

doi: 10.3788/gzxb20164505.0516004

TiO₂-AgNPs 表面增强喇曼基底的制备及其活性

么娟娟¹, 吴世法^{2,1}, 金尚忠², 陈华才², 佟静³, 丁建华¹

(1 大连理工大学, 物理与光电工程学院, 辽宁 大连 116024)

(2 中国计量学院, 光学与电子科技学院, 杭州 310018)

(3 大连第五人民医院, 胸科肿瘤医院, 辽宁 大连 116024)

摘要:采用 532 nm、632.8 nm 和 785 nm 三种不同波长激光束, 研制适用于各波长的 TiO₂-AgNPs 基底, 检测罗丹明 6g(R6g) 和健康人血清两种样品的表面增强喇曼光谱(SERSp), 并验证不同波长激光激励对 SERSp 指纹谱的影响. 结果表明: 当提拉速度达到 200 mm/min 时, TiO₂ 薄膜光催化活性不再增加; 在 440 °C ~ 600 °C 范围内, TiO₂ 晶型均为锐钛矿结构; 膜厚、温度及紫外灯照射时间共同影响银粒子生长, 200 mm/min 提拉速度、520 °C 煅烧温度及紫外光照射 80 min 条件下获得的 TiO₂-AgNPs 基底具有较好喇曼增强效果; 不同波长激励对 SERSp 各谱线的增强影响明显, 在 532 nm 波长激励的 SERSp 中, 大波数的谱峰增强因子明显高于小波数的谱峰, 在 785 nm 波长激励的 SERSp 中正好相反, 而在 632.8 nm 波长激励的 SERSp 中, 大、小波数谱峰增强因子比较均一; 不同波长激励样品 SERSp 指纹谱有明显的差异.

关键词:表面增强喇曼散射; TiO₂; 银纳米粒子; 光催化; 激光

中图分类号: O433.4

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2016)05-0516004-6

Preparation of TiO₂-AgNPs Surface Enhanced Raman Basal and Its Active Research

YAO Juan-juan¹, WU Shi-fa^{2,1}, JIN Shang-zhong², CHEN Hua-cai², TONG Jing³, DING Jian-hua¹

(1 School of Physics and Optoelectronic Technology, Dalian University of Technology, Dalian, Liaoning 116024, China)

(2 China Jiliang University, Institute of Optical and Electronic Science and Technology, Hangzhou 310018, China)

(3 Dalian Fifth People's Hospital, Chest Tumor Hospital, Dalian, Liaoning 116024, China)

Abstract: Three different lasers with the wavelengths of 532, 632.8 and 785 nm, were used and have been given a preferable TiO₂-AgNPs basement suited to each wavelength. On this condition, Raman spectra experiment of R6G and serum were conducted. When the lifting speed is up to 200 mm/min, photocatalytic activity of TiO₂ thin films is no longer increased. In the range of 440~600 degrees, Titania crystal is still an anatase structure. Film thickness, temperature and ultraviolet irradiation time have an influence on the growth of silver particles together, 200 mm/min pulling speed, 520 °C calcination temperature and UV irradiation 80 min's condition can give TiO₂-AgNPs basement a better Raman enhancement factor. It is found that the excitation laser with different wavelength has an obvious effect on spectrum. For 532 nm, the enhancement factor of large wave number's spectral peak is significantly higher than that of small wave number, the conclusion is just opposite when laser of 785nm is used. SERSp driven by 632.8nm of the laser wavelength is different form the other two consequences and show uniform enhancement factor between large and small wave number. Paper analyzes fluorescence excitation's contribution to the Raman enhancement may be the main influence factors which lead to the SERP's significant difference.

Key words: Surface enhanced raman scattering; TiO₂; Silver nanoparticles; Photocatalysis; Laser

OCIS Codes: 160.6030; 240.6695; 350.5130

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No. 11074029) 资助

第一作者: 么娟娟 (1990-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为表面增强拉曼光谱. Email: 1027348233@qq.com

导师 (通讯作者): 丁建华 (1954-), 男, 教授, 博士, 主要研究方向为激光光谱在医学与生物学中的应用. Email: dingjh@dlut.edu.cn

收稿日期: 2015-12-02; 录用日期: 2016-02-03

0 引言

喇曼光谱是由印度物理学家 C. V. Raman 于 1928 年发现的一种非弹性散射^[1]. 表面增强喇曼散射 (Surface Enhanced Raman Scattering, SERS) 的信号增强依赖于激光与金属纳米粒子的等离子体共振相互作用及被吸附分子的电荷转移^[2], 携带了分子的振动和转动信息, 相对于荧光光谱具有更高的特异性. 通过测量具有指纹特性信号的样品表面增强喇曼光谱 (Surface Enhanced Raman Spectroscopy, SERSp) 进而得到被测样品分子的成份、含量和精细结构, 具有对样品损伤小、样品处理简单及所需样品量少等优点^[1-2], 该方法作为研究物质结构的分析测试手段而被广泛用于快速检测生物分子的结构、食品安全及癌症的诊断等. 李洁等^[3]利用磁控溅射将银纳米粒子修饰于粗糙银电极表面, 提高电极表面的 SERS 增强效应, 研究了 DNA、碱基和维生素等的喇曼光谱, 获得了一定先关分子的结构及组分信息; 汪长春^[4]等以涂有前列腺特异性抗原 (Prostatespecific Antigen) 的银纳米粒子微球作为 SERS 衬底, 检测了溶液中的三聚氰胺; Sangyeop Lee^[5]等提出了一种 Flresence-SERS 双模式探针快速追踪成像癌细胞的方法. 为了满足 SERSp 分析发展的需求, SERS 基底的研究成为该领域的研究热点, 金属纳米粒子溶胶溶液、组装在固体基底上的金属纳米粒子、纳米刻蚀和模板法为目前 SERS 衬底的主要制备手段^[6].

TiO₂ 作为一种半导体材料, 因其功能多样性受到广泛关注. 最早是以一种白色化工颜料的身份出现在油漆、涂料、化纤、塑料、化妆品及陶瓷等领域, 后被发现具有净化空气、杀菌、除臭的功能, 最近 TiO₂ 光催化氧化处理在难降解有机物 (如染料和农药) 及材料 (如玻璃) 表面自清洁领域受到了广泛关注^[7]. 影响其光催化活性的因素 (薄膜厚度、温度及金属离子掺杂等) 成为研究热点^[8-9], 将 TiO₂ 与贵金属结合制备复合型 SERS 基底的方法已有很多报道. 刘伟^[10]的金属 @ TiO₂ 复合纳米粒子的制备; Li D W^[11]制备了 TiO₂-AgNPs 基底, 发现 TiO₂ 薄膜厚度及形态结构对银纳米粒子的大小和密度有很大的影响. 陶文玉等利用银纳米球壳阵列检测对巯基苯胺分子时, 发现 532nm 及 785nm 激光对应得出的 SERS 谱峰的相对强度发生了很大变化^[12].

在此基础上, 本文进一步优化影响 TiO₂ 对光催化银纳米粒子活性的因素, 比较分析染料探针分子罗丹明 6g 喇曼光谱获得膜厚、煅烧温度及光催化时间对其催化银纳米粒子活性的影响, 测试 3 种不同波长激光激励下的 R6g 和血清喇曼光谱, 比较不同波长激光检

测结果的差异, 为该基底进一步应用于血清喇曼光谱检测及癌症筛查提供参考.

1 实验

1.1 前期准备

1.1.1 TiO₂-AgNPs 基底的制备

1) 涂膜: 以洁净的普通载玻片为载体, 在 TiO₂ 溶液 (呈浅黄色透明状, 无沉淀和悬浮物) 中通过浸渍-提拉法 (溶胶-凝胶法) 获得不同厚度的湿膜, 厚度由提拉镀膜机设定的提拉速度决定. 湿膜在空气中干燥, 呈透明状. 由浸涂法理论可知, 提拉速度越快薄膜越厚. 其单次成膜的厚度与提拉速度的关系为

$$t = k(\eta \cdot v / \rho \cdot g)^{1/2} \quad (1)$$

式中, t 为膜厚, η 为 TiO₂ 溶液粘度, ρ 为溶胶密度, v 为提拉速度, g 为重力加速度, k 为比例常数.

图 1 为 $v^{1/2}$ 与 t 的实验结果关系, 提拉制膜仪速度 5 个点分别对应提拉仪显示的提拉速度为 14.34、57.39、129.13、229.57 及 358.70 mm/min, 纵坐标为用椭圆偏仪检测 TiO₂ 膜经煅烧退火后的膜厚数据. 图 1 显示提拉速度在 50 mm/min ~ 360 mm/min 范围内, 其方根与膜厚存在很好的线性关系. 表明浸涂法理论可用于不同提拉速度下膜厚的确定.

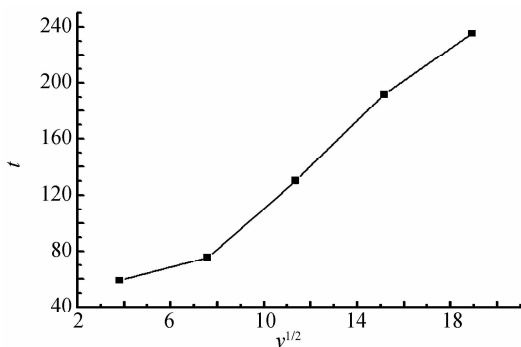


图 1 $v^{1/2}$ 与 t 的关系

Fig. 1 The scatter plot between $v^{1/2}$ and t

2) 煅烧: 提拉法获得的 TiO₂ 膜为无定型或非晶态, 并无光催化 Ag 纳米粒子的效果. 在适当的温度下 (如 440、480、520、560 及 600 °C 等) 煅烧, 使其由无定型或非晶态转变为具有较高催化活性的锐钛矿晶型.

3) 光催化: 将煅烧后纳米晶态化的 TiO₂ 膜的玻璃基板放入 3 mmol/L 硝酸银溶液中, 置于波长 254 nm 紫外灯构成的暗箱中 (距离紫外灯灯管的垂直距离为 9 cm), 经不同时间紫外灯 (6W) 照射, TiO₂ 薄膜上生长有不同大小及间距的 AgNPs, 形成 TiO₂-AgNPs 的 SERS 基底.

1.1.2 SERS 基底区域灵敏度测试

进行喇曼光谱测试时, 以载玻片为载体的整个基底切割为 5 mm 边长的正方形玻璃片后使用, 为避免

基底本身喇曼活性差异对后续实验的影响,需要验证基底整个区域内喇曼灵敏度的均匀性. 具体方法为:将前期准备工作得到的 TiO₂-AgNPs 基底均匀分割成 3 部分,并放入 R6g(10⁻⁶ mol/L)溶液中浸泡 30 min,以 R6g 的 SERSp 探讨载玻片整个区域内喇曼增强效果的均匀性. 结果如图 2.

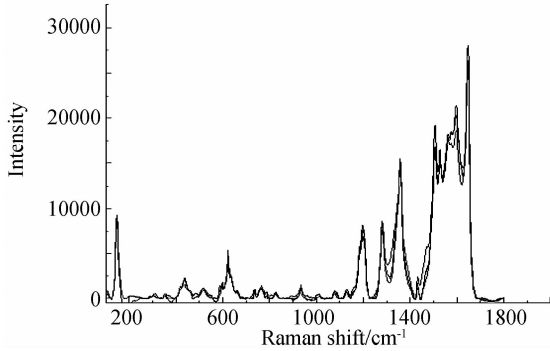


图 2 同一玻璃基底 3 个不同区域处 R6G 的喇曼光谱
Fig. 2 SERSp of R6g from three different areas on the same glass SERS substrate

图 2 分别对应同一基底的 3 个不同区域的 R6g 的 SERSp. 光谱采集时选用 532 nm 激光,激光入射功率为 1.25 mW,积分时间 3 s,采样 1 次. 为了减小误差,实验中每个样品取 10 个点进行喇曼测试,所得喇曼谱线为 10 个点所得数据的平均值. 所得 10 个点处喇曼光谱,每个特征峰的相对强度并无明显差异,即喇曼增强效果差异不明显.

由图 2 可看出在 R6g 特征峰(1650、1597、1509、1360、1310 及 1184 cm⁻¹)的差异,特征峰处喇曼信号强度差异如表 1. 特征峰处喇曼信号强度的均方偏差最大为 8.9%. 可见同一条件所得基底在其整体范围内具有较好的均匀性,后续试验中的切割使用能保证基底较好的均匀性.

表 1 R6g 特征峰对应喇曼信号强度及其偏差

Table 1 The dependence of SERS intensity at characteristic peaks and standard deviation

Peak /cm ⁻¹	SERS intensity / (a. u.)			SD /cm ⁻¹ /%	
1 184	7 568	6 938	8 170	616.1	8.1
1 310	8 264	6 927	7 828	681.9	8.9
1 360	14 544	14 371	14 820	226.5	1.6
1 509	15 524	15 618	17 770	1 270.5	7.8
1 597	20 180	21 387	18 556	1 420.9	7.1
1 650	23 500	23 455	26 106	1 517.5	6.2

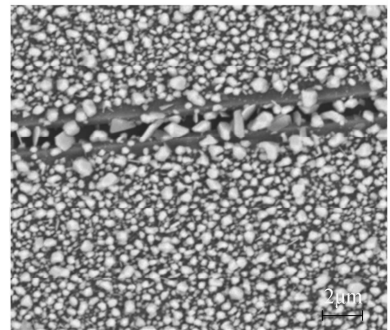
1.2 TiO₂ 光催化 AgNPs 的影响因素

1.2.1 TiO₂ 膜厚

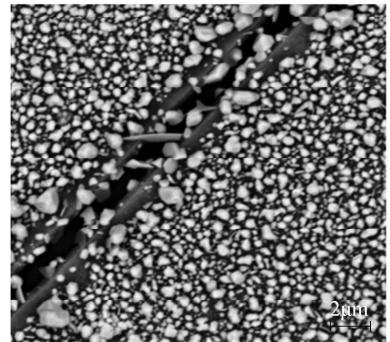
TiO₂ 膜太薄时,不利于锐钛矿晶体的形成,紫外光容易穿透,光的利用率低;提拉速度过快即膜过厚,光的透过率下降,且膜内层的有机物在高温煅烧时逸出,导致膜断裂严重. 由于光吸收饱和效应、电子传输

过程中湮灭的存在,当膜厚与特征厚度(约等于耗尽层的厚度)相当时^[13],光催化活性较其他厚度高,即使提拉速度超过一定值(200 mm/min)^[14]时,TiO₂ 的光催化活性不再增加.

图 3 为提拉速度 100 mm/min 和 200 mm/min 对应的银纳米粒子的扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)图像. 图中,TiO₂ 裂缝间银纳米粒子颗粒较其它位置处大,且粒子形状不规则. 裂缝以外位置粒子大小比较均匀. 为了更准确的得出不同厚度膜对应银纳米粒子的粒径及间距,每幅图随机选取一个银粒子,以其为中心,在其周围共选取 40 个粒子,用 SmileView 对两幅图中的银纳米粒子粒径及粒子间距进行统计. 统计结果见表 2.



(a) SEM images of AgNPs deposited on TiO₂-film with 100mm/min lift speed



(b) SEM images of AgNPs deposited on TiO₂-film with 200mm/min lift speed

图 3 不同厚度膜被紫外光照射 60 min 后银纳米粒子 SEM 像

Fig. 3 SEM images of AgNPs deposited on TiO₂-film with different thickness after UV irradiation for 60 min

从表 2 中可以看出提拉速度 200 mm/min 时(对应膜厚的饱和值),所得银粒子粒径比 100 mm/min 对应 AgNPs 增加了 1.96%,即膜厚达到饱和值后粒子粒径变化变缓. 粒子的均方差比银粒子粒径小 25%,说明此方法得到的银纳米粒子尺寸较为均匀;此外,粒子间距减小约 10 nm,变化较大且粒子间距在不同粒子间波动较大,即,两组基底喇曼活性的差异由粒子间距的差别引起;同一基底不同位置处喇曼增强效果的差异主要由粒子间距的不均匀引起.

表 2 SmileView 对银纳米粒子粒径的统计结果

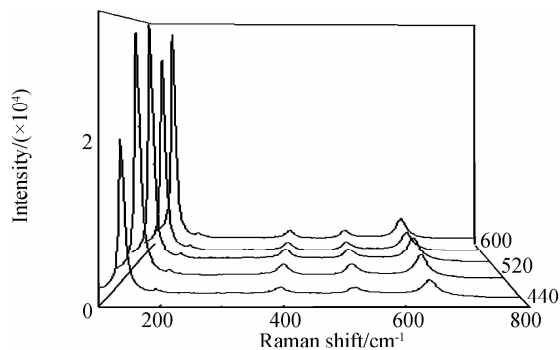
Table 2 The statistical results of the size of AgNPs by SmileView

Pulling rate /(mm · min ⁻¹)	Average size /μm	MSE /μm	Partide number	interparticle distance/μm	MSE /μm
100	0.163	0.065	40	0.054	0.021
200	0.167	0.043	40	0.042	0.016

1.2.2 煅烧温度对 TiO₂ 光催化 AgNPs 的影响

提拉后得到的 TiO₂ 膜经煅烧,晶型和表面形貌随煅烧温度和煅烧时间的改变规律性变化.通过调节煅烧温度和煅烧时间、改变 TiO₂ 的晶型和形貌进而得到喇曼增强效果较好的基底.以提拉速度 200 mm/min 获得湿膜在空气中静置干燥,放入高温加热炉中煅烧 1 h,光催化 60 min.以载玻片为载体,TiO₂ 在 400 °C 开始结晶,设定煅烧温度分别为 440、480、520、560 及 600 °C.

首先,对煅烧后未经光催化的 5 个玻璃基 TiO₂ 样品进行喇曼测试,选用 532 nm 激光,激光入射功率 1.25 mW,采样 1 次,积分时间 3 s.结果见图 4.

图 4 未经光催化的五个玻璃基 TiO₂ 样品的喇曼光谱Fig. 4 Raman spectra of TiO₂ film without UV irradiation

由图 4 可知,5 个样品的喇曼光谱未出现金红石相 448 cm⁻¹ 处的特征振动峰,表示 TiO₂ 膜在 440 至 600 °C 温度范围内煅烧后晶型均部分转化为具有较高光催化活性的锐钛矿相,且锐钛矿相均未向金红石晶型转变,说明导致 5 组基底具有不同增强效果的原因不是 TiO₂ 晶型的差异,而是其形貌随温度的变化^[15]. 纳米尺寸效应导致 5 个喇曼谱 143 cm⁻¹ 特征峰向低波数方向发生微移. 温度改变影响粒子尺寸及粒子间分散性. 图 4 中,煅烧温度由 440~600 °C 变化时,143 cm⁻¹ 处的半峰宽分别为 5.65 cm⁻¹、5.62 cm⁻¹、5.62 cm⁻¹、5.39 cm⁻¹ 和 5.17 cm⁻¹,半峰宽逐渐减小但总体变化较小,说明 600 °C 以下温度范围内,TiO₂ 晶粒随温度升高逐渐长大,光催化活性会随之变化,但粒径变化较小.

在 440~600 °C 范围内,TiO₂ 晶型及粒径不是影响其光催化银纳米粒子的主要原因,而是 TiO₂ 纳米颗粒的分散性. 遵循热力学定律以及定向附着生长机理,随煅烧温度升高,锐钛矿相结构的纳米颗粒由单分散的粒子逐渐团聚形成二次颗粒最后晶粒间界面消失、

相互熔融,是一个比表面积减小,光催化活性减小的过程. 图 5 为不同温度下所得基底对应 R6g 的喇曼光谱. 520 °C 所得 TiO₂-AgNPs 基底具有较好的喇曼活性,但此温度并不对应 TiO₂ 光催化活性最高值,而是该温度下,AgNPs 粒径和间距有助于电场强度的增加. 因此,存在部分二次单晶^[15] 的 TiO₂ 锐钛矿结构光催化获得的银纳米粒子喇曼增强效果较好.

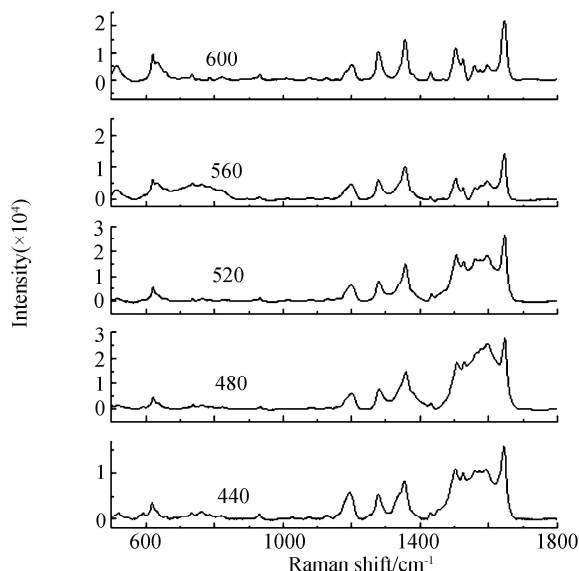


图 5 不同温度下基底对应 R6g 的喇曼光谱

Fig. 5 Raman spectra of R6g using basement which got in different temperatures

1.2.3 紫外灯照射时间对 TiO₂ 光催化 AgNPs 的影响

紫外灯照射 60 min 时间内,随光照时间的增加,银纳米粒子迅速生长变大覆盖 TiO₂ 膜表面,粒子的尺寸逐渐变大,变化范围较大,而粒子间距随光照时间的增加减小程度不明显. 此过程中粒子尺寸和间距的变化均使基底喇曼增强效果增加. 粒子尺寸和间距的变化共同影响 TiO₂-AgNPs 基底的增强效果:Tian^[16] 曾报道金纳米粒子间隔 2 nm 时,电场强度随金纳米粒子粒径的变化规律. 当粒子大小为 60 nm 时,局域电场强度随粒子间距由 1~13 nm 增加迅速减弱^[11].

此外,光照时间由 60 min 增加 90 min 时,SERS 信号强度逐渐增加,但当置于紫外灯下更长时间至 120 min 时,信号强度发生衰减.

实验结果与理论符合,说明光照时间超过一定范围时,粒子尺寸成为限制其喇曼活性的主要约束条件.

1.3 激光波长对 SERS 性能影响

同等条件下(如激光功率、光栅、采集时间等),激励波长越短,喇曼信号越强. 但并非所有样品在进行喇曼测试时选取短波长都是恰当的. 同种物质在不同波长激光下有着不同的喇曼响应,即喇曼信号的强度和特征峰的相对强度之间存在明显差异^[12]. 综上所述,在基底确定的情况下,为了获取较好的喇曼谱图. 选取

激发光波长时不仅要避开荧光对待测物质喇曼信号的干扰,而且要根据待测物质的不同选取合适的激发光.

图 6 为同一基底(提拉速度 200 mm/min,于 480 °C 下煅烧 60 min,紫外光照射 60 min)分别在 532、632.8 和 785 nm 三种不同激光下测得 10⁻⁶ mol/L 罗丹明 6g 的 SERS 谱图.采用激发波长为 532 nm 的激光测量时,激光功率为 0.1 mW,积分时间为 3 s;采用激发波长为 632.8 nm 的激光测量时,激光功率为 0.328 mW,积分时间为 10 s;采用激发波长为 785 nm 的激光测量时,激光功率为 2 mW,积分时间为 10 s.仅从喇曼增强系数而言(考虑到激励光束强度),选用 532 nm 激发光较好,可使 SERS 基底的增强效果得到更好表达.但是

激发光为 532 nm 和 785 nm 时,荧光对罗丹明 6g 的喇曼信号存在明显干扰,在荧光作用下,532 nm 对应罗丹明 6g 的 SERS 谱图在 1200~1600 cm⁻¹波数范围内被抬升,1 509 与 1 597 cm⁻¹两处特征峰区分不明显;785 nm 激励时,波数小于 1 100 的荧光比较强,波数大于 1 200 时检测不到荧光;另外,荧光对波数 500~2 000 范围内各个波峰增强的影响不一致,不利于利用波峰的高度进行定量分析.虽然 632.8 nm 激光激励有比较高的自发荧光,但波数 500~2 000 正好处于自发荧光波包顶部比较平坦的部位,对波数 500~2 000 范围内各个波峰的增强影响比较均一,适用于利用波峰的高度进行相对定量分析^[17].

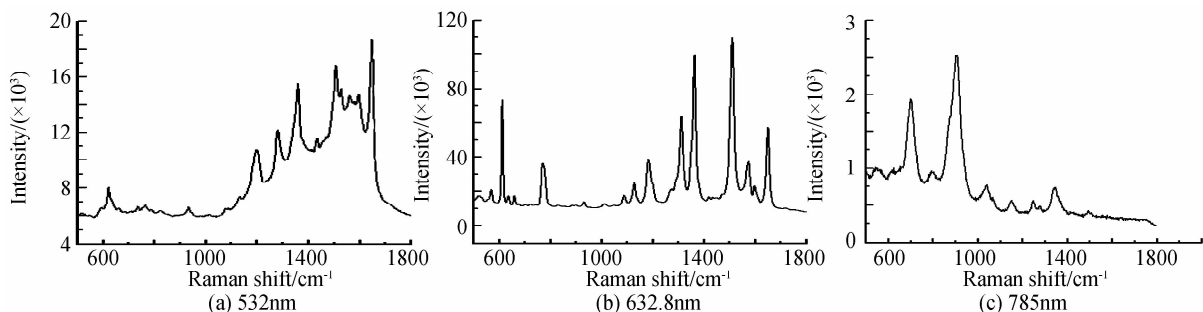


图 6 3 种不同激光下 R6g 的 SERS 谱图
Fig. 6 SERSp of R6g under three different lasers

进行正常人血清的喇曼测试时,3 种不同激光对应的喇曼谱图如图 7,与上述 3 种激光下 R6g 的喇曼谱图具有相同的实验结果,考虑喇曼增强效果并避免

荧光干扰,632.8 nm 激发光能够充分发挥 SERS 基底的功能.

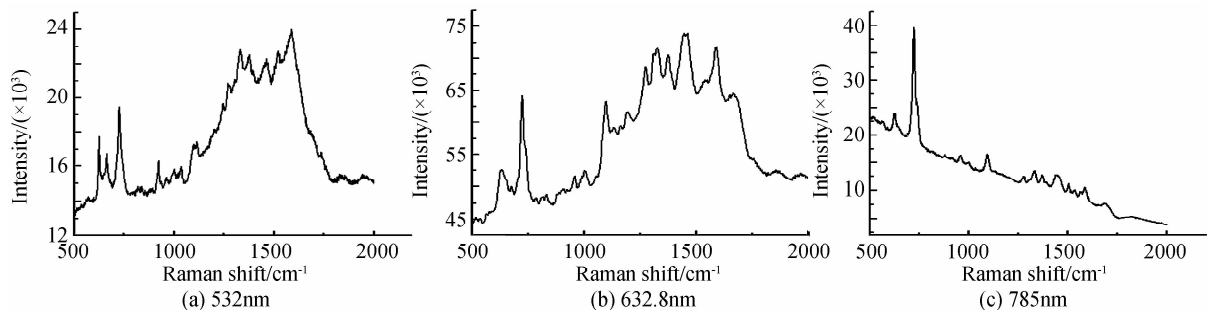


图 7 3 种不同激光下血清的 SERS 谱图
Fig. 7 SERS spectra of health persons serum under three different lasers

2 结论

本文制备了 SERS 基底,分析了同一条件下制备出的 TiO₂-AgNPs 基底在喇曼测试时的均匀性.从膜厚、煅烧温度和光催化时间 3 个方面研究了其对 TiO₂ 光催化银纳米粒子的影响.研究发现:TiO₂ 膜厚达到 200 mm/min 时,其光催化活性不再随膜厚增加,即达到饱和值,银粒子成长速率较缓慢,对应基底差异主要在于粒子间距.TiO₂ 膜在 440~600 °C 范围内煅烧后,晶型完全为锐钛矿相且晶粒尺寸无明显变化,颗粒间的团聚和熔融影响 Ag 粒子生长.膜厚、温度和紫外灯

照射时间共同影响银粒子的粒径和粒子间距,200 mm/min 提拉速度、520 °C 煅烧温度及紫外光照射 80 min 条件下获得的 TiO₂-AgNPs 基底具有较好的喇曼增强效果,可为 SERS 检测提供良好的基底.同一基底对罗丹明 6g 或健康人血清进行 SERSp 测试,选用 632.8 nm 波长激光激励样品时,自发荧光对各喇曼谱峰的增强效果均一,有利于 SERSp 的定量分析.

参考文献

- [1] NOH M S, JUN B H, KIM S, *et al.* Magnetic surface-enhanced Raman spectroscopic (M-SERS) dots for the identification of bronchi alveolar stem cells in normal and lung cancer mice[J]. *Biomaterials*, 2009, **30**(s23-24):3915-3925.
- [2] VIRKLER K, LEDNEV I K. Forensic body fluid

- identification: The Raman spectroscopic signature of saliva[J]. *Analyst*, 2010, **135**(3): 512-517.
- [3] LI Jie. Optimization of SERS active substrates and it's application in biomolecular analysis [D]. Beijing: Capital Normal University, 2007:1-2.
李洁. SERS 活性体系的优化及其在生物分子研究中的应用 [D], 北京: 首都师范大学, 2007:1-2.
- [4] WANG Chang-chun. Detecting trace melamine in solution by SERS using Ag nanoparticle coated poly (styrene-co-acrylic acid) nanospheres as novel active substrates [J]. *Langmuir*, 2011, **27**(23):14539-14544.
- [5] LEE S. Fabrication of SERS-fluorescence dual modal nanoprobe and application to multiplex cancer cell imaging. *Nanoscale*[J]. 2011, **4**(1):124-129.
- [6] DONG Qian-min, YANG Yan-min, LIANG Pei. *et al.* Research on substrates of Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) and their applications on biomedicine and environmental analysis [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2013, **33**(6):1547-1552.
董前民, 杨艳敏, 梁培, 等. 表面增强喇曼散射(SERS)衬底的研究及应用[J]. *光谱学与光谱分析*, 2013, **33**(6):1547-1552.
- [7] YIN Hong, ZHAO Yong-nian, HE Zhi, *et al.* The Raman spectra of TiO₂ nano thin films [J]. *Journal of Light Scattering*, 2002, **13**(4):231-234.
殷红, 赵永年, 何志, 等. 纳米 TiO₂ 薄膜的喇曼光谱[J]. *光散射学报*, 2002, **13**(4):231-234.
- [8] ZHU Liang-jun, CUI Yu-min. Primary factors influencing photocatalytic activity of TiO₂ thin films [J]. *Tianjin Chemical Industry*, 2008, **22**(2):22-24.
朱良俊, 崔玉民. 影响 TiO₂ 薄膜光催化活性的主要因素[J]. *天津化工*, 2008, **22**(2):22-24.
- [9] WANG Jian-qiang, XIN Bai-fu, YU Hai-tao, *et al.* Raman spectroscopy of titanium dioxide photocatalyst [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2003, **24**(7):1237-1240.
王建强, 辛柏福, 于海涛, 等. TiO₂ 系列光催化剂的喇曼光谱 [J]. *高等学校化学学报*, 2003, **24**(7):1237-1240.
- [10] LIU Wei. Preparation of metal @ TiO₂ core @: shell nanoparticles and SERS research [D]. Suzhou: Suzhou University Press, 2011.
- 刘伟. 金属@TiO₂ 核壳纳米粒子的制备及 SERS 研究 [D]. 苏州: 苏州大学出版社, 2011.
- [11] LI Da-wei, PAN Lu-jun, WU Shi-fa, *et al.* Controlled preparation of uniform TiO₂-catalyzed silver nanoparticle films for surface-enhanced Raman scattering [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 2013, **117**, 6861-6871.
- [12] TAO Wen-yu. Design and fabrication of noble metal micro-nano structures and their SERS properties [D]. Anhui: University of Science and Technology of China, 2014:61-65.
陶文玉. 贵金属微纳米结构的设计与制备及其 SERS 性质研究 [D]. 安徽: 中国科学技术大学, 2014:61-65.
- [13] TANG Da-pei, GAO Qing, JIANG Xiao-yu. Structure and photocatalytic activity of TiO₂ thin films [J]. *Materials Review*, 2006, **20**(z1):62-64.
唐达培, 高庆, 江晓禹. TiO₂ 薄膜的结构和光催化活性研究 [J]. *材料导报*, 2006, **20**(z1):62-64.
- [14] DENG Yue, WU Shi-fa, LI Rui. Comparative study of three SERS-active substrates based on AgNPs [J]. *Journal of Light Scattering*, 2015, **3**: 231-238.
邓悦, 吴世法, 李睿, 等. 三种不同银纳米粒子 SERS 基底比较研究 [J]. *光散射学报*, 2015, **3**:231-238.
- [15] ZHAO Bin, LIN Lin, CHEN Chao, *et al.* Research on the phase transition and morphological evolution behaviors of Titania/Titanate nanomaterials by calcination treatment [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2013, **7**(D):93-101.
赵斌, 林琳, 陈超, 等. 焙烧处理下 TiO₂/钛酸盐纳米材料晶型和形貌的变化规律研究 [J]. *化学学报*, 2013, **7**(D):93-101.
- [16] LI Li-mei, FANG Ping-ping, YANG Zhi-lin, *et al.* Size dependent SERS activity of gold nanoparticles studied by 3D-FDTD simulation [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2009, **29**(5):1222-1226.
李丽美, 方萍萍, 杨志林, 等. 三维时域有限差分法计算金纳米尺寸与 SERS 活性的关联 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2009, **29**(5):1222-1226.
- [17] WU Shi-fa. The development of Raman fingerprint unified screening research for the lung cancer and early breast disease with serums [R]. Proceeding of Tianjin 2015 Nobel prize winner medical summit and International Symposium on cancer research, 2015. **05**:08-10.