

分类号：TB33

单位代码：10363

密 级：公开

学 号：2210220126

TiO₂/过渡金属基化合物复合材料的制备 及其光电化学性能研究

Preparation and Photoelectrochemical Properties of
TiO₂/Transition Metal-based Composite Materials

学生姓名：_____来龙杰_____

校内导师：_____刘琪_____

校外导师：_____胡如国_____

专 业：_____材料与化工_____

研究方向：_____能量转换与存储材料_____

论文提交日期：2024 年 6 月 1 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

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

学位论文作者签名：来龙杰

日期：2024 年 6 月 1 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：来龙杰

日期：2024 年 6 月 1 日

指导教师签名：叶洪

日期：2024 年 6 月 1 日

TiO₂/过渡金属基化合物复合材料的制备 及其光电化学性能研究

摘 要

氢能作为解决能源危机和气候变化两大挑战的重要能源载体备受关注。光电化学(PEC)水分解是太阳能制氢的重要方法,设计高效、稳定的光电极以提升 PEC 水分解效率是目前研究的热点。TiO₂ 由于其优异的稳定性、低成本以及合适的氧化还原电位具有很高的吸引力。由于其较宽的带隙限制了其在紫外范围外的吸收以及载流子迁移率相对较低阻碍了有效的电荷传输和分离。因此,合理制备 TiO₂ 复合材料是提高 PEC 水分解效率的必要条件。过渡金属基化合物由于其独特的物理化学性质和电子结构,具有易得、成本低、稳定性高、性能高效等优点,成为 PEC 水分解中理想的高效催化剂。因此,将 TiO₂ 与过渡金属基化合物构筑复合材料将会显著提升 PEC 水分解效率。具体研究内容如下:

1. 采用水热法与电沉积法成功制备了规则排列的 TiO₂/NiFe-LDH 复合材料。与 TiO₂ 相比, TiO₂/NiFe-LDH 复合材料的 PEC 水分解效率显著提高。当电沉积 NiFe-LDH 时间为 40 s 时光电流密度最大,达到 2.73 mA·cm⁻², 是 TiO₂ 的 2.58 倍, 同时在超过 5 个光电流

周期的时间内表现出稳定且可重现的瞬态光电流响应。在 PEC 水分解中, TiO_2 作为紫外光响应光催化剂, NiFe-LDH 作为助催化剂转移光生空穴, 最大 IPCE 效率可达 35.19%。通过对 $\text{TiO}_2/\text{NiFe-LDH}$ 的几何结构优化与电荷转移进一步分析可知, NiFe-LDH 与 TiO_2 之间的化学结合相互作用诱导了 TiO_2 向 NiFe-LDH 的空穴转移, 这种空穴的传输抑制了光生载流子的表面复合, 使得电子-空穴的高效分离, 促进 PEC 水分解。

2. 采用水热法、电沉积法和化学浴沉积法成功制备了 $\text{TiO}_2/\text{NiCo-LDH}/\text{FeOOH}$ 复合材料。并对化学浴沉积的浓度进一步优化, 结果表明在 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 浓度为 20 mM 时, $\text{TiO}_2/\text{NiCo-LDH}/\text{FeOOH}$ 复合材料具有更高的光电流密度($2.05 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)和更高的 IPCE 值(34.6%)。当光照激发时, TiO_2 产生的光生空穴快速有效地传输到 NiCo-LDH , 提高了电荷分离效率。光生空穴将 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 分别氧化为 $\text{Co}^{3+/4+}$ 和 $\text{Ni}^{3+/4+}$ 。 $\text{Co}^{3+/4+}$ 和 $\text{Ni}^{3+/4+}$ 可以将水氧化成氧, 促进水分解反应。 FeOOH 有助于光生空穴的积累, 氧化活性位点增加。

3. 通过水热法在 FTO 表面合成 TiO_2 纳米棒, 并采用电化学还原法制备 D- TiO_2 , 同时通过调控电化学还原时间调控缺陷浓度。其次, 通过电化学沉积法制备 D- TiO_2/PB 复合材料, 并对得到的 D- TiO_2/PB 复合材料的形貌、晶体结构、光电化学性能等进行表征。结果表明: 当电化学还原时间为 5 s 时, 在 1.23 V vs. RHE 条件下, 复合光阳极的光电流密度达到 $1.78 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。在此基础上, 进一步在 D- TiO_2 表面沉积 PB 颗粒构建 D- TiO_2/PB 复合材料。D- TiO_2/PB 复合材料具有更

高的光电流密度($2.18 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)和更高的 IPCE 值(35.5%)。D-TiO₂ 和 PB 之间合适的能带结构使其形成了II型异质结,减少了 D-TiO₂/PB 复合材料表面和界面的电荷复合,拓宽太阳光谱中可见光吸收范围,提高了 PEC 水分解的活性。

关键词： 光电化学, TiO₂, 过渡金属基化合物, 双金属氢氧化物, 普鲁士蓝

Preparation and Photoelectrochemical Properties of TiO₂/Transition Metal-based Composite Materials

ABSTRACT

Hydrogen energy has garnered significant attention as a crucial energy carrier to address the twin challenges of the energy crisis and climate change. Photoelectrochemical (PEC) water splitting stands out as a key method for solar-driven hydrogen production. Current research focuses on designing efficient and stable photocatalysts to enhance the efficiency of PEC water splitting. TiO₂ is highly desirable for its excellent stability, cost-effectiveness, and appropriate redox potential. However, its wide band gap restricts absorption beyond the ultraviolet range, and the relatively low carrier mobility impedes effective charge transport and separation. Hence, the judicious preparation of TiO₂ composite materials is essential for enhancing the water decomposition efficiency in PEC. Transition metal-based compounds, owing to their distinctive physical and chemical properties and electronic structure, offer advantages such as easy availability, low cost, stability, and performance. Consequently, they have

emerged as ideal high-efficiency catalysts for PEC water splitting. Therefore, the combination of TiO_2 and transition metal-based compounds will significantly improve the water splitting efficiency of PEC. The specific research focuses include:

1. $\text{TiO}_2/\text{NiFe-LDH}$ composites with a regular arrangement were successfully synthesized using a combination of the hydrothermal and electrodeposition methods. In comparison to TiO_2 , the PEC water splitting efficiency of $\text{TiO}_2/\text{NiFe-LDH}$ composites exhibited a significant improvement. The photocurrent density reaches a maximum of $2.73 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ when NiFe-LDH is electrodeposited for 40 s, which is 2.58 times higher than that of TiO_2 . Simultaneously, it exhibits a stable and reproducible transient photocurrent response over more than 5 cycles. In PEC water splitting, TiO_2 serves as a UV-responsive photocatalyst, while NiFe-LDH acts as a co-catalyst for transferring photogenerated holes, with a maximum Incident Photon-to-Current Efficiency (IPCE) of 35.19%. Further analysis of the optimized geometric structure and charge transfer in $\text{TiO}_2/\text{NiFe-LDH}$ reveals that the chemical bonding interaction between NiFe-LDH and TiO_2 facilitates hole transfer from TiO_2 to NiFe-LDH. This hole transport hinders the surface recombination of photogenerated carriers, facilitating efficient separation of electrons and holes, thus promoting PEC water splitting.

2. $\text{TiO}_2/\text{NiCo-LDH}/\text{FeOOH}$ composites were successfully synthesized using a combination of the hydrothermal method, electrodeposition method, and chemical bath deposition method. The concentration for chemical bath deposition was further optimized. Results indicated that at a concentration of 20 mM $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{TiO}_2/\text{NiCo-LDH}/\text{FeOOH}$ composite exhibiting a higher photocurrent density ($2.05 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) and IPCE value (34.6%). Upon light excitation, the photogenerated holes from TiO_2 are promptly and efficiently transported to the NiCo-LDH shell, enhancing charge separation efficiency. Co^{2+} and Ni^{2+} were oxidized to $\text{Co}^{3+/4+}$ and $\text{Ni}^{3+/4+}$ by photo-excited hole, respectively. $\text{Co}^{3+/4+}$ and $\text{Ni}^{3+/4+}$ can oxidize water into oxygen, promoting the water decomposition reaction. FeOOH contributes to the accumulation of photogenerated holes and the enhancement of oxidation active sites.

3. TiO_2 nanorods were hydrothermally synthesized on the surface of FTO, and D- TiO_2 was prepared through an electrochemical reduction method. At the same time, the defect concentration was controlled by adjusting the electrochemical reduction time. Subsequently, the D- TiO_2/PB composite material was fabricated via electrochemical deposition, and the morphology, crystal structure, and photoelectrochemical properties of the resulting D- TiO_2/PB composites were characterized. Results indicate that the photocurrent density of the composite photoanode reached $1.78 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ at 1.23 V vs. RHE when the electrochemical reduction time reach

5 s. Additionally, PB particles were deposited onto the surface of D-TiO₂ to form D-TiO₂/PB composites. The D-TiO₂/PB composite exhibits a higher photocurrent density (2.18 mA·cm⁻²) and a higher IPCE value (35.5%). The appropriate band structure between D-TiO₂ and PB creates a type-II heterojunction, mitigating charge recombination on the surface and interface of D-TiO₂/PB composites and enhancing sunlight absorption.

Lai Longjie

Supervised by Liu Qi

KEY WORDS: PEC, TiO₂, Transition metal-based compounds, LDH, PB

目录

摘 要	III
ABSTRACT.....	VI
第 1 章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 TiO ₂ 光催化材料.....	2
1.2.1 TiO ₂ 的化学结构.....	3
1.2.2 TiO ₂ 的电子结构.....	4
1.2.3 TiO ₂ 复合材料	5
1.3 过渡金属基化合物材料.....	6
1.3.1 过渡金属基化合物概况	6
1.3.2 过渡金属基化合物的电荷转移机理.....	8
1.3.3 LDHs 复合材料.....	8
1.3.4 FeOOH 复合材料	10
1.3.5 PBAs 复合材料	12
1.4 TiO ₂ /过渡金属基化合物复合材料.....	13
1.5 本文的研究意义和研究内容	15
1.5.1 论文的研究意义.....	15
1.5.2 论文的研究内容.....	16
第 2 章 实验材料及表征方法.....	17
2.1 实验材料和设备	17
2.1.1 实验试剂	17
2.1.2 实验仪器及设备.....	17
2.2 样品表征.....	18
2.2.1 样品表征	18
2.2.2 光电化学性能测试.....	19

第 3 章 $\text{TiO}_2/\text{NiFe-LDH}$ 复合材料的制备及其光电化学性能研究.....	20
3.1 引言.....	20
3.2 实验部分.....	21
3.2.1 TiO_2 纳米棒阵列的制备.....	21
3.2.2 $\text{TiO}_2/\text{NiFe-LDH}$ 复合材料的制备.....	21
3.3 实验结果与讨论.....	22
3.3.1 $\text{TiO}_2/\text{NiFe-LDH}$ 复合材料形貌以及结构表征.....	22
3.3.2 $\text{TiO}_2/\text{NiFe-LDH}$ 复合材料光电化学性能表征.....	29
3.3.3 $\text{TiO}_2/\text{NiFe-LDH}$ 复合材料电荷转移机理探究.....	31
3.4 本章小结.....	33
第 4 章 $\text{TiO}_2/\text{NiCo-LDH}/\text{FeOOH}$ 复合材料的制备及其光电化学性能研究.....	34
4.1 引言.....	34
4.2 实验部分.....	35
4.2.1 TiO_2 纳米棒阵列的制备.....	35
4.2.2 $\text{TiO}_2/\text{NiCo-LDH}$ 复合材料的制备.....	35
4.2.3 $\text{TiO}_2/\text{NiCo-LDH}/\text{FeOOH}$ 复合材料的制备.....	36
4.3 实验结果与讨论.....	36
4.3.1 $\text{TiO}_2/\text{NiCo-LDH}/\text{FeOOH}$ 复合材料形貌以及结构表征.....	36
4.3.2 $\text{TiO}_2/\text{NiCo-LDH}/\text{FeOOH}$ 复合材料光电化学性能表征.....	41
4.3.3 $\text{TiO}_2/\text{NiCo-LDH}/\text{FeOOH}$ 复合材料电荷转移机理探究.....	43
4.4 本章小结.....	44
第 5 章 $\text{D-TiO}_2@\text{PB}$ 复合材料的制备及其光电化学性能研究.....	45
5.1 引言.....	45
5.2 实验部分.....	46
5.2.1 TiO_2 纳米棒阵列的制备.....	46
5.2.2 D-TiO_2 纳米棒阵列的制备.....	46
5.2.3 $\text{D-TiO}_2@\text{PB}$ 复合材料的制备.....	46
5.3 实验结果与讨论.....	47
5.3.1 电化学还原时间对 D-TiO_2 的影响.....	47

5.3.2 D-TiO ₂ @PB 复合材料形貌以及结构表征	49
5.3.3 D-TiO ₂ @PB 复合材料光电化学性能表征	53
5.3.4 D-TiO ₂ @PB 复合材料电荷转移机理探究	55
5.4 本章小结	56
第 6 章 结论与展望	57
6.1 主要结论	57
6.2 展望	58
参考文献	59
攻读硕士学位期间的科研成果	77
致谢	78

第 1 章 绪论

1.1 引言

21 世纪是工业化、城镇化空前发展的世纪，人类文明取得了举世瞩目的成就。然而，在取得这些成就的同时，世界也在努力应对两大相互关联的挑战：能源和环境。根据能源研究所(EI)在 2022 年发布的《全球年度能源统计评论》报告显示，世界一次能源消耗总量的近 82%来自化石燃料。由于传统化石燃料的过度开采和生态环境的严重破坏，能源和环境问题已经成为世界可持续发展的最大障碍^[1]。因此，开发和利用可再生能源是解决上述危机，确保人类、社会和地球安全的一个最优选择^[1-3]。与目前的水力、风能、地热能和化石能源相比，太阳能因其取之不尽、用之不竭、无处不在并且具有清洁的特点被广泛认为是最好的可再生能源，其 1 小时内辐射到地球表面的太阳能($4.3 \cdot 10^{20}$ J)相当于地球一整年消耗的所有能量^[4]。因此，大规模高效利用太阳能以满足全球能源需求被认为是实现可持续碳中和社会的关键一步。

在各种太阳能转换技术中，光电化学(PEC)水分解可以通过吸收太阳光直接将水分解为氢气(H_2)和氧气(O_2)，反应过程清洁无污染，被认为是生产可持续氢燃料最理想的方法。根据国际能源署发布《2050 年净零排放：全球能源行业路线图》报告可以看出，未来更多的行业将使用氢气(氨基燃料制造、合成燃料、建筑、交通、电力和电网注入等)，氢气的需求将会增加 530 吨以上。然而，传统的氢气生产依赖于重整和气化化石碳氢化合物来源，包括煤(23%)和天然气(76%)，每年排放 830 吨二氧化碳^[5]。为了在不造成碳排放的情况下满足对 H_2 的需求，必须在全球范围内创造、扩展和实施各种生产绿色 H_2 的技术^[6-8]。

PEC 水分解不使用化石燃料，在整个过程中不会产生温室气体排放。因此，PEC 水分解产生的 H_2 通常被标记为绿色 H_2 或无碳 H_2 。PEC 水分解过程中包括两个半反应： n 型半导体光阳极的析氧反应(OER)和 p 型半导体光阴极的析氢反应(HER)。需要注意的是，OER 反应需要四电子转移来产生 O_2 ，由于更高的能垒

和较慢的反应动力学，这比双电子 HER 反应更难^[9]。因此，设计高效、稳定的光/电催化剂以降低 OER 过程的能耗具有重要的意义。

为了提高 PEC 水分解过程中 OER 的活性，人们一直致力于探索高效稳定的光阳极材料，如 TiO_2 ^[10-12]、 WO_3 ^[13-15]、 ZnIn_2S_4 ^[16-18]、 BiVO_4 ^[19-21]、 BiOI ^[22-24]等。尽管在过去的几十年里，人们已经探索了许多半导体材料，但 TiO_2 由于具有制备简单、优异的稳定性、低成本以及合适的氧化还原电位作为光阳极仍然具有很高的吸引力^[25]。虽然 TiO_2 是一种优秀的光催化剂，但在 PEC 水分解中还有一些不足：较宽的带隙限制了其在紫外范围外的吸收以及载流子迁移率相对较低阻碍了有效的电荷传输和分离。因此，合理制备 TiO_2 复合材料是提高 PEC 水分解效率的必要条件。

1.2 TiO_2 光催化材料

TiO_2 是一种用途广泛的半导体，其独特的性质应用于各个领域。在异质结太阳能电池的构建中， TiO_2 与 Cu_2O 光吸收剂一起作为窗口层^[26]。在电致变色器件中， TiO_2 与 WO_3 有助于制备高性能的电致变色薄膜^[27]。此外， TiO_2 由于较好的化学稳定性和在低温下稳定的优势在化学电阻气体传感器领域表现优异^[28]。

在光催化领域， TiO_2 几乎是与光催化密不可分的，因为光催化的起源就是 TiO_2 。自 Fujishima 和 Honda 在 1972 年证明其可以在 PEC 太阳能电池中将 H_2O 分解成 H_2 和 O_2 以来，许多研究人员致力于光催化领域以实现太阳能的高效利用，以解决全球环境和能源的挑战。尽管有 WO_3 ^[29]、 Fe_2O_3 ^[30]、金属有机骨架 (MOF)^[31] 和 MXene^[32] 等各种光催化剂的发展，但 TiO_2 基光催化剂由于其高光催化活性、优异的结构稳定性、低成本和制备简单，仍然是最受欢迎的材料之一。

为了解 TiO_2 光催化材料在 PEC 水分解领域的研究趋势与最新成果，对近年 TiO_2 光电催化分解水的论文进行了整理与汇总。图 1-1 显示了 2007-2023 年使用 TiO_2 进行 PEC 水分解的论文数量变化趋势。在开始进行 TiO_2 研究的前二十年里关于这一主题的研究论文很少。然而，自 2012 年以来，由于对清洁可再生能源的需求日益增加，探究此方面论文的数量呈指数级增长，被引次数也大幅增加，到 2021 年已达到 20000 多次。综上所述，这表明利用 TiO_2 进行 PEC 水分解的研究已经取得了显著的进展，并且在可再生能源领域扮演着重要的角色。

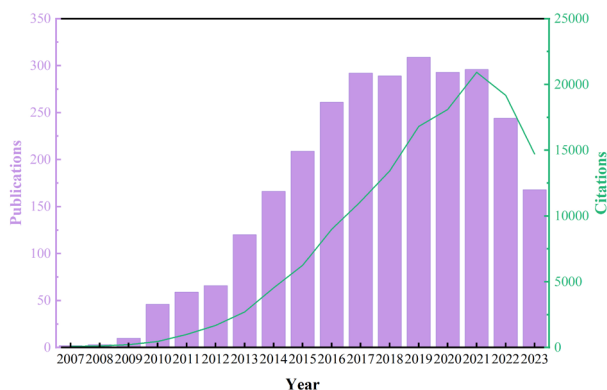


图 1-1 2007-2023 年使用 TiO_2 进行光电化学水分解的论文数量变化趋势

图 1-2 是采用密度可视化技术对 TiO_2 与光电化学水分解共关键词进行分析的结果。图中用黄色表示发表率高的区域，用蓝色表示发表率低的区域，字体大小表示总链接强度，关键词之间的距离表示相关度。对 Web of Science 中 TiO_2 与 PEC 水分解相关的所有关键词进行共现分析，共产生 2845 个结果。密度可视化显示与光阳极、 TiO_2 、水分解和性能相关的关键词发表的研究论文数量较多，并且位于斑块的中心。值得注意的是， TiO_2 关键字具有最强的总链接强度并且与其他频繁出现的关键字如光阳极、水分解和性能密切相关。

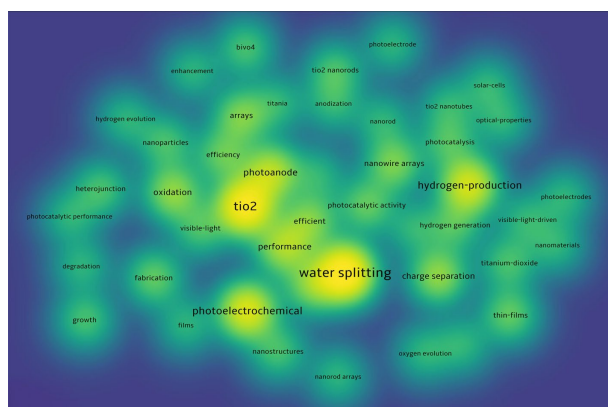


图 1-2 基于 TiO_2 与光电化学水分解共关键词的密度可视化图

1.2.1 TiO_2 的化学结构

TiO_2 作为一种典型的光催化材料，在自然界中有三种常见的晶型：锐钛矿(四方晶系，空间群： $I41/amd$)、金红石(四方晶系，空间群： $P42/mnm$)和板钛矿(斜方晶系，空间群： $Pbca$)^[33]。金红石是稳定相，而锐钛矿和板钛矿是亚稳相，退火后可转变为金红石^[34]。以往的研究大多集中在具有优异 PEC 性能的锐钛矿和金红石相上，而对板钛矿 TiO_2 的研究很少，因为板钛矿相在自然界中很少存

在而且很难合成。图 1-3 为金红石型和锐钛型 TiO_2 的晶体结构^[35]。在这两种相中， TiO_2 都以 TiO_6 八面体的形式存在，每个 Ti^{4+} 阳离子被 6 个 O^{2-} 阴离子包围，不同之处在于八面体之间连接的结构，锐钛矿相为之字形结构，金红石相为线性结构。

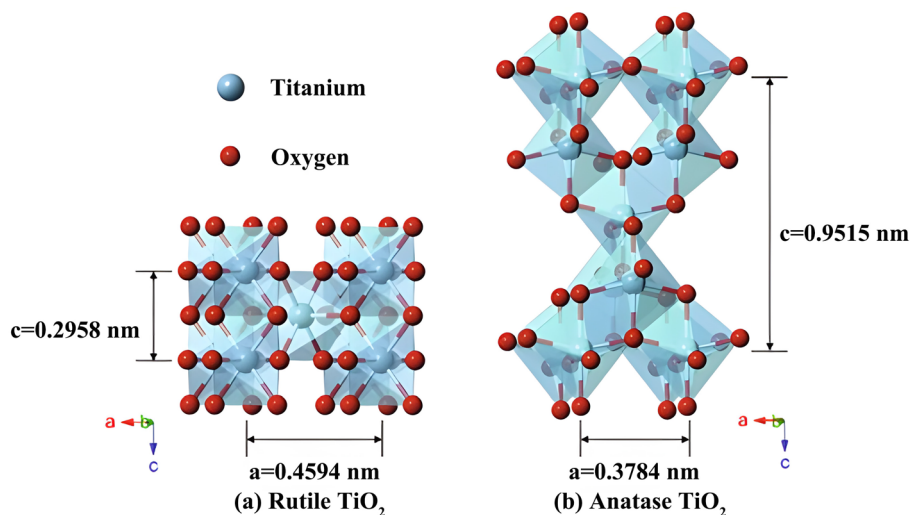


图 1-3 TiO_6 八面体：(a)金红石型 TiO_2 ；(b)锐钛矿型 TiO_2 ^[35]

1.2.2 TiO_2 的电子结构

TiO_2 是一种宽带隙半导体，其价带由 O 的 2p 轨道与 Ti 的 3d 轨道杂化形成，而导带仅为 Ti 的 3d 轨道。金红石型 TiO_2 带隙为 3.0 eV，锐钛矿型为 3.2 eV，这导致金红石型的可见光吸收比锐钛矿型强。带边缘的位置仅决定光催化反应的热力学可能性，而动力学是由电子转移、捕获和光生载流子重组的时间尺度决定的^[36]。因此，了解辐照半导体中光生载流子的性质对研究光生载流子的水分裂机制具有重要意义。实验发现锐钛矿 TiO_2 中光生电子的寿命($>> 1\text{ms}$)比金红石 TiO_2 ($\sim 1\text{ps}$)长，而锐钛矿 TiO_2 中光生空穴的弛豫时间($\sim 1\text{ps}$)比金红石 TiO_2 中光生空穴的弛豫时间($>$ 数百 ps)短^[37]。不同的寿命是由于两相之间缺陷处的电子陷阱深度不同造成的，锐钛矿的电子陷阱深度小于 0.1 eV，金红石的电子陷阱深度大于 0.9 eV(图 1-4)，这一差异导致锐钛矿型 TiO_2 在还原反应中具有更高的光催化活性，而金红石 TiO_2 在析氧反应中具有更高的光催化活性。

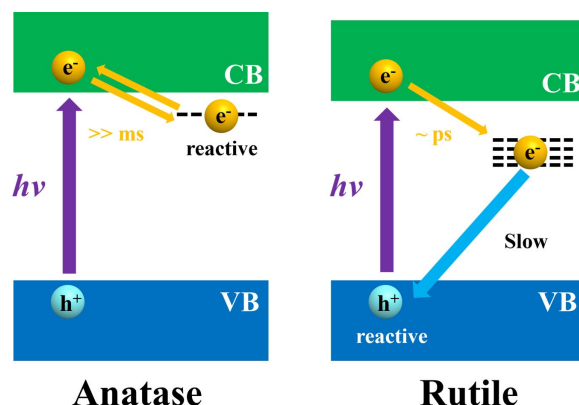


图 1-4 锐钛矿和金红石型 TiO_2 中光生电子和空穴的转移情况^[37]

1.2.3 TiO_2 基复合材料

TiO_2 的光生电荷-空穴重组率较高限制了其整体效率的提升^[38]。为了克服 TiO_2 的固有限制和提高 PEC 水分解的效率，目前已经报道了金属沉积、表面改性、金属或非金属离子掺杂等手段以提高 TiO_2 的 PEC 水分解效率。

Han 等^[39]采用脉冲激光沉积(PLD)技术构建了 $\text{CuInS}_2/\text{TiO}_2$ 复合材料(图 1-5)。由于 TiO_2 和 CuInS_2 的交叉纳米结构增加了光利用率、光催化活性位点以及促进了电子-空穴对的分离。此外，形成的 Z 型异质结增加了光响应范围，抑制了电子和空穴的复合， $\text{CuInS}_2/\text{TiO}_2$ 光催化体系具有显著增强的 PEC 活性。Lin^[40]构建了具有 II 型异质结和助催化剂的 $\text{TiO}_2/\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{Co-Pi}$ 复合光阳极，其光电流密度提高到 $5.05 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，是 TiO_2 ($1.82 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) 的 5.32 倍。由于 TiO_2 和 ZnIn_2S_4 形成的 II 型异质结提高了电荷分离效率、Co-Pi 基团促进了析氧动力学以及 Co-Pi 基团与二维 ZnIn_2S_4 纳米片协同提高电荷分离效率。因此， $\text{TiO}_2/\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{Co-Pi}$ 光阳极的 PEC 水分解性能大大提高。

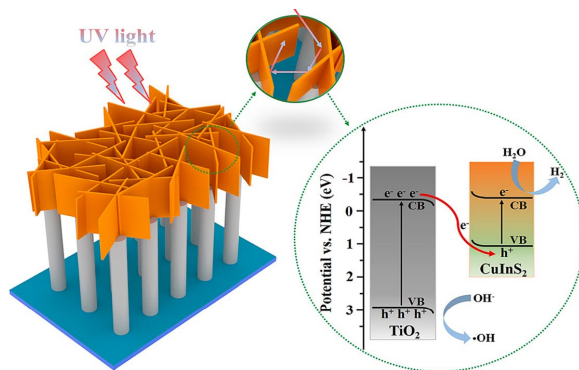


图 1-5 $\text{CuInS}_2/\text{TiO}_2$ 复合材料的能带结构示意图^[39]

Liu 等^[41]采用固态扩散-水热法构建了具有双活性位点的 W-TiO₂ 纳米棒/O_v-TiO₂ 纳米片复合材料(图 1-6)。一方面, W 掺杂到 TiO₂ 晶格中导致了导带的下移。另一方面, TiO₂ 纳米片内氧空位形成的无序层使得纳米棒和纳米片之间的局部电场增强, 从而促进电荷转移。此外, II 型同质结不仅促进了光生电子-空穴对的分离, 而且由于比表面积的增加提供了更多的暴露活性位点。双缺陷位点和同质结的协同作用提高了 PEC 性能, 光电流密度达到了 $1.90 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 是 W-TiO₂ 纳米棒的 1.73 倍, 是 W-TiO₂ 纳米棒/TiO₂ 纳米片的 1.34 倍。Maurya 等^[42]利用水热法合成了 TiO₂ 纳米棒并将其原位转化为纳米管。由于空心形状提供了更大的暴露活性表面积和光穿透和捕获, 光电流密度以及 H₂ 产量得到明显改善。TiO₂ 纳米管具有 $976.8 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的光电流密度和 $7.4 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的 H₂ 产量。

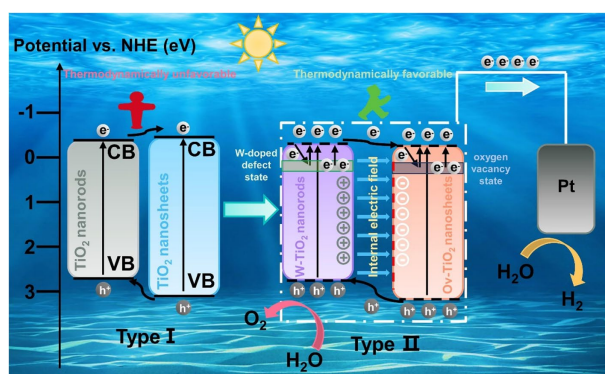


图 1-6 W-TiO₂ 纳米棒/O_v-TiO₂ 纳米片在光照下的电荷转移过程示意图^[41]

1.3 过渡金属基化合物材料

1.3.1 过渡金属基化合物概况

迄今为止, 已有多种助催化剂用于光催化水分解。其中大多数集中在贵金属基助催化剂上。例如 Pt^[43]、Au^[44]和 Ag^[45]等纯贵金属与贵金属衍生的催化剂(包括贵金属硫化物、贵金属磷化物)结合, 作为活性还原助催化剂被广泛研究以提高光催化析氢效率。而贵金属氧化物(如 RuO₂ 和 IrO₂)则是改善光催化 O₂ 析出性能的氧化助催化剂。然而, 这些贵金属为基础的催化剂因其低存储、高成本的极大限制而不能用于大规模能源生产。

因此, 许多由地球丰富元素组成的无贵金属催化剂, 如过渡金属基化合物材料、纳米碳基物质等已被开发为经济有效的候选材料。其中, 过渡金属基催化剂由于其独特的物理化学性质和电子结构, 具有易得、成本低、稳定性高、性能高

效等优点,具有成为光催化水分解理想的廉价高效催化剂的巨大潜力。迄今为止,各种过渡金属基化合物催化剂已被开发,包括纯金属^[46]、金属氧化物^[47]、金属氢氧化物^[48]、金属硫化物^[49]等。

在光催化水分解中,过渡金属基化合物助催化剂的负载对提高光催化剂的性能起着多种作用,如图 1-7 所示。首先,过渡金属基化合物助催化剂可以改善光的吸收。基于过渡金属基化合物的助催化剂,如元素金属、金属硫化物和金属磷化物,由于它们的着色性质可以增强可见光的吸收^[50-52]。其次,过渡金属基助催化剂可以促进光催化剂与助催化剂之间的界面分离和光生载流子的转移^[53]。过渡金属基助催化剂由于具有电荷捕获能力和与半导体形成界面相互作用(如范德华相互作用、静电相互作用和配位相互作用),因此光生电子可以转移到还原助催化剂上还原 H_2O 生成 H_2 ,而光致空穴可以迁移到氧化助催化剂上氧化 H_2O 生成 O_2 。第三,过渡金属基助催化剂可以降低表面氧化还原反应的过电位,提供额外的活性位点并增强对反应物分子的吸附,从而改善表面 H_2 和 O_2 的析出反应。例如,光电化学测量和理论计算验证了过渡金属基助催化剂的存在可以降低表面 H_2 和 O_2 析出反应的过电位^[54]。硫化物等非晶过渡金属基助催化剂被证实半导体表面负载时,可以提供更多的活性位点并吸附更多的氢离子^[55]。第四,过渡金属基助催化剂具有加速电荷分离和转移的能力,可以抑制光腐蚀,提高光催化剂的稳定性^[56]。一些硫化物光催化剂容易被其光诱导空穴氧化导致自分解,当助催化剂负载在其表面时,由于有效地提取光生空穴,硫化物的分解被抑制,其光催化稳定性得到提高^[57]。

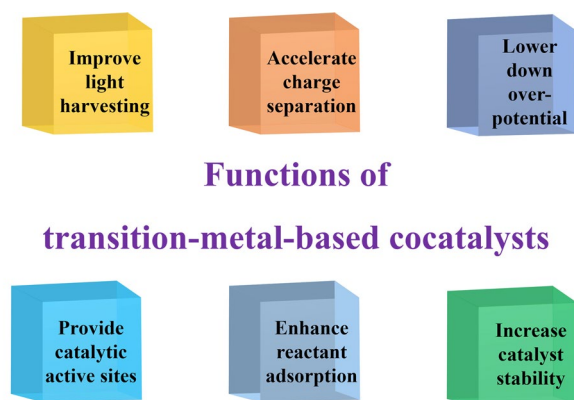


图 1-7 过渡金属基助催化剂在光催化水分解中的作用^[58]

1.3.2 过渡金属基化合物的电荷转移机理

过渡金属基助催化剂的沉积可以促进电荷从光催化剂转移到其表面,从而实现电子-空穴对的分离。对于过渡金属基还原助催化剂来说,这种辅助电子转移的机制一般分为两类:一是纯金属、金属磷化物、金属碳化物、金属氮化物等金属助催化剂倾向于光催化剂形成肖特基势垒,形成内嵌电场,从而提高载流子从光催化剂到助催化剂的分离效率,如图 1-8(a)所示。肖特基势垒的形成可以有效地抑制光生电子的复合,从而赋予更多的电子参与析氢反应^[54]。二是半导体助催化剂,包括金属氧化物和氢氧化物,它们通过与光催化剂形成有效的能带排列,从光催化剂中捕获光致电子。如图 1-8(b)所示,形成的能带排列类似于 I 型和 II 型异质结,促进了光激发电子从光催化剂向助催化剂的转移,从而提高了电荷分离效率。相比之下,涉及氧化物、氢氧化物和氧氢氧化物的过渡金属基氧化助催化剂的空穴捕获机制,由于其非金属性质,半导体和助催化剂之间可以形成类似的 I 型和 II 型能带排列,促进光生空穴的分离和转移,如图 1-8(c)所示。

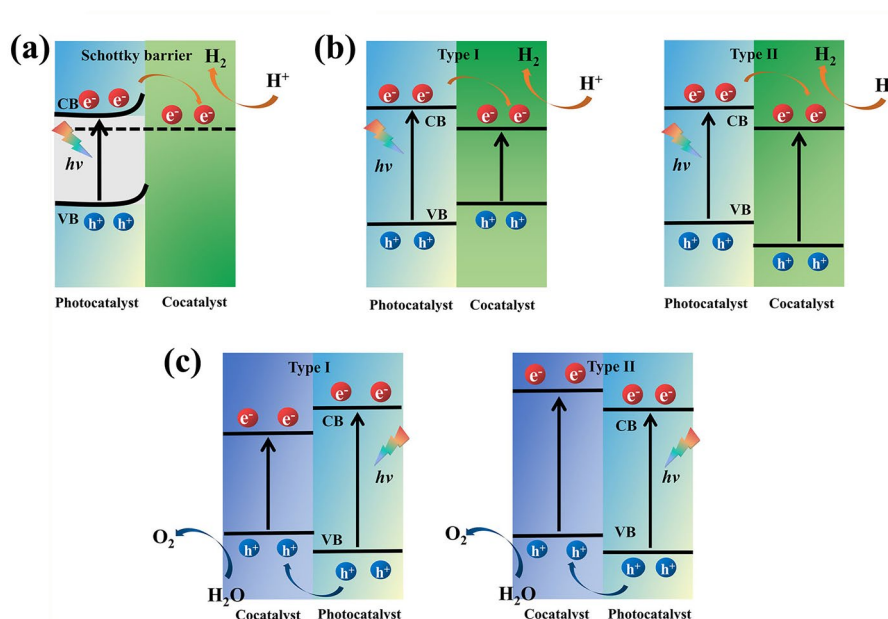


图 1-8 半导体/过渡金属基助催化剂体系中电荷转移示意图:

(a)肖特基势垒; (b)光催化析氢异质结; (c)光催化析氧异质结^[58]

1.3.3 LDHs 基复合材料

层状双金属氢氧化物(LDHs)是一种二维(2D)层状材料,由带正电的阳离子层、带负电的补偿阴离子和层间 H_2O 分子组成。基于 LDH 的光催化材料由于其巨大

的比表面积、独特的层状结构、缺陷的存在、可改变的带隙、便宜和优异的光催化性能而被广泛关注^[59]。LDHs 具有通式 $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2][A_{x/n}]^n \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ，其中 M^{2+} 是二价阳离子(Mg、Zn、Fe、Cu、Co、Ni 等)， M^{3+} 是三价阳离子(Al、Ga、In、Cr、Fe、Mn 等)^[60]。金属离子占据八面体的中心，其顶点由氢氧根离子配位，其中 $M^{3+}/(M^{3+} + M^{2+})$ 的摩尔比通常在 0.2 ~ 0.4 之间^[61]。LDH 也可能包括单价(M^+)或四价阳离子(M^{4+})，但仅限于某些情况：如 Li^+ 、 Ti^{4+} 离子。在 LDH 材料中，不同价态的阳离子在氢氧化物层中均匀分散，不会形成团簇材料^[62,63]。A 是电荷平衡的有机或无机 n 价阴离子(CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- 等)， H_2O 分子出现在层间或吸附在制备的低密度聚合物表面。

LDH 纳米片的制备可分为自下而上和自上而下两种方法(图 1-9)。自上而下的方法依赖于大块 LDH 的剥离/分层成单层纳米片，这一过程始于阴离子表面活性剂的离子交换插入，并由离子交换插入实现，以扩大水镁石层间距离，削弱水镁石层间相互作用。通常情况下，剥离/分层是在高极性溶剂中进行的，这些溶液可以溶剂化插入阴离子的疏水尾部^[64]。还可以通过自下而上的方法制备 LDH 纳米片。通常情况下，将水前驱体溶液与表面活性剂和助表面活性剂共沉淀到油相中，由此产生的反胶束作为纳米反应器控制 LDH 成核^[65]。

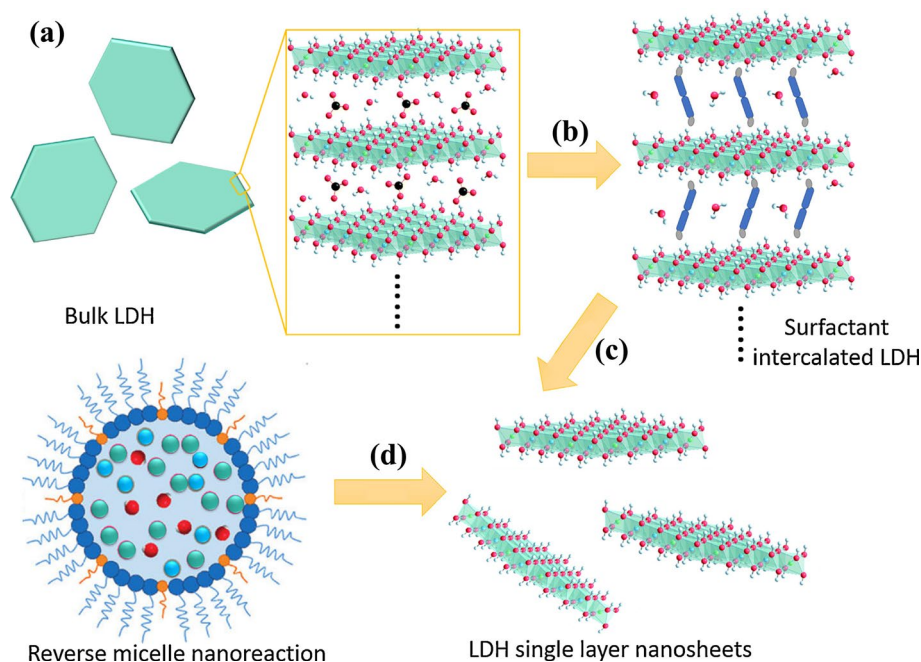


图 1-9 (a)碳酸盐嵌入 LDH 的结构；(b) LDH 的阴离子交换过程；

(c) LDH 分层/剥落成单层纳米片；(d)自下而上合成 LDH 纳米片^[66]

LDHs 由于其优异的电子结构、有效的光吸收、强耦合、短的电荷传输距离以及可调控水分解反应动力学被广泛关注。Xu 等^[67]采用静电自组装方法制备了 NiAl-LDH/P-MoO₃ 复合材料(图 1-10)。P 的掺杂使 MoO₃ 的带隙变窄, 更有利于其电子跃迁, S 型异质结的构建改变了其电子传递路径, 可用于减少光生电子与空穴之间的复合。P 掺杂和异质结的构建为 H⁺的还原提供了更多的电子。因此, NiAl-LDH/P-MoO₃ 的光催化产氢性能得到了显著提高, 其产氢能力在 5 h 内达到 298.72 μmol , 分别比 MoO₃ 和 NiAl-LDH 提高了 160 倍和 16 倍。Bai 等^[68]采用简单的溶剂热法制备了 ZnCdS@NiCo-LDH 复合材料。ZCS@LDH-O_v 在可见光下的析氢速率为 2.68 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 比 ZnCdS 和 ZCS@LDH 催化剂分别高出 9.24 和 2.37 倍。此外, 经过 5 次循环后, ZCS@LDH-O_v 的 HER 仍保持在原值的 98.5%。ZCS@LDH-O_v 的高活性可归因于 Z 型异质结的形成快速转移了光生空穴, 同时提升了复合材料的抗光腐蚀性能。

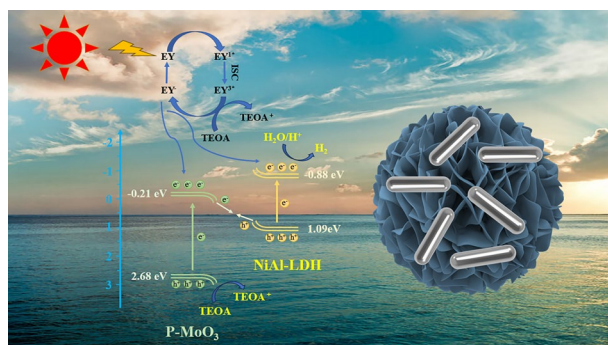


图 1-10 NiAl-LDH/P-MoO₃ 复合材料的光催化反应机理^[67]

1.3.4 FeOOH 基复合材料

FeOOH 是地球上储量最丰富且广泛存在的铁基材料之一, 由于其成本低、无毒、可用性好、生态友好和相对稳定等优点, 已成为光催化中很有前景的异相催化剂。FeOOH 主要有 α -FeOOH、 β -FeOOH、 γ -FeOOH 和 δ -FeOOH 四种不同的晶相。FeOOH 晶体的基本构型是由双链 $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$ 八面体共用角、边或面之间的键连接组成的不同结构阵列^[69]。在这些晶相中, α -FeOOH 是自然界中含量最多、最稳定的 FeOOH 晶相, 其 $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$ 双链通过共享角与相邻链连接, 形成八面体 2×1 通道构成正交晶型结构^[70]。 β -FeOOH 是 FeOOH 的另一种相对稳定的晶相, 由四个双排八面体组成, 呈方形的 2×2 通道构成单斜晶结构^[71]。 γ -FeOOH 由双链八面体通过共用边构成正交晶体结构, 并呈现由氢键连接的锯齿

层状排列^[69]。 δ -FeOOH 通过共用边由八面体层构成六方晶体结构^[72]。FeOOH 晶相的不同会影响其光学性质，从而影响 FeOOH 光催化水分解性能。

FeOOH 的大比表面积和固有丰富的表面官能团以及铁基优势赋予其优异的吸附和催化性能^[73]。此外，FeOOH 的窄带隙(1.9-2.2 eV)使其成为光催化应用的理想半导体。由于这些优点，FeOOH 作为多相催化剂广泛应用于光催化水分解。图 1-11 为 FeOOH 光催化氧化过程的一般催化机理。FeOOH 可直接用与催化；配体与 FeOOH 之间的 LMCT 可以促进光催化；异质结的构建(如 II 型和直接 Z 型异质结)使得光生载流子具有良好的空间分离和更强的氧化还原能力。

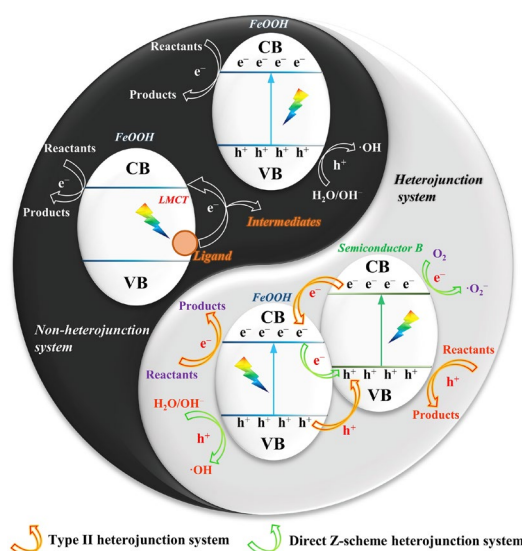
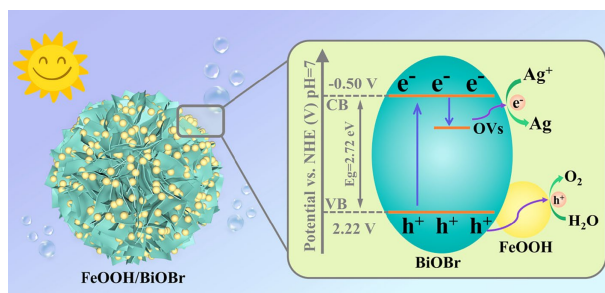


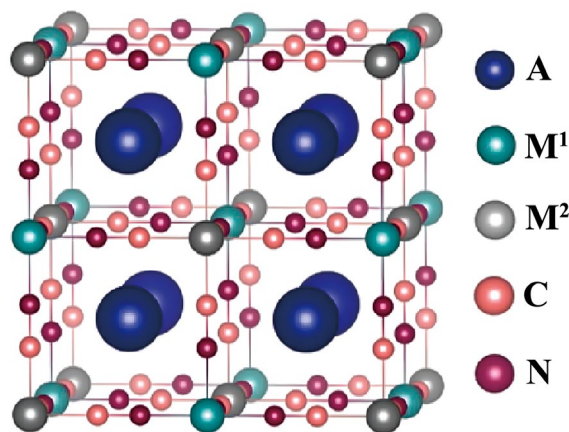
图 1-11 FeOOH 光催化氧化过程的一般催化机理^[74]

Xue 等^[75]通过炭化和水热两步法成功地制备了生物炭(BC)/FeOOH 复合材料。与 BC 或 FeOOH 相比，BC/FeOOH 具有更强的光催化活性。BC/FeOOH 的光催化效率达到 92%，这归因于光生电子-空穴的有效分离以及光催化与芬顿反应的协同作用。Xie 等^[76]采用醇解法合成了 FeOOH/BiOBr 复合材料(图 1-12)。FeOOH/BiOBr 光催化剂表现出了显著的析氧光催化活性，其速率为 $284.34 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ，是 BiOBr 的 1.71 倍。这是由于 FeOOH 覆盖层作为空穴存储层，而氧空位提供了许多电子陷阱中心。得益于这种协同效应，光生电荷表现出优异的定向转移性能，从而大大延长了光生电荷载流子的寿命。此外，作为水氧化的助催化剂，FeOOH 可以有效降低动力学障碍，为析氧反应提供更多的活性位点。

图 1-12 FeOOH/BiOBr 光催化析氧机理示意图^[76]

1.3.5 PBAs 基复合材料

普鲁士蓝类似物(PBAs)是一种化学式为 $A_mM^I_x[M^II(CN)_6]_y \cdot nH_2O$ 的 MOF, M^I 和 M^II 为过渡金属离子, A 为碱金属离子(图 1-13)。优异的结构灵活性、高表面积、低骨架密度和优异的化学稳定性使其成为多种应用的候选者。PB 的通式为 $AFe^III[Fe^II(CN)_6]$, 其中 A 为 Na^+ 或 K^+ ^[77], PB 具有孔隙率高、比表面积大、结构可调、成分可调等特点, 是一种备受关注的功能材料^[78]。PB 中的 Fe 原子可以被过渡金属(Ni、Co、Mn 等)取代形成各自的 PBAs^[79]。

图 1-13 PBAs 单晶示意图^[80]

由于 PBAs 的部分损失导致离子内活性位点的产生, 可以直接利用 PBAs 进行多相催化而无需额外处理^[81]。此外, PBAs 具有开放的框架结构, 可以在不改变整体框架结构的情况下轻松容纳各种过渡金属离子, 这一特征为不同光生载流子的迁移创造了广泛的三维扩散途径^[82]。因此, PBAs 是一种很有前途的光催化剂。Meng 等^[83]采用 10 种双金属 M^II-M^III PBAs 进行光催化 CO_2 还原, 10 种 PBAs 均表现出优异的光催化性能。它们的活性位点来源于自身的内在缺陷和光催化过程中破坏的配位键。 M^II-Co^III 型 PBAs 的 CO_2RR 活性优于 M^II-Fe^III 型 PBAs, 但对 CO 的选择性低于 M^II-Fe^III 型 PBAs 同时也验证了 PBAs 中 M^II 和 M^III 金属之

间确实存在协同效应。Hu 等^[84]采用化学共沉淀法制备了不同金属成分的普鲁士蓝类似物(图 1-14)。其中, Ni-Co PBAs 在 475 nm 处具有最高的光催化析氢速率($6197.4 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)和最高的表观量子效率(5.75%), 这是由于合适的带隙结构、理想的 $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$ 原子比(3:2)以及 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 的部分损失导致离子作为 Ni-Co PBAs 的活性位点, 这使得 Ni-Co PBAs 具有更高的光催化析氢活性。

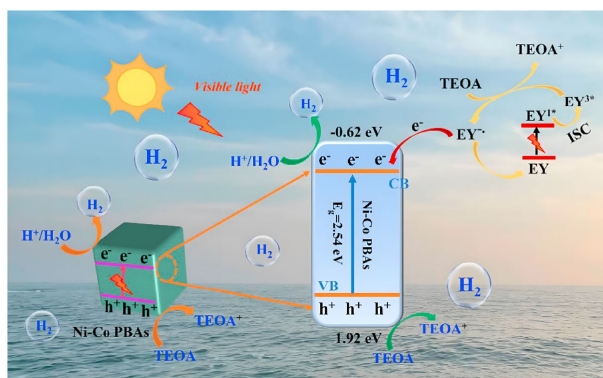
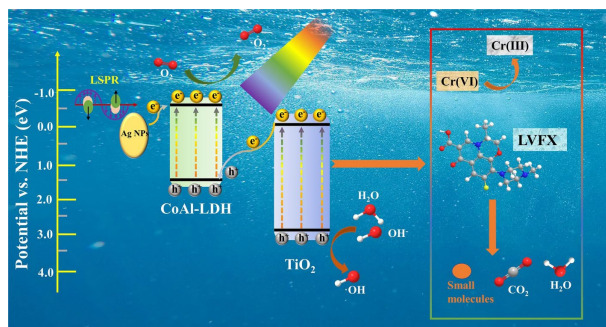


图 1-14 伊红敏化下 Ni-Co PBAs 光催化析氢机理示意图^[84]

1.4 TiO_2 /过渡金属基化合物复合材料

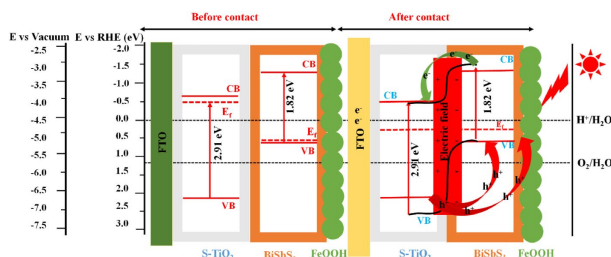
由于 TiO_2 与过渡金属基化合物催化领域表现优异, 所以将 TiO_2 与过渡金属基化合物复合将显著提高 PEC 水分解性能。目前已有研究人员开展了 TiO_2 /过渡金属基化合物复合材料的相关研究。

Wu 等^[85]将 FeNi-LDH 与 2D Ti_3C_2 负载在 TiO_2 光催化剂上, 由于协同耦合效应, 大大提高了 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{FeNi-LDH}$ 的 OER 性能。FeNi-LDH 纳米片的垂直排列为反应中间体创造了许多纳米通道, 使它们能够进入表面最活跃的位置。更重要的是, 高导电性的 Ti_3C_2 的加入极大地改善了 TiO_2 与 FeNi-LDH 之间的电荷分离和转移。因此, $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{FeNi-LDH}$ 在电流密度为 $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时所需过电位仅为 633 mV。Ding 等^[86]合成了一种由 Ag-CoAl-LDH/ TiO_2 组成的 Z 型异质结光催化剂(图 1-15)。与 TiO_2 和 CoAl-LDH 相比, Ag-CoAl-LDH/ TiO_2 (12 h)在可见光下光催化降解左氧氟沙星(LVFX)和光催化还原 Cr(VI) 方面表现出显著增强。其主要归因于 TiO_2 与 CoAl-LDH 之间以电场为主导的 Z 型电荷转移路径能够有效地分离和转移载流子, 同时保留具有高氧化还原能力的空穴和电子。此外, Ag NPs 极大地提高了异质结催化剂的可见光捕获能力, 并通过局部表面等离子体共振效应产生大量电子。

图 1-15 Ag-CoAl-LDH/TiO₂ 复合材料光催化反应机理^[86]

Jing 等^[87]通过在纤维素气凝胶上原位合成 TiO₂ 和 β -FeOOH NPs, β -FeOOH/TiO₂/纤维素纳米复合气凝胶作为光芬顿体系中高效的非均相催化剂。纤维素气凝胶不仅可以作为微反应器防止颗粒聚集提供 MB 吸附位点, 提高染料与 TiO₂/ β -FeOOH 的接触率。还可以作为支撑材料提高催化剂的稳定性和可重复使用性能。同时, TiO₂ 与 β -FeOOH 的协同作用使纤维素纳米复合气凝胶具有高效的光芬顿降解染料的能力。结果表明, β -FeOOH/TiO₂/纤维素气凝胶具有良好的光催化性能, 在弱紫外光照射 65 min 下, 其对 MB 的去除率达到 97.2%, 循环 5 次后催化效率没有明显下降, 表明复合气凝胶的稳定性和可回收性。

Meena 等^[88]制备了一种 S-TiO₂/BiSbS₃/FeOOH 光阳极(图 1-16)。S-TiO₂ 有效地缩小了带隙, S 离子有效地捕获了 e^- 并增加了电导率。S-TiO₂/BiSbS₃ 光阳极由于合适的能带位置而具有良好的光催化性能, 但存在光腐蚀问题。FeOOH 作为空穴转移层和水氧化助催化剂, 以提高从电极到电解质的空穴转移速率, 从而在电极/电解质界面上快速进行水氧化过程。将 FeOOH 负载在 S-TiO₂/BiSbS₃ 光电极上, 光电流密度达到 4.36 mA·cm⁻², 可以实现更长时间有效的太阳能水分解。由于助催化剂 FeOOH 以及形成 p-n 结及时消耗光致空穴, 并阻止了 BiSbS₃ 与电解质的直接接触, 从而提高了光稳定性。结果表明, 在具有金属硫族化物的 p-n 结上使用有效的助催化剂可以实现更长时间有效的太阳能水分解。

图 1-16 S-TiO₂/BiSbS₃/FeOOH 光阳极转移机理^[88]

Pal 等^[89]制备了一种 CoFe-PBA/Sb-TiO₂ 光阳极。CoFe-PBA/Sb-TiO₂ 纳米异质结构光阳极在可见光区域的光收集效率显著提高。在 CoFe-PBA/Sb-TiO₂ 纳米异质结处存在合适的能带排列和内置电位, 导致显著的能带弯曲, 有利于光生载流子的快速分离。CoFe-PBA 催化剂除了具有良好的空穴转移能力外, 还具有较低的空穴传输阻力。因此该光阳极具有增强的光电流密度($1.48 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)、高光转换效率(0.53%)和较低的起始电位(0.05 V vs. RHE)。Xu 等^[90]采用水热法和电沉积法制备了 TiO₂@C@PB 复合薄膜。由于 TiO₂ 的纳米结构阵列和 C 层的高导电性, 这种结构可以增加普鲁士蓝(PB)的比表面积、活性位点和电导率, 减少离子的扩散距离, 从而显著提高 PB 电致变色(EC)过程中离子的存储容量和反应速度。此外, TiO₂ 纳米棒阵列在 FTO 衬底上的多孔形态和强附着力可以减轻晶格应力 and 体积膨胀增强结合力, 从而提高 EC 的循环稳定性。

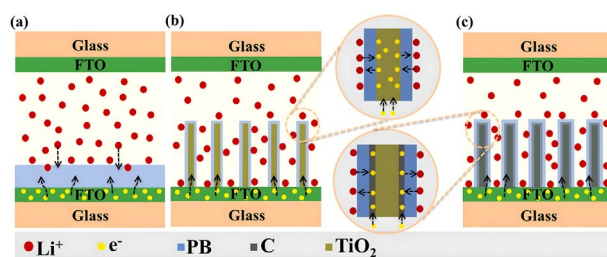


图 1-17 (a) PB; (b)TiO₂@PB 和(c) TiO₂@C@PB 薄膜的电子转移模型^[90]

1.5 本文的研究意义和研究内容

1.5.1 论文的研究意义

目前正在积极研究新技术以实现净零碳排放的目标。光电催化(PEC)是一种光催化和电催化的交互反应, 是当前研究的热点之一。在 PEC 中, 外部电压偏置促进了光生电荷从一个电极到另一个电极的提取和运输, 从而降低了它们的重组速率。然而, PEC 仍然和光催化半导体材料密切相关, 低导电性和可见光吸收不足等严重影响 PEC 反应。因此, 需要考虑设计和合成更高效的光电催化剂。

TiO₂ 由于其光化学稳定性、合适的水氧化的价带位置已成为研究最多的光催化水分解半导体材料之一。过渡金属基化合物由于具有可以改善光的收集、促进光催化剂的界面分离和光生载流子的转移、降低表面氧化还原反应的过电位、提高光催化剂稳定性等优势被广泛关注。因此合理设计 TiO₂/过渡金属基化合物复合材料显著提升 PEC 水分解效率。

1.5.2 论文的研究内容

通过水热法与电沉积法制备出 $\text{TiO}_2/\text{NiFe-LDH}$ 复合材料。通过 SEM 对所制备的单一 NiFe-LDH 进行形貌观察。通过 XRD、SEM、TEM 等各种形貌表征对不同电沉积时间的 $\text{TiO}_2/\text{NiFe-LDH}$ 复合材料进行探究。通过对不同电沉积时间的 $\text{TiO}_2/\text{NiFe-LDH}$ 复合材料光电化学表征，寻求电沉积最佳时间的 $\text{TiO}_2/\text{NiFe-LDH}$ 复合材料。最后阐述 $\text{TiO}_2/\text{NiFe-LDH}$ 复合材料中载流子分离机理。

通过水热法、电沉积法以及化学浴沉积法制备 $\text{TiO}_2/\text{NiCo-LDH}/\text{FeOOH}$ 复合材料。探究不同化学浴沉积浓度对 $\text{TiO}_2/\text{NiCo-LDH}$ 的影响。通过不同的形貌表征以及光电化学性能分析比较 TiO_2 、 $\text{TiO}_2/\text{NiCo-LDH}$ 、 $\text{TiO}_2/\text{NiCo-LDH}/\text{FeOOH}$ 复合材料，进而阐述 $\text{TiO}_2/\text{NiCo-LDH}/\text{FeOOH}$ 复合材料电荷传输机理。

通过水热法、电化学还原法、电沉积法制备 $\text{D-TiO}_2@\text{PB}$ 复合材料。首先探究不同电化学还原时间对 TiO_2 的影响，其次通过电沉积 PB 进一步提升 D-TiO_2 光电化学性能。通过对 TiO_2 、 D-TiO_2 、 $\text{TiO}_2@\text{PB}$ 、 $\text{D-TiO}_2@\text{PB}$ 的分析，探究缺陷态与 II 型异质结的协同作用下对 $\text{D-TiO}_2@\text{PB}$ 复合材料性能提升的原因，并阐述其电荷传输机理。

第 2 章 实验材料及表征方法

2.1 实验材料和设备

2.1.1 实验试剂

实验中使用的试剂及药品如表 2-1 所示。

表 2-1 实验试剂及药品

药品名称	纯度	生产厂家
钛酸正四丁酯 (TBOT)	AR	阿拉丁
盐酸 (HCl)	AR	沪试
七水合硫酸亚铁 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	AR	麦克林
六水合硝酸镍 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	AR	麦克林
六水合氯化钴 ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	AR	麦克林
铁氰化钾 ($\text{K}_3\text{FeC}_6\text{N}_6$)	AR	麦克林
六水合氯化铁 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	AR	麦克林
氯化钾 (KCl)	AR	麦克林
无水硫酸钠 (Na_2SO_4)	AR	麦克林
无水乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)	AR	麦克林
丙酮 (CH_3COCH_3)	AR	国药
超纯水 (H_2O)	18.25M Ω ·cm	实验室自制

2.1.2 实验仪器及设备

实验中使用的仪器设备及其型号如表 2-2 所示。

表 2-2 实验仪器及设备型号

仪器名称	仪器型号	生产厂家
电子天平	BSA124S	赛多利斯科学仪器有限公司
去离子水机	VE-10CH-A	深圳市宏森环保科技有限公司

磁力搅拌器	ZGCJ-3	上海梓桂仪器有限公司
烘箱	DHG-9036A	上海精宏实验设备有限公司
FTO 导电玻璃	9*40*2.2 mm	佛山市晶杰信玻璃有限公司
马弗炉	KSL-1200X	合肥科晶材料技术有限公司
光功率计	PL-MW2000	泊菲莱科技有限公司
氙灯光源	LX-300	沈阳亿日达科技有限公司
单色滤光片	PLS-BP20	泊菲莱科技有限公司
电化学工作站	CHI-760E	上海辰华仪器有限公司
移液枪	TopPette	大龙兴创实验仪器有限公司
反应釜	ZH	南京正红仪器有限公司
X 射线衍射仪 (XRD)	D8	德国 Bruker 公司
扫描电子显微镜 (SEM)	S-4800	日本日立公司
透射电子显微镜 (TEM)	2100	日本 JEOL 公司
X 射线光电子能谱 (XPS)	K-Alpha	赛默飞世尔科技公司
傅立叶变换红外光谱仪 (FT-IR)	IRPrestige-21	日本岛津公司
紫外可见分光光度计(UV-vis)	UV-2700i	日本岛津公司
荧光光度计 (PL)	Fluorolog 3-22	日本 Horiba 公司
顺磁共振波谱仪 (EPR)	EMXplus	德国 Bruker 公司

2.2 样品表征

2.2.1 样品表征

- (1) 利用 XRD 对样品进行物相分析；
- (2) 利用 SEM 对样品进行微观形貌以及尺寸大小分析；
- (3) 利用 TEM 进一步测试样品的微观形貌以及晶格间距，同时对样品进行 Mapping 测试，测试所制备样品表面元素分布；
- (4) 利用 EPR 对样品表面产生的缺陷氧空位进行分析；
- (5) 利用 XPS 对样品进行化学元素以及其价态分析，同时测试各组分的价带谱以确定价带位置；

- (6) 利用 UV-vis 对样品在 300-800 nm 的吸光度进行分析, 同时通过 Kubelka-Munk 方程计算样品的带隙;
- (7) 利用 FT-IR 对样品的官能团进行定性分析, 以确定样品的成功复合;
- (8) 利用 PL 对样品的发光性质分析(325 nm), 以确定样品载流子的分离。

2.2.2 光电化学性能测试

本论文所进行的光电化学测试在电化学工作站中进行, 测试所使用体系为三电极体系, 即采用 Ag/AgCl 电极作为参比电极(Φ 0.5 mm), 铂片作为对电极 (10*10*0.2 mm), 所制备的样品为工作电极(1 cm²), 以 0.1 M Na₂SO₄ 作为电解液, 其中, Ag/AgCl 电极相比于标准可逆氢电极存在以下转换方式:

$$V_{(RHE)} = V_{(Ag/AgCl)} + 0.196V + 0.059 \times pH \quad (2-1)$$

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

- (1) 计时电流法(I-t): 测试施加偏压为 1.23 V vs. RHE, 光照间隔为 30 s, 光照时间为 300 s。
- (2) 线性扫描伏安法(LSV): 在光照条件以及暗态条件下, 通过施加偏压测试样品在不同电压下的电流值, 测试范围为 0-1.5 V vs. RHE。
- (3) 电化学阻抗谱(EIS): 在开路电压下测试样品的电化学阻抗谱, 测试频率为 0.01-100000 Hz, 通过与瞬时光电流相结合, 分析电荷转移阻力。
- (4) 莫特-肖特基测试(M-S): 在暗态条件下, 将频率分别设置为 1000 Hz, 2000 Hz, 3000 Hz, 电压的测试范围为 -0.5-0.5 V vs. RHE, 以此判断半导体类型以及平带电势, 结合 UV-vis 可进一步判断样品的导带与价带位置, 分析复合材料的电荷转移机制。一般采用式 2-2 来进行计算:

$$\frac{1}{C^2} = (2\pi fZ'')^2 \quad (2-2)$$

式中 Z'' 为阻抗的虚部, f 为测试频率, $1/C^2$ 为纵坐标。

- (5) 光电转换效率测试(IPCE): 分别记录不同波长下的光功率以及在不同波长下样品的光电流值, 利用公式 2-3 计算样品的 IPCE 值:

$$IPCE = 1240 I_{pH} / \lambda J_{light} \times 100\% \quad (2-3)$$

式中 J_{light} 为在相应波长下的光功率, 单位为 mW·cm⁻²; λ 为单色滤波片波长, 单位为 nm; I_{pH} 为光电流值, 单位为 mA·cm⁻²。

第 3 章 $\text{TiO}_2/\text{NiFe-LDH}$ 复合材料的制备

及其光电化学性能研究

3.1 引言

随着全球对清洁和可持续制氢能源需求的不断增长,开发高效利用太阳能进行水分解的技术已成为人们关注的焦点^[62, 91]。通过光电化学(PEC)分解水在未来可持续能源社会中将发挥重要作用,因为化学能具有可储存、可运输的优点,并且可以在必要时有效地转化为电能。因此,PEC 水分解在氢基能源经济中发挥核心作用^[92]。为了成功实现水分解,光电极中的电荷分离和电极表面的氧化还原反应(水氧化和还原)必须在光激发载流子的寿命内进行并且要最小化重组。此外,利用地球资源丰富的材料制备用于 PEC 水分解的光电极和光催化剂也具有极其重要的基础研究和技術意义^[93-95]。

目前,已经制备了多种 n 型半导体用于 PEC 水分解的光阳极材料,如 TiO_2 ^[96]、 WO_3 ^[97]、 Fe_2O_3 ^[98]、 BiVO_4 ^[99]等。其中,一维 TiO_2 纳米棒阵列由于其高氧化稳定性、高活性位点以及合适的能带位置作为一种重要的光催化剂被广泛研究。然而, TiO_2 的光生电子-空穴复合率高严重限制了它们的应用。通过合理设计具有合适成分和纳米结构的复合光阳极材料可以实现 TiO_2 的高活性 PEC 水分解性能。近些年已开发多种方法用于提高 TiO_2 光催化剂的整体效率,如形成氧缺陷^[100],阴离子掺杂^[101]、金属离子掺杂^[102]以及构建异质结^[103-105]。掺杂金属元素(如 V ^[106]、 Co ^[107]和 Sn ^[108])或非金属元素(如 C ^[109]、 N ^[110]和 S ^[111])可以显著改善电导率以及增加能带弯曲来提高光生载流子分离效率^[112]。此外,构建具有更窄带隙半导体的异质结光阳极(如 TiO_2/CdS ^[113]、 $\text{TiO}_2/\text{C}_3\text{N}_4$ ^[114]和 TiO_2/CdSe ^[115])或引入导电介质(如 CNTs ^[116]和石墨烯^[117])可以有效地加速电荷分离并扩大光吸收范围。

此外,由于 TiO_2 基光催化剂对水氧化的活性不足,迫切需要在半导体表面引入析氧助催化剂(OEC)以增强水氧化的表面反应动力学。OEC 通过促进低电位

下的空穴收集或钝化表面态来提高半导体的光生载流子分离效率。对于有前途的 OEC 的选择, 过渡金属基催化剂是取代贵金属催化剂的理想选择。特别是对于镍基和铁基材料, 这些催化剂具有储量丰富、成本低、环境友好、析氧活性高等优点^[118]。在各种类型的析氧助催化剂中, 镍铁层状双氢氧化物(NiFe-LDH)作为具有高析氧性能的层状化合物被认为是 PEC 水氧化助催化剂的有希望的候选物之一^[119]。通常, NiFe-LDH 材料由 Ni(OH)₂ 八面体和不同数量的 Fe 取代 Ni(OH)₂ 八面体组成, 其化学式为 $[\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x^{\text{II}}(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}^{m-})_{x/m} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, NiFe-LDH 材料的层状结构和水分子共同赋予其固有的催化和高氧化还原活性^[120]。

基于上述情况, 本章成功制备了一种结构合理以及高水氧化性能的 TiO₂/NiFe-LDH 复合材料。利用 NiFe-LDH 具有更大的表面积提供更多的活性位点以及垂直纳米阵列结构促进有序电荷运输的优点, TiO₂/NiFe-LDH 复合材料在增强光生载流子的分离/迁移和表面反应动力学方面表现优异。通过制备不同电沉积时间的 TiO₂/NiFe-LDH 样品, 研究不同含量的 NiFe-LDH 对其光电催化性能的影响。

3.2 实验部分

3.2.1 TiO₂ 纳米棒阵列的制备

采用水热法在 FTO 衬底上制备 TiO₂ 纳米棒阵列。用丙酮、乙醇、去离子水依次清洗 FTO 导电玻璃, 在烘箱中烘干备用。取 30 mL 盐酸(HCl)缓慢滴加到含有 30 mL 去离子水(H₂O)的烧杯中搅拌 20 min, 将 0.8 mL 钛酸正四丁酯(TBOT)加入烧杯中, 搅拌至澄清溶液。将一片导电面朝下的 FTO 玻璃放置于特制的玻璃试管中, 取 3 mL 澄清溶液加入其中, 将玻璃试管转移到聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中, 在 150 °C 下水热反应 240 min, 冷却至室温后取出样品, 用去离子水和乙醇彻底冲洗并在 60 °C 下烘干。为了提高 TiO₂ 纳米棒的结晶度, 在 500 °C 下进行了 60 min 的热处理(加热速率为 2 °C·min⁻¹, 降温速率为 2 °C·min⁻¹)。

3.2.2 TiO₂/NiFe-LDH 复合材料的制备

采用电沉积法在 TiO₂ 纳米棒阵列上制备了 NiFe-LDH, 形成 TiO₂/NiFe-LDH 复合材料。取 100 mL H₂O 在通入 N₂ 气氛下搅拌 30 min, 然后将 4.36 g

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.15 M)和 4.17 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.15 M)加入其中，期间不断通入 N_2 直至完全溶解。电沉积制备 NiFe-LDH 是在 CHI-760E 电化学工作站上完成的， TiO_2 纳米棒阵列作为工作电极， Ag/AgCl 电极作为参比电极，Pt 片作为对电极，在 -1.0 V vs Ag/AgCl 下进行一段时间的电沉积，电沉积完成后用去离子水和乙醇彻底冲洗，并在 60 °C 下烘干备用。

不同电沉积时间(20 s、40 s、60 s、80 s)制备的 $\text{TiO}_2/\text{NiFe-LDH}$ 复合材料分别记为 TNF-20、TNF-40、TNF-60、TNF-80。

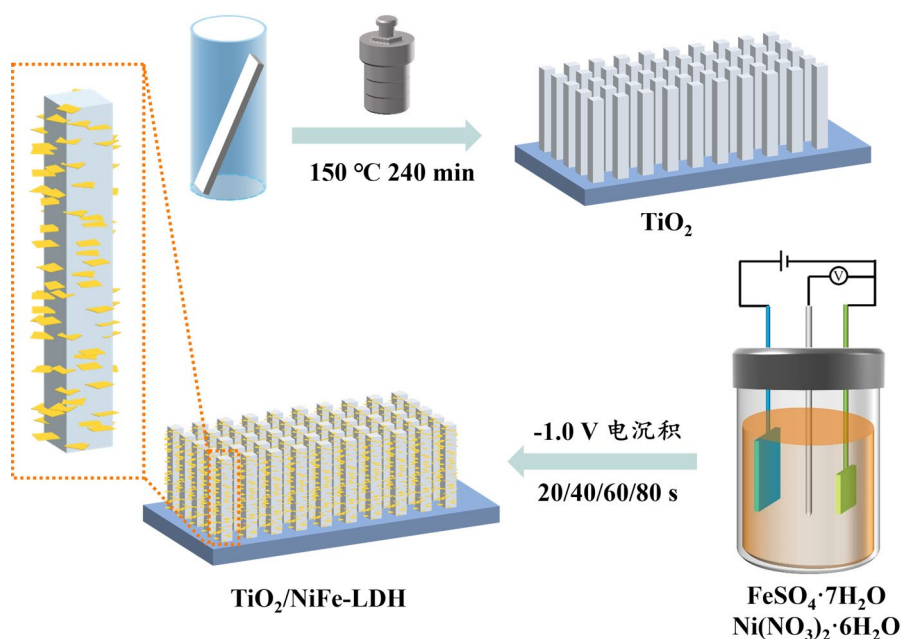


图 3-1 $\text{TiO}_2/\text{NiFe-LDH}$ 制备工艺流程图

3.3 实验结果与讨论

3.3.1 $\text{TiO}_2/\text{NiFe-LDH}$ 复合材料形貌以及结构表征

通过实验发现，采用电沉积法即可在 FTO 导电玻璃上制备 NiFe-LDH 材料。本实验研究了电沉积工艺对制备 NiFe-LDH 纳米片结构的影响。采用 SEM 与 TEM 观察所制备材料的层状结构。图 3-2 (a)为所制备 NiFe-LDH 材料的光学图像，在 FTO 上沉积的 NiFe-LDH 材料表面颜色分布均匀，FTO 表面颜色呈现橙黄色，这是 Ni、Fe 元素所表现出来的混合颜色，表明制备的材料元素分布均匀。图 3-2 (b-d)显示 NiFe-LDH 纳米片铺满整个平面，纳米片纵横交错，膜层较厚已无法观察到 FTO 基底，表面出现裂纹是由于在电沉积干燥后材料出现残余应力。

由于电沉积时间较长，在平面顶部出现纳米花球。NiFe-LDH 纳米片之间存在一定的静电力以及范德华力，纳米片为降低表面能团聚形成纳米花球。为了进一步证明所制备的 NiFe-LDH 材料为纳米片结构，对所制备的材料进行了 TEM 表征，如图 3-2 (e-f)所示。明显观察到单层 NiFe-LDH 材料，超薄单层纳米片发生一定卷曲，由于纳米片趋于形成最低能量状态，因此发现大量的 NiFe-LDH 纳米片团聚成花状，证明已成功制备层状 NiFe-LDH 材料。

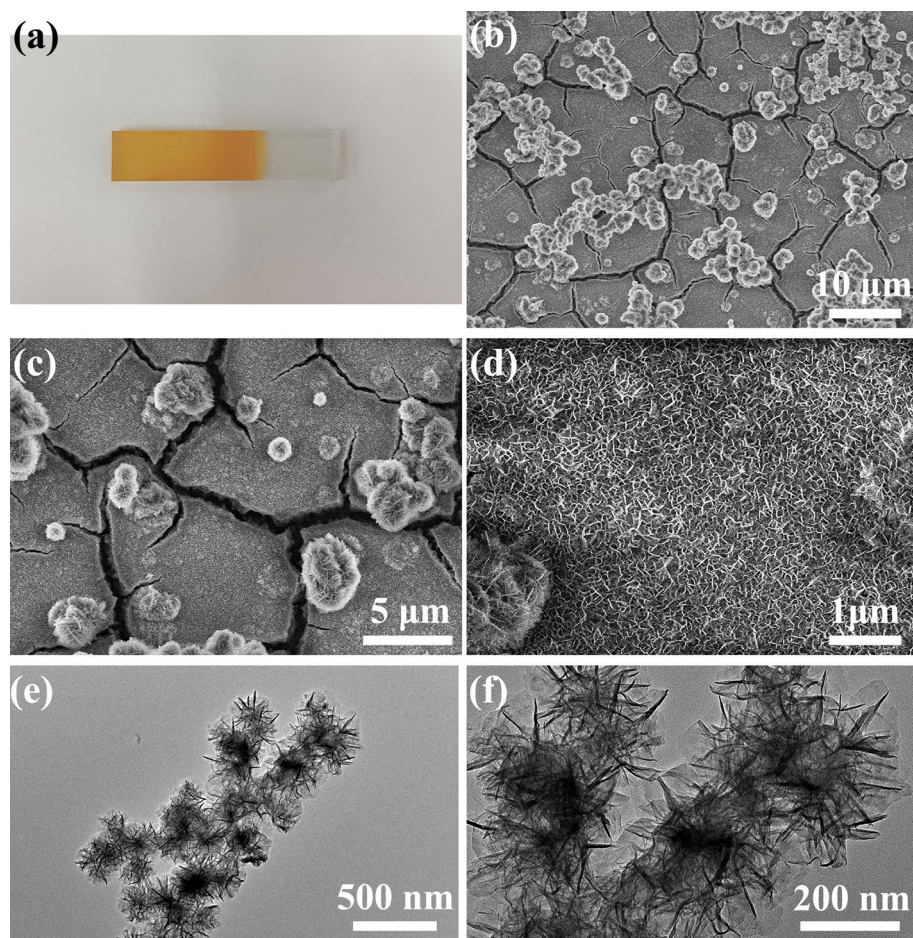


图 3-2 FTO 表面制备的 NiFe-LDH 的形貌图：(a) 光学图像；

(b-d) 不同倍率下的 SEM 图；(e-f) 不同倍率下的 TEM 图

为确定 $\text{TiO}_2/\text{NiFe-LDH}$ 复合材料的结构与成分组成，采用 XRD、SEM 等对 $\text{TiO}_2/\text{NiFe-LDH}$ 进行表征。利用 XRD 进一步表征了所得 $\text{TiO}_2/\text{NiFe-LDH}$ 复合材料的晶体结构。图 3-3 中明显的观察到 TiO_2 的特征峰，在 36.1° 、 54.3° 、 62.7° 和 69.0° 附近出现了 4 个明显的衍射峰，分别对应金红石 TiO_2 (JCPDS No. 21-1276) 的(101)、(211)、(002)和(301)晶面，表明制备的 TiO_2 具有良好的结晶度。除 FTO

与金红石 TiO_2 的特征峰外, 并未出现其他衍射峰, 证明制备的 TiO_2 材料纯度较高。比较不同沉积时间的 $\text{TiO}_2/\text{NiFe-LDH}$ 复合材料, 可以观察到非常相似的衍射峰, 这表明这些光催化剂的组成和结晶度相似。观察到复合材料中不存在 NiFe-LDH 衍射峰的强度, 这是由于 TiO_2 表面的 NiFe-LDH 含量较低以及结晶度较低所致。随着电沉积时间从 20 s 增加到 80 s, 能明显观察到在 36.1° 与 62.7° 处 TiO_2 的峰强降低, 电沉积时间的增加会使得 NiFe-LDH 负载量增加, 过量的 NiFe-LDH 会在 TiO_2 表面形成一层膜, 当膜层厚度增加时 TiO_2 衍射峰强度降低。这进一步说明成功制备了 $\text{TiO}_2/\text{NiFe-LDH}$ 复合材料, 且随着电沉积时间的增加, NiFe-LDH 负载量增加。

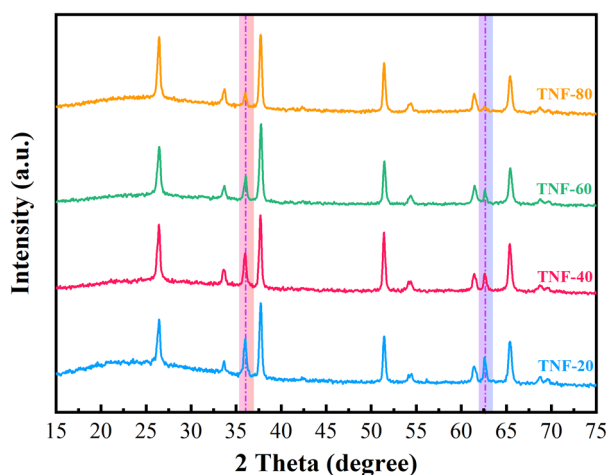


图 3-3 不同电沉积时间制备的 $\text{TiO}_2/\text{NiFe-LDH}$ 复合材料的 XRD 图

图 3-4 (a) 进一步显示了 TiO_2 以及不同电沉积时间的图片。图中显示在制备 TiO_2 后玻璃片显示出白色, 沉积 NiFe-LDH 后颜色由白色变为淡黄色, 与上述制备的单一 NiFe-LDH 材料相比颜色明显较浅是由于沉积时间较短的原因。随着电沉积时间的增加, 样品颜色加深, 当电沉积时间达到 80 s 时已完全变为黄色。图 3-4 (b-c) 显示 TiO_2 纳米棒垂直生长于 FTO 导电玻璃上, 纳米棒规整且均匀分布, 已无法观察到基底, 纳米棒尺寸在 80-120 nm 之间, 经过 Gaussian 拟合后可知其平均晶粒尺寸 ~ 98 nm, 如图 3-4 (d) 所示。图 3-4 (e-f) 为电沉积不同时间的 SEM 图, 沉积时间较短会造成 Ni^{2+} 、 Fe^{2+} 聚集在纳米棒表面较少, 形成的层状结构过少, 所以在 TNF-20 表面几乎观察不到明显的 NiFe-LDH 层状结构。当时间增加到 80 s 时不仅能明显观察到层状结构, 并且由于含量较多已经在 TiO_2 上形成一层膜。大面积聚集的 NiFe-LDH 会影响 TiO_2 的光吸收以及引起光生空

穴的聚集, 导致光生电子-空穴分离和输运效率降低, 影响析氧反应。适当含量的 NiFe-LDH 作为助催化剂能够传递空穴, 促进光电催化水分解效率。

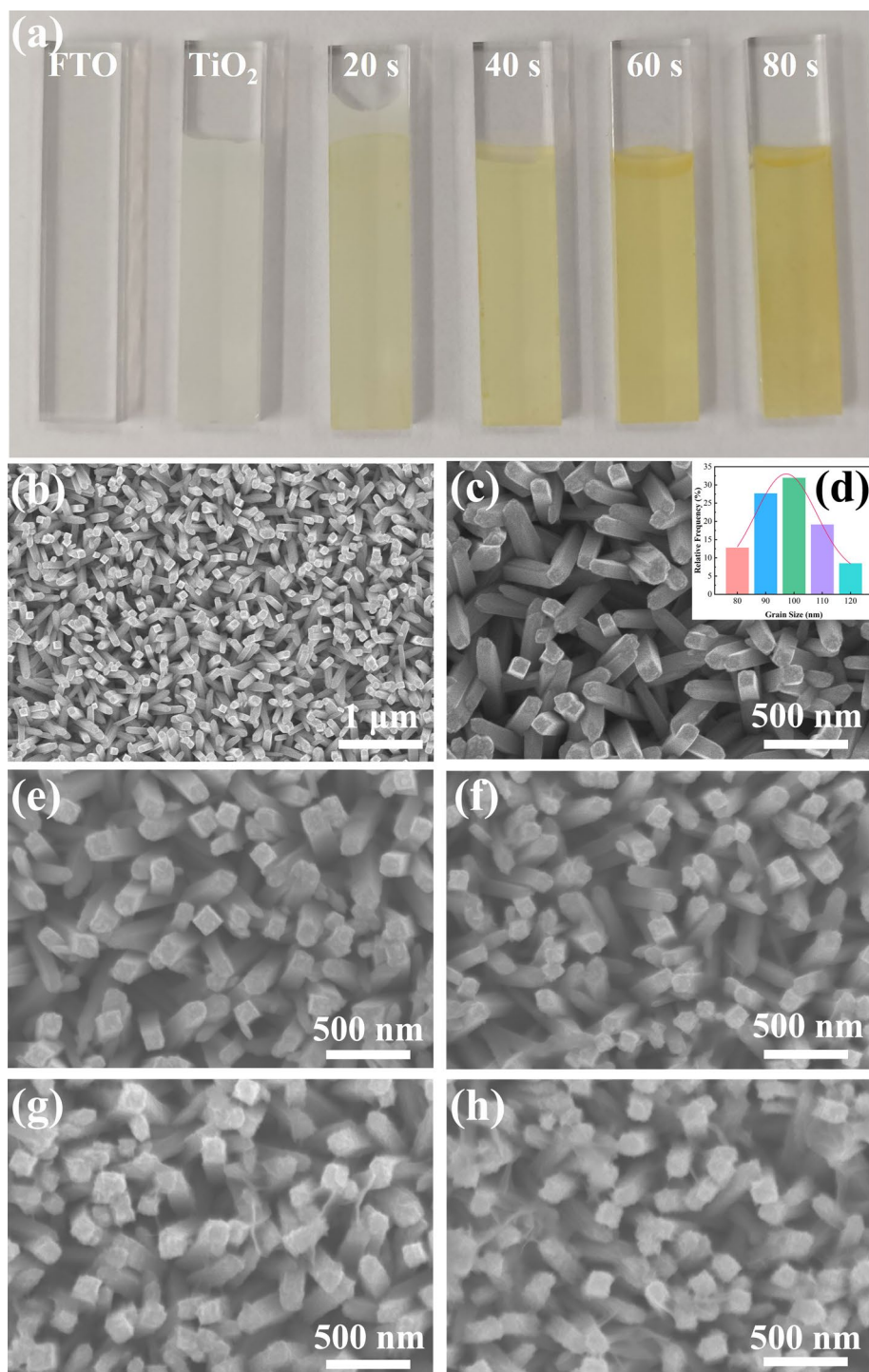


图 3-4 TiO₂ 和不同电沉积时间的 TiO₂/NiFe-LDH: (a) 光学图像; (b-c) TiO₂; (d) TiO₂ 的晶粒尺寸分布图; (e) TNF-20; (f) TNF-40; (g) TNF-60; (h) TNF-80

采用 TEM 证实 $\text{TiO}_2/\text{NiFe-LDH}$ 复合材料的层次结构和界面情况, 如图 3-5 所示。图中 TiO_2 纳米棒结构清晰可见, 且棒状结构周围均匀附着许多层状 NiFe-LDH , 能明显观察到 NiFe-LDH 多为单层结构, 这与上述制备的单一 NiFe-LDH 相符。HRTEM 显示 TiO_2 与 NiFe-LDH 不同的晶格条纹, 二者之间存在着一条明显的交界线, 0.206 nm 的晶格条纹间距与金红石 TiO_2 的(210)晶面对应, 而 0.25 nm 的晶格条纹间距则与 NiFe-LDH 的(012)相对应^[121]。图 3-5 (f-j) 分别显示了总谱、Ti、O、Ni 和 Fe 的元素分布, 总谱上 Ni、Fe 元素分布在外层, Ti、O 元素分布在内部, 各元素分布均匀且 Ni、Fe 元素成对出现, 证实了 NiFe-LDH 在 TiO_2 纳米棒上的成功制备。

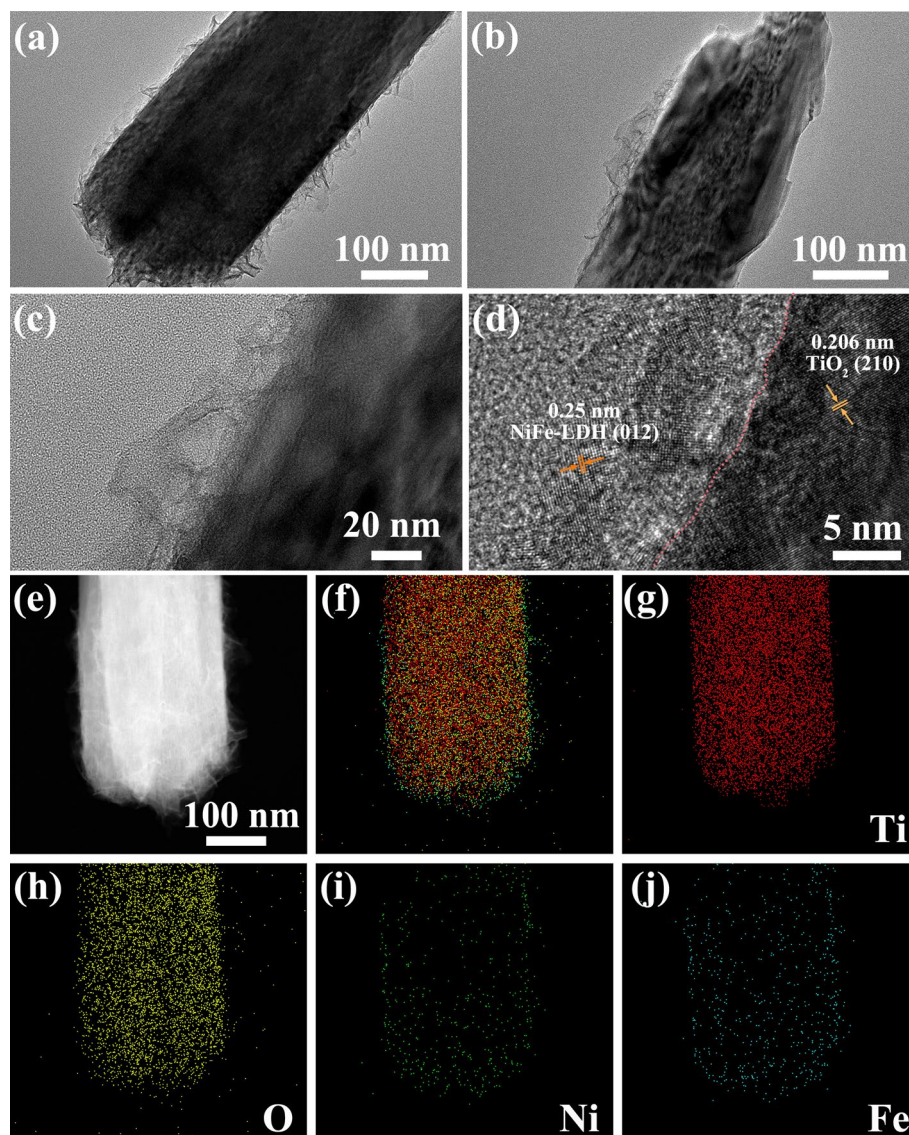


图 3-5 (a-c) $\text{TiO}_2/\text{NiFe-LDH}$ 的 TEM 图; (d) HRTEM; (e-j)元素分布图

利用 XPS 测试 $\text{TiO}_2/\text{NiFe-LDH}$ 复合材料的表面性质及元素的价态。图 3-6 (a-d)验证了复合材料中确实存在 Ti、O、Ni、Fe。 $\text{Ti } 2p$ 位于结合能 465.4 eV 和 458.6 eV 处显示两个特征峰，分别对应 $\text{Ti } 2p_{1/2}$ 与 $\text{Ti } 2p_{3/2}$ 。这两个峰属于金红石型 TiO_2 中的 Ti^{4+} ，与 XRD 分析结果一致。 $\text{O } 1s$ 光谱中显示三个以 530.4 eV、531.3 eV、532.3 eV 为中心的宽峰，表明 O 的三种存在方式。530.4 eV 处的峰为金红石型 TiO_2 结构的晶格氧，在 531.3 eV 处的衍射峰归属于 NiFe-LDH 中的 -OH 基团的存在，-OH 基团的增加可以提高复合材料的亲水性，使得复合材料的空穴更易与 H_2O 反应，促进光电化学水分解性能的提高。另一个在 532.3 eV 的峰是由于 NiFe-LDH 中层间存在的 H_2O 分子。图 3-6 (c-d)所示的 $\text{Ni } 2p$ 和 $\text{Fe } 2p$ 谱图表明 Ni 和 Fe 元素共存，进一步表明 NiFe-LDH 电沉积成功。 $\text{Ni } 2p$ 在 855.7 eV 和 873.4 eV 处的衍射峰分别属于 $\text{Ni } 2p_{3/2}$ 和 $\text{Ni } 2p_{1/2}$ ，归因于 Ni(OH)_2 中的 Ni^{2+} 。对应在 861.5 eV 与 879.9 eV 处的峰为 Ni^{2+} 的卫星峰。 $\text{Fe } 2p$ 在 711.9 eV 和 725.5 eV 处的衍射峰分别属于 $\text{Fe } 2p_{3/2}$ 和 $\text{Fe } 2p_{1/2}$ ，证实了 Fe(OH)_3 的 +3 氧化态。位于 715.7 和 735.1 eV 处的峰为 Fe^{3+} 离子的卫星峰，同时发现在 706.4 eV 处出现了 $\text{Fe } 2p$ 的预峰。XPS 图谱表明 NiFe-LDH 已成功负载在 TiO_2 上。

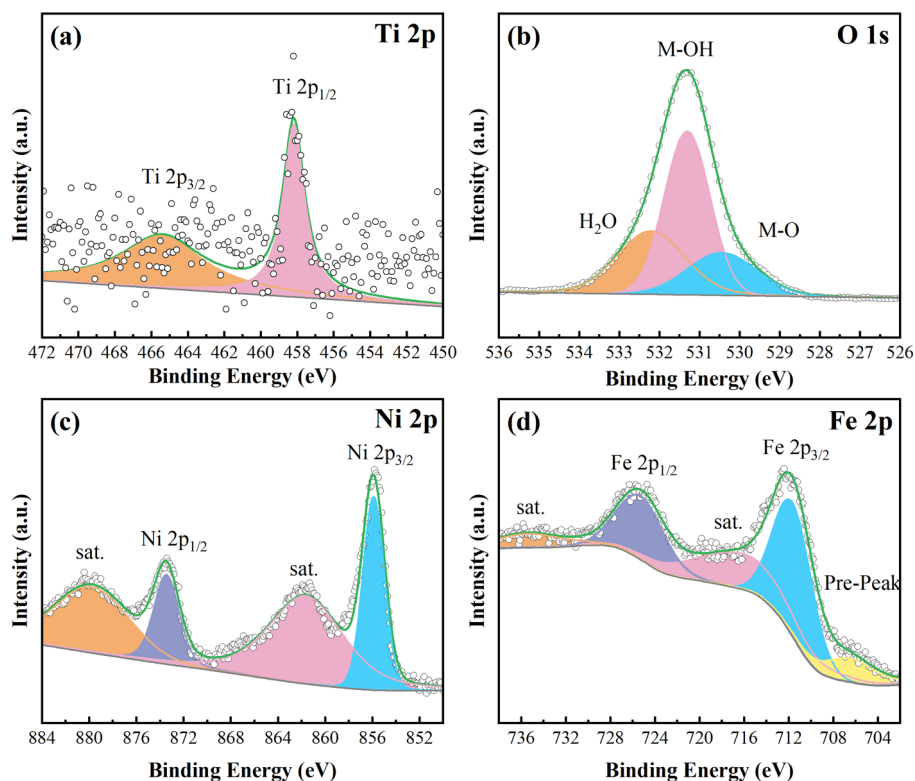


图 3-6 $\text{TiO}_2/\text{NiFe-LDH}$ 的 XPS 光谱: (a) $\text{Ti } 2p$; (b) $\text{O } 1s$; (c) $\text{Ni } 2p$; (d) $\text{Fe } 2p$

为进一步探究 $\text{TiO}_2/\text{NiFe-LDH}$ 复合材料表面官能团的种类, 通过 FTIR 对所制备材料进行表征, 结果如图 3-7 所示。 TiO_2 在 492 cm^{-1} 以及 1250 cm^{-1} 出现最明显的峰归属于 Ti-O 键的振动, 这是 Ti-O 键上的最大电子共振频率所在的波长范围。 NiFe-LDH 在 $500\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ 左右出现的峰属于 M-O (M: Ni 或 Fe) 和 Ni-O-Fe 振动引起的。同时对于 NiFe-LDH 曲线, 清楚地观察到在 1100 cm^{-1} 和 1375 cm^{-1} 处出现的两个明显的峰, 这是 NiFe-LDH 中存在的层间阴离子(SO_4^{2-} 、 NO_3^-) 振动产生的。 1621 cm^{-1} 以及 3479 cm^{-1} 处出现的两个峰归属于层间水的弯曲振动以及层间 O-H 基团的拉伸振动^[122]。所制备的 $\text{TiO}_2/\text{NiFe-LDH}$ 复合材料具有 TiO_2 与 NiFe-LDH 的特征峰, 说明 $\text{TiO}_2/\text{NiFe-LDH}$ 复合材料制备成功, 这种紧密接触有利于光生空穴的传递, 从而提高其光电催化水分解性能。

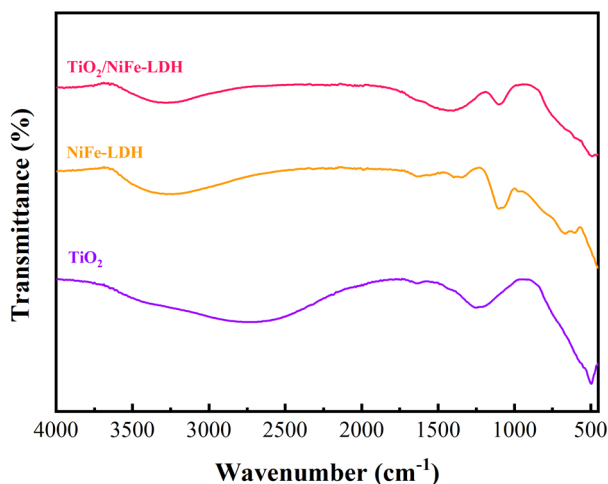


图 3-7 TiO_2 、 NiFe-LDH 、 $\text{TiO}_2/\text{NiFe-LDH}$ 的 FT-IR 图

为探究研究材料的光学性质, 使用 UV-vis 测试 $\text{TiO}_2/\text{NiFe-LDH}$ 复合材料的光吸收范围。图 3-8 (a) 显示了 $\text{TiO}_2/\text{NiFe-LDH}$ 在 FTO 衬底上的 UV-vis 光谱。所制备的 TiO_2 吸收边约为 420 nm 。 NiFe-LDH 几乎吸收所有可见光, 在 $300\text{-}800\text{ nm}$ 处均有吸收。复合 NiFe-LDH 后, $\text{TiO}_2/\text{NiFe-LDH}$ 复合材料的光吸收略有增强, 吸收边向宽波长红移至 600 nm 左右, 可见光捕获能力(420 nm 至 600 nm)明显增强, 这些增强表明 $\text{TiO}_2/\text{NiFe-LDH}$ 复合材料可以在催化反应中有效地收集光并产生更多的载流子。此外, 这是 NiFe-LDH 在 TiO_2 纳米棒结构表面成功修饰的直接证据。根据 K-M 方程计算得到的 TiO_2 带隙约为 3.09 eV , 与以往文献报道的结果一致^[12]。

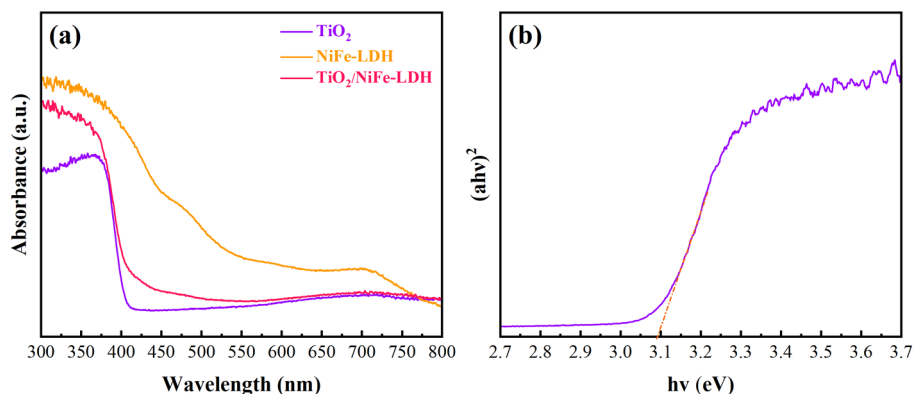


图 3-8 制备样品的 (a)紫外-可见吸收光谱图; (b) TiO_2 的 Kubelka-Munk 曲线

3.3.2 $\text{TiO}_2/\text{NiFe-LDH}$ 复合材料光电化学性能表征

光电化学分析可以提供光催化剂中界面电荷转移的明显信息。为了证明 NiFe-LDH 助催化剂对光电化学水氧化的作用, 在 $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液中使用三电极测试系统记录光电流响应。在 1.23 V vs. RHE 的施加电位下, 所有复合材料都产生了初始光电流(图 3-9 (a))。众所周知, TiO_2 材料作为光阳极由于其缓慢的析氧反应动力学而受到很大的限制。因此, 在 TiO_2 材料表面使用析氧助催化剂 (OEC) 来提高光电流密度以进行水氧化。经过简单的 NiFe-LDH 修饰后, $\text{TiO}_2/\text{NiFe-LDH}$ 复合材料在 1.23 V vs. RHE 下的光电流密度显著提高, 光电流密度由大到小依次为: TNF-40、TNF-60、TNF-20、TNF-80、 TiO_2 , 在每个光照开始与结束周期中光电流对太阳光的响应迅速, 表明合成的 $\text{TiO}_2/\text{NiFe-LDH}$ 复合材料中电荷传输速率更快。随着电沉积时间的增加, $\text{TiO}_2/\text{NiFe-LDH}$ 复合材料的光电流密度先增加后降低, 少量的 NiFe-LDH 一方面会促进 TiO_2 的光吸收范围, 另一方面会促进光生空穴的转移; 当 NiFe-LDH 的负载量增加时不仅会阻碍 TiO_2 对太阳光的利用, 而且 NiFe-LDH 的大量负载造成光生空穴的大量积累, 抑制水氧化过程。当电沉积 NiFe-LDH 时间为 40 s 时(TNF-40)光电流密度达到最大($2.73 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$), 是 TiO_2 的 2.58 倍, 光电流密度的显著提高表明光生载流子的复合率较低。这表明 NiFe-LDH 修饰对抑制 TiO_2 光生载流子的复合与增强 PEC 水氧化活性有重要作用。在超过 5 个光电流周期的时间内, 所有复合材料都表现出稳定且可重现的瞬态光电流响应, 表明 $\text{TiO}_2/\text{NiFe-LDH}$ 具有优异的光化学稳定性。负载 NiFe-LDH 可以减少水氧化过程中光生空穴的积累, 进一步抑制水氧化过程中表面电荷的复合。

为了研究所制备复合材料的电荷转移动力学,进一步探索了 $\text{TiO}_2/\text{NiFe-LDH}$ 复合材料的电化学阻抗谱(EIS),结果如图 3-9 (b)所示。通常,在高频区域的圆弧半径与电荷迁移阻力和界面反应动力学有关。一般认为, Nyquist 图中的半圆弧越小,异质结界面处的电荷转移电阻越小。 $\text{TiO}_2/\text{NiFe-LDH}$ 的 Nyquist 曲线半径均小于 TiO_2 ,说明 NiFe-LDH 可以加速载流子转移和水氧化动力学。在复合材料体系中,采用 NiFe-LDH 作为空穴转移介质,将光催化剂上活性位点的空穴转移到光催化剂和电解质界面,实现了低电荷重组效率和低电荷转移阻力,说明 NiFe-LDH 改性可以显著改善电荷分离,抑制电子与空穴的复合。所以, $\text{TiO}_2/\text{NiFe-LDH}$ 可以降低电极和电解质界面处的电荷转移电阻。当电沉积 NiFe-LDH 时间为 40 s 时(TNF-40)的 Nyquist 曲线半径最小,证实 TNF-40 具有最高的电荷传输效率, $\text{TiO}_2/\text{NiFe-LDH}$ 复合材料的 EIS 变化与 I-t 相对应。因此 NiFe-LDH 可以有效增强复合材料的电荷传输能力,加快 TiO_2 的氧化还原反应动力学,有利于实现较高的光催化活性,提高 TiO_2 的光电催化效率。

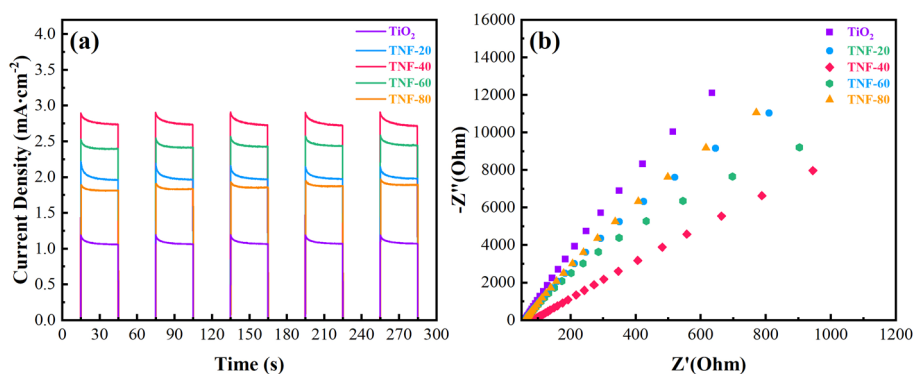


图 3-9 不同沉积时间制备的 $\text{TiO}_2/\text{NiFe-LDH}$: (a) I-t 曲线; (b) EIS Nyquist 曲线

另一方面,光电催化活性也与复合材料结构上的电荷分离和输运有关。为了进一步证实光激发电荷分离效率,在 350-550 nm 波长范围内测量了 $\text{TiO}_2/\text{NiFe-LDH}$ 复合材料的光致发光光谱(PL)。在 325 nm 激发波长下获得 TiO_2 和复合样品的 PL 发射强度如图 3-9 所示。光激发电荷复合效率与 PL 光谱强度成正比,因此弱 PL 强度表明由于复合材料结构的形成,电荷分离效率高,有利于快速电荷传输,有利于光电催化活性^[123,124]。与 TiO_2 相比, $\text{TiO}_2/\text{NiFe-LDH}$ 复合材料荧光吸收峰强度均较弱,说明表面光生电子-空穴复合被有效抑制,电荷分离效果得到了提高。加入适量的 NiFe-LDH 作为助催化剂有利于光生空穴的传递,当光照时, TiO_2 产生的光生空穴迅速传递到 NiFe-LDH ,促进了电荷的分离效率,加速

反应动力学。TNF-40 表现出最低的荧光吸收强度,这与 I-t 与 EIS 结果一致,进一步证实了合适的 NiFe-LDH 负载量将会加快空穴转移。

通过测量入射光子电流转换效率(IPCE)来了解光催化活性与光吸收之间的关系。图 3-10 (b)中所有这些样品在紫外区(低于 420 nm)表现出光催化活性。 TiO_2 、TNF-20、TNF-40、TNF-60、TNF-80 的最大 IPCE 分别为 19.94%、24.64%、35.19%、30.99%、23.55%,最优性能样品为 TNF-40,这与上述其他性能一致。 $\text{TiO}_2/\text{NiFe-LDH}$ 复合材料的 IPCE 大幅增强进一步证实了 NiFe-LDH 对 PEC 性能的贡献。IPCE 曲线与 TiO_2 的 UV-vis 吸收谱一致,说明只有 TiO_2 作为紫外光响应光催化剂, NiFe-LDH 对可见光的吸收不能驱动 PEC 的水分解,只是作为助催化剂转移光生空穴,促进电荷分离。

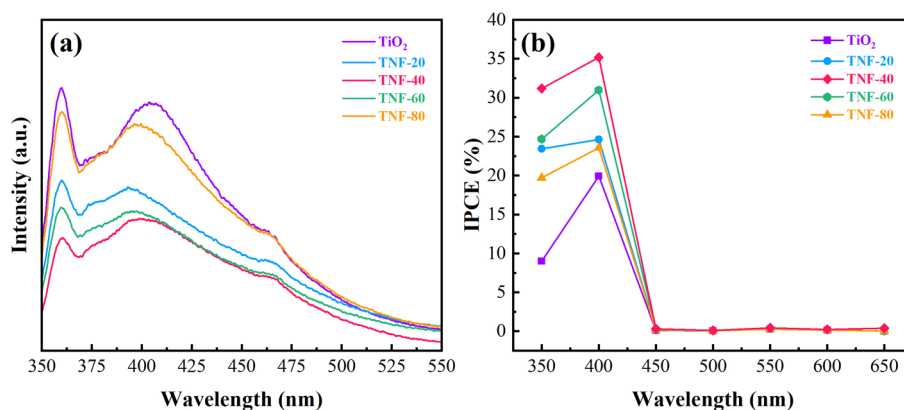
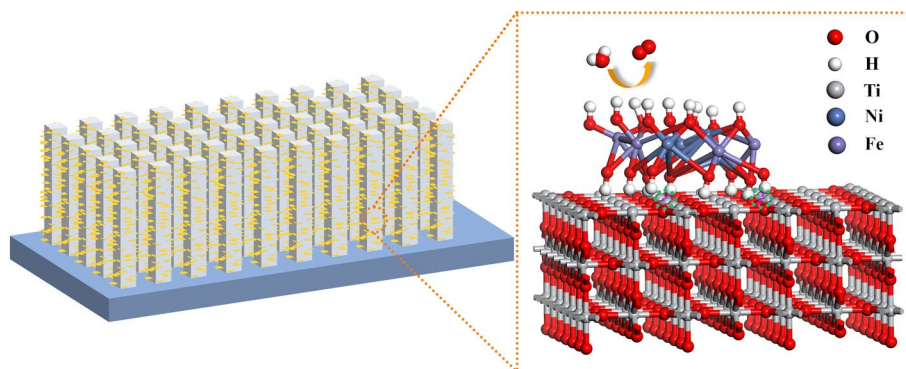


图 3-10 不同沉积时间制备的 $\text{TiO}_2/\text{NiFe-LDH}$: (a) PL; (b) IPCE

3.3.3 $\text{TiO}_2/\text{NiFe-LDH}$ 复合材料电荷转移机理探究

此外,使用 $\text{TiO}_2/\text{NiFe-LDH}$ 的核壳模型来更好地理解核(TiO_2)和壳(NiFe-LDH)之间的相互作用。从所制备的 $\text{TiO}_2/\text{NiFe-LDH}$ 材料很清晰的观察到 TiO_2 与 NiFe-LDH 紧密结合,这从 SEM、UV-vis 测试中都能得到体现。 TiO_2 的几何结构中主要是由 Ti-O 八面体组成, NiFe-LDH 主要是由 Ni(II)- O_6 八面体和不同数量的 Fe(III)取代 Ni(II)- O_6 八面体组成。NiFe-LDH 的-OH 基团通过氢键与 TiO_2 表面接触(图 3-11 中紫色部分),表明 NiFe LDH 壳层易于在 TiO_2 表面制备。这种通过氢键结合可以有效且快速传递光生空穴,降低 PEC 水氧化的反应活化能。因此, NiFe LDH 不仅可以促进电荷分离,还可以促进水氧化,这是 $\text{TiO}_2/\text{NiFe-LDH}$ 复合材料载流子复合减少和 PEC 活性增强的主要因素。

图 3-11 $\text{TiO}_2/\text{NiFe-LDH}$ 的优化几何结构

通过 M-S 和 UV-vis 吸收光谱测量样品的能带结构, 如图 3-12 (a)。 TiO_2 在不同频率(1000 Hz、2000 Hz 和 3000 Hz)下的所有曲线都具有正斜率, 这表明 TiO_2 具有 n 型半导体的性质, 并且电子被用作主要载流子。M-S 图外推到 x 轴获得的截距值为半导体的平带电位(E_{fb}), 所以 TiO_2 的 E_{fb} 约为 -0.18 V。通常, n 型半导体的 E_{fb} 大致比导带电位(CB)正 0.1 V, 因此 TiO_2 的 CB 约为 -0.28 V。此外 TiO_2 的带隙(E_g)通过 UV-vis 光谱测量为 3.09 eV, 结合 TiO_2 的 CB 和 E_g 得知, TiO_2 的价带(VB)电位为 2.81 V。值得注意的是, H_2O 的氧化与还原电位分别为 1.23 V 与 0 V, 表明 TiO_2 在将 H_2O 转化为 O_2 和 H_2 在热力学上是可行的。

基于此 $\text{TiO}_2/\text{NiFe-LDH}$ 复合材料中的电荷转移如图 3-12 (b)所示。首先, 在可见光照射下, 半导体 TiO_2 可以产生电子-空穴对, 当 NiFe-LDH 耦合到 TiO_2 纳米棒上时, 由于 NiFe-LDH 与 TiO_2 组分之间的化学结合相互作用, 诱导了 TiO_2 向 NiFe-LDH 的空穴转移, 这种空穴的传输抑制了光生载流子的表面复合, 使得电子-空穴的高效分离, 促进 PEC 水分解。因此, 通过助催化剂 NiFe-LDH 的空穴传输作用可以有效地抑制光生电子-空穴对的重组, 这是 PEC 水氧化过程中光催化活性提高的主要原因。

图 3-12 (c)给出了 $\text{TiO}_2/\text{NiFe-LDH}$ 复合材料在增强 PEC 水氧化性能的机理。图中很清晰的展示了 PEC 水分解的全反应, 由于电子分离以及转移效率的提高, 在光阳极上发生氧化反应以及在光阴极上发生还原反应的速率得到提高, 光生载流子的高效分离使得复合材料可以转移更多的电子, 所以将 NiFe-LDH 与 TiO_2 的有效结合能够显著促进水分解。

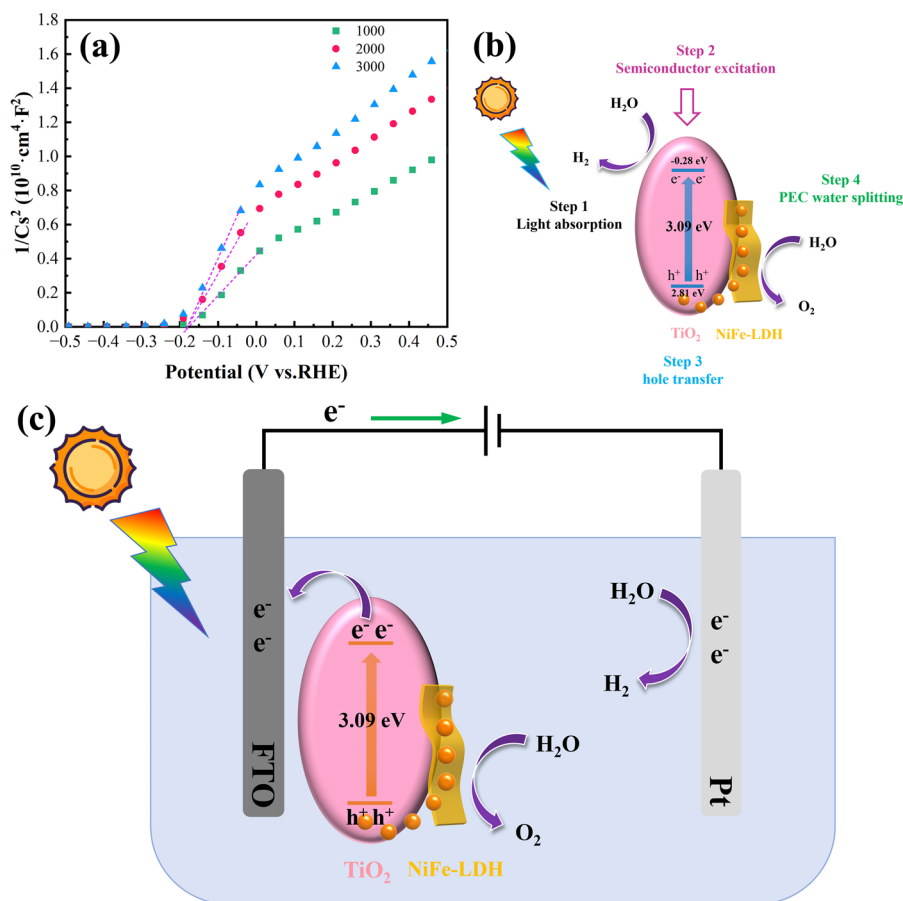


图 3-12 (a) TiO_2 的 Mott-Schottky 曲线; (b) $\text{TiO}_2/\text{NiFe-LDH}$ 中电荷转移示意图;

(c) PEC 分解水的工作原理

3.4 本章小结

本章采用水热法与电沉积法制备出 $\text{TiO}_2/\text{NiFe-LDH}$ 复合材料。通过改变电沉积时间获得不同 NiFe-LDH 负载量的 $\text{TiO}_2/\text{NiFe-LDH}$ 复合材料。当电沉积时间为 40 s 时(TNF-40), $\text{TiO}_2/\text{NiFe-LDH}$ 复合材料具有最高的光电流密度($2.73 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)和最高的 IPCE 值(35.19%)。 TiO_2 与 NiFe-LDH 之间的氢键连接有利于光生空穴的高效传递, 进一步促进 PEC 水氧化反应。本研究为以 TiO_2 为基底制备 LDHs 纳米片异质结材料提供了一种详细的策略, 该策略在光电催化剂领域具有潜在的应用前景。

第 4 章 $\text{TiO}_2/\text{NiCo-LDH}/\text{FeOOH}$ 复合材料的制备及其光电化学性能研究

4.1 引言

光电化学(PEC)水分解技术是将太阳能转化为清洁氢燃料,是实现可持续碳中和社会中一项有前景的技术^[125]。在 PEC 水分解过程中,析氢反应(HER)发生于光阴极,析氧反应(OER)发生于光阳极。通常,PEC 水分解反应包括三个基本过程:光吸收、电荷分离和迁移到固液界面以及表面电荷转移进行水裂解反应。因此,提高光催化剂电荷分离和转移效率是提高 PEC 光催化剂水分解效率的两个关键因素。 TiO_2 是一种环境友好、储量丰富且光照下稳定的 n 型半导体,被认为是 PEC 水分解反应的优秀光阳极候选者^[126]。 TiO_2 光阳极在太阳照射下可以将水分解为氢气和氧气;然而,由于其宽带隙特性(锐钛矿 3.2 eV,金红石 3.0 eV),光生电子-空穴对的快速重组和低效的电荷转移,特别是 TiO_2 /电解质界面上缓慢的水氧化动力学使得 TiO_2 光阳极的性能受到很大限制^[127]。而利用助催化剂促进 TiO_2 光吸收以及电荷分离是最经济有效的方法^[128]。

许多研究人员专注于开发基于过渡金属化合物作为贵金属的替代品,包括过渡金属氧化物/氢氧化物、氢氧化物、硫族化合物和磷化物。在这些非贵金属基材料中,过渡金属层状双氢氧化物(LDHs)因其成本低、易于定制活性成分和显著的 OER 活性而受到广泛关注。特别是基于钴(Co)的 LDH,如 ZnCo-LDH ^[129]、 CoFe-LDH ^[130]以及 NiCo-LDH ^[131]等得到了迅速的发展。 NiCo-LDH 因其优异的电化学性能、环境友好性、低成本和众多的电化学活性位点而成为一种潜在的 PEC 水分解助催化剂候选物。在 PEC 水分解过程中,光生空穴可以迁移到 NiCo-LDH 的多个氧化还原对($\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 和 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$)中能够降低反应过电位,然后空穴将水氧化成氧气。但其导电性差和比表面积有限阻碍了其实际应用。为了获得高性能的 OER 催化剂,材料表面性质的改变是必不可少的基础。理想的电催化剂应该

具有合适的表面,对 OER 中间体具有合适的吸附能,既不能太强也不能太弱^[132]。为了实现这一目标,界面工程为调节表面性质提供了最有前途的策略。催化剂与其他相结构的界面也有利于 OER 反应,该策略已被广泛用于创建界面活性位点(例如 NiTe/NiS^[133]、Ni₃S₂/MnO₂^[134]等)。由于界面上不同组分之间的相互作用,电荷转移速率增加,可以将 NiCo-LDH 与另一相物种结合将提高 OER 催化活性。然而,目前报道的大多数界面构建策略都需要多步高能耗的水热反应或者高温热处理,既耗能又耗时^[135]。此外,高温热处理过程也会导致 NiCo-LDH 在晶体结构和形貌上的破坏。

NiCo-LDH 虽然具有较高的 OER 活性,但其性能用于催化方面还待提升。与其它活性物质复合是进一步提高 LDH 催化活性的有效途径。FeOOH 由于其丰富的储量和与其他过渡金属的密切相互作用被认为是其中一个很好的活性物质候选者。例如 FeOOH-CoS/NF 在高电流密度下表现出优异的 OER 性能^[136];无定形的 FeOOH 纳米片为 Ni 掺杂的 LaFeO₃ 纳米颗粒提供大量的活性位点^[137];FeOOH 活性位点的界面效应可以促进 Ni(OH)₂/NF 材料的 OER 过程^[138]。

本文成功采用水热法制备出 TiO₂ 纳米棒,通过电沉积法将 NiCo-LDH 复合到 TiO₂ 衬底上,并通过化学浴沉积法在 TiO₂/NiCo-LDH 表面均匀沉积 FeOOH。该三元复合材料不仅在 TiO₂ 和 NiCo-LDH 之间形成异质结,而且 FeOOH 为水分解反应提供了活性位点,在 1.23 V vs. RHE 的光照条件下,光电流密度增加。研究结果表明,由于 NiCo-LDH 与 FeOOH 的共催化作用,合理负载 NiCo-LDH 与 FeOOH 纳米结构可以显著提高 TiO₂ 的 PEC 水分解性能。

4.2 实验部分

4.2.1 TiO₂ 纳米棒阵列的制备

TiO₂ 纳米棒阵列的制备与 3.2.1 实验部分相同。

4.2.2 TiO₂/NiCo-LDH 复合材料的制备

采用电沉积法在 TiO₂ 纳米棒阵列上制备了 NiCo-LDH,形成 TiO₂/NiCo-LDH 复合材料。将 100 mL H₂O 在通入 N₂ 气氛下搅拌 30 min,将 4.36 g Ni(NO₃)₂·6H₂O (0.15 M)和 3.56 g CoCl₂·6H₂O (0.15 M)加入其中,期间不断通入 N₂ 直至完全溶解。电沉积制备 NiCo-LDH 是在 CHI-760E 电化学工作站上完成的,制备的 TiO₂

纳米棒阵列作为工作电极，Ag/AgCl 电极作为参比电极，Pt 片作为对电极，在-1.0 V vs. Ag/AgCl 下电沉积 10 s，电沉积完成后用去离子水和乙醇彻底冲洗，并在 60 °C 下烘干备用。

4.2.3 TiO₂/NiCo-LDH/FeOOH 复合材料的制备

采用化学浴沉积法在 TiO₂/NiCo-LDH 复合材料上制备 FeOOH，形成 TiO₂/NiCo-LDH/FeOOH 复合材料。将 100 mL H₂O 在通入 N₂ 气氛下搅拌 30 min，将 0.556 g FeSO₄·7H₂O(0.02 M)加入其中，期间不断通入 N₂ 直至完全溶解。将制备的 TiO₂/NiCo-LDH 复合材料导电面向上平躺于烧杯中，静置 24 h 后取出，用缓水冲洗表面并在 60 °C 下烘干 6 h 备用，。

改变 FeSO₄·7H₂O 的加入量作为对照组，对照组所添加的量为 2.78 g FeSO₄·7H₂O(0.1 M)，记为 TiO₂/NiCo-LDH/FeOOH-H。

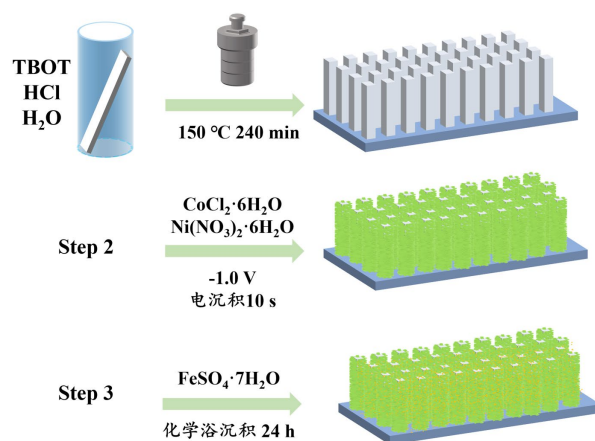


图 4-1 TiO₂/NiCo-LDH/FeOOH 制备工艺流程图

4.3 实验结果与讨论

4.3.1 TiO₂/NiCo-LDH/FeOOH 复合材料形貌以及结构表征

图 4-2 为 TiO₂/NiCo-LDH、TiO₂/NiCo-LDH/FeOOH 复合材料的 XRD 图。图中明显的观察到在 36.09°、62.74°、69.01°与 69.75°处的四个峰，分别标为金红石 TiO₂ (JCPDS NO. 21-1276)的(101)、(002)、(221)与(301)面，可以发现 TiO₂ 的(101)与(002)衍射峰非常强，证实了排列良好的 TiO₂ 择优生长。图中并未发现 NiCo-LDH 与 FeOOH 的任何峰，一方面是因为其低结晶度，另一方面说明相对于 TiO₂ 来说其含量较少。

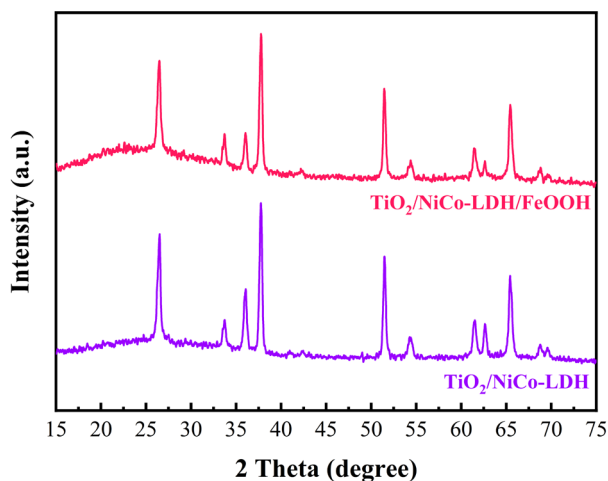


图 4-2 $\text{TiO}_2/\text{NiCo-LDH}$ 、 $\text{TiO}_2/\text{NiCo-LDH/FeOOH}$ 复合材料的 XRD 图

当 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的浓度增加到 0.1 M 时明显观察到 NiCo-LDH 纳米片阵列结构坍塌，表面变的粗糙，这主要归因于 H^+ 的蚀刻作用。结合上述结果，提出了一种可能的反应过程。简而言之，在化学浴水浴过程中， Fe^{2+} 发生氧化反应生成 Fe^{3+} ， Fe^{3+} 离子发生水解反应形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，发生的化学反应方程式为： $\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$ ，在此过程中产生 H^+ 导致酸性环境。随后，当 $\text{TiO}_2/\text{NiCo-LDH}$ 浸入上述溶液中时， NiCo-LDH 表面发生酸蚀，其中 Ni 和 Co 组分被优先蚀刻，在原始 NiCo-LDH 晶格中留下缺陷。然后，将 Fe^{3+} 离子吸附在 NiCo-LDH 纳米片表面。最后，吸附的 Fe^{3+} 离子在 NiCo-LDH 表面水解并进一步脱水形成 FeOOH ($\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{FeOOH} + \text{H}_2\text{O}$)，形成 $\text{TiO}_2/\text{NiCo-LDH/FeOOH}$ 异质界面结构。然而，随着反应浓度的增加， H^+ 会进一步腐蚀 NiCo-LDH 纳米片，从而导致纳米片的溶解以及纳米阵列结构的破坏(如图 4-3)。

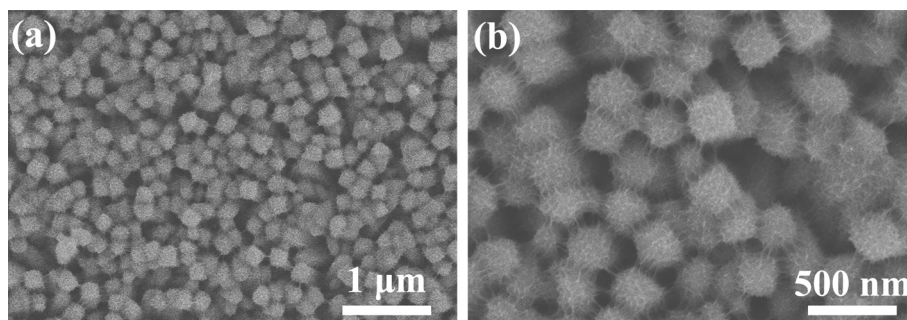


图 4-3 $\text{TiO}_2/\text{NiCo-LDH/FeOOH-H}$ 复合材料的 SEM 图

图 4-4 (a-b) 显示 TiO_2 在 FTO 衬底上垂直生长 TiO_2 纳米棒，表面光滑并无任何缺陷存在。在 -1.0 V vs. Ag/AgCl 的电位下电沉积 NiCo-LDH 纳米片 10 s 后，

明显的观察到 NiCo-LDH 具有独特的片状结构, NiCo-LDH 均匀包裹在 TiO_2 纳米棒上。低倍率与高倍率下均看不到初始 TiO_2 的光滑表面, 具有垂直取向结构的 NiCo-LDH 纳米片均匀地生长在 TiO_2 衬底上, 进一步放大后的图像后观察到纳米片相互连接并且表面光滑。 TiO_2 纳米棒的整个表面被 NiCo-LDH 纳米片覆盖形成核壳结构, 这种纳米片将会大幅度增加 TiO_2 的比表面积。当化学水浴法制备 FeOOH 后, 图 4-4 (e-f) 显示所得 $\text{TiO}_2/\text{NiCo-LDH}/\text{FeOOH}$ 继承了 $\text{TiO}_2/\text{NiCo-LDH}$ 的垂直纳米片阵列结构。然而在更高倍率下可以观察到纳米片明显粗糙的表面, 这表明 FeOOH 纳米颗粒成功负载在 NiCo-LDH 表面。FeOOH 纳米颗粒的成功负载将会提供足够的暴露缺陷或晶界作为反应的活性位点, 促进光电化学中 OER 的水解反应。

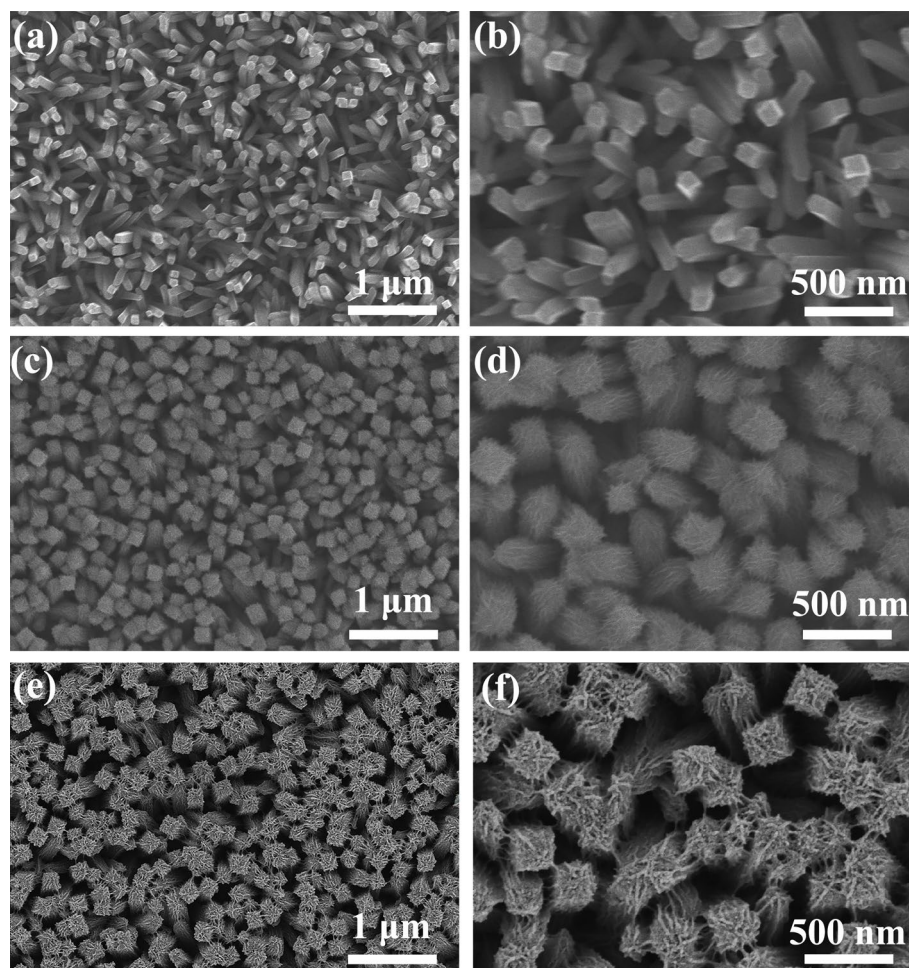


图 4-4 不同样品的 SEM 图: (a-b) TiO_2 、(c-d) $\text{TiO}_2/\text{NiCo-LDH}$ 、(e-f) $\text{TiO}_2/\text{NiCo-LDH}/\text{FeOOH}$

采用 EDS 光谱进一步证实这种由 Ti、O、Ni、Co、Fe 五种元素组成的 $\text{TiO}_2/\text{NiCo-LDH}/\text{FeOOH}$ 复合材料成功复合。图 4-5 进一步表明了所有元素的均

匀分布。Ni、Co、Fe 元素的含量几乎相同，结合 $\text{TiO}_2/\text{NiCo-LDH}$ (图 4-4 (c-d))、 $\text{TiO}_2/\text{NiCo-LDH}/\text{FeOOH}$ (图 4-4 (e-f))的 SEM 图像，表明 NiCo-LDH、FeOOH 在 TiO_2 表面均匀生长。EDS 表明 Ti、O 的原子比过于丰富，这是由其基底为 TiO_2 引起的，这也与 XRD 中 TiO_2 峰强较高有关。

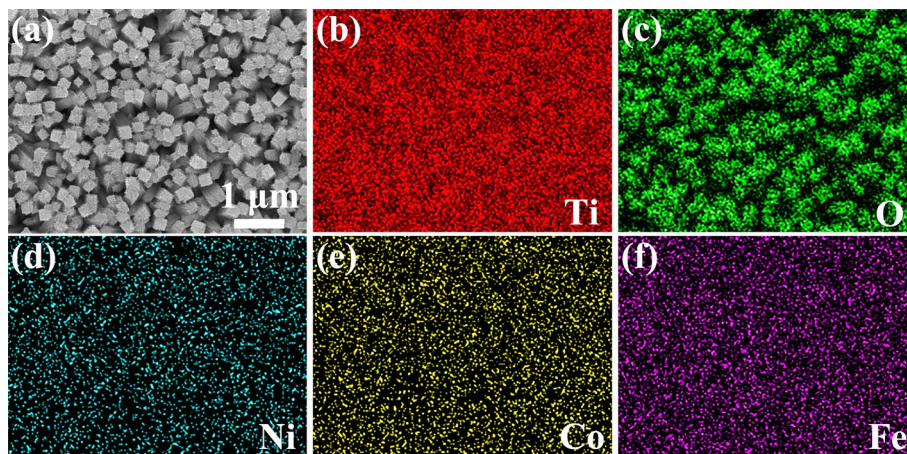


图 4-5 $\text{TiO}_2/\text{NiCo-LDH}/\text{FeOOH}$ 复合材料的 EDS 图:

(a) SEM; (b)Ti; (c)O; (d)Ni; (e)Co; (f)Fe

为了研究 TiO_2 纳米棒、NiCo-LDH 纳米片与 FeOOH 纳米点之间的界面电子相互作用的影响，进一步利用 X 射线光电子能谱(XPS)测量分析了 $\text{TiO}_2/\text{NiCo-LDH}/\text{FeOOH}$ 复合材料的元素组成和价态，如图 4-6 所示。XPS 光谱表明 $\text{TiO}_2/\text{NiCo-LDH}/\text{FeOOH}$ 复合材料存在 Ti、O、Ni、Co 和 Fe 元素，这意味着 TiO_2 纳米棒、NiCo-LDH 纳米片与 FeOOH 纳米点异质界面结构的成功制备。Ti 2p 峰出现在 458.3 eV 和 463.8 eV 左右(图 4-6a)，分别对应 TiO_2 的 Ti 2p_{3/2} 和 Ti 2p_{1/2} 的特征信号，证明成功制备具有结晶度较好的 TiO_2 。O 1s 的 XPS 光谱可以根据结合能分成三个峰，这三个峰的中心分别位于 529.8 eV、530.72 eV 和 531.5 eV，分别对应 Ti-O 中的晶格氧、M-OH 中的金属羟基根(即 Ni-OH、Co-OH 和 Fe-OH)以及 H₂O 中的氧键。图 4-6(c) 为 Ni 2p 的高分辨率光谱，Ni 2p 根据结合能分裂为 Ni 2p_{3/2} 和 Ni 2p_{1/2} 峰，同时伴有二个卫星峰，Ni 2p_{3/2} 和 Ni 2p_{1/2} 峰被多个峰展宽，可将结合能再次划分为 855.57、856.59、872.7 和 874.21 eV，结果表明所得 $\text{TiO}_2/\text{NiCo-LDH}/\text{FeOOH}$ 复合材料中的 Ni 组分呈现+2 和+3 的氧化态。此外，Co 2p 也同样表现这种状态，可将 Co 2p_{3/2} 和 Co 2p_{1/2} 峰根据结合能再次划分为 855.57、856.59、872.7 和 874.21 eV 四个峰，因此 $\text{TiO}_2/\text{NiCo-LDH}/\text{FeOOH}$ 复合材料中 Co

组分同样呈现+2 和+3 的氧化态。这种+2 和+3 的氧化态可以在光照时吸收光生空穴，使得 NiCo-LDH 氧化成高价态，从而实现氧化活性位点的高效再生。图 4-6(e) 位于 711.5 eV 和 724.5 eV 的明显峰分别属于 Fe 2p_{3/2} 和 Fe 2p_{1/2}。值得注意的是，Fe 2p_{3/2} 的 XPS 谱(图 4-6(f))在多重态(分别为 710.2、711.2、712.1 和 713.2 eV)和表面峰的基础上可以很好地拟合，可以解释为 Fe³⁺ 氧化态，与 α -FeOOH 相一致^[139]。结果表明，TiO₂/NiCo-LDH/FeOOH 的 XPS 光谱反映了 TiO₂ 纳米棒、NiCo-LDH 纳米片与 FeOOH 纳米点之间强烈的界面相互作用，这有利于光电催化 OER 反应过程的进行。

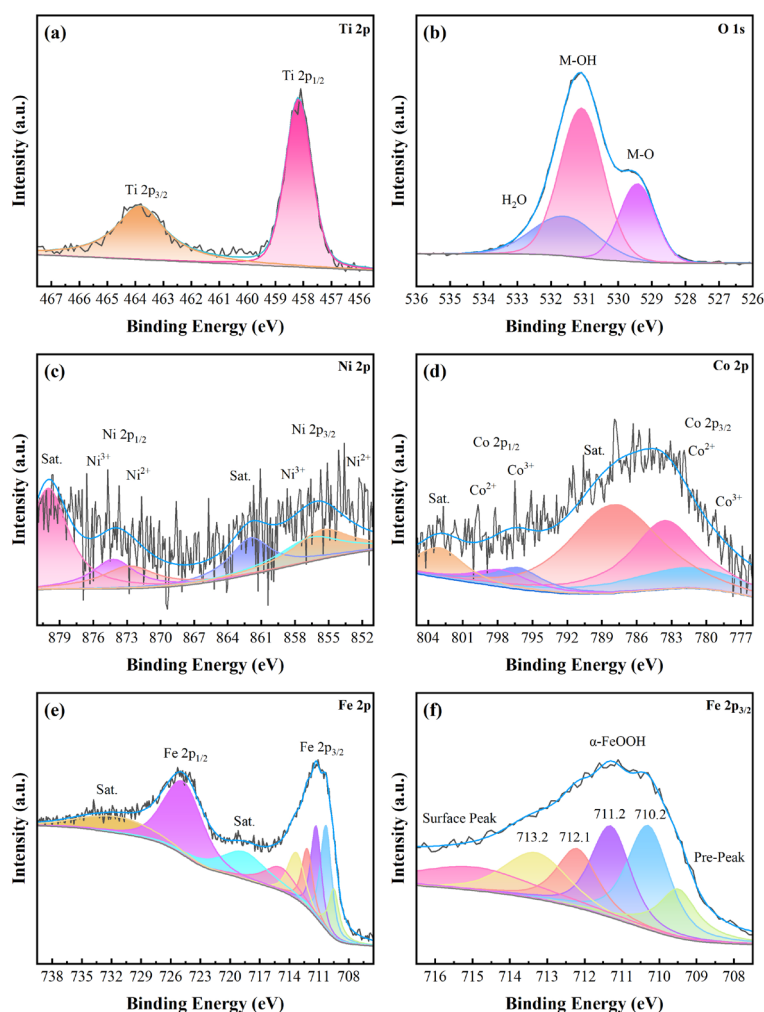


图 4-6 TiO₂/NiCo-LDH/FeOOH 的 XPS 光谱:

(a) Ti 2p; (b) O 1s; (c) Ni 2p; (d) Co 2p; (e) Fe 2p; (f) Fe 2p_{3/2}

采用紫外可见光谱法研究了 NiCo-LDH、FeOOH 催化剂在 TiO₂ 纳米棒表面负载后光吸收能力的变化(图 4-7)。TiO₂ 的可见光响应吸收边约为 420 nm，带隙

为 3.08 eV。电沉积 NiCo-LDH 后, TiO_2 的吸光度起始点有轻微的红移(图 4-7 (a) 中紫色线条), TiO_2 的吸光度起始点从的 420 nm 移动到 550 nm。化学浴沉积 FeOOH 后, 在 420-550 nm 范围内与 $\text{TiO}_2/\text{NiCo-LDH}$ 具有几乎相同的吸收谱, 这表明 FeOOH 对光的吸收影响并不显著。

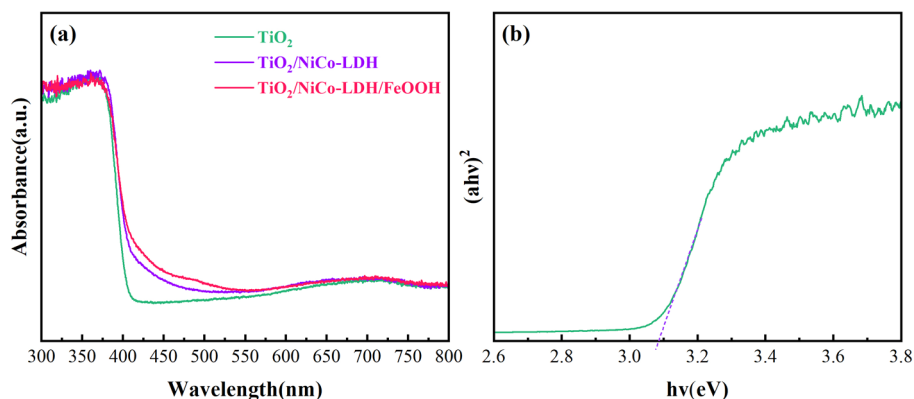


图 4-7 制备的不同样品的: (a) 紫外-可见吸收光谱图; (b) Kubelka-Munk 曲线

4.3.2 $\text{TiO}_2/\text{NiCo-LDH/FeOOH}$ 复合材料光电化学性能表征

图 4-8(a)为 TiO_2 、 $\text{TiO}_2/\text{NiCo-LDH}$ 、 $\text{TiO}_2/\text{NiCo-LDH/FeOOH}$ 复合材料在 1.23 V vs. RHE 固定偏压下的 I-t 曲线。在每个开关的循环周期下, 可以观察到复合材料出现瞬态尖峰, 这表明所制备的复合材料表面光生空穴发生积累以及表面重组, 随着 NiCo-LDH、FeOOH 的负载瞬态尖峰高度降低, 说明材料表面的光生空穴-电荷重组显著降低。 TiO_2 、 $\text{TiO}_2/\text{NiCo-LDH}$ 、 $\text{TiO}_2/\text{NiCo-LDH/FeOOH}$ 复合材料的光电流密度分别为 $1.08 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $1.67 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $2.05 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $\text{TiO}_2/\text{NiCo-LDH/FeOOH}$ 复合材料具有更高的光电流响应, 表明其电子转移效率最高。这是由于光照时, TiO_2 产生的光生空穴能够快速有效地传输到 NiCo-LDH 外壳, 提高了电荷分离效率, 光生空穴可以将 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 分别氧化为 $\text{Co}^{3+/4+}$ 和 $\text{Ni}^{3+/4+}$ 进而发生水分解反应^[140], 而 FeOOH 的负载进一步为反应提供了活性位点, 加速了水氧化动力学^[141], 复合材料表面的光生电子-空穴对被及时分离, 因此光电流密度显著增加。在 1.23 V vs. RHE 进行了 300 s 的光照情况下, $\text{TiO}_2/\text{NiCo-LDH/FeOOH}$ 呈现出具有可重复且稳定的光电流密度, 其稳定性几乎保持在 98% 以上, 表明制备的 $\text{TiO}_2/\text{NiCo-LDH/FeOOH}$ 具有优异的稳定性。

此外, 利用 EIS 分析研究了催化剂与电解质界面之间的电荷传递阻力(图 4-8(b))。 TiO_2 、 $\text{TiO}_2/\text{NiCo-LDH}$ 呈现出比 $\text{TiO}_2/\text{NiCo-LDH/FeOOH}$ 更大的半圆区域。

因此，在 TiO_2 表面上实现 NiCo-LDH、FeOOH 助催化剂可以降低电极表面和电解质之间的电荷转移阻力，电荷转移电阻的降低证实了电解质/电极界面之间电荷重组过程的减少，并有效地进行光生空穴转移以进行 OER 过程。引入 NiCo-LDH 可以促进光生空穴的积累，从而获得更优的 OER 动力学。引入 FeOOH 形成 $\text{TiO}_2/\text{NiCo-LDH/FeOOH}$ 复合材料可以大大增加活性位点的数量。

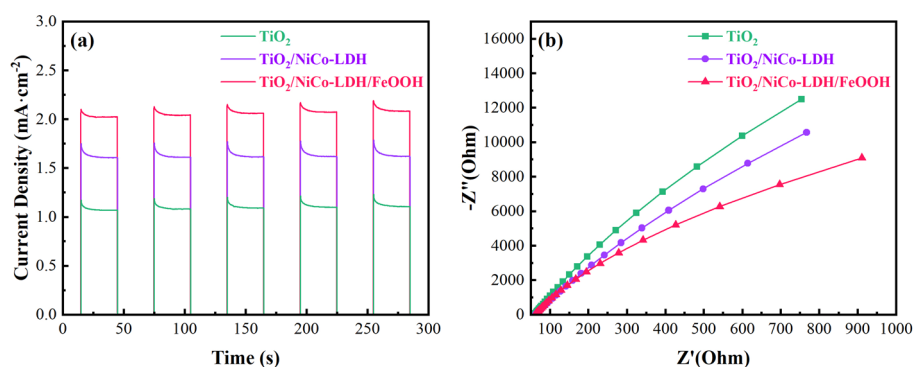


图 4-8 制备的不同样品: (a) I-t 曲线; (b) EIS Nyquist 曲线

为了探究不同外加电位下 $\text{TiO}_2/\text{NiCo-LDH/FeOOH}$ 的光电流密度，对所制备的样品进行了 LSV 测试，如图 4-9 所示。随着外加电位的增加，复合材料的光电流密度均增大， $\text{TiO}_2/\text{NiCo-LDH/FeOOH}$ 的光电流密度显著高于 TiO_2 、 $\text{TiO}_2/\text{NiCo-LDH}$ 。此外，复合材料的起始电位显著降低， $\text{TiO}_2/\text{NiCo-LDH/FeOOH}$ 的起始电位仅仅只有 0.1 V vs. RHE，这说明较低的外加电位便可驱动催化反应。

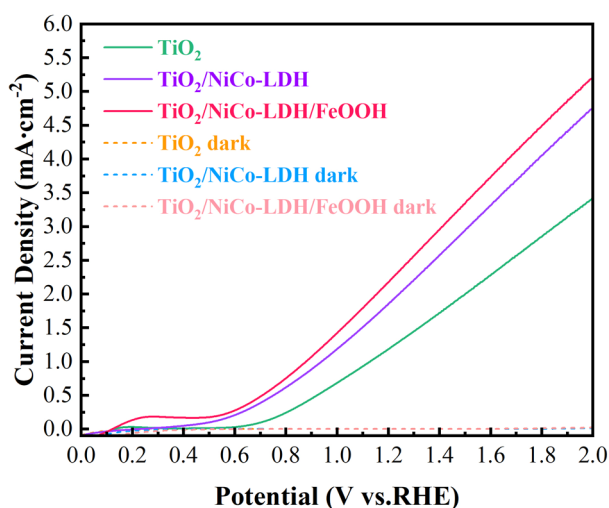


图 4-9 制备的不同样品的 LSV 曲线

采用光致发光(PL)光谱法研究光催化剂的电荷转移和分离效率，如图 4-10(a)所示。单一 TiO_2 样品的 PL 发射强度最高，而 $\text{TiO}_2/\text{NiCo-LDH/FeOOH}$ 样品的 PL

发射强度较弱。PL 的降低可归因于 TiO_2 向 NiCo-LDH 有效的光生空穴的转移，与此同时，由于 FeOOH 活性位点的增加显著提升 OER 反应，有效抑制了光生电子-空穴对的重组，从而获得更高的可见光光电催化性能。为了研究不同入射单色光的光响应特性，在 1.23 V vs. RHE 电位下测量了所制备样品的 IPCE 值(图 4-10(b))。在整个吸收范围内(350-650 nm), $\text{TiO}_2/\text{NiCo-LDH}/\text{FeOOH}$ 的 IPCE (34.6%) 高于 $\text{TiO}_2/\text{NiCo-LDH}$ 、 TiO_2 。 $\text{TiO}_2/\text{NiCo-LDH}/\text{FeOOH}$ 复合材料的 IPCE 其主要在 UV 区增强，这与紫外光谱分析一致，同时证明 NiCo-LDH 与 FeOOH 的负载并不会影响 TiO_2 的基本特性， TiO_2 是复合材料 PEC 分解水的主体部分，NiCo-LDH 与 FeOOH 仅仅只是作为助催化剂的存在。

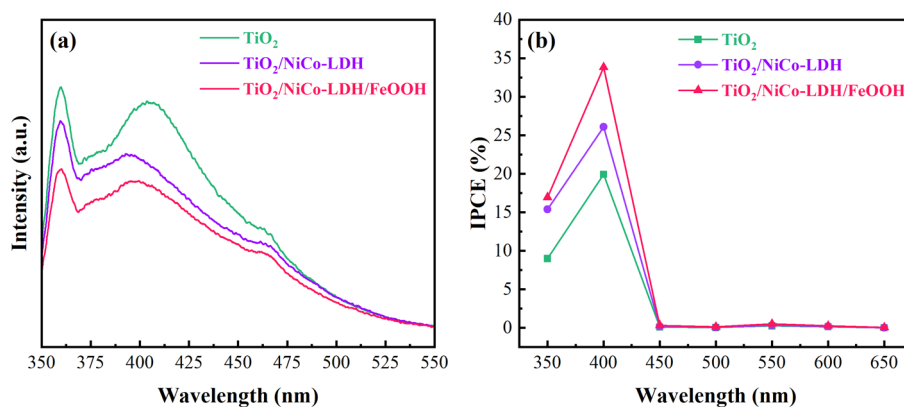


图 4-10 制备的不同样品: (a) PL; (b) IPCE

4.3.3 $\text{TiO}_2/\text{NiCo-LDH}/\text{FeOOH}$ 复合材料电荷转移机理探究

使用 MS 分析测量 TiO_2 的平带位置，结果如图 4-11(a)所示。 TiO_2 的半导体类型为 n 型，其平带电位 E_{fb} 为 -0.18 V vs. RHE。由于导带电位(CB)比平带电位负 0.1 V，因此 TiO_2 的 CB 为 -0.28 V vs. RHE。根据公式 $E_{VB} = E_g + E_{CB}$ ， TiO_2 的价带电位(VB)为 2.81 V vs. RHE。

由于 TiO_2 的表面被认为不利于 OER 反应过程中空穴转移，因此使用助催化剂辅助光生空穴的转移以提高光电催化反应效率。基于以上实验结果，将 $\text{TiO}_2/\text{NiCo-LDH}/\text{FeOOH}$ 的 PEC 性能的改善归因于 NiCo-LDH 与 FeOOH 的共催化作用，其反应机理如图 4-11(b)所示。 $\text{TiO}_2/\text{NiCo-LDH}/\text{FeOOH}$ 异质结降低了光生载流子的复合，因为光生载流子会在 TiO_2 和 NiCo-LDH 界面之间迁移。另一方面，NiCo-LDH 电催化剂降低了反应的动力学势垒和裂解水反应的过电位，NiCo-LDH 纳米片中 Co 和 Ni 的存在可以促进 PEC 的水分解反应作为一个循环

过程。与此同时, FeOOH 可为反应提供更多的反应位点促进催化反应^[142]。对于 TiO_2 纳米棒材料, 光生成的空穴迁移到半导体/电解质界面, 然后转移到电解质中氧化水。对于 $\text{TiO}_2/\text{NiCo-LDH}/\text{FeOOH}$ 复合材料, TiO_2 产生的光生空穴会迁移到 NiCo-LDH 壳层和电解质中, FeOOH 的活性位点进一步参与水分解反应。 $\text{TiO}_2/\text{NiCo-LDH}/\text{FeOOH}$ 异质结处的强接触使得光生空穴从 TiO_2 核心快速高效地传输到 NiCo-LDH 壳层上, 提高了电荷分离效率, 光生空穴会将 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 分别氧化为 $\text{Co}^{3+/4+}$ 和 $\text{Ni}^{3+/4+}$, 进而 $\text{Co}^{3+/4+}$ 和 $\text{Ni}^{3+/4+}$ 可以将水氧化成氧, FeOOH 的作用是为 NiCo-LDH 纳米片表面提供更多的活性位点, 从而促进水的分解反应。

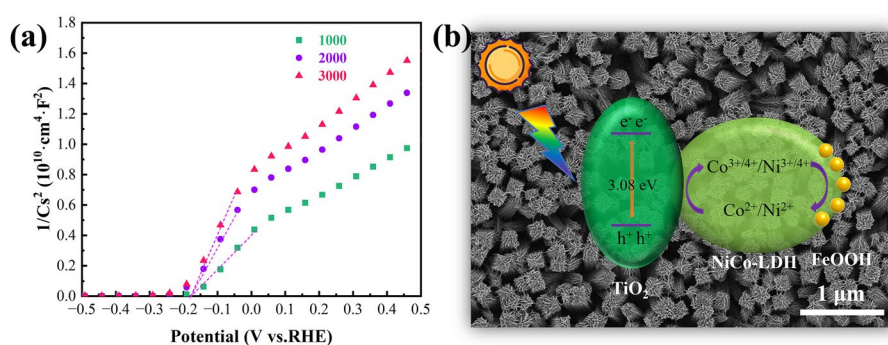


图 4-11 (a) TiO_2 的 Mott-Schottky 曲线; (b) $\text{TiO}_2/\text{NiCo-LDH}/\text{FeOOH}$ 中电荷转移示意图

4.4 本章小结

本章制备出一种 $\text{TiO}_2/\text{NiCo-LDH}/\text{FeOOH}$ 复合材料并研究了其 PEC 水分解性能。采用电化学沉积法, 用 NiCo-LDH 助催化剂修饰 TiO_2 构建了排列良好的 $\text{TiO}_2/\text{NiCo-LDH}$ 复合材料。采用化学浴沉积法, 用 FeOOH 助催化剂进一步修饰 $\text{TiO}_2/\text{NiCo-LDH}$ 制备出 $\text{TiO}_2/\text{NiCo-LDH}/\text{FeOOH}$ 复合材料。在 1.23 V vs. RHE 下光电流密度为 $2.05 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 相较于 TiO_2 其光电流密度提高了 2 倍, IPCE 提高 1.75 倍。 $\text{TiO}_2/\text{NiCo-LDH}/\text{FeOOH}$ 的 PEC 性能的改善归因于 NiCo-LDH 与 FeOOH 的共催化作用, 在促进电极/电解质界面的电荷转移和抑制电荷复合方面发挥着重要作用, 从而同时提高了 PEC 水分解应用中的电荷分离效率。 NiCo-LDH 与 FeOOH 为高性能 PEC 复合材料的设计提供了一条新的思路。

第 5 章 D-TiO₂@PB 复合材料的制备及其光电化学性能研究

5.1 引言

化石燃料作为世界主要能源供应来源,其资源的有限性及其不可持续性已引起全世界的关注。将太阳能转化为化学燃料的光电化学水分解技术被认为是一种很有前途的可持续能源生产方法^[143-145]。在基于半导体的太阳能水分解装置中,阴极上的光电子进行还原反应产生氢气,而阳极上的光生空穴驱动水氧化反应产生氧气,这种半导体需要具有跨越水氧化和水还原电化学电位的带边位置的能力^[146]。TiO₂ 具有良好的光稳定性、低成本等优点是目前研究最多的光催化剂之一^[147]。同时,人们也在努力解决其固有的缺陷,即电荷重组快速和表面反应位点不足。因此,合理制备 TiO₂ 复合材料是提高 PEC 水分解效率的必要条件。

普鲁士蓝类似物(PBAs)具有与天然植物的析氧中心相似的立方结构,被认为是一类独特的 MOF,其一般化学式为 $M^{\text{II}}_3[M^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$ 。在 PBAs 中, C 结合的 M^{III} 和 N 结合的 M^{II} 都是与 CN 配体的八面体配位^[148]。PBAs 是由固有微孔(约 0.5 nm)和由于部分缺少 $[M^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ 而扩大的微孔(约 1.0 nm)组成,这些微孔大到足以让 H₂O (约 0.4 nm)和 O₂ (约 0.34 nm)分子进入和逃逸^[84]。此外, PBAs 由多种金属离子构成,它们可以直接用作非均相催化剂,而无需进一步处理,而且它们具有优异的化学稳定性^[149, 150]。因此, PBAs 被认为是光催化水氧化中有希望的候选者。目前已经开展了许多关于 PB 的研究。例如, Meng^[151]制备出合成了六种 $M^{\text{II}}\text{-Co}^{\text{III}}$ 普鲁士蓝类似物($M=\text{Mn}$ 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 和 Zn),并将其沉积在 BiVO₄ 表面,该复合材料促进了光生载流子在 BiVO₄ 和 Co-Co PBAs 之间的转移,提高了 BiVO₄ 的表面催化效率。

TiO₂ 的光吸收、电荷输运、表面吸附等性能与其缺陷密切相关。在光催化剂中加入氧空位(O_v)是提高光催化性能的有效策略之一。TiO₂ 光催化剂中的 O_v 可以调节其能带结构,从而实现其光吸收的提高和载流子分离效率的改善^[152-154]。最新的研究表明,氧空位也可以为 H₂O 的吸附和活化提供反应位点。特别是,

氧空位的引入可以降低 H_2O 解离的能量, 有利于 H_2O 氧化反应的动力学, 也有利于后续反应步骤中质子的释放。引入晶格 Ti^{3+} 或 O_v 可以在 TiO_2 的导带(CB)底部附近形成局域态, 作为电子捕获剂提高电导率和载流子转移率^[155-157]。一种特殊类型的缺陷态 TiO_2 表现出与 Pt 修饰 TiO_2 相当的太阳能光催化产氢活性^[158]。人们提出了多种引入 O_v 的方法, 如部分还原 TiO_2 和不完全氧化低价 Ti。然而, 这些方法通常涉及高压/高温处理或氢气等还原性气氛, 存在潜在风险^[159, 160]。

受上述进展的启发, 同时具有半导体修饰和缺陷态的复合材料将是制备高效光阳极的有效策略。在本文中利用电化学还原法以及电化学沉积法制备了一种 D- TiO_2 @PB 复合材料。正如预期的那样, 与纯 TiO_2 纳米棒和未经处理的 TiO_2 @PB 样品相比, D- TiO_2 @PB 复合材料在水分解方面表现出优越的 PEC 性能, II 型异质结的形成将会促进光生载流子的高效分离, 进一步促进 OER 水解反应。

5.2 实验部分

5.2.1 TiO_2 纳米棒阵列的制备

TiO_2 纳米棒阵列的制备与 3.2.1 实验部分相同。

5.2.2 D- TiO_2 纳米棒阵列的制备

采用电化学还原法制备 D- TiO_2 纳米棒阵列。将三电极系统连接到 CHI-760E 电化学工作站, 其中 TiO_2 纳米棒阵列、Ag/AgCl 电极和 Pt 片分别作为工作电极、参比电极和对电极。将 7.104 g Na_2SO_4 (0.5 M, pH = 6.8) 加入到 100 mL H_2O 中搅拌至澄清溶液作为电解液。在 -2.0 V 电位下, 电化学还原一段时间, 电化学还原完成后用去离子水和乙醇彻底冲洗, 并在 60 °C 下烘干备用。

不同沉积电时间(2 s、5 s、10 s、15 s)制备的 D- TiO_2 纳米棒阵列分别记为 DT-2、DT-5、DT-10、DT-15。

5.2.3 D- TiO_2 @PB 复合材料的制备

采用电沉积法在 D- TiO_2 纳米棒阵列上制备 PB 层, 形成 D- TiO_2 @PB 复合材料。将 0.329 g $\text{K}_3\text{FeC}_6\text{N}_6$ (1 mM)、0.27 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 mM) 和 0.373 g KCl (5 mM) 加入 100 mL H_2O 中, 搅拌直至完全溶解。电沉积制备 PB 层是在 CHI-760E 电化学工作站上完成的, 制备的 D- TiO_2 纳米棒阵列作为工作电极, Ag/AgCl 电极作为参比电极, Pt 片作为对电极, 在 0.3 V 下电沉积 120 s, 电沉积完成后用去离

子水和乙醇彻底冲洗,并在 60 °C 下烘干备用,明显观察到样品由白色变为蓝色,记为 D-TiO₂@PB。TiO₂@PB 制备时采用的工作电极为 TiO₂ 纳米棒阵列。

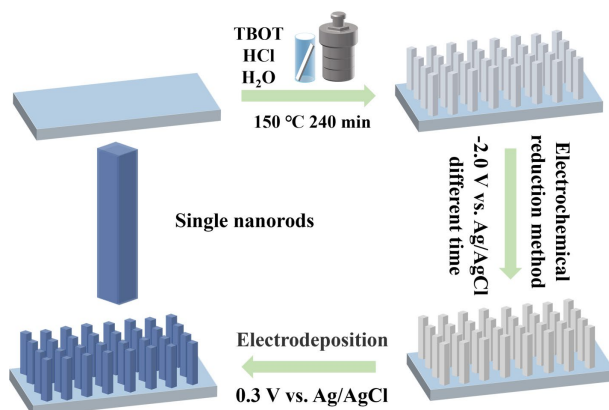


图 5-1 D-TiO₂@PB 复合材料的制备工艺流程图

5.3 实验结果与讨论

5.3.1 电化学还原时间对 D-TiO₂ 的影响

在进行实验之前,探究了不同的电化学还原时间对于 D-TiO₂ 形貌结构以及光电化学性能的影响。图 5-2 不同电化学还原时间的 SEM 图。从图中观察到不同时间电化学还原后,材料的形貌并没有发生明显变化,其基本形貌为纳米棒结构,尺寸约为 100-200 nm,纳米棒分布均匀。

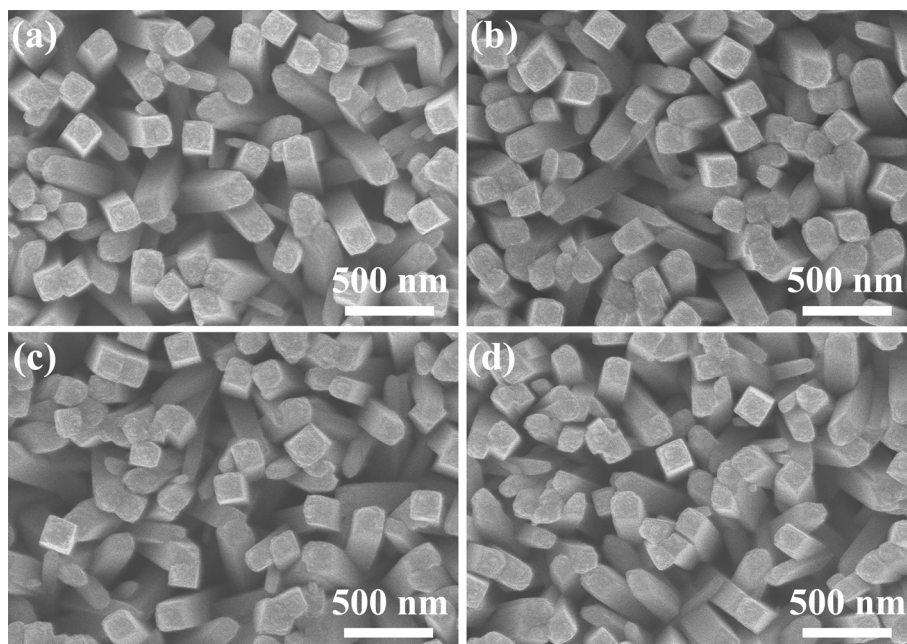


图 5-2 不同电化学还原时间制备 D-TiO₂ 的 SEM 图: (a) 2 s; (b) 5 s; (c) 10 s; (d) 15 s

通过 XPS 表征了电化学还原处理对化学价态的影响(图 5-3(a-c))。在 D-TiO₂ 中观察到 Ti 2p 的四个峰, 两个以 464.3 和 458.6 eV 为中心的 Ti 2p 峰, 它们是 TiO₂ 中 Ti⁴⁺ 2p_{1/2} 和 Ti⁴⁺ 2p_{3/2} 峰。在 Ti⁴⁺ 2p 峰旁边又出现了两个峰, 分别位于 462.9 和 457.2 eV 处, 这两个峰属于 Ti³⁺ 2p_{1/2} 和 Ti³⁺ 2p_{3/2}。出现的 Ti³⁺ 信号证实了在还原过程中大量的氧空位被引入到 D-TiO₂ 中。在 D-TiO₂ 的 O 1s XPS 光谱中可以观察到 529.4、530.5 和 531.7 eV 处的峰分别属于表面晶格氧(O_L)、缺陷氧(O_V)和吸附氧(O_A)^[161]。此外, D-TiO₂ 的 EPR 谱显示出氧空位中捕获电子的强信号(g = 2.003), 进一步证实了引入了氧空位。

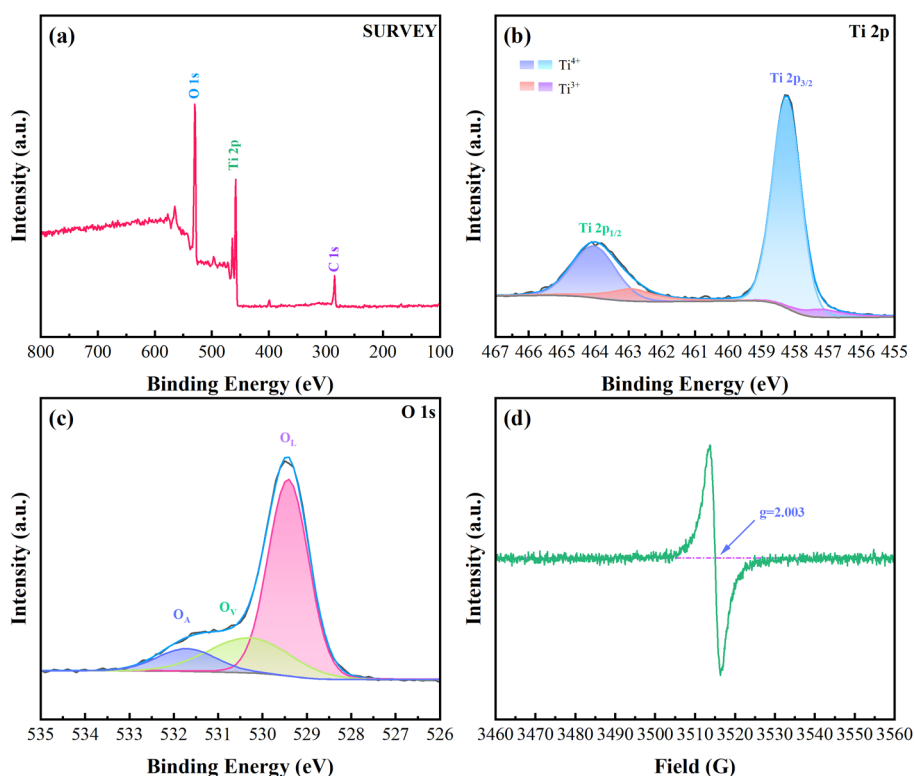


图 5-3 D-TiO₂-5 的 XPS 光谱: (a) 全谱; (b) Ti 2p; (c) O 1s; (d) EPR

通过 LSV 与 I-t 测试进一步评估不同电还原时间对于 D-TiO₂ 光电催化水分解的影响。图 5-4(a)中显示了电化学还原后 D-TiO₂ 在 0.0-1.5 V vs. RHE 的电流密度的变化, D-TiO₂-5 的光电流密度最大且起始电位更负(约 0.5 V)。随着电化学还原时间的增加, 光电流密度先增加后降低, 在 5 s 时达到 1.66 mA·cm⁻², 这是由于随着时间的增加氧空位显著增加, 显著提升了 D-TiO₂ 性能。当时间增加到 10 s, D-TiO₂ 表面的氧空位缺陷过多造成性能急剧降低。因此, 合适的电化学还原时间将会显著提升 D-TiO₂ 性能。后续选择 D-TiO₂-5 进行进一步实验。

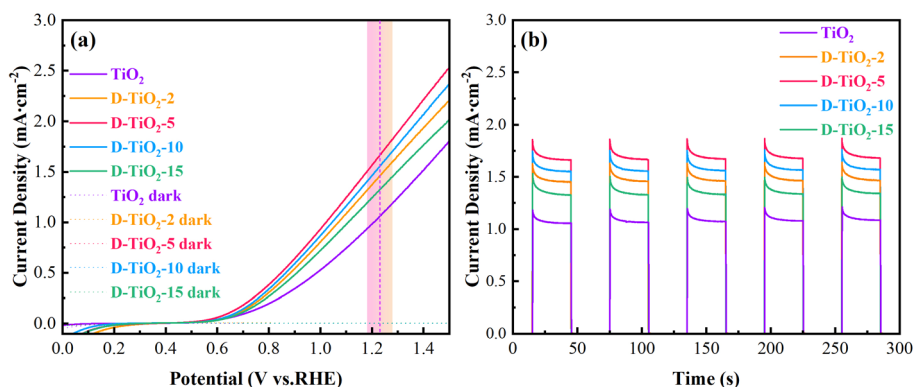


图 5-4 不同电化学还原时间制备的 D-TiO₂ 光电化学性能: (a) LSV; (a) I-t

5.3.2 D-TiO₂@PB 复合材料形貌以及结构表征

通过电沉积在 FTO 表面制备了单一 PB 材料并研究其形貌与光学性能。光学照片下 PB 的颜色为蓝色。SEM 显示 PB 材料表面较为平整，凸起部分是由于电沉积过程中 Fe²⁺、Fe³⁺ 的积累造成的，同时从表面观察到沟壑，这是因为在 PB 在干燥的过程中由于表面应力造成。对单一 PB 材料的紫外光谱进行分析，如图 5-5 所示。PB 能吸收全光谱的光，只是在 440 nm 处吸收强度较低，因此将 PB 与 TiO₂ 复合后将显著增加光的吸收。通过 K-M 转换可以得知 PB 的带隙为 2.85 eV，这有利于可见光的吸收。

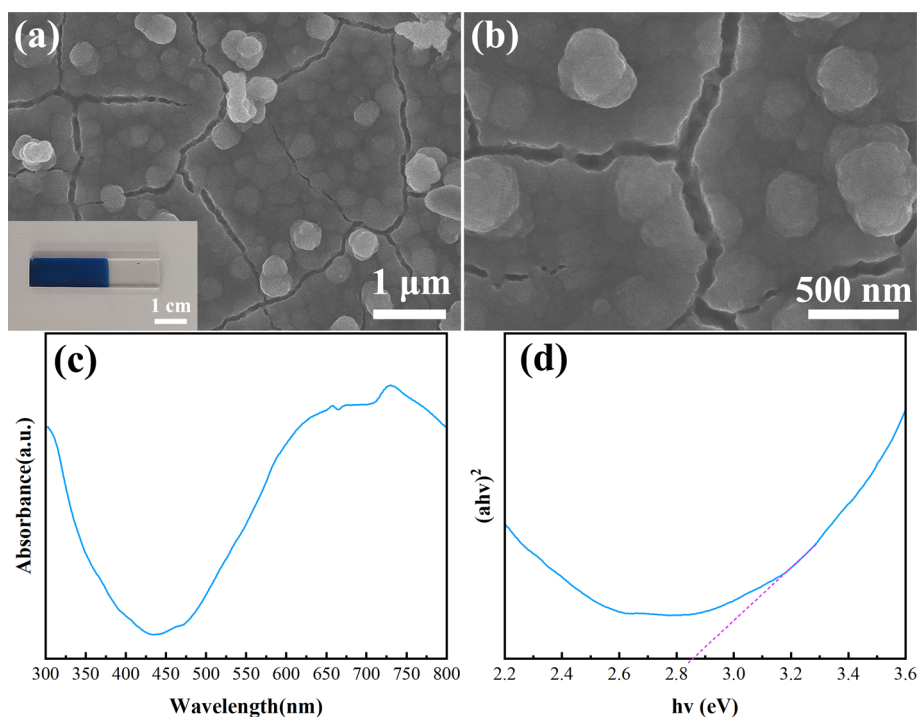


图 5-5 FTO 表面制备的 PB: (a-b)不同倍率下的 SEM;

(c)紫外-可见吸收光谱图; (d) Kubelka-Munk 曲线

通过 XRD 对 TiO_2 、D- TiO_2 、PB、 $\text{TiO}_2@\text{PB}$ 和 D- $\text{TiO}_2@\text{PB}$ 复合材料的晶体结构进行了研究(图 5-6)。除了 FTO 玻璃的衍射峰外，其他衍射峰都能很好地对应于金红石型 TiO_2 (JCPDS No. 21-1276)和 PB (JCPDS No. 01-0239)，并未发现其他衍射峰，结果表明电化学还原后 PB 和 TiO_2 的相结构没有发生变化。

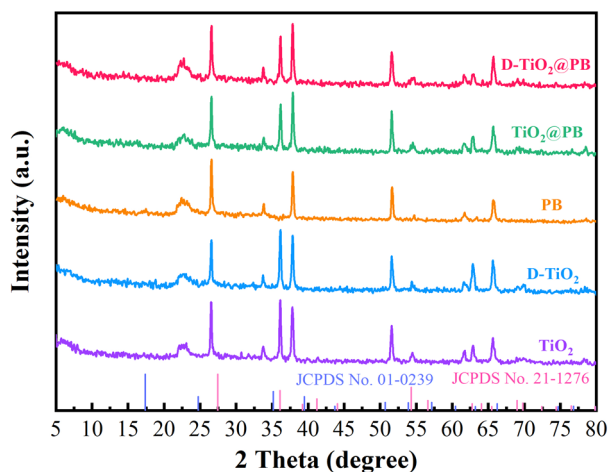


图 5-6 制备的不同样品的 XRD

采用 SEM 对制备的 TiO_2 、D- TiO_2 、 $\text{TiO}_2@\text{PB}$ 和 D- $\text{TiO}_2@\text{PB}$ 复合材料进行形貌表征。图 5-7 显示 TiO_2 和 D- TiO_2 纳米棒结构在 FTO 基底表面均匀生长，所制备的样品高度有序。复合 PB 后 $\text{TiO}_2@\text{PB}$ 和 D- $\text{TiO}_2@\text{PB}$ 表面变得粗糙，但是依旧保持纳米棒结构，这说明电沉积 PB 并不会影响 D- TiO_2 的基本结构。

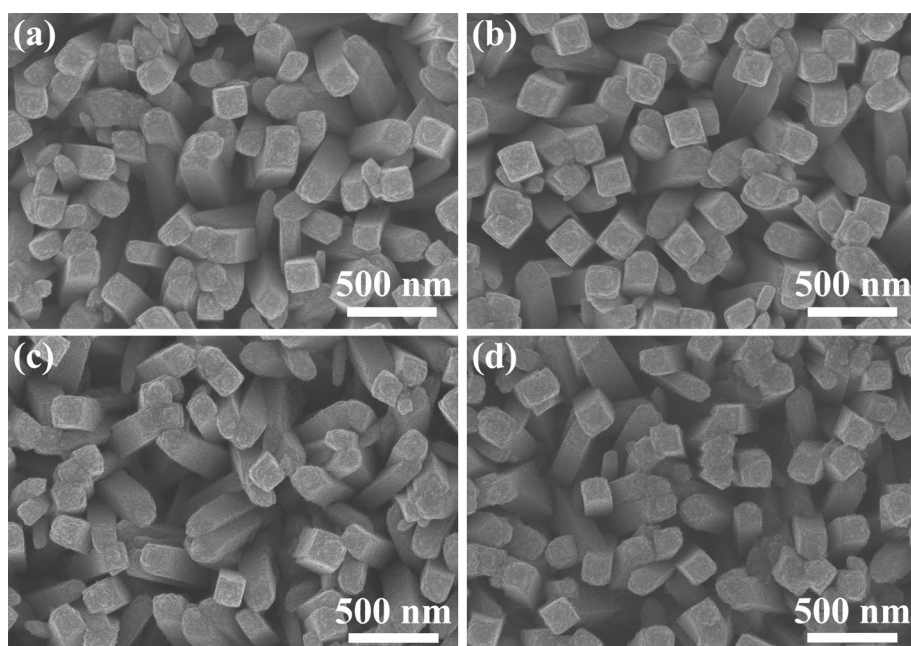


图 5-7 不同样品的 SEM 图: (a) TiO_2 ; (b) D- TiO_2 ; (c) $\text{TiO}_2@\text{PB}$; (d) D- $\text{TiO}_2@\text{PB}$

采用 TEM 证实 D-TiO₂@PB 复合材料的核壳结构和界面情况。从团聚的纳米棒以及单根 D-TiO₂@PB 可以看出 PB 均匀的包裹在棒上, HR-TEM 显示纳米棒的晶格条纹间距为 0.32 nm (110), 5-10 nm 左右的 PB 层均匀包裹在纳米棒上。进一步证实这种由 Ti、O、Fe、C、N 五种元素组成的 D-TiO₂@PB 复合材料成功制备。Fe、C、N 元素的宽度略大于 Ti、O 的宽度, 证明 D-TiO₂@PB 为核壳材料, 各元素分布均匀证明 PB 层均匀负载, 这种紧密结合将会促进异质结的形成。

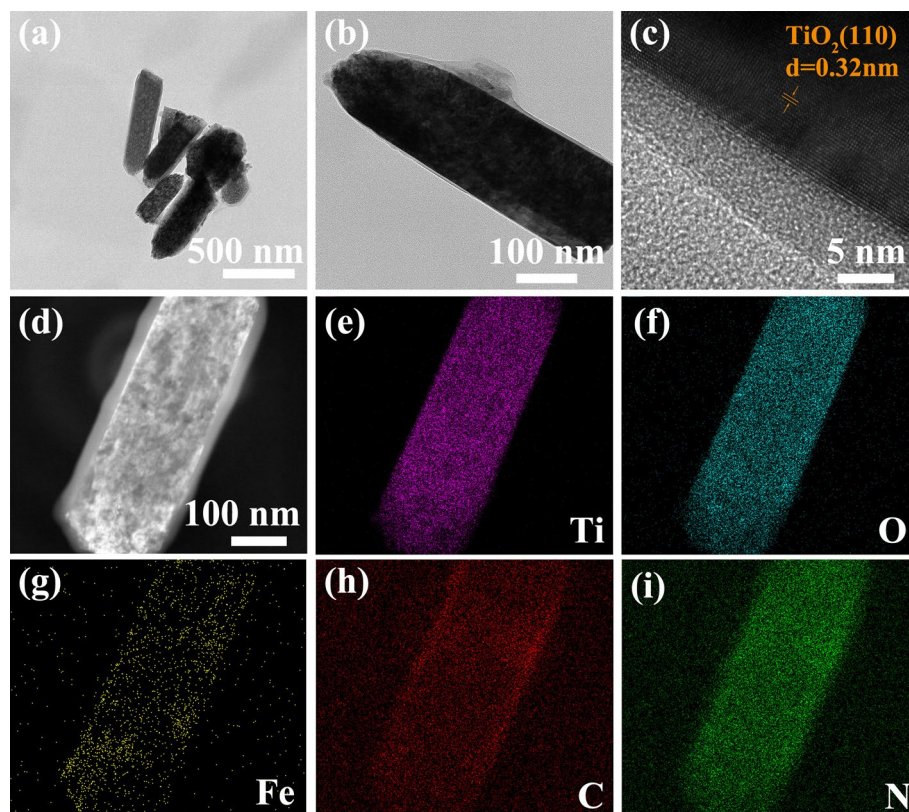
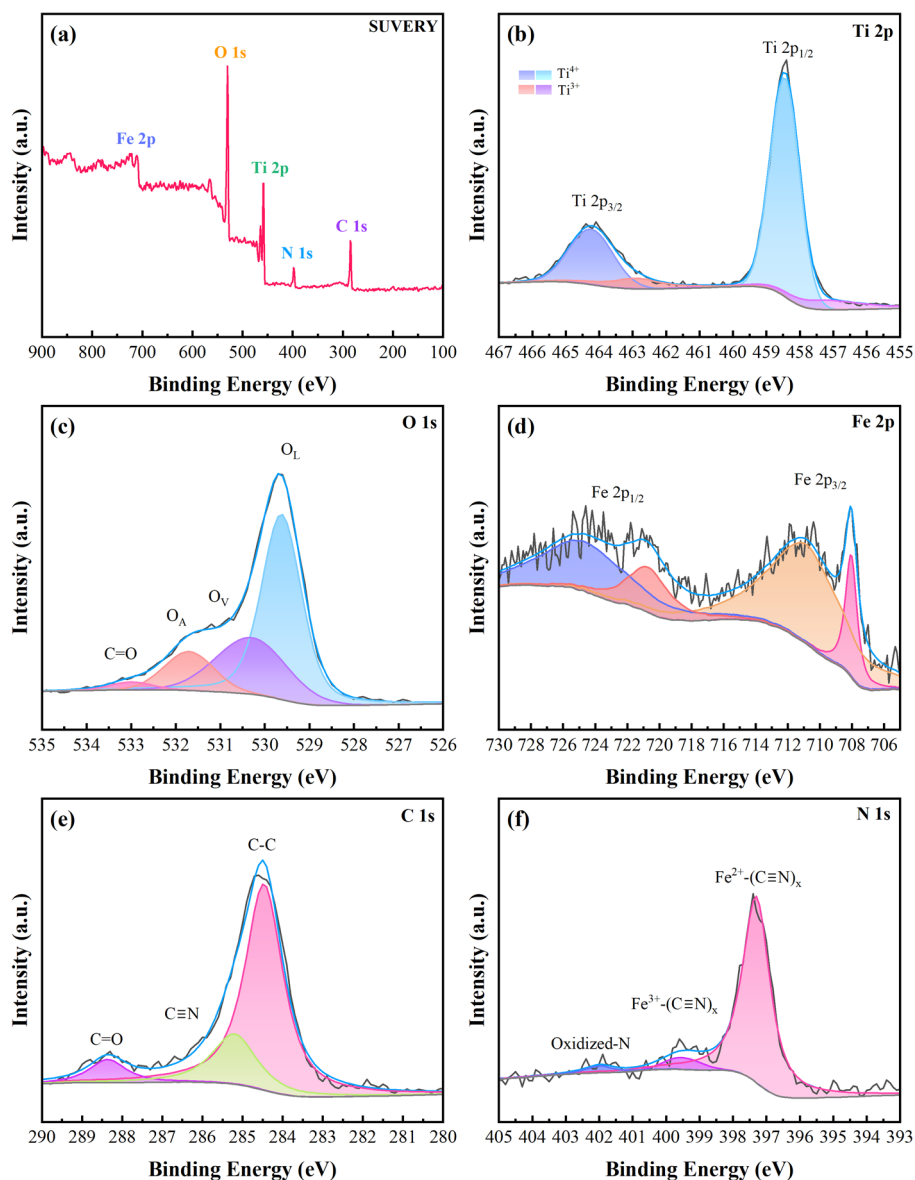


图 5-8 (a-c) D-TiO₂@PB 的 TEM 图; (d-i) D-TiO₂@PB 的元素分布图

对 D-TiO₂@PB 复合材料的表面元素价态进行 XPS 测试, 如图 5-9 所示。在 XPS 全光谱中可以显示出明显的 Ti 2p、O 1s、Fe 2p、C 1s、N 1s 的峰。图中 Ti 2p、O 1s 由于在前面已经分析, 在这里不做重复阐述, 但是在 532.9 eV 多出的峰归因于 C=O。Fe 2p 的 XPS 光谱在图 5-10(c)中显示出 708.2 eV、710.8 eV、720.8、725.2 四个主要的峰归属于 Fe²⁺、Fe³⁺。C 1s 的 XPS 可分为 284.6 eV、285.5 eV 和 288.5 eV 三个峰, 分别与 C-C、C≡N 和 C=O 相对应。此外, N 1s 的 XPS 光谱主要分为 397.3eV、399.4 eV 和 401.9eV 三个峰, 对应于 Fe²⁺、Fe³⁺键合的氰化物基团中的 N 以及部分氧化的 N^[162]。

图 5-9 D-TiO₂@PB 的 XPS 光谱:

(a) 全谱; (b) Ti 2p; (c) O 1s; (d) Fe 2p; (e) C 1s; (f) N 1s;

为了进一步证明成功合成了 D-TiO₂@PB 复合材料, 对 D-TiO₂、PB 和 D-TiO₂@PB 的 FTIR 光谱进行了研究(图 5-10)。在 2059 cm⁻¹ 处出现的峰与 C≡N 基团的拉伸振动有关。在 1605 cm⁻¹ 处出现的峰属于 PB 中 Fe-C 的弯曲振动。同时在 492 cm⁻¹ 左右出现的峰属于 D-TiO₂ 中的反对称 Ti-O-Ti 拉伸振动有关。在 1610cm⁻¹ 处观察到弱峰归因于 PB 中水的 O-H 伸缩振动。D-TiO₂@PB 复合材料含有 PB 和 D-TiO₂ 的所有红外峰, 证明 D-TiO₂@PB 复合材料的成功合成。

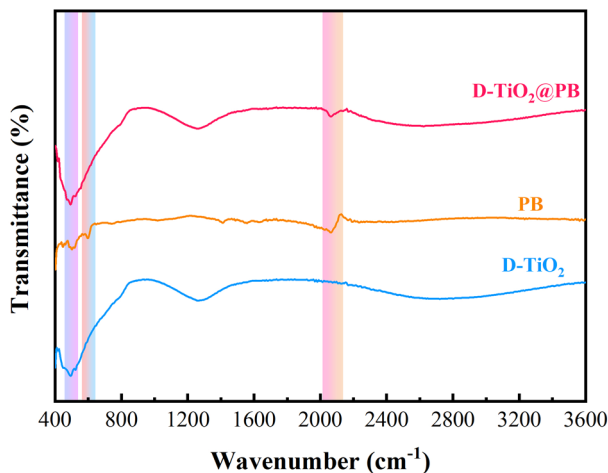


图 5-10 不同样品的 FTIR 图

为进一步探究 D-TiO₂@PB 复合材料的光吸收以及带隙,进行了 UV-vis 光谱测试。TiO₂ 吸收边缘在 420 nm, 在 D-TiO₂ 吸收光谱中观察到轻微的红移, 而 D-TiO₂ 的光吸收在可见光区域中略有增加, 对应于 3.06 eV 的带隙。这种带隙的缩小可归因于 Ti³⁺态增加、氧空位等缺陷引起的额外跃迁^[163]。复合 PB 后 TiO₂、D-TiO₂ 的光吸收都显著增加, 带隙减小到 3.04 eV。

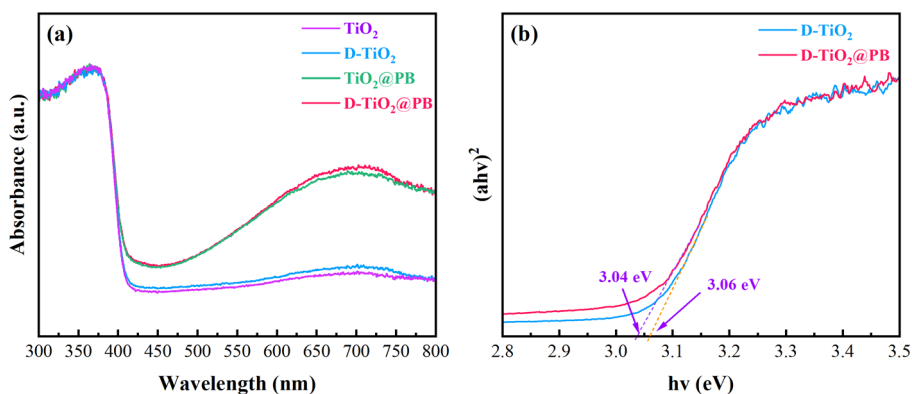


图 5-11 不同样品的: (a) UV-vis 光谱; (b) Kubelka-Munk 曲线

5.3.3 D-TiO₂@PB 复合材料光电化学性能表征

采用 LSV 评估 TiO₂、D-TiO₂、TiO₂@PB 和 D-TiO₂@PB 复合材料在光照下对水分解性能 (图 5-12)。经过电化学还原处理后, D-TiO₂ 在 1.23 V vs. RHE 下拥有更高的光电流密度(1.68 mA·cm⁻²), 这意味着适当的氧空位可以有效地促进 PEC 水氧化的电荷动力学。在负载 PB 后, TiO₂、D-TiO₂ 的光电流密度都有所提高, 这是因为 PB 与 TiO₂、D-TiO₂ 紧密的贴合, 同时带隙的合适促使 PB 与 D-TiO₂ 形成异质结, 显著增加 D-TiO₂@PB 的光电流密度。

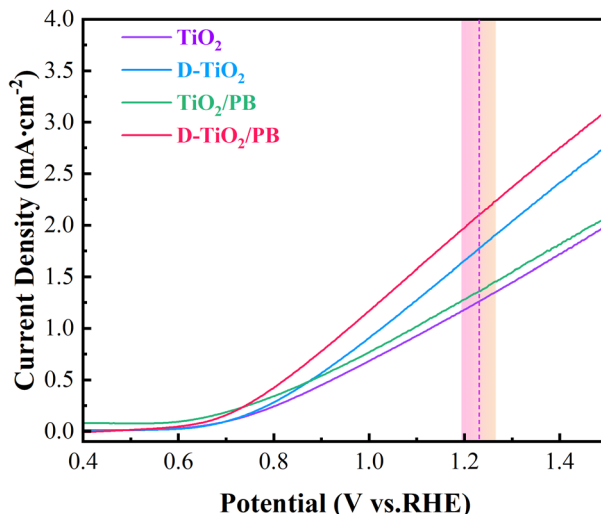


图 5-12 TiO_2 、 D-TiO_2 、 $\text{TiO}_2@\text{PB}$ 和 $\text{D-TiO}_2@\text{PB}$ 复合材料的 LSV 图

图 5-13(a) 为复合材料的瞬态光电流曲线。 TiO_2 、 D-TiO_2 、 $\text{TiO}_2@\text{PB}$ 和 $\text{D-TiO}_2@\text{PB}$ 复合材料均对太阳光表现出快速且稳定的光响应信号，证实了以 TiO_2 基优异的半导体性能。光电流密度的大小顺序为： $\text{D-TiO}_2@\text{PB}$ ($2.10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)、 D-TiO_2 ($1.66 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)、 $\text{TiO}_2@\text{PB}$ ($1.27 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)、 TiO_2 ($1.05 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)，这与 LSV 的结果一致。在缺陷态与异质结的作用下，光生载流子得到有效分离。同时对四种样品进行了 EIS 测试以评估样品与电解质的电荷转移阻力(图 5-13(b))。 $\text{D-TiO}_2@\text{PB}$ 具有最小的半圆直径(电荷转移阻力更小)，快速的电子转移速率可以加快 $\text{D-TiO}_2@\text{PB}$ 复合材料的氧化速率，这是由于氧空位能够显著降低 OER 反应动力学，PB 的负载能够增大复合材料与电解液的接触面积进一步减小反应阻力。以上结果表明 $\text{D-TiO}_2@\text{PB}$ 复合材料形成了 II 型异质结，可以提高光生电荷的分离和传输效率，从而提高 PEC 水分解性能。

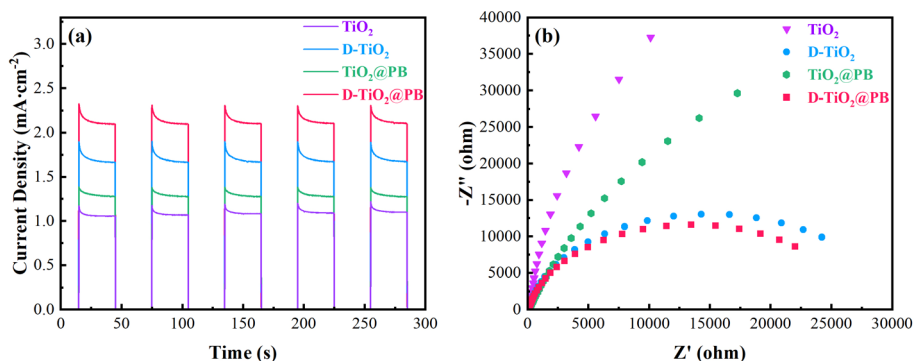


图 5-13 不同样品的：(a) I-t 曲线；(b) EIS Nyquist 曲线

此外,通过测试 D-TiO₂、D-TiO₂@PB 的光致发光(PL)光谱得知, D-TiO₂@PB 表现出最低的 PL 发射峰强度,这表明在 D-TiO₂ 与 PB 构成的异质结构以及 D-TiO₂ 的氧空位提高了分离效率并抑制了光生电荷的重组。为此研究了四种样品的 IPCE, D-TiO₂@PB 复合材料的 IPCE 最高(35.8%), D-TiO₂@PB 复合材料 IPCE 的趋势与 TiO₂ 相似,这可能是由于电化学还原不会改变 TiO₂ 的基本结构以及 PB 负载量较少的原因。

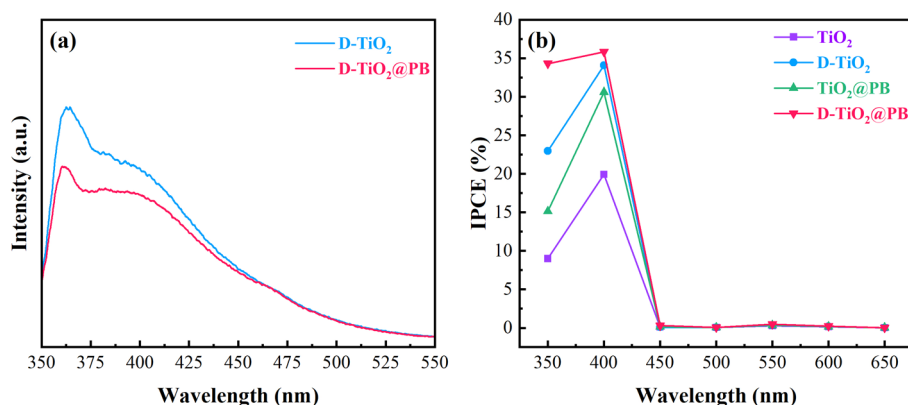


图 5-14 不同样品的: (a) PL; (b) IPCE

5.3.4 D-TiO₂@PB 复合材料电荷转移机理探究

XPS 光谱显示了 D-TiO₂ 和 PB 的价带分别为 2.51 eV 与 2.02 eV(图 5-15)。结合能带理论, D-TiO₂ 和 PB 的导带位置分别为-0.55 eV 和-0.83 eV。因此,提出了 D-TiO₂@PB 光电催化水分解的内部载流子传输机制(图 5-16)。由于复合材料之间的紧密结合和匹配的带隙结构, D-TiO₂@PB 会形成 II 型异质结。由于 D-TiO₂@PB 异质结降低电荷转移阻力和外加偏压加速电荷转移的协同作用,显著提高了电子/空穴对的分离效率。

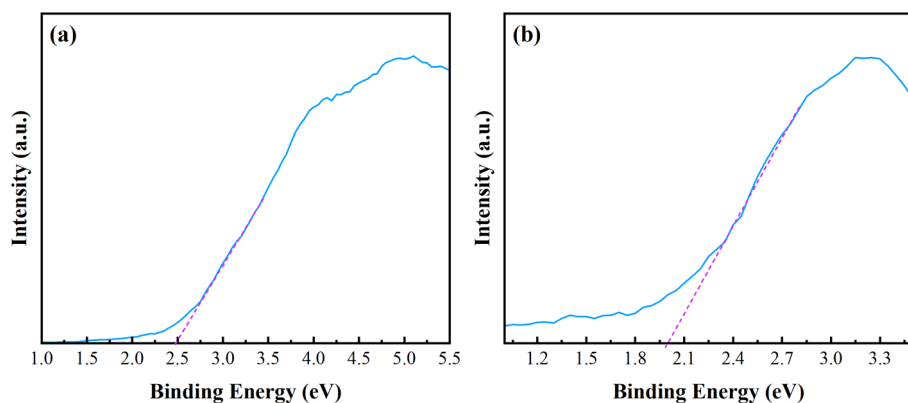
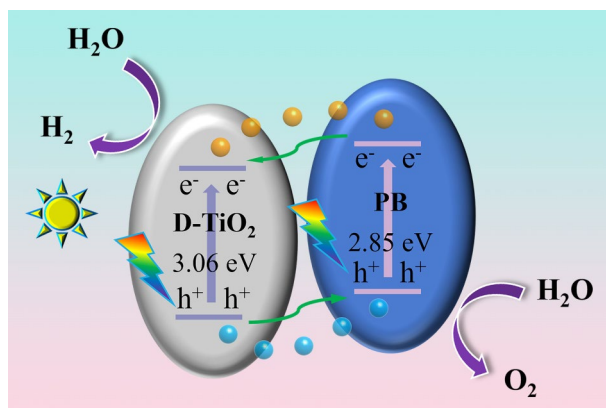


图 5-15 XPS 价态谱: (a) D-TiO₂; (b) PB

图 5-16 D-TiO₂@PB 中电荷转移示意图

5.4 本章小结

本章使用电化学方法制备出一种 D-TiO₂@PB 核壳纳米复合材料。研究了电化学还原时间对 TiO₂ 的影响，并将其与 PB 进行复合形成 II 型异质结，显著提升 PEC 水分解性能。电化学还原会引起氧空位，适当的氧空位将大幅提高 D-TiO₂ 的性能。负载 PB 后光电流密度提升至 2.10 mA·cm⁻²，IPCE 提升至 35.8%，这是由于 II 型异质结扩大了光响应范围，抑制了电子和空穴的复合。因此氧空位以及 II 型异质结的形成显著提升了光电化学性能。这项工作为探究高效 PEC 水分解光催化剂提供了实验及理论基础。

第 6 章 结论与展望

6.1 主要结论

本文结合 TiO_2 和过渡金属基化合物的优势, 围绕着 TiO_2 /过渡金属基化合物复合材料的制备及光电化学性能提升展开相关研究, 为探究新型高效 PEC 水分解光/电催化剂提供一条新的思路。本文主要选取 NiFe-LDH、NiCo-LDH、FeOOH、PB 四种过渡金属基化合物与 TiO_2 复合, 制备出 TiO_2 /NiFe-LDH、 TiO_2 /NiCo-LDH/FeOOH、D- TiO_2 /PB 三种 TiO_2 /过渡金属基化合物复合材料。通过对 NiFe-LDH 电沉积时间、FeOOH 的化学浴浓度、 TiO_2 电化学还原时间、PB 负载等组分调控和性能调控, 从而显著提高复合材料 PEC 水分解性能。对上述制备的三种 TiO_2 /过渡金属基化合物复合材料的晶体结构、微观结构、元素组成、可见光吸收能力、光电化学性能等方面进行系统地研究, 探究在 TiO_2 与过渡金属基化合物协同作用下复合材料的 PEC 水分解性能, 进一步阐述 TiO_2 与过渡金属基化合物协同作用下的电荷转移机理。这项作为探究高效 PEC 水分解光催化剂提供了实验及理论基础。通过对全文进行分析, 结果如下:

1. 通过水热法与电沉积法成功合成 TiO_2 /NiFe-LDH 复合材料。 TiO_2 /NiFe-LDH 排列整齐, NiFe-LDH 均匀生长在 TiO_2 , 电沉积时间过长会造成 NiFe-LDH 形成一层薄膜负载在 TiO_2 的顶部。NiFe-LDH 负载后 TiO_2 /NiFe-LDH 的光吸收能力显著增强。通过对电沉积时间的研究(20-80 s), 光电流密度由于 NiFe-LDH 负载含量的增加先增大后减小, 电沉积时间为 40 s 时(TNF-40)光电流密度达到最大 ($2.73 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$), 是 TiO_2 的 2.58 倍, 最大 IPCE 效率可达 35.19%。 TiO_2 与 NiFe-LDH 通过氢键紧密键合, 各组分之间的化学结合相互作用诱导了 TiO_2 向 NiFe-LDH 的空穴转移, 抑制了光生载流子复合。

2. 通过水热法、电化学沉积法以及化学浴沉积法成功合成 TiO_2 /NiCo-LDH/FeOOH 复合材料。电化学沉积 NiCo-LDH 后, TiO_2 表面被 NiCo-LDH 均匀包裹, 形成了 TiO_2 /NiCo-LDH 核壳纳米结构, 进一步化学浴沉积 FeOOH 后表面

变得粗糙。在 1.23 V vs. RHE 下, $\text{TiO}_2/\text{NiCo-LDH}/\text{FeOOH}$ 复合材料光电流密度与 IPCE 为 $2.05 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 与 34.6%, 相较于 TiO_2 光电流密度提高了 2 倍, IPCE 提高 1.75 倍。 $\text{TiO}_2/\text{NiCo-LDH}/\text{FeOOH}$ 异质结处的强接触使得光生空穴从 TiO_2 核心快速高效地传输到 NiCo-LDH 壳层上, 提高了电荷分离效率, 光生空穴会将 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 分别氧化为 $\text{Co}^{3+/4+}$ 和 $\text{Ni}^{3+/4+}$, 进而 $\text{Co}^{3+/4+}$ 和 $\text{Ni}^{3+/4+}$ 可以将水氧化成氧, FeOOH 为 NiCo-LDH 纳米片表面提供更多的活性位点, 从而促进 PEC 水分解。

3. 通过水热法、电化学还原法以及电化学沉积法成功合成 $\text{D-TiO}_2@\text{PB}$ 复合材料。通过对不同电化学还原时间的调控(2、5、10、15 s), 研究氧空位缺陷对 D-TiO_2 的影响, 电化学还原 5 s 时 D-TiO_2 光电流密度达到 $1.66 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 表明适当的氧空位将大幅提高 D-TiO_2 的性能。进一步将 D-TiO_2 与 PB 复合形成 $\text{D-TiO}_2@\text{PB}$ 复合材料, 负载 PB 后光电流密度提升至 $2.10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, IPCE 提升至 35.8%。PB 的负载显著提升可见光吸收响应, 同时 D-TiO_2 与 PB 形成 II 型异质结抑制了电子-空穴复合。在氧空位与 II 型异质结的协同作用下, $\text{D-TiO}_2@\text{PB}$ 复合材料显著提升了光电化学性能。

6.2 展望

本文已开展了三种 TiO_2 /过渡金属基化合物复合材料的相关研究并取得了一定的成果。由于研究时间有限, 后续可对 TiO_2 /过渡金属基化合物复合材料可进一步探究, 未来可围绕以下几点进一步展开研究:

- (1) 探究不同种类的 LDH 对 TiO_2 光电化学性能的影响, 进一步研究各组分之间的构效关系。
- (2) 利用 LDH 的比表面积大的优势, 在 TiO_2/LDH 表面沉积不同种类的析氧助催化剂增加活性位点提高其光电化学性能。
- (3) 可在 D-TiO_2 与 PB 之间引入电子传输层、空穴传输层或者引入等离子共振催化剂, 进一步提升光吸收能力与光电化学性能。

参考文献

- [1] Hatta A H, Jalil A A, Hassan N S, et al. A review on recent bimetallic catalyst development for synthetic natural gas production via CO methanation [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(72): 30981-31002.
- [2] Abdalla A M, Hossain S, Nisfindy O B, et al. Hydrogen production, storage, transportation and key challenges with applications: A review [J]. Energy Conversion and Management, 2018, 165: 602-627.
- [3] Acar C, Dincer I. Review and evaluation of hydrogen production options for better environment [J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 218: 835-849.
- [4] Sawal M H, Jalil A A, Khusnun N F, et al. A review of recent modification strategies of TiO₂-based photoanodes for efficient photoelectrochemical water splitting performance [J]. Electrochimica Acta, 2023, 467: 143142.
- [5] Bahari M B, Jalil A A, Mamat C R, et al. Insight into the development of silica-based materials as photocatalysts for CO₂ photoconversion towards CH₃OH: A review and recent progress [J]. Surfaces and Interfaces, 2022, 31: 102049.
- [6] Owgi A H K, Jalil A A, Hussain I, et al. Catalytic systems for enhanced carbon dioxide reforming of methane: a review [J]. Environmental Chemistry Letters, 2021, 19(3): 2157-2183.
- [7] Budama V K, Rincon Duarte J P, Roeb M, et al. Potential of solar thermochemical water-splitting cycles: A review [J]. Solar Energy, 2023, 249: 353-366.
- [8] Khusnun N F, Arshad A, Jalil A A, et al. An avant-garde of carbon-doped photoanode materials on photo-electrochemical water splitting performance: A review [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2023, 929: 117139.
- [9] Montoya J H, Seitz L C, Chakthranont P, et al. Materials for solar fuels and chemicals [J]. Nature Materials, 2016, 16(1): 70-81.
- [10] Song H, Sun Z, Xu Y, et al. Fabrication of NH₂-MIL-125(Ti) incorporated TiO₂ nanotube arrays composite anodes for highly efficient PEC water splitting [J]. Separation and Purification Technology, 2019, 228: 115764.

- [11] Chen W, Wang T, Xue J, et al. Cobalt–Nickel Layered Double Hydroxides Modified on TiO₂ Nanotube Arrays for Highly Efficient and Stable PEC Water Splitting [J]. *Small*, 2016, 13(10): 1602420.
- [12] Lai L, Bao D, Hu J, et al. Design of TiO₂@Carbon@Prussian Blue Core–Shell Nanorod Arrays for Enhanced Photoelectrochemical Performance [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2024, 7(3): 1270-1276.
- [13] Mao G B, Wu H, Qiu T Y, et al. WO₃@Fe₂O₃ Core-Shell Heterojunction Photoanodes for Efficient Photoelectrochemical Water Splitting [J]. *Chinese Journal of Structural Chemistry*, 2022, 41(8): 2208025-2208030.
- [14] Bai S, Yang X, Liu C, et al. An Integrating Photoanode of WO₃/Fe₂O₃ Heterojunction Decorated with NiFe-LDH to Improve PEC Water Splitting Efficiency [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(10): 12906-12913.
- [15] Wang Y, Zhang F, Zhao G, et al. Porous WO₃ monolith-based photoanodes for high-efficient photoelectrochemical water splitting [J]. *Ceramics International*, 2019, 45(6): 7302-7308.
- [16] Liu Q, Zheng M J, Li Z D, et al. Enhanced Photoelectrochemical Performance of ZnIn₂S₄ Electrodes Modified by Prussian Blue [J]. *Chemistry Letters*, 2023, 52(3): 206-210.
- [17] Khosya M, Kumar D, Faraz M, et al. Visible light active ZnIn₂S₄/g-C₃N₄ heterostructure nanocomposite photoelectrode for efficient photoelectrochemical water splitting activity [J]. *Advanced Powder Technology*, 2023, 34(7): 104051.
- [18] Li S, Meng L, Tian W, et al. Engineering Interfacial Band Bending over ZnIn₂S₄/SnS₂ by Interface Chemical Bond for Efficient Solar-Driven Photoelectrochemical Water Splitting [J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(22): 1614-6840.
- [19] Bai S, Han J, Zhang K, et al. rGO decorated semiconductor heterojunction of BiVO₄/NiO to enhance PEC water splitting efficiency [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(7): 4375-4385.

- [20] Fang G, Liu Z, Han C, et al. CoNiO₂ as a novel water oxidation cocatalyst to enhance PEC water splitting performance of BiVO₄ [J]. Chemical Communications, 2020, 56(64): 9158-9161.
- [21] Bai S, Li Q, Han J, et al. Photoanode of LDH catalyst decorated semiconductor heterojunction of BiVO₄/CdS to enhance PEC water splitting efficiency [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(45): 24642-24652.
- [22] Shan L-w, He L-q, Suriyaprakash J, et al. Photoelectrochemical (PEC) water splitting of BiOI{001} nanosheets synthesized by a simple chemical transformation [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 665: 158-164.
- [23] Velusamy P, Liu X, Sathiya M, et al. Investigate the suitability of g-C₃N₄ nanosheets ornamented with BiOI nanoflowers for photocatalytic dye degradation and PEC water splitting [J]. Chemosphere, 2023, 321: 138007.
- [24] Huang M, Lei W, Wang M, et al. Large area high-performance bismuth vanadate photoanode for efficient solar water splitting [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(7): 3845-3850.
- [25] Arifin K, Yunus R M, Minggu L J, et al. Improvement of TiO₂ nanotubes for photoelectrochemical water splitting: Review [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(7): 4998-5024.
- [26] Kardarian K, Nunes D, Maria Sberna P, et al. Effect of Mg doping on Cu₂O thin films and their behavior on the TiO₂/Cu₂O heterojunction solar cells [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2016, 147: 27-36.
- [27] Wojcik P J, Cruz A S, Santos L, et al. Microstructure control of dual-phase inkjet-printed a-WO₃/TiO₂/WO_x films for high-performance electrochromic applications [J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(26): 13268.
- [28] Nunes D, Pimentel A, Gonçalves A, et al. Metal oxide nanostructures for sensor applications [J]. Semiconductor Science and Technology, 2019, 34(4): 043001.
- [29] Wu H, Liu Q, Zhang L, et al. Novel Nanostructured WO₃@Prussian Blue Heterojunction Photoanodes for Efficient Photoelectrochemical Water Splitting [J]. ACS Applied Energy Materials, 2021, 4(11): 12508-12514.

- [30] Wu H, Lai L, Li Z, et al. In situ preparation of MOF-derived Fe₂O₃ nanorods for visible-light-driven oxygen evolution [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2023, 13(23): 6635-6639.
- [31] Liu Q, Lai L J, Li Z D, et al. Controllable Synthesis of MIL-101(Cr)@TiO₂ Core-Shell Nanocomposites for Enhanced Photocatalytic Activity [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2023, 6(13): 11764-11771.
- [32] Reghunath B S, Rajasekaran S, Mathew S, et al. Two-dimensional Ti₃C₂ MXene for photocatalytic hydrogen production: A review [J]. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2023, 44(12): 969-988.
- [33] Gupta S M, Tripathi M. A review of TiO₂ nanoparticles [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2011, 56(16): 1639-1657.
- [34] Hu Y, Tsai H L, Huang C L. Effect of brookite phase on the anatase-rutile transition in titania nanoparticles [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2003, 23(5): 691-696.
- [35] Wang Y-Y, Chen Y-X, Barakat T, et al. Recent advances in non-metal doped titania for solar-driven photocatalytic/photoelectrochemical water-splitting [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 66: 529-559.
- [36] Schneider J, Matsuoka M, Takeuchi M, et al. Understanding TiO₂ Photocatalysis: Mechanisms and Materials [J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(19): 9919-9986.
- [37] Miyoshi A, Nishioka S, Maeda K. Water Splitting on Rutile TiO₂-Based Photocatalysts [J]. *Chemistry-a European Journal*, 2018, 24(69): 18204-18219.
- [38] Sawal M H, Jalil A A, Abdullah T A T, et al. Si-Ti interaction in unique morphology of fibrous silica titania photoanode for enhanced photoelectrochemical water splitting [J]. *Energy Conversion and Management*, 2022, 274: 116456.
- [39] Han M, Wang Z, Zhang Z, et al. Rationally constructing intercrossed CuInS₂ nanosheets on TiO₂ nanorods for efficient photoelectrochemical water splitting [J]. *Chemical Engineering Science*, 2023, 281: 119151.

- [40] Lin Y, Fang W, Xu R, et al. TiO₂ nanoparticles modified with ZnIn₂S₄ nanosheets and Co-Pi groups: Type II heterojunction and cocatalysts coexisted photoanode for efficient photoelectrochemical water splitting [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(78): 33361-33373.
- [41] Liu L, Hou K, Zhang Z, et al. Dual active sites over TiO₂ homojunction through tungsten doping and oxygen vacancies for enhanced photoelectrochemical properties [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 962: 171193.
- [42] Maurya O, Khaladkar S R, Sinha B, et al. Effective transformation of hydrothermally grown TiO₂ nanorods to nanotube arrays for improved PEC hydrogen evolution [J]. *Electrochimica Acta*, 2023, 471: 143391.
- [43] Liu M, Xia P, Zhang L, et al. Enhanced Photocatalytic H₂-Production Activity of g-C₃N₄ Nanosheets via Optimal Photodeposition of Pt as Cocatalyst [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(8): 10472-10480.
- [44] Wang P, Sheng Y, Wang F, et al. Synergistic effect of electron-transfer mediator and interfacial catalytic active-site for the enhanced H₂-evolution performance: A case study of CdS-Au photocatalyst [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 220: 561-569.
- [45] Jin X, Zhu Q Y, Feng L, et al. Light-Trapping SERS Substrate with Regular Bioinspired Arrays for Detecting Trace Dyes [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(9): 11535-11542.
- [46] Xiao S, Liu P, Zhu W, et al. Copper Nanowires: A Substitute for Noble Metals to Enhance Photocatalytic H₂ Generation [J]. *Nano Letters*, 2015, 15(8): 4853-4858.
- [47] Lin H, Sun B, Wang H, et al. Unique 1D Cd_{1-x}Zn_xS@O-MoS₂/NiO_x Nanohybrids: Highly Efficient Visible-Light-Driven Photocatalytic Hydrogen Evolution via Integrated Structural Regulation [J]. *Small*, 2019, 15(29): 1804115.
- [48] Ran J, Yu J, Jaroniec M. Ni(OH)₂ modified CdS nanorods for highly efficient visible-light-driven photocatalytic H₂ generation [J]. *Green Chemistry*, 2011, 13(10): 2708.

- [49] Wang W, Zhu S, Cao Y, et al. Edge-Enriched Ultrathin MoS₂ Embedded Yolk-Shell TiO₂ with Boosted Charge Transfer for Superior Photocatalytic H₂ Evolution [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(36): 1901958.
- [50] Ge G, Liu M, Liu C, et al. Ultrathin FeOOH nanosheets as an efficient cocatalyst for photocatalytic water oxidation [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(15): 9222-9229.
- [51] Kong L G, Dong Y M, Jiang P P, et al. Light-assisted rapid preparation of a Ni/g-C₃N₄ magnetic composite for robust photocatalytic H₂ evolution from water [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(25): 9998-10007.
- [52] Kumar D P, Choi J, Hong S, et al. Rational Synthesis of Metal-Organic Framework-Derived Noble Metal-Free Nickel Phosphide Nanoparticles as a Highly Efficient Cocatalyst for Photocatalytic Hydrogen Evolution [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(12): 7158-7166.
- [53] Meng X, Yang J, Xu S, et al. Integrating Mo₂B_x (x = 1, 4) with CdS for efficient photocatalytic hydrogen production [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 410: 128339.
- [54] Zhu Q, Xu Z, Qiu B, et al. Emerging Cocatalysts on g-C₃N₄ for Photocatalytic Hydrogen Evolution [J]. *Small*, 2021, 17(40): 2101070.
- [55] Du F, Lu H, Lu S, et al. Photodeposition of amorphous MoS_x cocatalyst on TiO₂ nanosheets with {001} facets exposed for highly efficient photocatalytic hydrogen evolution [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(6): 3223-3234.
- [56] Takata T, Jiang J, Sakata Y, et al. Photocatalytic water splitting with a quantum efficiency of almost unity [J]. *Nature*, 2020, 581(7809): 411-414.
- [57] Meng A, Zhang L, Cheng B, et al. Dual Cocatalysts in TiO₂ Photocatalysis [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(30): 1807660.
- [58] Zhao H, Jian L, Gong M, et al. Transition-Metal-Based Cocatalysts for Photocatalytic Water Splitting [J]. *Small Structures*, 2022, 3(7): 2100229.

- [59] Gu K, Zhu X, Wang D, et al. Ultrathin D high-entropy layered double hydroxides for electrochemical water oxidation [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 60: 121-126.
- [60] Wang C, Zhang R, Miao Y, et al. Preparation of LDO@TiO₂ core-shell nanosheets for enhanced photocatalytic degradation of organic pollution [J]. *Dalton Trans*, 2021, 50(48): 17911-17919.
- [61] Zhao C X, Liu J N, Wang J, et al. A $\Delta E = 0.63$ V Bifunctional Oxygen Electrocatalyst Enables High-Rate and Long-Cycling Zinc-Air Batteries [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(15): 2008606.
- [62] Hisatomi T, Kubota J, Domen K. Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting [J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(22): 7520-7535.
- [63] Sahoo D P, Das K K, Mansingh S, et al. Recent progress in first row transition metal Layered double hydroxide (LDH) based electrocatalysts towards water splitting: A review with insights on synthesis [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2022, 469: 214666.
- [64] Naik V V, Ramesh T N, Vasudevan S. Neutral Nanosheets that Gel: Exfoliated Layered Double Hydroxides in Toluene [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2011, 2(10): 1193-1198.
- [65] Ma W, Ma R, Wang C, et al. A Superlattice of Alternately Stacked Ni-Fe Hydroxide Nanosheets and Graphene for Efficient Splitting of Water [J]. *ACS Nano*, 2015, 9(2): 1977-1984.
- [66] Long X, Wang Z, Xiao S, et al. Transition metal based layered double hydroxides tailored for energy conversion and storage [J]. *Materials Today*, 2016, 19(4): 213-226.
- [67] Xu J, Li Q, Liu X, et al. P-doped nanorod MoO₃ and nanoflower NiAl-LDH construct S-type heterojunction for photocatalytic high-efficiency hydrogen evolution [J]. *Surfaces and Interfaces*, 2023, 43: 103593.

- [68] Bai P, Junyu L, Wang S, et al. Enhanced interfacial charge transfer by oxygen vacancies in ZnCdS/NiCo-LDH heterojunction for efficient H₂ evolution [J]. Applied Surface Science, 2024, 643: 158715.
- [69] Ali F M, Hmadeh M, O'Brien P G, et al. Photocatalytic Properties of All Four Polymorphs of Nanostructured Iron Oxyhydroxides [J]. ChemNanoMat, 2016, 2(11): 1047-1054.
- [70] Otte K, Schmahl W W, Pentcheva R. Density functional theory study of water adsorption on FeOOH surfaces [J]. Surface Science, 2012, 606(21-22): 1623-1632.
- [71] Otte K, Pentcheva R, Schmahl W W, et al. Pressure-induced structural and electronic transitions in FeOOH from first principles [J]. Physical Review B, 2009, 80(20): 205116.
- [72] Okamoto S. Structure of δ -FeOOH [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1968, 51(10): 594-598.
- [73] Oputu O, Chowdhury M, Nyamayaro K, et al. A novel β -FeOOH/NiO composite material as a potential catalyst for catalytic ozonation degradation of 4-chlorophenol [J]. RSC Advances, 2015, 5(73): 59513-59521.
- [74] Weng H, Yang Y, Zhang C, et al. Insight into FeOOH-mediated advanced oxidation processes for the treatment of organic polluted wastewater [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 453: 139812.
- [75] Xue Q, Song B, Feng Q, et al. Efficiently removal of tetracycline via synergistic photocatalysis with Fenton reaction with biochar/FeOOH [J]. Applied Surface Science, 2024, 645: 158869.
- [76] Xie F, Xi Q, Zhang M, et al. Amorphous FeOOH-mediated directional charges transfer in light-switchable oxygen vacancies BiOBr for boosting photocatalytic oxygen evolution [J]. Separation and Purification Technology, 2024, 328: 125082.
- [77] Liu Y, Qiao Y, Zhang W, et al. Sodium storage in Na-rich Na_xFeFe(CN)₆ nanocubes [J]. Nano Energy, 2015, 12: 386-393.

- [78] Liang X, Wang G, Gu W, et al. Prussian blue analogue derived carbon-based composites toward lightweight microwave absorption [J]. Carbon, 2021, 177: 97-106.
- [79] Zhou X, Zi Y, Xu L, et al. Core-Shell-Structured Prussian Blue Analogues Ternary Metal Phosphides as Efficient Bifunctional Electrocatalysts for OER and HER [J]. Inorganic Chemistry, 2021, 60(15): 11661-11671.
- [80] Azhar A, Li Y, Cai Z, et al. Nanoarchitectonics: A New Materials Horizon for Prussian Blue and Its Analogues [J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2019, 92(4): 875-904.
- [81] Yu Z-Y, Duan Y, Liu J-D, et al. Unconventional CN vacancies suppress iron-leaching in Prussian blue analogue pre-catalyst for boosted oxygen evolution catalysis [J]. Nature Communications, 2019, 10(1): 2799.
- [82] Wang Z, Huang W, Hua J, et al. An Anionic-MOF-Based Bifunctional Separator for Regulating Lithium Deposition and Suppressing Polysulfides Shuttle in Li-S Batteries [J]. Small Methods, 2020, 4(7): 2000082.
- [83] Meng X, Yang J, Zhang C, et al. Light-Driven CO₂ Reduction over Prussian Blue Analogues as Heterogeneous Catalysts [J]. ACS Catalysis, 2021, 12(1): 89-100.
- [84] Hu Z, Hao X, Shao Y, et al. Prussian blue analogues with tunable electron structure by different transition metal salts for wide spectrum photocatalytic hydrogen evolution [J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 429: 139603.
- [85] Wu X, He L, Wang X. Enhanced oxygen evolution reaction performance of synergistic effect of TiO₂/Ti₃C₂/FeNi-LDH [J]. Ceramics International, 2021, 47(18): 25755-25762.
- [86] Ding C, Guo J, Gan W, et al. Ag nanoparticles decorated Z-scheme CoAl-LDH/TiO₂ heterojunction photocatalyst for expeditious levofloxacin degradation and Cr(VI) reduction [J]. Separation and Purification Technology, 2022, 297: 121480.

- [87] Jing J, Feng Y, Wu S, et al. β -FeOOH/TiO₂/cellulose nanocomposite aerogel as a novel heterogeneous photocatalyst for highly efficient photo-Fenton degradation [J]. RSC Advances, 2023, 13(21): 14190-14197.
- [88] Meena B, Kumar M, Subramanyam P, et al. Optimal Deposition of a Thin FeOOH Layer on S-TiO₂/BiSbS₃ p-n Junction for Improved Solar Water Splitting and Mechanistic Insights [J]. Materials Research Bulletin, 2023, 168: 112493.
- [89] Pal D, Maity D, Sarkar A, et al. Multifunctional Ultrathin Amorphous CoFe-Prussian Blue Analogue Catalysts for Efficiently Boosting the Oxygen Evolution Activity of Antimony-Doped TiO₂ Nanorods Photoanode [J]. ACS Applied Energy Materials, 2022, 5(12): 15000-15009.
- [90] Xu M, Wang S, Zhou S Y, et al. Construction of TiO₂@C@Prussian Blue core-shell nanorod arrays for enhanced electrochromic switching speed and cycle stability [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 908: 164410.
- [91] Ayodhya D. Semiconductors-based Z-scheme materials for photoelectrochemical water splitting: A review [J]. Electrochimica Acta, 2023, 448: 142118.
- [92] Liu B, Wang S, Zhang G, et al. Tandem cells for unbiased photoelectrochemical water splitting [J]. Chemical Society Reviews, 2023, 52(14): 4644-4671.
- [93] Singh I, Bhullar V, Mahajan A. Interfacial Engineering of a TiO₂ Photoanode via Graphene Nanoribbons for Efficient Quantum-Dot-Sensitized Solar Cells and Photoelectrochemical Water Splitting [J]. Energy & Fuels, 2023, 37(19): 15054-15066.
- [94] Dong G J, Yan L L, Bi Y P. Advanced oxygen evolution reaction catalysts for solar-driven photoelectrochemical water splitting [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2023, 11(8): 3888-3903.
- [95] Inoue K, Matsuda A, Kawamura G. Tube length optimization of titania nanotube array for efficient photoelectrochemical water splitting [J]. Scientific Reports, 2023, 13(1): 103.

- [96] Mao G B, Li C X, Li Z D, et al. Efficient charge migration in $\text{TiO}_2@\text{PB}$ nanorod arrays with core-shell structure for photoelectrochemical water splitting [J]. Crystengcomm, 2022, 24(14): 2567-2574.
- [97] Wu H, Liu Q, Zhang L, et al. Novel Nanostructured $\text{WO}_3@\text{Prussian Blue}$ Heterojunction Photoanodes for Efficient Photoelectrochemical Water Splitting [J]. ACS Applied Energy Materials, 2021, 4(11): 12508-12514.
- [98] Lin Y, Wang Y, Wang H, et al. Inductive effect of Ti-doping in Fe_2O_3 enhances the photoelectrochemical water oxidation [J]. Science China Chemistry, 2023, 66(7): 2091-2097.
- [99] Li Y, Li Z, Xu C, et al. Facile preparation of nickel phosphide for enhancing the photoelectrochemical water splitting performance of BiVO_4 photoanodes [J]. RSC Advances, 2023, 13(12): 8374-8382.
- [100] Lu R-C, Zhang K, Liu X-H, et al. Investigation of the charge transport kinetics and photoelectrochemical properties of $\text{CuInS}_2/\text{R-TiO}_2$ NTs heterostructures photoanode [J]. Applied Surface Science, 2022, 585: 152742.
- [101] Qin D-D, Wang Q-H, Chen J, et al. Phosphorus-doped TiO_2 nanotube arrays for visible-light-driven photoelectrochemical water oxidation [J]. Sustainable Energy & Fuels, 2017, 1(2): 248-253.
- [102] Unal F A, Ok S, Unal M, et al. Synthesis, characterization, and application of transition metals (Ni, Zr, and Fe) doped TiO_2 photoelectrodes for dye-sensitized solar cells [J]. Journal of Molecular Liquids, 2020, 299: 112177.
- [103] Bhat S S M, Pawar S A, Potphode D, et al. Substantially enhanced photoelectrochemical performance of TiO_2 nanorods/ CdS nanocrystals heterojunction photoanode decorated with MoS_2 nanosheets [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 259: 118102.
- [104] Yoon J W, Kim D H, Kim J-H, et al. $\text{NH}_2\text{-MIL-125}(\text{Ti})/\text{TiO}_2$ nanorod heterojunction photoanodes for efficient photoelectrochemical water splitting [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 244: 511-518.

- [105] Park J, Lee T H, Kim C, et al. Hydrothermally obtained type-II heterojunction nanostructures of $\text{In}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ for remarkably enhanced photoelectrochemical water splitting [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 295: 120276.
- [106] Rossi G, Pasquini L, Catone D, et al. Charge carrier dynamics and visible light photocatalysis in vanadium-doped TiO_2 nanoparticles [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2018, 237: 603-612.
- [107] Liu C H, Wang F, Zhu S S, et al. Controlled charge-dynamics in cobalt-doped TiO_2 nanowire photoanodes for enhanced photoelectrochemical water splitting [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 530: 403-411.
- [108] Li M Y, Yang Y, Ling Y C, et al. Morphology and Doping Engineering of Sn-Doped Hematite Nanowire Photoanodes [J]. *Nano Letters*, 2017, 17(4): 2490-2495.
- [109] Neville E M, MacElroy J M D, Thampi K R, et al. Visible light active C-doped titanate nanotubes prepared via alkaline hydrothermal treatment of C-doped nanoparticulate TiO_2 : Photo-electrochemical and photocatalytic properties [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2013, 267: 17-24.
- [110] Bakar S A, Byzynski G, Ribeiro C. Synergistic effect on the photocatalytic activity of N-doped TiO_2 nanorods synthesised by novel route with exposed (110) facet [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 666: 38-49.
- [111] Andoshe D M, Yim K, Sohn W, et al. One-pot synthesis of sulfur and nitrogen codoped titanium dioxide nanorod arrays for superior photoelectrochemical water oxidation [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2018, 234: 213-222.
- [112] Xu M, Da P M, Wu H Y, et al. Controlled Sn-Doping in TiO_2 Nanowire Photoanodes with Enhanced Photoelectrochemical Conversion [J]. *Nano Letters*, 2012, 12(3): 1503-1508.
- [113] Bhat S S M, Pawar S A, Potphode D, et al. Substantially enhanced photoelectrochemical performance of TiO_2 nanorods/ CdS nanocrystals heterojunction photoanode decorated with MoS_2 nanosheets [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 269: 118261.

- [114] Shen X, Song L, Luo L, et al. Preparation of $\text{TiO}_2/\text{C}_3\text{N}_4$ heterojunctions on carbon-fiber cloth as efficient filter-membrane-shaped photocatalyst for removing various pollutants from the flowing wastewater [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 532: 798-807.
- [115] Faria A C R, Vebber M C, Dal'Acqua N, et al. Characterization and application of self-assembled thin films of polyelectrolytes/ TiO_2/CdSe for hydrogen production [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(26): 16568-16578.
- [116] Liu M C, Ding X, Yang Q W, et al. A pM leveled photoelectrochemical sensor for microcystin-LR based on surface molecularly imprinted $\text{TiO}_2@\text{CNTs}$ nanostructure [J]. *Journal of Hazardous materials*, 2017, 331: 309-320.
- [117] Tayebi M, Kolaei M, Tayyebi A, et al. Reduced graphene oxide (RGO) on TiO_2 for an improved photoelectrochemical (PEC) and photocatalytic activity [J]. *Solar Energy*, 2019, 190: 185-194.
- [118] Wen P, Su F J, Li H, et al. A NiP nanocrystal cocatalyst enhanced TiO_2 photoanode towards highly efficient photoelectrochemical water splitting [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 385: 123878.
- [119] Dutta S, Indra A, Feng Y, et al. Self-Supported Nickel Iron Layered Double Hydroxide-Nickel Selenide Electrocatalyst for Superior Water Splitting Activity [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(39): 33766-33774.
- [120] Zhan T R, Liu X L, Lu S S, et al. Nitrogen doped NiFe layered double hydroxide/reduced graphene oxide mesoporous nanosphere as an effective bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and evolution reactions [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2017, 205: 551-558.
- [121] Liu X, Chen Z, Cao M. NiFe Layered Double Hydroxide on Nitrogen Doped TiO_2 Nanotube Arrays toward Efficient Oxygen Evolution [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, 2(8): 5960-5967.
- [122] Du X, Bai X, Xu L, et al. Visible-light activation of persulfate by $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ photocatalyst toward efficient degradation of micropollutants [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 384.

- [123] Tang S, Li N, Yuan D, et al. Comparative study of persulfate oxidants promoted photocatalytic fuel cell performance: Simultaneous dye removal and electricity generation [J]. *Chemosphere*, 2019, 234: 658-667.
- [124] Meng S, Zhang J, Chen S, et al. Perspective on construction of heterojunction photocatalysts and the complete utilization of photogenerated charge carriers [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 476: 982-992.
- [125] Takanabe K. Photocatalytic Water Splitting: Quantitative Approaches toward Photocatalyst by Design [J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(11): 8006-8022.
- [126] Liu N, Häublein V, Zhou X, et al. “Black” TiO₂ Nanotubes Formed by High-Energy Proton Implantation Show Noble-Metal-co-Catalyst Free Photocatalytic H₂-Evolution [J]. *Nano Letters*, 2015, 15(10): 6815-6820.
- [127] Liu Q, He J, Yao T, et al. Aligned Fe₂TiO₅-containing nanotube arrays with low onset potential for visible-light water oxidation [J]. *Nature Communications*, 2014, 5(1): 5122.
- [128] Schipper D E, Zhao Z, Leitner A P, et al. A TiO₂/FeMnP Core/Shell Nanorod Array Photoanode for Efficient Photoelectrochemical Oxygen Evolution [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(4): 4051-4059.
- [129] Zou X, Goswami A, Asefa T. Efficient Noble Metal-Free (Electro)Catalysis of Water and Alcohol Oxidations by Zinc-Cobalt Layered Double Hydroxide [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(46): 17242-17245.
- [130] Yu C, Han X, Liu Z, et al. An effective graphene confined strategy to construct active edge sites-enriched nanosheets with enhanced oxygen evolution [J]. *Carbon*, 2018, 126: 437-442.
- [131] Yu C, Liu Z, Han X, et al. NiCo-layered double hydroxides vertically assembled on carbon fiber papers as binder-free high-active electrocatalysts for water oxidation [J]. *Carbon*, 2016, 110: 1-7.
- [132] Nørskov J K, Bligaard T, Rossmeisl J, et al. Towards the computational design of solid catalysts [J]. *Nature Chemistry*, 2009, 1(1): 37-46.

- [133] Xue Z, Li X, Liu Q, et al. Interfacial Electronic Structure Modulation of NiTe Nanoarrays with NiS Nanodots Facilitates Electrocatalytic Oxygen Evolution [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(21): 1900430.
- [134] Xiong Y, Xu L, Jin C, et al. Interface-engineered atomically thin Ni₃S₂/MnO₂ heterogeneous nanoarrays for efficient overall water splitting in alkaline media [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 254: 329-338.
- [135] Wang Y, Kong B, Zhao D, et al. Strategies for developing transition metal phosphides as heterogeneous electrocatalysts for water splitting [J]. *Nano Today*, 2017, 15: 26-55.
- [136] Deng G, Zhao J, Hu H-S, et al. FeOOH-CoS composite catalyst with high catalytic performances for oxygen evolution reaction at high current density [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(75): 37333-37339.
- [137] Li Y, Zhang X, Wu Z, et al. Coupling porous Ni doped LaFeO₃ nanoparticles with amorphous FeOOH nanosheets yields an interfacial electrocatalyst for electrocatalytic oxygen evolution [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(41): 23545-23554.
- [138] Niu S, Sun Y, Sun G, et al. Stepwise Electrochemical Construction of FeOOH/Ni(OH)₂ on Ni Foam for Enhanced Electrocatalytic Oxygen Evolution [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, 2(5): 3927-3935.
- [139] Grosvenor A P, Kobe B A, Biesinger M C, et al. Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds [J]. *Surface and Interface Analysis*, 2004, 36(12): 1564-1574.
- [140] Hao C, Zhang R, Wang W, et al. Efficient charge transfer and separation of TiO₂@NiCo-LDH core-shell nanowire arrays for enhanced photoelectrochemical water-splitting [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2019, 23(8): 2343-2353.
- [141] Luo H, Liang J, Zhou J, et al. Synergistic coupling of FeOOH with Mo-incorporated NiCo LDH towards enhancing the oxygen evolution reaction [J]. *New Journal of Chemistry*, 2022, 46(17): 7999-8009.

- [142] Liu C, Zhang Y, Yin G, et al. Fabricating BiVO₄/FeOOH/ZnFe-LDH hierarchical core-shell nanorod arrays for visible-light-driven photoelectrochemical water oxidation [J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2022, 9(24): 6431-6440.
- [143] Qin J, Ye S, Yan K, et al. Visible light-driven photoelectrocatalysis for simultaneous removal of oxytetracycline and Cu (II) based on plasmonic Bi/Bi₂O₃/TiO₂ nanotubes [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 607: 1936-1943.
- [144] Olowoyo J O, Kriek R J. Mono- and bimetallic oxides as photo-electrocatalysts for the oxygen evolution reaction-A review [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2022, 169: 110868.
- [145] Fayaz M, Lai W, Li J, et al. Prussian blue analogues and their derived materials for electrochemical energy storage: Promises and Challenges [J]. *Materials Research Bulletin*, 2024, 170: 112593.
- [146] Zhu Q, Sun Y, Xu S, et al. Rational design of 3D/2D In₂O₃ nanocube/ZnIn₂S₄ nanosheet heterojunction photocatalyst with large-area “high-speed channels” for photocatalytic oxidation of 2,4-dichlorophenol under visible light [J]. *Journal of Hazardous materials*, 2020, 382: 121098.
- [147] Zhang X, Zhang S, Cui X, et al. Recent Advances in TiO₂-based Photoanodes for Photoelectrochemical Water Splitting [J]. *Chem Asian J*, 2022, 17(20): e202200668.
- [148] Ulusoy Ghobadi T G, Ozbay E, Karadas F. How to Build Prussian Blue Based Water Oxidation Catalytic Assemblies: Common Trends and Strategies [J]. *Chemistry*, 2021, 27(11): 3638-3649.
- [149] Du X, Hou Y. Hotspots analysis and perspectives of Prussian blue analogues (PBAs) in environment and energy in recent 20 years by CiteSpace [J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2023, 30(5): 11141-11174.
- [150] Han J, Liu Y, Peng D, et al. Biomedical Application of Porphyrin-Based Amphiphiles and Their Self-Assembled Nanomaterials [J]. *Bioconjug Chem*, 2023, 34(12): 2155-2180.

- [151] Meng X, Xu S, Zhang C, et al. Prussian Blue Type Cocatalysts for Enhancing the Photocatalytic Water Oxidation Performance of BiVO_4 [J]. Chemistry-a European Journal, 2022, 28(51): e202201407.
- [152] Tang Y, Li X, Zhang H, et al. Cobalt-based ZIF coordinated hybrids with defective TiO_{2-x} for boosting visible light-driven photo-Fenton-like degradation of bisphenol A [J]. Chemosphere, 2020, 259: 127431.
- [153] Calatayud D G, Flores R M, Castellanos-Aliaga A, et al. Tailoring the visible light photoactivity of un-doped defective TiO_2 anatase nanoparticles through a simple two-step solvothermal process [J]. Nanotechnology, 2020, 31(4): 045603.
- [154] Li Z, Wang S, Wu J, et al. Recent progress in defective TiO_2 photocatalysts for energy and environmental applications [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2022, 156: 111980.
- [155] Han A, Li M, Zhang S, et al. Ti^{3+} Defective $\text{SnS}_2/\text{TiO}_2$ Heterojunction Photocatalyst for Visible-Light Driven Reduction of CO_2 to CO with High Selectivity [J]. Catalysts, 2019, 9(11): 927.
- [156] Gong H, Wang T, Xue H R, et al. Photo-enhanced lithium oxygen batteries with defective titanium oxide as both photo-anode and air electrode [J]. Energy Storage Materials, 2018, 13: 49-56.
- [157] Jiao H, Sun G, Wang Y, et al. Defective TiO_2 hollow nanospheres as photo-electrocatalysts for photo-assisted LiO_2 batteries [J]. Chinese Chemical Letters, 2022, 33(8): 4008-4012.
- [158] Zhang K, Wang L, Kim J K, et al. An order/disorder/water junction system for highly efficient co-catalyst-free photocatalytic hydrogen generation [J]. Energy & Environmental Science, 2016, 9(2): 499-503.
- [159] Liu B, Cheng K, Nie S, et al. Ice-Water Quenching Induced Ti^{3+} Self-doped TiO_2 with Surface Lattice Distortion and the Increased Photocatalytic Activity [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121(36): 19836-19848.
- [160] Esmat M, El-Hosainy H, Tahawy R, et al. Nitrogen doping-mediated oxygen vacancies enhancing co-catalyst-free solar photocatalytic H_2 production activity

- in anatase TiO₂ nanosheet assembly [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 285: 119755.
- [161] Tian Z, Da Y, Wang M, et al. Selective photoelectrochemical oxidation of glucose to glucaric acid by single atom Pt decorated defective TiO₂ [J]. Nature Communications, 2023, 14(1): 142.
- [162] Wang Y, Gong Z, Zeng Y, et al. High-Properties electrochromic device based on TiO₂@Graphene/Prussian blue Core-Shell nanostructures [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 431(2): 134066.
- [163] Tian Z, Cui H, Zhu G, et al. Hydrogen plasma reduced black TiO₂-B nanowires for enhanced photoelectrochemical water-splitting [J]. Journal of Power Sources, 2016, 325: 697-705.

攻读硕士学位期间的科研成果

硕士期间发表的论文

- [1] **Lai L**, Bao D, Hu J, et al. Design of $\text{TiO}_2@\text{Carbon}@\text{Prussian Blue}$ Core-shell Nanorod Arrays for Enhanced Photoelectrochemical Performance[J]. ACS Applied Energy Materials, 2024, 7 (3) : 1270-1276.
- [2] Liu Q; **Lai L**; Li Z, et al. Controllable Synthesis of MIL-101(Cr) $@\text{TiO}_2$ Core-Shell Nanocomposites for Enhanced Photocatalytic Activity[J]. ACS Applied Nano Materials, 2023, 6 (13) : 11764-11771.
- [3] **Lai L**, Wu H, Mao G, et al. Microstructure and Corrosion Resistance of Two-Dimensional $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ Hydrophobic Coating on AZ31B Magnesium Alloy[J]. Coatings, 2022, 12 (10) : 1488.
- [4] Wu H, **Lai L**, Li Z, et al. In situ preparation of MOF-derived Fe_2O_3 nanorods for visible-light-driven oxygen evolution[J]. Catalysis Science & Technology, 2023, 13 (23) : 6635-6639.
- [5] Wang R, **Lai L**, Wang L, et al. TiO_2 Nanorod Arrays Modified by NiFe Layered Double Hydroxide Nanosheets for Boosting Photoelectrochemical Water Splitting [J]. ACS Applied Energy Materials (**submit**)
- [6] 胡继月、**来龙杰**、汪瑞、王立鹏、刘琪. TA1 钛合金阳极氧化膜复合 FeOOH 后的光电及半导体特性研究 [J]. 材料保护, 2024, 57 (01): 65-72.

发明专利

- [1] 刘琪、郑梦姣、**来龙杰**、胡继月、冒国兵.一种硫化镉锌复合普鲁士蓝薄膜的制备方法: CN115261827A. (**授权**)
- [2] 刘琪、**来龙杰**、胡继月、李俊松、冒国兵.一种镁合金表面 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 二维薄膜的制备方法: CN114959837A. (**实审**)
- [3] 刘琪、**来龙杰**、胡继月、冒国兵.一种缺陷态二氧化钛复合普鲁士蓝核壳纳米棒薄膜的制备方法: CN116926609A. (**实审**)

致谢

终于到了提笔写下致谢的时刻，这个瞬间我已经在心中演练了数遍，但是真正到了这一刻还是不知道从何下笔，因为值得记下的美好太多，需要感谢的人也数不清。遥望七年前为了考取理想的学校而奋笔疾书，转眼间却已为硕士论文而伏案写作。的确美好的东西总是稍瞬即逝的，比如烟花、青春。纵有万般不舍，但必将抖抖灰尘迈向全新的征程。

有师如此，庆幸之至。感谢吾师刘琪教授，亦师亦友亦亲人。老师在我攀登学术的高峰上不断鼓励我前行，是我科研道路上的指路明灯。其次感谢周聪、陶锋、冒国兵、江双双、闫文其、翟子豪、陈洁仪、李泳、何朋、刘方瑜、周勇、郑平老师的悉心教诲，在我科研道路上指点迷津。

岁月清浅，幸之相遇。感谢刘子义、冯海鹏、郑梦姣、鲍钉杰、武恒、李春晓、李俊松、何京生、周贝贝师兄师姐对我实验的指导；感谢胡继月、刘浩等同学在我实验与测试上提供技术支持；感谢王立鹏、汪瑞、黄硕、冷杨、黄健勇、唐家丽等师弟师妹们在我实验时提供帮助。枯燥的科研生活中因你们而熠熠生辉。

椿庭萱室，生我劬劳。感谢我的父母不断支持着我，尊重我的每一个决定，让我在学习科研上没有后顾之忧。我总觉得如此与时俱进的您岁月一定追不上，然而岁月不饶人，青丝变白发就是最好的证据。所幸顺利完成学业，以后也会努力成为你们的依靠。

谨以此篇献给我热烈的 24 岁。

来龙杰

二零二四年六月