

氧化还原法制备微米多孔银丝及其表面增强拉曼散射研究

赵梦阳

上海理工大学理学院, 上海

收稿日期: 2022年4月20日; 录用日期: 2022年5月24日; 发布日期: 2022年5月31日

摘要

多孔金属材料因其比表面积大, 表面粗糙度高等特点, 被广泛应用于表面增强拉曼散射(SERS)效应和电催化领域。本文采用电化学氧化-还原法, 在银丝表面原位构筑微米多孔结构, 并通过调节部分参数实现了微孔结构的调控。通过扫描电子显微镜对所制备样品进行微观表征, 选择结晶紫为拉曼增强对象对多孔银金属的拉曼增强效应进行了表征。研究表明: 电化学氧化-还原法制备多孔银丝时, 恒流充电圈数在50圈左右时, 多孔银丝表面网状多孔结构最致密均匀、粗糙度最高, SERS效应最好, 增强因子达到了 3.3×10^5 。

关键词

微米多孔, 多孔银丝, SERS, 结晶紫, 粗糙度

Preparation of Micron-Porous Silver Wire by Oxidation-Reduction Method and Its Surface-Enhanced Raman Scattering Review

Mengyang Zhao

College of Science, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai

Received: Apr. 20th, 2022; accepted: May 24th, 2022; published: May 31st, 2022

Abstract

Porous metal materials are widely used in the field of surface-enhanced Raman scattering (SERS) and electrocatalysis due to their large specific surface area and high surface roughness. In this

paper, the electrochemical oxidation-reduction method was utilized to fabricate the micro-porous structure on the surface of the silver wire *in situ*, and the micropore structure was controlled by adjusting some parameters. The as-prepared samples were characterized by scanning electron microscopy. The Raman enhancement effect of the porous silver metal was characterized by selecting the crystal violet as the Raman enhancement object. The ability of the porous silver electrode to electrocatalytic oxidation of glucose was characterized by measuring the cyclic voltammogram. The research results show that when the porous silver wire was prepared by electrochemical oxidation-reduction method, the number of galvanostatic charge-discharge cycles was about 50 cycles, the porous network structure of the porous silver wire was the densest and most uniform with the highest roughness, and the SERS effect was the highest. Well, the enhancement factor reached 3.3×10^5 .

Keywords

Micro-Nanoporous, Porous Silver Wire, SERS, Crystal Violet, Roughness

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

环境污染、饮食安全、疾病高发多样等问题严重的威胁着人类的生命健康,成为人们迫切需要解决的问题。表面增强拉曼散射光谱技术为低浓度有毒有害物质、生物分子等的探测与检测提供了一种可快速检测有毒、有害物质的有效途径,可以在一定程度上减缓这些问题对人类的危害[1]。普通的拉曼散射是一个弱的反应,依赖理想的高效率光源,到二十世纪六十年代激光开始发明,拉曼光谱才得以被深入研究,然而每个分子的拉曼散射截面约为 10^{-30} cm^{-2} ,还远远不足以将激光光子转化为拉曼光子。表面增强拉曼散射(SERS)效应很好的解决了上述困难,1974年 Fleischmann [2]小组对吸附在粗糙电极表面上的单层吡啶分子进行拉曼散射测验,首次得到了增强的拉曼信号,并且拉曼信号随所加电位增加而变化,证明了增强信号由电极表面性质决定。1977年, Jeanmaire [3]研究小组重复验证了 Fleischmann 的工作,发现吸附在银电极表面的吡啶分子对拉曼散射信号的贡献是溶液中分子贡献的 $10^5 \sim 10^6$ 倍。这种不同寻常的拉曼散射增强现象被称为表面增强拉曼散射(surface-enhanced Raman scattering)效应,它的发现引起了科研工作者的极大兴趣,此后 SERS 逐步成为一个非常活跃的科研领域。SERS 效应一般以金属颗粒为基底,但近年来多位科学家已经证明了,多孔金属材料例如纳米多孔铜[4] [5] [6]和多孔金[7] [8]也是很好的 SERS 基底材料。

多孔金属材料[9] [10] [11]是二十世纪四十年代发展起来的一种新型材料,由金属基体和大量孔隙组成,孔隙将金属相分割成许多小单元,又称为多孔泡沫金属,具有与传统材料不同的新型结构。多孔金属具有密度小、比强度高、比表面积大、能量吸收性好以及特殊的传热和声学等结构材料和功能材料双重特点。近年来多孔金属已经得到了非常广泛的应用,应用遍及汽车、催化、电池、电容器、建筑、化工、航空航天、军事工业等领域[12] [13] [14]。

目前,纳米多孔金属的制备主要集中在模板法和去合金化[15]的方法。这些制备方法大都需要经历复杂和长期的处理过程,通常需要借助第二相的引入。例如,模板法中的各种多孔有机物或骨架材料,脱合金化中的惰性金属引入及复杂的合金和去合金化过程。因而,这些方法也普遍存在着过程复杂、周期长、成本较高等问题。

本文采用了一种新的金属的微米多孔结构原位制备方法——电化学氧化-还原方法。电化学氧化-还原方法是在恒定充放电电流下,使得 Ag 原子不断的依次氧化和还原,通过 Ag 原子氧化和还原过程中体积的膨胀和收缩,以及原子在氧化-还原过程中的自发重构形成多孔结构。

2. 实验部分

2.1. 实验试剂及仪器

直径 0.3 mm 的纯度 99.9% 的银丝(清远金属材料)、镊子、丙酮(99%)、去离子水、KOH、无水乙醇(99.7%)、容量瓶、玻璃棒、电子扫描显微镜(SEM, Hitachi SU8010)、高性能电池测试系统(BTS, Neware, 深圳)、超声清洗机(DL-720D)、电子天平(型号 BT125D)、三电极电解池、拉曼光谱仪(NanoBase XperRam200)。

2.2. 微米多孔银丝的制备

本文采用恒流充放电来制备微纳米多孔银,并通过改变充放电循环圈数来调控孔的大小,具体过程如下:

1) 剪切一段(3 cm 左右)直径为 0.3 mm 银丝(纯度 99.9%),然后超声清洗干净。先用丙酮超声清洗银丝 12 min 以洗去银丝表面的有机物及部分无机物,然后在用酒精超声清洗 12 min 以洗去银丝表面的丙酮残留物,然后用去离子水洗去银丝表面残留的酒精,从而得到干净的纯银丝。

2) 配置 0.1 mol/L KOH 溶液,用电子天平称量 0.561 g KOH 药品,在烧杯中去离子水溶解后转入 100 ml 容量瓶中,用去离子水清洗烧杯及玻璃棒 2~3 次,并将清洗液转入容量瓶中,然后加去离子水定容。

3) 以配置的 0.1 mol/L KOH 溶液为电解液,将清洗后的银丝用电极夹夹紧,并保证没入液面的银丝为 2 cm 左右以此为工作电极,而对电极为 Pt 电极,参比电极为 Hg/HgO 电极。接好各个电极后,在 BTS 测试系统中设置电压窗口为 0.5 V、恒定电流为 0.5 mA、循环圈数为 10,开始跑循环。发现随着充放电的循环银丝表面会逐渐变黑在变白,这说明银丝表面发生了氧化还原反应。

4) 改变循环圈数,其他参数不变,制备分别跑 2、5、10、20、50、100、200、500 圈的银丝样品。

2.3. SERS 测试

通过二次稀释配置出 10^{-6} mol/L 的结晶紫水溶液,将所制备样品放入配置的溶液中,浸泡 2 h 后,将样品取出,待样品表面干燥后进行表面增强拉曼(SERS)光谱检测。

2.4. 增强因子计算

根据文献报道[13][16],在一般情况下,将在相同的激发和检测条件下所测的单位分子的 SERS 信号强度与常规拉曼信号强度之比定义为衬底的 SERS 增强因子,其表达式如下:

$$EF = \frac{I_{SERS}/N_{SERS}}{I_{RS}/N_{RS}} \quad (1)$$

其中, I_{SERS} 、 I_{RS} 分别代表在同一波数下 SERS 光谱和常规拉曼光谱的强度, N_{SERS} 和 N_{RS} 分别代表 SERS 测试和常规拉曼测试时探针分子的分子数。为了方便和简化计算,在实验过程中使用移液器来取相同体积的结晶紫水溶液滴加到 SERS 衬底和玻璃基底上,并假设溶液的分散面积是相等的,因此表达式可以简化为:

$$EF = \frac{I_{SERS}/C_{SERS}}{I_{RS}/C_{RS}} \quad (2)$$

其中, CSERS 和 CRS 分别为滴加到二维的银片 SERS 基底以及玻璃基底上结晶紫溶液的浓度, 本文所用溶液浓度分别为 10^{-6} mol/L 和 10^{-2} mol/L。

3. 结果与讨论

3.1. 微米多孔银丝微结构的特性和调整

如图 1 所示, 分别为直流充放电循环 2 圈、5 圈、10 圈、50 圈、100 圈和 200 圈的银丝的 SEM 照片, 从图中能看出随着恒流充放电的进行, 在 2 圈与 5 圈时, 银丝表面的微观结构开始改变, 随着圈数的增加, 银丝表面出现更多的孔, 但孔依然很稀疏, 孔只是在银丝表面很浅的部分, 银丝的表面粗糙度较低。这是因为恒流充放电圈数较少, 银丝表面发生的氧化还原次数很少, 银丝表面的结构改变尚不明显, 只能形成很少的浅孔。继续增加恒流充放电圈数会发现银丝在 10 圈恒流充放电时, 银丝表面微米孔迅速增加, 表面粗糙度快速增大, 银丝部分表面出现网状结构, 表面粗糙度增加。在 50 圈时银丝表面形成了很多致密的网孔状结构, 能观测到均匀致密的网状结构, 表面粗糙度很高。而在银丝恒流充放电 100 圈和 200 圈时, 能够看出 100 圈银丝表面出现脱落而 200 圈银丝表面脱落进一步增加, 100 圈银丝表面的网状结构被破坏使银丝表面粗糙度下降而 200 圈银丝表面网状结构破坏很严重, 不过仍然具有一定的表面粗糙度。

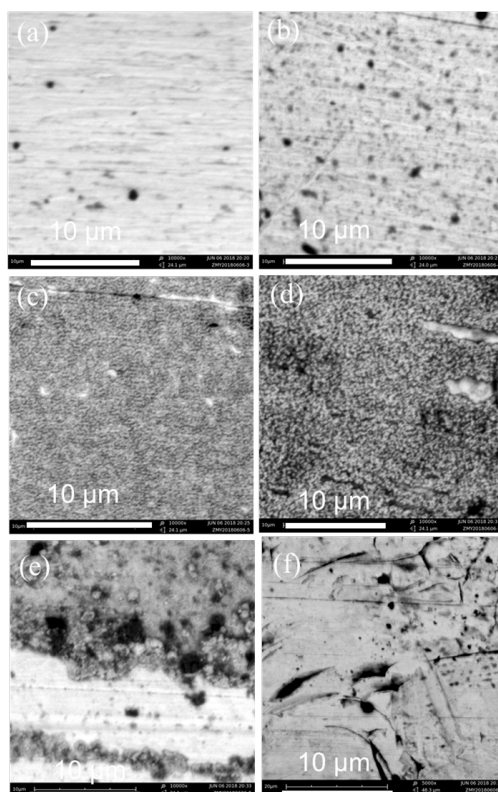


Figure 1. SEM images of surfaces of Ag wires: Ag wires after exposure for (a) 2 cycles; (b) 5 cycles; (c) 10 cycles; (d) 50 cycles and (e) 100 cycles; (f) 200 cycles

图 1. 银丝表面的 SEM 图: 处理不同圈数的银丝(a) 2 圈; (b) 5 圈; (c) 10 圈; (d) 50 圈; (e) 100 圈; (f) 200 圈

3.2. 循环不同圈数银丝的 SERS 性能研究

保持结晶紫浓度为 10^{-6} mol/L 不变, 用恒流充放电法所制备的样品对结晶紫进行拉曼检测, 测出的 SERS 谱图如图 2 所示。为了便于分析观察, 将小圈数与大圈数下的多孔银丝检测 10^{-6} mol/L 结晶紫的 SERS 信号分开来画, 分别为图 2(a)、图 2(b)所示。从图 2(a)能够看出恒流充放电较少圈数时, 随着圈数的增加, 所检测出的拉曼特征峰信号随着增强, 但相比无孔银丝增强不太明显。随着圈数的继续增加, 多孔银丝检测结晶紫的 SERS 信号继续增强, 且拉曼特征峰强度明显增加, 在 50 圈左右达到一个较大值, 而随着圈数的进一步增加, 检测到的拉曼特征峰强度开始下降。这可能是由于随着循环次数的增加, 银丝表面的银原子被不断氧化还原, 随着体积的膨胀和收缩, 表面的部分银原子(或者 AgO 的分子)会从基底表面脱落, 从而使得原来形成比较粗糙的表面消失, 重新暴露出了内层光亮的金属银表面。当圈数达到一定程度时(10 圈左右), 银丝表面粗糙度开始明显增加, 表面增强拉曼信号明显提高, 随着圈数的进一步增加, 达到 50 圈左右时银丝表面粗糙度很高, 表面增强拉曼信号非常强, 并且拉曼特征峰信号很明显, 随着圈数的进一步增加, 银丝表面出现脱落现象, 银丝表面粗糙度下降, 从而拉曼特征信号减弱。这个结果可以解释为 50 圈微米多孔银丝呈现出最大的真实表面, 有利于分子吸附。另一方面, 人们认为, 微米多孔银丝的有效 SERS 归因于与表面等离子体子局域化相关的电磁 SERS 增强机制, 但孔隙区域的场局域化会产生额外的影响, 类似于在纳米多孔金上观察 SERS [17]。因此, 合适的孔径和相对较高的孔隙率为电磁场增强提供了大量的活性位点。此外, 微米多孔银丝显示出粗糙的银色表面, 带有大量凸起和尖端。之前的报告已经证明, 粗糙的韧带即使有更大的孔隙, 如韧带上的金属颗粒, 也会产生更多的“热点”, 从而促进电磁场增强, 并显示出较高的 SERS 能力[18] [19]。我们认为, 粗糙表面与凸点和尖端也有助于增强拉曼光谱。

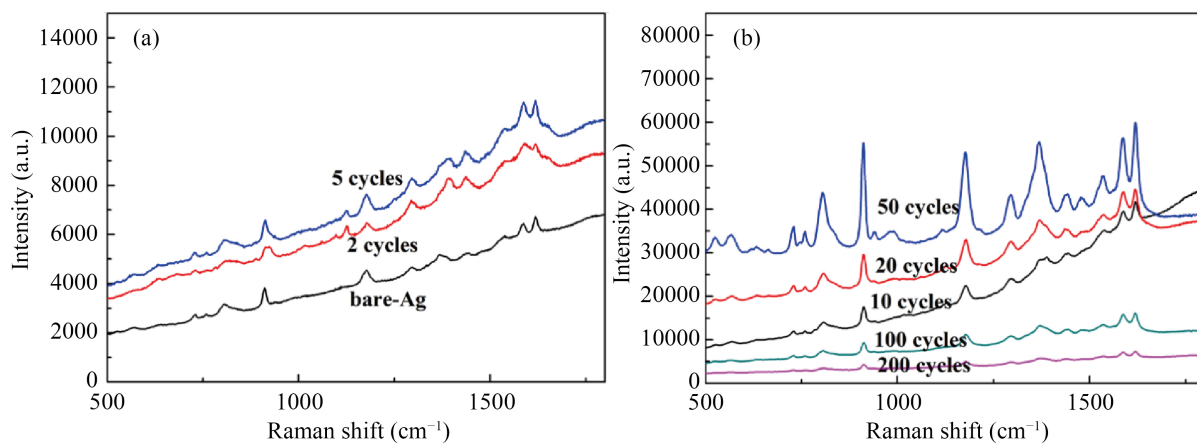


Figure 2. SERS spectra of micron-porous Ag wires with different treatment cycles for 10^{-6} mol/L crystal violet aqueous solution

图 2. 不同圈数的微米多孔银丝检测 10^{-6} mol/L 的结晶紫水溶液的 SERS 光谱

为了研究恒流充放电法所制银丝作为 SERS 基底的灵敏度, 选取 50 圈银丝检测了不同结晶紫浓度下的拉曼强度, 得出的 SERS 谱图如图 3(a)所示。从图 3(a)能够明显看出随着被检测结晶紫溶液浓度的降低, 表面拉曼增强信号也在随着减弱, 检测极限能够达到 10^{-9} mol/L。根据公式(2)可以计算出增强因子为 3.3×10^5 , 该值与纳米多孔金的值相当[4] [20]。与金或银胶体溶液的常规 SERS 活性基底相比, 微米多孔银丝微探针的一个明显优势是其可重复使用性, 从而具有成本效益, 这对实际应用至关重要[21]。对同一 50 圈银丝重复检测浓度为 10^{-6} mol/L 的结晶紫溶液, 每次检测完后超声清洗检测后的银丝, 再进行下一

次检测, 重复检测 8 次, 实验结果如图 3(b)所示。通过 SERS 光谱图能够看出, 随着银丝的检测次数的增加, 所测得的 SERS 的结晶紫拉曼特征信号只是有一些下降, 说明随着重复利用次数的增加, 银丝表面的活性位点减少, 然而测得的拉曼特征峰依然很明显, 证明实验所制备的微纳米多孔银丝在 SERS 增强中具有一定可重复性。进一步证明了我们这种以银丝为原料, 表面进行多孔化处理后得到的粗糙银丝和现有的纳米颗粒拉曼增强相比, 在可多次应用方面具有明显的优势。

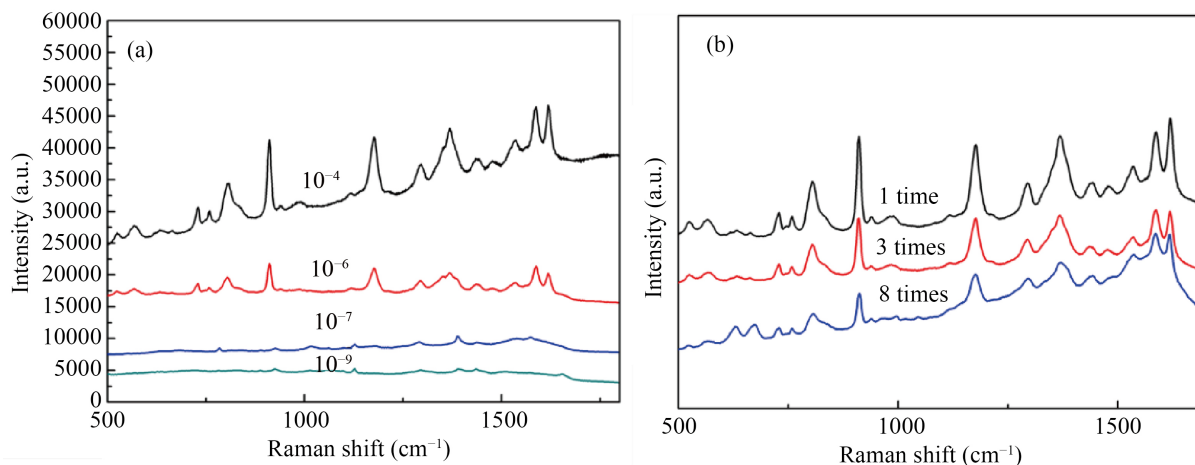


Figure 3. (a) SERS spectra of 50 cycles micron-porous Ag wire in various concentrations of crystal violet; (b) Reusability of 50 cycles micron-porous Ag wire by recording intensities of Raman spectra in 10^{-6} mol/L crystal violet for 8 times

图 3. (a) 50 圈银丝检测不同浓度结晶紫溶液的 SERS 光谱; (b) 50 圈银丝检测 10^{-6} mol/L 结晶紫溶液的可重复性

4. 结论

总之, 我们报告了一种简便且经济高效的氧化还原法, 用于制造微米多孔银丝, 避免使用传统技术所需的牺牲材料或模板。氧化还原方法是在恒定充放电流下, 使得 Ag 原子不断的依次氧化和还原, 通过 Ag 原子氧化和还原过程中体积的膨胀和收缩, 以及原子在氧化还原过程中的自发重构形成多孔结构。处理圈数对多孔形态有很大影响, 在 50 圈的处理圈数时获得了平均孔径较小且密集的优化微米多孔银丝。所获得的多孔银丝作为一种纤维状微探针, 其 SERS 增强系数为 3.3×10^5 , 具有良好的可重用性。重要的是, 这种环境友好且高效的方法为多孔材料的设计和开发开辟了一条新途径, 可用于广泛的结构和功能应用。

参考文献

- [1] Izake, E.L. (2010) Forensic and Homeland Security Applications of Modern Portable Raman Spectroscopy. *Forensic Science International*, **202**, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2010.03.020>
- [2] Fleischmann, M., Hendra, P.J. and McQuillan, A.J. (1974) Raman Spectra of Pyridine Adsorbed at a Silver Electrode. *Chemical Physics Letters*, **26**, 163-166. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(74\)85388-1](https://doi.org/10.1016/0009-2614(74)85388-1)
- [3] Jeanmaire, D.L. and Van Duyne, R.P. (1977) Surface Raman Spectroelectrochemistry: Part I. Heterocyclic, Aromatic, and Aliphatic Amines Adsorbed on the Anodized Silver Electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **84**, 1-20. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(77\)80224-6](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(77)80224-6)
- [4] Chen, L.-Y., Yu, J.-S., Fujita, T. and Chen, M.-W. (2009) Nanoporous Copper with Tunable Nanoporosity for SERS Applications. *Advanced Functional Materials*, **19**, 1221-1226. <https://doi.org/10.1002/adfm.200801239>
- [5] 李大鹏. 纳米多孔合金的去合金化工艺研究[D]: [硕士学位论文]. 兰州: 兰州理工大学, 2013.
- [6] 禹贤斌, 李永喜, 袁斌. 去合金化制备纳米多孔铜及铜合金的最新研究进展[J]. 材料导报, 2015(15): 134-141.
- [7] Erlebacher, J., Aziz, M.J., Karma, A., et al. (2001) Evolution of Nanoporosity in Dealloying. *Nature*, **410**, 450-453.

- <https://doi.org/10.1038/35068529>
- [8] Xue, Y., Scaglione, F., Rizzi, P., *et al.* (2017) High Performance SERS on Nanoporous Gold Substrates Synthesized by Chemical De-Alloying a Au-Based Metallic Glass. *Applied Surface Science*, **426**, 1113-1120. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.302>
- [9] Zhou, L., Yang, Q., Zhang, G., *et al.* (2014) Additive Manufacturing Technologies of Porous Metal Implants. *China Foundry*, **11**, 322-331.
- [10] Liu, B., Chen, R., Wang, Y.Y., *et al.* (2012) Flexible 3D Porous Metal-Organic Framework Exhibiting Selective Adsorption for H₂O over organic solvents. *Science China Chemistry*, **55**, 341-346. <https://doi.org/10.1007/s11426-011-4395-7>
- [11] Zhao, Z., Liu, S., Zhu, J., *et al.* (2018) Hierarchical Nanostructures of Nitrogen-Doped Porous Carbon Polyhedrons Confined in Carbon Nanosheets for High-Performance Supercapacitors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **10**, 19871-19880. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b03431>
- [12] Song, C., Li, Y., Li, H., *et al.* (2019) A Novel Flexible Fiber-Shaped Dual-Ion Battery with High Energy Density Based on Omnidirectional Porous Al Wire Anode. *Nano Energy*, **60**, 285-293. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.03.062>
- [13] Diao, F., Xiao, X., Luo, B., *et al.* (2018) Two-Step fabrication of Nanoporous Copper Films with Tunable Morphology for SERS Application. *Applied Surface Science*, **427**, 1271-1279. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.08.117>
- [14] Wang, D. and Huang, B. (2018) Double Signal Amplification through Functionalized Nanoporous Au-Ag Alloy Microwire and Au Nanoparticles: Development of an Electrochemical ·OH Sensor Based on Self-Assembled Layer of 6-(ferrocenyl) Hexanethiol. *Chemical Communications*, **55**, 2425-2428. <https://doi.org/10.1039/C8CC08420C>
- [15] 杨浩. Al 基金属玻璃去合金化制备超级电容器[D]: [硕士学位论文]. 马鞍山: 安徽工业大学, 2017.
- [16] Li, X., Ren, X., Zhang, Y., *et al.* (2015) An All-Copper Plasmonic Sandwich System Obtained through Directly Depositing Copper NPs on a CVD Grown Graphene/Copper Film and Its Application in SERS. *Nanoscale*, **7**, 11291-11299. <https://doi.org/10.1039/C5NR00944H>
- [17] Kucheyev, S.O., Hayes, J.R., Biener, J., *et al.* (2006) Surface-Enhanced Raman Scattering on Nanoporous Au. *Applied Physics Letters*, **89**, Article ID: 053102. <https://doi.org/10.1063/1.2260828>
- [18] Sreekanth, K.V., Dong, W., Ouyang, Q., *et al.* (2018) Large-Area Silver-Stibnite Nanoporous Plasmonic Films for Label-Free Biosensing. *ACS Appl Mater Interfaces*, **10**, 34991-34999. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b14370>
- [19] Zhang, L., Lang, X., Hirata, A., *et al.* (2011) Wrinkled Nanoporous Gold Films with Ultrahigh Surface-Enhanced Raman Scattering Enhancement. *ACS NANO*, **5**, 4407-4413. <https://doi.org/10.1021/nn201443p>
- [20] Dixon, M.C., Daniel, T.A., Hieda M, *et al.* (2007) Preparation, Structure, and Optical Properties of Nanoporous Gold Thin Films. *LANGMUIR*, **23**, 2414-2422. <https://doi.org/10.1021/la062313z>
- [21] Ma, C., Trujillo, M.J. and Camden, J.P. (2016) Nanoporous Silver Film Fabricated by Oxygen Plasma: A Facile Approach for SERS Substrates. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **8**, 23978-23984. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b08191>