

北京大学

硕士学位论文

Au@SiO<sub>2</sub>@Au核壳纳米结构的合成及其表面增强拉曼光谱性能  
研究

姓名：赵文竹

申请学位级别：硕士

专业：物理化学

指导教师：徐东升

20090501

## 摘要

金纳米粒子在催化、生物等许多领域具有广泛应用，特别是在表面增强拉曼研究中可以作为很好的SERS活性衬底。核壳结构的金属纳米复合材料能大大改善纳米粒子的稳定性，并且可以产生一些新的性质。本论文合成了金纳米颗粒，并将其包裹形成 $\text{Au@SiO}_2$ 及 $\text{Au@SiO}_2\text{@Au}$ 核壳纳米粒子，并进行SERS检测，主要包括以下几个方面：

1. 通过 Frens 法以及巯基丁二酸为还原剂和保护剂的晶种法合成不同粒径的金纳米粒子(15~100nm)，粒径尺寸可以调控，单分散性随粒径尺寸增加而变差，形成的金溶胶可以在几周内稳定存在。

2. 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  $\text{SiO}_2$  壳层，得到了  $\text{Au@SiO}_2$  核壳复合粒子的结构， $\text{SiO}_2$  壳层厚度可以通过改变方法和反应条件来调控。以上合成的  $\text{Au@SiO}_2$  结构可以进一步吸附小 Au 纳米颗粒并长大，直至形成 Au 壳层，首次得到了  $\text{Au@SiO}_2\text{@Au}$  三层核壳结构。我们通过实验优化了反应条件，并且可以通过调节  $\text{Au@SiO}_2$  和 K-Au 溶液的用量，来改变外层 Au 的覆盖度及壳层厚度。此方法合成的三层结构每一层的 Au 或者  $\text{SiO}_2$  的厚度可以通过较简单的方法来分别控制，以适应不同的应用需要。

3. 对以上合成的结构进行初步的 SERS 测试：证明  $\text{Au@SiO}_2\text{@Au}$  三层核壳结构可以作为较好的 SERS 活性衬底，对 4-巯基吡啶和 2-萘硫酚两种拉曼分子的拉曼信号都有很好的增强效果，同单纯的拉曼分子溶液相比，检测限可以较大提高，并且相同条件下，信号强度明显强于 Au 纳米粒子作为活性衬底，也强于  $\text{Au@SiO}_2$  和  $\text{SiO}_2\text{@Au}$  等过程产物，证明这种增强效果是由两层 Au 共同引起的。此外，还证明了随着外层 Au 的覆盖度增加以及  $\text{SiO}_2$  厚度的减小，SERS 效果加强。

关键词：金纳米粒子、二氧化硅、核壳纳米粒子、表面增强拉曼散射

# The Synthesis and SERS Characteristics of Au@SiO<sub>2</sub>@Au Nanoparticles

*Wen-zhu Zhao (Physical Chemistry)*

Directed by *Dong-sheng Xu*

Gold nanoparticles have a wide application in many research fields concerning catalyst, biology, nanoelectronics and sensor. Particularly, they can be used as active substrate in surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS). The stability of AuNPs can be improved by forming core-shell nanocomposites. In this thesis, gold nanoparticles were synthesized and wrapped as Au@SiO<sub>2</sub> and Au@SiO<sub>2</sub>@Au core-shell structure, which is analyzed by SERS. This dissertation mainly contains the following parts.

Gold nanoparticles with different sizes arranging from 15nm to 100nm were synthesized by Frens method and crystal nucleus method using mercaptosuccinic acid (MSA) as reducing and protective agent. Both methods can regulate the sizes of the AuNPs in different arranges, and the monodispersity degrades as the size of the AuNPs increasing. Moreover, the sol-gel of AuNPs can be stable within a few weeks.

The Au@SiO<sub>2</sub> core-shell nanoparticles can be obtained by Stöber method and two-step method, coating 15nm and 50 nm AuNPs with SiO<sub>2</sub> shell, the thickness of which can be regulated by changing synthesis method and reaction condition. The above synthesized particles can adsorb smaller gold nanoparticles and grow up till Au shell is formed, which results in a three-layered Au@SiO<sub>2</sub>@Au structure. Through the experiments, the reaction conditions were optimized and the thickness of the outside Au layer can be changed by regulating the amount of Au@SiO<sub>2</sub> and K-Au solution. And the thickness of each layer of the Au@SiO<sub>2</sub>@Au particle can be controlled separately according to different needs.

The SERS analysis of the above composites demonstrated that the three-layered Au@SiO<sub>2</sub>@Au core-shell structure could significantly enhance the Raman signal of 4-mercaptopyridine and 2-thionaphthol as a good active substrate in SERS.

Comparing to pure solution, its detection limit can increase several orders of magnitude. And in the same condition, its signal intensity was evidently stronger than that of solution with Au as active substrate and intermediate products such as Au@SiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>@Au, which proved that the enhancing effect was caused by both Au layers. In addition, it also illustrated that the effect of SERS improved with the thickness of the outside Au layer increasing and the thickness of SiO<sub>2</sub> decreasing.

**Keywords: Gold nanoparticles(AuNPs), Silica(SiO<sub>2</sub>), Core-shell nanoparticles, Surface-enhanced Raman Scattering(SERS)**

# 版权声明

任何收存和保管本论文各种版本的单位和个人，未经本论文作者同意，不得将本论文转借他人，亦不得随意复制、抄录、拍照或以任何方式传播。否则，引起有碍作者著作权之问题，将可能承担法律责任。

# 北京大学学位论文原创性声明和使用授权说明

## 原创性声明

本人郑重声明： 所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品或成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本声明的法律结果由本人承担。

论文作者签名： 日期： 年 月 日

## 学位论文使用授权说明

(必须装订在提交学校图书馆的印刷本)

本人完全了解北京大学关于收集、保存、使用学位论文的规定，即：

- 按照学校要求提交学位论文的印刷本和电子版；
- 学校有权保留学位论文的印刷本和电子版，并提供目录检索与阅览服务，在校园网上提供服务；
- 学校可以采用影印、缩印、数字化或其它复制手段保存论文；
- 因某种特殊原因需要延迟发布学位论文电子版，授权学校  一年 /  两年 /  三年以后，在校园网上全文发布。

(保密论文在解密后遵守此规定)

论文作者签名： 导师签名：

日期： 年 月 日

# 第一章 绪论

## 1.1 表面增强拉曼散射简介

### 1.1.1 拉曼散射及拉曼光谱

1928年，印度物理学家拉曼（C. V. Raman）在研究苯的光散射过程中发现了光的拉曼散射效应，即散射光中除已知的与入射光频率相同的瑞利（Rayleigh）散射光外，还包含频率增加和频率减小的成份，其中散射光频率比入射光频率低的部分称为斯托克斯（Stokes）散射，高的部分称为反斯托克斯（Anti-Stokes）散射，两者统称为拉曼光谱。

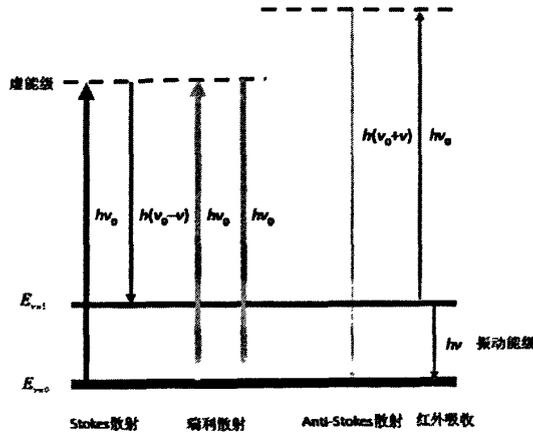


图 1-1 拉曼和瑞利散射的能级图<sup>[1]</sup>

图1-1是拉曼散射的基本原理图<sup>[1]</sup>。当频率为 $\nu_0$ 的单色光作用于分子时，可能发生弹性碰撞或非弹性碰撞。原来处于基态 $E_{v=0}$ 的分子受到能量为 $h\nu_0$ 的入射光子激发而跃迁到一个受激虚态，因其不稳定而立即辐射跃迁回到基态 $E_{v=0}$ ，此过程对应于弹性碰撞，辐射跃迁的频率为 $\nu_0$ ，为瑞利散射线；处于虚态的分子也可以辐射跃迁到激发态 $E_{v=1}$ ，这种过程对应于非弹性碰撞，光子的部分能量传递给分子，辐射跃迁的频率为 $\nu_0 - \nu$ ，为拉曼散射的斯托克斯线。类似的过程也可能发生在处于激发态 $E_{v=1}$ 的分子受到能量为 $h\nu_0$ 的入射光子激发而跃迁到受激虚态，而后辐射跃迁回到激发态 $E_{v=1}$ ，此过程对应于弹性碰撞，辐射跃迁的频率为 $\nu_0$ ，为瑞利散射线；处于虚态的分子也可能跃迁到基态 $E_{v=0}$ ，这种过程对应于

非弹性碰撞，光子从分子振动或转动中得到能量，辐射跃迁的频率为 $\nu_0 + \nu$ ，为拉曼散射的反斯托克斯线。在瑞利散射中，光子仅改变动量，而不改变能量；在拉曼散射中，光子不仅改变其动量，还同时发生分子能量与分子振动转动能量之间的交换。不难看出，斯托克斯和反斯托克斯线与瑞利线之间的能量差分别为 $-h\nu$ 和 $+h\nu$ ，即两者对称地分布于瑞利线两侧。

拉曼谱线的数目、拉曼位移和谱线强度等参量提供了被散射分子及晶体结构的有关信息，揭示原子的空间排列和相互作用。每个分子产生的拉曼光谱谱带的位移大小，数目多少，谱带强度和形状等都直接与分子的振动及转动相关，因此拉曼光谱和红外光谱一样属于与分子结构相关的分子光谱，研究拉曼光谱可以得到有关分子结构的信息。经过80多年的发展，拉曼光谱在有机化学、无机化学、生物化学、物理学、催化、分子光谱学、表面化学、材料科学等领域发挥了重要的作用，成为这些学科中的重要研究手段。

### 1.1.2 表面增强拉曼的发现及其特点

拉曼光谱技术发展以来，主要受限于其灵敏度，由于拉曼散射效应是个非常弱的过程，其光强仅约为入射光强的 $10^{-10}$ ，因此拉曼信号很弱，一般不能用于表面分析，要对表面吸附物种进行拉曼光谱研究几乎都要利用某种增强效应。

当选取的入射激光波长非常接近或处于散射分子的电子吸收峰范围内时，拉曼跃迁的几率大大增加，使得分子的某些振动模式的拉曼散射截面增强高达 $10^6$ 倍，这种现象称为共振拉曼效应(Resonance Raman)。共振拉曼增强使得检测亚单层量的分子成为可能。但是只有少数分子具有与处于可见光区的激发光相匹配的电子吸收能级，而且，共振拉曼不是一种表面专一的效应，特别是研究固液界面时，溶液中相同物种可能会对表面谱产生严重的干扰，因而，共振拉曼对于表面拉曼光谱研究不是很适合。

1974年，Fleischmann研究小组首次发现了表面增强拉曼散射效应(Surface Enhanced Raman Scattering, 简称SERS)。他们在对光滑银电极表面进行粗糙化处理后，首次获得吸附在银电极表面上单分子层吡啶分子的高质量的拉曼光谱<sup>[2]</sup>，但他们将其归因为电极真实表面积的增加而使吸附的吡啶分子的量的增加。随后，1977年，Jeamaire、Van Duyne<sup>[3]</sup>和M. G. Albrecht、Creighton<sup>[4]</sup>等人通过系统的实验和计算发现吸附在粗糙银表面上的每个吡啶分子的拉曼散射信号与

溶液相中的吡啶的拉曼散射信号相比,增强约 6 个数量级,因此,这里除了粗糙表面积的增加,还存在一种巨大的以前从未被人们所认识的拉曼散射增强效应,即 SERS 效应。当一些分子吸附到某些粗糙金属表面,如金、银、铜的表面时,就会表现出 SERS 效应,SERS 具有很高的灵敏度,能检测吸附在金属表面的单分子层和亚单分子层的分子,同时又能给出表面分子的结构信息,因此是一种很好的表面光谱技术。SERS 发现后很快在表面科学、分析科学和生物科学等领域得到广泛的应用,为深入表征各种表面(界面)的结构和过程提供分子水平上的信息,如鉴别分子(离子)在表面的键合、构型和取向以及材料的表面结构。目前,SERS 在表面或界面吸附、催化过程、LB 膜结构、生物化学及痕量分析等领域起着越来越大的作用。

30 多年来,通过多方的实验及理论计算研究,人们对 SERS 进行了不断的探索,对其基本特点获得的公识主要有以下几点:

- 1) 衬底材料:有增强效应的衬底材料主要集中在 Au、Ag、Cu 这三种贵金属。银是最容易观察到增强效应的材料,且增强因子最大。
- 2) 表面粗糙化是产生增强效应的必要条件。
- 3) 许多分子都能产生 SERS 效应:包括无机分子、有机分子和大分子,其主要的先决条件是分子能吸附到衬底材料表面。比较容易观测到增强效应的分子大部分是那些含有  $\pi$  键、孤对电子和环结构的分子,那些具有饱和结构的分子则难以观察到 SERS 效应。
- 4) SERS 强度与分子离基体表面的距离有关:SERS 强度随着分子离金属基体表面距离的增加而迅速降低。SERS 效应按照距离分为长程性(分子离开表面几纳米至几十纳米仍有增强现象)和短程性(分子离开表面几纳米增强效应便迅速减弱)两种类型。
- 5) 频率和相对强度的变化:由于 SERS 光谱和普通拉曼光谱中的谱带的位置比较相似,因而能用来进行分子鉴别。但 SERS 光谱中谱带的相对强度和谱带宽度与普通拉曼光谱很不同。
- 6) SERS 强度和激发光频率的关系:许多实验表明,SERS 强度随激发光频率降低而增强,一般在黄光或红光区达到最大,然后随激发光频率降低而下降。
- 7) SERS 强度与吸附分子在金属基体表面覆盖度的关系:在单分子层吸附的情

况下, SERS 强度与覆盖度的关系是非线性的。

8) 异常的退偏比: 普通拉曼光谱中, 谱带的退偏比在  $0\sim 0.75$  之间, 而所有 SERS 谱带的退偏比都在  $0.6\sim 0.75$  之间。

9) 拉曼跃迁的选择定则在 SERS 中被放宽: 普通拉曼光谱中谱带的出现完全遵守拉曼跃迁的选择性规则, 即仅为红外活性的振动模式不会出现在普通拉曼光谱中, 但对 SERS 光谱, 选择性规则并不太严格, 有时在 SERS 光谱中能观察到仅为红外活性模式相应的谱带。

综上所述可以看到, 尽管进行了大量的实验和理论研究, 发现了不少规律, 但总的来说还存在着许多争论, 这些问题的存在影响了理论工作的深入开展。

### 1.1.3 SERS 的增强机理

对 SERS 产生的机理已提出的理论模型可分为两大类: 电磁增强和化学增强。分子的拉曼散射, 是分子在外电场作用下被极化, 产生偶极矩, 交变的偶极矩在发射过程中, 受到分子中原子间振动的调制, 从而出现拉曼散射光。电磁场增强机制认为金属表面的局域电场  $E$  的增强产生 SERS, 而化学增强机制认为 SERS 由分子的极化率  $\alpha$  的改变引起。两种模型都能解释部分实验结果, 但与另一些结果矛盾, 因此多数研究者认为这两种因素同时起作用, 且对 SERS 产生的相对贡献随体系的不同而不同。

#### 1. 电磁场增强机理

当导体的电子气体被激发出来后形成等离子体激元, 而局域在表面的等离子体激元即被称为表面等离子激元, 它能够在金属表面或者光栅上传播。表面等离子激元能够被激发的条件是有合适的激发光频率以及表面粗糙或者有大的曲率的金属表面, 如图 1-2 所示。在被光激发的条件下, 金属表面等离子激元共振能够极大的增强局域场强度, 从而激发光场和拉曼散射均被放大, 并产生拉曼增强效应。多年来, 发展了许多模型体系用于电磁场机制的研究, 例如单个小球、单个椭球、相互作用的小球、相互作用的椭球, 随机半球形粗糙表面和不规则形状等等。这些体系的处理有不同程度的复杂性。最简单的处理方法是静电近似法, 该法仅考虑基底不同的介电常数和电磁场传递的边界条件因素。

根据理论模型计算, 增强因子和局域场强度的四次方成正比, 因此局域场的微小增加就会产生较大的 SERS 增强。电磁场增强不需要分子和金属表面直接

接触，它的强度随着二者之间的距离指数下降。对于在金属球附近的单个分子，球的表面积 $\sim r^2$ ，所以增强因子与距离的依赖关系为 $G\sim[r/(r+d)]^{10}$ 。对于单个金或者银的胶体颗粒，最大的增强因子约为 $10^{6-7}$ <sup>[6-8]</sup>。理论结果表明更大的电磁场增强将出现在有尖锐边界线、曲率更大的位置。例如当球退化到一个边时，增强因子可达到 $10^{11}$ <sup>[9]</sup>。两个相互作用的颗粒当其相互靠近时也能获得显著的增强效应<sup>[10]</sup>。

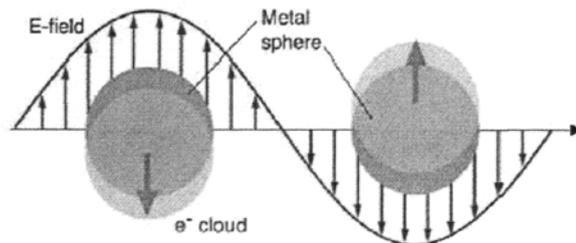


图 1-2 金属纳米粒子的表面等离子体共振模型示意图<sup>[5]</sup>

电磁场增强机理可以解释：为什么在 Au、Ag、Cu 表面有较强的 SERS 作用，为什么只有粗糙表面才有 SERS 现象，在离基体表面较远处也能观察到 SERS 增强效应，SERS 增强对入射光的入射角的依赖关系等；但由于其不需要金属基体和吸附分子之间特殊的化学键，因此无法解释为何不同吸附分子之间存在差异。

## 2. 化学增强原理

另外一些实验证据也表明存在着另一个与电磁场增强完全独立的增强机制。例如，电磁场增强机制对于吸附在金属表面的分子没有选择性的增强效应，而实际上吸附在金属表面的 CO 和 N<sub>2</sub> 在相同条件下，增强因子差别达到了 200。而这两个分子的极化率相近，在金属表面的吸附定位情况也相似，产生这一现象的原因很难用电磁场增强机制解释。另外电极上 SERS 增强因子随电压变化现象也说明存在另一种增强机制，即化学增强机制。

化学增强机制中最引人注意的是电荷转移模型。它认为当分子吸附到金属基底表面时，金属的费米能级与分子的 LUMO 或 HOMO 之间存在着一定的能级差。当波长合适的激发光照射到金属表面时，电子可以由金属的费米能级附近共振跃迁到分子的 LUMO，或者分子的 HOMO 跃迁到金属的费米能级，从而改变了分子的有效极化率，产生 SERS 效应，如图 1-3 所示。

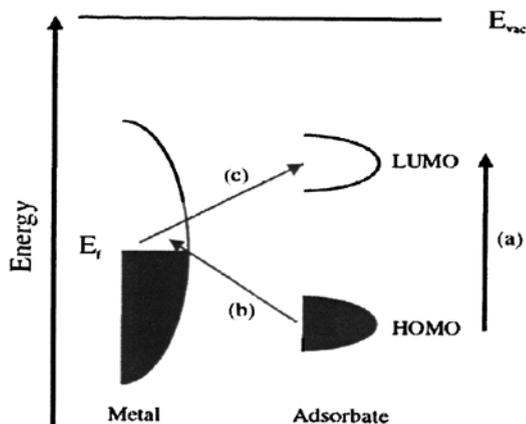


图 1-3 SERS 的电荷转移模型示意图(黑色部分表示有电子填充)

一般认为化学增强的增强因子的数量级为  $10\sim 10^2$  [11,12]。对于常规拉曼谱线，它们的峰位、线宽和相对强度都是由分子本征性质所决定的，与实验条件无关。由于化学增强的结果，分子与金属相互作用使得拉曼频率发生移动的同时拉曼峰相对强度发生变化。强度梯度导致了选择定则的不严格，可以观测到原来禁阻的拉曼谱线 [13,14]。

### 3.两种增强原理比较

电磁增强模型，以金属的表面等离子共振模型为代表，它具有长程效应，起源于电磁波与粗糙化金属表面的相互作用，因而与吸附分子的种类无关，是一种具有普遍性的增强作用；化学增强是一种短程效应，一般来说，只有与金属接触的第一层分子才有化学增强效应，由于化学增强的发生需要吸附分子与金属在电子结构、能级结构上的匹配，因此化学增强不具有普遍性，只对某些特殊基底上的特殊分子才存在。在电磁增强模型中已对光栅、球、椭球等形状的金属表面做了定量计算；在化学增强模型中还没有定量计算，只是提出了“活位”、“增原子”等概念。迄今为止，对 SERS 产生的机理还没有真正的了解，人们所提出的模型或多或少地能解释部分实验结果，但与另外一些实验事实相矛盾。还没有一个完善的理论可以解释所有 SERS 的实验特征，但现在大多数的研究者都认可物理机制和化学机制同时起作用，它们对 SERS 产生的相对贡献随体系的不同而不同。SERS 机理的研究是表面科学研究中的一个极具挑战性的课题，对它的深入研究将大大推动表面科学的发展。

### 1.1.4 SERS 的研究进展

20 世纪 90 年代后期至今, SERS 在理论、方法以及应用上发展迅猛, 其中最突出的成果包括单分子表面增强拉曼散射 (SM-SERS)、过渡金属上的 SERS、针尖增强拉曼光谱 (TERS) 和表面增强共振拉曼散射 (SERRS) 等。

其中最重要的发展当数 SERS 成为单分子科学的研究手段。Nie 与 Emory 于 1997 年在 *Science* 上报导了在少数单个棒状粒子或由数个粒子聚合而成的银纳米粒子上, 存在高达 12~15 个数量级的 SERS 增强因子<sup>[15]</sup>。这些具有极高 SERS 活性的纳米粒子被称为热粒子 (hot particles)。实验发现热粒子的 SERS 活性与粒子的形状及入射光的极化方向紧密相关。与此同时, Kneipp 等发现, 60 nm 粒径的单个球形金纳米粒子即使在表面等离子激元共振激发的条件下, 其最大增强因子也仅有 3 个数量级, 然而, 一旦数个金粒子聚集在一起构成数百纳米的聚合物, 在适当频率的激发光 (通常在近红外) 作用下, 即使在排除共振拉曼的影响后 SERS 增强因子也可高达 14 个数量级<sup>[16]</sup>。金、银溶胶纳米粒子某些活性部位高达  $10^{14}$ ~ $10^{15}$  的 SERS 增强因子使得其信号足够检测到吸附在溶胶颗粒表面或粒子之间结合部的单个分子的拉曼光谱。这种能够获取单个分子的振动信息的能力相对以前只能获取大量分子的平均信息而言, 无疑是个巨大的进步。它对于拓宽 SERS 在物理、化学及生物医学等领域的应用以及为更深入了解 SERS 增强机理等提供了大量至关重要的信息。随后, Kneipp 在 1999 年的一篇综述中介绍了包含五种不同分子的单分子检测, 并对实验设计和单分子 SERS 的证据进行了详细总结<sup>[17]</sup>。而 Nie 小组也研究了达到最大 SM-SERS 增强时激发线波长与 Ag 或 Au 尺寸的对对应关系。他们认为在 488、568 和 647nm 激发波长下 Ag 纳米粒子对应的最佳尺寸分别为 70nm、140nm 和 190~200 nm, 增强因子可达  $10^{15}$ ; 在 647nm 红光下 Au 纳米粒子对应的最佳尺寸为 63nm, 增强因子可达  $10^{14}$ <sup>[18,19]</sup>。另外他们还通过 TEM 和 AFM 对“热粒子”(hot particles)的形状、含量进行了研究<sup>[20]</sup>。除了在金、银溶胶上进行单分子检测, Aroca 将染料分子嵌入并彼此隔离在脂肪酸的 LB 膜上, 然后沉积在银岛膜上, 结合 SERRS 可实现单分子检测<sup>[21]</sup>, 此法从分子角度入手提高了样品的结构可控性。Futamata 和 Maruyama 结合 SERS 活性、弹性散射、发射光谱和远场散射的数值模拟证实了位于相邻纳米粒子之间的单个分子的 SERS 表现出很大的增强和闪烁现象 (信号强度随时间快速、重复地改变)

[22]。尽管对于单分子 SERS 的理解还需进一步研究,但这一发展为 SERS 注入了新的活力。

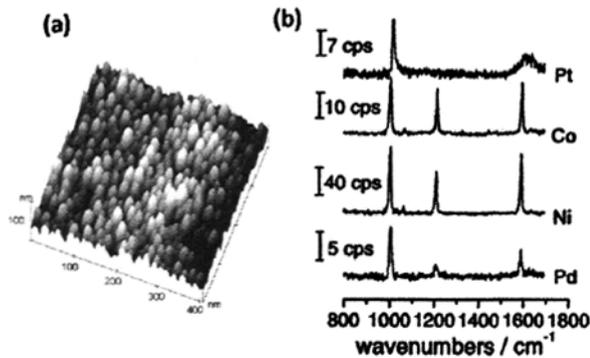


图 1-4 (a)具有 SERS 活性的 Ni 纳米棒阵列的 AFM 照片

(b)吡啶吸附于不同过渡金属的 SERS 光谱<sup>[32]</sup>

SERS 的另一重要进展是将基底从贵金属拓展到过渡金属、半导体<sup>[23]</sup>以及金属-半导体混合结构等体系。上世纪 80 年代中, Fleischmann 和 Weaver 两个小组将极薄的过渡金属层(几至几十原子层)沉积在有较高 SERS 活性的 Ag 和 Au 电极表面上,利用 SERS 长程作用获得过渡金属表面吸附物种的 SERS 信号<sup>[24,25]</sup>。90 年代后期, Weaver 小组报道了在 SERS 活性的 Au 表面沉积无针孔(pinhole-free)的过渡金属薄层(1-2nm),对铂系金属上的分子的吸附和反应开展系统的研究<sup>[26-28]</sup>。田中群课题组利用共聚焦显微拉曼和特定的表面粗糙技术,在过渡金属 Pt、Ni、Ru、Rh、Pd、Fe 和 Co 表面得到 1-4 个数量级的增强<sup>[29-32]</sup>,如图 1-4 为几种过渡金属作为活性衬底的吡啶的 SERS 光谱。以 SERS 为手段对铂系金属的电催化进行研究,弥补了红外中需要单晶、光滑或低粗糙度表面的样品限制,容易获得  $600\text{cm}^{-1}$  以下的信息,更有利于研究金属和吸附物的作用机理。SERS 技术扩展至过渡金属体系,为研究具有重大应用背景的如燃料电池、金属的腐蚀和缓蚀等体系提供了最直接的检测手段,标志着该技术已基本克服了 20 多年来 SERS 应用范围较窄这一困扰 SERS 技术发展和应用的难题。

由于 SERS 信号中的大部分来源于基底上少数的活性位,因此 20 多年前 Arawind 和 Metiu 就从理论上提出在基底上 1nm 的半球范围内足以产生非常高的

局部等离子体共振激发<sup>[33]</sup>。2000年几个小组先后利用不同的扫描探针显微技术(SPM)和拉曼光谱联用将这一设想实现<sup>[34-36]</sup>。常用的SPM仪器包括AFM、SNOM和STM,针尖为曲率半径为几十纳米的非常尖的Ag或Au针尖,通过SPM将其控制在与样品非常近的距离(1nm)。此时,若将合适波长的激光照射在针尖上,就可能在针尖和样品之间的间隙激发出局部等离子体,使该区域内的电磁场得到极大的增强。由于该方法是利用SPM针尖使样品的信号得到增强,因而又称为针尖增强拉曼光谱技术(Tip-Enhanced Raman Spectroscopy,TERS)。虽然理论上认为针尖增强可达 $10^9$ ,但事实上一般增强在 $10^2\sim 10^4$ 左右,最高达 $10^6$ 。目前,该技术并没有成熟,大量探索性的工作仍在进行。此外,各种仪器的日新月异使得拉曼光谱仪和等速电泳、高效液相色谱、差示扫描量热和表面等离子体共振等多种技术联用得以实现,以及人们对SERS的创新性认识为SERS带来勃勃生机,有越来越广阔的应用。

### 1.1.5 SERS的应用研究

SERS技术主要用来研究与吸附分子有关的表面现象,包括:确定分子种类;测定吸附分子在表面的取向、结构和构型;确定吸附分子与基底结合的基团;研究吸附分子的表面反应和化学反应动力学;研究分子的共吸附现象等。SERS的高灵敏度加上拉曼光谱特有的高选择性,使SERS成为有力的表面检测和分析工具。目前的最主要的应用一方面在于化学物种,如一些化学试剂、爆炸物的痕量检测;另一方面在于生物分子的检测,甚至在活体细胞中生物物种的检测。

对于SERS在生物细胞方面的应用研究,首先要考虑的是增强基底的设计和引入,金纳米粒子由于其良好的生物相容性和一定的表面化学活性,是生物体系中常用的SERS活性基底;其次要考虑的是拉曼探针分子的设计和引入,一方面要求具有较大的散射截面,另一方面要求探针分子作为过渡,使本身不能直接吸附在金纳米粒子表面的生物分子连接在金纳米粒子表面,或者通过探针分子的设计使金纳米粒子转移到指定的细胞部位。

Porter研究组<sup>[37]</sup>利用SERS研究了feline calici Virus(FCV)病毒分子在化学修饰的金纳米粒子上的定量吸附,通过如图1-5(a)所示的样品制备过程得到一个Au纳米粒子与基底耦合的SERS活性基底,此方法的检测限为每毫升 $10^6$ 个病毒分子,在 $10^6\sim 10^8$ 个病毒/mL浓度范围内,特征峰的拉曼强度与浓度成线性关

系(图 1-5c), 可依据此线性关系来检测未知 FCV 浓度溶液中 FCV 分子的含量。

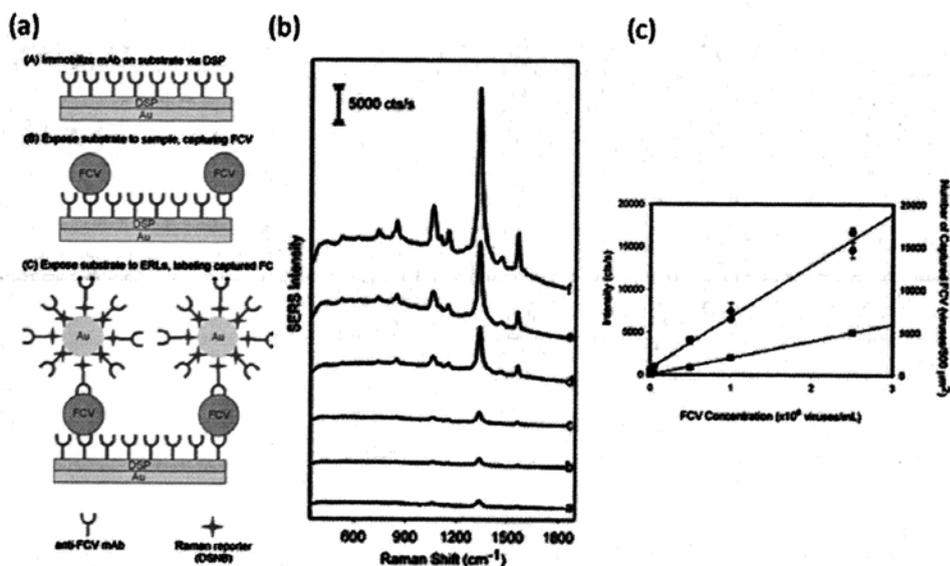


图 1-5 (a)样品制备示意图 (b)SERS 强度与病毒浓度的关系 (c)SERS 强度与 AFM 观察到的病毒个数随浓度的对比关系<sup>[37]</sup>

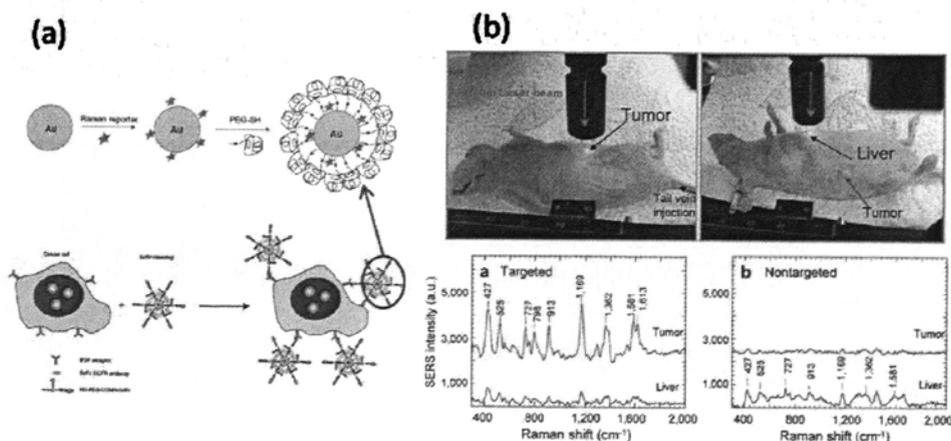


图 1-6 活体肿瘤检测(a)SERS 探针纳米粒子的制备示意图(b)活体癌细胞 SERS 比较<sup>[38]</sup>

Qian 等<sup>[38]</sup>报道了利用 SERS 在活体中进行癌细胞的检测, 利用抗体-抗原结合作用得到了利用金纳米粒子作为 SERS 活性基底的 SERS 探针纳米粒子(图 1-6a), 并将其皮下注射到老鼠体内, 5 小时候后, 得到其在 785nm 的激发光下的拉曼光谱(图 1-6b), 可以看出加入 SERS 探针纳米粒子进行靶向定位的拉曼峰明显, 可以用这种粒子对表皮生长因子(EGFR)异常的癌细胞进行活体检测。

总的说来, SERS 的研究在最初十几年间, 主要集中在 SERS 的特性和机理。近年来, 随着相应技术的发展, 研究工作更多的转向 SERS 的应用方面, SERS 在生物、化学等检测方面发挥着越来越大的作用, 预计未来这方面的研究也会更加活跃。

## 1.2 金纳米粒子及核壳复合纳米粒子

近年来, 随着“纳米”逐渐走进人类的生活, 纳米科技迅猛发展。纳米粒子作为纳米材料中重要的一种, 它的结构、形态、特性、制备和应用等, 也受到越来越多的关注。纳米粒子一般指尺寸在 1nm~100nm 之间的粒子, 是三维都处于纳米尺度的 0 维纳米材料。它具有体积效应、表面效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应 (Macroscopic Quantum Tunneling, MQT) 等, 并因此在热、电、磁、光、敏感特性和表面稳定性等方面, 表现出一系列不同于常规粒子的性质, 并且展现了广泛的应用前景, 得到广泛的研究。

### 1.2.1 金纳米粒子的结构特点及性质

金纳米粒子作为金属纳米粒子家族中的成员, 是目前研究最为广泛的材料之一, 与块状金不同, 金纳米粒子的价带和导带是分开的。当金粒子尺寸足够小时, 会产生量子尺寸效应, 引起金纳米粒子向绝缘体转化, 并形成不同能级间的驻电子波<sup>[39]</sup>。当其能级间隔超出一定的范围并发生单电子跃迁时, 将表现出特殊的光学和电子学特性, 并且由于它的高催化活性以及能通过自组装形成纳米结构等, 在纳米电子学<sup>[40,41]</sup>、纳米光子学<sup>[42-44]</sup>、化学反应催化<sup>[45-47]</sup>、传感器<sup>[48]</sup>、生物标记<sup>[49]</sup>, 以及构建具有二维和三维结构新材料<sup>[50]</sup>等诸多领域都具有广阔的应用前景。

金纳米粒子是由一个基础金核 (原子 Au) 及包围在外的双离子层构成, 紧连在金核表面的是内层负离子 ( $\text{AuCl}^{2-}$ ), 外层离子层  $\text{H}^+$  则分散在胶体间溶液中, 以维持金纳米粒子的稳定状态<sup>[51]</sup>。图 1-7 是金纳米粒子微观结构示意图<sup>[52]</sup>。金纳米粒子的基础金核并非是理想的圆球核, 较小的金纳米粒子基本是圆球形的, 较大的金纳米粒子 (一般指大于 25 nm 以上的) 多呈椭圆形。金粒子具有很高的电子密度, 在电子显微镜下可以很清楚地观察金纳米粒子颗粒的形态。不同粒径的金纳米粒子会呈现相应的颜色, 金纳米粒子粒径 (10~70 nm) 与最大吸收峰之间呈线性相关, 基本符合如下直线回归方程:  $Y=0.4271X+514.56$ 。最大吸收峰

主峰宽度越小，颗粒越均匀；主峰宽度越大，颗粒越不均匀<sup>[53]</sup>。金纳米粒子的表面等离子共振带在 500nm~600 nm 之间，其位置取决于金纳米粒子的尺寸、形貌和周围环境的介电性质、温度。

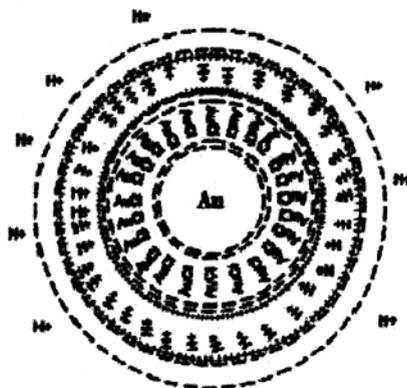


图 1-7 金纳米粒子微观结构示意图（金核/吸附层/扩散层）<sup>[52]</sup>

### 1. 表面等离子共振特性

表面等离子共振是金纳米粒子最重要的性质之一，水和玻璃中的金溶胶呈现出深红色便是表面等离子共振的结果。金纳米粒子表面受到入射电磁波影响而产生电子云共振，在 520nm 可见光区域内出现表面等离子共振。对金纳米粒子表面等离子共振进行研究，既为发展金属价带理论提供了大量的信息，也是金纳米粒子光学分光特性研究的重要内容。根据 Mie 理论<sup>[54]</sup>和 Maxwell-Garnett<sup>[55]</sup>理论，不同粒径、不同尺寸、不同形状的金纳米粒子其表面等离子共振峰的位置和形状不同，也因此在宏观下能观察到不同颜色的 AuNPs 溶液(图 1-8)，其共振峰的移动或峰形变化<sup>[56]</sup>，可以用于检测生物聚合物是否与金纳米粒子发生吸附。

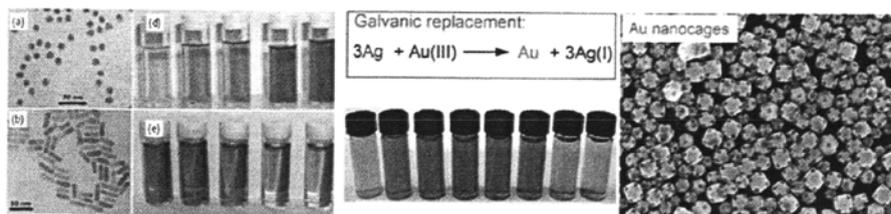


图 1-8 不同尺寸和形貌的 AuNPs 的外观颜色和电镜图片<sup>[57- 58]</sup>

### 2. 荧光特性

当金纳米粒子被芘基<sup>[59]</sup>、聚辛基苯硫基<sup>[60]</sup>等探测基团包裹，因共振能量迁

移而产生荧光特性。采用荧光转化技术,在尺寸约为 25nm 的金纳米粒子水溶液中观测到光发射衰减现象,其发射带大约为 2.34eV,同时伴随有热电子的弛豫现象<sup>[61]</sup>。金纳米粒子的荧光特性在生物光子学以及材料科学中引起广泛的兴趣,如在含有不同氨基酸的金纳米粒子自组装结构中掺入螺吡喃可以使外层氨基酸产生辐射<sup>[62]</sup>,根据这一性质可用来设计光控开关。

### 3. 超分子与分子识别特性

金纳米粒子的可控组装为分子识别提供了重要的途径。金纳米粒子与某些有机官能团通过氢键<sup>[63]</sup>、 $\pi$ - $\pi$  键<sup>[64]</sup>、范德华力<sup>[65]</sup>和抗体-抗原<sup>[66]</sup>等相互作用结合后,紫外-可见光谱、红外光谱等谱图中代表该识别体的特征峰会发生变化,从而达到识别、检测的目的。同时,金纳米粒子与被识别体的官能团结合后也可以诱导超分子结构的形成,如目前 DNA 诱导金纳米粒子组装结构的形成就引起人们的广泛兴趣。金纳米粒子的超分子与分子识别特性使得它在生物传感器领域具有广阔的应用前景。

### 4. 电化学性质

对己基硫醇单分子层包裹的金纳米粒子进行循环伏安、差示脉冲伏安以及计时电流法分析发现,金纳米粒子具有 15 种氧化态<sup>[67]</sup>。对有机单分子层保护的纳米粒子进行研究发现,金纳米粒子的表面存在双电层电容,其作用相当于一个纳米尺寸的电极,并且双电层电容值随包覆粒子烷基链长度的减少而增加<sup>[68]</sup>。

### 5. 其它性质

对于物理方法制备的含有 5nm 以上金粒子的二维超晶格结构,其电子行为在低温下受库仑阻塞效应的影响<sup>[69]</sup>,这一性质可用于制备单电子器件。

TiO<sub>2</sub> 纳米粒子内因储有电子而在紫外光照射下显蓝色,掺入金纳米粒子后电子从 TiO<sub>2</sub> 转移至金纳米粒子,局部蓝色消失,而且导致 TiO<sub>2</sub> 的费米能级负移约 22mV,光催化活性显著提高<sup>[70]</sup>。

此外,金纳米粒子的表面原子所占比例远高于块状金,表面活性高,熔点较块状金 (>1000℃) 低很多,只有 300~400℃,1ms 的激光辐射便可对其加工<sup>[71]</sup>。

## 1.2.2 金纳米粒子的应用研究

### 1. 在催化剂中的应用

由载体负载的金纳米粒子作为某些化学反应的催化剂有很好的活性,由此开

辟了金作为催化剂的应用新领域。金纳米粒子催化剂与其它金属催化剂相比有如下特性：(1)催化性能因制备方法不同而有很大的差异，催化性能与金粒子尺寸、载体种类、金与载体间的相互作用等有关；(2)金催化剂表观活化能极小，因而金纳米粒子催化剂的低温活性好，性能优良。Haruta等人<sup>[72,73]</sup>自1989年陆续报导了Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>等负载高分散金纳米粒子后在CO和H<sub>2</sub>氧化、NO还原、水煤气反应、CO<sub>2</sub>催化加氢、甲醇燃烧反应中的高催化活性，引起化学领域的广泛关注。金纳米粒子还具有很好的电催化活性。沉积在玻碳电极上的烷基硫醇-金纳米粒子可将CO<sup>[74]</sup>和CH<sub>3</sub>OH<sup>[75]</sup>电化学氧化为CO<sub>2</sub>或者CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>。沉积于硼掺杂金刚石上的、平均粒径为60nm的金纳米粒子对O<sub>2</sub>还原的电催化活性要比多晶金粒子高20倍<sup>[76]</sup>。金纳米粒子对CH<sub>3</sub>OH氧化和O<sub>2</sub>还原的良好电催化性能使其在燃料电池领域有着很好的应用前景。

## 2. 在生物检测中的应用

金纳米粒子与寡核苷酸之间的聚合可以产生颜色由红到蓝的变化，同时表面等离子共振峰发生红移<sup>[77]</sup>，红移的范围为520nm~600nm。这一变化对于DNA传感技术非常重要，它为采用DNA碱基对在空间上构筑纳米结构DNA序列的精确识别等提供了多种可能，可用于生物传感器、疾病诊断、基因提取等许多方面。金纳米粒子的组成以及热力学聚合的稳定性都将影响体系的光学、力学以及电子特性，这为金纳米粒子对多种物质进行传感奠定了基础。目前可以达到的最高传感精度为10<sup>-14</sup>~10<sup>-15</sup>mol/L。

金纳米粒子-抗体与抗原之间的识别作用可用于生物化验和制备生物器件上。对金纳米粒子作为生化分析的特殊标记物的研究始于20世纪60年代，金纳米粒子可和多种生物分子(抗体、激素及蛋白质)结合，具有制备简单、化学性质稳定、易于标记、且可实现重复标记等优点，在临床医学中，免疫金标记在生化免疫分析中发挥着突出的作用。目前对金纳米粒子-蛋白质结构的研究集中于抗体修饰表面或者形成二次抗体-金纳米粒子结构，在免疫化验中，这种抗体检测可以通过对示踪金纳米粒子的检测得出抗体的含量，它在研制人类血清免疫化验的生物传感器方面将发挥重要的作用<sup>[78]</sup>。蔡强等人<sup>[79]</sup>通过采用纳米金修饰羊抗兔IgG反应，形成抗原-抗体-纳米金复合体，有序聚集成量子点阵列，改变电荷输运途径并提高电导性，克服了免疫亲和反应引起的导电性弱的缺点，实现了简

便有效的免疫电检测。

### 3. 在修饰电极中的应用

张英等人<sup>[80]</sup>采用恒电位沉积法,在玻碳电极表面将氯金酸直接还原,制备出对对苯二酚有电催化氧化作用的纳米金修饰电极。在优化的实验条件下,对苯二酚在该修饰电极上发生了可逆的氧化还原反应,氧化电位大大降低,峰电流显著增大,检出限达到 $10^{-6}$  mol/L。张宏等人<sup>[81]</sup>在研究多巴胺在纳米金修饰玻碳电极上的电化学反应时发现,纳米金不仅对多巴胺和抗坏血酸的氧化有催化作用,而且对多巴胺还有良好的富集作用。由于纳米金表面带有负电荷,能排斥带负电的抗坏血酸,因此,大大提高了测定多巴胺的选择性。若将纳米金修饰到微电极上,可用于活体检测。

### 4. 非线性光学

近年来,高速光通信、光信号处理及光计算领域的飞速发展极大地推动了非线性光学材料的研究。金纳米粒子具有很强的三级非线性敏感度和近于共振的非线性响应,因此含有金纳米粒子的玻璃可用于制备非线性光学器件。将金纳米粒子植入到玻璃载体中,测得材料的三级非线性光学敏感度可以达到 $1.2 \times 10^{-7}$  esu<sup>[82]</sup>。对掺杂金纳米粒子的玻璃进行非线性光学响应研究发现,松弛时间随着金粒子尺寸的下降而增加<sup>[83]</sup>。将金纳米粒子注入到其它载体中,如硅孔、聚合物载体以及硫醇配合体中都产生了不同的非线性光学性质。

除以上应用外,金纳米粒子在光电子器件等其它方面也有广泛的应用研究。作为最重要的三种 SERS 衬底材料之一,Au 纳米粒子虽然在增强效果上弱于 Ag 纳米粒子,但是其良好的稳定性和生物相容性,使其在检测特别是生物领域有更广阔的用途,有关不同形貌的金纳米粒子以及金纳米粒子组装的阵列,作为表面增强拉曼(SERS)的活性基底已有广泛报道。

#### 1.2.3 核壳复合纳米粒子

近年来,材料科学不断朝着交叉领域方向发展,为了提高纳米材料的性能,复合纳米粒子尤其是核壳型复合纳米粒子的研制受到了人们的泛关注。纳米复合材料(Nanocomposites)一词是 20 世纪 50 年代初由 Roy 和 Komameni 提出来的。与普通的复合材料不同,它是指两种或多种组分以纳米量级的微粒,即接近分子水平的微粒复合于基质中构成的一种复合材料。纳米复合材料的组成相中至少有