

电化学原位紫外可见反射谱用于表面等离子激元效应的表征

王家正, 刘佳, 周剑章*, 吴德印*, 田中群

福建省厦门市厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005

摘要 在锁相放大技术的基础上, 搭建了光检测系统与恒电位系统联用的电化学原位紫外-可见电反射光谱测量系统, 并将其应用于表面等离子激元体系的反射率表征。对光滑银电极和银纳米粒子修饰电极进行了电化学原位反射光谱测量, 得到在不同电位下的反射光谱变化, 发现在纳米粒子修饰电极上, 产生强的反射谱峰。推测这种谱峰来自于纳米间隙结构造成的热点效应, 电位可显著地调控纳米间隙结构的光散射效应。

关键词 紫外-可见光谱; 表面等离子激元共振; 电化学原位光谱; 纳米间隙

文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2018)10-0373-02

在外来电磁波的激发下, 金属纳米粒子内部的自由电子发生集体振荡, 形成局域表面等离子激元。当外来电磁波的频率与自由电子的振荡频率一致时, 电磁波与自由电子运动发生最大限度耦合, 这种现象叫局域表面等离子激元共振(LSPR)^[1]。LSPR现象在光谱上表现为消光峰, 而对于贵金属如金、银的纳米粒子, 其LSPR峰一般位于可见光区域, 因此利用电化学原位紫外-可见光谱, 可对电化学条件下金属纳米粒子的LSPR性质进行研究。

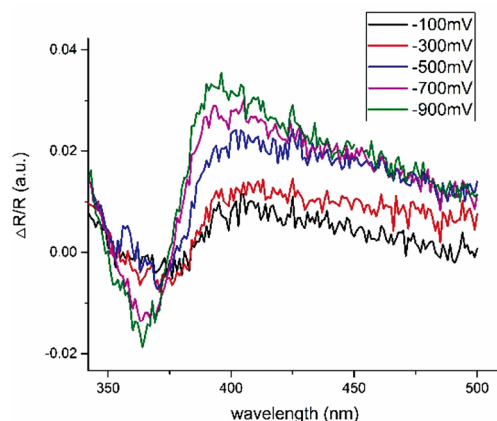


Fig 1 In-situ UV-Vis electroreflectance spectra of smooth silver electrode under different potentials(vs. Ag/AgCl)

对光滑银电极和银纳米粒子修饰的银电极进行了电化学原位反射光谱的表征, 主要考察这两种电极在不同电位下对垂直入射光的反射率变化。图1是银电极经过氧化铝粉末

抛光及清洗后, 在 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷酸缓冲液(pH 8)中施加不同的电位时, 使用垂直入射-垂直收集的方式得到的相对反射率差谱。这里我们以开路电位+0.2 V下的反射谱作为参照, 计算了不同电位下相对反射率谱。其中位于400 nm左右的峰来自于银的表面等离子激元共振^[2]。在图1中随着电位负移, 该峰的频率蓝移, 而强度增大。这主要是因为负电位下光滑银电极表面的自由电子密度增大, 导致LSPR峰发生蓝移。

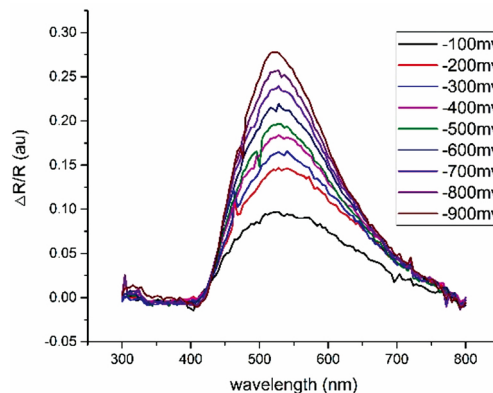


Fig 2 In-situ UV-Vis electroreflectance spectra of silver nanoparticle modified silver electrode under different potentials(vs. Ag/AgCl)

银纳米粒子修饰电极是在光滑银电极表面滴加银纳米粒子溶胶并干燥后制备的电极。图2是以开路电位+0.2 V下的反射率为参照计算出的在不同电位下的相对反射谱。图

收稿日期: 2018-04-30, 修订日期: 2018-07-01

基金项目: 国家自然科学基金项目(21533006, 21621091, 21273182)资助

作者简介: 王家正, 1995年生, 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室博士研究生

* 通讯联系人 e-mail: jzzhou@xmu.edu.cn; dywu@xmu.edu.cn

2 反射谱明显地与图 1 不同。当银纳米粒子修饰光滑银电极后, LSPR 消光峰位于 500~600 nm 的区间内。消光谱峰显著红移, 这主要是由于金属纳米粒子之间或纳米粒子与电极表面形成纳米间隙结构, 导致等离激元共振谱峰发生红移。同时, 随着电位的负移, 540 nm 处的反射率峰强度明显增强, 此现象应当受到两种效应的共同控制: 一是电极表面电荷密度的变化, 二是纳米粒子的散射作用受电极电位的影

响。银相对于银/氯化银参比电极, 其零电荷电位约在-0.6 V。当电位正于此电位时, 银电极和纳米粒子偏向带正电, LSPR 消光减弱, 且向长波长红移, 而当电位负于零电荷电位, 纳米结构界面偏向带负电, 不仅导致 LSPR 略蓝移, 且其消光谱峰强度增强。但是, 实验结果显示随电位负移, 银纳米粒子修饰电极的反射率整体增强, 这可能是由于纳米粒子的散射效应在更负的电位下更强的原因。

References

- [1] Willets K A, Van Duyne R P. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2007, 58: 267.
[2] Kolb D M, Kotz R. *Surf. Sci.*, 1977, 64: 96.

In-Situ UV-Vis Electroreflectance Characterization of Surface Plasmon Effects

WANG Jia-zheng, LIU Jia, ZHOU Jian-zhang*, WU De-yin*, TIAN Zhong-qun
College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China

Abstract Our group constructed a light detection-potentiostat combined in-situ UV-Visible electroreflectance measurement system based on lock-in amplification technology. By using such instrument system the surface plasmon effects were characterized on a smooth silver electrode and a silver-nanoparticle-modified silver electrode. The electroreflectance spectra strongly depend on applied potentials. Such significant change can be considered due to the "hot-spot" effect in nanogap structures of particle-particle or particle-planes as well as potential-dependent scattering effect.

Keywords UV-Vis spectroscopy; Surface Plasmon Resonance; In-situ Spectroelectrochemistry; Nanogap

(Received Apr. 30, 2018; accepted Jul. 1, 2018)

*Corresponding authors