

纳米 TiO₂ 光催化剂的研究进展

白 焱, 李永红

(天津大学化工学院, 绿色化学工艺重点实验室, 天津 300072)

摘 要:介绍了 TiO₂ 纳米材料(包括颗粒、管、线、薄膜、膜电极以及多孔纤维)的合成、修饰及其在光催化中应用的最新研究进展, 比较了气相法、液相沉积法、溶胶-凝胶法、微乳液法和模板法等各种合成方法的优缺点, 并提出了进一步研究的方向。

关键词:TiO₂; 纳米; 制备; 应用

中图分类号:TG146.2⁺3 **文献标识码:**B

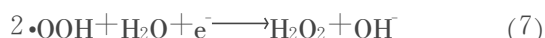
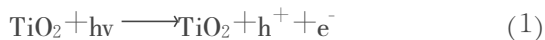
有关用 TiO₂ 作为光催化剂分解水制备 H₂ 的报道最早见于 1972 年, 这标志着多相光催化研究的开始。随着环境污染问题的日益严重, 利用半导体的光催化作用处理各种污染物的多相光催化过程已经成为一种理想的环境治理技术^[1]。在目前广泛研究的半导体光催化剂中, TiO₂ 最有应用潜力, 具有化学性质稳定、光照后不发生腐蚀、耐酸碱性、来源丰富、储量大、半导体能隙大、光照产生的光生电子和空穴的电势高以及很强的氧化和还原性等优点, 是光催化剂研究的热点。TiO₂ 具有 3 种晶体结构: 板钛型、锐钛型和金红石型。其中, 锐钛型和金红石型是两种稳定的晶体结构, 而锐钛型比金红石型晶体烧结温度低、粒径小、分散均匀, 因此光催化活性高^[2], 而锐钛型和金红石型的特殊混晶能更加有效地增加锐钛型晶体的光催化活性。

20 世纪 90 年代纳米技术的发展, 为纳米光催化应用提供了极好的机遇。纳米 TiO₂ 可以用于建筑、涂料、医疗卫生等领域的抗菌除臭, 分解污水中的有机物, 还原高价有毒金属离子或回收贵金属离子, 废气净化, 光催化分解水生产氢气与氧气以及制造新型太阳能电池等。本文介绍了 TiO₂ 光催化的机理, 综述了纳米 TiO₂ 的制备方法及其应用的研究情况。

1 纳米 TiO₂ 作为光催化剂的作用机理

半导体的能带是不连续的, 在填满电子的低能

价带(valence band, VB)和空的高能导带(conduction band, CB)之间存在一个禁带。TiO₂ 的带隙为 3.2eV, 相当于波长为 387nm 的光的能量, 在波长小于 387nm 的紫外光的照射下, 吸收光辐射发生电子跃迁, 价带电子被激发到导带, 形成空穴-电子对(见式 1)。空穴(h⁺)具有氧化性, 在价带上发生氧化反应, 如将吸附在半导体表面的 H₂O 或 OH⁻ 氧化(见式 2, 3); 电子(e⁻)具有还原性, 在导带发生还原反应, 如空气中的 O₂ 在导带被电子还原(见式 4~8), 反应生成的 •OOH 和 •OH 都是具有很强氧化能力的自由基, 其中 •OH 具有 402.8MJ/mol 的反应能, 能够破坏 C-C、C-H、C-N、C-O、N-H 等键, 对光催化起着决定作用^[3]。



将光催化剂纳米化可以有效地提高量子效率。纳米级的 TiO₂ 所具有的量子尺寸效应使其禁带变宽, 吸收光谱随 TiO₂ 粒径变小而蓝移, 使空穴-电子对具有更强的氧化还原能力; 同时电子能很快地从颗粒体内扩散到表面, 与表面吸附的氧分子发生反

应。此外,超细的 TiO_2 颗粒具有更大的比表面积,使反应物的表面吸附量和催化反应的速度大大增加。

2 纳米 TiO_2 的制备方法

纳米 TiO_2 的一般制备方法有气相法和液相法,另外,制备介孔材料的方法作为一种新的液相法,近年来发展较快。

2.1 气相法

气相法可以用来制备纳米 TiO_2 粉体,也可将反应中的气体通向加热的基片或物体表面来制备纳米 TiO_2 薄膜。常用的气相法有钛醇盐气相水解法、钛醇盐气相热解法、四氯化钛直接氧化法和氢火焰水解法。气相法制备的纳米 TiO_2 薄膜纯度高、结晶定向好、能方便地控制沉积物成分和特征,可制备各种不同性质的薄膜。但是,气相法制备纳米 TiO_2 所需装置复杂,反应条件要求严格,因此在实验室较少采用,一般为工业上采用。Degussa 公司生产的纳米 TiO_2 粉体产品 P25 就是采用 TiCl_4 气相氧化法生产的^[4]。

2.2 液相法

液相法主要包括液相沉积法、溶胶-凝胶法、水热法、微乳液法、直接氧化法等。新的制备方法如超临界干燥法、水热合成法和直接氧化法也得到了较多的研究和发展。新方法能有效减少纳米晶体的团聚,提高催化剂的催化活性。

2.2.1 液相沉积法

液相沉积法制备纳米 TiO_2 粉体,一般以 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 等无机钛盐为原料,在酸性条件下溶解得到钛盐溶液,然后加入氨水、 $(\text{NH}_3)_2\text{CO}_3$ 、 NaOH 等碱性物质使钛盐水解生成沉淀,将沉淀物过滤、洗涤、干燥后在不同温度下煅烧得到不同晶型的纳米 TiO_2 粉体。制备过程中由于引入了大量的无机离子,需经过数次洗涤和液-固分离,使得工艺流程长、废液多、产物损失较大,制得的 TiO_2 粉体纯度不高,此法只能适用于部分应用领域。

若制备 TiO_2 薄膜,则是利用金属氟化物的水溶液,通过溶液中金属氟代络合物离子与氟离子消耗剂之间的配位置换,使金属氧化物沉积在基片上。将基片放置在氟钛酸铵和硼酸(氟离子消耗剂)的水溶液中,室温下经过沉积可以制得纳米

TiO_2 薄膜。这种方法所需设备简单,易于操作,可以在不同材料不同形状的基底上沉积,成膜均一,可以通过控制沉积时间来控制膜厚,并能制备多组分氧化膜、复合膜和进行掺杂改性处理,如制备应用于光电领域的金属酞青/ TiO_2 复合膜^[5]。但液相沉积法前驱体较难获得,成本较高。

2.2.2 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法一般以钛醇盐 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 为前驱体,溶解于乙醇、丙醇或丁醇等溶剂中形成均相溶液,有时为防止钛醇盐剧烈水解常常加入抑制剂(如乙酰丙酮、硝酸、盐酸、氨水等),均相溶液在强烈搅拌下滴加少量的水,钛醇盐水解形成溶胶,溶胶经陈化、干燥除去多余的水分、有机基团和溶剂后得到干凝胶,煅烧后得到 TiO_2 粉体。

溶胶-凝胶法制备 TiO_2 ,由于水表面张力的存在,纳米 TiO_2 粒子在普通干燥的过程中易发生团聚,影响了纳米 TiO_2 的光催化活性。采用冷冻干燥、超临界萃取等特殊干燥方法可以有效地消除水分的毛细管作用力,克服凝胶在干燥过程中的塌陷,防止粒子团聚的发生。陈晓青^[6]使用冷冻干燥的方法制备了掺铁 TiO_2 纳米粉体,在 -50°C 低温下干燥,保持了溶胶粒子尺寸的恒定。超临界乙醇干燥也能减少粒子团聚。而超临界 CO_2 干燥法获得的纳米 TiO_2 粉体比超临界乙醇干燥法获得的纳米 TiO_2 粉体具有更高的比表面积和更快的光催化反应速率。

溶胶-凝胶法制备 TiO_2 薄膜是将 TiO_2 溶胶通过提拉法制膜,干燥、煅烧后得到。膜厚可以通过提拉的次数控制。

2.2.3 微乳液法

微乳液法制备 TiO_2 是近几年发展起来的。微乳液是由表面活性剂、助表面活性剂、油性物质和水组成的透明、各向同性的热力学稳定体系,它分为水包油 W/O 型和油包水 O/W 型。微乳由一个个小液滴组成,W/O 型液滴微观形态为油连续相、表面活性剂和助表面活性剂相及水核 3 相组成。水核被包围在中间,形成一个个小的“微型反应器”,大小可控制在几到几十纳米之间, TiO_2 颗粒在水相中反应生成,外部的油相可以阻止晶体的进一步长大。采用微乳法制备的纳米 TiO_2 粉体大小可控,颗粒均匀且团聚度低,因而催化活性较高。

William E 在超临界 CO_2 中加入水和表面活性

剂,形成W/C(water in CO₂)型微乳液,制备出直径为20~800nm的TiO₂微球,该微球具有较高的比表面积(275~475m²/g)。采用超临界CO₂代替溶胶-凝胶法中的醇等水解抑制剂,避免了后期干燥去除醇的过程,减少了干燥过程中纳米晶体的团聚^[8]。利用TiO₂对紫外光的吸收作用,含有纳米TiO₂的乳液也可以直接应用在防晒化妆品和感光材料的保护上。TiO₂乳液的稳定性和经过表面处理的TiO₂的润湿性有着直接的关系,亲水性越好,乳液的稳定性越好。

2.2.4 水热法

水热法是制备纳米TiO₂粉末的一种重要方法。它是在高压釜中加入TiO₂的前驱体和水,在高温和高压的条件下反应,控制一定的条件可以直接获得不同晶型的TiO₂粉体,不需要经过煅烧处理。水热法具有制得的粉体纯度高、结晶良好、粒径晶型可控、无团聚等优点。但不足之处在于反应温度高(>400K),对设备的耐压耐热性能要求高^[9]。

2.2.5 低温直接氧化法

溶胶-凝胶法中的煅烧过程会造成晶体烧结、团聚和催化活性的降低。金属化合物气相沉积法(MOCVD)不需要煅烧,但是设备复杂,反应温度高。

使用H₂O₂溶液在较低温度下直接氧化Ti金属,可形成晶体化的TiO₂催化剂,不需要煅烧过程,是在较低温度下直接制备纳米TiO₂晶体的新方法。353K下钛金属粉末浸泡在30% H₂O₂水溶液中72h可以生成纳米级TiO₂晶体。生成的纳米TiO₂经过XRD检测均是锐钛和金红石混合晶型,制备过程中加入F⁻和SO₄²⁻可以促进锐钛型晶体的生成,Cl⁻的引入可以促进金红石晶体的生成^[10]。

2.3 介孔材料的制备

介孔TiO₂具有较高的比表面积和发达有序的孔道结构,孔径尺寸在一定范围内可调,并且表面易于修饰改性,可以有效地增强TiO₂光催化、光电转换等功能,因此它在水处理、空气净化、太阳能电池、纳米材料微反应器等方面表现出广阔的应用前景。

制备TiO₂介孔材料常常需要加入模板作为结构导向剂,通过模板剂的协同作用或分子自组装、

无机前驱体与模板剂分子间的相互作用,形成稳定的分子聚集体,模板经煅烧或溶剂萃取被去除,形成介孔结构。所用模板剂有表面活性剂和非表面活性剂。常用的表面活性剂有磷酸盐、季铵盐、长链伯胺、聚氧化乙烯、嵌段共聚物等。表面活性剂在溶液中随其浓度不同可形成球状、柱状、层状或六方等高度有序结构,为形成介孔结构提供了空间上的模板。与无机反应体系混合时,模板剂同无机物分子相互作用,使无机反应中间体在反应过程中沿模板定向排列,形成有序结构^[11]。对于离子型表面活性剂,表面活性剂与无机粒子界面间的电荷匹配原则控制着组装过程和最终结构,而对于中性表面活性剂,起控制作用的是表面活性剂与前驱体之间的氢键或共价键。常用的非表面活性剂是一些有机小分子和糖类化合物,分子含有较多的羟基或羧基,如甘油、季戊四醇、2,2-二羟甲基丙酸。模板分子首先通过氢键作用聚集,然后再以氢键与水解的无机相的羟基作用形成了介孔结构^[12]。

然而,采用模板方法得到的介孔分子常常不够稳定,介孔结构会因为模板剂的去除而遭到破坏,模板剂去除不完全还会降低介孔的比表面积,为此非模板法合成介孔TiO₂逐渐受到重视。最近报道的有超声诱导凝聚法及利用不同烷基链的羧酸与钛醇盐的相互作用等方法合成介孔TiO₂^[13]。

3 TiO₂粉体和膜材料的掺杂与改性

TiO₂属于宽禁带半导体,只能被紫外光激发,可见光利用率低,光生电子易发生复合,光量子效率低。这些都影响了单一TiO₂的应用,因此对纳米TiO₂粉体和膜材料进行掺杂与改性是很有必要的。对半导体TiO₂进行有机染料敏化、金属离子掺杂、表面沉积金属或金属氧化物等可以显著改善TiO₂的光吸收和催化效能。

3.1 将有机染料吸附在TiO₂表面来敏化TiO₂材料

这种方法研究得较早,它主要集中在光电转换研究方面。染料分子在电荷转移过程中,提供电子给宽禁带半导体,TiO₂再利用电子来还原另一种物质。此外,在TiO₂表面,不仅可以加入一种染料做敏化剂,还可以再加入另一种染料做天线,如利用Ru(bPy)₂(CN)₂作天线分子,Ru[bPy(COO)₂]₂作

敏化剂,在酸性范围,这种天线-敏化剂体系能够有效地增加半导体的光吸收效率。但染料分子作为一种大分子有机金属化合物,暴露在空气中易被氧化脱色,它的不稳定性直接限制了在气固相中的应用^[14]。另外,染料分子在TiO₂材料上的吸附是敏化TiO₂的一个关键性因素。在气固相条件下,这种吸附是否牢固,尚待进一步证明。

3.2 掺杂金属离子、表面沉积金属或金属氧化物

这种方法是对TiO₂进行改性,是目前较为普遍的方法。金属的引入可以抑制TiO₂晶粒的长大,使粒径减小,比表面积增加,有利于光活性的提高。试验证明在TiO₂基质中引入Co、Fe、Mo、Ag、La、Pt等金属元素均能显著提高TiO₂的光催化活性^[15]。Co²⁺进入TiO₂晶格内能够破坏TiO₂晶体质点排列的周期性,造成晶体结构的不完整,产生晶体缺陷,从而促使锐钛型向金红石型转变,这种相变有利于TiO₂光催化活性的提高^[16]。在TiO₂表面担载微量的Ag不但能较好的提高催化活性和使用寿命,而且在污水处理中表现出特有的絮凝作用,使催化剂易于分离,达到循环使用的目的,有助于降低污水处理的成本^[17]。掺Fe对于TiO₂催化活性的促进作用源于铁离子的不可逆空穴捕获势阱的作用,即Fe³⁺取代Ti⁴⁺后,在晶格内部引入缺陷位,成为电子或空穴的陷阱,可减少电子-空穴的复合,延长OH自由基的寿命^[6]。另外,掺铁后TiO₂纳米微粒的光谱响应范围向可见光拓展,对可见光的吸收增强,有利于电荷载流子的产生。将Fe₃O₄作为核制备的核-壳式纳米TiO₂晶体,在光催化使用过后,利用Fe₃O₄的磁性用磁场便能方便回收催化剂; α -Fe₂O₃-TiO₂复合晶体的光吸收强度比单一的TiO₂和 α -Fe₂O₃晶体明显增强^[18]。

虽然许多研究指出,掺杂离子的化合价、半径和能级等因素是影响掺杂TiO₂光催化性能的主要原因,但是整个光降解的过程和掺杂作用的机理并没有得到很好的确定。因此,掺杂TiO₂的机理需要结合新的分析方法做进一步研究。

4 展望

随着纳米材料、光催化、和多相催化技术的发展,TiO₂光催化材料及其多相催化反应成为近年来国际上最活跃的研究领域之一。一个以纳米光催

化技术为核心的高新技术产业正在逐步形成。

目前,以氧化钛半导体为基础的光催化技术还存在着几个关键的技术难题,包括:

(1)量子产率低,光生空穴-电子易复合,难以处理大量的工业废气和废水,只能用于降解低浓度有机废物。

(2)太阳能利用率低,以TiO₂为主的光催化剂只能吸收太阳光中的紫外线部分,太阳光能量利用率约为3%。

(3)光催化剂的负载,难以既保持TiO₂粉末的高光催化活性,又保证牢固地负载在不同载体上易于应用和与反应物分离。

未来对TiO₂材料研究的主要发展方向是:研究出粒径小、比表面大或具有微孔结构的,光催化效率高的,易于生产和负载在各种材料上的,反应后易分离且具有多种用途的新型光催化剂,如TiO₂纤维和介孔材料。寻求稳定的掺杂材料,提高可见光的利用率。利用其对紫外光的吸收作用开发航天或医疗用紫外线防护材料和高效太阳能电池。实现TiO₂光催化剂的产业化,生产出各种医用材料、建筑材料、光催化反应器等,使TiO₂光催化剂得到广泛应用。

参考文献:

- [1] Fujishima A, Rao T N, Tryk D A. Titanium dioxide photocatalysis [J]. Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2000, 1(1):1~21.
- [2] Dang Hongxin, Mao Liquan, Li Qinglin, *et al.* Effect of treating temperature on microstructure and photo-activity of nanocrystalline TiO₂[J]. Chemical Research, 2004, 15(2):1~5.
- [3] Ikeda K, Sakai H, Baba R, *et al.* Photocatalytic reactions involving radical chain reactions using microelectrodes [J]. Phys Chem B, 1997, 101:2617~2620.
- [4] Raillard C, Héquet V, Cloirec P L, *et al.* Photocatalytic oxidation of volatile organic compounds present in airborne environment adjacent to sewage treatment plants [J]. Water Sci Tech, 2004, 49(1):111~114.
- [5] Lin Li, Minoru Mizuhata, Akihiko Kajinami, *et al.* Different effects of alkyl sulfate and alkylbenzene sulfonate surfactants on the synthesis and properties of CuPc/TiO₂ composite films by the liquid-phase deposition (LPD) method [J]. Synthetic Metals, 2004, 146:17~27.
- [6] 陈晓青,杨娟玉,蒋新宇,等. 掺铁TiO₂纳米微利的制备及光催化性能[J]. 应用化学, 2003, 20(1):73~76.

- [7] 叶 钊, 张汉辉, 潘海波, 等. 不同干燥法制被纳米 TiO_2 光催化剂的光谱研究[J]. 光谱与光谱分析, 2002, 22(6): 928~931.
- [8] William E. Synthesis of nanostructured titania powders via hydrolysis of Titanium isopropoxide in Supercritical Carbon Dioxide [J]. Langmuir, 2003, 19: 2989~2994.
- [9] Yurii V, Kolen 'Ko, Alexander A, *et al.* Synthesis of nanocrystalline TiO_2 powders from aqueous TiOSO_4 solutions under hydrothermal conditions [J]. Materials letters, 2003, 57: 1124~1129.
- [10] Wu Jinming. Low-temperature preparation of titania nanorods through direct oxidation of titanium with hydrogen peroxide [J]. Journal of Crystal Growth, 2004, 269: 347~355.
- [11] Saul C, Jamal E H, Carmen G, *et al.* Generalised syntheses of ordered mesoporous oxides: the atrane route [J]. Solid State Sci, 2000, 2: 405~401.
- [12] Zheng J Y, Pang J B, Qiu K Y, *et al.* Synthesis of mesoporous titanium dioxide materials by using a mixture of organic compounds as a non-surfactant template [J]. Mater Chem, 2001, 11: 3367~3371.
- [13] Miah M Y, Hiroaki I, Hiroshi H. Preparation of mesoporous TiO_2 thin films by surfactant templating [J]. Non-Cryst Solids, 2001, 285: 90~95.
- [14] 张 峰, 李庆霖, 杨建军, 等. TiO_2 光催化剂的可见光敏化研究 [J]. 催化学报, 1999, 20(3): 329~332.
- [15] Karakitsou K E, Verykios X E. Effects of altermultivalent cation doping of TiO_2 on its performance as a photocatalyst for water cleavage [J]. Phys Chem, 1993, 97(6): 1184~1189.
- [16] 张前程, 张凤宝, 张国亮. 超细 Co/TiO_2 和 Ce/TiO_2 的制备及光催化性能 [J]. 精细化工, 2003, 20(4): 227~229.
- [17] 郭俊怀, 沈星灿, 郑文军, 等. 载银纳米 TiO_2 光催化降解水中有机物 [J]. 应用化学, 2003, 20(5): 420~423.
- [18] Khan S U M, Akikusa J. Photoelectrochemical splitting of water at nanocrystalline $\text{n-Fe}_2\text{O}_3$ thin-film electrodes [J]. Phys Chem B, 1999, 103(34): 7184~7189.

Synthesis and Application of TiO_2 Nanomaterials

BAI Yan, LI Yong-hong

(Key Laboratory for Green Chemical Technology, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: In this review, the recent achievements in the synthesis of TiO_2 nanomaterials (particles, tubes, wires, thin films, film electrolyte and porous fibers) as well as their applications in photo-catalysis are presented. The advantages and shortcomings of each synthesis techniques covering microemulsions, templating, sol-gel, VCD and LCD methods are compared with each other. Finally, the further research work is suggested.

Keywords: TiO_2 ; Nanomaterials; Synthesis; Application

学术交流的园地

信息互动的平台