

辐射对TiO₂薄膜光催化性能的影响综述

司宇奇*, 买买提热夏提·买买提#

新疆大学物理科学与技术学院, 新疆 乌鲁木齐

收稿日期: 2023年10月23日; 录用日期: 2023年12月1日; 发布日期: 2023年12月12日

摘要

二氧化钛(TiO₂)作为具有巨大潜能的光催化材料之一, 其作为异构催化剂在光催化研究和工业化发展中有广泛的应用价值。因此, 近年来通过使用不同性质的高能粒子或电磁波对材料进行轰击使光催化性能得到提高渐渐成为热点研究之一。辐射会使TiO₂薄膜表面产生缺陷与发生一定程度晶态转变, 部分辐射还可以通过改变带隙宽度以拓宽可见光响应范围等, 此外辐射也能够增强薄膜对光的利用率与抑制电子-空穴的复合。本文主要综述了辐射对TiO₂光催化性能的影响与研究进展, 同时对TiO₂进一步的研究与发展趋势进行展望。

关键词

辐射, 二氧化钛, 光催化性能, 高能粒子

Review of the Effects of Radiation on the Photocatalytic Performance of TiO₂ Thin Films

Yuqi Si*, Mamatrishat·Mamat#

School of Physics and Technology, Xinjiang University, Urumqi Xinjiang

Received: Oct. 23rd, 2023; accepted: Dec. 1st, 2023; published: Dec. 12th, 2023

Abstract

As one of the photocatalytic materials with great potential, titanium dioxide (TiO₂) has extensive application value as a heterogeneous catalyst in photocatalytic research and industrial development. Therefore, in recent years, improving the photocatalytic performance by bombarding materials with high-energy particles or electromagnetic waves with different properties has gradually become one of the hot topics in the research fields. Radiation will cause defects on the surface of

*第一作者。

#通讯作者。

TiO₂ film and a certain degree of crystalline phase transition, and part of the radiation can also broaden the visible light response range by changing the band gap width. Moreover, the radiation can enhance the light utilization rate of the film and inhibit the recombination of electrons and holes. In this paper, the research progress of the influence of radiation on the photocatalytic performance of TiO₂ is reviewed, and the further research and development trend of TiO₂ are prospected.

Keywords

Radiation, Titanium Dioxide, Photocatalytic Performance, High-Energy Particles

Copyright © 2023 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

二氧化钛(TiO₂)作为一种多方面应用的材料,在光催化、光伏、传感等领域展现了优异性能,因其价格便宜、化学性能稳定和低毒性的特点,使之成为了光催化研究领域的热点材料之一[1] [2]。TiO₂在光催化领域中其光化学特性被用来将氢、碳氢等转化为其他化合物,同时在应用去除水和空气中的污染物方面也具有较大潜力。但是 TiO₂的禁带宽度仅有 3.28 eV [3],所以 TiO₂的主要吸收范围小于 380 nm。其所主要吸收的能量仅占太阳光照能量的 5%,此外,其本身也具有较高的电子-空穴复合率,这些同时限制了 TiO₂的光催化效率。所以,选取适当的改性方法降低其自身电子-空穴复合率同时提高 TiO₂的光照使用效率成为了研究学者们的探究热点。提高 TiO₂性能常有:过渡金属掺杂[4]、辐射改性、离子掺杂、表面光敏化[5]等等。其中辐射改性是目前探究的主要改性的方法之一。例如在 1997 年日本科学家藤岛昭等首次在《自然》上报道的在室温下进行紫外照射致使 TiO₂表面发生亲疏水性的转变,这种转变能通过很多的不同机制进行解释,如表面产生氧缺陷、表面水发生解离反应、表面污染物的吸附或解离等等。利用辐射使 TiO₂光催化性能可以更好的得到提升,这条研究方向受到了科学界的高度重视,进一步拓宽了 TiO₂在光催化领域的研究前景。本文主要综述了不同性质的辐射对 TiO₂光催化性能产生的影响及其研究进展。

2. TiO₂光催化性能

2.1. TiO₂光催化机理

TiO₂是以能带理论为基础原理所使用的光催化材料。由充溢电子的低能价带、禁带和空的高能导带三部分构成 TiO₂的能带结构。当 TiO₂受到大于禁带的辐射能量照射时,位于价带顶处的电子会吸收能量而发生跃迁,越过禁带进入到导带,同时在价带中产生空穴,就形成了电子-空穴对,后会与相关有机物发生氧化还原反应,从而实现催化的效果,如图 1 所示。

起初,关于对 TiO₂掺杂的研究主要以过渡金属元素为主,如 Cu、Cr、Co、Ni 等,可以将能带进行收缩,通过使 Ti 原子 d 轨道的导带与掺杂原子 d 轨道产生重叠来完成[6] [7]。但在之后的研究进程中,发现金属元素可能会导致结构不稳定和产生陷阱捕获电子,会对光催化的效果产生影响,于是科研人员开始探究非金属元素掺杂的效果,比如和氧原子电负性非常接近的 B, C, N, P, S 等元素,也因它们的原子半径相似,掺杂这些元素后,会使原来的 O-Ti-O 结构被取代,从而会有有效的降低禁带的宽度,拓宽光响应范围使催化性能明显提高[8] [9] [10] [11]。通常而言,将非金属元素掺杂 TiO₂会在带隙中产生一

个附加能级, 这个能级会使禁带宽度降低, 也会缩短电子和空穴停留的时间, 从而会有有效的将电子和空穴复合的概率降低, 强化作用材料对可见光响应的效率。非金属掺杂主要通过非金属在不降低晶格稳定性的前提下取代晶格中的 Ti 或 O 原子, 或者是进入到晶格的间隙位置来发挥作用。

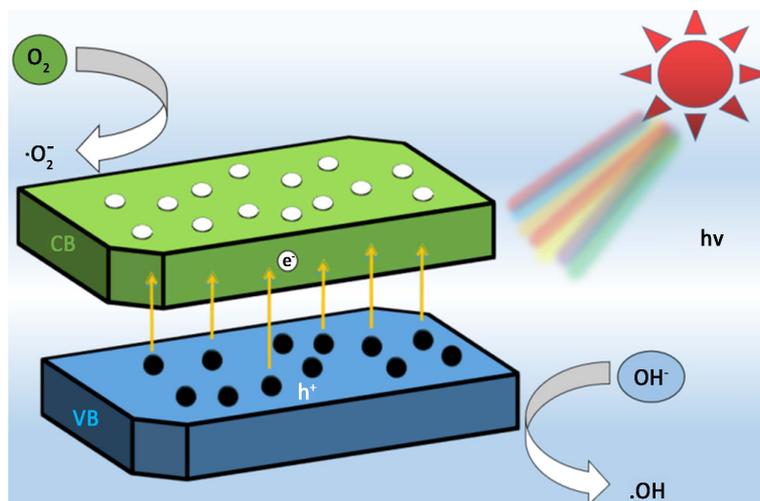


Figure 1. Schematic diagram of TiO_2 photocatalytic process

图 1. TiO_2 光催化过程示意图

2.2. TiO_2 研究进展

迄今为止, 有关 TiO_2 光催化剂方面应用的报道越发丰富, 证明了掺杂金属元素是可以使禁带宽度减小, 拓宽 TiO_2 对可见光的吸收范围, 常见的金属元素(Fe、Zn、Cu、Ag 等)用来掺杂 TiO_2 后其带隙都会发生不同程度的变化。以此可以得出, 无论使用哪种金属元素对其进行适量掺杂, 带隙都会产生不同程度的一些变化。

当下 TiO_2 在运用于污染物降解方面拥有广阔的应用前景, 对于纯 TiO_2 , 如 Gao 等[12]通过溶胶-凝胶法制做出了锐钛矿型的 TiO_2 , 用其对印染工厂所排出的废水进行 COD 和色度的去除, 通过检测发现去除效率高达 89% 和 94%, 在偏碱性条件下催化效果更好且可以重复使用, 且具备非常稳定的优点。Chen 等[13]通过制备 TiO_2 粉末来还原硝基苯, 88.5% 以上的硝基苯生成苯胺。Gang 等[14]采用机械化学法将纯 TiO_2 与废稻壳粉相结合, 提高了附加值、减轻了环境压力且使其具有高稳定性的同时也可以循环使用, 再加上 TiO_2 的经济性, 为生态效益做出了巨大贡献。纯 TiO_2 粉末虽然有着优秀的一些性能, 但是在研究过程中发现因其自身的电子-空穴复合率和带隙值导致对污染物降解不够彻底且只能降解特定的几种污染物, 于是就有了通过掺杂复合来拓展可降解的污染物种类和获得更高的光催化性能的研究探索。

通过掺杂金属、非金属等元素来对 TiO_2 进行改性, 优化 TiO_2 结构、抑制电子-空穴复合和拓宽光响应范围[15]。Fu 等[16]基于溶胶-凝胶法制备出了掺杂 Ag 的 TiO_2 活性炭光催化剂, 改性之后对污染物的吸附和光催化性能都显现出了明显的提升, 因 Ag 的掺杂可以更好的对价带电子进行俘获, 降低电子-空穴的复合率, 同时经测试这类复合催化剂对亚甲基蓝溶液的降解高达 98.55%。Li 等[17]通过浸渍法制备出了 CuOx/TiO_2 共催化剂, 可以使光生电子跃迁到 CuOx 上来促进电子-空穴的生成, 其表现出了对罗丹明 B 的优异降解特性, 性能是 P25 的 1.5 倍。Xia 等[18]将 Mg 和 TiO_2 纳米粒子在氢氛围中进行煅烧, 得到 Mg 掺杂氢化 TiO_2 催化剂, 可以促进电子的生成效率, 对于 CO_2 的吸附量增加以及对其资源化的利用提供新方法。Wu 等[19]使用浸渍法制备过渡金属掺杂的 MOx/TiO_2 , 过渡金属选择 Cr、Cu、Co、

Ni 等,发现此类金属的掺杂可以更好的阻断电子-空穴的复合,且通过光催化实验证明 $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Cr}$ 。Petronela 等[20]用电纺丝-煅烧法制备出 Cu/TiO_2 复合纤维材料,其会使带隙降低至 2.6~2.7 eV,从而增强了对可见光的响应范围。在掺杂上也会有许多不利的点,比如过低或过高的温度会导致活性降低,掺杂的量若过多会导致 TiO_2 被覆盖、表面发生大块团聚、原有晶格结构遭到破坏,基底或氛围因素造成效果不理想等问题。但近年来对于掺杂改性 TiO_2 技术越发成熟,利用不同材料的特性与 TiO_2 相互作用在合适条件下制备出的成果在抑制电子-空穴复合、改善带隙、比表面积和光响应等方面表现出更优异的特性,在水分解领域、水污染和大气污染防治等领域展现出更具潜力的应用前景。

除了单掺金属和非金属元素外,还可以通过异质结 TiO_2 来展开研究,如 Xu 等[21]通过水热法与煅烧法制备二元 $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 光催化材料,具备优异的产氢速率,可超单体 TiO_2 的 32 倍之多;采用溶剂热法和回流法制成了三元的 $\text{CZS}/\text{C}/\text{TiO}_2$ 纳米异质结膜,为电子提供 Z 型跃迁道路,获得较高的产氢效率。Li 等[22]用表面改性技术构建了针状 TiO_2 花结构,可以更好的利用太阳能促进载流子的分离。这种改性技术为半导体复合物的制备提出了新的思考方向。Hu 等[23]使用水热法制出了新的 0D/1D 表面异质结,且这种异质结表现出锐钛矿 TiO_2 ,其降解罗丹明 B 的速度是 TiO_2 纳米线的两倍。Yu 等[24]用溶剂热法和浸渍法制出 NiO/TiO_2 纳米管 p-n 异质结,可以抑制电子与空穴的复合同时促进分离,使它们拥有更长的寿命,这类材料可以为光催化应用时能保持更长久的催化性能提供了参考。M.L.等[25]通过机械化学法合成了一种新型 $\text{TiO}_2(\text{A})/\text{TiO}_2(\text{R})/\text{ZnO}$ 和 $\text{TiO}_2(\text{A})/\text{TiO}_2(\text{R})/\text{SnO}_2$ 三元异质结,虽然会引起结构向金红石相进行转变,但有效的抑制了界面电子-空穴的复合,太阳光下光催化性能有显著提高且可以作为生态友好能源和环境方面应用的新选择。异质结可以拓宽 TiO_2 的应用范围,且可以相互形成新的结构框架和产生新的方向来进行深入研究,但是其在制备的复杂性和原理解释方面有着较大阻碍,还需要不断的完善研究探索。

3. 辐射对 TiO_2 性能影响的研究

辐射对 TiO_2 性能的影响研究进展

通过波的形式或次原子粒子移动的型态向外以垂直方向进行能量的放射称为辐射,目前为止,实验室常用到的几种辐射分别有: X 射线[26]、伽马(γ)射线[27]、激光[28]、离子辐射、质子辐射[29]和电子束[30]等。这些类型的辐射虽然所携带的粒子性质和能量不同,但是它们照射 TiO_2 光催化材料都会或多或少的引起表面结构、化学键、禁带和亲水性等性质的改变,如图 2 所示。在光催化研究中,对于光源的选择十分必要,由于日常可见光无法达到我们所预期的强度且过程十分花时间,所以在此选择了效果更好的一些辐射源进行性能上的叙述和归纳总结。

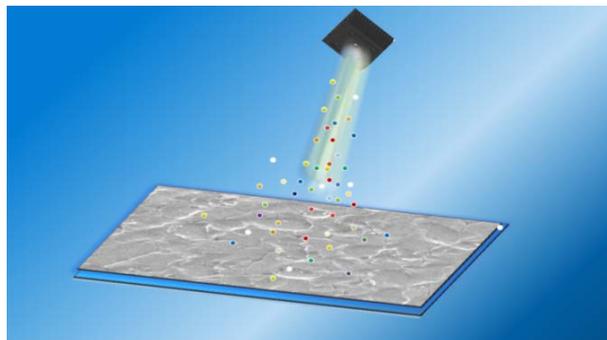


Figure 2. Schematic diagram of the high-energy particle's bombardment of the surface of the thin film

图 2. 高能粒子轰击薄膜表面意识图

Filice 等[31]用激光辐射超声处理后的 TiO_2 分散体, 发现激光可以增强 TiO_2 对于水的分解, 且会诱发晶格产生畸变, 孔隙率增加等来提高光催化性能。Adraider 等[32]使用激光照射溶胶 - 凝胶制备出来的 TiO_2 涂层, 发现照射后其化学成分和物相结构发生了改变, 使对光的反射率降低, 对光的吸收增大, 晶格中 Ti 与 O 的比例接近理论比例 1:2, 光催化性能得到明显提高。A.M.等[33]通过使用 YAG 激光(266 nm)和氮激光(337 nm)照射不同含量的 TiO_2/PVA , YAG 激光照射后会形成羰基, 氮激光照射会将 C-C 键的强度增加, 薄膜结晶度增强。但两种激光都会对膜的吸收率、吸收边、带隙和光折射率产生不同程度的影响。激光会使材料表面形成无序态、禁带宽度降低、诱发晶格发生畸变使相关孔隙率增加, 同时会使钛氧比非常接近理想比例, 相关激光辐射的研究重点偏向于提高对太阳能的转换效率。

Kim 等[34]用 TiO_2 来强化染料敏化电池效率, 通过电子束对 TiO_2 纳米薄膜进行辐射。研究发现电子束辐射后引发了 TiO_2 纳米颗粒的聚集, 且表面 Ti^{3+} 的数量在增加, 光催化性能得到改善, 且结果表明电子束 TiO_2 辐射染敏电池可以很好的使其功率转换率提高。Hou 等[35]通过电子束将 Ag 或 Pt 沉积在 TiO_2 纳米薄膜上, 发现在沉积浓度为 0.01 mol/L 时通过 Ag 和 Pt 的辐射可以使 TiO_2 的光催化提高 2.4 倍和 3.8 倍。Naoki 等[36] [37]在真空下用电子束照射 TiO_2 薄膜用以降解航天器材所放出的污染物质, 结果表明其对薄膜的粗糙度、电子 - 空穴略有影响, 照射过程中薄膜表现出了更好的耐受性。电子束通常被用于对 TiO_2 表面进行修饰来提高薄膜的能量转换率和对光的利用率, 小幅提高材料的光电流密度与开路电压等, 相较于其它辐射, 电子束相对能量较低使薄膜对其的耐受较好。

Higgins 等[38]通过 X 射线诱导 6.5 nm 和 21.6 nm 的 TiO_2 纳米颗粒来观察光催化的影响, 发现 X 射线并不会对结构和表面产生较大影响, 但是氧空位都会增加, 表面结合的水分子数目都会增大, X 射线照射后通过带隙和晶粒尺寸的比较得出 6.5 nm 的 TiO_2 纳米颗粒光催化性能优于 21.6 nm 的, 但总体光催化性能优于未辐射前的性能, 且亲水性增强了约 13%。X 射线会提升表面氧空位和羟基的数量, 同时可吸附更多的 O_2 , 对表面处理有很好的发展前景, 但是不足之处是因能量相对较低, 常用于检测来使用, 导致在辐射源上很少被选择用来做更深的光催化实验探索。

Basma 等[39]使用溶液铸造技术将 TiO_2 包埋聚乙烯醇中用伽马射线照射研究对光催化的影响, 发现辐射后 PVA 和 TiO_2 之间形成了新的关联化学键, PVA/ TiO_2 薄膜的带隙降低, 载流子的数目明显增加, 折射率和光密度随辐射剂量的增大而增大, 光催化效率提升显著。Ali 等[40]用 ^{60}Co 伽马辐射原子层沉积的 TiO_2 薄膜, 发现辐射会使晶粒尺寸减小, 但是带隙会先减小后增加, 且电子的寿命会因受到辐射影响导致降低。Shen 等[41]用 ^{60}Co 伽马辐射 Ag 掺杂的 TiO_2 , 发现辐射可以使 Ag^+ 更好的成为 Ag 单质来制止聚集现象的发生, 辐射还会使金红石型的颗粒粒径降低, 辐射还引发了晶格缺陷, 比掺杂未辐射和辐射未掺杂的材料光催化性能显著提升。Lolwa 等[42]通过溶胶 - 凝胶法制备 Cu/TiO_2 粉体, 通过伽马辐射照射后呈现出结晶核和无序的壳结构形成氧空位, 同时表面产生大量缺陷来抑制电子 - 空穴的复合。通过上述成果发现, 伽马射线具有较大的破坏性, 对于其安全措施方面有更高的要求, 所以其经济性较差, 但是其可以一定程度改变材料的光学带隙、碳簇数和引发更多缺陷的产生, 能提高折射率和光密度并产生特殊的荧光响应, 为之后的研究提供了更多的参考, 也为更多难以改善的性能提供了改良的可能性。

Rafik 等[43]使用 Xe 离子辐射溶胶 - 凝胶法制备的 TiO_2 薄膜, 发现 Xe 快速重离子辐射后会让薄膜的结晶度降低, 当辐射强度 $> 5 \times 10^{12} \text{ Xe}/\text{cm}^2$ 时, 会产生高额缺陷, 且晶态会逐渐向非晶态转变, 氧空位的浓度提升, 表面会形成山丘, 但是带隙不会受到影响。Verma 等[44]用 Ar^{2+} 离子束辐射 Au 修饰的通过溶胶 - 凝胶法制备的 TiO_2 薄膜, 发现当辐射量达到一定量时会使 Au 发生溅射, 带隙会产生一些小幅变动, 在 $1 \times 10^{16} \text{ ions}/\text{cm}^2$ 时晶粒尺寸增大, 光电流密度增大, 光催化效率最佳。Song 等[45]用 He^+ 辐射 TiO_2 薄膜, 发现辐射后薄膜表面的 Ti^{4+} 会转变成 Ti^{3+} 并吸附 O_2 分子, 辐射会引起表面 Ti 粒子发生熔化产生缺陷, 改善了电阻率和光吸收性能, 也使亲水性提高, 光催化效率增强。离子辐射会对材料发生

碰撞离位、产生热效应、改变材料内部电阻率和产生一些局部更亲水的区域, 同时因内部的 Ti^{3+} 的数量增加使氧空位随之变多, 但是不足之处是其对带隙的改善效果不明显、使晶态向非静态转变等。总体上离子辐射能够有效强化薄膜的光活性, 且此类辐射经济性更佳, 有工业化普及的美好前景。

Ying 等[46]用质子辐射通过离子层吸附反应技术在碳纳米管 CNTs 膜上制备 TiO_2 薄膜, 实验发现质子辐射会引发薄膜严重损伤, 使非晶态 TiO_2 转变成锐钛矿相, 复合的 $TiO_2/CNTs$ 材料因质子辐射的影响产生较高的光催化降解性能, 在 10 nm 厚度的 TiO_2 薄膜辐射下展现了更优异的性能。Kassiopeia 等[47]用质子辐射作为电极的锐钛矿相 TiO_2 来改善锂离子电池, 辐照会形成损伤簇致使电阻率会相对增加, 并且随着辐射能量的升高而增多, 容量和速率也随之提高。Di 等[48]通过质子辐射 MQ 硅树脂的纳米 TiO_2 粒子来改性硅橡胶, 辐照后表面出现了老化裂纹、交联密度增加与质量损失, 同时硬度、拉伸强度和玻璃化温度等发生改变。质子辐射虽然会引起大量缺陷和一定程度损伤样品, 但是带来了更佳的光利用率, 且所携带的能量可以很好的改善材料原有结构, 如使非晶态 TiO_2 更快向锐钛矿相进行转变、改善粒径大小等来提升复合材料的光催化性能。

Xu 等[49]使用中子辐射单晶金红石 TiO_2 , 实验发现中子辐射会引起内部晶格发生畸变并会积累, 导致晶格发生收缩, 发生蓝移。Hazem 等[50]用中子辐射溶胶 - 凝胶制备的 TiO_2 薄膜呈金红石相且产生了退火效应和损伤效应, 其结晶度和电阻率升高, 但是带隙没有发生变化。A.A.等[51]将 TiO_2 填充的平面纳米材料放置在中子反应堆下辐射, 发现材料被热激活, 区域载流子迁移、界面与偶极极化使材料阻抗增加以提升抗性。对于中子辐射而言, 因中子不带电的特性, 使之在照射时可以轻易穿透样品, 在粒子路径范围内引发大量缺陷并不断在内部积累, 导致光催化效果不理想甚至发生倒退, 对这类辐射的运用还需要不断探索改进。

总结上述研究工作, 表 1 陈列出了各类辐射对实验样品进行辐射改性后性能变化的成果总结。从表 1 可知, 适量的辐射照射会使 TiO_2 相应的光催化性能有明显的改善。例如, X 射线和激光可以改善 TiO_2 表面的亲疏水性, 使其更加亲水来提高表面对水分子的吸附; 伽马辐射和中子辐射会对电子产生一些负面影响, 如使之寿命会小幅度减小; 伽马辐射、离子辐射和电子束可以提高 TiO_2 光电流密度和改善带隙宽度等来提升光催化性能; 伽马辐射、离子辐射和 X 射线会通过改变晶粒尺寸使 TiO_2 比表面积得到增大来提升光催化性能, 同时伽马辐射、离子辐射还会对 TiO_2 吸光性、折射率和电阻产生影响从而提高 TiO_2 的光催化性能。

Table 1. Summary table of the performance variations of radiation-modified TiO_2

表 1. 辐射改性 TiO_2 性能变化汇总表

类型	作用方式	制备方法	改性后	Ref	结构
激光	TiO_2 胶体	超声处理	孔隙降低到 2.858 Å	[31]	
	TiO_2 涂层	溶胶 - 凝胶法	亲水 → 疏水 Ti:O 提升到 1:1.22	[32]	
电子束	TiO_2 用作 DSSCs 的光阳极	电子束辐射	光电流密度升至 10.128 mA/cm ² DSSCs 功率转换效率提升 4%	[34]	
	电子束沉积 Ag/ TiO_2	溶胶 - 凝胶法	光催化效率提高 2.4 倍	[35]	锐钛矿
	电子束沉积 Pt/ TiO_2		光催化效率提高 3.8 倍		
X 射线	TiO_2 粉末	商业用品(Nanostructured and Amorphous Materials Inc)	带隙宽度降至 2.73 eV	[38]	
			带隙宽度降至 3.23 eV		
			晶粒尺寸减小到 8.2 nm		
			晶粒尺寸减小到 22 nm		
			亲水性提升到 19.5%		

Continued

	PVA/TiO ₂ 纳米复合薄膜	溶液浇铸法	光学带隙降低、载流子增加 折射率和光密度增大 [39]	
γ 辐射(⁶⁰ Co)	FTO 衬底上沉积的 TiO ₂ 薄膜	原子层沉积技术	晶粒尺寸减小到 5.57 Å 电荷转移电阻、带隙增大 [40]	
	Ag-TiO ₂ /ACF	商业用品(德国 Degussa 公司)	电子寿命降低、折射率减小 将 Ag ⁺ 还原成 Ag 单质 粒径减小、比表面积增大 [41]	
离子辐射	Xe 离子辐射 TiO ₂ 薄膜	溶胶 - 凝胶法	薄膜结晶度降低、光活度增加 形成山丘、比表面积增大 [43]	锐钛矿
	Ar ²⁺ 辐射 Au/TiO ₂ 薄膜	溶胶 - 凝胶法	>5 × 10 ¹² Xe/cm ² 成为非晶态 光电流密度增大、带隙降低 颗粒尺寸随辐射先增大后减小 [44]	
	He ⁺ 辐射 TiO ₂ 薄膜	多弧离子镀膜机	表面 Ti ³⁺ 数量, 吸附 O ₂ 增加 有氦泡形成并发生氦脆现象 [45]	
	Ag ⁺¹⁵ 辐射 TiO ₂ 薄膜	射频磁控溅射	吸光性、电阻率提高 透光率增强、光学带隙增大 [52]	
质子辐射	CNTs 上制备 TiO ₂	水性 SILAR 技术	CNTs 衬底损伤 使 TiO ₂ 沉积并填充 CNTs 间隙 [46]	
中子辐射	单晶 TiO ₂	商业用品(购于 MaTeck)	Ti 和 O 的浓度增加 晶格收缩, 发生蓝移 [49]	金红石
	TiO ₂ 薄膜	溶胶 - 凝胶法	出现退火效应和损伤效应 [50]	

4. 总结与展望

本文主要研究了几类辐射源对 TiO₂ 催化性能的影响。性能的变化与表面形貌、辐射能量、薄膜厚度和晶态紧密相关。另一方面, 辐射还会使 TiO₂ 薄膜亲疏水性发生转变, 且会一定程度改变带隙宽度、粒径大小等来改善 TiO₂ 的光催化性能。综上所述, 辐射可以有效提高 TiO₂ 的光催化能力, 制备出具有适宜薄膜厚度、较低电子 - 空穴复合率、高光催化效率和稳定结构等特征的改性 TiO₂, 在将来会成为光催化材料研究发展方向的热点。

通过辐射 TiO₂ 薄膜进行改性已经成为光催化方向的新路径, 其可以应用到新型的太阳能电池来减少吸收层的反射, 作为一种可以制备出抗反射涂层的新方法。也可以通过辐射诱导使薄膜表面产生缺陷改善光催化性能, 如表面形貌发生凹陷或凸起、晶格结构重排或亲疏水性发生转变等。相比其它光催化手段而言, 辐射更加经济实惠、操作更简单且节约时间、可以进行大量的制作与应用。辐射为未来光催化研究发展提供了更有价值的新参考方向, 有更多潜能有待探索, 同时拥有大范围工业化应用的美好前景。

基金项目

新疆维吾尔自治区自然科学基金项目(2021D01C037)支持。

参考文献

- [1] 潘伟伟, 徐林, 刘世华, 等. 制备方法对纳米 TiO₂ 形貌和光催化性质的影响[J]. 材料科学, 2018, 8(6): 643-649.

- [2] Noman, M.T., Ashraf, M.A. and Ali, A. (2019) Synthesis and Applications of Nano-TiO₂: A Review. *Environmental Science and Pollution Research*, **26**, 3262-3291. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3884-z>
- [3] 徐宇鹏. 磁控溅射二氧化钛薄膜制备及其光学特性研究[D]: [硕士学位论文]. 长春: 长春理工大学, 2013.
- [4] 余立志, 李京伟, 林银河. 过渡族金属离子掺杂改性纳米二氧化钛光催化性能研究进展[J]. 化学工业与工程技术, 2019, 40(2): 11-17.
- [5] 郭莉, 王丹军, 付峰, 等. 叶绿素铜敏化二氧化钛光催化剂的合成及性能研究[J]. 江西农业大学学报, 2010, 32(4): 819-823.
- [6] Wang, Z., Cao, M., Yang, L., Liua, D.H. and Wei, D.C. (2017) Hemin/Au Nanorods/Self-Doped TiO₂ Nanowires as Nanowires as a Novel Photoelectrochemical Bioanalysis Platform. *Analyst*, **142**, 2805-2811. <https://doi.org/10.1039/C7AN00783C>
- [7] Zhao, J., Li, W.T., Li, X. and Zhang, X.K. (2017) Low Temperature Synthesis of Water Dispersible F-Doped TiO₂ Nanorods with Enhanced Photocatalytic Activity. *RSC Advances*, **7**, 21547-21555. <https://doi.org/10.1039/C7RA00850C>
- [8] Matějová, L., Kočí, K., et al. (2018) TiO₂ and Nitrogen Doped TiO₂ Prepared by Different Methods; on the (Micro) Structure and Photocatalytic Activity in CO₂ Reduction and N₂O Decomposition. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **18**, 688-698. <https://doi.org/10.1166/jnn.2018.13936>
- [9] Boytsova, E.L., Leonova, L.A. and Pichugin, V.F. (2018) The Structure of Biocoats Based on TiO₂ Doped with Nitrogen Study. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **347**, Article ID: 012025. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/347/1/012025>
- [10] Lee, J., Park, J. and Cho, J.H. (2005) Electronic Properties of N⁻ and C⁻ Doped TiO₂. *Applied Physics Letters*, **87**, Article ID: 011904. <https://doi.org/10.1063/1.1991982>
- [11] Yang, X., Cao, C., Erickson, L., et al. (2009) Photo-Catalytic Degradation of Rhodamine B on C⁻, S⁻, N⁻, and Fe Doped TiO₂ under Visible-Light Irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, **91**, 657-662. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.07.006>
- [12] 高哲仪. 二氧化钛光催化降解印染废水研究[J]. 化工生产与技术, 2023, 29(3): 21-24.
- [13] Chen, S.F., Zhang, H.Y., Yu, X.L. and Liu, W. (2010) Photocatalytic Reduction of Nitrobenzene by Titanium Dioxide Powder. *Chinese Journal of Chemistry*, **28**, 21-26. <https://doi.org/10.1002/cjoc.201090030>
- [14] Liao, G. and Yao, W. (2022) Upcycling of Waste Concrete Powder into a Functionalized Host for Nano-TiO₂ Photocatalyst: Binding Mechanism and Enhanced Photocatalytic Efficiency. *Journal of Cleaner Production*, **366**, Article ID: 132918. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.132918>
- [15] 张安琪. 二氧化钛光催化材料的制备及其性能研究进展[J]. 山西化工, 2023, 43(2): 31-33.
- [16] 付勇, 徐文奇, 赵强, 等. 银掺杂二氧化钛/活性炭复合材料的制备及其光催化性能研究[J]. 无机盐工业, 2022, 54(2): 117-122.
- [17] Li, L., Chen, X.H., Quan, X.J., et al. (2023) Synthesis of CuOx/TiO₂ Photocatalysts with Enhanced Photocatalytic Performance. *ACS Omega*, **8**, 2723-2732. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c07364>
- [18] 夏雨, 刘孟平, 王天龙, 等. 镁掺杂氢化二氧化钛光催化还原 CO₂ 协同降解 PET[J]. 湖北大学学报(自然科学版), 2023, 45(1): 82-88.
- [19] 吴树新, 马智, 秦永宁, 等. 过渡金属掺杂二氧化钛光催化性能的研究[J]. 影像科学与光化学, 2005, 23(2): 94-101.
- [20] Pascariu, P., Cojocaru, C., et al. (2022) Cu/TiO₂ Composite Nanofibers with Improved Photocatalytic Performance under UV and UV Visible Light Irradiation. *Surfaces and Interfaces*, **28**, Article ID: 101644. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101644>
- [21] 徐晨辉. 二氧化钛基异质结光催化材料的制备及性能研究[D]: [硕士学位论文]. 西安: 西北大学, 2020.
- [22] 李雅楠. 二氧化钛基纳米异质结的设计合成及其光催化性能研究[D]: [硕士学位论文]. 重庆: 西南大学, 2018.
- [23] 胡冬生. 二氧化钛表面异质结的构建及其光催化性能研究[D]: [硕士学位论文]. 南昌: 南昌航空大学, 2016.
- [24] 俞传鑫. 介孔二氧化钛纳米管异质结的制备与可见光催化性能研究[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 黑龙江大学, 2022.
- [25] Aruna Kumari, M.L., Gomathi Devi, L., Maia, G., et al. (2022) Mechanochemical Synthesis of Ternary Heterojunctions TiO₂(A)/TiO₂(R)/ZnO and TiO₂(A)/TiO₂(R)/SnO₂ for Effective Charge Separation in Semiconductor Photocatalysis: A Comparative Study. *Environmental Research*, **203**, Article ID: 111841. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111841>

- [26] 胡健. X 射线辐射防护标准法规探究[J]. 大众标准化, 2022(2): 114-115, 118.
- [27] 赵盛, 霍志鹏, 钟国强, 等. 中子及伽马射线复合屏蔽材料的研究进展[J]. 功能材料, 2021, 52(3): 3001-3015.
- [28] 杨丹. 强激光作用下二氧化钛薄膜材料改性研究[D]: [硕士学位论文]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2019.
- [29] 张延清, 周佳明, 刘超铭, 等. 柔性倒置膜型三结太阳能电池高能质子辐射效应研究[J]. 原子能科学技术, 2021, 55(12): 2216-2223.
- [30] 陈亮, 武小芬, 齐慧, 等. 电子束辐照对不同含水量芦苇木质纤维素结构及酶解性能的影响[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2023, 41(2): 76-85.
- [31] Filice, S., Compagnini, G., Fiorenza, R., *et al.* (2017) Laser Processing of TiO₂ Colloids for an Enhanced Photocatalytic Water Splitting Activity. *Journal of Colloid and Interface Science*, **489**, 131-137. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.08.013>
- [32] Adraider, Y., Pang, Y.X., Nabhani, F., *et al.* (2014) Photocatalytic Activity of Titania Coatings Synthesised by a Combined Laser/Sol-Gel Technique. *Materials Research Bulletin*, **54**, 54-60. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.03.007>
- [33] Shehap, A.M., Elsayed, K.A. and Akil, D.S. (2017) Optical and Structural Changes of TiO₂/PVA Nanocomposite Induced Laser Radiation. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, **86**, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2016.10.001>
- [34] Kim, H.B., Park, D.W., *et al.* (2012) Effects of Electron Beam Irradiation on the Photoelectrochemical Properties of TiO₂ Film for DSSCs. *Radiation Physics and Chemistry*, **81**, 954-957. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2011.11.064>
- [35] 侯兴刚, 顾雪楠, 胡燕, 等. 电子束辐照与离子注入技术在光催化用 TiO₂ 膜表面改性中的应用[J]. 核技术, 2007, 30(12): 961-964.
- [36] Shimosako, N., Yoshino, K., Shimazaki, K., Miyazaki, E. and Sakama, H. (2019) Tolerance to Electron Beams of TiO₂ Film Photocatalyst. *Thin Solid Films*, **686**, Article ID: 137421. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.137421>
- [37] 阿不都哈比尔·木太里甫, 买买提热夏提·买买提, 王淑英, 等. 电子束蒸发制备 TiO₂/云母薄膜及其光学和光催化性能研究[J]. 材料科学, 2021, 11(9): 967-975.
- [38] Molina, H.M.C., Hall, H. and Rojas, J.V. (2021) The Effect of X-Ray Induced Oxygen Defects on the Photocatalytic Properties of Titanium Dioxide Nanoparticles. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **409**, Article ID: 113138. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113138>
- [39] El-Badry, B.A., Khouqeer, G.A. and Zaki, M.F. (2023) γ Rays Induced Modifications in the Structural, Optical and Photoemission Properties of PVA/TiO₂ Nanocomposite Films. *Physica Scripta*, **98**, Article ID: 025821. <https://doi.org/10.1088/1402-4896/acb32c>
- [40] Ali, S.M., Algarawi, M.S., ALKhuraji, T.S., *et al.* (2018) γ Irradiation-Induced Effects on the Properties of TiO₂ on Fluorine-Doped Tin Oxide Prepared by Atomic Layer Deposition. *Nuclear Science and Techniques*, **29**, Article No. 104. <https://doi.org/10.1007/s41365-018-0431-z>
- [41] 沈生文, 叶盛英, 宋贤良, 等. ⁶⁰Co γ 辐照改性银掺杂纳米 TiO₂ 及光催化降解乙烯[J]. 农业工程学报, 2012, 28(9): 236-241.
- [42] Samet, L., March, K., Brun, N., *et al.* (2018) Effect of γ Radiation on the Photocatalytic Properties of Cu Doped Titania Nanoparticles. *Materials Research Bulletin*, **107**, 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.07.004>
- [43] Rafik, H., Mahmoud, I., Mohamed, T. and Abdenacer, B. (2014) TiO₂ Films Photocatalytic Activity Improvements by Swift Heavy Ions Irradiation. *Radiation Physics and Chemistry*, **101**, 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2014.03.032>
- [44] Verma, A., Srivastav, A., Sharma, D., *et al.* (2016) A Study on the Effect of Low Energy Ion Beam Irradiation on Au/TiO₂ System for Its Application in Photoelectrochemical Splitting of Water. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **379**, 255-261. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2016.04.006>
- [45] 宋晓东, 徐宇, 王佳恒, 等. 200 keV He⁺辐照改性锐钛矿 TiO₂ 薄膜初步研究[J]. 能源与节能, 2019(11): 42-46.
- [46] Chen, Y., H.Y., Zhao, Wu, Y.Y., *et al.* (2018) Effects of Proton Irradiation on Structures and Photo-Catalytic Property of Nano-TiO₂/CNTs Films. *Radiation Physics and Chemistry*, **153**, 79-85. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2018.08.039>
- [47] Smith, K.A., Savva, A.I., Mao, K.S., *et al.* (2019) Effect of Proton Irradiation on Anatase TiO₂ Nanotube Anodes for Lithium-Ion Batteries. *Journal of Materials Science*, **54**, 13221-13235. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03825-w>
- [48] Di, M.W., He, S.Y., Li, R.Q. and Yang, D.Z. (2006) Resistance to Proton Radiation of Nano-TiO₂ Modified Silicone

Rubber. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **252**, 212-218.

<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2006.08.008>

- [49] 许楠楠, 李公平, 潘小东, 等. D-D 中子与 Cu 离子辐照对单晶金红石 TiO₂(001)结构及光学性能的影响[C]//中国核学会, 中国核学会 2015 年学术年会论文集. 绵阳: 中国原子能出版社, 2015: 48-54.
- [50] Rafik, H. and Izerrouken, M. (2020) Radiation Damage Induced by Reactor Neutrons in Nano-Anatase TiO₂ Thin Film. *Radiation Physics and Chemistry*, **177**, Article ID: 109114. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2020.109114>
- [51] Abdelmalik, A.A., Abubakar, Y.M., Ogbodo, M.O., Victor, K.Y. and Goje, H.G. (2021) Effect of Neutron Irradiation on the Impedance of Epoxy-TiO₂ Nanocomposite for Electric Power Insulation. *Radiation Physics and Chemistry*, **179**, Article ID: 109215. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2020.109215>
- [52] Thakur, H., Sharma, K.K., *et al.* (2012) On the Optical Properties of Ag⁺¹⁵ Ion-Beam-Irradiated TiO₂ and SnO₂ Thin Films. *Journal of the Korean Physical Society*, **61**, 1609-1614. <https://doi.org/10.3938/jkps.61.1609>