

新型纳米 TiO₂ 光触媒乳液的研究进展

眭慧东¹ 闫 勇¹ 胡晓雪² 卢 琪¹ 刘 爽² 蔡雅文¹ 温宝鑫¹ 李 玲^{1*}

(1.河北大学物理科学与技术学院,河北省光电信息材料重点实验室,保定 071002;

2.河北大学质量技术监督学院,保定 071002)

摘 要 综述了纳米 TiO₂ 光触媒乳液的最新研究进展。简单介绍了它的发现过程、催化和制备机理,根据最新的一些文献资料对新型光触媒掺杂的元素、技术及实际应用的方向等方面进行了综述,同时对其未来发展方向进行了分析和展望。

关键词 TiO₂, 光触媒, 光催化

Research progress of novel nano TiO₂ photocatalyst emulsion

Sui Huidong¹ Yan Yong¹ Hu Xiaoxue² Lu Qi¹ Liu Shuang²
Cai Yawen¹ Wen Baoxin¹ Li Ling¹

(1.Hebei Key Laboratory of Optic-electronic Information Materials, College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding 071002; 2.College of Quality and Technical Supervision, Hebei University, Baoding 071002)

Abstract The latest progress in the research of nano TiO₂ photocatalyst emulsion was summarized. The discovery process, the catalytic mechanism and the preparation mechanism were simply introduced. According to some literature, the doped element of photocatalyst, technology and the direction of practical application were summarized. And the future development direction and prospect were forecasted.

Key words TiO₂, photocatalyst, photocatalysis

随着现代科技的发展,环境污染问题越来越凸显出来,高效、易得、廉价的环境清洁产品势必会受到市场的青睐,纳米 TiO₂ 作为一种高性能的新型光催化材料,具有光催化效率高、化学性能稳定、氧化性能强、绿色环保和应用范围广泛等优点,成为发展最快的一种半导体光触媒材料。已有大量文献^[1-3]对纳米 TiO₂ 的制备工艺、掺杂改性等方面进行了研究和综述,但是纳米 TiO₂ 制备的新方法、掺杂的新成分、改性的新方法仍在不断涌现。笔者总结了新型光触媒的发展方向,综述了一些最新的提高光触媒效能的技术,包括对纳米 TiO₂ 光触媒的掺杂、表面光敏化等改性方法和开发最新的一些可见光可激发的高催化效率光触媒材料,以及新型

TiO₂ 光触媒应用的最新动向,并对整体研究提出一些评述。

1 纳米 TiO₂ 光触媒

TiO₂ 分为板钛矿型、金红石型和锐钛矿型 3 种晶体结构。研究发现,由于晶体结构内部缺陷的原因,锐钛型晶体结构的催化活性强于金红石型。

TiO₂ 光触媒的制备工艺影响着光触媒产品的形貌以及推广应用。当前,该产品的制备方法主要分为溶胶-凝胶法^[4]、磁控溅射法^[5]、水热合成法^[6]和化学气相法^[7]。其中,溶胶-凝胶法制作成本低廉,制备方法较为简单,制备条件易控,但是成品晶型不易把控;磁控溅射法制作成本高昂,制备方法复

基金项目:国家自然科学基金(21201053、51772073、51607054 和 51762013);河北省自然科学基金(F2014201078 和 A2015201050);河北省教育厅基金(QN2014057 和 ZD2016055);河北省杰出青年基金(A2017201082);河北省第二批青年拔尖人才计划项目(702800116025);河北大学杰出青年基金(2015JQ02);河北大学实验室开放项目(sy201639);河北大学研究生创新资助项目(X201730);河北大学 2017 年国家级大学生创新创业计划训练项目(201710075002、201710075003 和 2017114);海南大学热带岛屿资源先进材料教育部重点实验室开放课题(AM2017-29)

作者简介:眭慧东(1992-),男,硕士研究生,主要研究方向为新型纳米材料及光电器件。

联系人:李玲(1980-),女,副教授,硕士研究生导师,主要研究方向为敏化太阳能电池。

杂,制备条件易控;水热合成法是通过 TiCl_4 直接反应生成 TiO_2 光触媒,但由此方法产生的 TiO_2 光触媒放置时间过长易发生分层,需要及时进行处理操作;化学气相法生产过程相对复杂,并且需要通过煅烧才可获得所需样品,并且生产过程容易发生粒子团聚。

传统 TiO_2 作为光触媒依然存在不少问题:(1)具备较大禁带宽度($E_g = 3.2\text{eV}$)的 TiO_2 ,其高效净化作用只有在紫外光照射下才会发挥,然而,紫外光在太阳光中的比例较小,使得太阳光的有效利用率较低;(2)空穴和光生电子的高复合几率致使光量子产率降低。以上问题在 2001 年被 Asahi 等^[8]解决,其通过溅射法制备出了纳米级 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$,将样品的吸收光谱拓展到可见光区,开创了通过掺杂技术改性 TiO_2 的新方法。此外,科研工作者还发现将一些非金属元素掺杂到 TiO_2 中,同样能够在不改变 TiO_2 晶格结构的前提下,优化其光催化性能,提高其光催化效率。

2 新型纳米 TiO_2 光触媒的研究进展

纳米 TiO_2 作为一种宽禁带半导体,只有在波长小于 387nm 的紫外线照射下才能激发它的催化活性,但是在到达地面的太阳光中这一部分的比例不足 5%^[9],导致其实际利用率偏低,若以可见光为激发光源则对 TiO_2 的实用化有重要意义。此外, TiO_2 光触媒中的电子和空穴容易发生复合,导致光催化效率降低。为了提高光催化活性和可见光光谱响应范围,采用掺杂、表面光敏化的方法或开发新型可见激光的光触媒,提高可见光的吸收率,进而提高光催化剂的稳定性。若是可开发一些广谱光触媒,那么光触媒将获得更大的市场应用前景。

2.1 纳米 TiO_2 掺杂改性的研究进展

自从 1972 年 Fujishima 和 Honda 发现 TiO_2 具有高效氧化作用,能够有效降解污染物以来,科学界便一直密切关注 TiO_2 的光催化技术,至今已在 TiO_2 的光催化理论以及 TiO_2 的制备、改性等方面取得了巨大的成果。目前,主要的掺杂改性方式有金属离子掺杂、非金属离子掺杂、表面光敏化、或以上几种方式组合使用,其中使用最多的是金属离子掺杂与非金属离子掺杂。

2.1.1 金属离子掺杂

纳米 TiO_2 的金属离子掺杂是将一定量的杂质金属引入到 TiO_2 的晶格中,从而产生缺陷位置或改变结晶度,形成光生电子吸附中心,影响电子-空

穴的复合,进而提高光催化活性。在纳米 TiO_2 中掺杂不同的金属离子,对光催化活性的影响是不同的,掺杂特定的金属离子才可以使掺杂 TiO_2 光触媒的光量子效率得到大幅提高。1994 年,Chio 等^[10]研究了在纳米 TiO_2 中分别掺杂 21 种不同的金属离子,研究表明,掺杂量均在 0.1%~0.5%(摩尔分数)之间的 Fe^{3+} 、 Mo^{5+} 、 Os^{3+} 、 Re^{5+} 、 V^{4+} 、 Rh^{3+} 和 La^{2+} 等金属离子会不同程度地提高 TiO_2 的光催化效率。2007 年,丁士文等^[11]研究了 V 掺杂纳米 TiO_2 透明光触媒乳液,在太阳光的照射下对酸性红 3R 染料进行降解。结果表明:当掺杂量为 0.8%(摩尔分数)时,在 50min 内可实现对污染物接近 100%的矿化。2008 年,杨许召等^[12]研究了 Fe 掺杂纳米 TiO_2 光触媒,在太阳光的照射下降解甲基橙溶液。实验表明:当溶液 $\text{pH} = 2$ 时, $n(\text{Ti}^{4+}) : n(\text{Fe}^{3+}) = 1 : 0.0004$,降解 60min 的降解率可达到 100%。随着越来越多的稀土元素被发现,许多课题组将其掺入到 TiO_2 中发现对光催化活性有积极的效果。2013 年,张文明等^[13]研究了 La 掺杂纳米 TiO_2 透明光触媒乳液,在太阳光的照射下对酸性红 3R 染料进行降解。实验表明:掺杂 0.1%(摩尔分数) TiO_2 光触媒乳液,在回流时间为 10min,体系 $\text{pH} = 6$ 时,光催化效果最好。

虽然掺入某种金属离子或稀土元素可以明显改善 TiO_2 的光催化活性,但是元素无规律性掺杂的机理有待继续验证。

2.1.2 非金属离子掺杂

对 TiO_2 进行非金属掺杂^[14]后的材料对光的响应范围扩展至可见光区,能直接利用大部分可见光降解和催化降解环境污染物。非金属离子掺杂改性始于上世纪 80 年代,Sato 等发现 N 掺入 TiO_2 可使其具有可见光活性。2001 年,Asahi 等^[15]通过溅射法制备出了窄禁带宽度的 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 涂层,使其光谱响应迁移至可见光区域,提高了其的光催化效率,从此越来越多的科研人员开始了对掺杂非金属元素的研究。现在已被掺入 TiO_2 的非金属元素有 S、B、F 和 C 等,非金属元素掺入后均可不同程度地改变 TiO_2 的晶体结构,使其吸光性能得到增强,从而使 TiO_2 的光催化性能得到进一步的改善。

2.1.3 表面光敏化

半导体表面光敏化是通过物理或化学方法将光敏化材料吸附在半导体催化材料的表面,拓宽光催化材料的激发波长。Nolan 等^[16]用氧化物复合结构修饰 TiO_2 ,使其吸附稳定并能导致吸收边向可见

光区发生明显的红移。Gerischer 等^[17]将光敏化后产生光电流的电子注入到无机或有机固体的空穴中,从光谱电化学的角度讨论了表面光敏化现象。祁洪飞等^[18]采用胶体晶体模板技术和磁控溅射工艺,制备了 Ag 反点阵列修饰的 TiO₂ 复合薄膜,通过实验发现经过 Ag 反点阵列修饰的纳米 TiO₂ 对样品光催化性能有显著的影响。

2.2 可见光激发的研究进展

除了对 TiO₂ 进行掺杂改性外,研发新型的可见光激发的光触媒也是一个热点。新型光触媒的吸收边向可见光区大幅的红移,从而被可见光激发。例如:开发新型窄禁带光触媒和具有可见光催化活性的新型可见光可激发的光触媒。邹学军等^[19]采用液固相水热反应的方法制得了 F/Ce 掺杂的 Bi₂WO₆ 光催化剂,实验表明对甲基橙的降解率在 50min 后可达到 97%,是纯 Bi₂WO₆ 光催化活性的两倍。Zhang 等^[20]研究了配体聚合物材料应用到光催化领域可以产生高的光捕获率并能提高光触媒的光催化率。刘东岳等^[21]采用沉淀法制备了球状 ZnO 样品,通过对亚甲基蓝进行光催化降解发现其降解率可到 99.9%,表明球状 ZnO 有很高的光催化活性。Banerjee 等^[22]开发了不进行掺杂改进,只通过光致亲水性和光催化作用,具有自净式功能的 TiO₂ 光触媒。

2.3 纳米 TiO₂ 光触媒应用的研究进展

2.3.1 污水处理方向

光触媒 TiO₂ 作为一种高效净化物质能够有效破坏污水中细菌及病毒的蛋白质成分,从而降解水中的污染物质,净化水源,有效应对了已经存在的水污染问题。利用纳米 TiO₂ 去处理酚类、卤代烃和杂环化合物等污染物的工艺简单而且效果显著。Bordes 等^[23]通过等离子喷涂的方法,把 TiO₂ 光触媒喷涂到不锈钢上,结果表明可以明显的减少废水中有机碳的数量,尤其是对制皮厂的废水有明显的脱色作用。Li 等^[24]将 As 和 Cd 掺入颗粒 TiO₂ 阵列后用来净化废水,净化后的水用来熔炼铜,这种方法处理废水的过程中 As 和 Cd 的吸附可以重复使用节能高效,使处理后的废水有利于炼铜。该方法属于一种创新的技术并有实际推广应用的前途。何仕均等^[25]研究了纳米 TiO₂ 协同 γ 辐射处理造纸废水的影响因素和可行性,结果表明组合工艺能明显提高纳米 TiO₂ 对废水的处理效果。

2.3.2 空气净化方向

TiO₂ 光触媒可以通过光催化分解多类有机污

染物,氧化分解室内的有害气体,起到杀菌、消毒的作用。另一方面,TiO₂ 光触媒在太阳光的照射下产生 O₂ 与 SO₂、CO 等配合雨水可生成 H₂SO₄ 和 H₂CO₃ 等,达到去除有害气体的目的。张颢等^[26]研究了 N 掺杂 TiO₂ 涂料对室内甲醛的降解程度,研究发现当在自然光下,TiO₂ 的初始浓度为 1mg/m³、35℃的条件下对甲醛的降解率为 82%。关高莉^[27]研究了 TiO₂ 对气体苯的降解程度,实验表明当苯的浓度为 1.832mg/L, pH=7,光催化剂量为 0.5g, 25℃时,对苯的降解率达到了 84.783%。黄绳纪等^[28]综述了 TiO₂ 光触媒在空气净化中的应用,发现纳米 TiO₂ 在环境治理中有着广泛的应用并能取得优异的效果。

2.3.3 杀菌、消毒方向

TiO₂ 光触媒以其特有的高效降解功效,具有破坏细菌以及病毒生物结构的能力,在医疗卫生领域发挥着日益重要的作用。目前,TiO₂ 光触媒在手术室、手术器械、医房和储蓄室,甚至是卫生间、厨房和婴儿房都得到了广泛应用。利用 TiO₂ 光催化作用生成的 H⁺、HO 和 H₂O₂ 等氧化物粒子可以消灭环境中的有害微生物,起到杀菌的作用。刘洋等^[29]使用光沉积法制备 Pt/TiO₂,在光照条件下,TiO₂ 的抑菌率为 45%,负载 10%(质量分数)Pt 的 TiO₂ 的抑菌率为 60%。李秉杰等^[30]研究了改良纳米 TiO₂ 光催化空气消毒机对白色葡萄球菌消毒的作用效果,实验表明当风速为 1500mm/s,作用 60min 时对气雾室空气中白色葡萄球菌的杀菌率为 100%,说明纳米 TiO₂ 具有明显的杀菌作用。李锋民等^[31]研究了纳米 TiO₂ 对藻类的毒性作用机理,结果表明纳米 TiO₂ 在条件适合的情况下可抑制藻类的生长。

2.3.4 其他方向

由于纳米 TiO₂ 的化学性质十分稳定,其他一些应用也是人们争相研究的热点。张建国^[32]研究了光触媒材料在果蔬保鲜中的应用,结果表明通过纳米 TiO₂ 的光催化处理对葡萄和甜椒均有保鲜效果。白旭光等^[33]研究了光触媒聚乙烯薄膜对储粮害虫的防治效果,结果表明:光触媒聚乙烯对一些害虫有明显的趋避效果。董艳等^[34]综述了纳米光触媒应用在纺织物上具有抗菌除臭、自清洁、抗静电、抗红外线和抗老化的功能。宋贤良等^[35]研究了纳米 TiO₂/玉米淀粉复合涂膜对圣女果保鲜效果的影响,结果表明纳米 TiO₂ 会抑制食品的腐败,说明纳米 TiO₂ 在食品保鲜方面具有应用前景。

3 结语与展望

随着人类社会经济的向前发展,不可再生的化石染料被大量使用,环境污染问题日益凸显,可再生能源的利用和环境友好型装置的开发显得格外重要。纳米 TiO_2 光触媒乳液以其廉价、易得、绿色、稳定和高的光催化活性等优点,被视为一种优良的光催化材料。通过掺杂改性和表面光敏化可以大大拓展它的光响应范围,提高光催化活性,展示出了好的应用前景。另外,广谱光触媒、泛自然能源的环境净化材料、高光催化效率的催化材料的开发将是未来的研究方向。

参考文献

- [1] 李艳霞,管俊芳,雷绍民,等.掺 N 纳米 TiO_2 光催化活性的研究进展[J].资源环境与工程,2007,21(2):193-195.
- [2] 方晓明,张正国,陈清林.具可见光活性的氮掺杂二氧化钛光催化剂[J].化学进展,2007,19(9):1282-1290.
- [3] 彭峰,黄垒,陈水辉.非金属掺杂的第二代二氧化钛光催化研究进展[J].现代化工,2006,26(2):18-22.
- [4] Macwan D P, Dave P N, Chaturvedi S. A review on nano- TiO_2 sol-gel type syntheses and its applications[J]. Journal of Materials Science, 2011, 46(11):3669-3686.
- [5] Lin W S, Kao L M, Li W P, et al. Fabricating TiO_2 photocatalysts by rf reactive magnetron sputtering at various oxygen partial pressures[J]. Journal of Materials Engineering & Performance, 2011, 20(6):1063-1067.
- [6] Cao T P, Li Y J, Wang C H, et al. A facile in situ hydrothermal method to $\text{SiTiO}_2/\text{TiO}_2$ nanofiber heterostructures with high photocatalytic activity[J]. Langmuir, 2011, 27(6):2946-2952.
- [7] 林明贤,赵高凌,汪建勋,等.基板温度对常压化学气相沉积法制备 TiO_2 复合薄膜性能的影响[J].硅酸盐学报,2007,35(11):1520-1525.
- [8] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides[J]. Science, 2001, 293(5528):269-271.
- [9] 洪孝挺,王正鹏,陆峰,等.可见光响应型非金属掺杂 TiO_2 的研究进展[J].化工进展,2004,23(10):1077-1080.
- [10] Choi W, Termin A, Hoffmann M R. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO_2 : correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics[J]. Journal of Physical Chemistry, 1994, 98(51):13669-13679.
- [11] 丁士文,李玲,徐向伟,等.钕掺杂纳米二氧化钛光触媒乳液的制备及性能研究[J].华北电力大学学报:自然科学版,2007,34(6):88-91.
- [12] 杨许召,王军,李刚森,等. Fe^{3+} 掺杂纳米 TiO_2 光催化剂的制备及其光催化性能研究[J].日用化学工业,2009,39(1):32-34.
- [13] 张文明,李玲,张华艳,等.钨掺杂纳米二氧化钛透明光触媒乳液的制备及光催化性能[J].大气与环境光化学学报,2013,8(6):428-433.
- [14] 曹沛森,许璞,王玉宝,等.纳米 TiO_2 光催化剂的改性及应用研究进展[J].微纳电子技术,2008,45(3):145-152.
- [15] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides[J]. Science, 2001, 293(5528):269-271.
- [16] Iwaszuk A, Nolan M. Lead oxide-modified TiO_2 photocatalyst: tuning light absorption and charge carrier separation by lead oxidation state[J]. Catalysis Science & Technology, 2013, 3(8):2000-2008.
- [17] Gerischer H. Electrochemical techniques for the study of photosensitization[J]. Photochemistry & Photobiology, 2008, 16(4):243-260.
- [18] 祁洪飞,刘大博,成波,等. Ag 反点阵列修饰 TiO_2 薄膜的制备及光催化性能研究[J].物理学报,2012,61(22):492-497.
- [19] 邹学军,董玉瑛,孙红杰,等. F/Ce 掺杂 Bi_2WO_6 可见光光催化氧化甲基橙[J].水资源与水工程学报,2016,27(1):54-58.
- [20] Zhang H, Liu G, Shi L, et al. Engineering coordination polymers for photocatalysis[J]. Nano Energy, 2016, 22:149-168.
- [21] 刘东岳,赵云鹏,钟兆新,等.球状 ZnO 的制备及其光催化性能研究[J].化学工程师,2016,30(2):20-22.
- [22] Banerjee S, Dionysiou D D, Pillai S C. Self-cleaning applications of TiO_2 , by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2015, 176-177:396-428.
- [23] Bordes M C, Vicent M, Moreno R, et al. Application of plasma-sprayed TiO_2 coatings for industrial (tannery) wastewater treatment[J]. Ceramics International, 2015, 41(10):14468-14474.
- [24] Li Y, Huang Y, Cui J, et al. Simultaneous As(III) and Cd removal from copper smelting wastewater using granular TiO_2 columns[J]. Water Research, 2015, 68:572-579.
- [25] 何仕均,谢雷,王建龙,等.纳米 TiO_2 协同 γ 辐射处理造纸废水[J].清华大学学报:自然科学版,2008,48(12):2096-2098.
- [26] 张颖,黄永捷,王文明,等. N- TiO_2 涂料对甲醛降解与霉菌抑制的研究[J].中国环保产业,2016(2):25-27.
- [27] 关高莉.二氧化钛光催化降解气体苯的研究[J].绿色科技,2016(4):99-102.
- [28] 黄绳纪,陈城基.光触媒在空气净化中的应用[J].广州化工,2004,32(3):17-19.
- [29] 刘洋,杨海燕,张静,等.负载 Pt 的 TiO_2 的抑菌性能研究[J].包装工程,2015(19):45-49.
- [30] 李秉杰,李伯森,王立,等.改良纳米 TiO_2 光催化空气消毒机对白色葡萄球菌消毒效果的评价[J].现代预防医学,2014,41(2):359-361.
- [31] 李锋民,赵薇,李媛媛,等.纳米 TiO_2 对短裸甲藻的毒性效应[J].环境科学,2012,33(1):233-238.
- [32] 张建国.光触媒材料在果蔬保鲜中的应用[J].农业装备技术,2012(3):13-14.
- [33] 白旭光,郭静,李志刚.光触媒聚乙烯薄膜对储粮害虫的防治效果研究[J].中国粮油学报,2005,20(1):73-76.
- [34] 董艳,马建伟,李先锋.纳米光触媒及其在纺织品上的应用研究[J].现代纺织技术,2007,15(1):48-51.
- [35] 宋贤良,叶盛英,黄苇,等.纳米 TiO_2 /玉米淀粉复合涂膜对圣女果保鲜效果的研究[J].食品科学,2010,31(12):255-259.

收稿日期:2016-11-04