

# 等离子激元金属及其温升作用下 MoS<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O的界面性质

胡煜腾, 桑丽霞, 杜春旭

(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** MoS<sub>2</sub>具有较好的光催化分解水应用前景, 而利用等离子激元Ag纳米粒子修饰MoS<sub>2</sub>可有效提高其分解水制氢的效率. 本文探索了Ag纳米粒子及其热等离子激元效应温升对MoS<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O界面反应的作用机制. 通过构建Ag纳米团簇和MoS<sub>2</sub>的复合表面模型, 利用分子动力学计算了298~368 K温度范围内界面水密度、亥姆霍兹层宽度、表面电势和水扩散系数等界面性质, 并结合密度泛函理论计算分析了界面电子转移性质、表面对水分子的吸附能和解吸附时间. 结果表明, 在MoS<sub>2</sub>表面负载Ag纳米粒子后, 亥姆霍兹层宽度增加, 表面电势下降. Ag纳米粒子与水分子的相互作用提高了MoS<sub>2</sub>表面对水分子的吸附能, 并使得水分子分层作用范围相对增加. 随着温度的升高, Ag/MoS<sub>2</sub>表面对水分子的吸附有所减弱, 表面双电层分层作用范围增加, 水分子的扩散系数也增加. 随温度增加水分子解吸附时间快速减少, 而Ag纳米粒子的负载使MoS<sub>2</sub>表面对水分子的解吸附时间增加, 结合温升对表面电势的影响, 界面反应温度宜控制在328 K左右.

**关键词** 等离子激元金属; 二硫化钼; 分子动力学; 密度泛函理论; 界面性质

中图分类号 O647; TK91

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20240569

## Interfacial Performances of MoS<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O Depended on Plasmonic Metal and Its Localized Thermal Effect

HU Yuteng, SANG Lixia\*, DU Chunxu

(Beijing Key Laboratory of Heat Transfer and Energy Conversion,  
Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

**Abstract** MoS<sub>2</sub> has been expected as a potential material in photocatalytic water splitting, and the efficiency of hydrogen production can be improved by loading the plasmonic Ag nanoparticles. In this work, the influence of Ag nanoparticles and its temperature rise from the thermoplasmonics effect on the interfacial properties of MoS<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O was investigated. Based on the fabrication of the model of MoS<sub>2</sub> loaded with Ag clusters, the interfacial properties such as the interfacial water density, the Helmholtz layer width, the surface electrostatic potential and the water diffusion coefficient were calculated by molecular dynamics at 298—368 K, and the interfacial electron transfer, the adsorption energy, and the desorption time of water molecule were also analyzed by combined with the calculation of density functional theory. The results show that the Helmholtz layer width increases and the surface electrostatic potential decreases when loading Ag nanoparticles on the MoS<sub>2</sub> surface. The adsorption energy of water molecules enhances due to the interaction between Ag nanoparticles and water molecules on MoS<sub>2</sub> surface, leading to a relative increase in the delamination range of water molecules. With the increase of temperature, the adsorbed water molecules on the surface of Ag/MoS<sub>2</sub> decreases, and the delamination range of water molecules as well as their diffusion coefficient increases. Considering the change in the surface electrostatic potential, the desorption time of

收稿日期: 2024-12-30. 网络首发日期: 2025-02-26.

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).

water molecules with loading Ag nanoparticles and the temperature rise, the desirable temperature for the interface reaction could be about 328 K.

**Keywords** Plasmonic metal; MoS<sub>2</sub>; Molecular dynamics; Density functional theory; Interfacial property

1972年, Fujishima 和 Honda<sup>[1]</sup>报道了在光照下单晶 TiO<sub>2</sub>电极可分解水生成氢气, 自此越来越多学者开始关注太阳能分解水制氢技术, 并对各种光催化半导体展开了大量研究<sup>[2-4]</sup>. 除了常用的 TiO<sub>2</sub> 以外, 近些年也有很多其它的光催化剂半导体材料被陆续发现、研究和开发, 如一些金属硫化物<sup>[5-7]</sup>、过渡金属氧化物等. 其中, MoS<sub>2</sub>是一种二维片状结构的半导体晶体, 具有比其它相似结构的超薄半导体更高的电子迁移率, 这使得其拥有超过其它过渡金属二硫化物材料的良好电子运输特性<sup>[8]</sup>, 而 MoS<sub>2</sub> 相比 TiO<sub>2</sub> 拥有较窄的带隙, 可以更有效地吸收可见光<sup>[9]</sup>. MoS<sub>2</sub> 通常包含六方相(2H)、菱形相(3R)和三方相(1T)<sup>[10]</sup>3种多晶型, 其中, 由于三角对称性和大量暴露的活性位点, MoS<sub>2</sub> 的 1T 相具有较高的电导率, 但热力学性能相对不稳定, 2H 结构在热力学上相对稳定<sup>[11]</sup>. 尽管 MoS<sub>2</sub> 拥有这些优势, 但是其光生载流子的复合程度较大<sup>[12]</sup>, 研究者们为了使 MoS<sub>2</sub> 在保留材料优点的同时克服自身的缺陷, 会通过掺杂或负载等表面改性方式来提高其性能, 如 Yadav 等<sup>[13]</sup>制备了 Ag-MoS<sub>2</sub> 复合材料, 结果表明, Ag 纳米粒子可以作为用于光催化制氢的有效助催化剂材料, 增强 MoS<sub>2</sub> 表面光催化活性, 提高其制氢速率. 而 Chen 等<sup>[14]</sup>在单个 Au 纳米粒子上包覆多个 MoS<sub>2</sub> 晶体屏蔽层, 这种结构可以有效利用等离子体耦合, 促进 Au 中热电子跃迁, 降低 MoS<sub>2</sub> 与 H<sub>2</sub>O 之间的肖特基势垒, 提升 MoS<sub>2</sub> 光催化制氢性能. 这些结果表明, 对 MoS<sub>2</sub> 掺杂或负载金属可以解决表面光生载流子高复合的问题, 有效提高该表面的光催化活性, 具备良好的应用前景.

在光催化分解水的体系中, 半导体与水的界面结构决定了水分子的吸附、解离以及光生载流子的分离和迁移. 当半导体浸入水或电解质溶液中时, 固-液界面的两侧电荷电性变为相反, 由于相反电荷之间的相互作用, 水分子及电解质离子被吸附在半导体表面, 最终形成高度有序的双电层结构<sup>[15,16]</sup>, 也称亥姆霍兹层结构. 目前, 通过实验方法对于半导体表面双电层的相关结构和性质已有一定的研究和理解<sup>[17,18]</sup>. 然而, 通过实验难以直观简洁地分析双电层结构, 而利用分子动力学方法可以有效模拟和分析半导体界面的双电层结构. 如 Poreda 等<sup>[19]</sup>利用分子动力学方法对不同晶面的 TiO<sub>2</sub> 与水分子的界面结构进行了模拟计算, 均得到了高度有序的水分子密度分层化结构, 这些结果均与 Stern 界面模型所展现的双电层分布模型相一致, 直观体现了 TiO<sub>2</sub> 表面对水分子的吸附作用. Chen 等<sup>[20]</sup>则研究了非晶硅表面水分子双电层结构与盐酸浓度的关系, 通过分子动力学模拟得到了非晶硅表面的双电层结构, 并据此划分出了3个区域. 而 Wang 等<sup>[21]</sup>研究了 MXene 材料表面相关的界面性质, 他们通过分子动力学模拟计算发现, 在表面双电层中大多数阳离子保持垂直于 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> 电极, 而一些阳离子则转移到 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 电极附近的垂直排列. 目前, 已有研究<sup>[22]</sup>表明作为潜在的半导体光催化剂, MoS<sub>2</sub> 表面上水分子也受到吸附作用, 并形成一定的有序结构, 不过 MoS<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 界面特性和动力学的研究目前仍然不够充分, 需要进一步探索.

MoS<sub>2</sub> 表面的水分子会形成有序的微观结构, 这是由于 MoS<sub>2</sub> 表面对水分子产生了吸附作用. 而如果要分析形成双电层的吸附作用, 需要对 MoS<sub>2</sub> 表面上水分子的吸附情况进行具体研究. 通常情况下, 表面对水分子的吸附能、吸附过程的电荷传递、解吸附时间<sup>[23,24]</sup>等可以有效反映分子在表面上的吸附情况, 这需要借助密度泛函理论(Density functional theory, DFT)方法进行计算. 目前, 关于模拟 MoS<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 界面吸附性质的研究较少, 一些研究人员着眼于 MoS<sub>2</sub> 对其它分子、原子等的吸附模拟研究, 如 He 等<sup>[25]</sup>利用 DFT 模拟研究了 Na 在单层 MoS<sub>2</sub> 的 1H 和 1T 相上吸附的结构稳定性和电化学性能, 结果表明, 通过 Na 吸附可以获得从 1H-MoS<sub>2</sub> 到 1T-MoS<sub>2</sub> 的相变, 这说明 MoS<sub>2</sub> 是一种潜在的钠离子电池负极材料. 而 Deng 等<sup>[26]</sup>利用 DFT 对过渡金属掺杂 MoS<sub>2</sub> 单层吸附甲醛进行了模拟研究, 结果表明, MoS<sub>2</sub> 对甲醛的吸附能较低, 即对甲醛敏感度较差; 而过渡金属掺杂可以提高其对甲醛的吸附, 其中, 在室温下 Ti 掺杂提升效果最佳. 这些研究成功得到了 MoS<sub>2</sub> 对于一些小分子或原子等的吸附结构和吸附能等重要性质, 说明了 DFT 方法在研究 MoS<sub>2</sub> 表面吸附中的可行性和合理性. 显然, 为了更好理解负载、掺杂等

对 MoS<sub>2</sub> 半导体在分解水体系中对水分子的吸附性能的影响, 需要将分子动力学和 DFT 方法相结合, 以深入研究表面改性对 MoS<sub>2</sub> 对水分子吸附位、解吸附时间的改变及其对界面反应的影响.

在半导体表面上负载具有等离激元效应的金属(如 Au, Ag, Cu 等<sup>[27-29]</sup>)纳米粒子可以改变半导体-H<sub>2</sub>O 的界面性质, 从而提升半导体的光催化性能. 如 Li 等<sup>[30]</sup>构建了 Au@SiO<sub>2</sub> 复合等离激元纳米粒子装饰的  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米棒阵列, 并将其作为等离子体驱动的光阳极, 以此提升了 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的光催化分解水的能力. 这类金属纳米粒子在光照条件下, 金属表面大量的自由电子会产生集体共振, 即等离激元共振效应<sup>[31]</sup>. 当金属表面产生这种效应时, 表面会产生较强的向外辐射的电磁场<sup>[32]</sup>, 从而增强表面对光的吸收范围以及增强光生载流子的分离和迁移. 另一方面, 在金属粒子产生等离激元共振时会产生热电子, 随后这些热电子一部分会发生弛豫, 将吸收的光能以热能的形式耗散出去, 并传递给其它周围的原子<sup>[33]</sup>, 从而在宏观上表现为局域升温, 即热等离激元效应. 值得注意的是, 热等离激元效应(高度局域热)作用于界面反应也会提升反应效率. 如 Cao 等<sup>[34]</sup>研究了 Au 纳米粒子对 TiO<sub>2</sub> 光电极修饰后产生的温度变化及其对界面产氢反应效率的影响, 研究表明, Au 纳米粒子的热等离激元效应能够激发 TiO<sub>2</sub> 复合电极的热障, 激发更多的光生电荷, 促进载流子的分离和迁移, 有助于降低光生载流子的复合. 而 Sang 等<sup>[35]</sup>则研究了 Ag 和 Au 等具有等离激元效应的金属在 MoS<sub>2</sub> 光电分解水中的作用, 他们发现, Ag 和 Au 纳米粒子的热等离激元效应可以加速电极反应, 从而提高电解水析氢性能. 然而等离激元金属的局域温升作用应用于 MoS<sub>2</sub> 光催化分解水体系的研究相对较少, 且等离激元金属的局域温升如何影响电极界面性质从而提高分解水界面反应的研究还鲜见报道.

本文旨在探索 MoS<sub>2</sub> 表面对水分子的吸附性质以及等离激元金属及其温升作用对 MoS<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 界面反应的作用机制. 首先, 构建了 Ag 纳米粒子团簇与 MoS<sub>2</sub> 的复合界面模型, 研究了 Ag 纳米粒子负载对 MoS<sub>2</sub> 表面水分子分布及其双电层性质的影响. 然后, 将分子动力学与密度泛函理论相结合, 研究了 Ag 纳米粒子负载对表面水分子吸附的影响. 最后, 设定 298~368 K 的温度范围, 通过研究水分子密度分布、亥姆霍兹层宽度、亥姆霍兹电势(表面电势)、水分子扩散系数及水分子的解吸附时间等界面性质随温度的变化, 分析了等离激元金属 Ag 粒子引起的温升对 MoS<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 界面动力学性质的影响.

## 1 模拟部分

### 1.1 模型构建

分子动力学研究选取 MoS<sub>2</sub> 为研究对象, 表面模型的几何形状为单层平板构型, MoS<sub>2</sub> 晶胞晶格矢量为  $a_0=b_0=0.315$  nm 和  $c_0=1.230$  nm, 对称群  $P6_3/mmc$  为六方晶系<sup>[36]</sup>. 图 1(A) 展示了单层 MoS<sub>2</sub> 表面模型结

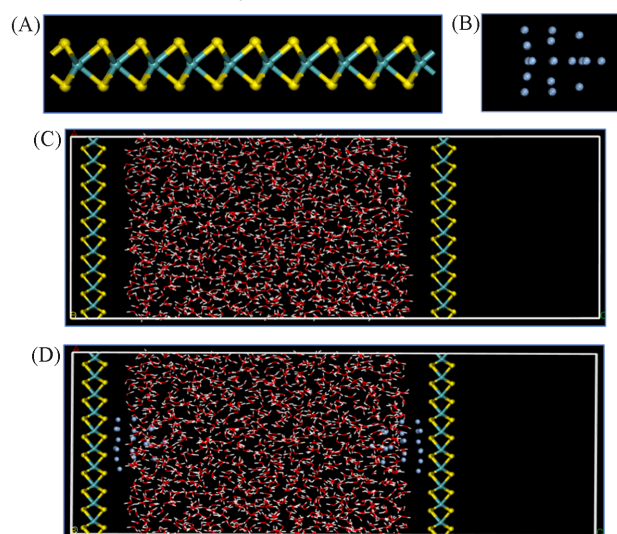


Fig.1 Surface model of MoS<sub>2</sub>(A), top view of Ag<sub>20</sub> cluster model(B), MoS<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system model without(C) and with(D) Ag<sub>20</sub> clusters

The yellow spheres are S atoms, the blue-green spheres are Mo atoms, and the light blue spheres are Ag atoms.

构。MoS<sub>2</sub>表面呈现锯齿状结构，Ag纳米粒子为20个原子构成的四面体结构团簇，对建立完的团簇初模型进行几何优化，得到表面所需负载的Ag<sub>20</sub>团簇，如图1(B)所示。

模拟体系为三层平板体系，为了体现二维材料的特点，两边是单层MoS<sub>2</sub>平板，表面大小足够负载Ag粒子。中间为1200个水分子，水分子层宽度足以消除MoS<sub>2</sub>表面对体相水分子的影响，密度为1 g/cm<sup>3</sup>。模型信息见表1，结构见图1(C)和(D)。体系真空层设为2 nm。水分子采用简单点电荷(Simple point charge, SPC)模型，假设 $q_{\text{H}}=0.41 e$ ， $q_{\text{O}}=-0.82 e$ ，该模型可以准确描述水密度在较大改变时的结构、扩散性和介电特性<sup>[37]</sup>。在建立完初模型后对MoS<sub>2</sub>底层原子进行固定，而后进行几何优化。在几何优化完后，将Ag团簇进行固定，得到最终的用于计算的模型。

用于DFT研究的MoS<sub>2</sub>表面和负载Ag原子后的复合表面的模型分别如图2(A)和(B)所示，模型采用2×2×1的超晶胞MoS<sub>2</sub>结构。

## 1.2 模拟计算

**1.2.1 分子动力学模拟** 模拟计算选用正则(NVT)系综。为了更接近真实体系，消除边界效应，采用周期性边界条件，以此模拟无限大小体系。由于该模型尺寸远大于各原子之间的相互作用范围，不存在重复计算问题带来的误差，因此采用周期性边界条件是合理的。温度控制算法为Nose-Hoover控温法，是NVT和等温等压(NPT)系综体系中最常用的控温法。无负载体系温度为298 K，模拟时长为1200 ps，时间步长为1.2 fs。库仑力属于长程力，故选用Ewald求和法<sup>[38]</sup>；范德华力属于短程力，故选用Atom Based求和法<sup>[39]</sup>。弛豫时间Q ratio为默认值0.01，可确保可能发生的温度振荡尽可能降低，从而更快达到平衡。几何优化采用最速下降法和共轭梯度法进行计算，两种方法结合可以在保证精度的同时提高计算效率，分子动力学模拟采用cvff力场，该力场能有效计算模拟体系涉及到的原子种类间的相互作用<sup>[40,41]</sup>。分子动力学模拟计算均在软件Materials studio的Forcite模块下进行。

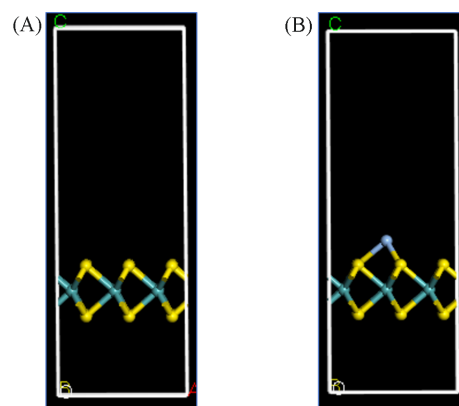
以有无负载Ag纳米团簇的MoS<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O体系作为研究对象，通过分子动力学模拟计算MoS<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O体系界面水的密度分布和电荷密度分布，进而分析界面电场分布、电势分布、水分子运动均方根位移及扩散系数和径向分布函数。设定温度范围为298~368 K，并以10 K为间隔，计算分析不同温度下Ag/MoS<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O的表面水分子密度分布、水电荷密度极差、电场强度极差、表面电势及水分子的扩散系数。

**1.2.2 DFT模拟** 选择常用的广义梯度近似(Generalized gradient approximation, GGA)方法，使用Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)泛函来计算电子之间的相互作用，该泛函在保证计算效率的同时能够准确地描述电子的非均匀分布，根据已有的研究结果<sup>[42,43]</sup>，GGA-PBE可以合理地处理MoS<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O相关体系中各原子的电子之间的相互作用。进行几何优化计算时，能量收敛标准为 $2.72 \times 10^{-4}$  eV，力收敛标准为 $5.44 \times 10^{-1}$  eV/nm，位移收敛标准为 $5 \times 10^{-4}$  nm，密度函数( $\rho$ )极化函数为双数值正极化<sup>[44,45]</sup>。最大迭代次数为500次，自洽场的电荷密度收敛标准为 $10^{-5}$  eV。布里渊区的k点设置为5×5×1。所有计算均在软件Materials studio的Dmol3程序<sup>[46,47]</sup>中完成。

以有无负载Ag原子的MoS<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O体系作为研究对象，通过DFT模拟计算MoS<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O体系界面水分子吸附结构及位点、表面能带结构及态密度、差分电子密度分布。并根据以上计算结果计算表面对水分

**Table 1 Structural parameters and number of molecules in each system**

System	(x, y, z)/nm	Number of molecules
MoS <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	(3.15, 3.15, 7.90)	(MoS <sub>2</sub> ) <sub>200</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>1200</sub>
Ag/MoS <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	(3.15, 3.15, 7.90)	(Ag) <sub>40</sub> (MoS <sub>2</sub> ) <sub>200</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>1200</sub>



**Fig.2 MoS<sub>2</sub> surface model without(A) and with(B) Ag atom**

子的吸附能、表面电荷转移量、氢键长度、水分子解吸附时间,分析了Ag负载及其温升对MoS<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O体系界面吸附水分子的影响。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Ag纳米粒子对MoS<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O界面双电层分布的影响

图3为298 K条件下无负载和负载Ag纳米粒子团簇的单层MoS<sub>2</sub>表面水分子密度分布计算结果和1200 ps下的快照。由图3(A)和(B)可知,无论是否有金属粒子负载,水分子均在近表面处出现了分层聚集的现象。通过统计水分子沿表面法线方向的密度分布,可以看到,水分子密度曲线在近表面距离处出现了峰值,如图3(C)和(D)所示,这与快照结果相一致,也与Luan等<sup>[48]</sup>研究中MoS<sub>2</sub>表面上水分子出现密度峰值的现象相一致,说明了该模拟计算所选用的力场、模型构建、参数的合理性。根据密度分布,无负载Ag纳米粒子的表面上水分子离表面最小距离为0.15 nm,而负载Ag纳米粒子后的MoS<sub>2</sub>表面上这个距离没有明显变化。随着距离表面距离的增加,水分子密度从峰值迅速下降至一个极小值,最终逐渐由波动至平缓地进入体相区。水分子密度峰值由2.19 g/cm<sup>3</sup>降至1.92 g/cm<sup>3</sup>,与快照图中的聚集程度相对应,说明了水分子在MoS<sub>2</sub>表面的聚集分层受Ag纳米粒子负载影响而减弱。根据水分子密度分布,可分为内亥姆霍兹层(Inner Helmholtz Layer, IHL)、外部亥姆霍兹层(Outer Helmholtz Layer, OHL)和体相区(Bulk)3个部分,无负载和负载Ag纳米粒子团簇表面的亥姆霍兹层宽度分别为0.81和0.85 nm,增加了0.04 nm。Ag纳米粒子负载使MoS<sub>2</sub>表面双电层作用范围变大。

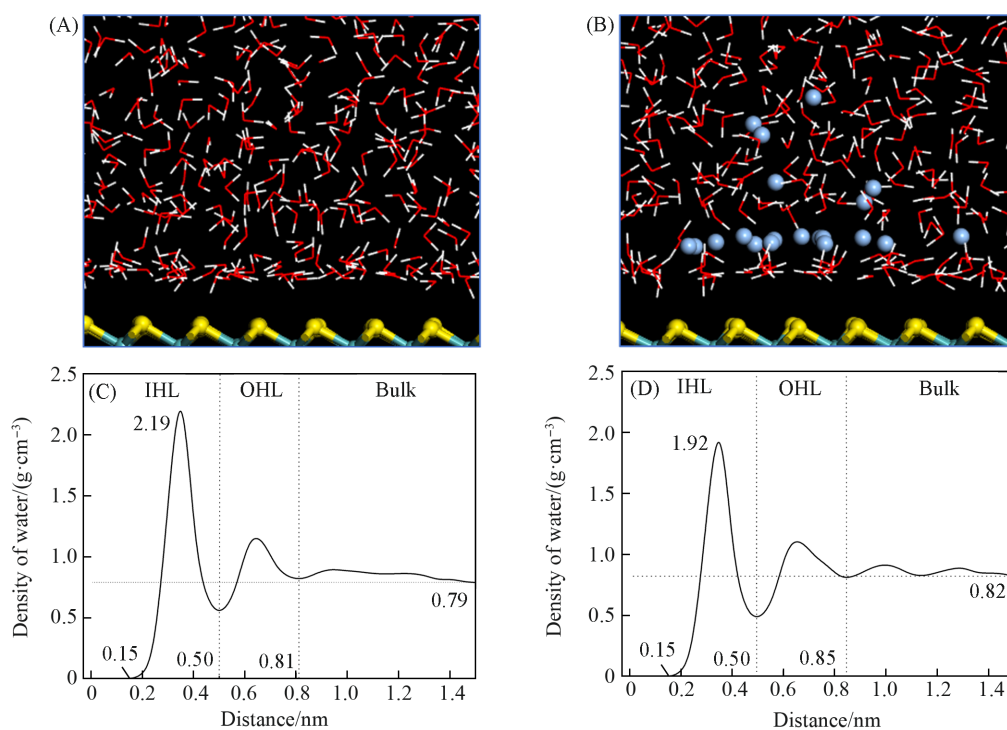
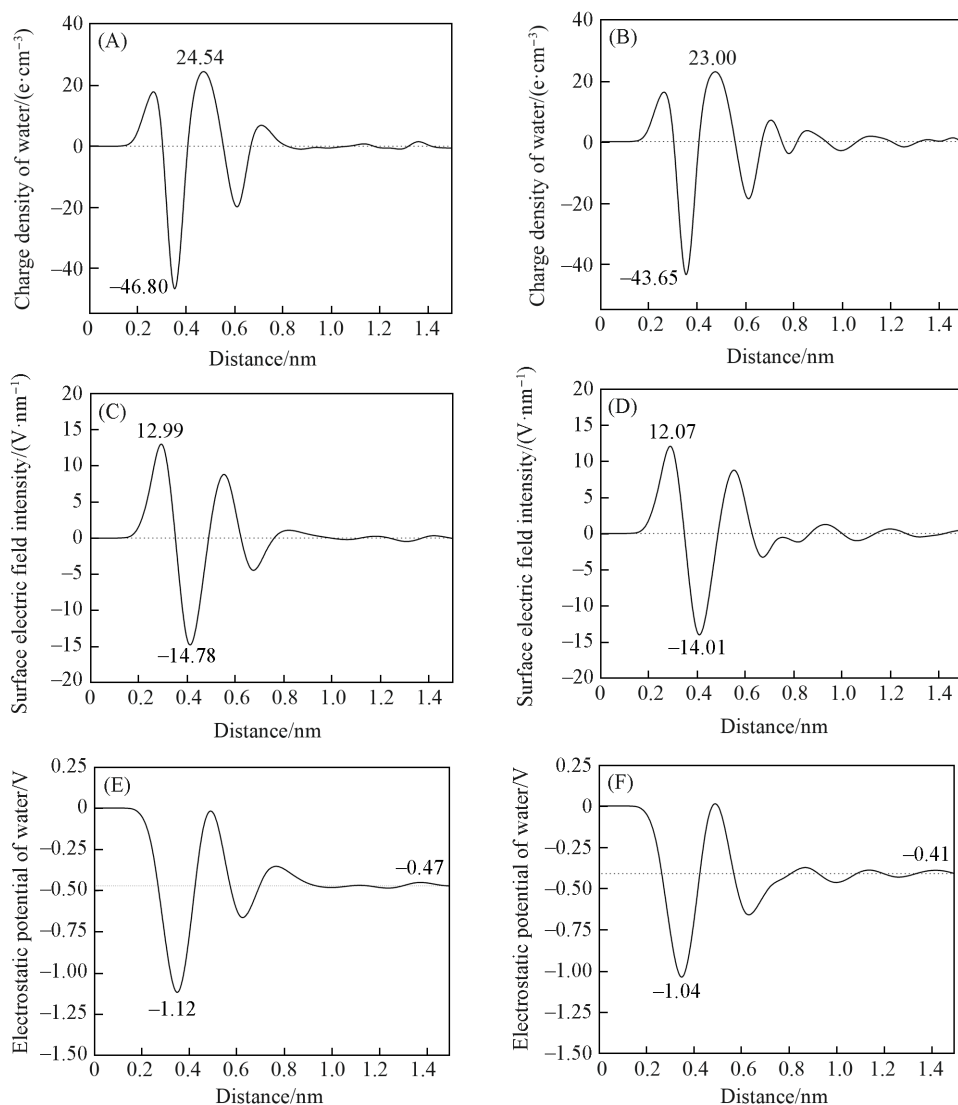


Fig.3 Snapshots at 1200 ps(A, B) and surface water density distributions(C, D) of MoS<sub>2</sub> surface without(A, C) and with(B, D) Ag nanoparticles at 298 K

水分子中氧和氢原子在表面法线方向形成了有序结构,因此,水分子在MoS<sub>2</sub>表面处形成了有序的分层结构,据此可以得到表面水分子沿表面法线方向的电荷密度分布[图4(A)和(B)].随着距离表面距离的增加,电荷密度首先达到了一个正电荷峰值,而后快速跌至零并到达负电荷的峰值。负电荷峰位置由于氧原子的富集导致负电荷聚集,与相对表面较远的临近水分子形成了较强的氢键作用,导致临近水分子分布重排,氢原子聚集,回落形成第2个正电荷峰值,最终电荷密度趋向于零,较为平稳地进入体相区。通过对比电荷密度分布的极值可知,Ag负载略微降低了表面电荷密度的波动,进一步说明了水分子在MoS<sub>2</sub>表面的聚集程度受Ag纳米粒子负载的影响而降低。



**Fig.4** Charge density distribution, electric field intensity distribution and interfacial electrostatic potential distribution of MoS<sub>2</sub> surface without(A, C, E) and with(B, D, F) Ag nanoparticles at 298 K

根据泊松方程可以建立该体系表面水分子电荷密度分布与表面电场强度和电势分布的关系, 静电泊松方程表达式如下<sup>[49,50]</sup>:

$$\nabla E = \frac{\sigma}{\varepsilon_0} \quad (1)$$

$$\nabla^2 \varphi = -\frac{\sigma}{\varepsilon_0} \quad (2)$$

式中:  $E$  (V/nm) 为表面水侧电场强度;  $\varphi$  (V) 为界面电势;  $\sigma$  (e/nm<sup>3</sup>) 为表面水侧电荷密度;  $\varepsilon_0$  (F/m) 为真空介电常数, 其值取为  $8.85 \times 10^{-12}$  F/m. 考虑该体系中静电性质的变化主要体现在表面法线方向, 可以简化为一维静电泊松方程对表面电场强度和电势分布进行计算, 将一维静电泊松方程表达式以积分的形式写出:

$$E = \frac{1}{\varepsilon_0} \int_{z_0}^z \sigma(x) dx \quad (3)$$

$$\varphi = -\int_{z_0}^z E(x) dx \quad (4)$$

式中:  $x$  (nm) 为距离;  $z$  (nm) 为距离表面的距离;  $z_0$  (nm) 为起始位置. 此处, 将  $z_0$  设定为表面位置, 初始位置的电场强度为 0 V/nm, 电势为 0 V.

通过式(3)计算得到的电场强度分布如图4(C)和(D)所示. 表面的电场强度的变化趋势与电荷密度分布类似, 先升至正电场最大值, 然后随着距离增加, 电场强度逐渐转为负值, 并达到负电场强度的峰值, 再逐渐回升至第2个正电场峰值, 与随着距离表面位置的增加进入体相区后, 最终电场强度基本归于零. 与电荷密度一样, 负载Ag纳米粒子后, 由于聚集被削弱, 电场强度的波动也略有降低. 进一步由式(4)计算得到表面电势即亥姆霍兹层电势, 结果如图4(E)和(F)所示. 可见, 随着距离表面距离的增加, 界面电势先降落至最低点达到最低电势, 然后有一定幅度的回升, 并存在一定波动, 最终平缓进入体相区, 稳定在表面电势附近. 通过对比可知, 负载Ag纳米粒子后, 表面电势由0.47 V降至0.41 V, 亥姆霍兹层电势表示了固液界面的电势差, 亥姆霍兹层电势下降对增强界面处电荷在两相间传输的作用减小.

图5所示为负载和无负载Ag纳米粒子MoS<sub>2</sub>表面水分子3个分层中的水分子运动均方根位移(Mean square displacement, MSD)曲线, 其均方根位移通过下式计算得到<sup>[51,52]</sup>:

$$\text{MSD}(\Delta t) = \langle [\Delta r(\Delta t)]^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle [r_i(t + \Delta t) - r_i(t)]^2 \rangle \quad (5)$$

式中:  $N$ 表示粒子数. MSD代表了粒子在一定时间 $t$ (s)内的运动位移的积累, 用于表征粒子的扩散性. 当时间足够长时, MSD曲线斜率趋向于与扩散系数( $D$ , nm<sup>2</sup>/s)成正比<sup>[53,54]</sup>, 如下式所示, 进而根据斜率计算扩散系数.

$$\text{MSD}(\Delta t) = 6Dt \quad (6)$$

根据MSD曲线和扩散系数, 可了解表面水分子的自扩散行为, 进而理解表面水分子在被吸附形成的双电层中的运动特性. 如图5(A)所示, 在无负载Ag纳米粒子的体系中, 3个区域对应的MSD曲线较为贴近, 说明3个部分水分子的扩散性相近, 这在一定程度上说明MoS<sub>2</sub>表面水分子聚集程度相对较弱, 即该表面对水分子吸附作用相对较弱. 如图5(B)所示, 在MoS<sub>2</sub>表面负载Ag纳米粒子的体系中, 水分子的扩散系数表现为内亥姆霍兹层<外亥姆霍兹层<体相, 整体上降低了水分子的扩散系数, 这说明了Ag对MoS<sub>2</sub>表面吸附水分子起到积极作用. 与图3中亥姆霍兹层宽度的变化结果一致, 尽管Ag负载降低了水分子聚集, 但是却增大了双电层作用的影响范围, 在此方面促进了MoS<sub>2</sub>表面对水的吸附.

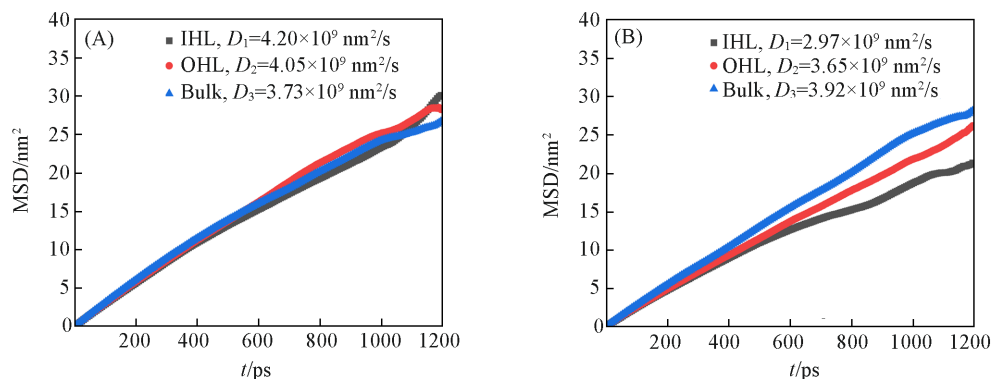


Fig.5 MSD curves of water molecules in IHL, OHL and bulk of MoS<sub>2</sub> surface system without(A) and with(B) Ag nanoparticles at 298 K

## 2.2 Ag纳米粒子负载对MoS<sub>2</sub>表面水分子吸附的影响

为了理解Ag纳米粒子负载对MoS<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O界面水分子分布的影响, 可进一步分析Ag纳米粒子对MoS<sub>2</sub>表面水分子吸附的影响. 根据界面水分子分布的分子动力学模拟结果, 计算了MoS<sub>2</sub>表面Mo原子和水中的氧原子O<sub>w</sub>(Mo-O<sub>w</sub>)、表面S原子和水中氢原子H<sub>w</sub>(S-H<sub>w</sub>)与表面Ag原子和水中的氧原子O<sub>w</sub>(Ag-O<sub>w</sub>)的径向分布函数(Radial distribution functions, RDF)(图S1, 见本文支持信息). Mo-O<sub>w</sub>径向分布函数的第一个峰出现在0.48 nm处, 经过波动后最后趋向于平稳, 这说明水中的氧原子O<sub>w</sub>与表面Mo原子存在相互作用, 使氧原子在第一峰位处出现在Mo周围的概率达到峰值, 0.48 nm可以认为是Mo-O<sub>w</sub>相互作用的距离. 对于S-H<sub>w</sub>以及Ag-O<sub>w</sub>的径向分布函数也有类似的趋势, 同样出现了第一个峰, 峰位置分

别为0.36和0.31 nm处,说明了S-H<sub>w</sub>和Ag-O<sub>w</sub>原子对间也存在相互作用. 因此,水分子受到表面吸附作用的位点可认为有表面Mo, S原子以及负载的Ag原子,当MoS<sub>2</sub>表面负载Ag纳米粒子后,Ag原子可能代替表面Mo原子对水的吸附位点. 其中Mo-O<sub>w</sub>和S-H<sub>w</sub>的第一峰位高度较小,说明这两对原子对中,原子间尽管有相互作用,但是强度较低,尤其是S-H<sub>w</sub>相互作用. 相比之下,Ag-O<sub>w</sub>原子对作用强度相对较强,Ag原子对于水分子的吸附作用明显比Mo更强. 通过作用强度的对比,Ag负载可能给MoS<sub>2</sub>表面提供了作用能力更强的吸附位点.

为了更深入地研究Ag对MoS<sub>2</sub>表面水分子吸附的影响,进一步利用DFT模拟计算了与有无Ag的MoS<sub>2</sub>表面上水分子吸附相关的能量和电荷传递性能. 图6(A)和(B)分别给出了由DFT计算得到的MoS<sub>2</sub>和Ag/MoS<sub>2</sub>的能带结构,可知,Ag的负载导致了带隙能量降低和能带的下移,导带底低于费米能级,有利于表面电子注入<sup>[55,56]</sup>,有利于Ag纳米粒子等离激元共振效应产生的热电子在界面处传递. 图6(F)给出了与能带结构图相对应的总态密度(Total density of states, TDOS),也可以看到负载Ag后出现的能量负移现象. 图6(C)和(D)所示为Mo和S两种原子在MoS<sub>2</sub>和Ag/MoS<sub>2</sub>体系中的分态密度(Partial density of states, PDOS). 与TDOS一样,各原子的PDOS同样出现了负移的现象. 对于MoS<sub>2</sub>,Mo原子在导带位置的态密度峰较大,对应了TDOS导带态密度峰,而在TDOS价带态密度峰中,同时对应了PDOS中S和Mo两种原子,这说明MoS<sub>2</sub>的导带主要由Mo原子中4d轨道贡献,而价带由S和Mo原子共

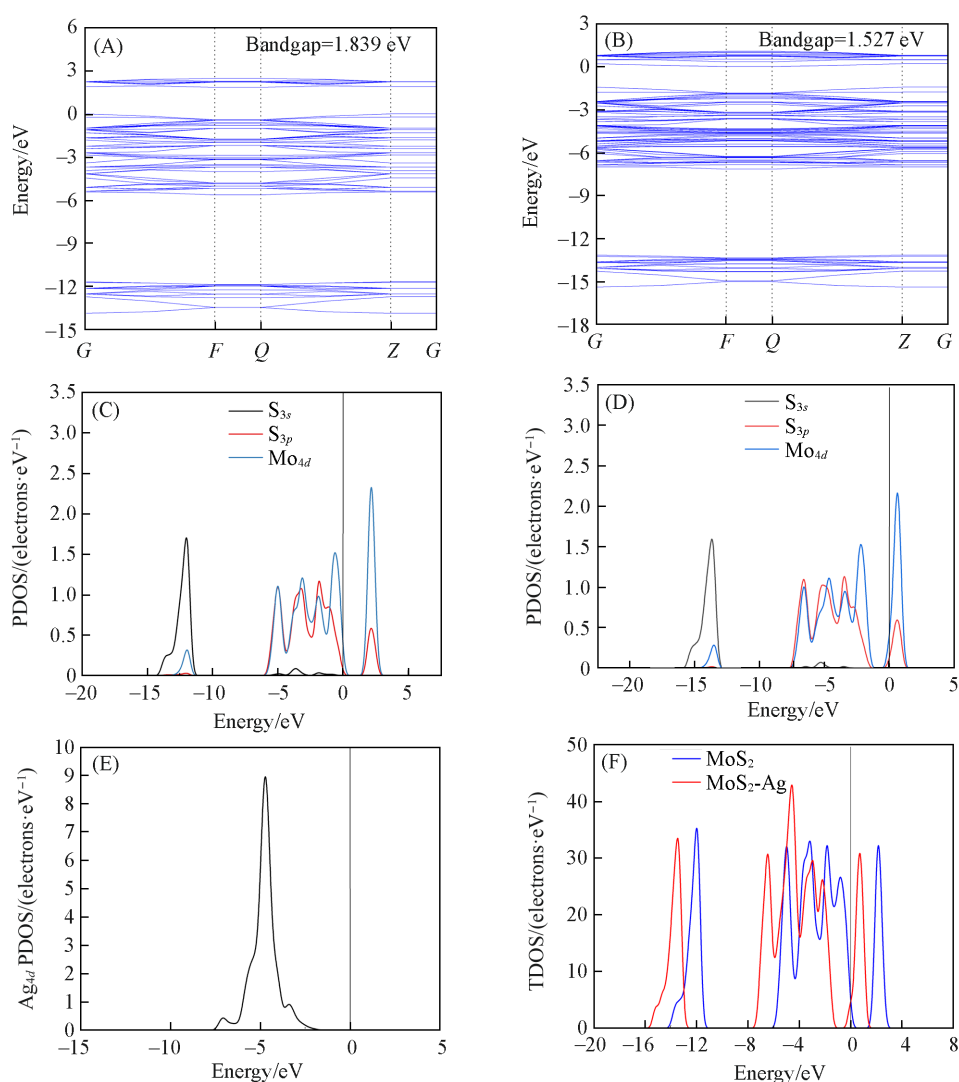
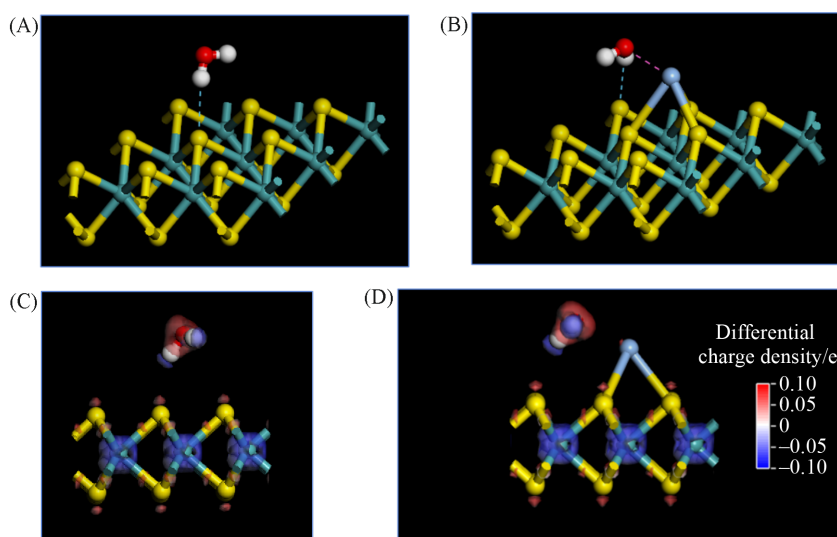


Fig.6 Energy band structure and surface atom PDOS of MoS<sub>2</sub>(A, C) and Ag/MoS<sub>2</sub>(B, D), PDOS of Ag atoms on Ag/MoS<sub>2</sub> surface(E) and TDOS of MoS<sub>2</sub> with Ag/MoS<sub>2</sub>(F)

同贡献. 由 Ag 原子的主要贡献轨道 PDOS 可以看到, Ag 原子主要由 4d 轨道对能带负移作贡献 [图 6(E)]. MoS<sub>2</sub> 负载 Ag 原子后, 由于 Ag 的 4d 轨道的贡献, MoS<sub>2</sub> 的 S 的 3p 轨道和 Mo 的 4d 轨道电子态向 Ag 靠拢负移, 进而导致 S 的 3s 轨道负移, 从而最终呈现出复合表面价带和导带的总体负移现象.

差分电子密度是指电子密度经过一定过程后的变化量, 可以用以描述界面间电子转移. 图 7 所示为 DFT 计算构建模型中 MoS<sub>2</sub> 和 Ag/MoS<sub>2</sub> 对水分子的吸附情况和差分电子密度分布, 从图 7(A) 和 (B) 可知, 无论 MoS<sub>2</sub> 上是否负载 Ag 纳米粒子, H<sub>w</sub> 都会和表面的 O<sub>c</sub> 产生氢键作用, 这与分子动力学中计算的径向分布函数相一致. 对于 O<sub>w</sub>, 由于 MoS<sub>2</sub> 表面上 S 原子相对密集, 未能观察到吸附于表面的 Mo 原子上. 而在 Ag/MoS<sub>2</sub> 复合表面上, O<sub>w</sub> 吸附在 Ag 原子上, 这可能是由于 Ag 的 d 轨道电子态密度较高, 且 Ag 原子突出于 MoS<sub>2</sub> 表面, 使电子可以从 Ag 向 O<sub>w</sub> 转移, 从而使 Ag 与 O<sub>w</sub> 间产生相互作用, 这与 RDF 结果中 Ag-O<sub>w</sub> 第一峰高度明显高于其它相互作用的现象相对应. 观察 MoS<sub>2</sub> 和 Ag/MoS<sub>2</sub> 上的差分电子密度 [图 7(C) 和 (D)], 可以分析不同吸附位上电子的传输方向. MoS<sub>2</sub> 表面与水分子间 S-H<sub>w</sub> 原子对中 S 和 H<sub>w</sub> 的电子密度变化分别是一增一减, 说明电子从水中氢原子传递到表面硫原子. 而在 Ag/MoS<sub>2</sub> 复合表面上尽管 Ag-O<sub>w</sub> 之间存在相互作用, 但 Ag 原子的电子密度相比其它原子变化较小.



**Fig.7** Adsorption structures(A, B) and differential charge density distributions(C, D) of water molecules on MoS<sub>2</sub>(A, C) and Ag/MoS<sub>2</sub>(B, D)

(A, B) Blue dashed lines are hydrogen bonds, red dashed lines are close interactions; (C, D) red and blue are charge density increasing and decreasing, respectively.

进一步计算了 MoS<sub>2</sub> 和 Ag/MoS<sub>2</sub> 上水分子的吸附能、表面电荷转移量和氢键长度, 结果列于表 2. 其中, 吸附能是指气体、液体或溶质分子被固体表面吸附时所释放或吸收的能量, 吸附能的大小直接影响吸附过程的热力学和动力学行为. 表面吸附能的计算如下:

$$E_{\text{ads}} = (E_{\text{surface}} + E_{\text{desorption}}) - E_{\text{surface+adsorption}} \quad (7)$$

式中:  $E_{\text{ads}}$  (eV) 为表面吸附能;  $E_{\text{surface}}$  (eV) 为吸附前表面总能量;  $E_{\text{desorption}}$  (eV) 为被吸附物质吸附前具有的能量;  $E_{\text{surface+adsorption}}$  (eV) 为吸附后表面和被吸附物质的总能量, 通过吸附能的大小可以反映吸附强度. 表面电荷转移量  $Q_i$  为吸附前后 H<sub>2</sub>O 分子的电荷变化量, 表示吸附过程中从 H<sub>2</sub>O 分子转移到 MoS<sub>2</sub> 表面的电荷量. 通过对比可以发现, Ag 原子的负载提高了对水分子的吸附能, 这与前述分析的能带电子注入

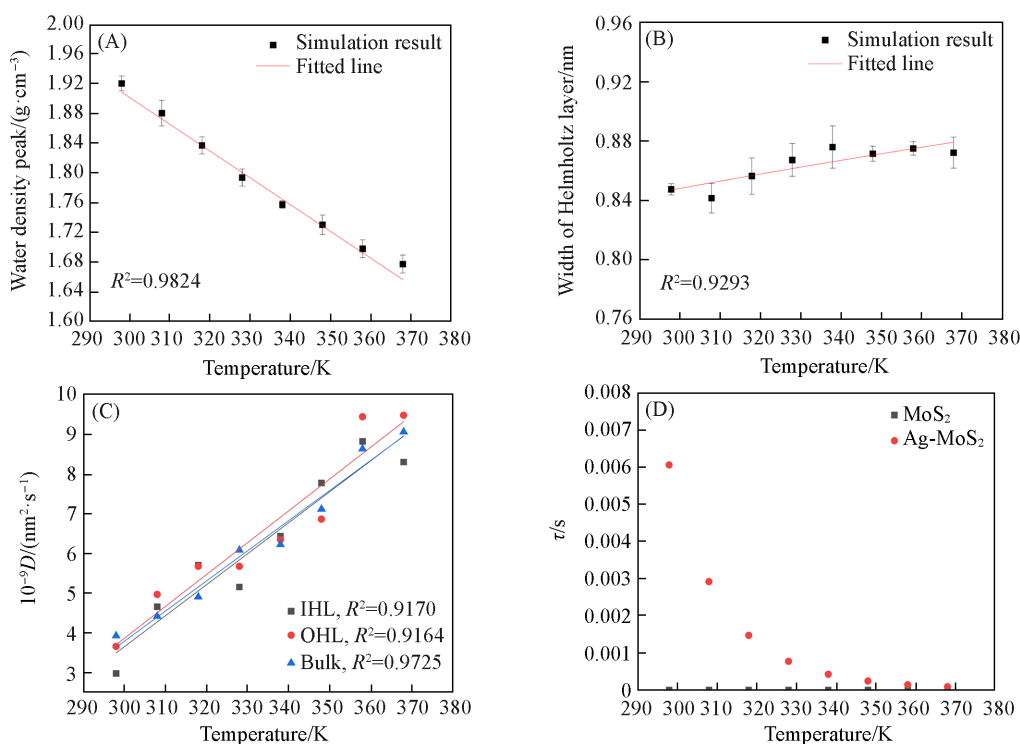
**Table 2** Adsorption energy ( $E_{\text{ads}}$ ), surface charge transfer ( $Q_i$ ) and hydrogen bond length ( $d_{\text{H}_w-\text{O}}$ ) of water molecules on MoS<sub>2</sub> and Ag/MoS<sub>2</sub> surfaces

System	$E_{\text{ads}}/\text{eV}$	$Q_i/e$	$d_{\text{H}_w-\text{O}}/\text{nm}$
Ag/MoS <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	0.578	0.084	0.269
MoS <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	0.208	0.003	0.269

相一致. 由于Ag负载使表面各原子态密度向Ag轨道靠近, 导致MoS<sub>2</sub>导带下移, 促使部分导带电子更容易成为自由电子而提高导电性, 促进了MoS<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O界面在Ag处的电子传递, 导致Ag-O<sub>w</sub>之间有较强的相互作用力, 表现为Ag/MoS<sub>2</sub>表面对H<sub>2</sub>O有更强的吸附作用, 即MoS<sub>2</sub>对水分子的吸附能升高. 但是根据分子动力学的计算, 水分子在表面的吸附分层结构在负载Ag纳米粒子后出现了减弱的现象, 可能是因为Ag纳米粒子的负载掩盖了一些原有的S氢键位点, 而氢键作用在双电层分层聚集中起重要作用<sup>[57,58]</sup>, 这导致了水分子聚集结构的减弱. 另一方面, 由于Ag-O<sub>w</sub>之间较强的相互作用力, 使得水分子更容易吸附在Ag原子上, 这样使得复合表面对水分子的影响范围变大, 即亥姆霍兹层宽度变大. 由表2可见, 在负载Ag原子之后, 表面电荷转移量明显增加也可进一步印证上述分析. 这说明由于有Ag原子提供了电子转移途径, MoS<sub>2</sub>表面对H<sub>2</sub>O的吸附变强, 这也是Ag原子负载使得MoS<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O界面水分子分层作用范围变大的原因.

### 2.3 不同温度下Ag/MoS<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O的界面性质

利用分子动力学对Ag/MoS<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O体系进行模拟计算, 首先得到表面水分子密度分布结果. 由于吸附作用, 在内亥姆霍兹层中水分子密度具有最大值, 反映了水分子在Ag/MoS<sub>2</sub>表面的富集情况. 如图8(A)所示, 随着温度的升高, 水分子密度峰值从1.92 g/cm<sup>3</sup>接近线性下降至1.68 g/cm<sup>3</sup>, 说明水分子在表面的吸附随温度的升高有所减弱, 聚集程度有所降低. 根据不同温度下Ag/MoS<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O体系水分子密度分布可得到亥姆霍兹层的宽度[图8(B)]. 可知, 从298 K到368 K, 亥姆霍兹层宽度呈小幅上升趋势, 从0.85 nm逐渐增加到0.87 nm, 这说明温升会导致表面双电层分层作用范围增大.



**Fig.8** Trends with temperature on surface water density peak(A), width of Helmholtz layer(B),  $D$ (C) of Ag/MoS<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system and the desorption time of water molecule on MoS<sub>2</sub> and Ag/MoS<sub>2</sub> surfaces at different temperatures(D)

进一步根据不同温度下的水分子密度分布分析其表面电荷密度极差和电场强度极差(图S2, 见本文支持信息), 以表面电荷密度曲线上的正负电荷峰的峰值得到电荷密度极差, 类似地得到电场强度极差, 表示电荷密度和电场强度的波动程度. 与水分子密度峰值随温升变化相一致, 表面电荷密度极差和电场强度极差均随温升而有所降低, 表面电荷密度极差从66.65 e/nm<sup>3</sup>降至54.83 e/nm<sup>3</sup>, 而电场强度极差从26.08 V/nm降至23.25 V/nm. 通过泊松方程计算不同温度下的表面电势即亥姆霍兹层电势

(图S3, 见本文支持信息), 亥姆霍兹层电势代表界面固液两相间电荷转移的驱动力强弱, 直接影响界面电荷转移速率<sup>[59,60]</sup>. 对于 Ag/MoS<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 体系, 整体上表面电势趋向于 0.40 V 附近, 但当温度达到 328 和 358 K 时, 表面电势出现峰值, 分别为 0.46 和 0.53 V. 在 328 K 条件下出现峰值, 这可能是由于随着温度的升高, MoS<sub>2</sub> 和 Ag 对电子传递的阻碍作用变化呈相反趋势<sup>[61,62]</sup>, 在该温度下达到平衡, 而在 358 K 附近, 由于温度的升高给 MoS<sub>2</sub> 表面提供了更多的能量, 将界面处电势转移到吸附区域, 激发更多电子进入表面, 使水中氢原子在表面吸附, 从而导致边缘的拉伸应变和电子密度增加<sup>[63]</sup>, 进而提高表面电势. 由 2.1 节中的分析可知, MoS<sub>2</sub> 表面负载 Ag 纳米粒子后, 表面电势由 0.47 V 降至 0.41 V. 综合而言, 尽管负载 Ag 纳米粒子降低了界面处电荷在两相间传输的驱动力, 但是由 Ag 纳米粒子的热等离激元效应的局域升温作用, 可以增加界面处电荷在两相间转移的驱动力. 在光电分解水反应中, 负载等离激元金属 Ag 带来的温升将通过增加表面电势而促进 Ag/MoS<sub>2</sub> 光阳极上进行的产氢反应, 从而提高产氢效率.

如图 8(C) 所示, Ag/MoS<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 界面水分子在 3 个分层内的扩散系数均随温度的升高而增加, 而且在体相区(液相区)的水分子扩散系数随温度升高为近线性的增加趋势. 如前所述, 在 298 K 时水分子扩散系数基本呈现内亥姆霍兹层<外亥姆霍兹层<体相的关系. 但随着温度的增加, 水分子扩散系数从趋势上呈现内亥姆霍兹层<体相<外亥姆霍兹层的关系, 数值整体差异不大. 即温度的增加可以增加表面水分子的吸附作用, 也可以增加水分子自身的运动, 二者都可以促进界面反应的进行.

为了解 MoS<sub>2</sub> 和 Ag/MoS<sub>2</sub> 表面对水分子的吸附作用, 可以通过研究解吸附时间来评判不同表面吸附水的能力. 根据 DFT 计算得到的水分子表面吸附能, 对水分子的解吸附时间( $\tau$ )进行了估算<sup>[64]</sup>:

$$\tau = \nu^{-1} e^{\frac{E_{\text{ads}}}{k_{\text{B}}T}} \quad (8)$$

式中:  $\nu$  (s<sup>-1</sup>) 为尝试频率, 代表解吸附过程中分子碰撞表面的频率<sup>[65]</sup>, 通常在理论研究过程中, 尝试频率存在一个合理假设范围<sup>[66]</sup>, 这里假设  $\nu=10^{12}$  s<sup>-1</sup>;  $E_{\text{ads}}$  (eV) 为半导体表面对水分子的吸附能, 由表 2 可知, MoS<sub>2</sub> 和 Ag/MoS<sub>2</sub> 表面对水分子的吸附能分别为 0.208 和 0.578 eV;  $k_{\text{B}}$  (8.617×10<sup>-5</sup> eV/K) 为玻尔兹曼常数;  $T$  (K) 为温度, 根据分子动力学计算条件将其设定在 298~368 K 范围内, 计算得到 MoS<sub>2</sub> 和 Ag/MoS<sub>2</sub> 表面对水分子的解吸附时间, 如图 8(D) 所示. 在室温下, MoS<sub>2</sub> 表面上的解吸附时间较短, 说明 MoS<sub>2</sub> 整体上对水分子的吸附作用较弱, 这与上述的分子动力学计算相一致. 相比于 MoS<sub>2</sub> 表面, Ag 负载明显使 MoS<sub>2</sub> 对水分子的吸附作用增加, 这导致了解吸附时间变大. 根据实验研究可知, 一般光催化制氢体系中氢分子平均生成时间的数量级一般应在 10<sup>-4</sup> s 以下<sup>[67,68]</sup>. 在此意义上, 纯 MoS<sub>2</sub> 表面在该温度范围内对水分子的解吸附时间数量级为 10<sup>-9</sup> s, 远低于一般体系氢分子平均生成时间, 这非常不利于 MoS<sub>2</sub> 表面光催化分解水的效率. 在温度低于 358 K 时, Ag/MoS<sub>2</sub> 表面上的解吸附时间处于 10<sup>-4</sup> s 数量级以上, 这个温度范围内水分子的解吸附时间对氢分子生成反应的影响不大, 但增加温度会降低负载 Ag 纳米粒子对增加解吸附时间的影响. 结合表面电势随温度的变化, 为了保证水分子在脱附前更高效完成界面分解水反应, 温度控制在 328 K 左右为宜.

### 3 结 论

通过分子动力学和密度泛函理论模拟计算, 分析了负载等离激元 Ag 纳米粒子及其温升对 MoS<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 界面性质的影响. 结果表明, 在 MoS<sub>2</sub> 表面负载 Ag 纳米粒子后, 水分子在表面聚集分层的程度有所降低, 但亥姆霍兹层宽度增加; Ag 负载降低了亥姆霍兹电势和亥姆霍兹层内水分子的扩散系数, 界面处电荷在两相间传输作用降低, 双电层作用增强; Ag 负载使能带结构整体负移, 同时给 MoS<sub>2</sub> 表面提供了作用能力更强的吸附位点, 提供了电子转移途径, 从而增大了 MoS<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 界面水分子分层作用范围. 随着温度的升高, Ag/MoS<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 体系的水分子密度峰值下降, 水分子在表面的吸附减弱, 亥姆霍兹层宽度小幅上升, 表面双电层分层作用范围增大; 随温度增加到 328 和 358 K 时, Ag/MoS<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 体系的表面电势出现峰值; 界面水分子的扩散系数随温度的升高而增加, 有利于界面反应的进行; 水分子的解吸附时间随温升迅速减少, 结合 Ag 负载能有效增加 MoS<sub>2</sub> 表面对水分子的解吸附时间, 表面温

度应控制在 328 K 左右. 研究结果有助于理解等离激元金属在半导体光催化分解水领域中应用的作用机制, 可为基于 MoS<sub>2</sub> 光催化分解水体系效率的提升提供有益的理论指导.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20240569>.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Fujishima A., Honda K., *Nature*, **1972**, 238(5358), 37—38
- [ 2 ] Yang Z., Chen H., Wu F., Hou Y., Qiao J., Ma X., Bai H., Ma B., Li J., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2022**, 47(73), 31295—31308
- [ 3 ] You P., Lian C., Chen D., Xu J., Zhang C., Meng S., Wang E., *Nano Lett.*, **2021**, 21(15), 6449—6455
- [ 4 ] Chen H., Tan C., Zhang K., Zhao W., Tian X., Huang Y., *Appl. Surf. Sci.*, **2019**, 481, 1064—1071
- [ 5 ] Fan Y., Yu S., Wang Y., Xie Y., Qiu X., *Sep. Purif. Technol.*, **2024**, 335, 126243
- [ 6 ] Zakariyya Y., Hafeez H., Mohammed J., Ndikilar C., Suleiman A., Umaru D., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2024**, 95, 185—211
- [ 7 ] Chen L., Hsieh S., Kuo C., Hsieh S., Chen W., Chen C., Dong C., *RSC Adv.*, **2020**, 10(53), 31794—31799
- [ 8 ] Parlak O., Incel A., Uzun L., Turner A., Tiwari A., *Biosens. Bioelectron.*, **2017**, 89(1), 545—550
- [ 9 ] Saha A., Sinhamahapatra A., Kang T., Ghosh S., Yu J., Panda A., *Nanoscale*, **2017**, 9(43), 17029—17036
- [ 10 ] Wang Q., Kalantar-Zadeh K., Kis A., Coleman J., Strano M., *Nat. Nanotechnol.*, **2012**, 7, 699—712
- [ 11 ] Ullah H., Haneef Z., Ahmad A., Butler I., Nasir-Dara R., Rehman Z., *Inorg. Chem. Commun.*, **2023**, 153, 110775
- [ 12 ] Wu Z., Ouyang M., Wang D., Liu X., *J. Alloys Compd.*, **2020**, 832, 154970
- [ 13 ] Yadav A., Hunge Y., Dhodamani A., Kang S., *Catalysts*, **2023**, 13(4), 716
- [ 14 ] Chen Y., Cheng W., Ruan J., *J. Alloys Compd.*, **2024**, 1009, 176604
- [ 15 ] Nilsson J., Leetmaa M., Wang B., Žgunc P., Pašti, I., Sandell A., Skorodumova N., *Phys. Status Solidi*, **2017**, 255(3), 1700344
- [ 16 ] Brown M., Abbas Z., Kleibert A., Green R., Goel A., May S., Squires T., *Phys. Rev. X*, **2016**, 6(1), 011007
- [ 17 ] Kim S., Ji S., Jeong S., Yang H., Lee S., Choi H., Li O., *Small*, **2024**, 20(16), 2307483
- [ 18 ] Rehl B., Ma E., Parshotam S., Dewalt-Kerian E., Liu T., Geiger F., Gibbs J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, 144(36), 16338—16349
- [ 19 ] Předota M., Cummings P., Wesolowski D., *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111(7), 3071—3079
- [ 20 ] Chen S., Singer S., *J. Phys. Chem. B*, **2019**, 123(29), 6364—6384
- [ 21 ] Wang Z., Chen J., Li Y., Dong K., Yu Y., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2022**, 24(10), 5903—5913
- [ 22 ] An Y., Ouyang M., Kong S., Wang G., Chen X., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2023**, 25(19), 13289—13296
- [ 23 ] Liu Y., Zhou Q., Li B., Zeng W., *IEEE Sens. J.*, **2021**, 21(23), 26586—26593
- [ 24 ] Tölgyessy P., Vrana B., Krascenits Z., *Talanta*, **2011**, 87, 152—160
- [ 25 ] He H., Lu P., Wu L., Zhang C., Song Y., Guan P., Wang S., *Nanoscale Res. Lett.*, **2016**, 11, 330
- [ 26 ] Deng X., Liang X., Ng S., Wu C., *Appl. Surf. Sci.*, **2019**, 484, 1244—1252
- [ 27 ] Cheng W., Wang L., Lao H., Wei Y., Xu J., Weng B., *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2024**, 12(46), 17026—17034
- [ 28 ] Gholamali H., Shafiekhani A., Darabi E., Elahi S., *Appl. Organomet. Chem.*, **2018**, 32(5), e4316
- [ 29 ] Yao G., Zhao Z., *Inorg. Chem. Front.*, **2022**, 9(4), 729—742
- [ 30 ] Li C., Wang P., Li H., Wang M., Zang J., Qi G., Jin Y., *Nanoscale*, **2018**, 10(29), 14290—14297
- [ 31 ] Jian C., Zhang J., Ma X., *RSC Adv.*, **2020**, 10(22), 13277—13285
- [ 32 ] Zeng B., Deng R., Zou., Huo C., Wang J., Yang W., Liang Q., Qiu S., Feng A., Shi J., Hong W., Yang Z., Tian Z., Yang Y., *CCS Chem.*, **2023**, 5, 830—840
- [ 33 ] Song R., Liu M., Luo B., Geng J., Jing D., *AlChE J.*, **2020**, 66(11), 1—10
- [ 34 ] Cao A., Sang L., Yu Z., Zhao Y., Wang X., Wang C., Ma M., *Catal. Sci. Technol.*, **2022**, 12(6), 1859—1868
- [ 35 ] Sang L. X., Ma M. N., *Chem. J. Chinese Universities*, **2023**, 44(6), 20220768(桑丽霞, 马梦楠. 高等学校化学学报, **2023**, 44(6), 20220768)
- [ 36 ] Mammoottil-Abraham A., Kammampata S., Ponnuram S., Thangadurai V., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, 11(39), 35729—35737
- [ 37 ] Wiedemair M., Hofer T., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2017**, 19(47), 31910—31920
- [ 38 ] Johnson R., Ranganathan S., *Phys. Rev. E*, **2007**, 75, 056706
- [ 39 ] Ma X., Wu J., Liu Q., *Constr. Build. Mater.*, **2021**, 285, 122886
- [ 40 ] Liu J., Zeng J., Zhu C., Miao J., Huang Y., Heinz H., *Chem. Sci.*, **2020**, 11(33), 8708—8722
- [ 41 ] Hagler A., Huler E., Lifson S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 5319—5327
- [ 42 ] Jameel M., Roslan M., Mayzan M., Shaaban I., Rizvi S., Agam M., Sallem S., Assiri M., *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, **2022**, 34, 322—335
- [ 43 ] Zhang Y., Zeng W., Li Y., *Appl. Surf. Sci.*, **2019**, 495, 143619
- [ 44 ] Wang J., Zhou Q., Lu Z., Wei Z., Zeng W., *Appl. Surf. Sci.*, **2019**, 490, 124—136
- [ 45 ] Kusama H., Orita H., Sugihara H., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2008**, 92(1), 84—87

- [46] Ding Z., Chen M., Yuan J., Yu A., Dai H., Bai S., *Appl. Surf. Sci.*, **2024**, 652, 159305
- [47] Shukri M., Saimin M., Yaakob M., Yahya M., Taib M., *Appl. Surf. Sci.*, **2019**, 494, 817—828
- [48] Luan B., Zhou R., *Appl. Phys. Lett.*, **2016**, 108(13), 10451
- [49] Li Z., Ruiz V., Kanduč M., Dzubiella J., *Langmuir*, **2020**, 36(45), 13457—13468
- [50] Chen S., Singer S., *J. Phys. Chem. B*, **2019**, 123(29), 6364—6384
- [51] Yang F., Kong W., Liu S., Li Y., *Phys. Plasmas*, **2020**, 27(11), 113702
- [52] Moradipour P., Ali-Khodadadi A., Mortazavi Y., Javadi A., *Chem. Eng. Sci.*, **2024**, 294, 120107
- [53] Ghaffari A., Rahbar-Kelishami A., *J. Mol. Liq.*, **2013**, 187, 238—245
- [54] Li Y., Ni H., *Comput. Phys. Commun.*, **2023**, 284, 108599
- [55] Miao R., Liang Y., Wen R., Jiang Z., Wang Y., Shao Q., *Nanoscale*, **2024**, 16(1), 249—261
- [56] Wang Z., Guo H., Ning D., Ma X., Zheng L., Smirnov D., Sun K., Chen D., Sun L., Liu X., *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, 104(11), 5934—5945
- [57] Yang Y., Hua H., Lv Z., Zhang M., Liu C., Wen Z., Xie H., He W., Zhao J., Li C., *Adv. Funct. Mater.*, **2023**, 33(10), 2212446
- [58] Li C., Le Y., Wang Y., Chen S., Yang Z., Li J., Cheng J., Tian Z., *Nat. Mater.*, **2019**, 18, 697—701
- [59] Mishra V., Verma Y., Gupta S., *Int. J. Nume. Model.*, **2020**, 33(4), 2726
- [60] Liu X., Tian R., Ding W., Wu L., Li H., *Eur. J. Soil Sci.*, **2019**, 70(5), 1073—1081
- [61] Semwal B., Sharma P., Mehrotra K., *Z. Naturforsch. A*, **1971**, 26, 735—738
- [62] Jenisha M., Kavirajan S., Harish S., Kamalakannan S., Archana J., Kumar E., Wakiya N., Navaneethan, *J. Colloid Interface Sci.*, **2024**, 653, 1150—1165
- [63] Huang T., Cong X., Wu S., Wu J., Bao Y., Cao M., Wu L., Lin M., Wang X., Tan P., Ren B., *Nat. Catal.*, **2024**, 7, 646—654
- [64] Meletov K., Efimchenko V., Korotkova M., Masalov V., Sukhinina N., Emel'chenko G., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2023**, 48(38), 14337—14347
- [65] Sobie C., Capolungo L., McDowell D., Martinez E., *Acta Mater.*, **2017**, 134, 203—210
- [66] Peng S., Cho K., Qi P., Dai H., *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, 387(4—6), 271—276
- [67] Qiao Z., Wang W., Liu N., Huang H., Karuppasamy L., Yang H., Wu J., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2022**, 47(96), 40755—40767
- [68] Sang L., Zhao Y., Niu Y., Bai G., *Appl. Surf. Sci.*, **2018**, 430, 496—504

(Ed.: Y, K, S)