胶过滤填料;与不同亲和配基反应,可制得不同生物亲和填料等.多项实验证明,这些由P_{GMA}/EDMA树脂发展起来的新型填料大都具有良好的色谱性能,特别在精细分离纯化生化物质方面将有广阔的应用前景.

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号 29575217 和 29635010)资助项目.

参 考 文 献

- 1 Kulin L I, Flodin P, Ellingsen T, et al. Monosized polymer particles in size-exclusion chromatography. J Chromatogr, 1990, 514: 1~ 9
- 2 Ellingsen T, Aune O, Ugelstad J, et al. Monosized stationary phase for chromatography. J Chromatogr, 1990, 535: 147~ 161
- 3 Wang Q C, Hosoya K, Svec F, et al. Polymeric porogens used in the preparation of novel monodispersed macroporous polymeric separation media for high performance liquid chromatography. Anal Chem, 1992, 64(11): 1232~ 1238
- 4 Smigol V, Svec F. Synthesis and properties of uniform beads based on macroporous copolymer glycidyl methacrylate-ethylene dimethacrylate: a way to improve separation media for HPLC. J Appl Polym Sci, 1992, 46(8): 1439~ 1448
- 5 Smigol V, Svec F, Frechet J M J. Novel uniformly sized polymeric stationary phase with hydrophilized large pores for direct injection HPLC determination of drugs in biological fluids. J Liquid Chromatogr, 1994, 17(4): 891~ 911
- 6 Halasz I, Martin K. Pore sizes of solids. Angew Chem Int Ed Engl, 1978, 17: 901~ 908

(1998-10-12 收稿, 1999-06-09 收修稿稿)

Ag / TiO₂复合纳米粒子的表面 增强 Raman 散射效应

王传义 刘春艳* 刘 云 张志颖

(中国科学院感光化学研究所, 北京 100101. * 联系人)

摘要 用光化学的方法合成得到 Ag/TiO₂ 复合纳米粒子,其尺寸约为 40 nm. 表面沉积的银簇表现出典型的等离子体共振吸收,但由于 TiO₂ 的影响使得吸收峰宽化和红移. Ag/TiO₂ 复合纳米粒子体系有表面增强 Raman 散射(SERS)效应,这一方面拓展了 SERS 的范围,另一方面也为金属、半导体相互间作用的研究提供了依据.

关键词 复合纳米粒子 表面等离子体共振吸收 表面增强 Raman 散射(SERS)

在以前的工作中,我们^[1]报道了纳米 Au/TiO₂ 复合粒子的合成、性质及其微结构的表征.在此基础上,我们进行了 Ag/TiO₂ 复合纳米粒子的研究.银胶的表面等离子体共振峰已经被证明对环境的变化很敏感,如表面沉积 Cd 时吸收峰蓝移,而表面化学吸附阴离子如为 I⁻, SH⁻ 和 C₆H₅S⁻ 时则发生红移^[2,3].那么,当 Ag 沉积在 TiO₂ 表面时吸收峰如何变化呢?自从 1974 年 Fleischmann 等人发现表面增强 Raman 散射(SERS)现象后,在银胶体系中进行了大量的 SERS 研究,其中大都集中在对吸附在银胶表面的分子或离子的研究上. Ag/TiO₂ 体系中有无 SERS 效应呢?如果有,其产生的机制又是什么?表面支持的银簇对金属氧化物基底的微结构和化学性质又有什么影响?为了弄清这些问题,我们开展了本工作的研究.

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb1999-44-18-1955>

1 实验

(1) 试剂. 正丙氧基钛($\text{Ti}(\text{O}_n\text{C}_3\text{H}_7)_4$)为Aldrich公司产品. 所用药品均为分析纯, 去离子水经二次蒸馏后使用.

(2) TiO_2 和 Ag/TiO_2 的制备. 如文献[1]所述, TiO_2 胶粒用水解法制备. 最后得到透明稳定的 TiO_2 胶体, 其浓度为 $3.2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$. 将得到的 TiO_2 胶体渗析纯化并调节其 pH 值. 本实验中 TiO_2 胶体的 pH 值控制在 4 左右. 电子显微镜研究表明, 制得的 TiO_2 平均粒径约为 5 nm.

Ag/TiO_2 用光还原的方法制得, 即用波长(λ) > 330 nm 的光辐照含有 AgNO_3 和胶态 TiO_2 的混和溶液. 具体的过程与 Au/TiO_2 的制备类似^[1].

(3) 装置和测试. 光照引起的吸收光谱变化用 Hewlett-Packard 8451A Diode Array UV-Vis 光谱仪检测. TEM 用 H-9000 高分辨分析型透射电子显微镜(HRTEM)测定, 工作电压为 300 kV. 该电子显微镜配有 EDAX DX-4 X-射线分析仪供 EDS 谱检测. TEM 和 EDS 样品滴在 Formvar 膜覆盖的 250 目的铜网上. Raman 光谱的测试在北京第二光学仪器厂生产的 RFL-30 Raman 光谱仪上进行, 具体的测试方法参见文献[4]. 488.0 nm 的 Ar^+ 激光作为激发光源, 功率为 100 mW, 扫描范围为 $200 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$, 以 90° 方式接受散射光. 每次 Raman 测试重复 5 次, 并用计算机进行信号处理. 所用光谱测试都在样品配制后立即进行.

2 结果与讨论

2.1 TEM 表征

图 1 显示了 Ag/TiO_2 复合粒子的 TEM 照片. 和基底膜相比, 银的反差大, 在 TEM 照片上呈深黑色. 如图 1 所示, 光还原后银簇确实是沉积在 TiO_2 上, 复合粒子的尺寸约为 40 nm. 而且, 可以发现 Ag/TiO_2 复合粒子的基底 TiO_2 和光还原前相比明显变大, 原初的 TiO_2 粒子仅有 5 nm 左右, 这说明 TiO_2 在光照过程中发生了一定程度的聚集. 此外, 图 1 中的银簇具有明显的晶格衍射条纹, 说明沉积的银簇具有微晶特性. 但是在 TiO_2 基底上未观察到这种晶格衍射特性. TiO_2 很可能是水合的无定型胶态粒子. Au/TiO_2 的制备中也有上述类似的现象^[1].

对比光还原法制得的 Au/TiO_2 和 Ag/TiO_2 两种粒子可知, 前者的尺寸比后者小得多, 前者只有 25 nm 左右. 同时两种粒子的形貌也不同. 由此可知, 表面支撑的金属微簇的结构和性质以及制备反应的化学本性对所制备的复合粒子具有重要的影响.

2.2 吸收光谱表征

UV-Vis 吸收光谱是跟踪金属胶体粒子形成过程的一种有效手段^[5, 6]. 图 2 反映了 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L AgNO}_3$ 在 $3.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L TiO}_2$ 胶体中光照引起的吸收光谱变化. 由此可见, 光照一定时间后, 在 423 nm 左右有一宽的吸收峰开始形成并随光照的进行逐渐增强. 这一吸收峰

图 1 Ag/TiO_2 复合纳米粒子的电子显微镜照片

被指认为 Ag 的等离子体共振峰. 光照过程中, 体系的颜色由无色逐渐变成浅黄色. 最终得到的胶体溶液透明、稳定, 放置数周不聚沉.

从图 2 可见, 和水相中纯的银溶胶的光吸收 (图 2 中虚线) 相比, Ag/TiO₂ 的吸收峰明显宽化, 这从半峰宽 FWHM (full width at half_maximum) 值的变化很容易得到理解. Ag/TiO₂ 复合粒子的 FWHM 大约为 130 nm, 而水相中纯的银溶胶仅仅 60 nm^[4]. 另外, Ag/TiO₂ 的吸收峰的位置和水相中纯的银溶胶 (390 nm^[4]) 相比明显红移, 红移了约 30 nm. 这一点与 Au/TiO₂ 体系中观察到的现象一致^[1].

金属的表面等离子体共振峰通常受许多因素影响, 如粒子的大小、形状、表面电荷密度、偶极-偶极作用以及周围的介质 (介质的介电常数、折光指数等) 和 Au/TiO₂ 类似^[1], Ag/TiO₂ 在峰位和 FWHM 方面的光谱特征是因 TiO₂ (有很高的折光指数) 的影响造成的.

2.3 SERS 效应

Ag/TiO₂ 复合纳米粒子在光谱方面的另外一个有趣现象是 SERS 效应. Busca 等人^[7]曾讨论过 TiO₂ 的振动结构. 根据他们的结果, 金红石属于 D_{4h}¹⁴ 空间群, 相应的光学模型的不可约表示为:

$$\Gamma_{\text{out}} = A_{1g}(R) + A_{2g}(ia) + B_{1g}(R) + B_{2g}(R) + E_g(R) + A_{2u}(IR) + 2B_{1u}(ia) + 3E_u(IR) \quad (1)$$

锐钛矿属于 D_{4h}¹⁹ 空间群, 相应的光学模型的不可约表示为:

$$\Gamma_{\text{out}} = A_{1g}(R) + 2B_{1g}(R) + 3E_g(R) + B_{2u}(ia) + A_{2u}(IR) + 2E_u(IR) \quad (2)$$

可见, 无论是金红石还是锐钛矿都能产生 Raman 散射振动峰, 但不同结构的 TiO₂ 具有不同的 Raman 散射. Busca 等人^[7]曾用 Raman 光谱检测了不同结构的 TiO₂ 固体.

图 3 是 TiO₂ 胶体 (曲线 1) 和 Ag/TiO₂ 复合粒子溶液 (曲线 2) 的 Raman 散射光谱. 两种样品中 TiO₂ 的浓度分别为 3.2×10^{-2} 和 4.0×10^{-4} mol/L.

如图 3 曲线 1 所示, TiO₂ 胶体溶液在 482 和 447 cm⁻¹ 显示 2 个很弱的 Raman 振动峰. Ag/TiO₂ 复合纳米粒子溶液中所含的 TiO₂ 浓度 (4×10^{-4} mol/L) 只有 TiO₂ 胶体 (3.2×10^{-2} mol/L) 的八十分之一, 但在 447 cm⁻¹ 处有一个很强的 Raman 散射峰, 并在 471 cm⁻¹ 处有一个肩峰 (图 3 曲线 2). 显然, 这一强 Raman 峰的出现与银簇的作用有关. 447 cm⁻¹ 的振动频率和金红石的 E_g 模式一致^[7]. 由此可见, 不仅吸附在银胶表面的分子或离子有 SERS 效应, 半导体粒

图 2 光照过程中吸收光谱的变化

曲线 1~6 的光照时间分别为: 50, 15, 10, 5, 2, 0 min. 虚线是纯银溶胶 (6.3×10^{-5} mol/L) 的光谱吸收

图 3 TiO₂ (1) 和 Ag/TiO₂ (2) 的 Raman 散射光谱

子也能通过银簇的作用产生增强的 Raman 散射.

自从 SERS 现象发现以来,人们运用理论和实验的手段广泛进行了 SERS 机制的探索. 一般认为,有两种增强机制,即电磁场增强和化学增强^[8~10]. 由于表面等离子体的激发在银胶粒子周围产生强的局域场,这种局域场作用导致银簇附近的 TiO₂ 产生增强的 Raman 散射. 银胶粒子周围的局域场作用可达 10~50 nm^[11]. 如图 2 所示, TiO₂ 的吸收和银的等离子体共振峰在短波方向有交盖,即 TiO₂ 和 Ag 之间存在电磁场偶合. 另外,从图 1 可知,银簇确实是沉积在 TiO₂ 表面,它们之间电磁场的作用没有空间阻碍. 综上所述,表面支撑的银簇因 Ar⁺ 激光在共振波长激发而在其周围产生强的局域场,由于这种局域场的作用使得与银簇邻近的 TiO₂ 产生增强的 Raman 散射. Ag/TiO₂ 复合粒子 SERS 的产生从另一个侧面也说明了金属和载体之间的作用,为金属和基底的强作用效应(strong metal-support interaction, SMSI) 的研究提供了实验依据.

利用预共振增强理论也可以对本实验结果给予合理解释. 由图 2 可见,与水相中纯的银溶胶相比,由于 TiO₂ 基底的影响,位于其上的银超微粒子的表面等离子体吸收峰宽化,且从 390 nm 红移到 400~550 nm 范围内. 使激光激发波长 488 nm 处于银的等离子体吸收带内,因此可以发生预共振 Raman 现象. 根据共振 Raman 效应发生的原理,在激发波长附近有电子吸收带的物质的 Raman 散射可产生共振增强,使与该生色基团相关的振动方式所对应的 Raman 线强度显著增大,有些峰强甚至可增到 10⁴~10⁶ 倍^[12]. 依据此机理,可将 Ag-TiO₂ 复合粒子视做一超分子,银超微粒子视做分子上的生色基团. 当样品被 488 nm 激光照射时,Ag-TiO₂ 体系中的银超微粒子内的自由电子被激发,与之相连的 TiO₂ 的振动模式所对应的 Raman 谱线得到显著增强;而纯的 TiO₂ 胶液,在 488 nm 激光照射下,仅可观察到微弱的普通 Raman 散射.

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号:29573141)资助项目.

参 考 文 献

- 1 Wang C Y, Liu C Y, Chen J, et al. The surface chemistry of hybrid nanometer_sized particles. ⑦ Characterization and microstructure of Au clusters supported on TiO₂. J Colloid & Interface Sci, 1997, 191: 464~470
- 2 Henglein A, Mulvaney P, Linnert T, et al. Surface chemistry of colloidal silver: reduction of adsorbed Cd²⁺ ions and accompanying optical effects. J Phys Chem, 1992, 96: 2411~2414
- 3 Linnert T, Mulvaney P, Henglein A. Surface chemistry of colloidal silver: surface plasmon damping by chemisorbed I⁻, SH⁻, and C₆H₅S⁻. J Phys Chem, 1993, 97: 679~682
- 4 Wang C Y, Liu C Y, Yan X B, et al. Investigation on the behavior of porphyrins at the surface of the colloidal silver particles. J photochem Photobiotech A: Chem, 1997, 104: 159~163
- 5 Siiman O, Bumm L A, Callaghan R, et al. Surface-enhanced Raman scattering by citrate on colloidal silver. J Phys Chem, 1983, 87: 1014~1023
- 6 Kerker M, Siiman O, Wang D S. Effect of aggregates on extinction and surface-enhanced Raman scattering spectra of colloidal silver. J Phys Chem, 1984, 88: 3168
- 7 Busca G, Ramis G, Gallardo A J M, et al. FT Raman and FTIR studies of titanias and metatitanate powders. J Chem Soc, Faraday Trans, 1994, 90: 3181~3190
- 8 Schatz G C. Theoretical studies of surface-enhanced Raman scattering. Acc Chem Res, 1984, 17: 370~376
- 9 Kerker M. Electromagnetic model for surface-enhanced Raman scattering (SERS) on metal colloids. Acc Chem Res, 1984, 17: 271~277
- 10 Ueba H. Theory of charge transfer excitation in surface enhanced Raman scattering. Surf Sci, 1983, 131: 347~366
- 11 Kerker M, Blatchford C G. Elastic scattering, absorption, and surface enhanced Raman scattering by concentric spheres composed of a metallic and a dielectric region. Phys Rev B, 1982, 26: 4052~4063
- 12 郑顺选. 激光 Raman 光谱学. 上海: 上海科技出版社, 1985. 103

(1998-10-12 收稿, 1999-06-02 收修改稿)

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb1999-44-18-1955>