

Charakterisierung Nanopartikel-katalysierter Reaktionen durch oberflächenverstärkte Raman-Streuung**

Virginia Joseph, Christian Engelbrekt, Jingdong Zhang, Ulrich Gernert, Jens Ulstrup und Janina Kneipp*

Die Bestimmung der katalytischen Aktivität und der Reaktionskinetik sind Schlüsselaspekte bei der Entwicklung und dem Einsatz neuer Katalysatoren. Neue katalytische Eigenschaften, ein großes Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis und eine hohe Oberflächenreaktivität machen Nanopartikel zu verheißungsvollen Katalysatoren mit einer Vielzahl neuer Möglichkeiten.^[1] Für die Untersuchung von Reaktionen auf Oberflächen bieten sich molekülspezifische spektroskopische Methoden an.^[2] Besonders nützlich ist dabei die oberflächenverstärkte Raman-Streuung (surface-enhanced Raman scattering, SERS), die bereits mehrfach für In-situ-Untersuchungen unterschiedlicher Arten von Reaktionen auf Elektrodenoberflächen eingesetzt wurde.^[3] Bisherige Arbeiten befassten sich mit der Bildung von Zwischenprodukten,^[4] der Abhängigkeit elektroorganischer Reaktionen vom Elektrodenpotential^[5] und dem Elektronentransfer in Proteinsystemen.^[6] Hier zeigen wir nun, dass SERS direkt zur In-situ-Verfolgung katalytischer Reaktionen eingesetzt werden kann. Unser neuartiger Ansatz ermöglicht eine strukturelle Charakterisierung der an der Reaktion beteiligten Moleküle und die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten in ein und demselben Experiment. Die Bestimmung wird durch die simultane Immobilisierung separater Gold- und Platin-Nanopartikel auf einer Glasoberfläche ermöglicht. Der Ansatz ist zudem unabhängig von den optischen Absorptionseigenschaften der Edukte, Produkte und/oder des Katalysators.

Um eine metallkatalysierte Reaktion mit SERS oder anderen plasmonenbasierten Methoden^[7] verfolgen zu können, werden normalerweise difunktionelle Metallnanostrukturen

benötigt, die sowohl plasmonische Eigenschaften aufweisen als auch als Katalysator fungieren können.^[8] Die Verstärkung der Raman-Signale von Farbstoffmolekülen durch katalytisch aktive Kompositnanostrukturen^[9] und auch die Verfolgung der Bildung dimetallischer, katalytisch aktiver Au-Pt-Nanopartikel mit SERS^[10] wurden bereits beschrieben, in einzelnen Fällen auch die direkte Beobachtung einer katalytischen Reaktion mittels SERS.^[11]

Unser Ansatz unterscheidet sich von den bisherigen Ansätzen unter Verwendung von Kompositnanostrukturen mit plasmonischen (Au) und katalytischen Eigenschaften (Pt^[11a] oder Pd^[11b]) dadurch, dass wir separate Gold- und Platin-Nanopartikel verwenden, die simultan auf einer Glasoberfläche immobilisiert sind. Experimente mit Rastertunnelmikroskopie (STM) zeigen, dass die Nähe von Platin- und Gold-Nanopartikeln eine Wechselwirkung der Moleküle mit der Platinoberfläche ermöglicht, während sie sich im lokalen optischen Feld befinden, das durch die lokalisierten Oberflächenplasmonen der Gold-Nanopartikel erzeugt wird. Die Vielseitigkeit, Stabilität und Anwendbarkeit der immobilisierten Gold-Nanopartikel für die Untersuchung katalytischer Reaktionen wird hier anhand der Quantifizierung der Reaktionsprodukte und der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten für verschiedene Katalysatoren gezeigt. Die vorgestellten Ergebnisse haben Bedeutung für die grundlegende Katalyseforschung, aber auch für andere analytische Anwendungen.

40 nm große Gold-Nanopartikel und Platin-Nanopartikel mit einem Durchmesser < 2 nm wurden nach bekannten Vorschriften hergestellt,^[12] und Mischungen dieser Partikel wurden in einem Partikelzahlverhältnis von 1:1 simultan auf einer Glasoberfläche unter Verwendung von 3-Aminopropyltriethoxysilan immobilisiert. Abbildung 1 A zeigt eine REM-Aufnahme der gemischten Oberfläche. Auf nanoskopischer Ebene (Abbildung 1 A) sind die Gold-Nanopartikel gleichmäßig verteilt, was zu einer homogenen Verteilung des SERS-Verstärkungsfaktors auf der mikroskopischen Ebene führt (Abbildung 1 B). Der Verstärkungsfaktor entspricht mit ca. 10⁶ dem Wert, der kürzlich für Oberflächen, die ausschließlich aus Gold-Nanopartikeln bestanden, beschrieben wurde.^[13] Anders als bei Kompositnanostrukturen aus Gold und Platin^[9a,14] oder Gold und Palladium^[11b] führt die Gegenwart der Platin-Nanopartikel hier demnach nicht zu einer Verringerung der SERS-Verstärkung der Gold-Nanopartikel. Wie kürzlich gezeigt wurde,^[13,15] führt die Immobilisierung der Nanopartikel außerdem zu einer Stabilisierung gegenüber Änderungen in der Art oder Konzentration des Analytmoleküls.

[*] V. Joseph, Prof. Dr. J. Kneipp
Humboldt-Universität zu Berlin, Institut für Chemie
Brook-Taylor-Straße 2, 12489 Berlin (Deutschland)
und
BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
Richard-Willstätter-Straße 11, 12489 Berlin (Deutschland)
E-Mail: janina.kneipp@chemie.hu-berlin.de
C. Engelbrekt, Prof. Dr. J. Zhang, Prof. Dr. J. Ulstrup
Technical University of Denmark, Department of Chemistry
Kemitorvet 207, 2800 Kgs. Lyngby (Dänemark)
Dr. U. Gernert
Technische Universität Berlin, ZELMI
Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin (Deutschland)

[**] Wir danken Prof. Katrin Kneipp (DTU) für aufschlussreiche Diskussionen und Dr. Franziska Emmerling (BAM) für wertvolle Hinweise. Für finanzielle Unterstützung danken wir der Lundbeck Foundation (Dänemark; C.E., J.Z. und J.U.) und dem ERC (Grant 259432; J.K. und V.J.).

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201203526> zu finden.

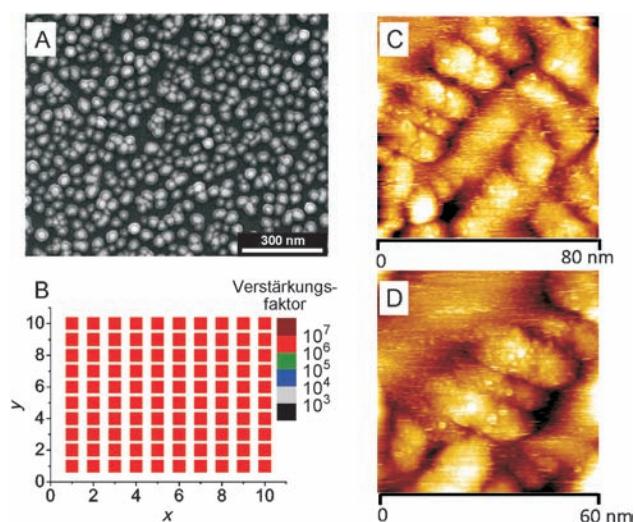
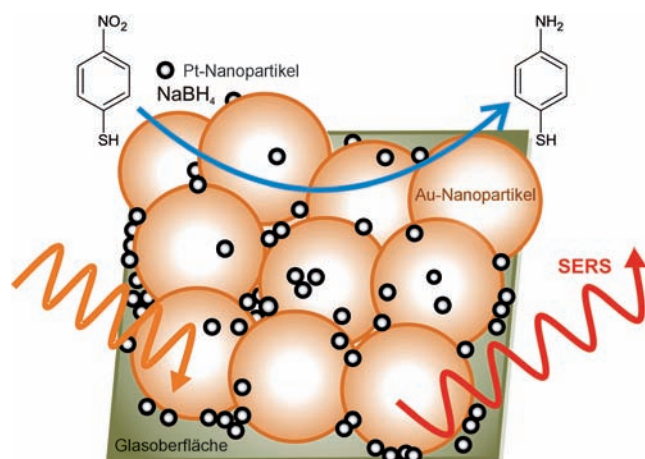


Abbildung 1. Nanoskopische Eigenschaften der Oberflächen mit immobilisierten Gold- und Platin-Nanopartikeln. A) REM-Aufnahme, Maßstab: 300 nm. B) Verteilung des Verstärkungsfaktors an verschiedenen Positionen (x, y ; schematisch). C, D) STM-Aufnahmen von Gold- und Platin-Nanopartikeln auf $80 \times 80 \text{ nm}^2$ bzw. $60 \times 60 \text{ nm}^2$ HOPG. Der SERS-Verstärkungsfaktor in (B) wurde mit $5 \times 10^{-6} \text{ M}$ Kristallviolett als Analyt bestimmt ($\lambda = 633 \text{ nm}$, Intensität: $2.7 \times 10^3 \text{ W cm}^{-2}$, Belichtungszeit: 1 s). Die Spektren wurden in einem Abstand von $10 \mu\text{m}$ und mit einem Spot-Durchmesser von $1.5 \mu\text{m}$ aufgenommen (nicht skaliert in der Darstellung).

Für die Untersuchung der katalytischen Aktivität der gemischten Nanopartikeloberflächen wurde als Modellreaktion die Reduktion von *p*-Nitrothiophenol (PNTp) zu *p*-Aminothiophenol (PATp) mit Natriumborhydrid verwendet (Schema 1). Die Kinetik der analogen Reaktion von Nitrophenol mit Natriumborhydrid ist bereits vielfach vor allem mit UV/Vis-Spektroskopie^[16] untersucht worden. Wenn Platin-Nanopartikel als Katalysator verwendet werden, findet



Schema 1. Schematische Darstellung der Reduktion von *p*-Nitrothiophenol (PNTp) mit Natriumborhydrid zu *p*-Aminothiophenol (PATp) auf einer gemischten Oberfläche immobilisierter Gold- und Platin-Nanopartikel. Die Reaktion wird durch die Platin-Nanopartikel katalysiert, während die Verstärkung der Raman-Signale durch die lokalen optischen Felder der Gold-Nanopartikel zustande kommt.

die Reaktion an der Nanopartikeloberfläche statt.^[16d,17] Die Borhydridionen reagieren mit dem Metall unter Bildung eines Metallhydrids. Im folgenden, geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird das ebenfalls an der Platinoberfläche adsorbierte Nitrophenol reduziert.^[16d,17] Damit eine Detektion mittels SERS möglich ist, müssen sich die Platin-Nanopartikel, die als Katalysator dienen, im lokalen optischen Feld der Gold-Nanopartikel befinden. Abbildungen 1 C, D zeigen STM-Aufnahmen der Partikel auf einem Träger aus hoch geordnetem pyrolytischem Graphit (HOPG). Es sind deutlich Aggregate aus Gold-Nanopartikeln mit zusätzlichen, kleineren Strukturen zu erkennen. Die Größe dieser Strukturen stimmt gut mit der Größe der Platin-Nanopartikel überein. Die Platin-Nanopartikel sind nicht fest an die Gold-Nanopartikel gebunden und können mit der STM-Spitze bewegt werden. Die Oberflächen wurden mit 2-Naphthalinthiol (2-NT) als internem Standard für die relative Quantifizierung funktionalisiert. 2-NT wird durch Natriumborhydrid chemisch nicht verändert. Abbildung 2 A zeigt SERS-Spektren von PNTp, PATp und 2-NT auf immobilisierten Gold-Nanopartikeln.

In Abbildung 2 B sind SERS-Spektren einer mit PNTp/2-NT funktionalisierten, gemischten Au/Pt-Oberfläche zu ausgewählten Zeitpunkten nach der Zugabe von Natriumborhydrid dargestellt. Anfangs weist das Spektrum die charakteristischen Banden von PNTp und 2-NT auf (Abbildung 2 B unten). Nach 60 s hat die Intensität der PNTp-Banden deutlich abgenommen, und eine neue Bande bei 392 cm^{-1} , die auf die Bildung von PATp hinweist, tritt auf (Abbildung 2 B). Die Spektren enthalten keine Banden, die *p,p'*-Dimercaptoazobenzol (DMAB) zugeordnet werden können. Diese Verbindung kann photochemisch sowohl aus PATp^[18] als auch aus PNTp^[19] gebildet werden und wurde mehrfach bei der Untersuchung von PATp auf Silberoberflächen beobachtet.^[20] Zudem wurden keine spektralen Änderungen in einem Kontrollexperiment mit einer PNTp-funktionalisierten Oberfläche in Abwesenheit von Natriumborhydrid beobachtet. Daraus schließen wir, dass unter den von uns gewählten experimentellen Bedingungen keine photochemische Umwandlung von PNTp in PATp stattfindet.

Für die zeitliche Verfolgung der Reaktion wurde das Intensitätsverhältnis der Bande von PNTp bei 724 cm^{-1} , die der C-S-Streckschwingung zugeordnet werden kann,^[21] und der Ringdeformationsschwingung des 2-NT bei 599 cm^{-1} ^[22] zur relativen Quantifizierung herangezogen. Zusätzlich dazu wurde die Entstehung der Bande bei 392 cm^{-1} , die auf die Bildung von PATp hindeutet, verfolgt. Das logarithmierte Verhältnis der relativen Intensitäten zu Beginn und bei unterschiedlichen Zeitpunkten t nach Zugabe von Natriumborhydrid ist in Abbildung 3 A aufgetragen.

Da ein Überschuss an Natriumborhydrid eingesetzt wurde, kann eine Reaktionskinetik pseudo-erster Ordnung angenommen werden.^[16] Dies ist in Übereinstimmung mit der katalytischen Reduktion von Nitrophenol mit Nanopartikeln in Lösung und eingebettet in Sol-Gel- oder Polymermatrizen als Katalysator. Die Geschwindigkeitskonstante k kann nach Gleichung (1) bestimmt werden; dabei gilt: $[PNTp]$ = PNTp-Konzentration, I_{724} und I_{599} = Intensitäten der Banden bei 724 bzw. 599 cm^{-1} .

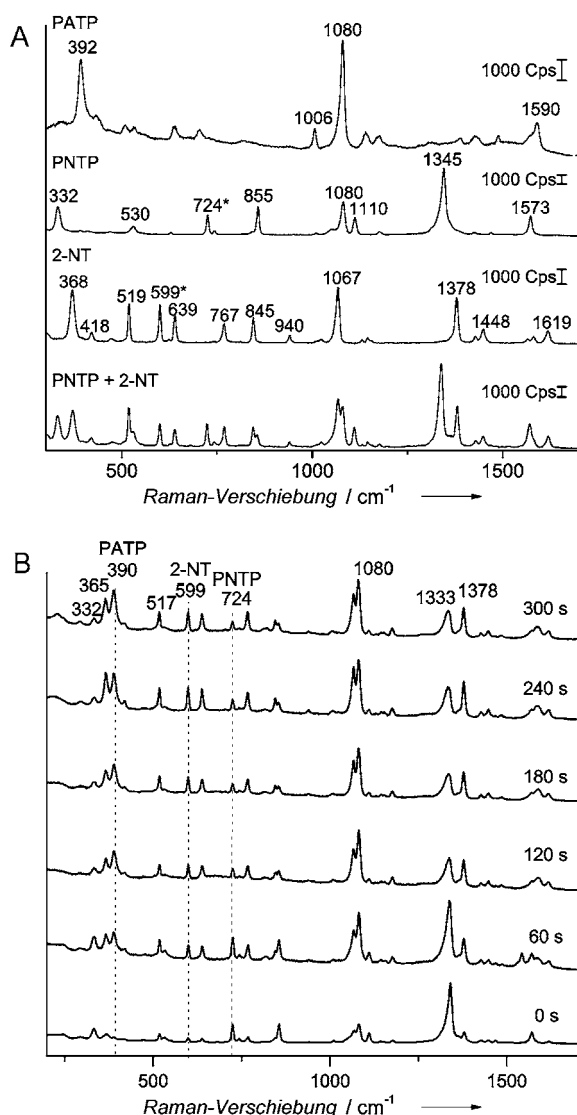


Abbildung 2. A) SERS-Spektren von *p*-Nitrothiophenol (PNTP), *p*-Aminothiophenol (PATP), 2-Naphthalinthiol (2-NT) und einer Mischung von PNTP und 2-NT auf APTES-immobilisierten Gold-Nanopartikeln. B) SERS-Spektren einer Oberfläche mit simultan immobilisierten Gold- und Platin-Nanopartikeln, funktionalisiert mit einer Mischung von PNTP und 2-NT zu unterschiedlichen Zeitpunkten nach der Zugabe von Natriumborhydrid ($\lambda = 785$ nm, Intensität: 4.8×10^4 W cm $^{-2}$, Belichtungszeit: 1 s). Die Spektren sind zur besseren Darstellung versetzt dargestellt.

$$kt = \ln \left(\frac{[PNTP]_{t=0}}{[PNTP]_t} \right) = \ln \left(\frac{(I_{724}/I_{599})_{t=0}}{(I_{724}/I_{599})_t} \right) \quad (1)$$

Um einen möglichen Einfluss der Immobilisierung auf die katalytische Aktivität der Platin-Nanopartikel zu untersuchen, wurden zusätzlich Experimente durchgeführt, in denen die Oberfläche ausschließlich aus immobilisierten und mit PNTP und 2-NT funktionalisierten Gold-Nanopartikeln bestand. Die Platin-Nanopartikel und das Natriumborhydrid wurden als Lösung hinzugefügt und die Kinetik mittels SERS verfolgt, wobei das Verhältnis der Partikel und des Natriumborhydrids zum PNTP das gleiche war wie in den Experimenten mit den immobilisierten Platin-Nanopartikeln. Die

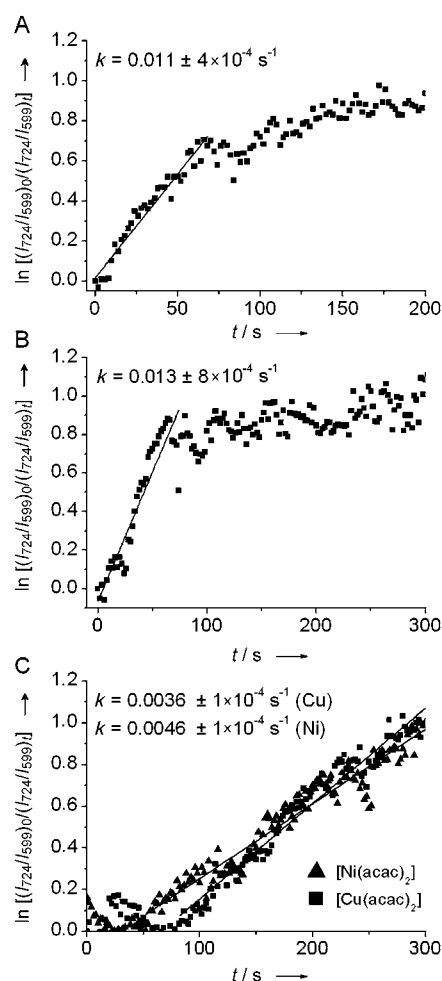


Abbildung 3. Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten für die Reduktion von PNTP mit Natriumborhydrid anhand des Intensitätsverhältnisses der Banden bei 724 cm $^{-1}$ und 599 cm $^{-1}$ in den SERS-Spektren von PNTP bzw. 2-NT auf APTES-immobilisierten Gold-Nanopartikeln unter Verwendung unterschiedlicher Katalysatoren: A) Platin-Nanopartikel immobilisiert mit Gold-Nanopartikeln (siehe Abbildung 2 B), B) Platin-Nanopartikel in Lösung und C) [Cu(acac) $_3$] (Quadrate) und [Ni(acac) $_3$] (Dreiecke) in Lösung.

Ergebnisse sind in Abbildung 3 B gezeigt. Die gute Übereinstimmung der Geschwindigkeitskonstanten bei Verwendung immobilisierter Nanopartikel ($k = 0.011$ s $^{-1}$) und von Nanopartikeln in Lösung ($k = 0.013$ s $^{-1}$) als Katalysator deutet darauf hin, dass die Anbindung der Platin-Nanopartikel an die Oberfläche keinen Einfluss auf die Reaktionskinetik hat und dass in beiden Fällen ein ähnlicher Reaktionsmechanismus vorliegt. Im Unterschied zu katalytisch aktiven Nanopartikeln in einer Polymermatrix, wo die Diffusion der Reaktanten von den Eigenschaften der Matrix beeinflusst wird,^[23] sind die immobilisierten Nanopartikel frei zugänglich.

Die Eignung immobilisierter Gold-Nanopartikel zum Verfolgen Nanopartikel-katalysierter Reaktionen in Lösung deutet darauf hin, dass damit auch die Untersuchung anderer Katalysatoren möglich ist. Abbildung 3 C enthält die Ergebnisse für die Reduktion von PNTP unter Verwendung zweier Metallacetylacetonate als Katalysatoren: [Cu(acac) $_3$] und

[Ni(acac)₂] (acac = Acetylacetonat). Wie auch durch das Bandenverhältnis in den SERS-Spektren deutlich wird (Abbildung S2 in den Hintergrundinformationen), war das Konzentrationsverhältnis von PNTP und 2-NT und den Acetylacetonaten in allen Experimenten identisch. Deshalb können die Geschwindigkeitskonstanten der Katalysatoren direkt verglichen werden. Die Geschwindigkeitskonstanten der übergangsmetallkatalysierten Reaktionen sind mit $k = 0.0036 \text{ s}^{-1}$ und $k = 0.0046 \text{ s}^{-1}$ für [Ni(acac)₂] bzw. [Cu(acac)₂] (Abbildung 3C) kleiner als diejenigen, die mit Platin-Nanopartikeln in Lösung (Abbildung 3B) und auf Oberflächen (Abbildung 3A) erhalten wurden. Die etwas langsamere Reaktion in Gegenwart des Nickelkomplexes im Vergleich zum Kupferkomplex ist in Einklang mit früheren Arbeiten.^[24] Die Reaktion ist zudem in beiden Fällen verzögert. Insbesondere bei Verwendung von [Cu(acac)₂] als Katalysator kann eine Umsetzung von PNTP erst nach 60 s beobachtet werden (Abbildung 3C). Ein Grund für diese Verzögerung könnte die langsamere Bildung des aktiven Metallhydridkomplexes, der vor der Reduktion gebildet werden muss,^[24] im Vergleich zur Bildung des Oberflächenkomplexes bei den Platin-Nanopartikeln sein. Eine andere mögliche Erklärung ist die Bildung von Metallnanopartikeln aus den Metallacetylacetonatkomplexen in Gegenwart von Natriumborhydrid,^[25] die dann die Reaktion als Platin-Nanopartikel katalysieren. Zum Vergleich wurden UV/Vis-Experimente mit demselben Verhältnis von Katalysator zu PNTP und Natriumborhydrid durchgeführt (Hintergrundinformationen).

Die relativen Geschwindigkeitskonstanten der Platin-Nanopartikel- und Metallacetylacetonat-katalysierten Reaktionen, die mit SERS und UV/Vis-Spektroskopie ermittelt wurden, sind in guter Übereinstimmung (Abbildung S1 für die UV/Vis-Daten). Dennoch ist ein direkter Vergleich der absoluten Geschwindigkeitskonstanten im SERS- und UV/Vis-Experiment aufgrund der unterschiedlichen experimentellen Bedingungen nicht möglich. Es soll an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass die optischen Absorptionseigenschaften des Katalysators oder der Reaktanten die Untersuchung der Reaktionskinetik mittels UV/Vis-Spektroskopie stören können. Die Kinetik der Reaktion mit [Ni(acac)₂] konnte z.B. bisher nicht mit UV/Vis-Spektroskopie untersucht werden, weil die Absorption des aktiven Metallkomplexes mit der von PNTP überlagert ist. Demgegenüber werden SERS-Daten unter nichtresonanten Bedingungen erhalten und sind somit unabhängig von den elektronischen Absorptionseigenschaften der Edukte oder des Katalysators.

Wir haben hier gezeigt, dass die Kinetik katalysierter Reaktionen in situ mit SERS in der Nähe Aminosilan-immobilisierter Gold-Nanostrukturen verfolgt werden kann. Insbesondere konnten wir demonstrieren, dass katalytisch aktive Pt-Nanopartikel zusammen mit plasmonischen Nanopartikeln auf Oberflächen gemischt werden können, wodurch Oberflächen entstehen, die sowohl plasmonische als auch katalytische Aktivität aufweisen. Ein derartiger Ansatz wurde bisher nicht beschrieben. Durch die Nähe der katalytisch aktiven Nanopartikel, an denen die Reaktion stattfindet, zu den Gold-Nanopartikeln kann eine relative Quantifizierung der Reaktionsprodukte mittels SERS erfolgen. Die Ermittlung reaktionskinetischer Parameter aus den SERS-

Daten ist unabhängig von der Anwesenheit intermediärer Spezies möglich. Die strukturelle Charakterisierung der Reaktanten und die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten erfolgt im selben Experiment.

Die Anwendung plasmonischer Nanopartikeloberflächen verbindet die Vorteile einer einfachen Herstellung – ohne die Notwendigkeit der Herstellung von Kompositnanostrukturen – mit der Vielseitigkeit bei der Wahl des Katalysators. Dies ist vor allem bei der stabilen Integration katalytisch aktiver Nanopartikel in gemischte Nanopartikeloberflächen von Vorteil. Diese weisen eine gleich hohe Verstärkung auf wie Oberflächen, die nur aus plasmonischen Gold-Nanopartikeln bestehen. Der Ansatz ermöglicht es darüber hinaus, die Geschwindigkeitskonstanten und die zugrundeliegende Kinetik, ebenso wie die Bildung der aktiven Spezies bei Verwendung verschiedener katalytischer Systeme zu vergleichen.

Experimentelles

Gold-Nanopartikel wurden durch Citratreduktion von Tetrachlorgold(III)-Säure nach Lit. [12a] hergestellt. Die Platin-Nanopartikel wurden nach einem Saccharid-basierten Ansatz (SAMENS-Methode) in Phosphatpuffer (pH 9) synthetisiert.^[12b] Die Gold- und gemischten Gold/Platin-Oberflächen wurden durch Immobilisierung der Nanopartikel mit 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES)^[26] hergestellt. Das Partikelverhältnis in der Mischung war 1:1.

Die Raman-Spektren wurden mit einem Raman-Mikroskop (LabRamHR, Horiba, Jobin-Yvon, Frankreich) während Ablauf der katalytischen Reaktion aufgenommen (Details siehe Hintergrundinformationen). Die Bestimmung des Verstärkungsfaktors mit Kristallviolett wurde wie in Lit. [27] beschrieben durchgeführt.

Die REM-Aufnahmen wurden mit einem Hitachi S-4000 mit einer kalten Feldemissionskathode und einer Beschleunigungsspannung von 15 kV erhalten. Die STM-Messungen wurden an einem Molecular Imaging (Agilent, USA) mit einer Wolframspitze (Ø 0.25 mm) durchgeführt. Die Spitze wurde durch elektrochemisches Ätzen eines Wolframdrahtes in 1M KOH geschärft.

Eingegangen am 7. Mai 2012

Stichwörter: Gold-Nanopartikel · Heterogene Katalyse · Oberflächenverstärkte Raman-Streuung (SERS) · Platin-Nanopartikel

- [1] a) B. Hammer, J. K. Nørskov, *Impact of Surface Science on Catalysis*, Vol. 45 (Adv. Catal., Vol. 45), **2000**, S. 71–129; b) P. S. Jensen, Q. Chi, J. Zhang, J. Ulstrup, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 13993–14000; c) R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 1343–1348.
- [2] a) M. Arenz, K. J. J. Mayrhofer, V. Stamenkovic, B. B. Bliznac, T. Tomoyuki, P. N. Ross, N. M. Markovic, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6819–6829; b) P. Cremer, C. Stanners, J. W. Niemantsverdriet, Y. R. Shen, G. Somorjai, *Surf. Sci.* **1995**, *328*, 111–118; c) S. Lehwald, H. Ibach, J. E. Demuth, *Surf. Sci.* **1978**, *78*, 577–590.
- [3] a) J. Kim, A. A. Gewirth, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 2565–2571; b) Z.-Q. Tian, B. Ren, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2004**, *55*, 197–229.
- [4] a) N. F. L. Machado, C. Ruano, J. L. Castro, M. P. M. Marques, J. C. Otero, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 1012–1018; b) R. J. Taylor, Y. X. Jiang, N. V. Rees, G. A. Attard, E. L. Jeffery, D. J. Willock, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 21363–21372.

- [5] a) P. Gao, D. Gosztola, M. J. Weaver, *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 7122–7130; b) Y. Zhang, M. J. Weaver, *Langmuir* **1993**, 9, 1397–1403.
- [6] H. Wackerbarth, U. Klar, W. Gunther, P. Hildebrandt, *Appl. Spectrosc.* **1999**, 53, 283–291.
- [7] D. Seo, G. Park, H. Song, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 1221–1227.
- [8] X. J. Gu, K. L. Akers, M. Moskovits, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 383–387.
- [9] a) N. T. Flynn, A. A. Gewirth, *J. Raman Spectrosc.* **2002**, 33, 243–251; b) H. Liu, Q. Yang, *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 11961–11967; c) L. Lu, G. Sun, H. Zhang, H. Wang, S. Xi, J. Hu, Z. Tian, R. Chen, *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 1005–1009.
- [10] a) L. Guerrini, E. Lopez-Tobar, J. V. Garcia-Ramos, C. Dominigo, S. Sanchez-Cortes, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 3174–3176; b) Z.-Q. Tian, B. Ren, J.-F. Li, Z.-L. Yang, *Chem. Commun.* **2007**, 3514–3534.
- [11] a) W. Xie, C. Herrmann, K. Koempe, M. Haase, S. Schluecker, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 19302–19305; b) K. N. Heck, B. G. Janesko, G. E. Scuseria, N. J. Halas, M. S. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 16592–16600.
- [12] a) P. C. Lee, D. Meisel, *J. Phys. Chem.* **1982**, 86, 3391–3395; b) C. Engelbrekt, K. H. Sørensen, T. Lübcke, J. Zhang, Q. Li, C. Pan, N. J. Bjerrum, J. Ulstrup, *ChemPhysChem* **2010**, 11, 2844–2853.
- [13] V. Joseph, M. Gensler, S. Seifert, U. Gernert, J. P. Rabe, J. Kneipp, *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 6859–6865.
- [14] Z.-Q. Tian, Z.-L. Yang, B. Ren, J.-F. Li, Y. Zhang, X.-F. Lin, J.-W. Hu, D.-Y. Wu, *Faraday Discuss.* **2006**, 132, 159–170.
- [15] L. Chen, X. Han, J. Yang, J. Zhou, W. Song, B. Zhao, W. Xu, Y. Ozaki, *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, 360, 482–487.
- [16] a) S. K. Ghosh, M. Mandal, S. Kundu, S. Nath, T. Pal, *Appl. Catal. A* **2004**, 268, 61–66; b) Y. Khalavka, J. Becker, C. Sönnichsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 1871–1875; c) N. Pradhan, A. Pal, T. Pal, *Colloids Surf. A* **2002**, 196, 247–257; d) S. Wunder, F. Polzer, Y. Lu, Y. Mei, M. Ballauff, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 8814–8820.
- [17] S. Saha, A. Pal, S. Kundu, S. Basu, T. Pal, *Langmuir* **2010**, 26, 2885–2893.
- [18] a) Y.-F. Huang, H.-P. Zhu, G.-K. Liu, D.-Y. Wu, B. Ren, Z.-Q. Tian, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 9244–9246; b) B. Dong, Y. Fang, X. Chen, H. Xu, M. Sun, *Langmuir* **2011**, 27, 10677–10682.
- [19] B. Dong, Y. Fang, L. Xia, H. Xu, M. Sun, *J. Raman Spectrosc.* **2011**, 42, 1205–1206.
- [20] a) N. Matsuda, T. Sawaguchi, M. Osawa, I. Uchida, *Chem. Lett.* **1995**, 24, 145–146; b) N. Matsuda, K. Yoshii, K. Ataka, M. Osawa, T. Matsue, I. Uchida, *Chem. Lett.* **1992**, 1385–1388.
- [21] B. O. Skadtchenko, R. Aroca, *Spectrochim. Acta Part A* **2001**, 57, 1009–1016.
- [22] R. A. Alvarez-Puebla, D. S. Dos Santos, R. F. Aroca, *Analyst* **2004**, 129, 1251–1256.
- [23] a) M. A. Mahmoud, B. Snyder, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, 1, 28–31; b) Y. Mei, Y. Lu, F. Polzer, M. Ballauff, M. Drechsler, *Chem. Mater.* **2007**, 19, 1062–1069.
- [24] K. Hanaya, T. Muramatsu, H. Kudo, Y. L. Chow, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1979**, 2409–2410.
- [25] Ö. Metin, S. Özkar, *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, 32, 1707–1715.
- [26] G. Chumanov, K. Sokolov, B. W. Gregory, T. M. Cotton, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 9466–9471.
- [27] V. Joseph, A. Matschulat, J. Polte, S. Rolf, F. Emmerling, J. Kneipp, *J. Raman Spectrosc.* **2011**, 42, 1736–1742.