

基于等离子体的新型光催化剂的合成及应用进展

周勇 曾颖敏 秦雨 柏安江 章家立*

(华东交通大学材料科学与工程学院 南昌 330000)

摘要 近年来,等离子体光催化剂由于其优异的光吸收和光催化性能,被研究者们认为是解决能源紧缺和环境污染问题的最理想候选者之一。本文从其催化机理进行探讨,按照催化剂的组成将等离子体光催化剂分类。最后对等离子体光催化剂在环境污染和能源等领域的应用进行综述,并对其未来发展方向提出了展望。

关键词 环境污染 等离子体 光催化剂 光吸收 贵金属

Progress in Syntheses and Applications of New Photocatalysts Based on Plasmon

Zhou Yong, Zeng Yingmin, Qin Yu, Bai Anjiang, Zhang Jiali*

(School of Materials Science and Engineering, East China JiaoTong University, Nanchang, 330000)

Abstract In recent years, plasmonic photocatalysts have been considered as one of the most ideal candidates to solve the problem of energy shortage and environmental pollution due to their excellent light absorption and photocatalytic properties. In this paper, the catalytic mechanism is discussed and the plasmonic photocatalysts are classified according to their composition. Finally, the applications of plasmonic photocatalysts in the fields of environmental pollution and energy are reviewed, and some prospects for the future development of plasmonic photocatalysts are put forward.

Keywords Environmental pollution, Plasmon, Photocatalyst, Light absorption, Noble metal

全球工业化和化石燃料的广泛使用不仅产生了环境污染和能源短缺问题,而且对生态系统、气候和人类健康造成了巨大的影响。在众多的解决方法中,光催化技术是一种清洁、安全、操作简易、成本低廉的绿色方法,可以利用太阳能实现污染物降解、分解水制氢^[1]。

TiO₂ 是目前光催化领域中最常见的半导体光催化剂之一^[2],但 3.2eV 的禁带宽度使其只有在紫外光驱动下才能发生光催化反应,严重限制了其应用。在各种影响因素中,可见光响应差和光生电荷分离效率低被认为是限制光催化效率的主要因素。因此,研发具有宽光吸收范围和高电荷分离效率的可见光响应新型光催化剂具有深远意义^[3]。

目前对光催化剂改性的方法主要有金属离子

掺杂、非金属离子掺杂和异质结的构建等,虽在一定程度上解决了光生电子-空穴对快速复合的问题,但仍无法有效提高太阳光的利用率^[4]。等离子体光催化剂是由具有局部等离子体共振(LSPR)的贵金属纳米粒子和半导体构成的新型催化剂^[5],由于其优异的光吸收和光催化性能而被人们广泛关注。Awazu 等^[6]首次通过制备 AgNPs@SiO₂ 核壳结构来降解亚甲基蓝,研究发现,Ag NPs 的 LSPR 效应显著改善了半导体光催化剂的活性。

近年来,人们对等离子体共振光催化剂的探索工作越来越重视,已经开发了各种等离子体共振光催化剂,并取得了重大进展。在本文中,针对当前国内外等离子体共振光催化剂的发展进行了综述,其中包括了其合成方法、机理、不同种类以

* 联系人,章家立 博士,教授,主要从事光电材料研究。E-mail: zhangjiali@163.com

国家自然科学基金项目(21865009)资助

2023-08-30 收稿,2023-11-06 接受

及应用领域。

1 等离子体共振光催化机理

在大部分光催化反应过程中,影响光催化效率的主要因素还是材料对光的吸收能力,由于材料的低吸收能力使得载流子难以扩散到反应的界面,最终限制了催化剂的催化性能。表面等离子体共振(SPR)可用于提高光吸收率,消除光吸收作为太阳能转换的限制因素。SPR是光子诱导的金属纳米结构表面附近自由电子的共振集体振荡,即金属纳米粒子表面的电子被激发并沿着粒子表面振荡,引起局部电场增强效应。当光子的频率与表面电子的固定频率相匹配时,耦合一种共振极化子,其对光子能量能产生很强的吸收作用^[7]。另外,在小尺寸的金属纳米颗粒中,大部分等离子体激元在被光激发后会快速通过非辐射衰减的途径产生大量高能电子-空穴对,等离子体激元诱导产生的热电子可以用于引发一系列化学反应。因此,半导体光催化剂加入等离子体金属纳米颗粒一方面可以通过改善电荷转移来提高光催化效率,另一方面可通过增强太阳光的吸收来加快光催化反应速率。

与其他掺杂半导体光催化剂相比,等离子体共振光催化剂除了利用其传导电子可以在入射光照射下发生相干振荡,促进电子-空穴对的形成外,贵金属等离子体共振效应还可以改善窄带隙光催化剂对可见光吸收和宽带隙光催化剂对紫外光的吸收,拓宽催化剂对光的吸收范围,提高对光的利用率。另外,与半导体结合后形成的肖特基势垒提高了电子-空穴对的分离,增强了光催化活性。此外,金属纳米粒子表面还能形成电子陷阱,在光催化时能捕获更多的光生电子,为光催化反应提供更多的活性位点。这些特点使得等离子体共振应用在以光吸收作为太阳能转换限制因素的光催化方面具有非常大的优势。

2 等离子体光催化剂分类

等离子体光催化剂主要由能够产生等离子体共振的贵金属纳米粒子或具有SPR效应的材料和半导体光催化剂两部分组成。根据等离子体光催化剂的组成成分,目前大致可分为三类:(1)Ag@AgX基等离子体光催化剂,包括X=Cl、Br、I、PO₄³⁻等;(2)金属-半导体等离子体光催化剂,其中包括单金属和双金属等离子体光催化剂;(3)

非金属基等离子体光催化剂。

2.1 Ag@AgX 等离子体光催化剂

除了贵金属纳米粒子具有LSPR效应外,其他有些材料也具有类似特点,其中以Ag@AgX基为主。Ag@AgX(X=Cl,Br,I,PO₄³⁻等)是目前研究最多的等离子体光催化剂^[8,9]。与由Ag或Au NPs与半导体材料复合而成的等离子体光催化剂相比,Ag@AgX体系中的Ag NPs主要来源于含Ag化合物的光还原或化学还原过程,该复合能导致Ag NPs与载体之间接触更加紧密,利于提高电荷分离效率。

在各种银基化合物中,卤化银是研究最多的载体材料^[9]。银基半导体是很好的感光材料,在光照的条件下会产生Ag纳米粒子。Ag纳米粒子与光相互作用会产生等离子体共振效应,不仅增加电子-空穴对,而且会扩宽光吸收范围,最终达到改善光催化性能。2008年,Wang等^[10]通过离子交换法在AgBr上沉积Ag,结果发现光催化活性有了显著的提高。从此,引发了Ag@AgX等离子体光催化剂的研究热潮。Kakuta等^[11]直接采用光还原,连续光照射AgBr,其部分被还原成Ag NPs,大部分AgBr不被破坏,因为Ag⁰能起到电子陷阱的作用,阻止AgBr的进一步还原。为了证实原位生长能有效地提高光催化效率,Yang等^[12]通过简单的原位离子交换方法合成了AgI/AgVO₃纳米复合材料。原位生长在AgVO₃表面的AgI促进了紧密的界面接触,使得Ag/AgI/AgVO₃形成Z型结构,其中Ag纳米粒子作为电荷迁移桥,具有改善光催化氧化还原性能。

另外,为了进一步改善光催化效率,通常采用与能带结构适当的半导体载体复合,以调控其能带结构^[13]。与窄带隙半导体复合,能改善对可见光的捕获,提高界面电荷转移能力。Cheng等^[14]报道了一种新型Ag/AgBr/BiOBr复合材料,研究表明,BiOBr的能带比Ag/AgBr的低,有利于电子从Ag/AgBr转移到BiOBr上,促进光生电子空穴对的分离。BiOBr纳米片不仅可以与Ag原位离子交换提供反应位点,而且还能充当隔板作用避免AgBr NPs聚集。

此外,等离子体光催化剂的形貌对光催化性能也有重要影响。光催化反应是一种表面反应,在很大程度上依赖于光催化剂表面反应位点的数目。Wang等^[15]通过控制前驱体的合成,制备出了多种形貌的Ag@AgCl,其中有棒状、不规则球

状和空心球等结构,结果显示空心球型结构的催化剂比表面积更大,且有更好的光催化活性。制备 Ag@ AgX 基等离子体光催化剂的方法有离子交换法、静电纺丝、双喷射法、声化学处理等。迄今为止,已经成功制备了纳米线、纳米或微立方体、微球和多孔结构等多种形态的 Ag@ AgX 基等离子体光催化剂^[16]。

2.2 金属-半导体等离子体光催化剂

金属-半导体等离子体光催化剂是一种利用金属和半导体之间的界面效应来增强催化性能的新型催化剂^[17]。相比传统的纯半导体催化剂,金属-半导体等离子体光催化剂具有更高的光吸收率和更短的电荷迁移距离。根据催化剂中贵金属的组成不同,可将金属-半导体等离子体光催化剂分为单贵金属等离子体光催化剂和双金属等离子体光催化剂两类。

2.2.1 单贵金属等离子体光催化剂

单贵金属等离子体光催化剂是由单贵金属纳米粒子和半导体直接复合的光催化剂^[18]。由于贵金属纳米粒子的 LSPR 现象,在特定波长下吸收光子能量,并将其传递到相邻的半导体颗粒上,从而扩展光吸收范围。Ag 和 Au 分别具有紫外和可见光的 LSPR,是研究最多的贵金属,被广泛用于制备各种等离子体光催化剂^[19]。首次报道的等离子体光催化剂是通过将一层二氧化硅包封的 Ag 纳米颗粒沉积在 TiO₂ 薄膜上而制成^[2]。

金属纳米粒子在金属-半导体等离子体光催化剂中起着增强光吸收和活化反应物的作用。Pan 等利用 ZrO₂ 和 SiO₂ 负载 Au 纳米颗粒,在可见光照射下对甲醛的分解具有很好的活性,同时也发现 Au/ZrO₂ 在硝基苯光还原为偶氮苯方面具有很好的选择性。他们认为金纳米粒子的 LSPR 效应增强了对可见光能量的吸收^[20]。

在金属-半导体等离子体光催化剂中,等离子体诱导产生的热电子可以通过界面的肖特基势垒注入到半导体的 CB 中,驱动光催化氧化还原反应。Bian 用一种简单的浸渍方法成功地在 TiO₂ 中上负载了 Au NPs。LSPR 诱导的热电子从 Au NPs 注入 TiO₂ 中,从基面定向迁移到板状 TiO₂ 纳米晶体的边缘。这种各向异性的电子流显著地延缓了 Au NPs 中热载流子的再结合,有效地提高了可见光驱动的光催化降解有机污染物^[21]。Liu 等^[22]采用水相阳离子交换法促进的非外延生长,制备了具有可控形状和独特原子组织界面的 Au

@ MS (M = Cd, Zn) 核壳结构。由于界面结构优化,Au@ MS 注入的热电子(估计量子产率为约 48%)能够促进等离子体增强光催化。另外,Au NPs 的负载量和粒径大小对光催化活性也会产生一定的影响。Qian 等^[13]利用 P25 负载 Au NPs,制备了负载不同大小 Au NPs 的 Au/TiO₂ 复合材料,研究表明 Au NPs 的大小决定了电子转移的效率,可以通过改变 Au NPs 的大小调节转移电子的还原电位,从而影响光催化活性。

2.2.2 双金属等离子体光催化剂

提高催化效率一直是光催化反应追求的目标,但在单贵金属等离子体光催化剂中还存在金属与半导体之间的电子传递效率低的问题,因此,研究者又提出了双金属或者多金属与半导体复合方式,以促进电子空穴对的分离^[23]。两种金属之间的耦合可以产生优异的光学性质^[24]。引入的金属可以是一种等离子体给体或功能催化剂,由于两种金属的强等离子体激元耦合,可以有效增强多金属对光的俘获。另一方面,多金属的局域电场大大增强,有利于热电子的产生和电子空穴对的分离^[18]。

Zhai 等^[24]利用 Au-Ag 双金属纳米粒子通过简单的光沉积方法来修饰 ZnO 纳米棒。研究了不同 Au-Ag 双金属纳米粒子含量催化剂对乙烯氧化速率,结果表明,以 0.8(wt)% Au-Ag 共修饰的 ZnO 表现出最佳的光催化活性。Au-Ag 双金属等离子体的协同作用不仅增强了光俘获,而且能使载流子快速地分离。Zhang 等^[25]研究了核壳纳米晶((Au@ Ag)@ Au)作为 TiO₂ 的光敏剂催化氧化 2-丙醇,其活性比 Au/TiO₂ 高约 15 倍,结果表明,LSPR 和有效电子注入 TiO₂ 促进了氧化还原反应。

2.3 非金属基等离子体光催化剂

除了传统的贵金属纳米粒子外,近年来研究者们在一些掺杂半导体和金属氧化物纳米晶体中也发现了 LSPR 现象,这为设计新型低成本等离子体光催化剂提供了可能^[26]。这些材料通过掺杂引入高密度的自由电荷载流子,以实现可见光和近红外区域的强吸收效应。

Cheng 等^[27]首次报道了一种具有 LSPR 特性的片状 MoO_{3-x} 材料。该材料能在很宽的范围内表现出强烈的吸收,并且在可见光下极大地提高了 NH₃BH₃ 产氢效率。他们认为这一结果归因于局部表面等离子体共振。非金属材料表面等离

子体共振也能有效地促进光催化反应。

表面缺陷可以提高半导体中载流子的密度,最终引起局部表面等离子共振现象,这有利于增强催化剂的光吸收能力和提高电荷转移效率^[28]。Ren 等^[22]将缺陷限制在 $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ 纳米片中,内部的结构完美保持。结果显示, $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ 纳米片中表面缺陷产生的 LSPR 效应加快了电荷分离效率,还增加了活性位点。

随着研究的不断深入,非金属基等离子体光催化剂有望在能源开发和环境保护等方面获得更多绿色、可靠、高效的光催化应用。

3 等离子体光催化剂的应用

由于等离子体不仅可以增强对光的吸收能力,同时还可以提高电荷转移效率,因此,在环境污染和能源方面越来越受到人们的重视,在实际中具有广泛应用。

3.1 污染物降解

随着工业的高速发展,大量的有机污染物被释放到水体中。光催化是一种绿色处理技术,可以直接利用太阳能将水体中的有机污染物转化为 CO_2 和 H_2O 。

Lu 等^[29]将 Au NPs 固定在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 表面,在可见光下光催化降解异丙醇,结果表明,2% Au/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的光催化效率最高,为 0.01151%/min,是纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的 2.4 倍,等离子体的引入除了增强对可见光的吸收,同时也促进了电荷转移,进而提高了光降解效率。

Yao 等^[30]以 HAuCl_4 为金源,采用乙醇回流法制备 Au@ $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 核-壳纳米结构,通过降解有机物来研究光催化剂的光学活性。研究表明,除了核壳结构保护金属芯免受腐蚀外,Au NPs 等离子体对于提高催化剂的催化活性具有非常重要的作用,因此,该催化剂在降解有机污染物时表现出了优异的催化活性。为了进一步证实核壳结构在降解有机污染物时可有效改善催化剂寿命,Yi 等^[31]通过调节 Au NPs 上的表面电荷密度,以克服 ZnO 和 Au 之间的润湿性,在室温下合成了 Au@ZnO 核壳结构光催化剂。结果显示,复合催化剂不仅比任何单组份更有效地降解有机污染物,而且经过 15 次循环后也能保持其高效催化活性。

3.2 制氢

随着化石燃料能源的逐渐枯竭和人们对环保的重视,绿色可再生能源变得越来越重要。氢被

认为是一种最清洁的交通能源。光催化裂解水制氢是一种将太阳能转化为化学能的方法,提高催化剂的催化效率是改善产氢的关键步骤。

Juan 等^[32]开发了一种高活性的 CdS@Au 等离子体卫星纳米复合催化剂,有效促进了可见光照下水还原制氢反应。由于等离子体 Au 的 SPR 效应,该催化剂的光催化活性比仅使用纯 CdS 高 400 倍以上。此外,Au NPs 尺寸对催化剂的活性也有较大的影响,研究发现,在可见光照射下,其中 16nm Au NPs 可获得 $6385\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 的光催化产氢率。为进一步改善催化剂的催化效率,Fang 等^[33]设计了一种三元结构,将 CdS 纳米粒子修饰在 Au@ TiO_2 核壳结构外表面,核心 Au NPs 没有被 TiO_2 纳米晶壳完全覆盖,因此可以作为内部质子还原制氢的活性共催化剂。结果表明,与 CdS-TiO_2 和 Au@ TiO_2 等二元结构相比,该三元 Au@ TiO_2 -CdS 结构的可见光驱动光催化 H_2 生成活性显著提高。三元异质结构能够更好地传递电子,三者形成的异质结可以产生更多的电子空穴对,最终达到改善催化效率。

3.3 CO_2 还原

伴随着经济的快速发展和能源消耗的不断增长,大量的 CO_2 排放到大气中,导致全球变暖。为了解决这问题,光催化反应被认为是目前理想的方案。在太阳光的驱动下将 CO_2 转化为可再生的碳氢燃料,实现物质的有效循环。等离子体光催化剂因其优异的可见光吸收性能和高效的光催化活性,常常用于 CO_2 的转化。

Chen 等^[34]通过静电相互作用成功地在 PPF-3 纳米片上负载了 Au NPs,充分利用了 Au NPs 等离子体可以增强对光吸收,最终达到高效的 CO_2 的转化。Tahir 等^[35]通过简单的水热和光沉积方法在 TiO_2 纳米线 (TiO_2 NWs) 上负载等离子体 Au/Ag 合金 NPs,由于 LSPR 激发,表现出对可见光的强吸收,等离子体 Au/AgNPs 共修饰的 TiO_2 NWs,显著增强了 CO_2 还原为 CO 的光活性。

4 结论与展望

光催化技术在解决能源和环境问题方面具有很大应用前景,在世界范围内引起了越来越多的关注。在过去的 40 年里,光催化剂得到了迅速的发展,各种各样的光催化剂被开发出来。

尽管如今光催化领域取得了很大的突破,但光催化反应的实际效率仍然较低,光催化剂的进

一步产业化和商业化还需要不懈的探索。该领域未来的研究工作可能集中在以下几个方面。目前,应继续努力探索制备简便、经济、环境友好的高性能等离子体光催化剂。其次,寻找新的等离子体材料和功能半导体形成有效的异质结是重点研究目标之一。第三,等离子体增强光催化活性的机理有待进一步系统研究。同时,优化结构和电荷转移的理论计算和建模方法也应得到更多的重视。进一步的理论研究有助于更好地理解光催化剂的电荷和能量转移动力学,从而指导高质量光催化剂的设计。

参 考 文 献

- [1] Qiu X, Zhang Y, Zhu Y, et al. *Adv. Mater.*, 2021, 33 (6): 2001731.
- [2] Seh Z W, Liu S, Low M, et al. *Adv. Mater.*, 2012, 24 (17): 2310~2314.
- [3] Wu J, Zheng W, Chen Y. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, 2022, 33: 100580.
- [4] Ye Z, Nikiforov A, et al. *Chem. Eng. J.*, 2021, 407: 126280.
- [5] Weltmann K D, Kolb J F, Holub M, et al. *Plasma Process. Polym.*, 2019, 16(1): 1800118.
- [6] Awazu K, Fujimaki M, Rockstuhl C, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130(5): 1676~1680.
- [7] Bertagna Silva D, Buttiglieri G, Babić S. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2021, 28: 103~120.
- [8] Chang Y, Cheng Y, Feng Y, et al. *Nano Lett.*, 2018, 18 (2): 886~897.
- [9] Verma P, Kuwahara Y, Mori K, et al. *Bull. Chem. Soc. JPN*, 2019, 92(1): 19~29.
- [10] Wang P, Huang B, Zhang X, et al. *Chem. Eur. J.*, 2009, 15(8): 1821~1824.
- [11] Kakuta N, Goto N, Ohkita H, et al. *J. Phys. Chem. B*, 1999, 103(29): 5917~5919.
- [12] Wang X, Yang J, Ma S, et al. *Catal. Sci. Technol.*, 2016, 6(1): 243~253.
- [13] Qian K, Sweeny B C, Johnston-Peck A C, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136(28): 9842~9845.
- [14] Cheng H, Huang B, Wang P, et al. *Chem. Commun.*, 2011, 47(25): 7054~7056.
- [15] Wang P, Huang B, Lou Z, et al. *Chem. Eur. J.*, 2010, 16 (2): 538~544.
- [16] Wang D, Duan Y, Luo Q, et al. *Desalination*, 2011, 270 (1-3): 174~180.
- [17] Ma L, Yang D J, Luo Z J, et al. *J. Phys. Chem. C*, 2016, 120(47): 26996~27002.
- [18] Sakono N, Omori K, Yamamoto K, et al. *Anal. Sci.*, 2020, 36(1): 61~65.
- [19] Yang K, Yao X, Liu B, et al. *Adv. Mater.*, 2021, 33 (50): 2007988.
- [20] Pan Y, Yan G, Kong D, et al. *Langmuir*, 2012, 28(14): 6045~6051.
- [21] Bian Z, Tachikawa T, Zhang P, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136(1): 458~465.
- [22] Liu J, Feng J, Gui J, et al. *Nano Energy*, 2018, 48: 44 ~52.
- [23] Li Y, Zhang B P, Zhao J X. *J. Alloys Compd.*, 2014, 586: 663~668.
- [24] Zhai H, Wang P, Zhang Q, et al. *Appl. Catal. A*, 2018, 107: 2411~2502.
- [25] Kamimura S, Miyazaki T, Zhang M, et al. *Appl. Catal. B*, 2016, 180: 255~262.
- [26] Vu N N, Kaliaguine S, Do T O. *ChemSusChem*, 2020, 13 (16): 3967~3991.
- [27] Cheng H, Kamegawa T, Mori K, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, 53(11): 2910~2914.
- [28] Ren K, Yin P, Zhou Y, et al. *Small*, 2017, 13 (36): 1700867.
- [29] Lu M, Wang W, Zhao W, et al. *J. Phys. D*, 2018, 52(9): 095501.
- [30] Yao C, Zhu J. *J. Brazil. Chem. Soc.*, 2020, 31: 589 ~596.
- [31] Sun Y, Sun Y, Zhang T, et al. *Nanoscale*, 2016, 8(20): 10774~10782.
- [32] Xu J, Yang W M, Huang S J, et al. *Nano Energy*, 2018, 49: 363~371.
- [33] Fang J, Xu L, Zhang Z, et al. *ACS Appl. Mater. Interf.*, 2013, 5(16): 8088~8092.
- [34] Chen L, Wang Y, Yu F, et al. *J. Mater. Chem. A*, 2019, 7(18): 11355~11361.
- [35] Tahir M, Tahir B, Amin N. *Appl. Catal. B*, 2017, 204: 548 ~560.