高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
研究论文

$Ti_3C_2T_x/TiO_2$光电极的等离激元分解水性能

陈梦佳，桑丽霞，李扬扬
（北京工业大学传热与能源利用北京市重点实验室，北京 100124）

摘要 通过旋涂法将具有高导电性与局域表面等离激元共振(LSPR)效应的$Ti_3C_2T_x$纳米片与金红石型TiO_2纳米棒阵列复合，构建了$Ti_3C_2T_x/TiO_2$肖特基结光电极．通过X射线衍射(XRD)、X射线光电子能谱(XPS)、扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)等表征结果证实了$Ti_3C_2T_x$的制备及其在TiO_2表面的均匀负载．光电测试结果表明，优化$Ti_3C_2T_x$旋涂体积后的复合材料(MT-200)在AM 1.5G光照条件下的光电流密度达到1.21 mA/cm^2，较纯TiO_2提升了51.9%．性能提升归因于$Ti_3C_2T_x$与TiO_2界面形成的肖特基结有效促进了光生电荷的分离．同时，$Ti_3C_2T_x$本身固有的LSPR特性为复合材料引入了等离激元激发性能，其诱导产生的光热效应进一步加速了界面反应动力学与载流子传输．

关键词 $Ti_3C_2T_x$；局域表面等离激元共振；肖特基结；光电化学分解水
中图分类号 O643 **文献标志码** A doi：10.7503/cjcu20250347

Plasmonic Solar Water Splitting Performance of $Ti_3C_2T_x/TiO_2$ Photoelectrode

CHEN Mengjia, SANG Lixia*, LI Yangyang
(*Beijing Key Laboratory of Heat Transfer and Energy Conversion, Beijing University of Technology, Beijing* 100124, *China*)

Abstract Developing high-performance photoelectrodes is crucial for advancing solar energy conversion. This study aims to construct an efficient Schottky junction photoanode by integrating $Ti_3C_2T_x$ MXene nanosheets with rutile TiO_2 nanorod arrays (NRs) to synergistically enhance charge separation and light harvesting. The $Ti_3C_2T_x/TiO_2$ composite was fabricated by spin-coating $Ti_3C_2T_x$ nanosheets, known for their high conductivity and localized surface plasmon resonance (LSPR), onto hydrothermally grown TiO_2 NRs. Material characterization techniques, including X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscopy (SEM), and transmission electron microscopy (TEM), confirmed the successful preparation of $Ti_3C_2T_x$ and its uniform deposition on the TiO_2. Photoelectrochemical (PEC) tests revealed that the optimized composite (MT-200) achieved a significant photocurrent density of 1.21 mA/cm^2 under AM 1.5G illumination, which represents a 51.9% enhancement compared to pristine TiO_2. This performance improvement is attributed to two primary factors. First, the intimate interface between $Ti_3C_2T_x$ and TiO_2 forms an effective Schottky junction, which significantly promotes the separation of photogenerated electron-hole pairs. Second, the intrinsic LSPR property of $Ti_3C_2T_x$ endows the composite with plasmonic excitation capability. The associated photothermal effect locally elevates the temperature at the reaction interface, thereby further accelerating interfacial reaction kinetics and boosting charge carrier transport. This work demonstrates a

收稿日期：2025-11-12. 网络首发日期：2026-01-22.
联系人简介：桑丽霞，女，博士，教授，主要从事太阳能分解水制氢方面的研究．E-mail: sanglixia@bjut.edu.cn
基金项目：国家自然科学基金(批准号：52176174)资助．
Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.52176174).

promising strategy for enhanced PEC performance through the synergistic integration of Schottky junction and plasmonic effects in a $Ti_3C_2T_x/TiO_2$ heterostructure.

Keywords $Ti_3C_2T_x$; Localized surface plasmon resonance; Schottky junction; Photoelectrochemical water splitting

随着现代社会的发展，环境污染和能源短缺已成为全球关注的焦点，清洁可再生能源是目前满足全球日益增长的能源需求的重要选择[1~3]. 其中，氢气是清洁、高效率的未来燃料替代品[2~4]，而光电化学分解水是制备绿氢的重要途经之一. 1972年，科学家首次发现TiO_2电极与Pt电极组成的光电化学反应体系可以将水分解为H_2和O_2[5]，此后，TiO_2作为光电化学分解水的材料得到了广泛关注. TiO_2材料具有优异的光响应、合适的带隙结构以及高效的电荷迁移率，但同时也存在电荷复合率高、导电性差和氧化还原反应缓慢等问题[6].

为解决这些问题，必须有效抑制TiO_2光生载流子的复合，并提高其向表面活性位点的迁移速率. 近年来，已研究了多种材料与TiO_2结合形成的异质结构，这种方法可有效分离光生电荷，被视为是提高TiO_2光催化活性的重要方法之一[7]. 在用于TiO_2改性的众多材料中，贵金属纳米材料(如Ag，Au[8~11])可通过其局域表面等离激元共振(Local surface plasmon resonance，LSPR)效应有效提高TiO_2的光催化性能，但其高昂的成本和稀缺性严重制约了大规模应用. 因此，探索具有类贵金属特性的非贵金属替代材料成为TiO_2光催化材料改性研究的重要方向.

MXene是二维过渡金属碳化物、氮化物或碳氮化物，是继石墨烯之后在材料科学和物理学中备受关注的新材料. 这种材料的基本化学式为$M_{n+1}X_nT_x$[其中，M代表过渡金属元素，X为碳或氮元素，n=1，2或3，T表示表面封端官能团(如—F，—O，—Cl或—OH[12,13])]，具有化学结构稳定性、高金属导电性、亲水性[14]和红外辐射特性[15]. 近年来，MXene材料，特别是$Ti_3C_2T_x$，因其优异的金属导电性和在近红外区独特的LSPR效应[16]而广受关注. 与传统的贵金属(如Au，Ag)的LSPR效应主要源于纳米结构中自由电子的集体振荡不同，$Ti_3C_2T_x$的LSPR效应与其高浓度的自由载流子密切相关. 研究表明，$Ti_3C_2T_x$的载流子浓度约3×10^{22} cm^{-3}，接近金属的水平，这使得该材料在可见至近红外光谱范围内表现出优异的LSPR效应[17,18]. Yue等[19]利用$Ti_3C_2T_x$的LSPR效应和电子的快速转移特性制备了新型光热催化剂CuTCPP/MXene/TiO_2，这种催化剂为捕获大气中的二氧化碳并进行光热催化转化提供了一种简单高效的方法. Li等[20]报道了一种基于$Ti_3C_2T_x/ZnIn_2S_4$肖特基结的光热协同催化体系，该体系实现了对抗生素耐药菌和耐药基因的高效、快速灭活. Lyu等[21]开发了一种基于$Ti_3C_2T_x/MoO_{3-x}$肖特基结的导电纳米纤维支架，通过$Ti_3C_2T_x$的LSPR效应实现了光热/光动力/纳米酶催化多模式协同，并结合电刺激有效清除了多重耐药菌感染并促进伤口愈合. 尽管$Ti_3C_2T_x$的LSPR效应已在光热催化等多个领域被广泛研究，但其在光电化学分解水制氢这一关键能源转换领域的应用探索仍相对有限.

目前，已有研究将TiO_2与$Ti_3C_2T_x$材料复合以提高材料的性能，如，Zhang等[22]通过水热法合成了TiO_2/Ti_3C_2复合材料，该材料表现出对氨气极高的选择性，且具有稳定性. Zhou等[23]利用原位紫外光催化合成了Ti_3C_2@TiO_2异质结构，实现了对锂聚硫化物的强吸附作用与快速催化转化. Hu等[24]采用溶剂热法将二维$Ti_3C_2T_x$原位氧化成TiO_2，为构建$TiO_2/Ti_3C_2T_x$光催化异质结提供了一种有效策略. Yang等[25]通过原位水热法成功构建了具有肖特基结的$Ti_3C_2T_x/TiO_2$复合材料，并应用于氮氧化物降解研究. Li等[26]通过对$Ti_3C_2T_x$同时进行碱处理和氧化处理，经过离子交换和煅烧过程制备了$Ti_3C_2T_x/TiO_2$纳米花. 研究发现，在500 ℃的最佳煅烧温度下，$Ti_3C_2T_x/TiO_2$纳米花的产氢速率达到了783.11 $\mu mol\cdot h^{-1}\cdot g^{-1}$，相比$TiO_2$纳米带(32.32 $\mu mol\cdot h^{-1}\cdot g^{-1}$)和$TiO_2$纳米片(25.25 $\mu mol\cdot h^{-1}\cdot g^{-1}$)有显著的提升，且有较高的稳定性. 尽管上述研究采用的水热法和原位生长技术等制备方法在构建异质结方面具有明显优势，但制备的材料为粉末状或三维花状结构，难以直接在导电基底上制备薄膜. 将其应用于光电化学分解水制氢时，通常需将粉末与黏合剂(如Nafion[27])混合制成浆料后涂覆于导电基底上，这会导致稳定性差和界面电阻高等问题[28]. 因此，开发一种能直接在导电基底上构建$Ti_3C_2T_x/TiO_2$肖特基结光电极的制备方法，对于实现高效稳定的PEC分解水制氢至关重要.

本文利用原位氢氟酸蚀刻法制备$Ti_3C_2T_x$，并采用操作简便、成本低廉的旋涂法构建$Ti_3C_2T_x/TiO_2$复

合光电极. 通过控制$Ti_3C_2T_x$胶体溶液的旋涂体积，考察了不同旋涂体积下材料的光电化学性能，以确定最优的复合条件. 在此基础上，进一步分析了$Ti_3C_2T_x$的LSPR效应在提高光电化学分解水效率中的作用.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

盐酸(HCl，优级纯)、氟化锂(LiF，纯度99.9%)、钛碳化铝(Ti_3AlC_2，200目)、丙酮(C_3H_6O，分析纯)和导电玻璃(FTO，尺寸为2.0 cm×2.5 cm，方块电阻为7 Ω/sq)，北京化工厂；钛酸四丁酯($C_{16}H_{36}O_4Ti$，纯度99%)，美国毕得医药公司；无水硫酸钠($NaSO_4$)、三乙醇胺(TEOA)和无水乙醇(C_2H_6O)，分析纯，天津化工厂；去离子水(电阻率18 MΩ·cm).

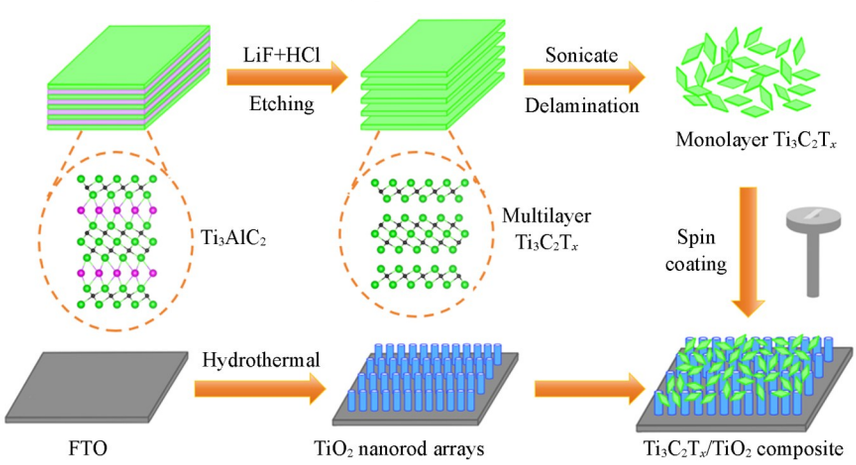
Qunata600F型场发射扫描电子显微镜(SEM)，美国FEI公司；JEM-2100F型透射电子显微镜(TEM)，日本电子株式会社；D8 Advance型X射线衍射仪(XRD)，美国Bruker公司；ESCALAB 250Xi型X射线光电子能谱仪(XPS)，美国Thermo Fisher公司；Lambda 950型紫外-可见-近红外分光光度计(UV-Vis-NIR)，美国PerkinElmer公司；Ti32型红外热像仪(IRT)，美国Fluke公司；PGSTAT302N型电化学工作站，瑞士Metrohm Autolab公司；91160型太阳光模拟器，美国Newport公司.

1.2 实验过程

1.2.1 $Ti_3C_2T_x$胶体溶液的制备 采用原位氢氟酸蚀刻法结合超声辅助剥离技术制备$Ti_3C_2T_x$分散液[29,30]. 具体步骤如下：首先，将20 mL 9 mol/L的盐酸置于聚四氟乙烯烧杯中，向其中缓慢加入1.6 g LiF，持续搅拌10 min使其充分溶解. 随后，将1 g Ti_3AlC_2粉末分批次加入上述混合溶液中，并将烧杯置于40 ℃水浴锅内，恒温搅拌24 h，以彻底刻蚀Ti_3AlC_2中的铝层. 反应结束后，将所得产物以转速3500 r/min离心5 min，收集下层沉淀. 该沉淀经去离子水反复洗涤(在转速5000 r/min下离心1 min)，直至上层清液接近中性. 最后，将洗涤后的沉淀重新分散于去5 mL离子水中，并在冰水浴条件下超声处理1 h. 将超声后的悬浊液以3500 r/min的转速再次离心30 min，收集上层墨绿色的$Ti_3C_2T_x$胶体溶液，即为最终产物.

1.2.2 TiO_2纳米棒阵列的制备 TiO_2纳米棒阵列通过水热法及后续退火工艺制备. 首先，以钛酸四丁酯为钛源，将其与6 mol/L盐酸混合并搅拌形成透明前驱体溶液. 将FTO玻璃(导电面朝下)与前驱体溶液一同密封于聚四氟乙烯内衬中，在180 ℃下水热反应4 h. 所得样品随后在管式炉中经500 ℃，2 h的退火处理，最终转化为结晶性良好的金红石型TiO_2纳米棒阵列.

1.2.3 $Ti_3C_2T_x/TiO_2$复合材料及电极的制备 首先，将0.1 mL通过原位氢氟酸蚀刻法制备的$Ti_3C_2T_x$胶体溶液与4.9 mL去离子水混合，并采用旋涂法将其负载于TiO_2纳米棒阵列上，所得$Ti_3C_2T_x/TiO_2$复合材料于室温下干燥约12 h(Scheme 1). 为探究$Ti_3C_2T_x$旋涂体积的影响，分别将100，150，200和250 μL的



Scheme 1 Schematic illustration of the fabrication process for the $Ti_3C_2T_x/TiO_2$ composite

$Ti_3C_2T_x$溶液旋涂于TiO_2纳米棒阵列上，制得的样品分别记为MT-100，MT-150，MT-200和MT-250. 最后，使用导电银胶与环氧树脂对所有样品进行电极封装，以备后续光电测试.

1.2.4 光电化学性能测试 光电化学性能测试采用标准三电极系统，以所制备的样品(TiO_2及MT系列复合材料)为工作电极，铂网为对电极，Ag/AgCl电极为参比电极. 工作电极的有效面积为1 cm^2，且其负载样品的面正对光源. 所有测试均在室温下进行，光源为配备AM 1.5G滤光片的太阳模拟器，光强校准至100 mW/cm^2. 使用电化学工作站系统表征了样品的光电流响应、稳定性、Mott-Schottky关系以及电化学阻抗谱(EIS). 测试电解液为0.5 mol/L Na_2SO_4与15%(体积分数)三乙醇胺的混合水溶液. EIS测试在0.01 Hz~1 MHz的频率范围内进行，交流扰动幅值为10 mV，所得数据利用Zview软件进行等效电路拟合. Mott-Schottky测试则在1000 Hz的固定频率及10 mV交流振幅下完成.

2 结果与讨论

2.1 结构表征

通过XRD与XPS对样品的晶体结构与表面化学状态进行了系统分析. XRD谱图显示，前驱体Ti_3AlC_2的衍射峰位置与MAX相标准卡片(JCPDS：52-0875)相符[图1(A)]. 经LiF/HCl溶液刻蚀后，在2θ=6.01°处出现了归属于$Ti_3C_2T_x$(002)晶面的衍射峰，同时位于30°~40°区间的Ti_3AlC_2特征峰强度显著减弱. Ti_3AlC_2的(002)晶面对应的衍射峰向小角度偏移意味着晶格常数c增大，这是因为—F取代了Ti_3AlC_2晶体中的Al且$Ti_3C_2T_x$片层之间的层间距增大，可以证明选择性刻蚀的Al层明显消失，表明材料完成了Ti_3AlC_2向$Ti_3C_2T_x$的转化[31]. XPS测试结果表明，$Ti_3C_2T_x$材料主要由Ti，C，O和F 4种元素组成[图1(B)]，其中，O和F元素的存在证实了材料表面存在含氧与含氟的端基. 为进一步确定各元素的化学状态，对C_{1s}，Ti_{2p}，O_{1s}和F_{1s}的XPS谱图进行了分峰拟合处理. 如图1(C)所示，C_{1s} XPS谱可分解为4个特征峰，结合能分别为281.8，282.8，284.8和287.9 eV，依次对应于Ti—O，C—Ti—O，C—C及C—O. Ti_{2p} XPS谱图的拟合结果显示，Ti元素以3种化学态存在，分别对应于Ti—C(454.2/460.2 eV)，Ti(II)(454.9/460.9 eV)和Ti(III)(455.8/461.9 eV)[图1(D)]. O_{1s} XPS谱在530.4，531.1和533.1 eV处出现3个峰[图1(E)]，分别归属为O—Ti—O，C—Ti—O_x及C—Ti—$(OH)_x$结构. 此外，F_{1s} XPS谱中

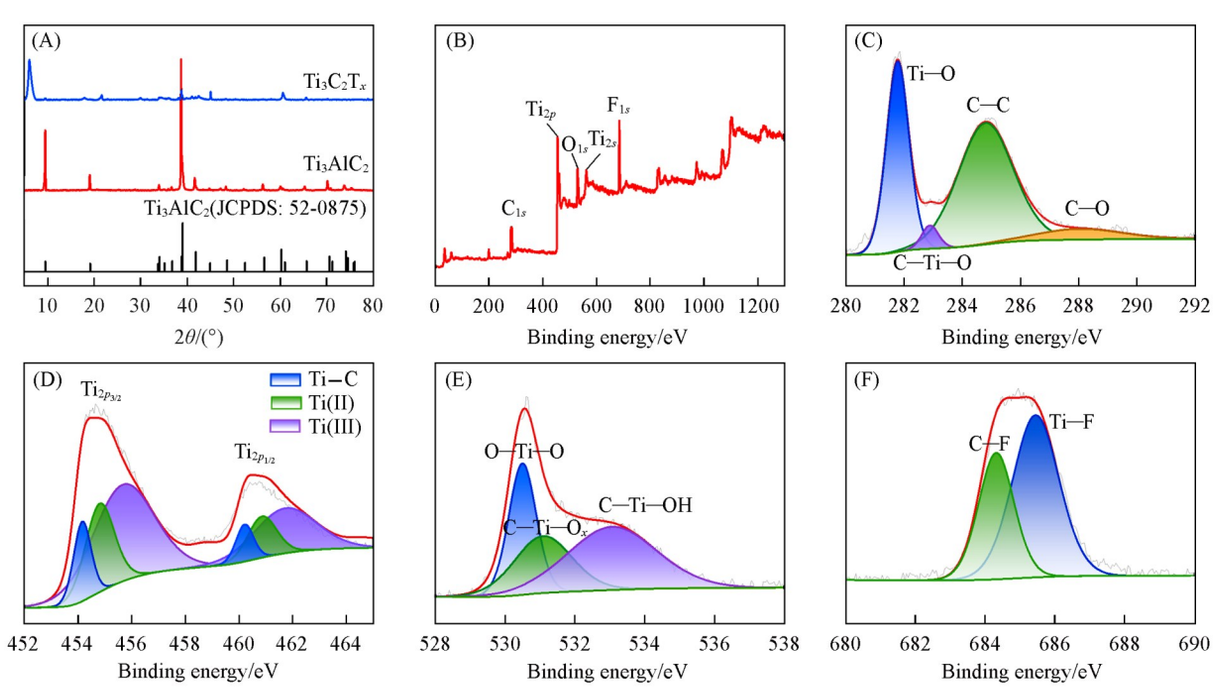


Fig. 1 XRD patterns of Ti_3AlC_2 and $Ti_3C_2T_x$(A), full-scan(B) and high-resolution XPS spectra of C_{1s}(C), Ti_{2p}(D), O_{1s}(E) and F_{1s}(F) of $Ti_3C_2T_x$

684.2和685.2 eV处的峰分别对应C—F键和Ti—F键[图1(F)][32].

为进一步分析样品的微观形貌与结构，采用TEM对样品进行了表征. 由图2可见，所制备的$Ti_3C_2T_x$呈现出典型的二维片层结构，其中，图2(A)中为近乎透明的单层薄片，而图2(B)中则为若干单层堆叠形成的多层结构. 高分辨率TEM照片进一步揭示了材料的晶体结构，其清晰的晶格条纹对应的面间距约为0.26 nm[图2(C)]，与$Ti_3C_2T_x$的(100)晶面间距相符，这为MXene的成功合成提供了直接的晶体学证据[33,34].

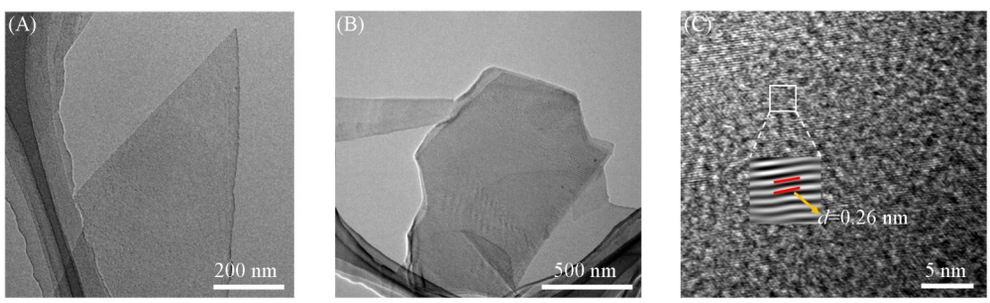


Fig. 2　TEM(A, B) and HRTEM(C) images of $Ti_3C_2T_x$

此外，如图3(A)和(B)所示，所获得的$Ti_3C_2T_x$分散液呈现均匀的墨绿色，且当激光束通过时呈现出显著的丁达尔效应，证实其具有良好的分散稳定性，属于典型的胶体体系[35]. EDS面分布图(图4)显示，Ti，O，C和F 4种元素在纳米片范围内均匀分布，该结果与$Ti_3C_2T_x$的理论化学组成一致，有力印证了前驱体Ti_3AlC_2已被成功刻蚀，制备出元素分布均匀的$Ti_3C_2T_x$纳米片.

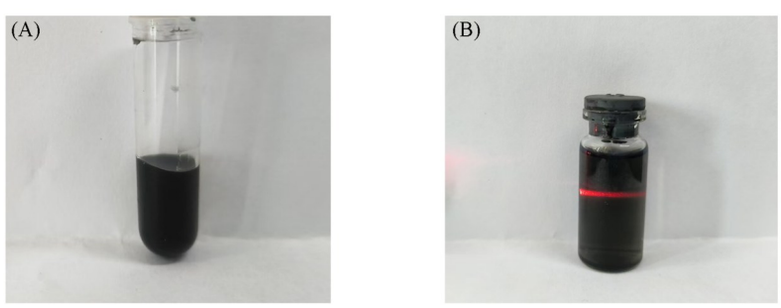


Fig. 3　Photographs showing the dispersion(A) and Tyndall effect(B) of $Ti_3C_2T_x$

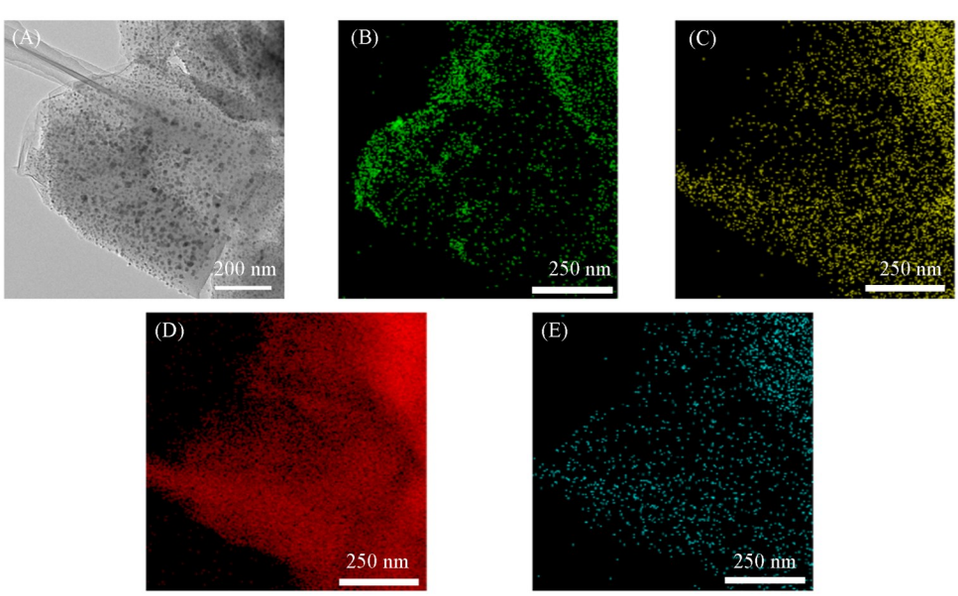


Fig. 4　TEM image(A) and corresponding EDS mapping images of Ti(B), O(C), C(D) and F(E) of $Ti_3C_2T_x$

如图5(A)所示，纯TiO_2呈现出表面光滑的纳米棒阵列结构，其平均直径约为200 nm，高度约

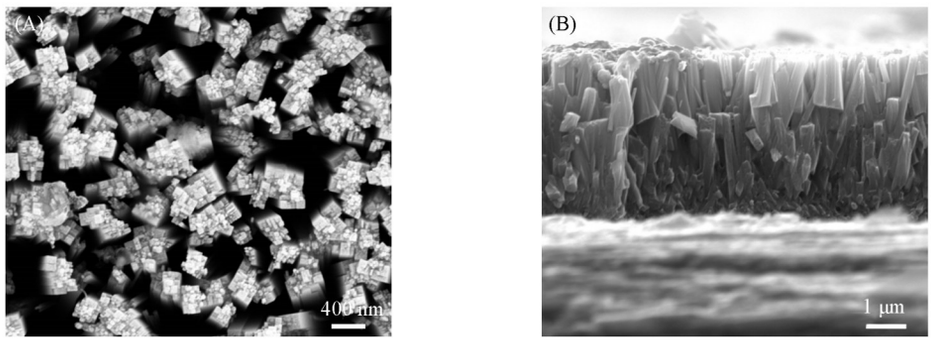


Fig. 5　Top(A) and cross-sectional(B) SEM images of the TiO_2 nanorod arrays

3 μm. 从侧面视图可以观察到，该阵列具有较高的比表面积[图5(B)]. 这种形貌特征有利于增加活性物质的负载位点，促进纳米结构与电解液之间的界面接触，从而为催化反应提供更有利的传质与反应条件.

如图6所示，$Ti_3C_2T_x/TiO_2$复合材料在2θ=27.57°和36.18°处出现衍射峰，与金红石型TiO_2的标准卡片(JCPDS：21-1276)中(110)和(101)晶面的特征峰完全吻合[36]. 这表明$Ti_3C_2T_x$在TiO_2纳米棒阵列上的存在对TiO_2的晶体结构没有显著影响，同时证明成功制备了$Ti_3C_2T_x/TiO_2$复合材料.

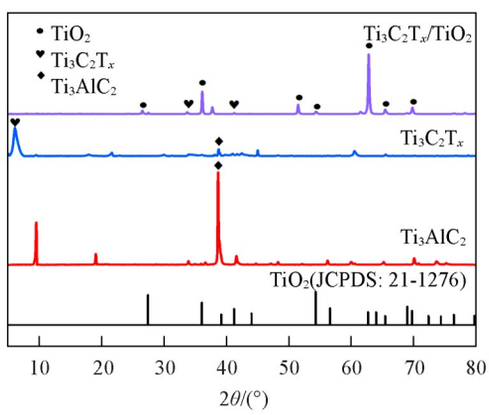


Fig. 6　XRD patterns of Ti_3AlC_2, $Ti_3C_2T_x$ and the $Ti_3C_2T_x/TiO_2$ composite

2.2　光电化学性能

通过对不同$Ti_3C_2T_x$旋涂体积的$Ti_3C_2T_x/TiO_2$复合材料进行PEC性能测试得到复合材料的最佳$Ti_3C_2T_x$旋涂体积为200 μL[图7(A)]. $Ti_3C_2T_x/TiO_2$复合材料的光电流密度随$Ti_3C_2T_x$旋涂体积的增加先增大后减小. 纯TiO_2纳米棒的光电流密度为0.79 mA/cm^2，而MT-100，MT-150，MT-200和MT-250的光电流密度分别达到了0.86，0.92，1.21和0.78 mA/cm^2. 当旋涂体积不超过200 μL时，$Ti_3C_2T_x/TiO_2$复合材料的光电流密度随$Ti_3C_2T_x$旋涂体积的增大而增大，这是由$Ti_3C_2T_x$与TiO_2结合形成了异质结，促进了光生电子-空穴对的有效分离. 此外，$Ti_3C_2T_x$的负载不会破坏TiO_2原有的结构，且二维$Ti_3C_2T_x$材料的独特性质可以提供更多的活性位点[图8(A)]. 然而，当$Ti_3C_2T_x$的用量进一步增加时，由于$Ti_3C_2T_x$纳米片会产生团

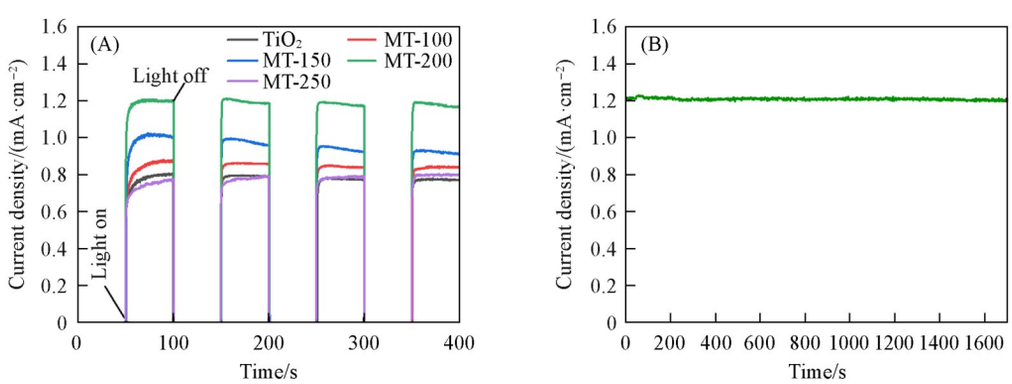


Fig. 7　Transient photocurrent density of TiO_2 and various TiO_2-based composite photoelectrodes(A), stability of the MT-200 sample(B)

Illumination of AM 1.5，100 mW/cm^2.

聚现象[图8(B)]，从而降低了复合材料的有效表面积[7]，所以，$Ti_3C_2T_x/TiO_2$复合材料的光电流密度随$Ti_3C_2T_x$旋涂体积的继续增大而减小．结果表明，负载适量的$Ti_3C_2T_x$对提高TiO_2活性有至关重要的影响．图7(B)示出了MT-200在1700 s内的稳定性测试结果，表明样品具有一定的稳定性．

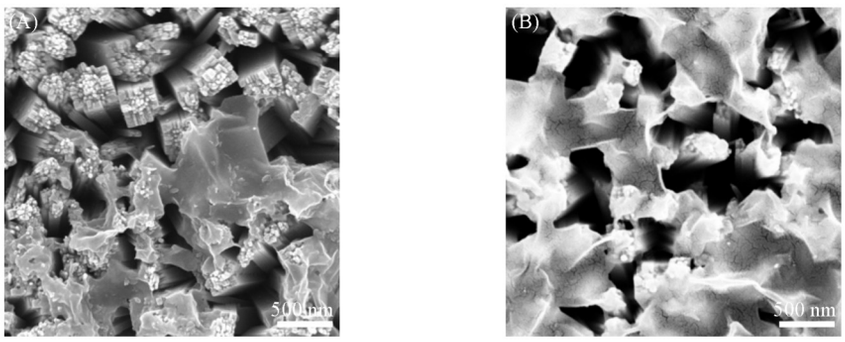


Fig. 8　SEM images of MT-200(A) and MT-250(B)

光电化学分解水过程的核心环节在于光生电子-空穴对的分离及其快速迁移，通过Mott-schottky曲线可以得到样品的电荷载流子密度(N_D)和平带电位(E_{fb})，公式如下：

$$\frac{1}{C^2}=\frac{2}{e\varepsilon_0\varepsilon_r N_D}\left(E-E_{fb}-\frac{kT}{e}\right) \tag{1}$$

式中：C(F)为单位面积半导体电极的电容；E_{fb}(V)为平带电位；E(V)为电极电位；ε_0(F/cm)为真空介电常数；ε_r(F/cm)为样品的相对介电常数；k(J/K)为玻尔兹曼常数；T(K)为绝对温度；e(C)为电荷电量；N_D(cm^{-3})为n型半导体的载流子密度[37,38]．由图9(A)可以看出，TiO_2和MT-200的Mott-schottky曲线均为正斜率，表明样品为n型半导体．电极电位是描述固体/溶液界面电化学平衡状态的参量，而半导体的平带电位是指半导体内部能带弯曲恰好为零时所对应的电极电位[38]．平带电位可以通过作图法由截距进行估算．TiO_2和MT-200的平带电位分别约为−0.61和−0.59 V(*vs.* Ag/AgCl)[图9(A)]．与TiO_2相比，MT-200的平带电位向正方向移动，这表明其空间电荷区存在更大的能带弯曲(能带弯曲越大，电荷载流子复合概率越小)，从而提升了光电流密度[39]．由式(1)推出载流子密度可以用Mott-schottky曲线的斜率表示：

$$N_D=\frac{2}{e\varepsilon_0\varepsilon_r}\left[\frac{\mathrm{d}(1/C^2)}{\mathrm{d}E}\right]^{-1} \tag{2}$$

由式(2)可以看出，电极的载流子密度与Mott-schottky曲线的斜率成反比．计算结果表明，MT-200的载流子密度(约为2.99×10^{19} cm^{-3})高于纯TiO_2(约为2.09×10^{19} cm^{-3})[40,41]．载流子密度的增加意味着更有效的电荷分离和更低的复合概率，这最终导致更高的光电流密度，有助于提升整体水分解的效率．

EIS可以深入揭示电极/电解液界面载流子的传输行为，图9(B)示出了TiO_2纳米棒阵列和MT-200

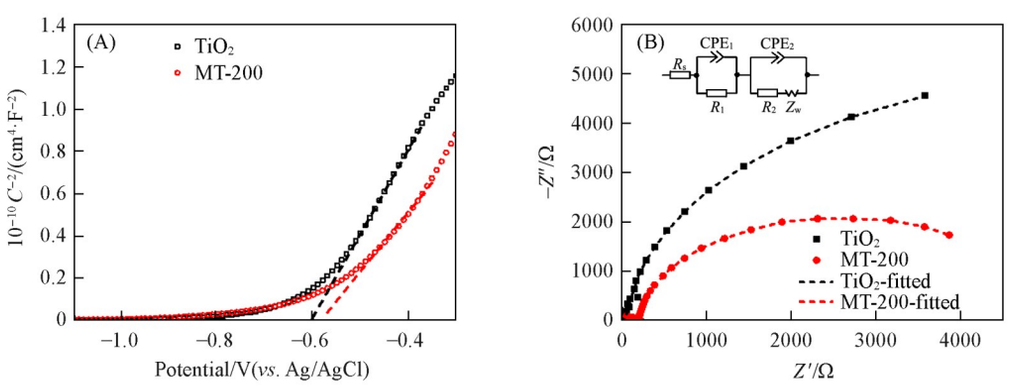


Fig. 9　Mott-Schottky plots(A) and EIS curves(B) of TiO_2 and MT-200

Illumination of AM 1.5, 100 mW/cm^2. The inset in (B) shows the equivalent circuit used for fitting the EIS data.

的EIS谱图及等效电路图(其中，R_s表示总串联电阻，R_1/CPE$_1$表示金属-半导体界面的电荷转移电阻，R_2/CPE$_2$表示半导体-电解质界面的电荷转移电阻，Z_w表示扩散阻抗)．在EIS谱图中，电荷转移电阻(R_{ct})越小则半圆弧越小，电荷得以快速转移，从而促进电荷分离，进一步促进水的分解[42~44]．采用Zview软件拟合测试的EIS谱图，结果表明，与TiO_2电极相比，$Ti_3C_2T_x$/TiO_2复合电极的R_{ct}从11.02 kΩ降低到4.69 kΩ.

LSV曲线可以快速评估电极材料在特定反应中的催化活性，从而判断材料的性能优劣．如图10(A)和(B)所示，TiO_2和MT-200的水分解起始电压分别为−0.55和−0.51 V．为更全面评估光电极的光能转换能力，引入了应用偏置光子电流效率[ABPE，H(%)]作为性能指标．ABPE反映了在施加外部偏压的条件下，光电化学系统将入射光能转化为电能或化学能的效率．其计算公式如下：

$$H = J\left(1.23 - E_{\mathrm{RHE}}\right)/I = J\left(0.62 - E_{\mathrm{Ag/AgCl}}\right)/I \tag{3}$$

式中：J(mA/cm^2)为光电流密度；I(100 mW/cm^2，AM 1.5)为入射光辐照强度．如图10(C)所示，MT-200在−0.16 V(*vs.* Ag/AgCl)电位下实现了0.83%的ABPE，显著高于TiO_2.

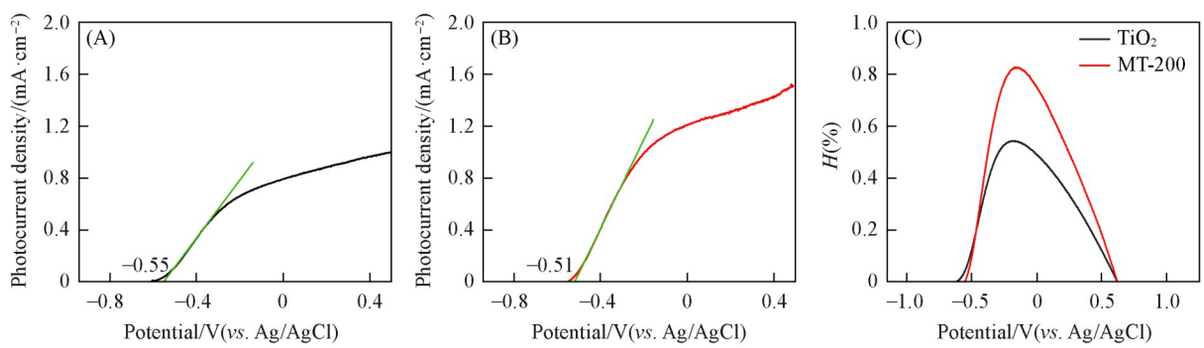


Fig. 10　LSV curves of TiO_2(A) and MT-200(B), applied bias photocurrent efficiency curves(C) of TiO_2 and MT-200

2.3　$Ti_3C_2T_x$的LSPR效应

为了探究不同TiO_2基复合光电极的吸光性能，对其进行了UV-Vis吸收光谱测试．由图11(A)可见，旋涂$Ti_3C_2T_x$后的样品吸光度明显增加．根据吸收光谱计算得到了Tauc图．由图11(B)可知，纯TiO_2和负载$Ti_3C_2T_x$后的复合材料的带隙没有明显变化，这是因为旋涂的$Ti_3C_2T_x$量很少．

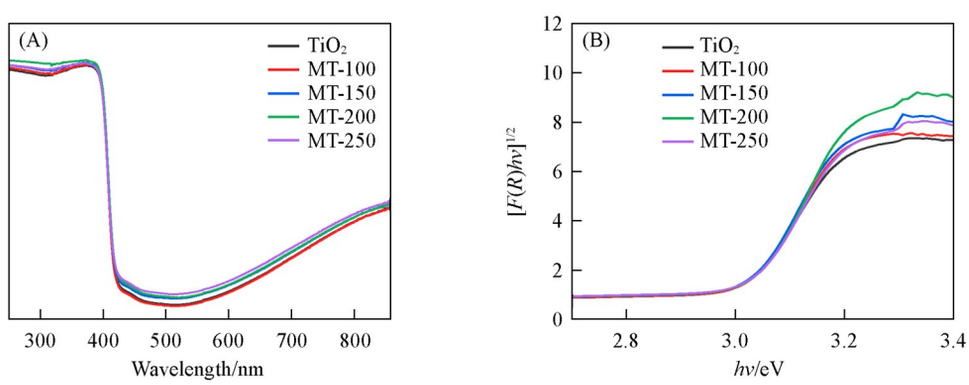


Fig. 11　UV-Vis absorption spectra(A) and Tauc plots(B) of TiO_2 and various TiO_2-based composite photoelectrodes

Vis-NIR吸收光谱显示，$Ti_3C_2T_x$在可见至近红外波段均表现出广泛的光吸收[图12(A)]．该吸收特性显著区别于仅在近红外区域出现单一吸收峰的金属纳米颗粒(如Ag，Au等[45~48])，也不同于在紫外-可见区域具有宽吸收的其它二维纳米材料(如石墨烯等[49,50])．$Ti_3C_2T_x$在紫外-可见光区的吸收主要源于其带间电子跃迁，而在近红外区出现的吸收峰则归属于带内跃迁[51]，该特征吸收峰表明了$Ti_3C_2T_x$在近红外区域存在明显的LSPR效应[52,53]．$Ti_3C_2T_x$在808 nm附近表现出的等离激元共振行为可归因于其费米能级处的高电子态密度与高浓度自由载流子特性，进一步印证了该MXene材料具有优异的金属性

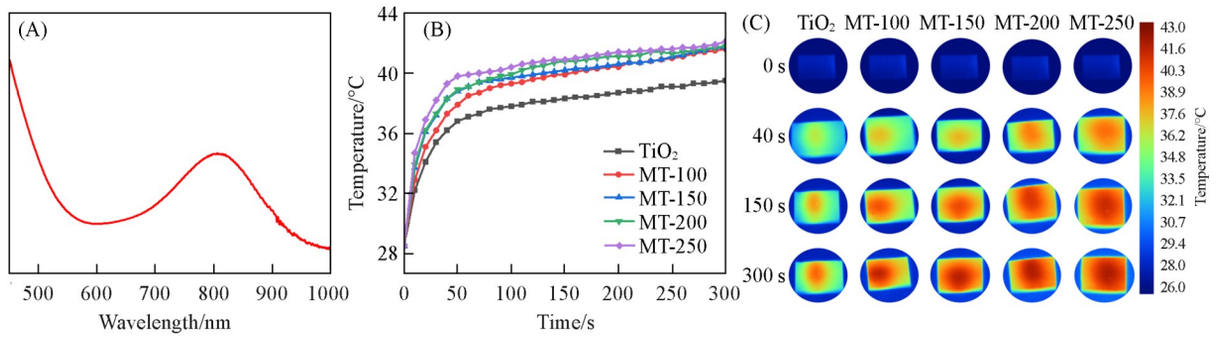


Fig. 12 Vis-NIR absorption spectrum of $Ti_3C_2T_x$(A), photothermal heating curves(B) and infrared thermal images(C) of different TiO_2-based composite photoelectrodes under 300 W xenon lamp illumination

行为[54].

为了测试复合光电极的光热性能，采用红外热像仪测试了在300 W氙灯光照下，TiO_2基光电极随时间变化的温度分布情况[图12(B)和(C)]. TiO_2，MT-100，MT-150，MT-200和MT-250样品在光照300 s后，表面温度从28.5 ℃分别升高到39.5，41.6，41.7，41.8和42.1 ℃，这表明负载在TiO_2上的$Ti_3C_2T_x$产生的光热效应能提高光电极温度，且旋涂体积越大电极温度越高. 阿伦尼乌斯关系揭示了温度对催化过程的显著影响[55]. 一方面，温度升高遵循反应动力学规律，增加了界面反应物分子中能量高于活化能的比例与碰撞频率，从而显著提升了表面化学反应的速率；另一方面，从电荷传输角度看，热效应能够促进光生载流子的迁移与注入，热激发有助于载流子克服半导体界面处的能垒，减少电子空穴对复合的概率，从而更高效地被电极收集. 此外，等离激元金属的光热效应源于等离激元振荡衰减过程中高能电子-空穴对与声子模式的能量交换，该过程引发的局部升温为进一步加速上述反应动力学提供了另一有效路径[56]. $Ti_3C_2T_x$材料明显提高了样品的整体温度，这证实了$Ti_3C_2T_x$的热等离激元效应.

当$Ti_3C_2T_x$材料与TiO_2纳米棒阵列接触时，为实现费米能级平衡，界面处的能带发生弯曲，形成肖特基势垒[54,57]. 在光照条件下，$Ti_3C_2T_x$的LSPR效应激发产生电子，这些电子转移至TiO_2的导带[42,58]. 随后，TiO_2纳米棒导带中的电子可经导电银浆转移至外电路，最终抵达铂电极参与水的还原反应，生成氢气. 此外，两者界面处的肖特基势垒可有效抑制电子-空穴对的复合，从而进一步提升反应速率[59~61]. 同时，$Ti_3C_2T_x$的二维片状结构为反应提供了较大的比表面积，有利于电子传输和样品对光的吸收. 综上所述，与纯TiO_2纳米棒相比，$Ti_3C_2T_x$的LSPR效应驱动的电子转移有效补偿了TiO_2中电子-空穴对的复合，显著提高了$Ti_3C_2T_x/TiO_2$复合材料的光电化学性能.

3 结　　论

采用原位氢氟酸蚀刻法制备了二维$Ti_3C_2T_x$纳米片，并通过旋涂法将其与TiO_2纳米棒阵列复合，经XRD，XPS，SEM及TEM等表征结果证实$Ti_3C_2T_x$已负载于TiO_2表面并形成复合光电极. 光电性能测试显示，$Ti_3C_2T_x/TiO_2$复合材料的光电流密度相较于纯TiO_2纳米棒阵列有显著提升，其中，MT-200样品在1.23 V(*vs.* RHE)下的光电流密度达到1.21 mA/cm^2，比纯TiO_2(0.79 mA/cm^2)提高了约51.9%. 莫特-肖特基测试结果表明，MT-200的载流子密度为2.99×10^{19} cm^{-3}，高于纯TiO_2(2.09×10^{19} cm^{-3}). 电化学阻抗谱拟合数据进一步表明，该样品的电荷转移电阻由纯TiO_2的11.02 kΩ降至4.69 kΩ. 上述结果说明，$Ti_3C_2T_x$的引入有效提升了材料的电荷分离与传输效率. 红外热成像测试显示，在相同光照条件下，$Ti_3C_2T_x/TiO_2$复合材料表面温度显著高于纯TiO_2，证实$Ti_3C_2T_x$具有优异的光热转换性能. $Ti_3C_2T_x$的局域表面等离激元共振效应通过光热协同机制显著提升了复合材料的光电化学性能. 其热等离激元效应所引起的界面局部升温进一步加速了表面反应动力学，并促进了光生载流子的分离与传输. 此外，$Ti_3C_2T_x$与TiO_2之间形成的肖特基势垒有效抑制了电子-空穴对的复合，从而提高了电荷利用效率. 本研究为利用LSPR效应提高TiO_2基光电极的分解水性能提供了可行策略与材料基础.

参 考 文 献

[1] Zhao W., Jin B., Wang L., Ding C., Jiang M., Chen T., Bi S., Liu S., Zhao Q., *Chin. Chem. Lett.*, **2022**, *33*(1), 557—561
[2] Su T., Shao Q., Qin Z., Guo Z., Wu Z., *ACS Catal.*, **2018**, *8*(3), 2253—2276
[3] Khatun N., Roy S. C., *Mater. Today: Proc.*, **2022**, *62*, 4515—4518
[4] Sun W., Wang Y., Xiang K., Bai S., Wang H., Zou J., Arramel, Jiang J., *Acta Phys. Chim. Sin.*, **2024**, *40*(8), 2308015
[5] Fujishima A., Honda K., *Nature*, **1972**, *238*(5358), 37—38
[6] Kumaravel V., Mathew S., Bartlett J., Pillai S. C., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2019**, *244*, 1021—1064
[7] Khatun N., Dey S., Behera G. C., Roy S. C., *Mater. Chem. Phys.*, **2022**, *278*, 125651
[8] Zhang S., Li X., Xie R., Zhang X., Wang H., Song Y., Zou H., *Inorg. Chem. Front.*, **2025**, *12*(5), 1979—1993
[9] Hernández-Ramírez E., Wang J. A., Chen L. F., Valenzuela M. A., Dalai A. K., *Appl. Surf. Sci.*, **2017**, *399*, 77—85
[10] Hu Y. T., Sang L. X., Du C. X., *Chem. J. Chinese Universities*, **2025**, *46*(5), 20240569(胡煜腾, 桑丽霞, 杜春旭. 高等学校化学学报, **2025**, *46*(5), 20240569)
[11] Estrada-Vázquez R., Vaca-Mier M., Bustos-Terrones V., Rangel-Peraza J. G., Loaiza J. G., Bustos-Terrones Y. A., *Reaction Kinetics, Mech. Catal.*, **2024**, *137*(2), 1085—1104
[12] Guo D., Pan Q., Vietor T., Lu W., Gao Y., *J. Energy Chem.*, **2023**, *87*, 518—539
[13] Huang D. P., Yu H. H., Zhang H. J., *Chem. J. Chinese Universities*, **2021**, *42*(2), 397—411(黄大朋, 于浩海, 张怀金. 高等学校化学学报, **2021**, *42*(2), 397—411)
[14] Zhang J., Kong N., Uzun S., Levitt A., Seyedin S., Lynch P. A., Qin S., Han M., Yang W., Liu J., Wang X., Gogotsi Y., Razal J. M., *Adv. Mater.*, **2020**, *32*(23), 20011093
[15] Ba K., Wang J. L., Han M. K., *J. Inorg. Mater.*, **2024**, *39*(2), 162—170(巴坤, 王建禄, 韩美康. 无机材料学报, **2024**, *39*(2), 162—170)
[16] Wu Z., Shen J., Li Z., Liu S., Zhou Y., Feng K., Zhang B., Zhao S., Xue D., He J., Yu K., Zhang J., Dawson G., Zhang Q., Huang L., Li C., An X., Chi L., Zhang X., He L., *ACS Nano*, **2025**, *19*(1), 1832—1844
[17] Dillon A. D., Ghidiu M. J., Krick A. L., Griggs J., May S. J., Gogotsi Y., Barsoum M. W., Fafarman A. T., *Adv. Funct. Mater.*, **2016**, *26*(23), 4162—4168
[18] Luther J. M., Jain P. K., Ewers T., Alivisatos P. A., Materials N., *Nat. Mater.*, **2011**, *10*(5), 361—366
[19] Yue F., Meng Y., Zhang S., Li C., Shi M., Qian X., Wang L., Song Y., Li J., Ma Y., Zhang H., *J. Colloid Interface Sci.*, **2025**, *677*, 758—770
[20] Li M., Zhang K., Wang P., Zhou Z., Li F., Zhan S., Li Y., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2024**, *343*, 123483
[21] Lyu C., Wu Y., Wang Y., Liu R., Qu H., Wu X., *Chem. Eng. J.*, **2025**, *515*, 163581
[22] Zhang B., Yi H., Chen B. Y., Liu H. Y., Li X. L., Zhu J. F., Yin S., Shi P., *J. Chin. Ceram. Soc.*, **2025**, *53*(3), 415—426(张彪, 益恒, 陈毕谣, 刘泓宇, 李学林, 朱建峰, 殷澍, 施佩. 硅酸盐学报, **2025**, *53*(3), 415—426)
[23] Zhou F., Yuan X., Xiong X., Wang L., Han K., *J. Cent. South Univ.*, **2024**, *31*(12), 4397—4410
[24] Hu Z., Liu H., Kang N., Lv K., Li Q., *Appl. Surf. Sci.*, **2023**, *627*, 157324
[25] Yang Y., Deng Z., Xia G., Lu Y., Shi J., Zheng Y., Kuang J., Cao W., *Colloids Surf. A*, **2025**, *706*, 135767
[26] Li Y., Deng X., Tian J., Liang Z., Cui H., *Appl. Mater. Today*, **2018**, *13*, 217—227
[27] Lou S., Zhou Z., Shen Y., Zhan Z., Wang J., Liu S., Zhang Y., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, *8*(34), 22287—22294
[28] Tian Y., Song Y., Liu J., Ji J., Wang F., *Chem. Eng. J.*, **2020**, *398*, 125554
[29] Ghidiu M., Lukatskaya M. R., Zhao M. Q., Gogotsi Y., Barsoum M. W., *Nature*, **2014**, *516*(7529), 78—81
[30] Alhabeb M., Maleski K., Anasori B., Lelyukh P., Clark L., Sin S., Gogotsi Y., *Chem. Mater.*, **2017**, *29*(18), 7633—7644
[31] Zhou A., Liu Y., Li S., Wang X., Ying G., Xia Q., Zhang P., *J. Adv. Ceram.*, **2021**, *10*(6), 1194—1242
[32] Nguyen T. K. A., Anh N. T. N., Nguyen M. D., Nguyen V. T., Doong R., *Sep. Purif. Technol.*, **2023**, *327*, 124934
[33] Zhang J., Wang E., Cui S., Yang S., Zou X., Gong Y., *Nano Lett.*, **2022**, *22*(3), 1398—1405
[34] Kou L., Sadri R., Auwal S., Kaur M., Lai N. S., Roberts E. P. L., Haniff M. A. S. M., Othman M., Dee C. F., Ooi P. C., *ACS Appl. Electron. Mater.*, **2024**, *6*(7), 4948—4962
[35] Wang H., Zhang J., Wu Y., Huang H., Li G., Zhang X., Wang Z., *Appl. Surf. Sci.*, **2016**, *384*, 287—293
[36] Pan W. W., Li J. N., *Materials Reports*, **2025**, *39*(Z2), 25060060(潘伟伟, 李佳楠. 材料导报, **2025**, *39*(Z2), 25060060)
[37] Li Y., Yang W., Wang C., Li Z., Lai J., Wang L., Huang L., *ACS Appl. Energy Mater.*, **2019**, *2*(11), 8229—8235
[38] Cui X. L., *Chemistry*, **2017**, *80*(12), 1160—1170(崔晓莉. 化学通报, **2017**, *80*(12), 1160—1170)
[39] Zhang Z. Y., Sang L. X., Sun B., Zhang X. M., Ma C. F., *Acta Phys. Chim. Sin.*, **2010**, *26*(11), 2935—2940(张知宇, 桑丽霞, 孙彪, 张晓敏, 马重芳. 物理化学学报, **2010**, *26*(11), 2935—2940)
[40] Tu J., Li J., Pan Z., Zhu X., Ye D., Yang Y., Wang H., An L., Chen R., Liao Q., *J. Power Sources*, **2025**, *628*, 235883
[41] Park J., Lee T. H., Kim C., Lee S. A., Choi M. J., Kim H., Yang J. W., Lim J., Jang H. W., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2021**, *295*, 120276
[42] Chen X., Li J., Pan G., Xu W., Zhu J., Zhou D., Li D., Chen C., Lu G, Song H., *Sens. Actuators B: Chem.*, **2019**, *289*, 131—137

[43] John S., Vadla S. S., Roy S. C., *Electrochim. Acta*, **2019**, *319*, 390—399
[44] Heijne A. T., Schaetzle O., Gimenez S., Fabregat-Santiago F., Bisquert J., Strik D. P. B. T. B., Barrière F., Buisman C. J. N., Hamelers H. V. M., *Energy Environ. Sci.*, **2011**, *4*(12), 5035—5043
[45] Hutter E., Fendler J. H., *Adv. Mater.*, **2004**, *16*(19), 1685—1706
[46] Sarina S., Waclawik E. R., Zhu H., *Green Chem.*, **2013**, *15*(7), 1814—1833
[47] Mo F., Zhou Q., He Y., *Sci. Total Environ.*, **2022**, *829*, 154644
[48] Xia Y., Li W., Cobley C. M., Chen J., Xia X., Zhang Q., Yang M., Cho E. C., Brown P., *Acc. Chem. Res.*, **2011**, *44*(10), 914—924
[49] Robinson J. T., Tabakman S. M., Liang Y., Hailiang W., Casalongue H. S., Vinh D., Dai H., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*(17), 6825—6831
[50] Wang W., Su H., Wu Y., Zhou T., Li T., *J. Electrochem. Soc.*, **2019**, *166*(6), B505
[51] Sarycheva A., Makaryan T., Maleski K., Satheeshkumar E., Melikyan A., Minassian H., Yoshimura M., Gogotsi Y., *J. Phys. Chem. C*, **2017**, *121*(36), 19983—19988
[52] Dong Y., Chertopalov S., Maleski K., Anasori B., Hu L., Bhattacharya S., Rao A. M., Gogotsi Y., Mochalin V. N., Podila R., *Adv. Mater.*, **2018**, *30*(10), 1705714
[53] Chaudhuri K., Alhabeb M., Wang Z., Shalaev V. M., Gogotsi Y., Boltasseva A., *ACS Photonics*, **2018**, *5*(3), 1115—1122
[54] Debow S., Zhang T., Liu X., Song F., Qian Y., Han J., Maleski K., Zander Z. B., Creasy W. R., Kuhn D. L., Gogotsi Y., Delacy B. G., Rao Y., *J. Phys. Chem. C*, **2021**, *125*(19), 10473—10482
[55] Cao A., Sang L., Yu Z., Zhao Y., Wang X., Wang C., Ma M., *Catal. Sci. Technol.*, **2022**, *12*(6), 1859—1868
[56] Zhao Y., *Thermoplasmonics Effect of Au Nanoparticles and Its Mechanism in Solar-Hydrogen Conversion*, Beijing University of Technology, Beijing, **2024**(赵越. 金纳米粒子的热等离激元效应及在光氢转换中的作用机制, 北京: 北京工业大学, **2024**)
[57] Zhang X., Shao J., Yan C., Wang X., Wang Y., Lu Z., Qin R., Huang X., Tian J., Zeng L., *Mater. Des.*, **2021**, *207*, 109850
[58] Zhu Z., Zou Y., Hu W., Li Y., Gu Y., Cao B., Guo N., Wang L., Song J., Zhang S., Gu H., Zeng H., *Adv. Funct. Mater.*, **2016**, *26*(11), 1793—1802
[59] Li D., Li Y., Liao D., Cao M., Zhang L., Zhang S., Chen L., Chen Y., Wang H., Qi J., You F., *Prog. Nat. Sci.*, **2024**, *34*(4), 767—775
[60] Zhou S., Jiang L., Wang H., Yang J., Yuan X., Wang H., Liang J., Li X., Li H., Bu Y., *Adv. Funct. Mater.*, **2023**, *33*(41), 2307702
[61] Ta Q. T. H., Sreedhar A., Tri N. N., Noh J., *Ceram. Int.*, **2024**, *50*(15), 27227—27236

(Ed.: Y, K, M)