院化学系 忻州 034000)

(^b北京师范大学化学学院 北京 100875)

摘要 通过选择沉积电位、温度、电解液浓度等条件, 调控银粒子的成核和生长速度, 调控晶面的择优取向, 诱导枝状生长, 从而制得巢状微结构银粒子, 并对其生长机理进行了研究. 采用扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线衍射光谱(XRD)对巢状微结构银粒子形貌和结构进行表征. 以罗丹明 6G 为探针分子, 研究了巢状微结构银粒子的表面增强拉曼光谱(SERS), 并与无孔银粒子对照. 结果表明: 巢状微结构银粒子的 SERS 较无孔银粒子有明显增强, 拉曼增强因子达到 1.7×10^6 .

关键词 巢状微结构银粒子; 机理; 表面增强拉曼光谱

Preparation and Mechanism of Nest-like Ag Microcrystals and Their Surface Enhanced Raman Spectroscopic Studies

Fan, Jianfeng^{a,b} Zhao, Chenxing^b Fan, Louzhen^{*b}

(^aDepartment of Chemistry, Xinzhou Teachers' University, Xinzhou 034000)

(^bDepartment of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875)

Abstract Nest-like Ag microcrystals were prepared by electrochemical methods. Synthetic parameters were elucidated, including deposition potential, temperature and concentration that can systematically control branching or faceting growth during electrodeposition process. SEM, XRD and surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) were employed to characterize the structure and properties of nest-like Ag microcrystals. The nest-like Ag microcrystals show the enhanced SERS for Rhodamine 6G, and the Raman enhancement factor reaches 1.7×10^6 .

Keywords nest-like Ag microcrystal; mechanism; surface enhanced Raman spectrum

具有多孔分级结构的微纳米材料, 除了具备微纳米材料典型的表面效应、体积效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应等独特性质外, 由于其具有丰富的微孔和介孔, 大的比表面积、选择渗透性等, 还使其在分离提纯、选择性吸附、催化剂装载、光电器件及传感器研制等许多功能材料领域展现出了重要的应用价值, 成为当今材料领域最具吸引力的热门研究课题之一^[1~4]. 而形貌似鸟巢状, 即每个面有一孔洞的多面体(巢状或笼状)微纳米材料作为多孔材料中的一个分支, 具有孔洞较

大, 孔洞内表面粗糙等特性, 更具有独特的性能. 目前制备多孔分级结构微纳米材料的方法有很多, 如煅烧前驱体法、溶胶-凝胶法、热分解法、模板法等^[5]. 而报道巢状或笼状微纳米材料的方法甚少, Xia 及其小组^[6]采用牺牲模板法制备出了纳米金笼. 由于工艺条件的限制, 以上方法存在难以获得精细的分级多孔结构及模板需要移除等缺点. 电化学方法作为一种新发展起来的合成多孔微纳米材料的重要方法, 越来越受到人们密切的关注^[7~9]. 电化学方法反应条件温和, 可以通过调控沉积

* E-mail: lzfan@bnu.edu.cn

Received July 8, 2011; revised September 29, 2011; accepted October 13, 2011.

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21073018).

国家自然科学基金(No. 21073018)资助项目.

电位、电流密度、电解液组分、浓度及各组成的比例、温度等, 有效地控制微纳米材料的大小、形貌、化学组成、结构及空隙等, 因此, 具有无需使用还原剂, 设备体积小、操作简单灵活, 易于控制, 反应速度快, 产物纯度高等优点.

Ag 微纳米粒子具有独特的光学和电学性质, 在纳米光、电器件, 生物和化学传感器等方面显示出了潜在的应用, 如一定尺度的银纳米粒子可产生理想的表面增强拉曼光谱(SERS)效应^[10]. 目前 Ag 微纳米材料的制备方法很多, Xia 小组^[6,11]系统开展了 Ag 纳米晶体的形状控制合成. 制备了 Ag 立方体^[6]、五重孪晶结构的 Ag 纳米线^[11~13]、截角立方体和四面体^[14]、双金字塔形状的 Ag 双重孪晶^[15]等, Wu 研究组^[16]采用模板法制备出中空银纳米球, 而巢状微结构银粒子的制备未见报道. 我们采用电化学方法制备出了巢状微结构银粒子. 在基底上, 很方便地通过选择沉积电位、温度、溶液浓度等条件, 调控银的成核速度, 以及纳米粒子的生长速度, 调控晶面的择优取向, 诱导枝状生长, 从而形成巢状微结构银粒子, 对其生长机理进行了研究, 并以罗丹明 6G 为探针分子考察了其 SERS.

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

Hitachi S4800 型扫描电子显微镜(SEM) (日本日立公司); CHI-705 (CH Instruments, Inc. USA)电化学分析仪; LabRAM Aramis 激光共聚焦显微拉曼光谱仪(Horiba Jobin Yvon company), 所用激发光源是波长为 632.8 nm 的 He-Ne 激光器; X' Pert PRO MPD X 射线衍射仪(荷兰, PANalytical 公司), 射线源为 Cu K α , 工作电压 40 kV, 工作电流 40 mA, 扫描速率 0.03 ($^{\circ}$) $\cdot$ s $^{-1}$, 扫描范围 (35 $^{\circ}$ ~90 $^{\circ}$); 硝酸银(AgNO $_3$)(AnalaR, 英国 BDH 公司), 罗丹明 6G (R6G) (C $_{28}$ H $_{31}$ N $_2$ O $_3$ Cl) (北京化工厂), 去离子水(20 $\pm$ 1 $^{\circ}$ C, pH=7, 电阻率 ρ =18.2 M Ω $\cdot$ cm). 所用试剂在使用前未经纯化.

1.2 实验方法

1.2.1 巢状及无孔微结构银粒子的制备

石墨棒(直径 6 mm, 横截面积为 0.2826 cm ^{2} , 型号: SES, 光谱纯, 购于中钢集团上海新型石墨材料有限公司)用聚四氟乙烯密封, 顶端暴露部分依次用 P120、P2000 砂纸机械打磨, 而后用蒸馏水冲洗, 电风吹干得到石墨电极. 以该电极为工作电极, 铂(Pt)丝为对电极, 银/氯化银(Ag/AgCl)电极为参比电极, 文中出现的电位都是以 Ag/AgCl 电极为参比标准得到的电位. 10 mmol/L 硝酸银(AgNO $_3$)溶液为电解液, 体系温度为常温

(20 $^{\circ}$ C)和 40 $^{\circ}$ C, 在-0.4 V 恒电位下电解一定时间, 得到巢状微结构银粒子电极. 所得电极用蒸馏水冲洗, 吹干, 切片, 用于 SEM、XRD 检测.

无孔银粒子的制备所用电极与制备巢状微结构银粒子所用电极相同, 电解液为 5 mmol/L 硝酸银, 温度为常温, 在-0.3 V 恒电位下电解 10 min.

1.2.2 SERS 样品的制备

用上述方法制得的巢状和无孔微结构银粒子样品浸入 10 $^{-6}$ mol/L R6G 溶液中 1 h, 样品取出后, 用蒸馏水淋洗表面数次后自然风干, 用于 SERS 检测. 将 10 $^{-6}$ mol/L R6G 溶液用微量移液枪取 1 μ L 滴加在制备好的石墨基底上, 等自然干燥后进行 R6G 的常规拉曼光谱测定.

2 结果与讨论

2.1 巢状及无孔微结构银粒子的表征

图 1a 为体系温度为 40 $^{\circ}$ C, 沉积时间为 5 min 时制得的巢状微结构银粒子的 SEM 图. 由图可知粒子具有鸟巢状结构, 直径为 1~2 μ m. 局部放大的插图则更清楚地表明, 粒子由多个面组成, 每个面有一孔洞, 孔洞形状与所在面的形状基本相同, 为四边形、五边形、椭

图 1 巢状 Ag 粒子的扫描电镜(SEM)图, 插入其中的为局部放大图(a); 相应的 XRD 图(b)

Figure 1 SEM images of nest-like Ag microcrystals (inset: the high magnification) (a), and its XRD pattern (b)

圆形等. 孔的平均直径在 $0.5\sim 1\ \mu\text{m}$, 该银粒子具有复杂的多面巢状结构. 这种结构的粒子大大增加了它的比表面积, 活性位点增多, 因而可能具有良好的 SERS 效应和其它特殊性质.

图 1b 为相同样品的 XRD 图. 从图中可以看到, Ag 主要特征峰的位置 2θ 为 38.13° , 44.31° , 64.43° , 77.43° , 分别对应于 Ag 面心立方(fcc)晶系的(111), (200), (220)和(311)晶面(面心立方 Ag 的(111), (200), (220)和(311)标准衍射峰位置分别为 38.12° , 44.30° , 64.44° , 77.40°). 此样品的(311)和(111)晶面所对应衍射峰强度比为 1.895, (200)和(111)晶面所对应衍射峰强度比为 1.615, 比标准卡片中的值 0.258 和 0.466 要高, 说明这种巢状的银粒子主要沿着(200)和(311)晶面生长. 由于以石墨为基底, 所以图中出现了 C 的衍射峰, 即 2θ 分别为 42.34° , 54.37° , 83.55° 所对应的(100), (004), (112)晶面(C 的(100), (004), 和(112)标准衍射峰位置分别为 42.22° , 54.54° , 83.18°).

图 2 为无孔微结构银粒子的 SEM 图, 粒子呈多面不规则体, 颗粒直径大约为 $1\sim 2\ \mu\text{m}$, 与巢状银粒子大小相当.

图 2 无孔 Ag 粒子的扫描电镜(SEM)图

Figure 2 SEM images of microstructures of Ag crystals

2.2 巢状微结构银粒子形成机理研究

研究过程发现, 电解液浓度、沉积电位、体系温度、沉积时间等因素对形成巢状结构有影响. 当电解液浓度较低时, 容易形成无孔粒子; 沉积电位较负、沉积时间较长时容易形成树叶状晶体. 通过大量实验筛选, 确定电解液浓度为 $10\ \text{mmol/L}$, 沉积电位为 $-0.4\ \text{V}$, 达到一定时间后形成了巢状结构银粒子, 因此通过考察一定温度下, 不同沉积时间的形貌推断形成机理.

图 3 为电解液浓度 $10\ \text{mmol/L}$, 沉积电位 $-0.4\ \text{V}$, 体系温度 $20\ ^\circ\text{C}$, 在不同沉积时间得到的银粒子 SEM 图. 当沉积时间为 $30\ \text{s}$ 时, 有晶核形成, 为单个粒子(图 3a). 当沉积时间为 $1\ \text{min}$ 时, 沿着晶核长成了树叶状的, 由 $5\sim 6$ 个分枝组成的中心突起的枝状物(图 3b). 这可能因为, 当晶核形成后, 晶核的晶面附近的离子首先被消耗,

由于扩散速率小于消耗速率, 晶核的尖端部分处于一个高浓度区域, 因此尖端部分比面的中心部分生长快, 形成分枝, 这个过程为由扩散引起的分枝生长过程^[7]. 当沉积时间为 $2\ \text{min}$ 时, 枝叉间粗糙和不稳定的面由于表面能增加, 在这些区域的生长速率加快, 补偿了扩散的影响, 导致枝叉间晶面变平成光滑面, 这属于报导的惯习面形成过程^[7]. 同时中心突起部分沿着尖端按照分枝生长过程继续生长, 形成了花瓣状晶体(图 3c). 当沉积时间为 $3\ \text{min}$ 时, 花瓣中心沿着尖端分枝生长, 顶面形成几条棱, 与底面多边形的顶点连接(图 3d). 继续延长时间, 棱与棱之间由于惯习面形成过程, 最终成光滑面, 即上下底面为光滑面, 而侧面形成长方形孔, 一般为 $5\sim 6$ 个面, 得到面相对较少的巢状银粒子(图 3e~3g).

图 4 为电解液浓度 $10\ \text{mmol/L}$, 恒电位 $-0.4\ \text{V}$, 体系温度 $40\ ^\circ\text{C}$, 在不同沉积时间制备得到的银粒子 SEM 图. 不同于 $20\ ^\circ\text{C}$ 时形成的分散的单个粒子(图 3a), 在此温度下, 由于温度升高, 晶核形成速度加快, 最初形成的晶核为粒子堆积而成的岛状晶核, 即三维结构(图 4a). 当沉积时间为 $1\ \text{min}$ 时, 沿着晶核立体分枝生长, 形成更多枝状物(图 4b). 继续延长时间, 由于惯习面形成过程, 枝叉间快速生长, 同时尖端部分继续枝状生长, 导致不规则的孔洞出现, 并且某些晶面有突起(图 4c~4e). 由于最初形成的枝多, 所以枝与枝之间形成的面也多. 当沉积时间为 $5\ \text{min}$ 时, 继续表现为惯习面生长方式, 即晶面能高的面逐渐缩小, 晶面能低的面逐渐长大, 最后形成更多面组成的, 每个面上都有孔洞的巢状晶体(图 4f).

为了进一步研究粒子的形成机理, 我们改变实验条件, 即图 5 为电解液浓度 $7\ \text{mmol/L}$, 沉积电位 $-0.4\ \text{V}$, 体系温度 $20\ ^\circ\text{C}$, 沉积时间 $10\ \text{min}$ 时制备得到的银粒子 SEM 图. 与图 3 比较, 巢状粒子的棱(顶端)枝状生长, 可能的原因是面中心部分消耗大量离子, 由于电解液浓度降低, 沉积时间延长, 所以扩散速率减小, 不足以补充面附近离子的消耗, 导致尖端部分离子浓度相对升高, 形成分枝生长. 充分说明巢状粒子的多孔状是在生长的过程中形成的, 而非生成粒子后刻蚀而成.

2.3 巢状微结构银粒子的 SERS

为了更深入地表征巢状微结构银粒子的界面性质, 我们研究了在激发波长为 $632.8\ \text{nm}$ 的条件下, 以 R6G 作为探针分子, 巢状微结构银粒子的 SERS, 并以多面但无孔的银粒子作为对比(图 6). 图 6a 是巢状微结构银粒子上所吸附的 R6G 分子的 SERS. 图中 $620\ \text{cm}^{-1}$ 为 C-C-C 环面内振动引起的, $737, 1200\ \text{cm}^{-1}$ 处分别为 C-H 面外和面内振动特征谱, $1283, 1360, 1510, 1597$ 以及 $1649\ \text{cm}^{-1}$ 处是与苯环相关的一系列 C=C 伸缩振动所

图3 恒电位($E = -0.4$ V)、温度 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 巢状微结构银粒子晶体生长过程的 SEM 图. 沉积时间: (a) 30 s, (b) 1 min, (c) 2 min, (d) 3 min, (e) 4 min, (f) 5 min, (g) 6 min. 标尺为 500 nm

Figure 3 SEM images of nest-like Ag microcrystals at different deposition times ($E = -0.4$ V, $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$): (a) 30 s, (b) 1 min, (c) 2 min, (d) 3 min, (e) 4 min, (f) 5 min, and (g) 6 min (scale bar = 500 nm)

图4 恒电位($E = -0.4$ V)、温度 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 多面巢状微结构银粒子晶体生长过程的 SEM 图. 沉积时间: (a) 30 s, (b) 1 min, (c) 2 min, (d) 3 min, (e) 4 min, (f) 5 min. 标尺为 $1\text{ }\mu\text{m}$

Figure 4 SEM images of nest-like Ag microcrystals at different deposition times ($E = -0.4$ V, $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$): (a) 30 s, (b) 1 min, (c) 2 min, (d) 3 min, (e) 4 min, (f) 5 min (scale bar = $1\text{ }\mu\text{m}$)

图5 微结构银粒子晶体生长过程的SEM图

Figure 5 SEM images of microstructures of Ag crystals

引起的,与文献^[17]中所报道 R6G 分子的特征拉曼振动的位置相符.图 6b 为与巢状微结构银粒子粒径大约相等的无孔银粒子表面吸附 R6G 分子时的 SERS,无孔银粒子也表现出了对应的 SERS 信号.图 6c 为 R6G 的常规拉曼光谱,信号很弱.要确定一种基底的增强能力,就必须计算出吸附在粒子表面上的分子吸附信号的表面增强因子,我们对所制备基底的增强因子(EF)(仅考虑第一层分子的贡献)按下式进行了估算^[18]:

$$EF = (I_{\text{surf}}/N_{\text{surf}})/(I_{\text{bulk}}/N_{\text{bulk}}) \quad (1)$$

其中, I_{surf} 和 I_{bulk} 分别为吸附在基底上和溶液中探针分子特征峰的积分面积, N_{surf} 和 N_{bulk} 分别为活性基底上和溶液中激光能照射到的有效探针分子数.公式(1)中

$$N_{\text{surf}} = RA/\sigma = S/\sigma \quad (2)$$

$$N_{\text{bulk}} = VcN_A \quad (3)$$

式中, R : 粗糙因子; A : 激光焦点面积,本实验中为一个粒子所占平面; σ : 一个 R6G 分子所占面积($222 \text{ \AA}^2$)^[19]; S : 一个粒子总表面积; V : 激光照射溶液体积; c : R6G 溶液浓度; N_A : 阿弗加德罗常数.经过一系列估算步骤,得到以下简式:

$$EF = 3.8 \times 10^4 \times (I_{\text{surf}}/I_{\text{bulk}}) \quad (4)$$

$$EF = 7.1 \times 10^4 \times (I_{\text{surf}}/I_{\text{bulk}}) \quad (5)$$

式(4)和(5)分别为巢状微结构银粒子和无孔银粒子 SERS

图6 以罗丹明 6G 作为探针分子的 SERS: 巢状微结构银粒子(a), 无孔银粒子(b), 石墨基底(c)

Figure 6 Raman spectra of R6G adsorbed in nest-like Ag microcrystals (a), Ag crystals (b), and bare graphite substrate (c)

的增强因子计算式.对图 6 中的曲线 a, b, c 的 1360 cm^{-1} 处谱峰进行拟合,利用式(4)和(5)计算得该巢状微结构银粒子基底增强因子为 1.7×10^6 ,无孔银粒子基底增强因子为 5.1×10^5 .结果表明,Ag 粒子对 R6G 有较强的表面增强作用, SERS 效应与粒子的几何结构密切相关,附着在巢状微结构银粒子的 R6G 的拉曼信号远强于附着在无孔银粒子上的信号. SERS 的电磁增强理论与实验研究表明,拉曼信号强度的增加是由于探针分子在特定表面上的吸附引起表面电场的增强,对于一些表面粗糙度大或者曲率大的结构会引起增强作用.所制备的巢状微结构银粒子孔内表面粗糙,曲率较大,具有高度局域性,会产生较强的电场,因而可以提高 R6G 分子的拉曼信号.

3 结论

通过控制浓度、温度、沉积电位、时间等,制备了巢状微结构银粒子.通过研究不同生长阶段的形貌,阐明了生长机理.说明巢状微结构银粒子是由惯习面形成过程和分枝生长过程这两种方式共同作用的结果.巢状微结构银粒子由多面组成,每一个面上都具有与面形状相同的孔洞,有效地增加了 Ag 粒子的表面积,极大增强了 R6G 的拉曼光谱,增强因子可达 1.7×10^6 .本研究为电化学晶体生长机理研究提供了有价值的理论指导.

References

- 1 Ping, Y. *Appl. Phys.* **2005**, 67, 4502.
- 2 Ball, P. *Nature* **1992**, 355, 761.
- 3 Hagfeldt, A. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 49.
- 4 Ma, J. Y.; Qu, F. Y.; Xu, Y. P.; Li, X. F. *Chem. J. Chin.*

- Univ.* **2010**, *31*, 1103 (in Chinese).
(马金艳, 曲凤玉, 徐莹璞, 李晓丰, 高等学校化学学报, **2010**, *31*, 1103.)
- 5 Guo, Z. *Ph.D. Dissertation*, University of Science and Technology of China, Hefei, **2008** (in Chinese).
(郭正, 博士论文, 中国科学技术大学, 合肥, **2008**.)
- 6 Sun, Y. G.; Xia, Y. N. *Science* **2002**, *289*, 2176.
- 7 Siegfried, M. J.; Choi, K. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 3218.
- 8 Siegfried, M. J.; Choi, K. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10356.
- 9 Siegfried, M. J.; Choi, K. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 368.
- 10 Huang, J.; Yao, J. L.; Gu, R. A. *Acta Chim. Sinica* **2007**, *65*, 2505 (in Chinese).
(黄洁, 姚建林, 顾仁敖, 化学学报, **2007**, *65*, 2505.)
- 11 Sun, Y. G.; Xia, Y. N. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 833.
- 12 Sun, Y. G.; Gates, B.; Mayers, B.; Xia, Y. N. *Nano Lett.* **2002**, *2*, 165.
- 13 Sun, Y. G.; Mayers, B.; Herricks, T.; Xia, Y. N. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 955.
- 14 Wiley, B.; Herricks, T.; Sun, Y. G.; Xia, Y. N. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 1733.
- 15 Wiley, B.; Xiong, Y. J.; Li, Z. Y.; Yin, Y. D.; Xia, Y. N. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 765.
- 16 Wang, Z. X.; Chen, M.; Wu, L. M. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3251.
- 17 Huang, J. F.; Vongehr, S.; Tang, S. C.; Lu, H. M.; Shen, J. C.; Meng, X. K. *Langmuir* **2009**, *25*, 11890.
- 18 Cai, W. B.; Ren, B.; Li, X. Q.; She, C. X.; Liu, F. M.; Cai, X. W.; Tian, Z. Q. *Surf. Sci.* **1998**, *406*, 9.
- 19 Gupta, R.; Weimer, W. A. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *374*, 302.

(A1107084 Lu, Y.)