**文章编号**:1007 - 4252(2021)05 - 0005 - 431

# 铜及铜基化合物改性 $TiO_2$ 在光催化产氢领域中的研究进展

马宇翔,马艺文,徐　东,邓宗明,宋振林,柳清菊,张裕敏*

(云南大学 材料与能源学院,国家光电子能源材料国际联合研究中心,云南省微纳材料与技术重点实验室,昆明 650091)

**摘要**:伴随着社会的快速发展,人们对于能源的需求也日益增加,但是传统能源始终会面临着资源枯竭的问题。在众多绿色环保、可持续新能源选项中,半导体光催化制氢因其可利用清洁可再生的太阳能制取高效清洁氢能,有望解决能源紧缺和环境污染问题,成为最有应用前景的技术之一。而在种类繁多的半导体光催化材料中,二氧化钛($TiO_2$)因其良好的物理和化学性质从而占据了主导地位,得到了研究人员的广泛关注。同时储量丰富、价格低廉的铜(Cu)及 Cu 基化合物作为助催化剂在催化领域的应用也引起了科研人员的极大兴趣。本文综述了以 Cu 基材料为主,通过修饰或改性 $TiO_2$ 光催化剂,以提高其光催化活性的研究现状。包括光催化剂的设计、制备及产氢机制,并提出了目前光催化过程中所存在的一些问题,为光催化的发展贡献绵薄之力。

**关键词**:铜;铜基化合物;二氧化钛;光催化析氢反应;光解水

**中图分类号**:O643.3　　**文献标志码**:A

# Research Progress of Copper and Copper-based Nanoparticles Modified $TiO_2$ in Photocatalytic Hydrogen Production

MA Yu-xiang, MA Yi-wen, XU Dong, DENG Zong-ming, SONG Zhen-lin, LIU Qing-ju, ZHANG Yu-min*

(School of Materials and Energy, Yun Nan University, National Joint International Research Center for Optoelectronic Energy Materials, Yunnan Key Laboratory of Micronano Materials and Technology, Kunming 650091, China)

**Abstract**: With the rapid development of society, people's demand for energy is also increasing, but the traditional energy will always face the problem of resource exhaustion. Among many green and sustainable new energy options, producing hydrogen by semiconductor photocatalysts is expected to be one of the most promising technologies because of its utilization of clean and renewable solar energy to produce efficient and clean hydrogen energy. Titanium dioxide ($TiO_2$) occupies a dominant position among many photocatalytic materials, which has been widely studied due to its unique physical and chemical characteristics. Meanwhile, the abundant and cheap copper (Cu) and Cu-based compounds as cocatalysts in the field of

**收稿日期**:2021-08-08;　　**修订日期**:2021-09-18

**基金项目**:国家自然科学基金资助项目(No.51562038);云南省自然科学基金重点项目(No.2018FY001-001).

**作者简介**:马宇翔(1996- ),男,硕士,主要研究方向为光催化产氢 (E-mail: mayuxiang@mail.ynu.edu.cn).

**通信作者**:张裕敏(1988- ),女,博士,副教授,主要研究方向为纳米功能材料的研究及应用 (E-mail: zhangyumin@ynu.edu.cn).

catalysis have aroused great interest of researchers. This paper reviews the research status of modifying $TiO_2$ photocatalysts by Cu-based materials to improve their photocatalytic activity, including the design, preparation and hydrogen production mechanisms of photocatalysts. Some problems in photocatalysis are put forward, which will contribute to the development of photocatalysis.

**Key words**: Cu; Cu-base compounds; $TiO_2$; Photocatalytic hydrogen evolution reaction; Photocatalytic water splitting

## 0 引言

目前,世界正面临着能源和环境问题上前所未有的挑战。与可再生能源相比,使用不可再生能源如化石燃料来满足日常能源需求释放了大量的二氧化碳,导致全球变暖和空气污染[1]。而开发氢能则被认为是解决这一问题的理想方案,由于氢能具有可持续、节能和生态友好的特性从而被广泛应用于石油提炼、电力生产、气焊、汽车燃料和航天计划的火箭燃料等[2-3]。因此,寻找一种简单有效的制氢方法是非常必要的。商业氢气可以使用各种方法制造,如煤的气化、天然气的蒸汽重整、微生物制氢和分解水[4]。前两种方法可以生产大量的氢气,但是需要在高能耗(温度>1,000 ℃)下进行反应,从而需要一个安全稳定的系统。微生物制氢则是通过微生物催化脱氢的方法制氢,为确保微生物存活,需要特殊的装置和反应条件。分解水产氢可以在室温和常压下进行,能够降低生产成本,但是电催化水分解过程中需要消耗大量的电能。从而,以太阳能驱动的光催化分解水产氢是最有前景的低成本、高效率制氢技术。开发可靠、高效和稳定的光催化材料被认为是一个非常重要的研究领域。

$TiO_2$基光催化剂由于储量丰富、价格低廉、无毒无害、能带结构较为合理等优异特性,得到了广泛的研究。基于上述问题,研究者们对 $TiO_2$ 进行了改性,其中部分 Cu 及 Cu 基化合物改性 $TiO_2$表现出了与贵金属改性同等的效果,且 Cu 元素的天然丰度高、成本低。本文讨论了影响 $TiO_2$基光催化剂带隙和光催化应用的各种因素。举例说明了这些光催化剂的带隙工程,以了解可采用的带隙位置,从而提高光催化性能。对各种合成方法、改变物理化学性质(结构、尺寸、分级形态、带隙、表面积、稳定性、产氢速率)的策略、Cu 及 Cu 基化合物改性的 $TiO_2$材料的催化活性、催化机理和各种光催化应用进行了很好的回顾和讨论,作为高效可见光驱动光催化剂的替代物,用于高效制氢应用中。并讨论了 $TiO_2$基光催化剂在光催化领域的应用前景和挑战。

## 1 $TiO_2$光催化纳米材料简介

在过去的三十年里,$TiO_2$因其功能特性和不同应用的多功能性而成为材料科学和技术的主要研究对象。因此,可以合理地说 $TiO_2$本身并不是一种“新颖”的材料。然而,在过去几年里,人们对它的兴趣既没有减弱,也没有减缓。这是为什么?对于这样一个问题,可以给出几个答案,但大部分都与它的光催化特性以及光催化技术作为解决现代社会中一些最重要挑战的工具的潜力有关。光催化在一些重要领域得到应用,举一些例子例如:通过光解水制氢[5-6]、通过醇的光重整制氢[7-8]、$CO_2$光还原[9-10]、污染物去除和污染缓解[11-12]以及杀菌活性[13-14]等,这里主要讨论 $TiO_2$在光催化产氢领域中的应用。

$TiO_2$有三种常见晶相:锐钛矿、金红石和板钛矿,其中锐钛矿与金红石为四方晶系,板钛矿为斜方晶系。当温度高于 600 ℃时,会发生锐钛矿向金红石相的转变。锐钛矿相因其表面缺陷多,致使其拥有更多的氧空位来捕获电子,因此在光催化领域应用较广[15]。研究表明,由锐钛矿和金红石以适当比例组成的混晶通常比单一晶体的活性高。混合晶体表现出更高的活性是因为在结晶过程中,在锐钛矿表面形成薄的金红石层,通过金红石层能有效地提高锐钛矿型中电子空穴的分离效率(称为混晶效应)[16],工业中常用的 P25 就是锐钛矿金红石混合相的纳米颗粒,其中锐钛矿约占 80%,金红石约占 20%。

$TiO_2$光催化产氢原理示意图如图 1 所示。$H_2$的产生通过三个步骤来完成:1)在光照下,当 $TiO_2$吸收的能量大于或等于其带隙能量时,电子会从价带(VB)激发到导带(CB),从而分别在 CB 和 VB 中产生电子和空穴对;2)光生子和空穴迁移到 $TiO_2$表面;3)氢离子($H^+$)被 CB 中的电子还原为 $H_2$,水被

VB 中的空穴氧化成 $O_2$。但是光催化分解水产氢反应的焓变 $\Delta H_0 = 286\ kJ \cdot mol^{-1}$ [17],反应很难正向进行,因此实验都是在存在空穴牺牲剂的条件下进行的,如甲醇[18](通常用于 $TiO_2$),用来促进反应的进行。

尽管 $TiO_2$ 具有一些良好的性质,但是由于其较宽的带隙(锐钛矿:3.2 eV,金红石:3.0 eV),较低的太阳光利用率,较低的量子产率,较高的光生载流子复合率等导致纯 $TiO_2$ 纳米颗粒催化活性很低。因此,对 $TiO_2$ 进行修饰改性必不可少,部分报道如表 1 所示。

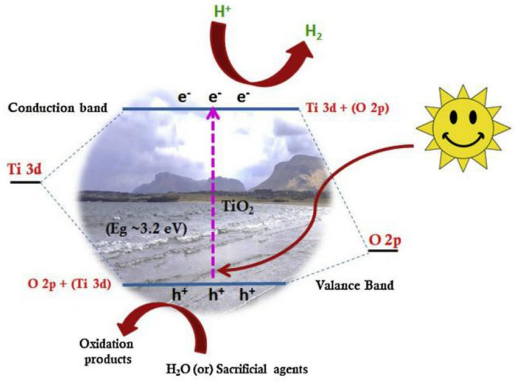


图 1　$TiO_2$ 光催化原理图[19]

Fig. 1 The photocatalytic schematic diagram of $TiO_2$ [19]

## 2　铜元素掺杂改性 $TiO_2$

目前常见 $TiO_2$ 的改性方法有调控形貌结构[28-30]、异质结复合[31-33]、离子掺杂[34-36]等。在这些方法中,掺杂金属离子(引入外来元素而不影响 $TiO_2$ 的原始结晶度)是最简单有效的方法之一,因为其可直接影响 $TiO_2$ 的表面电子特性。掺杂剂可以充当催化系统的电子陷阱,提高电子-空穴的转移/迁移/分离,将带隙吸收波长红移至可见光,为表面的光化学反应(特别是 $H^+$ 的结合)提供额外的活性位点,并可以减少产氢反应所需的过电位。此外,掺杂剂的最外层电子结构、分布和浓度对提高 $TiO_2$ 的产氢效率非常重要。阴离子掺杂[37-41]和阳离子掺杂[42-49]已被用来改性原始 $TiO_2$ 的光学和电学性质。其中 3d 过渡金属 Cu,由于其具有多个价态,可以在 $TiO_2$ 的带隙中引入杂质能级,成为光生电子或空穴的浅陷阱,从而减少电子-空穴对的复合,某些由 Cu 和 Cu 基纳米材料对 $TiO_2$ 的修饰改性可以和贵金属相媲美,并且其天然丰度高、成本低,得到了研究人员的广泛研究[50-51]。

**表 1　近年来不同方法修饰改性 $TiO_2$ 基光催化剂用于光解水产氢的研究报道**

Table 1 Different methods of modification and modification of $TiO_2$-based photocatalysts for the photolysis of aquatic hydrogen were reported in recent years

| 催化剂 | 形貌 | 光源 | 牺牲剂 | 产氢速率/ $mmol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$ | 表观量子效率 | 参考文献 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $TiO_2/C_3N_4$ | 双层核壳 | 300 W 氙灯 | 20% vol 甲醇 | 10.1 | 420 nm 6.7% | [20] |
| $TiO_2/Cu_2O/Cu$ | 纳米片 | 300 W 氙灯 | 20% vol 甲醇 | 18.39 | 313 nm 26.93% | [21] |
| $Au-Fe_2O_3/TiO_2$ | 纳米颗粒 | 200 W 氙灯 | 5%vol 甘油 | 0.59 | 12% | [22] |
| PbS/(Pt-$TiO_2$) | 纳米管 | 紫外可见光 | $Na_2SO_3$ 和 $Na_2S$ | 16.26 | 350 nm 38.6% | [23] |
| $Co_3O_4-TiO_2$@ Pt | 纳米棒 | 紫外可见光(氙灯) | 10% vol 丙三醇 | 19.21 | — | [24] |
| $TiO_2$/GO | 纳米片 | 300 W 氙灯 | 20% vol 甲醇 | 0.321 | — | [25] |
| Co-$TiO_2$ | 纳米片 | 300 W 氙弧灯 | 20% vol 甲醇 | 1.682 | — | [26] |
| C-$TiO_2$ | 纳米颗粒 | 300 W 氙灯 | 20% vol 甲醇 | 0.435 | — | [27] |

### 2.1　铜元素单掺杂

一般来说,高功函数的金属可以实现载流子最大程度的分离,当金属的功函数高于 $TiO_2$ 时,$TiO_2$ 的 CB 与金属的费米能级之间易形成肖特基势垒,如图 2 所示。在这种情况下,从 $TiO_2$ 的 CB 产生的光生电子可以通过肖特基势垒容易地迁移到金属中,金属可以作为电子阱,注入的电子无法回流到 $TiO_2$ 中,从而达到减少光生电子-空穴复合的目的。金属 Cu 的功函数(4.65 eV)与 $TiO_2$(4.13 eV)相比较高,金属 Cu 的费米能级低于 $TiO_2$ 的 CB,因此电子可以向

金属 Cu 方向流动[52]。

Zhu 等[54]通过溶剂热法将 Cu 金属颗粒负载到介孔 $TiO_2$ 纳米棒上，在 $TiO_2$ 与 Cu 纳米颗粒的接触界面间形成肖特基接触从而增强了光催化产氢效率，其产氢速率达到了 6 mmol·$g^{-1}$·$h^{-1}$，比纯 $TiO_2$ 纳米棒高约 23 倍。然而，$TiO_2$ 纳米棒由于尺寸小而难以回收，并且 Cu 纳米颗粒的尺寸也难以控制。Mondal 等[55]用 Cu-MOF 自模板法制备了稳定的 Cu 纳米颗粒，并将其与高度无定形的 $TiO_2$ 包覆在同一基体上。制备出尺寸可控球形 Cu 纳米颗粒，如图 3 所示。通过对 Cu/$TiO_2$ 界面肖特基势垒的精确控制，实现了光生电子空穴对的分离，从而加速电子由 $TiO_2$ 向金属的转移，提高了太阳能光催化制氢效率。

Wei 等[56]合成了一种 Cu 纳米颗粒修饰的 $TiO_2$ 空心球(Cu/$TiO_2$)，在紫外光的照射下，$TiO_2$ 中被激发的电子通过 Cu/ $TiO_2$ 肖特基势垒被 Cu 纳米颗粒捕获从而在其表面还原 $H^+$ 产生 $H_2$，产氢速率为 0.118 mmol·$g^{-1}$·$h^{-1}$。

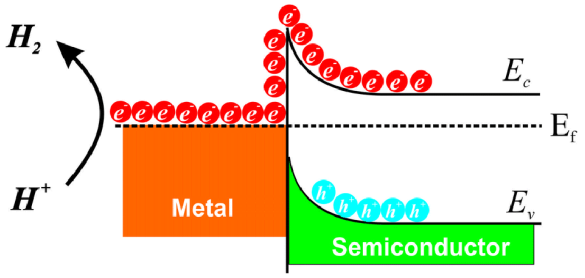


图 2 肖特基结的能带模型示意图[50]

Fig. 2 A schematic energy band model of Schottky junction [50]

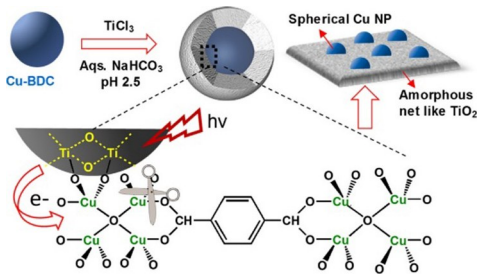


图 3 Cu-MOF 的自模板合成及其 Cu/ $TiO_2$ 光催化剂结构示意图[52]

Fig. 3 Copper MOF based self-templated synthesis and the conceptual realization for the structure of Cu/$TiO_2$ photocatalyst [52]

表面等离子体激元是指被限制在导电材料表面自由电子的集体振荡[57]。它能与光发生强烈的相互作用，称为表面等离子体共振(SPR)效应。

SPR 效应被认为是拓宽光谱吸收范围、提高光催化剂量子转换效率的有效手段之一，而利用核壳结构改善 Cu 纳米材料的稳定性可以实现其在 SPR 领域的应用潜力。Lou 等[58]通过典型的热注入法合成了平均尺寸为 14.4 nm 的 Cu 纳米颗粒表现出了 SPR 效应。此外，所制备的棒棒糖形 Cu@$Cu_2O$-ZnO 异质结也具有显著的稳定性和明显增强的光催化性能。Yao 等[59]采用溶胶-凝胶法和湿化学法成功制备了 Cu/ $TiO_2$ 纳米球，其光催化机理如图 4 所示。研究发现当 Cu 纳米球沉埋到 $TiO_2$ 纳米球中形成核壳构型时，SPR 吸收峰逐渐发生红移，并从 Cu 纳米圈带间区分离出来。认为界面电子态是导致 Cu/$TiO_2$ 纳米球 SPR 吸收峰增强和红移的根本原因。此外，不同 Cu/$TiO_2$ 纳米球构型的 SPR 效应受高折射率介质、入射光方向和环境介质的影响较大。预计 Cu/$TiO_2$ 纳米球的包埋构型具有优异的光催化性能，受入射光方向的影响较小，有效激发 SPR 波长和局部电场，具有更多的光氧化还原反应位点。该实验初步证实了 Cu 纳米球具有 SPR 效应，能够增强 $TiO_2$ 的光催化性能。

Nie 等[60]通过不同的方法将 Cu 纳米颗粒沉积于 P25 表面。实验表明，在可见光照射下，Cu 的 SPR 效应更容易产生电子-空穴对。因此，$TiO_2$ 中直接由可见光激发产生的电子，以及 Cu 的 SPR 效应诱导产生的电子，有助于增强 Cu-$TiO_2$ 光催化剂的光催化产氢能力。Sugawa 等[61-62]制备了一系列 Cu、$Cu_2O$ 和 Cu/ $Cu_2O$ 有序纳米阵列，发现 Cu 纳米颗粒的 SPR 效应大大提高了有序纳米阵列的光电性能。这些结果表明，Cu 纳米球可以形成 SPR 效应，并提高光催化性能。

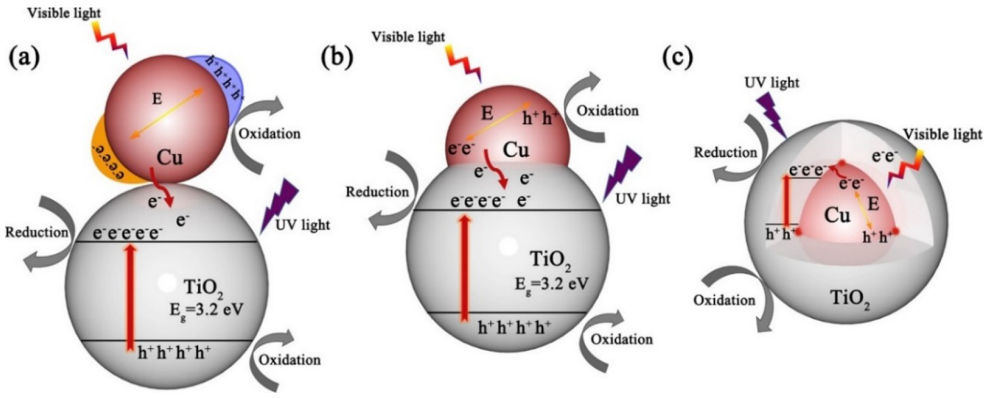


图 4　不同构型 Cu/ $TiO_2$ 纳米球的光催化反应过程:(a)负载、(b)包埋、(c)核壳[57]

Fig. 4 The proposed photocatalytic reaction process for Cu/$TiO_2$ NSs with different configurations: (a) "Loading"; (b) "Embedding"; and (c) "Core-shelling"[57]

## 2.2　铜与其他元素共掺杂

$TiO_2$ 与两种元素共掺杂(金属/金属[63-64]或金属/非金属[65-66])也是缩小带隙能、抑制载流子复合和维持电荷平衡的一种有效方法。Cu 和贵金属共掺杂可以在 $TiO_2$ 表面形成电荷转移通道,从而减少光生电荷载流子的复合几率。Jung 等[67]将 Cu-Pt 双金属镀层负载到 $TiO_2$ 上,并通过甘油的光重整对其光催化产氢性能进行了测试。由于 Cu 和 Pt 之间的相互作用,镀层中 Pt 组分的电子密度增加,使其处于更容易还原的状态。并通过离散傅里叶变换(Discrete Fourier Transform, DFT)计算得到 Cu-Pt 团簇中 Pt 上电子密度的增加原因是 Pt 4f 轨道能的增大。Cu-Pt 镀层的 $H_2$ 生成效果优于同等金属载荷和相同金属载荷的单一金属镀层。研究表明,双金属 Cu-Pt 镀层有利于载流子分离,进一步促进了光催化产氢过程。Reddy 等[68]把金属 Cu/Ag 量子点沉积到 $TiO_2$ 纳米管上,由于 Ag 和 Cu 的 SPR 效应,使其能够接受 $TiO_2$ 上的电子,从而将溶液中的 $H^+$ 还原为氢气,在 300 W 氙灯的照射下,产氢速率可达到 56.17 mmol · $h^{-1}$ · $g^{-1}$。

贵金属成本较为高昂,双金属 Cu 和 Ni 在 $TiO_2$ 的改性中,也得到大量的研究,Tian 等[69]在 2015 年便采用简单的水热法制备了 Cu 和 Ni 共修饰的 P25。结果表明,Cu-Ni 共修饰的 $TiO_2$ 纳米颗粒是一种高效、稳定的光催化甲醇水溶液产氢的光催化剂。在最初的 5 h 照射中,速率高达 13.5 mmol · $g^{-1}$ · $h^{-1}$。其中,Cu-Ni 双金属沉积物作为电荷转移位点和/或活性位点,在光催化产氢中起着重要作用。Cu 和 Ni 共修饰的 $TiO_2$ 纳米颗粒的显著光催化活性可能归因于 Cu 和 Ni 之间的协同效应。随后,Spanu 等[70]使用等离子溅射法在 $TiO_2$ 纳米管上沉积 Cu-Ni 双层。随后进行热处理,由于表面扩散,Ni 和 Cu 溅射层同时相互混合,并在纳米管表面分裂成 Cu-Ni 纳米颗粒如图 5 所示。由相同量的 Ni 和 Cu 组成的合金化助催化纳米颗粒不仅比纯 Ni 或 Cu 纳米颗粒具有显著更高的活性,并且产氢速率可与常规贵金属(Pt)装饰的 $TiO_2$ 纳米管阵列相媲美。

与双金属掺杂相比,金属和非金属共掺杂还可以平衡 $TiO_2$ 的电荷,减少带电缺陷和电荷重组[71]。最近,Dhonde 等[72]通过溶胶-凝胶法制备了 Cu/N 共掺杂 $TiO_2$ 纳米颗粒。结果表明,适量的 Cu 和 N 的加入可以使 $TiO_2$ 的可见光吸收增强,禁带宽度减小,从而改变 $TiO_2$ 的光学和电学性能。其禁带宽度的减小是由于 Cu 3d 与 Ti 3d 混合的协同效应导致 CB 最小值减小,而 N 2p 与 O 2p 混合导致 $TiO_2$ 带结构价带最大值增大。这两种杂化共同作用导致能带隙能量的降低和 Cu/N 掺杂 $TiO_2$ 纳米颗粒光学响应的增强。Ombaka 等[73]用 N-石墨碳层(14.4% N)原位包裹 Cu 纳米颗粒,以稳定 Cu 纳米颗粒(N/C 包覆的 Cu),并改善与 $TiO_2$ 光催化剂间的电子转移。结果表明,N/C 包覆 Cu/$TiO_2$ 复合材料的产氢速率比未包覆 Cu 复合材料的产氢速率提高了 27 倍,紫外-可见照射下的产氢速率为 19.03 mmol · $mg^{-1}$ · $h^{-1}$。这是由于 N/C 包覆 Cu 提高了催化剂的稳定性、与 $TiO_2$ 的导电性和界面电荷转移过程。

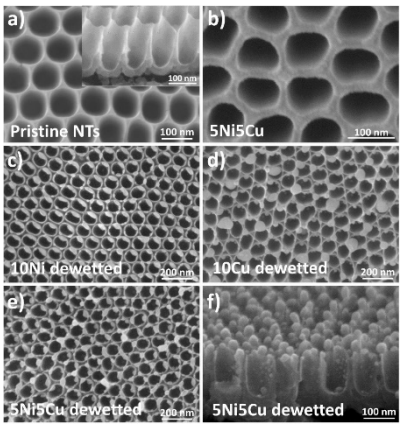


图 5 各种 $TiO_2$ 纳米管阵列的扫描电镜图像。(a)原始图(插图:截面图);(b)涂有 Ni-Cu 合金双层(5 nm Ni - 5 nm Cu);(c)涂覆 10 nm 厚的 Ni 层,并在 450 ℃脱水;(d)涂覆 10 nm 厚的 Cu 层,并在 450 ℃脱水;(e,f)涂有 Ni-Cu 双层(5 nm Ni - 5 nm Cu)并在 450 ℃时脱水(f 为截面图)[68]

Fig. 5 SEM images of various $TiO_2$ nanotube arrays. (a) pristine (Inset: cross-sectional view); (b) coated with a NiCu bilayer (5 nm Ni - 5 nm Cu); (c) coated with a 10 nm thick Ni layer and dewetted at 450 ℃; (d) coated with a 10 nm thick Cu layer and dewetted at 450 ℃; (e,f) coated with a NiCu bilayer (5 nm Ni - 5 nm Cu) and dewetted at 450 ℃ (f shows the cross-sectional view) [68]

## 3 铜单原子改性 $TiO_2$

自 Zhang 等[74]于 2011 年第一次提出单原子催化剂(SACs)以来,SACs 已成为整个多相催化领域最具创新性和活力的研究前沿之一[26,75-77]。SACs 之所以能得到如此巨大的关注,主要是因为与纳米团簇、纳米颗粒和块体催化剂相比,它具有以下优势:(1)由于其不饱和配位和独特的电子结构所带来的高活性和选择性;(2)由于具有高的原子利用率可以显著减少助催化剂的用量;(3)以单原子作为活性位点的反应机制而易被识别。

为了得到稳定的 SACs,防止金属单原子在载体表面聚集至关重要,其中载体不仅要能够稳定单个金属原子,还要为单原子留下可用的反应位点。载体上单原子的稳定需要载体表面具有特定的锚定位点,包括载体固有的不饱和配位表面原子、掺杂的杂质原子、表面空位和表面台阶等。这些锚定位点的主要功能之一就是稳定金属单原子。Lee 等[78]利用空心 $TiO_2$ 纳米颗粒中最稳定的 Ti 空位作为 Cu 单原子的锚定位点,巧妙地设计并合成了分散性良好的 Cu 单原子催化剂。当 Cu 含量为 0.75 wt%时有最大的产氢速率 16.6 mmol · $g^{-1}$ · $h^{-1}$,光催化活性比纯 $TiO_2$ 高了 34 倍,并且优化后的 SACs 在 340 nm 处的表观量子效率(AQE)达到了 45.5%。研究认为所制备的 Cu/$TiO_2$ 催化剂是处于静止状态(CT0 态)的非活性催化剂,光活化后会产生电子和空穴(CT1 态)如图 6 所示。电子从 $TiO_2$ 的 CBM 转移到单个 Cu 原子的 d 轨道(CT2 态),会在 $TiO_2$ 和 Cu 原子之间的产生一个极化场。也就是说,在单个 Cu 原子周围,$TiO_2$ 上发生局部晶格畸变(CT3 态)。这种状态与原始静止状态(CT1 态)完全不同,对于氢的产生变得非常活跃。理论计算表明,在 Ti 空位上,Cu 原子提供具有 Cu $d_{x^2-y^2}$ 和 $d_{z^2}$ 特征的中间能隙态。CT3 态时,电子被定位在 Cu 的 $d_{z^2}$ 态,由于 Cu 的 $d_{z^2}$ 态具有轴向反键性,其所引起的电子局域化会导致晶格畸变[79]。结果表现在电子局部化的 Cu 位点上产氢速率的增大。

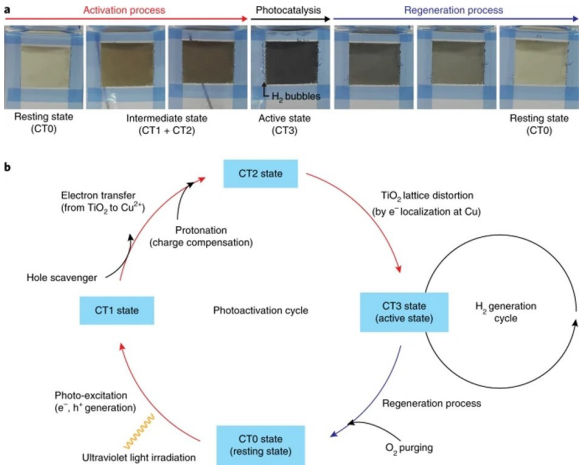


图 6 Cu/$TiO_2$ 的光活化循环[76]

Fig. 6 Photoactivation cycle of Cu/$TiO_2$ [76]

最近,Cheng 等[80]通过从头算分子动力学模拟也证明了 Cu/$TiO_2$ 单原子催化剂在光照射前是不活跃的,这是由于电子空穴可以通过浅阱和深阱快速复合,而浅阱相比于深阱对 Cu/$TiO_2$ 的性能更不利,因为它能够与游离的载体更好地耦合。光照后,Cu/$TiO_2$ 发生电子转移和质子化,浅阱被消除,Cu 原子周围的局部畸变稳定了 Cu d 轨道上的深阱态,使其与自由电荷解耦,从而产生了较高的光催化产氢活性。

然而,关于 SACs 的应用,还需要解决以下几个

问题:第一,肖特基势垒是用来描述宏观金属/$TiO_2$ 间或小纳米颗粒/$TiO_2$ 之间所形成的“结”,并不适用于小得多的纳米颗粒(几纳米或者团簇)位于在高度掺杂 $TiO_2$ 上的情况。这些单一的金属原子被认为是掺杂剂,很难精确地确定单个金属原子的局域间隙状态。如,Zhou 等[81]建议在进行密度泛函理论计算时,可以在 $TiO_2$ 粉末中加入共掺杂剂。Dong 等[82]的后期工作表明,Au SACs 通过界面电子的相互作用耦合在 $TiO_2$[110]表面,应用第一性原理计算和扫描隧道显微镜研究相结合,发现 Au SACs 引入了位于费米能级以下 0.85 eV(Au 原子位于 $Ti_{5c}$ 位置)和 1.3 eV(Au 原子位于氧空位)的中间能隙态,这些状态为紫外光照射下光生空穴的转移提供了通道。第二,反应中需要进一步探索单个原子的稳定性[83]。例如,Au-Ti 键会使单个的 Au 原子不稳定[82],从而导致光催化过程中发生聚集[81]或浸出。

## 4　铜基化合物修饰改性 $TiO_2$

过渡金属 Cu 的氧化物和氢氧化物,例如 $Cu_2O$[84-88]、CuO[21,89-90]和 $Cu(OH)_2$[91-93]也是被广泛应用于光催化领域的非贵金属助催化剂。$Cu_2O$ 和 CuO 为 p 型直接窄带隙半导体(CuO 和 $Cu_2O$ 带隙宽度分别为 1.7 eV 和 2.2 eV)。当 $Cu_xO$ 和 n 型半导体形成 p-n 结时,由于内部电场的产生,可以有效地分离光生电子空穴对,从而增强光催化性能[94]。此外,$Cu^{2+}$/ $Cu^{+}$/ $Cu^{0}$之间的转换有助于通过降低水还原的过电位和促进电子从基底催化剂转移到 $Cu^{2+}$/ $Cu^{+}$/ $Cu^{0}$纳米簇来增强氢气的产生。

当 CuO 负载在基底催化剂上时,作为助催化剂会表现出增强的电荷分离和光催化效率。Reddy 等[95]采用熔盐法合成了一种 CuO-$TiO_2$(CuT)纳米复合光催化剂,在平均粒径为 23.8 nm 的六方 $TiO_2$ 纳米颗粒表面修饰了范围在 2.2~4.6 nm 内的 CuO 量子点如图 7。

得到的 CuT-4 在紫外可见光下产氢速率达到了 13.36 mmol · $g^{-1}$ · $h^{-1}$是相同条件下 P25 性能的 27.3 倍。该项工作指出光致发光(PL)468 到 493 峰的急剧下降是由于 CuO 的助催化作用,能使激发电荷载流子从 $TiO_2$ 转移到 CuO 上,然后将 $H^+$ 还原成 $H_2$,基于上述分析提出了其催化机理如图 8 所示。

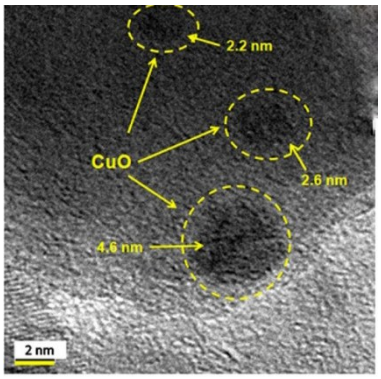


图 7　CuT-4 纳米催化剂的高分辨透射电镜[93]

Fig. 7 HR-TEM image of the CuT-4 photocatalyst [93]

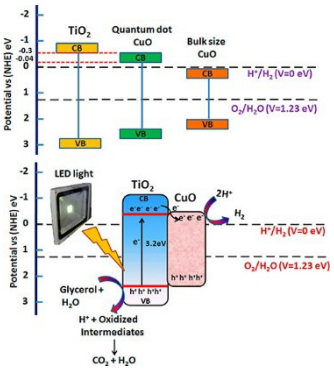


图 8　CuT 纳米催化剂的催化机理[93]

Fig. 8 The catalytic mechanism of the CuT-4 photocatalyst [93]

最近,Mendez-Medrano 等[96]把 CuO 纳米团簇均匀地分散在 P25 纳米颗粒表面,从而在 CuO 纳米团簇和 P25 之间建立了异质结如图 9 所示,得到的光催化剂在可见光下的产氢速率为 0.022 mmol · $g^{-1}$ · $h^{-1}$,同时还能用于苯酚的降解。

Kadi 等[97]把 CuO 纳米颗粒负载到介孔 $TiO_2$ 上,二者之间也形成了异质结,并且随着 CuO 含量的增加,所制备的 CuO-$TiO_2$ 纳米复合材料的带隙宽度逐渐减小,当 CuO 含量达到 5 wt%时,带隙由纯 $TiO_2$ 的 3.2 eV 减小到 2.13 eV。其带隙值的减小和对可见光吸收的增强是由于 SPR 效应或 $TiO_2$ 和 CuO 纳米颗粒之间的电荷转移[98]。CuO 作为助催化剂改性 $TiO_2$ 不仅可以用于光解水产氢,还可用于光催化降解[99]和光催化 $CO_2$ 还原[100]等。$Cu_2O$ 的导带相比于 CuO 更负,从而更有利于向质子供电子形成 $H_2$[52]。Le 等[101]通过水热法合成了 $TiO_2$/$Cu_2O$ 复合薄膜,$Cu_2O$ 助催化剂的部分均匀负载可以显著

提高 $TiO_2$纳米棒的活性,PL 表明 $Cu_2O$ 助催化剂的引入还可以增强分离电子-空穴的能力。

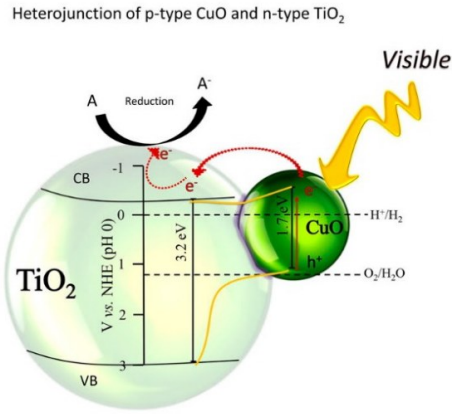


图 9 可见光下 CuO 纳米团簇与 P25 之间所形成的异质结[94]

Fig. 9 The heterojunction between $TiO_2$-P25 and with CuO-nanoclusters under visible light [94]

此外,Lv 等[86]在介孔 $TiO_2$微球上和内部修饰了 $Cu_2O$ 纳米颗粒,构建了氧空位激发的直接 Z 型 $Cu_2O/TiO_2$杂化光催化剂。$Cu_2O$ 的窄带隙有利于可见光吸收。介孔结构稳定了 $Cu_2O$ 纳米颗粒,有利于有效的电荷载流子迁移率和光收获。高比表面积为 $Cu_2O$ 和 $TiO_2$组分提供了更多的光催化活性位点。催化剂在水中和海水中的产氢速率分别为 11 mmol·$h^{-1}$·$g^{-1}$和 5.1 mmol·$h^{-1}$·$g^{-1}$。在365 nm 处,AQE 在水中为 15.1%(在海水中为 8.4%)。

$Cu(OH)_2$有望成为水解产氢的良好助催化剂,Yu 等[102]首先将其负载于 $TiO_2$表面代替贵金属,发现 $TiO_2$表面的 $Cu(OH)_2$团簇可以提高光催化产氢活性。最近,She 等[91]使用 $Cu(OH)_2$为助催化剂对 $TiO_2$纳米片进行改性。复合光催化剂 $Cu(OH)_2$-$TiO_2$的光催化产氢活性最高时产氢速率是纯 $TiO_2$的 8.3 倍。其产氢机理如图 10 所示,$TiO_2$纳米片上的电子转移到辅助催化剂 $Cu(OH)_2$上,可以大大减少光生载流子的复合,使光催化产氢得到显著增强。

同样的,Dang 等[103]采用水热法将纳米$Cu(OH)_2$负载到 $TiO_2$纳米管上。$Cu(OH)_2$高度分散负载的 $TiO_2$纳米管产氢活性(最大产氢速率约为 14.94 mmol·$g^{-1}$·$h^{-1}$)得到了显著提高,并具有良好的光稳定性。$Cu(OH)_2$与 $TiO_2$ CB 之间存在的电势

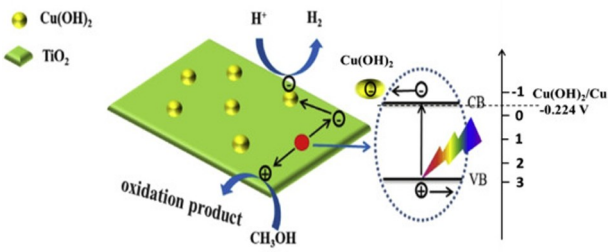


图 10 光照下 $Cu(OH)_2$-$TiO_2$催化剂产氢机理示意图[89]

Fig. 10 The proposed photocatalytic reaction process and the mechanism of photocatalytic hydrogen production under ultraviolet light irradiation[89]

差、纳米 $Cu(OH)_2$包覆 $TiO_2$纳米管的独特结构、较大的比表面积以及 $Cu(OH)_2$的高分散性均是加强其光催化活性的原因。

Cu 的硫化物($Cu_xS$, x=1 或 2)作为一种重要的金属硫族化合物,无毒并具有独特的半导体性质。近几十年来,引起了研究人员的广泛关注[104-105]。$Cu_2S$ 是一种 p 型半导体,带其隙为 1.2 eV,是一种晶格中有空位的 p 型半导体,已被用作光催化产氢的助催化剂[106-107]。Dang 等[107]用沉淀法制备了 $Cu_xS$-$TiO_2$纳米复合材料,并证实了 CuS、$Cu_2S$ 和 $TiO_2$三相的存在。$Cu_xS$ 与 $TiO_2$的协同作用使 $H_2$还原产率显著增强,同时实现了匹配良好的重叠能带结构、电子陷阱、密切的接触界面和扩大的光吸收,从而有利于载流子的分离,提高了光活性。以多价态形式存在的双共催化剂能更好的提高半导体分解水的能力。

## 5 结论与展望

本文综述了 Cu 及 Cu 基化合物改性 $TiO_2$在光催化产氢中的应用,利用 Cu 作为 3d 过渡金属所具有的独特性质,如 Cu 具有多个接近的氧化态($Cu^0$, $Cu^{I}$, $Cu^{II}$和 $Cu^{III}$),这些氧化态可以通过单电子和双电子途径进行反应。通过把 Cu 纳米颗粒固定到 $TiO_2$上,可以制备活性、选择性、稳定性更高和更廉价的纳米催化材料。此外,Cu 还能够与 $TiO_2$形成肖特基势垒从而减少光生空穴-电子对的复合及能够作为掺杂剂形成贵金属如 Ag、Au、Pd 等才具有的 SPR 效应,可以增加金属-半导体界面上的电荷密度从而降低反应活化能,进而促进反应动力学,同时还有助于反应物分子的吸附和活化。而 Cu 基化合

物也能和 $TiO_2$ 半导体之间形成异质结,从而有助于电子的转移。Cu 的高沸点可以使其适用于高温和高压化学反应,包括连续流动反应、微波辅助反应、气相反应和各种有机转化。这种独特的性质,有利于反应和选择性催化体系的发展。

### 5.1　存在的问题

$TiO_2$ 及其他光催化剂如何将太阳能转化为可再生能源已得到了广泛的研究,是实现可持续发展社会的重要途径。然而,光催化过程是一个复杂的反应过程,目前由于测量仪器的限制,还不能真正解释光催化的过程,现有的关于 Cu 基纳米材料在任何给定的光催化系统中的大多数理论都有些推测性。因此,这就需要更多的物理化学和理论方法来研究光催化体系的机理。同时也提出了目前光催化过程中所存在的一些挑战:(1)尽管目前已经在制备 Cu 基纳米颗粒上取得了重要的进展,包括可设计合成的结构多样性以及可实现的选择性,但仍有许多问题有待解决。特别是,必须克服 Cu 基纳米颗粒有限的稳定性和它们的浸出倾向(在高温/高压等恶劣条件下)。要克服这些问题,仍然需要设计新颖的 Cu 基纳米颗粒,以及开发实用和经济的方法来合成更稳定的 Cu 基纳米颗粒(利用载体与 Cu 之间的强离子键和共价键的相互作用)。还需要考虑一价和二价 Cu 化合物在催化反应中 Cu 离子的损失(被还原为零价 Cu)及相应的稳定性问题。通常用一层结构材料在助催化剂表面形成壳层,使其长期稳定。然而,对于光催化产氢催化剂还原和失活的具体原因,还缺乏进一步的研究和验证。(2)虽然储量丰富、价格低廉的 Cu 基材料表现出与铂共催化剂相似的功能。但是目前还没有合适的替代品可以替代非常昂贵的铂和金掺杂剂,以实现最大的量子效率。从经济的角度来看,开发具有成本效益的光催化剂仍然是一个巨大的挑战。

### 5.2　展望

光催化产氢前景光明,但是目前仍处于研究阶段,产氢效率低,成本高,还不能广泛应用于实际。为能够得到性能更高和稳定性更好的光催化剂,可以从以下方面展开研究:(1)Cu 与其他元素的结合可以为各种化学转化提供新的和更好的催化剂:两种金属结合可能比单独任何一种都更有效,因此可以用 Cu 代替部分的贵金属从而获得更高的性能和更低的成本。(2)要充分利用理论或计算建模(如密度泛函理论),密度泛函理论计算在设计和预测新型催化剂性能方面正变得越来越强大。通过理论计算,可以更好地了解 Cu 基催化剂的晶体结构、化学组成、电子状态对其性能的影响,以及 Cu 基共催化剂与基底催化剂($TiO_2$)之间的相互作用是如何发生的。这将指导我们更有效地设计和优化高性能的催化剂。

**参考文献:**


[1] Pata U K. Linking renewable energy, globalization, agriculture, $CO_2$ emissions and ecological footprint in bric countries: A sustainability perspective [J]. Renewable Energy, 2021, 173(1): 197-208.

[2] Baykara S Z. Hydrogen: A brief overview on its sources, production and environmental impact [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(23): 10605-10614.

[3] Staffell I, Scamman D, Abad A V, et al. The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system [J]. Energy & Environmental Science, 2019, 12(2): 463-491.

[4] Haryanto A, Fernando S, Murali N, et al. Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: A review [J]. Energy & Fuels, 2005, 19(5): 2098-2106.

[5] Fajrina N, Tahir M. A critical review in strategies to improve photocatalytic water splitting towards hydrogen production [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(2): 540-577.

[6] Wang Q, Domen K. Particulate photocatalysts for light-driven water splitting: Mechanisms, challenges, and design strategies [J]. Chemical Reviews, 2020, 120(2): 919-985.

[7] Clarizia L, Vitiello G, Pallotti D K, et al. Effect of surface properties of copper-modified commercial titanium dioxide photocatalysts on hydrogen production through photoreforming of alcohols [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(47): 28349-28362.

[8] Pellegrino F, Sordello F, Mino L, et al. Formic acid photoreforming for hydrogen production on shape-controlled anatase $TiO_2$ nanoparticles: Assessment of the role of fluorides, {101}/{001} surfaces ratio, and platinization [J]. ACS Catalysis, 2019, 9(8): 6692-6697.

[9] Habisreutinger S N, Schmidt-Mende L, Stolarczyk J K.

Photocatalytic reduction of $CO_2$ on $TiO_2$ and other semiconductors [J]. Angewandte Chemie - International Edition, 2013, 52(29): 7372-7408.

[10] Low J X, Cheng B, Yu J G. Surface modification and enhanced photocatalytic $CO_2$ reduction performance of $TiO_2$: A review [J]. Applied Surface Science, 2017, 392(15): 658-686.

[11] Fujishima A, Zhang X T, Tryk D A. $TiO_2$ photocatalysis and related surface phenomena [J]. Surface Science Reports, 2008, 63(12): 515-582.

[12] Kanan S, Moyet M A, Arthur R B, et al. Recent advances on $TiO_2$ - based photocatalysts toward the degradation of pesticides and major organic pollutants from water bodies [J]. Catalysis Reviews-Science and Engineering, 2020, 62(1): 1-65.

[13] Prakash J, Sun S H, Swart H C, et al. Noble metals-$TiO_2$ nanocomposites: From fundamental mechanisms to photocatalysis, surface enhanced raman scattering and antibacterial applications [J]. Applied Materials Today, 2018, 11: 82-135.

[14] Li P, Li J Z, Feng X, et al. Metal-organic frameworks with photocatalytic bactericidal activity for integrated air cleaning [J]. Nature Communications, 2019, 10(1): 2177-2184.

[15] Zhu C, Liu C G, Zhou Y J, et al. Carbon dots enhance the stability of cds for visible-light-driven overall water splitting [J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2017, 216: 114-121.

[16] Zhang J, Xu Q, Feng Z, et al. Importance of the relationship between surface phases and photocatalytic activity of $TiO_2$ [J]. Angewandte Chemie - International Edition, 2008, 47(9): 1766-1769.

[17] Bowker M. Sustainable hydrogen production by the application of ambient temperature photocatalysis [J]. Green Chemistry, 2011, 13(9): 2235-2246.

[18] Miseki Y, Fujiyoshi S, Gunji T, et al. Photocatalytic z-scheme water splitting for independent $H_2/O_2$ production via a stepwise operation employing a vanadate redox mediator under visible light [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121(18): 9691-9697.

[19] Kurnaravel 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.

[20] Li F X, Xiao X D, Zhao C, et al. $TiO_2$-on-$C_3N_4$ double-shell microtubes: In-situ fabricated heterostructures toward enhanced photocatalytic hydrogen evolution [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, 572: 22-30.

[21] Sadanandam G, Luo X, Chen X X, et al. Cu oxide quantum dots loaded $TiO_2$ nanosheet photocatalyst for highly efficient and robust hydrogen generation [J]. Applied Surface Science, 2021, 541(3): 148687.

[22] Li Y X, Yang B S, Liu B. Mof assisted synthesis of $TiO_2$/Au/$Fe_2O_3$ hybrids with enhanced photocatalytic hydrogen production and simultaneous removal of toxic phenolic compounds [J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, 322: 114815.

[23] Wang J, Chen S, Liu D, et al. Fabrication of pbs nanocrystal-sensitized ultrafine $TiO_2$ nanotubes for efficient and unusual broadband-light-driven hydrogen production [J]. Materials Today Chemistry, 2020, 17: 100310.

[24] Rao V N, Ravi P, Sathish M, et al. Manifestation of enhanced and durable photocatalytic $H_2$ production using hierarchically structured Pt@ $Co_3O_4$/$TiO_2$ ternary nanocomposite [J]. Ceramics International, 2021, 47(7): 10226-10235.

[25] Wang G J, Wang F Q, Liu S, et al. Construction of heterojuncted photocatalyst with $TiO_2$ quantum dots and graphene oxide nanosheets for highly efficient photocatalysis [J]. Scripta Materialia, 2021, 199: 113862.

[26] Wu X, Zuo S W, Qiu M, et al. Atomically defined co on two-dimensional $TiO_2$ nanosheet for photocatalytic hydrogen evolution [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 420(1): 127681.

[27] Zhang Z Y, Xiong Z Y, Zhao C C, et al. In-situ carbon-coated $TiO_2$ boosting the visible-light photocatalytic hydrogen evolution [J]. Applied Surface Science, 2021, 565: 150554.

[28] Nie X J, Yin S Q, Duan W C, et al. Recent progress in anodic oxidation of $TiO_2$ nanotubes and enhanced photocatalytic performance: A short review [J]. NANO, 2021, 16(1): 47-64.

[29] Boudjemaa A, Nongwe I, Mutuma B K, et al. $TiO_2$@ hollow carbon spheres: A photocatalyst for hydrogen generation under visible irradiation [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology a - Chemistry, 2021, 417(12): 113355.

[30] Asjad M, Arshad M, Zafar N A, et al. An intriguing case of morphology control and phase transitions in $TiO_2$ nanostructures with enhanced photocatalytic activity [J]. Materials Chemistry and Physics, 2021, 265: 124416.

[31] Fu Z Y, Ma X Y, 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.

[32] Ganguly P, Kumar R S, Muscetta M, et al. New insights into the efficient charge transfer of ternary chalcogenides composites of $TiO_2$ [J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2021, 282: 119612.

[33] Gonuguntla S, Saddam S K, Tiwari A, et al. Regulating surface structures for efficient electron transfer across h-BN/$TiO_2$/g-$C_3N4$ photocatalyst for remarkably enhanced hydrogen evolution [J]. Journal of Materials Science-Materials in Electronics, 2021, 32(9): 12191-12207.

[34] Hussain M Z, Yang Z X, van der Linden B, et al. Surface functionalized N-C-$TiO_2$/C nanocomposites derived from metal-organic framework in water vapour for enhanced photocatalytic $H_2$ generation [J]. Journal of Energy Chemistry, 2021, 57: 485-495.

[35] Li J B, Wu X, Liu S W. Fluorinated $TiO_2$ hollow photocatalysts for photocatalytic applications [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2021, 37(6): 41-52.

[36] Wu L L, Guo C P, Feng R H, et al. Co-doping of P(v) and Ti(iii) in leaf-architectured $TiO_2$ for enhanced visible light harvesting and solar photocatalysis [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2021, 104(11): 5719-5732

[37] Zhang Y S, Kirk C, Robertson N. Nitrogen doping and carbon coating affects substrate selectivity of $TiO_2$ photocatalytic organic pollutant degradation [J]. ChemPhysChem, 2020, 21(22): 2643-2650.

[38] Yang Y T, Zhang Z S, Fang W H, et al. Unraveling the quantum dynamics origin of high photocatalytic activity in nitrogen-doped anatase $TiO_2$: Time-domain ab initio analysis [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(47): 25235-25244.

[39] Wang P, Yin G H, Bi Q Y, et al. Efficient photocatalytic reduction of $CO_2$ using carbon-doped amorphous titanium oxide [J]. ChemCatChem, 2018, 10(17): 3854-3861.

[40] Samokhvalov A. Hydrogen by photocatalysis with nitrogen codoped titanium dioxide [J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2017, 72: 981-1000.

[41] Nada A A, El Rouby W M A, Bekheet M F, et al. Highly textured boron/nitrogen co-doped $TiO_2$ with honeycomb structure showing enhanced visible-light photoelectrocatalytic activity [J]. Applied Surface Science, 2020, 505: 144419.

[42] Tudu B, Nalajala N, Saikia P, et al. Cu-Ni bimetal integrated $TiO_2$ thin film for enhanced solar hydrogen generation [J]. Solar RRL, 2020, 4(5): 1900557.

[43] Rusinque B, Escobedo S, de Lasa H. Hydrogen production via Pd-$TiO_2$ photocatalytic water splitting under near-uv and visible light: Analysis of the reaction mechanism [J]. Catalysts, 2021, 11(3): 405-412.

[44] Rusinque B, Escobedo S, de Lasa H. Photoreduction of a Pd-doped mesoporous $TiO_2$ photocatalyst for hydrogen production under visible light [J]. Catalysts, 2020, 10(1): 74-81.

[45] Liu J, Hodes G, Yan J Q, et al. Metal-doped $mO_2C$ (metal = fe, co, ni, cu) as catalysts on $TiO_2$ for photocatalytic hydrogen evolution in neutral solution [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2021, 42(1): 205-216.

[46] Lin T H, Wu M C, Chiang K P, et al. Unveiling the surface precipitation effect of ag ions in Ag-doped $TiO_2$ nanofibers synthesized by one-step hydrothermal method for photocatalytic hydrogen production [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2021, 120: 291-299.

[47] Li W C, Xie L K, Zhou L X, et al. A systemic study on Gd, Fe and N co-doped $TiO_2$ nanomaterials for enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation [J]. Ceramics International, 2020, 46(15): 24744-24752.

[48] Cho H, Joo H, Kim H, et al. Improved photoelectrochemical properties of $TiO_2$ nanotubes doped with er and effects on hydrogen production from water splitting [J]. Chemosphere, 2021, 267: 129289.

[49] Almazroai L S. Enhancement of photocatalytic and sonophotocatalytic hydrogen evolution over sensitized Ag/$TiO_2$ [J]. Materials Research Express, 2020, 7(9): 095509.

[50] Ma K W, Dong Y J, Zhang M Y, et al. A homogeneous Cu-based polyoxometalate coupled with mesoporous $TiO_2$ for efficient photocatalytic $H_2$ production [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 587: 613-621.

[51] Behm K, McIntosh R D. Application of discrete first-row transition-metal complexes as photosensitisers [J]. ChemPlusChem, 2020, 85(12): 2611-2618.

[52] Zhu J X, Cheng G, Xiong J Y, et al. Recent advances in Cu-based cocatalysts toward solar-to-hydrogen evolution: Categories and roles [J]. Solar RRL, 2019, 3(10): 1900256.

[53] Gholipour M R, Dinh C T, Beland F, et al. Nanocomposite heterojunctions as sunlight-driven photocatalysts for hydrogen production from water splitting [J]. Nanoscale, 2015, 7(18): 8187-8208.

[54] Zhu J X, Xiong J Y, Cheng G, et al. Promoting solar-to-

hydrogen evolution on schottky interface with mesoporous $TiO_2$-Cu hybrid nanostructures [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 545: 116-127.

[55] Mondal I, Gonuguntla S, Pal U. Photoinduced fabrication of Cu/$TiO_2$ core-shell heterostructures derived from Cu-mof for solar hydrogen generation: The size of the cu nanoparticle matters [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2019, 123(43): 26073-26081.

[56] Wei D X, Tan Y B, Wang Y Q, et al. Function-switchable metal/semiconductor junction enables efficient photocatalytic overall water splitting with selective water oxidation products [J]. Science Bulletin, 2020, 65(16): 1389-1395.

[57] Wang D W, Pillai S C, Ho S H, et al. Plasmonic-based nanomaterials for environmental remediation [J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2018, 237: 721-741.

[58] Lou Y B, Zhang Y K, Cheng L, et al. A stable plasmonic Cu@ $Cu_2O$/ZnO heterojunction for enhanced photocatalytic hydrogen generation [J]. ChemSusChem, 2018, 11(9): 1505-1511.

[59] Yao G Y, Zhao Z Y, Liu Q L, et al. Theoretical calculations for localized surface plasmon resonance effects of Cu/$TiO_2$ nanosphere: Generation, modulation, and application in photocatalysis [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2020, 208: 110385.

[60] Nie J, Patrocinio A O T, Hamid S, et al. New insights into the plasmonic enhancement for photocatalytic $H_2$ production by Cu-$TiO_2$ upon visible light illumination [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2018, 20(7): 5264-5273.

[61] Sugawa K, Yamaguchi D, Tsunenari N, et al. Efficient photocurrent enhancement from porphyrin molecules on plasmonic copper arrays: Beneficial utilization of copper nanoanntenae on plasmonic photoelectric conversion systems [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(1): 750-762.

[62] Sugawa K, Tsunenari N, Takeda H, et al. Development of plasmonic $Cu_2O$/Cu composite arrays as visible- and near-infrared-light-driven plasmonic photocatalysts [J]. Langmuir, 2017, 33(23): 5685-5695.

[63] Huang J Q, Li G J, Zhou Z F, et al. Efficient photocatalytic hydrogen production over Rh and Nb codoped $TiO_2$ nanorods [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 337: 282-289.

[64] Fontelles-Carceller O, Munoz-Batista M J, Conesa J C, et al. Uv and visible hydrogen photo-production using pt promoted Nb-doped $TiO_2$ photo-catalysts: Interpreting quantum efficiency [J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2017, 216: 133-145.

[65] Wang X N, Long R, Liu D, et al. Enhanced full-spectrum water splitting by confining plasmonic Au nanoparticles in N-doped $TiO_2$ bowl nanoarrays [J]. Nano Energy, 2016, 24: 87-93.

[66] Kumar M K, Bhavani K, Srinivas B, et al. Nano structured bismuth and nitrogen co-doped $TiO_2$ as an efficient light harvesting photocatalyst under natural sunlight for the production of $H_2$ by $H_2O$ splitting [J]. Applied Catalysis a-General, 2016, 515: 91-100.

[67] Jung M S, Hart J N, Boensch D, et al. Hydrogen evolution via glycerol photoreforming over cu-pt nanoalloys on $TiO_2$ [J]. Applied Catalysis a-General, 2016, 518: 221-230.

[68] Reddy N L, Kumar S, Krishnan V, et al. Multifunctional Cu/Ag quantum dots on $TiO_2$ nanotubes as highly efficient photocatalysts for enhanced solar hydrogen evolution [J]. Journal of Catalysis, 2017, 350: 226-239.

[69] Tian H M, Kang S Z, Li X Q, et al. Fabrication of an efficient noble metal-free $TiO_2$-based photocatalytic system using Cu-Ni bimetallic deposit as an active center of $H_2$ evolution from water [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2015, 134: 309-317.

[70] Spanu D, Recchia S, Mohajernia S, et al. Templated dewetting alloying of nicu bilayers on $TiO_2$ nanotubes enables efficient noble-metal-free photocatalytic $H_2$ evolution [J]. ACS Catalysis, 2018, 8(6): 5298-5305.

[71] Sun M J, Liu H B, Sun Z Q, et al. Donor-acceptor codoping effects on tuned visible light response of $TiO_2$ [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020, 8(5): 104168.

[72] Dhonde M, Dhonde K S, Purohit K, et al. Facile synthesis of Cu/N co-doped $TiO_2$ nanoparticles and their optical and electrical properties [J]. Indian Journal of Physics, 2019, 93(1): 27-32.

[73] Ombaka L M, Curti M, McGettrick J D, et al. Nitrogen/carbon-coated zero-valent copper as highly efficient co-catalysts for $TiO_2$ applied in photocatalytic and photoelectrocatalytic hydrogen production [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(27): 30365-30380.

[74] Qiao B T, Wang A Q, Yang X F, et al. Single-atom catalysis of co oxidation using Pt-1/$FeO_X$ [J]. Nature Chemistry, 2011, 3(8): 634-641.

[75] Weon S, Suh M J, Chu C H, et al. Site-selective loading of single-atom Pt on $TiO_2$ for photocatalytic oxidation and

reductive hydrodefluorination [J]. ACS ES&T Engineering, 2021, 1(3): 512-522.

[76] Mahmood A, Wang X, Xie X F, et al. Atomically dispersed Pt on $TiO_2$ nanosheets for catalytic gaseous acetaldehyde abatement [J]. ACS Applied Nano Materials, 2021, 4(4): 3799-3810.

[77] Liu Y P, Shen D Y, Zhang Q, et al. Enhanced photocatalytic $CO_2$ reduction in $H_2O$ vapor by atomically thin $Bi_2WO_6$ nanosheets with hydrophobic and nonpolar surface [J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2021, 283: 119630.

[78] Lee B H, Park S, Kim M, et al. Reversible and cooperative photoactivation of single-atom $Cu/TiO_2$ photocatalysts [J]. Nature Materials, 2019, 18(6): 620-626.

[79] Li Y F, Aschauer U, Chen J, et al. Adsorption and reactions of $O_2$ on anatase $TiO_2$ [J]. Accounts of Chemical Research, 2014, 47(11): 3361-3368.

[80] Cheng C, Fang W H, Long R, et al. Water splitting with a single-atom $Cu/TiO_2$ photocatalyst: Atomistic origin of high efficiency and proposed enhancement by spin selection [J]. JACS Au, 2021, 1(5): 550-559.

[81] Luo Z B, Wang Z J, Li J, et al. N-promoted Ru-1/$TiO_2$ single-atom catalysts for photocatalytic water splitting for hydrogen production: A density functional theory study [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2020, 22(20): 11392-11399.

[82] Dong S H, Li B, Cui X F, et al. Photoresponses of supported au single atoms on $TiO_2$(110) through the metal-induced gap states [J]. Journal of Physical Chemistry Letters, 2019, 10(16): 4683-4691.

[83] Li X N, Yang X F, Zhang J M, et al. In situ/operando techniques for characterization of single-atom catalysts [J]. ACS Catalysis, 2019, 9(3): 2521-2531.

[84] Xing C C, Zhang Y, Liu Y P, et al. Photodehydrogenation of ethanol over $Cu_2O/TiO_2$ heterostructures [J]. Nanomaterials, 2021, 11(6): 1399.

[85] Trenczek-Zajac A, Banas-Gac J, Radecka M. $TiO_2$@$Cu_2O$ n-n type heterostructures for photochemistry [J]. Materials, 2021, 14(13): 3725.

[86] Lv S H, Wang Y, Zhou Y H, et al. Oxygen vacancy stimulated direct z-scheme of mesoporous $Cu_2O/TiO_2$ for enhanced photocatalytic hydrogen production from water and seawater [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 868: 159144.

[87] Dey A, Chandrabose G, Damptey L A O, et al. $Cu_2O$/CuO heterojunction catalysts through atmospheric pressure plasma induced defect passivation [J]. Applied Surface Science, 2021, 541: 148571.

[88] Chatterjee R, Lidin S, Bhattacharyya S, et al. Structure, microstructure and photocatalytic properties of embedded spherical cu nanoparticles on $Cu_2O-SiO_2$ [J]. Materials Chemistry and Physics, 2021, 263: 124360.

[89] Ren S, Zhang J J, Lu H Q, et al. 3d carambola-like CuO/$TiO_2$ nanotube heterostructures via low-temperature solution process for photocatalytic activity [J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 2021, 19: 1852-1857.

[90] Fang F, Liu Y X, Sun X, et al. $TiO_2$ facet-dependent reconstruction and photocatalysis of $CuO_X/TiO_2$ photocatalysts in $CO_2$ photoreduction [J]. Applied Surface Science, 2021, 564: 150407.

[91] She H D, Ma X, Chen K Y, et al. Photocatalytic $H_2$ production activity of $TiO_2$ modified by inexpensive $Cu(OH)_2$ cocatalyst [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 821: 153239.

[92] Rathi A K, Kmentova H, Naldoni A, et al. Significant enhancement of photoactivity in hybrid $TiO_2/g-C_3N_4$ nanorod catalysts modified with cu ni-based nanostructures [J]. ACS Applied Nano Materials, 2018, 1(6): 2526-2535.

[93] Majeed I, Arif A, Faizan M, et al. Cds nanorods supported copper-nickel hydroxide for hydrogen production under direct sunlight irradiation [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(4): 105670.

[94] Ganesh I, Kumar P P, Annapoorna I, et al. Preparation and characterization of Cu-doped $TiO_2$ materials for electrochemical, photoelectrochemical, and photocatalytic applications [J]. Applied Surface Science, 2014, 293: 229-247.

[95] Reddy N L, Emin S, Kumari V D, et al. CuO quantum dots decorated $TiO_2$ nanocomposite photocatalyst for stable hydrogen generation [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57(2): 568-577.

[96] Mendez-Medrano M G, Kowalska E, Ohtani B, et al. Heterojunction of CuO nanoclusters with $TiO_2$ for photo-oxidation of organic compounds and for hydrogen production [J]. Journal of Chemical Physics, 2020, 153(3): 034705.

[97] Kadi M W, Mohamed R M, Ismail A A. Uniform dispersion of CuO nanoparticles on mesoporous $TiO_2$ networks promotes visible light photocatalysis [J]. Ceramics International, 2020, 46(7): 8819-8826.

[98] Clarizia L, Vitiello G, Luciani G, et al. In situ photodeposited nanocu on $TiO_2$ as a catalyst for hydrogen produc-

tion under uv/visible radiation [J]. Applied Catalysis a-General, 2016, 518: 142-149.

[99] Zhou W J, Shen B X, Wang F M, et al. Enhanced photocatalytic degradation of xylene by blackening $TiO_2$ nanoparticles with high dispersion of CuO [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 391: 121642.

[100] Nishikiori H, Harata N, Yamaguchi S, et al. Formation of CuO on $TiO_2$ surface using its photocatalytic activity [J]. Catalysts, 2019, 9(4): 383.

[101] Le L, Wu Y T, Zhou Z P, et al. $Cu_2O$ clusters decorated on flower-like $TiO_2$ nanorod array film for enhanced hydrogen production under solar light irradiation [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology a - Chemistry, 2018, 351: 78-86.

[102] Yu J G, Ran J R. Facile preparation and enhanced photocatalytic $H_2$-production activity of $Cu(OH)_2$ cluster modified $TiO_2$ [J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(4): 1364-1371.

[103] Dang H F, Dong X F, Dong Y C, et al. $TiO_2$ nanotubes coupled with nano-$Cu(OH)_2$ for highly efficient photocatalytic hydrogen production [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(5): 2126-2135.

[104] Sun S D, Li P J, Liang S H, et al. Diversified copper sulfide ($Cu_{2-x}S$) micro-/nanostructures: A comprehensive review on synthesis, modifications and applications [J]. Nanoscale, 2017, 9(32): 11357-11404.

[105] Liu Y, Liu M, Swihart M T. Plasmonic copper sulfide-based materials: A brief introduction to their synthesis, doping, alloying, and applications [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121(25): 13435-13447.

[106] Zhang J J, Li W S, Li Y, et al. Self-optimizing bifunctional CdS/$Cu_2S$ with coexistence of light-reduced $Cu^0$ for highly efficient photocatalytic $H_2$ generation under visible-light irradiation [J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2017, 217: 30-36.

[107] Dang H F, Cheng Z Y, Yang W, et al. Room-temperature synthesis of $Cu_xS$ (x=1 or 2) co-modified $TiO_2$ nanocomposite and its highly efficient photocatalytic $H_2$ production activity [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 709: 422-430.