

分类号：O611

单位代码：10363

密 级：公开

学 号：220620109

题 目 金红石二氧化钛表面电子陷阱调控及其光解水制
氢性能研究

题 目 Study on the regulation of electron trap on Rutile
Titanium Dioxide Surface and Its Photocatalytic
Performance for Water Splitting

学生姓名： 陶 鑫

指导教师： 杨仁春（教授）

专 业： 化 学

研究方向： 洁净能源材料及光电转化化学

论文答辩日期： 2025 年 5 月

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：

陶鑫

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：

陶鑫

指导教师签名：

柯仁春

日期：2025 年 5 月 10 日

日期：2025 年 5 月 10 日

金红石二氧化钛表面电子陷阱调控 及其光解水制氢性能研究

摘 要

当前,全球能源架构正朝着清洁能源快速变革,光解水制氢技术因能把太阳能直接转化为洁净、高效的氢能,在缓解能源紧缺与改善生态环境层面,占据了关键地位。二氧化钛因其优异的化学稳定性、高效的催化性能、低廉的价格以及绿色环保的特点,在光解水制氢领域展现出极大的应用前景。二氧化钛有锐钛矿、金红石、板钛矿三种类型,其中锐钛矿具有浅电子陷阱,被捕获的电子仍具有强还原性。而金红石二氧化钛具有深电子陷阱,易捕获电子使其失去还原能力,限制了光解水制氢性能。然而,相对于锐钛矿二氧化钛,金红石二氧化钛在带隙(直接带隙)和禁带宽度(狭窄)上更有优势,故金红石二氧化钛具有潜在的发展优势。本文将借助等离子和电子牵引作用设计构筑高性能金红石二氧化钛光解水催化剂。

(1)等离子激元金属/金红石二氧化钛的构筑及其光解水制氢性能研究。为了激发等离子作用,首先设计制备金红石二氧化钛纳米棒,随后在其表面引入 Au、Ag、Cu 等金属纳米颗粒。研究发现, Au、Ag、Cu 金属纳米颗粒与纳米棒间的等离子体共振效应均能够显著增强金红石二氧化钛对光的吸收能力,拓宽其可见光响应范围,同时加速光生载流子的分离过程,降低电子-空穴复合效率,从而有效提高光催化性能。其中, Au 纳米颗粒的引入表现出最为显著的效果,其光解水性能达到 $13.22 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 相对参比催化剂,性能提高 33 倍; Cu 纳米颗粒的促进作用次之,性能为 $7.83 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 相对参比催化剂,性能提高 20 倍。显然,相对于贵金属 Au, Cu 则具有明显的价格优势。

(2) Cu-B/金红石二氧化钛纳米棒的设计制备及其光解水性能研究。为了提升光吸收并抑制电子陷阱,设计构筑了 Cu-B/金红石二氧

化钛纳米棒。研究表明，Cu 的引入产生了等离子效应，增强了光的吸收；引入的 B 在一定程度上充当电子捕集中心和活性中心，增强了自由电子的寿命。Cu 的等离子体效应和 B 的电子捕集中心的协同作用持续促进光生载流子的分离与传输，显著提升了光催化性能。所制备的样品获得的最佳产氢性能为 $9.59 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ，相对参比催化剂，性能提高 24 倍。

(3) Ga-Cu/金红石二氧化钛纳米棒的设计制备及其光解水性能研究。为了抑制金红石二氧化钛的深电子陷阱和长寿命空穴，设计构筑了 Ga-Cu/金红石二氧化钛纳米棒。实验和理论模拟表明，Ga 作为电子捕获中心，可以转移电子陷阱中的电子，而 Cu 作为等离子体中心，可以向导带提供热电子并刺激热电子与空穴复合。Ga 和 Cu 的协同作用增强了电子活性，提高了电荷转移效率，从而显著提高了光催化活性。该催化剂的光催化析氢速率可达 $10.33 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ，相对参比催化剂，性能提高 26 倍。

关键词：金红石二氧化钛，电子陷阱，电子捕获，等离子效应，光解水制氢

REGULATION OF ELECTRON TRAP ON RUTILE TITANIUM DIOXIDE AND ITS PHOTOCATALYTIC PERFORMANCE FOR WATER SPLITTING

ABSTRACT

At present, the global energy structure is rapidly transforming towards clean energy. Photoelectrochemical water splitting, a sustainable technology capable of converting solar energy into clean hydrogen fuel with high efficiency, serves as a critical solution to mitigate global energy crises and promote environmental restoration. Titanium dioxide, valued for its robust chemical stability, superior catalytic efficacy, cost-efficiency, and environmentally friendly characteristics, shows great application prospects in the field of photoelectrochemical water splitting. Titanium dioxide has three types: anatase, rutile, and brookite. Among them, anatase titanium dioxide has shallow electron traps, and the captured electrons still have strong reducing ability. However, rutile titanium dioxide has deep electron traps, which easily capture electrons and make them lose their reducing ability, thus limiting the performance of photoelectrochemical water splitting. However, compared with anatase titanium dioxide, rutile titanium dioxide has advantages in band gap (direct band gap) and band gap width (narrow), so rutile titanium dioxide has potential development advantages. This paper will design and construct high-performance rutile titanium dioxide photoelectrochemical water splitting catalysts by leveraging plasma and electron traction effects.

(1) Construction of plasma resonance metal/rutile titanium dioxide and study on its photoelectrochemical water splitting performance. To

stimulate the plasma effect, rutile titanium dioxide nanorods were first designed and prepared, and then Au, Ag, Cu and other metal nanoparticles were introduced on their surface. The research found that the plasma resonance effect between Au, Ag, Cu metal nanoparticles and nanorods can significantly enhance the light absorption ability of rutile titanium dioxide, extend its visible light response range, and accelerate the separation process of photogenerated carriers, reducing the electron-hole recombination efficiency, thereby effectively improving the photocatalytic performance. Among them, the introduction of Au nanoparticles showed the most significant effect, with a photoelectrochemical water splitting performance of $13.3 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, compared with the reference catalyst, the performance is improved by 33 times; the promotion effect of Cu nanoparticles was second, with a performance of $7.83 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, compared with the reference catalyst, the performance is improved by 20 times. Clearly, compared with the precious metal Au, Cu has a significant price advantage.

(2) Design and preparation of Cu-B/rutile titanium dioxide nanorods and study on their photoelectrochemical water splitting performance. To enhance light absorption and suppress electron traps, Cu-B/rutile titanium dioxide nanorods were designed and constructed. The research shows that the introduction of Cu generates a plasma effect, enhancing light absorption; the introduced B acts as an electron-capturing center and active center to a certain extent, increasing the lifetime of free electrons. The synergistic effect of plasma effect and electron-capturing center continuously promotes the separation and transfer of photogenerated carriers, significantly improving the photocatalytic performance. The photocatalytic hydrogen evolution rate of this catalyst can reach $9.59 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, compared with the reference catalyst, the performance is improved by 24 times.

(3) Design and preparation of Ga-Cu/rutile titanium dioxide nanorods

and study on their photoelectrochemical water splitting performance. To suppress the deep electron traps and long holes of rutile titanium dioxide, Ga-Cu/rutile titanium dioxide nanorods were designed and constructed. Experiments and theoretical simulations show that Ga, as an electron-capturing center, can transfer electrons from the electron traps, while Cu, as a plasma center, can provide hot electrons to the conduction band and stimulate the recombination of hot electrons and holes. The synergistic effect of Ga and Cu suppresses the deep electron traps and long holes of rutile titanium dioxide, improves the charge transfer efficiency, and significantly enhances the photocatalytic activity. The photocatalytic hydrogen evolution rate of this catalyst can reach $10.33 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, compared with the reference catalyst, the performance is improved by 26 times.

Xin Tao (Chemistry)

Supervised by professor Renchun Yang

KEY WORDS: rutile titanium dioxide, electron trap, electron capturing, plasma effect, photocatalytic hydrogen production

目 录

摘 要.....	I
目 录.....	VI
第 1 章 绪 论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 半导体光催化剂及其光解水反应机理.....	1
1.2.1 半导体光催化原理基础.....	1
1.2.2 光解水反应的具体过程与影响因素.....	2
1.3 光解水制氢研究概况.....	3
1.3.1 非二氧化钛基光解水制氢研究概况.....	3
1.3.2 二氧化钛基光解水制氢研究概况.....	4
1.3.3 二氧化钛优势分析.....	5
1.4 金红石二氧化钛光解水制氢研究概况.....	6
1.4.2 金红石二氧化钛纳米材料概述.....	6
1.4.3 金红石二氧化钛光解水制氢性能改性.....	7
1.5 本研究的设想.....	12
第 2 章 等离子激元金属/金红石二氧化钛的构筑及其光解水制氢性能研究.....	13
2.1 引言.....	13
2.2 实验部分.....	14
2.2.1 实验材料.....	14
2.2.2 实验仪器.....	14
2.2.3 催化剂的制备.....	14
2.2.4 表征方法.....	15
2.2.5 光催化产氢测试.....	15
2.2.6 理论计算.....	16
2.3 结果与讨论.....	16
2.3.1 样品结构分析.....	16

2.3.2 样品性能分析	19
2.3.3 样品机理分析	20
2.4 结论	24
第 3 章 Cu-B/金红石二氧化钛纳米棒的设计制备及其光解水性能研究	25
3.1 引言	25
3.2 实验部分	26
3.2.1 实验材料	26
3.2.2 实验仪器	26
3.2.3 催化剂的制备	26
3.2.4 表征方法	27
3.2.5 光催化产氢测试	27
3.2.6 理论计算	27
3.3 结果与讨论	27
3.3.1 样品结构分析	27
3.3.2 样品性能分析	29
3.3.3 样品机理分析	30
3.4 结论	36
第 4 章 Ga-Cu/金红石二氧化钛纳米棒的设计制备及其光解水性能研究	38
4.1 引言	38
4.2 实验部分	39
4.2.1 实验材料	39
4.2.2 实验仪器	39
4.2.3 催化剂的制备	39
4.2.4 表征方法	39
4.2.5 光催化产氢测试	39
4.2.6 理论计算	40
4.3 结果与讨论	40
4.3.1 样品结构分析	40
4.3.2 样品性能分析	42

4.3.3 样品机理分析	42
4.4 结论	49
第 5 章 结论.....	51
参考文献.....	52
攻读学位期间发表的学术论文、专利以及获奖.....	63
致谢.....	64

第1章 绪论

1.1 引言

伴随社会文明的深度变革，全球能源需求正经历持续刚性扩张。煤炭、石油和天然气等传统化石能源，至今仍是支撑人类生产生活的主体能源形态^[1-3]。然而，这些不可再生能源的储量在持续大规模开采下日益减少。与此同时，化石能源的大量使用带来了一系列严峻的环境问题^[4-6]。

面对能源需求的持续扩张，零碳可再生能源的规模化应用成为破局关键。光催化水分解技术通过太阳能驱动水裂解反应，将水分解为氢气和氧气，氢气燃烧产物仅为水，实现了零排放，且能量密度高，为解决能源危机和环境问题提供了新的希望^[7-8]。在众多用于光解水制氢的材料中，半导体光催化剂凭借其独特的光电性能脱颖而出，成为科研人员深入研究的热点对象^[9-10]。

1.2 半导体光催化剂及其光解水反应机理

1.2.1 半导体光催化原理基础

在材料科学领域，半导体材料因独特的能带结构，在功能材料体系中居于核心地位。半导体能带体系由价带(Valence Band, VB)和导带(Conduction Band, CB)构成双能级结构：其中价带作为低能态遵循泡利不相容原理呈全电子占据态，而导带作为高能态在基态条件下保持空带特性。两能级间存在禁带(Energy Gap, Eg)，其宽度值直接调控半导体的载流子迁移率与光响应行为^[11-12]。

当半导体材料受到能量大于其禁带宽度(Eg)的光子辐照时，价带上的电子吸收光子能量，光子能量超越半导体材料带隙，即 $h\nu \geq E_g$ (h 为普朗克常量， ν 为光子频率)，光激发促使价带顶电子发生跨带跃迁，注入导带底形成自由电子。这一过程同步在价带区留下正电荷空穴，共同构成光生载流子^[13-14]。光生载流子具有较高的活性，能够参与氧化还原反应，其氧化还原能力与半导体的能级结构密切相关。

1.2.2 光解水反应的具体过程与影响因素

半导体光催化剂是光解水反应的核心材料。当半导体光催化剂吸收特定波长的光时，光子的能量被半导体吸收。若光子能量大于半导体的禁带宽度，价带上的电子就会吸收光子能量，发生能级跃迁，从价带跃迁至导带，从而在价带留下空穴，产生光生电子-空穴对。这个过程遵循量子力学原理，光子的能量与波长成反比，只有波长满足一定条件的光才能激发电子跃迁。当光生载流子成功迁移至半导体表面后，便会发生氧化还原反应。光生电子具有还原性，会与水中的氢离子(H^+)发生反应，其反应过程遵循电化学原理，通过 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\uparrow$ 的反应式，将氢离子还原为氢气；光生空穴具有氧化性，与水发生反应 $2\text{H}_2\text{O} + 4\text{h}^+ \rightarrow \text{O}_2\uparrow + 4\text{H}^+$ ，将水氧化为氧气(图 1-1)。在这个阶段，半导体表面的活性位点数量、活性以及表面的化学反应动力学过程都会影响氢气和氧气的生成速率^[15-17]。在光解水反应过程中，多个因素会对其效率产生显著影响：

(1)半导体的能带结构：半导体的能带结构在光解水反应中起着决定性作用。半导体的能带配置直接决定光响应范围：仅当光子能量匹配材料带隙时，才能触发高效的光生电荷分离。而能带位置的精准调控，同步决定了电荷对的氧化还原驱动力。同时，能带结构还决定了光生载流子的氧化还原能力。为实现高效水分解，导带最低能级(CBM)需低于 H^+/H_2 的还原电势(0 V vs. SHE)，而价带最高能级(VBM)须高于 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 的氧化电势(1.23 V vs. SHE)，以此满足析氢与析氧反应的热力学需求。只有这样，光生载流子才具备足够的能量驱动力，顺利驱动水分解反应的进行^[18-20]。

(2)光生载流子的复合几率：光生载流子的复合几率是影响光催化效率的核心因素。在光生载流子迁移和参与反应的过程中，电子和空穴可能会在半导体内部或表面相遇并发生复合，复合过程会以辐射或非辐射的方式释放能量，导致光生载流子无法参与水分解反应，从而降低光催化效率。为了减少复合，需要提高载流子的迁移速率和分离效率。这可以通过优化半导体材料的晶体质量、减少内部缺陷，以及引入合适的掺杂或构建异质结构等方式来实现，利用这些手段来调控载流子的传输路径和寿命^[21-22]。

(3)半导体的表面性质：半导体的表面性质，如表面态、表面缺陷等，会对光生载流子与反应物分子的相互作用产生影响，进而影响反应速率。表面态是指半导体表面存在的一些特殊的电子状态，这些状态可能会捕获光生载流子，改变载

流子的迁移和反应活性。表面缺陷则可能成为载流子的复合中心，或者影响反应物分子在表面的吸附和反应。例如，适量的表面缺陷可以增加表面活性位点，促进反应物分子的吸附，但过多的缺陷则会导致载流子复合加剧。此外，表面的粗糙度、化学组成等也会影响光解水反应^[23-24]。

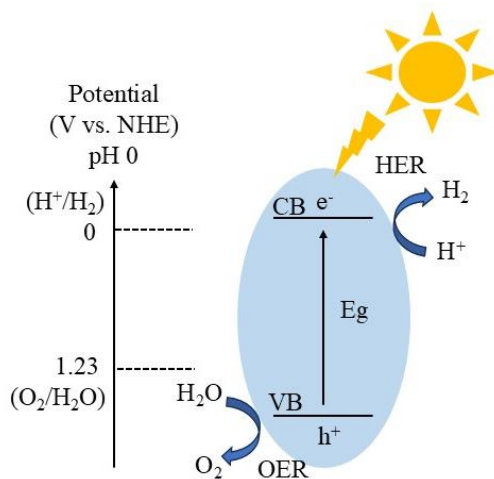


图 1-1 半导体催化剂光解水的催化机理图

Figure1-1 Fundamental principle of semiconductor-based photocatalytic water splitting

1.3 光解水制氢研究概况

1.3.1 非二氧化钛基光解水制氢研究概况

在光催化水分解制氢这一极具前景的研究领域中，非二氧化钛基半导体材料展现出多样化的发展趋势。氧化锌(ZnO)作为较早被研究的候选材料之一，凭借其稳定的晶体结构和优异的电子传输性能，表现出较高的电子迁移率^[25-26]。前期研究表明，通过精确调控晶体结构和表面修饰工艺，ZnO 能够在光激发条件下产生参与水分解反应的关键活性物质——电子-空穴对。然而，ZnO 在实际应用中面临一个显著的技术瓶颈，即其光生载流子复合速率过高。这一现象导致大量光生载流子在参与水分解反应前即发生复合，严重制约了 ZnO 在光催化水分解制氢过程中的性能表现^[27-28]。为解决这一技术难题，研究人员致力于探索创新性解决方案，其中异质结构建策略备受关注。例如，Xue 等人^[29]将 ZnO 与具有优异导电性能的石墨烯进行复合，利用石墨烯的高效电子传输特性促进光生载流子的有效分离，从而在一定程度上提升了光催化水分解的氢气生成速率。尽管采用这些优化策略，整体产氢效率与理论预期值仍存在显著差距。

硫化镉(CdS)作为另一类备受关注的非二氧化钛基光催化材料,从能带结构理论分析,其具有理想的带隙宽度,能够有效吸收可见光区域的光子能量,为光催化水分解制氢提供了有利条件^[30-31]。Jie 等人^[32]通过精确调控 CdS 的形貌结构,成功制备出纳米棒、量子点等特殊纳米结构。这些独特的纳米结构不仅增强了 CdS 的光吸收能力,还通过优化光散射路径显著提升了其光催化活性。然而, CdS 在实际应用中暴露出两个主要技术缺陷:首先,其存在显著的光腐蚀现象,在光照和水环境共同作用下, CdS 的晶体结构易发生降解,导致其稳定性较差,难以维持长期高效的光催化性能;其次, CdS 具有潜在的环境毒性,这一特性严重限制了其规模化应用^[33-34]。在实际操作过程中,需要采取严格的防护措施,这不仅增加了应用成本,也带来了安全隐患,使得 CdS 在工业化应用进程中面临诸多挑战。

石墨相氮化碳(g-C₃N₄)作为独特的非金属光催化材料,其层间共轭的类石墨结构赋予理想的可见光响应带隙,使其成为近年光催化领域的重要研究对象。其制备工艺相对简单,通过热聚合反应即可获得,且原料成本较低,这为其规模化应用提供了潜在优势。在光催化水分解制氢研究中, g-C₃N₄能够有效吸收部分可见光,并在光激发条件下产生光生载流子,这些载流子可参与水的氧化还原反应,从而促进光催化水分解制氢过程^[35-37]。然而, g-C₃N₄存在一个关键性能缺陷,即其本征电导率较低,这导致光生载流子在材料内部的迁移过程受阻,严重制约了其光催化水分解制氢效率,实际产氢效率远低于理论预测值。为改善这一状况, Wang 等人^[38]采用元素掺杂、半导体复合等改性策略,并取得了一定的研究进展。但值得注意的是,目前 g-C₃N₄距离实现工业化应用仍存在诸多技术瓶颈需要突破。

1.3.2 二氧化钛基光解水制氢研究概况

1972 年 Fujishima 和 Honda 首次发现 TiO₂光催化分解水现象(Honda-Fujishima 效应),这一突破为光催化产氢研究奠定基础,使二氧化钛基材料至今仍是该领域的核心研究对象^[39]。该效应揭示了二氧化钛光电化学电池在光照条件下能够实现水的氧化还原反应,分解生成氢气和氧气的过程。这一发现奠定了二氧化钛作为光催化材料的核心地位^[40-41]。二氧化钛之所以被广泛研究,主要归因于其多方面的优异特性:首先,二氧化钛具有极高的化学稳定性,即使在强酸、强碱或高温等苛刻的反应条件下,仍能保持其晶体结构和化学性质的稳定;其次,

二氧化钛是一种环境友好型材料,无毒且生物相容性良好,不会对生态环境和人体健康造成危害;此外,二氧化钛原料来源广泛,制备成本较低,为其大规模工业化应用提供了经济可行性。在制备方法上,水热法因能精准调控合成条件,成为制备二氧化钛纳米管、纳米线等一维结构的重要手段。这些高比表面积的纳米结构,可显著增强材料对光子的捕获能力,提高了光能利用率,同时也为光生载流子的分离提供了更多的活性位点,有效降低了电子-空穴对的复合概率^[42-45]。另一方面,溶胶-凝胶法因其能够制备高纯度、粒径分布均匀的二氧化钛纳米颗粒而被广泛应用,该方法通过对前驱体溶液的控制,可实现二氧化钛晶体结构、粒径大小及表面性质的精确调控,从而优化其光催化性能^[46-47]。然而,二氧化钛作为光催化剂仍存在一些固有缺陷:其宽带隙($\sim 3.2\text{ eV}$)导致光吸收主要局限于紫外光区(仅占太阳光谱的4%左右),严重限制了太阳能的利用效率;此外,较高的光生载流子复合率也制约了其光催化性能的进一步提升^[48-50]。针对这些问题,研究人员开展了系统的改性研究。例如,Xu等人^[51]通过在 TiO_2 表面沉积微量贵金属Pt,Pt的表面等离子共振效应,通过电子捕获位点的构建,有效促进光生载流子的分离与定向迁移,显著提高了光催化分解水的效率。Tao等人^[52]采用氮掺杂等离子体处理技术,成功将 TiO_2 的光响应范围拓展至可见光区,同时引入氧空位缺陷态,提高了载流子的分离效率,为提升 TiO_2 的光催化性能提供了新的思路。

1.3.3 二氧化钛优势分析

将二氧化钛与非二氧化钛基材料进行对比,二氧化钛在光解水制氢领域的优势显而易见。从稳定性角度来看二氧化钛在光解水的反应体系中,能够始终保持化学性质的稳定,不会像CdS那样因光腐蚀而导致结构破坏,从而确保了其能够长时间稳定地保持催化活性。这种稳定性对于实际应用中的连续产氢至关重要,能够保证制氢过程的持续性和高效性。

在安全性方面,二氧化钛无毒无害的特性使其脱颖而出。与具有毒性的CdS相比,二氧化钛在应用过程中无需繁琐复杂的防护措施,也不会对环境造成任何潜在的危害,极大地降低了应用过程中的安全成本和环境风险,为其大规模推广应用提供了可靠的安全保障。

从成本角度考量,二氧化钛的原材料丰富,制备工艺经过多年的研究和发展已经相对成熟,这使得大规模生产二氧化钛的成本得以有效控制,处于较低水平。

较低的成本有利于二氧化钛在光解水制氢领域的工业化推广，为实现高效、低成本的制氢目标奠定了坚实的经济基础。

不可否认，尽管目前二氧化钛在光解水效率方面仍有提升的空间，但随着科研人员对其改性研究的不断深入，以及新型制备工艺和光催化体系的不断涌现，二氧化钛的性能在持续稳步提高。综合来看二氧化钛基材料凭借其在稳定性、安全性和成本等多方面的显著优势，在光解水制氢领域展现出更为广阔的应用前景。随着技术的不断进步，二氧化钛有望成为实现高效、低成本光解水制氢的核心关键材料。未来，持续深入地研究二氧化钛基材料的改性技术，不断优化制备工艺，并积极探索与新型光催化体系和技术有机结合，将成为推动光解水制氢技术迈向实用化的重要研究方向。

1.4 金红石二氧化钛光解水制氢研究概况

1.4.2 金红石二氧化钛纳米材料概述

在光解水制氢这一前沿科研领域，二氧化钛作为关键的半导体材料，凭借良好的化学稳定性、无毒无害的特性以及相对低廉的成本，成为了众多研究者关注的焦点。二氧化钛主要以锐钛矿型、金红石型和板钛矿型这三种晶型存在，每种晶型在光解水制氢过程中都展现出独特的性能表现(图 1-2)。

锐钛矿二氧化钛具有较高的本征光催化活性，这主要归因于其晶体结构中存在较多的缺陷以及丰富的表面羟基。这些微观结构特点为光生载流子的产生与参与反应创造了有利条件^[53-55]。早期研究中，科研人员通过简单的溶胶-凝胶法制备出锐钛矿二氧化钛纳米颗粒，实验结果表明，在紫外光的照射下，这些纳米颗粒能够高效地分解水，产生氢气和氧气。然而，锐钛矿二氧化钛的禁带宽度相对较大，这使得它对可见光的吸收能力较为有限，极大地限制了其对太阳能这一清洁能源的利用效率。此外，锐钛矿二氧化钛在高温环境下稳定性欠佳，容易发生晶型转变，这一缺陷严重影响了其在实际光解水制氢过程中的持续稳定应用^[56-58]。

板钛矿二氧化钛由于其晶体结构的高度复杂性，导致光生载流子复合率居高不下，在光解水制氢方面的性能表现远不如人意^[59-60]。尽管科研人员积极尝试了各种改性手段，如元素掺杂、表面修饰以及与其他材料复合等，试图提升其性能，但截至目前，板钛矿二氧化钛在光解水制氢领域的实际应用依然极为有限。

相较之下,金红石二氧化钛纳米材料凭借其独特的物理性质在众多材料中脱颖而出。金红石二氧化钛具备直接带隙结构,这一特性使得电子在价带与导带之间的跃迁过程更为直接且高效。与间接带隙材料相比,直接带隙结构减少了电子跃迁过程中对声子的依赖,从而有效降低了能量损耗,为光生载流子的产生提供了更为优越的条件^[61-64]。在光解水制氢过程中,金红石二氧化钛能够迅速响应光照,高效地激发产生电子-空穴对,进而积极参与水的分解反应。较小的禁带宽度是金红石二氧化钛纳米材料的另一大显著优势^[65-68]。较窄的禁带宽度意味着金红石二氧化钛纳米材料在相对较低的能量激发下,就能实现电子从价带向导带的跃迁,从而产生参与光解水反应的光生载流子。这一特性使得金红石二氧化钛在光解水制氢时,对光照能量的要求相对较低,能够更充分地利用不同波长的光,尤其是在可见光区域。与一些禁带宽度较大的材料相比,金红石二氧化钛在捕获光能并将其转化为化学能方面具有更大的潜力,能够更有效地推动水分解为氢气和氧气,为提高光解水制氢的效率奠定了坚实的基础。

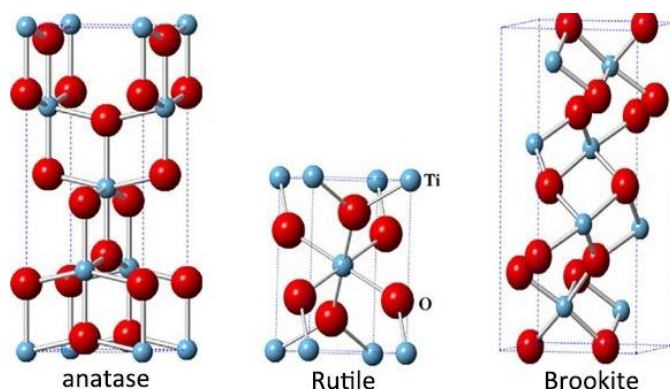


图 1-2 二氧化钛的三种不同结构

Figure1-2 Three different structures of titanium dioxide

1.4.3 金红石二氧化钛光解水制氢性能改性

在金红石二氧化钛应用于光解水制氢的前沿研究领域,为了突破现有性能瓶颈,提升制氢效率,科研人员不懈探索,发展出了一系列卓有成效的改性策略。

(1)元素掺杂

元素掺杂是一种极为关键的改性策略,它通过将异质原子引入半导体晶格,实现对材料本征特性的有效调控^[69-70]。在金红石二氧化钛的改性研究中,元素掺杂主要分为金属掺杂和非金属掺杂两大类,其核心机制在于通过引入杂质能级

或者重构能带结构,从而优化材料的光吸收性能、载流子分离效率以及表面反应活性。

金属掺杂过程中,通常会采用过渡金属离子,如 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 等,来取代 Ti^{4+} 位点,进而形成独特的缺陷结构,或者调整材料的表面能带结构。这一过程不仅能够有效延长光生载流子的寿命,还能诱导晶格发生畸变,使得表面活性位点得以更多地暴露^[71-72]。例如,Zhang 等人^[73]以 Rh 掺杂金红石型 TiO_2 为研究对象,采用波长分辨交流光电流谱(WPCS)和强度调制光电流谱(IMPS),研究了其光电化学水分解过程。发现 $\text{Rh}^{3+}/\text{Rh}^{4+}$ 存在协同二次激发,且 Rh^{4+} 还有辅助电子传输的功能,构建出了一套完整的动力学模型,突出了该材料利用太阳能长波长可见光区间的潜力。Maver 等人^[74]针对 Sn 阳离子掺杂对锐钛矿-金红石混合二氧化钛形成的影响展开研究,发现 Sn 的掺入与金红石相的形成存在紧密关联,当两相比比例达到最佳状态时,能够显著促进电荷分离,进而提升光催化效率。此外,Nguyen 等人^[75]利用第一性原理动力学模拟,分析了金红石型 $\text{TiO}_2(110)$ 界面上光生电荷载流子输运和光诱导水解离的原子尺度路径。发现场引发的电子迁移和光激发空穴转移耦合两种导致吸附水解离的机制,观察到非绝热面内晶格运动的膨胀和恢复两个阶段,为空穴诱导和场引发水解离的比率约为 1.25,为全面理解二氧化钛上的光诱导水解离奠定了基础。

非金属掺杂是采用非金属原子,如 N、S、C 等,取代 O^{2-} 位点,通过轨道杂化,例如 N 2p 与 O 2p 杂化,在价带顶形成新的能级,从而达到缩小禁带宽度的目的^[76-77]。这种能带重构不仅能够增强材料对可见光的吸收能力,还能通过增强内建电场来促进光生载流子的分离。Gao 等人^[78]采用两步水热法制备了棒状的 N 掺杂的金红石/锐钛矿薄膜。N 掺杂使金红石二氧化钛价带上移、带隙缩小,提高了可见光吸收能力,且异相结构和 N 掺杂协同作用抑制了电荷复合,提升了光阳极光电转换效率,在 AM 1.5 G 照明条件下,光电流密度可达 2.19 mA/cm^2 , 320 nm 处的 IPCE 和电荷注入效率分别为 81.4% 和 51.6%。Li 等人^[79]在 580°C 氮气气氛下,通过控制镁热还原反应合成了 B、N 共掺杂的黑色二氧化钛。所制备的核壳异质结构二氧化钛,其表面氧缺陷与 B,N 共掺杂形成的协同活性位点,在全光谱照射下,B、N 共掺杂二氧化钛的最大产氢速率达到 $18.8 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,是纯二氧化钛的 4 倍。

(2)金属沉积

金属沉积是通过物理或化学方法将金属离子还原为金属原子并在特定基体表面形成金属层的过程^[80-81]。主要方法有电镀、化学镀、物理气相沉积、化学气相沉积等。能有效捕获光生电子，减少光生载流子的复合，还能为光催化反应提供更多的活性位点，促进反应物的吸附和活化，加快反应进行，从而提高光催化效率。Liu 等人^[82]通过紫外溶液光沉积法将地壳中丰富的 3d 过渡金属(钴(Co)、镍(Ni) 和铜(Cu))沉积到纳米二氧化钛颗粒表面，制备了一系列金属表面改性的二氧化钛光催化剂。证实了金属以还原态金属(如 Cu/Cu⁰)或金属阳离子态(如 Co²⁺ 和 Ni²⁺)存在于二氧化钛表面，3d 金属表面改性的在光催化制氢方面比未改性的二氧化钛有显著提高。其中，Cu 包覆的表现最为突出，制氢速率高达 8500 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。Xiang 等人^[83]采用化学气相沉积(CVD)技术，在不同晶向的金红石二氧化钛单晶基底上成功生长出高质量的单层 MoS₂薄片。研究结果表明，MoS₂/TiO₂体系中 Ti 和 O 的结合能变化趋势高度一致，这不仅验证了界面电荷再分配在杂化系统中的重要作用，同时也表明小平面效应是优化复合体系光催化性能的有效途径。Bowker 等人^[84]通过无表面活性剂水热法在酸性条件下制备了金红石二氧化钛和 Pt 纳米粒子修饰的金红石二氧化钛。测试表明，Pt 负载和光沉积的金红石二氧化钛在甲醇重整制氢反应中，氢放出速率超过 900 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ，优于原始金红石二氧化钛催化剂。此外，Yilmaz 等人^[85]通过在二氧化钛纳米线上负载 Pd、Pt 纳米颗粒，开发出具有高活性的电/光催化体系，用于氧还原和水分解反应。该体系表现出显著的金属-载体相互作用和丰富的氧空位特征。值得注意的是，催化活性与 Pd、Pt 组成之间呈现出典型的火山型曲线关系，氢气产量高达 11.6 $\text{m mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。

(3)有机染料敏化

有机染料敏化是增强光催化性能的重要手段，通过染料分子作为桥梁，将光生电子高效注入半导体，促进电荷分离，从而优化光催化析氢反应，提升半导体与表面质子间的电荷转移效果^[86-87]。Bhogaita 等人^[88]利用黑莓、芙蓉、姜黄等天然染料提取物对二氧化钛纳米颗粒进行敏化，使其在可见光下具备光催化活性。研究表明，敏化后的二氧化钛纳米颗粒对有机化合物的降解能力显著提高，在可见光光谱下有很大潜力提升光催化效率。未敏化的二氧化钛以对姜黄染料的降解率仅有 11%，而敏化后的降解率可达为 73%。Hu 等人^[89]通过溶胶-凝胶法制备了二氧化钛粉末和二氧化钛纳米管，在合成过程中采用醌茜素(Q)与锌原卟啉(P)

双染料敏化策略,发现这种改性可同步优化材料的光吸收特性与表面化学状态,相较于单一敏化剂表现出更显著的性质调控效果,不仅对甲基橙降解最有效,对苯酚和甲基橙的光降解也表现出活性。Macyk 等人^[90]通过表面光聚合的方式,在金红石二氧化钛和锐钛矿二氧化钛混合相中选择性的连接了沙洛芬聚合物,在其表面只有锐钛矿被覆盖而金红石界面保持不变,这种方法克服了传统核壳结构系统从 LMCT 过程中吸收电子的缺点,将聚合物的光激发电子通过聚合物/锐钛矿二氧化钛异质结转移到金红石二氧化钛中,实现了高效光催化制氢。

(4)构建异质结

构建异质结是将两种或多种半导体材料结合,形成界面能带结构的技术。通过促进光生电子和空穴的分离,增强电荷迁移效率,从而提高光催化反应的活性和稳定性。Castille 等人^[91]通过典型的热解结合水热法制备了生物炭改性的二氧化钛锐钛矿-金红石相 S 型异质结光催化剂。S 型异质结的构建,其促进了光生载流子通过锐钛矿-生物炭-金红石界面的转移。内建电场、带边弯曲和库仑力协同作用,促进了氧化光生电子与还原光生空穴的复合,抑制了氧化光生空穴与还原光生电子的转移,从而使电子和空穴具有较高的氧化还原能力。该光催化剂在 6 小时内的产氢量为 $159.7 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,是纯二氧化钛($13.9 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)的 11.5 倍。Wang^[92]等人设计了氮掺杂和构建 Z 型异质结的策略,将 N-rTiO₂与 g-C₃N₄复合。通过溶胶-凝胶法和共烧法制备了 NTU-x 复合材料,研究发现 NTU-x 中 N-rTiO₂与 g-C₃N₄之间存在较强相互作用并形成异质结,在界面处出现电荷转移,形成内建电场。在 $\lambda>400\text{nm}$ 氙灯照射下,产氢率达到 $2121.7 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,是纯 g-C₃N₄的 2.57 倍。Si 等人^[93]利用原位溶解-再结晶的方法,制备了三维二氧化钛金红石/锐钛矿核壳结构的纳米阵列材料。该方法利用 NH₄⁺、S²⁻、Cl⁻等离子在纳米棒表面的吸附,溶解单晶金红石二氧化钛纳米棒,实现锐钛矿二氧化钛在金红石二氧化钛纳米棒表面的可控成核生长。制备的材料在模拟太阳光照射(AM 1.5G)下光催化产氢速率最高可达 $4 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,是 r-TiO₂的 39 倍。

(5)无机分子表面修饰

无机分子表面修饰是一种从表面性质调控入手的改性方法。利用无机分子与金红石二氧化钛表面的相互作用,对其表面进行修饰。这些表面活性剂分子就像给二氧化钛表面穿上了一层特殊的外衣,改变了其表面的物理和化学性质。Mohamed 等人^[94]通过溶胶-凝胶法,以低价 GaI 为掺杂前驱体,在低温下成功

合成了粒径小、比表面积大的镓(Ga)离子掺杂二氧化钛纳米复合材料。研究发现,即便在 750°C 的高温下, Ga 掺杂进二氧化钛基质仍能有效抑制二氧化钛从锐钛矿相转变为光催化活性低的金红石相。酸性紫 63 染料在 60 分钟内降解率达 97%, 紫外/白光下的降解速率常数分别为 1.6×10^{-1} 和 $1.4 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$, 较此前报道的 Ga-TiO₂复合材料表现出更高的降解活性。该研究为提升二氧化钛光催化性能、拓展其在环境应用领域提供了新的方法和思路。Wang 等人^[95]通过在金红石二氧化钛表面接枝磷酸盐来调节表面电子态。P=O 诱导的光生电子在二氧化钛表面的迁移速率显着增加, 更有利于产氢反应。同时, 形成了更负的带位也有利于 H⁺的形成。磷酸盐接枝的二氧化钛表现出稳定的产氢效率 $28 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

(6)量子点敏化

量子点敏化是借助量子点独特的量子尺寸效应来提升金红石二氧化钛光解水性能的方法。将具有量子尺寸效应的量子点, 如 CdSe 等, 附着在金红石二氧化钛表面。这些量子点就是高效的光子捕获器, 能够增强金红石二氧化钛对光的吸收能力。在光照条件下, 量子点能够更有效地将光能转化为电能, 产生更多的光生载流子, 从而提高光生载流子的产生效率。Chang 等人^[96]通过加入石墨烯量子点(GQD)大大提高了 CdSe 敏化二氧化钛纳米棒(TiO₂/CdSe)的光电化学(PEC)效率, 敏化后的二氧化钛可在可见光范围响应。随着 GQDs 的引入, 离域的空穴可以进一步从 CdSe 转移到 GQDs 上, 从而减轻了空穴在 CdSe 位置的积累, 从而延缓了光腐蚀。Guijiarro 等人^[97]采用连续离子层吸附反应(SILAR)法沉积 CdSe 量子点的方法, 对二氧化钛纳米颗粒电极和金红石单晶电极进行敏化处理。深入探究了 CdSe 量子点中光生载流子的产生、激发态弛豫、电荷注入到二氧化钛导带以及随后的复合等过程的时间尺度和动力学机制。利用该结构较纯骨架二氧化钛结构光电性能有明显提升, 光电转化效率有显著增长。

最近, 新的研究表明, 锐钛矿二氧化钛和金红石二氧化钛的性能差异归因于电子陷阱。值得注意的是, 尽管在上述六种方法中关于金红石二氧化钛的活性已经取得了巨大进展, 但只有光致发光 (PL)光谱学才能证实这一证明。然而, PL 光谱只能跟踪电荷复合, 并且仅限于亚纳秒级。直到最近, Yamakata 等人^[98]才推出了飞秒瞬态吸收光谱仪(fs-TAS)来探测光生电子和空穴, 它们拥有飞秒级的出色时间分辨率。Fs-TAS 证实活性差异源于两种晶型电子陷阱的差异: 金红石二氧化钛存在深度达 0.9 eV 的电子陷阱, 极易捕获电子, 导致电子迁移速率降

低并形成长寿命空穴^[99-100]。尽管 fs-TAS 已确认金红石二氧化钛的深电子陷阱特性,但如何削弱该深电子陷阱影响的研究尚未见报道。基于此,本研究不仅聚焦于如何金红石二氧化钛的可见光响应,更致力于降低金红石二氧化钛的深电子陷阱与长寿命空穴效应。

1.5 本研究的设想

金红石二氧化钛在带隙(直接带隙)和禁带宽度(狭窄)上更有优势,故金红石二氧化钛具有潜在的发展优势。本文将借助等离子和电子牵引作用设计构筑高性能金红石二氧化钛光解水催化剂:

(1) 等离子激元金属/金红石二氧化钛的构筑及其光解水制氢性能研究。为了激发等离子作用,首先设计制备金红石二氧化钛纳米棒,通过引入不同的等离子体金属 Au、Ag、Cu,探究 Au、Ag、Cu 对金红石二氧化钛纳米棒微观结构,光解水制氢性能,电子迁移,等离子效应和可见光吸收的影响。其次,选择性能较好的、价格廉价的催化剂,进一步研究影响金红石二氧化钛光解水制氢性能的机理。

(2) Cu-B/金红石二氧化钛纳米棒的设计制备及其光解水性能研究。为了提升光吸收并抑制电子陷阱,拟设计构筑 Cu-B/金红石二氧化钛纳米棒。考察了 Cu 和 B 对金红石二氧化钛的微观结构,光解水制氢性能,电子迁移,电子陷阱可见光吸收的影响。然后选择性能较好的催化剂,深入探究 Cu、B 影响金红石二氧化钛光解水制氢性能的机理。

(3) Ga-Cu/金红石二氧化钛纳米棒的设计制备及其光解水性能研究。为了抑制金红石二氧化钛的深电子陷阱和长寿命空穴,拟设计构筑 Ga-Cu/金红石二氧化钛纳米棒。在第二体系的基础上,将非金属 B 更换为主族金属 Ga,研究 Cu 和 Ga 对金红石二氧化钛的微观结构,光解水制氢性能,电子迁移,电子陷阱,等离子效应和可见光吸收的影响。其次选择性能较好的催化剂,探究 Ga、Cu 影响金红石二氧化钛光解水制氢性能的机理。

第 2 章 等离子激元金属/金红石二氧化钛的构筑及其光解水制氢性能研究

2.1 引言

鉴于能源消费总量的持续攀升与生态约束的日益凸显,推动零碳能源技术成为当前科研热点^[101-102]。作为天然可再生的能量载体,太阳能以其普适性和可持续性,展现出替代传统化石能源的巨大潜力。光催化分解水制氢技术自 20 世纪 70 年代被发现以来,一直是清洁能源领域的研究热点。二氧化钛作为最经典的光催化剂,因其稳定性高、成本低且环境友好的特性备受关注。其中,金红石二氧化钛与常见的锐钛矿二氧化钛相比,具有更直接的电子跃迁路径,能够有效促进光生电荷的分离与传输,理论上具备更优的光催化活性。然而,金红石二氧化钛较宽的带隙(约 3.0 eV)使其仅能吸收紫外光(占太阳光谱的 4%左右),严重限制了实际应用效率。如何在不破坏其结构优势的前提下,拓宽金红石对可见光的响应范围,成为该领域需要解决的关键问题^[103-104]。

近年来,贵金属纳米颗粒(如金、银、铂)的等离子体效应为调控半导体光催化剂性能提供了新思路。当这些金属纳米颗粒与二氧化钛结合时,其表面电子在光照下会发生集体振荡(即表面等离子体共振, SPR),产生显著的局域电磁场增强效应。这一效应不仅能通过“热电子注入”机制将光响应拓展至可见光甚至近红外区域,还能通过增强光吸收和抑制电荷复合来提升整体催化效率。例如,银纳米颗粒在 400-450 nm 波段的强共振吸收^[114],恰好弥补了金红石二氧化钛在可见光区的空白;而金、铜纳米颗粒的共振峰则分别位于更长波长区域,为构建全光谱响应的光催化体系提供了可能。

基于此,为有效激发等离子体作用,拟设计制备金红石二氧化钛纳米棒,并在其表面引入 Au、Ag、Cu 等金属纳米颗粒。期望借助 Au、Ag、Cu 金属纳米颗粒与纳米棒间的等离子体共振效应,有望增强金红石二氧化钛对光的吸收能力,拓宽其可见光响应范围,加速光生载流子的分离,有效抑制电子-空穴复合,以实现光催化性能的有效提升。

2.2 实验部分

2.2.1 实验材料

本实验制备等离子激元金属/金红石二氧化钛所用到的实验药品和化学试剂如表 2-1 所示。

表 2-1 实验药品与试剂
Table 2-1. The chemical reagents for this experiment.

药品名称	分子式	纯度	产地
钛酸四丁酯	$C_{16}H_{36}O_4Ti$	分析纯	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
硝酸银	$AgNO_3$	分析纯	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
乙酸铜	$Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$	分析纯	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
氯金酸	$HAuCl_4$	分析纯	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
浓盐酸	HCl	37%	国药集团化学试剂有限公司
无水甲醇	CH_3OH	分析纯	国药集团化学试剂有限公司

注：实验所用试剂均未经进一步纯化，所有实验均使用去离子水。

2.2.2 实验仪器

本实验制备等离子激元金属/金红石二氧化钛所用的实验仪器如表 2-2 所示。

表 2-2 设备仪器一览表
Table 2-1. The list of equipment and instruments.

仪器名称	型号	生产厂家
电子天平	FA2004B	上海越平科技仪器有限公司
恒温磁力搅拌器	85-2	杰瑞尔电器有限公司
电热鼓风干燥箱	DHG-BS-9023A	上海一恒科学仪器有限公司
循环水真空泵	SHZ-DII	予华仪器有限公司
光解水制氢系统	Labsolar-IIIAG	北京泊菲莱科技有限公司
氙灯光源	PLS-SXE300/300UV	北京泊菲莱科技有限公司
低温恒温槽	DC-0506	北京泊菲莱科技有限公司
TCD 气相色谱	GC7900	上海天美科学仪器有限公司

2.2.3 催化剂的制备

(a) 金红石 $TiO_2(TiO_2(R))$ 的制备：在 100 mL PTFE 内衬中依次加入 20.0 mL 去离子水、7.0 mL HCl (37 wt%) 及 7.0 mL 钛酸四丁酯(TBOT)，室温磁力搅拌 2 小时形成均相前驱体。将内衬装入不锈钢反应釜，密封后置于烘箱中，180 °C 晶化 12 小时。冷却至室温后，离心收集沉淀，去离子水洗涤 3 次，80 °C 真空干

干燥 12 小时，制得 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 粉末。

(b) $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Ag}$ 的制备：100 mg $\text{TiO}_2(\text{R})$ 、32 ml 去离子水、12 mL 无水甲醇，加入 300 μL $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNO_3 于光催化反应器中，抽气 30min 直至达到真空状态，使用 300w 氙灯（AM1.5）照射搅拌的样品 20 min，反应结束后用去离子水洗涤 1 次，在 45 $^\circ\text{C}$ 下干燥 24 小时。制得 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Ag}$ 粉末。

(c) $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$ 的制备：操作过程同(b)，加入相同量的 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 、去离子水、无水甲醇和 400 μL $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 。制得 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$ 粉末。

(d) $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Au}$ 的制备：操作过程同(b)，加入相同量的 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 、去离子水、无水甲醇和 100 μL $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HAuCl_4 。制得 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Au}$ 粉末。

2.2.4 表征方法

本文使用 $\text{Cu K}\alpha$ (Bruker D8) 进行 X 射线粉末衍射表征。紫外-可见光谱 (Shimadzu, UV-3600) 表征了紫外-可见吸收。用荧光分光光度计 (Edinburgh FS5) 测量 PL 光谱。表面化学分析采用 XPS (ThermoFisher Nexsa) 进行。用 BET (Micromeritics 3Flex) 计算比表面积。光电化学测试在上海辰华 CHI 660D 工作站进行，采用三电极体系：光催化剂修饰的 ITO 玻璃为工作电极，Pt 片和饱和 Ag/AgCl 电极分别作为对电极与参比电极。以 300 W 氙灯 (AM1.5) 为光源，工作电极制备如下：4 mg 光催化剂超声分散于 0.8 mL 去离子水，涂覆于 $1\times 2 \text{ cm}^2$ ITO 玻璃，因此 ITO 电极上涂覆的催化剂载量为 $2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。在 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SO_4 溶液中进行光电化学活性测试。

2.2.5 光催化产氢测试

光催化产氢性能通过使用 Labsolar-21 AG 系统进行评估。采用 300 W 氙灯 (AM1.5) 作为光源。向反应器加入 20 mg 光催化剂、64 mL 去离子水和 16 mL 无水甲醇 (牺牲剂)，真空环境下维持 15 $^\circ\text{C}$ ，磁力搅拌确保颗粒均匀分散。在气相色谱仪 (GC7900) 上定期检测 H_2 产量，该色谱仪配备有热导检测器 (TCD)，载气为 Ar。不同光催化剂的表观量子产率 (AQY) 根据式 1 计算得出：

$$\begin{aligned} \text{AQY}(\%) &= \frac{2 \times \text{number of evolved } \text{H}_2 \text{ molecules}}{\text{number of incident photons}} \times 100\% \\ &= \frac{2nN_Ahc}{PS\lambda t} \times 100\% \end{aligned} \quad \text{式 1}$$

其中 n 为 H_2 的生成量, $N_A(6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})$, N 是阿伏伽德罗常数, h 是普朗克常数($6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$), c 是光速($3.0 \times 10^8 \text{ m/s}$)是光速, λ 是入射光的波长($420 \times 10^{-9} \text{ m}$), P 是功率密度(5000 W/m^2), S 是辐照面积($1.9625 \times 10^{-3} \text{ m}^2$), t 是时间(3600 s)。

2.2.6 理论计算

时域有限差分法 (FDTD) 计算: 通过在 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 纳米棒中插入 Ag、Cu 和 Au 纳米粒子, 建立了 FDTD 仿真模型。采用平面波光源、频域场和功率监测仪模拟了其稳态行为, 得到了电场剖面图的稳态电场数据。

2.3 结果与讨论

2.3.1 样品结构分析

(1) SEM 和 Mapping 分析

为研究 Ag、Cu 和 Au 的引入对于样品微观结构的变化, 以及样品表面的元素分布情况, 对样品进行了 SEM 以及 Mapping 的表征。场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 图像, 其主要用于对 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 、 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Ag}$ 、 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$ 以及 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Au}$ 这四种样品的微观结构进行表征(图 2-1a-d)。从图像中能够清晰地观察到, 这些样品的高度合成平均长度大致约为 150 nm 。对于 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 样品而言, 其展现出规整的纳米棒状结构, 纳米棒的尺寸分布表现出相对的均匀性, 并且表面较为光滑, 这一微观结构形态构成了后续对比分析的重要基准。当引入 Ag、Cu 和 Au 之后, 纳米棒的平均长度依旧保持在约 150 nm , 其形貌与 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 纳米棒基本一致这一现象充分表明, Ag、Cu 和 Au 元素的引入并没有对 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 纳米棒的微观形貌产生实质性的影响, 与此同时, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Ag}$ 、 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$ 和 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Au}$ 纳米棒的分散性也与 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 样品极为相近, 这进一步说明 Ag、Cu 和 Au 的添加并未导致纳米棒之间出现明显的团聚现象。元素映射图, 主要用于呈现样品表面的元素分布情况(图 2-2a-c)。在 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Ag}$ 、 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$ 和 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Au}$ 样品的映射图中, 可以清晰且直观地看到, Ag 元素在 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 表面呈现出高度分散的状态。这一现象明确地表明, 在样品的制备过程中, Ag 元素成功地被引入到了 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 表面, 并且没有发生明显的团聚或者局部富集现象。类似的可以看到 Cu 和 Au 也都均匀地分布在 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 表面, 均匀的元素分布可以为材料提供更为稳定和高效的活性位点其表面含量也由 XPS 测定 (表 1)。

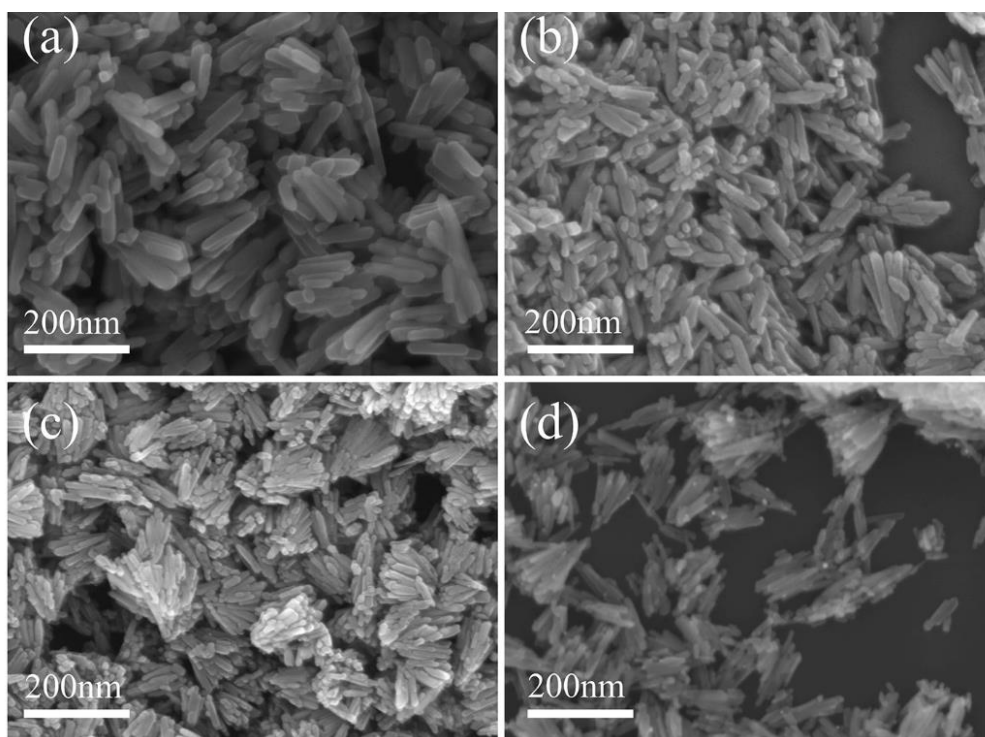


图 2-1 (a) $\text{TiO}_2(\text{R})$, (b) $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Ag}$, (c) $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$ 和(d) $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Au}$ 的 SEM 图

Figure 2-1 SEM images of (a) $\text{TiO}_2(\text{R})$, (b) $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Ag}$, (c) $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$ and (d) $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Au}$

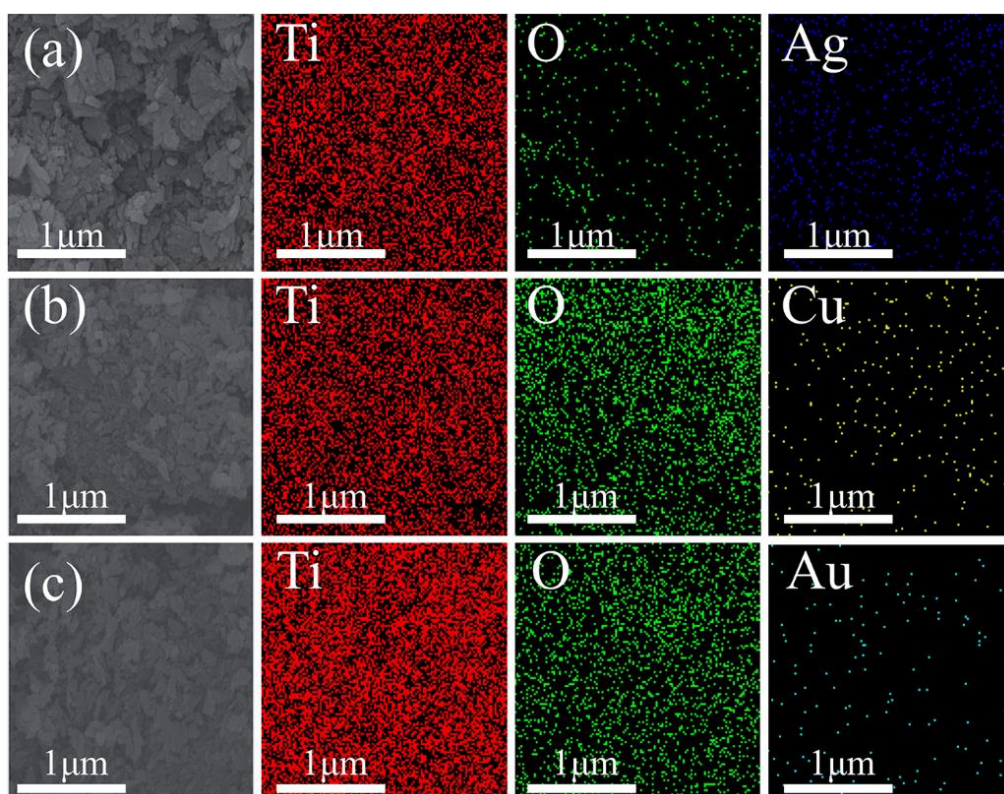


图 2-2 (a) $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Ag}$, (b) $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$ 和(c) $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Au}$ 的 mapping 图

Figure 2-2 mapping images of (a) $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Ag}$, (b) $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$ and (c) $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Au}$

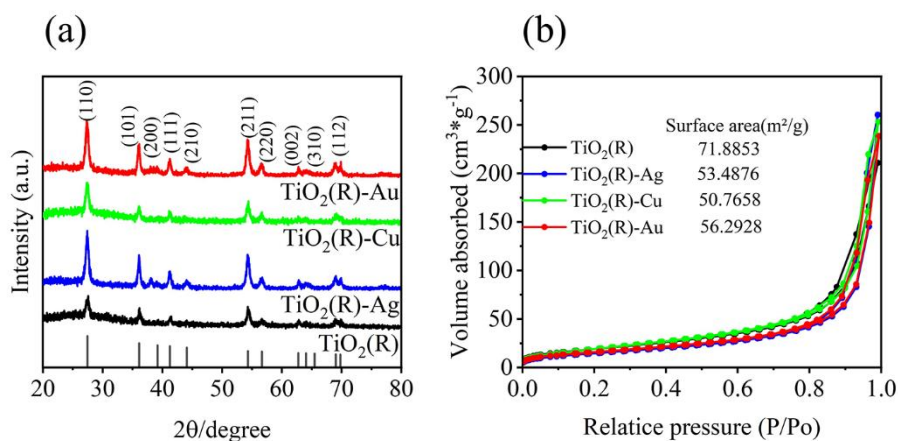
表 1. XPS 测定的样品表面含量.

Table 1. The surface phase content in Sample by XPS.

Sample	element	Atomic %
TiO ₂ (R)-Ag	Ag	1.94%
TiO ₂ (R)-Cu	Cu	2.06%
TiO ₂ (R)-Au	Au	2.01%

(2) XRD 和 BET 分析

通过 X 射线衍射(XRD)和氮气吸附-脱附等温线分析,系统研究了 TiO₂(R)及其掺杂 Au、Cu、Ag 的 TiO₂(R)-Au、TiO₂(R)-Cu 和 TiO₂(R)-Ag 样品的晶体结构和比表面积特性。XRD 图谱,可以看出所有样品均在 20°至 80°的 2θ 范围内显示出典型的金红石相 TiO₂特征衍射峰,主要对应于(110)、(101)、(200)、(111)、(210)、(211)、(220)、(002)、(301)和(112)晶面(图 2-3a)。与 TiO₂(R)相比,掺杂 Au、Cu 和 Ag 的样品在 XRD 图谱中未出现明显的金属或金属氧化物特征峰,表明掺杂元素可能以高度分散的状态存在于 TiO₂(R)晶格中,未显著改变 TiO₂(R)的晶体结构。然而,掺杂样品的衍射峰强度略有变化,且峰位出现轻微偏移,这可能归因于掺杂元素引入导致的晶格畸变。此外,掺杂样品的半峰宽略有增加,表明掺杂可能引起晶粒尺寸的减小或晶体缺陷的增加。氮气吸附-脱附等温曲线表明,样品均呈现 IV 型等温线及 H2 型滞后环,表明材料具有介孔结构特征(图 2-3b)。值得注意的是, TiO₂(R)-Au、TiO₂(R)-Cu 和 TiO₂(R)-Ag 的比表面积没有显著变化。这对于在催化过程中暴露可接近的活性位点很重要。

图 2-3 TiO₂(R), TiO₂(R)-Ag, TiO₂(R)-Cu 和 TiO₂(R)-Au(a) XRD(b)氮气吸附脱附等温线Figure 2-3 (a) XRD pattern and (b) isothermal curves of N₂ adsorption and desorption of TiO₂(R), TiO₂(R)-Ag, TiO₂(R)-Cu and TiO₂(R)-Au

2.3.2 样品性能分析

(1) 性能分析

在封闭系统中对不同催化剂在可见光照射下的光催化制氢速率进行了评价。2 h 内 H_2 产率($mmol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$)依次为 $TiO_2(R)-Au$ (13.22) > $TiO_2(R)-Cu$ (7.83) > $TiO_2(R)-Ag$ (1.78) > $TiO_2(R)$ (0.41)(图 2-4a)。其中 $TiO_2(R)-Au$ 的性能是 $TiO_2(R)$ 的 32 倍。 $TiO_2(R)-Au$ 的产氢速率也在 8 h 内稳步上升(图 2-4b)。同时, $TiO_2(R)-Au$ 的 AQY 值远高于 $TiO_2(R)-Ag$ 、 $TiO_2(R)-Cu$ 和 $TiO_2(R)$, 并在 8 个循环后活性没有明显下降(图 2-4c-d)。如此优异的光解水制氢性能, 推测是由于产生了等离子效应, 产生了更多的自由电子, 拓宽了可见光吸收范围。因此, 还需要进一步的研究来探究其机理。

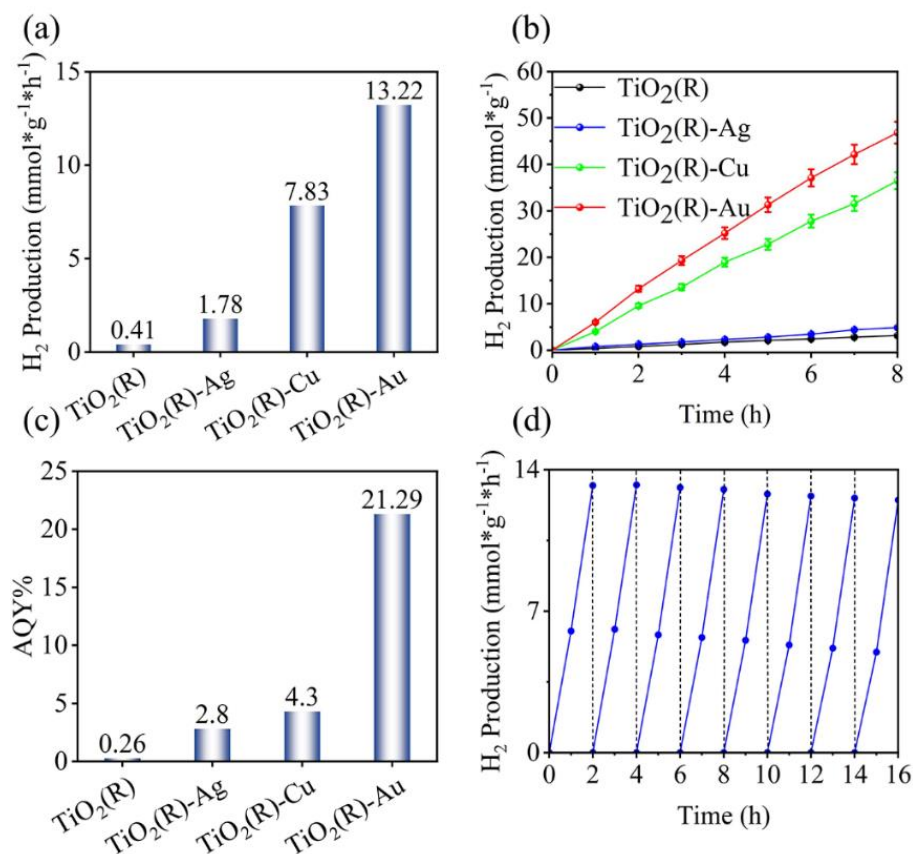


图 2-4 $TiO_2(R)$, $TiO_2(R)-Ag$, $TiO_2(R)-Cu$ 和 $TiO_2(R)-Au$ 的(a)光催化析氢速率, (b) 光催化析氢活性随流时间的函数, (c)表观量子效率和(d)循环稳定性

Figure 2-4 (a)Photocatalytic hydrogen production rates, (b) photocatalytic hydrogen evolution activity as a function of time on stream, (c)AQY of H_2 evolution and (d) cyclic stability over $TiO_2(R)$, $TiO_2(R)-Ag$, $TiO_2(R)-Cu$ and $TiO_2(R)-Au$

2.3.3 样品机理分析

(1) XPS 分析

通过对修饰 Ag、Cu 和 Au 纳米粒子的 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 样品进行 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析显示, 其电子结构和表面化学性质发生了显著变化。Ti 2p 光谱(图 2-5a)显示了 Ti $2p_{1/2}$ 和 Ti $2p_{3/2}$ 的明显特征峰, 分别位于约 458.4 eV 和 464.1 eV 表明其为 $\text{TiO}_2(\text{R})$ ^[105]。引入 Ag、Cu 和 Au 纳米粒子后, Ti 2p 结合能出现轻微偏移, 表明金属纳米粒子与 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 表面之间存在相互作用。特别是 $\text{TiO}_2(\text{R})$ -Au 样品表现出显著的向结合能减小的方向偏移, 表明其电子密度增大, 电子相互作用比 $\text{TiO}_2(\text{R})$ -Ag 和 $\text{TiO}_2(\text{R})$ -Cu 样品更强。 $\text{O} 1s$ 光谱(图 2-5b)进一步阐明了表面化学性质, 其峰对应于晶格氧(O_{latt} 位于约 529.6 eV)和吸附氧(O_{ads} 位于约 532.0 eV)^[106-107]。 $\text{TiO}_2(\text{R})$ -Au 样品 O_{ads} 显著的向结合能减小的方向偏移, 表明 O_{ads} 周围电子密度增大, Au 与 O_{ads} 之间的电荷转移比 $\text{TiO}_2(\text{R})$ -Ag 和 $\text{TiO}_2(\text{R})$ -Cu 样品更强, 这与 Ti 2p 光谱中观察到的偏移结果一致, 进一步证实了 $\text{TiO}_2(\text{R})$ -Au 体系中 Au 作为供电子体, 存在着 $\text{Au} \rightarrow \text{TiO}_2(\text{R})$ 的电荷转移。

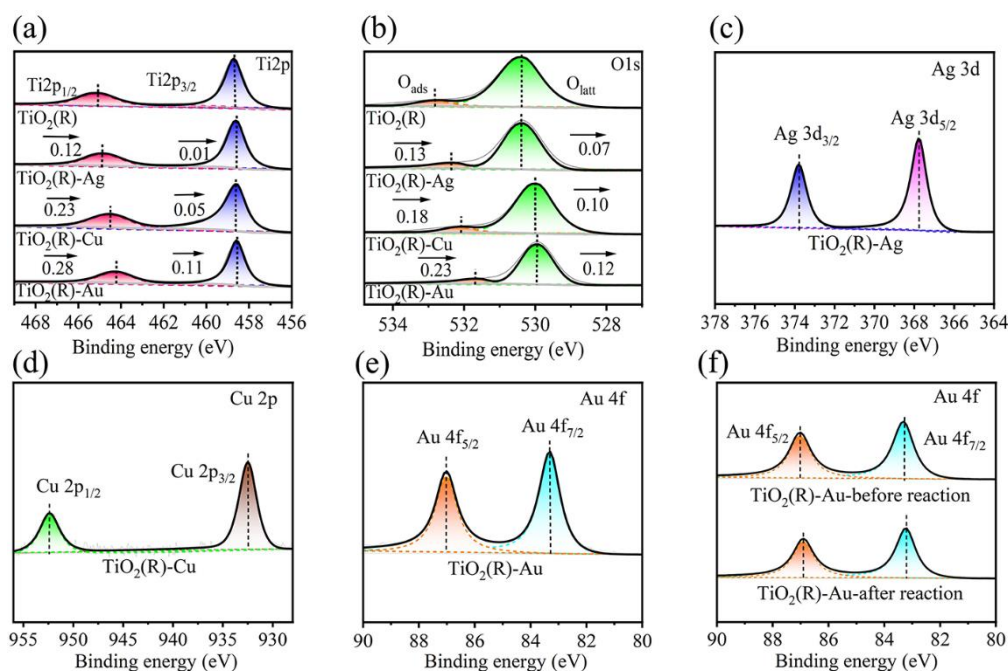


图 2-5 (a, b) $\text{TiO}_2(\text{R})$, $\text{TiO}_2(\text{R})$ -Ag, $\text{TiO}_2(\text{R})$ -Cu 和 $\text{TiO}_2(\text{R})$ -Au 的 Ti 2p 和 O 1s 的 XPS, (c) $\text{TiO}_2(\text{R})$ -Ag 的 Ag 3d, (d) $\text{TiO}_2(\text{R})$ -Cu 的 Cu 2p, (e) $\text{TiO}_2(\text{R})$ -Au 的 Au 4f 和 (f) $\text{TiO}_2(\text{R})$ -Au 反应前和反应后的 Au 4f

Figure 2-5 XPS of (a, b) $\text{TiO}_2(\text{R})$, $\text{TiO}_2(\text{R})$ -Ag, $\text{TiO}_2(\text{R})$ -Cu and $\text{TiO}_2(\text{R})$ -Au for Ti 2p and O 1s, (c) Ag 3d for $\text{TiO}_2(\text{R})$ -Ag, (d) Cu 2p for $\text{TiO}_2(\text{R})$ -Cu, (e) Au 4f for $\text{TiO}_2(\text{R})$ -Au and (f) Au 4f for $\text{TiO}_2(\text{R})$ -Au before and after reaction

TiO₂(R)-Ag 的 Ag 3d 光谱(图 2-5c)在结合能约 368.0 eV 和 374.2 eV 处显示出两个特征峰, 分别对应于 Ag 3d_{5/2}和 Ag 3d_{3/2}, 这是金属银(Ag⁰)的典型特征。此外, 峰的对称性和没有明显的卫星峰进一步证实了 Ag 纳米粒子在 TiO₂(R)₂表面主要以金属态(Ag⁰)存在, 而没有明显的氧化态(如 Ag⁺或 Ag²⁺)。这表明 Ag 纳米粒子在 TiO₂(R)表面保持了其金属特性, 可能弱化学相互作用与 TiO₂(R)表面结合。类似地, TiO₂(R)-Cu 样品的 Cu 2p 光谱(图 2-5d)在结合能约 933.5 eV 和 953.4 eV 处显示出特征峰, 分别对应于 Cu 2p_{3/2}和 Cu 2p_{1/2}。这些峰表明存在 Cu²⁺物种。TiO₂(R)-Au 样品的 Au 4f 光谱(图 2-5e)在结合能约 83.8 eV 和 87.5 eV 处显示出特征峰, 分别对应于 Au 4f_{7/2}和 Au 4f_{5/2}。这些峰是金属 Au 的特征, 表明 Au 纳米粒子在 TiO₂(R)表面保持 Au⁰。同时, TiO₂(R)-Au 反应 16 h 后的 XPS 数据中看出(图 2-5f), Au 4f 特征峰没有显著移动, 表明 Au 的价态没有变化, 具有很高的耐久性。总体而言, XPS 数据全面揭示了 Ag、Cu 和 Au 纳米粒子掺杂 TiO₂(R)后引起的电子相互作用, 推测是由于其等离子体效应的特性, 所以才可以作为供电子体, 提供电子转移通道, 因此还需要进一步研究其机理。

(2) 紫外和带隙分析

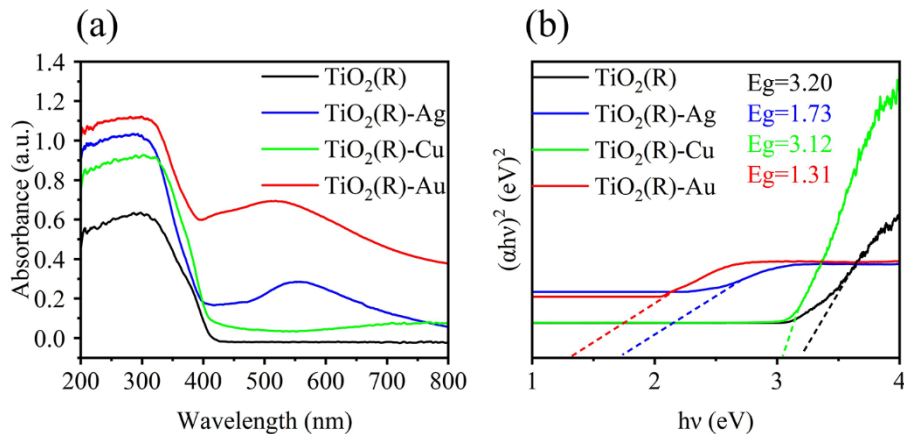


图 2-6 TiO₂(R), TiO₂(R)-Ag, TiO₂(R)-Cu 和 TiO₂(R)-Au 的(a)紫外可见吸收光谱和(b)带隙

Figure 2-6 (a) UV-Vis absorption spectra and (b) band gap diagram of TiO₂(R), TiO₂(R)-Ag, TiO₂(R)-Cu and TiO₂(R)-Au

通过紫外-可见吸收光谱和禁带宽度的分析, 系统地研究了 TiO₂(R)及其掺杂 Ag、Cu、Au 后的光学性能变化。在紫外-可见吸收光谱部分(图 2-6a), TiO₂(R)、TiO₂(R)-Ag、TiO₂(R)-Cu 和 TiO₂(R)-Au 的吸收曲线显示出显著差异。TiO₂(R)在紫外区域(<400 nm)表现出较强的吸收, 这与 TiO₂(R)的宽带隙特性一致。然而,

掺杂 Ag、Cu、Au 后,材料的吸收光谱发生了明显变化,尤其是在可见光区域(400–800 nm)的吸收显著增强。这种增强可归因于金属纳米颗粒的表面等离子体共振效应(LSPR),其中 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Au}$ 和 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Ag}$ 在可见光区域的吸收尤为突出,表明 Au 和 Ag 的引入显著拓宽了材料的光响应范围^[111]。

在带隙能量分析部分(图 2-6b),通过 Tauc plot($(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$)计算了四种材料的带隙能量(E_g)。 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 的带隙为 3.20 eV,与文献报道的金红石二氧化钛的带隙值一致。然而,与 Ag、Cu、Au 复合后,带隙能量显著降低: $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Ag}$ 的 E_g 为 1.73 eV, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$ 的 E_g 为 3.12 eV, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Au}$ 的 E_g 为 1.31 eV。这种带隙的降低与金属产生的等离子体效应有关,特别是 Au 和 Ag 的引入使带隙显著减小,表明这些材料在拓宽可见光区域中具有优势。但是由于 Ag 的不稳定,即使拥有较好的可见光响应和较低的带隙,但光解水制氢性能依然较弱。

(3) FDTD 计算

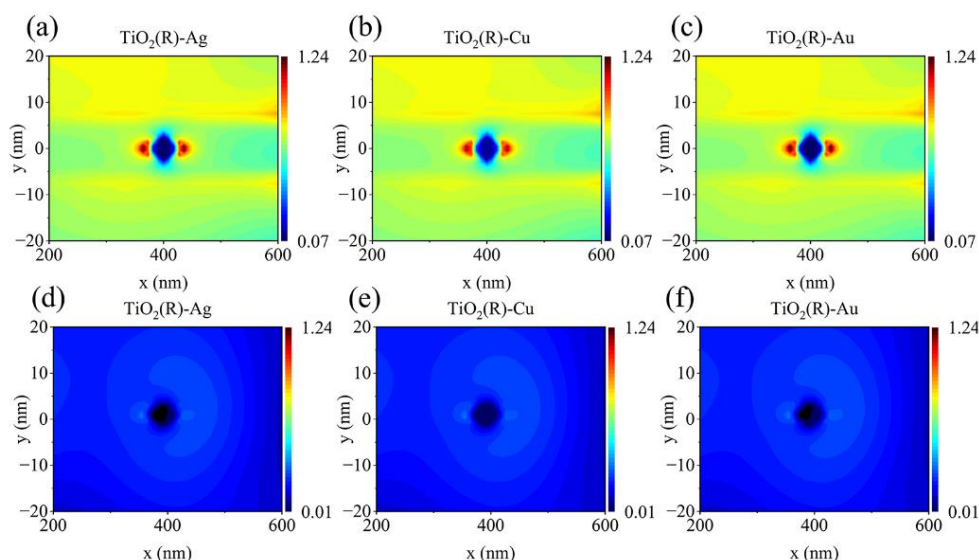


图 2-7 (a-c) FDTD 模拟棒状 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Ag}$, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Au}$ 的等离子效应, (d-f) FDTD 模拟球形 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Ag}$, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Au}$ 的等离子效应

Figure 2-7 (a-c) FDTD simulation the plasma effect rod $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Ag}$, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Au}$.

(d-f) FDTD simulation the plasma effect spherical $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Ag}$, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Au}$

为了进一步揭示 Ag、Cu、Au 在拓宽可见光响应中起到的作用,对 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 、 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Ag}$ 、 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$ 和 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Au}$ 进行了 FDTD 计算模拟 LSPR 效应(图 2-7a-c)。如图所示, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Au}$ 表现出比 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Ag}$ 和 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$ 更强的等离子体效应。FDTD 模拟解释了具有等离子体效应的金属为什么可以作为供电子体基团。当等离子体金属吸收光子时,由于等离子体共振效应,它会在其表面产生热

电子。当热电子吸收到足够的能量来克服金属和 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 之间的能垒界面时，它们就会被激发跃迁到 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 的导带的上，从而提供更多的自由电子，提高电子活性^[115-116]。此外，与球形 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 相比(图 2-7d-f)，纳米棒 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 具有各向异性结构，可以产生更多的等离子体共振，因此，合成的 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 纳米棒具有更强的等离子体效应^[117-118]。因此可以得出结论，具有等离子体效应的金属和合成的纳米棒结构在拓宽可见光吸收范围均做出了重要贡献。

(4) 电化学分析

通过对样品进行瞬态光电流和阻抗测试，可以评估样品的自由电子寿命和导电性。光电流响应显示(图 2-8a)。 $\text{TiO}_2(\text{R})$ -Au 复合材料在光照下表现出显著的光电流增强，远高于未掺杂的 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 和其他掺杂材料($\text{TiO}_2(\text{R})$ -Ag、 $\text{TiO}_2(\text{R})$ -Cu)。这一结果表明，Au 掺杂显著提升了 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 的光生电子-空穴对分离效率，是由于 Au 纳米颗粒的表面等离子体共振效应促拓宽了可见光吸收响应范围，降低带隙，促进电荷转移，进而提高电子活性。相比之下，Cu 掺杂虽然也提高了光电流，但效果不如 Au 显著，而 Ag 掺杂的效果较弱，与 Ag 的稳定性较差有关。电化学阻抗谱(EIS)显示(图 2-8b)， $\text{TiO}_2(\text{R})$ -Au 的阻抗值最低，表明其电荷转移电阻最小，这与其光电流增强的结果一致。较低的阻抗通常意味着更高效的电荷分离和传输性能 $\text{TiO}_2(\text{R})$ -Ag 和 $\text{TiO}_2(\text{R})$ -Cu 的阻抗值较高，而未掺杂的 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 阻抗值最高。这一趋势进一步证实了 Au 在改善 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 导电性和电荷传输动力学方面的巨大优势。

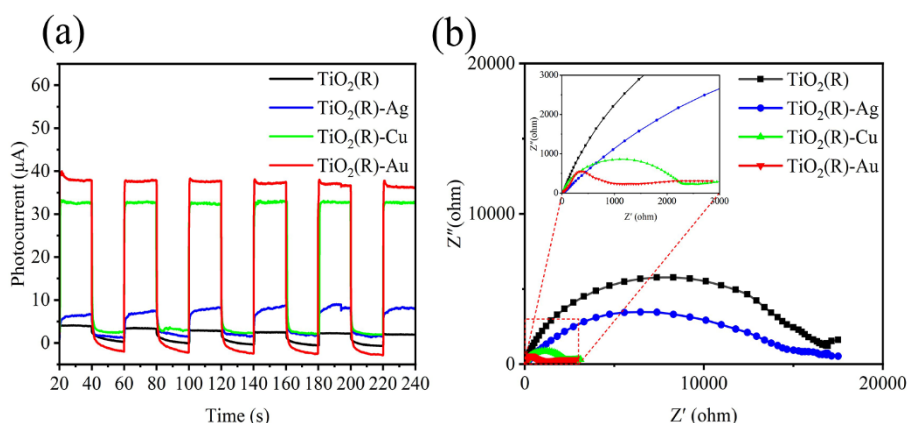


图 2-8 $\text{TiO}_2(\text{R})$, $\text{TiO}_2(\text{R})$ -Ag, $\text{TiO}_2(\text{R})$ -Cu 和 $\text{TiO}_2(\text{R})$ -Au 的(a)瞬态光电流和(b)阻抗图

Figure 2-8 (a) transient photocurrent and (b) impedance diagram of $\text{TiO}_2(\text{R})$, $\text{TiO}_2(\text{R})$ -Ag, $\text{TiO}_2(\text{R})$ -Cu and $\text{TiO}_2(\text{R})$ -Au

2.4 结论

在本研究中，首先通过水热法合成了金红石型二氧化钛纳米棒($\text{TiO}_2(\text{R})$)，随后采用光沉积法将 Au、Ag 和 Cu 金属纳米颗粒引入其表面，以激发等离子体效应。通过系统的光电化学表征，全面探究了 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 以及 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Ag}$ 、 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$ 和 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Au}$ 复合材料的光催化析氢性能。Au、Ag、Cu 金属纳米颗粒与 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 纳米棒之间的等离子体共振效应，显著增强了 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 的光吸收能力，拓宽了其可见光响应范围，加速了光生载流子的分离，并降低了电子-空穴复合效率，从而有效提升了光催化性能。其中，Au 纳米颗粒的引入展现出最为显著的效果，光解水制氢速率达到 $13.3 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ，相对参比催化剂，性能提升 33 倍。 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Au}$ 表现出最优的光催化析氢性能，具有高光电流密度、低电荷转移电阻和宽光吸收范围等特点。然而，其高昂的成本可能对大规模应用构成挑战。 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Ag}$ 呈现出低光电流密度和高电荷转移电阻，这可能归因于其价态不稳定，导致光生载流子复合速率过快，进而光催化析氢性能较差。 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$ 的析氢性能、光吸收能力和电荷分离效率均显著优于 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Ag}$ 。尽管仍不及 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Au}$ ，但 Cu 作为过渡金属具有明显的成本优势，这表明其具有进一步优化的潜力。因此，后续章节将以 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$ 作为基础，开展进一步的探索研究。

第3章 Cu-B/金红石二氧化钛纳米棒的设计制备及其光解水性能研究

3.1 引言

随着全球能源需求的持续增长与环境问题的日益严峻,开发高效、可持续的清洁能源转换技术已成为科学界的核心任务。光催化分解水制氢作为太阳能转化的重要途径,因其能够直接将光能转化为化学能,且反应产物仅为氢气和氧气,被视为解决能源危机的理想方案之一。金红石型二氧化钛由于较窄的带隙,理论上应具备优异的可见光响应能力,但其实际光解水制氢性能却始终不尽如人意。直到最近,Yamakata 等人^[98]才证实了这一矛盾现象背后隐藏着的关键问题——电子陷阱。不同于锐钛矿的浅电子陷阱,金红石的深电子陷阱才是导致光解水制氢性能较低的根本原因。当金红石二氧化钛吸收光子产生电子-空穴对后,这些电子在从价带跃迁至导带的过程中,极易被深电子陷阱捕获。不仅大幅降低了电荷分离效率,更使得大量光生载流子在材料内部发生复合,最终导致光催化活性显著下降^[108-109]。在之前的研究中,尝试过贵金属纳米颗粒(如 Au、Ag),期待通过局域表面等离子体共振效应,能增强可见光吸收。然而,Ag 纳米颗粒在光催化反应中极不稳定易失活,Au 纳米颗粒虽然性能较好且稳定,但高昂的成本严重制约其实际应用,这使得兼具性价比和稳定性的 Cu 纳米颗粒逐渐走入研究视野。Cu 作为等离子体材料展现出独特的双重优势:其表面等离子体共振峰位恰好处在可见光区中部,能够有效拓宽光响应范围;同时 Cu 元素在地壳中的丰度是 Au 的 1000 万倍,价格仅为 Au 的 1/60,具有显著的成本优势。但单一 Cu 掺杂仍存在电子转移效率不足的问题,非金属元素的协同引入为调控材料电子结构提供了新的可能。硼(B)作为典型的缺电子非金属元素,其原子半径(0.87 Å)与钛离子(0.68 Å)相近,易于通过取代或间隙掺杂进入 TiO₂(R)晶格。B 掺杂可在 TiO₂(R)禁带中引入浅能级缺陷态,一方面作为电子捕获中心减少深能级陷阱对载流子的束缚,另一方面通过形成 B-O-Ti 键增强晶格结构的稳定性。

基于此,为提升金红石二氧化钛的光吸收能力并抑制深电子陷阱的影响,本研究拟设计构筑 Cu-B/金红石二氧化钛纳米棒复合结构。期望通过 Cu 纳米颗

粒的表面等离子体共振效应增强材料对可见光的响应范围，同时利用 B 元素作为电子捕集中心和活性位点，延长自由电子寿命并促进电荷分离。通过 Cu 的光吸收增强与 B 的电子调控的协同作用，有望显著提升金红石二氧化钛在光解水制氢反应中的催化效率。

3.2 实验部分

3.2.1 实验材料

本实验制备 Cu-B/金红石二氧化钛纳米棒所用到的实验药品和化学试剂如表 3-1 所示。

表 3-1 实验药品与试剂
Table 3-1. The chemical reagents for this experiment.

药品名称	分子式	纯度	产地
钛酸四丁酯	$C_{16}H_{36}O_4Ti$	分析纯	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
硼酸	H_3BO_3	分析纯	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
乙酸铜	$Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$	分析纯	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
浓盐酸	HCl	37%	国药集团化学试剂有限公司
无水甲醇	CH_3OH	分析纯	国药集团化学试剂有限公司

注：实验所用试剂均未经进一步纯化，所有实验均使用去离子水

3.2.2 实验仪器

本实验制备 Cu-B/金红石二氧化钛纳米棒所用的实验仪器如表 2-2 所示。

3.2.3 催化剂的制备

(a) $TiO_2(R)$ 的制备：同 2.2.3(a)。

(b) $TiO_2(R)$ -B 的制备：200 mg $TiO_2(R)$ 与 20 mL 去离子水和 0.05mol 的 H_3BO_3 加入 PTFE 内衬，搅拌 1 小时后密封于不锈钢反应釜，180 °C 反应 10 小时。离心收集沉淀，去离子水洗涤 2-3 次，60 °C 干燥 12 小时，得 $TiO_2(R)$ -B 粉末。

(c) $TiO_2(R)$ -Cu 的制备：同 2.2.3(c)。

(d) $TiO_2(R)$ -CuB 的制备：操作过程同 2.2.3(c)，加入 100 mg $TiO_2(R)$ -B，相同量的去离子水、无水甲醇和 400 μL 0.05 mol·L⁻¹ $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ 。收集的粉末样品被标记为 $TiO_2(R)$ -CuB。

3.2.4 表征方法

同 2.2.4。

3.2.5 光催化产氢测试

同 2.2.5。

3.2.6 理论计算

(a)FDTD 计算，同 2.2.6。

(b)密度泛函理论(DFT)计算，使用 Materials Studio (MS)软件中的 CASTEP 模块进行的。对于 $\text{TiO}_2(\text{R})(110)$ 表面模型，构建了一个 2×2 的八原子层表面平板模型。在构建 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-CuB}$ 模型时，通过将额外的 Cu 和 B 原子与 $\text{TiO}_2(\text{R})(110)$ 表面体系中的吸附氧(O_{ads})成键的方式引入到体系中。交换关联泛函采用 PBE-GGA，平面波截断能 500 eV。几何优化和功函数计算采用 $1 \times 1 \times 1$ k 点网格，电荷密度计算使用 $2 \times 1 \times 1$ 网格。收敛阈值设为：能量 10^{-5} eV，力 0.05 eV/Å。表面模型含 20 Å 真空层以消除周期性相互作用吸附能是通过带有 COMPASS 力场的吸附定位计算模块进行计算的。

3.3 结果与讨论

3.3.1 样品结构分析

(1) SEM 和 Mapping 分析

通过对样品进行了 SEM 以及 Mapping 的表征，研究 B、Cu 元素的引入对于样品微观结构的变化，以及表面的元素分布情况。场发射扫描电子显微镜(FESEM)图像，均以 200 nm 为比例尺(图 3-1a-d)。可以看出， $\text{TiO}_2(\text{R})$ 的纳米结构呈棒状，平均长度约 150 nm，分布较为规则且分散，为后续对比提供基准。 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-B}$ ， $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$ 和 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-CuB}$ 纳米棒的平均长度依旧保持在约 150 nm，其形貌与 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 纳米棒基本一致，未出现显著的变化。 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-CuB}$ 的 mapping 图像，比例尺为 1 μm，展示了 Ti、O、Cu 和 B 元素的分布情况(图 3-1e)。可以清晰且直观地看到，B 和 Cu 元素在 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 表面呈现出高度分散的状态。这一现象明确地表明，在样品的制备过程中，B 和 Cu 元素成功地被引入到了 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 表面，并且没有发生明显的团聚或者局部富集现象，其表面含量由 XPS 测定得。

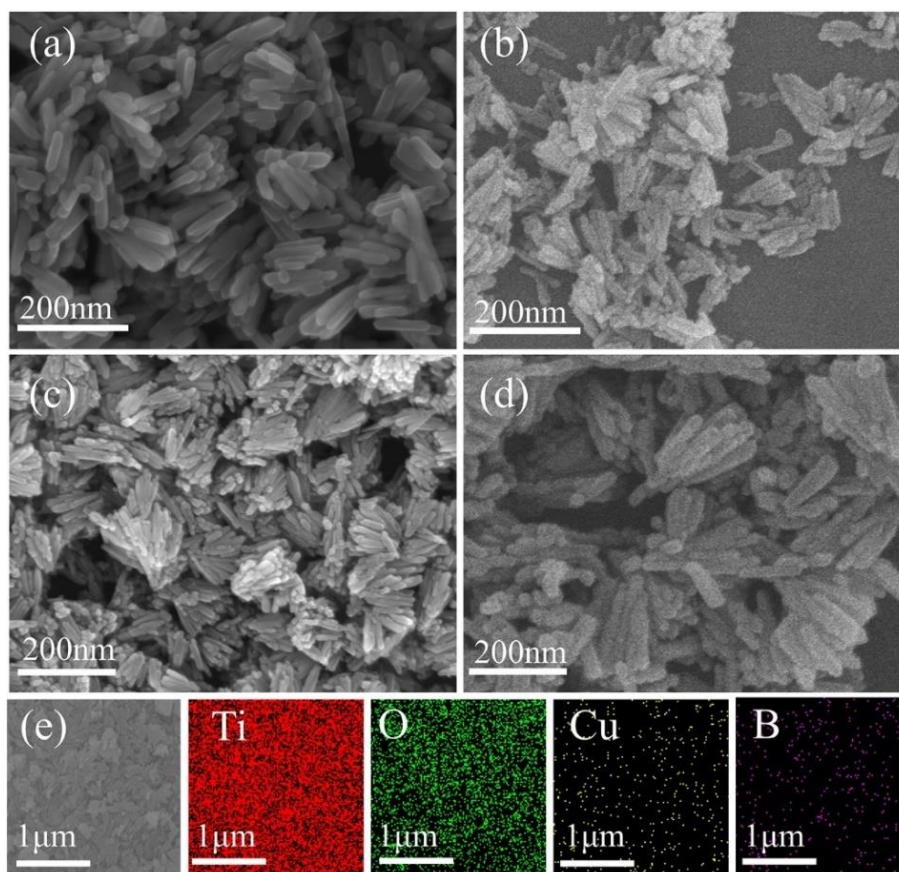


图 3-1 (a) $\text{TiO}_2(\text{R})$, (b) $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-B}$, (c) $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$, (d) $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-CuB}$ 的 SEM 图, (e) $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Au}$ 的 mapping 图

Figure 3-1 SEM images of (a) $\text{TiO}_2(\text{R})$, (b) $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-B}$, (c) $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$, (d) $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-CuB}$ and (e) mapping images of $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-CuB}$

表 2. XPS 测定的样品表面含量.

Table 2. The surface phase content in Sample by XPS.

Sample	element	Atomic %
$\text{TiO}_2(\text{R})\text{-CuB}$	Ti	27.99%
$\text{TiO}_2(\text{R})\text{-CuB}$	O	69.08%
$\text{TiO}_2(\text{R})\text{-CuB}$	Cu	2.06%
$\text{TiO}_2(\text{R})\text{-CuB}$	B	0.87%

(2) XRD 和 BET 分析

XRD 是一种用来研究材料晶体结构的技术。通过 XRD, 我们可以观察到材料中晶体的排列方式和晶面的间距(图 3-2a)。 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 、 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-B}$ 、 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$ 和 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-CuB}$ 在 XRD 图谱中都显示出金红石相 TiO_2 的特征峰。这些峰位于 20° 至 80° 的 2θ 范围内, 对应于不同的晶面, 如(110)、(101)、(200)等。这些峰的存在表明, 所有样品的主要晶体结构都是金红石相 TiO_2 。在 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-CuB}$ 中, XRD

图谱没有出现新的峰,这意味着掺杂元素(Cu 和 B)没有形成新的晶体结构或明显的金属/金属氧化物相。这表明掺杂元素可能以高度分散的形式存在于 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 的晶格中。掺杂样品的衍射峰位置和强度有轻微变化。峰位的偏移可能是由于掺杂元素引起的晶格畸变,即晶体内部的原子排列发生了微小的变化。同时,衍射峰的半峰宽略有增加,这可能意味着晶粒尺寸减小或晶体中存在更多的缺陷。晶粒尺寸减小通常会导致峰的宽度增加。氮气吸附-脱附等温线可以用来研究材料的孔隙情况和表面积大小(图 3-2b)。通过数据可以看出, $\text{TiO}_2(\text{R})$ 、 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-B}$ 、 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$ 和 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-CuB}$ 均呈现 IV 型等温线及 H2 型滞后环,表明材料具有介孔结构特征(孔径在 2-50 nm 之间)。值得注意的是, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-B}$ 、 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$ 和 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-CuB}$ 的比表面积没有显著变化。这对于在催化过程中暴露可接近的活性位点很重要。

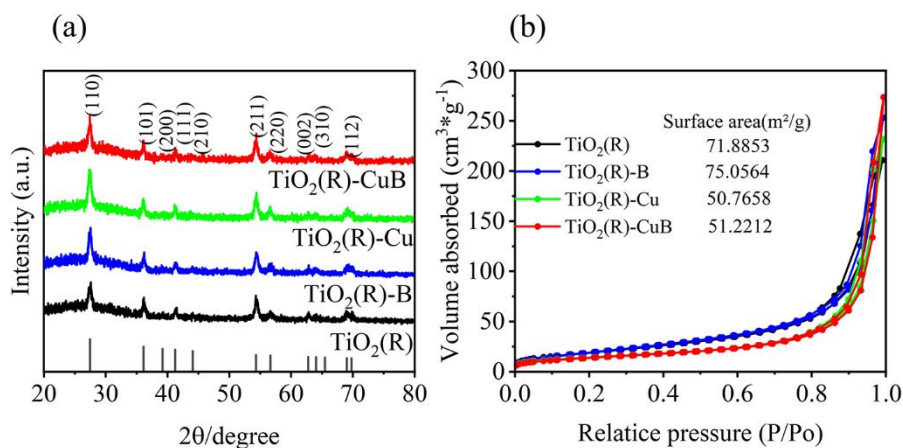


图 3-2 $\text{TiO}_2(\text{R})$, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-B}$, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$ 和 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-CuB}$ (a) XRD 图(b)氮气吸附脱附等温线

Figure 3-2 (a) XRD pattern and (b) isothermal curves of N_2 adsorption and desorption of $\text{TiO}_2(\text{R})$, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-B}$, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$ and $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-CuB}$

3.3.2 样品性能分析

(1) 性能分析

在封闭系统中,对不同催化剂在可见光照射下的光催化制氢性能进行了详细评价。通过对 2 h 内 H_2 产率($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)的比较,发现 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-CuB}$ 的产氢速率最高,达到 $9.59 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,显著优于其他催化剂。具体来看, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$ 的产氢速率为 $7.83 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-B}$ 为 $1.33 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,而 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 仅为 $0.41 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ (图 3-3a)。值得注意的是, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-CuB}$ 的产氢性能是 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 的 24 倍,表明 Cu 和 B 的协同修饰显著提升了催化剂的光催化活性。进一步观察发

现, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-CuB}$ 的产氢速率也在 8 小时内稳步续上升 (图 3-3b)。此外, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-CuB}$ 的表观量子效率 (AQY) 达到 5.22%, 远高于 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-B}$ (0.74%) 和 $\text{TiO}_2(\text{R})$ (0.26%), 并且在多次循环实验后, 其活性没有明显下降 (图 3-3c-d)。这种优异的光解水制氢性能可能归因于 Cu 和 B 的协同作用, 还需进一步深入研究 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-CuB}$ 的作用机制, 以明确 Cu 和 B 在光催化过程中的具体角色及其协同效应。

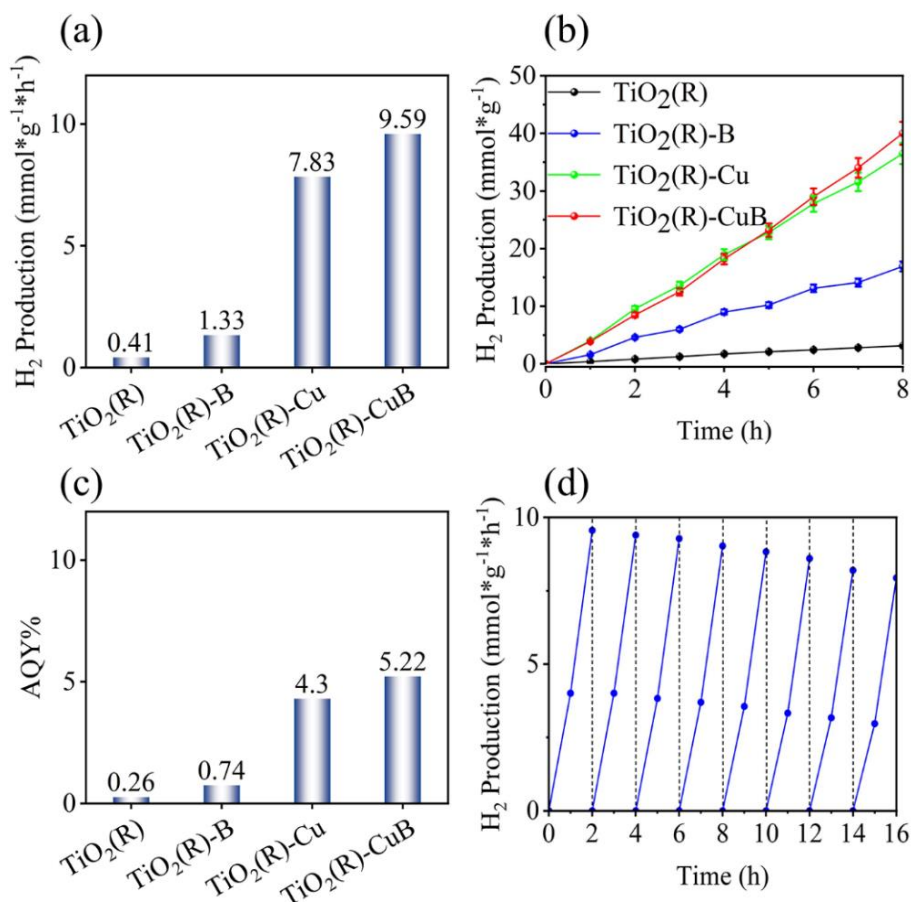


图 3-3 $\text{TiO}_2(\text{R})$, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-B}$, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$ 和 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-CuB}$ 的(a)光催化析氢速率, (b)光催化析氢活性随流时间的函数, (c)表观量子效率和(d)循环稳定性

Figure 3-3 (a)Photocatalytic hydrogen production rates, (b) photocatalytic hydrogen evolution activity as a function of time on stream, (c)AQY of H_2 evolution and (d) cyclic stability over $\text{TiO}_2(\text{R})$, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-B}$, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$ 和 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-CuB}$

3.3.3 样品机理分析

(1) XPS 分析

为明确 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-CuB}$ 纳米棒中 Cu 和 B 颗粒的各自作用, 本研究开展了 X 射线光电子能谱(XPS)表征。Ti 2p 谱图中位于 458.4 eV 和 464.1 eV 的特征峰

分别对应 Ti 2p_{1/2} 和 Ti 2p_{3/2}, 对应于 TiO₂ 中 Ti⁴⁺ 的典型化学状态(图 3-4a)^[105]。O 1s 谱图中 529.6 eV 和 532.0 eV 的特征峰分别归属于 TiO₂ 中的晶格氧(O_{latt})和吸附氧(O_{ads})(图 3-4b)^[106-107]。值得注意的是, 与 TiO₂(R) 相比, TiO₂(R)-B 的 Ti 2p 和 O_{latt} 峰位向高结合能方向偏移, 表明其电子密度降低。TiO₂(R)-Cu 的 Ti 2p 和 O_{latt} 峰位向低结合能方向偏移, 表明其电子密度增强。然而, TiO₂(R)-CuB 中 Ti 2p 和 O_{ads} 的电子密度介于二者之间, TiO₂(R)-Cu 更为接近, 由此推断 B 和 Cu 元素与 O_{ads} 结合以促进电子转移, 且 Cu 的给电子作用强于 B 的吸电子能力。这证实了 B、Cu 与 TiO₂(R) 之间形成的化学键合和电子相互作用。在 B 1s 区域(图 3-4c), B 1s 峰位于约 193.3 eV, 对应于 B³⁺ 的氧化态, 表明 B 成功掺入 TiO₂(R) 晶格中并形成了 B-O 键。在 Cu 2p 区域(图 3-4d), Cu 2p_{1/2} 和 Cu 2p_{3/2} 的峰位分别位于约 933.5 eV 和 953.4 eV, 表明 Cu 主要以 Cu²⁺ 形式存在。此外, 通过(图 3-4e-f)可以得出, TiO₂(R)-CuB 在反应 16 h 前后, B 1s 峰和 Cu 2p_{1/2} 和 Cu 2p_{3/2} 的峰位并无改变, 证明 TiO₂(R)-CuB 具有良好的稳定性。

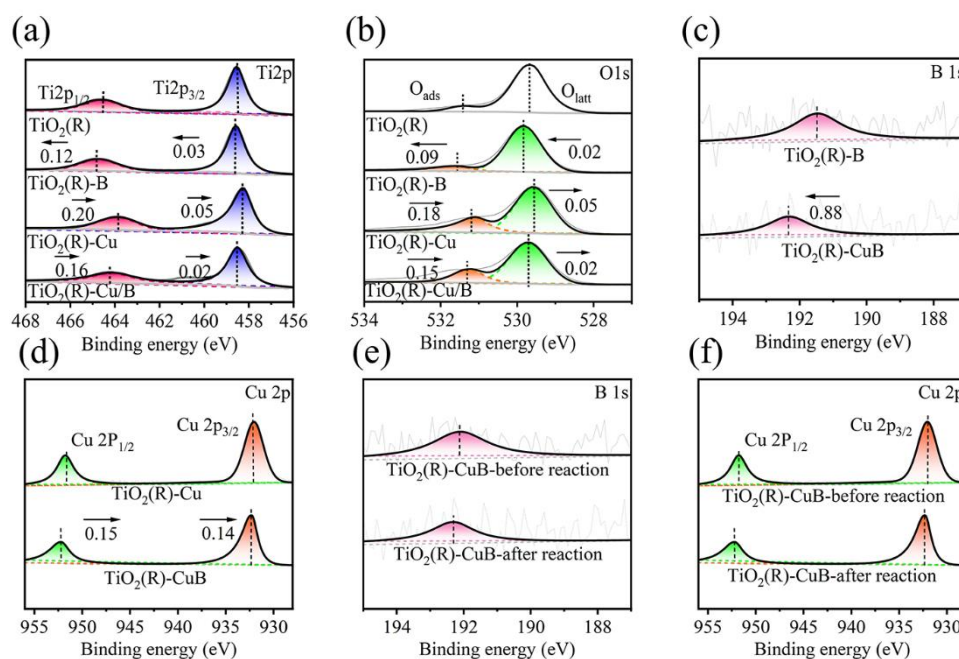


图 3-4 (a, b) TiO₂(R), TiO₂(R)-B, TiO₂(R)-Cu 和 TiO₂(R)-CuB 的 Ti 2p 和 O 1s 的 XPS, (c) TiO₂(R)-B 和 TiO₂(R)-CuB 的 B 1s, (d) TiO₂(R)-Cu 和 TiO₂(R)-CuB 的 Cu 2p, (e, f) 和 TiO₂(R)-CuB 反应前和反应后的 B 1s 和 Cu 2p

Figure 3-4 XPS of (a, b) TiO₂(R), TiO₂(R)-, TiO₂(R)-Cu and TiO₂(R)-CuB for Ti 2p and O 1s, (c) B 1s for TiO₂(R)-B and TiO₂(R)-CuB, (d) Cu 2p for TiO₂(R)-Cu and TiO₂(R)-CuB, (e, f) B 1s and Cu 2p for TiO₂(R)-CuB before and after reaction

(2) 密度泛函理论(DFT)计

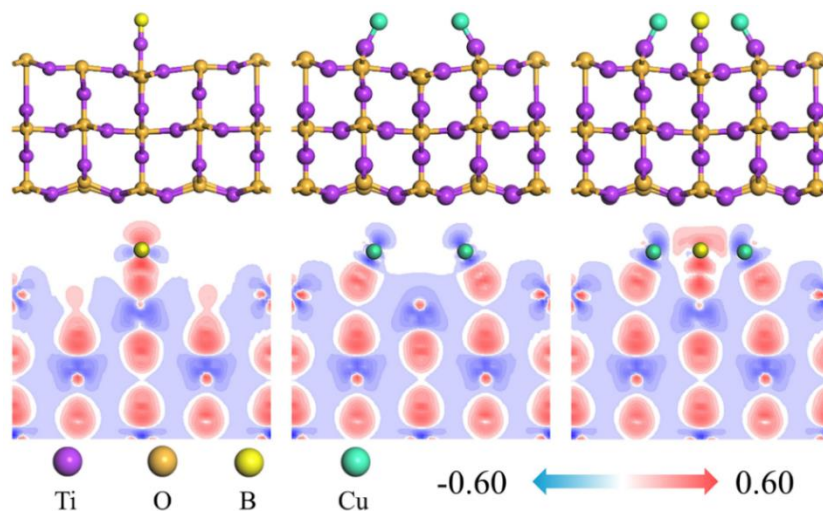


图 3-5 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-B}$, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$ 和 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-CuB}$ 的差分电荷密度

Figure 3-5 The electron density difference of $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-B}$, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$ and $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-CuB}$

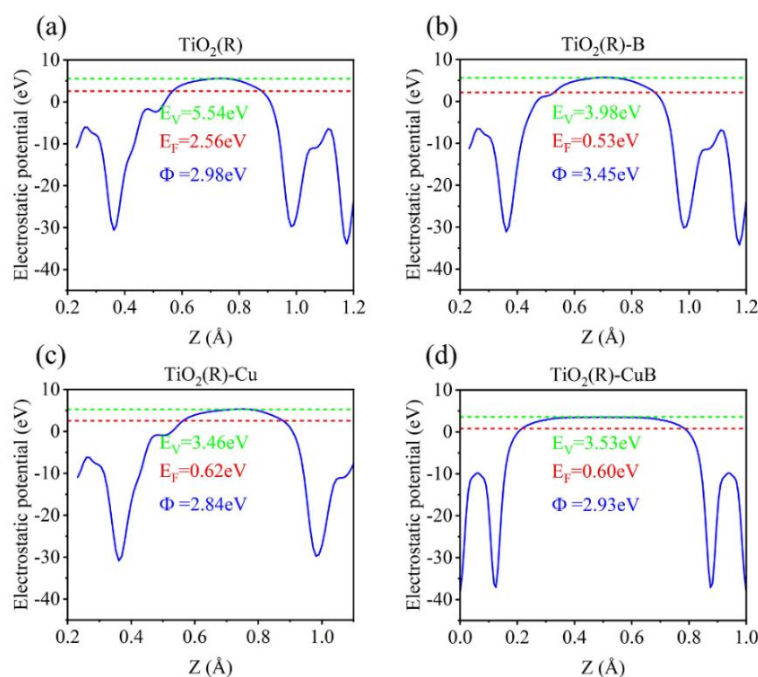


图 3-6 (a-d) $\text{TiO}_2(\text{R})$, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-B}$, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$ and $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-CuB}$ 计算的功函数

Figure 3-6 (a-d) Calculated work function of $\text{TiO}_2(\text{R})$, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-B}$, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$ and $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-CuB}$

进一步探究 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-CuB}$ 中的电荷转移机制，采用密度泛函理论(DFT)进行计算。电子密度差分析显示，Cu 作为电子供体，电子倾向于从 Cu 向 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 转移；而 B 作为电子受体，电子从 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 向 B 转移(图 3-5a-c)。这种电荷转移路径与计算得到的功函数值一致：相较于 $\text{TiO}_2(\text{R})$ ， $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$ 的功函数降低

0.09 eV, 而 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-B}$ 的功函数增加 0.47 eV。特别 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-CuB}$ 的功函数降低 0.05 eV, 表明 Cu 的电子供给能力强于 B 的电子积累能力(图 3-6a-d)^[110]。此外, 还探究了 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 和 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-CuB}$ 对氢自由基(H^*)和氢气(H_2)的吸附能。吸附能是基于构建的吸附模型计算得出的(图 3-7a-b)。结果表明, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-CuB}$ 对 H^* 的吸附能高于 $\text{TiO}_2(\text{R})$, 而对 H_2 的吸附能低于 $\text{TiO}_2(\text{R})$, 这表明在光催化水裂解过程中, CuB 共掺杂有利于 H^* 的吸附和 H_2 的脱附。所有这些结果无疑揭示了 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-CuB}$ 中的电荷转移机制, 而这正是 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-CuB}$ 作为高性能催化剂的一项关键特性。

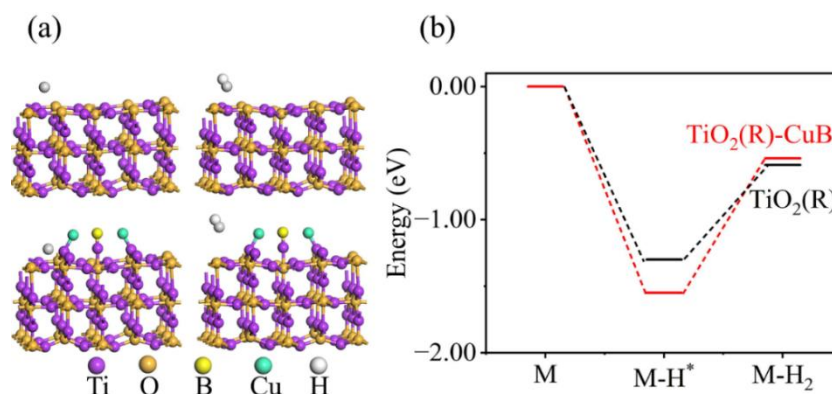


图 3-7 (a, b) $\text{TiO}_2(\text{R})$ 和 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-CuB}$ 分别吸附 H^* 和 H_2 后的吸附模型及计算出的吸附能

Figure 3-7 (a, b) The adsorption models and calculated adsorption energies of $\text{TiO}_2(\text{R})$ and $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-CuB}$ after adsorbing H^* and H_2 , respectively

(3) 紫外和带隙分析

为进一步了解样品对于可见光的响应情况, 对样品进行了紫外-可见吸收光谱测试。 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 、 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-B}$ 、 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$ 和 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-CuB}$ 在紫外光区域(200-400 nm)都表现出强烈的吸收, 这是因为 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 本身在这个区域有很强的光吸收能力(图 3-8a)。这种吸收主要对应于 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 的带隙跃迁, 即电子从价带跃迁到导带的过程。 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 在可见光区域(400-800 nm)的吸收较弱, 这是因为其带隙较大, 只能吸收较高能量的紫外光。然而, 掺杂了 B 和 Cu 的样品在可见光区域的吸收能力明显增强。特别是 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-CuB}$ 样品, 在可见光区域的吸收最强。这表明, 掺杂 B 和 Cu 可以显著提高 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 在可见光区域的光吸收能力^[111]。这种增强的吸收能力归因于掺杂元素在 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 的能带结构中降低了禁带宽度, 使得材料能

够吸收更低能量的光子(即更长波长的光)。这对于利用太阳光进行光催化反应非常重要,因为太阳光中大部分能量集中在可见光区域。

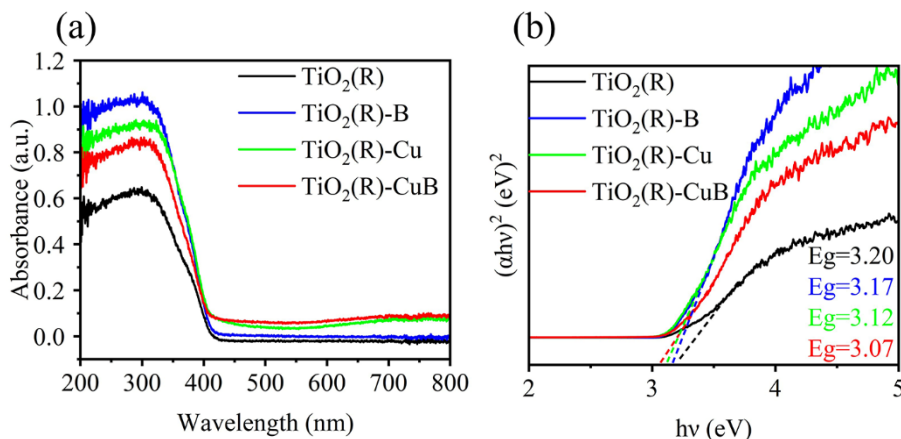


图 3-8 $\text{TiO}_2(\text{R})$, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-B}$, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$ 和 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-CuB}$ 的(a)紫外可见吸收光谱和(b)带隙

Figure 3-8 (a) UV-Vis absorption spectra and (b) band gap diagram of $\text{TiO}_2(\text{R})$, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-B}$, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$ and $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-CuB}$

通过紫外可见吸收光谱的数据可以计算导出 Tauc 图(图 3-8b)。Tauc 图用于估算半导体的带隙能量。通过图中线性部分的截距,我们可以确定样品的带隙值。从图中可以看出,未掺杂的 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 带隙约为 3.2 eV,这与文献中报道的金红石二氧化钛的带隙一致。掺杂了 B 和 Cu 的样品,带隙能量有所减小。特别是 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-CuB}$ 样品,带隙减小最为显著。带隙能量的减小意味着材料可以吸收更低能量的光子(即更长波长的光),这进一步解释了为什么 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-CuB}$ 样品在可见光区域的吸收能力增强。这种带隙的减小不仅增强了材料对可见光的吸收能力,还可能提高光生电子-空穴对的分离效率,从而提升光催化性能。光催化反应依赖于光生电子和空穴的生成及其后续的氧化还原反应。通过掺杂 B 和 Cu, $\text{TiO}_2(\text{R})$ 的电子结构得到优化,使得光生电子和空穴的复合率降低,从而提高了光催化反应的效率。通过吸收光谱和 Tauc 图的分析,揭示了 B 和 Cu 共掺杂对 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 光学性能的显著影响。并且, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$ 的可见光响应范围远高于 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-B}$,证明了 Cu 出色的等离子效应,对拓宽 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 的可见光响应范围,提高电子空穴分离效率做出重要贡献。

(4) FDTD 计算

为了进一步揭示 Cu 和 B 在拓宽可见光响应中起到的作用,对 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 、 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-B}$ 、 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$ 和 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-CuB}$ 进行了 FDTD 计算模拟,结果显示,

$\text{TiO}_2(\text{R})\text{-CuB}$ 表现出比 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-B}$ 和 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$ 更强的等离子效应(图 3-9a-c)。具体来说, Cu 的引入在 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 中起到供电子作用, 而 B 的掺杂可能起到富集电子的作用。这种协同效应促进了光生载流子的分离和传输, 从而增强了材料的光催化性能^[115-116]。同时, 为了了解棒状结构能否产生等离子效应, 相对应的与负载 Cu、B 和 CuB 的球形 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 进行了模拟(图 3-9d-f)。可以看出, 不同于球形 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 的各向同性, 纳米棒 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 具有各向异性结构, 可以产生更多的等离子体共振^[117-118]。因此, 合成的 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-B}$ 、 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$ 和 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-CuB}$ 纳米棒比 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-B}$ 、 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$ 和 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-CuB}$ 纳米球具有更强的等离子体效应。因此可以得出结论, 金属 Cu 和合成的纳米棒结构在提高可见光响应上起到主要作用。

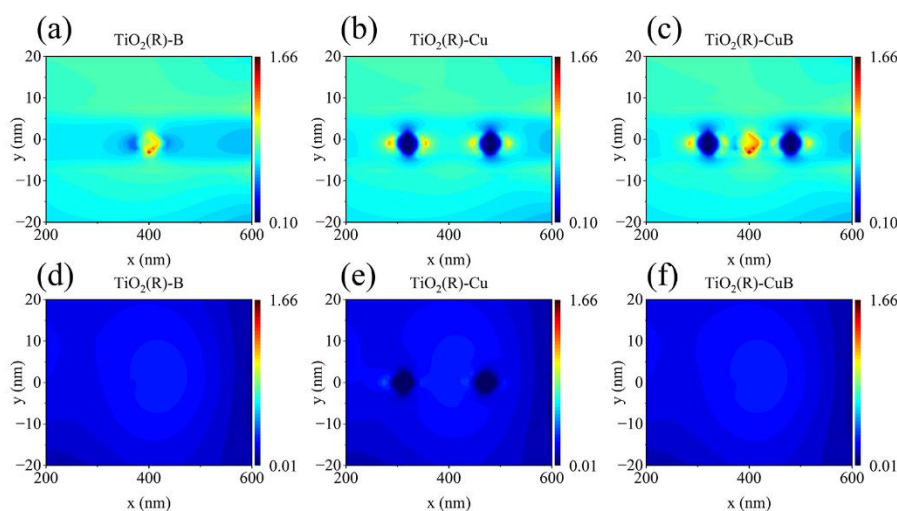


图 3-9 (a-c) FDTD 模拟棒状 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-B}$ 、 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$ 、 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-CuB}$ 的等离子效应, (d-f) FDTD 模拟球形 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-B}$ 、 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$ 、 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-CuB}$ 的等离子效应

Figure 3-9 (a-c) FDTD simulation the plasma effect rod $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-B}$ 、 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$ 、 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-CuB}$. (d-f) FDTD simulation the plasma effect spherical $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-B}$ 、 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$ 、 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-CuB}$

(5) 电化学分析

通过对样品进行瞬态和阻抗测试, 可以评估样品的自由电子寿命和导电性。首先, 从光电流响应曲线可以看出(图 3-10a), $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-CuB}$ 复合材料表现出最高的光电流密度, 显著高于 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 、 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-B}$ 和 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$ 。这表明 Cu、B 的引入显著提升了 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 的光生载流子分离效率。光电流密度与电子传输性能有着直接关系。Cu 纳米颗粒作为等离子体中心, B 可能作为电子富集中心, 抑制了光生电子-空穴对的复合, 降低了空穴寿命, 提高电子活性, 从而提高了光电流响应。相比之下, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-B}$ 和 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$ 的光电流密度较低, 表明单独的 B 或

Cu 引入对 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 的光生载流子分离效率提升有限。在阻抗结果中(图 3-10b), $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-CuB}$ 的阻抗弧半径最小, 表明其电荷转移电阻最低。低电荷转移电阻意味着光生载流子在材料内部的传输阻力较小, 电子传输速度快, 能够更有效地参与光催化反应。这与 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-CuB}$ 的高光电流密度结果一致, 进一步证实了 CuB 的引入显著提升了 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 的电荷分离和传输性能。相比之下, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-B}$ 和 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$ 的阻抗弧半径较大, 表明其电荷转移电阻较高, 光生载流子的传输效率较低。因此, Cu 和 B 纳米颗粒与 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 之间的界面相互作用优化了电子传输路径, 进一步提升了光生载流子的分离效率。

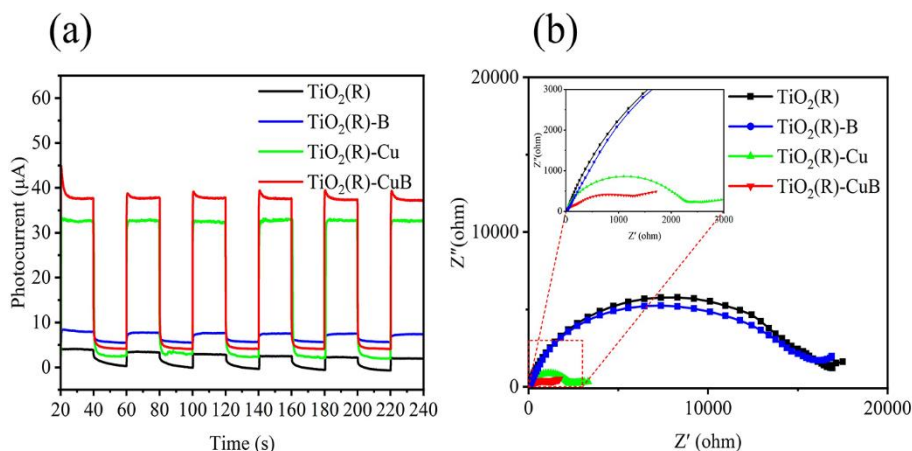


图 3-7 $\text{TiO}_2(\text{R})$, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-B}$, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$ 和 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-CuB}$ 的(a)瞬态光电流和(b)阻抗图

Figure 3-7 (a) transient photocurrent and (b) impedance diagram of $\text{TiO}_2(\text{R})$, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-B}$, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$ and $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-CuB}$

3.4 结论

本研究通过水热合成结合光化学沉积技术构建了金红石二氧化钛及其 B 掺杂、Cu 负载和 Cu-B 共修饰的复合光催化体系。多维度表征结果表明, B 单掺杂体系($\text{TiO}_2(\text{R})\text{-B}$)通过形成 B^{3+} 电子捕获中心实现部分电子富集, 降低电子陷阱, 但较低的光电流密度和较高的电荷转移阻抗限制了其电荷分离效率。Cu 单负载体系($\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$)与独特的纳米棒结构利用表面等离子体共振效应拓展可见光响应范围, 提升光电流密度且降低电荷转移阻抗, 但单一组分仍无法完全抑制载流子复合。Cu-B 共修饰体系($\text{TiO}_2(\text{R})\text{-CuB}$)通过 Cu 的等离子体效应与 B 的电子捕获中心形成动态协同, 显著降低电子陷阱深度, 提升光生载流子分离效率, 实现了高光电流密度和低电荷转移阻抗, 并且有利于 H^* 的吸附和 H_2 的脱附, 显著加速了光解水制氢的反应动力学, 最终获得 $9.59 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 的最优产氢

性能，相对参比催化剂，性能提升 24 倍。值得注意的是，本研究中非金属 B 的有一定的电子捕集作用，但需要进一步的提升。因此，可通过引入其他非金属或金属进一步强化界面电荷定向传输，从而推动高效太阳能制氢技术的实用化进程。

第 4 章 Ga-Cu/金红石二氧化钛纳米棒的设计制备及其光解水性能研究

4.1 引言

随着化石燃料消耗导致的全球气候危机日益加剧,开发高效可持续的清洁能源转换技术成为当务之急。光催化分解水制氢作为一种理想的太阳能利用方式,其核心挑战在于设计具有高载流子分离效率的光催化剂。作为最具潜力的光催化材料之一,二氧化钛因其化学稳定性高、环境友好等优势备受关注,但其本征光吸收范围窄及载流子复合率高的问题严重制约实际应用效率。相较于广泛研究的锐钛矿二氧化钛,金红石二氧化钛虽具有更高的化学稳定性和更优的电子迁移率,但其特有的深电子陷阱(~ 0.9 eV)会捕获导带电子形成 Ti^{3+} 缺陷态,并且丰富的氧空位浓度还会加速深电子陷阱的形成,导致光生载流子寿命从纳秒级骤降至皮秒级,这一瓶颈问题长期阻碍其光催化性能突破。

前述两章针对金红石二氧化钛的改性研究主要聚焦于两个维度:一方面,通过贵金属(Au、Ag)局域表面等离子体共振效应拓展光响应范围,但其高昂成本与化学不稳定性限制了规模化应用;另一方面,非金属掺杂(B)虽可引入浅电子陷阱以调控载流子动力学,但其较弱的电子捕获能力难以有效填充电子陷阱。值得注意的是,经研究发现,过渡金属 Cu 纳米颗粒因其成本优势和高效的等离子体效应,修饰的金红石二氧化钛拓展光响应范围有所拓展,并实现 19 倍产氢速率提升,但其光电流密度仍受限于深电子陷阱引发的载流子复合。这揭示单一改性策略难以突破材料本征缺陷的限制,需要发展多组分协同调控的新方法。

基于此,本研究引入IIIA 族金属 Ga,因其与 Ti^{4+} (0.605 Å)相近的离子半径(0.62 Å)和独特的电子结构,有望成为调控金红石二氧化钛电子陷阱的理想掺杂剂。 Ga^{3+} 的空 $4p$ 轨道可作为高效电子捕获中心,通过中和 Ti^{3+} 缺陷的电荷失衡,降低电子陷阱深度。同时, Ga 掺杂有望减少氧空位浓度,抑制深电子陷阱的形成。本研究拟设计构筑 Ga-Cu/ 金红石二氧化钛纳米棒复合结构。期望通过 Cu 的光吸收增强与 Ga 的电子捕集的协同作用,提升金红石二氧化钛在光解水制氢反应中的催化效率。

4.2 实验部分

4.2.1 实验材料

所有实验都使用去离子水本实验制备 Ca-Gu/金红石二氧化钛纳米棒所用到的实验药品和化学试剂如表 2-1 所示。

表 4-1 实验药品与试剂

Table 4-1. The chemical reagents for this experiment.

药品名称	分子式	纯度	产地
钛酸四丁酯	$C_{16}H_{36}O_4Ti$	分析纯	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
硝酸镓	$GaNO_3$	分析纯	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
乙酸铜	$Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$	分析纯	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
浓盐酸	HCl	37%	国药集团化学试剂有限公司
无水甲醇	CH_3OH	分析纯	国药集团化学试剂有限公司

注：实验所用试剂均未经进一步纯化，所有实验均使用去离子水

4.2.2 实验仪器

本实验制备 Ca-Gu/金红石二氧化钛纳米棒所用到的实验药品和化学试剂如表 2-2 所示。

4.2.3 催化剂的制备

(a) $TiO_2(R)$ 的制备：同 2.2.3(a)。

(b) $TiO_2(R)-Ga$ 的制备：操作过程同 2.2.3(c)，加入 100 mg $TiO_2(R)$ ，相同量的去离子水、无水甲醇和 300 μL 0.05 mol·L⁻¹ $GaNO_3$ 。收集得到粉末样品 $TiO_2(R)-Ga$ 。

(c) $TiO_2(R)-Cu$ 的制备：同 2.2.3(c)。

(d) $TiO_2(R)-GaCu$ 的制备：操作过程同 2.2.3(c)，加入 100 mg $TiO_2(R)$ ，相同量的去离子水、无水甲醇、300 μL 0.05 mol·L⁻¹ $GaNO_3$ 和 400 μL 0.05 mol·L⁻¹ $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ 。收集的粉末样品被标记为 $TiO_2(R)-GaCu$ 。

4.2.4 表征方法

同 2.2.4

4.2.5 光催化产氢测试

同 2.2.5

4.2.6 理论计算

同 3.2.6

4.3 结果与讨论

4.3.1 样品结构分析

(1) SEM 和 Mapping 分析

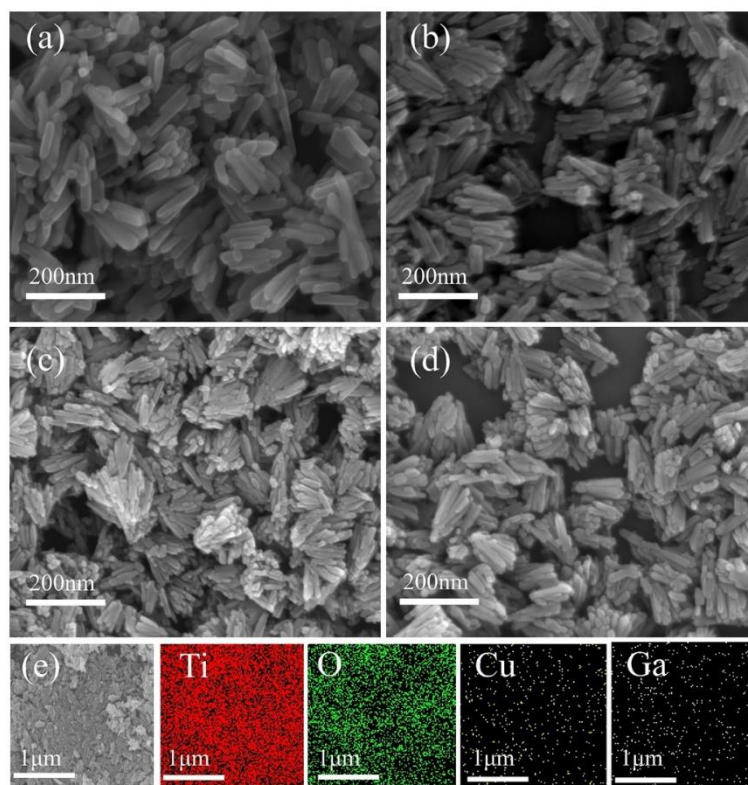


图 4-1 (a) $\text{TiO}_2(\text{R})$, (b) $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Ga}$, (c) $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$, (d) $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-GaCu}$ 的 SEM 图, (e) $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-GaCu}$ 的 mapping 图

Figure 4-1 SEM images of (a) $\text{TiO}_2(\text{R})$, (b) $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Ga}$, (c) $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$, (d) $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-GaCu}$ and (e) mapping images of $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-GaCu}$

表 3 XPS 测得样品表面含量

Table 3. The surface phase content in Sample by XPS

Sample	element	Atomic %
$\text{TiO}_2(\text{R})\text{-GaCu}$	Ti	25.92%
$\text{TiO}_2(\text{R})\text{-GaCu}$	O	72.34%
$\text{TiO}_2(\text{R})\text{-GaCu}$	Cu	1.4%
$\text{TiO}_2(\text{R})\text{-GaCu}$	Ga	0.35%

通过场发射扫描电子显微镜(FESEM)结合元素面分布分析(Mapping)技术,系统表征了不同样品的微观形貌及表面元素分布特征,重点探究了 Ga 和 Cu 元

素的引入对 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 基材料结构的影响机制。如图 4-1(a-d) 所示(比例尺: 200 nm), 未掺杂的 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 样品呈现出典型的棒状纳米结构, 其平均长度约为 150 nm, 且具有优异分散性和规整度, 这为后续掺杂样品的对比分析提供了可靠的基准。值得注意的是, 经 Ga 和 Cu 单掺杂及共掺杂后的 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Ga}$ 、 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$ 和 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-GaCu}$ 样品均保持了与 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 相似的纳米棒形貌特征, 其平均长度仍维持在 150 nm 左右。为进一步阐明掺杂元素的分布特性, 对 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-GaCu}$ 样品进行了元素分布分析(图 4-1e, 比例尺: 1 μm)。Mapping 结果表明, Ti、O、Ga 和 Cu 四种元素在样品表面均呈现均匀分布状态, 其中 Ga 和 Cu 元素未观察到明显的团聚或偏析现象。这一发现证实了在材料制备过程中, Ga 和 Cu 元素已成功掺入 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 晶格, 且实现了原子级分散, 这为后续研究其催化性能提供了重要的结构基础。

(2) XRD 和 BET 分析

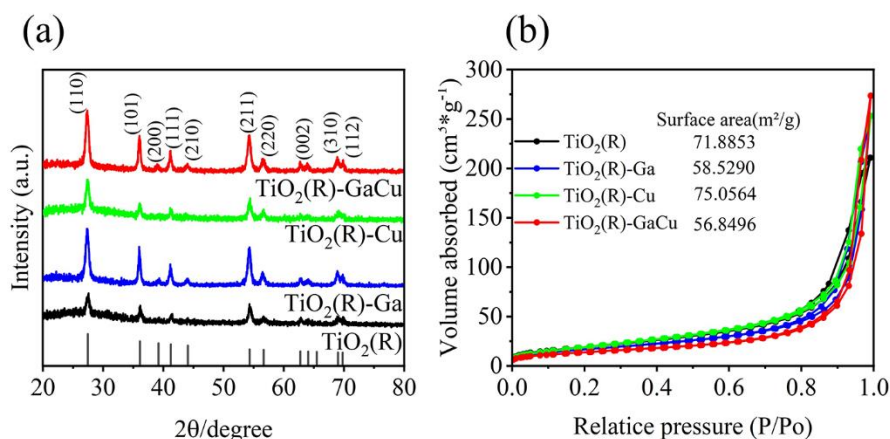


图 4-2 $\text{TiO}_2(\text{R})$, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Ga}$, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$ 和 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-GaCu}$ (a) XRD (b) 氮气吸附脱附等温线

Figure 4-2 (a) XRD pattern and (b) isothermal curves of N_2 adsorption and desorption of $\text{TiO}_2(\text{R})$, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Ga}$, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$ and $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-GaCu}$

通过 X 射线衍射(XRD)和氮气吸附-脱附实验对未掺杂及掺杂 Ga、Cu、GaCu 的 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 样品进行了系统表征。XRD 图谱显示(图 4-2a), $\text{TiO}_2(\text{R})$ 在 $20^\circ\text{-}80^\circ$ 的 2θ 范围内呈现典型的金红石相特征衍射峰, 例如 27.4° 对应(110)晶面。掺杂后的样品($\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Ga}$ 、 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$ 、 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-GaCu}$)未出现明显峰位偏移, 表明掺杂未破坏 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 晶格结构, 但其衍射峰强度普遍降低。氮气吸附-脱附等温线可以用来研究材料的孔隙情况和表面积大小(图 4-2b)。通过数据可以看出, $\text{TiO}_2(\text{R})$ 、 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-B}$ 、 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$ 和 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-CuB}$ 均呈现 IV 型等温线及 H2 型滞后环, 表明材料具有介孔结构特征(孔径在 2-50 nm 之间)。值得注意的是, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Ga}$ 、

TiO₂(R)-Cu、TiO₂(R)-GaCu 的比表面积没有显著变化。这对于在催化过程中暴露可接近的活性位点很重要。

4.3.2 样品性能分析

(1) 性能分析

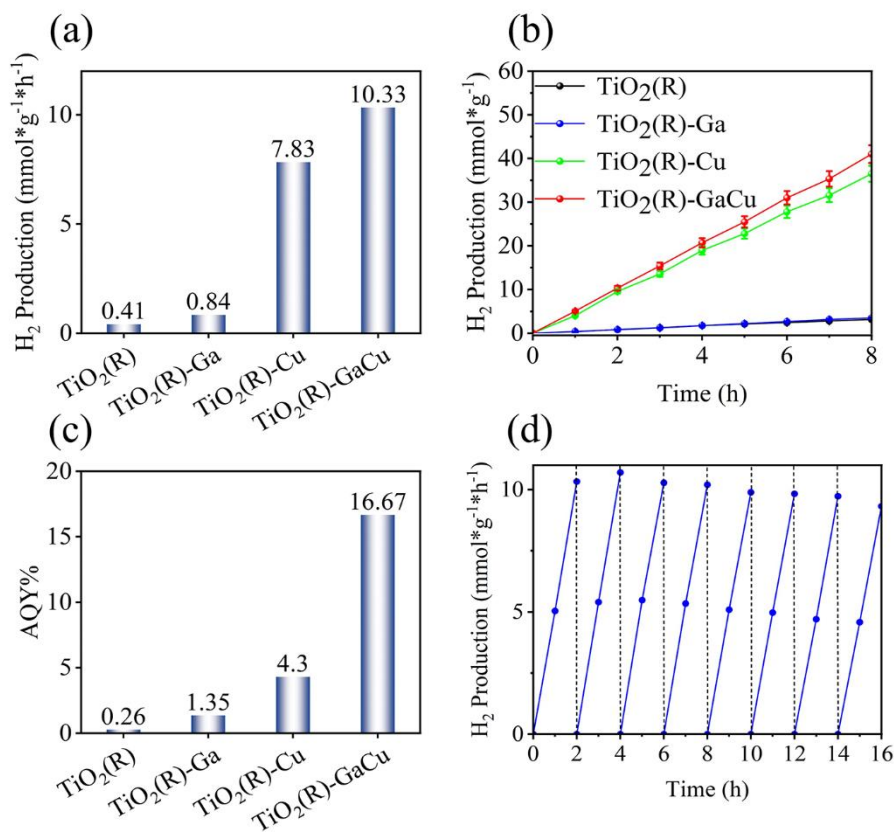


图 4-3 TiO₂(R), TiO₂(R)-Ga, TiO₂(R)-Cu 和 TiO₂(R)-GaCu 的(a)光催化析氢速率, (b)光催化析氢活性随流时间的函数, (c)表观量子效率和(d)循环稳定性

Figure 4-3 (a)Photocatalytic hydrogen production rates, (b) photocatalytic hydrogen evolution activity as a function of time on stream, (c)AQY of H₂ evolution and (d) cyclic stability over TiO₂(R), TiO₂(R)- Ga, TiO₂(R)-Cu 和 TiO₂(R)- GaCu

本研究在密闭反应体系中系统评估了不同催化剂在可见光照射下的光催化制氢性能。通过对比 TiO₂(R)、TiO₂(R)-Ga、TiO₂(R)-Cu 和 TiO₂(R)-GaCu 样品的光催化产氢速率(mmol·g⁻¹·h⁻¹)发现, TiO₂(R)-GaCu 表现出最优异的催化活性, 其 2h 产氢速率达到 10.33 mmol·g⁻¹·h⁻¹, 显著优于其他样品, 表明该催化剂在光催化制氢反应动力学方面具有明显优势(图 4-3a)。进一步分析 8h 内的累计产氢量发现(图 4-2b), TiO₂(R)-GaCu 的产氢曲线呈现最大斜率, 表明其在长时间反应过程中保持持续高效的产氢能力, 且累计产氢量显著高于其他样品, 这证实了其优

异的结构稳定性和持续反应活性。值得注意的是, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-GaCu}$ 的表观量子效率(AQY)值明显高于其他对比样品, 这一结果证实了该催化剂在光能-化学能转换效率方面的卓越性能(图 4-2c)。稳定性评估结果显示(图 4-2d), $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-GaCu}$ 在长时间光催化反应过程中能够维持相对稳定的高活性, 其产氢速率波动范围较小, 未出现明显的失活现象。这种优异的稳定性对于光催化制氢的实际应用具有重要意义。

4.3.3 样品机理分析

(1) XPS 分析

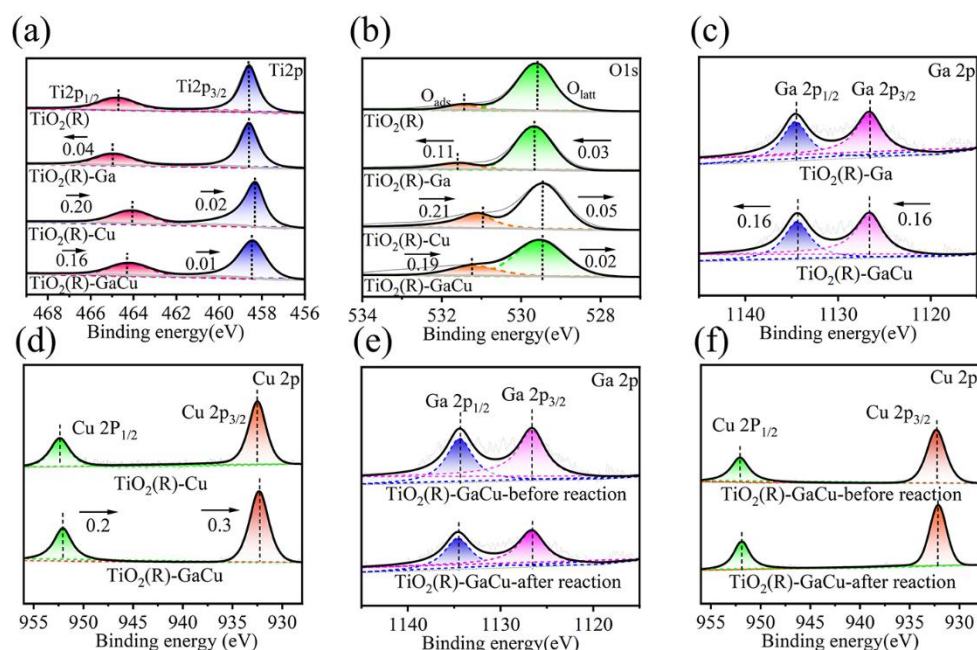


图 4-4 (a, b) $\text{TiO}_2(\text{R})$, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Ga}$, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$ 和 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-GaCu}$ 的 Ti 2p 和 O 1s 的 XPS, (c) $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Ga}$ 和 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-GaCu}$ 的 Ga 2p, (d) $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$ 和 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-GaCu}$ 的 Cu 2p, (e, f) 和 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-GaCu}$ 反应前和反应后的 Ga 2p 和 Cu 2p

Figure 4-4 XPS of (a, b) $\text{TiO}_2(\text{R})$, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Ga}$, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$ and $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-GaCu}$ for Ti 2p and O 1s, (c) Ga 2p for $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Ga}$ and $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-GaCu}$, (d) Cu 2p for $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$ and $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-GaCu}$, (e, f) Ga 2p and Cu 2p for $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-GaCu}$ before and after reaction

通过对 Ga、Cu 和 GaCu 掺杂的 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 样品进行 X 射线光电子能谱(XPS)分析显示, 其电子结构和表面化学性质发生了显著变化。Ti 2p 谱图中位于 458.4 eV 和 464.1 eV 的特征峰分别对应 Ti 2p_{1/2} 和 Ti 2p_{3/2}, 对应于 TiO_2 中 Ti^{4+} 的典型化学状态(图 4-4a)^[105]。O 1s 谱图中 529.6 eV 和 532.0 eV 的特征峰分别归属于 TiO_2 中的晶格氧(O_{latt})和吸附氧(O_{ads})(图 4-4b)^[106-107]。值得注意的是, 与 $\text{TiO}_2(\text{R})$

相比, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Ga}$ 的 $\text{Ti } 2\text{p}$ 和 O_{ads} 峰位向高结合能方向偏移, 表明其电子密度降低, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$ 的 $\text{Ti } 2\text{p}$ 和 O_{ads} 峰位向低结合能方向偏移, 表明其电子密度增强。然而, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-GaCu}$ 中 $\text{Ti } 2\text{p}$ 和 O_{ads} 介于二者之间, 由此推断 Ga 和 Cu 元素与 O_{ads} 结合以促进电子转移, 且 Cu 的供电子能力依然是强于 Ga。这证实了 Ga 和 Cu 与 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 之间形成的化学键合和电子相互作用。在 $\text{Cu } 2\text{p}$ 区域(图 4-4c), $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$ 和 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-GaCu}$ 样品显示了 $\text{Cu } 2\text{p}_{3/2}$ 和 $\text{Cu } 2\text{p}_{1/2}$ 峰, 分别位于约 933.5 eV 和 953.4 eV。这些峰的位置和形状表明 Cu 主要以 Cu^{2+} 状态存在。Ga 2p 区域的峰位于约 1126.5 eV 和 1134.2 eV, 对应于 $\text{Ga } 2\text{p}_{3/2}$ 和 $\text{Ga } 2\text{p}_{1/2}$, 表明 Ga 以 Ga^{3+} 状态存在(图 4-4d)。进一步比较 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-GaCu}$ 和 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-GaCu-16h}$ (经过 16 h 处理的样品)的 XPS 谱图(图 4-4e-f), 可以发现 Ga 2p 和 Cu 2p 峰位和峰形存在并无明显差异。这表明长时间的反应对材料中 Ga 和 Cu 的化学状态并没有产生影响。通过 XPS 数据分析得出, Ga、Cu 和 GaCu 共掺杂的 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 周围的电子云密度发生变化, 能够证明 Cu 和 Ga 与 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 之间形成了电荷转移通道, 存在着电荷转移作用, 但还需进一步探索 Ga 和 Cu 在电荷转移中扮演的角色。

(2) 密度泛函理论(DFT)计算

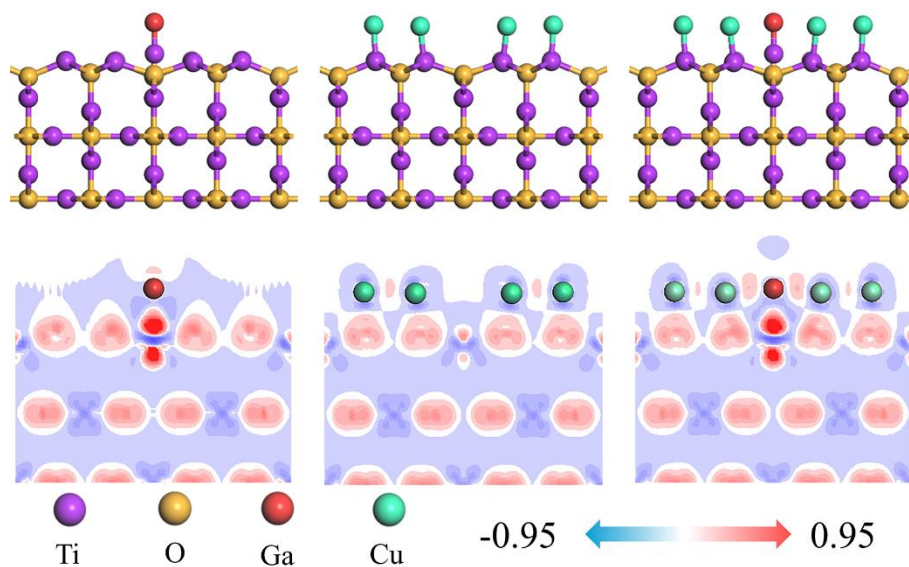


图 3-5 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Ga}$, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$ 和 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-GaCu}$ 的差分电荷密度

Figure 3-5 The electron density difference of $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Ga}$, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$ and $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-GaCu}$

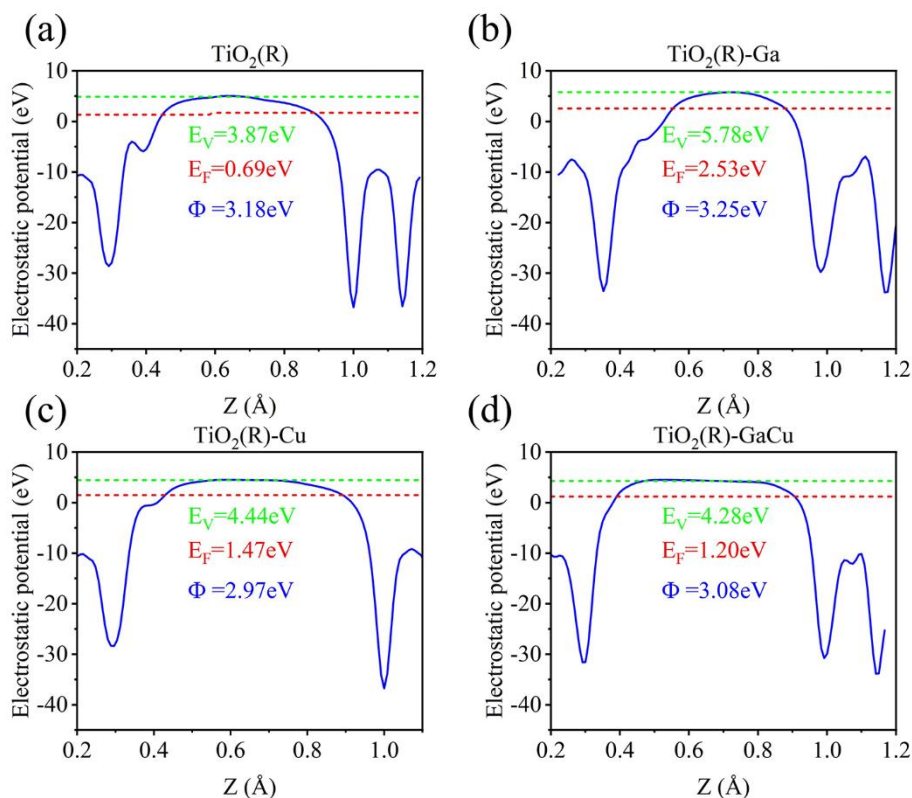


图 4-6 (a-d)TiO₂(R), TiO₂(R)-Ga, TiO₂(R)-Cu 和 TiO₂(R)-GaCu 计算的功函数

Figure 4-6 (a-d) Calculated work function of TiO₂(R), TiO₂(R)-Ga, TiO₂(R)-Cu and

TiO₂(R)-GaCu

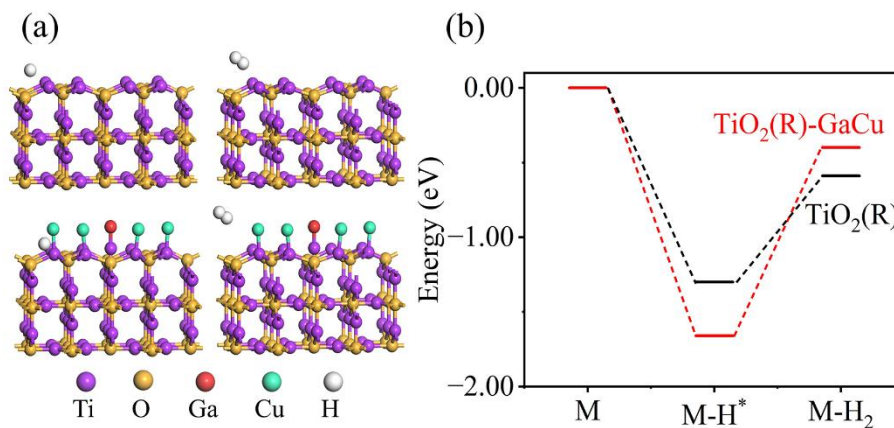


图 4-7 (a, b)TiO₂(R)和 TiO₂(R)-GaCu 分别吸附 H*和 H₂后的吸附模型及计算出的吸附能

Figure 4-7 (a, b)The adsorption models and calculated adsorption energies of TiO₂(R) and

TiO₂(R)-GaCu after adsorbing H* and H₂, respectively

为进一步探究 TiO₂(R)-GaCu 中的电荷转移机制, 采用密度泛函理论(DFT)进行计算。电子密度差分析显示, Cu 作为电子供体, 电子倾向于从 Cu 向 TiO₂(R) 转移; 而 Ga 作为电子受体, 电子从 TiO₂(R) 向 Ga 转移(图 4-5a-c)。这种电荷

转移路径与计算得到的功函数值一致：相较于 $\text{TiO}_2(\text{R})$ ， $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$ 的功函数降低 0.21 eV，而 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Ga}$ 的功函数增加 0.07 eV。特别 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-GaCu}$ 的功函数降低 0.10 eV，表明 Cu 的电子倾向能力强于 Ga 的电子积累能力(图 4-6a-d)^[110]。此外，还探究了 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 和 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-GaCu}$ 对氢自由基(H^*)和氢气(H_2)的吸附能。吸附能是基于构建的吸附模型计算得出的(图 4-7a-b)。结果表明， $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-CuB}$ 对 H^* 的吸附能高于 $\text{TiO}_2(\text{R})$ ，而对 H_2 的吸附能低于 $\text{TiO}_2(\text{R})$ ，这表明在光催化水裂解过程中，CuB 共掺杂有利于 H^* 的吸附和 H_2 的脱附。所有这些结果无疑揭示了 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-GaCu}$ 中的电荷转移机制，而这正是 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-GaCu}$ 作为高性能催化剂的一项关键特性。

(3) fs-TAS 分析

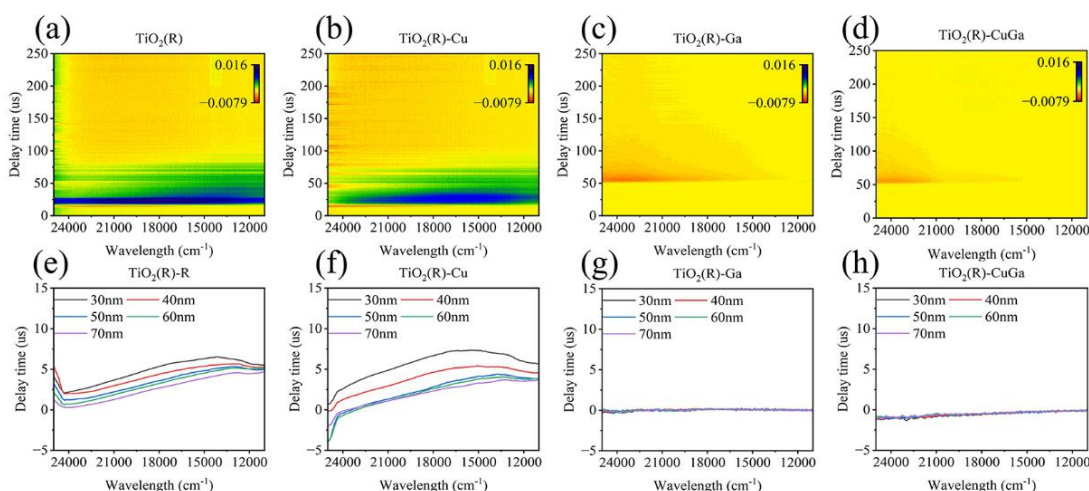


图 4-5 (a-d) $\text{TiO}_2(\text{R})$, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Ga}$, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$ 和 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-GaCu}$ 的飞秒瞬态吸收光谱, (e-h)

$\text{TiO}_2(\text{R})$, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Ga}$, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$ 和 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-GaCu}$ 的吸收信号

Figure 4-5 (a-d) Femtosecond transient absorption spectroscopy (fs-TAS) of $\text{TiO}_2(\text{R})$, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Ga}$, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$ and $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-GaCu}$. (e-h) Absorption signal of $\text{TiO}_2(\text{R})$, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Ga}$, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$ and $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-GaCu}$

为揭示镓(Ga)和铜(Cu)在电荷转移中各自起到的作用，采用飞秒瞬态吸收光谱(fs-TAS)研究了 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 、 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Ga}$ 、 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$ 和 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-GaCu}$ 的载流子动力学^[112-113]。从吸收光谱和吸收信号中观察到， $\text{TiO}_2(\text{R})$ 在 22000 cm^{-1} (455 nm) 和 13000 cm^{-1} (769 nm) 处存在宽吸收峰，分别对应长寿命空穴和深电子陷阱(图 4-8a-e)。然而， $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$ 和 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Ga}$ 分别在 22000 cm^{-1} 和 13000 cm^{-1} 处的吸收峰显著降低，这表明 Cu 可以作为供电子体，向 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 传输电子，有效缩短空穴寿命，而 Ga 则作为电子捕集中心，富集被电子陷阱捕获的电子，从而降低电子陷阱的深度(图 4-8b-c, f-g)。特别是在 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-GaCu}$ 中， 22000 cm^{-1} 和 13000

cm^{-1} 处的峰都明显降低了, 表明 Ga 和 Cu 的协同作用对减少 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 的空穴寿命, 降低电子陷阱深度更为明显(图 4-8d-h)。从这种动力学行为, 结合之前的电荷转移路径, 可以得出结论: Cu 向 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 提供电子, 从而减少长寿命空穴的存在, 而 Ga 捕获 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 电子陷阱中的被捕获电子, 降低电子陷阱的深度, 从而激发了高浓度的长寿命自由电子, 这对光催化产氢是有益的。

(4) 紫外和带隙分析

通过对 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 及其掺杂 Ga、Cu 和 GaCu 复合材料进行紫外-可见吸收光谱表征及计算相应的带隙, 分析材料的可见光响应及带隙特性。在紫外-可见吸收光谱中(图 4-9a), 所有样品在紫外区($<400 \text{ nm}$)均表现出显著的吸收, 这对应于金红石相 TiO_2 金红石相的本征带隙跃迁($\sim 3.2 \text{ eV}$)。随着 Ga、Cu 单掺杂及 GaCu 共掺杂的引入, 吸收边逐渐向长波长方向(红移)扩展, 表明材料的光响应范围拓宽至可见光区^[111]。其中, $\text{TiO}_2(\text{R})$ -GaCu 共掺杂样品的吸收边红移最为显著, 对应其最低带隙值(2.96 eV), 这与 Tauc 图中通过线性外推法确定的带隙结果一致(图 4-9b)。从带隙变化趋势来看, 未掺杂的 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 带隙为 3.20 eV , 与金红石相 TiO_2 的文献值吻合。Ga 单掺杂(3.13 eV)和 Cu 单掺杂(3.05 eV)分别使带隙降低了 0.07 eV 和 0.15 eV , 而 GaCu 共掺杂进一步将带隙降低至 2.96 eV (降幅达 0.24 eV), 说明其光吸收效率最强。这种带隙的连续降低可归因于掺杂元素的协同效应: Ga 作为电子捕集中心, 降低了电子陷阱深度, 提高光生电子-空穴的分离效率, 提高自由电子寿命。Cu 作为供电子体, 可产生等离子效应, 提供热电子, 提高可见光吸收效率, 减少长寿命空穴, 降低带隙。

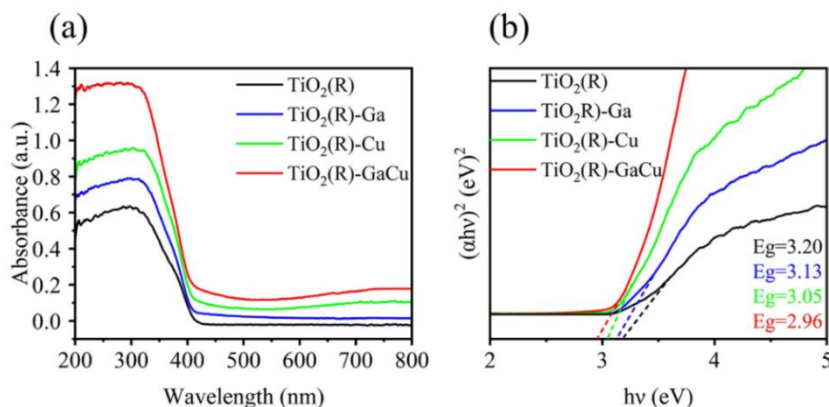


图 4-9 $\text{TiO}_2(\text{R})$, $\text{TiO}_2(\text{R})$ -Ga, $\text{TiO}_2(\text{R})$ -Cu 和 $\text{TiO}_2(\text{R})$ -GaCu 的(a)紫外可见吸收光谱和(b)带隙

Figure 4-9 (a) UV-Vis absorption spectra and (b) band gap diagram of $\text{TiO}_2(\text{R})$, $\text{TiO}_2(\text{R})$ -Ga,

$\text{TiO}_2(\text{R})$ -Cu 和 $\text{TiO}_2(\text{R})$ -GaCu

(5) FDTD 计算

为了进一步揭示 Cu 作为等离子体中心的作用,对 $\text{TiO}_2(\text{R})$ -Ga、 $\text{TiO}_2(\text{R})$ -Cu、 $\text{TiO}_2(\text{R})$ -GaCu 进行了 FDTD 计算模拟等离子效应,结果表明 $\text{TiO}_2(\text{R})$ -GaCu 表现出比 $\text{TiO}_2(\text{R})$ -Ag 和 $\text{TiO}_2(\text{R})$ -Cu 更强的等离子体效应,它解释了 Cu 作为供电子体的作用(图 4-10a-c)。当等离子体金属 Cu 吸收光子时,由于等离子体共振效应,它会在其表面产生热电子。由于热电子有足够的能量克服 Cu 和 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 界面之间的能垒,它们将被激发到 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 的导带。然而,这种电子的寿命很短,很容易与空穴结合。跃迁后,高能热电子会通过一系列电子-电子和电子-声子相互作用迅速耗散成低能电子,从而降低 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 的长寿命空穴^[115-116]。此外,与球形 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 相比,具有各向异性结构的纳米棒 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 可以产生更多的等离子体共振;因此,合成的 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 纳米棒具有更强的等离子体效应(图 4-10d-f)^[117-118]。可以证实, Cu 和合成的纳米棒结构对降低空穴寿命有重要贡献。

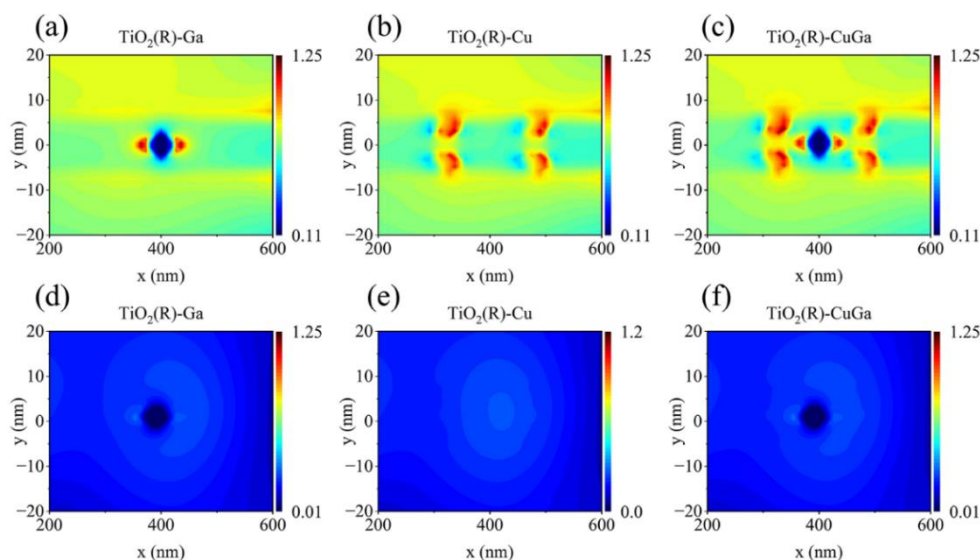


图 4-10 (a-c) FDTD 模拟棒状 $\text{TiO}_2(\text{R})$ -Ga, $\text{TiO}_2(\text{R})$ -Cu, $\text{TiO}_2(\text{R})$ -GaCu 的等离子效应, (d-f) FDTD 模拟球形 $\text{TiO}_2(\text{R})$ -Ga, $\text{TiO}_2(\text{R})$ -Cu, $\text{TiO}_2(\text{R})$ -GaCu 的等离子效应

Figure 4-10 (a-c) FDTD simulation the plasma effect rod $\text{TiO}_2(\text{R})$ -Ga, $\text{TiO}_2(\text{R})$ -Cu, $\text{TiO}_2(\text{R})$ -GaCu. (d-f) FDTD simulation the plasma effect spherical $\text{TiO}_2(\text{R})$ -Ga, $\text{TiO}_2(\text{R})$ -Cu, $\text{TiO}_2(\text{R})$ -GaCu

(6) 电化学分析

通过对样品进行瞬态和阻抗测试,可以评估样品的自由电子寿命和导电性。

图(4-11a)展示了四种材料($\text{TiO}_2(\text{R})$ 、 $\text{TiO}_2(\text{R})$ -Ga、 $\text{TiO}_2(\text{R})$ -Cu、 $\text{TiO}_2(\text{R})$ -GaCu)在光照条件下光电流随时间的变化曲线。光电流强度直接反映自由电子的寿命。从

数据趋势可见, $\text{TiO}_2(\text{R})$ 表明其光生载流子复合速率较高, 自由电子寿命较低。相比之下, 单掺杂样品 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Ga}$ 和 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$ 的光电流有所提升, 值得注意的是, 共掺杂样品 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-GaCu}$ 表现出最优性能, 这一显著提升源于 Ga 与 Cu 的协同效应。这一现象可分别归因于 Ga 和 Cu 掺杂引入的电子捕集中心和等离子体中心: Ga 作为电子捕集中心通过降低电子陷阱深度, 提高电子活性, 从而产生长寿命自由电子, 而 Cu 作为等离子体中心, 产生热电子, 减少长寿命空穴, 降低光生电子-空穴的复合效率。图(4-11b)的阻抗谱(Z' 值)进一步支持上述结论。 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 的 Z' 值最高, 表明其电荷转移电阻较大, 载流子迁移能力受限。单掺杂样品中, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Ga}$ 和 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$ 的阻抗值均降低, 说明 Ga 和 Cu 掺杂有效降低了电荷转移势垒。而 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-GaCu}$ 的阻抗值最低, 表明其电荷传输动力学最优。这种阻抗的显著降低是因为 Ga 和 Cu 共掺杂引入的电子捕集中心和等离子体中心均可作为电荷传输通道, 增强界面电荷转移速率。

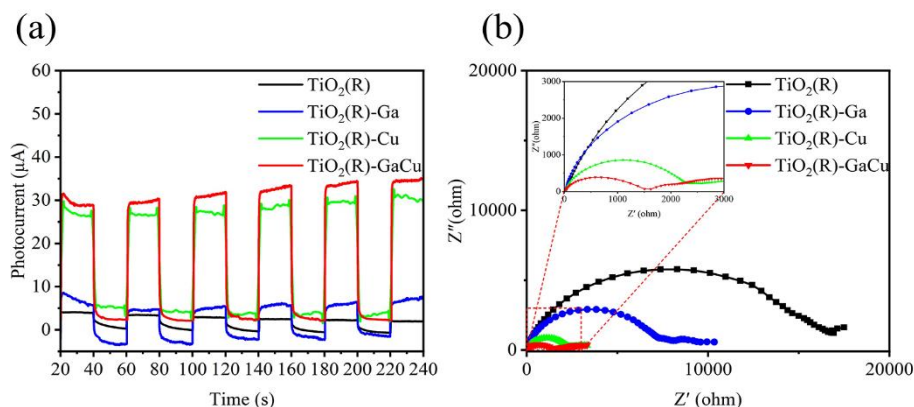


图 4-11 $\text{TiO}_2(\text{R})$, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Ga}$, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$ 和 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-GaCu}$ 的(a)瞬态光电流和(b)阻抗图

Figure 4-11 (a) transient photocurrent and (b) impedance diagram of $\text{TiO}_2(\text{R})$, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Ga}$, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$ and $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-GaCu}$

4.4 结论

本章通过水热法和光沉积法成功制备了 $\text{TiO}_2(\text{R})$ 、 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Ga}$ 、 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$ 及 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-GaCu}$ 系列材料, 并基于多种表征手段揭示了其光催化性能的调控机制。研究表明, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Ga}$ 复合材料因表面电子结构缺陷导致光生载流子复合速率加剧, 表现为较低的光电流密度与较高的电荷转移电阻, 从而制约其光催化活性。相较而言, $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-Cu}$ 复合材料通过 Cu 的等离子体效应显著提升了光吸收能力与电荷分离效率, 但其光催化制氢性能仍弱于双金属协同的 $\text{TiO}_2(\text{R})\text{-GaCu}$ 体系,

表明过渡金属 Cu 的局域电子调控仍存在优化空间。TiO₂(R)-GaCu 复合材料展现出最优性能，其宽谱光响应特性、高光电流密度及低电荷转移电阻共同驱动光催化析氢速率达到 10.33 mmol·g⁻¹·h⁻¹，相对参比催化剂，性能提升 26 倍。理论模拟与实验证实，Ga 作为电荷捕集中心，它降低了电子陷阱的深度并增加了长寿命自由电子的浓度；另一方面，Cu 和独特的纳米棒结构促进了等离子体效应的形成，减少了长寿命空穴和电子-空穴复合的可能性。Ga 和 Cu 在金红石二氧化钛上的协同作用，有效的提高了光催化活性。本次研究成果有助于突破金红石二氧化钛深电子陷阱的问题，从而为金红石二氧化钛在光解水制氢领域的广泛应用开辟新的思路。

第 5 章 结论

本研究系统揭示了金红石二氧化钛光解水制氢性能优化的关键机制,通过多维度改性策略有效破解了其深电子陷阱的困境。

在等离子激元金属/金红石二氧化钛的构筑及其光解水制氢性能研究中,贵金属 Au 的引入通过局域表面等离子体共振效应显著增强可见光区吸收强度,其光催化产氢性能达到 $13.3 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 展现出最优异的催化活性,相对参比催化剂,性能提升 33 倍。这一提升源于等离子效应诱导的热电子注入机制。然而, Au 纳米颗粒的高昂成本使其难以满足规模化应用需求。相比之下,过渡金属 Cu 修饰体系通过表面等离子体效应拓宽光响应范围同时显著提高电子活性降低电阻,以 $7.83 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 的产氢性能展现出优异的性价比优势,相对参比催化剂,性能提升 20 倍。尽管 Cu 体系在成本控制方面具有突出价值,但其仍受限于金红石二氧化钛固有的深电子陷阱,导致载流子复合率居高不下。

针对这一难题,在 Cu-B/金红石二氧化钛纳米棒的设计制备及其光解水性能研究中,通过等离子体效应金属与非金属掺杂的协同作用,构建了双功能催化剂。Cu 和独特的纳米棒结构的等离子效应有效拓宽光吸收范围,而 B 原子掺杂形成的电子捕获中心则转移被电子陷阱深度捕获的电子,降低金红石电子陷阱深度,提高电子活性,显著延长载流子寿命,二者的动态协同使产氢性能提升至 $9.59 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 相对参比催化剂,性能提升 24 倍。这种金属-非金属协同机制不仅突破了单一改性的性能瓶颈,更显著加速了光解水制氢反应动力学进程,为理解电荷转移机制提供了新视角。

更具突破性的是, Ga-Cu/金红石二氧化钛纳米棒的设计制备及其光解水性能研究。该体系通过 Ga 的晶格掺杂显著降低金红石二氧化钛的电子陷阱深度,作为电子捕集中心,其独特的电子结构通过转移被捕获的电子,从根本上增加了长寿命自由电子。与此同时, Cu 和独特的纳米棒结构促进了等离子体效应的形成,减少了长寿命空穴和电子-空穴复合的可能性。这种双金属协同作用使界面电荷转移效率显著提升,最终驱动产氢速率达到 $10.33 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 相对参比催化剂,性能提升 26 倍。

参考文献

- [1] Gandomi S, Barzegar M, Zolghadri S, et al. The future of fossil fuels supply and impacts on sustainability[J]. Encyclopedia of Renewable Energy, Sustainability and the Environment, 2024: 121.
- [2] Caineng Z O U, Feng M A, Songqi P A N, et al. Global energy transition revolution and the connotation and pathway of the green and intelligent energy system[J]. Petroleum Exploration and Development, 2023, 50(3): 722-740.
- [3] Shukla A K, Gautam R, Chaudhary S, et al. Hydrogen energy: Addressing challenges and exploring future prospects[M]//Hydrogen Energy. CRC Press, 2025: 34-45.
- [4] Oladeji J J. Environmental and Health Implications of Processing, Harvesting, Distribution and Using both Renewable and Non-renewable Energy Sources[J]. Journal of Energy Technologies and Policy, 2015, 5(7): 40-45.
- [5] Deng X, Song M, Li Z, et al. Depletable and Non-renewable Energy Resources: Coal and Oil Resources[M]//Environmental and Natural Resources Economics. Singapore: Springer Nature Singapore, 2024: 263-301.
- [6] Icaza-Alvarez D, Reyes P A, Jurado F, et al. Smart strategies for the penetration of 100% renewable energy for the Ecuadorian Amazon region by 2050[J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 382: 135298.
- [7] Younas M, Shafique S, Hafeez A, et al. An overview of hydrogen production: current status, potential, and challenges[J]. Fuel, 2022, 316: 123317.
- [8] Gopinath M, Marimuthu R. A review on solar energy-based indirect water-splitting methods for hydrogen generation[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(89): 37742-37759.
- [9] Zhang L, Ran J, Qiao S Z, et al. Characterization of semiconductor photocatalysts[J]. Chemical Society Reviews, 2019, 48(20): 5184-5206.
- [10] Ouyang W, Teng F, He J H, et al. Enhancing the photoelectric performance of photodetectors based on metal oxide semiconductors by charge-carrier engineering[J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(9): 1807672.

- [11] Smith A M, Nie S. Semiconductor nanocrystals: structure, properties, and band gap engineering[J]. Accounts of chemical research, 2010, 43(2): 190-200.
- [12] Zhang S, Yuan Y, Gu J, et al. Surface defect-induced electronic structures of lead-free Cs₂AgBiBr₆ double-perovskite for efficiently solar-driven photocatalytic performance[J]. Applied Surface Science, 2023, 609: 155446.
- [13] Muhammad Z, Wang Y, Zhang Y, et al. Radiation-tolerant electronic devices using wide bandgap semiconductors[J]. Advanced Materials Technologies, 2023, 8(2): 2200539.
- [14] Han C, Kundu B K, Liang Y, et al. Near-infrared light-driven photocatalysis with an emphasis on two-photon excitation: concepts, materials, and applications[J]. Advanced Materials, 2024, 36(5): 2307759.
- [15] Guo Z, Kodikara D, Albi L S, et al. Photodegradation of organic micropollutants in aquatic environment: Importance, factors and processes[J]. Water Research, 2023, 231: 118236.
- [16] Yang T, Zhu M, An L, et al. Photolysis of chlorite by solar light: An overlooked mitigation pathway for chlorite and micropollutants[J]. Water Research, 2023, 233: 119809.
- [17] Zheng Y, Yang R, Yang Y. Kinetics modeling of suspended photocatalytic water splitting for hydrogen production using deep learning[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2025, 111: 205-219.
- [18] Fang Y, Hou Y, Fu X, et al. Semiconducting polymers for oxygen evolution reaction under light illumination[J]. Chemical Reviews, 2022, 122(3): 4204-4256.
- [19] Ghosh S, Küçükkeçeci H, Paitandi R P, et al. Low band gap semiconducting covalent organic framework films with enhanced photocatalytic hydrogen evolution[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2024, 12(1): 247-255.
- [20] Zhou L, Yang T, Fang Z, et al. Boosting of water splitting using the chemical energy simultaneously harvested from light, kinetic energy and electrical energy using N doped 4H-SiC nanohole arrays[J]. Nano Energy, 2022, 104: 107876.
- [21] Ma J, Miao T J, Tang J. Charge carrier dynamics and reaction intermediates in heterogeneous photocatalysis by time-resolved spectroscopies[J]. Chemical Society Reviews, 2022, 51(14): 5777-5794.

- [22] Cheng X, Guan R, Wu Z, et al. Establishing carrier transport channels based on Ti-S bonds and enhancing the photocatalytic performance of MXene quantum dots–ZnIn₂S₄ for ammonia synthesis[J]. *InfoMat*, 2024, 6(4): e12535.
- [23] Feng C, Wu Z P, Huang K W, et al. Surface modification of 2D photocatalysts for solar energy conversion[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(23): 2200180.
- [24] Liu Y, Guo H, Yu M, et al. Structure-dependent surface molecule-modified semiconductor photocatalysts: recent progress and future challenges[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(50): 16476-16502.
- [25] Zhang P, Wu J, Zhang T, et al. Perovskite solar cells with ZnO electron-transporting materials[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(3): 1703737.
- [26] Fan J C, Sreekanth K M, Xie Z, et al. p-Type ZnO materials: Theory, growth, properties and devices[J]. *Progress in Materials Science*, 2013, 58(6): 874-985.
- [27] Ahmad I, Bousbih R, Mahal A, et al. Recent progress in ZnO-based heterostructured photocatalysts: A review[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2024, 180: 108578.
- [28] Zhang Y, Wang S, Zhao Y, et al. Piezo-phototronic effect boosted catalysis in plasmonic bimetallic ZnO heterostructure with guided fermi level alignment[J]. *Materials Today Nano*, 2022, 18: 100177.
- [29] Xue B, Zou Y. High photocatalytic activity of ZnO–graphene composite[J]. *Journal of colloid and interface science*, 2018, 529: 306-313.
- [30] Cheng L, Xiang Q, Liao Y, et al. CdS-based photocatalysts[J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(6): 1362-1391.
- [31] Nasir J A, ur Rehman Z, Shah S N A, et al. Recent developments and perspectives in CdS-based photocatalysts for water splitting[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(40): 20752-20780.
- [32] Jie L, Gao X, Cao X, et al. A review of CdS photocatalytic nanomaterials: Morphology, synthesis methods, and applications[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2024, 176: 108288.
- [33] Chen L, Wang C F, Liu C, et al. Facile access to fabricate carbon dots and perspective of large-scale applications[J]. *Small*, 2023, 19(31): 2206671.

- [34] Li J, Wu Y, Gong X. Evolution and fabrication of carbon dot-based room temperature phosphorescence materials[J]. *Chemical Science*, 2023, 14(14): 3705-3729.
- [35] Fekri E, Dorraji M S S, Vahedpour M. Bi₂MoO₆/g-C₃N₄/CNT ternary nanocomposite solar energy material for boosting photocatalytic H₂ evolution and N₂ fixation to ammonia[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2025, 281: 113315.
- [36] Gupta A, Puri N. Recent advances in hydrogen production using metal organic frameworks and their composites[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 78: 303-324.
- [37] Xiao K, Wei Z, Zhang K, et al. Synergistic enhancement of the photocatalytic activity of g-C₃N₄ via in-situ surface alkalization and CQDs loading strategies[J]. *Diamond and Related Materials*, 2024, 149: 111615.
- [38] Wang Y, Ding M, Li Z, et al. Visible light photocatalytic degradation of dyes by Ag₃PO₄/g-C₃N₄/CQDs composite[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2024, 44: 103585.
- [39] Fujishima H. Photocatalysis of Water at a Semiconductor Electrode[J]. *Nature*, 1972, 37: 2381-2385.
- [40] Mamaghani A H, Haghighat F, Lee C S. Role of titanium dioxide (TiO₂) structural design/morphology in photocatalytic air purification[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 269: 118735.
- [41] Armaković S J, Savanović M M, Armaković S. Titanium dioxide as the most used photocatalyst for water purification: An overview[J]. *Catalysts*, 2022, 13(1): 26.
- [42] Li Z, Hou B, Xu Y, et al. Hydrothermal synthesis, characterization, and photocatalytic performance of silica-modified titanium dioxide nanoparticles[J]. *Journal of colloid and interface science*, 2005, 288(1): 149-154.
- [43] Fadillah G, Hidayat R, Saleh T A. Hydrothermal assisted synthesis of titanium dioxide nanoparticles modified graphene with enhanced photocatalytic performance[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2022, 113: 411-418.
- [44] Nandagudi A, Nagarajarao S H, Santosh M S, et al. Hydrothermal synthesis of transition metal oxides, transition metal oxide/carbonaceous material nanocomposites for supercapacitor applications[J]. *Materials Today Sustainability*, 2022, 19: 100214.
- [45] Fattakhova-Rohlfing D, Zaleska A, Bein T. Three-dimensional titanium dioxide nanomaterials[J]. *Chemical reviews*, 2014, 114(19): 9487-9558.

- [46] Mindroiu V M, Stoian A B, Irodia R, et al. Titanium Dioxide Thin Films Produced on FTO Substrate Using the Sol–Gel Process: The Effect of the Dispersant on Optical, Surface and Electrochemical Features[J]. *Materials*, 2023, 16(8): 3147.
- [47] Kang X, Liu S, Dai Z, et al. Titanium dioxide: from engineering to applications[J]. *Catalysts*, 2019, 9(2): 191.
- [48] Zhang Y, Yan J. Recent advances in the synthesis of defective TiO₂ nanofibers and their applications in energy and catalysis[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 472: 144831.
- [49] Xue R, Liu Y, Wu X, et al. Covalent Organic Frameworks Meet Titanium Oxide[J]. *ACS nano*, 2024, 18(30): 19443-19469.
- [50] Nunzi F, De Angelis F. Modeling titanium dioxide nanostructures for photocatalysis and photovoltaics[J]. *Chemical Science*, 2022, 13(33): 9485-9497.
- [51] Xu T, Zhao H, Zheng H, et al. Atomically Pt implanted nanoporous TiO₂ film for photocatalytic degradation of trace organic pollutants in water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 385: 123832.
- [52] Tao F T, Hu C, Wu J C S, et al. Influence of nitrogen sources on N-doped reduced TiO₂ prepared using atmospheric plasma spraying for photocatalytic tetracycline and ciprofloxacin degradation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 326: 124784.
- [53] Armaković S J, Savanović M M, Armaković S. Titanium dioxide as the most used photocatalyst for water purification: An overview[J]. *Catalysts*, 2022, 13(1): 26.
- [54] Pei C, Zhu J H, Lv L. Enhanced visible-light induced photocatalytic activity in core-shell structured graphene/titanium dioxide nanofiber mats[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(4): 113112.
- [55] Sekar S, Preethi V, Srivishnu V S, et al. Highly-efficient photocatalytic activity of TiO₂-AC nanocomposites for hydrogen production from sulphide wastewater[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(95): 40275-40285.
- [56] Katal R, Masudy-Panah S, Tanhaei M, et al. A review on the synthesis of the various types of anatase TiO₂ facets and their applications for photocatalysis[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 384: 123384.
- [57] Zhang Q, Li C. High temperature stable anatase phase titanium dioxide films synthesized by mist chemical vapor deposition[J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(5): 911.

- [58] Muthee D K, Dejene B F. Effect of annealing temperature on structural, optical, and photocatalytic properties of titanium dioxide nanoparticles[J]. Heliyon, 2021, 7(6).
- [59] Kohn M J. Titanite petrochronology[J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2017, 83(1): 419-441.
- [60] Sungur Ş. Titanium dioxide nanoparticles[J]. Handbook of nanomaterials and nanocomposites for energy and environmental applications, 2021: 713-730.
- [61] Mohamad M, Haq B U, Ahmed R, et al. A density functional study of structural, electronic and optical properties of titanium dioxide: Characterization of rutile, anatase and brookite polymorphs[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2015, 31: 405-414.
- [62] Kang J, Wu F, Li S S, et al. Calculating band alignment between materials with different structures: the case of anatase and rutile titanium dioxide[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(39): 20765-20768.
- [63] Wu L, Lin J, Ren L, et al. Electronic structures of hydroxylated low index surfaces of rutile and anatase-type titanium dioxide[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2022, 24(24): 15091-15102.
- [64] Kovačič Ž, Likozar B, Huš M. Electronic properties of rutile and anatase TiO₂ and their effect on CO₂ adsorption: A comparison of first principal approaches[J]. Fuel, 2022, 328: 125322.
- [65] Liu L, Chen X. Titanium dioxide nanomaterials: self-structural modifications[J]. Chemical reviews, 2014, 114(19): 9890-9918.
- [66] Nasr M, Eid C, Habchi R, et al. Recent progress on titanium dioxide nanomaterials for photocatalytic applications[J]. ChemSusChem, 2018, 11(18): 3023-3047.
- [67] Bai Y, Mora-Sero I, De Angelis F, et al. Titanium dioxide nanomaterials for photovoltaic applications[J]. Chemical reviews, 2014, 114(19): 10095-10130.
- [68] Nkele A C, Chime U K, Asogwa L, et al. A study on titanium dioxide nanoparticles synthesized from titanium isopropoxide under SILAR-induced gel method: Transition from anatase to rutile structure[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2020, 112: 107705.
- [69] Zhang A, Liang Y, Zhang H, et al. Doping regulation in transition metal compounds for electrocatalysis[J]. Chemical Society Reviews, 2021, 50(17): 9817-9844.

- [70] Zhang S, Si Y, Li B, et al. Atomic-level and modulated interfaces of photocatalyst heterostructure constructed by external defect-induced strategy: a critical review[J]. *Small*, 2021, 17(1): 2004980.
- [71] Li X, Yuan J, Lu K, et al. Corrosion resistance and passive film stability of laser direct energy deposited TiVZrNbAl lightweight multi-principal element alloy[J]. *Corrosion Science*, 2024, 239: 112391.
- [72] Basumatary R K, Singha K K, Sen S, et al. Effect of Co doped BCT on structural, microstructural, dielectric, and multiferroic properties[J]. *Ceramics International*, 2024, 50(19): 36306-36319.
- [73] Zhang J, Liu M, Tang Y, et al. Probing Intra-Gap States Mediated Charge Dynamics of Rh-Doped Rutile TiO₂ Photocatalyst by Light-Modulated Photocurrent Spectroscopies[J]. *Small Methods*, 2024, 8(9): 2301431.
- [74] Maver K, Arčon I, Fanetti M, et al. Improved photocatalytic activity of anatase-rutile nanocomposites induced by low-temperature sol-gel Sn-modification of TiO₂[J]. *Catalysis Today*, 2021, 361: 124-129.
- [75] Nguyen T P, Nguyen D L T, Nguyen V H, et al. Recent advances in TiO₂-based photocatalysts for reduction of CO₂ to fuels[J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(2): 337.
- [76] Yadav P, Dwivedi P K, Tonda S, et al. Metal and non-metal doped metal oxides and sulfides[J]. *Green Photocatalysts*, 2020: 89-132.
- [77] Lin L, Feng Z, Hu C, et al. Modulating of electronic states and magnetic polarization in monolayered 1T-HfSe₂ under non-metal atom and transition metal atom doping[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2022, 639: 413977.
- [78] Gao J, Wang S X, Deng J L, et al. Energy band modulation of N-doped rutile/anatase TiO₂ photoanode promoting charge separation toward prominent photoelectrochemical performance[J]. *Rare Metals*, 2024, 43(8): 3784-3797.
- [79] Li Y, Fu R, Gao M, et al. B–N co-doped black TiO₂ synthesized via magnesiothermic reduction for enhanced photocatalytic hydrogen production[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(54): 28629-28637.

- [80] Dai G, Li S, Shi M, et al. Rational Design of Janus Metal Atomic-Site Catalysts for Efficient Polysulfide Conversion and Alkali Metal Deposition: Advances and Prospects[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(25): 2315563.
- [81] Xu X, Lu H, Su Y, et al. Comparing corrosion behavior of additively manufactured Cr-rich stainless-steel coating between conventional and extreme high-speed laser metal deposition[J]. *Corrosion Science*, 2022, 195: 109976.
- [82] Liu X, Iocozzia J, Wang Y, et al. Noble metal-metal oxide nanohybrids with tailored nanostructures for efficient solar energy conversion, photocatalysis and environmental remediation[J]. *Energy & Environmental Science*, 2017, 10(2): 402-434.
- [83] Xiang M, Huang C, Xing Y, et al. Modulated Photoluminescence of Single-Layer MoS₂ on Various Rutile TiO₂ Surfaces: Implications for Photocatalytic Applications[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2022, 5(5): 7609-7618.
- [84] Bowker M, O'Rourke C, Mills A. The role of metal nanoparticles in promoting photocatalysis by TiO₂[J]. *Topics in Current Chemistry*, 2022, 380(3): 17.
- [85] Yilmaz P, Lacerda A M, Larrosa I, et al. Photoelectrocatalysis of rhodamine B and solar hydrogen production by TiO₂ and Pd/TiO₂ catalyst systems[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 231: 641-649.
- [86] Choi S K, Yang H S, Kim J H, et al. Organic dye-sensitized TiO₂ as a versatile photocatalyst for solar hydrogen and environmental remediation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 121: 206-213.
- [87] Franchi D, Amara Z. Applications of sensitized semiconductors as heterogeneous visible-light photocatalysts in organic synthesis[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(41): 15405-15429.
- [88] Bhogaita M, Shukla A D, Nalini R P. Recent advances in hybrid solar cells based on natural dye extracts from Indian plant pigment as sensitizers[J]. *Solar Energy*, 2016, 137: 212-224.
- [89] Hu C, Zhang R, Xiang J, et al. Synthesis of carbon nanotube/anatase titania composites by a combination of sol-gel and self-assembly at low temperature[J]. *Journal of Solid-State Chemistry*, 2011, 184(5): 1286-1292.
- [90] Macyk W, Szaciłowski K, Stochel G, et al. Titanium (IV) complexes as direct TiO₂ photosensitizers[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2010, 254(21-22): 2687-2701.

- [91] Chen J, Ouyang W, Yang W, et al. Recent progress of heterojunction ultraviolet photodetectors: materials, integrations, and applications[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(16): 1909909.
- [92] Wang L, Wang X, Xu X, et al. Construction of ZnO quantum dots anchored in oxygen-doped g-C₃N₄: A novel Z-type heterojunction with boosting photocatalytic performance for tetracycline degradation[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2025, 1328: 141382.
- [93] Si P, Zheng Z, Gu Y, et al. Nanostructured TiO₂ arrays for energy storage[J]. *Materials*, 2023, 16(10): 3864.
- [94] Mohamed H H, Al Qarni F, Alomair N A. Design of porous Ga doped TiO₂ nanostructure for enhanced solar light photocatalytic applications[J]. *Materials Research Bulletin*, 2021, 133: 111057.
- [95] Wang H, Liu Z, Zhou Y, et al. The electronegativity modulation of rutile TiO₂ nanorods by phosphate and its photocatalytic hydrogen production performance[J]. *Materials Letters*, 2022, 307: 131056.
- [96] Chang Y S, Hsieh P Y, Chang T F M, et al. Incorporating graphene quantum dots to enhance the photoactivity of CdSe-sensitized TiO₂ nanorods for solar hydrogen production[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(28): 13971-13979.
- [97] Guijarro N, Lana-Villarreal T, Shen Q, et al. Sensitization of titanium dioxide photoanodes with cadmium selenide quantum dots prepared by SILAR: photoelectrochemical and carrier dynamics studies[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(50): 21928-21937.
- [98] Yamakata A, Vequizo J J M. Curious behaviors of photogenerated electrons and holes at the defects on anatase, rutile, and brookite TiO₂ powders: A review[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2019, 40: 234-243.
- [99] Mitchell E, Law A, Godin R. Experimental determination of charge carrier dynamics in carbon nitride heterojunctions[J]. *Chemical Communications*, 2021, 57(13): 1550-1567.
- [100] Miao T J, Tang J. Characterization of charge carrier behavior in photocatalysis using transient absorption spectroscopy[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2020, 152(19).
- [101] Perera F P J E H P. Multiple threats to child health from fossil fuel combustion: impacts of air pollution and climate change[J]. *Environmental health perspectives*, 2017, 125(2): 141-148.

- [102] Wolfram C, Shelef O, Gertler P J J O E P. How will energy demand develop in the developing world? [J]. *Journal of Economic Perspectives*, 2012, 26(1): 119-138.
- [103] Tahir M, Ajiwokewu B, Bankole A A, et al. MOF based composites with engineering aspects and morphological developments for photocatalytic CO₂ reduction and hydrogen production: A comprehensive review[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023: 109408.
- [104] Du S, Lin S, Ren K, et al. Revealing the effects of transition metal doping on CoSe cocatalyst for enhancing photocatalytic H₂ production[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023: 122503.
- [105] Dementjev A, Ivanova O, Vasilyev L, et al. Altered layer as sensitive initial chemical state indicator[J]. *Journal of Vacuum Science*, 1994, 12(2): 423-427.
- [106] Yang R, Lu X, Zhang H, et al. Glycol-assisted construction of three-dimensionally ordered macroporous ZnO-Cu₂O-TiO₂ with enhanced photocatalytic properties[J]. *Appl Surf Sci*, 2016, 362: 237-243.
- [107] Yang Q, Peng P, Xiang Z J C E S. Covalent organic polymer modified TiO₂ nanosheets as highly efficient photocatalysts for hydrogen generation[J]. *Chemical Engineering Science*, 2017, 162: 33-40.
- [108] Wang W, Tao Y, Du L, et al. Femtosecond time-resolved spectroscopic observation of long-lived charge separation in bimetallic sulfide/g-C₃N₄ for boosting photocatalytic H₂ evolution[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 282: 119568.
- [109] Hao M-Y, Wang H-Y, Wang Y, et al. Effect of energetic distribution of trap states on fill factor in perovskite solar cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 479: 229077.
- [110] Gao H, Hu M, Ding J, et al. Investigation of contact electrification between 2D MXenes and MoS₂ through density functional theory and triboelectric probes[J]. *Advanced functional materials*, 2023, 33(15): 2213410.
- [111] Montoya A T, Gillan E G. Enhanced photocatalytic hydrogen evolution from transition-metal surface-modified TiO₂[J]. *ACS omega*, 2018, 3(3): 2947-2955.
- [112] Huang W, Su C, Zhu C, et al. Isolated electron trap-induced charge accumulation for efficient photocatalytic hydrogen production[J]. *Angewandte Chemie*, 2023, 135(25): e202304634.

- [113] Miao T J, Tang J. Characterization of charge carrier behavior in photocatalysis using transient absorption spectroscopy[J]. The Journal of Chemical Physics, 2020, 152(19): 194201.
- [114] Ajami A, Husinsky W, Svecova B, et al. Saturable absorption of silver nanoparticles in glass for femtosecond laser pulses at 400 nm[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2015, 426: 159-163.
- [115] Khurgin J B. How to deal with the loss in plasmonics and metamaterials[J]. Nature nanotechnology, 2015, 10(1): 2-6.
- [116] Tang J, Li Y, Ye S, et al. Direct hot-electron transfer at the Au nanoparticle/monolayer transition-metal dichalcogenide interface observed with ultrahigh spatiotemporal resolution[J]. Nano Letters, 2024, 24(9): 2931-2938.
- [117] Tao X, Zhou Y, Pan M, et al. Highly Efficient Rutile TiO₂ Endowed by Electron-Capturing Center and Plasma Effect for Enhanced Solar Water Splitting[J]. ACS Catalysis, 2025, 15: 1242-1248.
- [118] Choudhary S, Sooraj K P, Ranjan M, et al. Facile fabrication of Au nanoparticles loaded Ce doped ZnO nanorods for efficient catalytic and photocatalytic decomposition of toxic pollutants in water[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2024, 165: 112482.

攻读学位期间发表的学术论文、专利以及获奖

论文:

[1] Xin Tao, Yihai Zhou, Meng Pan,* Shenghui Liu, Yong Zhou,* and Renchun Yang*. Highly Efficient Rutile TiO₂ Endowed by Electron-Capturing Center and Plasma Effect for Enhanced Solar Water Splitting[J]. ACS Catalysis, 2025, 15: 1242-1248.(本人第一)

获奖:

[1] 第二届研究生科研软件技能大赛三等奖。(本人第一)

致谢

行文至此，笔触稍顿。我自知不是一个优秀的人，但我也从未放弃过。二十余载求学之路匆匆而过，虽历尽艰辛，却始终被温暖环绕。这篇论文的完成，不仅是个人学术探索的阶段成果，更凝聚着无数人的善意与付出。此刻，我愿以最真挚的文字，向所有给予我帮助与指引的人致以衷心感谢。

感恩我的导师杨老师。三年间，您每周组织学术交流，持续关注我们的文献阅读与科研进展。您的悉心指导与无私帮助让我的研究得以稳步推进，不仅为我提供了宝贵的学术建议，更耐心解答了我在研究中遇到的种种问题，使我能够深入理解研究内容与方法，准确把握文章的创新方向。您的严谨治学态度与人格魅力，始终是我学术生涯的标杆，您的教诲必将让我终身受益。

感恩我的父母。二十余年来，你们用无声的爱与辛劳的付出托举我的求学之路。作为平凡的普通人，你们给予我生命，教会我成长，始终尊重我的选择，以无限的包容与关怀为我筑起温暖的后盾。在我心中永远都是最伟大的人。家，永远是我漂泊路上回望时那盏不灭的灯。

感谢童波同志始终如一的陪伴。在我前行的道路上，你始终给予坚定的支持与鼓励，在无数个挑灯夜战的时刻默默陪伴，让我在前行的路上始终有光亮指引，更在我迷茫时不厌其烦地帮我重拾信心。愿未来我们能继续在彼此的目光中共同成长，遇见更好的自己。

衷心感谢周艺海师兄和花志雄师兄的经验分享，刘盛辉师弟和王梦露师妹的鼎力协助。难忘室友们的包容体谅，宿舍深夜的畅谈与欢笑为求学生活增添亮色；感谢挚友张丹丹七载春秋的陪伴，从青涩懵懂到独当一面，共同度过段艰难困苦，这份情谊值得永远珍藏。

最后我想谢谢自己，不管是无数次的自我否定又肯定自己，亦是无数个深夜崩溃又愈合的自己，都值得一句辛苦了。

谨以此篇，献给二十五岁的自己，献给每一位曾点亮我生命的人。