

## 技术进展

# 提高二氧化钛光催化性能的研究进展

彭 峰 任艳群

(华南理工大学化学工程系, 广州 510640)

**摘要:**对过渡金属离子掺杂、贵金属表面沉积、表面光敏化、表面超强酸化等几种提高 TiO<sub>2</sub> 光催化剂活性的方法进行了综述;介绍了近年来为了提高 TiO<sub>2</sub> 光催化过程的效率,而发展形成的微波场作用下光催化反应、热催化与光催化的耦合反应、室温等离子体光催化反应、生物光催化反应、电场助光催化反应等几种新型高效光催化反应技术的研究现状与进展;并对 TiO<sub>2</sub> 光催化的应用进行了展望。

**关键词:**光催化;二氧化钛;表面修饰;反应技术

中图分类号:TQ426

文献标识码:A

## Research progress in improving photocatalytic performance of titanium dioxide

PENG Feng, REN Yan-qun

(Department of Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** The methods for improving photocatalytic activity of titanium dioxide photocatalyst are reviewed, including transitional metal ion doping, precious metal surface deposition, surface sensitization, and surface superacidation, etc. In order to enhance efficiency of photocatalytic process, a series of novel photocatalytic reaction techniques has been formed in recent years. The current situation and progress in the coupling of the process of photocatalytic oxidation with microwave, thermal catalysis, plasma, biological oxidation and electrocatalysis are introduced. The application of titanium dioxide photocatalysis is also pre-viewed.

**Key words:** photocatalysis; titanium dioxide; surface modification; reaction technique

自 20 世纪 70 年代初发现二氧化钛电极具有光照下分解水的功能以来<sup>[1]</sup>,有关二氧化钛等半导体光催化的研究成为国内外关注的一个热点。由于 TiO<sub>2</sub> 对很多有机污染物吸附较强、催化氧化活性高,因此它在环境污染治理方面扮演极其重要的角色,被广泛用于光催化处理多种有机物。近年来, TiO<sub>2</sub> 成为最受人们青睐的一种绿色环保型光催化剂。但 TiO<sub>2</sub> 的电子和空穴容易发生复合,光催化效率低,带隙较宽(约 3.2 eV),只能在紫外区显示光化学活性,对太阳能的利用率小于 10%。如何提高光催化剂的光谱响应范围和催化效率是制约 TiO<sub>2</sub> 光催化技术实用的关键问题<sup>[2~4]</sup>。笔者对近年来提高 TiO<sub>2</sub>

光催化剂活性的多种方法,以及光催化过程与其他过程结合形成的几种高效光催化反应技术的研究进行了介绍与分析,旨在对 TiO<sub>2</sub> 光催化性能的提高与新反应技术开发提供参考。

## 1 提高 TiO<sub>2</sub> 光催化剂活性的方法

提高光生电子-空穴的分离效率,抑制电子-空穴的重新结合是提高光催化剂本征量子效率的关键。目前光催化剂的改性研究主要针对 TiO<sub>2</sub> 进行过渡金属离子掺杂、贵金属表面沉积、半导体复合、表面光敏化、表面超强酸化等,对于特定的反应,其光催化量子效率或可见光的利用率有明显改善。

收稿日期:2002-07-22

基金项目:广东省“十五”规划重大专项资助项目(2001A3040301)

作者简介:彭峰,男,1968年生,博士,副教授,从事催化方面的研究。

### 1.1 过渡金属离子掺杂

从化学观点看,金属离子是电子的有效接受体,可捕获导带中的电子。由于金属离子对电子的争夺,减少了TiO<sub>2</sub>表面光致电子e<sup>-</sup>与光致空穴h<sup>+</sup>的复合,从而使TiO<sub>2</sub>表面产生了更多的·OH和O<sub>2</sub><sup>-</sup>,提高了催化剂的活性。

Choi等人<sup>[5]</sup>系统地研究了21种金属离子掺杂的TiO<sub>2</sub>纳米晶,发现在晶格中掺杂质量分数为0.1%~0.5%的Fe<sup>3+</sup>、Mo<sup>5+</sup>、Ru<sup>2+</sup>、Os<sup>2+</sup>、Re<sup>2+</sup>、V<sup>5+</sup>和Rh<sup>2+</sup>增加了光催化活性,并认为掺杂物的浓度、掺杂离子的分布、掺杂能级与TiO<sub>2</sub>能带匹配程度、掺杂离子d电子的组态、电荷的转移和复合等因素对催化剂的光催化活性有直接影响。

张颖等人<sup>[6]</sup>研究发现过渡金属离子Fe<sup>3+</sup>、Cu<sup>2+</sup>和Mn<sup>2+</sup>可大大提高锐钛矿型TiO<sub>2</sub>对活性染料的降解效果,认为过渡金属离子对光催化氧化反应的促进作用是由于低价阳离子(如Fe<sup>2+</sup>、Cu<sup>+</sup>等)可与反应过程中的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>作用生成·OH,·OH是非选择性强氧化剂,可与各种难以降解的有机物作用,生成CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O。

余锡宾等人<sup>[7]</sup>则更加深入地研究了掺杂Fe<sup>3+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Cr<sup>3+</sup>等金属离子影响TiO<sub>2</sub>复合微粒光催化活性的原因。研究认为,Fe<sup>3+</sup>、Zn<sup>2+</sup>促进TiO<sub>2</sub>微粒光催化活性的原因是由于这些金属离子高度分散在TiO<sub>2</sub>基质中,使基质晶型发生畸变并形成Ti—O—M桥氧结构,这种结构使复合微粒表面缺陷和活性比表面积增加,有利于光生载流子的转移,同时Ti/Fe复合微粒中Fe<sup>3+</sup>有利于活性·OH基团的形成,这些活性·OH基团插入有机物的C—H键中,最终导致有机物的完全降解矿化,并且由于Fe<sup>3+</sup>、Zn<sup>2+</sup>特殊的电子构型,有利于浅度捕获半导体的光生电子,使光生电子-空穴对有效分离;而Co<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Cr<sup>3+</sup>金属离子的电子构型易深度捕获光生电子,结果可能形成了电子-空穴复合中心,导致半导体的量子效率和催化活性下降。

### 1.2 复合半导体

半导体耦合是提高光催化效率的有效手段。通过半导体的耦合可提高系统的电荷分离效果,扩展光谱响应的范围。其修饰方法包括简单的组合、掺杂、多层结构和异相组合等。所报道的TiO<sub>2</sub>复合体系主要有CdS-TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub>等,这些复合体系几乎都表现出高于单一半导体的光催化性质。

Kang等人<sup>[8]</sup>研究发现CdS-TiO<sub>2</sub>在对4-氯酚溶液的光催化降解中比TiO<sub>2</sub>具有更好的光催化活性。Li等人<sup>[9]</sup>研究了WO<sub>x</sub>-TiO<sub>2</sub>在可见光光照条件下的光催化活性,发现WO<sub>x</sub>-TiO<sub>2</sub>在降解亚甲基蓝中具有比纯TiO<sub>2</sub>更好的光活性,WO<sub>x</sub>的最佳掺杂质量分数为3%,WO<sub>3</sub>的掺杂抑制了WO<sub>x</sub>-TiO<sub>2</sub>上电子-空穴对的复合,而且还发现WO<sub>x</sub>-TiO<sub>2</sub>在可见光(能量<3.2 eV)下就能被激发,使紫外区光吸收带向可见光区移动。

### 1.3 贵金属沉积

在目前的研究中,Pt、Pd、Ag、Au、Ru等是较常用的贵金属,其中Pt最为常用,这些金属的添加普遍提高了TiO<sub>2</sub>的光催化活性。在催化剂表面担载Pt等金属相当于在TiO<sub>2</sub>的表面构成一个以TiO<sub>2</sub>及惰性金属为电极的短路微电池,TiO<sub>2</sub>电极所产生的h<sup>+</sup>将液相中的有机物氧化,而e<sup>-</sup>则流向金属电极,将液相中的氧化态组分还原,降低e<sup>-</sup>和h<sup>+</sup>的复合率,提高了催化剂的反应活性。

安立超等人<sup>[10]</sup>研究了载银TiO<sub>2</sub>催化剂降解胭脂红的光催化活性,发现载银TiO<sub>2</sub>比纯TiO<sub>2</sub>的催化反应速率提高了3倍。笔者采用光催化还原法在纳米TiO<sub>2</sub>粉上沉积了金属银,研究了光催化降解空气中甲苯的性能,结果表明,载银有利于提高纳米TiO<sub>2</sub>的光催化活性,其最佳负载质量分数在10%附近。这是由于Ag费米能级低于TiO<sub>2</sub>,TiO<sub>2</sub>中加入Ag后,Ag与TiO<sub>2</sub>形成金属-半导体接触,TiO<sub>2</sub>表面产生的电子必然从TiO<sub>2</sub>表面向Ag微粒扩散,从而电子在Ag微粒上发生富集,相应减少了TiO<sub>2</sub>表面的电子浓度,由于光化反应常数K值不变,e<sup>-</sup>浓度减小,必然使h<sup>+</sup>浓度增加。因此,适量的Ag微粒的存在将使TiO<sub>2</sub>表面产生更多的光生空穴,减少TiO<sub>2</sub>微粒表面的光生电子浓度,其表面上光生空穴浓度相应提高,光分解的速度与产生的空穴浓度成正比,从而增强了TiO<sub>2</sub>薄膜的光催化能力。过量Ag的存在,使TiO<sub>2</sub>光催化性能下降,这与Ag包裹TiO<sub>2</sub>表面太多而阻隔了解解物与TiO<sub>2</sub>表面接触,增强电子与空穴的复合几率有关。

### 1.4 有机染料光敏化

有机染料对TiO<sub>2</sub>的光敏化是延伸TiO<sub>2</sub>光催化剂激发波长的一个手段,它是将光活性化合物以物理和化学方法吸附于TiO<sub>2</sub>表面,利用有机染料在可见光区有较好的吸收这一特点来拓展光响应范围。只要活性物质激发态电势比半导体导带电势更负,

就可能将光生电子输送到半导体材料的导带上,这些光敏物质在可见光下有较大的激发因子,使光催化反应延伸至可见光区域,更多地利用太阳能。常见的光敏催化剂有酞菁、卟啉、荧光素衍生物等。目前,染料的敏化主要应用于光电池的研制和光催化还原,如提高光解水制氢气的产率等,而在光解有机污染物方面的研究报道较少。

Chatterjee 等人<sup>[11]</sup>用 8-羟基喹啉光敏化的 TiO<sub>2</sub> 催化剂分别对含有苯酚、氯酚、三氯乙烯的废水进行了光催化降解研究,实验发现在可见光(50 W 钨灯)照射 5 h 下,苯酚、氯酚、三氯乙烯的降解率分别可达到 68%、74%、97%,而没有光敏化的 TiO<sub>2</sub> 催化剂,在可见光下降解活性是非常低的。

### 1.5 TiO<sub>2</sub> 表面超强酸化

固体超强酸催化剂具有光催化氧化活性高、深度氧化能力强、活性稳定、抗湿性能好等优异性能,增强催化剂表面酸性是提高 TiO<sub>2</sub> 光催化效率的一条新途径。

Kozlov 等人<sup>[12]</sup>研究发现,乙醇在 TiO<sub>2</sub> 上气相光催化降解率随催化剂酸度的增加而增加。而 Yu 等人<sup>[13]</sup>在 TiO<sub>2</sub> 上进行气相光催化降解丙酮时,研究发现经 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 酸化处理过的中孔 TiO<sub>2</sub> 膜和普通 TiO<sub>2</sub> 膜光活性都显著增强,活性分别增加了 4 倍和 2 倍以上。Muggli 等人<sup>[14]</sup>比较了 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/TiO<sub>2</sub> 和德国 Degussa 公司的 P-25 对庚烷、乙醇、乙醛、甲苯的气相光催化降解活性,结果发现有机物更容易覆盖在 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/TiO<sub>2</sub> 催化剂上,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/TiO<sub>2</sub> 比 P-25 具有更好的光活性,增加表面酸位的数目和强度是一条行之有效的改进光催化氧化的新途径。

付贤智等人<sup>[15]</sup>在对 CH<sub>3</sub>Br、C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 等典型有机物的气相光催化降解研究中发现 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/TiO<sub>2</sub> 光催化剂比 TiO<sub>2</sub> 呈现出更好的光活性,并认为 TiO<sub>2</sub> 的超强酸化有效地抑制了晶相转变、晶粒度增加和比表面积下降;SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/TiO<sub>2</sub> 的吸收带蓝移及禁带宽度增加,产生了较大的氧化还原势,从而导致光催化效率提高。

## 2 新型光催化反应技术

为了提高 TiO<sub>2</sub> 光催化过程的效率,近年来国内外开展了把微波、热催化、等离子体、生物化学、电化学等技术或过程与光催化反应相结合的研究,这些结合形成了几种新型的高效光催化反应技术,并在光催化氧化反应中取得了显著效果。

### 2.1 微波场作用下光催化反应技术

将微波场引入 TiO<sub>2</sub> 光催化反应,可能对光催化反应产生 4 个方面的效应,即增加 TiO<sub>2</sub> 光吸收、抑制载流子的复合、促进水的脱附和促进表面羟基生成游离基。

Zheng 等人<sup>[16]</sup>发现,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/TiO<sub>2</sub> 与 TiO<sub>2</sub> 催化剂在微波辐射下,光催化氧化分解有机物的活性比没有微波作用下的光催化活性得到显著提高。微波场作用下光催化反应具有快速、高产率、高反应选择性等优点,使研究者们看到了微波在催化领域有广阔的应用前景,微波场作用下的光催化反应技术将成为提高 TiO<sub>2</sub> 光催化效率的一条有前景的途径。

### 2.2 热催化与光催化的耦合反应技术

付贤智等人<sup>[4]</sup>分析了在 Pt/TiO<sub>2</sub> 催化剂上进行的苯光催化氧化反应的热催化与光催化的耦合,发现其温度效应十分显著,反应温度的提高极大地增加了苯的转化率和矿化率。而且还发现在较高反应温度下光催化过程与热催化过程的耦合是一种崭新的反应途径,而不是催化剂光催化性能与热催化性能的简单加和。

### 2.3 室温等离子体光催化反应技术

Kang 等人<sup>[17]</sup>在 TiO<sub>2</sub> 光催化降解甲苯的实验中,引入了室温等离子体。研究发现,在无 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的等离子体反应器中,降解质量分数为 10<sup>-3</sup> 的甲苯废气,120 min 下,甲苯降解率为 40%;而在 TiO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 等离子体光催化反应器中,相同条件下,甲苯转化率达到 70%,等离子体光催化体系将为 TiO<sub>2</sub> 降解有机废气提供一条更新更有效的途径。实验发现甲苯降解率随着脉冲电压的增加而增加,但电流强度的增加对甲苯降解率没有影响。将等离子体技术和光催化结合起来,用室温等离子体活化催化剂,使操作条件更加温和,能耗更低,而光催化效率大大增加。

### 2.4 生物-光催化反应技术

赵玉光等人<sup>[18]</sup>采用实验室规模间歇排放曝气(IDEA)生物反应器与 TiO<sub>2</sub> 光催化反应器组成的生物-光催化反应器系统,处理含 3 种不同工业染料的印染废水。研究发现此系统不仅能够除去印染废水中的生物可降解物,而且能有效除去不可生物降解的 COD,其中 COD 去除率高于 90% 以上,并且能够将废水完全脱色。该系统有很高的抗冲击负荷及处理高浓度印染废水的能力,处理后的印染废水可以进一步使用于印染工艺。把生物氧化降解与光催化氧化耦合在一起,形成新型的生物-光催化氧化反应

技术,能对目前环境治理应用比较广泛的生物降解方法,提供新的发展方向,可望在难于生物降解的废水方面很快得到实际应用。

### 2.5 电场助光催化反应技术

电化学辅助光催化也是一种减少空穴-电子对复合的有效方法。吴合进等人<sup>[19]</sup>用三维 TiO<sub>2</sub> 立体电极取代平板电极,研究了以 TiO<sub>2</sub> 为光催化剂在电场协助下三维光电组合催化降解苯酚的反应。发现在相同的反应条件下,电解反应和光催化反应中苯酚的降解率分别为 10% 和 33.6%,而光电组合催化过程中苯酚的降解率为 82.8%,存在明显的协同作用,产生这种协同作用的主要原因是,电解水反应可有效地为光催化反应提供氧源,以及阳极偏压可有效地减少光生电子和空穴的复合。对实际工业废水处理的小试实验中,该方法可取得较高的 COD 去除率和脱色率。

姚清照等人<sup>[20]</sup>制备了纳米结构 TiO<sub>2</sub> 膜及光电催化电极,并以此作为工作电极和光催化剂,研究了光电催化方法对水溶液中燃料的降解效果,研究发现与光致分解、光催化降解相比,光电催化降解对含有品红、铬兰 K、铬黑 T 等 3 种染料的溶液降解效果最好。3 种染料经过 3 h 的降解,光电催化降解率(约为 82%)是光致降解的 2 倍,比光催化降解率高 32%。

### 3 结语

TiO<sub>2</sub> 光催化技术在环境治理方面有着广泛的应用前景,如利用 TiO<sub>2</sub> 光催化氧化技术进行水和空气的纯化、细菌和病毒的破坏、异味的控制、固氮及石油泄漏的清除等,TiO<sub>2</sub> 光催化技术可能成为今后环境治理中普遍应用的一种手段。如何提高 TiO<sub>2</sub> 光催化效率、拓展光响应范围从而降低环境治理成本,是十分重要的课题。近年来,国内外学者在 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的修饰和新型 TiO<sub>2</sub> 光催化反应技术的开发方面进行了大量的研究,对 TiO<sub>2</sub> 光催化活性的提高已取得了一定成绩。目前,其研究正处于实验室小型系统向大规模工业化过渡阶段,但要完全投入实际应用还需要做很多的工作。TiO<sub>2</sub> 光催化氧化研究的理想目标是能直接利用太阳能,大大提高光量子效率。在今后的研究中,我们应该在太阳能的利用等方面进行深入的研究,争取取得更大的突破。

### 参考文献

[1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semi-

conductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238: 38

- [2] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W Y, et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis[J]. *Chem Rev*, 1995, 95(1): 69 ~ 96
- [3] 傅宏刚,王建强,王哲,等. TiO<sub>2</sub> 光催化剂表面修饰研究进展[J]. *黑龙江大学自然科学学报*, 2001, 18(3): 85 ~ 89
- [4] 付贤智,李旦振. 提高多相光催化氧化过程效率的新途径[J]. *福州大学学报(自然科学版)*, 2001, 29(6): 104 ~ 114
- [5] Choi W, Termin A, Hoffmann M R. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO<sub>2</sub>: Correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics[J]. *J Phys Chem*, 1994, 98(5): 13669 ~ 13679
- [6] 张颖,李朝晖,杨凌霄,等. 过渡金属离子调变对光催化氧化反应的影响[J]. *环境科学研究*, 2000, 13(6): 40 ~ 42
- [7] 余锡宾,王桂华,罗衍庆,等. TiO<sub>2</sub> 微粒的掺杂改性与其催化活性[J]. *上海师范大学学报(自然科学版)*, 2000, 29(1): 75 ~ 82
- [8] Kang M G, Han H E, Kim K J. Enhanced photodecomposition of 4-chlorophenol in aqueous solution by deposition of CdS on TiO<sub>2</sub>[J]. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 1999, 125(1/2/3): 119 ~ 125
- [9] Li X Z, Li F B, Yang C L, et al. Photocatalytic activity of WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> under visible light irradiation[J]. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 2001, 141(2/3): 209 ~ 217
- [10] 安立超,曾衍,李海燕,等. 载银 TiO<sub>2</sub> 催化剂的制备与性能研究[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2001, 2(4): 30 ~ 33
- [11] Chatterjee D, Mahata A. Photoassisted detoxification of organic pollutants on the surface modified TiO<sub>2</sub> semiconductor particulate system[J]. *Catal Commun*, 2001, 2(1): 1 ~ 3
- [12] Kozlov D V, Paukshtis E A, Savinov E N. The comparative studies of titanium dioxide in gas-phase ethanol photocatalytic oxidation by the FTIR in situ method[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2000, 24(1): 7 ~ 12
- [13] Yu J C, Yu J, Zhao J. Enhanced photocatalytic activity of mesoporous and ordinary TiO<sub>2</sub> thin films by sulfuric acid treatment[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2002, 36(1): 31 ~ 43
- [14] Muggli D S, Ding L. Photocatalytic performance of sulfated TiO<sub>2</sub> and Degussa P-25 TiO<sub>2</sub> during oxidation of organic[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2001, 32(3): 181 ~ 194
- [15] 付贤智,丁正新,苏文悦,等. 二氧化钛基固体超强酸的结构及其光催化氧化性能[J]. *催化学报*, 1999, 20(3): 321 ~ 324
- [16] Zheng Y, Li D Z, Fu X Z. Microwave-assisted heterogeneous photocatalytic oxidation of ethylene[J]. *Chem J Chin Univ*, 2001, 22(3): 443 ~ 445
- [17] Kang M, Kim B J, Cho S M, et al. Decomposition of toluene using an atmospheric pressure plasma/TiO<sub>2</sub> catalytic system[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2002, 180(1/2): 125 ~ 132
- [18] 赵玉光,王宝贞,李湘中,等. 生物-光催化反应器系统处理印染废水的研究[J]. *环境科学学报*, 1998, 18(4): 373 ~ 379
- [19] 吴合进,吴鸣,谢茂松,等. 增强型电场协助光催化降解有机污染物[J]. *催化学报*, 2000, 21(5): 399 ~ 403
- [20] 姚清照,刘正宝. 光电催化降解染料废水[J]. *工业水处理*, 1999, 19(6): 15 ~ 25