第 48 卷第 4 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 48，No. 4
2020 年 4 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　April，2020
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20190325

多孔 Fe_2O_3-Ag 纳米复合材料的制备及其在表面增强 Raman 散射光谱中应用

付紫微[1,2]，逯夏平[1]，喻　倩[1]，孔宪明[1]，杨占旭[1]

(1. 辽宁石油化工大学化学化工与环境学部，辽宁 抚顺 113001；
2. 贵州梅岭电源有限公司，特种化学电源国家重点实验室，贵州 遵义 563000)

摘　要：以多孔 α-Fe_2O_3 作为固相载体，通过水热合成法在 α-Fe_2O_3 孔道内沉积银纳米粒子。测试 4 种不同硝酸银用量时 Fe_2O_3-Ag 复合物的表面增强 Raman 散射光谱性能(SERS)。利用扫描电子显微镜、透射电子显微镜、X 射线衍射和 N_2 吸附等表征手段对 Fe_2O_3-Ag 复合物结构及组成进行分析表征。结果表明，当银纳米粒子的负载量为 6.5%时(质量分数)，Fe_2O_3-Ag 纳米复合物的比表面积为 26.57 m^2/g，增强因子可以达到 10^2～10^3，SERS 活性最好。所制备的 Fe_2O_3-Ag 纳米复合物具有良好的 SERS 活性和吸附性能，可以进一步应用于其他待测物的吸附检测。

关键词：多孔三氧化二铁；银纳米粒子；表面增强 Raman 光谱；吸附检测
中图分类号：O6　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)04–0477–06
网络出版时间：2019–12–25

Synthesis of Porous Fe_2O_3-Ag Nanocomposites and Its Application in Surface-Enhanced Raman Scattering Spectroscopy

FU Ziwei[1,2], *LU Xiaping*[1], *YU Qian*[1], *KONG Xianming*[1], *YANG Zhanxu*[1]
(1. College of Chemistry, Chemical Engineering and Environment Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, Liaoning, China;
2. State Key Laboratory of Advanced Chemical Power Sources, Guizhou Meiling Power Co., Ltd., Zunyi 56300, Guizhou, China)

Abstract: The porous α-Fe_2O_3 was used as solid support, and silver nanoparticles were integrating into the pore of α-Fe_2O_3 through hydrothermal synthesis. Four different amounts of $AgNO_3$ were added into the growth media for optimizing the surface-enhanced Raman scattering (SERS) performance of Fe_2O_3-Ag. The structure and component of the Fe_2O_3-Ag nanocomposites were characterized by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, X-ray diffraction, and N_2 adsorption. The experimental results show that the BET surface area and enhancement factor of the Fe_2O_3-Ag nanocomposite are 26.57 m^2/g and 10^2–10^3 respectively, when the dosage of $AgNO_3$ is 6.5% (in mass), exhibiting the best SERS enhancement. The Fe_2O_3-Ag nanocomposite provides not only the SERS enhancement but also a good adsorption performance, which could be further used for absorption and detection of various samples.

Keywords: porous iron sesquioxide; silver nanoparticles; surface enhanced Raman spectroscopy; adsorption and dection

表面增强 Raman 散射(SERS)是指分子被吸附在具有一定粗糙程度的金属表面，当受到外界电磁场激发时，其 Raman 散射信号被显著增强的一种现象，与常规 Raman 散射相较，SERS 光谱可以被增强至 14 个数量级。SERS 光谱具有灵敏性高、水和荧光的干扰小，可以提供分子结构信息等优点，被

收稿日期：2019–05–16。　修订日期：2019–07–01。
基金项目：国家自然科学基金面上项目(21671092)；辽宁省自然科学基金指导计划项目(20180550246)；辽宁省“兴辽英才计划”项目(XLYC1802057)。
第一作者：付紫微(1993—)，女，硕士研究生，助理工程师。
通信作者：杨占旭(1982—)，男，博士，教授。

Received date: 2019–05–16.　**Revised date:** 2019–07–01.
First author: FU Ziwei (1993–), female, Master candidate, Assistant Engineer.
E-mail: 2690258941@qq.com
Correspondent author: YANG Zhanxu (1982–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: zhanxuy@ 126.com

广泛应用于环境检测[1]、生物传感[2]及食品安全检测[3–5]等领域。SERS 活性基底的制备在 SERS 研究中起重要作用[6]。研究表明，金、银和铜等少数贵金属[7]以及部分半导体有 Raman 增强的效应[8]。近年来，金属氧化物及半导体纳米材料的研究受到越来越多的关注，其中，以 TiO_2 和 ZnO 为代表的 n 型半导体有着优良的光电性质，可在紫外光下产生光电子–空穴对，使其周围的分子如贵金属离子、有机分子发生氧化还原反应，这种特性可用在 SERS 基底的自清洁功能以提高基底使用寿命。Chen 等[9]利用水热法将银纳米颗粒沉在 ZnO 阵列上作为 SERS 基底，Denys 等[10]发现 TiO_2/石墨烯复合基底的增强效果比单独的二氧化钛纳米颗粒明显，说明复合材料对 SERS 信号有显著增强。所以 n 型半导体的复合材料是目前 SERS 的研究热点，但传统的 n 型半导体在负载贵金属纳米粒子过程中金属纳米粒子易团聚，极大的降低了贵金属的使用效率，也会相应的影响 SERS 性能。

通过两步水热法，制备了纳米复合材料 Fe_2O_3-Ag，该材料中的纳米 α-Fe_2O_3 具有多孔结构，展现出良好的传质和吸附能力。将银纳米粒子沉积到孔道内，能有效地避免纳米银的团聚，提升纳米银的使用效率；Fe_2O_3-Ag 纳米复合材料中的孔结构具有毛细作用，可将待测分子吸附富集到 α-Fe_2O_3 孔道中作为 SERS 的活性位点，有助于提高 SERS 灵敏度。系统的研究了银纳米粒子的负载量对 SERS 性能的影响。

1 实验

1.1 试剂

所用试剂有六水合三氯化铁($FeCl_3·6H_2O$，分析纯，上海华谊化学试剂有限公司)，聚乙烯吡咯烷酮(PVP，分析纯，国药集团化学试剂有限公司)，三水合醋酸钠($CH_3COOHNa·3H_2O$，分析纯，上海阿拉丁生化科技股份有限公司)，硝酸银($AgNO_3$，分析纯，上海阿拉丁生化科技股份有限公司)，无水乙醇(C_2H_5OH，分析纯，辽宁新兴试剂有限公司)，甲酰胺($HCONH_2$，分析纯，北京益利精细化学品有限公司)。

1.2 合成纳米多孔 α-Fe_2O_3

2.038 5 g 的六水合氯化铁($FeCl_3·6H_2O$)，2.010 9 g 的聚乙烯吡咯烷酮(PVP)，6.573 0 g 的三水合醋酸钠($CH_3COONa·3H_2O$)分散到 40 mL 乙醇和 20 mL 甲酰胺溶液中，超声 20 min，搅拌 30 min，然后将搅拌好的溶液转移到 100 mL 的聚四氟乙烯内衬中，200 ℃水热 18 h，冷却后离心，用去离子水和无水乙醇清洗若干次后在 60 ℃干燥 12 h，得到的红色粉末即为纳米 α-Fe_2O_3。将该红色粉末在马弗炉中 500 ℃焙烧 2 h，此时由于甲酰胺溶液有造孔的作用，焙烧后得到的样品为多孔纳米 α-Fe_2O_3[11]。

1.3 制备 Fe_2O_3-Ag

将 0.181 3 g 的多孔纳米 α-Fe_2O_3 分散到浓度为 1.504 mmol/L 的硝酸银溶液中，超声 30 min，搅拌 30 min，然后将溶液转移到 100 mL 的聚四氟乙烯内衬中，180 ℃水热 24 h，待冷却到室温后抽滤，经过多次水洗和醇洗后，在 25 ℃真空干燥，得到的样品为 Fe_2O_3-Ag[12–14]。上述过程中银纳米粒子的负载量为 6.5% (质量分数)，通过改变硝酸银溶液的浓度来改变银纳米粒子的负载量，用相同方法制备出银纳米粒子负载量分别为 5.0%、8.0%和 10.0% (质量分数)的 3 种样品。将这 4 种样品分别取 20 mg 放在载玻片上，将浓度为 $7×10^{-6}$ mol/L 的罗丹明 R6G 水溶液，滴加到已经事先取好的样品上，待样品自然干燥后进行 SERS 测试。

1.4 表征及性能测试

采用德国 Bruker 公司 D8ADVANCEX 型 X 射线衍射仪(XRD)进行物相分析，测试条件为：Cu 靶 K_α 射线，波长为 0.154 06 nm，衍射角 2θ 范围为 20°～70°；采用日本日立公司 SU8010 型扫描电子显微镜(SEM)对样品形貌进行表征；采用日本电子 JEM-2100F 型场发射透射电子显微镜(TEM)进行形貌和结构分析；采用美国康塔仪器公司的 Autosorb-IQ2-MP 型全自动比表面积和孔径分布分析仪(BET)分析测试样品粒径；采用美国 PE 公司的 PHI-5400 型光电子能谱仪(XPS)分析成分；采用美国赛默飞世尔科技公司 DXR 型 Raman 光谱仪进行性能分析，Raman 位移范围为 200～1 800 cm^{-1}，激发波长为 532 nm，激光穿透深度在 200 nm 以上。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 为银纳米粒子负载量分别为 0、5.0%、6.5%、8.0%、10.0%的 XRD 谱。从图 1a 可见，没有负载银纳米粒子的衍射峰与六方晶相的赤铁矿一致，图 1 中 2θ 为 24.14°、33.15°、40.85°、49.48°、54.09°、57.59°、62.45°、63.99°的衍射峰对应 α-Fe_2O_3 的(012)、(104)、(110)、(113)、(024)、(116)、(018)、(214)、(300)晶面，未发现杂质峰，说明得到了纯相 α-Fe_2O_3。

负载银纳米粒子后，2θ 为 38.12°和 44.28°的衍射峰对应于银纳米粒子的(111)和(200)晶面。负载银纳米粒子后并没有引起 α-Fe_2O_3 衍射峰的变化，而且从这 5 种材料衍射峰的尖锐程度可知，α-Fe_2O_3 的粒径尺寸一致。

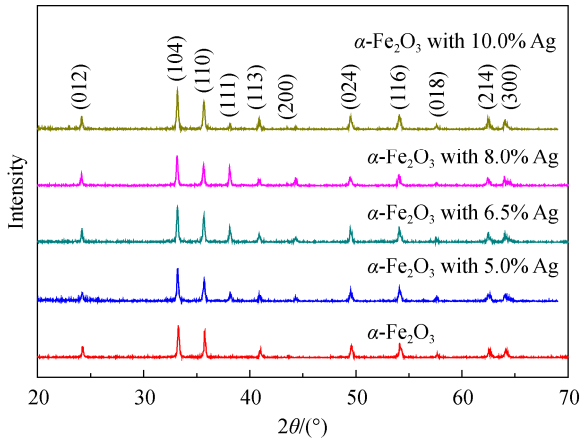


图 1　α-Fe_2O_3 和负载银纳米粒子的 α-Fe_2O_3 的 XRD 谱
Fig. 1　XRD spectra of α-Fe_2O_3 and Fe_2O_3-Ag composite

进一步采用 XPS 确定 Fe_2O_3-Ag 的元素组成，结果如图 2 所示，从图 2a 可见，Fe_2O_3-Ag 复合材料包含 3 种元素，具有 Fe 2*p*，O 1*s*，Ag 3*d* 的结合能峰，Fe 2*p* 的结合能为 710.5 和 723.8 eV，即为复合材料中 Fe^{3+}的结合能，Ag 3*d* 的 2 个结合能为 364.4 和 371.5 eV。

2.2　微观形貌和结构分析

图 3a 为 200 ℃水热 18 h 制备的 α-Fe_2O_3 的 SEM 照片。从图 3a 可见，α-Fe_2O_3 的尺寸在 90～110 nm，形貌规则且分散均匀。图 3b 为 Fe_2O_3-Ag 的 TEM 照片。图 3b 中没有观察到银纳米粒子，但可以清晰的看到在 α-Fe_2O_3 表面的孔结构，按照晶格条纹计算得出晶面间距为 0.25 nm，对应于六方晶相 α-Fe_2O_3 的(110)晶面。此外，图 3b 中并未观察到银纳米粒子包覆在氧化铁外层。为了进一步证明银纳米粒子的存在，在图 3c 所选的区域进行能谱(EDS)面扫描分析，分析结果表明，通过该方法成功将纳米 Ag 沉积到氧化铁孔道中。

2.3　模拟计算

为了获得 α-Fe_2O_3 孔道内所沉积银纳米粒子电磁场强度分布情况，使用时域有限差分法(FDTD)对银纳米粒子局部电磁场强度进行模拟计算，选取波长为 532 nm 的激光激发单一银纳米粒子及银纳米粒子二聚体。由图 4 可见，银纳米粒子二聚体结点处的电场强度明显高于单一银纳米粒子。银纳米

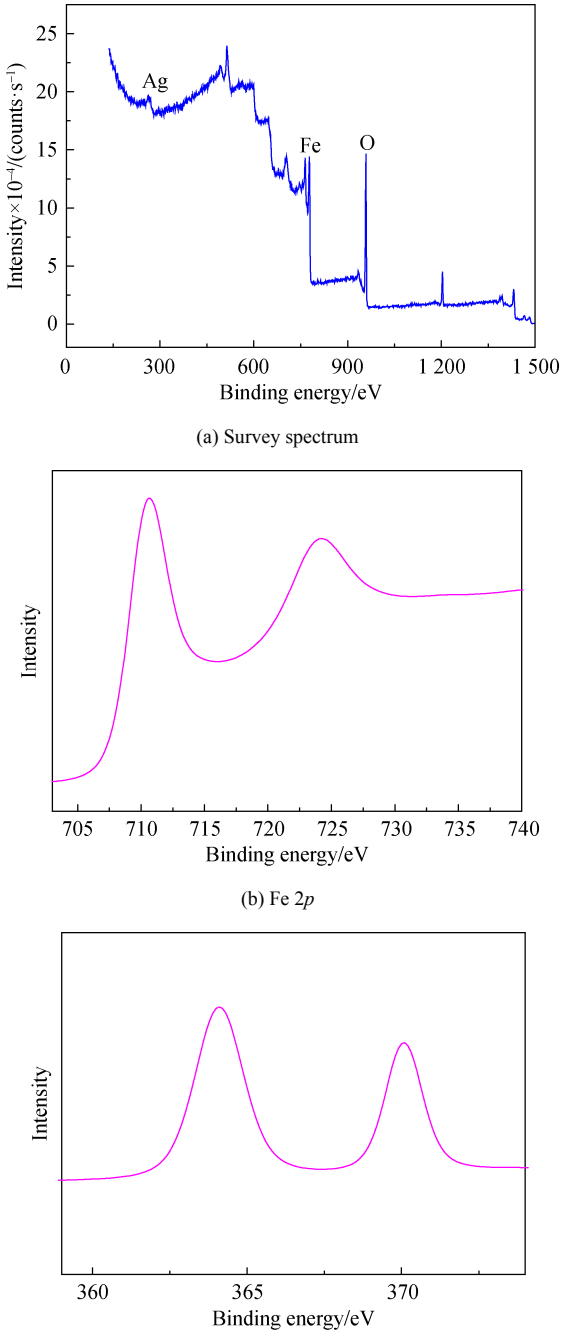
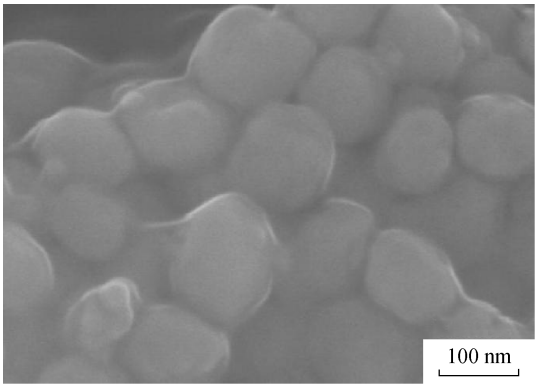


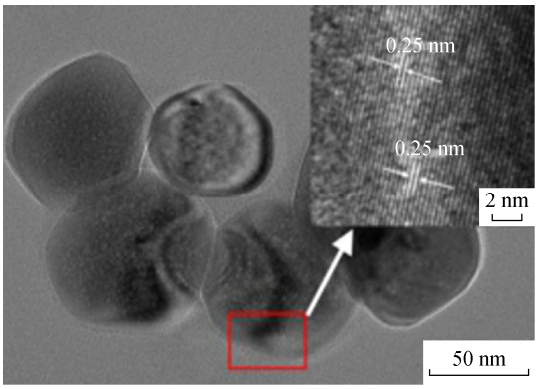
图 2　Fe_2O_3-Ag 纳米复合材料的 XPS 谱
Fig. 2　XPS spectra of Fe_2O_3-Ag nanocomposites

粒子二聚体电场强度的显著增加是由于 2 个耦合的银纳米颗粒组成的间隙位点(热点)处与局域表面等离子共振(LSPR)相关联的高度集中的电磁场引起的。模拟结果证明，银纳米粒子二聚体可以为 SERS 提供更多的增强“热点”。实验中当硝酸银负载量 5.0%时，获得罗丹明 R6G 的 SERS 光谱强度较弱，说明银纳米粒子负载量低,导致银纳米粒子之间间距较远，没有形成二聚体结构，因此不能提供更多

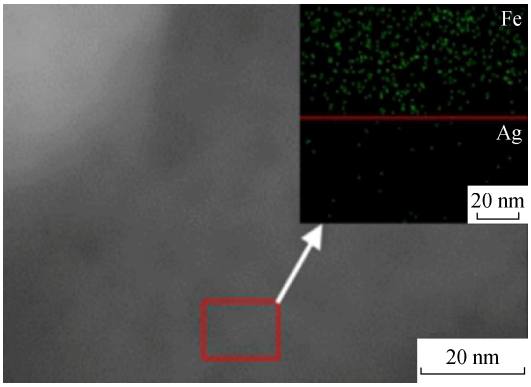
的 SERS“热点”。当硝酸银负载量为 6.5%时，在 Fe_2O_3 孔道内可以形成更多的银纳米粒子聚集体，此时 Fe_2O_3-Ag 纳米复合物具有最好的吸附及 SERS 活性。



(a) SEM image



(b) TEM image



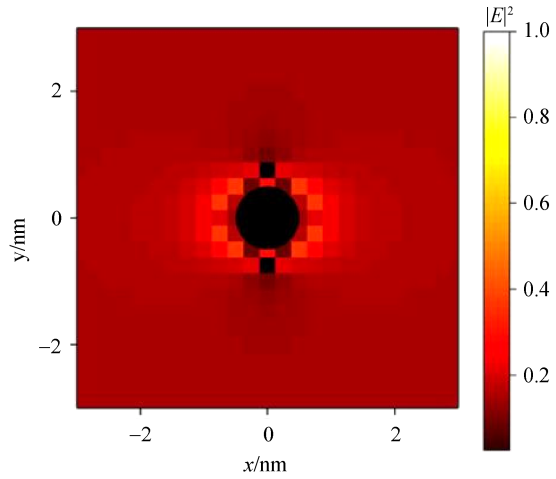
(c) Energy dispersive mapping spectra

图 3 α-Fe_2O_3 的形貌和成分

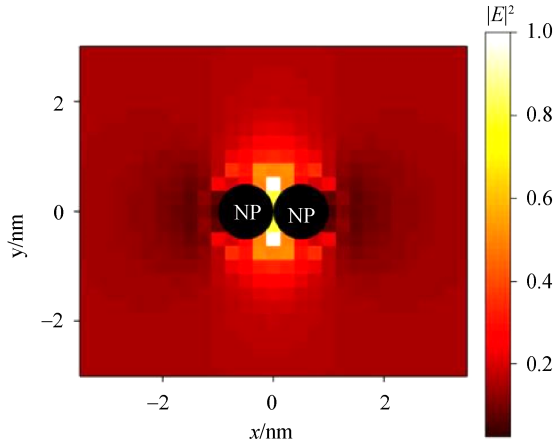
Fig. 3 Morphology and composition of α-Fe_2O_3

2.4 比表面积和孔容分析

采用了 BET 法，对 α-Fe_2O_3、6.5%Ag 负载 α-Fe_2O_3 和 10%Ag 负载 α-Fe_2O_3 三种材料的比表面积和孔容进行了分析。由图 5 可见，这 3 种材料的孔径主要分布在 2～4 nm，其比表面积依次为 23.76、26.57 和 16.67 m^2/g，孔容依次为 0.255 3、0.350 4 和



(a) Single Ag nanoparticle



(b) Ag nanoparticles dimer

图 4 银纳米粒子(1 nm)电磁场强度分布理论模拟

Fig. 4 Finite-difference-time-domain simulation of electric field intensity at Ag nanoparticle (1 nm)

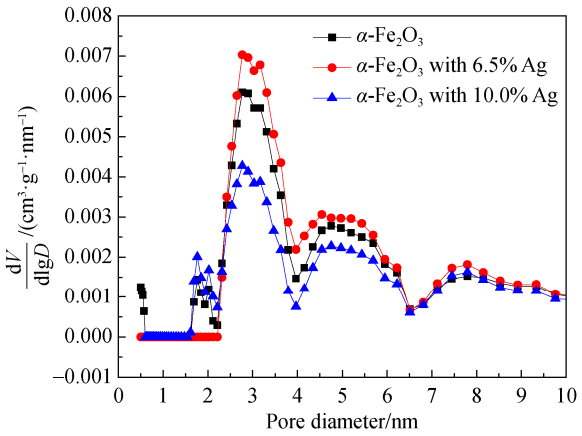


图 5 Fe_2O_3-Ag 复合材料的 BET 结果

Fig. 5 BET results of Fe_2O_3-Ag nanocomposites

0.137 0 cm^3/g，比表面积和孔容都呈现出先增大后减小的趋势，这是由于在负载银纳米粒子的过程中使用了硝酸银水溶液，使整个体系呈酸性，导致 α-Fe_2O_3 孔道增大，文献[15–16]中也有类似现象。但进一步增大负载量到 10%时，由于银纳米粒子在 α-Fe_2O_3 孔道内负载量增加，导致复合物的比表面积和孔容降低。

2.5　性能分析

使用 Fe_2O_3-Ag 样品做 SERS 基底，采用浓度为 7×10^{-6} mol/L 的 R6G 水溶液作为待测物，测试 R6G 的 Raman 光谱，结果如图 6 所示。由图 6 可见，R6G 吸附在 α-Fe_2O_3 基底上时，观察不到 Raman 峰，说明纯 α-Fe_2O_3 不具有 SERS 活性。当采用 Fe_2O_3-Ag 作为基底时，其 Raman 信号得到明显增强，罗丹明 R6G 的 Raman 特征峰出现在 1 643，1 504，1 358，1 307，770 和 609 cm^{-1} 处，可归属为典型的氧杂蒽的震动模式[17–18]，609 cm^{-1} 处的氧杂蒽平面内变形模式和 770 cm^{-1} 处的 C–H 平面外模式在强度上都获得了相应的增强，这来自于共振因子的贡献，因为激发线落在 R6G 的振动激发带上。在银负载量为 5.0%、6.5%、8.0%和 10.0%的 4 个样品中，银纳米粒子负载量为 6.5%时其 Raman 峰最高，归因于多孔 Fe_2O_3-Ag 具有毛细作用，可以将罗丹明 R6G 分子吸附到 α-Fe_2O_3 孔道中作为 SERS 活性位点，进而提高 SERS 的灵敏度。银纳米粒子负载量为 5.0%时 Raman 峰较弱，是因为银纳米粒子负载量低，导致银纳米粒子之间间距较远，不能形成银纳米粒子二聚体结构，导致 Fe_2O_3-Ag 纳米复合材料的 SERS 活性低。进一步增大银纳米粒子负载量到 8.0%和 10.0%时，由于孔道内所沉积的银纳米粒子数量增多，占据孔道内的自由空间，使其吸附罗丹明 R6G 分子的数量减少，导致 Raman 信号减弱。因此银纳米粒子的负载量为 6.5%时，Fe_2O_3-Ag 基底具有最高的 SERS 活性及稳定性，其增强因子在 10^2～10^3。

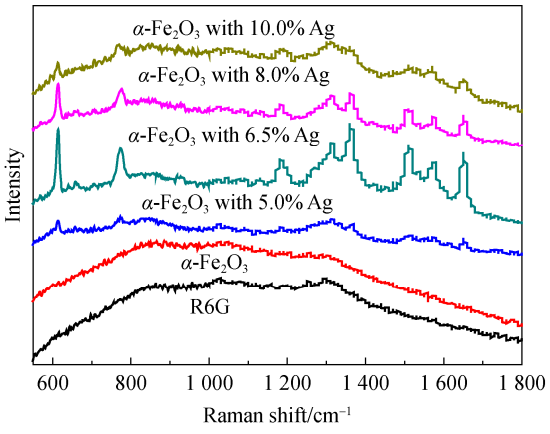


图 6　α-Fe_2O_3 负载不同质量分数的银纳米粒子的 Raman 光谱

Fig. 6　Raman spectra of α-Fe_2O_3 composite with different mass fraction of Ag nanoparticles

3　结论

采用水热法合成具有多孔结构的纳米 α-Fe_2O_3，再将银纳米粒子沉积在纳米 α-Fe_2O_3 的孔道内。当银纳米粒子的负载量为 6.5%时，Fe_2O_3-Ag 纳米复合物表现出最高的 SERS 活性。制备的 Fe_2O_3-Ag 纳米复合物的孔结构具有毛细作用，将罗丹明分子吸附富集到 α-Fe_2O_3 孔道中，作为 SERS 的活性位点，有助于提高 SERS 灵敏度。研究表明，具有孔结构的 Fe_2O_3-Ag 纳米复合物可应用到其它目标分子的 SERS 检测中，为功能性 SERS 基底制备提供了新的思路。

参考文献：

[1] 段涛, 彭同江, 唐永建. 表面增强拉曼光谱技术在纳米材料研究中的新进展[J]. 材料导报, 2008, 22(11): 93–97.
DUAN Tao, PENG Tongjiang, TANG Yongjian. Mater Rev (in Chinese), 2008, 22(11): 93–97.

[2] HAO J, HAN M J, HAN S, et al. SERS detection of arsenic in water: A review[J]. J Environment Sci, 2015, 36(10): 152–162.

[3] 封昭, 周骏, 陈栋, 等. 基于金/银纳米SERS特性的超灵敏前列腺特异性抗原检测[J]. 发光学报, 2015, 36(9): 1064–1070.
FENG Shao, ZHOU Jun, CHEN Dong, et al. Chin J Lumin (in Chinese), 2015, 36(9): 1064–1070.

[4] LIU H, YANG L, LIU J. Three-dimensional SERS hot spots for chemical sensing: Towards developing a practical analyzer[J]. Trac-Trend Anal Chem, 2016, 80: 364–372.

[5] CHEN C Y, HSU L J, HSIAO P H, et al. SERS detection and antibacterial activity from uniform incorporation of Ag nanoparticles with aligned Si nanowires[J]. Appl Surf Sci, 2015, 355: 197–202.

[6] EDUARDO G R, RAMON A A P, LUCA G. Direct surface-enhanced Raman scattering (SERS) spectroscopy of nucleic acids: From fundamental studies to real-life applications[J]. Chem Soc Rev, 2018, 47: 4909–4923.

[7] 洪茜, 刘木华, 袁海超, 等. 基于表面增强拉曼光谱的鸭肉中螺旋霉素残留检测[J]. 发光学报, 2015, 36(12): 1464–1468.
HONG Qian, LIU Muhua, YUAN Haichao, et al. Chin J Lumin (in Chinese), 2015, 36(12): 1464–1468.

[8] RADZOL A R M, LEE K Y, MANSOR W, et al. Nano-scale characterization of surface enhanced Raman spectroscopic substrates[J]. Procedia Eng, 2012, 41: 867–873.

[9] CHEN L, LUO L, CHEN Z, et al. ZnO/Au composite nanoarrays as substrates for surface-enhanced Raman scattering detection[J]. J Phys Chem C, 2009, 114(1): 93–100.

[10] DENYS N, VALENTINAS S, BORIS S, et al. Graphene-enhanced Raman imaging of TiO_2 nanoparticles[J]. Nanotechnology, 2012,

23(46): 1–7.

[11] LOU X W, DENG D, LEE J Y, et al. Thermal formation of mesoporous single-crystal Co_3O_4 nano-needles and their lithium storage properties[J]. J Mater Chem, 2008, 18(37): 4397–4401.

[12] HAN B, CHOI N, KIM K H, et al. Application of silver-coated magnetic microspheres to a SERS-based optofluidic sensor[J]. J Phys Chem C, 2011, 115(14): 6290–6296.

[13] ZHAI Y, ZHAI J, WANG Y, et al. Fabrication of iron oxide core/gold shell submicrometer spheres with nanoscale surface roughness for efficient surface-enhanced Raman scattering[J]. J Phys Chem C, 2009, 113(17): 7009–7014.

[14] LI Q X,YAP B S M, RONG W, et al. Catecholamine-induced electroless metallization of silver on silica@polymer hybrid nanospheres and their catalytic applications[J]. Ind Eng Chem Res, 2014, 53(8): 3116–3124.

[15] 陈平, 王晨, 王瑶, 等. MCM-41介孔分子筛合成与改性研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(9): 3024–3029.
CHEN Ping, WANG Chen, WANG Yao, et al. Bull Chin Ceramic Soc (in Chinese), 2017, 36(9): 3024–3029.

[16] 李忠燕, 涂永善, 杨朝合. MCM-41介孔分子筛改性研究新进展[J]. 工业催化, 2005, 13(2): 12–18.
LI Zhongyan, TU Yongshan,YANG Zhaohe. Ind Catal (in Chinese), 2005, 13(2): 12–18.

[17] NIE S M, LIPSCOMB L A, YU N T. Surface-enhanced hyper-Raman spectroscopy[J]. Appl Spectrosc Rev, 1991, 26(3): 203–276.

[18] MAJOUBE M, HENRY M. Fourier transform Raman and infrared and surface-enhanced Raman spectra for rhodamine 6G[J]. Spectrochim Acta, Part A, 1991, 47(9/10): 1459–1466.