

# 局域表面等离子共振的影响因素及其研究进展

毛雯菲<sup>1</sup>, 王敏敏<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>南通大学化学化工学院, 江苏 南通

<sup>2</sup>南通智能与新能源材料重点实验室, 江苏 南通

Email: 752067344@qq.com, \*mmwang0528@ntu.edu.cn

收稿日期: 2021年7月27日; 录用日期: 2021年8月11日; 发布日期: 2021年8月30日

## 摘要

由于纳米材料的局域表面等离子共振(Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR)性质, 使其在化学(生物)传感分析、成像、追踪、光热治疗及催化领域获得了广泛的应用。本论文将着重表面等离子共振的原理及其影响因素, 并针对局域表面等离子共振效应的研究进展进行了总结, 为表面等离子共振深入的理解和探究奠定一定的基础。

## 关键词

局域表面等离子共振, 等离子共振, 纳米粒子, 形貌, 催化性能

# Influencing Factors and Research Progress of Local Surface Plasmon Resonance

Wenfei Mao<sup>1</sup>, Minmin Wang<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

<sup>2</sup>Nantong Key Laboratory of Intelligent and New Energy Materials, Nantong Jiangsu

Email: 752067344@qq.com, \*mmwang0528@ntu.edu.cn

Received: Jul. 27<sup>th</sup>, 2021; accepted: Aug. 11<sup>th</sup>, 2021; published: Aug. 30<sup>th</sup>, 2021

## Abstract

Due to the Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR) properties of nanomaterials, it has been widely used in the fields of chemical (bio)sensing analysis, imaging, tracking, photothermal ther-

\*通讯作者。

apy and catalysis. This paper will focus on the principle of surface plasmon resonance and its influencing factors, and summarize the research progress of local surface plasmon resonance effects, which will lay a certain foundation for the in-depth understanding and exploration of surface plasmons.

## Keywords

Localized Surface Plasmon Resonance, Plasmon, Nanoparticles, Morphology, Catalytic Performance

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 表面等离子共振的简介

纳米材料是 80 年代中期发展起来的新型材料。由于纳米微粒(1~100 nm)的独特结构,使其具有小尺寸效应、量子尺寸效应、表面效应、宏观量子隧道效应等特点,从而使纳米材料表现出独特的光、电、热、磁、吸收、反射、吸附、催化以及生物活性等性能[1] [2]。在纳米材料中,贵金属纳米材料由于其独特的物理、化学及生物等性质[3] [4] [5],使其在电子、催化、能源、生物医学等领域有着重大的应用前景,已成为材料科学家们研究的热点。

表面等离激元(plasmon)是一种在金属与介质界面处激发并耦合产生的电荷密度波的电磁振荡,具有近场增强、短波长等特性。当用光照射球形金属纳米颗粒时,振荡的电场使传导电子发生相干振荡。如图 1 所示,当金属介质的尺寸减小,在三维尺度上均小于入射光波长时,光与粒子发生相互作用,导致等离激元在纳米粒子周围产生局部振荡[6]。此时,产生的共振即为局域表面等离子共振。其振荡频率由四个因素决定:电子密度、有效电子质量和电子质量电荷分布的形状和大小。

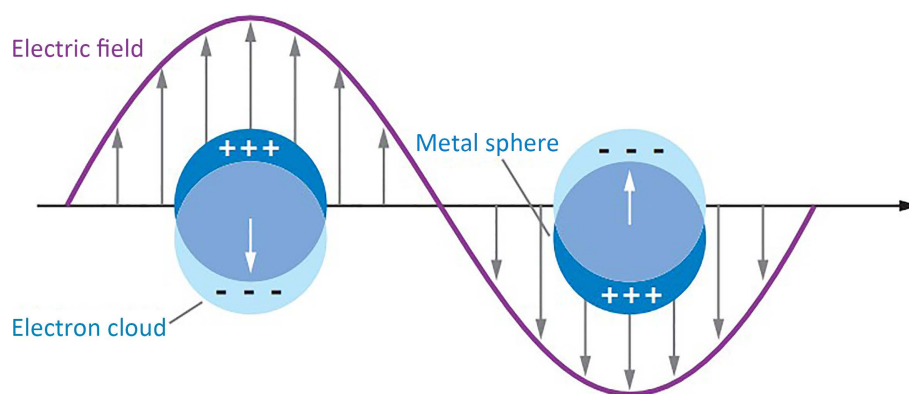


Figure 1. Schematic diagram of localized surface plasmon resonance

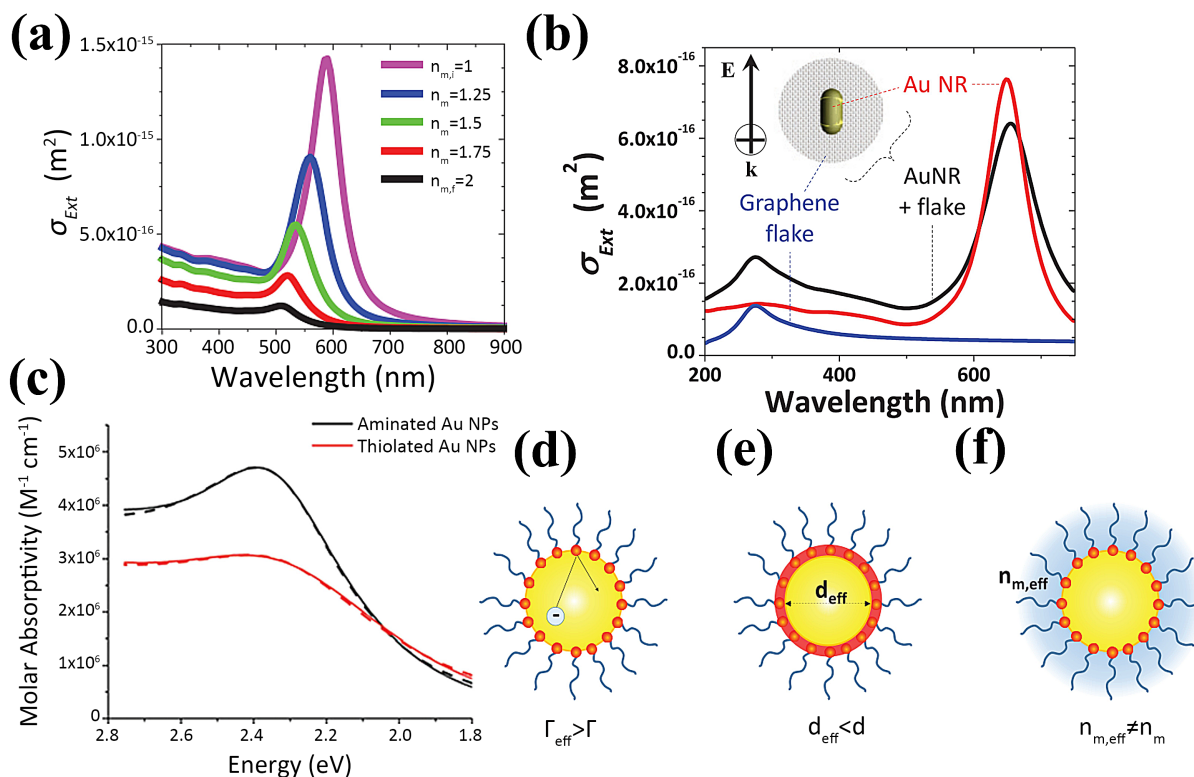
图 1. 局域表面等离子共振示意图

当入射波长与通过电场(光)激发产生局域等离子共振的波长相匹配时,将会导致强烈的光散射、强烈的表面等离子吸收峰的出现以及局部电磁场增强的现象。并且通过上述公式我们可以知道,表面等离子吸收的频率(即吸收最大值的位置)和强度均受到纳米粒子尺寸、形貌及周围环境等影响。正是由于等离子共振峰的可调节的特性,使其可在传感检测等领域具有广泛的应用。

## 2. 表面等离子共振的影响因素

### 2.1. 介电环境

金属材料的复合介电常数( $\epsilon$ )是由介电常数的实部和虚部组成即  $\epsilon = \text{Re}[\epsilon] + i\text{Im}[\epsilon]$ 。由此可知, 表面等离子共振效应受到周围及自身介电环境的影响。当纳米材料位于非吸收介电环境中时, 纳米粒子的介电常数可表述为  $\epsilon = \text{Re}[\epsilon]$ , 此时, 纳米粒子的 LSPR 响应受到周围介电环境的影响。如图 2(a)所示, 对于 20 nm 的金纳米粒子, 在折射率不同的溶剂中, 其 LSPR 峰位置发生明显的变化[7]。



**Figure 2.** (a) A 20 nm Au NP in a non-absorbing dielectric matrix with refractive index increasing from  $n_{m,i} = 1$  (black line) to  $n_{m,f} = 2$  (with  $\Delta n_m = 0.25$ ); (b) Numerical calculations of SPR quenching in an Au NR; (c-f) the LSPR peak position changes when the surface of 3.5 nm Au nanoparticles is modified with different ligands.

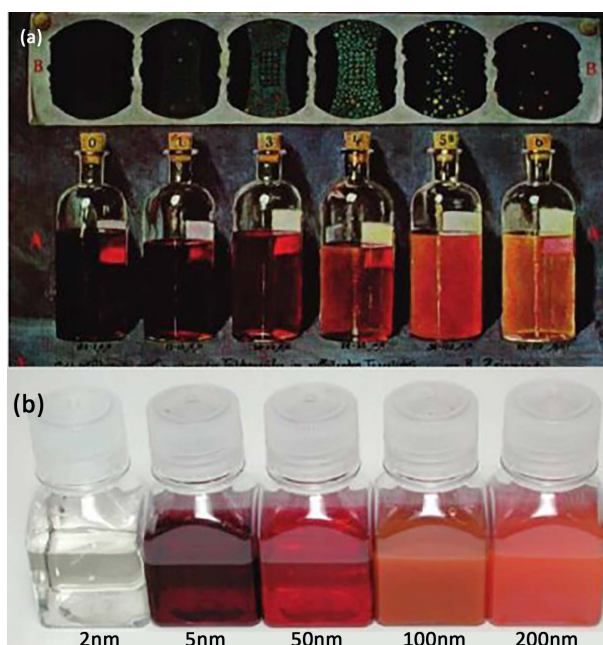
**图 2.** (a) 20 nm Au NP 在非吸收性介电基质中当折射率从  $n_{m,i} = 1$  (黑线) 至  $n_{m,f} = 2$  ( $\Delta n_m = 0.25$ ) 变化时 LSPR 的变化; (b) 石墨烯薄片对 Au 纳米棒的 LSPR 淬灭现象; (c)~(f) 3.5 nm Au 纳米粒子表面修饰不同配体时 LSPR 峰位置变化

同样, 当纳米粒子表面修饰其他材料, 如石墨烯、量子点、金属氧化物等形成多功能混合纳米材料时[8] [9], LSPR 除了受到  $\text{Re}[\epsilon]$  部分引起的光谱偏移, 同样会受到表面修饰材料由光吸收引起的屏蔽效应带来的影响, 即介电常数的虚部( $\text{Im}[\epsilon]$ )的影响。等离激元纳米粒子表面修饰材料的几何形状(尺寸、厚度和形状等)和耦合距离不同, 可以对 LSPR 起到增强作用, 也可对其产生淬灭作用。

### 2.2. 纳米材料尺寸、形貌效应

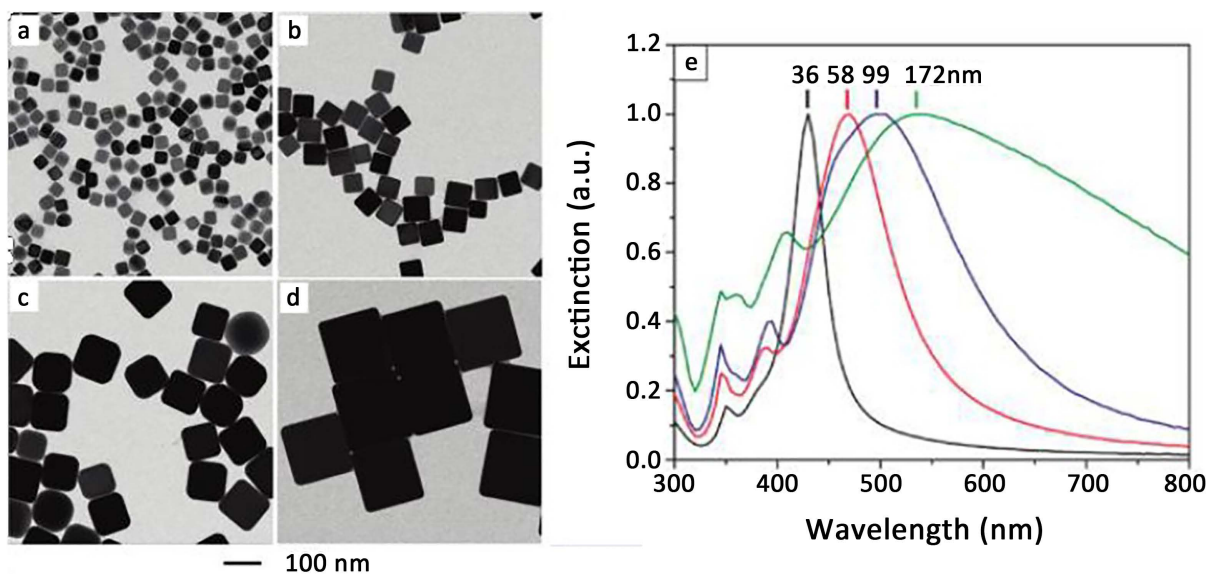
在 20 世纪早期, Gustav Mie 对描述球形粒子对光的散射和吸收的麦克斯韦方程进行了解析。纳米粒子 LSPR 的光学消光光谱是光子散射和吸收的总和, 而通过麦克斯韦方程可知, 纳米颗粒的消光、吸收和散射理论方程中均包含参数  $R$  即纳米粒子的粒径, 因此纳米材料的表面等离子共振效应与纳米材料的尺寸密切相关。如图 3 所示, 早在 1909 年, Gustav Mie 就已经通过暗视野显微镜对不同尺寸 Au 纳米胶

体的 LSPR 性质进行了研究。随着纳米粒子尺寸的改变, 其表面等离子共振峰发生明显的变化。根据 Mie 氏理论, 对于半径  $R$  远小于光波长的球形纳米颗粒而言, 其散射截面的大小与  $R^3$  成正比, 而吸收截面与  $R^6$  成正比例关系, 由于前置因子的存在, 对于较小的粒子, LSPR 吸收占主要地位, 随着粒子尺寸的增加, 散射逐渐变成主要部分[10]。以金纳米球为例, 由于等离子共振波长对纳米材料尺寸具有强烈的依赖性, 因此, 可以通过改变纳米粒子的尺寸调节 LSPR 共振峰的位置[11]。由此可见, 通过调控纳米粒子的尺寸和形貌可以调节其共振波长的位置和数量[12] [13] [14] [15]。



**Figure 3.** Optical photograph of colloidal solutions of different sizes of Au nanoparticles

**图 3.** 不同尺寸 Au 纳米粒子胶体溶液的光学照片图



**Figure 4.** Size Effect of nanocube on LSPR

**图 4.** 纳米立方体尺寸对 LSPR 影响

对于 Ag 纳米立方体而言, 同样存在 LSPR 的尺寸效应。如图 4 所示, 随着银纳米立方体尺寸从 36 nm 增加到 172 nm, 其对应的激发光谱也逐渐发生红移[16]。

随着等离子激元纳米结构合成和表征的进展使得合成具有许多不同形状的纳米粒子成为可能, 例如纳米壳、纳米线、纳米立方体、纳米棒和纳米锥等[17] [18] [19]。如图 4 所示, LSPR 的位置、峰宽和数量同样会受到纳米粒子的形貌影响。通常, 改变纳米粒子的对称性是改变 LSPR 的位置、数量和强度的有效方法。例如, 尺寸为 2~50 nm 的 Au 纳米球仅显示一个大约在 520 nm 的等离子共振峰, 而改变其对称性, 即将金球变成 Au 纳米棒时, 其 LSPR 峰将会发生明显的改变。纳米棒表现出两个 LSPR 峰, 其中, 第一个等离子共振峰是由于沿着纳米棒短轴的激发所致, 相对于等效球体中的 LSPR 峰来讲略微蓝移; 而第二个等离子共振峰则对应于沿着长轴的激发, 峰位置相对于等效金球来说发生红移并且峰强度增加。并且通过改变金棒的长径比可以将第二个 LSPR 峰从可见光红移至近红外区域[20]。

然而, 即使对于单分散的金纳米棒来讲, 长径比并非是影响等离子共振峰的唯一因素, 其棒状结构中椭圆体和具有半球形、半椭圆形或扁平端部分之间的光学性质同样会对 LSPR 产生影响。对于大多数 Au 纳米材料, 由于等离子激元的共振特性, LSPR 吸收带宽被限制在可见 - 近红外范围的一小部分。而对于 AuNP 的非对称结构纳米环来说(图 5) [21], 则表现出广谱的等离子共振吸收响应。这是由于 Au 纳米环属于 C<sub>1</sub> 点群, 对孤立物体的对称性最低, 因此, 与具有较高对称性的球形纳米粒子相比, 可以表现出更多数量 LSPR 峰, 因此 Au 纳米环在可见光到近红外范围内均表现出等离子吸收, 这种广谱等离子共振

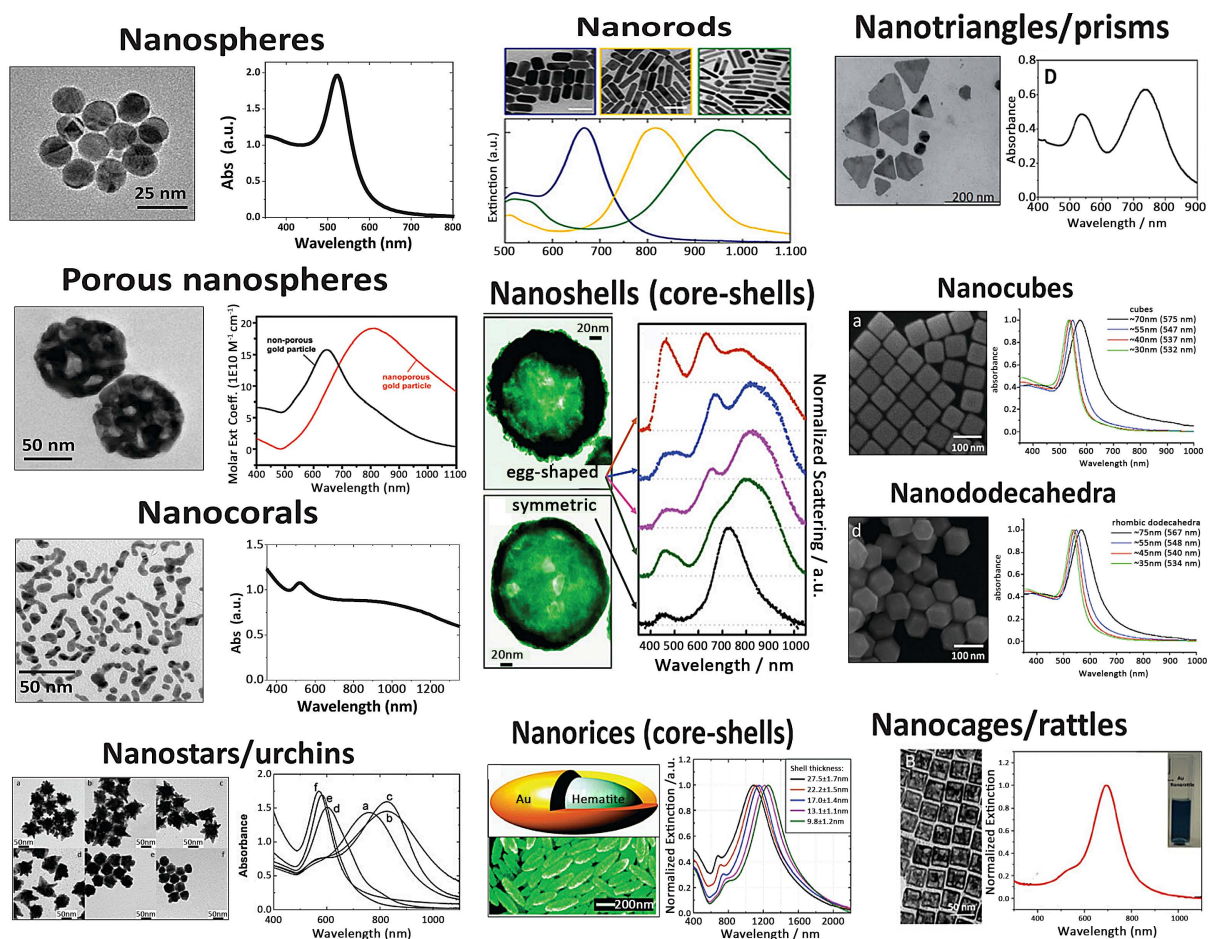
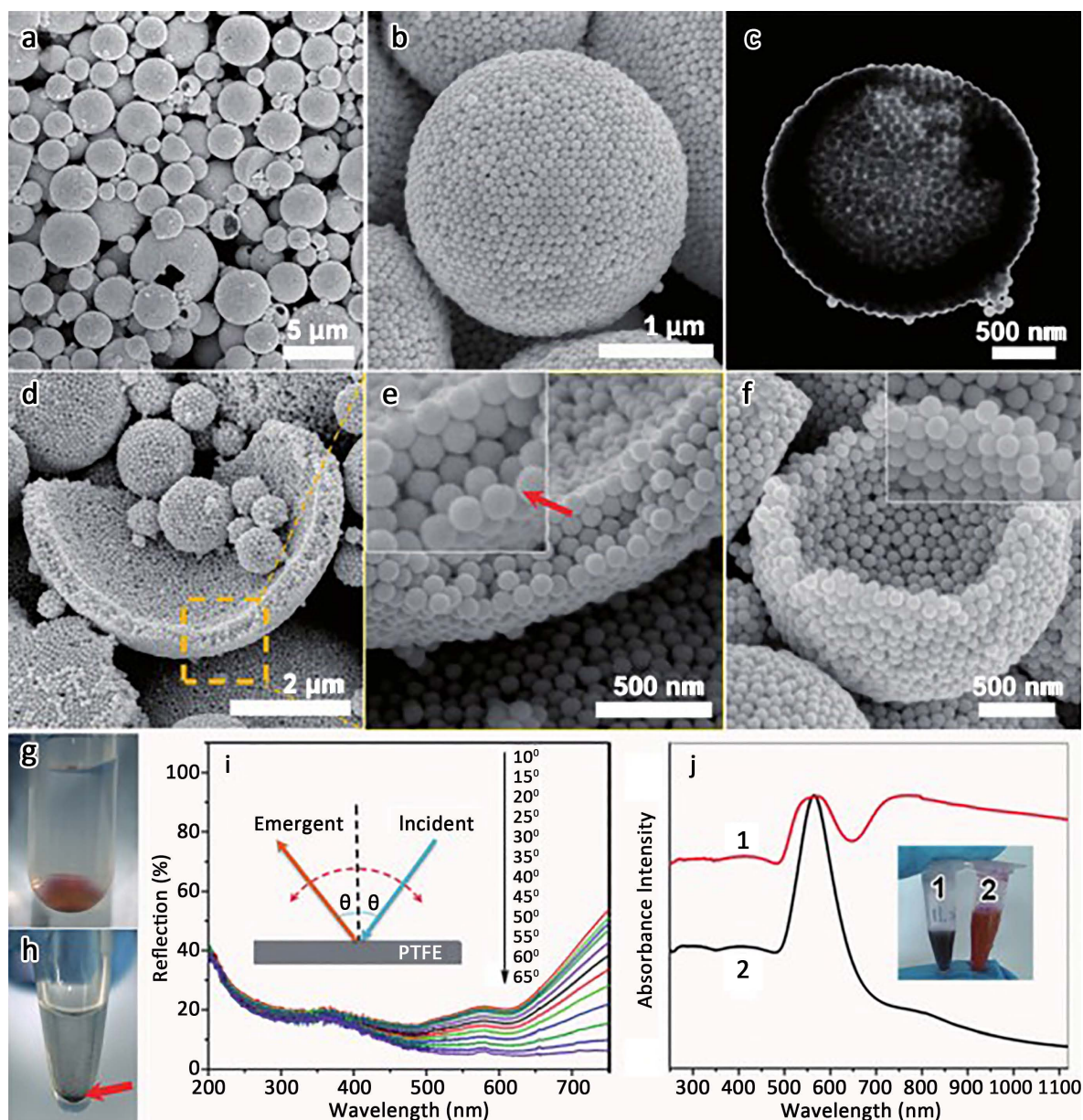


Figure 5. Morphology effect of nanoparticle on LSPR

图 5. 纳米粒子形貌对 LSPR 影响



**Figure 6.** The effect of Colloidosomes structure on its LSPR peaks

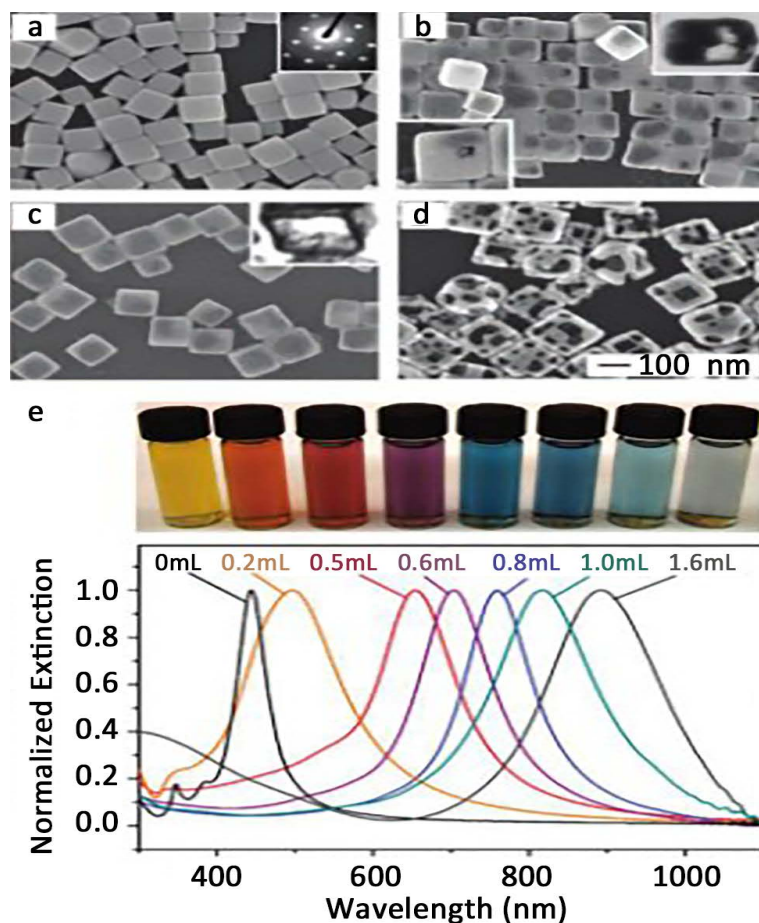
**图 6.** Colloidosomes 结构对其 LSPR 共振峰的影响

现象可以实现太阳光的充分利用, 实现高效的光热转换。如图 6 所示, 对于单独的 98 nm 左右的 AuNP, 仅在 564 nm 左右存在等离子体共振峰, 而将这些单独的纳米球组装成 colloidosomes 结构时, 其以 564 nm 为中心的 LSPR 峰值减小, 并且由于 colloidosomes 结构中金纳米粒子之间强等离子耦合效应, 使得其在可见光到近红外区域出现等离子吸收峰<sup>[22]</sup>。形貌对纳米粒子 LSPR 的影响主要是由于非对称的结构导致 LSPR 模式变得更加的复杂, 并且其表面的电磁场分布变得不均匀。由此可见, 通过调控纳米粒子的尺寸和形貌可以调节其共振波长的位置和数量。

### 2.3. 材料组份效应

目前研究表明, 多种材料(如 Au<sup>[23]</sup>、Ag<sup>[24]</sup>、Cu<sup>[25]</sup>、Fe<sup>[26]</sup>、Pt<sup>[27]</sup>、石墨烯<sup>[28]</sup>等)在一定形貌

下均能表现出表面等离子共振的性质。纳米材料除了具有前面提及的尺寸、形貌、介电环境等效应外, 其 LSPR 性质同样受到纳米材料组份的影响。以金纳米粒子为例, 在 AuNP 上进行掺杂或者合金化处理都会显著影响其介电常数, 进而影响其 LSPR 峰位置、强度和峰宽等特性[29] [30]。如图 7 所示, 通过改变 Ag-Au 中的金组分的含量, 其 LSPR 峰位置可以从可见光调节到近红外区域。



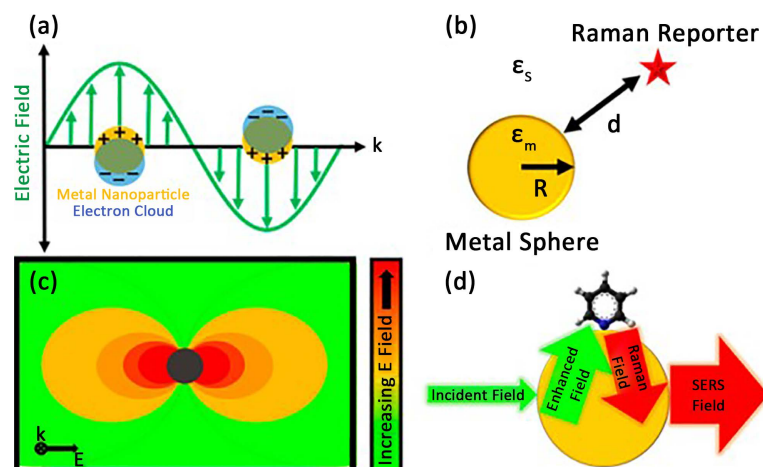
**Figure 7.** Components effect of nanomaterial on LSPR  
**图 7.** 纳米材料组份对 LSPR 的影响

### 3. 局域表面等离子共振效应的研究进展

近年来, 局域表面等离子共振效应因其独特的光学性质和近场增强性质, 成为一个快速发展的研究领域, 被广泛用于食品安全、生物医药、能源存储以及纳米尺度的光学器件等领域。本章节将简要概述近年来 LSPR 在生化传感、光热能源转换及催化等领域的应用。

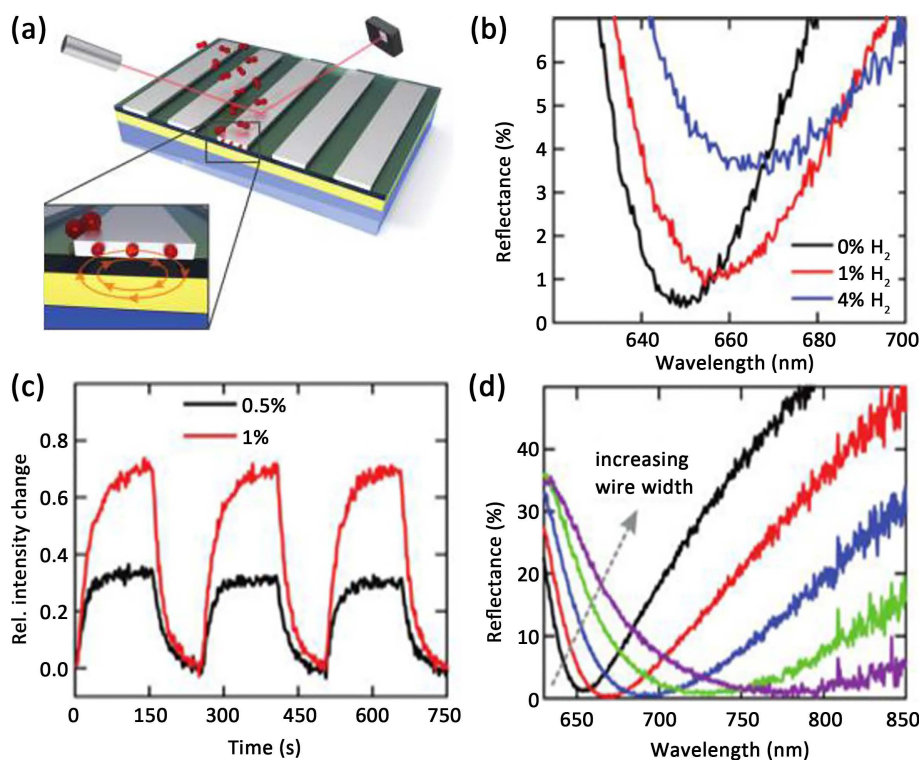
#### 3.1. 化学及生物传感检测

基于 LSPR 独特的近场增强性质, 为高灵敏和高选择性的识别生物或化学分析物, 提供了更优的平台。比如, 近年来表面增强拉曼散射(SERS)光谱技术得益于 LSPR 的电场增强效应被广泛用于生物传感检测研究。对于纳米粒子 LSPR 电磁场增强效应所引起的拉曼信号增强机理可做如下解释, 如图 8 所示, 在光激发作用时, 纳米粒子发射出自己的偶极场使得周围电磁场强增强, 一旦这种电磁场激发附近的拉曼目标分子, 该目标分子的散射场也被增强[31]。



**Figure 8.** LSPR electromagnetic field enhances SERS mechanism  
**图 8.** LSPR 电磁场增强 SERS 机制

Harald Giessen 等人[32]基于等离子激元钯纳米线的简单设计, 并且结合介电间隔层和金镜可以获得在可见波长处的具有近乎完美吸收的装置, 该装置可快速、高灵敏的检测氢气。如图 9(a)所示, 将 Pd 纳米线沉积在一个大约 200 nm 厚的金膜上, 并通过一个约为 65 nm 的  $\text{MgF}_2$  作为介电层隔离层。当垂直于导线偏振的光照射到结构上时, 在钯丝中的表面等离子激元发生集体振荡, 进而导致下层金膜中产生镜面等离子激元的反相振荡, 产生圆形电流分布, 从而可以检测到结构的磁响应。在所制备的结构中, 通过仔细选择结构的几何参数, 可以调整复电容率  $\epsilon(\lambda)$  和磁导率  $\mu(\lambda)$  的大小, 使得其复阻抗  $Z_{\text{struc}} = (\mu/\epsilon)^{1/2}$  与给



**Figure 9.** Application of palladium-based LSPR in hydrogen sensing in the visible wavelength range

**图 9.** 基于钯基 LSPR 在可见光波长范围内氢气传感中的应用

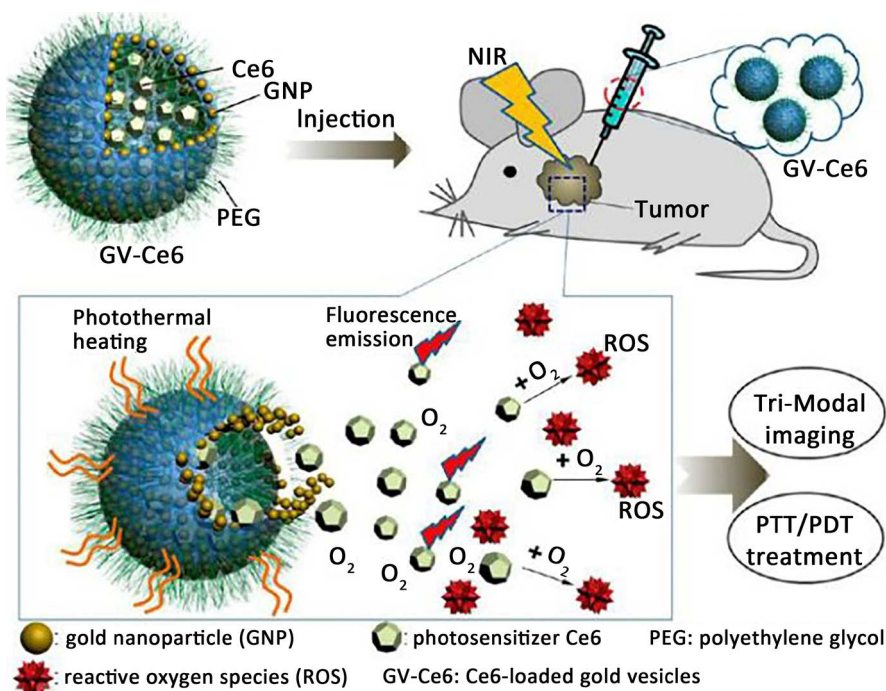


定波长  $\lambda_0$  的真空阻抗  $Z_{\text{vac}} = 1$  (以 cgs 为单位) 匹配, 进而导致零反射率 ( $R = (Z_{\text{vac}} \times Z_{\text{struc}}) / (Z_{\text{vac}} + Z_{\text{struc}})$ ), 由于通过样品的透射光被底层的金膜完全抑制, 因此可以获得全吸收, 即  $A = 1 - R - T = 1$  的吸光度。通过设计这种在可见光下具有近乎完美吸收的多层装置, 可实现对氢气的高灵敏传感检测。如图 9(b) 所示, 当氢气吸附到所制备的在 650 nm 处具有完美吸收的装置表面时, 由于氢气与钼的相互作用导致装置的反射光谱发生显著的变化, 通过探究装置吸光度的变化实现氢气的传感检测。

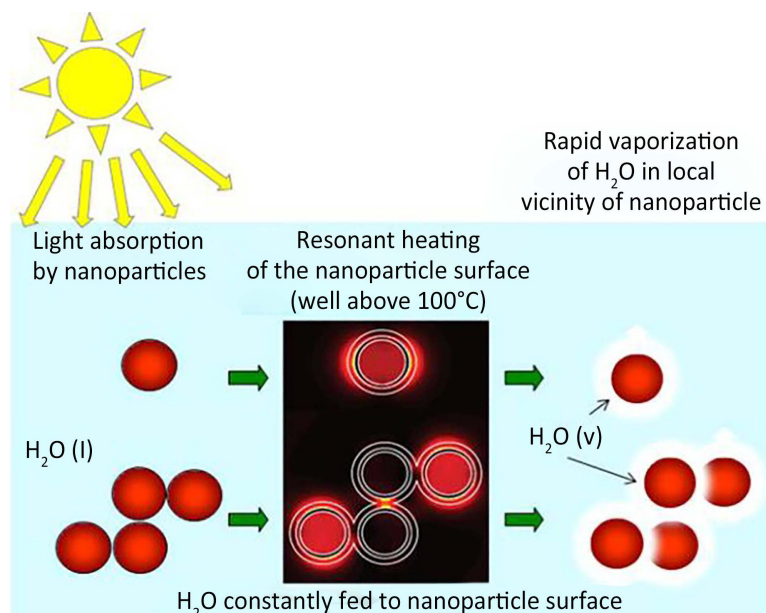
基于纳米材料的 LSPR 性质, 还可以实现生物分子的传感检测。Haes 等人将 LSPR 效应[33]用于纳米粒子附近分子共振传感检测。当 LSPR 峰与分子的光学吸收峰位置相匹配时, 即会发生等离激元-分子共振现象, 此时纳米粒子的 LSPR 峰位置会发生较大的偏移, 进而可以通过纳米粒子 LSPR 峰位置的变化对吸附分子进行传感检测。

### 3.2. 光热治疗及能源转换应用

光热疗法是利用具有较高光热转换效率的材料, 将其注射入人体内部, 利用靶向性识别技术聚集在肿瘤组织附近, 并在外部光源(一般是近红外光)的照射下将光能转化为热能来杀死癌细胞的一种治疗方法。贵金属纳米颗粒由于其具有较高的光热转换效率被广泛用于癌症光热治疗研究中。Lin [34] 等人以金纳米粒子为单体构筑而成的在近红外区域具有强吸收的等离激元纳米囊泡结构用于光热癌症治疗和成像。如图 10 所示, 将所制备的负载有光敏剂  $\text{Ce}_6$  的金纳米胶囊注射到小鼠癌症组织上, 由于纳米在 650~800 nm 的近红外(NIR)范围内具有强吸收, 当使用 671 nm 激光照射时, 等离激元纳米材料产生的光热效应使得包封在金纳米胶囊中的  $\text{Ce}_6$  分子得以释放, 因此, 癌细胞在光热效应及  $\text{Ce}_6$  分子激发所产生的单线态氧的作用下被杀死, 实现了癌症的治疗。这种基于载有光敏剂的等离激元囊泡结构, 可有效的用于癌症成像和治疗。在金纳米囊泡结构中, 由于相邻金纳米粒子之间的强等离激元耦合引效应使得其在近红外光区域表现出强的吸收现象。并且其中空的特性使其具有包封光敏剂的能力。因此, 这种结构可以同时实现光热和光动力疗法的功效, 无论是体外还是体内与单独的光热疗法或光动力疗法相比均具有较强的治疗效果。



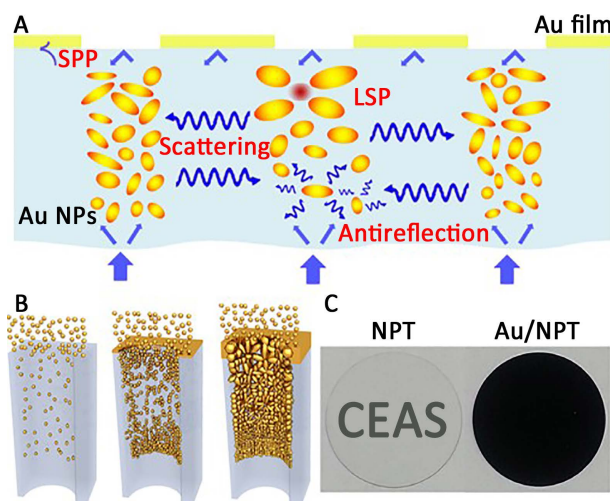
**Figure 10.** Cancer therapy based on the photothermal conversion properties of plasmas  
**图 10.** 基于等离激元光热转换性质用于癌症治疗



**Figure 11.** Schematic diagram of the photothermal conversion effect of nanoparticle LSPR for solar steam generation

**图 11.** 纳米颗粒 LSPR 光热转换效应用于太阳能蒸汽发生的示意图

与传统的石油煤炭等矿物燃料不同, 太阳能作为清洁能源不会导致温室效应也不会造成环境污染, 因此, 太阳能的利用受到很多国家的重视。近年来, 发电、取暖、海水淡化等各种各样的太阳动力装置研发成为目前研究的热点。并且在某些领域, 太阳能的利用已经进入使用阶段。金属纳米颗粒由于其表面等离子共振的性质, 在共振激发条件下, 一部分能量通过 Landau (非辐射) 阻尼消散, 导致颗粒表面的温度急剧升高, 这种基于 LSPR 的光热转换效应被广泛用于太阳能驱动水蒸发实验中。Oara Neumann 等人[35]将 Au 纳米颗粒分散在乙醇和水的混合溶液中, 利用金纳米粒子的光热效应实现 H<sub>2</sub>O-乙醇的蒸馏。如图 11 所示, 在光照作用下, 由于纳米粒子的光热效应使得其周围温度升高, 当达到一定温度时, 颗粒周围处形成蒸汽并且金属纳米颗粒被包裹在蒸汽层中, 在持续光照作用下, 蒸汽量逐渐增加并且可



**Figure 12.** Schematic diagram of preparation and photothermal conversion of broad-spectrum plasmonic absorption

**图 12.** 广谱吸收等离子体的制备及光热转换示意图

能与周围的纳米气泡复合物相结合, 气泡逐渐的移动到空气界面处, 然后蒸汽被释放并且纳米颗粒重新回到溶液中。在长时间光照之后, 液体的整体温度逐渐升高, 最终导致溶液沸腾。由此可见, 这个过程可以在不通过将液体加热到沸点而实现蒸发。该方法与传统的需要外部热源将液体整体加热而产生蒸汽的方法相比具有更高的光热转换效率。

在太阳能的光热转换应用研究中, 吸光材料对太阳光的利用率将决定整个系统的性能。理想的吸光材料应具有在宽光谱范围具有较低的透射率和反射率以及较强的吸收效率等特点。因此, 在理想吸收体的设计中通常包括三个关键因素: 有效的抗反射能力、高的光学密度和高的吸收效率。近年来, 随着对等离激元的研究的深入, 基于等离激元纳米材料的太阳光吸收剂的研究引起了越来越多的关注。如图 12 所示, 朱嘉[36]等人通过一步沉积工艺将金属纳米颗粒自组装到纳米多孔模板上来制造吸光器, 由于纳米粒子间强烈的耦合效应, 使得其在 400 nm 到 10 μm 的波长范围内实现~99%的光吸收。由于其有效的光吸收以及独特的多孔结构, 使得它们不仅能够有效地吸收太阳能, 而且能够实现界面局部蒸发以及下层水分的持续补给过程。因此, 在模拟太阳光照射下( $4 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ ), 该等离激元纳米材料吸收装置表现出超高的光热转换效率(90%)。

将等离激元纳米材料与其他高效太阳光吸收材料相结合用于太阳能蒸汽发电同样受到广泛研究。近期, 木材作为一个廉价的可再生资源, 因其具有天然的微纳孔道结构的特点, 是等离激元纳米材料的良好载体, 进而被用于太阳能蒸汽发电领域。胡良兵等人[37]在木材的微孔道结构中原位生长金属纳米材料并用于高效太阳光吸收。如图 13 所示, 选用垂直于树生长方向切割的椴木片, 然后基于溶液法将等离激元纳米颗粒沉积在木材微通道的壁上, 形成等离激元功能化的木材(图 13(b))。由于木材内部的微孔道结构, 形成的等离激元功能化的木材可以漂浮在水面上实现表面水蒸发。在光照作用下, 微通道表面上的 Pd 纳米颗粒可将入射光能转换成热能(图 13(c)和(d))。由于金属纳米颗粒的装饰层很薄, 它不会阻挡微通道中水的通路, 这就确保了蒸发过程中连续的水输送。并且, 木材沿微通道方向具有较低的热导率, 在太阳光照射下, 热量主要集中在材料的表面, 进而有利于实现界面高效水蒸发。此外, 由于等离激元功能化的木材具有超强的亲水性, 下层水分可以通过木材的微孔道源源不断地将水输送界面, 从而为连续的界面光水蒸发提供了可能。

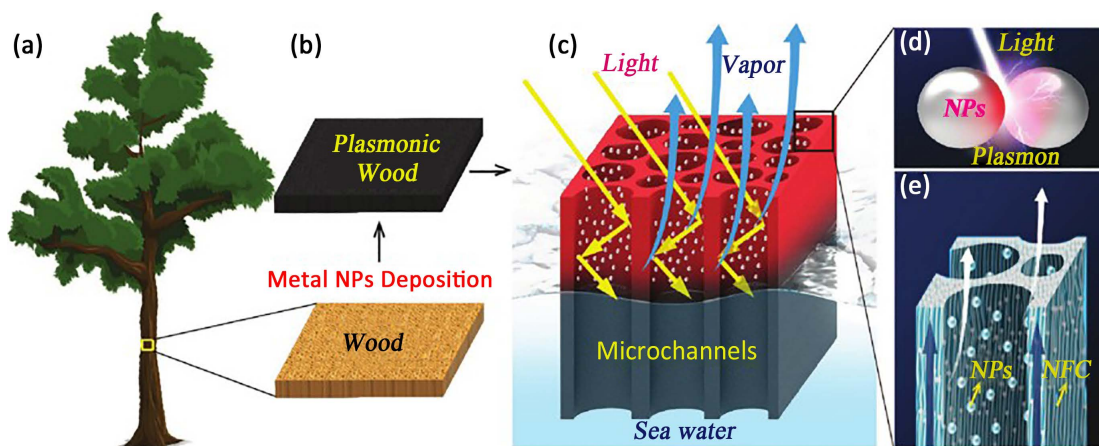


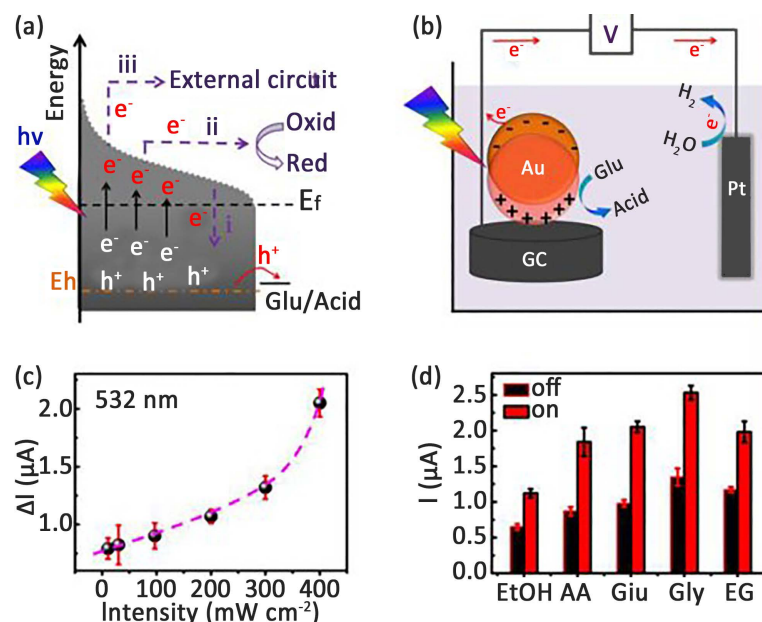
Figure 13. Schematic diagram of the preparation of plasmonic blocks and water evaporation experiments

图 13. 等离子体木块的制备及水蒸发实验的示意图

### 3.3. 增强催化应用

Plasmonic 纳米材料如 Au、Ag、Pt 等通常具有优异的催化活性, 并且由于其独特的光学性质可将其

用于光催化反应, 促进可见光吸收以及促进热载流子的有效分离。本部分内容着重讨论贵金属纳米材料等离子共振性质在催化以及增强催化反应方面的应用。



**Figure 14.** Plasmonic Au nanoparticles for photocatalytic glucose oxidation  
**图 14.** 等离子体 Au 纳米粒子用于光催化葡萄糖氧化

当光子跟金属纳米材料表面电子发生共振耦合时, 在纳米结构表面会产生强烈的电磁场和高能量的热载流子[38]。增强的电磁场可用于表面增强拉曼、生物分子传感等各方面应用[31]。最近, 实验和理论研究表明光学激发等离激元纳米粒子可以捕获光子并将可见光的能量引导到吸附的分子中, 直接在其表面上激活和加速化学转化过程。夏兴华等人将等离激元纳米材料直接用于光催化研究[39], 如图 14(a)所示, 由等离激元诱导的电荷分离所产生的热电子和热空穴集中在 AuNP 表面上, 产生的热电子将偏离 AuNP 中的电子平衡状态, 并且可能具有三个可能的传输通道, i) 热电子与热空穴重新组合; ii) 热电子直接参与电化学反应; iii) 多余的热电子在外界偏压驱动下转移到外部电路中。在该体系中, 作者认为在合适的外界偏压下, 热空穴可以被驱动到金纳米粒子的表面参与葡萄糖氧化过程, 同时多余的热电子将被转移到外部电路中, 从而导致氧化电流增强。此外, 通过研究不同激光强度下的电催化性能进一步验证他们所提出的催化机理。如图 14(c)所示, 随着光照强度的增加 AuNP 的催化活性增加。由于随着激光强度的增加, 纳米粒子产生的热载流子增加[40], 进而其催化活性增加, 这也进一步说明, Plasmonic 诱导产生的热空穴可以参与电催化反应。此外, 该体系还将 Plasmonic Au 纳米粒子用于电催化抗坏血酸、乙醇、乙二醇和甘油等体系, 均表现出相似的光电流响应。

除此之外, Plasmonic 纳米材料由于其等离共振效应可有效地收集光能并将能量转换为化学能, 也可实现对催化剂催化性能的提高。在此过程中, 高能电子(也称为“热电子”)被共振光子激发并转移到附近的导体或半导体基底上, 同时 Plasmonic 诱导产生的热空穴可以直接用于氧化反应或被外来电子捕获。近年来, 电力或光驱动水分解产生氢气和氧气(即  $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ )为可再生能源转换和存储带来了希望, 成为研究的热点。将等离激元纳米材料合理地修饰到过渡金属催化材料上可促进析氧或析氢催化剂的催化性能。叶金花等人[41]将 AuNP 修饰到  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  纳米片的表面用于光电催化析氧反应。如图 15(a)所示, 在光照条件下掺杂 AuNP 的  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  纳米片表现了更低的起始过电位以及更大的氧化电流。这一现

象说明等 Plasmonic 诱导产生的热空穴从可以将非析氧活性的  $\text{Ni}^{\text{II}}$  氧化成具有析氧活性的  $\text{Ni}^{\text{III/IV}}$  (图 15(b)), 这种现象促使材料的析氧反应过程得到提升, 并且这中 Plasmonic 诱导产生热空穴促进析氧反应也适用于其他过渡金属析氧催化剂体系如  $\text{CoO}$  和  $\text{FeOOH}$  等。

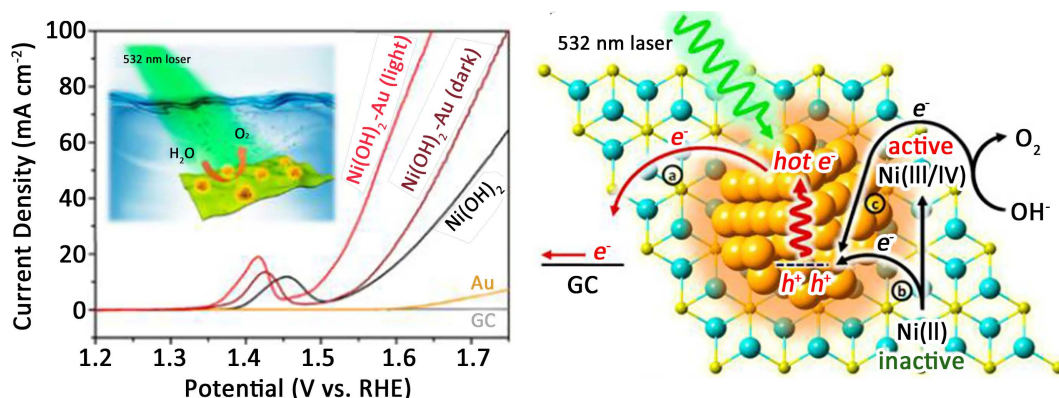


Figure 15. Mechanism of plasma induced electrocatalytic oxygen production

图 15. 等离子体诱导的电催化产氧机理图

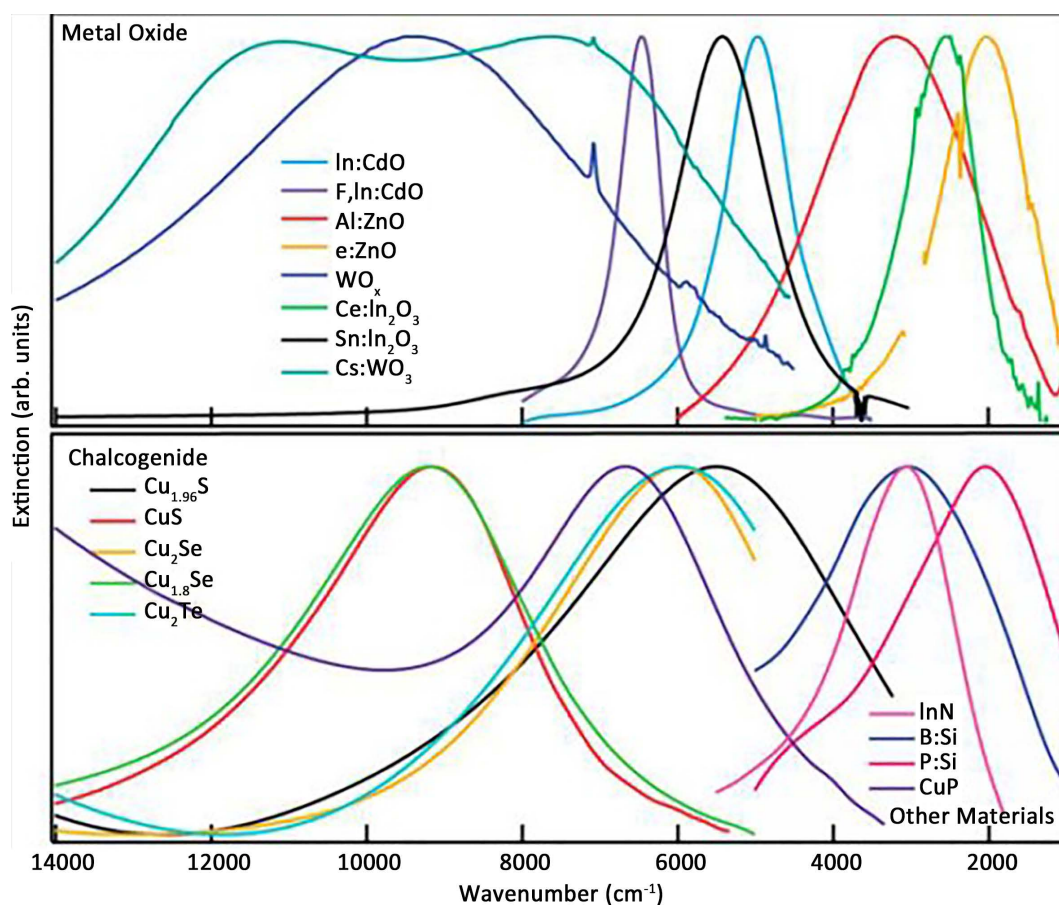


Figure 16. Different LSPR peaks of semiconductor nanocrystals

图 16. 不同的半导体纳米晶体 LSPR 峰

在过去的十年中, 基于  $\text{Au}$  或  $\text{Ag}$  纳米材料的等离子共振效应增强催化已被用于各种催化反应中, 例

如光分解、CO<sub>2</sub>还原以及各种有机反应等。其中等离子共振增强光催化的机制一般分为以下两种：1) 局部电场增强或2) 由于热载流子的产生而引起的电荷转移。

随着纳米材料合成的进步以及对半导体中自由载流子性质的深入理解, 半导体纳米材料的 LSPR 效应也受到广泛的关注[42] [43] [44] [45] [46]。由于贵金属纳米粒子具有高的电荷载流子浓度(约  $10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ), 这就使得其 LSPR 的自然共振频率位于可见光范围内, 因此需要制备大颗粒或复杂形态的纳米材料才能将其光学响应转移到近红外(NIR)或中红外(MIR)区域[47] [48] [49] [50]。相比之下, 对于半导体纳米材料来说, 其载流子浓度可以通过化学掺杂或合成化学、光化学和电化学反应调节至  $10^{19} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  范围内[51] [52] [53] [54], 因此, 半导体纳米材料的 LSPR 可从可见光到远红外的宽范围光谱中调节(图 16)。

金属半导体异质结构同样被广泛用于光催化实验研究。Cui 等人[55]使用 Cu<sub>1.75</sub>S-Pd 异质结构来提高许多化学反应的转化效率, 例如碘苯和苯硼酸之间的 Suzuki 偶联反应、苯甲醇的氧化以及硝基苯的氢化反应。由于 Cu<sub>1.75</sub>S-Pd 异质结构的 LSPR 光谱以 1500 nm 为中心, 作者观察到, 对于上述三种反应体系, 当 Cu<sub>1.75</sub>S-Pd 异质结构在 1500 nm 激光照射时, 三种反应均表现最优的催化效率。例如, 对于 Suzuki 反应, 通过 30 分钟的激光照射, 当激光波长为 1500 nm 时, 其转换效率达到 97%, 而当使用 808 和 980 nm 的激光照射时, 催化转化效率仅为 45%和 50%。通过对照实验可知(图 17(a)), 在 1500 nm 激光照射下, 由于纳米粒子共振吸收发生耦合, 使得在 Cu<sub>1.75</sub>S NCs 中形成热空穴, 其具有足够的能量来克服肖特基势垒参与反应。并且在半导体 Cu<sub>1.75</sub>S 纳米材料与 Pd 纳米粒子之间紧密接触形成肖特基结, 有利于电子从 Pd 转移到 Cu<sub>1.75</sub>S 表面, 进而使得 Pd 表面空穴的累积, 这种现象更有利于催化反应。与该研究类似, Lou 等人[56]使用 WO<sub>3-x</sub>-Pd 异质结构进行相同的 Suzuki 反应。通过研究发现, 在存在 WO<sub>3-x</sub>-Pd 异质结构的情况下(图 17(b)), 光照可以大大的提高转换效率。

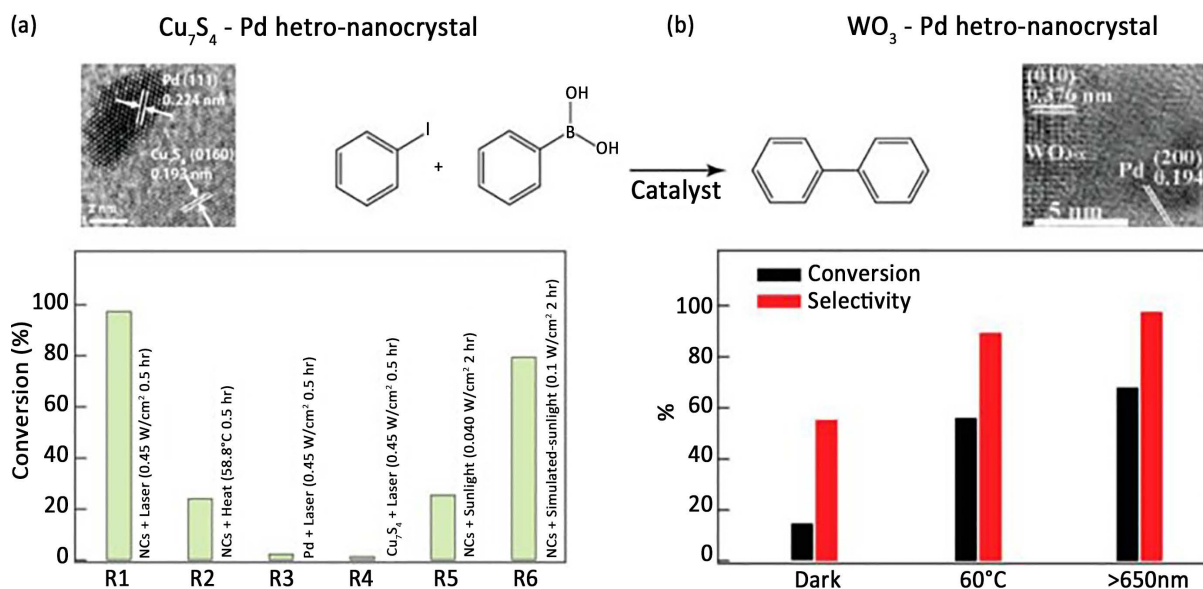
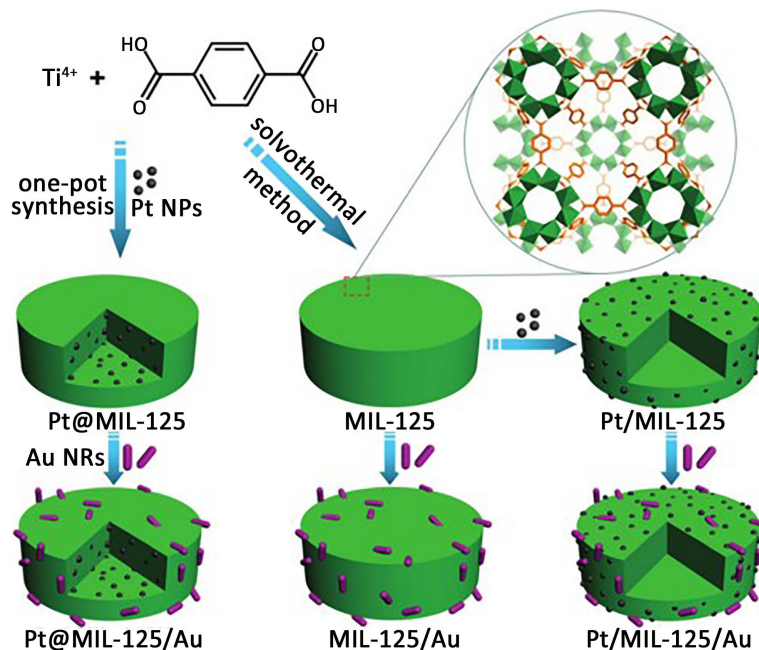


Figure 17. Plasmonic-semiconductor heterojunction: (a) Cu<sub>7</sub>S<sub>4</sub>-Pd; (b) WO<sub>3</sub>-Pd for photocatalytic reactions

图 17. 等离激元-半导体异质结: (a) Cu<sub>7</sub>S<sub>4</sub>-Pd; (b) WO<sub>3</sub>-Pd 用于光催化反应

金属有机骨架(MOF)材料由于其制备方法简单、比表面积大及可调的孔半径等优点而受到广泛的关注[57] [58] [59]。其中, MOF 材料的多孔结构是 plasmonic 纳米粒子的良好载体, 将纳米粒子掺杂到多孔的 MOF 结构中, 可将 plasmonic 性质与 MOF 催化性质结合, 实现增强催化的效果。Jiang 等人[60]将等离激元 Au 纳米棒分别修饰到 Pt@MIL-125、Pt/MIL-125 和 MIL-125 表面(图 18)考察材料的光催化活性。



**Figure 18.** Schematic representation of Pt@MIL-125/Au, Pt/MIL-125/Au and MIL-125/Au synthesis

**图 18.** Pt@MIL-125/Au、Pt/MIL-125/Au 和 MIL-125/Au 合成的示意图

#### 4. 结论

随着对表面等离子激元深入的理解和探究,使其在众多领域已经取得长足的发展,但对于等离子激元纳米材料的研究仍然方兴未艾。表面等离子激元材料因其具有表面局域性、近场增强、光热转换等奇特的物理化学性质,被广泛的应用于光催化、能源转换及传感等领域。尽管近年来对于等离子激元纳米材料的研究已经取得了一些成就,但是对于 LSPR 热载流子效应以及光热转换效应的研究仍需要更进一步的探索及应用。

#### 基金项目

国家自然科学基金面上项目(22075152)、江苏省高等学校自然科学基金面上项目(BK20190918)、江苏省自然科学基金青年基金项目(19KJB430030)。

#### 参考文献

- [1] Stix, G. (2001) Little Big Science. *Scientific American*, **285**, 32-37. <https://doi.org/10.1038/scientificamerican0901-32>
- [2] Roduner, E. (2006) Size Matters, Why Nanomaterials are Different. *Chemical Society Reviews*, **35**, 583-592. <https://doi.org/10.1039/b502142c>
- [3] Guo, S.J. and Wang, E.K. (2011) Noble Metal Nanomaterials, Controllable Synthesis and Application in Fuel Cells and Analytical Sensors. *Nano Today*, **6**, 240-264. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2011.04.007>
- [4] Fan, Z.X. and Zhang, H. (2016) Crystal Phase-Controlled Synthesis, Properties and Applications of Noble Metal Nanomaterials. *Chemical Society Reviews*, **45**, 63-82. <https://doi.org/10.1039/C5CS00467E>
- [5] Huang, J.L., Lin, L.Q., Sun, D.H., Chen, H.M., Yang, D.P. and Li, Q.B. (2015) Bio-Inspired Synthesis of Metal Nanomaterials and Applications. *Chemical Society Reviews*, **44**, 6330-6374. <https://doi.org/10.1039/C5CS00133A>
- [6] Willets, K.A. and Duynes, R.P.V. (2007) Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing. *Annual Review of Physical Chemistry*, **58**, 267-297. <https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.58.032806.104607>
- [7] Vincenzo, A., Roberto, P., Marco, F., Onofrio, M.M. and Maria, A.I. (2017) Surface Plasmon Resonance in Gold Na-

- nanoparticles: A Review. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **29**, Article ID: 203002. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa60f3>
- [8] Amendola, V. (2016) Surface Plasmon Resonance of Silver and Gold Nanoparticles in the Proximity of Graphene Studied Using the Discrete Dipole Approximation Method. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **18**, 2230-2241. <https://doi.org/10.1039/C5CP06121K>
- [9] Amendola, V., Rizzi, G.A., Polizzi, S. and Meneghetti, M. (2005) Synthesis of Gold Nanoparticles by Laser Ablation in Toluene, Quenching and Recovery of the Surface Plasmon Absorption. *Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 23125-23128. <https://doi.org/10.1021/jp055783v>
- [10] Mayer, K.M. and Hafner, J.H. (2011) Localized Surface Plasmon Resonance Sensors. *Chemical Reviews*, **111**, 3828-3857. <https://doi.org/10.1021/cr100313v>
- [11] Link, S. and El-Sayed, M.A. (1999) Size and Temperature Dependence of the Plasmon Absorption of Colloidal Gold Nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry B*, **103**, 4212-4217. <https://doi.org/10.1021/jp984796o>
- [12] Bonaccorso, F., Zerbetto, M., Ferrari, A.C. and Amendola, V. (2013) Sorting Nanoparticles by Centrifugal Fields in Clean Media. *The Journal of Physical Chemistry C*, **117**, 13217-13229. <https://doi.org/10.1021/jp400599g>
- [13] Park, J., Kang, H., Kim, Y.H., Lee, S.W., Lee, T.G. and Wi, J.S. (2016) Physically-Synthesized Gold Nanoparticles Containing Multiple Nanopores for Enhanced Photothermal Conversion and Photoacoustic Imaging. *Nanoscale*, **8**, 15514-15520. <https://doi.org/10.1039/C6NR05376A>
- [14] Wu, H.L., Kuo, C.H. and Huang, M.H. (2010) Seed-Mediated Synthesis of Gold Nanocrystals with Systematic Shape Evolution from Cubic to Trisoctahedral and Rhombic Dodecahedral Structures. *Langmuir*, **26**, 12307-12313. <https://doi.org/10.1021/la1015065>
- [15] Zijlstra, P., Chon, J.W.M. and Gu, M. (2009) Five-Dimensional Optical Recording Mediated by Surface Plasmons in Gold Nanorods. *Nature*, **459**, 410-413. <https://doi.org/10.1038/nature08053>
- [16] Zhang, Q., Li, W.Y., Moran, C., Zeng, J., Chen, J.Y., Wen, L.P., *et al.* (2010) Seed-Mediated Synthesis of Ag Nanocubes with Controllable Edge Lengths in the Range of 30 - 200 nm and Comparison of Their Optical Properties. *Journal of the American Chemical Society*, **132**, 11372-11378. <https://doi.org/10.1021/ja104931h>
- [17] He, H.L., Xu, X.L., Wu, H.X. and Jin, Y.D. (2012) Enzymatic Plasmonic Engineering of Ag/Au Bimetallic Nanoshells and Their Use for Sensitive Optical Glucose Sensing. *Advanced Materials*, **24**, 1736-1740. <https://doi.org/10.1002/adma.201104678>
- [18] Li, C.C., Shuford, K.L., Chen, M.H., Lee, E.J. and Cho, S.O. (2008) A Facile Polyol Route to Uniform Gold Octahedra with Tailorable Size and Their Optical Properties. *Acs Nano*, **2**, 1760-1769. <https://doi.org/10.1021/nn800264q>
- [19] Li, Y.X., Ma, J. and Ma, Z.F. (2013) Synthesis of Gold Nanostars with Tunable Morphology and Their Electrochemical Application for Hydrogen Peroxide Sensing. *Electrochimica Acta*, **108**, 435-440. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.06.141>
- [20] Stuart, W.P. and Paul, M. (2006) Gold Nanorod Extinction Spectra. *Journal of Applied Physics*, **99**, Article ID: 123504. <https://doi.org/10.1063/1.2203212>
- [21] Poletti, A., Fracasso, G., Conti, G., Pilot, R. and Amendola, V. (2015) Laser Generated Gold Nanocorals with Broadband Plasmon Absorption for Photothermal Applications. *Nanoscale*, **7**, 13702-13714. <https://doi.org/10.1039/C5NR03442F>
- [22] Liu, D.L., Zhou, F., Li, C.C., Zhang, T., Zhang, H.H., Cai W.P., *et al.* (2015) Black Gold, Plasmonic Colloidosomes with Broadband Absorption Self-Assembled from Monodispersed Gold Nanospheres by Using a Reverse Emulsion System. *Angewandte Chemie International Edition*, **54**, 9596-9600. <https://doi.org/10.1002/anie.201503384>
- [23] Yang, D., Yang, G.X., Yang, P.P., Lv, R.C., Gai, S.L., Li, C.X., *et al.* (2017) Assembly of Au Plasmonic Photothermal Agent and Iron Oxide Nanoparticles on Ultrathin Black Phosphorus for Targeted Photothermal and Photodynamic Cancer Therapy. *Advanced Functional Materials*, **27**, Article ID: 1700371. <https://doi.org/10.1002/adfm.201700371>
- [24] Johnson, A.D., Cheng, F., Tsai, Y. and Shih, C.K. (2017) Giant Enhancement of Defect-Bound Exciton Luminescence and Suppression of Band-Edge Luminescence in Monolayer WSe<sub>2</sub>-Ag Plasmonic Hybrid Structures. *Nano Letters*, **17**, 4317-4322. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b01364>
- [25] Wang, X.L., Ke, Y.J., Pan, H.Y., Ma, K., Xiao, Q.Q. and Yin, D.Q. (2015) Cu-Deficient Plasmonic Cu<sub>2-x</sub>S Nanoplate Electrocatalysts for Oxygen Reduction. *ACS Catalysis*, **5**, 2534-2540. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00115>
- [26] Amendola, V., Scaramuzza, S., Litti, L., Meneghetti, M., Zuccolotto, G. and Rosato, A. (2014) Magneto-Plasmonic Au-Fe Alloy Nanoparticles Designed for Multimodal SERS-MRI-CT Imaging. *Small*, **10**, 2476-2486. <https://doi.org/10.1002/sml.201303372>
- [27] Langhammer, C., Yuan, Z., Zorić, I. and Kasemo, B. (2006) Plasmonic Properties of Supported Pt and Pd Nanostructures. *Nano Letters*, **6**, 833-838. <https://doi.org/10.1021/nl060219x>



- [28] Dai, Y.Y., Xia, Y.Y., Jiang, T., Chen, A., Zhang, Y.W., Bai, Y.J., *et al.* (2018) Graphene Plasmonic Resonances: Dynamical Tuning of Graphene Plasmonic Resonances by Ultraviolet Illuminations. *Advanced Optical Materials*, **6**, Article ID: 1870023. <https://doi.org/10.1002/adom.201870023>
- [29] Amendola, V., Saija, R., Maragò, O.M. and Iatì, M.A. (2015) Superior Plasmon Absorption in Iron-Doped Gold Nanoparticles. *Nanoscale*, **7**, 8782-8792. <https://doi.org/10.1039/C5NR00823A>
- [30] Chen, J.Y., Wiley, B., McLellan, J., Xiong, Y.J., Li, Z.Y. and Xia, Y.N. (2005) Optical Properties of Pd-Ag and Pt-Ag Nanoboxes Synthesized via Galvanic Replacement Reactions. *Nano Letters*, **5**, 2058-2062. <https://doi.org/10.1021/nl051652u>
- [31] Schlücker, S. (2014) Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: Concepts and Chemical Applications. *Angewandte Chemie International Edition*, **53**, 4756-4795. <https://doi.org/10.1002/anie.201205748>
- [32] Tittel, A., Mai, P., Taubert, R., Dregely, D., Liu, N. and Giessen, H. (2011) Palladium-Based Plasmonic Perfect Absorber in the Visible Wavelength Range and Its Application to Hydrogen Sensing. *Nano Letters*, **11**, 4366-4369. <https://doi.org/10.1021/nl202489g>
- [33] Haes, A.J., Zou, S.L., Zhao, J., Schatz, G.C. and Van Duyne, R.P. (2006) Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy near Molecular Resonances. *Journal of the American Chemical Society*, **128**, 10905-10914. <https://doi.org/10.1021/ja063575q>
- [34] Lin, J., Wang, S.J., Huang, P., Wang, Z., Chen, S.H., Niu, G., *et al.* (2013) Photosensitizer-Loaded Gold Vesicles with Strong Plasmonic Coupling Effect for Imaging-Guided Photothermal/Photodynamic Therapy. *Acs Nano*, **7**, 5320-5329. <https://doi.org/10.1021/nn401168g>
- [35] Neumann, O., Urban, A.S., Day, J., Lal, S., Nordlander, P. and Halas, N.J. (2013) Solar Vapor Generation Enabled by Nanoparticles. *ACS Nano*, **7**, 42-49. <https://doi.org/10.1021/nn304948h>
- [36] Zhou, L., Tan, Y.L., Ji, D.X., Zhu, B., Zhang, P., Xu, J., *et al.* (2016) Self-Assembly of Highly Efficient, Broadband Plasmonic Absorbers for Solar Steam Generation. *Science Advances*, **2**, e1501227. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1501227>
- [37] Zhu, M.W., Li, Y.J., Chen, F.J., Zhu, X.Y., Dai, J.Q., Li, Y.F., *et al.* (2017) Plasmonic Wood for High-Efficiency Solar Steam Generation. *Advanced Energy Materials*, **8**, Article ID: 1701028. <https://doi.org/10.1002/aenm.201701028>
- [38] Chou, L.W., Shin, N., Sivaram, S.V. and Filler, M.A. (2012) Tunable Mid-Infrared Localized Surface Plasmon Resonances in Silicon Nanowires. *Journal of the American Chemical Society*, **134**, 16155-16158. <https://doi.org/10.1021/ja3075902>
- [39] Chen, X., Zhu, H.Y., Zhao, J.C., Zheng, Z.F. and Gao, X.P. (2008) Visible-Light-Driven Oxidation of Organic Contaminants in Air with Gold Nanoparticle Catalysts on Oxide Supports. *Angewandte Chemie International Edition*, **47**, 5353-5356. <https://doi.org/10.1002/anie.200800602>
- [40] Christopher, P., Xin, H.L., Marimuthu, A. and Linic, S. (2012) Singular Characteristics and Unique Chemical Bond Activation Mechanisms of Photocatalytic Reactions on Plasmonic Nanostructures. *Nature Materials*, **11**, 1044-1050. <https://doi.org/10.1038/nmat3454>
- [41] Liu, G.G., Li, P., Zhao, G.X., Wang, X., Kong, J.T., Liu, H.M., *et al.* (2016) Promoting Active Species Generation by Plasmon-Induced Hot-Electron Excitation for Efficient Electrocatalytic Oxygen Evolution. *Journal of the American Chemical Society*, **138**, 9128-9136. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b05190>
- [42] Buonsanti, R. and Milliron, D.J. (2013) Chemistry of Doped Colloidal Nanocrystals. *Chemistry of Materials*, **25**, 1305-1317. <https://doi.org/10.1021/cm304104m>
- [43] Owen, J. (2015) The Coordination Chemistry of Nanocrystal Surfaces. *Science*, **347**, 615-616. <https://doi.org/10.1126/science.1259924>
- [44] Kortshagen, U.R., Sankaran, R.M., Pereira, R.N., Girshick, S.L., Wu, J.J. and Aydil, E.S. (2016) Nonthermal Plasma Synthesis of Nanocrystals: Fundamental Principles, Materials, and Applications. *Chemical Reviews*, **116**, 11061-11127. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00039>
- [45] Coughlan, C., Ibáñez, M., Dobrozhan, O., Singh, A., Cabot, A. and Ryan, K.M. (2017) Compound Copper Chalcogenide Nanocrystals. *Chemical Reviews*, **117**, 5865-6109. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00376>
- [46] Mattox, T.M., Ye X.C., Manthiram, K., Schuck, P.J., Alivisatos, A.P. and Urban, J.J. (2015) Chemical Control of Plasmons in Metal Chalcogenide and Metal Oxide Nanostructures. *Advanced Materials*, **27**, 5830-5837. <https://doi.org/10.1002/adma.201502218>
- [47] Genç, A., Patarroyo, J., Sancho-Parramon, J., Arenal, R., Duchamp, M. and Gonzalez, E.E. (2016) Tuning the Plasmonic Response Up: Hollow Cuboid Metal Nanostructures. *ACS Photonics*, **3**, 770-779. <https://doi.org/10.1021/acsphotonics.5b00667>
- [48] Shen, Y., Zhou, J.H., Liu, T.R., Tao, Y.T., Jiang, R.B., Liu, M.X., *et al.* (2013) Plasmonic Gold Mushroom Arrays

- with Refractive Index Sensing Figures of Merit Approaching the Theoretical Limit. *Nature Communications*, **4**, 2381. <https://doi.org/10.1038/ncomms3381>
- [49] Kabashin, A.V., Evans, P., Pastkovsky, S., Hendren, W., Wurtz, G.A., Atkinson, R., *et al.* (2009) Plasmonic Nanorod Metamaterials for Biosensing. *Nature Materials*, **8**, 867-871. <https://doi.org/10.1038/nmat2546>
- [50] Yang, H., D'Archangel, J., Sundheimer, M.L., Tucker, E., Boreman, G.D. and Raschke, M.B. (2015) Optical Dielectric Function of Silver. *Physical Review B*, **91**, Article ID: 235137. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.235137>
- [51] Runnerstrom, E.L., Llordés, A., Lounis, S.D. and Milliron, D.J. (2014) Nanostructured Electrochromic Smart Windows: Traditional Materials and NIR-Selective Plasmonic Nanocrystals. *Chemical Communications*, **50**, 10555-10572. <https://doi.org/10.1039/C4CC03109A>
- [52] Schimpf, A.M., Gunthardt, C.E., Rinehart, J.D., Mayer, J.M. and Gamelin, D.R. (2013) Controlling Carrier Densities in Photochemically Reduced Colloidal ZnO Nanocrystals: Size Dependence and Role of the Hole Quencher. *Journal of the American Chemical Society*, **135**, 16569-16477. <https://doi.org/10.1021/ja408030u>
- [53] Luther, J.M., Jain, P.K., Ewers, T. and Alivisatos, A.P. (2011) Localized Surface Plasmon Resonances Arising from Free Carriers in Doped Quantum Dots. *Nature Materials*, **10**, 361-366. <https://doi.org/10.1038/nmat3004>
- [54] Dorfs, D., Härtling, T., Miszta, K., Bigall, N.C., Kim, M.R., Genovese, A., *et al.* (2011) Reversible Tunability of the Near-Infrared Valence Band Plasmon Resonance in Cu<sub>2-x</sub>Se Nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, **133**, 11175-11180. <https://doi.org/10.1021/ja2016284>
- [55] Cui, J.B., Li, Y.J., Liu, L., Chen, L., Xu, J., Ma, J.W., *et al.* (2015) Near-Infrared Plasmonic-Enhanced Solar Energy Harvest for Highly Efficient Photocatalytic Reactions. *Nano Letters*, **15**, 6295-6301. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b00950>
- [56] Lou, Z.Z., Gu, Q., Liao, Y.S., Yu, S.J. and Xue, C. (2016) Promoting Pd-Catalyzed Suzuki Coupling Reactions through Near-Infrared Plasmon Excitation of WO<sub>3-x</sub> Nanowires. *Applied Catalysis B: Environmental*, **184**, 258-263. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.11.037>
- [57] Kung, C.W., Mondloch, J.E., Wang, T.C., Bury, W., Hoffeditz, W., Klahr, B.M., *et al.* (2015) Metal-Organic Framework Thin Films as Platforms for Atomic Layer Deposition of Cobalt Ions to Enable Electrocatalytic Water Oxidation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **7**, 28223-28230. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b06901>
- [58] Mahmood, A., Guo, W.H., Tabassum, H. and Zou, R.Q. (2016) Metal-Organic Framework-Based Nanomaterials for Electrocatalysis. *Advanced Energy Materials*, **6**, Article ID: 1600423. <https://doi.org/10.1002/aenm.201600423>
- [59] Gu, Z.Z., Chen, L.Y., Duan, B.H., Luo, Q., Liu, J. and Duan, C.Y. (2016) Synthesis of Au@UiO-66(NH<sub>2</sub>) Structures by Small Molecule-Assisted Nucleation for Plasmon-Enhanced Photocatalytic Activity. *Chemical Communications*, **52**, 116-119. <https://doi.org/10.1039/C5CC07042B>
- [60] Xiao, J.D., Han, L.L., Luo, J., Yu, S.H. and Jiang, H.L. (2018) Integration of Plasmonic Effects and Schottky Junctions into Metal-Organic Framework Composites: Steering Charge Flow for Enhanced Visible-Light Photocatalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, **57**, 1103-1107. <https://doi.org/10.1002/anie.201711725>