

# 等离子激元效应促进的光催化分解水制氢

罗志斌<sup>✉</sup>, 王小博, 裴爱国

(中国能源建设集团广东省电力设计研究院有限公司, 广州 510663)

**摘要:** [目的] 利用光催化分解水的方式直接将太阳能转化并存储为氢气的化学能, 是发展清洁能源促进低碳经济的有效途径。文章围绕等离子激元效应对光催化分解水制氢的促进机理进行综述, 以推进其产业化应用。[方法] 阐释了等离子激元效应在光催化分解水反应过程中的微观机制, 分析了等离子激元粒子在增强太阳光的吸收能力、拓展吸收光谱的响应范围、促进光生电子空穴的分离、提升光生载流子的热力学能、以及提供光催化反应活性中心等方面发挥的重要作用。[结果] 通过总结当前等离子激元效应促进光催化分解水制氢的研究进展, 浅析了目前存在的问题, 并对该领域的未来发展趋势进行了展望。[结论] 基于等离子激元效应在太阳能生产燃料中的巨大应用潜力, 不同学科背景的相关学者协同合作, 对影响光催化剂效率和寿命的各项决定性因素积极研发攻关, 将促进该技术领域获得重要突破。

**关键词:** 光催化分解水制氢; 等离子激元效应; 光催化剂; 载流子高效利用

中图分类号: TK91; P754.1

文献标志码: A

文章编号: 2095-8676(2020)02-0020-08

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



## Plasmonic Effect Promoted Solar Water Splitting for Hydrogen Production

LUO Zhibin<sup>✉</sup>, WANG Xiaobo, PEI Aiguo

(China Energy Engineering Group Guangdong Electric Power Design Institute Co., Ltd., Guangzhou 510663, China)

**Abstract:** [Introduction] One of the most appealing way to develop clean energy and promote a low-carbon economy is by directly converting sunlight into storable chemical energy as hydrogen via solar water splitting. This paper summarizes the mechanistic understanding of plasmonic enhancement for photocatalytic water splitting to promote its practical application. [Method] A great deal of attention has been focused on the specific mechanism about the plasmonic effect during the photocatalytic water splitting reaction process, demonstrating the significant roles of plasmonic particles in enhancing sunlight absorption, exploiting entire solar spectrum, promoting photogenerated charge separation, increasing thermodynamic energy of charge carriers, as well as providing active sites for water splitting. [Result] The recent advances and prospects for future developments regarding the promotion of plasmonic effect on solar water splitting for hydrogen production has been presented. [Conclusion] Based on the plasmonic solar water splitting, great efforts on increasing the efficiency and stability of the photocatalysts are needed from researchers with different disciplines to make breakthroughs.

**Key words:** photocatalytic water splitting for hydrogen production; plasmonic effect; photocatalyst; efficient charge carrier utilization

## 0 前言

太阳能是一种取之不尽用之不竭的绿色新能源, 它是取代传统化石燃料满足人类社会能源需求的理想选择。太阳辐照在地球上一小时的能量就能够满足地球一年所需要的总能耗。如果太阳能可以

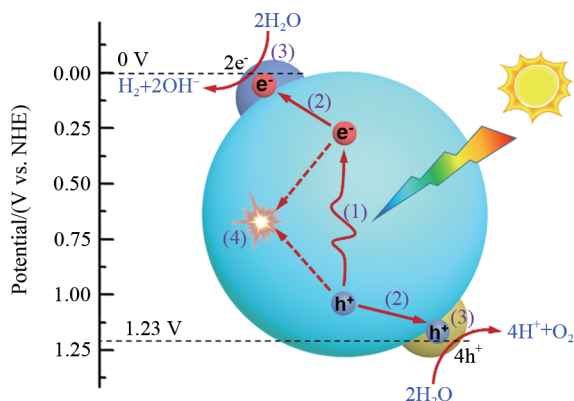
得到充分利用, 不仅能够缓解当前世界面临的能源危机, 而且能解决使用化石燃料带来的环境污染和生态破坏问题<sup>[1]</sup>。

氢气的燃烧热值高, 既是优良的能量载体, 又是重要的工业原料。将太阳光的能量通过分解水产生氢气, 转化成化学能储存起来, 是极具发展前景的太阳能利用路径, 并且能解决太阳能昼夜交替和季节性变化的不连续性。自从1972年日本科学家

Fujishima 和 Honda 报道了利用二氧化钛 ( $\text{TiO}_2$ ) 进行光电催化分解水产生氢气和氧气以来, 光催化分解水制氢的研究领域受到了广泛的关注<sup>[2]</sup>。

## 1 光催化分解水的基本机制

半导体材料是太阳光催化分解水制氢的核心催化介质。基于众多科学家的研究成果, 光催化分解水的基本过程已经明确, 涵盖三个基本步骤 (图 1): (1) 半导体催化剂对太阳光的吸收以及电子空穴的激发; (2) 空间分散的电子空穴分别到催化剂表面的迁移; (3) 光生载流子在催化剂表面进行的氧化还原反应 (电子迁移到催化剂表面的析氢活性位点/析氢助催化剂上, 发生水分子的还原反应生成氢气; 空穴迁移到催化剂表面的析氧活性位点/析氧助催化剂上, 发生水分子的氧化反应生成氧气。); (4) 在以上各个步骤中, 都伴随着光生电子空穴的复合损失<sup>[3]</sup>。太阳光催化分解水制氢的本质, 就是利用光子的能量驱动高能耗的化学过程, 将光能以化学键能的形式储存起来。



注: NHE: Normal Hydrogen Electrode; pH = 0。

图 1 光催化分解水反应过程的示意图

Fig. 1 Schematic illustration of reaction processes during photocatalytic water splitting

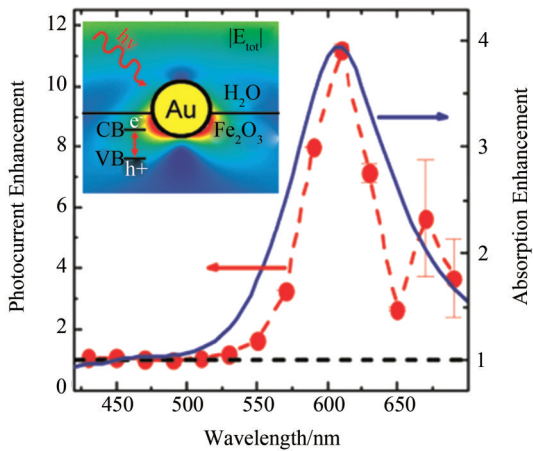
发展光催化制氢技术的关键在于开发高效的光催化剂, 提高光生载流子的利用效率。目前, 对于提升光催化剂制氢效率, 主要的研究工作包括以下几个方面内容: (1) 从源头上增强半导体材料对太阳光的吸收, 促进光生载流子的产生; (2) 在光生载流子的迁移过程中, 抑制光生载流子的复合, 提高其寿命; (3) 当光生载流子到达催化剂介质的表面时, 加速其表面的反应动力学, 促进光生载流子向氢气和氧气产物的转化<sup>[4]</sup>。

## 2 等离激元效应对光催化反应的促进作用

近年, 大量的研究结果表明, Au、Ag、Cu 等金属及其合金的纳米颗粒, 经特定波长的入射光电场可以诱导其自由电子产生集体式的振荡运动, 促使其在远大于几何截面空间范围内富集和吸收光子, 电子的能量和颗粒周边的局域电场会得到显著增强, 这一现象称为等离激元效应, 而这些具有等离激元响应的纳米颗粒称为等离激元纳米粒子<sup>[5]</sup>。不同材料的等离激元粒子所需的激发光波各不相同, 同种材料粒子也会随着其形状、尺寸、表面化学性质、粒子间距以及所处环境的介电性质等改变其激发光波<sup>[6]</sup>。等离激元效应可以在以下几个方面, 提高半导体材料的太阳光催化分解水制氢转换效率: (1) 增强太阳光的吸收能力, 即从源头上增加光生载流子的激发数量; (2) 提升光生载流子的分离效率, 即降低载流子激发、迁移和反应等各阶段的复合损失; (3) 加速催化剂表面的反应动力学, 即促进氢气和氧气产物的生成。

### 2.1 增强太阳光的吸收能力

尽管抵达地球的太阳光总量巨大, 但是其辐照强度却很小, 一平方厘米面积上一秒钟仅有 100 毫瓦 ( $\sim 10^{17}$  个光子)。太阳光的捕获是光催化反应的先决步骤, 半导体催化剂吸收的太阳光越多, 能够激发产生的载流子数量就越多。然而, 大多数半导体材料中, 载流子的传输距离都极短 (几纳米到几十纳米), 半导体材料的尺寸或厚度越大, 越不利于载流子从内部扩散到表面。为了降低载流子在传输过程中的复合损失, 通常会减小半导体材料的尺寸和厚度。由于光对半导体的透射深度远大于其载流子的扩散距离, 随着半导体材料尺寸和厚度的减小, 其对光的吸收效率也会随之降低。Thomann 等人以氧化铁 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 和金属 Au 颗粒作为研究模板, 通过对比 Au 颗粒在  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  上不同负载形式产生的光电流增量, 以及全场电磁仿真模拟的结果, 证实了 Au 金属纳米结构的等离激元共振效应, 可以增强电极表面固液界面的太阳光吸收 (图 2)。这种情况下激发的载流子分布在催化剂的表面, 可以快速转移到活性位点上参与分解水反应。此外, 还确认了等离激元金属粒子能够与高折射率的光催化材料耦合, 产生多层干涉效应, 促进光的多次反射, 起到充当光能聚焦器的作用, 增大附近局域的光照强度<sup>[7]</sup>。



注：纵坐标的单位为倍数。

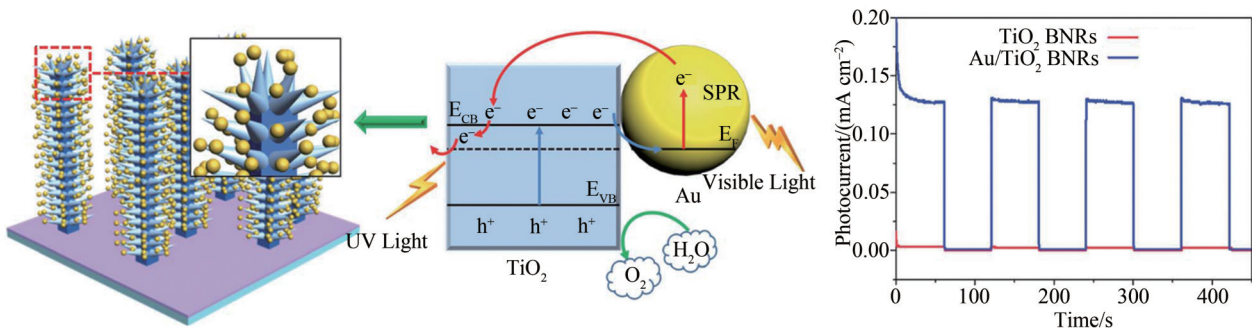
图2 测量光电流(红色符号)和模拟吸收增强光谱(蓝色实线)显示 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 电极上Au颗粒的增强效应(插图是 $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的电磁场模拟示意)

Fig. 2 Measured photocurrent (red symbols) and simulated (solid blue lines) absorption enhancement spectra that show the beneficial effects of Au particles at the  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  electrode (inset: electromagnetic simulation of the  $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  structure)

## 2.2 拓展吸收光谱的响应范围

二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )、氧化锌( $\text{ZnO}$ )、钛酸锶( $\text{SrTiO}_3$ )等传统金属氧化物半导体, 载流子传输

性能好、价格低廉、对环境友好, 是理想的光催化材料, 然而其受限于禁带宽度的影响(禁带宽度 $E_g > 3.0 \text{ eV}$ ), 仅能利用太阳光谱中占比较少的紫外光( $< 5\%$ ), 导致其光催化分解水制氢的效率低下。等离子激元粒子在可见光区域内有很好的吸收性能, 可以用于拓展这些宽禁带材料在可见光区域的吸收。Gong 课题组将 Au 颗粒负载在  $\text{TiO}_2$  光电阳极上, 使在可见光区域没有响应的  $\text{TiO}_2$  获得了良好的可见光吸收能力(图3)。负载 Au 颗粒的分枝结构  $\text{TiO}_2$  电极( $\text{Au}/\text{TiO}_2$  BNRs)在可见光的条件下( $\geq 420 \text{ nm}$ ,  $100 \text{ mW cm}^{-2}$ )氧化水性能得到显著提升, 在  $1.5 \text{ V}$  相对于可逆氢电极( $1.5 \text{ V vs. RHE}$ )的偏压下, 光电流密度达到  $0.125 \text{ mA cm}^{-2}$  [8]。Li 的合作团队同样证实了负载 Au 纳米颗粒可以增强  $\text{TiO}_2$  的可见光吸收能力, 并且通过调控 Au 颗粒的形状和尺寸, 可以使负载 Au 颗粒的  $\text{TiO}_2$  电极的光电催化水氧化活性在整个紫外-可见光区域得到有效增强(图4)。通过负载混合 Au 纳米颗粒(Au NP)和纳米棒(Au NR),  $\text{TiO}_2$  电极的光电转化效率(IPCE)数值在全光谱范围内( $300\sim 800 \text{ nm}$ )得到显著提高 [9]。



(1) Au颗粒和 $\text{TiO}_2$ 在可见光和紫外光照射下的电荷转移机制

(2)  $\text{TiO}_2$  BNRs与 $\text{Au}/\text{TiO}_2$  BNRs在可见光( $\geq 420 \text{ nm}$ )与附加 $1.5 \text{ V}$  (vs. RHE)偏压下的斩波曲线

图3  $\text{Au}/\text{TiO}_2$ 在可见光和紫外光条件下的电荷行为和光电流特性

Fig. 3 Charge behavior in  $\text{Au}/\text{TiO}_2$  under illumination of visible and UV light

## 2.3 促进光生电子空穴的分离

光催化剂表面的氧化还原反应发生的时间尺度为亚纳秒~微秒( $10^{-10}\sim 10^{-6} \text{ s}$ )量级, 需要寿命更长的载流子来实现表面反应的发生。然而, 光生载流子的复合反应在亚皮秒~皮秒( $10^{-13}\sim 10^{-12} \text{ s}$ )的时间尺度内就开始进行。所以, 必须抑制或者延缓载流子的复合时间, 增长载流子的寿命, 使光催化分解水反应得以顺利进行。等离子激元粒子负载在光催化

剂表面, 可以发挥电子陷阱的作用, 减缓光生电子-空穴对的复合, 有利于光催化反应的进行, 从而提高反应效率。此外, 等离子激元粒子在催化剂表面能发挥等离子激元增强效应, 在等离子激元粒子和催化剂界面附近形成一个增强的局域电场, 有助于表面光生电子空穴对的分离, 这部分载流子相比于催化剂内部迁移出来的载流子, 能够更加快速抵达表面的活性位点参与分解水的反应, 降低了迁移过程

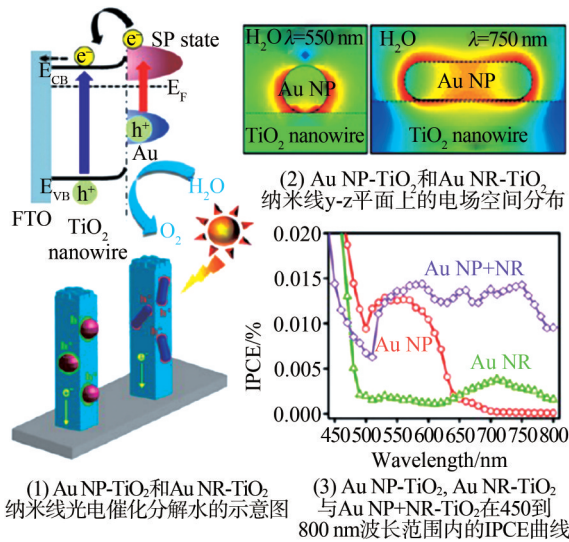


图 4 Au NP-TiO<sub>2</sub>和 Au NR-TiO<sub>2</sub>纳米线的光催化分解水示意图及其光电转化性能

Fig. 4 Schematic illustration of Au NP-TiO<sub>2</sub> and Au NR-TiO<sub>2</sub> nanowires for photoelectrochemical water splitting and their IPCE performance

中的损失。Linic 研究团队发现 Ag 立方体粒子负载在氮掺杂的 TiO<sub>2</sub> (N-TiO<sub>2</sub>) 上, 在宽波段的白光照射下, 复合催化剂的光电流密度表现出近似一级反应的特征, 表明其表面的光生空穴浓度与光照强度线性相关 (图 5)。结合时域有限差分 (FDTD) 模拟计算出的 Ag 立方体粒子周围的局部电场增强强度, 可以推断, Ag 颗粒表面的强电场能够促进光生电子空穴对的产生和分离, 并且快速参与水分解反应<sup>[10]</sup>。

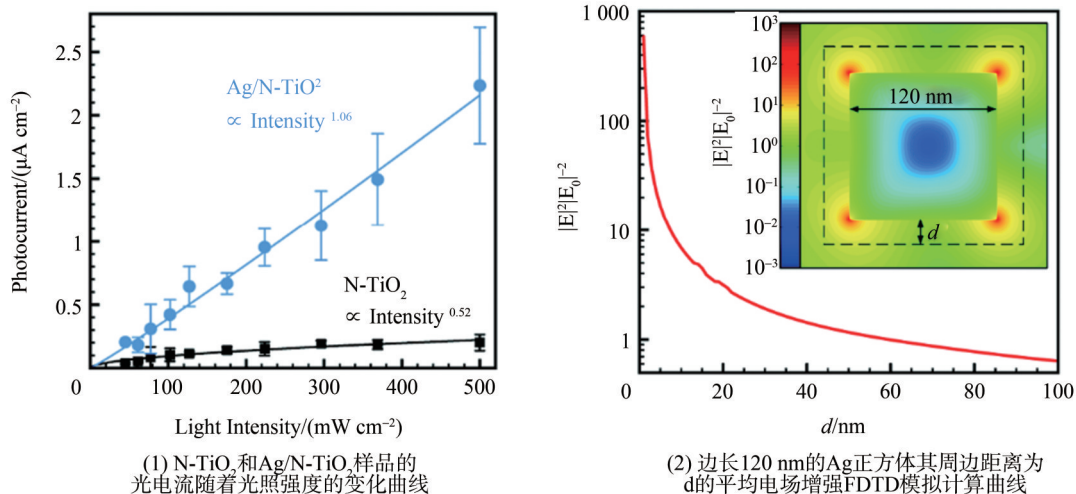


图 5 等离激元效应对光生载流子行为的影响机制

Fig. 5 Mechanism of plasmonic effect on the behavior of photogenerated charge carrier

## 2.4 提升光生载流子的热力学能

等离激元粒子受到光激发之后, 产生的载流子具有较高的内能, 形成热电子和热空穴。当等离激元粒子与 n 型半导体 (电子型半导体, 自由电子浓度远大于空穴浓度的杂质半导体) 接触时, 热电子通过散射作用将能量传递给相邻能量较低电子, 使半导体局部电子的能量升高, 这部分获得能量的电子具备更高的活性参与水分子的还原反应。高能电子将能量分散给周围低能电子或高能电子转移扩散的行为称为热电子注入。而等离激元粒子与 p 型半导体 (空穴型半导体, 以带正电的空穴导电为主的半导体) 接触时, 能量的传递则通过热空穴进行, 形成热空穴注入, 同样也会使半导体局部的光生空穴具有更高的能量, 促进水分子氧化反应的进行。随着热电子的内能和动能降低, 其与周围声子的散射作用逐渐增强, 激发的等离共振则主要通过辐射衰减, 热电子将通过电子-声子的相互作用, 将能量传递给等离激元粒子表面的其它原子, 引起晶格的振动, 在等离激元粒子的表面以及与半导体催化剂的界面局部升温。温度的升高, 有利于氢气、氧气产物的脱附, 也加快了光催化反应的速率。Xia 等人报道了一种金属 Au 纳米棒结合二硫化钼 (MoS<sub>2</sub>) 纳米片的高效率制氢光催化剂 (图 6-1&2)。MoS<sub>2</sub> 纳米片析氢反应的增强主要得益于等离激元 Au 纳米棒的热电子注入, 有效增加了载流子的浓度, 使光电流密度提升到了原来的三倍<sup>[11]</sup>。Moskovits 课题组报道了利用 TiO<sub>2</sub> 和硼酸钴共同修

饰的 Au 纳米棒阵列 (Co-OEC/Au NR/TiO<sub>2</sub>) 用于光催化分解水反应。在紫外光照射下, 光电极的光电流约为 0.02 mA cm<sup>-2</sup>, 而在可见光的条件下, 光电流得到显著提升, 达到了 0.35 mA cm<sup>-2</sup> (图 6-3) [12]。他们在后续的研究报道中, 进一步对比 Co-OEC/Au NR/TiO<sub>2</sub>/Pt 结构电极在白光 (紫外光+可见

光) 和可见光照射条件下的光电流, 发现两者的区别并不明显 (图 6-4) [13]。由于 TiO<sub>2</sub> 仅具有紫外光的响应活性, 可以推测, 光催化反应过程中, Au 纳米棒通过等离激元效应产生的热电子能够注入 TiO<sub>2</sub>, 在 Pt 金属表面进行析氢反应, 而留在 Au 纳米棒的空穴则在产氧助剂的作用下快速进行水氧化产氧。

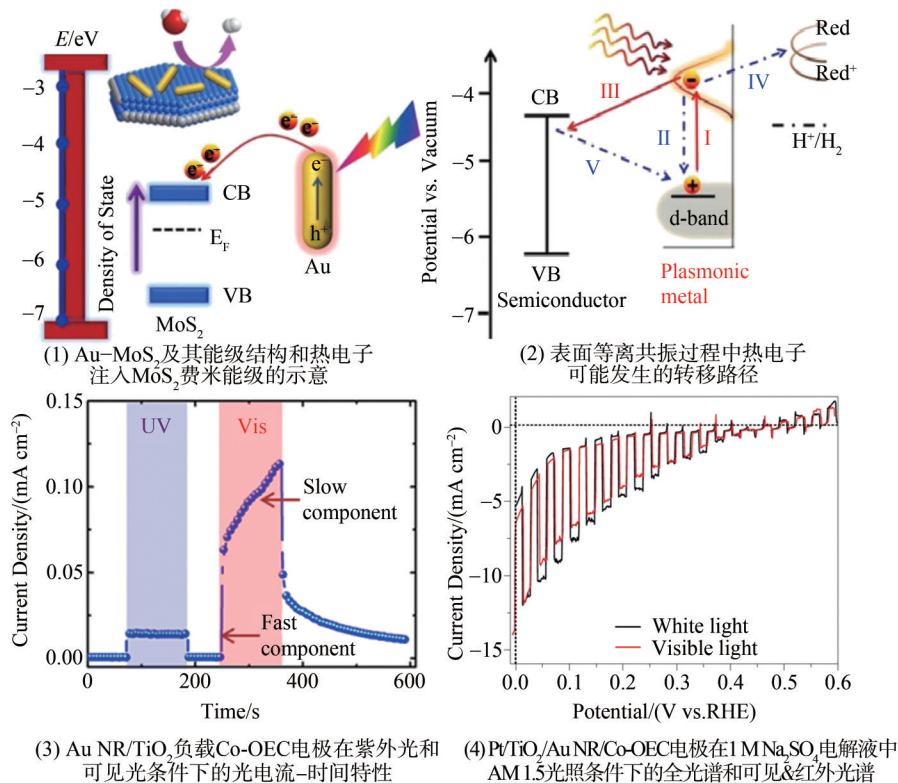


图 6 等离激元效应机理及其对光电流特性的促进作用

Fig. 6 Illustration of plasmonic effect and its promotion on photocurrent characteristics

## 2.5 提供光催化反应的活性中心

Au、Ag、Pt 等具备等离激元效应的纳米粒子, 也是光催化分解水的优良助剂, 它们都具有较大的功函数和较低的费米能级。当金属助剂负载在半导体催化材料上, 两者之间的界面会形成肖特基势垒, 该肖特基势垒在光催化反应的过程中, 有助于光生电子快速转移到金属表面, 促进了光生电子-空穴的分离。此外, 金属表面有利于氢气的形成和脱附, 加速光生电子转化过程, 从而提高催化剂的光催化产氢效率。1983 年, Bard 等人首先利用光沉积的方法将 Pt 金属颗粒负载在 TiO<sub>2</sub> 上, 有效地提高了 TiO<sub>2</sub> 的光催化分解水活性 [14]。等离激元粒子受到光激发之后, 热载流子会发生热注入的行为。负载在 n 型半导体材料上的等离激元粒子, 其热电子

会注入到半导体导带上, 发生水分子的还原反应, 余留在等离激元粒子中的空穴则转移到活性位点上, 进行水的氧化反应。同样地, 负载在 p 型半导体材料上的等离激元粒子, 其热空穴则注入到半导体的价带上, 发生水分子的氧化反应, 余留在等离激元粒子中的电子则转移到活性位点上, 进行水的还原反应。García 等人以 Au 颗粒 (1.5wt%) 负载在 P25 TiO<sub>2</sub> (Au/TiO<sub>2</sub>) 作为研究对象, 以 EDTA (乙二胺四乙酸) 作为电子供体牺牲剂, 研究其产氢性能 (图 7)。当 Au/TiO<sub>2</sub> 被能量大于 TiO<sub>2</sub> 禁带宽度的光子 ( $\lambda < 380$  nm) 激发时, TiO<sub>2</sub> 价带的电子便会跃迁到导带上, 而在价带上留下空穴。导带上的电子继续迁移到 Au 颗粒上, Au 颗粒作为电子缓冲器和活性位点进行水还原产氢, 价带上的空穴则会与 EDTA

反应。在 532 nm 的激光照射条件下, Au/TiO<sub>2</sub> 具有显著的可见光响应和良好的产氢性能, 而此波长的能量不足以激发 TiO<sub>2</sub>。Au 颗粒受到光激发之后, 电子将会从 Au 颗粒注入到 TiO<sub>2</sub> 的导带上, 进而还

原水分子产生氢气, 而在金颗粒上的空穴则会继续被 EDTA 电子供体消耗掉。通过上述控制实验, 证实了 Au 颗粒除了作为助催化剂参与析氢反应, 也发挥着光吸收的作用<sup>[15]</sup>。

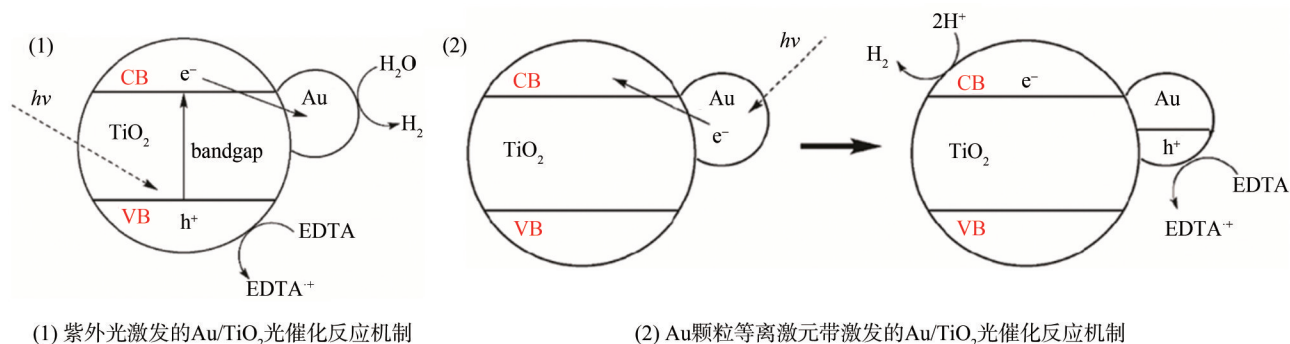


图 7 Au/TiO<sub>2</sub> 在紫外光或可见光激发下推测的光催化反应机制

Fig. 7 Proposed photocatalytic activity of Au/TiO<sub>2</sub> under UV or visible light excitation

### 3 影响等离子激元粒子性能的因素

材料的性质是影响等离子激元粒子光催化活性的首要因素, 其它重要影响因素还包括粒子的尺寸、形状、表面电荷、表面的吸附物种 (例如表面羟基)、结晶性、负载方式等。常见的等离子激元粒子负载方法有热还原、电还原、光电还原、磁控溅射、热蒸发等。除了等离子激元粒子本身的性质, 其与半导体的连接也与催化性能直接相关, 如晶格的匹配度、连接的紧密程度影响着两者之间的电荷传输性能。

### 4 结论

近年来, 针对等离子激元促进光催化分解水制氢的研究已经取得了重要的进展和成果 (表 1)。然而, 目前光催化剂的开发仍处于初级阶段, 要实现太阳能光催化制氢体系未来的商业化目标, 当前的发展道路仍充满挑战, 还需要加快等离子激元光催化剂的研发攻关, 实现进一步的突破, 并加快开展太阳能光催化制氢系统的研制以及尽快布局工程样机的示范项目。

表 1 等离子激元促进光催化分解水的代表性研究工作

Tab. 1 Representative investigations of plasmonic enhanced photocatalytic water splitting

半导体材料	等离子激元粒子	合成方法	实验条件	催化性能	参考文献
TiO <sub>2</sub> 纳米管	Au 纳米颗粒	光还原沉积	AM 1.5G, 1 M KOH	0.7 mA cm <sup>-2</sup> @ 1.0 V vs. RHE	A <sup>[16]</sup>
氮掺杂 TiO <sub>2</sub> 碗形纳米阵列	Au 纳米颗粒	电子束蒸发	AM 1.5G, 去离子水	637 μmol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	B <sup>[17]</sup>
三维 TiO <sub>2</sub> 纳米棒阵列	Au 纳米颗粒	磁控溅射	AM 1.5G, 1 M NaOH	2.69 mA cm <sup>-2</sup> @ 1.0 V vs. RHE	C <sup>[18]</sup>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 纳米片	Au 纳米颗粒	浸渍法	AM 1.5G, 1 M KOH	3.2 mA cm <sup>-2</sup> @ 1.23 V vs. RHE	D <sup>[19]</sup>
MoS <sub>2</sub> 纳米线	MoO <sub>3</sub> 薄膜	水热合成	300 W 氙灯光源+紫外滤光片, 0.5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	841.4 μmol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	E <sup>[20]</sup>
ZnO 海胆状结构	Pt 纳米颗粒	光还原沉积	300 W 氙灯光源, 0.4 M Na <sub>2</sub> S+Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	1.97 mmol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	F <sup>[21]</sup>
TiO <sub>2</sub> 反蛋白石结构	Au-Pt 纳米颗粒	光电还原沉积	1.5 倍 AM 1.5G, 1:9 乙醇水	134 mmol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	G <sup>[22]</sup>
CuSe 纳米片	Au-Pt 纳米颗粒	种子介导生长	300 W 氙灯光源+紫外滤光片, 0.35 M Na <sub>2</sub> S + 0.25 M Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	4.18 mmol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	H <sup>[23]</sup>
SrTiO <sub>3</sub> 纳米颗粒	Cu 纳米颗粒	光还原沉积	300 W 氙灯光源+紫外滤光片, 5:22 乙醇水	76.3 μmol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	I <sup>[24]</sup>

#### 4.1 挖掘廉价易得的等离子激元材料

低成本的“绿氢”是发展氢能产业的重要条件。目前, 等离子激元增强的光催化分解水制氢技

术, 采用的等离子激元粒子以 Au、Pt、Ag 等贵金属为主, 导致催化剂的成本也较高。所以, 开发低成本的等离子激元材料降低光催化分解水制氢成本是重

要的考虑方向。

#### 4.2 拓展光催化剂全光谱吸收

拓展催化剂的吸收光谱,以增强其对太阳光的吸收能力,可以有效提高催化剂的太阳光制氢转化效率。

#### 4.3 寻找因地制宜的能量来源

光催化制氢的能量来源于光,针对实际生产中的情况,投资项目所处地区的气候条件可能不理想,光照条件不充足。发掘其它能量来源,如废热蒸汽可以通过热辐射产生光波,或者直接联合光、电能源,电辅助光催化,提升催化反应的驱动力,加速分解水制氢效率。

#### 4.4 发展简便的负载方法

目前,常用的等离子激元纳米粒子负载方法有光还原沉积法、电还原沉积法、还原气氛热还原法、金属蒸发沉积法、磁控溅射沉积法等。根据不同的等离子激元纳米粒子和光催化材料之间的组合,具体的负载方法和成本各不相同,考虑有效、简便、低成本的负载方式,有助于降低实际生产过程中光催化剂的制备价格,从而节约生产成本。

#### 4.5 提高光催化剂效率

研究者们预测能够实现商业化的太阳能分解水制氢体系必须拥有不低于10%的太阳能转化效率<sup>[25]</sup>。通常,为了提高工业生产的效率,所选择的催化剂催化效率越高越好。材料的性质是影响等离子激元纳米粒子光催化活性的首要因素,其它重要影响因素还包括粒子的尺寸、形状、表面电荷、表面的吸附物种(例如表面羟基)、结晶性等。除了等离子激元粒子本身的性质,其与半导体的连接也与催化性能直接相关,如晶格的匹配度、连接的紧密程度影响着两者之间的电荷传输性能。

#### 4.6 增强光催化剂稳定性

光催化分解水反应属于吸热反应,可以在室温条件下进行。光催化剂在生产过程中虽然不会被消耗掉,但是实际的生产状况下,水中含有的杂质,尤其是硬水中 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 等离子的沉淀,在光催化剂表面形成水垢,阻碍光的吸收以及屏蔽发生反应的活性位点。另一方面,催化剂本身的化学稳定性较弱,随着反应的进行,自身发生氧化还原反应,而令其组分流失和催化能力减弱。催化剂失活之后,为了重新恢复催化剂的催化效率,需要对催化剂进行再生处理或者直接更换新的一批催化剂,这

些操作将会导致生产停顿,生产效率下降。因此,开发高稳定性、长使用寿命的光催化剂对于降低生产成本、提高生产效率具有重要的实际意义。

随着新型高效的等离子激元光催化剂不断开发和应用,以及相关理论研究的不断深入,光解水制氢体系的商业化进程将会不断提速。

#### 参考文献:

- [1] 潘英. 能源战略下的能源电力发展方向和碳排放问题[J]. 南方能源建设, 2019, 6(3): 32-39.  
PAN Y. Energy power development direction and low carbon emission under energy strategy [J]. Southern Energy Construction, 2019, 6(3): 32-39.
- [2] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. Nature, 1972, 238(5358): 37-38.
- [3] WALTER M G, WARREN E L, MCKONE J R, et al. Solar water splitting cells [J]. Chemical Reviews, 2010, 110(11): 6446-6473.
- [4] WANG Q, DOMEN K. Particulate photocatalysts for light-driven water splitting: mechanisms, challenges, and design strategies [J]. Chemical Reviews, 2020, 120(2): 919-985.
- [5] GELLE A, JIN T, DE LA GARZA L, et al. Applications of plasmon-enhanced nanocatalysis to organic transformations [J]. Chemical Reviews, 2020, 120(2): 986-1041.
- [6] LINIC S, CHRISTOPHER P, INGRAM D B. Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy [J]. Nature Materials, 2011, 10(12): 911-921.
- [7] THOMANN I, PINAUD B A, CHEN Z, et al. Plasmon enhanced solar-to-fuel energy conversion [J]. Nano Letters, 2011, 11(8): 3440-3446.
- [8] SU F, WANG T, LV R, et al. Dendritic Au/TiO<sub>2</sub> nanorod arrays for visible-light driven photoelectrochemical water splitting [J]. Nanoscale, 2013, 5(19): 9001-9009.
- [9] PU Y C, WANG G, CHANG K D, et al. Au nanostructure-decorated TiO<sub>2</sub> nanowires exhibiting photoactivity across entire UV-visible region for photoelectrochemical water splitting [J]. Nano Letters, 2013, 13(8): 3817-3823.
- [10] INGRAM D B, LINIC S. Water splitting on composite plasmonic-metal/semiconductor photoelectrodes: evidence for selective plasmon-induced formation of charge carriers near the semiconductor surface [J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(14): 5202-5205.
- [11] SHI Y, WANG J, WANG C, et al. Hot electron of Au nanorods activates the electrocatalysis of hydrogen evolution on MoS<sub>2</sub> nanosheets [J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137(23): 7365-7370.
- [12] LEE J, MUBEEN S, JI X, et al. Plasmonic photoanodes for

- solar water splitting with visible light [J]. *Nano Letters*, 2012, 12(9): 5014-5019.
- [13] MUBEEN S, LEE J, SINGH N, et al. An autonomous photosynthetic device in which all charge carriers derive from surface plasmons [J]. *Nature Nanotechnology*, 2013, 8(4): 247-251.
- [14] HOPE G A, BARD A J. Platinum/Titanium dioxide (Rutile) interface formation of ohmic and rectifying junctions [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1983, 87(11): 1979-1984.
- [15] GOMES SILVA C, JUAREZ R, MARINO T, et al. Influence of excitation wavelength (UV or visible light) on the photocatalytic activity of titania containing gold nanoparticles for the generation of hydrogen or oxygen from water [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(3): 595-602.
- [16] XU Z, LIN Y, YIN M, et al. Understanding the enhancement mechanisms of surface plasmon-mediated photoelectrochemical electrodes: a case study on Au nanoparticle decorated TiO<sub>2</sub> nanotubes [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2015, 2(13): 1500169.
- [17] WANG X, LONG R, LIU D, et al. Enhanced full-spectrum water splitting by confining plasmonic Au nanoparticles in N-doped TiO<sub>2</sub> bowl nanoarrays [J]. *Nano Energy*, 2016(24): 87-93.
- [18] LI H, LI Z, YU Y, et al. Surface-plasmon-resonance-enhanced photoelectrochemical water splitting from Au-nanoparticle-decorated 3D TiO<sub>2</sub> nanorod architectures [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(22): 12071-12079.
- [19] WANG L, HU H, NHAT TRUONG N, et al. Plasmon-induced hole-depletion layer on hematite nanoflake photoanodes for highly efficient solar water splitting [J]. *Nano Energy*, 2017(35): 171-178.
- [20] GUO S, LI X, REN X, et al. Optical and electrical enhancement of hydrogen evolution by MoS<sub>2</sub>@MoO<sub>3</sub> core-shell nanowires with designed tunable plasmon resonance [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(32): 1802567.
- [21] HONG D, CAO G, ZHANG X, et al. Construction of a Pt-modified chestnut-shell-like ZnO photocatalyst for high-efficiency photochemical water splitting [J]. *Electrochimica Acta*, 2018(283): 959-969.
- [22] RAHUL T K, SANDHYARANI N. Plasmonic and photonic effects on hydrogen evolution over chemically modified titania inverse opals [J]. *ChemNanoMat*, 2018, 4(7): 642-648.
- [23] ZHANG Y, GUO S, XIN X, et al. Plasmonic MoO<sub>3</sub> as co-catalyst of MoS<sub>2</sub> for enhanced photocatalytic hydrogen evolution [J]. *Applied Surface Science*, 2020(504): 144291.
- [24] ZHANG X, FU A, CHEN X, et al. Highly efficient Cu induced photocatalysis for visible-light hydrogen evolution [J]. *Catalysis Today*, 2019(335): 166-172.
- [25] BARD A J, FOX M A. Artificial photosynthesis: solar splitting of water to hydrogen and oxygen [J]. *Accounts of Chemical Research*, 1995, 28(3): 141-145.

---

作者简介:



罗志斌

罗志斌 (通信作者)

1989-, 男, 广东清远人, 博士后, 天津大学工学博士, 主要从事氢能和光催化研究工作 (e-mail) luozhibin@gedi.com.cn。

王小博

1984-, 男, 江苏南京人, 高级工程师, 自动化硕士, 主要从事氢能研究和咨询工作 (e-mail) wangxiaobo@gedi.com.cn。

裴爱国

1969-, 男, 甘肃天水人, 中国能源建设集团广东省电力设计研究院总工程师, 教授级高级工程师, 国家一级注册结构工程师, 主要从事火电、核电、海上风电、环保等工程的咨询设计、科技创新和项目管理等工作 (e-mail) peiaiguo@gedi.com.cn。

(责任编辑 李辉)