

文章编号: 1000-5862(2014)04-0336-06

金纳米空球表面吸附行为的 SERS 研究

商中瑾, 饶贵仕, 钟 艳, 颜亮亮, 熊 婷,
张贤土, 林 旋, 田 伟, 钟起玲*

(江西师范大学化学化工学院 江西 南昌 330022)

摘要: 以硒球为模板合成了金纳米空球及其修饰玻碳电极, 采用 SEM、XRD 和电化学循环伏安(CV)法, 对金纳米空球的表面形貌和晶体结构进行了表征. 实验结果表明: 其粒径约为 150 nm, 壳厚约为 25 nm, 球壳表面由荔枝状的金原子簇团所构建, 为多晶面心立方结构; 应用电化学原位表面增强拉曼光谱技术, 以吡啶为探针分子, 初步研究了金纳米空球的 SERS 活性, 计算其增强因子约为 7.6×10^4 ; 通过电化学和电化学原位表面增强拉曼光谱技术考察了硫氰根离子在金纳米空球上的吸附与氧化行为, 发现在 $-0.80 \sim 0.60$ V 的电位区间, SCN^- 离子通过电位调制可分别以 S 和 N 端竞争吸附在金纳米空球表面, 但在 0.60 V 时, SCN^- 就开始氧化成 OCN^- 离子, 当电极电位 ≥ 0.70 V 时, 主要检测到位于 $2\ 223\ \text{cm}^{-1}$ 处 OCN^- 离子在双电层的溶液谱. 研究结果可为谱学电化学、电分析生物检测和靶向药物制备与检测等领域带来某些应用.

关键词: 金; 纳米空球; 吸附; 表面增强拉曼光谱

中图分类号: O 657.37

文献标志码: A

0 引言

利用电化学原位分子振动光谱技术从分子水平表征、探讨电极/电解质溶液界面吸附、键接、电子转移、电催化及其界面结构是电化学研究的重要内容^[1-2]. 自 20 世纪 70 年代以来, 电化学原位分子振动光谱技术, 如红外(IR)、拉曼(Raman)与和频(SFG)技术已经越来越广泛地应用于电极/电解质溶液界面吸附行为的研究, 以便鉴别吸附物种并获得吸附物种与电极基底间相互作用的分子水平信息^[3-7]. 但是, 迄今为止, 绝大多数的研究都集中在吸附物种自身的振动模式, 而不是吸附物种与金属电极基底间键合的振动模式随电极电位变化的频率位移上. 这主要是因为 IR 技术在 $< 700\ \text{cm}^{-1}$ 的低频区域难以获得足够的灵敏度, 而金属与吸附物种之间的振动频率正是位于此低频区域^[7-10]. 而 SFG 技术则更难检测低频区域的振动模式, 因为在这特殊的频率区域 SFG 技术需要一个可调的 IR 激光^[10]. 虽然拉曼光谱可检测 $< 700\ \text{cm}^{-1}$, 甚至低于

$300\ \text{cm}^{-1}$ 的金属电极表面与吸附物种之间键合的振动模式, 但是由于拉曼散射现象本身灵敏度极低, 在没有表面增强或共振增强的情况下, 分子的微分拉曼散射截面一般不大于 $1 \times 10^{-29}\ \text{cm}^2 \cdot \text{Sr}^{-1}$ ^[11], 所以对于单分子层的吸附物种来说, 其拉曼信号强度一般低于 1 光子计数/s(cps), 使得大多数吸附物种的拉曼信号强度低于谱仪的检测灵敏度.

令人高兴的是, 在粗糙的铜、银、金等少数货币金属表面存在增强因子(G)为 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ 的 SERS 效应^[12-13], 这使从分子水平鉴别吸附物种并获得吸附物种与电极基底间相互作用的微观信息成为可能. 人们发现, 空心金属纳米材料既在一定范围内表现出比相应金属粒子更优越的性能^[14-20], 又突显其空管和空球等结构超强稳定, 在催化、医药、生物等诸多领域具有更广泛的应用前景, 从而受到研究者们密切关注^[14-18]. 根据粗糙金电极和金实心纳米粒子具有较强的 SERS 效应的事实, 为了拓展金纳米粒子的使用范围, 开辟 SERS 活性更加稳定的金基底, 本文研制了金纳米空球及其修饰玻碳电极, 采用电化学原位表面拉曼光谱技术, 以吡啶为探针分子, 初步探讨了金纳米空球的 SERS 效应, 并考

收稿日期: 2014-05-08

基金项目: 国家自然科学基金(20663002)、厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室基金(200511)和江西省自然科学基金(0620025)资助项目.

通信作者: 钟起玲(1948-), 男, 江西瑞金人, 教授, 主要从事物理化学、有机电化学、界面电化学、谱学电化学和纳米电化学方面的研究.

擦了硫氰根离子在金纳米空球上的吸附与氧化行为,为寻找新的 SERS 活性基底,拓展拉曼光谱的使用范围,开发金纳米空球的潜在应用前景进行了有益的尝试。

1 实验

在 Rigaku Dmax X-射线衍射仪上检测 X-射线衍射 (XRD) 谱,用 LEO 公司生产的 LEO 1530 场发射扫描电子显微镜 (SEM) 观测金纳米空球的表面形貌,拉曼光谱实验采用 Dilor 公司的 LabRam I 型共焦显微拉曼仪,激发线光源为氩-氦离子激光器,激发线波长为 632.8 nm。用厦门大学生产的 XHD-II 型恒电位仪与 LabRam I 型共焦显微拉曼仪联用开展电化学原位 SERS 研究,电化学循环伏安 (CV) 实验在上海辰华公司的 CHI631b 型电化学工作站上进行,研究电极为金纳米空球 ($\text{Au}_{\text{Hollow}}$) 修饰直径 3 mm 的玻璃碳 (GC) 电极 ($\text{Au}_{\text{Hollow}}/\text{GC}$), $\text{Au}_{\text{Hollow}}$ 和 $\text{Au}_{\text{Hollow}}/\text{GC}$ 的制备参见文献 [21],辅助电极为铂丝环电极,参比电极为饱和甘汞电极。电化学循环伏安 (CV) 和拉曼光谱实验均在室温下进行,实验中所用试剂均为分析纯,溶液均用电阻率为 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 的超纯水配制。

2 结果与讨论

图 1a、图 1b 分别为经超声破碎和未破碎的 $\text{Au}_{\text{Hollow}}$ 的扫描电镜 (SEM) 图。从图 1 可以看出, $\text{Au}_{\text{Hollow}}$ 粒径分布比较均匀,约为 150 nm,而且确实为空心结构,其壳厚约为 25 nm。球壳由纳米、亚纳米级孔洞和多维、多级的金原子团簇所构建,而表面比较粗糙、且呈现荔枝状,说明金在非晶硒溶胶表面主要以岛状方式生长。

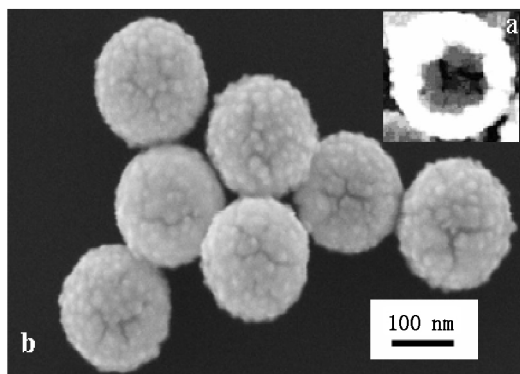


图 1 金纳米空球的 SEM 图

图 2 为 $\text{Au}_{\text{Hollow}}$ 的 X-射线衍射 (XRD) 谱。图 2 中 2θ 角分别为 38.2° 、 44.4° 、 64.7° 、 77.7° 、 81.9° 的 5 个 XRD 谱峰对应为面心立方 (fcc) 金的 (111)、(200)、(220)、(311) 以及 (222) 晶面的特征衍射峰,但相关特征衍射峰均不够尖锐,存在一定的半峰宽,说明球壳中可能还有少量未进入晶格的活性金原子和未除尽的无定形硒等存在。

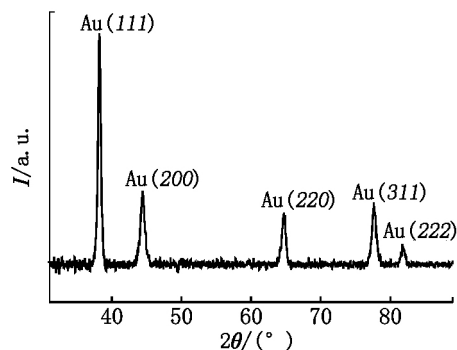


图 2 金纳米空球的 XRD 图

图 3(A)、图 3(B)、图 3(C) 分别为硒纳米粒子、 $\text{Se}_{\text{core}} @ \text{Au}_{\text{shell}}$ 和 $\text{Au}_{\text{Hollow}}$ 的常规拉曼光谱。从图 3 可以看出,硒纳米粒子分别在约 251 cm^{-1} 和 488 cm^{-1} 处检测到一强和一弱的 2 个拉曼谱峰;在 $\text{Se}_{\text{core}} @ \text{Au}_{\text{shell}}$ 上只检测到位于约 251 cm^{-1} 变得很弱的拉曼谱峰,而在约 488 cm^{-1} 处的谱峰则已完全消失; $\text{Au}_{\text{Hollow}}$ 表面没有检测到任何硒元素的拉曼光谱信号。由此可知, $\text{Se}_{\text{core}} @ \text{Au}_{\text{shell}}$ 表面并没有完全被金所覆盖;同时也表明用作模板的硒纳米粒子在金纳米空球中已基本被除去。

图 4 为 $\text{Au}_{\text{Hollow}}/\text{GC}$ 电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的 CV 曲线。该图与多晶金电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的 CV 曲线特征基本相同,表明金纳米空球与多晶金电极具有相似的结构和电化学性质。

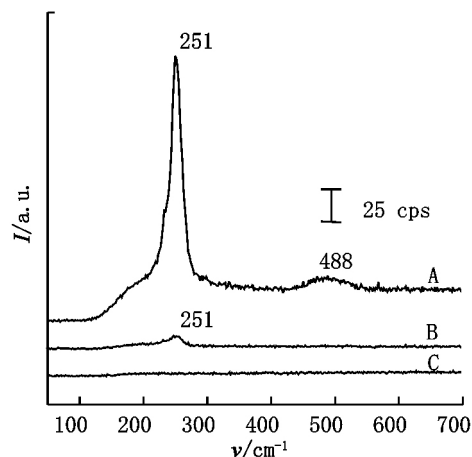


图 3 球形硒纳米粒子 (A)、金包硒纳米粒子 (B) 和金纳米空球 (C) 的拉曼光谱

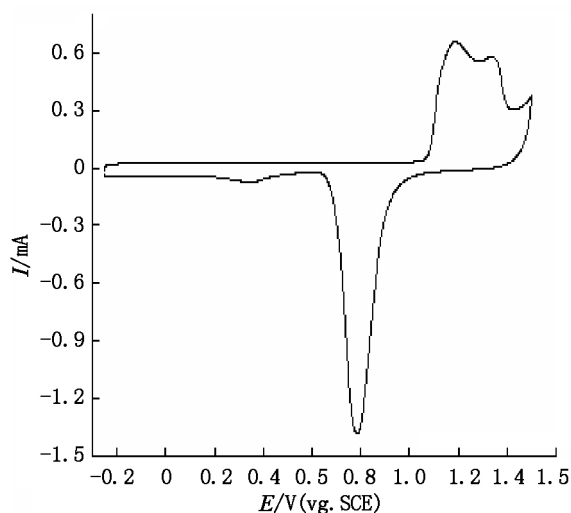


图4 AuHollow/GC 电极的 CV 曲线

图5是 AuHollow/GC 电极在 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Pyridine + $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaClO₄ 溶液中随电极电位变化的 SERS 谱. 从图5可见, 在 $-1.0 \sim -0.4 \text{ V}$ 电位区间内, 分别在约 1008 cm^{-1} 、 1211 cm^{-1} 、 1595 cm^{-1} 和 637 cm^{-1} 位置检测到吡啶全对称环呼吸振动、C—H 面内摇摆振动、环伸缩振动和面内环变形振动的 SERS 信号, 且随着电极电位的正移, 上述谱峰的频率逐渐蓝移; 而强度先逐渐增强, 在 -0.6 V 时达到最强, 随后则逐渐减弱. 当正移至 -0.2 V 时, 位于 637 cm^{-1} 和 1211 cm^{-1} 的面内环变形振动及 C—H 面内摇摆振动谱峰完全消失; 在 $-0.2 \sim 1.0 \text{ V}$ 电位区间内, 所检测到的吡啶全对称环呼吸振动和环伸缩振动谱峰频率继续逐渐蓝移, 谱峰强度亦继续逐渐减弱直到基本消失. 上述实验结果与吡啶在粗糙

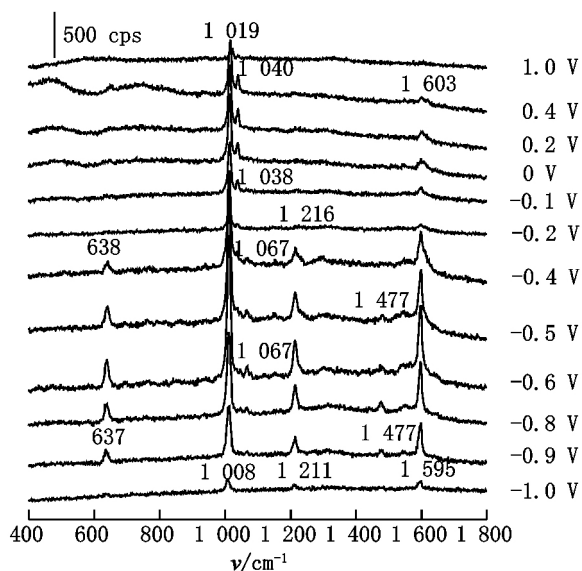


图5 吡啶吸附在 AuHollow/GC 电极上随电位变化的 SERS 谱

金电极上的吸附行为相似.

图5中全对称环呼吸振动是吡啶在 AuHollow/GC 电极上吸附最具代表性的振动模式. 根据表面增强因子的计算公式^[22-24] $G = cN_A \sigma h I_{\text{surf}} / (R I_{\text{bulk}})$, 其中 c 为吸附探针分子的量浓度, N_A 为阿弗加德罗常数, σ 为单个探针分子的散射截面, h 为溶液层的厚度, R 为粗糙度, I_{surf} 、 I_{bulk} 分别为表面和溶液相探针分子某个振动的积分强度, 代入单个吡啶分子的散射截面积 0.21 nm^2 , 用 -0.6 V 时环呼吸振动谱峰的积分强度, 可以估算出 AuHollow 的增强因子约为 7.6×10^4 , 与粗糙金电极的增强因子基本相当, 具有较强的 SERS 效应.

图6是 SCN⁻ 离子在 AuHollow/GC 电极上随电位变化的 SERS 谱. 在 -0.80 V 处检测到位于约 2048 cm^{-1} 和 2103 cm^{-1} 的谱峰可分别指认为 SCN⁻ 离子以 N 端吸附在 AuHollow 上的 C—S 伸缩振动^[25] 和以 S 端吸附的 C—N 伸缩振动^[26], 前者谱峰位置随着电位的正移逐渐蓝移, 而强度却逐渐减弱, 至 0.80 V 时则基本消失; 后者谱峰位置随着电位的正移也向高波数方向移动, 而强度则先增强后减弱, 同样至 0.80 V 时基本消失. 这一实验结果表明, 在 -0.8 V 处, SCN⁻ 离子分别以 S 和 N 端平行吸附的方式吸附在金纳米空球表面, 且以 S 端吸附为主. 以上2个谱峰所对应的振动频率均随着电位的升高向高波数方向移动的现象归因于电化学 Stark 效应^[27].

图7是从图6得出的 SCN⁻ 离子在 AuHollow/GC 电极上以 N 端吸附的 C—S 伸缩振动谱峰和以 S 端吸附的 C—N 伸缩振动谱峰频率随电位变化的关系曲线. 在 $-0.8 \sim 0.3 \text{ V}$ 的电位区间, 上述吸附谱峰的 Stark 效应的 $d\nu_{\text{CN}}/dE$ 值分别约为 $95 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ 和 $50 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$. 值得指出的是, 在 0.60 V 时出现了位于 2217 cm^{-1} 的第3个谱峰, 该谱峰到底是 SCN⁻ 离子以 N、S 两端双齿吸附在 AuHollow 表面的 C—N 伸缩振动^[26-28] 还是 SCN⁻ 离子在较高电位下的氧化产物 OCN⁻ 离子的拉曼光谱信号^[28-29], 本文作了更深入的研究.

图8是 AuHollow/GC 电极分别在 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaSCN + $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaClO₄ 和 $1.7 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaSCN + $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaClO₄ 溶液中的 CV 曲线. 从 AuHollow/GC 电极在 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaSCN 溶液中的 CV 曲线可见, 从约 0.5 V 开始就出现了 SCN⁻ 离子的氧化电流, 且随着电位的升高氧化电流迅速增大, 在约 0.9 V 时达到峰值. 这与图6 AuHollow/GC 电极在 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaSCN 溶液中随电位变化的

SERS 谱相对比,可以认为图 6 在 0.60 V 时出现的位于 $2\,217\text{ cm}^{-1}$ 的第 3 个谱峰是 SCN^- 离子在较高电位下的氧化产物 OCN^- 离子的拉曼光谱信号.但是图 8 中 $\text{Au}_{\text{Hollow}}/\text{GC}$ 电极在 $1.7\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaSCN}$ 溶液中的 CV 曲线却难以明显看出 SCN^- 离子的氧化电流,这可能是因为该研究体系中 NaSCN 溶液的浓度太稀导致氧化电流很弱.图 9 是 $\text{Au}_{\text{Hollow}}/\text{GC}$ 电极在 $1.7\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaSCN} + 0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaClO}_4$ 溶液中随电位变化的 SERS 谱.有趣的是,尽管 NaSCN 溶液的浓度同样很稀,然而在 0.7 V 的电位下却检测到位于约 $2\,230\text{ cm}^{-1}$ 处的明显谱峰,该谱峰与用红外光谱在铂电极上测量到位于约 $2\,170\text{ cm}^{-1}$ 的 OCN^- 振动谱峰特征相似^[28],峰位置随电位不发生改变,不存在 Stark 效应,说明不是电极表面的物种,而是溶液中的物种,可以指认其是 SCN^- 氧化产物 OCN^- 的振动峰.这一实验结果也与文献[29]中 Au-CNO^- 的谱峰位置一致.

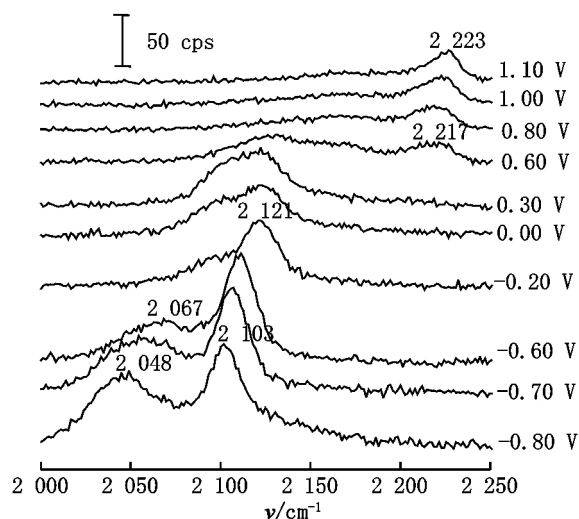


图 6 硫氰根在 $\text{Au}_{\text{Hollow}}/\text{GC}$ 电极上随电位变化的 SERS 谱

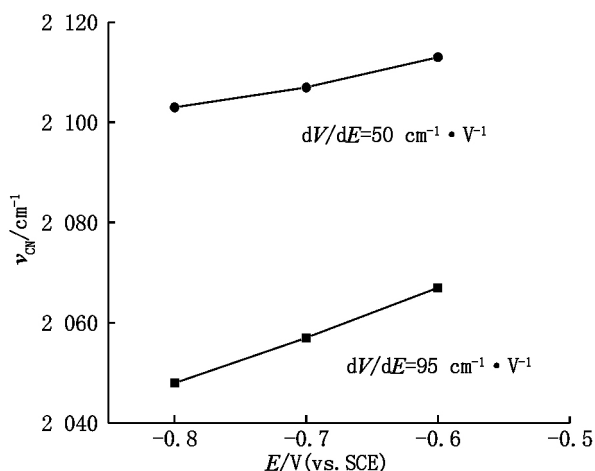


图 7 C—S 和 C—N 伸缩振动谱峰随电位变化关系曲线

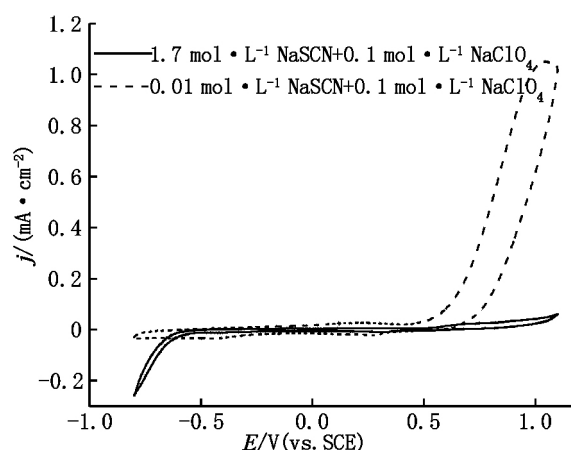


图 8 $\text{Au}_{\text{Hollow}}/\text{GC}$ 电极的 CV 曲线

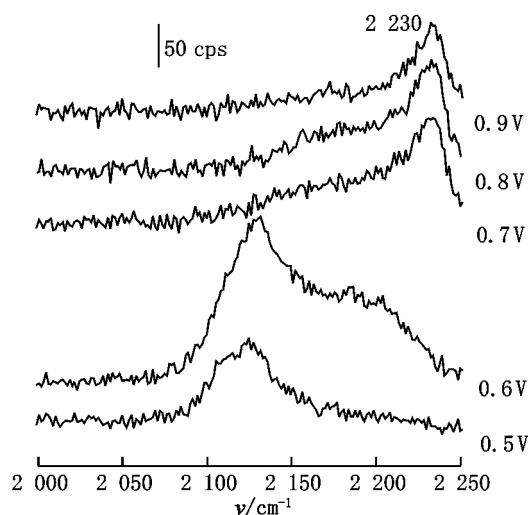


图 9 硫氰根吸附在 $\text{Au}_{\text{Hollow}}/\text{GC}$ 电极上随电位变化的 SERS 谱

综上所述,说明图 6 中高电位下出现的第 3 个谱峰确实是 SCN^- 氧化成 OCN^- 离子的振动谱峰,从而更正了本课题小组在文献[27]中的相关论述.金纳米空球特殊的球壳结构和吸附性能可能为谱学电化学、电分析生物检测和靶向药物制备等领域带来某些应用.而吡啶和 SCN^- 在金纳米空球上吸附的特征与在粗糙金电极上相似,且 SERS 信号较强,则应归因于金纳米空球自身的性质以及纳米粒子间电磁场的耦合作用^[30].也许通过改变合成模板,调控金球壳的生长方式和纳米空球的粒径及球壳厚度,并改变组装基底与组装方法,有望获得具有更高 SERS 活性的基底.

3 结束语

以吡啶为探针分子,在 $\text{Au}_{\text{Hollow}}/\text{GC}$ 电极上开展了电化学原位 SERS 活性研究,证实其与粗糙金电

极一样,具有较强的 SERS 活性.在此基础上,研究了 SCN^- 离子在金纳米空球表面的吸附行为,从分子水平揭示了 SCN^- 离子在金纳米空球表面随电极电位变化的过程.为 SCN^- 离子在 $\text{Au}^{\text{Hollow}}/\text{GC}$ 电极与电解质溶液界面吸附的空间构形和氧化行为随电极电位变化而变化的过程提供了有趣的微观信息.

4 参考文献

- [1] Luo Jin, Su Lianrong, Wu Jintian, et al. The determination of the reaction rate constant of as(III) scavenging etchant [J]. *Electrochem*, 1995, 1(3): 270-273.
- [2] Lin Wenfeng, Sun Shigang, Tian Zhaowu. Investigations of coadsorption of carbon monoxide with S or Bi adatoms at a platinum electrode by in-situ FTIR spectroscopy and quantum chemistry analysis [J]. *J Electroanal Chem*, 1994, 364(1/2): 1-7.
- [3] Gutierrez C, Melendres C. Spectroscopic and diffraction techniques in interfacial electrochemistry [J]. Dordrecht: Kluwer Academic, 1990.
- [4] Toney M F, Melroy O R, Abruna H D. Electrochemical interfaces: modern technique for in-situ interface characterization [M]. New York: VCH, 1991: 55.
- [5] Lipkowski J, Ross P N. Adsorption of molecules at metal electrodes [J]. New York: VCH, 1992.
- [6] Weaver M J, Kizhakevariam N, Jiang Xuchuan, et al. Vibrational spectroscopy at metal-solution interfaces: Some perspectives and prospects for electrochemical surface science [J]. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1993, 64(1): 351-362.
- [7] Bain C D. Sum-frequency vibrational spectroscopy of the solid/liquid interface [J]. *J Chem Soc, Faraday Trans*, 1995, 91(9): 1281-1296.
- [8] Bewick A, Pons S. In advance in infrared and Raman spectroscopy [J]. Wiley: New York, 1985.
- [9] Beden B. Integrated electromodulated IR reflectance spectroscopy (EMIRS): Part 1: Noise reduction and better accuracy in the determination of EMIRS band centres [J]. *J Electroanal Chem*, 1993, 345(1): 1-12.
- [10] Lipkowski J, Ross P N. Adsorption of molecules at metal electrodes [M]. New York: VCH, 1992.
- [11] Schrotter W H, Klotzner H W. Raman spectroscopy of gases and liquids [J]. Berlin: Springer-Verlag, 1979.
- [12] Tian Zhongqun, Lin Wenfeng, Mao Baiwang. Potential averaged surface-enhanced Raman spectroscopic SCN^- adsorbed at Ag electrodes [J]. *J Electroanal Chem*, 1991, 319(1): 403-408.
- [13] 田中群, 李五湖, 毛秉伟, 等. 电位平均 SERS 技术研究物种在整个吸附电位区间的行为 [J]. *科学通报*, 1993, 38(15): 1439.
- [14] Mayers B, Jiang Xuchuan, Sunderland D, et al. Hollow nanostructures of platinum with controllable dimensions can be synthesized by templating against selenium nanowires and colloids [J]. *J A Chem Soc*, 2003, 125(44): 13364-13365.
- [15] Caruso F. Hollow capsule processing through colloidal templating and self-assembly [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2000, 6(3): 413-419.
- [16] Sun Yugang, Xia Younan. Alloying and dealloying processes involved in the preparation of metal nanoshells through a galvanic replacement reaction [J]. *Nano Letters*, 2003, 3(11): 1569-1572.
- [17] Scharlt W. Crosslinked spherical nanoparticles with core-shell topology [J]. *Advanced Materials*, 2000, 12(24): 1899-1908.
- [18] Liang Hanpu, Zhang Huimin, Hu Jinsong, et al. Pt hollow nanospheres: facile synthesis and enhanced electrocatalysts [J]. *Angewandte Chemie*, 2004, 116(12): 1566-1569.
- [19] 饶贵仕, 程美琴, 钟艳, 等. 铂纳米空球的制备及其对甲醇氧化的电催化性能 [J]. *物理化学学报*, 2011, 27(10): 2373-2378.
- [20] Chen Zhongwei, Waje M, Li Wenzhen, et al. Supportless Pt and PtPd nanotubes as electrocatalysts for oxygen reduction reactions [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46(22): 4060-4063.
- [21] 饶贵仕, 王国富, 吴志祥, 等. 金纳米空球的合成及其 SERS 效应 [J]. *光散射学报*, 2008, 20(3): 232-236.
- [22] Tian Zhongqun, Ren Bin. Raman spectroscopy of electrode surfaces in encyclopedia of electrochemistry [M]. Bard A J, Stratmann M. (Eds.) Wiley & VCH, New York, 2003.
- [23] Xiao Xiaoyin, Xu Bingqian, Tao Nongjian. Measurement of single molecule conductance: Benzenedithiol and benzenedi-methanethiol [J]. *Nano Lett*, 2004, 4(2): 267-271.
- [24] Hubbard A T, Stickney J L, Soriaga M P, et al. Electrochemical processes at well-defined surfaces [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1984, 168(1): 43-66.
- [25] Bewick A, Kunitatsu K, Pons B S. Infra red spectroscopy of the electrode-electrolyte solution interface [J]. *Electrochim Acta*, 1980, 25(4): 465-468.
- [26] Corrigan D S, Gao P, Leung L W H, et al. Comparisons between surface infrared and surface-enhanced Raman spectroscopies: band frequencies, bandwidths, and selection rules for pseudohalide and related adsorbates at gold and silver electrodes [J]. *Langmuir*, 1986, 2(6): 744-752.
- [27] Lambert D K. Stark effect of adsorbate vibrations [J]. *Solid State Communications*, 1984, 51(5): 297-300.

- [28] Kitamura F ,Takahashi M ,Ito M. Oxidation of the cyanide ion at a platinum electrode studied by polarization modulation infrared reflection absorption spectroscopy [J]. Chemical Physics Letters ,1986 ,130(3) : 181-184.
- [29] Bozzini B ,Fanigliulo A. An in situ spectroelectrochemical Raman investigation of Au electrodeposition and electro-dissolution in $\text{KAu}(\text{CN})_2$ solution [J]. J Appl Chem , 2002 ,32(9) : 1043-1048.
- [30] Xu Hongxing ,Bjorneld E J ,Käll M ,et al. Spectroscopy of single hemoglobin molecules by surface enhanced Raman scattering [J]. Phys Rev Lett ,1999 ,83(21) : 4357-4360.

The SERS Activity Study of GC Electrode Modified by Au Hollow Nanospheres

SHANG Zhong-jin ,RAO Gui-shi ,ZHONG Yan ,YAN Liang-liang ,XIONG Ting ,
ZHANG Xian-tu ,LIN Xuan ,TIAN Wei ,ZHONG Qi-ling*

(1. Department of Chemistry and Chemical Engineering ,Jiangxi Normal University ,Nanchang Jiangxi 330022 ,China;

2. State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces and Department of Chemistry ,
College of Chemistry and Chemical Engineering ,Xiamen University ,Xiamen 361005 ,China)

Abstract: SEM ,XRD and electrochemical cyclic voltammetry were introduced to determine surface morphology and crystal structure of Au hollow nanospheres. It is shown that their surface is formed by Au atoms clusters of litchi shape and their structure is polycrystalline face-centered cubic structure with a diameter of 150 nm and shell thickness of 25 nm. The SERS activity of Au hollow nanospheres was preliminarily measured by using pyridine as the probe molecule with electrochemical in-situ surface Raman spectrum technology and the calculated enhancement factor is 7.6×10^4 . Competitive vertical adsorption of S end and N end is gradually transformed to inclination ,and even the flat manner adsorption of S ,N bidentate on Au hollow nanospheres under study potential of $-0.80 \sim 1.10$ V by investigating the action of SCN^- adsorption with Au hollow nanospheres. The property possibly brings some application for spectroscopy electrochemistry ,electroanalytical biological detection and preparation of target drug.

Key words: Gold; Hollow nanospheres; modified electrode; SERS

(责任编辑: 刘显亮)