

Ag/TiO₂ 多孔阵列作为可再生的 SERS 活性基底

周 鑫^{1,2}, 徐 玲², 姚爱华^{1,2}, 王德平^{1,2}

(1. 同济大学 先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海 200092)

(2. 同济大学 材料科学与工程学院, 上海 200092)

摘 要: 采用三次阳极氧化法制备了 TiO₂ 纳米孔阵列, 然后通过连续离子层吸附法在其上负载 30 nm 左右的 Ag 纳米颗粒, 并将 Ag/TiO₂ 作为 SERS 活性基底, 研究了其对罗丹明 6G (R6G) 的表面增强拉曼散射 (SERS) 效应, 同时对基底的均匀性、稳定性和可再生性能进行了系统研究。结果显示, 在激发波长为 532 nm 的情况下, 该基底对 R6G 分子的检测限达到~10⁻⁷ mol/L, 且具有较好的均匀性和稳定性; 吸附了 R6G 分子的 Ag/TiO₂ 基底经模拟太阳光照射后, 30 min 内即可将所吸附的待测分子降解, 显示出良好的可再生性能。基于其高度有序的结构和良好的性能, 所制备的 Ag/TiO₂ 多孔阵列有望作为一种理想的 SERS 活性基底而在相关领域获得应用。

关键词: TiO₂ 纳米孔阵列; 银; 表面增强拉曼散射; 可再生性

中图分类号: O614.122

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)12-3853-05

表面增强拉曼散射 (SERS) 技术因具有较快的检测速度、超高的灵敏度、痕量分析、无损分析、抗光漂白、谱带分辨率高等一系列优势, 已经发展成为一项实时分析技术, 并在分析化学、表面科学、环境监测、生命医学等领域获得了广泛应用。实践证明, SERS 技术能否走向实用性, 很大程度上取决于所用 SERS 基底的性能。因此, 制备高灵敏度、高稳定性、高均匀性、普适性强, 并能反复使用的基底已经成为 SERS 研究中的关键问题。

随着材料制备技术的不断发展, 二维有序阵列作为一种新型的 SERS 基底获得了研究人员的广泛关注, 如以阳极氧化铝^[1,2]、Si 纳米棒阵列^[3]为模板, 在其表面沉积纳米 Ag 颗粒, 由于此种 SERS 基底具有高度均匀的有序结构, 使其在稳定性、重复性及灵敏度方面, 表现出传统基底无法比拟的优势。

近年来, 基于 TiO₂ 有序结构的 SERS 基底成为新的研究热点, TiO₂ 纳米管阵列^[4]、具有 3D 结构的 TiO₂ 纳米草结构^[5]、TiO₂ 反蛋白石结构薄膜^[6]以及大面积有序的蜂窝状 TiO₂ 结构^[7]等已被作为 SERS 基底。相对于上述氧化铝、单晶硅等拉曼惰性材料, 由于 TiO₂ 与吸附在其上的被探测分子存在电荷转移, 使其可通过化学增强机制表现出一定的拉曼活性^[8]。另一方面, TiO₂ 具有优异的光催化性能, 在紫外光照射下能够有效地将待测有机物降解为无机小分子而除去, 因此可

以作为一种可再生的 SERS 基底而重复使用。当其与贵金属纳米颗粒结合后, 由于表面等离子体共振及等离子敏化等作用, 使其光催化效率有了大幅度的提升, 从而提高基底的可再生性能。

本研究采用三次阳极氧化法制备了 TiO₂ 有序纳米孔阵列, 然后通过连续离子层吸附法在其上负载 Ag 纳米颗粒, 研究了 Ag/TiO₂ 纳米孔阵列作为 SERS 基底的稳定性、均匀性及可再生性能。与纳米管阵列相比, 纳米孔阵列具有较高的比表面积和高度有序的表面结构, 因此在 SERS 领域具有更为广阔的发展前景。

1 实 验

钛片购于北京化工厂; 氢氟酸(HF)、乙二醇、氟化铵(NH₄F)、丙酮、浓硝酸、无水乙醇, 以上试剂均为分析纯, 购于国药集团化学试剂有限公司, 3-巯基丙酸购于阿拉丁试剂有限公司, 罗丹明 6G 购于 Sigma, 实验时未进行进一步纯化处理, 实验用水为去离子水。

样品微观形貌采用场发射透射电子显微镜 (JEM-2100F) 和场发射环境扫描电子显微镜 (FEI Quanta 200 FEG) 进行表征; 材料的光学性能通过紫外-可见-近红外分光光度计 (Hitachi TMZ9-U4100) 进行分析; 材料的晶体结构采用 X 射线粉末多晶衍射仪 (D/max2550VB3+/PC) 表征, 扫描范围 20°~90°, 扫描速度为 5°·min⁻¹; 材料的拉曼谱图在显微拉曼光谱

收稿日期: 2016-12-20

基金项目: 国家自然科学基金 (50702037); 上海市自然科学基金 (13ZR1444200); 中央高校基本科研业务费专项基金

作者简介: 周 鑫, 男, 1990 年生, 博士生, 同济大学材料科学与工程学院, 上海 200092, E-mail: zhouxinry@aliyun.com

仪 (LabRam-1B) 上获得, 激发光波长为 532 nm, 光斑直径 1 μm , 功率 50 mW; 采用北京中教金源科技公司的 CEL-S500/350 型氙灯光源模拟太阳光对样品进行光催化实验。

钛片的预处理: 将裁剪好的钛片 (17 mm \times 17 mm \times 0.5 mm) 先后用无水乙醇、丙酮、去离子水等进行超声清洗, 每个清洗步骤持续 10 min, 然后将清洗完毕并烘干的钛片放入化学抛光液 (HF-HNO₃-H₂O 的体积比为 1:4:5) 中抛光处理 60 s。最后将抛光好的钛片用去离子水反复清洗后烘干, 保存于自封袋中备用。

电解液的配制: 实验采用的电解液为乙二醇有机电解液, 其成分包括 0.5% NH₄F (质量分数) 和 2~3 vol% H₂O, 溶剂为乙二醇。将电解液按以上配比混合, 超声、搅拌混合均匀后密封保存备用。

三次阳极氧化法制备 TiO₂ 纳米孔阵列: 阳极氧化过程在自制的电解槽中进行, 经预处理的钛片为阳极, 铂片为阴极, 两电极之间距离为 4 cm, 反应电压为 60 V, 反应温度为 25 $^{\circ}\text{C}$ 。第 1 次氧化时间为 1 h, 待反应结束后将钛片取出并在去离子水中进行超声处理以除去表面的氧化层, 然后用去离子水反复清洗并在真空条件下进行干燥, 制得具有有序凹表面的钛基底; 2 次阳极氧化的反应条件与第 1 次阳极氧化的反应条件完全相同; 第 3 次阳极氧化反应时间为 30 min, 钛片表面形成 TiO₂ 纳米孔阵列, 反应结束后将样品浸泡在无水乙醇中除去表面有机电解质。最后将样品在 450 $^{\circ}\text{C}$ 热处理 3 h。

TiO₂ 纳米孔阵列的表面修饰: 将制备好的 TiO₂ 纳米孔阵列在 0.3 mol/L 巯基丙酸水溶液中浸泡 30 min, 待反应完成后将样品在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 2 h, 此过程能够在 TiO₂ 表面修饰带巯基的有机分子。

连续离子层吸附法制备 Ag/TiO₂ 纳米孔阵列: 将巯基丙酸修饰过的 TiO₂ 纳米孔阵列浸泡在 0.2 mol/L AgNO₃ 水溶液中 10 min, 取出后用高纯水清洗, 然后浸泡在 0.1 mol/L NaBH₄ 水溶液中 5 min, 反应完成后取出用高纯水冲洗。上述反应为一个完整的离子层吸附反应循环, 本实验的合成循环为 5 次。

将 60 μL 10⁻⁵ mol/L 的 R6G 水溶液滴在 1.7 cm² Ag/TiO₂ 纳米孔阵列上自然风干, 然后置于显微拉曼光谱仪上, 在 532 nm 的激发光下进行测试, 所有测试保持相同的激光功率及积分时间。

2 结果与讨论

2.1 Ag/TiO₂ 纳米孔阵列的形貌和成分

图 1 中 a、b 分别为 Ag/TiO₂ 及 TiO₂ 纳米孔阵列的 UV-Vis-NIR 漫反射光谱。2 条曲线上 200~400 nm

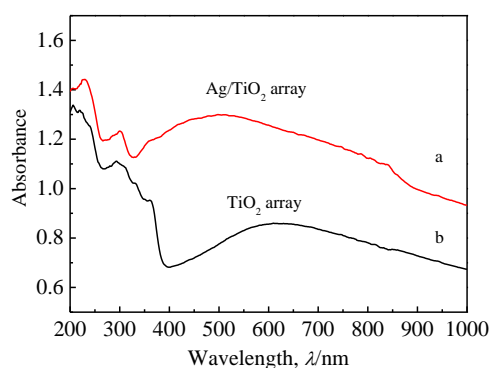


图 1 Ag/TiO₂ 及 TiO₂ 纳米孔阵列的 UV-Vis-NIR 漫反射光谱
Fig.1 UV-Vis-NIR diffuse reflectance spectra of Ag/TiO₂ and TiO₂ nanopore arrays

波长范围内均出现较宽的光学吸收, 根据 TiO₂ 的带隙能 (3.2 eV) 可知, 410 nm 以下的光学吸收来源于 TiO₂ 的带-带跃迁吸收 (即电子由 TiO₂ 的价带到导带的跃迁吸收)。此外, TiO₂ 纳米孔阵列在可见光区也有吸收, 这是由于纳米孔阵列中的孔或裂纹对光的散射造成的^[9,10]。图 1 中 a 光谱显示, 负载了 Ag 纳米颗粒后的样品在可见光范围存在 1 个更宽的吸收峰, 其中心峰位在 490 nm 左右, 该峰则归因于 Ag 纳米颗粒的表面等离子体共振效应^[11]。

图 2a~2c 为 TiO₂ 纳米孔阵列的 SEM 图片。从顶部视图 2a 可以看到, 样品的表面均匀平整, 排列有序, 具备高度有序的孔结构。侧视图 2b 显示, 三次阳极氧化法制备的 TiO₂ 纳米孔阵列的管壁比较光滑, 管与管之间排列整齐。由高倍 SEM 图片 2c 可以发现, TiO₂ 纳米孔阵列的结构是由两部分组成的, 即顶部的六边形网格结构及下部的 TiO₂ 纳米管阵列。顶部的六边形网格结构的孔径约为 100~150 nm, 略大于底部的 TiO₂ 纳米管外径。研究表明, 顶部的六边形网格结构可作为阻挡层, 在一定程度上保护管壁免受化学腐蚀的影响, 从而形成有序结构^[12,13]。图 2d 为负载 Ag 纳米颗粒后样品的 SEM 形貌, 由图可知, 5 次离子层吸附反应后, 在网格以及内部管道的管口上生成大量细小颗粒, 颗粒之间相互紧密接触并较为均匀地分布在薄膜的表面。为了确定其成分, 对图中微区进行 EDS 成分分析, 结果如图 2e 所示, 图中 Ti 元素的含量异常偏高, 这是由于薄膜厚度为 2~3 μm , 而 EDS 的测试深度一般为 0.5~5 μm , 所以上述结果中还包含了 Ti 基底的信号, 从而导致分析结果中 Ag 的原子比偏低, 约为 1.41 at%。

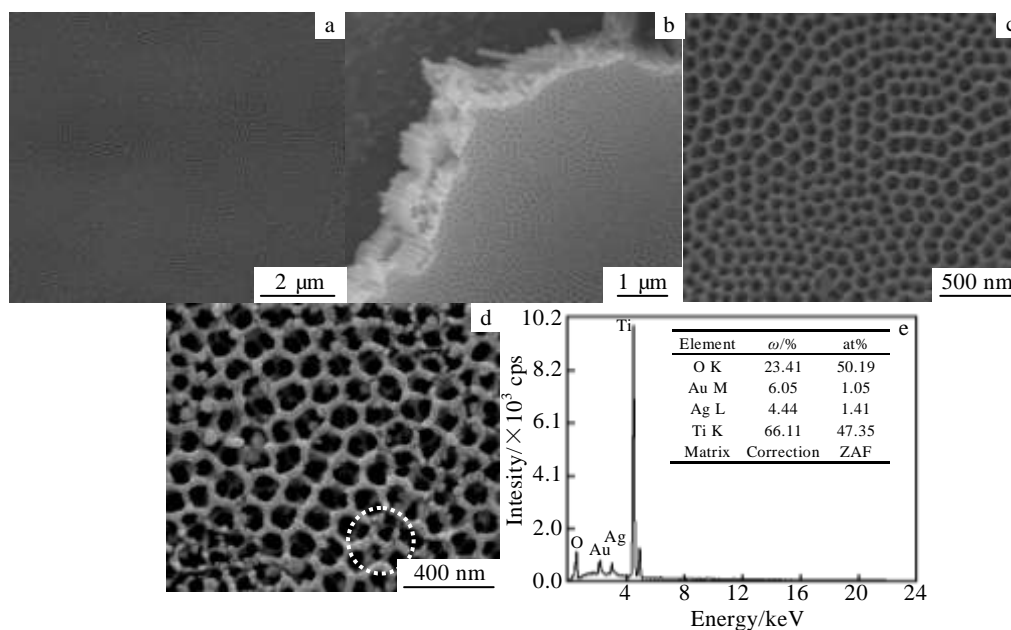


图 2 TiO₂ 及 Ag/TiO₂ 纳米孔阵列的 SEM 照片和图 2d 对应微区的 EDS 分析结果

Fig.2 SEM images of TiO₂ (a~c) and Ag/TiO₂ (d) nanopore array and corresponding EDS result of the selected area of Ag/TiO₂ nanopore array in Fig.2d (e)

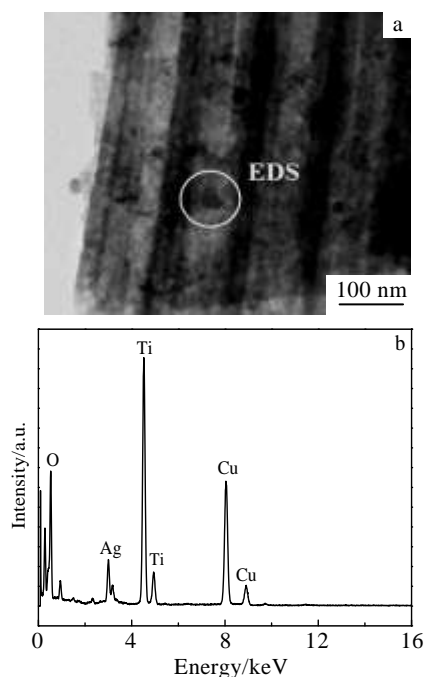


图 3 Ag/TiO₂ 纳米孔阵列的 TEM 照片和 EDS 分析结果

Fig.3 TEM image of Ag/TiO₂ nanopore array (a) and corresponding EDS result (b)

为了进一步了解纳米 Ag 颗粒在 TiO₂ 纳米孔阵列中的分布情况, 对样品进行了 TEM 分析。首先, 用刀片将 Ag/TiO₂ 纳米孔阵列从 Ti 基底上剥离下来, 然

后将其分散在乙醇中, 超声分散后取上层清液, 滴加到铜网后进行测定。从图 3a 可以发现, 样品的下部分为排列均匀的 TiO₂ 纳米管, 其外径在 110 nm 左右, 内径在 65 nm 左右, 这与 SEM 的分析结果一致。针对管内部衬度较深的颗粒做 EDS 分析, 结果显示其为 Ag 元素 (如图 3b), 说明纳米 Ag 颗粒不仅只局限于分布在 TiO₂ 纳米孔阵列的表面, 同时也分布在 TiO₂ 纳米管内部, 颗粒尺寸约为 30 nm。

2.2 Ag/TiO₂ 纳米孔阵列作为 SERS 基底的检测灵敏度

为了研究 Ag/TiO₂ 纳米孔阵列作为 SERS 基底的检测灵敏度, 将不同浓度的 R6G 溶液滴加到基底表面, 自然风干后测定其 SERS 图谱, 结果如图 4 所示。图中 612 cm⁻¹ 处拉曼峰为 C-C-C 环内振动, 774 和 1184 cm⁻¹ 处分别为 C-H 面内弯曲振动和 C-O-C 伸缩振动, 1308 和 1362 cm⁻¹ 处为 C-C 伸缩振动, 1507、1575 和 1648 cm⁻¹ 处拉曼峰对应于苯环分子中 C-C 伸缩振动^[14,15]。由图可知, 当 R6G 的浓度降低到 2.5 × 10⁻⁷ mol/L 时, 尽管其拉曼信号较弱, 但仍可识别, 说明 Ag/TiO₂ 纳米孔阵列对 R6G 分子的拉曼信号具有明显的增强效应, 检测限可达到 10⁻⁷ mol/L。

2.3 Ag/TiO₂ 纳米孔阵列 SERS 基底的均匀性及稳定性

图 5 为 Ag/TiO₂ 纳米孔阵列及其吸附 R6G 分子后, 在室温下空气中放置 2 和 21 d 后测定的 SERS 图谱。从图中可以发现, 在没有探针分子存在的情况下, 除了 638 cm⁻¹ 处锐钛矿相 TiO₂ 的拉曼特征峰外, 基底

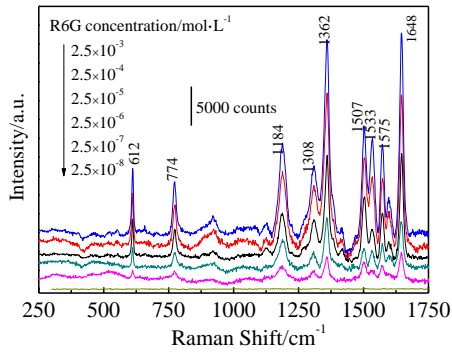


图 4 Ag/TiO₂ 纳米孔阵列上不同浓度 R6G 分子的 SERS 谱图
Fig.4 SERS spectra of different concentrations of R6G absorbed on Ag/TiO₂ substrate

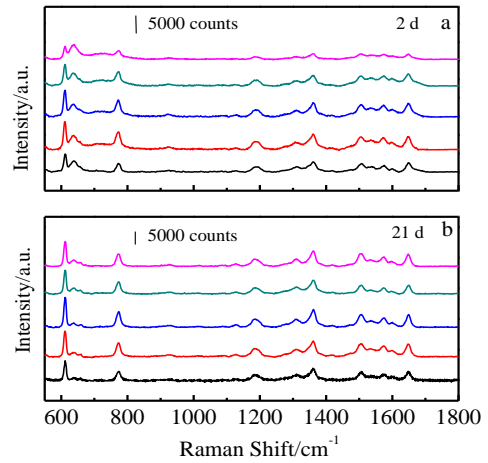


图 6 放置 2 和 21 d 后吸附在 Ag/TiO₂ 基底上不同位置处 R6G 分子的 SERS 图谱
Fig.6 SERS spectra of R6G absorbed on Ag/TiO₂ substrate at different locations after 2 d (a) and 21 d (b) storage

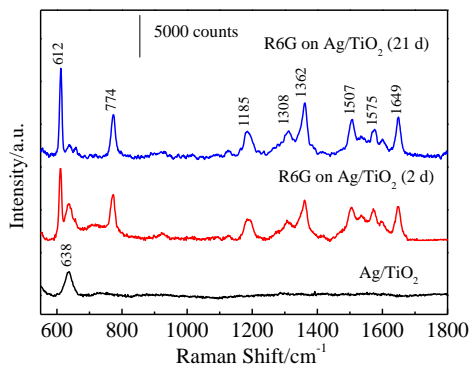


图 5 Ag/TiO₂ 纳米孔阵列及其吸附 R6G 分子后在室温下空气中放置 2 和 21 d 后测定的 SERS 谱图
Fig.5 SERS spectra of R6G absorbed on Ag/TiO₂ substrate after 2 and 21 d storage

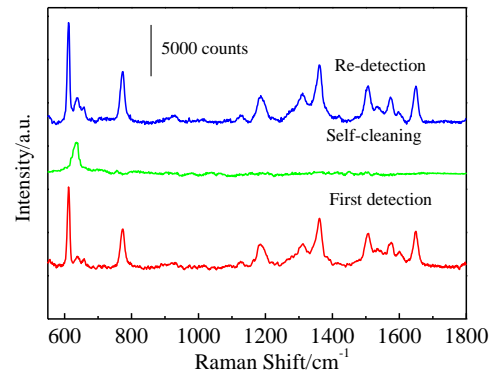


图 7 Ag/TiO₂ 基底吸附 R6G 分子、经过模拟太阳光照射 30 min 后的基底及光照后再次吸附 R6G 后的 SERS 光谱
Fig.7 SERS spectra of R6G absorbed on Ag/TiO₂ substrate, after 30 min irradiation under simulated solar light and re-detection

在其它波数处不存在拉曼信号，这表明基底对探针分子的拉曼信号影响较小，可作为一种普适的 SERS 基底。样品吸附了浓度为 2.5×10^{-5} mol/L 的 R6G 分子后，放置 2 和 21 d 后的测试结果显示，2 种情况下 R6G 分子的拉曼峰位完全相同，21 d 后峰强稍有增加，说明 Ag/TiO₂ 纳米孔阵列作为 SERS 基底，具有良好的稳定性。

为了表征基底的均匀性，在放置了 2 和 21 d 的 2 个样品上随机选取 5 个点，分别测定各点的 SERS 谱图，结果如图 6 所示。由图可知，不同点的 SERS 图谱的峰值和强度都十分相近，说明基底产生的拉曼信号可再现性强。本研究所制备的基底本身的面积比较大 (1.7 cm^2)，而不同位置呈现的探针分子的信号可重复性强，这大大增加了基底的实用性。

2.4 Ag/TiO₂ 作为 SERS 基底的可再生性

众所周知，TiO₂ 在紫外光照下具有降解有机物的光催化活性，并且 Ag 的负载能够大大提高 TiO₂ 的光

催化效率。基于 Ag/TiO₂ 纳米孔阵列的光催化活性，在 SERS 光谱测试后，利用模拟太阳光照射样品，通过 TiO₂ 的光催化反应将待测物降解为无机小分子，再通过简单的冲洗操作就可将被测物清除，从而达到重复利用的目的。将吸附了 R6G 分子的 Ag/TiO₂ 基底浸泡在水中，然后在氙灯下持续照射 30 min，而后取出基底用去离子水冲洗 3 次，自然风干后进行拉曼测试，测试完毕后再加入 R6G 分子重新测试其 SERS 光谱。图 7 为基底吸附 R6G 分子、经过模拟太阳光照射 30 min 后的基底及光照后再次吸附 R6G 后的 SERS 光谱。

从图中可以发现, 经过照射后基底上所有的 R6G 拉曼特征峰均已消失, 当再次吸附 R6G 分子后, R6G 特征峰又全部出现, 并且与初次使用时的 SERS 信号强度基本相同。将上述实验重复进行 3 次, R6G 分子拉曼峰强度的平均标准偏差 < 5%。上述结果说明, Ag/TiO₂ 基底在模拟太阳光照射下, 能够将所吸附的待测分子降解, 显示出良好的可再生性能, 因此能够被多次循环检测探针分子的 SERS 光谱。

3 结 论

1) Ag 颗粒不仅分布在 TiO₂ 纳米孔阵列的表面, 同时也有少量分布在 TiO₂ 纳米管内部。

2) Ag/TiO₂ 纳米孔阵列显示出较好的 SERS 活性, 基底对 R6G 分子的检测限达到 10⁻⁷ mol/L, 且具有良好的均匀性和稳定性。

3) 该 SERS 基底在模拟太阳光照射下, 只需 30 min 即可将所吸附的 R6G 分子完全降解, 3 次降解-吸附循环后, R6G 分子拉曼峰强度的平均标准偏差 < 5%, 显示出良好的循环使用性能, 因此可作为一种可再生的 SERS 基底材料。

参考文献 References

- [1] Lu Z C, Ruan W D, Yang J X *et al.* *J Raman Spectrosc*[J], 2009, 40(1): 112
[2] Malek K, Brzozka A, Rygula A *et al.* *J Raman Spectrosc*[J], 2014, 45(4): 281

- [3] Wang X T, Shi W S, She G W *et al.* *Appl Phys Lett*[J], 2010, 96(5): 053 104
[4] Xie Y B, Jin Y Y, Zhou Y Z *et al.* *Appl Surf Sci*[J], 2014, 313: 549
[5] Xu S C, Zhang Y X, Luo Y Y *et al.* *Analyst*[J], 2013, 138(16): 4519
[6] Zhao J H, Lin J, Li X H *et al.* *Appl Surf Sci*[J], 2015, 347: 514
[7] Hu X Y, Meng G W, Huang Q *et al.* *Nanotechnology*[J], 2012, 23(38): 385 705
[8] Roguska A, Kudelski A, Pisarek M *et al.* *Vib Spectrosc*[J], 2011, 55(1): 38
[9] Zhu H M, Yang B F, Xu J *et al.* *Appl Catal B: Environ*[J], 2009, 90(3-4): 463
[10] Yu J G, Zhao X J, Zhao Q N. *Thin Solid Films*[J], 2000, 379 (1-2): 7
[11] Huang Y X, Sun L, Xie K P *et al.* *J Raman Spectrosc*[J], 2011, 42(5): 986
[12] Sulka G D, Kapusta-Kolodziej J, Brzozka A *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2013, 104: 526
[13] Sulka G D, Kapusta-Kolodziej J, Brzozka A *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2010, 55(14): 4359
[14] Zhang J T, Li X L, Sun X M *et al.* *J Phys Chem B*[J], 2005, 109(25): 12 544
[15] Sasai R, Fujita T, Iyi N *et al.* *Langmuir*[J], 2002, 18(17): 6578

Ag/TiO₂ Nanopore Array for Recyclable SERS Active Substrates

Zhou Xin^{1,2}, Xu Ling², Yao Aihua^{1,2}, Wang Deping^{1,2}

(1. Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials, Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 200092, China)

(2. School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: TiO₂ nanopore array was firstly prepared by a three-stepped anodization process, and subsequently Ag nanoparticles with size of 30 nm were deposited on TiO₂ nanoarray through a continuous ion layer adsorption. The resulting Ag/TiO₂ nanopore array was then used as a surface enhanced Raman scattering (SERS) active substrate, and its uniformity, stability and recyclability were investigated. The results show that the Ag/TiO₂ substrates deliver a detection limit up to ~10⁻⁷ mol/L under excitation at 532 nm. Moreover, the substrates exhibit outstanding uniformity and stability. The Ag/TiO₂ nanoarray also experiences photocatalysis decomposition of adsorbed R6G molecules after 30 min irradiation under simulated solar light, exhibiting high recyclability. Such an Ag/TiO₂ nanopore array has great potential as an ideal SERS active substrate due to its highly ordered structure and excellent properties.

Key words: TiO₂ nanopore array; Ag; surface enhanced Raman scattering; recyclability

Corresponding author: Yao Aihua, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, P. R. China, E-mail: aihyao@126.com