

# TiO<sub>2</sub>可见光催化活性的拓展及应用

刘莹<sup>1</sup>, 李建志<sup>2</sup>, 路成刚<sup>3</sup>, 刘晓晖<sup>1</sup>, 张玲丽<sup>1</sup>, 王玉番<sup>1</sup>, 王炜亮<sup>1</sup>

1. 山东师范大学地理与环境学院, 济南 250014
2. 山东省固体废物和危险化学品污染防治中心, 济南 250117
3. 青岛理工大学环境与市政工程学院, 青岛 266033

**摘要** 探讨了TiO<sub>2</sub>的光催化反应机理及目前TiO<sub>2</sub>光催化剂改性的5种方法, 即掺杂改性、表面螯合与衍生、半导体复合、染料光敏化和导电聚合物包覆。综述了几种改性方法对TiO<sub>2</sub>光催化活性的影响。探讨了改性TiO<sub>2</sub>光催化氧化在实际中的应用, 并展望了TiO<sub>2</sub>光催化研发的趋势。

**关键词** TiO<sub>2</sub>; 改性; 可见光; 光催化

1972年, Fujishima和Honda<sup>[1]</sup>发现受辐射的TiO<sub>2</sub>电极表面能发生水的持续氧化还原反应, 并产生氢气, 自此, 光催化反应作为一种降解有机物的深度氧化过程, 在有机废水处理中得到了广泛的关注<sup>[2]</sup>。1976年, Carey等<sup>[3]</sup>发现在紫外光照射下, 纳米TiO<sub>2</sub>可使难降解有机化合物多氯联苯发生脱氯反应, 开创了半导体纳米材料光催化降解应用的新篇章。1977年, Steven和Allen<sup>[4]</sup>以氮灯为光源, 用TiO<sub>2</sub>光催化降解水中的CN<sup>-</sup>和SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>污染物, 从此, 人类迎来了光催化治理水中污染物的新时代。

纳米TiO<sub>2</sub>作为一种最具有发展前景的功能金属氧化物半导体材料, 由于其独特的物理和光化学性质已广泛地应用于光催化处理废水和净化空气、太阳能电池、气体传感器、包装材料、涂料等领域。然而, 在水处理领域的应用中TiO<sub>2</sub>也存在可见光利用效率低和量子效率低等缺点, TiO<sub>2</sub>的禁带较宽(3.2 eV), 光谱响应范围窄, 只能吸收波长小于387 nm的紫外光, 而紫外光仅占太阳能的5%左右, 限制了TiO<sub>2</sub>光催化剂对太阳光的利用率, 影响了其在实际应用中的降解能力, 而可见光占太阳能的45%, 利用可见光作为激发光源对TiO<sub>2</sub>的实用化具有重要意义<sup>[5]</sup>。国内外众多研究者致力于通过对纳米TiO<sub>2</sub>材料的制备、改性、应用技术等方面的研究, 抑制TiO<sub>2</sub>光生电子与空穴的复合, 拓宽TiO<sub>2</sub>的激发波长, 提高其可见光催化活性和对太阳光能的利用率。

基于此, 本文主要从纳米TiO<sub>2</sub>材料的改性手段、催化机

理及其在水处理中的应用等方面, 综述近年来国内外相关研究的进展。

## 1 TiO<sub>2</sub>光催化反应机理

通常, 非均相光催化反应发生在TiO<sub>2</sub>的表面。与金属粒子具有连续的能带结构不同, TiO<sub>2</sub>是n型半导体, 禁带宽度为3.2 eV, 其光催化能力是由其独特的能带结构决定的, 它由填满电子的低能价带(VB)和空的高能导带(CB)构成, 在二者之间存在禁带。当半导体吸收能量大于禁带宽度的光子时, 价带上的电子被激发跃迁至导带, 激发产生电子-空穴对, 光生空穴具有强氧化性, 光生电子具有强还原性。半导体受光激发后产生的电子-空穴对, 在能量的作用下分离并迁移至半导体表面的不同位置, 与吸附在半导体表面的分子(OH<sup>-</sup>、O<sub>2</sub>、有机物等)发生反应, 产生具有强氧化能力的·OH及·O<sub>2</sub><sup>-</sup>等自由基(图1), 从而实现对有机物的降解。

TiO<sub>2</sub>光催化反应过程机理如下:

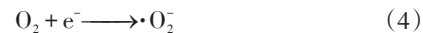
光照射激发TiO<sub>2</sub>产生电子-空穴对:



由价带空穴(h<sup>+</sup>)产生·OH:



由导带电子(e<sup>-</sup>)产生·O<sub>2</sub><sup>-</sup>:

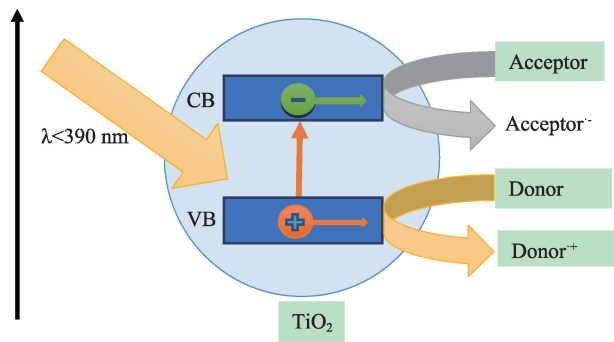


收稿日期: 2016-07-12; 修回日期: 2016-08-07

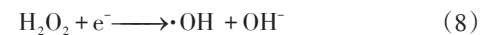
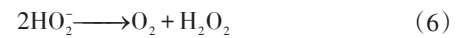
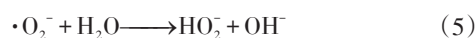
基金项目: 国家自然科学基金项目(51408349); 山东师范大学实验教改项目(SYJG302109); 教育部大学生创新创业训练计划项目(201510445166); 山东省自然科学基金项目(ZR2014EEQ004)

作者简介: 刘莹, 硕士研究生, 研究方向为纳米光催化水处理, 电子信箱: 2469048282@qq.com; 王炜亮(通信作者), 副教授, 研究方向为水污染控制, 电子信箱: sunboyhood@163.com

引用格式: 刘莹, 李建志, 路成刚, 等. TiO<sub>2</sub>可见光催化活性的拓展及应用[J]. 科技导报, 2016, 34(18): 182-189; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2016.18.025

图1 TiO<sub>2</sub>光催化反应机理Fig.1 The mechanism of TiO<sub>2</sub> photocatalytic reaction

由·O<sub>2</sub><sup>-</sup>产生·OH:



光生电子和光生空穴的复合:



其中, h<sup>+</sup>是带正电的价带空穴, e<sup>-</sup>是带负电的导带电子。

## 2 TiO<sub>2</sub>光催化剂改性方式

纳米TiO<sub>2</sub>被光激发后产生的电子-空穴对虽然具有很高的氧化能力,但是在实际的应用中还存在诸多缺陷,其禁带较宽,限制了TiO<sub>2</sub>光催化剂对太阳光的利用率。目前,提高TiO<sub>2</sub>可见光催化活性的方法主要有掺杂改性、表面整合与衍生、半导体复合、染料光敏化、导电聚合物改性等(表1)。

表1 TiO<sub>2</sub>光催化剂的改性方法比较Table 1 Comparison of modifying methods of TiO<sub>2</sub> photocatalysis

改性方法	改性原理	优点	缺点	应用范围
掺杂	掺杂后,使价带中的电子接受波长较长的光,在禁带中产生相应的“杂质能级”	改变能带结构,减小禁带宽度,拓宽TiO <sub>2</sub> 的光谱吸收范围。	掺杂能级的形成机理(即掺杂能级的来源)不明确,掺杂TiO <sub>2</sub> 的光催化活性受掺杂离子的种类、浓度、制备方法以及后处理等诸多因素限制。	受光腐蚀和电荷重新复合的影响,只有极少数能保持可见光催化活性 <sup>[6]</sup> 。
表面整合与衍生	通过共价键与TiO <sub>2</sub> 表面隧道配位连接	延长光生电子-空穴的复合时间,提高界面电荷的迁移速率 <sup>[7]</sup> ,使吸收波长外移。	—	—
半导体复合	两种不同禁带宽度的半导体的强互补性	抑制电子-空穴对的复合,提高光量子产率,同时使响应波长红移,充分利用可见光能,扩展了对光谱的吸收范围。	—	—
染料光敏化	利用TiO <sub>2</sub> 的激发波长范围的粒子对光活性物质的强吸附作用	吸收向长波方向移动,从而扩大激发波长响应范围,可以提高光激发过程的效率,从而扩展了光催化剂激发波长的响应范围。	敏化剂在TiO <sub>2</sub> 表面的多层吸附不利于光催化反应,还需考虑敏化剂氧化态和激发态的稳定性、激发态的寿命及染料的吸光范围与吸光强度等 <sup>[8]</sup> ,被光敏剂占据的那部分TiO <sub>2</sub> 表面就不再具有光催化能力 <sup>[9]</sup> 。	敏化剂的基本条件: ①吸收尽可能多的太阳辐射能; ②能紧密吸附在二氧化钛表面。
导电聚合物改性	原位氧化聚合合法 <sup>[10]</sup>	同时具备TiO <sub>2</sub> 和导电聚合物双向的性能,可见光吸收范围,抑制电子-空穴对的复合。	导电聚合物在TiO <sub>2</sub> 表面的包覆形态难以观测到。	—

### 2.1 掺杂改性

半导体TiO<sub>2</sub>经掺杂改性后,局部晶格发生畸变,在禁带中产生相应的杂质能级,同时还能改变能带结构,减小禁带宽度,从而拓宽TiO<sub>2</sub>的光谱吸收范围。研究表明,离子掺杂可以改变TiO<sub>2</sub>的化学组成与电子性质,从而有效地改善TiO<sub>2</sub>在可见区的光吸收以及TiO<sub>2</sub>的光催化活性<sup>[11]</sup>。掺杂半导体的离子一般包括过渡金属离子、稀土金属离子、贵金属离子、无机离子以及其它离子。

Lu等<sup>[12]</sup>用水热法合成了Fe掺杂的Fe-TiO<sub>2</sub>光催化剂并用

于有机污染物的降解,以罗丹明B为目标污染物,分别在紫外光和可见光辐射下研究其光催化效率,发现Fe:TiO<sub>2</sub>=5%时Fe-TiO<sub>2</sub>的光催化活性最高。Bouhadouna等<sup>[13]</sup>用激光热解法合成了N-TiO<sub>2</sub>复合光催化剂,用于可见光下降解甲酸,发现其光催化效率高于P25。Li等<sup>[14]</sup>为提高TiO<sub>2</sub>的可见光响应,通过水热合成法合成了N-TiO<sub>2</sub>,XPS分析结果发现其具有更高的比表面积,可见光下降解罗丹明B,展现出了更高的光催化活性。Kong等<sup>[15]</sup>报告了超声波喷雾热解法合成黄色的Nb-TiO<sub>2</sub>复合材料,用于可见光下降解气态乙酰,比未掺杂的TiO<sub>2</sub>

展现出了更高的光催化效率,可能与其电荷分离和载流子的复合有关。

Chowdhury 等<sup>[16]</sup>通过水热合成法制备了掺杂贵金属的 Ag-TiO<sub>2</sub> 催化剂,用于光催化降解亚甲基蓝,与单独的 TiO<sub>2</sub> 相比,光催化降解效率明显提高。Kaur 等<sup>[17]</sup>研究了不同大小和形状 Au-TiO<sub>2</sub> 光催化氧化水杨酸的影响,发现 Au 与纳米 TiO<sub>2</sub> 的相互作用可引起不同程度的光发电荷转移过程,导致不同的光催化活性,其催化活性与负载的 Au 的比表面积成正比,与其大小成反比。Bouhadouna 等<sup>[13]</sup>用激光热解法分别合成了 N 和 Au 掺杂的 TiO<sub>2</sub>,通过光催化降解甲酸,发现紫外光照射下,催化活性明显高于 P25;可见光下,与单独的 TiO<sub>2</sub> 相比,即使甲酸浓度很低, Au-TiO<sub>2</sub> 的光催化活性也明显增强。Wang 等<sup>[18]</sup>用溶胶-凝胶法合成了包覆粉煤灰空心微珠 (FACs) 的 TiO<sub>2</sub>,随后在其表面沉积 Pt 形成 PTF 光催化剂,以亚甲基蓝为目标污染物可见光下进行光催化实验,研究结果表明亚甲基蓝的降解主要发生在催化剂表面,煅烧温度 450℃、Pt/TiO<sub>2</sub> 质量比为 1.5%、催化剂浓度为 3 g·L<sup>-1</sup> 时,亚甲基蓝的降解效率最高 (95.4%)。

## 2.2 表面整合与衍生

表面整合可有效延长光生电子-空穴的复合时间,进一步提高界面电荷的迁移速率,使吸收波长外移,在可见光区发生响应,进而提高对可见光的利用,表面衍生则可提高界面电子迁移率。陶玉贵等<sup>[19]</sup>以冰乙酸作诱导剂,研究磷酸盐在溶胶-凝胶法合成纳米二氧化钛过程中对其微结构及其表面羟基密度的影响,结果表明:合成过程中添加磷酸根可增加纳米二氧化钛的表面羟基密度,提高其光催化效率。马国强等<sup>[20]</sup>采用硫酸铵浸渍的方法制得了一系列硫酸盐化的 TiO<sub>2</sub> 催化剂,并进行了克劳斯活性评价,结果表明硫酸盐化会导致催化剂比表面积和孔体积减小,但不会使催化剂形成新的晶型,使 TiO<sub>2</sub> 表面碱性变弱,导致催化剂克劳斯活性降低。

Khan 等<sup>[21]</sup>以甲酸为整合剂处理 TiO<sub>2</sub>,并用于光催化降解亚甲基蓝溶液,发现比单独的 P25 降解效率要高。Deng 等<sup>[22]</sup>用硫酸盐化作用的锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 催化剂氧化苯甲醇,结果发现甲醇和苯均被氧化为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O。但是由于表面整合剂和衍生物种的局限性以及整合和表面衍生后材料在光催化过程中的稳定性等问题,该法已逐渐被淘汰<sup>[23]</sup>。Wang 等<sup>[24]</sup>以制备了叶绿素的衍生物敏化的基于 TiO<sub>2</sub> 和 ZnO 的太阳能电池,发现该电池具有较高的光电转换效率。

## 2.3 半导体复合

半导体复合是指两种或两种以上禁带宽度、带隙能不同的半导体通过研磨、溶解等发生交迭而形成的复合半导体材料,它可以促使载流子发生分离,拓宽催化剂体系的光响应范围。由于 TiO<sub>2</sub> 本身属于禁带宽度大、导带位置低的半导体,将其与另一种禁带宽度小、导带位置高的半导体材料复合,光生电子会迅速注入较低能级的导带,有利于光生电子和空穴的转移,延长光生空穴的存在寿命,与单一的半导体相比,它们具有更好的稳定性和光催化活性。近年来,有许

多研究者<sup>[25-28]</sup>致力于将 TiO<sub>2</sub> 和其他半导体 (如 ZnO、α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnS、CdS、SnO<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub> 等) 复合制备成复合型半导体材料,以改变催化剂的光谱响应范围,提高可见光区光催化活性。TiO<sub>2</sub> 复合半导体的光激发过程如图 2 所示。

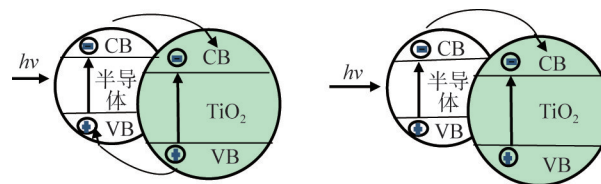


图 2 TiO<sub>2</sub> 复合半导体的光激发过程

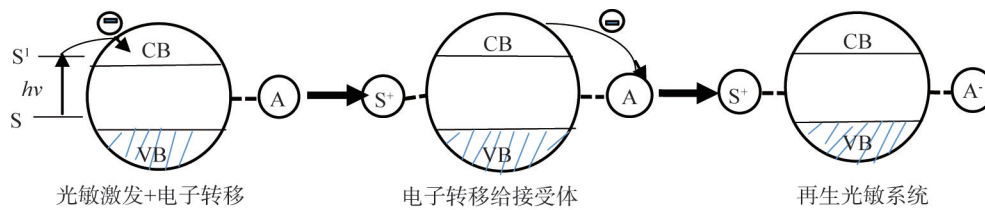
Fig. 2 Photoexcitation of TiO<sub>2</sub> semiconductor compound

Somasundaram 等<sup>[28]</sup>将 WO<sub>3</sub> 引入宽禁带半导体 TiO<sub>2</sub> 中制备了 WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 复合半导体光催化剂,研究了预煅烧温度下 WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 的光电化学性能和选择性,发现提高了其光生电子的量子产率。Yang 等<sup>[29]</sup>发现采用乙二醇辅助的溶胶-凝胶法制备的双组份改性的复合 ZnO-Cu<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub> 材料,能够提高可见光的捕获效率和载流子的分离。Wang 等<sup>[30]</sup>发现以水热合成法合成负载 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的多孔 TiO<sub>2</sub> 涂层,作为锂电池的负极材料,展现了较高的光电性能。Yu 等<sup>[31]</sup>以 CdS、TiO<sub>2</sub> 为原料制备了 CdS/TNRs/TNT 纳米管光催化剂,紫外可见漫反射光谱表明 CdS/TNRs/TNT 纳米管光吸收范围拓宽为 350~700 nm,产氢速率比单独的 CdS 增加了 2.3 倍。

## 2.4 染料光敏化

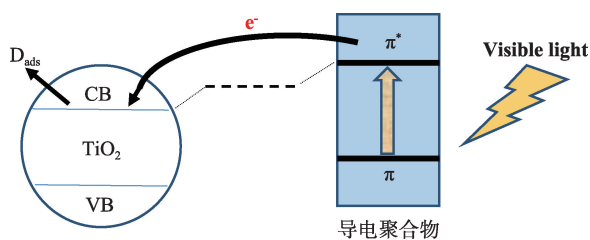
光敏化是将光活性化合物化学吸附或物理吸附于催化剂表面,使之吸收向长波方向移动,可以提高光激发过程的效率,从而扩展了光催化剂激发波长的响应范围,使之有利于降解有色化合物<sup>[7]</sup>,有机染料、色素类、腐殖质、不饱和脂肪酸和芳香碳氢化合物等都可以吸收可见光而作为敏化剂。染料敏化一般涉及 3 个基本过程:1) 染料吸附到半导体表面;2) 吸附的染料分子吸收光子被激发;3) 激发态染料分子将电子注入半导体的导带上(图 3)。

黄隽等<sup>[32]</sup>以亚甲基蓝 (MB) 作为表面修饰剂,采用简单的化学吸附法制备亚甲基蓝表面修饰的纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化剂 (TiO<sub>2</sub>-MB),研究了纳米 TiO<sub>2</sub>-MB 对造纸废水的暗吸附规律和光降解性能,经表面修饰后, TiO<sub>2</sub>-MB 光催化剂波长响应范围红移至可见光区 575 nm 处,纳米 TiO<sub>2</sub>-MB 光催化剂质量浓度为 3.0 g/L 时,在 160W 高压汞灯光照 80 min 降解 pH=2.0 的造纸废水 (COD: 2069.8 mg/L), COD 去除率可达 94.7%,处理效果远高于避光条件下。Kim 等<sup>[33]</sup>合成了染料敏化同时负载 Pt 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/Pt, 并研究了可见光下降解 CCL<sub>4</sub> 的催化活性,发现能大大提高 CCL<sub>4</sub> 的降解率。Dieckmann 等<sup>[34]</sup>通过比较直接降解和敏化光催化降解硝基苯酚的降解程度,发现可以提高硝基芳香化合物的生物降解性。Li 等<sup>[35]</sup>研究了钨化合物 N719 敏化的纳米 TiO<sub>2</sub> 氧化砷的过程,结果发现可见光 (λ≥420 nm) 下砷可以有效地被氧化,缺乏氧气和存在阳极电位偏差时氧化效率是最高的。

图3 TiO<sub>2</sub>光敏化作用示意Fig. 3 Photosensitization of TiO<sub>2</sub>

## 2.5 导电聚合物改性

导电聚合物包覆TiO<sub>2</sub>合成的复合光催化剂不但具有TiO<sub>2</sub>光催化剂原来的优良特性,还具有了导电聚合物良好的环境稳定性、独特的掺杂机理、结构多样化、电磁参量可调、材料廉价易得、合成工艺简便等优势。通过导电聚合物的光敏化作用,降低了光催化过程中空穴-电子对激发所需的能量,因此复合纳米颗粒对可见光的响应得到增强,光催化过程中的量子效率得到提高,表现为导电聚合物TiO<sub>2</sub>纳米颗粒具有更高的光催化活性<sup>[29]</sup>(图4<sup>[39]</sup>)。复合光催化剂能拓宽TiO<sub>2</sub>的可见光吸收范围,抑制电子-空穴对的复合,提高光催化剂的太阳光利用率及光催化活性。

图4 导电聚合物包覆TiO<sub>2</sub>纳米材料光催化机理示意Fig.4 Photocatalytic mechanism of TiO<sub>2</sub> with conducting polymer

赵进才等<sup>[37]</sup>通过化学吸收法合成了聚苯胺包覆的TiO<sub>2</sub>光催化剂,用于降解亚甲基蓝和罗丹明B,与单独的P25相比提高了其光催化效率,主要原因为PANI与TiO<sub>2</sub>之间的协同作用,提高了其表面光生载流子的移动。Yang等<sup>[10]</sup>用静电纺丝技术和原位化学聚合法合成了聚吡咯(PPy)修饰的Ag-TiO<sub>2</sub>纳米纤维壳核结构,在可见光和高光电流条件下表现了显著地光吸收能力,而且1%的PPy-Ag-TiO<sub>2</sub>表现出最高的光催化活性,可能是由于PPy、Ag、TiO<sub>2</sub>三者之间的协同作用。Xu等<sup>[38]</sup>以FeCl<sub>3</sub>为氧化剂用溶胶-凝胶法和固相反应方法制备了聚噻吩/二氧化钛,光照条件下对甲基橙的光催化活性进行了评价,紫外光谱分析表明,聚噻吩/TiO<sub>2</sub>的吸收波长为605 nm,与未改性的TiO<sub>2</sub>相比,在太阳光下降解甲基橙活性增强,120 min甲基橙的降解效率可达85.6%。

## 3 改性TiO<sub>2</sub>在提高可见光响应方面的应用

### 3.1 降解有机污染物

有机污染物能在水中长期稳定存留,并通过食物链富

集进入人体。纳米TiO<sub>2</sub>作为最有效的环境友好型光催化剂在降解环境中的有机污染物方面很有优势,它具有表面活性大、光吸收性好、性质稳定、催化活性高、成本低、无毒无害等优点<sup>[40]</sup>,能将环境中的有机污染物如亚甲基蓝、罗丹明B、苯酚、硝基苯等转化为CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O以及SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、X<sup>-</sup>等无机小分子离子,实现有机污染物的去除。

Hamzadeh-Nakhjavani等<sup>[41]</sup>利用氮掺杂的TiO<sub>2</sub>可见光下降解苯酚,优化了各种参数,结果发现可见光照射下N-TiO<sub>2</sub>表现了高效的催化活性,而未掺杂改性的TiO<sub>2</sub>在相同的条件下几乎无任何效果。Mohamed等<sup>[42]</sup>合成了不同Ag含量掺杂的TiO<sub>2</sub>纳米管,用于可见光下降解水中的罗丹明B,结果表明Ag掺杂量为6%、催化剂质量浓度为0.3 g/L、罗丹明B质量浓度为20 mg/L、反应时间为80 min时,罗丹明B的降解效率最高。Chandra等<sup>[43]</sup>用溶胶-凝胶法低温合成了Sn掺杂的TiO<sub>2</sub>/聚噻吩(SPNH)用于可见光下有机污染物硝基苯和孔雀绿的降解,硝基苯和孔雀绿在SPNH上的吸附分别增加了24%和21%。Sood等<sup>[44]</sup>报道了掺杂不同物质的量浓度Fe的TiO<sub>2</sub>光催化剂降解有毒有害污染物硝基苯酚的过程,实验结果表明铁掺杂剂的含量决定了纳米TiO<sub>2</sub>的光催化活性,Fe<sup>3+</sup>摩尔浓度为0.05 mol%,不添加任何氧化剂,可见光照射5 h,硝基苯酚的降解效率可达92%。

### 3.2 重金属还原

TiO<sub>2</sub>光催化技术具有常温常压下反应,兼具氧化和还原特性,反应彻底,不产生二次污染等特点,在光催化还原法去除废水中的重金属离子应用方面显示了独特的优势。任何一种金属离子,只要其还原电位比半导体的导带电位(-0.3 eV)更正,就有可能从导带上获得激发电子而被还原<sup>[45]</sup>。

Wen等<sup>[46]</sup>合成了聚氯乙烯改性的TiO<sub>2</sub>纳米复合材料,紫外-可见漫反射光谱表明,所合成的复合材料可见光吸收能力显著提高,同时用于光催化实验还原水溶液中的Cr<sup>6+</sup>,可见光( $\lambda > 420$  nm)下表现出较高的催化活性,而单独的聚氯乙烯和TiO<sub>2</sub>则无催化活性。Deng等<sup>[47]</sup>利用微波辅助水热法制备了SnS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>纳米复合粒子,并通过XRD、SEM、EDS、TEM、DRS等表征了其物理化学性质,可见光( $\lambda > 420$  nm)条件下还原水中的Cr<sup>6+</sup>,结果发现SnS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>纳米复合粒子比单独的SnS<sub>2</sub>和TiO<sub>2</sub>都表现出了较高的还原效率(大约87%)。Zhang等<sup>[48]</sup>以甲醇、甲醛和甲酸为电子供体研究了可见光下TiO<sub>2</sub>光催化还原Cr<sup>6+</sup>的影响,结果发现,以甲酸为电子供体80 min后Cr<sup>6+</sup>全

部还原为  $\text{Cr}^{3+}$ , 以甲醛和甲醇为电子供体, 6 h 后  $\text{Cr}^{6+}$  分别还原 93.62% 和 22.69%。Lei 等<sup>[60]</sup> 用溶胶-凝胶法合成了 Ag 掺杂的  $\text{TiO}_2$  纳米材料, 并以  $\text{Cr}^{6+}$  为模型污染物光催化还原研究其可见光下的催化活性, 结果表明煅烧温度对 Ag- $\text{TiO}_2$  的微观结构和光催化活性具有显著影响, 与其他样品相比, 焙烧温度为 400°C 的 Ag- $\text{TiO}_2$  在可见光下具有最高的光催化活性。

### 3.3 染料敏化太阳能电池

通常染料敏化太阳能电池是指以染料敏化多孔纳米结构  $\text{TiO}_2$  薄膜电极为光阳极的一类半导体光电化学电池,  $\text{TiO}_2$  薄膜也可用  $\text{ZnO}$ 、 $\text{CdO}$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{SnO}_2$  等代替<sup>[50-58]</sup>。在染料敏化太阳能电池中, 光吸收和光生电子传输分别由不同的物质完成, 吸附在  $\text{TiO}_2$  薄膜上的染料主要用来捕获太阳光, 而  $\text{TiO}_2$  薄膜肩负着收集和传输光生电子以及分离电荷的作用<sup>[59]</sup>。为了提高能源利用效率, 太阳能电池必须有较强的可见光吸收能力。

Hwang 等<sup>[60]</sup> 利用 Ag 修饰的  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  纳米粒子去提高染料敏化太阳能电池的可见光吸收和光散射, 随着 Ag 纳米粒子尺寸的增大, 局域表面等离子体共振带的吸收峰增加, 掺杂后染料敏化太阳能电池的转换功率从 7.2% 增至 8.1%。Lianga 等<sup>[61]</sup> 通过溶胶-凝胶法并在 700°C 下煅烧 6 h 制备了近红外吸收的  $\text{TiO}_2$  和可见光转换的 UC- $\text{TiO}_2$ , 这种材料拓宽了染料敏化太阳能电池的紫外-可见光谱区域, 比原来的  $\text{TiO}_2$  太阳能电池实现了更高的转换效率。Prabakar 等<sup>[62]</sup> 以硫脲为掺杂剂采用溶胶-凝胶法制备了可见光增强的 N-S 掺杂的  $\text{TiO}_2$  薄膜, 可作为染料敏化太阳能电池的阻挡层, 直接沉积在导电氟掺杂的氧化锡电极上时, 光转换效率下降。

### 3.4 光催化制氢

光催化分解工业污水制氢已成为目前和未来继续研究的重点, 导带的电子和价带的空穴短时间内可在  $\text{TiO}_2$  表面或内部复合, 没有复合的电子-空穴对则与吸附在  $\text{TiO}_2$  表面的  $\text{H}_2\text{O}$  发生氧化-还原反应制得  $\text{H}_2$  和  $\text{O}_2$ 。Zhang 等<sup>[63]</sup> 用化学镀层法在硫掺杂的  $\text{TiO}_2$  上镀了一层 Cu, 制备了 Cu/S- $\text{TiO}_2$  复合材料, 展现了较高的光催化制氢性能, 在甲醇溶液中的产量可达  $7.5 \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ , 可能是由于铜的分散性, 促进了光生电荷的捕获、转移和分离。Tiwari 等<sup>[64]</sup> 报告了一系列含硫吩噻嗪的染料敏化的  $\text{TiO}_2$  在中性水中光催化制氢的催化效率, 在可见光区域 (400~650 nm) 表现了很高的捕光能力, 在 625~628 nm 范围内表现出寿命为 0.59~0.62 ns 的荧光, 在表光量子效率为 50% 时 UP3@PT 催化剂的制氢量可达 1048  $\mu\text{mol}$ 。Wang 等<sup>[65]</sup> 通过微波水热法制备了石墨烯负载的 Au- $\text{TiO}_2$  光催化剂, 用于甲醇溶液中制氢, 结果表明 Au- $\text{TiO}_2$ -石墨烯复合体的可见光吸收和光催化活性均明显提高。

### 3.5 抗菌

利用纳米  $\text{TiO}_2$  光催化产生的光生电子与光生空穴与催化剂表面吸附的  $\text{H}_2\text{O}$  或 OH 形成具有强氧化性的活性羟基或超氧离子, 与细菌细胞或细菌内组分进行生化反应, 彻底杀死细菌。李洪刚等<sup>[66]</sup> 采用溶胶-凝胶法和模板法结合的手段

制备了纳米 Ag 负载的  $\text{TiO}_2$  纤维复合材料, 并采用 XRD、TEM、SEM 等仪器研究了其形貌、结构、相组成等, 杀菌实验表明该复合材料具有良好的杀菌性能, 纳米 Ag 均匀细小地负载在  $\text{TiO}_2$  纤维上, 并且杀菌性能优良。He 等<sup>[67]</sup> 将铁掺杂到二氧化钛纳米粉体中制备了光催化涂料, 采用菌落计数法研究了可见光照射下对大肠杆菌的光催化杀菌率, 紫外-可见漫反射光谱表明 Fe- $\text{TiO}_2$  涂料的吸收域值红移至可见光区域, 抗菌实验结果表明, 相对湿度为 55%, 可见光照射强度为 400 勒克斯时大肠杆菌的杀菌率不到 4 h 可达 99%。Chang 等<sup>[68]</sup> 通过改进的浸渍法制备了二氧化钛薄膜, 并通过 SEM、XRD 表征了锐钛矿  $\text{TiO}_2$  的纳米尺寸和晶体结构, 利用可见光活化 30 min, 发现铜绿假单胞菌、肺炎克雷伯菌、大肠埃希菌的抑菌率分别为 32.5%、31.3%、22.4%, 表明  $\text{TiO}_2$  薄膜的可见光激活对于减少医院内细菌感染是非常有用的。

## 4 展望

虽然  $\text{TiO}_2$  的光催化氧化技术发展还不是很完善, 但是由于其反应条件温和、操作条件容易控制、氧化能力强、无二次污染、化学稳定性强、无毒等优点, 在光催化领域仍然占据重要地位。因此, 拓宽  $\text{TiO}_2$  可见光响应范围, 抑制光生电子-空穴对复合, 提高光量子效率和光催化活性, 有助于推动  $\text{TiO}_2$  光催化氧化技术实现工业化应用。

未来  $\text{TiO}_2$  光催化研究的热点将主要集中在 5 个方面: 1) 对  $\text{TiO}_2$  进行修饰改性, 提高  $\text{TiO}_2$  的可见光响应范围和光催化活性, 减少光生电子-空穴对的复合率; 2) 完善和发展光催化剂的制备技术以提高光催化过程量子产率; 3) 探求兼备吸附性能和可见光催化活性的催化材料, 以适应工业生产需要; 4) 进一步研究改性  $\text{TiO}_2$  光催化机理, 解决  $\text{TiO}_2$  应用过程中的瓶颈问题; 5) 优化光催化材料制备方法, 运用价格低廉且自然界赋存量大的原料, 在常温常压下进行反应, 助推工业化大规模生产应用。

### 参考文献 (References)

- [1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*. 1972, 37(1): 238-245.
- [2] 刘国光, 丁雪军, 张学治, 等. 光催化氧化技术的研究现状及发展趋势[J]. *环境污染治理技术与设备*. 2003, 4(8): 65-69.  
Liu Guoguang, Ding Xuejun, Zhang Xuezhi. The study situation and progress of photocatalytic oxidation technology[J]. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*. 2003, 4(8): 65-69.
- [3] Carey J H, Lawrence J, Tosine H M. Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions[J]. *Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology*. 1976, 16(6): 697-701.
- [4] Steven N F, Allen J B. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders[J]. 1977, 81(15): 1484-1488.
- [5] Gole J L, Stout J D, Burda C, et al. Highly efficient formation of visible light tunable  $\text{TiO}_2-x \text{ N}_x$  photocatalysts and their transformation at the nanoscale[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2004, 108(4): 1230-

- 1240.
- [6] 陈水辉, 彭峰, 王红娟. 具有可见光活性的光催化剂研究进展[J]. 现代化工, 2004(7): 24-28.  
Chen Shuihui, Peng Feng, Wang Hongjuan. Progress in research on visible-light photocatalysis[J]. Modern Chemical Industry, 2004(7):24-28.
- [7] 周武艺, 曹庆云, 唐绍裘. 提高纳米二氧化钛可见光光催化活性研究的进展[J]. 硅酸盐学报, 2006(7): 861-867.  
Zhou Wuyi, Cao Qingyun, Tang Shaoqiu. Progress in improving visible light photocatalytic activity of nano-titanium dioxide [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2006(7): 861-867.
- [8] 程萍, 顾明元, 金燕苹. TiO<sub>2</sub>光催化剂可见光化研究进展[J]. 化学进展. 2005(1): 8-14.  
Cheng Ping, Gu Mingyuan, Jin Yanping. Recent progress in titania photocatalyst operating under visible light [J]. Progress in Chemistry, 2005 (1): 8-14.
- [9] 郭琼, 施亦东. TiO<sub>2</sub>可见光催化剂的研究进展及其应用[J]. 四川化工, 2008(2): 34-36.  
Guo Qiong, Shi Yidong. The visible-light irradiation of TiO<sub>2</sub> photocatalyst[J]. Sichuan Chemical Industry, 2008(2): 34-36.
- [10] Yang Y, Wen J, Wei J, et al. Polypyrrole-decorated Ag-TiO<sub>2</sub> nanofibers exhibiting enhanced photocatalytic activity under visible-light illumination[J]. ACS applied materials & interfaces, 2013, 5(13): 6201-6207.
- [11] Singh S, Mahalingam H, Singh P K. Polymer-supported titanium dioxide photocatalysts for environmental remediation: A review[J]. Applied Catalysis A: General, 2013, 462: 178-195.
- [12] Lin L, Wang H, Luo H, et al. Enhanced photocatalysis using side-glowing optical fibers coated with Fe-doped TiO<sub>2</sub> nanocomposite thin films[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2015, 307: 88-98.
- [13] Bouhadoun S, Guillard C, Dapozze F E D E, et al. One step synthesis of N-doped and Au-loaded TiO<sub>2</sub> nanoparticles by laser pyrolysis: Application in photocatalysis[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 174: 367-375.
- [14] Li X, Liu P, Mao Y, et al. Preparation of homogeneous nitrogen-doped mesoporous TiO<sub>2</sub> spheres with enhanced visible-light photocatalysis[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 164: 352-359.
- [15] Kong L, Wang C, Zheng H, et al. Defect-induced yellow color in Nb-Doped TiO<sub>2</sub> and its impact on visible-light photocatalysis[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119(29): 16623-16632.
- [16] Chowdhury I H, Ghosh S, Naskar M K. Aqueous-based synthesis of mesoporous TiO<sub>2</sub> and Ag-TiO<sub>2</sub> nanopowders for efficient photodegradation of methylene blue[J]. Ceramics International, 2016, 42(2): 2488-2496.
- [17] Kaur R, Pal B. Size and shape dependent attachments of Au nanostructures to TiO<sub>2</sub> for optimum reactivity of Au-TiO<sub>2</sub> photocatalysis[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2012, 355: 39-43.
- [18] Wang B, Yang Z, An H, et al. Photocatalytic activity of Pt-TiO<sub>2</sub> films supported on hydroxylated fly ash cenospheres under visible light[J]. Applied Surface Science, 2015, 324: 817-824.
- [19] 陶玉贵, 郑洁, 朱龙宝, 等. 磷酸盐调控纳米TiO<sub>2</sub>微结构及其表面羟基密度[J]. 化工进展, 2015(5): 1401-1405.  
Tao Yugui, Zheng Jie, Zhu Longbao. Phosphate regulate the microstructure and surface hydroxyl density of nano-titanium dioxide [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2015(5):1401-1405.
- [20] 马国强, 郭倩倩, 韩小金, 等. 硫酸盐化对TiO<sub>2</sub>催化剂克劳斯活性的影响[J]. 环境工程学报, 2014(11): 4842-4847.  
Ma Guoqiang, Guo Qianqian, Han Xiaojin. Influence of sulfation on Claus activity of TiO<sub>2</sub> catalyst [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014(11):4842-4847.
- [21] Khan H, Berk D. Effect of a chelating agent on the physicochemical properties of TiO<sub>2</sub>: characterization and photocatalytic activity[J]. Catalysis Letters, 2014, 144(5): 890-904.
- [22] Deng X, Yue Y, Gao Z. Gas-phase photo-oxidation of organic compounds over nanosized TiO<sub>2</sub> photocatalysts by various preparations[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2002, 39(2): 135-147.
- [23] 曹沛森, 许璞, 王玉宝, 等. 纳米TiO<sub>2</sub>光催化剂的改性及应用研究进展[J]. 微纳电子技术, 2008(3): 145-152.  
Cao Peilin, Xu Pu, Wang Yubao. Research progress on modification and application of nano-TiO<sub>2</sub> photocatalysts[J]. Nanomaterial & Structure, 2008(3): 145-152.
- [24] Wang X, Kitao O, Hosono E, et al. TiO<sub>2</sub>- and ZnO-based solar cells using a chlorophyll a derivative sensitizer for light-harvesting and energy conversion[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2010, 210(2): 145-152.
- [25] Lin Z, Liu P, Yan J, et al. Matching energy levels between TiO<sub>2</sub> and  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in a core-shell nanoparticle for visible-light photocatalysis [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(28): 14853-14863.
- [26] Cheng X, Jiang J, Jin C, et al. Cauliflower-like  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> microstructures: toluene-water interface-assisted synthesis, characterization, and applications in wastewater treatment and visible-light photocatalysis[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 236: 139-148.
- [27] Wang Q, Wang D, Pan R, et al. Composite semiconductor quantum dots CdSe/CdS Co-sensitized TiO<sub>2</sub> nanorod array solar cells[J]. Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed. 2012, 27(5): 876-880.
- [28] Somasundaram S, Tacconi N, Chenthamarakshan C R, et al. Photoelectrochemical behavior of composite metal oxide semiconductor films with a WO<sub>3</sub> matrix and occluded Degussa P25 TiO<sub>2</sub> particles[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2005, 577(1): 167-177.
- [29] Yang R, Lu X, Zhang H, et al. Glycol-assisted construction of three-dimensionally ordered macroporous ZnO-Cu<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub> with enhanced photocatalytic properties[J]. Applied Surface Science, 2016, 362: 237-243.
- [30] Wang W, Bu F, Jiang J. Porous TiO<sub>2</sub> coated  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ginger-like nanostructures with enhanced electrochemical properties[J]. Materials Letters, 2015, 139: 89-92.
- [31] Li X, Teng W, Zhao Q, et al. Efficient visible light-induced photoelectrocatalytic degradation of rhodamine B by polyaniline-sensitized TiO<sub>2</sub> nanotube arrays [J]. Journal of Nanoparticle Research, 2011, 13(12): 6813-6820.
- [32] 黄泱, 李顺兴, 傅碧玉. 亚甲基蓝表面修饰纳米TiO<sub>2</sub>降解造纸废水动力学[J]. 环境工程学报, 2012(8): 2544-2550.  
Huang Yang, Li Shunxing, Fu Biyu. Degradation kinetics of wastewater from papermaking on nanosized titanium dioxide surface modified with Methylene Blue[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2012(8): 2544-2550.
- [33] Kim W, Tachikawa T, Majima T, et al. Photocatalysis of dye-sensitized TiO<sub>2</sub> nanoparticles with thin overcoat of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: enhanced activity for H<sub>2</sub> production and dechlorination of CCl<sub>4</sub>[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(24): 10603-10609.
- [34] Dieckmann M S, Gray K A. A comparison of the degradation of 4-ni-

- tropenol via direct and sensitized photocatalysis in TiO<sub>2</sub> slurries [J]. *Water Research*, 1996, 30(5): 1169–1183.
- [35] Li X, Leng W. Regenerated dye-sensitized photocatalytic oxidation of arsenite over nanostructured TiO<sub>2</sub> films under visible light in normal aqueous solutions: an insight into the mechanism by simultaneous (photo) electrochemical measurements[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(2): 750–762.
- [36] 付文, 王丽, 黄军左. 可见光诱导 TiO<sub>2</sub> 光催化及其机理研究进展[J]. *材料导报*, 2011, 25(18): 54–58.  
Fu Wen, Wang Li, Huang Junzuo. Progress in TiO<sub>2</sub> visible light inducing photocatalysis and its photocatalytic mechanism [J]. *Materials Review*, 2011, 25(18): 54–58.
- [37] Kong L, Wang C, Zheng H, et al. Defect-induced yellow color in Nb-Doped TiO<sub>2</sub> and its impact on visible-light photocatalysis[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(29): 16623–16632.
- [38] Xu S, Li S, Wei Y, et al. Improving the photocatalytic performance of conducting polymer polythiophene sensitized TiO<sub>2</sub> nanoparticles under sunlight irradiation[J]. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2010, 101(1): 237–249.
- [39] 杨传玺, 王炜亮, 董文平, 等. 新型聚 2-氨基苯磺酸改性 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒的制备及光催化性能[J]. *复合材料学报*, 2015(36).  
Yang Chaunxi, Wang Weiliang, Dong Wenping. Synthesis and photocatalytic activity of new poly-2-aminobenzene sulfonic acid modifying TiO<sub>2</sub> nano particles [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2015(36).
- [40] 傅深娜, 吴明珠, 刘克建, 等. 纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化降解环境中有机污染物研究进展[J]. *化工新型材料*, 2014(11): 232–234.  
Fu Shenna, Wu Mingzhu, Liu Kejian. Research progress on nano-TiO<sub>2</sub> photocatalytic degradation of organic waste in the environment[J]. *New Chemical Materials*, 2014(11): 232–234.
- [41] Hamzadeh-Nakhjavani S, Tavakoli O, Akhlaghi S P, et al. Efficient photocatalytic degradation of organic pollutants by magnetically recoverable nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> nanocomposite photocatalysts under visible light irradiation[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(23): 18859–18873.
- [42] Mohamed M M, Osman G, Khairou K S. Fabrication of Ag nanoparticles modified TiO<sub>2</sub>-CNT heterostructures for enhanced visible light photocatalytic degradation of organic pollutants and bacteria[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2015, 3(3): 1847–1859.
- [43] Chandra M R, Rao T S, Sreedhar B. Recyclable Sn-TiO<sub>2</sub>/polythiophene nanohybrid material for degradation of organic pollutants under visible-light irradiation[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2015, 36(10): 1668–1677.
- [44] Sood S, Umar A, Mehta S K, et al. Highly effective Fe-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles photocatalysts for visible-light driven photocatalytic degradation of toxic organic compounds[J]. *Journal of colloid and interface science*, 2015, 450: 213–223.
- [45] 林龙利, 刘国光, 吕文英. TiO<sub>2</sub> 光催化同步去除水体中重金属和有机物研究进展[J]. *科技导报*, 2011(23): 74–79.  
Lin Longli, Liu Guoguang, Lv Wenying. Treatment of heavy metals and organic contaminants by titanium dioxide photocatalysis[J]. *Science & Technology Review*, 2011(23): 74–79.
- [46] Wen Y, Liu S, Zhang Q, et al. Partially conjugated polyvinyl chloride-modified TiO<sub>2</sub> nanoparticles for efficient visible-light-driven photocatalytic reduction of aqueous Cr (VI)[J]. *Materials Letters*, 2016, 163: 262–265.
- [47] Deng L, Liu H, Gao X, et al. SnS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposites with enhanced visible light-driven photoreduction of aqueous Cr (VI)[J]. *Ceramics International*, 2016, 42(3): 3808–3815.
- [48] Zhang X, Song L, Zeng X, et al. Effects of electron donors on the TiO<sub>2</sub> photocatalytic reduction of heavy metal ions under visible light [M]. *Advances in Intelligent Systems*, Springer, 2012, 327–333.
- [49] Lei X F, Xue X X, Yang H. Preparation and characterization of Ag-doped TiO<sub>2</sub> nanomaterials and their photocatalytic reduction of Cr (VI) under visible light[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 321: 396–403.
- [50] Lv Y, Li W, Li J, et al. In situ formation of ZnO scattering sites within a TiO<sub>2</sub> nanoparticles film for improved dye-sensitized solar cells performance[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 174: 438–445.
- [51] Shalan A E, Elseman A M, Rasly M, et al. Concordantly fabricated heterojunction ZnO-TiO<sub>2</sub> nanocomposite electrodes via a co-precipitation method for efficient stable quasi-solid-state dye-sensitized solar cells[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(125): 103095–103104.
- [52] Mane R S, Pathan H M, Lokhande C D, et al. An effective use of nanocrystalline CdO thin films in dye-sensitized solar cells[J]. *Solar Energy*, 2006, 80(2): 185–190.
- [53] Yong S, Nikolay T, Ahn B T, et al. One-dimensional WO<sub>3</sub> nanorods as photoelectrodes for dye-sensitized solar cells[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 547: 113–117.
- [54] Prabhu N, Agilan S, Muthukumarasamy N, et al. Enhanced photovoltaic performance of WO<sub>3</sub> nanoparticles added dye sensitized solar cells [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2014, 25(12): 5288–5295.
- [55] Hara K, Zhao Z, Cui Y, et al. Nanocrystalline electrodes based on nanoporous-walled WO<sub>3</sub> nanotubes for organic-dye-sensitized solar cells[J]. *Langmuir*, 2011, 27(20): 12730–12736.
- [56] Wang Y, Li X, Li D, et al. Controllable synthesis of hierarchical SnO<sub>2</sub> microspheres for dye-sensitized solar cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 280: 476–482.
- [57] Bouras K, Schmerber G, Rinnert H E, et al. Structural, optical and electrical properties of Nd-doped SnO<sub>2</sub> thin films fabricated by reactive magnetron sputtering for solar cell devices[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016, 145: 134–141.
- [58] Unni G E, Deepak T G, Nair A S. Fabrication of CdSe sensitized SnO<sub>2</sub> nanofiber quantum dot solar cells[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2016, 41: 370–377.
- [59] 黄娟茹, 谭欣, 于涛, 等. 染料敏化太阳能电池光阳极 TiO<sub>2</sub> 薄膜的研究进展[J]. *材料导报*, 2011(13): 134–141.  
Huang Juanru, Tan Xin, Yu Tao. Progress in photoanode TiO<sub>2</sub> of dye-sensitized solar cells[J]. *Materials Review*, 2011(13): 134–141.
- [60] Hwang S H, Shin D H, Yun J, et al. SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> hollow nanoparticles decorated with Ag nanoparticles: enhanced visible light absorption and improved light scattering in dye-sensitized solar cells[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2014, 20(15): 4439–4446.
- [61] Liang L, Yulin Y, Mi Z, et al. Enhanced performance of dye-sensitized solar cells based on TiO<sub>2</sub> with NIR-absorption and visible upconversion luminescence[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2013, 198: 459–465.
- [62] Prabakar K, Son M, Ludeman D, et al. Visible light enhanced TiO<sub>2</sub> thin film bilayer dye sensitized solar cells[J]. *Thin Solid Films*, 2010, 519(2): 894–899.
- [63] Zhang W, Wang S, Li J, et al. Photocatalytic hydrogen production from methanol aqueous solution under visible-light using Cu/S-TiO<sub>2</sub> prepared by electroless plating method[J]. *Catalysis Communications*,

- 2015, 59: 189–194.
- [64] Tiwari A, Mondal I, Pal U. Visible light induced hydrogen production over thiophenothiazine-based dye sensitized TiO<sub>2</sub> photocatalyst in neutral water[J]. RSC Advances, 2015, 5(40): 31415–31421.
- [65] Wang Y, Yu J, Xiao W, et al. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of graphene based Au-TiO<sub>2</sub> photocatalysts for efficient visible-light hydrogen production[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(11): 3847–3855.
- [66] 李洪刚, 李巧玲, 万郁楠, 等. 纳米银负载 TiO<sub>2</sub> 纤维的制备及其杀菌性能[J]. 化工新型材料, 2014(2): 177–182.
- Li Honggang, Li Qiaoling, Wan Yunan. Preparation and antibacterial properties of nanoAg-doped TiO<sub>2</sub> fiber[J]. New Chemical Materials, 2014(2): 177–182.
- [67] He R L, Wei Y, Cao W B. Sterilization of E. coli by Fe-doped TiO<sub>2</sub> modified photocatalytic paint under visible light irradiation[J]. Trans Tech Publ, 2008: 1493–1496.
- [68] Chang C Y, Hsu S K, Chang C J, et al. The effect of visible light-activated TiO<sub>2</sub> thin film on nosocomial pathogens[J]. Trans Tech Publ, 2010: 268–271.

## Research on widening visible light photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> and application

LIU Ying<sup>1</sup>, LI Jianzhi<sup>2</sup>, LU Chenggang<sup>3</sup>, LIU Xiaohui<sup>1</sup>, ZHANG Lingli<sup>1</sup>, WANG Yufan<sup>1</sup>, WANG Weiliang<sup>1</sup>

1. College of Geography and Environment, Shandong Normal University, Jinan 250014, China
2. Pollution Prevention and Control Central for Solid Waste and Dangerous Chemical of Shandong Province, Jinan 250117, China
3. College of Environment and Municipal Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266033, China

**Abstract** In this paper, the mechanism of TiO<sub>2</sub> photocatalytic reaction and the present modifying methods of TiO<sub>2</sub> photocatalysis are discussed, including doping modifying, surface chelation and derivation, semiconductor compound, dye-photosensitization and conducting polymer modifying. And the effects of modifying methods on TiO<sub>2</sub> photocatalysis activity are analyzed. Applications of modified TiO<sub>2</sub> photocatalysis oxidation are reviewed. At the end of the paper, research and application prospect of titanium dioxide are depicted.

**Keywords** titanium dioxide; modification; visible light; photocatalysis

(编辑 祝叶华)