

DOI: 10.13957/j.cnki.tcx.2024.02.010

引文格式:

姬圆圆, 谢鹏, 秦俊豪, 等. Ni 修饰八面体 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒的制备及其产氢性能研究[J]. 陶瓷学报, 2024, 45(2): 325–331.  
JI Yuanyuan, XIE Peng, QIN Junhao, et al. Preparation and Hydrogen production performance of Ni-modified octahedral TiO<sub>2</sub> nanoparticles [J]. Journal of Ceramics, 2024, 45(2): 325–331.

## Ni 修饰八面体 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒的制备及其产氢性能研究

姬圆圆<sup>1</sup>, 谢鹏<sup>1</sup>, 秦俊豪<sup>1</sup>, 黄涛<sup>2</sup>, 唐爱国<sup>2</sup>, 李敏<sup>1</sup>

(1. 湖北工业大学 材料与化学工程学院, 湖北 武汉 430068; 2. 湖北工建绿色材料投资有限公司, 湖北 武汉 430068)

**摘要:** TiO<sub>2</sub> 因其优异的光催化活性被广泛用于光催化产氢性能的研究。以钛酸钾纳米线为原料, 以 NH<sub>4</sub>Cl 和 NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 为混合溶液, 通过一步水热法合成了结晶性和均匀性较好的八面体 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒, 并采用光沉积技术将 Ni 修饰到 TiO<sub>2</sub> 的表面获得 Ni 修饰八面体 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒。产氢性能测试表明, 相比于原始八面体 TiO<sub>2</sub>, Ni 的修饰能够显著抑制其光生电子—空穴的复合, 极大地提高了其光催化产氢性能。当 Ni 的修饰量为 3 wt.% 时, 其光解水制氢的效率达到最佳, 在 1 h 内产氢量可以达到 2.11 mmol·g<sup>-1</sup>。

**关键词:** TiO<sub>2</sub>; 光催化; 水解制氢; Ni 修饰

中图分类号: TQ174.75

文献标志码: A

文章编号: 1000-2278(2024)02-0325-07

## Preparation and Hydrogen Production Performance of Ni-modified Octahedral TiO<sub>2</sub> Nanoparticles

JI Yuanyuan<sup>1</sup>, XIE Peng<sup>1</sup>, QIN Junhao<sup>1</sup>, HUANG Tao<sup>2</sup>, TANG Aiguo<sup>2</sup>, LI Min<sup>1</sup>

(1. School of Materials and Chemical Engineering, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, Hubei, China;

2. Hubei Gongjian Green Materials Investment Co., Ltd., Wuhan 430068, Hubei, China)

**Abstract:** TiO<sub>2</sub> has been widely used in the study of photocatalytic hydrogen production because of its excellent photocatalytic activity. Octahedral TiO<sub>2</sub> nanoparticles were synthesized by using a one-step hydrothermal method with potassium titanate nanowires as raw materials in NH<sub>4</sub>Cl and NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O mixed solutions. The synthesized octahedral TiO<sub>2</sub> nanoparticles has high crystallinity and uniformity. Various contents of Ni were deposited on surface of the TiO<sub>2</sub> nanoparticles by using light deposition technology. It is experimentally found that the modification of Ni can significantly inhibit the recombination of photogenerated electron and holes, thus greatly improving the efficiency of hydrogen production. When the modification content of Ni is 3 wt.%, the hydrogen production efficiency of photolysis water is optimized, with the hydrogen production rate reaching 2.11 mmol·g<sup>-1</sup> within 1 h.

**Key words:** TiO<sub>2</sub>; photocatalysis; hydrogen production by hydrolysis; Ni modification

## 0 引言

二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)具有稳定、无毒、价格低廉等优点<sup>[1]</sup>, 因而成为一种最受欢迎的光催化材料。

其对于解决现存的能源问题以及环境问题起着积极的作用, 可以应用于环境治理、催化产氢、杀菌等<sup>[2-3]</sup>领域。TiO<sub>2</sub> 的光催化活性在很大程度上取决于其结构、形貌。TiO<sub>2</sub> 主要有锐钛矿、金红

收稿日期: 2023-10-10。

修订日期: 2023-11-17。

基金项目: 湖北省自然科学基金(2019CFB524)。

通信联系人: 姬圆圆(1997-), 男, 学士。

Received date: 2023-10-10.

Revised date: 2023-11-17.

Correspondent author: JI Yuanyuan (1997-), Male, Bachelor.

E-mail: 1432691578@qq.com

石和板钛矿等三种晶体形态,目前的研究更多还是集中在锐钛矿型<sup>[4-5]</sup>,这是由于相比于板钛矿和金红石,锐钛矿型光催化活性更好。其中,在含有八面体 TiO<sub>2</sub> 锐钛矿这一结构的体系中,其含量越多,材料的光催化活性越高<sup>[6]</sup>。除此之外,良好的前驱体对于 TiO<sub>2</sub> 颗粒的形成和性能有着很大的影响。到目前为止,合成 TiO<sub>2</sub> 的前驱体主要分为有机钛源和无机钛源两大类,有机钛源主要包括钛酸四丁酯<sup>[7-9]</sup>、钛酸四异丙酯<sup>[10-11]</sup>等,无机钛源有四氯化钛<sup>[12-13]</sup>、硫酸钛<sup>[14-15]</sup>等。在众多前驱体之中,钛酸钾纳米线<sup>[16-18]</sup>具有水解速率慢、可制备特定晶型等优点,被作为一种良好的前驱体用于制备具有特殊晶型的 TiO<sub>2</sub>,可用于提高其光催化活性。

然而,二氧化钛由于带隙较宽,因而无法对可见光进行响应,并且其光生载流子复合率高,这些缺陷限制了其进一步发展。为了克服这些缺陷,现如今主要的改性手段主要有:助催化剂修饰、构建异质结、离子掺杂、复合碳材料等。助催化剂修饰作为改性的手段之一,对提高 TiO<sub>2</sub> 的光催化性能也起着积极的作用。助催化剂修饰主要包括过渡金属基助催化剂和贵金属基助催化剂。由于贵金属粒子存在比较强的局域表面离子共振效应<sup>[19-20]</sup>,当入射光照射到贵金属表面时,入射光子的频率与贵金属纳米颗粒整体的振动频率相匹配时,对光子会产生一个很强的吸收作用,从而提高对光的吸收效率。Tamilselvan 等<sup>[21]</sup>通过光沉积工艺成功将 Ag 和 Pt 颗粒沉积至 TiO<sub>2</sub> 纳米管表面,对亚甲基蓝(MB)和甲基橙(MO)的降解效率得到了显著提升。Haghshenas 等<sup>[22]</sup>通过光沉积制备了不同浓度的 Ag 修饰的 TiO<sub>2</sub>,通过降解性能测试发现,经过 Ag 修饰的 TiO<sub>2</sub> 对 PA 和 NO<sub>x</sub> 的降解效率得到了很大提升,并且当沉积量为 8% 时,其降解性能最优。Bamola 等<sup>[23]</sup>将不同尺寸的 Ag 和 Au 修饰在一维 TiO<sub>2</sub> 纳米棒上,通过实验,发现小尺寸 Au 修饰的 TiO<sub>2</sub> 的整体光催化活性优于 Pt,并且无论是 Au 或是 Ag 修饰的 TiO<sub>2</sub>,其整体性能都远超其原始样品。这是由于能改变其界面和等离子体活性,从而增强其光催化活性。

由于贵金属价格较贵,会直接大幅度提升其制备成本,不宜大量使用。此时,过渡金属基助催化剂由于其价低、来源广等优点被广泛应用于许多光催化材料的改性之中。Saleh 等<sup>[24]</sup>通过浸渍法、光沉积、水热三种方法将 Cu 和 Pt 负载到 TiO<sub>2</sub> 上,经过产氢性能的比较,发现 Pt 和 Cu 的修饰可以显著提高其光催化性能,并且 Pt 和 Cu

纳米晶的最佳负载方式分别为 Imp 和 PD,当修饰含量为 0.3 wt.% 时,其性能最优,大约是原始 TiO<sub>2</sub> 的 250 倍和 110 倍。Park 等<sup>[25]</sup>使用液相等离子体(LPP)法制备出了具有可见光催化性能的 Ni 修饰 TiO<sub>2</sub>,并对土霉素进行降解性能的测试,发现经过 Ni 修饰的 TiO<sub>2</sub> 在可见光源的条件下的降解效率大于紫外光源。这也说明将过渡金属用于修饰光催化剂以提高其性能是一种切实可行的方法。

本研究以钛酸钾纳米线(K<sub>2</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>17</sub>, TNWs)为主要原料,合成了一种结晶性、均匀性良好的八面体 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒;并采用了一种廉价的过渡金属元素 Ni 来修饰 TiO<sub>2</sub>,并通过一系列测试手段表征了改性前后的 TiO<sub>2</sub> 光催化性能,旨在提高 TiO<sub>2</sub> 光催化产氢性能并提高其实际利用价值。

## 1 实验

### 1.1 八面体 TiO<sub>2</sub> 的制备

首先,将 200 mg 钛酸钾纳米线(TNWs)置于反应釜中,加入 NH<sub>4</sub>Cl 和 NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 摩尔比为 3:1 的 60 mL 混合溶液中,放入超声波清洗机中超声分散 1 h,之后,在 200 °C 的条件下水热反应 12 h。待自然冷却至室温后,将产物用水与乙醇交替洗涤几次,经冷冻干燥,得到八面体 TiO<sub>2</sub> 颗粒。

### 1.2 Ni 修饰八面体 TiO<sub>2</sub> 的制备

Ni 修饰八面体 TiO<sub>2</sub> 是通过简单的一步光沉积法制备的。具体步骤如下:先称取 200 mg TiO<sub>2</sub> 催化剂置于玻璃瓶中,加入 25 mL 甲醇与水的混合溶液(V<sub>甲醇</sub>:V<sub>水</sub>=1:1),再加入不同量(质量分数分别为 1 wt.%、2 wt.%、3 wt.%、4 wt.%、5 wt.%)的 NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O(浓度为 40 mg·mL<sup>-1</sup>)作为 Ni 源。在磁力搅拌下持续通入 15 min 氩气以排除玻璃瓶中的空气,再用橡胶塞塞紧玻璃瓶防止漏气;之后,将玻璃瓶置于 400 W 汞灯下进行 1 h 的光反应(其间持续搅拌);最后,将玻璃瓶中的样品进行离心洗涤、冷冻干燥。所收集的样品按质量分数顺序分别命名为 1 wt.% Ni/OCT、2 wt.% Ni/OCT、3 wt.% Ni/OCT、4 wt.% Ni/OCT、5 wt.% Ni/OCT。

### 1.3 催化剂表征

采用冷场发射扫描电子显微镜(日本日立 Hitachi SU8010)对其进行形貌表征,采用 X 射线衍射仪(荷兰帕纳科 PANalytical Empyrean, Cu 靶, K<sub>α</sub>, λ=0.15418 nm)对其进行晶型结构分析,并采用 X-射线能谱仪(OXFORD 公司 X-Max<sup>N</sup>)对其进行元素分析。采用双光束紫外—可见分光光度计(上海美析仪器有限公司 UV-1800PC)(以硫酸

钡为空白校准)对其进行光吸收能力的测试。采用 X 射线光电子能谱仪(UIVAC-PHI 公司 PHI5000 Versa Probe III 型)对其进行元素组成和化学状态的测定。采用气相色谱(福立公司 GC9790II型)对其进行了产氢性能的研究。

#### 1.4 产氢性能测试

取 50 mg 催化剂样品置于试管中, 往试管中加入 5 mL 甲醇水混合溶液( $V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}}=1:1$ ), 然后向试管中通入氙气 15 min, 使用橡胶塞塞紧试管, 将试管置于磁力搅拌下, 采用 400 W 的汞灯进行光反应 1 h, 其间每隔 15 min, 采用微量进样器抽取 100  $\mu\text{L}$  的气体通入气相色谱中, 对其进行氢气含量的检测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SEM 分析

图 1 为钛酸钾纳米线以及不同温度条件下,

水热反应 12 h 制备的 TiO<sub>2</sub> 样品的 SEM 图。从图 1(a)中可看出, 钛酸钾纳米线为长条细线状结构, 中间不含其他的颗粒。由图 1(b)和(c)可知, 当水热温度为 140  $^{\circ}\text{C}$  时, 存在着大量未反应完成的纳米线; 当水热温度为 160  $^{\circ}\text{C}$  时, 未反应完的纳米线明显减少, 逐渐形成 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒。当水热温度为 180  $^{\circ}\text{C}$  时, 纳米线完全消失, 逐渐生成八面体纳米颗粒, 并且无规则 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒居多[见图 1(d)]。当水热温度为 200  $^{\circ}\text{C}$  和 220  $^{\circ}\text{C}$  时, 八面体纳米颗粒居多, 并且逐渐趋于完整和均匀, 并且两个条件下相差不大, 如图 1(e)和(f)。综上所述, 随着温度的升高, 纳米线逐渐反应生成八面体纳米颗粒, 并于 200  $^{\circ}\text{C}$  达到最优状态。

### 2.2 XRD

图 2 为不同温度条件下, 制备的 TiO<sub>2</sub> 样品的 XRD 图。与标准 PDF 卡片(ICSD code 01-078-2486)对比,  $2\theta$  位于 25.3 $^{\circ}$ 、37.8 $^{\circ}$ 、38.6 $^{\circ}$ 、48.0 $^{\circ}$ 、55.0 $^{\circ}$ 、53.9 $^{\circ}$ 、62.7 $^{\circ}$ 、75.0 $^{\circ}$ 、37.0 $^{\circ}$ 、70.3 $^{\circ}$ 、68.8 $^{\circ}$ 、82.7 $^{\circ}$

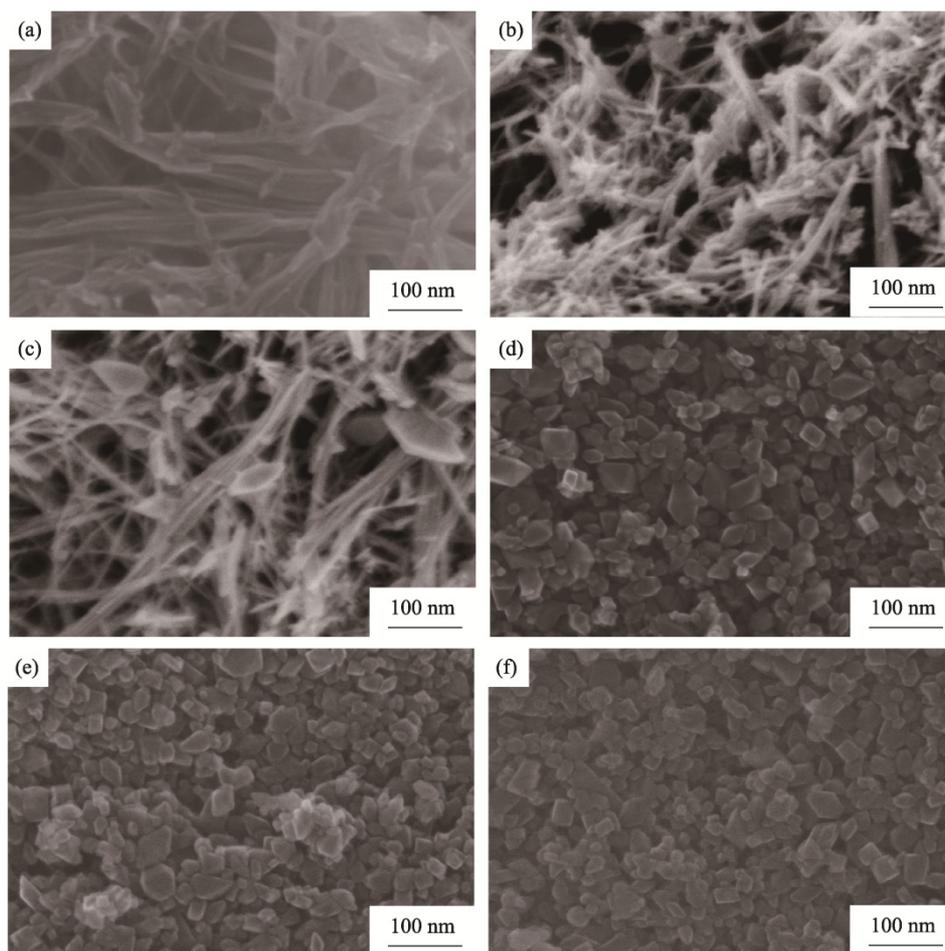


图 1 纳米线及不同水热温度下制备的 TiO<sub>2</sub> 的 SEM 图:

(a) 纳米线; (b) 140  $^{\circ}\text{C}$ ; (c) 160  $^{\circ}\text{C}$ ; (d) 180  $^{\circ}\text{C}$ ; (e) 200  $^{\circ}\text{C}$ ; (f) 220  $^{\circ}\text{C}$

Fig. 1 SEM images of the nanowires and TiO<sub>2</sub> prepared at different hydrothermal temperatures:

(a) nanowires, (b) 140  $^{\circ}\text{C}$ , (c) 160  $^{\circ}\text{C}$ , (d) 180  $^{\circ}\text{C}$ , (e) 200  $^{\circ}\text{C}$ , (f) 220  $^{\circ}\text{C}$

处的衍射峰分别对应  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒的(101)、(004)、(112)、(200)、(211)、(105)、(204)、(215)、(103)、(220)、(116)、(224)晶面,由此可知,所制备  $\text{TiO}_2$  的晶型为锐钛矿。从图中还可明显地看出,所制备的  $\text{TiO}_2$  图谱中峰比较尖锐,并且无其他杂峰,说明样品结晶度良好、纯度较高。并且,随着温度的升高,其特征峰逐渐增强,变得尖锐。当水热温度为  $200\text{ }^\circ\text{C}$ 时,结晶度较高。综合 SEM 和 XRD 图,在水热合成温度为  $200\text{ }^\circ\text{C}$ 时合成的八面体  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒具有较好的结晶性和均匀性,因此将其作为进一步改性研究对象。

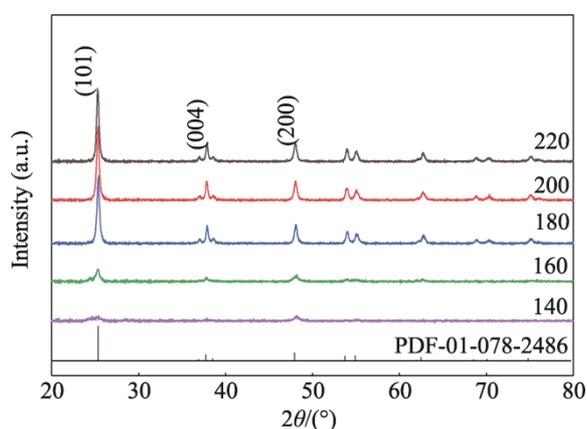


图2 不同水热温度下制备的  $\text{TiO}_2$  的 XRD 图  
Fig. 2 XRD patterns of the  $\text{TiO}_2$  samples prepared at different hydrothermal temperatures

### 2.3 Ni 修饰的 $\text{TiO}_2$ 的 SEM 以及 EDS

图 3(a)为 Ni 修饰量为 3 wt.% 的 SEM 图。从图中可以看出 Ni 修饰之后的  $\text{TiO}_2$  没有发生特别明显的形态变化,说明 Ni 的引入是不会改变原始  $\text{TiO}_2$  的形貌,其结构具有一定的稳定性。通过对样品进行 EDS 面扫,得出 3 wt.% Ni/OCT 的元素分布图,如图 3(b)~(e)所示。从图中可以看出,  $\text{TiO}_2$  样品表面存在 Ni 元素,且 Ti、O、Ni 这三种元素分布较均匀,说明 Ni 被成功修饰到了  $\text{TiO}_2$  的表面。

### 2.4 DRS

紫外可见漫反射(DRS)可用于样品对光的吸收能力的测定。图 4 为原始  $\text{TiO}_2$  及不同质量分数的 Ni 修饰的  $\text{TiO}_2$  的 DRS 图谱。从图中可以看出,无论是原始  $\text{TiO}_2$ ,还是经过 Ni 修饰的样品,在紫外波段均有较强的光吸收能力。原始  $\text{TiO}_2$  的光吸收能力最差,这是由  $\text{TiO}_2$  本身的性质所决定的,即禁带宽度过大<sup>[26]</sup>。但是,在经过 Ni 的修饰之后,其光吸收能力有显著增加,并且能吸收少部分的可见光。除此之外,从图中还可明显地看出,当修饰量为 3 wt.%时,其光的吸收能力最佳,这可能是因为 Ni 作为活性位点和等离子体助剂,能够将光热驱动的催化活性与等离子共振效应增强作用交织在一起,从而提高了其催化活性和光吸收能力<sup>[27]</sup>。

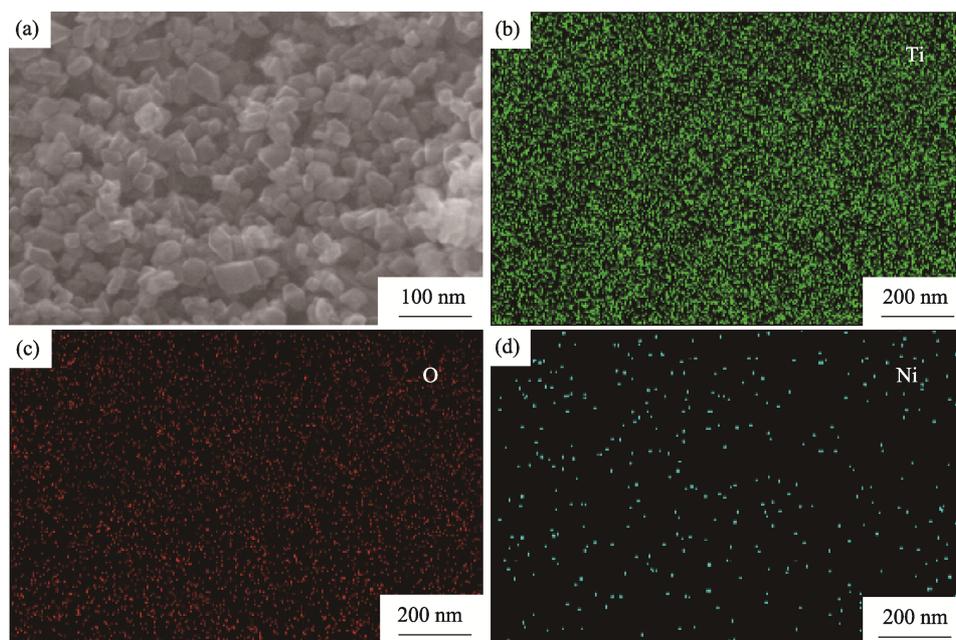


图3 质量分数为 3% Ni 修饰的  $\text{TiO}_2$ : (a) SEM 图; (b) EDS-Ti 图; (c) EDS-O 图; (d) EDS-Ni 图  
Fig. 3  $\text{TiO}_2$  modified with 3% Ni: (a) SEM image, (b) EDS-Ti diagram, (c) EDS-O chart and (d) EDS-Ni diagram

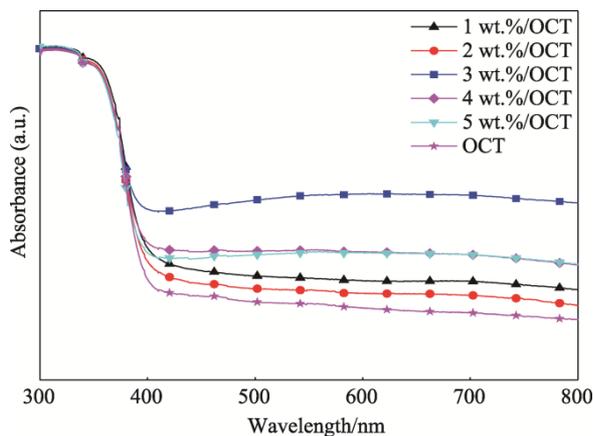


图 4 不同质量分数 Ni 修饰的 TiO<sub>2</sub> 的紫外可见光漫反射光谱

Fig. 4 UV-visible diffuse reflection spectra of the TiO<sub>2</sub> samples modified with different mass fractions of Ni

### 2.5 3 wt.% Ni 修饰的 TiO<sub>2</sub> 的 XPS

使用 XPS 对所制备的样品进行元素组成和化学状态的分析,从图 5(a) OCT 与 3 wt.% Ni/OCT 的全谱图可以看出,两个样品在结合能为 529 eV, 457 eV, 284 eV, 都对应着 O 1s、Ti 2p、C 1s 的峰,而 3 wt.% Ni/OCT 在结合能为 845 eV ~ 866 eV 范围内对应着 Ni 2p 的峰。图 5(b)和 5(e)分别为 TiO<sub>2</sub> 经 Ni 修饰前后的 Ti 2p 轨道的分峰拟合图,图谱中

存在着两个峰,分别为 458.6 eV 和 464.3 eV,两个峰的差值为 5.7 eV,对应 Ti<sup>4+</sup>的 Ti 2p<sub>3/2</sub> 和 Ti 2p<sub>1/2</sub> 轨道的光谱峰,说明 Ti<sup>4+</sup>是 Ti 的主要价态<sup>[28]</sup>。图 5(c)和(f)分别为 TiO<sub>2</sub> 经 Ni 修饰前后 O 1s 轨道的分峰拟合图。从图中可以清晰地看出,位于 529.7 eV、531.2 eV 处的谱峰,分别对应晶格氧和表面羟基<sup>[29]</sup>。图 5(d)为 Ni/OCT 样品的 Ni 2p 轨道的分峰拟合图。从图中可知,位于 864.2 eV、862.2 eV 处谱峰源于 Ni<sup>2+</sup>,而位于分别 856.0 eV、854.4 eV 处的谱峰源于 Ni<sup>3+</sup><sup>[25]</sup>,表明 Ni 主要以氧化物存在于 TiO<sub>2</sub> 表面。同时,修饰前后样品 Ti 与 O 分峰图谱几乎一致,这也进一步说明了 Ni 成功修饰到了 TiO<sub>2</sub> 的表面。

### 2.6 光催化产氢性能

图 6 为经过 Ni 修饰前后的样品置于紫外光下照射 1 h 的产氢性能。从图中可以看出,未经过 Ni 修饰的 TiO<sub>2</sub> 基本上无产氢性能,这可能是由于光生电子—空穴的快速复合,从而抑制了其光催化活性;经过 Ni 修饰之后,其产氢性能得到了明显的提升,并且当沉积量为 3 wt.% 时,产氢性能最佳,达到了 2.11 mmol·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>,是原始 TiO<sub>2</sub>(0.06 mmol·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>) 的 35 倍。这是因为加入适量的 Ni 进行修饰后,一

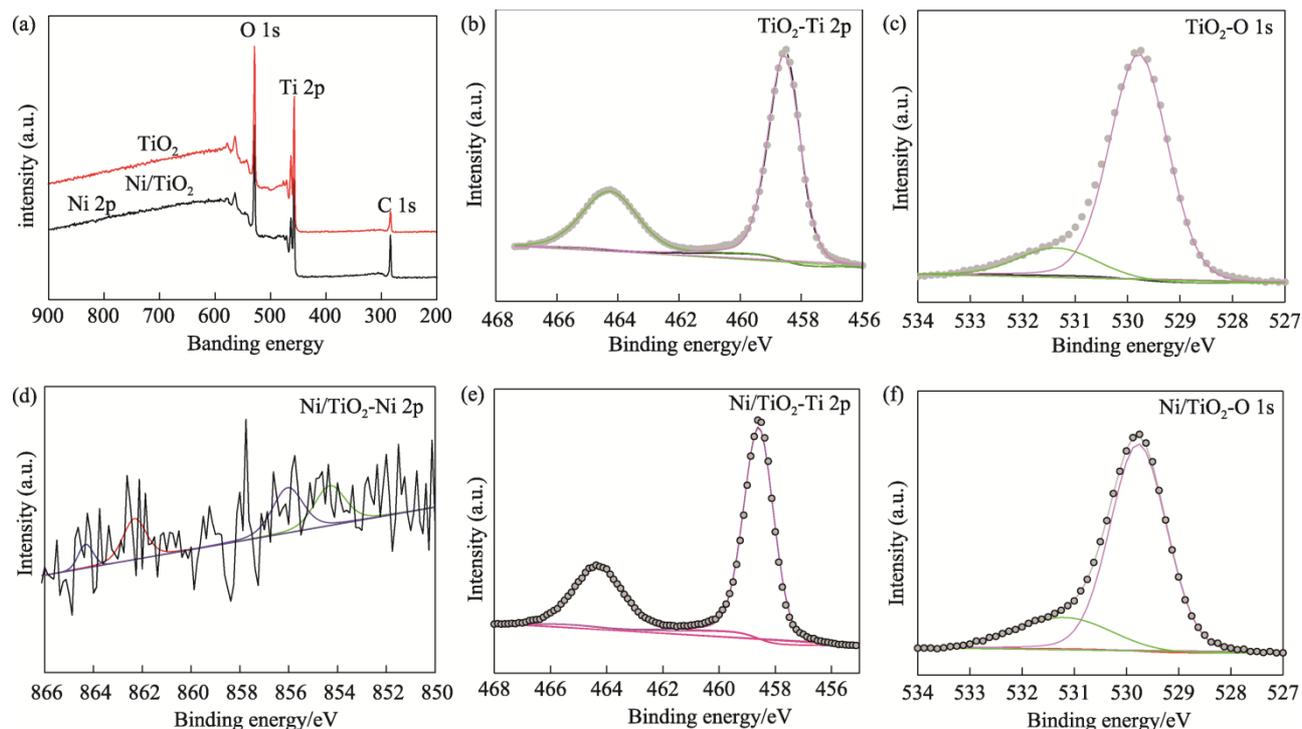


图 5 (a) 3 wt.% Ni/OCT 的 XPS 图谱; (b) Ni/OCT-Ti 2p 轨道分峰拟合图; (c) Ni/OCT-O 1s 轨道分峰拟合图; (d) Ni/OCT-Ni 2p 轨道分峰拟合图; (e) OCT-Ti 2p 轨道分峰拟合图; (f) OCT-O 1s 轨道分峰拟合图

Fig.5 (a) XPS spectra of 3 wt.% Ni/OCT. Fitting results of different orbital peaks: (b) Ni/OCT-Ti 2p, (c) Ni/OCT-O 1s, (d) Ni/OCT-Ni 2p, (e) OCT-Ti 2p and (f) OCT-Ni 2p

方面可以捕获光照过程中产生的电子,从而抑制其光生电子—空穴的复合;另一方面,修饰上去的Ni可以作为产氢的活性位点,增强电荷的转移和析氢反应<sup>[30]</sup>;但是当Ni的含量继续增加的时候,过多的Ni可能会覆盖掉氧化还原反应位点,降低其氧化还原反应的速率,另外,Ni的团聚可以显著增加电子迁移率,导致电荷复合增加,光催化性能降低<sup>[31]</sup>。其中,对于3 wt.% Ni/OCT,Ni导致的光生电子数量的增加和其导致活性位点数量的减少达到平衡,即3 wt.% Ni/OCT在光照下产生的光生电子转移到材料表面后,进一步转移到了表面的Ni上,抑制了电子与TiO<sub>2</sub>表面空穴的再复合,光照下产生的更多有效电子以及更多的反应活性位点促进了H<sub>2</sub>O向H<sub>2</sub>的还原反应,从而表现出了更高的光催化产氢效率。

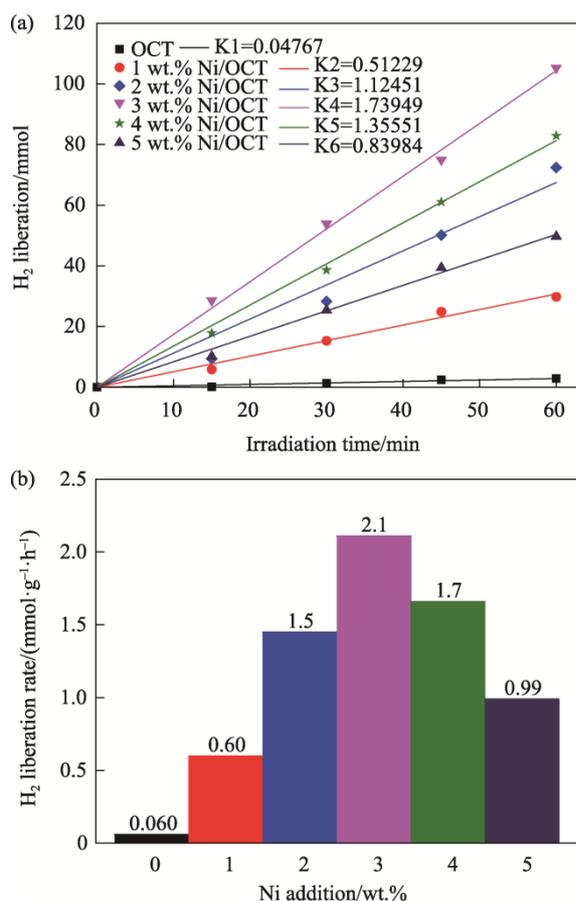


图6 不同质量分数Ni修饰的TiO<sub>2</sub>: (a) 1 h光解水制氢产量图; (b) 产氢速率图

Fig. 6 Performances of the TiO<sub>2</sub> samples modified with different mass fractions of Ni: (a) 1 h photolysis water hydrogen production diagram and (b) hydrogen production rate

### 3 结论

(1) 以TNWs为原料,NH<sub>4</sub>Cl和NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O为

混合溶液,在水热温度为200℃,反应时间为12 h条件下制备的八面体TiO<sub>2</sub>纳米颗粒具有较好的结晶性和均匀性。

(2) 八面体TiO<sub>2</sub>纳米颗粒在经过过渡金属Ni修饰后,其光催化产氢性能得到了极大的提升。这是因为修饰在八面体TiO<sub>2</sub>上的Ni可以捕获分离的电子,从而抑制光生电子—空穴复合,其光催化产氢性能得到了极大的提升,除此之外,修饰上去的Ni也可以作为产氢的活性位点,增强电荷的转移和析氢反应。并且,当Ni的修饰量为3 wt.%时,光催化产氢性能最佳,其性能为2.11 mmol·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>,约是未经Ni修饰八面体TiO<sub>2</sub>纳米颗粒的35倍。

### 参考文献:

- [1] 孔琦,孙家杰,姬圆圆,等. 自组装分级结构二氧化钛的制备及光催化性能研究[J]. 陶瓷学报, 2023, 44(3): 509-516.  
KONG Q, SUN J J, JI Y Y, et al. Journal of Ceramics, 2023, 44(3): 509-516.
- [2] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photocatalysis of water at semiconductor electrode [J]. Nature, 1972, 238(5358): 37-38.
- [3] NAKATA K, FUJISHIMA A. TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2012, 13(3): 169-189.
- [4] ZLOBIN V V, NEVEDOMSKIY V N, ALMJASHEVA O V. Formation and growth of anatase TiO<sub>2</sub> nanocrystals under hydrothermal conditions [J]. Materials Today Communications, 2023, 36: 106436.
- [5] NACHIT W, AHSAINI H, RAMZI Z, et al. Photocatalytic activity of anatase-brookite TiO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by sol gel method at low temperature [J]. Optical Materials, 2022, 129: 112256.
- [6] WEI Z S, KOWALSKA E, VERRETT J, et al. Morphology-dependent photocatalytic activity of octahedral anatase particle prepared by ultrasonication-hydrothermal reaction of titanate [J]. Nanoscale, 2015, 7(29): 12392-12404.
- [7] ZHAO B, CHEN F, LIU Q H, et al. Mesoporous TiO<sub>2</sub>-B nanowires synthesized from tetrabutyl titanate [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2011, 72(3): 201-206.
- [8] TAN H B, ZHANG Y B, LI B W, et al. Preparation of TiO<sub>2</sub>-coated glass flat membrane and its photocatalytic degradation of methylene blue [J]. Ceramics International, 2023, 49(11): 17236-17244.
- [9] LIU R P, REN F, SU W M, et al. Synthesis of TiO<sub>2</sub> hollow spheres with tunable pore structure and enhanced photocatalytic activity [J]. Ceramics International, 2015, 41(10): 14615-14620.
- [10] MAMAGHANI A H, HAGHIGHAT F, LEE C S. Role of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) structural design/morphology in photocatalytic air purification [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 269: 118735.

- [11] COZZOLI P D, COMPARELLI R, CURRI M L, et al. Photocatalytic activity of organic-capped anatase TiO<sub>2</sub> nanocrystals in homogeneous organic solutions [J]. *Materials Science & Engineering C*, 2003, 23(6): 707–713.
- [12] SUN M M, ZHOU H, XIONG H L, et al. Acid-regulated hydrolysis and condensation of titanium cation toward controllable synthesis of multiphase mesoporous TiO<sub>2</sub> for effectively enhance photocatalytic H<sub>2</sub> evolution [J]. *Catalysis Today*, 2022, 405/406: 203–211.
- [13] YUAN J, CHEN M X, SHI J W, et al. Preparations and photocatalytic hydrogen evolution of N-doped TiO<sub>2</sub> from urea and titanium tetrachloride [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2006, 31(10): 1326–1331.
- [14] GAI L G, MEI Q H, QIN X Y, et al. Controlled synthesis of anatase TiO<sub>2</sub> octahedra with enhanced photocatalytic activity [J]. *Materials Research Bulletin*, 2013, 48(11): 4469–4475.
- [15] CAI J H, WANG Z Y, LV K L, et al. Rapid synthesis of a TiO<sub>2</sub> hollow microsphere assembly from hollow nanoparticles with enhanced photocatalytic activity [J]. *RSC Advances*, 2013, 3(35): 15273.
- [16] HAN X G, WANG X, XIE S F, et al. Carbonate ions-assisted syntheses of anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles exposed with high energy (001) facets [J]. *RSC Advance*, 2012, 2(8): 3251–3253.
- [17] HONG Z S, WEI M D, LAN T B, et al. Additive-free synthesis of unique TiO<sub>2</sub> mesocrystals with enhanced lithium-ion intercalation properties [J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(1): 5408–5413.
- [18] YE L Q, MAO J, LIU J Y, et al. Synthesis of anatase TiO<sub>2</sub> nanocrystals with {101}, {001} or {010} single facets of 90% level exposure and liquidphase photocatalytic reduction and oxidation activity orders [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1: 10532.
- [19] WU C Z, FANG L, DING F J, et al. Photocatalytic hydrogen production from water and wastepaper on Pt/TiO<sub>2</sub> composites [J]. *Chemical Physics Letters*, 2023, 826: 140650.
- [20] BALARABE B Y, MAITYT P. Visible light-driven complete photocatalytic oxidation of organic dye by plasmonic Au-TiO<sub>2</sub> nanocatalyst under batch and continuous flow condition [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 655: 130247.
- [21] TAMILSELVAN A, DURGALAKSHMI D, RAKKESH R A, et al. Enhanced photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanotubes arrays decorated with Ag and Pt nanoparticles [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2022, 64: 1822–1831.
- [22] HAGSHENAS N, FALLETTA E, CERRATO G, et al. Tuning the visible-light-driven photocatalytic properties of multi-decorated TiO<sub>2</sub> by noble metals towards both propionic acid and NO<sub>x</sub> degradation [J]. *Catalysis Communications*, 2023, 181: 106728.
- [23] BAMOLA P, SHARMA M, DWIVEDI C, et al. Interfacial interaction of plasmonic nanoparticles (Ag, Au) decorated floweret TiO<sub>2</sub> nanorod hybrids for enhanced visible light driven photocatalytic activity [J]. *Materials Science & Engineering B*, 2021, 273: 115403.
- [24] SALEH M, ABDELHAMID H N, FOUAD D M, et al. Enhancing photocatalytic water splitting: Comparative study of TiO<sub>2</sub> decorated nanocrystals (Pt and Cu) using different synthesis methods [J]. *Fuel*, 2023, 354: 129248.
- [25] PARK J, LAM S S, PARK Y K, et al. Fabrication of Ni/TiO<sub>2</sub> visible light responsive photocatalyst for decomposition of oxytetracycline [J]. *Environmental Research*, 2023, 216: 114657.
- [26] 曾庆龙. TiO<sub>2</sub> 基光催化材料的性能优化及其降解挥发性有机物研究[D]. 中国科学院大学, 2021..
- [27] LIU H M, DAO T D, LIU L Q, et al. Light assisted CO<sub>2</sub> reduction with methane over group VIII metals: Universality of metal localized surface plasmon resonance in reactantactivation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 209: 183–189.
- [28] ZHANG H M, BIAN H, WANG F, et al. Enhanced photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> over pg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-supported TiO<sub>2</sub> nanoparticles with Ag modification [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 674: 131989.
- [29] HE F, ZHU B C, CHENG B, et al. 2D/2D/0D TiO<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene composite S-scheme photocatalyst with enhanced CO<sub>2</sub> reduction activity [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 272: 119006.
- [30] ZHOU X F, PENG L Z, XU L M, et al. Pd(II), Pt(II) metallosupramolecular complexes as Single-Site Co-Catalyst for photocatalytic H<sub>2</sub> evolution [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 474: 145967.
- [31] YANG S Y, WANG K L, CHEN Q. Enhanced photocatalytic hydrogen production of S-scheme TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunction loaded with single-atom Ni [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2023, 175: 104–114.

(编辑 王三海)