文章编号:1007 - 4252(2022)05 - 0005 - 409　　DOI:10.20027/j.gncq.2022.0048

# 改性 $TiO_2$ 在光催化分解水制氢方面的研究进展

王可欣,沈丛丛,肖　斌,李德全,邱之实,柳清菊*
(云南省微纳材料与技术重点实验室,云南大学 材料与能源学院,昆明 650091)

**摘要**:$TiO_2$ 光催化剂因具有无毒、稳定性高、氧化还原能力强、成本低等优点而备受关注,然而其禁带宽度较宽只能被紫外光激发,以及光生载流子复合严重等局限性,限制了 $TiO_2$ 光催化剂的应用。近年来,研究者们对上述问题展开了大量研究,以提高其可见光响应,降低载流子复合,进而提高光催化产氢率。本文综述了对 $TiO_2$ 光催化剂改性及其在光催化产氢方面的研究进展,并对其今后的发展趋势进行了展望。

**关键词**:光解水制氢;$TiO_2$ 催化剂;$TiO_2$ 改性
**中图分类号**:O643.3　　**文献标志码**:A

# Research Progress of Modified $TiO_2$ in Photocatalytic Water Splitting for Hydrogen Production

WANG Ke-xin, SHEN Cong-cong, XIAO Bin, LI De-quan, QIU Zhi-shi, LIU Qing-ju*
(Key Laboratory of Micro-Nano Materials and Technology, School of Materials and Energy, Yunnan University, Yunnan University, Kunming 650091, China)

**Abstract**: $TiO_2$ photocatalyst has attracted much attention due to its non-toxicity, high stability, strong redox ability, and low cost. However, its wide $E_g$ can only be excited by UV light, serious photogenerated carrier recombination and other limitations limit the application of $TiO_2$ photocatalyst. In recent years, researchers have carried out a lot of research on the above problems to improve their visible light response, reduce carrier recombination, and then improve the photocatalytic hydrogen production rate. In this paper, the research progress of $TiO_2$ photocatalyst modification and its photocatalytic hydrogen production is reviewed, and its future development trend is prospected.

**Key words**: Hydrogen Production by Photolysis of Water; $TiO_2$ Catalyst; $TiO_2$ Modification

## 0　引言

随着全球对燃料能源的需求日益增加,化石能源的急剧消耗和由此带来的环境污染引发了人类对替代能源的探索。氢能作为一种清洁可再生能源被

**收稿日期**:2022-05-24;　　**修订日期**:2022-09-21
**基金项目**:国家自然科学基金项目(51562038).
**作者简介**:王可欣(1999- ),女,硕士,主要从事光催化材料的研究(E-mail:kxwang@mail.ynu.edu.cn).
**通信作者**:柳清菊,E-mail:qjliu@ynu.edu.cn.

应用于燃料电池、半导体和航空航天等领域[1-2]。相对于传统制氢方法,光催化分解水制氢具有绿色无污染的优势,因此,光催化技术引起了研究者们的关注[3-4]。

在众多光催化材料中,$TiO_2$因成本低、毒性小且物理化学性质稳定等优点受到广泛研究[5-7]。在光催化分解水制氢过程中,当 $TiO_2$吸收光的能量大于或等于带隙宽度时,能够激发电子从价带(Valence Band,VB)跃迁至导带(Conduction Band,CB),从而产生电子-空穴对,水中的 $H^+$获得电子被还原为氢气,进而实现产氢。但由于 $TiO_2$带隙较宽(3.0 ~ 3.2 eV),只对紫外光响应,对太阳光利用率低,且电子-空穴对复合严重,限制了其在光催化产氢领域的应用[8]。为了解决这些问题,研究者采用多种改性方法来增强 $TiO_2$的光催化性能。本文重点综述了通过金属和非金属改性及构建半导体异质结的方式对 $TiO_2$进行改性的研究现状,对存在的问题进行归纳总结,并对其发展方向进行了展望[9-15]。

## 1 金属和非金属改性

### 1.1 金属掺杂

金属的掺入使光催化剂中氧空位(Oxygen vacancies,Vo)的浓度增加,有助于光催化剂形成活性位点;且金属纳米粒子在 $TiO_2$基体中掺杂往往会在 $TiO_2$的带隙中产生新能级;此外,将过渡金属元素掺入 $TiO_2$晶格中可以代替晶格中的 $Ti^{4+}$原子,产生靠近 CB 或 VB 边界的掺杂能级,掺杂形成的中间能隙态可以扩大 $TiO_2$对可见光的光吸收范围,从而有效缩短光催化剂带隙,降低光生载流子复合率,从而提高光量子效率[16-17]。

Gogoi 等[18]通过一种简单经济的化学还原法将 Ag 掺杂在 $TiO_2$上制备了 Ag/$TiO_2$光催化剂,Ag 掺杂 $TiO_2$后产氢率达 23.50 mmol · $g^{-1}$ · $h^{-1}$,表观量子产率为 19%。Ag 掺杂产生的 $Ti^{3+}$和 Vo 可以有效地减小金红石和锐钛矿相 $TiO_2$的带隙,进而提高光催化性能。Zhang 等[19]将 Cu 单原子锚定在具有丰富 Ti 空位的大比表面积 $TiO_2$纳米颗粒上形成 CuSA-$TiO_2$(Cu single-atom-$TiO_2$)。在光解水反应中,通过 $Cu^{2+}$/$Cu^+$的可逆反应,实现了光生载流子的分离与转移,CuSA-$TiO_2$在波长为 365 nm 的光照下析氢率为 101.70 mmol · $g^{-1}$ · $h^{-1}$,表观量子效率高达 56%。CuSA-$TiO_2$的光催化产氢机理如图 1(a)所示,步骤 1 显示 $Cu^{2+}$有效地捕获了光生电子,使得光生电荷的复合显著减少;$Cu^+$具有将 $H_2O$ 还原为 $H_2$的正电位(步骤 2),然后 $Cu^+$又转变回 $Cu^{2+}$,这种可逆的过程使 CuSA-$TiO_2$能够实现更高的光催化活性。CuSA-$TiO_2$的高角度环形暗场扫描透射电子显微镜(High-angle annular dark-field-Scanning transmission election microscope, HAADF-STEM)图如图 1(b)和 1(c)所示,在 Ti 原子排上能清楚地看到明亮清晰的对比点,证实了 Cu 原子只存在于 Ti 空位中,而未检测到其他 Cu 构型(例如,团簇或纳米颗粒)。其产氢机理由密度泛函理论(Density functional theory, DFT)计算得出。如图 2 所示,当 Ti 被 Cu 取代时,不平衡的电荷导致电子在 Cu 上的轻微积累(图 2(b))。在辐照下,Cu 周围的电子密度随着光照时间的增加而增加(图 2(c-e))。当辐照停止时,Cu 上的电荷密度明显降低(图 2(f)),表明积累的电子将 $Cu^{2+}$还原为 $Cu^+$。同时,当与氧接触时没有更多的光生电子转移到 Cu 上时,$Cu^+$可以被氧化回 $Cu^{2+}$。Wang 等[20]通过水热法将 Fe 掺杂在具有分层结构的 $TiO_2$球上形成光催化剂。光催化产氢测试结果表明,最佳样品 Fe/$TiO_2$的析氢速率可以达到纯 $TiO_2$的 5.0 倍,析氢速率的提高可归因于 Fe 掺杂将 $TiO_2$的光谱吸收范围扩展到可见光区域,且 Fe 掺杂增加了 $TiO_2$中 Vo 的数量,从而增加了光催化位点的数量,提高了产氢率。

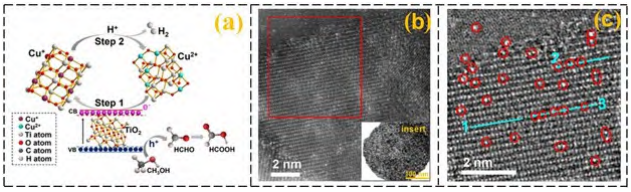


图 1 (a)CuSA-$TiO_2$光催化析氢机理;(b)CuSA-$TiO_2$的 HAADF-STEM 原始图像(插入:CuSA-$TiO_2$的低倍透射电镜图);(c)过滤后的 HAADF STEM 图像来自(b)中突出显示的红色矩形区域[19]

Fig. 1 (a) The photocatalytic $H_2$ evolution mechanism on CuSA-$TiO_2$; (b) HAADF STEM raw image of CuSA-$TiO_2$ (Insert: low magnification TEM images of CuSA-$TiO_2$); (c) Filtered HAADF-STEM image from the area highlighted with a red rectangle in (b)[19]

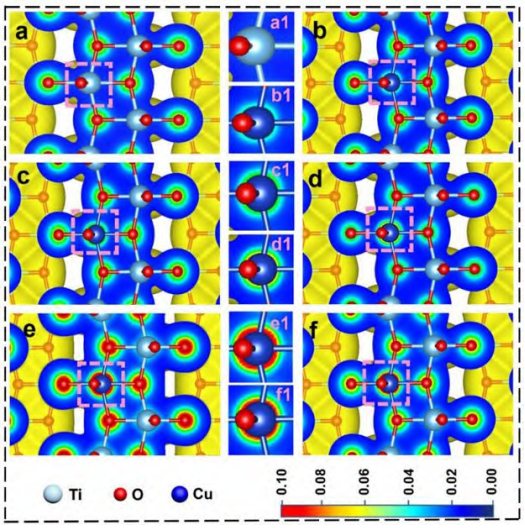


图 2　有无辐照的电荷密度分布[19]。(a)纯 $TiO_2$ 的电荷密度分布;(b)CuSA-$TiO_2$ 在暗光条件下;(c)CuSA-$TiO_2$, 100 ps 辐照;(d)CuSA-$TiO_2$, 200 ps 辐照;(e)CuSA-$TiO_2$, 1 ns 辐照;(f)CuSA-$TiO_2$ 在关闭照射 100 ps 后。图(a1-f1)为放大的 Cu 原子,黑色和红色的圆圈表示更多的电子聚集在 Cu 上

Fig. 2 Charge density distribution with or withoutirradiation[19]. (a) Charge density distribution of pure $TiO_2$; (b) CuSA-$TiO_2$ under dark condition; (c) CuSA-$TiO_2$ after 100 ps irradiation; (d) CuSA-$TiO_2$ after 200 ps irradiation; (e) CuSA-$TiO_2$ after 1 ns irradiation; (f) CuSA-$TiO_2$ after turning off the irradiation for 100 ps. (a1-f1) is the magnified Cu atom. Black and red colored circles indicate more electrons' accumulation on Cu.

### 1.2　金属的表面负载

当半导体与金属接触时,电子从费米能级较高的半导体转移到金属,电子转移导致半导体表面能带弯曲,从而产生肖特基势垒[21]。在紫外光照射下,由于金属的费米能级低于 $TiO_2$ 的 CB,金属负载在 $TiO_2$ 上会形成肖特基结,且金属助催化剂充当电子阱可以起到电子沉降的作用,抑制 $TiO_2$ 表面光生载流子的复合过程,进而提高光催化产氢速率[22]。而在负载贵金属的情况下,会产生表面等离子体共振(Surface plasmon resonance, SPR)效应,等离子体吸收可见光,会产生热电子,热电子可以通过直接电子转移(Direct electron transfer, DET)的途径转移到 $TiO_2$ 的 CB,从而实现对 $H^+$ 的还原[23]。故贵金属负载的 $TiO_2$ 可以有效吸收太阳辐射,改善光催化活性[24]。

Chen 等[25]通过在缺陷 $TiO_2$ 上组装孤立的 Pt 原子,制备了一种高性能的光催化剂。孤立的 Pt 原子可以促进相邻 $TiO_2$ 产生表面 Vo 形成 Pt-O-$Ti^{3+}$ 原子界面,该界面能够有效促进光激发电子的转移,从而增强电子空穴对的分离。该光催化剂表现出优良的光催化制氢性能,产氢率高达 52.72 mmol·$g^{-1}$·$h^{-1}$,是纯缺陷 $TiO_2$ 的 78.5 倍。Hu 等[26]在富含缺陷的三维分层 $TiO_2$ 球体($TiO_2$ Hierarchical Spheres, THS)上原位沉积贵金属 M(M = Ag、Au 或 Pt)纳米粒子(Nanoparticles, NPs)。与 THS 相比,THS-M 的光解水性能大幅提升,在全光谱(UV-Vis)辐照下,THS-Pt(13.16 mmol·$g^{-1}$·$h^{-1}$)的产氢性能最佳,在可见光辐照下,THS-Au(1.49 mmol·$g^{-1}$·$h^{-1}$)的产氢性能最佳。其光催化产氢机理如图 3 所示,在 UV-Vis 照射下,高能紫外光激发电子从 $TiO_2$ 的 VB 跃迁至 CB,而低能可见光激发电子从 VB 到 Vo。同时,由于贵金属 NPs 在可见光区的 SPR 吸收与 Vo 态的 SPR 吸收重叠,贵金属 NPs 的 SPR 辐照能量可以转移到 $TiO_2$,导致额外的电子从 $TiO_2$ 的 VB 激发到 Vo 态。另一方面,在 $TiO_2$/M 界面上建立的肖特基结阻止了电子从贵金属 NPs 反向转移到 THS,从而抑制了电子-空穴对的复合,最后,在贵金属 NPs 处积聚的电子将 $H^+$ 还原为 $H_2$,从而实现光催化产氢。

由于贵金属的成本较高,限制了其在光催化制氢领域的应用。近年来,一些非贵金属共催化剂因其具有很强的电子或空穴捕获能力,且较贵金属来说成本更低,引起了研究者们的广泛关注。

Chen 等[27]采用光沉积法将非贵金属 Co 修饰在 $TiO_2$ 纳米棒上形成光催化剂。光沉积后,Co 作为一个电子陷阱,促进电子从 $TiO_2$ 向其迁移,从而提高电荷分离效率。通过光催化产氢性能测试,Co/$TiO_2$ 的析氢率是纯 $TiO_2$ 的 8.9 倍。Co 粒子的负载降低了析氢过电位,促进了 $TiO_2$ 光诱导电子向 Co 共催化剂的转移,进而提高了产氢率。Wu[28]等人通过电子耦合的方法将单原子 Co 负载在 $TiO_2$ 纳米片的表面,Co 作为析氢活性位点显著提高了光催化活性,其产氢活性为纯 $TiO_2$ 纳米片的 12.0 倍。Diaz 等[29]通过浸渍五种不同的过渡金属 M(M=Fe、Co、Ni、Cu 或 Zn)制备了低成本的半导体催化剂 M/$TiO_2$。通过光催化性能测试发现,Cu/$TiO_2$ 光催化剂的产氢率最高,在紫外和可见光照射条件下,Cu/$TiO_2$ 光催化剂的产氢率分别为 5.00 mmol·$g^{-1}$·$h^{-1}$ 和 0.22 mmol·$g^{-1}$·$h^{-1}$,比未浸渍的 $TiO_2$ 分别高

16.0 倍和 3.0 倍。

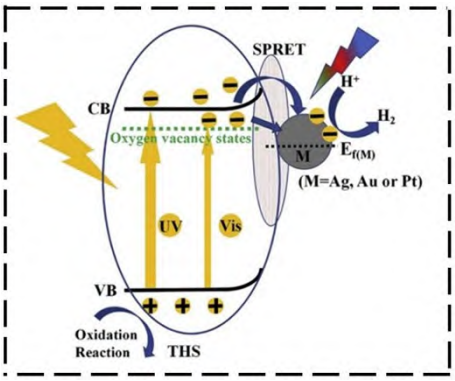


图 3 (M=Ag、Au 或 Pt)/三维分层 $TiO_2$ 球体(THS)的光催化产氢机理[26]

Fig. 3 Photocatalytic hydrogen production mechanism of (M=Ag、Au or Pt)/ 3D $TiO_2$ Hierarchical Spheres (THS)[26]

### 1.3 非金属改性

非金属的掺入会取代 $TiO_2$ 中的部分氧离子,在带隙中引入新的掺杂能级,可调整 $TiO_2$ 的能带位置,并促进光生载流子分离,有助于提高光催化产氢率[30]。据报道,由于非金属的替代或间隙掺杂,$TiO_2$ 的带隙能量通过掺杂剂的 p 态与 $TiO_2$ 的 O 2p 态混合而变窄,从而减小禁带宽度,增加可见光的吸收[31]。其中,N 掺杂由于其良好的可见光响应和高的产氢率而被广泛研究。Yin 等[32]通过使用 HF 对 $TiO_2$ 进行简单的预处理后,再将其在 $NH_3$ 中进行退火处理,从而实现对 $TiO_2$ 的 N 掺杂。其中,HF 对 $TiO_2$ 的腐蚀作用为有效的 N 掺杂提供了丰富的掺杂位点,并显著增强其可见光吸收能力。与 $TiO_2$ 相比,产氢率提高了 2.8 倍。除 N 掺杂外,C 和 N 共掺杂 $TiO_2$ 也是提高其导电性和产氢率的有效策略[33-34]。Kong 等[35]以二维层状 N 掺杂的 MXene (N-$Ti_3C_2T_x$)作模板制备了 N-$TiO_2$/NC 纳米复合材料,该材料表现出良好的可见光吸收性能、优异的载流子分离和传输能力,在不使用助催化剂的条件下,可见光析氢率达 0.10 mmol · $g^{-1}$ · $h^{-1}$,是 $TiO_2$/C 的 17.7 倍。

除了 N 和 C 掺杂改性 $TiO_2$ 以外,红磷(Red Phosphorus, RP)因带隙窄、成本低、无毒和开采资源丰富而成为一类新型光催化剂。Zhu 等[36]通过气化沉积法将 RP 掺杂在不同相的 $TiO_2$ 纳米纤维上,RP 掺杂后的锐钛矿相 $TiO_2$ 和 $TiO_2$ 在纯水中产氢率分别为 0.04 mmol · $g^{-1}$ · $h^{-1}$ 和 0.02 mmol · $g^{-1}$ · $h^{-1}$。该催化剂的光催化产氢过程如图 4 所示,$TiO_2$ 表面涂覆光敏 RP 纳米层和晶格中掺杂 $P^{5+}$ 可以增强可见光的吸收,并且产生的 Vo 可以降低电子与空穴的有效质量比,从而促进光生电荷的分离和转移。Li 等[37]通过化学气相沉积(Chemical Vapor Deposition, CVD)法制备了 RP/$TiO_2$ 复合材料。该复合材料的产氢率分别是纯 $TiO_2$ 和 RP 的 230.0 倍和 30.0 倍,产氢率的提高可归因于 RP 的引入,有效地拓宽了 RP/$TiO_2$ 的吸收光谱,并且 RP 和 $TiO_2$ 复合形成的异质结可以有效提高电荷分离能力,从而提高光催化活性。

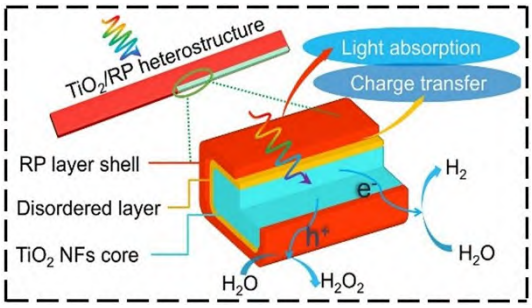


图 4 $TiO_2$/RP 复合材料中的电荷转移过程示意图[36]

Fig. 4 Illustration of the charge transfer processes in $TiO_2$/RP composites[36]

### 1.4 金属与非金属共掺杂

$TiO_2$ 的性质也可以通过共掺杂来改变,由非金属和金属共同掺杂形成的 $TiO_2$ 光催化剂具有改善电荷分离和提高可见光吸收的能力[30]。与未掺杂和单掺杂的 $TiO_2$ 光催化剂相比,金属与非金属共掺杂时产生的协同效应能够有效提高光催化活性,即在共掺杂过程中,金属作为电子陷阱能够捕获光生电子,且掺杂会产生晶格缺陷,增加了光催化活性位点,进而促进光生载流子的转移,从而抑制复合;而非金属的掺杂能够在 $TiO_2$ 带隙中产生杂质能级,既可减少光生载流子复合,同时使吸收光谱红移,进而提高产氢性能及对太阳光的利用率[7,30,38]。

Jiang 等[39]通过一锅水热法制备了 Sn(II)和 N 共掺杂的 $TiO_2$ 光催化剂,该催化剂具有大的比表面积,且 O 2p-N 2p 和 O 2p-Sn 5s 杂化形成杂质能级使其具有明显的可见光响应,该催化剂在可见光下产氢率达 0.37 mmol · $g^{-1}$ · $h^{-1}$。Ji 等[40]通过混合气体 $H_2/H_2S$ 制备了 $S^{2-}$ 和 $Ti^{3+}$ 态共掺杂 $TiO_2$ 纳米

管,$S^{2-}$ 和 $Ti^{3+}$ 态共掺杂 $TiO_2$ 使其带隙变窄,从而提高了对可见光的吸收,同时,$Ti^{3+}$ 缺陷位置捕获电子,将 $H^+$ 还原为 $H_2$。Naik 等[41]通过微波溶剂热法将 N 离子掺杂在 Au@ $TiO_2$ 核壳纳米粒子的表面,N 离子掺杂可以在 $TiO_2$ 的 VB 和 CB 之间形成杂质能级,导致光催化剂的光子吸收能力增强,此外,Au NPs 核的局部表面等离子共振(Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR)效应减少了 Au@ N-$TiO_2$ 核壳 NPs 光催化剂上的电子-空穴复合,N 离子掺杂和 LSPR 的共同作用有助于增强 Au@ N-$TiO_2$ 核壳 NPs 光催化剂表面的光催化析氢能力。Luo 等[42]使用了简单的一步光沉积法,在 N 掺杂碳点(Nitrogen Doped Carbon Dots, NCDs)上负载了 Pt 单原子催化剂,然后将其固定在介孔 $TiO_2$ 模型的表面。由于 NCDs 可以促进可见光的吸收,因此该复合材料获得了高的产氢活性。Lv 等[43]通过在 $TiO_2$ 中共掺杂 Sb 和 N 以增强光催化剂活性,在光照条件下 Sb-N-$TiO_2$ 产氢率最高为 2.33 mmol · $g^{-1}$ · $h^{-1}$。其产氢机理由 DFT 计算得出,如图 5 所示,块状 $TiO_2$ 和 Sb-N-$TiO_2$ 三维电荷分布如图 5(a)和 5(b)所示。研究发现,由于 Ti-O 键的断裂,Sb-N-$TiO_2$ 表现出比块状 $TiO_2$(-100.64 eV)更高的能量值(-91.41 eV)。因此,从图 5(c)和 5(d)可以观察到,Sb-N-$TiO_2$ 的(001)平面中的电子密度明显高于块状 $TiO_2$,这证明了 Sb-N 在 $TiO_2$ 中具有优异的电荷积累效果。此外,与块状 $TiO_2$ 相比,Sb-N-$TiO_2$ 的态密度(Density of states, DOS)显著提高(图 5(e)),这证明了电子转移率的提高,因此可以释放更多的电子参与水分解过程。Sb 诱导的电子与 N 中相同数量的空穴结合,显著抑制了载流子的复合,进而提高了产氢性能(图 5(f))。Chen 等[44]利用聚合物锚定和光化学固相还原法相结合的方法,成功制备了中空结构的 C/Pt@ $TiO_2$ 纳米复合材料。在紫外光下,C/Pt@ $TiO_2$ 产氢率达到 9.08 mmol · $g^{-1}$ · $h^{-1}$,这可归因于 N 掺杂在介孔碳层中产生的孔隙结构有助于反应物/产物的扩散,暴露出更多的活性位点,促进表面反应,从而提高了产氢率。由于 $TiO_2$ 和 Pt 纳米团簇之间形成了肖特基结,因此产生的电子很容易转移到高导电性的 Pt 纳米团簇中,$H^+$ 在 Pt 位点被还原为 $H_2$。

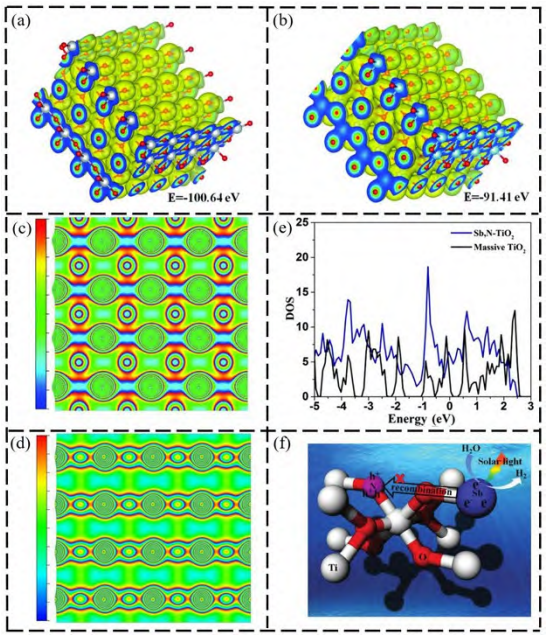


图 5　(a)块状 $TiO_2$ 和(b)Sb-N-$TiO_2$ 的三维电荷分布;(c)Sb-N-$TiO_2$ 的(001)面电子密度;(d)块状 $TiO_2$ 的(001)面电子密度;(e)Sb-N-$TiO_2$ 和 Sb-N-$TiO_2$ 的块状态密度(DOS);(f)Sb-N-$TiO_2$ 的光催化机理[43]

Fig. 5 3D charge distributions of (a) massive $TiO_2$ and (b) Sb-N-$TiO_2$; (c) Electron density in the (001) plane of Sb-N-$TiO_2$; (d) Electron density in the (001) plane of massive $TiO_2$; (e) the density of states (DOS) of massive $TiO_2$ and Sb-N-$TiO_2$; (f) the proposed photocatalytic mechanism based on the Sb-N-$TiO_2$[43]

## 2　构建半导体异质结

除金属和非金属能够对 $TiO_2$ 进行改性外,通过构建半导体异质结也可以实现光诱导载流子的有效分离,从而提高光催化活性[45]。将半导体与金属或其他半导体复合形成异质结,所形成的异质结在界面处形成空间电荷区,会产生驱动电子和空穴向相反方向移动的内置电场,因此,异质结中的光激发电子-空穴对迅速分离,并在内部电场中使更多的电子和空穴参与氧化还原反应[46]。

Alcudia-Ramos 等[47]利用原位水热合成法制备了 g-$C_3N_4$-$TiO_2$ 异质结光催化剂。g-$C_3N_4$-$TiO_2$ 异质结的 CB 和 VB 分别偏移 0.12 eV 和 0.28 eV。在可见光照射下,g-$C_3N_4$-$TiO_2$ 光催化剂最大产氢率为 1.04 mmol · $g^{-1}$ · $h^{-1}$。Fu 等[48]采用原位水热法制备

了 Cu 和 $Cu_3P$ 共修饰 $TiO_2$ 纳米片($Cu-Cu_3P/TiO_2$)。三元复合材料的析氢速率为 6.92 mmol·$g^{-1}$·$h^{-1}$,高于 $Cu/TiO_2$(4.64 mmol·$g^{-1}$·$h^{-1}$)、$Cu_3P/TiO_2$(6.32 mmol·$g^{-1}$·$h^{-1}$)和纯 $TiO_2$(0.42 mmol·$g^{-1}$·$h^{-1}$)。$Cu-Cu_3P/TiO_2$的光催化水分解机理如图 6(a)所示,当 $TiO_2$ 与 $Cu_3P$ 接触时,由于费米能级不同,电子会从 $TiO_2$ 转移到 $Cu_3P$,在费米能级平衡后形成强大的内部电场促进电子转移。此外,在 Cu 和 $TiO_2$ 之间形成肖特基势垒,使电子从 $TiO_2$ 转移到 Cu 纳米颗粒,还原 $H^+$ 产生 $H_2$。$Cu/TiO_2$ 和 $Cu_3P/TiO_2$ 通过肖特基结和 p-n异质结的协同作用,可以吸收可见光,减少载流子的复合,降低析氢过电位,使产氢率提高。Yang 等[49]将 Cu 纳米颗粒作为电子媒介物位于 $CaTiO_3$ 和 $TiO_2$ 界面,成功设计了 $CaTiO_3/Cu/TiO_2$ 全固态 Z 型异质结。$CaTiO_3/Cu/TiO_2$的产氢率为 23.55 mmol·$g^{-1}$·$h^{-1}$,分别是 $CaTiO_3$(0.02 mmol·$g^{-1}$·$h^{-1}$)和 $CaTiO_3/TiO_2$(0.25 mmol·$g^{-1}$·$h^{-1}$)的 981.0 倍和 93.0 倍。$CaTiO_3/Cu/TiO_2$的光催化产氢机理如图 6(b)所示,在全固态 Z 型异质结 $CaTiO_3/Cu/TiO_2$ 中,$TiO_2$ CB 上的部分光生电子通过界面内建电场很容易流入 Cu 纳米颗粒,然后,Cu 纳米颗粒中的电子迅速转移到 $CaTiO_3$ 的 VB 中,并与 $CaTiO_3$ 的空穴重新结合。同时,在 $CaTiO_3$ 的 CB 上可以保留更多具有强还原能力的电子,并通过还原反应生成氢气。Wei 等[50]制备了 $ZnIn_2S_4$ 纳米片和 $TiO_2$ 纳米带组成的二元光催化剂复合材料,与 $TiO_2$ 和 $ZnIn_2S_4$ 相比,$TiO_2/ZnIn_2S_4$异质结纳米复合材料显示出更强的光吸收能力、更大的比表面积和更高的载流子分离能力,其产氢率分别是 $TiO_2$ 和 $ZnIn_2S_4$ 的 26.0 倍和 2.3 倍。

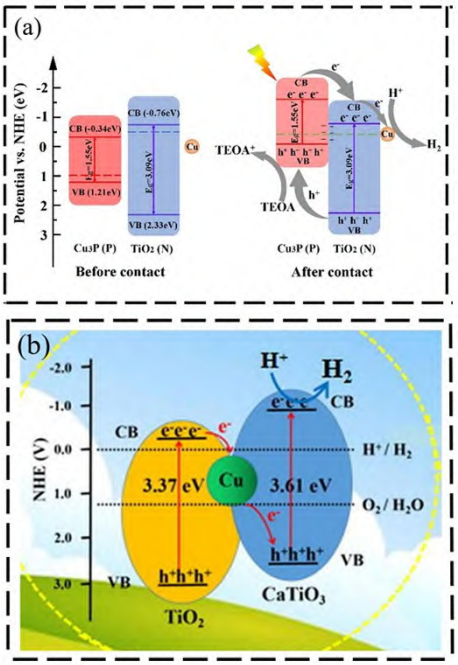


图 6 (a)$Cu-Cu_3P/TiO_2$ 上光催化水分解机理示意图[48];(b)$CaTiO_3/Cu/TiO_2$异质结构光催化产氢机理[49]

Fig. 6 (a) Schematic illustration of photocatalytic water splitting mechanism over $Cu-Cu_3P/TiO_2$[48]; (b) Possible mechanism of photocatalytic hydrogen generation on the $CaTiO_3/Cu/TiO_2$ heterostructure[49]

## 3 总结与展望

综上所述,光催化分解水制氢是一种极具发展前景的制氢新技术,$TiO_2$因物理化学性能稳定、成本低、制备工艺较简单而受到重点关注。虽然对 $TiO_2$ 在光催化产氢领域的研究已经有几十年之久,但 $TiO_2$作为光催化剂仍存在带隙窄、载流子复合严重等问题。研究表明,通过对 $TiO_2$进行金属与非金属改性与构建半导体异质结改性等方法,可以显著提高 $TiO_2$的催化活性和产氢率。基于近些年来国内外科研工作者对 $TiO_2$在光解水制氢领域的研究,本文总结了现研究阶段 $TiO_2$作为光催化剂存在的问题及相应的解决方法:(1)由于 $TiO_2$的光催化效应需要紫外光激发,对太阳能利用率低,因此拓展其对可见光波段的响应仍是今后的研究重点之一;(2)由于 $TiO_2$的光生载流子复合率高,导致光催化产氢量子效率低,使其应用受到限制,通过材料设计与可控合成,发展高效 $TiO_2$基光催化剂,是推动 $TiO_2$光催化产氢技术实用化必须解决的关键问题;(3)目前多数产氢过程需要添加牺牲剂,增加了产氢成本,需发展在无需牺牲剂条件下提高产氢率的新方法;(4)对于光催化剂的产氢机理分析,需要采用球差校正电镜、原位红外光谱、瞬态吸收光谱、扫描电化学显微镜等先进检测技术对晶格中掺杂原子状态、光生载流子寿命、光催化反应过程中的中间态物种等进行分析,深入研究并揭示光催化反应机理。

**参考文献:**

[1] Yang Y J, Liu J, Liu F, et al. $FeS_2$-anchored transition metal single atoms for highly efficient overall water splitting:

a DFT computational screening study [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(4): 2438-2447.

[2] Ran J, Qu J, Zhang H, et al. 2D Metal Organic Framework Nanosheet: A Universal Platform Promoting Highly Efficient Visible-Light-Induced Hydrogen Production [J]. Advanced Energy Materials, 2019, 9(11): 1803402.

[3] Zhu G, Li S, Gao J, et al. Constructing a 2D/2D $Bi_2O_2CO_3/Bi_4O_5Br_2$ heterostructure as a direct Z-scheme photocatalyst with enhanced photocatalytic activity for NOx removal [J]. Applied Surface Science, 2019, 493: 913-925.

[4] Ibrahim N S, Leaw W L, Mohamad D, et al. A critical review of metal-doped $TiO_2$ and its structure-physical properties-photocatalytic activity relationship in hydrogen production [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(53): 28553-28565.

[5] Do H H, Nguyen D L T, Nguyen X C, et al. Recent progress in $TiO_2$-based photocatalysts for hydrogen evolution reaction: A review [J]. Arabian Journal of Chemistry, 2020, 13(2): 3653-3671.

[6] Han X, Ma H, Wang C, et al. Enhanced photocatalytic hydrogen production by loading histidine on $TiO_2$ [J]. Journal of Physics: Energy, 2020, 3(1): 014001.

[7] Hussain M Z, van der Linden B, Yang Z, et al. Bimetal-organic framework derived multi-heterostructured $TiO_2/Cu_xO$/C nanocomposites with superior photocatalytic $H_2$ generation performance [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(7): 4103-4116.

[8] Wang H, Zhang L, Chen Z, et al. Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances [J]. Chemical Society Reviews, 2014, 43(15): 5234-5244.

[9] Wang L, Jin P, Huang J, et al. Integration of Copper(II)-Porphyrin Zirconium Metal - Organic Framework and Titanium Dioxide to Construct Z-Scheme System for Highly Improved Photocatalytic $CO_2$ Reduction [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(18): 15660-15670.

[10] Jiang Z, Zhang Z, Shang G W, et al. Photodeposition as a facile route to tunable Pt photocatalysts for hydrogen production: on the role of methanol [J]. Catalysis Science & Technology, 2016, 6(1): 81-88.

[11] Xiang Q, Ma X, Zhang D, et al. Interfacial modification of titanium dioxide to enhance photocatalytic efficiency towards $H_2$ production [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 556: 376-385.

[12] Cai Q, Liu Z, Han C, et al. $CuInS_2/Sb_2S_3$ heterostructure modified with noble metal co-catalyst for efficient photoelectrochemical water splitting [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 795: 319-326.

[13] Zhang J, Fu J, Chen S, et al. 1D carbon nanofibers@$TiO_2$ core-shell nanocomposites with enhanced photocatalytic activity toward $CO_2$ reduction [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 746: 168-176.

[14] Chen Y, Zhao S, Wang X, et al. Synergetic Integration of $Cu_{1.94}S$-$Zn_xCd_{1-x}S$ Heteronanorods for Enhanced Visible-light-driven Photocatalytic Hydrogen Production [J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(13): 4286-4289.

[15] Ha M N, Zhu F, Liu Z, et al. Morphology-controlled synthesis of $SrTiO_3/TiO_2$ heterostructures and their photocatalytic performance for water splitting [J]. RSC Advances, 2016, 6(25): 21111-21118.

[16] Nasirian M, Lin Y P, Bustillo-Lecompte C F, et al. Enhancement of photocatalytic activity of titanium dioxide using non-metal doping methods under visible light: a review [J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2017, 15(9): 2009-2032.

[17] Yuan J, Liu Y, Bo T, et al. Activated HER performance of defected single layered $TiO_2$ nanosheet via transition metal doping [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(4): 2681-2688.

[18] Gogoi D, Namdeo A, Golder A K, et al. Ag-doped $TiO_2$ photocatalysts with effective charge transfer for highly efficient hydrogen production through water splitting [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(4): 2729-2744.

[19] Zhang Y, Zhao J, Wang H, et al. Single-atom Cu anchored catalysts for photocatalytic renewable $H_2$ production with a quantum efficiency of 56% [J]. Nature Communications, 2022, 13(1): 58.

[20] Wang F, Shen T, Fu Z, et al. Enhanced photocatalytic water-splitting performance using Fe-doped hierarchical $TiO_2$ ball-flowers [J]. Nanotechnology, 2018, 29(3): 035702.

[21] Kumaravel V, Mathew S, Bartlett J, et al. Photocatalytic hydrogen production using metal doped $TiO_2$: A review of recent advances [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 244: 1021-1064.

[22] Low J, Cheng B, Yu J. Surface modification and enhanced photocatalytic $CO_2$ reduction performance of $TiO_2$: a review [J]. Applied Surface Science, 2017, 392: 658-686.

[23] Yen Y C, Chen J A, Ou S, et al. Plasmon-Enhanced Photocurrent using Gold Nanoparticles on a Three-Dimen-

sional $TiO_2$ Nanowire-Web Electrode [J]. Scientific Reports, 2017, 7: 42524.

[24] Jung H Y, Yeo I S, Kim T U, et al. Surface plasmon resonance effect of silver nanoparticles on a $TiO_2$ electrode for dye-sensitized solar cells [J]. Applied Surface Science, 2018, 432: 266-271.

[25] Chen Y, Ji S, Sun W, et al. Engineering the Atomic Interface with Single Platinum Atoms for Enhanced Photocatalytic Hydrogen Production [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(3): 1295-1301.

[26] Hu H, Qian D, Lin P, et al. Oxygen vacancies mediated in-situ growth of noble-metal (Ag, Au, Pt) nanoparticles on 3D $TiO_2$ hierarchical spheres for efficient photocatalytic hydrogen evolution from water splitting [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(1): 629-639.

[27] Chen W, Liu M, Wang Y, et al. Non-noble metal Co as active sites on $TiO_2$ nanorod for promoting photocatalytic $H_2$ production [J]. Materials Research Bulletin, 2019, 116: 16-21.

[28] Wu X, Zuo S, Qiu M, et al. Atomically defined Co on two-dimensional $TiO_2$ nanosheet for photocatalytic hydrogen evolution [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 420: 127681.

[29] Díaz L, Rodríguez V D, González-Rodríguez M, et al. $M/TiO_2$(M = Fe, Co, Ni, Cu, Zn) catalysts for photocatalytic hydrogen production under UV and visible light irradiation [J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2021, 8(14): 3491-3500.

[30] Ola O and Maroto-Valer M M. Review of material design and reactor engineering on $TiO_2$ photocatalysis for $CO_2$ reduction [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2015, 24: 16-42.

[31] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides [J]. Science, 2001, 293(5528): 269-271.

[32] Yin Z, Wang Z, Wang J, et al. HF promoted increased nitrogen doping in $TiO_2$(B) photocatalyst [J]. Chemical Communications, 2020, 56(42): 5609-5612.

[33] Bonaccorso F, Colombo L, Yu G, et al. Graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems for energy conversion and storage [J]. Science, 2015, 347(6217): 1246501.

[34] Tao J, Luttrell T, Batzill M. A two-dimensional phase of $TiO_2$ with a reduced bandgap [J]. Nature Chemistry, 2011, 3(4): 296-300.

[35] Kong X, Peng Z, Jiang R, et al. Nanolayered Heterostructures of N-Doped $TiO_2$ and N-Doped Carbon for Hydrogen Evolution [J]. ACS Applied Nano Materials, 2020, 3(2): 1373-1381.

[36] Zhu Y, Li J, Dong C L, et al. Red phosphorus decorated and doped $TiO_2$ nanofibers for efficient photocatalytic hydrogen evolution from pure water [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 255: 117764.

[37] Li S, Ng Y H, Zhu R, et al. In situ construction of elemental phosphorus nanorod-modified $TiO_2$ photocatalysts for efficient visible-light-driven $H_2$ generation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 297: 120412.

[38] Qin Y, Li H, Lu J, et al. Nitrogen-doped hydrogenated $TiO_2$ modified with CdS nanorods with enhanced optical absorption, charge separation and photocatalytic hydrogen evolution [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 384: 123275.

[39] Jiang X H, Duan Y N, Tian Y, et al. Facile one-pot hydrothermal method to prepare Sn(II) and N co-doped $TiO_2$ photocatalyst for water splitting under visible light irradiation [J]. Rare Metals, 2021, 41(2): 406-414.

[40] Ji L, Zhou X, Schmuki P. Sulfur and $Ti^{3+}$ co-Doping of $TiO_2$ Nanotubes Enhance Photocatalytic $H_2$ Evolution Without the Use of Any co-catalyst [J]. Chemistry-An Asian Journal, 2019, 14(15): 2724-2730.

[41] Naik G K, Majhi S M, Jeong K U, et al. Nitrogen doping on the core-shell structured Au@ $TiO_2$ nanoparticles and its enhanced photocatalytic hydrogen evolution under visible light irradiation [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 771: 505-512.

[42] Luo H, Liu Y, Dimitrov S D, et al. Pt single-atoms supported on nitrogen-doped carbon dots for highly efficient photocatalytic hydrogen generation [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(29): 14690-14696.

[43] Lv Z, Cheng X, Liu B, et al. Enhanced photoredox water splitting of Sb-N donor-acceptor pairs in $TiO_2$ [J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2019, 6(9): 2404-2411.

[44] Chen N, Gong Q, Wang F, et al. N-doped porous carbon-stabilized Pt in hollow nano-$TiO_2$ with enhanced photocatalytic activity [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(46): 24779-24791.

[45] Gong H, Liu Q, Huang C. NiSe as an effective co-catalyst coupled with $TiO_2$ for enhanced photocatalytic hydrogen evolution [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(10): 4821-4831.

[46] Li H, Liu J, Hou W, et al. Synthesis and characterization of g-$C_3N_4$/$Bi_2MoO_6$ heterojunctions with enhanced visible

light photocatalytic activity [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 160-161: 89-97.

[47] Alcudia-Ramos M A, Fuentez-Torres M O, Ortiz-Chi F, et al. Fabrication of g-$C_3N_4$/$TiO_2$ heterojunction composite for enhanced photocatalytic hydrogen production [J]. Ceramics International, 2020, 46(1): 38-45.

[48] Fu Z, Ma X, Xia B, et al. Efficient photocatalytic $H_2$ evolution over Cu and $Cu_3P$ co-modified $TiO_2$ nanosheet [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(37): 19373-19384.

[49] Yang J, Shi C, Dong Y, et al. Efficient hydrogen generation of vector Z-scheme $CaTiO_3$/Cu/$TiO_2$ photocatalyst assisted by cocatalyst Cu nanoparticles [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 605: 373-384.

[50] Wei N, Wu Y, Wang M, et al. Construction of noble-metal-free $TiO_2$ nanobelt/$ZnIn_2S_4$ nanosheet heterojunction nanocomposite for highly efficient photocatalytic hydrogen evolution [J]. Nanotechnology, 2018, 30(4): 045701.