

引用格式: HAN Qingyan, LI Yunxiang, GAO Wei, et al. Surface Plasmon Regulation and Catalytic Properties of AuAg Alloy Nanoparticles (Invited)[J]. Acta Photonica Sinica, 2022, 51(10):1016003

韩庆艳, 李云祥, 高伟, 等. AuAg 合金纳米颗粒的表面等离子元特性调控及其催化性能(特邀)[J]. 光子学报, 2022, 51(10): 1016003

# AuAg 合金纳米颗粒的表面等离子元特性调控 及其催化性能(特邀)

韩庆艳<sup>1</sup>, 李云祥<sup>1</sup>, 高伟<sup>1</sup>, 张稳稳<sup>1</sup>, 严学文<sup>1</sup>, 何恩节<sup>2</sup>, 朱礼鹏<sup>1</sup>, 张智喻<sup>1</sup>,  
贺锋涛<sup>1</sup>, 巩稼民<sup>1</sup>, 董军<sup>1</sup>

(1 西安邮电大学 电子工程学院, 西安 710121)

(2 安徽科技学院 电气与电子工程学院, 安徽 蚌埠 340303)

**摘 要:** 贵金属纳米颗粒由于具有独特的物理特性而被广泛应用于催化, 光热治疗及表面增强光谱等领域, 然而银纳米颗粒的化学稳定性差, 金纳米颗粒的催化性能依赖其大小, 这严重限制了其进一步应用。本文通过一种简单温和的湿化学方法合成了具有较好单分散性的球形金银合金纳米颗粒。根据表征结果可知, 合金颗粒的形貌尺寸均一, 金和银两种金属元素分布均匀, 属于一种多晶的晶体结构。研究结果表明, 通过改变金和银的摩尔比, 能够很容易实现金银合金纳米颗粒表面等离子元共振峰的调控。此外, 由于金和银两种元素的协同效应, 金银合金纳米颗粒同时具有较好的稳定性和较强的催化性能, 且要远好于单组分的金纳米颗粒和银纳米颗粒。该研究为构建多种较高性能的合金纳米材料提供了新思路, 为减少环境中芳香族硝基有机污染物提供了可能途径。

**关键词:** 金银合金; 纳米颗粒; 表面等离子元; 吸收光谱; 催化性能

中图分类号: O43

文献标识码: A

doi:10.3788/gzxb20225110.1016003

## 0 引言

随着纳米技术的迅速发展, 贵金属纳米材料由于具有独特的物理和化学特性而被广泛应用于基础研究和应用技术领域中, 如催化/光谱增强/传感以及光热治疗等<sup>[1-5]</sup>。近年来, 贵金属纳米颗粒的表面等离子元特性吸引了众多科研工作者的关注<sup>[6]</sup>。在光场的驱动下, 贵金属-电介质界面或贵金属纳米颗粒中的自由电子将会发生集体震荡, 使得贵金属表面形成束缚的电磁波, 即表面等离子元共振(Surface Plasmon Resonance, SPR)<sup>[7, 8]</sup>。限于贵金属纳米结构表面的 SPR 被称为局域表面等离子元共振(Local Surface Plasmon Resonance, LSPR)<sup>[9]</sup>。贵金属纳米颗粒的表面等离子元性能与其种类, 形貌, 结构, 尺寸以及电介质函数有关<sup>[10-14]</sup>。在过去的几十年中, 已经有很多具有较好表面等离子元特性的贵金属纳米材料成功被合成且被广泛应用<sup>[15-17]</sup>。然而, 目前实现贵金属纳米结构 SPR 峰位置的高效调控仍是研究者们高度关注的焦点。

众所周知, 银纳米颗粒由于合适的电子结构和介电函数, 使其具有较高的表面等离子元特性, 但因化学稳定性差限制了其进一步应用<sup>[18, 19]</sup>。为解决该问题, 研究者们开发了许多合成技术, 制备了一系列具有较强表面等离子元特性和较好稳定性的银纳米结构<sup>[7, 20, 21]</sup>。例如: 在银纳米颗粒上包覆一层无机或有机的壳层, 形成核壳纳米结构<sup>[22]</sup>。然而, 壳层的引入通常会降低银纳米颗粒的表面等离子元特性。与银纳米颗粒相比

**基金项目:** 国家自然科学基金(Nos. 12004304, 62005213), 陕西省青年科技新星研究计划(No. 2021KJXX-45), 陕西省高校科协青年人才托举计划(No. 20200511), 西安市科技创新人才服务企业项目(No. 2020KJRC0107), 陕西省重点研发项目(Nos. 2020GY-101, 2022JZ-05, 2022GY-210, 2022SF-333), 安徽高校自然科学研究重大项目(No. KJ2021ZD0109)

**第一作者:** 韩庆艳(1986—), 女, 副教授, 博士, 主要研究方向为贵金属催化动力学。Email: qyhan@xupt.edu.cn

**通讯作者:** 董军(1981—), 男, 教授, 博士, 主要研究方向为表面等离子元光学。Email: dongjun@xupt.edu.cn

**收稿日期:** 2022-05-09; **录用日期:** 2022-07-21

<http://www.photon.ac.cn>

较,金纳米颗粒具有较好的稳定性,但其表面等离子激元特性和催化活性依赖于不同尺寸的金纳米结构<sup>[23, 24]</sup>。即,具有较小尺寸的金纳米结构能够展现出较好的催化活性,但因为散射截面较小,导致其表面等离子激元特性很弱。相反,拥有较大尺寸的金纳米结构却呈现出较强的表面等离子激元特性,而其催化特性较弱。因此,设计一个简单易行的合成方案对获得具有较好稳定性和较高催化活性的贵金属纳米颗粒非常关键,如:制备同时含有金和银两种元素的合金纳米颗粒<sup>[25, 26]</sup>。然而,获得较好稳定性和催化特性且金和银两种元素能够均匀分布的合金纳米颗粒仍然是一个挑战。

本文采用一种简单温和的湿化学合成策略制备了具有较好单分散性的金银合金纳米颗粒(AuAg Alloy Nanoparticles, AuAg ANPs)。AuAg ANPs的SPR峰位置通过改变金和银的摩尔比就能实现有效调控,而且金和银两种元素能够均匀分布于合金纳米颗粒上。根据不同金和银摩尔比例的AuAg ANPs催化对硝基苯酚的结果表明,由于金和银两种元素的协同效应,AuAg ANPs的催化活性要远好于单组分的金纳米颗粒(Au Nanoparticles, Au NPs)和银纳米颗粒(Ag Nanoparticles, Ag NPs)。该工作为构建具有较好稳定性和较高催化活性的合金纳米材料提供了新思路。

## 1 实验

### 1.1 实验原料

氯金酸( $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 99%)购买于上海阿拉丁生化技术有限公司(中国)。硝酸银( $\text{AgNO}_3$ , 99.9%),柠檬酸三钠无水物(99%),硼氢化钠( $\text{NaBH}_4$ , 98%)和对硝基苯酚(4-NP, 98%)均由国药集团提供。以上化学试剂均为分析纯。在整个实验中均使用去离子水。

### 1.2 AuAg ANPs的制备

采用湿化学合成方法制备了AuAg ANPs<sup>[27]</sup>,其具体操作如下:首先在200.00 mL的烧杯中加入80.00 mL去离子水放入沸腾的水浴锅中,并进行搅拌,用注射器将1.00 mL  $\text{LHAuCl}_4$  (0.01 mol/L)溶液和1.00 mL  $\text{AgNO}_3$  (0.01 mol/L)溶液同时加入到上述水溶液中,充分搅拌10 min。随后将8.00 mL柠檬酸钠溶液(0.02 mol/L)快速加入烧杯中,继续搅拌15 min后,将烧杯从水浴锅中取出静放,待其冷却到室温时,用去离子水离心洗涤3~5次,最后得到AuAg ANPs。通过调控 $\text{HAuCl}_4$ 和 $\text{AgNO}_3$ 的摩尔比,采用相同的合成技术,分别制备得到了Ag NPs,金和银摩尔比为1:3、1:1和3:1的AuAg ANPs,即 $\text{Au}_1\text{Ag}_3$ 、 $\text{Au}_1\text{Ag}_1$ 、 $\text{Au}_3\text{Ag}_1$  ANPs以及Au NPs。

### 1.3 样品表征

样品的形貌,晶体结构及元素分析均采用FEI-Tecnai G2 F20型场发射电子显微镜(High-Resolution Transmission Electron Microscopy, HR-TEM)在加速电压为200 kV下进行表征。吸收光谱采用UV-5900PC(上海元析仪器有限公司)紫外-可见-近红外吸收光谱仪进行测量,所有光谱测量均在室温下进行。此外,应用三维有限元方法软件(Finite Element Method, FEM)的COMSOL Multiphysics软件中的射频模块对其消光光谱进行理论模拟分析。

## 2 实验结果与讨论

图1显示了湿化学方法制备的 $\text{Au}_1\text{Ag}_1$  ANPs ( $\text{Au}/\text{Ag}=1:1$ )的TEM图,从图(a)可清楚地观察到,所制备的样品具有分散性好,形貌一致,尺寸均匀。图1(a)中插图 $\text{Au}_1\text{Ag}_1$  ANPs的粒径分布图,通过测量,大多数ANPs直径约为35 nm。基于高放大倍数的TEM照片图1(b),对 $\text{Au}_1\text{Ag}_1$  ANP进行了选区电子衍射(Selected Area Electron Diffraction, SAED)测试(如图1(c)所示),可以明显看到图中有多个衍射环,分别为:(111),(200)和(220),暗示了所得到的ANPs属于一种面心立方晶体结构。值得一提的是,在选区电子衍射图中发现衍射环中存在一些明亮的光斑,这主要是由于 $\text{Au}_1\text{Ag}_1$  ANPs的(111)和(200)面所致,进一步证实了该 $\text{Au}_1\text{Ag}_1$  ANPs是一种多晶的晶体结构<sup>[28]</sup>。为了更好地了解 $\text{Au}_1\text{Ag}_1$  ANPs的元素分布情况,借助于HR-TEM对单个 $\text{Au}_3\text{Ag}_1$  ANP进行了能谱测试,其测试结果如图2所示,图2(a)是单个 $\text{Au}_3\text{Ag}_1$  ANP的STEM图,图2(b)是沿着单个 $\text{Au}_3\text{Ag}_1$  ANP中心轴方向的直线扫描分析结果,可见Au元素的含量明显高于Ag元素的含量且两种元素分布均匀。此外,能谱(Energy-Dispersive X-ray spectroscopy, EDX)元素分析结

果表明,尽管 Au 和 Ag 两种元素的含量不同,但 Au 和 Ag 两种元素依然能够均匀地分布于纳米颗粒上,如图 2(c)所示。这些结果表明了该 AuAg ANPs 能够将具有较好等离子激元性能的银元素和较强催化活性的金元素很好地结合起来。

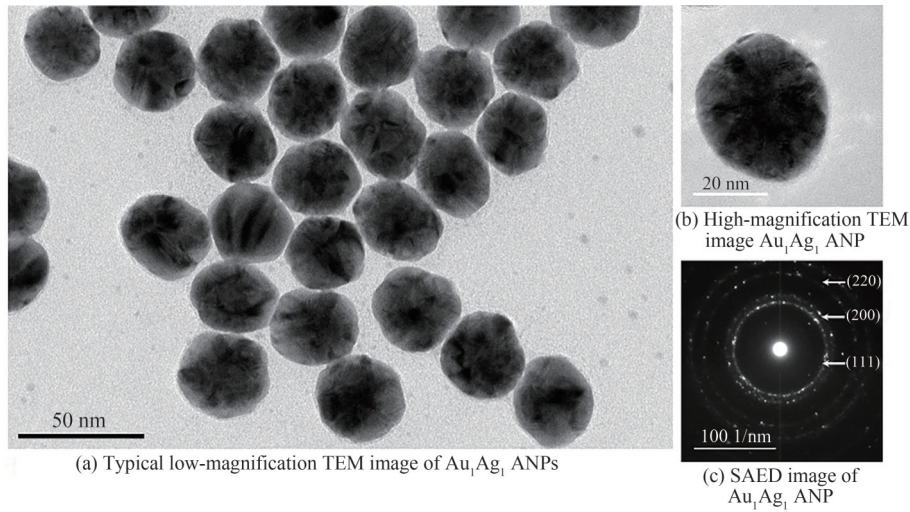


图 1  $Au_1Ag_1$  ANPs 的表征图  
Fig. 1 Typical TEM and SAED images of  $Au_1Ag_1$  ANPs

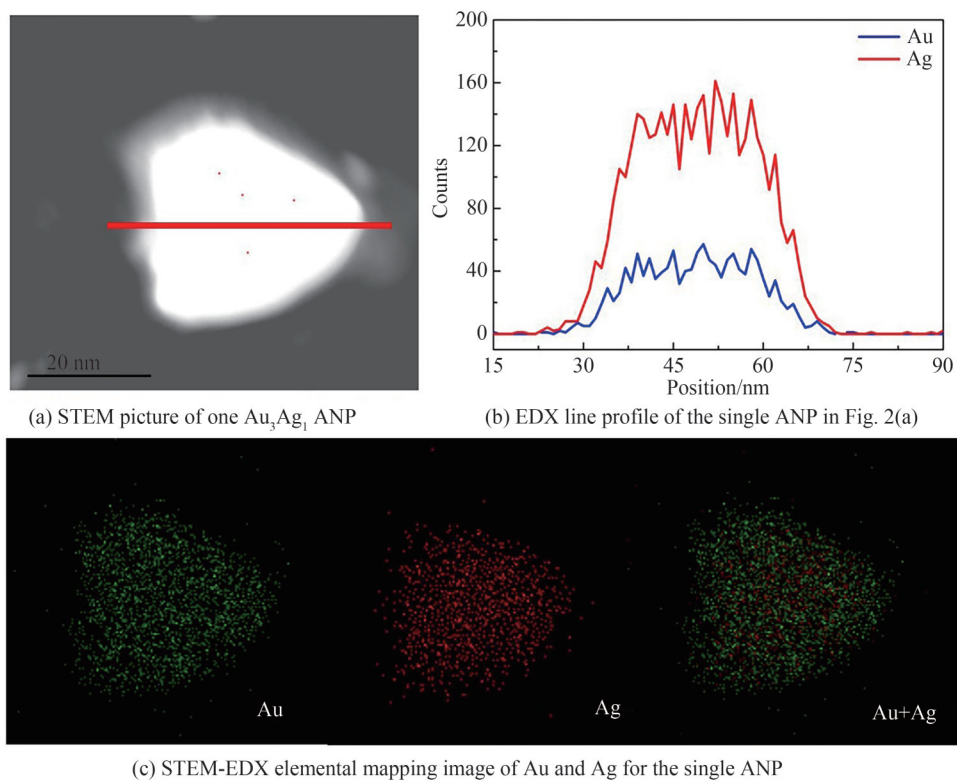


图 2 单个颗粒  $Au_3Ag_1$  ANPs 的元素分析图片  
Fig. 2 Elemental mapping image of a single  $Au_3Ag_1$  ANP

为了研究金银合金纳米颗粒的表面等离子激元性能,采用紫外-可见-近红外吸收光谱仪对 Ag NPs、 $Au_1Ag_3$  ANPs、 $Au_1Ag_1$  ANPs、 $Au_3Ag_1$  ANPs 以及 Au NPs 的吸收光谱进行了测试。如图 3 所示,将五种贵金属纳米颗粒的吸收光谱进行了归一化处理。根据光谱图可知,贵金属纳米颗粒的吸收峰位置随着金含量的增加逐渐从 421 nm 红移至 522 nm。同时,图 3 中插图所呈现的这五种贵金属纳米颗粒液态下的样品照片也

进一步证实,随着金元素含量的增加,样品的颜色从淡黄色慢慢变为酒红色。这些结果不仅暗示了具有不同 Au 和 Ag 比例的 AuAg ANPs 被成功制备,而且通过改变  $\text{HAuCl}_4$  溶液和  $\text{AgNO}_3$  溶液的摩尔比,能够实现贵金属纳米颗粒的表面等离子共振 (Surface Plasmon Resonance, SPR) 特征峰位置的有效调控。

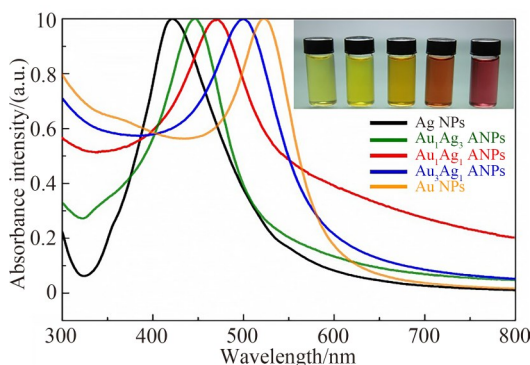


图3 Ag NPs、 $\text{Au}_1\text{Ag}_3$  ANPs、 $\text{Au}_1\text{Ag}_1$  ANPs、 $\text{Au}_3\text{Ag}_1$  ANPs 及 Au NPs 的吸收光谱图,插图从左向右依次对应为五种贵金属纳米颗粒液态下的样品照片

Fig. 3 Absorption spectra of Ag NPs,  $\text{Au}_1\text{Ag}_3$  ANPs,  $\text{Au}_1\text{Ag}_1$  ANPs,  $\text{Au}_3\text{Ag}_1$  ANPs, and Au NPs, insets are the synthesized samples photographs of five noble metal nanomaterials from left to right

为了更好地理解 Ag NPs, 三种不同金银比例的 AuAg ANPs ( $\text{Au}:\text{Ag}=1:3, 1:1$  和  $3:1$ ) 以及 Au NPs 的表面等离子性能,应用三维有限元方法软件 (COMSOL Multiphysics) 中的射频模块计算模拟了五种纳米颗粒的消光光谱<sup>[29]</sup>。模拟计算时所需要的纳米颗粒形貌及粒径全部源自于实验测量结果,即理论计算模型为 35 nm 球形。图 4 给出了模拟计算的五种单个贵金属纳米颗粒在自然光激发条件下的消光光谱结果。从消光光谱图中可以清晰地看出, Ag NPs、 $\text{Au}_1\text{Ag}_3$  ANPs、 $\text{Au}_1\text{Ag}_1$  ANPs、 $\text{Au}_3\text{Ag}_1$  ANPs 以及 Au NPs 的 SPR 特征峰的变化趋势与实验观测结果相同,贵金属纳米颗粒的 SPR 峰位置都是随着 Au 含量增多逐渐红移,其光谱强度却由于 Ag 含量减少而降低。但值得注意的是,理论模拟计算得到的消光光谱与实验测量得到的结果相比较发现,这五种纳米颗粒的 SPR 峰均出现了蓝移现象,且其光谱形状上也存在一定的不同,如:银纳米颗粒的消光光谱呈现出非常窄的谱宽。这种现象主要由于实验上消光光谱测量中是以液相众多纳米颗粒的集体平均效应为主,也就是在实际测量的过程中,贵金属纳米颗粒胶体溶液中会存在少量纳米颗粒的团聚体。因此,单从光谱测量结果上是不能直接准确反映单个纳米颗粒的表面等离子特性。相反,在模拟计算中却以单个孤立的贵金属纳米颗粒为分析对象,这也是导致理论模拟计算中 SPR 特征峰出现蓝移现象的原因。

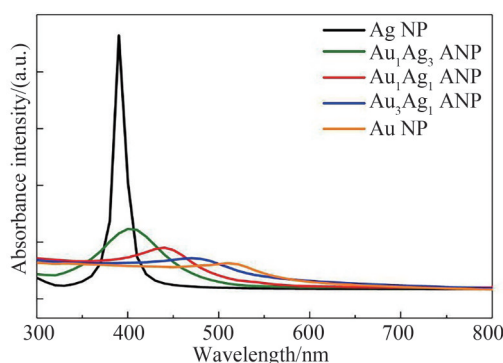


图4 Ag NPs、 $\text{Au}_1\text{Ag}_3$  ANPs、 $\text{Au}_1\text{Ag}_1$  ANP、 $\text{Au}_3\text{Ag}_1$  ANPs 及 Au NPs 的消光光谱

Fig. 4 Extinction spectra of Ag NPs,  $\text{Au}_1\text{Ag}_3$  ANPs,  $\text{Au}_1\text{Ag}_1$  ANPs,  $\text{Au}_3\text{Ag}_1$  ANPs, and Au NPs, which correspond to black, green, red, blue and yellow curves

为了研究金银合金纳米颗粒 (Ag NPs、 $\text{Au}_1\text{Ag}_3$  ANPs、 $\text{Au}_1\text{Ag}_1$  ANPs、 $\text{Au}_3\text{Ag}_1$  ANPs 和 Au NPs) 的催化性能,选择  $\text{NaBH}_4$  还原 4-NP 的反应作为模型<sup>[30]</sup>。其具体过程如下:将贵金属纳米颗粒分别与 0.7 mL 4-NP

( $10^{-3}$  mol/L)分子均匀混合后,再加入2mL硼氢化钠( $10^{-1}$  mol/L)溶液。应用紫外-可见-近红外吸收光谱仪,实时监测4-NP分子在400 nm位置的吸收峰变化过程,其催化反应过程如图5。然而,4-NP分子在没有催化剂情况下不能发生反应还原呈4-氨基苯酚。根据4-NP分子吸收峰强度与反应时间的关系及相应的催化反应速率方程得到这五种贵金属纳米颗粒的催化性能。

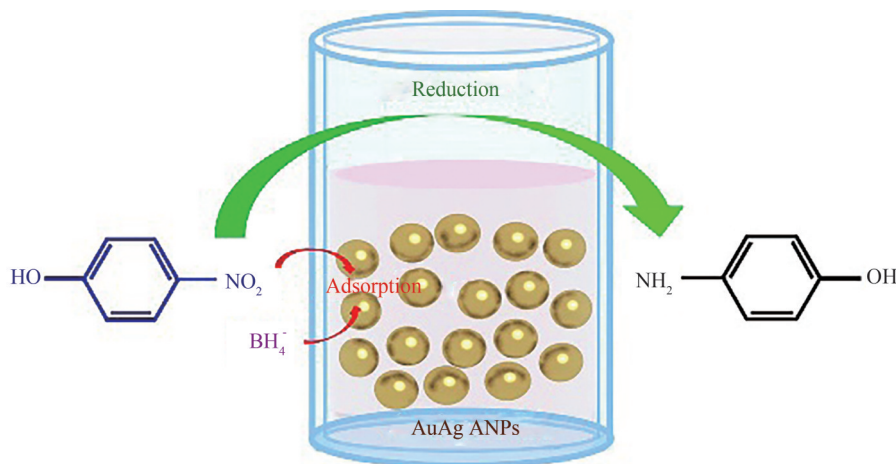


图5 在NaBH<sub>4</sub>的存在条件下,贵金属合金纳米颗粒催化4-NP分子的实验机理示意图

Fig. 5 A tentative mechanism of the chemical reduction of 4-NTP by NaBH<sub>4</sub> catalyzed by the noble metal NPs

经过多次测量得到室温条件下 Ag NPs、Au<sub>1</sub>Ag<sub>3</sub> ANPs、Au<sub>1</sub>Ag<sub>1</sub> ANPs、Au<sub>3</sub>Ag<sub>1</sub> ANPs及 Au NPs对4-NP和NaBH<sub>4</sub>催化反应的吸收光谱。根据这五组吸收光谱数据,通过采用一阶动力学模型,计算了五种贵金属纳米颗粒的催化速率常数,其目的就是为了更清晰直观地比较分析 Ag NPs、Au<sub>1</sub>Ag<sub>3</sub> ANPs、Au<sub>1</sub>Ag<sub>1</sub> ANPs、Au<sub>3</sub>Ag<sub>1</sub> ANPs以及 Au NPs的催化性能。图6(a)展示了4-NP分子溶液浓度比 $C_t/C_0$ 与催化反应时间 $t$ 的关系曲线,其中 $C_0$ 和 $C_t$ 分别表示4-NP的初始浓度和 $t$ 时刻浓度, $C_t/C_0$ 是根据4-NP在400 nm处的相对吸光谱强度获得。从图6(a)可以明显看出,在五种贵金属纳米颗粒的催化反应中,单组分 Ag NPs和 Au NPs的 $C_t/C_0$ 比值最大,表明这两种纳米颗粒几乎没有催化活性,其主要原因是:Ag NPs化学稳定性差所致其团聚,而 Au NPs催化性能依赖其尺寸。然而,相比之下,金银合金纳米颗粒随着金含量的增加, $C_t/C_0$ 比值随反应时间的增加逐渐减小,表明其催化性能逐渐增强,其中 Au<sub>3</sub>Ag<sub>1</sub> ANPs催化性能最好。根据图6(b)所示的紫外-可见吸收光谱可以清晰地看出其催化过程。最开始没有发生反应前,4-NP分子的最大吸收峰位于400 nm。当NaBH<sub>4</sub>溶液加入到 Au<sub>3</sub>Ag<sub>1</sub> ANPs与4-NP分子的混合溶液之后,随着反应时间的延长,4-NP分子在400 nm处的吸收峰强度逐渐降低,大约需要14 min就几乎全部消失,表明4-NP分子已经完全被还原成4-氨基苯酚。这些结果表明 AuAg ANPs能够将芳香族硝基有机污染物还原为对环境有益的苯胺衍生物。

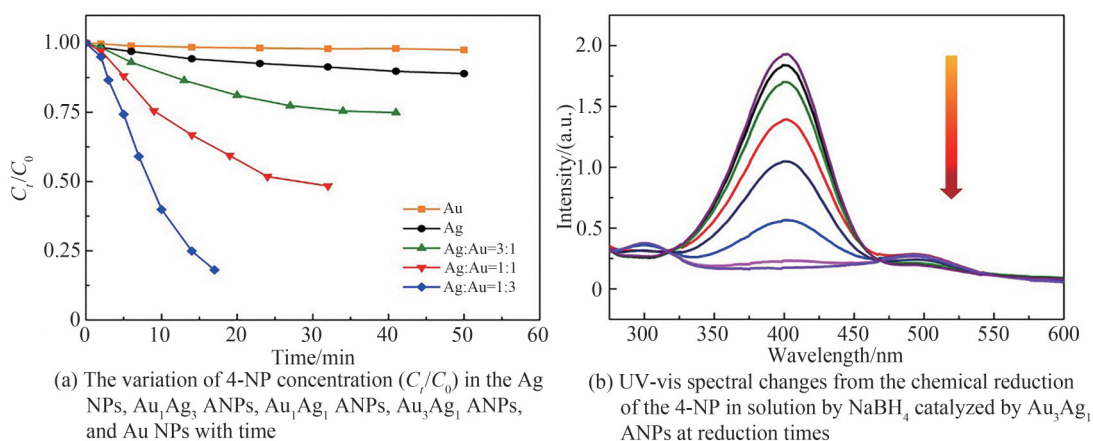


图6 贵金属纳米颗粒对4-NP分子的催化性能

Fig. 6 The variation of 4-NP concentration in the noble NPs with different reduction times

基于上述研究结果可知, AuAg ANPs突破了以往的 Au NPs和 Ag NPs尺寸和结构的限制, 均具有较好的催化性能。然而, AuAg ANPs中金和银的摩尔比不同, 其在催化性能方面的协同效应也不同, 所以 Au<sub>1</sub>Ag<sub>3</sub> ANPs、Au<sub>1</sub>Ag<sub>1</sub> ANPs和 Au<sub>3</sub>Ag<sub>1</sub> ANPs在催化 4-NP 分子方面展现出不同的催化性能。即, Au<sub>3</sub>Ag<sub>1</sub> ANPs中金和银摩尔比为 3:1 时, 两种金属元素的协同效应最佳, 所以使其表现出较好的催化活性。另一方面可能是由于金的费米能级(-5.0 eV)和银的费米能级(-4.6 eV)不同, 使得金和银之间会发生电子转移现象, 增加了 AuAg ANPs表面的电子密度, 从而有效提高了其催化性能。Au<sub>1</sub>Ag<sub>3</sub> ANPs的催化机制是: 供体 BH<sub>4</sub><sup>-</sup>离子和受体 4-NP 分子同时吸附在 Au<sub>3</sub>Ag<sub>1</sub> ANPs表面上, 供体 BH<sub>4</sub><sup>-</sup>离子提供电子给 Au<sub>3</sub>Ag<sub>1</sub> ANPs, 而受体 4-NP 分子快速捕获这些电子, 从而发生了催化反应<sup>[31]</sup>。事实上, Au<sub>3</sub>Ag<sub>1</sub> ANPs就相当于一个电子继电器, 电子通过 Au<sub>3</sub>Ag<sub>1</sub> ANPs从 BH<sub>4</sub><sup>-</sup>离子转移给 4-NP 分子。因此, Au<sub>3</sub>Ag<sub>1</sub> ANPs的催化机制其实就是一个电子转移过程。该工作不仅提高了贵金属的催化活性和稳定性, 同时也为研究人员构建具有较好催化性能的贵金属纳米材料提供了一种新的思路。

### 3 结论

本文采用温和的湿化学合成技术成功制备出了单分散性较好, 尺寸均匀的 AuAg ANPs, 该 AuAg ANPs不仅具有较好的稳定性, 而且还具有较强的催化活性。根据 TEM、SAED和 EDX 的表征结果可知, 该合金纳米颗粒属于一种多晶的晶体结构且其金和银元素均匀分布于颗粒中。通过调节 AuAg ANPs中金和银的摩尔比, 可有效调控其表面 SPR 峰位置。通过应用紫外-可见吸收光谱技术实时监测了 4-NP 分子溶液吸收峰的变化过程, 研究了 AuAg ANPs的催化性能。结果表明: 金和银摩尔比为 3:1 的 Au<sub>3</sub>Ag<sub>1</sub> ANPs催化性能最好, 且要远好于单组分的 Au NPs和 Ag NPs, 这主要是由于金和银两种元素的协同效应所致。这项研究为构建多种较高性能的合金材料提供了新途径, 为将芳香族硝基有机污染物还原为有益于环境的苯胺衍生物提供了新思路。

#### 参考文献

- [1] ZHENG T, LI G G, ZHOU F, et al. Gold-nanosponge-based multistimuli-responsive drug vehicles for targeted chemophotothermal therapy[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(37): 8218-8226.
- [2] WEI Daoquan, WANG Huiqin, WANG Ke, et al. Pigment classification method of mural sparse multi-spectral image based on space spectrum joint feature[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2022, 51(4): 195-208.  
蔚道权, 王慧琴, 王可, 等. 基于空谱联合特征的壁画稀疏多光谱图像颜料分类方法[J]. *光子学报*, 2022, 51(4): 195-208.
- [3] MA C, GAO Q, HONG W, et al. Real-time probing nanopore-in-nanogap plasmonic coupling effect on silver supercrystals with surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(2): 1603233.
- [4] DONG J, GAO W, HAN Q, et al. Plasmon-enhanced upconversion photoluminescence: mechanism and application[J]. *Reviews in Physics*, 2019, 4: 100026.
- [5] KAZUMA E, KIM Y. Mechanistic studies of plasmon chemistry on metal catalysts[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 131(15): 4850-4858.
- [6] BARDHAN R, GRADY N K, COLE J R, et al. Fluorescence enhancement by Au nanostructures: nanoshells and nanorods[J]. *ACS Nano*, 2009, 3(3): 744-752.
- [7] WANG C, ZHANG Z, YANG G, et al. Creation of controllable high-density defects in silver nanowires for enhanced catalytic property[J]. *Nano Letters*, 2016, 16(9): 5669-5674.
- [8] LIN S, LIN X, SHANG Y, et al. Self-assembly of faceted gold nanocrystals for surface-enhanced Raman scattering application[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(40): 24714-24722.
- [9] ZHAO X, DONG J, CAO E, et al. Plasmon-exciton coupling by hybrids between graphene and gold nanorods vertical array for sensor[J]. *Applied Materials Today*, 2019, 14: 166-174.
- [10] XU Cheng, LI Fang, CHEN Feng, et al. Rapid classification of laser induced breakdown spectroscopy of titanium alloys[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2022, 51(4): 184-194.  
许铖, 李芳, 陈锋, 等. 钛合金的激光诱导击穿光谱快速分类[J]. *光子学报*, 2022, 51(4): 184-194.
- [11] FREEMAN R G, HOMMER M B, GRABAR K C, et al. Ag-Clad Au nanoparticles: novel aggregation, optical, and surface-enhanced Raman scattering properties[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1996, 100(2): 718-724.
- [12] KELLY K L, CORONADO E A, ZHAO L, et al. The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107(3): 668-677.
- [13] SRIVASTAVA S, WAHITH Z A, GANG O, et al. Dual-scale nanostructures via evaporative assembly[J]. *Advanced*

- Materials, 2020, 7(7): 1901954.
- [14] DONG D, YAP L W, SMILGIES D, et al. Two-dimensional gold trisuboctahedron nanoparticle superlattice sheets: self-assembly, characterization and immunosensing applications[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(11): 5065-5071.
- [15] PENG Q, WANG N, ZHU Y, et al. Hydrophobic AgNPs: one-step synthesis in aqueous solution and their greatly enhanced performance for SERS detection[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(34): 10465-10470.
- [16] LI Runfeng, DONG Dashan, SHI Kebin. Coherent Raman scattering spectroscopy and microscopy based on optical field engineering (Invited)[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2022, 51(1): 151-162.  
李润丰,董大山,施可彬. 光场调控在相干拉曼散射光谱与成像中的应用(特邀)[J]. *光子学报*, 2022, 51(1): 151-162.
- [17] LOZANO X L, MOTTET C, WEISSKER H C. Effect of alloying on the optical properties of Ag-Au nanoparticles[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(6): 3062-3068.
- [18] KATZ E, WILLNER I. Integrated nanoparticle - biomolecule hybrid systems: synthesis, properties, and applications[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43(45): 6042-6108.
- [19] ZHANG T, SUN Y, HANG L, et al. Periodic porous alloyed Au-Ag nanosphere arrays and their highly sensitive SERS performance with good reproducibility and high density of hotspots [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(11): 9792-9801.
- [20] ZHANG C, JIANG S, HUO Y, et al. SERS detection of R6G based on a novel graphene oxide/silver nanoparticles/silicon pyramid arrays structure[J]. *Optics Express*, 2015, 23(19): 24811-24821.
- [21] GAO C, LU Z, LIU Y, et al. Highly stable silver nanoplates for surface plasmon resonance biosensing [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(23): 5629-5633.
- [22] DANIEL M, 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.
- [23] HASHMI A S, HUTCHINGS G J. Gold catalysis[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45(47): 7896-7936.
- [24] QIU G, SIU P, WU C L. Bimetallic Au-Ag alloy nanoislands for highly sensitive localized surface plasmon resonance biosensing[J]. *Sensors and Actuators B-chemical*, 2018, 265: 459-467.
- [25] ZHONG J, JIN X, MENG L, et al. Probing the electronic and catalytic properties of a bimetallic surface with 3 nm resolution[J]. *Nature Nanotechnology*, 2017, 12(2): 132-136.
- [26] HAN Q, ZHANG C, GAO W, et al. Ag-Au alloy nanoparticles: synthesis and in situ monitoring SERS of plasmonic catalysis[J]. *Sensors and Actuators B-chemical*, 2016, 231: 609-614.
- [27] LI J, ZHANG G, WANG J, et al. Facile one-pot synthesis of nanodot-decorated gold-silver alloy nanoboxes for single-particle surface-enhanced Raman scattering activity [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(38): 32526-32535.
- [28] LU Z, DONG J, HAN Q, et al. Au@Ag nanorod horizontal arrays: self-assembly preparation and in situ monitoring SERS of plasmonic catalytic reaction[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 834: 155139.
- [29] JOHNSON P B, CHRISTY R W. Optical constants of the noble metals[J]. *Physical Review B*, 1972, 6(12): 4370-4379.
- [30] CUI Q, SHEN G, YAN X, et al. Fabrication of Au@Pt multibranching nanoparticles and their application to in situ SERS monitoring[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(19): 17075-17081.
- [31] HAN Q, LI G, WANG D, et al. Synthesis of Ag-SiO<sub>2</sub> composite nanospheres and their catalytic activity [J]. *Science China Chemistry*, 2014, 57(6): 881-887.

## Surface Plasmon Regulation and Catalytic Properties of AuAg Alloy Nanoparticles (Invited)

HAN Qingyan<sup>1</sup>, LI Yunxiang<sup>1</sup>, GAO Wei<sup>1</sup>, ZHANG Wenwen<sup>1</sup>, YAN Xuewen<sup>1</sup>, HE Enjie<sup>2</sup>,  
ZHU Lipeng<sup>1</sup>, ZHANG Zhiyu<sup>1</sup>, HE Fengtao<sup>1</sup>, GONG Jiamin<sup>1</sup>, DONG Jun<sup>1</sup>  
(1 School of Electronic Engineering, Xi'an University of Post and Telecommunications, Xi'an 710121, China)  
(2 School of Electrical and Electronic Engineering, Anhui Science and Technology University, Bengbu,  
Anhui 340303, China)

**Abstract:** With the rapid development of nanotechnology, various noble metal nanomaterials with multiple functions have been designed and developed, which have attracted broad research attention due to their

unique physical properties and wide applications in catalysis, sensing, photothermal therapy, and surface-enhanced spectroscopy. As is well known, Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR) response of noble metal nanomaterials including gold (Au), silver (Ag), and copper (Cu) are dependent on their type, morphology, structure, size, and dielectric function. Many attempts have been devoted to synthesizing and adjusting the morphology and dimension of noble metal nanostructures. Ag nanomaterials have good surface plasmonic properties due to their proper electronic structure and dielectric function. Unfortunately, Ag nanostructures have poor chemical stability, which seriously hinders their further applications. In contrast, Au nanoparticles (NPs) have better stability, but their catalytic activity is related to the size of NPs. Therefore, simultaneously obtaining higher-quality plasmonic and catalytic properties in single nanostructure with good chemical stability remains a hotspot issue. We report a facile wet chemical technique for fabricating AuAg alloy nanoparticles (ANPs) with high dispersibility, which integrate high stability, controllable plasmonic property, and excellent catalytic activity. A series of characterizations confirm the structure and compositional homogeneity of AuAg ANPs. Firstly, Transmission Electron Microscopy (TEM) image reveals the monodisperse nature of the as-synthesized AuAg ANPs with an average diameter of  $\approx 35$  nm, which indicates the purity and uniformity of the NPs. Then, Selected Area Electron Diffraction (SAED) image exhibits three clear diffraction rings that are corresponding to (111), (200), and (220), respectively, providing evidence that AuAg ANPs have multi-crystal nature. It is worth mentioning that some bright spots in the diffraction rings are found in the SAED picture, which mainly results from the (111) and (200) faces of the AuAg ANPs. This result further confirms that the AuAg ANPs belong to a polycrystalline crystal structure. Energy-dispersive X-ray (EDX) elemental mappings prove that the elements existed in the sample are uniformly distributed in the entire ANPs, and the compositions of the typical AuAg ANPs are consisted of Au and Ag. In addition, UV-visible-NIR absorption spectra of Ag NPs, Au<sub>1</sub>Ag<sub>3</sub> ANPs, Au<sub>1</sub>Ag<sub>1</sub> ANPs, Au<sub>3</sub>Ag<sub>1</sub> ANPs, and Au NPs are detected to investigate their plasmonic properties. It is found that the surface plasmon resonance peaks of AuAg ANPs could be effectively regulated by changing the molar ratio of Au and Ag. When the content of Ag is decreased in AuAg ANPs, the surface plasmon resonance peaks of AuAg ANPs will be red-shift, in which experimental results are consistent with the theoretical ones. Finally, the catalytic performance of AuAg ANPs is also studied by choosing a model of chemical reduction of p-nitrophenol (4-NP) by using NaBH<sub>4</sub>. It is well known that NaBH<sub>4</sub> individual cannot reduce 4-NP in the absence of any catalyst, which indicates the need of a catalyst for the chemical reduction of 4-NP. The reduction process is monitored by UV-Vis spectroscopy. The reaction kinetics follows pseudo first order reaction and the variations of 4-NP concentration ( $C_t/C_0$ ) in the noble metal NPs with different reduction times are calculated. The corresponding results reveal that the catalytic activities of AuAg ANPs are much better than that of Au NPs and Ag NPs due to the synergistic effect between Au and Ag species at room temperature. What's more, the catalytic property of Au<sub>3</sub>Ag<sub>1</sub> ANPs is the best among three kinds of ANPs. The objective of the current strategy may provide a new idea for constructing the higher-performance alloy nanostructures and developing a potential application in the treatment of aromatic nitro organic pollutants, sensing, and solar cells.

**Key words:** AuAg alloy; Nanoparticles; Surface plasmon; Absorption spectrum; Catalytic activity

**OCIS Codes:** 160.4760; 220.4241; 240.6670; 250.5403

**Foundation item:** National Science Foundation of China (Nos. 12004304, 62005213), Shaanxi Provincial Research Plan for Young Scientific and Technological New Stars (No. 2021KJXX-45), Young Talent Fund of University Association for Science and Technology in Shaanxi (No. 20200511), Xi'an Science and Technology Innovation Talent Service Enterprise Project (No. 2020KJRC0107), Shaanxi Province Key Research and Development Program (Nos. 2020GY-101, 2022JZ-05, 2022GY-210, 2022SF-333), Natural Science Research Project of Anhui University (No. KJ2021ZD0109)