

度。图 3-4 是在上述优化条件下，对反应条件稍加改变得到不同厚度的 SiO<sub>2</sub> 的两个示例：(a)为将 TEOS 的用量从 12  $\mu\text{L}$  增加到 50  $\mu\text{L}$  后得到的结果，可以看到氧化硅层明显变厚，约为 100nm；(b)为将 TEOS 稀释，然后少量多次地加入反应液中，可以看到这样得到的 SiO<sub>2</sub> 厚度比图 3-3 中的稍薄，包裹单个 Au 的核壳结构在产物中所占的比重也有所增加。但是通过此法合成的 Au@SiO<sub>2</sub> 结构，SiO<sub>2</sub> 壳层厚度最薄也在 50nm 左右，而我们预期的这种结构作为 SERS 活性基底，SiO<sub>2</sub> 壳层应该尽可能的更薄一些，会取得更好的增强效果，并且产物中还是存在较多的 SiO<sub>2</sub> 包裹多个 Au 核的结构。为此，我们采用了另一种两步法合成 Au@SiO<sub>2</sub> 结构。

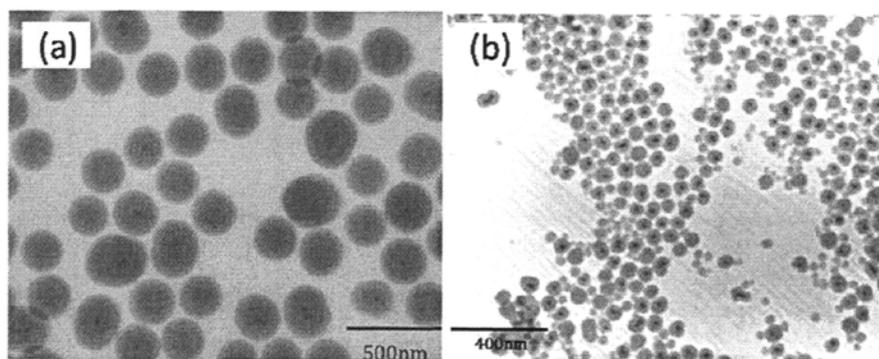


图 3-4 改变反应条件对 SiO<sub>2</sub> 壳层的影响示例的 TEM 图

## 2. 两步法

为了得到较薄的二氧化硅壳层，根据 Liz-Marzán 等报道<sup>[85]</sup>，先将 Au 表面进行硅烷化修饰，再通过硅酸根离子进行反应，缓慢形成 SiO<sub>2</sub> 壳的方法，可以得到几纳米厚的 SiO<sub>2</sub> 壳，具体反应如图 3-5 所示。在这种壳的基础上再结合 Stöber 方法，可以将 SiO<sub>2</sub> 壳的厚度控制在几纳米，十几纳米到几十纳米之间。我们利用此法合成 Au@SiO<sub>2</sub>，但缺点在于硅酸根离子形成 SiO<sub>2</sub> 壳层过于缓慢，整个过程耗时太长。图 3-6 为加入硅烷化修饰后的 AuNPs 在加入硅酸根离子反应两周后的高分辨透射电镜(HRTEM)表征结果，从电镜照片中可以看出，经过长达两周的反应，SiO<sub>2</sub> 壳层也仅为 1~2nm。

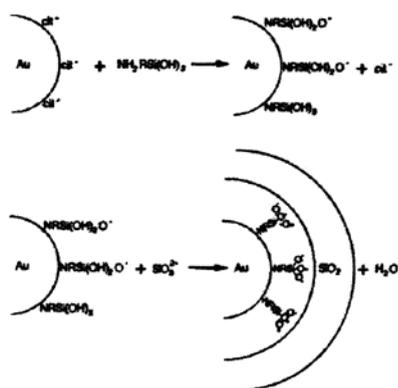


图 3-5 通过硅烷化和硅酸根离子生长 SiO<sub>2</sub> 薄层示意图<sup>[85]</sup>

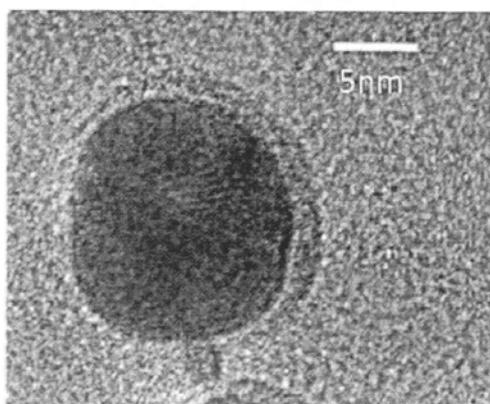


图 3-6 硅酸根离子生长 Au@SiO<sub>2</sub> 结构 HRTEM 表征结果

为了克服以上反应过慢的缺点，我们借鉴 Haes 等<sup>[200]</sup>对以上两步方法的改进，用于合成具有 20~30nm 厚 SiO<sub>2</sub> 层的 Au@SiO<sub>2</sub> 结构，详细条件及步骤见 3.2.1 的实验步骤部分，实验结果如图 3-7 所示。图中(a), (b)为采用 Frens 法合成的 15nm AuNPs 为金核，而(c), (d)采用的是晶种法合成的 50nm 的 AuNPs，由于两种金纳米粒子的浓度不同，所以所用 AuNPs 和其他反应物的比例稍有不同，其他条件皆相同。从图中可以看出，在 Au 颗粒外包裹了较薄的 SiO<sub>2</sub> 层，约 20~30nm 厚，而且基本没有观察到单个氧化硅包裹多个金粒子的产物出现，这主要是由于，预先在 Au 表面进行硅烷化和硅酸根生长的二氧化硅超薄层，有效阻止了将 Au 溶胶转移到有机溶剂的聚集现象。

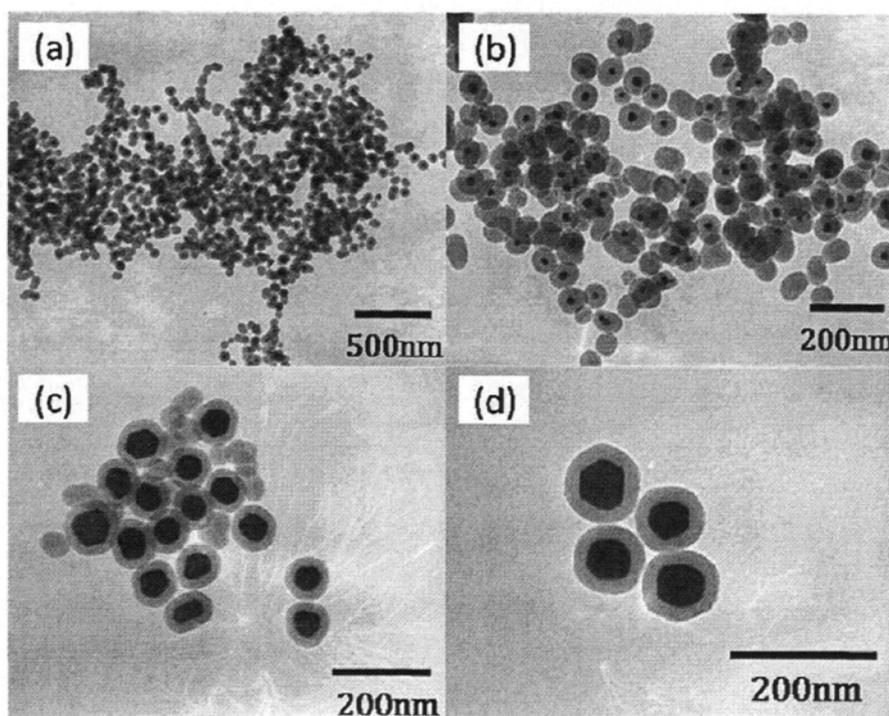


图 3-7 两步法合成的 Au@SiO<sub>2</sub> 核壳结构(a, b 所用 AuNPs 为 15nm; c, d 所用 AuNPs 为 50nm)

### 3.2.3 结论

通过 Stöber 方法和两步法两种方法, 在之前分别利用 Frens 法和晶种法制得的 15nm 和 50nm 的金纳米粒子的基础上, 生长 SiO<sub>2</sub> 壳层, 得到了 Au@SiO<sub>2</sub> 核壳复合粒子的结构。前者得到的 SiO<sub>2</sub> 壳层厚度在 50nm 到几百纳米之间可调; 后者可以得到单 Au 核率更高的, 壳层厚度在 20~30nm 的 Au@SiO<sub>2</sub> 核壳粒子。

## 3.3 Au@SiO<sub>2</sub>@Au 核壳结构的合成

### 3.3.1 实验方法

#### 1. 仪器和试剂

##### (1) 仪器

电热套 (DHT 型): 山东鄄城华鲁电热仪器有限公司

磁力搅拌器 (MMM-2 型): 北京昊诺斯生物公司

离心机 (TGL-16G 台式): 上海菲尔恰分析仪器有限公司

超声波清洗器 (KQ-100KDB 型数控): 昆山市超声仪器有限公司

## (2) 试剂

三水合氯金酸 H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> · 3H<sub>2</sub>O (99.99%, Au 49.93%): Alfa Aesar

四羟基甲基氯化磷 Tetrakis (hydroxymethyl) phosphonium chloride(80% solution in water): Aldrich

3-氨基丙基-三乙氧基硅烷(3-Aminopropyl)-triethoxysilane(98%): Alfa Aesar

3-巯基丙基-三甲氧基硅烷(3-Mercaptopropyl)-trimethoxysilane(98%): Alfa Aesar

硼氢化钠 NaBH<sub>4</sub>(A.R. >98.5%): 北京市东环联合化工厂

盐酸羟胺 NH<sub>2</sub>OH · HCl(A.R.>98.5%): 北京西中化工厂

巯基丁二酸 C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>S(99%): ACRÖS organics

甲醛 HCHO(A.R.37~40%): 汕头市西陇化工厂

无水碳酸钾 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (A.R.>99%): 北京化工厂

氢氧化钠 NaOH (A.R.): 北京化工厂

无水乙醇 CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH(A.R.>99.7%): 北京化工厂

超纯水: Millipore Academic, 18 MΩcm<sup>-1</sup>

## 2. 实验步骤

### (1) 2~3nm 金纳米粒子的制备

将 1mL 6×10<sup>-4</sup> mol/L 的 NaOH 溶液, 2mL 四羟基甲基氯化磷(THPC, 12μL/mL 水)溶液混合, 加入 200mL 超纯水, 剧烈搅拌至少 15 分钟。快速加入 4mL 2.5×10<sup>-3</sup>mol/L 的 H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> · 3H<sub>2</sub>O 水溶液, 溶液由几乎无色变为深暗的棕红色, 继续搅拌 30 分钟。在 4℃左右的冰箱存放至少 3 天后方可使用。

### (2) SiO<sub>2</sub> 吸附 Au 晶种

3.2 中得到的 Au@SiO<sub>2</sub> 乙醇溶液, 加入 50 μL APTES 进行硅烷化, 室温下搅拌 12 小时, 然后回流 1 小时。离心、清洗, 重新分散到乙醇溶液中备用。取 10 ml 上步制得的存放 3 天以上的超小金纳米粒子, 加入 1 mL 硅烷化的 Au@SiO<sub>2</sub> 乙醇溶液, 缓慢搅拌过夜, 使小 Au 纳米粒子吸附到 Au@SiO<sub>2</sub> 结构上。离心, 除去上清液, 保留沉淀部分, 清洗, 分散到水溶液中。

### (3) SiO<sub>2</sub> 外 Au 壳的生长

配制 K-Au 溶液: 称取无水碳酸钾 0.05g, 溶于 200mL 超纯水中, 搅拌 15 分钟, 加入 2.5×10<sup>-3</sup>mol/L 的 H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> · 3H<sub>2</sub>O 水溶液 4mL, 搅拌 40 分钟以上,

使溶液由黄色变为几乎无色。避光条件下搅拌过夜，贮存在暗处备用。

取以上 K-Au 溶液 8mL, 加入一定量硅烷化并吸附 Au 晶种的 Au@SiO<sub>2</sub> 乙醇溶液, 搅拌 10 分钟, 然后在剧烈搅拌下, 加入 20 $\mu$ L 甲醛, 保持反应 1 小时。根据反应物配比的不同, 最终得到从蓝色到紫色的溶液。

### 3.表征方法及样品制备

**扫描电镜(SEM)样品的制备:** 用滴管吸取产品溶液, 滴在切割为 5mm $\times$ 5mm 的小硅片上, 以导电胶将硅片固定在样品台上, 进行扫描电镜观察。扫描电镜观察是在冷场发射扫描电子显微镜(S4800, 日本日立公司)上进行。

**透射电镜(TEM)样品的制备:** 用滴管吸取产品溶液滴在喷有碳膜的铜网和高分辨微栅上。TEM 观察在 JEM-200CX 透射电子显微镜(JEM-2000FX TEM, JEOL Company)上进行, 工作电压为 160kV; HRTEM 的测试在场发射高分辨透射电镜(Tecnai F30 TEM, FEI Company)上进行, 工作电压为 300kV。

**紫外-可见吸收光谱(UV-Vis):** 将样品溶液装入比色皿, 以超纯水为参比, 在紫外-可见吸收光谱仪(U-4100 spectrophotometer, HITACHI company)上进行测试, 波长范围为 300nm $\sim$ 800nm, 扫速 120nm/min。

### 3.3.2 实验结果及讨论

#### 1. SiO<sub>2</sub> 外生长 Au 层条件的探索

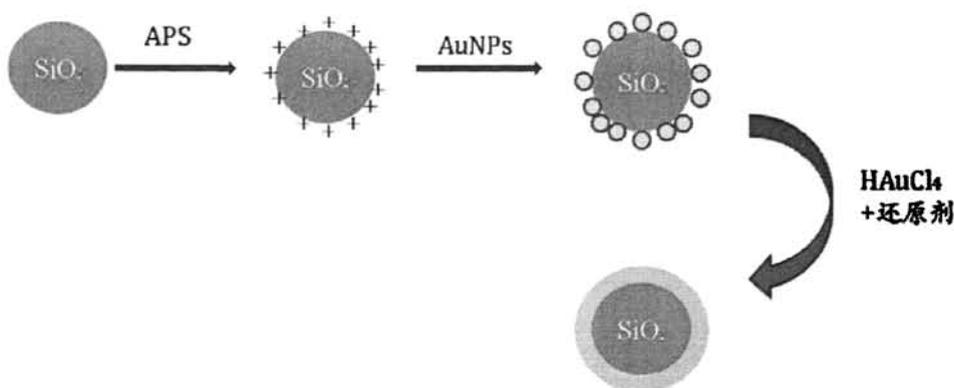


图 3-8 SiO<sub>2</sub>@Au 结构合成方法示意图

根据文献报道<sup>[201,202]</sup>, 在 SiO<sub>2</sub> 外生长 Au 等贵金属壳层, 一般采取如图 3-8 所示的方法, 即先将 SiO<sub>2</sub> 纳米粒子进行硅烷化, 使其表面带正电, 然后加入提

前制备的带负电的小金纳米粒子, 依靠静电作用, 这些小金纳米粒子会吸附到 SiO<sub>2</sub> 表面作为晶种, 再加入氯金酸和还原剂, 吸附的小金纳米粒子就会在 SiO<sub>2</sub> 表面长大, 直至长成完整的金壳。借用此法用于我们之前合成的 Au@SiO<sub>2</sub> 结构上, 即可以得到我们期望的 Au@SiO<sub>2</sub>@Au 三层结构。在将它用于 Au@SiO<sub>2</sub> 结构之前, 为了得到比较优化的反应条件, 并简化实验, 我们在前期的条件探索实验中, 直接采用 SiO<sub>2</sub> 而非 Au@SiO<sub>2</sub> 来进行下一步的 Au 壳生长。

#### (1) SiO<sub>2</sub> 层硅烷化的必要性

首先, 通过 Stöber 方法合成了不同粒径的 SiO<sub>2</sub> 纳米粒子。图 3-9 给出了 SiO<sub>2</sub> 纳米粒子的 SEM 和 TEM 电镜结果, 其中(a), (c)中 SiO<sub>2</sub> 纳米粒子的直径约为 200 多纳米, 而(b), (d)为 90nm。

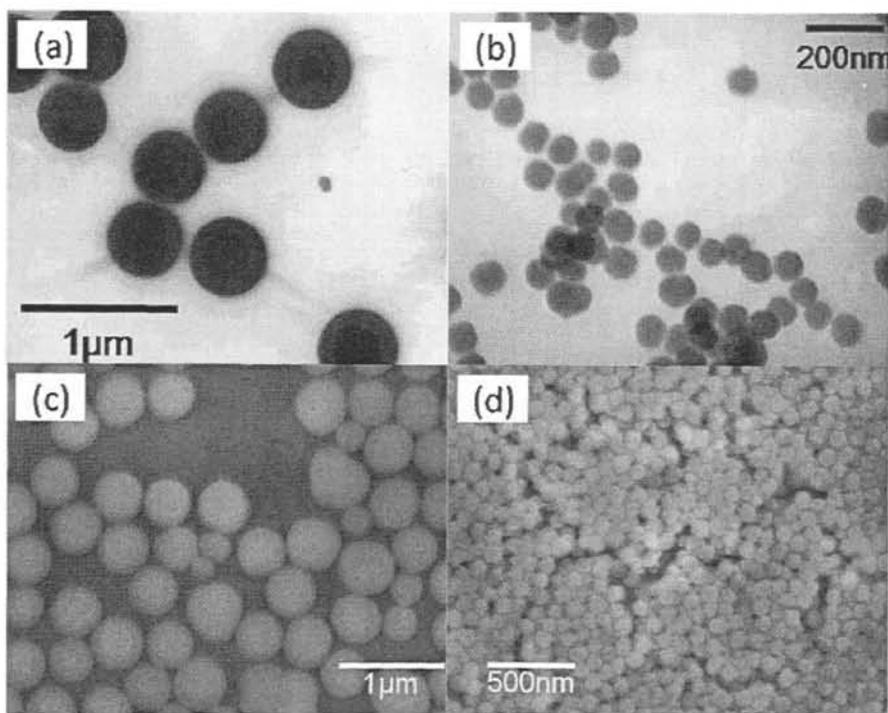


图 3-9 Stöber 方法合成的 SiO<sub>2</sub> 纳米粒子(a, b 为 TEM, c, d 为 SEM)电镜表征结果

用 3-氨基丙基-三乙氧基硅烷(APTES)对 SiO<sub>2</sub> 纳米粒子进行硅烷化修饰, 图 3-10(a)为硅烷化修饰前, (b)为修饰后的 SiO<sub>2</sub> 纳米粒子。从图中我们可以看出, 修饰前后 SiO<sub>2</sub> 纳米粒子的形貌在电镜下未观察到明显的变化, 但修饰前后改变

了 SiO<sub>2</sub> 粒子表面的电性，在后续实验中可以证明，如果略去硅烷化步骤，或者硅烷化修饰的条件只在常温下进行，而没有 1 小时的加热回流过程，都不能使 SiO<sub>2</sub> 粒子在下一步反应中吸附足够多的小金晶种，进行接下来的金壳生长。如图 3-11 所示，以上两种情况，都无法得到预期的 SiO<sub>2</sub>@Au 结构，而只能得到在 SiO<sub>2</sub> 粒子外一些不均匀分布的长大的 Au 颗粒。

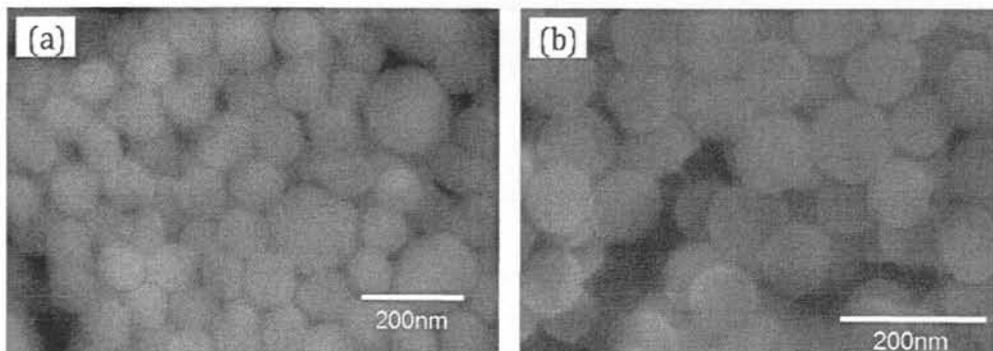


图 3-10 硅烷化修饰前后 SiO<sub>2</sub> 纳米粒子形貌比较

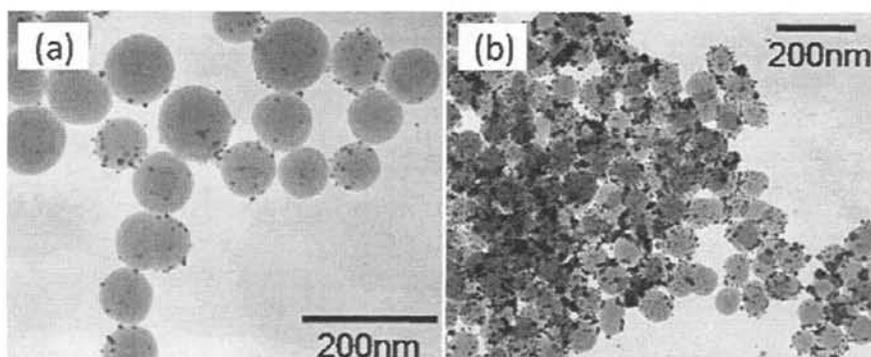


图 3-11 (a)未进行硅烷化，(b)常温下硅烷化的 SiO<sub>2</sub> 纳米粒子进行金壳生长得到的产物

此外，用 3-巯基丙基-三甲氧基硅烷(MPTMS)代替 APTES 对 SiO<sub>2</sub> 粒子进行硅烷化修饰，但并未因为巯基可以跟 AuNPs 形成 Au-S 键而吸附更多的小 AuNPs，得到更好的结果，相反却使小 Au 纳米粒子发生较明显的聚集，如图 3-12 所示。

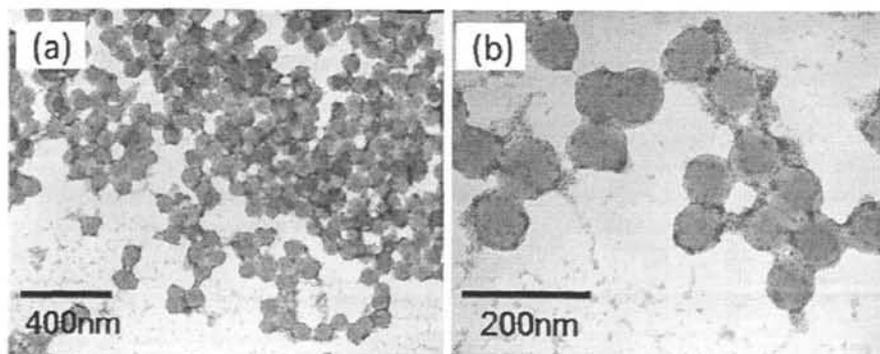


图 3-12 用 MPTMS 硅烷化的 SiO<sub>2</sub> 纳米粒子吸附小 AuNPs

(2) 小金纳米粒子合成方法的选择

利用硼氢化钠还原制得的小金纳米颗粒，作为晶种吸附到硅烷化的 SiO<sub>2</sub> 粒子上，得到的结果如图 3-13 所示，可以看到这样 SiO<sub>2</sub> 粒子上吸附的 AuNPs 的覆盖率较低，而且 Au 粒子有明显的聚集现象，不利于下一步的 Au 壳生长。

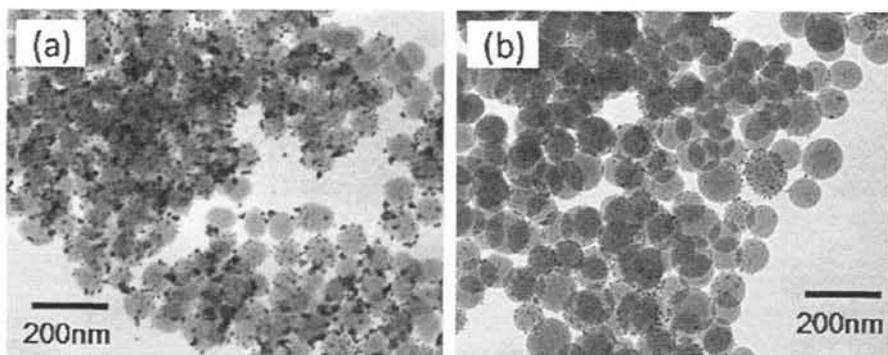


图 3-13 NaBH<sub>4</sub> 还原 Au 作为晶种吸附于 SiO<sub>2</sub> 纳米粒子表面

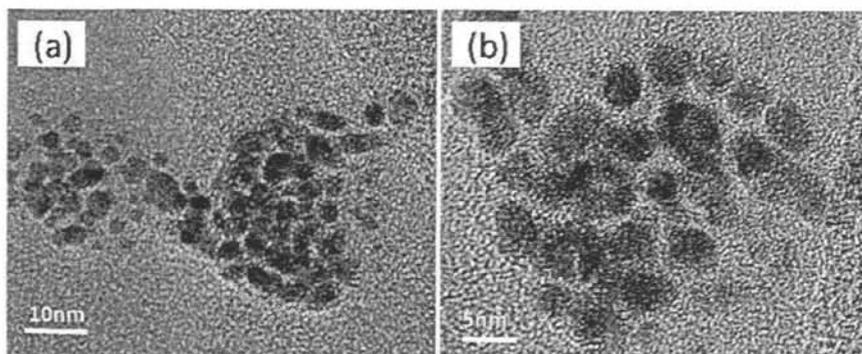


图 3-14 THPC 还原得到的 AuNPs 的 HRTEM 表征结果

而利用四羟基甲基氯化磷(THPC)还原可以得到更小的金纳米粒子, 粒径大约只有 2~3nm, 其高分辨透射电镜表征结果如图 3-14 所示。将这种极小的 AuNPs 和硅烷化过的 SiO<sub>2</sub> 混合, 就能使其较均匀的吸附于 SiO<sub>2</sub> 表面(如图 3-15 所示), 便于下一步金壳层的还原生长。

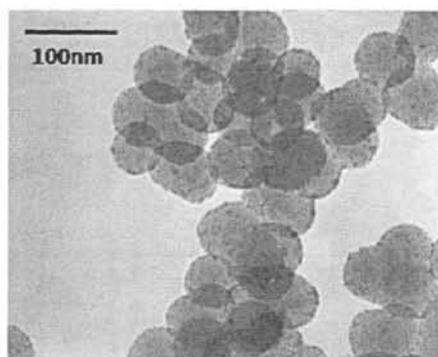


图 3-15 硅烷化 SiO<sub>2</sub> 纳米粒子吸附 THPC 还原的 AuNPs 的 TEM 表征

### (3) 还原剂的选择

SiO<sub>2</sub> 纳米粒子吸附小 Au 晶种后, 需要加入 K-Au 溶液和还原剂, 进一步还原氯金酸, 使 SiO<sub>2</sub> 表面的小 Au 长大。我们尝试了 NaBH<sub>4</sub>、盐酸羟胺(NH<sub>2</sub>OH·HCl)、巯基丁二酸(MSA)、甲醛四种还原剂。从图 3-16 中可以看出, a 为 NaBH<sub>4</sub> 还原的产物, 由于 NaBH<sub>4</sub> 还原性过强, 只得到一些长大的 Au 颗粒, 稀疏的分散于 SiO<sub>2</sub> 壳和溶液中; b 改用还原性弱于 NaBH<sub>4</sub> 的盐酸羟胺, 结果有一定改进, 但还原长大的 Au 颗粒不够均匀, 可以看到有些 SiO<sub>2</sub> 壳上的 Au 仍然较小; c、d 采用之前用于晶种法还原生长 Au 纳米粒子的弱还原剂巯基丁二酸, 由于它的还原性较弱, 且巯基的保护对生长有一定抑制, 所以生长过于缓慢, 反应 1 小时, 甚至过夜后, 都未见小 Au 颗粒明显的长大; e、f 所用还原剂为甲醛, 从电镜照片中可以看出所得产物为 SiO<sub>2</sub> 表面较均匀的覆盖了长大后的 Au 纳米粒子, 在此反应中是较理想的还原剂。因此在下面的反应中, 我们采取甲醛为还原剂, 来进行 SiO<sub>2</sub> 外的 Au 壳生长。

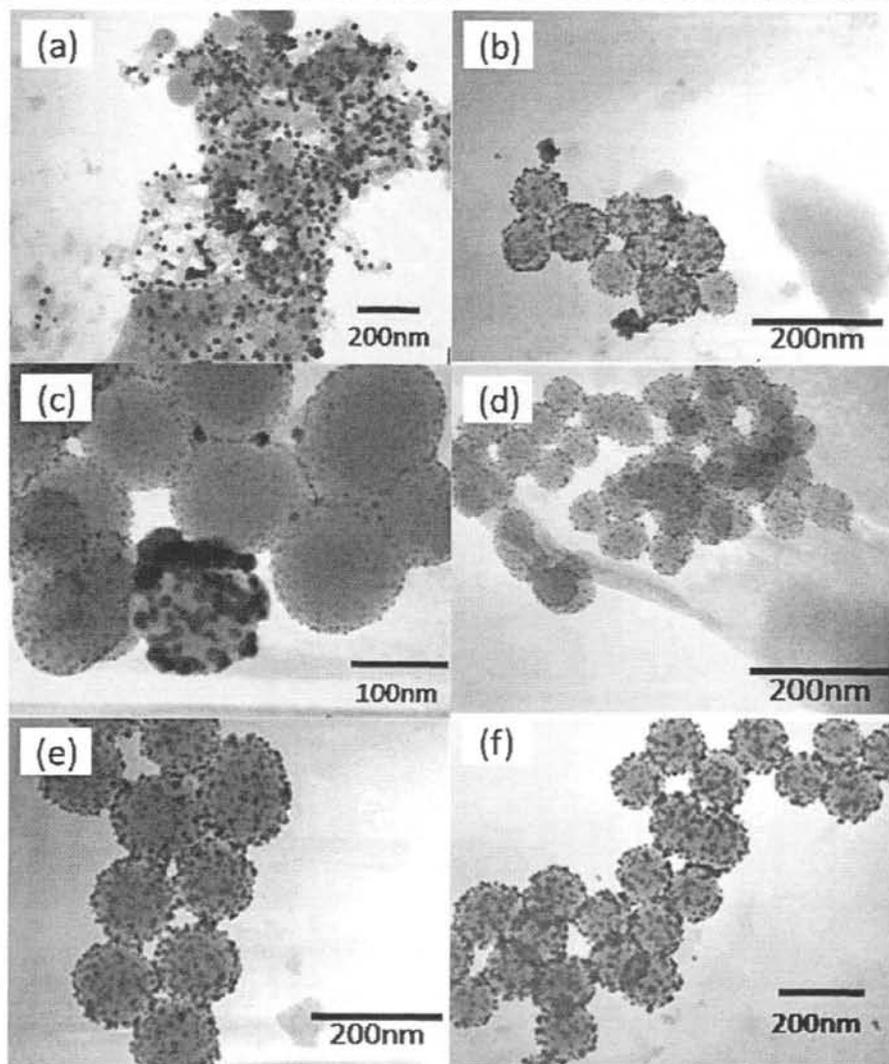


图 3-16 不同还原剂使 SiO<sub>2</sub> 上 Au 生长的 TEM 结果

(a, NaBH<sub>4</sub>; b, 盐酸羟胺; c, d, MSA; e, f, 甲醛)

#### (4) Au 壳的生长

通过改变反应物中修饰后二氧化硅和 K-Au 溶液的配比,可以在 SiO<sub>2</sub> 表面得到不同覆盖度的 Au 粒子,直至长成完整 Au 壳层,且 Au 壳层厚度可控。通过紫外可见光谱(图 3-17),可以看到随着二氧化硅表面的 Au 增多,吸收峰从 500 多纳米移到 600~700 纳米之间。图 3-18 A、B、C、D 中加入 SiO<sub>2</sub> 和 K-Au 溶液的体积比分别为 1:1、1:8、1:16、1:50,可以看出随着 K-Au 溶液比例增大, SiO<sub>2</sub> 表面 Au 的覆盖度也逐渐增加,直至长成一层完整的 Au 壳,此时再增加 K-Au

溶液的量，壳层就会随之加厚。

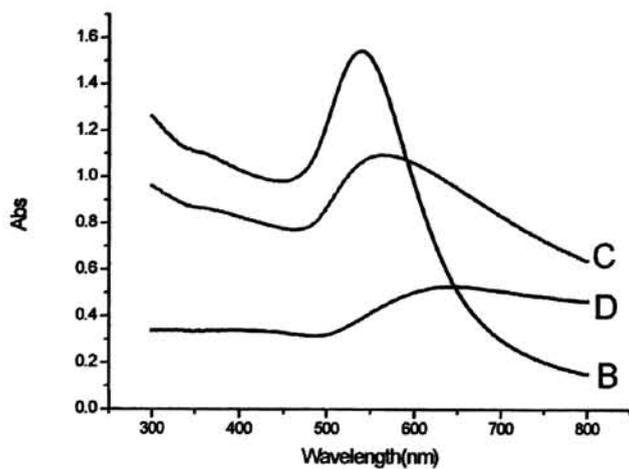


图 3-17 不同 Au 壳覆盖度的 SiO<sub>2</sub> 纳米粒子 UV-vis 光谱图(分别对应图 3-18 中的 B、C、D 产物)

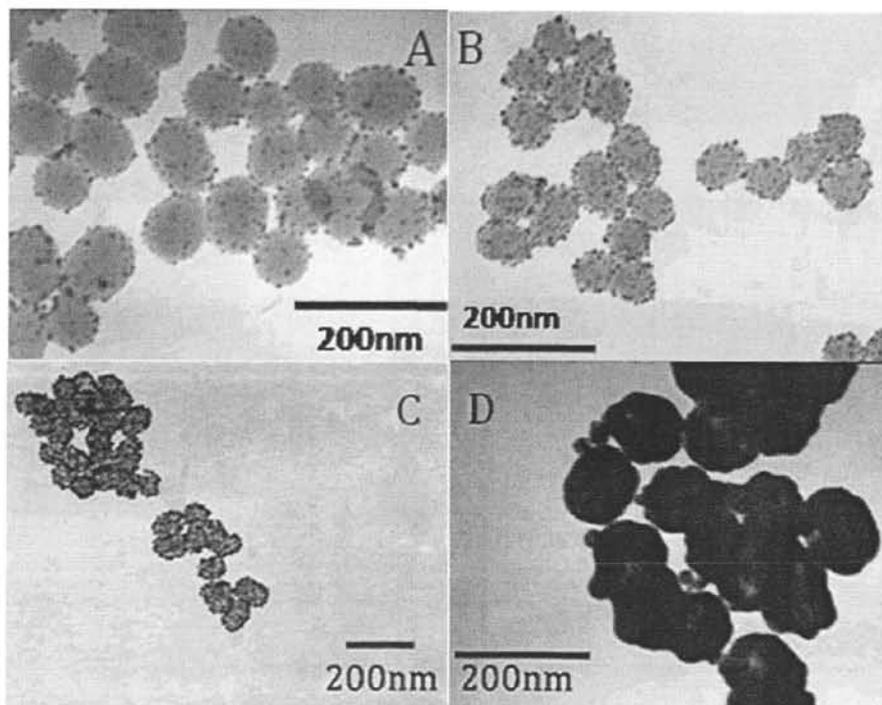


图 3-18 不同 Au 壳覆盖度的 SiO<sub>2</sub> 纳米粒子 TEM 表征结果

## 2. Au@SiO<sub>2</sub>@Au 三层结构的合成

用 3.2 节中合成的 Au@SiO<sub>2</sub> 核壳纳米粒子代替上述的 SiO<sub>2</sub> 纳米粒子, 并采用以上探索的 Au 壳生长条件: 即将 Au@SiO<sub>2</sub> 核壳粒子用 APTES 进行硅烷化修饰, 然后吸附 THPC 还原的小 Au 纳米粒子, 加入 K-Au 溶液和还原剂甲醛, 进行金壳的还原生长。图 3-19 给出了整个 Au@SiO<sub>2</sub>@Au 三层结构生长过程的 TEM 表征照片, 从最初的 15nm AuNPs (图 a), 通过 Stöber 方法长成 Au@SiO<sub>2</sub> 纳米粒子(图 b), 然后硅烷化修饰, 并吸附小 AuNPs (图 c), 最后加入还原剂和氯金酸长成三层结构(图 d)。从图 3-20 的紫外-可见吸收光谱图可以看出随着各步反应的进行, 溶液的紫外吸收光谱有明显的变化, 显示了纳米粒子结构的变化。

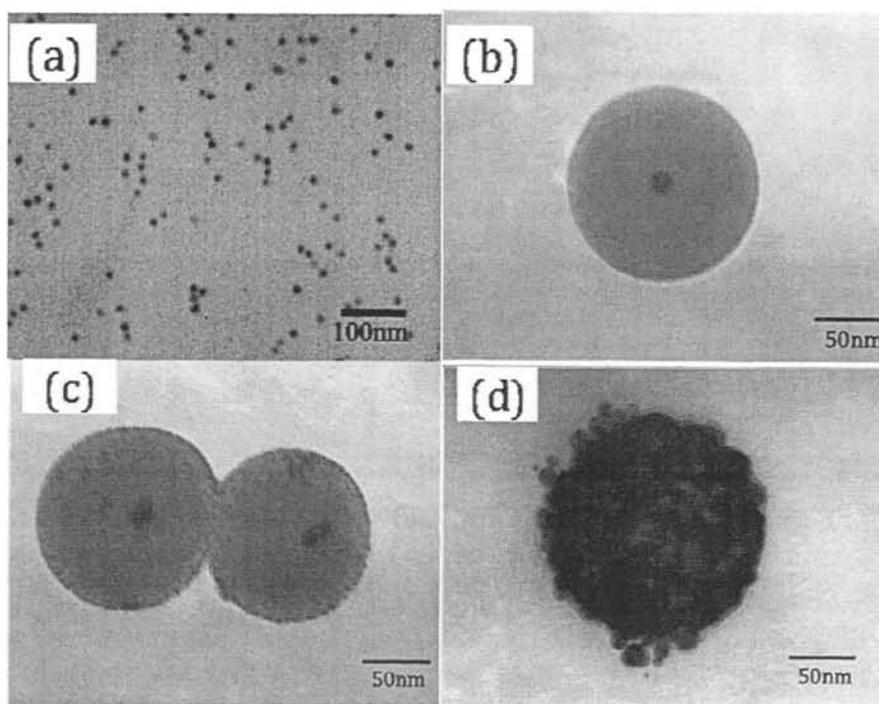


图 3-19 Au@SiO<sub>2</sub>@Au 三层结构生长过程 TEM 表征结果

(a, 15nm Frens 法生长 AuNPs; b, Stöber 方法合成的 Au@SiO<sub>2</sub>;  
c, Au@SiO<sub>2</sub> 吸附小 AuNPs; d, Au@SiO<sub>2</sub>@Au 三层结构)