

银基等离激元效应驱动光电催化析氢反应的应用研究

田园园*, 齐成楠, 张愷玲, 王鑫莉, 孙晓慧

(山西工学院, 山西 朔州 036000)

摘要:以银作为等离激元效应供体,负载铂为助催化剂,在金属钛片基底上通过二次离子溅射法成功制备了光电催化析氢自支撑电极(Pt-Ag/Ti foil)。电极的微观形貌、晶体结构和光吸收性能采用扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射仪(XRD)和紫外-可见分光光度计进行表征。对银电极和银铂复合电极进行光电催化析氢性能测试,结果表明,银的等离激元效应可有效驱动光电催化析氢反应的发生,并且负载铂纳米颗粒后加速了电极界面析氢反应动力学过程,使其光响应电流波动值增加了2.48倍。

关键词:银;等离激元效应;光电催化剂;析氢反应

中图分类号:TQ035

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)09-0156-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.09.028

Application of silver-based surface plasmon resonance effect in photoelectrocatalytic hydrogen evolution reaction

TIAN Yuan-yuan*, QI Cheng-nan, ZHANG Xing-ling, WANG Xin-li, SUN Xiao-hui

(Shanxi College of Technology, Shuozhou 036000, China)

Abstract: A self-supported electrode (Pt-Ag/Ti foil) for photoelectrocatalytic hydrogen evolution reaction is successfully fabricated on a titanium-sheet substrate through secondary ion sputtering method by utilizing silver as a surface plasmon resonance effect donor and the covered platinum as a cocatalyst. The microstructure, crystal structure and light absorption properties of the prepared electrode are characterized by means of scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffractometry (XRD), and UV-visible spectrophotometry. The photoelectrocatalytic performance of Ag/Ti foil electrode and Pt-Ag/Ti foil composite electrode are investigated in hydrogen evolution reaction. It is demonstrated that the surface plasmon resonance effect of silver can effectively drive the photoelectrocatalytic hydrogen evolution reaction, while platinum nanoparticle coverage accelerates the hydrogen evolution kinetic process at the electrode interface, and enhances the amplitude of photo-response current by 2.48 times.

Key words: silver; surface plasmon resonance effect; photoelectrocatalyst; hydrogen evolution reaction

2020年我国提出“2030年碳达峰、2060年碳中和”的双碳目标,旨在改善我国生态环境和破解能源危机。氢气因其燃烧热值高、产物无污染,成为传统化石能源的理想替代品之一^[1]。研究表明,全球约95%的氢气制备是通过化石能源重整而来^[2],该路径制备氢气的过程中伴随着大量的二氧化碳排放,被定义为“灰氢”产业^[3]。光电水解制氢技术是综合利用光能和电能使水裂解产生氢气的绿色高效制氢路径^[4]。高效催化剂的制备以及光电极的开发是推动光电水解制氢产业的关键性环节。众多研究者采用半导体基光催化材料作为光电极的光吸收层,通过采用能带工程^[5]、构造异质结^[6-7]、元素掺杂^[8-9]等方案致力于拓宽光吸收范围、提升光电转

换效率。然而,半导体基光催化材料的能带结构一方面使得光吸收范围受限^[10],另一方面导带价带之间较宽的禁带导致了其电导率降低^[11],限制了电极界面的析氢动力学过程,致使半导体基材料的光电催化析氢性能难以获得突破性提升。

近年来,具备等离激元效应的金属材料被广泛应用于表面增强拉曼检测技术^[12-14]、高效光催化析氢材料^[15-16]等领域的研究与应用。研究发现,等离激元金属材料受到相干波长的光照后会产生等离子体振荡,通过Landau阻尼效应非辐射衰减产生热电子-空穴对^[17],从而激发光催化反应的进行。严蕾^[18]基于含时密度泛函理论计算,证实了银链等离激元效应可有效驱动光催化水分解反应的进行。此

收稿日期:2024-07-29;修回日期:2025-03-12

基金项目:山西省基础研究计划资助项目(202203021222328);山西工学院科研启动经费项目(200101)

作者简介:田园园(1992-),男,博士,副教授,研究方向为新能源材料与器件电解水方向,通讯联系人,tyy20220418@163.com。

外,等离激元金属材料具备大的消光截面^[19],可以吸收大于自身物理尺寸半径的光源(又称“天线效应”)^[20]。等离激元金属材料纳米尺寸的变化与其所引发的等离子体振荡频率密切相关^[21],可通过人工设计材料的微纳形貌实现光催化剂吸光范围的可控调节。通过开发新一代的等离激元金属材料,有望进一步推动光电催化析氢反应性能的飞跃。

本文采用二次离子溅射法在金属钛片上成功地制备了银铂复合光电析氢电极材料(Pt-Ag/Ti foil)。通过分别调控不同靶材的离子溅射时长,优化了复合电极的制备工艺。对所制备的电极材料进行了晶体结构分析、微观形貌表征、紫外-可见光吸收光谱分析和光电催化水解性能的测试。以为光电催化制氢反应的研究提供新的借鉴。

1 材料与试剂

HCl、无水乙醇、 H_2SO_4 、KCl 采购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司;高纯氩气采购于液化空气(天津)有限公司;金属钛片(200 mm×100 mm×0.2 mm)、银靶材、铂靶材采购于中诺新材(北京)科技有限公司;去离子水通过纯水机(TTL-6B)自制获得。实验用全部药品均为购买后直接使用,未进行纯化处理。

2 实验方法

2.1 银铂复合光电析氢电极的制备

(1)金属钛基底的预处理:将金属钛片裁切为20 mm×40 mm的规则矩形,依次通过五洁粉、乙醇、去离子水进行清洗,随后置于鼓风干燥箱中备用。

(2)二次离子溅射法制备银铂复合电极:采用型号为GVC-2000离子溅射仪依次在金属钛基底上进行银纳米层以及铂纳米层的溅射,载气为高纯氩气。控制靶材与金属钛基底工作距离为25 mm,取用高纯银靶材,电流设定为5 mA,溅射时长设定为210 s,制备得到银电极,标记为Ag/Ti foil;随后,以Ag/Ti foil作为基底,将靶材更换为高纯铂靶材,溅射时长设定为30 s,其他条件相同,制备得到银铂复合电极,标记为Pt-Ag/Ti foil。

(3)离子溅射时长的优化:以高纯银作为离子溅射靶材在金属钛基底进行溅射,梯度设置溅射时长分别为30、90、150、210 s,制备得到Ag/Ti foil电极,分别标记为Ag_{30s}/Ti foil、Ag_{90s}/Ti foil、Ag_{150s}/Ti foil、Ag_{210s}/Ti foil;以Ag_{210s}/Ti foil作为基底,取用高纯铂为靶材,梯度设置溅射时长分别为30、90、150、

210 s,制备得到Pt-Ag/Ti foil,分别标记为Pt_{30s}-Ag/Ti foil、Pt_{90s}-Ag/Ti foil、Pt_{150s}-Ag/Ti foil、Pt_{210s}-Ag/Ti foil。

银铂复合电极的制备流程如图1所示。

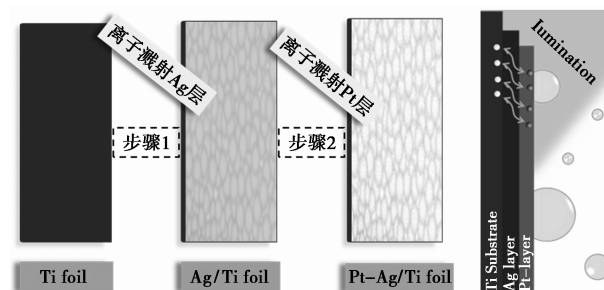


图1 银铂复合电极的制备流程图

2.2 电极的物相表征

分别采用型号为JSM-7800F的扫描电子显微镜(SEM)和型号Thermo ESCALAB 250的X射线光电子能谱仪(XPS)分析所制备电极的微观形貌、元素组成以及化学价态。电极的晶体结构采用型号为MiniFlex600的X射线衍射仪(XRD)进行分析,测试范围设定为 $20^\circ \sim 80^\circ$,扫描速度设定为 $10(^\circ)/\text{min}$ 。采用型号为紫外-可见分光光度计(UV-690)分析所制备电极的光吸收性能。

2.3 电极的光电催化性能分析

电极的光电催化析氢性能测试采用标准三电极体系进行测试: $0.5 \text{ mol/L } H_2SO_4$ 作为酸性电解液,型号为CHI 760E作为电化学工作站,分别以饱和甘汞电极、石墨碳棒和所制备的电极作为参比电极、对电极和工作电极。采用型号为CEL-HXF300的氙灯光源系统并配有AM1.5的滤光片作为模拟可见光。电极在有光无光环境下的计时电流测试的过电位设定为 -100 mV vs. RHE ,有光-无光时间间隔设定为30 s。电极的极化曲线测试的电压扫描速率设定为 10 mV/s 。电化学交流阻抗测试中,施加电位为 -100 mV vs. RHE ,交流电压的振幅为5 mV,测试频率范围设定为 $10^{-1} \sim 10^4 \text{ Hz}$ 。电极电化学活性比表面积的评价通过测试电极在非法拉第反应区间的双电层电容进行,电容测试区间设定为 $-0.05 \sim +0.05 \text{ V vs. RHE}$,扫描速率分别设定为60、80、100、120、150 mV/s。

3 结果与分析

3.1 形貌结构表征

通过高能离子分别轰击高纯银、铂金属片靶材,

使得靶材原子被剥离而沉降至导电基底上^[22],成功地制备了 Pt-Ag/Ti foil 复合电极。通过 SEM 分别对 Ag/Ti foil 和 Pt-Ag/Ti foil 电极的微观形貌进行分析,如图 2 所示。从图 2(a)、(b)中可以看出,经一次离子溅射后,在金属钛片表面上均匀地沉降了一层银纳米粒子;经二次离子溅射后,所制备的 Pt-Ag/Ti foil 复合电极表面仍由均匀沉降的纳米粒子构成[图 2(c)、(d)]。

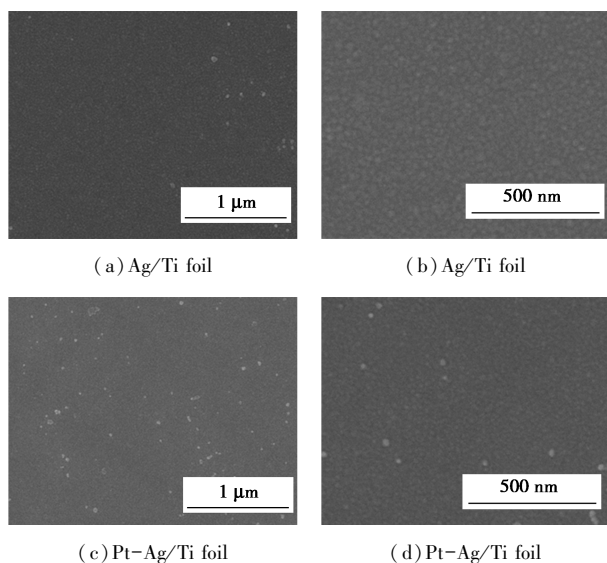


图 2 电极的 SEM 图

通过对 Pt-Ag/Ti foil 和 Ag/Ti foil 电极表面进行 XRD 和 XPS 表征可以进一步确定电极表面催化剂的晶体结构,如图 3 所示。图 3(a)是 Pt-Ag/Ti foil、Ag/Ti foil、Ti foil 的 XRD 衍射图像。经过对照 PDF 卡片可知,位于 40.12°、51.31°、70.23°、79.54° 和 83.04° 处的特征峰,分别归因于金属 Ti 的 (101)、(111)、(300)、(112) 和 (220) 晶面;位于 39.8°、46.23°、67.45° 处的特征峰,分别归于金属 Pt 的 (111)、(200) 和 (220) 晶面;位于 38.2°、44.4°、64.6° 处的特征峰,分别归于 Ag 的 (111)、(200) 和 (220) 晶面。对照电极的 XRD 图谱可知,经过一次离子溅射成功地在金属钛基底上制备得到 Ag/Ti foil 电极,经二次离子溅射成功地制备了 Pt-Ag/Ti foil 复合电极,且二次离子溅射后并不影响一次溅射沉降 Ag 纳米粒子的晶体结构。

通过 XPS 测试进一步分析了 Pt-Ag/Ti foil 复合电极表面催化剂中元素的化学状态。图 3(b)是银电极和银铂复合电极的 XPS 全谱。结果表明,复合电极表面主要包括了 Pt、Ag、C 元素。图 3(c)、(d)分别是 Ag 3d 和 Pt 4f 的高分辨 XPS 光谱图。如图 3(c)所示,在 368.5、374.5 eV 处的两个衍射

峰对应于 Ag 3d 轨道。此外,相较于一次离子溅射制备的 Ag/Ti foil 电极的 Ag 3d 轨道特征峰,二次离子溅射制备的 Pt-Ag/Ti foil 复合电极的 Ag 3d 轨道特征峰出现了约为 -0.15 eV 的偏移,这表明在经二次离子溅射制备的 Pt-Ag/Ti foil 复合电极表面中 Pt 和 Ag 纳米粒子之间存在着强烈的相互作用^[23],有利于两者之间的电子转移。在图 3(d)中,74.5、71.5 eV 处两个显著的峰分别对应于 Pt 4f 轨道。综合 SEM、XRD 以及 XPS 表征分析可知,经二次离子溅射后成功制备得到 Pt-Ag/Ti foil 复合自支撑电极。

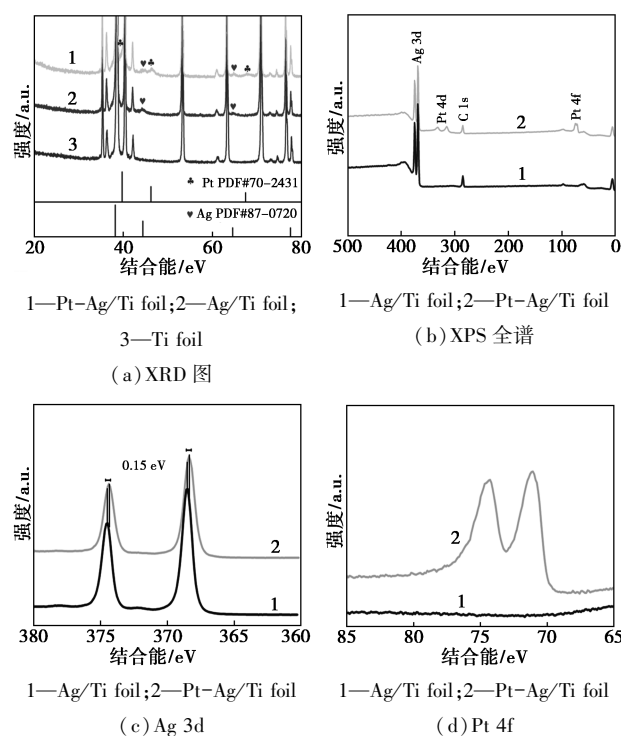


图 3 Pt-Ag/Ti foil、Ag/Ti foil、Ti foil 电极的 XRD 图及 XPS 图

3.2 电极的光吸收性能分析

电极的吸光范围是影响电极光电催化析氢性能的重要因素之一。通过对电极进行紫外-可见光吸收光谱测试是判断电极能否应用于光电催化析氢的常用表征方法。图 4 是一次离子溅射制备的 Ag/Ti

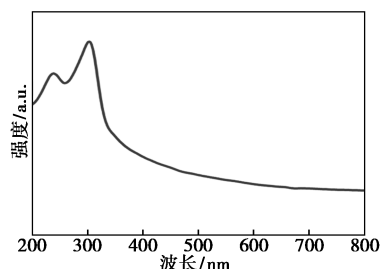


图 4 Ag/Ti foil 电极的紫外-可见光吸收光谱

Ti foil 电极的紫外-可见光吸收光谱。由图 4 可知, 500 nm 处开始出现显著的吸收峰, 这归因于 Ag 纳米粒子的等离子激元效应导致的入射光波与金属表面粒子波动的相干振荡^[24], 从而使电极展现出良好的光吸收现象。

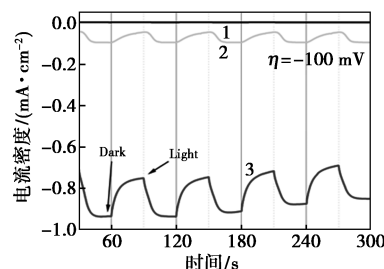
3.3 电极的光电催化析氢性能分析

通过测试所制备电极在恒定电位下有无光环境中的光响应电流密度, 进一步探究银的等离子激元效应助推光电催化析氢作用。如图 5(a) 所示, 在 -100 mV 过电位下, Ti foil 基底并未展现出显著的光响应电流波动。如图 5(b) 所示, 经一次溅射制备的 Ag/Ti foil 电极的光响应电流波动值达到 $55.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; 为了进一步增强银的等离子激元效应产生的光电催化性能, 通过二次离子溅射所制备的 Pt-Ag/Ti foil 复合电极在相同的测试环境下光响应电流波动值增强了 2.48 倍, 达到 $192.12 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。

为进一步验证银的等离子激元效应可有效应用于光电催化析氢反应, 并提出性能提升机理, 对 Ti foil、Ag/Ti foil 和 Pt-Ag/Ti foil 电极进行了极化曲线测试, 如图 5(c) 所示。其中 Pt foil 电极作为参照标准, 在相同测试环境下 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 对应的过电位为 -58 mV, Pt-Ag/Ti foil 复合电极为 -181 mV, 远优于 Ag/Ti foil 电极 (-400 mV)。研究表明, 在光电水解析氢反应中, 电极的电化学活性比表面积对电动力学过程起着至关重要的作用。通过对电极进行循环伏安测试推导其电极界面双电层电容值, 用以分析电极光电性能提升机理。如图 5(d) 所示, Ag/Ti foil 和 Pt-Ag/Ti foil 电极的双电层电容值分别为 0.426 、 $0.669 \text{ mF}/\text{cm}^2$ 。图 5(e) 是电极的交流阻抗测试, 半圆的直径表示电极界面处的电荷转移电阻。

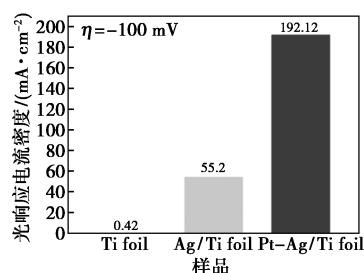
综上, 通过对 Ag/Ti foil 电极进行光吸收和光电催化析氢性能测试, 结果表明 Ag 纳米粒子因等离子激元效应而产生的光吸收性能可被应用于光电催化析氢反应。然而单纯的 Ag 纳米粒子的光电析氢性能较差, 这是因为 Ag 纳米粒子虽然可通过等离子激元效应吸收相应光波的能量产生热电子和空穴, 但其缺乏有效的析氢活性位点致使在析氢三相反应界面的电动力学过程受阻, 从而使得热电子难以导出而在 Ag 纳米粒子内部再次复合; 通过对银电极进行二次离子溅射引入具有高析氢活性的 Pt 纳米粒子, 大大加快了三相界面处的析氢动力学过程, 使得 Ag 纳米粒子产生的热电子快速导出, 发生光

电催化析氢反应[图 5(f)], 以此实现等离子激元效应驱动的光电催化析氢性能提升。

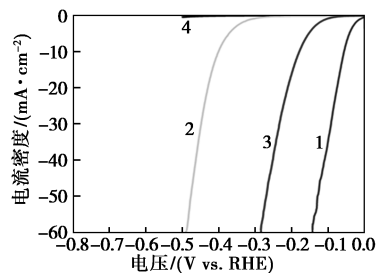


1—Ti foil; 2—Ag/Ti foil; 3—Pt-Ag/Ti foil

(a) 在明暗场环境下 -100 mV 过电位的计时电流曲线图

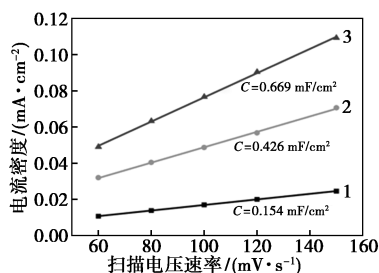


(b) 180~210 s 之间与 (a) 相应的光响应电流波动值



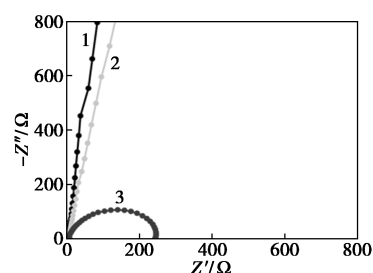
1—Pt foil; 2—Ag/Ti foil; 3—Pt-Ag/Ti foil; 4—Ti foil

(c) 极化曲线测试图



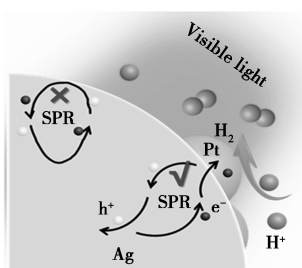
1—Ti foil; 2—Ag/Ti foil; 3—Pt-Ag/Ti foil

(d) 估算的双电层电容



1—Ti foil; 2—Ag/Ti foil; 3—Pt-Ag/Ti foil

(e) 交流阻抗图



(f) 光电催化性能提升机理示意图

图 5 Ti foil、Ag/Ti foil 和 Pt-Ag/Ti foil 电极析氢性能

4 结论

本文采用二次离子溅射法成功在金属钛基底上制备了银铂复合光电析氢电极 Pt-Ag/Ti foil。实验结果表明,经一次离子溅射所制备的银电极展现出一定的光电催化析氢性能,并且通过二次离子溅射负载铂纳米粒子加速了电极界面的析氢动力学过程,使得等离激元效应产生的热电子快速导出,从而实现光电催化析氢性能的提升。这种采用等离激元金属材料取代半导体基光催化剂的研究,对进一步提升光电催化析氢反应性能的发展有着重要意义。

参考文献

- [1] Zhou K X, Huang J H, Li X D, *et al.* Decoupled water electrolysis: Flexible strategy for pure hydrogen production with small voltage inputs [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2024, 94(7): 340-356.
- [2] 李治学. CuNb₂O₆ 光电极的制备及其光电催化性能的研究 [D]. 济南: 齐鲁工业大学, 2024.
- [3] Meng T, Joseph A A, Ellen B S, *et al.* Review-engineering challenges in green hydrogen production systems [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2022, 169: 054503-054512.
- [4] Fu W S, Zhang Y, Zhang X, *et al.* Progress in promising semiconductor materials for efficient photoelectrocatalytic hydrogen production [J]. *Molecules*, 2024, 29: 289-313.
- [5] Wang Y, Yang X, Feng J, *et al.* Nanostructuring and band engineering boosting thermoelectric performance of Bi-Sb-Te alloys via CsBr doping [J]. *Science China Materials*, 2023, 66(10): 3991-4000.
- [6] Wang Y X, Yu N C, Xing M F, *et al.* Photoelectrocatalysis degradation of *p*-aminophenol using PbO₂-TiO₂ heterojunction electrode: Catalytic, theoretical calculating and mechanism [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12: 113304-113316.
- [7] Takahiro O, Kazuma I, Kosuke T, *et al.* Photocatalytic hydrogenation of acetophenone over Pd-TiO₂ using saccharides as hydrogen sources [J]. *Catalysis Science and Technology*, 2024, 14: 2139-2146.
- [8] Cao S H, Qu J R, Zhao Y Q, *et al.* Visible-light-driven photocatalysis degradation of antibiotic pollutants by La-doped CeO₂ nanorods: Synergy of La doping and oxygen vacancy [J]. *Rare Metals*, 2024, 43(7): 3134-3145.
- [9] 田园园, 王朋涛, 苗艳艳, 等. 铈改性二硫化钼自支撑电极的制备及其光电催化析氢性能 [J]. *河南师范大学学报(自然科学版)*, 2024, 52(5): 59-67.
- [10] Peng Z H, Ai M H, Wang S B. ZnO quantum dots decorated TiO₂ nanorod p-n heterojunction for efficient photoelectrocatalysis [J]. *Chemical Engineering Science*, 2023, 282: 119260-119269.
- [11] Tian Y Y, Li F, Song Y, *et al.* Molybdenum nitride as a metallic photoelectrocatalyst for hydrogen evolution reaction via introduction of electron traps to improve the separation efficiency of photogenerated carriers [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47: 10573-10582.
- [12] Wang X Y, Chen C, Geoffrey I N, *et al.* Ultrasensitive SERS aptasensor using Au@Ag bimetallic nanorod SERS tags for the selective detection of amantadine in foods [J]. *Food Chemistry*, 2024, 453: 139665-139674.
- [13] Wang M Y, Yan Y Z, Zhao C, *et al.* Laser parallel nanofabrication of dual-Au-nanoholes on microsphere-lens-array for polarization-dependent SERS [J]. *Advanced Materials Technologies*, 2024, 9(12): 230224-230234.
- [14] Zheng X L, Ye Z W, Akmal Z, *et al.* Recent progress in SERS monitoring of photocatalytic reactions [J]. *Chemical Society Reviews*, 2024, 53: 656-684.
- [15] Ma Y Y, Liu X Y, Xu Y J, *et al.* Surface plasmon resonance (SPR)-triggered polarization of BaTiO₃ surface on Ag nanocubes improves photocatalysis [J]. *ChemPhotoChem*, 2024, 8(2): 2-6.
- [16] Tong F X, Liang X Z, Bao X L, *et al.* Photocatalysis on hybrid plasmonic nanomaterials: From catalytic mechanism study at single-particle level to materials design [J]. *ACS Catalysis*, 2014, 14: 11425-11446.
- [17] Li X G, Xiao D, Zhang Z Y. Landau damping of quantum plasmons in metal nanostructures [J]. *New Journal of Physics*, 2013, 15: 023011-023026.
- [18] 严蕾. 等离激元诱导光催化反应的微观机制 [D]. 北京: 中国科学院大学, 2017.
- [19] Ming T, Chen H J, Jiang R B, *et al.* Plasmon-controlled fluorescence: Beyond the intensity enhancement [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2012, 32: 191-202.
- [20] Li K F, Yin Z Y, Li S G, *et al.* Experimental study on ultra-high sensitivity gold-based SPR sensor for refractive index and temperature measurement [J]. *Photonics and Nanostructures-Fundamentals and Applications* 2024, 60: 101262-101268.
- [21] Wang C, Zhao X P, Xu Q Y, *et al.* Importance of hot spots in gold nanostructures on direct plasmon-enhanced electrochemistry [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2018, 1: 5805-5811.
- [22] 万文琼. 浅谈 ZnO 薄膜的制备方法及其表征 [J]. *景德镇高专学报*, 2013, 28(6): 18-19.
- [23] Yan X D, Tian L H, Atkins S, *et al.* Converting CoMoO₄ into CoO/MoO_x for overall water splitting by hydrogenation [J]. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2016, 4: 3743-3749.
- [24] Yang X Z, Yu H, Guo X, *et al.* Plasmon-exciton coupling of monolayer MoS₂-Ag nanoparticles hybrids for surface catalytic reaction [J]. *Materials Today Energy*, 2017, 5: 72-78. ■