

## 富含氧空位纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化制备 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 性能

巩云云, 曹雅丽, 高美超\*, 冯媛媛, 王建庭, 严俊峰\*

(曲阜师范大学 化学与化工学院, 山东 曲阜 273165)

**摘要:** 以纳米 TiO<sub>2</sub>(P25) 为原料, 通过固相化学还原法制备了富含氧空位(OV)的纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化剂(TiO<sub>2</sub>-OV)。采用 XRD、SEM、XPS、EPR 和 UV-Vis DRS 光谱对 TiO<sub>2</sub>-OV 进行了表征和测试。通过光催化实验和光电化学测试, 考察了不同 NaBH<sub>4</sub> 用量(P25 用量为 2.0 g 时)制备的 TiO<sub>2</sub>-OV 光催化生产 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的能力, 并推测了其光催化反应机理。结果表明, TiO<sub>2</sub>-OV 是锐钛矿型和金红石型晶体组成的混合物。当 NaBH<sub>4</sub> 用量为 10 mg 时, 制备的 TiO<sub>2</sub>-OV-10 直接带隙能( $E_g$ )为 2.77 eV, 导带(CB)电位为 -0.84 eV, 展示出最佳的光催化生产 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 性能。在模拟太阳光照射下, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的生产效率达到 1752.80  $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ , 其高效的光催化性能归因于 TiO<sub>2</sub> 表面产生了 OV, 适量的 OV 可作为电子陷阱, 从而提高了光生电子-空穴的分离效率。催化剂经 4 次回收循环使用后, 催化性能略有下降。TiO<sub>2</sub>-OV 光催化生产 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的活性物种为超氧自由基、羟基自由基和空穴, CH<sub>3</sub>OH 在促进光载体分离及生成 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 方面发挥了重要作用。

**关键词:** TiO<sub>2</sub>; 氧空位; 光催化; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 合成; 水处理技术

中图分类号: O643.36; TQ123.6 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2024)12-2737-07

## Oxygen-rich vacancy TiO<sub>2</sub> for efficient photocatalytic H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production

GONG Yunyun, CAO Yali, GAO Meichao\*, FENG Yuanyuan, WANG Jianting, YAN Junfeng\*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Qufu Normal University, Qufu 273165, Shandong, China)

**Abstract:** Nano TiO<sub>2</sub> photocatalyst (TiO<sub>2</sub>-OV) rich in oxygen vacancy (OV) was prepared from solid-state chemical reduction of nano TiO<sub>2</sub> (P25), and characterized by XRD, SEM, XPS, EPR and UV-Vis DRS spectra. The photocatalytic performance of TiO<sub>2</sub>-OV prepared with different amounts of NaBH<sub>4</sub> (P25 2.0 g) for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production was evaluated *via* photocatalysis experiment and photoelectric chemical measurement, with the photocatalytic reaction mechanism further speculated. The results showed that, a highly crystalline mixture of anatase and rutile phase, TiO<sub>2</sub>-OV prepared with 10 mg NaBH<sub>4</sub> exhibited the best photocatalytic H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production performance, with the direct band gap energy ( $E_g$ ) and conduction band (CB) energy of 2.77 and -0.84 eV. The production efficiency of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reached 1752.80  $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$  under simulated sunlight irradiation, which was attributed to the fact that OV was generated on the surface of TiO<sub>2</sub>, and OV with appropriate concentration could be used as an electron trap, thus improving the separation efficiency of photogenerated electron-hole. After 4 times of recycling, TiO<sub>2</sub>-OV displayed slight reduction in the catalytic performance. The active species of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> photocatalyzed by TiO<sub>2</sub>-OV were superoxide radical, hydroxyl radical and hole. In addition, CH<sub>3</sub>OH played an important role in promoting photocarrier separation and generating H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

**Key words:** TiO<sub>2</sub>; oxygen vacancies; photocatalysis; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; synthesis; water treatment technology

作为一种清洁氧化剂, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 广泛应用于漂白、环境修复方面有着重要的应用<sup>[1-2]</sup>, 每年的需求量巨大<sup>[3]</sup>。在工业上, 用蒽醌法制备 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 能耗高、环境

收稿日期: 2023-12-25; 定用日期: 2024-02-07; DOI: 10.13550/j.jxhg.20231112

基金项目: 山东省自然科学基金项目(ZR2021QE032)

作者简介: 巩云云(1988—), 女, 讲师, E-mail: gongyunyun2013@163.com。联系人: 高美超(1989—), 男, 讲师, E-mail: meichaogao@hotmail.com; 严俊峰(1984—), 教授, E-mail: yanjunfeng1001@163.com。

污染大。因此,人们开始探索各种其他  $\text{H}_2\text{O}_2$  生产技术<sup>[4]</sup>。最近,光催化被认为是一种简单、绿色、可持续和低能耗的  $\text{H}_2\text{O}_2$  生产策略,只需使用太阳能作为动力输入,水和  $\text{O}_2$  作为原料,并使用合适的半导体作为光催化剂即可实现  $\text{H}_2\text{O}_2$  的合成<sup>[5]</sup>。迄今为止,人们已经研究了多种半导体光催化剂<sup>[6-7]</sup>。

在众多光催化剂中,以  $\text{TiO}_2$  为基础的光催化剂因其光催化氧化活性高、化学性质稳定且易于获得而成为研究最多和最有前景的光催化剂<sup>[8-9]</sup>。HE 等<sup>[10]</sup>通过静电自组合法和光沉积法制备了铂与钼的多金属氧酸盐改性  $\text{TiO}_2$  催化剂,此催化剂表现出高效的  $\text{H}_2\text{O}_2$  生产效率。BEHERA 等<sup>[11]</sup>在掺杂 B 的  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  表面制备了一系列分层大孔混合相  $\text{TiO}_2$ , 此材料  $\text{H}_2\text{O}_2$  生产效率为  $110 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。

P25 是  $\text{TiO}_2$  光催化剂中光催化活性最高、最常用的一种催化剂<sup>[12]</sup>。P25 有几个显著的特性:化学纯度高、光吸收范围广、聚集性低、分散性好(尤其是在液态介质中),其在各种光催化反应中都具有较高的量子效率和光催化活性<sup>[13]</sup>。P25 是由 20%金红石型和 80%锐钛矿型晶体组成的混合物,其中金红石型带隙宽度为 3.02 eV,锐钛矿型带隙宽度为 3.21 eV<sup>[14-15]</sup>。P25 最初是为化学工业生产的<sup>[16]</sup>,直到 20 世纪 80 年代初,P25 才开始被学术界作为一种半导体金属氧化物光催化剂进行研究<sup>[17]</sup>。

氧空位(OV)作为电子供体能够提高光生载流子密度,并提供光诱导电荷陷阱以促进电荷分离<sup>[18]</sup>。因此,在  $\text{TiO}_2$  光催化剂中引入 OV 被认为是提高  $\text{TiO}_2$  在可见光下光催化活性的有效策略。ESMAT 等<sup>[19]</sup>报道了一种生产有缺陷  $\text{TiO}_2$  的新策略,即在球形层状  $\text{TiO}_2$  纳米片结构中结合氮源,形成掺氮锐钛矿  $\text{TiO}_2$ ,并同时掺入 OV。此法制备的催化剂显示出较高的光催化活性。ZHAO 等<sup>[20]</sup>利用固态化学还原法制备了具有 OV 的 N 掺杂  $\text{TiO}_2$  ( $\text{N-TiO}_2\text{-x}$ ),其比  $\text{N-TiO}_2$  具有更高的光催化活性。

本文拟采用一种简单的固态化学还原法,将 OV 引入到 P25 中,制备光催化剂  $\text{TiO}_2\text{-OV}$ 。以 P25 为初始原料,用  $\text{NaBH}_4$  通过煅烧法还原部分  $\text{TiO}_2$ ,在  $\text{TiO}_2$  表面生成 OV。考察不同 OV 含量作为电子陷阱的光生电子( $\text{e}^-$ )-空穴( $\text{h}^+$ )的分离效率。以期了解半导体光催化剂的设计策略提供参考,并为了解光催化生产  $\text{H}_2\text{O}_2$  的机理提供新的视角。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

$\text{TiO}_2$  (P25, CP)、无水乙醇( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , AR)、钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}]$ , AR)、甲醇( $\text{CH}_3\text{OH}$ , GR)、对苯醌( $p\text{-BQ}$ , AR)、异丙醇(IPA, AR)和草酸

铵(AO, AR), 国药集团化学试剂有限公司;  $\text{NaBH}_4$  (质量分数 98%), 上海展云化工有限公司; 碘化钾(KI, 质量分数 99%)、铁氰化钾 $[\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、无水硫酸钠( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 质量分数 99%), 上海泰坦科技有限公司; 去离子水, 自制。

D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD)、EMXplus-6/1 型电子顺磁共振波谱仪(EPR), 德国 Bruker 公司; JSM-6700F 型扫描电子显微镜(SEM), 日本电子株式会社; TU 1901 型紫外-可见分光光度计(UV-Vis), 北京普析通用仪器有限公司; F-7100 型荧光分光光度计, 日本 Hitachi 公司; EscaLab 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(XPS), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; CHI660E 电化学工作站, 中国上海辰华仪器有限公司。

### 1.2 制备方法

首先,将 2.0 g (0.025 mol) P25 纳米粒子粉末与 10 mg (0.264 mmol)  $\text{NaBH}_4$  充分混合研磨 30 min。然后,将混合物转移到瓷舟里并放入管式炉中,在  $\text{N}_2$  气氛下以  $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率从室温加热到  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  并保持 120 min。待自然冷却至室温后,先使用去离子水和无水乙醇洗涤数次以除去未反应的  $\text{NaBH}_4$ ,然后在  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  下干燥 12 h,得到 1.9 g 灰色固体  $\text{TiO}_2\text{-OV-10}$ 。其制备过程示意图如图 1 所示。

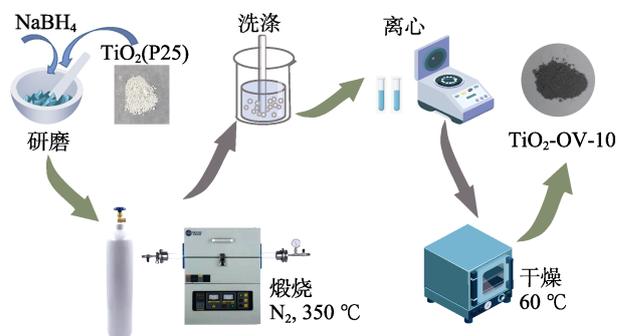


图 1  $\text{TiO}_2\text{-OV-10}$  的合成过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of  $\text{TiO}_2\text{-OV-10}$  nanoparticles synthesis

采用上述同样的制备过程,只调整  $\text{NaBH}_4$  的加入质量(0、20、100 和 375 mg),制备一系列  $\text{TiO}_2\text{-OV}$ ,分别记为  $\text{TiO}_2\text{-OV-0}$ 、 $\text{TiO}_2\text{-OV-20}$ 、 $\text{TiO}_2\text{-OV-100}$  和  $\text{TiO}_2\text{-OV-375}$ 。

### 1.3 结构表征

XRD 测试:  $\text{Cu K}\alpha$  射线,管电压 40 kV,管电流 30 mA,扫描范围  $10^\circ\sim 60^\circ$ ,扫描速率为  $8 \text{ }^\circ/\text{min}$ 。SEM 测试:加速电压 10 kV。采用紫外-可见分光光度计测量样品的紫外可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)。采用荧光分光光度计分析样品的光致发光(PL)光谱,激发波长为 350 nm。采用 XPS 分析样

品的元素组成。采用 EPR 记录样品谱图。

## 1.4 性能测试

### 1.4.1 光催化实验

常规实验: 将 10 mg 的 TiO<sub>2</sub>-OV 分散在 45 mL 去离子水和 5 mL 甲醇的混合溶剂中在室温下超声 10 min, 备用。首先, 在光反应之前, 将 O<sub>2</sub> (流速 100~150 mL/min) 通入 TiO<sub>2</sub>-OV 悬浮液中并用磁力搅拌器搅拌 30 min, 以达到 O<sub>2</sub> 吸附/解吸平衡, 使用功率为 300 W、光照强度接近太阳光 (100 mW/cm<sup>2</sup>) 的氙灯光照, 光催化生产 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>。然后, 在光照 1 h 后取 5 mL 反应液, 用 0.45 μm 过滤膜去除固体催化剂, 将过滤液放入 10 mL 离心管中, 加入 2 mL 浓度为 0.1 mol/L 的碘化钾溶液和 50 μL 浓度为 0.01 mol/L 的钼酸铵溶液静置 10 min。最后, 使用 UV-Vis 测定混合液在 352 nm 处的吸光度 (*A*)。经标定后, 根据下式计算 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生产效率 [μmol/(g·h)]:

$$\text{H}_2\text{O}_2 \text{ 生产效率} = 2825.65A - 217.54 \quad (1)$$

对照实验: 按常规实验步骤, 在无催化剂、无牺牲剂 (甲醇)、无光照、无 O<sub>2</sub> 条件下进行实验。

无催化剂实验: 按常规实验步骤, 不加入 TiO<sub>2</sub>-OV-10 催化剂进行实验。无牺牲剂 (甲醇) 实验: 按常规实验步骤, 将 TiO<sub>2</sub>-OV-10 分散在 50 mL 去离子水中进行实验。无光照实验: 按常规实验步骤, 不用氙灯光照, 用黑色不透明箱子将反应容器盖住, 保证不透光, 在此期间, 保持持续通 O<sub>2</sub>, 搅拌。无 O<sub>2</sub> 实验: 按常规实验步骤, 光反应之前, 不通 O<sub>2</sub>, 但用磁力搅拌器搅拌 30 min, 然后, 使用氙灯光照, 光催化生产 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>。

循环实验: 室温下, 将 10 mg 的 TiO<sub>2</sub>-OV-10 加入到 45 mL 去离子水和 5 mL 甲醇的混合溶剂中超声分散 10 min 后, 按照常规实验步骤进行实验; 然后过滤, 收集固体催化剂, 用去离子水洗涤, 在烘箱中于 60 °C 干燥后, 再按照常规实验步骤进行下一次光催化实验, 共进行 4 次循环实验。

### 1.4.2 光电化学实验

光电化学测量在电化学工作站上进行。采用标准的三电极电化学电池, 工作电极和对电极为铂箔, 参比电极为饱和银/氯化银电极, 工作电极由氟掺杂二氧化锡 (FTO) 导电玻璃片制备, 依次在清洁液、丙酮和无水乙醇中超声清洗并在烘箱中 60 °C 干燥; 以硫酸钠溶液 (0.5 mol/L) 为电解质; 在超声下将 TiO<sub>2</sub>-OV 分散在无水乙醇中形成悬浮液。将悬浮液涂抹在 FTO 玻璃的导电表面, 制成光催化剂薄膜, 利用三电极系统进行光电流响应测试和阻抗测试。光电流响应测试是在 0.5 mol/L 的 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中进行, 阻抗 (EIS) 测试在 0.05 mol/L 的 K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 溶液中进行, 频率范围 0.01~100.00 kHz。

## 1.5 活性氧捕获实验

分别用 *p*-BQ、IPA 和 AO 作为超氧自由基 (•O<sub>2</sub><sup>-</sup>)、羟基自由基 (•OH) 和 h<sup>+</sup> 的清除剂, 进行活性氧捕获实验。具体步骤为: 首先, 将 10 mg 的 TiO<sub>2</sub>-OV-10 分别与 0.0054 g *p*-BQ、0.0300 g IPA、0.0062 g AO 混合分散在 45 mL 去离子水和 5 mL 甲醇的混合溶剂中, 在室温下超声 10 min; 然后, 按照常规实验步骤光催化生产 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表征结果分析

#### 2.1.1 XRD 和 SEM 分析

图 2 为 TiO<sub>2</sub>-OV 的 XRD 谱图。

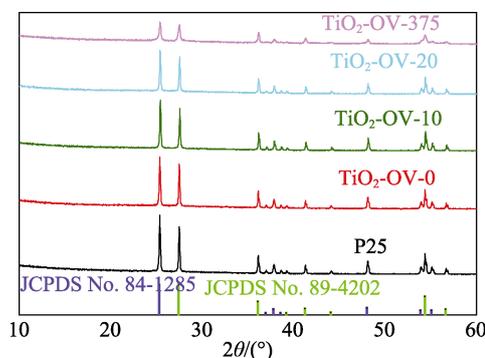


图 2 TiO<sub>2</sub>-OV 和 P25 的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of TiO<sub>2</sub>-OV and P25

由图 2 可以看出, P25 的衍射峰很强, 表明其是由锐钛矿型和金红石型晶体组成的混合物。其衍射峰与四方锐钛矿 (JCPDS No. 84-1285) 和四方金红石 (JCPDS No. 89-4202) 的标准 XRD 谱图一致。2θ=25.3°、37.8°和 48.0°归因于锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 的 (101)、(004)和(200)晶面。2θ=27.4°和 41.2°处的峰表示金红石 TiO<sub>2</sub> 的(110)和(111)晶面<sup>[21]</sup>。TiO<sub>2</sub>-OV-0、TiO<sub>2</sub>-OV-10 和 TiO<sub>2</sub>-OV-20 的 XRD 峰与 P25 没有明显差异, TiO<sub>2</sub>-OV-375 的衍射峰强度有所降低。这是由于过量的 NaBH<sub>4</sub> 降低了 TiO<sub>2</sub> 结晶度。

图 3 为 TiO<sub>2</sub>-OV-10 和 P25 的 SEM 图。可以看出, P25 和 TiO<sub>2</sub>-OV-10 都表现出光滑的骨架表面, 且两者的形貌差异不大, 这与图 2 中相应的 XRD 谱图结果一致。

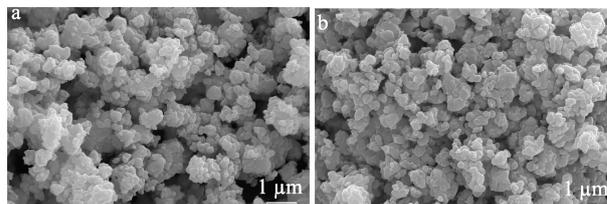


图 3 TiO<sub>2</sub>-OV-10 (a) 和 P25 (b) 的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of TiO<sub>2</sub>-OV-10 (a) and P25 (b)

2.1.2 XPS 和 EPR 分析

图 4 为 TiO<sub>2</sub>-OV-10 和 P25 的 XPS 谱图。

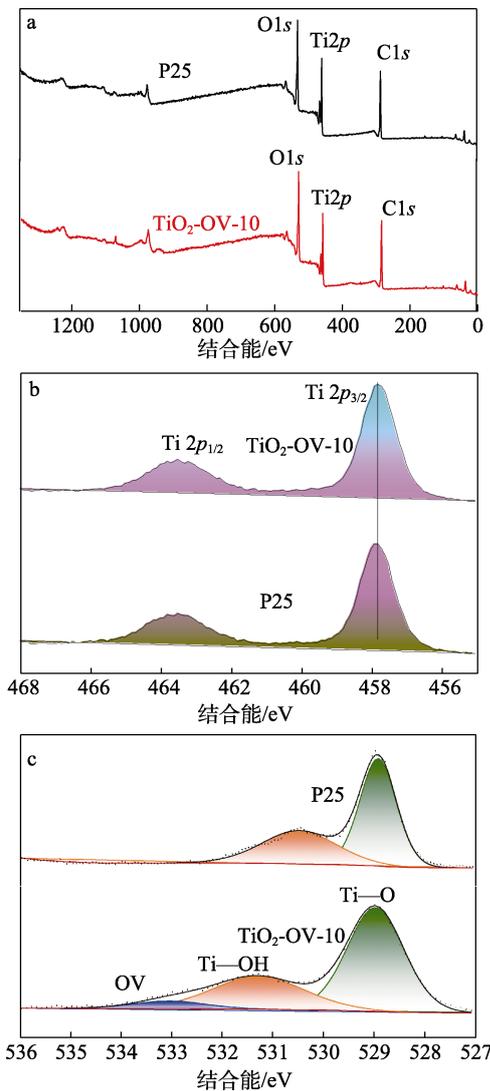


图 4 P25 和 TiO<sub>2</sub>-OV-10 的 XPS 全谱 (a) 以及 Ti 2p (b) 和 O 1s (c) 高分辨 XPS 谱图

Fig. 4 XPS full spectra (a), high resolution XPS Ti 2p (b) and O 1s (c) spectra of P25 and TiO<sub>2</sub>-OV-10

从 TiO<sub>2</sub>-OV-10 和 P25 的 XPS 全谱 (图 4a) 看出, 材料中都含有 Ti、O 和 C 元素。结合能 457.8 和 463.6 eV 处分别是 Ti 2p<sub>3/2</sub> 和 Ti 2p<sub>1/2</sub> 峰 (图 4b), 与 TiO<sub>2</sub> 晶格中 Ti<sup>4+</sup> 的值一致<sup>[22]</sup>。TiO<sub>2</sub>-OV-10 的 O 1s 高分辨谱图 (图 4c) 可拟合出 3 个峰, 结合能 529.1 eV 处峰属于 Ti—O 键, 结合能 531.3 eV 处峰属于含氧物种 (Ti—OH 键), 结合能 533.1 eV 处峰归因于 NaBH<sub>4</sub> 还原产生的 OV<sup>[22]</sup>。值得注意的是, 与 P25 相比, TiO<sub>2</sub>-OV-10 的 Ti—OH 键峰值位置向更高的结合能移动, 这是由于在煅烧过程中 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子表面原位形成了 OV<sup>[23]</sup>。

TiO<sub>2</sub>-OV-10 和 P25 的 EPR 光谱如图 5 所示。

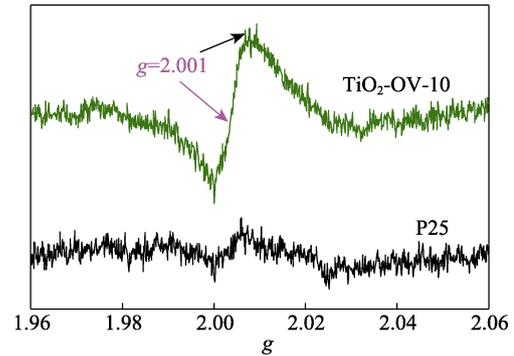


图 5 TiO<sub>2</sub>-OV-10 和 P25 的 EPR 光谱

Fig. 5 EPR spectra of TiO<sub>2</sub>-OV-10 and P25

由图 5 可见, TiO<sub>2</sub>-OV-10 在 g=2.001 处出现了强烈的 OV 信号<sup>[24]</sup>, 这表明 TiO<sub>2</sub>-OV-10 中产生了适量 OV, 而这正是光催化产生 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的关键因素。表面 OV 的含量会显著影响 TiO<sub>2</sub> 的光催化性能。TiO<sub>2</sub>-OV-x (x=0、10、20、100 和 375) 的 EPR 测试结果显示, 其 OV 信号依次增强。这表明 OV 可能存在一个最佳值, 当超过最佳值时多余的 OV 会成为光生载流子的复合中心且会降低自由电荷的迁移速率, 不利于光催化<sup>[25]</sup>。根据文献<sup>[26]</sup>报道, OV 的合成是在苛刻的合成条件 (如高压/高温) 下, 将 TiO<sub>2</sub> 或其他 Ti 前体置于还原性气氛或化学试剂中进行的。而本文使用空气退火工艺即可生产出适量的 OV。

2.1.3 UV-Vis DRS 和能带结构分析

图 6 为 TiO<sub>2</sub>-OV 和 P25 的 UV-Vis DRS 光谱。

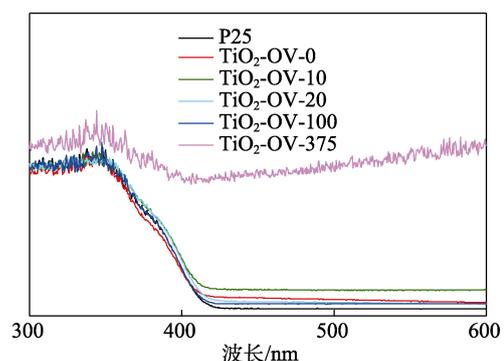


图 6 TiO<sub>2</sub>-OV 和 P25 的 UV-Vis DRS 光谱

Fig. 6 UV-Vis DRS spectra of TiO<sub>2</sub>-OV and P25

从图 6 可以看出, P25 在紫外区的吸收边接近 400 nm。与 P25 相比, TiO<sub>2</sub>-OV (尤其是 TiO<sub>2</sub>-OV-375) 吸收边发生了红移 (108.6 nm), 增强了对可见光的吸收, 这可能是由于 OV 的存在降低了 TiO<sub>2</sub> 的带隙<sup>[27]</sup>。

图 7 为利用 Kubelka-Munk 方程和相应的 Tauc 图估算的 TiO<sub>2</sub>-OV-10 和 P25 的带隙值<sup>[28]</sup>。

从图 7a、b 可以看出, P25 和 TiO<sub>2</sub>-OV-10 的带隙 (E<sub>g</sub>) 分别为 2.87 和 2.77 eV。为了确认 P25 和 TiO<sub>2</sub>-OV-10 的能带结构, 采用 VB-XPS 方法<sup>[29]</sup>测量了

两者的价带 (VB) 电位 ( $E_{VB}$ )。测量结果表明, P25 和 TiO<sub>2</sub>-OV-10 的价带电位均为 1.82 eV (图 7c)。然后, 可根据公式 ( $E_{VB}^0 = \varphi + E_{VB} - 4.44$ , 其中  $\varphi$  是仪器的功函数, 4.55 eV) 计算出相应标准氢电极电位 ( $E_{VB}^0$ ) 为 1.93 eV<sup>[30-32]</sup>。最后, 根据公式 ( $E_{CB} = E_{VB}^0 - E_g$ ) 计算出样品的带隙关系, 结果如图 7d 所示, TiO<sub>2</sub>-OV-10 的  $E_g$  与 P25 相比有所减小, 这是由于 OV 的引入导致了导带 (CB) 位置 (-0.84 eV) 的降低。

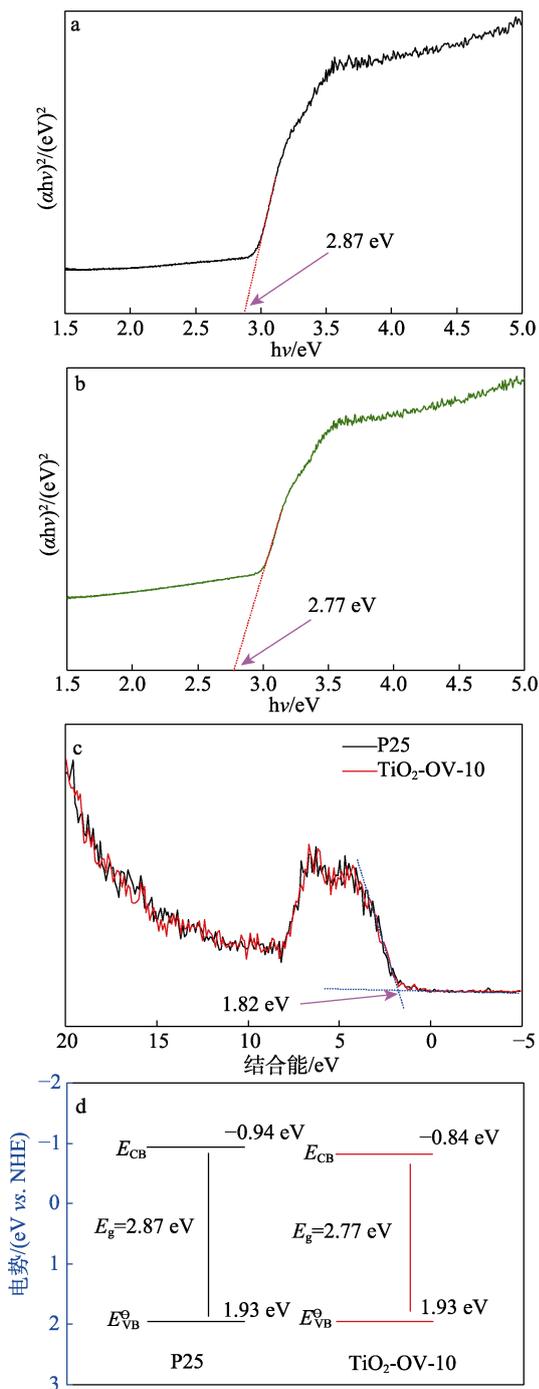


图 7 P25 (a) 和 TiO<sub>2</sub>-OV-10 (b) 的禁带宽度、XPS 价带谱图 (c) 及能带结构图 (d)  
 Fig. 7 Band gap of P25 (a) and TiO<sub>2</sub>-OV-10 (b); XPS valence band spectra (c) and energy band structure (d) of P25 and TiO<sub>2</sub>-OV-10

## 2.2 光催化性能结果分析

图 8 为 TiO<sub>2</sub>-OV 在模拟太阳光辐照下催化产生 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的光催化性能测试结果。

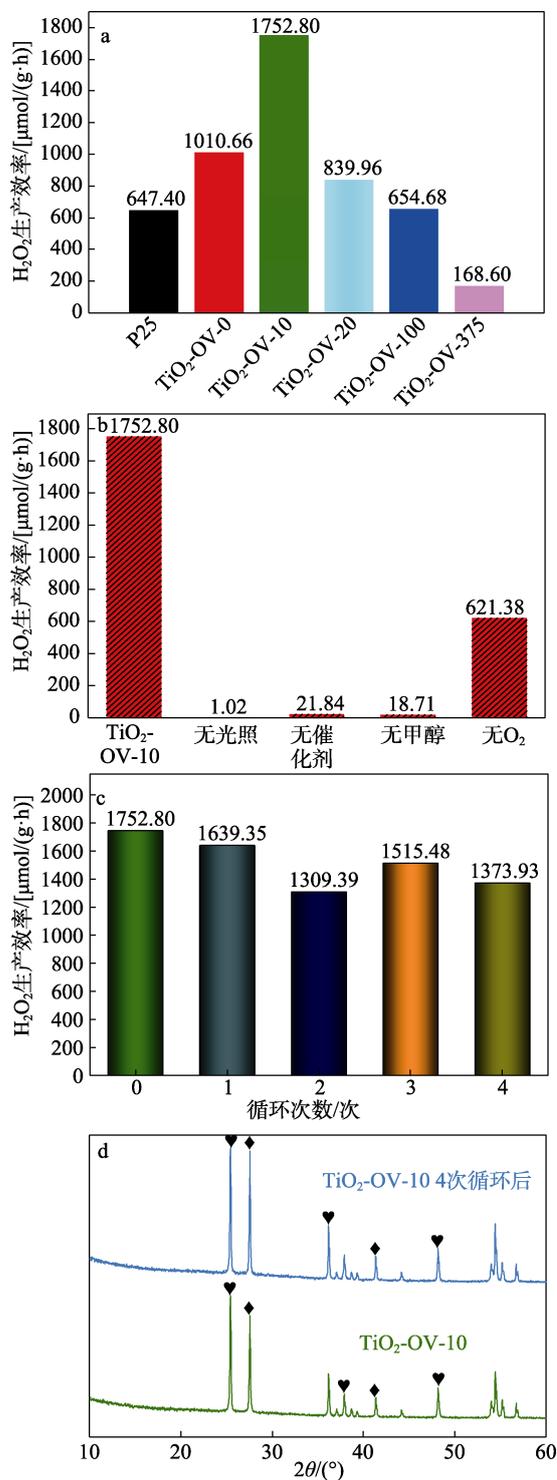


图 8 光催化剂光催化性能测试结果 (a); TiO<sub>2</sub>-OV-10 的对照实验 (b)、循环实验 (c) 及其循环实验前后的 XRD 谱图 (d)  
 Fig. 8 Photocatalytic performance test photocatalysts (a); Control experiment (b), cycling experiment (c) and XRD patterns before and after cycling experiment (d) of photocatalyst

从图 8 可以看出, P25 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生产效率较低,

为 647.40  $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。加入一定量  $\text{NaBH}_4$  煅烧后,  $\text{TiO}_2\text{-OV}$  的  $\text{H}_2\text{O}_2$  生产效率显著提高。 $\text{TiO}_2\text{-OV-10}$  的  $\text{H}_2\text{O}_2$  生产效率最高, 为 1752.80  $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ , 是 P25 的 2.7 倍 (图 8a)。而在无催化剂、无牺牲剂 (甲醇)、无光照条件下,  $\text{H}_2\text{O}_2$  生成效率分别为 21.84、18.71、1.02  $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ , 均被严重抑制。而与  $\text{O}_2$  环境相比, 在  $\text{N}_2$  平衡条件下的无  $\text{O}_2$  环境中,  $\text{H}_2\text{O}_2$  生产效率为 621.38  $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ , 这是由于  $\text{TiO}_2$  的价带中光生  $\text{h}^+$  可以直接将  $\text{H}_2\text{O}$  氧化成  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 而不需要  $\text{O}_2$  参与<sup>[33]</sup>。从图 8c 可以看出, 经过 4 次回收循环使用后,  $\text{H}_2\text{O}_2$  生产效率略有下降, 说明其具备催化稳定性。比较 4 次回收循环后和原始  $\text{TiO}_2\text{-OV-10}$  的 XRD 图 (图 8d) 可以看出, 两者的晶体结构、形态和化学状态没有差异, 这表明  $\text{TiO}_2\text{-OV-10}$  可以重复使用。

### 2.3 光电流和阻抗分析

图 9 为  $\text{TiO}_2\text{-OV}$  和 P25 的光电化学测试结果。

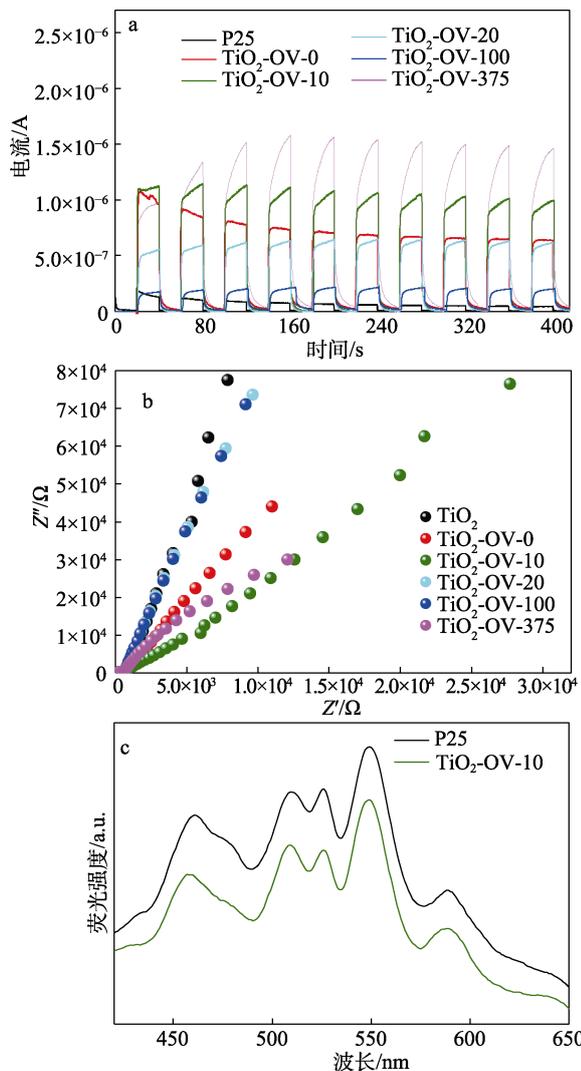


图 9 P25 和  $\text{TiO}_2\text{-OV}$  的瞬态光电流谱图 (a)、EIS 光谱 (b) 和 PL 光谱 (c)

Fig. 9 Transient photocurrent spectra (a), EIS spectra (b) and PL spectra (c) of P25 and  $\text{TiO}_2\text{-OV}$

光生电荷的分离和转移通常被认为是限制光催化过程活性的主要因素, 可通过样品的光电化学测试来确定<sup>[34]</sup>。从图 9a 中  $\text{TiO}_2\text{-OV}$  和 P25 的光电流-时间曲线可以看出, 与 P25 相比,  $\text{TiO}_2\text{-OV}$  均具有较高的光电流, 这表明  $\text{TiO}_2\text{-OV-10}$  能更有效地分离  $\text{e}^-$ - $\text{h}^+$  对, 具有更高的光诱导载流子分离能力。这是因为, OV 的存在促使价带和导带之间形成杂质层, 从而阻止  $\text{e}^-$ - $\text{h}^+$  对的重组<sup>[35]</sup>。

从图 9b 的 EIS 光谱来看,  $\text{TiO}_2\text{-OV-10}$  的弧半径较小, 作为电荷迁移的指标, EIS 谱中的圆弧半径越小, 通常意味着表面的电荷转移电阻越小, 其光催化活性越高, 这与光电流响应和  $\text{H}_2\text{O}_2$  生产效率的结果相对应。

从图 9c 激发波长为 350 nm 的 PL 光谱可以看出。在光激发下, P25 显示出强烈的光致发光峰, 这意味着  $\text{e}^-$  和  $\text{h}^+$  强烈重组<sup>[36]</sup>。与 P25 相比,  $\text{TiO}_2\text{-OV-10}$  的光致发光强度要低得多, 表明产生了有效的电荷分离。

### 2.4 光催化机理分析

图 10a 为活性氧捕获实验结果。可以看出, 加入  $p\text{-BQ}$ 、IPA 和 AO 会显著降低光催化效率, 这证实了  $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\cdot\text{OH}$  和  $\text{h}^+$  在光催化过程中是必不可少的。

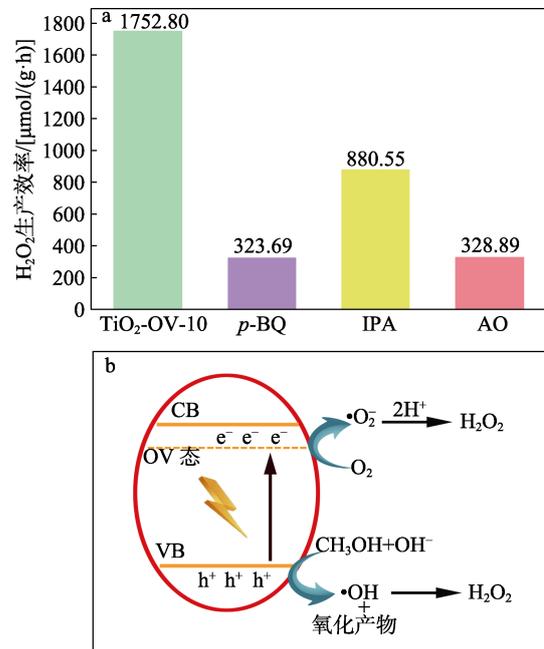


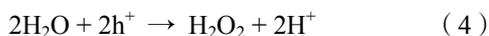
图 10  $\text{TiO}_2\text{-OV-10}$  光催化生产  $\text{H}_2\text{O}_2$  活性氧捕获实验结果 (a);  $\text{TiO}_2\text{-OV-10}$  的光催化机理示意图 (b)

Fig. 10 Photocatalytic production of  $\text{H}_2\text{O}_2$  activated oxygen capture experimental results (a) and schematic diagram of mechanism for  $\text{H}_2\text{O}_2$  production (b) of  $\text{TiO}_2\text{-OV-10}$

根据上述结果, 提出了  $\text{TiO}_2\text{-OV-10}$  的光催化机理, 如图 10b 所示。首先,  $\text{e}^-$  吸收光能后从价带过渡

到 OV 态, 同时产生 h<sup>+</sup>。光诱导的 e<sup>-</sup> 参与了 O<sub>2</sub> 还原反应。光催化生成 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 一般经过两个步骤 [式 (2) ~ (3)] [37-39], 即 O<sub>2</sub> 的单电子还原生成 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 也可以通过与 h<sup>+</sup> 的双电子水氧化反应生成 [式 (4)]。此外, 在使用 IPA 作为捕获 •OH 活性物种的清除剂后, 仍然具有一定的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 产量, 这表明 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 可以通过 •OH 发生耦合反应生成 [式 (5) ~ (6)]。

在光电化学反应池中加入 CH<sub>3</sub>OH 后进行 TiO<sub>2</sub>-OV 的光电化学实验, 结果光电流信号显著增强。这表明, CH<sub>3</sub>OH 作为牺牲剂与 h<sup>+</sup> 发生反应后 [式 (7)], 提供了更多的 e<sup>-</sup>。CH<sub>3</sub>OH 在促进光载体分离以及生成 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 反应方面发挥了重要作用。



### 3 结论

以 P25 为初始原料, 用 NaBH<sub>4</sub> 通过煅烧法还原了部分 TiO<sub>2</sub>, 通过简单的固相 NaBH<sub>4</sub> 化学还原法成功制备了含有适宜含量 OV 的 TiO<sub>2</sub>-OV, 得到结论如下: (1) TiO<sub>2</sub>-OV 是锐钛矿型和金红石型晶体组成的混合物; (2) 将 2.0 g 的 P25 纳米粒子粉末与 10 mg 的 NaBH<sub>4</sub> 混合, 经研磨、煅烧, 得到 TiO<sub>2</sub>-OV-10 样品, TiO<sub>2</sub>-OV-10 的 E<sub>g</sub> 为 2.77 eV, 导带电位为 -0.84 eV; (3) TiO<sub>2</sub>-OV-10 具有最佳的光催化生产 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的能力, 在模拟太阳光照射下, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的生产效率为 1752.80 μmol/(g·h), 经 4 次回收循环使用后, 催化性能略有下降; (4) TiO<sub>2</sub>-OV 光催化生产 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的活性物种为 •O<sub>2</sub><sup>-</sup>、•OH 和 h<sup>+</sup>。

本文为半导体光催化剂的设计提供了一种策略, 也为理解光催化产生 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的机理提供了新的视角。

### 参考文献:

- [1] LIN Y J, KHAN I, SAHA S, *et al.* Thermocatalytic hydrogen peroxide generation and environmental disinfection by Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> nanoplates[J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 180.
- [2] YANG Y, CHENG B, YU J G, *et al.* TiO<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> S-scheme photocatalyst with enhanced H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-production activity[J]. *Nano Research*, 2023, 16: 4506-4514.
- [3] GUO X J, XU Y, WANG K B, *et al.* Synthesis of magnetic CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> self-assembled hollow nanospheres and its application for degrading methylene blue[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2020, 46: 853-869.
- [4] HONG Y R, CHO Y J, GO E M, *et al.* Unassisted photocatalytic H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production under visible light by fluorinated polymer-TiO<sub>2</sub> heterojunction[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 418: 129346.
- [5] FUKUZUMI S, LEE Y M, NAM W. Solar-driven production of hydrogen peroxide from water and dioxygen[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2018, 24: 5016-5031.
- [6] SHI H Y, LI Y, WANG X F, *et al.* Selective modification of ultra-thin g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets on the (110) facet of Au/BiVO<sub>4</sub> for boosting photocatalytic H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 297: 120414.
- [7] PAN H J, SUN M H, WANG X J, *et al.* A novel electric-assisted photocatalytic technique using self-doped TiO<sub>2</sub> nanotube films[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 307: 121174.
- [8] LI N (李宁), ZHANG W (张伟), LI G X (李贵贤), *et al.* Research progress of TiO<sub>2</sub> photocatalysts[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(11): 2181-2188, 2258.
- [9] MA D M, LIU W Y, CHEN Q, *et al.* Titanium-oxo-clusters precursors for preparation of In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> heterostructure and its photocatalytic degradation of tetracycline in water[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2021, 293: 121791.
- [10] HE B, LUO C, WANG Z L, *et al.* Synergistic enhancement of solar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and HCOOH production over TiO<sub>2</sub> by dual co-catalyst loading in a tri-phase system[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 323: 122200.
- [11] BEHERA A, BABU P, PARIDA K. Growth of macroporous TiO<sub>2</sub> on B-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets: A Z-scheme photocatalyst for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production and phenol oxidation under visible light[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2021, 8: 1489-1499.
- [12] WANG K, PASZKIEWICZ O, VINCENT M, *et al.* Evaluation of antifungal properties of titania P25[J]. *Micromachines*, 2022, 13: 1851.
- [13] JIANG X Z, MANAWAN M, FENG T, *et al.* Anatase and rutile in evonik aerioxide P25: Heterojunctioned or individual nanoparticles?[J]. *Catalysis Today*, 2018, 300: 12-17.
- [14] ROSADO G, VALENZUELA-MUÑIZ A M, MIKI-YOSHIDA M, *et al.* Facile method to obtain anatase and anatase-brookite nanoparticles (TiO<sub>2</sub>) with MWCNT towards reducing the bandgap[J]. *Diamond and Related Materials*, 2020, 109: 108015.
- [15] WANG Y W (王延炜), LI J Y (李佳益), WANG B W (王博威), *et al.* Preparation and photocatalytic performance of Bi<sup>0</sup>/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>CO<sub>3</sub>/N-TiO<sub>2</sub> composite material[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(8): 1628-1634.
- [16] ROURKE C, MILLS A. Water oxidation by P25 TiO<sub>2</sub> photoanodes in acidic solution[J]. *Chemosphere*, 2021, 271: 129847.
- [17] WANG K L, WEI Z S, COLBEAU-JUSTIN C, *et al.* P25 and its components-electronic properties and photocatalytic activities[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2022, 31: 102057.
- [18] WANG S C, HE T W, CHEN P, *et al.* *In situ* formation of oxygen vacancies achieving near-complete charge separation in planar BiVO<sub>4</sub> photoanodes[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32: 2001385.
- [19] ESMAT M, FUKATA N, IDE Y, *et al.* Nitrogen doping-mediated oxygen vacancies enhancing co-catalyst-free solar photocatalytic H<sub>2</sub> production activity in anatase TiO<sub>2</sub> nanosheet assembly[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 285: 119755.
- [20] ZHAO B, WANG X, ZHANG Y Z, *et al.* Synergism of oxygen vacancies, Ti<sup>3+</sup> and N dopants on the visible-light photocatalytic activity of N-doped TiO<sub>2</sub>[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2019, 382: 111928.
- [21] ZHOU M, XUE S T, FENG Q, *et al.* Carbon layers on Pt/TiO<sub>2</sub> induced dramatic promotion of photocatalytic H<sub>2</sub> production: A combined experimental and computation study[J]. *Materials Today Energy*, 2023, 34: 101294.
- [22] WU H L, ZHAO Y X, WANG J X, *et al.* Production of the C/TiO<sub>2</sub> composite with a high-performance electrochemical property from titanium-rich sludge via *in-situ* C coating[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2024, 137: 131-143.
- [23] LI Z Y, HAN Z H, XU Y, *et al.* Effect of CQDs doping on the properties of RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>/Ti anode[J]. *Ceramics International*, 2023, 49(18): 30656-30666.
- [24] WANG S Y, HAI X H, DING X, *et al.* Light-switchable oxygen vacancies in ultrafine Bi<sub>5</sub>O<sub>7</sub>Br nanotubes for boosting solar-driven nitrogen fixation in pure water[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29: 1701774.
- [25] ARIYANTI D, MILLS L, DONG J Z, *et al.* NaBH<sub>4</sub> modified TiO<sub>2</sub>: Defect site enhancement related to its photocatalytic activity[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2017, 199: 571-576.
- [26] JIA X C, ZHONG D P, FANG Y Z, *et al.* Methyl group-promoted generation of oxygen vacancies in an aerobically annealed TiO<sub>2</sub> nanostructure for photocatalytic H<sub>2</sub> production[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2023, 6: 6076-6085.
- [27] YU H B, HUANG J H, JIANG L B, *et al.* Enhanced photocatalytic tetracycline degradation using N-CQDs/OV-BiOBr composites: Unraveling the complementary effects between N-CQDs and oxygen vacancy[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 402: 126187.