

金膜表面等离子激元诱导邻巯基苯甲酸脱羧反应的 表面增强拉曼光谱研究

金向鹏, 李幸佳, 张晨杰, 袁亚仙, 姚建林*

苏州大学材料与化学化工学部, 江苏 苏州 215123

摘要 贵金属纳米结构表面等离子激元共振(SPR)因其广泛的用途而备受关注,它不仅可以催化某些特殊的表面反应,同时还能产生表面增强拉曼散射效应(SERS),极大增强分子的表面拉曼信号,因此两者结合后可在纳米结构表面采用 SERS 光谱跟踪 SPR 催化反应。目前此类研究主要集中在氮氮(N=N)偶联,因此亟待拓展 SPR 反应种类及提高催化活性和效率。采用 SERS 光谱研究邻巯基苯甲酸(OMBA)分子在金纳米粒子单层膜(Au MLF)表面的脱羧行为。通过气液界面组装法制备“热点”分布均匀的金纳米粒子单层膜,以此作为基底,探讨了溶液 pH 值、激光功率及激光照射时长对该基底表面脱羧反应的影响。研究结果表明,吸附在 Au MLF 表面的 OMBA 分子在表面等离子激元驱动下碱性和中性介质中发生脱羧基反应,生成苯硫酚(TP),且碱性中反应活性大于中性溶液。在酸性介质中几乎不发生脱羧反应。较强的激光功率,脱羧反应的活性越高;产物 SERS 强度的增加与激光照射时间成线性关系,时间延长可提高脱羧反应的产率。这为拓展 SPR 驱动的光催化反应及深入理解其反应机理提供了实验依据。

关键词 表面等离子激元共振;表面增强拉曼光谱;催化脱羧;邻巯基苯甲酸;金纳米粒子单层膜

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)10-3153-06

引言

近年来,纳米结构表面等离子激元共振(SPR)诱导光催化反应因可以驱动某些非常规的化学反应而倍受关注。在 SPR 驱动的光催化反应中,最经典的是对氨基苯硫酚(para-aminothiophenol, PATP)偶联反应,生成对巯基偶氮苯(p,p'-dimercaptoazobenzene, DMAB),虽然早期 Osawa 等报道了 PATP 分子在光谱电化学测试中出现了异常的表面增强拉曼光谱(surface enhanced Raman spectroscopy, SERS)谱峰,并将该异常的 SERS 信号归因于电荷转移过程中的 Herzberg-Teller 共振导致 b_2 振动模式增强^[1]。Fujishima 等认为 PATP 异常的谱峰与偶氮苯物种的特征谱峰十分相似,可能并非来自于 PATP 分子本身^[2]。Wu 等通过实验及 DFT 理论计算表明 PATP 分子异常的 SERS 谱峰来源于 SPR 驱动的光催化反应生成的偶联产物 DMAB^[3]。Huang 等通过表面质谱等手段直接证明了 SPR 催化产物 DMAB 的存在^[4]。大量借助 SERS 光谱技术的实验及理论证据均支持了 SPR 催化

反应,并且,一系列含硝基或者胺基的芳香化合物均可在 SPR 驱动下生成相应的偶氮化合物^[5],因此该方法具有一定的普适性。

事实上,除了氮氮偶联反应外,贵金属纳米结构上 SPR 可诱导多种类型的化学反应,如水的光解、氢气的解离、二氧化碳还原等反应^[6-8]。近年来,通过 SERS 研究发现对巯基苯甲酸(PMBA)分子在 SPR 诱导下发生脱羧反应生成苯硫酚(TP),且基底 Ag 电极表面的粗糙度是影响该反应的主要因素^[9]。本工作从激光功率、激发波长和溶液 pH 值等几个方面系统地研究了该脱羧反应,发现激光功率增加、激光照射时间延长及溶液 pH 值增加,均可促进脱羧反应^[10]。但实际上,对于该反应的机理并不十分明了,特别是其脱羧反应的速率与电化学电位作用有关,电位位移动导致 PMBA 的表面构型发生变化,在负电位区间难以发生脱羧反应,因此研究邻位取代羧酸根的脱羧行为可为巯基苯甲酸的 SPR 脱羧反应研究提供更为详细的信息。

目前未见 PMBA 的同分异构体邻巯基苯甲酸(OMBA)分子的催化脱羧报道。本文探讨了 OMBA 分子在 SPR 诱导

收稿日期: 2020-04-26, 修订日期: 2020-08-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(21773166, 21673152)资助

作者简介: 金向鹏, 1992 年生, 苏州大学材料与化学化工学部硕士研究生 email: 952458390@qq.com

* 通讯作者 e-mail: jlyao@suda.edu.cn

下的脱羧反应,并研究了溶液 pH 值、激光功率及激光照射等实验因素对反应的影响,为深入理解 SPR 驱动的光催化反应及其反应机理提供实验依据。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

扫描电子显微镜为日本 Hitachi 公司生产的 S-4700 型,拉曼光谱仪为 Horiba Jobin Yvon 公司生产的 XploRA Plus 型,本实验所选的激发波长为 638 nm。氯金酸、聚乙烯吡咯烷酮、柠檬酸钠、盐酸羟胺、氢氧化钠、盐酸、无水乙醇及邻巯基苯甲酸等均为分析纯,实验用水均采用 Millipore 公司生产的超纯水仪所制得的超纯水($\geq 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

1.2 方法

1.2.1 金纳米粒子的制备

(1) 15 nm Au 纳米粒子的制备:将 1 mL 质量分数为 1% 的 $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 定容至 100 mL 容量瓶中,得到质量分数为 0.01% 的 HAuCl_4 水溶液。将该溶液转移至圆底三颈瓶中,在搅拌下将溶液加热至沸腾,随后将 2 mL 质量分数为 1% 的柠檬酸三钠水溶液迅速注入,观察到溶液颜色变化依次为透明淡黄色、灰色直至酒红色。在沸腾状态下,搅拌 15 min 左右,自然冷却至室温。

(2) Au 纳米粒子的制备:取 25 mL 上述制得的 Au 溶胶于三颈瓶中,分别加入 1 mL 质量分数为 1% 的柠檬酸三钠水溶液、1 mL 质量分数为 1% 的聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 溶液以及 20 mL $25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 水溶液。在常温搅拌下,用注射泵注入 20 mL 质量分数为 0.1% 的 HAuCl_4 水溶液,控制在 20 分钟左右滴加完毕。搅拌 40 min 使其继续反应,溶液颜色由酒红色先变为粉红色后变为紫红色,即得到了尺寸约为 30 nm Au 溶胶。

1.2.2 金纳米粒子单层膜的制备

取 3 mL 30 nm Au 溶胶,置于自制的挥发装置中,并将其放入真空干燥箱,在 40°C 下干燥 16 h。可见在气液界面处形成一层致密且均匀呈金黄色的 Au 纳米粒子单层膜 (Au nanoparticles monolayer film, Au MLF)。将干净的硅片以一定的角度浸入气液两相界面,通过提拉将其转移至硅片上,作为 SERS 基底用于后续表征和测试。

1.2.3 金纳米粒子单层膜表面邻巯基苯甲酸分子的组装

将组装有金纳米粒子单层膜的硅片置于浓度为 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的邻巯基苯甲酸的乙醇溶液中浸泡约 40 min,随后用乙醇和超纯水冲洗多次,最后用 N_2 吹干,以除去物理吸附于表面的邻巯基苯甲酸分子。实验中, pH 值为 2 和 12 的溶液分别为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 和 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 的水溶液。

2 结果与讨论

2.1 金纳米粒子单层膜的 SEM 表征

图 1 为金纳米粒子单层膜的扫描电镜 (SEM) 形貌图。由图 1 可见纳米粒子直径约为 30 nm,金纳米粒子单层膜分布

均匀,呈紧密排布,相邻的纳米粒子间隙极窄,形成了大量的表面等离激元耦合效应所致“热点”,可极大提高 SERS 效应以及提升 SPR 诱导催化的能力^[1]。特别值得说明的是,此类 SERS 基底的均匀性和重现性优良,保障了 SERS 以及 SPR 催化性能的横向和纵向间的精确对比,消除一般纳米粒子聚集体表面“热点”随机分布所带来 SERS 强度及其所蕴含信息对比在技术上的困难。

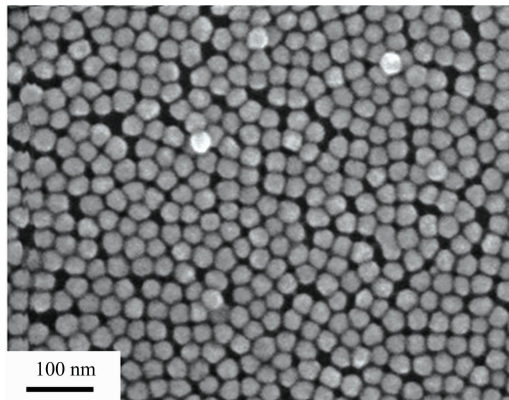


图 1 金纳米粒子单层膜的 SEM 图

Fig. 1 SEM image of Au nanoparticles monolayer film

2.2 金纳米粒子单层膜表面的催化脱羧反应

图 2 分别为表面脱羧反应的示意图以及 OMBA 固体粉末拉曼光谱,空气和碱性溶液中吸附在 Au MLF 表面的 OMBA 分子的 SERS 光谱以及作为对比的苯硫酚 (TP) SERS 光谱。仔细对比固体粉末的常规拉曼谱[图 2(b), I]以及空气中的 SERS 光谱[图 2(b), II],当 OMBA 吸附至 Au MLF 表面后其部分谱峰发生了显著位移,如与环相关的位于 1044 cm^{-1} 峰红移至 1036 cm^{-1} ,部分谱峰如 1124 和 1168 cm^{-1} 两谱峰的相对强度亦发生了显著的变化,SERS 光谱中前者远强于后者,SERS 谱中位于 1560 和 1583 cm^{-1} 处与环伸缩振动模式相关谱峰强度得到明显增强,以上光谱特征的变化充分说明了 OMBA 化学吸附在 Au MLF 表面。有趣的是,当将吸附 OMBA 分子的 Au MLF 浸泡在 pH 值为 12 的 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 的水溶液中,观察到位于 997 和 1074 cm^{-1} 等处的新的谱峰,在 1559 和 1581 cm^{-1} 之间亦出现了肩峰,原在空气中观察到的 SERS 谱峰特征在碱性溶液中亦同时出现[见图 2(b) III],而碱性溶液本身在这些新出现谱峰的位置并没有特征振动谱峰,说明这些新的谱峰来自于 Au MLF 表面,但这些“异常”SERS 光谱特征的出现并不能用 OMBA 的吸附构型的变化所解释。因此,它们可能来自于表面某种新的物质。根据以往的研究,对巯基苯甲酸在光照下的碱性溶液中也观察到了类似的 SERS 谱峰特征的变化,证实这是因为发生了 SPR 催化脱羧反应苯硫酚 (TP) 所致。通过仔细对比发现观察到的“异常”SERS 光谱与 TP 的 SERS 光谱特征一致[图 2(b) IV]。如 997 和 1074 cm^{-1} 处的谱峰在 TP 的 SERS 谱图中亦出现,而 TP 中位于 1026 cm^{-1} 以及 1574 cm^{-1} 处的较强谱峰因与 OMBA 本身的谱峰重叠而被掩盖。以上光谱特征的变化说明 Au MLF 表面的 OMBA 分子在 SPR 作用下发生脱羧反应生成 TP 分子,并

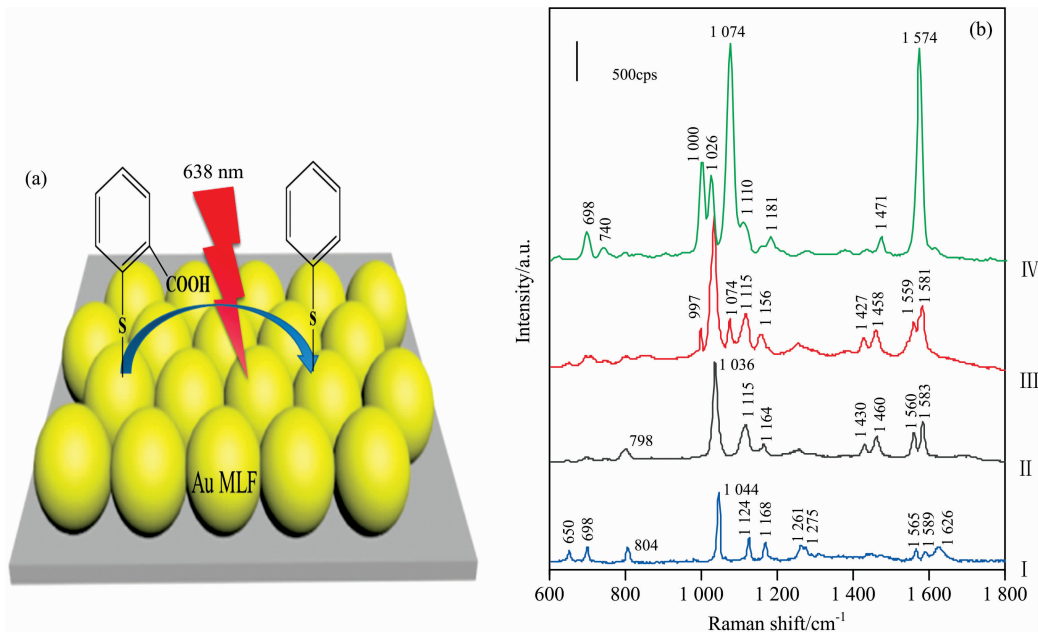


图 2 (a)实验示意图; (b)OMBA 粉末的普通拉曼光谱图 (I)、空气中 Au MLF 上 OMBA 的 SERS 谱图 (II)、pH 值为 12 的 0.01 mol · L⁻¹ NaOH 的水溶液中 Au MLF 上 OMBA 的 SERS 谱图 (III)及空气中 TP 在 Au MLF 上 SERS 谱图 (IV)

Fig. 2 (a) Schematic diagram of experiment; (b) normal Raman spectrum of OMBA powder (I), SERS spectrum of OMBA adsorbed on Au MLF in air (II) and in 0.01 mol · L⁻¹ NaOH solution (III), and SERS spectrum of TP adsorbed on Au MLF in air (IV)

且此反应在空气中无法发生, 在碱性溶液中脱羧反应明显, 说明与介质的 pH 值有关。

2.3 不同 pH 值介质中的脱羧反应

在化学反应过程中, 环境的 pH 值对反应的影响至关重要。通常脱羧现象伴随着 CO₂ 的产生, 来源于去质子化的 —COO— 的脱去, 而该基团的脱去受 pH 的影响较大, 因此值得研究溶液 pH 值的改变对脱羧反应的影响。

图 3 分别为吸附 OMBA 分子的 Au MLF 在 pH 2, pH 7 和 pH 12 的溶液中的 SERS 光谱, 为了便于对比, 将空气 中所得的 SERS 光谱合并在同一图中(图 3a)。从图可见, 空气及酸性溶液中的 SERS 图谱的特征基本一致且与 OMBA 的常规拉曼光谱具有对应性, 未观察到新的异常谱峰, 说明在空气及酸性介质中并没有发生脱羧反应。而随着溶液变为中性或碱性, 在 997 和 1 074 cm⁻¹ 处明显观察到新的谱峰(图 3c, d), 并且随溶液 pH 增大, 这些谱峰与 OMBA 特征峰的相对强度显著增大, 位于 1 583 cm⁻¹ 处的谱峰特征与空气中 SERS 光谱相比发生了显著变化(见图 3 插图), 在空气中检测到 1 560 和 1 583 cm⁻¹ 两处谱峰, 而在中性和碱性溶液中, 该处的谱峰明显展宽, 从图 3 的插图可见, 1 583 cm⁻¹ 谱峰左侧出现了位于 1 574 cm⁻¹ 的肩峰, 其位置与 TP 谱峰完全一致, 因此所有新观察的谱峰均与 TP 匹配, 而 TP 的其他谱峰与 OMBA 本身谱峰正好重叠, 如位于 1 026 cm⁻¹ 的峰完全被 OMBA 位于 1 036 cm⁻¹ 的谱峰所掩盖。所有这些光谱特征的变化均说明了脱羧反应的产物为 TP, 且仅在中性和碱性溶液 中发生, 碱性下更容易发生, 在酸性条件下, 该反应却被极大抑制, 这与以往 PMBA 的研究结果一致。

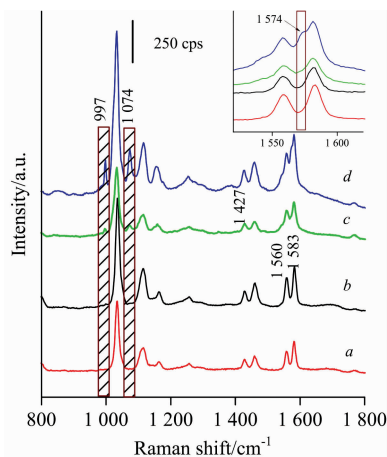


图 3 吸附 OMBA 分子的 Au MLF 置于空气 (a), pH 2 (b), pH 7 (c) 和 pH 12 (d) 溶液中的 SERS 光谱图

Fig. 3 SERS spectra of OMBA adsorbed on Au MLF in air (a), in aqueous solution at pH 2 (b), pH 7 (c) and pH 12 (d)

实际上, 从 TP 和 OMBA 的相对强度比可见表面上发生的脱羧反应并非全部转化, 在中性溶液中, 位于 997 cm⁻¹ (TP) 与位于 1 427 cm⁻¹ (OMBA) 的相对强度比约为 1 : 2, 而在 pH 12 的溶液中, 相对强度发生反转比值约 1.8 : 1, 虽然碱性条件下脱羧反应的程度加大, 但表面的 SERS 信号仍以 OMBA 为主, 这说明了在激光照射的瞬间 SPR 催化反应主要发生在活性较高的“热点”区域, 而其他区域仍然以 OM-

BA 为主, 因此提升 SPR 的强度或延长激光照射时间有望提升脱羧反应的效率。

2.4 激光功率对脱羧反应的影响

通常, SPR 诱导的光催化反应, 激光除了引发表面等离子体共振外, 激光本身的热效应使局部温度上升而加速催化反应。因此, 激光功率的大小直接影响激发的表面等离子体共振强度, 从而影响产生的热电子浓度和提升局部的热效应, 即激光功率可直接影响光催化反应的效率^[12]。

为研究激光功率对吸附在 Au MLF 表面 OMBA 脱羧反应的影响, 将吸附 OMBA 分子的 Au MLF 置于 pH 12 的溶液中, 调节激光功率分别为 2, 5, 10 和 20 mW 所得到的 SERS 光谱如图 4 所示。由图 4(a) 可见, 当激光功率为 2 mW 时, 观察到指认为 TP 的新峰, 但这些新峰的强度比较弱。有趣的是, 随着激光功率的提高, 归属于 TP 分子的位于 997 和 1 072 cm^{-1} 波数处新峰强度显著增加, 而 OMBA 分子的谱峰信号亦随之增加, 说明激光功率增加, 表面分子的 SERS

信号相应增加[如图 4(a)]。但当激光功率为 10 和 20 mW 时, 发现位于 997 cm^{-1} 处的谱峰与 OMBA 本身谱峰之间的相对强度明显提高, 因此这并不是激光功率提高导致 SERS 信号的同比例增强, 若以产物 997 cm^{-1} 以及 OMBA 1 427 cm^{-1} 处的谱峰强度对激光功率作图, 所得曲线如图 4b 所示。由图可见产物 TP 谱峰强度随激光功率提高的速率较 OMBA 谱峰更快, 因此激光功率提高更有利于 OMBA 分子发生脱羧反应, 但两者之间的定量关系仍然难以确定, 这主要是 SPR 激发的复杂性所决定, 其与基底的结构存在密切关系, 特别是纳米粒子间隙的“热点”效应存在可导致激光在基底表面的作用并不是均衡的, “热点”数量多活性高时可显著提高 SPR 催化效率, 虽然 Au MLF 基底上“热点”分布十分均匀, 但“热点”的定量甚至仅限定性的研究仍然存在显著困难。因此在当前的研究中仅仅给出激光功率与 SPR 催化效率的定性关系。

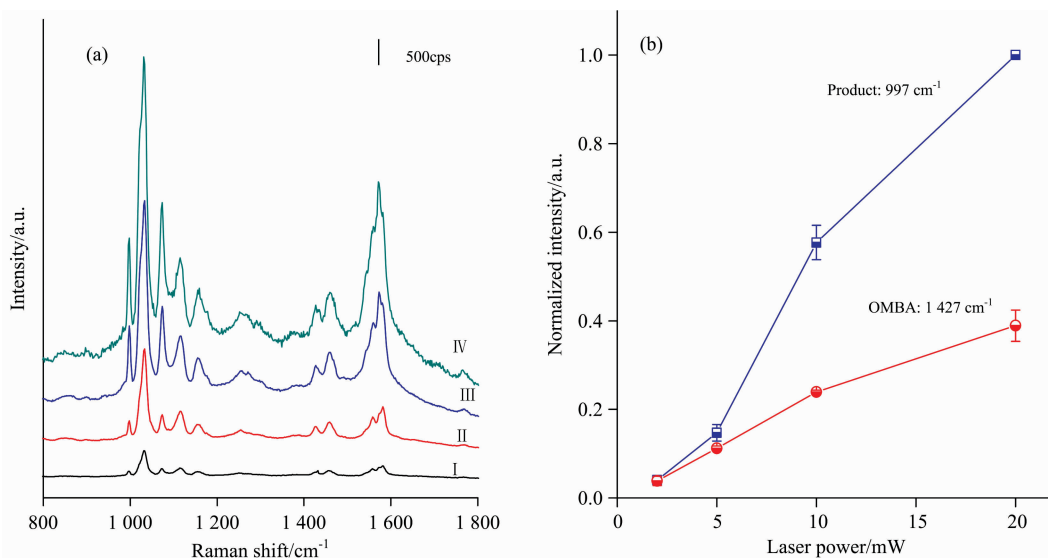


图 4 (a) 吸附 OMBA 分子的 Au MLF 置于 pH 12 的溶液中使用不同激光功率激发得到的 SERS 光谱图; (b) 产物 TP 位于 997 cm^{-1} 以及 OMBA 位于 1 427 cm^{-1} 处的谱峰强度与激光功率关系图

I : 2 mW; II : 5 mW; III : 10 mW; IV : 20 mW

Fig. 4 (a) SERS spectra of OMBA on Au MLF measured in aqueous solution at pH 12 with different laser power; (b) Laser power dependent normalized intensity of band at 997 cm^{-1} of TP and band at 1 427 cm^{-1} of OMBA

I : 2 mW; III : 5 mW; III : 10 mW; IV : 20 mW

2.5 激光照射时间与催化效率关系

虽然激光功率与催化效率之间并没有清晰的定量关系, 而同样功率的激光照射时长可能对催化效率的影响更加容易进行定量的分析, 因为激光功率不变以及配合均匀性优良的基底可确保催化反应的参数不发生变化, 而该反应的进程可以通过照射时长控制, 同时由于 SERS 效应确定, 此时分子 SERS 谱峰强度与表面分子的浓度呈正比关系, 因此可望得到简单反应进度或单位时间内反应物的生成物之间的关系。图 5(a) 为在 pH 12 溶液中采用 2 mW 激光功率激发时所得到的 OMBA 随时间变化的 SERS 光谱图, 整个过程持续 60 s, 每 10 s 采集一次光谱图。值得说明的是, 在本实验中采用极

低功率(极低催化反应效率)照射, 主要是为了消除因激光的长时间照射而导致纳米活性结构损坏的影响, 保证基底的 SERS 性能以及 SPR 催化反应性能不变。

由图 5 可见, 随着激光照射时间的延长, 位于 997 和 1 072 cm^{-1} 峰处归属于脱羧产物 TP 的 SERS 谱峰逐渐增强, 而指认为 OMBA 分子的信号发生了一定程度的降低, 这两个实验事实说明了随照射时间延长, 产物在不断增加, 而反应物逐渐减少。为了更清晰对比照射过程中 SERS 谱峰强度的变化, 将位于 997 cm^{-1} 处产物谱峰以及位于 1 427 cm^{-1} 的 OMBA 谱峰强度对照射时间作图得到如图 5(b) 所示曲线, 其中以照射 60 s 时产物谱峰为标准进行归一化。由图可见,

不管产物的增加还是反应物的减少几乎与时间成线性关系。当基底 SERS 增强性能不变的前提下, 由于脱羧反应仅仅发生在表面上吸附单层 OMBA 分子的转变, 因此可以忽略分子表面覆盖度的变化, SERS 强度与表面分子的表面浓度成正比关系。特别需要指出的是, 产物 SERS 谱峰强度随时间

上升的速率较 OMBA 谱峰强度降低的速率更快, 这主要由两方面的原因所致, 即同样数量不同分子的 SERS 强度不同以及发生反应后分子结构的改变导致表面吸附构型的变化亦造成 SERS 强度的变化。

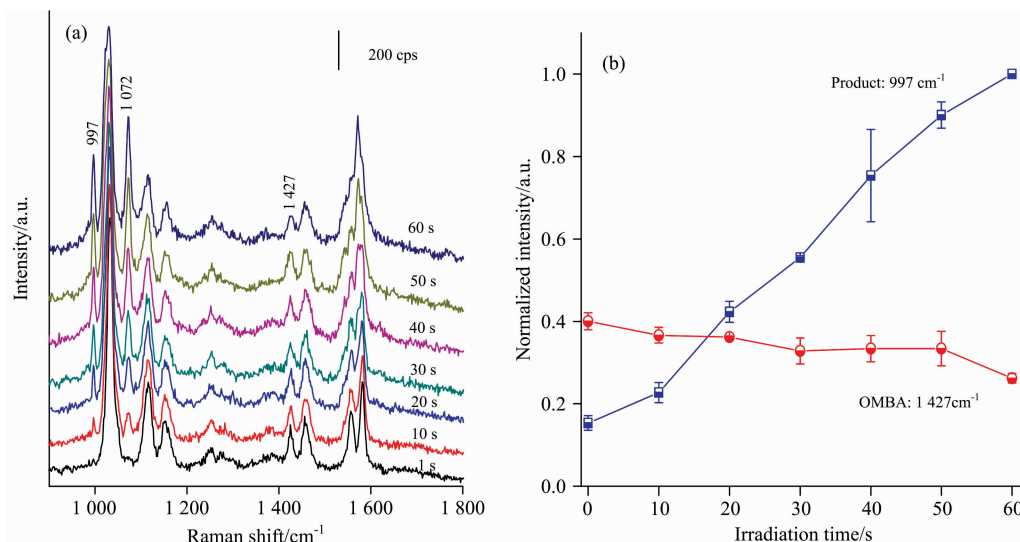


图 5 (a) Au MLF 表面吸附 OMBA 分子在 pH 12 的溶液随照射时间变化的 SERS 光谱图 (激光功率 2 mW); (b) 产物 TP 位于 997 cm^{-1} 处以及 OMBA 位于 1427 cm^{-1} 处的谱峰强度与照射时间的关系

Fig. 5 (a) Time dependent SERS spectra of OMBA on Au MLF in aqueous solution with pH 12 (laser power 2 mW); (b) Time dependent normalized intensity of band at 997 cm^{-1} of TP and band at 1427 cm^{-1} of OMBA

3 结 论

通过气液界面组装法制备具有分布均匀“热点”的金纳米粒子单层膜, 以此作为基底, 采用 SERS 研究了 OMBA 的吸附行为。合适激光下激发的 SPR 起到了增强表面分子的拉曼信号以及诱导表面分子发生反应的双重作用。吸附在表面的 OMBA 分子发生 SPR 催化脱羧反应生成 TP 分子。在酸

性溶液中脱羧反应不发生, 在空气中脱羧反应进程极为缓慢, OMBA 转换为 TP 的效率较低, 几乎观察不到产物的 SERS 谱峰, 而在中性和碱性溶液中, 可观察到指认为 TP 的 SERS 谱峰, 且羧基的去质子化加速了生成 TP 的脱羧反应的进程。激光功率越高, 脱羧反应的活性越高, 而产物 SERS 强度增加与激光照射时间成线性关系, 时间延长可提高脱羧反应的产率, 这为拓展 SPR 驱动的光催化反应及深入理解其反应机理提供了实验依据。

References

- [1] Matsuda N, Yoshii K, Ataka K I, et al. Chem. Lett., 1992, 21: 1385.
- [2] Yang X M, Tryk D A, Ajito K, et al. Langmuir, 1996, 12: 5525.
- [3] Wu D Y, Liu X M, Huang Y F, et al. J. Phys. Chem. C, 2009, 113: 18212.
- [4] Huang Y F, Zhu H P, Liu G K, et al. J. Am. Chem. Soc., 2010, 132: 9244.
- [5] Luo W L, Su Y Q, Tian X D, et al. Acta Phys.-Chim. Sin., 2012, 28: 2767.
- [6] Liu Z W, Hou W B, Pavaskar P, et al. Nano Lett., 2011, 11: 1111.
- [7] Mukherjee S, Zhou L, Goodman A M, et al. J. Am. Chem. Soc., 2014, 136: 64.
- [8] Hu C, Peng T W, Hu X X, et al. J. Am. Chem. Soc., 2009, 132: 857.
- [9] Michota A, Bukowska J. J. Raman Spectrosc., 2003, 34: 21.
- [10] Zong Y, Guo Q H, Xu M M, et al. RSC Adv., 2014, 4: 31810.
- [11] Halas N J, Lal S, Chang W S, et al. Chem. Rev., 2011, 111: 3913.
- [12] Ding Q Q, Zhou H J, Zhang H M, et al. J. Mater. Chem. A, 2016, 4: 8866.

Surface Enhanced Raman Spectroscopic Investigation on SPR Catalyzed Decarboxylation of Ortho-Mercaptobenzoic Acid at Au Nanoparticles Monolayer Film

JIN Xiang-peng, LI Xing-jia, ZHANG Chen-jie, YUAN Ya-xian, YAO Jian-lin*

College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Soochow University, Suzhou 215123, China

Abstract The surface plasmon resonance (SPR) of noble metallic nanostructures has attracted considerable attention due to its wide application. It plays a dual roles in catalyzing special surface reactions and inducing surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) effect. For the latter, the surface Raman signal is enhanced dramatically. It allows monitoring the SPR catalysis reaction by SERS at nanostructures with extremely high sensitivity. However, the SERS investigation of SPR catalysis reaction is still significantly restricted to the $N=N$ coupling. The extension on the reaction type and improvement in the catalytic activity and efficiency are highly desired. Herein, the SERS technique is employed to investigate the decarboxylation reaction of Ortho-mercaptobenzoic acid (OMBA) adsorbed on Au nanoparticles monolayer film (Au MLF). The self-assembly fabricated the Au MLF at air/liquid interface, and it exhibited uniform distribution of "hot spots". By using as substrate, the influence of solution pH, laser power and irradiation duration on the surface decarboxylation reaction was explored accordingly. The results demonstrated that the decarboxylation reaction of OMBA was occurred in the neutral or alkaline solution at Au MLF, and the product was thiophenol (TP). It was absent in the acidic solution and the activity of decarboxylation reaction activity in the alkaline solution was higher than that in the neutral solution. The stronger laser power brought the higher activity of decarboxylation. It indicated the linear relationship between the SERS intensities and laser irradiation duration, and the efficiency of SPR catalyzed decarboxylation was improved by prolonging the irradiation duration. The preliminary results are beneficial for extending the SPR catalyzed surface reaction and understanding of the surface reaction mechanisms.

Keywords Surface plasmon resonance (SPR); Surface enhanced Raman spectroscopy (SERS); Catalyzed decarboxylation; Ortho-mercaptobenzoic acid; Au nanoparticles monolayer film

(Received Apr. 26, 2020; accepted Aug. 7, 2020)

* Corresponding author