

从结构到改性:TiO₂ 基光催化剂的研究进展 及大气污染防治应用

王 岩 龚 葵*

(北京服装学院材料科学与工程学院,北京 100029)

摘 要 国内外关于 TiO₂ 基光催化剂的设计有着广泛的研究,应用驱动式的光催化剂设计本质是从结构设计到改性设计的过程。首先综述了目前 TiO₂ 基体结构的形态和制备方法,完整阐述了 TiO₂ 纳米管的优势和阳极氧化过程,进而综述了 TiO₂ 纳米管的改性方式,特别说明了表面等离子体光催化技术的原理和应用潜力,介绍了大气污染防治中挥发性有机化合物(VOCs)降解对 TiO₂ 基光催化剂的需求和应用案例,最后指出表面等离子体 TiO₂ 纳米管在大气污染防治过程中作为技术革新点的可能性和工业应用前景。

关键词 TiO₂ 基光催化剂,TiO₂ 纳米管,表面等离子体光催化,挥发性有机物(VOCs)

From structure to modification:the progress of TiO₂ based photocatalyst and its application in the prevention and control of air pollution

Wang Yan Gong Yan

(College of Material Sciences and Engineering,Beijing Institute of Fashion Technology,
Beijing 100029)

Abstract The design of TiO₂ based photocatalyst has been widely researched at home and abroad,and the essence of the application-driven photocatalyst design is the process from the structure design to the modified design. Firstly,the morphology and preparation methods of TiO₂ matrix were reviewed,and the advantages of TiO₂ nanotubes and the anodic oxidation process were described.Then,the modification methods and principles of TiO₂ nanotubes were reviewed,especially the principle and application potential of surface plasmon photocatalysis technology. Application cases and the requirement of VOCs degradation in air pollution prevention and control for TiO₂ based photocatalyst were introduced.Finally,the possibility of technological innovation points and Industrial application prospect of surface plasma TiO₂ nanotubes in the process of air pollution prevention and control were pointed out.

Key words TiO₂ based photocatalyst, TiO₂ nanotube, surface plasmon photocatalysis, volatile organic compounds (VOCs)

TiO₂ 是一种具有良好光诱导电子转移特性的半导体光催化材料,自从 TiO₂ 光催化性能被发现以来^[1-2],TiO₂ 半导体多相催化材料及技术引起了人们的浓厚兴趣。近年来,TiO₂ 禁带宽度大、有效光利用率低及光生载流子复合率高等问题得到了陆续的研究和改善,在过去的几年里大气污染防治的重点关注防治对象向挥发性有机化合物(VOCs)倾斜,基于 TiO₂ 基光催化降解大气污染物的技术已成为研究的热点,反观 TiO₂ 基光催化材料的研究情况,大体是从结构的设计改性设计的过程。TiO₂ 基光

催化技术的魅力在于,其具备多种相对成熟的基体类型,以此为基础的如同艺术创造般的改性设计和催化机理探究让技术本身和产业化道路都更具活力。

1 TiO₂ 基光催化材料的基体结构及制备方法

随着纳米材料制备技术的不断发展,新型 TiO₂ 纳米材料被不断地制备出来,并应用于光催化降解污染气体领域^[3],对于低维纳米材料及其组装而成的复杂结构纳米材料而言,众多的制备方法在光催化材料制备应用的目的是比较一致的,即获得具有

基金项目:环保部环境标准制(修)订项目(2013-3);北京市科技新星(2014033)

作者简介:王岩(1990-),男,硕士研究生,主要研究方向为大气污染防治。

联系人:龚葵,男,博士,教授,主要研究领域为纺织印染大气污染防治技术。

高结晶度、大比表面积或较高孔隙率等特性并具有良好的光催化活性的材料。

1.1 纳米 TiO_2 粉末

国内外工业制备纳米 TiO_2 超过半数采用硫酸法和氯化法^[4],气相法也是一种反应速度快、可连续生产的工业生产方法,如最著名的纳米级超细 TiO_2 粉体牌号之一 P25^[5]。但气相法对反应的设备和工艺过程要求很高,一般企业难以采用该法生产。此外,工业上还以硫酸氧钛和钛醇盐为原料,采用溶胶-凝胶法、水热法和化学沉淀法等方法进行加工制备。在科研进展中,除机械法^[6]外,纳米 TiO_2 是从原子到团簇再到纳米颗粒的过程,制备方法仍以凝胶-溶胶法等方法为主,工艺则更具前瞻性和实验性,如植物提取物合成的环保型纳米 TiO_2 颗粒^[7]、高重现率和尺寸控制^[8-9]。

1.2 纳米 TiO_2 薄膜

纳米 TiO_2 薄膜的制备方式,通常可分为涂覆、沉积、自组装和阳极氧化,以获得纳米颗粒膜、多孔膜、一维纳米结构阵列或非阵列膜以及复杂表面结构膜。

1.2.1 非电化学方法及其特点

涂覆是一种简单直接的成膜方式,溶胶-凝胶法就是其中一种常用的可以通过简单工艺获得高纯度 TiO_2 膜的方法,并可结合声波、光等辅助条件进行制备^[10],但影响成膜质量的因素较多。以水热法为基础的涂覆技术省去了后期热处理的工艺,可以获得结晶良好、尺寸结构可调的前驱体,进而直接进行高温喷涂成膜。热喷涂技术也较为常见,液相体系的热喷涂可以提供更温和的相变解决方式,冷喷涂则保留了原料的组织特征和结构。物理气相沉积方法中的真空镀膜是很成熟的工业方式,与掠射角沉积 (GLAD) 技术结合后,可以控制 TiO_2 纳米线或纳米棒的生长及形态。化学气相沉积法是一种可以获得很高纯度,并且可以精确控制组分和晶型的一种无机合成技术,并且可制备出一维纳米结构。液相沉积法是利用金属氟化物在水溶液中生产氧化物的方法,并具有如微波、激光、超声波辅助等多种辅助沉淀制备的方法。自组装法是通过大量原子、分子、离子间复杂的协同作用而制成的具有特殊结构物质的方法^[11-12],成膜具有比单层膜性能高出很多的硬度和断裂韧性^[13],并且层数的增加有利于亲水性改变^[14]。

1.2.2 阳极氧化法及其特点

一维纳米结构膜同时具有纳米粉体高比表面积和纳米薄膜易于回收的特点,还具有更高的表面能。

此外, TiO_2 一维纳米结构阵列中,光生电荷的转移速度相比颗粒膜或多孔膜要高,同时也能更多地抑制光生电子-空穴对的复合^[15]。一维纳米 TiO_2 膜的制备通常有模板法^[16]、水热法^[17]和阳极氧化法^[18],阳极氧化法因其工艺简单、成本低和结构可控性强的特点,在工业应用中具有极大的潜力和前景,特别是大尺寸 TiO_2 纳米管膜的实现^[19],对于工业废气降解应用来说是极具竞争力的技术革新点。阳极氧化法所获得的一维纳米形貌,极大的依赖于阳极过程,目前主流按电解液的组成基础进行划分,即含氟的水溶液、含氟的有机溶液和不含氟的有机电解液^[20],虽然在 TiO_2 纳米管的形成原理上还有争论,但不可否认的是,其形态制备的成熟度和应用性的体现,已经超过了理论进展速度,令其在工业应用前景上颇具魅力。电化学沉积法是一种通过电化学方法在阴极还原出金属原子的方法,在 TiO_2 薄膜制备中应用较少^[21],通常用于 TiO_2 薄膜的修饰^[22]。

2 TiO_2 纳米管晶体的性质及其改性方法

虽然纳米结构 TiO_2 的量子尺寸效应令其具有很强的氧化还原能力,但是单纯的纳米 TiO_2 在光催化的应用中,不可避免的存在很多缺陷,最为本质的是晶型、晶面控制、纯度、光利用率和光生载流子易复合。其中晶型、晶面控制和纯度可以通过制备过程进行控制^[23-25],而光利用率和光生载流子寿命虽然可以通过制备过程中结构的控制来提高,但是仍旧十分有限^[26]。改性是显著提高 TiO_2 光催化能力的重要方式,目前对 TiO_2 基光催化材料改性以提高其光催化性能的研究非常多^[27-29],从结构上来讲,与纳米 TiO_2 粉末和多孔膜相比, TiO_2 纳米管具有更大的比表面积和更强的吸附能力,因此,以 TiO_2 纳米管为基体的改性可能更具潜力,而事实上,目前很多研究也正是如此^[30-31]。目前, TiO_2 纳米管的改性方向主要有掺杂和表面等离子体。

2.1 TiO_2 纳米管的掺杂改性

TiO_2 的掺杂主要有贵金属离子掺杂、过渡金属掺杂、稀土金属掺杂、非金属离子掺杂和共掺杂。以 N 型半导体的能带理论为基础,贵金属掺杂主要是贵金属离子进入 TiO_2 晶格并替换 Ti^{4+} ,使 TiO_2 晶格畸变并改变电子结构,使单位晶胞中的正负电荷中心不重合,具有一定的固有电偶极矩,即形成自发极化,使光生电子-空穴对得到有效地分离,并增加氧空位,该过程仅在锐钛矿中进行,在金红石中因结

构不同^[32]极化无法产生连锁反应向前扩展而形成电畴,进而不能产生自发极化。同时贵金属的掺入还使 TiO₂ 禁带中产生杂质能级,并作为浅受主能级或浅施主能级,成为光生电子的捕获陷阱,促进光生电子-空穴对的分离,并且还能改变禁带宽度,使光吸收带发生红移^[33]。过渡金属掺杂除了对晶格的作用外,对禁带宽度影响较大,大多数过渡金属的适量掺杂会令 TiO₂ 光吸收带显著红移,掺杂量增多会导致 TiO₂ 表面的空间电荷层厚度减小,当其厚度与入射光透入固体的深度相近时,会促进电子-空穴对分离,此外还可形成辅助的催化活性中心,如 Mn 掺杂的臭氧协同光催化。稀土金属掺杂,因其 4f 电子结构造成晶格畸变,致使晶格氧脱离,形成氧缺位,提高氧化能力,f 电子使价带顶和导带底之间形成了多条杂质能级,并且使其同样具有改变禁带宽度的能力。光生电子和空穴均不稳定,在晶体内部易发生复合,当存在合适的俘获剂或表面缺陷时,非金属掺杂主要通过代替 TiO₂ 晶格氧,改变其电子结构,降低禁带宽度使吸收带在不损失紫外吸收强度的情况下拓宽到可见光区。掺杂改性是拓宽 TiO₂ 光催化剂光谱响应和提高量子效率的有效方式,单一方式的改性在大多数情况下并不能同时保证紫外区的催化性能不变和可见光区的响应。因此,通过共掺杂方式,融合各种掺杂方式的优势,将光谱范围拓宽和光生载流子的产生促进与复合抑制的同时实现,是提高光催化性能的发展方向。

2.2 TiO₂ 纳米管的表面等离子体改性

表面等离子体共振光催化技术是一种基于半导体上贵金属纳米粒子表面等离子体共振效应的光催化方式,是近年来所提出的较新的概念和思路,自从 2008 年,Awazu 等^[34]制备出在可见光区域具有宽光谱吸收特征的 Ag/TiO₂ 光催化材料,引起了广泛的关注,很多课题组开始尝试不同贵金属和半导体结合来制备表面等离子体,并在近几年陆续形成了表面等离子体光催化材料体系。

这种催化剂的作用机理实际上是一种局域的表面等离子体共振现象^[35],即当入射光照射到半导体表面的纳米金属颗粒上,电磁波在局域引起金属表面电子的共振,振动频率与光波吻合,但振动的波长则被大幅度压缩。这种现象的产生与纳米技术的形态、尺寸和介质环境关系密切,纳米管具有两种等离子体共振模式,主要体现在沿管壁的纵向上,横向则很弱。表面等离子体共振效应产生的强局域电磁场十分有利于 TiO₂ 的光吸收,促进光生载流子的形

成,由于贵金属和 TiO₂ 表面的紧密接触,TiO₂ 的电子一部分也转移到费米能级较低的贵金属上,致使 TiO₂ 表面出现了过量的正电荷,从而导带向上形成肖特基势垒,进而有效捕捉光生电子。另外,纳米金属振动的能量可以穿过肖特基势垒进入 TiO₂ 的导带中,敏化禁带,使 TiO₂ 可以在可见光区响应,同时振动的能量也有利于活化表面吸附的反应物,提高反应速率,这也是解决光催化反应本质问题的一个入口。

3 在大气污染物降解中的应用

大气污染的主要来源之一是工业废气排放,可分为无机废气和有机废气。无机废气包括二氧化硫等含硫化合物、氮氧化物、含卤素化合物和恶臭气体等,TiO₂ 在无机废气的处理中应用相对成熟,特别是选择性催化还原法(SCR)技术在工业中很成熟^[36]。有机废气的处理是近年来大气污染防治的重点,工信部和财政部近日联合发布了《重点行业挥发性有机物削减计划通知》,提出将在石化等 11 个重点行业加快 VOCs 的削减,2018 年将工业行业 VOCs 排放量比 2015 年削减 330 万 t,随之而来,以 TiO₂ 为基体的催化材料降解 VOCs 受到了广泛关注,TiO₂ 光催化反应温和、工艺相对简单,从理论上讲技术几乎可以降解所有的 VOCs。

因为 TiO₂ 降解 VOCs 的机理尚不完全明确,加之 VOCs 不同种类、浓度以及催化环境等诸多变量,造成目前 TiO₂ 光催化 VOCs 尚没有完善统一的工艺参数。近几年,针对不同种类 VOCs 的降解及过程参数的研究很丰富^[37]。较新颖的如钯/TiO₂ 制备过程中的 Na 掺杂,获得了很强的光催化性能提高效果,这个效果可能与 Na 的介入导致更好的负电子分散性有关^[38],从而有利于化学吸附氧的形成。更为有趣的是,氢化 TiO₂ 和氢化碳掺杂的 TiO₂,可以在室温下分解小分子 VOCs 而无需光照^[39],基于这个结果,形成了一种新的 TiO₂ 作用机制。从晶面角度的研究则具有很强的理论性,如在桥键氧空位缺损部位的优先吸附。虽然对于 VOCs 的降解,TiO₂ 在实验研究过程中表现出了很好的效果,但是在实际应用中光催化反应参数的研究还不完善。不可否认的是在室外条件下 TiO₂ 的光催化效果具有很强的实用性,工艺优化和应用的基础仍是进一步增强其表面吸附能力、拓宽可见光吸收带和增强氧化能力三方面,表面等离子体光催化材料技术将扮演一个很重要的角色。

4 结语

VOCs 是广泛存在于室内外空气中的有机污染物,也是 PM_{2.5} 的前体物,和继 PM_{2.5} 之后最受关注的大气污染物,而狭小密闭空间里的 VOCs 更是人体健康的严重危害因素,因此针对工业和民用两方面的 VOCs 污染防治迫在眉睫。阳极氧化技术在众多的 TiO₂ 光催化材料制备方法中是最具工业应用前景的技术,制备的 TiO₂ 纳米管可控性高,而纳米管相比于纳米颗粒和厚膜在光催化性能上的结构优势又是无法比拟的。以阳极氧化纳米管为基体结构,结合表面等离子体技术进行改性,相比传统的掺杂工艺更加简单,并且可以同时获得不牺牲紫外吸收强度的光谱吸收带拓宽效果、高比表面积、丰富的活性位点和更强的催化氧化性能。相信从结构到改性的过程中,表面等离子体纳米管光催化材料将是产业化应用中最关键的革新点之一。

参考文献

- [1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238: 37-38.
- [2] Herrmann J M, Disdier J, Mozzanega M N, et al. Heterogeneous photocatalysis; in situ, photoconductivity study of TiO₂, during oxidation of isobutane into acetone[J]. *Journal of Catalysis*, 1979, 60(3): 369-377.
- [3] 刘峰斌, 景宝. 阳极氧化法制备 TiO₂ 纳米管阵列及其在光催化降解气体中的应用[J]. *材料导报*, 2014, 28(S2): 5-8.
- [4] 刘飞生, 谢刚, 于站良, 等. 氯化法生产钛白工艺的研究进展[J]. *材料导报*, 2014, 28(15): 113-118.
- [5] 姚超, 朱毅青, 成庆堂, 等. 纳米级 TiO₂ 粉体的制备方法和发展趋势[J]. *现代化工*, 2000, 20(7): 20-22.
- [6] 范玉涛, 王燕民, 谢平波, 等. 机械法制备纳米 TiO₂ 粉体及其光学性能[J]. *硅酸盐学报*, 2007, 35(7): 832-837.
- [7] Jamuna K S, Banu S, Brindha P, et al. Nano-scale preparation of titanium dioxide by desmodium gangeticum, root aqueous extract[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(8): 11933-11940.
- [8] Moghimifar V, Raisi A, Aroujalian A, et al. Preparation of nano crystalline titanium dioxide by microwave hydrothermal method[J]. *Advanced Materials Research*, 2014, 829(11): 846-850.
- [9] Liu W, Wang L, Chen J. Preparation nano-titanium dioxide by sol-gel method[D]. *Fuxin: Journal of Liaoning Technical University*, 2009.
- [10] 武猛祥, 李俊长. 超声波辅助溶胶-凝胶法制备 TiO₂ 木材复合材料的物理性质[J]. *西南林学院学报*, 2016, 36(2): 127-131.
- [11] Luo L, Wang P, Jing D, et al. Self-assembly of TiO₂ nanoparticles into chains, films and honeycomb networks[J]. *Crystengcomm*, 2014, 16(8): 1584-1591.
- [12] Yuan S J, Zhang Q H, Lei F, et al. Self assembly TiO₂ films on the flexible transparent conductive oxide substrates: preparation and photoelectrochemical activity[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2015, 31(6): 1-6.
- [13] 牟文宁, 翟玉春, 石双志. TiO₂ 有机多层纳米复合薄膜的制备、形成机理和力学性能(英文)[J]. *中国有色金属学会会刊*, 2015, 25(4): 1128-1134.
- [14] 黄华锐, 林镇华, 吴会军, 等. 基于纳米 TiO₂ 逐层自组装的聚偏氟乙烯膜亲水化改性研究[J]. *材料导报*, 2014, 28(S1): 6-9.
- [15] Wang D, Liu L. Continuous fabrication of free-standing TiO₂ nanotube array membranes with controllable morphology for depositing interdigitated heterojunctions[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(24): 6656-6664.
- [16] Wang Y X, Ye Y H, Sun J. The Preparation of TiO₂ nanotube by ZnO nanorod template method and application in dye-sensitized solar cells[J]. *Key Engineering Materials*, 2014, 602-603(5): 888-892.
- [17] 李纲, 刘中清, 张昭, 等. 水热法制备 TiO₂ 纳米管阵列[J]. *催化学报*, 2009, 30(1): 37-42.
- [18] 曹国剑, 崔博, 王文奇, 等. 多孔钛表面 TiO₂ 纳米管的阳极氧化制备及光催化性能[J]. *中国有色金属学会会刊*, 2014(8): 2581-2587.
- [19] 刘海津, 李通, 刘国光, 等. 纳米管的阳极氧化法制备[J]. *环境科学学报*, 2012, 32(9): 2176-2181.
- [20] Wang J, Fan H, Zhang H, et al. Anodizing process of titanium and formation mechanism of anodic TiO₂ nanotubes[J]. *Progress in Chemistry Beijing*, 2016, 28(2-3): 284-295.
- [21] 肖庆锋, 赵蕾, 张建民. 阴极电沉积 TiO₂ 薄膜的工艺及性能[J]. *郑州大学学报(理学版)*, 2007, 39(2): 179-183.
- [22] 周蕾, 孙永利, 郑兴灿, 等. 络合-电沉积法制备 TiO₂ 纳米管负载 Ag 光催化剂[J]. *化工环保*, 2015, 35(3): 308-311.
- [23] 付荣荣, 李延敏, 高善民, 等. TiO₂ 光催化剂的形貌与晶面调控[J]. *无机化学学报*, 2014, 30(10): 2231-2245.
- [24] Yang Lu, Zang Yipeng, Zhang Haimin, et al. Meaningful comparison of photocatalytic properties of {001} and {101} faceted anatase TiO₂ nanocrystals[J]. *Science Bulletin*, 2016, 61(13): 1003-1012.
- [25] 吴南, 马伟民, 毕孝国, 等. 高纯 TiO₂ 超微粉体的制备[J]. *人工晶体学报*, 2012, 41(2): 485-490.
- [26] 薛连鹏. 纳米 TiO₂ 表面结构对其光生电荷分离和光催化性能的影响[D]. 哈尔滨: 黑龙江大学, 2008.
- [27] Pelaez M, Nolan N T, Pillai S C, et al. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2012, 125(33): 331-349.
- [28] Zangeneh H, Zinatizadeh A A L, Habibi M, et al. Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides; a comparative review[J]. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, 2014, 26(10): 1-36.