

石墨烯及其衍生物/金纳米粒子复合材料的 表面增强拉曼散射研究进展

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 由于石墨烯及其衍生物/金纳米粒子复合材料可以产生剧烈的表面增强性拉曼散射(SERS),因而被广泛应用于医学检验、环境监测和生物化学等领域。基于这种新型的复合材料,首先从复合材料 SERS 的增强机制出发,系统介绍了其电磁场增强机制和化学增强机制。随后,阐述了基于石墨烯及其衍生物/金纳米粒子复合材料的国内外 SERS 研究现状。最后,展望了石墨烯及其衍生物/金纳米粒子复合材料在各个领域的应用前景。

关键词 石墨烯,金纳米粒子,复合材料,表面增强性拉曼散射

SERS research progress of graphene and its derivative/gold nanoparticle hybrid material

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 3122)

Abstract Due to the graphene and its derivatives/gold nanoparticles hybrid material can produce severe surface enhanced raman scattering (SERS), therefore it is widely applied to medical examination, environment monitoring, biological, chemical and other fields. Based on these new materials, firstly from the angle of SERS enhancement mechanism, systematically introduced the electromagnetic enhancement mechanism and chemical enhancement mechanism. Then SERS study status was elaborated based on graphene and its derivatives/gold nanoparticle hybrid material at home and abroad. Finally, the application prospect for the graphene and its derivatives/gold nanoparticles composite SERS material in various fields was discussed.

Key words graphene, gold nanoparticle, hybrid material, surface enhanced ramanscattering (SERS)

表面增强拉曼散射(SERS)技术自从 1974 年^[1]被人们发以来,依靠其快速、简单、无损的检测优点得到人们的广泛关注。随着 SERS 技术的快速发展,对于其信号增强机制的研究也被学者广泛讨论,研究者对于 SERS 的研究也趋向于两个方向;一方面是利用不同结构的纳米级贵金属粒子阵列,得到更多电磁场增强的热点;另一方面则是复合材料的选择,将化学增强机制与电磁场增强机制有机结合,提高 SERS 性能。截止目前,关于 SERS 增强材料的研究,已经从最初贵金属纳米粒子的单一材料发

展到复合材料。伴随石墨烯新型产业的快速发展,以石墨烯为基底的复合材料也逐渐被科研工作者所研究。其中,石墨烯及其衍生物/金纳米粒子(Graphene/AuNPs)复合材料^[2-6]的 SERS 性能分析尤为重要。因此,笔者对于该类复合材料的研究现状进行了总结。

1 石墨烯及其衍生物/金纳米粒子复合材料的 SERS 增强机制

SERS 的研究可以追溯到 1974 年, Fleischmann

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

作者简介:苗海环(1989-),男,硕士,主要从事氧化石墨烯与金属纳米粒子复合材料表面增强拉曼散射性能的研究。

联系人:贾宝华。

等^[1]将吡啶分子负载在粗糙的银电极上,结果发现吡啶分子的拉曼信号得到了强烈增强。这可能是由于粗糙的银电极表面能够吸附更多的吡啶分子,使得拉曼强度增加,首次克服因拉曼散射截面小导致信号弱的问题。随着研究的不断深入,1977 年,Duynes 等^[7]通过对吸附有吡啶分子的粗糙银表面进行实验和计算,得到在银表面的每个吡啶分子的拉曼散射信号比单独溶液中吡啶分子的拉曼信号高了 1×10^6 倍,并首次提出 SERS 是与金属表面粗糙程度相关的表面增强效应。自此以后,SERS 光谱研究拉开序幕。SERS 技术发展至今,其增强机制仍然存在许多争议,并对多个增强机制都没有一个理想的模型来描绘该效应的全部特征。通常被广泛认可的是两种机制作用,电磁场增强机制(EM)和化学增强机制(CM)两类。

石墨烯及其衍生物/金纳米粒子的复合基底的 SERS 增强大部分来源于电磁场增强。EM 是指贵金属表面局域电场的增强。电磁场增强在 SERS 增强中起主导作用,并贡献 SERS 增强的绝大部分。拉曼效应的强弱则取决于金属表面的纳米粗糙程度、尺寸、形状和分布状态,增强因子通常可以达到 10000 以上。常见的 EM 主要有以下几种模型:表面镜像场模型^[8]、避雷针模型^[8]、表面等离子体共振(SPR)模型^[9]和天线共振子模型^[10]等。表面等离子体共振模型在理论和实验上都已经很成熟,它被公认为 SERS 增强的主要来源。该模型认为在入射光的电场作用下,金属表面附近的类自由电子会产生疏密振动,动量守恒要求金属表面需要有一定的粗糙度为光子提供额外的动量,从而激发起等离子体。如果该现象只发生在金属导体的表面区域,则叫做表面等离子体。在入射光电场作用于粗糙的金属表面时,金属表面的电子产生集体振荡,从而引起表面等离子体,并与入射电场和散射电场耦合。若入射光的频率和表面等离子体频率振荡接近时产生共振现象,即形成 SPR 现象。被激发的表面等离子体共振可以极大提高金属表面的局域电场,从而获得增强性的拉曼光谱。

CM 的定义仍然存在很多争议。尽管研究很难将其从 EM 系统中分离出去,但是不可否认,这种增强机制也存在于 SERS 增强效应中。近年来,经过研究者的不断努力,已经证实了 CM 的存在^[11-13]。CM 被认为是一种共振拉曼机制。对于 CM 模型,被人们所接受的是电荷转移(CT)机制^[14]。CT 模型认为有机分子被吸附在金属表面

时,形成了金属和有机分子的复合体。由于吸附于金属表面的分子的共价键,形成了新的电荷转移激发态(电荷转移激发是从金属到有机分子或者方向相反)。换句话说,就是分子的最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占据分子轨道(LUMO)的能量与金属基底的费米能级是相互匹配的,分子-金属之间发生的电子转移即会从费米能级转移至 LUMO,也会从 HOMO 跃迁至费米能级。除此之外,有机分子内部也会发生分子内的电子转移,形成共振拉曼散射。石墨烯本身的电子结构是狄拉克式结构^[9],光诱导电子转移机制会在石墨烯与探针分子间出现,从而使石墨烯产生化学增强的机制。2010 年,Ling 等^[15]对多层石墨烯与拉曼光谱强度的关系进行研究。结果表明单层石墨烯的 SERS 效应最好,其增强因子达到了 17 倍。且发现这种作用机制正是电荷转移的机制。

尽管关于 SERS 效应作用机制的争论还未停止,但研究者仍然可以得出在金属基底的 SERS 性能的研究中,EM 仍然起到了主导作用,而一旦涉及到具体的基底增强时,则需要将 EM 和 CM 联合应用。

2 石墨烯及其衍生物/金纳米粒子复合材料的国内外研究现状

由于金纳米粒子的结构复杂多样,因而其与石墨烯及其衍生物形成的复合材料的 SERS 性能也会有较大差异。比较常见的金纳米结构有球形金纳米粒子、金纳米笼、金纳米星、金纳米锥和金纳米棒等。

2.1 石墨烯及其衍生物/球型金纳米粒子

2009 年,Goncalves 等^[16]利用化学剥离法将液体状态下的石墨剥离为含有大量含氧官能团的单层氧化石墨烯(GO),同时利用热还原法对 GO 进行去官能团处理,得到还原氧化石墨烯(rGO),金纳米粒子则通过化学生长的方式在 GO 和 rGO 表面进行生长,结果发现在有大量含氧官能团的 GO 表面快速生长了大量的金纳米球形粒子,而经过热处理的 rGO 表面,由于含氧官能团的缺失,导致金纳米粒子无法在化学剥离后的石墨烯表面生长。同时,该实验也首次验证了石墨烯与金纳米粒子的复合材料能够产生 SERS,且该结果的发现对于探针分子的医药检测有着巨大潜力。但是,金纳米球直径与 SERS 性能的关系还未确切了解。伴随着纳米技术的发展,研究者开始关注金纳米粒子直径对于石墨烯/金属粒子复合材料的影响。2015 年,Wu 研究

组^[17]以染色剂 R6G 为探针分子,通过控制球型金纳米粒子直径,并观察单层石墨烯与球型金纳米粒子复合基底的 SERS 变化规律。研究发现,随着金纳米球直径变大,其在 532nm 光源下,所对应的 SERS 强度也逐渐变大。而这种现象也符合金纳米棒的选择,与金纳米棒的辐射阻尼和表面散射的关系。众所周知,当金纳米棒的尺寸远远小于传导电子的平均自由程时,金纳米棒的介电常数与其尺寸大小相关^[18]。表面散射现象会导致介电常数虚部的剧烈震荡。并且 SERS 增强会被表面等离子阻尼限制。这也意味着表面等离子共振的现象并不适用于尺寸较小的金纳米结构,所以,在复合材料 SERS 性能的研究中,金纳米粒子的选取应当是大尺寸。

2.2 石墨烯及其衍生物/金纳米笼粒子

随着石墨烯与金纳米粒子复合材料的快速发展,以其为 SERS 基底的检测应用也快速发展,且对于金纳米粒子的结构也开始新的探索。2015 年, Kanchanapally 等^[19]利用 GO 与金纳米笼复合基底(GO/nanocage)对三硝基甲苯(TNT)和三次甲基三硝基胺(RDX)进行超痕量检测,结果发现其对 TNT 和 RDX 的检测限分别达到了 10fmol/L 和 500fmol/L。同时也发现 GO/nanocage 复合基底比单纯 nanocage 层产生的 SERS 性能高出了 4 倍,这也印证了 GO 在 SERS 效应中存在化学增强机制。与 GO/球形金纳米粒子(GO/spherical NPs)复合材料相比,GO/nanocage 基底的 SERS 平均效应可达到 5000,其 SERS 性能得到大幅提升。

2.3 石墨烯及其衍生物/金纳米星

通过之前的研究发现,金纳米粒子形状对于 SERS 性能有比较大的影响。研究表明尖端和曲率大的金属结构上会形成电磁场增强,从而提高 SERS 效应。2014 年, Liz-Marzán 课题组^[20]通过种子生长法合成了 rGO/金纳米星(rGO/AuNS)复合材料,将其应用于药物输运和 SERS 检测,以抗生素药物阿霉素(DOX)作为探针分子,从而证明了 rGO/AuNS 复合材料对于 DOX 的 SERS 增强效应。

2.4 石墨烯及其衍生物/金纳米锥体

基于对金纳米星出现的尖端效应,研究者对于金纳米锥体结构也进行了相应的研究。Wang 等^[21]利用石墨烯/金字塔复合基底检测多巴胺和血清素单分子物质。金字塔式的阵列结构在石墨烯上产生了高密度、均匀性好的热点群,极大增强了拉曼散射强度。同时石墨烯还可以提供化学增强作用。

对于多巴胺和血清素的单分子检测浓度达到了 10^{-9} mol/L,极大推动了神经递质在突触体内作用过程的研究。除了类似于金子塔类的锥体结构外,科研人员还通过纳米合成技术制备了石墨烯/金纳米棒双锥体基底,并对其 SERS 效应进行研究。Irudayaraj 研究组^[22]选用长度在 95 ± 3 nm,尖端半径不大于 10nm 的双纳米锥负载于石墨烯上,对不同浓度的四环素检测其拉曼峰位。结果显示再 100nmol/L 的极限浓度下,仍可以观察到四环素的特征峰。

2.5 石墨烯及其衍生物/金纳米棒

对于金纳米棒与 GO 复合材料的 SERS 研究,无论是理论还是实验方面,相关的研究并不是很多,研究者更多是在关注金纳米棒的散射光谱分析, AuNRs/GO 复合材料的研究相对比较复杂。因为在传统意义上,球型金纳米粒子的紫外-可见光光谱吸收峰值比较难单一,且都集中于 520~560nm 范围内,容易寻找合适的波长光源去激发表面等离子共振。而金纳米棒除了径向峰值外,还有其纵向特征峰值,且随着其长径比的变化,所对应的峰值也会发生改变,因而对于此类型的复合材料,其 SERS 性能的研究则更为复杂。2016 年, Xiao 实验组^[23]利用半胱氨酸(Cys)修饰的 GO 与金纳米棒复合,形成一种新的 SERS 基底,并证明了在 514.5nm 光源下,GO-Cys-金纳米棒复合材料的 SERS 性能达到了 8.57×10^4 ,测试极限浓度达到 5×10^{-6} mol/L。由此可见,金纳米棒与 GO 之间产生了局域表面等离子共振(LSPR)。但实际上由于金纳米棒的纵向特征峰一般位于 600~1000nm 之间,因而选用 514nm 光源并不能很好地激发其局域表面等离子共振(LSPR)。且光源本身的偏振方向对 SERS 增强强度也存在影响。因此,金纳米棒/GO 复合材料的研究仍有待进一步深入研究。

3 展望

SERS 的发展距今已有 40 多年的历史,作为一种制样简便、无损、快速的检测技术,被越来越多的科研人员所关注。尤其在表面科学、生物化学、医学检测等领域,SERS 技术能够很好地探测界面特性、分子间相互作用、分子结构、表征表面分子吸附行为,成为材料分析的重要研究手段^[24-26]。而石墨烯及其衍生物/金纳米粒子复合材料作为一种新兴的功能性材料,很好地将石墨烯的化学增强特性和金纳米粒子的物理增强特性结合起来,使 SERS 检测

从理论研究过渡到实验。凭借该类复合基底的高灵敏度和稳定性,有望在未来的化学检测、微流控芯片检测中得到广泛应用。

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] Lin D, Qin T, Wang Y, et al. Graphene oxide wrapped SERS tags: multifunctional platforms toward optical labeling, photo-thermal ablation of bacteria, and the monitoring of killing effect[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2013, 6(2): 1320.
- [3] Qin Y, Li J, Kong Y, et al. In situ growth of Au nanocrystals on graphene oxide sheets[J]. *Nanoscale*, 2013, 6(3): 1281-1285.
- [4] Zhao Y, Li X, Du Y, et al. Strong light-matter interactions in sub-nanometer gaps defined by monolayer graphene: toward highly sensitive SERS substrates[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(19): 11112.
- [5] Osváth Z, Deák A, Kertész K, et al. The structure and properties of graphene on gold nanoparticles[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(12): 5503.
- [6] Du Y, Zhao Y, Qu Y, et al. Enhanced light-matter interaction of graphene-gold nanoparticle hybrid films for high-performance SERS detection[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2(23): 4683-4691.
- [7] Jeanmaire D L, Dwyne R P V. Surface raman spectroelectrochemistry; part 1. heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode [J]. *Electroanal Chem*, 1977, 84(1): 1-20.
- [8] Boyack R, Le R E. Investigation of particle shape and size effects in SERS using T-matrix calculations [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2009, 11(34): 7398-7405.
- [9] Moskovits M J. Surface enhanced raman spectroscopy: a brief retrospective[J]. *Raman Spectrosc*, 2005, 36(6-7): 485-496.
- [10] Li J W, Bai Y, Mo Y J, et al. Calculation of the SERS enhancement factors of pyridine molecules adsorbed on the substrates of Fe, Co and Ni using antenna resonance model [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2006, 8(3): 463-466.
- [11] Kong X, Chen Q. A positive influence on the SERS of boron-doped graphene with pyridine as a probe molecule: a density functional theory study[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(30): 15336-15341.
- [12] Xia L, Chen M, Zhao X, et al. Visualized method of chemical enhancement mechanism on SERS and TERS[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2014, 45(7): 533-540.
- [13] Morton S M, Ewusiannan E, Jensen L. Controlling the non-resonant chemical mechanism of SERS using a molecular photoswitch[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2009, 11(34): 7424-7429.
- [14] Arenas J F, Fernández D J, Soto J, et al. Role of the electrode potential in the charge-transfer mechanism of surface-enhanced Raman scattering[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2008, 107(47): 13143-13149.
- [15] Ling X, Xie L, Fang Y, et al. Can graphene be used as a substrate for raman enhancement[J]. *Nano Letters*, 2010, 10(2): 553.
- [16] Goncalves G, Marques P A A P, Granadeiro C M, et al. Surface modification of graphene nanosheets with gold nanoparticles: the role of oxygen moieties at graphene surface on gold nucleation and growth[J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21: 4796-4802.
- [17] Lu R, Konzelmann A, Xu F, et al. High sensitivity surface enhanced raman spectroscopy of R6G on in situ fabricated Au nanoparticle/graphene plasmonic substrates[J]. *Carbon*, 2015, 86: 78-85.
- [18] Chen H, Shao L, Ming T, et al. Observation of the Fano resonance in gold nanorods supported on high-dielectric-constant substrates[J]. *Acs Nano*, 2011, 5(8): 6754-63.
- [19] 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.
- [20] Wang Y, Polavarapu L, Liz-Marzán L M. Reduced graphene oxide-supported gold nanostars for improved SERS sensing and drug delivery[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(24): 21798-805.
- [21] Wang P, Xia M, Liang O, et al. Label-free SERS selective detection of dopamine and serotonin using graphene-Au nanopyramid heterostructure [J]. *Analytical Chemistry*, 2015, 87(20): 10255.
- [22] Lee S, Kumar P, Hu Y, et al. Graphene laminated gold bipyramids as sensitive detection platforms of antibiotic molecules [J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(85): 15494-15497.
- [23] Cao X, Yan S, Cheng Y, et al. Cysteine-modified graphene/gold nanorod composites toward rhodamine 6G detection by surface-enhanced raman scattering[J]. *Journal of Nanoscience & Nanotechnology*, 2016, 16(7): 6697-6704.
- [24] El Amri C, Maurel M. Adenine adsorption on and release from meteorite specimens assessed by surface-enhanced raman spectroscopy [J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2004, 35(2): 170-177.
- [25] Luo Y, Ma L, Zhang X, et al. SERS detection of dopamine using label-free acridine red as molecular probe in reduced graphene oxide/silver nanotriangle sol substrate [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2015, 10(1): 230.
- [26] Chettri P, Vendamani V S, Tripathi A, et al. Green synthesis of silver nanoparticle-reduced graphene oxide using pPsidium guajava, and its application in SERS for the detection of methylene blue[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 406: 312-318.