

# Ag 纳米立方体边长对表面增强拉曼散射强度的影响

许玉姣 王佳乐

东华大学 理学院, 上海 201620

**摘要:** 利用水热法, 通过改变反应温度、反应时间和前驱体浓度等参数成功制备不同边长的 Ag 纳米立方体, 探讨 Ag 纳米立方体边长对表面增强拉曼散射 (SERS) 强度的影响。结果表明, 随着 Ag 纳米立方体边长的增加, SERS 强度先增大后减小。当 Ag 纳米立方体边长为 75 nm 时, SERS 强度达到最大值。以 75 nm 的 Ag 纳米立方体为 SERS 衬底, 以典型的纺织废水污染物罗丹明 B (RhB) 为探针分子, 探究 SERS 强度的变化。结果显示, RhB 溶液的浓度低至  $10^{-6}$  mol/L 时仍可检测到 SERS 信号。因此, Ag 纳米立方体可以作为一种灵敏度较高的 SERS 衬底, 用于检测低浓度污染物。

**关键词:** Ag 纳米立方体; 表面增强拉曼散射 (SERS); 水热法; 罗丹明 B (RhB)

中图分类号: O 657.37

文献标志码: A

文章编号: 1004-7093(2024)09-0021-06

## Influence of Ag nanocubes edge length on surface enhanced Raman scattering intensity

Xu Yujiao, Wang Jiale

College of Science, Donghua University, Shanghai 201620, China

**Abstract:** Ag nanocubes with different edge lengths were fabricated using hydrothermal method by changing the parameters such as reaction temperature, reaction time, precursors concentration and so on. And the influence of Ag nanocubes edge length on surface enhanced Raman scattering (SERS) intensity was discussed. The results indicated that, the SERS intensity rose firstly and then fell with the increase of Ag nanocubes edge length. The Ag nanocubes of 75 nm in edge length displayed a maximum SERS intensity. The nanocubes of 75 nm in edge length were used as SERS substrates, and the typical textile wastewater pollutant Rhodamine B (RhB) was used as probe molecule to investigate the influence on SERS intensities. The results showed that SERS signals of RhB could still be detected at  $10^{-6}$  mol/L. Therefore, Ag nanocubes can be used as suitable SERS substrates with high sensitivity for pollutant detection of low concentrations.

**Keywords:** Ag nanocube; surface enhanced Raman scattering (SERS); hydrothermal method; Rhodamine B (RhB)

基金项目: 上海市自然科学基金 (20ZR1401700)

收稿日期: 2024-05-16

作者简介: 许玉姣, 女, 1999 年生, 在读硕士研究生, 主要研究方向为纳米材料的制备及其在物理、化学和生物领域的应用

通信作者: 王佳乐, 研究员, jiale.wang@dhu.edu.cn

染料可用于不同的行业,如纺织、食物、化妆品和造纸等。但染料的大规模使用造成大量有毒且致癌的废水的产生,引发了健康问题<sup>[1]</sup>。表面增强拉曼散射(surface enhanced Raman scattering, SERS)是一种可检测极低浓度有机物的方法,被广泛应用于纺织污染物监测、医学诊断和生物探测等领域<sup>[2]</sup>。SERS的增强机制主要有2种——电磁增强(electromagnetic enhancement, EM)和化学增强(chemical enhancement, CE)<sup>[3]</sup>,其中电磁增强的机制主要利用贵金属纳米颗粒产生的表面等离子体共振(surface plasmon resonance, SPR)效应增强靠近纳米颗粒表面的局域电场,从而将拉曼信号提高 $10^4$ 倍甚至更多<sup>[4]</sup>。

一般来说,Au、Ag、Pt等贵金属纳米颗粒都可作为SERS衬底,且金属纳米颗粒的组分、形貌、尺寸等因素都会对SERS的性能产生影响<sup>[5-6]</sup>。Yang等<sup>[7]</sup>在纳米颗粒的SERS试验中发现,具有尖锐边缘形貌的纳米颗粒往往是SERS增强的关键。在众多贵金属纳米材料中,Ag纳米颗粒由于成本低、热稳定性高、SPR光谱响应范围大等优势,常被用作SERS衬底<sup>[8-10]</sup>。其中,Ag纳米立方体相比其他形状而言具有较为锐利的边缘,能大幅提高电磁增强性能,可用于制备较高灵敏度的SERS衬底<sup>[11]</sup>。

常见的Ag纳米立方体的合成方法包括化学气相沉积法<sup>[12]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[13]</sup>、水热法<sup>[14]</sup>等。其中,水热法因成本低廉、工艺简单等优势,成为制备金属纳米颗粒最常用的方法之一。本研究利用水热法制备不同边长的Ag纳米立方体,系统研究反应时间、反应温度和前驱体浓度等因素与Ag纳米立方体形貌之间的关系。将Ag纳米立方体作为SERS衬底,研究激光波长为633 nm时,浓度为 $10^{-4}$  mol/L的典型纺织废水污染物罗丹明B(RhB)溶液的SERS强度变化。

## 1 试验部分

### 1.1 试验试剂与仪器

三氟乙酸银( $\text{CF}_3\text{COOAg}$ ),购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;聚乙烯吡咯烷酮[( $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}$ ) $_n$ ,  $M=55\ 000$  g/mol]、乙二醇( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ),购自北京伊诺凯科技有限公司;盐酸(HCl),购自国药集团化学试

剂有限公司;无水乙醇( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ )、硫化钠( $\text{NaHS}$ )、罗丹明B(RhB),购自上海泰坦科技股份有限公司。所有药品均为分析纯,试验用去离子水的电阻为 $18.2\ \text{M}\Omega$ 。

ME204型电子天平,美国METTLER TOLEDO公司;S-4800型场发射扫描电子显微镜,日本HITACHI公司;inVia-Reflex型激光显微拉曼光谱仪,英国雷尼绍公司;X射线衍射仪(XRD),日本RIGAKU公司。

### 1.2 Ag纳米立方体的制备

利用水热法制备Ag纳米立方体。取10 mL乙二醇加至容量为100 mL的圆底烧瓶中,瓶口盖上玻璃塞,放入 $150\ ^\circ\text{C}$ 的油锅中磁力搅拌预热20 min。称取0.003 4 g的NaHS加至20 mL的乙二醇中,配制NaHS溶液;称取0.100 0 g的聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和0.311 5 g的 $\text{CF}_3\text{COOAg}$ 分别加至5 mL的乙二醇中,配制PVP溶液和 $\text{CF}_3\text{COOAg}$ 溶液。量取 $2.5\ \mu\text{L}$ 的HCl加至10.3 mL的乙二醇中,配制HCl溶液。待预热结束后,加入上述配制的溶液。先快速加入0.24 mL的NaHS溶液,2 min后逐滴加入1 mL的HCl溶液和2.5 mL的PVP溶液,再过2 min加入0.8 mL的 $\text{CF}_3\text{COOAg}$ 溶液,反应1 h后取出,放入冰水中冷却, $7\ 000\ \text{r}/\text{min}$ 离心过滤,即得Ag纳米立方体样品,最后将样品溶于去离子水保存备用。

### 1.3 测试样品制备

将含有样品的水悬浮液滴到硅片上,室温下干燥,获得扫描电子显微镜(SEM)测试用样品。将 $50\ \mu\text{L}$ 含有Ag纳米立方体的乙醇溶液滴到硅片上,烘干后再滴加 $30\ \mu\text{L}$ 的RhB乙醇溶液,再次烘干,避光保存,制得SERS测试用样品。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应温度对Ag纳米立方体形态的影响

采用控制变量法,保持前驱体的浓度和反应时间不变,研究反应温度对Ag纳米立方体形貌的影响。图1为不同反应温度下Ag纳米立方体的SEM图。可以看出,随着温度升高,Ag纳米立方体的尺寸变大。经测量,图1(a)~(d)中Ag纳米立方体的边长依次约为33、35、43和55 nm。当温度为 $130\ ^\circ\text{C}$ 时,除生成了Ag纳米立方体外,还生成了椭圆形的

纳米颗粒;当温度为 160 °C 时,Ag 纳米颗粒中开始出现了纳米线等其他形貌。这表明反应温度过高或

过低,都会大幅影响 Ag 纳米立方体的形貌和尺寸分布。

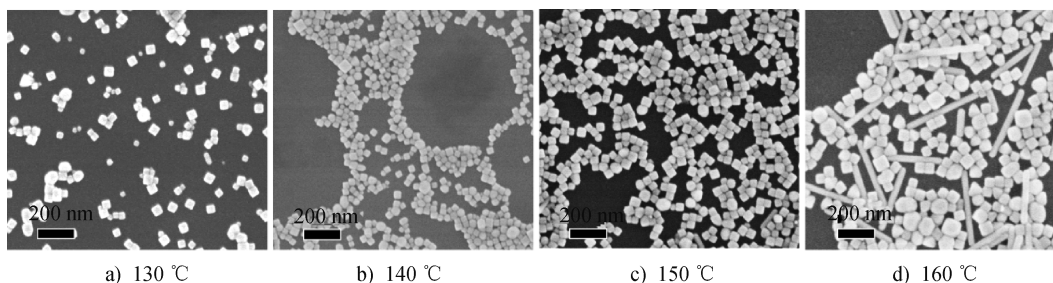


图 1 不同反应温度下 Ag 纳米立方体的 SEM 图  
Fig. 1 SEM images of Ag nanocubes fabricated at different temperatures

### 2.2 反应时间对 Ag 纳米立方体形态的影响

保持其他条件不变,研究反应时间对 Ag 纳米立方体形貌的影响。图 2 是反应时间分别为 50、60、70 和 80 min 时制得 Ag 纳米立方体的 SEM 图。

可以看出,随着反应时间的延长,Ag 纳米立方体的边长逐渐增大,分别为 30、43、60 和 75 nm。但当反应时间过短(50 min)或过长(80 min)时,Ag 纳米颗粒中除生成立方体外,还生成了其他形状。

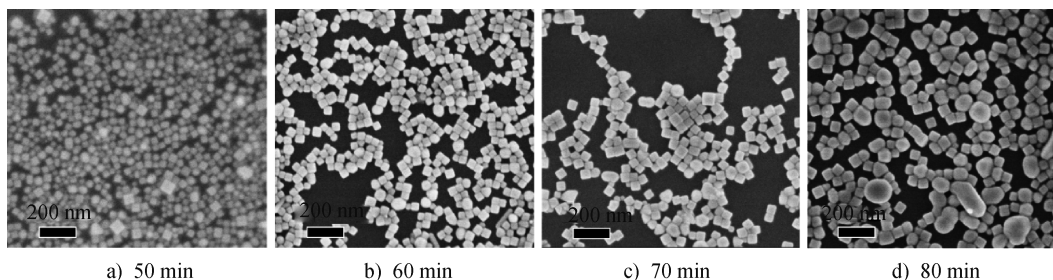


图 2 不同反应时间下 Ag 纳米立方体的 SEM 图  
Fig. 2 SEM images of Ag nanocubes after different reaction time

### 2.3 NaHS 和 HCl 对 Ag 纳米立方体形态的影响

合成 Ag 纳米颗粒时,NaHS 用于形成单晶种子,Cl<sup>-</sup>作为配体进行氧化刻蚀,消除孪生晶粒,生成单晶 Ag 种子<sup>[15-16]</sup>。保持反应温度为 150 °C、反应时间为 1 h,通过调节 NaHS 和 HCl 的添加量研究 Ag 纳米立方体的形貌变化。图 3 是 HCl 浓度不变,NaHS 溶液(3 mmol/L)添加量分别为 200、240、280 和 320 μL 时得到的 Ag 纳米立方体 SEM 图;图 4 是

保持 NaHS 浓度不变,HCl 溶液(3 mmol/L)添加量分别为 0.9、1.0、1.1 和 1.2 mL 时得到的 Ag 纳米立方体 SEM 图。结果显示:在设定的 NaHS 添加量范围内都可获得高质量的 Ag 纳米立方体;但 HCl 的添加量会在较大范围内改变 Ag 纳米立方体的尺寸,如 HCl 添加量分别为 0.9、1.0、1.1 和 1.2 mL 时,生成的 Ag 纳米立方体边长依次为 40、43、90 和 110 nm。

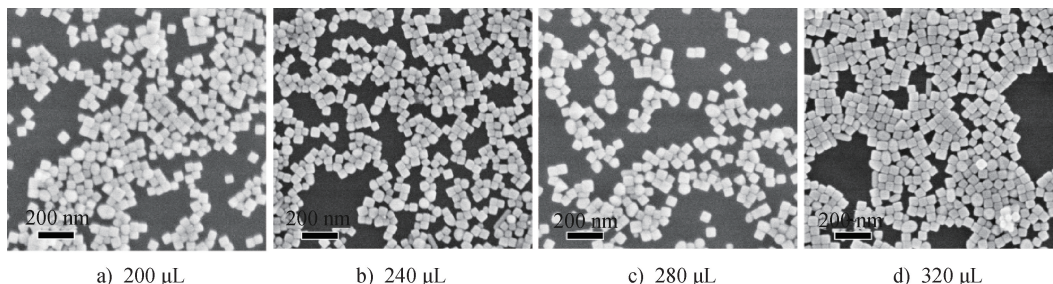


图 3 不同 NaHS 溶液添加量时 Ag 纳米立方体的 SEM 图  
Fig. 3 SEM images of Ag nanocubes with different quantities of NaHS solution

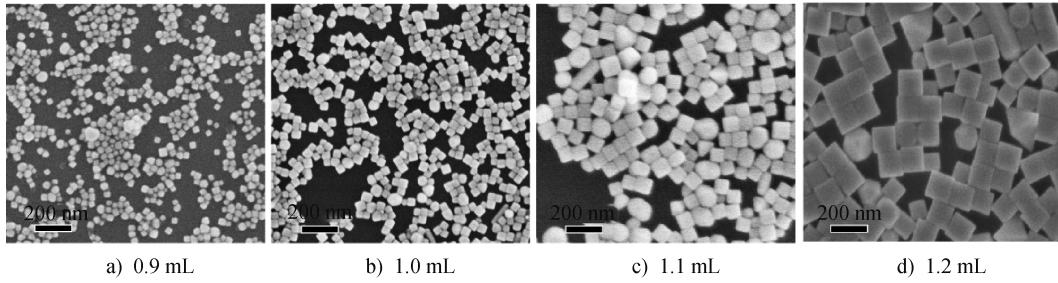


图4 不同 HCl 溶液添加量时 Ag 纳米立方体的 SEM 图  
Fig. 4 SEM images of Ag nanocubes with different quantities of HCl solution

### 2.4 Ag 纳米立方体的 XRD 图谱分析

利用 XRD 图谱证实生成的材料是否为 Ag 纳米颗粒。如图 5 所示,可以看出纳米立方体最明显的衍射峰对应 Ag(200) 面,证明生成的是 Ag 纳米立方体。

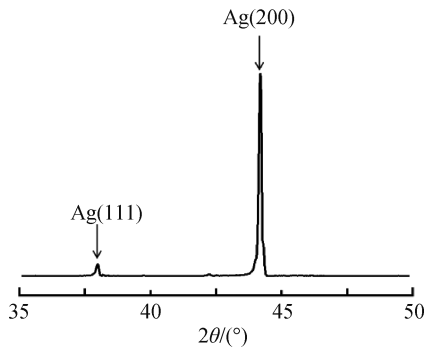


图5 Ag 纳米立方体的 XRD 图  
Fig. 5 XRD image of Ag nanocubes

### 2.5 Ag 纳米立方体的 SERS 分析

以 RhB 为探针分子,边长分别为 35、60、75、90 和 110 nm 的 Ag 纳米立方体为 SERS 衬底,测试在

激发波长为 633 nm、曝光时间为 10 s 的条件下,浓度为  $10^{-4}$  mol/L 的 RhB 溶液的 SERS 强度变化,结果如图 6a) 所示。虽然 Ag 纳米立方体的边长不同,但在 1 200、1 281、1 510、1 528 和 1 647  $\text{cm}^{-1}$  波数处都有明显的峰,并且 1 647  $\text{cm}^{-1}$  处的峰值最大<sup>[17-18]</sup>。RhB 溶液的 SERS 强度随 Ag 纳米立方体边长的增加表现出先增大后减小的趋势,且以边长 75 nm 的 Ag 纳米立方体为衬底时,RhB 溶液的 SERS 强度最大。图 6b) 是不同边长 Ag 纳米立方体在 1 647  $\text{cm}^{-1}$  波数处的 SERS 强度变化曲线。当 Ag 纳米立方体边长为 35 nm 时,SERS 强度最低;边长增至 60 nm 时,SERS 强度从 10 206 增至 13 786;边长继续增至 75 nm 时,SERS 强度最高,为 29 528;但 Ag 纳米立方体边长增至 95 nm 时,SERS 强度降至 17 922;继续增至 110 nm 时,SERS 强度降至 11 407。这可能是由于随着 Ag 纳米立方体边长的增加,SPR 主峰会发生红移<sup>[19]</sup>,边长为 75 nm 的 Ag 纳米立方体的 SPR 主峰接近激发波长 633 nm,此时的 SERS 强度达到最大值<sup>[20]</sup>。

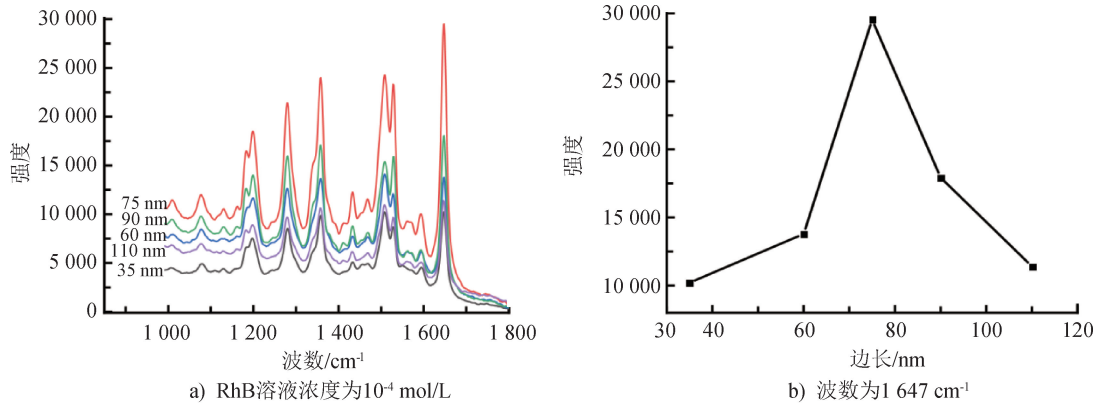
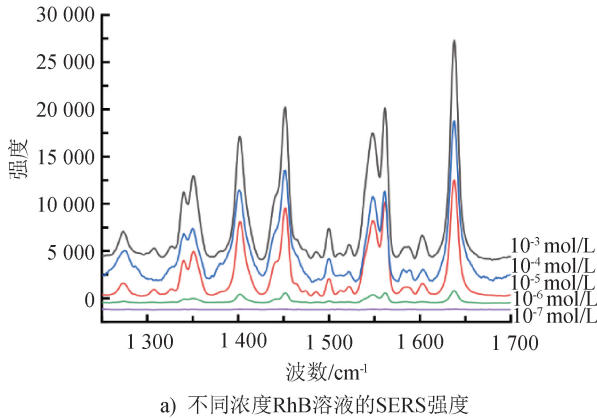


图6 不同边长 Ag 纳米立方体对 SERS 强度的影响  
Fig. 6 Influence of different Ag nanocubes edge lengths on SERS intensity

将边长为 75 nm 的 Ag 纳米立方体作为 SERS 的衬底,检测浓度为  $10^{-3} \sim 10^{-7}$  mol/L 的 RhB 溶液的 SERS 强度变化。如图 7a) 所示,随着 RhB 溶液浓度的降低,SERS 强度逐渐下降。当 RhB 溶液浓度低至  $10^{-6}$  mol/L 时,在  $1\ 400$ 、 $1\ 451$ 、 $1\ 562$  和  $1\ 638\ \text{cm}^{-1}$  处仍可观察到 SERS 峰。将 RhB 溶液浓度的对数与  $1\ 638\ \text{cm}^{-1}$  处的拉曼散射强度进行拟



合,结果如图 7b) 所示,可以看出两者呈线性关系,其标准拟合线为  $y = 53\ 474 + 8\ 598.71 \lg c_{\text{RhB}}$ ,相关系数为 0.985 5。其中, $y$  为拉曼散射强度, $\lg c_{\text{RhB}}$  为 RhB 溶液浓度的对数<sup>[18,21-22]</sup>。由此可知,Ag 纳米立方体可以作为一种灵敏度较高的 SERS 衬底,可通过被检测物的 SERS 强度大致推断出污染物的浓度。

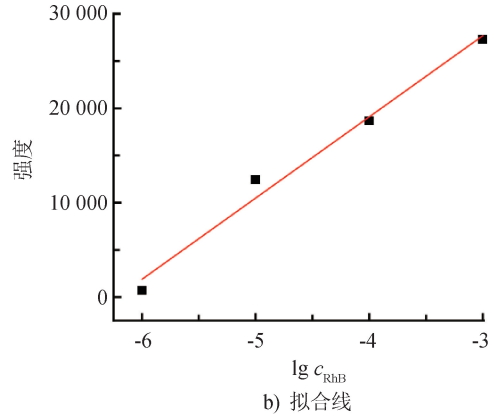


图 7 边长 75 nm 的 Ag 纳米立方体为 SERS 衬底时不同浓度 RhB 溶液的 SERS 强度

Fig. 7 SERS intensities of RhB solution at different concentrations with 75 nm edge length of Ag nanocubes as SERS substrates

### 3 结论

本文利用水热法,通过改变反应温度、反应时间和前驱体浓度,制备了不同边长的 Ag 纳米立方体。在激发波长为 633 nm、曝光时间为 10 s 的条件下,以不同尺寸 Ag 纳米立方体为 SERS 衬底,测试  $10^{-4}$  mol/L 的典型纺织废水污染物 RhB 溶液的 SERS 强度。结果显示,SERS 强度随 Ag 纳米立方体边长的增加而先增后减,当 Ag 纳米立方体边长为 75 nm 时,SERS 强度最高。以边长为 75 nm 的 Ag 纳米立方体为 SERS 衬底,探究 RhB 溶液的浓度在  $10^{-3} \sim 10^{-7}$  mol/L 时 SERS 强度的变化,发现 RhB 溶液浓度为  $10^{-6}$  mol/L 时仍可观察到 SERS 峰,表明可以检测出低浓度的 RhB。研究结果表明,Ag 纳米立方体可以作为一种灵敏度较高的 SERS 衬底,用于检测纺织、食品等不同领域产生的污染物。



期刊采编平台

中国知网下载

### 参考文献

- [ 1 ] ISLAM T, REPON M R, ISLAM T, et al. Impact of textile dyes on health and ecosystem: a review of structure, causes, and potential solutions[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2023, 30(4): 9207-9242.
- [ 2 ] TERRY L R, SANDERS S, POTOFF R H, et al. Applications of surface-enhanced Raman spectroscopy in environmental detection[J]. Analytical Science Advances, 2022, 3(3/4): 113-145.
- [ 3 ] MOHAGHEGH F, TEHRANI A M, MATERNY A. Investigation of the importance of the electronic enhancement mechanism for surface-enhanced Raman scattering (SERS) [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2021, 125(9): 5158-5166.
- [ 4 ] XU S C, WANG J H, ZOU Y, et al. High performance SERS active substrates fabricated by directly growing graphene on Ag nanoparticles [J]. RSC Advances, 2015, 5(110): 90457-90465.
- [ 5 ] TAN T X, TIAN C G, REN Z Y, et al. LSPR-dependent SERS performance of silver nanoplates with highly stable and broad tunable LSPRs prepared through an improved seed-mediated strategy [J]. Physical

- Chemistry Chemical Physics; PCCP, 2013, 15(48): 21034-21042.
- [ 6 ] YAN X Y, SHI H Y, JIA P X, et al. LSPR tunable Ag@PDMS SERS substrate for high sensitivity and uniformity detection of dye molecules [J]. *Nanomaterials*, 2022, 12(21): 3894.
- [ 7 ] YANG Y, MATSUBARA S, XIONG L M, et al. Solvothermal synthesis of multiple shapes of silver nanoparticles and their SERS properties [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(26): 9095-9104.
- [ 8 ] NHUNG T T, LEE S W. Green synthesis of asymmetrically textured silver meso-flowers (AgMFs) as highly sensitive SERS substrates [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(23): 21335-21345.
- [ 9 ] MITSUSHIO M, MIYASHITA K, HIGO M. Sensor properties and surface characterization of the metal-deposited SPR optical fiber sensors with Au, Ag, Cu, and Al [J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2006, 125(2): 296-303.
- [ 10 ] LIN Y, ZHANG Y J, YANG W M, et al. Size and dimension dependent surface-enhanced Raman scattering properties of well-defined Ag nanocubes [J]. *Applied Materials Today*, 2019, 14: 224-232.
- [ 11 ] 马艳颖,王佳乐. 利用激光辐照 AgCl 纳米立方体制备表面增强拉曼散射基底的方法 [J]. *东华大学学报(自然科学版)*, 2024, 50(2): 46-51.
- [ 12 ] GULINA L B, KOROTCENKOV G, CHO B K, et al. Ag nanoclusters synthesized by successive ionic layer deposition method and their characterization [J]. *Journal of Materials Science*, 2011, 46(13): 4555-4561.
- [ 13 ] SU Z P, CHEN T H. Porous noble metal electrocatalysts: synthesis, performance, and development [J]. *Small*, 2021, 17(22): e2005354.
- [ 14 ] GOHARSHADI E K, AZIZI-TOUPKANLOO H. Silver colloid nanoparticles: ultrasound-assisted synthesis, electrical and rheological properties [J]. *Powder Technology*, 2013, 237: 97-101.
- [ 15 ] WANG Y, ZHENG Y Q, HUANG C Z, et al. Synthesis of Ag nanocubes 18-32 nm in edge length: the effects of polyol on reduction kinetics, size control, and reproducibility [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(5): 1941-1951.
- [ 16 ] WANG Y, WAN D H, XIE S F, et al. Synthesis of silver octahedra with controlled sizes and optical properties via seed-mediated growth [J]. *ACS Nano*, 2013, 7(5): 4586-4594.
- [ 17 ] MAO S H, PEI F B, FENG S S, et al. Detection of trace Rhodamine B using stable, uniformity, and reusable SERS substrate based on Ag@SiO<sub>2</sub>-Au nanoparticles [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 657: 130595.
- [ 18 ] TRAN TRUC PHUONG N, XOAN HOANG T, LA NGOC TRAN N, et al. Rapid and sensitive detection of Rhodamine B in food using the plasmonic silver nanocube-based sensor as SERS active substrate [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2021, 263: 120179.
- [ 19 ] ZHANG Q, LI W Y, WEN L P, et al. Facile synthesis of Ag nanocubes of 30 to 70 nm in edge length with CF<sub>3</sub>COOAg as a precursor [J]. *Chemistry*, 2010, 16(33): 10234-10239.
- [ 20 ] JIANG T, WANG B B, ZHANG L, et al. Hydrothermal synthesis of silver nanocubes with tunable edge lengths and their size dependent SERS behaviors [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 632: 140-146.
- [ 21 ] LIU L, WU Y Z, YIN N Q, et al. Silver nanocubes with high SERS performance [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2020, 240: 106682.
- [ 22 ] KUMAR G, SONI R K. Silver nanocube- and nanowire-based SERS substrates for ultra-low detection of PATP and thiram molecules [J]. *Plasmonics*, 2020, 15(6): 1577-1589.

环境与人类共存

开发与保护同步