文章编号:1005-0523(2022)06-0098-05

三维分级银纳米片组装膜用于表面增强拉曼散射基底

柯 婵[1],程红波[2],柳剑鹏[1],熊狂炜[1],石海泉[1],黄克林[1],程自强[1]

(1.华东交通大学理学院,江西 南昌 330013;2.湖北航天化学技术研究所,湖北 襄阳 441003)

摘要:通过两步电化学沉积方法在氧化铟锡(ITO)玻璃基底上制备了大面积三维(3D)分级银(Ag)纳米片组装膜,研究了其表面增强拉曼散射效应(SERS)。由于整个基底上Ag纳米片的边缘和纳米片交联间隙中存在大量SERS"热点",使用3,3'-二乙基氧代二羰花青碘化物(DTTCI)作为探测分子,Ag纳米片组装膜表现出强烈的SERS效应。实验研究表明,由高密度堆积的纳米片组装的Ag薄膜表现出优异的SERS探测性能,可作为有效的低成本SERS基底用于物质的超灵敏检测。

关键词:表面增强拉曼散射;表面等离激元;银纳米片组装膜;电化学沉积

中图分类号:O439;O437.3 **文献标志码**:A

本文引用格式:柯婵,程红波,柳剑鹏,等. 三维分级银纳米片组装膜用于表面增强拉曼散射基底[J]. 华东交通大学学报,2022,39(6):98-102.

Electrodeposition of Ag Nanosheet-Assembled Film as Effective Surface-Enhanced Raman Scattering(SERS) Substrates

Ke Chan[1],Cheng Hongbo[2],Liu Jianpeng[1],Xiong Kuangwei[1],Shi Haiquan[1],Huang Kelin[1],Cheng Ziqiang[1]

(1. School of Science,East China Jiaotong University,Nanchang 330013,China;2. Hubei Institute of Aerospace Chemical Technology,Xiangyang 441003,China)

Abstract:Large-scale three-dimensional(3D)hierarchical Ag nanosheet-assembled films on the indium tin oxide(ITO)glass substrates were fabricated via two-step electrochemical deposition method, and its surface-enhanced Raman scattering effect(SERS)was studied. As a large number of hot spots were located at the edges of Ag nanosheets and the cross-linking gaps between the neighboring nanosheets across the whole substrate, using 3,3′-diethylthiatricarbocyanine iodide(DTTCI)as probing molecules, the Ag nanosheet-assembled film exhibited strong SERS effect. The SERS experiments showed that the Ag film assembled by nanosheets with high pack density exhibited excellent detecting performance, which could be used as effective low-cost SERS substrate for ultrasensitive detecting of substances.

Key words: SERS;surface plasmon;Ag nanosheet-assembled film;electrochemical deposition

Citation format:KE C, CHENG H B, LIU J P,et al. Electrodeposition of Ag nanosheet-assembled film as effective surface-enhanced Raman scattering(SERS) substrates[J]. Journal of East China Jiaotong University,2022,39(6):98-102.

表面增强拉曼散射(SERS)作为一种强大且极其灵敏的检测分析技术,自首次在粗糙银电极上被观察到以来便引起了广泛研究[1]。经过多年的发展,它作为一种非破坏性的单分子检测分析方法显示出巨大的应用潜力,在食品安全、环境科学、生物标记、化学分析等诸多领域具有非常普遍的应用[2-5]。

收稿日期:2021-11-26

基金项目:江西省教育厅科学技术研究项目(GJJ190360,GJJ200655,GJJ190327,GJJ210660)

在贵金属等离激元纳米结构体系中,SERS 的增强机理以金属纳米结构局域表面等离激元共振导致的物理增强为主[6-7],其本质是金属纳米结构中的自由电子在入射光场的作用下发生的集体振荡,进而使其表面附近、尖角处以及纳米结构的间隙处的局域电磁场获得巨大的增强[7-9]。

为了进行超灵敏分析,SERS 基底不仅应具有大量被称为 SERS“热点”的纳米级间隙、尖角和锋利边缘用以获得巨大的局域电磁场增强,而且还应具有大表面积以吸附大量分析物分子[7]。纳米片结构通常被认为是最有前途的 SERS 基底之一,并且已证明比许多其他 SERS 结构(如纳米立方体、纳米棒和纳米球)具有更高的 SERS 增强效果[10-13]。这是因为纳米片的尖角和锋利边缘结构周围的电磁场显著增强。另外,三维结构,尤其是分级结构[11-14],可以通过 3 个不同的纳米间隙形成三维电磁增强场,提供了高密度“热点”和大表面积,从而实现高 SERS 性能[15-16]。因此构建三维分级 SERS 基底一直是 SERS 研究的热点。开发三维分级 SERS 基底的有前景的策略是直接使用贵金属等离激元纳米结构[11-16]或将贵金属等离激元纳米结构与非等离激元框架相结合[17-18]。

各种 Ag 纳米结构,如纳米立方体、八面体和三角盘等[19-20],在各种表面活性剂封端剂的帮助下,已经可以通过溶液相法制得。然而,分散的 Ag 纳米结构悬浮液用来增强 SERS 信号时,颗粒容易聚集导致 SERS 活性降低[21]。此外,通过湿化学方法制备的独立纳米片组装来制备具有高密度 SERS“热点”的固定化 SERS 基底是具有一定困难的。

电化学沉积已发展为在某些特定表面活性剂的帮助下直接在基底上制备纳米结构的环保、高效、低成本的方法[11-13,21-24]。研究人员利用电化学沉积方法成功地将各种 Ag 纳米结构直接沉积在基底上,如银纳米颗粒[22]、银树枝[23]、银纳米片和银纳米盘[11-13]。通过电沉积制备的 Ag 纳米片组装膜或微半球,显示出良好的 SERS 性能,如高灵敏度和重现性[11-13]。基于此,通过两步电化学沉积方法在氧化铟锡(ITO)玻璃基底上制备了大面积三维分级 Ag 纳米片组装膜。通过改变第二步 Ag 沉积时间来调节纳米片尺寸和相邻纳米片之间的间隙深度与密度。研究了沉积时间不同制备的三维分级 Ag 纳米片组装膜的表面等离激元特性及其 SERS 效应。

1　实验方法

1.1　三维分级 Ag 纳米片组装膜的制备

三维分级 Ag 纳米片组装膜是通过两步电化学沉积方法制备的,见图 1[23],电化学沉积在双电极系统中进行。洁净的 ITO 玻璃(1.5 cm × 1 cm,块材电阻 17 Ω/□)和 Pt 片分别用作阴极和阳极。首先,在含有 50 mmol/L 氯金酸($HAuCl_4$)和 40 g/L 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)的电解液中,通过电流密度为 2 mA/cm^2 的直流电将金(Au)纳米颗粒沉积在 ITO 玻璃上,沉积时间为 60 s。制备好的 Au 纳米颗粒样品用蒸馏水清洗并干燥。然后在含有 4 g/L 硝酸银($AgNO_3$)和 40 g/L 柠檬酸的电解液中,以 1 mA/cm^2 的恒定电流密度再次电沉积 Ag 纳米片,从而获得三维分级 Ag 纳米片组装膜样品;获得样品用去离子水对其进行洗涤,然后在氮气环境下完成干燥。对于 SERS 性能测试所需样品的制备,是将在 ITO 基板上沉积制备的三维分级 Ag 纳米片组装膜浸入浓度为 10^{-6} mol/L 的 3,3′-二乙基氧代二羰花青碘化物(DTTCI)乙醇溶液中 6 h,然后在氮气氛围中晾干。

1.2　样品的形貌及性能表征

样品的形貌和结构通过扫描电子显微镜(SEM,FEG Sirion 200)进行了表征. 室温下,使用紫外-可见-近红外分光光度计(Varian Cary 5000)测

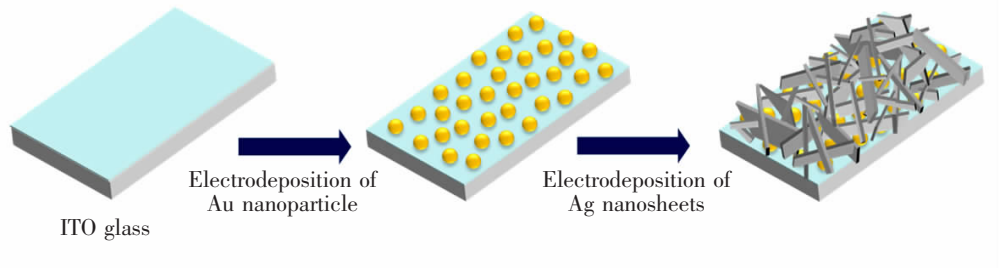


图 1　Ag 纳米片组装膜制备示意图

Fig.1　Schematic diagram for the fabrication of vertically aligned Ag nanosheet-assembled film

量了样品的消光光谱。使用 Micro-Raman 系统(HORIBA Jobin Yvon LabRAM HR800)测量了样品的表面增强拉曼散射信号拉曼光谱，使用 633 nm 波长的激光激发。

2 结果与讨论

2.1 分级Ag纳米片组装膜的形貌结构表征

通过两步电化学沉积方法制备了分级 Ag 纳米片组装膜。如图 2(a)所示，Au 纳米颗粒首先通过电化学沉积在 ITO 玻璃上作为种子层。样品用去离子水洗涤后，在沉积有 Au 纳米颗粒的 ITO 玻璃基底上再次沉积 Ag 便得到了分级 Ag 纳米片组装膜。图 2(b)~图 2(d)所示的是电化学沉积不同时间制备的分级 Ag 纳米片组装膜的 SEM 图片；当沉积时间很短(60 s)时，可以观察到一些微小的 Ag 纳米片在 Au 纳米颗粒的表面不规则地生长，见图 2(b)；当沉积时间延长至 90 s 时，Ag 纳米片变大并趋于交错连接在一起，见图 2(c)；随着沉积时间进一步增加到 150 s，Ag 纳米片交错在一起并在 ITO 玻璃的整个表面形成由大量垂直排列的纳米片组装成的膜，见图2(d)。

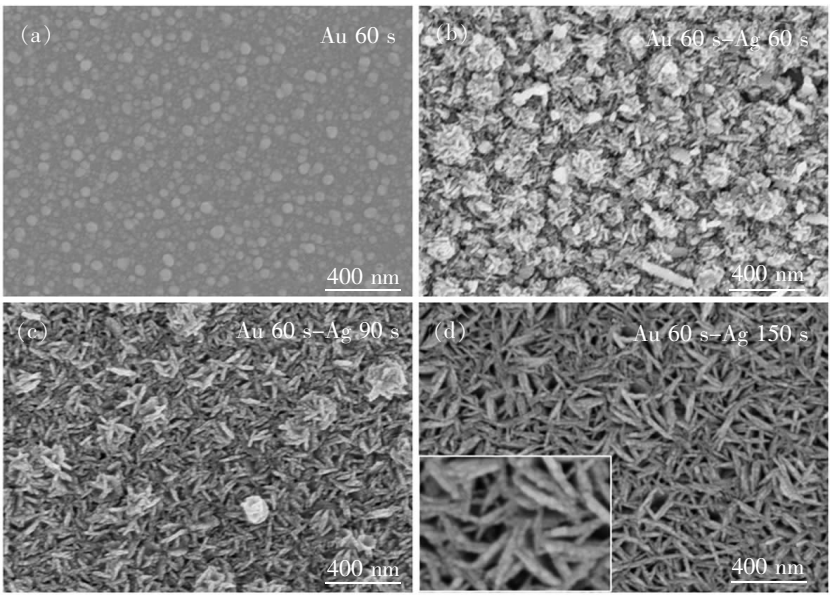


图 2 样品的 SEM 图片(a)为 Au 纳米颗粒；(b)，(c)，(d)为分级 Ag 纳米片组装膜，电化学沉积时间分别 60，90，150 s

Fig. 2 SEM images of (a) Au nanoparticles; (b), (c), (d) hierarchical Ag nanosheet-assembled films electrodeposited for 60, 90, 150 s

2.2 分级 Ag 纳米片组装膜的表面等离激元特性

图 3 展示了电化学沉积在 ITO 玻璃上的所制备的样品的消光光谱。对于沉积的 Au 纳米颗粒，消光光谱显示出以 405 nm 和 635 nm 为中心的独特吸收峰；其中，635 nm 处的宽共振吸收峰可以归因于 Au 纳米颗粒的等离激元共振吸收；而在 340~460 nm 处观察到的吸收峰可能来自于 ITO 玻璃薄膜边缘的不完全消除导致的残余干涉条纹[24]。Ag 纳米片组装膜表现出非常宽和明显的等离激元共振吸收峰，中心峰为在 600 nm 左右。沉积时间从 60 s 延长到 90 s 时，由于 Ag 纳米片尺寸变大并交联在一起，等离激元共振吸收峰强度增加，峰宽显著变窄；这表明沉积 90 s 所制备的 Ag 纳米片组装膜具

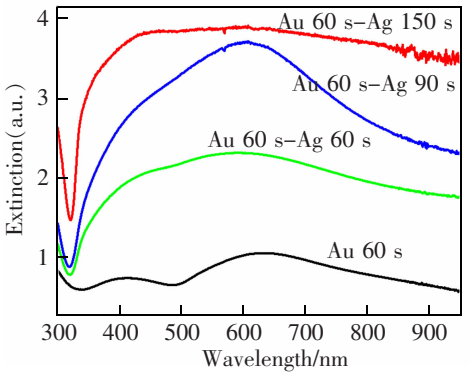


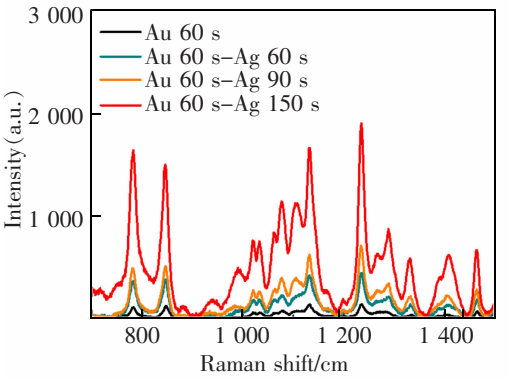
图 3 电化学沉积在 ITO 玻璃上的 Au 纳米颗粒和分级 Ag 纳米片组装膜的消光光谱

Fig.3 Extinction spectra of Au nanoparticles and hierarchical Ag nanosheet-assembled films electrodeposited on ITO glass substrates

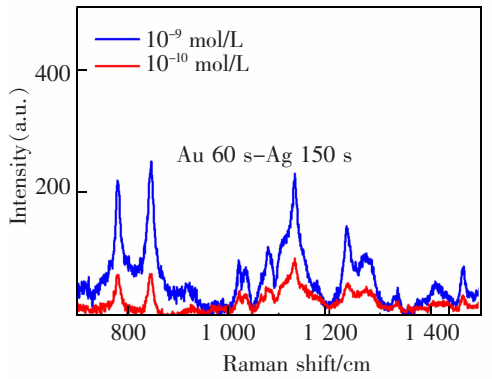
有更强的局域场增强,随着沉积时间进一步延长到 150 s,在 ITO 玻璃表面形成尺寸更大的 Ag 纳米片聚集成近逾渗膜见图 2(d),这导致消光谱在可见–近红外光谱区域表现出逾渗线形。

2.3　分级 Ag 纳米片组装膜的 SERS 性能

三维分级 Ag 纳米片组装膜在其表面具有大量的粗糙边缘和由纳米片交联而形成的纳米间隙,赋予它们大量的具有大局域场增强因子的 SERS “热点”,使其成为作为优异性能 SERS 基底的理想候选者[12-14]。图 4(a)所示的是吸附在分级 Ag 纳米片组装膜表面的 DTTCI 分子的 SERS 谱。当 Ag 的沉积时间增加由 60 s 增加到 150 s 时,测得的 SERS 信号出现显著增强。出现上述结果的原因是 Ag 纳米片尺寸随沉积时间增加而增大,粗糙边缘变长、纳米片交联形成的纳米间隙增多,形成了大量的 SERS“热点”。为了进一步检测 Ag 纳米片组装膜的 SERS 探测灵敏度,我们测量了吸附在 Ag 纳米片组装膜表面上的不同浓度的 DTTCI 分子的表面增强拉曼散射谱见图 4(b),DTTCI 分子的浓度分别为 10^{-9} mol/L 和 10^{-10} mol/L。从图 4(b)中可明显看到 SERS 谱的信噪比较差(由信号较弱引起的),但 DTTCI 的 SERS 特征峰在浓度降低到 10^{-10} mol/L 时仍清晰可辨。以上实验结果表明三维分级 Ag 纳米片组装膜具有极高的探测灵敏度,对 DTTCI 分子的探测极限可低于 10^{-10} mol/L。



(a) 10^{-6} mol/L DTTCI molecule



(b) 10^{-9}, 10^{-10} mol/L DTTCI molecule

图 4　分级 Ag 纳米片组装膜表面的 DTTCI 分子 SERS 谱

Fig.4　SERS spectra of DTTCI molecules on the surface of hierarchical Ag nanosheet assembled film

3　结论

1) 通过两步电化学沉积方法在 ITO 玻璃基底上制备了大面积三维分级银 Ag 纳米片组装膜。

2) 由于整个基底上纳米片边缘和相邻纳米片之间的间隙中存在大量具有高局域场增强因子的 SERS“热点”,实验制备的 Ag 纳米片组装膜表现出强烈的 SERS 效应和极高的探测灵敏度,对 DTTCI 分子的探测极限可低于 10^{-10} mol/L。

3) 实验证明了三维分级 Ag 纳米片组装膜可用作低成本、高探测灵敏度 SERS 基底用于物质检测。

参考文献:

[1] 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.

[2] YANG L,YAN B,PREMASIRI W R,et al. Engineering nanoparticle cluster arrays for bacterial biosensing:the role of the building block in multiscale SERS substrates[J]. Advanced Functional Materials,2010,20(16):2619–2628.

[3] LI J F,HUANG Y F,DING Y,et al. Shell–isolated nanoparticle–enhanced Raman spectroscopy[J]. Nature,2010,464(7287):392–395.

[4] ZHONG L B,LIU Q,WU P,et al. Facile on–site aqueous pollutant monitoring using a flexible ultralight and robust surface–enhanced raman spectroscopy substrate:interface self–assembly of Au@Ag nanocubes on a polyvinyl chloride template[J]. Environmental Science & Technology,2018,52(10):5812–5820.

[5] 赵星,郝祺,倪振华,等. 单分子表面增强拉曼散射的光谱特性及分析方法[J]. 物理学报,2021,70(13):148–162.
ZHAO X,HAO Q,NI Z H,et al. Single–molecule surface–enhanced Raman spectroscopy(SM–SERS):characteristics and analysis[J]. Acta Physica Sinica,2021,70(13):148–162.

[6] XU H,BJERNELD E J,Kll M,et al. Spectroscopy of single hemoglobin molecules by surface enhanced Raman scattering[J]. Physical Review Letters,1999,83(21):4357–4360.

[7] DING S Y,YI J,LI J F,et al. Nanostructure–based plasmon–enhanced Raman spectroscopy for surface analysis of materials[J]. Nature Reviews Materials,2016,1(6):1–16.

[8] MUHAMMAD S,RUNCHENG L,ZHIPENG Z,et al. Highly

efficient SERS substrates with different Ag interparticle nanogaps based on hyperbolic metamaterials[J]. Applied Surface Science,2021,555:149729.
[9] 童廉明,徐红星. 表面等离激元——机理、应用与展望[J]. 物理,2012,41(09):582-588.
TONG L M,XU H X. Surface plasmons mechanisms, applications and perspectives[J]. Physics,2012,41(09):582-588.
[10] YANG Y,MATSUBARA S,XIONG L,et al. Solvothermal synthesis of multiple shapes of silver nanoparticles and their SERS properties[J]. Journal of Physical Chemistry C,2007,111(26):9095-9104.
[11] CHANG Y C,CHEN C M,CHOU C M. A facile self-deposition of Ag nanosheets on silicon substrates for high-performance SERS sensing[J]. Optical Materials,2021,111:110609.
[12] ZHU C H,MENG G W,HUANG Q,et al. Vertically aligned Ag nanoplate-assembled film as a sensitive and reproducible SERS substrate for the detection of PCB-77 [J]. Journal of Hazardous Materials,2012,211:389-395.
[13] LIU G Q,CAI W P,KONG L,et al. Vertically cross-linking silver nanoplate arrays with controllable density based on seed-assisted electrochemical growth and their structurally enhanced SERS activity[J]. Journal of Materials Chemistry,2010,20(4):767-772.
[14] LI Y,KOSHIZAKI N,WANG H Q,et al. Untraditional approach to complex hierarchical periodic arrays with trinary stepwise architectures of micro submicro and nanosized structures based on binary colloidal crystals and their fine structure enhanced properties[J]. ACS Nano,2011,5(12):9403-9412.
[15] TAN Y W,GU J J,XU L H,et al. High-density hotspots engineered by naturally piled-up subwavelength structures in three-dimensional copper butterfly wing scales for surface-enhanced raman scattering detection[J]. Advanced Functional Materials,2012,22(8):1578-1585.
[16] LI P H,LI Y,ZHOU Z K,et al. Evaporative self-assembly of gold nanorods into macroscopic 3D plasmonic superlattice arrays[J]. Advanced Materials,2016,28(13):2511-2517.
[17] BAIK S Y,CHO Y J,LIM Y R,et al. Charge-selective surface-enhanced raman scattering using silver and gold nanoparticles deposited on Silicon-Carbon Core-Shell nanowires[J]. ACS Nano,2012,6(3):2459-2470.
[18] 吴美梅,张超,孙倩倩,等. 三维金字塔立体复合基底表面增强拉曼散射特性[J]. 物理学报,2020,69(05):257-265.
WU M M,ZHANG C,SUN Q Q,et al. Surface enhanced Raman scattering characteristics of three-dimensional pyramid stereo composite substrate[J]. Acta Physica Sinica,2020,69(05):257-265.
[19] SUN Y G,XIA Y N. Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles[J]. Science,2010,298(10):2176-2179.
[20] WANG Y,WAN D H,XIE S F,et al. Synthesis of silver octahedra with controlled sizes and optical properties via seed-mediated growth[J]. ACS Nano,2013,7(5):4586-4594.
[21] MAHMOUD M A,El-SAYED M A. Aggregation of gold nanoframes reduces rather than enhances SERS efficiency due to the trade off of the inter and intraparticle plasmonic fields[J]. Nano Letters,2009,9(8):3025-3031.
[22] 程自强,石海泉,余萍,等. 银纳米颗粒阵列的表面增强拉曼散射效应研究[J]. 物理学报,2018,67(19):306-311.
CHENG Z Q,SHI H Q,YU P,et al. Surface-enhanced raman scattering effect of silver nanoparticles array[J]. Acta Physica Sinica,2018,67(19):306-311.
[23] CHENG Z Q,QIU Y H,LI Z L,et al. Fabrication of silver dendrite fractal structures for enhanced second harmonic generation and surface-enhanced Raman scattering[J]. Optical Materials Express,2019,9(2):860-869.
[24] SAKAI N,FUJIWARA Y,ARAI M,et al. Electrodeposition of gold nanoparticles on ITO:Control of morphology and plasmon resonance-based absorption and scattering[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry,2009,628(1):7-15.



第一作者:柯婵(1999—),女,硕士研究生,研究方向为金属表面等离激元调控与应用。E-mail:kechan52@163.com。



通信作者:柳剑鹏(1989—),男,硕士,实验师,研究方向为激光等离子体相互作用;2011年本科毕业于江西师范大学,2014年硕士毕业于江西师范大学,2018年12月至今任华东交通大学应用物理系实验师。E-mail:downlance@126.com。



通信作者:程自强(1989—),男,博士,副教授,硕士研究生导师,研究方向为金属表面等离激元调控与应用;2017年博士毕业于武汉大学物理科学与技术学院光学专业(硕博连读),2017年7月至今先后任华东交通大学应用物理系讲师、副教授;2019年8月至2021年10月在中国科学院深圳先进技术研究院从事博士后研究。E-mail:zqcheng_opt@126.com。

(责任编辑:李 根 姜红贵)