

用于析氢反应的 TiO₂ 基光催化剂的研究进展

丁志颖¹, 田林², 杨青宏^{1,3}, 陆平⁴, 李冬勤⁴, 李亮⁴, 杨妮³,
谢刚³, 侯彦青¹

(1. 昆明理工大学复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 云南昆明 650093;
2. 云南师范大学能源与环境科学学院, 云南昆明 650500; 3. 昆明冶金研究院, 云南昆明 650031;
4. 钒钛资源综合利用国家重点实验室, 攀钢集团研究院有限公司, 四川攀枝花 617000)

[摘要] TiO₂作为一种应用于光催化领域的前沿材料,受到了广泛的关注。TiO₂作为光催化剂的性能取决于各种参数,包括形貌、表面积和结晶度。虽然 TiO₂在各种催化体系中均表现出良好的催化活性,但由于其低导电性和较宽带隙, TiO₂作为光催化剂的性能普遍受到限制。众多研究致力于克服这些问题,使得光催化性能得到了显著改善。本文综述了近年来 TiO₂光催化析氢反应的研究进展,重点讨论了关于催化剂组分的改变、掺杂以及光敏化对 TiO₂光催化活性的调整与改良,对每种改性方法的优点和局限性进行了评述,最后指出了 TiO₂作为光催化剂在未来发展中面临的主要问题和发展前景。

[关键词] TiO₂; 光催化剂; 光催化活性; 析氢; 复合材料; 掺杂; 光敏化

[中图分类号] O64; TF823 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2023)05-0153-07

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2023.05.018

0 引言

氢气(H₂)由于其独特的优势,如环境友好、高热值和燃料效率以及易于储存和运输等,氢能被认为是最具有潜力的清洁能源之一^[1-4]。光催化水分解是缓解日益严重的能源短缺和解决环境污染的最有吸引力的方法之一^[5-6],而采用光催化制氢需要选取适当的催化剂,绝大多数的光催化剂为 N 型半导体,如 TiO₂、ZnO、BiVO₄、CdS 等^[7]。相较于其他光催化剂而言, TiO₂因具有化学惰性、高活性、长期热力学稳定性、低成本以及在光催化试验中优异耐化学性和光化学腐蚀能力而成为应用最广泛的光催

化剂之一^[8-10]。

受光照后, TiO₂光催化剂会在导带上生成光生电子,价带上生成空穴。在导带上的光生电子可以参与光解制氢,或与溶液中的溶解氧结合,参与降解污染物,在价带上的空穴主要氧化分解污染物,或分解水制氧^[11-12]。但是,由于其禁带宽度较大(3.2 eV), TiO₂的活性在紫外区受到限制^[13-14]。同时,二氧化钛还具有高电荷复合率,阻碍了光催化活性^[15-16]。为了更好地利用太阳光,必须开发具有合适带隙的稳定光催化系统来吸收大部分太阳光谱,需要开发高效的二氧化钛基可见光活性光催化剂。因此要提高二氧化钛催化剂的活性,主要是通过抑制电子-空穴的复合以及延伸二氧化钛的激发波长范围,前者主要是通过合成复合材料、元素掺杂等方法实现,后者是通过对二氧化钛进行光敏化实现^[17-19]。

本文重点介绍了利用二氧化钛作为光催化剂分解水的最新发现,主要讨论了合成复合材料、掺杂和光敏化等关键特性的调控策略,并对二氧化钛成核机理对光催化的影响进行研究。最后,提出了改善 TiO₂光催化剂性能的现有途径和可能性。

[收稿日期] 2023-04-26

[第一作者] 丁志颖(1998—),男,江苏泰州人,在读硕士,从事计算冶金研究。

[通信作者] 侯彦青(1982—),男,安徽阜阳人,博士,教授,博导,主要研究方向为计算冶金。

[基金项目] 国家自然科学基金资助项目(22168019;52074141)。

[引用格式] 丁志颖,田林,杨青宏,等.用于析氢反应的 TiO₂基光催化剂的研究进展[J].中国有色冶金,2023,52(5):153-159.

1 TiO₂光催化剂的作用机理

TiO₂作为N型半导体,具有很宽的禁带宽度,约为3.2 eV(导带值约为0.3 eV,价带值约为2.9 eV)。TiO₂光催化剂的导带电势要小于H⁺/H₂的还原电位(0 eV),价带电势大于O₂/H₂O的还原电位(1.23 eV)。在太阳光照环境下,其作用机理是当入射光的能量不小于TiO₂光催化剂的禁带宽度时,TiO₂会吸收能量激发出光生电子与空穴对,光生电子被激发发射到导带,在价带留下1个带正电的空穴。TiO₂光催化剂内的电子-空穴对会在很短的时间内复合,而没有复合的电子-空穴对则参与水的分解。

纯TiO₂光催化剂的析氢效率并不高,这是由于TiO₂的禁带宽度较大,能吸收的光能有限,只可以吸收光照4%的紫外能量。同时,纯TiO₂光催化剂的光生电子-空穴对容易复合,导致催化效率下降。此外,光解水过程存在氢与氧的逆反应,进一步限制了纯TiO₂光催化剂的析氢效率,从太阳能到氢能的转化效率仅为1%。为了克服这个缺点,通常对TiO₂光催化剂进行改性,从而提高TiO₂光催化剂在析氢反应过程中的催化活性。改性主要从抑制电子-空穴对的复合、增加激发的电子-空穴对数、改变禁带宽度等方面进行。

2 TiO₂催化剂的改性及在析氢反应中的应用

2.1 二氧化钛基复合材料光催化剂

目前有研究表明,单独将TiO₂作为光催化剂时,其析氢性能可能会受到电子-空穴对等局限性的影响从而使得其性能有待提高。而随着大量二氧化钛复合材料的出现,表明利用某些材料与TiO₂组成复合材料会在一定程度上抑制电子-空穴对的复合,从而增强其光催化性能,因此大量研究人员对二氧化钛复合材料进行探索研究。目前较多用于制备复合催化剂的材料有石墨烯、金属氧化物和金属氮化物等。近几年,石墨烯/二氧化钛复合材料是研究的热点,其在各领域的光催化效果的研究均有了显著成果。

2.1.1 石墨烯/二氧化钛复合材料

石墨烯是一种二维碳材料,由于其具有优异的电子特性而受到广泛关注^[20]。同时,石墨烯的表面

性质决定了其可以通过化学改性与羧基、羟基、环氧或其他有机基团等官能团进行调节,从而促进其在复合材料中的应用。目前大量研究人员将石墨烯与二氧化钛合成新型复合材料并研究其光催化析氢性能。Zhang等^[21]利用水热法合成二氧化钛/石墨烯片(TiO₂/GS)纳米复合材料,利用该材料在紫外-可见光照射下水分解产生的氢来评估其光催化活性,试验研究表明:TiO₂/GS复合材料光催化活性的提高主要是由于GS具有优异的电子传导性,可以抑制光生电子-空穴对的复合。该制造工艺的特点是氧化石墨烯的还原和二氧化钛的形成能够使生成的二氧化钛纳米粒子在GS表面上良好分散。Khalid等^[22]合成了Eu-TiO₂/石墨烯复合材料,并在可见光照射条件下研究了该复合材料上析氢的光催化活性,试验结果表明:光催化剂用于制氢的光催化性能随着Eu的掺杂浓度增加而增加。这些研究结果表明,石墨烯/二氧化钛复合材料具有高效光催化析氢性能,主要是由于石墨烯的电子传导性会抑制电子-空穴对的复合,在制备复合材料的过程中会使得二氧化钛纳米粒子在石墨烯表面上具有良好的分散效果。石墨烯/二氧化钛复合材料具有易于操作、能耗低、无二次污染等优点。但由于该材料多为粉末状,在液相中使用有着很大的局限性,将该材料吸附并负载在多孔材料上,能有效解决该缺点。

2.1.2 金属氧化物/二氧化钛复合材料

金属氧化物也属于重要的催化剂之一,目前有较多的研究表明,金属氧化物与二氧化钛形成的复合催化剂在光催化方面具有广泛的应用。Xu等^[23]使用Bi₂O₃作为制氢助催化剂制备了Bi₂O₃-TiO₂复合光催化剂,并用于高效的光催化制氢,同时研究了Bi₂O₃用量对TiO₂析氢活性的影响。试验结果表明,Bi₂O₃-QDs-TiO₂的产H₂活性超过纯TiO₂的73倍,主要原因是金属Bi有助于TiO₂光生载流子的转移和分离。Yu等^[24]采用微波辅助溶剂热法来制备CuO装饰的TiO₂棒,用于高效光催化析氢。试验表明,提高的光催化性能归因于高表面积、特定能带结构和增强的CuO和多孔TiO₂棒界面处光捕获的协同效应。

同时,研究结果表明,一般金属氧化物/二氧化钛复合材料的催化性能与尺寸有关,与同类材料对比,尺寸较小的颗粒材料与TiO₂结合更为紧密,具有更大的表面积,因此尺寸较小的颗粒比尺寸大的

颗粒具有更高活性。

2.1.3 金属氮化物/二氧化钛复合材料

金属氮化物因其物理和光学特性在能源应用中具有潜力。Montoya^[25]研究了氮化钛(TiN)和二氧化钛(TiO₂)纳米颗粒复合材料在甲醇重整反应中的光催化析氢(H₂)活性。Liu等^[26]通过原位氮化制备氮化钛(TiN)装饰的N掺杂二氧化钛(N-TiO₂)复合材料(TiN/N-TiO₂),活性分别为单独TiO₂和TiN的2.6倍和32.0倍,通过与单独材料对比可知,复合材料具有高效的光催化析氢性能。Zhang等^[27]在不同的温度条件下制备了一系列氧化钛装饰的氮掺杂的TiO₂纳米结构光催化剂,并在紫外-可见光照射下评估所制备样品的析氢光催化活性。结果表明,在紫外-可见光照射下,所制备的氮掺杂二氧化钛的复合材料具有比商业二氧化钛P25更高的光催化活性。

上述研究结果表明,利用各种材料与二氧化钛合成复合光催化材料,复合材料与修饰前的材料相比具有更高效的光催化析氢性能。而目前国内对于各种二氧化钛复合材料的回收性研究以及对于金属氮化物/二氧化钛复合材料的研究较少,若能加强这方面的研究,可以使得此类复合材料在光催化和其他领域得到更多的应用。

2.2 掺杂型纳米二氧化钛光催化剂

用外来元素掺杂TiO₂可以降低带隙,从而提高TiO₂的太阳光利用率^[28-29];还可通过引入其他元素抑制电子-空穴对的复合^[30]。元素的掺杂分为单元素掺杂和双元素掺杂,单元素掺杂又可以分为金属掺杂和非金属元素掺杂,双元素掺杂有双金属元素掺杂、双非金属元素掺杂以及金属元素和非金属元素的混合掺杂^[31]。

2.2.1 单元素掺杂

单元素掺杂是利用单个元素对二氧化钛进行掺杂以提高其光催化性能。Valero等^[32]用铜对TiO₂进行掺杂并进行光催化析氢反应研究,从催化剂的结构表征得出,高度分散和可还原的Cu²⁺物种的出现与H₂生产反应的光催化活性直接相关。Jing等^[33]将Ni掺杂到介孔TiO₂中制备了新型的光催化剂。在紫外-可见光照射下在甲醇水溶液中光催化析氢的结果表明,Ni掺杂大幅提高了介孔光催化剂的活性制氢活性。

Jia等^[34]研究发现对二氧化钛进行有效原位碳

掺杂可以大幅提高光生载流子的寿命,拓宽光催化反应的光吸收范围;高含量碳掺杂诱导了价带尾态,促进了光生载流子的有效分离并减小了带隙,从而大幅提高了光催化反应的利用率。Wu等^[35]研究了N掺杂TiO₂纳米纤维的合成并在UV-A和UV-B照射下从乙醇-水混合物中产生氢气的高光催化效率。研究表明,N掺杂样品的性能明显优于未掺杂样品,在UV-B和UV-A照明下都表现出显著的效率提升。

以上研究结果表明,通过单元素掺杂可缩小二氧化钛带隙的局限性,因此可增强其光催化性能,从而增强其析氢效率。而单元素掺杂同样存在一定的缺点,主要在于光生载流子易于在掺杂位点复合^[31,36]。而非金属元素掺杂纳米二氧化钛可以降低禁带宽度,并且可以抑制电子-空穴对的复合,提高光催化能力。

2.2.2 双元素掺杂

与单掺杂TiO₂相比,共掺杂TiO₂比表面积大、粒径小、热性能稳定、对可见光的吸收好。Sun等^[30]利用醇热法制备铁镍共掺杂二氧化钛纳米粒子并研究其在可见光下水分解析氢的应用。结果表明,Fe和Ni共掺杂降低了光生电子-空穴对的复合率,提高了光催化水分解的量子效率。Yuan等^[37]利用溶胶-凝胶法制备了Zn(II)和Fe(III)共掺杂的纳米二氧化钛光催化剂,在共掺杂的TiO₂纳米粉末中发现了活性协同增强,这可能归因于共掺杂剂和二氧化钛能带之间的耦合函数。

Zhang等^[38]制备了碳氮共掺杂二氧化钛(TiO₂)纳米粒子,通过试验可知:以TiCN为原料在550℃煅烧的CN-TiO₂光催化活性最高,析氢速率达到41.1 μmol·h⁻¹,这可能是由掺杂的C和N元素之间的协同效应引起的。Huang等^[39]采用溶胶-凝胶-溶剂热法成功制备了锐钛矿型N-F共掺杂TiO₂粉末,研究表明该催化剂具有较高光催化活性,这可能是由于禁带中产生了N2P附加带以及氮和氟掺杂的协同作用。

Vinothkumar等^[40]通过共沉淀制备铈和非金属(B/C/N/S)共掺杂二氧化钛光催化剂。紫外-可见光谱表明,将铈和非金属掺入TiO₂会导致窄带隙并改善可见光的吸收,光致发光。研究表明,铈和非金属的添加有效地抑制了光生电子-空穴对的辐射复合率,并有助于提高活性。蒋晓欢等^[41]制备了Sn²⁺

和 N 共掺杂的 TiO_2 光催化剂,并研究其析氢性能。结果表明,在可见光下, Sn^{2+} 和 N 共掺杂的 TiO_2 催化剂产氢活性达到最大值 $0.37 \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$,高于 N 掺杂 TiO_2 和 Sn^{2+} 单独掺杂 TiO_2 的产氢性能,这主要是由于 Sn^{2+} 和 N 共掺杂的 TiO_2 具有更宽的可见光区域响应能力。

上述 2 种元素共掺杂二氧化钛的研究结果表明,在共掺杂中,2 种元素之间会产生协同作用,能有效降低光生电子-空穴对的复合率,从而使得新制备的共掺杂 TiO_2 光催化剂具有更高活性,产氢性能比单元素掺杂的催化剂更高。而采用共掺杂改性二氧化钛时,同样存在掺杂机理不明确和不同比例的 2 种元素对掺杂效果影响不明等需要解决的问题。

2.3 光敏化二氧化钛

上述研究主要是通过降低光生电子-空穴对的复合率达到提高二氧化钛光催化剂活性,而 TiO_2 的原始带隙较大,能吸收的光能有限,因此可选择对其进行光敏化以提高二氧化钛吸收可见光性能。光敏化主要是通过加入适当的光活性敏化剂,使其吸附在 TiO_2 表面^[42-43],由于敏化剂在可见光的照射下具有较大的激发因子,能将吸收的光子激发产生自由电子,随后激发态的光活性分子将自由电子注入到 TiO_2 的导带上,从而使得 TiO_2 的激发波长范围得到增加,扩大了二氧化钛对可见光的利用^[44-46]。目前,大量研究人员对二氧化钛光敏化进行了探索研究。Nada 等^[47]研究了敏化的 $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2\text{-MV}^{2+}$ 系统在几种光敏剂存在下使用紫外线和太阳能辐射光催化制氢。研究发现,在使用太阳能辐射的情况下,敏化改性二氧化钛比未改性二氧化钛产氢量更高。

光敏化二氧化钛的晶型通常为锐钛矿型晶体,随着其粒径的减小,该类晶体在光催化方面的活性增加。在 TiO_2 成核过程中,晶核长大必然伴随着 TiO_2 晶核分子的团簇,通过团簇不断使晶核长大,从而得到目标晶体颗粒大小。可以通过微观机理研究分子之间的团簇,控制生成的颗粒大小以及产品的形貌^[48-49]。伍林等^[50]采用 DFT-B3LYP 进行计算以及电子云密度分布计算,研究了 $(\text{TiO}_2)_n$ 的团簇并得到稳定结构。当 $n=1$ 时,团簇具有对称性; $n=2$ 时,团簇结构为 C_{2h} 点群; $n=3$ 时,团簇结构为 C_s 对称性。通过计算电子云密度分布发现,当 $n=1 \sim 6$ 时,团簇结构具有高度的对称性,电子难以发生跃

迁; $n=7$ 时,系统中存在较大电荷差异性,HOMO 电子云分布集中在左侧氧原子上,右侧氧原子较少,LOMO 电子云主要集中在 Ti 上,氧原子上较少。采用不同的 3 种泛函对团簇的波长、振子强度以及能量进行计算,通过采用不同的 n 值调节晶体的颗粒大小以及产品形貌。

3 结论与展望

3.1 结论

本文主要讨论了 TiO_2 基催化剂在光催化分解水中的应用。二氧化钛作为光催化剂具有化学性稳定、成本低和环境友好等优势,而单纯的二氧化钛在实际应用中存在带隙大、氢过电位高和激子的再混合等缺点。为了改进这些缺点,目前已经通过不同的改进方法来提高 TiO_2 的光催化活性,主要包括利用不同物质与 TiO_2 制备复合材料、元素掺杂和光敏化等。上述的策略主要是通过改变其宽带隙和延伸其可见光作用范围以改进二氧化钛的光催化活性,而 TiO_2 的内部组成和结构对催化性能同样存在影响。

3.2 展望

目前 TiO_2 光催化剂被认为是具有巨大前景的制氢材料。二氧化钛作为光催化剂的主要问题是带隙宽,这会导致光致激子的快速猝灭,会使得 TiO_2 的光催化活性降低。近年来报道的 TiO_2 光催化剂具有高活性,但目前研究并未对该材料的回收再利用进行探索研究,若 TiO_2 光催化剂具有良好的可回收性,可大幅降低其在实际应用中的生产成本。同时, TiO_2 光催化剂改性材料多为二元材料改性,三元及三元以上的改性方法很少,且无抑制氢与氧之间逆反应的具体改性方法,后续可针对这些方面进行研究。

[参考文献]

- [1] Junfeng Xie, Hao Zhang, Shuang Li, et al. Defect-rich MoS_2 ultrathin nanosheets with additional active edge sites for enhanced electrocatalytic hydrogen evolution [J]. *Advanced materials*, 2013, 25(40): 5807-5813.
- [2] Daming Zhao, Yiqing Wang, ChungLi Dong, et al. Boron-doped nitrogen-deficient carbon nitride-based Z-scheme heterostructures for photocatalytic overall water splitting [J]. *Nature Energy*, 2021, 6(4): 388-397.
- [3] Li Chunmei, Xu You, Tu Wenguang, et al. Metal-free photocatalysts for various applications in energy conversion and

- environmental purification[J]. *Green Chemistry*, 2017, 19(4): 882–899.
- [4] 魏征. 氢能源替代石油能源产业的可能性[J]. *中国石油和化工标准与质量*, 2022, 42(4): 125–127.
WEI Zheng. Discussion on the possibility of hydrogen energy replacing petroleum energy industry [J]. *China Petroleum and Chemical Standard and Quality*, 2022, 42(4): 125–127.
- [5] Lin Zhexing, Zhao Yan, Luo Jinhua, et al. Apparent potential difference boosting directional electron transfer for full solar spectrum-irradiated catalytic H₂ evolution [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(9): 1908797.
- [6] Zijian Zhang, Xianjie Chen, Hanjie Zhang, et al. A highly crystalline perylene imide polymer with the robust built-in electric field for efficient photocatalytic water oxidation [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(32): 1907746.
- [7] Osterloh F E. Inorganic materials as catalysts for photochemical splitting of water [J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(1): 35–54.
- [8] Yu Xinyao, Wu Haobin, Yu Le, et al. Rutile TiO₂ submicroboxes with superior lithium storage properties[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(13): 4001–4004.
- [9] Guan B Y, Yu L, Li J, et al. A universal cooperative assembly-directed method for coating of mesoporous TiO₂ nanoshells with enhanced lithium storage properties[J]. *Science advances*, 2016, 2(3): e1501554.
- [10] Wenguang Tu, Yong Zhou, Qi Liu, et al. Robust hollow spheres consisting of alternating titania nanosheets and graphene nanosheets with high photocatalytic activity for CO₂ conversion into renewable fuels[J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(6): 1215–1221.
- [11] Xin Yu, Xiaoli Fan, Li An, et al. Mesocrystalline Ti³⁺-TiO₂ hybridized g-C₃N₄ for efficient visible-light photocatalysis. *Carbon*, 2018, 128: 21–30.
- [12] Safajou H, Khojasteh H, Salavati-Niasari M, et al. Enhanced photocatalytic degradation of dyes over graphene/Pd/TiO₂ nanocomposites: TiO₂ nanowires versus TiO₂ nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 498: 423–432.
- [13] Shengjun Liu, Qichao Zou, Yan Ma, et al. Metal-organic frameworks derived TiO₂/carbon nitride heterojunction photocatalyst with efficient catalytic performance under visible light[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2022, 536: 120918.
- [14] Chen Xiaobo, Liu Lei, Yu Peter Y, et al. Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals [J]. *Science*, 2011, 331(6018): 746–750.
- [15] Yi Ma, Xiuli Wang, Yushuai Jia, et al. Titanium dioxide-based nanomaterials for photocatalytic fuel generations [J]. *Chemical reviews*, 2014, 114(19): 9987–10043.
- [16] Ma L, Mei L, Gao Y, et al. Efficient photocatalytic hydrogen evolution through reverse hydrogen spillover on photoactivated copper-doped mesoporous titania spheres [J]. *Applied Materials Today*, 2022, 27: 101417.
- [17] Bakar S A, Ribeiro C. Rapid and morphology controlled synthesis of anionic S-doped TiO₂ photocatalysts for the visible-light-driven photodegradation of organic pollutants [J]. *RSC advances*, 2016, 6(43): 36516–36527.
- [18] Majeed I, Nadeem M A, Badshah A, et al. Titania supported MOF-199 derived Cu-Cu₂O nanoparticles: highly efficient non-noble metal photocatalysts for hydrogen production from alcohol-water mixtures [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2017, 7(3): 677–686.
- [19] 赵而玲, 高立国, 马廷丽. 提高二氧化钛可见光吸收的研究进展[J]. *表面技术*, 2017, 46(4): 38–45.
ZHAO Erling, GAO Ligu, MA Tingli. Progress of TiO₂ photocatalysis enhanced under visible light irradiation [J]. *Surface Technology*, 2017, 46(4): 38–45.
- [20] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene [J]. *Nature*, 2005, 438(7065): 197–200.
- [21] Zhang Xiaoyan, Sun Yujun, Cui Xiaoli, et al. A green and facile synthesis of TiO₂/graphene nanocomposites and their photocatalytic activity for hydrogen evolution [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(1): 811–815.
- [22] Khalid N, Liaqat M, Tahir M B, et al. The role of graphene and europium on TiO₂ performance for photocatalytic hydrogen evolution [J]. *Ceramics International*, 2018, 44(1): 546–549.
- [23] Xu D, Hai Y, Zhang X, et al. Bi₂O₃ cocatalyst improving photocatalytic hydrogen evolution performance of TiO₂ [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 400: 530–536.
- [24] Yu Y H, Chen Y P, Cheng Z. Microwave-assisted synthesis of rod-like CuO/TiO₂ for high-efficiency photocatalytic hydrogen evolution [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(46): 15994–16000.
- [25] Montoya A T, Gillan E G. Enhanced photocatalytic hydrogen evolution from transition-metal surface-modified TiO₂ [J]. *ACS omega*, 2018, 3(3): 2947–2955.
- [26] Liu D, Yan Z, Zeng P, et al. In situ grown TiN/N-TiO₂ composite for enhanced photocatalytic H₂ evolution activity [J]. *Frontiers in Energy*, 2021, 15(3): 721–731.
- [27] Zhang X Y, Song P, Cui X L. Nitrogen-doped TiO₂ photocatalysts synthesized from titanium nitride: characterizations and photocatalytic hydrogen evolution performance [J]. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 2013, 16(1): 131–136.
- [28] Khaki M R D, Shafeeyan M S, Raman A a A, et al. Application of doped photocatalysts for organic pollutant degradation-A review [J]. *Journal of environmental management*, 2017, 198: 78–94.
- [29] Ohno T, Akiyoshi M, Umebayashi T, et al. Preparation of S-doped TiO₂ photocatalysts and their photocatalytic activities under

- visible light[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2004, 265(1): 115 – 121.
- [30] Sun T, Fan J, Liu E, et al. Fe and Ni co-doped TiO₂ nanoparticles prepared by alcohol-thermal method: Application in hydrogen evolution by water splitting under visible light irradiation [J]. *Powder technology*, 2012, 228: 210 – 218.
- [31] 季娟, 杜含笑, 秦辰伟, 等. TiO₂光催化剂掺杂改性研究进展[J]. *化工新型材料*, 2021, 49(S1): 83 – 87.
- Ji Juan, DU Hanxiao, QIN Chenwei, et al. Research progress on doping modification of TiO₂ photocatalyst [J]. *New Chemical Materials*, 2021, 49(S1): 83 – 87.
- [32] Valero J M, Obregón S, Colón G. Active site considerations on the photocatalytic H₂ evolution performance of Cu-doped TiO₂ obtained by different doping methods[J]. *ACS Catalysis*, 2014, 4(10): 3320 – 3329.
- [33] Jing D W, Zhang Y J, Guo L J. Study on the synthesis of Ni doped mesoporous TiO₂ and its photocatalytic activity for hydrogen evolution in aqueous methanol solution[J]. *Chemical Physics Letters*, 2005, 415(1): 74 – 78.
- [34] Jia G R, Wang Y, Cui X Q, et al. Highly carbon-doped TiO₂ derived from mxene boosting the photocatalytic hydrogen evolution [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(10): 13480 – 13486.
- [35] Wu M C, Hiltunen J, Sápi A, et al. Nitrogen-doped anatase nanofibers decorated with noble metal nanoparticles for photocatalytic production of hydrogen[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(6): 5025 – 5030.
- [36] Wang Jinshu, Wang Zhenzhen, Li Hongyi, et al. Visible light-driven nitrogen doped TiO₂ nanoarray films: Preparation and photocatalytic activity [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 494(1 – 2): 372 – 377.
- [37] Yuan Z H, Jia J H, Zhang L D. Influence of co-doping of Zn (II) + Fe (III) on the photocatalytic activity of TiO₂ for phenol degradation [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2002, 73(2): 323 – 326.
- [38] ZHANG Xiaoyan, CUI Xiaoli. Preparation and photocatalytic hydrogen evolution performance of C-N co-doped nano TiO₂ photocatalysts[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2009, 25(9): 1829 – 1834.
- [39] Huang D G, Liao S J, Liu J M, et al. Preparation of visible-light responsive N-F-codoped TiO₂ photocatalyst by a sol-gel-solvolothermal method [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2006, 184(3): 282 – 288.
- [40] Vinothkumar N, De M. Enhanced photocatalytic hydrogen production from water-methanol mixture using cerium and nonmetals(B/C/N/S) co-doped titanium dioxide[J]. *Materials for Renewable and Sustainable Energy*, 2014, 3(2): 1 – 10.
- [41] Jiang X H, Duan Y N, Tian Y, et al. Facile one-pot hydrothermal method to prepare Sn (II) and N co-doped TiO₂ photocatalyst for water splitting under visible light irradiation[J]. *Rare Metals*, 2022, 41(2): 406 – 414.
- [42] 李志. TiO₂可见光光催化研究[J]. *西藏科技*, 2021(7): 68 – 74.
- LI Zhi. Study on visible light photocatalysis of TiO₂ [J]. *Tibet Science and Technology*, 2021(7): 68 – 74.
- [43] 雷育斌, 刘鹏程, 朱雯雯, 等. 纳米二氧化钛可见光催化的研究进展[J]. *化工环保*, 2015, 35(3): 253 – 258.
- LEI Yubin, LIU Pengcheng, ZHU Wenwen, et al. Research progress of nano titanium dioxide visible photocatalysis [J]. *Chemical environmental protection*, 2015, 35(3): 253 – 258.
- [44] 张伟. TiO₂光敏化研究进展[J]. *广东化工*, 2009, 36(11): 94 – 97.
- ZHANG Wei. TiO₂ photosensitization research progress [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2009, 36(11): 94 – 97.
- [45] 盛国栋, 李家星, 王所伟, 等. 提高 TiO₂可见光催化性能的改性方法[J]. *化学进展*, 2009, 21(12): 2492 – 2504.
- SHENG Guodong, LI Jiexiang, WANG Suowei, et al. Modification to promote visible-light catalytic activity of TiO₂ [J]. *Progress in Chemistry*, 2009, 21(12): 2492 – 2504.
- [46] Jun J, Jin C, Kim H, et al. The structure and photoluminescence properties of TiO₂-coated ZnS nanowires[J]. *Applied Physics A*, 2009, 96(4): 813 – 818.
- [47] A. A. Nada, H. A. Hamed, M. H. Barakat, et al. Enhancement of photocatalytic hydrogen production rate using photosensitized TiO₂/RuO₂-MV²⁺ [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33(13): 3264 – 3269.
- [48] 姚光辉, 胡黎明. 化学气相沉积 TiO₂超细颗粒过程的动力学研究[J]. *过程工程学报*, 1993(2): 130 – 135
- YAO Guanghui, HU Liming. Kinetic study of the process of chemical vapor phase sedimentation of TiO₂ ultrafine particles [J]. *Chinese Journal of Process Engineering*, 1993(2): 130 – 135.
- [49] 刘松翠, 吕康乐, 邓克俭, 等. 三种不同晶型二氧化钛的制备及光催化性能研究[J]. *影像科学与光学*, 2008(2): 138 – 147.
- LIU Songcui, LYU Kangle, DENG Kejian, et al. Preparation and photocatalytic performance of three different crystal forms of titanium dioxide [J]. *Imaging Science and Optics*, 2008(2): 138 – 147.
- [50] 伍林, 张正富, 孙力军. 量子化学方法及其在化学计算中的应用[J]. *广西轻工业*, 2009, 25(4): 42 – 43, 45.
- WU Lin, ZHANG Zhengfu, SUN Lijun. Quantum chemistry methods and their applications in chemical computing [J]. *Guangxi light industry*, 2009, 25(4): 42 – 43, 45.

Research progress of TiO₂-based photocatalysts for hydrogen evolution reaction

DING Zhiying¹, TIAN Lin², YANG Qinghong^{1,3}, LU Ping⁴, LI Dongqin⁴, LI Liang⁴, YANG Ni³,
XIE Gang³, HOU Yanqing¹

(1. State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization,
Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. School of Energy and Environment Science, Yunnan Normal University, Kunming 650500, China;

3. Kunming Metallurgical Research Institute, Kunming 650031, China;

4. State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization,
Pangang Group Research Institute Co., Ltd., Panzhihua 617000, China)

Abstract: As a cutting-edge material for photocatalysis, TiO₂ has received extensive attention. The performance of TiO₂ as a photocatalyst depends on various parameters, including morphology, surface area, and crystallinity. Although TiO₂ exhibits good catalytic activity in various catalytic systems, its performance as a photocatalyst is generally limited due to its low electrical conductivity and wide band gap. Many different studies have been devoted to overcoming these problems, resulting in significant improvements in photocatalytic performance. In this paper, the research progress of TiO₂ photocatalytic hydrogen evolution reaction in recent years is reviewed, and the adjustment and improvement of the photocatalytic activity of TiO₂ by the change of catalyst components, doping and photosensitization are discussed. The advantages and limitations of each modification method are reviewed. Finally, the main obstacles and development prospects of TiO₂ as a photocatalyst in the future development are pointed out.

Key words: TiO₂; photocatalyst; photocatalytic activity; hydrogen evolution; composite; doping; photosensitization

有色金属行业高质量共建“一带一路”硕果累累

10年来,有色金属行业积极践行“一带一路”倡议,国际合作硕果累累。刚果(金)和赞比亚的铜钴资源项目、几内亚铝土矿项目、印尼镍资源项目、秘鲁铜资源项目、澳大利亚锂和铅锌资源项目等一批重大项目相继开工运营,既稳定了资源供给,又推动了所在国的经济社会发展。特别是契合新能源产业快速发展机遇,新能源矿产发展步入高速发展新赛道。截至目前,中资企业已在境外投资铜、镍、钴、锂等新能源矿产项目130余项,累计投资近千亿美元。

我国企业在海外投资建成投产的有色金属矿山、采选矿权益产能不断创新高;在“一带一路”沿线的各个国家和地区,由我国有色企业承建的电解铝、铜冶炼、铝加工、铜矿山等重要项目拔地而起;在各个国家和地区,中资企业建设生产项目、设立研发中心、收购先进企业、增强技术创新能力;融入当地社区,帮助完善职业教育体系,为当地创造社会效益……中国有色金属行业正一步一个脚印地在“一带一路”上实现高质量共建。

(资料来源:中国有色金属报)