

Au 修饰 WO₃ 纳米棒阵列的制备及其表面拉曼增强效应

李叶生, 唐子龙, 张中太

(清华大学 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

摘要: 研究了一种 Au 修饰 WO₃ 纳米棒阵列作为高灵敏的表面拉曼增强基底。WO₃ 纳米棒阵列采用低温水热法生长在导电玻璃(FTO)上, 然后通过离子溅射镀上 Au 颗粒赋予其表面拉曼增强活性。利用 XRD、SEM、TEM 对所制基底进行了表征, 用罗丹明(R6G)作为探针分子检测了 Au 修饰 WO₃ 纳米棒阵列基底的表面增强拉曼活性。研究结果表明, WO₃ 纳米棒截面为矩形, 长宽为几十纳米, 且表面均匀分布了直径为 5 nm 左右的 Au 颗粒。这种基底对 R6G 有很高灵敏度, 检测限可达 10⁻⁸ mol/L, 对于快速检测其他有机污染物具有很大的潜力。

关键词: Au-WO₃ 纳米棒阵列; 表面拉曼增强; 污染物检测; 环境问题

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-132-04

环境问题尤其环境中的有机物污染问题是当今世界的难题之一, 如何快速检测有机污染物是解决环境问题非常关键的一个环节。表面拉曼增强(SERS)光谱因为具有高灵敏度、快速响应以及指纹效应而在化学生物传感领域得到快速应用^[1]。多年来 SERS 基底研究主要集中在贵金属(Ag、Au 和 Cu)的研究上^[2,3]。近年来, 人们发现一些半导体氧化物也具有 SERS 效应, 增强因子为 10¹ 到 10^{3[4-8]}。得益于电磁增强和化学增强的协同作用, 构造贵金属与半导体氧化物复合结构可以获得更高的 SERS 效应^[1]。

本实验制备了一种 Au 修饰 WO₃ 纳米棒阵列作为高灵敏的 SERS 基底。WO₃ 纳米棒阵列采用低温水热法生长在 FTO 上, 然后通过离子溅射镀上 Au 颗粒赋予其表面拉曼增强活性。以罗丹明(R6G)作为探针分子检测其表面增强拉曼活性。测试结果表明此基底具有很高拉曼活性, 对于快速检测有机污染物有很大的潜力。

1 实验

将 1.25 g H₂WO₄ 溶于 25 mL H₂O₂ 中, 在 90 °C 水浴中磁力搅拌 1.5 h, 制得透明溶胶待用。将 2 cm×2 cm 的导电玻璃(FTO)依次用去离子水、乙醇、丙酮和异丙醇超声清洗, 然后用氮气枪吹干。在吹干后的 FTO 上旋涂所制备的溶胶, 然后将所得的 FTO 在马弗炉中 400 °C 退火 2 h, 得到含 WO₃ 种子层的 FTO。

同前面制备方法制得钨酸溶胶, 并将其稀释到 60 mL, 取 42 mL 溶胶加 168 mL 去离子水, 14 mL 3 mol/L HCl 和 0.576 g 尿素, 搅拌 20 min, 然后取 30 mL 混合后的溶液置于 50 mL 反应釜中, 将有 WO₃ 种子层的 FTO 倾斜 45° (含种子层的一面朝下)置于反应釜中, 在鼓风干燥箱中 180 °C 反应 12 h。反应结束后取出 FTO 用去离子水冲洗多次, 80 °C 干燥 5 h, 随后在马弗炉中 400 °C 退火 2 h, 得到生长在 FTO 上的 WO₃ 纳米棒阵列。同时将反应釜中游离的粉末收集洗涤烘干也在在马弗炉中 400 °C 退火 2 h。采用离子溅射的方法在 WO₃ 纳米棒阵列上镀 Au 颗粒作为表面拉曼增强(SERS)基底。

用 X 射线衍射仪(Rigaku D/max-V2500)鉴定粉体的物相, 2θ 的测量范围为 10°~90°。采用扫描电子显微镜(MERLIN VP Compact, 卡尔蔡司, 德国)和透射电子显微镜(TEM, JEOL-2011F, 日本)研究材料的形貌。

SERS 测试在高分辨率拉曼光谱仪(HR800, HORIBA JOBIN YVON, 法国)上进行(633 nm), 采用罗丹明(R6G)作为探针分子检测 Au 修饰 WO₃ 纳米棒阵列的表面拉曼增强活性。测试前将不同拉曼衬底在不同浓度的 R6G 溶液中浸泡 4 h, 晾干后在拉曼光谱仪上进行测试。

2 结果与讨论

收稿日期: 2017-07-30

基金项目: 国家重点基础研究发展计划("973"项目)(2013CB934301)

作者简介: 李叶生, 女, 1990 年生, 博士生, 清华大学材料学院, 北京 100084, 电话: 010-62783685, E-mail: 838841822@qq.com

2.1 结构分析

如图 1 所示, Au-WO₃ 纳米棒阵列的制备主要有 3 步, 第 1 步是采用旋涂工艺得到 WO₃ 种子层, 第 2 步采用水热生长和后续退火得到 WO₃ 纳米棒阵列, 第 3 步采用离子溅射的方法镀上 Au 颗粒。图 2 是不同阶段样品的 XRD 图谱。在 WO₃ 纳米棒阵列及 Au-WO₃ 纳米棒阵列的 XRD 图谱中均观察到 FTO 的峰(图中灰色实线所示)和 WO₃ 的峰(图中黑色虚线所示), 但是没有观察到 Au 的衍射峰, 可能是因为 Au 在 WO₃ 纳米棒上覆盖量较少。将收集的反应釜中游离的粉末样品进行 XRD 测试, 衍射峰和 PDF 卡片 85-2460 相符合, 属六方晶系。而 WO₃ 纳米棒阵列的衍射峰也和粉末样品的 XRD 相符。

2.2 形貌分析

图 3 为 WO₃ 纳米棒阵列和 Au-WO₃ 纳米棒阵列的扫描电镜照片。图 3a 显示大面积的 WO₃ 纳米棒阵列由 WO₃ 种子诱导生长的方法成功生长在 FTO 上, 图 3b 显示这些纳米棒的截面为矩形, 宽度在几十纳米到 200 纳米之间。通过比较图 3b 和图 3c, 发现离子溅射 Au 颗粒后, 纳米棒表面明显变粗糙, 且通过放大图图 3d 明显可以观察到均匀分布的小颗粒。

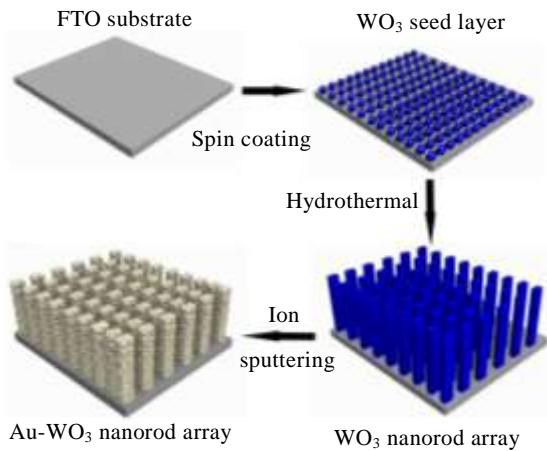


图 1 制备 Au-WO₃ 纳米棒阵列示意图

Fig.1 Schematic of the fabrication of Au-WO₃ nanorods array on FTO

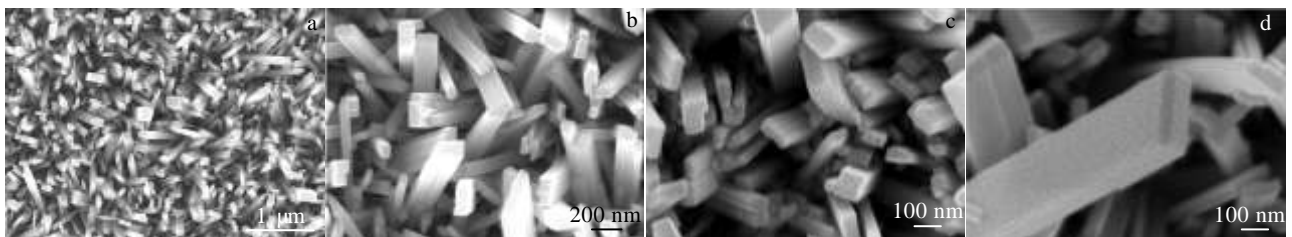


图 3 WO₃ 纳米棒阵列和 Au-WO₃ 纳米棒阵列的扫描电镜照片

Fig.3 SEM images of WO₃ nanorods array (a, b) and Au-WO₃ nanorods array (c, d)

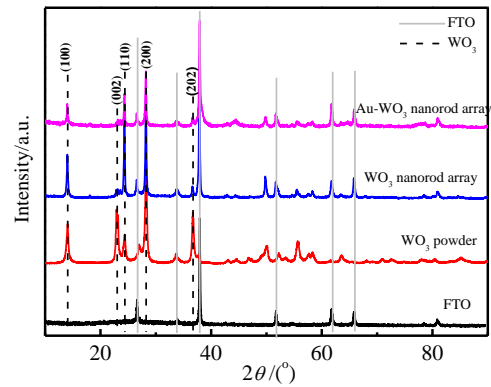


图 2 空白 FTO、粉末状 WO₃、WO₃ 纳米棒阵列及 Au-WO₃ 纳米棒阵列的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of blank FTO, WO₃ powder, WO₃ nanorods array and Au-WO₃ nanorods array

为了进一步分析 Au-WO₃ 纳米棒阵列的形貌, 图 4 给出了样品的透射电镜照片和能谱元素面分布。透射电镜照片(图 4a)再一次肯定了 WO₃ 纳米棒上均匀分布了很多小颗粒, 且高分辨图(图 4b)显示小颗粒尺寸约为 5 nm, 晶格条纹为 0.235 nm, 属于 Au 的晶格条纹, 同时也观察到了 WO₃ 的晶格条纹(0.367 nm)。能谱图(图 4c~4f)也观察到了 Au 元素且 Au 元素的分布和 W、O 元素的分布相一致, 再次证明了纳米 Au 颗粒修饰 WO₃ 纳米棒阵列的成功制备。

2.3 SERS 效应

用罗丹明(R6G)作为探针分子来测试所得 Au-WO₃ 纳米棒阵列 SERS 基底的灵敏度, 如图 5 所示。图 5 显示, 对于不同溅射时间的基底对 10⁻⁶ mol/L R6G 和同一基底对不同浓度 R6G 测得的 SERS 图谱都具有较高的信噪比, 且都出现了 R6G 的特征峰。图中 611 和 771 cm⁻¹ 处的峰归属于 C-C-C 环面内振动和 C-H 面外振动, 而 1189, 1308, 1360, 1511, 1602 和 1649 cm⁻¹ 处的峰是与苯环相关的一系列 C=C 键的伸缩振动^[1]。图 5a 显示溅射时间从 3 min 到 12 min 所得

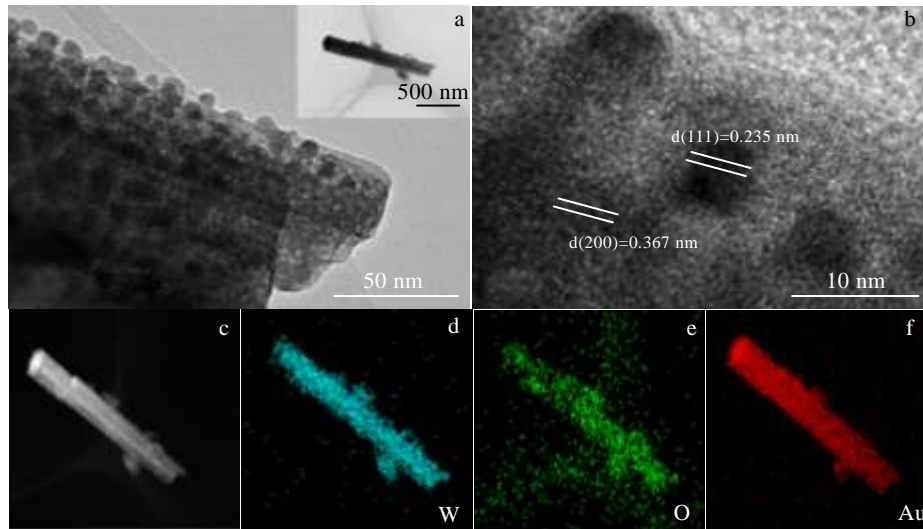


图 4 Au-WO₃ 纳米棒的 TEM 照片和能谱元素面分布

Fig.4 TEM images (a, b) and energy mapping (c~f) of Au-WO₃ nanorods

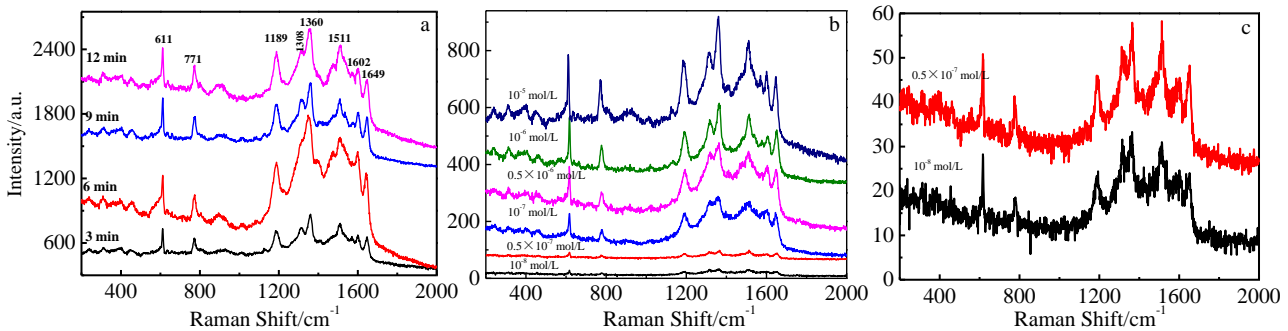


图 5 不同离子溅射时间的 Au-WO₃ 纳米棒 SERS 基底测得的 10⁻⁶ mol/L R6G 的 SERS 图谱；溅射 6 min 的 Au-WO₃ 纳米棒对不同浓度 R6G 溶液的 SERS 图谱以及两个低浓度 (0.5×10⁻⁷ 和 10⁻⁸ mol/L) 的放大图

Fig.5 SERS spectra collected on the substrates with different Au-sputtering time (a); collected on the same substrates with Au-sputtering for 6 min, and exposed to different R6G concentrations (b) and the corresponding enlarged pictures (c)

的 SERS 基底对 10⁻⁶ mol/L R6G 都有很好的灵敏度，当溅射时间大于 3 min 时，SERS 基底的灵敏度提高且表现相似的峰强度。选取溅射时间为 6 min 的 Au-WO₃ 纳米棒阵列 SERS 基底对不同浓度的 R6G 溶液 (10⁻⁵ 到 10⁻⁸ mol/L) 进行测试 (图 5b 和 5c)，发现随浓度的降低，SERS 光谱的强度降低，但是从图 5c 低浓度阶段的放大图可以看出，所得基底对 10⁻⁸ mol/L R6G 仍然具有很好的分辨率，显示很高的 SERS 活性。

Au-WO₃ 纳米棒阵列的高 SERS 活性可以归于 3 个原因：(1) 分布在相邻 WO₃ 纳米棒之间的 Au 颗粒产生 SERS “热点” (图 6a)；(2) 同根 WO₃ 纳米棒上相邻的 Au 颗粒也可以产生 SERS “热点” (图 6b)；(3) Au 颗粒与 WO₃ 纳米棒存在化学增强 (图 6c)。这 3 种作用同时存在协同作用，使所得基底表现很高的 SERS 活性。

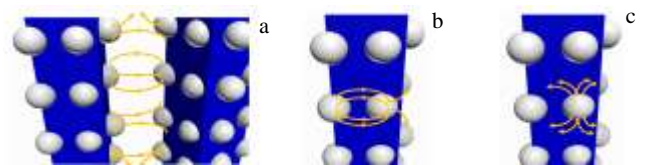


图 6 3 种不同的相互作用导致高的 SERS 效应

Fig.6 Three kinds of interaction that attribute to the high SERS activity: (a) electromagnetic enhancement between nanorods, (b) electromagnetic enhancement between nanorods within one nanorod, and (c) chemical enhancement

3 结 论

1) 采用简单水热法在 FTO 上生长 WO₃ 纳米棒阵列, 通过离子溅射的方法在 WO₃ 纳米棒上镀上纳米 Au 颗粒, 从而可以得到 Au 修饰的 WO₃ 纳米棒阵列 SERS 基底。

2) 不同溅射时间的 SERS 基底以及同一 SERS 基底对不同浓度的 R6G 都有较高的信噪比和分辨率。Au-WO₃ 纳米棒阵列具有很高的 SERS 活性, 对 10⁻⁸ mol/L R6G 仍然具有很好的分辨率, 对于检测有机污染物有很大的潜力。

参考文献 References

- [1] Tang Haibin, Meng Guowen, Huang Qing *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2012, 22: 218
- [2] Chen Bin, Meng Guowen, Huang Qing *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2014, 6: 15 667
- [3] Hou Chao, Meng Guowen, Huang Qing *et al.* *Chemical Communication*[J], 2014, 50: 569
- [4] Shan Yufeng, Yang Yong, Cao Yanqin *et al.* *Nanotechnology*[J], 2016, 27: 14 550 214
- [5] Huang Chenyue, Xu Chunxiang, Lu Junfeng *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2016, 365: 291
- [6] Zhou Qitao, Meng Guowen, Huang Qing *et al.* *Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2014, 16(8): 3686
- [7] Wang Wei, Feng Zhenyu, Jiang Wei *et al.* *Cryst Eng Comm*[J], 2013, 15(7): 1339
- [8] Xu Xiaoye, Meng Guowen, Huang Qing *et al.* *Nanotechnology* [J], 2012, 23: 38 570 538

Au Decorated WO₃ Nanorods Array as Highly Sensitive SERS Substrate for Organic Pollutant Detection

Li Yesheng, Tang Zilong, Zhang Zhongtai

(State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Vertically aligned Au decorated WO₃ nanorods (Au-WO₃ NRs) were investigated as cheap and sensitive surface-enhanced Raman scattering (SERS)-active substrates. The WO₃ NRs were prepared through a simple, low-temperature hydrothermal route and made SERS-active through deposition of Au nanoparticles by ion sputtering. The structure and morphology of WO₃ were investigated through XRD, SEM and TEM. The probe molecule rhodamine 6G (R6G) has been detected by the substrate. It is found that the Au nanoparticles of about 5 nm in diameter are uniformly distributed on the WO₃ nanorod which has a rectangular cross-section. The Au-WO₃ NRs substrate shows high sensitivity for R6G, suggesting a promising potential for application in rapid detection of environmental pollutants.

Key words: Au-WO₃ nanorods array; SERS; organic pollutant detection; environmental problem

Corresponding author: Tang Zilong, Ph. D., Professor, School of Materials Science & Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China, Tel: 0086-10-62783685, E-mail: tzl@mail.tsinghua.edu.cn