

Pd 纳米颗粒协同氧空位增强 TiO₂ 光催化 CO₂ 还原性能

贾鑫^{1,2}, 李晋宇^{1,2}, 丁世豪^{1,2}, 申倩倩^{1,2}, 贾虎生^{1,2}, 薛晋波^{1,2}

(太原理工大学 1. 新材料界面科学与工程教育部重点实验室; 2. 材料科学与工程学院, 太原 030024)

摘要: 针对 TiO₂ 表面活性位点不足、反应动力学缓慢、CO₂ 还原产物中碳氢化合物的产率低以及选择性差等问题, 研究通过 Pd 催化氧还原法在缺氧环境中构筑了具有表面氧空位的一维单晶 TiO₂ 纳米带阵列(Pd-Ov-TNB)。通过形貌结构、载流子行为及光催化性能分析, 探究了表面氧空位和 Pd 的氢溢流效应对光生载流子分离传输及还原产物选择性的影响。结果表明, Pd-Ov-TNB 的 CO₂ 还原活性强, 产物中 CH₄、C₂H₆ 和 C₂H₄ 的产率分别为 40.8、32.09 和 3.09 μmol·g⁻¹·h⁻¹, 碳氢化合物的选择性高达 84.52%, 在 C-C 偶联方面展现出巨大的潜力。其一维单晶纳米带结构提高了材料的活性比表面积和结晶度, 为 CO₂ 还原反应提供了更多的活性位点, 并加速载流子的分离传输。同时, 氧空位增强了光生电荷的表面积累, 为 CO₂ 还原提供了富电子环境。此外, Pd 纳米颗粒提高反应体系中 H* 的浓度, 并通过氢溢流效应将 H* 转移到催化剂表面吸附 CO₂ 的活性位点, 促进反应中间产物氢化。各种优势共同作用促使 CO₂ 向碳氢化合物高效转化。

关键词: 氧空位; TiO₂ 纳米带; 氢溢流; 光催化还原 CO₂

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

Synergy Effect of Pd Nanoparticles and Oxygen Vacancies for Enhancing TiO₂ Photocatalytic CO₂ Reduction

JIA Xin^{1,2}, LI Jinyu^{1,2}, DING Shihao^{1,2}, SHEN Qianqian^{1,2}, JIA Husheng^{1,2}, XUE Jinbo^{1,2}

(1. Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials, Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: In this study, one-dimensional single-crystal TiO₂ nanobelt arrays with surface oxygen vacancies were constructed by Pd-catalyzed oxygen reduction method in anoxic environment to address the problems of insufficient surface active sites and slow reaction kinetics of TiO₂, low yield and poor selectivity of hydrocarbons in CO₂ reduction products. The effects of surface oxygen vacancies and hydrogen spillover of Pd on the separation and transport of

收稿日期: 2023-04-06; 收到修改稿日期: 2023-06-26; 网络出版日期: 2023-07-17

基金项目: 国家自然科学基金(62004137, 21878257, 21978196); 山西省自然科学基金(20210302123102); 山西省重点研发计划项目(201803D421079); 山西省高等学校科技创新项目(2019L0156); 山西省回国留学人员科研资助项目(2020-050) National Natural Science Foundation of China (62004137, 21878257, 21978196); Natural Science Foundation of Shanxi Province (20210302123102); Key Research and Development Program of Shanxi Province (201803D421079); Scientific and Technological Innovation Programs of Higher Education Institutions in Shanxi (2019L0156); Research Project Supported by Shanxi Scholarship Council of China (2020-050)

作者简介: 贾鑫(1995-), 男, 硕士研究生. E-mail: 547623834@qq.com

JIA Xin (1995-), male, Master candidate. E-mail: 547623834@qq.com

通信作者: 薛晋波, 副教授. E-mail: xuejinbo@tyut.edu.cn

XUE Jinbo, associate professor. E-mail: xuejinbo@tyut.edu.cn

photogenerated carrier and the selectivity of reduction product were investigated from morphological structure, carrier behavior and photocatalytic performance. With high CO₂ reduction activity of Pd-Ov-TNB, yields of CH₄, C₂H₆ and C₂H₄ are 40.8, 32.09 and 3.09 μmol·g⁻¹·h⁻¹, respectively, and selectivity of hydrocarbons is as high as 84.52%, showing great potential in C-C coupling. Its excellent photocatalytic activity is attributed to the one-dimensional single-crystal nanobelt structure that increases the active specific surface area and crystallinity of the material, provides more active sites for the CO₂ reduction and accelerates the segregated transport of photogenerated charges. Meanwhile, the oxygen vacancies enhance the surface accumulation of photogenerated charges, providing an electron-rich environment for CO₂ reduction. In addition, Pd nanoparticles increase concentration of H* in the reaction system, and then transfer H* to active sites of CO₂ adsorption on the catalyst surface through the hydrogen spillover effect, promoting the hydrogenation of reaction intermediates. Comprehensive advantages of Pd-nanoparticles contribute to the efficient conversion of CO₂ to hydrocarbons.

Key words: oxygen vacancies; TiO₂ nanobelt; hydrogen spillover; photocatalytic CO₂ reduction

过度消耗化石燃料和无节制地排放二氧化碳(CO₂)加剧了全球环境危机^[1]。光催化还原 CO₂ (PRC) 以太阳能为能量输入源, 通过模拟光合作用, 将空气中的 CO₂ 直接转化成 CO、CH₄ 等高附加值化学品, 是实现碳中和目标的重要策略。然而, CO₂ 分子线性排列的 C=O 具有很强的键能(750 kJ·mol⁻¹), 使其很难在催化剂表面活化^[2]。此外, CO₂ 还原反应过程涉及多质子-电子耦合, 为 CO₂ 有效光还原带来巨大挑战^[3-4]。因此, 设计和开发能够有效吸附与活化 CO₂ 的光催化剂, 对高效分离光诱导电荷以提高 CO₂ 还原性能具有重要意义。在众多光催化材料中, TiO₂ 因化学稳定性好、成本低廉等优点而应用广泛。但其禁带宽度较大、表面活性低以及电子-空穴复合率高, 极大地延缓了催化剂表面反应动力学, 进而影响其 PRC 性能^[5]。

TiO₂ 的光催化反应通常发生在表面活性中心, 构建一维纳米带通常可以暴露较大的活性比表面积, 有利于表面氧化还原反应^[6]。此外, 通常认为 TiO₂ 样品的结晶度对于光催化活性具有较大影响。因为结晶性差的结构中往往含有大量缺陷, 这些缺陷会成为电子-空穴对的复合中心^[7]。Bunsho 等^[8]发现非晶态 TiO₂ 在光催化反应中只表现出微弱的活性, 这是由于大量的结构缺陷导致电子-空穴对复合严重。一般来说, 热处理后材料的晶粒尺寸和结晶度会增加, 但同时导致比表面积减小和表面羟基化程度降低^[9]。光催化效率取决于材料的许多性质, 如组成、结晶度、形貌和比表面积^[7]。因此, 从光催化角度考虑, 所制备的材料需要兼具大的比表面积和高的结晶性, 而此两者在材料制备过程中往往难以兼得。合成一维单晶纳米带可以有效解决这一矛盾, 既提高材料的比表面积, 又具有高的结晶度。同时, 单晶

结构避免了因晶界处界面态形成的电荷复合中心, 从而有效促进光生电荷的分离和传输^[10]。

目前, 含有氧空位(Ov)缺陷的 TiO₂ 在 PRC 研究中受到了广泛关注。一方面, 在 TiO₂ 晶格中引入 Ov 可以改变其固有的电子特性, 并且可以充当电子俘获位点, 增强光生电荷分离^[11]; 另一方面, TiO₂ 的表面缺陷可为吸附与活化 CO₂ 提供更多的活性位点, 在促进 CO₂ 还原反应热力学方面显现出巨大的优越性^[12]。Ji 等^[13]利用第一性原理计算证明, 在 PRC 过程中, CO₂ 分子与缺陷表面 Ov 之间的亲和力可以极大降低脱氧过程的势垒。Zhang 等^[14]发现 TiO_{2-x} 纳米颗粒中存在与 Ti/O 空位相关的浅电荷陷阱, 促使光生电荷有效分离和转移。Gao 等^[15-16]通过研究不同浓度与分布的 Ov 缺陷对黑色 TiO₂ 理化性质的影响, 全面提升了黑色 TiO₂ 的光响应、电荷传输行为以及催化活性等性能。

然而, 以上策略大多侧重于 CO₂ 的活化, 而 H₂O 分子的作用往往被忽视。H₂O 分子在催化剂表面解离产生 OH⁻ 和活性 H*, 其中 OH⁻ 物种会消耗光生空穴, H* 则迁移到吸附 CO₂ 的活性中心, 驱动质子-电子耦合转移过程^[17]。包括 Pd、Pt 在内的金属助催化剂可加速 H₂O 分解, 提高反应体系中 H* 的覆盖率, 并通过氢溢流效应将 H* 迁移到吸附 CO₂ 的活性部位, 极大地提高其中间产物进一步质子化的潜力, 从而改善 CO₂ 还原性能^[18]。

基于上述考虑, 本研究通过 Pd 催化氧还原法在缺氧环境中构筑了富含表面 Ov 缺陷的一维单晶 TiO₂ 纳米带阵列(Pd-Ov-TNB), 探究表面 Ov 与 Pd 纳米颗粒的氢溢流效应对 TiO₂ 基光催化材料光吸收、载流子行为以及光催化性能的调控机制, 为开发高效 CO₂ 转换光催化剂提供思路。

1 实验方法

1.1 制备方法

采用文献的水热法制备 Pd 纳米颗粒(Pd NPs)。将 20.6 mg 产物分散在 7 mL 无水乙醇中。尺寸为 30 mm×10 mm×0.2 mm 的工业纯钛片经酸洗液 ($V(\text{HNO}_3):V(\text{HF}):V(\text{H}_2\text{O})=3:1:16$) 处理, 再用丙酮和无水乙醇超声清洗, 去除表面杂质。之后钛片在空气气氛、300 °C 管式炉中退火 30 min, 制得预氧化层, 以防止 Ti⁴⁺ 扩散速率过快, 包裹表面涂覆的 Pd NPs, 或者与 Pd NPs 形成合金或金属间化合物, 从而丧失 Pd 的催化活性。将 0.3 mL Pd NPs 溶液通过旋涂法均匀涂覆到预氧化处理的钛片表面。之后在氩气(Ar)气氛、800 °C 管式炉中退火 4 h, 升温速率为 3 °C/min, 得到富含表面 Ov 的一维单晶 TiO₂ 纳米带阵列, 记为 Pd-Ov-TNB。将 Pd-Ov-TNB 样品进一步在 400 °C 空气气氛中退火 2 h, 以消除表面的 Ov, 记为 Pd-TNB。将 Pd-Ov-TNB 样品置于硝酸溶液中浸泡, 随后用去离子水彻底清洗, 并干燥以去除样品表面的 Pd NPs, 记为 Ov-TNB。

1.2 催化剂表征和性能测试

采用场发射扫描电子显微镜(FESEM, JEOL, JSM-6700F)和透射电子显微镜(HRTEM, JEOL, JEM-2100F)表征样品的微观形貌。利用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku, Smartlab)、X 射线光电子能谱仪(XPS, Thermo Fisher, EscaLab 250Xi)以及电子顺磁共振波谱仪(EPR, Bruker E500, GER)表征结构和元素。采用荧光光谱仪(PL, Edinburgh Instruments, LFS-920)、表面光电压谱仪(SPV)和电化学工作站(Metrohm, AUTOLAB-PGSTAT30)表征载流子迁移行为。光源为 300 W 氙灯(PerfectLight, PLS-SXE300)提供辐照密度为 400 mW·cm⁻² 的光强。采用可视光催化反应器(西安泰康仪器, WCGF-25 mL) 还原 CO₂, 并利用气相色谱仪(Agilent, 8890)检测反应产物。

2 结果与讨论

2.1 形貌与结构表征

图 1(a~c)为 Pd-Ov-TNB、Pd-TNB 及 Ov-TNB 的 SEM 照片。所有样品都呈现出纳米带形貌, 并且

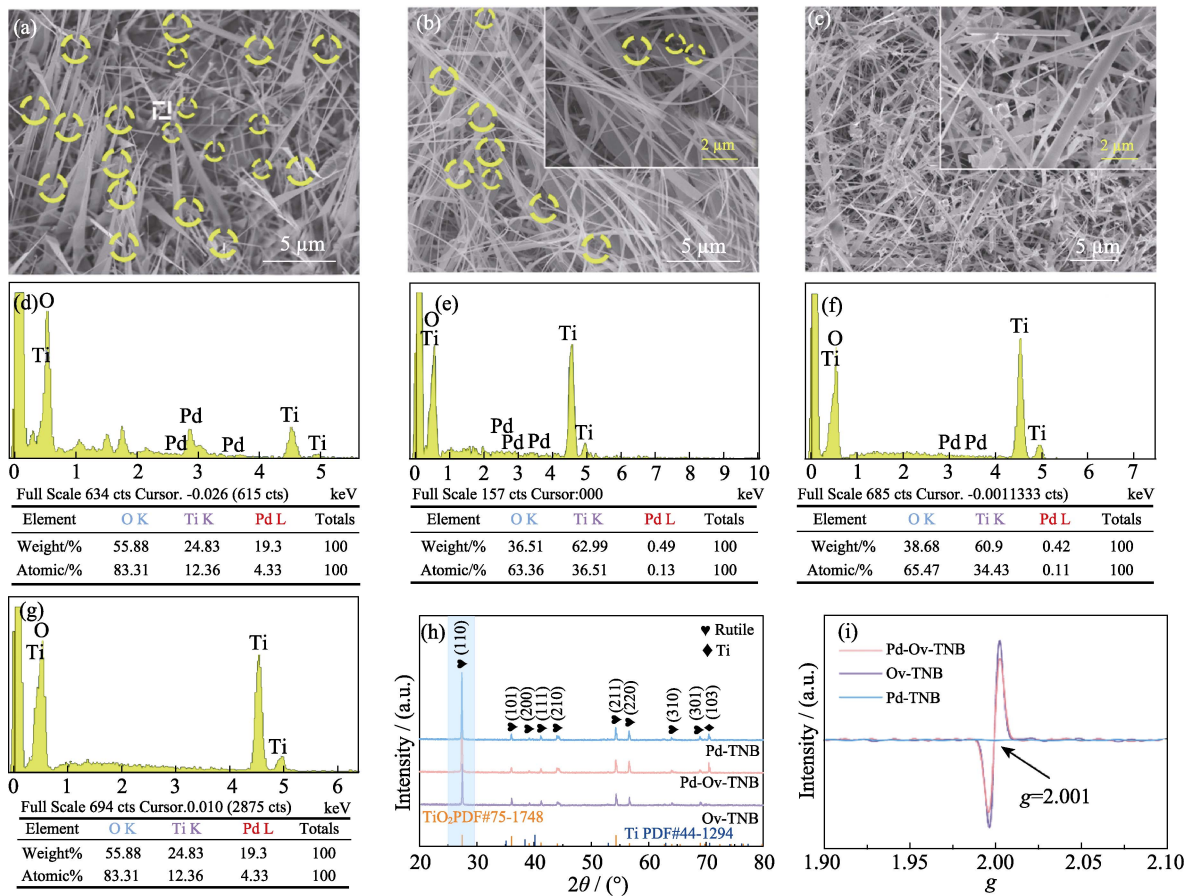


图 1 (a, e) Pd-Ov-TNB、(b, f) Pd-TNB 和(c, g) Ov-TNB 的(a~c)SEM 照片、(e~g)EDS 图谱、

(h) XRD 图谱和(i) EPR 图谱; (d) Pd-Ov-TNB(a)中虚线框位置的 EDS 点分析图谱

Fig. 1 (a-c) SEM images, (e-g)EDS spectra, (h) XRD patterns and (i) EPR spectra of (a, e) Pd-Ov-TNB, (b, f) Pd-TNB and (c, g) Ov-TNB; (d) Analytical mapping of EDS point of square area in (a)

Pd-Ov-TNB 和 Pd-TNB 中纳米带的顶端存在纳米颗粒,如图 1(a, b)中虚线圈所示。对图 1(a)中方框位置的纳米颗粒进行 EDS 点扫分析,谱图中出现 Pd 的特征峰(图 1(d)),表明该粒子为 Pd NPs。Pd-Ov-TNB、Pd-TNB 的 EDS 面扫描出现 Ti、O、Pd 的特征峰,同时观察到 Pd 的相对含量很低(图 1(e, f))。相比之下, Ov-TNB 顶端未出现纳米颗粒,EDS 结果只出现 Ti 和 O 元素的特征峰(图 1(g)),表明经硝酸处理成功去除 Pd NPs。图 1(h)为样品的 XRD 图谱,所有衍射峰都符合金红石型 TiO_2 的特征(PDF 75-1748),此外,还观察到少量归属于 Ti 基底的衍射峰(PDF 44-1294)。XRD 图谱中并未观察到属于 Pd 的特征峰,这可能是由于 Pd NPs 的含量过低所致。图 1(i)为样品的 EPR 图谱,由于 Ov、Pd-Ov-TNB 和 Ov-TNB 样品在 $g=2.001$ 处出现显著的 EPR 信号^[20]。Ov-TNB 样品的 EPR 信号比 Pd-Ov-TNB 略强,表明去除 Pd 纳米颗粒不可避免地会在 TiO_2 纳米带表面形成新的结构缺陷,导致 Ov-TNB 中的氧缺陷浓度更高。此外,在 Pd-TNB 中没有检测到 EPR 信号,表明空气中二次退火处理成功修复了氧空位缺陷。

图 2(a)为 Pd-Ov-TNB 的 TEM 照片,其中纳米带顶端存在明显的纳米颗粒。同时,HRTEM 照片的晶格条纹对应于金属 Pd(111)晶面(图 2(b)),表明纳米带顶端的金属颗粒为 Pd NPs,与 SEM 分析结果一致。图 2(c)为纳米带部位的 HRTEM 照片,0.33 和 0.23 nm 的晶格间距对应金红石型 TiO_2 的(110)和

(111)晶面。结合选区电子衍射(SAED)图案(图 2(d)),表明制备的 TiO_2 纳米带为单晶结构,且其生长方向沿[001]晶向。此外,图 2(c)中纳米带表面存在明显的无序层,进一步表明样品表面存在 Ov 缺陷。

图 3 是 Pd-Ov-TNB、Pd-TNB 和 Ov-TNB 的 XPS 图谱。XPS 全谱中检测到了 Ti、O、C 三种元素,如图 3(a)所示。对于 Pd-TNB 和 Pd-Ov-TNB 样品,全谱中并未检测到 Pd 元素的特征峰,其原因可能是

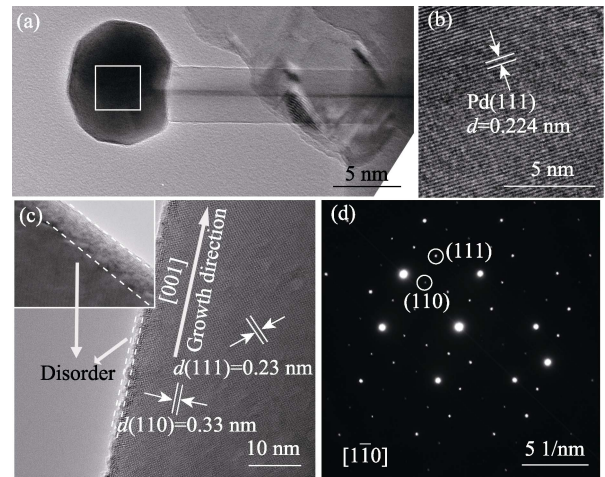


图 2 (a) Pd-Ov-TNB 的 TEM 照片; (b) 图(a)中方框部位的 HRTEM 照片; (c) 纳米带部位的 HRTEM 照片; (d) 纳米带的选区电子衍射图

Fig. 2 (a) TEM image of Pd-Ov-TNB; (b) HRTEM image of rectangular area in Fig.(a); (c) HRTEM image and (d) SAED pattern of the nanobelt

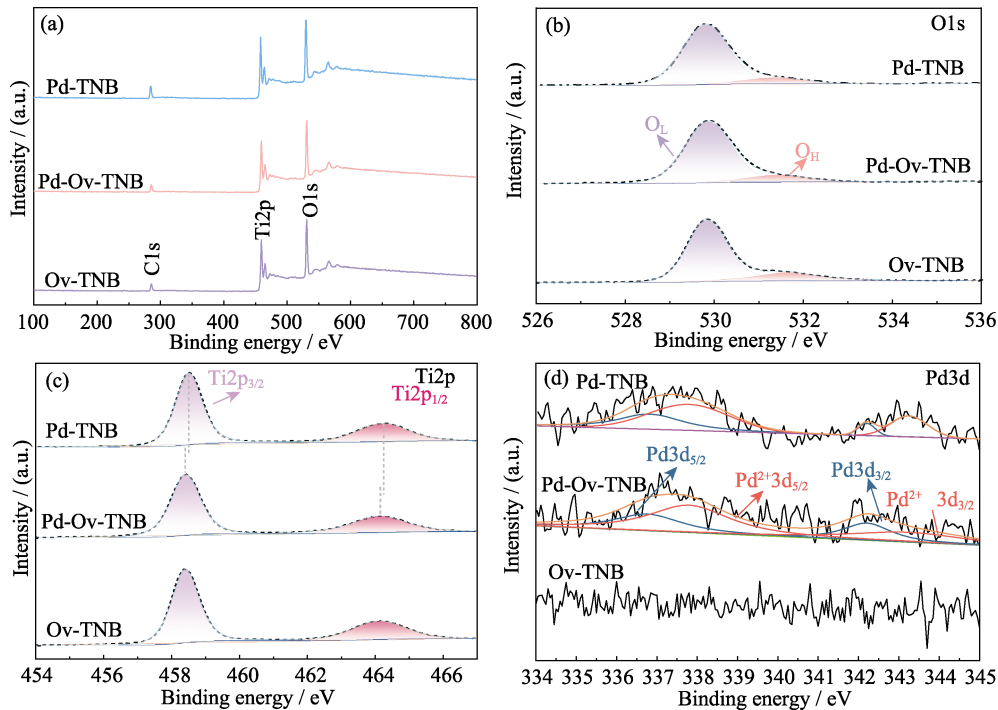


图 3 (a) Pd-Ov-TNB、Ov-TNB 以及 Pd-TNB 的 XPS 全谱; (b) O1s、(c) Ti2p 和(d) Pd3d 的高分辨 XPS 图谱

Fig. 3 (a) XPS full survey spectra of Pd-Ov-TNB, Ov-TNB and Pd-TNB, with corresponding high-resolution XPS spectra of (b) O1s, (c) Ti2p and (d) Pd3d

样品表面的 Pd NPs 含量少所致。图 3(b)为各个样品的 O1s XPS 图谱, 529.7 和 531.8 eV 处的结合能峰分别对应 Ti-O-Ti 表面晶格氧(O_L)和 Ti-OH 表面羟基(O_H)。通常, 有缺陷的氧位点可能与氢原子结合并局部形成表面羟基, 因此, Ti-OH 峰的相对强度是判断 Ov 是否存在的重要标准^[21]。Pd-Ov-TNB 和 Ov-TNB O1s 谱图中 O_H 的峰面积大于 Pd-TNB, 表明样品表面存在 Ov 缺陷, 与图 1(i)以及图 2(c)中分析结果一致。各个样品的高分辨 Ti2p XPS 图谱如图 3(c)所示, 458.5 和 464.2 eV 处的结合能峰分别对应于 Ti⁴⁺2p_{3/2}和 Ti⁴⁺2p_{1/2}。Pd-Ov-TNB 和 Ov-TNB 样品中, Ov 使 Ti2p 峰相对于 Pd-TNB 向低结合能方向偏移^[22]。图 3(d)是各个样品的高分辨 Pd3d XPS 图谱, 336.8、342.2、337.8 和 343.3 eV 处的结合能分别对应于金属 Pd 的 3d_{5/2}、3d_{3/2}和 PdO 中 Pd²⁺的 3d_{5/2}、3d_{3/2}^[23]。在 Ov-TNB 中并没有观察到对应于 Pd 物种的特征峰。

2.2 光催化还原 CO₂ 性能研究

图 4(a)和表 1 展示了所有样品的 PRC 性能。所制备光催化剂的主要还原产物是 CO、CH₄、C₂H₆、C₂H₄ 和 H₂。其中, Pd-Ov-TNB 还原产物中碳氢化合物的产量最高, CH₄、C₂H₆ 和 C₂H₄ 的产率分别达到 40.80、32.09 和 3.09 μmol·g⁻¹·h⁻¹, 同时观察到产物中高附加值 C₂ 还原产物的含量较高, 说明所制备的催化剂在光催化 C-C 偶联方面拥有巨大潜力。采用公式(1)评估选择性

$$\text{Selectivity} = \frac{8\nu(\text{CH}_4) + 14\nu(\text{C}_2\text{H}_6) + 12\nu(\text{C}_2\text{H}_4)}{2\nu(\text{CO}) + 8\nu(\text{CH}_4) + 14\nu(\text{C}_2\text{H}_6) + 12\nu(\text{C}_2\text{H}_4) + 2\nu(\text{H}_2)} \times 100\% \quad (1)$$

其中, $\nu(\text{C}_2\text{H}_6)$ 、 $\nu(\text{C}_2\text{H}_4)$ 、 $\nu(\text{CH}_4)$ 、 $\nu(\text{CO})$ 和 $\nu(\text{H}_2)$ 分

别表示 C₂H₆、C₂H₄、CH₄、CO 和 H₂ 的反应速率。计算得出该样品还原产物中碳氢化合物的选择性高达 84.52%。相较于 Pd-Ov-TNB, Ov-TNB 的还原产物以 CO 为主, 碳氢化合物的选择性仅为 39.14%。这表明引入 Pd 可以加速 H₂O 分解, 致使 Pd NPs 周围的 H*浓度高于催化剂的其它部位, 由于浓度梯度, 这些 H*势必会溢流到吸附 CO₂ 的活性位点, 促进更加复杂的质子-电子耦合反应, 从而使还原产物中碳氢化合物的比例明显升高。而 Pd-TNB 的碳氢化合物的选择性依然低于 Pd-Ov-TNB, 同时氢气产率较高(10.04 μmol·g⁻¹·h⁻¹)。这主要是由于 CO₂ 吸附是还原反应的前提, 去除 Ov 会减少 CO₂ 吸附活性位点, 导致更多 H*自结合产生氢气。同时, 消除 Ov 可能会降低催化剂中光生电子-空穴分离效率, 致使还原反应中质子-电子耦合动力不足。此外, 测试 Pd-Ov-TNB 催化活性的稳定性, 如图 4(b)所示。四次循环后, CH₄ 和 C₂H₆ 的产率没有明显下降, 光催化剂的稳定性良好。表 2 为文献报道的同类型半导体光催化还原 CO₂ 性能^[24-32], 其中, 本研究设计的材料 Pd-Ov-TNB 在 CO₂ 还原效率以及碳氢产物的选择性方面都具有较大的优势, 并且该催化剂具有成本低廉, 循环性能稳定等优点。

2.3 光电化学性能评价

本研究系统探索了催化剂的光吸收特性、载流子的分离与传输机制, 以揭示 Pd-Ov-TNB 还原 CO₂ 的机理。

图 5(a)为所有样品的紫外-可见漫反射光谱图(UV-vis DRS)。410 nm 处的光吸收属于金红石型 TiO₂ 固有的带间跃迁, 而 Pd-Ov-TNB 和 Ov-TNB 的光吸收发生红移, 表明引入 Ov 影响了 TiO₂ 的能带

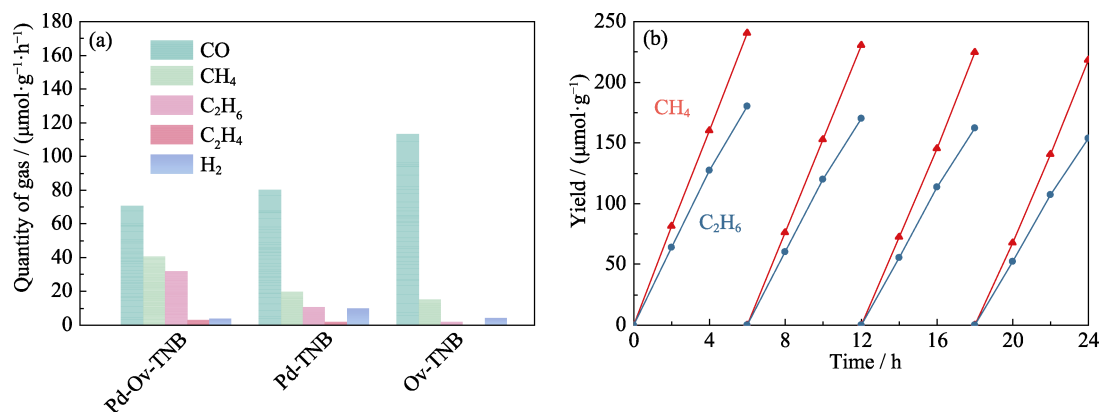


图 4 (a) Pd-Ov-TNB、Ov-TNB 和 Pd-TNB 的光催化还原 CO₂ 性能和 (b) Pd-Ov-TNB 光催化还原 CO₂ 的循环曲线

Fig. 4 (a) Photocatalytic CO₂ reduction performance of Pd-Ov-TNB, Ov-TNB and Pd-TNB and (b) recycling curves of Pd-Ov-TNB for photocatalytic CO₂ reduction

Colorful figures are available on website

表 1 样品的光催化还原 CO_2 的活性和选择性Table 1 Activities and selectivities for photocatalytic reduction of CO_2 over the obtained samples

Photocatalyst	Productivity/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})$					Selectivity for hydrocarbon products/%
	CO	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	H_2	
Pd-Ov-TNB	70.7	40.8	32.09	3.09	3.69	84.52
Pd-TNB	80.21	19.92	10.71	2.02	10.04	64.88
Ov-TNB	113.58	15.32	2.071	0	4.25	39.14

表 2 文献报道的光催化剂的 CO_2 还原性能Table 2 Photocatalytic performance of CO_2 reduction of photocatalysts in literature

Photocatalyst	Productivity / $(\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})$					Selectivity for hydrocarbon products/%	Ref.
	CO	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	H_2		
Pd-Ov-TNB	70.7	40.8	32.09	3.087	3.69	84.52	This work
1%Ru-TiO _{2-x}	5.06	31.36	—	—	—	96.12	[24]
In-TiO ₂	81	244	2.78	0.06	—	92.48	[25]
In-TiO ₂ /g-C ₃ N ₄	2.32	7.31	—	1.41	—	94.20	[26]
Au ₆ Pd ₁ /TiO ₂	10.9	12.7	0.8	0.7	—	84.75	[27]
Cu ^{δ+} /CeO ₂ -TiO ₂	3.47	1.52	—	4.51	—	90.52	[28]
Pd/Mn-TiO ₂	17.88	5.51	1.32	—	—	55.21	[29]
PdNRs-TiO ₂	12.6	3.0	—	—	8.826	35.90	[30]
Ti ₃ C ₂ /P25	11.74	16.61	—	—	35.0	58.70	[31]
ZXN-TC	1296.4	98.11	41.07	2.25	—	34.85	[32]

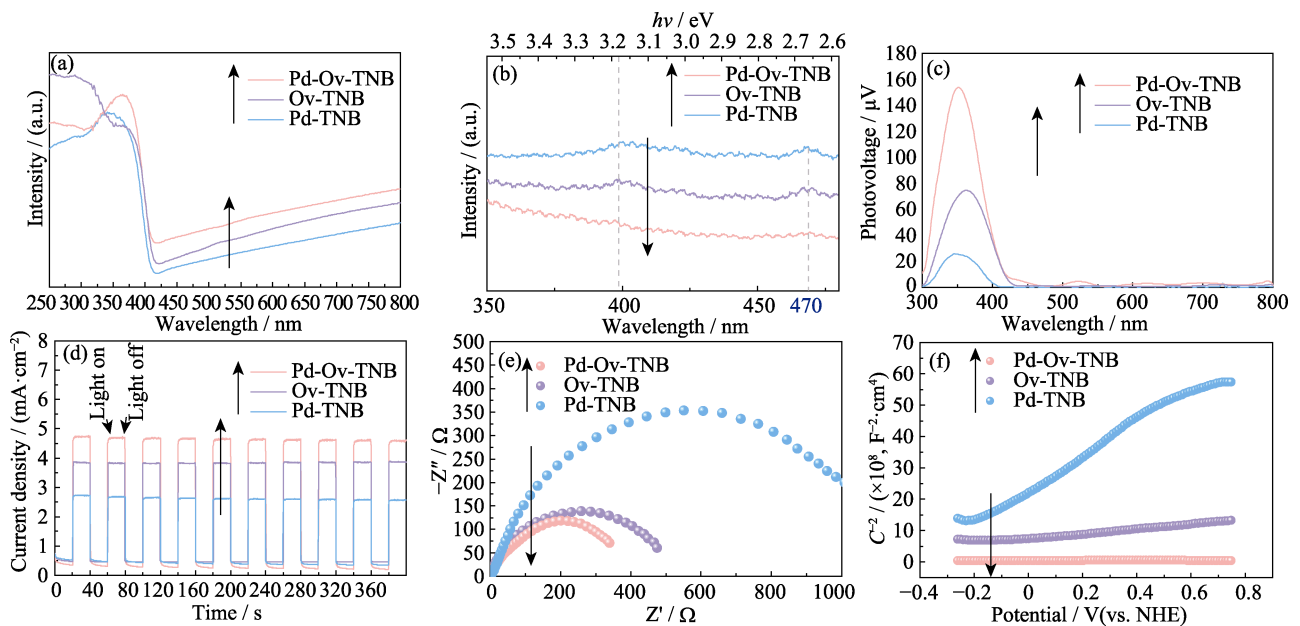


图 5 Pd-Ov-TNB、Ov-TNB 和 Pd-TNB 的(a) UV-Vis DRS 光谱图、(b) PL 光谱图、(c) SPV 光谱图、

(d) $I-t$ 曲线、(e) EIS 阻抗谱图和(f) 莫特-肖特基曲线Fig. 5 (a) UV-Vis DRS spectra, (b) PL emission spectra, (c) SPV spectra, (d) $I-t$ curves, (e) EIS plots, and

(f) Mott-Schottky plots of Pd-Ov-TNB, Ov-TNB and Pd-TNB

结构, 光吸收范围得到有效拓宽。图 5(b)为不同样品的光致发光(PL)光谱。当激发波长为 250 nm 时, 所有样品在 470 nm 处的光谱信号对应于 TiO_2 的缺陷能级^[33]。Pd-Ov-TNB 的荧光猝灭最强, 这是由于 Ov 作为电荷陷阱, 阻碍了电子和空穴复合, Pd NPs

同时驱动光生电荷迁移, 从而延长了载流子寿命。图 5(c)为所制备催化剂的表面光电电压(SPV)谱图, 所有样品都表现出正的光伏响应信号, 这是 n 型半导体的特性^[34]。Pd-Ov-TNB 的 SPV 响应最大, 这是由于表面 Ov 可束缚光生电子, 促使光生电荷转移至

催化剂表面。同时, Pd NPs 增强了 TiO₂ 纳米带向 Pd 表面的电荷转移, 进一步促进光生载流子的表面迁移。PL 结合 SPV 分析表明, Pd NPs 和表面 Ov 可以增强光生电荷的表面积累, 促进催化剂表面反应。

图 5(d)为不同样品的光电流密度-时间曲线。Pd-Ov-TNB 显示出最强的光电流响应, 这归因于 Pd NPs 与 Ov 可驱动催化剂内部载流子的高效分离与表面迁移。不同样品的电化学阻抗谱(EIS)如图 5(e)所示。Pd-Ov-TNB 的 Nyquist 曲线半径最小, 表明其界面电荷转移电阻最小, 光生电荷复合速率最低。样品的莫特-肖特基曲线如图 5(f)所示, Pd-Ov-TNB 的曲线斜率最小, 说明催化剂中电子密度上升, 费米能级提高, 这有利于电荷转移^[35]。基于上述分析, Pd NPs 和 Ov 可驱动光生电子-空穴有效分离, 促使更多载流子参与氧化还原反应, 提升 PRC 效率。

2.4 光催化还原 CO₂ 机理

通过上述分析, Pd-Ov-TNB 的 PRC 机制可以总结如下(图 6)。一维单晶结构为 CO₂ 的吸附和活化提供了更多的活性位点, 并加速载流子的转移。当受到光激发时, TiO₂ 纳米带会产生大量光生电荷, 表面 Ov 迅速捕获光生电子, 进一步转移到吸附的 CO₂ 上促进其活化。此外, Pd NPs 增强了 TiO₂ 纳米带向其表面的电荷转移, 促进 H₂O 分子解离成 H*, H* 随后通过氢溢流效应迁移到 CO₂ 吸附位点。Ov 捕获积累光生电荷以及 Pd NPs 的氢溢流效应为 CO₂ 还原提供了富电子环境和更多的活性 H*, 促进反应中间产物进一步氢化, 两者协同提升了催化剂的 PRC 性能。

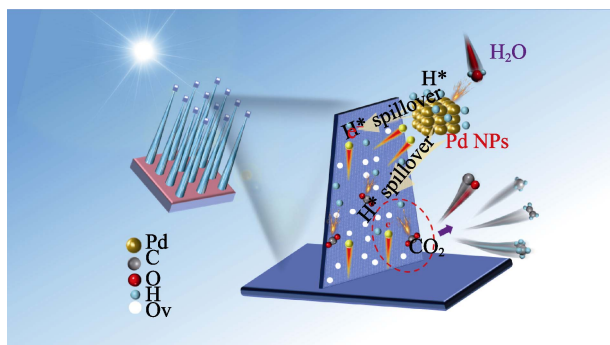


图 6 Pd-Ov-TNB 光催化还原 CO₂ 机制

Fig. 6 Photocatalytic CO₂ reduction mechanism of Pd-Ov-TNB

3 结论

本研究通过 Pd 催化氧化还原法在缺氧环境中制备

了具有表面 Ov 缺陷的一维单晶 TiO₂ 纳米带阵列 (Pd-Ov-TNB), 用于光催化还原 CO₂。研究表明, Pd-Ov-TNB 表现出最优异的 CO₂ 转化能力, CH₄、C₂H₆ 和 C₂H₄ 的产率分别达到 40.8、32.09 和 3.09 μmol·g⁻¹·h⁻¹, 碳氢化合物的选择性高达 84.52%。光催化性能提升归因于一维单晶结构为吸附和活化 CO₂ 提供了更多的活性位点, 有利于加速载流子转移。表面 Ov 与 Pd NPs 促进了光生电荷的有效分离以及表面积累, 为高效还原 CO₂ 提供了富电子环境。同时, Pd NPs 的氢溢流效应通过提升反应体系中 H* 的浓度, 促进反应中间产物进一步氢化。各项优势共同作用促使 CO₂ 向碳氢化合物高效转化。

参考文献:

- [1] SHEN Q Q, XUE J B, LI Y, *et al.* Construction of CdSe polymorphic junctions with coherent interface for enhanced photoelectrocatalytic hydrogen generation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, **282**: 119552.
- [2] LI C J, XUE Y, ZHOU X X, *et al.* BiZn₂/Si photocathode: preparation and CO₂ reduction performance. *Journal of Inorganic Materials*, 2022, **37(10)**: 1093.
- [3] XU S Z, CARTER E A. Theoretical insights into heterogeneous (photo) electrochemical CO₂ reduction. *Chemical Reviews*, 2019, **119(11)**: 6631.
- [4] PANG Q H, LIAO G F, HU X Y, *et al.* Porous bamboo charcoal/TiO₂ nanocomposites: preparation and photocatalytic property. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, **34(2)**: 219.
- [5] HAO L, HUANG H W, ZHANG Y H, *et al.* Oxygen vacant semiconductor photocatalysts. *Advanced Functional Materials*, 2021, **31(25)**: 2100919.
- [6] VERBRUGGEN A W, MASSCHAELE K, MOORTGAT E, *et al.* Factors driving the activity of commercial titanium dioxide powders towards gas phase photocatalytic oxidation of acetaldehyde. *Catalysis Science & Technology*, 2012, **2**: 2311.
- [7] KERI Q, KOCSIS E, KARAJZ D A, *et al.* Photocatalytic crystalline and amorphous TiO₂ nanotubes prepared by electrospinning and atomic layer deposition. *Molecules*, 2021, **26(19)**: 5917.
- [8] BUNSHO O, YOSHIMASA O, SEIICHI N. Photocatalytic activity of amorphous anatase mixture of titanium(IV) oxide particles suspended in aqueous solutions. *Journal of Physical Chemistry B*, 1997, **101(19)**: 3746.
- [9] BELLARDITA M, PAOLA A D, MEGNA B, *et al.* Absolute crystallinity and photocatalytic activity of brookite TiO₂ samples. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, **201**: 150.
- [10] WANG S Q, ZHANG Z L, HUO W Y, *et al.* Preferentially oriented Ag-TiO₂ nanotube array film: an efficient visible-light-driven photocatalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **399**: 123016.
- [11] DENG Z S, JI J H, XING M Y, *et al.* The role of oxygen defects in metal oxides for CO₂ reduction. *Nanoscale Advances*, 2020, **2**: 4986.
- [12] JIANG W B, LOH H Y, LOW B Q L, *et al.* Role of oxygen vacancy in metal oxides for photocatalytic CO₂ reduction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, **321**: 122079.
- [13] JI Y F, LUO Y. New mechanism for photocatalytic reduction of CO₂ on the anatase TiO₂ (101) surface: the essential role of oxygen vacancy. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, **138(49)**: 15896.

- [14] ZHANG T, LOW J X, YU J G, *et al.* A blinking mesoporous TiO_{2-x} composed of nanosized anatase with unusually long-lived trapped charge carriers. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, **59(35)**: 15000.
- [15] GAO J Q, SHEN Q Q, GUAN R F, *et al.* Oxygen vacancy self-doped black TiO₂ nanotube arrays by aluminothermic reduction for photocatalytic CO₂ reduction under visible light illumination. *Journal of CO₂ Utilization*, 2020, **35**: 205.
- [16] GAO J Q, XUE J B, JIA S F, *et al.* Self-doping surface oxygen vacancy-induced lattice strains for enhancing visible light-driven photocatalytic H₂ evolution over black TiO₂. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, **13(16)**: 18758.
- [17] WANG Y Y, QU Y, QU B H, *et al.* Construction of six-oxygen-coordinated single Ni sites on g-C₃N₄ with boron-oxo species for photocatalytic water-activation-induced CO₂ reduction. *Advanced Materials*, 2021, **33(48)**: 2105482.
- [18] WANG Z Q, ZHU J C, ZU X L, *et al.* Selective CO₂ photoreduction to CH₄ via Pd^{δ+}-assisted hydrodeoxygenation over CeO₂ nanosheets. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, **61(30)**: e202203249.
- [19] ZHANG W J, SHEN Q Q, XUE J B, *et al.* Preparation and photoelectrochemical water oxidation of hematite nanobelts containing highly ordered oxygen vacancies. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, **36(12)**: 1290.
- [20] WANG L L, YANG T, PENG L J, *et al.* Dual transfer channels of photo-carriers in 2D/2D/2D sandwich-like ZnIn₂S₄/g-C₃N₄/Ti₃C₂ MXene S-scheme/Schottky heterojunction for boosting photocatalytic H₂ evolution. *Chinese Journal of Catalysis*, 2022, **43**: 2720.
- [21] CAI S C, CHEN J, LI Q, *et al.* Enhanced photocatalytic CO₂ reduction with photothermal effect by cooperative effect of oxygen vacancy and Au cocatalyst. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, **13(12)**: 14221.
- [22] XIANG Q J, LÜ K L, YU J G. Pivotal role of fluorine in enhanced photocatalytic activity of anatase TiO₂ nanosheets with dominant (001) facets for the photocatalytic degradation of acetone in air. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, **96(3/4)**: 557.
- [23] MANIVANNAN S, AN S, JEONG J, *et al.* Hematite/M (M=Au, Pd) catalysts derived from a double-hollow Prussian blue microstructure: simultaneous catalytic reduction of *o*- and *p*-nitrophenols. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, **12(15)**: 17557.
- [24] ZHOU Y M, ZHANG Q X, SHI X L, *et al.* Photocatalytic reduction of CO₂ into CH₄ over Ru-doped TiO₂: synergy of Ru and oxygen vacancies. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, **608**: 2809.
- [25] TAHIR M, AMIN N S. Indium-doped TiO₂ nanoparticles for photocatalytic CO₂ reduction with H₂O vapors to CH₄. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, **162**: 98.
- [26] PARK J, LIU H, PIAO G X, *et al.* Synergistic conversion of CO₂ into C₁ and C₂ gases using hybrid In-doped TiO₂ and g-C₃N₄ photocatalysts. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **437**: 135388.
- [27] CHEN Q, CHEN X J, FANG M L, *et al.* Photo-induced Au-Pd alloying at TiO₂ {101} facets enables robust CO₂ photocatalytic reduction into hydrocarbon fuels. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, **7**: 1334.
- [28] WANG T, CHEN L, CHEN C, *et al.* Engineering catalytic interfaces in Cu^{δ+}/CeO₂-TiO₂ photocatalysts for synergistically boosting CO₂ reduction to ethylene. *ACS Nano*, 2022, **16(2)**: 2306.
- [29] CAO C, YAN Y B, YU Y L, *et al.* Modification of Pd and Mn on the surface of TiO₂ with enhanced photocatalytic activity for photoreduction of CO₂ into CH₄. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, **121(1)**: 270.
- [30] ZHU Y Z, XU Z X, JIANG W Y, *et al.* Engineering on the edge of Pd nanosheet cocatalysts for enhanced photocatalytic reduction of CO₂ to fuels. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, **5**: 2619.
- [31] YE M H, WANG X, LIU E Z, *et al.* Boosting the photocatalytic activity of P25 for carbon dioxide reduction by using a surface-alkalinized titanium carbide MXene as cocatalyst. *ChemSusChem*, 2018, **11(10)**: 1606.
- [32] NI B X, JIANG H, GUO W Y, *et al.* Tailoring the oxidation state of metallic TiO through Ti³⁺/Ti²⁺ regulation for photocatalytic conversion of CO₂ to C₂H₆. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, **307**: 121141.
- [33] ASCHAUER U, PFENNINGER R, SELBACH S M, *et al.* Strain-controlled oxygen vacancy formation and ordering in CaMnO₃. *Physical Review B*, 2013, **88(5)**: 054111.
- [34] LIU Q Q, HE X D, PENG J J, *et al.* Hot-electron-assisted S-scheme heterojunction of tungsten oxide/graphitic carbon nitride for broad-spectrum photocatalytic H₂ generation. *Chinese Journal of Catalysis*, 2021, **42(9)**: 1478.
- [35] YANG T, DENG P K, WANG L L, *et al.* Simultaneous photocatalytic oxygen production and hexavalent chromium reduction in Ag₃PO₄/C₃N₄ S-scheme heterojunction. *Chinese Journal of Structural Chemistry*, 2022, **41(6)**: 2206023.