

## PLAZMONICKÉ NANOANTÉNY A JEJICH VYUŽITÍ PRO ZELENOU ENERGETIKU

JANA ROSENKRANZOVÁ, ELENA MILIUTINA, VASILII BURTSEV, OLEKSIY LYUTAKOV a VÁCLAV ŠVORČÍK

Ústav inženýrství pevných látek, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 3, 166 28 Praha,  
Česká republika  
rosenkraj@vscht.cz

Došlo 9.9.24, přijato 24.10.24.

Narůstající energetická spotřeba a snaha o snížení závislosti na fosilních palivech vyvolávají potřebu přechodu na čisté a obnovitelné zdroje energie. Fotokatalytický a plazmonem asistovaný rozklad vody využívající sluneční záření k výrobě vodíku představují perspektivní alternativu ke konvenčním metodám uchování a přenosu energie. Tyto procesy přípravy/výroby zahrnují komplexní elektrochemické reakce za použití vhodných katalyzátorů. Plazmonické nanostruktury, podporující povrchové plazmonické rezonance, zvyšují účinnost těchto reakcí. Tento článek se zaměřuje na principy těchto technologií, význam plazmonických nanostruktur a použití plazmonických nanoantén pro plazmonem asistovaný vývoj vodíku a kyslíku.

Klíčová slova: plazmonické nanoantény, zelená energetika, rozklad vody, fotokatalýza

## Obsah

1. Úvod
2. Rozklad vody
3. Fotokatalytický rozklad vody
4. Základy plazmoniky
5. Plazmonické nanoantény
6. Plazmonem asistovaný rozklad vody
  - 6.1. Přenos (injekce) horkých nosičů náboje (HCT)
  - 6.2. Plazmonem indukovaný rezonanční přenos energie (PIRET)
  - 6.3. Tlumení chemického rozhraní (CID)
  - 6.4. Zahřátí okolí tepelnou disipací excitonů
7. Problémy a perspektivy využití plazmonických nanoantén
8. Závěr

## 1. Úvod

Ekonomický rozvoj a strmý populační růst v některých částech světa jsou hlavními příčinami stále se zvyšující energetické spotřeby<sup>1</sup>. Závislost na fosilních palivech<sup>2</sup>, jako je např. ropa<sup>1,3,4</sup>, uhlí<sup>1,3,4</sup> nebo zemní plyn<sup>1,3,4</sup>, ale nesou mnohé problémy, mezi které patří zejména znečištění ovzduší<sup>2,4</sup>, hrozba vyčerpání těchto zdrojů<sup>1-3</sup>, emise látek škodlivých pro životní prostředí a lidské zdraví, jako např. CO, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> (cit.<sup>2</sup>), a změna klimatu spojená s globálním oteplováním<sup>1,4</sup>. Z tohoto důvodu je důležité nalézt alternativní zdroje energie, které by tuto závislost pomohly snížit<sup>1-3</sup>. Mezi nejpoužívanější zdroje čisté a obnovitelné energie patří zejména solární<sup>1,3,4</sup>,

větrná<sup>1,3,4</sup>, hydro-<sup>1,3,4</sup> a geotermální energie<sup>1,3</sup>. I přes jejich potenciál mají tyto zdroje jistá omezení, která zabraňují jejich masovému použití, a to zejména jejich extrémní závislost na počasí a denní době, kvůli čemuž je nutné energii vyrobenou mimo hlavní poptávku uchovávat a dále distribuovat<sup>1</sup>. Vodík se v tomto ohledu jeví jako ideální kandidát pro skladování energie jako relativně levný, čistý a udržitelný zdroj energie<sup>1-3,5</sup>.

Vodík lze vyrábět mnoha způsoby, a to z obnovitelných i fosilních zdrojů<sup>3</sup>, podle čehož se různými způsoby dělí na různé „barevné“ vodíky podle čistoty výroby<sup>1</sup>. Pro úspěšný přechod k udržitelnější energetice je důležitý zejména „zelený“ vodík vyrobený z obnovitelných zdrojů<sup>3</sup>. Až několikanásobně vyšší ceny zeleného vodíku<sup>1,3</sup> (tedy vodíku, jehož výroba přímo neprodukuje žádné CO<sub>2</sub> (cit.<sup>1</sup>)), jsou jedním z hlavních důvodů, proč je v současné době vodík produkován zejména z fosilních paliv<sup>1,4</sup>. Z tohoto důvodu je důležitý vývoj nových metod pro výrobu zeleného vodíku nebo vylepšení již stávajících systémů<sup>4</sup>.

Fotokatalytický rozklad vody<sup>2,3,6,7</sup> nebo plazmonem asistovaný rozklad vody<sup>6,8-10</sup> jsou alternativy ke konvenčním metodám výroby vodíku, které produkují velké množství CO<sub>2</sub> a využívají fosilní paliva (jako je např. parní reformování<sup>4</sup>). Pro fotokatalytický rozklad vody<sup>2,3,6,7,10</sup> se využívají dvě hlavní složky – voda a sluneční záření (cit.<sup>2,3,6,7</sup>).

Během fotokatalytického rozkladu vody vzniká kromě vodíku také kyslík<sup>11,12</sup>, který je důležitou „chemikálií“ pro mnoho oborů, jako např. ocelářství, medicínu nebo chemický průmysl<sup>13</sup>. Samotná reakce vývoje kyslíku je klíčovou reakcí pro reverzibilitu procesů, které probíhají v palivových článcích a bateriích, a je tedy nedílnou sou-

částí zelené energetiky<sup>14,15</sup>. Kyslík je v současné době vyráběn destilací kapalného vzduchu<sup>13</sup>. Rozklad vody se nepoužívá z důvodu pomalé kinetiky vývoje kyslíku a vysokému přepětí<sup>11,12,14</sup>. Pro současnou výrobu kyslíku i vodíku zároveň je tedy nutné vyvinout nové katalyzátory s dostatečnou účinností pro obě reakce – k produkci vodíku na katodě a kyslíku na anodě<sup>11</sup>.

Plazmonické nanoantény se jeví jako perspektivní materiály pro obě reakce<sup>16</sup>. Tyto nanostruktury umožňují široké spektrum aplikací díky jejich jedinečným vlastnostem, které zvyšují účinnost fotokatalytického rozkladu vody<sup>6,8,9,17</sup>.

V tomto článku popisujeme základní principy plazmonických nanoantén popsáné v současném výzkumu, ukazujeme jejich potenciál pro využití pro zelenou energetiku a analyzujeme současný pokrok, výzvy a perspektivy v této oblasti.

## 2. Rozklad vody

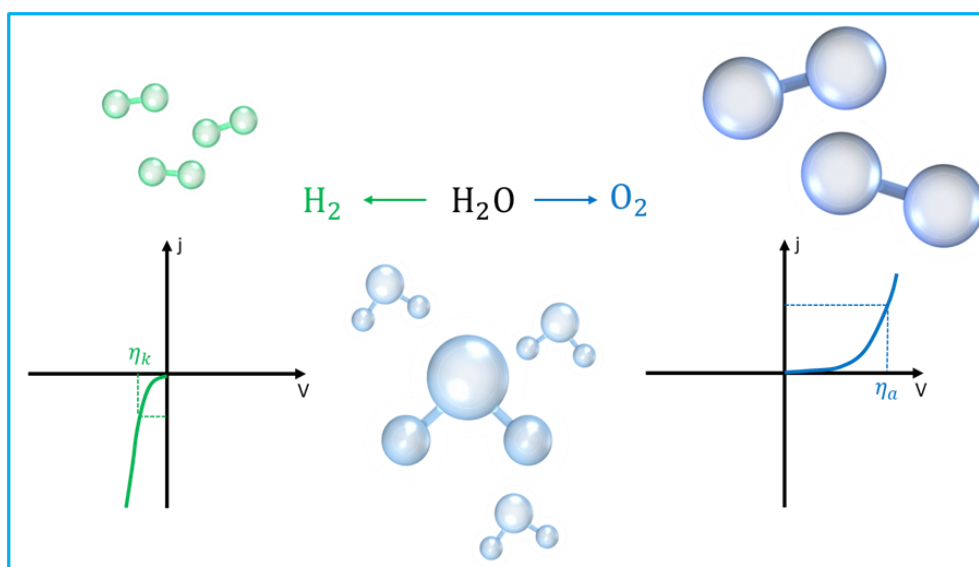
Elektrokatalytický rozklad vody (angl. Electrochemical Water Splitting (EWS)) je proces, při kterém dochází současně k produkci vodíku na katodě (angl. Hydrogen Evolution Reaction, HER) a kyslíku na anodě (angl. Oxygen Evolution Reaction, OER)<sup>10,11,18</sup>. HER je reakce zahrnující dva elektrony pro vznik molekulárního vodíku, zatímco OER vyžaduje pro rozštěpení vazby O–H a vznik vazby O=O přenos čtyř elektronů a protonů<sup>18</sup> – je tedy energeticky náročnější<sup>18</sup>. EWS je termodynamicky reverzní reakce, je nutné dodat energii, aby rozklad vody mohl proběhnout<sup>19</sup>. Pro rozklad vody je teoreticky nutné dodat energii 1,23 V (cit.<sup>14,18,19</sup>), ale kvůli reálným podmínkám (ohmický odpor, koncentrace, aktivace uvnitř elektroche-

mické cely), které se chovají jako energetická bariéra<sup>18</sup>, je nutné dodávat energii vyšší<sup>18,20</sup> – obvykle okolo 1,8 V (cit.<sup>21</sup>). Rozklad vody je chemicky složitý proces, který závisí na pH prostředí<sup>18,20</sup>. Schématické znázornění rozkladu vody a vyznačená přepětí na anodě a katodě jsou uvedena na obr. 1.

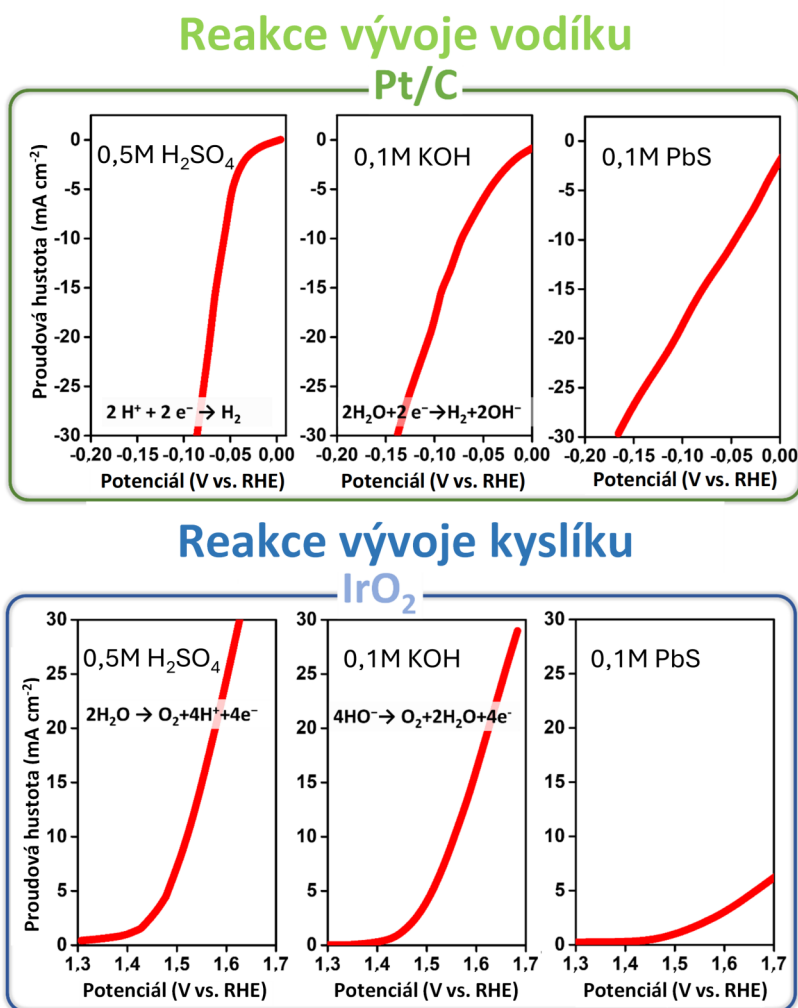
Tvorba bi-funkčních (fungujících pro HER i OER) pH-univerzálních katalyzátorů je zásadním krokem pro komercializaci přípravy/výroby vodíku i kyslíku<sup>14,18</sup>. Použité materiály a design těchto katalyzátorů jsou omezeny, a to zejména kvůli: a) snížení aktivity a stability katalyzátoru z důvodu vysoké míry koroze v kyselém prostředí, b) nízké rychlosti OER v zásaditém prostředí, c) nízké koncentraci iontů v neutrálním prostředí a d) nedostatku účinných redox-aktivních míst na povrchu bi-funkčních katalyzátorů<sup>18</sup>. Oxid rutheničitý<sup>11,14,18,19</sup> a oxid iridičitý<sup>14,18,19</sup> jsou v současné době považovány za tzv. zlatý standard pro OER. Platina a palladium jsou materiály nejčastěji používány pro HER (cit.<sup>18,20–22</sup>). Závislost proudové hustoty na potenciálu při použití Pt pro HER a IrO<sub>2</sub> pro OER v různých prostředích je uvedena na obr. 2.

## 3. Fotokatalytický rozklad vody

Během fotokatalýzy dochází ke konverzi energie fotonu na energii chemickou (vodík)<sup>17</sup>. Pro úspěšný fotokatalytický rozklad vody je důležité zvolit katalyzátor s vhodnou strukturou a vlastnostmi<sup>2,8,12,17,23–31</sup>. Mezi nejdůležitější vlastnosti patří šířka zakázaného pásu  $E_g$ , přičemž musí být splněny následující podmínky: a) minimum vodivostního pásu musí být vyšší než potenciál  $H^+/H_2$  (0,00 V vs. NHE) a b) maximum valenčního pásu musí být nižší než potenciál  $H_2O/O_2$  (1,23 V vs. NHE)<sup>12,17,23–25,27</sup>.

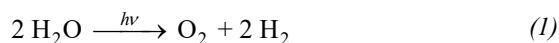


Obr. 1. Schématické znázornění rozkladu vody, vzniku molekul kyslíku a vodíku a vyznačená přepětí na katodě ( $\eta_k$ ) a anodě ( $\eta_a$ ) (Barevná verze obrázku je dostupná na webových stránkách časopisu Chemické listy)



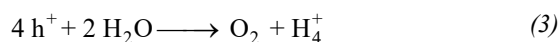
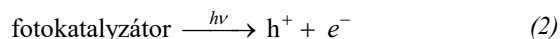
Obr. 2. HER (Hydrogen Evolution Reaction) a OER (Oxygen Evolution Reaction) probíhající v různých prostředích za použití Pt/C nebo IrO<sub>2</sub> jako katalyzátoru a rovnice reakcí vzniku vodíku nebo kyslíku. (Barevná verze obrázku je dostupná na webových stránkách časopisu Chemické listy)

Šířka zakázaného pásu  $E_g$  tedy musí být vyšší než 1,23 eV, což odpovídá hodnotám  $E_g$  některých polovodičů<sup>24</sup>. Rovnice (1) zobrazuje celkovou reakci fotokatalytického rozkladu vody (angl. PCWS, Photocatalytic Water Splitting)<sup>23</sup>:



Průběh PCWS lze rozdělit do několika následných kroků: a) absorpce fotonů fotokatalyzátorem<sup>2,17,23–27,30</sup>; b) fotoexcitace elektronů, pokud  $h\nu \geq E_g$  (cit.<sup>17,23,24,27</sup>); c) fotogenerace párů elektron-díra,  $e^-/h^+$  (tzv. exciton) (cit.<sup>2,17,23,27,30</sup>); d) separace excitonů (produkce volných nosičů náboje)<sup>2,27,30</sup>; e) pohyb nosičů náboje k povrchu katalyzátoru<sup>8,17,30</sup> a f) povrchové redoxní reakce mezi foto-

generovanými excitony a adsorbovanou látkou<sup>17,23</sup>. Foto-generované excitony mohou po migraci na povrch podstoupit povrchové reakce s prostředím nebo může dojít k jejich rekombinaci uvnitř katalyzátoru<sup>23–25,32</sup>. Rekombinace probíhá v řádu ps (cit.<sup>2,25,31</sup>) a je termodynamicky preferována, což vede k nízké efektivitě PCWS (cit.<sup>23,25</sup>):



Potlačení nežádoucí rekombinace excitonů a prodloužení jejich doby života lze provádět několika způsoby – např. vhodnou morfologií povrchu<sup>24</sup>, zvýšením lokální polarizace<sup>25</sup>, použitím 2D materiálů<sup>8,12,24,26</sup> nebo materiálů s menšími rozměry<sup>8,27</sup>, zvýšením krystalinity<sup>27</sup>, snížením počtu defektů uvnitř materiálu<sup>8,25</sup>, zavedením elektrického pole<sup>2</sup> a upravením tvaru a velikosti  $E_g$  (cit.<sup>30</sup>) použitím určitých příměsí<sup>33</sup>. Při použití 2D materiálů lze rekombinaci předejít tím, že se excitony tvoří právě na povrchu materiálu<sup>12,24,26,27</sup>, podobně jako u poréznic<sup>26</sup> a mezopórních struktur<sup>27</sup>. Plazmonické materiály v nanokompozitních systémech mohou také zamezovat rekombinaci excitonů<sup>2,8,9,17,31</sup>.

#### 4. Základy plazmoniky

Plazmonika je obor zabývající se optickou interakcí specifických nanostruktur s dopadajícím zářením<sup>34–36</sup>, lokalizací a manipulací elektromagnetického záření pod difrakčním limitem<sup>35</sup>. Při dopadu světla na některé materiály vzniká oscilace valenčních elektronů indukovaná rezonančními fotony, pokud je frekvence dopadajících fotonů shodná s přirozenou frekvencí povrchových elektronů materiálu<sup>37</sup>. Tento jev se nazývá povrchová plazmonická rezonance (angl. Surface Plasmon Resonance, SPR)<sup>34,37,38</sup>. Podle druhu excitace lze SPR rozdělit na lokalizovanou povrchovou plazmonickou rezonanci (angl. Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR)<sup>34,35,38–40</sup> nebo povrchové plazmonové polaritony (angl. Surface Plasmon Polaritons, SPP)<sup>34–36,38–41</sup>.

Povrchové plazmonové polaritony (SPP) (propagují povrchové plazmony<sup>34,35</sup>) jsou elektromagnetické excitace pohybující se na rozhraní mezi dielektrickým a vodivým kovem<sup>42</sup>. Tyto elektromagnetické povrchové vlny (viz obr. 3a) vznikají díky interakci s elektromagnetickými poli oscilací elektronového plazmatu vodiče na rozhraní kov-dielektrikum<sup>34,43</sup>. SPP vznikají při vhodné geometrii kovo-

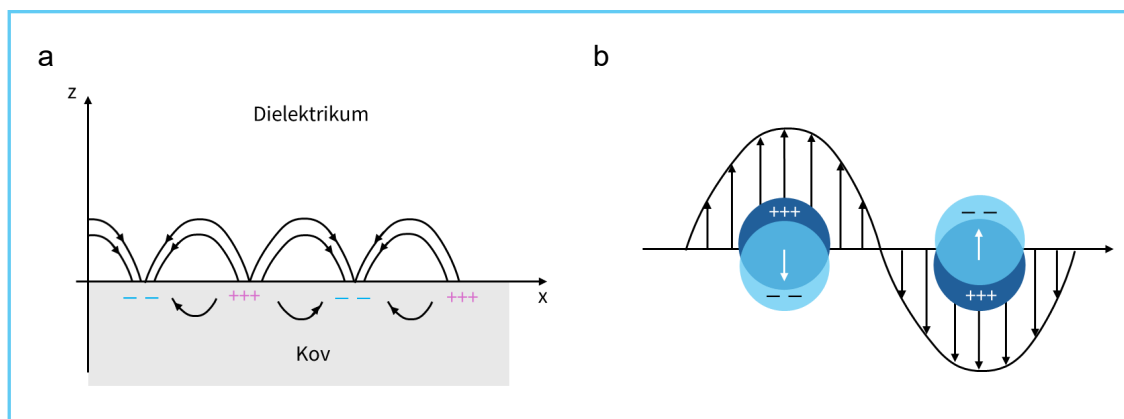
vých struktur, zejména u nanodrátů<sup>35,36</sup>, mřížek a uspořádaných 2D meta-krytalů<sup>35</sup> nebo jiných periodických soustav<sup>15,39</sup>. SPP jsou někdy nazývány „kvazi-částicemi“<sup>36</sup>, a to kvůli jejich vlastnostem, jako je např. duální chování (vlna-částice)<sup>36,38</sup>, nelokálnost<sup>38</sup>, kvantové provázání nebo tunelování<sup>36,38</sup>.

Lokalizovaná povrchová plazmonová rezonance (LSPR) je „nepohybující“ se excitace elektronů ve vodivostním pásu kovových nanostruktur při interakci s elektromagnetickým polem, viz Obr. 3b. Ke vzniku LSPR dochází za podmínek, kdy kolektivní oscilace volných elektronů jsou omezeny v konečném objemu, např. v kovových nanočásticích (angl. Nanoparticles, NP)<sup>34,39</sup>, a frekvence dopadajících fotonů v jsou ve fázi s rezonanční frekvencí nanočástic<sup>34</sup>.

Zda je materiál vhodný pro plazmonické aplikace, lze určit z jeho dielektrické konstanty  $\epsilon_m$ , přičemž reálná část dielektrické konstanty musí být záporná ( $\epsilon'_m < 0$ )<sup>34,35</sup> a absolutní hodnota imaginární části musí být mnohem menší než část reálné ( $\epsilon''_m \ll \epsilon'_m$ ). Mezi nejpoužívanější plazmonické materiály patří některé kovy<sup>34</sup>, zejména zlato<sup>15,22,31,34–37,40,44–49</sup>, stříbro<sup>31,34,35,37,44,45</sup>, měď<sup>31,34,37</sup> nebo hliník<sup>31,34,35</sup>, vysoce dopované kovové oxidy a sulfidy s mnoha vnitřními defekty a kovové nitridy<sup>31</sup>. Plazmonické materiály se používají např. jako senzory<sup>34,38,44,47,50</sup>, (foto)katalyzátory<sup>22,48,49,51</sup>, materiály pro fotovoltaiku<sup>34</sup>, plazmonické vlnovody<sup>45</sup>, optické nanoantény<sup>52</sup>, nelineární optika<sup>53</sup>, materiály pro ukládání dat<sup>50</sup> nebo povrchově zesílený Ramanův rozptyl (angl. Surface Enhanced Raman Scattering, SERS)<sup>40,44,46,54,55</sup>.

#### 5. Plazmonické nanoantény

Nanoantény, také optické antény<sup>56</sup> nebo optické nanoantény<sup>57</sup>, jsou nanostruktury menší než vlnová délka dopadajícího záření schopné přeměnit energii volného elektromagnetického záření na energii lokalizovanou a naopak<sup>35,42</sup>. Svou geometrií jsou nanoantény schopné fokusovat záření



Obr. 3. a) Schéma SPP (Surface Plasmon Resonance) a b) LSPR (Localized Surface Plasmon Resonance). (Barevná verze obrázku je dostupná na webových stránkách časopisu Chemické listy)

do objemů menších než vlnová délka, čímž umožňují překonat difrakční limit<sup>35,57</sup>, a dále jsou schopné usměrňovat, koncentrovat a zesilovat elektromagnetické záření<sup>56</sup>.

Při dopadu světla o vhodné vlnové délce na povrch plazmonické nanoantény dochází k oscilaci valenčních elektronů ve fázi a vzniku povrchové plazmonické rezonance, neboli střídavého proudu, který teče k přírodnímu bodu antény, kde se vzniklé elektrické pole koncentruje<sup>58</sup>. V závislosti na geometrii a dielektrických vlastnostech v okolí nanoantény vzniká LSPR nebo SPP (cit.<sup>35,56,57,59</sup>). Plazmonické nanoantény mají různé tvary, podle kterých nacházejí různé uplatnění, jako např. ukládání dat, (foto) detektory<sup>60</sup>, fotovoltaika, medicína<sup>60,61</sup>, rozptyl světla<sup>57</sup>, SERS<sup>62</sup> nebo fotokatalytický rozklad vody<sup>2</sup>. Mezi vybrané geometrie patří plazmonický monopól<sup>58</sup>, plazmonický dipól<sup>61</sup>, plazmonický lichoběžník (tzv. bowtie)<sup>58,60</sup>, plazmonická Yagi-Uda<sup>58,60</sup>, plazmonická spirála<sup>61</sup> nebo heterogenní struktury jádro-skořápka<sup>31,57</sup> a struktury kov-izolátor-kov (angl. Metal-Insulator-Metal, MIM)<sup>43,62</sup>. Dielektrická vložka v MIM nanoanténách, případně skrukturách jádro-skořápka, slouží jako zábrana mezi přímým přechodem elektronů z jednoho kovu do druhého<sup>2,37,61</sup> a zvyšuje lokální intenzitu elektromagnetického pole<sup>2,62</sup>. Tloušťka této vložky rozhoduje, zda dochází ke koncentraci elektromagnetického pole v určitých místech nanoantény a uzavření v blízkém poli ( $g \leq 50$  nm) nebo nikoliv ( $g > 50$  nm)<sup>62</sup>. Nejčastější geometrie nanoantén jsou uvedeny na obr. 4. Příklad MIM nanoantény pro plazmonem asistovaný rozklad vody se zlatými nanočásticemi na povrchu je uveden na obr. 5. Mezi nejpoužívanější materiály pro výrobu plazmonických nanoantén patří různé kovy<sup>34</sup>, vysoce dopované kovové oxidy<sup>31</sup> a případně polymery či jiné izolátory pro geometrie, které je vyžadují<sup>63</sup>.

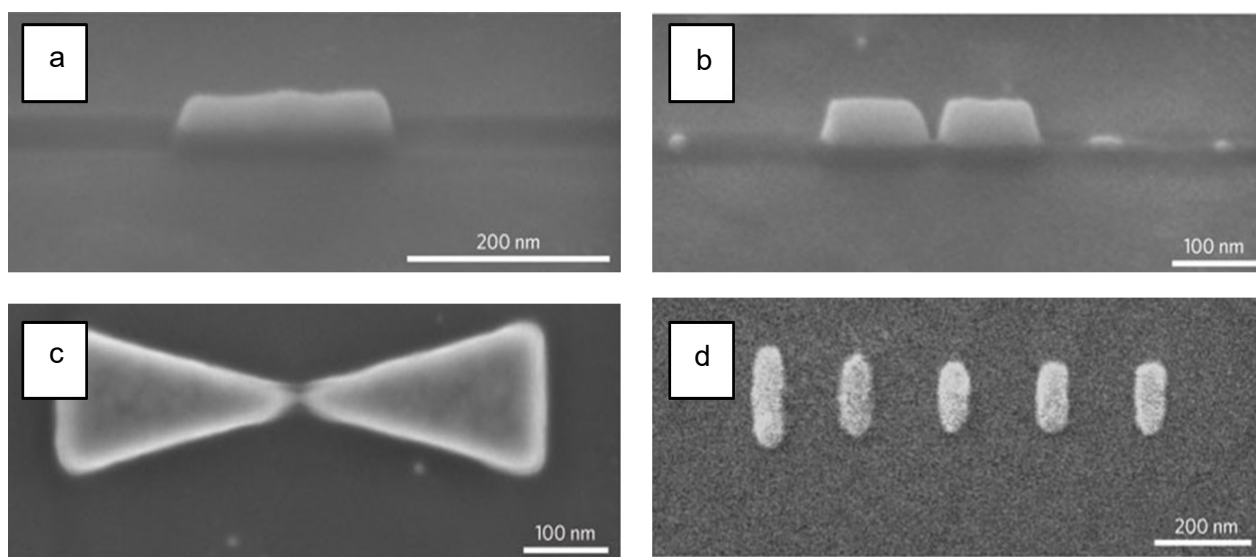
## 6. Plazmonem asistovaný rozklad vody

Účinnost fotokatalytického rozkladu (PCWS) vody lze zvýšit zavedením plazmonických materiálů do běžně používaných polovodičových systémů<sup>6,8,9,17,37</sup>. Plazmonické materiály mají schopnost zlepšit některé vlastnosti samotných polovodičů, způsobují zejména vyšší absorpci a širší spektrum absorpce dopadajícího záření<sup>2</sup>, vyšší separaci<sup>2,31,64</sup> a delší dobu života excitonů<sup>2</sup> a vyšší katalytickou účinnost<sup>2,64</sup>.

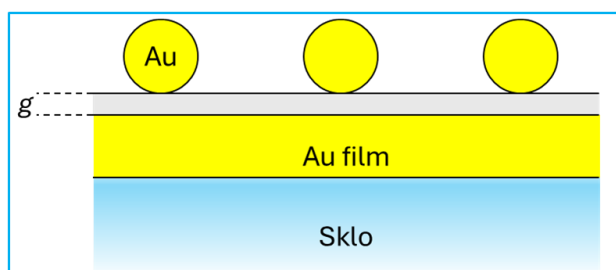
Plazmonické kovové nanostruktury mohou katalytické vlastnosti zlepšit následujícími způsoby: a) tlumením chemického rozhraní (angl. Chemical Interface Damping, CID)<sup>64</sup>; b) zahřátím okolí<sup>9,64</sup> tepelnou disipací excitovaných nosičů náboje elektron-fotonovým a foton-fotonovým rozptylem<sup>64</sup>; c) plazmonicky zprostředkovaným nepřímým přenosem horkých nosičů náboje (angl. Hot-Carrier Transfer, HCT)<sup>2,6,8,9,31,35,37,64</sup>; d) plazmonicky zprostředkovaným přenosem energie, který se dále dělí na nezářivé procesy, jako např. plazmonem indukovaný rezonanční přenos energie (angl. Plasmon-Induced Resonant Energy Transfer, PIRET)<sup>31,35,64</sup>, a procesy zářivé, při kterých jsou rozptýlené fotony znovu absorbované okolím<sup>64</sup>.

### 6.1. Přenos (injekce) horkých nosičů náboje (HCT)

Plazmonicky vyvolaná oscilace valenčních elektronů může způsobit: a) vznik horkých párů elektron-díra<sup>64</sup>, b) vznik nosičů náboje v termodynamické nerovnováze s atomy kovu<sup>35</sup> Landauovým tlumením<sup>31,64</sup>, c) přechody v rámci pásové struktury asistované fonony, d) přechody mezi pásovými strukturami<sup>2,31,64</sup> nebo kvantovými optickými přechody na povrchu<sup>64</sup>. Při kontaktu plazmonického kovu s polovodičem vzniká vnitřní elektrické pole, které zajišťuje pohyb vzniklých elektronů a děr do opačných



Obr. 4. Přehled nejčastějších geometrií nanoantén: a) monopól, b) dipól, c) „bowtie“ a d) Yagi-Uda (upraveno dle cit.<sup>71</sup>)



Obr. 5. Příklad MIM (Metal-Insulator-Metal) nanoantény s vyznačenou tloušťkou dielektrické vložky  $g$ . (Barevná verze obrázku je dostupná na webových stránkách časopisu Chemické listy)

směru a vznik ochuzené oblasti<sup>35</sup>. Tato ochuzená oblast způsobí vznik energetické bariéry, tzv. Schottkyho bariéry  $\Phi_B$ <sup>2,31,35,64</sup>. Horké elektrony s dostatečnou energií mohou překonávat Schottkyho bariéru a přecházet do vodivostního pásu polovodiče<sup>31,35,64</sup> a dále přecházet na povrch, kde iniciují chemické reakce<sup>64</sup>.

Schottkyho bariéra má zásadní vliv na separaci nosičů náboje, jelikož neumožňuje zpětný přechod horkých nosičů z SC zpět do plazmonického kovu a jejich rekombinaci<sup>31,35</sup>. Zúžení Schottkyho bariéry  $\Phi_B$  by umožnilo přechod více horkých elektronů o nižších energiích do polovodiče, ale zároveň by se zvýšila úroveň zpětného přechodu do plazmonického kovu a snížila účinnost separace náboje<sup>65</sup>.

## 6.2. Plazmonem indukovaný rezonanční přenos energie (PIRET)

Plazmonické kovy se po ozáření mohou stát koncentrátoři a zesilovači elektromagnetického pole pro polovodiče<sup>31</sup>, což má za následek vyšší účinnost tvorby párů elektron-díra bez vyzařování fotonů<sup>2,31</sup>, která je úměrná kvadrátu intenzity elektrického pole. Zvýšení blízkého pole může být využito jen v případě, že je plazmonická rezonanční energie větší než  $E_g$  polovodiče<sup>31</sup> a polovodič je ve vhodné vzdálenosti od plazmonického kovu<sup>2,31,64</sup>, která je uváděna mezi 1–10 nm (cit.<sup>64</sup>). PIRET je přenos energie mezi plazmonickými kovy a polovodiči interakcí dipól-dipól využívající blízké pole<sup>2,31,64</sup>, které dokáže zvýšit separaci nosičů náboje v polovodiči<sup>31</sup>. Zavedením nevodivé vrstvy do heterostruktur plazmonické kovové nanočástice-polovodič je možné docílit vhodné vzdálenosti a dále snížit úroveň rekombinace<sup>31,64</sup>. Páry elektron-díra v tomto případě vznikají přímo v polovodiči<sup>2</sup>.

Mezi výhody využití PIRET patří prodloužení doby života excitonů na několik ns, což je o několik řádů výše než v případě, že plazmonický kov a polovodič sdílí rozhraní. Další výhodou je absence Schottkyho bariéry<sup>64</sup>.

## 6.3. Tlumení chemického rozhraní (CID)

Během tlumení chemického rozhraní (angl. Chemical Interface Damping, CID) mohou plazmonicky excitované elektrony projít přímým koherentním rozptylem na adsorbátu, což má za následek transfer elektronů do neobsazených stavů vodivostního pásu polovodiče bez nutnosti tvorby děr ve valenčním pásu<sup>64</sup>. Elektrony přenesené do polovodiče jsou poté schopny volného pohybu skrz polovodič, dokud nejsou přeneseny zpátky do plazmonické kovové nanočástice nebo na látky adsorbované na povrchu polovodiče, kde může docházet k chemickým reakcím.

Studované nanostruktury pro CID jsou hlavně struktury jádro-skořápka s plazmonickým jádrem a dostatečně tenkým polovodičovým obalem<sup>64</sup>. Přenosem elektronů do polovodiče pomocí CID je možné prodloužit dobu života elektronů z fs na ps (cit.<sup>66</sup>).

## 6.4. Zahřátí okolí tepelnou disipací excitonů

Fotoexcitované nosiče náboje se rozkládají a disipují svou energii elektron-fononovým rozptylem v řádech pikosekund nebo fonon-fononovým rozptylem v řádech stovek ns. Tento druhý rozptyl způsobuje zahřátí nejbližšího okolí plazmonických kovových nanostruktur. Vzniklé teplo se šíří do okolí kondukcí, konvekcí a v některých případech i radiací. Následkem zvýšené teploty je zrychlení reakce v porovnání s reakcí probíhající bez přítomnosti světla<sup>64</sup>.

## 7. Problémy a perspektivy využití plazmonických nanoantén

Zatímco plazmonické nanoantény jsou hojně využívány a zkoumány v oblasti manipulace světla<sup>57,61</sup> a zachytávání světelné energie<sup>67</sup>, jejich využití pro zelenou energetiku, konkrétně plazmonem asistovaný rozklad vody, jsou v literatuře popsány jen okrajově<sup>16,31,68</sup>. Existující systémy vyžadují složité geometrie pro optimální „fungování“<sup>16</sup> nebo mnohakrokovou přípravu<sup>68</sup>. Většinou se jedná o MIM nanoantény, kde nevodivá vrstva způsobí prodloužení života excitonu a vyšší účinnost oproti systémům bez izolační části<sup>16,68</sup>. Plazmonické materiály mají oproti ostatním katalyzátorům používaným pro fotokatalytický rozklad vody až mnohonásobně vyšší absorpci dopadajícího záření a jsou schopné razantně zvýšit účinnost tohoto procesu<sup>31</sup>.

Na cestě k širšímu využití plazmonických nanoantén dosud zůstává řada nevyřešených problémů<sup>63,68,69</sup>. Jejich příprava/výroba je náročná na pracovní sílu a vyžaduje unikátní zařízení<sup>16,43,62,69</sup>, jelikož jejich rozměry a tvary musí být velmi přesné<sup>16,43,62,68,69</sup>, což ztěžuje jejich masovou výrobu<sup>43</sup>. Litografické metody tuto přesnost mají, ale jsou omezeny nízkou produktivitou výroby<sup>35,62</sup>, zatímco jiné metody (např. chemické nanášení<sup>16,68</sup>) neposkytují dostatečnou preciznost a nízké rozměry<sup>43,46</sup>. Kromě toho se plazmonické antény obvykle vytvářejí z ušlechtilých

kovů<sup>34</sup>, jako je zlato<sup>31,34–37,44–47</sup> a stříbro<sup>31,34,35,37,44,45</sup>. Stříbro je však náchylné k oxidaci<sup>65</sup>, která zhoršuje jeho výkon<sup>65</sup>, a zlato je velmi drahé<sup>20</sup>. V posledních několika letech proto vědci aktivně zkoumají alternativní materiály, jako je grafen<sup>70</sup>, měď<sup>31,34,37</sup> nebo hliník<sup>31,34,35</sup> a další<sup>31</sup>. V důsledku toho je v současné době třeba proces výroby plazmonických nanoantén zdokonalit a přípravu/výrobu zlevnit.

## 8. Závěr

Plazmonem asistovaný rozklad vody je perspektivní metoda získávání vodíku a kyslíku pomocí slunečního záření a vody, která by mohla do budoucna sloužit jako prostředek pro přechod z fosilních na obnovitelné zdroje energie. Zavedením plazmonických materiálů do polovodičových systémů nebo vhodnou geometrií plazmonických struktur – plazmonických nanoantén – lze zvýšit účinnost fotokatalytického rozkladu vody mechanismy uvedenými výše. Plazmonické nanoantény by v budoucnu mohly sloužit jako bi-funkční pH-univerzální katalyzátory pro plazmonem asistovaný rozklad vody, ovšem pro komerční použití těchto systémů je nutné nalézt vhodnou geometrii a kombinaci materiálů pro zajištění nejvyšší možné účinnosti.

*Tato práce vznikla za finanční podpory grantu GAČR č. 22-02022S.*

## LITERATURA

- Ishaq H., Dincer I., Crawford C.: *Int. J. Hydrogen Energy* 47, 26238 (2022).
- Subramanyam P., Meena B., Biju V., Misawa H., Challapalli S.: *J. Photochem. Photobiol., C* 51, 100472 (2022).
- Olabi A. G., Bahri A. S., Abdelghafar A. A., Baroutaji A., Sayed E. T., Alami A. H., Rezk H., Abdelkarem M. A.: *Int. J. Hydrogen Energy* 46, 23498 (2021).
- Yu M., Wang K., Vredenburg H.: *Int. J. Hydrogen Energy* 46, 21261 (2021).
- Zabelin D. a 11 spoluautorů: *Int. J. Hydrogen Energy* 57, 1025 (2024).
- Guselnikova O., Trelin A., Miliutina E., Elashnikov R., Sajdl P., Postnikov P., Kolska Z., Svorcik V., Lyutakov O.: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12, 28110 (2020).
- Ghobadi T. G. U., Ghobadi A., Soydan M. C., Vishlaghi M. B., Kaya S., Karadas F., Ozbay E.: *ChemSusChem* 13, 2577 (2020).
- Jafari T., Moharreri E., Amin A. S., Miao R., Song W., Suib S. L.: *Molecules* 21, 900 (2016).
- Zabelina A. a 15 spoluautorů: *Chem. Eng. J.* 454, 140441 (2023).
- Severa K., Buravets V., Burtsev V., Zabelina A., Hrbek T., Kolska Z., Fitl P., Svorcik V., Lyutakov O.: *Small* 2024, 2402758.
- Kim J. S., Kim B., Kim H., Kang K.: *Adv. Energy Mater.* 8, 1702774 (2018).
- Wang G., Chang J., Tang W., Xie W., Ang Y. S.: *J. Phys. Appl. Phys.* 55, 293002 (2022).
- Jha M., Gaur N.: *J. Fam. Med. Prim. Care* 11, 1231 (2022).
- Tahir M., Pan L., Idrees F., Zhang X., Wang L., Zou J.-J., Wang Z. L.: *Nano Energy* 37, 136 (2017).
- Zabelin D. a 13 spoluautorů: *J. Mater. Chem. A* 12, 21310 (2024).
- Chen B., Zhang Z., Baek M., Kim S., Kim W., Yong K.: *Appl. Catal., B* 237, 763 (2018).
- Acar C., Dincer I., Naterer G. F.: *Int. J. Energy Res.* 40, 1449 (2016).
- Janani G., Choi H., Surendran S., Sim U.: *MRS Bull.* 45, 531 (2020).
- Tee S. Y., Win K. Y., Teo W. S., Koh L.-D., Liu S., Teng C. P., Han M.-Y.: *Adv. Sci.* 4, 1600337 (2017).
- Liu F., Shi C., Guo X., He Z., Pan L., Huang Z.-F., Zhang X., Zou J.-J.: *Adv. Sci.* 9, 2200307 (2022).
- Choi H., Surendran S., Sim Y., Je M., Janani G., Choi H., Kim J. K., Sim U.: *Chem. Eng. J.* 450, 137789 (2022).
- Buravets V. a 10 spoluautorů: *ChemPlusChem* 89, e202400020 (2024).
- Ng K. H., Lai S. Y., Cheng C. K., Cheng Y. W., Chong C. C.: *Chem. Eng. J.* 417, 128847 (2021).
- Villa K., Ramón Galán-Mascarós J., López N., Palomares E.: *Sustainable Energy Fuels* 5, 4560 (2021).
- Li Y., Tsang S. C. E.: *Mater. Today Sustain.* 9, 100032 (2020).
- Fu C.-F., Wu X., Yang J.: *Adv. Mater.* 30, 1802106 (2018).
- Maeda K.: *J. Photochem. Photobiol., C* 12, 237 (2011).
- Maeda K., Domen K.: *J. Phys. Chem. Lett.* 1, 2655 (2010).
- Fujishima A., Honda K.: *Nature* 238, 5358 (1972).
- Takanabe K.: *ACS Catal.* 7, 8006 (2017).
- Li H., Wang S., Chi H., Li C.: *ChemPhotoChem* 8, e202300049 (2024).
- Serpone N., Sauvé G., Koch R., Tahiri H., Pichat P., Piccinini P., Pelizzetti E., Hidaka H.: *J. Photochem. Photobiol., A* 94, 191 (1996).
- Fang J., Cao S.-W., Wang Z., Shahjamali M. M., Loo S. C. J., Barber J., Xue C.: *Int. J. Hydrogen Energy* 37, 17853 (2012).
- Gric T.: *Plasmonics*. IntechOpen, 2018.
- Chumpol K.: *Doktorská práce, Plasmonic Nanoantennas for Photochemistry and Photocatalysis*. Trinity College Dublin, Dublin 2021.
- Tame M. S., McEnery K. R., Özdemiř S. K., Lee J., Maier S. A., Kim M. S.: *Nat. Phys.* 9, 329 (2013).
- Linic S., Christopher P., Ingram D. B.: *Nat. Mater.* 10, 911 (2011).
- You C., Nellikka A. C., Leon I. D., Magaña-Loaiza O. S.: *Nanophotonics* 9, 1243 (2020).
- Murray W. A., Barnes W. L.: *Adv. Mater.* 19, 3771 (2007).
- Burtsev V., Miliutina E., Ulbrich P., Elashnikov R., Svorcik V., Orendac M., Lyutakov O.: *ACS Appl. Nano Mater.* 5, 1836 (2022).

41. Johns P., Beane G., Yu K., Hartland G. V.: *J. Phys. Chem. C* 121, 5445 (2017).
42. Giannini V., Fernández-Domínguez A. I., Heck S. C., Maier S. A.: *Chem. Rev.* 111, 3888 (2011).
43. Kravets V. G., Barnes W. L., Kabashin A. V., Grigorenko A. N.: *Chem. Rev.* 118, 5912 (2018).
44. Miliutina E., Shilenko V., Burtsev V., Petkevich A., Elashnikov R., Buravets V., Kolska Z., Kohout M., Svorcik V., Lyutakov O.: *ACS Appl. Nano Mater.* 7, 9210 (2024).
45. Miliutina E., Zadny J., Guselnikova O., Storch J., Walaska H., Kushnarenko A., Burtsev V., Svorcik V., Lyutakov O.: *Sens. Actuators, B* 343, 130122 (2021).
46. Kukralova K., Miliutina E., Guselnikova O., Burtsev V., Hrbek T., Svorcik V., Lyutakov O.: *Chemosphere* 364, 143149 (2024).
47. Miliutina E., Guselnikova O., Kushnarenko A., Bainova P., Postnikov P., Hnatowicz V., Svorcik V., Lyutakov O.: *ACS Sens.* 5, 50 (2020).
48. Kushnarenko A. a 13 spoluautorů: *Nanoscale* 16, 5313 (2024).
49. Bainova P. a 14 spoluautorů: *ACS Catal.* 13, 12859 (2023).
50. Wang L., Hasanzadeh Kafshgari M., Meunier M.: *Adv. Funct. Mater.* 30, 2004699 (2020).
51. Burtsev V., Miliutina E., Shilenko V., Kukralová K., Chumakov A., Schwartzkopf M., Švorčík V., Lancok J., Chertopalov S., Lyutakov O.: *J. Power Sources* 609, 234710 (2024).
52. Monticone F., Alù A.: *Rep. Prog. Phys.* 80, 036401 (2017).
53. Panoiu N. C., Sha W. E. I., Lei D. Y., Li G.-C.: *J. Opt.* 20, 083001 (2018).
54. Trelin A. a 15 spoluautorů: *J. Phys. Chem. C* 128, 6780 (2024).
55. Zabelina A., Trelin A., Skvortsova A., Zabelin D., Burtsev V., Miliutina E., Lyutakov O.: *Anal. Chim. Acta* 1278, 341708 (2023).
56. Hsiao Y.-C., Su C.-W., Yang Z.-H., Cheyesh Y. I., Yang J.-H., Reshetnyak V. Y., Chen K.-P., Lee W.: *RSC Adv.* 6, 84500 (2016).
57. Li N., Lai Y., Lam S. H., Bai H., Shao L., Wang J.: *Adv. Opt. Mater.* 9, 2001081 (2021).
58. Di Garbo C., Livreri P., Vitale G.: *Solar Nanoantennas energy based characterization. International Conference on Renewable Energies and Power Quality (ICREPO)*, str. 4. Madrid 2016.
59. Zhang J., Zhang L., Xu W.: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 45, 113001 (2012).
60. Duarte F., Torres J. P. N., Baptista A., Marques Lameirinhas R. A.: *Nanomaterials* 11, 422 (2021).
61. Meher P. R., Cholleti A. R., Mishra S. K.: *IETE Tech. Rev.* 40, 671 (2023).
62. Liu F., Zhang X., Fang X.: *Sci. Rep.* 7, 40071 (2017).
63. Ciraci C., Hill R. T., Mock J. J., Urzhumov Y., Fernández-Domínguez A. I., Maier S. A., Pendry J. B., Chilkoti A., Smith D. R.: *Science* 337, 1072 (2012).
64. Ramakrishnan S. B., Mohammadparast F., Dadgar A. P., Mou T., Le T., Wang B., Jain P. K., Andiappan M.: *Adv. Opt. Mater.* 9, 2101128 (2021).
65. Yang X., Wang D.: *ACS Appl. Energy Mater.* 1, 6657 (2018).
66. Wu K., Chen J., McBride J. R., Lian T.: *Science* 349, 632 (2015).
67. Gallo M., Mescia L., Losito O., Bozzetti M., Pruden-zano F.: *Energy* 39, 27 (2012).
68. Rosenkranzova J., Burtsev V., Miliutina E., Svorcik V., Lyutakov O.: *Conference Proceedings – NANOCON 2023* 15, 94 (2023). <https://doi.org/10.37904/nanoccon.2023.4754>
69. Giannini V., Fernández-Domínguez A. I., Heck S. C., Maier S. A.: *Chem. Rev.* 111, 3888 (2011).
70. Jana J., Ganguly M., Pal T.: *RSC Adv.* 6, 86174 (2016).
71. Novotny L., van Hulst N.: *Nat. Photonics* 5, 83 (2011).

**J. Rosenkranzová, E. Miliutina, V. Burtsev, O. Lyutakov, and V. Švorčík** (*Department of Solid State Engineering, University of Chemistry and Technology Prague, Prague, Czech Republic*): **Plasmonic Nanoantennas and Their Utilization for Green Energy**

The increasing energy consumption and the effort to reduce dependence on fossil fuels necessitate a transition to clean and renewable energy sources. Photocatalytic and plasmon-assisted water splitting utilize solar energy to produce hydrogen, which represent a promising alternative to conventional methods of energy storage and transmission. These production processes involve complex electrochemical reactions using suitable catalysts. Plasmonic nanostructures, supporting surface plasmon resonances, enhance the efficiency of these reactions. This article focuses on the principles of these technologies, the importance of plasmonic nanostructures, and the use of plasmonic nanoantennas for plasmon-assisted hydrogen and oxygen production.

**Keywords:** plasmonic nanoantennas, green energy, water splitting, photocatalysis

#### Acknowledgements

The authors thank the GA CR for the financial support for their scientific work in project no. 22-02022S.



Užití tohoto díla se řídí mezinárodní licencí Creative Commons Attribution License 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode.cs>), která umožňuje neomezené využití, distribuci a kopírování díla pomocí jakéhokoliv média, za podmínky řádného uvedení názvu díla, autorů, zdroje a licence.