

综论

TiO₂ 光催化剂的研究进展

李 宁, 张 伟, 李贵贤, 赵 鹍*

(兰州理工大学 石油化工学院, 甘肃 兰州 730050)

摘要: TiO₂ 具有光催化效率高、稳定性好、不容易产生二次污染和成本低等特点, 已广泛应用于抑菌抗癌、制备氢气、废水处理、太阳能电池、防晒、自清洁等领域。首先, 介绍了 TiO₂ 光催化作用机理, 探讨了晶型、粒径和缺陷对 TiO₂ 光催化活性的影响; 然后, 综述了近年来国内外 TiO₂ 光催化剂的研究现状与进展; 接着总结了目前 TiO₂ 光催化剂的改性方法; 最后, 阐述了 TiO₂ 光催化剂改性过程中所面临的问题, 对未来发展提出了建议。

关键词: 二氧化钛; 光催化; 降解机理; 应用; 改性

中图分类号: O643.36; O644.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2021) 11-2181-09

Research progress of TiO₂ photocatalysts

LI Ning, ZHANG Wei, LI Guixian, ZHAO Yu*

(College of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, Gansu, China)

Abstract: TiO₂ has been widely used in the fields of antibacterial and anticancer, preparation of hydrogen, wastewater treatment, solar cells, sunscreen, self-cleaning and other fields due to their high photocatalytic efficiency, good stability, not easy to produce secondary pollution and low cost. Firstly, the photocatalytic mechanism of TiO₂ is introduced, and the effects of crystal type, particle size and defect on the photocatalytic activity of TiO₂ are discussed. Secondly, the research status and progress of TiO₂ photocatalysts at home and abroad in recent years are reviewed. Subsequently, the modification methods of TiO₂ photocatalysts are summarized. Finally, the problems in the modification process of TiO₂ photocatalysts are described, and some suggestions for future development are put forward.

Key words: titanium dioxide; photocatalysis; degradation mechanism; application; modification

光催化技术是解决能源短缺和环境污染问题的最有效方法之一^[1]。以 TiO₂ 为代表的金属半导体氧化物, 在光解水制氢、抗菌抑癌、废气净化、降解有机污染物、表面亲水疏水性转换等方面的研究越来越多, 应用越来越广泛^[2-3]。作为环保型光催化剂, 这种半导体光催化材料具有光稳定性、耐化学腐蚀的特点, 对绝大多数有机化合物具有非常强的吸附和降解能力, 并且价格低廉、光催化活性强、无毒性。TiO₂ 薄膜材料在一定的工艺条件下具有光诱导超亲水性能, 可以达到防雾自清洁等功能, 这一特点使 TiO₂ 薄膜在玻璃幕墙、汽车的挡风玻璃以及监视系统等领域得到了一定的应用。

从古至今, 太阳能一直被人类直接或间接地作

为生产和生活首选能源来使用, 将太阳能合理、高效地应用于环境治理和供给能源是环境与能源领域十分重要的研究课题。1972 年, FUJISHIMA 等^[4]报道了 TiO₂ 在紫外线照射下分解水生成氢气的现象, 这大大促进了光催化领域的发展。随后 TiO₂ 被认为是最具研究价值的半导体之一, 研究人员在提高其光催化性能和制备工艺方面做了很多工作并持续取得了许多成果。1975 年, FRANK 等^[5]将 TiO₂ 作为 CN-氧化成 OCN-的光催化剂, 开启了 TiO₂ 光催化材料在废水处理领域的新篇章。近年来, 随着现代社会的飞速发展, 人类对新能源的需求持续增长。TiO₂ 光催化技术作为一种环境友好的新型多相光催化技术, 在环境治理、新能源和有机合成等领

收稿日期: 2021-06-08; 定用日期: 2021-07-26; DOI: 10.13550/j.jxhg.20210582

基金项目: 国家自然科学基金 (21763016); 甘肃省高等学校产业支撑计划项目 (2020C-06)

作者简介: 李 宁 (1985—), 男, 副教授, E-mail: lining8711253@tom.com。联系人: 赵 鹍 (1981—), 男, 副教授, E-mail: yzhao@lut.edu.cn。

域受到越来越多的关注。该技术的最大优点是反应可在常温常压下进行，并可可将污染物完全转化为 H₂O、CO₂ 等无毒害的物质。

世界正面临着严重的能源问题和环境污染问题，具有低成本和环境友好的光催化技术具有广阔的发展前景，能在可见光照射下进行反应的光催化材料更吸引了研究人员的极大研究兴趣。本文概述了 TiO₂ 光催化剂作用机理和近年来的应用及研究现状，分析了新型光催化材料面临的问题和改性方法，并进一步探讨了开发高性能光催化材料的发展方向。

1 TiO₂ 光催化剂作用机理

半导体与金属不同的地方在于价带 (VB) 和导带 (CB) 之间存在禁带。金属硫化物和氧化物可以作为优良的半导体光催化剂，其带隙相对较大，因此，有时将其称为宽隙半导体。当大于或等于 TiO₂ 禁带宽度 (E_g) (3.2 eV) 的光能 ($h\nu$) 照射 TiO₂ 时，电子会从价带上跃迁到相应的导带上，与此同时也会在价带上产生空穴，进而生成电子-空穴对。在空间电荷层的作用下，光生电子 (e^-) 与空穴 (h^+) 发生分离，空穴转移到 TiO₂ 表面，与表面上的 -OH 基团作用而产生高活性的 $\cdot OH$ ，具有强氧化性的 $\cdot OH$ 能够将绝大多数有机物氧化分解为 H₂O 或 CO₂ 等无机小分子^[6]。其光催化机理如图 1 所示。

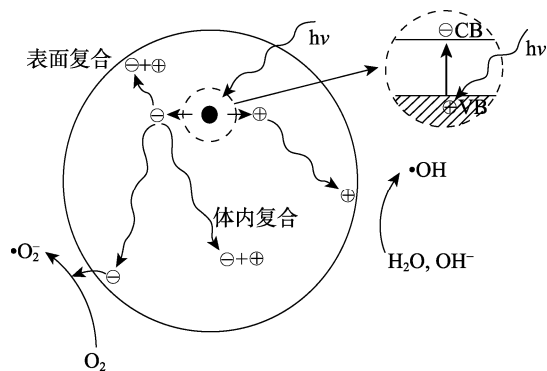
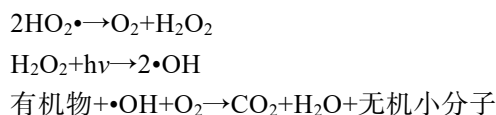
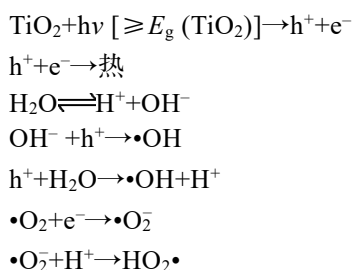


图 1 受光照时半导体内载流子的变化历程^[7]
Fig. 1 Carrier evolution in semiconductor under illumination^[7]

光生电子与表面的 O₂ 反应，生成超氧自由基 ($\cdot O_2^-$) 和 $\cdot OH$ 等活性氧类自由基，这些活性氧自由基也可以参与氧化还原反应。反应式如下：



2 TiO₂ 光催化活性的影响因素

多相光催化反应是由一系列复杂的表面化学物理过程组成，可能受光催化剂的性质、光强、溶液 pH、反应温度、表面羟基、有机物浓度等因素的影响^[8]。光催化剂是影响氧化反应速率的最重要因素之一，光催化剂的晶型、粒径、表面缺陷和比表面积等因素在光催化反应中起着决定性作用。

2.1 晶型

TiO₂ 有 3 种晶型：锐钛矿型、金红石型和板钛矿型。它们的结构单元均为 TiO₆ 八面体，八面体的顶点相连接时属于锐钛矿型，在相邻八面体的边缘相连接属于金红石型，而两种连接方式同时存在则属于板钛矿型。板钛矿在自然界中的含量非常低，属于斜方晶系，在 650 °C 左右就能够转化为金红石型，因此，被认为是不稳定的晶型，无工业价值。金红石和锐钛矿都是四方晶系，但八面体的相互连接方式与畸变程度有一些差异，最终形成不同的晶体结构，如图 2 所示。TiO₂ 由于晶体结构的差异使其具有不同的能带结构和质量密度，从而影响其表面吸附性质以及光催化活性。根据导带底和价带顶是否处于 K 空间的同一位置，这两种晶型可分为直接带隙半导体和间接带隙半导体。锐钛矿型 TiO₂ 属于间接带隙半导体，导带的电子需要经历一段位移才能与价带的空穴复合，这使电子-空穴对的复合受到抑制，因此具有更高的光催化活性。

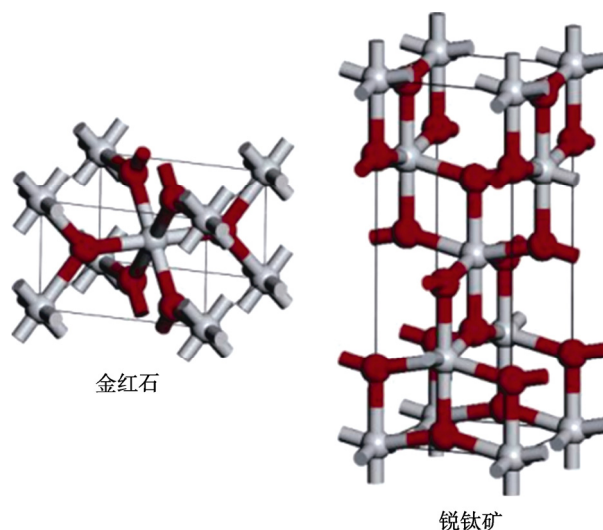


图 2 金红石和锐钛矿的晶体结构 (钛原子呈灰色，氧原子呈红色)^[9]
Fig. 2 Crystal structure of rutile and anatase (titanium atoms are gray, oxygen atoms are red)^[9]

2.2 粒径

粒径是影响 TiO₂ 光催化活性的关键因素。粒径越小, 比表面积越大, 光催化反应也更容易在表面上进行。当粒子的尺寸减小到 1~10 nm 时, 会产生量子尺寸效应, 禁带宽度变大, 进而明显提高光催化活性。目前已经有一些关于粒径和光催化性能关系的研究^[10-11]。张景等^[12]采用水热合成法制备了粒径均小于 10 nm 的纳米 TiO₂ 分散液, 通过该方法制得的纳米 TiO₂ 具有分散均匀、不易发生团聚现象等优点。在紫外光灯的照射下, 其对甲醛的降解率可达到 94.7%。SON 等^[13]研究了 TiO₂ 纳米粒子的尺寸效应对使用 Co 氧化还原电解质的染料敏化太阳能电池 (DSSCs) 的影响, 将尺寸为 20~30 nm 介孔 TiO₂ 光电极引入到 DSSCs 中, 发现使用 30 nm 纳米粒子的情况下可以获得最高的光电转换效率 (PCE)。通过使用各种光学和电化学技术验证纳米粒子尺寸对 4 种不同效率因子 (光收集、电荷注入、电荷收集和染料再生) 的影响, 进一步验证了尺寸效应。当 TiO₂ 比表面积增加时, 表面原子的数量和无序度也会随之增加, 键态会严重失衡, 导致出现更多的活性中心, 这直接提高了 TiO₂ 的吸附能力和催化活性。与此同时, 也应该看到比表面积增大也会使 TiO₂ 表面的复合中心增加, 这使量子化程度增加、禁带变宽、吸收光谱发生蓝移, 从而导致 TiO₂ 光敏化的程度减弱, 进而出现光催化活性下降的现象, 因此, 选择一个合适的粒径范围是极其重要的。

2.3 缺陷

催化材料的缺陷在光催化活性中具有重要作用。通过调节缺陷的结构和数目可影响价带电子态密度分布, 使价带变宽, 能量间隙变窄, 有利于促进光生电子和空穴的有效分离, 从而提高光催化活性。MANDARI 等^[14]通过溶胶-凝胶法合成 Gd 和 N 掺杂的 TiO₂, 其中, Gd 掺杂导致 TiO₂ 结构形成缺陷。研究表明, 这些缺陷在改善 TiO₂ 的载流子传输和分离过程起着重要作用, 该复合催化剂比 TiO₂ (德固赛 P25) 催化剂制氢活性高 26 倍。HOU 等^[15]通过 NaBH₄ 固相还原法制备了体相和表面氧空位浓度比可调的 TiO₂, 合适的氧空位浓度可以提高 TiO₂ 的光催化性能, 产氢率约是纯 TiO₂ 的 3 倍。但是, 当氧空位浓度过高时会增加氧缺陷的电子态密度, 形成体相氧空位, 而电子和空穴在体相氧空位处容易复合, 将会降低光催化活性。因此, 只有将缺陷数目控制在一定范围内才能使光催化剂的活性达到最优。

3 TiO₂ 光催化剂应用现状

TiO₂ 光催化剂具有良好的热稳定性、耐化学腐

蚀性以及化学稳定性等特点, 在抑菌抗癌、制备氢气、污水处理、防晒和自清洁等领域有着广泛的应用前景。

3.1 在抑菌、抗癌方面的应用

纳米 TiO₂ 被光照射会产生活性羟基进而分解有机物, 活性羟基可以穿透细菌的细胞壁, 破坏细胞膜, 进入细菌体内, 阻止成膜物质的传输, 阻塞电子传输系统和呼吸系统, 最后将其彻底消灭。一些学者发现, 纳米 TiO₂ 材料对大肠杆菌、铜绿假单胞杆菌和金黄色葡萄球菌等均具有极高的致死性^[16]。郝梦玉等^[17]将纳米 TiO₂ 复合膜用于封装水果和蔬菜, 可以有效减少 CO₂、H₂O 和乙烯等有害成分的产生, 抑制或杀死表面微生物, 防止水果和蔬菜变质。在光照条件下使用纳米 TiO₂ 治疗癌症也是一种新研究热点, 光照使 TiO₂ 产生对癌细胞造成损伤的活性氧 (ROS), 从而抑制其生长以达到治疗癌症的目的。LATHA 等^[18]研制出球形 TiO₂ 纳米粒子 (TFP)、方形 TiO₂ 纳米粒子 (TNS) 和 TiO₂ 纳米管 (TNT), 并对其体外和体内抗癌活性进行了评估。研究表明, 这些纳米结构材料依赖不同结构能显著抑制乳腺癌 MDAMB 231 细胞的增殖。更重要的是, 发现 TNS/TNT/TFP 在计算机辅助制造 (CAM) 实验中具有抗血管生成作用。此外, 细胞摄取结果表明, 这些 TNT、TNS 和 TFP 通过形成核内体进入细胞, 可导致癌细胞的结构变化。

纳米 TiO₂ 良好的生物相容性、较大的比表面积、低毒性及稳定的化学性质使其在抑菌、抗癌方面具有巨大潜力。

3.2 在制氢方面的应用

化石能源的大量消耗带来了严重的环境污染和能源危机, 将太阳能转化为氢能是解决这些问题的有效方法^[19]。近些年来, 经过研究人员的不断探索, 光催化制氢取得了相当不错的研究进展。HUANG 等^[20]采用溶胶-凝胶-热固相转变法制备得平均直径为 10 nm Rh/Nb 共掺杂的 TiO₂ 纳米棒。结果表明, 通过共掺杂, Rh 和 Nb 能够明显提高纳米棒可见光的吸收并有效地分离光生载流子。此外, 这种光催化剂在紫外光或可见光的照射下显示出超高的制氢活性。在模拟太阳光下, 甲醇溶液中的析氢速率高达 7.85 mmol/(g·h), 纯水中的析氢速率高达 0.99 mmol/(g·h), 远高于 TiO₂ 纳米棒。王萃等^[21]采用光沉积法和煅烧法制备了 Ag-Ag₂O-TiO₂ 复合光催化剂, Ag 作为助催化剂能将光生电子快速转移, Ag₂O 作为界面催化反应活性位点能有效吸收溶液中的 H⁺, 提高界面产氢速率。二者的协同作用可显著降低电子-空穴对的复合, 进而改善了 TiO₂ 制氢性能。在煅烧温度为 300 °C 时所制得的 Ag-Ag₂O-TiO₂ 复合光催

化剂活性最高, 制氢速率可达到 75.20 $\mu\text{mol/h}$ 。

目前, 使用 TiO_2 光催化制氢效率偏低, 难以实现工业化应用。因此, 提高光催化剂可见光响应范围和量子效率是 TiO_2 光催化制氢研究的一个重点。同时, 设计出直接利用太阳光的光催化反应器也是十分必要的。

3.3 在废水处理方面的应用

TiO_2 的光催化水处理是目前最著名、最先进的净化和氧化工艺之一。近年来, 由于工业废水的严重污染, TiO_2 光催化水处理的研究主要集中在如何提高光催化剂性能并应用于生活污水、工业废水处理两方面。GNANASEKARAN 等^[22]采用沉淀法和溶胶-凝胶法制备了 $\text{TiO}_2@Fe_3O_4$ 纳米复合材料, 结果表明, $\text{TiO}_2@Fe_3O_4$ 能以可见光作为激发光源, 延缓电子-空穴对的复合, 使其具有一定的光催化活性, 可用于生活污水处理和环境处理。李楠^[23]利用直接模板法制备了介孔结构 $\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$ 复合光催化剂, 在甲基橙模拟印染废水降解的实验过程中发现, 该复合催化剂对甲基橙的脱色率能够达到 99.55%, 其多层的介孔结构不仅具有很大的比表面积、更多的反应活性位点, 而且还有利于该光催化剂的回收, 可以防止二次污染以及减少光催化剂的流失。另外, 铅、汞、铬等重金属离子也会在纳米 TiO_2 光催化剂表面与光生电子发生还原反应而被去除, 能有效解决重金属离子污染的问题。

利用太阳光作为光源进行废水处理兼有经济、环保的优点, 这对生态环境保护与可持续发展具有重大意义。尽管存在回收利用率低、处理成本高等弊端限制了其实际应用, 但对于难以处理的污染物如二噁英有着极佳的降解效果。因此, 可将 TiO_2 光催化法与其他污水处理方法联合使用, 达到高效处理的目的。随着研究的不断深入, 纳米 TiO_2 光催化剂在环境治理领域的应用将会愈来愈广。

3.4 在太阳能电池方面的应用

在过去 20 年中, DSSCs 由于制造简单并且性能较好, 受到了广泛的关注。研究发现, 以金属或聚合物等柔性材料为基底的柔性染料敏化太阳能电池 (FDSSCs) 比刚性 DSSCs 具有更低成本、可弯曲、应用范围广、便于运输和易大面积加工等优点。叶信余等^[24]采用模板辅助法制备了 $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ 空心球, 将该样品作为光阳极组装成 DSSCs。光伏性能测试结果表明, 其最大光电转换效率可达到 7.72%。 $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ 空心球具有比表面积高和光散射性能好等特点, 可以负载大量的染料以及提高光电流密度。加入锐钛矿纳米晶形成的双层结构使光电转换效率进一步提升至 8.43%。XIAO 等^[25]利用阳极氧化法在柔性钛丝上生长有序的 TiO_2 纳米管阵列 (TNA),

这种方法可以使衬底与 TiO_2 之间接触更好。采用浸涂法在 TNA 上得到 TiO_2 纳米粒子 (TNP), 可以补偿 TNA 对染料的吸附。制备的 TNA/TNP 光阳极最大光电转换效率可达到 3.31%。在 10 次循环弯曲实验后, 该 FDSSCs 光电流还可达到初始值的 84%。

无论是 DSSCs 还是 FDSSCs, 在改善光电性能方面均取得了一定的研究进展, 具有广阔的应用前景; 但是对其研究的时间尚短, 距离工业化应用还有很长的路要走, 在催化剂稳定性和成本控制方面还有很大的提升空间。

3.5 在防晒、自清洁方面的应用

1997 年, WANG 等^[26]报道了纳米 TiO_2 与水接触时受到紫外光照射会产生一个高度亲水和亲油的表面, 接触角迅速接近 0° 。在微观上利用摩擦力显微镜 (FFM) 观察到金红石纳米 TiO_2 在紫外光灯照射下, 表面沿着 (001) 面方向排列形成有规则的亲水区, 这就是 TiO_2 的超亲水特性。张太军等^[27]采用有机接枝和无机包裹两种改性方法制备了防晒纳米材料 $\text{SiO}_2\text{-KH550/TiO}_2$, 在亲水、亲油性能测试中, 其可均匀地分散在油脂类化妆品中, 从而提高涂抹化妆品的舒适度。另外, 在光催化性能测试中 TiO_2 光催化活性明显下降, 显著降低了该产品在光催化作用下对皮肤表层细胞的损伤。另外, 随着经济的高速发展众多高层建筑拔地而起, 这给玻璃幕墙的清洁工作带来较高的费用和 risk, 而纳米 TiO_2 在自清洁玻璃方面的应用也可以保持建筑物长久洁净, 从而减少高楼清洁作业的工作量, 降低保洁方面的费用开支。

4 TiO_2 光催化剂改性方法

TiO_2 光催化剂的发展受到以下因素的限制:

(1) TiO_2 光催化剂具有较宽的带隙能量, 只能由紫外光激发, 从而导致太阳能的利用效率较低; (2) 光生电子和空穴很容易复合, 使量子效率变得很低, 从而影响光催化效率。为了充分利用太阳光, 提高 TiO_2 光催化剂效率, 可以通过离子掺杂、复合半导体、染料敏化、贵金属沉积等改性方法来减小 TiO_2 半导体的带隙, 降低载流子的复合重组速率和提高界面电子的传递速率, 从而提高在可见光条件下的光催化活性。目前, 对于 TiO_2 光催化剂的改性从掺杂物种方面大致可分为金属离子掺杂、非金属离子掺杂和多元共掺杂三大类。三类掺杂均是通过掺杂产生晶格缺陷、取代晶格氧等方式来改变粒子表面结构和性质, 促进光生电子和空穴的分离, 并且掺杂浓度均存在最佳值。同时, 三类掺杂也表现了各自不同的特性: 对于金属离子掺杂, 所选金属离子

必须既可以将电荷捕获又可以将电荷传递出去才能提高光催化活性;对于非金属离子掺杂,其轨道杂化提高了 TiO₂ 价带,使带隙变小,从而提高光催化活性;对于多元共掺杂,共掺杂的离子之间可以产生协同效应,从而显著提高光催化活性。具体分述如下。

4.1 金属离子掺杂

在金属离子掺杂改性 TiO₂ 后,电子在能量较小的光子激发下即可发生跃迁,从而使 TiO₂ 可以吸收更长的光波,以致对可见光区可产生响应及形成捕获中心,大幅提升了 TiO₂ 光催化剂的适用范围。另外,掺杂能够造成晶格缺陷,形成更多的氧空位,也能够增加载流子扩散长度,使电子与空穴的寿命延长,降低电子-空穴的复合。

SAQIB 等^[28]发现,镧系金属以 Ln₂O₃ (金属氧化物)的形式存在于 TiO₂ 表面,促进了氧空位和 Ti³⁺物种的形成。这些氧空位和 Ti³⁺物种降低了电荷复合速率,充当光生空穴的电荷陷阱。由于掺杂金属离子电荷与 TiO₂ 光催化剂的晶格氧不匹配,形成了表面缺陷,从而显著增强了 TiO₂ 光催化剂在可见光区的光催化活性。梁梓薇等^[29]采用溶胶-凝胶法制备了 Zr-TiO₂ 复合光催化剂,Zr 的存在降低了 TiO₂ 的禁带宽度,提高了对可见光的利用效率。当 Zr 掺杂量为 20% (质量分数) 时表现出最高的光催化活性,并且 5 h 后对亚甲基蓝的降解率可达到 90.4%。实验证明,金属离子掺杂可以使 TiO₂ 吸收光谱向可见光区发生偏移,从而可将太阳光作为低成本的辐射源。

金属离子掺杂存在一个最佳浓度。当高于最佳浓度时,掺杂离子将会变成电子和空穴的复合中心,导致光利用效率降低;当低于最佳浓度时,掺杂离子提供的捕获陷阱数量有限,电子和空穴也非常容易复合,从而降低光利用效率。另外在选择金属离子掺杂时应注意所选离子必须既可以将电荷捕获,又能将电荷传递出去,否则不能显著提高掺杂材料的光催化性能。金属离子掺杂存在制备过程繁琐、成本高、热稳定性差等不足,限制了其工业化应用。因此,金属离子掺杂技术发展的关键在于选择合适的金属离子、开发简易的制备方法以及提高掺杂材料的热稳定性。

4.2 非金属离子掺杂

1986 年,SAITO^[30]发现,在 TiO₂ 中引入 N 元素可以提高光催化活性。2001 年,ASAHI 等^[31]在 Science 上首次提出了可以通过 N 掺杂来替代 TiO₂ 中少数的晶格氧将 TiO₂ 的带隙变窄,此时的 TiO₂ 具有可见光催化活性。非金属元素掺杂改性 TiO₂ 的研究随之大大增加,其中大多数掺杂非金属元素为 N、C、B、F 等。PARK 等^[32]通过简单的接枝聚合

方法制备了 N-TiO₂ 复合材料。该复合材料在可见光照射下降解甲基橙的光催化活性高于纯 TiO₂。这是因为, TiO₂ 中电子能带结构发生了改变。该研究为大规模合成高活性可见光光催化剂提供了一种简便的方法。任百祥等^[33]通过水解-共沉降法将 C 掺杂到 TiO₂ 中。C 的掺杂拓宽了 TiO₂ 的吸收波长,提高了可见光利用率。在掺杂过程中 TiO₂ 为锐钛矿相时光催化效果更好,合成条件为 350℃ 时能够明显表现出锐钛矿相的特征。此外制得的复合光催化剂在可见光照射下反应 30 min,对甲基橙的降解率可达到 90% 以上。

由此可见,非金属离子的掺杂是提高 TiO₂ 可见光效应的有效方法,但掺杂对热稳定性的影响仍需要进一步研究。另外,关于非金属离子掺杂能级形成机理方面争议颇多,值得继续深入研究。

4.3 多元共掺杂

与单元素掺杂催化剂体系相比,共掺杂 TiO₂ 光催化剂能表现出更好的光催化活性。共掺杂 TiO₂ 中的掺杂物种之间电荷的补偿可以通过提高光生载流子的迁移率和增强氧化还原电势来增加缺陷的产生。目前,研究较多的共掺杂改性 TiO₂ 光催化剂有:两种金属离子、两种非金属元素、金属与非金属共掺杂。

4.3.1 两种金属离子共掺杂改性

两种金属离子的共掺杂具有协同作用。一种掺杂的金属离子可以拓宽 TiO₂ 的光响应范围,而另一种掺杂的金属离子则可以当作光生电子或空穴的捕获陷阱,从而降低电子与空穴复合的可能性,使光催化剂的性能得到提高。

陈适等^[34]采用溶胶-凝胶法制备了 B-Ag-TiO₂ 复合光催化剂。B 的掺杂引起 B 原子与 O 原子的 2p 轨道杂化,禁带宽度变窄。Ag 的掺杂可将 Ag⁺ 能级处于禁带中,使得复合光催化剂在较小能量的可见光下就可以发生跃迁。当 B 摩尔分数为 6%、Ag 摩尔分数为 1.2% 时,所制得的 B-Ag-TiO₂ 光催化效率最高,在 400 W 金卤灯照射甲基橙 30 min,其降解率可达到 89.47%。AVILES 等^[35]通过蒸发诱导自组装 (EISA) 方法获得了多种 W 和 Mo 共掺杂的 TiO₂ 材料,并将其用作降解 4-氯酚的光催化剂。结果表明,W-Mo-TiO₂ 催化剂具有约 191 m²/g 的高比表面积,并且存在锐钛矿晶相。共掺杂材料比单掺杂材料具有更小的微晶尺寸,因为两种元素的存在抑制了晶粒长大。此外,由于参数和晶格膨胀的变化,W 和 Mo 掺杂剂被分布并结合到 TiO₂ 的锐钛矿结构中。通过该方法共掺杂的 W-Mo-TiO₂ 催化剂对 4-氯酚的降解率比 TiO₂ (德固赛 P25) 高 46%。TiO₂ 中两种掺杂阳离子的引入提高了光催化性能,这归

因于高比表面积和低结晶度的协同效应减少了光生电荷的复合。

4.3.2 两种非金属离子共掺杂改性

两种非金属共掺杂元素主要包括 N-S、N-C 等。两种非金属的共掺杂可以增强 TiO₂ 在可见光区域的吸收, 还可影响催化剂的电子性质和表面性质(比如, 增加比表面积、在表面上产生氧空位等), 这些表面性质的变化都有助于提高其在可见光区域的光催化活性。

HU 等^[36]以尿素为 N 源, 采用钛网原位化学氧化法制备 N 掺杂锐钛矿型 TiO₂ 纳米管阵列薄膜。随后在 353 K 下将膜浸入硫脲溶液中进一步进行 S 掺杂。在 N、S 共掺杂后, 纳米光栅阵列的疏松结构变得致密, 降低了 TiO₂ 薄膜的带隙值, 提高了可见光的有效利用率。实验还证实, N、S 共掺杂样品的重组血红蛋白脱色活性是未掺杂样品的 48 倍。HUANG 等^[37]采用溶胶-凝胶法制备了具有可见光活性的 N 和 C 共掺杂 TiO₂ 纳米催化剂, 并对其光催化降解两种氟喹诺酮类抗生素(环丙沙星和左氧氟沙星)的活性进行了评价, 430 °C 煅烧的 NCD-TiO₂ 在可见光下显示出最高的光催化活性。N 和 C 共掺杂 TiO₂ 在可见光下的高效催化活性显示了这种光催化剂在水处理中去除抗生素类污染物的巨大应用潜力。

4.3.3 金属与非金属离子共掺杂改性

金属和非金属共掺杂也具有协同作用。掺杂非金属可帮助改善可见光范围内光催化剂的吸收, 掺杂金属可有效分离电荷并提高光催化效率。

LI 等^[38]运用密度泛函理论计算发现, Cr 与 C 共掺杂导致结构畸变, 从而在晶格中产生局部内部电场, 进而改变偶极矩, 极大地促进光激发电子-空穴对的分离。由于 Cr 和 C 掺杂剂之间的协同作用, 杂质态同时出现在价带的上方和导带的下方。这使 TiO₂ 带隙变窄, 从而促进其对可见光的吸收, 并极大地抑制电子-空穴对的复合, 从而显著提高 TiO₂ 在可见光区的光催化活性。PLIEKHOV 等^[39]采用溶胶-凝胶水热法合成了 C 与 Zr 共掺杂改性的 TiO₂ 纳米粒子, 其在可见光和紫外光照射下均具有活性。与纯 C 和纯 Zr 改性的 TiO₂ 相比, C 和 Zr 共同改性的 TiO₂ 具有高比表面积, 并且在可见光范围内显示出非常明显的吸收。同时用两种元素改性可使共掺杂样品的带隙变窄, 保持高氧化电位, 从而提高其在可见光和紫外光照射下对亚甲基蓝的光降解率。

综上所述, 选择两种合适的掺杂离子并充分利用它们之间的协同作用是发挥其在可见光下催化性能的关键, 在共掺杂过程中不同离子掺杂量也是影

响光催化活性的重要因素。另外, 制备共掺杂光催化剂的工艺要求较高, 寻找简单可行的方法显得尤为重要; 可回收利用的 TiO₂ 离子共掺杂光催化剂具有很好的应用前景, 值得进一步研究。

4.4 复合半导体

TiO₂ 是导带位置低、禁带宽度大的半导体, 如果和另外一种导带位置高、禁带宽度小的半导体材料进行复合, 光生电子就会很快进入较低能级的导带, 这将有助于传输光生电子和空穴, 延长光生空穴的寿命, 并改善其光催化活性。

近些年来, 研究者们对 TiO₂-CdS、TiO₂-MoS₂ 等二元半导体复合物进行了研究^[40-42]。以 TiO₂-CdS 为例, TiO₂ 的带隙能比 CdS 带隙能大, 并且 TiO₂ 的导带比 CdS 的导带低(如图 3 所示)。当有足够激发能量的光照射时, TiO₂ 与 CdS 一起产生带间跃迁(如图 3a 所示)。导带与价带能级不同, TiO₂ 的导带聚集着光生电子而在 CdS 的价带聚集着空穴, 这会使光生载流子分离, 量子效率随之提高。从另一角度来看, 当光子能量比较小(500~760 nm)时, TiO₂ 本身没有被激发, 仅有 CdS 产生带间跃迁(如图 3b 所示), CdS 生成的激发电子转移到 TiO₂ 的导带, 因此使光生载流子得到分离, 而光激发产生的空穴仍然留在 CdS 的价带, 因此可以说电子从 CdS 向 TiO₂ 的转移拓宽了 TiO₂ 的吸收波长。

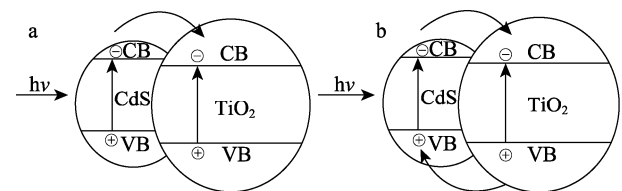


图 3 TiO₂-CdS 复合半导体的光激发过程^[40]
Fig. 3 Optical excitation process of TiO₂-CdS semiconductor^[40]

ARABZADEH 等^[41]将一维 CdS 纳米线(CdS NWs)与 TiO₂ 纳米粒子(TiO₂ NPs)通过溶剂热法合成了具有核壳纳米棒结构复合催化剂(CdS NWs@TiO₂ NPs)。与一维 CdS NWs 相比, 一维 CdS NWs@TiO₂ NPs 显示出更高的光催化活性, 因为该复合催化剂的光生电子-空穴对的寿命更长。在可见光照射下, 有机染料甲基橙、亚甲基蓝和罗丹明 B 只需 2~3 min 就可以被完全降解。此外, 在连续循环实验中, 该复合催化剂没有明显的光催化活性损失, 反应期间活性稳定, 能够容易地回收并且可以多次重复使用。因此, 一维 CdS NWs@TiO₂ NPs 可以有效地光催化降解工业废水中有机染料污染物。HU 等^[42]使用碳纤维作为模板通过水热/退火处理结合的光还原法成功地制备了一种高效的 MoS₂@TiO₂ 复合光催化剂。该催化剂在 TiO₂ 纳米结构的(101)

面上选择性沉积纳米 MoS₂, 主要暴露的是高活性 (001) 面。MoS₂@TiO₂ 复合材料 (选择性沉积) 显示出高的光催化活性, MoS₂ 负载量为 15% (质量分数) 的复合材料的制氢速率高达 2.16 mmol/(g·h), 分别比纯 TiO₂ 纳米线和 MoS₂@TiO₂ 复合材料 (随机沉积) 高 32 倍和 3 倍。此方法对太阳能利用效率高, 是一种具有应用前景的制氢技术。

构建复合半导体能在很大程度上提高 TiO₂ 光催化材料的催化性能, 但目前对 TiO₂ 复合半导体的研究仍存在一些不足, 例如在提高光催化性能方面只集中在热处理温度及各组分比例的问题上, 而对催化剂本身的性质和结构的变化并没有深入涉及。TiO₂ 复合半导体光催化材料的进一步研究需要考虑对复合方法进行改进, 控制缺陷和杂质含量, 并提高材料的稳定性。

4.5 染料敏化

染料敏化能够有效拓宽 TiO₂ 对近红外光和可见光的吸收光谱范围, 提升载流子分离效率, 增强其光催化活性。

1997 年, FANG 等^[43]通过酞菁和卟啉的化学吸附改性 TiO₂, 发现染料敏化可以有效地拓宽 TiO₂ 的光电流谱和吸收光谱。MENG 等^[44]通过改进的热回流工艺成功制备了负载在 TNT 表面的 Fe(III) 介-四(4-羧苯基)卟啉。该复合材料在可见光下可降解 90% 以上的亚甲基蓝, 经 6 次循环后仍具有很好的稳定性。CHOWDHURY 等^[45]利用曙红染料对 TiO₂ 进行敏化, 该催化剂在可见光下成功实现了对 Cd(II) 的还原。曙红染料在 TiO₂ 表面的掺入使 TiO₂ 带隙减小了约 1 eV。在 pH=7.0 和 100 mW/cm² 光强密度条件下, 在 3 h 内实现了 Cd(II) 的完全光还原。在较低可见光强密度下, 用曙红染料敏化的 TiO₂ 可以观察到 Cd(II) 光还原的最高表观量子产率 (约 0.3%)。该法缺点是有机污染物与敏化剂之间存在竞争吸附, 导致有机污染物降解过程十分复杂, 对催化剂的制备提出了更高要求, 因而染料敏化改性 TiO₂ 催化剂在实际应用中受到了很大限制。另外, 还存在敏化剂被 TiO₂ 光催化降解的问题。这些都是染料敏化方法需要进一步改进的方向。

4.6 贵金属沉积

金属与半导体表面接触的时候, 载流子会发生重新分布, 电子从费米能级高的 *n* 型半导体迁移到费米能级较低的金属, 直到它们的费米能级相同为止, 这导致肖特基能垒的产生, 进而变成捕获激发电子的陷阱, 光生载流子也被分离, 从而阻止了电子-空穴对的复合。

朱晓东等^[46]采用溶胶-凝胶法制备了不同 Ag 掺

杂量的 Ag-TiO₂ 光催化剂, Ag 在该复合光催化剂表面以单质 (Ag⁰) 形式存在, 有效地降低了电子-空穴对的复合, 而空穴与 TiO₂ 表面的一OH 作用生成具有强氧化性的·OH。该复合催化剂在紫外光照射下对罗丹明 B 的降解率可达到 91%, 是纯 TiO₂ 的 1.18 倍。OUYANG 等^[47]使用化学还原方法将负载质量分数为 1%~5% 的 Ru 基催化剂沉积到高度结晶的锐钛矿载体中。在可见光区, RuO₂ 表面的等离子体共振效应可显著改善催化剂的光学性质。此外, Ru 的表面浓度以及 RuO₂-TiO₂ 界面效应也是影响光催化剂活性的重要因素。结果表明, 负载质量分数为 3% 的 Ru 基催化剂的光催化活性最高, 在紫外光照射下其量子效率可达到 3%。

目前, 制备的贵金属/TiO₂ 催化剂的光催化性能比纯 TiO₂ 有一定程度的提高, 但是贵金属/TiO₂ 催化剂中贵金属大多是以金属态形式存在, 这使得改性后的 TiO₂ 红移程度并不大, 对太阳光利用率也较低。此外, 在进行贵金属沉积时, 贵金属在 TiO₂ 表面往往分布不均匀, 导致复合催化剂的制备过程重复性很差, 难以进行大规模工业化生产。尽管目前对于贵金属沉积 TiO₂ 制备光催化材料的报道比较少, 但是随着研究的进一步深入, 该催化剂也将具有较好的发展前景。

5 结语与展望

TiO₂ 光催化是一种环境友好的新型多相光催化技术, 在抑菌抗癌、氢气制备、污水处理、防晒、自清洁等领域有着广泛的应用前景, 因而受到越来越多的关注。目前, TiO₂ 光催化剂仍存在波长响应范围较窄、太阳能利用率低、催化活性低等问题。本文讨论了 TiO₂ 光催化机理, 总结出催化材料的晶型、粒径和缺陷是影响 TiO₂ 光催化活性的重要因素, 指出可以通过离子掺杂、复合半导体掺杂、染料敏化、贵金属沉积等方法拓宽 TiO₂ 催化材料的光响应范围、提升载流子分离效率、降低电子-空穴对的复合, 进而有效提高光催化效率。

目前, 开发的各种光催化产品仍未达到预期的性能, 难以实现大规模的工业应用。因此, TiO₂ 光催化技术的未来发展取决于它是否能够实现可见光响应、催化活性高、寿命长、吸附容量大等特性目标。需要继续加深对 TiO₂ 光催化反应机理的理解, 并提高 TiO₂ 催化剂的制备水平和催化性能。将来的光催化技术研究应主要集中在以下几个方面: 对机理的深入理解、具有较宽光响应范围和量子效率高的 TiO₂ 光催化材料的制备、光催化氧化反应器的设计和新型光催化剂的研发等。

参考文献:

- [1] LIAO G F, GONG Y, ZHANG L, *et al.* Semiconductor polymeric graphitic carbon nitride photocatalysts: The "holy grail" for the photocatalytic hydrogen evolution reaction under visible light[J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(7): 2080-2147.
- [2] PAWAR M, TOPCU S S, GOUMA P. A brief overview of TiO₂ photocatalyst for organic dye remediation: Case study of reaction mechanisms involved in Ce-TiO₂ photocatalysts system[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2018, 2018: 1-14.
- [3] LU Y H, QIN Z P, WANG N X, *et al.* TiO₂-incorporated polyelectrolyte composite membrane with transformable hydrophilicity/hydrophobicity for nanofiltration separation[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2020, 28(10): 2533-2541.
- [4] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238(5358): 37-38.
- [5] FRANK S N, BARD A J. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at titanium dioxide powder[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1977, 99(1): 303-304.
- [6] GUO Q, ZHOU C Y, MA Z B, *et al.* Fundamentals of TiO₂ photocatalysis: Concepts, mechanisms, and challenges[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31: 1-26.
- [7] LINSEBIGLER A L, LU G, YATES J J T. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: Principles, mechanisms, and selected results[J]. *Chemical Reviews*, 1995, 95(3): 735-758.
- [8] TANG Y C, HU C, WANG Y Z. Recent advances in mechanisms and kinetics of TiO₂ photocatalysis[J]. *Progress in Chemistry*, 2002, 14(3): 192-199.
- [9] THOMPSON T L, YATES J T. Surface science studies of the photoactivation of TiO₂ new photochemical processes[J]. *Chemical Reviews*, 2006, 106(10): 4428-4453.
- [10] XU J T (徐家通), CHEN X Q (陈小泉), ZHU H L (朱红玲), *et al.* Preparation of nano- α -Fe₂O₃/TiO₂ photocatalyst and its photocatalytic performance[J]. *New Chemical Materials (化工新型材料)*, 2020, 48(3): 197-202.
- [11] LEE D G, KIM M, KIM B J, *et al.* Effect of TiO₂ particle size and layer thickness on mesoscopic perovskite solar cells[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 477: 131-136.
- [12] ZHANG J (张景), YAO Z W (姚州威), LIU L F (刘兰芳). A synthesis method and catalytic performance of small particle size nanometer titanium dioxide[J]. *Guangzhou Chemical Industry (广州化工)*, 2019, 47(1): 51-53.
- [13] SON Y J, KANG J S, YOON J, *et al.* Influence of TiO₂ particle size on dye-sensitized solar cells employing an organic sensitizer and a cobalt (III/II) redox electrolyte[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(13): 7051-7060.
- [14] MANDARI K K, POLICE A K R, DO J Y, *et al.* Rare earth metal Gd influenced defect sites in N doped TiO₂: Defect mediated improved charge transfer for enhanced photocatalytic hydrogen production[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(4): 2073-2082.
- [15] HOU L L, GUAN Z J, ZHANG M, *et al.* Adjusting the ratio of bulk single-electron-trapped oxygen vacancies/surface oxygen vacancies in TiO₂ for efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2018, 8(11): 2809-2817.
- [16] THANDAPANI K, KATHIRAVAN M, NAMASIVAYAM E, *et al.* Enhanced larvicidal, antibacterial, and photocatalytic efficacy of TiO₂ nanohybrids green synthesized using the aqueous leaf extract of *Parthenium hysterophorus*[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(11): 10328-10339.
- [17] HAO M Y (郝梦玉), YU K Y (于开源), LI S J (李思杰), *et al.* Research progress of titanium dioxide photocatalytic (P25) coating on the preservation of fruits and vegetables[J]. *Processing of Agricultural Products (农产品加工)*, 2019, (8): 59-61.
- [18] LATHA T S, REDDY M C, MUTHUKONDA S V, *et al.* *In vitro* and *in vivo* evaluation of anti-cancer activity: Shape-dependent properties of TiO₂ nanostructures[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2017, 78: 969-977.
- [19] TIAN H Y, LIU X, LIANG Z Q, *et al.* Gold nanorods/g-C₃N₄ heterostructures for plasmon-enhanced photocatalytic H₂ evolution in visible and near-infrared light[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 557: 700-708.
- [20] HUANG J Q, LI G J, ZHOU Z F, *et al.* Efficient photocatalytic hydrogen production over Rh and Nb codoped TiO₂ nanorods[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 337: 282-289.
- [21] WANG P (王苹), LI X Y (李心宇), SHI Z L (时占领), *et al.* Study on Ag and Ag₂O synergistically enhancing the performance of TiO₂ photocatalytic hydrogen production[J]. *Journal of Inorganic Materials (无机材料学报)*, 2020, 35(7): 781-788.
- [22] GNANASEKARAN L, HEMAMALINI R, RAJEDRAN S, *et al.* Nanosized Fe₃O₄ incorporated on a TiO₂ surface for the enhanced photocatalytic degradation of organic pollutants[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 287: 1-29.
- [23] LI N (李楠). Preparation of TiO₂/ZSM-5 mesoporous structure and photocatalytic degradation of printing and dyeing wastewater[J]. *Printing and Dyeing Auxiliary (印染助剂)*, 2019, 36(3): 24-27.
- [24] YE X Y (叶信余), YANG L J (杨丽娟), CHEN H (陈红), *et al.* Application of TiO₂/SnO₂ composite hollow spheres in dye-sensitized solar cells[J]. *Acta Molecular Science (分子科学学报)*, 2020, 36(2): 118-124.
- [25] XIAO B C, LIN L Y. Substrate diameter-dependent photovoltaic performance of flexible fiber-type dye-sensitized solar cells with TiO₂ nanoparticle/TiO₂ Nanotube array photoanodes[J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(1): 1-12.
- [26] WANG R, HASHIMOTO K, FUJISHIMA A, *et al.* Light-induced amphiphilic surfaces[J]. *Nature*, 1997, 388(6641): 431-432.
- [27] ZHANG T J (张太军), BI H (毕晖), ZHANG M (张敏), *et al.* Study on the preparation and performance of SiO₂-KH550/TiO₂ sunscreen[J]. *Journal of Light Industry (轻工学报)*, 2019, 34(1): 51-56.
- [28] SAQIB N U, ADNAN R, SHAH I. A mini-review on rare earth metal-doped TiO₂ for photocatalytic remediation of wastewater[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(16): 15941-15951.
- [29] LIANG Z W (梁梓薇), WANG J Y (王嘉怡), YANG Q (杨倩). Preparation and catalytic performance of zirconium-doped titania-based visible light catalyst[J]. *Industrial Catalysis (工业催化)*, 2020, 28(8): 42-48.
- [30] SATO S. Photocatalytic activity of NO_x-doped TiO₂ in the visible light region[J]. *Chemical Physics Letters*, 1986, 123(1/2): 126-128.
- [31] ASAH I R, MORIKAWA T, OHWAKI T, *et al.* Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides[J]. *Science*, 2001, 293(5528): 269-271.
- [32] PARK J T, KIM D J, KIM D H, *et al.* A facile graft polymerization approach to N-doped TiO₂ heterostructures with enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. *Materials Letters*, 2017, 202: 1-10.
- [33] REN B X (任百祥), ZHU L (朱琳). Response surface methodology to optimize the visible light catalytic degradation of azo dye methyl orange by carbon modified titanium dioxide[J]. *Journal of Jilin Normal University (吉林师范大学学报)*, 2019, 40(1): 89-94.
- [34] CHEN S (陈适), BI Y J (毕颖洁), CHEN M H (陈敏卉). Preparation of boron-silver co-doped titanium dioxide material and its photocatalytic performance[J]. *Chemical World (化学世界)*, 2020, 61(3): 176-182.
- [35] AVILES G O, ESPINO V J, ROMERO R R, *et al.* Enhanced photocatalytic activity of titania by co-doping with Mo and W[J]. *Catalysts*, 2018, 8: 1-20.
- [36] HU T, YAN J C, HU Y F, *et al.* Enhancement of the photocatalytic activity of N-doped TiO₂ nanograin array films by low-temperature sulfur doping[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2020, 108: 1-8.
- [37] HUANG X W, YANG W Q, ZHANG G S, *et al.* Alternative synthesis of nitrogen and carbon co-doped TiO₂ for removing fluoroquinolone antibiotics in water under visible light[J]. *Catalysis Today*, 2021, 361: 11-16.

(下转第 2258 页)

由图 14、15 可知, 峰位相互对应, 但粗糙面反射率对比光滑面明显降低, 表明粗糙面对光具有一定的屏蔽作用。两个面在 3~5 μm 均出现反射率峰值, 8~12 μm 相比其他区域反射率稍有提高, 此结果可与模拟结构相对应, 证明了模拟的正确性。

3 结论

(1) 通过 SEM 对鲍鱼壳的横截面观察得出, 鲍鱼壳珍珠层具有规律的周期性结构, 通过中远反射率测试可知, 在中远红外 6~8 μm 具有较高的反射率, 达到 49%。

(2) 使用 comsol5.4 软件构建数学模型, 从层宽、折射率、层厚、周期 4 方面研究结构参数对反射率的影响, 经过模型优化得到符合红外隐身结构模型参数为空气层厚 2 μm 折射率为 1, 材料层厚 1.37 μm 折射率为 2, 共 42 层的周期性结构。

(3) 采用 PVA 树脂冷冻干燥循环构筑模拟模型的实物模型, 通过优化工艺参数和 PVA 溶液的不同质量分数, 确定质量分数 10% 的 PVA 溶液为树脂基体得出的结构模型, 在中远红外区域具有较高的反射率, 证明了模拟结构的正确性。

参考文献:

- [1] BU X H (卜小海). Preparation and infrared radiation properties of nanocomposites based on helical polyacetylene[D]. Nanjing: Southeast University (东南大学), 2015.
- [2] SHAWKEY M D, MOREHOUSE N I, VUKUSIC P. A protean palette: Colour materials and mixing in birds and butterflies[J]. Journal of the Royal Society Interface, 2009, 6(S2): S221-S231.
- [3] SHAWKEY M D, D'ALBA L. Interactions between colour-producing mechanisms and their effects on the integumentary colour palette[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences, 2017, 372(1724): 20160536.
- [4] AUBER L. The structures producing "non-iridescent" blue colour in bird feathers[C]/Proceedings of the Zoological Society of London. Oxford, UK: Blackwell Publishing Ltd., 1957, 129(4): 455-486.
- [5] JIANG L P (姜丽萍). Study on the mechanism of the structure color and gloss of beetles[D]. Shanghai: Fudan University (复旦大学), 2010.
- [6] WU W J (邬文俊). The optical characteristics and discoloration mechanism of butterfly fin microns structure are studied[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology (华中科技大学), 2012.
- [7] LIU Y, SHIGLEY J E, HURWIT K N. Iridescence color of a shell of the mollusk *Pinctada margaritifera* caused by diffraction[J]. Optics Express, 1999, 4(5): 177-182.
- [8] BRINK D J, VAN DER BERG N G, BOTHA A J. Iridescent colors on seashell: An optical and structural investigation of *Helcion pruinosus*[J]. Appl Opt, 2002, 41: 717-722.
- [9] TAN T L, WONG D, LEE P. Iridescence of a shell of mollusk *Haliotis Glabra*[J]. Opt Express, 2004, 12 (20): 4847-4854.
- [10] ZHANG W G (张伟纲), WANG G (汪港), YAN J (严俊), et al. Unique optical reflection spectra of bivalve nacre and its origin[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学和光谱分析), 2012, 40(25): 12647-12648.
- [11] XIE C F (谢处方), RAO K J (饶克谨). Electromagnetic fields and electromagnetic waves[M]. Beijing: Higher Education Press (高等教育出版社), 1997.
- [12] MANN S E, MIAOULIS I N, WONG P W. Spectral imaging, reflectivity measurements and modeling of iridescent butterfly scale structures[J]. Optical Engineering, 2001, 40(10): 2061-2068.
- [13] PLATTNER L. Optical properties of the scales of *Morpho rhetenor* butterflies: Theoretical and experimental investigation of the back-scattering of light in the visible spectrum[J]. Journal of the Royal Society Interface, 2004, 1(1): 49-59.
- [14] GE D B (葛德彪), YAN Y B (闫玉波). The method of limited difference in the time domain of electromagnetic waves[M]. Xi'an: Xi'an University of Electronic Science and Technology Press (西安电子科技大学出版社), 2005.
- [15] DEVILLE S, SAIZ E, NALLA R K, et al. Freezing as a path to build complex composites[J]. Science, 2006, 311(5760): 515-518.
- [16] DEVILLE S, SAIZ E, TOMSIA A P. Ice-templated porous alumina structures[J]. Acta Materialia, 2007, 55(6): 1965-1974.
- [17] LI X C, SHI J H, CHEN H, et al. A DFT study on the modification mechanism of (Cr, C) co-doping for the electronic and optical properties of anatase TiO₂[J]. Computational Materials Science, 2017, 129: 295-303.
- [18] PLIEKHOV O, PLIEKHOVA O, DONAR Y O, et al. Enhanced photocatalytic activity of carbon and zirconium modified TiO₂[J]. Catalysis Today, 2017, 284: 215-220.
- [19] ZHANG J L (张金龙). Photocatalysis[M]. Shanghai: East China University of Science and Technology Press (华东理工大学出版社), 2012: 21-36.
- [20] ARABZADEH A, SALIMI A. One dimensional CdS nanowire@TiO₂ nanoparticles core-shell as high performance photocatalyst for fast degradation of dye pollutants under visible and sunlight irradiation[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2016, 479: 43-54.
- [21] HU X L, LU S C, TIAN J, et al. The selective deposition of MoS₂ nanosheets onto (101) facets of TiO₂ nanosheets with exposed (001) facets and their enhanced photocatalytic H₂ production[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 241: 329-337.
- [22] FANG J H, MAO H F, WU J W, et al. The photovoltaic study of co-sensitized microporous TiO₂ electrode with porphyrin and phthalocyanine molecules[J]. Applied Surface Science, 1997, 119(3/4): 237-241.
- [23] MENG W, WAN J M, HU Z W, et al. Preparation, characterization and visible-light-driven photocatalytic activity of a novel Fe(III) porphyrin-sensitized TiO₂ nanotube photocatalyst[J]. Applied Surface Science, 2017, 391: 267-274.
- [24] CHOWDHURY P, ATHAPATHTHU S, ELKAMEL A, et al. Visible-solar-light-driven photo-reduction and removal of cadmium ion with Eosin Y-sensitized TiO₂ in aqueous solution of triethanolamine[J]. Separation and Purification Technology, 2017, 174: 109-115.
- [25] ZHU X D (朱晓东), WANG C X (王尘茜), LEI J H (雷佳浩), et al. Anatase-type silver-doped titanium dioxide ultraviolet light and simulated sunlight photocatalytic properties[J]. Materials Engineering (材料工程), 2020, 48(2): 59-64.
- [26] OUYANG W Y, MUNOZ B M J, KUBACKA A, et al. Enhancing photocatalytic performance of TiO₂ in H₂ evolution via Ru co-catalyst deposition[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 238: 434-443.

(上接第 2188 页)