

# 基于石墨烯基底的光催化特性

张利胜

首都师范大学物理系,北京市纳米光电子学重点实验室,北京 100048

**摘要** 金属纳米结构中传导电子的集体振荡所产生的表面等离子体不仅可以使电磁场在时间和空间上重新分布,还可以使被激发的载流子重新分布。采用机械剥离法制备了石墨烯材料,借助拉曼光谱扫描技术(Mapping)研究了石墨的层数在二维区域内的分布情况。研究了2-萘硫醇(2-NT)作为探针分子在石墨烯衬底上的SERS增强特性。结果表明2-NT分子的拉曼信号在石墨烯表面得到增强,且石墨烯的SERS增强效果随着层数的越少而增强。基于石墨烯催化基底,借助表面增强拉曼光谱(SERS)技术具有指纹谱的优势,实时监测以对硝基苯硫酚(4NBT)作为探针分子在局域表面等离子体的驱动下发生光催化反应生成4,4'-二巯基偶氮苯(DMAB)。随后,原位引入硼氢化钠在相同的实验条件下,可以将生成物DMAB在等离子体的驱动下再一次发生逆向化学反应生成对氨基硫酚分子(PATP)。在石墨烯催化基底表面上组装一层分布均匀的探针分子4NBT,用一束一定波长的聚焦激光进行照射使其发生光催化反应生成新的分子DMAB。通过这种手段就可以在微纳尺度上绘制出特定有DMAB分子分布的图形或者字母、汉字信息,实现微纳尺度的图形绘制和信息加密。随后,可以借助Mapping,以DMAB分子的特征峰强度进行二维成像就可以实现所绘制图形的显现和信息解密。此外,可以在加密基底上引入硼氢化钠同时在表面等离子体和激发光的作用下发生逆向光催化反应,从而实现微纳尺度图形和加密信息的擦除。

**关键词** 石墨烯;光催化;拉曼光谱;对氨基硫酚;4,4'-二巯基偶氮苯

**中图分类号:** O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)04-1058-06

## 引言

表面增强拉曼散射(SERS)于1972年被发现,并得到了广泛的研究。SERS可以将微弱的拉曼信号增强 $10^5 \sim 10^8$ ,提供分子在表面的详细结构信息和结合性质。它被认为是获得每个分子振动指纹的有力工具<sup>[1-2]</sup>。迄今为止,SERS已成功用于探测吸附在金属薄膜或金属纳米粒子粗糙表面上的分子<sup>[3-4]</sup>。人们普遍认为,两种增强机制可能导致巨大的增强因子。一种是电磁(EM)机制,起源于光激发下纳米颗粒/纳米结构的局域表面等离子体共振(LSPR)。另一种是化学增强,它被认为是分子-金属络合物的电子基态和新电荷转移(CE)态之间的共振拉曼过程,CE是通过吸附质和金属表面之间的光驱动产生的。SERS具有极高的表面灵敏度,可以实现对分子的光学检测,给分子检测带来极大的方便。近年来,随着石墨烯研究的深入,其增强衬底作为一个新的研究方向被引入<sup>[5]</sup>。

SERS是研究等离子体驱动催化反应的重要工具,它不

仅可以检测探针分子的化学信息,而且可以为表面催化反应提供合适的检测手段。在光催化条件下,对硝基苯硫酚(4NBT)和对氨基苯硫酚(PATP)可以通过SPR效应生成p,p'-二巯基偶氮苯(DMAB)。根据以前的报道,通常采用内标法来减少分子浓度分布不均所造成的实验误差<sup>[6]</sup>。本工作引入了一种新的内标分子2-萘硫醇(2-NT)。分子的特征峰直接取决于它的分子结构。因此,分子类型可以通过该分子独特的特征峰来判断。由于引入的特定分子内标不影响其他分子,因此可以通过研究特征峰来评估分子类型<sup>[7-8]</sup>。我们以前的工作也证明,通过尖端增强拉曼光谱(TERS)可以在微区催化PATP氧化为DMAB<sup>[9]</sup>。一些二维半导体材料可以用作催化剂,这些材料已被广泛应用于污染物的净化、许多产品的合成和各种化学转化<sup>[10-12]</sup>。

等离子体驱动的表面催化氧化和还原反应自从最初被报道以来就引起了广泛的关注。通过了解其工作原理到在物理、化学、环境科学、材料科学等领域的应用,也提出了等离子体驱动的表面催化氧化还原反应的几种反应机理,如认为等离子体衰变产生的等离子体热电子起着核心作用,不仅

收稿日期:2021-03-24,修订日期:2021-05-25

基金项目:国家自然科学基金项目(11774244,11804237)资助

作者简介:张利胜,1980年生,首都师范大学物理系副教授 e-mail:lszhang@cnu.edu.cn

为还原反应提供了所需的电子，而且为克服势能垒提供了大量的动能。最近，由于等离子体-激子耦合相互作用的巨大优势，还报道了等离子体-金属-石墨烯杂化衬底上的等离子体-激子耦合共驱动表面催化反应<sup>[13]</sup>。银纳米粒子-单层 MoS<sub>2</sub> 杂化系统也用于等离子体-激子共驱动化学反应，显著提高了表面催化反应的概率和效率<sup>[14]</sup>。石墨烯可以为 SERS 检测提供化学增强，并保护银纳米结构免受快速氧化。更重要的是，金属-石墨烯杂化平台提高了等离子体到电子的转换效率，由于强的等离子体-激子耦合。等离子体-激子耦合诱导石墨烯上高密度热电子的显著累积，因此，与单一等离子体辅助相比，表面催化反应的效率得到了提高。

石墨烯是一种二维材料，具有类似蜂窝状的六角形晶格结构，由单层碳原子组成，构成迄今已知强度最高的最薄材料。理想的石墨烯材料具有高透过率、超高载流子迁移率、高比表面积、高导热系数和高杨氏模量。一般来说，分别位于 1 580 和 2 700 cm<sup>-1</sup> 处的 G 和 2D 峰是石墨烯的特征峰，可用于识别石墨烯的层数和质量。单层石墨烯的拉曼峰形状为单洛伦兹峰。由于实际石墨烯材料中的各种缺陷，在 1 350 cm<sup>-1</sup> 处通常会会出现一个明显的 D 峰。因此，通常利用 D 峰来表征石墨烯样品中的缺陷。2004 年，Geim 等首次采用机械剥离法将石墨烯从高定向热解石墨烯中分离出来，并观察到单层石墨烯。机械剥离是获得高质量石墨烯的一种简单而直接的物理方法。

本工作采用机械剥离法制备了石墨烯光催化基底，系统地研究了石墨烯在波长为 633 nm 激光入射下的光催化性能。实验结果表明石墨烯催化基底表面附着的探针分子 4NBT 通过 LSPR 驱动可以发生光催化反应生成 DMAB。此后，原位引入硼氢化钠在相同的实验条件下，将生成物 DMAB 发生逆向光催化反应生成 PATP。说明石墨烯具有明显的光催化性能，且石墨烯层数越少的地方光催化性能越强。此外，研究了 2-NT 作为探针分子在石墨烯衬底上的 SERS 增强特性。2-NT 分子的拉曼信号在石墨烯表面得到增强，说明石墨烯具有较好的 SERS 增强效果，且石墨烯层数越少在其表面 2-NT 分子的拉曼信号越强，说明石墨烯层数越少的地方 SERS 增强效果越强。

## 1 实验部分

### 1.1 材料

丙酮(北京化学试剂公司，分析纯)、无水乙醇(北京化学试剂公司，分析纯)、4NBT(Alfa Aesar，分析纯)、硼氢化钠(Alfa Aesar，分析纯)、高定向热解石墨(SPI)、隐形胶带(3M)、300 nm 厚氧化层的硅片(SiO<sub>2</sub>/Si)、2-NT(Sigma Aldrich，分析纯)。

### 1.2 石墨烯制备

SiO<sub>2</sub>/Si 衬底采用五步法清洗步骤进行清洗：将 SiO<sub>2</sub>/Si 依次置于分别装有去离子水、无水乙醇、丙酮、无水乙醇、去离子水的烧杯中进行浸泡，在浸泡的同时将烧杯置于可加热超声清洗仪中。注意 SiO<sub>2</sub>/Si 每置于一种液体中都需要将烧杯放入可加热超声清洗仪器中进行超声振荡清洗，每一步

骤需要超声振荡 5 min。在清洗结束后，将 SiO<sub>2</sub>/Si 使用氮气进行吹干。

首先需要从胶带上剪出 20 cm 长的胶带，用镊子将高温定向热解石墨轻轻地平放在胶带中心位置处，随后使用镊子轻轻按压之后，再用镊子将石墨从胶带表面取下。以胶带表面的石墨烯为中心交替对折石墨烯五次，使石墨烯大量的分散在胶带表面。将 SiO<sub>2</sub>/Si 粘在胶带表面附有石墨烯的位置处，随后在 110 °C 的加热台上加热 90 s 后将 SiO<sub>2</sub>/Si 从胶带表面撕下，得到实验所需石墨烯样品。

### 1.3 光催化体系制备

首先，分别配置 10<sup>-3</sup> mol · L<sup>-1</sup> 的 4NBT 乙醇溶液和 10<sup>-3</sup> mol · L<sup>-1</sup> 的 2-NT 乙醇溶液，体积比 1 : 1 充分混合制得光催化探针分子混合溶液。将带有石墨烯基底的 SiO<sub>2</sub>/Si 片放到所制备的混合溶液中浸泡 30 min，取出置于通风黑暗处平放并自然干燥。

### 1.4 拉曼光谱采集

将自然干燥吸附有 4NBT 探针分子和 2-NT 内标探针分子的石墨烯基底置于拉曼光谱仪(HORIBALab RAM HR800 型)，采用 633 nm 的激发光、50×物镜、物镜出口处激光功率为 1 mW 进行采集拉曼光谱。为了确保 4NBT 分子不会在自然光下发生催化反应，整个实验过程需要在暗室进行。

## 2 结果与讨论

用于研究基于石墨烯基底表面等离子体驱动光催化反应，所使用探针分子为 4NBT。图 1(a)所示为 4NBT 探针分子的结构和拉曼光谱图，黑色谱线是采用 Gaussian09 软件计算机模拟得到的拉曼光谱，绿色谱线是实测的 4NBT 固体粉末的拉曼光谱。从图中可以看出，拉曼光谱特征峰理论值和实验值很好的对应。图 1(b)是 DMAB 分子的结构和通过的实验和理论计算所得的拉曼光谱特征峰。同样图 1(c)为 PATP 分子的结构和拉曼光谱图，黑色谱线是采用 Gaussian09 软件计算机模拟得到的拉曼光谱，橙色谱线是实测的 PATP 固体粉末的拉曼光谱。通过对比图 1(a)，(b)和(c)可以看出，4NBT 位于 1 100，1 334 和 1 579 cm<sup>-1</sup> 的拉曼峰与 DAMB 分子位于 1 142，1 388 和 1 440 cm<sup>-1</sup> 的拉曼峰和位于 1 084 和 1 590 cm<sup>-1</sup> 的 PATP 特征拉曼峰没有相互重叠。所以，接下来的实验就可以用 1 100，1 334 和 1 579 cm<sup>-1</sup> 拉曼峰反映出 4NBT 分子的存在；用位于 1 084 cm<sup>-1</sup> 的拉曼特征峰表征 PATP 的存在；使用位于 1 142，1 388 和 1 440 cm<sup>-1</sup> 的拉曼峰指示 DMAB 的存在。

图 1(d)是基于石墨烯基底表面等离子体驱动光催化反应过程示意图。633 nm 激光的照射下，位于石墨烯基底上的 4NBT 分子受到激光光子的能量和 LSPR 的驱动，两个分子的氮-氧键分别断裂形成氮-氮双键，从而发生光催化反应形成了新的 DMAB 分子。随后，通过原位滴加浓度为 10<sup>-2</sup> mol · L<sup>-1</sup> 的硼氢化钠无水乙醇溶液，生成物 DMAB 分子会在石墨烯 LSPR、激发光和硼氢化钠的作用下发生逆向光催化反应生成 PATP 分子。

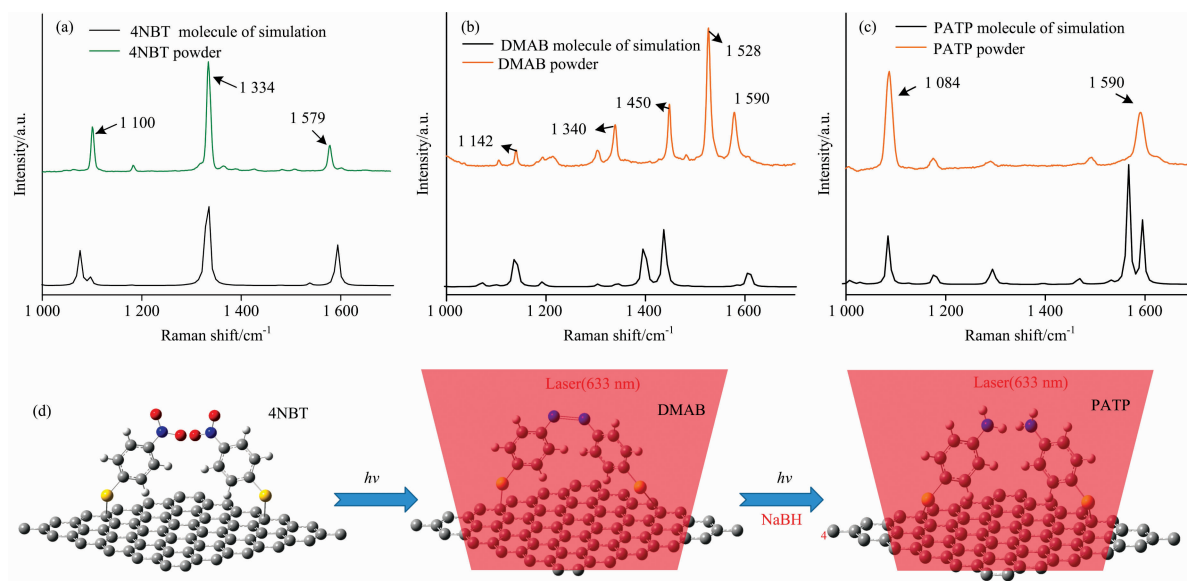


图 1 基于石墨烯催化基底的光催化过程

(a): 4NBT 分子的 Raman 光谱; (b): DNAB 分子的 Raman 光谱;  
(c): PATP 分子的 Raman 光谱; (d): 等离子体驱动光催化反应示意图

Fig. 1 Photocatalytic process based on graphene substrate

(a): Raman spectra of 4NBT molecule; (b): Raman spectra of DMAB molecule;  
(c) Raman spectra of PATP molecule; (d): Schematic diagram of plasma driven photocatalytic reaction

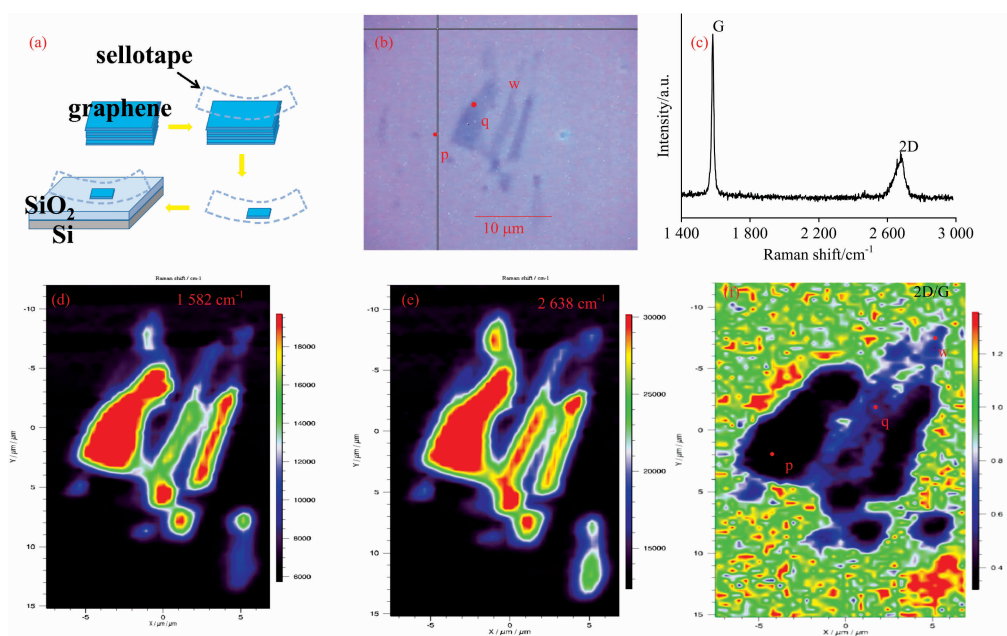


图 2 石墨烯样品的制备及表征

(a): 石墨烯样品制备过程示意图; (b): 石墨烯样品的光学显微镜像; (c): 石墨烯样品的 Raman 光谱;  
(d): 石墨烯  $1\ 582\ \text{cm}^{-1}$  Raman 峰强度的二维分布; (e): 石墨烯  $2\ 638\ \text{cm}^{-1}$  Raman 峰强度的二维分布;  
(f): 石墨烯 2D 峰与 G 峰强度比值的二维分布

Fig. 2 Preparation and characterization of graphene samples

(a): Schematic diagram of graphene sample preparation process; (b): Optical microscope images of graphene samples;  
(c): Raman spectra of graphene samples; (d): Raman mapping image of the intensity of peak at  $1\ 582\ \text{cm}^{-1}$ ;  
(e): Raman mapping image of the intensity of peak at  $2\ 638\ \text{cm}^{-1}$ ;  
(f): Raman mapping image of the intensity ratio of 2D/G

图 2(a) 是采用机械剥离法制备石墨烯的示意图。图 2(b) 是所制备的石墨烯中的一个样品的光学显微镜图片。由于含有 300 nm 厚度氧化层的 SiO<sub>2</sub>/Si 衬底在光学显微镜下观察时呈现蓝色，且在蓝色波长范围内，石墨烯层数越多，石墨烯对光的反射就越强，此时呈现的蓝色就越深；反之，当石墨烯层数越少时，石墨烯对光的反射越弱，此时在光学显微镜下呈现的蓝色就会越浅，即石墨烯层数越少其颜色越接近于 SiO<sub>2</sub>/Si 衬底的颜色。图 2(b) 中位于 p 点、q 点和 w 点的区域颜色依次变浅，从而可以判断出以上三个区域内的石墨烯样品的层数是逐渐减少的。

此外，也可以通过石墨烯的拉曼特征峰[如图 2(c) 所示]的 G 峰和 2D 峰，来表征石墨烯的存在情况。采用波长为 633 nm 的激光对石墨烯进行 Raman mapping 测试，分别以石墨烯的特征峰 G 峰(1 582 cm<sup>-1</sup>) 和 2D 峰(2 638 cm<sup>-1</sup>) 来进行 Raman mapping 强度成像，结果分别如图 2(d) 和 (e) 所示。通过对图像进行分析，得出在 SiO<sub>2</sub>/Si 衬底表面石墨烯形状与光学显微镜形貌表征所得的石墨烯形状保持一致。为了得

到石墨烯空间层数分布，以石墨烯的特征峰 2D 峰和 G 峰的峰强进行比值( $I_{2D}/I_G$ ) 分析，比值越大的区域石墨烯层数越少。图 2(f) 是采用  $I_{2D}/I_G$  来进行 Raman mapping 成像，并根据图像得出在分别位于 p 点、q 点和 w 点的区域， $I_{2D}/I_G$  值依次增大表明对应区域的石墨烯层数是依次减少的。这与光学显微镜形貌表征得到的石墨烯层数大小关系保持一致。

图 3(a) 是采用机械剥离法所制备的另一个石墨烯基底的光学显微镜图片。选用层数不一的石墨烯作为光催化研究的基底，以 4NBT 作为探针分子，并引入为矫正在石墨烯表面探针分子分布不均问题的内标分子 2-NT。由于此处的 2-NT 分子不与 4NBT 分子反应，因此可以被用作相对定量的内标。将一定浓度的 4NBT 分子和 2-NT 分子充分混合均匀后放置到石墨烯表面，使用波长为 633 nm 的激光照射并采集探针分子和内标分子的混合溶液附着在石墨烯基底的拉曼光谱，通过拉曼光谱图像研究不同层数下石墨烯的 SERS 增强特性和光催化性能。

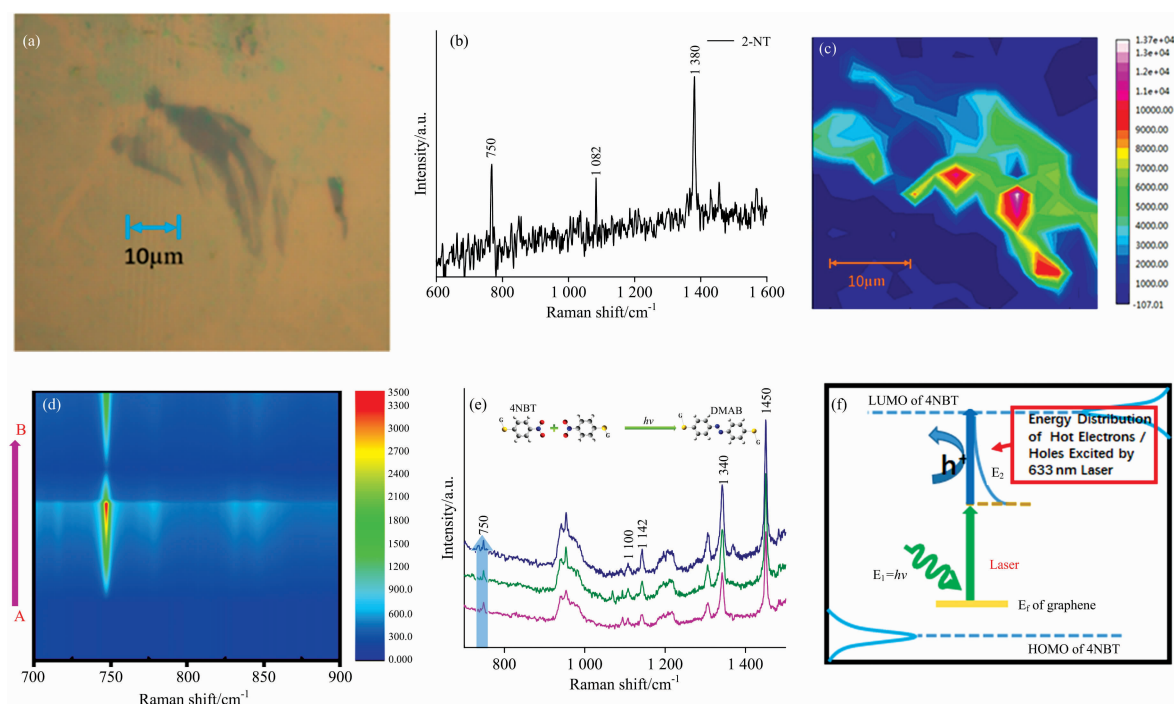


图 3 以石墨烯为基底的 SERS 和光催化特性

- (a): 石墨烯基底的光学显微像; (b): 2-NT 分子的 Raman 光谱; (c): 2-NT 分子 750 cm<sup>-1</sup> Raman 峰强度的二维分布;  
 (d): 图 3(c) 中 A-B 线上 Raman 强度的二维分布; (e): 4NBT 光催化反应生成 DMAB 的 Raman 光谱;  
 (f): 基于石墨烯基底的光催化反应机理示意图

### Fig. 3 SERS and photocatalytic properties of graphene substrate

- (a): Optical microscope image of graphene substrate; (b): Raman spectra of 2-NT molecule;  
 (c): Raman mapping image of the intensity of peak at 750 cm<sup>-1</sup> of 2-NT;  
 (d): Raman mapping of the intensity at line A-B shown in Fig. 3(c);  
 (e): Raman spectra of DMAB generated from 4 NBT photocatalysis reaction;  
 (f): Schematic diagram of photocatalytic reaction mechanism based on graphene substrate

图 3(b) 是 2-NT 内标分子的拉曼光谱图，从图中可以看出 2-NT 有三个特征拉曼峰，分别位于 750，1 082 和 1 380 cm<sup>-1</sup> 处。位于石墨烯表面的 2-NT 分子浓度为 10<sup>-3</sup> mol ·

L<sup>-1</sup>，而将相同浓度的 2-NT 放置到铝片上无法检测到拉曼峰，可以看出石墨烯基底具有很好的 SERS 增强效果。为了进一步研究不同层数的石墨烯对 SERS 增强的影响，采用 2-

NT 的位于  $750\text{ cm}^{-1}$  的特征峰进行了 Raman mapping 成像分析, 如图 3(c) 所示。为了对 SERS 的强度进行比较分析, 从样品的显微镜图片中[图 3(a)]分别选取了 I, II 和 III 区域。根据前面的分析结果可以看出, 图 3(a) 中位于 I, II 和 III 三个区域的石墨烯样品的层数是依次减少的。从图 3(c) 中找到了与其对应的三个区域, 可以看出位于 I, II 和 III 三个区域的 2-NT 的特征峰  $750\text{ cm}^{-1}$  的强度出现明显的依次增强的现象。此外, 位于图 3(c) 对应的从 A 点到 B 点的区域进行了 2-NT 拉曼特征峰线性扫描分析, 如图 3(d) 所示。从图中可以看出, 扫描路径 A-B 直线横穿了 SERS 峰值最强的区域, 也是石墨烯层数最少的区域。从 2-NT 的 SERS 特征峰峰值大小随直线 A 到 B 的强度变化实验结果说明了, 石墨烯作为 SERS 增强基底, 其 SERS 增强特性明显依赖于层数的变化, 即石墨烯层数越少的区域, 其 SERS 增强效果越好。

然而事实上位于石墨烯基底表面上 4NBT 探针分子是否真的如图 1(c) 所表述那样,  $633\text{ nm}$  激发光和硼氢化钠的作用下分别发生了光催化反应和逆向光催化反应呢? 可以通过拉曼光谱的实时采集, 根据拉曼光谱特征峰的指认得到验证。图 3(e) 是第一个阶段所实时采集的拉曼光谱, 图中的三条谱线从下到上(如图中蓝色箭头所示)是在暗室的条件下当  $633\text{ nm}$  激光聚焦在基底表面开始计时, 每间隔  $2\text{ s}$  所采集的拉曼光谱。从图中可以看出, 位于  $1\ 142$ ,  $1\ 388$  和  $1\ 440\text{ cm}^{-1}$  的 DAMB 分子特征拉曼峰从第一条谱线就已经出现, 而且一直保持了非常强的峰值。而位于  $1\ 100$ ,  $1\ 334$  和  $1\ 579\text{ cm}^{-1}$  的 4NBT 的特征拉曼峰却没有被发现。从上述的结果可以证明, 位于石墨烯催化表面的 4NBT 探针分子在  $633\text{ nm}$  激光的作用下, 非常迅速的发生了光催化反应, 并完全转化生成

了产物 DMAB 分子。

图 3(f) 是石墨烯基底表面等离子体驱动光催化机制示意图。根据图 3(f) 所示, 位于石墨烯光催化基底表面的 4NBT 分子发生光催化反应生成 DMAB 分子所需要的能量来源由三个部分。第一个是 4NBT 分子与石墨烯基底相接触, 其电子受到石墨烯费米能级的影响使其能量得到了提升。第二部分能量直接来源与吸收了  $633\text{ nm}$  激发光光子的能量。第三部分能量的来源就是吸收由石墨烯受到  $633\text{ nm}$  激光的作用发射表面等离子体衰变所产生的热电子和空穴的能量。

图 4(a) 是石墨烯基底上第一个光催化反应之后, 原位滴加硼氢化钠溶液, 在相同的实验条件下所采集的拉曼光谱。图中的三条谱线从下到上(如图中蓝色箭头所示)是在暗室的条件下当  $633\text{ nm}$  激光聚焦在基底表面开始计时, 每间隔  $2\text{ s}$  所采集的拉曼光谱。图中各条谱线从下到上依次来看, 代表着 PATP 分子的  $1\ 080\text{ cm}^{-1}$  拉曼特征峰从无到有, 其峰值强度逐渐增大。证明了第二阶段过程中有 PATP 分子不断生成。与此同时也没有其他产物的拉曼峰的产生, 也就是意味着在此过程中没有除 PATP 和 DMAB 之外的新分子产生。由此可以看出第一阶段的光催化产物 DMAB 分子, 在硼氢化钠和激光作用下发生逆向光催化反应生成了 PATP 分子。图 4(b) 和 (c) 分别是以 PATP 分子和 DMAB 分子的特征峰  $1\ 084$  和  $1\ 450\text{ cm}^{-1}$  的峰值进行 Raman mapping 成像分析。从图中可以看出, 在整个石墨烯光催化基底表面均出现不同程度逆向光催化反应, 第一阶段的产物 DMAB 分子在  $633\text{ nm}$  激光和硼氢化钠共同作用下生成 PATP 分子。

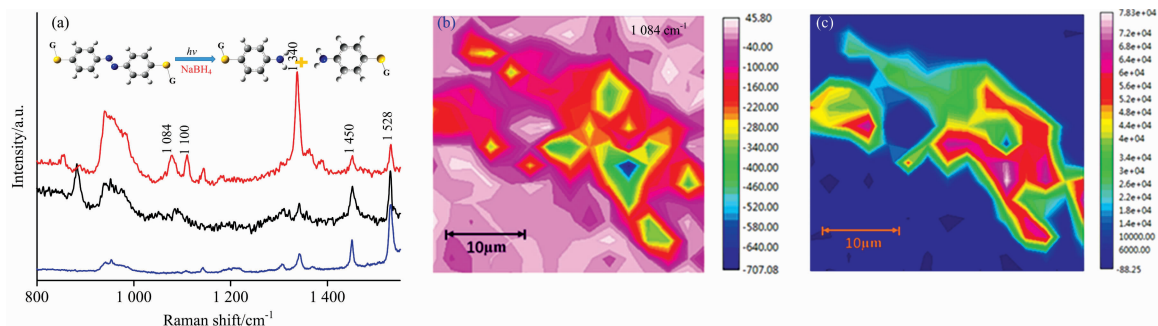


图 4 基于石墨烯基底的原位逆向光催化反应特性

(a): DMAB 逆向光催化反应生成物 PATP 的 Raman 光谱; (b): PATP  $1\ 084\text{ cm}^{-1}$  Raman 峰强度的二维分布;  
(c): DMAB  $1\ 450\text{ cm}^{-1}$  Raman 峰强度的二维分布

Fig. 4 Characteristics of reverse photocatalytic reaction based on graphene substrate

(a): Raman spectra of PATP generated from DMAB reverse photocatalytic reaction;  
(b): Raman mapping image of the intensity of peak of  $1\ 084\text{ cm}^{-1}$  of PATP;  
(c): Raman mapping image of the intensity of peak at  $1\ 450\text{ cm}^{-1}$  DMAB

如果在石墨烯催化基底表面上组装一层分布均匀的探针分子 4NBT, 用一束一定波长的聚焦激光进行照射使其发生光催化反应生成新的分子 DMAB。借助微纳操控技术, 人为控制聚焦激光束在催化基底上进行二维扫描。那么激发光扫过的区域内的 4NBT 分子就会发生光催化反应生成 DMAB, 没有扫描的区域则不会产生 DMAB 分子。通过这种手段就

可以在微纳尺度上绘制出特定有 DMAB 分子分布的图形或者字母、汉字信息, 实现微纳尺度的图形绘制和信息加密。随后, 可以借助 RamanMapping 技术, 以 DMAB 分子的特征峰强度进行二维成像就可以实现所绘制图形的显现和信息解密。此外, 可以在加密基底上引入硼氢化钠同时在表面等离子体和激发光的作用下发生逆向光催化反应, 从而实现微纳

尺度图形和加密信息的擦除。

### 3 结 论

采用机械剥离法制备了石墨烯基底，通过显微表征结合 Raman mapping 技术研究了石墨的层数在二维区域内的分布情况。以 2-NT 作为内标分子，研究了石墨烯 SERS 增强特性与层数的依赖关系，结果表明 2-NT 分子的拉曼信号在石

墨烯表面得到增强，且石墨烯的 SERS 增强效果随着层数的越少而增强。将石墨烯作为光催化基底，借助 SERS 技术具有指纹谱的优势，实时监测以 4NBT 作为探针分子在局域表面等离子体的驱动下发生光催化反应生成 DMAB。随后，原位引入硼氢化钠在相同的实验条件下，可以将生成物 DMAB 在等离子体的驱动下再一次发生逆向化学反应生成 PATP。该项研究工作将在微纳尺度下实现分子图形的绘制和擦除，以及信息加密、读取和擦写等领域具有很强的实用价值。

### References

- [ 1 ] Fleischmann M, Hendra P J, McQuillan A J. *Chem. Phys. Lett.*, 1974, 26: 163.
- [ 2 ] Moskovits M. *Rev. Mod. Phys.*, 1985, 57: 783.
- [ 3 ] Zhan P, Wen T, Wang Z G, et al. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2018, 57: 2846.
- [ 4 ] Jiang L, Gu K, Liu R, et al. *SN Applied Sciences*, 2019, 1: 627.
- [ 5 ] Das R, Parveen S, Bora A, et al. *Carbon*, 2020, 160: 273.
- [ 6 ] Wei Y, Jiang C, Zhang Y, et al. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2021, 251: 119441.
- [ 7 ] Huang Y, Wang W, Guo H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, 142: 8483.
- [ 8 ] Fang Y R, Zhang Z L, Sun M T. *Rev. Sci. Instrum.*, 2016, 87: 033104.
- [ 9 ] Zeng Z, Qi X, Li X, et al. *Appl. Surf. Sci.*, 2019, 480: 497.
- [10] Zhang Y, He S, Guo W, et al. *Chem. Rev.*, 2018, 118: 2927.
- [11] Aslam U, Rao V G, Chavez S, et al. *Nat. Catal.*, 2018, 1: 656.
- [12] Kim S, Kim J M, Park J E, et al. *Adv. Mater.*, 2018, 30: 1704528.
- [13] Ding Q, Chen M, Fang Y, et al. *J. Phys. Chem. C*, 2017, 121: 5225.
- [14] Yang X Z, Yu H, Guo X, et al. *Materials Today Energy*, 2017, 5: 72.

## Photocatalytic Properties Based on Graphene Substrate

ZHANG Li-sheng

Beijing Key Laboratory for Nano-Photonics and Nano-Structure, Department of Physics, Capital Normal University, Beijing 100048, China

**Abstract** The surface plasma produced by the collective oscillation of conducting electrons in metal nanostructures can redistribute the electromagnetic field in time and space and redistribute the excited carriers. Graphene materials were prepared by the mechanical stripping method. The distribution of the layers in the two-dimensional region was studied by Raman spectroscopy. SERS enhancement of 2-naphthalene mercaptan (2-NT) as probe molecule on graphene substrate was studied. The results show that the Raman signal of the 2-NT molecule is enhanced on the graphene surface, and the SERS enhancement effect of graphene increases with the decrease of the number of layers. Based on graphene catalytic substrate, with the aid of SERS technology, the fingerprint is common. The photocatalytic reaction of 4,4'-dimercaptoazobenzene (DMAB) is generated by the real-time monitoring of p-Nitrobenzene thiophenol (4NBT) as a probe molecule driven by local surface plasma. Then, under the same experimental conditions, the DMAB can be produced by reverse chemical reaction under the plasma drive to generate para aminothiophenol (PATP) in situ. A uniform probe molecule 4NBT was assembled on the surface of a graphene catalytic substrate. The light Cui reaction was carried out by a certain wavelength focused laser to generate a new molecule DMAB. By this means, the specific DMAB molecular distribution or letters and Chinese characters information can be drawn on the micro nano-scale, and the micro nano-scale graphics drawing, and information encryption can be realized. Then, the graphics can be displayed and decrypted by mapping and two-dimensional imaging with the characteristic peak intensity of DMAB. In addition, the reverse photocatalytic reaction can be carried out by adding sodium borohydride on the encrypted substrate under the action of surface plasma and stimulated light to erase the micro nano scale graph and encrypted information.

**Keywords** Graphene; Photocatalysis; Raman spectrum; PATP; DMAB

(Received Mar. 24, 2021; accepted May 25, 2021)