

金属纳米粒子的制备及光学性质探究与表面增强拉曼应用

裴昕迪¹, 王嘉祎¹, 樊橙希¹, 邓人豪¹, 裴银豪¹, 张则予², 王宇哲¹, 吴平平¹, 张华², 王翔^{1,*}

¹厦门大学化学化工学院, 化学国家级实验教学示范中心(厦门大学), 福建 厦门 361005

²厦门大学材料学院, 福建 厦门 361005

摘要:旨在学习金属纳米粒子的光学性质及其在表面增强拉曼光谱(SERS)中的应用, 涵盖金属纳米材料的合成制备、表征及应用, 让学生在学习无机合成、光学表征方法的同时, 体验目前科学研究中材料制备-性质表征-体系应用的实验逻辑和思路, 适用于不同学习阶段的学生。具体来说, 首先通过改变合成条件, 制备不同粒径和形状的金属纳米粒子。继而通过紫外吸收光谱(UV-Vis)和扫描电子显微镜(SEM)等来表征相互关联的光学性质与形貌, 并能与基本的纳米光学原理对应理解。最后在SERS的应用中体现如何通过前期制备和表征来优化检测效果。环环相扣的学习和设计, 让学生在学习专业知识的同时, 提升科学思维。

关键词: 金属纳米粒子; 可控制备; 光学表征; 表面增强拉曼光谱

中图分类号: G64; O6

Preparation and Optical Properties Investigation of Metal Nanoparticles for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy

Xindi Pei¹, Jiayi Wang¹, Chengxi Fan¹, Renhao Deng¹, Yinhao Pei¹, Zeyu Zhang², Yuzhe Wang¹, Pingping Wu¹, Hua Zhang², Xiang Wang^{1,*}

¹National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education (Xiamen University), College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, China.

²College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, China.

Abstract: This experiment is designed to explore the optical properties of metal nanoparticles and their applications in surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS). It covers the synthesis, characterization, and applications of metal nanomaterials, allowing students to learn inorganic synthesis techniques and optical characterization methods while gaining insight into the experimental workflow of material preparation, property characterization, and system application—core elements of current scientific research. This experiment is suitable for students at various stages of their studies. Specifically, students will synthesize metal nanoparticles with varying sizes and shapes by adjusting the synthesis conditions at first. Then they will characterize the optical properties and morphology using UV-Vis absorption spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM), helping them relate these observations to basic nanophotonics principles. Finally, through the application of SERS, students will learn how preparation and characterization steps can be optimized to enhance detection results. This stepwise learning approach not only deepens students' understanding of professional knowledge but also fosters scientific thinking.

收稿: 2024-09-03; 录用: 2024-10-30; 网络发表: 2024-12-13

*通讯作者, Email: wangxiang@xmu.edu.cn

基金资助: 国家自然科学基金(22227802, 22021001, 22393901, 22372141)

Key Words: Metal nanoparticles; Controlled synthesis; Optical characterization; Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS)

金属纳米粒子(NPs),特别是贵金属纳米粒子(如金、银、铜等金属),由于其独特的光学性质,在科学研究和应用中备受关注^[1]。当光照射在金属纳米粒子上时,由于局域表面等离子共振(Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR),导致纳米粒子在特定波长的激发光下表现出显著增强的吸收和散射特性。纳米粒子的这种光学性质不仅取决于它们的化学组成,还与粒子的尺寸、形状及周围环境密切相关。通过调控合成条件来精确控制纳米粒子的尺寸和形状,从而优化其光学性能,是当前研究的核心问题之一^[2]。

贵金属纳米粒子的独特光学特性被广泛应用^[3,4]。例如,金纳米粒子可以用于癌症的靶向治疗和药物递送,银纳米粒子则在抗菌材料中展现出卓越性能。此外,金属纳米粒子的LSPR效应能够显著增强吸附在其表面分子的拉曼信号,即SERS,可实现低浓度物质,甚至单分子的高灵敏度检测,这种特性在色素检测、食品安全、生物医药研究等领域具有重要意义,特别是在痕量分析中能够检测到传统方法难以探测的目标分子^[5]。

尽管已有许多关于金属纳米粒子合成及应用的研究报道,但在如何将其有效整合到教学型实验中以提高学生的实际操作能力与理论理解,仍有待进一步探索。本文通过设计一步法与种子法合成纳米粒子,让学生能了解晶核生长的基本原理并控制最终纳米粒子的尺寸与形状。结合后续的紫外-可见分光光度法(UV-Vis)和扫描电子显微镜(SEM)表征理解相互关联的纳米粒子形貌与光学性质。最后通过引入教学型多功能拉曼光谱仪,清晰地演示拉曼光谱仪的工作原理,且使学生掌握溶胶体系的SERS技术。本实验的设计不仅强化了学生对纳米粒子光学性质的理解,还提供了深入学习现代分析技术的机会,具有重要的教学示范意义。

本文在借鉴前人研究的基础上,结合教学实际,系统研究了金属纳米粒子的合成、表征及其在表面增强拉曼光谱中的应用。与以往工作相比,我们特别强调了实验的教学可操作性和学生的参与性,突出创新的实验设计和方法应用,希望为纳米材料教学实验的开发提供有益的参考。

1 实验目的

(1) 掌握金属纳米粒子的合成方法,包括一步法和晶种生长法,理解不同方法在形貌和粒径控制上的差异。

(2) 通过SEM和UV-Vis吸收光谱对合成的纳米粒子进行表征,学习使用这些表征技术测量纳米粒子的尺寸和光学性质。

(3) 掌握拉曼光谱仪的基本原理和操作方法,特别是SERS技术在痕量物质检测中的应用,进一步理解SERS基底的设计原理。

(4) 研究和分析不同浓度的孔雀石绿在银纳米粒子溶胶中的SERS增强效果,通过实验探索纳米材料在分析检测领域的应用潜力。

(5) 学习在电化学条件下使用金纳米粒子作为SERS基底,研究pNTP分子在电化学环境下的反应行为,理解电化学拉曼光谱技术的应用。

2 实验原理

金属纳米粒子的合成通常遵循LaMer模型,该模型分为三个关键阶段:首先是原子生成阶段,溶液中的金属离子前驱体被还原成金属原子,浓度逐渐升高;接着是自发成核阶段,当金属原子浓度达到临界过饱和度时,开始快速形成晶核;最后是生长期,晶核吸附溶液中的金属原子并逐渐生长为较大的纳米粒子,直至系统达到稳定的粒子尺寸和形貌^[6]。常用合成方法包括氯金酸的水相还原法,通过调节还原剂如柠檬酸钠的用量,能够精确控制金纳米粒子的尺寸^[7]。晶种法则通过先制备

小粒径的金纳米种子，在特定条件下促使其二次成核和各向异性生长，以获得形貌可控的金纳米粒子。晶种法操作简便、重复性高，有效实现了纳米粒子尺寸和形貌的精准调控^[8]。

作为一种振动光谱，拉曼光谱通过检测散射光相对入射光的频移来获取分子的结构^[9,10]。当入射光照射时，部分光子能量与分子的振动发生能量交换，导致散射光的频率发生变化，这种现象称为拉曼散射。拉曼散射光和入射光之间的频率差，称为拉曼位移(Raman Shift)。入射光和散射光的能量差是由振动能级的能量所决定，因此，某一具体的振动模式的拉曼位移与激发光的波长无关。拉曼光谱的独特之处在于其可以提供丰富的分子指纹信息，用于鉴定分子的组成和结构。然而，由于拉曼散射信号通常非常微弱，只占瑞利散射的 10^{-3} 至 10^{-6} ，因此对检测设备的灵敏度要求较高。

最简单的色散型拉曼光谱仪可由以下四部分组成：光源、样品池、单色器以及检测器^[11]。拉曼光谱仪发展至今，各个组成部件已与最初使用的有所不同。在光源的选择上由于拉曼散射很弱，现代拉曼光谱仪多使用高强度的激光光源。常用的单色器是基于衍射光栅的分光装置。而对于检测器，目前最常用的检测器为电荷耦合阵列(CCD)检测器。检测器将数据读出后传输给电脑，电脑通过进一步数据处理，最终给出拉曼光谱图。

SERS技术通过利用金属纳米粒子的独特光学性质，在其表面产生局域电磁场增强效应，显著增强拉曼散射信号的强度，解决拉曼光谱信号弱的问题。这种增强主要来源于LSPR效应，即当入射光与金或银等贵金属纳米粒子相互作用时，粒子表面的自由电子产生集体振荡。若激发光频率与共振频率匹配，则粒子表面的电磁场强度大幅增强，从而显著增强拉曼散射信号^[12,13]。此外，纳米粒子间的电磁场耦合会进一步提升局域电磁场强度，使SERS在痕量分析中表现出极高的灵敏度。

本实验通过一步法和晶种生长法合成金、银纳米粒子及氧化亚铜纳米立方体，并利用SEM和UV-Vis对其尺寸、形貌及光学特性进行表征。在应用部分，我们引入教学型拉曼光谱仪，演示SERS技术的原理与应用^[14]；并进一步设计电化学SERS实验中，研究pNTP分子的电化学还原过程^[15]，从而使更好地理解掌握纳米材料在化学分析和教学中的实际应用。

3 仪器与试剂

3.1 仪器

扫描电子显微镜(德国蔡司)，紫外-可见分光光度计，教学型拉曼光谱仪(厦门鹭翔嘉仪)，电化学工作站CHI660E(上海辰华)，磁力加热搅拌器，KA-1000型离心机(上海飞鸽)。

3.2 试剂

本实验所使用试剂见表1。

表1 实验中所使用试剂的名称、纯度和来源

名称	纯度	来源
氯金酸($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	分析纯	国药集团化学试剂有限公司(上海)
硝酸银(AgNO_3)	分析纯	阿拉丁试剂有限公司(上海)
硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	分析纯	国药集团化学试剂有限公司(上海)
氢氧化钠(NaOH)	分析纯	国药集团化学试剂有限公司(上海)
柠檬酸钠($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	分析纯	国药集团化学试剂有限公司(上海)
硼氢化钠(NaBH_4)	96%	国药集团化学试剂有限公司(上海)
十六烷基三甲基溴化铵($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$)	分析纯	国药集团化学试剂有限公司(上海)
抗坏血酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)	99%	国药集团化学试剂有限公司(上海)
碘化钠(NaI)	99.5%	阿拉丁试剂有限公司(上海)
孔雀石绿($\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{ClN}_2$)	分析纯	阿拉丁试剂有限公司(上海)
对硝基苯硫酚($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2\text{S}$)	分析纯	西格玛奥德里奇贸易有限公司(上海)

4 实验步骤

4.1 晶种法合成金纳米粒子

(1) 金晶种的制备: 在圆底烧瓶中加入0.25 mL HAuCl_4 ($10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), 3.75 mL CTAB ($0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 和6 mL超纯水。搅拌后加入0.6 mL NaBH_4 ($10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)冰浴溶液, 颜色由橙黄色变为棕褐色。5 min后降低搅拌速度, 室温放置1 h。取1 mL稀释至100 mL作为Au晶种溶液。

(2) 金纳米粒子的制备: 在比色管中加入0.1 mL HAuCl_4 ($10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), 2 mL CTAB ($0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 和1.5 mL抗坏血酸(AA, $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)溶液, 加水至25 mL。加入0.3 mL Au晶种溶液, 剧烈摇匀后于 35°C 的恒温水浴中静置2 h, 得到亮紫色的金纳米粒子溶液。

4.2 一步法合成氧化亚铜立方体

在43.5 mL纯水中加入0.5 mL CuSO_4 ($0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), 35°C 下搅拌, 迅速加入3.5 mL NaOH ($1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), 继续搅拌溶液由淡蓝色变为棕黄色。逐滴加入2.5 mL抗坏血酸($0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), 溶液颜色由棕色逐渐变为亮黄色, 搅拌30 min后得到橙黄色产物。

4.3 一步法合成金纳米粒子

将50 mL质量分数为0.01%的 HAuCl_4 水溶液加热至沸腾, 迅速加入0.35 mL 1%柠檬酸钠水溶液。溶液颜色依次变为黑色、棕红色, 保持微沸40 min, 冷却后得到棕红色金纳米粒子溶胶。

4.4 一步法合成银纳米粒子

将50 mL AgNO_3 ($5.3 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)加热至沸腾, 加入5.0 mL质量分数为1%柠檬酸钠溶液。加热搅拌1 h后, 冷却至室温得到灰绿色的银纳米粒子溶胶。

4.5 纳米粒子的形貌与光学表征

4.5.1 SEM的表征

(1) 离心清洗样品: 取3 mL合成的纳米粒子样品于5 mL离心管中, $5000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心10 min。移除上层清液, 加入超纯水重复离心清洗一次。

(2) SEM样品的制备: 将离心后沉淀物分散至100 μL 水中, 超声10 s后移取50 μL 滴于硅片表面, 干燥处理。

(3) SEM的拍摄: 对干燥后的样品进行样品的粘贴、进样与拍摄。根据拍摄的SEM图像分析纳米粒子的形貌与尺寸分布。

4.5.2 紫外-可见吸收光谱的表征

(1) 样品的制备: 取100 μL 样品至比色皿中, 补充3 mL超纯水, 空白参比为超纯水。

(2) 光谱测定: 测量样品在360–800 nm波长范围内的吸收光谱。根据吸收峰的位置和强度, 分析纳米粒子的光学性质, 并与粒径大小进行关联。

4.6 纳米粒子在教学型拉曼光谱仪中的应用

4.6.1 硅片标样对教学型拉曼光谱仪的校准

将粘有单晶硅标样的载玻片放置在样品槽, 打开照明白光和激光, 调整三维样品台使图像聚焦清楚且激光斑点最小。将光路设置为拉曼光谱模式, 设置合适的采谱条件, 采集未校正的拉曼光谱。通过软件输入激光器的实际波长, 并使用单晶硅的标准峰位(520.67 cm^{-1})对齐拉曼光谱中的拉曼位移。

4.6.2 基于银纳米粒子的孔雀石绿的痕量检测

(1) 银纳米粒子的浓缩: 将4 mL银纳米粒子溶胶加入离心管, 以 $5000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速离心5 min, 移除上清液后加入4 mL水。重复一次离心后, 加入1.2 mL水摇匀, 得到三倍浓缩的银纳米粒子溶胶。

(2) 孔雀石绿的痕量检测: 将1 mL孔雀石绿溶液加入比色皿并放置于样品槽, 采集孔雀石绿的常规拉曼光谱。随后加入250 μL 浓缩的银纳米粒子溶胶, 采集观察并记录SERS效果。随后加入250 μL 的 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 碘化钠溶液, 混合后采集最终的SERS光谱。比较不同处理步骤下拉曼光谱的变化, 分析孔雀石绿的检测灵敏度和信号强度。

4.6.3 金纳米粒子在电化学拉曼光谱中的应用

(1) 电极的准备：玻碳电极使用 $0.3\ \mu\text{m}$ 抛光粉在抛光布上进行抛光，每次抛光后电极需超声清洗3次，确保电极表面干净光亮。

(2) 电解池组装：组装单室三电极电解池，工作电极为玻碳电极，参比电极为银/氯化银电极，对电极为铂丝。将相应电极插入电解池中，并连接到电化学工作站。

(3) 电化学测试：将修饰pNTP的55 nm Au溶液滴涂于抛光后的玻碳电极表面并晾干，将 $0.1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KCl溶液加入电解池中，通入Ar气20 min。设置CV扫描速度 $25\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ，电压范围 $0.2\text{--}0.9\ \text{V}$ (vs. Ag/AgCl)。

(4) 原位拉曼光谱测试：从开路电位开始采集pNTP的拉曼光谱。施加恒定电位，并稳定2 min后采集光谱，电位范围 $0.0\text{--}0.8\ \text{V}$ (vs. Ag/AgCl)，每隔100 mV采集一次光谱。对不同激光功率下的拉曼光谱进行对比，观察拉曼图谱变化。

5 实验数据记录与结果讨论

5.1 合成过程中颜色的变化及原因分析

(1) 晶种法合成金纳米粒子：如图1流程图所示，溶液起初为氯金酸的黄色。加入抗坏血酸与十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)后，溶液颜色逐渐变为无色，表明金离子被还原为金原子但未形成可见的纳米粒子。加入金晶种并水浴后约5 min后逐渐变为淡紫色。最终变为紫红色，显示金纳米粒子已经形成。

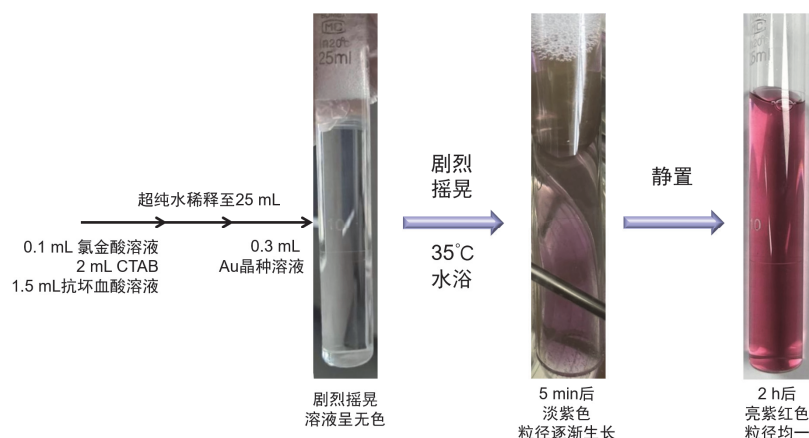


图1 晶种法合成金纳米粒子的颜色变化情况

(2) 氧化亚铜立方体的合成：如图2流程图所示，溶液最初为淡蓝色。加入NaOH并水浴搅拌约3 min后，溶液逐渐变为淡黄色絮状物。抗坏血酸逐滴加入后，溶液转为亮黄色，最终稳定为橙黄色。

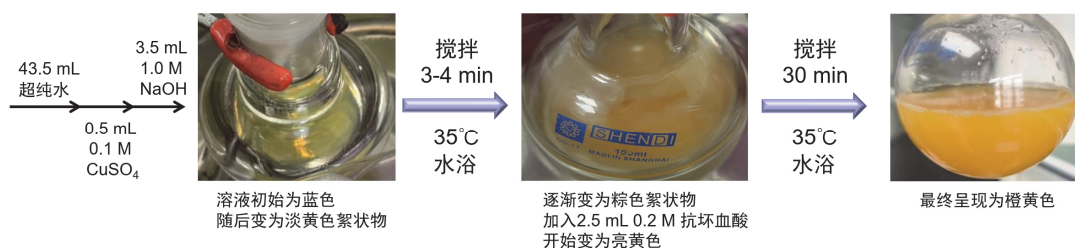


图2 合成氧化亚铜立方体的颜色变化情况

1 M = $1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，下同

(3) 一步法合成金纳米粒子: 如图3流程图所示, 柠檬酸钠加入到沸腾的氯金酸水溶液中后, 溶液颜色从淡黄色逐渐变为黑色, 随后转为棕红色, 最终呈紫红色。

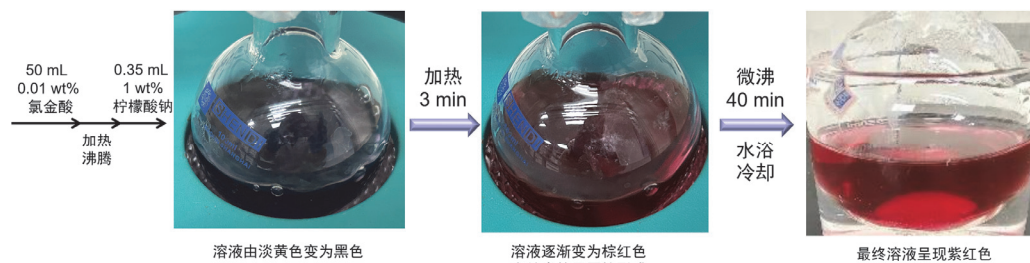


图3 一步法合成金纳米粒子的颜色变化情况

wt%代表质量分数, 下同

(4) 一步法合成银纳米粒子: 如图4流程图所示, 溶液从浅黄色逐渐变为浅绿色, 表明银离子开始还原。随着反应加热, 溶液颜色加深为深绿色至灰色, 并出现浑浊, 表明银纳米粒子逐渐生长并聚集, 最终形成稳定的溶胶。

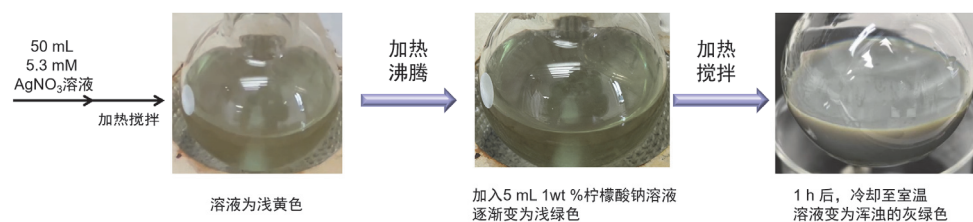


图4 合成银纳米粒子溶胶的颜色变化情况

5.2 扫描电子显微镜的形貌表征

从图5的SEM图像可见, 晶种法和一步法合成的金纳米粒子形貌规则, 粒径约为50 nm。晶种法通过引入预先合成的微小晶种来控制生长过程。一步法合成则通过调控还原剂和温度影响成核和生长, 尽管操作简便, 但粒径控制不如晶种法精确。氧化亚铜立方体粒径约为150–200 nm, 形貌规则, 得益于 Cu^{2+} 在碱性条件下形成稳定的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 先驱体, 而抗坏血酸作为温和的还原剂逐渐将其还原为 Cu_2O 。银纳米粒子的粒径约为70–80 nm, 形貌不规则, 这是由于 Ag^+ 在高温下快速成核生长导致了后续银原子迅速沉积。

5.3 紫外-可见吸收光谱

图6的吸光度曲线显示晶种法合成的金纳米粒子(绿线)与一步法合成的金纳米粒子(蓝线)在532 nm附近有相似的吸收峰, 说明两者粒径接近约55 nm, 与SEM结果一致, 验证了合成方法的可重复性。晶种法合成的粒径分布更均匀, 吸收峰展宽较窄。银纳米粒子(黑线)的最大吸收波长位于435 nm, 对应粒径约为70 nm。氧化亚铜立方体(红线)在486 nm有吸收峰, 粒径约为157 nm, 半导体材料相比于金属纳米粒子表现出不同的吸收特性^[16]。通过紫外-可见吸收光谱获得吸收峰位置和展宽信息, 验证了合成粒径的稳定性, 并结合金属与半导体的特性差异, 为光学表征提供了有效分析的依据。

5.4 教学型拉曼光谱仪的校正

将粘有标准硅片的载玻片放置在教学型拉曼光谱仪的样品槽中, 打开白光照明和激光光源, 并调整三维样品台(图7(a)), 使硅片图像在电脑显示器上清晰成像, 同时激光斑点达到最小尺寸。然后, 将硅片表面光滑且干净的区域精确对准激光斑点位置, 确保激光聚焦在最佳采样区域(图7(b))。

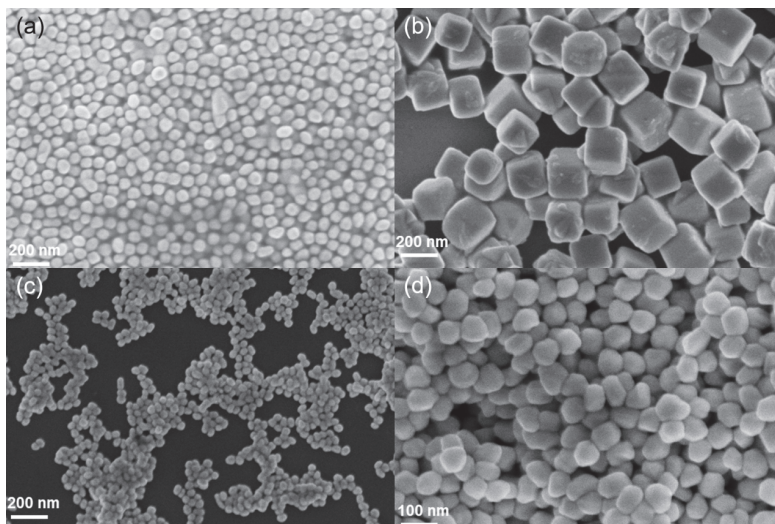


图5 纳米粒子的SEM表征

(a) 晶种法合金金纳米粒子；(b) 氧化亚铜立方体；(c) 一步法合金金纳米粒子；(d) 银纳米粒子

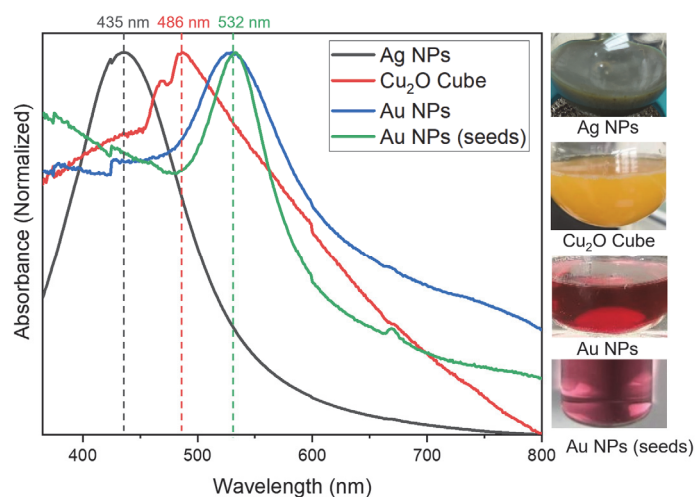


图6 纳米粒子的紫外-可见吸收光谱图

由于拉曼光谱仪器的激发波长设置可能存在微小偏差，为了提高测量的准确性，我们使用硅片的已知标准峰位移(520.67 cm^{-1})作为基准进行校准。在仪器软件中输入激发波长的数值，软件将自动对拉曼位移计算公式中的波长参数进行调整。校正后的拉曼光谱如图7(c)所示，硅一阶峰拉曼位移被调整至 520.702 cm^{-1} ，与标准值非常接近，表明校准过程成功补偿了激发波长的微小偏差。

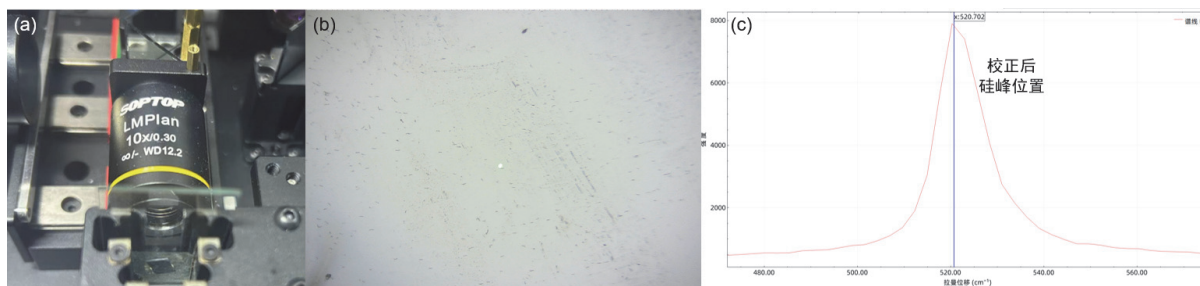


图7 (a) 教学型拉曼光谱仪的样品放置；(b) 样品的白光显微图像；(c) 校正后的硅一阶峰拉曼位移

5.5 银纳米粒子用于孔雀石绿的痕量检测

在实验中对不同浓度孔雀石绿溶液进行了常规拉曼光谱和加入银纳米粒子以及团聚剂NaI后的SERS光谱测量(图8), 分析目标物浓度对拉曼信号增强的影响。在 $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的低浓度下, 常规拉曼光谱几乎没有信号, 加入银纳米粒子后信号仍不明显, 而加入NaI后, 拉曼信号明显增强, 在 $1000\text{--}1700 \text{ cm}^{-1}$ 范围内出现了多组特征峰。这表明团聚剂NaI通过促进银纳米粒子聚集, 有效增强了局域电场, 进而提高了目标物的拉曼光谱信号^[17]。

在 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的中等浓度下, 孔雀石绿溶液的拉曼信号在加入银纳米粒子后已经表现出明显增强, 进一步加入NaI后拉曼信号强度大幅提高, 说明该浓度下NaI的团聚作用更加有效。这一现象表明在适中的浓度范围内, 银纳米粒子和团聚剂能够协同作用, 大幅提高拉曼信号的灵敏度。

然而, 在 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的更高浓度下, 虽然加入银纳米粒子后拉曼信号增强, 但在进一步加入NaI时, 信号却出现了下降。这一现象是由于高浓度下孔雀石绿分子间的聚集效应, 阻碍了分子与银纳米粒子的有效相互作用, 从而削弱了SERS增强效果。此外, 高浓度的孔雀石绿分子带有正电荷, 与团聚剂的负离子发生电荷竞争, 影响了银纳米粒子的表面吸附, 进一步削弱了SERS信号。在高浓度下, 孔雀石绿分子已经部分促使银纳米粒子自发发生团聚, 导致再加入NaI的团聚效果不明显。因此, 高浓度下SERS信号的减弱源于分子聚集、吸附位点竞争以及团聚效应的多重因素。

银纳米粒子溶胶作为SERS基底能够实现孔雀石绿这类染料分子的痕量检测, 尤其是常规拉曼光谱无法检测到的低浓度范围表现出显著的增强效果, 具有良好的定性检测能力。然而在高浓度范围的SERS增强效果不理想, 无法维持“浓度-信号”的正相关特性。因此SERS实验需要在一定的浓度范围内操作以确保基底与目标物分子的有效相互作用。

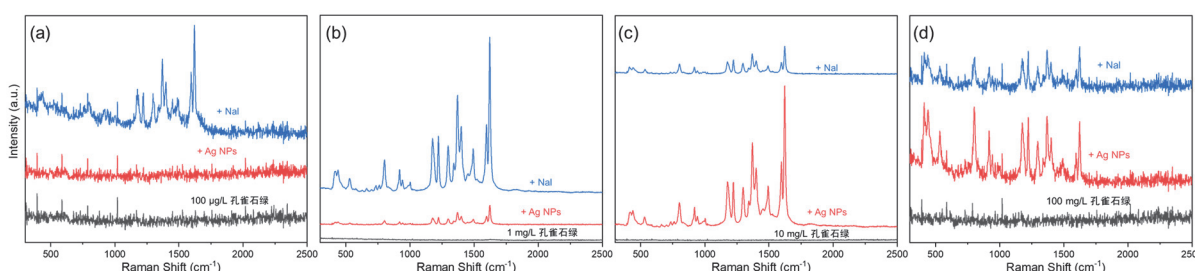


图8 不同浓度孔雀石绿溶液加入银纳米溶胶和碘化钠溶液后的拉曼光谱

(a) $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; (b) $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; (c) $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; (d) $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

5.6 金纳米粒子用于电化学-表面增强拉曼光谱(EC-SERS)

实验中首先进行循环伏安(CV)实验, 研究pNTP分子在不同电位下的电化学还原行为。图9(a)的CV曲线显示出硝基($-\text{NO}_2$)逐渐还原为氨基($-\text{NH}_2$)的过程。在电位范围 -0.6 V 至 -0.7 V 之间, 可以观察到明显的还原峰, 表明pNTP的硝基在这一电位发生了还原反应, 生成了pATP分子。原位拉曼光谱实验用以监测pNTP的分子结构在还原过程中的变化。如图9(b)所示, 随着电位从 0 V 逐步降低至 -0.8 V , 1563 cm^{-1} 处的谱峰向 1588 cm^{-1} 蓝移, 这是由于氨基的给电子能力更强, 通过共轭效应改变了苯环的电子云密度, 使得苯环振动频率蓝移。此外, 1322 cm^{-1} 处的峰强度在 -0.6 V 附近开始明显下降, 表明这一峰是硝基特征相关的, 硝基的还原使该峰消失。同时 375 cm^{-1} 处的峰强度在同一电位处出现明显增强, 并在随后的电位变化中保持稳定, 这与还原后的氨基官能团相关联。

这些实验结果表明, 金纳米粒子作为SERS基底, 极大地增强了pNTP在电化学反应中的拉曼信号, 从而清晰地观察到分子在还原过程中的动态变化。SERS技术不仅提高了拉曼信号的灵敏度, 确保了在不同电位下的分子构型变化得以实时监测, 而且通过结合电化学技术, 确定了硝基还原的电位区间。

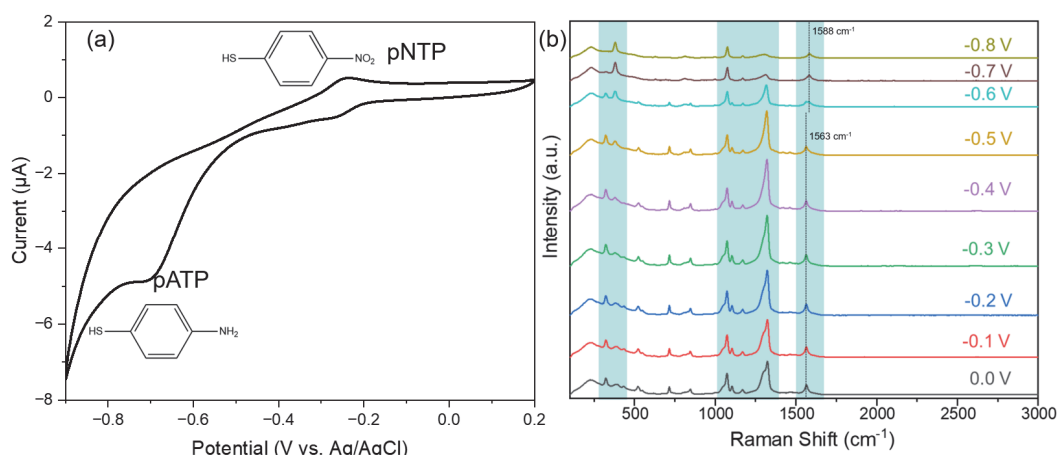


图9 pNTP分子的电化学-表面增强拉曼光谱结果

(a) 循环伏安实验曲线; (b) 原位拉曼光谱实验叠加图

6 教学反馈与教学建议

本实验通过合成多种纳米粒子并探索其在拉曼光谱中的应用,结合教学型多功能拉曼光谱仪的开放光学机械结构,极大地激发了学生的学习兴趣和探索欲望。开放的仪器设计让学生能够更直观地理解光学仪器的基本原理,并且通过快速开展拉曼光谱实验,学生能够在短时间内掌握实验操作和数据分析的技能。学生不仅仅是通过简单的操作步骤完成实验,更是在动手实践中深刻理解纳米粒子在光谱学应用中的作用与价值。

在合成实验中,建议将学生分为两人一组,合理安排不同纳米粒子的合成任务。比如,一步法合成金和银纳米粒子需要用到加热套煮沸,而晶种法合成金纳米粒子与一步法合成氧化亚铜立方体则需在35 °C的水浴中进行反应。这样合理的实验分配既节省了实验室资源,又确保了每位学生都有充分的动手机会。整个合成实验通常在一个上午完成,下午则进行扫描电子显微镜形貌表征与紫外-可见吸收光谱的测量和数据分析,学生在其中获得了完整的实验体验,并在反思中深化了对实验原理的理解。

第二次实验课的内容则更加深入,学生使用自己合成的银纳米粒子与金纳米粒子进行SERS实验以及EC-SERS实验。在仪器分析实验中,建议每台拉曼光谱仪器4人一组为宜,保证每一位学生的参与度。这一系列实验内容丰富,涵盖了化学、光学、电学以及仪器学等多个学科知识,使学生在实际操作中融会贯通,收获颇丰。学生普遍反映,通过这些实验,他们不仅学到了实际操作技能,还培养了科学思维和解决问题的能力。此外,基于教学型多功能拉曼光谱仪的实验扩展空间极大,除本文所列的实验内容外,还可以引入化学动力学实验,实时检测反应过程中物种成分的变化,并结合多种SERS活性基底进一步增强信号。该仪器的开放式光机结构也为学生动手组装和调试仪器提供了便利,帮助他们更好地理解光学原理和光路设计。通过合理设计实验内容,教学型拉曼光谱仪不仅满足当前教学需求,还具备支持更多创新性实验的潜力,全面提升学生的分析能力和科研素养。

7 结语

传统的合成分析教学实验通常由学生负责合成部分,教师进行仪器操作演示,学生则通过教师提供的数据进行分析。这种模式由于实验时间较长且缺乏全面的表征与后续应用评价,常常导致学生的参与度较低,且对实验深层次原理的理解较为浅显。通过本次实验,学生能够全程参与到纳米粒子的合成、表征及其应用的完整流程中,掌握拉曼光谱特别是表面增强拉曼光谱在探测分子反应中的独特优势与技术原理。

更为重要的是,本实验引入了国产教学型拉曼光谱仪,学生能够从基础操作到深入的数据分析,全面掌握整套实验流程。同时,学生可以将操作中遇到的问题和用户体验及时反馈给仪器开发公司,推动国产仪器的软硬件持续改进,进一步加强产学研的紧密结合。随着国产仪器的普及和仪器国产化程度的提高,教学实验也将从基础实验逐步向综合化、研究型实验转变。如何有效地将各类仪器融入到基础教学实验中,已成为推动高校教学改革和创新实验教学的关键所在。

参 考 文 献

- [1] Tan, K. B.; Sun, D. H.; Huang, J. L.; Odoom-Wubah, T.; Li, Q. B. *Chin. J. Chem. Eng.* **2021**, *30*, 272.
- [2] Xia, Y. N.; Xiong, Y. J.; Lim, B.; Skrabalak, S. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 60.
- [3] Alvarez-Puebla, R. A.; Liz-Marzán, L. M. *Small* **2010**, *6*, 604.
- [4] Brosseau, C. L.; Colina, A.; Perales-Rondon, J. V.; Wilson, A. J.; Joshi, P. B.; Ren, B.; Wang, X. *Nat. Rev. Methods Primers* **2023**, *3*, 79.
- [5] 顾振华, 赵宇翔, 吴卫平, 彭少杰, 赵建丰, 胡耀铭, 喻文娟, 韩奕奕. *化学世界*, **2011**, *52* (1), 14.
- [6] LaMer, V. K.; Dinegar, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4847.
- [7] Frens, G. *Nature* **1973**, *241*, 20.
- [8] Ye, X. C.; Zheng, C.; Chen, J.; Gao, Y. Z.; Murray, C. B. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 765.
- [9] Raman, C. V.; Krishnan, K. S. *Nature* **1928**, *121*, 501.
- [10] 朱自莹, 顾仁敖, 陆天虹. *拉曼光谱在化学中的应用*. 沈阳: 东北大学出版社, 1998.
- [11] 张树霖. *拉曼光谱仪的科技基础及其构建和应用*. 北京: 北京大学出版社, 2020.
- [12] Jeanmaire, D. L.; Van Duyne, R. P. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1978**, *69*, 4159.
- [13] Wang, X.; Huang, S. C.; Hu, S.; Yan, S.; Ren, B. *Nat. Rev. Phys.* **2020**, *2*, 253.
- [14] Lee, P. C.; Meisel, D. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 3391.
- [15] Wei, J.; Qin, S. N.; Liu, J. L.; Ruan, X. Y.; Guan, Z. Q.; Yan, H.; Wei, D. Y.; Zhang, H.; Cheng, J.; Xu, H. X.; *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 10343.
- [16] Ke, W. H.; Hsia, C. F.; Chen, Y. J.; Huang, M. H. *Small* **2016**, *12*, 3530.
- [17] Xie, L. F.; Lu, J. L.; Liu, T.; Chen, G. Y.; Liu, G. K.; Ren, B.; Tian, Z. Q. *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11* (3), 1022.