

## 促进光催化性能提升的氧化钛改性策略研究

化自成, 刘雨婷, 林芷怡, 孙嘉泽, 任泰宁, 陈雪冰\*, 安会勇\*

辽宁石油化工大学环境与安全工程学院辽宁省清洁能源催化材料重点实验室 辽宁抚顺

**【摘要】**二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )半导体因无毒、化学稳定性佳、光催化活性高、无二次污染、廉价易得的特点, 广泛应用于光催化材料、光伏材料、锂离子电池材料和气敏材料等领域, 具有较好的应用前景。作为光催化领域的研究热点,  $\text{TiO}_2$  光催化剂太阳能利用率低的难点问题影响着其光催化效率, 限制了  $\text{TiO}_2$  的应用。本文介绍了在  $\text{TiO}_2$  半导体光催化材料中通过降低禁带宽度、增大催化剂与污染物接触面积、抑制光生电子-空穴复合方式提升其光催化性能的改性策略, 并对在其基础上衍生出更多更优秀的改性策略进行了展望。

**【关键词】**光催化;  $\text{TiO}_2$ ; 改性

**【基金项目】**辽宁省科学技术厅“揭榜挂帅”科技攻关项目(2023JH1/10400058); 辽宁省教育厅重点攻关项目(JYTZD2023151); 辽宁省教育厅基本科研项目(LJKMZ20220747); 大学生创新创业训练计划项目(S202310148009)

**【收稿日期】**2024 年 10 月 23 日

**【出刊日期】**2024 年 12 月 13 日

**【DOI】**10.12208/j.sdr.20240007

### Research on titanium oxide modification strategy to promote photocatalytic performance improvement

Zicheng Hua, Yuting Liu, Zhiyi Lin, Jiaze Sun, Taining Ren, Xuebing Chen\*, Huiyong An\*

Liaoning Petrochemical University, School of Environmental & Safety Engineering, Liaoning Key Laboratory for Green Energy & Catalytic Materials, Fushun, Liaoning

**【Abstract】** Titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) semiconductor is widely used in the fields of photocatalytic materials, photovoltaic materials, lithium ion battery materials, and gas sensitive materials due to its characteristics of non-toxicity, good chemical stability, high photocatalytic activity, no secondary pollution, cheap and easy to obtain, and has a good application prospect. As a research hotspot in the field of photocatalysis, the common difficulty of photogenerated electrons and holes easily recombination in photocatalyst also directly affects its photocatalytic efficiency and limits the application of  $\text{TiO}_2$ . This paper introduces the modification strategies to improve the photocatalytic performance of  $\text{TiO}_2$  semiconductor photocatalytic materials by reducing the width of the band gap, increasing the contact area of the catalyst and the pollutant, and inhibiting the photogenerated electron-hole composite, and proposes more excellent modification strategies.

**【Keywords】** Photocatalysis;  $\text{TiO}_2$ ; Modification

### 1 引言

在众多半导体光催化材料中, 氧化钛( $\text{TiO}_2$ )光催化材料具有来源丰富、价格相对低廉、对环境友好、化学性质稳定等优异性质, 被广泛用于光催化降解多种水溶性或挥发性的有机污染物<sup>[1-5]</sup>, 如罗丹明 B 等有机染料、苯酚等酚类、抗生素类、甲醛等。虽然  $\text{TiO}_2$  在降解有机污染物领域表现出了潜在的应

用价值, 但有限的太阳光利用率, 尤其是光生电子空穴对的高复合率, 造成光催化效率低而限制了它的实际应用, 一旦突破这个瓶颈, 必将极大地促进光催化技术的发展。在光催化过程中,  $\text{TiO}_2$  吸收能量大于其禁带宽度的光能时, 会激发位于价带的电子, 使其跃迁到导带上, 价带上留下未被填充带正电的空穴, 产生的光生电子和空穴(光生电荷)可以

\*通讯作者: 陈雪冰(1980-), 女, 副教授, 主要从事光催化及先进清洁能源材料开发与应用研究。

安会勇(1978-), 男, 教授, 主要从事新型化工材料开发与应用研究。

互相分离和彼此独立地迁移到  $\text{TiO}_2$  的表面, 与吸附在  $\text{TiO}_2$  表面的  $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{OH}^-$  等生成活性自由基, 这些活性物种与  $\text{TiO}_2$  表面吸附的有机物发生氧化/还原反应, 达到降解污染物的目的<sup>[6-8]</sup>。在这个过程中, 光生电子和空穴的分离是影响  $\text{TiO}_2$  光催化性能的重要因素之一。因此, 提高  $\text{TiO}_2$  的光催化效率主要在于提升其光生电荷的分离效率。本文着重讨论有益于光催化性能提升的  $\text{TiO}_2$  的改性策略和进展, 为拓展光催化体系的应用提供设计指导。

## 2 氧化钛改性策略

通过对光催化反应原理解释, 可以看出, 大体由以下几种方法可以提高其光催化活性。

### 2.1 降低禁带宽度

价带与导带之间的禁带的宽度决定了所需入射光的能量, 禁带宽度越宽, 所需入射光能量就越大, 反之则减小。 $\text{TiO}_2$  的禁带宽度约为 3.2 eV, 仅能吸收太阳光谱中的紫外光, 少量的紫外光存在于太阳光中, 利用率不高, 需要利用可见光来提高太阳能利用率, 因此, 减小  $\text{TiO}_2$  禁带宽度, 降低电子跃迁的能量成为有效策略之一。掺杂可以作为降低催化剂禁带宽度的手段, 在  $\text{TiO}_2$  的晶格中引入金属或非金属离子, 就意味着在  $\text{TiO}_2$  的禁带中插入杂质能级, 催化剂在吸收长波长的光后, 首先电子跃迁到新引入的能级, 再次吸收能量后, 跃迁至导带上, 从而降低所需激发光的能量。

Mustof 等人<sup>[9]</sup>使用固相法合成了 V 掺杂的在可见光下响应的  $\text{TiO}_2$  催化剂, 研究了 V 的浓度对掺杂的影响。通过 XRD 和 UV-Vis 光谱表征, 结果

显示, V 的掺杂可以导致  $\text{TiO}_2$  粒径、禁带宽度和吸收光范围发生变化。随着 V 的负载量的增加, V- $\text{TiO}_2$  催化剂的禁带宽度随之减小, 由 3.309 eV 降低到 3.259 eV, 拓宽了催化剂的光响应范围, 从而提高了催化活性。

Jiang 等人<sup>[10]</sup>使用碱熔水热原理在常温常压下合成了 Pt/ $\text{TiO}_2$  纳米管复合催化剂。研究了 Pt 的掺杂量对光催化性能的影响。实验中使用  $\text{K}_3\text{PtCl}_6$  作为铂源, 在刚玉坩埚中以 1: 8 的比例加入  $\text{TiO}_2$  和 NaOH, 再加入不同质量分数的 Pt, 焙烧得到 Pt/ $\text{TiO}_2$  纳米管复合催化剂。经 XRD、TEM、SPV 和 FISPS 表征, 发现纳米管约为 100-200nm, Pt 以氧化铂的形式均匀的负载在纳米管上, 再对其光学性质进行分析, 发现 Pt 的加入能够提高光生电子的寿命, 从而提高其光电性能。

### 2.2 增大催化剂与污染物接触面积

在光催化材料性能测试方面, 以降解污染物为例, 可知催化剂与污染物接触面积越大, 越有利于提高催化剂的光催化效率, 所以增大催化剂的比表面积也是提高催化活性的有效手段之一, 常用方法为制备小尺寸或特殊形貌的催化剂。

Bai 等人<sup>[11]</sup>通过溶胶-凝胶法和水热法相结合的方法成功合成了粒径 5nm 左右的锐钛矿和金红石混相  $\text{TiO}_2$  光催化剂, 利用 XRD、TEM、SPV 对样品的晶相结构和组成、形貌及光电性质进行了测试表征, 通过光催化降解有机污染物罗丹明 B 的测试发现小粒子对混相  $\text{TiO}_2$  光催化反应性能的提高起一定作用。

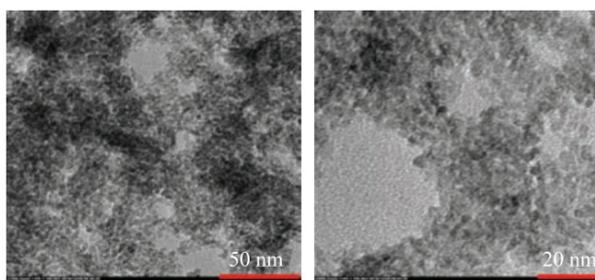


图 1 小粒子混相  $\text{TiO}_2$  的 SEM 图<sup>[11]</sup>

Fang 等人<sup>[12]</sup>通过溶剂热反应合成了沿(001)晶面生长的纳米分层结构锐钛矿型  $\text{TiO}_2$ 。实验中使用异丁醇作为溶剂, 钛酸四正丁酯作为钛源, 考察了光催化剂形貌对性能的影响。催化剂经 XRD 表征,

证明其为锐钛矿晶相, 并且锐钛矿(001)晶面的特征峰较高。通过对 SEM 图的分析, 可以看出, 样品为 3D 分层花型, 是由约 100nm 的薄纳米片组成的。HRTEM 结果显示, 纳米片是沿着(001)晶面生长的。

3D 分层花型锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  展现了优异的催化性能, 与其形貌有直接的关系。

### 2.3 抑制光生电子-空穴复合

光激发催化剂产生电子和空穴, 在通常情况下, 电子和空穴发生复合的几率很高, 所以抑制光生电子和空穴的再复合成为了改善光催化活性的重要策略, 构建出可以有效分离电子和空穴的“结”结构是常利用的手段之一。

为提高光催化剂的光生电荷分离效率, 研究人员提出了多种方法, 其中构建“异质结”(不同物质之间形成的界面区域)是促进光生电子和空穴有效分离的重要策略之一。Sun 等人<sup>[13]</sup>通过改性溶胶-凝胶法在硅藻土上原位合成了  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  异质结材料, 首先通过双菁胺高温焙烧制备了  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ , 然后考察了不同含量的  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  对硅藻土基  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  的复合材料性能的影响。通过对其在可见光下和模拟太阳光下降解罗丹明 B 做测试, 发现其展现了优异的活性, 且含有 10% 的  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的复合催化剂活性最优, 在可见光下是纯  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的 2.5 倍, 在模拟太阳光下是纯  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的 3.5 倍。

在“异质结”研究的基础上, 从晶格匹配的角度考虑, 很多研究者在同一半导体的不同晶相之间构建了“异相结”结构, 不仅显著提高了催化剂的光催化活性, 而且“异相结”的制备更为简单可控。Tay

等人<sup>[14]</sup>通过水热原理合成了高结晶的板钛矿和板钛矿/锐钛矿异相结光催化剂。使用  $\text{TiS}_2$  作为钛源, 在  $200^\circ\text{C}$  条件下水热不同时间, 通过控制  $\text{NaOH}$  的浓度和水热时间即可调控板钛矿/锐钛矿异相结光催化剂的两相比。对异相结光催化剂进行了光催化分解水产氢性能测试, 发现异相结催化剂的光解水活性明显优于纯相板钛矿, 这归因于电子从板钛矿的导带传输到锐钛矿的导带上, 有效的分离了电子和空穴, 所制备的板钛矿/锐钛矿异相结光催化剂的产氢活性优于商业用 P25。

借鉴“异相结”概念和优势, 研究人员又在相同晶相的同一半导体的之间构建了“同相结”结构, 同样显著提高了催化剂的光催化活性, 并且拓展了适用范围。Bai 等人<sup>[15]</sup>以钛酸四丁酯为原料, 通过水热法构建了锐钛矿  $\text{TiO}_2$ /锐钛矿  $\text{TiO}_2$  “同相结”结构, 光催化分解水产氢结果表明, 锐钛矿  $\text{TiO}_2$ /锐钛矿  $\text{TiO}_2$  “同相结”表现出了高于大粒子锐钛矿  $\text{TiO}_2$  约 3 倍的光解水产氢活性。并讨论了“同相结”结构中光生电荷分离和迁移机制, “同相结”界面上不同粒径  $\text{TiO}_2$  之间微小的能级差异具有构造内建电场的能力, 而且同一半导体构建的界面晶格匹配近乎完美, 降低了光生电荷分离和迁移过程中的缺陷陷阱和高穿透势垒, 促进了光生电子和空穴的迅速扩散, 有利于光催化性能的提升(图 2)。

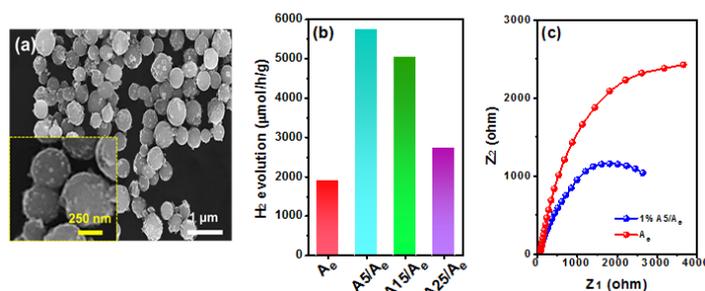


图 2 锐钛矿同相结的 SEM 图(a), 锐钛矿同相结的光催化产氢活性图(b), 锐钛矿同相结的 EIS 图(c)<sup>[15]</sup>

## 3 总结

太阳光驱动的光催化剂作为一种解决能源危机和环境污染的潜在方法近些年被广泛研究。在光催化反应中, 光生电荷的分离在很大程度上决定了太阳能转换系统的光催化效率, 因此, 一直以来都是最具有挑战性和备受关注的科学问题。 $\text{TiO}_2$  半导体光催化剂作为研究最早、范围最广、最先商业化的

经典模范, 具有其独特的优势, 也有不可避免的性能限制, 因此, 改性研究如火如荼。在  $\text{TiO}_2$  半导体光催化研究中, 通过降低禁带宽度、增大催化剂与污染物接触面积、抑制光生电子-空穴复合方式可以强化  $\text{TiO}_2$  半导体的光催化性能, 并在其基础上衍生出了更多更优秀的改性策略, 这为设计、构建高效  $\text{TiO}_2$  基光催化材料提供了借鉴和实验基础。

## 参考文献

- [1] Ge H, Xu F, Cheng B, et al. S-scheme heterojunction TiO<sub>2</sub>/CdS nanocomposite nanofiber as H<sub>2</sub> production photocatalyst[J]. *ChemCatChem*, 2019, 11(24): 6301-6309.
- [2] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238(5358): 37-38.
- [3] Shirai K, Fazio G, Sugimoto T, et al. Water-assisted hole trapping at the highly curved surface of nano-TiO<sub>2</sub> photocatalyst[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(4): 1415-1422.
- [4] Zou Z, Ye J, Sayama K, et al. Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst[J]. *Nature*, 2001, 414: 625-627.
- [5] Linsebigler A L. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: principles, mechanism, and selected results[J]. *Chemical Reviews*, 1995, 95(3): 735-758.
- [6] Jo W K, Kumarb S, Isaacs M A, et al. Cobalt promoted TiO<sub>2</sub>/GO for the photocatalytic degradation of oxytetracycline and congo red[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 201: 159-168.
- [7] Wei Z, Liang F, Liu Y, et al. Photoelectrocatalytic degradation of phenol-containing wastewater by TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> hybrid heterostructure thin film[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 201: 600-606.
- [8] Ahmadi M, Motlagh H R, Jaafarzadeh N, et al. Enhanced photocatalytic degradation of tetracycline and real pharmaceutical wastewater using MWCNT/TiO<sub>2</sub> nanocomposite[J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 186: 55-63.
- [9] Mustofa K, Aini N, Khalifah S N. Synthesis and characterization titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) doped vanadium(V) using solid state method[J]. *First International Congress on Ichnology Ichnia*, 2018, 4(1): 44-49.
- [10] Jiang Z, Li J, Liao W, et al. Synthesis and characterization of the optical properties of Pt-TiO<sub>2</sub> nanotubes[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2017, 201(17): 2309-2315.
- [11] Bai Y, Li K, Chen X, et al. Controllable synthesis of mixed-phase TiO<sub>2</sub> with small anatase and rutile particle and its enhanced photocatalytic activity[J]. *China Petroleum Processing & Petrochemical Technology*, 2018, 20(1): 37-43.
- [12] Fang W Q, Zhou J Z, Liu J, et al. Hierarchical structures of single-crystalline anatase TiO<sub>2</sub> nanosheets dominated by {001} facets[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2011, 17(5): 1423-1427.
- [13] Sun Z, Li C, Yao G, et al. In situ generated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> hybrid over diatomite supports for enhanced photodegradation of dye pollutants[J]. *Materials & Design*, 2016, 94: 403-409.
- [14] Tay Q, Liu X, Tang Y, et al. Enhanced photocatalytic hydrogen production with synergistic two-phase anatase/brookite TiO<sub>2</sub> nanostructures[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(29): 14973-14982.
- [15] Bai Y, Zhou Y, Zhang J, et al. Homophase junction for promoting spatial charge separation in photocatalytic water splitting[J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(4): 3242-3252.

版权声明: ©2024 作者与开放获取期刊研究中心(OAJRC)所有。本文章按照知识共享署名许可条款发表。

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



OPEN ACCESS