

TiO₂光催化剂改性研究进展

孙文^{1,2,3,4*}, 杨珂^{1,2,3,4}

¹陕西地建土地工程技术研究院有限责任公司, 陕西 西安

²陕西省土地工程建设集团有限责任公司, 陕西 西安

³自然资源部退化及未利用土地整治工程重点实验室, 陕西 西安

⁴陕西省土地整治工程技术研究中心, 陕西 西安

Email: *imsunwen@gmail.com

收稿日期: 2020年9月28日; 录用日期: 2020年10月14日; 发布日期: 2020年10月21日

摘要

光催化是一种新兴的绿色环保方法。目前, 研究最多的光催化材料是TiO₂, 由于其禁带宽度较大, 对可见光响应较低, 并且光生电子-空穴对容易复合, 制约着在半导体光催化材料的实际应用。为了改善TiO₂自身的缺陷, 本文通过阐述TiO₂光催化机理, 分析传统TiO₂光催化的局限性, 针对这些问题综述了金属离子掺杂、贵金属修饰、半导体复合、非金属元素掺杂等方法, 使TiO₂获得良好的可见光光催化活性并讨论了TiO₂光催化剂的未来研究发展方向。

关键词

TiO₂, 光催化, 改性

Research Progress of Modification of TiO₂ Photocatalyst

Wen Sun^{1,2,3,4*}, Ke Yang^{1,2,3,4}

¹Institute of Land Engineering and Technology, Shaanxi Provincial Land Engineering Construction Group Co., Ltd., Xi'an Shaanxi

²Shaanxi Provincial Land Engineering Construction Group Co., Ltd., Xi'an Shaanxi

³Key Laboratory of Degraded and Unused Land Consolidation Engineering, The Ministry of Natural Resources, Xi'an Shaanxi

⁴Shaanxi Provincial Land Consolidation Engineering Technology Research Center, Xi'an Shaanxi

Email: *imsunwen@gmail.com

Received: Sep. 28th, 2020; accepted: Oct. 14th, 2020; published: Oct. 21st, 2020

*通讯作者。

Abstract

Photocatalysis is an emerging green environmental protection method. At present, the most studied photocatalytic material is TiO_2 . Due to its large band gap, the response to visible light is low, and the photo-generated electron-hole pairs are easy to recombine, which restricts the practical application of semiconductor photocatalytic materials. In order to improve the defects of TiO_2 itself, this article explains the TiO_2 photocatalysis mechanism and analyzes the limitations of traditional TiO_2 photocatalysis. In view of these problems, it summarizes the methods of metal ion doping, noble metal modification, semiconductor recombination, and non-metal element doping. Obtained good visible light photocatalytic activity and discussed the future research and development direction of TiO_2 photocatalyst.

Keywords

TiO_2 , Photocatalytic, Modified

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

当今全球环境污染面临巨大的挑战, 包括水、土壤、大气等各个层面, 环境遭遇破坏的同时, 人类的身体健康也面临着巨大威胁。物理、化学、生物等常规降解方法对有机废水的处理效果不理想。光催化与光电催化是一种光氧化技术, 其运行设备单一、实验环境条件简单、对有机物的氧化降解效果显著, 利用太阳光的能量就可将有机物转化为 H_2O 和 CO_2 , 对于环保规定可以轻松达成[1]。近几年, 随着人们对环境保护关注的聚焦, 光催化材料的寻求与制备便成为材料科学和催化科学研究的前沿问题。 TiO_2 光催化材料所具备的反应过程无毒、反应效果好、清洁、无污染等特点, 使其在处理难降解有机污染物方面被人们高度重视和关注[2] [3] [4]。

2. 光催化机理

TiO_2 作为现今发现的催化效果显著的光催化材料, 其锐钛矿相带隙能约为 3.2 eV, 金红石相带隙能约为 3.0 eV, 板钛矿相带隙能约为 3.3 eV [5], 锐钛矿的适宜带隙能、光生电子对与空穴的良好复合率和稳定性使 TiO_2 光催化剂具备了显著的光催化性能与光催化效率。

图 1 为 TiO_2 光催化原理图, TiO_2 被带隙能大于其本身的能量激发时, 受激发电子(e^-)会从价带会跃迁至导带上, 此时, 空穴(h^+)便在价带上生成, 产生的空穴与吸附在材料表面的 H_2O 和 OH^- 发生氧化反应, 产生具有强氧化能力的羟基自由基($\bullet\text{OH}$), 而电子能与水溶液中的氧气发生还原反应, 生成具有强氧化能力的超氧自由基($\bullet\text{O}_2^-$) [5]。有机污染物在羟基自由基、超氧自由基、空穴、电子等活性物种相互协同作用下被降解成小分子物质, 但是由于 TiO_2 光催化剂的禁带宽度大, 光生电子空穴对易复合等缺点, 研究者们不断对 TiO_2 进行改性, 来拓宽其对可见光的响应范围, 降低光生电子与空穴复合率, 提高光催化性能。

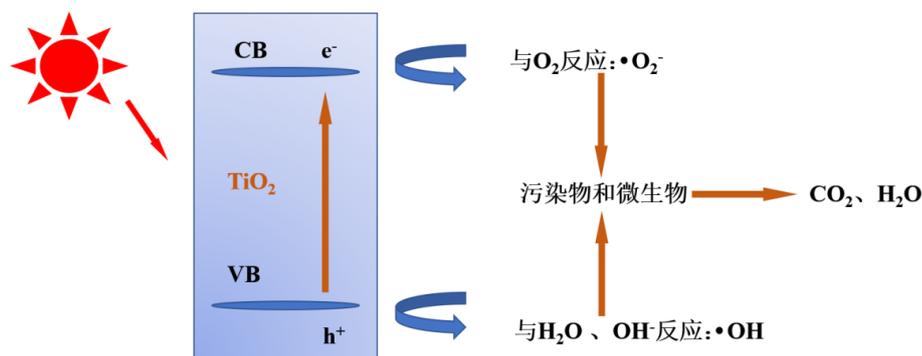


Figure 1. Photocatalytic reaction schematic of TiO_2

图 1. TiO_2 光催化反应原理图

3. TiO_2 光催化剂的局限性

光催化研究的核心课题是寻找和开发高效的光催化剂, 它关系到该项技术能否实现工业化应用[6]。在目前研究的众多光催化剂中, TiO_2 成为了环境光催化领域万众瞩目的焦点。 TiO_2 作为光催化剂, 其稳定性高, 反应中不会发生光腐蚀或化学腐蚀; 具有适合的禁带宽度, 可以被紫外光激发; 催化活性高, 光生电荷具有足够强的氧化还原能力, 对大部分有机污染物可进行催化降解和矿化。作为实际应用的材料, TiO_2 廉价易得、安全无毒。

就 TiO_2 而言, 仍然存在一些关键技术难题制约着这一技术的工业应用。主要表现在: 1) TiO_2 的材料性质属于半导体(n型)的一种, 其具有较大的带隙能, 在波长小于 387 nm 的紫外光诱发下才能有效激发价带电子跃迁至导带, 生成电子-空穴对, 对可见光的利用率仅为 3%~5%; 2) TiO_2 在光催化过程中所产生的光生载流子复合率很高, 且量子效率低, 这便很难满足污染浓度高、产量大工业废水与生活废水的处理效果[7] [8] [9]。3) 在 TiO_2 光催化处理有机废水过程中由于 TiO_2 光催化剂多采用粉末状。这易加大其回收难度、造成二次污染等问题。以上 TiO_2 在处理过程中存在的缺憾使其在工业应用中面临巨大的挑战。针对 TiO_2 光催化剂存在的这些缺点, 目前相关学者的研究主要集中在通过 TiO_2 改性来降低电子-空穴对的复合率从而提高可见光利用率, 增加 TiO_2 在光催化效率。改性方法包括: 废金属离子掺杂、金属离子掺杂、贵金属沉积、半导体耦合、共掺杂等。

4. TiO_2 光催化剂的改性方法

在众多用于光催化的材料中, 由于 TiO_2 耐光腐蚀、稳定性高等优点而被广泛研究。光生电子-空穴对的分离在 TiO_2 光催化性能上占主导地位, 光生电子与空穴的分离效率越高, TiO_2 光催化剂的催化活性越显著。 TiO_2 光催化剂同时具备良好的光与化学稳定性、成本低廉、易制备和催化效能显著等优点。这些优点使其成为光催化剂领域的首选材料。

4.1. 金属离子掺杂

金属离子掺杂方法是一种简单的物理和化学方法, 其原理是将金属离子注入 TiO_2 光催化剂的晶格结构内部中, 使 TiO_2 中的晶格类型发生改变(形成缺陷或引入新电荷), 进一步降低光生电子和空穴的复合率, 使 TiO_2 光催化剂能带结构发生改变或者使其表面的电子分布状态发生改变, 最终提高 TiO_2 光催化剂的光催化效率[10]。目前, TiO_2 光催化剂的金属离子掺杂技术已经相对成熟。刘亚子等[11]利用浸渍法制备了金属锌掺杂的 TiO_2 光催化剂。其研究表明: 该改性 TiO_2 光催化剂对有机废水中 $\text{C}_6\text{HCl}_5\text{O}$ 的降解具有良好效果, 优于未掺杂 TiO_2 光催化剂。

4.2. 贵金属修饰

贵金属修饰是改变 TiO₂ 光催化剂中的电子分布状态的一种方法, 其通过提高 TiO₂ 光催化剂的表面性能来增大 TiO₂ 的光催化效率。通常, TiO₂ 光催化剂的纳米能级略高于贵金属。当通过改性是贵金属与 TiO₂ 光催化剂复合在一起时, 电子便会从 TiO₂ 光催化剂表面向负载的金属元素表面进行跃迁, 这种现象会在两者的纳米能级相同时停止。这个过程会伴随新的空间电荷层的形成, 在电荷层中贵金属表面会吸收 TiO₂ 光催化剂表面的全部的负电荷, TiO₂ 光催化剂表面电子的全部消失会大幅提高光生电子对吸附氧的传输速率。与此同时, TiO₂ 光催化剂的能带以形变的方式在其表面形成损耗层, 并且在负载金属-TiO₂ 界面形成的浅势阱以俘获电子, 从而降低了光生电子和空穴的符合率。近年来, 相关学者多采用光还原法和浸渍还原法对 TiO₂ 光催化剂进行贵金属修饰。据报道, 运用 TiO₂ 光催化剂贵金属改性的金属主要有银、金、钴、铂等, 并且 TiO₂ 光催化剂在负载贵金属后的光催化活性显著提高。

4.3. 半导体复合

半导体复合方法利用 TiO₂ 光催化剂具有的半导体特性来实现即 TiO₂ 与负载的半导体发生耦合反应来产生新的半导体复合材料。由于不同半导体具有的带隙、价带和导带不同, 两种半导体重新结合后就具有了不同能隙, 光生电子在不同的能隙作用下在 TiO₂ 光催化剂和负载半导体间被分离, 从而降低光生电子与空穴的复合率来提高 TiO₂ 光催化剂的活性和催化效率。

4.4. 非金属元素掺杂

非金属元素掺杂是一种减小 TiO₂ 带隙的同时扩大光谱影响范围的方法。Asahi [12]等学者在 2001 年制备了氮元素掺杂的 TiO₂ 光催化剂粉末和薄膜。其研究表明, TiO₂ 光催化剂晶格中的 O₂ 被 N 替代后, TiO₂ 光催化剂的带隙发生了缩小, 这个反应过程中 TiO₂ 光催化剂的可见光活性不会被降低。然而, 该方法的缺点与金属离子掺杂相同, 均是在掺杂反应过程中 TiO₂ 所催化的污染物量极少, 因此该方法仅止步于实验室研究, 不能实现工业量化生产。Shankar [13]等学者在 2006 年制备的 N 掺杂 TiO₂ 光催化剂, 在光催化过程中成功将其光谱影响范围扩展到了 400~530 nm。孙兰[14]等学者在 2007 年通过湿化学方法制备的 N 掺杂 TiO₂ 光催化剂, 得出氮元素以取代掺杂的方式进行负载到 TiO₂ 光催化剂晶格中。且 TiO₂ 光催化剂在可见光区域的光催化效果更好。综上, 氮元素掺杂使得 TiO₂ 光催化剂的光催化性能明显优于未掺杂 TiO₂ 光催化剂。Hahn [15]等学者在 2007 年制得了碳元素掺杂的 TiO₂ 光催化剂。经碳元素掺杂后, TiO₂ 光催化剂的带隙能可以达到 1.5 eV。此时, 其光谱响应范围可以扩展到近红外区, 使得光催化效率大幅提高。

5. 总结及展望

太阳能资源丰富, 健康环保, 各国的科研工作者一直致力于太阳能光催化技术的研究, 目前研究领域涉及光催化抗菌、光催化产氢、光催化降解有机废水等方面。通过对 TiO₂ 材料的改性, 开发高效能 TiO₂ 光催化材料在一定程度上揭示光催化材料受到可见光激发会产生强氧化还原能力的活性物种, 有利于光催化材料在环保领域的发展。

参考文献

- [1] 熊裕华, 郭锐, 朱佳新. 二氧化钛光催化剂改性研究进展[J]. 无机盐工业, 2020, 52(3): 23-27.
- [2] Low, J.X., *et al.* (2017) Surface Modification and Enhanced Photocatalytic CO₂ Reduction Performance of TiO₂: A Review. *Applied Surface Science*, 392, 658-686. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.09.093>
- [3] Wang, D., Luo, H., Liu, L., *et al.* (2019) Adsorption Characteristics and Degradation Mechanism of Metronidazole on

- the Surface of Photocatalyst TiO₂: A Theoretical Study. *Applied Surface Science*, **478**, 896-905. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.02.052>
- [4] Choi, W., Termin, A. and Hoffmann, M.R. (1994) The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO₂: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics. *Journal of Physical Chemistry*, **98**, 13669-13679. <https://doi.org/10.1021/j100102a038>
- [5] Wenderich, K. and Mul, G. (2016) Methods, Mechanism, and Applications of Photodeposition in Photocatalysis: A Review. *Chemical Reviews*, **116**, 14587-14619. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00327>
- [6] 赵慧慧. Fe₂O₃-AgBr 纳米纤维光催化剂的设计、合成和光催化性能研究[D]: [硕士学位论文]. 上海: 东华大学, 2015.
- [7] Hagfeldt, A. and Graetzel, M. (1995) Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems. *Chemical Reviews*, **95**, 49-68. <https://doi.org/10.1021/cr00033a003>
- [8] Spanhel, L., Weller, H. and Henglein, A. (1987) Photochemistry of Semiconductor Colloids. 22. Electron Ejection from Illuminated Cadmium Sulfide into Attached Titanium and Zinc Oxide Particles. *Journal of the American Chemical Society*, **109**, 6632-6635. <https://doi.org/10.1021/ja00256a012>
- [9] Gopidas, K.R., Bohorquez, M. and Kamat, P.V. (1990) Photophysical and Photochemical Aspects of Coupled Semiconductors. Charge-Transfer Processes in Colloidal CdSTiO₂ and CdSAgI Systems. *Journal of Physical Chemistry*, **94**, 8945-8954. <https://doi.org/10.1021/j100379a051>
- [10] 刘守新, 刘鸿. 光催化及光电催化基础与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [11] 刘亚子, 李新勇, 孙成, 等. 纳米复合 ZnO-TiO₂ 晶体的制备及其光电催化性能研究[J]. 环境工程学报, 2005, 6(4): 36-39.
- [12] Asahi, R., Morikawa, *et al.* (2001) Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides. *Science*, **293**, 269-271. <https://doi.org/10.1126/science.1061051>
- [13] Shankar, K., Tep, K.C., Mor, G.K., *et al.* (2006) An Electrochemical Strategy to Incorporate Nitrogen in Nanostructured TiO₂ Thin Films: Modification of Bandgap and Photoelectrochemical Properties. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **39**, 2361. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/39/11/008>
- [14] 孙岚, 李静, 庄慧芳, 等. TiO₂ 纳米管的制备、改性及其应用研究进展[J]. 无机化学学报, 2007, 23(11): 1841-1850.
- [15] Hahn, R., Ghicov, A., Salonen, J., *et al.* (2007) Carbon Doping of Self-Organized TiO₂ Nanotube Layers by Thermal Acetylene Treatment. *Nanotechnology*, **18**, Article ID: 105604. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/10/105604>