

基于氧化石墨烯/金纳米棒复合基底的 SERS 性能分析

苗海环¹ 田彦婷¹ 聂仲泉¹ 翟爱平¹ 刘 超¹ 贾宝华^{1,2*}

(1.太原理工大学物理与光电工程学院,新型传感器与智能控制教育部重点实验室,太原 030024;
2.斯威本科技大学,科学、工程与技术学院,微光子学中心,墨尔本 3122)

摘 要 以具有拉曼散射表面活性的金纳米棒(AuNRs)与氧化石墨烯(GO)溶液混合。通过控制 AuNRs 的尺寸、用量,抽滤制得氧化石墨烯/金纳米棒(GO/AuNRs)复合薄膜。利用紫外-可见分光光度计、透射电子显微镜(TEM)对制得的 GO/AuNRs 进行了表征和分析,并且采用拉曼光谱研究 GO/AuNRs 基底的表面增强散射(SERS)效应。结果表明,GO/AuNRs 基底的 SERS 性能能够对芳香烃类大分子物质起到信号增强的作用。以罗丹明 B(RhB)为探针分子验证其拉曼增强效应,在超微量浓度时依然具有较强的拉曼信号,增强因子达到 2250。

关键词 氧化石墨烯,金纳米棒,复合基底,表面增强性拉曼散射

SERS analysis of graphene oxide and gold nanorods hybrid substrate

Miao Haihuan¹ Tian Yanting¹ Nie Zhongquan¹ Zhai Aiping¹ Liu Chao¹ Jia Baohua^{1,2}

(1.Key Laboratory of Advanced Transducers and Intelligent Control System,
Ministry of Education, College of Physics and Optoelectronics, Taiyuan University of Technology,
Taiyuan 030024; 2. Centre for Micro-Photonics, Faculty of Science, Engineering and Technology,
Swinburne University of Technology, Melbourne Australia 3122)

Abstract The gold nanorods (AuNRs) owned the surface activity of Raman scattering was mixed with the graphene oxide (GO) solution. A variety of GO/AuNRs hybrid substrate was able to achieve by alter the size and dosage of AuNRs. The prepared GO decorated with AuNRs was characterized and analyzed by UV-Vis spectrometer and transmission electron microscopy (TEM), meanwhile the surface enhanced Raman scattering (SERS) was researched by Raman spectrometer. The results showed that combined with the advantages of GO and AuNRs respectively in the research and application about SERS, the performance of GO/AuNRs can enhance the signal enhancement of aromatic hydrocarbon macromolecules. A verification method by using Rhoda mine B (RhB) was adopted for SERS performance, the strong Raman signal was still existed when the concentration was ultramicro, the average enhancement factor was up to 2250.

Key words graphene oxide, gold nanorod, hybrid substrate, surface enhanced Raman scattering (SERS)

近年来,以石墨烯(G)、氧化石墨烯(GO)以及它们与金(Au)、Ag(银)纳米粒子所形成的复合材料被证实对大分子物质的检测都有很强的增强性拉曼散射表面活性^[1]。石墨烯、GO被用来作为复合基底的材料之一,主要的优势是能够与被检测大分子物质形成很强的化学增强效应,同时对大分子物质有很强的吸附能力、荧光猝灭和表面钝化作用^[2]。然而GO本身的化学增强相对较低,因此以GO/金

(Au)纳米粒子、GO/银(Ag)纳米粒子等复合材料能很好地将GO的特点与Au纳米粒子、Ag纳米粒子的电磁场增强巧妙的结合起来,得到对大分子物质检测最佳基底。近年来,Paresh 实验小组利用GO与Au纳米笼颗粒复合材料来检测三甲氨基三硝胺(RDX)大分子物质,发现复合材料的SERS强度是纯的Au纳米笼颗粒强度的4倍^[3]。而这正是归因于GO的化学增强机制与Au纳米笼颗粒之间

基金项目:国家自然科学基金项目(61575139,51602213,11604236)

作者简介:苗海环(1989-),男,硕士,主要研究方向为氧化石墨烯与金属纳米粒子的复合材料SERS性能的研究。

联系人:贾宝华(1977-),女,博士,教授,主要从事高级光学成像,飞秒激光微加工,功能性微纳米结构,非线性及纳米复合材料及应用方面的研究。

的电磁场增强机制的相互作用。2015 年,徐福刚等^[4]采用 Ag 纳米球粒子与 GO 复合,形成了新的 SERS 基底,对 Ag 纳米球粒子的用量、大小,以及被检测大分子的浓度进行相关的实验,最终寻找出一种最佳的 Ag 纳米球的用量与大小,以及极限的检测浓度,使得到的大分子物质的信号相比较于噪声信号更强。

近年来,对 GO 与金纳米棒(AuNRs)形成的复合薄膜的 SERS 性能则关注程度并不高,相关的研究很少。因此,本研究采用 GO 与 AuNRs 形成复合基底,对 GO/AuNRs 复合基底的 SERS 性能进行了研究和表征。以 GO 溶液与 AuNRs 胶体混合抽滤制备复合基底,在 GO 溶液用量不变(0.5mg)的条件下,采用控制变量的方法,分别改变 AuNRs 的用量、长径比,来观察 GO/AuNRs 复合基底 SERS 的强度变化。最后,以罗丹明 B(RhB)为探针分子,考察了 GO/AuNRs 复合基底的 SERS 性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

GO 溶液(2mg/mL),南京先丰纳米材料科技有限公司;十六烷基三甲基溴化铵(CTAB, >98%)、油酸钠(NaOL, >97.0%)、三水·氯金酸($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、抗坏血酸(AA, ≥99.5%)、硼氢化钠(NaBH_4 , 99%)、硝酸银(AgNO_3 , >99%),盐酸(HCl),均为分析纯,西格玛公司;RhB、乙醇,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;去离子水为二次蒸馏水,实验室自制。

定时恒温磁力搅拌器(DF-101S 型),巩义市予华仪器有限责任公司;电热恒温鼓风干燥箱(PH07-9076A 型),上海精宏仪器设备有限公司;超声震荡仪(SK2200HP 型),上海科导超声仪器有限公司;高分辨率透射电子显微镜(TEM, JEM-2010 型),日本电子光学公司;紫外-可见分光光度计(UV-Vis, UV3600 型),日本岛津公司;真空抽滤器(HP-02 型),天津津腾实验设备有限公司;拉曼光谱仪(Renishaw-1000 型),英国雷尼绍公司。

1.2 样品制备

1.2.1 AuNRs 溶液制备

采用金种生长的方法制备 AuNRs 溶胶^[5]。将 5mL 0.2mol CTAB 与 5mL 0.5mmol 的 HAuCl_4 在 20mL 的样品瓶内混合,同时加入 0.6mL 0.01mol NaBH_4 溶液,采用定时恒温磁力搅拌器(DF-101S 型,巩义市予华仪器有限责任公司)剧烈

搅拌 2min,即制得金纳米粒子的种子溶液。

根据制备 AuNRs 的长径比不同,所需要的生长溶液的配合比也不相同。一定配合比的 CTAB、NaOL 稀释至 50mL,50℃ 条件下加热溶解,之后冷却至 30℃,加入适量的 AgNO_3 溶液,30℃ 下静置 15min,再加入适量 HAuCl_4 溶液,采用定时恒温磁力搅拌器(DF-101S 型,巩义市予华仪器有限责任公司)30℃,搅拌 90min。之后加入一定量的浓盐酸调节 pH,搅拌 15min,加入相同配合比的 AA 溶液搅拌 2min,即制得生长溶液。将先前配制好的金种按配合比加入到生长溶液中,搅拌 30s。采用电热恒温鼓风干燥箱(PH07-9076A 型,上海精宏仪器设备有限公司)电热恒温鼓风干燥 12h,即制得 AuNRs 溶液。

1.2.2 薄膜的制备

在薄膜的制备过程中采用滴定和抽滤两种方法进行。滴定法相对简单,而抽滤法制取薄膜则需要取 2mg/mL 的 GO 悬浮液 250 μL 在 100mL 的锥形瓶内稀释,采用超声震荡仪(SK2200HP 型,上海科导超声仪器有限公司)超声震荡 30min,采用真空抽滤器(HP-02 型,天津津腾实验设备有限公司)和无极氧化铝滤膜(直径 47mm,孔径 25nm)进行真空抽滤^[6]。将制得的薄膜转移至被处理过的玻璃基底上,即得 GO 薄膜。GO/AuNRs 薄膜的制备过程同 GO 薄膜的制备方法类似。

1.3 样品的测试

采用高分辨率透射电子显微镜(TEM, JEM-2010 型,日本电子光学公司)对样品的微观形貌进行测试,加速电压为 200kV。采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis, UV3600 型,日本岛津公司)对样品进行测试,扫描范围 200~900nm,狭缝宽度为 2.0,扫描速度 1400nm/min。采用拉曼光谱仪(Renishaw-1000 型,英国雷尼绍公司)对样品进行测试,激发光源为空气制冷的氩离子激光器,激光功率最大为 20mW,配备衰减器,到达样品台的最大功率约 4mW,激光斑点的直径为 1 μm ,激发波长为 532nm,室温,采集时间 10s,积分次数 2 次。

2 结果与讨论

2.1 TEM 分析

GO 薄膜的 TEM 图,GO/AuNRs 薄膜的 TEM 图见图 1。从图 1(a)可以清晰的看到 GO 片层的轮廓,可以判断 GO 的存在,但无法对其片层的厚度与层数进行相应的判断。从图 1(b)可以看出,长径比

为 114nm:26nm 的 AuNRs 均匀地分散在 GO 片层上。

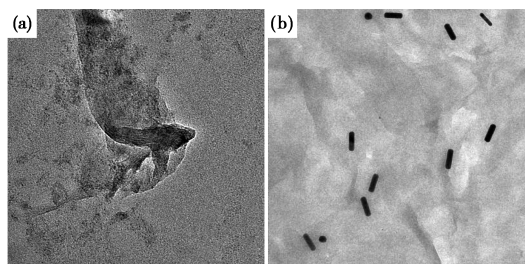


图 1 GO 薄膜的 TEM 图(a),GO/AuNRs 薄膜的 TEM 图(b)

2.2 UV-Vis 分析

GO 及不同 AuNRs 用量的 GO/AuNRs 的 UV-Vis 谱图见图 2。从图可以看出,纯的 AuNRs 的特征峰只有 532nm 与 657nm 两个峰位,其中 532nm 峰位为 AuNRs 的横向特征峰,而与之对应的 657nm 的特征峰则代表 AuNRs 的纵向特征峰;不同 AuNRs 用量与 GO 混合后,形成的吸收谱的峰位出现了 4 个,分别是 238nm、310nm、532nm、657nm,随着 AuNRs 用量增加,所对应的 532nm 峰位和 657nm 峰位的吸光度都得到增强,GO 峰位变化不大,始终在 238nm 附近与 310nm 附近,分别与 GO 的 $\pi-\pi^*$ 和 $n-\pi^*$ 转换一一对应^[7],这证明在胶体混合时,浓度与光谱的吸光度是正比关系。

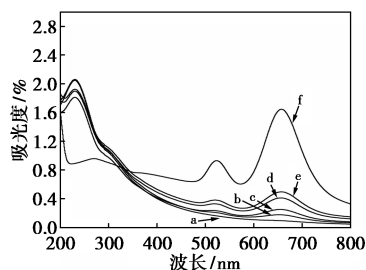


图 2 GO 及不同 AuNRs 用量的 GO/AuNRs 的 UV-Vis 谱图

[a:GO;b:GO/AuNRs(0.5mL);c:GO/AuNRs(1mL);
d:GO/AuNRs(1.5mL);e:GO/AuNRs(2mL);f:AuNRs]

除了改变 AuNRs 的用量,采用纵向特征峰分别为 733nm、780nm、860nm、900nm AuNRs 等量(1.5mL 2.088nmol)与 0.25mg GO 混合稀释至 10mL,其中各种长径比的 AuNRs 与 GO 混合后的 GO/AuNRs 溶液的 UV-Vis 谱图见图 3。从图可以看出,238nm 峰位和 310nm 峰位的吸光度仍然不发生改变,而在 600~900nm 的波长范围内则分散着不同的 AuNRs 的纵向特征峰,虽然峰位不同,但吸光度都为 0.5 左右。

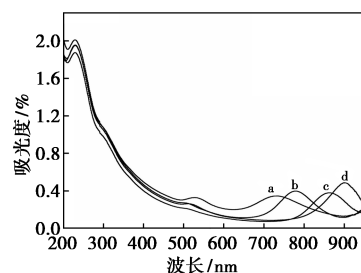


图 3 各种长径比的 AuNRs 与 GO 混合溶液的 UV-Vis 谱图

[a:AuNRs(733nm);b:AuNRs(780nm);
c:AuNRs(860nm);d:AuNRs(900nm)]

2.3 拉曼光谱分析

选择不同的复合基底进行拉曼光谱的检测。首先,控制 AuNRs 的用量,使用不同体积(0.5mL、2mL、3mL),纵向特征峰为 828nm 的 AuNRs 与等量的 GO(2mg)并稀释至 4mL,采用滴定法制备 SERS 基底。不同 AuNRs 用量的 GO/AuNRs 复合薄膜的拉曼光谱图见图 4。从图可以看出,在 1350cm^{-1} 处出现 G 的结构缺陷峰(D 峰), 1590cm^{-1} 处出现了 sp^2 碳原子的面内振动峰(G 峰),GO 与 AuNRs 复合后,GO 的 D 峰和 G 峰强度得到了很大程度地增强,这是因为 AuNRs 具有优异的拉曼增强性能^[8],随着 AuNRs 用量增多,SERS 基底的强度相应增强,表明 SERS 性能的强弱与 AuNRs 之间的间距有关。在复合基底中随着 AuNRs 之间的间距变小,其电场的强度变强,SERS 的增强因子变大,强度达到 2250。

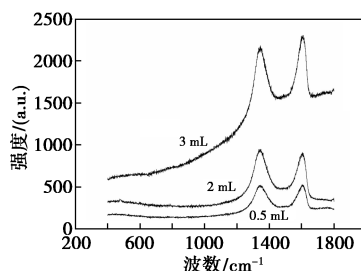


图 4 不同 AuNRs 用量的 GO/AuNRs 复合基底的拉曼光谱图

当 GO 用量和 AuNRs 用量不变(3mL, 2.593nmol/L),而 AuNRs 的长径比发生变化(纵向特征峰依次为 635nm、778nm、828nm)时,其 SERS 强度最强的基底采用纵向特征峰为 635nm AuNRs 时的 GO/AuNRs 复合薄膜。不同 AuNRs 长径比的 GO/AuNRs 复合基底的拉曼光谱图见图 5。从图可以看出,AuNRs 在 532nm 的光源下出现局域表面等离子共振(LSPR)的现象,拉曼增强因子最大

达到 2250。

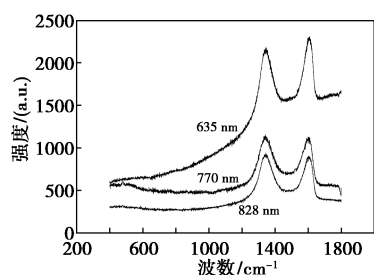


图5 不同 AuNRs 长径比的 GO/AuNRs 复合基底的拉曼光谱图

2.4 以 RhB 为探针分子的 SERS 基底增强效果分析

为了进一步研究复合基底对荧光分子的 SERS 性能的增强作用,以 10^{-4} mol RhB 为探针分子,进行了拉曼光谱的测试。GO+RhB、GO+AuNRs+RhB 薄膜基底拉曼光谱图见图 6。从图可以看出,在 GO 为基底条件下,RhB 信号的电场增强强度仅在 $10 \sim 10^2$ 之间,这增强机制仅是 GO 与 RhB 之间的电荷转移产生的化学增强,而这样的电场增强相对较弱,掺杂 AuNRs 后,RhB 的峰位强度得到了明显的增强, $|E/E_0|^2$ 达到了 2000 多倍,可以预见,AuNRs 与光源之间产生了 LSPR 的现象,直接导致电场的增强,这样的复合基底将荧光分子的信号成倍增强,以达到检测基底浓度的目的,这主要因为 GO 能够与探针分子电荷转移,产生 SERS 基底化学增强,GO 含有大量的 π 键,能够通过 π - π 键去吸附更多的大分子物质,增强基底的灵敏度;同时,GO 对荧光分子有猝灭作用,可以抑制其荧光信号的产生,增强其 SERS 信号,但是化学增强的效果较弱,所以基底的 SERS 性能增强主要取决于 AuNRs 间的 LSPR;从图还可以清晰观察到 RhB 的 611、773、1128、1183、1308、1574、1361、1504 cm^{-1} 和 1648 cm^{-1} 各个振动主峰,各个峰位分别对应不同的化学键^[9],同时在 1590 cm^{-1} 附近,仍然能观察到 GO 的石墨烯峰。

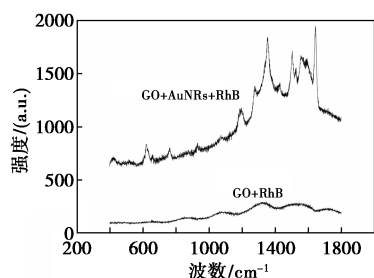


图6 GO+RhB、GO+AuNRs+RhB 薄膜基底的拉曼光谱图

3 结论

采用晶种生长的方法制备了等离子共振峰在 60~900 nm 的 AuNRs,并将 AuNRs 与 GO 复合制备出了具有良好 SERS 性能的复合基底,得到了增强的拉曼散射共振光谱。同时,采用控制变量的方法对 AuNRs 的用量和种类分别进行调整。发现在 532 nm 的光源下,纵向特征峰为 657 nm 的 AuNRs 产生了较强的 LSPR,且随着 AuNRs 用量增加,其 SERS 强度越大,拉曼增强因子最大值达到 2250。以 RhB 为探针分子进行检测,发现基底能够很好地分析 RhB 的分子结构,SERS 光谱的许多峰位与 RhB 理论特征峰能很好的吻合。研究表明,GO/AuNRs 复合基底可以很好的对生物大分子物质进行检测,凭借其高灵敏度与稳定性,GO/AuNRs 的复合基底有望在未来的生物检测、微流控芯片检测中得到广泛的应用。

参考文献

- [1] Xu W, Mao N N, Zhang J. Graphene: a platform for surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. Small, 2013, 9(8): 1206-1224.
- [2] Polavarapu L, Liz-Marzan L M. Towards low-cost flexible substrates for nanoplasmonic sensing[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013, 15(15): 5288-5300.
- [3] Kanchanapally R, Sinha S S, Fan Z, et al. Graphene oxide-gold nanocage hybrid platform for trace level identification of nitro explosives using a Raman fingerprint[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(13): 7070-7075.
- [4] Ding G, Xie S, Liu Y, et al. Graphene oxide-silver nanocomposite as SERS substrate for dye detection: effects of silver loading amount and composite dosage[J]. Applied Surface Science, 2015, 345: 310-318.
- [5] Ye X, Zheng C, Chen J, et al. Using binary surfactant mixtures to simultaneously improve the dimensional tunability and monodispersity in the seeded growth of gold nanorods[J]. Nano Letters, 2013, 13(2): 765-771.
- [6] Daniele N, Valeria A, Roberta S, et al. The production of concentrated dispersions of few-layer graphene by the direct exfoliation of graphite in organosilanes[J]. Nanoscale Research Letters, 2012, 7(1): 1-7.
- [7] Venugopal G, Krishnamoorthy K, Mohan R, et al. An investigation of the electrical transport properties of graphene-oxide thin films[J]. Materials Chemistry & Physics, 2012, 132(1): 29-33.
- [8] 吴娟霞, 徐华, 张锦. 拉曼光谱在石墨烯结构表征中的应用[J]. 化学学报, 2014, 72(3): 301-318.
- [9] Yu X, Cai H, Zhang W, et al. Tuning chemical enhancement of SERS by controlling the chemical reduction of graphene oxide nanosheets[J]. ACS Nano, 2011, 5(2): 952-960.

收稿日期: 2017-03-02

修稿日期: 2018-04-01