

界面自组装的金/氧化石墨烯复合材料的表面增强拉曼散射行为研究*

汤建¹⁾ 刘爱萍^{1)†} 李培刚¹⁾ 沈静琴¹⁾ 唐为华²⁾

1) (浙江理工大学物理系, 光电材料与器件中心, 杭州 310018)

2) (北京邮电大学理学院, 信息光子学与光通信国家重点实验室, 北京 100876)

(2013年12月27日收到; 2014年2月8日收到修改稿)

采用 Frens 法制备金纳米粒子溶胶, 通过界面自组装技术在掺磷的非晶碳衬底表面构筑三维的金/氧化石墨烯/金复合结构. 以罗丹明 B 为探针分子, 考察金/氧化石墨烯/金复合材料的表面增强拉曼散射活性. 结果表明, 由于氧化石墨烯的化学增强和金纳米粒子的电磁场增强的协同作用, 在该三维复合材料上获得了很强的罗丹明 B 拉曼信号. 所设计的三维金/氧化石墨烯/金复合材料在生物分析、环境监测、疾病防控、食品安全等领域具有潜在的应用价值.

关键词: 金/氧化石墨烯复合材料, 界面自组装, 表面增强拉曼散射, 电磁场增强

PACS: 78.30.-j, 33.20.Fb, 36.20.Ng, 73.20.Mf

DOI: 10.7498/aps.63.107801

1 引言

表面增强拉曼散射 (SERS) 光谱作为一种高灵敏信号检测和具有单分子识别功能的光谱技术, 在分析化学、生物医学等领域有着重要的应用^[1-3]. 目前, SERS 增强机理主要有电磁场增强和化学增强两种. 电磁场增强机理与金属表面产生的表面等离子激元有关^[4-8], 表面等离子激元的共振依赖于纳米材料的形貌、结构、组分、耦合情况等^[9-12], 可使得吸附到粗糙金属表面的探针分子的拉曼信号增加 10^3 — 10^8 倍. 随着纳米科技的发展, 利用各种技术制备形貌各异的金属纳米材料并研究材料结构、等离子激元特性与 SERS 活性的关系已成为研究的热点之一^[9,13,14]. 电化学沉积法、化学合成法、光刻法等多种合成技术都可以用来制备金属纳米颗粒、阵列结构、多孔材料等 SERS 活性基底, 并通过控制纳米材料的尺寸、形貌、结晶度及粒子间隙等调节纳米粒子周围的局域电磁场强度^[15-20]. 电化学沉积

法简单快捷, 成本低, 但是在金属纳米结构的精确控制上还有待提高. 化学合成法可有效调控纳米材料的形貌和尺寸, 只要准确地控制反应过程中反应物浓度、反应温度等条件就能得到性能可控的纳米材料, 结合化学合成法和界面自组装技术, 可以在衬底上自组装一层排列规整的纳米粒子薄膜, 从而获得优良的拉曼增强效果^[21]. 光刻法能够得到高度有序的纳米粒子阵列, 但是成本较高, 拉曼信号相对较弱^[22,23].

石墨烯是具有二维蜂窝状网络结构的材料, 其 sp^2 杂化碳原子的 $2p_z$ 轨道构成了大的离域 π 键. 石墨烯大的表面积和良好的导电性使其有利于吸附更多的探针分子, 促进石墨烯与探针分子之间的电荷转移, 从而使探针分子的拉曼信号增强 2—17 倍, 这种增强机理归之为化学增强机理^[1,2,16]. 最近的研究表明, 将氧化石墨烯 (GO) 或石墨烯与金属纳米材料复合, 借助金属等离子激元的电磁场增强和石墨烯的化学增强的耦合作用可以极大地提高

* 国家自然科学基金 (批准号: 51272237, 61274017, 51172208)、浙江理工大学 521 人才培养计划 (批准号: 20132)、教育部留学回国人员科研启动基金 (批准号: 2013693) 和浙江省留学人员科技活动择优计划 (批准号: 2012323) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: liuaping1979@gmail.com

探针分子的拉曼信号^[24,25],同时,复合材料的抗氧化性能和生物相容性也有所提升.例如, Kim等^[26]制备出GO/银纳米粒子/GO三层复合结构,得到了比单独银纳米结构或者石墨烯更强的拉曼信号,在72天后基底依然表现出良好的SERS活性.文献^[27]采用电化学沉积技术制备的金/石墨烯/金复合结构也表现出了优良的SERS活性.

本文采用化学合成法制备金纳米粒子(AuNP)溶胶,结合界面自组装技术构建AuNP/GO/AuNP三层复合结构,研究GO作为中间层对复合结构拉曼增强特性的影响.

2 实验

2.1 试剂和材料

本文使用的氯金酸、无水乙醇、丙酮由上海国药集团药业股份有限公司生产;柠檬酸三钠、正丁醇、硝酸钠和高锰酸钾由浙江三鹰化学试剂有限公司生产;石墨粉由阿拉丁试剂公司生产;罗丹明B(RhB)由杭州高晶精细化工有限公司生产.实验中所使用的水为超纯水,电导率为18 MΩ·cm.

2.2 AuNP胶体的制备

AuNP胶体采用经典的Frens法^[28]制备,即在加热至沸腾的100 mL氯金酸溶液(浓度为0.25 mmol/L)中迅速加入1.5 mL质量分数为1%的柠檬酸三钠溶液,沸腾状态下反应15 min后停

止加热,继续搅拌并冷却至室温,从而得到AuNP溶胶.

2.3 AuNP/GO/AuNP复合基底的制备

将沉积在硅片上的掺磷的类金刚石(DLC:P)薄膜作为衬底材料^[29],并将DLC:P衬底切成10 mm × 10 mm的正方形,再依次经过丙酮、无水乙醇、超纯水超声清洗,烘干待用.将AuNP胶体滴加在DLC:P衬底上,并从一侧缓缓滴加少量的正丁醇,在油水界面处自组装成AuNP薄膜,然后将其放入80 °C的烘箱中烘烤10 min,以挥发掉正丁醇和AuNP胶体中的溶剂,从而得到均匀的AuNP薄膜,并用无水乙醇清洗表面残留的物质.

采用Hummers法^[30]制备GO水溶液,即在冰水混合物中加入硫酸、石墨粉、硝酸钠和高锰酸钾,并分别在低温下反应2 h,35 °C水浴中反应3 h,95 °C水浴中反应1 h,随后加入20 mL质量分数为30%的双氧水,在室温下搅拌1 h并分别用超纯水和无水乙醇洗涤,50 °C干燥待用.配制0.5 mg/mL的GO水溶液,并将其旋涂于自组装了AuNP薄膜的DLC:P表面,旋转速度为500—800 r/min,旋涂时间为30 s.最后在DLC:P/AuNP/GO表面界面组装第二层AuNP薄膜,从而得到AuNP/GO/AuNP复合结构,图1给出了AuNP/GO/AuNP复合基底制备流程图.

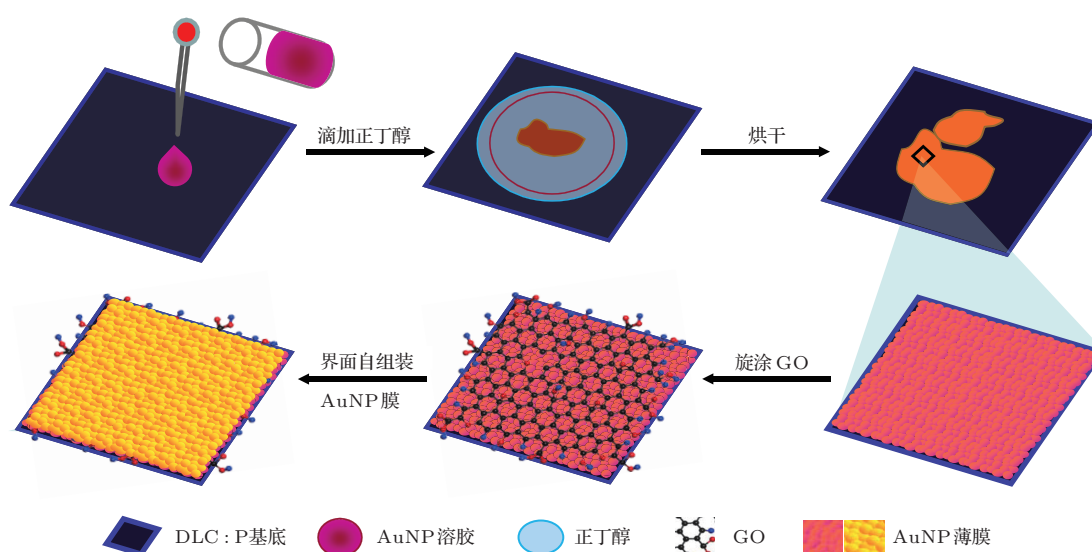


图1 (网刊彩色) AuNP/GO/AuNP复合基底制备流程图

2.4 性能测试

采用日本Hitachi公司生产的S-4800型场发射扫描电子显微镜(SEM)和日本JEOL公司生产的透射电子显微镜(TEM)观测复合材料的表面形貌.采用日本Hitachi公司生产的U-3900型紫外可见双光束扫描分光光度计采集材料的紫外-可见吸收光谱,扫描范围为300—800 nm,标准参照物为超纯水.采用北京卓立汉光公司生产的透射、反射/吸收光谱测量系统(型号为DSR100)测试样品的反射/透过率,标准参照物为空气.采用德国Bruker公司生产的D8 Discover型X射线衍射(XRD)仪分析材料的晶体结构,衍射源为Cu K α ,波长为0.15418 nm.采用赛默飞世尔公司生产的DXR型激光拉曼光谱仪测定拉曼光谱,激光光源为二极管抽运固体激光器,波长为532 nm,扫描波长范围为500—1800 cm⁻¹,功率为1 mW,光斑直径为1 μ m.本文制备的复合基底浸泡在不同浓度的RhB溶液中24 h,用超纯水反复清洗并于真空干燥箱中干燥1 h后进行拉曼光谱的测试,测试分别在8个随机选取的不同区域进行.

3 结果及讨论

3.1 界面自组装的AuNP薄膜的微观结构

图2(a)为AuNP溶胶的TEM形貌,AuNP多呈椭球形.测量10个不同区域并统计得到AuNP长径的主要分布范围为30—38 nm,短径的主要分布范围为21—30 nm.图2(b)为AuNP界面自组装薄膜的XRD图谱.从图2(b)可以看出,AuNP结晶性很好,分别在衍射角 $2\theta = 38.4^\circ, 44.5^\circ, 64.9^\circ, 78.1^\circ, 82.3^\circ$ 处出现衍射峰,分别对应面心立方金

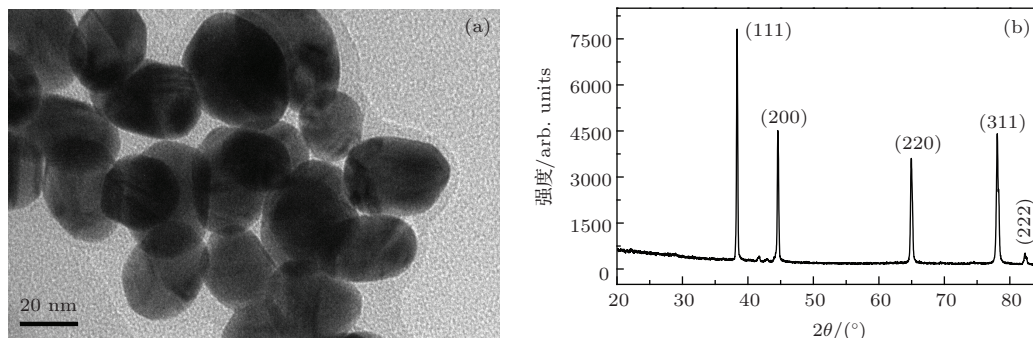


图2 AuNP溶胶的TEM图像和AuNP界面自组装薄膜的XRD图谱 (a) TEM图像; (b) XRD图谱

的(111)晶面、(200)晶面、(220)晶面、(311)晶面、(222)晶面^[31,32],并且是沿[111]方向择优生长.

图3(a)给出了AuNP溶胶的紫外-可见吸收光谱和光学照片,AuNP溶胶呈现出亮紫色,其吸收峰在582.5 nm处,是典型的AuNP表面等离子激元的共振吸收峰^[33].该谱线的半峰宽比较窄,这说明本文制备的AuNP溶胶相对比较均匀,且都是以分散的单粒子形式存在于溶胶当中.AuNP溶胶吸收峰不完全对称说明AuNP不是规则的球形粒子,这与TEM结果一致,即AuNP为椭球状纳米粒子.如果将AuNP溶胶界面自组装到玻璃基底上形成AuNP自组装薄膜,以透明玻璃为参照物,可测得AuNP自组装薄膜的紫外-可见吸收光谱(图3(a)),结果显示,AuNP的吸收峰消失,AuNP自组装薄膜表现出平缓的吸收曲线,这说明AuNP自组装薄膜比较均匀.图3(b)和(c)分别给出了玻璃基底上AuNP自组装薄膜的反射率曲线和透过率曲线,可以看出,在400—800 nm范围内薄膜反射率 R 接近11%,在300—800 nm范围内薄膜透过率 T 接近85%.通过计算 $1 - (T + R)$ 可得到AuNP自组装薄膜的散射曲线,结果如图3(d)所示.散射曲线的变化趋势与AuNP自组装薄膜的紫外-可见吸收光谱的变化趋势有相似之处,即在500—600 nm之间有一个局域的峰值存在.这可能与AuNP表面等离子激元的共振有关.

3.2 不同复合结构的表面形貌

图4给出了不同复合结构的表面形貌.从图4(a)可以看到,DLC:P基底上界面自组装的AuN-P排列紧凑,呈椭球形.但是AuN-P薄膜并不完全是单层膜,有些个别区域(主要是边缘区域)组装了两层AuN-P.当透明的GO层均匀地覆盖在AuN-P自组装薄膜表面时,AuN-P依然清晰可见

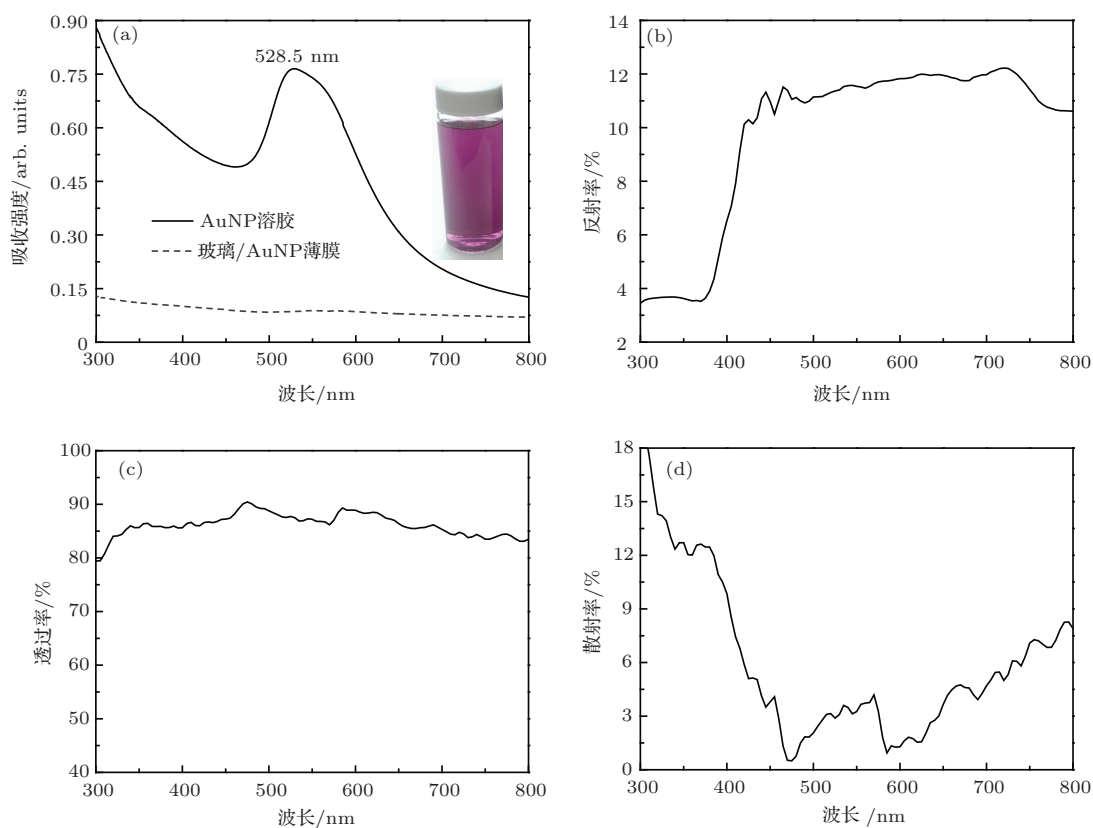


图3 (网刊彩色) AuNP 溶胶和玻璃基底上 AuNP 界面自组装薄膜的紫外-可见吸收光谱以及玻璃基底上 AuNP 自组装薄膜的反射率曲线、透过率曲线、散射率曲线 (a) 溶胶和自组装薄膜的紫外-可见吸收光谱; (b) 自组装薄膜的反射率曲线; (c) 自组装薄膜的透过率曲线; (d) 自组装薄膜的散射率曲线

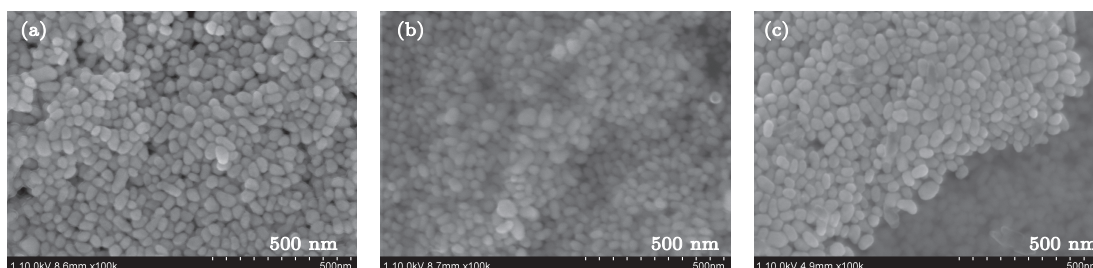


图4 不同复合结构的SEM图像 (a) DLC : P/AuNP; (b) DLC : P/AuNP/GO; (c) DLC : P/AuNP/GO/AuNP

(图4(b)). 当进行第二次界面自组装构筑 AuNP/GO/AuNP 复合结构后, 从样品的边缘区域可以清晰地观察到复合结构是由底层的 AuN-P 自组装薄膜、中间GO层以及上层的 AuN-P 自组装薄膜构成, 上层的 AuNP 依然排列紧凑(图4(c)). 而对于没有GO中间层时, 两次形成的 AuN-P 自组装薄膜之间没有明显的区分边界, 仅是自组装薄膜的厚度增大.

3.3 不同复合结构的SERS活性

图5给出了吸附在不同基底上的RhB拉曼光谱图, RhB浓度为 10^{-6} mol/L. 为了减小边缘区

域的不均一引起的误差, 测量选择在样品中间区域进行并随机选取8个不同的测试点(图5中的拉曼光谱是在8个拉曼光谱中强度处于平均值附近的测试结果). 从图5可以看出, 所有复合基底都探测出RhB的特征峰, 包括在 622 cm^{-1} 处的芳香弯曲振动、 1200 cm^{-1} 处的芳香C—H弯曲振动、 1278 cm^{-1} 处的C—C桥带伸缩振动、 1360 cm^{-1} 处的芳香C—C伸缩振动、 1506 cm^{-1} 处的芳香C—C伸缩振动和 1648 cm^{-1} 处的芳香C—C伸缩振动模式^[34]. 金激发出的表面等离子激元所产生的局域电磁场增强使得在DLC : P/AuNP基底上可直接探测出低浓度RhB的拉曼信号. 当AuNP自组装薄

膜上覆盖GO之后, RhB拉曼信号强度变大, 然而GO的特征峰D峰和G峰比较强, 一定程度上覆盖了RhB的特征峰信号. 如果扣除单纯的GO薄膜的拉曼信号(直接将GO旋涂在DLC:P基底上所获得的拉曼信号), DLC:P/AuNP/GO基底上RhB拉曼信号强度为DLC:P/AuNP基底上RhB拉曼信号强度的2—3倍, 这可能归因于AuNP电磁场增强和GO化学增强双重效应的影响^[27]. 对于没有GO中间层的DLC:P/AuNP/AuNP复合结构, 其表面获得的RhB拉曼信号强度是DLC:P/AuNP基底上RhB拉曼信号强度的6.6倍, 这说明AuNP之间产生的“热点”随着AuNP自组装薄膜厚度的增大而增加, 导致耦合作用增强, 局域电磁场强度增大, 从而提高了复合结构的SERS活性. 而当在AuNP自组装薄膜之间加入GO中间层后, 上下两层AuNP的电磁场增强和GO的化学增强使得RhB的拉曼信号强度进一步增大(是DLC:P/AuNP基底上RhB拉曼信号强度的16.5倍), 从而进一步提高了复合结构的SERS活性. 通过比较对8个不同的测试点测量得到的RhB拉曼光谱可知, RhB各个特征峰峰值的标准偏差在2.5%—5%之间, 这说明样品的稳定性和重现性较好.

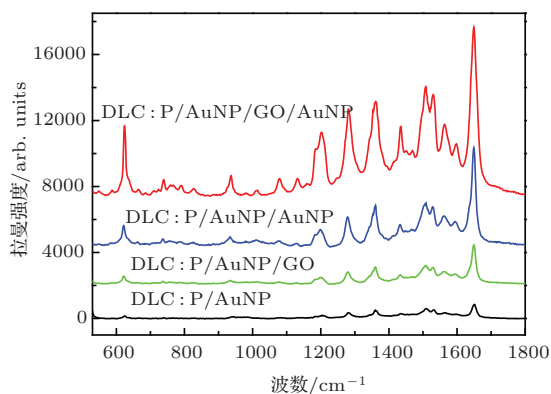


图5 不同复合基底表面吸附的RhB拉曼光谱

我们进一步考察DLC:P/AuNP/GO/AuNP复合结构对RhB分子的检测灵敏度. 图6(a)给出了不同浓度条件下DLC:P/AuNP/GO/AuNP复合结构表面吸附的RhB拉曼光谱, RhB的浓度分别为1000, 600, 400, 300, 10 nmol/L. 从图6(a)可以看出, 随着浓度的增加, RhB拉曼信号逐渐增强. 当RhB浓度低至10 nmol/L时, 其在622, 1649 cm⁻¹等处的主要特征峰仍然可见. 图6(b)给出了DLC:P/AuNP/GO/AuNP复合结构表面

吸附的RhB各个特征峰信号强度与RhB浓度的关系, 可以看出特征峰信号强度与RhB浓度基本呈一次线性关系. 通过选择样品中间区域的8个随机测试点进行测量, RhB的各个特征峰峰值的标准偏差在3.5%—5%之间, 这说明DLC:P/AuNP/GO/AuNP复合结构的稳定性和重现性较好.

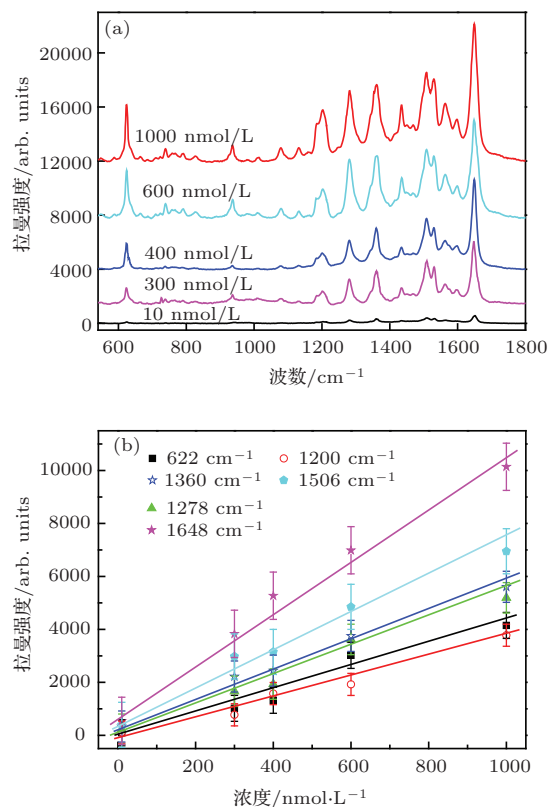


图6 DLC:P/AuNP/GO/AuNP复合结构表面吸附的RhB拉曼光谱及其各特征峰拉曼强度与浓度的关系 (a) 不同浓度条件下的拉曼光谱; (b) 各特征峰拉曼强度与浓度的关系, 其中的误差棒是8次测量得到的各特征峰峰值的标准偏差(3.5%—5%)

4 结 论

本文通过界面自组装技术在DLC:P衬底表面构筑AuNP/GO/AuNP复合结构, 并将AuNP/GO/AuNP复合结构作为SERS活性基底, 考察复合结构检测探针分子RhB的行为. 紧凑排列的椭圆形AuNP的电磁场增强效应和GO的化学增强效应有利于提高复合结构的SERS活性, 增强探针分子的拉曼信号. AuNP/GO/AuNP复合结构可检测到浓度低至10 nmol/L的RhB分子的拉曼信号, 且在10—1000 nmol/L范围内, 拉曼信号强度与浓度有良好的线性关系. 我们制备的三明治结构的金属/氧化石墨烯/金属复合材料在痕量污染物

的快速检测方面显示出了一定的优势,也给SERS活性基底的制备提供了新的思路.

参考文献

- [1] Ling X, Xie L M, Fang Y, Xu H, Zhang H L, Kong J, Dresselhaus M S, Zhang J, Liu Z F 2010 *Nano Lett.* **10** 553
- [2] He S J, Liu K K, Su S, Yan J, Mao X H, Wang D F, He Y, Li L J, Song S P, Fan C H 2012 *Anal. Chem.* **84** 4622
- [3] Chon H, Lee S, Yoon S Y, Chang S I, Lim D W, Choo J 2011 *Chem. Commun.* **47** 12515
- [4] Fang C, Wu G Z 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 033301 (in Chinese) [房超, 吴国祯 2011 物理学报 **60** 033301]
- [5] Huang Q, Xiong S Z, Zhao Y, Zhang X D 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 157801 (in Chinese) [黄茜, 熊绍珍, 赵颖, 张晓丹 2012 物理学报 **61** 157801]
- [6] Xu H X, Bjerneld E J, Käll M, Börjesson L 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 4357
- [7] Xu H X, Aizpurua J, Käll M, Apell P 2000 *Phys. Rev. E* **62** 4318
- [8] Tong L M, Xu H X 2012 *Physics* **41** 582 (in Chinese) [童廉明, 徐红星 2012 物理 **41** 582]
- [9] Wei H, Xu H X 2013 *Nanoscale* **5** 10794
- [10] Chen L, Wei H, Chen K Q, Xu H X 2014 *Chin. Phys. B* **23** 027303
- [11] Zhou X, Fang J S, Yang D W, Liao X P 2012 *Chin. Phys. B* **21** 084202
- [12] Deng C Y, Zhang G L, Zou B, Shi H L, Liang Y J, Li Y C, Fu J X, Wang W Z 2013 *Chin. Phys. B* **22** 106102
- [13] Yu X X, Cai H B, Zhang W H, Li X J, Pan N, Luo Y, Wang X P, Hou J G 2011 *ACS Nano* **5** 952
- [14] Zhang R, Xiao X Z, Lü C, Luo Y, Xu Y 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 014206 (in Chinese) [张然, 肖鑫泽, 吕超, 骆杨, 徐颖 2014 物理学报 **63** 014206]
- [15] Zhang L, Lang X Y, Hirata A, Chen M W 2011 *ACS Nano* **5** 4407
- [16] Ren W, Fang Y X, Wang E K 2011 *ACS Nano* **5** 6425
- [17] Xie H N, Larmour I A, Smith W E, Faulds K, Graham D 2012 *J. Phys. Chem.* **116** 8338
- [18] Chandra M, Dowgiallo A M, Knappenberger K L 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 15782
- [19] Sun Z H, Wang H Y, Wang H, Zhang Z D, Zhang Z Y 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 125202 (in Chinese) [孙中华, 王红艳, 王辉, 张志东, 张中月 2012 物理学报 **61** 125202]
- [20] Wu M C, Yi C, Chuang C M, Hsu C P, Lin J F, Chen Y F, Su Y F 2009 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **1** 2848
- [21] Wu Q S, Zhao Y, Zhang C B, Li F 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1452 (in Chinese) [吴青松, 赵岩, 张彩碯, 李峰 2005 物理学报 **54** 1452]
- [22] Ramon A P, Cui B, Pablo J B V, Teodor V, Fenniri H 2007 *J. Phys. Chem.* **111** 6720
- [23] Li Z Y, William M T, William F S, David L N, Williams R S 2007 *Langmuir* **23** 5315
- [24] Huh S, Park J, Kim Y S, Kim K S, Hong B H, Nam J M 2011 *ACS Nano* **5** 9799
- [25] Xu W G, Ling X, Xiao J Q, Dresselhaus M S, Kong J, Xu H X, Liu Z F, Zhang J 2012 *PNAS* **109** 9281
- [26] Kim Y K, Han S W, Min D H 2012 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **4** 6545
- [27] Liu A P, Xu T, Ren Q H, Yuan M, Dong W J, Tang W H 2012 *Electrochem. Commun.* **25** 74
- [28] Lin S T, Franklin M T, Kenneth J K 1986 *Langmuir* **2** 259
- [29] Liu A P, Ren Q H, Xu T, Yuan M, Tang W H 2012 *Sens. Actuators. B* **162** 135
- [30] Hummers W S, Offema R E 1958 *J. Am. Chem. Soc.* **80** 1339
- [31] Wang Z L, Mohamed M B, Link S, El-Sayed M A 1999 *Surf. Sci.* **440** L809
- [32] Uosaki K, Shen Y, Kondo T 1995 *J. Phys. Chem.* **99** 14117
- [33] Shigeru W, Hideki S, Katsuhira Y, Kouichi K, Tsugio T, Hisayoshi S 2005 *Tetra. Lett.* **46** 8827
- [34] Zhang J T, Li X L, Sun X M, Li Y D 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 12544

Surface-enhanced Raman scattering of gold/graphene oxide composite materials fabricated by interface self-assembling*

Tang Jian¹⁾ Liu Ai-Ping^{1)†} Li Pei-Gang¹⁾ Shen Jing-Qin¹⁾ Tang Wei-Hua²⁾

1) (*Center for Optoelectronics Materials and Devices, Department of Physics, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China*)

2) (*State Key Laboratory of Information Photonics and Optical Communication, School of Science, Beijing University Posts and Telecommunications, Beijing 100876, China*)

(Received 27 December 2013; revised manuscript received 8 February 2014)

Abstract

The colloidal gold nanoparticles (AuNP) are synthesized by the classic Frens' method, and the sandwich-structured AuNP/graphene oxide/AuNP (AuNP/GO/AuNP) composite materials are constructed on the phosphorus doped diamond-like carbon film by the interface self-assembling. The surface enhanced Raman scattering behaviors of the AuNP/GO/AuNP composites are investigated by using the rhodamine B (RhB) as the probe molecules. Our results indicate that the Raman intensity of RhB obtained from the AuNP/GO/AuNP composites shows a 16.5-fold increase over that from the AuNP monolayer due to the coupled effect of chemical enhancement of GO and localized electromagnetic field enhancement of plasmonic gold. The designed composite materials with metal/GO/metal sandwich configuration exhibit great potential applications in biochemical analysis, environmental monitoring, disease controlling, and food safety.

Keywords: gold/graphene oxide composite materials, interface self-assembling, surface-enhanced Raman scattering, electromagnetic enhancement mechanism

PACS: 78.30.-j, 33.20.Fb, 36.20.Ng, 73.20.Mf

DOI: 10.7498/aps.63.107801

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51272237, 61274017, 51172208), the 521 Talents Training Program of Zhejiang Sci-Tech University, China (Grant No. 20132), the Scientific Research Staring Foundation for the Returned Overseas Chinese Scholars of Ministry of Education, China (Grant No. 2013693), and the Selected Scientific Research Program for Overseas Chinese Scholar of Zhejiang Province, China (Grant No. 2012323).

† Corresponding author. E-mail: liuaiping1979@gmail.com