

TiO₂ 光催化剂改性的研究进程

曾杰生 王瑞彬 何 蕾

(广东顺德创新设计研究院,佛山 528311)

摘 要 二氧化钛(TiO₂)是一种具备化学稳定性高、环境友好和毒性低等优势绿色环保型半导体材料,在催化、传感、产氢、光学和光电学等领域应用广泛。但是该材料只对紫外光有响应,另外光生电子和空穴容易复合,导致光催化活性和量子效率降低。综述了贵金属沉积、复合半导体、离子掺杂及染料光敏化 4 种 TiO₂ 改性方法的最新研究进程。这 4 种方法都旨在提高 TiO₂ 对太阳光的利用率,或者增加其晶体表面的活性位点,达到抑制光生电子和空穴复合的作用。此外,展望了未来 TiO₂ 光催化材料改性研发的发展方向。

关键词 TiO₂, 光催化剂, 半导体, 改性方法, 降解

Research progress on modification of TiO₂ photocatalyst

Zeng Jiesheng Wang Ruibin He Lei

(Guangdong Shunde Innovation Design Institute, Foshan 528311)

Abstract TiO₂ was semiconductor and widely applied in the fields of catalysis, sensing, hydrogen generation, optics and optoelectronics, benefited from its many advantages such as chemical stability, green to environment and low toxicity, etc. However, On the one hand, TiO₂ only can be excited by UV, on the other hand, the rapid recombination of electron-hole ($e^- - h^+$) pairs after excitation that leading to decrease of catalytic activity and quantum efficiency. The latest research progress on four main modification methods of TiO₂ including surface deposition of noble metal, semiconductor composite, ion doping and dye sensitization was introduced respectively. These all methods were aimed to make full use of the sunlight, or to induce crystal surface defects to restrain the recombination of electron-hole pairs. Finally, the modification of TiO₂ photocatalyst in the future was predicted.

Key words TiO₂, photocatalyst, semiconductor, modification method, degradation

随着工业生产快速发展而导致的环境污染、能源枯竭正日益严重影响人类的发展。近年来,以半导体及衍生材料为媒介的光催化技术,由于其可持续、经济效益高等优点提供了一条有效治理环境污染和高效利用太阳能的有效途径。1972 年, Fujishima^[1]在 Nature 杂志上发表了关于 n 型半导体二氧化钛(TiO₂)电极上光分解水的报道,开辟了光催化的研究方向。TiO₂ 相比其他许多半导体材料如三氧化钨(WO₃)、三氧化二铁(Fe₂O₃)等催化活性更高,也比氧化锌(ZnO)、硫化镉(CdS)等半导体光照吸收更加稳定,不易产生光辐射,因此吸引了众多研究者的关注,在对污染物降解以及分解水产氢方面的应用更是取得了突飞猛进的进步^[2]。

纯 TiO₂ 为白色固体粉末状材料,其包含 3 种晶型^[3]:板钛矿型、金红石型和锐钛矿型,这 3 种晶型的基本结构都是 TiO₆ 八面体,不同晶型仅是

TiO₆ 排列方式与连接方式的不同。锐钛矿和金红石属于四方晶系,稳定性较高,通常均可应用于光催化反应。其中锐钛矿的光催化活性最为优越,这是由于金红石型的 TiO₂ 带隙略小于锐钛矿型,容易导致光生电子空穴复合,另外锐钛矿型 TiO₂ 具有低密度、高电子迁移率以及低介电常数等优势。

光催化作用就是在一定波长的光照条件下,催化材料将光能转化为可利用的化学能,以促进化合物的合成或使之降解的过程。TiO₂ 材料受到能量等于或高于带隙值的入射光时,半导体价带上的电子被激发跃迁到导带形成光生电子,同时在价带上产生空穴,这样就在半导体内部形成电子-空穴对^[3]。导带上聚集的电子具有较强的还原性,吸附氧分子后产生超氧自由基^[4];价带上的空穴具备超强的氧化能力,通常与 TiO₂ 表面吸附的水分子或羟基反应产生羟基自由基。羟基自由基与超氧自由

基可以通过氧化方式将多种有毒有机化合物降解为水、 TiO_2 和无机分子。但是,较宽的禁带导致 TiO_2 仅对紫外光有响应,削弱了其在可见光领域的应用,另外光生电子空穴的寿命仅有 ns 级别,因此所产生的光生电子空穴容易复合,量子效率低。为了提高 TiO_2 的光催化能力,必须对该材料进行改性处理。

1 表面贵金属沉积

研究表明^[5-7],纳米 TiO_2 表面沉积贵金属是一种可以有效分离光生电子-空穴对,延长该活性中心寿命的方法。贵金属在 TiO_2 表面形成纳米原子簇,改变了半导体内部电子布局,电子转移即会从费米能级较高的 TiO_2 半导体导带向贵金属扩散,直到两者的费米能级相同,这样肖特基势垒便会在贵金属与 TiO_2 界面上形成。光生电子在贵金属原子簇上富集,同时光生空穴向 TiO_2 晶粒表面迁移,如同两电极的短路微电池,解决了电子-空穴的快速复合问题。常用的贵金属有银 (Ag)、金 (Au)、铂 (Pt)、钯 (Pd)、铑 (Rh) 和钌 (Ru) 等。

Kotolevich 等^[8]利用化学沉积法在无光环境下分别制备出金/二氧化钛 (Au/TiO_2)、金/铁/二氧化钛 ($\text{Au}/\text{Fe}/\text{TiO}_2$)、金/镁/二氧化钛 ($\text{Au}/\text{Mg}/\text{TiO}_2$)。对比三者对正辛醇的氧化降解研究中发现, $\text{Au}/\text{Mg}/\text{TiO}_2$ 具备更高的催化活性。结果表明在 TiO_2 表面单独沉积 Au^{3+} 对辛醇降解没有促进作用,而 Au 离子在 $\text{Au}/\text{Fe}/\text{TiO}_2$ 更多呈现氧化状态,与 Au/TiO_2 中呈现的还原状态不同, $\text{Au}/\text{Mg}/\text{TiO}_2$ 材料中 Au 离子处于合适的中间平衡氧化态,因此该半导体催化剂才会表现出更高降解能力。另外,制备过程中,沉积在 $\text{Au}/\text{Mg}/\text{TiO}_2$ 表面的 Au 纳米颗粒粒径更小,这也是其催化活性高的原因之一。Klein 等^[9]利用高能辐射还原法在 TiO_2 (P25) 表面沉积单一和双原子簇 (Pd、Pt、Ag/Pd、Ag/Pt、Pd/Pt),并分析制备方法对降解性能的影响。研究发现,钯/铂-二氧化钛 ($\text{Pd}/\text{Pt}-\text{TiO}_2$) 由于其表面金属颗粒粒径最小,仅有 4nm,因此在紫外-可见光范围对甲苯降解能力最强;并在制备方法对比中发现一步法所制得的样品在可见光范围内对苯酚的降解能力最高,这是由于两种原料金属盐在沉积过程中的协同作用,导致附着于 TiO_2 表面的颗粒粒径变小,高比表面积使光生电子更容易捕获氧分子。Zhang 等^[10]利用光分解沉积法将 Au 纳米颗粒沉积在硫酸盐化的 TiO_2 表面, Au 纳米颗粒优秀的电子

捕获能力,有效延长了电子-空穴对的寿命,在 pH=6.5 条件下对刚果红染料的降解率达到 97.6%。Padilla 等^[11]利用创新的声波降解沉积法,仅用 10~20s 将 Au、Cu、Pd、Pt 和 Au-Pd、Au-Cu、Au-Fe、Au-Co、Au-Pt-Au-Rh 和 Au-Ru 等一系列单一或复合贵金属成功沉积在 TiO_2 表面上,在室温可见光环境下,制得的 AuPd (Au: Pd 的质量配合比为 3:1)/ TiO_2 催化剂降解甲基橙染料的转化率最高,是其他样品的 2~3 倍以上。

大部分贵金属具有毒性且成本高昂,相对而言,Ag 毒性相对较小、成本较低。Jaafar 等^[12]利用温和的原位电化学法将 Ag 纳米颗粒沉积在 TiO_2 表面上。在 pH=5 条件下对氯酚进行了 6h 的降解,结果发现 Ag- TiO_2 催化剂的转化率高达 94%,远远比其他样品高。虽然银-氧-钛 (Ag-O-Ti) 化学键一定程度上会降低材料的催化活性,但是 Ag 的合适含量和材料表面氧空位的形成,是提供光生电子陷阱的关键,起到阻止电子-空穴对复合的作用。

2 半导体复合

通过使用匹配 TiO_2 导带及价带的窄带隙半导体进行复合,本质上可以对 TiO_2 进行修饰和改善,两种半导体在纳米尺度上构成耦合粒子以延长电子-空穴对的催化寿命;由于复合操作使用了窄带隙半导体,从而扩大了催化剂在可见光区的应用。由于不同半导体具有不同的能带结构,两种或多种半导体复合之后,光生电子将从窄禁带宽度的半导体导带流入 TiO_2 导带,提升光生载流子的分离效率。

Arabzadeh 等^[13]通过热溶剂法将单维度硫化镉 (CdS) 纳米线与 TiO_2 纳米粒子进行复合,形成核壳棒结构的催化剂。在日光照射下,硫化镉/二氧化钛 (CdS/TiO_2) 仅用了 2~3min 就几乎完全降解甲基橙、亚甲基蓝和罗丹明 B 3 种有机染料。CdS 复合后使得半导体在波长大于 520nm 的日照光下有吸收响应,此外该复合半导体催化剂有效形成了电荷分离的异质结构,这是催化性能可以提高的因素之一。Wu 等^[14]利用共沉淀法制备出四氧化钒铁 (FeVO_4) (纳米棒)- TiO_2 复合催化剂,并在对 NO 气体的转化实验中发现,该材料降解率是 FeVO_4 (纳米粒)- TiO_2 复合催化剂的 1.5 倍以上,并在低温条件下更加明显。 FeVO_4 (纳米棒)- TiO_2 催化剂除了有效转移光生电子外,晶粒生长中主要暴露了 FeVO_4 中高表面能的晶界面,令光催化材料具备更

高的氧化还原活性,使半导体材料表面富集更多的活性氧基团。Chu等^[15]利用热溶剂法制备二硒化钼-二氧化钛(MoSe₂-TiO₂)复合催化剂,用于Cr⁶⁺还原。可见光照射120min后,纯的MoSe₂与纯TiO₂对Cr⁶⁺的还原降解率仅分别为61%与2%,而复合催化剂MoSe₂-TiO₂的转化率高达91%。Das等^[16]利用溶胶-凝胶法制备出二氧化锆-二氧化钛(ZrO₂-TiO₂)复合半导体光催化剂,并在工业印染废水净化研究中,得出污染物降解率跟不同因素如辐射时间、pH、排污浓度和催化剂浓度等之间的关系,特别是有机污染物的浓度对降解率的影响最大。Shen等^[17-18]采用湿化学方法合成大尺寸多孔钒酸铟(InVO₄)微球和大尺寸多孔类石墨氮化碳(g-C₃N₄)颗粒,并分别在其表面制得特定纳米晶粒的TiO₂,具有大尺寸多孔窄带隙的半导体复合材料。实验证实该材料除了应用半导体复合改性方法提升催化量子效应外,多孔结构亦提高了材料的比表面积,从而增加反应活性位点,提高了光生电子-空穴对的寿命。

多组分与单组分修饰TiO₂相比,有效的配合可以使催化剂在光吸收性能,电子-空穴分离效率等方面有不同程度的提高。Gao等^[19]利用光还原沉积与化学浴沉积法,制备出Pt和CdS纳米颗粒共修饰TiO₂纳米管,在可见光下对甲基橙染料的降解率达到91.9%,远远高于纯TiO₂、Pt/TiO₂和CdS/TiO₂单复合催化剂。研究结果表明:CdS与Pt有协同作用,CdS吸引空穴形成活性中心,贵金属Pt促进光生电子转移,这些都提高了复合材料对光子的捕获效率以及载流子的分离效率。Feng等^[20]利用水热法制备出多层半导体复合TiO₂纳米管阵列,在太阳灯照射下,该催化剂分别用20min和80min就可以完全降解p-硝基酚和罗丹明B有机染料,由于该复合半导体具有异质结构的匹配能带,异质结两边载流子浓度差会引起扩散电流与内电场,电场作用下光生电子与空穴会加速转移,以达到一致的费米能级,因此提高了载流子的分离效率,有效抑制电子-空穴对的复合。

3 离子掺杂

离子掺杂在禁带引入杂质能级是提高半导体性能最常见、最有效的方法之一。早在1982年,Borgarello^[21]将铬离子(Cr⁵⁺)掺杂到TiO₂中实现可见光裂解水。离子掺杂一方面能提高半导体载流子的

浓度,另一方面可以形成离子陷阱捕获电子和空穴,从而达到减少电子-空穴对复合的作用。离子掺杂还可以使TiO₂催化剂光吸收出现明显红移现象,拓宽其在太阳光范围的应用。根据掺杂离子的不同,主要分为金属离子掺杂和非金属离子掺杂。

3.1 金属离子掺杂

金属离子影响TiO₂光催化活性的机理非常复杂,很多因素如离子种类、浓度、能级以及目标有机污染物种类等都对掺杂改性效果产生一定影响。当掺杂的金属离子半径与TiO₂接近时,掺杂相对容易。掺杂可以影响TiO₂纳米晶的结晶度,且在材料表面引入表面缺陷及提高氧空位的浓度,从而改变TiO₂的催化活性。掺杂的金属离子可以分为过渡金属离子和稀土金属离子。

过渡金属离子有铁离子(Fe³⁺)、钴离子(Co²⁺)和铜离子(Cu²⁺)等。Wang等^[22]利用简单的水热法制得Fe³⁺掺杂TiO₂纳米管阵列催化剂。1mmol/L Fe³⁺浓度下制得的半导体催化剂在太阳能灯照射下,用时120min对甲基蓝染料的降解率达到98.79%;180min内对Cr⁶⁺的有效还原率达到83.79%,相对纯TiO₂转化率(39.6%)提高了非常多。结果表明Fe³⁺不会破坏高度有序的纳米管阵列结构,此外Fe³⁺的掺杂在TiO₂晶格中提供了捕获陷阱,电子-空穴对的分离效率得到显著提高。Inturi等^[23]利用3种制备方法制得Cr³⁺掺杂TiO₂纳米颗粒光催化剂,并在研究中发现火焰喷雾法所制备的掺杂样品相对其他制备法具有更高的催化性能,掺杂样品在可见光条件下对氯苯酚经过5h的降解,其转化率达到61%,优良的催化性能得益于火焰喷雾法所制备的纳米颗粒具有颇高的比表面积,增加了活性位点,在TiO₂晶型中形成了稳定的杂质能级。Ma等^[24]利用共沉淀法制得镁(Mg)、Zn、Cr 3种离子共掺杂TiO₂纳米催化剂,并用于降解刚果红染料。研究发现MgZnCr-TiO₂样品在可见光范围的催化性能最佳,40min对有机染料的转化率高达98%,经过5次降解后催化性能依然保持稳定。引入多成分金属离子一定程度上达到了协同作用,抑制TiO₂纳米晶的生长及相变转化的发生,还使TiO₂表面缺陷与氧空位浓度增加。

稀土元素最初作为TiO₂的表面处理剂来提高钛白粉的鲜艳度,随着研究深入,它的作用变得更加深远。相比过渡金属离子,稀土金属离子具有特殊的电子层结构,未满的4f轨道和空的5d轨道,其中

4f 电子可以在 f-f 组态之间或者 f-d 组态之间发生能级跃迁,另外稀土元素内部 4f 电子从 0 到 14 逐个填满形成特殊组态,这种特性是其他元素所不具备的。稀土金属离子的掺杂,除了具备上述掺杂过渡金属的优势外,还可以引起 TiO_2 晶格畸变,引起杂质缺陷,形成电子空穴的捕获陷阱,增强半导体催化剂的量子效应。

Villabonaleal 等^[25]分析了镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钐(Sm)、铕(Eu)和钆(Gd)共 7 种稀土金属掺杂 TiO_2 的催化性能,以及在降解有机染料过程中的影响因素。结果发现镧系元素的原子序数和浓度会影响催化剂的带隙能量和比表面积,但掺杂改性对可见光吸收影响不大。魏健等^[26]通过水热法制得稀土元素 Eu^{3+} 掺杂 TiO_2 ,研究发现 Eu-TiO_2 比纯 TiO_2 具有显著提高的催化性能,掺杂导致 TiO_2 晶粒生长中产生更多的氧空位与表面缺陷是性能提高的关键。Malengreaux 等^[27]通过溶胶-凝胶法制备出 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 La^{3+} 、 Eu^{3+} 4 种离子单独掺杂及共掺杂 TiO_2 半导体光催化剂,在紫外-可见光范围内, La-Fe-TiO_2 催化剂相对其他样品降解对硝基苯酚的能力最佳。此外, Fe^{3+} 被还原成 Fe^{2+} 后亦有效捕获空穴成为活性中心,这些都起到了降低电子-空穴对复合率的作用。

3.2 非金属离子掺杂

非金属离子掺杂是利用非金属元素取代 TiO_2 的部分 O 元素,制成 TiO_2 型的光催化剂。Asahi 等^[28]最早发表 N 掺杂 TiO_2 的报道,从理论上计算 C、N、F、P、S 取代锐钦矿型 TiO_2 中晶格氧时的态密度,然后发现由于 O 的 2p 轨道与非金属中能级与其能量相近的 p 轨道杂化后,价带宽化上移,禁带宽度相应变窄,提高了材料在可见光区的应用;另外掺杂还可以抑制晶粒生长,使 TiO_2 的比表面积增加,达到提高催化活性的作用。常用作非金属掺杂的元素有 N、C、F、Cl 和 S 等。

Simsek 等^[29]利用热溶剂法制备出硼(B)离子掺杂 TiO_2 催化剂,并研究了硼掺杂量、pH 对降解环境污染物如双酚-A、二氯苯酚的影响。结果表明在紫外线辐射 300min 条件下,纯 TiO_2 与 B- TiO_2 对二氯苯酚的降解率分别为 75.7%与 89.7%,对双酚 A 的降解率分别为 97.3%与 99.1%;在可见光照射 300min,纯 TiO_2 与 B- TiO_2 对二氯苯酚的降解率分别为 20.2%和 75.1%,对双酚 A 的降解率分别为 46.0%和 97.7%。B 掺杂后使 TiO_2 半导体

的禁带宽度减小,导致改性后材料在可见光区具有吸收响应,另外掺杂过程中形成了 B—O—Ti 与 B—O—B 这两个化学键,除了提供稳定性能外且可作为光生电子的捕获陷阱。He 等^[30]利用水热法合成 C 元素掺杂的 TiO_2 纳米催化剂,其中利用壳聚糖作为碳源,不但使制得的 TiO_2 形成多孔形貌,而且产物中 Ti-C 化学键促进了表面氧空位的形成,两者结合提高了对有机分子的捕获效率,在可见光照射下对 NO 气体转化率达到 71%。

多成分的非金属掺杂也能在一定程度上提高 TiO_2 的催化能力。Elsheikh 等^[31]利用一步水热法合成 C、N 元素共掺杂 TiO_2 纳米催化剂,并利用不同摩尔浓度的甘氨酸使材料含有不同配合比的板钛矿/锐钦矿。可见光照射下,纯 TiO_2 对布洛芬的降解率仅有 11.1%,可是 C-N- TiO_2 的降解率却达到 100%。具备优秀的降解能力归因于掺杂后纳米颗粒的比表面积增大,此外杂质能级与 TiO_2 自身能带有所重叠,方便光生载流子快速迁移 TiO_2 催化剂的表面。张新亚等^[32]采用一步水热法制备了具有高可见光催化活性的 F-N- TiO_2 /RGO(还原氧化石墨烯)复合型光催化剂。在有机污染物可见光下的降解测试中与纯 TiO_2 相比,复合光催化剂对模拟有机废水中甲基橙的降解速率提高了 1.8 倍。原因在 N 离子在 TiO_2 晶格中取代 O 形成 N—Ti 键, F 元素促进材料表面产生氧缺陷及降低了 TiO_2 的带隙能,增强了对可见光的利用,此外 C—Ti 共价键的形成使 RGO 与 TiO_2 紧密结合,提高了界面电荷传输效率,有效提高了光生电子-空穴对的分离效率。Zhang 等^[33]利用水热法制得氧化石墨烯(GO)与 F 元素共掺杂 TiO_2 ,研究发现在 15min 内,紫外光辐射下该催化剂对溴酸盐的转化率超过 90%。F 离子的掺杂引起 TiO_2 晶型生长中更多形成具有高表面能的(001)晶面,此外 GO 具备优秀的电导性能,且大的比表面积对有机分子具有良好的吸附能力,引入后可有效加快光生电子的转移效率。

3.3 混合掺杂

非金属离子也可与金属离子共同掺杂,理论上共掺杂可获取两者的共同优势。Lei 等^[34]利用水热法制得 Fe、N、C 元素共掺杂 TiO_2 纳米催化剂,在对 Cr^{6+} 溶液的还原降解研究中发现,Fe-N-C- TiO_2 催化剂的转化率达到 100%,远远高于 C- TiO_2 、N-C- TiO_2 等其他催化剂。Chen 等^[35]通过溶胶-凝胶法制得 Ce、N 共掺杂 TiO_2 ,并掺入硅藻土颗粒,

形成掺杂复合型光催化剂。由于N离子掺入杂质价带降低了原TiO₂的禁带宽度,另外由于Ce元素中特殊的4f能级使其成为光生电子的捕获陷阱,因此在240min的可见光照射下,Ce-N-TiO₂/G相对于其他催化剂,对氧四环素展现出最佳的降解率,几乎达到100%。Han等^[36]利用溶胶-凝胶法制得Zr、Ni、N共掺杂TiO₂催化剂。并在可见光照射条件下,对NO及SO₂气体的转化率,远远比单元素或双元素(Zr、Ni、N)掺杂TiO₂催化剂的高,混晶结构有效提升半导体材料在可见光区域的吸收量,这是催化活性提高的核心原因。

4 染料敏化

光敏化是指利用无机或有机的发色基团来拓展光化学反应对光波波长的响应范围,具有这些发色基团的物质被称之为光敏化剂。这些物质一般为有机染料,在可见光下具有强吸收,将体系的光谱延伸到可见光区,受激发的染料分子将电子注入到半导体材料的导带上,这些激发电子与光生电子具有相同的特征。因此,敏化后的半导体催化剂可被能量远小于紫外光的可见光激发达到降解污染物的目的,从而拓宽在太阳光区的应用。以往半导体染料光敏化方面的研究主要应用于太阳能电池和光催化产氢领域,近年来,利用染料光敏化的原理来降解有机污染物颇受研究者的重视,成为改性TiO₂半导体催化剂的热门方法之一。常用的敏化剂有卟啉类衍生物、酞菁和曙红等。

Wan等^[37]利用改进后的水热及回流复合制备法制得卟啉光敏化的TiO₂/RGO复合纳米棒催化剂,在可见光照射下对亚甲基蓝染料的降解率高达92%,是纯TiO₂纳米棒降解率的4.3倍。Zoltan等^[38]在多晶TiO₂粉末上利用3种不对称敏化剂[5-(对-硝基苯基)-10,15,20-三苯基卟啉、Cu(II)-卟啉、Zn(II)-卟啉]进行敏化改性,对刚果红染料降解研究中发现Zn(II)-卟啉光敏化TiO₂的半导体催化剂降解效率最高,其余催化剂降解效果不佳是由于其他材料本身与刚果红分子之间存在静电排斥而导致的,而Zn(II)-卟啉光敏化TiO₂样品中不存在这个现象,说明特定污染物的降解率可以因为使用配对光催化剂而得到提升,另一方面,Zn(II)-卟啉的激发能级更接近可见光区域,保证敏化后半导体可以形成更多有效的电光生子-空穴对。Wei等^[39]利用改进后的热回流法使Fe(III)介-四(4-羧

苯基)卟啉负载于TiO₂纳米棒表面上。光敏化后的半导体催化剂在可见光照射下对亚甲基蓝染料的降解率超过90%,且使用6次后依然保持稳定的降解能力。Zhao等^[40]利用水热法,将羧基化卟啉的Cu、Co、Zn金属配合物分别对TiO₂进行光敏化。在对硝基苯酚的降解研究中,3种敏化后的半导体催化剂均比纯的TiO₂催化活性高;其中Cu-卟啉-TiO₂展现出最高的降解能力,这是由于Cu离子是优良电子受体,更容易吸引电子以达到稳定状态,从而达到分离电子-空穴对。Wei等^[41]利用水热及回流两步法,制得Cu(II)介-四(4-羧苯基)卟啉、RGO共光敏化TiO₂纳米棒光催化剂,在120min可见光照射下对亚甲基蓝染料的降解率超过95%,是纯TiO₂的5倍,且使用6次后依然保持稳定的催化活性。Cu(II) meso-四(4-羧苯基)卟啉与RGO都是化学性质稳定的物质,因此奠定了改性后光催化剂具备稳定的性质特征;另外在共敏化TiO₂半导体材料过程中,促进了Ti³⁺、C—Ti键、氢键的形成,增加可见光吸收量外,亦提高了对污染物分子的吸附效率。

Chowdhury等^[42]利用曙红染料对TiO₂进行光敏化,成功将TiO₂半导体禁带宽度减少1eV,敏化后催化剂在可见光区有强烈响应,曙红分子将受激发电子注入到TiO₂导带中,达到与光生电子相同的功能。

Altin等^[43]通过溶胶-凝胶法,首次利用无金属配合物的酞菁染料衍生物对Co-TiO₂纳米掺杂颗粒进行光敏化处理,半导体催化剂吸收波长出现明显红移,提高了催化剂在可见光区的应用。在对污染物降解研究中发现,利用吐温20表面活性剂制得的光敏化催化剂降解性能最佳,在150min的可见光照射下对甲基橙染料(10mg/L)的降解率达到60.3%。Albay等^[44]利用简单的沉积法将新型的Cu(II)-酞菁衍生物固化在TiO₂纳米颗粒表面,达到光敏化改性作用。结果发现光敏化对TiO₂微观形貌影响不大,而敏化后的半导体增强了对可见光的响应能力,在可见光条件下对Cr⁶⁺的降解以及杀菌能力都远远比纯TiO₂纳米催化剂的高。

5 结语

对TiO₂的改性方法有4种:(1)在TiO₂表面沉积贵金属,通过电子在金属表面的富集,从而抑制载流子的复合,然而贵金属价格较高导致成本上升;

(2)复合半导体是利用不同组分的半导体接触,窄禁带半导体引导光生电子进入能量较低的 TiO_2 导带,有效阻碍电子-空穴对复合,但是部分半导体具有毒性不符合环保原则;(3)离子掺杂则是通过金属离子、非金属离子或者混合掺杂改变 TiO_2 的晶格,在半导体结构表面形成缺陷,更多的活性位点可以快速捕获污染物分子以减少光生电子和空穴的复合,但是掺杂量及掺杂物间的相互性质需要斟酌把控,不然反而导致光催化剂的催化活性降低;(4)染料光敏化的机理就是利用对可见光具有强吸收的光敏试剂固化到 TiO_2 材料表面,受可见光激发的电子注入到 TiO_2 的导带上,使 TiO_2 半导体激发波长范围扩大,但也存在染料和反应物的竞争吸附、占据活性位点等问题。针对这 4 种传统方法各自的优缺点,通过 2 种甚至 3 种改性方法的组合,制成基于 TiO_2 的多组分复合型光催化剂是未来拓展市场应用的有效途径。其中,石墨烯作为新型材料,其化学性质稳定而且具备优秀的电子转移能力,对 TiO_2 光催化剂的改性处理具有强大的发展潜力,是该领域的研究热点。

参考文献

- [1] Fujishima A. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238: 37-38.
- [2] Zhang J, Wu W, Yan S, et al. Enhanced photocatalytic activity for the degradation of rhodamine B by TiO_2 modified with Gd_2O_3 calcined at high temperature[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 344: 249-256.
- [3] Koparde V N, Cummings P T. Phase transformations during sintering of titania nanoparticles[J]. *ACS Nano*, 2008, 2(8): 1620-1624.
- [4] Matthews R W, Meevov S R. A comparison of 254nm and 350nm excitation of TiO_2 in simple photocatalytic reactors[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry*, 1992, 66(3): 355-366.
- [5] Kochuveedu S T, Kim, D P, Kim D H. Surface-plasmon-induced visible light photocatalytic activity of TiO_2 nanospheres decorated by Au nanoparticles with controlled configuration[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(3): 2500-2506.
- [6] Pu Y C, Wang G, Chang K D, et al. Au nanostructure-decorated TiO_2 nanowires exhibiting photoactivity across entire UV-visible region for photoelectrochemical water splitting[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(8): 3817-3823.
- [7] Bian Z, Tachikawa T, Zhang P, et al. Au/ TiO_2 superstructure-based plasmonic photocatalysts exhibiting efficient charge separation and unprecedented activity[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 136(1): 458-465.
- [8] Kotolevich Y, Kolobova E, Mamontov G, et al. Au/ TiO_2 catalysts promoted with Fe and Mg for *n*-octanol oxidation under mild conditions[J]. *Catalysis Today*, 2016, 278: 104-112.
- [9] Klein M, Nadolna J, Gołabiewska A, et al. The effect of metal cluster deposition route on structure and photocatalytic activity of mono- and bimetallic nanoparticles supported on TiO_2 by radiolytic method[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 378: 37-48.
- [10] Zhang D F, Wang J X. UV-visible light-activated Au@pre-sulphated, monodisperse TiO_2 aggregates for treatment of congo red and phthalylsulfathiazole[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2015, 7: 187-195.
- [11] Padilla R H, Priece P, Lin M, et al. A versatile sonication-assisted deposition-reduction method for preparing supported metal catalysts for catalytic applications[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2017, 35: 631-639.
- [12] Jaafar N F, Jalil A A, Triwahyono S, et al. Direct in situ activation of Ag^0 nanoparticles in synthesis of Ag/TiO_2 and its photoactivity[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 38: 75-84.
- [13] Arabzadeh A, Salimi A. One dimensional CdS nanowire @ TiO_2 nanoparticles core-shell as high performance photocatalyst for fast degradation of dye pollutants under visible and sunlight irradiation[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, 479: 43-54.
- [14] Wu G, Li J, Fang Z T, et al. FeVO_4 nanorods supported TiO_2 as a superior catalyst for NH_3 -SCR reaction in a broad temperature range[J]. *Catalysis Communications*, 2015, 64: 75-79.
- [15] Chu H, Lei W, Liu X, et al. Synergetic effect of TiO_2 as co-catalyst for enhanced visible light photocatalytic reduction of Cr(VI) on MoSe_2 [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2016, 521: 19-25.
- [16] Das L, Basu J K. Photocatalytic treatment of textile effluent using titania-zirconia nanocomposite catalyst[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 2: 245-250.
- [17] Shen J, Yang H, Shen Q, et al. Template-free preparation and properties of mesoporous $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ nanocomposite photocatalyst[J]. *Cryst Eng Comm*, 2014, 16(10): 1868-1872.
- [18] Shen J, Yang H, Feng Y, et al. Synthesis of 3D hierarchical porous $\text{TiO}_2/\text{InVO}_4$ nanocomposites with enhanced visible-light photocatalytic properties[J]. *Solid State Sciences*, 2014, 32(3): 8-12.
- [19] Gao H, Wang H, Jin Y, et al. Controllable fabrication of immobilized ternary CdS/Pt- TiO_2 heterostructures toward high-performance visible-light driven photocatalysis[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(27): 17755-17761.
- [20] Feng H, Tang N, Zhang S, et al. Fabrication of layered (CdS-Mn/MoSe₂/CdTe)-promoted TiO_2 nanotube arrays with superior photocatalytic properties[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 486: 58-66.
- [21] Borgarello E, Kiwi J, Graetzel M, et al. Visible light induced

- water cleavage in colloidal solutions of chromium-doped titanium dioxide particles[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1982, 104(11): 2996-3002.
- [22] Wang Q, Jin R, Zhang M, et al. Solvothermal preparation of Fe-doped TiO₂ nanotube arrays for enhancement in visible light induced photoelectrochemical performance[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 690: 139-144.
- [23] Inturi S N R, Suidan M, Smirniotis P G. Influence of synthesis method on leaching of the Cr-TiO₂ catalyst for visible light liquid phase photocatalysis and their stability[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2016, 180: 351-361.
- [24] Ma C, Wang F, Zhang C, et al. Photocatalytic decomposition of Congo red under visible light irradiation using MgZnCr-TiO₂ layered double hydroxide[J]. *Chemosphere*, 2017, 168: 80-90.
- [25] Villabona E G, López-Neira J P, Pedraza-Avella J A, et al. Screening of factors influencing the photocatalytic activity of TiO₂:Ln (Ln=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu and Gd) in the degradation of dyes[J]. *Computational Materials Science*, 2015, 107(6): 48-53.
- [26] 魏健, 沈常宇, 代凯. 钼掺杂二氧化钛制备及其光催化性能研究[J]. *中国计量学院学报*, 2015, 26(1): 80-86.
- [27] Malengreux C M, Pirard S L, Léonard G, et al. Study of the photocatalytic activity of Fe³⁺, Cr³⁺, La³⁺ and Eu³⁺ single-doped and co-doped TiO₂ catalysts produced by aqueous sol-gel processing[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 691: 726-738.
- [28] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides[J]. *Science*, 2001, 293(5528): 269-271.
- [29] Simsek E B. Solvothermal synthesized boron doped TiO₂ catalysts: photocatalytic degradation of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals under visible light irradiation[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2017, 200: 309-322.
- [30] He D, Li Y, Wu J, et al. Carbon wrapped and doped TiO₂ mesoporous nanostructure with efficient visible-light photocatalysis for NO removal[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 391: 318-325.
- [31] Elsheikh S M, Khedr T M, Hakki A, et al. Visible light activated carbon and nitrogen co-doped mesoporous TiO₂ as efficient photocatalyst for degradation of ibuprofen[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 173: 258-268.
- [32] 张新亚, 宋子健, 周府治, 等. 氟氮共掺杂二氧化钛/还原氧化石墨稀复合光催化剂的制备及其可见光催化性能[J]. *硅酸盐学报*, 2015, 43(7): 919-925.
- [33] Zhang Y, Li L, Liu H, et al. Graphene oxide and fco-doped TiO₂ with (001) facets for the photocatalytic reduction of bromate: synthesis, characterization and reactivity[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 307: 860-867.
- [34] Lei X F, Zhang Z N, Wu Z X, et al. Synthesis and characterization of Fe, N and C tri-doped polymorphic TiO₂ and the visible light photocatalytic reduction of Cr(VI)[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 174: 66-74.
- [35] Chen Y, Liu K. Fabrication of Ce/N co-doped TiO₂/diatomite granule catalyst and its improved visible-light-driven photoactivity[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 324: 139-150.
- [36] Han Y, Zhang J, Zhao Y. Visible-light-induced photocatalytic oxidation of nitric oxide and sulfur dioxide: discrete kinetics and mechanism[J]. *Energy*, 2016, 103: 725-734.
- [37] Wan J, Wei M, Hu Z, et al. Ternary composites of TiO₂ nanotubes with reduced graphene oxide (RGO) and meso-tetra (4-carboxyphenyl) porphyrin for enhanced visible light photocatalysis[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(33): 14692-14703.
- [38] Zoltan T, Rosales M C, Yadarola C. Reactive oxygen species quantification and their correlation with the photocatalytic activity of TiO₂ (anatase and rutile) sensitized with asymmetric porphyrins[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, 4(4): 3967-3980.
- [39] Wei M, Wan J, Hu Z, et al. Preparation, characterization and visible-light-driven photocatalytic activity of a novel Fe(III) porphyrin-sensitized TiO₂ nanotube photocatalyst[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 391: 267-274.
- [40] Zhao X, Liu X, Yu M, et al. The highly efficient and stable Cu, Co, Zn-porphyrin-TiO₂ photocatalysts with heterojunction by using fashioned one-step method[J]. *Dyes and Pigments*, 2017, 136: 648-656.
- [41] Wei M, Wan J, Hu Z, et al. Enhanced photocatalytic degradation activity over TiO₂ nanotubes co-sensitized by reduced graphene oxide and copper(II) meso-tetra (4-carboxyphenyl) porphyrin[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 377: 149-158.
- [42] Chowdhury P, Athapaththu S, Elkamel A, et al. Visible-solar-light-driven photo-reduction and removal of cadmium ion with eosin y-sensitized TiO₂ in aqueous solution of triethanolamine[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 174: 109-115.
- [43] Altin I, Sökmen M, Biyiklioglu Z. Sol gel synthesis of cobalt doped TiO₂ and its dye sensitization for efficient pollutant removal[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2016, 45: 36-44.
- [44] Albay C, Koç M, Altin I, et al. New dye sensitized photocatalysts: copper(II)-phthalocyanine/TiO₂ nanocomposite for water remediation[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2016, 324: 117-125.

收稿日期: 2016-12-06

修稿日期: 2017-12-12