

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2021.08.012

水处理领域基于电沉积的TiO₂光催化材料进展

贾予腾¹, 胡广宇¹, 赵明^{1*}, 李建国², 冯伟³(1. 北方工业大学机械与材料工程学院, 北京 100144; 2. 清华大学材料学院, 北京 100084;
3. 中国科学院深圳先进技术研究院, 广东 深圳 518005)

摘要: 通过电沉积技术在金属基体上制备金属/TiO₂纳米颗粒复合膜或在TiO₂纳米管电沉积负载金属纳米颗粒和纳米半导体复合材料是制备应用于水处理领域优良光催化性能和宽光谱吸收响应的TiO₂光催化复合材料的有效途径。近年来, TiO₂光催化复合材料电沉积制备取得较大进展。本文综述了水处理领域基于电沉积技术TiO₂光催化复合材料的研究进展, 包括光催化机理、电沉积制备过程、结构特征和光催化性能, 最后阐述了该类材料面临的挑战以及未来的发展方向。

关键词: 电沉积; 光催化材料; 水处理

中图分类号: TQ150.1 **文献标识码:** A

Research Progress of TiO₂ Photocatalytic Composites Based on Electrodeposition Technology in the Field of Water Treatment

JIA Yuteng¹, HU Guangyu¹, ZHAO Ming^{1*}, LI Jianguo², FENG Wei³

(1. College of Mechanical and Materials Engineering, North China University of Technology, Beijing 100144, China; 2. College of Materials, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 3. Shenzhen Institutes of Advanced Technology, Chinese Academy of Science, Shenzhen 518055, China)

Abstract: The preparation of metal/TiO₂ nanoparticle composite films on metal substrates by electrodeposition technology or the electrodeposition of metal nanoparticles and nano-semiconductor composite materials on TiO₂ nanotubes was the preparation of TiO₂ with excellent photocatalytic performance and broad-spectrum absorption response in the field of water treatment. In recent years, the preparation of TiO₂ photocatalytic composites by electrodeposition had made great progress. This article reviews the research progress of TiO₂ photocatalytic composite materials based on electrodeposition technology in the field of water treatment, including photocatalytic mechanism, electrodeposition preparation process, structural characteristics and photocatalytic performance. Finally, the challenges and future development directions of this type of materials were described.

Keywords: electrodeposition; photocatalytic composites; waste water treatment

半导体光催化降解污染废水中所含的有机污染物和重金属离子不仅是解决环境污染和能源短缺的有效途径^[1-2], 也是环境科学和光催化材料研究领域

重要的研究方向。由于TiO₂具有高化学稳定性、低成本和优良的光催化性能, 使其成为广泛应用的半导体光催化材料。纳米尺寸的TiO₂由于量子效应

收稿日期: 2020-01-14

修回日期: 2020-01-29

作者简介: 贾予腾(1994-), 男, 硕士, email: 851357448@qq.com

*通信作者: 赵明, email: zhaoming@ncut.edu.cn

导致光生电子和空穴能量增加,因而具有更强的氧化还原能力。另外由于表面效应增加了污染物的反应面积以及载流子的扩散效应提高了光催化效率,因而纳米TiO₂在水处理领域有广阔的应用前景。然而,TiO₂带隙达到3.2 eV,只能吸收波长小于387.5 nm的紫外光,光催化效率和太阳光利用率低。科研工作者通过金属修饰^[4-5]和窄带半导体修饰^[5-6]可将TiO₂吸收光拓展到可见光区,提高了TiO₂的光催化活性。近年来,水处理领域的TiO₂光催化复合材料电沉积技术取得较大进展,在金属基体上制备金属/TiO₂纳米颗粒复合膜、以电沉积技术制备TiO₂纳米管负载金属纳米颗粒和纳米半导体复合材料等方面取得了显著研究成果。

本文综述了水处理领域基于电沉积技术的TiO₂光催化材料的研究进展,阐述了水体污染物TiO₂光催化降解机理,讨论了金属/TiO₂纳米颗粒复合膜光催化材料的复合电沉积技术,阐述了TiO₂纳米管负载金属纳米颗粒和TiO₂纳米管负载纳米半导体复合材料的光催化机理、电沉积制备方法和性能,并对应用于水处理领域基于电沉积技术的TiO₂光催化复合材料发展方向做了总结和展望。

1 水溶液污染物TiO₂光催化降解机理

水溶液污染物TiO₂光催化降解机理如图1所示^[7],当波长小于387.5 nm的紫外光照射到TiO₂时,价带上的电子会跃迁到导带形成光生电子,同时价带上形成光生空穴,光生电子和光生空穴很快迁移到TiO₂表面。由于TiO₂导带底部的能量(-0.51 V, pH=7)比氧还原生成超氧自由基的单电子还原电位(-0.33 V, pH=7)更低,光生电子与吸附在TiO₂表面

的氧生成O^{2·-}自由基。由于TiO₂价带顶部的能量(2.69 V, pH=7)比氢氧根离子或水生成·OH自由基的氧化电位(2.29 V, pH=7)更正,光生空穴与吸附在TiO₂表面的氢氧根离子或水氧化成为具有较强氧化能力的·OH自由基。·OH自由基通过氧化反应使水溶液污染物降解^[8],同时光生电子与空穴也将发生复合反应。

2 基于电沉积技术的TiO₂光催化复合材料

2.1 金属/TiO₂纳米颗粒复合膜

复合电沉积技术是将TiO₂纳米颗粒沉积到特定的基体上的有效途径,该技术是将TiO₂纳米颗粒加入到电解液中,在金属离子还原时,使TiO₂纳米颗粒被包裹进入基体表面的金属电沉积层。迄今为止,国内外科研工作者利用复合电沉积技术在不同基体制备了Zn/TiO₂复合膜^[9]、NiMo/TiO₂复合膜^[10-11]、Ni/TiO₂复合膜^[12]等材料,部分金属/TiO₂复合膜的微观结构如图2所示。研究表明,NiMo/TiO₂复合膜在可见光照射下光电催化罗丹明B和刚果红的降解率分别是多孔TiO₂纳米薄膜的1.56~2倍和2.43倍^[10-11],复合膜中NiMo/TiO₂异质结的Schottky势垒是其光催化性能提高的原因。

利用复合电沉积技术制备金属/TiO₂纳米颗粒复合膜可同时实现TiO₂纳米颗粒表面的金属修饰和光催化颗粒在基体的负载固定的功能。此外,沉积TiO₂纳米颗粒复合膜的基体种类和结构的多样性,使金属/TiO₂纳米颗粒复合膜的设计和制备成为水处理领域光催化新材料的重要发展方向。

2.2 TiO₂纳米管负载金属纳米颗粒

利用电沉积技术在纳米TiO₂上负载金属是有

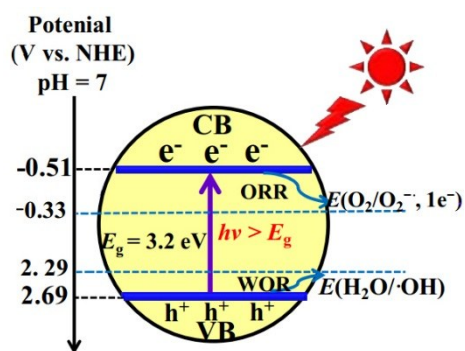


图1 水溶液污染物TiO₂光催化降解机理
Fig.1 Mechanism of TiO₂ photocatalytic degradation in waste water treatment

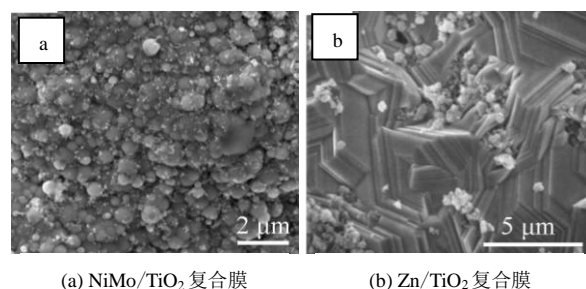


图2 复合电沉积技术制备的不同金属/TiO₂复合膜形貌
Fig.2 Morphology of different metal/TiO₂ composite films prepared by composite electrodeposition technology

效提高 TiO_2 光催化活性的有效途径,其光催化活性提高的原因包括 Schottky 势垒对光生电子与空穴复合的抑制作用和金属受可见光照射表面离子体共振产生的光生电子效应。如图 3a 所示^[13],当纳米 TiO_2 负载纳米金属时,由于 TiO_2 的功函数小于金属的功函数,电子从 n 型半导体 TiO_2 流入金属,在纳米 TiO_2 /金属界面处 TiO_2 的能带弯曲,形成 Schottky 势垒。Schottky 势垒能抑制光生电子与空穴复合,可有效提高 TiO_2 光催化性能。如图 3b 所示^[13],当可见光照射到纳米 TiO_2 负载纳米金属时,尽管可见光不能让 TiO_2 直接产生光生电子和空穴,但由于纳米 TiO_2 负载纳米金属的结构特征将引发金属自由电子产生表面离子体共振效应,使金属费米能级上的电子成为光生电子转移到 TiO_2 的导带,并同时使金属带上正电荷。因此,纳米 TiO_2 负载金属可以使吸收光谱红移,从而将吸收光谱范围扩展到可见光区。

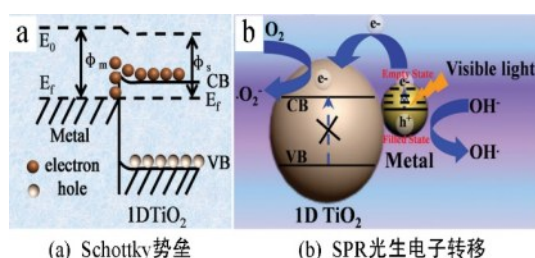


图3 纳米 TiO_2 负载金属 Schottky 势垒及 SPR 光生电子转移机理示意图

Fig.3 Schematic diagram of the Schottky barrier of nano- TiO_2 loaded metal and the mechanism of SPR photoelectron transfer

一些科研工作者利用脉冲电沉积技术在 TiO_2 纳米管上成功负载了铜、镍、金和银纳米颗粒^[14-17],总的来说,金属纳米颗粒的尺寸大小、形状、团聚程度和负载位置等与沉积技术种类、沉积液配方和沉积工艺等紧密相关。 TiO_2 纳米管负载金属纳米颗粒复合材料在水处理领域具有潜在的应用前景,还需继续研发低成本、适合工业生产的电沉积技术。

2.3 TiO_2 纳米管负载纳米半导体

纳米 TiO_2 负载窄带 p 型和 n 型半导体是水处理领域光催化材料的重要发展方向,在纳米 TiO_2 表面负载 p 型和 n 型半导体化合物将形成 p-n 型和 n-n 型异质半导体结构^[18]。图 4a 为纳米 TiO_2 表面负载 p 型半导体化合物形成 p-n 型异质结构光生电子和空穴分离过程,在未受光照射时,由于 TiO_2 的电子和 p 型

半导体的空穴分别向界面处的 p 型半导体和 TiO_2 扩散,在 p-n 界面附近形成一个从 TiO_2 指向 p 型半导体的内电场。当 p-n 异质结构受到能量大于禁带宽度的光照射时, TiO_2 和 p 型半导体都将产生光生电子和空穴,在内电场的作用下,p 型半导体的光生电子将转移到 TiO_2 的导带, TiO_2 的空穴将转移到 p 型半导体的价带,实现了光生电子和空穴的分离。图 4b 所示为纳米 TiO_2 表面负载 n 型半导体化合物形成 n-n 型异质结构光生电子和空穴分离过程,纳米 TiO_2 表面负载 n 型半导体禁带宽度要比 TiO_2 的禁带宽,使吸收光谱红移,将吸收光谱范围扩展到可见光区。此外,负载 n 型半导体的导带位置应该比 TiO_2 的导带位置更负,使负载 n 型半导体导带的光生电子转移到 TiO_2 的导带,而 TiO_2 价带的空穴转移到负载 n 型半导体的价带,从而提高其光催化活性。

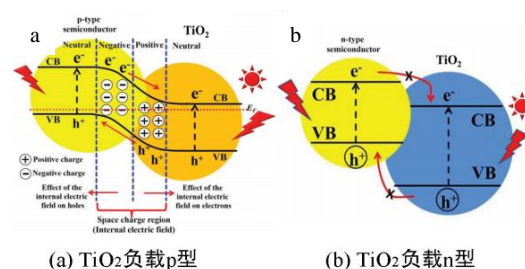


图4 纳米 TiO_2 负载 p 型和 n 型半导体化合物光生电子和空穴分离转移机理

Fig.4 Separation and transfer mechanism of photogenerated electrons and holes on nano- TiO_2 loaded p-type and n-type semiconductor compounds

科技工作者利用电沉积技术在 TiO_2 纳米管上负载了 CdSe 、 CdS 、 WO_3 等 n 型半导体和 Cu_2O 等 p 型半导体。Lv 等^[19]利用电沉积技术在钛基阳极氧化形成的 TiO_2 纳米管表面负载了 CdSe 纳米颗粒,图 5 为复合材料的形貌和微观结构。研究发现将 CdSe 负载于 TiO_2 纳米管的管壁可使其光吸收谱拓宽到可见光区,制备的 $1.5 \times 3 \text{ cm}$ 的复合材料经 2 h 的可见光照射可使 10 mg/L 甲基橙降解 94.4%。

Shao 等^[20]以阳极氧化铝膜为模板利用一步电沉积法在 TiO_2 纳米管内壁负载 CdS 纳米颗粒,这种复合材料的吸收光谱红移到大于 580 nm 的可见光区域,明显提高了光催化活性。Cheng 等^[21]发现 TiO_2 纳米管负载 CdS 纳米颗粒对水溶液中的罗丹明 B 有显著的光催化降解作用。但是 CdSe 和 CdS 极易光腐蚀,导致 TiO_2 纳米管负载 CdSe 、 CdS 复合材

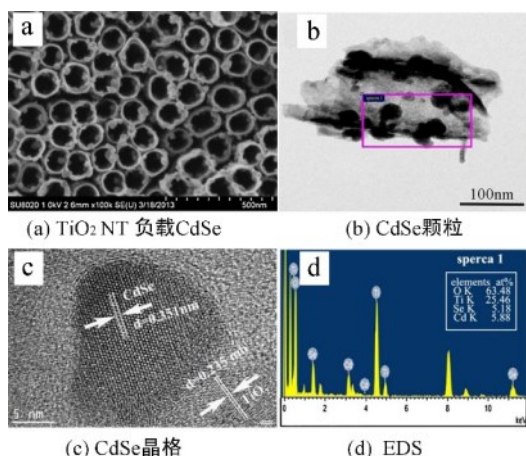


图5 TiO₂纳米管电沉积负载CdSe纳米颗粒的微观结构
Fig.5 Microstructure of TiO₂ nanotube electrodeposition CdSe nanoparticles

料的光稳定性不佳。

负载p型半导体研究方面,Zhang等^[22]利用电沉积技术在钛基体阳极氧化形成的TiO₂纳米管顶部负载了Cu₂O纳米管结构,研究发现这种复合材料对酸性橙II有较高的光脱色率。张剑芳等^[23]研究表明,TiO₂纳米管负载Cu₂O纳米颗粒对甲基橙也有较好的光催化降解特性。Tsui等^[24]研究表明,当Cu₂O颗粒的半径过大,它将其所覆盖的TiO₂纳米管失去光催化性能。因而,电沉积技术工艺参数需严格控制,以保证Cu₂O颗粒尺寸和负载位置的要求。此外,在强光照射下,TiO₂纳米管负载的Cu₂O纳米颗粒将会溶解,限制了该复合材料在水处理领域的广泛应用。

通过电沉积技术可将原位合成的纳米半导体负载到TiO₂纳米管,是制备优良光催化性能和宽光谱吸收的TiO₂纳米管负载纳米半导体复合材料有效方法。然而,以电沉积方法可在TiO₂米管负载的纳米半导体种类有待拓宽,所制备的复合材料的光稳定性也不能满足水处理领域的要求,此外纳米半导体的负载位置、形状和尺寸不易控制,需要进一步开展工作。

3 结语

电沉积技术是在金属基体上制备TiO₂光催化复合材料的有效途径,目前已有较多研究成果,研制的复合材料在废水污染物的去除方面也取得了重要成果。然而TiO₂光催化复合材料电沉积的制备技

术有待提高,相关机理亟待深入研究。目前存在如下技术问题:

(1)复合电沉积技术制备金属/TiO₂纳米颗粒复合膜过程中,TiO₂纳米颗粒的均匀分散是复合电沉积成功的关键。

(2)TiO₂纳米管负载金属纳米颗粒的电沉积制备技术仍然处于实验室研究阶段,还需要研发低成本、适合大规模工业生产的电沉积技术。

(3)以电沉积方法在TiO₂纳米管上负载的纳米半导体的种类有待拓宽,目前所制备的复合材料的光稳定性还不能满足水处理领域的要求,需要在提高复合材料稳定性方面深入开展研究工作。

在水处理领域以电沉积制备的TiO₂复合光催化材料需满足优良的光催化性能、宽光谱吸收和光稳定性的要求,因此复合材料电沉积技术的开发及放大也将成为水处理领域光催化新材料的重要突破方向之一。

参考文献

- [1] Han F, Kambala V S R, Srinivasan M, et al. Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: A review[J]. Applied Catalysis A: General, 2009, 359(1-2): 25-40.
- [2] 王有群,郑智阳,张志宾,等. 改性TiO₂光催化剂去除废水中重金属离子研究进展[J]. 湿法冶金, 2018, 37(4): 260-266.
Wang Y Q, Zheng Z Y, Zhang Z B, et al. Research progress of research on removal of heavy metal ions in waste water with photocatalytic TiO₂-modified [J]. Hydrometallurgy of China, 2018, 37(4): 260-266 (in Chinese).
- [3] Sung-Suh H M, Choi J R, Hah H J, et al. Comparison of Ag deposition effects on the photocatalytic activity of nanoparticulate TiO₂ under visible and UV light irradiation [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2004, 163 (1-2): 37-44.
- [4] Subramanian V, Wolf E, Kamat P V. Semiconductor-metal composite nanostructures. to what extent do metal nanoparticles improve the photocatalytic activity of TiO₂ Films? [J]. Journal of physical chemistry B, 2001, 105 (46): 11439-11446.
- [5] Bessekhouad Y, Robert D, Weber J. V. Bi₂S₃/TiO₂ and CdS/TiO₂ heterojunctions as an available configuration for photocatalytic degradation of organic pollutant [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemis-

- try, 2004, 163(3): 569-580.
- [6] Bessekhoud Y, Chaoui N, Trzpit M, et al. UV-vis versus visible degradation of Acid Orange II in a coupled CdS/TiO₂ semiconductors suspension[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2006, 183(1-2): 218-224.
- [7] Wen J Q, Li X, Liu W, et al. Photocatalysis fundamentals and surface modification of TiO₂ nanomaterials[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2015, 36(12): 2049-2070.
- [8] Chen C, Ma W, Zhao J. Semiconductor-mediated photo-degradation of pollutants under visible-light irradiation [J]. Chemical Society Reviews, 2010, 39(11): 4206-4219.
- [9] Deguchi T, Imai K, Matsui H, et al. Rapid electroplating of photocatalytically highly active TiO₂-Zn nanocomposite films on steel [J]. Journal of Materials Science. 2001, 36(19): 4723-4729.
- [10] 李爱昌,李桂花,郑琰,等. (Ni-Mo)/TiO₂ 纳米薄膜光催化降解刚果红的性能与机理[J]. 物理化学学报, 2012, 28(2): 457-464.
- Li A C, Li G H, Zheng Y, et al. Photocatalytic property and reaction mechanism of (Ni-Mo)/TiO₂ nano thin film evaluated with congo red [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2012, 28(2): 457-464 (in Chinese).
- [11] 李爱昌,李健飞,刘亚录,等. 负偏压下(Ni-Mo)/TiO₂ 膜电极光电催化降解罗丹明B的性能和机理[J]. 化学学报, 2013, 71(5): 815-821.
- Li A C, Li J F, Liu Y L, et al. Photoelectrocatalytic properties and reaction mechanism of (Ni-Mo)/TiO₂ film electrode for degradation of Rhodamine B at negative bias [J]. Acta Chimica Sinica, 2013, 71(5): 815-821 (in Chinese).
- [12] 于化江,熊亮,熊中琼,等. 复合电沉积制备 TiO₂/泡沫镍光催化材料及其催化活性[J]. 化工进展, 2011, 30(9): 1972-1976.
- Yu H J, Xiong L, Xiong Z Q, et al. Preparation of foam nickel-supported nanosized TiO₂ by composite electrodeposition and its photocatalytic performance[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2011, 30(9): 1972-1976 (in Chinese).
- [13] Zhang J, Xiao G, Xiao F, et al. Revisiting one-dimensional TiO₂ based hybrid heterostructures for heterogeneous photocatalysis: a critical review[J]. Materials Chemistry Frontiers, 2017, 1(2): 231-250.
- [14] Zhang S, Peng B, Yang S, et al. Non-noble metal copper nanoparticles-decorated TiO₂ nanotube arrays with plasmon-enhanced photocatalytic hydrogen evolution under visible light[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(1): 303-310.
- [15] Liang F, Zhang J, Zheng L, et al. Selective electrodeposition of Ni into the intertubular voids of anodic TiO₂ nanotubes for improved photocatalytic properties[J]. Journal of Materials Research. 2013, 28(3): 405-410.
- [16] Ling, Wu, Fang, et al. Plasmon-induced photo-electrocatalytic activity of Au nanoparticles enhanced TiO₂ nanotube arrays electrodes for environmental remediation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 164, 217-224.
- [17] Liu X, Liu Z, Lu J, et al. Electrodeposition preparation of Ag nanoparticles loaded TiO₂ nanotube arrays with enhanced photocatalytic performance[J]. Applied Surface Science, 2014, 288, 513-517.
- [18] Low J, Yu J, Jaroniec M, et al. Heterojunction photocatalysts[J]. Advanced Materials, 2017, 29(20): 16016094.
- [19] Lv J, Su L, Wang H, et al. Enhanced visible light photocatalytic activity of TiO₂ nanotube arrays modified with CdSe nanoparticles by electrodeposition method[J]. Surface & Coatings Technology, 2014, 242: 20-28.
- [20] Shao Z B, Zhu W, Li Z, et al. One-step fabrication of CdS nanoparticle-sensitized TiO₂ nanotube arrays via electrodeposition[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116, 2438-2442.
- [21] Cheng X, Pan G, Yu X. Visible light responsive photoassisted electrocatalytic system based on CdS NCs decorated TiO₂ nano-tube photoanode and activated carbon containing cathode for wastewater treatment [J]. Electrochimica Acta, 2015, 156, 94-101.
- [22] Zhang S, Zhang S, Peng F, et al. Electrodeposition of polyhedral Cu₂O on TiO₂ nanotube arrays for enhancing visible light photocatalytic performance[J]. Electrochemistry Communications. 2011, 13(8): 861-864.
- [23] 张剑芳,王岩,沈天阔,等. 脉冲沉积制备 Cu₂O/TiO₂ 纳米管异质结的可见光光催化性能[J]. 物理化学学报, 2014, 30(8): 1535-1542.
- Zhang J F, Wang Y, Shen T K, et al. Visible light photocatalytic performance of Cu₂O/TiO₂ nanotube heterojunction composites prepared by pulse deposition[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2014, 30(8): 1535-1542 (in Chinese).
- [24] Tsua L k, Wu L, Swami N, et al. Photoelectrochemical Performance of Electrodeposited Cu₂O on TiO₂ Nanotubes[J]. ECS Electrochemistry Letters, 2012, 1(2): D15-D19.