

# 纳米 TiO<sub>2</sub> 改性及其光催化降解室内 VOCs 研究进展

张涛, 程荣, 申亮杰, 陈冉, 石磊

中国人民大学环境学院, 北京 100872

**摘要** 作为室内空气中普遍存在的污染物,挥发性有机物(VOCs)对人体健康具有极大的潜在危害。绿色高效的光催化技术是降解 VOCs 的重要手段,但常规 TiO<sub>2</sub> 催化剂存在光响应范围窄、量子效率低等缺点。因此,纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的改性得到了广泛关注。目前的改性方法包括离子掺杂、贵金属沉积、半导体复合等。本文综述纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的改性方法,分析了各方法提高光催化效率的原理及影响因素,总结了改性 TiO<sub>2</sub> 纳米材料降解室内 VOCs 的研究进展。

**关键词** 光催化;挥发性有机物;二氧化钛;改性

室内空气污染物主要有挥发性有机物(VOCs)、氮氧化物、碳氧化物及悬浮颗粒物等,其中 VOCs 为危害性极大的室内空气污染物,主要包括甲醛、苯、甲苯、二甲苯、三氯乙烯、乙基苯、丙酮、1-丁醇、丁醛、1,3-丁二烯等。这些污染物的来源除了室外大气污染(如汽车尾气等)外,还包括香烟烟雾、家用产品(如空气清新剂,家具)及建筑材料(如油漆,涂料等)<sup>[1]</sup>。

室内 VOCs 具有危害性强、不易觉察、难稀释扩散、易于局部空间累积等特点,即使是低浓度 VOCs,在一定时间接触后也可能对中枢神经系统和内脏器官产生毒性作用,进而引发人体急、慢性中毒,并且可能会导致一系列症状,如头痛,呼吸困难,头晕恶心,甚至致癌、致畸等严重危害。人们有 70%~90% 的时间是在室内活动,尤其是老人和儿童,因此找到有效去除室内 VOCs 的方法,消除其对人体的潜在危害是急需解决的问题。目前,常见的室内空气污染的治理措施包括物理吸附技术、光催化氧化技术、臭氧氧化技术、低温等离子净化法等,其中光催化技术因其经济高效、绿色无二次污染而日益受到人们的关注。

光催化材料是指在光作用下可诱发氧化-还原反应的一类半导体材料。纳米 TiO<sub>2</sub> 作为半导体光催化材料的代表,具有化学性质稳定、无毒、成本低廉等优点,在环境净化领域具有广阔的应用前景。但在光催化过程中,TiO<sub>2</sub> 的光吸收波长

范围基本位于紫外区,只能利用 3%~5% 的太阳光,且激发态的 TiO<sub>2</sub> 电子-空穴对复合率高,降低了催化效率。因此,大量研究针对纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化材料进行改性,拓展光催化材料的吸收波长范围,或加入电子、空穴俘获剂抑制电子-空穴对复合,最终达到提高光催化材料量子产率的目的。

本文综述离子掺杂、贵金属沉积、半导体复合 3 种纳米 TiO<sub>2</sub> 的改性方法,分析各方法提高光催化效率的原理及影响因素,阐述改性 TiO<sub>2</sub> 材料用于降解室内 VOCs 的研究现状。

## 1 纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的改性

### 1.1 元素掺杂

#### 1.1.1 单元素掺杂

从目前的研究看,通过掺杂改性是提高 TiO<sub>2</sub> 光催化效率的有效措施,众多科学家对元素掺杂提高 TiO<sub>2</sub> 光催化效率进行了研究。单元素掺杂可分为金属掺杂和非金属掺杂。

大量研究表明,掺入金属离子可改善 TiO<sub>2</sub> 的光催化性能。从化学观点看,金属离子掺杂可能在半导体晶格中引入了缺陷位置或改变结晶度,从而影响电子-空穴对的复合<sup>[2]</sup>,如成为电子或空穴的陷阱而延长其寿命,或成为电子-空穴的复合中心而加快了复合。

为增强催化剂对可见光的响应并得到具有最佳形态的光催化材料,Liu 等<sup>[3]</sup>以改性水热法、溶剂热法分别制备了 Fe<sup>3+</sup>

收稿日期:2016-09-01;修回日期:2016-10-20

基金项目:国家自然科学基金项目(51108454);中国人民大学教师教学发展改革项目

作者简介:张涛,硕士研究生,研究方向为室内空气污染,电子信箱:751093802@qq.com;程荣(通信作者),副教授,研究方向为环境纳米技术,电子信箱:chengrong@ruc.edu.cn;石磊(共同通信作者),副教授,研究方向为技术经济分析,电子信箱:shil@ruc.edu.cn

引用格式:张涛,程荣,申亮杰,等. 纳米 TiO<sub>2</sub> 改性及其光催化降解室内 VOCs 研究进展[J], 科技导报, 2016, 34(22): 26-31; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2016.22.002

掺杂的TiO<sub>2</sub>纳米棒簇和TiO<sub>2</sub>单分散纳米颗粒。研究发现,在TiO<sub>2</sub>晶格中掺杂Fe<sup>3+</sup>不仅导致光响应范围向可见光区的延伸,而且降低了电子-空穴对的复合率。在可见光下以甲醛作为目标污染物,与P25(TiO<sub>2</sub>)和N掺杂纳米TiO<sub>2</sub>相比,Fe掺杂的光催化剂在可见光下显示出更高的光催化活性。

金属离子掺杂改性中,适宜的金属掺杂浓度一般是获得具有良好光催化性能的改性TiO<sub>2</sub>材料的关键,研究者在获得改性材料的同时,一般都会制备出最佳掺杂量的改性TiO<sub>2</sub>材料。Michalow等<sup>[14]</sup>用一步火焰喷涂法合成了Cr掺杂的TiO<sub>2</sub>纳米颗粒(其中,Cr掺杂的原子分数为0.1%~10%),研究表明随着Cr掺杂浓度的增加,Cr/TiO<sub>2</sub>催化材料的光响应波长发生红移。在可见光下,以甲醛作为目标污染物,当Cr掺杂的原子分数为3%时,Cr/TiO<sub>2</sub>的催化效率达到最高。Martínez等<sup>[15]</sup>选用溶胶-凝胶法制备了Cu掺杂的TiO<sub>2</sub>纳米颗粒,并选用一个连续环形光催化反应器降解湿空气中的三氯乙烯(TCE)。研究发现,掺杂0.2%Cu的催化剂显示出最高的光催化活性。

不是所有的金属离子掺杂都可以提高TiO<sub>2</sub>的光催化活性,选择合适的金属离子提高复合催化剂的光催化活性也是研究者关注的问题。赵春禄等<sup>[6]</sup>以浸渍-提拉法制备玻璃弹簧负载型TiO<sub>2</sub>薄膜催化材料,对丙酮、甲苯、对二甲苯气体进行降解,实验发现,Ce<sup>3+</sup>的掺杂可提高降解效率,而Ag<sup>+</sup>却使效率降低,Ce掺杂TiO<sub>2</sub>催化剂对丙酮、甲苯、对二甲苯的最终降解率分别为82%、76.2%、77.8%。Ce<sup>3+</sup>掺杂可提高降解效率的主要原因是:Ce<sup>3+</sup>抑制了锐钛矿向金红石相的结构相变,同时Ce<sup>3+</sup>是一种敏化剂。

为提高TiO<sub>2</sub>光催化效率,除了选择金属离子掺杂,许多研究者还采用了非金属掺杂,研究较广泛的非金属元素包括N、C、F、S等。其掺杂机制一般是在TiO<sub>2</sub>中引入晶格氧空位,或部分氧空位被非金属元素取代,从而使TiO<sub>2</sub>的禁带窄化,拓宽光的响应范围。利用非金属元素掺杂改性TiO<sub>2</sub>的一个最大优点是提高TiO<sub>2</sub>可见光催化活性的同时,又不影响紫外光的光催化活性<sup>[7-8]</sup>。

在非金属掺杂中,N掺杂的研究是最多的,而且N掺杂制备的纳米材料的光催化活性普遍高于其他非金属掺杂。Zeng等<sup>[9]</sup>采用新型的模块化煅烧法制备出了高活性的N掺杂TiO<sub>2</sub>纳米颗粒,实验表明,不同煅烧顺序对催化活性存在一定的影响,其中,制备出的NV-TiO<sub>2</sub>在可见光照射下可在4 h内将体积分数为0.03%的苯完全分解,显示出最高的光催化活性。Liu等<sup>[10]</sup>采用沉淀-胶溶以及水热结晶的方法制备了氮掺杂的纳米TiO<sub>2</sub>薄膜,以甲醛作为目标降解物,研究表明,甲醛的降解率在24 h内达到了90%,降解率在10个降解周期均稳定,表现出该催化材料良好的重复使用性。

掺杂F元素可以导致催化材料表面酸性的增强,创造氧空位,增加活性位点,使光催化活性得以提高,一般认为其可见光活性是氧空位引起而不是F掺杂对吸收光谱的改变而产生的。Li等<sup>[11]</sup>以H<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>为前驱体,采用喷射热解法制备出掺

杂F的TiO<sub>2</sub>球形颗粒催化材料,实验发现掺杂F的TiO<sub>2</sub>光催化活性是未掺杂F的TiO<sub>2</sub>的16.6倍,在紫外光和可见光下对乙醛的光催化降解率分别是Degussa P25的1.1倍和2.1倍。

以S元素掺杂改性TiO<sub>2</sub>制备的光催化材料大多数用于处理水相中的污染物,用于处理VOCs的研究相对较少。Nishijima等<sup>[12]</sup>在350℃下通入空气,用固相法成功制备S掺杂TiO<sub>2</sub>纳米管,光响应范围在400~500 nm的可见光区域,并在可见光照射下对乙醛显示出一定的催化活性。Jo等<sup>[14]</sup>制备出了在可见光下有响应的S掺杂TiO<sub>2</sub>光催化材料,并将其涂覆在环形光反应器上,在不同的实验条件,研究发现,该催化剂对于甲苯、乙苯和邻、间、对-二甲苯均有相当高的分解效率(接近或高于90%)。

另外,元素对TiO<sub>2</sub>改性后,可以在无光条件下实现VOCs的催化降解。Zeng等<sup>[13]</sup>在低温常压下,用低浓度H<sub>2</sub>对TiO<sub>2</sub>进行还原改性得到H-TiO<sub>2</sub>(氢化二氧化钛)催化材料,能在无光常温条件下使体积分数为0.01%的甲醛在4 h后去除率达到53%。

### 1.1.2 多元素掺杂

早期的研究以单元素掺杂为主,近年来,研究发现对TiO<sub>2</sub>进行2种元素共同掺杂得到的光催化剂比单元素掺杂具有更高的活性。共掺杂的类型很多,如非金属共掺杂、金属共掺杂、金属-非金属共掺杂等,共掺杂的元素可以产生协同效应,促进TiO<sub>2</sub>可见光响应,抑制光生电子与空穴的复合,提高催化剂表面羟基含量,提高TiO<sub>2</sub>的光催化降解效率。

除了催化效率,催化剂的重复利用性也是催化剂性能的关键。Zielińska-Jurek等<sup>[14]</sup>制备了Ag/Pt双金属改性后的TiO<sub>2</sub>纳米颗粒,并用以处理体积分数约为0.02%的甲苯,发现经过4次循环利用,甲苯的降解效率从99%降至53%,但催化活性可通过热处理重新恢复。

除同时掺杂2种元素外,在单元素掺杂的基础上进一步掺杂其他元素也会有效提高催化剂的活性。杨轶等<sup>[15]</sup>制备了B/Y<sup>3+</sup>共掺杂TiO<sub>2</sub>复合光催化材料,以甲醛为目标污染物,在紫外和可见光下分别研究了复合催化剂的光催化活性,研究表明,掺杂非金属元素B能提高TiO<sub>2</sub>催化剂在可见光下的光催化活性,在掺杂非金属元素B的基础上,进一步掺杂Y<sup>3+</sup>使得可见光下的降解率从42.6%提高到53.5%。Nishijima等<sup>[13]</sup>在制备好的S-TiO<sub>2</sub>纳米管中装载纳米Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,制备出Fe-S共掺杂的TiO<sub>2</sub>纳米管。实验证明,由于Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>可有效抑制电子-空穴对的复合,使得Fe-S共掺杂的TiO<sub>2</sub>纳米管在可见光下的催化活性相对纯TiO<sub>2</sub>纳米管有很大提高。

溶胶-凝胶技术是共掺杂改性制备新型TiO<sub>2</sub>复合催化剂最主要的方法,掺杂量和不同的前驱体材料都会不同程度地影响催化剂活性。Liu等<sup>[16]</sup>通过组合水热法和溶胶-凝胶技术成功地合成了Mo/C-TiO<sub>2</sub>纳米带以及Mo-TiO<sub>2</sub>、C-TiO<sub>2</sub>,并对三者对于苯的降解效率,结果表明Mo/C共掺杂极大提高了材料的光催化活性,并指出最佳Mo掺杂量为Mo/Ti为

0.33%。以Ce元素为基础掺杂其他元素改性制得的催化剂对甲醛的降解有很好的催化活性。赵江平等<sup>[17]</sup>采用溶胶-凝胶法制备Cu/Ce-TiO<sub>2</sub>纳米颗粒,在环境测试仓内可见光条件下经240 min光催化后甲醛降解率可达48.3%。张荣等<sup>[18]</sup>采用溶胶-凝胶法合成了V/Ce-TiO<sub>2</sub>光催化材料催化降解甲醛,结果表明,V/Ce共掺杂产生了协同作用,光催化活性增强;当掺杂配比(物质的量之比)为 $n(V):n(Ce):n(TiO_2)=0.1\%:0.05\%:1$ ,煅烧温度为500℃时,V/Ce共掺杂样品对甲醛降解效率最高,在紫外光照射下在2 h内对甲醛的降解率达到58%,在可见光照射下在2 h内对甲醛的降解率达到38%。

## 1.2 贵金属沉积

在TiO<sub>2</sub>表面沉积高活性的贵金属,有利于光生电子向外迁移,有效阻止电子-空穴对的简单复合,降低还原反应的电压,从而极大提高催化剂的活性,但金属沉积量过多又可能使金属成为电子-空穴复合的中心。

目前,常用作贵金属沉积改性TiO<sub>2</sub>光催化剂的金属主要有:Pt、Pd、Ag、Au、Ru、Rh等,其中Pt最为常用<sup>[7]</sup>。Zhang等<sup>[19]</sup>使用浸渍法制备了以TiO<sub>2</sub>为载体的贵金属(Au、Rh、Pt、Pd)沉积型光催化材料,并以甲醛作为降解物评估材料的催化活性,研究表明,活性顺序为:Pt/TiO<sub>2</sub> >> Rh/TiO<sub>2</sub> > Pd/TiO<sub>2</sub> > Au/TiO<sub>2</sub> >> TiO<sub>2</sub>,贵金属Pt沉积制备的TiO<sub>2</sub>催化剂降解甲醛效率最高,在室温下即可将质量浓度100 mg/L甲醛完全氧化成CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O。Zhong等<sup>[20]</sup>发现纯TiO<sub>2</sub>作为催化剂对气态苯的去除率可以通过在TiO<sub>2</sub>表面沉积Pd的方法大大提高,研究表明,Pd/TiO<sub>2</sub>的光催化活性是纯TiO<sub>2</sub>的2.32倍。Huang等<sup>[21]</sup>通过浸渍法制备了Pt负载量为0.1%(质量分数)的Pt/TiO<sub>2</sub>光催化材料,其在室温下可实现对甲醛的完全催化转化。

贵金属在催化剂上的负载量是影响催化剂活性的关键因素。为探索如何节省成本,Huang等<sup>[22]</sup>采用沉积-沉淀法将硼氢化钠加入到Pd/TiO<sub>2</sub>光催化剂中,经处理后发现Pd负载量为0.1%(质量分数)的Pd/TiO<sub>2</sub>光催化材料在室温下可将甲醛完全氧化分解。Li等<sup>[23]</sup>将已制备好的TiO<sub>2</sub>干凝胶在H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>溶液中浸渍,然后用NaBH<sub>4</sub>还原,制得Pt/TiO<sub>2</sub>光催化材料并用于光催化氧化苯,结果表明,在温度120℃时,通入少量H<sub>2</sub>,苯的转化率达到86%,矿化率达到68%,且所制备的光催化材料具有良好的稳定性。

在贵金属沉积TiO<sub>2</sub>光催化材料中加入一些添加剂可有效提高催化效率<sup>[24]</sup>。Nie等<sup>[25]</sup>制备了加入NaOH辅助改性的Pt/TiO<sub>2</sub>光催化材料,结果表明,以甲醛作为处理对象,加入NaOH的情况下制备出的Pt/TiO<sub>2</sub>催化剂比不使用NaOH辅助的催化剂表现出更高的氧化活性,Pt的最佳掺杂量为1%(质量分数);通过反复实验,发现该催化剂可以保持很好的稳定性。因此,探索合适的辅助添加剂也是研究改性催化剂制备的一个重要方向。

## 1.3 半导体复合

半导体复合是将2种或2种以上不同禁带宽度的半导体

材料复合,形成复合催化剂。对TiO<sub>2</sub>的半导体复合改性即用窄能隙的半导体材料(如LaVO<sub>4</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO、SnO<sub>2</sub>等)对宽禁带半导体TiO<sub>2</sub>进行修饰,制备出TiO<sub>2</sub>基的二元或多元复合半导体。

LaVO<sub>4</sub>对TiO<sub>2</sub>具有良好的改性效果,与LaVO<sub>4</sub>的复合使TiO<sub>2</sub>的粒径减小,比表面积增大,光响应范围向可见光偏移,并提高了电子-空穴分离效率。Huang等<sup>[26]</sup>采用简单的溶胶-凝胶法制备了LaVO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>复合催化材料,在可见光照射下对于苯的分解显示出很强的光催化活性以及良好的稳定性,并且在紫外光照射下该材料仍具有优良的光催化性能。Zou等<sup>[27]</sup>通过水热法合成了可见光响应LaVO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>纳米管,该催化剂使得更多的光生空穴迁移到催化剂表面,将吸附的水转变为具有强氧化能力的羟基自由基,甲苯的降解效率有所提高。

SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>也是研究较多的一种半导体复合光催化材料,研究发现,与SnO<sub>2</sub>复合能促使光生电子从TiO<sub>2</sub>表面向SnO<sub>2</sub>导带转移,减少了电子和空穴在TiO<sub>2</sub>表面复合的几率,延长载流子寿命,进而提高SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>复合材料的光催化活性<sup>[24]</sup>。彭峰等<sup>[28]</sup>采用溶胶-凝胶法制备了TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>纳米复合溶胶,经一次镀膜就能在玻璃上得到没有缺陷、结构紧密均匀的TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>纳米复合膜。结果表明, $n(SnO_2)/n(TiO_2)=0.05$ 的TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>纳米复合膜催化剂具有最高的光催化活性,且比纯TiO<sub>2</sub>膜的活性高;甲苯初始质量浓度为920 mg/m<sup>3</sup>时,反应5 h后甲苯完全降解。罗静<sup>[29]</sup>采用半导体复合技术对TiO<sub>2</sub>进行改性,制备TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>复合薄膜光催化剂,并利用制得的催化剂降解苯,实验结果表明,在紫外光下 $n(SnO_2)/n(TiO_2)=0.05$ 的SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>改性光催化材料对初始质量浓度为1.145 mg/m<sup>3</sup>的苯降解效率最高,2 h达到60.8%。此外,研究者还以壁纸作为动态污染源、以壁纸中释放的苯和甲醛为考察对象进行了动态实验,研究了动态过程中催化剂对污染物的降解情况,结果表明在动态催化反应进行3 h后,初始质量浓度0.277 mg/m<sup>3</sup>的苯催化降解率为54.3%,初始质量浓度0.849 mg/m<sup>3</sup>的甲醛催化降解率为63.14%。

## 2 改性纳米TiO<sub>2</sub>光催化剂降解VOCs的研究

目前,粒径为300 nm,表面积为50 m<sup>2</sup>/g且锐钛矿型占70%的P25型纳米二氧化钛已经广泛应用于光催化领域,但在环境领域新型催化材料的应用仍然集中于水中污染物的去除。针对室内VOCs的处理,研究者往往以某种污染物作为处理对象,通过开发新型催化剂,优化光催化反应条件(湿度、光源强度、污染物初始浓度、温度等),提高VOCs的去除率。目标降解物以甲醛、甲苯、苯、乙醛等为主,不同方法制得的材料对不同VOCs的去除率差异较大。

大量研究证明,光催化氧化VOCs是一个逐级反应的过程。光催化氧化过程有时会不完全按照既定的反应步骤进行,例如在氧化有机污染物生成CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O的过程中,有时会

停止并产生一些有毒的醛类、酮类以及有机酸等,这就成为了光催化氧化的另一类污染源,而且也是光催化剂失活的主要原因。典型光催化 VOCs 的中间产物主要有:醛类、酮类、醇类和芳香族类<sup>[30]</sup>。

苯和甲苯是油漆和家具中产生的常见室内芳香族化合物,光催化过程中,能快速的生成比原始芳香烃具有更强吸附性和更低活性的中间产物。苯的中间产物主要是苯酚,伴随产生的还有对苯二酚和 1, 4-苯醌<sup>[30]</sup>。Zhang 等<sup>[31]</sup>得到了相同的结果,还发现了另外 3 种中间产物如 2-己醇、2-甲基丁烯醛和 4-羟基-3-甲基-2-丁酮。甲苯最初的中间产物有苯甲醛、苯甲醇、甲酚、苯甲酸、苯酚和苯,其中,苯甲酸能够强烈地吸附在催化剂表面,这很大程度上导致催化剂失活。刘菲菲<sup>[32]</sup>研究了改性纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化降解室内 VOCs 的中间产物及健康风险,实验表明,C-TiO<sub>2</sub>和 Cu-TiO<sub>2</sub>光催化苯甲醛的

中间产物主要为甲醛、甲醇、丙烯、乙醛、乙醇、1, 3-丁二烯、丙烯醛、丙酮、乙酸和丙酸。与 C-TiO<sub>2</sub>相比,Cu-TiO<sub>2</sub>作为催化剂处理苯甲醛的中间产物中,毒性较高的乙醛、丙烯醛和 1, 3-丁二烯浓度较高。

甲醛作为 VOCs 的典型代表,对人体健康存在着很大的潜在危害,已被列为第一类致癌物质,甲醛在室内达到一定浓度时,人就有不适感,严重者可引起人类的鼻咽癌、鼻腔癌和鼻窦癌,并可引发白血病。新装修的房间甲醛含量较高,是众多疾病的主要诱因。根据国家强制性标准,关闭门窗 1 h 后,每立方米室内空气中,甲醛释放量不得大于 0.08 mg。因此,室内甲醛的去除已经引起人们的高度重视。目前,对于室内甲醛的去除主要依赖于通风或活性炭吸附。表 1 给出了改性纳米 TiO<sub>2</sub>降解甲醛的结果。

表 1 不同改性 TiO<sub>2</sub> 纳米材料对甲醛的去除

Table 1 Removal of formaldehyde with different modified TiO<sub>2</sub> nanomaterials

催化剂	改性方法	甲醛质量浓度/(mg·m <sup>-3</sup> )	光源	降解率/%	文献
N-TiO <sub>2</sub>	单元素掺杂	0.325	可见光	90	[10]
H-TiO <sub>2</sub>	单元素掺杂	—	黑暗	53	[13]
H/C-TiO <sub>2</sub>	共掺杂	—	黑暗	57	[13]
B-TiO <sub>2</sub>	单元素掺杂	10	紫外光	30	[15]
B-TiO <sub>2</sub>	单元素掺杂	10	可见光	42.60	[15]
B/Y <sup>3+</sup> -TiO <sub>2</sub>	共掺杂	10	紫外光	57.40	[15]
B/Y <sup>3+</sup> -TiO <sub>2</sub>	共掺杂	10	可见光	53.50	[15]
V/Ce-TiO <sub>2</sub>	共掺杂	0.76	紫外光	58	[18]
V/Ce-TiO <sub>2</sub>	共掺杂	0.76	可见光	38	[18]
Cu-Ce/TiO <sub>2</sub>	共掺杂	1	可见光	48.30	[17]
TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	半导体复合	4.3	紫外光	91.30	[33]
Pt/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	贵金属沉积	122.8	紫外光	74	[34]
Pt-TiO <sub>2</sub>	贵金属沉积	—	紫外光	81.30	[35]
Pt@TiO <sub>2</sub>	贵金属沉积	12.28	可见光	98.30	[36]
Ag/TiO <sub>2</sub>	贵金属沉积	624.11	紫外光	>95	[37]
Ce/TiO <sub>2</sub>	单元素掺杂	1.23×10 <sup>-3</sup>	紫外光	>70	[38]
F-TiO <sub>2</sub>	单元素掺杂	1.8	可见光	74.50	[39]

从表 1 中可以看出,最常用的改性方法为离子掺杂,相比之下,该方法操作简便,易实现,通过选择不同的掺杂元素,进行单元素掺杂或共掺杂可得到不同的改性材料,分析其催化活性,优化材料的制备方法。

目前,改性纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化剂大多在紫外光下的催化活性高于可见光。但也有例外,从表 1 可以看出,利用 B 改性后的 TiO<sub>2</sub> 光催化剂在可见光下的催化活性明显高于紫外光,但是,在此基础上进一步掺杂 Y 元素后,虽然催化活性均有明显提高,但紫外光下的催化活性略大于可见光,研究者并没有解释该结果产生的原因,有待进一步讨论分析。

而 H-TiO<sub>2</sub> 以及 H/C-TiO<sub>2</sub> 均在黑暗条件下即对甲醛具有一定的去除效果,这里甲醛的去除并不是光催化的结果,但

给甲醛气体及其他 VOCs 的处理提供了新的思路。

当然,表 1 中的降解率只是每一种改性 TiO<sub>2</sub> 光催化材料在其自身实验条件下的最优降解率,反映了该特定条件下的催化剂的催化活性。反应条件、运行参数等均会影响污染物的降解率和催化剂的活性。总体而言,甲醛的去除率并不尽人意,需要开发更加高效经济的光催化材料。

### 3 展望

改性纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化材料在国内外已有广泛的研究,但其降解室内 VOCs 的研究尚不深入。目前国内外对于 TiO<sub>2</sub> 光催化材料的改性方法主要以离子掺杂、贵金属沉积以及半导体复合为主。值得注意的是,光敏化也是增加光催化反应效

率和拓展吸收波长的有效方法。但是,对于表面敏化制备的催化剂,目前大多研究只用于处理水中相应的污染物(苯酚、氯酚、三氯乙烯等),而对于处理 VOCs 的研究十分有限,将光敏化改性制得的催化剂用于处理气相 VOCs 还需不断探索。环境能源问题日益突出,光催化技术逐渐代替传统技术解决一些新的环境问题,而目前改性纳米 TiO<sub>2</sub> 及其应用的研究多数还停留在实验室研究阶段,尤其是光催化处理 VOCs 领域。现有的研究中,VOCs 的去除率仍不尽人意,甚至产生一些有毒的中间产物。因此,如何提高新材料的光催化活性,尽可能将污染物完全矿化,是亟需解决的问题。此外,依据室内 VOCs 的特性,设计出有效可行的光催化反应器也是需要关注和研究的工作。

### 参考文献 (References)

- [1] Zielińska-Jurek A, Zaleska A. Ag/Pt-modified TiO<sub>2</sub> nanoparticles for toluene photooxidation in the gas phase[J]. *Catalysis Today*, 2014, 230: 104-111.
- [2] Xie Y B, Yuan C W. Rare earth ion modified TiO<sub>2</sub> sols for photocatalysis application under visible light excitation[J]. *Rare Metals*, 2004, 23(1): 20-26.
- [3] Liu Y, Wei J H, Xiong R, et al. Enhanced visible light photocatalytic properties of Fe-doped TiO<sub>2</sub> nanorod clusters and monodispersed nanoparticles[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(18): 8121-8126.
- [4] Michalow K A, Otal E H, Burnat D, et al. Flame-made visible light active TiO<sub>2</sub>:Cr photocatalysts: Correlation between structural, optical and photocatalytic properties[J]. *Catalysis Today*, 2013, 209: 47-53.
- [5] Martínez Vargas D X, Rivera De La Rosa J, Lucio-Ortiz C J, et al. Photocatalytic degradation of trichloroethylene in a continuous annular reactor using Cu-doped TiO<sub>2</sub> catalysts by sol-gel synthesis[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 179: 249-261.
- [6] 赵春禄, 王培霞, 张鹏. 光催化降解模拟室内挥发性有机污染物研究[J]. *环境工程学报*, 2008, 2(2): 249-252.  
Zhao Chunlu, Wang Peixia, Zhang Peng. Study on photocatalytic degradation of VOCs[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2008, 2(2): 249-252.
- [7] 黄雪梅, 王苑娜, 成晓玲, 等. 二氧化钛可见光光催化技术研究进展[J]. *材料导报*, 2008, 22(6): 47-51.  
Huang Xuemei, Wang Yuanna, Cheng Xiaoling, et al. Research progress in titanium dioxide visible-light photocatalytic technology[J]. *Materials Review*, 2008, 22(6): 47-51.
- [8] 王春艳, 林爱军, 尤勇. 二氧化钛光催化剂治理室内空气污染研究进展[J]. *环境与健康杂志*, 2011(11): 1019-1022.  
Wang Chunyan, Lin Aijun, You Yong. Application of titanium dioxide light catalyst in indoor air pollution control: A review of recent studies[J]. *Journal of Environment and Health*, 2011, 28(11): 1019-1022.
- [9] Zeng L, Lu Z, Li M, et al. A modular calcination method to prepare modified N-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticle with high photocatalytic activity[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 183: 308-316.
- [10] Liu W, Jiang P, Shao W, et al. A novel approach for the synthesis of visible-light-active nanocrystalline N-doped TiO<sub>2</sub> photocatalytic hydroxide[J]. *Solid State Sciences*, 2014, 33: 45-48.
- [11] Di L, Haneda H, Hishita S, et al. Fluorine-doped TiO<sub>2</sub> powders prepared by spray pyrolysis and their improved photocatalytic activity for decomposition of gas-phase acetaldehyde[J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2005, 126(1): 69-77.
- [12] Nishijima K, Fujisawa Y, Murakami N, et al. Development of an S-doped titania nanotube (TNT) site-selectively loaded with iron(III) oxide and its photocatalytic activities[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 84(3-4): 584-590.
- [13] Zeng L, Song W, Li M, et al. Catalytic oxidation of formaldehyde on surface of HTiO<sub>2</sub>/HCTiO<sub>2</sub> without light illumination at room temperature[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 147: 490-498.
- [14] Jo W, Kim J. Decomposition of gas-phase aromatic hydrocarbons by applying an annular-type reactor coated with sulfur-doped photocatalyst under visible-light irradiation[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2010, 85(4): 485-492.
- [15] 杨轶, 宋剑飞. B/Y<sup>3+</sup>共掺杂纳米 TiO<sub>2</sub> 催化剂的制备及其降解甲醛的光催化性能评价[J]. *内蒙古环境科学*, 2008, 20(6): 24-27.  
Yang Yi, Song Jianfei. The preparation of B/Y<sup>3+</sup> jointly mixed by nanometer TiO<sub>2</sub> catalyst and photo-catalytic property evaluation of degrading formaldehyde[J]. *Inner Mongolia Environmental Sciences*, 2008, 20(6): 24-27.
- [16] Liu Y, Shu W, Chen K, et al. Enhanced photothermocatalytic synergistic activity toward gaseous benzene for Mo+C-codoped titanate nanobelts[J]. *ACS Catalysis*, 2012, 2(12): 2557-2565.
- [17] 赵江平, 刘加平, 张浩. 共掺杂 Cu-Ce/TiO<sub>2</sub> 光催化降解室内甲醛气体的研究[J]. *新型建筑材料*, 2011(7): 41-43.  
Zhao Jiangping, Liu Jiaping, Zhang Hao. Study on photodegradation of formaldehyde by co-doped TiO<sub>2</sub> with Cu and Ce[J]. *New Building Materials*, 2011(7): 41-43.
- [18] 张荣, 李娟, 宋莉, 等. V/Ce 共掺杂 TiO<sub>2</sub> 光催化降解甲醛的实验研究[J]. *环境工程学报*, 2011(9): 2095-2100.  
Zhang Rong, Li Juan, Song Li, et al. Experimental research on degradation of formaldehyde by photocatalysis of V/Ce co-doped TiO<sub>2</sub>[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2011, 5(9): 2095-2100.
- [19] Zhang C, He H. A comparative study of TiO<sub>2</sub> supported noble metal catalysts for the oxidation of formaldehyde at room temperature[J]. *Catalysis Today*, 2007, 126(3-4): 345-350.
- [20] Zhong J B, Lu Y, Jiang W D, et al. Characterization and photocatalytic property of Pd/TiO<sub>2</sub> with the oxidation of gaseous benzene[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 168(2-3): 1632-1635.
- [21] Huang H, Leung D Y C. Complete elimination of indoor formaldehyde over supported Pt catalysts with extremely low Pt content at ambient temperature[J]. *Journal of Catalysis*, 2011, 280(1): 60-67.
- [22] Huang H, Ye X, Huang H, et al. Mechanistic study on formaldehyde removal over Pd/TiO<sub>2</sub> catalysts: Oxygen transfer and role of water vapor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 230: 73-79.
- [23] Li X, Zhuang J, Xie L, et al. High-efficient degradation of benzene over Pt/TiO<sub>2</sub> by adding a small amount of H<sub>2</sub> under a mild condition[J]. *Catalysis Communications*, 2011, 12(7): 621-624.
- [24] 邓月, 蔡舒雅, 魏光涛, 等. 用于降解室内挥发性有机物的 TiO<sub>2</sub> 光催化材料的改性研究进展[J]. *材料导报*, 2015, 29(2): 25-29.  
Deng Yue, Cai Shuya, Wei Guangtao, et al. Research progress in modification of TiO<sub>2</sub> photocatalytic materials used for degradation of indoor volatile organic compounds[J]. *Materials Review A*, 2015, 29(2): 25-29.
- [25] Nie L, Yu J, Li X, et al. Enhanced performance of NaOH-Modified Pt/TiO<sub>2</sub> toward room temperature selective oxidation of formaldehyde[J]. *Environmental Science & Technology*. 2013, 47(6): 2777-2783.

- [26] Huang H, Li D, Lin Q, et al. Efficient degradation of benzene over LaVO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocrystalline heterojunction photocatalyst under visible light irradiation[J]. *Environmental Science & Technology*. 2009, 43(11): 4164–4168.
- [27] Zou X, Li X, Zhao Q, et al. Synthesis of LaVO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> heterojunction nanotubes by sol-gel coupled with hydrothermal method for photocatalytic air purification[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 383(1): 13–18.
- [28] 彭峰, 任艳群. TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>复合纳米膜的制备及其光催化降解甲苯的活性[J]. *催化学报*. 2003, 24(4): 243–247.  
Pengfeng, Ren Yanqun. Preparation of Nano-TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> composite film and its photocatalytic activity for toluene degradation[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2003, 24(4): 243–247.
- [29] 罗静. SnO<sub>2</sub>改性TiO<sub>2</sub>复合光催化剂降解苯的实验研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2009.  
Luo Jing. Experimental research on the degradation of benzene by photocatalysis of SnO<sub>2</sub> modified TiO<sub>2</sub> composite film[D]. Chongqing: Chongqing University, 2009
- [30] 崔琦, 李彦旭, 杜青平, 等. 光催化氧化法净化室内挥发性有机物的研究进展[J]. *广东化工*, 2011, 38(8): 64–66.  
Cui Qi, Li Yanxu, Du Qingping, et al. Research progress in photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2011, 38(8): 64–66.
- [31] Zhang S, Zheng Z, Wang J, et al. Heterogeneous photocatalytic decomposition of benzene on lanthanum-doped TiO<sub>2</sub> film at ambient temperature[J]. *Chemosphere*, 2006, 65(11): 2282–2288.
- [32] 刘菲菲. 改性纳米TiO<sub>2</sub>光催化降解室内VOCs中间产物分布及健康风险研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2011.  
Liu Feifei. Influence of modified TiO<sub>2</sub> on intermediates distributions and health risk of photocatalytic oxidation of VOCs in indoor air[D]. Hhangzhou: Zhejiang University, 2011
- [33] Šuligoj A, Štangar U L, Ristic A, et al. TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> films from organic-free colloidal TiO<sub>2</sub> anatase nanoparticles as photocatalyst for removal of volatile organic compounds from indoor air[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2016, 184: 119–131.
- [34] Yang J, Li D, Zhang Z, et al. A study of the photocatalytic oxidation of formaldehyde on Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2000, 137(2/3): 197–202.
- [35] Huang H, Hu P, Huang H, et al. Highly dispersed and active supported Pt nanoparticles for gaseous formaldehyde oxidation: Influence of particle size[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 252: 320–326.
- [36] Zhu Z, Wu R. The degradation of formaldehyde using a Pt@TiO<sub>2</sub> nanoparticles in presence of visible light irradiation at room temperature[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2015, 50: 276–281.
- [37] Shie J, Lee C, Chiou C, et al. Photodegradation kinetics of formaldehyde using light sources of UVA, UVC and UVLED in the presence of composed silver titanium oxide photocatalyst[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 155(1–2): 164–172.
- [38] Liang W, Li J, Jin Y. Photo-catalytic degradation of gaseous formaldehyde by TiO<sub>2</sub>/UV, Ag/TiO<sub>2</sub>/UV and Ce/TiO<sub>2</sub>/UV[J]. *Building and Environment*, 2012, 51: 345–350.
- [39] Huang D, Liao S, Quan S, et al. Preparation of anatase F doped TiO<sub>2</sub> sol and its performance for photodegradation of formaldehyde[J]. *Journal of Materials Science*, 2007, 42(19): 8193–8202.

## Modification of TiO<sub>2</sub> nanomaterials and their application in photocatalytic degradation of VOCs in indoor air

ZHANG Tao, CHENG Rong, SHEN Liangjie, CHEN Ran, SHI Lei

School of Environment and Natural Resources, Renmin University of China, Beijing 100872, China

**Abstract** The volatile organic compounds (VOCs) are one kind of ubiquitous pollutants in the indoor air, with great potential hazards on human health. The photocatalysis, which is green and highly efficient, is an important technology for the removal of VOCs. However, the conventional TiO<sub>2</sub> has some shortcomings, such as the narrow light response range and the low quantum efficiency. So, the modification of TiO<sub>2</sub> nanomaterials has been a wide concern. The modification methods for TiO<sub>2</sub> nanomaterials include the ion doping, the noble metal deposition, and the semiconductor coupling. This paper reviews the modification methods for TiO<sub>2</sub> nanomaterials, and analyzes the mechanism and the influencing factors for improving photocatalytic efficiency. The research progress for VOCs removal in indoor air with modified TiO<sub>2</sub> nanomaterials is summarized. As a new application for photocatalytic materials, the photocatalytic degradation of VOCs in indoor air with modified TiO<sub>2</sub> nanomaterials needs to be further studied.

**Keywords** photocatalysis; volatile organic compounds; titanium dioxide; modification

(编辑 田恬)