

一种基于 AAO 树枝状银 SERS 基底的制备及其在气体检测上的应用

赵百川 卢 亚 张丛筠

(中北大学 材料科学与工程学院,山西 太原 030051)

摘 要 表面增强拉曼散射(SERS)技术因具有高效检测与识别能力而成为一种常用的物质检测手段.本文采用电化学沉积法在阳极氧化铝(AAO)基上制备了树枝状银纳米材料并得到 SERS 基底,并研究了电化学沉积时间与 PVP/AgNO₃ 浓度对树枝状银形貌的影响.结果表明,PVP/AgNO₃ 浓度为 0.06 M、电化学沉积 5 min 时所获 AAO 基树枝状银具备最佳的 SERS 性能.利用此基底组装的便捷式拉曼气体检测装置对甲醛蒸汽、4-DNT 蒸汽、二甲苯蒸汽的 SERS 检测也得到了很好检测信号与较短的响应时间.

关键词 表面增强拉曼散射;树枝状银;气体检测

中图分类号 TB3

文献标识码 A

0 引言

表面增强拉曼散射(SERS)因其对待检测物质(探针分子)拉曼信号的显著增强而成为了一种常用的重要物质检测及分析手段.时至今日,其已经广泛应用在国防工业、生物医学、环境科学、物理及化学等方面,并发挥着越来越重要的作用.

目前,对于 SERS 增强机理的解释主要包括两方面.其一是电磁场增强机理(EM)^[1],其中发挥主导作用的是局域表面等离子体共振机理(LSPR)^[2],局域电场会使待检测物质(探针分子)的散射截面获得极度放大从而增强光谱的信号,由此可产生 10⁹至 10¹¹数量级的拉曼信号增强^[3,4];其二是化学增强机理^[1],其中发挥主导作用的是光诱导电荷转移机制(PICT)^[5].即电子-空穴对影响下的 Raman 光子的辐射引起的 SERS 增强^[6,7].

通过研究证明,SERS 基底的性能往往因其形貌、组成结构和尺寸的不同而有着巨大的差异.近年来,SERS 基底的制备得到了广泛而深入的研究,各种材料制备的基底纷纷涌现^[8-11].贵金属银纳米材料由于在可见-近红外光区具有优异的局域表面等离子体共振效应(LSPR)而得到了格外的关注.研究发现,以银纳米材料为主要组分制备的基底非常适用于构筑包括花状银微纳结构^[12,13]、银纳米阵列^[14]、树枝状银^[15]等形貌在内的高效 SERS 活性基底.其中,树枝状银 SERS 基底修长的主干及致密均匀的一级、二级乃至更次级的分枝,使其具有高的比表面积,且分枝末端及其枝干间隙可以提供大量的活性热点,极大地促进基底对有机检测物质的吸附与拉曼信号的增强^[8,16-18].

目前,拉曼检测主要集中在对固液有机物的高灵敏检测,但是在微痕量气体的实时高效检测方面仍存在着不足.Reinhard^[19]课题组制备了纳米粒子团簇阵列实现了对硝基芳香族气体的检测;Fan^[20]等将金纳米粒子镶嵌于多孔流通毛细管中实现了对吡啶和 4-硝基苯酚气体的高灵敏检测.然而,如何构建有效便携式拉曼检测装置,实现微痕量气体的快速、高灵敏检测仍然是一个亟待解决的问题.

在此,本文利用电化学沉积法在未修饰的 AAO 表面得到高度有序、高覆盖率的树枝状银纳米薄膜结构,以其作为 SERS 基底构筑一种便捷式气体检测装置.通过 AAO 孔道的缓存作用增加气体被测物与金属表面的接触时间和相互作用,并利用 Ag 枝晶枝蔓茂密的特点,增加其接触的面积,提供更多的活性热点,实现对气体的更高效便捷的检测.

收稿日期:2018-10-20

基金项目:国家自然科学基金项目(51701186)资助

通讯作者:张丛筠,女,汉族,博士,副教授,研究方向:贵金属纳米复合材料的制备及其性能,E-mail:z.congyun@nuc.edu.cn.

1 实验部分

1.1 AAO 基树枝状银薄膜基底的制备

室温下,配制相同物质的量的 AgNO_3 与 PVP 混合溶液(浓度分别为 0.06 M、0.08 M、0.1 M),加入 5 mM 的 NaCl 溶液,搅拌 30 min 以保证溶液混合均匀.利用 ZIVE SP1 型电化学工作站的标准三电极体系进行电化学沉积以获得树枝状银纳米结构.其中铂网为对电极、 Ag/AgCl 标准电极为参比电极,工作电极连接附有 AAO(英国 Whatman 公司,孔径 200 nm,厚度 25 μm)的 Ag 箔.控制沉积电势为 -0.75 V,调整沉积时间分别为 1 min、2 min、5 min、10 min.沉积结束后,将基底用去离子水洗净并在真空环境下干燥,得到 AAO 基树枝状银薄膜基底.具体的实验示意图如图 1 所示.

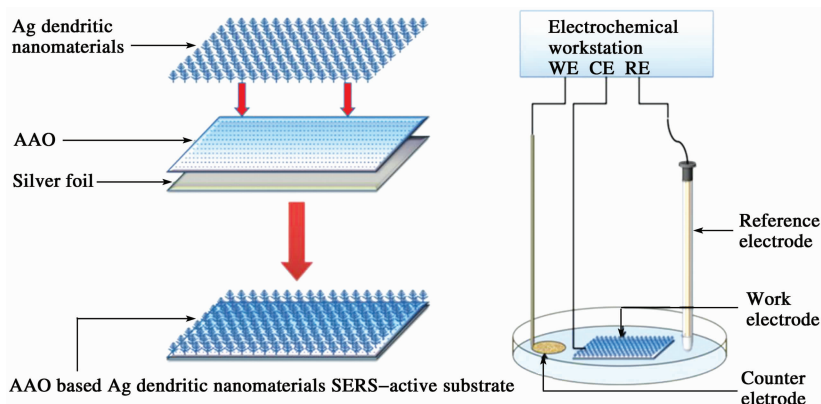


图 1 AAO 基树枝状银薄膜基底制备示意图

1.2 AAO 基树枝状银薄膜基底的表征与测试

将基底分散在无水乙醇中,用移液枪吸取 10 μL 分散液滴在硅片上,干燥后采用捷克 Tescan 公司 MI-RA 3LMH 型扫描电子显微镜在 20 kV 工作电压下进行测试.将基底用 2 M 的 NaOH 溶液浸泡去除 AAO 后,将混合溶液离心洗涤,取沉淀分散在无水乙醇中并将铜网浸入后捞出烘干,采用日本电子公司 JE-OL2100F 型透射电子显微镜在 80 kV 加速电压下进行测试.将基底用 NaOH 溶液浸泡后离心洗涤,待沉淀烘干后采用德国 Bruker 公司 D8 VENTUREX 射线衍射仪在加速电压 35 kV,扫描角度 30° - 90° 的条件下进行测试.

在制备的基底上滴入 100 μL 的 10^{-6} M 浓度的 R6G 溶液,真空避光干燥后采用英国 Renishaw 公司 Renishaw Invia 型激光显微共聚焦拉曼光谱仪进行拉曼测试,激光波长为 785 nm,激光功率为 20 mW,曝光时间为 10 s.

2 结果和讨论

图 2 展示了 PVP/ AgNO_3 浓度为 0.06 M 时不同沉积时间对 AAO 基树枝状银形貌影响的 SEM 图片.如图 2(a)所示,当沉积时间为 1 min 时,可以发现树枝状银的主干虽已成型且一级分枝也已出现,但其发育并不十分均匀;当沉积时间增长到 2 min 时,在扫描图片中可以发现树枝状银的纳米尺寸增大,主干长度显著增加,一级分枝生长的较为规则,且在部分一级分枝上开始发育出二级分枝,如图 2(b);当沉积时间增加到 5 min 时,可以发现树枝状银的发育趋于完备,规则的一级二级分枝排布

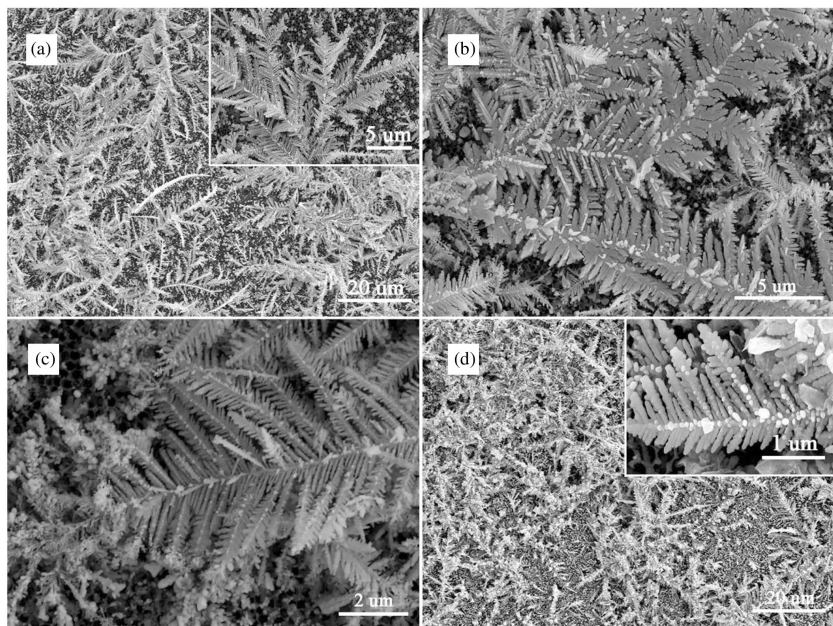


图 2 0.06 M PVP/ AgNO_3 不同沉积时间下得到的 AAO 基树枝状银 SEM 图片(a)-(b)-(c)-(d)分别为 1、2、5、10 min

的较为均匀,且在某些发育良好的二级分枝上出现了三级分枝,并呈现沿着末端逐渐生长的趋势,如图 2(c);但是当沉积时间达到 10 min 时,初始规则且尖锐修长的二级分枝开始变得圆润且有相互融合的趋势,如图 2(d). 由此可以得出,在其它条件保持不变的情况下,随着沉积时间的增加,树枝状银的发育先是趋向成熟完备:主干与分枝纳米尺度的逐渐增大,分枝也越加规则且尖锐,并渐渐有更次级的分枝的出现;当沉积时间过大时,树枝状银便开始过度发育:分枝逐渐密集乃至融合,从而使得树枝状银的枝干不再规则与尖锐.

增加 PVP/AgNO₃ 的浓度为 0.08 M,得到如图 3 所示的 AAO 基树枝状银纳米材料基底在不同沉积时间下的 SEM 图片. 当沉积时间逐渐增大时,树枝状银分枝逐渐规整,纳米尺寸增大,且有更次级分枝出现的迹象,如图 3(a)-(b). 但当沉积时间增加到 5 min 以上时,发现原先修长而尖锐的分枝开始变得相互融合,如图 3(c)-(d).

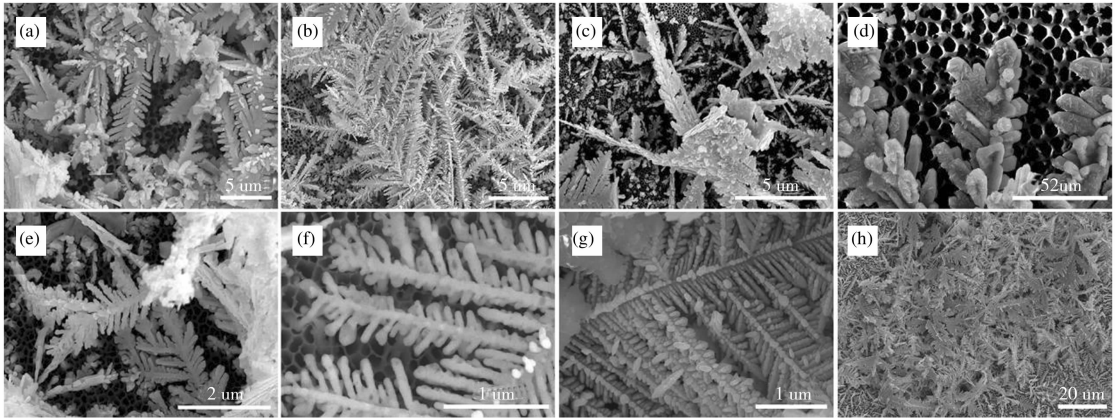


图 3 0.08 M 与 0.1 M 的 PVP/AgNO₃ 体系,不同沉积时间下得到的 AAO 基树枝状银 SEM 图片

(a)-(d) 分别为 0.08 M 体系中反应 1、2、5、10 min, (e)-(h) 分别为 0.1 M 体系中反应 1、2、5、10 min)

继续增加 PVP/AgNO₃ 的浓度为 0.1 M 如图 3(e)-(h) 所示. 发现当沉积时间为 1 min 和 2 min 时,如图 3(e) 和 3(f),树枝状银的发育并不完全,分枝显得短粗甚至略显圆润,一级分枝并没有发育成为尖锐而修长的形貌;而当沉积时间增加到 5 min 时,树枝状银又显得过度发育,一级分枝与二级分枝相互接触而又有融合的趋势,如图 3(g);当沉积时间增加到 10 min 时,过度生长更加明显,分枝开始相互接触以至融合形成大量叶片状结构,如图 3(h).

为了进一步探究树枝状银的微观形貌与晶体结构,选择 PVP/AgNO₃ 浓度为 0.06 M,沉积时间为 5 min 所获的样品,进行 TEM/HRTEM 的测试. 如图 4(a) 和 4(b) 所示. 发现这种结构的透射电镜结果与扫描电镜结果保持一致,均表现为树枝状银纳米结构. 而通过 HRTEM 测试发现树枝状银的晶核条纹间距约为 0.23 nm,这与银(111)晶面的晶格间距是相吻合的. 通过 XRD 检测,如图 4(c) 发现,衍射峰为 $2\theta = 38.25^\circ, 44.33^\circ, 64.45^\circ, 77.38^\circ, 82.11^\circ$, 分别对应树枝状银晶体 FCC 面心立方结构(111)(200)(220)(311)(222)晶面,表明该枝状银具备很高的结晶度. 并且其(111)晶面所产生的衍射峰 $2\theta = 38.25^\circ$ 最强,这正好印证了 HRTEM 图片中所得到的结论.

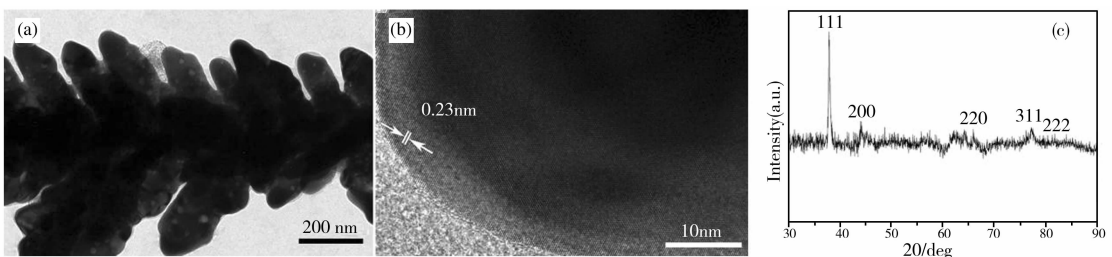
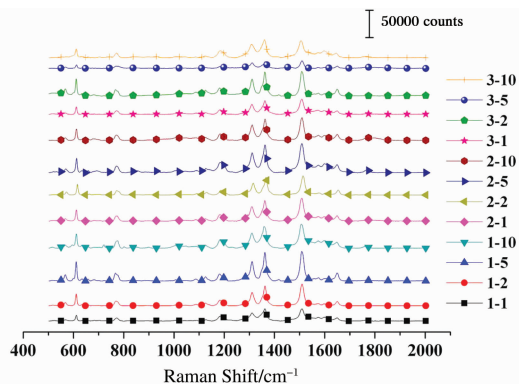


图 4 0.06 M PVP/AgNO₃, 沉积 5 min 得到的 AAO 基上的树枝状银的 TEM(a)、HRTEM(b)、XRD(c)

为了进一步验证 AAO 基树枝状银薄膜基底的 SERS 性能,以 R6G 作为探针分子对基底进行拉曼性能检测. 图 5 展示了不同沉积时间和不同 PVP/AgNO₃ 浓度体系所获样品的 SERS 光谱图. 由图可见,PVP/AgNO₃ 浓度为 0.06 M 且沉积 5 min 时制备得到的树枝状银基底具有最为强烈的 SERS 增强峰,这也恰恰与 SEM 图片所得分析结果相互印证. SERS 性能与基底的形貌密切相关. 该体系下制得的树枝状银具有高度有序且庞大的分枝与更次级分枝体系,增大了基底与被检测有机物的接触面积,其枝干末端、枝干衔接处

以及相邻分枝间的纳米间隙可提供更多的活性热点,有效提高了 SERS 基底的检测灵敏度。



注:1-1 表示 PVP/AgNO₃ 浓度为 0.06 M, 沉积时间为 1 min;

2-2 表示 PVP/AgNO₃ 浓度为 0.08 M, 沉积时间为 2 min;

-5 表示 PVP/AgNO₃ 浓度为 0.1 M, 沉积时间为 5 min, 以此类推。

图 5 浓度为 10^{-6} 的 R6G 作为探针分子在不同树枝状银基底上获得的 SERS 光谱图

随后,利用最优 SERS 检测性能的树枝状银基底对一些气体进行拉曼检测.此处是利用 AAO 基体的多孔道特点实现对待分析气体的缓存的,这种气体的缓存有利于基底对气体分子的有效检测.将 AAO 基树枝状银薄膜基底同自行设计的气体检测模块组装进行气体检测,装置连接真空泵和便携式拉曼光谱仪,如图 6.

具体的,将所制备的 SERS 基底置于上下两个模块中的卡槽内,闭合上下模块.上模块引入并固定便携式拉曼光谱仪的激光探头,连接气体收集装置以便通入待检测的气体;下模块则用于固定连接真空抽气泵.当该便捷式气体检测装置处于工作状态时,真空泵抽气将待检测气体引入装置并附着在 SERS 基底上,同时激光探头将激光照射在附着有待检测气体分子的 SERS 基底上,引发该气体分子发生 Raman 检测并将信号收集回馈至便携式拉曼光谱仪中,从而完成对气体分子的检测。

依照上述方法,分别以二甲苯、甲醛、4-DNT 作为待检测物质置于该装置的气体收集装置处,以便使待检测物质的气体挥发物进入便捷式气体检测装置内,从而实现对该气体的拉曼检测。

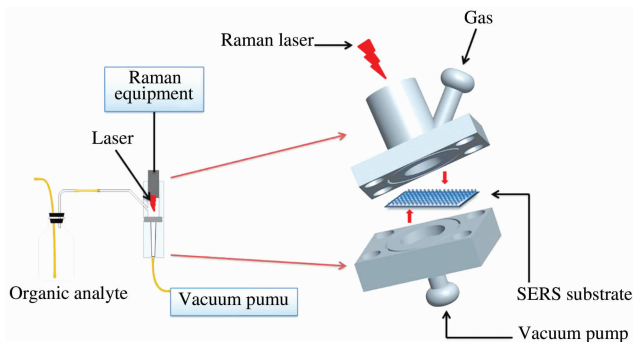


图 6 便捷式气体检测装置示意图

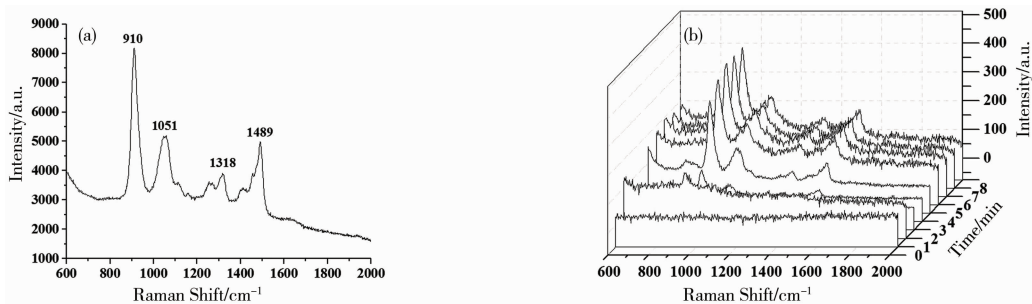


图 7 甲醛液体(a)和蒸汽(b)进行的 SERS 测试所得的拉曼光谱

甲醛是一种常见室内污染物,其可对人体造成严重伤害,会导致人体呼吸系统及肝功能的损害,甚至有致癌的可能.图 7 是此装置对甲醛的拉曼检测.可以发现(a)图中 1489 cm^{-1} 、 1318 cm^{-1} 、 1051 cm^{-1} 、 910 cm^{-1} 这四个拉曼振动峰正是甲醛液体的特征峰,对比(b)图可以发现其特征峰与(a)图中一致,这说明装置成功的检测到了甲醛气体.同时,从图中可以看出,装置对甲醛蒸汽检测的响应时间约为 2 至 3 min 左右。

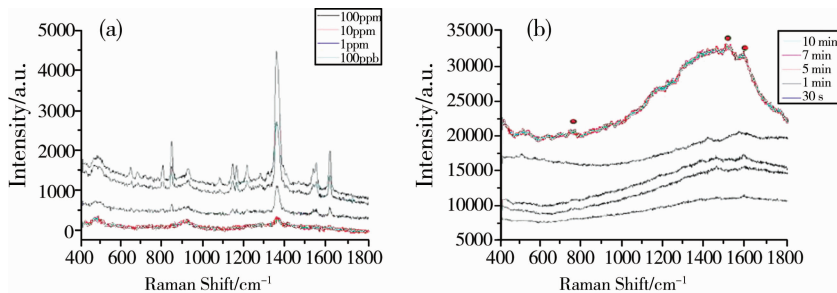


图 8 4-DNT 的乙醇溶液(a)和蒸汽(b)进行的 SERS 测试所得的拉曼光谱

4-DNT 是一种易燃易爆物质,在恐怖活动日益频发的今天,对这种气体的检测工作日渐重要.图 8 是装置对 4-DNT 的拉曼检测.由图(b)与图(a)的对比可以发现,装置对 4-DNT 的蒸汽的检测所得到到拉曼振动峰的具体出峰位置与其乙醇溶液的拉曼振动峰位置相近:图 8(a)与(b)在 780 cm^{-1} 、 1512 cm^{-1} 、 1583 cm^{-1} 三处的峰位置对应,这可以说明装置成功的检测到了 4-DNT 蒸汽.

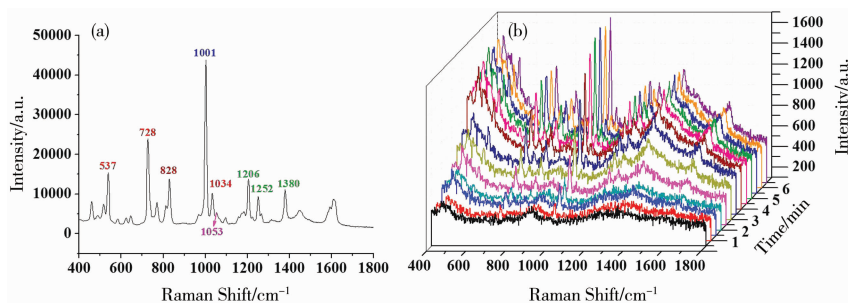


图 9 装置对二甲苯液体(a)和蒸汽(b)进行的 SERS 测试所得的拉曼光谱

二甲苯是一种重要的工业原料,其分布与应用十分广泛,但这种物质同时也会对人体的造成严重的伤害.图 9 是装置对二甲苯的 SERS 检测.由图 9(a)可以看出,二甲苯液体的拉曼特征峰为 728 cm^{-1} 、 828 cm^{-1} 、 1001 cm^{-1} 、 1206 cm^{-1} 、 1380 cm^{-1} 等,而装置对二甲苯蒸汽所检测得到的拉曼特征峰位置与此对应,这充分说明了装置成功的检测到了二甲苯蒸汽,并且,检测的响应时间约为 3-4 min.

3 结论

本文通过电化学沉积法制备的 AAO 基树枝状银纳米材料在 PVP/ AgNO_3 浓度为 0.06 M,沉积时间为 5 min,沉积电压为 -0.75 V ,NaCl 为 5 mM 具备最优的形貌与 SERS 增强性能.利用三维 AAO 薄膜的通气性,设计了一种便捷式气体检测装置,使气体流经 AAO 三维孔道与银枝状晶体薄膜表面接触,通过 AAO 孔道的缓存作用增加气体被测物与金属表面的接触时间和相互作用,并结合 Ag 枝晶枝蔓茂密的特点,增加其接触的面积,提供更多的活性热点.该装置实现了对甲醛、4-DNT、二甲苯蒸汽有效、灵敏检测,在较短的响应时间内得到了强烈的增强信号.实验结果证明,基于 AAO 的树枝状银纳米薄膜结构作为一种高效的 SERS 活性基底,在实现痕量有机污染物气体分子的高灵敏检测领域具有重要的潜在应用价值.

参 考 文 献

- [1] 徐宗伟,李康,裴君妍,等.表面增强拉曼散射基底制造方法的研究现状[J].纳米技术与精密工程,2017,15(6):545-552.
- [2] Schmidt M S, Hubner J, Boisen A. Large area fabrication of leaning silicon nanopillars for surface enhanced raman spectroscopy[J]. Adv Mater, 2012, 24: 11-18.
- [3] 王建萍. SERS 基底的理性设计及其在检测中的应用[D].合肥:中国科学技术大学,2015.
- [4] Ru E C L, Etchegoin P G, Meyer M. Enhancement factor distribution around a single surface-enhanced Raman scattering hot spot and its relation to single molecule detection[J]. Journal of Chemical Physics, 2006, 125(20): 1102.
- [5] 丁松园,吴德印,杨志林,等.表面增强拉曼散射增强机理的部分研究进展[J].高等学校化学学报,2008,29(12):2569-2581.
- [6] Wu D Y, Duan S, Ren B, et al. Density functional theory study of surface-enhanced Raman scattering spectra of pyridine adsorbed on noble and transition metal surfaces[J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2005, 36(6/7): 533-540.
- [7] Otto A, Bornemann T, Ertürkü, et al. Model of electronically enhanced Raman scattering from adsorbates on cold-deposited silver[J]. Surface Science, 1989, 210(3): 363-386.
- [8] Indrasekara A S D S, Meyers S, Shubeita S, et al. Gold nanostar substrates for SERS-based chemical sensing in the femtomolar regime [J]. Nanoscale, 2014, 6(15): 8891.
- [9] Song C Y, Zhou N, Yang B Y, et al. Facile synthesis of hydrangea flower-like hierarchical gold nanostructures with tunable surface topographies for single-particle surface-enhanced Raman scattering[J]. Nanoscale, 2015, 7(40): 17004-17011.
- [10] Ye S, Benz F, Wheeler M, et al. One-step fabrication of hollow-channel gold nanoflowers with excellent catalytic performance and large single-particle SERS activity[J]. Nanoscale, 2016, 8(32): 14932.
- [11] Lin J, Shang Y, Li X, et al. Ultrasensitive SERS detection by defect engineering on single Cu_2O superstructure particle[J]. Advanced Materials, 2016, 29: 1604797.

- [12] Zhang C Y, Hao R, Zhao B, et al. Novel synthesis of hierarchical flower-like silver assemblies with assistance of natural organic acids for surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Journal of Materials Science*, 2017, 52(19): 11391-11401.
- [13] Nabeela K, Thomas R T, Nair J B, et al. TEMPO-Oxidized nanocellulose fiber-directed stable aqueous suspension of plasmonic flower-like silver nanoconstructs for ultra-trace detection of analytes[J]. *Acs Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(43):29242-29251.
- [14] Gu G H, Kim J, Kim L, et al. Optimum length of silver nanorods for fabrication of hot spots[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(22): 7906-7909.
- [15] Zhao B, Lu Y, Zhang C Y, et al. Silver dendrites decorated filter membrane as highly sensitive and reproducible three dimensional surface enhanced Raman scattering substrates[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 387: 431-436.
- [16] Gutés A, Carraro C, Maboudian R. Silver dendrites from galvanic displacement on commercial aluminum foil as an effective SERS substrate[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(5): 1476-1477.
- [17] Xi J J, Ni Y H, Liu A M. Versatile Ag dendrites: simple galvanostatic deposition and applications[J]. *New J Chem*, 2014, 38, 1738-1742.
- [18] Hu J, Sun J, Bian C, et al. 3D dendritic nanostructure of silver-array: preparation, growth mechanism and application in nitrate Sensor [J]. *Electroanalysis*, 2013, 25(2): 546-556.
- [19] Wang J, Yang L, Boriskina S, et al. Spectroscopic ultra-trace detection of nitroaromatic gas vapor on rationally designed two-dimensional nanoparticle cluster arrays[J]. *Analytical Chemistry*, 2011, 83(6): 2243-2249.
- [20] Khaing Oo M K, Guo Y, Reddy K, et al. Ultrasensitive vapor detection with surface-enhanced raman scattering-active gold nanoparticle immobilized flow-through multihole capillaries[J]. *Analytical Chemistry*, 2012, 84(7): 3376.

Synthesis of AAO Based Ag Dendritic SERS Substrate and Its Application in Vapor Detection

ZHAO Bai-chuan LU Ya ZHANG Cong-yun

(School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract Surface enhanced Raman scattering (SERS), as a powerful analytical technique, has attracted considerable attention due to its ultrahigh sensitivity and nondestructive characteristics. Here, a novel SERS substrate based on anodic aluminum oxide (AAO) membrane has been developed via electrodeposition. The effect of concentration, deposition time on Ag dendritic nanostructures was studied. The experimental results show that the Ag-dendrites prepared in AgNO_3/PVP aqueous system with concentration of 0.06 M exhibit the extraordinary SERS performance, wherein the deposition voltage and electrolysis time were -0.75 V and 5 min, respectively. The prepared AAO-based Ag dendritic as an effective SERS substrate was applied in the sensitive vapor detection of formaldehyde, 2,4-dinitrotoluene and xylene.

Key words surface enhanced Raman scattering; Ag dendrites; vapor detection