

Ag/HNb₃O₈纳米片的合成及其光催化性能

李欣欣, 李鑫月, 邓磊, 杨新丽

河南工业大学化学化工学院, 河南 郑州

收稿日期: 2023年3月22日; 录用日期: 2023年5月15日; 发布日期: 2023年5月23日

摘要

以商业NbCl₅为铌源, 通过水热法合成HNb₃O₈纳米片, 然后分别采用光沉积和浸渍的方法制备了Ag/HNb₃O₈-pp (光沉积)和Ag/HNb₃O₈ (浸渍方法)光催化剂, 对合成的两种催化剂进行了详细的表征, 并研究其光催化析氢活性。XRD、FT-IR、SEM和TEM的表征结果说明我们成功合成了负载Ag的HNb₃O₈纳米片催化剂。UV-vis-NIR分析了各催化剂的能带结构。结果表明: 由于Ag的引入, Ag/HNb₃O₈催化剂表现出了较强的LSPR效应, 对可见光和近红外光的吸收得到了增强。光催化测试的结果与表征结果一致, 浸渍方法制备的Ag/HNb₃O₈表现出了较强的析氢速率(889.7 μmol·g⁻¹·h⁻¹), 是纯HNb₃O₈的31.3倍(28.4 μmol·g⁻¹·h⁻¹)。

关键词

HNb₃O₈纳米片, Ag, 光催化, 氢气

Synthesis of Ag/HNb₃O₈ Nanosheets and Its Photocatalytic Performance

Xinxin Li, Xinyue Li, Lei Deng, Xinli Yang

School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou Henan

Received: Mar. 22nd, 2023; accepted: May 15th, 2023; published: May 23rd, 2023

Abstract

HNb₃O₈ nanosheets composites were synthesized by a one-step hydrothermal method using commercial NbCl₅ as niobium source. Ag/HNb₃O₈-PP and Ag/HNb₃O₈ photocatalysts were prepared by means of photo-deposition and dipping with a certain proportion of Ag on HNb₃O₈ nanosheets. Besides, the results of XRD, FT-IR, SEM and TEM show that the Ag loaded HNb₃O₈ nanosheets were successfully synthesized. The band structures of photocatalyst were determined by UV-vis-NIR. Because of loading Ag atom, the more absorption might be associated with LSPR. The photocata-

lytic tests are consistent with the characterization. The optimal Ag/HNb₃O₈ displays the highest hydrogen evolution rate (889.7 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$), which is 31.3 times of that for pure HNb₃O₈ (28.4 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$).

Keywords

HNb₃O₈ Nanosheets, Ag, Photocatalysis, Hydrogen

Copyright © 2023 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. 引言

金属氧化物半导体由于其优异的化学稳定性、较高的丰富度和低廉的成本, 已被广泛地应用于太阳能光催化制氢[1] [2] [3]。然而, 大多数金属氧化物由于其较宽的能带结构, 并不利于光催化制氢。这是因为较宽的能带结构限制了催化剂对可见光的吸收, 而仅能吸收的紫外光谱区域的能量只占所有太阳光能量的 3%~5%, 其它绝大多数光能都无法参与光催化反应[4]。为了提高金属氧化物半导体对可见光的吸收, 提高其光催化反应活性, 在金属氧化物上负载贵金属, 使其具有局域表面等离激元效应(LSPR), 是提高光催化反应效率的有效方法之一[5] [6] [7] [8]。

最近, Ho [9]等报道了负载 Pd 的超薄 D-HNb₃O₈ 纳米片材料展现出了优异的光催化析氢活性。Ag 作为一种常见的贵金属, 同样具备 LSPR 效应[10]。受此启发, 本文采用水热法制备了 HNb₃O₈ 纳米片, 然后通过光沉积和浸渍的方法在 HNb₃O₈ 纳米片负载了一定含量的 Ag。负载 Ag 的 HNb₃O₈ 纳米片的能带结构和 LSPR 可以通过改变负载 Ag 的方式和改变 Ag 的比例来调节。此外, 本文还研究了负载 Ag 的 HNb₃O₈ 纳米片在不同波长范围的光照射区域下的光催化活性, 实验结果显示, 可见 - 近红外光照射提高了其光催化效率, 这是由于光热效应促进了紫外光诱导的光催化活性。

2. 实验部分

2.1. 试剂和仪器

五氯化铌(NbCl₅)、四甲基氢氧化铵(25%水溶液)、硝酸银、丙酮、无水乙醇和甲醇均为 AR 分析纯, 实验过程中均直接使用, 无需纯化处理。

本实验所用仪器如表 1 所示。

Table 1. Experimental instruments

表 1. 实验仪器

仪器名称	型号	生产商
傅立叶红外光谱分析仪	VERTEX 70V	德国布鲁克公司
电化学工作站	CHI660E	上海辰华仪器有限公司
光致发光光谱仪	PLSP980	英国爱丁堡仪器公司
X 射线粉末衍射仪	Rigaku D/max-RB	日本理学公司
扫描电子显微镜	JSM-7001F	日本电子株式会社
紫外可见近红外光谱仪	UV-3600	日本岛津公司

2.2. 催化剂制备及活性测试

HNb_3O_8 纳米片的合成如示意图 1 所示:

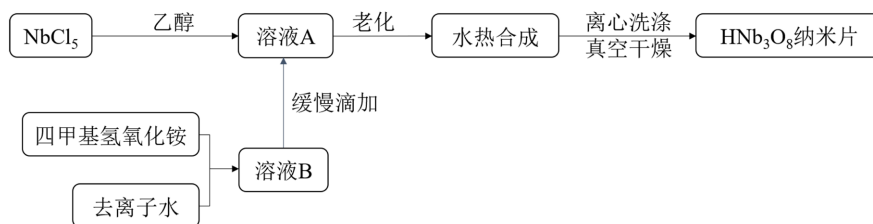


Figure 1. Schematic illustration of HNb_3O_8 nanosheets synthesis
图 1. HNb_3O_8 纳米片合成示意图

$\text{Ag}/\text{HNb}_3\text{O}_8\text{-pp}$ 纳米片光催化剂的合成如示意图 2 所示:



Figure 2. Schematic illustration of $\text{Ag}/\text{HNb}_3\text{O}_8\text{-pp}$ nanosheets photocatalyst synthesis
图 2. $\text{Ag}/\text{HNb}_3\text{O}_8\text{-pp}$ 纳米片光催化剂合成示意图

$\text{Ag}/\text{HNb}_3\text{O}_8\text{-DA}$ 纳米片光催化剂的合成如示意图 3 所示:

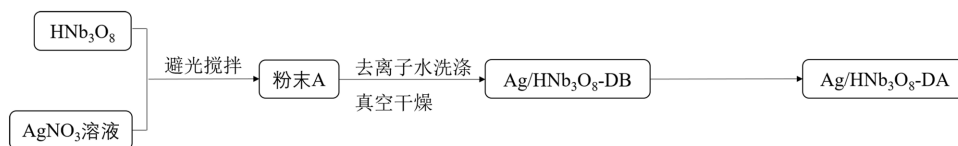


Figure 3. Schematic illustration of $\text{Ag}/\text{HNb}_3\text{O}_8\text{-DA}$ nanosheets photocatalyst synthesis
图 3. $\text{Ag}/\text{HNb}_3\text{O}_8\text{-DA}$ 纳米片光催化剂合成示意图

光催化活性测试: 将 20 mg 催化剂分散在体积分数为 20% 的甲醇水溶液中, 超声 10 分钟使其高分散, 将石英管密封完好, 氩气鼓泡 30 min, 确保反应体系内处于厌氧环境。用平行光照射石英管, 用注射器抽取 0.4 mL 气体。最后, 以氩气为载气, 用配备热导检测器(TCD)的气相色谱仪, 每隔一小时检测氢气的量。

3. 实验结果与讨论

3.1. 催化剂表征

图 4 是纯 HNb_3O_8 纳米片和负载 Ag 的 HNb_3O_8 纳米片催化剂的 XRD 图谱。纯 HNb_3O_8 纳米片在 2θ 角为 7.30、14.14、17.60、23.22、25.54、27.06、30.60、35.76 和 46.70° 显示出了特征衍射峰, 说明所合成的材料具有良好的结晶度, 并且与 Chen 报道的 HNb_3O_8 纳米片的 XRD 特征衍射峰一致[11]。 HNb_3O_8 纳米片的主要衍射峰类似于层状 $\text{H}_3\text{ONb}_3\text{O}_8$ (JCPDS NO.44-0672) 和块状 HNb_3O_8 (JCPDS NO.37-0833) 的衍射峰。与 $\text{H}_3\text{ONb}_3\text{O}_8$ 相比, 我们所合成材料的(020)晶面所对应的衍射峰从 $2\theta = 7.87^\circ$ 偏移到了 $2\theta = 7.30^\circ$

处。由布拉格方程可知, 所合成的材料比块状 HNb_3O_8 具有更大的层间距, 说明我们合成的材料具有片状结构。负载 Ag 后, 可以观察到衍射峰强度都有所降低, 这表明结晶度有所下降。采用光沉积法制备的不同 Ag 负载量的 $\text{Ag}/\text{HNb}_3\text{O}_8$ -pp 纳米片与纯 HNb_3O_8 纳米片的 XRD 衍射峰位置一致, 没有检测到新的衍射峰, 这是 Ag 负载量过少引起的。浸渍得到的 $\text{Ag}-\text{HNb}_3\text{O}_8$ 反应前后的 XRD 图谱并不相同, $\text{Ag}-\text{HNb}_3\text{O}_8$ -DB 并没有检测到新的衍射峰, $\text{Ag}-\text{HNb}_3\text{O}_8$ -DA 在 $2\theta = 37.33^\circ$ 检测到新的衍射峰, 且该衍射峰的位置对应 $\text{Ag}(0)$ 的 (111) 晶面, 这表明 $\text{Ag}-\text{HNb}_3\text{O}_8$ -DB 经过一次反应后, 催化剂中的 $\text{Ag}(\text{I})$ 被还原成 $\text{Ag}(0)$, $\text{Ag}(0)$ 是在催化反应过程中形成的。

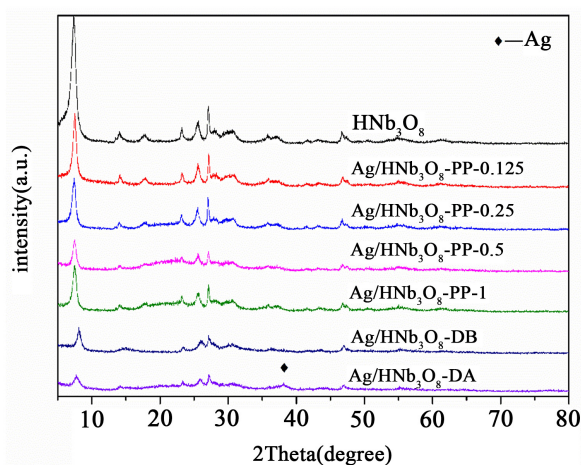


Figure 4. XRD patterns of various samples

图 4. 不同样品的 XRD 图谱

用傅里叶变换红外技术 (FT-IR) 对 HNb_3O_8 纳米片和负载 Ag 的 HNb_3O_8 纳米片进行了表征, 以获得催化剂的结构信息。如图 5 所示, 在 $400\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 范围内的红外吸收峰对应 Nb_3O_8 的骨架振动。在 948 、 917 、 881 cm^{-1} 处的红外吸收峰归因于 HNb_3O_8 中 $\text{Nb}=\text{O}$ 键的伸缩振动 [12] [13]。 680 、 634 、 566 、 529 cm^{-1} 的红外吸收峰归属于共角的 NbO_6 八面体的伸缩振动。 469 cm^{-1} 处的红外吸收峰对应于 NbO_6 的弯曲振动峰; 421 cm^{-1} 处的弱吸收峰则属于 NbO_6 的振动模式 [12]。无论是光沉积方法还是浸渍方法制备的样品, 其红外吸收峰都没有发生改变。

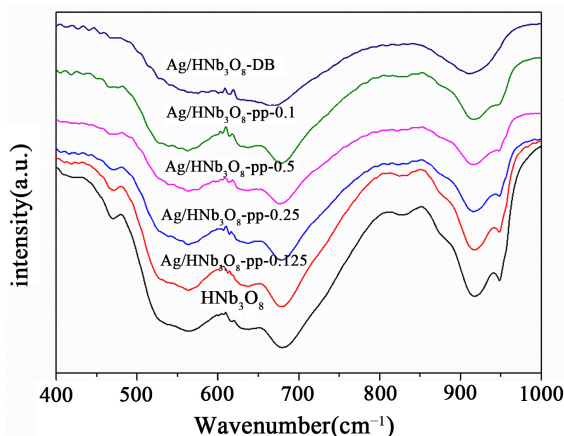


Figure 5. FT-IR spectra of various samples

图 5. 不同样品的红外光谱图谱

为了观察制备样品的形貌特征,对纯 HNb_3O_8 纳米片和负载 Ag 的 HNb_3O_8 纳米片样品进行了扫描电镜表征,结果如图 6 所示。从图中可以看出,我们合成的各种材料均由交错的二维纳米片组成,呈现出直径为 1~4 μm 的微米花形态。并且,无论是采用光沉积方法还是浸渍方法制备的催化剂,在负载 Ag 前后催化剂的形貌基本没有变化。从 $\text{Ag}/\text{HNb}_3\text{O}_8\text{-DA}$ 的元素扫描图可以看出:Ag、Nb 和 O 元素均匀分布在微米花中。

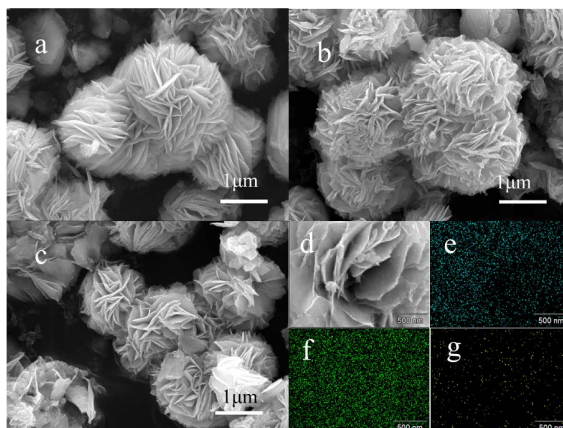


Figure 6. SEM images of HNb_3O_8 (a); $\text{Ag}/\text{HNb}_3\text{O}_8\text{-pp-1}$ (b) and $\text{Ag}/\text{HNb}_3\text{O}_8\text{-DA}$ (c, d); EDS elemental mapping of $\text{Ag}/\text{HNb}_3\text{O}_8\text{-DA}$ (e, f, g)

图 6. 样品 HNb_3O_8 (a); $\text{Ag}/\text{HNb}_3\text{O}_8\text{-pp-1}$ (b); $\text{Ag}/\text{HNb}_3\text{O}_8\text{-DA}$ (c, d) 的 SEM 图; $\text{Ag}/\text{HNb}_3\text{O}_8\text{-DA}$ 的 EDS 图(e, f, g)

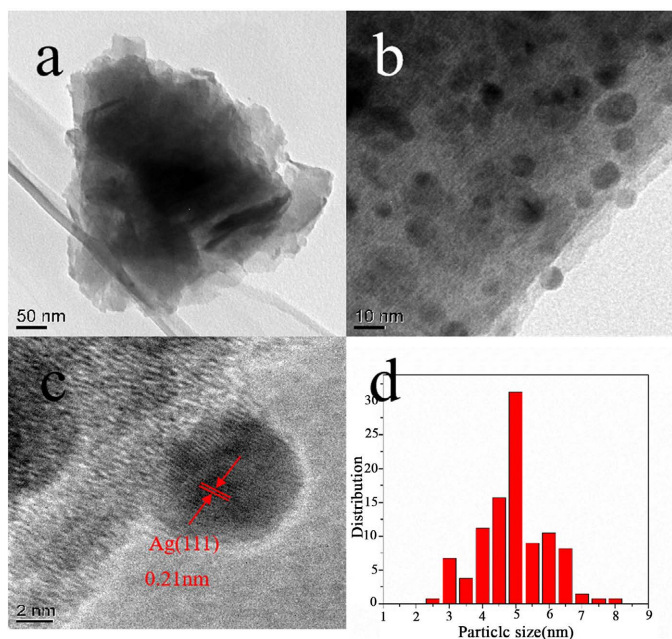


Figure 7. TEM (a, b) and HRTEM (c) images of $\text{Ag}/\text{HNb}_3\text{O}_8\text{-DA}$ and (d) particle size distribution histogram of $\text{Ag}/\text{HNb}_3\text{O}_8\text{-DA}$

图 7. $\text{Ag}/\text{HNb}_3\text{O}_8\text{-DA}$ 的透射电镜图(a, b); $\text{Ag}/\text{HNb}_3\text{O}_8\text{-DA}$ 的高分辨透射电镜图(c), (d) Ag 的粒径分布图

为了进一步研究催化剂的形貌特征和微观结构,对 $\text{Ag}/\text{HNb}_3\text{O}_8\text{-DA}$ 催化剂进行了透射电镜表征(图 7)。催化剂的 TEM 图像(图 7(a))显示 $\text{Ag}/\text{HNb}_3\text{O}_8\text{-DA}$ 的形貌是一层层的纳米片,这与 SEM 表征结果一致。从图 7(b)可以看出,一些小颗粒分布在一层层的 HNb_3O_8 纳米片上。其高分辨透射电镜表明这些颗粒的晶

面间距为 0.21 nm (图 7(c)), 对应 Ag(0) 的(111) 晶面, 由此得出这些颗粒是负载在 HNb_3O_8 纳米片上的 Ag(0), XRD 的表征结果也证明了同样的结果。对 Ag(0) 的粒径大小进行了统计, 图 7(d) 是 Ag(0) 的粒径分布图。统计结果显示, Ag(0) 的粒径大小在 2.5~8 nm 范围内, 绝大多数 Ag(0) 的粒径为 5 nm。

为了研究催化剂对光的吸收能力, 对 HNb_3O_8 、Ag/ HNb_3O_8 -DB、Ag/ HNb_3O_8 -DA 和 Ag/ HNb_3O_8 -PP-1 样品进行了紫外-可见近红外吸收光谱测试(UV-vis-NIR)。如图 8(a) 所示, 纯 HNb_3O_8 纳米片在可见光区和近红外光区几乎没有吸收。Ag/ HNb_3O_8 -PP-1 催化剂在可见光区有明显的吸收峰, 且在近红外光区的吸收能力也有所增强。Ag/ HNb_3O_8 -DB 与 Ag/ HNb_3O_8 -DA 有明显区别, 未参与光催化析氢测试的催化剂 Ag/ HNb_3O_8 -DB 在可见光区和近红外光区几乎没有吸收, 与纯 HNb_3O_8 纳米片对光的吸收能力基本一致; 而经过析氢测试的催化剂 Ag/ HNb_3O_8 -DA 在可见光区检测到明显的吸收峰, 近红外光区吸收能力也有明显增强。这可能归因于简单的浸渍无法使 Ag(I) 还原成 Ag(0), 而在光催化制氢过程中, Ag(0) 才逐渐形成, 与 XRD 表征结果一致; 由于 Ag/ HNb_3O_8 的表面等离子体效应, Ag/ HNb_3O_8 -DB 和 Ag/ HNb_3O_8 -PP-1 在可见光区都产生了新的吸收峰, 表明负载 Ag 对催化剂的能带结构产生了影响。

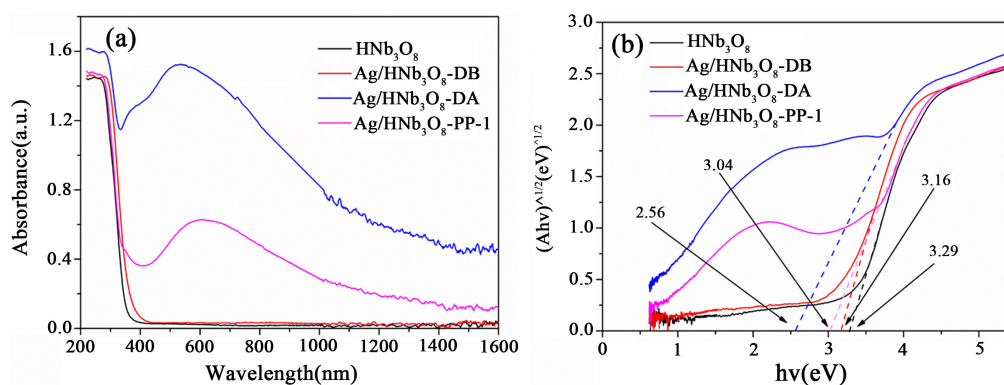


Figure 8. UV-vis-NIR spectra and Tauc plots of various samples
图 8. 不同样品的紫外-可见近红外光谱和 Tauc 曲线图

合适的禁带宽度 E_{bg} 对催化剂的光催化活性有重要影响, 它能决定入射光的截止波长。为了进一步探究催化剂禁带宽度对水裂解析氢的性能的影响, 我们采用 Tauc 方法得到各催化剂的禁带宽度, 如图 8(b) 所示。 HNb_3O_8 、Ag/ HNb_3O_8 -DB、Ag/ HNb_3O_8 -DA 和 Ag/ HNb_3O_8 -PP-1 的禁带宽度分别为 3.29、3.16、2.56 和 3.04 eV。水裂解反应需克服最小值为 $237 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的吉布斯自由能, 等于 1.23 eV 势垒[14]。但是考虑到 0.3~0.4 eV 的内能损耗和 0.4~0.6 eV 的过电位要求, 半导体的带隙必须大于 1.8 eV [15]。此外, 吸收可见光能量的禁带宽度应小于 3.2 eV。因此, 用于水裂解的光催化剂的禁带宽度 E_{bg} 建议在 1.8~3.2 eV 之间。由各催化剂的禁带宽度可知, 除纯 HNb_3O_8 纳米片外, 其它催化剂的禁带宽度均在 1.8~3.2 eV 之间, 因此负载 Ag 的 HNb_3O_8 纳米片对水裂解析氢反应表现出更好的光催化性能, 并且 Ag/ HNb_3O_8 -DA 的禁带宽度最小, 其光催化性能最好。

光催化剂的瞬态光电流响应与光生载流子的复合率密切相关。催化剂在一定波长的光的激发下, 产生光生载流子, 光生电子迁移过程中会产生光电流。因此, 光电流越大, 说明光生电子和空穴越难复合。图 9 为 HNb_3O_8 、Ag/ HNb_3O_8 -DA 和 Ag/ HNb_3O_8 -pp 光催化剂在 Xe 灯照射下的瞬态光电流响应(PC)测试结果。当开灯或关灯时, 所有样品都表现出良好的 PC 再现性。采用光沉积法负载 Ag 的光催化剂的光电流强度随着 Ag 负载量增多而增强, Ag/ HNb_3O_8 -pp-1 材料表现出最高的 PC 强度; 采用浸渍法负载 Ag 的催化剂 Ag/ HNb_3O_8 -DA 表现了更高的 PC 强度。这表明负载 Ag(0) 提高了光催化剂的电子-空穴对的分离能力[16] [17]。这与紫外-可见近红外光谱和光催化性能测试结果一致。

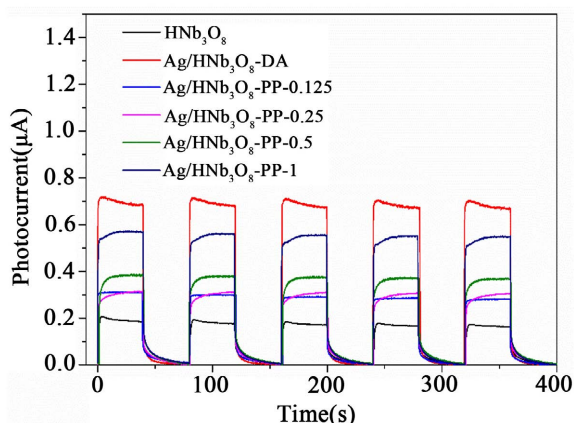


Figure 9. PC spectra of various samples
图 9. 不同催化剂的瞬态光电流曲线图

光致发光光谱(PL)可以反映光催化剂中光生电子-空穴对的分离复合情况。因此,在激发波长为 310 nm 的条件下,对各催化剂进行了光致发光光谱(PL)测试。当催化剂受到一定波长的光激发后,基态电子吸收能量从低能级向高能级转移,并产生电子-空穴对。由于激发态电子不稳定,它们可以重新复合而发生荧光,这个过程会产生荧光发射峰。如图 10 所示, HNb_3O_8 纳米片在波长为 456 nm 处产生最强的荧光发射峰,而其它负载 Ag 的催化剂也在此处产生最强的峰,但其荧光强度均有所下降,其中 $\text{Ag}/\text{HNb}_3\text{O}_8\text{-DA}$ 催化剂的荧光发射峰最低。不同的荧光强度表示不同的电子-空穴复合程度。当荧光强度较高时,表明激发态电子经衰变回到基态的数量较大,表明电子复合速率较高。相反,随着荧光强度下降,表明催化剂的光生电子-空穴对的复合受到一定程度的抑制[18],这个过程中,光生电子将移动到催化剂的表面。其形成原因可能是 Ag 的负载支持更多的活性位点,提高了催化剂的光生电子-空穴对的分离能力与电荷转移效率。这与光催化性能测试结果一致。

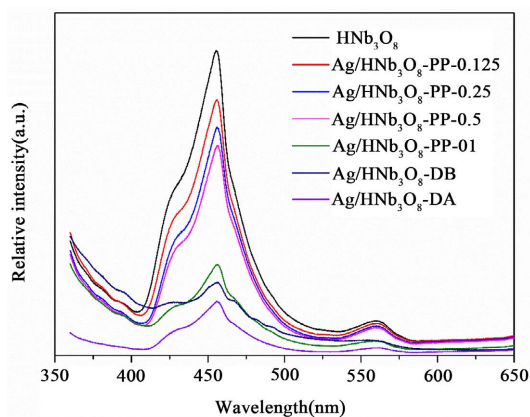


Figure 10. PL spectra of various samples
图 10. 不同催化剂的光致发光光谱图

3.2. 催化剂的催化性能

为了探究各催化剂的催化析氢活性,我们测试了各催化剂在不同波长范围的光照射下的光催化析氢活性。图 11(a)是各催化剂在紫外可见光($300 \text{ nm} < \lambda < 780 \text{ nm}$)照射下的析氢量($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)随时间(h)变化曲线。显然光沉积法制备的催化剂的光催化析氢活性随着 Ag 的增加而增强,当负载 Ag 的含量为 1%时,

催化剂活性最高。这可能是 Ag(0)具有 LSPR 效应, 较多的 Ag(0)为光催化水裂解制氢反应提供了更多的反应活性位点, 从而提高了光催化反应速率。用浸渍法制备的催化剂 Ag/HNb₃O₈ 则表现出了更高的催化活性, 由前面表征结果可知, Ag/HNb₃O₈ 具有更强的 LSPR 效应, 对可见 - 近红外光的吸收更强, 因此表现出了更强的光催化活性。并且, 析氢量随时间线性增加, 这表明每小时氢气的生成都是均等的, 且析氢速率相对稳定。

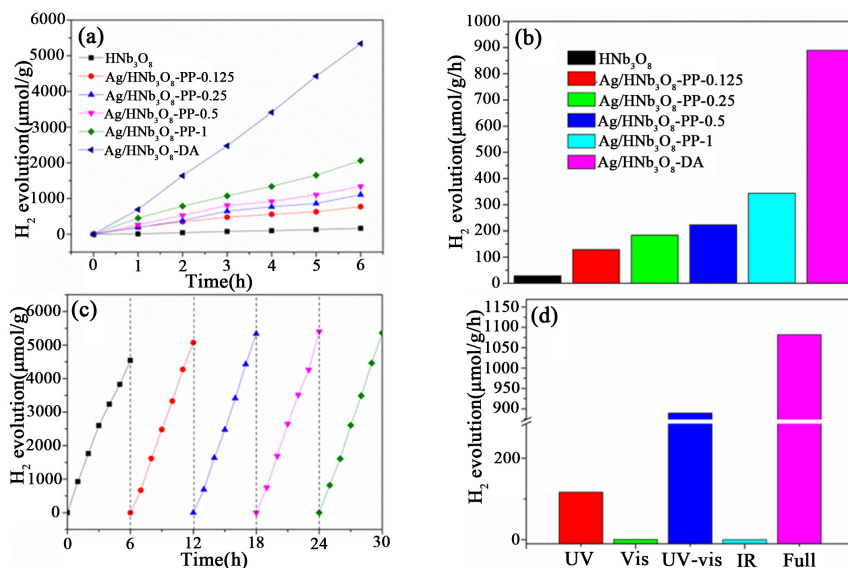


Figure 11. (a, b) Photocatalytic activity for hydrogen generation over various catalysts under UV-vis light; (c) Cycling measurement of Ag/HNb₃O₈-DA under UV-vis light; (d) Photocatalytic activity for hydrogen generation over Ag/HNb₃O₈-DA under different light

图 11. (a, b) 紫外可见光照射下, 各催化剂的析氢活性; (c) 在紫外可见光照射下, Ag/HNb₃O₈ 的光催化析氢的循环稳定性; (d) 不同光源照射下 Ag/HNb₃O₈-DA 的光催化析氢活性

为了探究各催化剂析氢速率的关系, 我们测量了各催化剂每小时的析氢量, 如图 11(b)所示。HNb₃O₈ 的析氢量为 28.4 μmol·g⁻¹·h⁻¹; Ag/HNb₃O₈-pp 的析氢量随着 Ag 含量的增加而增大, 其中 Ag/HNb₃O₈-pp-1 的析氢量最大, 达到 343.8 μmol·g⁻¹·h⁻¹, 是 HNb₃O₈ 的 12.4 倍; Ag/HNb₃O₈-DAAg/HNb₃O₈-DA 的析氢量为 889.7 μmol·g⁻¹·h⁻¹, 是 HNb₃O₈ 的 31.3 倍。这表明 Ag 具有较强的 LSPR 效应, 该结果与催化剂的紫外可见近红外光谱表征结果一致。

图 11(c)是在紫外可见光(300 nm < λ < 780 nm)照射下 Ag/HNb₃O₈ 的循环稳定性测试结果。具体方法如下, 反应时间 6 小时, 每隔 1 小时测一次析氢量, 反应后将催化剂用去离子水洗 5 次, 收集样品, 重复上述步骤 5 次。图可以看出, 连续的 5 次析氢测试中, 催化剂的析氢活性没有明显差异, 说明制备的催化剂具较好的化学稳定性。在第 1 次析氢实验中, 析氢量相对较低, 第 2~5 次析氢实验中的析氢量略高于第 1 次析氢实验中的析氢量。这可能由于第一次光催化析氢测试时, Ag/HNb₃O₈-DB 催化剂上吸附的大部分为 Ag(I)而 Ag(0)的含量很低, 催化剂经过一次光催化反应后, Ag(0)的含量增加, 使得 Ag/HNb₃O₈ 催化剂在 2~5 次析氢反应中表现出更好的光催化活性, 这与我们的 XRD 图谱和紫外 - 可见 - 近红外光谱的表征结果一致。

为了进一步探究 Ag/HNb₃O₈-DA 催化析氢活性, 我们采用不同波长范围的光照射反应溶液进行了光催化析氢实验(图 11(d))。仅在紫外光(300 nm < λ < 400 nm)照射下, HNb₃O₈-DA 的析氢速率为 116.9 μmol·g⁻¹·h⁻¹。在紫外 - 可见光(300 nm < λ < 780 nm)照射下, Ag/HNb₃O₈-DA 的析氢速率为 889.7 μmol·g⁻¹·h⁻¹,

约为在紫外照射下 HNb_3O_8 -DA 析氢速率的 7.6 倍。进一步向近红外光谱扩展, 析氢速率增加了 21.6%, 达到 $1081.9 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。然而, $\text{Ag}/\text{HNb}_3\text{O}_8$ -DA 只在可见光($420 \text{ nm} < \lambda < 780 \text{ nm}$)和近红外光($800 \text{ nm} < \lambda < 2500 \text{ nm}$)照射下, 几乎没有氢气生成(仅为 0.8 和 $0.1 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)。结果表明, 虽然可见光和近红外光被 $\text{Ag}/\text{HNb}_3\text{O}_8$ -DA 部分吸收, 但所提供的能量不足产生光生电子-空穴对[18]。因此, 在紫外-可见光和全光谱照射下, $\text{Ag}/\text{HNb}_3\text{O}_8$ -DA 的光催化析氢活性的增强不是产生了更多的光生电子-空穴对, 而是催化剂对可见-近红外光的吸收提供了紫外光激发的光生电子-空穴对迁移所需要的额外动能, 从而提高了 $\text{Ag}/\text{HNb}_3\text{O}_8$ -DA 的光催化析氢活性。结合紫外-可见近红外结果, $\text{Ag}/\text{HNb}_3\text{O}_8$ -DA 纳米片表现出较强的 LSPR 效应。表面等离子激元不仅可以产生高能热载流子, 还可以提供热能来提高晶格温度, 这都可以提高反应活性。

4. 结论

采用光沉积和浸渍的方法成功合成了负载 Ag 的 HNb_3O_8 纳米片 $\text{Ag}/\text{HNb}_3\text{O}_8$ -pp 和 $\text{Ag}/\text{HNb}_3\text{O}_8$ 光催化剂。研究了催化剂对水裂解析氢反应的光催化活性, 在紫外可见光照射下, $\text{Ag}/\text{HNb}_3\text{O}_8$ -DA 表现出了最强的析氢活性。我们又研究了 $\text{Ag}/\text{HNb}_3\text{O}_8$ -DA 在不同波长范围的光照射下的析氢活性, 仅在紫外光照射下, $\text{Ag}/\text{HNb}_3\text{O}_8$ -DA 的析氢速率为 $116.9 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$; 在紫外可见光照射下, $\text{Ag}/\text{HNb}_3\text{O}_8$ -DA 的析氢速率为 $889.7 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 是紫外光照射下 $\text{Ag}/\text{HNb}_3\text{O}_8$ -DA 析氢速率的 7.6 倍。进一步向近红外光谱扩展, 析氢速率增加了 21.6%, 达到 $1081.9 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。PC 和 PL 的表征结果进一步验证了 $\text{Ag}/\text{HNb}_3\text{O}_8$ -DA 提高了光生电子-空穴对的分离能力, 减少了电子-空穴对复合, 从而提高了 $\text{Ag}/\text{HNb}_3\text{O}_8$ -DA 光催化析氢活性。 $\text{Ag}/\text{HNb}_3\text{O}_8$ 的 LSPR 可以有效地促进光诱导电子-空穴对(h^+e^-)的分离和运输, 并且提供了紫外光激发的光生电子-空穴对迁移所遇的额外动能。

参考文献

- [1] Soliman, K.A., Zedan, A.F., Khalifa, A., *et al.* (2007) Silver Nanoparticles-Decorated Titanium Oxynitride Nanotube Arrays for Enhanced Solar Fuel Generation. *Scientific Reports*, **7**, Article No. 1913. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-02124-1>
- [2] Ismail, A.A. and Bahnemann, D.W. (2014) Photochemical Splitting of Water for Hydrogen Production by Photocatalysis: A Review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **128**, 85-101. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.04.037>
- [3] Demir, M.E., Chegade, G., Dincer, I., *et al.* (2019) Synergistic Effects of Advanced Oxidation Reactions in a Combination of TiO_2 Photocatalysis for Hydrogen Production and Wastewater Treatment Applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, **44**, 23856-23867. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.110>
- [4] Mohamed, A.M., Shahan, S.A., El Sayed, H.A., *et al.* (2016) Morphology-Photoactivity Relationship: WO_3 Nanostructured Films for Solar Hydrogen Production. *International Journal of Hydrogen Energy*, **41**, 866-872. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.09.108>
- [5] Jiang, W.Y., Bai, S., Wang, L.M., *et al.* (2016) Integration of Multiple Plasmonic and Co-Catalyst Nanostructures on TiO_2 Nanosheets for Visible-Near-Infrared Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Small*, **12**, 1640-1648. <https://doi.org/10.1002/smll.201503552>
- [6] Sellappan, R., Nielsen, M.G., González-Posada, F., *et al.* (2013) Effects of Plasmon Excitation on Photocatalytic Activity of Ag/TiO_2 and Au/TiO_2 Nanocomposites. *Journal of Catalysis*, **307**, 214-221. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.07.024>
- [7] Li, B.X., Zhang, B.S., Nie, S.B., *et al.* (2017) Optimization of Plasmon-Induced Photocatalysis in Electrospun Au/CeO_2 Hybrid Nanofibers for Selective Oxidation of Benzyl Alcohol. *Journal of Catalysis*, **348**, 256-264. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.12.025>
- [8] Zhang, M.H., Wang, X., Qi, X.W., *et al.* (2022) Effect of Ag Cocatalyst on Highly Selective Photocatalytic CO_2 Reduction to HCOOH over $\text{CuO}/\text{Ag}/\text{UiO}-66$ Z-Scheme Heterojunction. *Journal of Catalysis*, **413**, 31-47. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2022.06.014>
- [9] Yang, M.-Q., Shen, L., Lu, Y., *et al.* (2019) Disorder Engineering in Monolayer Nanosheets Enabling Photothermic Catalysis for Full Solar Spectrum (250-2500 nm) Harvesting. *Angewandte Chemie International Edition*, **58**,

- 3077-3081. <https://doi.org/10.1002/anie.201810694>
- [10] Li, J., Cushing, S.K., Bright, J., *et al.* (2013) Ag@Cu₂O Core-Shell Nanoparticles as Visible-Light Plasmonic Photocatalysts. *ACS Catalysis*, **3**, 47-51. <https://doi.org/10.1021/cs300672f>
- [11] Chen, J., Wang, H., Zhang, Z., *et al.* (2019) Ultrathin HNb₃O₈ Nanosheets with Oxygen Vacancies for Enhanced Photocatalytic Oxidation of Amines under Visible Light Irradiation. *Journal of Materials Chemistry A*, **7**, 5493-5503. <https://doi.org/10.1039/C8TA12118D>
- [12] Maczka, M., Ptak, M., Majchrowski, A., *et al.* (2011) Raman and IR Spectra of K₄Nb₆O₁₇ and K₄Nb₆O₁₇·3H₂O Single Crystals. *Journal of Raman Spectroscopy*, **42**, 209-213. <https://doi.org/10.1002/jrs.2668>
- [13] Liu, H., Zhang, H., Shen, P., *et al.* (2016) Synergistic Effects in Nanoengineered HNb₃O₈/Graphene Hybrids with Improved Photocatalytic Conversion Ability of CO₂ into Renewable Fuels. *Langmuir*, **32**, 254-264. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b03359>
- [14] Huang, C.-W., Nguyen, B.-S., Wu, J.C.S., *et al.* (2019) A Current Perspective for Photocatalysis towards the Hydrogen Production from Biomass-Derived Organic Substances and Water. *International Journal of Hydrogen Energy*, **45**, 18144-18159. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.121>
- [15] Jiang, C., Moniz, S.J.A., Wang, A., *et al.* (2017) Photoelectrochemical Devices for Solar Water Splitting-Materials and Challenges. *Chemical Society Reviews*, **46**, 4645-4660. <https://doi.org/10.1039/C6CS00306K>
- [16] Zhang, M., Wang, J., Xue, H., *et al.* (2020) Acceptor-Doping Accelerated Charge Separation in Cu₂O Photocathode for Photoelectrochemical Water Splitting: Theoretical and Experimental Studies. *Angewandte Chemie International Edition*, **59**, 18463-18467. <https://doi.org/10.1002/anie.202007680>
- [17] Masoumi, Z., Tayebi, M. and Lee, B.-K. (2020) The Role of Doping Molybdenum (Mo) and Back-Front Side Illumination in Enhancing the Charge Separation of α -Fe₂O₃ Nanorod Photoanode for Solar Water Splitting. *Solar Energy*, **205**, 126-134. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.05.044>
- [18] Cao, Y., Wang, D., Lin, Y., *et al.* (2018) Single Pt Atom with Highly Vacant D-Orbital for Accelerating Photocatalytic H₂ Evolution. *ACS Applied Energy Materials*, **1**, 6082-6088. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b01143>