

• 研究论文 •

Ag_核Au_壳双金属复合纳米线的制备及其表面增强拉曼光谱研究

凌 丽 徐敏敏 顾仁敖 姚建林*

(苏州大学独墅湖校区化学化工学院 苏州 215123)

摘要 采用氧化铝模板结合交流电沉积技术制备纯银纳米线, 然后通过化学还原方法, 并控制加入的金盐的量, 在已制备好的银线表面包裹不同厚度的金壳层, 得到具有核壳结构的 Ag_核Au_壳复合纳米线. 采用电子显微镜(SEM, TEM)和表面增强拉曼光谱对该复合结构纳米线进行相关表征, 纳米线的表面形貌与加入的金盐的量有关. 以苯硫酚(TP)和对巯基苯胺(PATP)为探针分子, 研究了此类复合纳米线的表面增强拉曼散射效应. 并以 PATP 在金银纳米线表面吸附的表面增强拉曼光谱的差别为探针, 表征了复合纳米线表面金的包裹程度, 结果表明一定厚度的包裹程度可制备无针孔效应的核壳结构金银复合纳米线.

关键词 模板; 银纳米线; 核壳结构; 表面增强拉曼光谱; 对巯基苯胺

Preparation of Ag_{core}Au_{shell} Nanowires and Their Surface Enhanced Raman Spectroscopic Studies

LING, Li XU, Min-Min GU, Ren-Ao YAO, Jian-Lin*

(Department of Chemistry, Suzhou University, Suzhou 215123)

Abstract Silver nanowires were prepared by anodic aluminum oxidation (AAO) template combined with AC electrodeposition. By the chemical reduction and controlling the concentration of gold salt, gold shell was covered onto the silver nanowires with different thickness to prepare Ag_{core}Au_{shell} nanowires. The surface morphology was dependent on the amount of gold salt. SEM, TEM and surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) were employed to characterize the composite nanowires. Thiophenol (TP) and *p*-aminothiophenol (PATP) were used as probe molecules to investigate the SERS effect of the core-shell nanowires. The quality of the gold shell was identified by comparing the differences of spectral feature of PATP absorbed onto nanowire surface. The results revealed that Ag_{core}Au_{shell} nanowires were a potential SERS substrate and the pinhole free Ag_{core}Au_{shell} nanowires were obtained by controlling the shell in a certain thickness range.

Keywords template; Ag nanowire; core-shell; surface enhanced Raman spectroscopy; *p*-aminothiophenol

表面增强拉曼光谱(surface enhanced Raman spectroscopy, SERS)自发现以来已经成为表面科学乃至纳米科学中具备高表面灵敏度的研究工具之一^[1], 特别是近几年来随着纳米科技的快速进展, SERS 被赋予了新的发展动力, 如 SERS 的灵敏度被提高至单分子数量级, SERS 从过渡金属拓宽至一系列过渡金属, 从可见光区

和近红外区间拓展至紫外激发光区间^[1-3], 由此 SERS 发展进入全新阶段, 但是 SERS 理论的深入研究以及定量分析仍然存在巨大的困难, 究其原因是因为表面的不确定性和 SERS 活性基底适应外界环境的能力较弱, 如单一金属的 SERS 基底的增强效应的可调谐区间较小以及活性较低等. 直接有效的解决方法是制备具有高表面

* E-mail: jlyao@suda.edu.cn

Received September 13, 2006; revised December 1, 2006; accepted December 11, 2006.

国家自然科学基金(Nos. 20503019, 20573076, 9040602)和江苏省自然科学基金(No. BK2005032)资助项目.

反应活性、理想 SERS 增强效应和具有确定表面结构的 SERS 基底材料。迄今, 利用模板合成法制备单金属的 Au, Ag, Cu, Fe, Co, Ni 纳米线阵列作为 SERS 基底, 研究其 SERS 效应已有报道^[4-6], 并且由于 AAO 模板孔间距的可控性而可有目的地制备 SERS 效应的热点(hot spot), 即两个纳米线之间的区域^[6]。近年来, 双金属纳米结构材料由于具有不同于单一金属纳米材料的特殊电学、光学性质而得到了广泛关注, 特别是核壳结构的金属纳米粒子由于其独特的结构和尺寸的易控性而在 SERS 研究中成为热点^[7], 如金银、金铂、金钯等核壳结构的纳米粒子展现出理想的 SERS 效应, 并可通过调节壳层的厚度研究内核的 SERS 效应与壳层厚度的关系, 从而对 SERS 的电磁场长程增强机理作出更深入的解释^[8]。又如银金核壳纳米结构的高 SERS 活性可用于高灵敏度的生物免疫分析中^[9]。

迄今为止, 这类复合结构材料的 SERS 研究主要集中于纳米粒子的研究, 目前尚未见复合结构纳米线的相关 SERS 研究, 而纳米线不同于纳米粒子, 由于其具有较大的长径比可能导致更强的 SERS 效应^[4], 并且其光学性质也与纳米粒子存在较大的差别, 因此值得研究此类复合纳米线的 SERS 效应。

已有的复合纳米材料的有关 SERS 报道中有利用壳层中的针孔获得理想增强效应^[9], 但往往只有较大的针孔才可以通过电镜观察, 对于较小的针孔目前还缺乏有效的观察手段。而 SERS 作为高灵敏度的表面研究工具可获得直至单个分子的信号, 其光谱特征提供了详细的结构信息, 若通过选择合适的探针分子, 且此分子吸附在核层和壳层材料上展现出不同的光谱特征, 则可以通过 SERS 鉴别壳层的包裹程度以及是否存在孔洞效应, 因此纳米材料与 SERS 呈互补和相互促进关系^[10]。

本文主要基于氧化铝模板法制备纳米线的设备简单、成本低廉且制备的纳米线尺寸均一的优点^[11], 首先通过模板法在孔内交流电沉积单金属银纳米线有序阵列, 然后溶解除去氧化铝而获得银纳米线, 采用盐酸羟胺还原氯金酸的方法, 在已制备好的银纳米线表面包裹不同厚度的 Au 层而获得 Ag_核Au_壳复合纳米线。用透射电子显微镜(TEM)和 EDX 对该结构复合金属纳米线进行了表征, 并以苯硫酚(thiophenol, TP)和对巯基苯胺(*p*-aminothiophenol, PATP)为探针分子考察了其 SERS 活性, 并以 PATP 的光谱特征考察了外壳层的包裹质量。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

扫描电镜为日本日立公司的 S-4700 型号, EDX 测

量由与 SEM 联用的英国 Oxford Instrument 公司生产的 X 射线能谱仪完成, 透射电镜为日立 H-600 型, 拉曼光谱实验采用法国 Jobin Yvon 公司的 LabRam HR-800 型共焦显微拉曼仪, 激发光波长为 632.8 nm, 到达样品表面功率约 5 mW。

氯金酸(HAuCl₄·4H₂O), 硝酸银(AgNO₃), H₂C₂O₄·2H₂O, H₂SO₄, 聚乙烯吡咯烷酮(PVP), NaOH, H₃PO₄, 盐酸羟胺(NH₂OH·HCl), 苯硫酚(TP/C₆H₆S), 对巯基苯胺(PATP/C₄H₇NS), 所用药品均为分析纯。溶液均用三次蒸馏水配制。

1.2 氧化铝模板的制备

99.999% 的高纯铝箔(2 cm×3 cm)经 500 °C 高温退火, 丙酮除油后, 用电化学方法抛光至镜面, 把抛光好的铝片置于含 4% H₂C₂O₄·2H₂O 恒温电解池中阳极氧化, 对电极为与铝片大小相当的铂片, 采用两步氧化法^[12], 氧化电压 30 V, 恒温 20 °C, 两步氧化时间分别为 2 h 和 3 h。

1.3 单一及复合纳米线的制备

氧化铝模板与铂片构成二电极系统, 用 50 Hz 的交流电在室温条件下进行金属银的沉积, 沉积电压为 11~14 V, 根据所需的纳米线的长度可控制时间从 5~30 min, 沉积液的组成为: 3 g/L AgNO₃, 16 g/L H₂SO₄。沉积了银纳米线的多孔氧化铝用质量分数为 10% 的 NaOH 或 10% 的 H₃PO₄ 溶液逐渐溶解氧化铝模板获得分散在溶液中的银纳米线。将其离心清洗去掉大部分的碱液或酸液, 加入 1 mL 4×10⁻³ mol·dm⁻³ 的聚乙烯吡咯烷酮, 然后加水稀释至 20 mL。纯 Au 纳米线采用类似的方法制备得到。

取 10 mL 以上银纳米线溶液, 计算得其浓度约为 1.85×10⁻⁴ mol·dm⁻³, 利用 Turkevich 等^[13]报道的种子生长法, 在超声状态下将等量的 6.25×10⁻³ mol·dm⁻³ NH₂OH·HCl 和 4.65×10⁻⁴ mol·dm⁻³ HAuCl₄(文中若无特殊说明, 所滴加的两种溶液浓度均无变化)同时滴加到 PVP 保护的 Ag 纳米线溶液中, 保持超声 3~5 min 使其分散均匀。通过控制 HAuCl₄ 的用量制备不同包裹厚度的 Ag_核Au_壳复合纳米线。

1.4 SERS 光谱测量

将制备好的单金属纳米线和复合金属纳米线分别取 1.5 mL, 离心清洗后, 再加水稀释至相同体积后滴加至处理过的单晶硅片上, 室温晾干后, 表面覆有一层均匀金属纳米线, 然后将标记分子(TP 或 PATP, 均为 1 mmol·dm⁻³)滴至复合纳米线表面, 待晾干后再滴, 反复三次后测量 SERS 光谱。而待测的液体样品是在 1.5 mL 清洗过的样品中均滴加 3 μL 的标记分子, 充分

作用后移至石英比色皿中测量 SERS 光谱.

2 结果与讨论

2.1 模板及纳米线的制备与表征

在草酸中经过二次氧化后的模板, 表面膜呈淡黄色. 从中间折断后采用 SEM 观察其侧面形貌如图 1a 所示. 由图可见, 孔道排列整齐, 宽度均一, 互相平行并垂直于表面, 互相之间无交叉, 其孔径平均约为 30 nm, 主要分布在 28~38 nm 之间. 单金属银纳米线通过交流电沉积便生长在此孔道中, 由于交流电沉积的特点, 决定了银纳米线的生长不会超过此孔洞的长度, 会停留在孔洞中的某一位置, 这种限域生长决定了银纳米线的最大直径与孔径大小一致. 将以上沉积了银的模板经酸或碱溶解氧化铝后得到的银纳米线溶液中加入 1.5 mL HAuCl₄ 和 1.5 mL NH₂OH·HCl 溶液时, 获得的纳米线形貌如图 1b 所示, 此时纳米线的直径约 45 nm, 由此说明 Ag 纳米线表面已经覆盖了约 7 nm 的壳层, 由图亦可观察到纳米线表面明暗不一, 说明壳层的包裹并不均一一致密, 表面仍然留下许多未被包裹部分, 值得指出的是 TEM 图中并未观察到除纳米线之外的其他形状纳米结构, 由此说明还原生成的 Au 主要在 Ag 纳米线表面成壳而覆盖在其表面. 为了获得更加致密的包裹层, 增加了 HAuCl₄ 的量, 图 1c 为同时加入 3.5 mL HAuCl₄ 和 3.5 mL NH₂OH·HCl 时所得复合纳米线的形貌的 TEM 图, 此时纳米线粗细均匀, 表面较光滑, 纳米线直径约为 70 nm, 这种尺寸的变化说明银线外面附有 Au 包裹层, 为了验证纳米线表面是否含有金, 我们对此纳米线进行了 EDX 测量, 结果定性表明纳米线同时含有 Au 和 Ag. 虽然纳米线的直径增加了约 40 nm, 即表面 Au 包裹层的厚度约 20 nm, 但由图 1c 可见纳米线表面仍然存在明显的孔洞, 这是由于在 Au 盐被还原的同时也发生了 Ag 置换 Au 的反应, 因为 AuCl₄⁻/Au 的标准还原电位(0.99 V 相对标准氢电极, SHE)比 Ag⁺/Ag(0.80 V 相对 SHE)高, 当 HAuCl₄ 加入量较少时, Ag 线被 HAuCl₄ 氧化发生以下反应: $3\text{Ag(s)} + \text{AuCl}_4^{\text{(aq.)}} \rightarrow \text{Au(s)} + 3\text{Ag}^{\text{(aq.)}} + 4\text{Cl}^{\text{(aq.)}}$ ^[14], 使 Ag 线表面被部分销蚀, 因为金银有相近的晶胞参数, 即两种金属易结合, 所以还原的金也同时附着在银线表面. 由于溶液中 Ag⁺ 浓度增加, 可能发生 $\text{Ag}^{\text{(aq.)}} + \text{Cl}^{\text{(aq.)}} \rightarrow \text{AgCl}$ 的反应. 且所用的还原剂 NH₂OH·HCl 利于把一种金属沉积至另一种金属表面^[13,15], 另一部分 AuCl₄⁻ 离子在溶液中直接被 NH₂OH·HCl 还原, 在现有的 Ag 线表面或新生成的 Au 纳米颗粒周围生长, 置换反应与还原反应相互竞争, 当 Au 进一步包裹时, 还原反应占主导地位, 新还原出的

金继续在银线表面和孔洞周围生长, 最后可将孔洞填补, 形成金壳层. 随着加入 HAuCl₄ 的量增加, 复合纳米线直径不断增加, 当加入 6 mL HAuCl₄ 和 6 mL NH₂OH·HCl 时, 直径约为 110 nm, 且表面出现枝晶生长而变得更加粗糙, 如图 1d 所示.

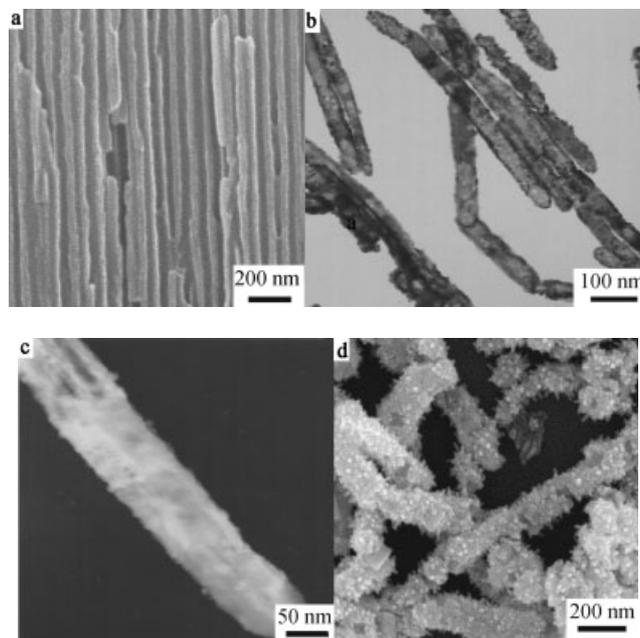


图 1 AAO 模板侧面形貌的 SEM 图(a)以及加入不同的 HAuCl₄ 后制备得到的 Au_壳Ag_核复合纳米线的 TEM 形貌, 加入 HAuCl₄ 溶液体积分别为 1.5 mL (b), 3.5 mL (c) 和 6 mL (d)

Figure 1 The side view of AAO template by SEM (a) and Ag_{core}Au_{shell} nanowires after adding $4.65 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HAuCl₄ solution with different volume, 1.5 mL (b), 3.5 mL (c) and 6 mL (d)

2.2 TP 和 PATP 在复合纳米线表面的 SERS 谱

将以上制备得到的纯 Ag, 纯 Au 以及 Ag_核Au_壳复合纳米线(如图 1d 所示纳米线)溶液分别滴加在单晶硅表面, 自然晾干后滴加标记分子 TP, 测得 SERS 谱如图 2 所示. 在 4 种纳米线表面 TP 的特征谱峰的频率与相对强度接近, 说明 TP 在以上纳米线表面的吸附方式相同, 但 4 种纳米线表面 TP 的 SERS 谱峰强度相差较大, 特别是吸附在带枝晶的复合纳米线上其强度约为吸附在纯 Ag 或纯 Au 纳米线表面的 3 倍, 而尺寸相当的纯金纳米线与纯 Ag 纳米线表面的增强效应并没有十分明显的变化, 而 TP 吸附在 90 nm 直径的复合纳米线上的 SERS 强度较 110 nm 纳米线弱, 造成核壳结构纳米线 SERS 效应如此大的差别可能与纳米线的表面结构相关, 由图 1d 可见该复合纳米线直径较大并且表面非常粗糙, 形成很多针状突起, 此尺寸和形貌的变化有利于 SERS 效应. 现今, SERS 科学界公认该效应主要由电磁场增强

(EM 机理)以及化学增强(CT 机理)两部分贡献而成,前者主要与纳米材料的种类、尺寸和形状有关,如一定的尺度下有利于激发表面等离子体共振从而使增强效应增大,后者主要与金属种类以及吸附分子有关,且前者贡献大于后者^[16,17]. 目前的研究中可不考虑化学增强效应,事实上电磁场增强效应并不是唯一来源于等离子体共振增强,金属椭球模型的计算揭示在椭球的尖端电场强度最大,且在一定的范围内随其长径比的增加而增强,拉曼信号相应地可达到最大增强,这种效应称为避雷针效应(lightning rod effect)^[16,18],它能和表面等离子体共振增强同时作用而导致巨大的表面增强效应. 目前的研究中,核壳结构复合纳米线表面的针状突起一方面可增大表面积,另一方面可作为避雷针效应的尖端而产生巨大的局域电场强度,由此 TP 吸附在此类复合结构表面的 SERS 效应得到较纯 Au 或 Ag 更大的增强效应.

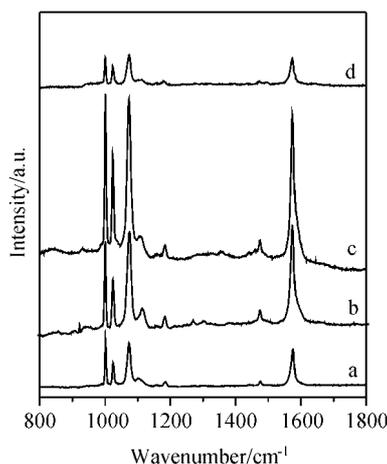


图 2 TP 吸附在分散于硅片上纳米线表面的 SERS 光谱: Ag 纳米线 (a), 90 nm Au_壳Ag_核纳米线 (b), 110 nm Au_壳Ag_核纳米线 (c), Au 纳米线 (d)

Figure 2 SER spectra of TP adsorbed onto Ag nanowires (a), Ag_{core}Au_{shell} nanowires (90 nm) (b), Ag_{core}Au_{shell} nanowires (110 nm) (c) and Au nanowires (d)

从上述研究结果可见, TP 吸附在 Ag 或 Au 表面并没有明显的光谱特征上的差别,而在合成核壳结构的纳米材料过程中往往会生成很多的孔洞,部分孔洞尺寸很小,甚至无法从电镜观察到. 已有报道采用具有不同光谱特征的探针分子研究表面的孔洞效应,如采用 CO^[19]在不同金属表面吸附后其振动频率明显不同来判断表面金属种类,由此推断双金属核壳结构表面是否具有孔洞效应,又如采用吡啶^[20]在 Ag 和 Au 表面 SERS 光谱特征的明显差异可定量分析金银合金纳米粒子表层金属的组成. 一定的体系中, PATP 分子亦可能是一个较合适的判断 Au 或 Ag 材料的探针分子, Osawa 等^[21]通过改变电极电位发现 PATP 在 Ag 表面的 SERS 谱中与 b₂ 模

式相关的谱峰强度出现最大值的电位随激发线波长变化而变化,由此判断 PATP 与 Ag 表面之间存在光子驱动的电荷转移,随后 Liu 等^[22,23]对比了 PATP 在铜包裹金表面以及纯金表面拉曼光谱的绝对强度与相对强度的变化,他们认为来源于电磁场增强的贡献对于相同吸附取向的 PATP(垂直吸附)的谱峰相对强度变化与金属种类无关,由此他们分析了其中可能存在的化学增强机理,并通过理论计算方法定量估计了化学增强的贡献,他们还详细研究了金纳米粒子组装体表面 PATP 的 SERS 谱峰,在固态下观察到与 Ag 纳米粒子组装体十分相似的光谱特征,同时还通过电化学电位调谐, b₂ 振动模式的谱峰在一定电位下消失,而 a₁ 模式谱峰在整个电位区间均可观察到,由此说明金与 PATP 分子之间存在光驱电荷转移. 上述实验结果表明固态体系中 PATP 在 Au 和 Ag 表面光谱特征的细微差别并不足以将该分子作为探针研究复合金属纳米粒子表面的结构与组成. 目前的研究中我们在分散于硅片上的 Au 和 Ag 纳米线表面观察到极为相似的 SERS 光谱(同时观察到 a₁ 和 b₂ 模式谱峰),而在溶液中则观察到了相对强度明显不同的光谱行为,图 3 为溶液相中 PATP 吸附在 Ag 和 Au 纳米线表面的 SERS 光谱,由图中可看出 PATP 吸附在银纳米线表面的 SERS 谱与其吸附在金纳米线表面有明显区别. 根据 PATP 的谱峰归属^[21],在银纳米线表面, PATP 的 b₂ 模式的特征振动峰(1145, 1173, 1392, 1435 cm⁻¹)和 a₁ 模式振动峰(1007, 1076, 1576 cm⁻¹)同时存在,但在金纳米线表面 SERS 谱只检测到 a₁ 模式振动峰,由于 PATP 为双官能团分子,其与溶液中的纳米线作用与固态下分散在硅片上的纳米线的作用有所不同,前者巯基与氨基更容易同时与纳米线作用,后者的同时作用几率显然减少,因此 PATP 在 Au 和 Ag 表面吸附的 SERS 光

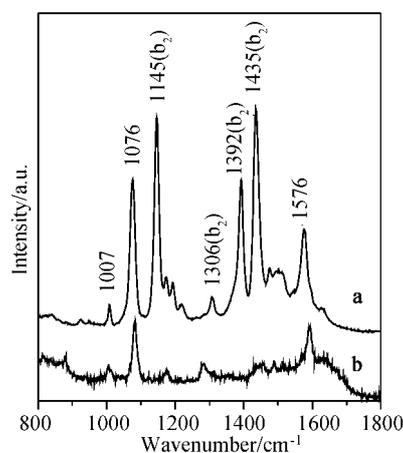


图 3 溶液中 PATP 吸附在 Ag 纳米线(a)以及 Au 纳米线(b)表面的 SERS 光谱

Figure 3 SER spectra of PATP adsorbed onto Ag nanowires (a) and Au nanowires (b) in the solution

谱差异的原因还有待深入研究,但以上在溶液体系中 PATP 在 Ag 和 Au 表面明显的光谱特征差别足以用于判断 Ag 纳米线表面 Au 覆盖层的包裹程度以及是否存在孔洞效应,这为核壳结构纳米线表面结构的判断提供了有效且简便的实验方法。

图 4 为 PATP 吸附在处于液相中且具有不同 Au 壳层厚度的 Ag_核Au_壳复合纳米线表面的 SERS 光谱,随包裹厚度的增加, PATP 在 Ag 线表面的 b₂ 模式的特征振动峰强度逐渐减弱(如图中标记的峰),说明随着加入的 HAuCl₄ 的逐渐增加,表面裸露的 Ag 减少,从复合纳米线的 TEM 研究中也观察到相似现象.当加入的 HAuCl₄ 溶液的量达到 6 mL 时(纳米线直径约 110 nm,如图 4e 所示), PATP 的光谱完全过渡到与纯 Au 纳米线表面基本一致的特征振动(如图 4e, f 所示),这也说明了银线表面由 Au 壳的不完全包裹逐渐到几乎没有孔洞的完全包裹.仔细分析 PATP 的 SERS 谱峰强度可见,在完全被 Au 包裹的 Ag 纳米线表面 PATP 的 a₁ 振动模式谱峰的相对强度与来自于纯 Ag 纳米线表面相对强度一致,这也说明了源于相同吸附取向分子的电磁场增强的贡献在以上两种材料表面基本一致.此外 PATP 吸附在复合纳米线表面的 SERS 谱峰强度较在纯 Ag 表面弱,且随包裹厚度增加, PATP 的 SERS 信号减弱,直到表面完全被包裹并出现枝晶生长时, PATP 的 SERS 信号略有增

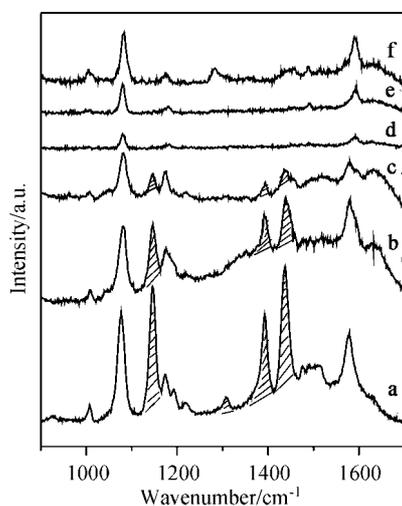


图 4 溶液中 PATP 吸附在 Ag 纳米线, 复合纳米线及 Au 纳米线表面的 SERS 光谱

(a) 纯 Ag 纳米线(30 nm), (b) 核壳结构纳米线(35 nm), (c) 核壳结构纳米线(40 nm), (d) 核壳结构纳米线(90 nm), (e) 核壳结构纳米线(110 nm), (f) 纯 Au 纳米线(25 nm)

Figure 4 SER spectra of PATP adsorbed onto nanowires in the solution

(a) Ag 30 nm, (b~e) Ag_{core}Au_{shell} nanowires of 35, 50, 90 and 110 nm respectively and (f) Au 25 nm

加,这与图 2 在固态下修饰在硅片上所获得的结果存在一定的差别,同样在溶液中我们也观察到 PATP 吸附在纯 Au 纳米线表面的 SERS 信号强度较纯 Ag 弱(图 3),这可能与 TP 以及 PATP 的分子结构的差别以及 PATP 在溶液与固态下与金属纳米线作用方式的差别有关,详细的研究将另文发表。

3 结论

通过模板法可制备具有均匀尺寸的单一金属纳米线,结合化学还原方法可在单一纳米线表面包裹其它金属层获得核壳结构的复合金属纳米线,并可通过加入的金属盐以及还原剂的量来控制壳层的厚度,一定厚度下可得到表面不含孔洞的致密壳层.当金壳层表面开始长出枝晶时可获得较强的 SERS 效应,其强度较纯 Ag 或纯 Au 纳米线强约 3 倍,利用 PATP 在 Au 和 Ag 表面体现不同的光谱特征的特点,通过 PATP 吸附在核壳结构纳米线表面的 SERS 光谱随包裹层厚度的变化情况,可判断 Au 壳层的包裹程度以及是否含有针孔效应.可控纳米材料的制备为 SERS 提供了新型高增强效应的研究基底,同时高表面灵敏度的 SERS 为表征纳米材料表面结构及组成提供了便捷快速的工具,两者之间相互促进。

References

- 1 Tian, Z.-Q.; Ren, B.; Wu, D.-Y. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 9463.
- 2 Nie, S.; Emory, S. R. *Science* **1997**, *275*, 1102.
- 3 Ren, B.; Lin, X.-F.; Yang, Z.-L.; Liu, G.-K.; Aroca, R. F.; Mao, B.-W.; Tian, Z.-Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9598.
- 4 Yao, J.-L.; Tang, J.; Wu, D.-Y.; Sun, D.-M.; Xue, K.-H.; Ren, B.; Mao, B.-W.; Tian, Z.-Q. *Surf. Sci.* **2002**, *514*, 108.
- 5 Pan, G.-P.; Xue, K.-H.; Sun, D.-M.; Xu, S.-M.; Kong, J.-L.; Yao, J.-L.; Xie, Y.; Tian, Z.-Q.; Wang, G.-H. *Chem. J. Chin. Univ.* **2001**, *22*(4), 654 (in Chinese).
(潘谷平, 薛宽宏, 孙冬梅, 徐士民, 孔景临, 姚建林, 谢泳, 田中群, 王广厚, 高等学校化学学报, **2001**, *22*(4), 654.)
- 6 Lee, S. J.; Morrill, A. R.; Moskovits, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2200.
- 7 Tian, Z.-Q.; Yang, Z.-L.; Ren, B.; Li, J.-F.; Zhang, Y.; Lin, X.-F.; Hu, J.-W.; Wu, D.-Y. *Faraday Discuss.* **2006**, *132*, 159.
- 8 Li, J.-F.; Hu, J.-W.; Ren, B.; Tian, Z.-Q. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2005**, *21*, 825 (in Chinese).
(李剑锋, 胡家文, 任斌, 田中群, 物理化学学报, **2005**, *21*, 825.)

- 9 Cui, Y.; Ren, B.; Yao, J.-L.; Gu, R.-A.; Tian, Z.-Q. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 4002.
- 10 Yao, J.-L.; Xu, X.; Wu, D.-Y.; Ren, B.; Sun, D.-M.; Xue, K.-H. *Chem. Commun.* **2000**, 1627.
- 11 Jiang, K.-Y.; Dong, J.-J.; Wang, Y.; Gui, L.-L.; Tang, Y.-Q. *Acta Chim. Sinica* **2000**, *58*, 737 (in Chinese).
(蒋葵阳, 董纪军, 王远, 桂琳琳, 唐有祺, 化学学报, **2000**, *58*, 737.)
- 12 Li, W.-Y.; Cai, F.-S.; Gou, X.-L.; Gao, F.; Chen, J. *Acta Chim. Sinica* **2005**, *63*, 411 (in Chinese).
(李玮瑒, 蔡锋石, 苟兴龙, 高峰, 陈军, 化学学报, **2005**, *63*, 411.)
- 13 Turkevich, J.; Kim, G. *Science* **1970**, *169*, 873.
- 14 Sun, Y.-G.; Xia, Y.-N. *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 5297.
- 15 Brown, K. R.; Natan, M. J. *Langmuir* **1998**, *14*, 726.
- 16 Moskovits, M. *Rev. Mod. Phys.* **1985**, *57*, 783.
- 17 Otto, A.; Mrozek, I.; Grabhorn, H.; Akemann, W. *J. Phys. Condens. Matter* **1992**, *4*, 1143.
- 18 Gersten, J.; Nitzan, A. *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 3023.
- 19 Park, S.; Yang, P.-X.; Corredor, P.; Weaver, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2428.
- 20 Kim, K.; Kim, K. L.; Lee, S. J. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *403*, 77.
- 21 Osawa, M.; Matsuda, N.; Yoshii, K.; Uchida, I. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 12702.
- 22 Cao, L.-Y.; Diao, P.; Tong, L.-M.; Zhu, T.; Liu, Z.-F. *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 913.
- 23 Wang, J.; Zhu, T.; Fu, X.-Y.; Liu, Z.-F. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **1998**, *14*, 485 (in Chinese).
(王健, 朱涛, 符小艺, 刘忠范, 物理化学学报, **1998**, *14*, 485.)

(A0609136 ZHU, H. F.)