



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20180114

氧空位缺陷对光催化活性的影响及其机制

郝亮¹, 张慧娜², 闫建成¹, 程丽君¹, 关苏军³, 鲁云⁴

- (1. 天津市低碳绿色过程装备国际联合研究中心, 天津市轻工与食品工程机械装备集成设计与在线监控重点实验室, 天津科技大学机械工程学院, 天津 300222;
2. 天津大学仁爱学院, 天津 301636; 3. 东京理科大学物理学院, 东京 162-8601;
4. 千叶大学工学研究院机械系, 千叶 263-8522)

摘要: 氧空位作为最常见且最重要的一类晶体缺陷,对半导体光催化剂的性能有着显著的影响.近年来,通过引入和调控氧空位的方法来改善光催化活性,尤其是可见光性能,成为光催化研究领域的热点之一.本文详细阐述了含氧化合物中存在的氧空位缺陷对光催化剂的电子结构、几何构造、吸光特性、表面吸附解离等的影响,并在此基础上讨论了氧空位对光生电荷分离、光催化选择性、紫外光及可见光催化活性的影响,以期为今后氧空位缺陷调控型高性能光催化材料的设计及开发提供科学依据.

关键词: 氧空位; 光催化; 电荷分离; 可见光; 光催化活性

中图分类号: O643.36; O644.11

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2018)05-0001-13

Effect of Oxygen Vacancy on Photocatalytic Activity and Relevant Mechanism

HAO Liang¹, ZHANG Huina², YAN Jiancheng¹, CHENG Lijun¹, GUAN Sujun³, LU Yun⁴

- (1. International Joint Center of Low-Carbon Green Process Equipment, Tianjin Key Lab of Integrated Design and On-line Monitoring for Light Industry & Food Machinery and Equipment, College of Mechanical Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300222, China;
2. Renai College of Tianjin University, Tianjin 301636, China;
3. Department of Physics, Tokyo University of Science, Tokyo 162-8601, Japan;
4. Graduate School of Science and Engineering, Chiba University, Chiba 263-8522, Japan)

Abstract: Oxygen vacancy, as one of the most common and important crystal defects, remarkably affects the photocatalytic activity of semiconductors. Improvement on the photocatalytic activity through the introduction and mediation of oxygen vacancies has attracted increasing attention in recent years. In this short review, we discussed the influence of oxygen vacancies on the electronic and geometric structures, and the optical absorption and dissociative adsorption properties of oxygenated chemicals. Based on the discussion, the effect of oxygen vacancies on photogenerated charge separation, photocatalytic selectivity, UV light and visible light-responsive photocatalytic activity is also clarified. The review is expected to help the design and development of oxygen vacancy-mediated photocatalyst with high photocatalytic activity.

Key words: oxygen vacancy; photocatalysis; charge separation; visible light; photocatalytic activities

2000年,日本学者 Nakamura 等^[1]就针对 TiO₂ 中氧空位对其可见光催化降解去除 NO 气体的影响进行了研究,但该研究并没有引起足够的重视.直到

2011年,陈晓波等^[2]利用在氢气气氛中高温煅烧纳米 TiO₂ 粉末,在其表面引入氧空位及大量无序结构等,使其强烈地吸收可见光,进而极大地提高了可见光催

收稿日期: 2018-04-13; 修回日期: 2018-07-17

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助项目(51404170)

作者简介: 郝亮(1980—),男,河北雄安人,副教授;通信作者: 张慧娜,讲师, zhnzgx@126.com

化产氢效率. 由此, 引入并调控氧空位成为改善光催化材料活性的重要手段且备受瞩目, 因而成为研究的热点之一. 氧空位不仅存在于氧化物中, 而且存在于所有含氧化合物中. 尽管其具有众多优点, 如: 化学稳定性高、储量丰富、价格低廉和对人体无毒等, 许多半导体材料, 如: TiO_2 、 SnO_2 、 ZnO 、 In_2O_3 、 WO_3 、 NiO 、 SrTiO_3 、 BiOCl 和 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 等, 因为其禁带宽度均在 3.0 eV 以上, 对可见光响应性十分低, 而基本没有可见光催化活性. 众所周知, 可见光催化活性的改善是当前光催化领域的最重要研究方向之一, 也是光催化技术能否实用化的关键. 通过氧空位的引入和调控来提高光催化材料活性尤其是可见光催化活性, 作为当前光催化研究热点之一, 相关实验及模拟计算研究已经取得了重要成果. 已有研究表明, 氧空位与光催化材料的物理化学特性, 包括光催化材料的电子结构^[3-4]、几何结构^[5-6]、吸光特性^[7-8]、表面吸附解离特性^[9-10]等都有密切关系. 一般而言, TiO_2 表面氧空位的形成能够形成不成对的电子或者 Ti^{3+} , 进而导致其电子结构中形成施主能级^[11]; 氧空位的形成导致原来氧原子的位置空缺, 进而影响周围的原子进行重排^[12-13]. 此外, 因为在价带和导带间形成一个施主能级, 导致其具有可见光吸收特性^[14-16]; 氧空位还影响光生电子空穴对的分离和迁移^[17-19], 进而影响着光催化活性. 基于以上原因, 发展氧空位调控型光催化材料的可控制备方法并开发出具有高可见光催化活性的氧空位调控型光催化剂是值得期待的.

本文参考相关文献, 对氧空位的概念和分类、氧空位对光催化材料物理化学性能的影响、氧空位对光催化性能的影响、氧空位的表征及氧空位的引入和调控方法等进行详尽的总结. 希望能够使光催化研究者增强对氧空位的认识, 并在高性能光催化材料的设计中有所启发和帮助.

1 氧空位概述

1.1 氧空位的概念

氧空位是指在金属氧化物或者其他含氧化合物中, 晶格中的氧原子(氧离子)脱离, 导致氧缺失, 形成的空位, 图 1 给出了 TiO_2 表面氧空位存在及在光催化中作用示意图^[20]. 氧空位是半导体材料尤其是金属氧化物半导体中最常见的一种缺陷, 对半导体材料的性能有着重要影响.

1.2 氧空位的分类

按照所处的空间位置不同, 氧空位可以分为表面

氧空位和体相氧空位^[21-22]. 如果按照氧空位对光催化性能影响不同进行更细致的分类, 体相氧空位又可以分为次表面氧空位和体相氧空位两种^[23]. 如果按照束缚电子数进行分类, 可以分为束缚双电子型氧空位(有效电荷为 0, 即 F 中心)、束缚单电子型氧空位(有效电荷为 +1, 即 F^+ 中心)和无束缚电子型氧空位(有效电荷为 +2)^[24-25]. 氧空位的种类不同, 对光催化材料的物理化学性能以及光催化活性影响亦不同, 将在下面的讨论中详细叙述.

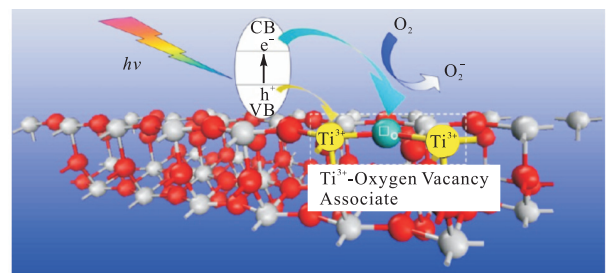


图 1 TiO_2 表面氧空位及在光催化中作用示意图

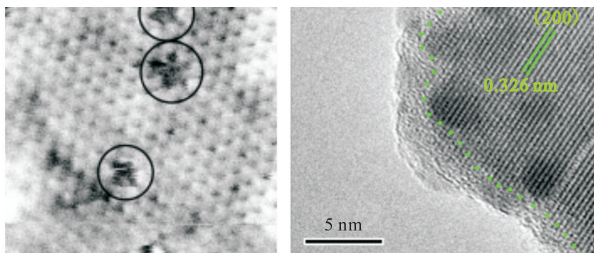
Fig. 1 Schema of oxygen vacancies in the surface of TiO_2 and their role

2 氧空位的表征方法

当前, 氧空位的表征手段主要有电子显微技术(electron microscopy, EM)和电子顺磁共振技术(electron paramagnetic resonance, EPR). 电子显微技术是一种利用高分辨和放大倍率的电子显微镜对材料进行特征分析的分析技术, 而应用于氧空位表征的电子显微技术主要有扫描隧道电子显微技术(scanning tunneling electron microscopy, STM)^[26-27]和高分辨透射电子显微技术(high-resolution transmission electron microscopy, HRTEM)^[28-30]. STM 一般用于观察表面氧空位及其与外界分子之间的相互作用, 而 HRTEM 用于观察表面及体相氧空位. 图 2 给出了氧空位的 STM 和 HRTEM 图像^[27,31], 可以清楚地看出, HRTEM 虽然可以看到氧空位缺陷的存在, 但是由于分辨率的限制, 得到的氧空位图像信息仍然比较模糊.

电子顺磁共振(EPR)是由不配对电子的磁矩发源的一种磁共振技术, 可以定性和定量检测物质原子或分子中所含的不配对电子, 并探索其周围环境的结构特性. 对自由基而言, 轨道磁矩几乎不起作用, 总磁矩的绝大部分来源于电子自旋的贡献, 所以电子顺磁共振也称为“电子自旋共振”(electron spin reso-

nance, ESR), EPR 能够准确地确认材料中氧空位的存在与否以及状态^[32-34]. 但是需要注意到, 因为 EPR 只能检测到不配对电子, 所以它只能检测束缚单电子型氧空位, 而对束缚双电子型及无束缚电子型氧空位不会产生相应 EPR 信号^[33]. 束缚单电子型氧空位对应的 g 因子一般介于 $2.001 \sim 2.004$ ^[35-38], 如图 3^[33]所示. 而该 g 因子值对应的束缚单电子型氧空位一般认为是处于体相而非表面^[22,39-41]; 表面氧空位因为通常是束缚双电子型而不能被 EPR 直接探测到, 但是它们能够还原毗邻的 Ti^{4+} 形成 Ti^{3+} , 所以可以通过光电电子能谱分析 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 探测 Ti^{3+} 而间接地证实表面氧空位的存在. 但是, 因为各种原因, 很多研究也用 EPR 表征证明表面氧空位的存在^[17,35-36]. 现有研究表明, 表面氧空位对光催化材料物理化学性能有显著影响, 因此, 其相关的研究也最多. 对氧空位位置的表征, 现阶段大多采用 HRTEM 结合 EPR 的分析方法进行.



(a) CeO_2 表面氧空位的 STM 图像 (b) $BiPO_4$ 中氧空位的 HRTEM 图像

图 2 氧空位的 STM 图像和 HRTEM 图像示例

Fig. 2 STM and HRTEM images of oxygen vacancies

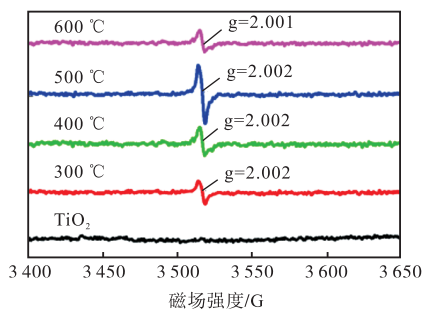


图 3 不同温度氢化处理的 TiO_2 样品 EPR 信号

Fig. 3 EPR signals of TiO_2 samples prepared at different hydrogenated temperatures

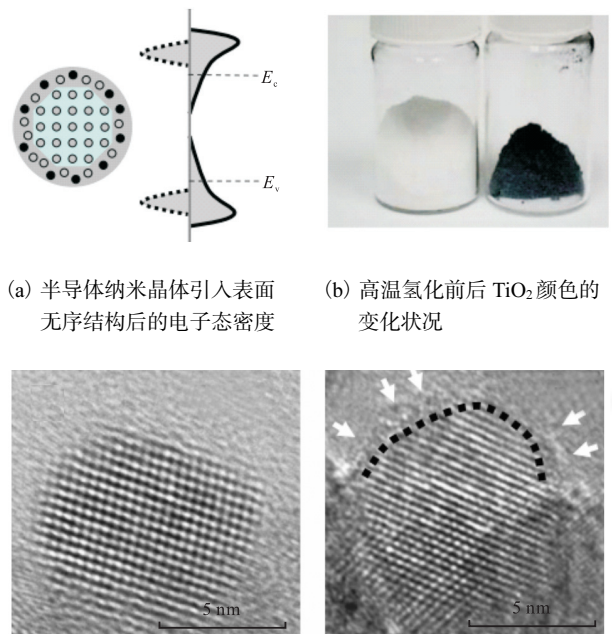
3 氧空位的引入方法

氧空位的引入方法很多, 主要有加温氢化法、离子掺杂法、高能粒子轰击法、气氛脱氧法、机械化学

法和化学反应法等.

3.1 加温氢化法

2011 年, 陈晓波等^[2]将纳米 TiO_2 粉末在高温氢气气氛中煅烧, 制得了黑色的带有表面缺陷的 TiO_2 纳米晶粉末, 该黑色粉末表现出极高的可见光催化光解水制氢效率. 该方法是利用氢气与 TiO_2 晶格中的氧反应, 产生含氧空位的 TiO_{2-x} 与 H_2O . 分析表明, 大量的表面缺陷包括 Ti^{3+} 以及 $Ti-H$ 的形成在 TiO_2 的价带和导带间引入了一个中间杂质能级, 进而极大地增强了其可见光的吸收及可见光光解水制氢效率, 图 4 给出了制备的黑色 TiO_2 粉末的外观照片以及高分辨电镜照片等信息^[2]. 该研究也揭开了晶体缺陷改善光催化活性研究的序幕.



(a) 半导体纳米晶体引入表面无序结构后的电子态密度 (b) 高温氢化前后 TiO_2 颜色的变化状况

(c) 氢化处理前 TiO_2 纳米粉末的 HRTEM 图像 (d) 氢化处理后 TiO_2 纳米粉末的 HRTEM 图像

图 4 高温氢化处理对 TiO_2 纳米粉末电子态密度、颜色及形貌的影响

Fig. 4 Influence of hydrogenation at elevated temperatures on the electronic density, color and morphology of TiO_2 nanoparticles

在一定的温度 (一般 $100 \sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$) 将制备得到的含氧化合物光催化材料放置在真空或者低压环境下通入不同流速的氢气, 使含氧化合物表面的氧与氢分子发生反应形成水分子, 从而在光催化剂的表面甚至是体相中形成氧空位. Chen 等^[42]将 $BiFeO_3$ 纳米粉末在氢气气氛中加热至 $120 \sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$ 并保温 8 h, 制得了含有表面氧空位的纳米粉末. Zhang 等^[43]将纳米多

孔 BiVO_4 薄膜放置在 N_2/H_2 混合气体中, $400\text{ }^\circ\text{C}$ 加热 30 min, 在其表面以及次表面引入了氧空位. 此外, 可以经过氢化处理引入氧空位的材料体系还有 TiO_2 ^[12,44-46]、 ZnO ^[47-48]和 WO_3 ^[49-50]等.

3.2 离子掺杂法

离子掺杂法作为改善可见光催化活性的常用手段已经使用了超过 30 年^[51]. 不管是金属离子还是非金属离子掺杂经常伴随着氧空位的形成. 至于此过程中氧空位的形成机制现在仍不是很清楚. 2005 年, Li 等^[52]利用喷雾热解法制备了 F 离子掺杂的 TiO_2 粉末, 该粉末在可见光催化降解乙醛和三聚乙炔中表现出非常高的活性, 可见光催化活性的产生是因为氧空位的引入. PL 谱证实伴随着 F 离子的掺杂引入了两种类型的氧空位: 束缚单电子型氧空位和束缚双电子型氧空位. Rumaiz 等^[53]和 Wu 等^[54]分别在 TiO_2 中掺杂 N 离子增强其可见光催化活性, 在引入 N 离子的同时引入了氧空位. 其可见光催化活性要归因于 N 离子的掺杂以及氧空位的引入.

除了非金属离子掺杂, 金属离子掺杂同样也可以引入氧空位. Jing 等^[55]利用溶胶凝胶法制备了 Zn 离子掺杂的 TiO_2 纳米颗粒, Zn 离子的掺杂在 TiO_2 表面引入了氧空位, 表面氧空位的形成对该材料光催化降解苯酚起着至关重要的作用, 且表面氧空位越多, 其 PL 谱以及 SPS 谱(表面光电压)的信号越强, 光催化活性越强. Zhang 等^[56]通过 Zr 离子掺杂 Bi_2WO_6 引入氧空位, 氧空位作为正电荷中心能够容易地捕获电子, 进而延长电子寿命; 此外, 氧空位的形成有利于 O_2 分子在其表面的吸附, 因此有利于吸附的 O_2 分子被捕获的电子还原形成超氧自由基. 其他金属离子, 如 V^{5+} ^[57]和 Sn^{4+} ^[58]等离子的掺杂同样也可以在 TiO_2 晶体中引入氧空位.

3.3 高能粒子轰击法

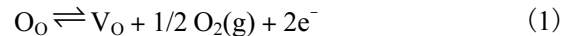
一系列研究表明: 高能电子和离子等能够解离 TiO_2 表面上的氧离子和中性原子, 进而产生氧空位. 高能电子和离子能够将表面的 Ti—O 键打开, 进而将 O 原子或离子移出表面而产生氧空位^[59-62]. Wang 等^[59]利用电子束辐照和 Ar^+ 轰击的方法在 TiO_2 的表面引入氧空位. Yim 等^[60]利用电子轰击方法引入并调控金红石型 TiO_2 表面氧空位及其浓度, 同样的结果也得到 Scheiber 等^[61]和 Stevin 等^[62]的证实. 通过这种方法不仅可以在氧化物中, 也可以在其他含氧化合物中引入氧空位. 例如: Ye 等^[63]以及 Sarwan 等^[64]利用紫外光辐照的方法在 BiOCl 纳米片中引入

氧空位. Suwanwong 等^[65]利用相同方法在 SrTiO_3 中引入表面氧空位.

除了电子束、离子束和光子束外, 等离子体处理也可以引入氧空位. 例如: Nakamura 等^[1]利用等离子体处理在 TiO_2 中引入了氧空位, 并将 NO 气体可见光催化降解活性大幅地提高. 在制备高性能染料敏化太阳能电池过程中, 利用同样的办法也可以将氧空位引入到氧化物中^[66-67].

3.4 气氛脱氧法

通过在一的气氛环境下高温热处理(通常大于 $400\text{ }^\circ\text{C}$)也可以在 TiO_2 等氧化物或者其他含氧化合物引入氧空位, 这种气氛环境通常是真空^[68-70]、 Ar ^[71-72]、 N_2 ^[73-74]、 He ^[75]气氛. 根据氧在接触界面两相间平衡原理, 利用标准 Kröger-Vink 表示法, 高温下氧空位的产生遵循下列的平衡关系:



该反应的平衡常数 K 可以表示为

$$K = [\text{V}_\text{O}]n^2 p(\text{O}_2)^{1/2} \quad (2)$$

上式可以变形为

$$[\text{V}_\text{O}] = Kn^{-2} p(\text{O}_2)^{-1/2} \quad (3)$$

这里 O_O 表示晶格氧; V_O 为氧空位; $p(\text{O}_2)$ 为氧分压. 从式(3)可以看出, 氧空位浓度随着氧分压的降低而增大. 因此, 欠氧条件下的高温热处理有利于氧空位的形成^[21].

3.5 化学反应法

将含氧化合物光催化剂与特定还原剂混合, 在室温或者加热条件下, 可以将氧从含氧化合物的晶格中抽出形成氧空位. 本课题组在前期研究中将 TiO_2 涂层与碳粉混合, 并在空气环境中加热到一定温度形成氧空位和 Ti^{3+} , 实验结果得到了 XPS 和 EPR 等表征手段的证实^[76]. Yu 等^[77]将乙二醇作为还原剂在 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 中引入氧空位; Liu 等^[78]利用 TiCl_3 作为还原剂在 WO_3 中引入氧空位; Yan 等^[79]利用 NaBH_4 还原 CoFe_2O_4 并在其晶格中引入氧空位.

3.6 机械化学力法

通过机械化学力也就是常见的球磨方法, 对球磨的粉末施加机械剪切力和压力, 在粉末中引入大量的晶格畸变, 使氧原子脱离原有的晶格位置而引入氧空位. Daiko 等^[80]利用行星球磨机实施机械化学力在 ZnO 表面引入氧空位; 同样的研究也证实机械化学力可以在氧化物中引入氧空位^[81-83].

4 氧空位对材料物理化学性能的影响

氧空位的引入会对材料的物理化学特性,包括体系的电子结构、几何结构、材料吸光特性以及表面吸附特性等产生重要影响。

4.1 氧空位对电子结构的影响

氧空位对引入体系电子结构的影响通常是利用密度泛函理论(density function theory, DFT)计算与实验相结合的方法进行研究的。通常,单个氧空位的形成会在其位置处有一个或者两个电子局域化。该局域化的电子会对 TiO₂ 电子结构产生直接影响,具体而言就是在 TiO₂ 导带下方产生一个施主能级,该能级位于导带下 0.75 ~ 1.18 eV,如图 5^[1,21]所示。此外,从 TiO₂(110)表面桥氧脱离出的中性氧原子在其相邻的五配位 Ti 原子的 3d 轨道形成了两个局域化的未成对电子^[84]。DFT 计算结果表明,三配位氧空位的形成在 TiO₂ 导带下产生了两个浅施主能级,而一个浅施主能级与两配位桥接氧空位情况下出现的另一个深施主能级耦合^[85]。总而言之,氧空位的形成还会引起其相邻的 Ti 原子过量电子的重新分布,并在 Ti 3d 轨道形成的导带下形成浅施主能级。在 TiO₂ 中,这些施主能级随着氧空位的增加而增加,甚至会在高氧空位浓度的锐钛矿型 TiO₂ 中与导带重叠。

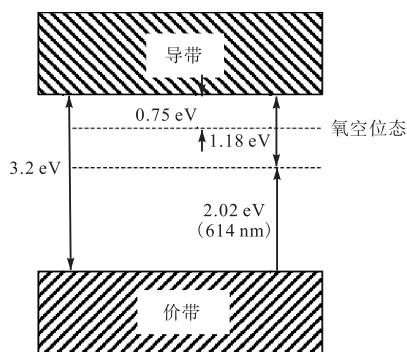


图 5 具有氧空位的锐钛矿型 TiO₂ 带结构模型

Fig. 5 Band structure of anatase TiO₂ with oxygen vacancy

4.2 氧空位对几何结构的影响

原来氧原子的位置因为氧原子缺失形成氧空位,这必然会导致周围原子的重排,这从拉曼光谱可以得到证实^[86]。因为氧原子的缺失,为了增强与其结合的其他晶格部分,其临近的三个 Ti 原子趋向于远离氧空位,这种向外弛豫降低了三个 Ti 悬挂键间的重叠并且使得 Ti—O 键的键长变小^[87]。对 Cu₂O 表面氧空位的研究表明,引入的表面氧空位导致其最接近表面

的三个原子层产生弛豫,尽管这种弛豫程度较小,与完美表面相比,这种弛豫是限定在很小范围的,并且主要产生在氧空位的附近^[88]。也有研究表明,MnO₂ 中大量氧空位的引入可以导致显著的结构扭曲,当有足够的氧空位出现后就会导致一个新相 β -MnO₂ 的形成^[89]。相比较氧空位对其他物理化学特性的影响,对电子结构及几何结构影响的研究仍然较少。

4.3 氧空位对吸光特性的影响

对光催化剂而言,吸收光线是产生光催化氧化还原反应的必要前提,只有光催化剂吸收了光线,才能在其表面激发产生光生电子-空穴对。然而由于 TiO₂ 其自身禁带宽度较大(金红石型为 3.0 eV,锐钛矿型为 3.2 eV),只有波长小于 413 nm(金红石型)、388 nm(锐钛矿型)的光线才能将价带上的电子激发到导带产生光生电子-空穴对,因而,如何让其吸收可见光并激发价带电子成为光催化研究领域最重要课题之一。

通过引入氧空位,在 TiO₂ 的导带下方引入一个施主能级,减小了其禁带宽度,进而将其光吸收边界延伸到可见光甚至是近红外波段^[22,90]。除了 TiO₂ 这种最常见的光催化剂可以利用引入氧空位增强可见光吸收并提高可见光催化活性外,还有其他一些金属氧化物,如 SnO₂^[91]、ZnO^[8,92]、In₂O₃^[93]、WO₃^[94-95]和一些含氧化合物,如 Bi₂WO₆^[56,96-99]、SrTiO₃^[19,100]、BiOCl^[101-102]、BiOBr^[103-104]和 BiOI^[105-106]等,也可以利用该方法进行性能改善。同时也有研究表明,无论是表面氧空位还是体相氧空位,都能够增强可见光的吸收^[22];但是在光生电荷的转移过程,两者的作用则截然相反^[22]。

4.4 氧空位对表面吸附的影响

作为催化反应,反应物无论是液相还是气相,首先必须吸附在光催化剂表面才能进行后面的氧化还原反应,因此,吸附是光催化反应发生的前提条件。其中,最重要也是研究最多的吸附分子包括 O₂、H₂O、CO₂ 和 N₂ 等,下面将分别就这些分子在含有氧空位的光催化剂表面的吸附情况进行详细讨论。

DFT 计算表明^[107]:与完美 TiO₂ 表面相比,表面氧空位的引入有利于 O₂ 分子的吸附。氧空位引入过程中产生的过量电子在临近的 Ti 离子附近重新分布,外来的 O₂ 可以以超氧态或者过氧化态形式吸附在氧空位。更早的研究^[108]表明:在低温条件下,两个 O₂ 分子能够化学吸附在一个氧空位上,这些吸附的氧分子即使退火到 700 K 仍然不会脱附;而当退火到 200 ~ 400 K 时,这两个 O₂ 分子转变为含有四个 O 原

子的其他物种. 另一方面, 当只有一个 O_2 分子吸附在一个氧空位上时, 加热到 150 K 以上这个氧分子解离而填补氧空位. 更有实验研究结果^[109]指出, 即使温度低至 120 K, O_2 分子的解离吸附以及解离后的氧填充氧空位同样可以发生. 外界 O_2 分子不仅与表面氧空位发生作用, 也会与次表面氧空位反应^[110], 在五配位 Ti 位置处吸附的以超氧态形式存在的 O_2 , 通过与氧空位的反应转变为过氧化态. 总之, 与完美的表面相比, 含有表面或者次表面氧空位的带负电的表面更易吸附 O_2 , 且吸附产生的超氧自由基对于促进电荷分离以及氧化有机污染物更有利^[21,111]. 对于表面不存在缺陷的 ZnO 而言, O_2 更容易以物理吸附为主, 因为化学解离吸附需要更高的能量. 而存在表面氧空位的 ZnO 表面, O_2 的解离吸附从能量上更容易进行, 其中的一个氧原子填充原来的氧空位, 另一个氧原子位于两个相邻的 Zn 原子之间, 形成一个桥氧吸附. 而该桥氧可以沿着 Zn-O 二聚体列扩散并捕获填充另一个氧空位^[112].

表面吸附 H_2O 对光催化剂十分重要, 因为表面吸附的 H_2O 与光催化表面发生相互作用在很大程度上影响着光催化氧化还原反应. STM 观察及 DFT 计算结果表明: 表面氧空位的引入可以通过形成桥羟基而解离 H_2O 分子^[113], 氧空位处 H_2O 分子解离而迅速羟基化, DFT 计算表明未成对的桥羟基在 $TiO_2(110)$ 表面是十分稳定的^[109]. 而氧空位与 H_2O 分子发生反应形成羟基的速率则是由 H_2O 的扩散速率决定的^[114]. 而每个氧空位上吸附的 H_2O 分子的解离是通过将一个质子转移到临近的氧原子形成两个羟基, H_2O 解离是由氧空位的密度决定的, 只要有 H_2O 分子扩散到氧空位处就可以进行^[115]. 而另一方面, 从能量角度而言, H_2O 的化学解离吸附更易发生在存在表面缺陷的 TiO_2 表面; 而 H_2O 分子物理吸附更易在具有完美的 TiO_2 表面发生^[116-117]. 不仅表面氧空位, 次表面氧空位同样也可以与吸附的 H_2O 分子发生相互作用^[118]. 当 H_2O 吸附在表面时, 表面氧空位相比次表面氧空位, 从能量上讲变得更加稳定, 进而次表面氧空位可以以较小的能垒跃迁到表面. 表面氧空位的存在可以极大地方便吸附的 H_2O 分子发生解离. 反应的路径与另一种反应路径具有相似的能垒, 这表明次表面氧空位可以直接或者间接地通过表面氧空位使吸附的 H_2O 分子发生解离. 除了 TiO_2 外, 学者们还研究了 $SrTiO_3$ ^[119]、 Cu_2O ^[120]和 CeO_2 ^[121]等表面 H_2O 的吸附, 研究结果表明: 氧空位的存在均有利于 H_2O 的解离吸附.

因日益严重的环境问题及全球化变暖趋势, CO_2 的光催化还原引起了越来越多的重视, 但因其较低转化效率该方面的研究始终没有重大突破. 因其较强的键合作用, CO_2 要实现光催化还原, 首先要解决其吸附和活化的问题. DFT 计算研究表明^[122]: 氧空位在锐钛矿型 $TiO_2(001)$ 表面上的 CO_2 的解离吸附发挥着重要作用, 与完整晶体相比, 其吸附位点从四个增加到六个, TiO_2 表面电荷转移到 CO_2 , C—O 键尺寸的增大降低了其键能, 进而将反应能垒从 113.6 kcal/mol (475 kJ/mol) 减小到了最低 45 kcal/mol (188 kJ/mol); CO_2 中的一个 O 原子更容易去填补氧空位进而形成 CO. Indrakanti 等^[123]从量子力学角度出发, 利用 DFT 计算也证明了存在氧空位的 TiO_2 更容易发生电子从基体到 CO_2 的转移. 而 Pipornpong 等^[9]直接计算出了 CO_2 分子在无表面缺陷电中性表面物理吸附和存在表面氧空位的自旋非极性表面化学吸附的吸附能分别为 -9.03 kcal/mol (-37.8 kJ/mol) 和 -24.66 kcal/mol (-103 kJ/mol); 此外, CO_2 在存在氧空位 TiO_2 表面的活化能比完美 TiO_2 晶体表面(001) 的要低.

空气中大量的 N_2 气体为制备 NH_3 等工业气体提供了充足的原材料, 通过光催化可以使水与氮气反应制备氨气. 同样, 氮气在光催化材料表面的吸附和活化对光催化制氨至关重要. Ye 等^[124]利用 Bi_5O_7Br 在太阳光辐照条件下制备氨气, 氨气产生速率高达 $1.38 \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, 表观量子效率超过 2.3% (辐照光波长为 420 nm); 此外, 该研究还表明氧空位有利于 N_2 分子的化学吸附及 N_2 的激活. Hirai 等^[125]的研究也表明, TiO_2 表面氧空位的引入也同时产生了 Ti^{3+} , 而 Ti^{3+} 作为 N_2 分子的吸附活性位及光生导带电子的捕获陷阱, 促进了 N_2 的还原.

5 氧空位对电荷分离及光催化性能的调控

因为氧空位所处位置不同, 对电荷分离的影响亦不同. 一般而言, 表面氧空位的引入不仅可以在光催化剂的导带下方形成一个缺陷态从而减小其禁带宽度而增大可见光吸收, 更可以作为光生电子的捕获中心从而抑制光生电子-空穴对的再复合率, 从而提高其光催化性能^[12,22,41,44,126-127]. 光生电子-空穴对的再复合以及载流子寿命可以通过对半导体的稳态及瞬态光致发光光谱测定^[128]. 尽管如此, 当氧空位浓度高到一定程度时, 氧空位又可以作为电荷复合中心并且降低自由电荷的移动度, 进而降低可见光催化活

性^[19,129]. 换言之,表面氧空位浓度在改善光催化活性时存在一个最优值,当超过这一数值时,光催化活性会降低.

研究^[130]表明:位于锐钛矿 TiO_2 次表面的氧空位比表面氧空位更稳定;锐钛矿 $\text{TiO}_2(101)$ 氧空位扩散路径计算表明:从表面到次表面的扩散能垒足够低以确保在适当的表面退火温度下氧空位在表面和次表面间的迅速平衡. 同时, DFT 计算表明^[131]: 次表面的氧空位很容易扩散到表面形成表面氧空位而直接参与吸附分子的解离及光催化氧化还原反应.

普遍认为:体相氧空位作为光生电子-空穴的捕获中心,增大了光生电荷的复合,使得体相中迁移到表面参与光催化氧化还原反应的有效电荷数量减少^[41,132]. 但同时,体相氧空位的引入可以在导带下方形成一个杂质能级,进而增强材料的可见光吸收^[41]. 另一方面,有研究者认为:体相氧空位的引入,通过增强可见光吸收产生更多的羟基自由基和较小的光生电荷复合率,从而提高可见光催化活性^[133]. 此外,也有研究^[134]表明:纳米颗粒的尺寸对氧空位的影响也十分重要,当纳米颗粒直径小于 10 nm 时,体相氧空位在改善光催化活性中起主要作用;而当直径大于 10 nm 时,表面氧空位在调节光催化性能中占据主导作用. 但需要注意的是,光催化反应中涉及到的因素十分多,且这些因素相互影响交织在一起,因此,很难分辨出单一因素的影响,光催化活性反映的是一个综合作用的结果. 鉴于此,更有相当一部分学者的研究表明:表面/体相氧空位的比值在光催化活性改善中起到至关重要的作用^[22]. 本课题组的最新研究表明,当表面/体相氧空位的比值在一个适中范围内时,光催化活性比较优异^[76]. 而李远志团队^[135]以及李兰东团队^[127]的研究表明,光催化活性随着表面/体相氧空位浓度比的提高而得到改善.

6 氧空位的调控方法

氧空位的位置及浓度等参数变化对光催化氧化还原反应有重要影响. 一般认为,表面氧空位直接影响有机分子和其他气体分子的吸附^[107-110]、对光线的吸收^[90]以及光生电荷的分离^[126-129],大部分研究都认为表面氧空位的产生可以增强其光催化活性. 而体相氧空位虽然可以增强光线的吸收^[41],但是更多的是作为光生电子-空穴的复合中心而存在,因而被认为会降低其光催化活性^[132]. 此外,氧空位浓度的不同也会对光催化活性产生可逆性的影响^[129]. 通过不

同的方法可以对光催化剂中的氧空位的位置及浓度进行有效调控,进而使其达到设计要求.

通过控制还原性热处理反应的温度和时间改变氧空位的浓度是一种常用的调控方法. Tan 等^[19]将制备得到的 SrTiO_3 与还原剂 NaBH_4 的混合物放入到氩气中,在 300 ~ 375 °C 条件下热处理 30 ~ 60 min,可以制备得到含有不同氧空位浓度的 SrTiO_{3-x} . 也有研究者通过还原高价态金属氧化物得到含有氧空位的低价态金属氧化物. 例如: Wang 等^[8]将制备得到的 ZnO_2 在空气中不同温度退火不同时间制备氧空位含量不同的 ZnO_{2-x} .

一般而言,氧空位的引入均是从表面开始,也就是说先产生表面氧空位,随着处理时间的延长,可能会产生体相氧空位. 在适当的退火条件下,体相氧空位可以转变为表面氧空位,但是反之则不能^[130-131]. 目前,通过热处理的方法来改变氧空位位置的研究还未见报道.

7 问题与展望

通过氧空位的引入及调控改善光催化活性,已经取得了较大的成果,也初步掌握了氧空位对于光催化材料的吸附特性、吸光特性、几何及电子结构、光生电荷分离及转移等的过程及其机制. 但是,对氧空位的表征仍然缺乏有效手段,所获取的氧空位晶体学信息仍然较少;同时,氧空位所处位置的不同对光催化活性的不同影响及其机制仍然未明;氧空位浓度的影响亦存在争论. 这表明氧空位因为所处的环境,稳定性较差,极易被氧化进而降低光催化活性. 因此,在今后的研究中,需要进一步探索适合的氧空位表征手段,进一步探索氧空位位置及浓度等因素对光生电荷的分离及转移的影响及其机制,进而确定对光催化活性的影响,找出表面氧空位的稳定方法及策略.

参考文献:

- [1] Nakamura I, Negishi N, Kutsuna S, et al. Role of oxygen vacancy in the plasma-treated TiO_2 photocatalyst with visible light activity for NO removal[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2000, 161(1/2): 205-212.
- [2] Chen X, Liu L, Yu P Y, et al. Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals[J]. Science, 2011, 331(6018): 746-750.

- [3] 杨晨星,刘廷禹,程志君,等. 含氧空位 SrTiO₃ 晶体电子结构研究[J]. 人工晶体学报, 2012, 41(1): 232–237.
- [4] Zhang X, Fan C, Wang Y, et al. DFT + U predictions: The effect of oxygen vacancy on the structural, electronic and photocatalytic properties of Mn-doped BiOCl[J]. Computational Materials Science, 2013, 71(10): 135–145.
- [5] 于智清,王逊,陈皓,等. B 和氧空位 V_O 掺杂锐钛矿相 TiO₂ 的结构特征[J]. 沈阳师范大学学报:自然科学版, 2016, 34(4): 393–396.
- [6] Naldoni A, Allieta M, Santangelo S, et al. Effect of nature and location of defects on bandgap narrowing in black TiO₂ nanoparticles[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(18): 7600–7603.
- [7] Hu Y, Chen G, Li C, et al. Improved light absorption and photocatalytic activity of Zn, N-TiO_{2-x} rich in oxygen vacancies synthesized by nitridation and hydrogenation[J]. New Journal of Chemistry, 2015, 39(4): 2417–2420.
- [8] Wang J, Wang Z, Huang B, et al. Oxygen vacancy induced band-gap narrowing and enhanced visible light photocatalytic activity of ZnO[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(8): 4024–4030.
- [9] Pipornpong W, Wanbayor R, Ruangpornvisuti V. Adsorption CO₂ on the perfect and oxygen vacancy defect surfaces of anatase TiO₂ and its photocatalytic mechanism of conversion to CO[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(24): 10322–10328.
- [10] Ji Y, Luo Y. New mechanism for photocatalytic reduction of CO₂ on the anatase TiO₂(101) surface: The essential role of oxygen vacancy[J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(49): 15896–15902.
- [11] Nowotny M K, Sheppard L R, Bak T, et al. Defect chemistry of titanium dioxide: Application of defect engineering in processing of TiO₂-based photocatalysts[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(14): 5275–5300.
- [12] Gurylev V, Su C Y, Perng T P. Surface reconstruction, oxygen vacancy distribution and photocatalytic activity of hydrogenated titanium dioxide thin film[J]. Journal of Catalysis, 2015, 330: 177–186.
- [13] Janotti A, Varley J B, Rinke P, et al. Hybrid functional studies of the oxygen vacancy in TiO₂[J]. Physical Review B, 2010, 81(8): 085212.
- [14] Liu Y, Wang R, Yang Z, et al. Enhanced visible-light photocatalytic activity of Z-scheme graphitic carbon nitride/oxygen vacancy-rich zinc oxide hybrid photocatalysts[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2015, 36(12): 2135–2144.
- [15] Li H, Li W, Gu S, et al. Forming oxygen vacancies inside in lutetium-doped Bi₂MoO₆ nanosheets for enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. Molecular Catalysis, 2017, 433: 301–312.
- [16] Wang S, Chen D, Niu F, et al. Hydrogenation-induced surface oxygen vacancies in BiFeO₃ nanoparticles for enhanced visible light photocatalytic performance[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 688: 399–406.
- [17] Chen D, Niu F, Qin L, et al. Defective BiFeO₃ with surface oxygen vacancies: Facile synthesis and mechanism insight into photocatalytic performance[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2017, 171: 24–32.
- [18] Fukushi D, Sasaki A, Hirabayashi H, et al. Effect of oxygen vacancy in tungsten oxide on the photocatalytic activity for decomposition of organic materials in the gas phase[J]. Microelectronics Reliability, 2017, 79: 1–4.
- [19] Tan H, Zhao Z, Zhu W B, et al. Oxygen vacancy enhanced photocatalytic activity of perovskite SrTiO₃[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(21): 19184–19190.
- [20] Jiang X, Zhang Y, Jiang J, et al. Characterization of oxygen vacancy associates within hydrogenated TiO₂: A position annihilation study[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(42): 22619–22624.
- [21] Pan X, Yang M, Fu X, et al. Defective TiO₂ with oxygen vacancies: Synthesis, properties and photocatalytic applications[J]. Nanoscale, 2013, 5(9): 3601–3614.
- [22] Li J, Zhang M, Guan Z, et al. Synergistic effect of surface and bulk single-electron-trapped oxygen vacancy of TiO₂ in the photocatalytic reduction of CO₂[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 206: 300–307.
- [23] Beinik I, Hellstrom M, Jensen T N, et al. Enhanced wetting of Cu on ZnO by migration of subsurface oxygen vacancies[J]. Nature Communications, 2015, 6: 8845.
- [24] 李明辉,宋武林,曾磊,等. 氧空位的引入对纳米 TiO₂ 光催化性能的影响及其研究进展[J]. 材料导报, 2014, 28(15): 22–26.

- [25] Cronemeyer D C. Infrared absorption of reduced rutile TiO_2 single crystals[J]. *Physical Review*, 1959, 113(5): 1222–1226.
- [26] Xia Y, Zhang B, Ye J, et al. Acetone-assisted oxygen vacancy diffusion on $\text{TiO}_2(110)$ [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2012, 3(20): 2970–2974.
- [27] Naya K, Ishikawa R, Fukui K. Oxygen-vacancy-stabilized positively charged Au nanoparticles on $\text{CeO}_2(111)$ studied by reflection-absorption infrared spectroscopy[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(24): 10726–10730.
- [28] Dachraoui W, Hadermann J, Abakumov A M, et al. Local oxygen-vacancy ordering and twinned octahedral tilting pattern in the $\text{Bi}_{0.81}\text{Pb}_{0.19}\text{FeO}_{2.905}$ cubic perovskite [J]. *Chemistry of Materials*, 2012, 24(7): 1378–1385.
- [29] Hojo H, Mizoguchi T, Ohta H, et al. Atomic structure of a CeO_2 grain boundary: The role of oxygen vacancies [J]. *Nano Letters*, 2010, 10(11): 4668–4672.
- [30] Torruella P, Coll C, Martin G, et al. Assessing oxygen vacancies in bismuth oxide through EELS measurements and DFT simulations[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(44): 24809–24815.
- [31] Lv Y, Zhu Y, Zhu Y. Enhanced photocatalytic performance for the BiPO_{4-x} nanorod induced by surface oxygen vacancy[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(36): 18520–18528.
- [32] 卢景秀. 现代电子顺磁共振波谱学及其应用[M]. 北京: 北京大学医学出版社, 2012: 1–10.
- [33] Su T, Yang Y, Na Y, et al. An insight into the role of oxygen vacancy in hydrogenated TiO_2 nanocrystals in the performance of dye sensitized solar cells[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(6): 3754–3763.
- [34] Das T K, Ilaiyaraja P, Sudakar C. Template assisted nanoporous TiO_2 nanoparticles: The effect of oxygen vacancy defects on photovoltaic performance of DSSC and QDSSC[J]. *Solar Energy*, 2018, 159: 920–929.
- [35] Feng X Y, Wang P F, Hou J, et al. Significantly enhanced visible light photocatalytic efficiency of phosphorus doped TiO_2 with surface oxygen vacancies for ciprofloxacin degradation: Synergistic effect and intermediates analysis[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 351: 196–205.
- [36] Wang D, Shen H, Guo L, et al. $\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{MoO}_{6-x}$ with enhanced visible-light-responsive photocatalytic activities via the synergistic effect of surface oxygen vacancies and surface plasmon[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 436: 536–547.
- [37] Zhang Z, Tan X, Yu T, et al. Time-dependent formation of oxygen vacancies in black TiO_2 nanotube arrays and the effect on photoelectrocatalytic and photoelectrochemical properties[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(27): 11634–11643.
- [38] Xu J, Bian Z, Xin X, et al. Size dependence of nanosheet BiVO_4 with oxygen vacancies and exposed {001} facets on the photodegradation of oxytetracycline[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 337: 684–696.
- [39] Li H, Ren F, Liu J, et al. Endowing single-electron-trapped oxygen vacancy self-modified titanium dioxide with visible-light photocatalytic activity by grafting $\text{Fe}(\text{III})$ nanocluster[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 172–173: 37–45.
- [40] Wang Y, Feng C, Zhang M, et al. Enhanced visible light photocatalytic activity of N-doped TiO_2 in relation to single-electron-trapped oxygen vacancy and doped-nitrogen[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 100(1): 84–90.
- [41] Hou L, Zhang M, Guan Z, et al. Effect of annealing ambience on the formation of surface/bulk oxygen vacancies in TiO_2 for photocatalytic hydrogen evolution [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 428: 640–647.
- [42] Chen D, Niu F, Qin L, et al. Defective BiFeO_3 with surface oxygen vacancies: Facile synthesis and mechanism insight into photocatalytic performance[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2017, 171: 24–32.
- [43] Zhang Y, Zhang X, Wang D, et al. Protecting hydrogenation-generated oxygen vacancies in BiVO_4 photoanode for enhanced water oxidation with conformal ultrathin amorphous TiO_2 layer[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 403: 389–395.
- [44] Li J, Weng B, Cai S, et al. Efficient promotion of charge transfer and separation in hydrogenated TiO_2/WO_3 with rich surface-oxygen-vacancies for photodecomposition of gaseous toluene[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 342: 661–669.
- [45] Yao M, Zhao J, Lü S, et al. Preparation and hydrogenation of urchin-like titania using a one-step hydrothermal method[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(9): 6925–6931.

- [46] Tian J, Leng Y, Cui H, et al. Hydrogenated TiO₂ nanobelts as highly efficient photocatalytic organic dye degradation and hydrogen evolution photocatalyst[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 299: 165–173.
- [47] Gurylev V, Su C, Perng T. Hydrogenated ZnO nanorods with defect-induced visible light-responsive photoelectrochemical performance[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 411: 279–284.
- [48] Park H, Chung K, Park J. A role of oxygen vacancy on annealed ZnO film in the hydrogen atmosphere[J]. *Current Applied Physics*, 2012, 12 (S2) : S164–S167.
- [49] Wang L C, Wang Y, Cheng Y, et al. Hydrogen-treated mesoporous WO₃ as a reducing agent of CO₂ to fuels (CH₄ and CH₃OH) with enhanced photothermal catalytic performance[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4 (14) : 5314–5322.
- [50] Zhou X F, Zheng X L, Yan B, et al. Defect engineering of two-dimensional WO₃ nanosheets for enhanced electrochromism and photoelectrochemical performance [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 400: 57–63.
- [51] Claverie J, Verniole J, Campet G, et al. Visible light responsive of Ni²⁺ and Nb⁴⁺ doped-polycrystalline TiO₂ anodes[J]. *Materials Research Bulletin*, 1981, 16 (8) : 1019–1025.
- [52] Li D, Haneda H, Labhsetwar N K, et al. Visible-light-driven photocatalysis on fluorine-doped TiO₂ powders by the creation of surface oxygen vacancies[J]. *Chemical Physics Letters*, 2005, 401 (4/5/6) : 579–584.
- [53] Rumaiza A K, Woicik J C, Cockayne E, et al. Oxygen vacancies in N doped anatase TiO₂: Experiment and first-principle calculations[J]. *Applied Physical Letters*, 2009, 95: 262111.
- [54] Wu H C, Lin Y S, Lin S W. Mechanism of visible light photocatalysis in N-doped anatase TiO₂ with oxygen vacancies from GGA+U calculations[J]. *International Journal of Photoenergy*, 2013. DOI : 10.1155/2013/289328.
- [55] Jing L, Xin B, Yuan F, et al. Effects of surface oxygen vacancies on photophysical and photochemical processes of Zn-doped TiO₂ nanoparticles and their relationship[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110: 17860–17865.
- [56] Zhang Z J, Wang W Z, Gao E P, et al. Enhanced photocatalytic activity of Bi₂WO₆ with oxygen vacancies by zirconium doping[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 196: 255–262.
- [57] Ren F Z, Li H Y, Wang Y X, et al. Enhanced photocatalytic oxidation of propylene over V-doped TiO₂ photocatalyst: Reaction mechanism between V⁵⁺ and single-electron-trapped oxygen vacancy[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 176: 160–172.
- [58] Li J L, Xu X T, Liu X J, et al. Sn doped TiO₂ nanotube with oxygen vacancy for highly efficient visible light photocatalysis[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 679: 454–462.
- [59] Wang L, Baer D R, Engelhard M H, et al. The adsorption of liquid and vapor water on TiO₂(110) surface: The role of defects[J]. *Surface Science*, 1995, 344 (3) : 237–250.
- [60] Yim C M, Pang C L, Thornton G. Oxygen vacancy origin of the surface band-gap state of TiO₂(110) [J]. *Physical Review Letters*, 2010, 104 (3) : 036806.
- [61] Scheiber P, Fidler M, Dulub O, et al. (Sub) surface mobility of oxygen vacancies at the TiO₂ anatase(101) surface[J]. *Physical Review Letters*, 2012, 109 (13) : 136103.
- [62] Stevin M, Schmid M, Diebold U. Aggregation and electronically induced migration of oxygen vacancies in TiO₂ anatase[J]. *Physical Review B*, 2015, 91 (19) : 195403.
- [63] Ye L, Zan L, Tian L, et al. The {001} facets-dependent high photoactivity of BiOCl nanosheets[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47 (24) : 6951–6953.
- [64] Sarwan B, Pare B, Acharya A D. The effect of oxygen vacancies on the photocatalytic activity of BiOCl nanocrystals prepared by hydrolysis and UV light irradiation[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2014, 25: 89–97.
- [65] Suwanwong S, Eknapakul T, Rattanachai Y, et al. The dynamics of ultraviolet-induced oxygen vacancy at the surface of insulating SrTiO₃[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 355: 210–212.
- [66] Parvez M K, Yoo G M, Kim J H, et al. Comparative study of plasma and ion-beam treatment to reduce the oxygen vacancies in TiO₂ and recombination reactions in dye-sensitized solar cells[J]. *Chemical Physics Letters*, 2010, 495 (1/2/3) : 69–72.
- [67] Hwang D K, Misra M, Lee Y E, et al. The role of Ar plasma treatment in generating oxygen vacancies in indium tin oxide thin films prepared by the sol-gel proc-

- ess[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 405: 344–349.
- [68] Dong G, Wang X, Chen Z, et al. Enhanced photocatalytic activity of vacuum-activated TiO₂ induced by oxygen vacancies[J]. *Photochemistry and Photobiology*, 2018, 94(3): 472–483.
- [69] Baek M, Kim D, Yong K. Simple but effective way to enhance photoelectrochemical solar-water-splitting performance of ZnO nanorod arrays: Charge-trapping Zn(OH)₂ annihilation and oxygen vacancy generation by vacuum annealing[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(3): 2317–2325.
- [70] Xia T, Zhang Y L, Murowchick J, et al. Vacuum-treated titanium dioxide nanocrystals: Optical properties, surface disorder, oxygen vacancy, and photocatalytic activities[J]. *Catalysis Today*, 2014, 225: 2–9.
- [71] Wu S Y, Ren X M, Zhang J L, et al. Electronic coupling between sulfur adsorption and oxygen vacancy in TiO₂ microstructures for room-temperature ferromagnetism[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2017, 50(36): 365304.
- [72] Kim C, Park J W, Kim J, et al. A highly efficient indium tin oxide nanoparticles (ITO-NPs) transparent heater based on solution-process optimized with oxygen vacancy control[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 726: 712–719.
- [73] Fukushi D, Sasaki A, Hirabayashi H, et al. Effect of oxygen vacancy in tungsten oxide on the photocatalytic activity for decomposition of organic materials in the gas phase[J]. *Microelectronics Reliability*, 2017, 79: 1–4.
- [74] Wang Y, Wang B J, Xu Y, et al. Hydrothermal oxidation synthesis of rod-like ZnO and the influence of oxygen vacancy on photocatalysis[J]. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2017, 64(2): 188–194.
- [75] Cheng Y G, Mao Y C, Yuan B H, et al. Enhanced negative thermal expansion and optical absorption of In_{0.6}(HfMg)_{0.7}Mo₃O₁₂ with oxygen vacancies[J]. *Physics Letters A*, 2017, 381(27): 2195–2199.
- [76] Hao L, Miyazawa K, Yoshida H, et al. Visible-light-driven oxygen vacancies and Ti³⁺-co-doped TiO₂ coatings prepared by mechanical coating and carbon reduction[J]. *Materials Research Bulletin*, 2018, 97: 13–18.
- [77] Yu S X, Zhang Y H, Dong F, et al. Readily achieving concentration-tunable oxygen vacancies in Bi₂O₂CO₃: Triple-functional role for efficient visible-light photocatalytic redox performance[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 226: 441–450.
- [78] Liu Y, Yang Y H, Liu Q, et al. Films of WO₃ plate-like arrays with oxygen vacancies proportionally controlled via rapid chemical reduction[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(1): 208–218.
- [79] Yan K L, Shang X, Liu Z Z, et al. A facile method for reduced CoFe₂O₄ nanosheets with rich oxygen vacancies for efficient oxygen evolution reaction[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(38): 24150–24158.
- [80] Daiko Y, Schmidt J, Kawamura G, et al. Mechanochemically induced sulfur doping in ZnO via oxygen vacancy formation[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19: 13838–13845.
- [81] Zhou X, Liu N, Schmidt J, et al. Nobel-metal-free photocatalytic hydrogen evolution activity: The impact of ball milling anatase nanoparticles with TiH₂[J]. *Advanced Materials*, 2016, 29(5): 1604747.
- [82] Phan T L, Zhang Y D, Yang D S, et al. Defect-induced ferromagnetism in ZnO nanoparticles prepared by mechanical milling[J]. *Applied Physical Letter*, 2013, 102(7): 072408.
- [83] Sendi R K, Mahmud S. Quantum size effect on ZnO nanoparticle-based discs synthesized by mechanical milling[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(20): 8026–8031.
- [84] Brediw T, Pacchioni G. Electronic structure of an isolated oxygen vacancy at the TiO₂(110) surface[J]. *Chemical Physics Letters*, 2002, 355(5): 417–423.
- [85] Zhang H, Zhao M, Jiang Q. Effect of oxygen vacancies on electronic structures and field emission properties of TiO₂ nanotubes: A density-functional theory investigation[J]. *Applied Physical Letters*, 2013, 103(2): 023111.
- [86] Parker J C, Siegel R W. Raman microprobe study of nanophase TiO₂ and oxidation-induced spectral changes[J]. *Journal of Materials Research*, 1990, 5(6): 1246–1252.
- [87] Janotti, Varley J B, Rinke P, et al. Hybrid functional studies of the oxygen vacancy in TiO₂[J]. *Physical Review B*, 2010, 81(8): 085212.
- [88] Wu H, Zhang N, Wang H, et al. First-principle study of oxygen-vacancy Cu₂O(111) surface[J]. *Journal of Theoretical and Computational Chemistry*, 2012,

- 11(6):1261–1280.
- [89] Li L, Feng X, Nie Y, et al. Insight into the effect of oxygen vacancy concentration on the catalytic performance of MnO_2 [J]. *ACS Catalysis*, 2014, 5(8):4825–4832.
- [90] Gordon T R, Cargnello M, Paik T, et al. Nonaqueous synthesis of TiO_2 nanocrystals using TiF_4 to engineer morphology, oxygen vacancy concentration, and photocatalytic activity[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(15):6751–6761.
- [91] Yang Y J, Wang Y H, Yin S. Oxygen vacancies confined in SnO_2 nanoparticles for desirable electronic structure and enhanced visible light photocatalytic activity[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 420:399–406.
- [92] Kayaci F, Vempati S, Donmez I, et al. Role of zinc interstitials and oxygen vacancies of ZnO in photocatalysis: A bottom-up approach to control defect density[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(17):10224–10234.
- [93] Lei F C, Sun Y F, Liu K T, et al. Oxygen vacancies confined in ultrathin indium oxide porous sheets for promoted visible-light water splitting[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(19):6826–6829.
- [94] Liu Y, Li J, Tang H, et al. Enhanced photoelectrochemical performance of plate-like WO_3 induced by surface oxygen vacancies[J]. *Electrochemistry Communications*, 2016, 68:81–85.
- [95] Zhang J J, Chang X X, Li C C, et al. WO_3 photoanodes with controllable bulk and surface oxygen vacancies for photoelectrochemical water oxidation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(8):3350–3354.
- [96] Lv Y H, Yao W Q, Zong R L, et al. Fabrication of wide-range-visible photocatalyst $\text{Bi}_2\text{WO}_{6-x}$ nanoparticles via surface oxygen vacancies[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6:19347.
- [97] Nie Z P, Ma D K, Fang G Y, et al. Concave Bi_2WO_6 nanoplates with oxygen vacancies achieving enhanced electrocatalytic oxygen evolution in near-neutral water[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(7):2438–2444.
- [98] Kong X Y, Choo Y Y, Chai S P, et al. Oxygen vacancy induced Bi_2WO_6 for the realization of photocatalytic CO_2 reduction over the full solar spectrum: From the UV to the NIR region[J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(99):14242–14245.
- [99] Liu Y, Wei B, Xu L L, et al. Generation of oxygen vacancy and OH radicals: A comparative study of Bi_2WO_6 and $\text{Bi}_2\text{WO}_{6-x}$ nanoplates[J]. *Chemcatchem*, 2015, 7(24):4076–4084.
- [100] Li H H, Yin S, Wang Y H, et al. Role of Cr^{3+} doping and oxygen vacancies in SrTiO_3 photocatalysts with high visible light activity for NO removal[J]. *Journal of Catalysis*, 2013, 297:65–69.
- [101] Li H, Zhang L Z. Oxygen vacancy induced selective silver deposition on the {001} facets of single-crystalline nanosheets for enhanced Cr(VI) and sodium pentachlorophenate removal under visible light[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(14):7805–7810.
- [102] Li H, Qin F, Yang Z P, et al. New reaction pathway induced by plasmon for selective benzyl alcohol oxidation on BiOCl processing oxygen vacancies[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(9):3513–3521.
- [103] Li H, Shang J, Ai Z H, et al. Efficient visible light nitrogen fixation with BiOBr nanosheets of oxygen vacancies on the exposed {001} facets[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(19):6393–6399.
- [104] Wang X J, Zhao Y, Li F T, et al. A chelation strategy for in-situ constructing surface oxygen vacancy on {001} facets exposed BiOBr nanosheets[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6:24918.
- [105] Huang Y C, Li H B, Balogun M S, et al. Oxygen vacancy induced bismuth oxyiodide with remarkably increased visible-light absorption and superior photocatalytic performance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(24):22920–22927.
- [106] Kong T, Wei X M, Zhu G Q, et al. The photocatalytic mechanism of BiOI with oxygen vacancy and iodine self-doping[J]. *Chinese Journal of Physics*, 2017, 55(2):331–341.
- [107] Linh N H, Nguyen T Q, Dino W A, et al. Effect of oxygen vacancy on the adsorption of O_2 on anatase $\text{TiO}_2(001)$: A DFT-based study[J]. *Surface Science*, 2015, 633:38–45.
- [108] Kimmel G A, Petrik N G. Tetraoxygen on reduced $\text{TiO}_2(110)$: Oxygen adsorption and reactions with bridging oxygen vacancies[J]. *Physical Review Letters*, 2008, 100:196102.
- [109] Wendt S, Schaub R, Matthiesen J, et al. Oxygen vacan-

- cies on $\text{TiO}_2(110)$ and their interaction with H_2O and O_2 : A combined high-resolution STM and DFT study[J]. *Surface Science*, 2005, 598(1/2/3): 226–245.
- [110] Setvin M, Aschauer U, Scheiber P, et al. Reaction of O_2 with subsurface oxygen vacancies on TiO_2 anatase(101) [J]. *Science*, 2013, 341(6149): 988–991.
- [111] Lira E, Wendt S, Huo P, et al. The important of bulk Ti^{3+} defects in the oxygen chemistry on titania surfaces[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(17): 6529–6532.
- [112] Yan Y, Jassim M M, Wei S H. Oxygen-vacancy mediated adsorption and reactions of molecular oxygen on the $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ surface[J]. *Physical Review B*, 2005, 72(16): 161307.
- [113] Nadeem I M, Harrison G T, Wilson A, et al. Bridging hydroxyls on anatase $\text{TiO}_2(101)$ by water dissociation in oxygen vacancies[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2018, 122(2): 834–839.
- [114] Petrik N G, Kimmel G A. Reaction kinetics of water molecules with oxygen vacancies on rutile $\text{TiO}_2(110)$ [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(40): 23059–23067.
- [115] Schaub R, Thostrup P, Lopez N, et al. Oxygen vacancies as active site for water dissociation on rutile $\text{TiO}_2(110)$ [J]. *Physical Review Letters*, 2001, 87(26): 266104.
- [116] Hugenschmidt M B, Gamble L, Campbell C T. The interaction of H_2O with a $\text{TiO}_2(110)$ surface[J]. *Surface Science*, 1994, 302(3): 329–340.
- [117] Henderson M A. Structural sensitivity in the dissociation of water on TiO_2 single-crystal surface[J]. *Langmuir*, 1996, 12(21): 5093–5098.
- [118] Li Y D, Gao Y. Interplay between water and TiO_2 anatase(101) surface with subsurface oxygen vacancy[J]. *Physical Review Letters*, 2014, 112(20): 206101.
- [119] Li W T, Liu S M, Wang S, et al. The roles of reduced Ti cations and oxygen vacancies in water adsorption and dissociation on $\text{SrTiO}_3(110)$ [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(5): 2469–2474.
- [120] Zhang R G, Li J R, Wang B J, et al. Fundamental studies about the interaction of water with perfect, oxygen-vacancy and pre-covered oxygen $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ surfaces: Thermochemistry, barrier, product[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 279: 260–271.
- [121] Chen B, Ma Y S, Ding L B, et al. Reactivity of hydroxyls and water on a $\text{CeO}_2(111)$ thin film surface: The role of oxygen vacancy[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(11): 5800–5810.
- [122] Huygh S, Bogaerts A, Neyts E C. How oxygen vacancies activate CO_2 dissociation on TiO_2 anatase(001) [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(38): 21659–21669.
- [123] Indrakanti V P, Kubicki J D, Schobert H H. Photoinduced activation of CO_2 on TiO_2 surfaces: Quantum chemical modeling of CO_2 adsorption on oxygen vacancies[J]. *Fuel Processing Technology*, 2011, 92(4): 805–811.
- [124] Wang S Y, Hai X, Ding X, et al. Light-switchable oxygen vacancies in ultrafine $\text{Bi}_5\text{O}_7/\text{Br}$ nanotubes for boosting solar-driven nitrogen fixation in pure water[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(31): 1701774.
- [125] Hirakawa H, Hashimoto M, Shiraiishi Y, et al. Photocatalytic conversion of nitrogen to ammonia with water on surface oxygen vacancies of titanium dioxide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(31): 10929–10936.
- [126] Lv Y H, Pan C S, Ma X G, et al. Production of visible activity and UV performance enhancement of ZnO photocatalyst via vacuum deoxidation[J]. *Applied Catalysis B*, 2013, 138-139: 26–32.
- [127] Yan J Q, Wu G J, Guan N J, et al. Understanding the effect of surface/bulk defects on the photocatalytic activity of TiO_2 : Anatase versus rutile[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(26): 10978–10988.
- [128] Xie Y P, Yang Y Q, Wang G S, et al. Oxygen vacancies promoted interfacial charge transfer of CdS/ZnO heterostructure for photocatalytic hydrogen generation[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 503: 198–204.
- [129] Su R, Tiruvalam R, He Q, et al. Promotion of phenol photodecomposition over TiO_2 using Au, Pd, and Au-Pd nanoparticles[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(7): 6284–6292.
- [130] Cheng H Z, Selloni A. Surface and subsurface oxygen vacancies in anatase TiO_2 and differences with rutile[J]. *Physical Review B*, 2009, 79(9): 092101.
- [131] Lang X F, Liang Y H, Sun L L, et al. Interplay between methanol and anatase $\text{TiO}_2(101)$ surface: The effect of subsurface oxygen vacancy[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(11): 6072–6080.