等离子体增强催化和单颗粒光谱对其机制的研究

仝凤霞¹, 戴瑛², 郑昭科^{1*}, 黄柏标^{1*}

1. 山东大学晶体材料国家重点实验室, 济南 250100

2. 山东大学物理学院, 济南 250100

*通讯作者, E-mail: zkzheng@sdu.edu.cn; bbhuang@sdu.edu.cn

收稿日期: 2021-01-24; 接受日期: 2021-02-10; 网络版发表日期: 2021-04-29

国家自然科学基金(编号: 22072072, 21802087, 51972195, 21972078, 21832005, U1832145)、山东省自然科学基金(编号: ZR2019QB005)和国家重点研发计划(编号: 2020YFA0710301)资助项目

摘要 表面等离子体共振(SPR)是金属纳米粒子表现出的一种特殊物理现象, 可将光能转化为化学能和热能. SPR效应在光化学转换领域已受到广泛关注, 为提高太阳能转化效率提供了一种新途径. 本综述简要介绍了SPR的基本物理性质和机理, 并概述了等离子体光催化材料在光化学领域中的最新进展, 以及单颗粒光谱技术在揭示热载流子传输机制方面的进展. 最后, 探讨了该领域存在的问题, 并对其发展前景进行了展望.

关键词 表面等离子体共振, 光催化, 单颗粒荧光光谱

1 引言

表面等离子体共振(surface plasmon resonance, SPR), 因其特有的光学特性, 在生物传感、医学治疗和化学检测等领域具有非常重要的应用前景^[1,2]. 其中, 局域表面等离子体共振^[3]是金属纳米颗粒所具备的特殊光学性质, 表现为当入射光频率与金属粒子表面自由电子的集体振荡频率相匹配时, 引发的对光子能量的强吸收或散射现象. 这种增强的光与物质相互作用导致纳米颗粒产生大量的热载流子(电子-空穴对), 通过将热载流子传递给颗粒表面吸附的反应分子, 可诱导光化学转变. 近年来, 表面等离子体共振效应在光/电催化等领域受到了广泛关注, 为提高太阳能转换效率提供了新的途径^[4,5]. 等离子体增强催化反应性能的提升依赖于等离子体纳米结构的优化设计^[6].

等离子体纳米颗粒既可作为有效的光吸收中心, 将光能转移到相邻的半导体或异质金属; 同时, 等离子体纳米颗粒本身也可作为催化活性位点, 其催化性能取决于与纳米结构尺寸和形貌高度相关的SPR性质^[7,8]. 因此, 通过合理设计等离子体纳米结构有望获得显著提高的光-化学转换效率.

由于SPR激发产生的热载流子绝大多数会经历极快的能量弛豫过程^[9], 并最终转化成局域热能, 导致热载流子利用率较低, 抑制了其在光能转换中的有效利用. 因此, 理解其内在的物理机制对于提高光-化学转换效率具有重大的科学意义. 迄今为止, 对热载流子传输机制的研究已出现一些出色的评述性文章, 其研究多基于宏观层面上纳米粒子的整体效应^[10,11]. 但是, 由于化学法所合成的样品存在不均一性, 整体研究往往依赖于纳米颗粒集合体的平均结构特性和活性, 忽

引用格式: Tong F, Dai Y, Zheng Z, Huang B. Plasmon-enhanced catalysis and mechanism study by single particle spectroscopy. *Sci Sin Chim*, 2021, 51: 610–627, doi: 10.1360/SSC-2021-0013

略了掩盖在平均特性下的具有差异的个体性质. 因此, 研究和发展单颗粒水平的检测和分析方法, 对于深入理解纳米粒子表面等离子体激发过程、热载流子产生和传输机制以及单颗粒表面催化反应机理, 进而设计新型高效等离子体光催化材料具有重要的指导意义. 本文简要介绍了局域表面等离子体共振基本物理特性和增强机制, 并综述了不同类型等离子体光催化材料在光化学转换领域中的研究进展以及单颗粒光谱技术在揭示热载流子传输机制方面的进展. 最后, 探讨了该领域存在的问题, 并对其发展前景进行了展望.

2 局域表面等离子体共振

金属的表面等离子体共振作为一种光学现象被法拉第于1857年首次报道^[12]. 1908年, 德国物理学家Mie^[13]报道了基于麦克斯韦(Maxwell)电磁理论(后来被解释为SPR)对金属胶体的光学性质进行模拟的方法, 该研究为利用金属纳米粒子收集光子奠定了重要的理论基础. 1960年, “表面等离子体共振”被首次提出, 随后被广泛使用并迅速扩展到相关领域^[14]. 近年来, 金属表面等离子体共振在生物传感、医学治疗、化学检测和光氧化还原等领域取得了显著进展^[1,2]. 尤其是光化学领域, 在金属表面等离子体共振辅助下, 水分解、污染物降解和光合成等效率得以显著提高^[4,5].

2.1 基本物理特性

对于特定金属纳米粒子, 当受到波长远超过其颗粒尺寸的光照射时, 电子相对于原子核将发生位移进而产生极化. 若入射光频率与金属自由电子整体振荡频率相匹配时, 将会产生共振, 进而对入射光产生很强的吸收作用, 即发生局域表面等离子体共振现象(图1(a))^[3,9]. 表面等离子体共振使得金属纳米颗粒具有非常大的吸收和散射截面, 并可在金属表面近场区域产生增强的局域电磁场. 在SPR模式下, 单个粒子表面的电场强度 $(|E|^2)$ 可以达到入射光子通量的 $10^2 \sim 10^3$ 倍, 热点区域甚至可以达到 $10^4 \sim 10^5$ 倍. 等离子体共振的频率与电子密度、电子有效质量、粒子尺寸和形状等参数密切相关. 通过调控等离子体纳米粒子的组分、形状和尺寸等因素, 可以设计光谱吸收波段连续可调的等离子体纳米结构^[15].

2.2 催化增强机制

金属纳米颗粒吸收光能后, 会在极短时间范围内(1~100 fs)发生衰变, 或通过辐射弛豫方式散射共振光子, 或通过非辐射弛豫产生热载流子(电子-空穴对)(图1(b)). 热载流子可转移到吸附在纳米颗粒表面的电子受体; 同时, 金属纳米颗粒表面增强的局域电磁场可通过近场或偶极-偶极耦合与半导体或分子相互作用, 从而实现光-化学转变. 在SPR激发和衰减过程中, 散射的光子、热载流子和局域热能均可作为驱动力, 通过不同的增强机制促进催化反应的进行. 前期, Clavero^[3]介绍了热电子产生、注入和再生的基本机制. 随后, 我们也总结了影响能量转移效率的因素进而探讨了如何提高基于SPR效应的催化效率^[9]; 同时, 综合论述了各种能量转移机制以及不同机制对等离子体光催化的益处和局限性. 本节通过相应的示意图简要介绍等离子体增强催化反应的各种机制(图1(c))^[3,9-11,15-18].

(1) 热电子注入. “热电子”是指处于激发态的电子, 其能量高于体系温度环境下热平衡电子的能量, 可通过兰道阻尼(非辐射弛豫)产生. 具有足够动量的热电子可以克服金属纳米结构与直接接触的半导体之间形成的肖特基势垒, 从而注入到半导体的导带中. 通过热电子注入, 金属纳米粒子能够对宽带隙半导体实现光敏化, 类似于染料敏化太阳能电池. 其中金属纳米颗粒充当染料敏化剂, 吸收共振光子后将等离子体激发过程中产生的热电子转移到所接触的半导体. 相对于传统的染料敏化分子, 金属SPR材料具有超高的载流

图1 (a) 金属纳米颗粒的SPR示意图. (b) SPR弛豫方式: 辐射衰减和非辐射衰减^[3]. (c) SPR增强催化机制^[18] (网络版彩图)

Figure 1 (a) Schematic diagram of SPR of plasmonic nanospheres. (b) SPR decay: radiation decay and non-radiation decay^[3]. (c) Diagrams of mechanisms for SPR-enhanced catalysis^[18] (color online).

子迁移率、高消光截面以及可调的光吸收范围等优势,极大地提高了太阳光的利用率。

(2) 等离子体诱导共振能量转移(PIRET). 在激发的金属纳米结构中,形成了由正原子核和负电子云组成的电偶极子,该偶极子以与入射光电磁场相同的频率振荡。在PIRET中,金属纳米结构的等离基元偶极和半导体偶极相耦合,随着金属等离激元偶极子弛豫,在半导体带边附近产生电子-空穴对,即通过偶极-偶极耦合将吸收的能量从金属转移到半导体,实现激子激发。等离子体诱导共振能量转移机制有一个重要的特征:当SPR与半导体的吸收光谱重叠时,即使金属纳米颗粒的SPR吸收峰中心能量低于半导体带边,能量转移依然会发生。

(3) 局域电磁场增强. 在共振条件下,金属SPR材料可将入射光以特定频率限制在金属表面,从而产生显著增强的局域电磁场。该电磁场在空间上分布不均,其在纳米结构表面具有最高的强度,并且在距表面约20~30 nm的范围内呈指数下降。集中在电磁场中的能量将会以直接或间接的方式转移到场区域内的半导体或其他金属。尤其对于半导体光催化材料,局域电磁场可在半导体和金属不接触的情况下,提升半导体内载流子的生成速率。

(4) 光散射. 作为衰减方式之一,局域表面等离子体共振可通过共振光子的散射衰减。若散射光子的能量足够大,则可能被邻近的半导体所吸收,从而产生电子-空穴对。光散射效应可显著增加半导体中的有效光路长度,从而增加光吸收效率,促进光生载流子的生成。光散射主要发生在具有较大尺寸(通常大于50 nm)的金属纳米结构上,对于一些小尺寸的纳米颗粒,散射效率通常较低。

(5) 热效应. 该效应在局域表面等离子体共振的非辐射衰减过程中发生。SPR的非辐射衰减可产生热载流子,热载流子通过电子-电子散射、电子-声子散射以及声子-声子散射等不同方式弛豫,最终导致等离子体纳米结构局域温度的升高。等离子体热效应通常在较小的纳米结构(通常低于30 nm)中更有效,并且可用于化学反应的热活化。

上述等离子体增强催化机制均存在各自的优缺点和必须满足的条件(表1)。例如,热电子注入机制其优势在于能够通过具有光谱可调特性的等离激元金属来拓展半导体的光吸收范围;然而,为了实现热电子从金属纳米颗粒到半导体的有效注入,金属SPR材料和半导体之间必须满足紧密的界面接触和合适的能带匹配。因此,深入研究和理解各种能量转移机制对于提高等离子体光催化效率至关重要。

3 等离子体光催化材料

表面等离子体共振效应在化学、生物、能源和医学等众多领域都有着广泛应用。其中,在太阳能转换方面,该效应能将低密度的太阳能转换为化学能和电能,是太阳能利用的一条重要途径,其特征^[19]在于:基于SPR效应的光转换效率与光强存在超线性关系,并且其量子效率随温度升高而增高,从而有望获得显著提高的光-化学转换效率。2008年,本课题组^[20]、日本Awazu课题组^[21]和澳大利亚Zhu课题组^[22]分别将表面等离子体共振效应应用于光-化学转换中。在随后的十几年中,针对等离子体光催化材料的研究已取得了显著的进步,已开发出众多具有优异光催化性能的等离子体光催化材料。接下来,本文从金属等离子体纳米

表 1 等离子体增强催化机制的特点和必须满足的条件

Table 1 Summary of the mechanisms features and requirements

机制	优点	要求
(1) 热电子注入	拓展光吸收	直接接触; 能带匹配; 热电子能量高于肖特基势垒; 载流子消耗平衡
(2) 等离子体诱导共振能量转移	SPR吸收峰中心能量可低于半导体带边	SPR金属与半导体光谱重叠; 半导体位于局域电场内
(3) 局域电磁场增强	无需直接接触, 增强载流子生成速率	入射光子能量高于半导体带边能量
(4) 光散射	增加有效光程路径, 提高光吸收效率	入射光子能量大于半导体带边; SPR金属尺寸合适 (通常>50 nm)
(5) 热效应	提高局域温度	一般仅适用于金属等离子体纳米结构体系; SPR金属尺寸合适 (通常<30 nm)

结构、金属/半导体复合等离子体光催化材料、非金属等离子体光催化材料三个方面展开评述。

3.1 金属等离子体纳米结构

截至目前, 人们对SPR材料的研究主要基于金属基纳米颗粒(金、银、铜、钯、铝等), 大多数金属的表面等离子体共振波长位于紫外-可见区域, 其中用于光催化的研究多集中在金、银基纳米材料^[23], 该类材料通常具有较高的化学稳定性和消光截面系数、有效的可见光捕获能力。尤其是具有各向异性的金、银纳米结构, 通过调控其形状和尺寸, 可以设计出吸收光谱连续可调的等离激元纳米结构^[15]。

在众多SPR金属中, 银纳米颗粒具有最大远场吸收效率 $Q_{\text{abs}}^{\text{max}}$ 和近场电场增强峰 $|E|_{\text{max}}^2$, 并且其SPR峰位于占太阳光谱46%的可见光区, 进而表现出优异的等离子体增强催化性能(图2(a))^[24]。Linic等^[25]发现银纳米立方体可同时利用低强度的可见光和热能来驱动催化氧化反应(如乙烯环氧化、CO氧化和 NH_3 氧化), 且催化反应温度低于传统热催化温度, 这表明银纳米颗粒可利用SPR效应有效降低反应势垒, 进而提高太阳

能转换效率。基于动力学同位素实验和密度泛函理论计算(图2(b)), 他们提出了热电子辅助 O_2 分解的分子机理: 银颗粒表面等离激元激发后将热电子转移到 O_2 反键轨道, 产生瞬态负离子, 进而促进了 O_2 的解离反应。Boerigter等^[26]通过将光学表征(依赖于波长的斯托克斯和反斯托克斯SERS)与银纳米立方体-亚甲基蓝等离激元体系中的光催化反应动力学分析相结合, 揭示了电荷注入过程的机制。上述工作对于合理设计等离子体纳米材料、进而提高光-化学转换效率具有指导意义。Moores课题组^[27]报道了银纳米立方体在可见光照射下, 可实现对分子氢的活化以及酮和醛的氢化。Ma等^[28]通过将NaCl和氨引入反应溶液, 通过自组装成功地合成了Au-Ag纳米链, 相比于孤立的Au-Ag纳米颗粒, 其加氢活性提升了2.5倍。

然而, 由于传统SPR金属(银、金)存在化学惰性和载流子热弛豫, 单一等离激元金属驱动的化学反应通常需要较高的温度和较强的光密度(甚至是高强度激光), 导致大量能源的消耗。其解决方法通常是将等离激元金属(银、金)和其他活泼金属(钯、铂等)复合, 构成杂化等离子体纳米结构。钯、铂等异质金属的引入

图 2 (a) 金属粒子($R=20$ nm)最大远场吸收效率 $Q_{\text{abs}}^{\text{max}}$ (上)和近场电场增强峰 $|E|_{\text{max}}^2$ (下)所对应能量位置, 阴影区域对应紫外区^[24]. (b) DFT计算所得Ag(100)面上 O_2 和 O_2^- 的势能面(左); 光热 O_2 解离机理示意图(右)^[25]. (c) 等离激元天线-反应器的示意图(左); 能量密度相关的HD产生速率(右)^[30] (网络版彩图)

Figure 2 (a) Maximum far-field absorption efficiency, $Q_{\text{abs}}^{\text{max}}$ (top), and near-field electric field enhancement peak, $|E|_{\text{max}}^2$ (bottom), for $R=20$ nm hemispherical particles. The shadowed region corresponds to the UV range^[24]. (b) DFT calculated potential energy surface for O_2 and O_2^- on Ag (100) (left); schematic of the proposed mechanism of photothermal O_2 dissociation (right)^[25]. (c) Schematic of a simple system containing a plasmonic antenna-catalytic reactor metal nanoparticle (left); power dependence measurements of HD production (right)^[30] (color online).

可增加等离子体金属的活性位点, 并提供能量转移的途径, 进而大大提高光-化学转换效率^[29]. 基于此Halas等^[30]提出天线反应器概念, 其中等离子体金属(银、金)充当天线, 起到吸收并聚集太阳光的作用; 钯、铂等则作为催化反应位点(图2(c)). 值得注意的是, 钯、铂等金属的引入会严重抑制SPR吸收并屏蔽局域电磁场, 从而导致较低的热电子产生效率. 因此, 合理设计杂化等离子体纳米结构变得至关重要. 对于银纳米颗粒, 制约其应用的另一个重要因素是稳定性较差, 易被氧化或硫化. 通过与其他金属复合形成合金或者在银纳米结构表面包裹抗氧化层可在一定程度上提高其

稳定性. Liu等^[31]发现在银纳米片上外延生长金可有效提高银的抗氧化能力. 本课题组^[32]设计并合成了Pd修饰的Ag@Au核壳纳米片, 并将其用于甲酸分解制氢反应, 该材料在光照条件下显示出优异的催化性能(图3(a)). 在0℃低温条件下, 转化频率(TOF)可达到 1062 h^{-1} . 通过时域有限差分模拟和单颗粒荧光分析, 发现电荷转移导致的表面电荷异性分布和SPR导致的近场增强对催化性能的提高起着至关重要的作用. 这些发现为杂化等离子体光催化材料的设计提供了一种有效的策略, 并可在温和条件下驱动苛刻的化学转化.

不同于银纳米结构, 金纳米颗粒具有更优异的稳

图 3 (a) Pd修饰Ag@Au纳米片的透射电子显微镜图像(左); 不同温度下Pd修饰Ag@Au纳米片氢气产生速率(中); 基于时域有限差分模拟(FDTD)的Pd修饰Ag@Au纳米片近场分布图(右)^[32]. (b) 不同暴露面的Au-Pd产氢速率比较^[35]. (c) Au@Pd超结构(Au@Pd SSs)的透射电子显微镜图像(左), 比例尺: 50 nm; 在黑暗(蓝色)和光照(红色)条件下不同纳米结构的TOF值(右)^[37]. (d) 可见光诱导的AuCo合金表面反应物浓度的变化(数据通过气相色谱测得)(左); 可见光诱导产物选择性变化机理示意图(右)^[40] (网络版彩图)

Figure 3 (a) HRTEM image of Pd-dotted Ag@Au HNP (left); the rate comparison of formic acid dehydrogenation over Pd-dotted Ag@Au HNP under different temperatures (middle); SPR-induced enhancement of electric field intensity of Pd-dotted Ag@Au HNP by FDTD simulation (right)^[32]. (b) Comparison of the hydrogen production rate of Au-Pd on different exposed surfaces^[35]. (c) Typical TEM image of Au@Pd SSs; scale bar is 50 nm (left); TOF value achieved by varied nanostructures under both dark environment (blue bars) and light irradiation (red bars) (right)^[37]. (d) Visible-light-irradiation-induced reactant-concentration change on Au₂Co alloy NPs (measured by gas chromatography) (left); schematic adsorption mechanism and relation to the product selectivity (right)^[40] (color online).

定性,在大多数Au基等离子体纳米结构光催化材料中,金纳米结构仅作为光吸收中心,而与之复合的异质金属(钯、铂等)作为真正的催化中心^[33]. Yan等^[34]发现Au-Pd核壳结构对Suzuki偶联反应展示出优异的催化性能;由于Au纳米棒对光的吸收聚集作用,光照下Suzuki偶联反应的速率是同温度下热催化的两倍. 晶面对催化反应速率也有着明显的影响. Rej等^[35]合成了四面体、立方体和八面体形状的Au-Pd核-壳纳米晶,探究了晶面对产氢速率的影响;他们发现在光照条件下,暴露丰富{730}晶面的八面体结构显示出最优的产氢活性(图3(b)). 考虑到钯的引入会对金的SPR造成严重的屏蔽效应^[36], Tang课题组^[37]设计并合成了Au@Pd超结构(Au@Pd SSs),通过实验和理论证实了有序的Pd纳米阵列可有效促进热电子的产生和转移,进而增强分子氧的活化和碳-碳偶联的进行(图3(c)). 最近, Xiong等^[38]报道了可在温和条件下(0.2 MPa, 室温)进行等离子体辅助氨合成: 利用多元醇还原法,制备了AuRu_{0.31}等离子体纳米结构,其中金核作为光吸收中心, Ru晶须作为N₂吸附和活化中心,在无牺牲剂情况下实现了高效的氨合成.

在SPR激发下,金属等离子体纳米结构不仅能提升催化反应速率,同时还可调控反应选择性. Camargo等^[39]发现对于Au@Ag@Pt杂化结构,其SPR激发能控制苯乙炔加氢的选择性. 通过理论计算,他们认为反应物和反应物中间体在催化剂表面独特的吸附构型是影响产物选择性的主要原因. Zhu等^[40]发现相邻金纳米颗粒产生的梯度变化电磁场可选择性地增强苯胺分子的光极化和吸附,从而调节催化剂表面苯胺/苯乙烯的比例,并最终影响产物的选择性(图3(d)).

金属等离子体纳米结构的SPR效应不仅能提高传统热催化反应速率并调控产物选择性,而且还能降低电催化反应的过电势. Jain等^[41]报道了利用可见光激发来提高Pt基电催化材料的氨氧化活性,他们在Au纳米粒子表面外延生长了Pt纳米颗粒(Au@Pt),其中Pt作为电催化析氢活性中心,而Au纳米颗粒作为有效的光吸收中心. 在可见光照射下, Au@Pt具有优化的电催化氨氧化动力学(图4(a)). Huang等^[42]发现在SPR激发下, Pd_xAg合金纳米管表现出增强的甲醇氧化(MOR)活性,其活性的提高归结于SPR激发产生的热空穴(图4(b)). Wu等^[43]报道了利用等离子体诱导的热电子来增强Ag基电催化剂的ORR性能: 在光照下, Ag纳米三角片/石

图4 (a) 在黑暗和光照条件下测得的氨氧化峰值电流密度和峰值电势(左); 激光强度与峰电流密度的关系(右). (b) SPR增强Pd_xAg合金纳米管催化甲醇氧化示意图^[42]. (c) Pt L₃边缘吸收和热电子转移的示意图^[45] (网络版彩图)

Figure 4 (a) The peak current density and peak potential for the AOR measured under dark conditions or laser excitation (right); peak current density plotted as a function of the incident light intensity in the laser excitation study (right) [41]. (b) Enhanced electrocatalytic MOR activity of Pd_xAg alloy NTs under SPR excitation [42]. (c) Schematic diagram of Pt L₃-edge XANES and hot electron transfer [45] (color online).

墨烯复合材料表现出优异的催化性能,其质量活性达到0.086 mA/μg Ag (0.8 V),几乎是商用Pt/C催化剂的17倍. Szunerits等^[44]也发现通过调节激光波长和功率密度,可显著提升金薄膜电极的ORR活性. 表面等离子体共振效应不仅可提高电催化活性,而且能调控催化反应路径. Chen等^[45]发现SPR效应能调控ORR反应路径,并且通过原位X射线吸收证实了等离子体诱导的热电子转移会抑制过氧化物中间体的形成,进而抑制二电子转移路径(图4(c)). 此外,SPR效应也被用于促进其他类型电催化反应,如析氢反应(HER)^[46]、析氧反应(OER)^[47]等.

3.2 金属/半导体复合等离子体光催化材料

金属/半导体复合等离子体光催化材料主要由贵金属纳米颗粒和半导体材料组成^[48],其中贵金属纳米颗粒主要包括金、银以及它们的合金颗粒. 基于金属纳米颗粒的SPR效应,可有效扩展半导体光催化材料的光吸收范围,同时提高载流子分离效率. 在众多金

属/半导体复合等离子体光催化材料中, Ag@AgX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 体系受到了广泛的关注和研究, 该体系中 Ag 纳米颗粒可通过光还原或化学还原法获得, 金属和半导体之间的紧密接触, 导致较高载流子分离效率^[49]. 2008年, 本课题组^[20]通过离子交换和光还原法制备了 Ag@AgCl 等离子体光催化材料, 并证明其可作为高效稳定的光催化材料. 由于银纳米颗粒的局域表面等离子体共振效应, Ag@AgCl 在整个可见光区表现出较强的光吸收能力和光氧化甲基橙(MO)性能(图5(a)). 考虑到等离子体光催化材料的结构和形貌对其光催化性能的重要性, 我们进一步探索了一种简单的离子交换和光诱导化学还原方法^[50], 通过调控钼酸银前驱体的形貌, 实现了棒状、不规则球状及空心球形态 Ag@AgCl 的可控合成(图5(b)). 随后, Jia等^[51]成功合成了项链状 Ag@AgCl 等离子体光催化材料. 相比于常规微米级 Ag@AgCl , 纳米级催化材料通常具有大比表面积和高活性. An等^[52]通过一锅法成功合成了 AgCl@Ag 核壳纳米颗粒, 其对催化有机物分解表现出较高效率及稳定性. Tang等^[53]使用牺牲模板法, 大规模合成了 Ag@AgCl 空心立方笼, 并检测到银纳米颗粒到 AgCl 表面的超快电子转移(≤ 150 fs)(图5(c)). 随后, 人们成功合成并研究了 Ag@AgBr ^[54]、 $\text{Ag@Ag}(\text{Cl}, \text{Br})$ 和 Ag@AgCl-AgI 等其他 Ag@AgX 体系光催化材料^[55,56].

银纳米颗粒的表面等离子体共振效应可有效拓展传统半导体的光吸收范围, 并促进电子-空穴分离. 将 Ag@AgX 体系与传统半导体材料构建异质结可有效改善其载流子分离效率, 进而提高光催化活性. 本课题组^[57]制备了 $\text{Ag/AgBr/WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 复合光催化材料, 其在可见光照射下显示出较强的灭菌活性. Li等^[58]将 Ag@AgCl 核-壳结构负载在 $\text{BiVO}_4(040)$ 晶面(Ag@AgCl/BiVO_4), 这种分层Z型光催化材料展现出优异的光降解罗丹明性能. Yu等^[59]合成了 Ag/AgCl/TiO_2 纳米管阵列, 发现其具有较强的有机污染物降解能力. 半导体载体的形貌和结构对光催化性能也有较大影响. 光催化反应是表面反应, 其性能在很大程度上取决于光催化材料表面反应位点数量. 因此, 具有大比表面积的光催化材料具有更大优势. 我们选择大比表面积 TiO_2 纳米花作为半导体基底, 利用直接沉淀和光还原方法, 制备了 Ag/AgCl/TiO_2 等离子体光催化材料(图6(a))^[60]. 相较P25和 Ag/TiO_2 , 该材料对乙烯氧化表现出较高的活性, 其中 Ag 纳米颗粒表面的高密度电磁场可诱导非

图5 (a) AgCl 、 Ag@AgCl 和 N-doped TiO_2 的漫反射光谱(左); 光催化降解甲基橙性能曲线(右)^[20]. (b) 基于不同形貌钼酸银前驱体合成的 Ag@AgCl 扫描电子显微镜图像^[50]. (c) 牺牲模板法合成 Ag@AgCl 立方笼的示意图^[53] (网络版彩图)

Figure 5 (a) UV/Vis diffuse-reflectance spectra of AgCl , Ag@AgCl , and N-doped TiO_2 (left); photodecomposition of MO dye in solution (right) ^[20]. (b) SEM images of Ag@AgCl with different morphology silver molybdate as precursor ^[50]. (c) Schematic illustration of Ag@AgCl cubic cage synthesis by sacrificial template method ^[53] (color online).

极性乙烯分子极化, 从而增强其在催化剂表面的吸附. 在理论方面, Ma等^[61]通过密度泛函理论计算, 发现 Ag 纳米颗粒和 AgCl 的相互接触会产生显著增强的电磁场, 进而为设计和制备高效 Ag@AgX 光催化材料提供了理论指导(图6(b)). 此外, Ag-ZnO 多孔微球^[62]和 M-ZnO/CeO_2 ($\text{M}=\text{Ag}, \text{Au}$) 等离子体^[63]光催化材料被相继合成, 其对甲烷和乙烯分子降解展示出优异活性.

然而, 卤化银在载体上的直接沉淀会不可避免地产生聚集、分散性差及连接松散等问题, 进而阻碍界面间电荷转移. 因此, 设计并开发一种高活性、高分散性 Ag@AgX 等离子体光催化材料的合成方法是后续研究和应用的必要条件. 本课题组^[64]通过一种新型原位离子交换法合成了 Ag/AgBr/BiOBr 等离子体光催化材料(图6(c)), 其中 BiOBr 纳米片不仅提供了 Ag^+ 原位离子交换的反应位点, 而且可充当隔板在空间上分离 AgBr 纳米颗粒, 进而避免其聚集. Zhang等^[65]使用离子交换法在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片上生长 Ag@AgCl (Ag@AgCl/g-

图 6 (a) 光诱导乙烯分子极化示意图^[60]. (b) Ag纳米颗粒周围的电场增强, 其中AgCl基底位于垂线的右边^[61]. (c) 原位生长Ag/AgBr/BiOBr的示意图(左)及其扫描电子显微镜图像(右)^[64] (网络版彩图)

Figure 6 (a) Schematic diagram of light-induced ethylene molecular polarization [60]. (b) E-field enhancement around the Ag NPs. The AgCl substrate is located on the right side of the vertical line [61]. (c) The schematic synthetic route to Ag/AgBr/BiOBr hybrid (left) and SEM image of Ag/AgBr/BiOBr (right) [64] (color online).

C₃N₄), 并认为Ag@AgCl等离子体光催化材料和g-C₃N₄的强耦合有利于光生载流子分离. Shi等^[66]也通过原位离子交换的方法合成出Ag/AgCl/Ag₂O异质结构, 该材料也表现出优异的光催化降解性.

对于上述Ag@AgX等离子体光催化材料, 其中Ag纳米颗粒直接来自AgX的光分解. 另外还有一类金属/半导体复合等离子体光催化材料, 其直接由贵金属纳米颗粒和宽带隙半导体所组成^[67]. 当等离子纳米颗粒(M)直接负载在半导体表面时, 可见光照射将引起光生电子快速从M转移到半导体导带底, 这将导致缺电子的M和富电子的半导体. 本课题组^[68]利用Ti³⁺辅助原位还原法制备了M/TiO₂(M=Au, Pt, Ag)等离子体光催化材料(图7(a)). Ti³⁺离子有利于贵金属纳米颗粒在TiO₂颗粒表面均匀负载, 从而可有效提高催化活性位点数量和载流子分离效率. 在可见光照射下, Au@TiO₂对于苯氧化合成苯酚表现出较高的转化率(63%)和选择性(91%). 此外, 等离子体间相互耦合可进一步增强近场能量, 进而提高光吸收效率. 李灿课题组^[69]报道了等离子体耦合诱导的空穴可在Au纳米粒子二聚体/TiO₂界面大量积聚, 导致局域增强的表面光电压. 等离子体空穴的积累可显著加速界面水氧化过程(涉及多个空穴), 相比于单分散金纳米颗粒/TiO₂, 其光催化活

性提高了近一个数量级(图7(b)). Liu等^[70]将Au纳米链引入到Zn_xCd_{1-x}S半导体内部(图7(c)). 相比于单分散的Au纳米颗粒, 其光催化产氢性能提高了3.5倍. Au纳米颗粒相互耦合产生显著增强的局域电磁场, 有效提高了半导体中电子-空穴分离效率, 并最终提升了光催化产氢性能.

具有各向异性的Au纳米结构, 如Au纳米棒, 同样受到人们的广泛关注. 通过调控其长径比, 可实现吸收光谱的连续可调. 通过将半导体在Au纳米棒上进行各向异性生长, 可增强Au与半导体间相互作用, 进而更有利于热载流子转移. Wu等^[71]通过调节Au纳米棒表面十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)浓度和TiCl₃水解过程, 成功地将TiO₂生长在Au纳米棒两端, 其特有的各向异性结构有利于热载流子在Au和TiO₂间转移, 同时利于半导体内部载流子分离(图8(a)). Zhang等^[72]报道了一种利用少量K₂PtCl₄在Au纳米棒末端选择性地生长氧化铈的方法(图8(b)); 其中K₂PtCl₄可优先吸附在Au纳米棒的末端, 从而诱发与氧化铈前驱体的自氧化还原反应, 从而在末端生长CeO₂; 等离子体诱导的热载流子和氧空位使该材料具有优异的固氮活性. Wang等^[73]通过一种阳离子交换策略, 成功实现了CdSe在Au纳米棒上的选择性生长(图8(c)); 该材料表现出优异的

图7 (a) 贵金属@TiO₂微球的合成示意图^[68]. (b) Au NDs/TiO₂体系中等离激元诱导空间电荷分离的示意图^[69]. (c) Au链@Zn_{0.67}Cd_{0.33}S的制备过程示意图(左); 可见光下光催化产氢活性(右)^[70] (网络版彩图)

Figure 7 (a) Schematic presentation for the synthesis of noble-metal@TiO₂-microspheres^[68]. (b) Schematic illustration of plasmon-induced charge spatial separation of the Au NDs/TiO₂ system^[69]. (c) Schematic illustration of the preparation process of Au-chain@Zn_{0.67}Cd_{0.33}S (left); photocatalytic H₂ evolution under visible light irradiation (right)^[70] (color online).

光电分解性能, 其法拉第效率可达97%. 基于此思路, 随后哑铃状Au/CdS^[74]也被成功制备, 并表现出优异的光催化性能.

3.3 非金属等离子体光催化材料

除金属等离子体纳米结构外, 具有较高载流子浓度的重掺杂半导体材料, 同样具有表面等离子体共振效应. 通过掺杂增加自由电荷载流子密度, 掺杂半导体的自由电子可发生相干振荡, 进而表现出等离子体共振效应^[75,76]. 例如, 氧空位掺杂的WO_{3-x}等金属氧化物、铜空位掺杂的Cu_{2-x}S等金属硫族化合物以及重掺杂的III~V/IV类半导体等材料, 该类材料在近红外-中红外波段具有较强的SPR共振吸收能力. SPR吸收带取决于SPR材料的电子密度和周围介质的折射率等因素, 因此可通过改变化学计量组成、掺杂浓度等参数来调控半导体材料的等离子体共振. 2009年, Kanehara等^[77]报道了导电铟锡氧化物(ITO)纳米颗粒的合成及其SPR特性, 发现通过改变In/Sn摩尔比可调控ITO纳米颗粒的SPR峰位置. 同年, Burda课题组^[78]发现铜空位掺杂的Cu_{2-x}S展现出等离子体共振效应, 随着铜空位增加, Cu_{2-x}S的SPR峰会发生蓝移. Alivisatos等^[79]进一步详细研究了Cu_{2-x}S纳米晶的SPR特性, 研究表明

Cu₂S颗粒的氧化(暴露于空气中)增加了Cu空位浓度, 进而导致其在红外区出现等离子体共振吸收并逐渐蓝移. 非金属等离子体光催化材料的合成通常采用常规的“热注入”方法, 其中表面活性剂(如油胺和三辛基氧化膦)可精确控制材料尺寸和单分散性. 例如, Manthiram等^[80]采用热注入方法, 在油酸和三辛胺热溶液中合成了纳米级WO_{2.83}, 其表现出明显的局域表面等离子体共振效应. 但使用表面封闭剂通常会导致不可预测的细胞毒性作用, 抑制了纳米晶在传感和催化领域中的应用. Yamashita课题组^[81]开发了一种无需添加任何表面活性剂的合成方法, 利用过氧化氢(H₂O₂)氧化金属钼粉末, 随后在乙醇溶液中进行溶剂热处理, 成功制备了具有较强SPR吸收特性的MoO_{3-x}纳米片, 其在可见光照射下展示出优异的产氢活性. 利用氢掺杂不仅会引起固有缺陷, 而且还会在材料框架中贡献大量自由电子, 从而为调节带隙、产生氧空位开辟了一条新途径. 我们联合Yamashita课题组^[82]利用氢溢流方法, 制备了氢掺杂的非金属等离子体光催化材料(H_xMoO₃和H_xWO₃) (图9(a)), 其在可见光区表现出较强的等离子体共振吸收, 并且其SPR位置可通过改变化学计量比进行调控. 密度泛函理论(DFT)计算表明, 将氢原子插入MoO₃和WO₃给定主体结构中可产生足

图 8 (a) Au纳米棒/TiO₂合成示意图(左); Au纳米棒/TiO₂的扫描电子显微镜图像(右) [71]。 (b) 哑铃状Au纳米棒/CeO₂合成示意图 [72]。 (c) Au纳米棒/CdSe合成示意图(左); Au纳米棒/CdSe的透射电子显微镜图像(右) [73] (网络版彩图)

Figure 8 (a) Schematic showing the origin of anisotropic TiO₂ coating (left); SEM image of the as-prepared AuNR/TiO₂ (right) [71]. (b) Schematic illustration of the synthesis process of Au/end-CeO₂ nanostructure [72]. (c) Schematic illustration of the synthesis process of Au/CdSe HNRs (left); TEM map of Au/CdSe (right) [73] (color online).

够的离域电子, 进而支持其等离子体共振。Sardar等^[83]报道了一种超薄WO_{3-x}纳米片($x \approx 0.55 \sim 1.03$)的合成方法(图9(b)), 其显示出可调的近红外SPR特性和相当高的自由电子密度; 他们发现反应温度在调控氧空穴浓度方面起到重要作用, 进而实现了对材料内自由电子浓度的调控。

单组分非金属等离子体光催化材料受其固有特征的限制, 其催化效率通常较低。通过与其他材料耦合构成杂化等离子体材料, 可表现出协同的多级耦合效应。Cheng等^[84]通过简单的化学还原法将金属纳米粒子和半导体SPR材料耦合, 合成了Pd/MoO_{3-x}杂化材料, 其在NH₃·BH₃水解和碳-碳偶联反应中表现出显著的SPR增强催化作用(图9(c))。Liu等^[85]也发现Pd纳米颗粒和Cu_{2-x}S纳米线的耦合可显著提高后者的产氢活性。

尽管通过改变化学计量组成、掺杂浓度等参数可调控半导体材料的等离子体共振, 但由于非金属等离子体光催化材料自身的限制, 很难将其自有载流子浓度提高到金属的水平, 这决定了该类材料的SPR响应主要集中在红外光区^[75]。对于传统金属SPR材料, 其SPR主要集中在可见光区。因此二者在光能捕获方面属于互补关系。通过将二者有机结合实现双等离子体材料耦合, 可望获得显著提升的能量转换效率^[86,87]。Jiang等^[88]设计合成了Au/Cu₉S₅复合材料, 发现Au的近场增强显著提升了Cu₉S₅的表面等离子体共振, 相对于二者的简单叠加, Au/Cu₉S₅在近红外区的摩尔消光系数增加了约50% (图9(d))。Chen等^[89]发现Au和CuSe界面局域电场的强耦合不仅增强了体系的光吸收, 还激发体系产生更多的热载流子(图9(e))。因此, 金属/掺杂半导体复合体系有望在催化领域获得显著提升的光化学转换效率。

4 基于单颗粒光谱的SPR增强机制研究

截至目前, 基于SPR效应来实现光化学转换仍存在量子效率低这一关键问题。由于受光激发产生的热载流子绝大多数会经历极快的能量弛豫过程, 并最终转化成热能, 导致热载流子利用率低以及光转换效率低, 抑制了其在光化学转换中的应用^[10-12]。因此, 从本质上深入理解热载流子传输机制以及SPR增强催化反应机制, 对于进一步提升基于SPR效应的光化学转换效率具有重要意义。近年来发展起来的单颗粒光谱技术, 可在单个纳米粒子的尺度上研究纳米颗粒表面等离子体共振激发过程、热载流子产生和传输机制以及单颗粒表面催化反应机理, 进而为实现表面等离子体共振效应在光化学转换等多个领域中的应用提供理论指导。单颗粒荧光(PL)图像和光谱的测量可通过结合扫描共聚焦显微系统和高灵敏度光谱系统来实现(图10左)。其中激光扫描共聚焦荧光显微镜的原理是以激光作为光源, 经过透镜、分光镜形成平行光后, 再通过物镜聚焦在样品上, 并对样品内聚焦平面上的每一点进行扫描。样品被激发后的荧光通过分光镜和透镜后再次聚焦, 到达探测针孔处, 被后续的光电倍增管检测到并成像, 得到所需的荧光图像, 而非聚焦平面的光线则被探测针孔光阑阻挡。通过耦合单光子探测技术, 可极大提高光谱测量的灵敏度和精确性, 进而可

图9 (a) H_xMoO_3 的漫反射光谱(左); $H_{1.68}MoO_3$ 费米能级附近电荷密度分布(右)^[82]. (b) 温度对 WO_{3-x} 自由载流子密度的影响^[83]. (c) LED照射下, Pd/MoO_{3-x} 表面 H_2 产率的提高与波长的关系^[84]. (d) Au/Cu_9S_5 及其相应组分 Au 和 Cu_9S_5 纳米颗粒的摩尔消光系数(σ)^[88]. (e) $Au/CuSe$ 异质纳米颗粒在 Au 表面等离子体共振下的局域电场分布模拟^[89] (网络版彩图)

Figure 9 (a) UV/vis-NIR diffuse reflectance spectra of H_xMoO_3 (left); three-dimensional visualization of electronic charge density distribution around the Fermi level for $H_{1.68}MoO_3$ (right) [82]. (b) The influence of temperature on the free carrier density of WO_{3-x} [83]. (c) The increased H_2 yield rate as a function of the wavelength by LED irradiation over the Pd/MoO_{3-x} catalyst [84]. (d) The molar extinction coefficient (σ) of Au/Cu_9S_5 , Au and Cu_9S_5 nanoparticles [88]. (e) The local electric field distribution of $Au/CuSe$ heterogeneous nanoparticles simulated base the localized surface plasmon resonance of Au [89] (color online).

实现对单个纳米颗粒的光谱分析.

Link等^[90]在单粒子水平上观测到 Au 纳米棒的荧光光谱, 发现单个 Au 纳米棒的荧光光谱类似于散射光谱的形状, 并将其荧光归因于表面等离子体的辐射衰变. Wackenhut等^[91]进一步证明了 Au 纳米棒可通过三种不同方式产生荧光: (1) 通过直接激发其纵向(longitudinal surface plasmon resonance, LSPR)和横向等离子体共振模式(transversal surface plasmon resonance, TSPR); (2) 由电子-空穴对诱导的横向到纵向等离子体共振模式的能量转移; (3) 通过将直接激发的电子-空穴对转换为纵向等离子体共振模式. 如图10所示, Au 纳米棒的荧光与表面等离子体的辐射衰变有着紧密联系, 其荧光来自横向表面等离子体共振和纵向表面等离子体共振的辐射衰减, 且LSPR模式是衰变的主要途径. 通过激发 Au 纳米棒的带间跃迁可产生电子-空穴对, 电子-空穴对和TSPR模式之间会发生快速互变, 随后TSPR通过辐射衰变产生短波长的PL峰; 同时, 热载流子经过极快的能量弛豫后转换为LSPR模式, 并通过辐射衰变发射光子, 导致长波长的PL峰. 随后, 具有各向异性的其他形貌SPR金属的发光机制也相继被研究, 包括 Au 纳米双锥体^[92]、 Ag 纳米棒^[93]以及 Ag 纳米片^[94]等. 例如, Wu等^[92]结合单颗粒显微镜、原子力显微镜

图10 单颗粒共聚焦荧光光谱系统(左)和单个 Au 纳米棒荧光机制(右) (网络版彩图)

Figure 10 Single particle confocal microscopy system (left), and single Au NR fluorescence mechanism (right) (color online).

以及离散偶极近似(DDA)模拟, 获得了单个 Au 纳米棒和 Au 纳米双锥体的荧光量子产率. 他们发现, 相较于 Au 纳米棒, Au 纳米双锥体显示出两个强度相当的PL峰, 且具有更高的量子产率.

金属间热载流子传输机制研究. 基于前面金纳米颗粒荧光机制的研究, 可发现其荧光和热载流子之间有着紧密的联系, 因此可通过分析单个纳米颗粒荧光强度的变化来研究热载流子的传输机制. 金属纳米颗粒吸收光并产生LSPR激发后, 将在飞秒(1~100 fs)时

间范围内发生衰变, 并通过非辐射衰变产生热载流子, 其中热载流子可转移到颗粒表面吸附分子或邻近的金属或半导体. 2014年, 我们和Majima课题组^[95]结合单颗粒光谱技术和高分辨透射电子显微镜发现Pt修饰的单个Au纳米棒的荧光淬灭现象, 证实了Au和Pt之间的热电子转移. 如图11(a)所示, 相比于Au纳米棒, Pt修饰的Au纳米棒(Pt-tipped Au NRs)的LSPR荧光强度显著降低, 而二者的TSPR荧光强度近乎相似, 即LSPR模式的荧光被两端负载的Pt淬灭; 研究表明具有各向异性的Pt-Au纳米棒中还原和氧化位点的空间分离导致有效的电荷分离(CR), 进而提高光催化产氢效率. Lou等^[96]也观测到单个Pt-Au纳米柱的荧光淬灭现象, 并将其归结于Au到Pt的热电子转移(图11(b)). 在上述光催化过程中, 通常认为等离子体金属Au和Pt均可作为催化反应位点参与反应, 而对于一些SPR驱动的热催化反应, SPR增强催化反应的作用机制仍不明确. 基于此, 我们和Majima课题组^[97]设计并合成Pd负载的Au纳米棒, 并借助单颗粒光谱技术研究了SPR效应在甲酸催化脱氢中的作用机制(图11(c)); 通过具有更高灵敏度的单颗粒荧光光谱测量, 观察到Pd负载所导致的荧光完全淬灭现象, 从而进一步促进了热载流子在Au和Pd之间的分离传输, 金属间热载流子传输导致的表面

电荷异性分布可有效提高催化活性, 进而利用可见光在低温下实现了高效甲酸催化制氢. 贵金属纳米颗粒的SPR效应除了在光催化、热催化等领域具有重要应用, 也可用于增强传统电催化反应. 近期, 我们开展了表面等离子体增强电催化氧还原反应(ORR)机制研究^[98], 设计并合成了具有SPR效应的Au-Pd-Pt纳米棒(图11(d)), 借助单颗粒光谱技术, 发现Pd中间层的引入可进一步导致Au颗粒的荧光衰减, 即进一步促进热载流子由Au到Pt的分离传输, 进而降低了Pt的羟基结合能, 相对于商业化的铂/碳催化剂, 质量活性提升了25.6倍.

金属-半导体间热载流子传输机制研究. 将等离子体金属和半导体进行复合是利用SPR效应进行光化学转换的重要途径之一, 其中热电子可注入半导体导带, 进而促进热载流子有效分离. Bian等^[99]利用瞬态吸收光谱, 揭示了Au纳米颗粒与TiO₂介晶间的电子转移路径, 从动力学角度解释了热载流子的传输机制. 2015年, Zheng等^[100]利用原子层沉积(ALD)技术在Au纳米棒表面分别原位沉积了TiO₂和Al₂O₃, 并利用单颗粒荧光光谱技术揭示了Au与TiO₂之间的空间电荷转移机制, 发现界面间电子转移与相邻电子受体的层厚和能带结构密切相关(图12(a)). Elbanna等^[101]通过配体交

图 11 (a) 单个Au纳米棒和Pt-Au纳米棒的PL光谱(左), Pt-Au纳米棒荧光衰减和热载流子分离关系示意图(右)^[95]. (b) Pt-Au纳米柱光催化分解水机理示意图^[96]. (c) Pd-Au纳米棒催化甲酸脱氢示意图(左), 单个Pd-Au纳米棒的荧光图像(右)^[97]. (d) 注入电子的数量与OH*在铂表面结合能的函数关系^[98] (网络版彩图)

Figure 11 (a) PL spectra of a single Au NR and Pt-tipped Au NR (left) and the relationship between Au-Pt nanorod fluorescence decay and hot carrier separation (right) ^[95]. (b) Reaction mechanism for H₂ generation over Pt-Au triangular nanoprisms ^[96]. (c) Schematic diagram of Au-Pd nanorods catalyzed formic acid dehydrogenation (left). Fluorescence image of single Pd-tipped Au NRs (right) ^[97]. (d) The number of injected electrons on the Pt surface as a function of the calculated binding energy of OH* ^[98] (color online).

换的方法将Au纳米棒负载在TiO₂介晶上, 其在可见-近红外光照射下显示出高效的产氢活性; 单颗粒荧光光谱和瞬态吸收光谱证实了Au纳米棒和TiO₂介晶之间有效的热电子注入和电荷分离(图12(b)).

金属-半导体界面处的肖特基势垒是热电子转移的重要障碍, 限制了等离子体光催化材料量子效率的提升. 如何有效利用能量低于肖特基势垒的热电子是打破这一瓶颈的关键^[102,103]. Xue等^[104]通过利用硼氢化钠在TiO₂介晶中引入缺陷态, 为能量低于肖特基势垒的热电子建立了新的传输通道, 实现了热电子在金属-半导体间的有效转移, 并利用单颗粒光谱技术研究了Au/TiO₂界面间的热电子转移机制. 借助单颗粒光谱技术, Majima课题组^[105~108]也研究了等离子金属(Au纳米棒、Au纳米片等)与半导体(La₂Ti₂O₇、g-C₃N₄、Ag₂S等)之间的热载流子转移机制.

单颗粒原位催化机制研究. 在异相催化反应中, 纳米催化材料的颗粒形态、尺寸、晶体结构和颗粒间化学组分存在差异, 导致每个纳米颗粒表面的催化反应速率各不相同, 这种异质性阻碍了人们对催化材料构效关系的深入理解. 因此, 原位表征单个纳米粒子表面的催化反应显得尤为重要^[109]. Novo等^[110]提出等离子体纳米光谱学概念, 并将其成功应用于原位研究单颗粒水平的催化过程. 随后, 科学家们借助单颗粒暗场散射光谱和表面等离子体光谱等技术, 原位研究了光催化乳酸分解和一氧化碳氧化等反应^[111,112]. 例如, Langhammer等^[112]将单颗粒暗场散射光谱技术与质谱相结合, 成功监测到高温下的气相催化反应(图13(a)). 在上述研究中, 主要利用SPR的最大消光波长 λ 作为观测值, 其光谱偏移提供了主要传感信息, 而光谱强度在监测过程中变化不大. 对于SPR荧光光谱, 周围介质环境变化以及热载流子转移等因素可同时导致荧光光谱峰位置偏移和峰强变化, 从而可为单颗粒原位催化研究传递出更多信息. 利用单颗粒荧光光谱技术, Zheng等^[113]实现了在单颗粒表面原位研究吸附和反应两个过程, 并在单颗粒水平上揭示了Au纳米颗粒光催化乙醇氧化机制. 如图13(b), 当Au纳米颗粒接触乙醇分子后其荧光峰位置出现了红移, 表明周围介质环境的变化, 即发生了吸附; 同时, 乙醇分子还引发了Au颗粒荧光强度的极大衰减, 表明热载流子在单个Au纳米颗粒和乙醇分子之间发生了转移, 乙醇被光生空穴氧化, 即发生了催化反应.

图12 (a) 单个Au-TiO₂颗粒的荧光图像(左)和单颗粒荧光光谱(右)^[100]. (b) Au纳米棒/TiO₂的透射电子显微镜图像(左)和单颗粒荧光光谱(右)^[101] (网络版彩图)

Figure 12 (a) Single-particle fluorescence image (left) and spectrum (right) Au-TiO₂ [100]. (b) Transmission electron microscope image of Au NRs/TiO₂ mesocrystals (left); single-particle fluorescence spectrum of Au NRs and Au NRs/TiO₂ mesocrystals (right) [101] (color online).

为了进一步研究SPR增强催化的反应机制, 我们联合Enderlein课题组^[114]针对Au-Pt纳米棒开展了单颗粒单分子研究, 通过监测单颗粒表面产物生成速率来研究SPR的催化机制. 图13(c)显示了单颗粒表面催化产物产生速率与反应物浓度的关系, 可发现Au-Pt纳米棒在光照下催化反应符合非竞争吸附的Langmuir-Hinshelwood(L-H)动力学机理, 即反应速率均随反应物浓度增加而增加, 两种反应物吸附在不同类型表面位点上. 因此, 热电子的参与使反应机理发生了改变, 导致暗处进行的竞争吸附模型转变为非竞争吸附模型, 进而可避免在高浓度下由于反应物竞争吸附引起的催化速率衰减. 同时FDTD模拟以及相关分析表明热电子可在Pt部分直接生成, 表明可利用具有SPR效应的金属来改变其周围不具有SPR效应金属的光学性质, 从而对于设计双金属等离子体催化材料具有指导意义.

5 总结与展望

表面等离子体共振在催化领域受到了广泛关注. 相较于传统催化方式, 等离子体增强催化反应速率和

图 13 (a) CO氧化反应和三种动力学机制的示意图(左); CO₂偏压和相应SPR峰位置的移动(右)^[112]. (b) 单个Au纳米棒在空气和乙醇中的荧光光谱(左); 表面等离子体辐射衰减机理示意图(中); Au纳米棒和乙醇间的界面电荷转移示意图(右)^[113]. (c) 暗处(左)和光照(中)条件下, 整体测量的Au-Pt纳米棒表面催化反应速率与浓度的函数关系; 光照射前后反应路径示意图(右)^[114] (网络版彩图)

Figure 13 (a) Schematic diagram of CO oxidation reaction and three kinetic mechanisms (left); CO₂ bias and shift of SPR peak position (right) [112]. (b) Fluorescence spectrum of a single Au nanorod in air and ethanol (left); schematic diagram of the mechanism for radiative decay of surface plasmon (middle); schematic diagram of the interface charge transfer between Au nanorods and ethanol (right) [113]. (c) Ensemble measurements of Au-Pt-NR-catalyzed reaction rate as a function of concentration without (left) and with (middle) illumination. Possible reaction pathway of the reduction of resazurin by N₂H₄ on a surface before and after light irradiation (right) [114] (color online).

能量转换效率与入射光强存在超线性关系, 并且该效率随工作温度的升高而增高. 因此, 基于SPR效应有望获得显著提高的光-化学转换效率. 另一方面, 尽管等离子体光催化已取得了较大的进展, 但仍存在一些限制问题. (1) 人们对SPR材料的研究主要基于贵金属基材料(如Au、Ag), 但其稀缺性和高成本限制了其大规模应用. 非贵金属(Cu、Al等)以及非金属等离子体光催化材料的应用潜能有待进一步开发^[72]. (2) 前期研发人员主要探索了等离子体光催化材料在污染物降解以及水分解方面的应用, 但与此同时, 该类材料在有机物催化转化领域, 尤其是在具有商业价值的选择性有机合成中的应用亟待开发. (3) 受限于热载流子极快的能量弛豫过程以及全光谱太阳光利用率较低, 目前

基于SPR效应的光-化学转换效率依然较低.

截至目前, 基于单颗粒光谱技术研究SPR增强催化反应仍存在一些不足. (1) 由于单颗粒光谱主要反映的是纳米粒子的光学(荧光)特性, 该特性与催化反应过程中的信息关联仍有待进一步阐明. (2) 目前的单颗粒光谱技术主要提供稳态光谱, 其在空间分辨方面已得到一定的提升. 但除此之外, 催化反应动力学过程同样是研究的关键, 因此, 具有时间分辨特性的单颗粒光谱技术有待进一步开发. 开发并利用先进的原位表征手段, 有利于揭示热载流子的产生和传输机制, 进而可设计并合成出具有高效热载流子分离特性的等离子体纳米结构, 为实现其在光化学转换、选择性合成以及传感等领域中的应用提供重要的理论依据.

参考文献

- 1 Cao YWC, Jin R, Mirkin CA. *Science*, 2002, 297: 1536–1540
- 2 Knight MW, Sobhani H, Nordlander P, Halas NJ. *Science*, 2011, 332: 702–704
- 3 Clavero C. *Nat Photon*, 2014, 8: 95–103
- 4 Zhang Y, He S, Guo W, Hu Y, Huang J, Mulcahy JR, Wei WD. *Chem Rev*, 2018, 118: 2927–2954
- 5 Gellé A, Jin T, de la Garza L, Price GD, Besteiro LV, Moores A. *Chem Rev*, 2020, 120: 986–1041
- 6 Zada A, Muhammad P, Ahmad W, Hussain Z, Ali S, Khan M, Khan Q, Maqbool M. *Adv Funct Mater*, 2020, 30: 19067447
- 7 Xie W, Schluecker S. *Nat Commun*, 2015, 6: 7070
- 8 Kale MJ, Avanesian T, Christopher P. *ACS Catal*, 2014, 4: 116–128
- 9 Ma X, Dai Y, Yu L, Huang B. *Light: Sci Appl*, 2016, 5: e16017
- 10 Li J, Cushing SK, Meng F, Senty TR, Bristow AD, Wu N. *Nat Photon*, 2015, 9: 601–607
- 11 Brongersma ML, Halas NJ, Nordlander P. *Nat Nanotech*, 2015, 10: 25–34
- 12 Stern EA, Ferrell RA. *Phys Rev*, 1960, 120: 130–136
- 13 Faraday M. *Philos Trans R Soc Lond*, 1857, 147: 145
- 14 Mie G. *Ann Phys*, 1908, 330: 377–445
- 15 Linic S, Christopher P, Ingram DB. *Nat Mater*, 2011, 10: 911–921
- 16 Hartland GV. *Chem Rev*, 2011, 111: 3858–3887
- 17 Kazuma E, Kim Y. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 4800–4808
- 18 Zhang N, Han C, Fu X, Xu YJ. *Chem*, 2018, 4: 1832–1861
- 19 Christopher P, Xin H, Marimuthu A, Linic S. *Nat Mater*, 2012, 11: 1044–1050
- 20 Wang P, Huang B, Qin X, Zhang X, Dai Y, Wei J, Whangbo MH. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 7931–7933
- 21 Awazu K, Fujimaki M, Rockstuhl C, Tominaga J, Murakami H, Ohki Y, Yoshida N, Watanabe T. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 1676–1680
- 22 Chen X, Zhu H, Zhao J, Zheng Z, Gao X. *Angew Chem*, 2008, 120: 5433–5436
- 23 Meng X, Liu L, Ouyang S, Xu H, Wang D, Zhao N, Ye J. *Adv Mater*, 2016, 28: 6781–6803
- 24 Sanz JM, Ortiz D, Alcaraz de la Osa R, Saiz JM, González F, Brown AS, Losurdo M, Everitt HO, Moreno F. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 19606–19615
- 25 Christopher P, Xin H, Linic S. *Nat Chem*, 2011, 3: 467–472
- 26 Boerigter C, Campana R, Morabito M, Linic S. *Nat Commun*, 2016, 7: 10545
- 27 Landry MJ, Gellé A, Meng BY, Barrett CJ, Moores A. *ACS Catal*, 2017, 7: 6128–6133
- 28 Yin Z, Wang Y, Song C, Zheng L, Ma N, Liu X, Li S, Lin L, Li M, Xu Y, Li W, Hu G, Fang Z, Ma D. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 864–867
- 29 Aslam U, Chavez S, Linic S. *Nat Nanotech*, 2017, 12: 1000–1005
- 30 Swearer DF, Zhao H, Zhou L, Zhang C, Robatjazi H, Martinez JMP, Krauter CM, Yazdi S, McClain MJ, Ringe E, Carter EA, Nordlander P, Halas NJ. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2016, 113: 8916–8920
- 31 Liu H, Liu T, Zhang L, Han L, Gao C, Yin Y. *Adv Funct Mater*, 2015, 25: 5435–5443
- 32 Tong F, Lou Z, Liang X, Ma F, Chen W, Wang Z, Liu Y, Wang P, Cheng H, Dai Y, Zheng Z, Huang B. *Appl Catal B-Environ*, 2020, 277: 119226
- 33 Sarina S, Zhu H, Jaatinen E, Xiao Q, Liu H, Jia J, Chen C, Zhao J. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 5793–5801
- 34 Wang F, Li C, Chen H, Jiang R, Sun LD, Li Q, Wang J, Yu JC, Yan CH. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 5588–5601
- 35 Rej S, Hsia CF, Chen TY, Lin FC, Huang JS, Huang MH. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 7222–7226
- 36 Lee YW, Kim M, Kim ZH, Han SW. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 17036–17037
- 37 Guo J, Zhang Y, Shi L, Zhu Y, Mideksa MF, Hou K, Zhao W, Wang D, Zhao M, Zhang X, Lv J, Zhang J, Wang X, Tang Z. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 17964–17972
- 38 Hu C, Chen X, Jin J, Han Y, Chen S, Ju H, Cai J, Qiu Y, Gao C, Wang C, Qi Z, Long R, Song L, Liu Z, Xiong Y. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 7807–7814
- 39 Quiroz J, Barbosa ECM, Araujo TP, Fiorio JL, Wang YC, Zou YC, Mou T, Alves TV, de Oliveira DC, Wang B, Haigh SJ, Rossi LM, Camargo

- PHC. *Nano Lett*, 2018, 18: 7289–7297
- 40 Peiris E, Sarina S, Waclawik ER, Ayoko GA, Han P, Jia J, Zhu H. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 12032–12036
 - 41 Wang J, Heo J, Chen C, Wilson AJ, Jain PK. *Angew Chem*, 2020, 132: 18588–18592
 - 42 Huang L, Zou J, Ye J, Zhou Z, Lin Z, Kang X, Jain PK, Chen S. *Angew Chem*, 2019, 131: 8886–8890
 - 43 Shi F, He J, Zhang B, Peng J, Ma Y, Chen W, Li F, Qin Y, Liu Y, Shang W, Tao P, Song C, Deng T, Qian X, Ye J, Wu J. *Nano Lett*, 2019, 19: 1371–1378
 - 44 Saada TN, Marques da Silva AG, Subramanian P, Pang L, Adnane N, Djafari-Rouhani B, Mishyn V, Meziane D, Melinte S, Sandu G, Dumeignil F, Paul S, Wojcieszak R, Boukherroub R, Szunerits S. *J Mater Chem A*, 2020, 8: 10395–10401
 - 45 Lin SC, Hsu CS, Chiu SY, Liao TY, Chen HM. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 2224–2233
 - 46 Shi Y, Wang J, Wang C, Zhai TT, Bao WJ, Xu JJ, Xia XH, Chen HY. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 7365–7370
 - 47 Liu G, Li P, Zhao G, Wang X, Kong J, Liu H, Zhang H, Chang K, Meng X, Kako T, Ye J. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 9128–9136
 - 48 Lou Z, Wang Z, Huang B, Dai Y. *ChemCatChem*, 2014, 6: 2456–2476
 - 49 Ma X, Dai Y, Guo M, Zhu Y, Huang B. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 8722
 - 50 Wang P, Huang B, Lou Z, Zhang X, Qin X, Dai Y, Zheng Z, Wang X. *Chem Eur J*, 2010, 16: 538–544
 - 51 Jia C, Yang P, Huang B. *ChemCatChem*, 2014, 6: 611–617
 - 52 An C, Peng S, Sun Y. *Adv Mater*, 2010, 22: 2570–2574
 - 53 Tang Y, Jiang Z, Xing G, Li A, Kanhere PD, Zhang Y, Sum TC, Li S, Chen X, Dong Z, Chen Z. *Adv Funct Mater*, 2013, 23: 2932–2940
 - 54 Wang P, Huang B, Zhang X, Qin X, Jin H, Dai Y, Wang Z, Wei J, Zhan J, Wang S, Wang J, Whangbo MH. *Chem Eur J*, 2009, 15: 1821–1824
 - 55 Wang P, Huang B, Zhang X, Qin X, Dai Y, Wang Z, Lou Z. *ChemCatChem*, 2011, 3: 360–364
 - 56 Wang P, Huang B, Dai Y, Whangbo MH. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14: 9813–9825
 - 57 Wang P, Huang B, Qin X, Zhang X, Dai Y, Whangbo MH. *Inorg Chem*, 2009, 48: 10697–10702
 - 58 Li H, Sun Y, Cai B, Gan S, Han D, Niu L, Wu T. *Appl Catal B-Environ*, 2015, 170–171: 206–214
 - 59 Yu J, Dai G, Huang B. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 16394–16401
 - 60 Liang X, Wang P, Li M, Zhang Q, Wang Z, Dai Y, Zhang X, Liu Y, Whangbo MH, Huang B. *Appl Catal B-Environ*, 2018, 220: 356–361
 - 61 Ma X, Dai Y, Yu L, Lou Z, Huang B, Whangbo MH. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 12133–12140
 - 62 Zhu X, Liang X, Wang P, Dai Y, Huang B. *Appl Surf Sci*, 2018, 456: 493–500
 - 63 Liang X, Wang P, Gao Y, Huang H, Tong F, Zhang Q, Wang Z, Liu Y, Zheng Z, Dai Y, Huang B. *Appl Catal B-Environ*, 2020, 260: 118151
 - 64 Cheng H, Huang B, Wang P, Wang Z, Lou Z, Wang J, Qin X, Zhang X, Dai Y. *Chem Commun*, 2011, 47: 7054–7056
 - 65 Zhang S, Li J, Wang X, Huang Y, Zeng M, Xu J. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 22116–22125
 - 66 Yang S, Xu D, Chen B, Luo B, Shi W. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 204: 602–610
 - 67 Zheng Z, Xie W, Huang B, Dai Y. *Chem Eur J*, 2018, 24: 18322–18333
 - 68 Zheng Z, Huang B, Qin X, Zhang X, Dai Y, Whangbo MH. *J Mater Chem*, 2011, 21: 9079
 - 69 Gao Y, Cheng F, Fang W, Liu X, Wang S, Nie W, Chen R, Ye S, Zhu J, An H, Fan C, Fan F, Li C. *Natl Sci Rev*, 2020, 0: 1–9
 - 70 Yu G, Qian J, Zhang P, Zhang B, Zhang W, Yan W, Liu G. *Nat Commun*, 2019, 10: 4912
 - 71 Wu B, Liu D, Mubeen S, Chuong TT, Moskovits M, Stucky GD. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 1114–1117
 - 72 Jia H, Du A, Zhang H, Yang J, Jiang R, Wang J, Zhang C. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 5083–5086
 - 73 Wang H, Gao Y, Liu J, Li X, Ji M, Zhang E, Cheng X, Xu M, Liu J, Rong H, Chen W, Fan F, Li C, Zhang J. *Adv Energy Mater*, 2019, 9: 1803889
 - 74 Ma L, Liang S, Liu XL, Yang DJ, Zhou L, Wang QQ. *Adv Funct Mater*, 2015, 25: 898–904
 - 75 Agrawal A, Cho SH, Zandi O, Ghosh S, Johns RW, Milliron DJ. *Chem Rev*, 2018, 118: 3121–3207
 - 76 Mattox TM, Ye X, Manthiram K, Schuck PJ, Alivisatos AP, Urban JJ. *Adv Mater*, 2015, 27: 5830–5837
 - 77 Kanehara M, Koike H, Yoshinaga T, Teranishi T. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 17736–17737
 - 78 Zhao Y, Pan H, Lou Y, Qiu X, Zhu JJ, Burda C. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 4253–4261
 - 79 Luther JM, Jain PK, Ewers T, Alivisatos AP. *Nat Mater*, 2011, 10: 361–366
 - 80 Manthiram K, Alivisatos AP. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 3995–3998
 - 81 Cheng H, Kamegawa T, Mori K, Yamashita H. *Angew Chem*, 2014, 126: 2954–2958

- 82 Cheng H, Wen M, Ma X, Kuwahara Y, Mori K, Dai Y, Huang B, Yamashita H. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 9316–9324
- 83 Prusty G, Lee JT, Seifert S, Muhoberac BB, Sardar R. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 5938–5942
- 84 Cheng H, Qian X, Kuwahara Y, Mori K, Yamashita H. *Adv Mater*, 2015, 27: 4616–4621
- 85 Liu PH, Wen M, Tan CS, Navlani-García M, Kuwahara Y, Mori K, Yamashita H, Chen LJ. *Nano Energy*, 2017, 31: 57–63
- 86 Liu X, Lee C, Law WC, Zhu D, Liu M, Jeon M, Kim J, Prasad PN, Kim C, Swihart MT. *Nano Lett*, 2013, 13: 4333–4339
- 87 Cui J, Jiang R, Guo C, Bai X, Xu S, Wang L. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 5890–5894
- 88 Ding X, Liow CH, Zhang M, Huang R, Li C, Shen H, Liu M, Zou Y, Gao N, Zhang Z, Li Y, Wang Q, Li S, Jiang J. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 15684–15693
- 89 Ma L, Yang DJ, Song XP, Li HX, Ding SJ, Xiong L, Qin PL, Chen XB. *Sol RRL*, 2020, 4: 1900376
- 90 Fang Y, Chang WS, Willingham B, Swanglap P, Dominguez-Medina S, Link S. *ACS Nano*, 2012, 6: 7177–7184
- 91 Wackenhut F, Failla AV, Meixner AJ. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 17870–17877
- 92 Rao W, Li Q, Wang Y, Li T, Wu L. *ACS Nano*, 2015, 9: 2783–2791
- 93 Lin KQ, Yi J, Hu S, Sun JJ, Zheng JT, Wang X, Ren B. *ACS Photon*, 2016, 3: 1248–1255
- 94 Zhang F, Wu J, Li Q, Hu H, Yang L, Li T, Wu L. *Nanophotonics*, 2020, 9: 3863–3871
- 95 Zheng Z, Tachikawa T, Majima T. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 6870–6873
- 96 Lou Z, Fujitsuka M, Majima T. *ACS Nano*, 2016, 10: 6299–6305
- 97 Zheng Z, Tachikawa T, Majima T. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 948–957
- 98 Zheng Z, Xie W, Li M, Ng YH, Wang DW, Dai Y, Huang B, Amal R. *Nano Energy*, 2017, 41: 233–242
- 99 Bian Z, Tachikawa T, Zhang P, Fujitsuka M, Majima T. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 458–465
- 100 Zheng Z, Tachikawa T, Majima T. *Chem Commun*, 2015, 51: 14373–14376
- 101 Elbanna O, Kim S, Fujitsuka M, Majima T. *Nano Energy*, 2017, 35: 1–8
- 102 Mubeen S, Hernandez-Sosa G, Moses D, Lee J, Moskovits M. *Nano Lett*, 2011, 11: 5548–5552
- 103 Moskovits M. *Science*, 2011, 332: 676–677
- 104 Xue J, Elbanna O, Kim S, Fujitsuka M, Majima T. *Chem Commun*, 2018, 54: 6052–6055
- 105 Ruan D, Xue J, Fujitsuka M, Majima T. *Chem Commun*, 2019, 55: 6014–6017
- 106 Cai X, Zhu M, Elbanna OA, Fujitsuka M, Kim S, Mao L, Zhang J, Majima T. *ACS Catal*, 2018, 8: 122–131
- 107 Lou Z, Kim S, Fujitsuka M, Yang X, Li B, Majima T. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1706969
- 108 Zhu M, Cai X, Fujitsuka M, Zhang J, Majima T. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 2064–2068
- 109 Kazuma E, Jung J, Ueba H, Trenary M, Kim Y. *Science*, 2018, 360: 521–526
- 110 Novo C, Funston AM, Mulvaney P. *Nat Nanotech*, 2008, 3: 598–602
- 111 Seo D, Park G, Song H. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 1221–1227
- 112 Liu S, Arce AS, Nilsson S, Albinsson D, Hellberg L, Alekseeva S, Langhammer C. *ACS Nano*, 2019, 13: 6090–6100
- 113 Zheng Z, Majima T. *Angew Chem*, 2016, 128: 2929–2933
- 114 Chen T, Tong F, Enderlein J, Zheng Z. *Nano Lett*, 2020, 20: 3326–3330

Plasmon-enhanced catalysis and mechanism study by single particle spectroscopy

Fengxia Tong¹, Ying Dai², Zhaoke Zheng^{1*}, Baibiao Huang^{1*}

¹ State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China

² School of Physics, Shandong University, Jinan 250100, China

*Corresponding authors (email: zkzheng@sdu.edu.cn; bbhuang@sdu.edu.cn)

Abstract: Surface plasmon resonance (SPR) is a special physical phenomenon exhibited by metal nanoparticles, which can convert light energy into chemical energy and thermal energy. The SPR effect has received extensive attention in the field of photochemical conversion, providing a new way to improve solar energy conversion efficiency. In this review, we briefly introduced the basic physical properties and mechanism of SPR, and summarized recent progress of plasmonic photocatalysts in the field of photochemistry, as well as the progress of single-particle spectroscopy in revealing the mechanism of hot carrier transport. Finally, we discussed the problems and development prospects in this field.

Keywords: surface plasmon resonance, photocatalyst, single particle fluorescence spectroscopy

doi: [10.1360/SSC-2021-0013](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0013)