

本文引用格式:王靖淞,赵兴娟.多枝金纳米颗粒催化氢化物还原反应的无标记 SERS 监测[J].聊城大学学报(自然科学版),2025,38(1):59-67.

Citation format: WANG Jingsong, ZHAO Xingjuan. Label-free SERS monitoring of hydride reduction catalyzed by multi-branched Au nanoparticles[J]. Journal of Liaocheng University (Natural Science Edition), 2025, 38(1): 59-67.

文章编号 1672-6634(2025)01-0059-09

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2024070018

多枝金纳米颗粒催化氢化物还原反应的 无标记 SERS 监测

王靖淞,赵兴娟

(山东建筑大学 理学院,山东 济南 250101)

摘要 表面增强拉曼散射(SERS)技术,作为一种极具潜力的分子光谱手段,正引领着贵金属纳米粒子在催化化学反应领域的深入研究。其中,金纳米颗粒(AuNP)作为催化剂,在催化氢化物参与的化学反应中展现出卓越的催化性能。通过化学吸附将 4-硝基硫酚分子(4-NTP)覆盖于 AuNP 纳米探针表面,通过在纳米探针表面修饰三种不同分枝的多枝金纳米颗粒(短枝纳米星、长枝纳米星和纳米树莓),用于 4-硝基硫酚向 4-氨基硫酚(4-ATP)的高效催化转化。利用 SERS 技术监测反应过程,捕捉金属纳米星与溶液界面处分子结构的变化,研究 AuNP 界面反应的动力学过程。研究结果表明,AuNP 的催化活性与其尖端的尖锐程度和分枝的数量密切相关。研究结果为从分子层面理解并优化催化机制提供了借鉴。

关键词 金纳米颗粒;表面增强拉曼散射;纳米纤维;催化活性

中图分类号 O64

文献标志码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Label-Free SERS Monitoring of Hydride Reduction Catalyzed by Multi-Branched Au Nanoparticles

WANG Jingsong, ZHAO Xingjuan

(School of Science, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, China)

Abstract Surface-enhanced Raman scattering (SERS) technology, as a highly promising molecular spectroscopy technique, is leading the in-depth study of precious metal nanoparticles in catalytic chemical reactions. In particular, gold nanoparticles (AuNP) exhibit exceptional catalytic performance in hydrogenation reactions as catalysts. In this study, 4-nitrothiophenol (4-NTP) molecules are chemically adsorbed onto the surface of AuNPs. By employing three different types of branched gold nanoparticles (short-branch nanostars, long-branch nanostars, and nano-raspberries), the efficient catalytic conversion of 4-nitrothiophenol to 4-aminothiophenol (4-ATP) is achieved. SERS technology is used to monitor the reaction process, capture changes in molecular structure at the interface between the metal nanostars and the solution, and study the kinetics of the Au nanoparticle interface reaction. The results indicate that the catalytic activity of AuNP is closely related to the sharpness of their tips and the number of branches. These find-

收稿日期:2024-07-30

基金项目:国家自然科学基金项目(21773140);山东省自然科学基金项目(ZR2022QA096);山东建筑大学国内访问学者经费资助

通信作者:赵兴娟,女,汉族,博士,讲师,山东省海外科技人才,研究方向:胶体与界面化学,E-mail: xingjuan.zhao@sdjzu.edu.cn.

ings provide valuable information for understanding and optimizing catalytic mechanisms at the molecular level.

Key words AuNP; SERS; nanofibers; catalytic activity

0 引言

近几十年来,金(Au)纳米颗粒因其在催化反应中展现出的卓越活性而备受瞩目。这些纳米级颗粒即便置于极端反应条件下,仍能维持高度的物理与化学稳定性^[1-3],这一非凡特性使其迅速成为科学探索的前沿热点。随着金催化作为一门新兴学科的蓬勃发展,科研人员正不断挖掘将其用于多种化学反应的高效催化体系^[4-6]。为了精准评估新型金催化剂的性能表现,研究人员普遍采用4-硝基苯酚(4-NTP)还原为4-氨基苯酚(4-ATP)的反应作为模型,该过程通过紫外可见吸收光谱法进行有效监测^[7-9]。值得注意的是,金纳米粒子催化的化学反应主要发生在金属与溶液的交界处,因此,深入探究这些反应机理的关键在于捕捉并解析化学转化过程中分子结构的变化。为此,需要一种具备高度表面选择性的监测技术,以实现金纳米颗粒催化剂表面反应过程的精确追踪与分析。

表面增强拉曼散射(SERS)技术凭借其卓越的分析能力,已受到科学界的广泛关注。作为一种成熟且高效的分析手段,SERS不仅提供了高度灵敏的量化分析能力,甚至能精准探测至单个分子水平^[10-12]。该技术以其快速的数据读取速度以及详尽、独特的分析物结构和振动信息,为其在生物传感^[13]、电化学^[14]、催化反应^[15]及材料科学^[16]等诸多领域的应用奠定了坚实的基础。传统拉曼光谱在检测分子结构变化时面临的灵敏度局限,在SERS技术的加持下得以突破,尤其是通过等离子体金属纳米结构的引入,实现了低浓度条件下的精准分析^[17]。

目前,SERS基底的构建,国内外研究者已开展了大量的研究,如纤维滤纸^[18-20]、聚合物薄膜^[21-23]等材料已相继被应用到SERS研究中。然而,纳米粒子(NPs)的负载量较低、拉曼信号强度波动大及灵敏度不足等问题,使得大多数SERS技术仍处于实验室水平,实际应用受到极大的限制^[24]。纳米纤维因其具有高比表面积和特殊的几何形状,不仅为目标分子的负载提供大量位点,还有利于待测分子的捕获与传输,为提高检测性能提供了可能。它还能够有效地聚焦和集中入射光,当光照射到纳米纤维上时,光在纤维表面和内部发生多次反射和散射,形成类似于光学透镜的聚焦效果。这种聚焦作用使得光场在纳米纤维的局部区域得到显著增强,从而提高了SERS信号的强度。因此,以纳米纤维为基底,不断优化SERS基底的检测性能是当前的研究热点。

国内外研究团队在纳米针尖/纳米纤维的制备及其在SERS领域的应用也取得了显著进展^[25-34]。有研究者利用3-氨丙基三甲氧基硅烷(APTES)涂层,借助静电作用,在覆盖APTES的基底上得到金属纳米颗粒的复合薄膜,成功制备了覆盖有金纳米星(AuNS)或金纳米树莓(AuNRB)的纳米纤维,这些纳米纤维在细胞内或细胞外测量中展现出优异性能。此外,还有研究展示了利用商业聚合物粘合剂制备了覆盖AuNP的微针阵列,以及通过磁控溅射技术在石英锥体上沉积具有SERS活性的粗糙金膜,以实现原位SERS检测。尽管取得了一定进展,但制备具有均匀分布、无聚集AuNP以及具有高灵敏度SERS活性的纳米纤维仍是一个挑战,这极大地限制了SERS的应用。为了克服这一难题,本课题组以嵌段共聚物(BCP)分子层为模板,在制备覆盖高密度AuNP的同时,有效减少了AuNP的聚集。这种无聚集基质策略虽然提升了SERS基质的均匀性和重复性,却未能提高SERS的灵敏度,甚至在某些情况下,其灵敏度不及聚集态NPs。为了突破这一瓶颈,在本论文中通过使用分枝纳米粒子,特别是AuNS和AuNRB来代替球形AuNP来提高灵敏度。因为分枝纳米粒子提供固有的热点,所以不需要聚集来进一步提高SERS的灵敏度。

有研究称AuNS并不具备催化4-硝基硫酚(4-NTP)直接还原为4-氨基硫酚(4-ATP)的能力^[35]。这可能归因于4-NTP在Au表面的自发组装,这些分子形成了一层稳定的单分子膜,该膜层富含具有表面疏水性的硫醇基团,可能阻碍了催化反应的顺利进行,从而在吸收光谱分析中难以检测到预期的还原产物,导致反应现象不够显著。在目前的研究中,将纳米纤维的优势(如低侵入性、卓越的空间分辨率以及通过透镜效应显著提升的SERS灵敏度)与BCP模板技术(有效促进致密且未聚集的AuNP单层分布)以及分枝AuNP(用于增强SERS灵敏度)相结合,成功构建了一种高度灵敏的SERS纳米探针。这些分枝AuNP具体包括

具有较长分枝的 AuNS[标记为 AuNS(L)]、较短分枝的 AuNS[标记为 AuNS(S)]以及 AuNRB。首先,当 4-NTP 溶液与 AuNP 接触时,4-NTP 分子会吸附在纳米星的表面上,使得 4-NTP 在 AuNP 表面形成稳定的自组装单层,为后续的催化反应做准备。存在硼氢化钠(NaBH_4)还原剂的情况下,AuNP 作为催化剂,能够催化 4-NTP 的氢化还原反应,将其转化为 4-ATP。这一过程中,电子从硼氢化钠阴离子被收集并转移到 4-NTP 分子上,引发还原反应(如图 1)。由于 AuNP 具有高度的等离子体活性,能够极大地增强吸附在其表面上的分子的拉曼信号。因此,可以利用 SERS 技术来监测反应过程中 4-NTP 向 4-ATP 的转变。随着反应的进行,4-NTP 的 SERS 特征峰会逐渐减弱,而 4-ATP 的 SERS 特征峰会逐渐出现并增强。并且,不同形状 AuNP 的催化反应速率因其尖端的尖锐程度和数量而发生改变。尖端越尖锐数量越多或者越长的纳米颗粒,催化反应就越快。

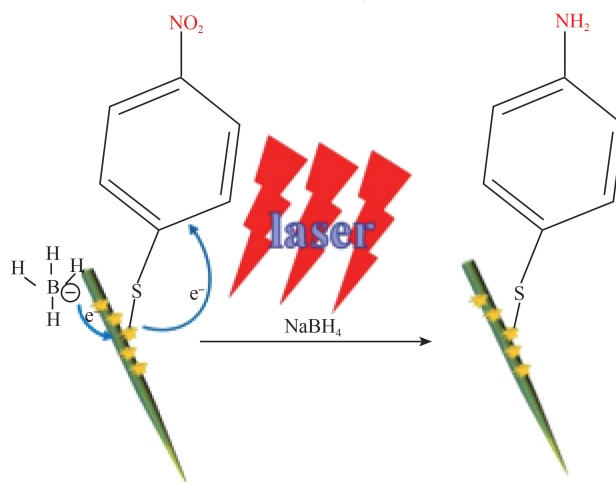


图1 AuNP 催化氢化物还原机理

Fig. 1 Mechanism of hydride reduction catalyzed by AuNP

1 实验部分

1.1 化学品和材料

聚苯乙烯-嵌-聚吡啶(PS-P4VP)两嵌段共聚物[$M_n(\text{PS})=41\text{ kg/mol}$, $M_n(\text{P4VP})=20\text{ kg/mol}$, $M_w/M_n(\text{总})=1.18$]购买自 Polymer Source 公司,四氢呋喃(THF, 99.99%)购买自 VWR 公司。氯金酸($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、柠檬酸三钠(99%)、L-抗坏血酸(99%)、硝酸银(99%)、柠檬酸(99%)购自 Sigma-Aldrich 公司。用拉锥仪器(Sutter 公司)制备直径 1.1 mm、长 10 cm 的硼硅酸盐玻璃棒。所有水试剂均采用电阻率为 $18.2\text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 的 MILI-Q 水。

1.2 仪器

使用 JEOL JSM-7400F 场发射扫描电子显微镜(SEM)表征样品形貌,并在 10 kV 和 10 μA 下进行能谱分析。为了从 SEM 图像中确定直径约 1 μm 的 AuNP 密度,首先在图像中的纳米纤维上绘制一个矩形,然后手动统计矩形区域内的 AuNP 数量,其中位于矩形周边的 AuNP 计为半个 AuNP。矩形的尺寸为:轴向 600~800 nm 和径向 0.8~1.4 μm 。使用纳米测量软件(Nanometer 软件)确定线长度,并通过乘以相应的弧长和边缘长度来计算曲面面积。将给定矩形区域内的 AuNP 数量除以曲面面积,得到 AuNP 的密度。

使用飞利浦 Tecnai 12 透射电子显微镜(TEM)观察 AuNP 的形貌和尺寸。用 Zetasizer Nano ZS 动态光散射系统(MALVEN)在 633 nm 的激光波长下测量悬浮液中 AuNP 的流体力学直径和尺寸分布。用 Cary Bio 100 型紫外-可见分光光度计(VARIAN)测试悬浮液中的金纳米粒子的紫外-可见光谱。使用 KSV 3000 型 Langmuir-Blodgett 仪器的配件在室温下从溶液中浸涂共聚物薄膜。

使用 Alpha300 型光学显微镜(WITEC)和 632.8 nm HeNe 激光器测试拉曼光谱。将培养皿中的细胞放置在 Plan-Apochromat 物镜(63 $\times$)下方的 x - y 移动台上,SERS 纳米纤维被固定在安装在显微镜物镜上方的惯性驱动器(设计为 AFM-拉曼显微镜的压电台驱动电机)上的定制磁性支架上,可以通过物镜控制纳米纤维在 z 方向上的运动。此外,SERS 纳米传感器在 x 、 y 和 z 方向的移动可以由惯性驱动独立控制,纳米传感器的尖端在整个实验过程中保持在焦点上。

通过使用具有特定参数的一行程序用 P-2000 激光拉锥器(加利福尼亚的 Sutter 仪器)拉动硼硅酸盐玻璃棒来获得纳米纤维,以获得所需的尖端直径,具体如下。以约 200 nm 的尖端直径为例:行 1) 热能:280,单纤维:0,速率:15,延迟:200,拉力:20;行 2) 热能:350,单纤维:0,速率:15,延迟:128,拉力:150。

1.3 AuNP 合成、孵化溶液制备

根据 Wang 等人^[36]的方法制备了平均直径 62 nm 的 AuNRB。具体过程如下:将 3 mL 100 mmol/L 的

4-羟乙基哌秦乙硫磺酸溶液(HEPES, pH 7.4)与 100 mL Milli-Q 水混合,随后加入 100 μ L 250 mmol/L 的 HAuCl_4 ,猛烈搅拌 3 h 以上。在使用 HEPES 修饰的 AuNRB 沉积在纳米纤维上的实验中,将 50 mL 这种分散液在两个 50 mL 管中以 4 500 r/min 的速度离心 15 min,浓缩得到 3 mL AuNRB,然后将其 pH 值调节到 4.5。为了将 HEPES 配体与柠檬酸配体交换,将 50 mL 分散液与 20 mL 柠檬酸溶液(3 mmol/L)混合,在两个 50 mL 试管中以 4 500 r/min 的速度离心 15 min,然后将沉淀物重新分散在 3 mL 柠檬酸钠溶液(3 mmol/L)中。

图 2 和图 3 展示了通过特定方法合成的多种 AuNPs 的 TEM 图像、紫外可见光谱以及动态光散射(DLS)数据。为了优化 AuNP 分散液的酸化处理过程,特意选择了 HNO_3 作为酸化剂,原因在于与 HCl 和 H_2SO_4 相比, HNO_3 对分枝状 AuNP 的形态影响最小,同时展现出了最为一致且可重现的结构与光学性能之间的关系。此外,在制备过程中保留了柠檬酸修饰的 AuNP 最终胶体溶液中的多余柠檬酸钠,这一步骤进一步增强了 AuNPs 的稳定性。

1.4 SERS 纳米传感器的制备

纳米纤维制备 SERS 纳米传感器的过程包括三个主要步骤,即在 BCP 溶液中浸涂纳米纤维,通过浸涂法在纳米纤维的直径上留下一层纳米级的刷状涂层^[37];然后,将纳米纤维在 AuNP 胶体中进行孵育;最后,用 4-NTP 对沉积的 AuNPs 进行功能化。具体来说,是将浓度为 10 mg/mL 的嵌段共聚物原液稀释到 THF 中,得到浓度为 0.05 mg/mL 的嵌段共聚物溶液。首先将纳米纤维浸入乙醇中 5 min,然后浸入 Piranha 溶液(H_2SO_4 和 H_2O_2 的体积比为 7:3)中,在 90 $^\circ\text{C}$ 下处理 60 min。之后,用 Milli-Q 水彻底冲洗纳米纤维,并在真空下干燥 1 h。接下来,使用浸涂机控制纳米纤维以 51.4 mm/min 的速度浸入聚合物溶液中,然后在溶液中停留 2 min,之后以 51.4 mm/min 的速度将纳米纤维从溶液中抽出(浸入速度、停留时间和抽出速度对 BCP 刷状层没有显著影响)。在培养皿中于室温下干燥至少 10 min 后,将聚合物涂层的纳米纤维浸入所需的 AuNP 溶液中 3 h。之后,用 Milli-Q 水彻底清洗覆盖有 AuNP 的纳米纤维。为了进行 SERS 测量,接下来对样品进行 2 h 的紫外线-臭氧清洁处理,这既可以杀菌,又可以减少 SERS 光谱中来自柠檬酸钠和 BCP 的背景干扰。最后,通过将纳米纤维浸入 1 mmol/L 的 4-NTP 乙醇溶液中至少 3 h,使纳米纤维上暴露的金纳米颗粒表面功能化一层 4-NTP 单层,然后用乙醇冲洗几次并在室温下干燥。

1.5 化学反应的监测

4-NTP 氢化还原成 4-ATP 的过程是一个在金属纳米结构催化中被广泛研究的模型反应。在 AuNS 的催化作用下,4-NTP 的氢化还原主要涉及到电子的转移。当 4-NTP 分子与 AuNS 相互作用时,电子从硼氢化钠阴离子被收集并转移到 4-NTP 分子上,这些电子从金属表面转移到 4-NTP 分子中的硝基($-\text{NO}_2$)基团上,导致硝基被还原为氨基($-\text{NH}_2$),从而生成 4-ATP。在该过程中纳米探针沉浸在 5 mmol/L 硼氢化钠水溶液中,在持续搅拌下每 2 s 记录一次拉曼光谱。

1.6 时域有限差分模拟(FDTD)

使用 Lumerical Solutions 的时域有限差分模拟软件对分支 AuNPs 进行模拟,针对每个样品[AuNS(L)、AuNS(S)和 AuNRB],根据 TEM 图像中的尺寸信息设计 3D 纳米星模型。所有的物理域都被完美匹配的层所包围,以吸收所有出射的波,从而将任何反射降至最低。所有的模拟都采用沿 z 轴传播的 x 极化平面波(电场幅度为 1 V/m)作为激发源。对 NPs 进行了网格划分,使纳米颗粒表面的最大网格尺寸限制在 3 nm 以内,从而确保了高网格密度和良好的匹配度。

2 结果与讨论

2.1 金纳米颗粒的结构形态和光学特性

AuNS(L)、AuNS(S)和 AuNRB 是根据文献^[35-37]合成的,直径分别为 (62 ± 18) 、 (68 ± 15) 和 (62 ± 12) nm。如图 2 所示,这些 AuNPs 的大小相近,但是它们的尖端长度因制备条件不同而不同。在图 2(a)中展示的纳米颗粒呈现出准球形形态,其核心为实心结构,外围有大约十个短小而不规则带有钝角的分枝,所以命名为金纳米树莓(AuNRB)。相比之下,图 2(b)与图 2(c)中的纳米颗粒则呈现出鲜明的星形特征,它们均拥有一个中心核,仅围绕该核向外辐射的分枝在数量、长度及分布上展现出显著差异。据此,这些纳米星依

据其分枝特性被分为短枝金纳米星[AuNS(S)],其分枝较为紧凑且长度较短;以及长枝金纳米星[AuNS(L)],其分枝的长度显著增加。图 3(a)是三种 AuNS 的动态光散射光谱,曲线呈现逐渐增强的趋势,这表明随着纳米颗粒直径的增加,其光散射强度也在增强,并且都在与 SEM 图所示的直径时达到最大。AuNRB、AuNS(S)和 AuNS(L)等离子体的主吸收带分别位于 594、622 和 840 nm。纳米星等离子激元是核心和分枝等离子激元的杂交,如图 3(b)所示,AuNS 的宽吸收光谱归因于不同的尖端长度。AuNRB 的等离子体激元共振宽度明显比 AuNS 窄得多,这可能归因于其较为均匀的枝状结构。

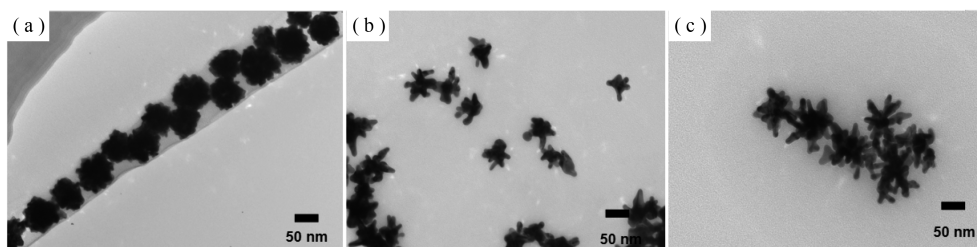


图 2 (a) AuNRB、(b) AuNS(S)和(c) AuNS(L)的 TEM 图像

Fig. 2 TEM images of (a) AuNRB, (b) AuNS(S) and (c) AuNS(L)

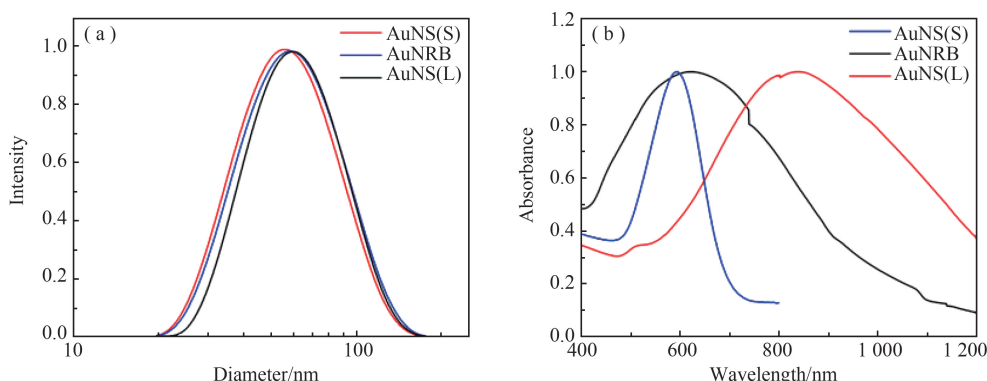


图 3 (a) AuNRB、AuNS(S)和 AuNS(L)的动态光散射图;(b) AuNRB、AuNS(S)和 AuNS(L)

在 400 到 1 200 nm 之间的紫外可见吸收光谱图

Fig. 3 (a) Dynamic light scattering diagrams of AuNRB, AuNS(S) and AuNS(L); (b) UV-visible absorption spectra of AuNRB, AuNS (S) and AuNS (L) between 400 nm and 1 200 nm

2.2 纳米探针表面的精准修饰

纳米探针的制作过程由两个主要步骤组成。第一步是将纳米纤维浸泡在 PS-P4VP 的 THF 溶液中,然后纳米纤维表面上覆盖一层 PS-P4VP 的纳米刷状层。推测 P4VP 嵌段是吸附在基底表面,PS 则存在于薄膜的外侧。这种刷状层的独特之处在于,在高 BCP 溶液浓度下,纤维的高曲率特性显著降低了刷状层的厚度,仅留下一层均匀的聚合物薄膜。在第二步处理中,将干燥后的纳米纤维置于柠檬酸盐稳定的 AuNP 胶体溶液中时会引起 P4VP 嵌段的体积膨胀,从而在薄膜表面形成凸起,由于凸起的带正电荷的 P4VP 与带负电荷的 AuNP 之间的静电相互作用,以及凸起的 P4VP 结构周围 PS 的存在,使得 AuNP 的聚集程度大大降低,因此可以在基底的表面得到一层均匀的 AuNPs 复合薄膜。图 4(a~c)展示了均匀覆盖着 AuNPs 的纳米纤维的 SEM 图像。这些纳米纤维尖端纤细,直径约为 200 nm,展现出极其平滑的表面,无肉眼可见的缺陷或粗糙区域。值得注意的是,三种不同类型的 AuNPs 在纳米纤维表面实现了近乎完美的均匀分布,不仅体现了高度的一致性,还保证了每条纳米纤维上 AuNPs 的分布密度大致相同。图 4(d)给出了这些纳米纤维上的 AuNPs 分布密度,分别为 142、138 和 135 nm^{-2} ,进一步证明了其分布的均匀性和一致性。

2.3 FDTD 模拟

鉴于 AuNPs 周围的近场电子增强占主导地位,利用 FDTD 物理软件对多枝 AuNPs 的光学性质进行了理论模拟(图 5)。使用贵金属 SERS 基底的表面上都会形成一些曲率极小的凸起或尖端,这些区域表面的自由电子数量较多,称为“尖端效应”,会形成更强的等离子体共振效应(LSPR)。在入射光的激发下发生

LSPR 而产生的电场强度也会远远强于其它地方。这样的区域也因此被称为“热点”。热点区域对指示物分子的拉曼信号的增强程度远高于基底上的其它地方。如图 5(a~c)所示,图中越偏红部分的信号强度越高,越偏蓝部分的信号强度越低,所以 AuNP 局部电场在这些尖端的末端最强,在所有 AuNP 中,AuNS(L)尖端的信号强度最大,AuNS(S)尖端的最小,AuNRB 的电磁场增强程度介于两者之间。它们的电磁场增强倍数分别为 48.1, 20.6 和 26。

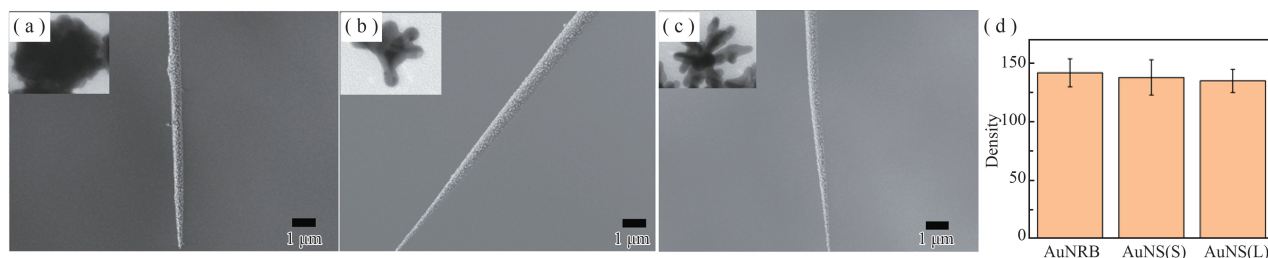


图 4 表面覆盖 (a) AuNRB、(b) AuNS(S) 和 (c) AuNS(L) 的纳米纤维的 SEM 图像; (d) 纳米纤维上的 AuNPs 的密度

Fig. 4 SEM images of nanofibers covered with (a) AuNRBs, (b) AuNS(S)s, and (c) AuNS(L);
(d) Density of AuNPs on nanofibers

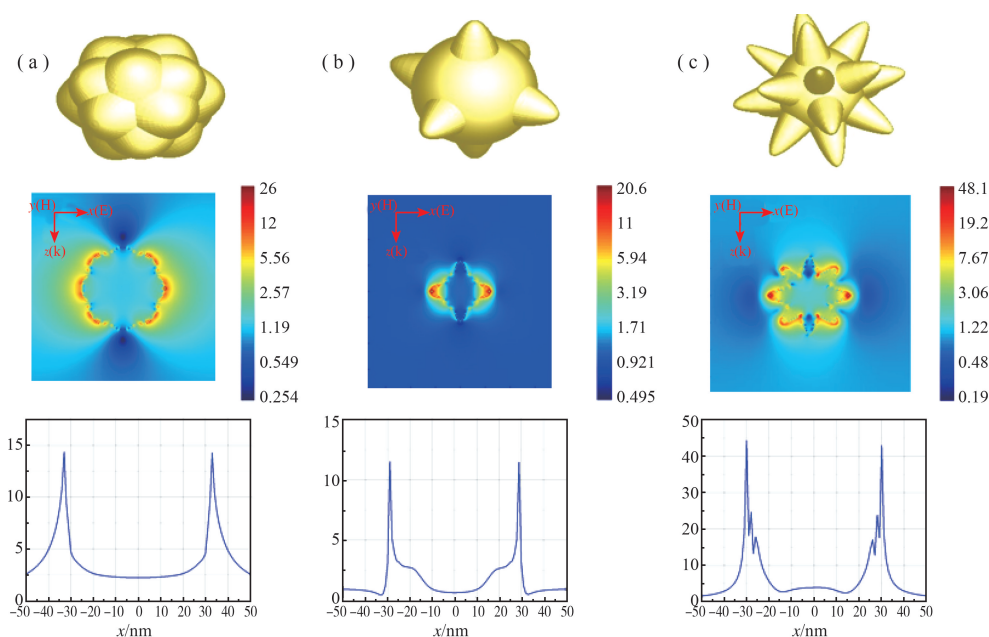


图 5 (a) AuNRB、(b) AuNS(S) 和 (c) AuNS(L) 附近近场电磁场的模拟结果

Fig. 5 Simulation results of near-field electromagnetic field in the vicinity of (a) AuNRB, (b) AuNS(S), and (c) AuNS(L)

2.4 分支 AuNPs 覆盖的纳米纤维的 SERS 性能

覆盖有三种不同形态 AuNP 纳米纤维的 SERS 灵敏度, 关键取决于 AuNPs 的表面积特性及其近表面区域的电磁场强度。为此, 实验设计确保了纳米纤维上 AuNP 的分布密度大致保持一致, 如图 4(d) 所示, 以消除密度差异对评估结果的影响。覆盖长枝纳米星 AuNS(L) 的纳米探针的 4-NTP 信号强度是最大的, 短枝纳米星 AuNS(S) 的最弱, AuNRB 介于最强与最弱之间, 这与模拟结果一致, 如图 6 所示。鉴于这三种纳米探针的 AuNP 分布密度相似, 并基于 SERS 增强效应与纳米颗粒表面附近电场强度成正比的原理, 可以推断, AuNPs 表面积之间可能存在的微小差异对 SERS 灵敏度的影响可以忽略。

将 AuNPs 应用于催化化学反应的监测, 其显著优势在于巧妙地融合了高曲面带来的卓越催化活性与尖端 AuNPs 所能实现的极强局部场效应。这一结合不仅增强了催化效率, 还使得利用 SERS 技术监测小分子反应变化成为可能。通过拉曼光谱仪从反应器的底部精确捕获光谱信息, 有效规避了 NaBH_4 水溶液中氢气生成可能引发的信号干扰, 从而确保了监测结果的准确性和可靠性。典型的 SERS 光谱随时间的变化趋势如图 6 所示。其中, 4-NTP 的拉曼光谱有三个主要的峰。1 076 cm^{-1} 处的峰强度保持不变, 它归属于

$\nu(\text{C}-\text{S})$ 和 $\nu(\text{C}-\text{C})$ 振动的混合峰。4-NTP在 $1\,320\text{ cm}^{-1}$ 的拉曼峰归属于硝基的对称伸缩振动,该振动在反应过程中逐渐减弱。 $1\,566\text{ cm}^{-1}$ (4-NTP)和 $1\,588\text{ cm}^{-1}$ (4-ATP)的拉曼峰均归属于 $\text{C}=\text{C}$ 苯环伸缩模式,它因取代基不同而发生位移。随着反应的进行,这两个峰强度的比例($I_{1566} : I_{1588}$)降低,这也进一步说明4-NTP逐渐转变为4-ATP。另外,尽管4-NTP在光催化条件下有可能生成4,4'-二巯基偶氮苯,但在本次实验中,并未观测到其形成。这一结果可能归因于纳米纤维比较好的灵敏度,所以拉曼检测过程中所采用的激光强度相对较低,从而抑制了4,4'-二巯基偶氮苯的形成。通过 $1\,320\text{ cm}^{-1}$ 处的拉曼峰的变化来监测反应动力学,显然, $\nu(\text{NO}_2)$ 峰强度与初始阶段峰强度的对数值与反应时间之间存在良好的线性关系(图7)。考虑到 NaBH_4 的量远大于吸附的4-NTP分子,这种线性相关性表明,系统中的4-NTP还原反应遵循准一级动力学。图7(a~c)中斜率的绝对值表示三种纳米颗粒的反应速率,分别是: $k_{7a}=0.300\text{ s}^{-1}$, $k_{7b}=0.208\text{ s}^{-1}$ 和 $k_{7c}=0.458\text{ s}^{-1}$ 。

在早期的文献记载中^[38],已有研究表明,相较于较大尺寸的AuNP(约10 nm),较小尺寸的AuNP(约5 nm)在多相催化反应中展现出更为卓越的催化活性。这一发现与实验结果高度吻合,进一步印证了小尺寸AuNP在催化效率上的优势。具体而言,小尺寸AuNP被视为具有细长尖端的纳米结构,这些尖端的尖锐程度被理论及实验证实为影响AuNPs催化活性的关键因素之一。因此,在本项研究中,具有最长尖端的AuNS(L)样品展现出了最高的催化活性,这确认了尖端形态与催化效能之间的正相关性。此外,随着单个颗粒上尖端数量的增加,该颗粒所能提供的催化活性中心数量也显著增多,这一发现强调了尖端数量在提升AuNPs催化活性方面的重要作用。基于此,相较于尖端数量较少的AuNS(S)样品,拥有更多枝状结构的AuNRB在催化反应中表现出了更加优异的性能。这是因为尖端之间较小的缝隙形成了热点结构,进一步证实了尖端密度与催化效率之间的直接联系。

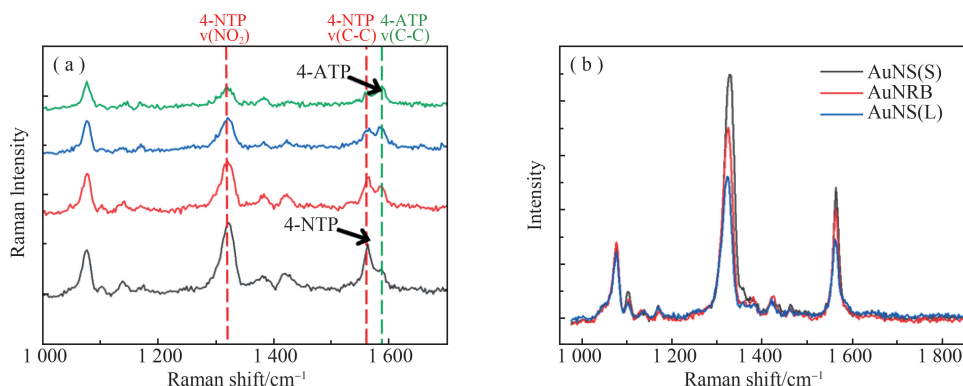


图6 (a)AuNP在催化氢化物还原过程中的典型SERS光谱;(b)3种AuNP催化氢化物还原反应的SERS强度对照图

Fig. 6 (a)Typical SERS spectra of AuNP monitored during hydride reduction;(b) SERS intensity comparison of three kinds of AuNP catalytic hydride reduction reactions

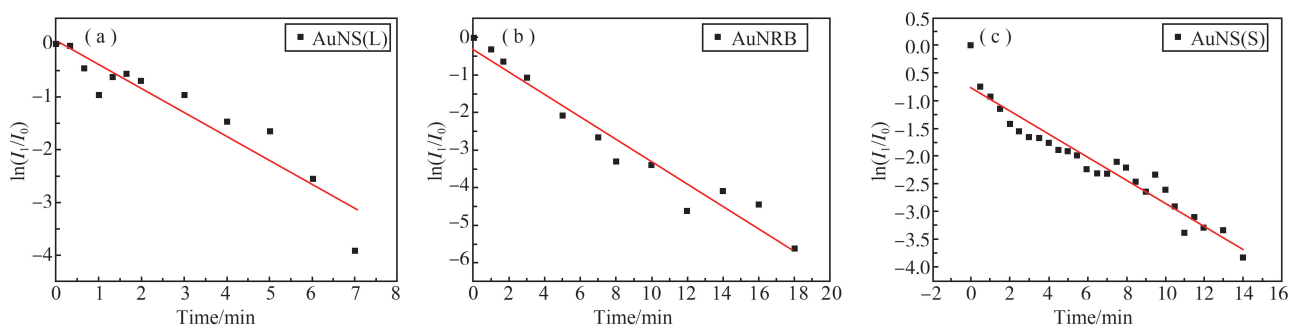


图7 不同形状AuNP催化氢化物的还原反应曲线:(a)AuNS(L);(b)AuNRB;(c)AuNS(S)

Fig. 7 Reaction curves of hydride reduction catalyzed by different shapes of AuNP: (a) AuNS(L); (b) AuNRB; (c) AuNS(S)

3 结论

采用了一种巧妙的BCP模板策略,将三种不同分枝的AuNP均匀地覆盖在纳米纤维表面上,证明了分

枝 AuNP 既具有催化活性又具有等离子体活性, 适合用于 SERS 监测 4-NTP 还原成 4-ATP 的动力学过程。研究表明, AuNP 的催化反应速率因其尖端的尖锐程度和数量而发生改变。尖端越尖锐数量越多且尖端长度越长, 催化反应就越快。因此 AuNS(L) 的催化活性最优, AuNS(S) 的最弱, AuNRB 介于两者之间, 这与 FDTD 模拟结果一致。

参 考 文 献

- [1] BOND G C, LOUIS C, THOMPSON D. Catalysis by Gold[M]. Singapore: World Scientific Publishing Company, 2006.
- [2] ZOPE B N, HIBBITTS D D, NEUROCK M, et al. Reactivity of the gold/water interface during selective oxidation catalysis[J]. Science, 2010, 330(6000): 74-78.
- [3] DANIEL M C, ASTRUC D. Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology[J]. Chemical Reviews, 2004, 104(1): 293-346.
- [4] HARUTA M. Size-and support-dependency in the catalysis of gold[J]. Catalysis Today, 1997, 36(1): 153-166.
- [5] TAGUCHI T, ISOZAKI K, MIKI K. Enhanced catalytic activity of self-assembled-monolayer-capped gold nanoparticles[J]. Advanced Materials, 2012, 24(48): 6462-6467.
- [6] 刘辉辉, 赵百川, 张丛筠. MOF/Au 复合纳米粒子的制备及其 SERS 性能研究[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2020, 33(1): 63-69+91.
- [7] KUMAR K, CAREY P R. Resonance Raman spectra and structure of some complex nitroaromatic molecules[J]. The Journal of Chemical Physics, 1975, 63(9): 3697-3707.
- [8] LI M, CHEN G. Revisiting catalytic model reaction p-nitrophenol/ NaBH_4 using metallic nanoparticles coated on polymeric spheres[J]. Nanoscale, 2013, 5(23): 11919-11927.
- [9] ZHANG Y, CUI Z, LI L, et al. Two-dimensional structure Au nanosheets are super active for the catalytic reduction of 4-nitrophenol[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, 17(22): 14656-14661.
- [10] SHEN W, LIN X, JIANG C P, et al. Reliable quantitative SERS analysis facilitated by core-shell nanoparticles with embedded internal standards[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 127(25): 7416-7420.
- [11] JUDITH L, DORLETA A D J, JAVIER A, et al. Present and future of surface-enhanced raman scattering[J]. ACS Nano, 2020, 14(1): 28-117.
- [12] PHUNG V D, JUNG W S, NGUYEN T A, et al. Reliable and quantitative SERS detection of dopamine levels in human blood plasma using a plasmonic Au/Ag nanocluster substrate[J]. Nanoscale, 2018, 10(47): 22493-22503.
- [13] BANTZ K C, MEYER A F, WITTENBERG N J, et al. Recent progress in SERS biosensing[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011, 13(24): 11551-11567.
- [14] FAN M, ANDRADE G F S, BROLO A G. A review on the fabrication of substrates for surface enhanced Raman spectroscopy and their applications in analytical chemistry[J]. Analytica Chimica Acta, 2011, 693(1-2): 7-25.
- [15] WONDERGEM C S, HARTMAN T, WECKHUYSEN B M. In situ shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy to unravel sequential hydrogenation of phenylacetylene over platinum nanoparticles[J]. ACS Catalysis, 2019, 9(12): 10794-10802.
- [16] LING X, FANG W, LEE Y H, et al. Raman enhancement effect on two-dimensional layered materials: graphene, h-BN and MoS_2 [J]. Nano Letters, 2014, 14(6): 3033-3040.
- [17] SCHLÜCKER S. Surface-enhanced Raman spectroscopy: concepts and chemical applications[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2014, 53(19): 4756-4795.
- [18] LIOU P, NAYIGIZIKI F X, KONG F, et al. Cellulose nanofibers coated with silver nanoparticles as a SERS platform for detection of pesticides in apples[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 157: 643-650.
- [19] WANG C, LIU B, DOU X. Silver nanotriangles-loaded filter paper for ultrasensitive SERS detection application benefited by interspacing of sharp edges[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2016, 231: 357-364.
- [20] 陈思远, 杨苗, 刘晓云, 等. 载 Au@Ag 核壳复合双金属纳米棒的复合滤纸用作 SERS 基底[J]. 光谱学与光谱分析, 2018, 38(6): 1747-1752.
- [21] FORTUNI B, INOSE T, UEZONO S, et al. In situ synthesis of Au-shelled Ag nanoparticles on PDMS for flexible, long-life, and broad spectrum-sensitive SERS substrates[J]. Chemical Communications, 2017, 53(82): 11298-11301.
- [22] 薛长国, 唐毓, 李世琴, 等. 基于可调控咖啡环效应的表面增强拉曼光谱法检测有机染料[J]. 分析化学, 2021, 49(1): 151-158.
- [23] 吴焕乐, 唐建设, 方娟, 等. PDMS-Ag 基底表面增强拉曼光谱技术快速检测鱼肉中孔雀石绿[J]. 分析试验室, 2019, 38(2): 147-151.
- [24] SANGEETA Y, JITENDRA S. The current state of the art of plasmonic nanofibrous mats as SERS substrates: design, fabrication and sensor applications[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2021, 9: 267-282.
- [25] HANIF S, LIU H, CHEN M, et al. Organic cyanide decorated SERS active nanopipettes for quantitative detection of hemeproteins and Fe^{3+} in single cells[J]. Analytical Chemistry, 2017, 89(4): 2522-2530.

- [26] NGUYEN T D, SONG M S, LY N H, et al. Nanostars on nanopipette tips: A Raman probe for quantifying oxygen levels in hypoxic single cells and tumours[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(9):2710-2714.
- [27] PAN C, LI X, SUN J, et al. A multiplexed SERS-active microneedle for simultaneous redox potential and pH measurements in rat joints [J]. *ACS Applied Bio Materials*, 2019, 2(5): 2102-2108.
- [28] PARK J E, YONET-TANYERI N, VANDER ENDE E, et al. Plasmonic microneedle arrays for in situ sensing with surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS)[J]. *Nano Letters*, 2019, 19(10): 6862-6868.
- [29] LUSSIER F, BRULÉ T, VISHWAKARMA M, et al. Dynamic-SERS optophysiology: a nanosensor for monitoring cell secretion events [J]. *Nano Letters*, 2016, 16(6): 3866-3871.
- [30] LUSSIER F, BRULÉ T, BOURQUE M J, et al. Dynamic SERS nanosensor for neurotransmitter sensing near neurons[J]. *Faraday Discussions*, 2017, 205: 387-407.
- [31] LUSSIER F, MISSIRLIS D, SPATZ J P, et al. Machine-learning-driven surface-enhanced Raman scattering optophysiology reveals multiplexed metabolite gradients near cells[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(2): 1403-1411.
- [32] WANG J, GENG Y, SHEN Y, et al. SERS-active fiber tip for intracellular and extracellular pH sensing in living single cells[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 290: 527-534.
- [33] NIU J J, SCHRLAU M G, FRIEDMAN G, et al. Carbon nanotube-tipped endoscope for in situ intracellular surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Small*, 2011, 7(4): 540-545.
- [34] WANG W, ZHAO F, LI M, et al. A SERS optophysiological probe for the real-time mapping and simultaneous determination of the carbonate concentration and pH value in a live mouse brain[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 131(16): 5310-5314.
- [35] CUI Q, XIA B, MITZSCHERLING S, et al. Preparation of gold nanostars and their study in selective catalytic reactions[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2015, 465: 20-25.
- [36] XIE J, ZHANG Q, LEE J Y, et al. The synthesis of SERS-active gold nanoflower tags for in vivo applications[J]. *ACS Nano*, 2008, 2(12): 2473-2480.
- [37] ZHU H, MASSON J F, BAZUIN C G. Monolayer arrays of nanoparticles on block copolymer brush films[J]. *Langmuir*, 2019, 35(15): 5114-5124.
- [38] MIN B K, FRIEND C M. Heterogeneous gold-based catalysis for green chemistry: low-temperature CO oxidation and propene oxidation [J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107(6): 2709-2724.

(责任编辑:蒲锡鹏)

(上接第 58 页)

- [34] LIU Y, SHAO R, JIANG R, et al. A review of existing and emerging binders for silicon anodic Li-ion batteries[J]. *Nano Research*, 2023, 16(5): 6736-6752.
- [35] XIAO Y, HAO X, LI T, et al. Multifunctional cross-linking composite binder enables the stable performance of Si-based anodes for high-energy-density lithium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(31):41036-41047
- [36] HWANG J H, KIM E, LIM E Y, et al. A multifunctional interlocked binder with synergistic in situ covalent and hydrogen bonding for high-performance Si anode in li-ion batteries[J]. *Advanced Science*, 2023, 10(30): 2302144.
- [37] LING M, XU Y, ZHAO H, et al. Dual-functional gum arabic binder for silicon anodes in lithium ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2015, 12: 178-185.
- [38] LIU J, ZHANG Q, ZHANG T, et al. A robust ion-conductive biopolymer as a binder for Si anodes of lithium-ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(23): 3599-3605.
- [39] WANG X, WANG K, ZHENG Z, et al. Advanced inorganic lithium metasilicate binder for high-performance silicon anode[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 652: 971-978.
- [40] LIM E Y, KIM J O, LEE E, et al. Interconnected multifunctional waterborne polyurethane binder for structural robustness of Si anodes in lithium-ion batteries[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2024, 63(28): 12325-12335.
- [41] HE Y, ZHOU F, ZHANG Y, et al. A triple crosslinked binder with hierarchical stress dissipation and high ionic conductivity for advanced silicon anodes in lithium-ion batteries[J]. *Small*, 2024: 2404556.
- [42] WU Z, MA Y, LI S, et al. Damage-tolerant and self-repairing web-like borate type binder enable stable operation of efficient Si-based anodes[J]. *Small*, 2024: 2401345.
- [43] JIN B, DOLOCAN A, LIU C, et al. Regulating anode-electrolyte interphasial reactions by zwitterionic binder chemistry in lithium-ion batteries with high-nickel layered oxide cathodes and silicon-graphite anodes[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63, e202408021.
- [44] ZHU R, LIU S, LI T, et al. Precisely prelithiated polyacrylic acid binder improving electrochemical performance of micron-sized silicon anodes for lithium-ion batteries[J]. *ChemElectroChem*, 2024, 11: 202400326.

(责任编辑:蒲锡鹏)