

表面等离子激元调控化学反应

张宝宝 张成云 张正龙 郑海荣

Surface plasmon mediated chemical reaction

Zhang Bao-Bao Zhang Cheng-Yun Zhang Zheng-Long Zheng Hai-Rong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 147102 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20190345

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190345>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

阴极荧光在表面等离子激元研究领域的应用

Research progress of plasmonic cathodoluminescence characterization

物理学报. 2017, 66(14): 144201 <https://doi.org/10.7498/aps.66.144201>

表面等离子激元量子信息应用研究进展

Recent progress of the application of surface plasmon polariton in quantum information processing

物理学报. 2017, 66(14): 144202 <https://doi.org/10.7498/aps.66.144202>

柱状磁光颗粒的局域表面等离子激元共振及尺寸效应

Localized surface plasmon resonance and the size effects of magneto-optic rods

物理学报. 2016, 65(11): 114202 <https://doi.org/10.7498/aps.65.114202>

金属-光折变材料复合全息结构对表面等离子激元的波前调控

Surface plasmon polaritons' propagation controlled by metal-photorefractive material composite holographical structure

物理学报. 2019, 68(6): 067101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181664>

表面等离子激元结构光照明显微成像技术研究进展

Research progress of plasmonic structure illumination microscopy

物理学报. 2017, 66(14): 148701 <https://doi.org/10.7498/aps.66.148701>

基于含时密度泛函理论的表面等离子激元研究进展

Progress of surface plasmon research based on time-dependent density functional theory

物理学报. 2015, 64(7): 077303 <https://doi.org/10.7498/aps.64.077303>

专题：等离激元增强光与物质相互作用

表面等离激元调控化学反应*

张宝宝 张成云 张正龙[†] 郑海荣[‡]

(陕西师范大学物理与信息技术学院, 西安 710119)

(2019年3月11日收到; 2019年4月9日收到修改稿)

表面等离激元是金属与介质表面自由电子的集体振荡, 能够突破衍射极限, 将光束缚在纳米结构表面附近极小的空间内, 为纳米尺度的光操控提供可能. 利用表面等离激元共振, 不仅可以增强局域表面电磁场强度, 实现对表面附近分子荧光和拉曼信号的极大增强, 而且等离激元弛豫诱导的热电子还可以调控表面分子的化学反应, 提高反应速率和选择性, 即等离激元调控(催化)化学反应. 作为一种新型催化体系, 等离激元催化已经实现了多种传统光催化中难以发生的化学反应, 是表面等离激元领域的前沿热点问题. 由于等离激元催化反应的复杂性与多样性, 其反应动力学过程的完全表征和反应机理的揭示仍然是一个巨大的挑战. 精确表征催化反应的中间及最终产物, 获取反应动力学过程中更多的细节信息, 对于探索等离激元催化机理, 以及设计更为合理高效的催化体系极为重要. 本文围绕等离激元催化的最新研究进展, 总结并探讨等离激元催化中所使用的各种表征技术. 首先, 简单介绍了等离激元催化的基本概念和催化机理. 其次, 综述了拉曼光谱(包括表面/针尖增强拉曼光谱), 在等离激元催化原位监测中的应用, 并进一步详细介绍了气相色谱法、气相色谱-质谱联用、高效液相色谱法、扫描透射电子显微镜、扫描隧道显微镜、扫描电化学显微镜、紫外可见吸收光谱等技术在等离激元催化反应研究中的重要作用. 最后, 探讨了这些表征技术在等离激元催化动力学过程研究和催化机理探索中的特点与优势, 并展望了等离激元催化及相关表征技术的发展与挑战.

关键词: 表面等离激元, 等离激元催化, 表征技术**PACS:** 71.45.Gm, 82.45.Jn, 74.25.nd, 73.20.Mf**DOI:** 10.7498/aps.68.20190345

1 引言

等离激元是一种量子化的电荷密度波, 是固体中电子相对于离子实正电荷背景集体振荡的元激发. 表面等离激元是存在于金属与介质表面的自由电子集体振荡. 表面等离激元在不同的金属纳米结构表面, 会表现出不同的表面模式, 通常被分为局域表面等离激元 (localized surface plasmons, LSPs) 和表面等离极化激元 (surface plasmon polaritons, SPPs). 当振荡电荷局域在金属表面附

近并沿着介面传播时, 其波长小于介质中的光波长, 这种表面模式被称为表面等离极化激元, 通常也称为传播型表面等离激元. 如果研究对象是金属纳米颗粒, 电荷完全局限在金属纳米颗粒表面附近往复振荡, 这种表面模式被称为局域表面等离激元^[1]. 当入射光频率与电荷集体振荡频率相同时, 会引起表面等离激元共振 (surface plasmon resonance, SPR). SPR 能极大地增强纳米结构对光的吸收效率, 并在其表面形成瞬时高密度的电荷振荡, 导致局域电磁场增强. 增强的局域电磁场进而会极大地增强表面附近分子的拉曼散射强度,

* 国家自然科学基金 (批准号: 11574190)、陕西省科技计划 (批准号: 2019JQ-142) 和中央高校基本科研业务费 (批准号: GK201701008, 2017TS013) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: zlzhang@snnu.edu.cn

[‡] 通信作者. E-mail: hrzheng@snnu.edu.cn

表面增强拉曼散射 (surface enhanced Raman Scattering, SERS) 和针尖增强拉曼散射 (tip enhanced Raman scattering, TERS) 就是基于此物理机理。

金属纳米颗粒的 SPR 在众多领域中具有重要的潜在应用, 如化工领域中提高反应速率和选择性, 生物领域中光热治疗, 能源领域中提高光伏电池效率等. 在化学反应中, 等离激元可以作为“催化剂”, 降低反应势垒, 增加反应速率, 与传统光催化反应相比, 等离激元催化可以利用充足而环保的太阳光作为反应的能量来源, 且其工作范围可覆盖从紫外到可见以及红外区域的全太阳谱段. 除此之外, 等离激元催化还可提高反应的选择性, 甚至实现常规光催化条件下无法发生的反应. 因而近年来, 等离激元催化化学反应得到了研究者的广泛关注. Jiang 等^[2] 设计了三种具有不同氨基与巯基取代位置和共轭程度的氨基苯硫酚衍生物, 探讨了取代基的取向效应和共轭效应对表面等离激元催化偶联反应活性的影响. Tesema 等^[3] 在 Au 纳米棒上吸附甲基蓝并作为化学反应模型, 研究了在 SPR 调控下甲基蓝的去甲基反应机理. Zhang 等^[4] 进行的铈纳米颗粒等离激元光催化 CO₂ 加氢反应可以同时降低活化能和选择性地生成 CH₄, 从而极大地改善了其催化性能. Zhou 等^[5] 利用 Cu-Ru 合金纳米颗粒产生的热电子有效降低 NH₃ 分解的表

观活化势垒, 从而触发 NH₃ 在室温下的催化分解反应并提高了 NH₃ 分解的速率. Kazuma 等^[6] 利用扫描隧道显微镜的银针尖与金属基板间形成的纳米间隙, 通过 532 nm 激光激发出银针尖的 SPR, 从而诱导 CH₃S₂ 分子发生解离反应. 这些工作展现了等离激元增加反应速率或调控反应选择性的能力.

金属纳米颗粒的 SPR 会通过辐射或非辐射的途径迅速衰减. 等离激元的激发和弛豫过程中产生的各种效应可以为多种化学反应提供动力^[7], 极大地增强化学反应速率或者提高反应的选择性. 等离激元诱导催化反应的作用方式主要有三种: 近场的电场增强、高能热电子和热效应, 如图 1 所示. 当金属纳米颗粒表面的 SPR 被外界光场激发后, 能够将光场聚焦到亚波长尺度, 从而在其表面产生高度局域化的增强电磁场. 处于电磁场增强区域的分子发生化学反应的概率增加, 从而提高分子反应速率或产率. Liu 等^[8] 利用 Au NPs 增强 TiO₂ 附近的局域电磁场, 提高 TiO₂ 在可见光范围内的光催化活性, 实现了在可见光照射下光催化水分解速率的增加. Chen 等^[9] 在二硒化钨 (WSe₂) 单层膜上沉积 5 nm 厚度的 Au 岛膜, 增强了 WSe₂ 的局域电磁场, 从而改善了其在可见波长范围内的光催化性能. SPR 衰减过程中, 会产生高能热电子. 热电子可通过直接或间接的方式转移到吸附分子上,

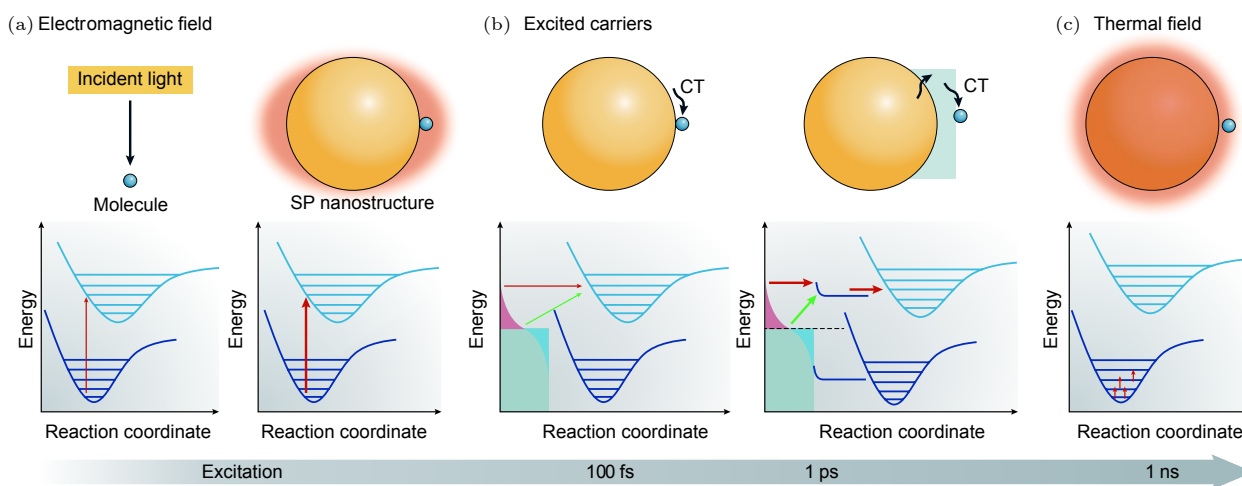


图 1 等离激元调控化学反应机理示意图^[7] (a) 等离激元产生的局域电磁场增强导致分子发生反应的可能性增加, 从而提高分子化学反应的速率或产率; (b) 等离激元弛豫产生的热电子通过直接或者间接的方式转移给吸附在金属表面的分子, 导致分子发生化学反应; (c) 颗粒的局域温度升高从而加快化学反应速率

Fig. 1. Schematic diagram of the mechanism of plasmon mediated chemical reaction^[7]: (a) The enhanced localized electromagnetic field generated by plasmon increases the probability of molecules reaction, thereby increasing the rate or yield of chemical reaction; (b) the hot electrons generated by the plasmon relaxation are directly or indirectly transferred to the adsorbed molecules, resulting in chemical reaction of molecules; (c) with the increase of the local temperature of the particles, the chemical reaction accelerates.

导致分子处于瞬时负离子态,使分子活化从而发生化学反应.热电子转移到分子的概率与高能热电子与分子的未占据轨道之间的能量差有关,要实现有效的热电子催化反应,需要满足热电子能量与分子未占据轨道的能量相匹配.热电子的能量高低在很大程度上取决于激发光频率和金属纳米结构费米能级的位置.除此之外,分子基态的态密度、瞬态阴离子的势能面等也会改变热电子转移效率进而影响催化反应的结果.热电子参与的催化反应可以有效地改变反应路径,通过设计合理的催化体系不仅可提升反应速率,还可以提高反应选择性,甚至实现一般条件下无法发生的化学反应.热电子被认为是等离子体催化反应中一个非常重要的原因,目前大多数的等离子体催化实验都可以基于此机理进行解释^[10].Xie和Schlücker^[11]利用卫星结构的Ag纳米颗粒进行了无化学还原剂条件下的4-硝基苯硫酚(PNTP)到4-氨基苯硫酚(PATP)的还原反应,结果表明Ag纳米颗粒等离子体衰减产生的热电子转移到吸附在金属表面的分子,从而驱动该还原反应.Zhang等^[12]采用含时密度泛函理论计算吸附在金属纳米颗粒以及二聚体上H₂分子的光诱导解离过程,表明了热电子从等离子体颗粒转移到吸附分子驱动化学反应的机理.计算结果还发现,通过调节纳米颗粒二聚体上H₂分子的相对空间位置,可以有效地调控其反应过程.此外,还存在热电子直接转移过程,例如Wu等^[13]提出等离子体诱导的金属-半导体界面电荷转移跃迁的概念,由于CdSe-Au纳米棒异质结构中金属和半导体之间的强耦合,等离子体衰减将在半导体中直接产生电子而在金属中产生电子空穴,从而实现了更为有效的热电子转移过程.Duchene等^[14]设计了Au/p-GaN金属-半导体结构,该结构能够捕获Au NPs等离子体衰减产生的热空穴,进而驱动CO₂进行还原反应,且提高了对反应产物CO的选择性.大部分热电子的能量会通过电子-声子散射转移到金属的晶格中,使得金属颗粒的温度升高,进而提高局域环境的温度.环境温度的升高可以促使分子在振动激发态的布居,进而提高化学反应的速率.Golubev等^[15]进行了在不同温度下的金纳米笼调控PNTP分子化学反应的实验,发现在温度超过55℃时,才出现PNTP分子向PATP分子转化的过程,该结果表明局域热效应对于PNTP分子催化反应的贡献.Zhang等^[16]通过同

时测量TiO₂上的Rh纳米颗粒催化二氧化碳的反应速率和温度梯度,获取到有效的热反应速率,实验结果确认了在等离子体调控的化学反应中热效应对于化学反应的加速作用.SPR的热效应的局域性使得其催化效率优于传统宏观的加热方式.但两者对化学反应过程的作用效果和催化机理是相同的,都是依靠温度来影响不同反应路径的反应速率和中间产物的吸附能,来提升反应的速率.与热电子催化相比SPR热效应很难实现对特定的反应步骤进行调控来改变反应产物的比例,所以无法明显提高反应的选择性.

由于表面等离子体催化机理的复杂性,表征技术的合理选择与综合运用对实现等离子体-分子相互作用的准确描述至关重要.鉴于此,我们探讨了多种表征技术在等离子体催化反应研究中的重要作用,总结了几类常用于表面等离子体催化反应产物监测的技术手段.首先叙述SERS和TERS技术用于表面等离子体催化反应研究中的特点与优势.因SERS和TERS技术易于控制催化条件和获得增强的拉曼信号,能够在启动催化反应的同时监测其反应过程,在表面等离子体催化研究中最常见.与SERS相比,TERS可提供更高的空间分辨率,能够进行单分子层面的催化反应研究,可用于观测不同于分子整体平均效应的催化现象以及操纵单分子的化学反应.其次,介绍色谱和质谱在等离子体催化反应研究中的重要作用.这类技术对于气相和液相催化反应有着很好的捕获和检测效果,例如NH₃分解、醇氧化等反应,而这类反应在实际生产和催化机理研究上也具有重要价值,是等离子体催化中的重要方向之一.接着,描述其他可用于等离子体催化反应产物的表征与监测的技术,包括扫描透射电子显微镜、扫描隧道显微镜、扫描电化学显微镜、紫外可见吸收光谱.这些技术手段对于某些特定的体系和反应的产物表征具有很大的优势,为揭示催化反应过程和机理提供了有力的工具.最后展望了表面等离子体催化相关表征技术未来的发展和广阔的应用前景.

2 等离子体催化的拉曼光谱原位监测

2.1 拉曼光谱简介

拉曼散射是入射光照射到物体上时发生的非弹性散射,其频移量与分子的振动或转动能级有关.如

果散射频率低于入射光的频率,称为斯托克斯拉曼散射,反之为反斯托克斯拉曼散射.由于拉曼光谱是分子的指纹光谱,因此依据拉曼光谱的峰位和强度,可以定性或定量分析样品成分,目前,拉曼光谱已被广泛应用于无损检测、生物传感等领域.在等离子体催化反应的研究中,可以借助拉曼光谱实时监测催化反应,实现对反应的中间及最终产物的定性或定量分析.

2.2 SERS 和 TERS 简介

由于拉曼散射截面非常小,导致拉曼光谱测量的灵敏度较差,这对于直接观测催化反应的产物而言是一个很大的挑战.在1977年, Jeanmaire 和 van Duyne^[17]以及 Albrecht 和 Creighton^[18]在粗糙的 Ag 电极表面发现 SERS 效应,这是拉曼光谱学研究中的重大突破.表面增强拉曼光谱技术是利用局域表面等离子体共振效应,在金属纳米结构表面实现局域电磁场极大增强,从而有效增强金属表面分子的拉曼散射信号. SERS 的增强因子可以表示为

$$EF = \frac{I_{\text{sers}}/N_{\text{sers}}}{I_{\text{nrs}}/N_{\text{nrs}}}, \quad (1)$$

其中 I_{sers} 和 I_{nrs} 分别为 SERS 光谱和普通拉曼光谱的信号强度,而 N_{sers} 和 N_{nrs} 分别是对 SERS 光谱和普通拉曼光谱有贡献的分子的数量. SERS 技术通过金属纳米结构等离子体热点区域的局域场增强,实现对分子拉曼散射光谱的增强^[19-24],其增强因子范围一般为 10^5 — 10^{10} .由于极大的信号增强,在提升检测灵敏度的同时还可实现信号的快速收集,这使得 SERS 技术用于催化反应中产物的原位检测成为可能.

尽管 SERS 具有极大的拉曼光谱增强效果,然而常规 SERS 所获得的只是激光光斑下的平均增强效应,难以对单个分子的化学反应进行原位分析和研究.如何克服光学衍射极限,获得纳米级的空间分辨率,从而对等离子体催化化学反应进行原位监测,是等离子体催化研究中的一个挑战. TERS 是将拉曼光谱仪和扫描探针显微镜联用,利用等离子体金属扫描针尖产生的热点来增强拉曼光谱的一种技术. TERS 不仅能增强分子的拉曼光谱还可以实现亚分子尺度空间分辨率的拉曼光谱成像^[25],自2000年提出以来^[26-28],获得了人们的极大关注.针尖处的增强电磁场沿着尖端延伸方向快速衰减,

因此可以获得光学高分辨率.而高真空 TERS,利用排除空气中分子干扰的洁净环境,能够实现单分子的拉曼光谱,是研究单分子等离子体催化的理想技术^[29].

SERS 和 TERS 是研究等离子体催化最常用的技术,表面等离子体同时起到两方面的作用.一方面,表面等离子体极大增强金属纳米结构表面的局域场,以实现增强拉曼散射,提高检测灵敏度;另一方面,表面等离子体弛豫产生的场增强、热电子和热效应,可以促进表面化学反应,实现等离子体催化效应.

2.3 SERS 中的等离子体催化

SERS 技术常被用于在诱导等离子体催化反应的同时对反应物进行原位和实时的监测,以获得催化反应的速率和产率等信息.该技术为等离子体催化在实验上的研究提供了便利,因而自提出以来便得到了众多研究人员的关注.在等离子体催化各类化学反应中, PNTp 和 PATP 分子经常被用于研究.在等离子体催化作用下, PNTp 分子可氢化为 PATP 分子或者发生偶合反应生成对巯基偶氮苯 (DMAB).另外,通过巯基与金属形成的稳定化学键,这两种分子被牢牢固定在金属纳米结构表面,可以获得表面等离子体增强的拉曼散射光谱,实现等离子体催化机理的原位研究.2002年, Han 等^[30]利用 SERS 技术观测到了在可见光的激发下 PNTp 分子向 PATP 分子的转变.2010年, Huang 等^[31]和 Fang 等^[32]报道了通过 SERS 诱导的 Ag/Au 基底上 PATP 分子到 DMAB 分子的偶氮偶合反应(图2).2011年, Dong 等^[33]研究了表面等离子体共振诱导 PNTp 产生 DMAB 的表面催化反应.这些工作展现了 SERS 技术在等离子体催化领域应用的研究进展.

图3(a)展示了 Zhang 等^[34]利用 SERS 光谱研究在金属阳离子 Ag^+ , Au^{3+} , Pt^{4+} 和 Hg^{2+} 存在的条件下, PATP 分子被选择性氧化成 DMAB 分子的等离子体催化反应. Golubev 等^[15]利用 SERS 技术对等离子体催化的反应机理进行了系统研究,强调了等离子体催化中局域温度的作用.金纳米笼在室温下不能引起 PNTp 分子的任何反应,被用作区分等离子体催化中热效应贡献的研究对象.如图3(b)所示,实验中通过 633 nm 的激光照射来记录分子的 SERS 光谱,金纳米笼被均匀加热至 55 °C

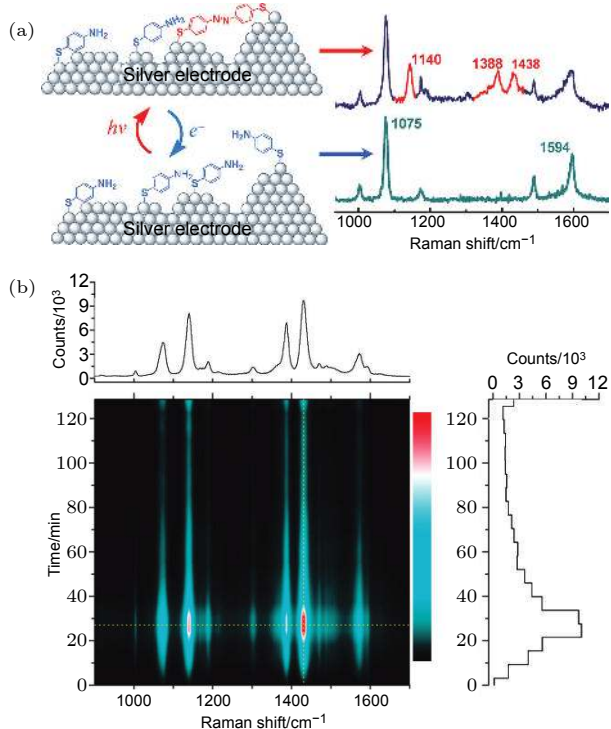


图 2 (a) 通过 SERS 光谱检测的 Ag 基底上 PATP 分子到 DMAB 分子的转变^[31]; (b) 在 Ag 纳米颗粒上 PATP 分子反应生成 DMAB 分子的时间依赖 SERS 光谱^[32]

Fig. 2. (a) Conversion of PATP molecules to DMAB molecules on Ag substrate and the SERS spectroscopy^[31]; (b) time-dependent SERS spectroscopy of DMAB molecules generated by PATP molecule reaction on Ag nanoparticles^[32].

时, 分子的 SERS 光谱几乎没有变化, 说明 PNTP 分子并没有发生反应. 而随着温度的进一步升高, SERS 光谱发生变化, 反映了 PNTP 分子向 PATP 分子的转化过程. 该结果能够区分激光照射下局域热效应与等离激元热电子对于 PNTP 分子催化反应的贡献, 结果表明等离激元催化反应不仅取决于 SPR 的激发或热电子的转移, 而且还与等离激元衰减引起的局域热效应有着极大的关联. 因此, 在设计 and 开发新的等离激元催化体系时, 需要考虑到等离激元催化中局部温度的作用. 为区分等离激元热电子催化和光诱导催化, 我们利用 SERS 和普通拉曼光谱研究了在空气和惰性气体条件下的二苯并 [1,2] 噻因-3,8-二胺 (dibenzo(1,2)dithiine-3,8-diamine, D3ATP) 分子偶联反应^[35], 如图 3(c) 所示. 实验发现, 在光催化中足够的光子能量和有氧环境是必不可少的, 而对于等离激元催化, 无论在有氧还是无氧环境中, 以 457, 532 和 633 nm 的激光激发都可以观测到 D3ATP 分子的偶联偶合反应.

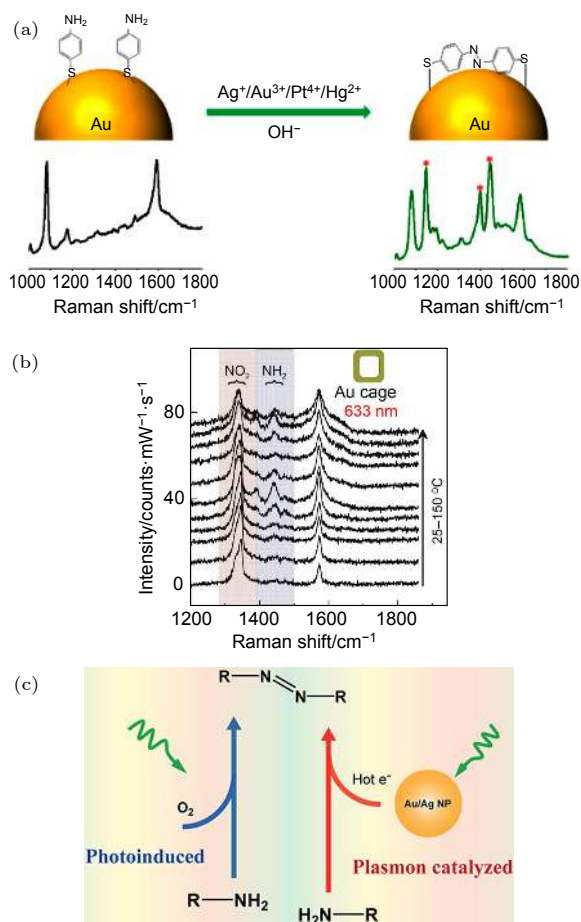


图 3 (a) Ag^+ , Au^{3+} , Pt^{4+} 和 Hg^{2+} 离子促进 PATP 分子在金纳米颗粒上发生聚合反应示意图及其产物的 SERS 光谱^[34]; (b) 在升温条件下, 金纳米笼上 PNTP 分子的 SERS 光谱^[15]; (c) D3ATP 分子在光催化和等离激元热电子催化两种条件下的反应示意图^[35]

Fig. 3. (a) Schematic diagram of Ag^+ , Au^{3+} , Pt^{4+} and Hg^{2+} ions promoting the polymerization of PATP molecules on gold nanoparticle and SERS spectra of its products^[34]; (b) SERS spectra of PNTP molecules on gold nanocages under elevated temperature conditions^[15]; (c) schematic diagram of the reaction of D3ATP molecules under both photoinduced and plasmon hot electrons catalysis^[35].

2010 年, 厦门大学 Li 等^[36] 提出壳层隔绝纳米颗粒增强拉曼光谱 (shell isolated nanoparticle enhanced Raman spectroscopy, SHINERS) 技术, 该技术利用具有 SERS 活性的核心与惰性超薄壳层结构来实现拉曼增强, 该体系能够减少周围杂质对 SERS 信号的干扰, 还能保护贵金属纳米颗粒避免被溶液中的分子污染而影响增强效果.

以 SHINERS 技术构建的核壳卫星结构可同时提高等离激元催化反应中催化和信号检测的效果, 有巨大的发展潜力, 如图 4(a) 所示^[37]. Xie 等^[38] 设计并合成了二氧化硅壳隔绝增强拉曼光谱的纳

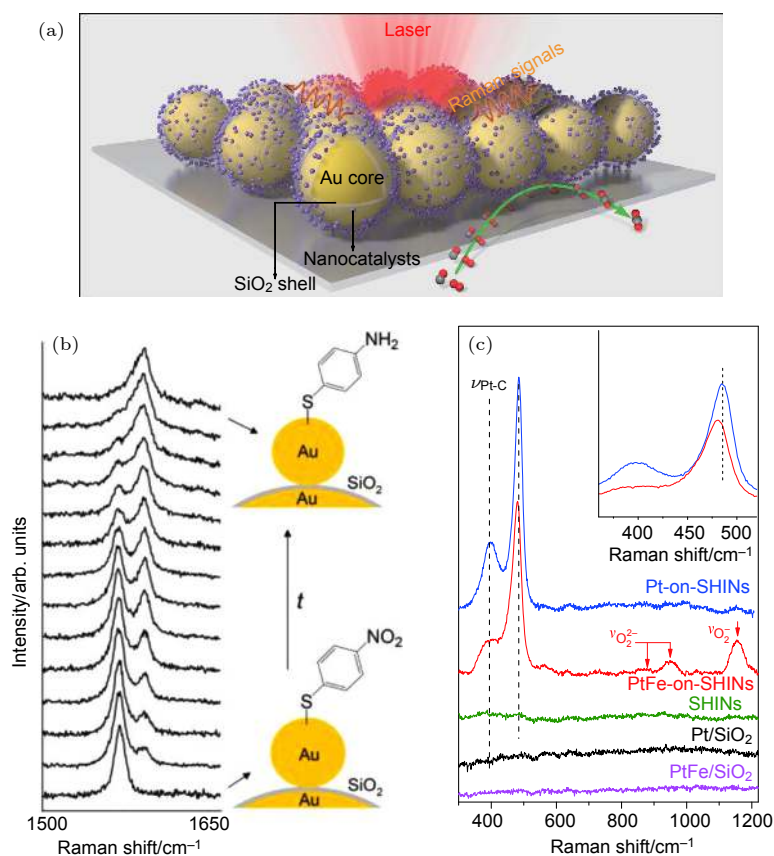


图 4 (a) Au NPs 作为核心的壳层隔绝纳米颗粒卫星结构示意图^[39]; (b) SHINERS 技术监测的 PNTP 到 PATP 催化反应过程的原位拉曼光谱^[38]; (c) SHINERS 技术监测的 PtFe-on-SHIN 和 Pt-on-SHIN 纳米结构上 CO 氧化反应的原位拉曼光谱^[39]

Fig. 4. (a) Schematic diagram of shell-isolated nanoparticle satellite structure with Au NPs core^[39]; (b) *in situ* Raman spectroscopy of the PNTP to PATP catalytic reaction process monitored by SHINERS technology^[38]; (c) *in situ* Raman spectroscopy of CO oxidation reactions on PtFe-on-SHIN and Pt-on-SHIN nanostructures monitored by SHINERS technology^[39].

米结构, 该结构由具有 SERS 活性的大尺寸 Au NPs 作为核心和具有催化活性的小尺寸 Au NP 作为卫星组成, 用于启动并原位监测等离激元催化反应. 该研究选用的模型为 PNTP 分子氢化为 PATP 分子, 在直接利用裸金属纳米颗粒启动 PATP 分子光催化反应的情况下检测到了中间产物 DMAB 分子的拉曼峰. 而在利用 SHINERS 启动的光催化实验中, PNTP 分子直接还原为 PATP 分子, 没有观测到 DMAB 中间产物或其他副产物的拉曼峰, 如图 4(b) 所示. 利用 SHINERS 技术进行的光催化实验表明, 其能够消除不必要的副反应, 并提供了对等离激元催化 PNTP 分子反应机理更为深入的理解.

除了研究模型反应外, SHINERS 技术还被用于研究实际的催化体系. 田中群课题组开发了一种简单通用的基于 SHINERS 技术的卫星结构纳米催化剂, 具有良好的催化活性和拉曼检测灵敏度. 如图 4(c) 所示, 存在壳层隔绝 PtFe 纳米合金

(PtFe-on-SHIN) 或壳层隔绝 Pt 纳米 (Pt-on-SHIN) 结构催化剂的情况下, 可以观测到由 Pt-C 的伸缩振动以及线性吸收导致的两个峰, 而在没有壳层隔绝纳米颗粒结构的催化剂或只有催化剂的情况下, 均未观测到拉曼峰, 说明 SHINERS 技术可以用于启动和监测催化反应. 由于 PtFe 纳米催化剂的亚铁中心可以弱化 Pt-C 键并在室温下产生活性氧物质, 对于 PtFe-on-SHIN 催化剂, 可以观察到 870 cm^{-1} 和 951 cm^{-1} 处的峰以及 1158 cm^{-1} 处的峰. 这些结果表明, SHINERS 技术具有良好的催化效率以及拉曼光谱检测灵敏度, 可以用于原位监测反应中间体和阐明反应机理.

2.4 单分子 SERS 中的等离激元催化

应用 SERS 技术整体检测的分子拉曼光谱被广泛应用于等离激元催化的研究中, 并取得了众多卓有成效的结论. 然而 SERS 测量的集体平均效应

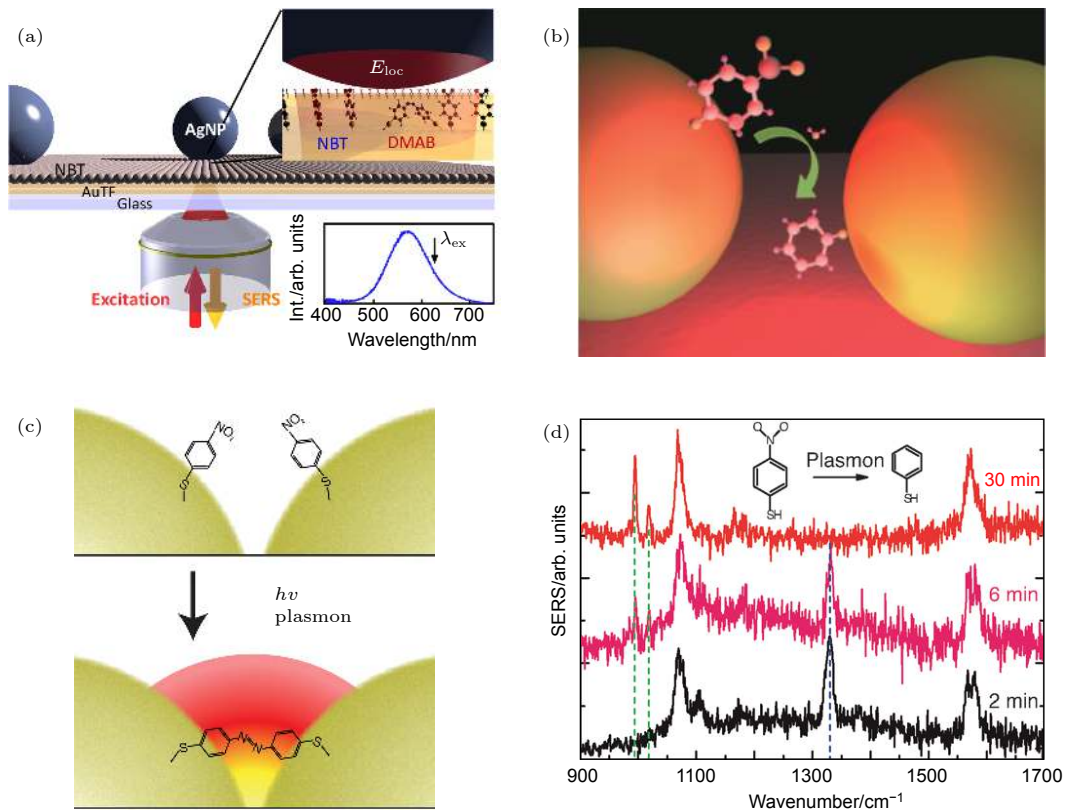


图 5 (a) 单分子水平的 PNTP 到 DMAB 分子化学反应的测量示意图^[47]; (b) 两个金纳米颗粒间单分子水平的 PNTP 到 DMAB 分子的催化示意图^[49]; (c) 在单分子水平等离激元催化 PNTP 分子的分解反应示意图; (d) 等离激元催化 PNTP 分子的时间依赖拉曼光谱^[46]

Fig. 5. (a) The measurement schematic diagram of the molecular reaction of PNTP to DMAB at the single molecule level^[47]; (b) schematic diagram of PNTP to DMAB molecular catalysis at single molecule level between two gold nanoparticles^[49]; (c) schematic diagram of PNTP molecule decomposition at the single molecule level; (d) time-dependent Raman spectroscopy of PNTP molecular with plasmon catalysis^[46].

无法对单个分子的反应进行精确表征,因此在等离激元催化研究中缺乏对此的细节描述.在1997年的两篇开创性文章中,报道了单分子 SERS^[40,41].自发现以来,该方向取得了极大的进展^[42-45],而将单分子 SERS 技术用于监测等离激元催化的研究也有许多报道^[46-49],图 5(a) 和图 5(b) 展示了单分子 SERS 技术两种典型的实验设计.

在等离激元纳米颗粒产生的热点,如二聚体的间隙处,可以获得非常高的增强因子 (10^8),能够提供足够的拉曼信号增强从而实现单分子 SERS 检测.我们利用单分子 SERS 技术,发现 PNTP 分子在单分子水平上不同寻常的催化反应过程^[46].如图 5(c) 和图 5(d) 所示,将单个金纳米颗粒二聚体用于浓度为 10^{-9} M ($1 \text{ M} = 1 \text{ mol/L}$) 的 PNTP 分子的 SERS 检测,观测到 PNTP 分子的振动模式消失,这表明硝基在等离激元催化过程中从苯环上发生裂解,导致最终生成了苯硫酚.该结果明显不

同于高浓度情况下 PNTP 分子到 DMAB 的二聚反应,揭示了在单分子水平上 PNTP 分子催化反应的新现象.这项工作也证明了单分子 SERS 技术对等离激元纳米颗粒上单分子催化的监测能力.

2.5 等离激元催化的超快 SERS 表征

超快 SERS 是将表面等离激元增强拉曼和超快时间分辨拉曼光谱相结合,用于研究等离激元催化反应超快过程的技术,其时间分辨率在皮秒到飞秒范围^[50],图 6(a) 展示了其测量过程.对于等离激元催化的研究而言,超快 SERS 能够提供影响化学反应的热电子的寿命、能量分布以及局域热效应等信息,这对于等离激元催化机理的理解以及高效催化剂的设计都是十分重要的.

为了探测等离激元纳米颗粒在光激发后温度的改变,尤其是热点上的局部温度,需要具有高空间分辨率以及热点选择性的技术来监测.通过比较斯托克斯和反斯托克斯散射峰的相对强度,

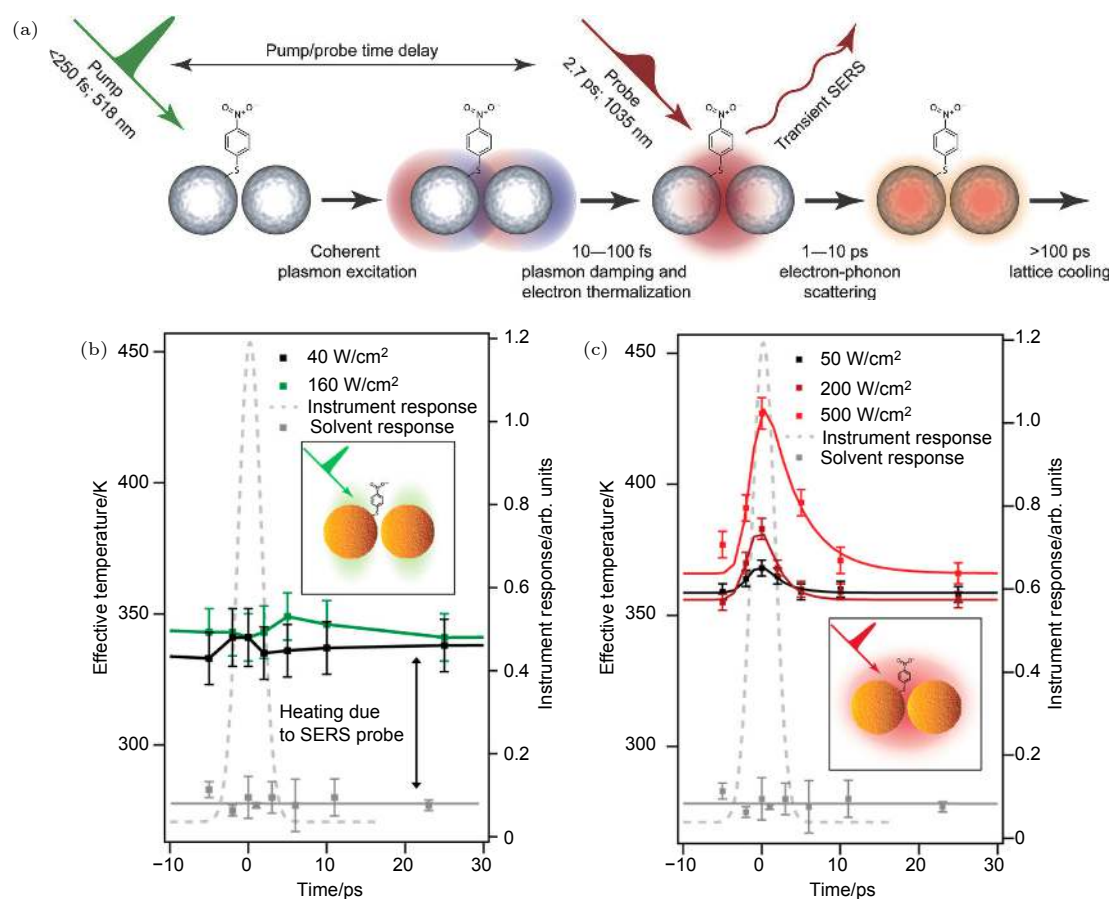


图 6 (a) 超快等离子体激发和驱动的分子动力学测量示意图^[50]; (b) 在 518 nm 波长激光的激发下, 吸附到金纳米颗粒聚集集体上的 PNTP 分子的有效温度与时间的依赖关系; (c) 在 1035 nm 波长激光的激发下, 吸附到金纳米颗粒聚集集体上的 PNTP 分子的有效温度与时间的依赖关系^[51]

Fig. 6. (a) Schematic diagram of molecular dynamics measurements of ultrafast plasmon excitation and driving^[50]; (b) dependence of effective temperature on time of PNTP molecules adsorbed on gold nanoparticle aggregates under excitation of 518 nm laser; (c) dependence of effective temperature on time of PNTP molecules adsorbed on gold nanoparticle aggregates under excitation of 1035 nm laser^[51].

SERS 光谱可用于确定分子所处的环境温度. 超快 SERS 具有探测等离子体催化相关过程所需的时间分辨率, 可以提供等离子体催化实际发生时的分子温度, 而这是诸如热电偶、红外相机和光学温度探针等技术无法实现. 如图 6(b) 和图 6(c) 所示, Keller 和 Frontiera^[51] 使用超快 SERS 来测量与时间相关的分子有效温度, 直接获得在化学反应过程中热点处的温度, 发现即使对于高激发光功率, 温度增加也只在几十开尔文的量级. 该研究量化了等离子体催化热点中分子的局域温度, 证实了局域热效应并不是其主要发生机理.

2.6 TERS 中的等离子体催化

TERS 诱导等离子体催化反应的方式与 SERS 类似, 也同时能够对反应物进行原位和实时

的监测. TERS 的优势在于纳米级的空间分辨率允许针尖可以选择性地定位到特定的分子上, 从而有效控制热电子到分子激发态的转移.

2012 年, Schroyenstein 等^[52] 和 Sun 等^[53] 首次利用 TERS 技术进行了等离子体催化反应的研究. 图 7(a) 和图 7(b) 分别是 TERS 及高真空 TERS 技术用于原位监测 PNTP 分子到 DMAB 分子的二聚反应示意图, 展示了其在等离子体催化研究中的广阔前景. 如图 7(c) 和图 7(d) 所示, 厦门大学 Zhong 等^[54] 和 Su 等^[55] 采用 TERS 技术成功实现对催化剂表面结构与催化活性之间关系的高分辨表征, 空间分辨率可达 2.5 nm. 该工作表明了 TERS 技术在分子水平表征金属纳米材料表面催化性质的潜力. 我们也开展了一些 TERS 催化工作^[56–58], 包括等离子体催化机理的研究以及 TERS 技术催化分子实现自组装.

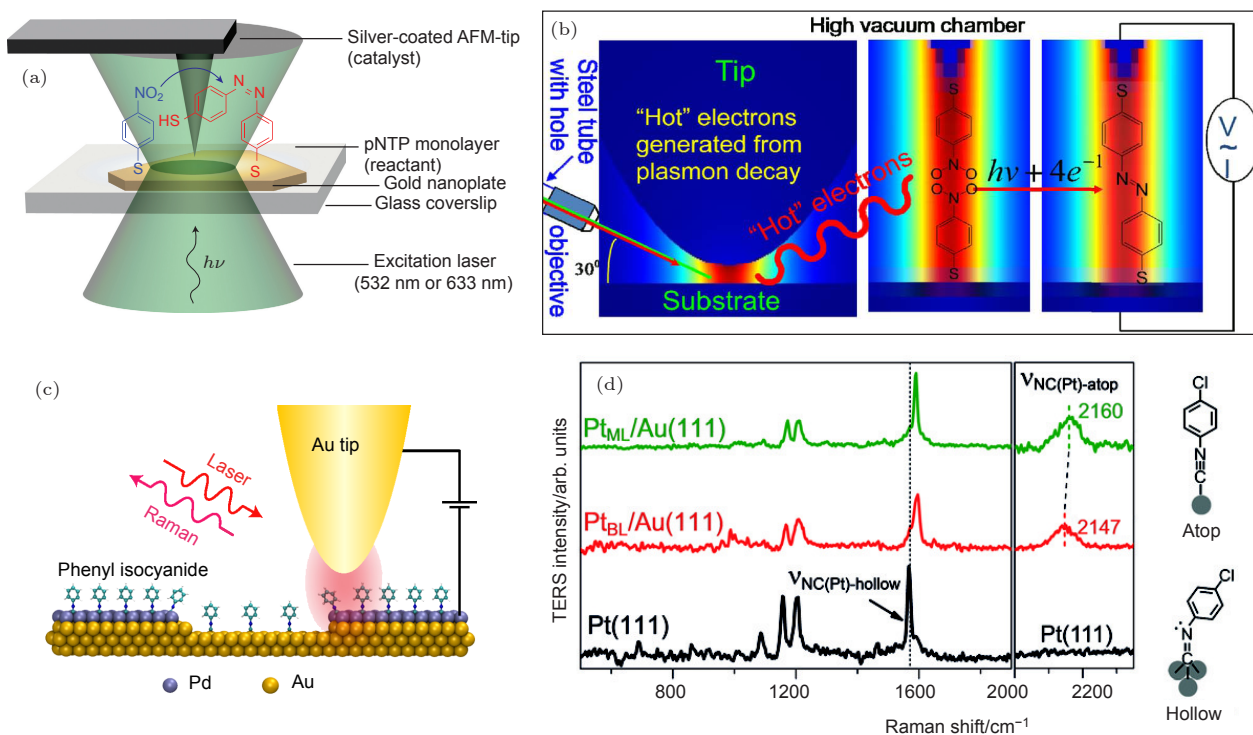


图 7 (a) 大气 TERS 实验装置的示意图^[52]; (b) 超高真空 TERS 实验装置的示意图^[53]; (c) 使用 TERS 进行 $\text{Pt}_{\text{BL}}/\text{Au}(111)$ 衬底上苯基异氰化物分子 (PIC) 测量的装置图^[54]; (d) 4-氯苯基异氰化物分子 (CPI) 吸附在 $\text{Pt}(111)$, $\text{Pt}_{\text{BL}}/\text{Au}(111)$ 和 $\text{Pt}_{\text{ML}}/\text{Au}(111)$ 衬底上的 TERS 光谱^[55]

Fig. 7. (a) Schematic diagram of an atmospheric TERS experimental device^[52]; (b) schematic diagram of the ultra-high vacuum TERS experimental device^[53]; (c) device diagram for the measurement of phenyl isocyanide molecules (PIC) on $\text{Pt}_{\text{BL}}/\text{Au}(111)$ substrates^[54]; (d) TERS spectra of 4-chlorophenyl isocyanide molecules (CPI) adsorbed on $\text{Pt}(111)$, $\text{Pt}_{\text{BL}}/\text{Au}(111)$ and $\text{Pt}_{\text{ML}}/\text{Au}(111)$ substrates^[55].

3 色谱及质谱技术用于监测表面等离子体催化

3.1 气相色谱法及气相色谱-质谱联用技术

如 NH_3 分解、 CO_2 还原等气相条件下的光催化过程是等离子体催化研究中的一个重要方向, 不但有助于等离子体催化机理的研究而且对实际生产也具有重要意义. 气相色谱 (gas chromatography, GC) 及色谱质谱联用 (gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS) 是分离和定量分析气相成分的常用技术, 是研究等离子体气体催化反应的有效工具.

Yu 等^[59] 利用等离子体 Au NPs 作为光催化剂, 在可见光照射下催化 CO_2 的还原反应生成甲烷和乙烷两种产物. 如图 8(a) 所示, 利用气相色谱法定量分析了等离子体催化的还原反应产物, 通过控制激发条件, 可实现反应物的选择性生成. 等离子体弛豫产生的热电子催化了 CO_2 的还原反应从而提高了该反应选择性.

近年来, 等离子体催化过程中热电子和热效应对催化反应的贡献一直备受关注. Zhou 等^[5] 制备了一种 Cu-Ru 合金纳米颗粒作为等离子体催化剂, 研究了等离子体催化下 NH_3 分解的过程, 如图 8(b) 和图 8(c) 所示. 利用气相色谱-质谱联用技术表征了不同光照条件下的表观活化势垒, 从而实现了等离子体驱动化学反应过程中的热电子和热效应贡献的量化. 同时还发现等离子体纳米弛豫过程中产生的热电子可以有效降低 NH_3 分解的表观活化势垒, 从而催化分子在室温下的分解反应.

3.2 高效液相色谱法

高效液相色谱法是将样品由流动相泵入色谱柱内进行分离, 并通过检测器检测的液相样品分析技术. 该方法能够实现混合物的分离, 组分鉴定和定量分析, 因而被广泛应用于化学分析和生物检测等领域. 醇氧化反应具有重要的工业价值, 但常规方法涉及使用铬酸盐或高锰酸盐等环境不友好的氧化剂, 因此急需开发一种环保且有效的催化剂.

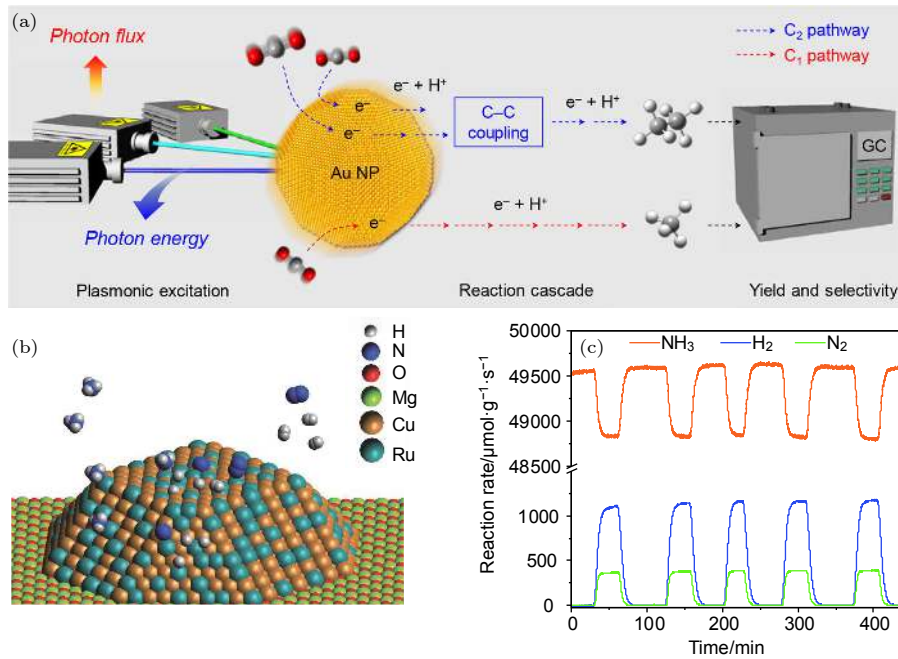


图 8 (a) Au NPs 等离子体诱导的光催化 CO_2 转化成烃的反应系统示意图, 其中通过 GC 监测反应产物与反应速率^[59]; (b) 铜钌合金天线反应器 (Cu-Ru-AR) 的结构示意图, 其由 Cu-Ru 表面合金组成; (c) 利用 GC 监测获得的 Cu-Ru-AR 的光催化速率 (9.6 W/cm^2)^[5]

Fig. 8. (a) Schematic diagram of plasmon-induced photocatalytic conversion of CO_2 to hydrocarbon on the surface of Au NPs, wherein the reaction products and reaction rate are monitored by GC^[59]; (b) schematic diagram of the structure of Cu-Ru-AR, which consists of a Cu-Ru surface alloy; (c) photocatalytic rate (9.6 W/cm^2) of Cu-Ru-AR monitored by GC^[5].

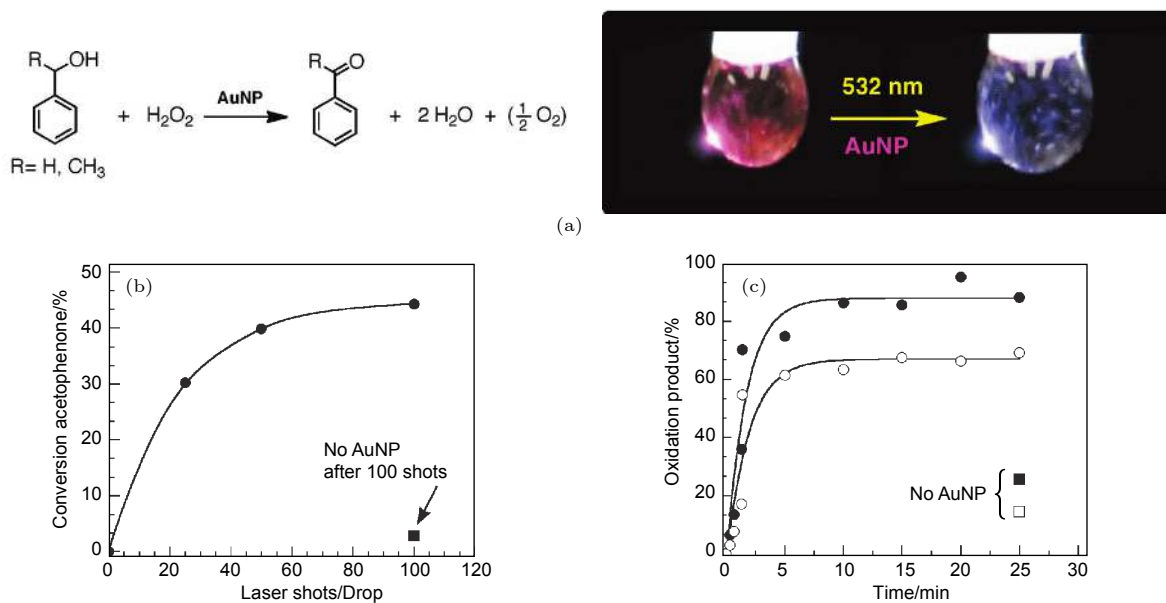


图 9 (a) 等离子体催化仲-苯乙醇和苯甲醇的反应化学式以及在 532 nm 光照射下, 仲-苯乙醇反应前后的颜色变化; (b) 利用高效液相色谱紫外法 (HPLC-UV) 监测的光催化产物转化率, 激光照射次数依赖的苯乙酮转化百分比; (c) 利用 HPLC-UV 监测的光催化产物转化率, LED 光照射时间依赖的苯乙酮和苯甲醛的转化百分比^[60]

Fig. 9. (a) The chemical formula of the plasmon catalytic reaction of sec-phenethyl and benzyl alcohols, color change before and after the reaction of the sec-phenethyl alcohol under 532 nm light irradiation; (b) photocatalytic product conversion monitored by high performance liquid chromatography (HPLC-UV), the conversion percentage of thiophenone dependent on the number of laser irradiations; (c) photocatalytic product conversion monitored by HPLC-UV, conversion percentage of acetophenone and benzaldehyde dependent on LED light irradiation time^[60].

最近 Hallett 等^[60]报道了一种以可见光激发的 Au NPs 表面等离子激元催化仲-苯乙醇和苯甲醇选择性催化氧化反应的方法. 如图 9 所示, 通过高效液相色谱法表征经过激光或 LED 光照射诱导等离子激元催化反应后的溶液混合物, 分析并比较了多种方案的最终反应产物的转化率, 发现 LED 光照射条件下, 苯乙酮和苯甲醛的转化率更高. 该工作反映了高效液相色谱法在等离子激元催化研究方面的潜力.

4 用于监测表面等离子激元催化的其他技术

除了应用较为广泛的拉曼光谱和色谱质谱等用于等离子激元催化监测的技术外, 还有一些技术对于某些特定体系和分子的催化研究非常适用, 对于探索等离子激元催化的机理以及提供更多应用的可能具有十分重要的作用. 接下来分别介绍利用扫描透射电子显微镜、扫描隧道显微镜、扫描电化学显微镜、紫外可见吸收光谱表征技术进行等离子激元研究的最新进展.

4.1 扫描透射电子显微镜

扫描透射电子显微镜 (scanning transmission electron microscopy, STEM) 常用于表征纳米尺度样品的微观结构, 在等离子激元诱导纳米颗粒相变等催化反应的研究中必不可少. Vadai 等^[61]提出了一种实验方法, 将 STEM 与光激发相结合, 实现了等离子激元诱导的单个钯纳米立方体的脱氢相变原位且实时的监测, 并以纳米尺度的空间分辨率对反应过程进行了表征, 如图 10 所示. 实验发现钯纳米立方体从富氢相到贫氢相的转变分为两步, 且两步反应的活化能垒不同. 该相变反应还可以通过等离子激元热点位置的改变实现反应位点的选择性. 该结果表明利用 STEM 结合光激发有望成为探索单纳米粒子等离子激元光催化过程的有力工具.

4.2 扫描隧道显微镜

扫描隧道显微镜 (scanning tunneling microscope, STM) 基于量子隧穿原理, 不但能获取样品表面原子级分辨率成像, 而且还能对分子或者原子进行操纵. 利用贵金属针尖, 可实现单分子水平的等离子激元催化反应研究. 2018 年, Kazuma 等^[6]基于 STM 实现了等离子激元诱导的单分子解

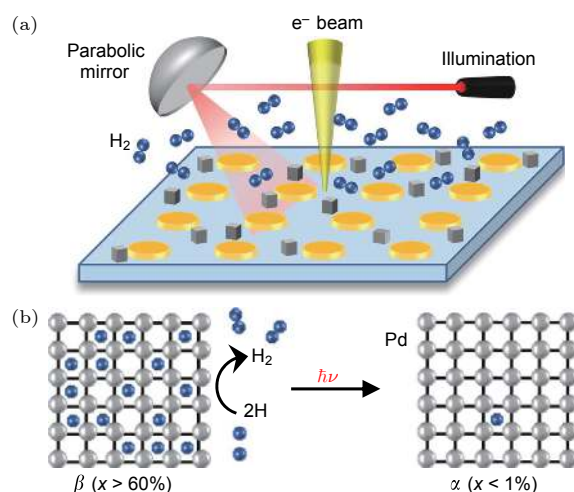


图 10 (a) STEM 监测等离子激元诱导 Pb 纳米立方体相变的装置示意图; (b) 在光诱导下 Pb 纳米立方体从富氢相到贫氢相的相变示意图^[61]

Fig. 10. (a) Schematic diagram of STEM monitoring of plasmon-induced Pb nanocube phase transitions; (b) schematic diagram of the phase transition of Pb nanocube from beta phase to alpha phase under light induction^[61].

离反应在空间上的实时观测. 如图 11(a) 和图 11(b) 所示, 单个的二甲基二硫醚 (CH_3S_2) 分子在 STM 图像中显示为椭圆形突起, 在激发 LSP 之后, 针尖附近的一些分子就变为两个相同的球形突起, 显示出 CH_3S_2 分子化学键的断裂. 该研究利用 STM 的银针尖与金属基板之间形成纳米间隙, 选用曲率半径约为 60 nm 的银针尖, 通过 532 nm 激光激发出 SPR, 来诱导 CH_3S_2 分子发生解离反应. 由于 20 mV 偏压下的隧穿电子不能产生任何与化学反应相关的振动模式, 因此 CH_3S_2 分子的反应只与等离子激元催化相关. 作者基于 STM 的实验研究和理论计算提出了一种直接分子内激发的催化机制, 即利用 SPR 诱导直接激发分子从最高占据态到最低非占据态而不需要热电子的转移过程. 如图 11(c) 和图 11(d) 所示, Böckmann 等^[62]也利用 STM 观察到在 Cu(111) 面上卞啉分子的互变异构反应, STM 成为研究单分子水平化学反应的有力工具.

4.3 扫描电化学显微镜

扫描电化学显微镜 (scanning electrochemical microscopy, SECM) 基于电化学原理, 利用电极探针扫描样品从而获取微区内物质化学反应的电化学信息. 一般情况下, 等离子激元催化将同时带来热电子和热效应, 而这两者均对等离子激元催化过程有

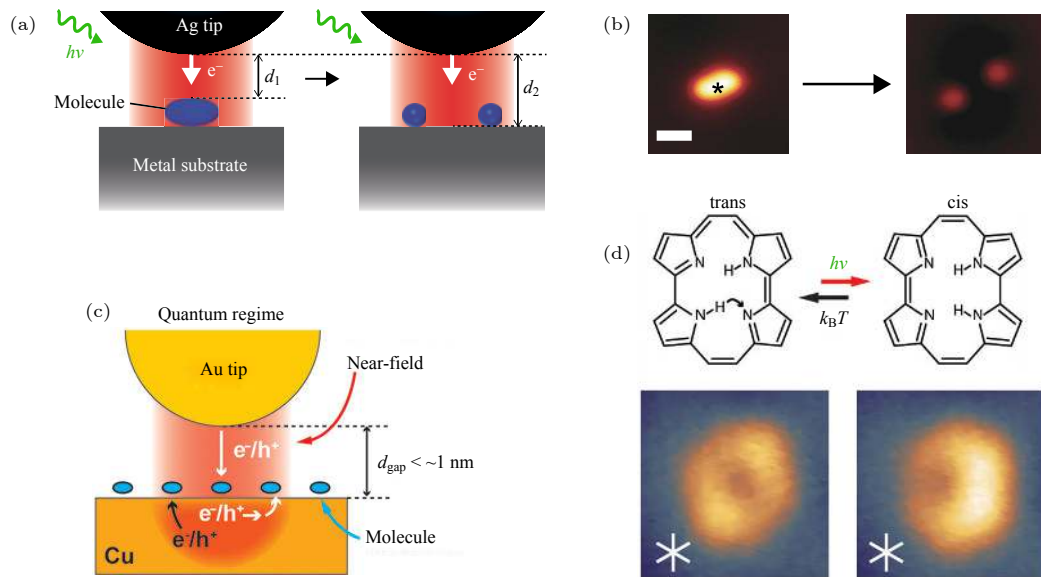


图 11 (a) STM 监测等离激元诱导 CH_3S_2 分子分解示意图; (b) CH_3S_2 分子分解前后的 STM 表征图^[6]; (c) STM 监测等离激元催化卟啉分子转变构型示意图; (d) 反式和顺式构型卟啉分子的化学结构和 STM 图像^[62]

Fig. 11. (a) Schematic diagram of STM monitoring plasmon-induced CH_3S_2 molecular decomposition; (b) STM topography before and after decomposition of CH_3S_2 molecules^[6]; (c) schematic diagram of STM monitoring plasmon catalyzed porphyrin molecular transformation configuration; (d) chemical structure and STM image of porphyrin molecules in trans and cis configuration^[62].

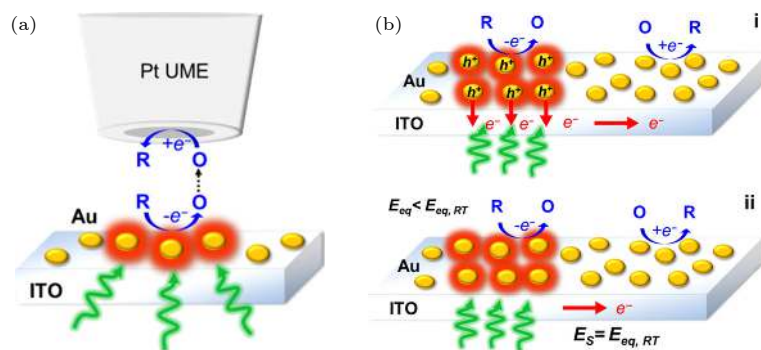


图 12 (a) 使用装置 SECM 进行化学反应测量示意图; (b) SECM 揭示热电子催化机制示意图^[63]

Fig. 12. (a) Schematic diagram of chemical reaction measurement using the device SECM; (b) schematic diagram of the catalytic mechanism of hot electrons revealed by SECM^[63].

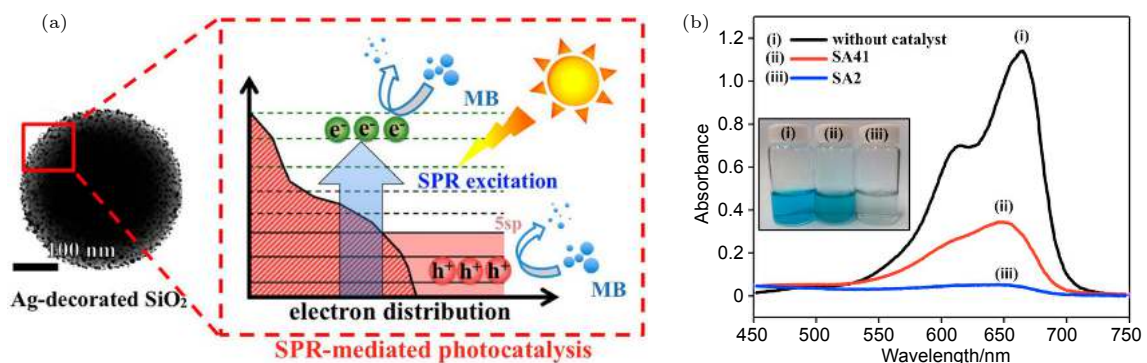


图 13 (a) 太阳光驱动的 Ag NPs 等离激元催化示意图; (b) 在太阳光照射下, 反应产物的紫外可见吸收光谱, 插图为对应溶液的颜色^[64]

Fig. 13. (a) Schematic diagram of plasmon catalysis of Ag NPs driven by sunlight; (b) the UV-visible absorption spectrum of the reaction product under sunlight, and the inside illustration is the corresponding solution color^[64].

所贡献. 然而, 由于这两者对于测量所产生的影响十分敏感, 定量分析这两者的贡献具有很大的挑战性. Yu 等^[63]提出了一种使用 SECM 来探索等离子体催化过程中热电子和局域温度的方法, 如图 12 所示. 将电极尖端靠近等离子体基底获取等离子体催化过程的反应速率. 通过控制尖端和基板的电位, 可以分别研究由于局部加热和热电子导致的化学反应过程. 观测到热电子效应的线性依赖和热效应的指数依赖, 量化了这两种催化机理对于氧化还原反应的相对贡献.

4.4 紫外可见吸收光谱

紫外可见吸收光谱法 (ultraviolet visible absorption spectroscopy, UV-Vis) 是利用分子在紫外和可见区域的吸收特性来进行物质分析测量的方法, 该方法由于具有灵敏度高、操作简便、耗时短等特点而被广泛应用. Chen 等^[64]利用紫外可见吸收光谱研究了银纳米颗粒 (Ag NPs) 修饰的 SO_2 纳米球在太阳光照射下的等离子体催化特性. 由于该纳米颗粒具有从可见光到近红外区域相当宽的 SPR 吸收, 从而可以有效吸收几乎全波段的太阳光谱并利用太阳能产生燃料. 如图 13 所示, 通过 UV-Vis 来监测亚甲基蓝在 665 nm 处特征峰的相对强度来计算其浓度, 评价 Ag NPs 修饰的纳米球的光催化性能, 从而优化了光催化剂的设计.

5 结论与展望

等离子体催化相对于传统的热催化, 条件更为温和, 反应更具选择性, 具有极大的发展潜力. 而且利用太阳光作为催化反应的能量来源, 更为廉价、环保, 具有大规模工业应用的可能性. 但等离子体催化的效率依然较低, 严重限制了其在太阳能利用方面以及实际生产上的应用. 探索等离子体催化的机理对于提高催化效率具有重要的指导意义, 目前常用的等离子体催化的表征技术包括拉曼光谱、色谱、质谱等, 通过监测催化反应来获取反应的产物、速率等信息, 从而提出场效应、热电子催化、热效应等催化机理用于理解等离子体催化反应.

尽管目前取得了如此多的进展, 但仍然缺乏直接的观测手段, 能够区分出复杂反应中不同的等离子体催化机理. 超快 SERS 能够实时监测众多等离子体催化反应并有助于阐明潜在机理, 可以获取分

子-等离子体系统在超快时间尺度上的结构信息快照, 观察到其中发生的分子键成键、断裂和结构变化的过程. 然而超快 SERS 通常需要高峰值功率的超短脉冲来驱动非线性过程, 可能导致等离子体纳米颗粒和附近分子的光损伤. 可能的解决方案包括: 为等离子体颗粒提供保护层, 使用高重复频率和低峰值功率的激光系统等. 超快 SERS 技术在该领域中更为广泛的应用, 将极大加深我们对等离子体催化中相关机理的理解. 此外, 等离子体催化涉及光与金属纳米颗粒的相互作用, 采用质谱和色谱等技术进行等离子体催化产物的检测研究, 只能获得宏观整体的效应, 无法反映非均匀的纳米尺度上的局部特征. TERS 技术由于具有高空间分辨率, 在单分子水平的等离子体催化的研究中发挥了重要作用. 如果进一步提高 TERS 的检测灵敏度并结合超快光谱技术, 实现在空间和时间上同时区分在 SPR 衰变过程中每个阶段等离子体催化反应的过程, TERS 技术将极大推进人们对等离子体催化的研究进程. 这些技术的合理选择和综合应用可以对等离子体催化反应和相关现象进行表征, 能够揭示出光催化反应过程更多的细节, 将有助于加深人们对反应过程和催化机理的理解, 从而能够设计出更为合理高效的催化体系, 最终推动等离子体催化领域的发展以及在实际生产中的应用.

参考文献

- [1] Zhang Z, Deckert G T, Deckert V 2015 *Analyst* **140** 4325
- [2] Jiang R, Zhang M, Qian S L, Yan F, Pei L Q, Jin S, Zhao L B, Wu D Y, Tian Z Q 2016 *J. Phys. Chem. C* **120** 16427
- [3] Tesema T E, Kafle B, Tadesse M G, Habteyes T G 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 7421
- [4] Zhang X, Li X, Zhang D, Su N Q, Yang W, Everitt H O, Liu J 2017 *Nat. Commun.* **8** 14542
- [5] Zhou L, Swearer D F, Zhang C, Robotjazi H, Zhao H, Henderson L, Dong L, Christopher P, Carter E A, Nordlander P, Halas N J 2018 *Science* **362** 69
- [6] Kazuma E, Jung J, Ueba H, Trenary M, Kim Y 2018 *Science* **360** 521
- [7] Zhan C, Chen X J, Yi J, Li J F, Wu D Y, Tian Z Q 2018 *Nat. Rev. Chem.* **2** 216
- [8] Liu Z, Hou W, Pavaskar P, Aykol M, Cronin S B 2011 *Nano Lett.* **11** 1111
- [9] Chen J, Bailey C S, Hong Y, Wang L, Cai Z, Shen L, Hou B, Wang Y, Shi H, Sambur J, Ren W, Pop E, Cronin S B 2019 *ACS Photonics* **6** 787
- [10] Kazuma E, Kim Y 2019 *Angew. Chem. Int. Ed.* **58** 4800
- [11] Xie W, Schlücker S 2015 *Nat. Commun.* **6** 7570
- [12] Zhang Y, Nelson T, Tretiak S, Guo H, Schatz G C 2018 *ACS Nano* **12** 8415
- [13] Wu K, Chen J, McBride J R, Lian T 2015 *Science* **349** 632

- [14] Duchene J S, Tagliabue G, Welch A J, Cheng W H, Atwater H A 2018 *Nano Lett.* **18** 2545
- [15] Golubev A A, Khlebtsov B N, Rodriguez R D, Chen Y, Zahn D R T 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 5657
- [16] Zhang X, Li X, Reish M E, Zhang D, Su N Q, Gutiérrez Y, Moreno F, Yang W, Everitt H O, Liu J 2018 *Nano Lett.* **18** 1714
- [17] Jeanmaire D L, Van R P 1977 *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **84** 1
- [18] Albrecht M G, Creighton J A 1977 *J. Am. Chem. Soc.* **99** 5215
- [19] Kleinman S L, Frontiera R R, Henry A I, Dieringer J A, Duyne R P V 2012 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** 21
- [20] Zhang C, Jiang S Z, Huo Y Y, Liu A H, Xu S C, Liu X Y, Sun Z C, Xu Y Y, Li Z, Man B Y 2015 *Opt. Express* **23** 24811
- [21] Cao E, Lin W, Sun M, Liang W, Song Y 2018 *Nanophotonics* **7** 145
- [22] Li C, Yu J, Xu S, Jiang S, Xiu X, Chen C, Liu A, Wu T, Man B, Zhang C 2018 *Adv. Mater. Technol.* **3** 1800174
- [23] Xu J, Li C, Si H, Zhao X, Wang L, Jiang S, Wei D, Yu J, Xiu X, Zhang C 2018 *Opt. Express* **26** 21546
- [24] Zhang C, Li C, Yu J, Jiang S, Xu S, Yang C, Liu Y J, Gao X, Liu A, Man B 2018 *Sens. Actuators B: Chem.* **258** 163
- [25] Zhang Z, Sheng S, Wang R, Sun M 2016 *Anal. Chem.* **88** 9328
- [26] Anderson M S 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 3130
- [27] Hayazawa N, Inouye Y, Sekkat Z, Kawata S 2000 *Opt. Commun.* **183** 333
- [28] Stöckle R M, Suh Y D, Deckert V, Zenobi R 2000 *Chem. Phys. Lett.* **318** 131
- [29] Verma P 2017 *Chem. Rev.* **117** 6447
- [30] Han S W, Lee I, Kim K 2002 *Langmuir* **18** 182
- [31] Huang Y F, Zhu H P, Liu G K, Wu D Y, Ren B, Tian Z Q 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 9244
- [32] Fang Y, Li Y, Xu H, Sun M 2010 *Langmuir* **26** 7737
- [33] Dong B, Fang Y, Chen X, Xu H, Sun M 2011 *Langmuir* **27** 10677
- [34] Zhang Z, Merk V, Hermanns A, Unger W E S, Kneipp J 2017 *ACS Catal.* **7** 7803
- [35] Zhang Z, Kinzel D, Deckert V 2016 *J. Phys. Chem. C* **120** 20978
- [36] Li J F, Huang Y F, Ding Y, Yang Z L, Li S B, Zhou X S, Fan F R, Zhang W, Zhou Z Y, Wu D Y, Ren B, Wang Z L, Tian Z Q 2010 *Nature* **464** 392
- [37] Wang Y H, Wei J, Radjenovic P, Tian Z Q, Li J F 2019 *Anal. Chem.* **91** 1675
- [38] Xie W, Walkenfort B, Schlücker S 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 1657
- [39] Zhang H, Wang C, Sun H L, Fu G, Chen S, Zhang Y J, Chen B H, Anema J R, Yang Z L, Li J F, Tian Z Q 2017 *Nat. Commun.* **8** 15447
- [40] Kneipp K, Wang Y, Kneipp H, Perelman L T, Itzkan I, Dasari R R, Feld M S 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 1667
- [41] Nie S, Emory S R 1997 *Science* **275** 1102
- [42] Chen H Y, Lin M H, Wang C Y, Chang Y M, Gwo S 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 13698
- [43] Marshall A R L, Stokes J, Viscomi F N, Proctor J E, Gierschner J, Bouillard J S G, Adawi A M 2017 *Nanoscale* **9** 17415
- [44] Kim N H, Hwang W, Baek K, Rohman M R, Kim J, Kim H W, Mun J, Lee S Y, Yun G, Murray J, Ha J W, Rho J, Moskovits M, Kim K 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 4705
- [45] Santos D P, Temperini M L A, Brolo A G 2019 *Acc. Chem. Res.* **52** 456
- [46] Zhang Z, Deckert G T, Singh P, Deckert V 2015 *Chem. Commun.* **51** 3069
- [47] Choi H K, Park W H, Park C G, Shin H H, Lee K S, Kim Z H 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 4673
- [48] Sprague E A, McAnally M O, Zhdanov D V, Zrimsek A B, Apkarian V A, Seideman T, Schatz G C, van Duyne R P 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 15212
- [49] Brooks J L, Frontiera R R 2016 *J. Phys. Chem. C* **120** 20869
- [50] Brandt N C, Keller E L, Frontiera R R 2016 *J. Phys. Chem. Lett.* **7** 3179
- [51] Keller E L, Frontiera R R 2018 *ACS Nano* **12** 5848
- [52] Schroyenstein E M, Deckert G T, Mank A J G, Deckert V, Weckhuysen B M 2012 *Nat. Nanotechnol.* **7** 583
- [53] Sun M, Zhang Z, Zheng H, Xu H 2012 *Sci. Rep.* **2** 647
- [54] Zhong J H, Jin X, Meng L, Wang X, Su H S, Yang Z L, Williams C T, Ren B 2017 *Nat. Nanotechnol.* **12** 132
- [55] Su H S, Zhang X G, Sun J J, Jin X, Wu D Y, Lian X B, Zhong J H, Ren B 2018 *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** 13177
- [56] Zhang Z, Sheng S, Zheng H, Xu H, Sun M 2014 *Nanoscale* **6** 4903
- [57] Zhang Z, Chen L, Sun M, Ruan P, Zheng H, Xu H 2013 *Nanoscale* **5** 3249
- [58] Zhang Z, Richard L M, Deckert V 2017 *Faraday Discuss.* **205** 213
- [59] Yu S, Wilson A J, Heo J, Jain P K 2018 *Nano Lett.* **18** 2189
- [60] Hallett G L, Silvero M J, González M, Grenier M, Netto J C, Scaiano J C 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 10784
- [61] Vadai M, Angell D K, Hayee F, Sytwu K, Dionne J A 2018 *Nat. Commun.* **9** 4658
- [62] Böckmann H, Gawinkowski S, Waluk J, Raschke M B, Wolf M, Kumagai T 2018 *Nano Lett.* **18** 152
- [63] Yu Y, Sundaresan V, Willets K A 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 5040
- [64] Chen K H, Pu Y C, Chang K D, Liang Y F, Liu C M, Yeh J W, Shih H C, Hsu Y J 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 19039

SPECIAL TOPIC—Plasmon-enhanced light-matter interactions

Surface plasmon mediated chemical reaction*

Zhang Bao-Bao Zhang Cheng-Yun Zhang Zheng-Long[†] Zheng Hai-Rong[‡]*(School of Physics and Information Technology, Shaanxi Normal University, Xi'an 710119, China)*

(Received 11 March 2019; revised manuscript received 9 April 2019)

Abstract

Surface plasmons are collective oscillations of free electrons at the interface between metal and dielectric. Surface plasmons can break through the diffraction limit of light, because the electromagnetic field is confined in a very small space near the surface of the nanostructure, which provides a possibility for nanometer-scale light manipulation. By using surface plasmon resonance, the local surface electromagnetic field can be strongly enhanced, which can be used to enhance the molecular fluorescence and Raman signals. In addition, the plasmon relaxation induces thermal electrons which can drive the catalytic reaction of surface molecules to achieve a selective catalytic reaction at normal temperature, which is so-called plasmon mediated chemical reaction (or plasmonic catalysis). As a new type of catalytic system, plasmonic catalysis can mediate chemical reactions that are difficult to occur under various conventional conditions. Due to the complexity and diversity of plasmon catalyzed reactions, it is still a huge challenge to fully characterize the reaction kinetics and understand its reaction mechanism. Characterizing the intermediate and final products in the catalytic reaction accurately and obtaining more detailed information in the reaction process are essential for exploring the theoretical mechanism of plasmon catalysis. In this paper, we review the characterization techniques used in plasmon catalysis in detail in the progress of plasmon catalysis. First, the basic concepts of plasmon catalysis and several common catalytic mechanisms are introduced. Second, the Raman spectroscopy, including the application of surface and tip-enhanced Raman spectroscopy in plasmon catalytic in situ monitoring are reviewed. Then, the other techniques such as gas chromatography, gas chromatography-mass spectrometry, high performance liquid chromatography, scanning transmission electron microscopy, scanning tunneling microscopy, scanning electrochemical microscopy and UV-visible absorption spectroscopy for monitoring plasmon catalyzed reaction are introduced in detail. Finally, the characteristics and advantages of these characterization techniques in the study of kinetic catalytic process and catalytic mechanism of plasmon, and the future development and challenge are mentioned and analyzed.

Keywords: surface plasmon resonance, plasmonic catalysis, characterization**PACS:** 71.45.Gm, 82.45.Jn, 74.25.nd, 73.20.Mf**DOI:** 10.7498/aps.68.20190345

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11574190), the Natural Science Foundation of Shaanxi Province, China (Grant No. 2019JQ-142), and the Fundamental Research Fund for the Central Universities, China (Grant Nos. GK201701008, 2017TS013).

[†] Corresponding author. E-mail: zljzhang@snnu.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: hrzheng@snnu.edu.cn