

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 20520121151466

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

暂态电化学表面增强拉曼光谱技术及其在
表面动态过程研究中的应用

Transient Electrochemical Surface-enhanced Raman
Spectroscopy for Studying the Surface Dynamic Process

陈婵娟

指导教师姓名: 任 斌 教 授

专 业 名 称: 分 析 化 学

论文提交日期: 2015 年 5 月

论文答辩日期: 2015 年 5 月

学位授予日期: 2015 年 月

答辩委员会主席: _____

评阅人: _____

2015 年 5 月

厦门大学博硕士学位论文摘要库

**Transient Electrochemical Surface-enhanced Raman
Spectroscopy for Studying the Surface Dynamic Process**



A Dissertation Submitted to the Graduate School in Partial
Fulfillment of the Requirement for the Degree of

Master of Science

By

Chan-Juan Chen

Supervised by Prof. Bin Ren

Department of Chemistry

Xiamen University

May, 2015

厦门大学博硕士学位论文摘要库

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

厦门大学博硕士学位论文摘要库

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

厦门大学博硕士学位论文摘要库

目录

中文摘要	I
英文摘要	III
第一章 绪论	1
1.1 高时空分辨光学-电化学联用技术发展及应用	1
1.2 拉曼光谱和共振拉曼光谱	6
1.3 表面增强拉曼光谱	8
1.4 电化学-表面增强拉曼光谱	10
1.4.1 电化学-表面增强拉曼光谱研究方法的特点	10
1.4.2 时间分辨电化学-表面增强拉曼光谱技术在电化学研究中的应用	13
1.5 本论文的研究目的及主要研究内容	17
1.6 参考文献	19
第二章 实验	33
2.1 试剂与耗材	33
2.2 实验装置和仪器	34
2.2.1 实验装置	34
2.2.2 电化学仪器	35
2.2.3 共聚焦拉曼光谱仪	37
2.2.4 其他常规仪器	40
2.3 实验方法	40
2.3.1 电解池和相关玻璃器皿清洗方法	40
2.3.2 实验用支持电解质配制方法	42
2.3.3 Ag 纳米粒子合成制备和清洗浓缩方法	42
2.3.4 电极预处理方法	43
2.3.5 电极修饰方法	44
2.3.6 常规电化学实验方法	45

2.3.7 常规 EC-SERS 实验方法.....	45
2.3.8 恒电位仪和拉曼仪器联用方法.....	45
2.3.9 数据处理方法.....	47
2.4 参考文献.....	49
第三章 暂态电化学-表面增强拉曼光谱 (TEC-SERS) 联用技术发展 (一): 循环伏安法-表面增强拉曼光谱 (CV-SERS) 联用技术发展.....	51
3.1 前言.....	51
3.2 Nile blue 的常规 EC-SERS 研究.....	54
3.2.1 Ag NP 电极对 PBS 电化学体系的干扰.....	54
3.2.2 Nile blue 的电化学循环伏安行为研究.....	56
3.2.3 Nile blue 的常规 Raman 和 SERS 研究.....	57
3.2.4 Nile blue 的常规 EC-SERS 研究.....	59
3.3 Nile blue 的理论光谱研究.....	62
3.4 Nile blue 的 CV-SERS 研究.....	66
3.5 不同扫速下 nile blue 的 CV-SERS 结果.....	72
3.6 本章小结.....	75
3.7 参考文献.....	76
第四章 暂态电化学-表面增强拉曼光谱 (TEC-SERS) 联用技术发展 (二): 计时电流法-表面增强拉曼光谱 (CA-SERS) 联用技术发展及其在电化学反应过程研究中的应用.....	81
4.1 前言.....	81
4.2 Nile blue 的 CA-SERS 研究.....	82
4.3 CA-SERS 在 nile blue 还原氧化反应动力学研究中的应用.....	84
4.4 CA-SERS 在 nile blue 还原氧化反应中间态研究中的应用.....	88
4.5 本章小结.....	92
4.6 参考文献.....	93
第五章 循环伏安法-表面增强拉曼光谱 (CV-SERS) 联用技术在电极表面多组分物种检测中的应用.....	95

5.1	前言.....	95
5.2	CV-SERS 在单组分定性分析检测中的应用	97
5.2.1	EV 的常规电化学性质	97
5.2.2	EV 常规 Raman、SERS 和 EC-SERS 研究	98
5.2.3	EV 的 CV-SERS 定性分析检测	101
5.3	CV-SERS 在多组分定性检测研究中的应用	104
5.3.1	Nile blue 和 EV 双组分的 EC-SERS 研究	104
5.3.2	Nile blue 和 EV 双组分的 CV-SERS 定性分析检测	105
5.3.3	Nile blue、EV 双组分的 CV-SERS 中不同组分光谱拆分结果	108
5.4	本章小结.....	110
5.5	参考文献.....	110
	总结与展望	113
	在学期间发表论文	115
	致谢	117

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Table of Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Introductions	1
1.1 Development and Applications of hyphenated optical and electrochemical technique with a high temporal and spatial resolution.....	1
1.2 Raman spectroscopy and resonance Raman spectroscopy	6
1.3 Surface-enhanced Raman spectroscopy.....	8
1.4 Electrochemical surface-enhanced Raman spectroscopy	10
1.4.1 Methodology and features of electrochemical surface-enhanced Raman spectroscopy	10
1.4.2 Applications of time-resolved electrochemical surface-enhanced Raman spectroscopy to electrochemical research.....	13
1.5 Objectives and main contents of this thesis	17
1.6 References.....	19
Chapter 2 Experimental section	33
2.1 Reagents and consumables	33
2.2 Experimental apparatus and instruments	34
2.2.1 Experimental apparatus.....	34
2.2.2 Electrochemical instruments.....	35
2.2.3 Confocal Raman spectrometer.....	37
2.2.4 Other conventional instruments	40
2.3 Experimental methods	40
2.3.1 Electrolytic cell and cleaning methods for glasswares	40
2.3.2 Preparation of the supporting electrolyte.....	42
2.3.3 Preparation and concentration methods for silver colloidal	42
2.3.4 Pretreatment of electrodes.....	43

2.3.5	Molecule modification of the electrode	44	
2.3.6	Routine electrochemical experiment.....	45	
2.3.7	Routine EC-SERS experiment	45	
2.3.8	Synchronization of potentiostat and Raman instrument	45	
2.3.9	Data processing method	47	
2.4	References.....	49	
Chapter 3 Development of transient electrochemical surface-enhanced Raman spectroscopy(TEC-SERS) (1): cyclic voltammetry surface-enhanced Raman spectroscopy(CV-SERS)			51
3.1	Introductions	51	
3.2	Routine EC-SERS experiment of nile blue.....	54	
3.2.1	CV behaviour of a Ag NP electrode in PBS (pH 6.0).....	54	
3.2.2	CV behaviour of nile blue adsorbed on a Ag NP electrode	56	
3.2.3	Normal Raman and SERS study of nile blue.....	57	
3.2.4	Normal EC-SERS study of nile blue	59	
3.3	DFT calculation of nile blue	62	
3.4	CV-SERS study of nile blue.....	66	
3.5	CV-SERS study of nile blue under different scan rates	72	
3.6	Summary	75	
3.7	References.....	76	
Chapter 4 Development of transient electrochemical surface-enhanced Raman spectroscopy(TEC-SERS) (2): development of chronoamperometry surface-enhanced Raman spectroscopy(CA-SERS) and its applications for studying the electrochemical processes			81
4.1	Introductions	81	
4.2	CA-SERS study of nile blue	82	
4.3	Applications of CA-SERS to the kinetic study of the redox process of nile blue.....	84	

4.4 Applications of CA-SERS for the study of the intermediate state of the redox process of Nile blue	88
4.5 Summary	92
4.6 References	93
Chapter 5 Applications of CV-SERS in the qualitative detection of multicomponent species on electrode surfaces	95
5.1 Introductions	95
5.2 Applications of CV-SERS in the qualitative detection of single component	97
5.2.1 Electrochemical properties of thiol ethyl viologen (EV)	97
5.2.2 Normal Raman, SERS and EC-SERS study of EV	98
5.2.3 CV-SERS qualitative detection of EV	101
5.3 Applications of CV-SERS in the qualitative detection of multicomponent species	104
5.3.1 EC-SERS study of Nile blue and EV bicomponent system	104
5.3.2 CV-SERS for simultaneously qualitative detection of Nile blue and EV system	105
5.3.3 Spectral deconvolution of CV-SERS of Nile blue and EV bicomponent system	108
5.4 Summary	110
5.5 References	110
Summary of thesis and outlook	113
Publications during M.Sc. study	115
Acknowledgements	117

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts 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 for delivery details.