

金纳米棒的等离子体调控及增强共振拉曼散射研究

郭丽娜, 付文洁, 葛明*

南通大学化学化工学院, 江苏 南通
Email: *mge@ntu.edu.cn

收稿日期: 2021年7月28日; 录用日期: 2021年8月11日; 发布日期: 2021年8月31日

摘要

棒状金纳米的表面等离子体共振与纳米材料的形状、尺寸及介质的折射率紧密相关。通过对金纳米棒的光学性能调控可实现其在众多领域如药物释放、光热治疗、化学催化等方面的应用。本论文采用优化的油酸钠-CTAB种子生长法制备了尺寸均一、稳定性好的金纳米棒, 通过对生长过程中油酸钠、硝酸银和金种子用量的调控合成了不同长径比的金纳米棒, 探讨了不同因素对金纳米棒生长的影响。在此基础上, 利用表面增强拉曼光谱对该材料的表面增强共振拉曼散射(SERRS)效应进行了研究, 并实现了对染料分子罗丹明B的高灵敏检测。

关键词

金纳米棒, 种子生长法, 长径比, 表面增强共振拉曼散射

Study on Plasma Control and Enhanced Resonance Raman Scattering of Au Nano-Rods

Lina Guo, Wenjie Fu, Ming Ge*

College of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu
Email: *mge@ntu.edu.cn

Received: Jul. 28th, 2021; accepted: Aug. 11th, 2021; published: Aug. 31st, 2021

Abstract

Surface plasma resonance of Au nano-rods is closely related to the shape and size of materials and

*通讯作者。

文章引用: 郭丽娜, 付文洁, 葛明. 金纳米棒的等离子体调控及增强共振拉曼散射研究[J]. 物理化学进展, 2021, 10(3): 134-141. DOI: 10.12677/japc.2021.103013

the refractive index. The applications in many fields such as drug release, photothermal therapy, and chemical catalysis can be realized by adjusting the optical properties of Au nano-rods. In this thesis, the seed growth method with sodium oleate and CTAB was used to prepare Au nano-rods with uniform size and good stability. The Au nano-rods with different aspect ratios were synthesized by regulating the amount of sodium oleate, silver nitrate and gold seeds during the growth process. We discussed the influence of different factors on the morphology of Au nano-rods. On this basis, surface-enhanced resonance Raman scattering (SERRS) effect of the materials was investigated, and highly sensitive detection of Rhodamine B has been successfully achieved.

Keywords

Au Nano-Rods, Seed Growth Method, Aspect Ratio, Surface-Enhanced Resonance Raman Scattering

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

金纳米材料比其他贵金属材料具有更优异的光学性质、电学性质和催化性质，而其特殊的性质也与其化学组成和材料的形貌密切相关[1]。在众多金纳米材料中，虽然研究时间最早、最广泛的是球状金纳米颗粒，但金纳米棒因具有各向异性的光学性质以及较宽的光响应调制范围等优点得到了科学家们的广泛关注和研究。目前该材料在催化、光学和生物医学等领域已展现出巨大的应用前景。

各向异性的金纳米棒具有纵向和横向两种表面等离子体共振模式，即电子沿长轴振荡和沿短轴振荡呈现出的两种等离子体吸收峰，已有研究证实此等离子体吸收峰位只与金纳米棒的长径比和环境的介电常数有关[2]。通过改变金纳米棒的长径比可实现纵向表面等离子体共振峰位从可见光到近红外光区域的调节。而其横向吸收峰位一般位于 520 nm 附近，不会有大幅度变化，其对周围介质介电常数的变化也相对不敏感。

制备高产率及分散性均一的金纳米棒对于该材料的应用研究具有重要的意义。目前，金纳米棒的制备方法主要分为电化学法、湿化学法、光化学法以及物理法等[3] [4] [5] [6] [7]。早在 1989 年，Wiesner 等人发现还原氯金酸可以在小尺寸金核上制得不等轴的金纳米棒[8]。Martin 等人将电化学方法与模板法融合，通过改变模板孔径和控制沉积量改变棒的大小及形貌[9]。Yang 等人在双表面活性剂存在下通过紫外照射还原氯金酸得到了尺寸可调谐的金纳米棒[10]。湿化学法主要以种子生长法为代表，此方法由 Jana 等人提出[6]，并由 El-Sayed 和 Huang 等研究小组加以改进[11] [12]，这些研究证实了表面活性剂、硝酸银的含量及添加剂的种类对金纳米棒的形成具有显著的作用，但仍需深入比较及研究不同助剂对金纳米棒生长的影响。

本文采用以油酸钠为添加剂，CTAB 为稳定剂的种子生长法，通过改变油酸钠、硝酸银和金种子的用量，成功合成了不同长径比并且均一性优良的金纳米棒，调控了不同长径比金纳米棒的等离子体共振性质，并利用表面增强拉曼光谱研究了金纳米棒独特的增强共振拉曼散射效应，实现了对染料分子罗丹明 B 的高灵敏度检测。实验结果对金纳米棒在实际应用中的研究起到一定的促进及发展作用。

2. 实验部分

2.1. 仪器与试剂

采用法国 Jobin Yvon 公司的 iHR320 拉曼光谱仪，激发光源 He-Ne 激光器，激发光波长为 830 nm，

采用物镜为 50 倍的镜头, 到达样品上的最大激光功率为 5 mW; 峰位校准采用 P 型单晶硅(111)。

氯金酸($\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)购自国药集团化学试剂有限公司, 十六烷基三甲基溴化铵(hexadecyl trimethyl ammonium bromide, CTAB)、油酸钠($\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{NaO}_2$)购自上海润捷化学试剂有限公司, 硝酸银(AgNO_3)购自上海凌峰化学试剂股份有限公司, 其余试剂均为分析纯。

2.2. 金种子的制备

准确称取 0.3645 g CTAB, 再移取 9.9 mL 水, 置于清洗干净的 100 mL 烧瓶中, 超声至 CTAB 完全溶解, 时间 10~15 min。置于 30℃ 恒温磁力搅拌水浴锅反应, 移取并加入 100 μL 1% (g/mL) HAuCl_4 水溶液, 剧烈搅拌下再加入 1 mL 6 mM NaBH_4 水溶液, 搅拌 2 min, 恒温静置 30 min。

2.3. 金纳米棒的生长

准确称取 0.9 g CTAB 和不同含量的油酸钠, 同时移取 25 mL 水, 置于清洗干净的 100 mL 烧瓶中, 超声至瓶中固体完全溶解。置于 30℃ 恒温磁力搅拌水浴锅反应, 加入 4 mM AgNO_3 水溶液, 静置 15 min。在 700 r/min 的转速下加入 1.03 mL 的 1% HAuCl_4 水溶液, 保持该转速持续搅拌 90 min; 加入 150 μL 浓盐酸, 调整转速为 400 r/min 继续搅拌。最后加入 125 μL 0.064 mol/L 抗坏血酸水溶液, 剧烈搅拌后再加入不同体积的金种子溶液, 剧烈搅拌 30 s 后静置 12 h。

3. 结果与讨论

3.1. 添加剂油酸钠的影响

通过改变油酸钠用量(分别为 0.1152 g、0.1251 g、0.1356 g、0.1400 g、0.1465 g)调节金纳米棒尺寸, 其余步骤不变。实验制备了长径比为 4.5~6.2 的金纳米棒(见表 1), 从图 1 可以发现, 油酸钠的用量在此范围内, 金纳米棒会随着油酸钠用量的减小, 表现为长径比增加。即一定范围内, 油酸钠的比例越小, 所制得的金纳米棒越纤细。油酸钠的加入能在金纳米棒生长过程中会影响 CTAB 胶束的结构, 这种方法能产生较高长径比的金纳米棒, 并且油酸钠的加入能改善金纳米棒的均一性, 减少球状金纳米的生成。

由图 2 可知金纳米棒有两个特征吸收谱带, 即吸收峰波长在 520 nm 左右的横向等离子共振(Transverse surface plasmon resonance, TSPR)吸收峰和 840 nm 附近的纵向等离子共振(Longitude surface plasmon resonance, LSPR)吸收峰。LSPR 吸收峰随着油酸钠含量的增加发生蓝移, 金纳米棒的长径比减小; 同时, 油酸钠的增加使纵向吸收峰的峰形更加瘦尖, 显示所制备的金纳米棒尺寸较为均一。

Table 1. Statistical data of Au nano-rods prepared by changing the amount of sodium oleate

表 1. 改变油酸钠用量制备的金纳米棒统计数据

样品	油酸钠/g	长 - 径/nm	长径比	LSPR/nm
a	0.1152	80-13	6.2	861.0
b	0.1251	73-13	5.6	853.5
c	0.1356	67-13	5.2	846.0
d	0.1400	67-14	4.8	838.5
e	0.1465	67-15	4.5	834.0

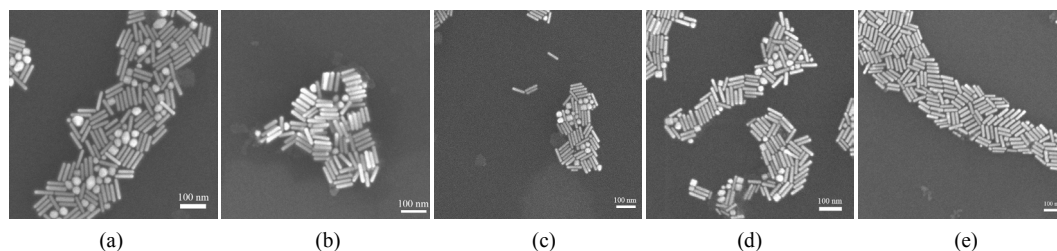


Figure 1. TEM images of Au nano-rods prepared with different amounts of sodium oleate
图 1. 不同油酸钠用量所制得的金纳米棒 TEM 图

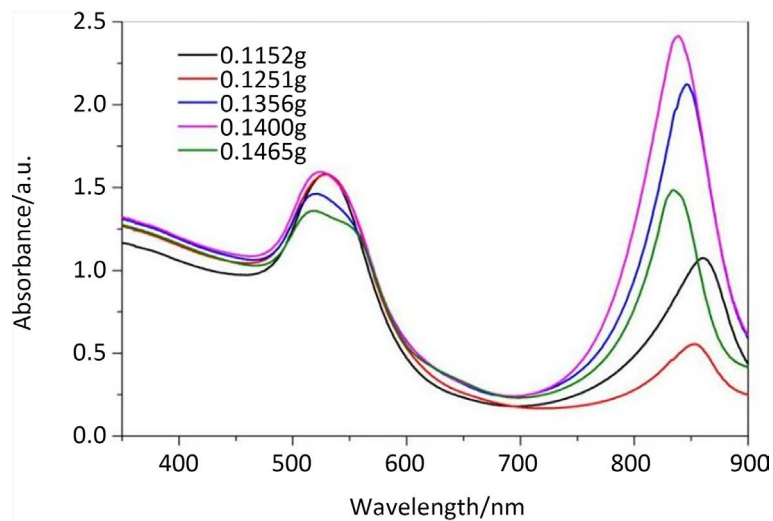


Figure 2. UV-vis spectra of Au nano-rods prepared by adjusting sodium oleate
图 2. 油酸钠调控金纳米棒的紫外光谱图

3.2. 硝酸银的影响

改变硝酸银用量分别为 1.6 mL、1.7 mL、1.8 mL、1.9 mL、2.0 mL，制备得到了长径比为 4.3~6.4 的金纳米棒(见表 2)，从图 3 可以发现，硝酸银的用量在此范围内，金纳米棒会随着硝酸银含量的增大，表现为长径比增加，并且硝酸银的增加可以适当提高金纳米棒的产率。由图 4 可见，金纳米棒两个纵横特征吸收峰明显。TSPR 吸收峰依旧保持在 520 nm 附近，LSPR 吸收峰随着硝酸银含量的增加发生红移，在本实验中最高调谐至 858 nm。当硝酸银含量较高时形状较为均一，产量较高。

Jin 等人研究发现 Br⁻ 离子的存在对金纳米棒的生长起到重要的作用，其可以刻蚀球状的纳米颗粒使其具有单一类型的单晶面，同时可避免孪晶种子的生成；二是可在一定程度上钝化材料的(111)和(100)晶面[13]。而 Ag⁺ 离子的加入可与 Br⁻ 离子形成 AgBr 进而沉积在金纳米棒表面，可限制横轴方向的生长。

Table 2. Statistical data of Au nano-rods prepared by changing the amount of silver nitrate
表 2. 改变硝酸银用量制备的金纳米棒统计数据

样品	硝酸银/mL	长 - 径/nm	长径比	LSPR/nm
a	1.6	60-14	4.3	825
b	1.7	73-14	5.2	840
c	1.8	73-13	5.6	849
d	1.9	75-13	5.8	854
e	2.0	80-13	6.4	858

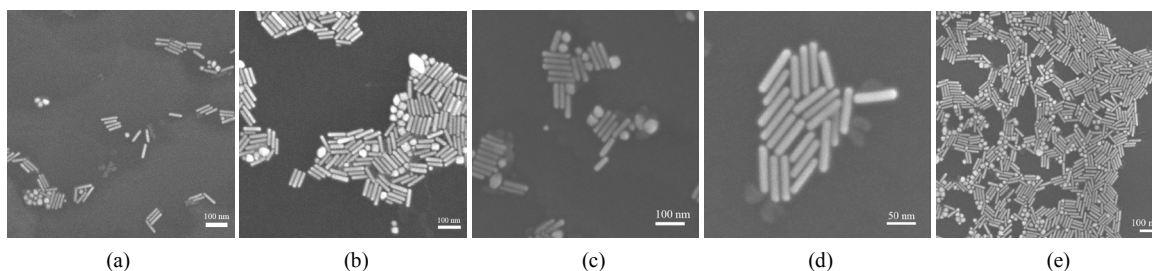


Figure 3. TEM images of Au nano-rods prepared with different amounts of silver nitrate

图 3. 不同硝酸银用量所制的金纳米棒 TEM 图

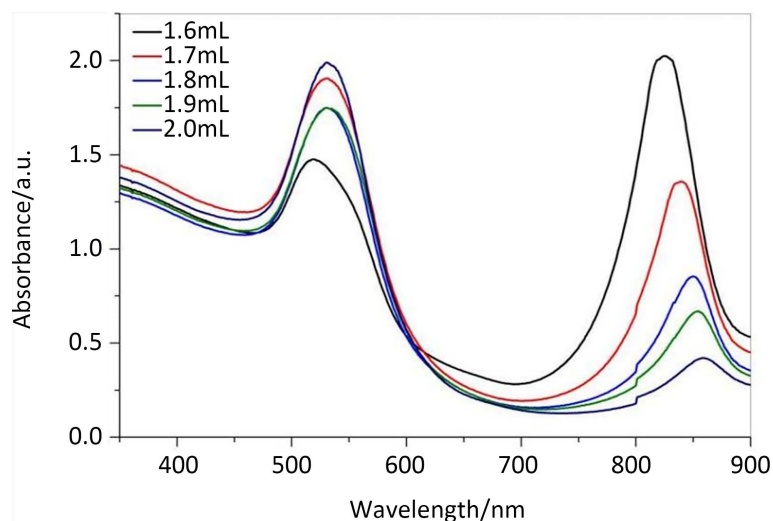


Figure 4. UV-vis spectra of Au nano-rods prepared by adjusting silver nitrate

图 4. 调控硝酸银制得金纳米棒的紫外光谱图

3.3. 金种子的影响

本实验通过改变金种子溶液的用量调控并研究了金纳米棒的相关性质，金种子溶液的用量分别为 48 μL 、40 μL 、32 μL 、24 μL 、16 μL ，制备出了长径比为 5.6~6.4 的金纳米棒(见图 5)。金纳米棒随着金种子用量的减少，横轴方向的减小幅度相对较大，从而表现为长径比增大。从表 3 可见，金种子用量会对 LSPR 峰位移及纳米棒的长径比造成明显影响。因用于形成金纳米棒的离子数不变，所以金种子用量的增加会使更少的金离子分散在金种子上生长，因而其尺寸会相应减小，并且通过对金纳米棒进行紫外光谱分析可知(见图 6)，LSPR 谱峰会随着金种子的增加而蓝移，这也验证了其长径比逐渐减小。

Table 3. Statistical data of Au nano-rods prepared by changing the amount of Au seeds

表 3. 改变金种子用量制备的金纳米棒统计数据

样品	金种子/ μL	长 - 径/nm	长径比	LSPR/nm
a	48	84-15	5.6	842.5
b	40	82-14	5.8	846.0
c	32	77-13	5.9	849.5
d	24	73-12	6.1	853.0
e	16	77-12	6.4	862.0

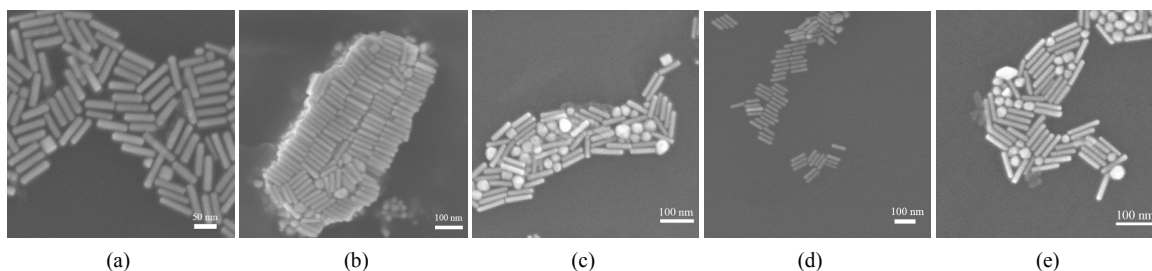


Figure 5. TEM images of Au nano-rods prepared with different amounts of Au seeds

图 5. 不同金种子用量所制的金纳米棒 TEM 图

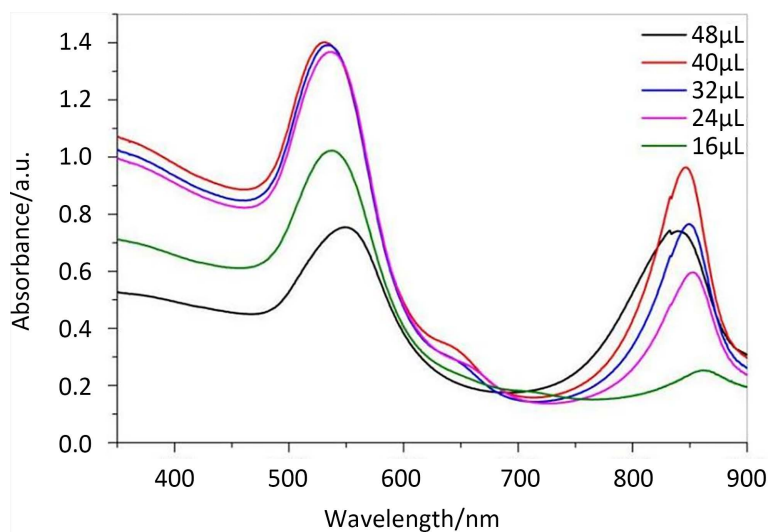


Figure 6. UV-vis spectra of Au nano-rods prepared by adjusting Au seeds

图 6. 调控金种子制得金纳米棒的紫外光谱图

3.4. 金纳米棒的增强共振拉曼散射研究

以荧光分子为探针, 将金纳米棒作为检测基底, 利用表面增强拉曼散射(SERS)研究其在光学成像、生物医疗传感等方面的应用具有良好的前景。通过调谐 LSPR 峰位与拉曼散射激发波长的耦合可进一步提高 SERS 检测的灵敏度[14]。

实验首先考查了不同长径比下金纳米棒的表面增强共振拉曼散射效应(激发波长为 830 nm, 标记分子为对巯基苯甲酸), 以不同硝酸银含量(1.6~2.0 mL)得到的金纳米棒为基底, 如图 7 所示, 所制备的长径比为 4.3、LSPR 峰位于 825 nm 的金纳米棒的 SERS 信号比其他金纳米棒的 SERS 信号更强, 这是由于其 LSPR 吸收峰位于激发波长附近(830 nm), 从而使该条件下金纳米棒的 LSPR 与激发波长能实现较好的共振, 可有效增强检测的灵敏度。

在此基础上进一步利用此金纳米棒作为基底对罗丹明 B 荧光分子进行了 SERS 检测研究。分别移取 1×10^{-5} mol/L、 1×10^{-6} mol/L、 1×10^{-7} mol/L、 1×10^{-8} mol/L 等 4 种浓度的罗丹明 B 溶液置于金纳米棒溶胶中, 标记分子与金纳米棒充分结合后将适量混匀后的金纳米棒滴加到单晶硅片上进行 SERS 检测。

由图 8 可知, 在浓度范围为 10^{-6} ~ 10^{-5} mol/L 时, 在 630 cm^{-1} 、 1207 cm^{-1} 、 1286 cm^{-1} 、 1365 cm^{-1} 、 1514 cm^{-1} 、 1530 cm^{-1} 、 1652 cm^{-1} 位置出现了清晰的罗丹明 B 特征峰[15]。随着罗丹明 B 浓度的增加, 金纳米棒 SERS 信号逐渐增强。当浓度为 1×10^{-7} mol/L 时, 金纳米棒的 SERS 信号已经较为微弱, 但仍然可以观察到罗丹明 B 位于 1650 cm^{-1} 的芳香环伸缩振动特征峰。但当浓度低至 1×10^{-8} mol/L 时, 此时谱图中

已经基本观察不到罗丹明 B 的特征谱峰。由此可以得知基于该金纳米棒基底对罗丹明 B 的最低检测限浓度可达 10^{-7} mol/L。在此优化条件下, 利用此金纳米棒作为 SERS 基底对罗丹明 B 进行了高灵敏度快速检测, 这种金纳米棒 SERS 基底对于实际环境、食品安全中的染料分子的痕量检测具有可靠而广泛的应用前景。

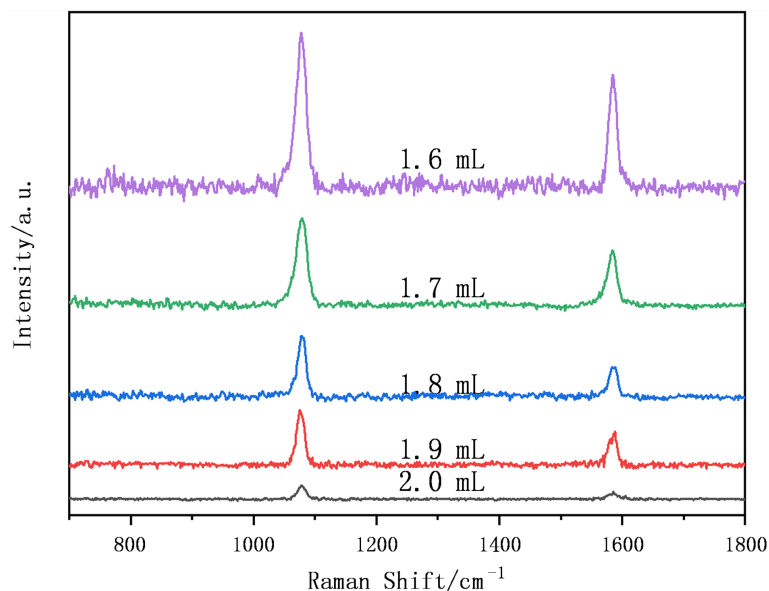


Figure 7. Enhanced resonance Raman scattering effect of Au Nano-rods with different aspect ratios

图 7. 不同长径比金纳米棒的增强共振拉曼散射效应

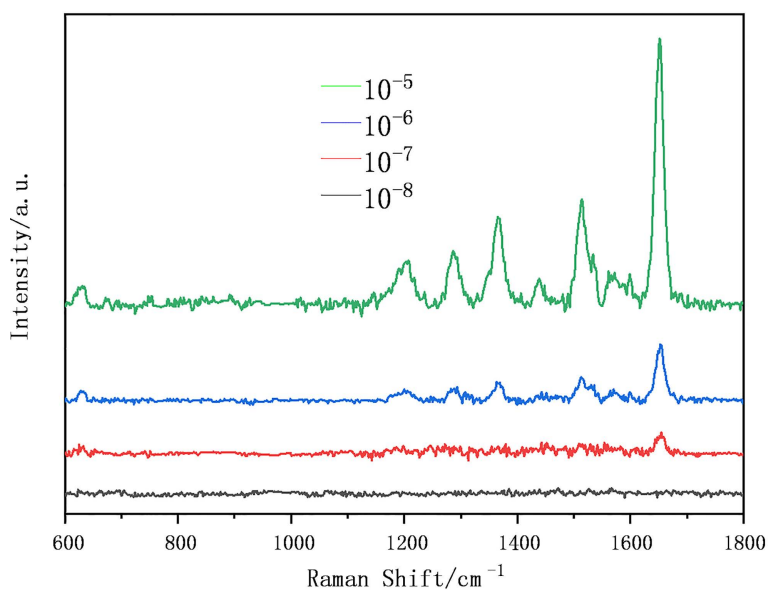


Figure 8. SERR spectra of different concentrations of Rhodamine B

图 8. 不同浓度罗丹明 B 的表面增强共振拉曼谱图

4. 结论

采用优化的种子生长法成功制备了尺寸均一、长径比为 4.3~6.4 的金纳米棒, 所制备的金纳米棒形貌

较好且产率较高。通过控制条件,研究了添加剂油酸钠、硝酸银以及金种子等因素对金纳米棒的生长影响,调谐并探讨了不同长径比金纳米棒的 LSPR 性质。在此基础上,利用激发波长与金纳米棒 LSPR 谱峰的共振匹配,实现了对染料荧光分子罗丹明 B 的高灵敏检测,检测限可低至 10^{-7} mol/L。此方法制备得到的金纳米棒具有较好的 SERS 活性,在实际应用如医疗检测、化学催化等方面具有良好的应用前景。

基金项目

南通大学博士科研启动基金(NO. 135421608033)资助。

参考文献

- [1] 翟宏菊, 戴晓威, 曹爽, 丁田田, 付祥雪. 金纳米粒子的合成、性质及其应用新进展[J]. 吉林师范大学学报(自然科学版), 2017, 38(2): 13-16.
- [2] Sekhon, J.S. and Verma, S.S. (2011) Refractive Index Sensitivity Analysis of Ag, Au, and Cu Nanoparticles. *Plasmonics*, **6**, 311-317. <https://doi.org/10.1007/s11468-011-9206-7>
- [3] Yu, C.S. and Lee, C.L. (1997) Gold Nanorods: Electrochemical Synthesis and Optical Properties. *Journal of Physical Chemistry B*, **101**, 6661-6664. <https://doi.org/10.1021/jp971656q>
- [4] Jones, M.R., Osberg, K.D. and Macfarlane, R.J. (2011) Templated Techniques for the Synthesis and Assembly of Plasmonic Nanostructures. *Chemical Reviews*, **111**, 3736-3827. <https://doi.org/10.1021/cr1004452>
- [5] Niidome, Y., Nishioka, K. and Kawasaki. H. (2003) Rapid Synthesis of Gold Nanorods by the Combination of Chemical Reduction and Photo irradiation Processes: Morphological Changes Depending on the Growing Processes. *Chemical Communications*, **18**, 2376-2377. <https://doi.org/10.1039/B307836A>
- [6] Jana, N.R., Gearheart, L. and Murphy, C.J. (2001) Wet Chemical Synthesis of Silver Nanorods and Nanowires of Controllable Aspect Ratio. *Chemical Communications*, **7**, 617-618. <https://doi.org/10.1039/b100521i>
- [7] Zhang, L., Xia, K. and Lu, Z. (2014) Efficient and Facile Synthesis of Gold Nanorods with Finely Tunable Plasmonic Peaks from Visible to Near-IR Range. *Chemistry of Materials*, **26**, 1794-1798. <https://doi.org/10.1021/cm403109k>
- [8] Wiesner, J. and Wokaun, A. (1989) Anisometric Gold Colloids. Preparation, Characterization, and Optical Properties. *Chemical Physics Letters*, **157**, 569-575. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(89\)87413-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(89)87413-5)
- [9] Martin, C. R. (1996) Membrane-Based Synthesis of Nanomaterials. *Chemistry of Materials*, **8**, 1739-1746. <https://doi.org/10.1021/cm960166s>
- [10] Kim, F., Song, J.H. and Yang P.D. (2002) Photochemical Synthesis of Gold Nanorods. *Journal of the American Chemical Society*, **124**, 14316-14317. <https://doi.org/10.1021/ja028110o>
- [11] Nikoobakht, B. and El-Sayed, M.A. (2003) Preparation and Growth Mechanism of Gold Nanorods (NRs) Using Seed-Mediated Growth Method. *Chemistry of Materials*, **15**, 1957-1962. <https://doi.org/10.1021/cm020732i>
- [12] Chang, J.Y., Wu, H. and Chen, H. (2005) Oriented Assembly of Au Nanorods Using Biorecognition System. *Chemical Communications*, **8**, 1092-1094. <https://doi.org/10.1039/b414059a>
- [13] Garg, N., Scholl, C., Mohanty, A. and Jin, R. (2010) The Role of Bromide Ions in Seeding Growth of Au Nanorods. *Langmuir*, **26**, 10271-10276. <https://doi.org/10.1021/la100446q>
- [14] Campion, A. and Kambhampati, P. (1998) Surface-Enhanced Raman Scattering. *Chemical Society Reviews*, **27**, 241-250. <https://doi.org/10.1039/a827241z>
- [15] 马超, 韩晓霞, 阮伟东, 宋薇, 王旭, 赵冰. g-C₃N₄/Ag 纳米复合材料表面增强拉曼基底对婴幼儿糖果中的罗丹明 B 的痕量检测[J]. 化学学报, 2019, 77(10): 1024-1030.