

## 单分子荧光成像研究单颗粒纳米催化机制

王晓\*,<sup>a</sup> 王星文<sup>a</sup> 肖乐辉\*,<sup>b</sup>

(<sup>a</sup>南开大学 化学学院 天津 300071)

(<sup>b</sup>中南大学 化学化工学院 长沙 410083)

**摘要** 纳米颗粒通常具有优异的催化性能,但由于其内在的异质性,宏观水平的表征难以确定单个纳米颗粒可靠的构效关系和潜在的催化反应机制.单分子荧光成像技术具有单分子灵敏度、高时空分辨率的优点,可以在单颗粒水平实现反应产物的超灵敏检测,因而在纳米催化领域得到了广泛应用.本文综述了单分子荧光成像的发展以及该技术在揭示单颗粒纳米催化反应机制中的应用,主要包括尺寸效应、晶面效应、表面缺陷、等离激元效应、双金属效应、活化能、纳米限域效应以及单颗粒催化通讯等方面.最后总结和展望了单分子荧光成像技术在纳米催化研究中的挑战与发展方向.

**关键词** 单分子荧光;单颗粒;时空分辨率;纳米催化机制;构效关系

## Nanocatalytic Mechanisms Investigated by Single Molecule Fluorescence Imaging at the Single-Particle Level

Wang, Xiao\*,<sup>a</sup> Wang, Xingwen<sup>a</sup> Xiao, Lehui\*,<sup>b</sup>

(<sup>a</sup> College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

(<sup>b</sup> College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083)

**Abstract** With the ever-increasing demands for energy and declining reserves of fossil fuels, efficient use of fossil fuels and energy extraction from alternative raw materials are critical to the sustainable future of humanity. Catalysis is one of the key technologies capable of helping address this energy challenge. Nanocatalysts are an integral part of catalysis technology, and they can catalyze chemical transformation for petroleum processing and energy conversions, which are more efficient than their bulk materials. With the rapid development of nanoscience, new nanocatalysts and novel catalytic properties continue to emerge. Tremendous work has been done in characterizing the catalytic properties of nanoparticles at the ensemble level. However, due to heterogeneous properties of nanoparticles in size, morphology or surface composition, traditional ensemble methods can only provide averaged behavior of numerous nanoparticles. Therefore, it is difficult to determine the reliable structure-activity relationship for individual nanoparticles. In addition, owing to the surface structural reconstruction, the active sites of nanocatalysts are variable under catalysis. Revealing the dynamic evolution of active sites is helpful to understand the process and mechanism of catalytic reaction. Consequently, developing a direct approach to study the nanocatalysis at the single-particle level and in real-time with sufficient spatiotemporal resolution is highly demanding. Recently, due to the single-molecule sensitivity and high spatiotemporal resolution, single-molecule fluorescence imaging (SMFI) has been proved to be an effective tool for studying the heterogeneous nanocatalysts at the single-particle level. By adopting fluorogenic reactions and monitoring the fluorescence signal of a product, the reaction process on a single nanoparticle can be followed in real-time at single-turnover resolution under steady-state reaction kinetics. In this review, we discuss recent processes of SMFI in investigating nanocatalysis at the single-particle level. The discussion focuses on the development and application of SMFI in probing catalytic mechanisms, including the size effect, facet effect, surface defects, plasmonic effect, activation energy, bimetallic effect, nanoconfined effect and catalytic communication. Finally, challenges and prospects of the SMFI for investigating nanocatalysis are put forward.

**Keywords** single-molecule fluorescence; single-particle; spatiotemporal resolution; nanocatalytic mechanisms; structure-property relationship

## 1 引言

纳米颗粒因其高比表面积、高化学势和量子限制等特性,成为了一种很有前景的催化剂,被广泛应用

于石油加工<sup>[1-2]</sup>、精细化学合成<sup>[3-4]</sup>、能量转换<sup>[5-6]</sup>和污染物去除等领域<sup>[7-8]</sup>.由于纳米材料固有的结构特征和功能异质性,单个纳米颗粒的催化活性与其尺寸、形态、化学组成和表面化学密切相关<sup>[9-11]</sup>.为了设计高效的纳

\* E-mail: wangxiao\_wx2017@163.com; lehuixiao@163.com

Received April 20, 2023; published June 29, 2023.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22174079, 21974073).

项目受国家自然科学基金(Nos. 22174079, 21974073)资助.

米催化剂, 解析催化剂的构效关系并揭示潜在的催化机制尤为关键。目前, 研究人员在宏观水平对纳米颗粒的催化行为展开了大量的研究, 揭示了许多具有统计意义的化学信息<sup>[12-14]</sup>。然而, 这些测量仅能获得多个颗粒平均的催化性能, 难以确定单个纳米粒子可靠的构效关系<sup>[15-16]</sup>。此外, 由于催化反应中吸附物-表面相互作用的变化, 纳米颗粒的表面结构是动态的, 不同反应步骤中纳米催化剂的活性中心和性能存在差异<sup>[17-18]</sup>。上述因素导致纳米颗粒催化性能的时空异质性, 这些行为难以在宏观水平检测。因此, 迫切需要开发一种能够在单分子/颗粒水平上、以足够的时空分辨率直接研究纳米催化的方法。

在单颗粒水平上探索催化反应能够摒除纳米颗粒的异质性影响, 深入解析潜在的纳米催化机制<sup>[19-21]</sup>。测量单个纳米颗粒催化性能的直接方法是检测其反应产物。这需要对产物分子进行超灵敏检测, 因为在有限的时间内单个纳米颗粒可能只催化产生少数产物分子<sup>[22-23]</sup>。由于具有高灵敏度和高时空分辨率, 单分子荧光成像(SMFI)使这种超灵敏检测成为可能<sup>[24-26]</sup>。通过选取恰当的荧光反应模型, 催化过程中连续生成高荧光产物, SMFI 可以对单个纳米颗粒表面的荧光信号进行长时间的实时、原位监测, 且不受光漂白限制的影响<sup>[27-28]</sup>。

传统的 SMFI 主要依赖于宽场荧光成像技术, 这种成像模式不仅可以揭示整体平均水平的催化信息, 还可以得到单个纳米颗粒的催化特性<sup>[29-30]</sup>。例如, 宽场荧光成像技术被广泛用于单颗粒水平的催化动力学研究, 揭示了催化反应的动力学参数、活化能和反应路径等重要信息<sup>[31-32]</sup>。然而, 该技术往往会受到光学衍射极限的限制, 具有较低的空间分辨率(约 200 nm), 难以解析纳米颗粒局部或亚颗粒水平的催化性能, 如表面缺陷、角和边界等<sup>[33-34]</sup>。目前, 研究人员开发了一种突破衍射极限的超分辨成像技术, 可以达到约 20 nm 的空间分辨率<sup>[35-36]</sup>。将该技术应用于纳米催化能够识别出单个纳米催化剂表面几十到几百纳米的高活性区域, 在亚颗粒水平上实现纳米颗粒结构或动态反应的可视化研究<sup>[37-38]</sup>。这种超分辨成像技术不仅可以在高空间分辨率尺度表征催化活性位点分布, 还可以获得给定位点催化反应的动力学信息, 已经发展成为一种新型的 SMFI 技术。因此, 将 SMFI 技术应用于纳米催化研究不仅有助于深入理解催化反应机制, 还可以指导设计高效的纳米催化剂<sup>[39-41]</sup>。

据我们所知, 关于 SMFI 揭示的单颗粒纳米催化反应机制, 目前还没有系统性的总结。因此, 在这篇综述中, 我们讨论了 SMFI 在揭示单颗粒纳米催化机制中的最新进展。讨论主要集中在 SMFI 的发展以及该技术在揭示尺寸效应、晶面效应、表面缺陷、等离激元效应、双金属效应、活化能、纳米限域效应以及单颗粒催化通讯等催化反应机制中的应用。最后, 我们总结和展望了 SMFI 在纳米催化研究中的挑战与发展方向。

## 2 SMFI 原理

### 2.1 SMFI 技术

在有限的时间内, 单个纳米颗粒只催化产生少数产物分子, 超灵敏检测反应产物进行直接测量单个纳米颗粒的催化性能。单分子荧光技术使这种超灵敏检测成为可能<sup>[42-44]</sup>。1998 年, Xie 课题组<sup>[45-46]</sup>开发了这种基于荧光的单分子技术用于研究单个酶分子的催化反应。2006 年, Hofkens 课题组<sup>[47]</sup>率先用该方法研究微米级层状双氢氧化物晶体(LDH)的多相催化。随后, Majima 课题组<sup>[48-52]</sup>、Chen 课题组<sup>[53-55]</sup>相继使用该方法研究半导体纳米结构和金属纳米颗粒的催化反应。近年来, Xu 课题组致力于将 SMFI 技术应用于能源过程相关的研究<sup>[31,56-57]</sup>, 并将该技术拓展到了单原子水平<sup>[58]</sup>。最近, Huang 和 Lu 课题组<sup>[59-62]</sup>利用 SMFI 揭示了许多关于异质结构表面的催化机制。我们课题组<sup>[30,42,44]</sup>也用该方法研究光催化中潜在的催化反应机制。

宽场荧光成像技术是监测荧光信号常用的方法之一, 它包含传统的落射荧光成像和全内反射荧光成像(TIRF)<sup>[63-64]</sup>。该技术可以在毫秒级的时间分辨率水平连续记录荧光信号, 同时对多个产物分子进行成像。在多相催化中, 纳米催化剂通常浸入液体介质中。在落射荧光成像模式下, 照明光在一个相对较大的视场内穿透整个样品的深度, 不可避免地会产生背景荧光。另一方面, TIRF 技术则是依赖于光线在两种不同折射率表面产生消逝波。该效应产生的条件是光从高折射率介质进入较低折射率介质, 并且入射角大于全反射临界角。消逝波可以对样品表面的极薄区域(100 nm 范围内)进行照明<sup>[59,65]</sup>。由于消逝波呈指数式衰减, 只有极靠近全内反射面的样本区域会被激发, 大大提高了信噪比。因此, 相较于落射荧光成像, TIRF 更广泛地用于实时、原位的单颗粒纳米催化研究。

TIRF 成像检测纳米催化反应过程中, 非荧光底物经催化可以生成高荧光产物(图 1a, 左)。在激发光照射下, 每个产物分子发射成百上千个光子, 这些光子随后通过电子倍增电荷耦合器件进行单分子检测<sup>[66-67]</sup>。此外, 单分子催化实验通常需要借助微流控反应器实现, 这种装置防止产物积累, 适用于研究稳态反应动力学。如图 1a(右)所示, 纳米催化剂通常会固定在微流控反应器底部, 颗粒呈现低密度分散, 目的是确保在光学衍射极限横向分辨率内(大约是荧光波长的一半)只有一个颗粒<sup>[65]</sup>。含有底物分子的溶液以一定流速通过反应池, 纳米催化剂可以将非荧光底物转化为高荧光产物。产物分子暂时吸附在催化剂表面, 便于在单分子/单颗粒水平上进行检测。

与传统宽场荧光成像相比, 超分辨成像技术可以突破光学衍射的极限, 具有更高的空间分辨率(约 20 nm)。该方法基于能够在荧光和非荧光状态切换的两种荧光团。在给定的时刻, 只有极小部分的荧光团被激发出荧

光, 得到离散发射的荧光团<sup>[68-69]</sup>. 然后通过用点扩散函数(PSF, 通常是二维高斯函数)拟合单个发射的荧光强度分布, 可以获得荧光团的精确坐标, 进而确定催化反应的活性位点. 因此, 基于捕获荧光图像的时间序列, 可以精确定位足够多的激活荧光团, 以超分辨率重建样品图像, 获得催化活性位点的分布(图 1b)<sup>[39-40]</sup>. 目前, 这种基于单分子定位的超分辨成像技术被广泛应用于纳米催化体系的研究, 为揭示纳米催化剂的反应性能和潜在催化机制提供了新的平台.

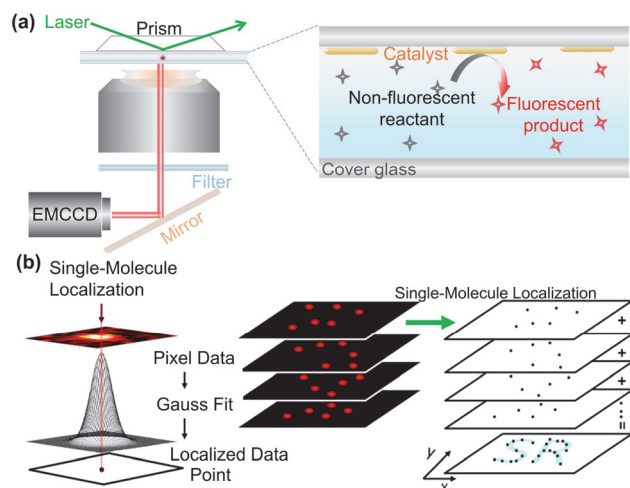


图 1 (a)全内反射荧光显微装置(左)和单个纳米催化剂表面荧光反应示意图(右)<sup>[67]</sup>. (b)基于单分子定位的超分辨成像原理图示<sup>[39]</sup>

Figure 1 (a) The scheme of a TIRF microscope (left) and a fluorogenic reaction on the surface of a single nanocatalyst (right)<sup>[67]</sup>. Copyright 2013, American Chemical Society. (b) Principles of single-molecule localization-based super-resolution imaging<sup>[39]</sup>. Copyright 2017, American Chemical Society

## 2.2 “开/关”切换的荧光催化反应

单分子纳米催化荧光成像主要依赖于随机发生的荧光催化反应, 即无(弱)荧光底物生成高荧光产物, 期间“开启”和“关闭”两种荧光状态会反复交替出现. 在激光辐射时, 产物的荧光被激发, 发生荧光爆发, 即“开启”(on)状态(图 2a). 当强度逐渐减弱并恢复为无荧光信号时, 即为“关闭”(off)状态<sup>[27,66]</sup>. 通过监测单个纳米颗粒表面荧光信号的爆发和消失过程, 即可分别研究产物形成过程和形成后的脱附过程. 纳米催化剂表面两次荧光爆发的时间间隔称为“off”时间( $\tau_{\text{off}}$ ), 包含底物分子在颗粒表面吸附和化学转化所需的时间. 荧光爆发的持续时间被称为“on”时间( $\tau_{\text{on}}$ ), 代表荧光产物分子从催化剂表面脱附所需的时间(图 2b)<sup>[66]</sup>. 研究  $\tau_{\text{off}}$  和  $\tau_{\text{on}}$  不仅可以获取底物吸附、表面转化以及产物脱附动力学信息, 还可以定量单颗粒催化活性随时间波动行为(即表面动态重构).

目前, 研究人员已经开发了多种荧光探针用于监控纳米级环境中的催化反应<sup>[70-71]</sup>. 图 3 总结了已报道的荧光催化反应类型. 例如, Roeffaers 等<sup>[47]</sup>于 2006 年选

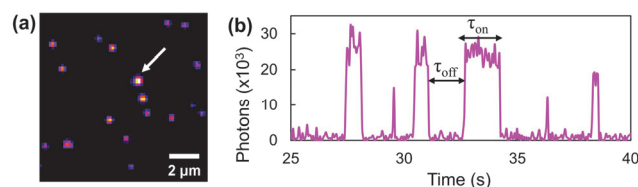


图 2 (a)纳米颗粒表面单分子催化反应的荧光成像. (b)图 a 标记颗粒在催化过程中表面荧光强度随时间变化的轨迹

Figure 2 (a) Typical image of single-molecule nanocatalysis on the surface of nanoparticles. (b) Segment trajectory of the fluorescence intensity versus time from the spot marked by the arrow in (a)

用 5-羧基荧光素二乙酸酯(C-FDA)作为荧光探针, 利用 SMFI 实时监测 LDH 表面的催化反应. 在水溶液或醇溶液中(如 1-丁醇), LDH 可以催化无荧光的 C-FDA 水解为有荧光的荧光素(图 3a)<sup>[39]</sup>. 借助 C-FDA 的水解反应, 他们首次在单催化周转水平上监测 LDH 催化活性的空间分布. 2008 年, Xu 等<sup>[55]</sup>首次使用有氧化还原响应的荧光探针树脂天青(RZ), 原位监测金属纳米催化剂表面的脱氧反应(图 3b). 在  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 、 $\text{N}_2\text{H}_4$  或  $\text{H}_2$  单独作还原剂时, 无荧光的 RZ 可以被纳米颗粒催化产生高荧光的试卤灵(RF)<sup>[72-74]</sup>. 此外, 他们发现荧光红染料 Amplex Red (AR)在  $\text{H}_2\text{O}_2$  作氧化剂时可发生脱乙酰基反应, 产生高荧光的 RF<sup>[34,72]</sup>. 近年来, 他们将这两种反应用于金属、半导体以及异质结构的纳米催化反应动力学、热力学和相关机理的研究, 为单颗粒纳米催化反应奠定了良好的理论基础.

2009 年, Roeffaers 等<sup>[33]</sup>利用 SMFI 实时监测糠醇在沸石催化下的低聚反应(图 3c), 确定了催化剂表面的活性位点分布. 酸存在时, 糠醇的缩合反应最初产生无色的双甲基呋喃, 氢化物从该分子转移到另一个由呋喃醇分子形成的初级卡宾离子上, 形成共振稳定的卡宾离子<sup>[75]</sup>. 经质子损失后, 这种共振稳定的双呋喃基卡宾阳离子形成具有共振结构的荧光产物. 同年, Naito 等<sup>[51]</sup>使用弱荧光探针氨基苯基荧光素(APF)监测多孔  $\text{TiO}_2$  纳米管催化活性(图 3d). 光催化反应过程中,  $\text{TiO}_2$  导电或表面局域电子可以还原  $\text{O}_2$  产生  $\text{H}_2\text{O}_2$ .  $\text{H}_2\text{O}_2$  经光降解被还原为  $\cdot\text{OH}$ , 随后与 APF 发生氧化反应产生高荧光的荧光素. 次年, De Cremer 等<sup>[76]</sup>引入红色荧光硼二吡咯甲烷(BODIPY)衍生物用于监测单颗粒催化反应(图 3e). 红色荧光苯基丁二烯基取代的 BODIPY 探针在叔丁基过氧化氢存在时发生环氧化反应, 生成黄色 BODIPY<sup>[77]</sup>. 在该工作中, 他们利用超分辨成像技术对产物分子进行高精度定位, 揭示了单个  $\text{Ti-MCM-41}$  颗粒不同部位的催化效率差异.

BODIPY 及其衍生物参与的荧光反应非常广泛. Tachikawa 等<sup>[78]</sup>报道了一种 8-(3,4-二硝基苯基)-1,3,5,7-四甲基-4,4-二氟-4-硼杂-3a,4a-二氮杂-s-引达省(DN-BODIPY), 用于识别单个  $\text{TiO}_2$  颗粒上的光催化活

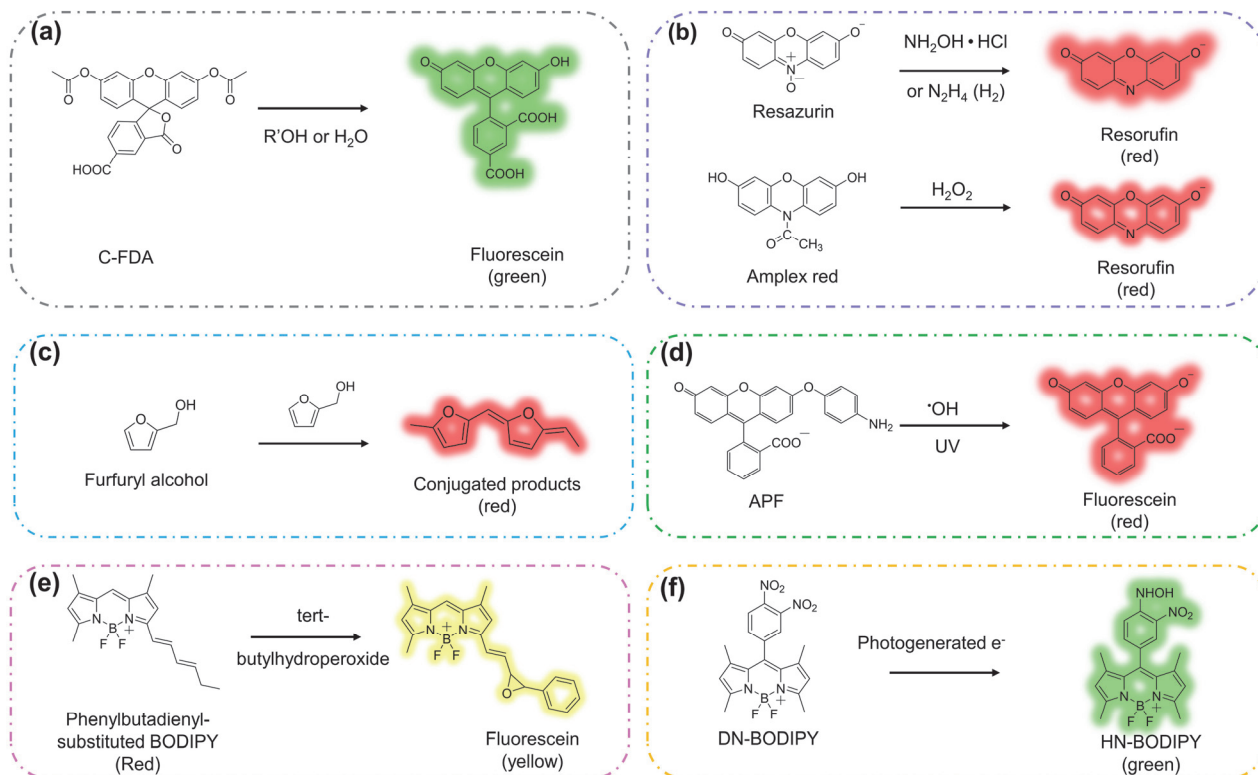


图3 (a) C-FDA 的水解反应. (b) RZ 的还原反应和 AR 的氧化反应, 反应产物均为 RF. (c)糠醇的低聚反应. (d) APF 的氧化反应. (e)苯基丁二烯基取代的 BODIPY 环氧化反应. (f) DN-BODIPY 的还原反应.

**Figure 3** (a) The transesterification of C-FDA. (b) The reduction of RZ and oxidation of AR. The reaction products are all RF. (c) The condensation of furfuryl alcohol. (d) The oxidation of APF. (e) The epoxidation reaction of phenylbutadienyl-substituted BODIPY. (f) The reduction of DN-BODIPY

性位点(图 3f). 在该反应中, 探针的两个硝基( $\text{NO}_2$ )基团显著降低了引入 BODIPY 核中的苯部分的最低未占分子轨道(LUMO)能级. 通过从激发的荧光团到二硝基苯部分的分子内电子转移, 这种共轭会完全猝灭荧光. 此外, 部分  $\text{NO}_2$  还原为  $\text{NHOH}$  导致电子密度增加. 这种效应几乎被剩余的  $\text{NO}_2$  基团中和, 从而显著抑制了分子内电子转移过程. 非荧光 DN-BODIPY 接受来自催化剂表面的光生电子, 还原为高荧光的 4-羟基氨基-3-硝基苯基-BODIPY(HN-BODIPY).

自 SMFI 应用于纳米催化领域以来, 荧光反应体系一直被不断开发, 这些反应模型的发展不仅有助于研究纳米组成、形状/尺寸和局部环境对催化反应的影响, 还可以识别反应中间体和路径, 解析光生载流子行为, 拓宽了多相催化反应的研究类型. 选取合适的荧光反应, 并在单颗粒水平上对其进行原位监测, 有助于深入理解催化机制并设计性能优良的催化剂.

### 3 SMFI 在揭示纳米催化反应机制中的应用

在单分子实验过程中, 荧光产物可以连续生成, 因此 SMFI 不受光漂白的影响, 可以实现对单个纳米颗粒表面反应的长时间监测, 进而获得单颗粒水平的动力学参数和表面重构行为. 此外, 基于超分辨成像的新型

SMFI 被越来越多地应用于反应活性位点的研究, 解析纳米催化剂结构-性能的关系, 深入理解催化过程并开发高性能的催化剂. 本部分将介绍 SMFI 在揭示纳米催化反应机制方面的应用.

#### 3.1 尺寸效应

与体相材料比较, 纳米颗粒通常具有优越的催化性能, 这归因于纳米尺寸带来的高比表面积和高化学势<sup>[79-80]</sup>. 从几何结构上看, 除了高比表面积外, 小尺寸的颗粒暴露出更多的低配位原子. 随着金属颗粒尺寸的减小, 低配位原子逐步暴露且比例升高, 显著改变了催化材料活性中心的结构和比例<sup>[81-82]</sup>. 从电子结构上看, 整个颗粒的电子能级也因量子尺寸效应发生显著改变, 极大地影响了催化剂和反应物之间的轨道杂化和电荷转移<sup>[83-84]</sup>. 因此, 尺寸与纳米颗粒的催化性能密切相关.

目前, 研究人员已经在宏观水平对尺寸效应进行了广泛研究, 但测试中往往会掩盖单颗粒的不均匀和动态行为, 难以揭示潜在的反应机制. 2010 年, Xu 等<sup>[85]</sup>利用 SMFI 定量分析了 3 种不同尺寸金纳米颗粒(AuNP)的催化活性和动力学. 如图 4a 所示, 颗粒大小可以影响底物吸附、产物脱附以及表面动态重构过程, 进而影响催化活性. 在此工作基础之上, Chen 等<sup>[86]</sup>利用 SMFI 研究了单个钯纳米立方体(PdNC)的尺寸依赖催化动力学和表

面重构行为(图 4b). 研究发现, 平面的大分子底物表现出明显尺寸依赖的吸附差异: 当 PdNC 的尺寸较小时, 底物结合可以阻止产物的脱附, 产物倾向于直接脱附; 当尺寸在合适的范围内, 产物脱附过程可以独立于底物结合, 并且在两种脱附路径之间没有选择性; 当尺寸足够大时, 底物结合可以促进产物脱附, 产物倾向于间接脱附. 进一步地, 他们还发现了尺寸依赖的自发表面重构行为, 为纳米催化提供了新的见解.

除了纳米颗粒, 原子数目精确的纳米团簇同样具有明确的尺寸和结构. 其中超小团簇由于其依赖于尺寸的电子结构和功函数, 通常具有独特的尺寸效应. Zhang 等<sup>[87]</sup>以 3 种不同尺寸金纳米团簇(Au<sub>15</sub>、Au<sub>18</sub> 和 Au<sub>25</sub>)为研究对象, 利用 TIRF 成像研究单周转分辨率下的催化活性差异. 研究发现, Au<sub>15</sub> 催化产物生成速率首先随着底物浓度的增加而增加, 然后在最高点后降低, 遵循竞争性的朗格缪尔-欣谢尔伍德机制(L-H). Au<sub>18</sub> 和 Au<sub>25</sub> 则与之相反: 催化产物生成速率随着底物浓度的增加显示出饱和行为, 遵循非竞争性的 L-H 机制(图 4c). 不同的反应机制表面催化活性位点具有不同的底物吸附能力和产物脱附能力. 进一步借助密度泛函计算, 他们发现这种尺寸对纳米催化的影响本质上可以归因于金团簇的尺寸依赖性电子结构. 这一发现是对整体水平测量的补充, 有助于深入理解纳米催化的尺寸效应.

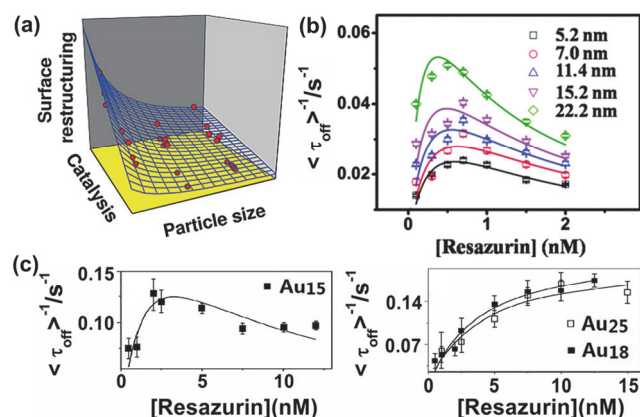


图 4 (a) AuNPs 表面重构速率对催化反应速率和纳米颗粒尺寸的依赖<sup>[85]</sup>. (b) 不同尺寸 PdNCs 的产物生成速率对 RZ 浓度的依赖<sup>[86]</sup>. (c) 浓度依赖的 Au<sub>15</sub>, Au<sub>18</sub>, Au<sub>25</sub> 的产物生成速率<sup>[87]</sup>

**Figure 4** (a) Surface restructuring rate from AuNPs dependence on the rate of turnovers and the nanoparticle diameter<sup>[85]</sup>. Copyright 2010, American Chemical Society. (b) RZ concentration dependence of product formation rates ( $\tau_{\text{off}}^{-1}$ ) on PdNCs with different sizes<sup>[86]</sup>. Copyright 2016, Royal Society of Chemistry. (c) RZ concentration dependence of turnover rates on Au<sub>15</sub>, Au<sub>18</sub>, and Au<sub>25</sub><sup>[87]</sup>. Copyright 2018, National Academy of Sciences of the United States of American

### 3.2 晶面效应

在热催化中, 具有高指数面暴露的催化剂往往具有更高的催化活性<sup>[88-89]</sup>. 晶面效应的传统认识是基于吸附-活化机理展开的: 具有高指数面的晶面, 其配位饱和度和低, 易于吸附反应物分子或者活化反应物分子. 因此, 反应活化能低, 更有利于反应, 该暴露的晶面常被

称作“活性晶面”<sup>[90-91]</sup>. Hofkens 等<sup>[47]</sup>利用 SMFI 实时监测 C-FDA 在 LDH 晶体表面的化学反应, 绘制整个晶体表面催化活性的空间分布. 研究发现, C-FDA 水解反应是在 LDH 的(1010)面进行的, 而酯交换反应则发生在整个晶体的外表面. 该工作首次用 SMFI 直接证实了不同晶面导致的催化活性差异.

此后, Chen 等<sup>[74]</sup>选用 RZ 还原为 RF 的反应模型, 对比了具有(100)面的 PdNC 和具有(111)面的钯纳米八面体(PdNO)的催化行为. 通过分析催化反应活性和反应动力学, 他们发现(100)晶面具有比(111)晶面更高的反应活性. 理论计算结果也证实了 RZ 分子在(111)和(100)表面的吸附能力存在差异. 此外, 两种钯纳米粒子同样存在晶面依赖的表面动态重构行为, 其中自发的表面重构对活性波动起主要作用.

由于单颗粒水平的形貌调控十分困难, 针对单颗粒晶面变化前后的原位催化性能研究极具挑战. 2019 年, 我们课题组<sup>[30]</sup>利用激光加热对颗粒形貌进行了原位调控. 通过选用 AR 氧化为 RF 的模型体系, 我们在单颗粒水平上研究了准球形金纳米颗粒(AuNP)形变前后的催化活性(图 5a). 研究发现, 在形变之后, AuNP 的催化性能明显减弱. 进一步分析表面重构行为, 我们发现颗粒表面原子在激光加热调控过程中会发生重排. 晶面因而发生变化, 形成更加致密整齐的晶格, 同时表面能降低. 这些动力学信息对基于晶面效应的多相催化研究具有重要的参考意义, 同时也为高活性、高稳定性纳米催化剂的开发提供了技术指导.

上述工作多是基于荧光的实体或过程, 然而大多数生物/化学过程不包括荧光物种. 鉴于此, Mao 等<sup>[53]</sup>报道了具有超分辨率的竞争成像技术(COMPEITS)来监测非荧光反应. COMPEITS 即为在同一颗粒表面上的辅助荧光和非荧光靶标反应的竞争过程, 通过竞争相同的反应位点来抑制荧光反应速率(图 5b). 该工作选择钨酸铋(BiVO<sub>4</sub>)作为催化剂, 靶标反应是苯二酚(HQ)氧化为苯醌的氧化反应, 辅助荧光反应是 AR 生成 RF 的氧化反应. 将 BiVO<sub>4</sub> 分散在氧化铟锡电极上, 对 HQ 在单颗粒上的氧化过程进行成像. 在定量超分辨图像中, RF 的数量( $n_p$ )用于量化 AR 氧化率( $v_{\text{AR}}$ ). 图 5c 显示了由单个 BiVO<sub>4</sub> 纳米粒子产生的所有 RF 分子的超分辨活性图, 图中明亮区域表示高活性区域. 显然,  $n_p$  随着 HQ 浓度的升高而减少, 说明了 AR 和 HQ 在相同 BiVO<sub>4</sub> 位点的竞争行为<sup>[92]</sup>. 进一步研究发现,  $\Delta n_p$  图像不与 HQ 吸附常数( $K_{\text{HQ}}$ )成线性比例关系. 为此, 作者生成了  $\Delta n_p^{-1}$  图像( $\Delta n_p$  的逆图像, 表示添加 HQ 后检测到的 RF 分子数量变化的倒数), 即与  $K_{\text{HQ}}$  成比例的 COMPEITS 图像. 如图 5d 所示, COMPEITS 图像中更亮、更饱和的像素表示更多的 HQ 结合事件. 由此可以发现, HQ 在 BiVO<sub>4</sub> 颗粒的基面(010)上的吸附比在侧面(110)面上的吸附更强.

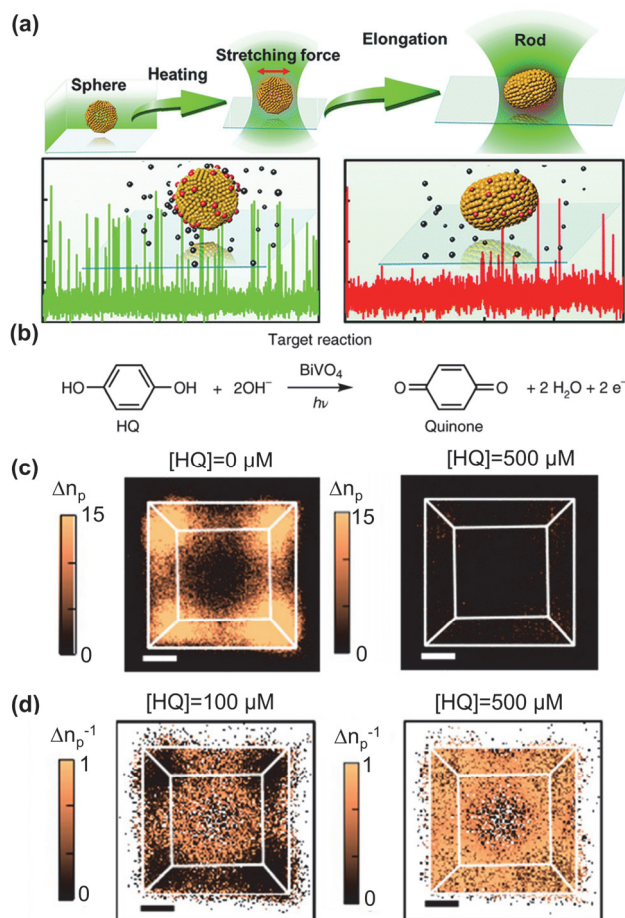


图5 (a)激光调控金纳米结构的形貌变化和单分子催化示意图<sup>[30]</sup>. (b)对苯二酚生成苯醌的氧化反应. (c)当HQ浓度为0和500  $\mu\text{mol/L}$ 时,AR氧化事件的二维直方图. 白线表示来自SEM成像的粒子轮廓. (d)当HQ浓度为100和500  $\mu\text{mol/L}$ 时,  $\text{BiVO}_4$ 表面COMPEITS成像图<sup>[92]</sup>. 所有比例尺均为500 nm

**Figure 5** (a) Schematic diagram of the procedures for laser-controlled shape modulation and single-molecule catalysis of gold nanostructures<sup>[30]</sup>. Copyright 2019, Royal Society of Chemistry. (b) Oxidative reaction of HQ to Quinone. (c) 2D histogram of AR oxidation events for [HQ]=0 and 500  $\mu\text{mol/L}$ . The white lines indicate the particle contour from SEM imaging. (d) COMPEITS images of  $\text{BiVO}_4$  surface corresponding to 100 and 500  $\mu\text{mol/L}$  HQ, respectively<sup>[92]</sup>. All scale bars are 500 nm. Copyright 2020, American Chemical Society

综上所述,不同晶面不仅会导致纳米颗粒间的催化动力学差异,还会导致同一颗粒上不同区域的催化动力学差异.此外,COMPEITS实验结果揭示了反应物对催化剂颗粒晶面依赖,是一种揭示结构-活性关系的有效方法,可用于优化非荧光反应的催化剂结构.然而,这种方法同样受到一些局限:监测动态过程的能力受到实验所需时间(数十分钟)的限制,且不能完全消除对荧光产物分子的需求.

### 3.3 表面缺陷

活性位点的确立不仅可以有效完善催化理论,也可以指导高性能催化剂的设计,因而在纳米催化研究中极为关键<sup>[93-94]</sup>.由于结构异质性的存在,纳米催化剂通常暴露不同种类的表面缺陷位点,区分催化活性位点和每

种缺陷位点催化性能及其贡献同样是多相催化研究的挑战<sup>[95-96]</sup>.鉴于此,研究人员引入超分辨率成像技术,以高空间分辨率重构催化反应位点,从而将单个催化事件定位在亚纳米颗粒水平.

Andoy等<sup>[67]</sup>将RZ还原为RF的反应作为模型体系,对介孔二氧化硅壳包裹的金纳米三角板( $\text{AuTNP@SiO}_2$ )表面单个产物分子进行高精度定位(图6a).研究发现,三角板角部的活性最高,而平面的活性最低,遵循角>边界>平面的趋势.此外,在(111)晶面内,催化活性呈现从中心到周围的径向衰减趋势(图6b).

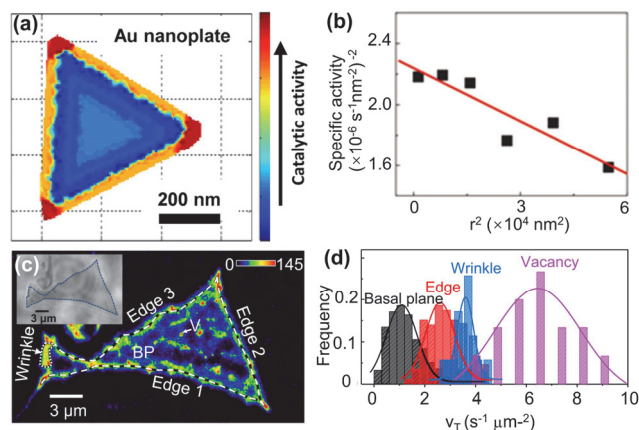


图6 (a)  $\text{AuTNP@SiO}_2$ 的(111)晶面催化活性分布图. (b)  $\text{AuTNP@SiO}_2$ 的(111)晶面从中心到外围的径向催化活性<sup>[67]</sup>. (c)二维层状InSe表面光催化活性的局域映射图,插图为InSe的明场成像图. (d) InSe中四种不同结构特征的催化速率分布直方图<sup>[97]</sup>

**Figure 6** (a) Distribution of catalytic activity on the (111) facet of  $\text{AuTNP@SiO}_2$ . (b) Distribution of the specific activities along the surface of the nanoplate, where  $r$  is the distance from the nanoplate center to the midpoint of the segment along the center-corner vector<sup>[67]</sup>. Copyright 2013, American Chemical Society. (c) Localization mapping of photocatalytic activities on 2D layered InSe, inset is the optical bright-field image. (d) Histogram distributions of turnover rates from four structural features from InSe<sup>[97]</sup>. Copyright 2021, American Association for the Advancement of Science

利用相同的技术,Zhou等<sup>[34]</sup>将AR氧化为RF的反应作为模型体系,解析了介孔二氧化硅壳包裹的金纳米棒( $\text{AuNR@SiO}_2$ )的催化性能.之所以用硅壳包裹的金属纳米粒子,主要考虑到以下三点:(1)二氧化硅是一种化学惰性材料,广泛用作多相催化剂的载体.在介孔硅壳的保护下,金属纳米粒子可以在高温下退火而不会发生任何形态变化.因此,可以有效去除金属纳米粒子表面的表面活性剂残留;(2)介孔允许反应物和产物分子分别进出金属纳米催化剂;(3)介孔可以捕获荧光分子,减少金属表面对荧光产物的猝灭<sup>[34,59]</sup>.研究发现,单个纳米棒上的催化活性呈现不均匀分布.纳米棒的末端比侧面更有活性,他们将这种现象归因于末端位点的不饱和配位.此外,在相同的表面上,催化活性从棒的中心向两端呈线性递减.对于种子生长法合成的AuNR,纳米棒中心的生长速率最快,具有最大缺陷密度.逐渐衰减的催化活性归因于缺陷密度从中心向两端的梯度分布.

除了单金属纳米颗粒, SMFI 技术被拓展到了半导体材料领域. Huang 等<sup>[97]</sup>利用 SMFI 解析了二维层状硒化铟(InSe)中不同缺陷结构(即基面、边界、褶皱和空位)的催化行为, 定量地揭示了多相光催化动力学(图 6c). 研究发现, 空位的催化活性最高, 然后依次是褶皱、边界和基面. 催化活性越高, 底物的吸附强度越低, 产物的脱附、扩散行为越慢(图 6d). 这些归因于缺陷的晶格结构、电子能级和衬底层厚度的差异. 该工作系统地揭示了缺陷位点效应对底物吸附、催化转化、产物脱附等动力学步骤的影响, 对合理的缺陷工程设计具有指导意义.

上述这些发现揭示了金属纳米结构和二维半导体材料的缺陷位点效应, 以及纳米晶体生长、形貌和表面缺陷间的关联关系, 突出了超分辨成像技术在揭示纳米催化反应位点中的优势, 有助于深入理解纳米颗粒的构效关系并指导高效纳米催化剂的合成.

### 3.4 等离激元效应

等离激元贵金属纳米材料, 如金、银纳米颗粒, 在可见光激发下表现出局域表面等离激元共振效应(LSPR)<sup>[98-99]</sup>. 这种特性能够诱导产生强烈的振荡电磁场、高能电荷载流子和光热效应, 为提高催化性能、解决太阳能利用效率开辟了新的方向. 例如, LSPR 可以诱导纳米颗粒表面的化学转化, 增强催化活性或调节催化选择性, 因而被广泛应用于光催化和光电催化领域<sup>[100-102]</sup>. 然而, 由于等离激元纳米结构内在的异质性, 整体水平的测量往往难以揭示特定位点的活性增强机制. 基于此, 我们课题组<sup>[44]</sup>选用 AR 氧化为 RF 的荧光反应, 借助超分辨荧光成像技术定量解析了单个金纳米立方单体(AuCM)和金纳米立方体二聚体(AuCD)的催化活性差异(图 7a). 研究表明, 相较于 AuCM, 偶联的 AuCD 的催化速率提高了 3 倍, 这归因于自发的动态表面重构. 进一步结合有限元模拟计算, 我们发现 AuCD 催化活性中心主要来源于等离激元纳米间隙, 间隙处增强的电磁场促进了自发的表面重构, 进而增强催化活性.

对于 LSPR 增强的光催化, 目前有三种机制可以解释: (1)将光能束缚在纳米甚至亚纳米区域, 形成局部高强度电磁场<sup>[103-104]</sup>, (2)产生高能热载流子(空穴-电子对,  $h^+$ - $e^-$ )驱动氧化还原反应<sup>[105-106]</sup>, (3)根据 Arrhenius 方程, 光热加热纳米颗粒导致更快的催化速率<sup>[107-108]</sup>. 所有这些机制都发生在超快的时间尺度上, 同时都有助于改善催化性能, 因而实验上很难将它们区分开<sup>[109-110]</sup>. 区分这些经常重叠的机制对设计等离激元光催化剂非常重要. 基于此, Hamans 等<sup>[36]</sup>利用超分辨成像技术对等离激元驱动的化学反应进行原位研究. 将单分子定位与模拟计算相结合, 他们分析了电场分布和催化活性的相关性, 发现化学反应是由等离激元近场效应驱动的. 该研究结果可以扩展到具有复杂电场分布的系统, 指导设计基于场增强效应的光催化剂.

除了区分不同的等离激元增强机制, SMFI 还可以揭示光催化反应中电荷传输距离. Tachikawa 等<sup>[50]</sup>利用 SMFI 技术实时监测了 DN-BODIPY 还原为 HN-BODIPY 的荧光反应, 定量分析了单个  $TiO_2$  颗粒中的电荷传输距离和晶面相关的光催化活性. 图 7b 为实验装置示意图, 其中方形片状锐钛矿  $TiO_2$  晶体沉积在绝缘衬底上, 聚焦光激发晶体的特定区域. 光生  $e^-$ 从粒子内部移动到表面, 随后与非荧光 DN-BODIPY 反应. 光激发点与产物分子之间的距离表示光生电子传输距离. 荧光产物分布图和催化动力学数据表明, 探针分子的反应位点是(101)晶面, 而不是具有更高表面能的(001)晶面(图 7c). 2019 年, Zhang 等<sup>[87]</sup>扩展该技术, 使用 AR 和 RZ 探针得到了  $TiO_2$  颗粒光催化过程的电子转移动力学数据. 单分子实验结果和密度泛函理论计算表明, 由于(101)和(001)晶面的带隙,  $e^-$ 从(001)晶面转移到(101)晶面, 同时  $h^+$ 从(101)晶面移动到(001)晶面. 因此, 更多的  $h^+$ 和  $e^-$ 将聚集在表面异质结(即边和角)附近, 实现  $h^+$ - $e^-$ 的有效分离. 这一观察结果为单颗粒  $TiO_2$  表面边或角的存在提供了确凿的证据, 还提供了对光生  $h^+$ - $e^-$ 动力学的独特见解.

除了单一金属纳米颗粒和半导体纳米颗粒, 双金属结构中的等离激元机制同样重要. 我们课题组<sup>[42]</sup>利用 AR 氧化为 RF 的荧光反应, 定量分析了金纳米双锥(AuNBPs)表面铂纳米颗粒(PtNP)位置对光催化性能的影响, 揭示了双金属异质结构中的电荷分离机制(图 7d). 研究发现, 与全沉积核壳纳米结构(aPt-AuNBPs)相比, 末端沉积双金属纳米结构(cPt-AuNBPs)具有更高的催化性能和更快的表面动态重构速率. 进一步结合模拟计算发现, AuNBPs 尖端产生高强度电场, 表面负载 PtNP 后, 包覆壳层的直接能量吸收使等离激元共振受到很大的抑制. 对于 cPt-AuNBPs, 由于表面涂层可以忽略, 尖端产生的高强度电场可以额外产生  $e^-$ 用于增强晶格的振动, 增强自发表面重构以生成新的活性位点, 进一步促进  $e^-$ 富集和转移. 这些微观证据为设计等离激元光催化剂, 特别是双金属异质结构提供了有价值的指导.

除了化学催化和光催化, SMFI 还可以用于研究半导体光电催化反应中  $h^+$ 和  $e^-$ 的分离复合机制. 光电催化作为一种廉价的太阳能转换手段, 在分解水和废水处理领域引起了人们的极大兴趣. 然而, 半导体光电催化剂通常存在表面反应动力学迟缓和光生载流子高度复合等缺点<sup>[111-112]</sup>. 了解半导体界面上的催化反应过程以及光生  $h^+$ - $e^-$ 的行为对于开发优异的光催化剂至关重要. 利用 SMFI 技术, Sambur 等<sup>[113]</sup>将  $TiO_2$  纳米棒( $TiO_2$  NRs)作为光阳极, 研究了催化水氧化的反应过程. 他们发现水氧化最活跃的位点也是  $h^+$ 和  $e^-$ 复合最重要的位点. 此外, 在给定的  $TiO_2$  NR 晶面,  $h^+$ 和  $e^-$ 趋向于到达相同的位置并发生反应, 并且没有明显的横向电荷分离. 这种

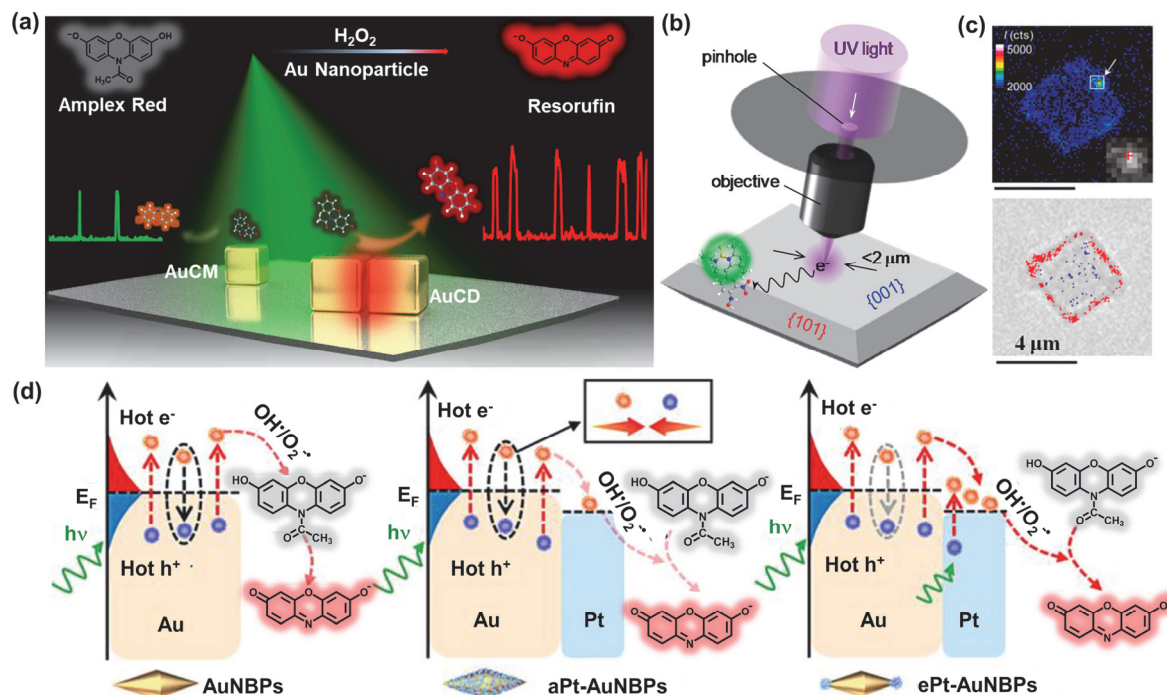


图 7 (a) AuCM 和 AuCD 单分子催化示意图<sup>[44]</sup>. (b) 单个 TiO<sub>2</sub> 颗粒表面催化 DN-BODIPY 还原反应示意图. (c) 同一个 TiO<sub>2</sub> 催化剂荧光成像(上)和透射电子显微镜(TEM)图像(下). TEM 图像中的斑点表示(001)晶面和(101)晶面的荧光爆发位点<sup>[50]</sup>. 比例尺为 4 μm. (d) 从左到右依次是 AuNBPs、aPt-AuNBPs 和 ePt-AuNBPs 纳米结构的催化机制示意图<sup>[42]</sup>.

Figure 7 (a) Scheme of the single-molecule catalysis from AuCM and AuCD<sup>[44]</sup>. Copyright 2022, Chinese Chemical Society. (b) Illustration of the DN-BODIPY reduction catalyzed by single TiO<sub>2</sub> catalyst. (c) Fluorescence (upper) and TEM (lower) images of the same TiO<sub>2</sub> catalyst. The spots in TEM image represent the location of fluorescence bursts on the (001) and (101) facets<sup>[50]</sup>. Scale bars: 4 μm. Copyright 2011, American Chemical Society. (d) Schematic diagram of the catalytic mechanism from AuNBPs, aPt-AuNBPs, and ePt-AuNBPs<sup>[42]</sup>. Copyright 2022, American Chemical Society

h<sup>+</sup>和e<sup>-</sup>参与反应的空间相关性揭示了活性位点的双重氧化还原活性,为合理设计光电极提供了重要的参考价值.

### 3.5 双金属协同效应

双金属纳米粒子是多相催化中一类重要的纳米催化剂,与单金属纳米粒子相比,它们具有更优异的催化性能(即催化活性、选择性和稳定性),因而被广泛应用于纳米催化领域<sup>[114-117]</sup>.研究表明,两种机制在双金属催化中起着关键作用:(1)电子效应(又称配体效应),即催化活性金属的电子性质可以被另一种金属调节,导致活性增强;(2)几何效应,即两种金属在一起可形成具有特定原子排列的原子集合,进而形成高活性的表面区域<sup>[9,118]</sup>.在这两种情况下,催化增强都是金属-金属在原子尺度上直接相互作用的结果.尽管已有工作报告了双金属异质结构中的电荷分离情况,但目前的研究仍然难以直接量化双金属界面的催化活性.基于此,Chen等<sup>[119]</sup>将基于超分辨的SMFI技术与扫描电子显微镜(SEM)相结合,选用RZ还原为RF的荧光反应体系,首次在亚粒子水平直接可视化和量化了钯金双金属纳米颗粒(PdAu NPs)的催化活性增强(图 8a).进一步研究发现构建双金属位点的有利位点是原本活性较高的单金属位点.

通过优化双金属中心的组成、相对位置可以实现协同效应.然而,双金属结构中催化反应是如何触发的以及等离子活性金属的增强到底是如何起作用的一系列疑问还等待解答.此外,第二种金属的添加可能会改变反应路径:催化反应遵循传统的非均相热驱动路径,而催化增强是类似于光催化的光驱动反应.尽管整体水平的研究已经报道了双金属协同效应,但是更深入的反应机制仍不清楚.

基于这些思考,Chen等<sup>[120]</sup>将单分子成像技术与时域有限差分模拟(FDTD)计算相结合,解析了光照和无光照条件下两端负载铂的金纳米棒(Pt-Au NRs)的催化动力学.研究发现,光照后竞争型的L-H机制转变为了非竞争型L-H机制(图 8b).由于竞争机制的改变,高底物浓度下竞争吸附引起的催化速率衰减得到抑制,改变了反应路径,进而提高了催化性能.利用相似的技术,Qu等<sup>[43]</sup>将银纳米颗粒(Ag NP)掺杂金形成的异质结构(Ag@AuAg NP)作为研究对象,选择AR氧化为RF的反应模型,利用SMFI研究了金掺杂前后催化反应动力学.他们发现金的加入使反应路径由非竞争型变为竞争型反应机制(图 8c),抑制了纳米催化剂的自发表面重构,促进了反应诱导的表面重构,从而增强了纳米催化剂的稳定性和反应活性.

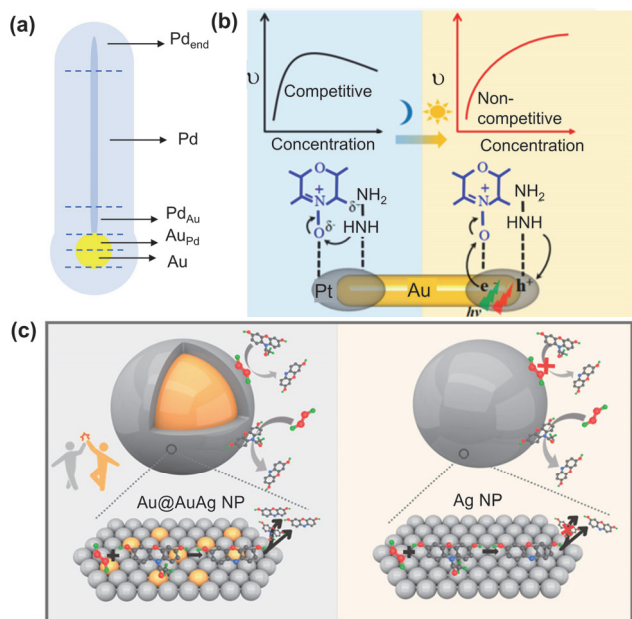


图 8 (a) PdAu NP 模型示意图. (b) 激光辐射前后 Pt-Au NR 表面可能的反应路径<sup>[120]</sup>. (c) Au@AuAg NP (左) 和 Ag NP (右) 催化反应机制示意图<sup>[43]</sup>

**Figure 8** (a) Scheme of a typical PdAu NP. (b) Possible reaction pathway from Pt-Au NR surface before and after light irradiation<sup>[120]</sup>. Copyright 2020, American Chemical Society. (c) Schematic mechanism of a catalytic reaction on Au@AuAg NP (left) and Ag NP (right), respectively<sup>[43]</sup>. Copyright 2022, American Chemical Society

这些发现证明双金属协同不仅可以增强催化活性, 还可以改变反应路径. 此外, 研究结果为调控双金属或多金属异质结构的催化性能提供了新的理论基础, 也证实了 SMFI 在揭示催化反应路径和机理中的作用.

### 3.6 反应活化能

催化活化能是衡量催化剂化学活性的重要参数, 控制着整个催化过程的限速步骤. 传统的测试仅能研究整个催化循环限速步骤的平均活化能, 无法区分不同的步骤<sup>[121-122]</sup>. Chen 等<sup>[123]</sup>向单分子纳米催化过程添加独立的温度变量, 首次获得产物形成和脱附两个连续催化步骤的活化能(图 9a). 研究发现, 较小的活化能通常对应于单个纳米催化剂上较高的本征催化活性. 更重要的是, 他们在单颗粒水平上也观察到催化反应的补偿效应和等速关系, 该工作使单分子/颗粒水平的纳米催化研究上了一个新台阶.

利用相同的技术, Liu 等<sup>[124]</sup>采用变温 SMFI 研究了 SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒催化 RZ 氧化还原过程基元步骤的热力学性质. 他们在单分子水平上测量了纯基元步骤的活化能, 发现其在单个分子群体中是不均匀分布的(图 9b). 在单个分子群体中测量的活化参数也显示出补偿效应和等速关系. 在该工作的基础之上, Liu 等<sup>[107]</sup>还研究了 PtNP 催化动力学及其随温度的变化, 在单颗粒水平上系统地获得了催化动力学(底物吸附平衡常数、产物形成过程的有效速率常数以及直接/间接产物脱附过

程的速率常数)和热力学(底物吸附的自由能、熵和热焓)信息. 此外, 通过分析单个铂纳米催化剂的表面重构速率随温度的变化, 该工作得到了催化诱导表面重构和自发表面重构的活化能. 所有这些结果加深了对纳米催化热力学的理解, 为研究分子水平的化学反应提供了新的视角.

在光催化领域, 定量分析等离子体光催化中的决速步骤及其活化能对于理解热载流子的贡献至关重要. 2020 年, Li 等<sup>[125]</sup>选用 AuNR 为研究对象, AR 氧化反应为模型体系, 引入温度变量, 监测黑暗和 785 nm 激光照射下 AuNR 催化反应的温度依赖性(图 9c). 研究发现, 中间产物生成过程的活化能在光照条件下显著降低(图 9d, 9e), 说明中间产物(AR 中间体自由基, AR<sup>•</sup>)的生成是整个反应的限速步骤. 借助密度泛函理论计算, 他们进一步证明等离子体效应中热载流子的作用在于活化底物与催化剂之间的共价键. 这些工作提供了对纳米催化热力学的见解, 同时也证明了单分子成像在探索热力学机理方面的新作用.

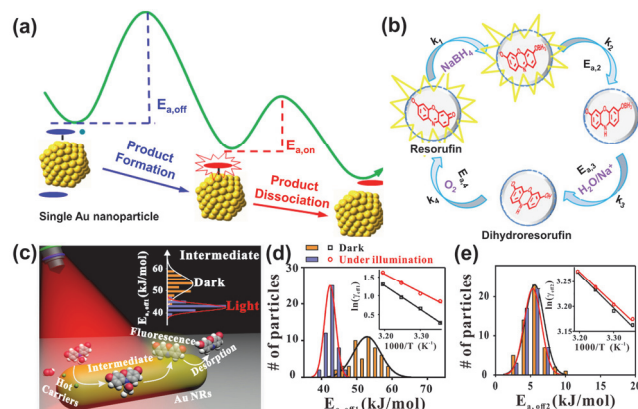


图 9 (a) 金纳米颗粒表面产物形成和脱附过程的能量图示<sup>[123]</sup>. (b) SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒催化 RZ 还原反应的基元化学步骤<sup>[124]</sup>. (c) 光照条件下, AuNR 催化 AR 氧化反应原理示意图. (d, e) 中间产物和终产物生成过程多个纳米颗粒活化能的分布<sup>[125]</sup>

**Figure 9** (a) Energy profile for product formation and dissociation steps on the surface of single Au nanoparticle<sup>[123]</sup>. Copyright 2016, American Chemical Society. (b) Elementary chemical steps of RZ reduction catalyzed by SiO<sub>2</sub> nanoparticles<sup>[124]</sup>. Copyright 2019, American Chemical Society. (c) Schematic principles of AR oxidation catalyzed with AuNR under laser irradiation. (d, e) Distribution of activation energy  $E_a$  for the intermediate and final product formation process from multiple individual nanoparticles<sup>[125]</sup>. Copyright 2020, American Chemical Society

### 3.7 限域效应

在多相催化中, 催化剂形成的受限微环境(纳米限域)被认为与催化活性中心一样重要. 纳米限域可以帮助稳定活性中心并调节中心的化学性质, 对催化性能有着显著影响. 在纳米级空间创造的独特局部环境中, 限制空间中的分子和基团的化学性质会发生变化, 因而可以更有效地完成化学转化<sup>[41,126]</sup>. 研究表明, 纳米限域可以显著改变分子筛<sup>[127]</sup>、介孔二氧化硅<sup>[128]</sup>、碳纳米管<sup>[129]</sup>和金属-有机骨架<sup>[130]</sup>等多孔材料中的分子传输和化学

转化。然而,实际催化反应中反应物会受到纳米限域微环境中传质和表面吸附的双重影响,原位定量解析分子传质和催化动力学十分困难<sup>[131-132]</sup>。

2018年,Fang课题组<sup>[133]</sup>开发了一种多层核-壳模型纳米催化剂用于研究纳米限域孔内的催化反应和分子传输。具体而言,通过将尺寸均一的5 nm铂颗粒包裹在孔道长度可精确调控的多孔硅外层和负载硅球中间,合成一种具有线性纳米孔的核壳型催化剂(图10a)。选用AR氧化为RF的荧光反应模型,借助SMFI定量分析催化反应动力学和分子传质扩散行为。将包覆了多孔硅的催化剂与无包覆的催化剂的催化活性进行对比,他们发现包覆了多孔硅的催化剂具有更高的活性,这证明了纳米限域效应对反应活性的增益。在该工作基础之上,Dong等<sup>[134]</sup>进一步调控纳米孔道的孔径、长度,发现纳米孔结构中金属反应中心的吸附强度较低,但催化活性较高。纳米孔越长越窄,纳米限域对催化活性的增益作用越大(图10b)。

底物分子和催化剂受限微环境表面之间的界面相互作用(即静电、范德华力等)还可以改变质量传输和吸附-脱附平衡,改变反应路径,对催化反应活性和选择性有着显著影响<sup>[129,135]</sup>。Fang课题组<sup>[136]</sup>选用同样的纳米

结构,改变纳米孔的亲疏水性质来研究纳米限域中化学环境对催化动力学的影响(图10c)。单分子数据表明,疏水纳米孔结构中催化活性、底物吸附性能和活化能都远高于亲水结构(图10d)。疏水纳米孔中较快的反应速度和较高的活化能之间的矛盾源于对中间产物的纳米限域。不同的限域环境导致了两种纳米孔中不同的产物脱附机制。这项工作展示了SMFI在单分子/颗粒水平系统研究物理和化学纳米限域效应的能力,为优化催化反应动力学、分子吸附强度、反应活化能和产物脱附路径提供了指导。

上述三个工作中的纳米催化剂涉及一种多层结构,利用该结构可以独立地定制固体核、定向多孔壳和夹心金属纳米颗粒的组成、结构和表面性质。这种结构提供了一个高度通用的平台来研究纳米限域,特别是依赖于路径的化学过程和串联反应。此外,这些工作借助SMFI直观地研究了纳米限域反应动力学,为定量区分、评价和理解复杂纳米限域对动态催化过程的影响奠定了基础。

### 3.8 单颗粒催化通讯

酶通常表现出催化异构性,底物在某一位置的结合或催化转化影响另一个位置的结合或催化,而不是两个底物之间的直接相互作用<sup>[45,137]</sup>。基本的变构是通过共价键和分子间相互作用所介导的局部和整体结构变化进行的通讯<sup>[46,138-139]</sup>。这些分子间相互作用可以将活性中心连接到几纳米远的地方,从而引起酶活性波动,这一点可以通过单分子酶测量的相关分析而得到<sup>[46,120-121]</sup>。纳米催化剂在反应过程中也会进行表面重构,其表面活性中心可以在结构上或电子上偶联,动态地调节其催化活性。同时,产物扩散可以将同一催化剂上不同位置发生的反应联系起来。因此,研究人员希望直接观察到催化剂表面不同位点间的交流。

Zou等<sup>[140]</sup>借助SMFI,选择光诱导的RZ歧化反应为模型体系,发现单个钯纳米棒(PdNR)表面不同位置的反应能像变构酶一样相互沟通。这种通讯主要是通过催化剂表面带正电的空穴跳跃进行的,通讯距离超过100 nm,通讯记忆时间约在10 s到100 s之间。此外,这种颗粒内催化通讯同时也会发生在AuNR催化AR脱乙酰基反应和AuTNP催化RZ脱氧反应中(图11)。进一步研究发现,单个AuNR催化AR脱乙酰基反应和AuTNP催化RZ脱氧反应时存在类似的现象,而单个PdNR在催化光诱导歧化反应时则没有这种现象。颗粒间的通讯是通过带负电的产物分子的扩散机制进行的,通讯距离在微米级别。这些结论证明纳米催化剂确实存在与酶相似的通讯现象,但二者通讯机制完全不同,为理解单颗粒水平的纳米催化通讯提供一个新的视角。

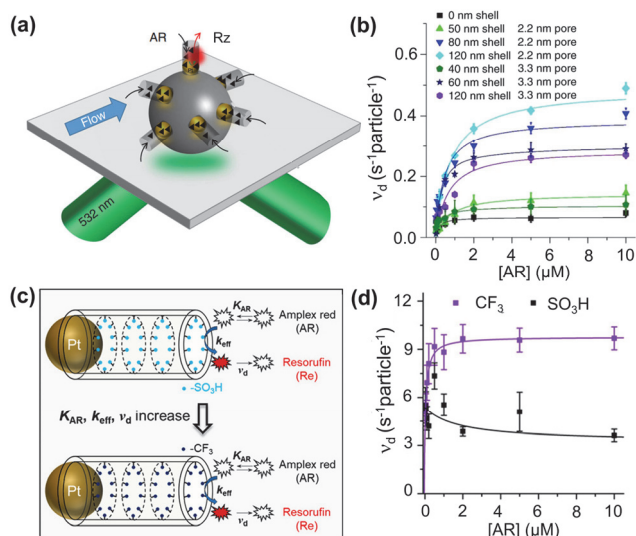


图10 (a)纳米催化剂以及单粒子单分子纳米催化装置示意图。(b)不同长度和孔径的纳米孔在单分子/单颗粒水平上的催化动力学<sup>[134]</sup>。(c)具有不同表面化学环境纳米孔中的催化动力学示意图,孔隙分别用-SO<sub>3</sub>H(上)和-CF<sub>3</sub>(下)做亲水和疏水性修饰。(d)在亲水性(黑色)和疏水性(紫色)纳米孔中不同AR浓度下的产物脱附速率<sup>[136]</sup>。

**Figure 10** (a) Scheme of the nanocatalyst and single-molecule nanocatalysis setup. (b) Reaction kinetics from nanopores with different lengths and diameters at the single-molecule/particle level<sup>[134]</sup>. Copyright 2019, Nature Publishing Group. (c) Schematic diagram of the catalytic kinetics under hydrophilic (-SO<sub>3</sub>H, upper) and hydrophobic (-CF<sub>3</sub>, lower) chemical environments. (d) Reactant concentration [AR] dependence of dissociation rates in hydrophilic (black) and hydrophobic (violet) nanopores<sup>[136]</sup>. Copyright 2020, American Chemical Society

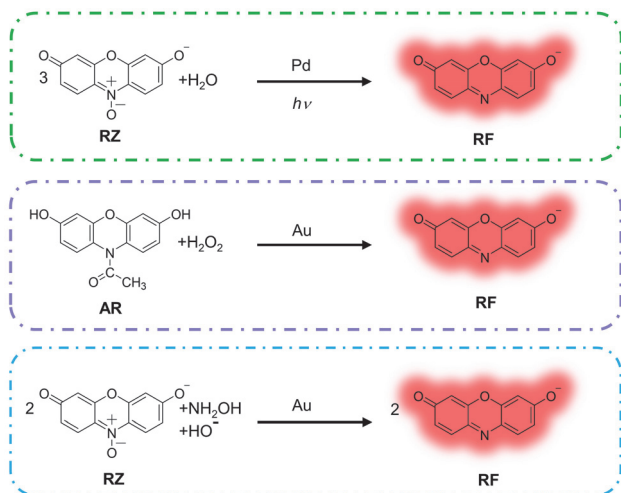


图 11 光诱导 RZ 歧化反应、AR 脱乙酰基反应以及 RZ 脱氧反应  
Figure 11 Photo-induced disproportionation reaction of RZ, a deacetylation reaction of AR, and a deoxygenation reaction of RZ

#### 4 SMFI 的前景与挑战

SMFI 具有高灵敏度和高时空分辨率的特性,在纳米多相催化领域发展迅猛。基于单分子荧光反应,该技术已经揭示了许多单颗粒催化过程的详细信息,如化学动力学、表面重构行为、限速步骤、活化能、反应中间体、表面活性位点的分布以及光生载流子的行为等。解析这些信息可以进一步揭示潜在的尺寸效应、晶面效应、等离激元效应、双金属协同效应以及单颗粒通讯等催化机制。目前,SMFI 已经被广泛应用于化学催化、光催化、电催化以及光电催化领域。

即便已经取得了广泛的进展,但由于其自身的局限性,SMFI 仍需要进一步的发展,以满足更深入的化学研究。(1)时间和空间分辨率有限。一方面,基于超分辨成像技术的空间分辨率在纳米尺度,比在原子分辨率水平进行结构表征的电子显微镜差了一个数量级。另一方面,毫秒级的时间分辨率难以解析亚皮秒时间尺度上发生的化学反应。这需要将荧光显微装置与其他技术原位结合,例如扫描探针显微镜、高分辨电子显微镜或拉曼光谱,从而获得广泛的结构和动态信息。(2)该技术过度依赖荧光信号,导致可供研究的反应模型和化学信息有限。尽管 COMPEITS 实验证明 SMFI 能够实现非荧光反应的监测,但是该方法同样受到一些局限:监测动态过程的能力受到实验所需时间(数十分钟)的限制,且不能完全消除对荧光产物分子的需求。因此,难以直接研究燃料电池、光电化学电池的催化反应,还需要改进和完善。(3)荧光分子的快速扩散和局部环境的猝灭效应。因此,设计更亮、更稳定的荧光探针是非常有必要的。我们相信,随着科学技术的发展,这些突破在不久的将来能够实现。

#### 作者简介



王晓,2017 年本科毕业于南京师范大学,2022 年博士毕业于南开大学,师从肖乐辉教授,现任南开大学科研助理,主要从事单分子荧光成像、单颗粒纳米催化方向的研究。



王星文,南开大学在读硕士,主要从事单分子荧光成像、荧光探针及色谱填料合成方向的研究。



肖乐辉,现任中南大学特聘教授,博士生导师,国家自然科学基金优秀青年基金获得者,主持多项国家自然科学基金面上课题,在国际顶尖期刊发表 SCI 论文 80 余篇,发现了等离激元热点诱导的快速晶格重排规律,开创性提出了金属异质结模型用于光催化体系热载流子的高效传递,近年来主要围绕分子识别、动态示踪以及单分子反应开展研究工作。

#### References

- [1] Tan, L.; Wang, F.; Zhang, P.; Suzuki, Y.; Wu, Y.; Chen, J.; Yang, G.; Tsubaki, N. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 4097.
- [2] Ma, Z.; Wei, L.; Zhou, W.; Jia, L.; Hou, B.; Li, D.; Zhao, Y. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 88287.
- [3] Liang, C.; Lu, Z.-A.; Wu, J.; Chen, M.-X.; Zhang, Y.; Zhang, B.; Gao, G.-L.; Li, S.; Xu, P. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 54266.
- [4] Li, X.; Liu, G.; Xu, D.; Hong, X.; Tsang, S. C. E. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 23878.
- [5] Cortés, E.; Besteiro, L. V.; Alabastri, A.; Baldi, A.; Tagliabue, G.; Demetriadou, A.; Narang, P. *ACS Nano* **2020**, *14*, 16202.
- [6] Zhang, H.; Duan, S.; Radjenovic, P. M.; Tian, Z.-Q.; Li, J.-F. *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 729.
- [7] Yang, J.; Zeng, D.; Zhang, Q.; Cui, R.; Hassan, M.; Dong, L.; Li, J.; He, Y. *Appl. Catal. B* **2020**, *279*, 119363.
- [8] Som, I.; Roy, M.; Saha, R. *ChemCatChem* **2020**, *12*, 3409.
- [9] Su, H.-S.; Zhang, X.-G.; Sun, J.-J.; Jin, X.; Wu, D.-Y.; Lian, X.-B.; Zhong, J.-H.; Ren, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 13177.
- [10] Wu, J.; Wang, X.; Wang, Q.; Lou, Z.; Li, S.; Zhu, Y.; Qin, L.; Wei, H. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 1004.
- [11] Maurer, F.; Jelic, J.; Wang, J.; Gänzler, A.; Dolcet, P.; Wöll, C.; Wang, Y.; Studt, F.; Casapu, M.; Grunwaldt, J.-D. *Nat. Catal.* **2020**,

- 3, 824.
- [12] Park, J. Y.; Baker, L. R.; Somorjai, G. A. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 2781.
- [13] Yang, J.-L.; He, Y.-L.; Ren, H.; Zhong, H.-L.; Lin, J.-S.; Yang, W.-M.; Li, M.-D.; Yang, Z.-L.; Zhang, H.; Tian, Z.-Q.; Li, J.-F. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 5047.
- [14] Wei, W.; Yuan, T.; Jiang, W.; Gao, J.; Chen, H. Y.; Wang, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 14307.
- [15] Arnob, M. M. P.; Artur, C.; Misbah, I.; Mubeen, S.; Shih, W.-C. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 13499.
- [16] Xu, Y.-F.; Duchesne, P. N.; Wang, L.; Tavasoli, A.; Ali, F. M.; Xia, M.; Liao, J.-F.; Kuang, D.-B.; Ozin, G. A. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 5149.
- [17] Guo, J.; Zhang, Y.; Shi, L.; Zhu, Y.; Mideksa, M. F.; Hou, K.; Zhao, W.; Wang, D.; Zhao, M.; Zhang, X.; Lv, J.; Zhang, J.; Wang, X.; Tang, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 17964.
- [18] Gao, M.; Li, H.; Liu, W.; Xu, Z.; Peng, S.; Yang, M.; Ye, M.; Liu, Z. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 3641.
- [19] Xiao, Y.; Hong, J.; Wang, X.; Chen, T.; Hyeon, T.; Xu, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 13201.
- [20] Wu, S.; Madridejos, J. M. L.; Lee, J. K.; Lu, Y.; Xu, R.; Zhang, Z. *Nanoscale* **2023**, *15*, 3449.
- [21] Jiang, Y.; Su, H.; Wei, W.; Wang, Y.; Chen, H. Y.; Wang, W. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2019**, *116*, 6630.
- [22] Liu, Y.; Zhang, K.; Tian, X.; Zhou, L.; Liu, J.; Liu, B. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 7680.
- [23] Zhang, Y.; Chen, T.; Alia, S.; Pivovar, B. S.; Xu, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 3086.
- [24] Wang, L. J.; Lv, M. M.; Hu, J. P.; Liu, M.; Zhang, C. Y. *Chem. Commun.* **2023**, *59*, 1181.
- [25] Kikuchi, K.; Adair, L. D.; Lin, J.; New, E. J.; Kaur, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202204745.
- [26] Wang, D.; Shi, F.; Jose, J.; Hu, Y.; Zhang, C.; Zhu, A.; Grzeschik, R.; Schlücker, S.; Xie, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 5003.
- [27] Wang, W. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 2485.
- [28] Shen, M.; Ding, T.; Tan, C.; Rackers, W. H.; Zhang, D.; Lew, M. D.; Sadtler, B. *Nano Lett.* **2022**, *22*, 4694.
- [29] Hendriks, F. C.; Mohammadian, S.; Ristanovic, Z.; Kalirai, S.; Meirer, F.; Vogt, E. T. C.; Bruijninx, P. C. A.; Gerritsen, H. C.; Weckhuysen, B. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 257.
- [30] Ye, Z.; Wei, L.; Xiao, L.; Wang, J. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 5793.
- [31] Xiao, Y.; Xu, W. *Chinese J. Chem.* **2021**, *39*, 1459.
- [32] Li, J.-Y.; Zhang, D.-Y.; Mao, S.; Wang, H. *Chinese J. Chem.* **2023**, *41*, 679.
- [33] Roeflaers, M. B. J.; De Cremer, G.; Libeert, J.; Ameloot, R.; Dedeker, P.; Bons, A. J.; Buckins, M.; Martens, J. A.; Sels, B. F.; De Vos, D. E.; Hofkens, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9285.
- [34] Zhou, X.; Andoy, N. M.; Liu, G.; Choudhary, E.; Han, K.-S.; Shen, H.; Chen, P. *Nat. Nanotechnol.* **2012**, *7*, 237.
- [35] Chattopadhyay, S.; Biteen, J. S. *Anal. Chem.* **2021**, *93*, 430.
- [36] Hamans, R. F.; Parente, M.; Baldi, A. *Nano Lett.* **2021**, *21*, 2149.
- [37] Wang, W.; Gu, J.; He, T.; Shen, Y.; Xi, S.; Tian, L.; Li, F.; Li, H.; Yan, L.; Zhou, X. *Nano Res.* **2015**, *8*, 441.
- [38] Zhang, T.; Li, S.; Du, Y.; He, T.; Shen, Y.; Bai, C.; Huang, Y.; Zhou, X. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 5630.
- [39] Chen, T.; Dong, B.; Chen, K.; Zhao, F.; Cheng, X.; Ma, C.; Lee, S.; Zhang, P.; Kang, S. H.; Ha, J. W.; Xu, W.; Fang, N. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 7510.
- [40] Willets, K. A.; Wilson, A. J.; Sundaresan, V.; Joshi, P. B. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 7538.
- [41] Dong, B.; Mansour, N.; Huang, T. X.; Huang, W.; Fang, N. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 6483.
- [42] Chen, M.; Ye, Z.; Wei, L.; Yuan, J.; Xiao, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 12842.
- [43] Qu, X.; Zhao, B.; Zhang, W.; Zou, J.; Wang, Z.; Zhang, Y.; Niu, L. *J. Phys. Chem. Lett.* **2022**, *13*, 830.
- [44] Wang, X.; Ye, Z.; Hua, J.; Wei, L.; Lin, S.; Xiao, L. *CCS Chem.* **2022**, *4*, 1074.
- [45] Su, X.-D.; Jin, J.-S.; Xie, X. S. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2010**, *26*, 1976 (in Chinese). (苏晓东, 金坚石, 谢晓亮, 物理化学学报, **2010**, *26*, 1976.)
- [46] Lu, H. P.; Xun, L.; Xie, X. S. *Science* **1998**, *282*, 1877.
- [47] Roeflaers, M. B. J.; Sels, B. F.; Uji-i, H.; Schryver, F. D.; Jacobs, P. A.; De Vos, D. E.; Hofkens, J. *Nature* **2006**, *439*, 572.
- [48] Naito, K.; Tachikawa, T.; Fujitsuka, M.; Majima, T. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 23138.
- [49] Tachikawa, T.; Wang, N.; Yamashita, S.; Cui, S.-C.; Majima, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8593.
- [50] Tachikawa, T.; Yamashita, S.; Majima, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7197.
- [51] Naito, K.; Tachikawa, T.; Fujitsuka, M.; Majima, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 934.
- [52] Wang, N.; Tachikawa, T.; Majima, T. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 891.
- [53] Mao, X.; Liu, C.; Hesari, M.; Zou, N.; Chen, P. *Nat. Chem.* **2019**, *11*, 687.
- [54] Xu, W.; Kong, J. S.; Chen, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 2767.
- [55] Xu, W.; Kong, J. S.; Yeh, Y.-T. E.; Chen, P. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 992.
- [56] Cao, J.; Zhang, D.; Xu, W. *Nano Res.* **2022**, *15*, 10316.
- [57] Xiao, Y.; Xu, W. *Chem* **2023**, *9*, 16.
- [58] Liu, X.; Ge, X.; Cao, J.; Xiao, Y.; Wang, Y.; Zhang, W.; Song, P.; Xu, W. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2022**, *119*, e2114639119.
- [59] Chen, Y.; Li, Z.; Huang, X.; Lu, G.; Huang, W. *Nano Today* **2020**, *34*, 100957.
- [60] Li, Z.; Devasenathipathy, R.; Wang, J.; Yu, L.; Liang, Y.; Sheng, H.; Zhu, Y.; Li, H.; Uji-i, H.; Huang, X.; Lu, G. *Nano Res.* **2023**, *16*, 8817.
- [61] Sheng, H.; Wang, J.; Huang, J.; Li, Z.; Ren, G.; Zhang, L.; Yu, L.; Zhao, M.; Li, X.; Li, G.; Wang, N.; Shen, C.; Lu, G. *Nat. Commun.* **2023**, *14*, 1528.
- [62] Lu, Z.; Zhai, X.; Yi, R.; Li, Z.; Zhang, R.; Wei, Q.; Xing, G.; Lu, G.; Huang, W. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 7914.
- [63] Ma, Y.; Wang, X.; Liu, H.; Wei, L.; Xiao, L. *Anal. Bioanal. Chem.* **2019**, *411*, 4445.
- [64] Webb, D. J.; Brown, C. M. *Methods Mol. Biol.* **2012**, *931*, 29.
- [65] Sambur, J. B.; Chen, P. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2014**, *65*, 395.
- [66] Chen, P.; Xu, W.; Zhou, X.; Panda, D.; Kalininskiy, A. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *470*, 151.
- [67] Andoy, N. M.; Zhou, X.; Choudhary, E.; Shen, H.; Liu, G.; Chen, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1845.
- [68] Wang, L.; Frei, M. S.; Salim, A.; Johnsson, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 2770.
- [69] Godin, A. G.; Setaro, A.; Gandil, M.; Haag, R.; Adeli, M.; Reich, S.; Cognet, L. *Sci. Adv.* **2019**, *5*, eaax1166.
- [70] Wang, L.; Qian, Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 1246 (in Chinese). (王凌峰, 钱鹰, 有机化学, **2020**, *40*, 1246.)
- [71] Liu, B.-K.; Teng, K.-X.; Niu, L.-Y.; Yang, Q.-Z. *Chin. J. Org. Chem.* **2022**, *42*, 1265 (in Chinese). (刘斌凯, 滕坤旭, 牛丽亚, 杨清正, 有机化学, **2022**, *42*, 1265.)
- [72] Han, K. S.; Liu, G.; Zhou, X.; Medina, R. E.; Chen, P. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 1253.
- [73] Zhou, X.; Choudhary, E.; Andoy, N. M.; Zou, N.; Chen, P. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1448.
- [74] Chen, T.; Chen, S.; Song, P.; Zhang, Y.; Su, H.; Xu, W.; Zeng, J. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 2967.
- [75] Shen, M.; Ding, T.; Hartman, S. T.; Wang, F.; Krucylak, C.; Wang, Z.; Tan, C.; Yin, B.; Mishra, R.; Lew, M. D.; Sadtler, B. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 2088.
- [76] De Cremer, G.; Roeflaers, M. B. J.; Bartholomeeusens, E.; Lin, K.; Dedeker, P.; Pescarmona, P. P.; Jacobs, P. A.; De Vos, D. E.; Hofkens, J.; Sels, B. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 908.
- [77] Tachikawa, T.; Majima, T. *Langmuir* **2012**, *28*, 8933.
- [78] Tachikawa, T.; Yonezawa, T.; Majima, T. *ACS Nano* **2013**, *7*, 263.
- [79] Wen, Z.; Zhang, S.; Liu, Z.; Zhang, Z.; Qiao, Z.; Liu, K.; Gao, C. *Sci. China Mater.* **2023**, *66*, 1417.
- [80] Cao, S.; Tao, F. F.; Tang, Y.; Li, Y.; Yu, J. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 4747.
- [81] Wang, H.; Gu, X.-K.; Zheng, X.; Pan, H.; Zhu, J.; Chen, S.; Cao, L.; Li, W.-X.; Lu, J. *Sci. Adv.* **2019**, *5*, eaat6413.
- [82] Calle-Vallejo, F.; Tymoczko, J.; Colic, V.; Vu, Q. H.; Pohl, M. D.; Morgenstern, K.; Loffreda, D.; Sautet, P.; Schuhmann, W.; Bandarenka, A. S. *Science* **2015**, *350*, 185.
- [83] Mukherjee, S.; Libisch, F.; Large, N.; Neumann, O.; Brown, L. V.; Cheng, J.; Lassiter, J. B.; Carter, E. A.; Nordlander, P.; Halas, N. J. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 240.
- [84] Liyanage, T.; Nagaraju, M.; Johnson, M.; Muhoherac, B. B.; Sardar, R. *Nano Lett.* **2020**, *20*, 192.
- [85] Zhou, X.; Xu, W.; Liu, G.; Panda, D.; Chen, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 138.
- [86] Chen, T.; Zhang, Y.; Xu, W. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 22494.
- [87] Zhang, Y.; Song, P.; Chen, T.; Liu, X.; Chen, T.; Wu, Z.; Wang, Y.;

- Xie, J.; Xu, W. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2018**, *115*, 10588.
- [88] Lang, X.; You, T.; Yin, P.; Tan, E.; Zhang, Y.; Huang, Y.; Zhu, H.; Ren, B.; Guo, L. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 19337.
- [89] Yang, H. G.; Sun, C. H.; Qiao, S. Z.; Zou, J.; Liu, G.; Smith, S. C.; Cheng, H. M.; Lu, G. Q. *Nature* **2008**, *453*, 638.
- [90] Jiang, L.; Liu, K.; Hung, S. F.; Zhou, L.; Qin, R.; Zhang, Q.; Liu, P.; Gu, L.; Chen, H. M.; Fu, G.; Zheng, N. *Nat. Nanotechnol.* **2020**, *15*, 848.
- [91] Kim, U.; Lee, S.; Koo, D.; Choi, Y.; Kim, H.; Son, E.; Baik, J. M.; Han, Y.-K.; Park, H. *ACS Energy Lett.* **2023**, *8*, 1575.
- [92] Nilsson, Z.; Van Erdewyk, M.; Wang, L.; Sambur, J. B. *ACS Energy Lett.* **2020**, *5*, 1474.
- [93] Vogt, C.; Weckhuysen, B. M. *Nat. Rev. Chem.* **2022**, *6*, 89.
- [94] Zhang, Z.; Ge, C.; Chen, Y.; Wu, Q.; Yang, L.; Wang, X.; Hu, Z. *Acta Chim. Sinica* **2019**, *77*, 60 (in Chinese). (张志琦, 葛承宣, 陈玉刚, 吴强, 杨立军, 王喜章, 胡征, 化学学报, **2019**, *77*, 60.)
- [95] Ropp, A.; Carenco, S. *ChemCatChem* **2023**, *15*, e202300400.
- [96] Zhu, M. J.; Pan, J. B.; Wu, Z. Q.; Gao, X. Y.; Zhao, W.; Xia, X. H.; Xu, J. J.; Chen, H. Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 4010.
- [97] Huang, T.-X.; Dong, B.; Filbrun, S. L.; Okmi, A. A.; Cheng, X.; Yang, M.; Mansour, N.; Lei, S.; Fang, N. *Sci. Adv.* **2021**, *7*, eabj4452.
- [98] Xia, C.; He, W.; Yang, X. F.; Gao, P. F.; Zhen, S. J.; Li, Y. F.; Huang, C. Z. *Anal. Chem.* **2022**, *94*, 13440.
- [99] Chen, B. B.; Liu, M. L.; Zou, H. Y.; Liu, Y.; Li, Y. F.; Swihart, M. T.; Huang, C. Z. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202210313.
- [100] Brongersma, M. L.; Halas, N. J.; Nordlander, P. *Nat. Nanotechnol.* **2015**, *10*, 25.
- [101] Lee, S. Y.; Tsalu, P. V.; Kim, G. W.; Seo, M. J.; Hong, J. W.; Ha, J. W. *Nano Lett.* **2019**, *19*, 2568.
- [102] Rej, S.; Mascaretti, L.; Santiago, E. Y.; Tomanec, O.; Kment, Š.; Wang, Z.; Zbořil, R.; Fornasiero, P.; Govorov, A. O.; Naldoni, A. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 5261.
- [103] Seemala, B.; Therrien, A. J.; Lou, M.; Li, K.; Finzel, J. P.; Qi, J.; Nordlander, P.; Christopher, P. *ACS Energy Lett.* **2019**, *4*, 1803.
- [104] Li, C.; Wang, P.; Tian, Y.; Xu, X.; Hou, H.; Wang, M.; Qi, G.; Jin, Y. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 5391.
- [105] Liu, T.; Besteiro, L. V.; Liedl, T.; Correa-Duarte, M. A.; Wang, Z.; Govorov, A. O. *Nano Lett.* **2019**, *19*, 1395.
- [106] Mondal, I.; Lee, H.; Kim, H.; Park, J. Y. *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *30*, 1908239.
- [107] Liu, X.; Chen, T.; Xu, W. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 21806.
- [108] Yang, W.; Liu, Y.; McBride, J. R.; Lian, T. *Nano Lett.* **2021**, *21*, 453.
- [109] Kamarudheen, R.; Aalbers, G. J. W.; Hamans, R. F.; Kamp, L. P. J.; Baldi, A. *ACS Energy Lett.* **2020**, *5*, 2605.
- [110] Linic, S.; Chavez, S.; Elias, R. *Nat. Mater.* **2021**, *20*, 916.
- [111] Lu, E.; Tao, J.; Yang, C.; Hou, Y.; Zhang, J.; Wang, X.; Fu, X. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2023**, *39*, 2211029 (in Chinese). (卢尔君, 陶俊乾, 阳灿, 侯乙东, 张金水, 王心晨, 付贤智, 物理化学学报, **2023**, *39*, 2211029.)
- [112] Wang, Y.; Zhao, Y.; Zhao, Z.; Lan, X.; Xu, J.; Xu, W.; Duan, Z. *Acta Chim. Sinica* **2019**, *77*, 661 (in Chinese). (王永胜, 赵云鹭, 赵珍珍, 兰小林, 徐金霞, 徐伟祥, 段正康, 化学学报, **2019**, *77*, 661.)
- [113] Sambur, J. B.; Chen, T. Y.; Choudhary, E.; Chen, G.; Nissen, E. J.; Thomas, E. M.; Zou, N.; Chen, P. *Nature* **2016**, *530*, 77.
- [114] Wang, Y.; Zhang, S.; Ge, Y.; Wang, C.; Hu, J.; Liu, H. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2020**, *36*, 1905083 (in Chinese). (王艺蒙, 张申平, 葛宇, 王臣辉, 胡军, 刘洪来, 物理化学学报, **2020**, *36*, 1905083.)
- [115] Wu, Z.; Shi, Y.; Li, C.; Niu, D.; Chu, Q.; Xiong, W.; Li, X. *Acta Chim. Sinica* **2019**, *77*, 758 (in Chinese). (武卓敏, 石勇, 李春艳, 牛丹阳, 楚奇, 熊巍, 李新勇, 化学学报, **2019**, *77*, 758.)
- [116] Yan, T.; Liu, Y.; Shen, Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2018**, *38*, 2491 (in Chinese). (颜廷斌, 刘跃辉, 沈悦海, 有机化学, **2018**, *38*, 2491.)
- [117] Wang, Y.; Luo, S. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 2161 (in Chinese). (王娅宁, 罗三中, 有机化学, **2020**, *40*, 2161.)
- [118] Zhong, J.-H.; Jin, X.; Meng, L.; Wang, X.; Su, H.-S.; Yang, Z.-L.; Williams, C. T.; Ren, B. *Nat. Nanotechnol.* **2017**, *12*, 132.
- [119] Chen, G.; Zou, N.; Chen, B.; Sambur, J. B.; Choudhary, E.; Chen, P. *ACS Cent. Sci.* **2017**, *3*, 1189.
- [120] Chen, T.; Tong, F.; Enderlein, J.; Zheng, Z. *Nano Lett.* **2020**, *20*, 3326.
- [121] Zegeye, T. A.; Chen, W.-T.; Hsu, C.-C.; Valinton, J. A. A.; Chen, C.-H. *ACS Energy Lett.* **2022**, *7*, 2236.
- [122] Zuo, Y.; Liu, Y.; Li, J.; Du, R.; Han, X.; Zhang, T.; Arbiol, J.; Jiménez Divins, N.; Llorca Piqué, J.; Gujjarro, N.; Sivula, K.; Cabot Codina, A. *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 7732.
- [123] Chen, T.; Zhang, Y.; Xu, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 12414.
- [124] Liu, X.; Chen, T.; Jain, P. K.; Xu, W. *J. Phys. Chem. B* **2019**, *123*, 6253.
- [125] Li, W.; Miao, J.; Peng, T.; Lv, H.; Wang, J.-G.; Li, K.; Zhu, Y.; Li, D. *Nano Lett.* **2020**, *20*, 2507.
- [126] Li, H.; Xiao, J.; Fu, Q.; Bao, X. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2017**, *114*, 5930.
- [127] Dusselier, M.; Davis, M. E. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 5265.
- [128] Liu, H.; Yu, H.; Xiong, C.; Zhou, S. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 20238.
- [129] Xiao, J.; Pan, X.; Guo, S.; Ren, P.; Bao, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 477.
- [130] Antil, N.; Kumar, A.; Akhtar, N.; Newar, R.; Begum, W.; Manna, K. *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 9029.
- [131] Higgins, D. A.; Park, S. C.; Tran-Ba, K.-H.; Ito, T. *Annu. Rev. Anal. Chem.* **2015**, *8*, 193.
- [132] Sun, Z.; Wang, Y.; Zhang, L.; Wu, H.; Jin, Y.; Li, Y.; Shi, Y.; Zhu, T.; Mao, H.; Liu, J.; Xiao, C.; Ding, S. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 1910482.
- [133] Dong, B.; Pei, Y.; Zhao, F.; Goh, T. W.; Qi, Z.; Xiao, C.; Chen, K.; Huang, W.; Fang, N. *Nat. Catal.* **2018**, *1*, 135.
- [134] Dong, B.; Pei, Y.; Mansour, N.; Lu, X.; Yang, K.; Huang, W.; Fang, N. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 4815.
- [135] Zhao, H.; Sen, S.; Udayabhaskararao, T.; Sawczyk, M.; Kucanda, K.; Manna, D.; Kundu, P. K.; Lee, J. W.; Kral, P.; Klajn, R. *Nat. Nanotechnol.* **2016**, *11*, 82.
- [136] Dong, B.; Mansour, N.; Pei, Y.; Wang, Z.; Huang, T.; Filbrun, S. L.; Chen, M.; Cheng, X.; Pruski, M.; Huang, W.; Fang, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 13305.
- [137] Ye, R.; Mao, X.; Sun, X.; Chen, P. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 1985.
- [138] Xu, W.; Kong, J. S.; Chen, P. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 2393.
- [139] Xu, Y.; Gao, Y.; Su, Y.; Sun, L.; Xing, F.; Fan, C.; Li, D. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 6786.
- [140] Zou, N.; Zhou, X.; Chen, G.; Andoy, N. M.; Jung, W.; Liu, G.; Chen, P. *Nat. Chem.* **2018**, *10*, 607.

(Cheng, B.)