

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2025.12.014

TiO₂ 基光催化材料的制备、改性和应用研究进展

陆昆^{1*}, 赵立军²

(1. 滁州城市职业学院 生物医药学院, 安徽 滁州 239000; 2. 江苏科技大学 材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212003)

摘要: TiO₂ 基光催化材料在环境净化和生物医学领域展现出巨大潜力, 但其本征宽带隙和高载流子复合率严重制约实际应用。从“结构调控-性能优化-应用拓展”的耦合机制视角, 系统评述了该领域的最新进展。首先, 深入剖析了水热合成法、溶胶-凝胶法、等离子喷涂法和磁控溅射等关键制备技术对 TiO₂ 材料微观结构的精确调控规律及其对光催化活性、稳定性和可加工性的决定性影响。其次, 聚焦于通过离子掺杂、半导体复合及表面修饰等改性策略, 系统阐释了电子结构、载流子动力学及表面特性的协同优化机制, 揭示了性能增强的物理化学本质。最后, 分析了 TiO₂ 基光催化功能材料的研究发展趋势, 指出其在光催化增效机制、环境治理技术升级和生物医学前沿探索等领域的潜在应用。通过梳理现有成果, 为设计高效、智能、多功能的下一代 TiO₂ 基光催化材料提供了理论支撑和创新思路, 为其推广应用提供参考, 旨在进一步推动光催化材料在材料科学的发展。

关键词: 二氧化钛; 光催化; 制备方法; 改性研究

中图分类号: TG174.4; TQ153 **文献标识码:** A

Research progress on preparation, modification and application of TiO₂-based photocatalytic materials

Lu Kun^{1*}, Zhao Lijun²

(1. School of Biomedicine, Chuzhou City Vocational College, Chuzhou 239000, China; 2. College of Materials Science and Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, China)

Abstract: TiO₂-based photocatalytic materials have shown great potential in the fields of environmental purification and biomedicine, but their intrinsic wide band gap and high carrier recombination rate seriously restrict their practical applications. The latest progress in this field was systematically reviewed from the perspective of the coupling mechanism of “structure regulation-performance optimization-application expansion”. Firstly, the precise regulation of the microstructure of TiO₂ materials by key preparation techniques such as hydrothermal synthesis, sol-gel method, plasma spraying and magnetron sputtering and its decisive influence on photocatalytic activity, stability and processability were deeply analyzed. Secondly, focusing on the modification strategies such as ion doping, semiconductor compounding and surface modification, the synergistic optimization mechanism of electronic structure, carrier dynamics and surface properties was systematically explained, and the physical and chemical nature of performance enhancement was revealed. Finally, the research and development trends of TiO₂-

收稿日期: 2025-07-22 修回日期: 2025-08-16

通信作者: 陆昆(1986—), 男, 硕士, 副教授, 研究方向为纳米结构薄膜制备, email: csxylk@163.com

基金项目: 安徽省自然科学基金重点项目(2024AH051391); 安徽省职成教重点研究项目(AZCJ2024194); 滁州城市职业学院横向课题研究项目(2024hxkt058)

引用信息: 陆昆, 赵立军. TiO₂ 基光催化材料的制备、改性和应用研究进展[J]. 电镀与精饰, 2025, 47(12): 107-116.

Lu Kun, Zhao Lijun. Research progress on preparation, modification and application of TiO₂-based photocatalytic materials[J]. Plating and Finishing, 2025, 47(12): 107-116.

based photocatalytic functional materials were analyzed, and their potential applications in the fields of photocatalytic synergistic mechanism, environmental governance technology upgrading and biomedical frontier exploration were pointed out. By combing the existing achievements, it provides theoretical support and innovative ideas for the design of efficient, intelligent and multi-functional next-generation TiO₂-based photocatalytic materials, and provides a reference for its popularization and application, aiming to further promote the development of photocatalytic materials in materials science.

Keywords: TiO₂; photocatalysis; preparation method; modification research

通过对纳米TiO₂光催化技术深入研究, 研究者发现其具有良好的持续性抗菌自洁性能, 且储量丰富和成本低廉, 是环境保护、污水处理和环保抗菌产品等领域的最佳选择^[1-2]。在能源应用方面, 该技术能够通过太阳能驱动水分解反应制备清洁的氢气能源, 同时可将二氧化碳催化还原为碳氢燃料, 兼具能源生产和碳减排双重效益^[3]; 在环境保护领域, 其能有效处理污水中的有机污染物, 确保排放水质达标, 可用于空气净化以消除有害气体^[4]。此外, 该光催化技术还展现出多重应用价值, 包括医疗卫生领域的杀菌消毒、食品保鲜, 以及在有机合成中实现温和条件下的高选择性化学反应等^[5]。

虽然TiO₂目前是光催化材料中的主流选择, 但其实际应用效能仍受制于材料本征特性与反应机制的双重约束。这些技术瓶颈主要体现在两个关键层面: 首先是其3.2eV的宽带隙特性限制了光响应范围仅能覆盖紫外波段, 其次是在光激发过程中电子-空穴对的高复合率显著降低了量子效率^[6]。锐钛矿型(~3.2 eV)和金红石型(~3.0 eV)TiO₂的带隙较宽, 导致其光吸收主要限于紫外区(波长≤387 nm)。由于紫外光仅占太阳光谱的4%~5%, 其对可见光的利用效率极低, 严重限制了自然光照或室内光环境下的能量输入和催化效率。实际应用中往往需要额外的紫外光源, 增加了能耗。光激发产生的电子(e⁻)和空穴(h⁺)寿命极短, 复合速率快, 这使得仅有少量载流子能够迁移至表面参与氧化还原反应, 显著降低了量子效率, 降低光催化效率^[7]。

当然, TiO₂材料还存在一些其它不足之处。例如其表面活性位点数量有限, 而表面羟基和缺陷位点的数量对反应物的吸附能力起着关键作用。当TiO₂表面活性位点不足时, 污染物或水分子难以有效吸附并参与反应。此外, 在光催化降解有机物的过程中, 中间产物可能会吸附在催化剂表面, 从而覆盖活性位点, 导致催化剂失活^[8]。同时, 纳米TiO₂颗粒容易发生团聚, 这不仅会降低其比表面积和活

性, 还会使悬浮态催化剂难以从液体中分离和回收, 进而增加使用成本。TiO₂在长期光照下还可能遭受光腐蚀, 使其性能随时间逐渐下降。这些问题都在一定程度上影响了TiO₂的光催化效率^[9]。

对TiO₂进行元素掺杂改性是提升其可见光利用率和增强光催化效率的有效途径。近年来, 研究者们先后将金属离子、非金属离子等掺杂到TiO₂光催化剂的晶格结构内部中, 使TiO₂中的晶格类型发生改变(形成缺陷或引入新电荷), 进一步降低光生电子和空穴的复合率, 使TiO₂光催化剂能带结构发生改变或者使其表面的电子分布状态发生改变, 最终提高TiO₂光催化剂的光催化效率^[10]。研究发现, 当将贵金属(如银、金、钴、铂、铜等)掺杂到TiO₂光催化剂中时, 不仅可以将光响应范围扩展到可见光区域, 还能保留贵金属自身的广谱抗菌特性。此外, 贵金属负载后的TiO₂光催化剂的光催化活性得到了显著提升^[11]。

目前关于TiO₂的研究综述, 大多聚焦于对其改性研究的总结与归纳, 而对TiO₂不同制备方法的系统综述相对较少, 同时对TiO₂未来研究发展趋势的探讨也较为有限。基于此, 以TiO₂基光催化功能材料为研究对象, 综述了常见制备方法, 并对各种方法的优缺点。其次介绍多种改性方法及在应用领域的应用进展。最后, 展望TiO₂基光催化功能材料的未来发展趋势, 为其推广应用提供参考。

1 TiO₂基光催化功能材料的制备方法

TiO₂有锐钛矿、板钛矿和金红石3种存在形式, 其中锐钛矿型光催化活性最高^[12]。不同的制备方法会对TiO₂基光催化功能材料结构和性质产生显著影响, 如晶粒尺寸、表面形貌和微观结构等。研究者可以根据实际需要, 选择适当的制备方法较大幅度地实现对其结构和性能的调控^[13]。目前, 制备TiO₂基光催化功能材料主要有水热合成法、溶胶-凝胶法、等离子喷涂和磁控溅射法^[14-17]。表1总结了4种TiO₂基光催化材料制备方法的优缺点。

表1 TiO₂基光催化材料制备方法的优缺点Tab.1 Advantages and disadvantages of preparation methods of TiO₂-based photocatalytic materials

制备方法	优点	缺点
水热合成法	可以获得纯度高、晶粒完整、尺寸较小且分布均匀的产品	需要高温高压的反应条件,对设备的材料、设计和实验的安全要求严格
溶胶-凝胶法	产品杂质少且分散性好,低成本,适合大量生产。同时设备简单,反应条件温和	膜层密度较低,对性能和化学稳定性有一定的影响,且成膜质量会受到溶胶制备和热处理过程中多种因素的影响 ^[18]
等离子喷涂法	操作方便,产品力学性能优、化学稳定性好和成本低	材料与基体结合强度不高、成分不均匀、孔隙率高 ^[19]
磁控溅射法	工艺温度低、沉积速率快、涂层质量稳定,可实现大规模生产	制备过程需要真空环境,设备维护成本高

1.1 水热合成法

水热合成法始于1982年,在封闭体系中,以水溶液为溶剂,调节温度和压强促使反应物发生水解并重结晶的方法^[20-21]。该法在制备TiO₂时,以TiO₂前驱体为原料,调整至适当温度和压强,经过充分水解反应,将重结晶的样品进行清洗并干燥,即可获得纳米TiO₂。郭萍等^[22]研究发现经水热合成法处理的TiO₂膜层分布均匀、完整、性质稳定。水热合成法制备TiO₂膜层条件在实验室条件下易实现,膜层质量稳定、不开裂,达到使用要求。薛寒松等^[23]采用微波水热合成法制备TiO₂纳米管,研究发现微波水热合成法对TiO₂纳米管的晶型和结晶度的影响明显,当以600℃和700℃煅烧的TiO₂纳米粉为前驱物,TiO₂纳米管中部分热力学亚稳态的锐钛矿向稳定态的金红石进行转变。

1.2 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是一种成熟的制备TiO₂光催化材料的方法。该法常以钛醇盐为钛源,在醇类和去离子水体系中反应,并加入抑制剂抑制其剧烈水解,经充分搅拌后得到透明的TiO₂溶胶。该方法工艺简单、反应条件温和,常通过提拉浸渍或旋涂等方式在玻璃基底上形成均匀薄膜。

研究显示,采用溶胶-凝胶法制备的TiO₂光催化材料具有优异的光催化性能。白晶等^[24]使用溶胶-凝胶法制备TiO₂/硅藻土复合材料,以甲基橙为试验对象表征复合材料光催化性能。结果显示,当TiO₂/硅藻土复合材料投入量为1 g/L,对60 mL (10 mg/L)的甲基橙溶液60 min内的降解率达到92%。Laghrib S等^[25]采用溶胶-凝胶法在酸性和中性介质中合成了TiO₂粉体,考察了其对光催化降解亚甲基蓝(MB)的

性能。结果表明:与酸性介质中制备的TiO₂粉体相比,中性介质中制备的TiO₂粉体具有更高的降解效率。在酸性条件下500℃和中性条件下700℃制备的催化剂显示出最高的MB降解效率,羟基自由基(-OH)是MB降解的主要活性物种。

1.3 等离子喷涂法

等离子喷涂技术是一种表面工程技术,该技术依靠等离子喷枪产生高10 000℃的等离子焰流,使绝大多数喷涂粉末迅速熔化或半熔化;随后,粉末在高压孔道中被等离子体裹挟,以高速射流形式喷射至基体表面并沉积,最终形成致密的保护层^[26]。具有使用范围广、可喷射原料多、涂层表面光滑质量好等特点,广泛应用于TiO₂基光催化材料制备中。崔赛楠等^[27]采用等离子喷涂技术制备TiO₂涂层并研究其光催化性能,研究发现涂层在可见光条件下对亚甲基蓝的光解速率与紫外光条件下相近,成功地将光响应区间拓宽至可见光区。

对等离子喷涂技术制备TiO₂基功能材料的研究更多集中在力学性能、耐冲蚀和耐摩擦磨损性能方面。胡林荣等^[28]采用等大气离子喷涂技术制备TiO₂基复合材料,对涂层的显微组织、结合强度、显微硬度、表面状态等方面进行研究。周志强等^[29]则是研究温度对钛合金表面Al₂O₃-40%TiO₂陶瓷涂层摩擦磨损性能的影响,发现涂层具有优异的抗高温摩擦磨损性能。

1.4 磁控溅射法

磁控溅射法是物理气相沉积技术一种,其原理是在真空条件下,利用电子在电场作用下与Ar原子发生碰撞,产生Ar⁺并高速轰击靶材,靶材原子溅射出,并在基底材料上沉积生长,得到薄膜。该方法

具有高效、绿色环保、重复性好等特点，被广泛应用于制备各类涂层材料。王朝勇等^[30]采用直流磁控溅射技术，以纯Ti为靶材，真空条件下通入高纯O₂，制备TiO₂薄膜，对罗丹明B显示出优秀的光催化性能。季震宇等^[31]采用反应磁控溅射方法，通过拼接不同比例的Ti靶和TiO₂靶材，制备出不同含量的TiO₂薄膜，发现薄膜对聚核梭杆菌都产生明显的抑制作用。Wongthawachnugool S等^[32]采用反应磁控溅射技术制备TiO₂薄膜，高温退火后，样品在紫外照射前即呈现超亲水特性，可广泛应用于自清洁表面、光催化和光学涂层等领域。Sun L等^[33]在TiO₂薄膜中掺杂Ag元素改性，通过直流磁控溅射技术制备复合材料，经过4轮循环降解试验后，光催化剂仍保持高效降解性能，与粉体光催化剂相比，薄膜光催化剂具有更高的稳定性，可实现100%回收，因此在工业应用中具有巨大潜力。Nikolova P M等^[34]在含氧环境中，通过一步直流磁控溅射技术制备了掺杂Cu的

TiO₂薄膜，对S.aureus和E.coli均表现出优异的杀菌活性，未来可能用于制备骨科和牙科植入物。

2 TiO₂基光催化材料改性研究

TiO₂是公认的光催化材料且被广泛应用于污水处理、环境保护和消毒杀菌等领域。但其较大的禁带宽度使其仅对太阳光中的紫外光产生响应，存在着光响应范围窄、阳光利用率低等问题^[35]。另外TiO₂经光照后，在迁移过程中，受激发的电子与空穴极易发生复合，导致量子产率降低，从而影响光催化性能^[36]。拓宽TiO₂光响应区间至可见光区，降低TiO₂的禁带宽度和光生电子、空穴的复合效率，提高TiO₂光催化性能成为近年来重要研究课题。通过对TiO₂进行修饰改性，提升TiO₂光催化性能，修饰方法主要包括离子掺杂、半导体复合、表面修饰等。TiO₂基纳米复合材料的设计、降解和抗菌机制如图1所示。

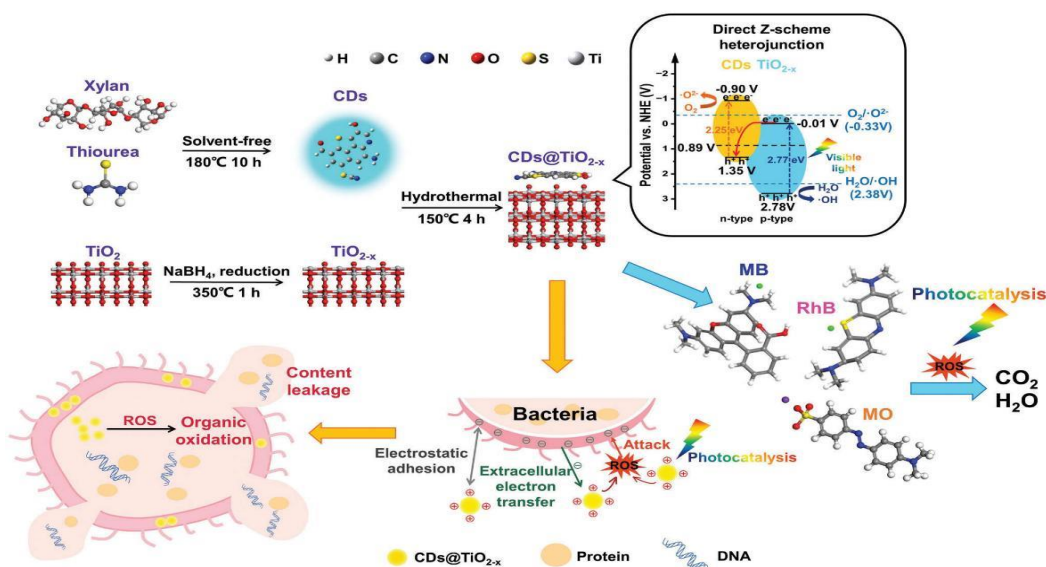


图1 TiO₂基纳米复合材料的设计、降解和抗菌机制^[37]

Fig.1 Design, degradation and antibacterial mechanism of TiO₂-based nanocomposites ^[37]

2.1 离子掺杂

离子掺杂是一种将离子引入TiO₂晶格的技术。该技术主要通过3种机制提升TiO₂薄膜的光学性能。
① 通过掺杂价态高于或低于Ti⁴⁺的金属离子，可以捕获电子或空穴，从而有效抑制载流子的复合。
② 掺杂会在TiO₂的禁带中引入新的杂质能级。这使得能量较低的光子也能激发电子和空穴，从而将TiO₂的光吸收范围扩展至可见光区域。
③ 掺杂可能产生晶格缺陷，导致更多氧空位形成，进而降低电子-空穴对的复合速率。因此，经过离子掺杂的TiO₂能

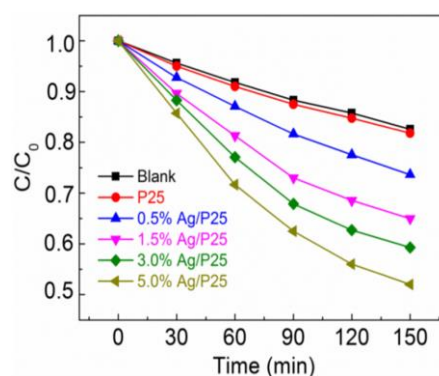
够吸收更长波长的可见光，并形成有效的载流子捕获中心。这些改变在维持其紫外光区光催化活性的同时，显著提高了整体的光学性能。离子掺杂包括金属离子掺杂和非金属离子掺杂。

金属离子掺杂后会产生大量缺陷，掺杂离子在捕获电荷的同时，能够及时传递电荷，适当的掺杂浓度可以获得最佳的光催化性能^[38]。荆倩等^[39]以Bola型两亲性短肽组装体和具有稳定结构的KI₃E自组装体为模板诱导TiO₂前驱体水解缩聚，在矿化的同时引入铁离子。铁离子以Fe²⁺和Fe³⁺的形式替代

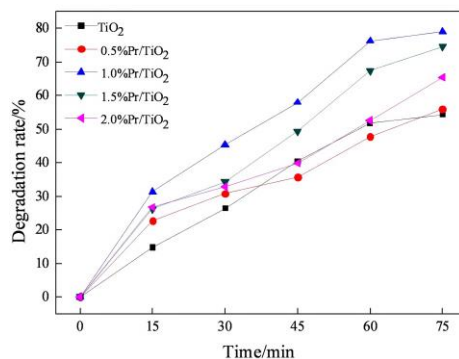
TiO₂晶格中的部分Ti⁴⁺,将纳米TiO₂的光响应范围扩展到可见光区。掺杂浓度为0.5%时模型污染物罗丹明B和亚甲基蓝的降解率达到90%。刘羽熙等^[40]和Sharma S D等^[41]采用溶胶-凝胶法将Ni²⁺掺杂入TiO₂中,促进了TiO₂中电子的转移和捕获,提高了TiO₂涂层光生电子和空穴的分离,表面增加了更多的OH官能团,材料的光催化性能和亲水性都得到了提升。近年来,贵金属和稀土元素也被用于掺杂改性研究。Dong P M等^[42]采用等离子增强技术制备了Ag/TiO₂复合材料,研究发现Ag的掺杂使得TiO₂在可见光的作用下复合材料降解有机物的速度显著提升,同时表现出优异的抗菌性能。何雪薇等^[43]将稀土铈、钆离子掺杂改性纳米TiO₂,结果表明,Pr/TiO₂和Gd/TiO₂的光吸收边带均出现红移现象,其能带宽度(E_g)均接近3.0 eV,比未改性TiO₂的E_g降低了约7%,有效提高了光催化活性。图2分别为掺杂不同Ag、Pr含量改性TiO₂光降解速率对比图。

与掺杂金属离子原理相似,非金属元素掺杂也能够降低禁带宽度、扩宽光响应范围,因而被广泛应用于TiO₂改性研究中。通常采用N、S、C等非金属材料来进行掺杂改性。Chen J等^[44]在研究TiO₂中掺入Ti³⁺,发现表面Ti³⁺离子的不稳定性及其在空气中的易氧化性限制了其在光催化应用中的性能。而将N掺杂到TiO₂中有效解决了这一问题,不仅提高了Ti³⁺离子的稳定性,并显著增强了可见光驱动的光催化活性。Fu W G等^[45]将硫掺杂的TiO₂纳米管制备光催化自清洁陶瓷复合膜,表面掺杂S和随后产生的O空位,使得复合膜在高浓度油包水乳液分离中表现出优异的分选性能,并展示了有效的光催化自清洁特性,显示出在工业油污水处理方面的巨大潜力。Xu W Y等^[46]通过水热合成法成功开发一种新型的C掺杂浮动型TiO₂/蒙脱石复合材料,研究发现复合材料的化学和形态特性受到C的显著影响,C掺杂样品表现出更好的锐钛矿相稳定性和更小的晶

粒尺寸,获得更优的光催化性能。此外,Si常作为掺杂元素用于TiO₂的改性研究。张家琪等^[47]基于第一性原理计算方法,研究发现:Si掺杂可以形成两种替位式缺陷,即SiTi缺陷和SiO缺陷。SiTi缺陷不能有效改善TiO₂的光学性能,而SiO缺陷的引入提高了掺杂体系对可见光区和红外光区光子的吸收,并且其光学吸收谱的发生了红移,显著提升光催化性能,掺杂体系和未掺杂体系的态密度如图3所示。李大玉等^[48]研究发现适量Si掺杂可以细化晶粒,提升TiO₂涂层中锐钛矿相的含量,同时形成Ti—O—Si键,Si掺杂TiO₂涂层对甲基橙的降解率达到95%左右。



(a) 不同 Ag 含量 TiO₂ 的光催化降解速率



(b) 不同 Pr 含量 TiO₂ 的光催化降解速率

图2 掺杂不同 Ag、Pr 含量改性 TiO₂ 光降解速率对比图^[42-43]

Fig.2 Comparison of photodegradation rate of modified TiO₂ doped with different Ag and Pr contents^[42-43]

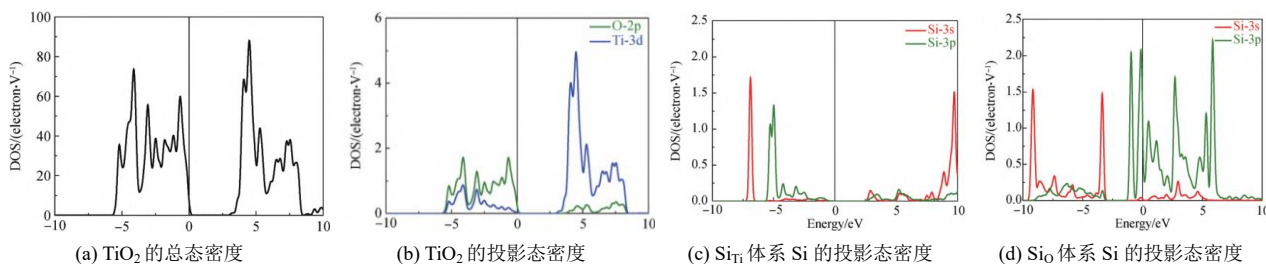


图3 本征 TiO₂ 和掺杂体系的态密度图^[47]

Fig.3 Density of states of intrinsic TiO₂ and doped system^[47]

2.2 半导体复合

将TiO₂与其他半导体材料复合是提升其光催化活性的一种有效策略。其机理在于：复合体系中TiO₂与另一禁带宽度不同的半导体，由于其价带和导带能级位置的差异，促使光生电子和空穴在两者间发生迁移。这种载流子的相互转移有效降低了电子-空穴复合的概率，延长光生空穴的寿命，提升光催化性能^[49]，机理如图4所示。目前，研究较多的复合半导体包括ZnO、SiO₂、CdS、CeO₂、WO₃等。与纯TiO₂相比，这些复合半导体材料均表现出更高的光催化降解效率。

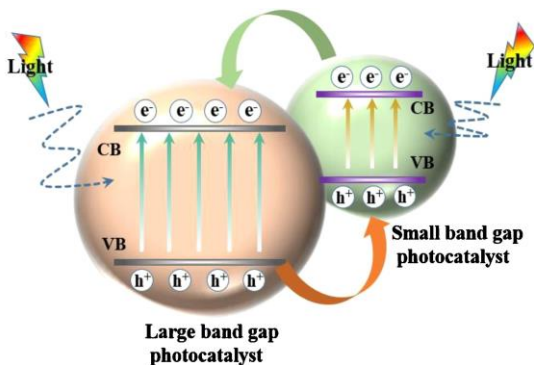
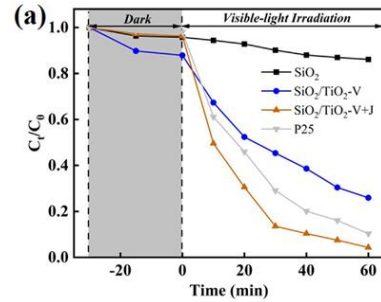


图4 复合半导体之间的电子转移^[50]

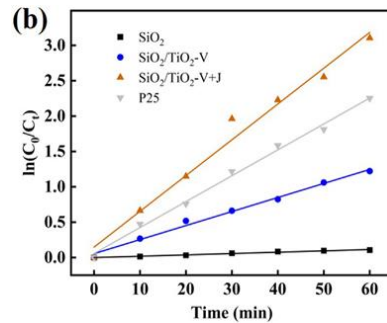
Fig.4 Electron transfer between composite semiconductors^[50]

杜欢等^[51]通过浸渍法将MnO₂、ZnO和TiO₂进行复合，研究发现，Mn²⁺和Zn²⁺经煅烧后可在催化剂表面生成负载的MnO₂和ZnO。生成的氧化物不仅可作为电子捕获中心，还能在俘获TiO₂的光生电子后，将其转移至吸附在催化剂表面的电子受体。这一过程有效抑制了电子-空穴复合，从而增强了TiO₂的光催化效率。王浩等^[52]采用溶胶-凝胶法制备(CeO₂-CuO)/TiO₂复合材料，并考察了其对苯乙烯的吸附行为及微波辅助热分解性能。结果显示，在微波作用下，该催化剂能显著降低苯乙烯的起燃温度，使其降至90℃。此外，催化剂在200℃时表现出最高催化活性，苯乙烯催化转化率达到90%。Liu W等^[53]利用流化床原子层沉积技术合成SiO₂/TiO₂纳米颗粒催化剂，由于在界面处生成的Ti-O-Si键，增加了吸收阳光的能力并加速了空穴和电子的分离，在300 W氙灯照射60 min时，对四环素盐酸盐的降解效率为96%，降解速率及光降解动力学如图5所示。Xie J L等^[54]研究了Ce改性CdS-TiO₂材料的光催化性能，Ce掺杂到CdS-TiO₂光催化剂生成了Ce-O-Ti键，Ce可能会减少光生电子和空穴的复合，这增强了Ce和TiO₂之间的相互作用，Ce的引入增加了Ce-CdS-

TiO₂光催化剂的紫外/可见光吸收。Stefan M等^[55]采用溶胶-凝胶法制备SnO₂-TiO₂纳米复合材料，讨论复合材料光催化活性机理并针对罗丹明B在可见光照射下的降解进行研究。从能带排列的角度分析，研究发现生成的活性氧物种仅包括·OH类型。



(a) 不同 TiO₂ 比例的降解速率



(b) 光降解速率与光照时间的关系

图5 不同 TiO₂ 比例的降解速率及与光照时间的关系^[53]

Fig.5 Degradation rate of different TiO₂ ratio and its relationship with illumination time^[53]

2.3 表面修饰

光催化反应是在光催化剂的表面发生的，因此光催化剂的性能同样会受到其表面特性的影响。所以，对表面进行修饰也是提高金属/TiO₂催化剂光催化效率的一种有效方法。表面改性技术主要用于调控材料的表面特性或调整其比表面积，通过引入电子、扩大比表面积，同时增强半导体薄膜的稳定性，从而减少材料的禁带宽度^[56]。在众多表面改性方法中，金属原子表面修饰是一种相对有效的手段。金属原子由于其独特的电子结构，能够提升材料的光吸收性能，并通过调节局域电子密度来促进载流子的分离。此外，金属原子还可以作为高活性的催化位点参与反应。与传统的金属颗粒催化剂相比，这种修饰方法具有更高的催化效率^[57]。王瑛琦等^[58]采用水热法结合光沉积法制备了金属Ru、Cu和Zn原子表面修饰的TiO₂催化材料，并研究了其光电催化CO₂与NO₂⁻共还原合成尿素的性能。研究发现Ru修饰量为5%的Ru-TiO₂尿素产率是纯TiO₂的1.65倍，

TiO₂材料表面修饰的Ru原子能够有效地提高材料的光吸收、电荷分离和迁移性能, 光生电子从TiO₂转移到Ru原子位点, 并参与C-N偶联反应, TiO₂和经修饰后的TiO₂光电催化合成尿素的性能对比如图6所示。Cao Y D等^[59]开发新型TiO₂-多金属氧酸盐材料, 在TiO₂表面修饰了Pt取代的多金属氧酸盐, 研

究发现Pt-多金属氧酸盐不仅增加了电子的迁移率, 提高了光生电子和空穴的分离效率, 还为TiO₂在光催化产H领域的实际应用迈出坚实的一步。郑细鸣等^[60]采用纳米TiO₂胶体和多巴胺作为修饰剂, 将纳米颗粒沉积到聚丙烯微孔膜的表面, 修饰膜兼具有良好的抗蛋白质污染性能和优异的润湿性能。

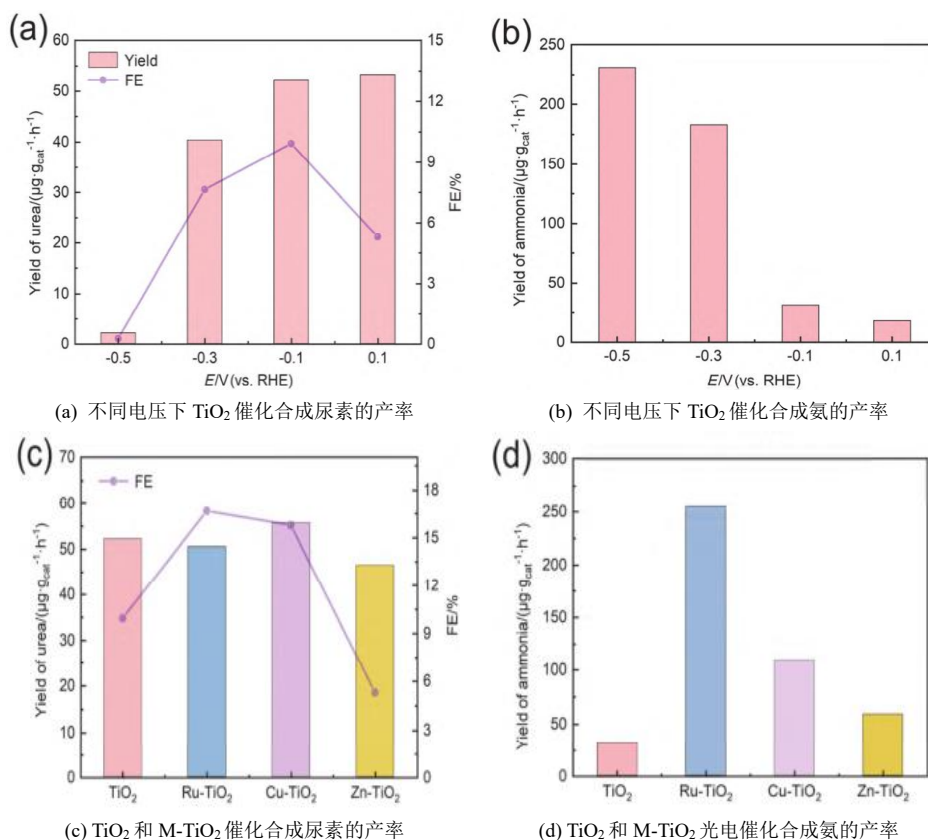


图6 纯TiO₂和修饰后的TiO₂光电催化合成尿素的性能对比^[58]

Fig.6 Performance comparison of pure TiO₂ and modified TiO₂ in photoelectrocatalytic synthesis of urea^[58]

3 TiO₂基光催化材料的研究新趋势

TiO₂作为经典的光催化功能材料, 研究者们先后开发多种制备技术及改性手段, 取得了丰富的研究成果。当前其应用研究正朝着高效化、智能化、多功能集成方向突破, 并聚焦于光催化增效机制、环境治理技术升级和生物医学前沿探索等领域。

3.1 光催化增效机制

S型异质结设计和单原子催化是现实光催化增效机制的有效手段。S型异质结通过定向电荷转移路径突破传统异质结的局限性。Zhang L等^[61]构建TiO₂/CdS为主的S型异质结利用界面内建电场驱动光生电子从CdS向TiO₂迁移, 同时促使空穴反向转移, 实现载流子的高效空间分离, 有效抑制了电子-空穴复合。该设计使CO₂还原的甲烷选择性达92%,

并大幅提升可见光利用率, 量子效率达18.7%。而金属单原子位点可精准调控反应路径。Chen X等^[62]在氧空位缺陷型TiO₂表面锚定原子级分散的Pt, 形成Pt-O₃配位结构。该设计使Pt位点成为甲烷生成的专属活性中心, 通过降低中间体加氢能垒, 将甲烷选择性提升至99%。单原子Pt与氧空位的协同作用使载流子寿命延长至纯TiO₂的3.5倍, 驱动反应稳定性突破200 h。

3.2 环境治理技术升级

通过元素掺杂和表面修饰等方法对TiO₂改性取得了不俗的光催化效果, 但研究者们依然尝试开发光电催化微流控系统和动态响应型智能涂层。Kim S等^[63]在TiO₂纳米阵列集成CRISPR/Cas12a生物探针, 实现大肠杆菌1 CFU/mL检测级限, 30 min大肠

杆菌灭活率高达99.9%，集成化TiO₂传感-催化系统可实现污染物高效去除。Wang X等^[64]引入Ag/TiO₂等离子体光电极，发现表面增强拉曼散射信号强度提升10⁸倍，实现重金属离子的ppb级检测。此外，光控润湿性切换赋予涂层环境自适应功能。Garcia A等^[65]研发的TiO₂/SiO₂复合膜在紫外-可见光照射下接触角从152°降低到5°，成功实现油水分离，并对四环素降解率达到98.2%。

3.3 生物医学前沿探索

通过对TiO₂基功能材料的光响应设计、离子功能化及纳米复合策略，正推动抗感染-组织再生协同治疗向精准化、高效化发展，为植入医疗器械及创伤修复提供创新解决方案。Liu R等^[66]以TiO₂纳米管阵列作为基底，通过聚多巴胺修饰，实现近红外光热响应与药物锚定。聚多巴胺在激光照射下产生局部热效应，使聚合物链收缩并破坏药物与载体间的氢键，短时间内释放出大量的庆大霉素，损坏耐甲氧西林金黄色葡萄球菌细胞膜，从而实现高效杀菌的目标。Chen B等^[67]在TiO₂表面原位生长CuS纳米颗粒，构建异质结增强近红外吸收。研究发现，5 min近红外照射使涂层温度升至68 °C，直接溶解细菌生物膜基质，同时CuS作为电子阱抑制TiO₂光生电子-空穴复合，在局部产生活性•OH和•O₂⁻，能够穿透生物膜深层结构。Wu S等^[68]通过微弧氧化技术在Ti植入体表面生成多孔TiO₂层，并负载Mg(OH)₂纳米颗粒，实现长效Mg²⁺释放，降低植入区炎症反应，促进骨细胞迁移与增值。

4 结论

综上所述，TiO₂因其优异的光催化性能得到国内外研究者广泛研究。研究者们先后开发出多种制备技术，并采用离子掺杂、半导体复合、表面修饰等手段进行改性，同时积极开辟TiO₂在光催化增效机制、环境治理技术升级、生物医学前沿探索等领域研究，取得了丰硕成果，但仍存在一定的问题需要解决。今后的研究中，可以着重从以下几方面开展工作：

(1) 目前TiO₂基光催化材料制备技术繁多，但各种技术都存在不足之处，不具有普遍性。因此，还需要利用优化制备工艺或者开发新技术等手段进一步完善制备技术，制备出具有光催化活性高、稳定性好和使用寿命长的催化材料，以满足工业化应用的实际需求。

(2) 尽管研究者们通过各种改性技术，成功将TiO₂光催化材料光响应范围拓宽至可见光区，但其仍存在光利用率不高、能量转换效率普遍偏低的问题，亟需深入进行改性技术的基础理论研究，从根本上增强其光催化活性并提高对可见光的利用率，从而有效利用丰富的太阳能资源。

(3) 目前对TiO₂基光催化材料的研究集中在光催化降解有机物领域，对其抗菌性能研究表现在贵金属Ag、Cu的掺杂，研究较少且成本较高。因此开发出成本低、抗菌性能好和抗菌范围广的新型TiO₂材料有着显著的意义。

参考文献：

- [1] Zhou Z, Li B, Liu X, et al. Recent progress in photocatalytic antibacterial[J]. ACS Applied Bio Materials, 2021, 4(5): 3909-3936.
- [2] 丁良兵, 刘东光. TiO₂/Al₂O₃ 复合陶瓷热控涂层制备与性能[J]. 电镀与精饰, 2019, 41(8): 25-28.
- [3] Shah L A, Malik T, Siddiq M, et al. TiO₂ nanotubes doped poly (vinylidene fluoride) polymer membranes (PVDF/TNT) for efficient photocatalytic degradation of brilliant green dye[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2019, 7(5): 103291.
- [4] 翦奉林, 金凡亚, 冯军, 等. 微弧氧化 TiO₂ 涂层微结构对细胞黏附性能的影响[J]. 材料保护, 2023, 56(10): 123-129.
- [5] Nawaz H, Umar M, Nawaz I, et al. Photodegradation of textile pollutants by nanocomposite membranes of polyvinylidene fluoride integrated with polyaniline-titanium dioxide nanotubes[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 419: 129542.
- [6] 雷思哲, 翟晓霞, 阮乐, 等. 工艺参数对 Zn-TiO₂ 复合镀层性能的影响[J]. 电镀与精饰, 2024, 46(11): 17-22.
- [7] Wang Z Q, Hao Q Q, Mao X C, et al. Characterization of the excited state on methanol/TiO₂(110) interface[J]. Chinese Journal of Chemical Physics, 2015, 28(2): 123-127.
- [8] 许秀婷, 吉连忠, 陈书文, 等. 聚苯胺-TiO₂ 复合膜对 316L 不锈钢耐蚀性能的影响[J]. 电镀与精饰, 2023, 45(1): 28-32.
- [9] 胡皓, 高鑫, 贾冠冠, 等. Fe³⁺-TiO₂/ACF 复合材料的制备及其性能研究[J]. 化工新型材料, 2023, 51(8): 141-146.

- [10] 汪文华, 雷彩虹, 余媛, 等. 基于 Zn^{2+} 与 Mo^{6+} 共掺杂 TiO_2 复合粒子的抗菌 PVDF 平板膜制备及其性能分析[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2022, 47(4): 524-532.
- [11] Lu K, Sun M, Jiang Y H, et al. Insight into the structural and performance correlation of photocatalytic TiO_2/Cu composite films prepared by magnetron sputtering method[J]. Catalysts, 2024, 14(9): 621-635.
- [12] Sun R J, Chen Z L, Peng J T, et al. The effect mechanisms of pH, complexant and calcination temperature on the hydrophilicity of TiO_2 films prepared by the sol-gel method[J]. Applied Surface Science, 2018, 462: 480-488.
- [13] 张杰, 邹君文, 刘学广, 等. 改性 TiO_2 防污闪复合涂层的制备与研究[J]. 材料保护, 2024, 57(12): 114-121.
- [14] Lin W H, Chen S N, Wang J X, et al. Study on structural, optical and hydrophilic properties of FTO/ TiO_2 tandem thin film prepared by aerosol-assisted chemical vapor deposition method[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 358: 715-720.
- [15] Guo F, Liu J M, Zhang W G, et al. Synthesis of Cu, N-doped TiO_2 nanotube by a novel magnetron sputtering method and its photoelectric property[J]. Vacuum, 2019, 165: 223-231.
- [16] Liu Y, Xu C, Feng Z D. Characteristics and anticorrosion performance of Fe-doped TiO_2 films by liquid phase deposition method[J]. Applied Surface Science, 2014, 314: 392-399.
- [17] 王晓辉, 李新梅, 张景. 喷涂距离对 $Al_2O_3-TiO_2$ 涂层组织与干摩擦性能的影响[J]. 电镀与精饰, 2019, 41(11): 1-5.
- [18] 高凯, 李志宏, 单冬冬, 等. 溶胶凝胶涂覆制备金刚石/陶瓷复合材料及其物理性能特点[J]. 化工进展, 2011, 30(10): 2252-2257.
- [19] 崔焯, 王守勇, 尹飞, 等. 喷涂及激光熔覆制备难熔金属涂层的研究现状[J]. 材料保护, 2023, 56(5): 153-163.
- [20] 姚远. 微波水热法制备钴、钇和钴-钇掺杂 TiO_2 光催化剂及其光催化活性[D]. 昆明: 云南师范大学, 2021.
- [21] Nishiyama N, Ichioka K, Park D H, et al. Reactant-selective hydrogenation over composite silicalite-1 coated Pt/ TiO_2 particles[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2004, 435: 1211-1215.
- [22] 郭萍, 朱宪忠. 水热合成法制备 TiO_2 膜层条件及质量研究[J]. 化工新型材料, 2016, 44(4): 214-216.
- [23] 薛寒松, 顾铭, 曾强, 等. 微波水热合成法制备 TiO_2 纳米管的晶型和形貌研究[J]. 化工新型材料, 2015, 43(11): 182-184.
- [24] 白晶, 赫丽杰, 徐晓辰, 等. 溶胶-凝胶法制备 TiO_2 /硅藻土复合材料及其光催化性能[J]. 有色金属(冶炼部分), 2023(11): 106-112.
- [25] Laghrib S, Gherdaoui E C, Belgherbi O, et al. Photocatalytic degradation of methylene blue using TiO_2 nanoparticles synthesized via the sol-gel method in acidic and neutral media[J]. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2025, 138(3): 1-21.
- [26] 王哲昊, 吕绪明. 等离子喷涂技术在工程陶瓷涂层制备中的应用现状及展望[J]. 材料导报, 2024, 38(11): 52-61.
- [27] 崔赛楠, 范秀娟, 尹辉俊, 等. 悬浮液等离子喷涂高效制备 TiO_2 涂层及其光催化性能[J]. 表面技术, 2024, 53(1): 209-219.
- [28] 胡林荣, 所彭帮, 龙金, 等. 大气等离子喷涂 $Al_2O_3-TiO_2-Ni_5Al$ 复合涂层的性能及应用[J]. 电镀与精饰, 2025, 47(6): 28-34.
- [29] 周志强, 郝娇山, 宋文文, 等. 钛合金表面等离子喷涂 $Al_2O_3-40\%TiO_2$ 陶瓷涂层的高温摩擦磨损性能[J]. 表面技术, 2023, 52(12): 351-359.
- [30] 王朝勇, 黄晓亚, 魏瑞朋, 等. 能量过滤磁控溅射技术制备 Cu_2O/TiO_2 复合薄膜及其光催化性能[J]. 表面技术, 2020, 49(6): 132-137.
- [31] 季震宇, 马迅, 刘平, 等. TiO_2 对磁控溅射 $Ti-TiO_2$ 纳米复合涂层抗菌性能的影响[J]. 有色金属材料与工程, 2023, 44(2): 75-84.
- [32] Wongthawachnugool S, Limwichean S, Eiamchai P, et al. Enhanced hydrophilicity and optical properties of TiO_2 slanted nanorod films fabricated by reactive gas-timing magnetron sputtering with oblique angle deposition technique[J]. Vacuum, 2025, 238: 114327.
- [33] Sun L, Hu X, Yuan Z, et al. Photocatalytic properties of Ag-modifying N- TiO_2 films prepared via magnetron sputtering[J]. Catalysts, 2025, 15(2): 164-175.
- [34] Nikolova P M, Yousefi S, Handzhiyski Y, et al. One-step magnetron sputtering of crystalline Cu-doped TiO_2 coatings: characterization and antibacterial activity[J]. Applied Sciences, 2024, 14(20): 9578-9590.
- [35] Li M J, Wang Z L, Jin W H, et al. Highly efficient visible-blind ultraviolet photodetector based on scalably produced titanium dioxide nanowire arrays[J]. Nano Letters, 2023, 23(13): 6059-6066.

- [36] Hardin E B, Hoke T E, Armstrong B P, et al. Increased light harvesting in dye-sensitized solar cells with energy relay dyes[J]. *Nature Photonics*, 2009, 3(11): 667-674.
- [37] Cong S R, Cai J H, Li X Y, et al. Direct z-scheme xylan-based carbon dots@TiO_{2-x} nanocomposites for visible light driven photocatalytic of dye degradation and antibacterial[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(32): 2401540.
- [38] 王鑫雯, 任璐, 倪嘉, 等. TiO₂ 基自洁净玻璃的研究及应用进展[J]. *表面技术*, 2025, 54(6): 19-35.
- [39] 荆倩, 曹晗, 刘方园, 等. 铁离子掺杂 TiO₂ 的制备及其光催化性能[J]. *材料研究学报*, 2022, 36(11): 862-870.
- [40] 刘羽熙, 张鸣, 顾瑜, 等. 镍离子掺杂 TiO₂ 涂层的制备及亲水性研究[J]. *表面技术*, 2021, 50(5): 127-132.
- [41] Sharma S D, Singh D, Saini K K, et al. Sol-gel-derived super-hydrophilic nickel doped TiO₂ film as active photocatalyst[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2006, 314(1): 40-46.
- [42] Dong P M, Yang F F, Cheng X C, et al. Plasmon enhanced photocatalytic and antimicrobial activities of Ag-TiO₂ nanocomposites under visible light irradiation prepared by DBD cold plasma treatment[J]. *Materials science & engineering*, 2019, 96: 197-204.
- [43] 何雪薇, 周晟戎, 李光照, 等. 稀土镧、钆离子掺杂改性纳米 TiO₂ 的制备及光催化研究[J]. *功能材料*, 2025, 56(5): 5135-5142.
- [44] Chen J, Zhang Y, Li Y, et al. N-doped TiO₂ with stable surface Ti³⁺ for visible light photocatalytic hydrogen production[J]. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 2025, 47(1): 11946-11956.
- [45] Fu W G, Zhang L, Wu W L, et al. S-doped TiO₂ nanotubes decorated whisker mullite-based hollow fiber membrane with anti-fouling and photocatalytic self-cleaning properties for high-efficient separation of emulsified oily wastewater[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 373: 133615.
- [46] Xu W Y, Yang M H, Du M H, et al. Deep remediation of oil spill based on the photocatalytic degradation of solar light-driven floating C-doped TiO₂/sepiolite composites[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2025, 145: 610-619.
- [47] 张家琪, 林雪玲, 田文虎, 等. 应变对 Si 掺杂 A-TiO₂ 光学性质影响的第一性原理研究[J]. *人工晶体学报*, 2025, 54(4): 617-628.
- [48] 李大玉, 张徐, 李嘉伟, 等. Si 掺杂对溶液等离子喷涂 TiO₂ 涂层结构及光催化性能的影响[J]. *表面技术*, 2018, 47(5): 220-226.
- [49] 彭富昌, 李然, 刘翹楚, 等. 纳米 TiO₂ 光催化剂的改性及其在 VOCs 治理中的应用研究进展[J]. *化工新型材料*, 2022, 50(7): 283-288.
- [50] Long Z, Li Q, Wei T, et al. Historical development and prospects of photocatalysts for pollutant removal in water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 395: 122599.
- [51] 杜欢, 邹渝, 赵忠. MnO₂、ZnO 复合半导体改性 TiO₂ 的光催化氧化 VOCs 的性能研究[J]. *化工管理*, 2019(13): 117-119.
- [52] 王浩, 赵硕涵, 王秋龙, 等. CeO₂-CuO/TiO₂ 催化剂的制备及其在微波下降解苯乙烯的性能研究[J]. *陶瓷学报*, 2025, 46(3): 499-505.
- [53] Liu W, Liu D Y, Zhang Z Y, et al. Synthesis of core-shell nanostructured SiO₂/TiO₂ photocatalysts via atomic layer deposition in a fluidized bed with central tube[J]. *Particuology*, 2024, 91: 19-28.
- [54] Xie J L, Hong W, Meng M W, et al. Synthesis and photocatalytic activity of cerium-modified CdS-TiO₂ photocatalyst for the formaldehyde degradation at room temperature[J]. *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 2018, 644(23): 1570-1575.
- [55] Stefan M, Leostean C, Pana O, et al. Interface tailoring of SnO₂-TiO₂ photocatalysts modified with anionic/cationic surfactants[J]. *Journal of Materials Science*, 2020, 55(21): 3279-3298.
- [56] 贾斌中, 杨夏渊, 李羿龙, 等. TiO₂ 纳米粒子表面修饰对变压器油冲击击穿性能的影响[J]. *绝缘材料*, 2024, 57(3): 23-28.
- [57] Zhang R G, Gong K W, Du F Y, et al. Highly efficient thiomolybdate [Mo₂S₁₂]²⁻ nanocluster cocatalyst decorated on TiO₂ to boost photocatalytic hydrogen evolution[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(45): 19570-19579.
- [58] 王瑛琦, 常嘉怡, 李敏, 等. 金属原子表面修饰 TiO₂ 光电催化 CO₂ 与 NO₂⁻ 共还原合成尿素[J]. *化学学报*, 2025, 83(3): 247-255.
- [59] Cao Y D, Di Y, Wang M L, et al. Pt-substituted polyoxometalate modification on the surface of low-cost TiO₂ with highly efficient H₂ evolution performance[J]. *Dalton transactions*, 2020, 49(7): 2176-2183.