

分类号: TB33

密 级: 公开

学校代码: 10363

学 号: 2220220113



安徽工程大学

Anhui Polytechnic University

硕士学位论文

题 目

《二维层状 TiO_2 复合材料的制备及其

光催化 CO_2 还原性能研究》

论 文 作 者

汪瑞

校 内 导 师

刘琪

校 外 导 师

胡如国

专业学位类别

材料与化工

研究方向(领域)

能量转换与存储材料

论文提交日期: 2025 年 5 月 15 日

分类号：TB33

单位代码：10363

密 级：公开

学 号：2220220113

二维层状 TiO_2 复合材料的制备及其光催化 CO_2 还原性能研究

Preparation of Two-Dimensional Layered TiO_2 Composite
Materials and Study on Their Photocatalytic CO_2 Reduction
Performance

学生姓名：汪瑞

指导教师：刘琪

校外导师：胡如国

专 业：材料与化工

研究方向：能量转换与存储材料

论文答辩日期：2025 年 5 月 10 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名： 121212

日期： 2025 年 5 月 10 日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 ____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：123456

日期：2025 年 5 月 10 日

指导教师签名：123456

日期：2025 年 5 月 10 日

二维层状 TiO_2 复合材料的制备及其光催化 CO_2 还原性能研究

摘 要

二氧化碳(CO_2)浓度的持续上升,已成为全球变暖的主要驱动因素,不仅对自然生态系统构成严重威胁,也对人类社会发展带来了深远影响,因此,亟需采取科学有效的应对措施。在碳中和碳达峰的背景下,高效的 CO_2 捕获和转化技术变得越来越重要。在众多 CO_2 转化途径中,光催化由于能够把 CO_2 转变为 CO 、 CH_4 、 C_2H_4 等高附加值的化学品与燃料得到广泛研究。二氧化钛(TiO_2)呈现出稳定性高、成本低、无毒且易于制备、性能优异等优势。然而,由于 TiO_2 的带隙较宽造成光利用率低,载流子的分离效率低、 CO_2 吸附效果差等不足,从而限制了其在光催化中的应用。二维层状 TiO_2 的大表面积为光催化提供了丰富的活性位点;同时,其高比表面化学活性使得它与其他物质之间的相互作用更为强烈,能够更有效地促进光催化的进行。在此背景下,原子分散催化剂修饰 TiO_2 同样展现出独特优势:一方面,其金属以单原子高度分散,最大化原子利用效率;另一方面,通过载体锚定催化位点,调控界面作用优化催化活性,为突破光催化瓶颈提供新路径。

本研究主要通过优化制备工艺、构筑缺陷及引入金属单、双原子进行改进,具体研究内容如下:

- (1) 设计与制备具有优异光催化性能的缺陷态 TiO_2 纳米片。通过水热法制得性能佳的 TiO_2 纳米片；采用剥离法，获取高比表面积二维层状 (SL) TiO_2 纳米片；基于剥离技术，热处理加工后，成功制备出含氧空位 (Vo) 的 $\text{TiO}_2(\text{SL})$ 纳米片。结果表明，水热法制备的 TiO_2 纳米片的比表面积为 $75.74 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ，二维层状 $\text{TiO}_2(\text{SL})$ 纳米片比表面积达到 $142.56 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ，富含氧空位二维层状 $\text{TiO}_2(\text{SL})\text{-Vo}$ 纳米片相较于 $\text{TiO}_2(\text{SL})$ 的比表面积提高了 20.97%。经过模拟 4 h 300W 氙灯照射的光催化还原 CO_2 反应后，含 $\text{TiO}_2(\text{SL})\text{-Vo}$ 纳米片 CO 产量约为 $80.4 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ ， CH_4 产量约为 $18.5 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ ，高比表面积和氧空位均有利于 TiO_2 对 CO_2 的吸附，利于生成反应中间体，进而高选择性地生成 CO 和 CH_4 产物。
- (2) 设计与制备负载不同金属单原子 $\text{TiO}_2(\text{SL})\text{-Vo}$ 纳米片。采用湿化学法，分别制备出光催化剂 $\text{Ni-TiO}_2(\text{SL})\text{-Vo}$ 、 $\text{Co-TiO}_2(\text{SL})\text{-Vo}$ 和 $\text{Zn-TiO}_2(\text{SL})\text{-Vo}$ ，即分别为 $\text{NT}(\text{SL})\text{-Vo}$ 、 $\text{CT}(\text{SL})\text{-Vo}$ 和 $\text{ZT}(\text{SL})\text{-Vo}$ 。所制催化剂光电性能相较于 $\text{TiO}_2(\text{SL})\text{-Vo}$ 均有所提升，经过模拟 4 h 300W 氙灯照射的光催化还原 CO_2 反应后， $\text{ZT}(\text{SL})\text{-Vo}$ 、 $\text{CT}(\text{SL})\text{-Vo}$ 和 $\text{NT}(\text{SL})\text{-Vo}$ 的 CO 产量分别为 $83.4 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $95.6 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $105.9 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ ， CH_4 产量约为 $19.5 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $22.6 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $24.5 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。产物的量在原 $\text{TiO}_2(\text{SL})\text{-Vo}$ 催化剂的基础上大幅提升。引入金属单原子后有利于光吸收性能的改善和电荷分离与传输的促进，使得更多的光生电子和空穴能够参与到光催化反应中从而提高光催化活性。

(3) 设计与制备负载不同金属双原子 $\text{TiO}_2(\text{SL})\text{-Vo}$ 纳米片。采用湿化学法, 分别制备出光催化剂 $\text{CoNi-TiO}_2(\text{SL})\text{-Vo}$ 、 $\text{CoZn-TiO}_2(\text{SL})\text{-Vo}$ 和 $\text{ZnNi-TiO}_2(\text{SL})\text{-Vo}$, 即分别为 $\text{NCT}(\text{SL})\text{-Vo}$ 、 $\text{CZT}(\text{SL})\text{-Vo}$ 和 $\text{ZNT}(\text{SL})\text{-Vo}$ 。负载金属双原子后催化剂光电性能相较于 $\text{TiO}_2(\text{SL})\text{-Vo}$ 、 $\text{NT}(\text{SL})\text{-Vo}$ 均有所提升。经过模拟 4 h 300W 氙灯照射的光催化还原 CO_2 反应后, $\text{ZNT}(\text{SL})\text{-Vo}$ 、 $\text{CZT}(\text{SL})\text{-Vo}$ 和 $\text{NCT}(\text{SL})\text{-Vo}$ 的 CO 产量分别为 $111.9 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $121.9 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $147.9 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, CH_4 产量约为 $29.5 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $35.4 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $40.6 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。引入金属双原子能够提供更多的活性位点, 同时加速电子在催化剂表面的转移和传递, 降低反应能垒中从而提高光催化活性。

关键词: 光催化, CO_2 还原, 二维层状 TiO_2 , 氧空位, 原子分散催化剂

Preparation of Two-Dimensional Layered TiO₂ Composite Materials and Study on Their Photocatalytic CO₂ Reduction Performance

ABSTRACT

The continuous increase in the concentration of carbon dioxide (CO₂) has become the main driving factor of global warming, posing a serious threat not only to the natural ecosystem but also exerting a profound impact on the social and economic development of human beings. Therefore, it is urgently necessary to adopt scientific and effective measures. Against the backdrop of carbon neutrality and carbon peaking, efficient CO₂ capture and conversion technologies have become increasingly important. Among numerous CO₂ conversion approaches, photocatalysis has been widely studied because it can convert CO₂ into high-value-added chemicals and fuels such as CO, CH₄, and C₂H₄. Titanium dioxide (TiO₂) exhibits advantages such as high stability, low cost, non-toxicity, ease of preparation, and excellent performance. However, due to the wide bandgap of TiO₂, it has shortcomings such as low light utilization efficiency, low separation efficiency of carriers, and poor CO₂ adsorption effect, which limit its application in photocatalysis. The large surface area of two-dimensional layered TiO₂ provides abundant active sites for photocatalysis. At the same time, its high specific surface chemical activity makes the interaction between it and other

substances more intense, enabling it to more effectively promote the progress of photocatalysis. In this context, the modification of TiO₂ with atomically dispersed catalysts also demonstrates unique advantages. On the one hand, the metal is highly dispersed in the form of single atoms, maximizing the atomic utilization efficiency. On the other hand, by anchoring the catalytic sites on the support, the interfacial interaction can be regulated to optimize the catalytic activity, providing a new pathway to break through the bottleneck of photocatalysis.

This study mainly aims to make improvements by optimizing the preparation process, constructing defects, and introducing single and dual metal atom. The specific research contents are as follows:

- (1) Design and preparation of defective TiO₂ nanosheets with excellent photocatalytic performance. TiO₂ nanosheets with good performance were prepared by the hydrothermal method; the exfoliation method was adopted to obtain two-dimensional layered (SL) TiO₂ nanosheets with a high specific surface area; based on the exfoliation technology, after heat treatment processing, TiO₂(SL) nanosheets containing oxygen vacancies (Vo) were successfully prepared. The results show that the specific surface area of the TiO₂ nanosheets prepared by the hydrothermal method is 75.74 m²·g⁻¹, and the specific surface area of the two-dimensional layered TiO₂(SL) nanosheets reaches 142.56 m²·g⁻¹. The specific surface area of the two-dimensional layered TiO₂(SL)-Vo nanosheets rich in oxygen vacancies is 20.97% higher than that of TiO₂(SL). After the photocatalytic reduction of CO₂ reaction under the irradiation of a 300W xenon lamp for 4 hours in simulation, the CO production of the sample containing TiO₂(SL)-Vo nanosheets is approximately 80.4 μmol·g⁻¹, and the CH₄ production is approximately 18.5 μmol·g⁻¹. Both the high specific surface area and oxygen vacancies are beneficial for the adsorption of CO₂ by TiO₂, and are

conducive to the formation of reaction intermediates, thus enabling the selective generation of CO and CH₄ products with high selectivity.

- (2) Design and preparation of TiO₂ (SL)-Vo nanosheets loaded with different single metal atoms. Using the wet chemical method, photocatalysts Ni-TiO₂(SL)-Vo, Co-TiO₂(SL)-Vo, and Zn-TiO₂(SL)-Vo were prepared respectively, which are NT(SL)-Vo, CT(SL)-Vo, and ZT(SL)-Vo for short. The photoelectric properties of the prepared catalysts are all improved compared with those of TiO₂(SL)-Vo. After the photocatalytic reduction of CO₂ reaction under the irradiation of a 300W xenon lamp for 4 hours in simulation, the CO production of ZT(SL)-Vo, CT(SL)-Vo and NT(SL)-Vo is 83.4 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, 95.6 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ and 105.9 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ respectively, and the CH₄ production is approximately 19.5 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, 22.6 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, and 24.5 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ respectively. The amount of products has been greatly increased compared with that produced by the original TiO₂(SL)-Vo catalyst. After the introduction of single metal atoms, it is beneficial to the improvement of light absorption performance and the promotion of charge separation and transfer, enabling more photogenerated electrons and holes to participate in the photocatalytic reaction, thus improving the photocatalytic activity.
- (3) Design and preparation of TiO₂(SL)-Vo nanosheets loaded with different dual metal atoms. Using the wet chemical method, photocatalysts CoNi-TiO₂(SL)-Vo, CoZn-TiO₂ (SL)-Vo and ZnNi-TiO₂(SL)-Vo were prepared respectively, namely NCT(SL)-Vo, CZT(SL)-Vo, and ZNT(SL)-Vo. After loading the dual metal atoms, the photoelectric properties of the catalysts are improved compared with those of TiO₂(SL)-Vo and NT(SL)-Vo. After the photocatalytic reduction of CO₂ reaction under the irradiation of a 300W xenon lamp for 4 hours in simulation, the CO production of ZNT(SL)-Vo, CZT(SL)-Vo and NCT(SL)-Vo is 111.9 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, 121.9 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ and 147.9

$\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ respectively, and the CH_4 production is approximately $29.5 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, $35.4 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, and $40.6 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ respectively. The introduction of dual metal atoms can provide more active sites. At the same time, it can accelerate the transfer and transmission of electrons on the surface of the catalyst, reduce the reaction energy barrier, and thus improve the photocatalytic activity.

wangrui

Supervised by Liu Qi

KEY WORDS: Photocatalysis, CO_2 reduction, two-dimensional layered TiO_2 , oxygen vacancy, atomically dispersed catalyst

目录

摘 要	III
ABSTRACT	VI
第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 二维层状材料	2
1.2.1 二维层状材料的结构	3
1.2.2 二维层状材料的制备方法	4
1.2.3 二维层状金属氧化物	6
1.3 二维层状 TiO_2 材料	7
1.3.1 二维层状 TiO_2 的制备	8
1.3.2 二维层状 TiO_2 的应用	9
1.4 原子分散催化剂应用进展	9
1.4.1 单原子催化剂	10
1.4.2 双原子催化剂	11
1.4.3 团簇催化剂	12
1.5 二维层状材料/原子分散催化剂研究现状	13
1.6 本文的研究意义和研究内容	14
1.6.1 论文的研究意义	14
1.6.2 论文的研究内容	15
第 2 章 实验内容	16
2.1 实验材料和设备	16
2.1.1 实验试剂	16
2.1.2 实验仪器及设备	16
2.2 样品表征方法	17

2.3 光催化 CO ₂ 还原性能测试.....	18
2.4 光催化 CO ₂ 还原产物的选择性计算.....	18
2.5 光电化学性能测试	20
第 3 章 TiO ₂ 纳米片制备及其光催化 CO ₂ 还原研究	21
3.1 引言	21
3.2 实验部分	22
3.2.1 水热法 TiO ₂ 纳米片的制备	22
3.2.2 剥离法 TiO ₂ 纳米片的制备	22
3.2.3 缺陷态 TiO ₂ 纳米片的制备	22
3.3 实验结果与讨论	23
3.3.1 TiO ₂ 纳米片光电化学性能表征	23
3.3.2 TiO ₂ 纳米片形貌以及结构表征	24
3.3.3 TiO ₂ 纳米片电荷转移机理探究	29
3.3 本章小结	30
第 4 章 金属单原子修饰 TiO ₂ 纳米片优化光催化 CO ₂ 还原性能	31
4.1 引言	31
4.2 实验部分	32
4.2.1 二维层状 TiO ₂ 的制备	32
4.2.2 金属单原子-TiO ₂ 复合材料的制备.....	32
4.3 实验结果与讨论	33
4.3.1 金属单原子-TiO ₂ 复合材料光电化学性能表征.....	33
4.3.2 金属单原子-TiO ₂ 复合材料形貌以及结构表征.....	36
4.3.3 金属单原子-TiO ₂ 复合材料电荷转移机理探究.....	41
4.4 本章小结	41
第 5 章 金属双原子协同增强 TiO ₂ 纳米片光催化 CO ₂ 还原性能	43
5.1 引言	43
5.2 实验部分	44

5.2.1 二维层状 TiO_2 的制备	44
5.2.2 金属双原子- TiO_2 复合材料的制备	44
5.3 实验结果与讨论	45
5.3.1 金属双原子- TiO_2 复合材料光电化学性能表征	45
5.3.2 金属双原子- TiO_2 复合材料形貌以及结构表征	48
5.3.3 金属双原子- TiO_2 复合材料电荷转移机理探究	52
5.4 本章小结	53
第 6 章 结论与展望	54
6.1 主要结论	54
6.2 展望	55
参考文献	56
攻读硕士学位期间的科研成果	72
致谢	73

第 1 章 绪论

1.1 引言

能源与环境问题是一对紧密交织的孪生难题，深刻地影响着人类社会的当下进程与未来走向。随着工业化、城市化浪潮的汹涌推进，对能源的需求呈现出近乎指数级的增长势态，传统化石能源的大规模消耗在为人类创造前所未有的物质繁荣的同时，也将二氧化碳(CO_2)排放这一棘手问题推向了风口浪尖^[1-3]。如今，大气中 CO_2 浓度已远超工业革命前的水平，温室效应加剧、气候变化异常以及生态系统失衡等一系列危机逐渐加剧^[4-7]。面对这一系列由 CO_2 排放引发的生态浩劫，传统的 CO_2 应对策略，如提高能源效率以及推行碳捕获与封存技术等，虽在一定程度上缓解了危机，但仍存在局限性。在此背景下，寻求高效、绿色的 CO_2 减排及资源化利用技术已成为研究焦点^[8-11]。

半导体光催化 CO_2 还原技术作为一种极具潜力的前沿解决方案，太阳能作为地球上最为丰富、清洁的能源，为该技术提供了取之不尽的动力源泉。通过半导体光催化过程，将太阳能转化为化学能，以 CO_2 为原料制备清洁燃料，如 CO 、 CH_4 、 C_2H_4 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 和 CH_3COOH 等，实现了能源的绿色生产^[12-15]。这些碳氢化合物燃料不仅能够满足当前能源体系对燃料的基本需求，为构建稳定、可持续发展的能源供应链奠定基础。该技术可在常温常压下温和运行，相较于一些需要高温、高压、复杂催化剂体系的传统化工过程，设备成本与运行能耗大幅降低，操作简便，易于规模化推广应用。当技术成熟并实现规模化应用后，有望大幅削减人类对传统化石能源的依赖，推动能源结构向低碳、甚至无碳方向转型，开启能源利用的新纪元^[16-21]。

在过去的十年中，研究人员合成了各种光催化剂，如 TiO_2 ^[22]、 Cu_2O ^[23]、 WO_3 ^[24]、 CdS ^[25]、 Bi_2WO_6 ^[26]、 Fe_3O_4 ^[27]和 ZnO ^[28]等半导体材料，其能带结构如图 1-1，用于光催化 CO_2 还原。 TiO_2 由于其优越的催化活性、稳定性和无毒性，一直是被广泛研究的对象。然而，由于 TiO_2 光催化剂的宽带隙，它只能吸收紫外-

可见光使得太阳能的利用率极低；其次电子-空穴对的络合导致有效参与 CO_2 还原反应的载流子数量减少，再有 TiO_2 缺乏足够强的活化手段，使得 CO_2 分子难以克服较高的反应能垒^[29-31]。要实现其在 CO_2 还原技术中的高效应用，必须针对上述光吸收、载流子复合以及 CO_2 吸附活化等方面的缺陷，采取有效的改性措施或探索新的材料体系与之协同，以突破现有瓶颈，推动光催化 CO_2 还原技术向前发展^[32-35]。

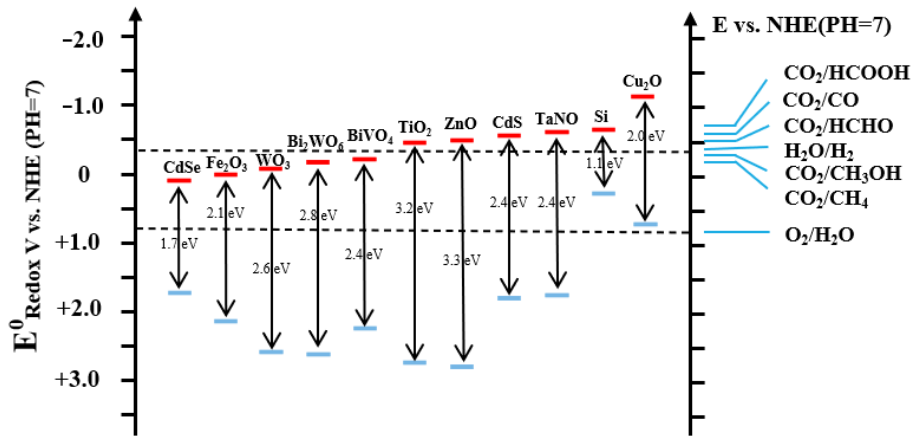


图 1-1 部分半导体材料能带位置

为提升 TiO_2 半导体的光催化性能，科研人员探索出诸多行之有效的途径。在拓展光吸收范围上，元素掺杂使 TiO_2 能带结构改变，带隙变窄，吸收边红移，能利用更多可见光。通过构造缺陷结构抑制光生载流子复合效果显著，引入氧空位，其作为电子陷阱，可俘获光生电子，延长电子寿命，增加与反应物反应几率，通过负载助催化剂将金属原子负载于 TiO_2 表面，光生电子优先迁移至金属原子上，降低复合几率，提升催化活性^[36-38]。光催化性能的提升对 TiO_2 半导体应用具有重大意义，而二维层状材料凭借其原子级厚度及可调控的电子结构，在能源转化、环境修复、高效催化等前沿领域展现出巨大的应用潜力与研究价值。当二者关联，二维层状结构为 TiO_2 性能优化开辟新方向，衔接起光催化与新型材料结构的研究。

1.2 二维层状材料

二维层状材料是一类具有纳米级厚度的片状材料，其横向尺寸通常在数百纳米至数十微米之间，甚至可达更大尺寸，而厚度仅为一个或几个原子层。尽管对

这类材料的研究可以追溯至几十年前，但其真正引起科学界的广泛关注是在 2004 年。当时，Geim 等通过机械剥离法成功从石墨中分离出单层石墨烯，这一突破性发现不仅开创了二维材料研究的新纪元，也极大地推动了纳米材料科学的发展，使二维层状材料成为功能纳米材料领域的研究热点^[39-41]。

1.2.1 二维层状材料的结构

根据组成成分，二维材料可分为单质、非金属化合物、金属化合物、盐类和有机物 5 大类^[42]，部分二维材料结构如图 1-2。

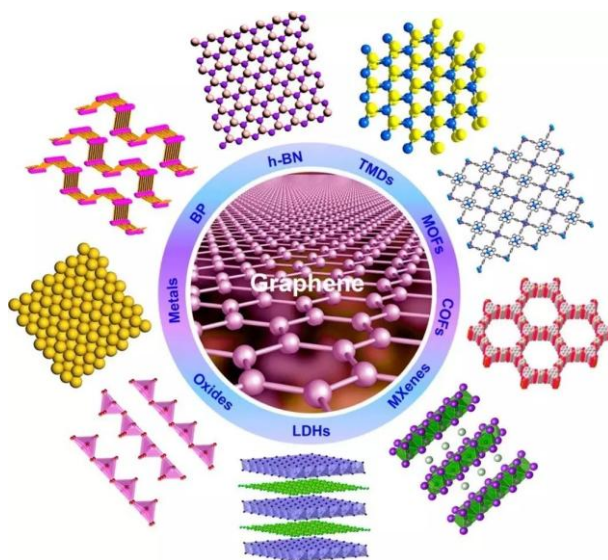


图 1-2 二维材料结构^[43]

单质类含石墨烯、锗烯、锡烯、砷烯、铋烯等热门材料。其中铋烯呈二维搓板状六角结构^[44]；二维的 Au、Ag、Cu、Pt、Ir、Pd 和 Al 具类石墨烯六角蜂巢结构^[45]。二维 Fe 单原子层中，Fe 原子呈正方形排列；二维 Co、Ni、Ru、Rh 中原子呈菱形排列。

在非金属化合物体系里，六方氮化硼(h-BN)呈现类石墨烯六角结构，其键长为 0.2504 nm。卤代石墨烯作为特殊的石墨烯衍生物，卤素原子以共价键与碳原子相连，促使碳原子杂化态从 sp^2 转变为 sp^3 ，例如氟石墨烯、氯石墨烯^[46-48]。

金属化合物中，层状双氢氧化物(LDHs)单层由中心为金属离子、顶点是羟基的正八面体，通过共用顶点连接而成，层间存在负离子与溶剂分子。其化学式为 LDHs 具有通式 $[M_1xM_2(1-x)(OH)_2](A)_n \cdot mH_2O$ ，其中 M_1 是二价阳离子(Mg、Zn、Fe、Cu、Co、Ni 等)， M_2 是三价阳离子(Al、Ga、In、Cr、Fe、Mn 等) 金属离子

占据八面体的中心，其顶点由氢氧根离子配位^[49]；过渡金属硫化物(TMDs)由过渡金属与硫族元素组成，层间以范德华力连接，TMD 单层含 3 个原子层，过渡金属夹在硫族元素层间^[50]；过渡金属卤氧化物通式为 MOX (其中 O 是氧，X 为卤素，M 为金属离子)，金属离子被 O 离子与卤族离子环绕，形成八面体结构。这些八面体通过分开边缘构成面内层，块状晶体依靠范德华力层层叠加^[51]。

在盐类材料内，无机钙钛矿型化合物通式 ABX_3 (A、B 为阳离子，X 通常为 O^{2-} 、 Cl^- 、 Br^- 或 I^-)。晶体结构中，B 与 X 配位形成 BX_6 八面体；黏土矿为层状铝硅酸盐，化学成分以 SiO_2 和水为主。按 1:1 和 2:1 比例分为四面体硅酸盐层和八面体氢氧化物层^[52]。

在有机物中，层状金属有机框架(MOFs)由金属离子或金属簇桥连有机配体分子配位形成的多孔晶体化合物^[53]；共价有机框架(COFs)为多孔晶体材料，如 COF-1 是二维六方平面拓扑，层间采取 AB 堆积方式^[54]；COF-5 也是二维六方平面拓扑，层间采取 AA 完全重叠堆积模式^[55]；二维聚合物由有机大分子通过共价或非共价相互作用形成的具重复单元的拓扑平面聚合物晶体^[56]。

1.2.2 二维层状材料的制备方法

当前阶段，能够借助简便且可靠的方式，制得在成分、尺寸、厚度、结晶度、晶相、缺陷及表面性质等方面具备特定参数的二维材料。制备手段主要涵盖“自上而下”与“自下而上”这两类^[57-59]。

1. “自上而下”法

运用“自上而下”策略制备二维材料时，所选体相材料具备层状结构是必要条件。在各类二维材料制备技术里，微机械剥离法借助透明胶带施加外力，精准作用于块状晶体片层间的范德华力，以此实现二维材料的剥离，且不会对层内共价键造成破坏^[60]；机械力辅助液相剥离法在液相环境下，依靠声波、剪切力等机械力打破层间范德华力，进而获取二维纳米片。离子插入辅助液相剥离法将半径较小的阳离子插入层间，形成插层化合物，从而降低范德华力，方便后续的机械剥离操作^[61]；离子交换辅助液相剥离法通过半径较大的有机或无机离子置换层间小半径离子，增大层间距，便于剥离^[62]。

2. “自下而上”法

“自下而上”的制备方法需要对温度、压力、反应物浓度以及反应时间等条件进行精确调控。前驱体之间发生化学反应，原子或分子依照预设方式排列并生长，最终形成具有特定结构与性能的二维材料。从理论层面而言，只要能够合理设计前驱体组成和反应条件，几乎可以制备出任意类型的二维材料。该方法具有更为广泛的普适性，能为二维材料的研究与应用提供更为丰富的选择。为了精准调控该制备方法，多种制备技术可满足其严苛要求：化学气相沉积法是把气相前驱体通入反应炉，在高温环境下于基底表面发生反应或分解，以此制备二维材料的技术^[63]；湿化学合成法主要在液相体系中开展，通过前驱体的化学反应合成目标产物^[64]；二维模板合成法利用预合成的纳米材料或块状基底当作模板，限制或引导特定纳米结构的生长，从而制备出具有高度各向异性、空心结构或者有序多维形式的材料^[65]；有机转换法通过光聚合等反应合成二维聚合物，例如单晶体的光致环加成反应，随后经剥离得到二维聚合物纳米片，部分制备方法如图 1-3。

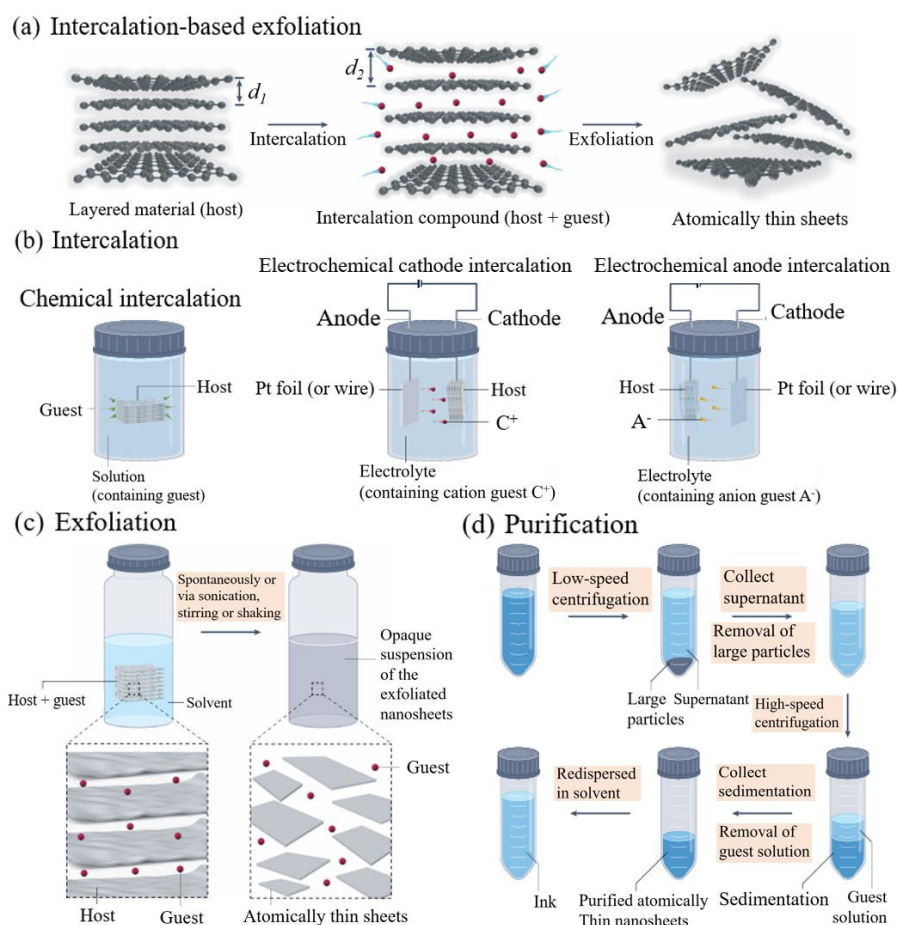


图 1-3 二维材料制备方法^[66]

1.2.3 二维层状金属氧化物

二维层状材料凭借其独特的电学、光学及磁学属性，在科学界引发了广泛且深入的关注。这种独特性源于其高表面体积比以及量子限域效应所塑造的电子结构，这些特性在传统块状材料中极为罕见。正是这些优异特性，在光电子学、能量采集与存储、传感、电子学、磁电子学以及热电子学等诸多领域，为科研工作者开拓出极具价值的研究方向。在二维层状材料体系中，二维层状金属氧化物以其超薄的结构特征，使得绝大部分原子能够在材料表面被触及。相较于传统块状氧化物，这种结构赋予了二维层状金属氧化物全新的物理与化学性能，进而催生了一系列潜在的应用场景^[67]。二维层状金属氧化物存在多种结构形式，如 AO 、 AO_x 、 A_xO_y (A 代表金属元素)。尤其值得关注的是，氧化物相与金属表面相互作用形成的金属氧化物混合材料，二者呈现出新颖的连接关系，这一独特现象吸引着众多科研人员对这类超薄二维层状材料展开深入探究^[68]。

经剥离得到的二维层状材料，其厚度精确对应于单个原子层的晶体厚度，通常情况下，该厚度数值小于 5 nm。在这一过程中，层状材料沿面内方向的横向晶体尺寸保持恒定，从而造就了材料在形态上呈现出亚纳米级厚度与微米级横向尺寸的高各向异性特征^[69]。当氧化物以二维形式存在时，由于其具备较高的比表面积，且表面有氧原子分布，一系列独特性能便逐渐展现。其中，表面能的显著变化，会进一步促使材料性能发生相应调整^[70]。从本质上讲，二维层状金属氧化物的基本原子结构，决定了其具备导电、绝缘或者半导体等不同电学性质^[71]。随着科技前沿朝着小型化方向不断推进，增大材料表面积成为当前的迫切需求。在此背景下，纳米结构的二维层状金属氧化物通过将自身尺寸缩减至几纳米得以发展。这种尺寸上的改变，推动了众多技术的发展进步，进而引领了二维层状超薄结构的兴起。这些二维层状超薄结构不仅具备显著的结构变化与相变特性，还拥有优化后的物理化学性质，诸如更大的吸附物表面积、经过调整的电子能带结构以及增强的光催化活性等^[72]。二维层状金属氧化物因独特结构展现出诸多优异特性，为材料性能优化提供新思路， TiO_2 作为光催化、能源存储等领域关键的功能性金属氧化物，提升其性能的需求极为迫切。在此情形下，二维层状结构有望成为实现 TiO_2 性能突破性改进的关键因素。

1.3 二维层状 TiO_2 材料

TiO_2 作为一种功能性金属氧化物, 凭借其独特的物理化学性质, 占据着广泛应用的重要地位^[73]。其纳米结构更是在众多可再生能源相关的技术与工艺里扮演着关键角色, 尤其是在太阳能收集与转换装置中, TiO_2 纳米结构已然成为核心且不可或缺的部分^[74]。然而, 随着全球对可再生能源的依赖程度日益加深, 对于太阳能利用效率的要求也在持续攀升。在此背景下, 进一步提升 TiO_2 纳米结构的性能, 无疑成为当下材料科学研究领域的紧迫任务^[75]。要达成这一目标, 研发一种能将大活性表面积、高载流子迁移率以及电子-空穴复合损失低等通常相互抵触的特性整合于一体的理想结构, 显得尤为迫切。这是因为, 大活性表面积有助于增加反应位点, 提升反应效率; 高载流子迁移率能够加速电荷传输, 提高能源转换效率; 而电子-空穴复合损失低则可减少能量损耗, 提升整体性能。但在实际材料体系中, 这些特性往往难以同时优化^[76]。

在材料研究的前沿探索中, 科研人员将目光投向了与石墨烯具有相似形态的 TiO_2 纳米结构^[77]。与传统的其他形式 TiO_2 结构相比, 这种特殊的 TiO_2 纳米结构彰显出一系列引人注目的优势。从微观结构的视角深入剖析, 该 TiO_2 纳米结构具备较大的表面积, 这为各类化学反应提供了更为丰富的活性位点。同时, 其高比表面化学活性使得它与其他物质之间的相互作用更为强烈, 能够更有效地促进各类反应的进行^[78]。尤为重要的是, 在半导体与电解质之间, 这种结构能够形成紧密的接触, 极大地优化了电荷传输过程。此外, 由于其具备有限的厚度, 在电子、光学和电化学等多个维度呈现出与众不同的独特性质。这些特性完美契合了高性能光伏器件制造过程中对材料性能近乎严苛的要求^[79]。

在诸多具备潜力的结构类型里, 拥有原子级厚度的二维层状 TiO_2 纳米片崭露头角, 成为制备高性能光催化剂的极有潜力的材料之一^[80]。二维层状 TiO_2 纳米片呈现出“类石墨烯”的形态, 这种形态堪称精妙, 在宽度维度上实现了大表面积与结构稳定性的完美共存。与此同时, 其单晶特性更是为电子在面内的传输提供了高效、快速的通道, 确保电子能够在材料内部迅速迁移, 减少能量损耗, 从而为提升光伏器件的整体性能奠定了坚实的物理基础^[81]。

1.3.1 二维层状 TiO_2 的制备

插层剥离技术是一种大规模生产原子薄片最有前途的策略之一，因其溶液可加工性、可规模化、产品具有大横向尺寸和高单层产率而受到欢迎^[82]。过去十年见证了插层剥离技术生产原子薄层材料的飞速发展^[83]。迄今为止，人们通过剥离法已经可以获得各种各样的二维纳米材料，包括 TiO_2 、 CoO_2 、MOF、 MoO_3 和 WO_3 ，如图 1-4 为一种通过插层剥离法制备的 MOF 纳米片流程图。

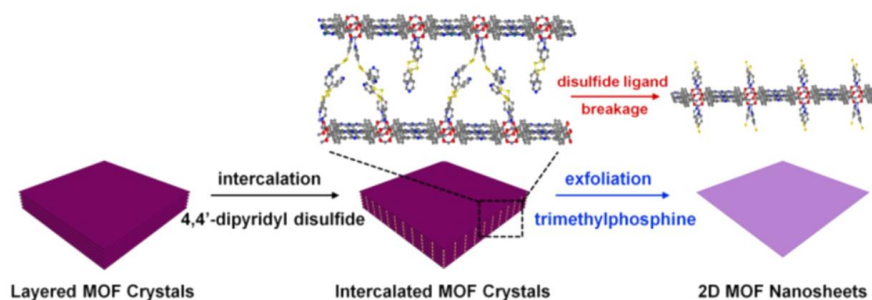


图 1-4 插层剥离法制备二维 MOF 流程示意图^[84]

1998 年，Sasaki 等人首次通过离子交换，嵌入，剥离以及机械摇动过程，成功从层状钛酸盐中解离出单层的 TiO_2 纳米片^[85]。其中包括两步：制备母体层状钛酸盐化合物和层状钛酸盐的剥离。如图 1-5 展示了层状钛酸盐晶体剥离成 TiO_2 纳米片的过程，首先将层状母晶进行酸溶液处理，得到层状晶体的水合质子形式 $\text{H}_{0.7}\text{Ti}_{1.825}\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，再通过在水溶液中用足够数量的大分子有机离子四丁基氢氧化铵 (TBA) 取代质子，使层间距离增大，在借助机械摇动施加的弱剪切力将晶体剥离成为纳米片，最终得到的二维层状 TiO_2 纳米片。

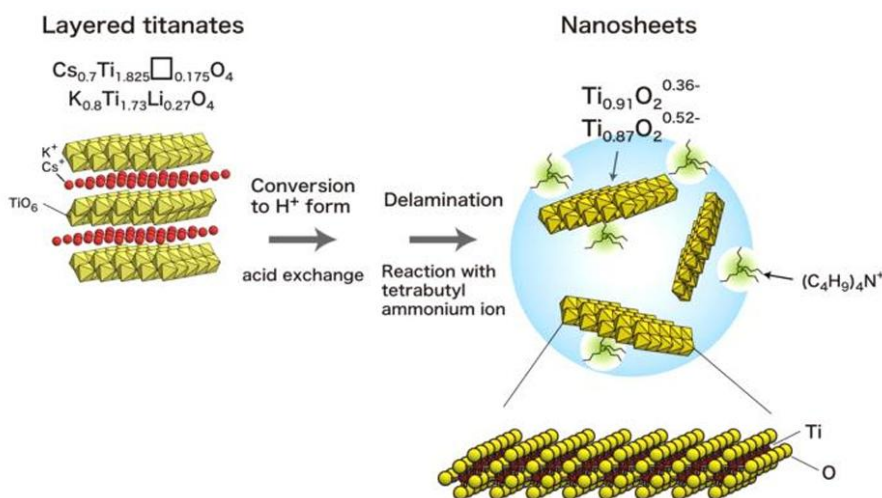


图 1-5 钛酸盐晶体结构剥离获得的二维层状 TiO_2 纳米材料^[86]

1.3.2 二维层状 TiO_2 的应用

光催化作为一种在光条件下对半导体进行的加速催化过程,在过去的几十年中引起了相当大的关注。市场上被光催化由太阳能与催化剂产生的清洁能源和资源回收的巨大潜力所吸引。从晶体控制、电子调制和表面功能修饰等方面设计和开发光催化剂,对提高其性能至关重要,其中 TiO_2 是研究最多的光催化剂。研究人员一再声称“一石二鸟”的技术方案,类石墨烯的二维层状 TiO_2 纳米片的使用显着延长了光发电荷载流子的寿命,而部分化学产品的效率仍处于相当低的水平^[87]。如果该技术在实践中可行,光催化 CO_2 还原在选择性和转换效率方面可能取得更多突破,光催化 CO_2 还原基本原理如图 1-6。

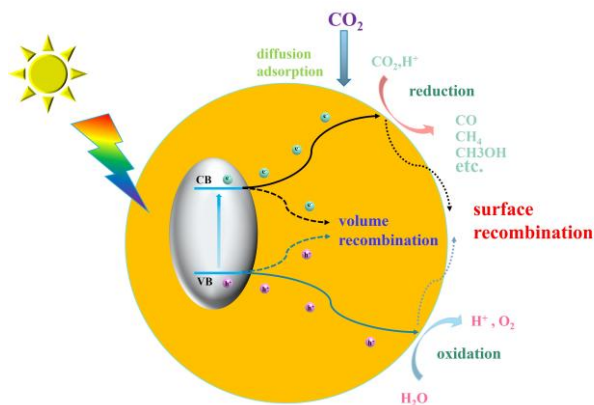


图 1-6 光催化 CO_2 还原基本原理图

1.4 原子分散催化剂应用进展

近年来,原子分散金属催化剂(ADCs)作为一类新兴的模型多相催化剂,展现出独特的优势^[88-90]。该催化剂的独特优势主要体现在以下两个关键方面。一方面,其所含的全部催化金属物种均以孤立原子状态呈现,达成了催化金属原子分散度的最大化,从而极大程度提高了原子利用率。另一方面,所有的催化位点都直接锚定在载体之上,这一特性为借助金属与载体间的界面相互作用来优化催化性能提供了有利条件^[91]。这些特性赋予了原子分散的金属催化剂显著优势,在构建用于机理探究的模型催化剂过程中,能够大幅简化对催化中心结构的表征工作,因而展现出极大的吸引力。由于结构清晰且比表面积高,含有孤立金属原子的 ADC 被视作各类催化应用的潜力之选^[92]。这些优势使其在催化机理研究和大规模工业应用中表现卓越,尤其对于目前广泛使用的贵金属基催化剂而言,ADC 的应

用前景更为广阔^[93]。通常情况下, ADC 包含单原子催化剂(SAC)^[94]、双原子催化剂(DAC)^[95]和团簇催化剂(CAC)^[96]等类型如图 1-7 所示。这些不同类型的 ADC, 凭借各自独特的结构与性能, 为催化领域的发展注入了新的活力与可能性^[97]。

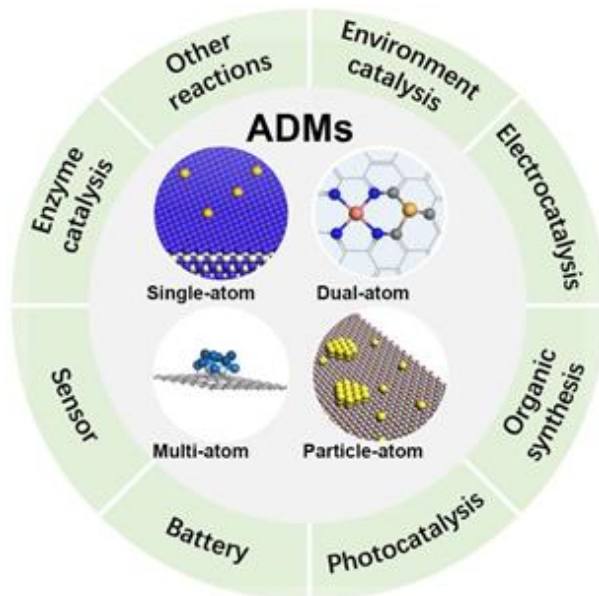
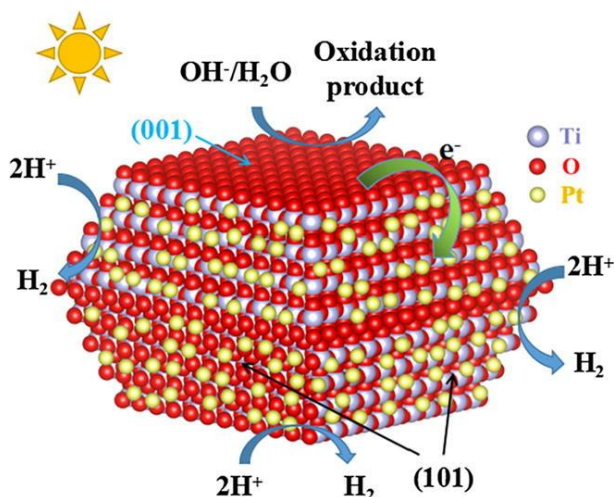


图 1-7 原子分散催化剂类型^[98]

1.4.1 单原子催化剂

传统纳米级催化剂由数百至数千个原子聚集, 原子间作用复杂, 活性位点利用受限。单原子催化剂则不同, 其孤立的活性金属中心, 突破原子聚集限制, 在催化反应中参与更灵活高效。单原子催化剂每个金属原子都能充分发挥作用; 特殊的原子结构决定特殊电子云分布, 赋予特殊电子性质, 为高效催化提供电子基础, 卓越的催化性能使其成为研究热点^[99]。

单个金属原子本征活性高, 但活性位点分散, 导致整体质量或体积活性欠佳, 限制了工业化应用。所以, 通过调控载体表面性质, 如改变官能团、调整电荷分布等提升活性位点密度, 是突破瓶颈的关键^[100]。在选择性控制上, 单原子催化剂优势明显。比如硝基化合物氢化, 能精准还原硝基, 避免副反应; 炔烃/二烯烃选择氢化, 可制备高附加值烯烃; 在二氧化碳还原、氧还原制过氧化氢等复杂反应中也表现优异。这源于单原子中心的部分正电荷, 使其对反应物有独特吸附和活化能力, 能精准调控反应路径^[101-103], Luo 等^[104]报道了光化学合成 Pt/TiO₂ 的方法(图 1-8), 通过在暴露有(101)和(001)面的纳米级 TiO₂ 单晶上原位分散 Pt, 合成的 Pt/TiO₂ 表现出优异的催化活性和稳定性。

图 1-8 Pt/TiO₂ 中的电荷转移和 H₂ 生成^[104]

1.4.2 双原子催化剂

在催化领域，单原子催化剂因具有最小粒径、最大原子利用率以及明确的金属-N₄ 活性位点，备受赞誉。科研人员在利用这类催化剂推动核心半反应方面付出诸多努力，然而，其多功能性欠佳和氧化还原动力学缓慢的问题，至今仍未得到有效解决^[105]。

双原子催化剂的出现，为突破这些局限带来了新的可能。相较于单原子催化剂，双原子催化剂不仅可能催生全新的催化机制，还具备更为出色的结构可调节性，它巧妙地桥接了单原子催化剂和金属/合金纳米颗粒催化剂，融合了多种优势：高金属原子负载量，使其能在有限空间内发挥更多金属原子的作用；更复杂且灵活的活性位点，为催化反应提供了多样化的路径；易于调制的电子结构，可根据不同反应需求进行优化；两个相邻活性位点之间的协同效应，更是极大地提升了催化效率^[106]。随着合成策略不断创新和表征技术日益精进，双原子催化剂在氧化还原反应中的独特作用机制，愈发受到关注。与单原子催化剂不同，双原子催化剂的反应机制展现出独特的优势^[107]。Li 等人对相邻金属对的反应机理进行深入分析，在原子层面加深了对双原子催化剂的理解^[108]。Zhen 等^[109]合成制备了一个系列 CeO₂ 负载 Cu-Pt 双原子催化剂，2Cu_{0.025}Pt/CeO 在乙酸甲酯(MA)的加氢反应中表现出优异的性能。双原子催化剂中，O-O 键由于吸附在双活性中心上，键长往往更长，且更容易断裂，这有效降低了反应能垒，极大地促进了反应动力学。凭借这些特性，双原子催化剂通过协同调节中间体的吸附/解吸行为与活化过程，为克服单原子催化剂面临的挑战和限制带来了更多希望，实现了反应

动力学的加速和高效的多功能氧化还原性能。独特的结构和催化优势，让双原子催化剂在概念创新和实际应用中均取得了飞速发展，未来有望在更多领域发挥关键作用^[110]。

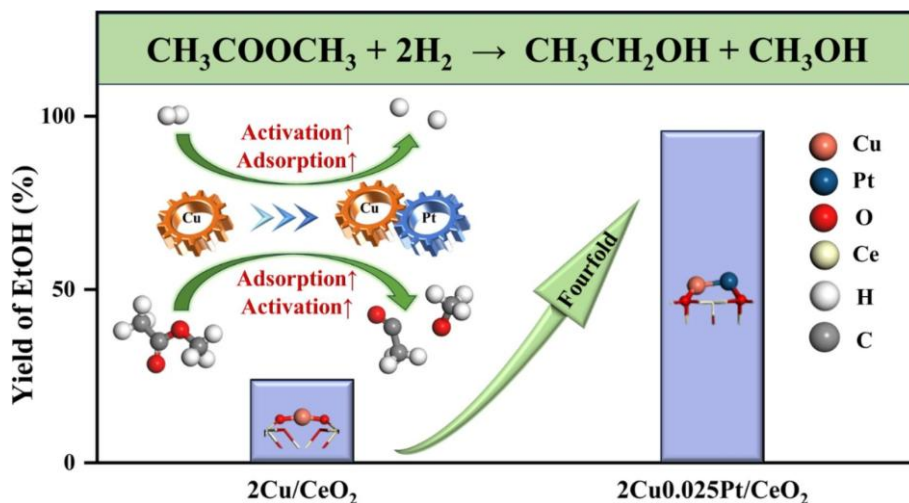


图 1-9 2Cu_{0.025}Pt/CeO 的优化催化剂在 MA 的加氢反应示意图^[109]

1.4.3 团簇催化剂

在探讨多相催化剂的结构-性能关系时，尺寸效应是最为关键的因素之一。团簇催化剂归属于特殊的非均相催化剂范畴，其结构是由金属团簇稳定地负载在固体载体之上而形成，其中的金属团簇作为发挥催化效能的关键活性位点。该种催化剂呈现出独有的特质，存在相互毗邻的金属位点，每个团簇内原子的数量能够被精准测定，并且在尺寸维度上具有明确界限，一般而言，其尺寸通常小于 2 nm。对于那些每个簇中仅有几个核、结构明确的团簇而言，其结构特异性与高度均匀性使其类似于分子，其中底层载体如同多齿配体，与其他配位配体共同调控金属簇的催化特性。值得注意的是，结构不太均匀的金属种类，以二维、松散堆积的原子层等形式存在，同样可被视作金属团簇，因为它们的物理化学性质和催化特性有别于大型金属纳米粒子^[111-113]。

团簇催化剂在催化领域优势显著。它能够适应恶劣条件下的催化反应，且在反应结束后更容易分离，这使其在实验室研究和工业应用中极具潜力。Guo 等人^[114]提出了一种一步热解方法来构建共嵌入 N、S 共掺杂碳基底(CrAC-Fe₁/NSC)上的 Cr 团簇催化剂修饰的 Fe 单原子。Cr 团簇催化剂站点的合并具有双重作用，它微调了 Fe 位点周围的电子配置，优化了中间体与 Fe 位点的结合能，并加速了整个氧化还原反应动力学过程如图 1-10，为合成适用于实际实施中反应

持久的催化剂建立了一条新的途径。近年来,随着现代金属团簇合成方法不断发展,团簇催化剂迅速崛起,已成为多相催化领域中一个重要的子领域^[115]。

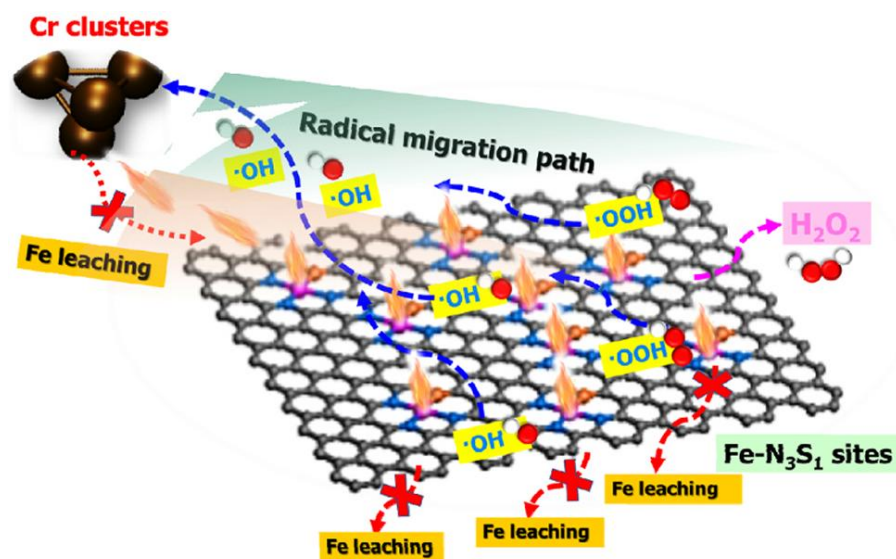
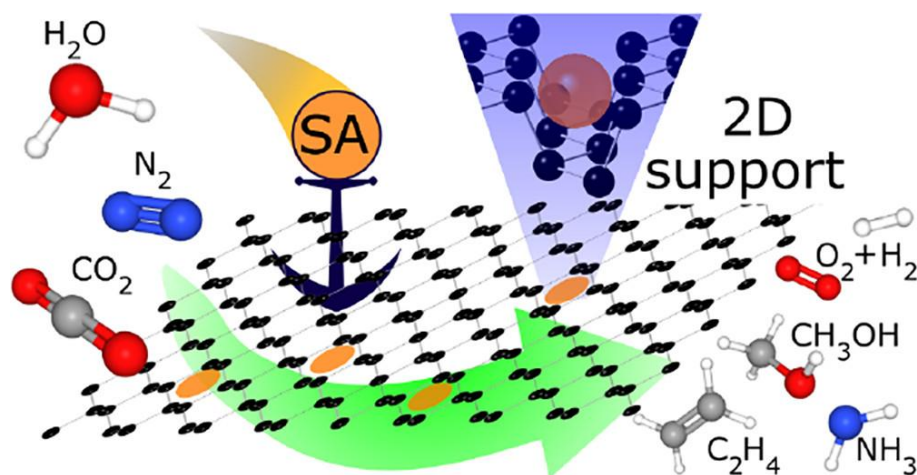


图 1-10 Cr 原子团簇稳定 Fe 单原子催化剂以促进氧还原反应示意图^[114]

1.5 二维层状材料/原子分散催化剂研究现状

近年来,原子分散催化剂在多相催化领域引发了广泛的研究热潮,其目的在于提升传统负载金属催化剂的选择性。常规负载的纳米粒子存在结构不规则的问题,催化作用发生在纳米粒子表面。表面反应性与表面自由能呈正比关系,具体来说,表面原子的最近邻空位数量与全晶格配位数量的比值,决定了相同化学成分原子的表面反应性,且该反应性因原子处于露台、台阶、空位、扭结等不同位置而有所差异。这种不同的表面反应性致使在竞争反应体系中,目标反应的选择性降低。原子分散催化剂从性质上看,其表面自由能可实现均匀分布,因为所有表面原子缺失的最近邻数量相同,所以表面固有活性不会出现波动。不过,原子分散催化剂附近的支撑结构增加了活性位点的异质性,导致理想的均匀活性难以达成,而均匀活性是均相催化剂的特性^[116-118]。

然而,二维材料领域的进展促使原子分散催化剂的性能进一步提升。二维材料作为固定单原子的理想平台(如图 1-11),一方面能为单原子提供大量附着点,另一方面可以通过载体与单原子间的相互作用改变其电子结构,从而有效调控催化剂的活性。原子分散催化剂能直接接触反应混合物,且在快速反应中仍具备优



1.6 本文的研究意义和研究内容

随着人类社会持续发展, 过度依赖传统化石燃料这类不可再生能源, 不仅会导致资源的不可逆损耗, 还会引发一系列环境污染问题。过量的 CO_2 排放打破了自然碳循环的平衡, 加剧了温室效应。所以, 探寻一种科学有效的方法来减少甚至消除 CO_2 排放, 已成为当务之急。目前, 科研领域的重点之一便是 CO_2 的捕获与转化技术, 也就是将 CO_2 转化为具有更高价值的化学燃料, 这有望为碳排放和能源危机提供有效的解决路径^[122]。

明确等特性。这些特性不仅让其展现出卓越的催化性能，还使分离回收过程变得便捷，故而在工业催化领域备受瞩目，被视作极具潜力的催化剂类型。

基于此，合理设计原子级分散的金属催化剂-二维层状 TiO_2 复合材料，能够显著提升 CO_2 还原效率，为解决能源与环境问题开辟新的道路^[123-125]。

1.6.2 论文的研究内容

采用水热法制备性能佳的 TiO_2 纳米片、采用剥离法制备出具有高比表面的 $\text{TiO}_2(\text{SL})$ 纳米片以及在剥离的基础上通过热处理制备出含氧空位(Vo)的 $\text{TiO}_2(\text{SL})$ 纳米片。通过 SEM、TEM 对所制备的样品进行形貌观察。通过 XRD、XPS 和紫外等各种形貌表征制备的样品进行探究。通过对不同制备的样品进行气相分析以及光电化学表征，寻求最佳制备方法并探究缺陷态 TiO_2 在光催化 CO_2 还原的影响。最后阐述 TiO_2 材料中载流子分离机理。

采用剥离法、湿化学法，分别制备出光催化剂 $\text{Ni-TiO}_2(\text{SL})\text{-Vo}$ 、 $\text{Co-TiO}_2(\text{SL})\text{-Vo}$ 和 $\text{Zn-TiO}_2(\text{SL})\text{-Vo}$ ，即分别为 $\text{NT}(\text{SL})\text{-Vo}$ 、 $\text{CT}(\text{SL})\text{-Vo}$ 和 $\text{ZT}(\text{SL})\text{-Vo}$ 。探究单原子催化剂以及不同原子催化剂对复合材料在光催化 CO_2 还原中的影响，通过不同的形貌表征、光催化 CO_2 还原性能以及光电化学性能分析比较 $\text{NT}(\text{SL})\text{-Vo}$ 、 $\text{CT}(\text{SL})\text{-Vo}$ 和 $\text{ZT}(\text{SL})\text{-Vo}$ 复合材料，进而阐述金属单原子- TiO_2 复合材料电荷传输机理。

采用剥离法、湿化学法，分别制备出光催化剂 $\text{CoNi-TiO}_2(\text{SL})\text{-Vo}$ 、 $\text{CoZn-TiO}_2(\text{SL})\text{-Vo}$ 和 $\text{ZnNi-TiO}_2(\text{SL})\text{-Vo}$ ，即分别为 $\text{NCT}(\text{SL})\text{-Vo}$ 、 $\text{CZT}(\text{SL})\text{-Vo}$ 和 $\text{ZNT}(\text{SL})\text{-Vo}$ 。探究双原子催化剂以及不同原子催化剂对复合材料在 CO_2 还原中的影响，通过对 $\text{NCT}(\text{SL})\text{-Vo}$ 、 $\text{CZT}(\text{SL})\text{-Vo}$ 和 $\text{ZNT}(\text{SL})\text{-Vo}$ 的分析，探究金属双原子作用下对金属双原子- TiO_2 复合材料光催化 CO_2 还原性能提升的原因，并阐述其电荷传输机理。

第 2 章 实验材料及方法

2.1 实验材料和设备

2.1.1 实验材料

实验中使用的材料及药品如表 2-1 所示。

表 2-1 实验试剂及药品

药品名称	纯度	生产厂家
纳米二氧化钛 (TiO_2)	99.8%	阿拉丁
钛酸四丁酯 (TBT)	99%	阿拉丁
碳酸铯 (Cs_2CO_3)	99.9%	麦克林
氯化镍 (NiCl_2)	99.9%	麦克林
六水合硝酸钴 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	99.9%	阿拉丁
六水合硝酸锌 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	99.9%	阿拉丁
盐酸 (HCl)	AR	沪试
乙二胺 (en)	AR	沪试
四丁基氢氧化铵 (TBA)	40%	赛默飞
氢氟酸 (HF)	40%	沪试
无水硫酸钠 (Na_2SO_4)	AR	阿拉丁
无水乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)	AR	麦克林
超纯水 (H_2O)	18.25M Ω ·cm	实验室自制

2.1.2 实验仪器及设备

实验中使用的仪器设备及其型号如表 2-2 所示。

表 2-2 实验仪器及设备型号

仪器名称	仪器型号	生产厂家
电子天平	BSA124S	赛多利斯科学仪器有限公司
去离子水机	VE-10CH-A	深圳市宏森环保科技有限公司
烘箱	DHG-9036A	上海精宏实验设备有限公司
FTO 导电玻璃	9*40*2.2 mm	佛山市晶杰信玻璃有限公司
马弗炉	KSL-1200X	合肥科晶材料技术有限公司
光功率计	PL-MW2000	泊菲莱科技有限公司
氙灯光源	PLS-XSE300E	北京泊菲莱科技有限公司
电化学工作站	CHI-760E	上海辰华仪器有限公司
反应釜	ZH-100	南京正红仪器有限公司
烧杯	200 mL	北京宏百业科技有限公司
摇床	HY-5B	常州瑞华化工技术股份有限公司
X 射线衍射仪 (XRD)	D8	德国 Bruker 公司
扫描电子显微镜 (SEM)	S-4800/Su-8600	日本日立公司
透射电子显微镜 (TEM)	2100	日本 JEOL 公司
X 射线光电子能谱 (XPS)	K-Alpha	赛默飞世尔科技公司
紫外可见分光光度计 (UV-vis)	UV-2700i	日本岛津公司
比表面积合孔径分析 (BET)	ASAP2020	美国麦克仪器公司
顺磁共振波谱仪 (EPR)	EMXplus	德国 Bruker 公司
气相色谱仪	GC9790 II	浙江福立分析仪器股份有限公司
全玻璃自动在线微量气体分析系统	Labsolar-6A	北京泊菲莱科技有限公司

2.2 样品测试仪器

- (1) 利用 X 射线衍射仪 (XRD) 对样品进行物相分析, 测试条件为: 铜靶 $K\alpha$ 射线 ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$), 扫描范围为 $5\sim 80^\circ$, 步进角 0.02° , 管电压为 40 KV, 管电流为 40 mA;

- (2) 利用扫描电子显微镜 (SEM) 对样品进行微观形貌以及尺寸大小分析, 其中场发射电子束加速电压参数为 5 KV, 电流参数为 10 μ A;
- (3) 利用透射电子显微镜 (TEM) 进一步测试样品的微观形貌以及晶格间距, 同时对样品进行 Mapping 测试, 测试所制备样品表面元素分布;
- (4) 利用电子顺磁共振波谱仪 (EPR) 对样品表面产生的缺陷空位进行分析;
- (5) 利用 X 射线光电子能谱 (XPS) 对样品进行化学元素以及其价态分析, 同时测试各组分的价带谱以确定价带位置, 其中激发 X-射线的光源为 Al K α 射线;
- (6) 利用紫外-可见漫反射吸收光谱 (UV-vis) 对样品在 200-800 nm 的吸光度进行分析, 同时通过 Kubelka-Munk 方程计算样品的带隙;
- (7) 利用比表面积和孔径分析 (BET) 对样品的表面进行吸附性能研究, 在 100 °C 下对样品进行 3h 的脱气处理, 在 -196 °C 的温度下测试样品对 N₂ 的吸附-脱附等温曲线, 以得到材料的比表面积。

2.3 光催化 CO₂ 还原性能测试

光催化 CO₂ 还原反应过程在全玻璃自动在线微量气体分析系统(北京泊菲莱科技有限公司 Labsolar-6A)的反应池中进行。通常, 将 20 mg 样品均匀分散在直径为 26 mm 的石英滤膜上, 并将滤膜放置在自制反应器上。在进行光催化反应前, 将光源(300 W Xe 灯光源)预热 0.5 h, 以保证光输出的稳定性。将 0.4 mL 去离子水作为还原剂注入反应体系。光催化实验时, 以高纯 CO₂ 作为载气, 将反应体系里的压力充至 80 KPa 左右, 反应体系温度保持在 5 °C, 自制反应器下固定磁性搅拌器, 反应过程中进行磁力搅拌使气体在整个密闭装置内充分混合。制备的光催化剂在 CO₂/H₂O 气氛中平衡 10 分钟, 以确保气体分子的完全吸附。GC9790-II 气相色谱每隔 1 h 分析一次。最后将气相色谱仪中的数据与标准曲线进行对比, 即可获得还原产物中的气体的种类和产量。

2.4 光催化 CO₂ 还原产物的选择性计算

由于光催化 CO₂ 还原反应涉及的产物种类较多, 反应所产生的不同产物是因反应过程中所需电子数不同引起的, 因此光催化 CO₂ 还原反应中不同产率的

计算方法与反应过程中转移的电子数息息相关。整理出了光催化 CO₂还原反应中不同产物及其对应转移电子数，如表 2-3 所示。

表 2-3 光催化 CO₂ 还原为各种产物及相应电极反应式

产物	转移电子数	电极反应式
CO	2	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$
CH ₄	8	$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$
HCOOH	2	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH}$
CH ₃ OH	6	$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
HCHO	4	$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$
H ₂	2	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$
C ₂ H ₄	12	$2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$
C ₂ H ₆	14	$2\text{CO}_2 + 14\text{H}^+ + 14\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$
C ₂ H ₅ OH	12	$2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O}$
CH ₃ COOH	8	$2\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O}$

为了评价光催化 CO₂ 还原反应涉及的活性，采用以下方程进行计算：

(1) 目标产物反应速率 ($R_{(\text{CH}_4/\text{CO}/\text{C}_2\text{H}_4)}$)：计算单位时间内，单位质量催化剂产生的目标产物的物质的量。利用公式 2-1 计算样品的 $R_{(\text{CH}_4/\text{CO}/\text{C}_2\text{H}_4)}$ 值：

$$R_{(\text{CH}_4/\text{CO}/\text{C}_2\text{H}_4)} = \frac{n_{(\text{CH}_4/\text{CO}/\text{C}_2\text{H}_4)}}{mt} = \frac{V_{(\text{CH}_4/\text{CO}/\text{C}_2\text{H}_4)}}{V_m mt} \quad (2-1)$$

式中 $R_{(\text{CH}_4/\text{CO}/\text{C}_2\text{H}_4)}$ 为目标产物的反应速率，单位为 $\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ ； $n_{(\text{CH}_4/\text{CO}/\text{C}_2\text{H}_4)}$ 为所获得产物的物质的量，单位为 μmol ； $V_{(\text{CH}_4/\text{CO}/\text{C}_2\text{H}_4)}$ 为所获得的产物的体积，单位为 μL ； V_m 为标准状况下气体的体积，为 $22.4 \mu\text{L} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$ ； m 为催化剂样品的质量，单位为 g ； t 为光催化 CO₂ 还原反应时间，单位为 h 。

(2) 产物选择性 ($S_{(\text{CH}_4/\text{CO}/\text{C}_2\text{H}_4)}$)：计算目标产物的量占产物总量的百分比。利用公式 2-2 计算样品的 $S_{\text{产物}}$ 值：

$$S_{(\text{CH}_4/\text{CO}/\text{C}_2\text{H}_4)1} = \frac{R_{(\text{CH}_4/\text{CO}/\text{C}_2\text{H}_4)1}}{R_{(\text{CH}_4/\text{CO}/\text{C}_2\text{H}_4)}} = \frac{R_{(\text{CH}_4/\text{CO}/\text{C}_2\text{H}_4)1}}{R_{(\text{CH}_4/\text{CO}/\text{C}_2\text{H}_4)1} + R_{(\text{CH}_4/\text{CO}/\text{C}_2\text{H}_4)2} + R_{(\text{CH}_4/\text{CO}/\text{C}_2\text{H}_4)3} + \dots} \times 100\% \quad (2-2)$$

式中 $R_{(\text{CH}_4/\text{CO}/\text{C}_2\text{H}_4)I}$ 为产物 1 的反应速率，单位为 $\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ ； $R_{(\text{CH}_4/\text{CO}/\text{C}_2\text{H}_4)}$ 为

参与反应的所有产物的反应速率，单位为 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

2.5 光电化学性能测试

本论文所进行的光电化学测试在电化学工作站中进行，测试所使用体系为三电极体系，即采用 Ag/AgCl 电极作为参比电极(Φ 0.5 mm)，铂片作为对电极 (10*10*0.2 mm)，所制备的样品为工作电极(1 cm^2)，以 0.1 M Na_2SO_4 作为电解液，其中， Ag/AgCl 电极相比于标准可逆氢电极存在以下转换方式：

$$V_{(\text{RHE})}=V_{(\text{Ag}/\text{AgCl})}+0.196\text{V}+0.059\times \text{pH} \quad (2-4)$$

式中 $V_{(\text{Ag}/\text{AgCl})}$ 为相对于 Ag/AgCl 电极的测试电压，pH 为电解液的酸碱度。

- (1) 计时电流法(I-t): 测试施加偏压为 1.23 V vs. RHE，光照间隔为 30 s，光照时间为 300 s。
- (2) 电化学阻抗谱(EIS): 在开路电压下测试样品的电化学阻抗谱，测试频率为 0.01-100000 Hz。

第 3 章 TiO₂ 纳米片制备及其光催化 CO₂ 还原研究

3.1 引言

随着全球工业化快速发展，能源需求持续攀升，大量化石燃料的使用使得 CO₂ 排放量急剧增加，全球变暖问题日益严重，能源与环境面临严峻挑战。为缓解全球变暖和能源危机，CO₂ 的高效捕获与转化已刻不容缓。通过催化剂将 CO₂ 转化为燃料和化学品，是一种极具潜力的解决方案，既能减轻环境压力，又能补充能源供给。光催化利用太阳能将 CO₂ 还原为 CH₄、CO 等化学物质，兼具环保与高效的特点、成本较低且无需额外能源输入，能有效降低运营成本。众多光催化还原产物可作为高热值清洁能源，能够减少对化石燃料的依赖，推动可持续能源结构的构建^[126-128]。

在过去十年里，科研人员已制备出多种用于光催化 CO₂ 还原的催化剂。其中，TiO₂ 因催化活性高、成本低廉、性能稳定且无毒，成为研究焦点。TiO₂ 光催化剂的宽带隙使其仅能吸收紫外可见光，并且电子-空穴对容易复合极大地限制了其应用范围。研究人员采用表面改性和构筑缺陷等策略对 TiO₂ 进行优化，以提高其光催化 CO₂ 还原效率^[129-131]。近年来，大量研究表明氧空位锂电池、超级电容器及固体氧化物燃料电池中发挥着关键作用，这促使越来越多的研究者将目光转向通过调控半导体中的氧空位来提升光催化 CO₂ 还原活性。氧空位能够有效调节光催化剂的电子结构、半导体能带结构以及抑制载流子复合，这些特性使其在光催化 CO₂ 还原中具有重要应用价值。此外，氧空位的引入还能增加催化活性位点，从而显著改善材料的整体性能。部分研究证实，适量的氧空位具有的调控材料的能级、电导率及分子吸附的能力，这对光催化 CO₂ 还原有显著的促进作用^[132-134]。

基于上述研究成果，本章成功制备出三种 TiO₂ 材料。相较于水热法制备的 TiO₂ 纳米片，TiO₂ (SL) 拥有更大的表面积，能提供更多的活性位点。TiO₂ (SL) 复合材料在光生载流子的分离、迁移以及表面反应动力学方面表现卓越。通过引入氧空位，TiO₂ (SL)-Vo 的带隙减小，能够捕获更多的光生电子或空穴，促进光生载流子的分离，从而显著增强光催化 CO₂ 还原性能，为 CO₂ 转化技术的发展提供了新的思路和方法。

3.2 实验部分

3.2.1 水热法 TiO_2 纳米片的制备

取 25 mL 的 TBT，加入 6 mL HF 于反应釜内衬中，搅拌 30 min 后，将反应釜置于烘箱中， $180\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 24 h。反应结束后所得粉末分别用去离子水、无水乙醇洗涤多次，得到 TiO_2 纳米片粉末样品，制备过程如图 3-1 所示。

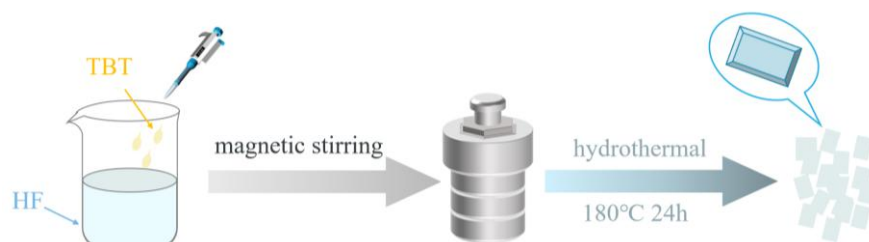


图 3-1 水热法 TiO_2 纳米片制备流程

3.2.2 剥离法 TiO_2 纳米片的制备

前驱体制备：通过对 10 mmol Cs_2CO_3 和 53 mmol TiO_2 的混合物进行($800\text{ }^\circ\text{C}$, 20 h)两次重复热处理后得到 $\text{Cs}_{0.7}\text{Ti}_{1.825}\text{O}_4$ 。将 $\text{Cs}_{0.7}\text{Ti}_{1.825}\text{O}_4$ 置入 1 M HCl 溶液中搅拌萃取层间 Cs 离子。经过四次酸交换循环后，用去离子水清洗固体以除去多余的酸，然后在冷冻干燥机中干燥。得到了 $\text{H}_{0.7}\text{Ti}_{1.825}\text{O}_4$ 的层状质子鳞状钻石型钛酸盐。

剥离 TiO_2 ：将制备好的层状 $\text{H}_{0.7}\text{Ti}_{1.825}\text{O}_4$ 与四丁基氢氧化铵(TBA)水溶液振荡三周，得到稳定的 TiO_2 单层胶体悬浮液。将固体过滤，用去离子水清洗，然后在冷冻干燥机中干燥，得到 $\text{TiO}_2(\text{SL})$ ，制备过程如图 3-2 所示。

3.2.3 缺陷态 TiO_2 纳米片的制备

取剥离得到的 $\text{TiO}_2(\text{SL})$ 粉末放入石英管中，然后插入预热到 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 的管式炉中，在氩气流下，粉体在该温度下保持 1 min，然后迅速取出石英管冷却至室温，取出样品得到 $\text{TiO}_2(\text{SL})\text{-Vo}$ 。

图 3-2 剥离法制备 $\text{TiO}_2(\text{SL})\text{-Vo}$ 纳米片制备流程

3.3 实验结果与讨论

3.3.1 TiO_2 纳米片光电化学性能表征

图 3-3 是 TiO_2 、 $\text{TiO}_2(\text{SL})$ 和 $\text{TiO}_2(\text{SL})\text{-Vo}$ 光催化 CO_2 还原的性能图。从图中可看出，与三种光催化材料都显示出优异的光催化 CO_2 还原活性，对于 CO_2 还原产物来说，水热法制备的 TiO_2 在 4 h 时的 CH_4 产量达到了 $3.8 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 CO 产量 $32.6 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ，剥离法制备的 $\text{TiO}_2(\text{SL})$ 在 4 h 时的 CH_4 产量达到了 $12.6 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 CO 产量 $59.6 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。相对于水热的 TiO_2 ， CH_4 产量增加了 $8.8 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 CO 产量增加了 $27 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ，这是因为 $\text{TiO}_2(\text{SL})$ 材料经过剥离后，可有效地提高 $\text{TiO}_2(\text{SL})$ 纳米片的比表面积，更多地暴露其表面活性位点，产生更多的光生电子-空穴对从而提高光催化活性。而引入空位后的 $\text{TiO}_2(\text{SL})\text{-Vo}$ 在 4 h 时的 CH_4 的产量为 $18.5 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 CO 产量在 $80.4 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ，相比与 $\text{TiO}_2(\text{SL})$ CH_4 的产量增加了 31%、 CO 产量增加了 25%，说明氧空位的存在可以促进光生电子迁移到催化剂的表面，抑制光生电子和空穴的复合，提高光催化活性。

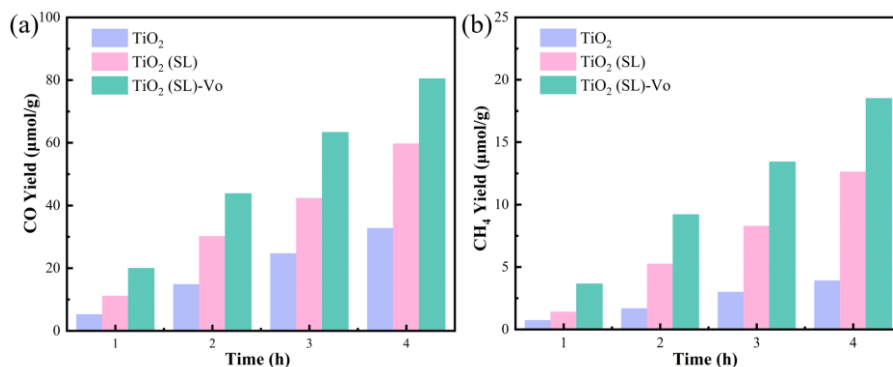


图 3-3 制备样品的光催化 CO₂ 还原反应的：(a) CO 产率，(b) CH₄ 产率

为了研究样品催化剂中电荷的分离效率和迁移速率，通过电化学测试了其光电流密度，如图 3-4(a)，在同一条件下，TiO₂ 光电流密度约为 $1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，在剥离法下制备的 TiO₂(SL) 光电流密度提升至约为 $3 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，引入空位后，TiO₂(SL)-Vo 光电流密度约为 $4.5 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。剥离法制备的 TiO₂(SL) 光电流密度显著提升，引入空位后 TiO₂(SL)-Vo 光电流密度得到进一步提升说明在大比表面和氧空位的协同作用下电荷转移效率增强，越有利于进行光催化反应。图 3-4(b) 是 TiO₂、TiO₂(SL) 和 TiO₂(SL)-Vo 的 EIS 图，从图中可以明显观察到，在相同条件下，TiO₂ 的电弧半径最大，其次是 TiO₂(SL)，TiO₂(SL)-Vo 的电弧半径最小，说明 TiO₂(SL)-Vo 具有更小的电荷迁移电阻，证明 TiO₂(SL)-Vo 内部电荷的传输速度最大。因此，可以认为高的比表面积和氧空位使得 TiO₂(SL)-Vo 光催化剂拥有更高的光催化活性，而且光催化性能测试结果和光电化学性能测试结论一致^[135]。

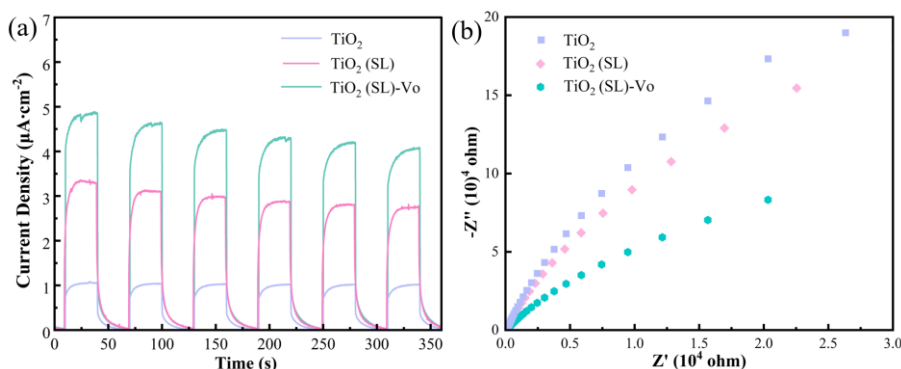


图 3-4 制备样品的：(a) i-t 曲线；(b) EIS 图谱

3.3.2 TiO₂ 纳米片形貌以及结构表征

如图 3-5 是所制备样品的 XRD 图谱。分析可见所制备 TiO₂ 样品在 2θ 为 25.28° 、 36.95° 、 37.80° 、 38.58° 、 48.05° 、 53.89° 、 55.06° 、 62.69° 、 68.76° 、 70.31° 、

75.03°、76.02° 和 82.66°处皆出现衍射峰，与标准谱图对比发现，这一系列衍射峰归因于锐钛矿 TiO_2 (JCPDS No. 21-1272)的(101)、(103)、(004)、(112)、(200)、(105)、(211)、(204)、(116)、(220)、(215)、(301)和(224)晶面，表明所制备的 TiO_2 样品纯的锐钛矿相^[136]。观察 $\text{TiO}_2(\text{SL})$ 样品的 XRD 图谱，发现并无特征峰出现，由此可以进一步证明样品 $\text{TiO}_2(\text{SL})$ 已经被完全剥离成单层，这与文献报道的基本一致^[137]。在 $\text{TiO}_2(\text{SL})\text{-Vo}$ 样品的 XRD 图谱中能看出与锐钛矿 TiO_2 相同的衍射峰，这是由于在引入氧空位的过程中，快速热处理使 $\text{TiO}_2(\text{SL})\text{-Vo}$ 发生了卷曲与结晶，导致锐钛矿 TiO_2 的衍射峰再次出现，相较于水热 TiO_2 的衍射峰 $\text{TiO}_2(\text{SL})\text{-Vo}$ 的衍射峰强度较弱，这是由于形成的氧空位引起的。通过 XRD 对所制样品的分析可证明所制备样品的晶体结构，以及 $\text{TiO}_2(\text{SL})$ 的二维层状结构。

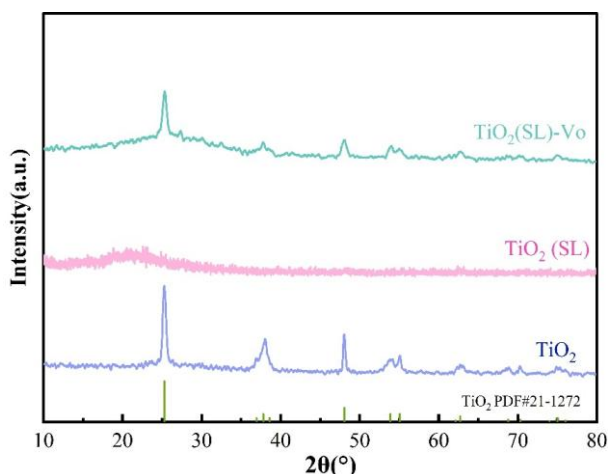


图 3-5 制备样品的 XRD 图谱

采用 SEM 观察所制备材料的层状结构，如图 3-6 所示。从 SEM 图可以看出制备三种的 TiO_2 样品都是片状形貌，图(a-c)为水热法制备的 TiO_2 纳米片，该样品由片状结构均匀堆叠而成，约宽度约为 50-80 nm 左右。这种均匀分散结构可以归因于制备过程加入的 HF 起到形貌调控的作用。如图(d-f)为 $\text{TiO}_2(\text{SL})$ 样品，该样品呈现出较大的片状结构，同时伴有明显的卷曲折叠现象。这是由于纳米片过薄，在表面张力的作用下产生的。值得注意的是，其纳米片表面极为光滑，且无其他杂质附着，通过 SEM 能够清晰地观察到其二维层状结构的大致轮廓；图(g-i)所示为 $\text{TiO}_2(\text{SL})\text{-Vo}$ 纳米片的形貌。引入空位后，该样品的纳米片形貌并未发生显著变化，依然保持光滑的表面，且同样存在卷曲折叠的特征。这些 SEM 图像为深入研究 TiO_2 材料的微观结构及性能提供了重要的直观依据。

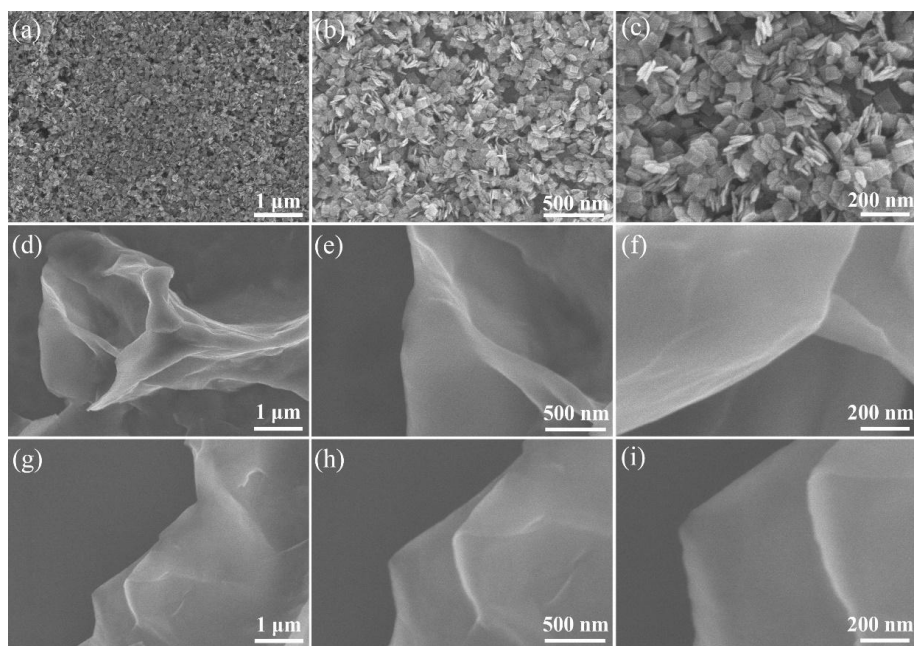


图 3-6 制备样品的 SEM 形貌图：(a-c) TiO_2 ；(d-f) $\text{TiO}_2(\text{SL})$ ；(g-i) $\text{TiO}_2(\text{SL})\text{-Vo}$

为进一步证明所制备的样品为超薄纳米片结构，对样品进行了 TEM 表征，如图 3-7 所示。可以清晰的观测到 $\text{TiO}_2(\text{SL})$ 和 $\text{TiO}_2(\text{SL})\text{-Vo}$ 纳米片的形貌都为纳米片状，并且由于具备与石墨烯类似的表面张力整体，纳米表面张力呈卷曲状，根据纳米片边缘的图像对比度可以看出纳米片的厚度非常薄。观察图 (a-c) 为 $\text{TiO}_2(\text{SL})$ 样品，表面相对平整，只出现部分弯曲和折叠现象，可见 $\text{TiO}_2(\text{SL})$ 已被完全剥离成单层；图(d-f)能够十分清晰的看出表面已完全弯曲折叠，可能是由于引入空位的原因，在热处理过程中由于热应力导致 TiO_2 纳米片产生卷曲现象。

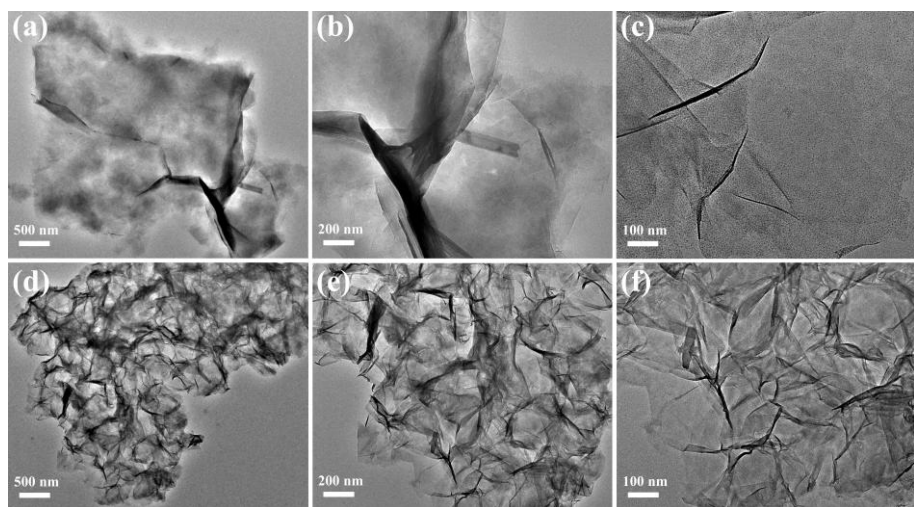


图 3-7 制备样品的 TEM 形貌图：(a-c) $\text{TiO}_2(\text{SL})$ ；(d-f) $\text{TiO}_2(\text{SL})\text{-Vo}$

利用 EPR 来分析样品 $\text{TiO}_2(\text{SL})\text{-Vo}$ 的氧空位。从图 3-8 中看到, TiO_2 、 $\text{TiO}_2(\text{SL})$ 与 $\text{TiO}_2(\text{SL})\text{-Vo}$ 三个样品中, 只有 $\text{TiO}_2(\text{SL})\text{-Vo}$ 在 $g=2.003$ 处出现了信号, 为典型的氧缺陷 EPR 信号, 说明在氩气氛围下, 热处理过程中确实产生了晶格缺陷, 进而产生了氧空位^[138]。

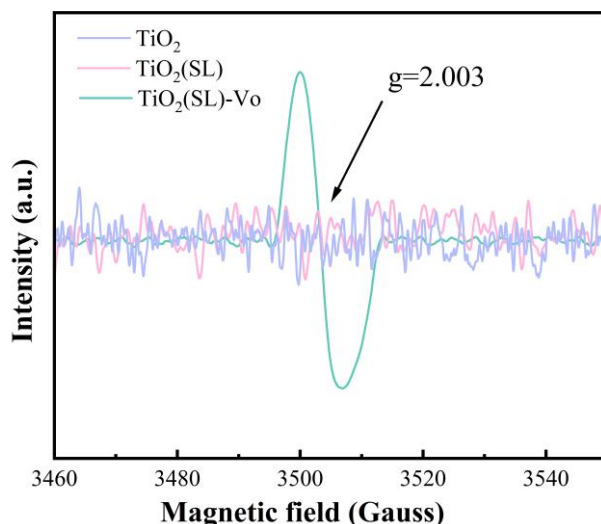


图 3-8 $\text{TiO}_2(\text{SL})\text{-Vo}$ 的 EPR 图谱

对所制备的样品进行了 N_2 等温吸附-脱附曲线测试, 从图 3-9 所示的测试结果可以看出, 三个测试样品的测试结果均为 IV 型吸附^[139]。经过测试得到水热 TiO_2 的比表面积约为 $75.74 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 左右, 属于 H4 型回滞环常与狭缝状的介孔结构以及一些聚集体中的孔有关。 $\text{TiO}_2(\text{SL})$ 的比表面积达到了 $142.56 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, $\text{TiO}_2(\text{SL})$ 比水热 TiO_2 比表面积增加了约 88.2%, 可见剥离法制备的二维层状 TiO_2 较水热法制备的 TiO_2 确实具有更大的比表面积, 且 H3 型回滞环表示 $\text{TiO}_2(\text{SL})$ 由片状堆积形成的狭缝状孔。为光催化反应提供了更多的光吸收和反应位点, 大大增强了光催化性能。随着氧空位的引入 $\text{TiO}_2(\text{SL})\text{-Vo}$ 的比表面积增加到了 $172.46 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 同样属于 H3 型回滞环。 $\text{TiO}_2(\text{SL})\text{-Vo}$ 比 $\text{TiO}_2(\text{SL})$ 比表面积增加了约 20.7%。这一结果归因于氧空位与热处理过程, TiO_2 表面产生的缺陷, 孔隙的增加引起比表面积增大, 在前期剥离处理的过程中, 可能存在部分附着物未处理完全, 残余的附着物在材料表面, 热处理的过程中, 材料表面的附着物被消耗, 比表面积随之增加^[140]。

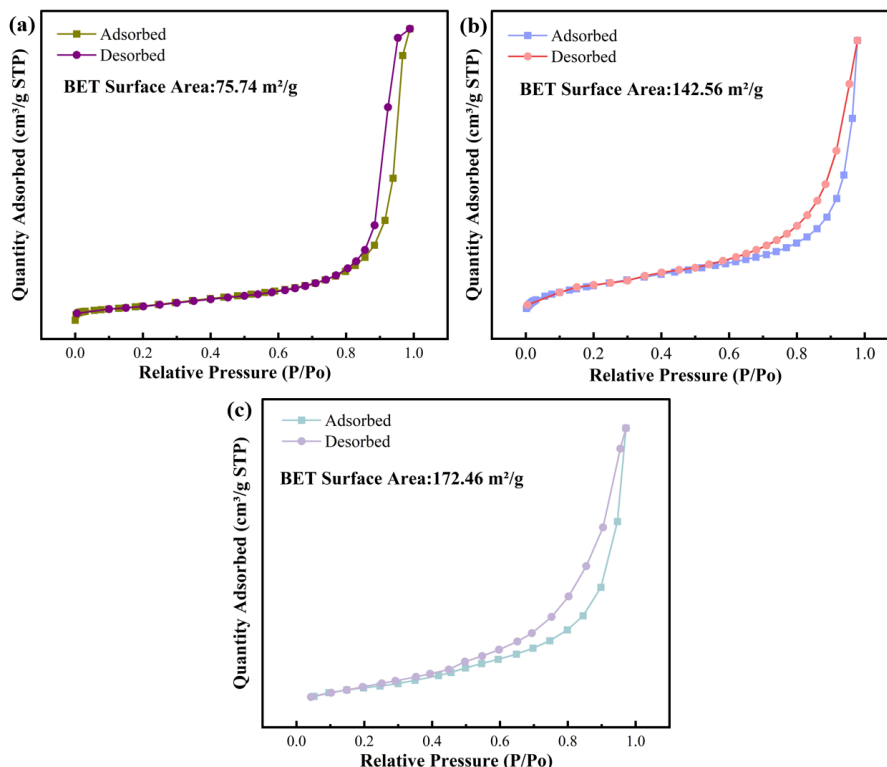


图 3-9 (a)TiO₂、(b)TiO₂(SL)、(c)TiO₂(SL)-Vo 的 N₂ 吸附脱附等温线

通过 XPS 分析了催化剂表面的元素组成和化学价态，如图 3-10。可以发现 TiO₂、TiO₂(SL)和 TiO₂(SL)-Vo 均含有 Ti、O 元素，证明所制备的样品是由 Ti 和 O 元素组成。在 O 1s 能谱中，可以解析出两个峰，其中样品 TiO₂ 中 529.5 eV 为晶格氧(Ti-O-Ti)的峰，530.2 eV 为表面吸附氧的峰。在 TiO₂(SL)和 TiO₂(SL)-Vo 中晶格氧的峰值未发现明显变化，TiO₂(SL)的吸附氧的峰值为 530.6 eV，TiO₂(SL)-Vo 吸附氧的峰值为 531.3 eV，相较于 TiO₂ 吸附氧的峰值发生了较为明显的偏移，偏移主要原因是由于比表面积增强和氧空位的生成引起的^[141]。TiO₂ 在 Ti 2p 能谱中，可以解析出两个峰，Ti 2p 能谱的 457.9 eV 和 463.3 eV 两个峰，TiO₂(SL)的 Ti 2p 能谱的电子结合能数值分别为 458.2 eV 和 463.6 eV，TiO₂(SL)-Vo 中 Ti 2p 的两个特征峰数值为 458.5 eV 和 463.8 eV，三个样品的两个特征峰分别对应为 Ti⁴⁺ 2p_{3/2} 和 Ti⁴⁺ 2p_{1/2}，说明所制备样品中的 Ti 均以 Ti⁴⁺ 的形式存在。TiO₂(SL)和 TiO₂(SL)-Vo 的峰值在均发生了偏移，剥离后电子结合能向高结合能发生偏移，这一点与 TiO₂(SL)纳米片的成功剥离有关，引入氧空位后部分化学键发生断裂而导致的电子结合能发生偏移^[142]。

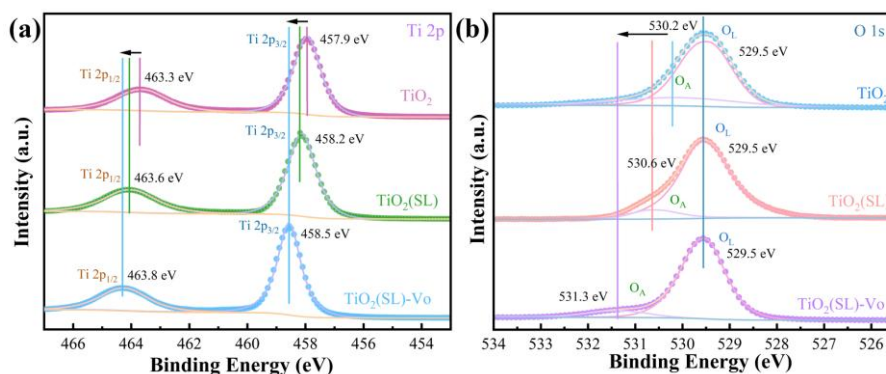


图 3-10 制备样品的 XPS 图谱: (a) Ti 2p、(b) O 1s

为了进一步探究材料的能带结构以及光催化反应机理,对所制备的纳米片进行了 UV-vis 测试,如图 3-11。 TiO_2 、 $\text{TiO}_2(\text{SL})$ 和 $\text{TiO}_2(\text{SL})\text{-Vo}$ 的光吸收主要集中在紫外光区,吸收带边缘在 380 nm 左右,而且剥离前后的材料对于入射光的吸收范围只有微小变化,说明样品水热、剥离以及引入氧空位的过程中皆保持了 TiO_2 原有的晶型结构^[143]。根据 K-M 方程计算复合样品的带隙宽度,剥离热处理前后带隙宽度有细微变化,逐渐变小, TiO_2 、 $\text{TiO}_2(\text{SL})$ 和 $\text{TiO}_2(\text{SL})\text{-Vo}$ 分别为 3.26 eV、3.23 eV 和 3.21 eV。

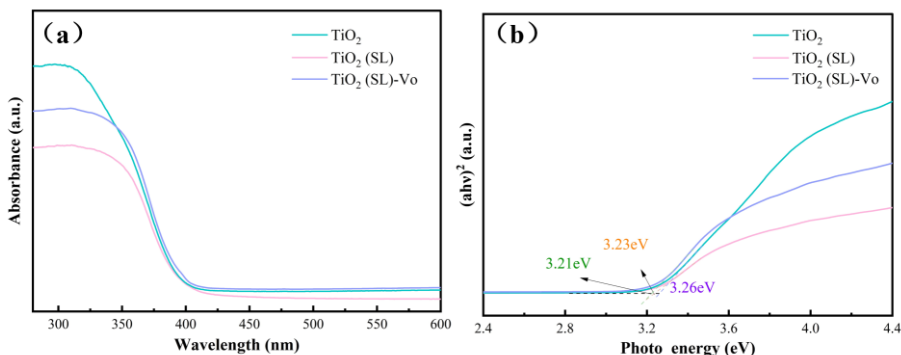


图 3-11 制备样品的: (a) UV-vis、(b)) Kubelka-Munk

3.3.3 TiO_2 纳米片电荷转移机理探究

通过 Mott-Schottky(M-S)和 UV-vis 吸收光谱测量样品的能带结构,如图 3-12(a)。 TiO_2 在不同频率(1000Hz、2000Hz 和 3000Hz)下的所有曲线都具有正斜率,这表明 TiO_2 具有 n 型半导体的性质,并且电子被用作主要载流子。结合图 3-11(b)可知: TiO_2 的禁带宽度为 3.21eV,对于半导体材料而言,其导带电位和平带电位值可视为相等,因此 TiO_2 的导带电位和价带电位分别为 -0.18V 和 2.98V。根据二者的导带、价带电位,并对比可逆氢电极下 CH_4/CO_2 的还原电位(-0.24V)、 CO/CO_2

的还原电位(-0.53V)、 O_2/H_2O 氧化电位(0.82V)。复合光催化剂受光照射后, TiO_2 被激发产生光生电子和空穴, 从而在 TiO_2 的导电电位上发生还原反应, TiO_2 价带电位上的空穴就会发生氧化反应。电子和空穴分离能够有效的促进了电子空穴的分离, 提高了光生电子的传输效率, 使得光催化 CO_2 还原活性提升。

基于此 TiO_2 (SL)- Vo 材料中的电荷转移如图 3-12(b)所示。首先, 在 300W 氙灯照射下, 半导体 TiO_2 (SL)- Vo 可以产生电子-空穴对, 从而在 TiO_2 (SL)- Vo 的导电电位上发生还原反应, TiO_2 (SL)- Vo 价带电位上的空穴就会发生氧化反应, 电子-空穴的高效分离; 其次氧空位的存在可以在 TiO_2 (SL)- Vo 的禁带中引入新的能级, 使 TiO_2 (SL)- Vo 能够吸收能量更低的光子, 提高了对太阳光的利用效率。在光催化 CO_2 还原反应中, 单层结构和氧空位可以增强 CO_2 在催化剂表面的吸附, 提高反应活性。

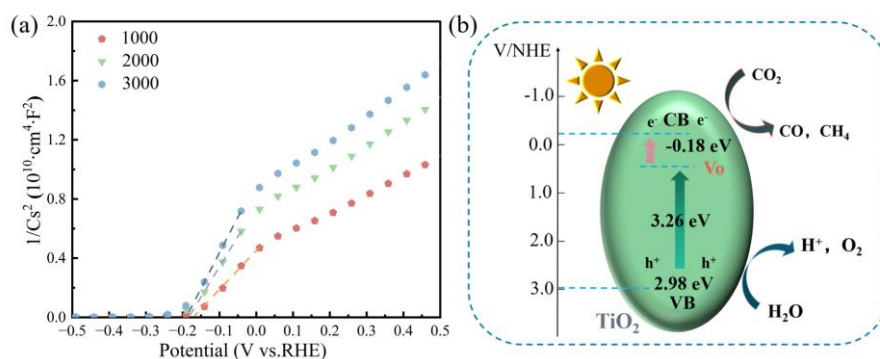


图 3-12 (a) TiO_2 (SL)- Vo 的 Mott-Schottky 曲线;

(b) TiO_2 (SL)- Vo 模拟太阳光照射下电荷转移示意图

3.3 本章小结

本章采用水热法, 剥离法以及引入空位制备三种不同的 TiO_2 光催化材料, 分别是 TiO_2 、 TiO_2 (SL)和 TiO_2 (SL)- Vo 。在相同条件下, 剥离后引入空位制备的 TiO_2 (SL)- Vo 具有最高光电流密度约为 $4.5 \mu A \cdot cm^{-2}$ 和最高光催化 CO_2 还原性能 (CH_4 为 $18.5 \mu mol \cdot g^{-1}$, CO 为 $80.4 \mu mol \cdot g^{-1}$), 由此可见, 在二维层状结构和空位的协同作用下有利于光生空穴的高效传递, 可以增强促进 TiO_2 材料的光电化学性能。本研究为以 TiO_2 为主要研究材料, 为制备出优异性能的催化剂提供了多策略的制备方法, 该制备方法在光催化剂领域具有潜在的应用前景。

第 4 章 金属单原子修饰 TiO₂ 纳米片优化

光催化 CO₂ 还原性能

4.1 引言

在材料科学领域，光催化作为一种绿色工艺，被视为解决这一问题的理想方案。光催化 CO₂ 还原技术，作为一种将 CO₂ 转化为碳基燃料的简便且极具潜力的方法，备受科学界与工业界的关注。在 CO₂ 还原反应中，由于其反应路径的多样性，可产生多种还原产物，如 CO、HCOOH、CH₄、C₂H₄、CH₃CH₂OH 和 CH₃COOH。然而，这些还原产物的标准电极电势相当接近，所以造成在反应过程中，很难选择性地生成某一种特定产物，因此开发具有高选择性的催化剂成为该领域的研究重点^[144]。

二维层状 TiO₂ 由于其特殊的层状结构和良好的化学稳定性，在催化领域表现出显著的优势，成为了研究的热点之一。单原子催化剂(SAC)将非均相催化剂易于分离的特点与均相催化剂活性位点原子级精确控制的优势相结合，实现了高活性和高选择性的统一。目前，SAC 已广泛应用于光/催化、储能、生物医学等多个领域。与过去的纳米颗粒催化剂相比，SAC 超高的原子利用率、可精确调控的微观结构和极高的选择性。更为重要的是，SAC 明确的活性位点为深入研究催化剂的结构-性能关系提供了理想的模型，有助于揭示传统非均相催化剂中复杂的催化机理^[145]。

然而，在制备二维层状 TiO₂ 纳米片复合材料时，传统的简单制备方法往往会导致 TiO₂ 的不可逆团聚。团聚现象不仅会减少催化活性位点，还会破坏二维材料的本征性能，从而降低催化剂的整体性能。为了解决这一问题，采用湿化学法制备金属单原子-TiO₂ 结构的新思路。这种方法利用二维层状 TiO₂ 的空间限域效应，促进纳米级金属单原子的形成，并通过金属单原子与 TiO₂ 之间的协同作用，提高催化剂的活性和选择性。此外，构建金属单原子-TiO₂ 结构还可以有效抑制 TiO₂ 层的自堆叠，增加表面催化位点，进一步提升催化剂的性能。与此同时，缺陷工程作为一种有效的手段，在调整材料的能带结构和增加催化活性位点方面也受到了越来越多的关注。特别是富含氧空位的 TiO₂，已被证明能够显著促

进电子传输,增强材料的导电性,为 CO_2 的吸附、活化和转化提供更多的活性位点。

基于上述研究背景,本章成功制备出三种价格低廉且催化性能优异的金属单原子- TiO_2 复合材料。由可代替贵金属性质的过渡金属单原子催化剂,先选取一种金属原子通过调控工艺进行了系统研究以确定性能最佳的金属单原子量,再将 Ni、Co 和 Zn 三种金属原子按照比例制作复合催化剂样品。与 $\text{TiO}_2(\text{SL})\text{-Vo}$ 纳米片相比,金属单原子- $\text{TiO}_2(\text{SL})\text{-Vo}$ 的原子利用率更高,不仅能提供更多活性位点,还可实现对选择性的精确调控。在催化反应中,金属单原子- $\text{TiO}_2(\text{SL})\text{-Vo}$ 复合材料对 CO_2 的吸附、活化及转化表现出色。在二维层状 TiO_2 上锚定金属单原子后, $\text{TiO}_2(\text{SL})\text{-Vo}$ 的带隙减小,光吸收范围扩大,进而提高了光生电子和空穴的分离效率。同时,氧空位与金属单原子的协同作用,进一步抑制了光诱导载流子的复合,增强了对光的响应,从而促进了光催化 CO_2 还原的活性。

4.2 实验部分

4.2.1 二维层状 TiO_2 的制备

二维层状 TiO_2 的制备与 3.2.2 实验部分相同。

4.2.2 金属单原子- TiO_2 复合材料的制备

前驱体制备:将 30 mL $0.02\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.03\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.04\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.05\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NiCl_2 水溶液与 360 μL 乙二胺(en)在室温下混合制备不同比例的 Ni-en 前驱体;将 30 mL $0.04\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液与 360 μL 乙二胺在室温下混合制备 Co-en 前驱体;将 30 mL 的 $0.04\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液与 360 μL 乙二胺在室温下混合制备 Zn-en 前驱体。

然后,分别将 Ni-en、Co-en 和 Zn-en 前驱体加入单层 TiO_2 胶体悬浮液中。搅拌 5 小时后,将固体过滤,用去离子水清洗,在冷冻干燥机中干燥,分别得到单层 Ni-en/ TiO_2 、Co-en/ TiO_2 、Zn-en/ TiO_2 样品。取得干燥后的粉末样品放入石英管中,然后插入预热到 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 的管式炉中,在氩气流下,粉体在该温度下保持 1 min,然后迅速取出石英管,迅速冷却至室温,取得的样品为: $0.02\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.03\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.04\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.05\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NiCl_2 水溶液制备的 TiO_2 复合样品,即分别为 NT

(SL)-Vo 0.02、NT (SL)-Vo 0.03、NT (SL)-Vo 0.04 和 NT (SL)-Vo 0.05; $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液制得的 TiO_2 复合样品为 CT (SL)-Vo; $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液制得的 TiO_2 复合样品为 ZT (SL)-Vo, 制备流程如图 4-1。

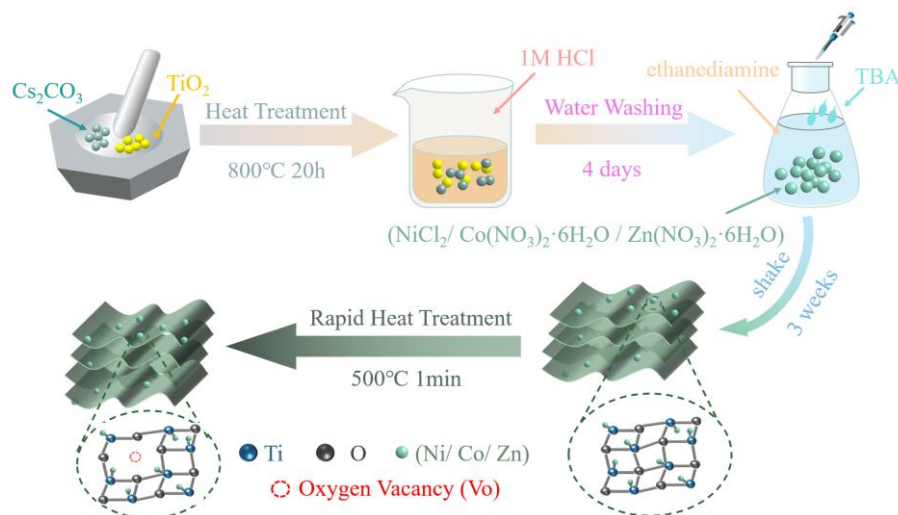
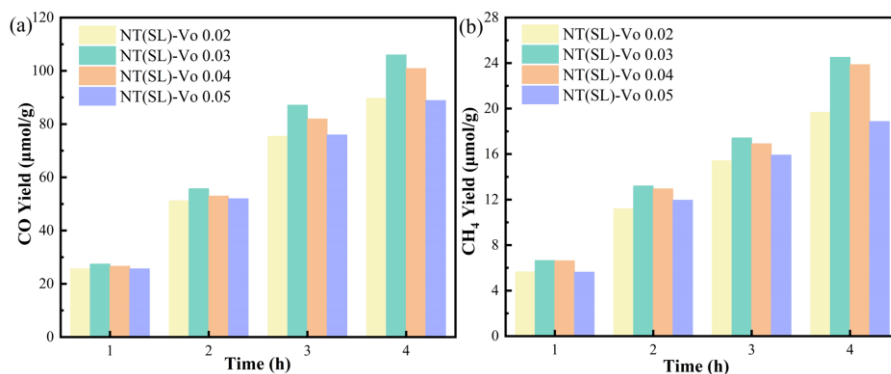


图 4-1 金属单原子- TiO_2 复合材料制备流程

4.3 实验结果与讨论

4.3.1 金属单原子- TiO_2 复合材料光电化学性能表征

通过光催化 CO_2 还原测试, 比较不同 Ni 原子含量的光催化性能。如图 4-2(a), 在 4 h 时, NT (SL)-Vo 0.02、NT (SL)-Vo 0.03、NT (SL)-Vo 0.04 和 NT (SL)-Vo 0.05 的光催化 CO_2 还原 CO 产率分别为 $89.6 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ $105.9 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ $100.8 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $88.8 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。 CH_4 产率分别为 $19.6 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $24.5 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $23.8 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 以及 $18.8 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$, 如图 4-2(b)所示。可见, 随着 Ni 原子量增加, NT (SL)-Vo 复合材料光催化还原 CO_2 生成 CO 和 CH_4 的产率呈现先升后降趋势。说明一定量的金属原子负载, 一方面拓展了 TiO_2 的光吸收范围, 另一方面加速光生空穴转移, 促进了 CO_2 还原反应发生。然而, 当金属原子量超过一定范围, 可能会使光生空穴过度积累从而阻碍 TiO_2 对太阳光的有效利用^[146]。因此, 合适的 Ni 负载将会显著提升 NT (SL)-Vo 性能, 后续选择 NT (SL)-Vo 0.03 进行进一步实验。

图 4-2 不同负载量制备的 NT (SL)-Vo 光催化 CO₂ 还原反应的:(a) CO 产率, (b) CH₄ 产率

如图 4-3, 经过简单的金属原子修饰后, NT (SL)-Vo 复合材料相对于纯 TiO₂(SL)-Vo 样品在 1.23 V vs. RHE 下的光电流密度显著提高, 光电流密度由大到小依次为: NT (SL)-Vo 0.03、NT (SL)-Vo 0.04、NT (SL)-Vo 0.05、NT (SL)-Vo 0.02, 即 NT (SL)-Vo 0.03 复合催化剂性能最佳。在每个光照开始与结束周期中光电流对光的响应迅速, 表明合成的 NT (SL)-Vo 复合催化剂中电荷传输速率更快。在 6 个光电流周期的时间内, 所有复合材料都表现出可重现的瞬态光电流响应, 表明 NT (SL)-Vo 具有优异的光化学稳定性。引入金属单原子后可以减少 CO₂ 还原反应过程中光生空穴的积累, 进一步 CO₂ 还原反应过程中表面电荷的复合。

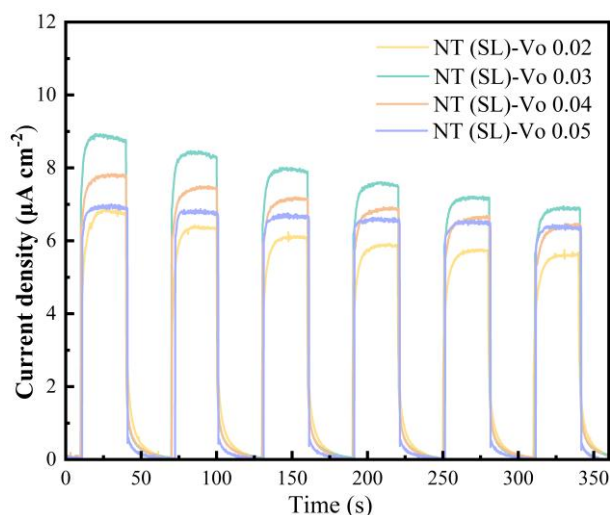


图 4-3 不同负载量制备的 NT (SL)-Vo i-t 曲线

将所制备的不同金属单原子复合催化剂进行光催化 CO₂ 还原测试。图 4-4(a) 为在 4 h 时的 ZT(SL)-Vo、CT(SL) -Vo、和 NT(SL)-Vo 的 CO 产率图。如图, 4h

后 ZT(SL)-Vo 的 CO 产率为 $83.4 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, CT(SL)-Vo 的 CO 产率为 $95.6 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, NT(SL)-Vo 的 CO 产率为 $105.9 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, 可见复合样品的 CO 产率皆远高于 $\text{TiO}_2(\text{SL})\text{-Vo}$, 其中 NT(SL)-Vo 的 CO 产率最高, 比 $\text{TiO}_2(\text{SL})\text{-Vo}$ 的 CO 产率高出 31%。图 4-4(b) 为模拟光照 4 h 的 ZT(SL)-Vo、CT(SL)-Vo 和 NT(SL)-Vo 的 CH_4 产率图。ZT(SL)-Vo 的 CH_4 产率为 $19.5 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, CT(SL)-Vo 的 CH_4 产率为 $22.6 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, NT(SL)-Vo 的 CH_4 产率为 $24.5 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, 可见复合样品的 CH_4 产率皆略高于 $\text{TiO}_2(\text{SL})\text{-Vo}$ 。这进一步证明了金属单原子催化剂的介入显著提高了 $\text{TiO}_2(\text{SL})\text{-Vo}$ 的光催化活性, 金属单原子有助于催化剂捕获电子, 从而增强载流子的空间分离。其中 Ni 原子相对于其他原子更容易促进光吸收, 在提高光催化 CO_2 还原的活化性能方面更有优势^[147]。

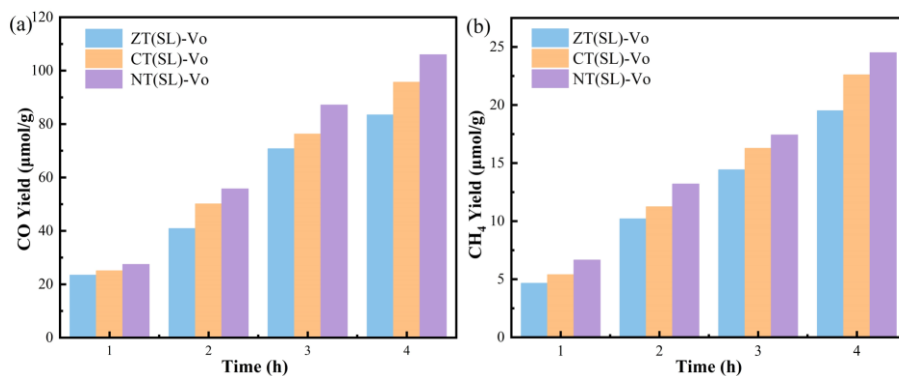


图 4-4 不同金属单原子的复合样品的光催化 CO_2 还原反应的:

(a) CO 产率, (b) CH_4 产率

为了研究复合催化剂中不同种类金属原子对电荷的分离效率和迁移速率的影响, 测试了样品的光电流密度, 如图 4-5(a)为 ZT(SL)-Vo、CT(SL)-Vo 和 NT(SL)-Vo 的瞬态光电流响应情况。ZT(SL)-Vo 的光电流密度约为 $5.3 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, CT(SL)-Vo 的光电流密度约为 $6.2 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 其中 NT(SL)-Vo 的光电流最高约为 $7.5 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 所有复合样品的光电流密度都远高于原始样品, 说明负载金属单原子可以有效地提高载流子的分离效率, 且在 Ni、Co 和 Zn 三种金属原子中 Ni 原子与 TiO_2 形成的复合样品更有利于促进光生成的电子-空穴对的分离和转移, 从而更大的提高了光催化活性。利用 EIS 对所制样品的电荷转移效率进行了进一步的探讨。如图 4-5(b)所示, ZT(SL)-Vo、CT(SL)-Vo、和 NT(SL)-Vo 的 EIS 奈奎斯特图呈半圆形状, 其直径对应于样品与电解质溶液接触界面处的电荷转移电阻。半径越小, 阻力越小, 电荷转移越容易。根据奈奎斯特图, 所制备的光催化剂的电

荷转移电阻依次为 $ZT(SL)-Vo > CT(SL)-Vo > NT(SL)-Vo$ 。NT(SL)-Vo 的 EIS 图半径最小，说明 NT(SL)-Vo 的电荷分离性能最好^[148]。

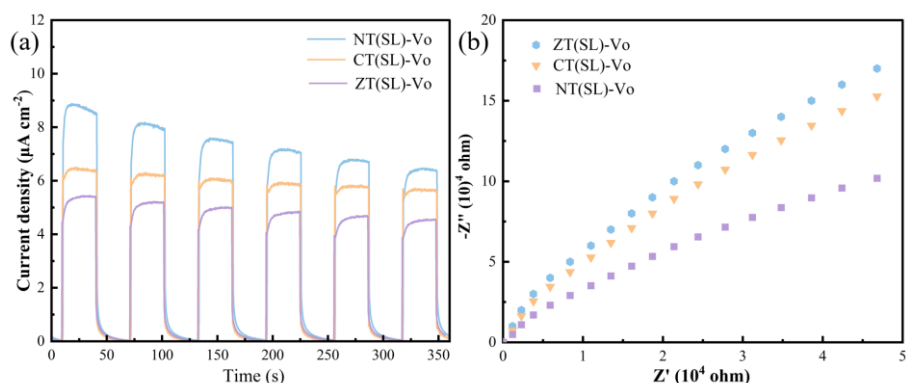


图 4-5 不同金属单原子复合样品的：(a) i-t 曲线；(b) EIS 图谱

值得一提的是，在测试光催化 CO_2 还原性能时发现，ZT(SL)-Vo 在反应过程中能显著生成的 C_2H_4 ，其中 CT(SL)-Vo 和 NT(SL)-Vo 生成 C_2H_4 的优势并不明显，如图 4-6。调节反应位点之间的距离可以调节质子转移生成 $*CO$ 和 $*CHOH$ ，然后与相邻的 $*CO$ 分子偶联，有利于降低 C_2^+ 产物的生成能垒，从而生成 C_2H_4 。Zn 原子能够促进生成 C_2H_4 的最主要原因可能是由于在反应过程中 Zn 原子有利于生成关键的中间体 $*OCCHOH$ 。由于时间和空间的限制，在这里不过多赘述，未来的研究工作中，将更深一步的挖掘 Zn 原子对于生成 C_2H_4 方面的研究机理。

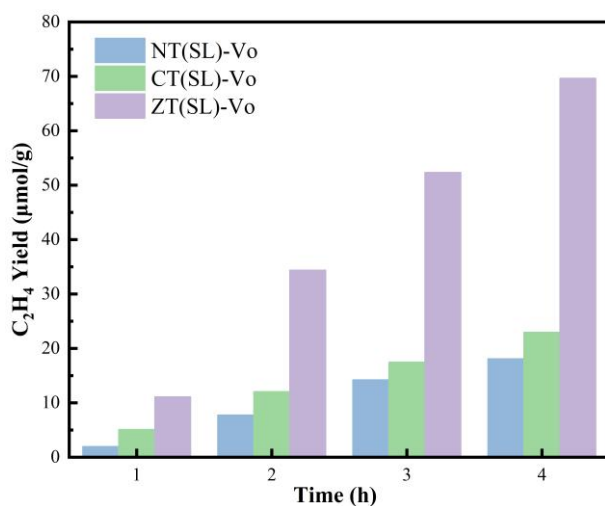


图 4-6 制备样品光催化 CO_2 还原反应的 C_2H_4 产率

4.3.2 金属单原子-TiO₂ 复合材料形貌以及结构表征

利用 XRD 分析了样品不同 Ni 含量的复合催化剂以及 NT(SL)-Vo、CT(SL)-

Vo、ZT(SL)-Vo 的晶相结构,如图 4-7(a)。通过分析发现所制备样品在 2θ 为 25.28° 、 36.95° 、 37.80° 、 38.58° 、 48.05° 、 53.89° 、 55.06° 、 62.69° 、 68.76° 、 70.31° 、 75.03° 、 76.02° 和 82.66° 处皆出现衍射峰,证明成功合成了锐钛矿相的 TiO_2 基样品。与上述的 $\text{TiO}_2(\text{SL})\text{-Vo}$ 样品 XRD 特征峰吻合,说明在引入金属单原子后 TiO_2 的晶体结构没有被破坏。图谱中并没有发现属于 Ni 单原子的峰,是由于 Ni 的含量过低,所以没有被检测到。图 4-7(b)中同样没有发现属于金属单原子 Ni、Co 和 Zn 的峰,这可能是因为金属 Ni、Co 和 Zn 高度分散在 TiO_2 上,且金属 Ni、Co 和 Zn 的含量过低没有达到仪器的检测限,这与先前的报道一致^[149]。

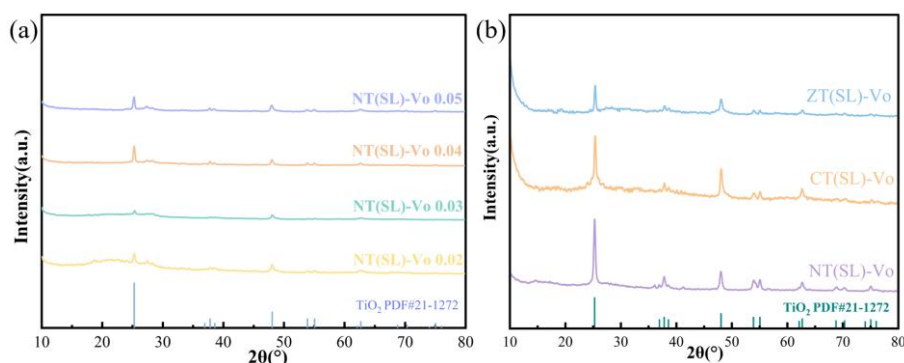


图 4-7 制备样品的 XRD 图谱

采用 TEM 证实 NT(SL)-Vo 复合材料的层次结构和界面情况,如图 4-8 所示。(a-b)图中 NT(SL)-Vo 的 TEM 图像能够清晰显示出样品的超薄层状结构,丰富的 Ni 原子均匀分散在超薄的 TiO_2 纳米片上。通过标尺测量了 NT(SL)-Vo 样品的晶格间距(图 4-9c),金属 Ni 的(111)面的晶格条纹为 0.214 nm ,锐钛矿 TiO_2 (111)面的晶格间距为 0.205 nm ,且复合样品的晶格间距几乎都是一致的。对于 NT(SL)-Vo 样品,通过 HRTEM 的 mapping 图谱可以观测到样品中的各种元素被均匀分布在层状结构中(图 4-9d-g),绿色的 Ti 元素与红色的 O 元素分布均匀,进一步的印证了该样品是属于 TiO_2 基复合材料,黄色的 Ni 元素通过图谱可以看出 Ni 原子被均匀的锚定在样品上。这与 XRD 结果相吻合,再次证明了 NT(SL)-Vo 复合材料的成功制备。

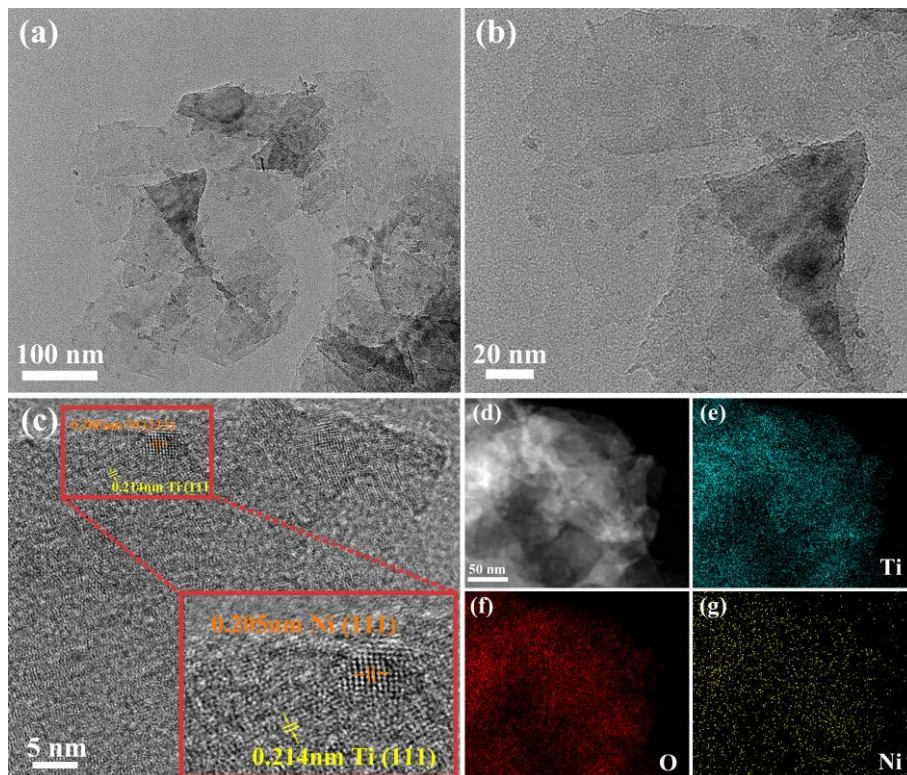


图 4-8 NT(SL)-Vo 样品的 TEM 图谱

金属单原子的介入同时影响着样品比表面积的大小。因此，对所有金属单原子-TiO₂ 的样品进行了 N₂ 等温吸附-脱附曲线测试，如图 4-9 所示，NT (SL)-Vo、CT (SL)-Vo 和 ZT (SL)-Vo 的氮气吸附-解吸等温曲线均为 IV 型。与纯 TiO₂ 催化剂的等温吸附-脱附类型一致，说明在引入金属单原子后，催化剂的孔径和尺寸大小没有发生明显变化，这些结果证实了催化剂材料的介孔结构得到了很好的保留。这些孔结构有利于吸附 CO₂ 分子进行光还原反应。测试得到 NT (SL)-Vo 的比表面积为 185.40 m²·g⁻¹，CT (SL)-Vo 的比表面积为 183.12 m²·g⁻¹，ZT (SL)-Vo 的比表面积为 163.91 m²·g⁻¹，其中 NT (SL)-Vo 的比表面积略高。且相比于 TiO₂(SL)-Vo，NT(SL)-Vo 的比表面积得到了明显的提升，为后续 NT (SL)-Vo 优异的光催化 CO₂ 还原性能提供了理论依据。可见在 Ni、Co 和 Zn 三种金属原子中 Ni 原子能够为反应提供更多的表面活性位点，并能提高材料表面 CO₂ 的吸附力，从而促进光催化反应的进行^[150]。

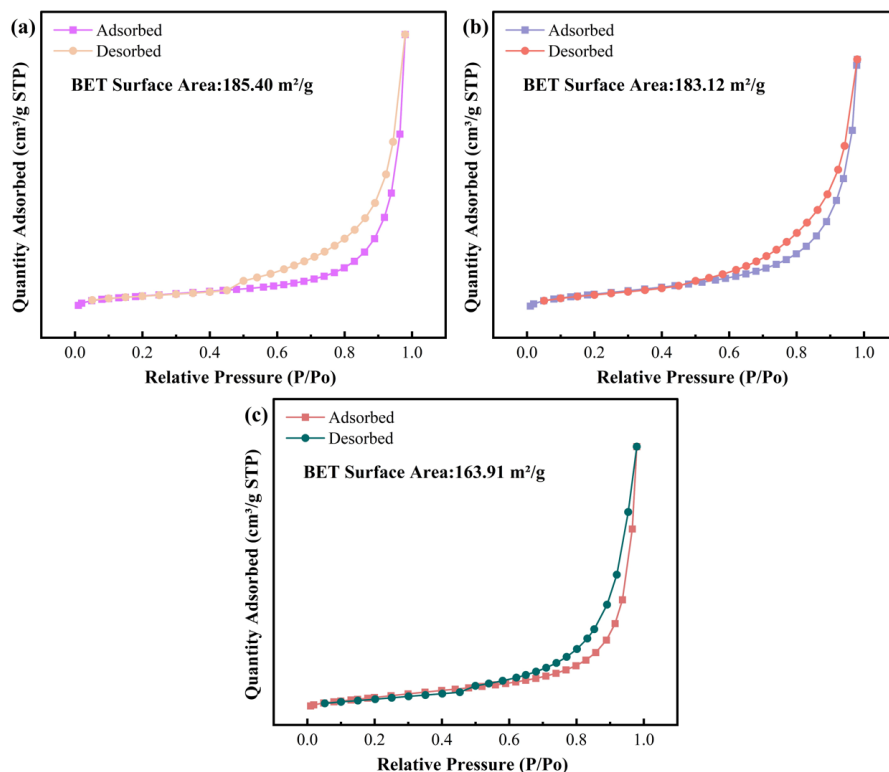


图 4-9(a) NT(SL)-Vo, (b) CT(SL)-Vo, (c) ZT(SL)-Vo N_2 吸附脱附等温线

通过 XPS 分析了催化剂表面的元素组成和化学价态。XPS 全谱证实了样品 NT (SL)-Vo 由 Ti、O、Ni 组成, CT (SL)-Vo 由 Ti、O、Co 组成, ZT (SL)-Vo 由 Ti、O、Zn 元素组成, 如图 4-10 所示。图 4-10(a)显示了 NT (SL)-Vo、CT (SL)-Vo 和 ZT (SL)-Vo 的高分辨率 $Ti2p$ 轨道光谱, NT (SL)-Vo 在 $Ti2p_{1/2}$ 的峰值为 464.2 eV, CT (SL)-Vo 和 ZT (SL)-Vo 在 $Ti2p_{1/2}$ 的峰值为 464.0 eV; 在 $Ti2p_{3/2}$ 的轨道中 NT (SL)-Vo 的峰值为 458.7 eV, CT (SL)-Vo 峰值为 458.3 eV 而 ZT (SL)-Vo 的峰值为 458.2 eV。图 4-10(b)显示了 NT (SL)-Vo、CT (SL)-Vo 和 ZT (SL)-Vo 的高分辨率 $O1s$ 轨道光谱, NT (SL)-Vo 中 529.7 eV 属于晶格氧的峰, 531.7 eV 为表面吸附氧的峰; CT (SL)-Vo 中晶格氧的峰值为 529.4 eV, 表面吸附氧的峰值为 531.4 eV; ZT (SL)-Vo 在晶格氧的峰值为 529.4 eV, 表面吸附氧的峰值为 530.9 eV。引入金属单原子后 Ti 和 O 的电子结合能位置均发生偏移, 说明金属原子与 TiO_2 之间形成了紧密的相互作用。从电子结合能的数值上可知, 在三种金属中 Ni 原子的偏移最大, 可见 Ni 相比于其他两种金属展示了更明显的相互作用。图 4-10(c)为 Ni 2p 能谱, 图中 872.1 eV 和 854.9 eV 分别对应的是零价金属 Ni 的 $2p_{1/2}$ 和 $2p_{3/2}$ 轨道, 860.8 eV 和 878.6 eV 分别对应的是金属 Ni 的卫星峰, 说明 Ni 原子

成功锚定于 NT (SL)-Vo 纳米片表面^[151]；图 4-10(d)为 Co 2p 能谱，图中 796.2 eV 和 780.2 eV 分别对应的是金属 Co 的 2p_{1/2} 和 2p_{3/2} 轨道，786.2 eV 和 802.8 eV 分别对应的是金属 Co 的卫星峰，说明 Co 原子成功锚定于 CT (SL)-Vo 纳米片表面^[152]；图 4-10(e)为 Zn 2p 能谱，图中 1044.1 eV 和 1020.9 eV 分别对应的是金属 Zn 的 2p_{1/2} 和 2p_{3/2} 轨道，说明 Zn 原子成功锚定于 ZT (SL)-Vo 纳米片表面^[153]。

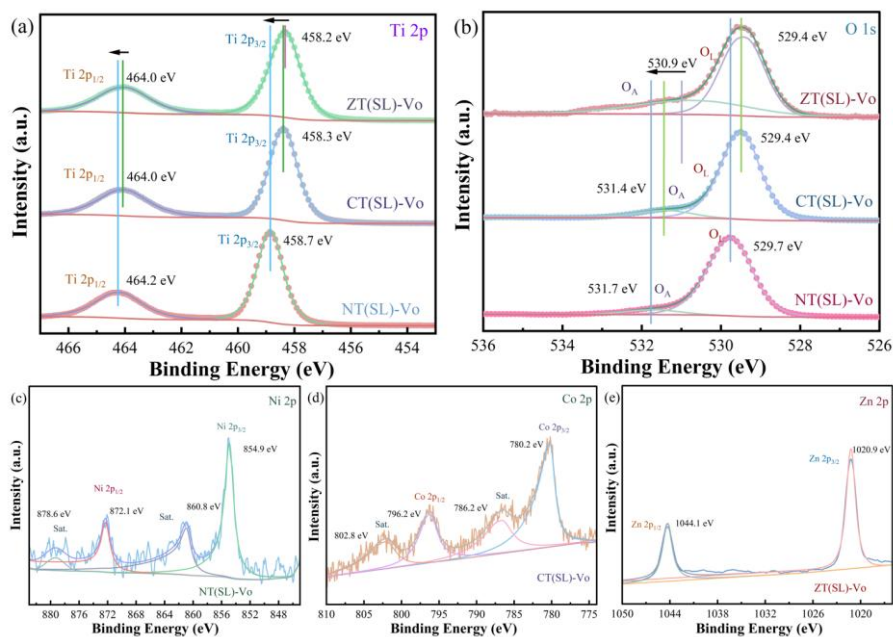


图 4-10 制备样品的 XPS 图谱：

(a) O 1s, (b) Ti 2p, (c) Ni 2p, (d) Co 2p, (e) Zn 2p

利用 UV-vis 对制备的复合样品材料的能带结构以及光催化反应机理进行光学分析。图 4-11 所示的与上述纯 TiO₂ 相比引入金属后的 NT (SL)-Vo、CT (SL)-Vo 和 ZT (SL)-Vo 三个样品的吸光度有轻微的偏移，且复合样品的光吸收主要集中在紫外光区，NT (SL)-Vo 和 CT (SL)-Vo 吸收带边缘在 350 nm 左右，ZT (SL)-Vo 吸收带边缘在 380 nm 左右。说明随着金属原子的介入促进了复合样品的光吸收^[154]。且由于变化程度微小可见在引入金属原子后复合样品依旧保持了 TiO₂ 原有的晶型结构，这与 XRD 的结果一致。根据 K-M 方程计算复合样品的带隙宽度，引入不同的金属单原子复合样品的带隙宽度有细微变化，其中 ZT (SL)-Vo 为 3.23 eV, CT (SL)-Vo 为 3.22 eV, NT (SL)-Vo 为 3.16 eV。

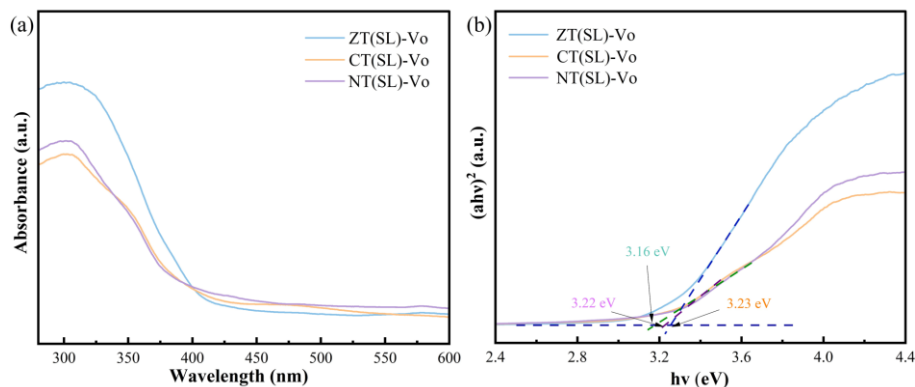


图 4-11 制备样品的: (a) UV-vis, (b) Kubelka-Munk

4.3.3 金属单原子-TiO₂ 复合材料电荷转移机理探究

XPS 光谱显示了 NT(SL)-Vo 的价带为 2.25 eV, 如图 4-12(a)。结合能带理论, NT(SL)-Vo 的导带位置为 -0.91 eV。Ni 的功函数为 5.12 eV, 因此 TiO₂ 的费米能级与 Ni 原子的匹配会产生带弯曲, 形成肖特基势垒, 从而有助于电荷载流子的转移。因此, 提出了 NT(SL)-Vo 光催化 CO₂ 还原的内部载流子传输机制, 如图 4-12(b)。当光照射 NT(SL)-Vo 复合材料时, 光催化剂会激发 NT(SL)-Vo 生成电子-空穴在这种系统中, 光生电子可以通过 TiO₂ 表面迅速传输到 Ni 原子的表面上, 累积在 Ni 原子表面的电子和吸附的 CO₂ 分子迅速反应, 生成 CO 和 CH₄。

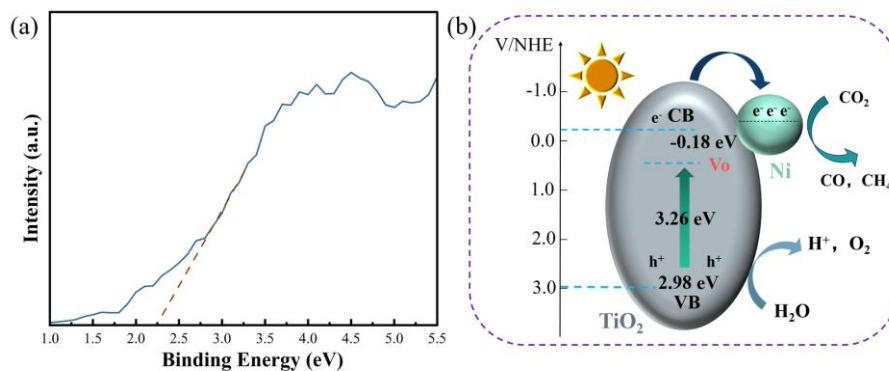


图 4-12 NT(SL)-Vo 的: (a) XPS 价态谱,
(b) 模拟太阳光照射下电荷转移示意图

4.4 本章小结

本章制备出了金属单原子-TiO₂ 复合催化剂并研究了其光催化 CO₂ 还原性能。

采用湿化学法，分别用金属单原子 Ni、Co、Zn 修饰 $\text{TiO}_2(\text{SL})\text{-Vo}$ 构建了性能优异的原子级分散的单金属催化剂。先通过调控工艺进行了系统研究以确定性能最佳的 NT(SL)-Vo 的 Ni 原子量，再按照比例分别制备 ZT(SL)-Vo 和 CT(SL)-Vo。性能最优的 NT(SL)-Vo 在 1.23 V vs. RHE 下光电流密度为 $7.15 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，相较于 $\text{TiO}_2(\text{SL})\text{-Vo}$ 其光电流密度提高了约 58%。NT(SL)-Vo 的 CO 产率为 $105.9 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ，比 $\text{TiO}_2(\text{SL})\text{-Vo}$ 的 CO 产率高出 31%。金属单原子-TiO₂ 的光电化学性能的改善归因于金属原子在对 CO₂ 的吸附、活化及转化表现出色，以及促进电荷转移和抑制电荷复合方面发挥着重要作用，在光催化 CO₂ 还原中具有重大的应用前景。

第 5 章 金属双原子协同增强 TiO₂ 纳米片

光催化 CO₂ 还原性能

5.1 引言

CO₂ 引发的温室效应，长期以来都是全球面临的严峻环境问题之一。光催化 CO₂ 还原技术模仿自然光合作用，能将 CO₂ 转化为 CO 以及碳氢化合物燃料等高附加值化学产品，为缓解温室效应和能源危机提供了新的思路^[155]。

二维层状 TiO₂ 纳米片具有独特的材料特性。其类石墨烯形态，在宽度维度上同时实现了大表面积和结构相干性，有利于面内电子的快速传输，为光催化反应提供了良好的条件。单原子催化剂是一类具有明确单核金属位点的材料，因其有望克服传统固体催化剂的缺点，近年来受到广泛关注。双原子催化剂不仅能保持原子的最大利用率，还能通过两个金属原子协同调节反应动力学和反应途径，对原子的空间和电子特性进行协同修饰^[156]。金属双原子光催化剂由有序排列的异核金属原子构成，能够削弱相邻吸附的碳基中间体的偶极-偶极排斥，显著降低 C-C 耦合能垒，这对促进光催化反应意义重大。采用湿化学法构建金属双原子-TiO₂ 结构，能够提高光吸收效率和载流子分离效率，有望突破 CO₂ 还原反应中固有的催化限制，为高效光催化 CO₂ 还原提供了新的策略^[157]。

基于上述研究背景，为了探究金属含量以及金属类型的双原子催化剂对 CO₂ 性能的影响，在本章中成功制备出不同 Co 含量的双原子-TiO₂(SL)-Vo 催化剂以及不同金属双原子-TiO₂(SL)-Vo 催化剂。相较于 TiO₂(SL)-Vo 和金属单原子-TiO₂(SL)-Vo 纳米片，金属双原子-TiO₂(SL)-Vo 具有独特优势。一方面，它能够有效削弱键与键之间的耦合能垒；另一方面，还能实现对选择性的精确调控。在催化反应过程中，金属双原子-TiO₂(SL)-Vo 复合材料在 CO₂ 的吸附、活化以及稳定性方面表现卓越。当在二维层状 TiO₂ 上锚定金属双原子，TiO₂(SL)-Vo 基于反应物间介质重构了表面吸附构型，降低了反应壁垒。此外，氧缺陷与金属双原子的协同效应，进一步抑制了光诱导载流子的复合，增强了对光的响应，进而促进了光催化 CO₂ 还原的活性。

5.2 实验部分

5.2.1 二维层状 TiO_2 的制备

二维层状 TiO_2 的制备与 3.2.2 实验部分相同。

5.2.2 金属双原子- TiO_2 复合材料的制备

前驱体制备：将 15 mL $0.03 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NiCl_2 分别和 15 mL $0.02 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.03 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.04 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.05 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液与 360 μL 乙二胺在室温下混合制备 NiCo-en 前驱体；将 15 mL $0.04 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 15 mL $0.04 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液与 360 μL 乙二胺在室温下混合制备 CoZn-en 前驱体；将 15 mL $0.03 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NiCl_2 和 15 mL $0.04 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液与 360 μL 乙二胺在室温下混合制备 ZnNi-en 前驱体。

接着，分别将 NiCo-en、CoZn-en 和 ZnNi-en 前驱体加入单层 TiO_2 胶体悬浮液中。搅拌 5 小时后，将固体过滤，用去离子水清洗，在冷冻干燥机中干燥，分别得到单层 NiCo-en/ TiO_2 、CoZn-en/ TiO_2 、ZnNi-en/ TiO_2 样品。取得干燥后的粉末样品放入石英管中，然后插入预热到 500°C 的管式炉中，在氩气流下，粉体在该温度下保持 1min，随后迅速取出石英管，冷却至室温。取得样品为： $0.02 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.03 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.04 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.05 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液制备的 TiO_2 复合样品分别为 NCT (SL)-Vo 0.02、NCT (SL)-Vo 0.03、NCT (SL)-Vo 0.04 和 NCT (SL)-Vo 0.05； $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 制得 TiO_2 复合样品为 CZT (SL)-Vo； NiCl_2 与 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 制得 TiO_2 复合样品为 ZNT (SL)-Vo，制备流程如图 5-1。

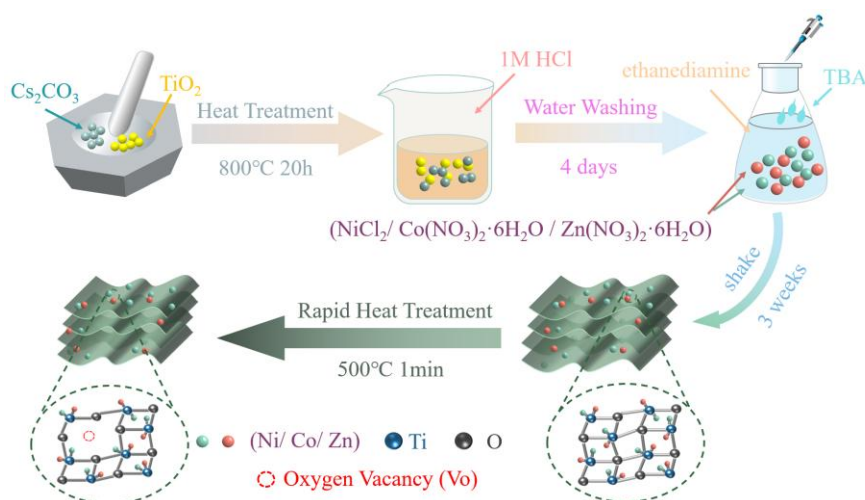


图 5-1 金属双原子- TiO_2 复合材料制备流程

5.3 实验结果与讨论

5.3.1 金属双原子-TiO₂ 复合材料光电化学性能表征

探究不同 Co 原子含量的 NCT (SL)-Vo 对光催化 CO₂ 还原性能的影响, 如图 5-1(a)。为 NCT (SL)-Vo 0.02、NCT (SL)-Vo 0.03、NCT (SL)-Vo 0.04 和 NCT (SL)-Vo 0.05 在 4 h 内的光催化 CO₂ 还原性能, NCT (SL)-Vo 0.02 的 CO 产率为 131.9 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 、NCT (SL)-Vo 0.03 的 CO 产率为 141.6 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, NCT (SL)-Vo 0.04 的 CO 产率为 147.9 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, NCT (SL)-Vo 0.05 的 CO 产率为 137.9 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。图 5-1(b)可见 CH₄ 的产率分别为 35.5 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 、38.1 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 、40.6 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 36.47 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。从 CO 和 CH₄ 的产率数据能够看出, Co 原子含量越高, 可参与反应的电子以及活性位点的数量就越多, 故其活性随着 Co 原子数量的增加而提升。然而, 当 Co 原子数量过高时, 反应活性反而下降。这主要是因为过多的 Co 原子致使活性位点被覆盖, 进而妨碍了活性中心与反应物分子之间的接触, 最终导致催化活性降低^[158]。综上, 所得 Co 最佳使用量为 0.04 g·L⁻¹ 的 Co(NO₃)₂·6H₂O 水溶液, 所以接下来对催化剂的研究都是在 Co 的量为 0.04 的基础上进行的。

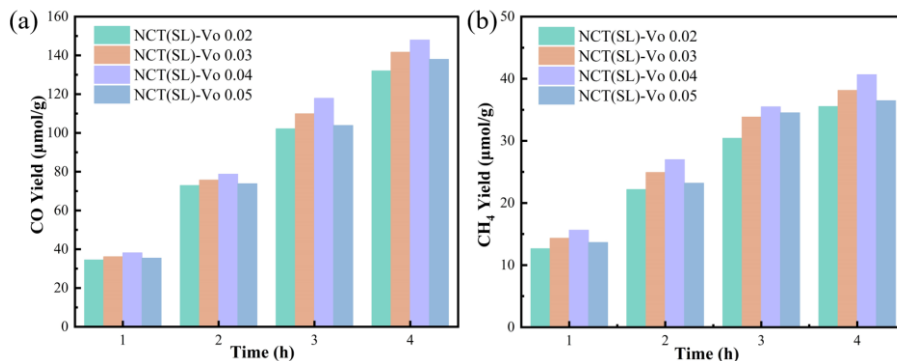


图 5-2 不同负载量制备的 NCT (SL)-Vo 光催化 CO₂ 还原反应的:

(a) CO 产率, (b) CH₄ 产率

为探究不同 Co 含量对催化剂性能的影响, 通过电化学工作站进一步测试不同 Co 含量下复合样品的光电流密度。图 5-3 中显示了随着 Co 的含量的增加, 光电流密度先增加后降低, 在 Co 的含量为 0.04 时达到 20.5 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 这是由于随着 Co 含量的增加金属键优势明显, 显著改善电荷分离, 抑制电子与空穴的复合性能。在 6 个周期内, NCT (SL)-Vo 0.04 呈现出具有可重复且稳定的光电流密度, 其稳定性几乎保持在 98% 以上, 表明制备的 NCT (SL)-Vo 0.04 具有优异的稳

定性。当 Co 的含量为 0.05 时, NCT (SL)-Vo 表面的金属原子过多造成性能降低, 与前期描述一致。

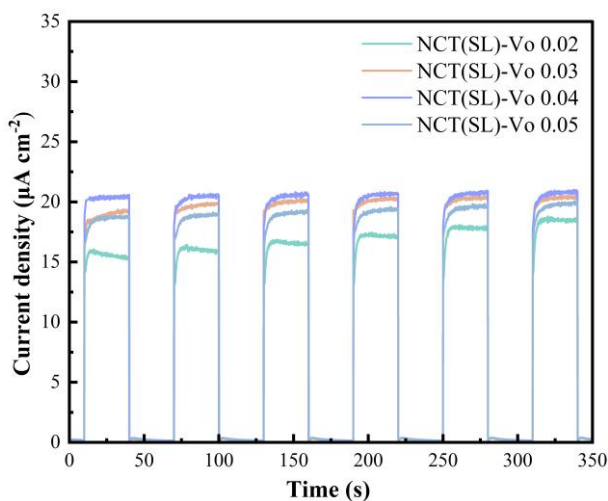


图 5-3 不同负载量制备的 NCT (SL)-Vo i-t 曲线

为探究金属双原子种类复合样品对光催化 CO_2 还原性能的影响, 图 5-4 为 NCT (SL)-Vo、CZT (SL)-Vo、ZNT (SL)-Vo 催化剂在模拟太阳光照射下还原 CO_2 的催化性能图, 从图(a)中可以观察到 NCT (SL)-Vo、CZT (SL)-Vo、ZNT (SL)-Vo 催化剂 4 h 的 CO 产率分别为 $111.9 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $121.9 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $147.9 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, 如图(b) CH_4 产率低下, 分别为 $29.5 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $35.4 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $40.6 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, 相对于 TiO_2 (SL)-Vo 来说 CO 产率提高了 83%, CH_4 产率提高了 119%; 相对于 NT (SL)-Vo 来说 CO 产率提高了约 39%, CH_4 产率提高了 65%。由此可以证明金属双原子复合催化剂不仅能保持原子的最大利用率, 还能通过两个金属原子协同调节反应动力学和反应途径, 从而对原子的空间和电子特性进行协同修饰, 大大提高光吸收效率和载流子分离效率, 高效的实现了光催化 CO_2 还原效率^[159]。

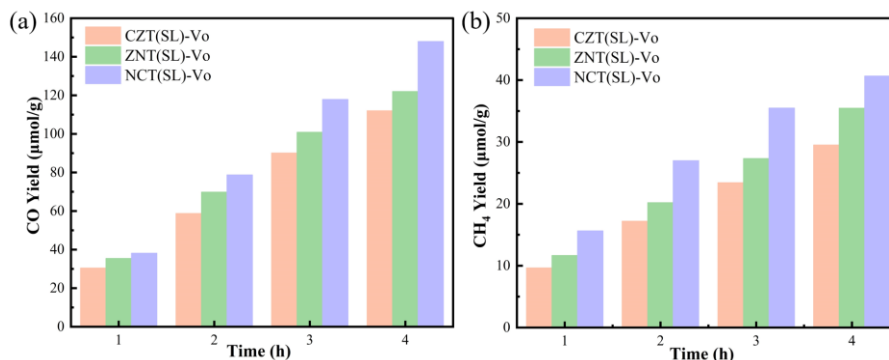


图 5-4 不同金属双原子的复合样品的光催化 CO_2 还原反应的:

(a) CO 产率, (b) CH_4 产率

为探究金属双原子种类复合催化剂对电催化性能的影响,如图 5-5 采用瞬态光电流对 NCT(SL)-Vo、CZT(SL)-Vo、ZNT(SL)-Vo 催化剂的光诱导载流子分离效率进行了研究。每个样品对光都有光电流响应,关闭光源后电流迅速减小。从图中可以看出,NCT(SL)-Vo、CZT(SL)-Vo 和 ZNT(SL)-Vo 的光电流密度分别为 $20.5 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $14.5 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $11.1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, NCT(SL)-Vo 的光电流密度明显高于 CZT(SL)-Vo、ZNT(SL)-Vo,可见 Co, Ni 双金属协同比 Zn, Ni 与 Co, Zn, 更有利于提高光诱导载流子的分离效率。

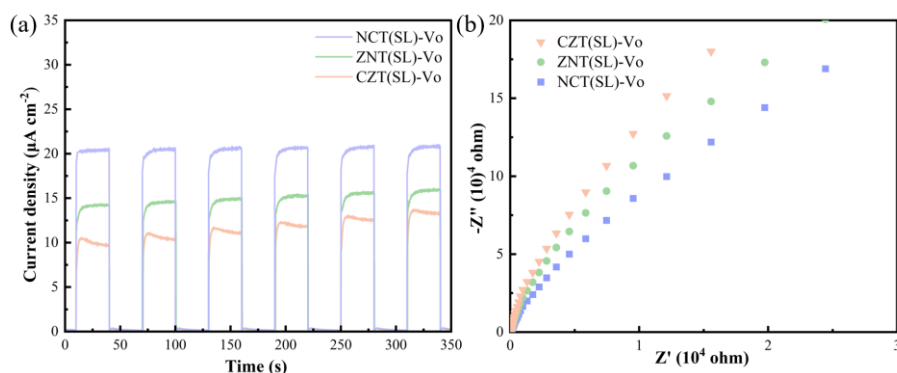


图 5-5 不同金属双原子复合样品的: (a) i-t 曲线; (b) EIS 图谱

由于在上个实验内容中提到了 ZT(SL)-Vo 在光催化 CO_2 还原反应中产生了产率较高的 C_2H_4 。在金属双原子复合样品中也增加了相关实验部分,如图 5-6。NCT(SL)-Vo、CZT(SL)-Vo 和 ZNT(SL)-Vo 的在 4 h 的 C_2H_4 产率分别为 $28.1 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $32.9 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $78.6 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。可见含有 Zn 原子的双金属复合样品催化剂在光催化 CO_2 还原方面的性能略高于其他样品,这一结果为后续的理论研究提供了一定的基础。

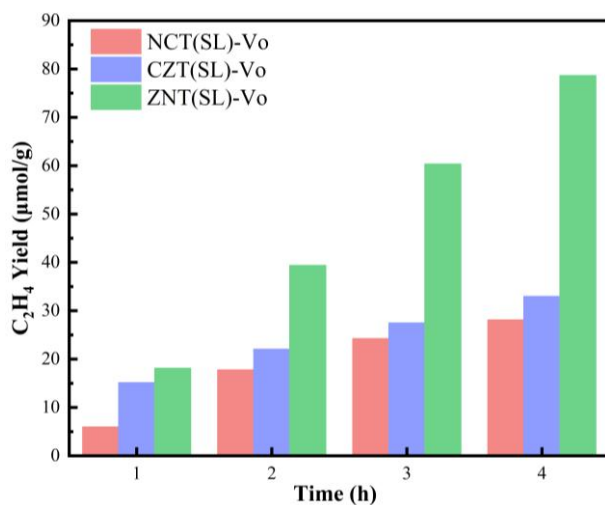


图 5-6 制备样品光催化 CO_2 还原反应的 C_2H_4 产率

5.3.2 金属双原子-TiO₂ 复合材料形貌以及结构表征

为了探究所制备金属双原子复合催化剂的晶相与成分,通过 XRD 对所制备的样品进行表征,如图 5-7 所示,图中 25.28°、36.95°、37.80°、38.58°、48.05°、53.89°、55.06°、62.69°、68.76°、70.31°、75.03°、76.02° 和 82.66°处皆出现衍射峰,证明成功合成了锐钛矿相的 TiO₂ 基样品。与前期描述一致,由于金属原子的量过小和分散过于均匀,仪器限制的情况下并未检测到金属原子的特征峰,不过不同金属双原子组合的样品 NCT(SL)-Vo、CZT(SL)-Vo、ZNT(SL)-Vo 仍处于同一个晶相。即金属双原子的引入并未改变样品的相,可见湿化学法引入金属原子不会改变 TiO₂ 晶相。

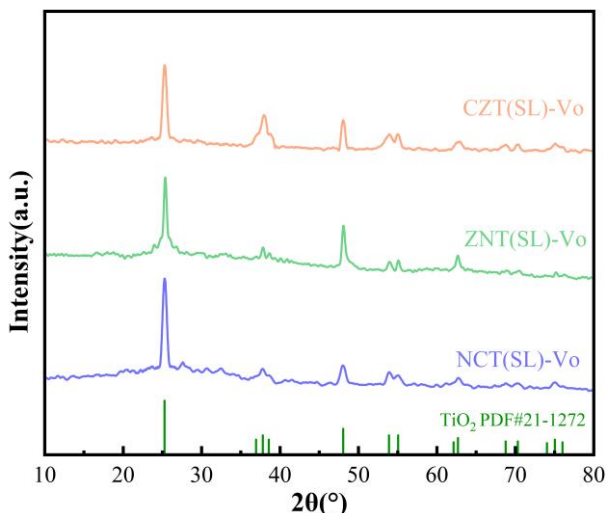


图 5-7 制备样品的 XRD 图谱

采用 TEM 证实 NCT(SL)-Vo 复合材料的层次结构和界面情况,如图 5-8。通过图片可以观察到金属双原子复合催化剂于金属单原子复合催化剂形貌无明显差异,从 TEM 的高放大倍数图片也可看出,金属双原子负载之后的 NCT(SL)-Vo 依旧为超薄纳米片状,如图(a-b)。且如图(c)在 10 nm 的比例尺下,能明显看到有纳米颗粒的存在,说明有金属原子被均匀锚定在催化剂表面。图(d)显示 0.219 nm 的晶格条纹间距与锐钛矿 TiO₂ 的(110)晶面对应,而 0.203 nm 的晶格条纹间距则与金属 Ni 的(011)相对应以及 0.475 nm 的晶格条纹间距则与金属 Co 的(111)相对应,图(f-i)可以看出 Ti、O、Co、Ni 原子被均匀分布在催化剂上。根据前两章结论以及 BET 结果可以看出,制备的 NCT(SL)-Vo 纳米片具有很高的表面积,且厚度很薄,在测试中可以 and CO₂ 气体分子充分接触,使气体能够更快的扩散和

吸附脱附，有利于实现提高光催化 CO_2 还原产物的产率。

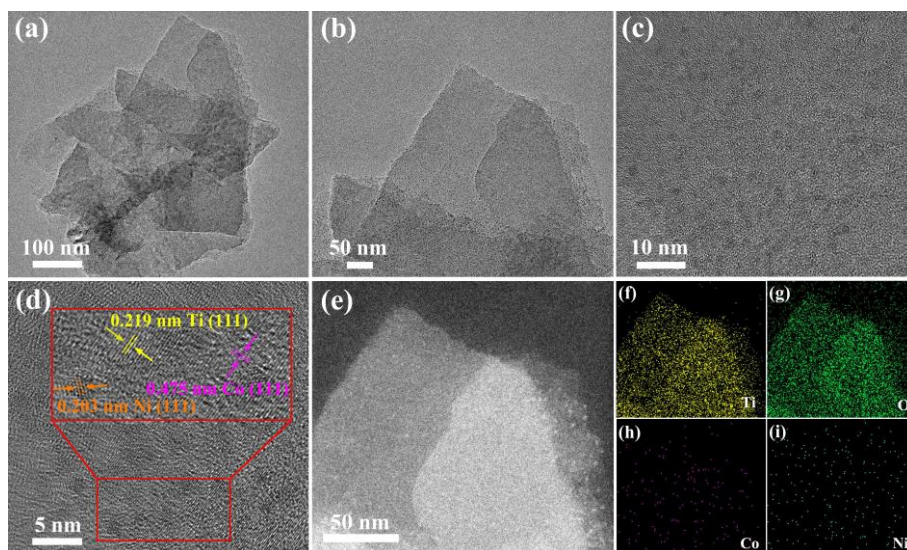


图 5-8 NCT(SL)-Vo 样品的 TEM 图谱

为进一步验证金属双原子对催化剂的比表面积作用，测试了所制备样品的吸附-脱附等温曲线和比表面积，如图 5-9 所示。NCT (SL)-Vo、CZT (SL)-Vo、ZNT (SL)-Vo 三个样品均表现出典型的 IV 型吸附-脱附曲线且带有 H2 型回滞环，可以说明看出样品的孔径分布较均匀，与纯 TiO_2 和金属单原子- TiO_2 催化剂的等温吸附-脱附类型一致。图中可以看出 NCT (SL)-Vo 的比表面积为 $192.14 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ，CZT (SL)-Vo 和 ZNT (SL)-Vo 分别为 $184.37 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $175.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ，通过测试的 BET 数据可以看出金属双原子相对于金属单原子对复合样品的比表面积几乎没有太大的影响，却远高于 TiO_2 。进一步印证金属原子的引入能够为吸附和光催化反应提供更多活性位点，有利于光催化性能的提升^[160]。

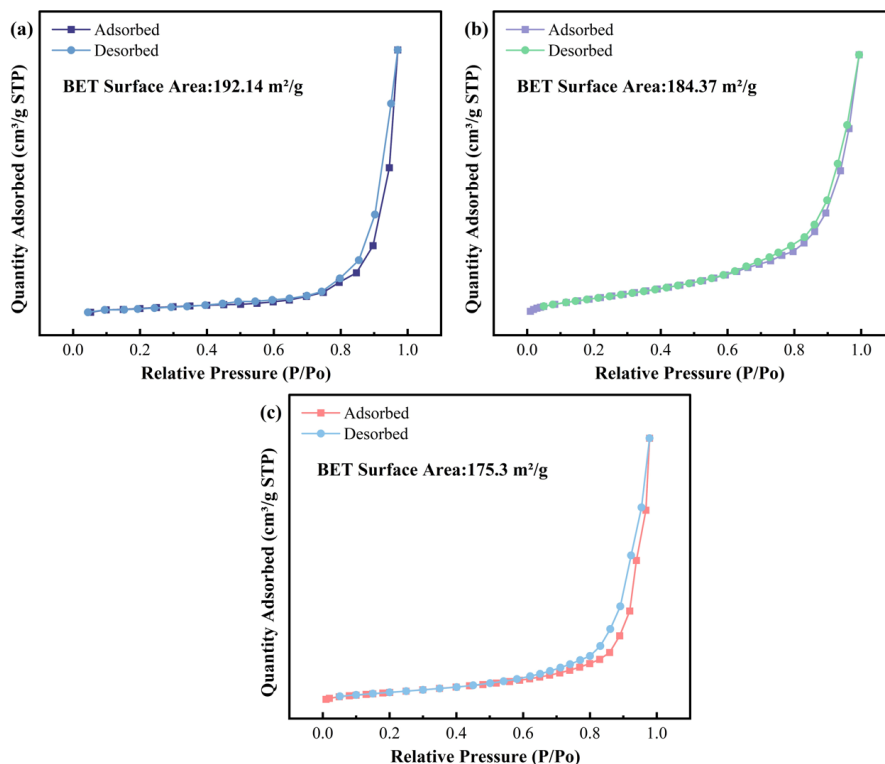


图 5-9 (a) NCT(SL)-Vo, (b) ZNT(SL)-Vo, (c) CZT(SL)-Vo N_2 吸附-脱附等温曲线

利用 XPS 测试对所制备的 NCT(SL)-Vo、CZT(SL)-Vo 和 ZNT(SL)-Vo 三种复合样品的表面性质及元素的价态,如图 5-10 所示。XPS 数据验证了 NCT(SL)-Vo 复合材料中确实存在 Ti、O、Ni、CoZNT(SL)-Vo 复合材料中确实存在 Ti、O、Ni、Zn。图 5-10(a)显示了 NCT(SL)-Vo、CZT(SL)-Vo 和 ZNT(SL)-Vo 的高分辨率 $Ti2p$ 轨道光谱, CZT(SL)-Vo 在 $Ti2p_{1/2}$ 的峰值为 463.6 eV, NCT(SL)-Vo 和 ZNT(SL)-Vo 在 $Ti2p_{1/2}$ 的峰值为 464.0 eV。在 $Ti2p_{3/2}$ 的轨道中 CZT(SL)-Vo 的峰值为 457.9 eV, ZNT(SL)-Vo 峰值为 458.2 eV 而 NCT(SL)-Vo 的峰值为 458.3 eV。图 5-10(b)显示了 CZT(SL)-Vo、ZNT(SL)-Vo 和 NCT(SL)-Vo 的高分辨率 $O1s$ 轨道光谱, CZT(SL)-Vo 中 529.8 eV 属于晶格氧的峰, 531.4 eV 为表面吸附氧的峰; ZNT(SL)-Vo 中晶格氧的峰值为 529.8 eV, 表面吸附氧的峰值为 531.8 eV; NCT(SL)-Vo 在晶格氧的峰值为 529.9 eV, 表面吸附氧的峰值为 531.8 eV。负载金属双原子后 Ti 和 O 的电子结合能位置均发生偏移, 说明金属原子与 TiO_2 之间形成了紧密的相互作用。图 5-10(c)为 $Ni2p$ 能谱, 图中 855.1 eV 和 872.5 eV 分别对应的是 ZNT(SL)-Vo 中金属 Ni 的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 轨道, 860.8 eV 和 878.6 eV 分别对应的是 ZNT(SL)-Vo 中金属 Ni 的卫星峰, 说明 Ni 原子成功锚定于 ZNT

(SL)-Vo 纳米片表面；855.3 eV 和 872.9 eV 分别对应的是 NCT (SL)-Vo 中金属 Ni 的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 轨道，861.5 eV 和 879.5 eV 分别对应的是 NCT (SL)-Vo 中金属 Ni 的卫星峰，说明 Ni 原子成功锚定于 NCT (SL)-Vo 纳米片表面。图 4-10(d)为 Co 2p 能谱，图中 780.2 eV 和 796.2 eV 分别对应的是 CZT (SL)-Vo 中金属 Co 的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 轨道，786.2 eV 和 802.8 eV 分别对应的是 CZT (SL)-Vo 中金属 Co 的卫星峰，说明 Co 原子成功锚定于 CZT (SL)-Vo 纳米片表面；780.6 eV 和 796.4 eV 分别对应的是 NCT (SL)-Vo 中金属 Co 的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 轨道，786.2 eV 和 802.8 eV 分别对应的是 NCT (SL)-Vo 中金属 Co 的卫星峰，说明 Co 原子成功锚定于 NCT (SL)-Vo 纳米片表面。图 4-10(e)为 Zn 2p 能谱，图中 1020.9 eV 和 1044.1 eV 分别对应的是金属 Zn 的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 轨道，说明 Zn 原子成功锚定于 CZT (SL)-Vo 纳米片表面；1021.3 eV 和 1044.4 eV 分别对应的是金属 Zn 的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 轨道，说明 Zn 原子成功锚定于 ZNT (SL)-Vo 纳米片表面^[161]。

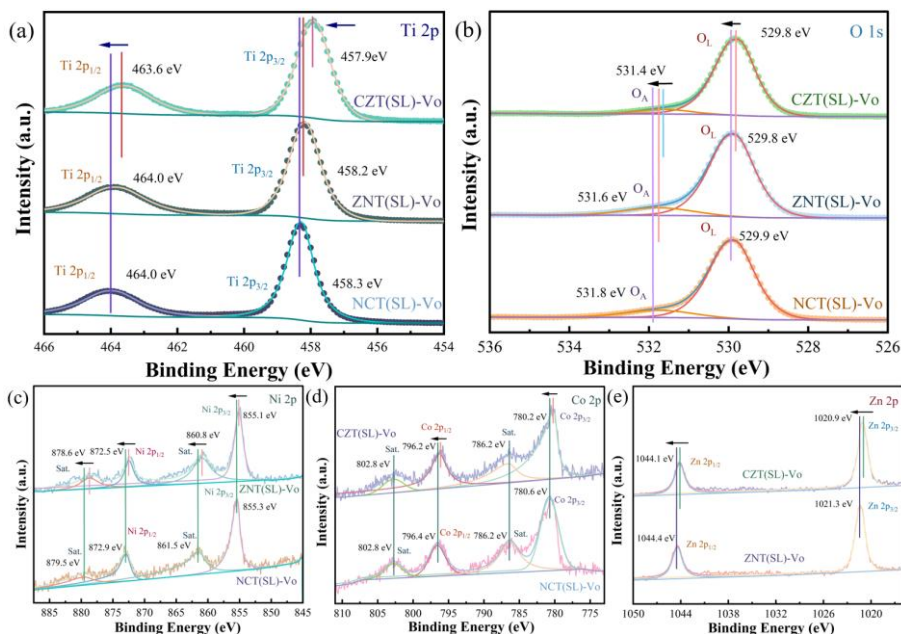


图 5-10 制备样品的 XPS 图谱：

(a) Ti 2p, (b) O 1s, (c) Ni 2p, (d) Co 2p, (e) Zn 2p

为探究研究材料的光学性质，使用 UV-vis 测试 NCT (SL)-Vo、CZT (SL)-Vo 和 ZNT (SL)-Vo 复合材料的光吸收范围。与金属单原子催化剂相比，金属双原子催化剂复合样品对光的吸收范围更宽，可能是由于不同金属原子之间形成了肖特基势垒，减小了禁带宽度，增大了对光的吸收能力，样品有红移趋势^[162]。根据

K-M 方程计算复合样品的带隙宽度，引入不同的金属双原子复合样品的带隙宽度相对于金属单原子催化剂有细微变化，其中 CZT(SL)-Vo 为 3.22 eV, ZNT(SL)-Vo 为 3.18 eV, NCT(SL)-Vo 为 3.13 eV。

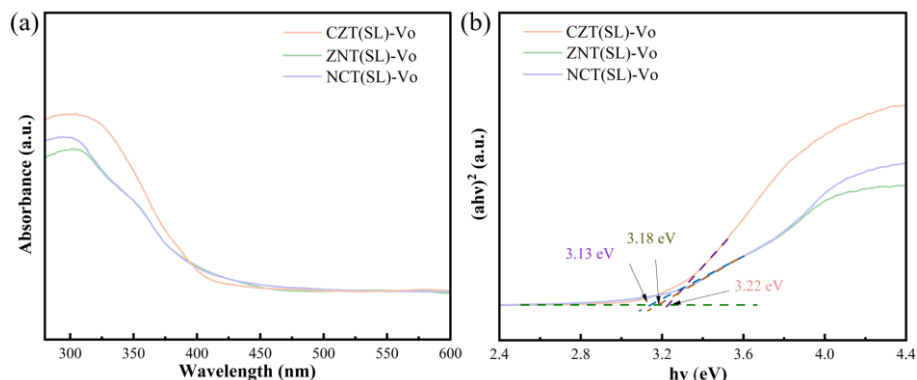


图 5-11 制备样品的: (a) UV-vis, (b) Kubelka-Munk

5.3.3 金属双原子-TiO₂ 复合材料电荷转移机理探究

XPS 光谱显示了 NCT(SL)-Vo 的价带为 2.75 eV，如图 5-12(a)。结合能带理论，NCT(SL)-Vo 的导带位置为 -0.38 eV。Ni 的功函数为 5.12 eV，Co 的功函数为 5 eV。当光辐照在助催化体系上时，光生电子从 TiO₂ 迁移到在界面处有较大功函数的金属原子表面，因此电子会从 TiO₂ 迁移到 Co 和 Ni 原子表面，并且 Co 和 Ni 原子上的金属位点作为电子陷阱，活化 CO₂ 并产生弯曲的 CO₂·中间体^[163]。随后，被吸附在 Co 和 Ni 上的 CO₂ 中间体发生还原反应，生成 CO 和 CH₄。

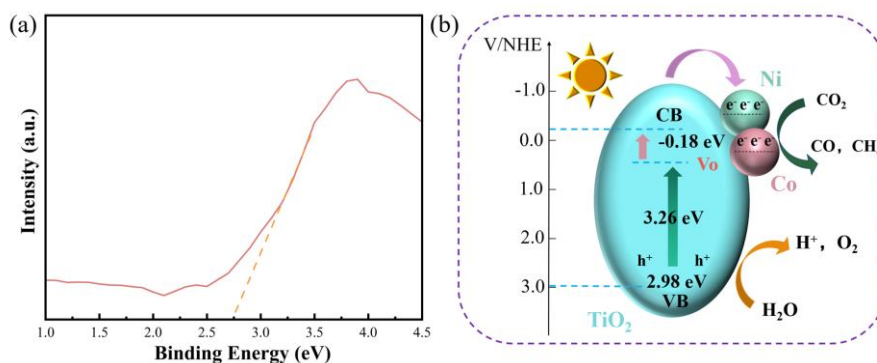


图 5-12 NCT(SL)-Vo 的: (a) XPS 价态谱

(b) 模拟太阳光照射下电荷转移示意图

5.4 本章小结

本章采用湿化学法制备出金属双原子-TiO₂ 复合催化剂并研究了其光催化 CO₂ 还原性能。分别用金属原子 Ni、Co、Zn 修饰 TiO₂ (SL)-Vo 构建了三种原子级分散的双金属催化剂。先通过调控工艺进行了系统研究以确定 NCT(SL)-Vo 催化剂中性能最佳的金属 Co 的原子量，再按照比例分别制备 CZT(SL)-Vo 和 ZNT(SL)-Vo。性能最优异的 NCT(SL)-Vo 的 CO 产率为 147.9 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ，比 NT(SL)-Vo 的 CO 产率高出 39%。NCT(SL)-Vo 在 1.23 V vs. RHE 下光电流密度为 20.5 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，相较于 NT(SL)-Vo 其光电流密度提高了约 186%。金属双原子-TiO₂ 的光电化学性能的提升，是通过两个金属原子协同调节反应动力学和反应途径，对原子的空间和电子特性进行协同修饰，显著降低 C-C 耦合能垒，这对促进光催化反应意义重大。

第 6 章 结论与展望

6.1 主要结论

本文选择 $\text{TiO}_2(\text{SL})\text{-Vo}$ 和原子级分散的金属催化剂的优势, 围绕着 $\text{TiO}_2(\text{SL})\text{-Vo}$ 与原子级分散的金属催化剂的复合材料的制备以及光催化 CO_2 还原性能提升展开相关研究, 为探究新型高效光催化 CO_2 还原催化剂提供一条新的思路。本文主要选取 Ni、Co 和 Zn 三种金属原子与 $\text{TiO}_2(\text{SL})\text{-Vo}$ 复合, 制备出金属单原子复合催化剂: NT(SL)-Vo、CT(SL)-Vo 和 ZT(SL)-Vo, 以及金属双原子复合催化剂: NCT(SL)-Vo、CZT(SL)-Vo 和 ZNT(SL)-Vo。通过对金属原子的含量和组分调控, 从而显著提高复合材料光催化 CO_2 还原性能。对上述制备的 $\text{TiO}_2(\text{SL})\text{-Vo}$ 与原子级分散的金属催化剂的复合材料的晶体结构、微观结构、元素组成、光吸收能力、光电化学性能等方面进行系统地研究, 探究在 $\text{TiO}_2(\text{SL})\text{-Vo}$ 与原子级分散的金属催化剂的复合材料的光催化 CO_2 还原性能, 进一步阐述 $\text{TiO}_2(\text{SL})\text{-Vo}$ 与原子级分散的金属催化剂协同作用下的电荷转移机理。这项作为探究高效光催化 CO_2 还原光催化剂提供了实验及理论基础。通过对全文进行分析, 结果如下:

1. 通过水热法、剥离法以及引入空位成功制备了 TiO_2 、 $\text{TiO}_2(\text{SL})$ 和 $\text{TiO}_2(\text{SL})\text{-Vo}$ 。水热法制备的 TiO_2 纳米片形状大小均匀, 排列整齐, 剥离后的 $\text{TiO}_2(\text{SL})$ 纳米片呈超薄单层结构, 引入空位后超薄单层结构无明显变化。经过剥离后的 $\text{TiO}_2(\text{SL})$ 光催化能力显著增强, 引入空位后 $\text{TiO}_2(\text{SL})\text{-Vo}$ 光催化能力得到进一步提高。 $\text{TiO}_2(\text{SL})\text{-Vo}$ 的比表面积达到了 $172.46 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 在 1.23 V vs. RHE 下 $\text{TiO}_2(\text{SL})\text{-Vo}$ 光电流密度约为 $4.5 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。经过模拟 4 h 300 W 氙灯照射的光催化还原 CO_2 反应后, $\text{TiO}_2(\text{SL})\text{-Vo}$ 纳米片 CO 产量约为 $80.4 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$, CH_4 产量约为 $18.5 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$, 高比表面积和氧空位均有利于 TiO_2 对 CO_2 的吸附, 在二维层状结构和空位的协同作用下有利于光生空穴的高效传递, 可以增强促进 TiO_2 材料的光催化 CO_2 还原性能。

2. 通过湿化学法成功制备了原子级分散的单金属催化剂, 先通过调控工艺进行了系统研究以确定性能最佳的 NT(SL)-Vo 的 Ni 原子量, 再成功制备了 ZT(SL)-Vo 和 CT(SL)-Vo。性能最优异的 NT(SL)-Vo 的 CO 产率为 $105.9 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$

¹, 比 $\text{TiO}_2(\text{SL})\text{-Vo}$ 的 CO 产率高出 31%。 $\text{NT}(\text{SL})\text{-Vo}$ 在 1.23 V vs. RHE 下光电流密度为 $7.15 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 相较于 $\text{TiO}_2(\text{SL})\text{-Vo}$ 其光电流密度提高了约 58%。金属单原子- TiO_2 的光电化学性能的改善归因于金属原子在对 CO_2 的吸附、活化及转化表现出色, 促进了电荷转移和抑制电荷复合, 成功提高了光催化 CO_2 还原性能。

3. 通过湿化学法成功制备了原子级分散的双金属催化剂, 先通过调控工艺进行了系统研究以确定性能最佳的 $\text{NCT}(\text{SL})\text{-Vo}$ 的 Co 原子量, 再成功制备了 $\text{ZNT}(\text{SL})\text{-Vo}$ 和 $\text{CZT}(\text{SL})\text{-Vo}$ 。性能最优的 $\text{NCT}(\text{SL})\text{-Vo}$ 在光催化 CO_2 还原中 CO 产率为 $147.9 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, 比 $\text{NT}(\text{SL})\text{-Vo}$ 的 CO 产率高出 39%。 $\text{NCT}(\text{SL})\text{-Vo}$ 在 1.23 V vs. RHE 下光电流密度为 $20.5 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 相较于 $\text{NT}(\text{SL})\text{-Vo}$ 其光电流密度提高了约 186%。金属双原子- TiO_2 的光电化学性能的改善归因于除金属原子利于对 CO_2 的吸附外, 两种金属原子通过协同作用, 对反应动力学过程及反应途径实施精准调控, 对原子的空间构型与电子特性开展协同修饰, 进而大幅降低 C-C 耦合所需的能垒, 从而成功提高了光催化 CO_2 还原性能。

6.2 展望

本文已开展了选择最佳制备方法的 $\text{TiO}_2(\text{SL})\text{-Vo}$, 引入单原子催化剂和双原子催化剂的相关研究并取得了一定的成果。由于研究时间有限, 后续可对 $\text{TiO}_2(\text{SL})\text{-Vo}$ 基化合物复合材料可进一步探究, 未来可围绕以下几点进一步展开研究:

- (1) 探究团簇催化剂对 $\text{TiO}_2(\text{SL})\text{-Vo}$ 光催化 CO_2 还原能的影响, 进一步研究各组分之间的构效关系。
- (2) 探究金属原子在提升 C_2H_4 产率方面的机理研究, 制备更多种类的复合催化剂在光催化 CO_2 还原产物的选择性上做更多研究。
- (3) 利用 $\text{TiO}_2(\text{SL})\text{-Vo}$ 的比表面积大的优势, 在 $\text{TiO}_2(\text{SL})\text{-Vo}$ 表面引入不同种类的催化剂增加活性位点提高其光电化学性能。

参考文献

- [1] Zhou Y, Wang K, Zheng S, et al. Advancements in electrochemical CO₂ reduction reaction: A review on CO₂ mass transport enhancement strategies [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 486: 150169.
- [2] ShuangZhou X, YangBai Y, Cao B, et al. Carbon Flow in Acidic CO₂ Electroreduction [J]. advanced science, 2025, 450: 115208.
- [3] Shanyong Chen T L, Xiaoqing Li , Kejun Chen , Qiyong Wang , Junwei Fu , Kang Liu , Chao Ma , Ying-Rui Lu , Hongmei Li , Kishan S. Menghrajani , Changxu Liu , Stefan A. Maier , Ting-Shan Chan ,Min Liu. Design of reaction-driven active configuration for enhanced CO₂ electroreduction [J]. Nano Energy, 2024, 128: 109873.
- [4] Woldu A R, Huang Z, Zhao P, et al. Electrochemical CO₂ reduction (CO₂RR) to multi-carbon products over copper-based catalysts [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2022, 454: 214340.
- [5] Miao Q, Lu C, Xu Q, et al. CoN₂O₂ sites in carbon nanosheets by template-pyrolysis of COFs for CO₂RR [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 450: 138427.
- [6] Jiang J, Huang B, Daiyan R, et al. Defective Sn-Zn perovskites through bio-directed routes for modulating CO₂RR [J]. Nano Energy, 2022, 101: 107593.
- [7] Bui T S, Lovell E C, Daiyan R, et al. Defective Metal Oxides: Lessons from CO₂RR and Applications in NO_xRR [J]. Advanced Materials, 2023, 35(28): 1521-4095.
- [8] Hai G, Xue X, Feng S, et al. High-Throughput Computational Screening of Metal–Organic Frameworks as High-Performance Electrocatalysts for CO₂RR [J]. ACS Catalysis, 2022, 12(24): 15271-15281.
- [9] Mushtaq N, Ahmad A, Wang X, et al. MOFs/COFs hybrids as next-generation materials for electrocatalytic CO₂ reduction reaction [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 486: 150098.
- [10] Bhawnani R R, Sartape R, Gande V V, et al. Non-Aqueous Electrochemical CO₂ Reduction to Multivariate C₂-Products Over Single Atom Catalyst at Current Density up to 100 mA·cm⁻² [J]. Small, 2024, 61(12): 2544-2547.

- [11] Chang X, He M, Lu Q, et al. Origin and effect of surface oxygen-containing species on electrochemical CO or CO₂ reduction reactions [J]. *Science China Chemistry*, 2022, 66(1): 96-106.
- [12] Zhu Y, Cui X, Liu H, et al. Tandem catalysis in electrochemical CO₂ reduction reaction [J]. *Nano Research*, 2021, 14(12): 4471-4486.
- [13] Kong X, Liu Z, Geng Z, et al. Experimental Demonstration of Topological Catalysis for CO₂ Electroreduction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(10): 6536-6543.
- [14] Muzzillo C P, Lai Y, Haber J A, et al. Chloride Treatments Improve Zinc Telluride Absorbers for Photoelectrochemical Carbon Dioxide Reduction [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2025, 8(2): 983-990.
- [15] Sun Z, Chen Z, Toan S, et al. Chemical looping deoxygenated gasification: An implication for efficient biomass utilization with high-quality syngas modulation and CO₂ reduction [J]. *Energy Conversion and Management*, 2020, 215: 112913.
- [16] Gao D, Sinev I, Scholten F, et al. Selective CO₂ Electroreduction to Ethylene and Multicarbon Alcohols via Electrolyte-Driven Nanostructuring [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(47): 17047-17053.
- [17] Wang T, Xu L, Chen Z, et al. Central site regulation of cobalt porphyrin conjugated polymer to give highly active and selective CO₂ reduction to CO in aqueous solution [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 291: 120128.
- [18] Chang X, Xiong H, Lu Q, et al. Mechanistic Implications of Low CO Coverage on Cu in the Electrochemical CO and CO₂ Reduction Reactions [J]. *JACS Au*, 2023, 3(11): 2948-2963.
- [19] Effendi S S W, Toya Y, Shimizu H, et al. Utilizing Ribose 1,5-Bisphosphate Isomerase and RuBis CO-Equipped Escherichia coli Nissle for Low-Carbon Footprint GABA Production [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2024, 12(30): 11093-11098.
- [20] Han X, Zhang T, Biset Peiró M, et al. Engineering the Interfacial Microenvironment via Surface Hydroxylation to Realize the Global Optimization of

Electrochemical CO₂ Reduction [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(28): 32157-32165.

[21] Kanase R S, Lee K B, Arunachalam M, et al. Nanostructure engineering of Cu electrocatalyst for the selective C₂⁺ hydrocarbons in electrochemical CO₂ reduction [J]. Applied Surface Science, 2022, 584: 152518.

[22] Basavarajappa P S, Patil S B, Ganganagappa N, et al. Recent progress in metal-doped TiO₂, non-metal doped/codoped TiO₂ and TiO₂ nanostructured hybrids for enhanced photocatalysis [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(13): 7764-7778.

[23] Rej S, Bisetto M, Naldoni A, et al. Well-defined Cu₂O photocatalysts for solar fuels and chemicals [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(10): 5915-5951.

[24] Puntsagdorj S, Koirala A R, Gombovanjil J, et al. Increase in Photocurrent Density of WO₃ Photoanode by Placing a Layer of an Ordered Array of Mesoporous WO₃ Micropillars on Top of a WO₃ Sheet Layer [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(28): 31838-31850.

[25] Zhu C, Liu C a, Fu Y, et al. Construction of CDs/CdS photocatalysts for stable and efficient hydrogen production in water and seawater [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 242: 178-185.

[26] Alfaifi B Y, Tahir A A, Wijayantha K G U. Fabrication of Bi₂WO₆ photoelectrodes with enhanced photoelectrochemical and photocatalytic performance [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2019, 195: 134-141.

[27] Radoń A, Włodarczyk P, Drygała A, et al. Electrical properties of epoxy nanocomposites containing Fe₃O₄ nanoparticles and Fe₃O₄ nanoparticles deposited on the surface of electrochemically exfoliated and oxidized graphite [J]. Applied Surface Science, 2019, 474: 66-77.

[28] Busila M, Musat V, Alexandru P, et al. Antibacterial and Photocatalytic Activity of ZnO/Au and ZnO/Ag Nanocomposites [J]. International Journal of Molecular Sciences, 2023, 24(23): 16939.

- [29] Xiong Z, Lei Z, Li Y, et al. A review on modification of facet-engineered TiO₂ for photocatalytic CO₂ reduction [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2018, 36: 24-47.
- [30] Park J H, Kim J H. Selective CO₂ Photoconversion on Low-Coordinate TiO₂ [J]. Chem, 2020, 6(10): 2435-2436.
- [31] Zanardo D, Forghieri G, Tieuli S, et al. Effects of SiO₂-based scaffolds in TiO₂ photocatalyzed CO₂ reduction [J]. Catalysis Today, 2022, 387: 54-60.
- [32] Xu Y, Jia Y, Zhang Y, et al. Photoelectrocatalytic reduction of CO₂ to methanol over the multi-functionalized TiO₂ photocathodes [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 205: 254-261.
- [33] Dong Y, Nie R, Wang J, et al. Photoelectrocatalytic CO₂ reduction based on metalloporphyrin-modified TiO₂ photocathode [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2019, 40(8): 1222-1230.
- [34] Zhang X, Ma H, Zhang M, et al. Interfacial Charge-Transfer Excitons Help the Photoreduction of CO₂ on TiO₂ [J]. ACS Catalysis, 2022, 12(18): 11024-11035.
- [35] Mendieta-Reyes N E, Cheuquepán W, Rodes A, et al. Spectroelectrochemical Study of CO₂ Reduction on TiO₂ Electrodes in Acetonitrile [J]. ACS Catalysis, 2019, 10(1): 103-113.
- [36] Fang F, Liu Y, Sun X, et al. TiO₂ Facet-dependent reconstruction and photocatalysis of CuO_x/TiO₂ photocatalysts in CO₂ photoreduction [J]. Applied Surface Science, 2021, 564: 150407.
- [37] Gu S, Marianov A N, Xu H, et al. Effect of TiO₂ support on immobilization of cobalt porphyrin for electrochemical CO₂ reduction [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 80: 20-27.
- [38] Muckley E S, Aytug T, Mayes R, et al. Hierarchical TiO₂:Cu₂O Nanostructures for Gas/Vapor Sensing and CO₂ Sequestration [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(51): 48466-48475.
- [39] Mogera U, Kulkarni G U. A new twist in graphene research: Twisted graphene [J]. Carbon, 2020, 156: 470-487.

- [40] Pumera M, Sofer Z. Towards stoichiometric analogues of graphene: graphane, fluorographene, graphol, graphene acid and others [J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46(15): 4450-4463.
- [41] Gibney E. Andre Geim: Graphene's buzz has spread [J]. Nature, 2015, 519: 443-445
- [42] Shuck C E, Xiao X, Wang Z. Challenges and Opportunities in 2D Materials [J]. Accounts of Chemical Research, 2024, 57(21): 3079-3080.
- [43] Ge Y, Shi Z, Tan C, et al. Two-Dimensional Nanomaterials with Unconventional Phases [J]. Chem, 2020, 6(6): 1237-1253.
- [44] Liu X, Zhang S, Guo S, et al. Advances of 2D bismuth in energy sciences [J]. Chemical Society Reviews, 2020, 49(1): 263-285.
- [45] Hou X-S, Zhu G L, Ren L J, et al. Mesoscale Graphene-like Honeycomb Mono- and Multilayers Constructed via Self-Assembly of Cocusters [J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 140(5): 1805-1811.
- [46] Chen X, Fan K, Liu Y, et al. Recent Advances in Fluorinated Graphene from Synthesis to Applications: Critical Review on Functional Chemistry and Structure Engineering [J]. Advanced Materials, 2021, 34: 2101665.
- [47] Bouša D, Luxa J, Mazánek V, et al. Toward graphene chloride: chlorination of graphene and graphene oxide [J]. RSC Advances, 2016, 6(71): 66884-66892.
- [48] Liu B, Zhang Q, Zhang L, et al. Electrochemically Exfoliated Chlorine-Doped Graphene for Flexible All-Solid-State Micro-Supercapacitors with High Volumetric Energy Density [J]. Advanced Materials, 2022, 34(19): 2106309.
- [49] Gu Y, Yang Z, Zhou J, et al. Application of graphene/LDH in energy storage and conversion [J]. Sustainable Materials and Technologies, 2023, 37: e00695.
- [50] Wei Z, Wang Q, Li L, et al. Monolayer MoS₂ epitaxy [J]. Nano Research, 2020, 14(6): 1598-1608.
- [51] Chen X, Ok K M. Metal oxyhalides: an emerging family of nonlinear optical materials [J]. Chemical Science, 2022, 13(14): 3942-3956.

- [52] Yan L L, Han C, Shi B, et al. A review on the crystalline silicon bottom cell for monolithic perovskite/silicon tandem solar cells [J]. *Materials Today Nano*, 2019, 7: 100045.
- [53] She W, Wang J, Li X, et al. Bimetallic CuZn-MOFs derived Cu-ZnO/C catalyst for reductive amination of nitroarenes with aromatic aldehydes tandem reaction [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 569: 151033.
- [54] Sun J, Iakunkov A, Baburin I A, et al. Covalent Organic Framework (COF-1) under High Pressure [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 59(3): 1087-1092.
- [55] Xia X, Liu Z, Li S. Adsorption characteristics and cooling/heating performance of COF-5 [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2020, 176: 115442.
- [56] Li Z, Lin Z. Two-Dimensional Polymers: Synthesis and Applications [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(38): 45130-45138.
- [57] Lin Y, Wan H, Wu D, et al. Metal-Organic Framework Hexagonal Nanoplates: Bottom-up Synthesis, Topotactic Transformation, and Efficient Oxygen Evolution Reaction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(16): 7317-7321.
- [58] Li D, Gong Y, Chen Y, et al. Recent Progress of Two-Dimensional Thermoelectric Materials [J]. *Nano-Micro Letters*, 2020, 12(1): 36.
- [59] Cai X, Luo Y, Liu B, et al. Preparation of 2D material dispersions and their applications [J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(16): 6224-6266.
- [60] Zhang N, Zhang Y, Duan C, et al. Supercritical CO₂ assisted microfluidization as ultra-high efficiency strategy for graphene preparation [J]. *Journal of Materials Science*, 2021, 56(28): 15653-15666.
- [61] Gu X, Zhao Y, Sun K, et al. Method of ultrasound-assisted liquid-phase exfoliation to prepare graphene [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2019, 58: 104630.
- [62] Chen Y, Barreto V, Woodruff A, et al. Dual Electrolytic Eluent Generation for Oligosaccharides Analysis Using High-Performance Anion-Exchange Chromatography [J]. *Analytical Chemistry*, 2018, 90(18): 10910-10916.
- [63] Zhou X, Wang Y, Xiao L, et al. Preparing carbon black aerogel quickly by chemical vapor deposition [J]. *Composites Communications*, 2023, 37: 101460.

- [64] Cherstiouk O V, Simonov P A, Oshchepkov A G, et al. Electrocatalysis of the hydrogen oxidation reaction on carbon-supported bimetallic NiCu particles prepared by an improved wet chemical synthesis [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2016, 783: 146-151.
- [65] Sunada Y, Yamaguchi K, Suzuki K. “Template synthesis” of discrete metal clusters with two- or three-dimensional architectures [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2022, 469: 214673.
- [66] Ruijie Yang, Damien Voiry , Yingying Fan, et al. Synthesis of atomically thin sheets by the intercalation-based exfoliation of layered materials [J]. *nature synthesis*, 2023, 2: 101-118.
- [67] Kumbhakar P, Chowde Gowda C, Mahapatra P L, et al. Emerging 2D metal oxides and their applications [J]. *Materials Today*, 2021, 45: 142-168.
- [68] Mei J, Liao T, Sun Z. Two-dimensional metal oxide nanosheets for rechargeable batteries [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2018, 27(1): 117-127.
- [69] Cai J, Wei L, Liu J, et al. Two-dimensional crystalline platinum oxide [J]. *Nature Materials*, 2024, 23(12): 1654-1663.
- [70] Jin X, Duan Y, Liu D, et al. CO Oxidation Catalyzed by Two-Dimensional Co₃O₄/CeO₂ Nanosheets [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2019, 2(9): 5769-5778.
- [71] Luo H, Jin Y, Shao Q. Metastable-Phase Two-Dimensional Metal Oxides for Advanced Electrocatalysis [J]. *Chemistry of Materials*, 2024, 36(13): 6310-6320.
- [72] Nurdiwijayanto L, Nishijima H, Miyake Y, et al. Solution-Processed Two-Dimensional Metal Oxide Anticorrosion Nanocoating [J]. *Nano Letters*, 2021, 21(16): 7044-7049.
- [73] Troglia A, Bigi C, Vobornik I, et al. Evidence of a 2D Electron Gas in a Single-Unit-Cell of Anatase TiO₂ (001) [J]. *advanced science*, 2022, 9(16): 2105114.
- [74] Veziroglu S, Shondo J, Tjardts T, et al. Photocatalytic deposition of noble metals on 0D, 1D, and 2D TiO₂ structures: a review [J]. *Nanoscale Advances*, 2024, 6(24): 6096-6108.

- [75] Sheng L, Liao T, Kou L, et al. Single-crystalline ultrathin 2D TiO₂ nanosheets: A bridge towards superior photovoltaic devices [J]. *Materials Today Energy*, 2017, 3: 32-39.
- [76] Wu F, Fan L, Chen Y, et al. Crystallization of 2D TiO₂ Nanosheets via Oriented Attachment of 1D Coordination Polymer [J]. *Nano Letters*, 2024, 25(1): 56-62.
- [77] Park W, Pak Y, Jang H Y, et al. Improvement of the Bias Stress Stability in 2D MoS₂ and WS₂ Transistors with a TiO₂ Interfacial Layer [J]. *Nanomaterials*, 2019, 9(8): 1155.
- [78] Zarattini M, Dun C, Isherwood L H, et al. Synthesis of 2D anatase TiO₂ with highly reactive facets by fluorine-free topochemical conversion of 1T-TiS₂ nanosheets [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(26): 13884-13894.
- [79] Cako E, Dudziak S, Głuchowski P, et al. Heterojunction of (P, S) Co-doped g-C₃N₄ and 2D TiO₂ for improved carbamazepine and acetaminophen photocatalytic degradation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 311: 123320.
- [80] Yin C, Li X, Sun S, et al. High photocatalytic performance over ultrathin 2D TiO₂ for CO₂ reduction to alcohols [J]. *Chemical Communications*, 2024, 60(26): 3531-3534.
- [81] Bakardjieva S, Mares J, Fajgar R, et al. The relationship between microstructure and photocatalytic behavior in lanthanum-modified 2D TiO₂ nanosheets upon annealing of a freeze-cast precursor [J]. *RSC Advances*, 2019, 9(40): 22988-23003.
- [82] Kim J, Song O, Cho Y S, et al. Revisiting Solution-Based Processing of van der Waals Layered Materials for Electronics [J]. *ACS Materials Au*, 2022, 2(4): 382-393.
- [83] Huang X, Zhang H. Two-dimensional synthetic templates [J]. *National Science Review*, 2015, 2(1): 19-21.
- [84] Ding Y, Chen Y P, Zhang X, et al. Controlled Intercalation and Chemical Exfoliation of Layered Metal-Organic Frameworks Using a Chemically Labile Intercalating Agent [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(27): 9136-9139.

- [85] Sasaki T, Watanabe M. Osmotic Swelling to Exfoliation. Exceptionally High Degrees of Hydration of a Layered Titanate [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1998, 120: 4682-4689.
- [86] Wang L, Sasaki T. Titanium Oxide Nanosheets: Graphene Analogues with Versatile Functionalities [J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(19): 9455-9486.
- [87] Niu F, Tu W, Zhou Y, et al. Killing two birds with one stone: State-of-the-art progress in dual-functional photoredox catalysis for solar fuel conversion and selective organic transformation [J]. *EnergyChem*, 2023, 5(6): 100112.
- [88] Li X, Pereira-Hernández X I, Chen Y, et al. Functional CeO_x nanoglues for robust atomically dispersed catalysts [J]. *Nature*, 2022, 611: 284-288.
- [89] Zhang Z, Li H, Wu D, et al. Coordination structure at work: Atomically dispersed heterogeneous catalysts [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2022, 460: 214469.
- [90] Qin R, Liu K, Wu Q, et al. Surface Coordination Chemistry of Atomically Dispersed Metal Catalysts [J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(21): 11810-11899.
- [91] Yu A, Yang Y. Atomically Dispersed Metal Catalysts for Oxygen Reduction Reaction: Two-Electron vs. Four-Electron Pathways [J]. *Angewandte Chemie-international Edition*, 2025, 446: 1521-3773.
- [92] Li X, Chen K, Lu X, et al. Atomically dispersed Co catalyst for electrocatalytic NO reduction to NH₃ [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 454: 140333.
- [93] Gao Y, Wang D. Atomically Dispersed Catalysts: Precise Synthesis, Structural Regulation, and Structure-Activity Relationship [J]. *CCS Chemistry*, 2024, 6(4): 833-855.
- [94] Ma X, hen S, Dang Y, et al. Coordination Equilibrium-Assisted Coprecipitation Synthesis of Atomically Dispersed 3d Metal Catalysts [J]. *ACS Appl Materials Interfaces*, 2025, 17(2): 3337-3343.
- [95] He T, Santiago A R P, Kong Y, et al. Atomically Dispersed Heteronuclear Dual-Atom Catalysts: A New Rising Star in Atomic Catalysis [J]. *Small*, 2021, 18(12): 2106091.

- [96] Peng X, Cai H, Zhou Y, et al. Studies of a Highly Active Cobalt Atomic Cluster Catalyst for Ammonia Synthesis [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022, 10(5): 1951-1960.
- [97] Yun R, Zhang B, Shi C, et al. Atomically dispersed copper catalysts for highly selective CO₂ reduction [J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2023, 10(2): 675-681.
- [98] Gan T, Wang D. Atomically dispersed materials: Ideal catalysts in atomic era [J]. Nano Research, 2023, 17(1): 18-38.
- [99] Feng Y, An W, Wang Z, et al. Electrochemical CO₂ Reduction Reaction on M@Cu(211) Bimetallic Single-Atom Surface Alloys: Mechanism, Kinetics, and Catalyst Screening [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 8(1): 210-222.
- [100] Yu Z, Xu H, Cheng D. Design of Single Atom Catalysts [J]. Advances in Physics: X, 2021, 6(1): 1905545.
- [101] Zhang Q, Guan J. Applications of single-atom catalysts [J]. Nano Research, 2021, 15(1): 38-70.
- [102] Zhang N, Ye C, Yan H, et al. Single-atom site catalysts for environmental catalysis [J]. Nano Research, 2020, 13(12): 3165-3182.
- [103] Chen Y, Sun H, Gates B C. Prototype Atomically Dispersed Supported Metal Catalysts: Iridium and Platinum [J]. Small, 2020, 17(16): 2004665.
- [104] Sui Y, Liu S, Li T, et al. Atomically dispersed Pt on specific TiO₂ facets for photocatalytic H₂ evolution [J]. Journal of Catalysis, 2017, 353: 250-255.
- [105] Jeong H, Shin S, Lee H. Heterogeneous Atomic Catalysts Overcoming the Limitations of Single-Atom Catalysts [J]. ACS Nano, 2020, 14(11): 14355-14374.
- [106] Xu X, Guan J. Spin effect in dual-atom catalysts for electrocatalysis [J]. Chemical Science, 2024, 15(36): 14585-14607.
- [107] Pu T, Ding J, Zhang F, et al. Dual Atom Catalysts for Energy and Environmental Applications [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2023, 62(40): e202305964.

- [108] Li H, Wen Y, Jiang M, et al. Understanding of Neighboring Fe-N₄-C and Co-N₄-C Dual Active Centers for Oxygen Reduction Reaction [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(22): 2011289.
- [109] Zhen Z, Li A, Xiao T, et al. CuPt dual-atom synergistic catalyst boost carbon-oxygen bonds hydrogenation [J]. *Journal of Catalysis*, 2025, 445: 116047.
- [110] Wang J, Zhao C X, Liu J-N, et al. Dual-atom catalysts for oxygen electrocatalysis [J]. *Nano Energy*, 2022, 104: 107927.
- [111] Pan H R, Tang T, Hu J S. Well-defined heteronuclear bimetallic atomic clusters: Emerging electrocatalysts [J]. *Fundamental Research*, 2021, 1(4): 461-465.
- [112] Jing W, Shen H, Qin R, et al. Surface and Interface Coordination Chemistry Learned from Model Heterogeneous Metal Nanocatalysts: From Atomically Dispersed Catalysts to Atomically Precise Clusters [J]. *Chemical Reviews*, 2022, 123(9): 5948-6002.
- [113] Ren Z, Yang Y, Wang S, et al. Pt atomic clusters catalysts with local charge transfer towards selective oxidation of furfural [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 295: 120290.
- [114] Guo Y, Wang C, Xiao Y, et al. Stabilizing Fe single atom catalysts by implanting Cr atomic clusters to boost oxygen reduction reaction [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2024, 344: 123679.
- [115] Zhang Y, Feng J, Shang Z, et al. Synergistic effects of metal single atoms and clusters on graphene-supported electrocatalysts: Insights into the mechanism of oxygen reduction reaction [J]. *Carbon*, 2025, 233: 119830.
- [116] Zhao Z, Chen Y, Liu Y, et al. Atomic catalyst supported on oxygen defective MXenes for synergetic electrocatalytic nitrate reduction to ammonia: A first principles study [J]. *Applied Surface Science*, 2023, 614: 156077.
- [117] Wu Y, Chen M, Liu D, et al. Modulating the synergy of Pt single atoms and quantum dots on NiFe LDH for efficient and robust hydrogen evolution [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2025, 215: 111-120.

- [118] Perdikaki A, Galeou A, Pilatos G, et al. Ag and Cu Monometallic and Ag/Cu Bimetallic Nanoparticle-Graphene Composites with Enhanced Antibacterial Performance [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(41): 27498-27510.
- [119] Ren S, Yu Q, Yu X, et al. Graphene-supported metal single-atom catalysts: a concise review [J]. Science China Materials, 2020, 63(6): 903-920.
- [120] Lv S, Pei M, Liu Y, et al. An isolation strategy to anchor atomic Ni or Co cocatalysts on TiO₂(A) for photocatalytic hydrogen production [J]. Nano Research, 2022, 15(7): 5848-5856.
- [121] Gusmão R, Veselý M, Sofer Z. Recent Developments on the Single Atom Supported at 2D Materials Beyond Graphene as Catalysts [J]. ACS Catalysis, 2020, 10(16): 9634-9648.
- [122] Qi R, Zhu B, Han Z, et al. High-Throughput Screening of Stable Single-Atom Catalysts in CO₂ Reduction Reactions [J]. ACS Catalysis, 2022, 12(14): 8269-8278.
- [123] Xie Z, Xu S, Li L, et al. Well-defined diatomic catalysis for photosynthesis of C₂H₄ from CO₂ [J]. Nature Communications, 2024, 15(1): 2422.
- [124] Zhao S, Choi Y, Saqlain S, et al. Single platinum atoms on TiO₂ photocatalysts for acetaldehyde oxidation under visible-light irradiation [J]. Applied Surface Science, 2024, 656: 159593.
- [125] Bi H, Zhang L, Wang Z, et al. Identification of active sites available for hydrogen evolution of Single-Atom Ni¹/TiO₂ catalysts [J]. Applied Surface Science, 2022, 579: 152139.
- [126] Terholsen H, Huerta Zeron H D, Möller C, et al. Photocatalytic CO₂ Reduction Using CO₂ Binding Enzymes [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2024, 63(16): 1477-9234.
- [127] Tan X, Sun X, Han B. Ionic liquid-based electrolytes for CO₂ electroreduction and CO₂ electroorganic transformation [J]. National Science Review, 2022, 9(4): nwab022.

- [128] Lin W, Stocker K M, Schatz G C. Mechanisms of Hydrogen-Assisted CO₂ Reduction on Nickel [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(13): 4663-4666.
- [129] Lin Z, Zhang J, Xiong Z, et al. Enhanced photocatalytic CO₂ reduction in a twin reactor by separating triphase CO₂ reduction and water oxidation reactions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 507: 160734.
- [130] Li D, Kassymova M, Cai X, et al. Photocatalytic CO₂ reduction over metal-organic framework-based materials [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2020, 412: 213262.
- [131] Li L, Huang Y, Li Y. Carbonaceous materials for electrochemical CO₂ reduction [J]. *EnergyChem*, 2020, 2(1): 100024.
- [132] Yan L, Dong G, Huang X, et al. Unraveling oxygen vacancy changes of WO₃ photoanodes for promoting oxygen evolution reaction [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2024, 345: 123682.
- [133] Li Z, Bai W, Liu D, et al. Preloaded oxygen vacancy conditioning Ni/TiO₂ to enhance photocatalytic CO₂ reduction [J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 330: 125250.
- [134] Zhu K, Shi F, Zhu X, et al. The roles of oxygen vacancies in electrocatalytic oxygen evolution reaction [J]. *Nano Energy*, 2020, 73: 104761.
- [135] Liu Q, Lai L, Li Z, et al. Controllable Synthesis of MIL-101(Cr)@TiO₂ Core-Shell Nanocomposites for Enhanced Photocatalytic Activity [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2023, 6(13): 11764-11771.
- [136] Lu S, Yang S, Hu X, et al. Fabrication of TiO₂ nanoflowers with bronze (TiO₂(B))/anatase heterophase junctions for efficient photocatalytic hydrogen production [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(45): 24398-24406.
- [137] Song Y, Wang H, Xiong J, et al. Photocatalytic hydrogen evolution over monolayer H_{1.07}Ti_{1.73}O₄·H₂O nanosheets: Roles of metal defects and greatly enhanced performances [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 221: 473-481.

- [138] Zhang Y, Dou L, Zhang S, et al. Boosted photocatalytic degradation performance of TiO₂ with enriched oxygen vacancies [J]. *Materials Research Bulletin*, 2025, 183: 113194.
- [139] Xu X, Guo Y, Liang Z, et al. Remarkable charge separation and photocatalytic efficiency enhancement through TiO₂(B)/anatase heterophase junctions of TiO₂ nanobelts [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(50): 27311-27318.
- [140] Zeng X, Sun X, Yu Y, et al. Photocatalytic degradation of flumequine with B/N codoped TiO₂ catalyst: Kinetics, main active species, intermediates and pathways [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 378: 122226.
- [141] Qi K, Liu S y, Qiu M. Photocatalytic performance of TiO₂ nanocrystals with/without oxygen defects [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2018, 39(4): 867-875.
- [142] Abdullah S A, Sahdan M Z, Nayan N, et al. Neutron beam interaction with rutile TiO₂ single crystal(111): Raman and XPS study on Ti³⁺ oxygen vacancy formation [J]. *Materials Letters*, 2020, 263: 127143.
- [143] Tian Z, Cui H, Zhu G, et al. Hydrogen plasma reduced black TiO₂B nanowires for enhanced photoelectrochemical water-splitting [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 325: 697-705.
- [144] Kornienko N. Adaptive framework CO₂ catalysis [J]. *Chem*, 2021, 7(10): 2554-2555.
- [145] Wang J, Sun K, Wang D, et al. Precise Regulation of the Coordination Environment of Single Co(II) Sites in a Metal-Organic Framework for Boosting CO₂ Photoreduction [J]. *ACS Catalysis*, 2023, 13(13): 8760-8769.
- [146] Birla P N, Arbuj S, Shinde M D, et al. Electroless Ni plated nanostructured TiO₂ as a photocatalyst for solar hydrogen production [J]. *RSC Advances*, 2023, 13(29): 20068-20080.
- [147] Shi W, Zhang R, Wang J C, et al. One-pot hydrothermal preparation of Ni and I co-doped brookite-anatase TiO₂ nanoparticles with remarkably enhanced photoreduction activity of CO₂ to CH₄ [J]. *Journal of Catalysis*, 2024, 429: 115235.

- [148] Ye J, He J, Wang S, et al. Nickel-loaded black TiO₂ with inverse opal structure for photocatalytic reduction of CO₂ under visible light [J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 220: 8-15.
- [149] Wang R, Lai L, Wang L, et al. TiO₂ nanorod arrays modified by NiFe-layered double hydroxide nanosheets for boosting photoelectrochemical water splitting [J]. *Journal of Materials Science*, 2024, 59(45): 21014-21026.
- [150] Li C, Zong L, Li Q, et al. Photocatalytic Oxidation of Propylene on Pd-Loaded Anatase TiO₂ Nanotubes Under Visible Light Irradiation [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2016, 11(1): 271.
- [151] Liu Y, Liu X, Liu X, et al. TiO₂ nanoparticle-supported Ni catalyst for the dehydrogenation of hydrazine hydrate [J]. *Chemosphere*, 2023, 313: 137608.
- [152] Lv T, Zhao J, Chen M, et al. Boosted Visible-Light Photodegradation of Methylene Blue by V and Co Co-Doped TiO₂ [J]. *Materials*, 2018, 11(10): 1946.
- [153] Lv Y, Cai G, Zhang X, et al. Microstructural characterization and in vitro biological performances of Ag, Zn co-incorporated TiO₂ coating [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(18): 29160-29172.
- [154] Yang P, Liu Q, Yu F, et al. Cobalt substituted polyoxophosphomolybdate modified TiO₂ for boosted photoelectrocatalytic water oxidation [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 854: 157232.
- [155] Chang K, Zhang H, Cheng M-j, et al. Application of Ceria in CO₂ Conversion Catalysis [J]. *ACS Catalysis*, 2019, 10(1): 613-631.
- [156] Huang K, Li R, Qi H, et al. Regulating Adsorption of Intermediates via the Sulfur Modulating Dual-Atomic Sites for Boosting CO₂RR [J]. *ACS Catalysis*, 2024, 14(11): 8889-8898.
- [157] Chen J, Ahasan M R, Oh J-S, et al. Highly efficient CO₂ electrochemical reduction on dual metal (Co-Ni)-nitrogen sites [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2024, 12(8): 4601-4609.

- [158] Zhang P, Cao J, Wu Q, et al. Crystal plane engineering-tailored Co-Ni bimetallic sites in CoNiO₂ to achieve efficient photocatalytic CO₂ reduction [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2025, 705: 135573.
- [159] Shao S, Yang F, Kan Z, et al. Two-dimensional QDs-Co-CuS_{1-x}/Ti₃C₂/TiO₂ heterojunction with synergistic unsaturated bimetal sites and sulfur vacancies for highly selective photocatalytic CO₂ reduction [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2025, 682: 104-114.
- [160] Lu Y, Deng H, Pan T, et al. Interaction between noble metals (Pt, Pd, Rh, Ir, Ag) and defect-enriched TiO₂ and its application in toluene and propene catalytic oxidation [J]. *Applied Surface Science*, 2022, 606: 154834.
- [161] Shi Y, Ma X L, Gao J S, et al. A comparative study on the activity and adsorption of bimetallic MOF-derived Me-Cu/TiO₂ (Me=Fe, Co, Ni) for low-temperature selective catalytic reduction of NO by CO [J]. *Surfaces and Interfaces*, 2024, 53: 105030.
- [162] Díaz L, Rodríguez V D, González-Rodríguez M, et al. M/TiO₂ (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.
- [163] Conte F, Villa A, Prati L, et al. Effect of Metal Cocatalysts and Operating Conditions on the Product Distribution and the Productivity of the CO₂ Photoreduction [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61(8): 2963-2972.

攻读硕士学位期间的科研成果

- [1] **Wang, R.**; Lai, L. J.; Wang, L. P.; Hu, J. Y.; Younas, W. and Liu, Q. TiO₂ Nanorod Arrays Modified by NiFe Layered Double Hydroxide Nanosheets for Boosting Photoelectrochemical Water Splitting. *Journal of Materials Science*. **2024**,59: 21014–21026.
- [2] Wang, L. P.; **Wang, R.**; Lai, L. J.; Younas, W.; Mao, G. B.; Zhang, L. and Liu, Q. Defective TiO₂ composite photoanodes with surface-modified Prussian blue for efficient photoelectrochemical water splitting. *Catalysis Science & Technology* **2024**, 14 (20): 5918-5924.
- [3] Wang, L. P.; Zheng, M. J.; Lai, L. J.; **Wang, R.**; Qian, T. T.; Zhang, L.; Younas, W.; Mao, G. B.; and Liu, Q., Immobilization of Prussian Blue Nanoparticles Onto Au-Modified ZnIn₂S₄ Photoanode for Efficient Photoelectrochemical Water Splitting. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2024**, 27 (15): e202400007.
- [4] 胡继月、来龙杰、**汪瑞**、王立鹏、刘琪. 钛阳极氧化膜复合FeOOH光电及半导体特性研究[J].材料保护,2024,57(01): 65-72+110.
- [5] 胡继月、刘琪、来龙杰、王立鹏、**汪瑞**. 二步阳极氧化法制备TiO₂纳米管阵列复合MoS₂的光电化学性能研究[J].表面技术,2024,53(22): 210-219.

致谢

“哀吾生之须臾，羡长江之无穷”，我的硕士求学生涯如白驹过隙，即将画上句点。然科研之路漫漫，恰似长江奔涌，永不停歇。回首这段时光，往昔的点点滴滴如潮水般涌来，心中满是感慨与感激。这段求学生涯，不仅是我在学术领域的一次深耕，更是我人生成长的重要历程，它让我在知识的海洋中不断探索，也塑造了更加成熟的自己。

首先，我要向我的导师刘琪教授致以最崇高的敬意与最诚挚的感谢。刘老师渊博的学识、精益求精的工作作风以及平易近人的人格魅力都深深影响着我，从课题的选择到实验的设计，从数据的分析到论文的撰写，都凝聚着刘老师的心血。她不仅教会我如何做科研，更教会我如何做人。她是我学术道路上的引路人，更是我人生的楷模。以及感谢冒国兵老师在我研究生期间的指导和帮助。

在科研这条路上，我有幸得到了师兄来龙杰博士生、胡继月师兄的无私帮助。他们丰富的经验与独到的见解，让我少走了许多弯路，在科研道路上更加坚定自信地前行。还有同门王立鹏，三年的同窗时光里，我们相互学习，共同进步。他总能敏锐地指出我的不足，帮助我不断完善自我，这段共同成长的经历弥足珍贵。唐家丽、纵甜甜师妹，黄健勇、陈贵龙、魏正亚师弟，感谢你们在实验与生活中的陪伴与帮助。那些一起在实验室挑灯夜战的日子，一起分享成功喜悦的瞬间，都将成为我记忆中最璀璨的星辰。

“父母之爱子则为之计深远”，感谢我的父母和我的弟弟用默默的支持为我注入前行的动力。你们的温暖关怀，是我无论走到哪里都割舍不断的牵挂，也是我面对困难时最强大的精神支柱。感谢我的未婚夫汪伟，谢谢你的理解与包容，让我能够心无旁骛地投入学习；谢谢你的陪伴与支持，让我在科研路上不再孤单，你的爱，是我前进道路上最温暖的慰藉。

最后感谢所有论文评审和答辩老师！

汪瑞

2025 年 5 月

安徽工程大学

尚德敏学 唯实惟新

