[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201506041

www.whxb.pku.edu.cn

应用于局域表面等离子激元共振扫描显微探针的球形Au@Ag纳米粒子的合成及介电敏感性检测

何茜 唐同丹 易骏 刘必聚 王芳芳 任斌 周剑章*

(厦门大学化学化工学院化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 局域表面等离子激元共振(LSPR)显微探针的检测灵敏性主要取决于针尖上修饰的纳米粒子的LSPR性质. 本文采用阴离子辅助法, 在水溶液中通过调节Au核与Ag⁺的物质的量之比, 实现Au核上不同厚度的Ag壳层包覆, 可控地一步合成均一性好、银壳层较厚(≥ 10 nm)的核壳比不同的球形Au@Ag纳米粒子. 通过扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)及扫描透射电子显微镜X射线能谱(STEM-EDS)线扫描分析对不同核壳比的Au@Ag纳米粒子进行形貌组成表征, 证实了所合成核壳结构的可控性. 将不同核壳比的Au@Ag纳米粒子置于不同折射率溶液中进行纳米粒子介电敏感性的研究, 表明7.5 nm Au@28 nm Ag的纳米结构具有最高的品质因子. 同时将不同核壳比的Au@Ag纳米粒子置于不同折射率的非导电性基底上进行单颗纳米粒子散射性质的研究, 结果表明7.5 nm Au@28 nm Ag纳米粒子适合作为LSPR显微探针的高检测灵敏性纳米结构之一.

关键词: Au@Ag纳米粒子; 阴离子辅助一步法合成; 表面等离子激元共振; 介电敏感性; 单粒子的暗场显微术

中图分类号: O646

Spherical Au@Ag Nanoparticles for Localized Surface Plasmon Resonance Scanning Probes: Synthesis and Dielectric Sensitivity

HE Xi TANG Tong-Dan YI Jun LIU Bi-Ju WANG Fang-Fang
REN Bin ZHOU Jian-Zhang*

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China)

Abstract: The detection sensitivity of localized surface plasmon resonance (LSPR) microscopic probes is mainly determined by the LSPR property of the modified metal nanoparticle at the end of the probe. In this paper, spherical Au@Ag nanoparticles (NPs) with good size uniformity and a thick Ag shell (≥ 10 nm) were synthesized using the anion-assisted one-step synthesis method in aqueous solution, and the thickness of the Ag shell can be controlled by simply adjusting the molar ratio of Au to Ag in the solution. We characterized the morphology and composition of Au@Ag NPs with different core-shell ratios by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), and scanning transmission electron microscopy-energy dispersive X-ray spectroscopy (STEM-EDS) line scanning analyses, which confirmed the controllable synthesis of Au@Ag core-shell NPs by this method. Measurement of the dielectric sensitivity of Au@Ag NPs with different core-shell ratios in different refractive index solutions showed that the core-shell nanostructure of 7.5 nm Au@28 nm Ag has the highest figure of merit for detection. Further investigation of the plasmonic

Received: March 19, 2015; Revised: June 4, 2015; Published on Web: June 4, 2015.

*Corresponding author. Email: jzzhou@xmu.edu.cn; Tel: +86-592-2189663.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21273182, 21321062, 512053333).

国家自然科学基金(21273182, 21321062, 512053333)资助项目

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

properties of a single Au@Ag NP on nonconductive substrates with different refractive indexes confirmed that 7.5 nm Au@28 nm Ag NPs are one of the most suitable candidates for dielectric sensing in LSPR microscopy among the spherical Au@Ag NPs.

Key Words: Au@Ag nanoparticle; Anion-assisted one-step synthesis; Surface plasmon resonance scanning microscopy; Dielectric sensitivity; Dark-field microscopy of single nanoparticle

1 引言

以金和银纳米粒子为代表的贵金属纳米粒子有着特殊的光学性质,表现出许多常规块体材料所不具备的优异性能,其中局域表面等离子共振(LSPR)特性是研究热点之一. LSPR是一种物理光学现象,当一定频率的入射光与比其波长尺寸小的金属纳米粒子作用,入射光子与纳米粒子的等离子体在粒子周边所发生的局域共振.¹ 具有LSPR特性的金属纳米粒子的大小、形状以及周围介质折射率都可能影响其LSPR的最大吸收峰位($\lambda_{\max}$)和峰形状,研究者利用这些性质已发展了不少化学生物传感器.²⁻⁴ 当金属纳米粒子与金膜相互靠近达到纳米间隔时,在合适的激发光频率和偏振光状态下,粒子与金膜之间结合部位的局域电磁场由于近场耦合效应而得到极为显著的增强,增强倍数甚至可达到百万倍.⁵

人们结合扫描探针技术和贵金属的LSPR效应发展了针尖增强拉曼光谱(TERS)技术,这种技术既具有较高的空间分辨率,又能得到很强的谱学信号,我们研究组在这方面做出了一些开拓性的工作. 近来,我们又试图拓展研究范围,将研究焦点从谱学传感转移到定位、测距上,利用贵金属纳米探针与基底耦合结构产生的LSPR会随着环境折射率及耦合距离变化发生峰($\lambda_{\max}$)位移,发展一种高空间分辨的探针技术——“纳米间隙耦合增强表面等离子共振扫描显微技术”.⁶ 这一技术的关键是制备光纤探针,须将合成的具有高介电敏感性的纳米粒子吸附在光纤的末端,再由光纤引入入射光激发纳米粒子产生LSPR. 虽然现有研究表明一些非球形的纳米粒子较球形粒子具有更多电磁场“热点”,从而对其周围环境折射率的变化更加敏感.⁷ 但纳米粒子在实际应用于光纤探针时,由于光纤探针末端上修饰纳米粒子的取向控制和激发光入射角度限制,光纤引入的激发光往往难以有效激发非球形纳米粒子的热点,所以在本文中的探针制备采用对激发光角度无选择性的球形纳米粒子.^{8,9} 接下来需要解决的关键问题就是如何提高修饰于针尖末端的球形纳米

粒子LSPR信号的介电敏感性. 对于贵金属纳米粒子,具有较强LSPR信号的尺寸范围约为10–200 nm.¹⁰ 当纳米粒子粒径较大时,散射更强,有利于提高信噪比,但会出现四极峰,导致半峰宽变宽,^{11,12} 降低峰检测的分辨率;而纳米粒子粒径较小时,有利于提高检测的空间分辨率,但纳米粒子散射较弱.¹³ 我们所发展的光纤探针技术需要兼顾高空间分辨和高信噪比,选择合适大小的纳米粒子十分重要. 不同材料损耗性质 Q 因子(材料介电实部/虚部)越大,其SPR损耗越小,对折射率越敏感. Ag的 Q 因子约为80–100, Au的 Q 因子约为10–20,其他材料均小于Au和Ag,^{14,15} 所以同样形状尺寸下银纳米粒子往往比金纳米粒子有着更高的介电敏感性.¹⁶ 除Chumanov等¹²利用氢气还原70 °C下过饱和的AgO₂溶液可得到尺寸较大的银纳米球的方法外(但此方法较繁琐),现有文献报道的银纳米粒子的合成方法可以得到较小尺寸(< 40 nm)、均一性好的球形纳米粒子,^{17,18} 但在合成较大尺寸(> 40 nm)的球形纳米粒子时,就难于保持较好的均一性.^{19,20} 为了方便得到较大尺寸的均一性好的纳米粒子,本文采用的策略是以Au纳米粒子为核,再包上一层较厚的Ag壳层. 这样既能得到我们所需大小的均一性好的纳米粒子,又能使纳米粒子主要体现为Ag的性质而具有较高的介电敏感性. 考虑到Ag纳米粒子大于70 nm时会出现四极峰,¹² 本文选用尺寸为70 nm的纳米粒子. 我们采用Xia等¹⁸提出的阴离子辅助水相法,在不同尺寸的Au核上包覆不同厚度的Ag壳层,得到核壳比不同、均一性好的Au@Ag纳米粒子. 研究与其紧密接触的不同折射率介质对其LSPR信号的影响,探索用于光纤探针的纳米粒子的结构和合成方法.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

氯金酸(HAuCl₄·4H₂O, ≥ 99.0%), 抗坏血酸(AA, ≥ 99.7%), 柠檬酸三钠(Na₃C₆H₅O₇·2H₂O, ≥ 99.0%), 硝酸银(AgNO₃, ≥ 99.8%), 浓盐酸(HCl, 36%–38%), 浓硝酸(HNO₃, 65%–68%), 浓硫酸(H₂SO₄, 95%–98%),

双氧水(H_2O_2 , $\geq 30\%$)和无水碳酸钠(Na_2CO_3 , $\geq 99.8\%$)均购自国药集团化学试剂有限公司, 所有的化学试剂没有经过进一步的提纯. 所有的玻璃仪器经过王水(3:1 (V/V) HCl (37%)/ HNO_3 (65%))和浓硫酸双氧水(3:1 (V/V) H_2SO_4 (98%)/ H_2O_2 (30%))浸泡, 再用去离子水反复冲洗. 实验用水均采用Millipore公司超纯水仪提供的电阻率大于 $18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 的超纯水.

日本日立公司生产的Hitachi S-4800场发射扫描电子显微镜(SEM)和荷兰FEI公司生产的300 kV高分辨Tecnai F30透射电子显微镜(TEM)用于表征纳米粒子的尺寸及形貌特征; 美国Varian公司生产的Carry-5000紫外-可见-近红外分光光度计用于测试纳米粒子的紫外-可见消光谱; 暗场显微镜(Leica DMI 3000, 德国), 共聚焦拉曼光谱仪Renishaw inVia (英国Renishaw公司)用于采集单颗纳米粒子的散射光谱.

2.2 Au@Ag纳米粒子的合成

2.2.1 Au核纳米粒子的合成

采用Frens²¹的方法合成15 nm的Au纳米粒子. 取1.21 mL HAuCl_4 (1%)配制成100 mL, 溶液在剧烈搅拌下加热至沸腾, 迅速加入4 mL 1%的柠檬酸钠水溶液, 持续煮沸40 min后自然冷却搅拌至室温.

采用Ziegler和Eychmüller¹¹的种子生长法合成32和52 nm的Au纳米粒子. 合成32 nm的Au纳米粒子: 将3 mL 15 nm Au种在双口烧瓶中稀释到20 mL, A液(10 mL含有0.48 mL HAuCl_4 (1%)的水溶液)和B液(10 mL含有0.60 mL柠檬酸三钠(1%)和0.30 mL抗坏血酸(1%)的水溶液)通过双通道步进机40 min同时加入到Au种中搅拌反应, 加液完成后直接将混合物升温至沸腾并搅拌, 并保持此温度30 min, 最后自然冷却搅拌至室温. 合成52 nm的Au纳米粒子: 将冷却的16.1 mL, 32 nm Au种在双口烧瓶中稀释到20 mL, 将上述A液和B液通过双通道步进机40 min同时加入上述溶液中, 并不断搅拌, 接下来回流加热30 min后自然冷却至室温.

2.2.2 Au@Ag核壳纳米粒子的合成

将10 mL含有215 μL 柠檬酸三钠(1%), 310 μL , AgNO_3 (10 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)和15 μL , Na_2CO_3 (0.05 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)的水溶液在室温下搅拌5 min, 将其通过步进机分别加入到20 mL含105 μL , 15 nm Au核, 20 mL含1.5 mL, 32 nm Au核和30 mL含5.5 mL, 52 nm Au核的溶液中, 40 min加完. 最后回流搅拌加热30 min,

自然冷却至室温, 分别得到三种不同Ag壳层厚度的Au@Ag纳米粒子.

2.3 纳米粒子溶液在折射率不同的溶液中的介电敏感性检测

测量粒子分散在不同的折射率溶液中的消光谱时, 先将纳米粒子离心清洗, 转速为 $3000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 清洗两次, 再将粒子分别分散在超纯水、20%、30%、40%、50%、60% (w)的葡萄糖溶液中, 进行紫外-可见消光谱的测量.

2.4 单颗纳米粒子的LSPR测量

首先将50 μL Au@Ag NPs的溶液稀释到1 mL的去离子水中, 接下来将其分别滴在二氧化硅(SiO_2)、三氧化二铝(Al_2O_3)、二氧化钛(TiO_2)的非导电性基底上, 基底都含有通过光刻加工的定位网格, 再通过真空泵将水分抽干完成基底的制备.

暗场显微镜能使光从一定的角度入射, 纳米粒子的散射光通过一个更小的角度收集(由镜头的数值孔径(NA)决定), 本实验采用的暗场镜头为50倍NA 0.55的镜头. 我们课题组在商品化的Renishaw inVia共聚焦拉曼光谱仪的基础上, 研制了正置倒置联用的暗场光谱采集系统, 建立了暗场和扫描电镜共定位的方法, 实现同一颗纳米粒子的暗场光谱表征和电镜形貌表征.

3 结果与讨论

3.1 Au@Ag纳米粒子的表征

采用巯基硅烷分子作为链接分子将溶液中的单颗纳米粒子修饰到光纤探针的末端.²² 这种单颗粒粒子的自组装方法虽然较为简便, 但对不同尺寸的纳米粒子不具选择性, 为了将设定尺寸的纳米粒子修饰上去, 就要求溶液中的纳米粒子具有较好的尺寸均一性. 制备尺寸均一的Au@Ag纳米粒子, 首先需要保证作为核的纳米结构足够均匀. 我们制备了三种尺寸分别为15, 32, 52 nm的Au纳米粒子. 如图1(a, b, c)的扫描电镜图所示, 所制备的三种不同直径(15, 32, 52 nm)的Au纳米粒子尺寸分布较为均一, 图1d为三种直径的Au纳米粒子的紫外-可见消光谱, 三种纳米粒子的峰位置分别为513、523、532 nm, 半峰宽分别为68、64、71 nm. 随着纳米粒子直径的增大, 峰位置有所红移, 半峰宽与Ziegler和Eychmüller¹¹合成的相应尺寸的Au纳米粒子半峰宽相当, 进一步说明合成的三种Au纳米粒子尺寸分布较窄, 粒径较为均一.

在大多数制备Au@Ag纳米核壳粒子的研究中,

图1 不同粒径的Au核的扫描电镜(SEM)形貌图和紫外-可见消光光谱图

Fig.1 Scanning electron microscope (SEM) images and UV-Vis extinction spectra of different particle sizes of Au core

particle size/nm: (a) 15.4 ± 1.9 ; (b) 32.1 ± 2.8 ; (c) 51.6 ± 4.3 ; in the spectra of (d), particle size/nm: (1) 15.4 ± 1.9 ; (2) 32.1 ± 2.8 ; (3) 51.6 ± 4.3

采用不同的还原剂控制 Ag^+ 在Au纳米粒子表面形成壳层的成核速度,得到的Ag壳层相对较薄,约为1–10 nm.^{23–26}虽然Pastoriza-Santos等²⁷报道过较厚Ag壳层的Au@Ag纳米颗粒的合成,但需要多次包覆,耗时较长.Xia等¹⁸利用 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 、和 S^{2-} 等阴离子与 Ag^+ 的相互作用,在溶液中加入这些阴离子形成Ag的前驱体从而改变 Ag^+ 的还原电势,更好地控制 Ag^+ 的还原速度,合成了尺寸均一、直径为23–30 nm的Ag纳米粒子.本文首次将此法引入到Au@Ag纳米粒子的合成中,在Au核上一步合成较厚的Ag壳层.在本实验中采用了煮沸后易于挥发的 CO_3^{2-} 作为辅助的阴离子.通过设计Ag壳层的厚度,控制Au核与 Ag^+ 的量之比来实现不同厚度的Ag壳层包覆,从而获得外径大概为70 nm、核壳比不同的Au@Ag纳米粒子.由图2(a, b, c)的SEM图可知,所合成的三种核壳比不同的Au@Ag纳米粒子粒径分布较为均一.我们根据SEM图(图1和图2)统计了核壳比不同的三种比例的Au@Ag纳米粒子的直径、Au核直径,以及将Au@Ag纳米粒子的平均直径减去Au核的平均直径后得到的Ag壳层的平均厚度,详细数据见表1.从表1中可知三种核壳比的Au@Ag纳米粒子尺寸的相对标准偏差都小于10%.从TEM图(图2(d, e, f))中可清晰地观察到26 nm Au@10 nm Ag纳米粒子的核壳结构.对于7.5 nm Au@28 nm Ag, 16 nm Au@20.5 nm Ag(核壳纳米粒

子的表示方法皆为: 核的半径@壳层厚度,下文全为该种表述方法)这两种纳米粒子,由于Ag壳层太厚(≥ 20 nm),难以清晰的观察到核壳结构.为了进一步确定三种比例的Au@Ag纳米粒子的核壳结构,我们使用了扫描透射电子显微镜(STEM)中X射线能谱线扫描进行原位分析.图2(g, h, j)分别是三种比例的Au@Ag纳米粒子元素含量变化的分布曲线,插图是对应扫描的纳米粒子的暗场图像.从插图中暗场图像可较为清晰地看到三种粒子的核壳结构.根据X射线能谱线扫描曲线获得的三种核壳比的Au@Ag纳米粒子核、壳尺寸与电镜图测量的数值也是相吻合的.我们将加入的 Ag^+ 物质的量换算为Au核上包覆的Ag壳层得到Au@Ag的直径(表1的第4列),计算得到的数值与电镜实验测量值在实验误差范围内也是一致的.此外,无论是在SEM图还是TEM图中都没有发现在Au@Ag附近有Ag的自生成核.也就是说,加入的Ag前驱体基本上都成为包覆Au核的Ag壳层.这表明该方法在保证核壳结构纳米粒子尺寸均一性的同时,能较为可控地、容易地进一步获得较厚(≥ 20 nm)的Ag壳层.

图3是三种比例的Au@Ag纳米粒子的紫外-可见消光光谱图(光强度经归一化处理).相比于Au纳米粒子溶液消光谱峰中只含有Au的LSPR峰,Au@Ag纳米粒子在400 nm附近会出现一个银的LSPR峰.对于Ag壳层较厚的Au@Ag纳米粒子,由

图2 不同核壳比的Au@Ag纳米粒子的SEM形貌图(a-c)、透射电镜(TEM)形貌图(d-f)及扫描透射电子显微镜(STEM)X射线能谱(EDS)线扫描分析(g-i)

Fig.2 SEM images (a-c), TEM images (d-f), and scanning transmission electron microscopy-energy dispersive X-ray spectroscopy (STEM-EDS) line scanning analyses (g-i) of different core-shell ratio of Au@Ag NPs

(a, d, g) 7.5 nm Au@28 nm Ag; (b, e, h) 16 nm Au@20.5 nm Ag; (c, f, i) 26 nm Au@10 nm Ag

表1 Au@Ag纳米粒子尺寸细节

Table 1 Details of the sizes of Au@Ag NPs

Au@Ag NPs with different core-shell ratio	Diameter of Au core/nm	Diameter of Au@Ag NPs/nm	Diameter of Au@Ag NPs by calculation/nm	Thickness of the Ag shell/nm
7.5 nm Au@28 nm Ag	15.4 ± 1.9	70.6 ± 6.7 (9%)*	70.1	28.0
16 nm Au@20.5 nm Ag	32.1 ± 2.8	72.7 ± 5.6 (8%)*	70.2	20.5
26 nm Au@10 nm Ag	51.6 ± 4.3	71.5 ± 4.8 (7%)*	69.8	10.0

* Values in brackets represent the standard deviation.

于Ag层的吸收, 520 nm左右的入射光衰减严重, 内核Au的LSPR无法被有效激发, 使得Au的信号无法被检测, 如图3中7.5 nm Au@28 nm Ag, 16 nm Au@20.5 nm Ag这两种纳米粒子的消光谱峰. 而对于银层较薄的Au@Ag纳米粒子, 可以观测到Au的LSPR峰, 如图3中26 nm Au @ 10 nm Ag纳米粒子的消光谱峰. 同时我们还观察到, 16 nm Au @ 20.5 nm Ag纳米粒子在400 nm处可以观察到一个很小的四极峰.²⁷ 从消光谱中我们还可以看到7.5 nm Au@28

nm Ag的峰位置为427 nm, 与米氏理论计算得到的70 nm的Ag纳米粒子在水溶液中的消光谱(图3曲线4)峰位置能较好地重合. 理论计算曲线在375 nm处的峰为四极峰. 说明这种方法合成较厚Ag壳层的Au@Ag纳米粒子, 能使其光学性质与相同大小的Ag纳米粒子的光学性质相似.

3.2 不同核壳比Au@Ag纳米粒子在不同折射率溶液中的介电敏感性

我们研究组提出的纳米间隙耦合增强表面等

图3 不同核壳比的Au@Ag纳米粒子的紫外-可见消光光谱图和计算(点线)得到的70 nm的Ag纳米粒子的消光光谱图
Fig.3 UV-Vis extinction spectra of Au@Ag NPs with different core-shell ratios and calculated (dotted lines) spectra of 70 nm Ag NPs

(1) 7.5 nm Au@28 nm Ag; (2) 16 nm Au@20.5 nm Ag; (3) 26 nm Au@10 nm Ag; (4) 70 nm Ag (the peak of 375 nm is a quadrupole peak.)

离激光共振扫描显微技术希望应用于小至1–10 nm的纳米尺度的表界面研究,⁶ 因此有必要探究具有高介电敏感性的纳米粒子结构. 文献中评估金属纳米粒子的LSPR介电敏感性时一般有两种测量方式: 一种是将纳米粒子溶液离心后置于不同折射率的溶液中测量其LSPR峰位移, 得到的是溶液中大量纳米粒子的整体效应; 另一种是将单颗纳米粒子置于不同折射率的溶液中, 测量单颗纳米粒子的LSPR峰位移.² 溶液中纳米粒子整体测量较为简便, 但由于粒子尺寸分布、粒子团聚、内核偏离中心等原因导致其测得的半峰宽大于单颗纳米粒子测得的半峰宽, 而半峰宽较窄有利于介电敏感性的检测. 首先将纳米粒子溶液离心后置于不同折射率的葡萄糖溶液中, 考察三种不同核壳比Au@Ag纳米粒子溶液在不同折射率溶液中的介电敏感性.

如图4所示, 三种不同核壳比例的Au@Ag纳米粒子在不同折射率的溶液(折射率分别为1.333、1.364、1.381、1.399、1.418、1.439)中都产生了位移. 由图5及表2折射率与位移关系曲线可知, 三种纳米粒子的介电敏感性分别为219 (± 7)、224 (± 9)和105 (± 10) nm $\cdot$ RIU $^{-1}$ (RIU: refractive index unit). 已有文献报道单颗60 nm的Ag纳米球的介电敏感性为160 nm $\cdot$ RIU $^{-1}$,²⁸ 50 nm的Au纳米球溶液的介电敏感性为60 nm $\cdot$ RIU $^{-1}$.²⁹ Ag壳层较薄的26 nm Au@10 nm Ag纳米粒子介电敏感性虽然比60 nm的Ag纳米球要低, 却远大于50 nm的Au纳米球. 26 nm Au@10 nm Ag纳米粒子的介电敏感性较小, 这可能是因为其Ag壳层较薄, 更多的还是以Au的性质为主. 对于Ag壳层较厚的7.5 nm Au@28 nm Ag, 16 nm Au@20.5 nm Ag这两种纳米粒子在溶液中测得的介电敏感性要优于单颗60 nm的Ag纳米球的介电敏感性. 同时7.5 nm Au@28 nm Ag, 16 nm Au@20.5 nm Ag这两种纳米粒子的单位折射率位移大小基本相同(在实验误差范围内), 表明这两种纳米粒子的Ag壳层厚到一定程度(≥ 20 nm), 主要以Ag的LSPR性质为主.

在研究LSPR介质敏感性时常采用单位折射率的光谱峰位移来定量评估. 然而, 尺寸大的纳米粒子虽往往有较高的介电敏感性, 但由于辐射损耗较大使它们的LSPR半峰宽变大. 这种情况下将单位折射率的光谱峰位移除以半峰宽, 得到所谓的品质因子(FOM), 可进一步用以衡量纳米粒子的介质传感能力.³⁰ 由表2可知, 三种纳米粒子的FOM值分别为2.3、1.4、0.6. 对于7.5 nm Au@28 nm Ag纳米粒子, 其FOM值比文献中单颗60 nm Ag/纳米球的FOM值2.2稍大. 而16 nm Au@20.5 nm Ag纳米粒子, 其FOM

图4 不同核壳比的Au@Ag纳米粒子在不同折射率的溶液中的位移

Fig.4 Shift caused by different core-shell ratios of Au@Ag NPs in the solution with different refractive indexes

(a) 7.5 nm Au@28 nm Ag; (b) 16 nm Au@20.5 nm Ag; (c) 26 nm Au@10 nm Ag; the refractive index successively increases in the direction of arrow: (1) 1.333, (2) 1.364, (3) 1.381, (4) 1.399, (5) 1.418, (6) 1.439

图5 不同核壳比的Au@Ag纳米粒子的峰位移与折射率的线性关系

Fig.5 Linear relationship between peak shift of Au@Ag nanoparticles with different core-shell ratios and refractive index

(1) 7.5 nm Au@28 nm Ag; (2) 16 nm Au @ 20.5 nm Ag;
(3) 26 nm Au@10 nm Ag

值比单颗60 nm Ag纳米球低, 主要由于文献中采用的是单颗纳米粒子进行测量(半峰宽大概为70 nm), 而我们采用的是整体纳米粒子溶液进行测量(半峰宽大至155 nm), 两种测量方法的半峰宽有很大不同, 故计算所得到的FOM值小于文献中60 nm Ag纳米球的FOM值. 而26 nm Au@10 nm Ag纳米粒子, Au和Ag的性质在其消光谱中同时存在, 半峰宽较大(大概为190 nm), 其FOM值比50 nm Au纳米球溶液测得的FOM值1.5小. 对于这三种核壳比不同的Au@Ag纳米粒子, 其FOM值存在7.5 nm Au@28 nm Ag > 16 nm Au@20.5 nm Ag > 26 nm Au@10 nm Ag的关系. 由三种纳米粒子单位折射率位移大小和FOM值的比较结果, 可知7.5 nm Au@28 nm Ag纳米粒子更适合用于传感.

表2 根据图5计算得到的不同核壳比的Au@Ag纳米粒子的介电敏感性和FOM值

Table 2 Dielectric sensitivity and FOM values of Au@Ag NPs with different core-shell ratios calculated according to Fig.5

Au@Ag NPs with different core-shell ratios	Sensitivity/(nm·RIU ⁻¹)	FOM
7.5 nm Au@28 nm Ag	219 ± 7	2.3
16 nm Au@20.5 nm Ag	224 ± 9	1.4
26 nm Au@10 nm Ag	105 ± 10	0.6

RIU: refractive index unit; FOM: figure of merit

3.3 不同核壳比Au@Ag纳米粒子在折射率不同的非导电性基底上的散射光谱研究

我们所发展的纳米间隙耦合增强表面等离子激元共振扫描显微技术, 是基于单颗纳米粒子的散射的检测, 而溶液中测量的紫外可见消光谱包含了纳米粒子吸收和散射的信息, 因此我们需要进一步获得单颗纳米粒子的散射信息. 接下来, 采用暗场光谱仪和扫描电镜共定位的方法来研究不同折射率基底对单颗纳米粒子散射性质的调控: 将合成的三种不同比例的Au@Ag纳米粒子分别置于含标记的二氧化硅、三氧化二铝和二氧化钛(折射率分别为1.52、1.77、2.61)基底上, 在暗场显微镜下寻找研究的纳米粒子, 然后通过Renishaw inVia进行单颗纳米粒子的散射光谱信息采集, 同时通过定位标记记录纳米粒子在基底上的位置, 暗场显微镜采集光学图像; 随后的SEM表征通过定位标记和暗场显微镜采集到的光学图像寻找研究的纳米粒子, 获得相应的电镜形貌图, 从而实现暗场和SEM共定位. 图6为7.5 nm Au@28 nm Ag纳米粒子的暗场图像及相对应的电镜图, 三种不同比例的Au@Ag纳米粒子在不

图6 7.5 nm Au@28 nm Ag的纳米粒子置于二氧化硅基底上的暗场散射光图像(a)及相对应的SEM图(b)

Fig.6 Dark-filed light scattering images and the corresponding SEM images of 7.5 nm Au@28 nm Ag NPs on the SiO₂ substrate

The insets in (b) show the magnified SEM images of single nanoparticles A, B, C, D in (a).

图7 不同核壳比的Au@Ag纳米粒子在二氧化硅、三氧化二铝基底上的暗场散射光谱

Fig.7 Dark-field scattering spectra of Au@Ag NPs with different core-shell ratios on the SiO₂ and Al₂O₃ substrates

(a) 7.5 nm Au@28 nm Ag; (b) 16 nm Au@20.5 nm Ag; (c) 26 nm Au@10 nm Ag; (1) SiO₂ substrate, (2) Al₂O₃ substrate

同基底的散射光谱都是通过此种方法采集,以确定所采集到LSPR信号为单颗纳米粒子的散射光谱,同时每种粒子的单颗粒信号至少采集10颗,以确保数据的可靠性。但在二氧化钛基底采集到的单颗粒散射光谱很弱,原因未知有待后续研究。

图7为7.5 nm Au@28 nm Ag, 16 nm Au@20.5 nm Ag, 26 nm Au@10 nm Ag三种纳米粒子在二氧化硅和三氧化二铝基底上的暗场散射光谱(信号强度经归一化处理)。对于7.5 nm Au@28 nm Ag和16 nm Au@20.5 nm Ag这两种Ag壳层较厚的纳米粒子,散射性质与Ag纳米球相似。而对于26 nm Au@10 nm Ag纳米粒子,虽然Ag壳层较薄,但是52 nm的Au核以吸收为主,¹¹所以收集的光谱为Ag壳层的散射光谱。图中同时可看出单颗纳米粒子的半峰宽较小(40 nm左右),且三种纳米粒子在650 nm左右处出现一个峰,这主要是Au和Ag的耦合峰。三种纳米粒子在折射率不同的基底上产生了位移,其中7.5 nm Au@28 nm Ag纳米粒子的位移程度最大。这一纳米结构符合对激发光无选择性的球形纳米粒子,且其大小能使制备的针尖兼顾高空间分辨和高性噪比,同时还有较高的介电敏感性。综上考虑7.5 nm Au@28 nm Ag核壳纳米结构可作为下一步研究所采用的候选纳米结构之一。

4 结论

将CO₃²⁻阴离子与Ag⁺形成的前驱体引入到对Au核的Ag壳层包覆中,一步法合成具有较厚的Ag壳层的、尺寸均一性好的Au@Ag纳米粒子。通过控制每次加入Ag的前驱体与Au种之比,可较为精确地实现不同厚度的Ag壳层包覆,从而获得核壳比不同的Au@Ag纳米粒子。我们将合成的三种比例的纳米粒子分别置于不同的折射率溶液中,考察它们

对环境介质变化的敏感性。我们还将三种核壳比的Au@Ag纳米粒子置于折射率不同的基底上,研究其单颗纳米粒子的散射光学性质。最后证实了7.5 nm Au@28 nm Ag纳米粒子对于环境介质变化最为敏感,有望进一步应用于纳米间隙耦合增强表面等离子共振扫描显微探针上。

References

- (1) Willets, K. A.; Van Duyne, R. P. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2007**, 58, 267. doi: 10.1146/annurev.physchem.58.032806.104607
- (2) Mayer, K. M.; Hafner, J. H. *Chem. Rev.* **2011**, 111, 3828. doi: 10.1021/cr100313v
- (3) Anker, J. N.; Hall, W. P.; Lyandres, O.; Shah, N. C.; Zhao, J.; Van Duyne, R. P. *Nat. Mater.* **2008**, 7, 442. doi: 10.1038/nmat2162
- (4) Li, Y.; Jing, C.; Zhang, L.; Long, Y. T. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 632. doi: 10.1039/c1cs15143f
- (5) Ciraci, C.; Hill, R. T.; Mock, J. J.; Urzhumov, Y.; Fernández-Domínguez, A. I.; Maier, S. A.; Pendry, J. B.; Chilkoti, A.; Smith, D. R. *Science* **2012**, 337, 1072. doi: 10.1126/science.1224823
- (6) Tian, Z. Q.; Wang, F. F.; Zhan, D. P.; Zhou, J. Z. Tip Enhanced Dark Field Microscopy, Electrochemical System and Leveling Device. CN Patent 102798735A, 2012-11-28. [田中群, 王芳芳, 詹东平, 周剑章. 针尖增强暗场显微镜、电化学测试装置和调平系统: 中国, CN102798735A[P]. 2012-11-28.]
- (7) Chen, H. J.; Kou, X. S.; Yang, Z.; Ni, W. H.; Wang, J. F. *Langmuir* **2008**, 24 (10), 5233. doi: 10.1021/la800305j
- (8) Awada, C.; Popescu, T.; Douillard, L.; Charra, F.; Perron, A.; Yockell-Lelièvre, H.; Baudrion, A. L.; Adam, P. M.; Bachelot, R. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116 (27), 14591. doi: 10.1021/jp303475c
- (9) Knight, M. W.; Wu, Y. P.; Lassiter, J. B.; Nordlander, P.; Halas, N. J. *Nano Lett.* **2009**, 9 (5), 2188. doi: 10.1021/nl900945q
- (10) Young, M. A.; Die ringer, J. A.; Van Duyne, R. P. Plasmonic Materials for Surface-Enhanced and Tip-Enhanced Raman Spectroscopy. In *Tip Enhancement*; Kawata, S., Shalav, V. M. Eds.; 1st ed. Elsevier Science Ltd.: Amsterdam, the Netherlands,

- 2007; pp 3–4.
- (11) Ziegler, C.; Eychmüller, A. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (11), 4502. doi: 10.1021/jp1106982
- (12) Evanoff, D. D., Jr.; Chumanov, G. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (37), 13948. doi: 10.1021/jp047565s
- (13) Liu, B. J.; Lin, K. Q.; Hu, S.; Wang, X.; Lei, Z. C.; Lin, H. X.; Ren, B. *Anal. Chem.* **2015**, *87* (37), 1058. doi: 10.1021/ac503612b
- (14) West, P. R.; Ishii, S.; Naik, G.; Emani, N.; Shalaev, V. M.; Boltasseva, A. *Laser & Photonics Reviews* **2010**, *4* (6), 1. doi: 10.1002/lpor.200900055
- (15) Johnson, P. B.; Christy, R. W. *Phys. Rev. B* **1972**, *6* (12), 4370.
- (16) Jakab, A.; Rosman, C.; Khalavka, Y.; Becker, J.; Trügler, A.; Hohenester, U.; Sönnichsen, C. *ACS Nano* **2011**, *5* (9), 6880. doi: 10.1021/nn200877b
- (17) Sun, Y. G. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2497. doi: 10.1039/c2cs35289c
- (18) Li, H. S.; Xia, H. B.; Ding, W. C.; Li, Y. J.; Shi, Q. R.; Wang, D. Y.; Tao, X. T. *Langmuir* **2014**, *30* (9), 2498. doi: 10.1021/la4047148
- (19) Sondi, I.; Goia, D. V.; Matijević, E. J. *Colloid Interf. Sci.* **2003**, *260* (1), 75. doi: 10.1016/S0021-9797(02)00205-9
- (20) Panáček, A.; Kvítek, L.; Pucek, R.; Kolář, M.; Večeřová, R.; Pizúrová, N.; Sharma, V. K.; Nevěčná, T.; Zbořil, R. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (33), 16248. doi: 10.1021/jp063826h
- (21) Frens, G. *Nature* **1973**, *241*, 20. doi: 10.1038/physci241020a0
- (22) Sqalli, O.; Bernal, M. P.; Hoffmann, P.; Marquis-Weible, F. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 2134. doi: 10.1063/1.126277
- (23) Zhang, X.; Wang, H.; Su, Z. H. *Langmuir* **2012**, *28* (44), 15705. doi: 10.1021/la303320z
- (24) Liu, B. H.; Han, G. M.; Zhang, Z. P.; Liu, R. Y.; Jiang, C. L.; Wang, S. H.; Han, M. Y. *Anal. Chem.* **2011**, *84* (1), 255. doi: 10.1021/ac202452t
- (25) Lim, D. K.; Kim, I. J.; Nam, J. M. *Chem. Commun.* **2008**, *42*, 5312. doi: 10.1039/b810195g
- (26) Rodríguez-González, B.; Burrows, A.; Watanabe, M.; Kiely, C. J.; Liz-Marzán, L. M. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 1755.
- (27) Samal, A. K.; Polavarapu, L.; Rodal-Cedeira, S.; Liz-Marzán, L. M.; Pérez-Juste, J.; Pastoriza-Santos, I. *Langmuir* **2013**, *29* (48), 15076. doi: 10.1021/la403707j
- (28) Mock, J. J.; Smith, D. R.; Schultz, S. *Nano Lett.* **2003**, *3* (4), 485. doi: 10.1021/nl0340475
- (29) Sun, Y. G.; Xia, Y. N. *Anal. Chem.* **2002**, *74* (20), 5297. doi: 10.1021/ac0258352
- (30) Sherry, L. J.; Chang, S. H.; Schatz, G. C.; Van Duyne, R. P.; Wiley, B. J.; Xia, Y. N. *Nano Lett.* **2005**, *5* (10), 2034. doi: 10.1021/nl0515753