

等离激元光热效应的新应用: 太阳能蒸气产生

梁洁, 刘鑫, 周林*

南京大学现代工程与应用科学学院智能光传感与调控教育部重点实验室, 江苏 南京 210093

摘要 光与金属微纳结构表面自由电子振荡的耦合形成表面等离激元共振, 表现出亚波长尺度的光场局域能力, 可有效增强光与物质的相互作用。对等离激元光热效应研究的发展历程进行回顾, 总结了几种典型的等离激元辅助的光热转换机理和调控方式。其后, 重点介绍等离激元光热效应在太阳能蒸气产生中的调控和应用, 一方面从体块加热到界面加热研究热利用率的提高, 另一方面从单一频率吸收到宽光谱吸收研究光吸收效率的提高。最后对等离激元光热效应面临的挑战和机遇进行展望。

关键词 表面光学; 表面等离激元; 光吸收; 光热效应; 太阳能蒸气产生

中图分类号 O539

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP56.202405

Application of Plasmon Photothermal Effect in Solar Vapor Generation

Liang Jie, Liu Xin, Zhou Lin*

Key Laboratory of Intelligent Light Sensing and Control, Ministry of Education, College of Engineering and Applied Sciences, Nanjing University, Nanjing, Jiangsu 210093, China

Abstract The coupling of light and free electron oscillation on the surface of the metal micro-nano structures results in surface plasmon resonance, exhibiting the local structure of the light field at the sub-wavelength scale, and effectively enhances the interaction between the light and material. Further, the development of research on the photothermal effect of plasmons is reviewed. Subsequently, the mechanism and regulation of photothermal transformation assisted by plasmons are summarized. The regulation and application of the photothermal effect of plasmons in solar vapor generation are introduced. On the one hand, the improvement of the heat utilization rate from block heating to interface heating is studied; on the other hand, the improvement of light absorption efficiency from single frequency absorption to wide spectrum absorption is also studied. Finally, the challenges and opportunities of the photothermal effects of equivalent ionizers are discussed.

Key words optics at surfaces; surface plasmon; light absorption; photothermal effect; solar vapor generation

OCIS codes 240.6680; 240.0310; 240.6490

1 引言

1902 年, Wood^[1] 发现当 TM 偏振的入射光照射金属反射光栅表面时, 反射光谱中会出现异常的吸收现象, 这一现象引起了包括 Fano^[2-3] 在内的众多科学家的关注。1958 年, Ferrell^[4] 首次得到金属表面电磁波的色散关系, 揭示了表面等离激元在关系中的重要作用。当发生表面等离激元共振 (SPR) 时, 金属微纳结构对入射光的吸收和散射都急剧增

强, 能够有效地增强光与物质的相互作用。利用金属微纳结构实现等离激元增强 (辅助) 的光吸收和热局域效应也逐渐引起了光子学、材料科学、能源科学等多学科研究者的广泛兴趣^[5-11]。等离激元光热效应及其热利用成为等离激元光子学领域新兴的研究分支。

近年来, 等离激元光热效应已被应用于光热催化^[12-16]、纳米材料的生长制备^[17-21]、物质的分离提纯^[8, 22-25]等领域。利用半导体光催化剂与等离激元

收稿日期: 2019-06-11; 修回日期: 2019-07-10; 录用日期: 2019-09-02

基金项目: 国家重点研发计划 (2017YFA0205700)、国家自然科学基金 (11874211)、中央高校基本科研业务费 (021314380140)

* E-mail: linzhou@nju.edu.cn

纳米材料相结合,可以促进带间跃迁,增强光吸收及对小于带隙能量的光子吸收,从而促进光催化反应,为极端高温高压条件下的化学反应提供新的可能^[12-16];而亚波长局域的光热效应也为纳米材料的生长制备与医学治疗提供了条件,不需要额外提供局域热源,利用纳米颗粒与光的作用,就能实现局域加热,引导材料生长^[19]或对结构进行纳米级热加工^[20-21],也可在医学上定向对靶向细胞进行治疗^[26-28];此外,分布在混合液体中的等离子金属纳米材料,由于高效的局域热效应也为化学物质的分离提纯、污水处理、海水淡化^[8,22-24,29]提供了高效节能的新方法。

随着对金属微结构界面调控研究的不断深入,利用等离子增强太阳能蒸气产生成为近年来光热领域的研究热点。能源和水资源是人类社会赖以生存的两大基本需求。一方面,能源材料的生产和使用过程会导致水污染;另一方面,水资源利用需要消耗能源,能源与水资源短缺问题一直是高度相关的两大全球性的问题。基于等离子微结构增强的太阳能光热利用为高效利用太阳能进行水纯化提供了可能的解决方案。这种将能源和水资源问题统筹考虑,利用清洁无污染的太阳能从占地球 97% 的海水中获得淡水的思路,引起了人们极大的兴趣,也促进了近年来等离子光蒸气转换机理、调控与应用的发展。

本文首先介绍表面等离子激元的基本概念和等离子激元光吸收体在近年来的发展。随后将重点关注等离子激元光热效应的重要应用之一——太阳能蒸气产生,并从光吸收和热局域调控 2 个角度阐述等离子光蒸气转换的进展。最后,对等离子光热效应面临的挑战和机遇进行展望。

2 表面等离子激元和等离子激元光热效应

表面等离子激元是金属表面的自由电子在光场诱导下和光子相互作用形成的耦合表面电磁模式,可将光场局域在亚波长甚至深亚波长尺度内,根据传播特性可分为表面等离子极化激元(SPP)和局域表面等离子激元(LSP)两种类型,如图 1(a)、(c)所示。其中,SPP 行走于金属和介质的分界面上,由入射光与金属表面自由电子密度振荡耦合而成,其电磁场的强度向界面两侧呈指数衰减,能量在界面上高度局域化。以单界面 SPP 为例,随着切向波矢的增大,光子频率向 $\omega_{\text{spp}} = \omega_{\text{p}} / \sqrt{\epsilon_{\text{m}} + \epsilon_{\text{d}}}$ 迁移,其中, ω_{p} 为金属的体等离子激元频率, ϵ_{m} 为金属的高频介电常数, ϵ_{d} 为电介质的介电常数^[30]。共振耦合发生时, ω_{spp} 处的光子态密度远

超其他频率,因此能够与入射光发生强耦合,实现共振吸收,图 1(b)为 SPP 的色散曲线。

与 SPP 类似,局域表面等离子激元共振(LSPR)是由光与受限的金属颗粒表面自由电子集体振荡耦合形成。当受限表面自由电子振动的固有频率与入射光频率接近时就会发生共振现象,使得金属纳米颗粒对入射光的吸收和散射都剧烈地增强,产生 LSPR。德国数学家 Mie^[31]于 1908 年提出的 Mie 散射理论有效地描述球形纳米颗粒的散射和吸收效应。由于边界条件的限制,其本征模式由连续解变为离散解,表现为不同角动量对应的共振模式的叠加,如图 1(d)所示^[32]。当颗粒的尺寸远小于波长时,只有角动量为 1 的模式较为显著。而对于非球形颗粒的 LSPR 模式的性质,则需通过更为普适的 Gans 理论或数值方法求解。

在实际应用中,SPP 和 LSPR 各有优势,利用 SPP 制备的新型亚波长波导和片上光子器件被认为是高密度光子集成的备选,但受限于金属的损耗,其传播距离有限。另一方面,SPP 模式的本征损耗也会产生热效应。根据 SPP 横向趋肤深度估算,其向金属和介质侧可分别达到数十纳米和数微米的作用范围。另外,由于 SPP 的色散曲线位于光锥之外,与自由空间的电磁波耦合需要额外的装置或结构。LSPR 则可把电磁场的能量限制在一个更小的尺度范围内(~ 10 nm),且不需要额外的动量补偿,因此更容易被激发,其共振频率取决于金属结构的尺寸、材料及外部介电环境,可选择性地散射或吸收不同频率的光。在金属纳米结构中,利用 SPP 或 LSPR,入射光的能量都可有效地转化为电子集体振动的动能,最终通过电声相互作用转变为热能,这就是等离子激元的光热效应。

由于人工微结构在纳米尺度的光场调控能力,金属纳米结构的光热效应可以突破传统方式的限制,实现亚波长尺度的局域加热;并且,由于金属纳米结构的光吸收截面远大于其物理截面,金属纳米结构的光热转换效率理论上可以非常高。此外,人们还可以通过调控结构参数,实现对局部区域温度的有效控制。

2.1 等离子激元吸收体

为实现高效的等离子激元光热转换,等离子激元吸收体必须具有宽带、高效的太阳光子捕获能力。一般来说,等离子激元吸收体的吸收特性受到材料本身固有的介电特性^[6,33]、尺寸^[34-35]、形状^[10]、组成方式^[8,35-37]及周围介电环境^[35,38-41]等各种因素的影响。

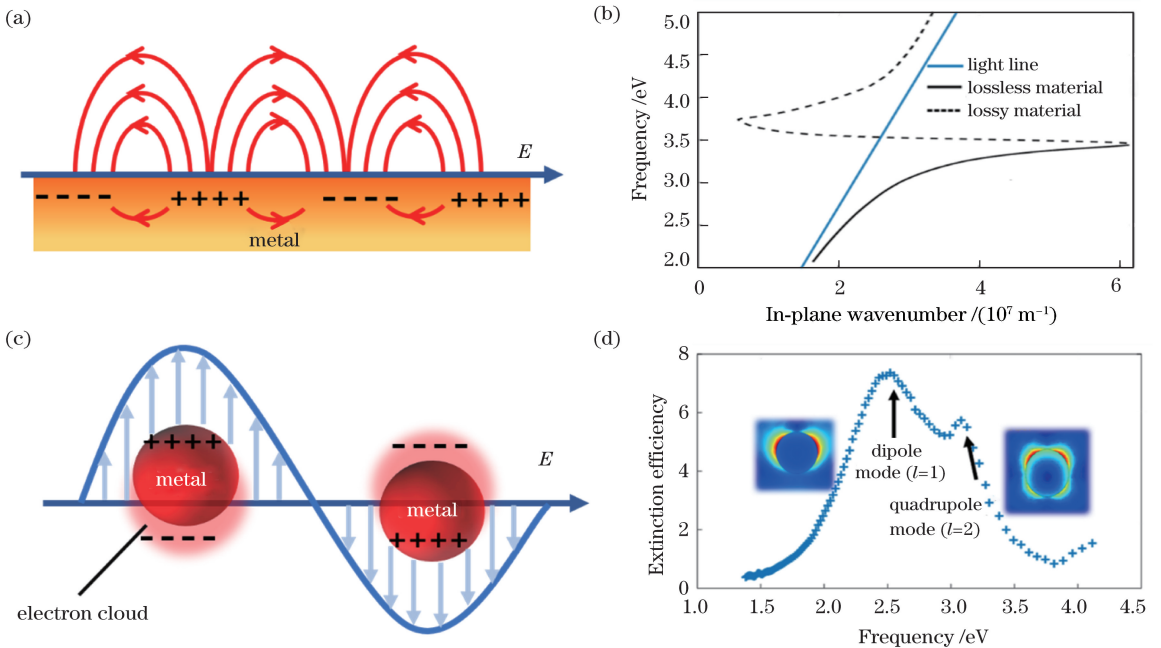


图 1 表面等离激元示意图。(a) SPP; (b) Ag/SiO₂ 分界面的色散曲线^[32]; (c) LSP; (d)半径为 50 nm 的银颗粒的消光效率谱^[32]

Fig. 1 Schematics of surface plasmons. (a) SPP; (b) dispersion curve at Ag/SiO₂ interface^[32]; (c) LSP; (d) extinction efficiency spectrum of 50-nm Ag nanoparticle^[32]

首先,金属或半导体材料自身的等离激元频率对吸收体本征吸收有较大的影响^[40]。Mott-Smith 最早给出金属材料的等离激元频率(ω_p)和电子浓度的关系 $\omega_p = \sqrt{4\pi ne^2/m\epsilon_0}$,其中 n 是电子浓度, ϵ_0 是真空介电常数, e 和 m 是电子电荷量和质量^[42]。Al、Na、Ag 等常见金属具有很高的电子浓度,其等离激元频率在紫外区域,使得这些金属在可见光波段不透明。而一些具有导电性能的氧化物,例如铟锡氧化物(ITO),由于电子浓度很低,等离激元振荡频率在红外波段,从而在可见光区域透明。图 2(a) 所示为不同掺杂程度控制 ITO 电子浓度,使得等离激元振荡频率随电阻的减小(电子浓度增加)而增加^[43]。

其次,金属纳米颗粒的尺寸与形貌对 LSPR 也有较大影响。Link 等^[34] 研究发现,随着颗粒尺寸的增加,LSPR 的吸收峰红移。赖淑妹等^[35] 利用时域有限差分法(FDTD)模拟计算 Ag 纳米结构尺寸得到相似的结论。如果纳米颗粒的尺寸小于电子的平均自由程,LSPR 频率会随粒径的减小而增加,这是由于在小尺寸的颗粒上,电子的平均自由程被限制,电子表面散射增强,从而影响材料的介电常数^[34,44]。金属纳米颗粒的形貌也会直接影响面电荷分布及 LSPR 的共振频率和振幅^[10]。Wiley

等^[45] 的模拟结果表明,具有高对称性的纳米颗粒,如球形、立方体和三角形板,具有较强的吸收峰,其吸收谱以单峰为主,LSPR 共振波长范围为 400~800 nm,且共振峰随对称性的下降有红移的现象。这是由于表面电荷在纳米颗粒的尖角处积累,降低了电子振荡的回复力,从而导致共振峰向较低能量处转移。而对称性较低的八面体和四面体颗粒具有较宽但较弱的多个共振吸收峰。虽然颗粒的尖角促进电荷分离,导致 LSPR 的共振峰红移,但颗粒的对称性决定了偶极共振的强度,因此,球形、立方体和三角形板纳米颗粒由于高的对称性,表现出比八面体和四面体更强的吸收峰。

此外,等离激元共振特性也与材料周围环境紧密相关^[38-40]。早在 1998 年,Oldenburg 等^[39] 就提出自组装的金属纳米壳层复合结构,通过改变核壳的相对尺寸,这些纳米颗粒的等离激元共振可以在数百纳米的波长范围内发生变化。图 2(b) 为直径 120 nm 的 SiO₂ 核/金纳米壳层的光学消光谱,核半径与壳层厚度之比在 3~12 之间变化,纳米颗粒产生的等离激元共振的波长变化可达 300 nm。Zhu 等^[38] 计算了双金属/介质核壳结构中外部介质壳厚度与介电常数对等离激元共振的影响。金属纳米颗粒表面的自由电子振荡引起周围介质的极化电荷产生,对库仑回复力的屏蔽增强,导致 LSPR 峰值红移。

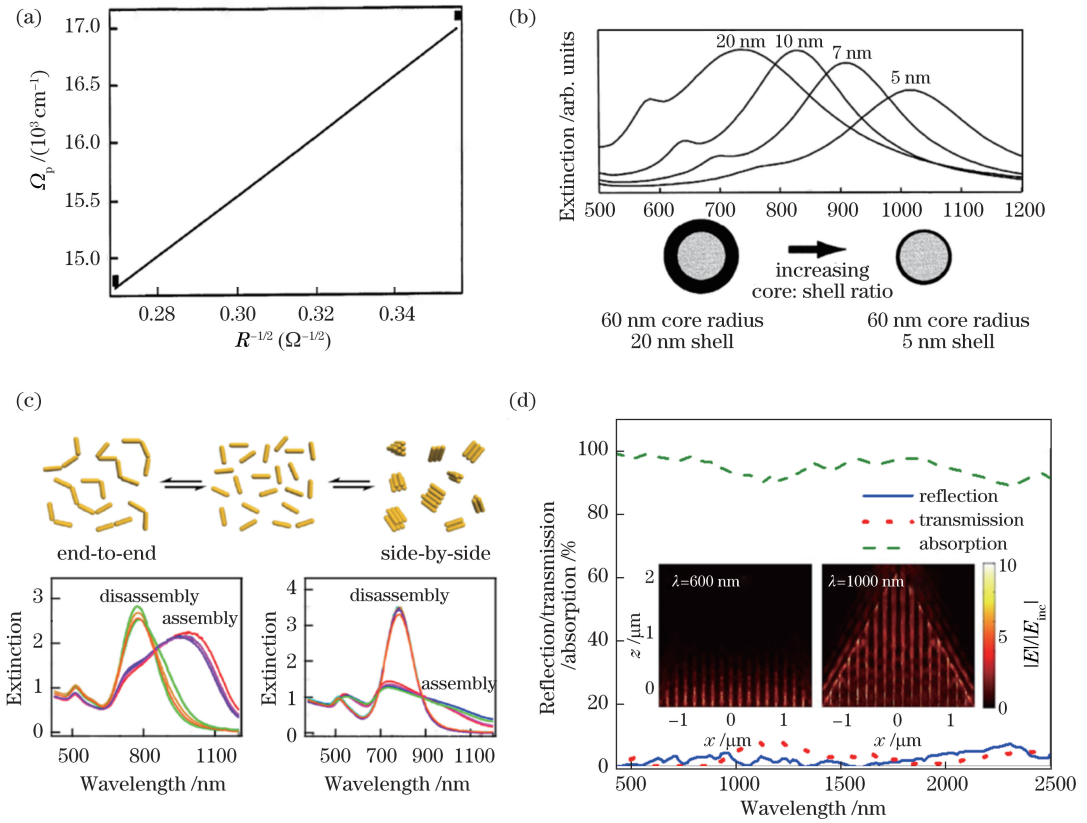


图2 等离激元光吸收特性与材料。(a)电子浓度^[43];(b)周围环境^[39];(c)组装方式的关系^[8];
(d)非共振多光学模式实现宽谱吸收^[46]

Fig. 2 Light absorption characteristics and materials of plasmons. (a) Electron density^[43]; (b) surroundings^[39];
(c) relationship between different assembly methods^[8]; (d) wide spectrum absorption with multiple non-resonant optical modes^[46]

由于等离激元杂化效应,相邻纳米颗粒的排列方式对金属纳米颗粒的光吸收也有一定的影响^[8,36-37]。Sun等^[37]通过控制不同的pH值诱导金纳米棒进行头碰头和肩并肩两种自组装方式,观察到以头碰头方式组装的纳米棒消光光谱红移,而肩并肩组装的纳米棒消光光谱蓝移,如图2(c)所示。此外,Hentschel等^[36]研究了孤立金颗粒、金颗粒六聚体和具有不同颗粒间隙的金颗粒七聚体的消光光谱。两个金纳米颗粒相邻时,近场耦合会导致分峰现象。在颗粒间距小于60 nm的金颗粒七聚体中可以观察到明显的Fano共振,而当中心的金纳米颗粒被去除后,其消光谱发生了显著的变化。

除纳米颗粒等共振型等离激元吸收体之外,其他非共振吸收型纳米结构如纳米线^[46]、纳米圆柱^[47]等,受益于传播模式的等离激元欧姆损耗也能成为良好的等离激元吸收体。如图2(d)所示,Bae等^[46]研究覆金氧化铝纳米线束吸收体,该吸收体具有多级结构,一方面由于纳米线一端尖角近乎 1° ,等离激元反射减小,向尖角传播后逐渐停止,增加了

能量耗散,从而增强光吸收;另一方面在金属纳米线束之间存在从零到数百纳米的间隙,与其形成的微米级漏斗状结构共同作用,使得在400~2500 nm波长范围内平均吸收率可达91%。

2.2 等离激元光热效应的特点及调控

金属或半导体纳米结构在入射光的激发下通过载流子的非辐射弛豫将光能转化为热能。与半导体纳米结构相比,金属具有较高浓度的自由电子,金属微结构中的光跃迁过程(无论是带内跃迁、带间跃迁还是等离激元集体激发)辐射复合占比很低,因此热效应更为显著。事实上,等离激元共振不仅能提升金属纳米颗粒的光吸收效率,而且可以产生局域高温,在纳米尺度实现对温度的控制^[6,48-49]。为高效利用等离激元的局域热效应,理解光热转化的微观过程显得十分重要。

等离激元材料从接收光激发到产生热局域的时间尺度为皮秒量级^[50-53]。当入射光频率与微结构的LSP共振频率较为接近时,在约10 fs量级的时间内,光子的能量驱动等离激元材料表面的电

子产生集体振荡(即等离激元共振),使得这部分电子能量高于费米能级而成为高能电子。之后,在 100 fs 量级的时间内,等离激元微结构由于内部的各种阻尼作用(包括声子散射、晶格缺陷及朗道阻尼等)导致 SPP 退相位激发产生电子-空穴对,并通过电子与电子之间的散射作用,这些高能电子将能量逐渐传递到其他低能电子。再经过约 1 ps 的时间,通过电子和光学声子之间的散射作

用,电子的能量最终转化为声子振动。最后,在约 10 ps 时间内由于声子之间的相干共振,实现声子从光学声子到声学声子的转化,从而产生热能。最后,在 1000 ps 的时间尺度上,这部分热能通过热辐射和热传导过程耗散到环境介质中,如图 3(a) 所示。由于等离激元共振发生在亚波长尺度范围内,此时产生的热量会大幅提高周围局域空间的温度。

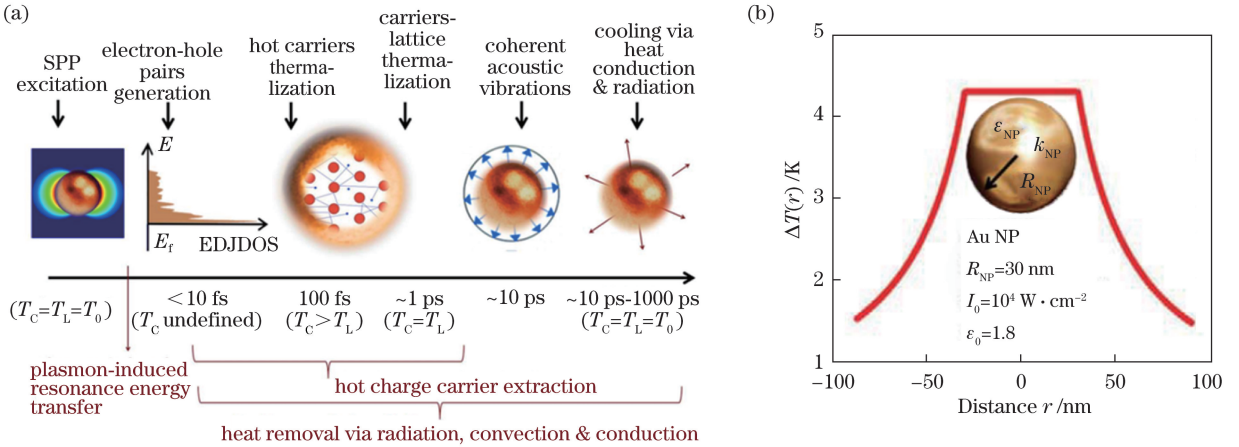


图 3 等离激元光热效应的微观机制。(a)时间尺度^[52]; (b)空间尺度^[48]

Fig. 3 Micro-mechanism of plasmon photothermal effect. (a) Time scale^[52]; (b) space scale^[48]

Govorov 等^[48,54]讨论了金属颗粒的热效应。在不考虑相变的情况下,金属纳米颗粒中温度分布一般用热传导表示,即

$$\rho(\mathbf{r})c(\mathbf{r}) \frac{\partial T(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \nabla k(\mathbf{r}) \nabla T(\mathbf{r}, t) + Q(\mathbf{r}, t), \quad (1)$$

式中: $T(\mathbf{r}, t)$ 是坐标 \mathbf{r} 和时间 t 的温度方程, $\rho(\mathbf{r})$ 是质量密度, $c(\mathbf{r})$ 是比热, $k(\mathbf{r})$ 是热导率, $Q(\mathbf{r}, t) = \langle \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \rangle_t$ 是局部热源, $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ 是电流密度, $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \text{Re}[\tilde{\mathbf{E}}_0(t)e^{-i\omega t}]$ 是系统中产生的电场。在稳态状态下,单个纳米颗粒局域温度可写为

$$\Delta T(\mathbf{r}) = \frac{V_{\text{NP}} Q}{4\pi k_0 r}, \quad (2)$$

式中: r 是探测点与球心的距离, k_0 是周围介质的热导率, V_{NP} 是纳米颗粒的体积,产生的热量 Q 为

$$Q = \frac{\omega}{8\pi} E_0^2 \left| \frac{3\epsilon_0}{2\epsilon_0 + \epsilon_{\text{NP}}} \right|^2 \text{Im}\epsilon_{\text{NP}}, \quad (3)$$

式中: E_0 是入射电磁场强度, ϵ_{NP} 和 ϵ_0 分别是纳米颗粒和周围介质的介电常数,而金属介电常数的虚部对热量的产生起非常重要的作用。以处在水环境中半径为 30 nm 的金颗粒为例,当波长为 520 nm 的光(等离激元共振波长)以 10 kW/cm² 的强度入射时,其温度分布如图 3(b) 所示。在金属颗粒周围

温度提升较多,且温度梯度较大时,最大的升温发生在 $r \leq R_{\text{NP}}$ 。而随着与颗粒表面距离的增大,温度急剧下降,表明温度分布具有局域特性。发生在 $r \leq R_{\text{NP}}$ 的最大升温可以表示为

$$\Delta T_{\text{max}} = \frac{R_{\text{NP}}^2}{3k_0} \frac{\omega}{8\pi} \left| \frac{3\epsilon_0}{2\epsilon_0 + \epsilon_{\text{NP}}} \right|^2 \text{Im}\epsilon_{\text{NP}} \frac{8\pi I_0}{c \sqrt{\epsilon_0}}. \quad (4)$$

因此, $\Delta T_{\text{max}} \propto R_{\text{NP}}^2$,即最高温度与纳米颗粒的半径平方成正比。此外,多颗粒体系可显著提高热效应。多颗粒体系中的相互作用机制有两种,累积效应和库仑相互作用。对于多个金属纳米颗粒组成的系统需要考虑热量聚集的效应,即

$$Q(\mathbf{r}, t) = \sum_i Q_i(\mathbf{r}, t). \quad (5)$$

随着体系纳米颗粒的增多,升温效果将更加显著,库仑相互作用更为复杂。受激发的纳米颗粒能够“感知”到其他颗粒诱导的电场,导致产生的热量取决于颗粒的间距和颗粒的排列方式。由于纳米颗粒之间内部电场的库伦屏蔽效应,两个相互作用的颗粒所产生的总热量不同于两个单独的颗粒所产生的热量之和;另外,库仑相互作用还会引起等离激元共振频率的偏移,进而影响热响应与入射光波长的依赖关系。

当金属微结构(以颗粒为例)被外部光源照射产

生等离子激元光热效应时,在不考虑辐射等其他损耗通道的情况下,金属结构获得的热能可由吸收的光能给出: $P = \int Q(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sigma_{\text{abs}} I$,其中 $Q(\mathbf{r})$ 为热源密度(单位体积内的热功率), σ_{abs} 为颗粒的吸收截面, I 为入射光强^[55]。宏观上,由于金属材料的热导率比周围介质高,一般而言,金属颗粒温度的空间分布相对均匀。在微观上,当外界电磁波引起等离子激元共振激发时,电荷和电流密度在纳米颗粒上的空间分布差异,导致光场热点和热场热点的空间分布存在差异^[55]。当金属颗粒结构高度各向异性,结构尺寸相对较大时,这种差异较为明显。Baffou等^[56]研究了金纳米线(棒)上局域等离子激元产生的热源分布,发现金属结构上热源热点位置和光场热点位置并不对应。例如两个头碰头的纳米棒受到水平偏振光的照射时,光场热点分布于纳米棒头间的间隙,而热源却主要集中在两根纳米棒的中央区域。光场的热点来源于金属界面处的电荷累积,然而热场热点来自于电荷可以自由移动的区域,因此精确设计等离子激元界面微结构,协同调控光场和热场的分布,为等离子激元光热利用提供了一种新的思路。

总的来说,可以通过材料的选择、颗粒大小及组装方式等实现纳米尺度下的光热转换的调控。

3 利用等离子激元光热效应实现太阳能蒸气产生

在自然界中,太阳能是水的气液相变的主要能量来源,最终驱动了地球的水循环系统。然而,水对太阳光的吸收十分有限,使得整个体系的光蒸气转换效率较低,小于20%。等离子激元吸收体优异的光吸收和热局域能力使其在太阳能的光热转换方面有广泛的应用前景,也为提升光蒸气转换效率提供了理想的研究体系。近年来,基于等离子激元增强的光蒸气转换的微观机制不断地被揭示出来。以金属纳米颗粒吸收体为例,Neumann等^[25,57]和Polman^[58]将整个过程描述为金属纳米颗粒通过等离子激元共振吸收一定频率的入射光,并将其局域在亚波长尺度内。通过表面电子的非辐射弛豫过程将光能转换为局域在纳米颗粒表面的热能,并迅速传导给附近的水分子,将颗粒周围的薄水层加热到其沸点,从而产生蒸气,如图4所示。一般认为,金属纳米颗粒能够有效地对颗粒附近的薄层水分子进行局域加热,且具有较低的热耗散的原因有两方面,一方面由于吸收体表面的蒸气层导热性差,抑制了从纳米颗粒表面到体块水区域的热传递,另一方面由于金属表面

吸附的水分子和体块液态水分子间的振动能失配导致的Kapitza阻抗^[59],阻止水分子振动能的传递,从而进一步减少不必要的热损失。纳米颗粒周围的蒸气层形成的纳米气泡,随着入射光的持续照射其直径逐渐增至几百纳米,并和附近其他的纳米气泡结合形成更大的气泡。随着气泡的增大,其所受浮力也随之增加,最终上升到液体表面处释放。整个光蒸气转换效率表示为^[60]

$$\eta = \eta^{\text{ex}} \cdot \eta^{\text{in}} = \frac{AP_{\text{abs}}}{AP_{\text{solar}}} \cdot \frac{\dot{m} h_{\text{LV}}}{AP_{\text{abs}}}, \quad (6)$$

式中: η^{ex} 为光吸收率, η^{in} 为系统吸收的太阳能转变到水的相变焓的效率, AP_{solar} 为系统输入的太阳能, AP_{abs} 为吸收体吸收的太阳能, $\dot{m} h_{\text{LV}}$ 为水的相变焓, \dot{m} 为蒸发率。为提高整个体系的蒸发效率,不少研究者致力于通过材料的选取和结构的设计来提高光的吸收率,减少热损耗,从而提高能量转换效率。接下来将从光吸收与热利用两个方面来讨论基于等离子激元材料光热效应的太阳能蒸气产生,也就是通过太阳能吸收体吸收太阳能并将这部分能量高效率地转换为热能,使得吸收体表面的水体加热,从而将水从液相转化为蒸气状态。

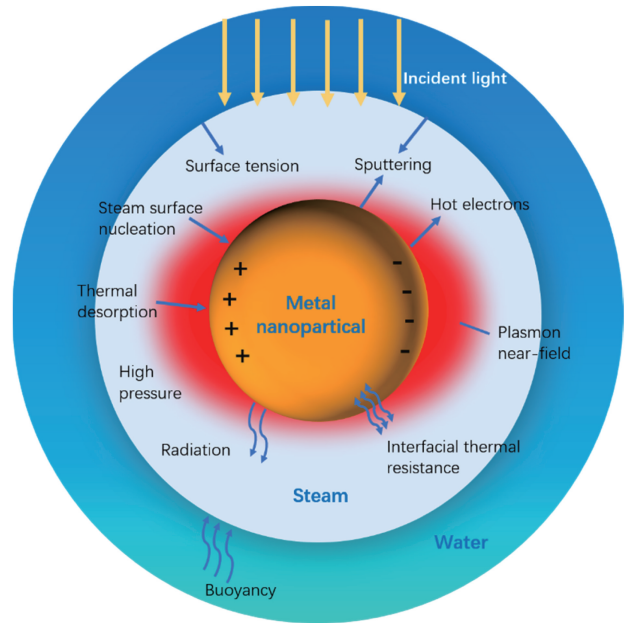


图4 基于等离子激元材料的光蒸气转换微观机制^[58]

Fig. 4 Micro-mechanism of plasmon material based photothermal vapor conversion^[58]

3.1 提高光吸收效率:从单一频率吸收到宽光谱吸收

为实现高效的太阳能蒸气产生效率,最理想的情况是吸收体的吸收光谱与太阳辐射光谱重叠。目前,常用的等离子激元吸收体材料,如贵金属Au、Ag、

Cu 等, 具有较低的介电常数虚部, 其本征等离子共振吸收峰主要集中在可见光区域^[33]; 近几年低成本的 Al 也引起了越来越多的关注, 但其本征共振频率在紫外波段^[61]; 另外, 一些介电常数虚部较高的材料(如 Ti、Ni、W 等)的共振吸收带宽较贵金属材料来说更宽^[33], 更容易实现宽带吸收。一方面, 通过材料参数, 如材料种类^[6, 33, 40]、纳米结构形貌^[10]、尺寸大小^[34]、组装模式^[8, 36-37]、周围介电环境^[38-40]等, 能够调谐吸收频段; 另一方面, 通过等离子共振杂化可以拓宽吸收带宽, 实现宽光谱吸收。为使等离子共振吸收体满足高效光蒸气转换的需求, 各类等离子共振纳米结构(如金属超材料或锥形结构)已被大量研究, 这些结构大多是通过构造多谐振拓宽吸收带。例如, Aydin 等^[62]报道的一种基于交叉梯形光栅阵列结构的等离子共振吸收体, 其在 400~700 nm 波段吸收率为 71%; Søndergaard 等^[63]实验证明金属槽状结构的吸收体在 450~850 nm 波段的平均吸收效率为 96%; 耐火材料, 如 TiN^[64]或 VO₂^[65], 也被报道用于等离子共振吸收体的设计。

由于 Au 的本征共振频率与太阳光谱峰值比较接近, Neumann 等^[25, 39]设计了 SiO₂/Au 的核壳结构。在直径为 120 nm 的 SiO₂ 小球外包覆 5~30 nm 不同厚度的金壳, 如图 5(a) 所示, 实现了其吸收峰从 800 nm 到 550 nm 的移动, 从而大致覆盖太阳光谱范围, 如图 5(b) 所示。复合金属结构也被用于设计和制备等离子共振吸收体, 例如, Zielinski 等^[66]利用纳米掩模和不完全电流置换相结合的方法, 制备 Au/Ag 双金属合金中空介孔的壳层结构, 通过调节其谐振频率可以有效提高光吸收的强度与带宽。电子振荡相干性的降低也进一步抑制宽范围内的光散射损失, 从而增强光的有效吸收。另外, 这种中空的 Au/Ag 合金材料中的介孔和晶界形成了密集的电子散射中心, 使得在光场驱动下的电子集体振荡受到很强的随机散射, 使光能迅速转换为热能。

另外, 为保证吸收带宽的同时, 提高等离子共振吸收体的绝对吸收效率, 研究人员还对金属所处的环境和衬底进行优化。例如, Zhou 等^[67]在 2016 年通过物理气相沉积的方式, 在阳极氧化铝(AAO)模板上进行金纳米颗粒的自组装, 制备了超宽带等离子共振吸收体, 如图 5(c) 所示, 其平均光吸收效率能够在 400 nm~10 μm 波长范围内达到 99% 左右, 如图 5(d) 所示, 是目前报道的最高效、宽频的等离子共振吸收体。AAO 中由于 Au 纳米颗粒随机的尺寸大小

和空间分布, 形成了高密度的 LSPR 杂化, 使得在宽光谱范围内能够有效吸收光能; 另一方面, 孔隙率约 40% 的纳米多孔模板 AAO 提供了阻抗匹配, 有效减小光的反射并实现了光模的耦合, 从而增强光的吸收。Zhou 等^[69]进一步利用成本更低的金属 Al 颗粒在 AAO 上进行自组装, 探究颗粒的构型与外层介质环境协同作用对吸收峰位置、强度、展宽的作用。2018 年, Zhu 等^[70]将金属纳米颗粒(Pb、Au、Ag)均匀沉积到天然木材的孔隙中, 得到性能出众的等离子共振吸收体。由于金属纳米颗粒的等离子共振效应和木材微通道的波导效应, 吸收体在 200~2500 nm 的波段内表现出较高的光吸收能力, 约 99%。

还有研究组利用非共振的等离子共振结构实现了宽带等离子共振吸收体。图 5(e)、(f) 中, 由自聚合金属纳米线束阵列组成的大面积柔性黑金薄膜实现了在 400~2500 nm 光谱范围内 91% 的平均吸收率和高等离子共振损耗^[46]。Bae 等^[46]在对 AAO 扩孔后, 利用塌陷纳米线的自聚集作用制备该膜, 并在膜上溅射 40 nm 厚的金膜。其结构单元为形似“大卫之星”的纳米线束, 多个三角形单元合并为漏斗状, 如图 5(e) 所示。此研究表明, 多尺度的非共振等离子共振结构也可以具有高性能的宽带吸收。

Ma 等^[68]将类等离子共振和全介质 Mie 共振结合, 设计了一种自由组装的 Te 纳米颗粒宽带吸收体, 如图 5(g) 所示。由于 Te 介电常数的实部从紫外到红外区域由负向正转变, 使得 Te 纳米颗粒在不同波段既可以表现为金属又可表现为电介质的光学响应。随着颗粒尺寸的增大, Te 纳米颗粒逐渐从类等离子共振材料转变为高折射率的全介质材料, 当颗粒尺寸小于 120 nm 时, 具有类等离子共振特性, 从而增强光吸收; 当颗粒尺寸大于 120 nm 时, 电磁 Mie 共振被激发, 具有全介质特性而增高反射率形成谐振腔。等离子共振和谐振腔效应均能增强光吸收, 在整个太阳光谱范围(300~2000 nm) 能够实现较高吸收, 达 85% 以上, 如图 5(h) 所示。

目前, 利用等离子共振材料光吸收可灵活调谐的特性, 通过等离子共振或非共振模式的杂化, 及其他光学模式的协同作用, 研究人员已能够实现覆盖太阳光谱范围等离子共振近乎完美的吸收体, 为高效太阳能光热转换奠定了基础。

3.2 提高热利用率: 从体块加热到界面加热

高效的太阳能蒸气产生, 不仅需要提高吸收体的光吸收效率, 还需对热利用进行优化。

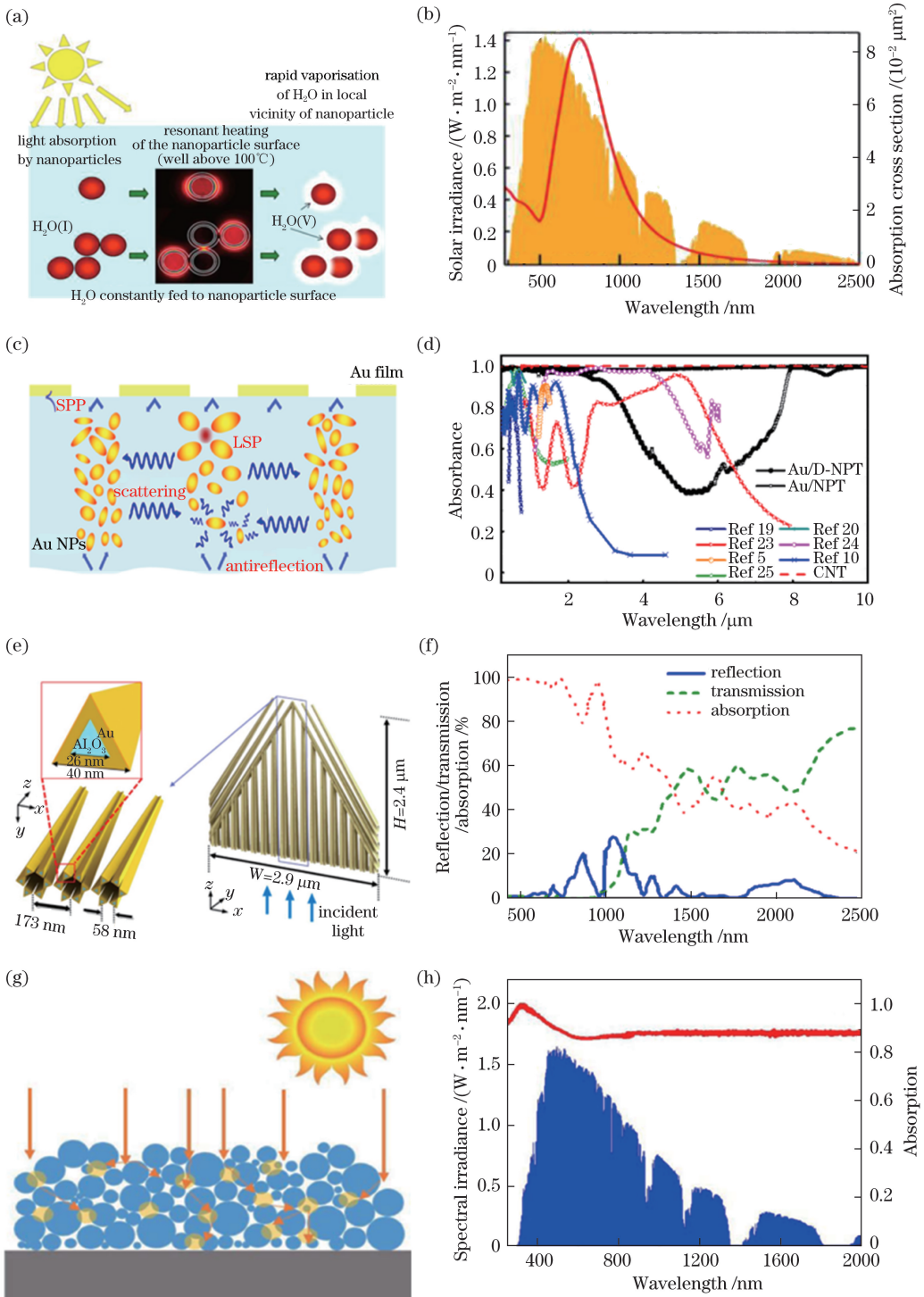


图 5 不同结构设计增强太阳光吸收。(a)(b)通过调控 SiO₂/Au 核壳颗粒尺寸调控共振吸收峰到太阳光谱峰值附近^[25]；(c)(d)通过 Au 颗粒等离激元共振杂化实现宽谱吸收^[67]；(e)(f)通过金属纳米线束的多种光学模式增强宽光谱吸收^[46]；(g)(h)通过结合 Te 颗粒等离激元特性与介质特性增强太阳光谱范围的光吸收^[68]

Fig. 5 Different designed structures for enhancing solar absorption. (a)(b) Tune resonant absorption peak to overlap the peak of solar spectra by regulating size of SiO₂/Au core-shell^[25] ; (c)(d) achieve broadband light absorption by plasmon resonance hybridization of Au particle^[67] ; (e)(f) enhance broadband absorption under multiple optical modes of Au nanowire bundles^[46] ; (g)(h) enhance broadband absorption within solar spectral range by combining plasmon characteristics of tellurium nanoparticles and media characteristics^[68]

等离子“热局域”的概念最早由 Halas 等提出,他们利用 Au 纳米流体进行光热转换用于蒸气的产生,即将 Au 纳米颗粒随机均匀地分散在水中,如图 6(a)所示,但金属纳米颗粒在周围产生的蒸气气泡层不断生长上升的过程中与周围的水体仍有热量交换损失,为减少气泡上升过程中的热损耗,需要减少气泡上升到液面的路径,相当于将热局域在液体表面。对于颗粒分散在液体中的体块加热系统,可以通过调控颗粒浓度来实现光局域位置进而调控热局域位置。Halas 等研究证明,等离子纳米流体的光局域有 3 种不同的状态,如图 6(b)所

示。1)在低浓度下,金属纳米颗粒主要作为吸收体,符合比尔-朗伯定律,光在溶液中具有较大的穿透深度,光局域效应较差,因而产生的热损失较多;2)高浓度的纳米颗粒同时作为散射体和吸收体,多次散射起着至关重要的作用,不但会增加光子的平均路径长度,提高了光吸收系数,还大幅减小光的穿透深度,增强了光局域,减少热耗散;3)在金属纳米颗粒浓度极高的情况下,部分入射光子散射回液体表面,此时热局域位置更贴近表面但光损失较多^[71]。其中第 2 种状态为等离子界面光蒸气加热体系提供了思路。

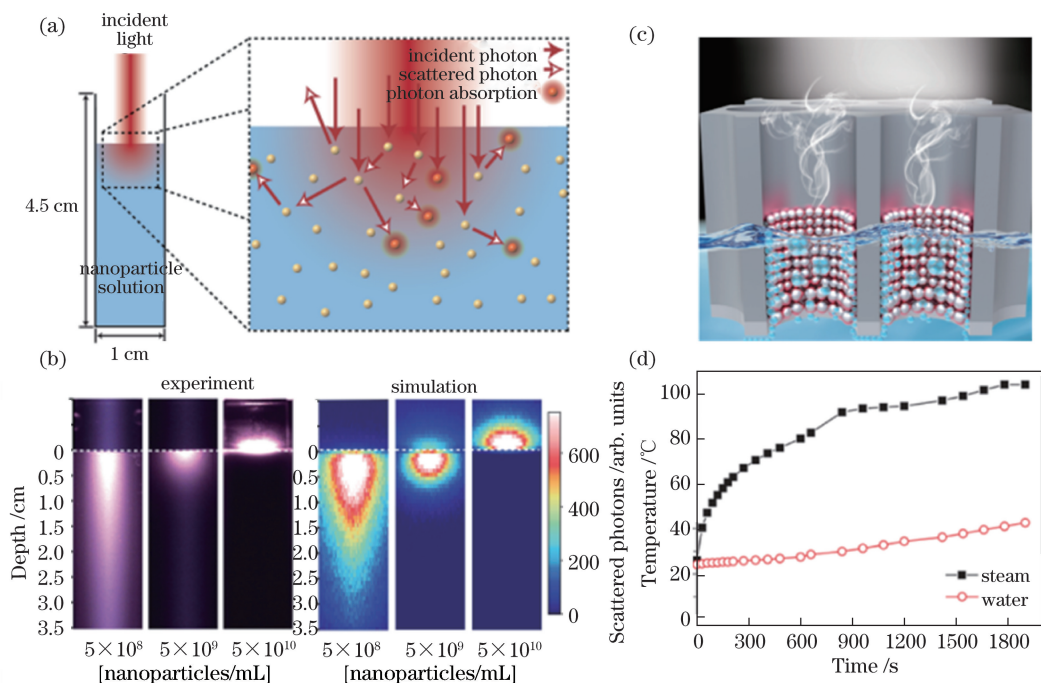


图 6 从体块加热到界面加热的优化过程。(a)(b)体块加热的热局域调控^[71];

(c)(d)利用多孔模板 AAO 作为金属颗粒附着基底实现界面加热^[69]

Fig. 6 Optimization from bulk heating to interface heating. (a)(b) Thermal local control in bulk heating^[71];

(c)(d) interface heating by using porous template AAO as the substrate^[69]

2010 年后,界面加热的概念逐渐引起人们的研究兴趣^[60,67,69,72-77]。Wang 等首先利用自膨胀漂浮在水面上的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 合成材料作为界面加热吸收体,自此界面加热在太阳能蒸气产生领域开始受到研究者的广泛关注。

等离子界面加热体系最初仅将等离子材料限制在液体与空气的界面,产生局域在界面的热效应。Wang 等^[78]在空气-水界面通过 Au 纳米颗粒(~ 18 nm)自组装形成薄膜,将入射光能转换为热能,在空气-水界面处形成热局域,这可以认为是等离子界面热效应的雏形。但由于缺乏针对金属颗粒等离子效应的优化设计和系统分析,加之金属

颗粒与水体直接接触,该体系向体块水的散热作用十分显著。为减少散热,由薄的多孔基质承载金属颗粒的集成结构出现。这种结构由于基质的疏水表面和低密度而在空气-水界面上自浮^[74],由于有效导热系数降低,通常能在一定程度上抑制热耗散。图 6(c)为基于多孔 AAO 模板沉积 Al 金属颗粒制备的吸收体,可以漂浮在液体表面实现界面加热,从而抑制向水体的散热,产生的蒸气和水体的温差如图 6(d)所示,然而由于多孔基底太薄而导致隔热不明显,另外基底具有多个水通道作为导热通道,因此仍有向水体的热耗散。

为进一步抑制吸收体向体块水的无效热耗散,

在等离子体材料下引入隔热层,如纸^[78-80]、木材^[70]、仿生泡沫^[76]等。一方面,这些材料具有较大的孔隙率和较低的密度,可以协助等离子体吸收体漂浮于气液界面。另一方面,它们具有极低的导热系数,能够有效隔热。

总的来说,为提升太阳能蒸气产生的效率,一方面需要利用等离子体纳米材料丰富的共振模式和材料构型,实现从单一频率到宽光谱吸收;另一方面,需要对局域热进行管理调控,通过材料的选取及结构设计,增强光热转换的同时减少热耗散。

4 结 论

对等离子体光热效应的发展历程进行回顾,总结了等离子体吸收体的光学性质及调控机制。针对等离子体吸收体独特的光吸收与热局域特性,重点介绍利用等离子体吸收体实现高效的太阳能蒸气产生。近年来,研究者们通过材料选取^[81]、结构设计^[82-83]和系统优化^[84],大幅提高了太阳能蒸气产生的效率。但为使太阳能光热效应在太阳能海水淡化、污水处理^[22,85]、高温蒸汽杀菌^[29,86]及发电^[73]等领域得到更广泛的应用,除了实现宽光谱的太阳能吸收和热局域外,还存在许多问题有待于深入研究。首先,对于光热转换中热学、动力学过程的微观机理还需要更加深刻的认识。随着超快光谱技术的进步,这一问题将逐步得到解决。在热局域方面,对热效应在时间和空间上的精确控制仍然是一个有待解决的问题;其次,太阳能蒸气产生还面临着大规模实际应用的挑战,降低生产成本、简化工艺、提高材料的长期稳定性等仍是现在所面临的问题。因此,对有效结合蒸汽冷凝策略、提高抗盐性能、设计潜热回收及化学物质和贵金属回收等方面的深入探索显得尤为重要。总体来说,随着研究的不断深入,等离子体纳米结构在新能源领域将具有越来越广阔的应用前景。

参 考 文 献

- [1] Wood W. On a remarkable case of uneven distribution of light in a diffraction grating spectrum [J]. *Proceedings of the Physical Society of London*, 1902, 18(1): 269-275.
- [2] Fano U. Some theoretical considerations on anomalous diffraction gratings [J]. *Physical Review*, 1936, 50(6): 573.
- [3] Fano U. On the anomalous diffraction gratings. II [J]. *Physical Review*, 1937, 51(4): 288.
- [4] Ferrell R A. Predicted radiation of plasma oscillations in metal films [J]. *Physical Review*, 1958, 111(5): 1214-1222.
- [5] Brongersma M L, Halas N J, Nordlander P. Plasmon-induced hot carrier science and technology [J]. *Nature Nanotechnology*, 2015, 10(1): 25-34.
- [6] Lalis A, Tessier G, Plain J, *et al.* Quantifying the efficiency of plasmonic materials for near-field enhancement and photothermal conversion [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(45): 25518-25528.
- [7] Chen H J, Shao L, Li Q, *et al.* Gold nanorods and their plasmonic properties [J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(7): 2679-2724.
- [8] Jiang N N, Zhuo X L, Wang J F. Active plasmonics: principles, structures, and applications [J]. *Chemical Reviews*, 2018, 118(6): 3054-3099.
- [9] Lovera A, Gallinet B, Nordlander P, *et al.* Mechanisms of Fano resonances in coupled plasmonic systems [J]. *ACS Nano*, 2013, 7(5): 4527-4536.
- [10] Lu X M, Rycenga M, Skrabalak S E, *et al.* Chemical synthesis of novel plasmonic nanoparticles [J]. *Annual Review of Physical Chemistry*, 2009, 60: 167-192.
- [11] Hedayati M K, Faupel F, Elbahri M. Tunable broadband plasmonic perfect absorber at visible frequency [J]. *Applied Physics A*, 2012, 109(4): 769-773.
- [12] Adleman J R, Boyd D A, Goodwin D G, *et al.* Heterogeneous catalysis mediated by plasmon heating [J]. *Nano Letters*, 2009, 9(12): 4417-4423.
- [13] Gao M M, Connor P K N, Ho G W. Plasmonic photothermic directed broadband sunlight harnessing for seawater catalysis and desalination [J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(10): 3151-3160.
- [14] Zhu L L, Gao M M, Peh C K N, *et al.* Solar-driven photothermal nanostructured materials designs and prerequisites for evaporation and catalysis applications [J]. *Materials Horizons*, 2018, 5(3): 323-343.
- [15] Long R, Li Y, Song L, *et al.* Coupling solar energy into reactions: materials design for surface plasmon-mediated catalysis [J]. *Small*, 2015, 11(32): 3873-3889.
- [16] Naldoni A, Guler U, Wang Z X, *et al.* Broadband hot-electron collection for solar water splitting with plasmonic titanium nitride [J]. *Advanced Optical Materials*, 2017, 5(15): 1601031.
- [17] Challener W A, Peng C B, Itagi A V, *et al.* Heat-

- assisted magnetic recording by a near-field transducer with efficient optical energy transfer [J]. *Nature Photonics*, 2009, 3(4): 220-224.
- [18] Kryder M H, Gage E C, McDaniel T W, *et al.* Heat assisted magnetic recording [J]. *Proceedings of the IEEE*, 2008, 96(11): 1810-1835.
- [19] Boyd D A, Greengard L, Brongersma M, *et al.* Plasmon-assisted chemical vapor deposition[J]. *Nano Letters*, 2006, 6(11): 2592-2597.
- [20] Ahn W, Boriskina S V, Hong Y, *et al.* Electromagnetic field enhancement and spectrum shaping through plasmonically integrated optical vortices[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(1): 219-227.
- [21] Garnett E C, Cai W S, Cha J J, *et al.* Self-limited plasmonic welding of silver nanowire junctions [J]. *Nature Materials*, 2012, 11(3): 241-249.
- [22] Chen C L, Zhou L, Yu J Y, *et al.* Dual functional asymmetric plasmonic structures for solar water purification and pollution detection[J]. *Nano Energy*, 2018, 51: 451-456.
- [23] Wang X Z, He Y R, Liu X, *et al.* Solar steam generation through bio-inspired interface heating of broadband-absorbing plasmonic membranes [J]. *Applied Energy*, 2017, 195: 414-425.
- [24] Hua Z T, Li B, Li L L, *et al.* Designing a novel photothermal material of hierarchical microstructured copper phosphate for solar evaporation enhancement [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(1): 60-69.
- [25] Neumann O, Urban A S, Day J, *et al.* Solar vapor generation enabled by nanoparticles [J]. *ACS Nano*, 2013, 7(1): 42-49.
- [26] Huang X H, Jain P K, El-Sayed I H, *et al.* Plasmonic photothermal therapy (PPTT) using gold nanoparticles[J]. *Lasers in Medical Science*, 2008, 23(3): 217-228.
- [27] Abadeer N S, Murphy C J. Recent progress in cancer thermal therapy using gold nanoparticles [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(9): 4691-4716.
- [28] Zhu X J, Feng W, Chang J, *et al.* Temperature-feedback upconversion nanocomposite for accurate photothermal therapy at facile temperature [J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 10437.
- [29] Neumann O, Feronti C, Neumann A D, *et al.* Compact solar autoclave based on steam generation using broadband light-harvesting nanoparticles [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2013, 110(29): 11677-11681.
- [30] Maier S A. *Plasmonics: fundamentals and applications*[M]. New York, NY: Springer, 2007.
- [31] Mie G. Articles on the optical characteristics of turbid tubes, especially colloidal metal solutions[J]. *Annalen der Physik*, 1908, 25(3): 377-445.
- [32] Liu H Z, Yu X Q, Li J L, *et al.* Plasmonic nanostructures for advanced interfacial solar vapor generation[J]. *Scientia Sinica Physica, Mechanica & Astronomica*, 2019, 49(12): 124203.
刘海舟, 喻小强, 李金磊, 等. 基于等离激元微纳结构的太阳能界面光蒸汽转换[J]. *中国科学: 物理学 天文学*, 2019, 49(12): 124203.
- [33] Chen M J, He Y R. Plasmonic nanostructures for broadband solar absorption based on the intrinsic absorption of metals[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018, 188: 156-163.
- [34] Link S, El-Sayed M A. Spectral properties and relaxation dynamics of surface plasmon electronic oscillations in gold and silver nanodots and nanorods [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1999, 103(40): 8410-8426.
- [35] Lai S M, Huang Z W, Wang Y J, *et al.* Simulation and analysis of local surface plasmon resonance of Ag nanostructures [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2018, 55(12): 122601.
赖淑妹, 黄志伟, 王仰江, 等. Ag 纳米结构局域表面等离激元共振模拟与分析[J]. *激光与光电子学进展*, 2018, 55(12): 122601.
- [36] Hentschel M, Saliba M, Vogelgesang R, *et al.* Transition from isolated to collective modes in plasmonic oligomers [J]. *Nano Letters*, 2010, 10(7): 2721-2726.
- [37] Sun Z H, Ni W H, Yang Z, *et al.* pH-controlled reversible assembly and disassembly of gold nanorods [J]. *Small*, 2008, 4(9): 1287-1292.
- [38] Zhu J, Li J J, Zhao J W. The effect of dielectric coating on the local electric field enhancement of Au-Ag core-shell nanoparticles [J]. *Plasmonics*, 2015, 10(1): 1-8.
- [39] Oldenburg S J, Averitt R D, Westcott S L, *et al.* Nanoengineering of optical resonances [J]. *Chemical Physics Letters*, 1998, 288(2/3/4): 243-247.
- [40] Wang Y, Plummer E W, Kempa K. Foundations of plasmonics [J]. *Advances in Physics*, 2011, 60(5): 799-898.
- [41] Liang J, Liu H Z, Yu J Y, *et al.* Plasmon-enhanced solar vapor generation [J]. *Nanophotonics*, 2019, 8

- (5): 771-786.
- [42] Langmuir I. Oscillations in ionized gases [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 1928, 14(8): 627-637.
- [43] Brewer S H, Franzen S. Indium tin oxide plasma frequency dependence on sheet resistance and surface adlayers determined by reflectance FTIR spectroscopy [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2002, 106(50): 12986-12992.
- [44] Kreibig U, Frangstein C v. The limitation of electron mean free path in small silver particles[J]. Zeitschrift für Physik, 1969, 224(4): 307-323.
- [45] Wiley B J, Im S H, Li Z Y, *et al.* Maneuvering the surface plasmon resonance of silver nanostructures through shape-controlled synthesis [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(32): 15666-15675.
- [46] Bae K, Kang G M, Cho S K, *et al.* Flexible thin-film black gold membranes with ultrabroadband plasmonic nanofocusing for efficient solar vapour generation [J]. Nature Communications, 2015, 6: 10103.
- [47] Aubry A, Lei D Y, Fernández-Domínguez A I, *et al.* Plasmonic light-harvesting devices over the whole visible spectrum[J]. Nano Letters, 2010, 10(7): 2574-2579.
- [48] Govorov A O, Richardson H H. Generating heat with metal nanoparticles [J]. Nano Today, 2007, 2(1): 30-38.
- [49] Richardson H H, Hickman Z N, Govorov A O, *et al.* Thermo-optical properties of gold nanoparticles embedded in ice: characterization of heat generation and melting [J]. Nano Letters, 2006, 6(4): 783-788.
- [50] Boriskina S V, Ghasemi H, Chen G. Plasmonic materials for energy: from physics to applications [J]. Materials Today, 2013, 16(10): 375-386.
- [51] Bernardi M, Mustafa J, Neaton J B, *et al.* Theory and computation of hot carriers generated by surface plasmon polaritons in noble metals [J]. Nature Communications, 2015, 6: 7044.
- [52] Boriskina S V, Cooper T A, Zeng L P, *et al.* Losses in plasmonics: from mitigating energy dissipation to embracing loss-enabled functionalities[J]. Advances in Optics and Photonics, 2017, 9(4): 775-827.
- [53] Shan H Y, Zu S, Fang Z Y. Research progress in ultrafast dynamics of plasmonic hot electrons [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2017, 54(3): 030002.
- 单杭永, 祖帅, 方哲宇. 表面等离激元热电子超快动力学研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2017, 54(3): 030002.
- [54] Govorov A O, Zhang W, Skeini T, *et al.* Gold nanoparticle ensembles as heaters and actuators: melting and collective plasmon resonances [J]. Nanoscale Research Letters, 2006, 1(1): 84-90.
- [55] Baffou G, Quidant R, Girard C. Heat generation in plasmonic nanostructures: influence of morphology [J]. Applied Physics Letters, 2009, 94(15): 153109.
- [56] Baffou G, Girard C, Quidant R. Mapping heat origin in plasmonic structures[J]. Physical Review Letters, 2010, 104(13): 136805.
- [57] Fang Z Y, Zhen Y R, Neumann O, *et al.* Evolution of light-induced vapor generation at a liquid-immersed metallic nanoparticle [J]. Nano Letters, 2013, 13(4): 1736-1742.
- [58] Polman A. Solar steam nanobubbles[J]. ACS Nano, 2013, 7(1): 15-18.
- [59] Swartz E T, Pohl R O. Thermal boundary resistance [J]. Reviews of Modern Physics, 1989, 61(3): 605-668.
- [60] Zhou L, Li X Q, Ni G W, *et al.* The revival of thermal utilization from the sun: interfacial solar vapor generation[J]. National Science Review, 2019, 6(3): 562-578.
- [61] Knight M W, King N S, Liu L F, *et al.* Aluminum for plasmonics [J]. ACS Nano, 2014, 8(1): 834-840.
- [62] Aydin K, Ferry V E, Briggs R M, *et al.* Broadband polarization-independent resonant light absorption using ultrathin plasmonic super absorbers[J]. Nature Communications, 2011, 2: 517.
- [63] Søndergaard T, Novikov S M, Holmgaard T, *et al.* Plasmonic black gold by adiabatic nanofocusing and absorption of light in ultra-sharp convex grooves[J]. Nature Communications, 2012, 3: 969.
- [64] Li W, Guler U, Kinsey N, *et al.* Refractory plasmonics with titanium nitride: broadband metamaterial absorber [J]. Advanced Materials, 2014, 26(47): 7959-7965.
- [65] Kats M A, Sharma D, Lin J, *et al.* Ultra-thin perfect absorber employing a tunable phase change material [J]. Applied Physics Letters, 2012, 101(22): 221101.
- [66] Zielinski M S, Choi J W, La Grange T, *et al.*

- Hollow mesoporous plasmonic nanoshells for enhanced solar vapor generation [J]. *Nano Letters*, 2016, 16(4): 2159-2167.
- [67] Zhou L, Tan Y L, Ji D X, *et al.* Self-assembly of highly efficient, broadband plasmonic absorbers for solar steam generation [J]. *Science Advances*, 2016, 2(4): e1501227.
- [68] Ma C R, Yan J H, Huang Y C, *et al.* The optical duality of tellurium nanoparticles for broadband solar energy harvesting and efficient photothermal conversion [J]. *Science Advances*, 2018, 4(8): eaas9894.
- [69] Zhou L, Tan Y L, Wang J Y, *et al.* 3D self-assembly of aluminum nanoparticles for plasmon-enhanced solar desalination [J]. *Nature Photonics*, 2016, 10(6): 393-398.
- [70] Zhu M W, Li Y J, Chen F J, *et al.* Plasmonic wood for high-efficiency solar steam generation [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(4): 1701028.
- [71] Hogan N J, Urban A S, Ayala-Orozco C, *et al.* Nanoparticles heat through light localization [J]. *Nano Letters*, 2014, 14(8): 4640-4645.
- [72] Wei T Q, Li X Q, Li J L, *et al.* Interfacial solar vapor generation [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2018, 63(14): 1405-1416, 1404.
魏天骐, 李秀强, 李金磊, 等. 界面光蒸汽转化研究进展 [J]. *科学通报*, 2018, 63(14): 1405-1416, 1404.
- [73] Li X Q, Min X Z, Li J L, *et al.* Storage and recycling of interfacial solar steam enthalpy [J]. *Joule*, 2018, 2(11): 2477-2484.
- [74] Chen R, Wu Z J, Zhang T Q, *et al.* Magnetically recyclable self-assembled thin films for highly efficient water evaporation by interfacial solar heating [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(32): 19849-19855.
- [75] Yao J D, Zheng Z Q, Yang G W. Layered tin monoselenide as advanced photothermal conversion materials for efficient solar energy-driven water evaporation [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(6): 2876-2886.
- [76] Jiang Q S, Tian L M, Liu K K, *et al.* Bilayered biofoam for highly efficient solar steam generation [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(42): 9400-9407.
- [77] Liu Y, Lou J W, Ni M T, *et al.* Bioinspired bifunctional membrane for efficient clean water generation [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(1): 772-779.
- [78] Wang Z H, Liu Y M, Tao P, *et al.* Bio-inspired evaporation through plasmonic film of nanoparticles at the air-water interface [J]. *Small (Weinheim an Der Bergstrasse, Germany)*, 2014, 10(16): 3234-3239.
- [79] Fang J, Liu Q L, Zhang W, *et al.* Ag/diatomite for highly efficient solar vapor generation under one-sun irradiation [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(34): 17817-17821.
- [80] Liu Y M, Yu S T, Feng R, *et al.* A bioinspired, reusable, paper-based system for high-performance large-scale evaporation [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(17): 2768-2774.
- [81] Wang P. Emerging investigator series: the rise of nano-enabled photothermal materials for water evaporation and clean water production by sunlight [J]. *Environmental Science: Nano*, 2018, 5(2): 1078-1089.
- [82] Hu X Z, Xu W C, Zhou L, *et al.* Tailoring graphene oxide-based aerogels for efficient solar steam generation under one sun [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(5): 1604031.
- [83] Xu N, Hu X Z, Xu W C, *et al.* Mushrooms as efficient solar steam-generation devices [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(28): 1606762.
- [84] Li X Q, Li J L, Lu J Y, *et al.* Enhancement of interfacial solar vapor generation by environmental energy [J]. *Joule*, 2018, 2(7): 1331-1338.
- [85] Li X Q, Lin R X, Ni G, *et al.* Three-dimensional artificial transpiration for efficient solar waste-water treatment [J]. *National Science Review*, 2018, 5(1): 70-77.
- [86] Li J L, Du M H, Lü G, *et al.* Interfacial solar steam generation enables fast-responsive, energy-efficient, and low-cost off-grid sterilization [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(49): 1805159.