气-液界面 Au 纳米粒子网状结构薄膜的制备及 SERS 性能研究

左园[†], 闫森[†], 安冉, 高钰梅, 张颖^{*}

陕西师范大学化学化工学院, 应用表面与胶体化学教育部重点实验室, 西安 710062

[†]同等贡献

^{*}通讯作者, E-mail: zhangy@snnu.edu.cn

收稿日期: 2017-08-07; 接受日期: 2018-01-09; 网络版发表日期: 2018-03-01

国家自然科学基金(编号: 21173141)、陕西省工业攻关项目(编号: 2011K08-14)、“高等学校学科创新引智计划”(编号: B14041)和陕西师范大学大学生创新研究项目(编号: 201710718027, cx16008)资助

摘要 本研究通过自组合法在气-液界面得到 Au 纳米粒子网状结构, 并通过进一步生长得到连续的 Au 纳米粒子网状结构薄膜. 该方法无需加入任何诱导剂, 在室温条件下即可得到稳定性良好的纳米金薄膜. 通过改变 HAuCl_4 和 AgNO_3 相对用量、陈化时间等条件对网状结构薄膜的形成机理进行了研究. 结果发现, AgNO_3 用量对 Au 纳米粒子薄膜的形成至关重要, 通过调控 AgNO_3 用量可以促进纳米金粒子间的融合并形成纳米链、进一步演化为纳米链网状结构. 在初步形成的 Au 纳米粒子网状结构表面通过抗坏血酸还原进一步生长纳米金粒子, 有利于形成较大面积、较好稳定性的纳米 Au 粒子网状结构薄膜. 以对氨基苯硫酚(4-ATP)作为探针分子, 研究表明, 与未发生组装的金纳米粒子相比, 自组装形成的 Au 纳米粒子网状结构薄膜对 4-ATP 具有较强的表面增强拉曼效应.

关键词 Au 纳米粒子网状结构, 气-液界面自组装, 表面增强拉曼散射(SERS)

1 引言

以纳米金粒子为基本组装单元通过自组装形成的薄膜材料具有更丰富的集合性质和协同效应^[1-3], 通过自组装形成的网状结构其独特的结构特征(如大的孔隙、高的内表面)、粒子间的相互作用等, 使得纳米金组装体的电荷传输和能量输运更加有效, 从而显示出增强的催化、光学和电学性质^[4-6], 在化学生物传感、光热治疗、电化学催化、表面增强拉曼(SERS)和等

离子体纳米电子学等领域具有重要的应用研究价值^[7-9]. 其中, 网状结构纳米金组装体的局域表面等离子体共振(LSPR)特性, 使其成为优异的 Raman 基底材料, 其 SERS 性能主要依赖于纳米金组装体的尺寸、形貌、表面粗糙度、粒子间距离和激光强度等因素. 网状结构组装体粒子间强的耦合作用, 使得粒子间的电磁场显著增强, 可显著增强检测分子的拉曼信号, 其增强因子约达 $10^5 \sim 10^6$ ^[10-12].

纳米金表面的稳定分子、配体或官能团、溶剂的

引用格式: Zuo Y, Yan S, An R, Gao Y, Zhang Y. Self-assembled Au nanoparticles network thin films at air-water interface and their SERS properties. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 298–308, doi: 10.1360/N032017-00136

变化等均有助于纳米金粒子间发生可控组装从而形成网状结构^[13-15], 当粒子间的吸引作用强至足以克服粒子间热波动时, Au纳米粒子自组装依次得到二聚体、三聚体、链状、支状结构, 进一步演化为网状结构组装体^[15,16]. 组装过程的主要驱动力包括静电或磁偶极相互作用^[15]、配体壳层的疏水相互作用(非共价键)^[17]、粒子间耦合(金属键、离子键)、Ostwald熟化和重结晶过程也可以实现纳米金粒子的可控组装^[18]. 通常情况下, 通过液-液界面和气-液界面自组装两种方法可制备Au纳米粒子网状结构. 液-液界面自组装常需要加入有机相(如甲苯、氯仿等)和修饰剂(如巯基化合物及阴/阳离子聚电解质等)以增加纳米金粒子表面的疏水性和相互作用位点, 促使纳米金粒子从水相转移至两相界面处, 通过疏水作用和Ostwald熟化作用组装形成二维Au纳米粒子网状结构薄膜^[6,18,19]. 气-液界面自组装纳米金薄膜大多需要加热和蒸发溶剂的过程, 以加速纳米金粒子的布朗运动, 促使Au纳米粒子网状结构薄膜的形成; 或者在体系中加入结构导向剂, 诱导纳米金粒子浮至气-液界面发生组装形成薄膜. 气-液界面自组装法中常用的液相一般为纯水或水-醇混合体系. 例如, Wang课题组^[20]在水-氯仿两相系统合成十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)修饰的金纳米粒子, 蒸发去除氯仿相, 纳米粒子在气-液界面发生自发聚集成分形聚集体, 通过L-B技术辅助, 促使分形聚集体相互连接形成网状结构. Yang课题组^[21]在已经制备好的Au胶体溶液中加入一定量的乙醇可以降低界面能和纳米金粒子的表面电荷密度, 促进纳米金粒子在气-液界面吸附和组装. 值得注意的是, 文献报道的通过调节Au纳米粒子之间的相互作用力形成的网状结构组装体, 均需要使用诱导剂分子(表面活性剂和有机分子等)促进粒子间组装作用, 而组装体结构表面残留的诱导剂分子会占据Au纳米粒子活性位点, 一定程度上降低其活性.

具有网状结构的纳米金组装体, 因其大的内外表面、粒子间强的相互作用及纳米结构粗糙度等特性可作为性能优异的SERS衬底, 基于纳米金网状结构薄膜的可控组装及性能研究虽已取得一系列有意义的研究结果, 但获得简单、易于调控的Au纳米粒子网状结构薄膜材料组装方法及组装机理的研究仍是相关研究领域的重要研究课题之一^[22-24]. 本研究提出了一种水相合成Au纳米粒子网状结构薄膜的新方法. 以硼氢化钠

为还原剂、柠檬酸钠为稳定剂, 以硝酸银为形貌控制剂, 室温条件下还原制备柠檬酸钠稳定的纳米金粒子; 在恒定温度下进行Au纳米粒子网状结构薄膜的组装. 通过改变四氯合金酸和硝酸银相对用量、陈化时间等, 以研究合成条件对金纳米粒子组装行为的影响. 本研究提出的组装方法特点主要体现在以下3个方面: (1) 以水作为溶剂, 无需模板剂、聚电解质或生物分子等辅助或诱导纳米金粒子的自组装; (2) 该组装方法可以在室温条件下实现纳米金粒子在空气-水界面的自组装, 通过调控HAuCl₄和AgNO₃相对用量可以促进纳米金粒子间的融合并形成纳米链、进一步演化为金纳米链网状结构; (3) 在初步形成的Au纳米粒子网状结构表面进一步生长纳米金粒子, 有利于形成较大面积、较好稳定性的纳米Au粒子网状结构薄膜. 以对氨基苯硫酚(4-ATP)为探针分子, 对所合成的纳米金网状结构薄膜的SERS性能进行研究.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

硝酸银(AgNO₃)、四氯合金酸(HAuCl₄·3H₂O)、柠檬酸钠(Na₃C₆H₅O₇·2H₂O)、硼氢化钠(NaBH₄)、抗坏血酸(L-AA)等试剂均为分析纯, 购于国药集团上海化学试剂有限公司(中国). 实验用水为去离子水. 实验所用玻璃仪器均用王水浸泡, 经去离子水多次冲洗、干燥后使用.

利用JEM-2100透射电子显微镜(TEM; JEOL, 日本)和SU-8020冷场发射扫描电子显微镜(SEM; Hitachi, 日本)对薄膜形貌进行分析. 通过Tecnai G2 F20场发射透射电子显微镜(FE-TEM; FEI, 美国)对薄膜材料进行形貌、结构和成分分析. 通过Bruker D8 Discover高分辨X射线衍射仪(XRD; Bruker, 德国)对材料进行晶形分析. PHI-5400型X射线光电子能谱仪(XPS; Shimadzu, 日本)对材料表面成分进行分析. 利用U-3900/3900H型紫外-可见分光光度计(UV-Vis; Hitachi, 日本)进行材料的光谱分析. 利用in Via Reflex型显微共焦激光拉曼光谱仪(Renishaw, 英国)测定纳米金薄膜材料的SERS性能.

2.2 Au纳米粒子网状结构形成

本研究以硼氢化钠为还原剂、柠檬酸钠为稳定

剂^[25], 室温条件下还原四氯合金酸溶液制备柠檬酸钠稳定的纳米金粒子, 在恒定温度条件下于气-液界面处组装得到Au纳米粒子网状结构。

金纳米粒子合成步骤如下: 量取60 mL去离子水于100 mL烧杯中, 加入1.5 mL四氯合金酸溶液(0.01 mol/L)和0.5 mL硝酸银溶液(0.01 mol/L)。25℃恒温磁力搅拌(转速为420 r/min)过程中加入1.0 mL柠檬酸钠溶液(0.01 mol/L); 约30 min后, 逐滴加入12 mL新鲜配制的硼氢化钠溶液(0.004 mol/L), 4 h后停止搅拌, 得到酒红色的纳米金粒子分散液。反应结束后, 将纳米金粒子分散液置于25℃水浴中, 备用。

Au纳米粒子网状结构组装: 将上述合成的金纳米粒子分散液在恒温水浴中放置不同时间3、5、7和40 d), 观察在空气-水界面形成的Au纳米粒子网状结构。制备过程示意图如图1所示。通过改变AgNO₃用量和陈化时间等因素对金纳米粒子组装过程的影响。

2.3 再生长法调控制备不同网链直径的Au纳米粒子薄膜

以溶液相中形成的纳米金初级结构为基本构筑单元, 选用抗坏血酸为还原剂, 在纳米金初级结构基础上进一步生长得到不同网链直径的Au纳米粒子薄膜。

具体步骤如下: 量取25 mL去离子水于100 mL烧杯中, 加入一定体积的HAuCl₄溶液(浓度为0.01 mol/L), 25℃恒温磁力搅拌(转速为300 r/min)过程中加入25 mL预先合成好的纳米金分散液和抗坏血酸溶液(0.01 mol/L) (固定 $n(\text{HAuCl}_4):n(\text{AA})=1:25$), 10 min后停止搅拌, 得到网状结构纳米金。将不同浓度条件制备的网状结构纳米金置于25℃恒温水浴中, 放置1~2 d, 在空气-水界面形成纳米金网状结构薄膜。不同HAuCl₄用量形成的网状结构纳米金薄膜编号见表1。

2.4 Au纳米粒子网状结构薄膜的SERS性能研究

玻璃片(20 mm×20 mm)经无水乙醇和去离子水进行交替洗涤, 将气-液界面形成的Au纳米粒子薄膜转移至玻片表面, 室温下自然晾干, 再经无水乙醇多次冲洗、自然干燥后得到SERS基底材料。

选用不同浓度(10^{-3} ~ 10^{-7} mol/L)对氨基苯硫酚滴加到Au纳米粒子薄膜的基底表面, 室温下晾干, 再经无水乙醇反复冲洗基底表面。利用显微共焦激光拉曼光谱仪研究Au纳米粒子薄膜对4-ATP的拉曼增强效应

图1 Au纳米粒子网状结构合成过程示意图(网络版彩图)

表1 金纳米粒子网状结构薄膜制备过程试剂用量

Sample	$V(\text{HAuCl}_4)$ (mL)	$m(\text{AA})$ (g)
Au-NNFs-1	0.5	0.0232
Au-NNFs-2	1.0	0.0465
Au-NNFs-3	2.0	0.0930
Au-NNFs-4	4.0	0.1878
Au-NNFs-5	5.0	0.2350

(激发波长532 nm, 物镜放大倍率为50×, 数据采集时间为10 s, 光源强度为1 mW)。

3 结果与讨论

3.1 Au纳米粒子网状结构形态及成分分析

通过透射电子显微镜观察发现, 液相法合成的Au纳米粒子间已发生初步组装, 纳米粒子融合形成了不规整的链状结构(图2(a~c))。利用高分辨透射电镜对Au纳米粒子的晶格间距进行测定, 不同区域晶格间距分别为0.234和0.221 nm (图2(d)), 这与Au的面心立方晶系(111)和(200)晶面相一致, 表明所合成Au纳米粒子为面心立方结构^[26]。Au纳米粒子分散液为酒红色, 在520 nm处出现了特征的吸收峰(图2(e)), 可归于纳米金的表面等离子共振吸收^[27]。

Au纳米粒子分散液在恒温水浴中静置3 d后, 纳米粒子间的融合趋势增强, 形成了明显的链结构(图3(a, b))。观察大倍数TEM照片(图3(c))可以看出, 网链中的Au纳米粒子间的空隙消失, 粒子间相互融合, 链与链之间进一步相互连接形成连续的纳米链网状结构。

利用冷场发射扫描电子显微镜观察Au纳米粒子组装体在硅片表面的形态(图3(d)), 所合成的Au纳米粒子组装体为2D网状结构。利用AFM进一步分析Au纳米粒子组装体的表面结构(补充材料图S1), 可以观察

图2 初级Au纳米粒子组装结构TEM照片(a~c)、高分辨透射电子显微镜(HR-TEM)照片(d)、UV-Vis光谱图和分散液照片(e) (网络版彩图)

图3 气-液界面组装形成的Au纳米粒子网状结构TEM照片(a~c)和转移至硅片表面的SEM照片(d)

到Au纳米组装体表面较为粗糙, 纳米金粒子网状结构薄膜的厚度约为37~70 nm.

利用场发射透射电子显微镜测定Au纳米粒子网状结构的元素分布, 可以看出, 网状结构是由粒子状的纳米Au组装而成(图S2(a), 补充材料). 通过元素成像分析(mapping)可进一步确定Au纳米组装体中Au、Ag元素的分布(图S2(b~d)), 以Au元素为主, 其中Ag元素含

量极少, 主要来源于反应过程中加入的少量 AgNO_3 .

利用XPS对Au纳米粒子网状结构的成分进行测定, 在87.0和83.3 eV出现了Au 4f_{5/2}和Au 4f_{7/2}两个分裂峰(图4(a)), 且结合能差值为3.7 eV, 表明 Au^{3+} 被还原为单质金^[28]. 从全谱图中可以观察到Ag 3d结合能峰强度远低于Au 4f结合能峰强度(图S3(a)), 且Ag 3d的峰分裂为Ag 3d_{3/2}和Ag 3d_{5/2}两个峰(图S3(b)), 对应结合能分别为373.1和367.1 eV, 结合能差值为6.0 eV, 表明银元素以 Ag^+ 形式存在, 说明反应过程中 AgNO_3 并未被还原为Ag单质^[29]. 结合XPS分析结果和UV-Vis光谱测定结果可以说明, 所合成的Au纳米粒子网状结构中的银以 Ag^+ 形式存在. 在纳米金粒子的调控组装过程中, Ag^+ 加入可以减慢Au纳米结构的生长, 并对纳米金的形态进行控制, 这与文献中得到的结果相符^[30].

利用XRD测定Au纳米粒子网状结构的晶型结构, 可以看出, 在38.1°、44.3°、64.4°、77.4°和81.8°处的特征衍射峰(图4(b))分别与面心立方Au的(111)、(200)、(220)、(311)和(222)点阵面一一对应(JCPDS No. 04-0784), XRD结果表明, 网状结构中纳米金为立

图4 Au纳米网状结构Au 4f电子能谱峰(a)及XRD图谱(b)

方晶系结构. 对应(111)晶面衍射峰强度最强, 说明网状结构中Au纳米粒子表现出较强的(111)取向^[31].

3.2 网状结构Au纳米粒子薄膜形态

以溶液相中形成的纳米金初级结构为基本构筑单元, 抗坏血酸为还原剂, 进一步生长后在空气-水界面组装形成了网链结构完整的单层Au纳米粒子薄膜(图5(a~e)). 研究发现, 再生长过程HAuCl₄的用量对网链直径产生直接影响, 随HAuCl₄用量的增加, 网状结构中网链枝节逐渐变粗, 所形成的Au纳米粒子网链直径明显增大, 其直径由10.85 nm增加至24.71 nm (图5(f), Au纳米粒子网链直径分布图如图S4所示), 网链的孔径明显变小. 同时, 随HAuCl₄用量的增加, Au纳米粒子尺寸明显增大, Au纳米粒子表现出更强的组装趋势, 在气-液界面处更易于形成纳米金粒子薄膜. 由此可见, 纳米Au表面的再生长有助于纳米粒子薄膜的形成.

抗坏血酸作为纳米金合成过程中常用的还原剂, 在种子法合成纳米金过程中, 可以有效调控纳米金的形态和制备量^[32,33]. 本研究以溶液相中形成的纳米金初级结构为基本构筑单元, 加入一定量的HAuCl₄溶液后, 选用弱还原剂抗坏血酸, 金的还原在已形成的纳米金初级结构表面进行, 可以进一步促进Au纳米粒子间的组装作用, 更易于在空气-水界面组装形成完整的Au纳米粒子网链结构薄膜. 以制备Au-NNFs-2薄膜为例, 加入抗坏血酸后, 新鲜制备的链结构中纳米金粒子的粒径分布较宽, 随陈化时间增加至3和5 d时, 纳米金粒子链的相互连接及粒子间的融合作用增强; 进一步增加陈化时间为7 d后, 链结构中的纳米金粒径有增大趋势(不同陈化时间制备得到的网状结构Au纳米粒子薄膜Au-NNFs-2的TEM照片如图S5所示). 由此可以说明, 纳米金初级粒子再生长过程中抗坏血酸的加入有助于纳米金网状结构骨架的形成和稳定.

3.3 Au纳米粒子网状结构形成影响因素

Au纳米粒子网状结构的形成与Au纳米粒子组装过程中HAuCl₄和AgNO₃的相对用量和陈化时间等有关.

3.3.1 HAuCl₄和AgNO₃相对用量的影响

Au纳米粒子初级结构合成过程中AgNO₃的加入可以调控纳米金的形态和粒子间的相互作用. 本研究

图5 不同HAuCl₄用量条件时制备得到的网状结构Au纳米粒子薄膜的TEM照片(a~e)、网链平均直径(f)及相应薄膜照片(a'~e'). (a, a') Au-NNFs-1; (b, b') Au-NNFs-2; (c, c') Au-NNFs-3; (d, d') Au-NNFs-4; (e, e') Au-NNFs-5 (网络版彩图)

在固定前驱体总量(2 mL)不变的情况下, 通过调整四氯合金酸和硝酸银比例($V(\text{HAuCl}_4)/V(\text{AgNO}_3)$)分别为2:0、1.5:0.5、1.25:0.75、1:1、0.5:1.5和0:2, 比较不同HAuCl₄和AgNO₃比例条件时对纳米金网状结构形成的影响. 通过观察不同体积比合成的纳米粒子组装结构的TEM照片可以看出(图6), 不加AgNO₃时, 得到的Au纳米粒子大多呈球形, 粒子间发生明显的聚集作用(图6(a, b)); 当AgNO₃用量为0.50 mL时, 多个Au纳米粒子聚集形成纳米链状结构, 且纳米链之间相互连接形成连续的纳米链网状结构, 并在气-液界面处可以观察到漂浮的纳米金薄膜(图6(c, d)). 当AgNO₃用量分别增大至0.75和1.0 mL, 有部分孤立的Au纳米粒子存在, Au纳米链之间的相互连接趋势降低, 出现了不连续的链状片段, 说明粒子间的组装趋势大大降低(图6(e~h)), 在气-液界面不能形成薄膜; 而当AgNO₃的量大于HAuCl₄时, 形成尺寸不均一的非球形纳米粒子, 且粒子间的聚集现象明显(图6(i~l)). 由此可见, 硝酸银用量对纳米金网状结构的形成至关重要.

图6 不同HAuCl₄和AgNO₃比例条件下合成得到的Au纳米粒子网状结构的TEM照片(a~l)及相应的UV-Vis图谱(m)和分散液照片(n). (a, b) 2:0; (c, d) 1.5:0.5; (e, f) 1.25:0.75; (g, h) 1:1; (i, j) 0.5:1.5; (k, l) 0:2 (网络版彩图)

AgNO₃作为Au纳米粒子的形态控制剂会减慢Au纳米结构的生长, 对Au晶面的生长起控制作用, 有助于形成各向异性的纳米金粒子^[34]. 结合本研究中XPS表征结果(图S3(b))可以确定, Ag在纳米金初级结构形成过程中以一价离子形式存在. 各向异性的纳米金粒子偶极作用的增强, 可促使Au纳米粒子更易形成链状结构, 从而加剧链结构组装形成网状结构薄膜的趋势.

通过对不同AgNO₃用量条件时所合成纳米粒子的UV-Vis光谱图的对比分析可以看出(图6(m)), 随AgNO₃用量的增加, 所合成纳米粒子的最大吸收峰发生蓝移, 且分散液颜色由酒红色变为橙黄色(图6(n)). 不加AgNO₃时, 纳米粒子在522 nm处出现的特征吸收峰可归于Au纳米粒子的表面等离子共振吸收峰^[35]. 研究发现, AgNO₃用量为0.50~1.0 mL时, 所合成Au纳米粒子的特征吸收峰出现在520 nm附近, 最大吸收峰位置没有变化, 说明纳米粒子的主要成分为纳米金. 进一步增加AgNO₃用量为1.5 mL时, 分散液由酒红色变为黄色, 出现的单一吸收峰蓝移至466 nm, 此最大吸收峰位于纳米金和纳米银最大吸收峰之间, 且峰型明显变宽, 可归于Au-Ag纳米合金的特征吸收^[36]. 不加入HAuCl₄时所合成纳米银粒子的吸收峰位于427 nm处, 且峰型较宽, 这是由形成的纳米Ag粒子尺寸及形貌不均一所导致^[37].

通过FE-TEM测定不同HAuCl₄和AgNO₃体积比(分别为1.5:0.5和0.5:1.5)条件时纳米粒子的EDS能谱数据, 以对比分析纳米粒子中Au、Ag的相对含量(纳米粒子的扫描透射电子显微镜(STEM)照片和EDS能谱数据如图S6所示), 结果表明, AgNO₃用量为0.50 mL时所合成粒子中Au/Ag的原子比约为91:9, 说明所合成粒子的主要成分为纳米金; AgNO₃用量为1.50 mL时得到的纳米粒子中Au/Ag的原子比约为77:23, 说明所合成粒子为纳米Au-Ag合金. EDS测定结果与相应粒子的紫外-可见光谱测定结果一致.

3.3.2 陈化时间的影响

在固定HAuCl₄和AgNO₃体积比为1.5:0.5条件时, 观察不同陈化时间时纳米金初级粒子在气-液界面上的组装情况可以看出, 反应结束后, 大多Au纳米粒子已聚集成链状结构, 但其中一部分纳米粒子间仍存在明显的间隙(图7(a, b)). 陈化1 d后, 金纳米粒子间的融合作用增强, 气/液界面形成的组装膜面积明显增大

图7 不同陈化时间得到的Au纳米粒子网状结构TEM照片。(a, b) 0 d; (c, d) 1 d; (e, f) 3 d; (g, h) 5 d; (i, j) 7 d; (k) 40 d

(图7(c, d)). 当陈化时间增长至3、5和7 d时, 纳米金分散液表面逐渐形成完整的薄膜, 单独的Au纳米粒子几乎消失, 粒子间的融合形成的链结构趋于明显, 链与链之间相互连接组装成连续的网状结构, 且部分纳米链转化为纳米线结构(图7(e~j)). 由此可以看出, 纳米金初级粒子在气-液界面上的组装是基于纳米链之间强的范德华作用和粒子间的Ostwald熟化作用所导致, 纳米链的相互连接及粒子间的融合作用共同促进了纳

米金网状结构的形成^[18,38].

若将纳米金初级粒子分散液在室温下放置40 d后, Au纳米粒子间的融合更加完全, 可以观察到网状结构中纳米线的表面较为粗糙(图7(k)). 气-液界面处形成较为稳定的纳米金薄膜, 这充分证明了本研究中合成的纳米粒子薄膜稳定性极好.

3.4 金纳米链网状结构形成机理

本研究通过 AgNO_3 调控合成具有各向异性特征的纳米金粒子, 有助于链状结构的形成, 链状结构进一步连接成网并浮动至气-液界面处组装, 形成二维结构纳米金粒子薄膜. 根据以上结果, 纳米金网状结构薄膜的组装经历了纳米金初级粒子的形成和组装两个过程, 调控Au纳米粒子之间作用力的动态平衡是实现纳米Au粒子间组装的关键因素. 纳米粒子网状结构薄膜形成的可能机理如图8所示.

本研究以柠檬酸钠稳定的Au纳米粒子作为组装单元, 柠檬酸根离子的存在可避免Au纳米粒子发生无规团聚^[39]. 同时, AgNO_3 中的 Ag^+ 与柠檬酸根的静电吸引作用有助于 HAuCl_4 还原形成各向异性的Au纳米粒子, 溶液中的Au纳米粒子间的偶极作用促使Au纳米粒子进一步形成链状初级组装结构^[40,41]. 在初步形成的Au纳米粒子网状结构表面通过抗坏血酸还原进一步生长纳米金粒子, 有利于形成较大面积、较好稳定性的纳米Au粒子网状结构薄膜. 基于布朗运动的Au纳米粒子在粒子间距离小于德拜长度时, Au纳米粒子间相

图8 Au纳米粒子网状结构形成机理示意图(网络版彩图)

互吸引形成二聚体, 纳米粒子表面电荷重新分配聚集在两端, 转而吸引第三个纳米粒子, 粒子间的碰撞作用形成线性聚合物, 网链中的Au纳米粒子间的空隙消失, 粒子间相互融合, 链与链之间进一步相互连接形成连续的纳米链网状结构组装体^[42]. 本体相形成的Au纳米链表现出更强的组装趋势, 随着范德华作用力的增加, Au纳米粒子链间相互连接成支状分形体, 这些支状分形结构浮动至气-液界面接合就可以产生尺寸更大的支状结构, 即纳米粒子网状结构, 粒子间的Ostwald熟化作用最终致使气液界面形成稳定的网状结构纳米Au薄膜. 综上所述, Au纳米粒子网状结构薄膜的形成是多种作用力平衡的结果, 各向异性的粒子间的偶极作用和Ostwald熟化作用是Au纳米粒子由链组装形成网状结构薄膜的主要驱动力.

3.5 金纳米粒子网状结构的SERS性能

表面增强拉曼光谱是化学及生物分析检测中强有力的检测手段, 利用纳米粒子组装体形成的规整结构基质可作为高灵敏性的SERS活性基底材料^[43]. 本研究选用4-ATP作为探针分子, 探究Au纳米链网状结构的拉曼增强效应, 4-ATP分子中的巯基基团与Au纳米粒子间强的键合作用, 易于探测分子在结构性基质表面的吸附和强度增强.

4-ATP固体物质的SERS光谱中的1091和1596 cm^{-1} 两个特征峰分别归于4-ATP分子中C-S键和C-C键的混合振动模式(图S7), 1174 cm^{-1} 处的峰可归于对称的C-H键的面内弯曲振动^[44,45]. 对比未组装的Au纳米粒子、Au纳米粒子网状结构和Au纳米粒子网状结构薄膜吸附4-ATP (1.0×10^{-5} mol/L)的SERS光谱(图9)可以看出, 未组装的纳米金粒子对4-ATP拉曼峰的增强效应较弱, 仅在1086 cm^{-1} 处出现了C-S键的振动峰. 而以Au纳米粒子网状结构和Au纳米粒子网状结构薄膜为基底材料具有较强的表面增强拉曼效应, 对应光谱发生了较明显的频移, 4-ATP分子中的C-S键的振动峰分别移至1075和1078 cm^{-1} 处. 对比固体4-ATP在1091 cm^{-1} 处C-S键的振动峰, 不同基质对应谱峰的位移是4-ATP分子中的巯基与纳米Au粒子之间形成的Au-S键所导致^[45]. 由于未组装的Au纳米粒子在基质表面随机分布并相互隔离, 不易产生更加有效的“热点(Hot-spots)”, 而Au纳米粒子网状结构其表面微结构和微孔隙更易产生大量“Hot-spots”, 有利于形成耦合的

图9 吸附在不同纳米金基质的4-ATP分子(10^{-5} mol/L)的SERS光谱. (a) 未组装AuNPs; (b) Au纳米粒子网状结构; (c) Au-NNFs-2 (网络版彩图)

电磁场, 使网状纳米金薄膜表现出显著的SERS效应^[46]. 同时, 由纳米金粒子组装形成的网状结构薄膜较大的表面积和粗糙表面能锚定和吸附更多的4-ATP分子, 且纳米金粒子之间紧密的融合和链组装相互作用可以提供更大的耦合电磁场效应, 从而具有较强的表面增强拉曼效应^[47,48]. 另外, 随4-ATP浓度的增加($10^{-7} \sim 10^{-3}$ mol/L), Au纳米粒子网状结构表面吸附的4-ATP分子的谱峰强度明显增强(图S8).

比较再生长过程 HAuCl_4 不同用量条件时所得纳米金网状结构薄膜的SERS性能, 结果发现, 在相同4-ATP浓度(1.0×10^{-5} mol/L)条件时, HAuCl_4 用量为0.5 mL制备所得Au-NNFs-1薄膜为基质时, 对4-ATP分子的SERS增强作用不明显; 随 HAuCl_4 用量的增加, 网状结构中Au纳米粒子间紧密的融合和链组装相互作用可以提供更大的耦合电磁场效应, 从而具有较强的表面增强拉曼效应(图10).

比较所制备Au-NNFs-2经不同陈化时间(3、5和7 d)薄膜的SERS性能, 结果发现, 在相同4-ATP浓度(1.0×10^{-5} mol/L)条件时, 相比于3 d陈化所得Au-NNFs-2薄膜, 陈化时间为5和7 d时所制备的Au-NNFs-2薄膜由于其纳米金粒子粒径的增大和网状结构骨架的稳定性, 具有更强的表面增强拉曼效应(相应SERS光谱如图S9所示).

4 结论

本研究通过一种简单的水相合成法在气-液界面

图 10 吸附在不同 HAuCl_4 用量条件时制备得到的网状结构Au纳米粒子薄膜基质的4-ATP分子(10^{-5} mol/L)的SERS光谱(网络版彩图)

自组装得到Au纳米粒子网状结构, 并通过进一步生长得到连续的Au纳米粒子网状结构薄膜. 该方法无需加入任何诱导剂, 在室温条件下即可得到稳定性较好的纳米金薄膜. Au纳米粒子网状结构的形成与Au纳米粒子组装过程中 HAuCl_4 和 AgNO_3 的相对用量、陈化时

间等有关. 研究表明, 纳米金网状结构薄膜的组装经历了纳米金初级粒子的形成和组装两个过程, 通过调控 AgNO_3 用量可以促进纳米金粒子间的融合并形成纳米链、进一步演化为纳米链网状结构. 在初步形成的Au纳米粒子网状结构表面通过抗坏血酸还原进一步生长纳米金粒子, 有利于形成较大面积、较好稳定性的纳米Au粒子网状结构薄膜. 纳米金初级粒子在气-液界面上的组装是基于纳米链之间强的范德华作用和粒子间的Ostwald熟化作用, 纳米链的相互连接及粒子间的融合作用共同促进了纳米金网状结构的形成. Au纳米粒子网状结构其表面微结构和微孔隙更易产生大量“Hot-spots”, 因而组装形成的Au纳米链网状结构薄膜对4-ATP表现出增强的SERS效应, 且Au纳米链网状结构薄膜中纳米金粒子大的粒径和较强的融合程度更有利于SERS性能的增强.

本研究所提出的基于气-液界面组装纳米金链网状结构薄膜的方法可拓展应用于双金属或三金属纳米结构薄膜材料的合成中, 纳米金链网状结构薄膜也将催化、传感、光热转化等领域具有重要的研究价值.

补充材料

本文的补充材料见网络版chemcn.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

- 1 Maheshwari V, Kane J, Saraf R. *Adv Mater*, 2008, 20: 284–287
- 2 Guo Q, Xu M, Yuan Y, Gu R, Yao J. *Langmuir*, 2016, 32: 4530–4537
- 3 Zhang C, You E, Jin Q, Yuan Y, Xu M, Ding S, Yao J, Tian Z. *Chem Commun*, 2017, 53: 6788–6791
- 4 Talapin DV, Lee JS, Kovalenko MV, Shevchenko EV. *Chem Rev*, 2010, 110: 389–458
- 5 Yang G, Hu L, Keiper TD, Xiong P, Hallinan Jr. DT. *Langmuir*, 2016, 32: 4022–4033
- 6 Xia H, Ran Y, Li H, Tao X, Wang D. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 4678–4684
- 7 张磊, 莫兰, 沈晶晶, 张颖, 汪联辉. 科学通报, 2016, 61: 3036–3048
- 8 Xi C, Marina PF, Xia H, Wang D. *Soft Matter*, 2015, 11: 4562–4571
- 9 Mohan M, Mohan N, Chand DK. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 21167–21177
- 10 Wu DY, Zhang M, Zhao LB, Huang YF, Ren B, Tian ZQ. *Sci China Chem*, 2015, 58: 574–585
- 11 Guo P, Huang X, Li L, Zhao S. *Chem Res Chin Univ*, 2017, 33: 135–142
- 12 Xie W, Walkenfort B, Schlücker S. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 1657–1660
- 13 王桐信, 张德清, 徐伟, 李书宏, 朱道本. 科学通报, 2002, 47: 1635–1638
- 14 周雪华, 李津如, 刘春艳, 江龙. 中国科学(B辑), 2002, 32: 243–247
- 15 Han X, Goebel J, Lu Z, Yin Y. *Langmuir*, 2011, 27: 5282–5289
- 16 Sinyagin AY, Belov A, Tang Z, Kotov NA. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 7500–7507

- 17 樊晔, 方云, 陈韩婷, 高迪. 高等学校化学学报, 2014, 35: 1933–1940
- 18 Wang MH, Li YJ, Xie ZX, Liu C, Yeung ES. *Mater Chem Phys*, 2010, 119: 153–157
- 19 Ramanath G, D'Arcy-Gall J, Maddanimath T, Ellis AV, Ganesan PG, Goswami R, Kumar A, Vijayamohanan K. *Langmuir*, 2004, 20: 5583–5587
- 20 Cheng W, Dong S, Wang E. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 19213–19218
- 21 Cheng P, Li D, Yuan Z, Zou Y, Yang D. *Mater Chem Phys*, 2008, 111: 271–274
- 22 Liu W, Herrmann AK, Bigall NC, Rodriguez P, Wen D, Oezaslan M, Schmidt TJ, Gaponik N, Eychmüller A. *Acc Chem Res*, 2015, 48: 154–162
- 23 Cai B, Dianat A, Hübner R, Liu W, Wen D, Benad A, Sonntag L, Gemming T, Cuniberti G, Eychmüller A. *Adv Mater*, 2017, 29: 1605254
- 24 Rechberger F, Niederberger M. *Nanoscale Horiz*, 2017, 2: 6–30
- 25 Mallin MP, Murphy CJ. *Nano Lett*, 2002, 2: 1235–1237
- 26 Akita T, Tanaka K, Tsubota S, Haruta M. *J Electron Microsc*, 2000, 49: 657–662
- 27 Zhang P, Xi C, Feng C, Xia H, Wang D, Tao X. *CrystEngComm*, 2014, 16: 5268–5274
- 28 Camci MT, Ulgut B, Kocabas C, Suzer S. *ACS Omega*, 2017, 2: 478–486
- 29 Yuan H, Ma W, Chen C, Zhao J, Liu J, Zhu H, Gao X. *Chem Mater*, 2007, 19: 1592–1600
- 30 Ji X, Yang W. *Nanoscale*, 2016, 8: 9583–9591
- 31 Chen CY, Yoshida M, Nagoshi T, Chang TFM, Yamane D, Machida K, Masu K, Sone M. *Electrochem Commun*, 2016, 67: 51–54
- 32 Sau TK, Murphy CJ. *Langmuir*, 2004, 20: 6414–6420
- 33 Burrows ND, Harvey S, Idesis FA, Murphy CJ. *Langmuir*, 2017, 33: 1891–1907
- 34 Tong W, Walsh MJ, Mulvaney P, Etheridge J, Funston AM. *J Phys Chem C*, 2017, 121: 3549–3559
- 35 Piella J, Bastús NG, Puentes V. *Chem Mater*, 2016, 28: 1066–1075
- 36 Garcia AG, Lopes PP, Gomes JF, Pires C, Ferreira EB, Lucena RGM, Gasparotto LHS, Tremiliosi-Filho G. *New J Chem*, 2014, 38: 2865–2873
- 37 Bastús NG, Merkoçi F, Piella J, Puentes V. *Chem Mater*, 2014, 26: 2836–2846
- 38 Chen F, Yang S, Wu Z, Hu W, Hu J, Duan X. *Sci China Mater*, 2017, 60: 39–48
- 39 Dutta A, Paul A, Chattopadhyay A. *RSC Adv*, 2016, 6: 82138–82149
- 40 Zhang Z, Wu Y. *Langmuir*, 2010, 26: 9214–9223
- 41 Zhang Z, Li H, Zhang F, Wu Y, Guo Z, Zhou L, Li J. *Langmuir*, 2014, 30: 2648–2659
- 42 Tsai LC, Cheng IC, Tu MC, Chen CD, Lin HY. *J Nanopart Res*, 2010, 12: 2859–2864
- 43 Li JF, Zhang YJ, Ding SY, Panneerselvam R, Tian ZQ. *Chem Rev*, 2017, 117: 5002–5069
- 44 Wang T, Hu X, Dong S. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 16930–16936
- 45 Wang L, Sun Y, Che G, Li Z. *Appl Surf Sci*, 2011, 257: 7150–7155
- 46 Huang J, Zhang L, Chen B, Ji N, Chen F, Zhang Y, Zhang Z. *Nanoscale*, 2010, 2: 2733–2738
- 47 Li Y, Su H, Wong KS, Li XY. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 10463–10477
- 48 Liu D, Li C, Zhou F, Zhang T, Liu G, Cai W, Li Y. *Adv Mater Interfaces*, 2017, 4: 1600976

Self-assembled Au nanoparticles network thin films at air-water interface and their SERS properties

Yuan Zuo[†], Sen Yan[†], Ran An, Yumei Gao, Ying Zhang^{*}

Key Laboratory of Applied Surface and Colloid Chemistry, Ministry of Education; School of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China

[†]These authors contributed equally to this work.

^{*}Corresponding author (email: zhangy@snnu.edu.cn)

Abstract: In this work, Au nanoparticles (AuNPs) network structures were fabricated by the self-assembly method at air-water interface, and the continuous AuNPs network thin films with higher stability can be obtained by further growth at room temperature. The proposed approach does not require any inducer to assist the assembly of AuNPs. The formation mechanism of AuNPs network films was studied by changing the relative amount of HAuCl_4 and AgNO_3 and aging time, and it was found that the amount of AgNO_3 was very important to the formation of AuNPs network structures. AgNO_3 can promote the fusion of AuNPs and the formation of nano-chain, and could further evolve into a nano-chain network structure. A large area and good stability of Au nanoparticles network films were fabricated after further growth of gold nanoparticles by ascorbic acid reduction. Furthermore, the surface enhanced Raman scattering (SERS) activity of the as-prepared AuNPs network films was investigated by using 4-aminothiophenol (4-ATP) as the SERS probe molecule. Compared with unassembled AuNPs, the AuNPs network films showed enhanced SERS performance for 4-ATP.

Keywords: Au nanoparticle network structure, air-water interface self-assembly, surface enhanced Raman scattering (SERS)

doi: [10.1360/N032017-00136](https://doi.org/10.1360/N032017-00136)