

海胆状 Au-Ag-Pt-Pd 四元纳米合金的近红外光电响应特性及拉曼散射增强的研究*

马慧 田悦 焦安欣 张梦雅 王畅 陈明[†]

(山东大学物理学院, 济南 250100)

摘要

与单金属相比, 多金属纳米材料具有优异宽波谱范围响应的局部表面等离子体共振 (LSPR), 有利于提高光致电子转移效率并促进电荷载流子的有效分离. 本文通过种子生长法和化学还原法, 成功合成了具有多触角的海胆状金/银/铂/钯 (Au-Ag-Pt-Pd NUs) 四元纳米合金, 探究了该纳米合金在不同退火温度下的 LSPR 响应特性, 实验结果显示, 在近红外光 (808 nm) 激发下, 退火 200°C 的 Au-Ag-Pt-Pd NUs 的瞬态光电流强度是初始 Au-Ag-Pt-Pd NUs 的 1.6 倍. 此外, 以结晶紫 (CV) 作为探针分子, 退火 200°C 的 Au-Ag-Pt-Pd NUs 的表面增强拉曼光谱 (SERS) 信号强度是初始 Au-Ag-Pt-Pd NUs 的 1.8 倍, 从而验证了退火 200°C 的 Au-Ag-Pt-Pd NUs 具有很好的 SERS 活性, 同时 CV 探测浓度可低至 10^{-12} M, 并且实现了低浓度 H_2O_2 探测, 探测范围: 0.09–1.02 $\mu\text{mol/L}$. 结果表明, 由于多重金属协同效应, 四元 Au-Ag-Pt-Pd NUs 复合结构具备优异的光电响应特性和较高的 SERS 灵敏度, 可为贵金属生物近红外探测提供新的思路.

关键词: 海胆状金/银/铂/钯纳米合金; 近红外表面增强拉曼; 光-电响应; H_2O_2

PACS: 74.25.nd, 78.67.-n, 82.45.Yz

基金: 国家自然科学基金(批准号: 11905115, 11575102)和山东大学基本科研业务费专项资金(批准号: 2018JC022).

[†] 通讯作者. E-mail: chenming@sdu.edu.cn

1 引言

近年来, 具备独特局部表面等离子体共振 (LSPR) 特性的金属纳米材料拥有

显著可调节的光吸收-转化性能，在可见-近红外光辐照下表现优异的光激发响应，目前广泛应用于生物医学、食品安全、光电传感以及能源转换-存储等重要领域^[1, 2]。最近，研究人员发现金属纳米材料(NPs)的热载流子可以有效的驱动光转换，这是由于局部表面等离子体的非辐射衰变产生的热载流子具有更高的转化效率^[3]，从而有效将可见光(占太阳辐照的 42%)转换成化电能^[4]。一方面，与传统半导体的高阻抗跨带隙和较低的载流子浓度相比，等离子体金属纳米材料引起了研究人员的广泛关注^[5]，因为具有强光捕获能力的等离子体金属纳米材料与入射光之间的强耦合导致 LSPR，进而有利于实现较高的载流子浓度^[6]。更重要的是，LSPR 起源于共振光子诱导的金属纳米粒子中自由电子的相干振荡，因此改变等离子体金属纳米材料微观结构的组分、尺寸、形貌及周围电介质等条件能够实现其 LSPR 效应的可控调节^[7, 8]。另一方面，当外界入射光频率与纳米金属的电子振荡频率相匹配时，将会使得微观结构的 LSPR 效应尤为明显，诱导其表面产生局域增强的电磁场(EM)，如果在此区域附着一些分子或离子，如染料分子、生物分子、重金属离子等，其拉曼信号强度能够提高 10^5 - 10^{16} 倍。因此，表面增强拉曼散射(SERS)作为一种无损、超灵敏的单分子表征技术，在深入理解光转化方面是一种不可或缺的重要研究手段^[9]，并且广泛应用于食品安全^[10]、生物医学^[11, 12]和环境监测^[13, 14]等领域。

同时，由不同金属组成的多金属纳米材料，通过调节各金属的相对比例能够获得预期的 LSPR 效应^[15-18]，因此，多金属纳米复合材料因其各金属组分之间的协同效应更易于实现其 LSPR 效应的可控调节。对于币族金属与其他金属混合形成的多金属纳米材料，以 Ag-Pd 合金为例，具有 LSPR 的金属部分可以作为光吸收剂，其他金属部分作为催化主体，二者的有效结合可以大大拓宽 LSPR 增强的光催化研究领域^[19]。因此，相比于单金属纳米材料，多金属纳米复合材料展现出了高度

可调的 LSPR 光学特性, 通过调节多金属的组分、表面形貌及尺寸能够充分发挥金属各部分的优异性能, 进而广泛应用于光激发等离子共振增强的相关领域。

本文通过种子生长法和化学还原法, 成功合成了具有多触角的 Au-Ag-Pt-Pd NUs 四元纳米合金。在近红外激光 (808 nm) 激发下, Au-Ag-Pt-Pd NUs 在 200°C 退火的瞬态光电流强度比初始的高 1.6 倍, 并且激光输出功率大小与瞬态光电流强度呈很好的线性关系。同时, 我们对不同退火温度的 Au-Ag-Pt-Pd NUs 进行了 SERS 活性分析, 实验结果表明, 退火 200°C Au-Ag-Pt-Pd NUs 的情况下, 位于 1177 cm^{-1} 处特征峰的 SERS 信号强度约是初始状态 SERS 信号强度的 1.8 倍, 并且其约是退火 300°C SERS 信号强度的 4 倍。此外, 以 Au-Ag-Pt-Pd NUs 退火 200°C 作为最优 SERS 基底, 我们实现了探针分子结晶紫 (CV) 的低浓度探测, 并且实现了低浓度 H_2O_2 探测, 范围为 $0.09\text{--}1.02\ \mu\text{mol/L}$ 。结果表明, 具有优异光电响应的 Au-Ag-Pt-Pd NUs 四元纳米合金将为贵金属近红外生物探测提供新的思路。

2 实验

2.1 材料

硝酸银 (AgNO_3)、氯金酸 (HAuCl_4)、氯亚铂酸钾 (K_2PtCl_4)、氯亚钯酸钠 (Na_2PdCl_4)、碘化钾 (KI)、结晶紫 (CV)、3, 3', 5, 5'-四甲基联苯胺 (TMB) 和抗坏血酸 (AA) 购自上海麦克林生化科技有限公司。无水乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) 和氢氧化钠 (NaOH) 分别购自天津富宇有限公司和莱阳市康德化工有限公司。聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 购自梯希爱化成工业发展有限公司。双氧水 (H_2O_2 , 30 wt%) 购自北京化工厂。实验中用水均为去离子水。所有试剂均未进一步提纯。

2.2 海胆状 Au-Ag-Pt-Pd 四元合金 (Au-Ag-Pt-Pd NUs) 的制备

首先, 我们采用 1064 nm 脉冲激光器烧蚀 20 mL 的 Au 靶溶液, 激光脉宽 6 ns, 频率 10 Hz, 烧蚀时间 20 分钟。然后, 将制取 Au 纳米颗粒溶液加入 0.2 M AgNO_3

和 0.08 M PVP, 改用 532 nm 脉冲激光器辐照 20 分钟, 激光辐照过程中磁力搅拌速度为 500 rpm/min. 将上述制备的溶液在超速离心机中以 18000 rpm 离心 10 分钟, 得到 Au-Ag 纳米种子. 然后, 将 2.5 mM 的 HAuCl_4 和 0.08 M 的 AA 溶液同时加入 0.1 M 的 Au-Ag 纳米种子溶液中, 剧烈搅拌 5 分钟, 从而得到海胆状的 Au-Ag 纳米材料. 最后, 将 K_2PtCl_4 (0.01 M)、 Na_2PdCl_4 (0.01 M) 和 KI (5 mM) 同时加入到 0.1 M 的 Au-Ag 纳米材料溶液中, 缓慢搅拌 1 分钟, 静置 12 小时, 得到具有多触角的海胆状 Au-Ag-Pt-Pd 纳米材料. 本文将制取的海胆状 Au-Ag-Pt-Pd 纳米材料简写为 Au-Ag-Pt-Pd NUs.

2.3 材料表征

吸收谱采用紫外-可见-近红外分光光度计 (UV-1800, Shimadzu). 纳米复合材料的表面形貌和组分的验证是在配备 X 射线能量色散谱 (EDS) 的聚焦离子束电子显微镜 (FIB, Helios G4 UC) 进行观察. 在高分辨透射电子显微镜 (TEM, model JEM-2100F) 测得微观形貌及晶格特征. 利用 X 射线衍射仪 (XRD, Smartlab 3KW) 获得晶格结构, 并且采用 X 射线光电子能谱仪 (XPS, ESCALAB 250XI) 进行元素分析. 通过共聚焦显微拉曼仪 (Renishaw Raman spectroscopy) 收集 SERS 光谱, 激光波长 785 nm, 到达样品的激光能量为 0.75 mW. 所有的电化学实验是通过 CHI 760E 电化学工作站 (上海, 辰华) 采用三电极体系进行测试.

3 结果与讨论

我们首先对 Au-Ag-Pt-Pd NUs 进行扫描图像 (SEM) 和 TEM 表征, 如图 1 所示. 从图 1(a) 显示了合成产物的 SEM 图像, 清晰地表明了纳米材料具有多触角的海胆状结构, 并且大小均匀, 平均尺寸约为 90 nm. 图 1(b) 显示了退火 200°C 的 Au-Ag-Pt-Pd NUs 的 SEM 图像, 与初始材料 Au-Ag-Pt-Pd NUs 相比 (图 1(a)), 形貌没有发生改变, 仍然保持多触角的类海胆状形貌. 同时, 为了更加直观的揭示

退火 200°C 的 Au-Ag-Pt-Pd NUs 的微观形貌, 对其进行 TEM 的分析和表征. 图 1(c) 显示了退火 200°C 的 Au-Ag-Pt-Pd NUs 的微观形貌, 从图中可以清晰的看出海胆状四元金属纳米合金具有细长的触角. 图 1(d) 给出了退火 200°C 的 Au-Ag-Pt-Pd NUs 单个触角的高分辨 TEM(HRTEM) 图像, 我们通过对条纹间距进行计算得到其晶格间距为 0.232 nm, 其位于 Ag (0.238 nm)、Au (0.232 nm)、Pt (0.237 nm) 和 Pd (0.224 nm) 的 (111) 晶格平面的理论值之间, 从而进一步验证了四金属纳米合金的形成. 从图 1(e) HRTEM 元素分布图像表明 Au、Ag、Pt 和 Pd 元素均匀地分布在整个纳米材料结构中, 与 EDS 获得元素比例一致 (Au、Ag、Pt 和 Pd 元素比例分别为 80.2%、10.0%、7.0% 和 2.8%), 从而验证了 Au、Ag、Pt 和 Pd 四金属纳米合金的形成. 此外, 为了探究退火温度对四金属 Au-Ag-Pt-Pd NUs 结构的影响, 采集了其在初始、退火 200°C 和退火 300°C 的 XRD 谱图 (图 2(a)), 其中, XRD 是 X 射线衍射仪以 2θ 的角度扫描整个衍射区域, 因此以 2θ 作为 XRD 谱图的横坐标. 实验结果显示, 在 38.3° 、 44.5° 、 65.1° 和 78.1° 处有 4 个峰位于 Au (JCPDS, No. 04-0784)、Ag (JCPDS, No. 04-0783)、Pt (JCPDS, No. 04-0802) 和 Pd (JCPDS, No. 72-0710) 之间. 随着退火温度的升高, XRD 的半峰全宽 (FWHM) 明显减小. 在 (111) 面, 未退火的 FWHM 约为 0.46, 而退火 200°C 的 FWHM 减小到 0.28, 实验结果表明, 通过退火将四元金属材料转变为合金结构^[20]. 此外, 我们利用吸收光谱测试 Au-Ag-Pt-Pd NUs 退火前后的光学特性变化, 如图 2(b) 所示, 从图中可以观察到, 相比于初始材料和退火 300°C 的吸收谱, 在 200°C 退火条件下, Au-Ag-Pt-Pd NUs 的吸收谱在 500-1100 nm 范围内均表现出明显增强的吸收特性, 而且吸收区域明显变宽, 但是峰值均为 771 nm.

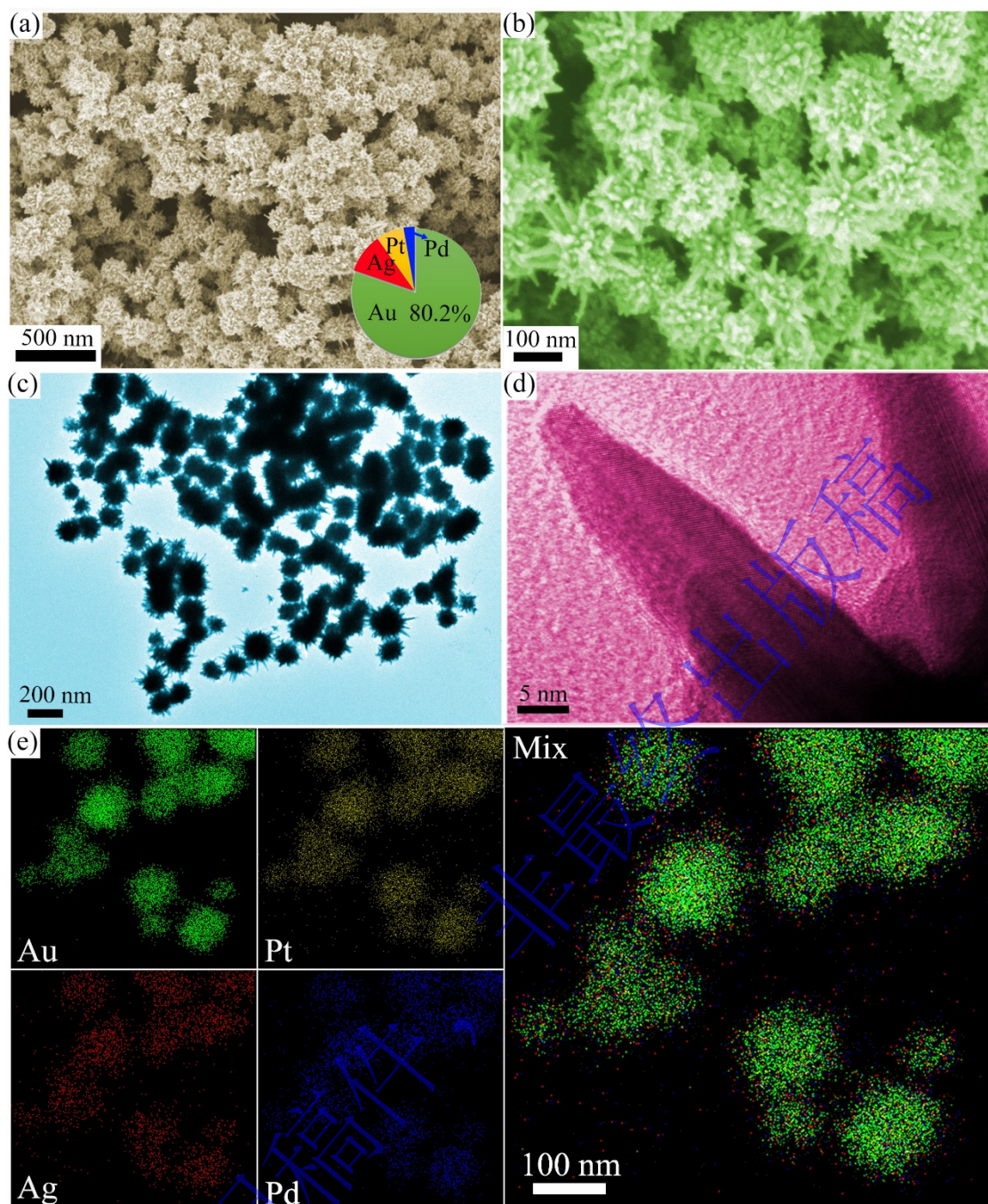


图 1 (a) 在初始状态下, Au-Ag-Pt-Pd NUs 的 SEM 图像(插图: Au、Ag、Pt 和 Pd 元素分布饼状图, 其中, Au、Ag、Pt 和 Pd 元素比例分别是 80.2%、10.0%、7.0% 和 2.8%); (b) 退火 200°C, Au-Ag-Pt-Pd NUs 的高倍 SEM 图像; 在退火 200°C 情况下, (c) 和 (d) 分别 Au-Ag-Pt-Pd NUs 的 TEM 和 HRTEM 图像; (e) 在退火 200°C 情况下, Au-Ag-Pt-Pd NUs 的元素映射图像。

Fig. 1. (a) The SEM image of Au-Ag-Pt-Pd NUs unannealed (inset: the proportions of Au, Ag, Pt and Pd are 80.2%, 10.0%, 7.0% and 2.8%, respectively); (b) The SEM image of Au-Ag-Pt-Pd NUs annealed 200°C; (c) and (d) are the TEM AND HRTEM of Au-Ag-Pt-Pd NUs annealed 200°C; (e) The

element mapping images of Au-Ag-Pt-Pd NUs annealed 200°C.

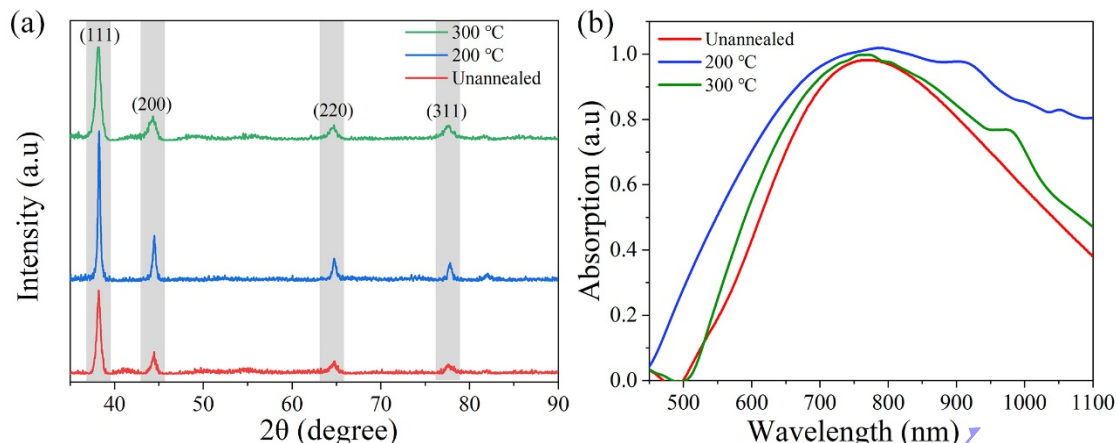


图 2 (a) Au-Ag-Pt-Pd NUs 在不同退火温度下的 XRD. (b) Au-Ag-Pt-Pd NUs 在不同退火温度下的吸收谱.

Fig. 2. (a) and (b) are XRD and absorption of Au-Ag-Pt-Pd NUs at different annealing temperatures, respectively.

为了进一步探究 Au-Ag-Pt-Pd NUs 的表面组态和退火的关系, 我们对初始状态、退火 200°C 和退火 300°C 的材料进行了 XPS 测试. 图 3(a) 显示了 Au 的高分辨率 XPS 谱图, 与初始 Au-Ag-Pt-Pd NUs 的 Au4f_{5/2} 结合能 (86.5 eV) 相比, 在退火 200°C 下, 其位置呈现蓝移现象 (86.05 eV), 但是, 当进一步提高退火温度 (>200°C), Au4f_{5/2} 的峰值位置有相反的移动趋势. 在不同退火温度下, 我们对 Ag 3d_{3/2} 的 XPS 峰值位置进行了对比, 如图 3(b) 所示. 从图中可以看出, 在退火 200°C 情况下, Ag 3d_{3/2} 峰值为 372.05 eV, 相比于初始状态, 其峰值蓝移约 0.45 eV, 而 300°C 退火后, 其峰值红移约 0.25 eV. 图 3(c) 给出了 Pt 轨道的精细 XPS 谱图, 通过高斯拟合分为两组峰: Pt 4f_{7/2} 和 Pt 4f_{5/2}. 从图中可以看出, 相比于初始材料, Pt 4f_{7/2} 峰发同样生了蓝移, 从 70.15 eV 移动到 69.6 eV. 另外, 为了分析 Pd 元素随退火温度的影响, 对高分辨 Pd 的 XPS 轨道也分为两组: Pd 3d_{5/2} 和 Pd 3d_{3/2}, 如图 3(d) 所示. 实验结果表明, 在 200°C 退火后, 由于 Au 和 Ag 的表面能较低, 在与 Pt 和 Pd 的混合物中有向表面迁移的趋势^[21], 所以 Au 和 Ag 在退火后的蓝移量小于 Pt 和 Pd. 上述结果表明, 200°C 退火有利于界面处的原子扩散, 从而促进多金属

相互作用，进而提高合金 Au-Ag-Pt-Pd NUs 的 LSPR 性能，因此四金属的协同作用对提高光电响应具有很大的潜力。

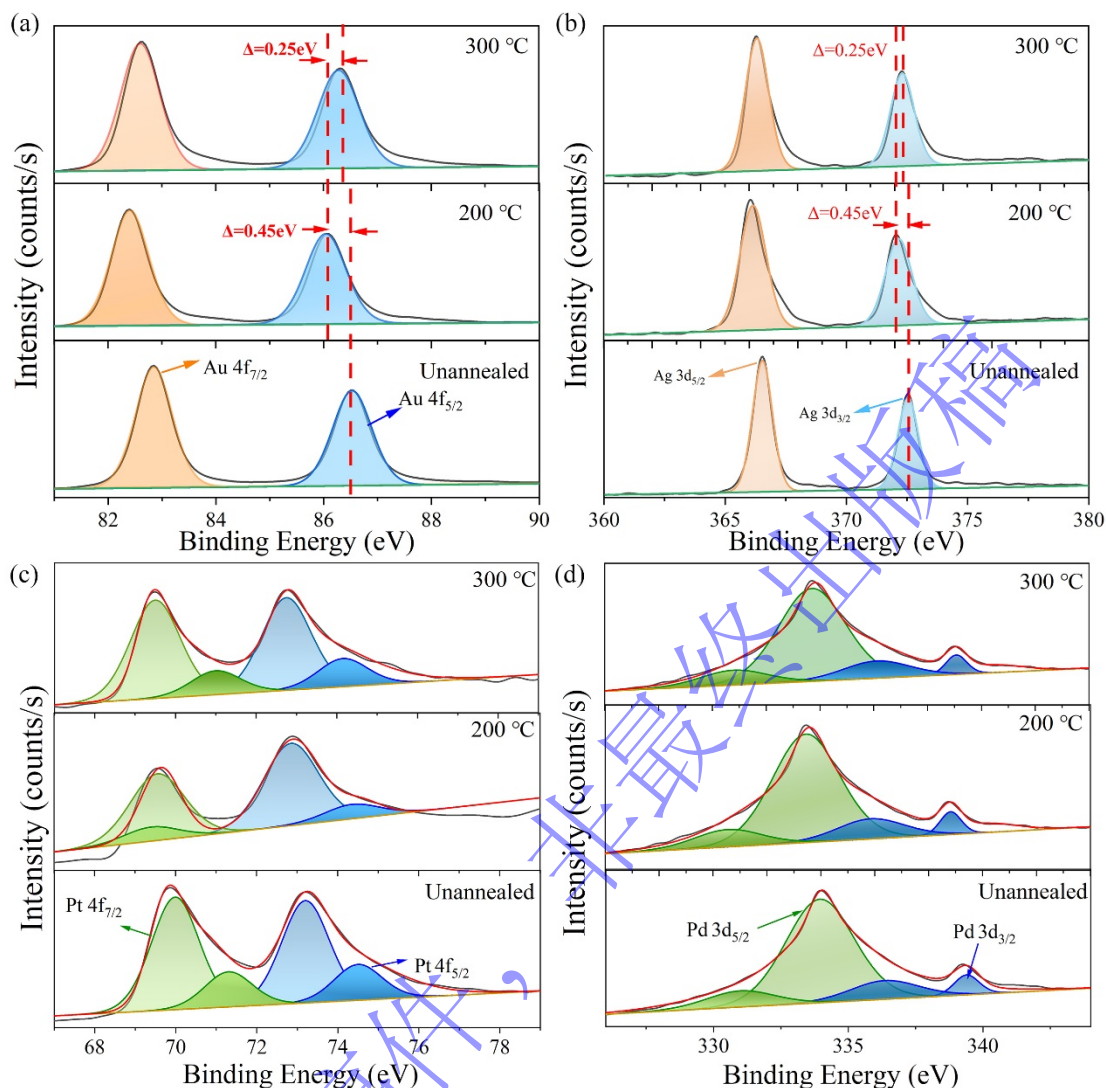


图 3 (a)-(d) 分别是 Au、Ag、Pt 和 Pd 在不同退火温度下的 XPS 谱图。

Fig. 3. XPS spectra of (a) Au, (b) Ag, (c) Pt and (d) Pd at different annealing temperatures.

为了探究 Au-Ag-Pt-Pd NUs 退火温度对瞬态光电流响应的影响，我们首先研究了在不同退火温度下的瞬态光电流响应。图 4(a) 显示了初始结构和不同退火温度 (50 °C、100 °C、150 °C、200 °C、250 °C 和 300 °C) 的 Au-Ag-Pt-Pd NUs 瞬态光电流响应图。当光激发时，瞬态光电流的快速增加是由于光生热电子从金属材料的表面等离子体衰变扩散引起的，并且空穴被电解质中的空穴受体消耗^[22]。一般情

况下, 光电流强度越大, 则载流子分离、迁移和传输的效率越高。在图 4(a) 和 (b) 中, 初始的 Au-Ag-Pt-Pd NUs 没有明显的瞬态光电流响应, 然而, 退火 200°C 的 Au-Ag-Pt-Pd NUs 瞬态光电流响应强度约为 53 μ A, 明显高于其他 6 个参比样品。实验结果表明, 随着退火温度的升高, 四金属间的耦合作用显著加快光生电子的转移效率, 提高了电子-空穴对的分离能力, 但是当退火温度大于 200°C 时候, 从 XPS 可以看出界面处的金属原子过度扩散降低了电子传输能量。为了进一步探究材料的光学特性, 我们研究了在不同波长光照下的瞬态光电流响应。在不同波长激光照射下 (532 nm、635 nm、808 nm 和 980 nm), 对退火 200°C 的 Au-Ag-Pt-Pd NUs 进行瞬态光电流响应对比, 如图 4(c) 和 (d) 所示。在可见光或是近红外激光照射下, 增强的电流强度表明外部电路获得了更多电子。而且, 光电流增强的程度依赖于入射光激发波长, 808 nm 激光器激发的瞬态光电流响应比其它波长激发的瞬态光电流响应大的多, 这源于激发波长与 Au-Ag-Pt-Pd NUs 的 LSPR 峰匹配。由于存在强等离子体效应, 在光激发等离子体振荡时, 金属表面的热电子和热空穴分离, 导致热电子在恒定偏置电位下从金属快速注入到外部电路^[23]。但是当入射光源的波长偏离 Au-Ag-Pt-Pd NUs 的 LSPR 峰 (532 nm、635 nm 和 980 nm) 时, 对应的响应明显减弱, 例如, 808 nm 激发下的瞬态光电流响应强度约是 532 nm 激发下的瞬态光电流响应强度的 1.5 倍, 如图 4(d) 所示。关闭激光后, 由于辐照过程中产生的热电子释放, 可以观察到瞬态光电流强度急速下降。Au-Ag-Pt-Pd NUs 的最大光电流响应强度和 LSPR 峰一致的结果表明, 等离子体 Au-Ag-Pt-Pd NUs 上产生的热电子主要来源于 LSPR 激发, 而且退火 200°C 的 Au-Ag-Pt-Pd NUs 的金属协同作用增强, 可以明显降低光生载流子的复合效率, 即提高了载流子的分离和转移能力。

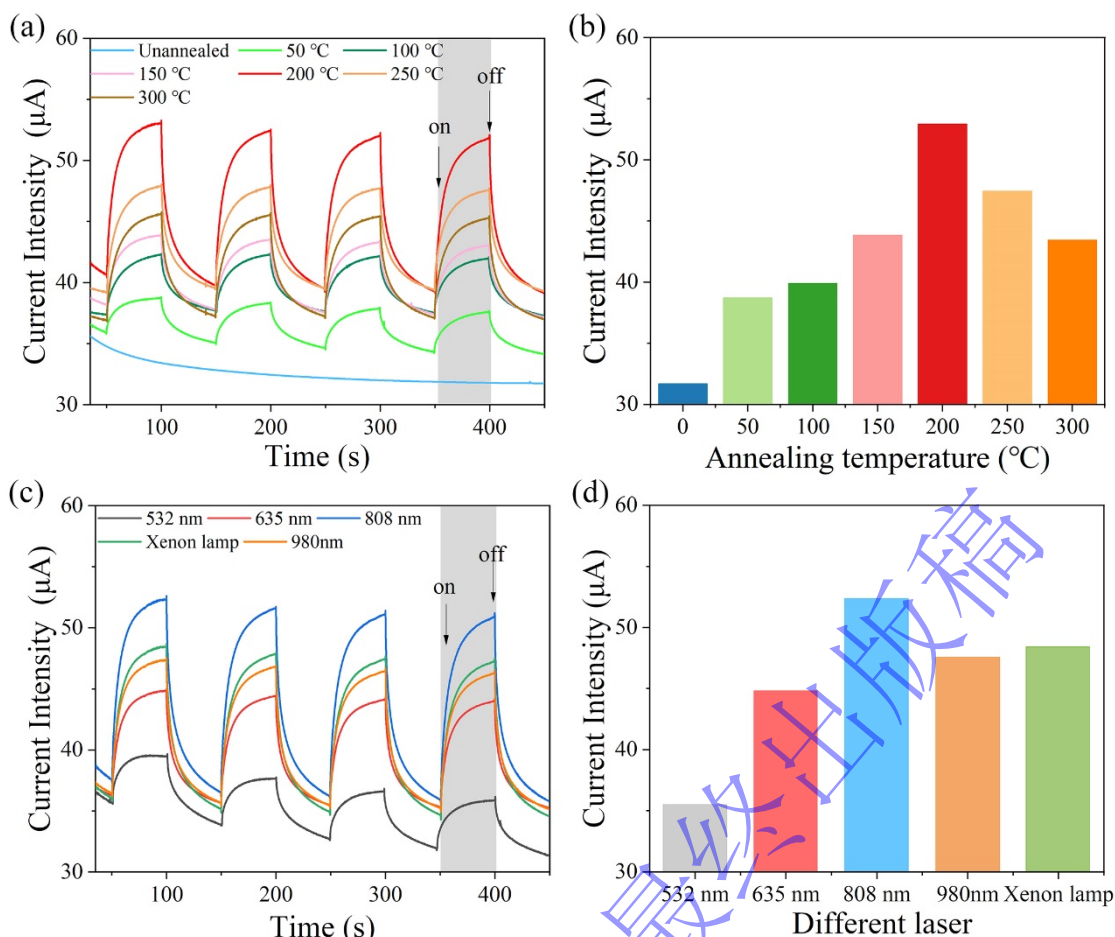


图 4 在 808 nm 激发下，(a) 和 (b) 分别是 Au-Ag-Pt-Pd NUs 不同退火温度的瞬态光电流响应和峰值的柱状图；(c) 和 (d) 分别是 Au-Ag-Pt-Pd NUs 在不同波长激光激发下瞬态光电流响应和峰值的柱状图。

Fig.4. (a) and (b) are transient photocurrent responses and peak histogram of Au-Ag-Pt-Pd NUs at different annealing temperatures under excitation at 808 nm, respectively. (c) and (d) are transient photocurrent responses and peak histogram of Au-Ag-Pt-Pd NUs at different wavelengths of laser, respectively.

为了进一步探究退火 200°C 的 Au-Ag-Pt-Pd NUs 光激发热载流子和激光强度的关系，我们研究了在 808 nm 激发下不同激光强度的瞬态光电流响应情况。实验中，在 808 nm 激光照射下，采集了不同激光能量 (0.1 W、0.2 W、0.3 W、0.4 W、0.5 W、0.6 W、0.7 W、0.8 W、0.9 W 和 1 W) 照射下的瞬时光电流响应，如图 5(a) 所示。实验结果显示，随着 808 nm 激光输出能量的增大，光生电流逐渐增大，并具有很好线性关系^[24, 25]， $R^2=0.99$ ，如图 5(b) 所示。本文中，我们实现了一种海胆

状的金属纳米合金结构，以金，银，铂，钯为主要生长组分，实验结果显示海胆状的四金属纳米合金具有很好光学响应，尤其在光电流响应方面具有很好的灵敏性。因此，退火 200℃ 的 Au-Ag-Pt-Pd NUs 对不同 808 nm 激光能量下的瞬态光电流响应灵敏，进一步体现了 Au-Ag-Pt-Pd NUs 在近红外光转换领域具有巨大的应用价值。

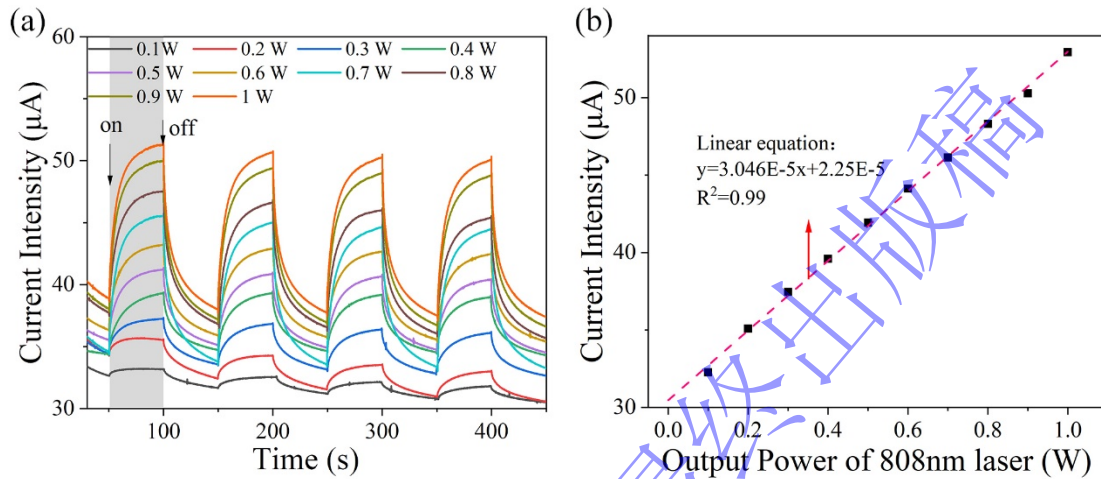


图 5 (a) 和 (b) 分别是退火 200℃ 的 Au-Ag-Pt-Pd NUs 在 808 nm 不同激光强度下瞬态光电流响应和强度线性关系图。

Fig. 5. (a) The transient photocurrent responses of Au-Ag-Pt-Pd NUs annealed 200℃ at the different output power of 808 nm laser. (b) The relationship between the output power of 808 nm and current intensity.

众所周知，高效的光电响应效率不仅是光生电子的迁移/传输，并且与电子-空穴对的分离有关，而且严重依赖于金属纳米材料的 LSPR 特性。LSPR 主要由于金属电子与入射光相互作用产生的集体振荡，一般而言，较高的 LSPR 表明金属纳米材料与入射光之间存在较强的相互作用，进而形成高产的光生载流子^[26, 27]。而 SERS 检测是一种能够直观反应金属纳米材料 LSPR 特性的光谱技术^[28]，因此，以 785 nm 作为激发源，我们以 CV 作为探针分子对不同退火温度的 Au-Ag-Pt-Pd NUs 材料的 SERS 性能进行了系统研究，如图 6 所示。CV 是一种典型的三苯甲烷染料分子，对生物体来说具有毒性，能够灵敏探测 CV 分子，对于下文中 H₂O₂ 探测具有

极其重要的作用. 图 6(b) 给出了不同退火温度下 Au-Ag-Pt-Pd NUs 的 SERS 谱图. 从图中可以看出, 不同退火温度下 Au-Ag-Pt-Pd NUs 的 SERS 谱线显示了 CV 分子在 600-1700 cm^{-1} 范围内的特征峰为 728 cm^{-1} 、759 cm^{-1} 、795 cm^{-1} 、915 cm^{-1} 、1177 cm^{-1} 、1376 cm^{-1} 、1587 cm^{-1} 和 1615 cm^{-1} , 并且与之前的工作相吻合^[29]. 其中, 1615 cm^{-1} 和 1376 cm^{-1} 特征峰来自环平面内 C-C 和 N-苯基的拉伸振动, 1177 cm^{-1} 、915 cm^{-1} 和 795 cm^{-1} 特征峰与环 C-H 的面内形变模式和弯曲振动有关, 759 cm^{-1} 和 728 cm^{-1} 特征峰是由于环 C-H 的弯曲引起的. 相比于其他退火温度样品的 SERS 谱图, 退火 200°C 的 Au-Ag-Pt-Pd NUs 具有较高的 SERS 信号强度. 图 6(c) 显示了探针分子 CV 位于 915 cm^{-1} 、1177 cm^{-1} 、1376 cm^{-1} 、1587 cm^{-1} 和 1615 cm^{-1} 处特征峰的 SERS 信号强度与退火温度的 SERS 信号强度柱状图. 从图中可以看出, 随着退火温度的增加, SERS 信号强度逐渐增大, 但是当退火温度大于 200°C, SERS 信号强度逐渐降低. 详细分析结果显示, 退火 200°C Au-Ag-Pt-Pd NUs 的情况下, 位于 1177 cm^{-1} 处特征峰的 SERS 信号强度约是初始状态的 SERS 信号强度的 1.8 倍, 并且其约是退火 300°C SERS 信号强度的 4 倍. 由此可见, 通过对四金属 Au-Ag-Pt-Pd NUs 纳米材料逐步提高退火温度到 200°C, 进一步提高了其 LSPR 特性, 该结果主要依赖于退火后四元纳米材料存在的更强的协同耦合效应, 从而有利于在其表面产生更多的光生载流子. 上述结果说明, 退火 200°C Au-Ag-Pt-Pd NUs 为最佳的 SERS 基底, 因此, 在下面的 SERS 测试中, 我们均采用退火 200°C 的 Au-Ag-Pt-Pd NUs 作为 SERS 基底. 图 6(d) 给出了浓度从 10^{-7} M 到 10^{-12} M 的 CV 吸附在最优 Au-Ag-Pt-Pd NUs 基底的 SERS 谱图. 从图中可以看出, Au-Ag-Pt-Pd NUs 对于 CV 的探测极限可以低至 10^{-12} M, 此结果优于之前的报道^[30, 31]. 此外, 图 6(e) 给出了特征峰强度在 1615 cm^{-1} 、1587 cm^{-1} 、1376 cm^{-1} 和 1177 cm^{-1} 与探针分子 CV 浓度的变化关系, 两者呈现出很好的线性关系, 其中, 特征峰处于 1615 cm^{-1} 的线性相

关系数 $R^2=0.98$, 由此可见, 通过退火 200°C 进一步增强了四金属 Au-Ag-Pt-Pd NUs 的 LSPR 特性, 为实际应用中定量分析探针分子的浓度提供了重要依据.

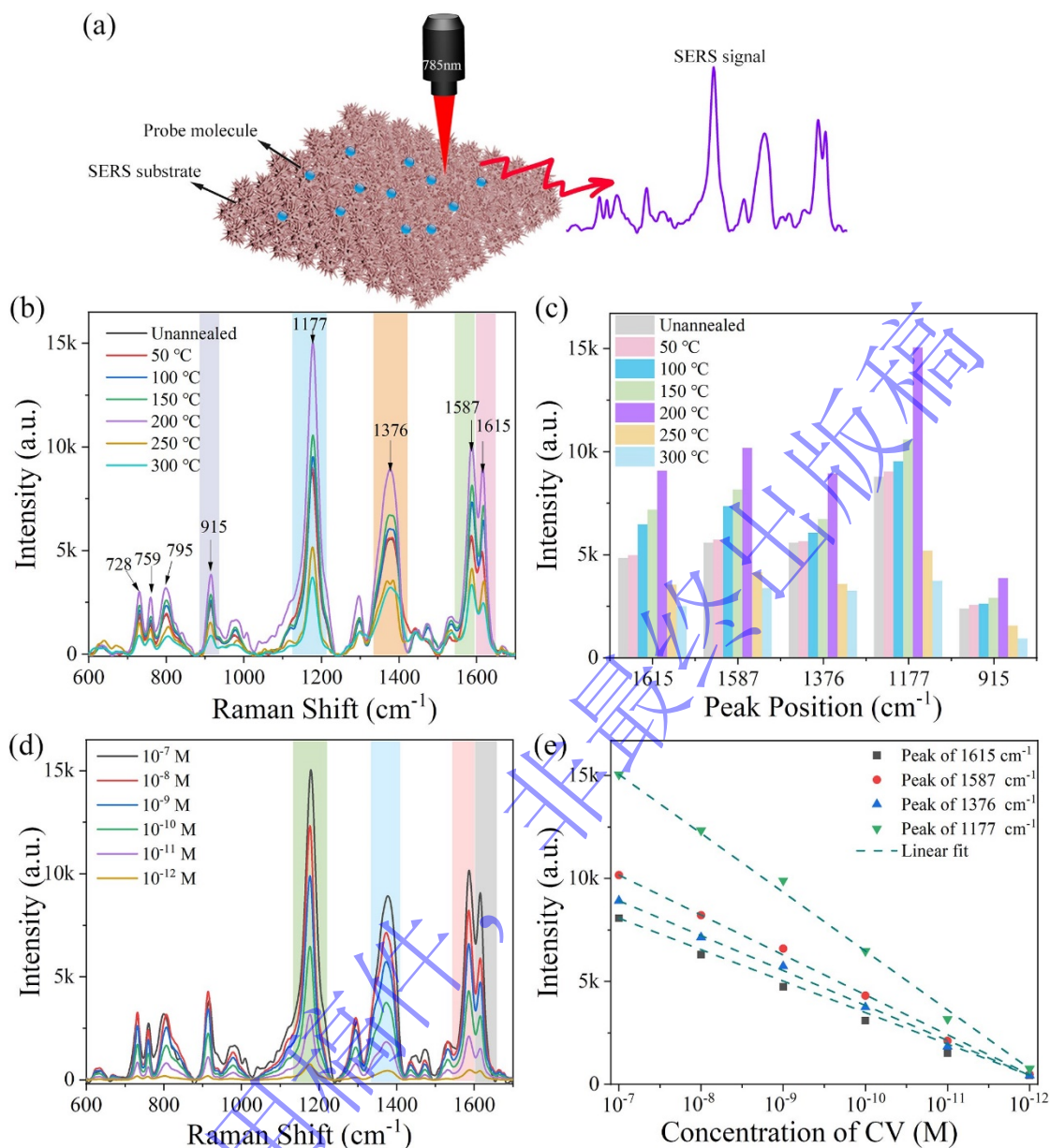


图 6(a) SERS 信号采集示意图. 不同退火温度下, Au-Ag-Pt-Pd NUs 的 CV (10^{-7} M) 拉曼信号谱图 (b) 和峰值的柱状图 (c). (d) 在退火 200°C Au-Ag-Pt-Pd NUs 的 SERS 基底上, 不同浓度 CV 分子的 SERS 谱图; (e) 探针分子 CV 位于 1177 cm^{-1} 、 1367 cm^{-1} 、 1587 cm^{-1} 、和 1615 cm^{-1} 特征峰的 SERS 信号强度与 CV 分子浓度的线性关系.

Fig. 6. (a) The SERS system with Au-Ag-Pt-Pd NUs as substrate and 785 nm NIR laser source. (b) and (c) are SERS signal and peak histogram of CV absorbed on Au-Ag-Pt-Pd NUs at different annealed temperatures, respectively. (d) Based on the obtained Au-Ag-Pt-Pd NUs annealed 200°C ,

SERS spectra of CV at different concentrations. (e) The relationships between SERS peak intensities at 1177 cm^{-1} 、 1376 cm^{-1} 、 1587 cm^{-1} and 1615 cm^{-1} and the concentration of CV molecules.

H_2O_2 作为一种不可缺少的小分子, 在电化学、食品、环境保护、临床诊断、药物分析、生物技术等各个领域都是重要的介质^[32, 33]. 目前, 研究人员为了降低电极材料在 H_2O_2 检测中表现低的电子转移问题, 一般采用贵金属纳米粒子 (NP) 修饰电极^[34, 35], 目的是提高电子转移速率和达到最小化氧化还原反应的过电位. 然而, 为了控制金属 NPs 的尺寸和形态, 使用有机表面活性剂和稳定配体覆盖或钝化金属 NPs 的活性晶体面, 提高了成本并且降低了 H_2O_2 检测能力. 在本项工作中, 在 785 nm 激发下, 我们采用 TMB 作为识别 H_2O_2 浓度的探针分子, 有利于实现低浓度 H_2O_2 检测. 首先, 未添加 H_2O_2 时, 测得 TMB (10^{-7} M) 的特征峰值分别为 1189 cm^{-1} 、 1335 cm^{-1} 、 1401 cm^{-1} 和 1605 cm^{-1} , 并且与之前的报道相一致^[36, 37]. 其中, 1605 cm^{-1} 特征峰来自环拉伸和 C-H 弯曲模式, 1189 cm^{-1} 特征峰来 C-N 拉伸振动, 1335 cm^{-1} 和 1401 cm^{-1} 特征峰与 C-H 拉伸振动有关. 实验结果显示 (图 7(a)), 在 785 nm 激光照射下, 随着 H_2O_2 浓度的增加, 1605 cm^{-1} 特征峰的 SERS 强度逐渐增大, 由此可见, 近红外 SERS 可以用于 H_2O_2 检测. 随着 H_2O_2 浓度从 $0.09\text{ }\mu\text{mol/L}$ 增加至 $1.02\text{ }\mu\text{mol/L}$, 图 6(b) 给出了 1605 cm^{-1} 特征峰的 SERS 信号强度与 H_2O_2 浓度的关系, 两者具有很好的线性关系, 其线性相关系数 $R^2=0.99$. 综上所述, 我们实现了 H_2O_2 低浓度探测, 探测范围为 $0.09\text{--}1.02\text{ }\mu\text{mol/L}$, 此结果为应用于临床 H_2O_2 定量检测提供了新的选择.

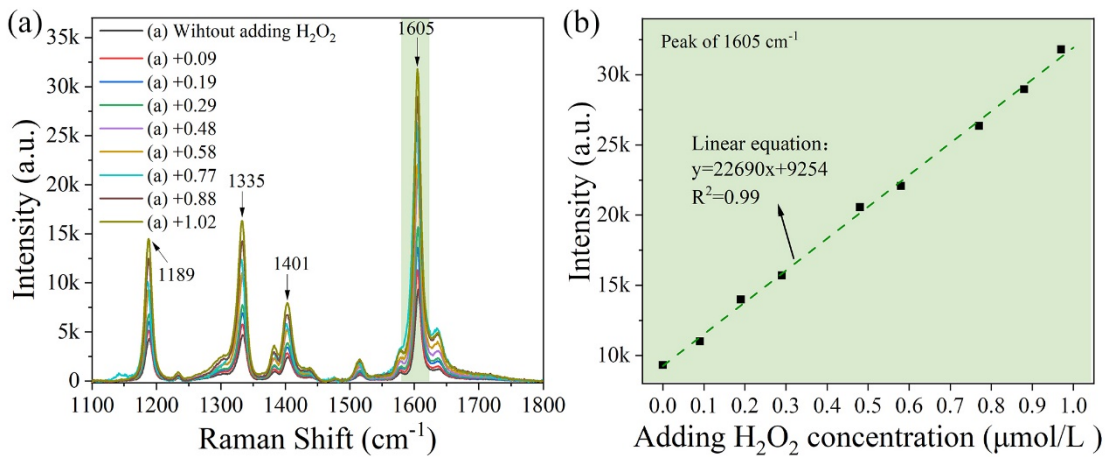


图 7 (a) 在不同 H_2O_2 浓度下, 探针分子 TMB 在 Au-Ag-Pt-Pd NUs 的 SERS 信号; (b) 在 1605 cm^{-1} 拉曼峰处, H_2O_2 浓度和拉曼信号强度的线性关系.

Fig. 7. (a) SERS signal of TMB on Au-Ag-Pt-Pd NUs substrate under different concentrations of H_2O_2 ; (b) The relationship between SERS signal intensity and the concentration of H_2O_2 at peak of 1605 cm^{-1} .

4 结 论

本文使用种子生长法和化学还原法成功合成了海胆状 Au-Ag-Pt-Pd NUs 四元纳米合金。实验结果显示, Au-Ag-Pt-Pd NUs 的瞬态光电流响应强度与 Au-Ag-Pt-Pd NUs 的退火温度有关, 在 200°C 退火后, 由于四元金属相互协同作用, Au-Ag-Pt-Pd NUs 的瞬态光电流响应强度最强. 此外, 由于 LSPR 效应可以有效地利用光能促进电子与空穴的分离和光电转换, 我们探究了不同激光波长对 Au-Ag-Pt-Pd NUs 的瞬态光电流响应的影 响, 实验结果显示, 在 808 nm 激发下, Au-Ag-Pt-Pd NUs 的瞬态光电流响应强度最强. 最后, 基于退火 200°C 的 Au-Ag-Pt-Pd NUs 基底进行了 SERS 性能测试, 实现了 CV 浓度从 10^{-7} - 10^{-12} M 的探测, 并且实现了低浓度 H_2O_2 探测, 范围: 0.09 - $1.02\text{ }\mu\text{mol/L}$. 结果表明, 具有优异光电响应的四金属 Au-Ag-Pt-Pd NUs 的多重协同效果将为贵金属近红外生物探测提供新的思路.

参考文献

- [1] Liang C, Lu Z, Wu J, Chen M, Zhang Y, Zhang B, Gao G, Li S, Xu P 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 54266-54284
- [2] Zhang Z, Zhang C, Zheng H, Xu H 2019 *Acc. Chem. Res.* **52** 2506-2515
- [3] Zheng B Y, Zhao H, Manjavacas A, McClain M, Nordlander P, Halas N J 2015 *Nat. Commun.* **6** 7797
- [4] Zhang Y, He S, Guo W, Hu Y, Huang J, Mulcahy J R, Wei W D 2018 *Chem. Rev.* **118** 2927-2954
- [5] Kang Y, Xue Q, Peng R, Jin P, Zeng J, Jiang J, Chen Y 2017 *NPG Asia Mater.* **9** e407
- [6] Willets K A, Van Duyne R P 2007 *Annu Rev Phys Chem* **58** 267-297
- [7] Duchene J S, Niu W, Abendroth J M, Sun Q, Zhao W, Huo F, Wei W D 2013 *Chem. Mater.* **25** 1392-1399
- [8] Duchene J S, Almeida R P, Wei W D 2012 *Dalton Trans.* **41** 7879-7882
- [9] Wang J, Ma L, Xu J, Xu Y, Sun K, Peng Z 2021 *SusMat* **1** 345-358
- [10] Yaseen T, Pu H, Sun D 2019 *Food Anal Methods* **12** 2094-2105
- [11] Camacho S A, Sobral-Filho R G, Aoki P H B, Constantino C J L, Brolo A G 2018 *ACS Sens.* **3** 587-594
- [12] Qiao X, Su B, Liu C, Song Q, Luo D, Mo G, Wang T 2018 *Adv. Mater.* **30** 1702275
- [13] Romero-Natale A, Palchetti I, Avelar M, González-Vergara E, Garate-Morales J, Torres E 2019 *Water* **11** 719
- [14] 刘小红, 姜珊, 常林, 张炜 2020 *物理学报* **69** 7-18

- [15] Ma Y, Li W, Cho E C, Li Z, Yu T, Zeng J, Xie Z, Xia Y 2010 *ACS Nano* **4** 6725-6734
- [16] Bu L, Ding J, Guo S, Zhang X, Su D, Zhu X, Yao J, Guo J, Lu G, Huang X 2015 *Adv. Mater.* **27** 7204-7212
- [17] Genç A, Patarroyo J, Sancho-Parramon J, Arenal R, Duchamp M, Gonzalez E E, Henrard L, Bastús N G, Dunin-Borkowski R E, Puentes V F, Arbiol J 2016 *ACS Photonics* **3** 770-779
- [18] Wang X, Ma G, Li A, Yu J, Yang Z, Lin J, Li A, Han X, Guo L 2018 *Chem. Sci.* **9** 4009-4015
- [19] Li J, Liu J, Yang Y, Qin D 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 7039-7042
- [20] He Y, Lu H, Sai L, Su Y, Hu M, Fan C, Huang W, Wang L 2008 *Adv. Mater.* **20** 3416-3421
- [21] Malankowska A, Mikolajczyk A, Mędrzycka J O, Wysocka I, Nowaczyk G, Jarek M, Puzyn T, Mulkiwicz E 2020 *Environ. Sci. Nano* **7** 3557-3574
- [22] Bai X, Wang L, Wang Y, Yao W, Zhu Y 2014 *Appl. Catal. B* **152-153** 262-270
- [23] Wang C, Nie X G, Shi Y, Zhou Y, Xu J J, Xia X H, Chen H Y 2017 *ACS Nano* **11** 5897-5905
- [24] Zhang C, Zhao H, Zhou L, Schlather A E, Dong L, McClain M J, Swearer D F, Nordlander P, Halas N J 2016 *Nano Lett.* **16** 6677-6682
- [25] Swearer D F, Zhao H, Zhou L, Zhang C, Robatjazi H, Martirez J M P, Krauter C M, Yazdi S, McClain M J, Ringe E, Carter E A, Nordlander P, Halas N J 2016 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **113** 8916-8920
- [26] Zhang X, Ke X, Yao J 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 1941-1966

- [27] Kumar V, O'Donnell S C, Sang D L, Maggard P A, Wang G 2019 *Front. Chem.* **7**
299
- [28] Jiang L, Hassan M M, Ali S, Li H, Sheng R, Chen Q 2021 *Trends Food Sci Technol* **112** 225-240
- [29] Tian Y, Zhang H, Xu L, Chen M, Chen F 2018 *Opt. Lett.* **43** 635-638
- [30] Ting A S Y, Lee M V J, Chow Y Y, Cheong S L 2016 *Water Air Soil Pollut.* **227**
109
- [31] Meng M, Fang Z, Zhang C, Su H, He R, Zhang R, Li H, Li Z, Wu X, Ma C, Zeng J 2016 *Nano Lett.* **16** 3036-3041
- [32] Huang C, Valinton J A A, Hung Y, Chen C 2018 *Sens. Actuators B Chem.* **266**
463-471
- [33] Aparicio-Martínez E, Ibarra A, Estrada-Moreno I A, Osuna V, Dominguez R B 2019 *Sens. Actuators B Chem.* **301** 127101
- [34] Asadian E, Ghalkhani M, Shahrokhian S 2019 *Sens. Actuators B Chem.* **293**
183-209
- [35] Zhang R, Chen W 2017 *Biosens. Bioelectron.* **89** 249-268
- [36] Yao D, Li C, Liang A, Jiang Z 2019 *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **216** 146-153
- [37] Ma J, Feng G, Ying Y, Shao Y, She Y, Zheng L, Abd Ei-Aty A M, Wang J 2021
Analyst **146** 956-963

Research on NIR photoelectric response and SERS of urchin-like Au-Ag-Pt-Pd nanoalloys*

Ma Hui Tian Yue Jiao An-Xin Zhang Meng-Yai Wang Chang Chen Ming[†]

School of Physics, Shandong University, Jinan 250100, China

Abstract

Compared with the single metal, multi-metallic nanoparticles (NPs) have excellent localized surface plasmon resonance (LSPR) with a wide spectral range response, which is beneficial to improve photoinduced electron transfer efficiency and promote effective electron-hole separation. In this paper, the urchin-like Au-Ag-Pt-Pd nanoalloys (Au-Ag-Pt-Pd NUs) with multiple tentacles were successfully synthesized by the seed growth method and chemical reduction method. And we explored the optical properties of Au-Ag-Pt-Pd NUs at different annealing temperatures. The results showed that the transient photocurrent intensity of Au-Ag-Pt-Pd NUs annealed at 200 °C is 1.6 times that of the initial Au-Ag-Pt-Pd NUs at 808 nm excitation. In addition, the SERS signal intensity of crystal violet (CV) adsorbed on Au-Ag-Pt-Pd NUs annealed at 200 °C was 1.8 times that of the initial Au-Ag-Pt-Pd NUs at 785 nm excitation. Based on Au-Ag-Pt-Pd NUs in this work, the concentration of CV can be detected as low as 10^{-12} M. Furthermore, the interesting NIR-SERS sensor enables the detection limit of H_2O_2 at low concentration, (0.09-1.02 $\mu\text{mol/L}$). The results showed that the obtained nanoalloys had excellent photoelectric response characteristics and high SERS sensitivity due to the synergistic

effect of multi-metals. Thus, it holds great potential for biological NIR detection in the future.

Keywords: Au-Ag-Pt-Pd NUs; NIR-SERS; Photoelectric response; H₂O₂

* Project supported by National Natural Science Foundation of China (NSFC) (11905115 and 11575102), and Fundamental Research Funds of Shandong University (2018JC022).

录用稿件，非最终出版稿