

学校编码: 10384  
学号: 20520141151530

分类号\_\_密级\_\_  
UDC\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

壳层隔绝纳米粒子增强拉曼光谱在  
单晶电化学中的应用

Shell-isolated Nanoparticles-enhanced Raman  
Spectroscopy and Its Application in Single-crystal  
Electrochemistry

温宝英

指导教师姓名: 李剑锋  
专 业 名 称: 分析化学  
论文提交日期:  
论文答辩时间:  
学位授予日期:

答辩委员会主席: \_\_  
评阅人: \_\_

2017 年 月

**Shell-isolated Nanoparticles-enhanced Raman Spectroscopy  
and Its Application in Single-crystal Electrochemistry**

A Dissertation Submitted for the degree of

**Master of Philosophy**

By

Bao-Ying Wen

Supervised by

Prof. Jian-Feng Li

Department of Chemistry

Xiamen University

2017

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（ ）课题（组）的研究成果，获得（ ）课题（组）经费或实验室的资助，在（ ）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。）

声明人（签名）：

年 月 日

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

## 目录

摘 要.....	I
Abstract.....	II
<b>第一章 绪论</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 拉曼光谱</b> .....	<b>1</b>
<b>1.2 表面增强拉曼光谱</b> .....	<b>3</b>
1.2.1 SERS 的增强机理.....	3
<b>1.3 壳层隔绝纳米粒子增强拉曼光谱</b> .....	<b>6</b>
<b>1.4 电化学和拉曼光谱电化学</b> .....	<b>7</b>
1.4.1 电化学表征技术.....	7
1.4.2 电化学-表面增强拉曼光谱.....	8
1.4.3 电化学-针尖增强拉曼光谱.....	10
1.4.4 电化学-壳层隔绝纳米粒子增强拉曼光谱.....	11
<b>1.5 本论文的研究目的和研究设想</b> .....	<b>12</b>
<b>参考文献</b> .....	<b>12</b>
<b>第二章 实验部分</b> .....	<b>21</b>
<b>2.1 主要实验试剂</b> .....	<b>21</b>
2.1.1 试剂.....	21
2.1.2 气体.....	22
2.1.3 水.....	22
<b>2.2 实验常用仪器和装置</b> .....	<b>23</b>
2.2.1 纳米粒子合成仪器.....	23
2.2.2 电化学实验仪器.....	24
2.2.3 主要表征的实验仪器.....	26
<b>2.3 纳米粒子的合成</b> .....	<b>29</b>
2.3.1 金纳米粒子的合成.....	29
2.3.2 Au@SiO <sub>2</sub> 壳层隔绝纳米粒子的合成.....	29

2.4 viologen 分子的合成 .....	30
2.5 电化学实验 .....	31
2.5.1 单晶电极的制备 .....	31
2.5.2 单晶电极的清洗 .....	32
2.5.3 单晶上分子的组装 .....	33
2.5.4 电化学 CV 的表征 .....	33
2.5.5 电化学-壳层隔绝纳米粒子增强光谱 .....	34
参考文献 .....	36
<b>第三章 DNA 不同碱基对在 Au(111)上电化学行为的原位壳层隔绝纳</b>	
<b>米粒子增强拉曼光谱分析 .....</b>	<b>37</b>
前言 .....	37
3.1 实验模型 .....	38
3.2 腺嘌呤在 Au(111)上的电化学-壳层隔绝纳米粒子增强拉曼光谱 .....	39
3.2.1 腺嘌呤在 Au(111)上的电化学 CV 分析 .....	39
3.2.2 腺嘌呤在 Au(111)上的原位电化学-壳层隔绝纳米粒子增强拉曼光谱分析 .....	40
3.3 胸腺嘧啶在 Au(111)上的电化学-壳层隔绝纳米粒子增强拉曼光谱 .....	43
3.3.1 胸腺嘧啶在 Au(111)上的电化学 CV 表征 .....	43
3.3.2 胸腺嘧啶在 Au(111)上的电化学-壳层隔绝纳米粒子增强拉曼光谱图 .....	44
3.4 胞嘧啶在 Au(111)上的电化学-壳层隔绝纳米粒子增强拉曼光谱 .....	45
3.4.1 胞嘧啶在 Au(111)上的电化学 CV 表征 .....	45
3.4.2 胞嘧啶在 Au(111)上的电化学-壳层隔绝纳米粒子增强拉曼光谱图 .....	46
3.5 鸟嘌呤在 Au(111)上的电化学-壳层隔绝纳米粒子增强拉曼光谱 .....	47
3.5.1 鸟嘌呤在 Au(111)上的电化学 CV 表征 .....	47
3.5.2 鸟嘌呤在 Au(111)上的电化学-壳层隔绝纳米粒子增强拉曼光谱图 .....	48
3.6 本章小结 .....	50

参考文献 .....	51
<b>第四章 壳层隔绝纳米粒子增强拉曼光谱原位追踪 viologen 分子</b>	
<b>HS-8V8 在 Au(hkl)上的动态氧化还原过程 .....</b>	<b>53</b>
前言 .....	53
4.1 实验模型 .....	54
4.2 HS-8V8 在 Au(hkl)上的电化学-壳层纳米粒子增强拉曼光谱 .....	55
4.2.1 HS-8V8 在 Au(111)上的电化学-壳层隔绝纳米粒子增强拉曼光谱 .....	55
4.2.2 HS-8V8 在 Au(110)上的电化学-壳层隔绝纳米粒子增强拉曼光谱 .....	58
4.2.3 HS-8V8 在 Au(100)上的电化学-壳层隔绝纳米粒子增强拉曼光谱 .....	59
4.3 HS-8V8 在 Au(111)、Au(110)、Au(100)上的比较 .....	61
4.3.1 电化学 CV 的对比 .....	61
4.3.2 电化学-壳层隔绝纳米粒子增强拉曼光谱的对比 .....	62
4.4 不同激光功率对 HS-8V8 的影响 .....	65
4.5 本章小结 .....	68
参考文献 .....	69
总结与展望 .....	74
在学期间发表论文 .....	76
致谢 .....	76

# Table of Contents

<b>Abstract in Chinese</b> .....	<b>I</b>
<b>Abstract in English</b> .....	<b>II</b>
<b>Chapter 1 Introduction</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 Raman spectroscopy</b> .....	<b>1</b>
<b>1.2 Surface enhanced Raman spectroscopy</b> .....	<b>3</b>
1.2.1 Enhancement mechanisms of SERS .....	3
<b>1.3 Shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy</b> .....	<b>6</b>
<b>1.4 Electrochemistry and Electrochemistry-Raman spectroscopy</b> .....	<b>7</b>
1.4.1 The characterize techniques of electrochemistry .....	7
1.4.2 Electrochemistry-SERS .....	8
1.4.3 Electrochemistry-TERS .....	10
1.4.4 Electrochemistry-SHINERS .....	11
<b>1.5 The objectives and plan of this dissertation</b> .....	<b>12</b>
<b>References</b> .....	<b>14</b>
<b>Chapter 2 Experimental</b> .....	<b>21</b>
<b>2.1 Reagents</b> .....	<b>21</b>
2.1.1 Medicals .....	21
2.1.2 Gas .....	22
2.1.3 Water .....	22
<b>2.2 Instruments</b> .....	<b>23</b>
2.2.1 Apparatus for synthesis nanoparticles.....	23
2.2.2 Instruments of electrochemistry.....	24
2.2.3 Characterizing instruments .....	26
<b>2.3 Preparation of nanoparticles</b> .....	<b>29</b>
2.3.1 Preparation of Au nanoparticles.....	29
2.3.2 Preparation of SHINERS nanoparticles.....	29



<b>2.4 Preparation of viologen molecule .....</b>	<b>30</b>
<b>2.5 Electrochemistry .....</b>	<b>31</b>
2.5.1 Preparation of single-crystal electrode.....	31
2.5.2 The cleaning of single-crystal electrode .....	32
2.5.2 The assamble of molecules at single-crystal electrode.....	33
2.5.3 Electrochemical characterization of CV .....	33
2.5.4 Electrochemistry-SHINERS .....	34
<b>Reference .....</b>	<b>36</b>
<b>Chapter 3 Shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy study of the adsorption behaviour of DNA bases on Au(111) electrode surfaces.....</b>	<b>37</b>
<b>Preface.....</b>	<b>37</b>
<b>3.1 Experimental model.....</b>	<b>38</b>
<b>3.2 EC-SHINERS of Adenine on a Au(111) surface.....</b>	<b>39</b>
3.2.1 The CV of Adenine on a Au(111) surface.....	39
3.2.2 EC-SHINERS of Adenine on a Au(111) surface .....	40
<b>3.3 EC-SHINERS of Thymine on a Au(111) surface.....</b>	<b>43</b>
3.3.1 The CV of Thymine on a Au(111) surface.....	43
3.3.2 EC-SHINERS of Thymine on a Au(111) surface .....	44
<b>3.4 EC-SHINERS of Cytosine on a Au(111) surface .....</b>	<b>45</b>
3.4.1 The CV of Cytosine on a Au(111) surface .....	45
3.4.2 EC-SHINERS of Cytosine on a Au(111) surface .....	46
<b>3.5 EC-SHINERS of Guanine on a Au(111) surface .....</b>	<b>47</b>
3.5.1 The CV of Guanine on a Au(111) surface.....	47
3.5.2 EC-SHINERS of Guanine on a Au(111) surface .....	48
<b>3.6 Summary.....</b>	<b>50</b>
<b>Reference .....</b>	<b>51</b>
<b>Chapter 4 In-situ monitoring of redox processes of viologen at</b>	

<b>Au(hkl)single-crystal electrodes using electrochemical shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy.....</b>	<b>53</b>
<b>Preface.....</b>	<b>53</b>
<b>4.1 Experimental model.....</b>	<b>54</b>
<b>4.2 EC-SHINERS of HS-8V8 on Au(hkl) surface .....</b>	<b>55</b>
4.2.1 EC-SHINERS of HS-8V8 on Au(111) surface .....	55
4.2.2 EC-SHINERS of HS-8V8 on Au(110) surface .....	58
4.2.3 EC-SHINERS of HS-8V8 on Au(100) surface.....	59
<b>4.3 Comparison of three basal Au(hkl) Faces.....</b>	<b>61</b>
4.3.1 Comparison of CV .....	61
4.3.2 Comparison of EC-SHINERS.....	62
<b>4.4 The influence of different laser power for the HS - 8 v8 .....</b>	<b>65</b>
<b>4.5 Summary.....</b>	<b>68</b>
<b>Reference .....</b>	<b>69</b>
<b>Conclusion of the thesis and feature work .....</b>	<b>74</b>
<b>Publication during master study .....</b>	<b>76</b>
<b>Acknowledge.....</b>	<b>77</b>

## 摘要

表面增强拉曼光谱 (SERS) 具有指纹识别、灵敏度高、检测限低甚至能达到单分子检测水平等的优点。因此, 自 SERS 技术发现以来, 已被广泛地应用在生物科学、环境科学等方面。然而其材料普适性和形貌普适性差的缺点, 使得 SERS 技术不能应用在光滑的表面, 如模型体系-单晶界面。因此, 在 2010 年, 我们课题组研发了壳层隔绝纳米粒子 (SHINERS) 技术, 即在具有强 SERS 活性的金纳米粒子表面包裹上一层薄且无针孔的二氧化硅壳层。内核的金纳米粒子相当于是信号放大器, 可以放大表面物质的拉曼信号, 同时外层的二氧化硅壳层可以隔绝纳米粒子直接与外界环境相接触, 使得纳米粒子不受外界环境的影响。

本论文采用了电化学和 SHINERS 技术的联用来原位研究电化学体系中原子级光滑的单晶电极表面分子的变化情况, 在这里我们选取了两种不同类型的分子来进行实验:

1、首次利用 EC-SHINERS 原位研究 DNA 碱基对在 Au(111)单晶电极上的电化学反应行为。在实验中发现, 四个碱基在 Au(111)上都有相似的行为, 都会随着电位正移从而发生吸附构型的转变从而导致晶面发生重构, 并且特征峰 (环呼吸振动) 的拉曼信号强度都是先增加, 然后到达满单层吸附时, 由于光诱导电荷转移的影响而下降。

2、利用 EC-SHINERS 技术原位追踪 Viologen 分子 HS-8V8 在 Au(hkl)上的氧化还原过程。实验结果显示, 因为不同的单晶面具有不同的介电常数, 所以 viologen 分子在不同的单晶面上的拉曼信号强度是  $Au(110) > Au(100) > Au(111)$ 。同时在实验中发现了在该分子存在着非线性共振拉曼的过程, 并且利用了 FEM 进行了理论计算, 得到的计算结果和实验结果完美的吻合在一起。

**关键词:** 壳层隔绝纳米粒子增强拉曼光谱; 电化学; 碱基对; viologen

## Abstract

SERS has gained great attention in the field of bioscience and environmental sciences due to its sensitivity and molecular specificity. However, there are still two main limitations regarding the applications of SERS, lacking of material generality and morphology generality, which makes SERS cannot be applied on a smooth surface, such as single crystal electrode surface. In 2010, our group invented a novel method called shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy (SHINERS), that is, ultrathin silica shells coated Au nanoparticles. In this technique, the Au core work as an amplifier to enhance Raman signals from the molecules nearby. The ultrathin inert silica shell avoids direct contact from the probe molecules or environment.

In this thesis, we combined electrochemistry with SHINERS to study the adsorption behavior of molecules at single crystal electrode, such as two different types of molecules.

1. For the first time, we used the EC-SHINERS technique to in situ characterize the adsorption behavior of DNA bases on atomically flat Au(111) electrode surfaces. The spectroscopic results of the various molecules reveal similar features, such as the adsorption-induced reconstruction of the Au(111) surface and the drastic Raman intensity reduction of the ring breathing modes after the lifting reconstruction due to the photo-induced charge transfer mechanism.

2. EC-SHINERS was used to study the adsorption and redox transformation of a resonant molecule viologen HS-8V8H at Au(hkl) single-crystal electrodes. In this experiment, Facet-dependent SERS enhancement was observed, which results from the different imaginary part of the dielectric function on Au(111), Au(100) and Au(110), and the result was  $\text{Au}(110) > \text{Au}(100) > \text{Au}(111)$ . Furthermore, a nonlinear resonant Raman process has been directly observed in our experiments, which is consistent with the simulation results.

**Key words:** shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy (SHINERS); electrochemistry; bases; viologen.

厦门大学博硕士论文摘要库

# 第一章 绪论

## 1.1 拉曼光谱

自 1928 年由印度的物理学家 C. V 拉曼发现拉曼效应以来<sup>[1]</sup>，拉曼光谱学在科学界得到了巨大的关注。因此，C. V 拉曼获得了 1930 年的诺贝尔物理学奖。拉曼光谱是一种散射光谱，是由于分子与入射光作用导致光子频率发生变化的一种散射现象。光散射是大自然中很常见的现象。当一束光照射到介质上时，除去

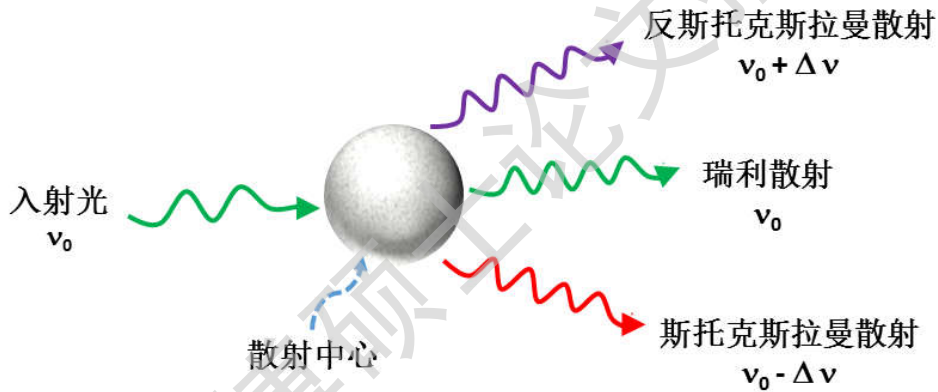


图 1-1 瑞利散射和拉曼散射图。

Fig. 1-1 The Rayleigh and Raman scattering.

大部分反射和透射的光，还有一小部分的光被介质向四周散射，这种现象就叫做光的散射。(图 1-1) 一个媒介物质的分子能级可以被划分为基态 ( $E_0$ ) 和激发态 ( $E_1$ )，一束频率为  $\nu_0$  的单色光照射在该介质上，当  $\nu_0 > [(E_1 - E_0)/h]$  时，散射就会发生。散射光中包含了与频率相当的瑞利散射以及  $\nu_0 \pm [(E_1 - E_0)/h]$  的拉曼散射，后者的强度是前者强度的  $\sim 10^{-5}$ ，是光源强度的  $\sim 10^{-8}$ 。该散射强度的大小取决于入射光的极化率以及入射光的方向。如图 1-2 所示是拉曼、红外、荧光的光过程示意图。其中当处于基态  $\nu_0$  的分子受到入射光能量为  $h\nu_0$  的光的激发时，该分子会跃迁到虚态然后返回至基态  $\nu_0$ ，其中释放的光子的能量也是  $h\nu_0$ ，这样的一个弹性碰撞过程，就是瑞利散射的过程；而当基态  $\nu_0$  的分子跃迁到虚

态，然后回到基态  $v_1$ ，其中释放的光子能量为  $h(v_0-v)$ ，这样的非弹性散射过程

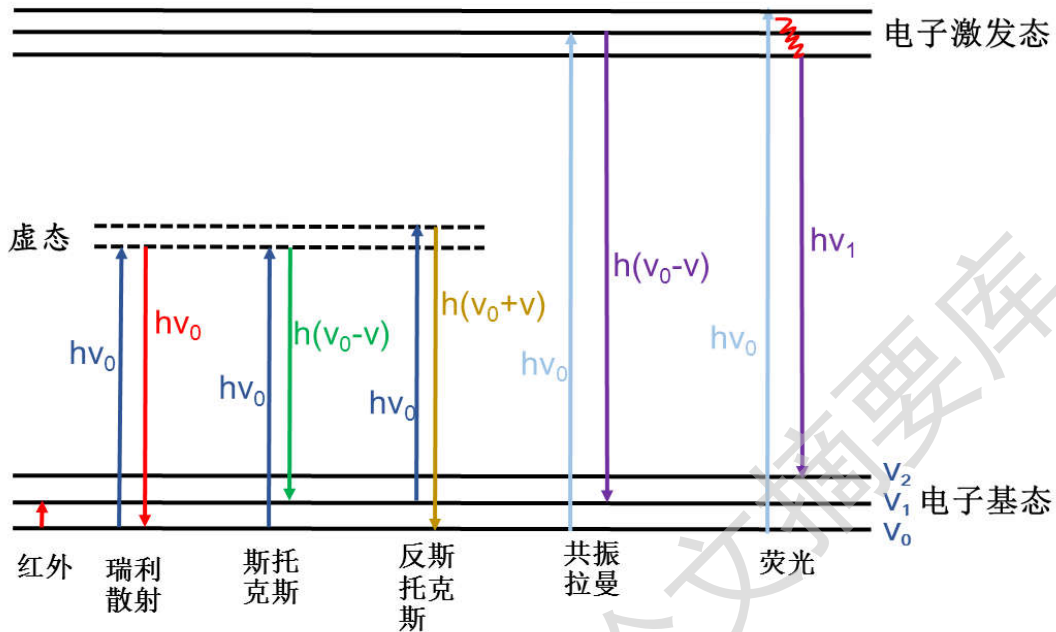


图 1-2 光学过程示意图。

Fig. 1-2 Schematic diagram of optical process.

则称之为斯托克斯拉曼散射过程；同样的，当处于基态  $v_1$  的分子跃迁到虚态，然后回到基态  $v_0$  时，其中释放的光子能量为  $h(v_0+v)$ ，这样的非弹性散射过程称为反斯托克斯拉曼散射。这两个非弹性散射过程就是我们经常说的拉曼散射过程，它们通常分布在瑞利散射的两侧。<sup>[2, 3]</sup>而我们通常研究的拉曼散射就是处于瑞利散射右侧的能量降低的斯托克斯散射过程。拉曼光谱跟红外光谱很类似，也是分子的振动、转动能级变化的光谱，对于不同的分子的不同结构，存在着不同的拉曼响应，因此可以提供分子的指纹信息。但是除了与红外光谱相类似的地方，拉曼光谱相较于红外光谱还具有如下优势：

1、拉曼光谱不受水和二氧化碳的影响，因此拉曼光谱可以在水相中进行测试，并且不需要排除二氧化碳的干扰。

2、拉曼光谱可以检测  $50 \text{ cm}^{-1}$ - $4000 \text{ cm}^{-1}$  整个波数区间的振动信号，因此拉曼光谱可以对低波数区域的信号进行检测。

3、拉曼光谱不需要进行特殊的样品制备，可以直接对样品进行无损检测。

4、玻璃，石英等物质也不会对拉曼光谱产生干扰，因此可以直接用激光或

光纤穿过玻璃或者石英来对物质进行检测。

5、拉曼光谱的谱峰峰形非常尖锐，容易进行区分。

6、因为拉曼信号是受散射的分子的内部的振动、转动能级所影响的，因此激发光波长的改变对拉曼光谱的频率并没有影响。

然而，由于分子的微分拉曼散射截面非常小，大概只有  $10^{-29} \text{ cm}^2\text{sr}^{-1}$ ，仅仅是红外的  $10^{-6}$  倍，荧光的  $10^{-14}$  倍。因此，拉曼光谱的检测灵敏度非常低，只能检测一些固体物质或者高浓度的液体物质，从而极大的限制了拉曼光谱在实际体系中对于痕量物质的检测方面的应用。

直到 19 世纪 70 年代，Fleishmann 和 Van Duyne 等人发现了表面增强拉曼光谱技术 ( Surface-enhanced Raman Spectroscopy , SERS )，以上现象才得到了改善。

## 1.2 表面增强拉曼光谱

表面增强拉曼光谱的第一张谱图是 Fleishmann 等人在 1974 年<sup>[4]</sup>，通过将银电极经过电化学氧化还原粗糙后，在其表面得到的吡啶的高强度的拉曼光谱图。当时，解释该现象的原因是由于电极变粗糙后，电极的表面积增加了，有利于更多的吡啶分子吸附在电极表面，从而使得信号大大的增加。但是，经过 Van Duyne 和 Creighton 等人的实验和计算之后发现<sup>[5]</sup>，该拉曼光谱图的信号强度的增强达到了  $10^6$  倍，增强的倍数已经远远的大于电极表面粗糙化所引起的信号增加，因此他们认为在粗糙化的电极表面还存在着某种效应，这种效应随后被称作表面增强拉曼散射，该技术就是表面增强拉曼光谱技术 ( Surface-enhanced Raman Spectroscopy, SERS )。

### 1.2.1 SERS 的增强机理

自 SERS 发现以来，迄今已有四十多年，SERS 技术已经被广泛地应用在环境科学<sup>[6-10]</sup>、生物医学<sup>[11-15]</sup>等各个领域之中，然而对于 SERS 增强机理的解释，目前普遍认同的有化学增强机理 ( chemical mechanism, CM ) 和电磁场增强机理 ( electromagnetic mechanism, EM )。在大部分的 SERS 体系中，电磁场增强机理起到主要的作用。但是在电化学体系的研究中，化学增强也起到至关重要的作用。为了更好地解释 EM 机理和 CM 机理这两者对于 SERS 增强的贡献，SERS 强度



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库