

## 金属纳米结构表面等离激元共振增强光电化学反应

张 檬<sup>1</sup>, 王 寒<sup>2</sup>, 蔡文斌<sup>2\*</sup>, 吴德印<sup>1\*</sup>, 田中群<sup>1</sup>

1. 厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 能源材料化学协同创新中心, 福建 厦门 351006  
2. 复旦大学化学系, 能源材料化学协同创新中心, 上海市分子催化与功能材料表面重点实验室, 上海 200433

**摘 要** 联合多个外场协同相互作用, 表面等离激元共振(SPR)效应用于调控表面反应, 可以进一步提高反应效率和选择性。在本文中, 我们研究了在外加光场的作用下, 通过电位对金属电极费米能级的调控, 实现对 SPR 能量的调控, 从而调节 SPR 弛豫产生热电子和热空穴的能量, 研究 SPR 增强化学反应的光电协同机制, 调控金属纳米结构(NPs)光电化学界面反应的选择性和效率。

**关键词** 光电化学反应; 表面等离激元共振; 表面增强拉曼光谱; 光电协同效应

文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2018)10-0369-02

贵金属具有强的自由电子性质, 改变金属的电极电位将影响金属费米能级和界面能垒。结合光照下激发贵金属纳米结构的 SPR 效应, 通过施加电位调控金属费米能级, 进而调控 SPR 弛豫产生的载流子能量与分子能级匹配, 使原来不能发生的反应, 变成可以发生的反应, 或者实现不同能级反

应的选择性调控。如图 1 所示, 在为电极表面充电的同时, 有效为界面电子注入光能, 在界面产生热电子-热空穴对, 其能量决定于费米能级的位置及入射光的能量。通过电位对金属电极费米能级的调控, 可以达到基于 SPR 的光电协同效应。

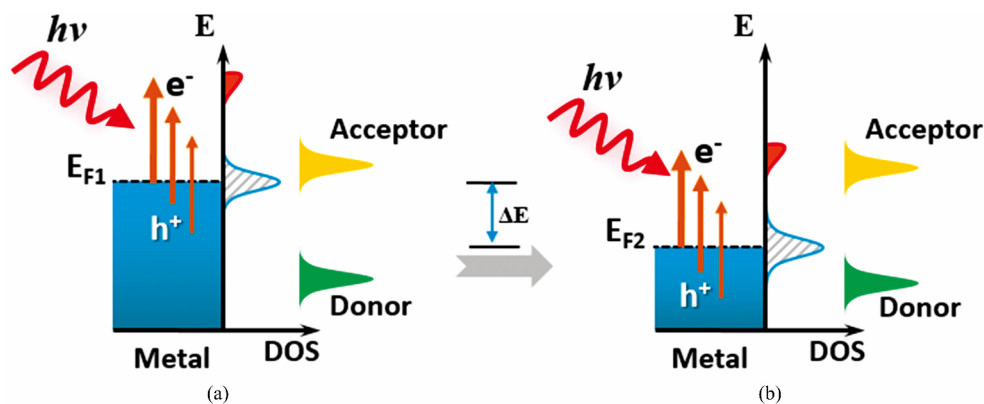


Fig 1 Scheme of SPR photoelectrochemical reactions: the distribution of SPR-induced hot electrons and hot holes at relatively (a) negative and (b) positive potential

为了探究电位与光激发 SPR 热载流子能量的关系, 我们以对巯基苯胺(PATP)与 Au NPs 为模型体系, 构筑了具有表面 SPR 活性的电化学电极界面, 考虑可见光对表面反应的影响, 进行原位电化学全内反射表面增强红外光谱(ATR-SEIRA)及原位电化学表面增强拉曼光谱(EC-SERS)表征, 如图 2 所示。ATR-SEIRAS 谱图中, 当电位从-0.57

V 变化至 0.43 V, 再负移至-0.57 V 时, 出现 1 631, 1 593, 1 489, 1 276, 1 110 和 1 080  $\text{cm}^{-1}$  的负向峰, 其对应于 PATP 分子的振动模<sup>[1]</sup>。新出现的红外谱峰为 1 488, 1 516 及 1 589  $\text{cm}^{-1}$ , 我们将其归属为电氧化反应产物 4'-巯基-4-氨基二苯胺<sup>[2]</sup>。而在 EC-SERS 谱中, 随着电位正移, 1 145, 1 390 及 1 430  $\text{cm}^{-1}$  拉曼谱峰逐渐生成, 这是由于 PATP 在

收稿日期: 2018-04-30, 修订日期: 2018-07-01

基金项目: 国家自然科学基金项目(21533006, 21621091)资助

作者简介: 张 檬, 1991 年生, 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室研究助理

\* 通讯联系人 e-mail: dywu@xmu.edu.cn; wbcai@fudan.edu.cn

Au NPs 表面发生反应生成对巯基苯胺(DMAB)<sup>[1]</sup>。对于电极表面吸附的 PATP, 在红外光和可见光的原位照射下, 其电化学氧化反应的选择性截然不同。

可见光激发金属纳米结构 SPR 效应, 使该分子体系的电化学反应和光电化学反应存在不同的能量特征, 改变了体

系的反应选择性。对于氧化反应, 考虑 SPR 热空穴的能量分布应与界面电子给体能级的能量相匹配, 改变电位即调控 Au NPs 电极的费米能级能量。可以通过调制激发光波长和电位, 对 SPR 热载流子能量进行调控, 实现对金属纳米结构光电化学界面反应选择性和效率的调控。

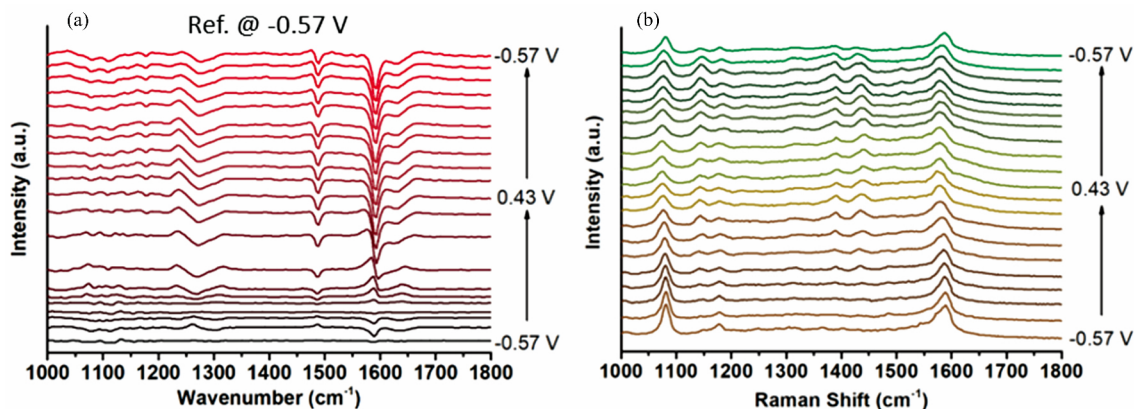


Fig 2 (a) In situ ATR-SEIRAS spectra collected on a Si-Au NPs electrode in  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaClO}_4$  solution with a time resolution of 5 s, using a single-beam spectrum at  $-0.57 \text{ V}$  (vs  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ ) as the reference spectrum. (b) In situ EC-SERS spectra collected on a Au NPs electrode in  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaClO}_4$  solution, using an incident laser of 633 nm

## References

- [1] Wu D Y, Liu X M, Huang Y F, et al. *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113: 18212.  
 [2] Raj C R, Kitamura F, Ohsaka T. *Langmuir*, 2001, 17: 7378.

# Surface Plasmon-Enhanced Photoelectrochemical Reaction on Metal Nanostructures

ZHANG Meng<sup>1</sup>, WANG Han<sup>2</sup>, CAI Wen-bin<sup>2\*</sup>, WU De-yin<sup>1\*</sup>, TIAN Zhong-qun<sup>1</sup>

1. State Key Lab of Physical Chemistry of Solid Surfaces and Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361006, China
2. Shanghai Key Laboratory of Molecular Catalysis and Innovative Materials, Collaborative Innovation Center of Chemistry for Energy Materials, Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433, China

**Abstract** When combined with other external field factors synergistically, SPR-enhanced surface chemical reactions can further gain tunable reaction efficiency and selectivity. In order to study the mechanisms of photoelectrochemical reactions, the method of tuning applied electrode potentials was used to adjust the energy of SPR-induced carriers in electrochemical systems. Tuning applied electrode potentials is indeed changing the Fermi level energy and the electronic structure of the plasmonic metal nanostructured electrode. In this case, the energy of SPR-induced hot carriers can be tuned accordingly, which can meet the energy standards of different adsorbed reactant to facilitate the surface chemical reactions. By this means, the reaction selectivity and efficiency can be tuned respectively.

**Keywords** Photoelectrochemical reaction; Surface plasmon resonance; Surface-enhanced Raman spectroscopy; Photoelectric synergistic effect

(Received Apr. 30, 2018; accepted Jul. 1, 2018)

\* Corresponding authors