

TiO₂ 光催化剂改性研究进展

张凤君, 刘卓婧, 刘兆焱, 贾春玉, 赵旭, 吕聪

吉林大学地下水资源与环境教育部重点实验室, 长春 130021

摘要 TiO₂ 光催化剂具有禁带宽度较大、光生电子-空穴易复合等缺点, 因而国内外关于 TiO₂ 光催化剂的改性研究很多。本文综述了贵金属沉积、元素掺杂(金属离子掺杂、非金属掺杂、共掺杂)、复合半导体、表面光敏化、表面酸化等 TiO₂ 光催化剂改性方法及原理。其中, 非金属掺杂和共掺杂改性可使 TiO₂ 光响应波长红移, 同时保留 TiO₂ 对紫外光的响应, 从而实现良好的处理效果叠加。最后展望了 TiO₂ 光催化剂改性研究的未来研究方向, 即兼顾生产成本, 保持 TiO₂ 在复杂环境下的稳定性, 并提高其回收利用率。

关键词 光催化; TiO₂; 改性

中图分类号 X506

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2013.17.012

Review on the Modification of TiO₂ Photocatalyst

ZHANG Fengjun, LIU Zhuojing, LIU Zhaoying, JIA Chunyu, ZHAO Xu, LÜ Cong

Key Laboratory of Groundwater Resources and Environment, Ministry of Education, Jilin University, Changchun 130021, China

Abstract TiO₂ photocatalyst has some disadvantages, such as wider band gap, high electron-hole recombination rate, etc. Therefore, a lot of research work focused on the modification of TiO₂ photocatalyst has been carried out at home and abroad. Some modification methods of TiO₂ photocatalyst, e.g. noble metal deposition, element doping (metal ion doping, non-metal doping, and co-doping), compound semiconductor, photosensitization, and surface acidification, as well as their mechanisms are summarized. Among them, the response wavelength of TiO₂ shows a red-shift after non-metal doping or co-doping, at the meanwhile, UV response of TiO₂ is preserved, therefore, the superimposition of good process effect is realized. The future direction of photocatalytic study is looked into, giving consideration to the production cost, keeping the stability of TiO₂ in complex environment, and increasing recovery rate of TiO₂.

Keywords photocatalysis; TiO₂; modification

0 引言

目前, 各种污染物的大量排放对环境造成了严重影响, 已经威胁到人类健康^[1]。传统净化技术一般运行费用高、周期长, 处理效果也难以满足日益严格的排放法规, 人们亟待开发效率高、能耗低、适用范围广、环境友好的功能材料及净化技术^[2]。光催化技术可以直接利用清洁可再生的太阳能催化氧化污染物, 且对污染物的选择性低, 矿化程度高, 使其在环境净化领域具有显著的优势。人们对光催化技术的研究已经有很长一段历史, 第 1 篇有关光催化环境净化的文章于 1965 年发表在英国皇家化学会刊物上, 该研究表明光催化可以将有机物完全氧化为 CO₂ 和 H₂O^[3]。1972 年, Fujishima 等^[4]在 *Nature* 上发表了一篇题为“Electrochemical photolysis of

water at a semiconductor electrode”的文章, 光催化技术的研究由此开始受到广泛关注。

TiO₂ 是目前研究较多的一类光催化剂。它的半导体能带结构是其具有光催化性的根本原因。根据固体能带理论, 固体是由许多原子或分子在空间以一定的方式排列而成的凝聚态机构。许多原子相互靠近使原子外层的电子波函数交叠、能级分裂, 形成能带。原子中的电子按照能量从低到高的顺序填充在这些能带中。半导体的能带是不连续的, 价带由一系列充满电子的轨道构成, 导带由一系列未填充电子的空轨道组成, 价带与导带之间的能量空隙叫做禁带宽度^[5]。当入射光的能量等于或超过半导体带隙时, 价带上的电子吸收光子被激发, 从价带跃迁到导带, 空穴留在价带, 即产生电子-

收稿日期: 2012-12-20; 修回日期: 2013-04-27

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2012BAJ25B10)

作者简介: 张凤君, 教授, 研究方向为水处理技术, 电子邮箱: zhangfengjun@jlu.edu.cn; 吕聪(通信作者), 讲师, 研究方向为环境污染防控与修复, 电子邮箱: lvcong@jlu.edu.cn

空穴对(荷电载流子);载流子发生电荷分离和迁移,在表面进行光诱导反应^[6,7]。光生电子具有很强的还原性,迁移到半导体表面,与吸附的电子受体发生反应,通常电子受体是 O_2 ,可以生成 O_2^- 、 HO_2^- 等活性氧自由基继续参与反应。而空穴具有很强的氧化性,可以和吸附在半导体表面的或者溶剂中的电子给体发生反应,如空穴与 H_2O 反应生成具有很高活性的羟基自由基 $\cdot OH$ 。这些自由基和污水中的污染物发生氧化还原反应,达到降解污染物的目的^[8]。

TiO_2 具有化学性质稳定、抗光腐蚀、无毒、易制备、价格低等优点,在环境污染控制等领域表现出巨大潜在价值。但由于 TiO_2 带隙较宽(禁带宽度为 $3.2eV$),只能被短波长的紫外光激发($\lambda < 387nm$),而太阳光谱中紫外光仅占 5%,因此 TiO_2 对太阳能的利用率很低^[9]。另外载流子的高复合率导致量子效率较低。这些都限制了 TiO_2 的实际应用。国内外学者对 TiO_2 进行改性进行了大量科研工作,并取得了一定的成果。改性的目的和作用包括:减小禁带宽度,扩大响应光的波长范围,使其在可见光区也能发挥光催化性能;加入捕获剂以阻止或减缓光生电子-空穴对的复合,提高光量子效率;提高光催化材料的稳定性等^[10]。常见的改性方法有:贵金属沉积、元素掺杂、半导体复合、光敏化、表面酸化等。

1 贵金属沉积改性 TiO_2

当半导体表面和贵金属接触时,载流子重新分布,电子从费米能级较高的 n -半导体转移到费米能级较低的金,直到它们的费米能级相同,从而形成肖特基势垒。正因为肖特基势垒成为俘获激发电子的有效陷阱,光生载流子被分离,从而抑制了电子和空穴的复合。贵金属在 TiO_2 表面的沉积还有利于降低还原反应(质子的还原,溶解氧的还原)的超电压,从而提高光氧化还原反应速率。常用的贵金属有 Pt、Pd、Ag 等^[11,12]。

Wei 等^[13]制备了贵金属 Ag 修饰的 Ag/TiO_2 光催化剂。样品尺寸小、结晶度高,表面 Ag 修饰提高了 TiO_2 的比表面积,能有效地抑制电子和空穴的复合,使其吸收带边扩展至可见光范围。在可见光下,Ag 摩尔分数为 5% 的样品表现出最佳的光催化活性。改性前的 TiO_2 光催化剂在可见光光照 3h 后对农药敌敌畏的降解率约 70%,而 Ag 摩尔分数为 5% 的改性催化剂在可见光光照 3h 后几乎能将敌敌畏全部降解。

方奕文等^[14]采用溶胶-凝胶法制备了 Pd 修饰的 TiO_2 。Pd 的沉积可以有效抑制 TiO_2 晶粒的生长和团聚,提高样品的相转变温度以及对波长大于 350nm 光的吸收。当 Pd 的掺杂量为 0.3% (Pd 与 Ti 物质的量比) 时, Pd 微粒的存在使金属晶核-半导体体系形成一个超微闭路光电化学电池,电子在金属 Pd 上富集,减少了 TiO_2 表面的电子浓度,降低光生电子和空穴的复合概率^[15],使催化剂表面产生更多的光生空穴。Pd 掺杂量为 0.3% 的改性 TiO_2 对气相甲苯的降解效率为 45.1%,比改性前提高了 25.1%。

但是,贵金属沉积改性的 TiO_2 对有机物的光催化降解是

有选择性的^[16]。同一种贵金属改性的 TiO_2 光催化剂对一些有机物的降解可以提高降解速率,但对另外一些有机物的降解甚至有抑制作用。所以在采用贵金属- TiO_2 体系光催化降解有机物时,选择正确适合的贵金属至关重要。

2 元素掺杂改性 TiO_2

2.1 金属离子掺杂

在 TiO_2 中掺杂金属离子,不仅能影响电子和空穴对的复合率,改善光催化效果,还可使 TiO_2 的吸收波长范围扩大到可见光区,增加对太阳能的转化和利用。从化学角度看,掺杂可促进或抑制 TiO_2 的晶型转变,减小 TiO_2 粒径,以及形成电子或空穴的陷阱,延长载流子的寿命,从而影响 TiO_2 的光催化活性^[11,17]。目前研究较多的有过渡金属离子掺杂和稀土金属离子掺杂。

以还原氯仿和四氯化碳为模型,Choi 等^[18]研究了 21 种金属离子对 TiO_2 光催化活性的影响,结果表明 Fe^{3+} 、 Mo^{5+} 、 Re^{5+} 、 Ru^{3+} 、 V^{4+} 、 Rh^{3+} 等能提高 TiO_2 的光催化活性,其中 Fe^{3+} 效果最佳。当 Fe^{3+} 掺杂摩尔比为 0.5% 时,催化剂的量子效率提高了 18 倍。但具有闭壳层电子构型的金属,如 Li^+ 、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ga^{3+} 、 Nb^{5+} 、 Sn^{4+} 等则对光催化活性的影响较小。同时还发现存在 1 个最佳的掺杂浓度,低于最佳浓度时,半导体中没有足够俘获载流子的陷阱;而高于最佳浓度时,随着掺杂物数量的增加,陷阱之间的平均距离缩小,所以光催化活性降低^[19]。

稀土元素原子有独特的 4f 亚层电子结构,几乎能与所有元素反应,形成多价态、多配位数(3~12 个)的化合物,具有光、电、磁、核等方面的优异性能^[20]。吴晶等^[21]用凝胶-溶胶法^[22]以稀土元素 Tb 对 TiO_2 进行掺杂改性。对污水样中化学需氧量(COD)去除率的结果显示,Tb 的掺杂比为 0.15%,催化剂对 COD 的去除率最高,可达 90.9%,而未掺杂的催化剂对 COD 的去除率仅为 21.9%。掺杂适量的稀土元素 Td,稀土元素进入 TiO_2 的晶格中引起晶格膨胀,抑制了 TiO_2 的相变和粒径的增大,还提高了催化剂对反应物的吸附能力^[23],以上作用都有利于二氧化钛光催化活性的提高。当掺杂量超过最佳比例 0.15% 时,稀土元素不能再进入 TiO_2 晶格,而是附着在 TiO_2 粒子的表面,减小了 TiO_2 的比表面积,光催化降解效率降低^[24]。

在 TiO_2 中掺杂不同的金属离子,引起的变化是不同的。只有掺杂一些具有适合能级的金属离子才有利于光量子效率的提高,且进行光催化反应时,掺杂的金属在 TiO_2 表面应具有好的化学稳定性。另外,掺杂剂浓度对反应活性也有很大影响,浓度过大将引起晶格错配度过大形成团聚,反而降低光催化性能。因此,掺杂金属的选择及浓度的确定是掺杂改性的关键^[10]。

2.2 非金属掺杂

1986 年,Sato^[25]发现 TiO_2 中引入氮可使 TiO_2 产生可见光响应。但是直到 2001 年 Asahi^[26]制备了同时具有紫外光和可见光活性的掺氮 TiO_2 ,才真正开始了对非金属元素掺杂 TiO_2 的广泛研究。常用于掺杂的非金属元素有氮、磷、硫、氟、碳等。

Yamaki 等^[27]使用离子植入技术制备了 $\text{TiO}_{2-x}\text{F}_x$, 制得的催化剂表征后发现, 与金属离子不同的是, F 离子仅取代了 O 的位置, 而且一般位于 TiO_2 表面。计算结果表明, $\text{TiO}_{2-x}\text{F}_x$ 中 $x=0.0039$ 。其在紫外光和可见光下降解气相甲醛均表现出最高的活性, 并且高于 P-25 TiO_2 。Yamaki 等^[27]认为高活性是由表面酸度的加强, 生成的氧空位以及活性位增多引起的。

张理元等^[28]制备出 N 掺杂 TiO_2 纳米管, 以甲基橙为目标污染物研究了未掺杂和 N 掺杂 TiO_2 的光催化性能, 结果表明, 光催化降解 150min 后, 未掺杂的 TiO_2 纳米管和掺 N 的 TiO_2 纳米管对甲基橙的降解效率分别为 58.5% 和 69.6%, 掺杂使光催化效率提高了 11.1%。N 的掺杂降低了 TiO_2 的禁带宽度, 同时在晶体中生成了大量缺陷, 降低了电子和空穴的复合几率, 这些都有利于光催化活性的提高。

在 TiO_2 中添加非金属元素后, 非金属元素或是取代了晶格中的 O, 或是以晶格填隙的形式存在于 TiO_2 中, 或是两者并存, 进而在 TiO_2 带隙内形成杂化能级, 降低了禁带宽度, 从而使 TiO_2 的光响应波长红移至可见光范围, 提高了 TiO_2 在可见光下的催化效率。同时还能保留 TiO_2 对紫外光的响应, 实现处理效果的叠加。

2.3 金属元素与非金属元素共掺杂

共掺杂是通过多种元素的引入起到协同调节性能的方法, 金属掺杂在晶格中引入新电荷、形成缺陷或者改变晶格类型, 从而改变 TiO_2 能带结构, 提高其催化活性; 非金属掺杂可以改变晶体的晶格常数和键能, 进而改变晶体的禁带宽度, 提高电子-空穴对的分离效果。共掺杂不仅提高了紫外光下的光催化效率, 同时也使 TiO_2 吸收光谱扩展到可见光区^[29]。

Wei 等^[30]制备了 La-N 共掺杂的 TiO_2 纳米颗粒, 实验证明单掺杂 La、单掺杂 N 和未掺杂的 TiO_2 在可见光光照 1h 后对甲基橙的降解效率分别为 52%、64%、41%, 而共掺杂 TiO_2 在可见光光照 1h 后对甲基橙的降解率达 90% 以上, 远高于单掺杂或未掺杂的 TiO_2 。这是因为 TiO_2 中 N 和 La^{3+} 的协同作用, N 掺杂降低了 TiO_2 的带隙, 使其吸收光谱红移, 而 La^{3+} 掺杂在提高了 TiO_2 表面积的同时, 也充当了氧化过程的电子俘获剂, 抑制了 e^- 和 h^+ 的复合, 提高了反应速率。

吴俊明等^[31]采用溶胶-凝胶法制备了 Ce^{3+} 、N 共掺杂 TiO_2 , 实验结果表明改性后的 TiO_2 晶粒增长速度减慢, 团聚现象减弱, 表面积增大, 光响应范围扩展至可见光区, 共掺杂的 TiO_2 对甲基橙的降解效率可达 92%。

3 复合半导体改性 TiO_2

用浸渍法和混合溶胶法等可以制备二元和多元复合半导体^[32]。从二元复合组分性质的不同, 复合半导体可以分为半导体-半导体复合物和半导体-绝缘体复合物。

3.1 半导体-半导体复合物

根据异质结的工作机理^[33], 将 2 种禁带宽度不同的半导体粒子耦合成 1 个异质结构, 一边为能隙较大的半导体, 一边为能隙较小的半导体。能隙较小的半导体可利用太阳光中

波长较长的光产生电子-空穴对, 利用外加的电场使电子输送到能隙较大的半导体的导带上, 而空穴将移到能带隙较小的半导体的价带上, 结果使电子-空穴对得到有效分离, 提高量子产率和催化效率。常见的复合半导体有 $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ 、 ZnS-TiO_2 或 CdS-TiO_2 等^[34,35]。

Bedja 等^[36]制备了光催化活性优于纯 TiO_2 的 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 复合光催化剂, 该复合光催化剂是由锐钛型 TiO_2 和金红石型 SnO_2 组成的复合粒子, 因此改变了半导体的多相结构, 有效控制了复合材料中载流子的分离形式^[37]。将 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 制成薄膜, 并施加一定的正向电压, 发现薄膜的光催化活性得到很大提高。

CdS-TiO_2 复合半导体是研究较为深入的复合体系。李昱昊等^[38]采用浸渍法制备了 CdS/TiO_2 复合半导体光催化剂。使用 XPS 和 UV-Vis 紫外-可见漫反射对样品的表面组成及光吸收特性进行了表征。结果表明, 样品中的硫主要以 CdS 形式存在; 由于在 TiO_2 表面修饰了 CdS, 使样品的吸收带边由 400nm 红移至 530nm, 禁带宽度由 3.1eV 减小至 2.3eV。以活性艳红 X-3B 为目标污染物进行光催化活性测试, 实验结果表明, CdS/TiO_2 对 X-3B 的降解率可达 92% 以上。与单一 TiO_2 相比, CdS/TiO_2 复合半导体可将光生电子聚集在 TiO_2 的导带, 而空穴聚集在 CdS 的价带, 因此可以抑制光生电子-空穴的复合, 提高样品中自由电荷的浓度, 使得催化剂活性增加。

半导体-半导体复合改性通过改变光催化剂粒子大小, 可以调节光催化剂的带隙和光谱吸收范围, 催化剂微粒的光吸收呈带边型, 有利于太阳光的有效采集。复合半导体改性还能增加光催化剂的稳定性。但是到目前为止, 人们对复合半导体的光物理和光化学了解还不是很透彻, 大部分的认识还停留在实验阶段上。

3.2 半导体-绝缘体复合物

当 TiO_2 与绝缘体 (如 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2) 复合时, 绝缘体大多起载体的作用。另外, 绝缘体与半导体之间也可能相互作用产生一些特殊的性质, 如酸性高于单一半导体的酸性。

据报道^[39], SiO_2 改性可以解决 TiO_2 制备过程中颗粒团聚、表面积下降和出现金红石的问题, 有效提高 TiO_2 的热稳定性和催化活性。李志杰等^[40]采用共沉淀法制备了 SiO_2 改性的纳米 TiO_2 颗粒。 SiO_2 质量分数分别为 0、3.5%、7.0%、13%、40% 的样品依次命名为 TS0、TS1、TS2、TS3、TS4。随着 SiO_2 含量的增加, 样品中锐钛相所占比例增加。TS0 中锐钛相和金红石型共存, 且金红石型占优; 而 TS4 样品中锐钛相含量已经超过 95%。其次随着 SiO_2 含量增加, 样品的锐钛相稳定性提高。对于 TS2, 样品在 1000℃ 时, 完全转化为金红石相, 然而 TS4 在此温度下仍然以锐钛相为主, 所占比例为 76%。这种稳定作用的存在是因为 TiO_2 和 SiO_2 发生了强烈的相互作用, 在晶化过程中, Si^{4+} 进入 TiO_2 的晶格中形成 Ti-O-Si 键合^[41], 这种键合和无定型氧化硅的存在抑制了锐钛相向金红石相的转变。另外, BET (比表面积测试) 的结果表明, SiO_2 的添加抑制了颗粒的增长和烧结, 而且随 SiO_2 添加量的增加, 抑制效应

越明显。综合以上几点,随着 SiO₂ 添加量的增加,催化剂的光催化活性也随之提高。

研究表明,通过选用大比表面和多孔状的绝缘体与 TiO₂ 进行复合,可以使 TiO₂ 在绝缘体表面实现分散,从而减小 TiO₂ 粒子的团聚,增加光生量子的寿命,提高量子效率,促进光催化反应的进行。而且半导体-绝缘体复合改性的 TiO₂ 具有一定的机械强度,可应用在各种反应器中。

4 表面光敏化改性 TiO₂

表面光敏化是将光活性化合物物理或化学吸附于光催化剂表面。这些光活性物质经光照产生较大的激发因子,只要活性物质激发态电势比半导体导带电势更负,就有可能将光生电子输送到 TiO₂ 半导体材料的导带,从而扩大激发波长的范围,有利于充分利用太阳光,提高反应效率。

作为光敏剂的染料一般应具备以下条件^[42,43]:(1) 对太阳光要有较强的吸收能力;(2) 能够有效地被 TiO₂ 捕获并牢固吸附在半导体上,以实现可见光激发;(3) 激发态能级与 TiO₂ 导带能级相匹配,且激发态能级应高于 TiO₂ 导带能级,以保证电子的注入;(4) 敏化材料本身要有一定的稳定性。常用的光敏剂有叶琳、酞菁、钌金属配合物、联吡啶金属络合物、各种有机染料以及具有羧基取代基的光活性物质等^[44]。

Chatterjee 等^[45]用 8-羟基喹啉光敏化的 TiO₂ 催化剂分别对含有苯酚、氯酚、三氯乙烯的废水进行光催化降解实验,研究发现,在可见光(50W 钨灯)照射 5h 后,苯酚、氯酚、三氯乙烯的降解效率分别可达 68%、74%、97%,而没有光敏化的 TiO₂ 催化剂在可见光下对以上 3 种污染物几乎没有降解作用。

Zhao 等^[46]进行了以腐殖酸(HS)敏化的 TiO₂ 氧化降解 2,2-双(4-氯苯基)-1,1,1-三氯乙烷(p,p'-DDT)的实验。结果发现,2%(质量分数)HS 负载的纳米 TiO₂ 响应波长红移到可见光。在可见光的激发下,电子从光活性 HS 跃迁到 TiO₂ 导带发生氧化反应。紫外光激发的降解产物有 2,2-双(4-氯苯基)-1,1-二氯乙烯(DDE)和二氯二苯二氯代甲烷(DDD),可见光激发的降解产物只有 DDD,在紫外光和可见光激发降解过程中生成的产物不同,表明在紫外光和可见光下有着不同的光催化降解途径。

光敏化改性也存在着不足。光敏化剂需吸附在 TiO₂ 表面,但在降解污染物时,有些污染物也会吸附在 TiO₂ 表面,这就会与光敏化剂产生竞争。而且光敏化剂也会发生自身光降解反应,这就需要在降解污染物的过程中不断地补充光敏化剂。

5 表面酸化改性 TiO₂

增强催化剂表面酸性也是提高 TiO₂ 光催化效率的一条新途径^[47]。用 HCl、HClO₄、H₂SO₄ 等强酸修饰 TiO₂,具有氧化活性高,深度氧化能力强,活性稳定,抗湿性能好等优点。

Kozlov 等^[48]研究发现,乙醇在 TiO₂ 上进行气相光催化降解实验时,经 H₂SO₄ 酸化处理的催化剂的降解率随酸度的增

加而增加。另外,Yu 等^[49]在 TiO₂ 上进行气相光催化降解丙酮时发现,经 H₂SO₄ 酸化处理过的中孔 TiO₂ 膜和普通 TiO₂ 膜光催化活性都显著提高,活性分别增加了 4 倍和 2 倍以上。苏文悦等^[50]采用溶胶-凝胶法制备了 TiO₂ 和 SO₄²⁻/TiO₂ 催化剂,研究结果表明,SO₄²⁻/TiO₂ 光催化剂的锐钛相含量高、晶粒小、比表面积大、孔径分布集中、抗湿性能好。以溴代甲烷为目标污染物,在连续反应装置上进行光催化降解实验,SO₄²⁻/TiO₂ 光催化剂能够始终保持较好的催化活性,对溴代甲烷的降解率保持在 60%以上,而 TiO₂ 的光催化活性随反应进行急剧下降,6h 后几乎没有催化作用,表明 SO₄²⁻/TiO₂ 具有优异的光催化氧化活性和稳定性。

表面酸化改性会影响 TiO₂ 表面电子结构,减少表面 Ti³⁺、吸附 O²⁻ 和 O⁻ 等表面浓度^[51]。表面酸度的增强使 TiO₂ 表面氧缺陷位增加,对氧和废水中污染物的吸附能力增加,有效地降低了电子-空穴的复合,抑制 TiO₂ 向低光催化活性的金红石型转变,从而提高光催化活性。

6 展望

目前 TiO₂ 光催化剂改性研究对提高其催化性能已取得一定成果,但仍然存在一些问题。首先,TiO₂ 的改性可能会造成生产成本增加,如何在提高光催化性能的同时兼顾生产成本,将关系到改性 TiO₂ 的应用推广。其次,污水或废气中污染物种类多,成分复杂,TiO₂ 在复杂环境下的稳定性研究还相对较少。另外,TiO₂ 光催化剂颗粒细小,应用过程中容易损失,如何提高其回收利用率也是一个研究方向。未来随着研究的深入,更多的改性方法将会被发现、完善,获得性能优越、经济实惠、应用广泛的催化剂。推广光催化技术的产业化,为环境污染的控制与治理等开辟一条新道路。

参考文献 (References)

- [1] 杨岳,关成立. 光催化剂 TiO₂ 的改性研究发展[J]. 化工技术与开发, 2012, 41(8): 32-34.
Yang Yue, Guan Chengli. Technology & Development of Chemical Industry, 2012, 41(8): 32-34.
- [2] Konieczynski J, Komosinski B. Measurements and investigations of emission of dust and gaseous pollutants from circulating fluidized bed boilers [J]. Archives of Environmental Protection, 2007, 33(1): 3-13.
- [3] McLintock I S, Ritchie M. Reactions on titanium dioxide; photo-adsorption and oxidation of ethylene and propylene[J]. Transactions of the Faraday Society, 1965, 61: 1007-1016.
- [4] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238(5358): 37-38.
- [5] Berko A, Biro T, Solymosi F. Formation and migration on carbon produced in the dissociation of CO on Rh/TiO₂ (110)-(1×2) model catalyst: A scanning tunneling microscopy study [J]. Journal of Chemical Physics, 2000, 104(11): 2506-2510.
- [6] 刘瑞来,刘俊劭,江慧华. 纳米材料在光催化废水中的应用研究进展 [J]. 武夷学院学报, 2012, 31(2): 46-52.
Liu Ruilai, Liu Junshao, Jiang Huihua. Journal of Wuyi University, 2012, 31(2): 46-52.

- [7] Long M C, Cai W M, Wang Z P, et al. Correlation of electronic structures and crystal structures with photocatalytic properties of undoped, N-doped and I-doped TiO₂[J]. Chemical Physics Letters, 2006, 420(1-3): 71-76.
- [8] 黄进, 王斌. 光催化氧化降解水中有机污染物技术综述 [J]. 重庆环境科学, 2001, 23(5): 30-34.
Huang Jin, Wang Bin. Chongqing Environmental Science, 2001, 23(5): 30-34.
- [9] 张彭义, 余刚, 蒋展鹏. 半导体光催化剂及其改性技术进展[J]. 环境科学进展, 1997, 5(3): 1-10.
Zhang Pengyi, Yu Gang, Jiang Zhanpeng. Advances in Environmental Science, 1997, 5(3): 1-10.
- [10] 崔赟璐, 曹长春, 左金星. 纳米 TiO₂ 光催化剂的改性研究[J]. 水科学与工程技术, 2011, 35(4): 76-78.
Cui Yunlu, Cao Changchun, Zuo Jinxing. Water Sciences and Engineering Technology, 2011, 35(4): 76-78.
- [11] 于娜娜, 代岳, 陈珍, 等. TiO₂ 光催化剂及其改性方法最新研究进展 [J]. 化工中间体, 2011, 11(6): 16-20.
Yu Nana, Dai Yue, Chen Zhen, et al. Chemical Intermediate, 2011, 11(6): 16-20.
- [12] Joly Y, Cabaret D, Renevier H, et al. Electron population analysis by full-potential X-ray absorption simulations[J]. Physical Review Letters, 1999, 82(11): 2398-2401.
- [13] Wei J H, Zhao X J, Xiao J, et al. Preparation and properties of Ag-TiO₂ thin films on glass substrates[J]. Journal of Wuhan University of Technology: Materials Science Edition, 2002, 17(3): 21-23.
- [14] 方奕文, 余林, 余坚, 等. Pd 改性 TiO₂ 的光谱特性及气相甲苯光催化降解性能[J]. 湖南师范大学自然科学学报, 2012, 35(3): 40-44.
Fang Yiwen, Yu Lin, Yu Jian, et al. Journal of Nature Science of Hunan Normal University, 2012, 35(3): 40-44.
- [15] Egerton A T, Mattinson A J. The influence of platinum on UV and visible photocatalysis by rutile and Degussa P25[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2008, 194(2-3): 283-289.
- [16] Peng B, Wang J, Chai L Y, et al. Preparation of nano-Ag/TiO₂ thin-film [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2008, 18(4): 986-994.
- [17] 王有乐, 张庆芳, 马炜. 光催化剂 TiO₂ 改性技术的研究进展 [J]. 环境科学与技术, 2002, 25(1): 40-42.
Wang Youle, Zhang Qingfang, Ma Wei. Environmental Science and Technology, 2002, 25(1): 40-42.
- [18] Choi W Y, Termin A, Hoffmann R M. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: Correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics[J]. Journal of Chemical Physics, 1994, 98(51): 13669-13679.
- [19] Fuerte A, Hernandez-Alonso M D, Maira A J, et al. Visible light-activated nanosized doped-TiO₂ photocatalysts [J]. Chemical Communications, 2001, 24(24): 2718-2719.
- [20] 岑继文, 李新军, 何明兴, 等. 镧在 TiO₂ 薄膜中的非均匀掺杂对光催化性能的影响[J]. 中国稀土学报, 2005, 23(6): 668-673.
Cen Jiwen, Li Xinjun, He Mingxing, et al. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2005, 23(6): 668-673.
- [21] 吴晶, 付雪君, 蒋沐林, 等. 稀土元素掺杂 TiO₂ 光催化剂的改性及其性能和结构的研究[J]. 首都师范大学学报: 自然科学版, 2012, 33(4): 19-22.
Wu Jing, Fu Xuejun, Jiang Mulin, et al. Journal of Capital Normal University: Natural Science Edition, 2012, 33(4): 19-22.
- [22] Jayatissa H A, Guo K, Jayasuriya C A, et al. Fabrication of nanocrystalline cobalt oxide via sol-gel coating [J]. Materials Science and Engineering: B, 2007, 144(1-3): 69-72.
- [23] Hiromi Y, Masaru H, Junko M, et al. Degradation of propanol diluted in water under visible light irradiation using meta ion-implanted titanium dioxide photocatalysts[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2002, 148(1-3): 257-261.
- [24] 晏大红, 崔海霞, 林志东, 等. 稀土掺杂 TiO₂ 薄膜的制备及光催化特性[J]. 复旦学报: 自然科学版, 2003, 42(6): 999-1003.
Yan Taihong, Cui Haixia, Lin Zhidong, et al. Journal of Fudan University: Natural Science, 2003, 42(6): 999-1003.
- [25] Sato S. Photocatalytic activity of NO_x-doped TiO₂ in the visible light region[J]. Chemical Physics Letters, 1986, 123(1-2): 126-128.
- [26] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides[J]. Science, 2001(5528), 293: 269-271.
- [27] Yamaki T, Umabayashi T, Sumita T, et al. Fluorine-doping in titanium dioxide by ion implantation technique[J]. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research B, 2003, 206: 254-258.
- [28] 张理元, 刘钟馨, 于晓龙, 等. N 掺杂二氧化钛纳米管的制备及光催化性能研究[J]. 钛工业进展, 2010, 27(4): 16-19.
Zhang Liyuan, Liu Zhongxin, Yu Xiaolong, et al. Titanium Industry Progress, 2010, 27(4): 16-19.
- [29] 李金龙, 甄德帅, 邓启刚. 改性 TiO₂ 光催化剂的研究进展[J]. 广东化工, 2012, 39(6): 82-83.
Li Jinlong, Zhen Deshuai, Deng Qigang. Guangdong Chemical Industry, 2012, 39(6): 82-83.
- [30] Wei H Y, Wu Y S, Lun N, et al. Preparation and photocatalysis of TiO₂ nanoparticles co-doped with nitrogen and lanthanum[J]. Journal of Materials Science, 2004, 39(4): 1305-1308.
- [31] 吴俊明, 王亚平, 杨汉培, 等. Ce 及 N 共掺杂改性 TiO₂ 光催化性能及 Ce 组分的作用[J]. 无机化学学报, 2010, 26(2): 203-210.
Wu Junming, Wang Yaping, Yang Hanpei, et al. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2010, 26(2): 203-210.
- [32] Kuo C Y, Lin H Y. Effect of coupled semiconductor system treating aqueous 4-nitrophenol[J]. Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering, 2004, 39(8): 2113-2127.
- [33] Vogel R, Hoyer P, Weller H. Application of heterogeneous photocatalysis in water contamination treatment [J]. Journal of Chemical Physics, 1994, 98(12): 3183-3185.
- [34] Cheng P, Li W, Zhou T L, et al. Physical and photocatalytic properties of zinc ferrite doped titania under visible light irradiation[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2004, 168 (1-2): 97-101.
- [35] 张文彬, 何明兴, 李新军. 纳米 TiO₂ 可见光响应研究进展[J]. 科技导报, 2007, 25(5): 72-78.
Zhang Wenbin, He Mingxing, Li Xinjun. Science & Technology Review, 2007, 25(5): 72-78.
- [36] Bedja I, Kamat V P. Synthesis and Photoelectrochemical behavior of TiO₂ capped SnO₂ nanocrystallites[J]. Journal of Chemical Physics, 1995, 99(22): 9182-9188.
- [37] 李跃军, 曹铁平, 王长华, 等. SnO₂/TiO₂ 复合纳米纤维的制备及光催化性能[J]. 高等学校化学学报, 2011, 32(4): 822-827.
Li Yuejun, Cao Tieping, Wang Changhua, et al. Chemical Journal of Chinese Universities, 2011, 32(4): 822-827.
- [38] 李昱昊, 毛立群, 张顺利, 等. CdS/TiO₂ 复合半导体的表面态及光催

- 化性能[J]. 河南大学学报: 自然科学版, 2004, 34(2): 28-32.
- Li Yuhao, Mao Liqun, Zhang Shunli, et al. Journal of Henan University: Natural Science Edition, 2004, 34(2): 28-32.
- [39] Zhang Y H, Armin R. Investigation of mesoporous and microporous nanocrystalline silicon-doped titania[J]. Materials Letters, 2003, 57(24-25): 4108-4113.
- [40] 李志杰, 侯博, 徐耀, 等. 共沉淀制备氧化硅改性的纳米二氧化钛及其性质[J]. 物理化学学报, 2005, 21(3): 229-233.
- Li Zhijie, Hou Bo, Xu Yao, et al. Acta Physico-Chimica Sinica, 2005, 21(3): 229-233.
- [41] Malinowska B, Walendziewski J, Robert D, et al. The study of photocatalytic activities of titania and titania-silica aerogels [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2003, 46(3): 441-451.
- [42] Kroeze E J, Savenije J T. The application of a low-bandgap conjugated oligomer for the sensitization of SnO₂ and TiO₂[J]. Thin Solid Films, 2004, 451-452: 54-59.
- [43] 马忠英, 郑冠军. 如何提高 TiO₂ 光催化的活性[J]. 青海科技, 2008, 15(4): 24-25.
- Ma Zhongying, Zheng Guanjun. Qinghai Science and Technology, 2008, 15(4): 24-25.
- [44] 邱炜, 陈爱平, 刘威, 等. 二氧化钛光催化剂的光敏化研究进展[J]. 现代化工, 2004, 24(S1): 43-46.
- Qiu Wei, Chen Aiping, Liu Wei, et al. Modern Chemical Industry, 2004, 24(S1): 43-46.
- [45] Chatterjee D, Mahata A. Photoassisted detoxification of organic pollutants on the surface modified TiO₂ semiconductor particulate system[J]. Catalysis Communications, 2001, 2(1): 1-3.
- [46] Zhao X, Quan X, Zhao H M, et al. Different effects of humic substances on photodegradation of p, p'-DDT on soil surfaces in the presence of TiO₂ under UV and visible light[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2004, 167(2-3): 177-183.
- [47] 肖明, 肖举强, 未碧贵. 改性纳米 TiO₂ 光催化剂的研究进展[J]. 广东化工, 2008, 35(1): 49-51.
- Xiao Ming, Xiao Juqiang, Wei Bigui. Guangdong Chemical Industry, 2008, 35(1): 49-51.
- [48] Kozlov V D, Paukshtis A E, Savinov N E. The comparative studies of titanium dioxide in gas-phase ethanol photocatalytic oxidation by the FTIR in situ method[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2000, 24(1): 7-12.
- [49] Yu C J, Yu J G, Zhao J C. Enhanced photocatalytic activity of mesoporous and ordinary TiO₂ thin films by sulfuric acid treatment[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2002, 36(1): 31-43.
- [50] 苏文悦, 付贤智, 魏可镁. SO₄ 表面修饰对 TiO₂ 结构及其光催化性能的影响[J]. 物理化学学报, 2001, 17(1): 28-31.
- Su Wenyue, Fu Xianzhi, Wei Kemei. Acta Physico-Chimica Sinica, 2001, 17(1): 28-31.
- [51] 孙明, 秦好丽. 纳米 TiO₂ 光催化剂的催化机理及改性方法[J]. 广东化工, 2012, 39(5): 84-85.
- Sun Ming, Qin Haoli. Guangdong Chemical Industry, 2012, 39(5): 84-85.

(责任编辑 吴晓丽)

· 学术动态 ·



海外智力为国服务行动计划

为贯彻实施科教兴国、人才强国战略,吸引和组织海外科技工作者以多种方式为国服务,实现报国志向,中国科协和 35 个海外科技团体 2003 年共同发起,2004 年 2 月启动实施“海外智力为国服务行动计划”。

“海智计划”的宗旨是:贯彻科教兴国、人才强国战略,发挥中国科协的桥梁纽带作用,同海外科技团体及科技工作者建立经常、密切、畅通和便捷的联系,建立规范有效的工作机制,动员、团结和组织广大海外科技工作者为促进科学技术创新、推动我国经济社会发展、实现中华民族的伟大复兴贡献智慧和力量。

“海智计划”由中国科协总体协调,全国学会、协会、研究会、地方科协、海外科技团体根据“海智计划”的宗旨和合作原则,围绕国家、地区科技与经济发展的需要,开展相应工作。

详见中国科协网 <http://hzb.cast.org.cn>。