

表面增强拉曼光谱: 应用和发展

朱越洲 张月皎 李剑锋* 任 斌 田中群*

(厦门大学化学化工学院 福建 厦门 361005)

摘 要 表面增强拉曼光谱技术(Surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS)是一种具有超高灵敏度的指纹光谱技术,目前已广泛应用于表面科学、材料科学、生物医学、药物分析、食品安全、环境检测等领域,是一种极具潜力的痕量分析技术。本文对SERS技术及相关的针尖增强拉曼光谱(Tip-enhanced Raman spectroscopy, TERS)、壳层隔绝纳米粒子增强拉曼光谱(Shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy, SHINERS)技术的发展及应用进行了综合评述,并探讨了其未来的研究热点及发展方向。

关键词 表面增强拉曼光谱; 针尖增强拉曼光谱; 壳层隔绝纳米粒子增强拉曼光谱; 表面等离子激元共振

中图分类号: O657.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2018)09-0984-09

DOI: 10.11944/j.issn.1000-0518.2018.09.180172

化学科学飞速发展的今天,很多现有的技术已经不能满足我们对基础研究和实际应用的需求,所以研究人员一直致力于发展灵敏度更高和应用范围更广的分析手段。复杂体系中痕量物质的分析检测是应用化学中重要的组成部分,表面增强拉曼光谱在这方面有着诸多优势,我们的目标就是在不断的研究中开发出灵敏度高、普适性广且具有时空分辨能力的增强拉曼光谱系列方法和技术。

1 表面增强拉曼光谱(SERS)概述

1928年,印度物理学家C. V. Raman^[1]发现了拉曼散射效应,这项技术因种种实验条件限制经历了长久的坎坷发展,在最初的30年内几乎无人问津。直到20世纪60年代以后,激光器、分光器、检测器及计算机等一系列技术的发展有效地带动了拉曼光谱的研究,使得拉曼光谱在分子光谱领域中初露头角。然而表界面分子数目少,拉曼散射信号强度弱,这使得拉曼光谱技术在表界面研究中的应用仍然困难重重。

1974年,通过电化学粗糙化方法,Fleischmann等^[2]获得了吸附在粗糙银电极表面的吡啶的高质量拉曼光谱(图1A)。随后, Van Duyne等^[3]和 Creighton等^[4]在经过严谨的实验和计算后得出结论,吡啶在粗糙化银电极上的信号增强来源于某种增强效应而非单纯的表面积增加,这种效应在之后被称为表面增强拉曼光谱(Surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS)。

SERS对于拉曼光谱的研究可以说是一个历史性的突破,对表界面科学和光谱学有着深远的影响。它使得表界面拉曼光谱学不再受制于检测灵敏度过低这一本质缺点,得以在电化学、生物医药、催化、环境科学、材料科学等诸多领域中实现更广泛的应用。

根据目前最普遍接受的观点,SERS的增强主要来源于局域表面等离子激元共振(Localized surface plasmon resonance, LSPR)效应,这也被称为SERS的电磁场增强机理^[5]。该机理认为,若激发光的波长满足金属中导带电子的共振频率的要求,则在具有一定纳米结构的金属表面可以激发表面等离子激元共振,金属表面周围由于谐振相互作用会产生较强的局域光电场,进而增强处于局域光电场中的分子的拉曼信号。

2018-05-14 收稿, 2018-05-15 修回, 2018-05-22 接受

国家自然科学基金项目(21533006, 21522508, 21775127)

通讯联系人: 田中群 教授; Tel: 0592-2186979; Fax: 0592-2183047; E-mail: zqtian@xmu.edu.cn; 研究方向: 等离子激元增强拉曼光谱、谱学电化学、催化

共同通讯联系人: 李剑锋 教授; Tel: 0592-2186192; E-mail: Li@xmu.edu.cn; 研究方向: 表面增强拉曼光谱、壳层隔绝纳米粒子增强拉曼光谱、表界面催化

尽管 SERS 的出现使拉曼光谱的适用领域得到了极大的拓展,但研究人员在实验中也逐渐发现了 SERS 存在的两大普适性问题。一是基底材料的普适性,只有在金、银、铜和一些不常用的碱金属表面能得到较强 SERS 效应,除此以外的金属体系一直没能在实验中检测出高的 SERS 效应;二是表面形貌的普适性,只有在粗糙的或具有一定纳米结构的金属表面能得到高 SERS 活性,表面研究中常用到的平滑表面乃至单晶表面均无法用于 SERS 研究,这使得 SERS 技术在很长一段时间内并未被表面科学家所认可。

2 普适性问题与“借力”策略的研究

针对材料普适性问题,研究人员开始将研究目标放在了除 Au、Ag、Cu 以外的 Pt、Pd、Rh、Ni、Ti 或 Co 等其它金属上^[6-11],然而一直无法得到增强的拉曼信号,这使得 SERS 一度陷入了研究的低谷。20 世纪 90 年代,我们研究组发展了多种表面电化学粗糙的方法用于增强过渡金属表面的 SERS 活性^[12],并在 Pt、Pd、Rh、Ru、Fe、Co 和 Ni 等电极上得到了 1~3 个数量级信号的提高^[13-19]。除此以外,SERS 是与纳米结构相关的光学现象,SERS 效应的强度不仅取决于金属本身,还与其纳米结构的尺寸、形状、间距有关;合成可控形貌及尺寸的金属纳米粒子用作 SERS 基底能得到较好的拉曼增强信号^[20-21]。如夏幼南课题组^[22]合成的 Pt 和 Pd 纳米立方体基底等。但是对于一些拉曼散射截面小的分子体系,这些方法获得的拉曼信号仍然较弱,远远不能满足人们的研究需求。

为了从根本上改善这一普适性差的瓶颈问题,早在上世纪 80 年代,人们就提出了“借力”的策略,即借用 Au 或 Ag 纳米结构的高 SERS 活性,拓展至其他材料的表面研究中。特定的纳米结构在合适波长的激发光的作用下,产生的局域表面等离子共振(LSPR)将有效地放大纳米结构中某些特定部位的光电场。由于光电场具有长程性,其场强随着离开表面的距离增大而指数衰减,因此,即使不与纳米结构表面直接接触的分子也能受到光电场的作用,从而产生增强的拉曼信号。

最早的“借力”策略研究是 Van Duyne 等^[23-24]于 1983 年提出的,他们在非 SERS 活性材料如 *n*-GaAs 电极上沉积了不连续且具有高 SERS 活性的银纳米岛,并清晰地得到了吸附在 *n*-GaAs 电极上的分子的拉曼信号(图 1B)。然而这项研究的问题在于,“借力”策略的实施要求分子能够选择性地吸附在 *n*-GaAs 电极材料上,但实际上大部分分子均倾向于吸附在 SERS 活性较高的银纳米材料上。为了解决这个问题,Fleischmann 和 Weaver 等^[25-29]于 1987 年提出了另一种“借力”模型,即在高 SERS 活性的金和银纳米结构表面沉积上一层极薄的非/弱 SERS 活性材料,如过渡金属材料,就能够得到目标分子吸附在过渡金属表面的高质量拉曼光谱,然而在沉积过程中往往很难保证沉积的材料无针孔,从而使测试结果受到干扰。

为了解决这一问题,Weaver 小组发展了欠电位沉积(Underpotential deposition,UPD)-氧化还原置换的方法,使得“借力”方法向前迈出了一大步(图 1C)。首先在粗糙的金电极表面欠电位沉积单层原子的铜,然后用过渡金属盐溶液(Pt、Pd 等)置换,最终在金电极表面成功包覆了单层过渡金属层^[30],重复上述步骤,可以获得不同层数的过渡金属。该方法既解决了上述的针孔问题,且与直接沉积的方法相比,单层或少层过渡金属覆盖的金电极表面的 SERS 活性要高出几个数量级。但电化学 UPD 过程和化学氧化还原取代过程等多个步骤的操作较为复杂;且单层原子的过渡金属层的理化性质与本征金属性质差异较大,若想得到较厚的过渡金属壳层,需不断重复欠电位沉积-置换过程,因此需要发展一种更为简便精确的方法。

2004 年,我们研究小组发展了一种湿化学方法用以制备金核-过渡金属薄壳型纳米粒子^[31-33],该方法合成的纳米粒子壳层厚度可以直接通过纳米粒子和过渡金属前驱体的比例进行调控(图 1E)。在金核产生的强局域电磁场的作用下,过渡金属薄壳层上吸附分子的信号能得到极大的增强,因而我们可以获得过渡金属上吸附分子的增强拉曼信号,避免了分子吸附在金纳米粒子上的干扰。该方法将材料适用范围拓宽到各种过渡金属上,一定程度上解决了材料的普适性问题;但这一方法的问题在于很难同时满足壳层极薄(几个纳米)且无针孔的要求,而且对所有的研究对象均进行这样的壳层包裹是不现实的,因而我们还需要探索其它普适性更广的方案。

另一方面,表面形貌普适性问题也极大地限制了 SERS 的发展,针尖增强拉曼光谱(TERS)的发明完美地解决了这一问题。TERS 的概念在 1985 年由 Wessel 等^[34]提出以来,至 2000 年时,多个课题组在实验上完善了针尖增强拉曼光谱理论^[35-38],实现了“借力”策略一个里程碑式的突破(图 1D)。TERS 技术将拉曼光谱技术和扫描探针显微镜(Scanning probe microscope, SPM)相结合,将待测分子或材料表面与充当拉曼信号放大器的 Au 或 Ag 尖端控制在非常近的距离(如 1 nm),在合适波长激光的激发下,利用 Au 或 Ag 针尖表面产生的 LSPR 来增强针尖附近样品的拉曼信号,使得 SERS 研究的表面得以拓展到光滑表面如原子级平整的单晶表面等,同时还可以获得超高的空间分辨率信息。得益于 TERS 技术的发展,表面形貌普适性的问题得到了极大的改善,并且有效地提高了拉曼光谱的灵敏度、选择性和空间分辨率。

2010 年,我们研究小组发明了将“借力”策略较为完善应用的壳层隔绝纳米粒子增强拉曼光谱(SHINERS)^[39-40],即在金纳米粒子表面包裹一层极薄致密的惰性二氧化硅壳层,得到 Au@SiO₂核壳结构纳米粒子,利用内核金纳米粒子极强的电磁场增强,能够对基底材料上的待测分子进行拉曼信号增强(图 1F)。相较于 TERS 体系中只有一个针尖作为信号增强的来源且易吸附干扰分子,SHINERS 优势明显:首先,在 SHINERS 中,有上千个核壳结构纳米粒子同时发挥信号放大器的作用,从而得到更高的表面检测灵敏度;同时,惰性二氧化硅壳层的保护更能保证测得的拉曼信号真实来自于待测表面的分子,不会受到环境的干扰。该方法在很大程度上解决了 SERS 中的材料普适性和形貌普适性问题。

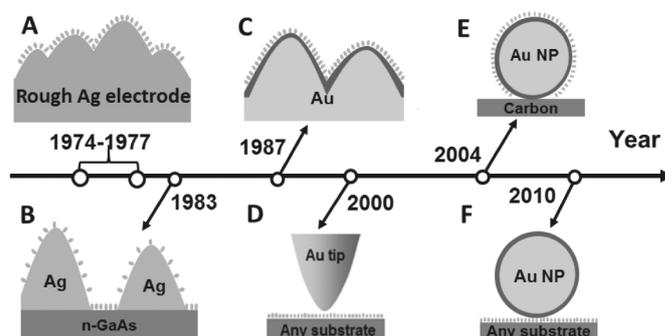


图 1 “借力策略”的发展^[40]

Fig. 1 Development of the “borrowing SERS activity” strategy^[40]

(A) Rough silver electrode^[2]; (B) Silver nanoislands deposited on *n*-GaAs electrode^[23-24]; (C) Transition metals deposited on gold surface; (D) Tip-enhanced Raman spectroscopy(TERS) ^[34-38]; (E) Au@Transition metal core-shell nanoparticles^[31-33]; (F) Shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy(SHINERS) ^[39]

对 SERS 的工作模式进行深入的研究,我们可以发现^[39],传统的 SERS 工作模式即接触模式中, SERS 活性材料不仅能增强待测分子的信号,还为待测分子提供吸附的位点(如图 2A 和 2B 所示),同时担任增强和载体的角色,但这对于很多材料无法适用。在 TERS 的工作模式即非接触模式中(如图 2C),金银针尖作为拉曼信号放大器,与吸附在基底表面的待测分子分离,又可以通过电磁场长程作用增强分子的拉曼信号,解决了表面形貌普适性问题,同时还可以获得极高的空间分辨率。而壳层隔绝模式(如图 2D),是“借力”策略和 TERS 技术的进一步发展,由于有上千个相当于 TERS 针尖的核壳结构纳米粒子同时对拉曼信号进行增强,因而能够得到更高的拉曼增强能力。

3 针尖增强拉曼光谱(TERS)的发展和应用前景

前文提到,TERS 是基于 SERS 理论的一种非接触模式,是 SERS 应用拓展的一大突破^[35-38, 41]。与传统 SERS 相比,TERS 最大的优点在于它具有极高的空间分辨率,并且具有很高的灵敏度。作为一项联用技术,TERS 能同时获得材料的表面形貌及表面物种的光谱信息,对于实现固-气界面或固-液界面纳米尺度分辨率的原位表征具有独特的优势。由于具有高灵敏度和高空间分辨率的特点,TERS 被广泛应用于纳米科学、表面科学、催化化学和生物体系等各个方面。例如,TERS 可用以监测分子在表面上

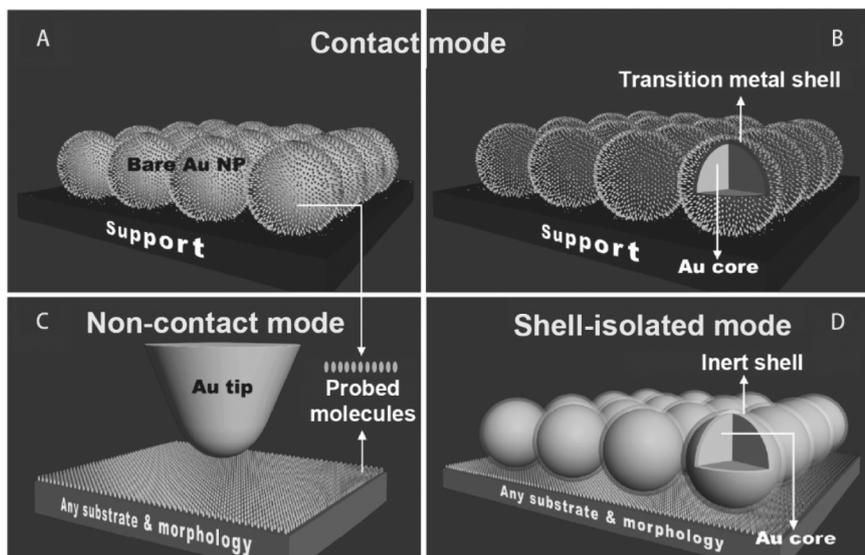


图2 传统 SERS、TERS、SHINERS 的不同工作模式^[39]

Fig. 2 Three different working modes of SERS, TERS, and SHINERS^[39]

Contact mode: (A) Probe molecules absorbed on the bare gold nanoparticles; (B) Probe molecules absorbed on the Au@ Transition Metal core-shell nanoparticles; (C) Non-contact mode: Tip-enhanced Raman spectroscopy(TERS); (D) Shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy(SHINERS)

的动态相互作用,并可识别具有不同化学和电子性质的表面位点,空间分辨率可以达到纳米甚至亚纳米级别。尽管 TERS 有着相当出众的空间分辨率,但想真正实现单分子尺度成像还存在困难。实现单分子尺度的物种结构分析对我们进一步了解微观世界有着重要意义,董振超课题组一直致力于实现纳米甚至是亚纳米尺度的 TERS 成像。如图 3A 所示,他们利用超低温超高真空扫描隧道显微镜-TERS 联用技术(Scanning Tunneling Microscope-TERS, STM-TERS) 实现了对单个卟啉分子的亚纳米尺度的拉曼光谱成像^[42],空间分辨率达到 0.5 nm。此外,高分辨 TERS 能够对单个卟啉分子的边缘位置和中心实现准确的鉴别。随后他们又利用非线性扫描隧道显微镜-TERS 联用技术实现了距离 0.3 nm 的两种相似结构卟啉分子的拉曼光谱识别^[43]。

此外,催化剂的合理设计与发展都需要我们从分子水平理解催化剂结构与反应性能间的关系。TERS 技术可以同时获得催化剂的表面结构及吸附物种的信息,利用其极高的空间分辨率,可以直接表征催化剂的活性位点及反应物种。我们研究小组^[44]采用 UPD 法在 Au(111) 单晶表面沉积亚单层的 Pd 原子,利用异腈苯作为探针分子,通过 TERS 技术成功地实现了 Pd-Au 界面上催化活性位点的空间成像,且空间分辨率达 3 nm。该项研究同时得到了催化剂表面不同位点处的电子性质和催化性质,以此来分析比较两者的内在联系。如图 3B 所示,吸附在 Pd 台阶位的分子比吸附在平台位的分子的三键频率低,表明其键强更小,更容易被氧化。这项研究对于实现纳米尺度催化剂的设计具有重要的意义。

TERS 在超高真空和空气环境下均获得了极高的空间分辨率,然而对于溶液体系 TERS 的应用一直进展缓慢。其中,激光如何在溶液中准确聚焦到针尖上是一个关键性的问题。2015 年,我们研究小组^[45]在电化学 TERS 体系研究中实现了突破,如图 3C 所示,在我们设计的电化学 TERS 系统中,激光水平入射避免了斜入射产生的光路畸变,这使得电化学 TERS 得以在可控条件下进行。该工作还将电化学 TERS 应用于 Au(111) 表面自组装单分子层的研究,实现了电极表面结构的细微变化的观察,并从理论计算方面证实了所设计的 EC-TERS 光路系统的高分辨率和高灵敏度特性内在原理,这项工作可以说是正式开启了电化学 TERS 的时代。

4 壳层隔绝纳米粒子增强拉曼光谱(SHINERS) 的发展和前景

2010 年,我们研究小组^[39]在非接触模式的基础上开发了一种新的 SERS 工作模式,称之为壳层隔

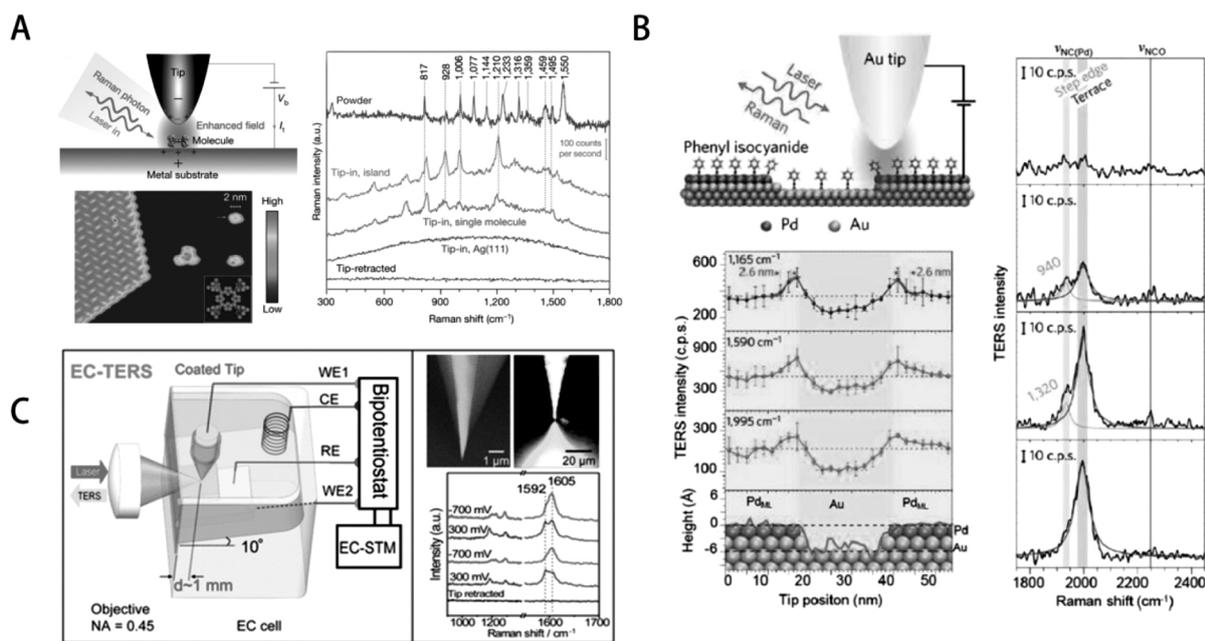


图 3 TERS 的应用

Fig. 3 Application of TERS

(A) STM-TERS^[42]; (B) Probing the properties of bimetallic surface with 3 nm spatial resolution^[44]; (C) Electrochemical-TERS (EC-TERS)^[45]

绝纳米粒子增强拉曼光谱 (Shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy, SHINERS)。在具有极高 SERS 活性的 Au 或 Ag 纳米粒子表面包覆一层极薄致密的惰性壳层(如 SiO₂、Al₂O₃ 等),制备出核壳结构的纳米粒子。SHINERS 进行拉曼检测时,由于 Au 或 Ag 纳米粒子产生的极强电磁场具有长程增强的特性,只需将 SHINERS 粒子铺撒在待测样品表面即可获取待测物质增强的拉曼信号。这种模式下,每一个核壳结构的纳米粒子均可以充当增强针尖的作用,相当于激光光斑范围内有上千个针尖同时在增强信号,因此具有极高的表面检测灵敏度。

与传统 SERS 的接触模式相比,SHINERS 有着以下几个方面的突出优点:首先,传统 SERS 中使用的裸露纳米粒子和外界化学环境直接接触吸附杂质,导致最终得到的拉曼信号受到较多干扰,壳层隔绝纳米粒子能有效避免物种在纳米粒子表面的吸附;其次,除了外界环境,裸露的纳米粒子还可能与金属基底以及样品分子间存在着电荷转移或电子作用,SHINERS 能有效避免这一点带来的信号干扰;再则,SHINERS 由于纳米粒子受到惰性壳层的保护,其化学稳定性和使用寿命得到了极大的改善,其应用范围也得以进一步拓展。

得益于 SHINERS 的诸多优点,其在单晶电化学、催化、食品及环境安全等领域已经得到了广泛的应用^[40]。众所周知,单晶模型体系具有原子级平滑的表面结构,且其表面状态和电子能级是完全确定的。因此,若能利用拉曼光谱原位研究单晶表面的电化学反应,即有望从原子、分子水平揭示反应的机理与构效关系。然而,传统的 SERS 技术受形貌限制,无法应用在单晶表面。SHINERS 突破了传统 SERS 的形貌限制,使获得原子级平滑的单晶表面上的拉曼信号成为可能,因此 SHINERS 在单晶电化学领域中被广泛地应用。如在很多电催化反应中,氧化物物种的形成会影响催化剂的催化性能及反应过程,因此,研究电催化中的氧化物物种具有非常重要的意义。如图 4A,我们^[46]利用电化学 SHINERS 技术,实时原位研究了金单晶表面电氧化的过程,并在 790 和 560 cm⁻¹处观察到了单晶表面电催化反应的中间产物 AuOH_{ad}和 AuO_{ad}物种。同时还探究了晶面效应,阴离子效应和 pH 值对于金单晶电极表面电氧化过程的影响。实验结果均与 DFT 计算结果相符,这表明电化学 SHINERS 可以实时原位表征单晶表面的电催化反应过程。

在多相催化方面,常用的纳米催化材料(如 Pt、Pd、Rh、Ru)的 SERS 增强能力普遍很弱,难以获得催

化剂表面吸附分子的拉曼信号, 而我们组发展的 SHINERS 卫星策略能极大地改善这一问题^[47-48]。在该策略中, 通过将纳米催化剂组装于壳层隔绝纳米粒子 (SHINs) 表面, 形成 SHINERS 卫星结构 (如图 4B), 内核 Au 纳米粒子用于增强催化剂表面的拉曼信号, SiO₂ 壳层用于隔绝 Au 对催化剂及反应的影响, 从而直接获得了纳米催化剂表面物种的拉曼信号。我们利用 SHINERS 卫星结构策略, 实现了 CO 氧化反应的原位监测, 直接观测到了反应条件下催化剂表面物种的拉曼信号 (例如表面氧化物、氧物种、Pt-C 及 Pd-C 等)。我们还结合 DFT 计算, 对反应机理进行了阐述。SHINERS 卫星结构策略极大地改善了传统拉曼光谱由于灵敏度低而难以应用在催化反应过程原位研究的缺陷。实验结果表明, SHINERS 卫星策略可作为原位跟踪催化反应过程的有效方法, 也为纳米催化的原位研究提供了一种新的思路。

另外, SHINERS 的准确性和便捷性使得它能在食品安全、药品检测、公共安全等领域实现广泛应用^[49]。例如图 4C 中, 使用便携式拉曼光谱, 在干净无污染的新鲜果皮和被杀虫剂甲基对硫磷污染的果皮表面, 我们只能在 1165 和 1526 cm⁻¹ 左右处得到由柑橘类果皮所含的类胡萝卜素产生的特征拉曼振动谱带, 无法得到杀虫剂甲基对硫磷的信号。而将 SHINERS 粒子撒在被污染果皮表面后, 可以在数秒时间内明显地观察到 1109 和 1339 cm⁻¹ 处有两个甲基对硫磷污染物的特征拉曼谱峰。该实验有力地证明 SHINERS 在食品领域检测痕量物种的能力。

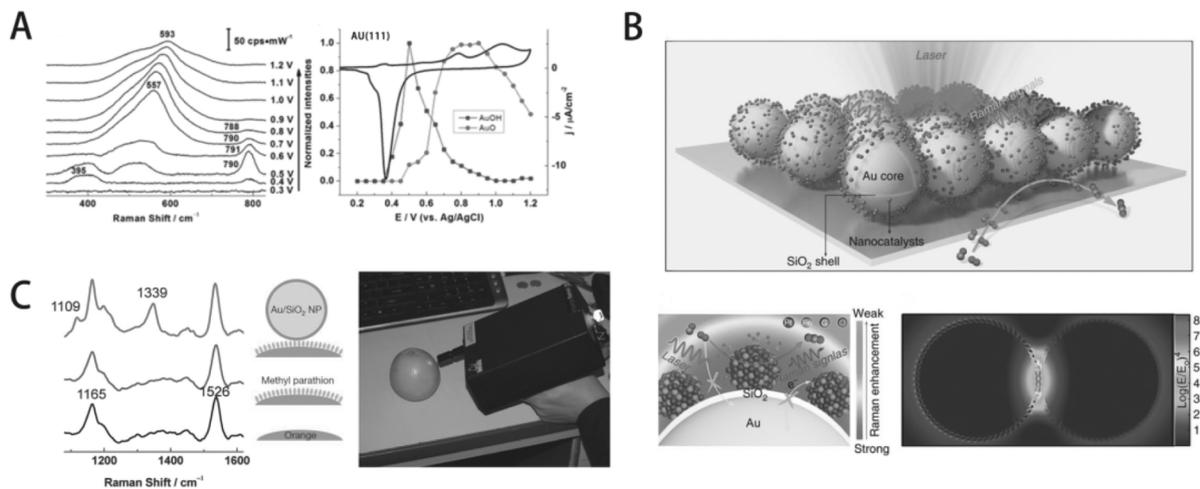


图 4 SHINERS 的应用

Fig. 4 Application of SHINERS

(A) Electrochemical reaction process at gold single-crystal electrode surfaces^[46]; (B) Application of SHINERS-satellite structure in catalytic process^[47-48]; (C) Detect pesticide residues on fruits or vegetables by SHINERS^[49]

5 结论与展望

经历了 40 余年的发展, SERS 已经成为了一项功能强大且成熟的分析手段。正如之前提到的, 人们研究 SERS 的目的就是希望获得具有高灵敏度、高时空分辨率的痕量谱学分析技术, 而且已经在这条道路上走了相当长的一段距离。然而 SERS 的潜力还远远不止现有的这些成果, 谈及今后的发展方向, 主要从发展新材料和开发新方法两方面入手。

近年来, 已经有许多新的等离子体材料走进我们的研究视野中, 使得 SERS 可以在紫外、可见光和近红外波长区域中应用。例如引入 Al、Ga、In、Sn、Tl、Pb 和 Bi 等作为内核材料用于开发紫外 SHINERS, 将 *n*-GaAs、*n*-InP、*n*-Si 等 *n* 型半导体核材料用于近红外 SHINERS 中的研究^[50]。除这些半导体材料外, 二维材料也是研究热点之一, 石墨烯与 SERS 结合的石墨烯增强拉曼光谱 (Graphene enhanced Raman scattering, GERS) 也已经发展起来^[51]。研究新的等离子体内核-二维材料壳层结构纳米粒子, 有助于我们获得更高的 SERS 活性, 为 SERS 的理论研究和实际应用提供更多的选择。

从方法学角度上讲, 壳层隔绝纳米粒子增强的概念可以被拓展到其它很多表面增强光谱, 如壳层隔

绝针尖增强拉曼光谱(Shell-isolated tip-enhanced Raman spectroscopy, STERS)^[52], STERS方法极大提高了针尖的稳定性,并能有效隔绝杂质分子在针尖表面的吸附,保证光谱信息的真实可靠;壳层隔绝纳米粒子增强荧光(Shell-isolated nanoparticle-enhanced fluorescence, SHINEF)^[53],可以在增强发光的同时避免荧光猝灭,调节优化量子效率,并提供显著优于衍射极限分辨率的成像平台;壳层隔绝纳米粒子增强还被应用于增强二次谐波和和频等非线性光谱(Shell-isolated nanoparticle-enhanced second-harmonic generation, SHINE-SHG)以及壳层隔绝纳米粒子增强和频(Shell-isolated nanoparticle-enhanced sum-frequency generation, SHINE-SFG)。再如将红外透明材料(如AgBr、Si或ZnSe)包裹在纳米壳层表面可以将壳层隔绝策略拓展到其他表面增强振动光谱,例如表面增强红外光谱(Surface-enhanced infrared spectroscopy, SEIRS)等^[54]。

参 考 文 献

- [1] Raman C V, Krishnan K S. A New Type of Secondary Radiation[J]. *Nature*, 1928, **121**: 501-502.
- [2] Fleischmann M, Hendra P J, McQuillan A J. Raman Spectra of Pyridine Adsorbed at a Silver Electrode[J]. *Chem Phys Lett*, 1974, **26**(2): 163-166.
- [3] Jeanmaire D L, Van Duyne R P. Surface Raman Spectroelectrochemistry: Part I. Heterocyclic, Aromatic, and Aliphatic Amines Adsorbed on the Anodized Silver Electrode[J]. *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem*, 1977, **84**(1): 1-20.
- [4] Albrecht M G, Creighton J A. Anomalously Intense Raman Spectra of Pyridine at a Silver Electrode[J]. *J Am Chem Soc*, 1977, **99**(15): 5215-5217.
- [5] Ding S Y, You E M, Tian Z Q *et al.* Electromagnetic Theories of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy[J]. *Chem Soc Rev*, 2017, **46**(13): 4042-4076.
- [6] Bilmes S A, Rubim J C, Otto A *et al.* SERS from Pyridine Adsorbed on Electrodispersed Platinum Electrodes[J]. *Chem Phys Lett*, 1989, **159**(1): 89-96.
- [7] Bryant M A, Joa S L, Pemberton J E. Raman Scattering from Monolayer Films of Thiophenol and 4-Mercaptopyridine at Platinum Surfaces[J]. *Langmuir*, 1992, **8**(3): 753-756.
- [8] Maeda T, Sasaki Y, Horie C *et al.* Raman Study of Electrochemical Reactions of a Pt Electrode in H₂SO₄ Solution[J]. *J Electron Spectrosc Relat Phenom*, 1993, **64**(1): 381-389.
- [9] Pettinger B, Tiedemann U. Surface Raman Spectroscopy at Pt Electrodes[J]. *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem*, 1987, **228**(1): 219-228.
- [10] Shannon C, Champion A. Unenhanced Raman Scattering as an *in situ* Probe of the Electrode-Electrolyte Interface: 4-Cyanopyridine Adsorbed on a Rhodium Electrode[J]. *J Phys Chem*, 1988, **92**(6): 1385-1387.
- [11] Yamada H, Yamamoto Y. Surface Enhanced Raman Scattering(SERS) of Chemisorbed Species on Various Kinds of Metals and Semiconductors[J]. *Surf Sci*, 1983, **134**(1): 71-90.
- [12] Tian Z Q, Ren B, Wu D Y. Surface-Enhanced Raman Scattering: From Noble to Transition Metals and from Rough Surfaces to Ordered Nanostructures[J]. *J Phys Chem B*, 2002, **106**(37): 9463-9483.
- [13] Cao P G, Yao J L, Ren B *et al.* Surface-Enhanced Raman Scattering from Bare Fe Electrode Surfaces[J]. *Chem Phys Lett*, 2000, **316**(1): 1-5.
- [14] Gao J S, Tian Z Q. Surface Raman Spectroscopic Studies of Ruthenium, Rhodium and Palladium Electrodes Deposited on Glassy Carbon Substrates[J]. *Spectrochim Acta Part A*, 1997, **53**(10): 1595-1600.
- [15] Ren B, Lin X F, Yan J W *et al.* Electrochemically Roughened Rhodium Electrode as a Substrate for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy[J]. *J Phys Chem B*, 2003, **107**(4): 899-902.
- [16] Tian Z Q, Ren B, Mao B W. Extending Surface Raman Spectroscopy to Transition Metal Surfaces for Practical Applications. 1. Vibrational Properties of Thiocyanate and Carbon Monoxide Adsorbed on Electrochemically Activated Platinum Surfaces[J]. *J Phys Chem B*, 1997, **101**(8): 1338-1346.
- [17] Tian Z Q, Ren B. Adsorption and Reaction at Electrochemical Interfaces as Probed by Surface-Enhanced Raman Spectroscopy[J]. *Annu Rev Phys Chem*, 2004, **55**(1): 197-229.
- [18] Yao J L, Tang J, Wu D Y *et al.* Surface Enhanced Raman Scattering from Transition Metal Nano-Wire Array and the Theoretical Consideration[J]. *Surf Sci*, 2002, **514**(1): 108-116.
- [19] REN Bin, TIAN Zhongqun. The Progress in Surface-enhanced Raman Spectroscopy[J]. *Mod Instrum Med Treat*, 2004, **10**(5): 1-8 (in Chinese).
任斌, 田中群. 表面增强拉曼光谱的研究进展[J]. *现代仪器与医疗*, 2004, **10**(5): 1-8.
- [20] Kelly K L, Coronado E, Zhao L L *et al.* The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment[J]. *J Phys Chem B*, 2003, **107**(3): 668-677.

- [21] Tian Z Q ,Yang Z L ,Ren B ,*et al.* Surface-Enhanced Raman Scattering from Transition Metals with Special Surface Morphology and Nanoparticle Shape [J]. *Faraday Discuss* 2006 **132**: 159-170.
- [22] McLellan J M ,Xiong Y J ,Hu M ,*et al.* Surface-Enhanced Raman Scattering of 4-Mercaptopyrindine on Thin Films of Nanoscale Pd Cubes , Boxes , and Cages [J]. *Chem Phys Lett* 2006 **417**(1) : 230-234.
- [23] Van Duyne R P ,Haushalter J P. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy of Adsorbates on Semiconductor Electrode Surfaces: Tris(Bipyridine) Ruthenium(II) Adsorbed on Silver-Modified *n*-Gallium Arsenide(100) [J]. *J Phys Chem* , 1983 **87**(16) : 2999-3003.
- [24] Van Duyne R P ,Haushalter J P ,Janik-Czachor M *et al.* Surface-Enhanced Resonance Raman Spectroscopy of Adsorbates on Semiconductor Electrode Surfaces. 2. *In Situ* Studies of Transition Metal(Iron and Ruthenium) Complexes on Silver/ Gallium Arsenide and Silver/Silicon [J]. *J Phys Chem* ,1985 **89**(19) : 4055-4061.
- [25] Fleischmann M ,Tian Z Q ,Li L J. Raman Spectroscopy of Adsorbates on Thin Film Electrodes Deposited on Silver Substrates [J]. *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem* ,1987 **217**(2) : 397-410.
- [26] Leung L W H ,Weaver M J. Extending Surface-Enhanced Raman Spectroscopy to Transition-Metal Surfaces: Carbon Monoxide Adsorption and Electrooxidation on Platinum- and Palladium-Coated Gold Electrodes [J]. *J Am Chem Soc* ,1987 , **109**(17) : 5113-5119.
- [27] Leung L W H ,Weaver M J. Adsorption and Electrooxidation of Carbon Monoxide on Rhodium- and Ruthenium-Coated Gold Electrodes as Probed by Surface-Enhanced Raman Spectroscopy [J]. *Langmuir* ,1988 **4**(5) : 1076-1083.
- [28] Leung L W H ,Weaver M J. Extending the Metal Interface Generality of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: Underpotential Deposited Layers of Mercury , Thallium , and Lead on Gold Electrodes [J]. *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem* ,1987 **217**(2) : 367-384.
- [29] Mengoli G ,Musiani M M ,Fleischman M *et al.* Enhanced Raman Scattering from Iron Electrodes [J]. *Electrochim Acta* , 1987 **32**(8) : 1239-1245.
- [30] Park S ,Yang P ,Corredor P *et al.* Transition Metal-Coated Nanoparticle Films: Vibrational Characterization with Surface-Enhanced Raman Scattering [J]. *J Am Chem Soc* 2002 **124**(11) : 2428-2429.
- [31] Hu J W ,Zhang Y ,Li J F *et al.* Synthesis of Au@ Pd Core-Shell Nanoparticles with Controllable Size and Their Application in Surface-Enhanced Raman Spectroscopy [J]. *Chem Phys Lett* 2005 **408**(4) : 354-359.
- [32] Lu L H ,Sun G Y ,Zhang H J *et al.* Fabrication of Core-Shell Au-Pt Nanoparticle Film and Its Potential Application as Catalysis and SERS Substrate [J]. *J Mater Chem* 2004 **14**(6) : 1005-1009.
- [33] Tian Z Q ,Ren B ,Li J F *et al.* Expanding Generality of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy with Borrowing SERS Activity Strategy [J]. *Chem Commun* 2007 **34**(34) : 3514-3534.
- [34] Wessel J. Surface-Enhanced Optical Microscopy [J]. *J Opt Soc Am B* ,1985 **2**(9) : 1538-1541.
- [35] Anderson M S. Locally Enhanced Raman Spectroscopy with an Atomic Force Microscope [J]. *Appl Phys Lett* 2000 **76** (21) : 3130-3132.
- [36] Hayazawa N ,Inouye Y ,Sekkat Z *et al.* Metallized Tip Amplification of Near-Field Raman Scattering [J]. *Opt Commun* , 2000 **183**(1) : 333-336.
- [37] Pettinger B ,Picardi G ,Schuster R *et al.* Surface Enhanced Raman Spectroscopy: Towards Single Molecular Spectroscopy [J]. *Electrochemistry* 2000 **68**(12) : 942-949.
- [38] St ckle R M ,Suh Y D ,Deckert V *et al.* Nanoscale Chemical Analysis by Tip-Enhanced Raman Spectroscopy [J]. *Chem Phys Lett* 2000 **318**(1) : 131-136.
- [39] Li J F ,Huang Y F ,Ding Y *et al.* Shell-Isolated Nanoparticle-Enhanced Raman Spectroscopy [J]. *Nature* 2010 **464**: 392-395.
- [40] Li J F ,Zhang Y J ,Ding S Y *et al.* Core-Shell Nanoparticle-Enhanced Raman Spectroscopy [J]. *Chem Rev* 2017 **117**(7) : 5002-5069.
- [41] REN Bin ,WANG Xi. Tip-enhanced Raman Spectroscopy-Technique , Applications and Perspectives [J]. *Chinese J Light Scatt* 2006 **18**(4) : 288-296(in Chinese) .
任斌 ,王喜. 针尖增强拉曼光谱: 技术、应用和发展 [J]. *光散射学报* 2006 **18**(4) : 288-296.
- [42] Zhang R ,Zhang Y ,Dong Z C *et al.* Chemical Mapping of a Single Molecule by Plasmon-Enhanced Raman Scattering [J]. *Nature* 2013 **498**: 82-86.
- [43] Jiang S ,Zhang Y ,Zhang R ,*et al.* Distinguishing Adjacent Molecules on a Surface Using Plasmon-Enhanced Raman Scattering [J]. *Nat Nanotechnol* 2015 **10**: 865-869.
- [44] Zhong J H ,Jin X ,Meng L Y ,*et al.* Probing the Electronic and Catalytic Properties of a Bimetallic Surface with 3 nm Resolution [J]. *Nat Nanotechnol* 2016 **12**: 132-136.
- [45] Zeng Z C ,Huang S C ,Wu D Y *et al.* Electrochemical Tip-Enhanced Raman Spectroscopy [J]. *J Am Chem Soc* 2015 **137** (37) : 11928-11931.
- [46] Li C Y ,Dong J C ,Jin X *et al.* *In Situ* Monitoring of Electrooxidation Processes at Gold Single Crystal Surfaces Using Shell-

- Isolated Nanoparticle-Enhanced Raman Spectroscopy [J]. *J Am Chem Soc* 2015 **137**(24): 7648-7651.
- [47] Zhang H ,Wang C ,Sun H L *et al.* *In Situ* Dynamic Tracking of Heterogeneous Nanocatalytic Processes by Shell-Isolated Nanoparticle-Enhanced Raman Spectroscopy [J]. *Nat Commun* 2017 **8**: 15447.
- [48] Zhang H ,Zhang X G ,Wei J *et al.* Revealing the Role of Interfacial Properties on Catalytic Behaviors by *in situ* Surface-Enhanced Raman Spectroscopy [J]. *J Am Chem Soc* 2017 **139**(30): 10339-10346.
- [49] Li J F ,Anema J R ,Wandlowski T *et al.* Dielectric Shell Isolated and Graphene Shell Isolated Nanoparticle Enhanced Raman Spectroscopies and Their Applications [J]. *Chem Soc Rev* 2015 **44**(23): 8399-8409.
- [50] Ding S Y ,Yi J ,Li J F *et al.* Nanostructure-Based Plasmon-Enhanced Raman Spectroscopy for Surface Analysis of Materials [J]. *Nat Rev Mater* 2016 **1**: 16021.
- [51] Liu Y ,Hu Y ,Zhang J. Few-Layer Graphene-Encapsulated Metal Nanoparticles for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy [J]. *J Phys Chem C* 2014 **118**(17): 8993-8998.
- [52] Huang Y P ,Huang S C ,Wang X J *et al.* Shell-Isolated Tip-Enhanced Raman and Fluorescence Spectroscopy [J]. *Angew Chem Int Ed* ,DOI: 10. 1002/anie. 201802892.
- [53] Xu J ,Zhang Y J ,Yin H *et al.* Shell Isolated Nanoparticle-Enhanced Raman and Fluorescence Spectroscopies: Synthesis and Applications [J]. *Adv Opt Mater* 2018 **6** ,1701069.
- [54] Aroca R F ,Ross D J ,Domingo C. Surface-Enhanced Infrared Spectroscopy [J]. *Appl Spectrosc* 2004 **58**(11): 324A-338A.

Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: Applications and Perspectives

ZHU Yuezhou ,ZHANG Yuejiao ,LI Jianfeng* ,REN Bin ,TIAN Zhongqun*

(College of Chemistry and Chemical Engineering ,Xiamen University ,Fujian ,Xiamen 361005 ,China)

Abstract Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) is a fingerprint spectroscopic technique with ultra-high sensitivity. It has been widely used in surface science , material science , biomedicine , drug analysis , food safety inspection , and pollutant detection , as a promising technique for trace analysis. In this paper , we comprehensively reviewed the development and applications of SERS and related techniques , including tip-enhanced Raman spectroscopy (TERS) , shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy(SHINERS) , and discussed its research frontiers and development directions in the future.

Keywords surface-enhanced Raman spectroscopy; tip-enhanced Raman spectroscopy; shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy; surface plasmon resonance

Received 2018-05-14; Revised 2018-05-15; Accepted 2018-05-22

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 21533006 , No. 21522508 , No. 21775127)

Corresponding author: TIAN Zhongqun , professor; Tel: 0592-2186979; Fax: 0592-2183047; E-mail: zqtian@xmu.edu.cn; Research interests: plasmon-enhanced Raman spectroscopy , spectro-electrochemistry , and catalysis

Co-corresponding author: LI Jianfeng , professor; Tel: 0592-2186192; E-mail: Li@xmu.edu.cn; Research interests: surface-enhanced Raman spectroscopy , shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy , surface/interface catalysis