双功能金属纳米粒子在表/界面催化反应SERS研究中的应用

赵亚然, 谢微*

南开大学化学学院, 先进能源材料化学教育部重点实验室, 天津 300071

*通讯作者, E-mail: wei.xie@mail.nankai.edu.cn

收稿日期: 2018-10-29; 接受日期: 2018-12-04; 网络版发表日期: 2019-02-28

国家自然科学基金(编号: 21775074, 51601098)和天津市自然科学基金(编号: 17JCQNJC05400)资助项目

摘要 研究反应物在金属催化剂表/界面的变化是探索非均相催化反应机理、合理设计高性能催化剂的基础。表面增强拉曼光谱(SERS)具有表面选择性强、特异性高、灵敏度高等特点, 可以实时、无标记地检测金属表面的化学反应过程。本文总结了同时具有SERS活性和催化活性的双功能金属纳米粒子的制备方法, 如化学吸附和静电吸附组装方法以及化学还原和化学置换等方法, 并介绍了双功能金属纳米粒子在SERS原位研究对硝基苯硫酚(4-NTP)还原、光催化对氨基苯硫酚(4-ATP)氧化、CO氧化和二氯乙烯加氢脱氯等表/界面催化反应中的应用, 最后总结了研究中存在的问题并对其进行展望。

关键词 SERS, 双功能纳米粒子, 非均相催化反应, 表/界面化学, 原位表征

1 引言

在非均相催化反应中, 研究反应物在金属催化剂表/界面的变化对于探究反应机理、设计高效催化剂起着至关重要的作用, 其关键是利用原位表征技术对变化过程进行观测^[1]。但是由于非均相催化反应体系比较复杂^[2], 例如, (1) 包含复杂的固/液或固/气界面; (2) 化学反应只发生在催化剂表面; (3) 反应中间体很难分离和提纯。所以使得一些原位检测技术受到限制。例如, 红外光谱容易受到水的信号影响, 不能原位表征水溶液中的反应^[3]; 紫外-可见吸收光谱不能提供化合物的组成信息^[4]; 而X射线吸收光谱往往需要复杂的反应装置才能应用于液体测试中^[5]。此外, 这些光谱表

征技术均不具有表面选择性, 不能专一并有效地反映金属催化剂和反应体系界面处的变化。

表面增强拉曼光谱(SERS)是一种基于金、银、铜等金属纳米基底的分子振动光谱技术^[6-11]。当光与金属基底作用时, 金属表面的自由电子会发生集体振荡, 当光的频率接近基底的固有电子振荡频率时, 会产生表面等离激元共振(surface plasmon resonance, SPR), 使金属表面产生增强的电磁场, 而处于这个电磁场之中的检测物分子会产生增强的拉曼散射信号^[12,13]。利用SERS检测金属纳米粒子表面的非均相催化反应时具有明显优势: 首先, SERS具有表面选择性, 只有当检测物距离基底表面非常近的时候其信号才能被增强(主要来源于界面单层或亚单层分子的信

引用格式: Zhao Y, Xie W. SERS detection of heterogeneous reactions at catalytic interfaces using bifunctional metal nanoparticles. *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 801–810, doi: [10.1360/N032018-00232](https://engine.scichina.com/doi/10.1360/N032018-00232)

号)^[14,15], 因此可专注检测催化剂表面的化学反应, 不受多相体系中其他组分的干扰; 其次是特异性高, 能够对不同的分子进行指纹识别, 可以同时催化反应中的不同组分进行成分分析, 无需分离纯化; 并且, SERS具有很高的灵敏度, 能够实现快速无标记检测^[16]; 另外, SERS测试不受水的干扰, 相比红外光谱更适合用于含水催化体系的研究. 但是, 传统的催化剂如Pt、Pd等只有在特定的体系或检测环境中才有SERS增强效果^[17], 用于实际分析检测罕见报道; 而常用的增强基底如尺寸大于20 nm的Au、Ag纳米粒子也仅在特定条件, 如在光、电等外场作用下, 才具有催化活性^[18]. 因此, 为了观测常规催化剂表面的化学反应, 关键是要构筑一种同时具备SERS活性和催化活性的双功能金属纳米结构, 借助基底产生的增强电场, 吸附在催化剂表面的分子的拉曼信号会得到显著增强.

除此之外, 具有等离激元活性的金属(如Au、Ag)在光照射时, 由于对光的吸收能够产生热载流子, 能够诱导或激发表面反应的进行^[19-21], 所以这些金属既可以作为SERS基底, 又可以同时作为光催化剂.

本文总结了双功能金属纳米粒子的制备方法及其特点, 并利用原位SERS和双功能金属纳米粒子对几类催化反应进行了观测, 研究了反应物分子在催化剂表/界面的变化过程, 探讨了不同反应的机理.

2 双功能金属纳米粒子的制备

双功能金属纳米粒子一般由以下两部分组成: (1) 具备SERS活性的金属, 如Au、Ag、Cu等, 也可以是Fe₃O₄或SiO₂内核外包覆一层金或银, 起到SERS增强的效果; (2) 具备催化能力的金属, 如小颗粒的金和银, 金属钯、铂等. 将催化剂和SERS基底结合, 借助基底的拉曼增强作用, 可以有效增强催化剂表面分子的拉曼信号, 进而可以原位研究发生在催化剂表/界面处的催化反应. 这一般分为两种情况: (1) 将SERS活性金属和过渡金属催化剂隔离起来, 仅获得纯过渡金属上的反应信号(见2.1和2.2节); (2) 同时获得SERS活性金属和催化金属结合部位的催化行为(见2.3节). 当然, 有些金属如Ag, 本身既可以作为SERS增强基底, 也可以起到光催化剂的作用, 本节不对此类光催化剂材料进行探讨.

2.1 化学吸附组装

以化学吸附的方式组装多指利用金属催化剂与巯基(-SH)或氨基(-NH₂)的化学作用, 将其组装到SERS基底上面, 但是利用短链的双巯基或者双氨基的分子将基底和催化剂连接起来比较困难, 所以, 我们将Au纳米颗粒(~80 nm)包覆一层超薄的SiO₂ (~1.5 nm), 然后再生长一层(3-巯基丙基)三甲氧基硅烷(MPTMS)单分子层, 利用外层的-SH基团使催化剂颗粒Au (~5 nm)通过S-Au共价键吸附到SERS基底表面, 形成一种三维的“核-卫星”超级结构(图1)^[2].

这种SiO₂包覆的Au纳米粒子(Au@SiO₂)被称为壳层隔绝纳米粒子, 最早由Tian课题组^[22]提出, 化学惰性而且极薄致密的SiO₂层能有效避免Au纳米粒子和待测分子直接接触, 从而避免污染和干扰. 并且SiO₂层对Au纳米粒子周围较强的增强电场并没有明显的削弱, 所以, 此类壳层隔绝纳米粒子可以直接作为增强基底用于增强拉曼光谱(shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy, SHINERS)研究中. 并且, 小颗粒的金和金核之间存在等离激元耦合作用, 使得催化剂Au上的分子信号得到明显增强^[23]. 作为基底的壳层隔绝纳米粒子也不限于纳米颗粒, 例如, Cheng课题组^[24]将金纳米棒包覆一层SiO₂之后, 利用(3-巯基丙基)三乙氧

图1 (a) Au-Au双功能金属纳米粒子的组装示意图; (b) 单个Au-Au“核-卫星”超级结构的透射电子显微镜(TEM)图; (c) Au-Au“核-卫星”超级结构的扫描电子显微镜(SEM)图^[2] (网络版彩图)

Figure 1 (a) Schematic illustration of the assembling process of Au-Au bifunctional superstructures. (b) Transmission electron microscopic (TEM) and (c) scanning electron microscopic (SEM) images of Au-Au superstructures [2] (color online).

基硅烷(APTES)中 $-\text{NH}_2$ 与Au的化学吸附作用力, 将小颗粒Au组装到了基底周围。

2.2 静电吸附组装

当两种金属纳米颗粒所带电荷不同时, 可以利用静电吸附将二者组装到一起^[25]。这种电荷一般取决于金属表面的配体分子, 可以通过使用不同种类配体修饰来改变表面电荷, 常见的修饰正电荷的配体包括聚乙烯亚胺(PEI)^[26]、聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA)^[27]、十六烷基三甲基氯化铵(CTAB)等。带负电荷的配体有柠檬酸根、 BH_4^- 等。例如, Li课题组^[28]对一系列金属如Pt、Pd、PtPd和PtFe合金等, 利用 NOBF_4 进行配体交换, 使其带正电荷, 然后与带负电的壳层隔绝纳米粒子 $\text{Au}@\text{SiO}_2$ 混合, 成功组装了不同类型的多功能金属纳米粒子(图2(a, b))。此种方法使用范围较广, 不需要金属和 $-\text{SH}$ 或 $-\text{NH}_2$ 之间有化学吸附作用力, 甚至纳米催化剂可以是金属氧化物如 CeO_2 和 Fe_3O_4 。Pakkanen等^[29]通过在合成Au纳米颗粒的过程中加入PEI, 使其带正电荷, 然后将其吸附到带负电的 $\text{Au}-\text{Ag}$ 纳米管上。但是, 改变纳米催化剂表面的配体或者对催化剂表面进行配体修饰必然会影响其催化活性, 所以, 人们经常对起到SERS活性的基底进行修饰。

图 2 Au-PtFe“核-卫星”结构静电吸附组装示意图(a)以及SEM、TEM图(b)^[28]; $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ag}-\text{Au}@\text{Ag}$ 结构组装示意图(c)以及SEM图(d)^[26](网络版彩图)

Figure 2 (a) Schematic illustration of electrostatic self-assembly of Au-PtFe core-satellite nanostructures. (b) SEM image of Au-PtFe nanostructures. Inset is the TEM image^[28]. (c) Schematics of the assembling process of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ag}$ core (modified with PEI) and $\text{Au}@\text{Ag}$ satellites. (d) SEM images of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ag}-\text{Au}@\text{Ag}$ nanocomposites^[26] (color online).

例如, Wang等^[26]在磁性基底-银包覆的 Fe_3O_4 表面, 修饰了一层PEI中间层, 从而使基底带上正电荷, 然后与 $\text{Au}@\text{Ag}$ 核壳纳米粒子以静电吸附的方式组装成3D“核-卫星”结构(图2(c, d)).

2.3 杂化(hybrid)纳米粒子的制备

和以上介绍的两种组装方法不同, 杂化纳米粒子一般以SERS基底为基础, 在其表面原位生长具有催化功能的催化剂结构^[30-33], 一般利用化学还原和置换的原理。由于银的还原电势较低($E=0.80 \text{ V vs. SHE}$), 故可以将Au、Pt、Pd等金属置换^[34]。例如, 我们在Au颗粒的表面首先生长一层Ag, 加入 H_2PtCl_4 之后, Ag将Pt置换, 形成了Au-Pt核壳结构。利用同样的方法, 可在核壳结构外生长较小的Au颗粒, 最后得到Au-Pt-Au核壳结构(图3(a, b))^[35], 其中内核Au和表面的Au颗粒由于具有较强的等离激元耦合作用, 从而起到SERS增强的效果, Pt则起到主要的催化作用; Wu等^[36]在包覆了多孔 SiO_2 的Ag纳米方块中滴加 HAuCl_4 , Au^{3+} 首先被Ag置换, 在多孔的 SiO_2 层中形成Au核, Au核继续长大, 从而

图 3 (a, b) Au-Pt-Au合成示意图和TEM图^[35]; (c~e) Ag-AgPd纳米方块的合成示意图、TEM图以及元素分布图^[31]; (f, g) Pd沉积到Au shell的示意图以及SEM图^[42](网络版彩图)

Figure 3 (a) Schematics of preparation of Au-Pt-Au hybrid^[35]. (b) TEM image of Au-Pt-Au hybrid^[35]. (c) Schematic illustration of proposed pathways for the selective deposition of Pd and Ag atoms on Ag nanocubes. (d) TEM image and (e) elemental mapping of Ag-AgPd nanocubes^[31]. (f) Synthesis process and (g) SEM image of SiO_2/Au shell-Pd island^[42] (color online).

在Ag@SiO₂外形成了Au的凸起结构。

另外一种合成方法是采用直接还原的方式, 一般形成核壳结构。例如, Qin课题组^[31]通过抗坏血酸还原AgNO₃和Na₂PdCl₄, 在银纳米方块上沉积了一层AgPd合金(图3(c~e))。当银做基底时, 置换和还原同时存在, 他们通过调控pH至碱性, 可以有效抑制Au³⁺对Ag的置换, 从而在银纳米方块上沉积制备出完整的3~6层Au原子层^[37]。当基底的电子结构发生改变时, 吸附分子的拉曼振动位移也会发生明显的变化^[38~40], 基于此, Wu等^[41]通过在体系中加入2,6-二甲基苯异腈分子, 从原子尺度上研究了Pd在Ag纳米方块上原位沉积的机制, 发现Pd首先形成单原子, 然后再形成cluster。除此之外, Halas课题组^[42]通过H₂还原H₂PdCl₄溶液, 在预先合成好的Au层外面生长了一层Pd岛膜(图3(f, g)); Li等^[43,44]在Au颗粒外分别生长了Pd、Pt、Co、Ni不同的金属层, 通过调节加入金属前驱体的量可以控制壳层的厚度。但是, 当外层金属超过一定的厚度时(~5 nm), 由于其对Au核增强电场的削弱, 使得SERS信号大大的衰减。但是对于Pt, 当直接还原沉积到金属基底上时, 更容易形成纳米颗粒而不是完整的壳层^[45,46]。

3 表/界面催化反应的SERS研究

3.1 对硝基苯硫酚(4-NTP)的还原反应

NaBH₄/H₂还原4-NTP. 在工业生产中, 将硝基苯还原到苯胺是一类重要的催化反应^[47], 在实验研究中经常被作为一种模型反应, 其还原过程可被紫外可见吸收光谱(UV-Vis)监测。将带有-SH的硝基苯(即4-NTP)吸附在双功能基底中催化剂的表面, 形成4-NTP单分子层, 根据硝基和氨基官能团在拉曼位移的不同, 利用SERS即可以原位监测硝基到氨基的还原过程^[48~50]。2011年, 我们以Au-Pt-Au双功能纳米粒子为基底, 通过加入不同含量的还原剂NaBH₄, 成功在拉曼光谱中检测到了4-NTP被还原至对氨基苯硫酚(4-ATP)的过程。随着4-NTP中1340 cm⁻¹ (ν_{N=O})和1570 cm⁻¹ (ν_{C-C})等几处特征峰的消失, 4-ATP的特征峰(1590 cm⁻¹, ν_{C-C})逐渐出现(图4)^[35]。由于Pt是一种非常高效的金属催化剂, 使得这一还原过程时间很短, 当催化剂和NaBH₄混合之后, 反应可能已经结束, 此时并不能原位观察到反应的进行。由于小颗粒的金(*d*<20 nm)是一种温和的催化剂, 因此, 我们选择将其与具有等离激元活性的

图4 4-NTP还原至4-ATP的SERS谱图。通过加入不同含量的NaBH₄, 可以通过SERS观测到-NO₂到-NH₂的转变^[35]
Figure 4 SERS spectra of the reduction of 4-NTP to 4-ATP by adding different volume of NaBH₄ [35].

Au基底组装成壳层隔离的Au-Au“核-卫星”结构, 原位监测了4-NTP的还原过程^[2]。除此之外, 我们还发现, 当没有SiO₂层的隔离时, 4-NTP分子会直接与Au基底发生接触, Au基底由于具有较强的局域表面等离子共振(LSPR)效应, 在激光照射时能够产生大量热电子, 其表面的4-NTP极易得到4个电子变成4,4'-二巯基偶氮苯(DMAB), 但由于大颗粒的Au不具有催化效果(不能提供活化的H原子)^[18], 所以DMAB很难被继续还原使每个N原子继续得到两个电子转变为稳定的4-ATP。而利用致密的SiO₂层将Au基底和催化剂隔离起来, 阻断了4-NTP与Au基底发生作用, 则可以有效避免这一副反应的发生。

如果将具有催化活性的Pt和Au组装到一起, 形成具有Au-Pt界面的结构, 同样可以使金表面的DMAB还原到4-ATP。Zhang等^[51]发现, 在Au-Pt直接接触的“核-卫星”纳米结构中(图5(a)), H₂首先在Pt表面活化, 活化之后的H原子沿着Au-Pt界面, 从Pt转移到Au表面, 金表面的DMAB分子得到H原子和电子, 从而继续被还原为4-ATP。如果Au和Pt由多孔的SiO₂或者TiO₂层隔离起来, 此时部分Au表面和Pt没有直接接触, 那么H原子将无法转移至Au表面, 所以仍然能检测到在Au表面形成的DMAB的信号(图5(b))。此工作充分说明了催化反应和金属催化剂所处表/界面的环境息息相关, 虽然反应结果类似(图5(a, c)), 但是反应机理却截然不同。所以, 利用双功能金属纳米粒子, SERS将成为一种有效的分析表/界面催化反应机理的表征技术。

图 5 4-NTP在不同Au-Pt界面处还原的示意图^[51](网络版彩图)

Figure 5 Schematic illustration of the interfacial effects of the hydrogenation of 4-NTP ^[51] (color online).

为了排除光催化副反应对4-NTP还原过程的干扰, 从而如实检测反应动力学过程, 可以采用微流控反应检测装置对这一反应进行研究^[52,53]. 在我们设计的微流控反应芯片中(图6(a)), 催化剂纳米颗粒Au-Pt-Au溶液和还原剂NaBH₄溶液分别从两个通道进入, 每个通道分别拆分为多个小通道之后交叉汇合, 从而能够使样品高效、快速的混合. 以混合处为反应时间零点, 就可以实现在不同位置处检测不同反应时间下的光谱图^[53]. 谱图采集过程中, 由于样品一直处于流动状态, 成功排除了光照对反应的影响. 在这一反应中, NaBH₄作为一种常用的强还原剂, 在水溶液中容易水解产生H₂, 由于BH₄⁻和H₂均具有还原作用, 人们往往忽略了在反应中真正起还原作用的物种. 在不同反应条件下的SERS检测发现, 当pH<13时, 溶液中真正起到还原作用的是H₂, 反应遵循一级反应动力学(图6(b)), 这也验证了Huang等^[30]发现的在H₂气体氛围中的还原反应为一级动力学过程这一现象. 而只有在碱性条件(pH>13, BH₄⁻的水解被抑制)中, BH₄⁻才作为真正的还原剂, 此时的反应表现为零级动力学过程(图6(c)). 该检测能够识别表/界面反应中真实起还原作用的组分, 表明SERS与微流控技术结合在催化原位表征中的巨大潜力.

光催化4-NTP还原反应. 在表面等离子激元诱导的4-NTP还原反应中, 金属催化剂(如Au或Ag)通过吸收光能可以产生高能的光生电荷(电子-空穴对)^[54,55], 其中产生的热电子可以将吸附在表面的4-NTP还原^[56], 但是由于光生电荷寿命极短、分离效率极低, 使得光

图 6 (a) 微流控芯片实物图以及局部放大示意图; (b) pH=12.7时, 4-NTP还原反应的反应动力学测试; (c) pH=14时, 4-NTP还原反应的反应动力学测试^[53](网络版彩图)

Figure 6 (a) The microfluidic reactor chip used for label-free SERS monitoring of the reduction of 4-NTP on Au-Pt-Au bifunctional nanoparticles (NPs) in aqueous NaBH₄ solutions. Temperature-dependent kinetic SERS monitoring of the reduction of 4-NTP at pH 12.7 (b) and pH 14 (c) ^[53] (color online).

催化4-NTP还原至4-ATP的反应效率较低. 所以, 我们设计了一种Ag的热电子循环过程^[57], 通过加入卤素离子(Cl⁻, Br⁻或I⁻)消耗多余的空穴, 有效避免了电子-空穴的结合, 在不加入任何还原剂的条件下, 实现了4-NTP到4-ATP的转化. 在这一循环中(图7), Ag基底受到光的激发产生的空穴(Ag⁺)与卤素离子形成AgX, 这种光敏材料AgX在光照之后又很快分解成单质Ag, 新生成的Ag又可以继续受光激发产生电子和空穴, 从而形成一个循环. 4-NTP的充分反应得益于热电子与空穴的高效分离, 但是由于Au³⁺和卤素离子不能形成沉淀, 故类似的过程在Au基底中并不能发生. 所以, 相比于其他传统光催化材料^[58,59], 利用这种六电子循环过程, 将Ag催化剂应用到其他类型的催化反应中, 可以有效地实现光能的转化.

3.2 光催化4-ATP氧化反应

局域表面等离子体共振效应(LSPR)诱导的光化学反应中, 除了还原反应, 还有氧化反应, 如吸附在粗糙的Au或Ag基底上的4-ATP在光照时能产生氧化偶联产物DMAB^[19,60-62]. 大量以4-ATP光催化反应为模型的SERS研究发现, DMAB的形成与许多实验因素有关, 如激发波长、激光功率密度、基底类型、溶液pH和环境气氛等. 当选择合适的激发波长并提高激光功率密度时, 由于光电子能量升高, 4-ATP更易发生空穴

图7 Ag在光催化还原4-NTP反应中的热电子循环过程^[57] (网络版彩图)

Figure 7 Schematic illustration of the excitation of hot electrons for the reduction of 4-NTP to 4-ATP ^[57] (color online).

氧化反应生成DMAB^[63]。针对这一反应中的氧化剂, Huang等^[64]通过研究不同环境气氛对反应的影响,发现在O₂条件下, Au/Ag表面被氧化形成的氧化物/氢氧化物等物种起到了氧化剂的作用。所以,当他们把Au表面包覆一层SiO₂层后,氧化反应不能发生,只得到了4-ATP的信号(图8(a)下)。不同的是,对于Ag,由于其表面极易被氧化,所以N₂环境下依然能观察到氧化反应(图8(b)上)。为了更进一步地研究这一氧化机制,通过改变反应的pH,发现当溶液pH较低时, Au/Ag表面的氧化物物种被酸溶解,从而无法氧化4-ATP,这与理论计算的结果相一致^[65,66]。这一研究说明金属表面的氧化物物种是光催化4-ATP发生氧化反应的前提条件。

3.3 Pd催化1,1-二氯乙烯加氢脱氯反应

氯代不饱和烃是地下水中一种常见的有机污染物,将其催化加氢脱氯形成烷烃类,是一种安全、有效的处理方法^[67]。一般认为, Pd催化的降解是一个逐步脱氯/加氢的过程,但是缺少直接的证据^[68]。借助SERS的优势, Halas课题组^[42]利用Au-Pd复合结构,成功地在水溶液中原位观测了1,1-二氯乙烯(1,1-DCE)加氢脱氯的过程(图9)。在通入1,1-DCE和H₂的水溶液之后, 1,1-DCE通过 π 键/ σ 键吸附在Pd表面,脱氯形成亚乙烯基吸附产物,通过加氢之后形成乙烯基中间产物,乙烯基进一步加氢形成吸附的乙烷,脱附后形成最终产物乙烷。他们考察了1,1-DCE和H₂的浓度对反应的影响,同时发现副产物如乙烯二聚体或其他氯代烷烃会覆盖催化活性位点,使反应速度降低。此工作利用SERS在水溶

图8 (a) 4-ATP在Au纳米颗粒和二氧化硅包覆的金纳米颗粒上的拉曼谱图; (b) 4-ATP在不同基底和不同气体环境中的拉曼谱图^[64] (网络版彩图)

Figure 8 (a) Raman spectra of Au(111)/4-ATP/Au NP (top) and Au(111)/4-ATP/Au@SiO₂ NP (bottom) junctions. (b) Raman spectra of Ag film/4-ATP/Au NP and Au film/4-ATP/Ag NP junctions recorded in N₂ atmosphere and in air ^[64] (color online).

图9 1,1-二氯乙烯(1,1-DCE)加氢脱氯反应过程示意图^[42] (网络版彩图)

Figure 9 Proposed surface intermediates of 1,1-DCE and H₂ under reactive conditions on Au-Pd SERS substrate based on spectroscopic results ^[42] (color online).

液中原位观测了化学反应的进行,并检测到了吸附的中间产物,为地下水的清洁提供了可能的途径。并且这种可靠的原位检测技术有望应用于更广阔的领域,如电化学催化氧化还原反应、生物质转化、质子交换薄膜燃料电池等。

3.4 CO氧化

CO氧化是一类具有重要工业应用价值的反应^[69],同时,由于其反应体系简单、产物单一,能吸附于金属基底表面,所以经常在SERS中被用作模型反应来研究^[45,70]。在最近的工作中, Li课题组^[28]利用SHINERS结构,原位监测了CO分别在PtFe合金和Pd表面的氧化过程(图10)。发现当催化剂是PtFe合金时(图10(b)), Fe

图 10 (a) CO在SHINERS结构上的氧化过程示意图; (b) PtFe和Fe催化CO氧化的SHINERS谱图; (c) 不同温度下, Pd催化CO氧化的SHINERS谱图^[28] (网络版彩图)

Figure 10 (a) SHINERS detection of CO oxidation over metal nanocatalysts. (b) SHINERS spectra of CO oxidation over the PtFe nanoalloy and the Pt monometallic nanocatalyst at 30°C. (c) SHINERS spectra of CO oxidation over Pd nanocatalysts with a gas ratio of CO/O₂=1/10 at different temperatures^[28] (color online).

可以削弱CO在Pt上的吸附(Pt-C, 397和485 cm⁻¹), 并同时可以活化O₂产生氧吸附物种O₂²⁻ (870和951 cm⁻¹)和O₂⁻ (1158 cm⁻¹), 吸附的CO和O₂在室温下即可发生反应, 过程遵循Langmuir-Hinshelwood机理. 对于Pd催化的体系(图10(c)), 氧吸附活性物种只有在CO脱附之后才能被检测到, 所以是CO吸附分子和O₂分子间发生反应, 说明其符合Eley-Rideal机理. 利用SERS研究了不同种类催化剂表/界面的反应机理, 从而为设计高性能的催化剂提供了理论指导.

3.5 其他催化反应

除了以上介绍的双功能金属纳米结构之外, 也包括Au/Ag增强基底和金属硫化物^[71,72]/氧化物^[73]/卤化物^[74]形成的纳米结构, 如Yang等^[71]制备的Au-CdS核壳结构具有较强的SERS信号和较好的光催化性能, 可用于检测甲基蓝的降解以及光催化4-NTP生成DMAB等反应; Cai等^[72]利用Au-CuS复合结构原位SERS观测了罗丹明B (R6G)降解的过程. 不仅如此, Ag本身作为一种双功能金属, 人们能够利用SERS原位观测一些光催化反应过程, 如甲基蓝降解和结晶紫降解等过程^[75,76].

4 总结与展望

金属催化剂表/界面的研究对于探究催化反应机理、合理设计高活性催化剂具有重要意义, 通过有效地设计和组装双功能金属纳米粒子, SERS原位监测催化剂表/界面的化学反应具有特殊的优势. 但是, 目前将双功能金属纳米粒子应用到原位SERS研究催化反应仍受限于几类模型反应中, 这是因为: (1) 在实际的反应中, 反应条件相对严苛, 需要控制温度、压力、酸碱度、溶剂等, 而条件的改变极有可能导致双功能金属纳米粒子在反应过程中团聚; (2) SERS只能增强距离基底很近的分子的信号, 所以目前大多检测到的分子都带有-SH、-NC、-SCN等能够吸附在金属表面的基团, 而实际反应中不带有这种基团的分子可能很难被检测到. 因此, 我们需要寻找合适的方法扩展SERS在更多实际的化学反应中的应用, 如通过分子修饰, 将不含特定官能团的分子捕获到金属表面, 从而增强其拉曼信号.

参考文献

- Kim H, Kosuda KM, Van Duyne RP, Stair PC. *Chem Soc Rev*, 2010, 39: 4820–4844
- Xie W, Walkenfort B, Schlücker S. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 1657–1660
- Richner G, van Bokhoven JA, Neuhold YM, Makosch M, Hungerbühler K. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13: 12463–12471
- Chowdhury B, Bravo-Suarez JJ, Mimura N, Lu J, Bando KK, Tsubota S, Haruta M. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 22995–22999
- MacLennan A, Banerjee A, Hu Y, Miller JT, Scott RWJ. *ACS Catal*, 2013, 3: 1411–1419
- Stiles PL, Dieringer JA, Shah NC, van Duyne RP. *Annu Rev Anal Chem*, 2008, 1: 601–626
- Xie W, Schlücker S. *Chem Commun*, 2018, 54: 2326–2336
- Zong C, Xu M, Xu LJ, Wei T, Ma X, Zheng XS, Hu R, Ren B. *Chem Rev*, 2018, 118: 4946–4980
- Li JF, Zhang YJ, Ding SY, Panneerselvam R, Tian ZQ. *Chem Rev*, 2017, 117: 5002–5069

- 10 Moskovits M. *J Raman Spectrosc*, 2010, 36: 485–496
- 11 Reguera J, Langer J, Jiménez de Aberasturi D, Liz-Marzán LM. *Chem Soc Rev*, 2017, 46: 3866–3885
- 12 Ding SY, You EM, Tian ZQ, Moskovits M. *Chem Soc Rev*, 2017, 46: 4042–4076
- 13 Schlücker S. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 4756–4795
- 14 Xie W, Schlücker S. *Rep Prog Phys*, 2014, 77: 116502
- 15 Cardinal MF, Vander Ende E, Hackler RA, McAnally MO, Stair PC, Schatz GC, Van Duyne RP. *Chem Soc Rev*, 2017, 46: 3886–3903
- 16 Nie S, Emory SR. *Science*, 1997, 275: 1102–1106
- 17 Zhong QL, Wang XC, Zhang L, Zhang XH, Xiang J, Ren B, Tian ZQ. *Acta Chim Sin*, 2003, 61: 1960–1964 (in Chinese) [钟起玲, 王小聪, 章磊, 张小红, 向娟, 任斌, 田中群. 化学学报, 2003, 61: 1960–1964]
- 18 Mukherjee S, Libisch F, Large N, Neumann O, Brown LV, Cheng J, Lassiter JB, Carter EA, Nordlander P, Halas NJ. *Nano Lett*, 2013, 13: 240–247
- 19 Huang YF, Zhu HP, Liu GK, Wu DY, Ren B, Tian ZQ. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 9244–9246
- 20 Linic S, Christopher P, Xin H, Marimuthu A. *Acc Chem Res*, 2013, 46: 1890–1899
- 21 Brus L. *Acc Chem Res*, 2008, 41: 1742–1749
- 22 Li JF, Huang YF, Ding Y, Yang ZL, Li SB, Zhou XS, Fan FR, Zhang W, Zhou ZY, Wu DY, Ren B, Wang ZL, Tian ZQ. *Nature*, 2010, 464: 392–395
- 23 Li CY, Dong JC, Jin X, Chen S, Panneerselvam R, Rudnev AV, Yang ZL, Li JF, Wandlowski T, Tian ZQ. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 7648–7651
- 24 Xiong W, Sikdar D, Yap LW, Premaratne M, Li X, Cheng W. *Nanoscale*, 2015, 7: 3445–3452
- 25 Schütz M, Schlücker S. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17: 24356–24360
- 26 Wang C, Li P, Wang J, Rong Z, Pang Y, Xu J, Dong P, Xiao R, Wang S. *Nanoscale*, 2015, 7: 18694–18707
- 27 Sun Z, Du J, Yan L, Chen S, Yang Z, Jing C. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 3056–3062
- 28 Zhang H, Wang C, Sun HL, Fu G, Chen S, Zhang YJ, Chen BH, Anema JR, Yang ZL, Li JF, Tian ZQ. *Nat Commun*, 2017, 8: 15447
- 29 Ankudze B, Pakkanen TT. *Appl Surf Sci*, 2018, 453: 341–349
- 30 Huang J, Zhu Y, Lin M, Wang Q, Zhao L, Yang Y, Yao KX, Han Y. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 8552–8561
- 31 Li J, Liu J, Yang Y, Qin D. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 7039–7042
- 32 Xu S, Zhao B, Xu W, Fan Y. *Colloids Surfs A*, 2005, 257–258: 313–317
- 33 Zhang C, Guo Q, Xu M, Yuan Y, Yao J, Gu R. *Acta Chim Sin*, 2012, 70: 1327 (in Chinese) [张彩萍, 郭清华, 徐敏敏, 袁亚仙, 姚建林. 化学学报, 2012, 70: 1327–1331]
- 34 Xie S, Jin M, Tao J, Wang Y, Xie Z, Zhu Y, Xia Y. *Chem Eur J*, 2012, 18: 14974–14980
- 35 Xie W, Herrmann C, Kömpe K, Haase M, Schlücker S. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 19302–19305
- 36 Wu Y, Su D, Qin D. *ChemNanoMat*, 2017, 3: 245–251
- 37 Yang Y, Liu J, Fu ZW, Qin D. *J Am Chem Soc*, 2015, 136: 8153–8156
- 38 Zhong JH, Jin X, Meng L, Wang X, Su HS, Yang ZL, Williams CT, Ren B. *Nat Nanotech*, 2017, 12: 132–136
- 39 Wang YH, Liang MM, Zhang YJ, Chen S, Radjenovic P, Zhang H, Yang ZL, Zhou XS, Tian ZQ, Li JF. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 11257–11261
- 40 Su HS, Zhang XG, Sun JJ, Jin X, Wu DY, Lian XB, Zhong JH, Ren B. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 13177–13181
- 41 Wu Y, Qin D. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 8340–8349
- 42 Heck KN, Janesko BG, Scuseria GE, Halas NJ, Wong MS. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 16592–16600
- 43 Li JF, Fang PP, Sheng JJ, Bao F, Wu DY, Ren B, Tian ZQ. *Chin J Light Scatt*, 2007, 19: 358–362 (in Chinese) [李剑锋, 方萍萍, 盛建军, 鲍芳, 吴德印, 任斌, 田中群. 光散射学报, 2007, 19: 358–362]
- 44 Hu JW, Li JF, Ren B, Wu DY, Sun SG, Tian ZQ. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 1105–1112
- 45 Fang PP, Duan S, Lin XD, Anema JR, Li JF, Buriez O, Ding Y, Fan FR, Wu DY, Ren B, Wang ZL, Amatore C, Tian ZQ. *Chem Sci*, 2011, 2: 531–539
- 46 Bao ZY, Lei DY, Jiang R, Liu X, Dai J, Wang J, Chan HLW, Tsang YH. *Nanoscale*, 2014, 6: 9063–9070
- 47 Spain JC. *Annu Rev Microbiol*, 1995, 49: 523–555
- 48 Jia HW, Qiu L, Wang J. *RSC Adv*, 2015, 5: 40316–40323

- 49 van Schrojenstein Lantman EM, Deckert-Gaudig T, Mank AJG, Deckert V, Weckhuysen BM. *Nat Nanotech*, 2012, 7: 583–586
- 50 Joseph V, Engelbrekt C, Zhang J, Gernert U, Ulstrup J, Kneipp J. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 7592–7596
- 51 Zhang H, Zhang XG, Wei J, Wang C, Chen S, Sun HL, Wang YH, Chen BH, Yang ZL, Wu DY, Li JF, Tian ZQ. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 10339–10346
- 52 Zhang Z, Gernert U, Gerhardt RF, Höhn EM, Belder D, Kneipp J. *ACS Catal*, 2018, 8: 2443–2449
- 53 Xie W, Grzeschik R, Schlücker S. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 13729–13733
- 54 Linic S, Christopher P, Ingram DB. *Nat Mater*, 2011, 10: 911–921
- 55 Zhou L, Swearer DF, Zhang C, Robotjazi H, Zhao H, Henderson L, Dong L, Christopher P, Carter EA, Nordlander P, Halas NJ. *Science*, 2018, 362: 69–72
- 56 König M, Radojicic A, Schlücker S, Xie W. *J Raman Spectrosc*, 2016, 47: 1024–1028
- 57 Xie W, Schlücker S. *Nat Commun*, 2015, 6: 7570
- 58 Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, Aoki K, Taga Y. *Science*, 2001, 293: 269–271
- 59 Tong H, Ouyang S, Bi Y, Umezawa N, Oshikiri M, Ye J. *Adv Mater*, 2012, 24: 229–251
- 60 Hu X, Wang T, Wang L, Dong S. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 6962–6969
- 61 Zhao L, Huang Y, Wu D, Ren B. *Acta Chim Sin*, 2014, 72: 1125 (in Chinese) [赵刘斌, 黄逸凡, 吴德印, 任斌. 化学学报, 2014, 72: 1125–1138]
- 62 Xu P, Kang L, Mack NH, Schanze KS, Han X, Wang HL. *Sci Rep*, 2013, 3: 2997
- 63 Kang L, Xu P, Zhang B, Tsai H, Han X, Wang HL. *Chem Commun*, 2013, 49: 3389–3391
- 64 Huang YF, Zhang M, Zhao LB, Feng JM, Wu DY, Ren B, Tian ZQ. *Angew Chem*, 2014, 126: 2385–2389
- 65 Zhao LB, Zhang M, Huang YF, Williams CT, Wu DY, Ren B, Tian ZQ. *J Phys Chem Lett*, 2014, 5: 1259–1266
- 66 Sun M, Huang Y, Xia L, Chen X, Xu H. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 9629–9636
- 67 Wong MS, Alvarez PJJ, Fang Y, Akçin N, Nutt MO, Miller JT, Heck KN. *J Chem Technol Biotechnol*, 2010, 84: 158–166
- 68 Nutt MO, Heck KN, Alvarez P, Wong MS. *Appl Catal B-Environ*, 2006, 69: 115–125
- 69 Lopez N, Janssens TVW, Clausen BS, Xu Y, Mavrikakis M, Bligaard T, Nørskov J K. *J Catal*, 2004, 223: 232–235
- 70 Ding Y, Chen M. *MRS Bull*, 2009, 34: 569–576
- 71 Yang JL, Xu J, Ren H, Sun L, Xu QC, Zhang H, Li JF, Tian ZQ. *Nanoscale*, 2017, 9: 6254–6258
- 72 Cai Q, Lu S, Liao F, Li Y, Ma S, Shao M. *Nanoscale*, 2014, 6: 8117–8123
- 73 Wu Y, Wu B, Tang X. *Chin J Chem Phys*, 2017, 30: 166–172 (in Chinese) [吴义平, 吴边边, 唐祥虎. 化学物理学报, 2017, 30: 166–172]
- 74 Cao Q, Liu X, Yuan K, Yu J, Liu Q, Delaunay JJ, Che R. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 201: 607–616
- 75 Qin S, Cai W, Tang X, Yang L. *Analyst*, 2014, 139: 5509–5515
- 76 Boerigter C, Campana R, Morabito M, Linic S. *Nat Commun*, 2016, 7: 10545

SERS detection of heterogeneous reactions at catalytic interfaces using bifunctional metal nanoparticles

Yaran Zhao, Wei Xie^{*}

Key Laboratory of Advanced Energy Materials Chemistry (Ministry of Education), College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China

^{*}Corresponding author (email: wei.xie@mail.nankai.edu.cn)

Abstract: Insight into the molecular changes at catalytic interfaces is of fundamental importance not only for understanding reaction mechanism but also for rational design of high-efficient catalysts. Surface-enhanced Raman scattering (SERS) is a sensitive spectroscopic technique which could be used in label-free monitoring of the molecular transformations on noble metals. This review introduces the synthesis of bifunctional metal nanoparticles comprising both SERS-active and catalytically-active metals. The use of the bifunctional nanoparticles in SERS monitoring of metal-catalyzed chemical reactions, such as the reduction of 4-nitrothiophenol, the photocatalytic oxidation of 4-aminothiophenol and the oxidation of carbon monoxide, is summarized. Finally, the limitations of SERS study of conventional catalytic reactions are discussed and the possible future development is prospected.

Keywords: SERS, bifunctional nanoparticles, heterogeneous catalysis, surface/interface chemistry, *in situ* characterization

doi: [10.1360/N032018-00232](https://doi.org/10.1360/N032018-00232)