

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2020052601

吕豪杰, 杨传玺, 王小宁, 等. 等离子体光催化研究进展[J]. 环境化学, 2021, 40(5): 1546-1557.

LV Haojie, YANG Chuanxi, WANG Xiaoning, et al. Recent advances on plasmon photocatalysis[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40(5): 1546-1557.

等离子体光催化研究进展*

吕豪杰¹ 杨传玺² 王小宁³ 杨诚⁴ 王颖¹
徐文峰⁵ 王炜亮^{1,6}** 樊玉琪¹**

(1. 山东师范大学环境与生态研究院, 济南, 250358; 2. 中国农业大学资源与环境学院, 北京, 100193; 3. 东北大学机械工程和自动化学院, 沈阳, 110819; 4. 山东师范大学物理与电子科学学院, 济南, 250014; 5. 山东睿益环境技术有限公司, 济南, 250101; 6. 山东师范大学地理与环境学院, 济南, 250358)

摘要 近年来, 等离子体光催化剂因其优异的可见光吸收性和光催化活性, 成为光催化治理环境、纳米材料合成和半导体优化等学科领域的研究热点和重点之一. 本文在对纳米贵金属参与光催化过程的等离子体光催化剂机理和光催化活性提高机理等光催化原理进行分析的基础上, 对等离子体光催化剂进行分类探讨并阐述了等离子体光催化剂的合成方法, 按照光催化剂的组成将等离子体光催化剂分为Ag@AgX (X=Cl/Br/I) 等离子体光催化剂、贵金属/半导体等离子体光催化剂等, 最后对等离子体光催化剂在环境净化和能源利用等领域的原理和应用(废水处理、光解水制氢、CO₂还原、抗菌和空气净化等)进行综述, 并对等离子体光催化剂未来发展进行展望.

关键词 等离子体, 光催化, 贵金属, 可见光, 应用.

Recent advances on plasmon photocatalysis

LV Haojie¹ YANG Chuanxi² WANG Xiaoning³ YANG Cheng⁴ WANG Ying¹
XU Wenfeng⁵ WANG Weiliang^{1,6}** FAN Yuqi¹**

(1. Institute of Environment and Ecology, Shandong Normal University, Jinan, 250358, China; 2. College of Resources and Environmental Sciences, China Agricultural University, Beijing, 100193, China; 3. School of Mechanical Engineering and Automation, Northeastern University, Shenyang, 110819, China; 4. School of Physics and Electronics, Shandong Normal University, Jinan, 250014, China; 5. Shandong Think-eee Environmental Technology Co., Ltd., Jinan, 250101, China; 6. College of Geography and Environment, Shandong Normal University, Jinan, 250358, China)

Abstract In recent years, due to its excellent visible light absorption and photocatalytic activity, Plasmonic photocatalysts have become one of the research hotspots and emphases in the fields of photocatalytic environment treatment, nanomaterial synthesis and semiconductor optimization. In this paper, based on the analysis of photocatalytic principles such as the mechanism of plasmonic photocatalyst and the mechanism of improving photocatalytic activity in the photocatalytic process involving nanometer noble metals, discussed the classification of Plasmonic photocatalyst and described the synthesis method of Plasmonic photocatalyst, according to the composition of the photocatalyst, the plasma photocatalyst could be divided into Ag@AgX (X=Cl/Br/I) plasma photocatalyst and noble metal/semiconductor plasma photocatalyst. At last, the applications and

2020年5月26日收稿(Received: May 26, 2020).

* 国家自然科学基金(41672340, 11874244)资助.

Supported by National Natural Science Foundation of China (41672340, 11874244).

** 通讯联系人 Corresponding author, Tel: 15990905868; 13127111035, E-mail: sunboyhood@163.com; yuqifan@sdu.edu.cn

theories of the photocatalyst in environmental purification and energy utilization (wastewater treatment, hydrogen production by photolysis, CO₂ reduction, antibacterial and air purification, etc.) were reviewed and the future development of plasmon resonance photocatalyst was prospected.

Keywords surface plasmon resonance, photocatalysis, noble metal nanoparticles, visible light, application.

人类社会的迅速发展带来了一系列的能源和环境问题, 如水体污染, 大气温室效应等, 直接威胁到了人类的生存和健康. 太阳能是一种取之不尽用之不竭的清洁能源, 利用太阳能的半导体光催化技术因其操作简单、无二次污染、消耗能量低、反应条件温和等优点, 在解决能源短缺和环境污染问题中得到了人们的广泛关注^[1].

常见光催化剂二氧化钛 (TiO₂) 半导体的光催化性能自 1972 年被发现以来, 人们在半导体光催化降解有机物和半导体光催化太阳能转化等方面展开了大量研究工作. 然而, 在应用过程中仍然存在诸多缺陷限制了半导体光催化剂的应用, 以 TiO₂ 为例: (1) 对太阳光的利用率较低, TiO₂ 催化剂的禁带宽度约为 3.2 eV, 只能吸收少部分的紫外光, 导致只有 5% 左右的太阳光可以被利用; (2) 催化剂易失活, 由于 TiO₂ 表面具有亲和性, 光催化反应中的反应中产物会占据催化剂表面的活性中心, 导致催化剂的活性降低, 从而阻碍对污染物的降解和吸附; (3) 负载技术不足, 往往在考虑催化剂高催化活性的同时, 忽略了对催化剂的回收, 催化剂可重复利用率低^[2]. 在对传统半导体光催化剂的改良研究过程中, 纳米技术的迅速发展, 给研究者指明了新的方向^[3].

近年来, 人们对纳米复合材料的理解和科学研究也取得了长足的进步. 其中, 以 Au、Ag 为代表的贵金属纳米粒子由于其高质量的物理和化学性质而被广泛用于催化氧化, 生物医学工程, 光电等行业^[4]. 贵金属纳米技术结构的优势是基于表面等离子体激元共振 (SPR) 与共振光子之间的强相互作用, 来增强了等离子体纳米光催化剂的性能. 2008 年, 日本专家学者 Awaz 等^[5] 首次明确定义了含有贵金属 SPR 效应的表面等离激元纳米光催化剂 (Plasmonic Photocatalyst) 的概念, 开发并设计了具有可见光谱吸收特性的 Ag/TiO₂ 光催化材料, 发现 Ag 纳米粒子的 SPR 显著提高了半导体材料光催化剂的活性, 并在此基础上设计并制备了多种贵金属/半导体复合纳米催化剂. 尽管等离激元光催化剂的可见光特异性和催化反应的效果较好, 但是在具体应用中仍然存在相对昂贵和原理复杂等诸多问题. 为了解决这些应用难题, 世界各地的科研人员一直在对贵金属 SPR 特性研究的基础上, 尝试开发出高效、可见光响应性高的复合等离激元光催化剂, 并取得杰出的研究成果.

1 等离激元光催化原理 (Plasmonic photocatalytic principle)

1.1 光催化原理

半导体光催化剂的活性来自半导体的能带结构, 它由充满电子的低价带 (valence band, VB) 和空的较高的能量导带 (conduction band, CB) 组成, 价带和导带之间存在禁带 (band gap, E_g).

如图 1 所示, 光催化的整个过程可以简化为以下多个过程^[6]: 当入射光能量 $h\nu$ 不小于带隙 E_g 时, 价带上电子 e⁻ 吸收光能跃迁至导带, 同时价带上产生空穴 h⁺; 由静电场或扩散作用将产生 e⁻-h⁺ 转移到半导体表面; 还原性的 e⁻ 被催化剂表面的 O₂ 俘获生成超氧自由基 ·O₂⁻; 氧化性的 h⁺ 与能 H₂O 分子和 OH⁻ 转化为羟基自由基 ·OH; 这些氧自由基具有很强的化学活性, 能实现污染物降解、光解水制氢气等^[7].

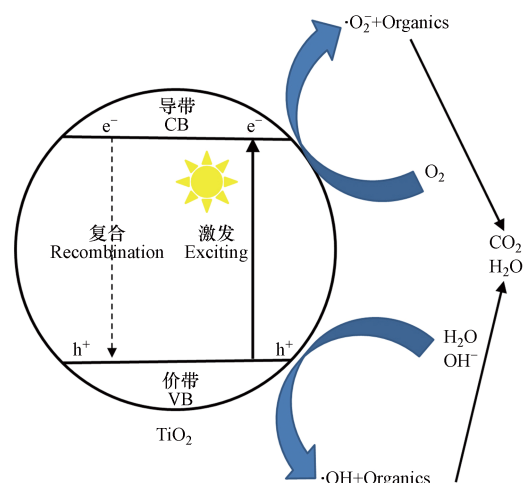


图 1 TiO₂ 光催化原理^[8]

Fig.1 Photocatalytic mechanism of TiO₂

1.2 等离子光催化原理

近年来,局部表面等离子共振光敏技术的发展为克服光催化剂的效率限制提供了新的机遇.根据等离子光催化原理,合成的等离子光催化剂可以在紫外、可见光以及红外区域全光谱驱动光化学反应,这是归因于贵金属纳米粒子的表面等离子共振效应^[9-10].

表面的等离子共振效应是指贵金属表面的电子在一定条件(如光照)下引起集体振荡的效应.如图 2a 所示,表面等离子共振是指某些金属材料颗粒在特殊频率(与金属材料的共振频率耦合)的光辐射下,导致为抵抗正电荷回复力的电子发生集体振荡从而增加光的吸收峰^[11].当具有这种作用的纳米金属颗粒和光催化剂产生复合时,通过电子注入(图 2b)、局域电磁场增强(图 2c)或者多次光散射机理(图 2e)可以大幅度增强光催化剂的活性及效率(图 2d)^[12].

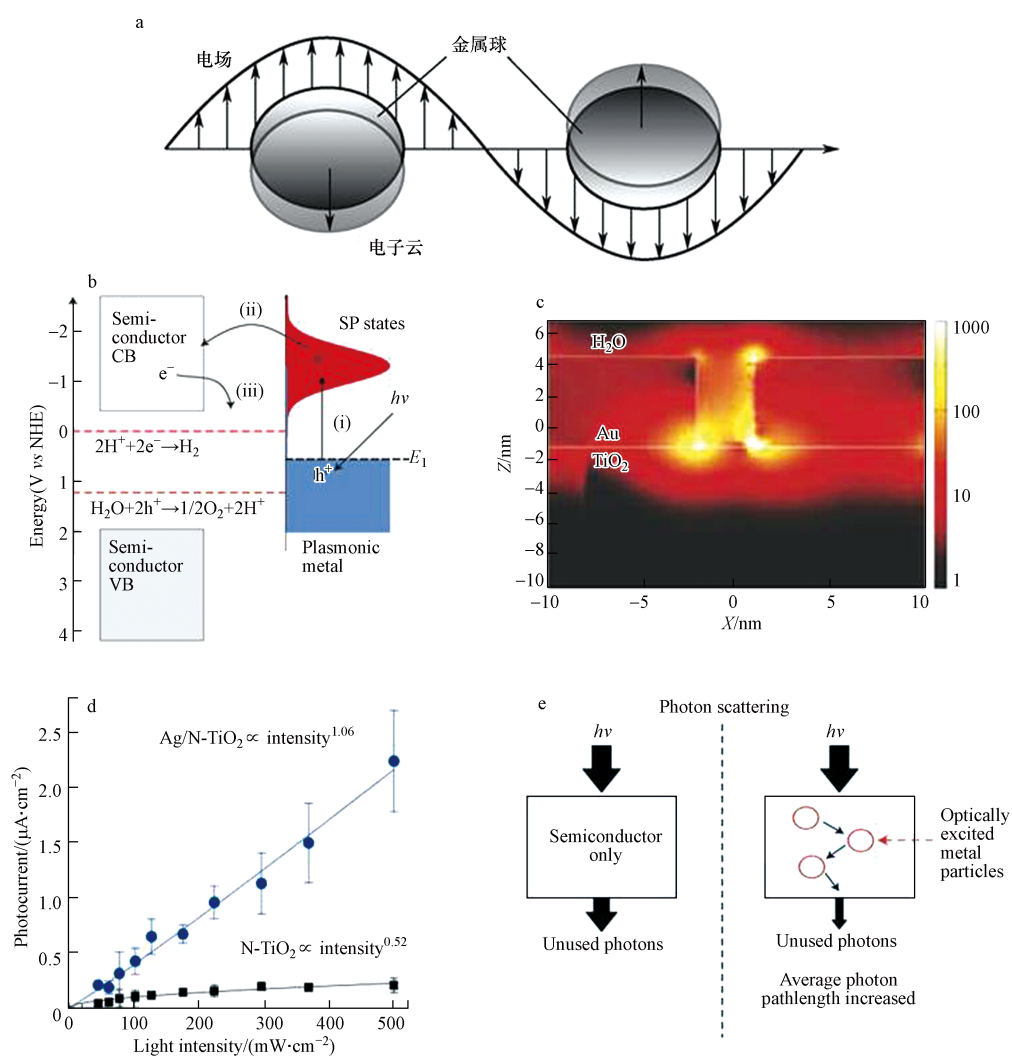


图 2 等离子光催化原理^[13]

Fig.2 Mechanism of Plasmon Photocatalysis^[13]

表面等离子共振效应通过以下方法来提高对太阳光的利用率:(1)拓宽对光的吸收波长,增加对太阳光的吸收率;(2)增加光的散射,改善光的传输;(3)阻碍光生电子和空穴的复合,通过转移等离子共振能量来激发半导体中的电子-空穴对到金属到半导体,从而促进光催化过程^[14].具有表面等离子共振效应的金属纳米颗粒可以通过控制金属粒子的尺寸、组分、形貌等因素可控调节其在可见-近红外区域吸光性能,从而有望拓展捕光范围^[15-16].在表面等离子共振发生的过程中,金属纳米表面会产生较强的磁场和较高浓度的电子-空穴对.由于金属纳米自身的不同的化学性质、光响应频段、消光截面以及生成的载流子密度等因素会影响表面催化反应的速率,目前被认为适合实际应用的金属纳米粒子有 Pt、Au、Ag、Cu、Al 等^[17-21].

贵金属金纳米粒子的表面等离子体共振效应显著提高了半导体光催化剂活性, 引起了世界各地学者的浓厚兴趣. 学者们选择了不同的贵金属和半导体材料成分, 并且制备方法也有所不同, 设计合成了多种高效的贵金属和半导体复合的等离子体光催化剂^[22]. 其中, 贵金属的成本、物理化学特性、贵金属和半导体材料的选择以及复合技术已经成为合成等离子体光催化剂中关注的问题.

2 等离子体光催化剂分类(Plasmonic classification of catalysts)

等离子体光催化剂主要由能够产生等离子体共振效应的贵金属纳米粒子或 SPR 材料和半导体光催化剂两部分组成, 常见的贵金属纳米粒子有 Au、Ag、Cu、Al、Pt 等, SPR 新材料主要以 Ag@AgX 基为主, 常见的半导体光催化剂有 TiO₂、ZnO、CdS、WO₃、Fe₂O₃、PbS、SnO₂、ZnS、SrTiO₃、SiO₂ 等^[23-24]. 因此, 目前的等离子体光催化剂大致可分为两类: (1) Ag@AgX 基等离子体光催化剂; (2) 贵金属/半导体等离子体光催化剂, 包括单金属基等离子体光催化剂、双金属基等离子体光催化剂见表 1^[25-30].

表 1 等离子体光催化剂的合成方法、形貌及光催化特点

Table 1 Synthesis method, morphology and photocatalytic characteristics of plasmonic photocatalyst

光催化剂 Photocatalyst	合成方法 Synthetic methods	形貌 Morphology	光催化特点 Photocatalytic characteristics	参考文献 Reference
Au/TiO ₂	改进浸渍法	颗粒	563 nm 波长出现等离子体共振吸收峰	[25]
Ag@AgCl/Bi ₂ WO ₆	水热法和沉淀法	片层结构	420—700 nm 波长出现等离子体共振吸收峰	[26]
Ag@AgI/N、F-TNTs	水热法、沉积沉淀法和光还原法	纳米管结构	光响应从紫外光拓展到 >450 nm 可见光	[27]
Ag@TiO ₂	常压水热法	纳米管结构	光响应红移 40 nm	[28]
Au@Ag/TiO ₂	粉末-溶胶法	核壳结构	420 nm 波长出现等离子体共振吸收峰	[29]
Au@Pt	液相氢气还原法	核壳结构	Au 到 Pt 电子转移增加了 Pt 表面活性氧	[30]

2.1 Ag@AgX 等离子体光催化剂

银基半导体光催化剂基于其表面等离子体共振效应而受到广泛关注, 尤其是 Ag@AgX (X=Cl、Br、I) 型催化剂, 因其出色的光催化能力在很多领域所应用. 常见的 Ag@AgX 的制备方法有: 沉积-沉淀法^[26]、光致还原法^[31]、离子交换法^[32]、原位氧化法^[33]、水热法^[34] 或溶剂法^[27] 等. 由于 Ag 的等离子体共振效应, Ag@AgX 是一个可见光响应的光催化体系, 从首次被证实可以高效的利用可见光降解有机染料开始, 该体系就被广泛的研究和报道^[35].

2.1.1 Ag@AgX/金属氧化物

金属氧化物在催化反应中的作用非常重要, 被广泛用作主催化剂, 辅助催化剂和载体介质. TiO₂ 是现阶段被科学家最广泛研究中一种金属氧化物光催化材料, 为了将 TiO₂ 光响应范围扩展至可见光区, 研究人员通过反应条件来控制纳米颗粒的尺寸的形貌, 成功的将 Ag@AgX 均匀的负载在 TiO₂ 的表面, 不仅对 TiO₂ 产生了较好的表面修饰效果, 同时解决了 Ag@AgX 的团聚问题. 在 Ag@AgX/TiO₂ 体系中, Ag 纳米粒子的表面等离子体共振作用拓宽了体系对可见光的吸收, Ag@AgX/TiO₂ 形成的异质结构促进了光生电子-空穴对的分离, 等离子体复合催化剂的催化效率得到了极大的提高^[36].

Zhao 等^[37] 通过水热法和沉积-沉淀法连续合成了 Ag@AgX/TiO₂, 发现复合催化剂的光响应从紫外光区扩展到可见光区, 并且产生了表面等离子体共振, 显示出比纯 TiO₂ 更高光催化效率. 隋玉杰^[38] 以静电纺丝制备的 TiO₂ 纳米复合材料为模板, 通过离子交换和光致还原反应制备了一系列可见光响应的 Ag@AgX/TiO₂ 型的等离子体光催化剂, 通过漫反射光谱对比发现, 由于 Ag 纳米粒子的表面等离子体共振效应, Ag@AgCl/TiO₂ 在 400—800 nm 波长的可见光区表现出较强吸收; 亚甲基蓝和苯酚的光催化降解实验结果表明, Ag@AgX/TiO₂ 光催化剂催化反应的实际效果要远远优于纯 TiO₂ 和 Ag@AgX 粉末.

曹玉辉等^[39] 通过离子交换-煅烧的方法制得了系列 AgX/TiO₂ 复合纳米材料, 紫外可见吸收光谱表明 AgX/TiO₂ 纳米复合材料在 400—470 nm 可见光范围内有很好的吸收, 以甲基橙的可见光降解为探针反应, 结果表明 AgBr/TiO₂ 在 6 min 内甲基橙的降解率达到了 80%. Li 等^[40] 采用水热法合成了

ZnO 材料,接着采用沉淀-沉积法和光还原法制备了 Ag@AgCl/ZnO 材料,发现与纯 ZnO 或 Ag@AgCl 相比,当 ZnO 和 Ag@AgCl 物质的量比为 1:1 复合时,Ag@AgCl/ZnO 复合材料光催化效果最好,在可见光下 15 min 可完全降解罗丹明 B. Xu 等^[41]采用两步法合成了核壳磁性的 Ag@AgCl/Fe₂O₃,BPA 溶液的降解结果表明,5%Ag/AgCl@Fe₂O₃ 其光活性最高,约为纯 Ag/AgCl 的 13 倍;光催化抗菌实验表明,5%Ag/AgCl@Fe₂O₃ 能完全杀灭病原微生物.

2.1.2 Ag@AgX/BiOX

作为一种新型的光催化材料,Ag@AgX 因其明显的可见光吸收性和优异的催化活性的而备受关注. Ag@AgX 的催化活性较高,但是化学稳定性较差,通过与 BiOX 复合构造异质结可使其光催化活性与稳定性显著提高^[42].

Lin 等^[43]采用简单的水包油组装法合成 Ag@AgBr/Bi₂O₂CO₃,通过可见光照射下光催化降解亚甲基蓝发现,负载 7wt%Ag@AgBr 的 Ag@AgBr/Bi₂O₂CO₃ 在可见光照射 20 min 下,亚甲基蓝的降解率在 95.18%,分别是纯 Ag@AgBr 和纯 Bi₂O₂CO₃ 的 1.52 倍和 3.56 倍.安伟佳等^[44]采用简单的沉淀法制得 Ag@AgCl 纳米颗粒表面修饰 Bi₂WO₆ 复合光催化剂(Ag@AgCl/Bi₂WO₆),表征结果表明 Ag@AgCl 纳米颗粒均匀地分散在 Bi₂WO₆ 的表面上,贵金属 Ag 粒子的等离子共振效应极大地增强了复合材料对可见光的吸收利用;活性测试表明 20wt%Ag@AgCl/Bi₂WO₆ 光催化剂对罗丹明 B 的可见光降解率高达 95%.

2.1.3 其他 Ag@AgX 基光催化剂

Shi 等^[45]在室温条件下采用简单的超声辅助沉淀法制备了一系列 Ag@AgX 负载纳米碳管的等离激元光催化剂(Ag@AgX-CNTs),以三溴苯酚为目标污染物,与纯 AgX 和 CNTs 相比,Ag@AgX-CNTs 复合材料在相同的实验条件下的可见光降解效率分别提高了 40% 和 55%,且在可见光照射下,80 min 后重复 5 次还能保持 83% 的降解效率. Zhu 等^[46]制备了 Ag@AgX/氧化石墨烯纳米复合材料,可见光照射 40 min 降解甲基橙结果表明,Ag@AgBr/GO 和 Ag@AgCl/GO 纳米复合材料的光催化活性分别是纯 Ag@AgX 的 3.5 倍和 2.8 倍.韩玉琦等^[47]采用过饱和沉淀法、沉积-沉淀和光还原的方法制备了可见光响应和高活性的 Ag@AgCl/Mg-Al-LDHs 等离激元光催化剂,在可见光大于 420 nm、Ag@AgCl 的负载量为 16% wt 时,10 mg·L⁻¹ 亚甲基蓝溶液 180 min 的光解率达 96.04%,比纯 Ag@AgCl 提高约 36%. Yang 等^[48]采用沉积-沉淀法将 Ag@AgBr 负载在石墨氮化物上,制备了 Ag@AgBr/g-C₃N₄ 等离激元光催化剂,在可见光(400—680 nm)照射下降解 100 mL 10 mg·L⁻¹ 染料甲基橙,10 min 后,纯 g-C₃N₄ 和 Ag@AgBr/g-C₃N₄ 的降解效率分别为 19% 和 95%.

2.2 贵金属/半导体等离子光催化剂

传统方法制备的贵金属催化剂在应用时存在着活性低、选择性差、重复利用性低等问题,而催化活性高、循环稳定性好的贵金属/半导体等离子光催化剂受到催化领域的持续关注.根据催化剂中贵金属的组成,贵金属/半导体等离子光催化剂可分为单贵金属等离激元光催化和双贵金属等离激元光催化剂.

2.2.1 单贵金属等离激元光催化剂

金属纳米粒子/氧化物. Sun 等^[49]采用超声辅助法合成了 Ag/WO₃ 等离激元光催化剂,在太阳光照射下降解乙醛,光催化效果分别是纯 WO₃ 的 3 倍. Tanaka 等^[50]采用胶体光分解沉淀法制备了 Au/TiO₂,金纳米粒子由于表面等离激元效应,材料在 550 nm 可见光处表现初较强的吸光性,实现了在可见光下对甲酸的有效降解. Mondal 等^[51]采用简单的水热法将金纳米粒子负载在 ZnO 上,相比于 ZnO 仅在 350 nm 出现吸收峰,复合材料除了在 350 nm 外还在 527 nm 处表现处强吸收,说明复合材料具有较好的可见光吸收性,Au 纳米粒子的存在使 Au-ZnO 纳米复合材料成为更好的光催化剂. Khanna 等^[2]采用煅烧法-水热法制备了 Ag 核和 TiO₂ 壳组成的 Ag@TiO₂ 复合光催化剂,实现了催化剂在可见光下对酸黄-17 染料的降解,同时催化剂表现出优异的可重复利用性能.李静玲等^[28]采用常压水热法将纳米 Ag 颗粒负载到 TiO₂ 纳米管上,采用吸附-脱附法测得复合 TiO₂ 纳米管的比较面积有 26.0 m²·g⁻¹ 增至 82.5 m²·g⁻¹,经 UV-Vis 吸收光谱分析掺杂 Ag 后材料的吸收带边红移到 426 nm 附近,拓展了纳米管对可见光的吸收.

金属氧化物/硫酸盐. 硫酸盐作为一种宽带隙的半导体材料, 具有非常独特的光电特性, 广泛用于光催化氧化, 太阳能电池板和传感器等领域. 常见的硫酸盐半导体材料有 CdS、Ag₂S、Bi₂S₃ 等^[53].

Liu 等^[54] 采用超声辅助法和水热法合成了 Ag/CdS 复合材料, TEM 表征发现复合材料由纳米 Ag 为核, CdS 颗粒为壳层, 在可见光照射下 240 min 对亚甲基蓝的降解率为 95.35%, 且重复 4 次仍然能保持较好的催化效率. Xu 等^[55] 将过量的硫和 Ag、Au 纳米颗粒悬液混合, 制备了三角形 Au/AgS 混合纳米催化剂, 在可见光的照射下, 催化剂闭合回路中的电流强度增加了 73 mA·cm⁻², 提高了光电化学中的光电流速率, 具有十分良好的应用前景. Manna 等^[56] 设计合成了 Au/Bi₂S₃ 复合材料, 在 500 nm 单向光照射下分别用纯 Au、Bi₂S₃ 和 Au/Bi₂S₃ 复合材料对亚甲基蓝进行降解, 降解率分别为 10%、14% 和 80%, Au/Bi₂S₃ 复合材料光催化活性提高得原因归因于 Au 金属等离子效应以及半导体激子耦合的异质结构共同作用.

金属纳米粒子/复合氧化物. Liu 等^[57] 采用吡啶辅助水热法制备了高效稳定的 Ag/Ag₃PO₄ 复合光催化剂, 通过漫反射光谱发现材料在紫外光区和可见光都有着较强的吸收能力, 在可见光下对甲基橙和苯酚具有高效稳定的降解能力, 这是由于 Ag 纳米离子的表面等离子效应和 PO₄³⁻ 离子大量的负电荷导致. Wang 等^[58] 通过光还原法和水热反应, 成功将 10—15 nm 的 Ag 纳米颗粒沉积到 2—4 μm 的 Bi₂WO₆ 微球表面, 在 Ag/Bi₂WO₆ 光催化降解罗丹明 B 的实验中, 在相同的降解条件下, 可见光照射 60 min 后, Bi₂WO₆ 的降解效果为 40%, Ag/Bi₂WO₆ 的降解效果提高到 85%.

2.2.2 双贵金属等离子光催化剂

金属纳米材料因种类、结构、形貌尺寸的不同会对其的理化性能产生很大的影响. 有研究表明, 两种不同的贵金属纳米结构组合在一起, 可能会存在一定的协同和互补作用, 从而对催化作用产生积极的作用, 因而双金属等离子光催化剂可以通过不同金属纳米离子的协同耦合, 可以进一步提高光的可吸收范围和增强电荷的分离效率. 常见的双金属等离子光催化剂主要分为 3 种: 核壳结构、异质节结构和合金结构^[59-60].

核壳结构. 孙彦红^[29] 等采用胶体溶液的方法制备了以 Au 为核, Ag 为壳的 Au@Ag 纳米颗粒, 然后以 TiO₂ 为模板负载了 Au@Ag 纳米颗粒, 制备了负载型纳米金 Au@Ag/TiO₂ 核壳型纳米二氧化钛. 研究了复合催化剂对臭氧的降解效果, 发现 Au@Ag/TiO₂ 具有在黑光直射下清除臭氧的能力.

李思汉^[30] 采用两部液相氢气还原法制备了以 Au 为核, Pt 为壳的双金属 Au@Pt 催化剂, 与单金属 Pt 和 Au 催化剂相比, 核壳双金属催化剂在温度为 195 °C 时对甲苯的降解率为 98%, 远低于 Pt 和 Au 催化剂的 230 °C 和 270 °C, 具有较好的催化应用效果. 仇昊^[61] 在酸性条件下, 采用硼氢化钠还原法, 将 Pd 沉积在 Au/TiO₂ 催化剂上, 制备出以 Au 为核、Pd 为壳的双金属核壳催化剂. 采用气相催化活性评价催化剂的乙炔选择性加氢反应性能, 结果发现双金属核壳结构催化剂在较高的乙炔转化率 (91.6%) 时对乙烯仍有较高的选择性 (86.0%), 而单金属 Pd/TiO₂ 此时对乙烯并没有选择性 (-36%), 说明 Au@Pd/TiO₂ 催化剂具有更高的活性和选择性.

异质结构. Xu 等^[62] 利用超声辅助电镀法成功制备出可调原子比的 Au/Ag 纳米材料, 由于 Au 与 Ag 之间的协同和电子效应, 以及独特的碗状结构, 所得到的 Au/Ag 纳米材料对乙二醇氧化的电催化性能优于裸金, 同时 Au/Ag 纳米材料在可见光照射下表现出表面等离子效应诱发的电催化性能增强, 是传统环境电催化氧化的 2.3 倍. Sun 等^[63] 利用两步法制备出 Pt@Fe-Fe₃O₄ 异质结构的双金属催化剂材料, 以双氧水的检测作为模型反应, 考察 Pt@Fe-Fe₃O₄ 双金属催化剂的催化能力, 结果发现这种具有异质结构的材料具有很高的检测灵敏度.

合金结构. 贵金属合金结构是基于某种贵金属并添加其他金属元素组成的合金. 在实际生产应用中, 选用合金结构, 不仅可以降低材料成本, 有的合金结构会展现出比纯金属材料更加优异的物理、化学和力学性能, 大幅提高材料的稳定性和延展性^[64].

孙帅其等^[65] 利用等体积浸渍法制备了 Fe-Co、Fe-Ni、Mo-Co、Mo-Ni 双金属催化剂, 考察了其在等离子条件下氨分解活性, 结果表明 Fe-Ni 双金属催化剂表现出较好的协同作用, 当 Fe/Ni 物质的量比为 6/4 时, 氨分解活性最好, 较单金属 Fe 的氨转化率提高了 24.5%, 而且该双金属催化剂稳定性良好. Zhou 等^[66] 报道了一种等离子光催化剂, 它由 Cu 纳米粒子“天线”和在 Cu 纳米粒子表面的单 Ru 原

子“反应器”位点组成,是低温光驱动甲烷干重整的理想催化剂,实验表明该光催化剂在室温下照射时可实现高选择性(>99%)和长期稳定性(50 h),同时相对于传统热催化剂,该等离子激元光催化剂分解氢制氢反应所需要的能量降低了 75%.

3 等离子激元光催化剂应用(Plasmonic application of catalyst)

近年来,光催化技术和应用研究发展非常迅速,特别是以等离子激元光催化剂为代表的可见光响应的新型光催化剂的研究、提高光催化过程效率的研究和光催化功能材料的研究都取得较好的成果.在实际应用过程中,等离子激元光催化剂利用太阳光发生能源光催化和环境光催化见图 3^[67].通过光催化反应可以将低密度的太阳光转化为高密度的化学能解决能源问题,也可以分解各种污染物和杀灭细菌与病毒来净化环境.因此,等离子激元光催化剂在解决能源短缺和环境污染等实际应用中取得了较好的应用效果见表 2^[68-72].

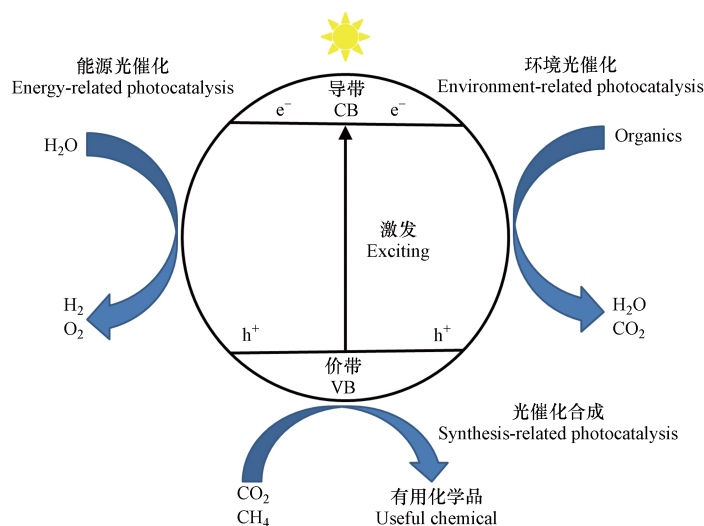


图 3 等离子激元光催化剂的应用原理^[67]

Fig.3 Application principle of Plasmonic photocatalyst

表 2 等离子激元光催化剂的应用效果

Table 2 Application effect of Plasmonic photocatalyst

光催化剂 Photocatalyst	应用 Application	光源 Light source	光催化性能 Photocatalytic performance	参考文献 Reference
Ag/TNTs	降解甲基橙	可见光	降解效率92.2%	[68]
Ag@TiO ₂ NAs	制氢	500 W 氙灯	原始TiO ₂ NAs的15倍	[69]
Au@TiO ₂	CO ₂ 还原	可见光	原始TiO ₂ 的24倍	[70]
Ag@TiO ₂	抗菌	太阳光	对大肠杆菌和金黄葡萄球菌的透明抑菌圈达13—17 mm	[71]
等离子激元空气净化器	净化颗粒	放电2 min	净化98%颗粒	[72]

3.1 水处理

光催化作为一种绿色的水处理技术,有望直接利用太阳能进行光催化并同步消减重金属与有机物污染.除了常见染料(亚甲基蓝、罗丹明 B、甲基橙)外,苯酚、双酚 A 抗生素农药等都可以被光催化所降解^[73].光催化还可以将水体中的有毒重金属离子,如 Cr⁶⁺、Pt⁴⁺、Au³⁺等还原为低价离子,减弱其毒性.

George 等^[74]采用室温沉淀法制备了 ZnO 粒子,并通过光沉积的方法用金纳米离子对其进行修饰,合成了 Au/ZnO 纳米光催化剂,研究采用 UV-A 辐射光催化、太阳辐射光催化和黑暗条件下低频率超声催化等 3 种不同方法测试了亚甲基蓝溶液的催化性能.结果表明,等离子激元效应增强了 Au/ZnO 纳米催化剂在太阳辐射下的性能,使得亚甲基蓝溶液能够在可见光照射下得到较好的降解.李海龙等^[68]将水热法合成的二氧化钛纳米管(TNTs)在碱性条件与 AgNO₃ 的乙二醇溶液反应,得到了表面载

Ag 的二氧化钛纳米管(Ag/TNTs)。漫反射光谱表明,合成的材料在可见光区域具有较强的吸收性,通过甲基橙的降解实验结果发现:在可见光降解 60 min 的条件下,Ag/TNTs 的降解率为 92.2%,是纯 TiO₂ 和 TNTs 的 1.97 倍和 1.61 倍。

陈海洋^[75]采用多次沉积法和拼靶方法制备了 Ag-N-TiO₂ 和 Pd-N-TiO₂ 薄膜,由于 Ag 和 Pd 的修饰,使薄膜的吸收光谱明显红移,在可见光条件下分别将含 Cr⁶⁺的溶液降解还原至原始浓度的 49.3% 和 0.6%。

3.2 制氢

Wang 等^[76]制备了纳米 Au/TiO₂ 表面等离子体催化剂,通过多次成像表征表明 Au-TiO₂ 的界面是光催化氧化水反应的活性中心;理论计算结果也表明 Au/TiO₂ 催化剂界面处的独特的 Au-O-Ti 结构能够有效降低反应的活化能,是水氧化反应的活性中心。Luo 等^[77]将 Au 纳米粒子嵌入 Ta₂O₅ 主晶格后,经过简单的溶胶-凝胶法和氮化处理,得到了能够实现可见光响应的等离子体光催化剂纳米 Au/Ta₃N₅,与传统空白的 Ta₃N₅ 相比,等离子体材料在可见光下析氢活性显著提高。Ge 等^[69]采用超声辅助原位沉积法,在 TiO₂ 纳米管阵列上均匀负载 Ag 纳米粒子,构建了等离子体 Ag@TiO₂NTAs 复合材料,以甲醇为牺牲剂,在 500 W 氙灯下,用紫外截止滤光片($\lambda \geq 400$ nm)研究银纳米粒子锚定 TiO₂ 纳米管阵列光催化剂的可见光驱动制氢活性,结果表明,超声辅助沉积 5 min 制备的 Ag@TiO₂NTAs 的产氢速率约为原始 TiO₂NTAs 的 15 倍,高效率的光催化析氢可能是由于 Ag 的表面等离子体效应增强了可见光吸收,促进了光生电子-空穴对的分离和转移。

3.3 CO₂ 还原

随着经济的发展,能源的不断消耗,过多 CO₂ 的排放导致了全球变暖。探索控制和平衡大气中 CO₂ 总量的方案来应对能源危机,对于世界各地的政府部门和专家来说,这是一个重要而重要的研究课题。理想的 CO₂ 转化和利用方案是利用催化剂在太阳光的驱动下完成催化反应,将二氧化碳转化为可再生的碳氢燃料,实现物质的有效循环。等离子体光催化剂由于其优秀的可见光性和高效的光催化活性,经常被选择用于二氧化碳的转化利用^[78]。

Tahir 等^[79]采用水热法和化学还原法将纳米金粒子和二氧化钛纳米线相结合,使其在可见光照射下进行 CO₂ 还原,研究发现在可见光下通过等离子体的激发阻碍了电荷的复合速率,提高了二氧化钛的活性,即使在较低能量的可见光的照射下 CO₂ 还原率仍然很高,同时金纳米粒子高效的电子空穴分离和表面等离子体效应明显的提高了催化剂的活性。Krejčikova 等^[80]采用水热法和溶胶-凝胶法制备了 Ag@TiO₂ 光催化剂,表征发现 Ag@TiO₂ 由于 Ag 的掺杂,增加了 TiO₂ 的比表面积,降低了 TiO₂ 带隙能量和电子空穴的复合,在可见光下将催化剂还原 CO₂ 为甲烷和甲醇的能力提高了 15%—23%。Hou 等^[70]采用溶胶-凝胶法制备了 TiO₂ 薄膜,在其表面负载了 5 nm 的 Au 薄膜,使其在 400 °C 退火,制备了 Au/TiO₂ 等离子体光催化剂,催化剂在可见光照射下将 CO₂ 进行还原 CH₄、HCHO 和 CH₃,通过数学模型计算,与纯 TiO₂ 相比,等离子体共振增强了催化剂还原 CO₂ 的活性的 24 倍。

3.4 抗菌

Kim 等^[81]将 Ag 纳米粒子固定到 SiO₂ 上制备了 Ag/SiO₂ 复合材料,采用纸片扩散法和最小抑菌浓度法研究了复合材料的抗菌性能。结果表明,Ag 纳米粒子在 SiO₂ 纳米粒子表面均匀形成,无团聚,具有良好的抗菌性能。鞠剑锋等^[71]采用溶胶-凝胶法制备了掺杂 Ag 的纳米 Ag/TiO₂ 复合材料,通过控制不同质量分数的 Ag,来探究其在可见光下的抗菌性能。实验结果表明,制备的纳米复合材料在可见光下对纺织品上的细菌具有较强的抗性,大肠杆菌和金黄葡萄球菌的透明抑菌圈为 13—17 mm。李艳琼等^[82]在金属 Ti 表面连续采用化学氧化法和离子束溅射法制备了表面沉积纳米 Ag 颗粒的多孔纳米 TiO₂ 复合材料。采用抑菌圈法对 Ag/TiO₂ 纳米复合材料进行性能测试发现,合成的等离子体光催化材料具有优异的抗菌特性。

3.5 空气净化

近年来,国内外科研工作者利用等离子体光催化技术在实验室中对空气中难降解的 VOCs、NO_x 等进行了一系列探索性研究^[83]。Mizuno 等^[72]采用等离子体光催化体系来去除室内空气的悬浮颗粒,研究结果发现,在单通道的反应器中,停留时间只需 10 ms,颗粒物的去除效率即达 70%;而在内循

环的固定容器中,放电仅 2 min,对颗粒物的去除率高达 98%。Li 等^[84]研究低温等离子反应器中负载不同类型贵金属的 TiO₂ 对苯的降解效果发现,反应器在填充 Ag/TiO₂、TiO₂、Pt/TiO₂ 时能效和减少副产物方面都要比常规的 BaTiO₃ 填充床反应器优越,并且在整个降解苯的过程,催化剂的活性顺序为 Ag/TiO₂>TiO₂>Pt/TiO₂。

4 结论(Conclusion)

近年来,人们对等离子光催化技术进行了广泛的应用研究,取得了颇为丰硕的成果。尽管等离子光催化剂在能源、环境和材料领域的应用包括光解水制氢、废水处理、CO₂ 还原、抗菌和空气净化等领域有着广阔的应用前景,但是关于光催化剂的表面结构和能带结构等结构因素研究还不充分,对太阳光的高效利用和利用率方面的反应机理还需进入研究。如今的实验理论离大规模生产和应用还有一段距离,但是作为一种新型的光催化材料,它显示出潜在的优异性能是不能忽视的。

等离子光催化剂还需在以下 3 个方面进一步探索研究:①目前用作等离子光催化剂的金属多为贵金属,发展丰富而廉价的非贵金属十分必要;②等离子光催化剂的制备方法及工艺决定了形貌结构及性能,未来需要实现尺寸、形貌及成分的精确控制,开发更加绿色、流程简便且成本低廉的制备方法;③除了等离子光催化的合成和应用研究之外,其机理的研究也是一个热点,基于实验结果提出的集中能量交换机制通常仅适用于特定的纳米结构和材料体系。由于等离子光催化的复杂性和贵金属纳米结构的 SPR 机制,要想更好的研究等离子光催化,需要更为先进的表征方法。在不久的将来等离子光催化剂有望在能源和环境问题的实际应用中发挥作用。

参考文献 (References)

- [1] JING L Q, ZHOU W, TIAN, G H, et al. Surface tuning for oxide-based nanomaterials as efficient photocatalysts [J]. *Cheminform*, 2013, 42(24): 9509-9549.
- [2] 杨传玺,董文平,乔光明,等. 二氧化钛改性及应用研究进展 [J]. *化工新型材料*, 2015, 43(10): 27-29.
YANG C X, DONG W P, QIAO G M, et al. Research on TiO₂ modification and application: A review [J]. *New Chemical Materials*, 2015, 43(10): 27-29(in Chinese).
- [3] YANG C X, DONG W P, CUI G W, et al. Enhanced photocatalytic activity of PANI/TiO₂ due to their photosensitization-synergetic effect [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 247: 486-495.
- [4] YANG C X, WANG X N, JI Y J, et al. Photocatalytic degradation of methylene blue with ZnO@C nanocomposites: Kinetics, mechanism, and the inhibition effect on monoamine oxidase A and B [J]. *NanoImpact*, 2019, 15: 100174.
- [5] AWAZU K, FUJIMAKI M, ROCKSTUHL C, et al. A plasmonic photocatalyst consisting of silver nanoparticles embedded in titanium dioxide [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(5): 1676-1680.
- [6] CHONG M N, JIN B, CHOW C, et al. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review [J]. *Water Research*, 2010, 44(10): 2997-3027.
- [7] 杨传玺,董文平,王炜亮,等. 导电聚合物改性TiO₂光催化剂合成及应用研究进展 [J]. *化工新型材料*, 2015, 43(1): 226-228.
YANG C X, DONG W P, WANG W L, et al. Research of synthesis and application of conducting polymer modified TiO₂ photocatalyst: A review [J]. *New Chemical Materials*, 2015, 43(1): 226-228(in Chinese).
- [8] GUO Q, ZHOU C, MA Z, et al, et al. Fundanment of TiO₂ photocatalysis: Concepts,mechanisms, and challenges [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(50): 1901997.
- [9] 徐远国. 等离子体光催化材料的制备及其降解环境污染物研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2013.
XU Y G. Preparation of the plasma-photocatalytic materials and their photocataytic activity in degradation of pollutant[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2013(in Chinese).
- [10] 杨传玺,王炜亮,董文平,等. 可见光响应PANI/TiO₂和PoPD/TiO₂纳米材料的氧化机制及协同-光敏化作用 [J]. *环境化学*, 2016, 35(1): 102-111.
YANG C X, WANG W L, DONG W P, et al. Oxidation mechanism and synergistic photosensitization of PANI/TiO₂ and PoPD/TiO₂ nanometer materials in response to visible light [J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35(1): 102-111(in Chinese).
- [11] ZHOU X, LIU G, YU J, et al. Surface plasmon resonance-mediated photocatalysis by noble metal-based composites under visible light [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(40): 21337.
- [12] 周锋,任向红,刘建友,等. 光催化降解水体有机污染物的研究进展 [J]. *材料工程*, 2018, 46(10): 9-19.
ZHOU F, REN X H, LIU J Y, et al. Development of photocatalytic degradation of organic pollution in water [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2018, 46(10): 9-19(in Chinese).
- [13] LINK S, CHRISTOPHER P, INGRAM D B. Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy [J]. *Nature Materials*, 2011, 10(12): 911.

- [14] YANG Y, LIU R, ZHANG G, et al. Preparation and photocatalytic properties of visible light driven Ag-AgCl-TiO₂/palygorskite composite [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 657: 801-808.
- [15] 司东辉. 光化学沉积制备纳米颗粒及表面等离子光催化驱动催化反应研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2017.
SI D H. Study on preparation of nano particles by photochemical deposition and plasmon-driven surface catalysis[D]. Chongqing: Chongqing University, 2017(in Chinese).
- [16] 周利, 王取泉. 等离子共振能量转移与增强光催化研究进展 [J]. *物理学报*, 2019, 68(14): 118-132.
ZHOU L, WANG Q Q. Plasmon resonance energy transfer and research progress in plasmon-enhanced photocatalysis [J]. *Acta Physica Sinica*, 2019, 68(14): 118-132(in Chinese).
- [17] HOU W, CRONIN S B. A review of surface plasmon resonance-enhanced photocatalysis [J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(13): 1612-1619.
- [18] WANG P, HUANG B, DAI Y, et al. Plasmonic photocatalysts: Harvesting visible light with noble metal nanoparticles [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(28): 9813.
- [19] LIU L, OUYANG S, YE J. Gold-nanorod-photosensitized titanium dioxide with wide-range visible-light harvesting based on localized surface plasmon resonance [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(26): 6821-6825.
- [20] MEMARZADEH S, KIM J, AYTAC Y, et al. Surface plasmon assisted control of hot-electron relaxation time [J]. *Optica*, 2020, 7(6): 608-612.
- [21] LIO G E, FERRARO A, GIOCONDO M, et al. Color gamut behavior in epsilon near-zero nanocavities during propagation of gap surface plasmons [J]. *Advanced Optical Materials*, 2020, 8(17): 2000487.
- [22] HU J S, WANG H, LIU L, et al. Preparation of highly efficient Ag@AgBr plasmonic photocatalyst and its photocatalytic performance under visible light [J]. *Journal of Molecular Catalysis*, 2013, 27(5): 452-458.
- [23] 任鹏, 杨修春. 非金属纳米材料表面等离子体共振的研究进展 [J]. *硅酸盐学报*, 2018, 46(10): 1383-1393.
REN P, YANG X C. Research progress on surface plasmon resonance of nonmetallic nanomaterials [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2018, 46(10): 1383-1393(in Chinese).
- [24] LOU Z, WANG Z, HUANG B, et al. Synthesis and activity of plasmonic photocatalysts [J]. *ChemCatChem*, 2014, 6(9): 2456-2476.
- [25] 金灿. LED可见光下等离子激元型Au/TiO₂光催化脱除甲醛[D]. 大连: 大连理工大学, 2017.
JIN C. Photocatalytic oxidation of formaldehyde over plasmonic Au/TiO₂ under LED visible light[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2017(in Chinese).
- [26] 成帆, 马云柱, 刘文胜, 等. Ag@AgX纳米光催化材料的研究现状 [J]. *材料导报*, 2015, 29(7): 27-32.
CHENG F, MA Y Z, LIU W S, et al. Research progress of nano Ag@AgX photocatalysts [J]. *Material Report*, 2015, 29(7): 27-32(in Chinese).
- [27] 于丹丹. 碳纤维承载AgX(X=Br, I)-TiO₂复合光催化剂的制备及其可见光催化性能研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古工业大学, 2016.
YU D D. Fabrication of AgX(X=Br, I)-modified TiO₂ supported on carbon nanofibers and their visible-light catalytic performance[D]. Huhehaote: Inner Mongolia University of Technology, 2016(in Chinese).
- [28] 李静玲, 陈文哲, 吴波, 等. 银掺杂TiO₂纳米管制备与性能研究 [J]. *功能材料*, 2012, 43(8): 953-957.
LI J L, CHEN W Z, WU B, et al. Preparation and performance of silver doped TiO₂ nanotube [J]. *Functional Materials*, 2012, 43(8): 953-957(in Chinese).
- [29] 孙彦红. Au@Ag/TiO₂催化剂的制备及其光催化消除臭氧的研究[D]. 开封: 河南大学, 2009.
SUN Y H. Preparation of Au@Ag/TiO₂ and photocatalytic decomposition of gaseous ozone[D]. Kaifeng: Henan University, 2009(in Chinese).
- [30] 李思汉. 氢气还原制备纳米核壳双金属催化剂及VOCs氧化性能研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2019.
LI S H. Preparation of nano core-shell bimetallic catalyst by hydrogen reduction and research of catalytic performance for VOCs oxidation[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2019(in Chinese).
- [31] 李婷婷. 含铋氧化物复合光催化材料的制备及其光催化降解有机污染物[D]. 长沙: 湖南大学, 2015.
LI T T. Bimuth-containing oxide composite photocatalytic materials: preparation and their application of organic pollutions' degradation[D]. Changsha: Hunan University, 2015(in Chinese).
- [32] 王瑜琦. 碳酸银基半导体复合材料的制备及其光催化性能研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2016.
WANG Y Q. Synthesis and photocatalytic performance of Ag₂CO₃-based semiconductor composites[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2016(in Chinese).
- [33] 林双龙. Ag@AgX复合光催化剂的制备及活性研究[D]. 唐山: 华北理工大学, 2015.
LIN S L. The preparation and photocatalytic activity of Ag@AgX composition materials[D]. Tangshan: North China University of Science and Technology, 2015(in Chinese).
- [34] 邢阳阳. AgBr/TiO₂纳米复合催化剂的制备及其可见光光催化性能研究[D]. 开封: 河南大学, 2013.
XING Y Y. Preparation of AgBr/TiO₂ nanocomposites and investigation of their visible light photocatalytic activity[D]. Kaifeng: Henan University, 2013(in Chinese).
- [35] XIONG W, ZHAO Q D, LI X Y, et al. One-step synthesis of flower-like Ag/AgCl/BiOCl composite with enhanced visible-light photocatalytic activity [J]. *Catalysis Communications*, 2011, 16(1): 229-233.
- [36] 庞有勇. Ag@AgX(X=Cl, Br)纳米材料的可控合成及光催化性能研究[D]. 北京: 中国石油大学, 2017.
PANG Y Y. The controllable synthesis and properties of Ag@AgX(X=Cl, Br) photocatalysts[D]. Beijing: China University of

- Petroleum, 2017(in Chinese).
- [37] ZHAO Z, ZHU L, FAN J. Ag@AgX($X = \text{Cl, Br, I}$) modified N, F codoped TiO₂ nanotubes as effective photocatalyst [J]. *Materials Technology*, 2014, 29(A1): A3-A8.
- [38] 隋玉杰. Ag-AgX/TiO₂($X = \text{Br, Cl}$)等离子复合纳米材料的制备及应用[D]. 长春: 长春工业大学, 2016.
SUI Y J. The Preparation and application of nano-composite plasma materials: Ag-AgX/TiO₂ ($X = \text{Br, Cl}$)[D]. Changchun: Changchun University of Technology, 2016(in Chinese).
- [39] 曹玉辉, 李秋叶, 邢阳阳, 等. AgX-TiO₂纳米复合催化剂在可见光下的催化性能 [J]. *材料保护*, 2014, 47(S1): 122-124.
CAO Y H, LI Q Y, XING Y Y, et al. Catalytic performance of AgX-TiO₂ nano-composite catalyst in visible light [J]. *Materials Protection*, 2014, 47(S1): 122-124(in Chinese).
- [40] LI W, HUA F, YUE J, et al. Ag@AgCl plasmon-induced sensitized ZnO particle for high-efficiency photocatalytic property under visible light [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 285: 490-497.
- [41] XU Y, HUANG S, XIE M, et al. Core-shell magnetic Ag/AgCl@Fe₂O₃ photocatalyst with enhanced photoactivity in eliminating the bisphenol A and microbial contamination [J]. *New Journal of Chemistry*, 2016, 40(4): 3413-3422.
- [42] YE L Q, LIU J Y, GONG C Q, et al. Two different roles of metallic Ag on Ag/AgX/BiOX ($X = \text{Cl, Br}$) visible light photocatalysts: surface plasmon resonance and Z-scheme bridge [J]. *ACS Catalysis*, 2012, 2(8): 1677-1683.
- [43] LIN S L, WANG M, LIU L, et al. Enhanced visible light photocatalytic degradation of organic pollutants over flower-like Bi₂O₃CO₃ dotted with Ag@AgBr [J]. *Materials*, 2016, 9(11): 882.
- [44] 安伟佳, 田玲玉, 芮玉兰, 等. Ag@AgCl/Bi₂WO₆复合光催化剂的制备及可见光催化性能 [J]. *材料导报*, 2019, 33(12): 1932-1938.
AN W J, TIAN L Y, RUI Y L, et al. Preparation and visible light photocatalytic activity of Ag@AgCl/Bi₂WO₆ composite photocatalyst [J]. *Material Report*, 2019, 33(12): 1932-1938(in Chinese).
- [45] SHI H X, CHEN J Y, LI G Y, et al. Synthesis and characterization of novel plasmonic Ag/AgX-CNTs ($X = \text{Cl, Br, I}$) nanocomposite photocatalysts and synergetic degradation of organic pollutant under visible light [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(15): 6959-6967.
- [46] ZHU M, CHEN P, LIU M. Graphene oxide wrapped Ag/AgX ($X = \text{Br, Cl}$) nanocomposite as a highly efficient visible-light plasmonic photocatalyst [J]. *ACS Nano*, 2011, 5(6): 4529-4536.
- [47] 韩玉琦, 宋红娟, 魏玉娟, 等. Ag@AgCl/Mg-Al-LDHs复合光催化剂的制备及可见光催化活性 [J]. *化学工程*, 2016, 44(1): 58-62.
HAN Y Q, SONG H J, WEI Y J, et al. Preparation and photocatalytic activity of Ag@AgCl/Mg-Al-LDHs composite catalyst under visible light [J]. *Chemical Engineering(China)*, 2016, 44(1): 58-62(in Chinese).
- [48] YANG Y, GUO W, GUO Y, et al. Fabrication of Z-scheme plasmonic photocatalyst Ag@AgBr/g-C₃N₄ with enhanced visible-light photocatalytic activity [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 271(30): 150-159.
- [49] SUN S, WANG W, ZENG S, et al. Preparation of ordered mesoporous Ag/WO₃ and its highly efficient degradation of acetaldehyde under visible-light irradiation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 178(1-3): 427-433.
- [50] TANAKA A, OGINO A, IWAKI M, et al. Gold-titanium (IV) oxide plasmonic photocatalysts prepared by a colloid-photodeposition method: Correlation between physical properties and photocatalytic activities [J]. *Langmuir*, 2012, 28(36): 13105-13111.
- [51] MONDAL C, PAL J, GANGULY M, et al. A one pot synthesis of Au-ZnO nanocomposites for plasmon-enhanced sunlight driven photocatalytic activity [J]. *New Journal of Chemistry*, 2014, 38(7): 2999-3005.
- [52] KHANNA A, VIDYA S K. Solar photocatalysis for treatment of acid yellow-17 (AY-17) dye contaminated water using Ag@TiO₂ core-shell structured nanoparticles [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, 20(8): 5692-5707.
- [53] 高虎虎, 莫尊理, 牛小慧, 等. 部分金属硫化物光催化剂的研究进展 [J]. *化工新型材料*, 2017, 45(8): 41-43.
GAO H H, MO Z L, NIU X H, et al. Progress in the study of metal sulfide photocatalyst [J]. *New Chemical Materials*, 2017, 45(8): 41-43(in Chinese).
- [54] LIU Y, CHI M, DONG H, et al. Ag/CdS heterostructural composites: Fabrication, characterizations and photocatalysis [J]. *Applied Surface Science*, 2014, 313: 558-562.
- [55] XU L, YIN Z Y, CAO S W, et al. Rational synthesis of triangular Au-Ag₂S hybrid nanoframes with effective photoresponses [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2014, 20(10): 2742-2745.
- [56] MANNA G, BOSE R, PRADHAN N. Photocatalytic Au-Bi₂S₃ heteronanostructures [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(26): 6743-6746.
- [57] LIU Y, FANG L, LU H, et al. One-pot pyridine-assisted synthesis of visible-light-driven photocatalyst Ag/Ag₃PO₄ [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 115-116: 245-252.
- [58] WANG D J, XUE G L, ZHEN Y Z, et al. Monodispersed Ag nanoparticles loaded on the surface of spherical Bi₂WO₆ nanoarchitectures with enhanced photocatalytic activities [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(11): 4751-4758.
- [59] 赵燕茹, 马建中, 刘俊莉. 可见光响应型ZnO基纳米复合光催化材料的研究进展 [J]. *材料工程*, 2017, 45(6): 129-137.
ZHAO Y R, MA J Z, LIU J L. Research progress on visible light responding ZnO-based nanocomposite photocatalyst [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2017, 45(6): 129-137(in Chinese).
- [60] WANG D S, LI Y D. Bimetallic nanocrystals: Liquid-phase synthesis and catalytic applications [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(9): 1044-1060.

- [61] 仇昊. 负载型核-壳结构双金属催化剂的制备及其选择性催化加氢性能研究[D]. 南京: 南京大学, 2019.
QIU H. Preparation and catalytic properties of supported core-shell structured bimetallic catalysts for selective hydrogenation[D]. Nanjing: Nanjing University, 2019(in Chinese).
- [62] XU H, SONG P, YAN B, et al. Surface-plasmon-enhanced photo-electrocatalytic ethylene glycol oxidation based on highly open AuAg nanobowls [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(3): 4138-4146.
- [63] SUN X, GUO S, LIU Y, et al. Dumbbell-like PtPd-Fe₃O₄ nanoparticles for enhanced electrochemical detection of H₂O₂ [J]. *Nano Letters*, 2012, 12(9): 4859-4863.
- [64] 海子彬. 金铜双金属纳米颗粒修饰二氧化钛和铜基光催化剂的制备及应用基础研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2013.
HAI Z B. Modification of titania with gold-copper bimetallic nanoparticles and preparation of copper-based photocatalysts and applied basic research[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2013(in Chinese).
- [65] 孙帅其, 易颜辉, 王丽, 等. 负载型双金属催化剂的制备及其等离子体催化氨分解制氢性能 [J]. *物理化学学报*, 2017, 33(6): 1123-1129.
SUN S Q, YI Y H, WANG L, et al. Preparation and performance of supported bimetallic catalysts for hydrogen production from ammonia decomposition by plasma catalysis [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2017, 33(6): 1123-1129(in Chinese).
- [66] ZHOU L N, MARTIREZ J M P, FINZEL J, et al. Light-driven methane dry reforming with single atomic site antenna-reactor plasmonic photocatalysts [J]. *Nature Energy*, 2020, 5(1): 61-70.
- [67] 闫世成, 罗文俊, 李朝升, 等. 新型光催化材料探索和研究进展 [J]. *中国材料进展*, 2010, 29(1): 1-9.
YAN S C, LUO W J, LI C S, et al. Progress in the exploration and research of new photocatalytic materials [J]. *Progress in Materials in China*, 2010, 29(1): 1-9(in Chinese).
- [68] 李海龙, 罗武林, 陈涛, 等. 载Ag二氧化钛纳米管的制备及其光催化性能 [J]. *物理化学学报*, 2008, 24(8): 1383-1386.
LI H L, LUO W L, CHEN T, et al. Preparation and photocatalytic performance of titania nanotubes loaded with Ag nanoparticles [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2008, 24(8): 1383-1386(in Chinese).
- [69] GE M, CAO C, LI S, et al. In situ plasmonic Ag nanoparticle anchored TiO₂ nanotube arrays as visible-light-driven photocatalysts for enhanced water splitting [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(9): 5226-5234.
- [70] HOU W, HUNG W H, PAVASKAR P, et al. Photocatalytic conversion of CO₂ to hydrocarbon fuels via plasmon-enhanced absorption and metallic interband transitions [J]. *ACS Catalysis*, 2011, 1(8): 929-936.
- [71] 鞠剑峰, 李澄俊, 徐铭. 纳米Ag/TiO₂复合材料的抗菌性能 [J]. *精细化工*, 2005, 22(1): 59-61.
JU J F, LI C J, XU M. Antibacterial activity of nanocomposite Ag/TiO₂ material [J]. *Fine Chemicals*, 2005, 22(1): 59-61(in Chinese).
- [72] MIZUNO A, KISANUKI Y, NOGUCHI M, et al. Indoor air cleaning using a pulsed discharge plasma [J]. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 1999, 35(6): 1284-1288.
- [73] YANG X H, FU H T, WONG K, et al. Hybrid Ag@TiO₂ core-shell nanostructures with highly enhanced photocatalytic performance [J]. *Nanotechnology*, 2013, 24(41): 415601.
- [74] GEORGE R S A, CRISTIANE C N, ELIAS C S L, et al. ZnO/Au nanocatalysts for enhanced decolorization of an azo dye under solar, UV-A and dark conditions [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 710: 557-566.
- [75] 陈海洋. 贵金属修饰氮掺杂TiO₂薄膜光催化还原性能的研究[D]. 南京: 东南大学, 2017.
CHEN H Y. Study on the photocatalytic reduction performance of N-doped titanium oxide films with noble metal modification[D]. Nanjing: Southeast University, 2017(in Chinese).
- [76] WANG S Y, GAO Y Y, MIAO S, et al. Positioning the water oxidation reaction sites in plasmonic photocatalysts [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(34): 11771-11778.
- [77] LUO Y, LIU X, TANG X, et al. Gold nanoparticles embedded in Ta₂O₅/Ta₃N₅ as active visible-light plasmonic photocatalysts for solar hydrogen evolution [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(36): 14927-14939.
- [78] 袁颂东, 曹小艳, 王小波, 等. 掺银二氧化钛纳米带的制备及其光催化性能研究 [J]. *材料工程*, 2009, 10: 11-14.
YUAN S D, CAO X Y, WANG X B, et al. Synthesis of Ag-doping TiO₂ nanobelt and study on its photocatalytic character [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2009, 10: 11-14(in Chinese).
- [79] TAHIR M, TAHIR B, AMIN N A S. Gold-nanoparticle-modified TiO₂ nanowires for plasmon-enhanced photocatalytic CO₂ reduction with H₂ under visible light irradiation [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 356: 1289-1299.
- [80] KREJCIKOVA S, MATEJOVA L, KOCI K, et al. Preparation and characterization of Ag-doped crystalline titania for photocatalysis applications [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 111: 119-125.
- [81] KIM Y H, LEE D K, CHA H G, et al. Synthesis and characterization of antibacterial Ag-SiO₂ nanocomposite [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(9): 3629-3635.
- [82] 李艳琼, 余巍, 张俊敏, 等. Ag/TiO₂纳米复合材料的结构及抗菌性能研究 [J]. *贵金属*, 2011, 32(4): 24-28.
LI Y Q, SHE W, ZHANG J M, et al. Study on structure and antibacterial activity of Ag/TiO₂ composite nanomaterials [J]. *Precious Metals*, 2011, 32(4): 24-28(in Chinese).
- [83] 张晓明, 黄碧纯, 叶代启. 低温等离子体-光催化净化空气污染物技术研究进展 [J]. *化工进展*, 2005, 24(9): 19-22.
ZHANG X M, HUANG B C, YE D Q. Advances in researches on non-thermal plasma photocatalysis technology for air pollutants control [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2005, 24(9): 19-22(in Chinese).
- [84] LI D, YAKUSHIJI D, KANAZAWA S, et al. Decomposition of toluene by streamer corona discharge with catalyst [J]. *Journal of Electrostatics*, 2002, 55(3-4): 311-319.