

二氧化钛基材料光催化降解 VOCs 的研究进展

马晓佳, 唐学静, 靳凤先, 沈伯雄, 郭盛祺✉

河北工业大学能源与环境工程学院, 天津 300401

✉通信作者, E-mail: guosq@hebut.edu.cn

摘 要 挥发性有机污染物(VOCs)大量排放导致的人体健康和环境问题已引起广泛关注, 如何高效环保地去除 VOCs 一直是催化化工行业领域的热点和难题之一. 光催化氧化技术(PCO)被认为是有效的环境污染物治理方法之一. TiO_2 作为研究时间最长的光催化剂, 具有成本效益高、稳定性好和光催化降解能力强等优点. 然而, 无法利用可见光和光激发电荷载流子分离效率低等瓶颈问题始终制约着其进一步发展. 通过改性来克服 TiO_2 固有限制和提高 TiO_2 光催化氧化降解 VOCs 能力势在必行, 立足于 TiO_2 光催化去除 VOCs 的基本原理, 面向影响光催化反应的关键因素, 从掺杂、半导体复合、缺陷工程、晶面工程、载体吸附和形貌调控等几个方面出发对近年 TiO_2 基材料设计及其在光催化降解 VOCs 领域应用的研究进行了系统的归纳和总结, 并对如何进一步改进基于 TiO_2 的光催化氧化 VOCs 技术提出展望.

关键词 TiO_2 ; 改性; 光催化; 室内外污染; 挥发性有机污染物

分类号 O643.36;O644.1

Research advancements in the use of TiO_2 -based materials for the photocatalytic degradation of volatile organic compounds

MA Xiao-jia, TANG Xue-jing, JIN Feng-xian, SHEN Bo-xiong, GUO Sheng-qí✉

School of Energy and Environmental Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China

✉ Corresponding author, E-mail: guosq@hebut.edu.cn

ABSTRACT Human health and environmental concerns caused by the massive volatile organic compound (VOC) emission have attracted widespread attention recently. VOCs are toxic and difficult to eliminate; moreover, they come from a wide variety of sources. Efficient and environmentally friendly removal of VOCs has always been one of the primary concerns in the catalytic chemical industry. Presently, the commonly used methods for VOC removal include absorption–adsorption, biodegradation, thermal catalysis, and membrane separation. However, these methods have several drawbacks, such as high initial investment, expensive materials, high energy consumption, low catalyst efficiency, and incomplete treatment. Photocatalytic oxidation (PCO) technology is considered to be one of the effective methods of environmental pollution control. PCO can directly use solar energy to remove various environmental pollutants. Thus, PCO has inherent advantages such as low consumption, environmental protection, no secondary pollution, and convenience. Photocatalyst is a core step in the PCO process, and as a photocatalyst studied for the longest time, titanium dioxide (TiO_2) has the advantages of high cost-effectiveness, good stability, strong photocatalytic degradation capability, and producing no harmful byproducts. However, bottleneck problems such as the inability to utilize visible light and low separation efficiency of photoexcited charge carriers have always restricted its advancement. Thus, the inherent limitations of TiO_2 need to be overcome, and its capability to degrade VOCs via PCO needs to be improved. These modifications can improve the PCO performance through the following mechanisms: (1) By introducing electron trapping levels in the bandgap, which will create some defects in the TiO_2 lattice and help trap charge carriers, and

收稿日期: 2022–05–25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21701125); 中国博士后科学基金资助项目(2021T140512, 2020M680869)

(2) by slowing down the electron carrier loading rate to increase VOC degradation. Thus, considering the basic principle of TiO_2 photocatalytic removal of VOCs, this study focuses on the key factors affecting the photocatalytic reaction. Beginning with aspects such as metal/nonmetal doping, semiconductor recombination, defect engineering, crystal plane engineering, carrier adsorption, and morphology control, the research on the design of TiO_2 -based materials and their application in the field of photocatalytic degradation of VOCs in recent years are systematically summarized; moreover, a brief introduction of its control parameters and applications in practical engineering and prospects on how to further improve the use of TiO_2 -based materials for the PCO technology of VOCs is provided. This review will provide parameter support and optimization suggestions for the research on the degradation of VOCs by TiO_2 -based photocatalytic materials to help researchers lay the foundation for future research.

KEY WORDS TiO_2 ; modification; photocatalysis; indoor and outdoor pollution; VOCs

随着工业化进程和经济的迅速发展,大量挥发性有机污染物(VOCs)排放到大气环境中。来源包括室外的燃料燃烧、汽车尾气、工业废气等,以及室内的厨房油烟、建筑装饰材料污染等^[1]。大多数 VOCs 具有令人不悦的特殊气味,并具有刺激性、毒性、致畸性,甚至致癌作用,特别是苯、甲苯以及甲醛等会对人体健康造成巨大危害^[2]。同时, VOCs 在一定条件下与氮氧化物发生光化学反应,引起空气中臭氧浓度的增加,生成毒性更大的光化学烟雾,形成光化学烟雾污染,对环境造成巨大破坏^[3]。针对大气中 VOCs 的去除,目前工业常用方法包括吸收-吸附^[4-5]、冷凝^[6]、生物降解^[7]、热焚烧^[8]、催化氧化^[9-10]和膜分离^[11-12]等。然而,这些方法存在前期投入大、运行能耗高、后期处理难度大等问题。有鉴于此,开发高效环保的 VOCs 降解新技术迫在眉睫,这对于我国大气环境保护和人民健康安全均具有重要意义。

光催化作为一种新型绿色能源转换技术受到国内外广泛关注^[13]。由于半导体光催化剂可以在温和条件下直接利用太阳能去除多种环境污染物,因而该技术具有低耗、环保、便捷等先天优势^[14]。作为该技术的核心环节,催化剂材料的性质直接影响光生载流子的分离效率,决定着污染物的去除能力^[15]。

自 1972 年 TiO_2 的光催化性能被首次发现以来^[16],开发具有高效光催化活性的 TiO_2 材料一直是化学、材料科学以及环境科学领域的研究热点^[17]。虽然近年来多种类别材料,如过渡金属氧化物/硫化物/氮化物^[18-20]、碳材料^[21]、多金属氧酸盐^[22]和金属有机骨架化合物(MOFs)^[23]等同样被证实具有独特的光催化性能,但综合催化活性、生产成本、对环境安全影响以及环境稳定性等多方面因素考虑, TiO_2 依然是目前最具大规模工业应用前景的光催化材料之一^[24]。然而,难以利用可见光以及光生电荷分离效率低等弊端始终阻碍其发

展^[25]。为了寻求突破,科研工作者提出了诸多策略,包括掺杂^[26]、半导体复合^[27]、缺陷工程^[28]以及晶面工程^[29]等。前辈们的不懈努力促使基于 TiO_2 的光催化技术得到大幅发展,尤其是在大气 VOCs 治理领域, TiO_2 基催化剂已被证实具有巨大应用潜力^[30]。尽管目前面向 TiO_2 基光催化材料的综述已有很多,但尚未有综述针对 TiO_2 在 VOCs 治理中的成果进行总结。

为了进一步推动 TiO_2 基光催化材料在 VOCs 领域的应用与发展,本文从 TiO_2 光催化净化 VOCs 的原理出发,对影响光催化降解 VOCs 反应的内外因素进行评述。在针对近年来 TiO_2 材料的改性方法与功能性效果进行总结和归纳的同时,也对 TiO_2 基光催化材料未来的发展方向提出展望。不仅能为同行的研究提供有益的参考,而且能够持续地激发 TiO_2 相关光催化领域的创新。

1 TiO_2 基光催化降解 VOCs 的背景

1.1 光催化降解 VOCs 的反应机理

光催化降解 VOCs 属于光催化氧化技术(PCO),反应机理如图 1 所示,即具有适当带隙能量的半导体材料(例如 TiO_2)被具有足够能量的光照射以将电子从价带(VB)激发到导带(CB)并产生电子-空穴对(e^- 和 h^+)。光生电子和空穴随后与水、

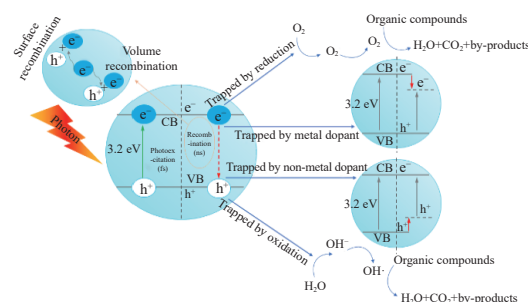


图 1 TiO_2 光催化降解 VOCs 的反应机理^[31]

Fig.1 Reaction mechanism of TiO_2 photocatalytic degradation of VOCs^[31]

表面羟基和 O_2 反应, 产生活性自由基, 如羟基自由基($\cdot OH$)和超氧自由基($\cdot O_2^-$). 这些自由基与吸附在催化剂表面的 VOCs 分子发生氧化反应, 将污染物氧化分解为 CO_2 、 H_2O 和其他轻质副产物.

1.2 光催化降解 VOCs 的影响因素

VOCs 的光催化氧化过程复杂, 包括载流子的激发和迁移、活性自由基的生成和转化以及污染物分子的吸附和活化等多个步骤, 所涉及的反应途径和催化效率会随着反应条件的不同而变化. 各种参数, 如气体组成、性质、浓度、流速、反应温度、催化剂类型、比表面积和光强度, 都会影响光催化活性^[32]. 在这里, 我们从催化剂自身反应特点以及催化反应条件等内外因两方面分析光催化降解 VOCs 的影响因素.

1.2.1 内因

以 TiO_2 为例, 作为典型的宽带隙半导体, TiO_2 带隙能量为 3.2 eV, 它仅能利用太阳光占比不足 5% 的紫外光, 这极大地限制了其去除室内外 VOCs 的应用能力. 在降解过程中, TiO_2 吸收近紫外光(波长 $\lambda < 380$ nm)产生电子-空穴对, 电子-空穴对分离并迁移到 TiO_2 表面位点形成活性氧物质进而参与反应. 因此, 反应速率受紫外光吸收能力、电子-空穴分离效率, 以及活性氧与吸附在 TiO_2 表面的 VOCs 的界面反应特性等多个因素的影响, 而 TiO_2 微观结构, 如能带结构、晶体结构和催化剂表面积等也都会影响 TiO_2 光氧化 VOCs 活性. 同时, 光催化剂的用量决定了 VOCs 与光催化剂的接触面积. 催化剂的增加可以使催化剂表面积增加, 从而有机物与催化剂接触几率增加, 促进了催化反应的进行; 但当投入量过多时, 催化剂相互覆盖, 厚度增大会阻挡紫外光的透射深度, 还会引起光的散射, 使光催化效果下降, 只有适当的剂量才能提高绿色可持续污染物降解的光催化性能.

催化剂的稳定性和抗中毒性也是影响光催化氧化 VOCs 的重要因素. 例如, TiO_2 在光催化降解甲苯时, TiO_2 表面会形成活性自由基, 这些自由基攻击甲苯形成中间体, 苯环断裂并进一步在 TiO_2 表面产生含氧副产物. 随后, 这些产物进一步分解成 CO_2 和 H_2O . 其中甲苯氧化形成的副产物化合物的氧化行为会强烈影响光催化氧化过程, 这些物质在 TiO_2 表面的积累抑制了甲苯在 TiO_2 位点上的吸附和反应, 导致光催化氧化速率迅速降低, 进而导致光催化剂失活^[33], 催化剂的稳定性和循环使用性也会大大降低. 因此, 在将 TiO_2 催化剂用于 VOCs 的光催化氧化反应时, 重要的是设计能

够抑制这些副产物化合物的形成的宏微观结构.

1.2.2 外因

(1) 入口浓度. 催化剂活性位点存在有限吸附容量, 当 VOCs 浓度较低(位于适当范围内)且吸附量能满足吸附需求时, PCO 去除效率会有所提高; 当浓度较高时, 污染物和催化产生的副产物竞争吸附位点, 使得光催化降解能力下降, 故 PCO 更适合低浓度污染物的降解.

(2) 气体流速. VOCs 降解是通过光催化剂和气相之间的传质(而不是表面光化学反应)作为速率决定步骤来控制的, 由于化学反应需要足够的时间来达到特定的转化水平, 因此决定停留时间效应的流速是 VOCs 光催化氧化的关键因素, Shaiyegan 等^[34]报道, 增加空气速度, 可以提高 VOCs 的降解效率; 但过高的空气流速, 使得 PCO 过程的停留时间减少, 进而导致 PCO 去除效率降低, 这种现象的发生是因为污染物和副产物降解所需的时间不够, 它们占据了催化剂的活性位点, 导致催化剂失活. 故针对不同反应条件, 应当确定最佳气体流速优化 PCO 过程.

(3) 相对湿度. 气氛中的 H_2O 分子会与光催化剂价带(VB)中的光生空穴反应, 生成活性 $\cdot OH$, 并进一步将 VOCs 降解为 CO_2 和 H_2O , 这一过程在氧化过程中起着重要的作用. 适当浓度的水蒸气可以促进光照射下光催化剂表面形成 $\cdot OH$, 对 VOCs 的光催化氧化产生积极影响; 然而, 当湿度过高时, H_2O 分子与 VOCs 分子的竞争吸附和 $\cdot OH$ 的碰撞失活会导致 VOCs 的光催化去除效率降低. Zhang 等^[35]报道了湿度变化对光催化活性的影响取决于催化表面的类型以及不同湿度水平对副产物产生的影响, TiO_2 基光催化剂的光催化活性可以在 20% ~ 40% 的相对湿度范围内得到优化.

1.3 TiO_2 降解 VOCs 的优缺点

在 PCO 过程中, TiO_2 (特别是锐钛矿相)已被证明是一种高效无污染的光催化剂, 因为它具有较强的氧化能力和抗光腐蚀性, 经济实用且无毒性^[36], 尽管有这些积极的属性, 但当使用 TiO_2 去除 VOCs 时, 仍存在一些缺点, 包括对气态污染物的吸附较弱; 对可见光的利用不足, TiO_2 的宽带隙使其仅能利用占太阳光 5% 的紫外光区; 以及量子效率较低、光生载流子寿命短.

2 改性 TiO_2 光催化剂的研究进展

为克服上述缺点, 人们以拓展光响应范围、提升电子-空穴分离效率、增强催化剂表面对客体分

子吸附活化性能, 以及强化其结构和性能稳定性为导向对 TiO_2 进行改性, 旨在提升其对 VOCs 的光催化降解活性。在此, 我们总结了近些年各种改性方法以及应用进展。

2.1 掺杂

掺杂是提高 TiO_2 催化效率的有效方法之一。把金属或非金属元素引入到 TiO_2 当中, 会改变其晶格结构。适量的掺杂可能会降低带隙, 从而允许更高波长的光被吸收^[37]。原理是可以在其禁带中引入杂质能级, 使电子接受波长较大的光激发后先跃迁到杂质能级, 通过再次吸收能量, 由杂质能级跃迁至 CB, 从而降低受激发所需的能量。宏观表现为 TiO_2 的禁带宽度被缩短, 其可以对可见光产生响应和吸收, 光催化反应活性被提升。

2.1.1 金属离子掺杂

金属掺杂所用金属离子包括 Ti^{3+} 自掺杂、过渡金属掺杂、贵金属掺杂和稀土金属掺杂, 用于在 TiO_2 能带中引入额外的能级, 由于所需受激发的能量较少, 这些掺杂离子水平会诱导可见光吸收。 TiO_2 带隙杂质水平是通过用金属离子取代最接近 CB 的 Ti^{4+} 来诱导的。电子可以从 TiO_2 的 CB 转移到新能级, 也可以被能量小于 3.2 eV 的光子从 TiO_2 价带激发到掺杂态。此外, 金属掺杂可以通过降低电子和空穴的复合率来改善电子俘获。显然, 每种阳离子掺杂剂对光催化活性都有不同的影响, 不仅如此, 掺杂剂的化学性质、浓度和光催化剂制备过程中的热处理等都会影响 PCO 效率, 而产生的影响因催化剂制备方法或反应条件而异^[38]。

将 TiO_2 中的部分 Ti^{4+} 还原为 Ti^{3+} , 称为 Ti^{3+} 自掺杂, 经常被用于增强光催化活性。许多研究小组报告, Ti^{3+} 掺杂的 TiO_2 比原始 TiO_2 的光催化活性更高, 因为 Ti^{3+} 离子和同时存在的氧空位可以增强电子传导性和光吸收, 有利于提高光电转换效率。制备 Ti^{3+} 自掺杂 TiO_2 的常用方法包括在真空或高浓度还原气体 (H_2 或 CO) 中加热 TiO_2 、用强还原剂 (NaBH_4) 还原 TiO_2 以及用高能粒子 (电子、 Ar^+) 撞击 TiO_2 等。Shayegan 等^[31] 合成了 Ti^{3+} 自掺杂 TiO_2 微球, 在封闭循环系统中研究了其对气相苯 (气体质量浓度为 $648.9 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$) 的光催化氧化性能。从实验结果来看, Ti^{3+} 自掺杂的 TiO_2 样品比未掺杂的 TiO_2 样品表现出更高的光催化活性。增强的性能归因于两个原因。首先, Ti^{3+} 离子的引入显著降低了电子和空穴的复合率, 提高了吸收光的利用率。其次, Ti^{3+} 自掺杂 TiO_2 表面的 Ti^{3+} 位点抑制了含氧副产物的形成, 有效缓解了因副产物累积导

致的 TiO_2 光催化剂失活。

除自掺杂外, 过渡金属掺杂是提高 TiO_2 光催化活性的又一常用手段。掺杂过渡金属, 如锰 (Mn)、铁 (Fe)、铜 (Cu)、钒 (V) 和镍 (Ni), 可以减小 TiO_2 带隙、降低电子和空穴复合率以及拓展光谱响应。适量金属掺杂的结构中, 掺杂离子可以充当电荷载流子传输通道。然而, 过量的掺杂离子可能会扭曲催化剂的结晶度并充当复合中心, 从而降低 PCO 效率。因此, 对最佳掺杂金属和浓度的研究至关重要。Fe 是最常用的掺杂剂之一, 因为六重配位 Fe^{3+} (离子半径为 65 pm) 的半径与 Ti^{4+} (离子半径为 60.5 pm) 的半径接近, 因此, 它可以潜在地结合到 TiO_2 的晶格中。Saqlain 等^[39] 和 Chen 等^[40] 使用温度调节化学气相沉积 (TR-CVD) 将适量的 Fe 加入到 TiO_2 (P25) 结构中。实验证明了 Fe- TiO_2 光催化剂在可见光 (400 ~ 750 nm) 下对乙醛的催化降解效果优异, 矿化能力显著。值得注意的是, 该研究实现了 Fe- TiO_2 光催化剂在商品混凝土表面硬化剂 (无机黏合剂) 作用下被真正用于室内和室外的空气净化, 其易于大规模生产、高光催化性能和成本效益的优点, 对实际应用也具有潜在的重要意义。

贵金属和半导体具有不同的费米能级, 且金属的功函数高于半导体的功函数, 所以两者相互接触时, 电子往往会从半导体向金属迁移。这种电子跨界转移可以使半导体的电子空穴得到有效的分离。因此, 金 (Au)、银 (Ag)、铂 (Pt)、钯 (Pd) 等贵金属可以显著提高 TiO_2 材料的光催化活性, 而贵金属纳米粒子则作为捕获或转移光生电子的中间体。在一些体系中, 由于存在表面等离子共振 (SPR) 效应, 贵金属在 TiO_2 表面的沉积可以提高对可见光的吸收和利用。Yang 等^[5] 成功合成了核壳结构的 $\text{Au}@\text{TiO}_2$ 纳米粒子, 在气态甲苯质量浓度为 $1148.1 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 可见光辐照 ($\lambda > 400 \text{ nm}$) 的密闭反应器条件下, 3 h 内 Au 的质量分数为 0.14% 的 $\text{Au}@\text{TiO}_2$ 降解了 57.3% 的气态甲苯, 远优于纯 TiO_2 。光可以在蛋黄壳结构提供的空腔中多次反射和折射, 提高光吸收, 从而增强 Au 的局域表面等离子体共振 (LSPR) 效应, 进一步缩小结合能。其次, Au 的存在进一步促进光生 e^-h^+ 对的分离效率。再者, 蛋黄壳 $\text{Au}@\text{TiO}_2$ 提供了巨大的比表面积和众多的介孔通道, 可以增强 VOC 的吸收并提供更多的活性位点, 促进反应底物的吸附和扩散, 有助于提高气态甲苯降解效率。另一些体系中, TiO_2 与贵金属的接触会在界面处形成肖特基势

垒, 由于 TiO_2 的 Fermi 能级较高, CB 上的电子易于迁移到金属助催化剂表面. 光生电子在金属簇上富集, 光生空穴转移到 TiO_2 上, 致使光生载流子得到有效分离. Murcia 等^[41] 合成出 Pt 掺杂的 TiO_2 样品, 在气固光催化流化床反应器中, 使用不同的反应温度在高光照效率下进行光催化氧化乙醇的测试, Pt 的质量分数为 0.5% 的 Pt- TiO_2 样品表现出最优异的光催化性能, 在 80 °C 的反应温度下使 98% 的乙醇转化为乙醛, 这归功于 Pt 在 TiO_2 表面上的分散, 金属中心可以作为光生电子的有效陷阱, 在金属-半导体接触处形成肖特基势垒, 降低了电子-空穴的复合概率, 提高了光催化氧化活性. 最近, 单原子金属因其最大化原子利用率而引起了普遍关注. Qu 等^[42] 制备了原子级 Pt 和 MoS_2 作为负载在 TiO_2 表面的助催化剂的新组合, 可以显著提高甲苯降解的光催化性能, 在固定床反应器模拟太阳光的条件下, 最优材料 Pt 质量分数为 2.0%、 MoS_2 质量分数为 1.0% 的 Pt- $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ 光照 25 min 后甲苯 (气体质量浓度为 $191.3 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$) 矿化率达到 91.5%, 光催化效率比 MoS_2 质量分数为 1.0% 的 $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ 提高 58.6%.

由于独特的电子、光学和磁性特性, 稀土 (Rare earth, RE) 元素被研究并应用于多个领域. 在光催化领域, 将稀土离子作为掺杂剂以提高 TiO_2 在液相和气相中的光降解性能的研究已有出现^[43]. 掺杂稀土离子后的 TiO_2 能带中会被引入杂质态 (电子结构 RE-4f 能级), 易发生上转换发光现象, 材料受到低能量的光激发, 发射出高能量的光, 即经波长长、频率低的光激发, 材料发射出波长短、频率高的光, 但稀土离子在 PCO 过程中所起的更深入的作用还需要进一步研究. 稀土作为稀缺资源, 应该更合理、更高效地使用. 为了更有效地利用稀土资源, 毫无疑问, 研究稀土单原子在提高 VOCs 光催化氧化活性和调节中间体方面的关键作用具有现实意义. Chen 等^[26] 通过浸渍-煅烧策略将稀土单原子 (La, Er) 修饰在 2D- TiO_2 纳米片的表面. 用稀土单原子 ($\text{La}_1\text{-TiO}_2$ 和 $\text{Er}_1\text{-TiO}_2$) 修饰的 TiO_2 对邻二甲苯的气相降解表现出比纯 2D- TiO_2 纳米片 (2D- TiO_2) 更优异的光催化活性. 与 2D- TiO_2 相比, 稀土单原子修饰的 TiO_2 在比表面积不变的情况下大大提高了对邻二甲苯的吸附能力, $\text{Er}_1\text{-TiO}_2$ 的最大吸附率达到 80%, $\text{La}_1\text{-TiO}_2$ 的最大吸附率达到 90%, 而 2D- TiO_2 的最大吸附率仅为 50%, 显然, 稀土单原子的存在提高了 TiO_2 的吸附能力. 这是因为稀土单原子提供了额外的吸附

位点同时降低了邻二甲苯的吸附能, 从而提高了吸附容量. 此外, 稀土单原子与氧原子结合形成的杂化轨道有利于光生电子的快速传输和分离, 从而提高了光催化降解性能. $\text{La}_1\text{-TiO}_2$ 和 $\text{Er}_1\text{-TiO}_2$ 样品还可以减少污染物降解过程中间体的种类, 简化反应路线. 这一研究表明单原子对中间产物的调制和彻底矿化具有重要作用.

综上, 各种金属掺杂 TiO_2 的光催化活性可以改善可见光照射下 VOCs 的降解. 然而, 尽管这种掺杂改性的 TiO_2 具有可见光响应, 但掺杂可能会导致 TiO_2 多孔表面位点的部分堵塞或颗粒生长, 这将降低材料比表面积和 PCO 性能. 同时, 金属掺杂的 TiO_2 催化剂表现出热不稳定性和光腐蚀问题, 这些问题均有待解决.

2.1.2 非金属离子掺杂

在非金属掺杂的 TiO_2 体系中, 碳 (C)、氮 (N)、硫 (S)、硼 (B) 和氟 (F) 等非金属掺杂剂替代了 TiO_2 晶格中的氧, 这有助于扩大其光吸收范围并缩小非金属掺杂剂 p 轨道的带隙, 使得半导体的能带边缘向可见光区移动, 增加了光子吸收, 从而提高了光催化效率. Lincho 等^[13] 将 C 掺杂的 P25 涂覆于泡沫镍上, 在流动反应器中紫外光和可见光的驱动下去除室内空气环境中的甲基乙基酮 (MEK). 在模拟真实室内环境测试条件下, C 质量分数为 0.1% 的 C-P25 对 MEK 的光降解率最高, 相比于 P25, C-P25 在紫外光下 MEK 去除效率从 77% 提高到 94%, 在可见光下从 50% 提高到 67%, MEK 的矿化率增加, 副产物显著减少. 此外, 结果表明此反应相对湿度的最佳值对于可见光-PCO 为 20%, 对于紫外光-PCO 为 40%. N 是一种理想的非金属掺杂离子, 因为它具有低电离势和与 O 相当的原子半径, 这意味着 N 可以很容易地进入 TiO_2 晶格, 同时, N 掺杂可以缩小 TiO_2 的带隙并加速电荷载流子的转移过程. Khalilzadeh 等^[44] 制备 N 掺杂的 TiO_2 纳米颗粒以增强 TiO_2 对乙醛降解的光催化活性, N- TiO_2 的吸收光谱显著扩展到可见光区域, 可见光光催化活性远高于 P25, 在 $1000 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 高流速喷动床反应器中汞灯下乙醛被完全降解, N- TiO_2 的高活性可归因于低带隙、良好的结晶、吸收光谱向可见光区的转移以及新活性位点的形成.

尽管非金属掺杂光催化剂在 PCO 中有很多积极的影响, 但非金属掺杂材料合成过程大多数需要高温高压, 有毒、昂贵、不稳定的掺杂前体也是考虑因素, 并且过程中非常容易产生掺杂剂量的

减少以及其他气态副产物生成的现象,限制了其大规模生产以及实际应用。

2.1.3 共掺杂

无论是金属离子掺杂还是非金属掺杂,单一元素掺杂都可能增加更多不利的晶格缺陷,导致晶体稳定性变差。金属和非金属共掺杂体系可以同时引入具有可观电荷的电子供体和受体,从而在不改变晶格内电荷密度的情况下调节电子结构,减少不利缺陷。由于形成了狭窄的中间能级,共掺杂在可见光区域引起了强烈的光谱响应。与单一金属掺杂相比,双组分金属同时掺杂到TiO₂基催化剂中,在光催化反应中表现出更有益的效果。

Tian 等^[45]通过溶胶-凝胶法合成了可见光增强的单掺杂和共掺杂 TiO₂(即 Fe/I-TiO₂、Fe-I-TiO₂), Fe-I-TiO₂ 有效地减小了微晶尺寸并增加了比表面积。同时, Fe-I-TiO₂ 比纯 TiO₂ 和 Fe/I-TiO₂ 具有更多的表面结合羟基或化学吸附氧,并且具有更小的带隙。Fe-I-TiO₂ 表现出最优异的光催化性能,对气态苯的去除效率可达 59.38%,高于同条件下的纯 TiO₂ (4.72%)、Fe-TiO₂ (37.35%) 和 I-TiO₂ (45.29%)。

Li 等^[7]采用溶剂热法制备了不同金属浓度掺杂的 TiO₂,研究了 Bi 掺杂和 Bi-Zn 共掺杂 TiO₂ 对光降解气态甲苯性能的影响。测试在光反应器中进行,甲苯质量浓度为 1071.5 mg·m⁻³,光源为 200 W 氙灯(波长为 420 nm 的截止滤光片),TiBi_{1.9%}O₂ 和 TiBi_{1.9%}Zn_{1%}O₂ 光催化降解甲苯效率分别为 51% 和 93%,远高于纯 TiO₂ 的 25%。Bi 掺杂到 TiO₂ 晶格中会在 TiO₂ 的 CB 边缘以下产生新的 Bi 中间能级。从 VB 到 Bi 轨道的电子激发导致带隙减小,对可见光的吸收范围拓宽,从而提高其光催化效率。Zn 掺杂不仅进一步增强了可见光区域的吸收,而

且 Zn 掺杂剂以位于 TiO₂ 界面上的 ZnO 微晶形式存在团聚并充当界面电荷转移的介质以抑制电子-空穴复合。这些协同效应是提高光催化性能的原因。

在可见光响应范围内,双金属元素共掺杂可以提高光催化活性,有效抑制光生电子空穴对的复合,且金属之间的协同效应能够更好地窄化带隙,达到最佳光催化效率。但是,共掺杂复合材料制备原料成本较高,制备过程也较为复杂。如何将共掺杂复合材料大面积运用于实际工业中,或者通过简单方法从固体废物中提炼有效掺杂元素,形成“以废治废”的循环系统,需要进一步研究。

2.2 半导体复合

TiO₂ 与半导体材料复合的光催化是去除气态污染物的又一有效策略。半导体复合提高光催化效率的机理主要是通过两种半导体材料复合形成半导体异质结来实现,该方式能够提高光生电子和空穴的分离效率,抑制光生电子和空穴的复合,拓宽半导体的光谱响应范围,提高光量子使用效率。

作为典型的窄带隙半导体,Ag₂O(带隙能量为 1.0~1.46 eV)与 TiO₂(锐钛矿相带隙能量为 3.2 eV)匹配时,它们的带隙结构可以构建 p-n 异质结,这增强了光吸收和光生电子对的分离。Xue 等^[46]制备了用于去除气态甲苯的 Ag/Ag₂O@TiO₂ 光催化剂。该光催化剂在紫外光、模拟日光和自然日光照射下对甲苯降解效率分别为 99.3%、48.3% 和 28.5%,表现出优异的光催化性能和稳定性,相似条件下降解效果远优于其他复合催化剂(表 1)。Ag/Ag₂O@TiO₂ 的 p-n 异质结有助于改善光生电子对的分离和转移,Ag 可以充当电子转移位点,从而增强可见光吸收。因此,Ag/Ag₂O@TiO₂ 在光降解气态甲苯方面表现出高稳定性和高效率。

表 1 不同催化剂下甲苯的光降解^[46]

Table 1 Photodegradation of toluene under different catalysts^[46]

Catalysts	Toluene concentration/ (mg·m ⁻³)	photocatalyst dosage /mg	Time/min	Removal efficiency/%	Light source
Pt/MoS ₂ @TiO ₂	50	50	25	91.5	300 W xenon lamp (simulated sunlight)
Ag/TiO ₂ /CA	300	1000	50	95.7	UV light
Bi/Zn@TiO ₂	280	100	50	93.0	300 W xenon lamp (simulated sunlight)
TiO ₂ /WO ₃	360	100	50	65.0	300 W xenon lamp (simulated sunlight)
Ag/Ag ₂ O@TiO ₂	331	100	15	99.3	8W UV lamp
Ag/Ag ₂ O@TiO ₂	331	100	25	48.3	300 W xenon lamp (simulated sunlight/visible light)
Ag/Ag ₂ O@TiO ₂	331	100	45	28.5	Natural sunlight

碳改性由于其比表面积大、吸光性强和光生电子与空穴分离能力强等特点而备受关注. Guo 等^[47] 将生物炭吸附与 TiO₂ 光催化技术相结合, 实现了吸附-光催化降解 VOCs 的一体化. C-TiO₂ 材料的比表面积较 TiO₂ 有大幅增加, 复合材料对甲苯的去除率高于生物炭的吸附去除率和 TiO₂ 的光催化降解率之和, 协同系数为 10.45. 这不仅得益于生物炭的吸附富集作用弥补了 TiO₂ 吸附能力不足的缺陷, 而且复合后 TiO₂ 粒径减小, 分布均匀性提高, 促进了光生载流子向 TiO₂ 表面迁移, 增强了对光的吸收能力, 提高了光催化氧化效率.

石墨烯和 TiO₂ 可以结合, 并且它们之间会产生内建电场, 通过促进界面电荷转移和分离来增加体系的电导率^[48]. 这使得光生电子复合率降低, 提高了材料的光催化活性. Tobaldi 等^[49] 使用绿色溶胶-凝胶合成方法生产 TiO₂ 和混合 TiO₂/石墨烯材料. 通过监测两种不同类型的 VOCs(苯和异丙醇)的降解效率, 评估了它们的光催化活性. 结果表明, 石墨烯的加入提高了 TiO₂ 的光催化活性. 最优材料石墨烯-TiO₂(石墨烯的质量分数为 1.0%) 在模拟太阳光条件下, 光催化活性在苯去除和异丙醇氧化为丙酮方面增加了一倍以上. 在实际工程应用中, 已有案例通过石墨烯-TiO₂ 光催化降解工程 VOCs 废气. 南京某医药企业现有一条生产线产生低浓度有机废气, 主要特征污染因子为乙醇, 总气量为 6000 m³·h⁻¹, 采用载有石墨烯/TiO₂ 复合催化剂的光催化氧化设备进行处理, 观察运行效果. 具体设备参数如表 2 所示. 装置稳定运行一段时间后, 分别对进气、出气段采样分析. 采用国标 HJ38—2017 气相色谱法对总烃、甲烷和非甲烷总烃进行检测^[50], 非甲烷总烃执行 DB323151—2016《江苏省化学工业挥发性有机物排放标准》^[51], 负载了石墨烯/TiO₂ 复合催化剂的光催化氧化设备对含乙醇的有机废气有高效的去除率, 经过光

催化降解后的有机废气可达到废气排放标准, 且不会产生二次污染; 但随着进气浓度的增加, 去除率有所降低, 进气质量浓度在 250 mg·m⁻³ 以内可达到最佳处理效果.

表 2 工程案例主要设备参数

Table 2 Main equipment parameters of the project case

Device name	Device parameters
Photocatalytic oxidation device	2400 mm×1400 mm×1200 mm;Power=5.25 kW
Catalyst of light	Graphene-nickel foam/TiO ₂ (nickel foam is the carrier)
Fan	ZYF-6C-11kW, flow = 600 m ³ ·h ⁻¹ , power = 11 kW, full pressure =3000 Pa
Distribution Cabinet	ABB Inverter:ACS 510;Siemens PLC: S7-200 smart;Schneider series: Intermediate relay RXM; Contactor: LC1D
Collection line	Pipe diameter: DN450 mm
Chimney	Chimney height = 15000 mm;Pipe diameter: DN450 mm;Plexiglass material

最近, TiO₂ 基三元体系光催化剂研究快速发展, 三维结构提高了吸附性能, 为空穴-电子对传输提供了多维通道, 使得光催化氧化性能显著提高. Wang 等^[52] 制备的 g-C₃N₄/Ag-TiO₂ 复合催化剂在可见光下光降解气态乙醛表现出优异的光催化活性, 所制备的一系列样品中 g-C₃N₄/Ag-TiO₂ (其中, g-C₃N₄ 的质量分数为 50.0% 和 Ag 的质量分数为 2.0%) 性能最优, 乙醛降解效率是纯 TiO₂ 的 5.8 倍, 其对乙醛的矿化效率也比纯 TiO₂ 提高了 3.7 倍, 与其他基于 TiO₂ 的材料光催化降解气态乙醛研究相比较(表 3), 该三元催化剂同样具有优异的光催化活性.

半导体复合能够改善催化剂光催化性能, 有众多积极的影响, 但是也存在复合的半导体削弱了光催化性能的现象, 更好的契合半导体之间的性能特点, 提高光催化效率, 是未来研究需要解决的问题.

表 3 不同光催化剂在气态乙醛的 PCO 中的比较^[52]

Table 3 Comparison of different photocatalysts in the PCO of gaseous acetaldehyde^[52]

Photocatalyst	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	Photocatalyst/g	Gas/(mg·m ⁻³)	Dynamic/(mL·min ⁻¹)	Light	Time/min	Degradation efficiency/%
g-C ₃ N ₄ /Ag-TiO ₂	71.62	0.1	45.8	20	Visible light	160	69.5
Cu/WO ₃ @Cu/N-TiO ₂	93.60	0.1	1116.4	static	Visible light	1440	66.0
Fe-TiO ₂	13.30	0.17	173.9	7000	Visible light	1050	65
N-TiO ₂ @aTiO ₂	142.40	0.1	915.1	10	Visible light	360	25.0
TiO ₂ -UiO-66-NH ₂	280.56	0.1	54.9	100	UV light	720	70.7
MT@rGO	16.80	0.1	915.1	8	UV-visible light	150	70.0
rGO-TiO ₂	227.30	0.1	45.8	80	UV light	160	42.0

2.3 缺陷工程

缺陷工程通过化学和物理掺杂将缺陷引入 TiO_2 结构中, 并诱导钛 (Ti) 或氧 (O) 空位产生, 空位作为电子供体, 可以改善光生电子和空穴的分离, 提高材料的载流子浓度。同时, 缺陷工程策略创造了新的能态, 它们充当电荷俘获位点或缩小带隙以扩展光吸收区域, 从而提高光催化效率。通常, 使用合适的还原剂能够将氧空位和 Ti^{3+} 自掺杂引入固体 TiO_2 , 有许多方法可以实现, 例如氢热处理、金属 (Al、Mg、Li) 还原、辐照还原和金属自还原等。

Zhao 等^[53] 通过室温下的 γ 射线辐照还原合成具有丰富氧空位的锐钛矿 TiO_2 纳米颗粒, 氧空位浓度随着辐照强度的增加而增加。与 TiO_2 (无辐照) 相比, 样品 (49.5 kGy 能量辐照) 在可见光下分解苯酚的效果增强了 20 倍, 360 min 的去除效率为 94.5%, 不仅如此, TiO_{2-x} -49.5 具有优异的稳定性, 5 次循环反应均保持高效的污染物降解水平。Xie 等^[54] 以 CaH_2 为还原剂, 系统地提出了一种在 TiO_2 薄膜上引入表面氧空位缺陷的新方法。通过优化 CaH_2 处理条件, 在固定相光催化反应器中 500 W 氙灯辐照下, 缺陷 TiO_2 薄膜光催化降解苯的效率提高了 340%。此外, 所获得的 TiO_2 薄膜甚至可以利用自然光对苯进行降解和矿化, 这表明其在苯净化方面的应用前景广阔。

缺陷工程是一种提高 TiO_2 光催化能力的有效方法, 但是, 空位和缺陷局域态充当光生电荷载流子的陷阱时, 增加了它们的复合率, 降低反应活性, 这不利于 PCO 过程。同时, 氧空位和 Ti^{3+} 自掺杂缺陷随机分布在材料中, 难以定量和精确控制。因此, 优化表面空位缺陷的浓度, 同时避免其在本体中形成, 以实现 TiO_2 降解 VOCs 的最佳光催化活性至关重要。

2.4 晶面工程

多相光催化反应主要发生在 TiO_2 的表面, 表面性质对于提高光催化效率至关重要。不同晶面原子的排列顺序不同, 使得所处的化学环境有所差异, 造成 TiO_2 材料光催化性能的高低之分。在正常生长条件下, TiO_2 优先与低表面能 ($0.43 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$) {101}平面一起生长, 然而, 高能量 ($0.90 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$) {001}晶面对 PCO 工艺更具反应性。 TiO_2 {001}晶面上配位不足的五重配位的钛 (Ti5c) 和二重配位的氧原子 (O2c) 在 PCO 过程中起重要作用, 因此, 具有主要 {001}面的 TiO_2 对于 VOCs 的光催化氧化非常有利。

Weon 等^[55] 合成了 {001}晶面暴露的 TiO_2 纳米管 (001-TNT), 与之对比的是 {101}晶面暴露的 101-TNT。在封闭循环反应器中, 紫外光和可见光辐照的条件下, 001-TNT 对甲苯的光催化降解活性至少是 101-TNT 的两倍。101-TNT 在甲苯光催化降解的连续循环中逐渐失活, 但在相同的测试条件下, 001-TNT 没有表现出任何催化剂失活的迹象。目前, 001-TNT 过滤器已成功投产并安装在商用空气净化器上 (图 2), 取得了优异的室内空气净化效果, 推动了 TiO_2 在实际中的应用。

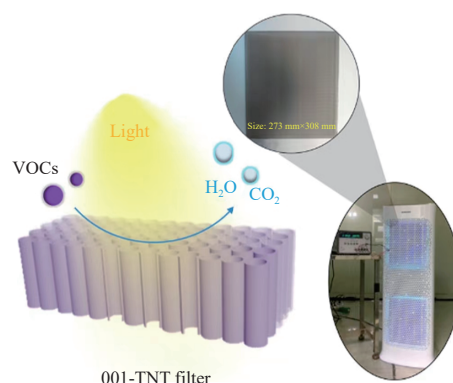


图 2 商用空气净化器上的放大 001-TNT 过滤器^[55]

Fig.2 Amplified 001-TNT filter on a commercial air purifier^[55]

晶面工程的优点使其具有广阔的应用前景, 但是, 材料合成过程中高温高压的水热条件以及一些有毒有害的封端剂、稳定剂限制了其实际应用, 如何使用无毒无污染的小分子作为封端剂稳定剂, 同时采用简单的方法大规模合成不同活性晶面的 TiO_2 仍是目前需要探索研究的热点课题。

2.5 载体吸附

在光催化反应中, 污染物从气相吸附到催化剂表面并进入其孔隙中的质量传递是必不可少的。因此, TiO_2 的光催化活性很大程度上取决于其结构性质 (表面积、孔隙率、孔体积等) 和表面官能团种类。然而, 结晶 TiO_2 不具有大的表面积和高孔隙率, 其易聚集和低吸附能力极大地限制了其对气态污染物 (尤其是疏水化合物) 的吸附能力。为了缓解这个问题, TiO_2 可以与具有高表面积和对常见室内外空气污染物具有亲和性的吸附剂结合使用。在此背景下, 一些具有多孔结构的材料, 如活性炭、沸石、黏土、金属有机骨架等^[56] 被用来负载 TiO_2 制备复合材料, 用于光催化降解 VOCs, 同样显示出了良好的应用前景。

Hu 等^[57] 采用海泡石作为 TiO_2 的载体, 通过简单的水解沉淀法合成了一种低成本的 TiO_2 /海泡石复合材料, 在密闭反应器中 300 W 氙灯的辐照下,

复合材料表现出高的甲醛降解效率(90 min 降解率达到 91.8%), 光催化活性的提高可归因于天然海泡石和 TiO_2 之间的协同作用. 首先, 纯 TiO_2 由于其较小的比表面积($75.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), 吸附能力较差, 引入海泡石后, TiO_2 纳米颗粒粒径更小, 复合材料比表面积增大($135.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), 表现出显著增强的吸附能力; 其次, 适当的 Ti^{3+} 含量和氧空位诱导的中间能级的产生导致更高的光生载流子分离效率, 从而提高光催化能力.

Man 等^[58] 通过简单的水热法成功合成了 UiO-66@TiO_2 光催化剂, 并用于在紫外光照射下降解还原二甲基硫(DMS). 在封闭光催化反应器中紫外灯辐照下, UiO-66@TiO_2 复合材料具有比原始 TiO_2 更高的光降解活性, DMS 在 80 min 内降解率达到 99%. 循环实验表明 UiO-66@TiO_2 光催化剂具有良好的可重复使用性和稳定性. 能级匹配为复合材料提供了更多的光生电子-空穴对并降低了复合率, 从而提高了催化剂的光催化活性.

随着高性能优质载体的不断开发和深入探究, 制备活性高、吸附容量大、能耗低、具有选择性的 TiO_2 -载体复合材料, 提升吸附-催化协同材料制备水平的研究应运而生, TiO_2 -载体复合材料也将具有更广阔的应用前景.

2.6 形貌调控

TiO_2 的结构(或形态)可以显著改变其性质并影响其在光催化反应中的效率. 迄今为止, 已经提出并测试了大量用于 PCO 空气净化的 TiO_2 设计, 包括微球、空心球、纳米管和纳米片等, 尽管如此, 在微米和纳米尺度上可控制备所需形态和结构的各种 TiO_2 结构仍然被认为是材料科学中的实验挑战.

Weon 与 Choi^[59] 合成了七种形态的 TiO_2 并评估了材料在空气中对 MEK 的光催化氧化效果. 结果如图 3 所示, 相同条件下, MEK 去除效率按实心球(TSMS)<介孔球(TMMS)<纳米管(TNT)<3-D 分层多孔(THP)<3-D 海胆状(TSU)<空心球(THS)<纳米片(TNS)的顺序存在. TiO_2 纳米片明显优于其他形态, 去除效率为 71.3%, 大约是商业 P25 的两倍. TiO_2 纳米片优异的性能归因于高百分比暴露的 {001} 晶面、大量的末端 $\text{Ti}-\text{OH}$ 物质和表面氟化.

尽管有许多不同 TiO_2 结构光催化氧化空气污染物的研究, 但由于用于评估活性的条件在不同工作中显著不同, 因此无法确定哪种设计提供最佳性能. 另一方面, 即使在一些研究中, 已经比较

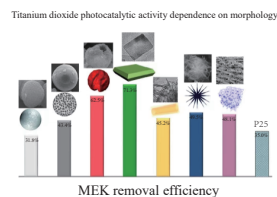


图 3 TiO_2 光催化活性对形态的依赖性(以去除 MEK 为例)^[57]

Fig.3 Dependence of TiO_2 photocatalytic activity on morphology (taking MEK removal as an example)^[57]

了不同形态的 TiO_2 在 PCO 中的性能, 却很难得出光催化剂的优越性仅仅是由于其形态, 因为这些光催化剂具有非常不同的结晶度、表面积、孔隙率、晶体尺寸等.

3 总结与展望

挥发性有机污染物 (VOCs) 持续影响人体健康、造成环境污染, TiO_2 基光催化降解 VOCs 是一种很有前途的空气净化技术, 它可以在室温下利用太阳光高效环保地将污染物降解为 CO_2 和 H_2O , 但是, PCO 过程中不可避免地会形成一些有害副产物从而影响光催化氧化进程. 通过改性克服 TiO_2 固有缺陷, 提升 TiO_2 基光催化剂光催化氧化能力并应用到实际生活中是今后发展的必然趋势.

今后的研究和发展重点有可能集中在以下几点:

(1) 研究光催化剂对 VOCs 混合物的光催化降解特性. VOCs 在污染空气中往往不是单一存在的, 而是多种共存的. 不同 VOCs 之间的相互作用影响, 并且在辐照下产生了具有多种自由基和反应性中间体的复杂环境, 这可能导致形成更具抵抗力甚至有毒的化合物.

(2) 利用多种改性方法结合制备高活性 TiO_2 基光催化剂. 由于单一技术的局限性, 应开发多种高级氧化技术与光催化氧化技术相结合, 处理多种复杂条件下的 VOCs 污染物.

(3) 目前利用 TiO_2 光催化降解 VOCs 还处在实验室研究和小规模应用的初期阶段, 如何提高催化剂的使用效率和循环稳定性, 降低成本并且达到大规模制备和实际应用, 是光催化净化空气领域的关键一步.

参 考 文 献

- [1] Álvarez-García S, Gutiérrez S, Casquero P A. Use of VOC Chambers to evaluate the impact of microbial volatile compounds on dry grain insect pests. *MethodsX*, 2022, 9: 101734

- [2] Liu C H, Gao J C. Analysis on the hazard control technology of volatile organic compounds. *IOP Conf Ser Earth Environ Sci*. 2021, 791(1): 012166
- [3] Wang X C, Song Y Y, Han Q X. Research progress of photocatalytic degradation of indoor formaldehyde. *J Funct Mater*, 2021, 52(5): 5076
(王学川, 宋云云, 韩庆鑫. TiO_2 及其复合材料光催化降解室内甲醛的研究进展. 功能材料, 2021, 52(5): 5076)
- [4] Chen H Y, Liu J M, Yuan S Y, et al. Fabrication of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ core-shell particles and its application in UV-Fenton oxidize removal of VOCs. *Chin J Eng*, 2017, 39(8): 1166
(陈海英, 刘杰民, 袁司夷, 等. 核壳结构 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 粒子在 UV-Fenton 氧化去除 VOCs 过程中的吸附-催化作用. 工程科学学报, 2017, 39(8): 1166)
- [5] Yang C T, Miao G, Pi Y H, et al. Abatement of various types of VOCs by adsorption/catalytic oxidation: A review. *Chem Eng J*, 2019, 370: 1128
- [6] Li X, Ma J, Ling X. Design and dynamic behaviour investigation of a novel VOC recovery system based on a deep condensation process. *Cryogenics*, 2020, 107: 103060
- [7] Li T, Li H, Li C L. A review and perspective of recent research in biological treatment applied in removal of chlorinated volatile organic compounds from waste air. *Chemosphere*, 2020, 250: 126338
- [8] Chen Z L, Lin X Q, Zhang S, et al. Thermal cotreatment of municipal solid waste incineration fly ash with sewage sludge for PCDD/Fs decomposition and reformation suppression. *J Hazard Mater*, 2021, 416: 126216
- [9] Zheng F, Guo M, Zhang M. Hydrothermal preparation of WO_3 nanorod arrays and their photocatalytic properties. *J Univ Sci Technol Beijing*, 2014, 36(6): 810
(郑锋, 郭敏, 张梅. 水热法制备 WO_3 纳米棒阵列及其光催化性能. 北京科技大学学报, 2014, 36(6): 810)
- [10] Li Z Y, Liu J D, Gao B, et al. Cu-Mn-CeO_x loaded ceramic catalyst for non-thermal sterilization and microwave thermal catalysis of VOCs degradation. *Chem Eng J*, 2022, 442: 136288
- [11] Wu N, Yang Z K, Li Y, et al. Research progress in VOCs treatment technology. *Mod Chem Ind*, 2020, 40(2): 17
(武宁, 杨忠凯, 李玉, 等. 挥发性有机物治理技术研究进展. 现代化工, 2020, 40(2): 17)
- [12] Castel C, Favre E. Membrane separations and energy efficiency. *J Membr Sci*, 2018, 548: 345
- [13] Lincho J, Zaleska-Medynska A, Martins R C, et al. Nanostructured photocatalysts for the abatement of contaminants by photocatalysis and photocatalytic ozonation: An overview. *Sci Total Environ*, 2022, 837: 155776
- [14] Koe W S, Lee J W, Chong W C, et al. An overview of photocatalytic degradation: Photocatalysts, mechanisms, and development of photocatalytic membrane. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2020, 27(3): 2522
- [15] Xu C P, Ravi Anusuyadevi P, Aymonier C, et al. Nanostructured materials for photocatalysis. *Chem Soc Rev*, 2019, 48(14): 3868
- [16] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 1972, 238(5358): 37
- [17] Jiang L W, Liu W L, Wu A H, et al. Synthesis of titanium dioxide nanopowders by a low-temperature combustion method. *J Univ Sci Technol Beijing*, 2012, 34(11): 1314
(姜林文, 刘维良, 武安华, 等. 低温燃烧法合成纳米二氧化钛粉体研究. 北京科技大学学报, 2012, 34(11): 1314)
- [18] Li R, Xia Y, Xu L, et al. Study of rapidly synthesis of ZnO nanorods by microwave hydrothermal method and photocatalytic performance. *Chin J Eng*, 2020, 42(1): 78
(李蕊, 夏屹, 许磊, 等. 微波水热法快速合成氧化锌纳米棒及其光催化性能. 工程科学学报, 2020, 42(1): 78)
- [19] Zhao M D, Li Y L, Wang J S. Recent progress of graphitic phase carbon nitride photocatalytic materials on solar energy conversion. *Chin J Eng*, 2022, 44(4): 641
(赵梦迪, 李永利, 王金淑. g- C_3N_4 材料在光催化能源转换领域的新进展. 工程科学学报, 2022, 44(4): 641)
- [20] Zhang K, Ding H L, Pan W G, et al. Research progress of a composite metal oxide catalyst for VOC degradation. *Environ Sci Technol*, 2022, 56(13): 9220
- [21] Elkodous M A, El-Sayyad G S, Maksoud M I A A, et al. Nanocomposite matrix conjugated with carbon nanomaterials for photocatalytic wastewater treatment. *J Hazard Mater*, 2021, 410: 124657
- [22] Suzuki K, Mizuno N, Yamaguchi K. Polyoxometalate photocatalysis for liquid-phase selective organic functional group transformations. *ACS Catal*, 2018, 8(11): 10809
- [23] El Khawaja R, Sonar S, Barakat T, et al. VOCs catalytic removal over hierarchical porous zeolite NaY supporting Pt or Pd nanoparticles. *Catal Today*, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.05.022>
- [24] Guo Q, Ma Z B, Zhou C Y, et al. Single molecule photocatalysis on TiO_2 surfaces. *Chem Rev*, 2019, 119(20): 11020
- [25] Guo Q, Zhou C Y, Ma Z B, et al. Fundamentals of TiO_2 photocatalysis: Concepts, mechanisms, and challenges. *Adv Mater*, 2019, 31(50): 1901997
- [26] Chen J F, Chen L, Wang X, et al. Er single atoms decorated TiO_2 and Er^{3+} ions modified TiO_2 for photocatalytic oxidation of mixed VOCs. *Appl Surf Sci*, 2022, 596: 153655
- [27] Zhang J H, Hu Y, Qin J X, et al. TiO_2 - $\text{UiO}-66$ - NH_2 nanocomposites as efficient photocatalysts for the oxidation of VOCs. *Chem Eng J*, 2020, 385: 123814
- [28] Liu Y X, Wang M, Li D, et al. Engineering self-doped surface defects of anatase TiO_2 nanosheets for enhanced photocatalytic efficiency. *Appl Surf Sci*, 2021, 540: 148330
- [29] Dong Y S, Fei X N, Zhou Y Z. Synthesis and photocatalytic

- activity of mesoporous – (001) facets TiO_2 single crystals. *Appl Surf Sci*, 2017, 403: 662
- [30] Kotzias D, Binas V, Kiriakidis G. Smart surfaces: photocatalytic degradation of priority pollutants on TiO_2 -based coatings in indoor and outdoor environments-Principles and mechanisms. *Materials*, 2022, 15(2): 402
- [31] Shayegan Z, Lee C S, Haghighat F. TiO_2 photocatalyst for removal of volatile organic compounds in gas phase – A review. *Chem Eng J*, 2018, 334: 2408
- [32] Li D Z, Li S, Zhao D F, et al. Research progress in TiO_2 photocatalyst for VOCs degradation. *Mod Chem Ind*, 2017, 37(11): 39
(李东泽, 李石, 赵东风, 等. 用于VOCs降解的 TiO_2 光催化剂的研究进展. 现代化工, 2017, 37(11): 39)
- [33] Cha B, Woo T, Han S, et al. Surface modification of TiO_2 for obtaining high resistance against poisoning during photocatalytic decomposition of toluene. *Catalysts*, 2018, 8(11): 500
- [34] Shayegan Z, Haghighat F, Lee C S. Photocatalytic oxidation of volatile organic compounds for indoor environment applications: Three different scaled setups. *Chem Eng J*, 2019, 357: 533
- [35] Zhang L F, Moralejo C, Anderson W A. A review of the influence of humidity on photocatalytic decomposition of gaseous pollutants on TiO_2 - based catalysts. *Can J Chem Eng*, 2019, 98(1): 263
- [36] Lin L, Bao Y P, Wang M, et al. Influence of titania modification on phosphorus enrichment in P-bearing steelmaking slag. *J Univ Sci Technol Beijing*, 2014, 36(8): 1013
(林路, 包燕平, 王敏, 等. 二氧化钛改质对含磷转炉渣中磷富集行为的影响. 北京科技大学学报, 2014, 36(8): 1013)
- [37] Basavarajappa P S, Patil S B, Ganganagappa N, et al. Recent progress in metal-doped TiO_2 , non-metal doped/codoped TiO_2 and TiO_2 nanostructured hybrids for enhanced photocatalysis. *Int J Hydrog Energy*, 2020, 45(13): 7764
- [38] Chang S M, Liu W S. The roles of surface-doped metal ions (V, Mn, Fe, Cu, Ce, and W) in the interfacial behavior of TiO_2 photocatalysts. *Appl Catal B: Environ*, 2014, 156-157: 466
- [39] Saqlain S, Cha B J, Kim S Y, et al. Visible light-responsive Fe-loaded TiO_2 photocatalysts for total oxidation of acetaldehyde: Fundamental studies towards large-scale production and applications. *Appl Surf Sci*, 2020, 505: 144160
- [40] Chen M, Wang H H, Chen X Y, et al. High-performance of Cu- TiO_2 for photocatalytic oxidation of formaldehyde under visible light and the mechanism study. *Chem Eng J*, 2020, 390: 124481
- [41] Murcia J J, Hidalgo M C, Navío J A, et al. Ethanol partial photooxidation on Pt/ TiO_2 catalysts as green route for acetaldehyde synthesis. *Catal Today*, 2012, 196(1): 101
- [42] Qu J F, Chen D Y, Li N J, et al. Ternary photocatalyst of atomic-scale Pt coupled with MoS_2 co-loaded on TiO_2 surface for highly efficient degradation of gaseous toluene. *Appl Catal B: Environ*, 2019, 256: 117877
- [43] Zhao S Q, Guo M, Zhang M, et al. Synthesis and photocatalytic properties of TiO_2 nanopowders codoped with Eu^{3+} and Y^{3+} ions. *J Univ Sci Technol Beijing*, 2010, 32(3): 355
(赵斯琴, 郭敏, 张梅, 等. Y^{3+} 和 Eu^{3+} 离子共掺杂 TiO_2 纳米材料的制备及其光催化性能. 北京科技大学学报, 2010, 32(3): 355)
- [44] Khalilzadeh A, Fatemi S. Spouted bed reactor for VOC removal by modified nano- TiO_2 photocatalytic particles. *Chem Eng Res Des*, 2016, 115: 241
- [45] Tian L J, Xing L, Shen X, et al. Visible light enhanced Fe-I- TiO_2 photocatalysts for the degradation of gaseous benzene. *Atmos Pollut Res*, 2020, 11(1): 179
- [46] Xue X L, Gong X W, Chen X Y, et al. A facile synthesis of Ag/ Ag_2O @ TiO_2 for toluene degradation under UV-visible light: Effect of Ag formation by partial reduction of Ag_2O on photocatalyst stability. *J Phys Chem Solids*, 2021, 150: 109799
- [47] Guo D W, Feng D D, Zhang Y L, et al. Synergistic mechanism of biochar-nano TiO_2 adsorption-photocatalytic oxidation of toluene. *Fuel Process Technol*, 2022, 229: 107200
- [48] Fernández-Catalá J, Berenguer-Murcia Á, Cazorla-Amorós D. Study of MWCNT dispersion effect in TiO_2 -MWCNT composites for gas-phase propene photooxidation. *Mater Res Bull*, 2021, 134: 111089
- [49] Tobaldi D M, Dvoranová D, Lajaunie L, et al. Graphene- TiO_2 hybrids for photocatalytic aided removal of VOCs and nitrogen oxides from outdoor environment. *Chem Eng J*, 2021, 405: 126651
- [50] Ministry of Environmental Protection, People's Republic of China. GBHJ38—2017 *Gas Chromatographic Method*. Beijing: Ministry of Environmental Protection, 2018
(中华人民共和国环境保护部. GBHJ38—2017气相色谱法. 北京: 环境保护部, 2018)
- [51] Environmental Protection Department of Jiangsu Province. DB323151 —2016 *Emission Standard of Volatile Organic Compounds for Chemical Industry*. Jiangsu: Environmental Protection Department, 2016
(江苏省环境保护厅. DB323151—2016化学工业挥发性有机化合物排放标准. 江苏: 环境保护厅, 2016)
- [52] Wang C Y, Rao Z P, Mahmood A, et al. Improved photocatalytic oxidation performance of gaseous acetaldehyde by ternary g- C_3N_4 /Ag- TiO_2 composites under visible light. *J Colloid Interface Sci*, 2021, 602: 699
- [53] Zhao C F, Yang Y H, Luo L, et al. γ -ray induced formation of oxygen vacancies and Ti^{3+} defects in anatase TiO_2 for efficient photocatalytic organic pollutant degradation. *Sci Total Environ*, 2020, 747: 141533
- [54] Xie H, Li N, Chen X Z, et al. Surface oxygen vacancies promoted photodegradation of benzene on TiO_2 film. *Appl Surf Sci*, 2020, 511: 145597
- [55] Weon S, Choi E, Kim H, et al. Active{001}facet exposed TiO_2

- nanotubes photocatalyst filter for volatile organic compounds removal: From material development to commercial indoor air cleaner application. *Environ Sci Technol*, 2018, 52(16): 9330
- [56] Valero-Romero M J, Santaclara J G, Oar-Arteta L, et al. Photocatalytic properties of TiO₂ and Fe-doped TiO₂ prepared by metal organic framework-mediated synthesis. *Chem Eng J*, 2019, 360: 75
- [57] Hu X L, Song J Y, Zheng S L, et al. Insight into the defective sites of TiO₂/sepiolite composite on formaldehyde removal and H₂ evolution. *Mater Today Energy*, 2022, 24: 100932
- [58] Man Z, Meng Y, Lin X C, et al. Assembling UiO-66@TiO₂ nanocomposites for efficient photocatalytic degradation of dimethyl sulfide. *Chem Eng J*, 2022, 431: 133952
- [59] Weon S, Choi W. TiO₂ nanotubes with open channels as deactivation-resistant photocatalyst for the degradation of volatile organic compounds. *Environ Sci Technol*, 2016, 50(5): 2556