

# 氧化石墨烯-金纳米粒子复合物的 表面增强拉曼活性特性

赵博文<sup>1</sup> 陈东梁<sup>1\*</sup> 陈 婧<sup>1</sup> 张东胜<sup>1</sup> 徐 鹏<sup>2</sup>

(1. 北京化工大学 机电工程学院, 北京 100029;

2. 国家纳米中心 中国科学院纳米技术标准化和测量重点实验室, 北京 100190)

**摘 要:** 通过水热法合成了氧化石墨烯-金纳米粒子复合物, 利用透射电镜和紫外光谱对其进行表面特征和吸收特征分析, 并以结晶紫为探针分子, 利用拉曼技术分析其拉曼活性。研究结果表明, 实验得到的氧化石墨烯-金纳米粒子复合物可以成功检测到  $10^{-4}$  mol/L 的结晶紫溶液, 具有良好的拉曼活性。

**关键词:** 氧化石墨烯-金纳米粒子复合物; 表面增强拉曼技术; 结晶紫

**中图分类号:** X83 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2018.04.007

## 引 言

石墨烯是由石墨得到的单层片状材料, 得益于这种单层片状结构, 石墨烯具有非常大的比表面积(可达  $2\,630\text{ m}^2/\text{g}$ )<sup>[1]</sup>。石墨烯超大的比表面积不仅可以为化学反应提供场所, 还可以对物质进行吸附富集, 从而提高化学反应效率, 由于该特性, 石墨烯在催化检测等方面的研究应用也越来越广泛。

表面增强拉曼技术(surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS)是一种常用的痕量检测方法, 它通过吸附在金属纳米结构表面上的分子与金属表面发生等离子共振作用, 使拉曼检测效果得到大幅度增强。SERS 可以对待测物质进行无损检测, 得到相关的物质信息, 在光谱分析、生物传感等领域有着大量应用。

Yuan 等<sup>[2]</sup>研究了多层碳纳米管, 并将其与三维多孔的 Pt-Pd 纳米材料混合, 制备出一种电化学传感器, 可有效检测硝基芳香族化合物; Sablok 等<sup>[3]</sup>研究了胺功能化的碳纳米管, 发现富电子的胺基团与缺电子的 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) 在衬底上可以形成特定的电荷转移, 生成 Jackson-Meisenheimer 复合物, 从而对 TNT 进行有效检测; Rajashekhar

等<sup>[4]</sup>使用种子生长法, 首次合成笼状金纳米粒子-氧化石墨烯复合物, 成功地用拉曼指纹法检测出 Hexogen (RDX) 与 TNT, 但在使用种子生长法的同时, 引入了胺、银等其他磁性粒子, 对实验结果产生一定的影响。

本文使用水热法直接合成了氧化石墨烯-金纳米粒子复合物, 减少了其他粒子的引入, 以降低无关因素对实验结果的影响; 以结晶紫(CV)为探针试剂, 测试氧化石墨烯-金纳米粒子复合物的 SERS 活性。结果表明, 所制备的氧化石墨烯-金纳米粒子复合材料具有良好的 SERS 特性。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与仪器

石墨, 45  $\mu\text{m}$ , 氯化钡( $\text{BaCl}_2$ ), 分析纯, 盐酸( $\text{HCl}$ ), 36%~38%, 硝酸( $\text{HNO}_3$ ), 65%, Alfa Aesar 化学有限公司; 浓硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), 95%~98%, 高锰酸钾( $\text{KMnO}_4$ ), 柠檬酸三钠( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), 分析纯, 北京化工厂; 氯金酸( $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 结晶紫( $\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{N}_3$ ), 分析纯, 北京华威锐科化工有限公司; 过氧化氢( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), 30%, 阿拉丁试剂有限公司; 超纯水, 18.2  $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ , 北京化工大学。

DF-101S 型集热式恒温磁力搅拌器, 上海棱标仪器有限公司; ESJ120-4A 型电子天平, 沈阳龙腾电子有限公司; TG16-WS 型台式高速离心机, 湘仪实验室仪器开发有限公司; KQ-100DB 型超声波清洗

收稿日期: 2018-03-09

第一作者: 男, 1993 年生, 硕士生

\* 通信联系人

E-mail: dongliangchen@foxmail.com

机, 昆山舒美超声仪器有限公司; DHG-9023A 型鼓风干燥箱, 深圳市良谊实验室仪器有限公司; Free Zone2.5 型台式小型冻干机, 美国 Labconco 有限公司。

1.2 氧化石墨烯的制备

基于改良的 Hummers 法制备氧化石墨烯, 过程如下: 取 3 g 天然石墨于烧杯中, 加入 105 mL 浓硫酸, 冰浴条件下搅拌 3 h 后, 加入 15 g  $\text{KMnO}_4$ ; 待反应 2 h 后, 换为常温水浴, 向其中加入 140 mL 超纯水, 继续搅拌 30 min, 此过程中溶液由黑色变为褐色; 再向溶液中逐滴加入 15 mL 过氧化氢溶液, 消耗未反应的  $\text{KMnO}_4$ , 溶液变为黄色; 将溶液静置过夜, 过滤保留沉淀, 6 000 r/min 转速下离心多次清洗, 每次清洗 10 min, 当上层离心液加入氯化钡至无沉淀产生时即清洗干净; 将产物置于 50  $^{\circ}\text{C}$  干燥箱中干燥得到氧化石墨, 将氧化石墨配制为 1 mg/mL 的水溶液, 超声分散后离心, 取上层清液冷冻干燥得到氧化石墨烯 GO。

1.3 氧化石墨烯-金纳米粒子复合物的制备

取 1.2 节制备的氧化石墨烯配制 0.1 mg/mL 的溶液, 超声分散。取 25 mL 溶液于烧瓶中, 分别加入 1.25 mL 和 2.5 mL 的 1% 的氯金酸, 110  $^{\circ}\text{C}$  下搅拌 30 min 后, 迅速加入 3 mL 新鲜配制的 1% 的柠檬酸钠溶液, 搅拌 30 min 后撤去热源, 继续搅拌冷却至室温。将所得溶液在 12 000 r/min 下离心清洗 3 次, 每次 20 min, 之后将沉淀分散于 5 mL 超纯水中, 4  $^{\circ}\text{C}$  下保存。加入 1.25 mL 氯金酸的产物记为 Au/GO1, 加入 2.5 mL 氯金酸的产物记为 Au/GO2。

1.4 测试与表征

透射电子显微镜 (TEM) 分析使用美国 FEI 公司的 Tecnai G2 F20 U-TWIN 型场发射透射电子显微镜, 观察 Au/GO 的微观形貌特征。

紫外可见 (UV-vis) 分析采用日本岛津公司的 UV-2600 型紫外可见分光光度计, 测定 GO、Au/GO 的紫外可见吸收光谱, 分析其特征峰, 扫描范围 200 ~ 800 nm。

拉曼 (Raman) 分析采用英国雷尼绍公司的 Renishaw in Via plus 型激光拉曼光谱仪, 分析 GO、Au/GO 的拉曼光谱, 514 nm 激光源, 扫描范围 500 ~ 3 000  $\text{cm}^{-1}$ , 积分时间 10 s, 单次叠加。样品制备过程: 将等体积的 GO、Au/GO1 和 Au/GO2 分别与不同浓度 ( $10^{-4}$  mol/L、 $10^{-5}$  mol/L、 $10^{-6}$  mol/L) 的结晶紫溶液充分混合, 之后静置过夜, 吸于毛细管中

待测。

2 结果与讨论

2.1 Au/GO 的微观形貌

对 Au/GO1、Au/GO2 进行 TEM 分析的结果如图 1 所示, 可以看出, 两种浓度的溶液中金粒子的尺度为 100 nm 左右, 处于纳米级别。其中 Au/GO1 中  $\text{HAuCl}_4$  与 GO 的质量比为 5:1, 金粒子形状较单一, 呈球形, 这是由于溶液中金离子浓度低, 较少与附近其他的金离子接触, 因而溶液中的金离子各自为中心独立生长, 成为球形金纳米粒子。文献 [5] 中也提到, 制备金纳米粒子的形状成因复杂, 其形状与离子浓度、保护剂的状态等多种因素有关, 本文实验仅采用柠檬酸钠作为还原剂并同时起到保护作用, 因此生成了最为普通的球形金纳米粒子。而在 Au/GO2 中,  $\text{HAuCl}_4$  与 GO 质量比为 10:1, 金粒子呈现出球形、棒状、三角形及多边形等多种形状。此溶液中的金离子浓度较大, 在金粒子生长过程中, 更易与附近的粒子结合在一起, 由于金粒子各向异性, 使得

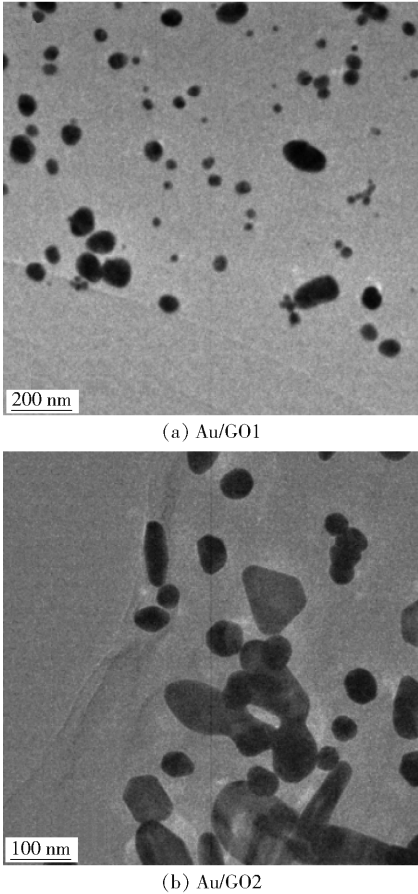


图 1 Au/GO1 与 Au/GO2 的 TEM 图片  
Fig.1 TEM images of Au/GO1 and Au/GO2

其沿不同方向生长,从而生长为不同形状。

## 2.2 Au/GO 的紫外可见吸收光谱

对 GO 和两种 Au/GO 进行 UV 分析,结果如图 2 所示。可以看出,GO 的谱图显示有两个吸收峰,230 nm 处的强吸收峰源于 C=C 键的  $\pi-\pi^*$  跃迁,300 nm 处的弱吸收峰源于 C=O 键的  $n-\pi^*$  跃迁。两种 Au/GO 复合材料的谱图有较大差异。复合材料中属于 C=O 键的吸收峰虽不明显,但依然存在,表明 30 min 的还原反应不足以使含氧官能团被完全还原,而 C=C 键吸收峰与纯净 GO 的吸收峰相比发生了红移,这种现象表明,在反应过程中  $sp^2$  杂化域中的共轭电子得到轻微的恢复;此外,Au/GO 复合材料在 500 ~ 600 nm 出现了新的吸收峰,其中 Au/GO1 吸收峰位于 520 nm 处,Au/GO2 吸收峰位于 550 nm 处,这两个吸收峰源于 Au 纳米粒子的表面等离子体吸收,是 Au 粒子的特征吸收峰。Au/GO2 的紫外可见吸收谱图中除了 550 nm 处的较为明显的吸收峰外,在 650 ~ 750 nm 处还有一个较宽的吸收峰,这是由于存在其他形状的 Au 纳米粒子。Au 纳米粒子含量高的 Au/GO2 的等离子体吸收峰强度较大,且吸收峰波长发生一定的红移,表明 Au/GO2 的 Au 纳米粒子粒径较大;但该吸收峰较窄,表明粒子粒径分布较窄。

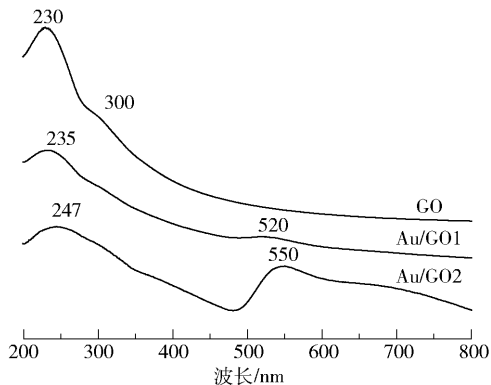


图 2 GO、Au/GO1、Au/GO2 的紫外可见吸收光谱

Fig. 2 UV-Vis spectra of GO, Au/GO1 and Au/GO2

## 2.3 Au/GO 的 Raman 分析结果

图 3 是 GO、Au/GO1 和 Au/GO2 的 Raman 谱图,可以看出,3 种样品均有明显的 D 峰和 G 峰。D 峰来源于拉曼二阶散射过程,由芳香环中  $sp^2$  碳原子的对称伸缩振动引起,材料中存在缺陷才会激活 D 峰,因此 D 峰强度可用来衡量石墨材料的无序程度;G 峰由  $sp^2$  碳原子间的拉伸振动引起,对应于布里渊区中心的 E2g 光学声子的一阶散射<sup>[6]</sup>。由表 1

可以看出,GO 中 D 峰位于  $1\,355\text{ cm}^{-1}$ ,G 峰位于  $1\,602\text{ cm}^{-1}$ ,Au/GO 复合材料与 GO 相比,G 峰发生轻微红移。通过峰面积计算 GO、Au/GO 的 D 峰与 G 峰强度比,可知 Au/GO 的  $I_D/I_G$  值与 GO 的相比有所减小,表明经过 30 min 柠檬酸钠的还原,GO 中的羧基、羟基等含氧官能团被轻度还原, $sp^2$  杂化轨道内碳结构得到轻度恢复。

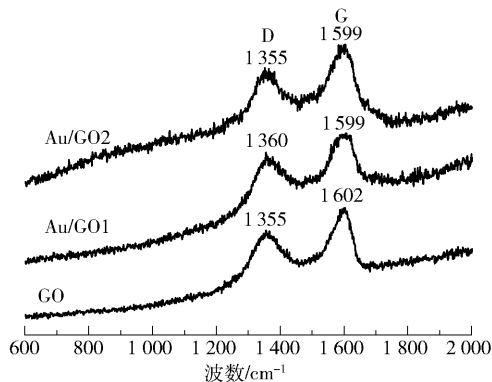


图 3 GO、Au/GO1、Au/GO2 的 Raman 谱图

Fig. 3 Raman spectra of GO, Au/GO1 and Au/GO2

表 1 GO、Au/GO1 和 Au/GO2 的 Raman 峰位及 D 峰与 G 峰强度比

Table 1 Raman peak positions and  $I_D/I_G$  of GO, Au/GO1 and Au/GO2

样品	D 峰峰位/ $\text{cm}^{-1}$	G 峰峰位/ $\text{cm}^{-1}$	$I_D/I_G$
GO	1 355	1 602	0. 71
Au/GO1	1 360	1 599	0. 65
Au/GO2	1 355	1 599	0. 68

通过 2.1 节、2.2 节和 2.3 节结果可知,两种 Au/GO 中,金粒子均附着在 GO 薄层上而不是处于游离的分散状态,说明实验成功地将 GO 与金粒子复合在一起。

## 2.4 Au/GO 对结晶紫的 SERS 分析结果

结晶紫的水溶液是一种含有  $CV^+$  和  $Cl^-$  的碱性染料,因其有 3 个苯环结构,常在实验中作为检测芳香族化合物的替代品。表 2 列出了 SERS 检测下 CV 的一些特征峰位:810  $\text{cm}^{-1}$  处的 C—H 面外弯曲振动;914  $\text{cm}^{-1}$  处的放射状芳香环骨架振动;1 179  $\text{cm}^{-1}$  处的 C—H 面内变形振动;1 371  $\text{cm}^{-1}$  处的 N—苯环伸缩振动,1 539  $\text{cm}^{-1}$  处的 C—C 不对称伸缩振动;1 590  $\text{cm}^{-1}$  处的 C=C 对称伸缩振动;1 621  $\text{cm}^{-1}$  处的 C=C 不对称伸缩振动。测定 GO 与 CV 水溶液混合后的 Raman 光谱,由图 4 可以明显看出  $10^{-2}\text{ mol/L}$  CV 的峰位。实际检测中,一些峰位会发

生轻微偏移,如放射状芳香环骨架振动、C—H 面内变形振动等,具体频移幅度见表 2。表 2 中显示的频移现象也表明,CV 与基底之间产生了吸附作用,从而导致其峰位发生变化。

表 2 CV 的峰位变化  
Table 2 The frequency shifts of CV

振动模式	10 <sup>-2</sup> mol/L CV 峰位/cm <sup>-1</sup>	CV 的 SERS 峰位/cm <sup>-1</sup>	频移/ cm <sup>-1</sup>
γ(C—H)	810	813	+3
芳香环骨架振动	914	926	+2
δ(C—H)	1 179	1 183	+4
ν(N—苯环)	1 371	1 371	0
vas(C—C)芳香环	1 539	1 539	0
vs(C=C)芳香环	1 590	1 590	0
vas(C=C)芳香环	1 621	1 623	+3

图 4 为 Au/GO1 和 Au/GO2 分别对 10<sup>-4</sup> mol/L、10<sup>-5</sup> mol/L 和 10<sup>-6</sup> mol/L CV 的 SERS 检测谱图。当 CV 浓度为 10<sup>-4</sup> mol/L 时,两种材料均可检测出 CV 的存在,但当 CV 浓度为 10<sup>-5</sup> mol/L 和 10<sup>-6</sup> mol/L 时,两种材料则检测不出 CV 的特征峰谱,只能检测出 GO 中的 D 峰与 G 峰,说明当 CV 浓度低于 10<sup>-5</sup> mol/L 时,可以认为两种材料检测不出 CV 的存在。Sun 等<sup>[7]</sup> 制备的 GO/Au 及 GO/Ag 在检测罗丹明 6G(R6G)、耐尔蓝 A(NBA)、对氨基苯硫酚(PATP)时,也有类似的现象出现。当 CV 浓度较高(为 10<sup>-4</sup> mol/L)时,由于 CV 的大环共轭结构,使其易与 GO 通过 π-π 堆垛进行耦合,大量 CV 吸附到 GO 表面,CV 与 GO 之间的电子转移一定程度上抑制了 GO 的 SERS,从而凸显了 CV 的特征峰。图 4(c)为 Au/GO 对 CV 检测的 SERS 增强对比,可以看出,10<sup>-2</sup> mol/L 的 CV 虽然浓度较高,但其 SERS 峰仍较弱,对于 10<sup>-3</sup> mol/L 的 CV,已检测不到其特征峰;但当加入 Au/GO 后,即使 CV 的浓度更低(10<sup>-4</sup> mol/L),其特征峰也得到明显加强。由 SERS 增强因子  $G$  计算公式<sup>[8]</sup> 计算 1 371 cm<sup>-1</sup> 处 N—苯环峰的增强因子

$$G = (I_{\text{SERS}}/N_{\text{SERS}})/(I_{\text{bulk}}/N_{\text{bulk}}) \tag{1}$$

式中, $I_{\text{SERS}}$  为 SERS 增强后特征峰的峰面积, $N_{\text{SERS}}$  为 SERS 增强中的活性基底上激光所照射到的探针分子数, $I_{\text{bulk}}$  为 10<sup>-2</sup> mol/L 的 CV 溶液的特征峰峰面积, $N_{\text{bulk}}$  为 10<sup>-2</sup> mol/L 的 CV 溶液中激光能照射到的有效探针分子数。

用  $G_1$  和  $G_2$  分别表示 Au/GO1 和 Au/GO2 对 CV

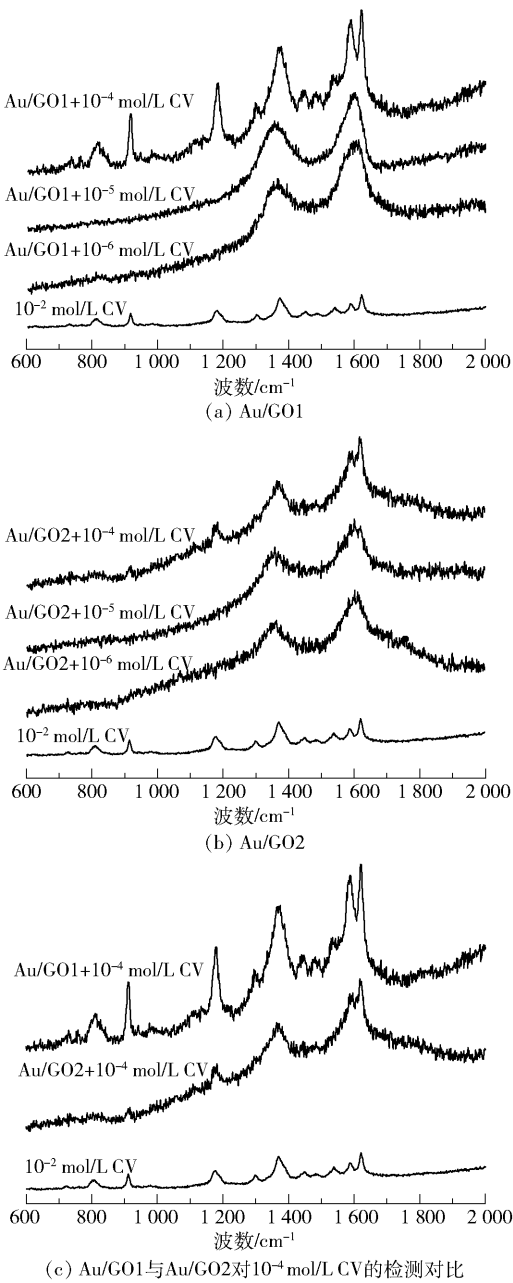


图 4 不同浓度的 CV 与 Au/GO1、Au/GO2 作用的 SERS 谱图及其对比

Fig. 4 Comparison of SERS spectra of different concentrations of CV on Au/GO1, and Au/GO2

的增强因子,计算得出  $G_1 = 461.9$ ,  $G_2 = 254.2$ ,可知两种 Au/GO 对 CV 的检测均有明显的增强效果。Au/GO2 对于 CV 的检测能力相对较弱,原因可能是 Au/GO2 中 Au 纳米粒子的形状不均一,从而影响其 SERS 活性。

3 结论

(1) 在合成 Au/GO 过程中,溶液中金离子浓度

较高时,金纳米粒子生长出多种形态,金离子浓度较低时则生长成为均一的球形。

(2) Au/GO 对 CV 的检测具有良好的活性。在 CV 浓度不低于  $10^{-4}$  mol/L 的情况下,当 Au/GO 中金纳米粒子以均一形态存在时,其 SERS 特性较好,当金纳米粒子以多种不同形态存在时,Au/GO 的 SERS 特性较差。

## 参考文献:

- [1] STOLLER M D, PARK S J, ZHU Y W, et al. Graphene-based ultracapacitors[J]. Nano Letters, 2008, 8(10): 3498–3502.
- [2] YUAN C X, FAN Y R, ZHANG T, et al. A new electrochemical sensor of nitroaromatic compound based on three-dimensional porous Pt-Pd nanoparticles supported by graphene-multiwalled carbon nanotube composite[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2014, 58: 85–91.
- [3] SABLOK K, BHALLA V, SHARMA P, et al. Amine functionalized graphene oxide/CNT nanocomposite for ultrasensitive electrochemical detection of trinitrotoluene[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 248/249: 322–328.
- [4] KANCHANAPALLY R, SINHA S S, FAN Z, et al. Gra-

phene oxide-gold nanocage hybrid platform for trace level identification of nitro explosives using a Raman fingerprint[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118: 7070–7075.

- [5] 杨生春,董守安,唐春,等. 金纳米粒子自球形向棒状转变和生长的光化学法研究[J]. 化学学报, 2005, 63(10): 873–879.
- YANG S C, DONG S A, TANG C, et al. Study on the transformation from spherical to rodlike gold nanoparticle and its self-organization growth by photochemical method[J]. Acta Chimica Sinica, 2005, 63(10): 873–879. (in Chinese)
- [6] LIU M M, CHEN W. Graphene nanosheets-supported Ag nanoparticles for ultrasensitive detection of TNT by surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2013, 46: 68–73.
- [7] SUN S T, WU P Y. Competitive surface-enhanced Raman scattering effects in noble metal nanoparticle-decorated graphene sheets[J]. Phys Chem Chem Phys, 2011, 13(47): 21116–21120.
- [8] JIA H Y, ZENG J B, SONG W, et al. Preparation of silver nanoparticles by photo-reduction for surface-enhanced Raman scattering[J]. Thin Solid Films, 2006, 496: 281–287.

# The SERS activity of gold-graphene oxide nanocomposites

ZHAO BoWen<sup>1</sup> CHEN DongLiang<sup>1\*</sup> CHEN Jing<sup>1</sup> ZHANG DongSheng<sup>1</sup> XU Peng<sup>2</sup>

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. CAS Key Laboratory of Standardization and Measurement for Nanotechnology, National Center for Nanoscience and Technology, Beijing 100190, China)

**Abstract:** In an attempt to obtain a new kind of gold-graphene oxide nanocomposite (Au/GO) which can be used to detect TNT, graphene was first oxidized and gold nanoparticles were subsequently used to modify the surface of the resulting graphene oxide to afford Au/GO. Transmission electron microscopy (TEM) was used to analyze the surface features of Au/GO, UV-visible spectroscopy was used to analyze its characteristic peaks, and its surface enhanced Raman scattering (SERS) activity was analyzed using crystal violet (CV) as a probe molecule. Using SERS, Au/GO can successfully be used to detect CV in solutions with concentration as low as  $10^{-4}$  mol/L, which suggests it possesses good SERS activity.

**Key words:** gold-graphene oxide nanocomposites(Au/GO); surface enhanced Raman scattering(SERS); crystal violet(CV)

(责任编辑:吴万玲)