

TiO₂ 异质结光电极降解有机废水的研究进展

王 涛， 罗 涵

重庆大学 环境与生态学院，重庆 400045

摘要：在光催化降解难降解有机废水领域中，形成异质结被认为是目前提升光电催化性能最有效的方法之一。综述了近年来不同类型的 TiO₂ 异质结光电极，包括传统异质结光电极、肖特基结光电极、p-n 型异质结光电极、Z 型异质结光电极及其存在的问题，并对未来 TiO₂ 异质结光电催化研究方向进行了展望。

关 键 词：二氧化钛；异质结；光电极；光电催化

中图分类号：X131.2

文献标志码：A

文章编号：1673-9868(2021)07-0185-10

工业、农业和城市活动产生的难降解有机化合物，包括染料、有机农药和表面活性剂等，具有高毒性、致癌性和致突变性，排入水体造成严重的水环境问题^[1-2]。而这些难降解有机物通常对常规化学、生物降解、光解具有抗性，而吸附、沉淀和反渗透等方法只能将其转移至另一相，并不能将其降解^[3]。

近年来，基于半导体光催化的光电催化技术，可通过外加偏压提高光生空穴-电子的分离效率，具有高效降解难降解有机物的能力，且光催化剂反应后易与溶液分离而可重复使用，因而在水处理方面的应用受到了广泛关注^[2]。TiO₂ 因其光催化性能优良、化学性质稳定以及价廉易得等优点，成为光电催化领域研究的热点^[4-5]。但是，TiO₂ 仅能利用波长 387 nm 以下的紫外光(仅占太阳光能的 3%~5%)，限制了其广泛应用。因此，研究者为提高 TiO₂ 的光响应范围和催化效率做了大量研究，包括形貌控制^[6-8]、元素掺杂^[9-11]和形成异质结等。其中形成异质结被认为是最有效的提升 TiO₂ 光电催化效率的方法，本文主要针对 TiO₂ 异质结类别及其光电催化降解有机废水的研究进展进行综述。

1 TiO₂ 光电催化

1.1 TiO₂ 光电催化机理

TiO₂ 光电催化与 TiO₂ 光催化降解有机废水机理相似，不同点在于其阴阳极实现了电子空穴在空间上的分离，氧化还原反应分别发生在阳极和阴极，且外加偏压降低了电子与空穴的复合率。TiO₂ 光电催化有机废水的步骤分为^[12]：

- 1) TiO₂ 表面吸附存在于水溶液中的有机物；
- 2) 当有能量大于 TiO₂ 禁带宽度的光照射于 TiO₂ 表面，产生光生电子和空穴，并在外加偏压作用下，电子转移至阴极，空穴保留在阳极；
- 3) 光生空穴和电子分别在阳极和阴极与水反应生成活性自由基；

4) 光生空穴在阳极表面直接参与氧化有机物, 活性自由基在水体中氧化有机物.

1.2 TiO_2 光电催化存在的缺陷

虽然 TiO_2 的价带导带位置可以产生 $\cdot\text{OH}^-$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 等活性自由基, 且外加偏压可强化光生电子和空穴在空间上的分离. 但依然没有解决 TiO_2 光催化存在的问题: ① TiO_2 的带隙宽度为 3.2 eV, 大带隙导致 TiO_2 仅能利用紫外光; ② TiO_2 较高的电子空穴复合率导致能量利用效率低, 而 TiO_2 光电催化无法长时间在高电流下运行, 电流通常在 10 mA/cm^2 以下^[13], 导致偏压所提升的载流子分离效率有限.

2 TiO_2 异质结光电催化

为了延展 TiO_2 光电极的吸收波长至可见光区乃至红外光区, 进一步提升电子和空穴的分离效率, 近年来, 研究者对 TiO_2 光电极进行了一系列改进, 包括电极形貌控制、导电基底改性、元素掺杂和形成异质结等. Mazierski P 等^[6]改变 TiO_2 的电极形貌为纳米管, Gu X D 等^[7]将 TiO_2 电极形貌改变为纳米棒, 均有效提升了电子在矢量路径上的转移; da Trindade C D M^[14]等将 TiO_2 负载于 AISI 304 金属网上, 刘慧玲等^[15]将 TiO_2 负载于 Ti 网上, 均能有效增加电极比表面积, 但均无法扩展 TiO_2 的吸收波长. 元素掺杂(如 N-TiO₂)因引入杂质能级降低了 TiO_2 带隙宽度, 故广受研究者关注, 但掺杂元素会导致 TiO_2 的抗光腐蚀能力降低, 光电极使用寿命缩短^[16]. 构建异质结 TiO_2 光电极因耦合窄带隙半导体可以同时解决吸收波长不足而导致无法利用可见光、光生电子与空穴复合率高和抗光腐蚀性降低等问题, 因而被誉为最有效提升 TiO_2 光电催化效率的方法. 近年来, 构建异质结的主要类型有传统异质结、肖特基结、p-n 结和 Z 型异质结.

2.1 传统异质结

传统异质结是指带隙位置不同的两种 n 型半导体复合导致半导体能交错, 从而有利于光生电子和空穴分离^[17]. 通常, 传统异质结光催化剂有 3 种类型(图 1): I 型为跨越式间隙的类型, II 型为交错式类型, III 型为间隙破裂类型. 在光照和外加偏压的作用下, 光生电子和空穴转移至相对位置更低的导带和更高的价带. 在 TiO_2 的 I 型异质结(图 1a)催化剂中, TiO_2 因具有更低的导带和更高的价带, 位于 TiO_2 导带和价带的电子和空穴将向半导体 A 转移, 造成电子和空穴在半导体 A 上聚集, 空穴-电子对不能有效分离. 在 TiO_2 的 II 型异质结(图 1b)催化剂中, TiO_2 具有较低的价带和导带, 半导体 A 的光生电子将转移至 TiO_2 的导带, TiO_2 的光生空穴则转移至半导体 A 的价带, 空穴-电子对得到有效分离. 在 TiO_2 的 III 型异质结(图 1c)催化剂中, 交错的间隙过大, 而导致不会发生两个半导体的空穴-电子分离. 因此, 仅有 II 型异质结可以有效强化光生空穴-电子分离.

WO_3 ^[18-19], SnO_2 ^[20], $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ^[21-22], ZnO ^[23], Fe_2O_3 ^[24-25], MoS_2 ^[26], ZnFe_2O_4 ^[27] 和 CdS ^[28-29] 等 n 型半导体均可与 TiO_2 形成 II 型异质结而提升光电催化效率. 胡春光等^[19]以 Ti 片为钛源, Na_2WO_4 为钨源, 采用微弧氧化法制备了 WO_3/TiO_2 光电极, 在 NH_4F 质量浓度为 5 g/L, Na_2WO_4 质量浓度为 20 g/L 时, 通过模拟太阳光照 120 min, 对罗丹明 B 的光催化降解率为 100%, 其效率为 TiO_2 电极的 2 倍; 李爱昌等^[20]以 P25 为钛源, 锡板为锡源, 采用复合电沉积技术制备了 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 光电极, 在 300℃ 热处理, 模拟太阳光照, 外加偏压为 0.3 V 下, $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 对甲基橙的光电催化效率可达 77.4%, 其效率是 TiO_2 电极的 1.82 倍; Liu R 等^[21]以 Ti 箔为钛源, 三聚氰胺为氮源, 通过阳极氧化法和热冷凝沉积法制备了 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 纳米管复合电极, 结果表明, 当三聚氰胺的质量为 10 g, 模拟太阳光照射下, 复合电极 150 min 内对罗丹明 B 的脱色率可达 94%; Ghalebizade M 等^[23]直接将 ZnO 和 TiO_2 涂膜于不锈钢电极表面, 考察了水处理条件对 ZnO/TiO_2 电极对罗丹明 B 脱色率的影响, 结果表明, 在模拟太阳光照射, 电流密度为 1 mA/cm^2 时, 最佳的 pH 值为 6.5, Na_2SO_4 电解质浓度为 0.1 mol/L, 且该复合电极的光电效率均高于单独的 ZnO 和 TiO_2 电极, 这归因于 ZnO/TiO_2 之间形成了 II 型结, 并且两种半导体带隙位置接近, 有效地减少了氧化还

原电位降低对光电催化的不利影响。

研究均证明选择能带位置合适的半导体与 TiO_2 构建 II 型异质结可以提高电子空穴分离效率, 但仍然有一些限制其实际应用的因素。如图 1b, II 型异质结的氧化还原反应均发生在较低氧化还原电位的半导体上, 而且电子与电子、空穴与空穴之间的静电排斥导致电子由半导体 A 转移至富集电子的 TiO_2 价带时, 在物理上是不利的。因此, 寻找与 TiO_2 价带、导带位置接近且符合 II 型结构型的半导体可以有效消除因氧化还原电位降低带来的不利影响。此外, 还需开发更高效的异质结类型。

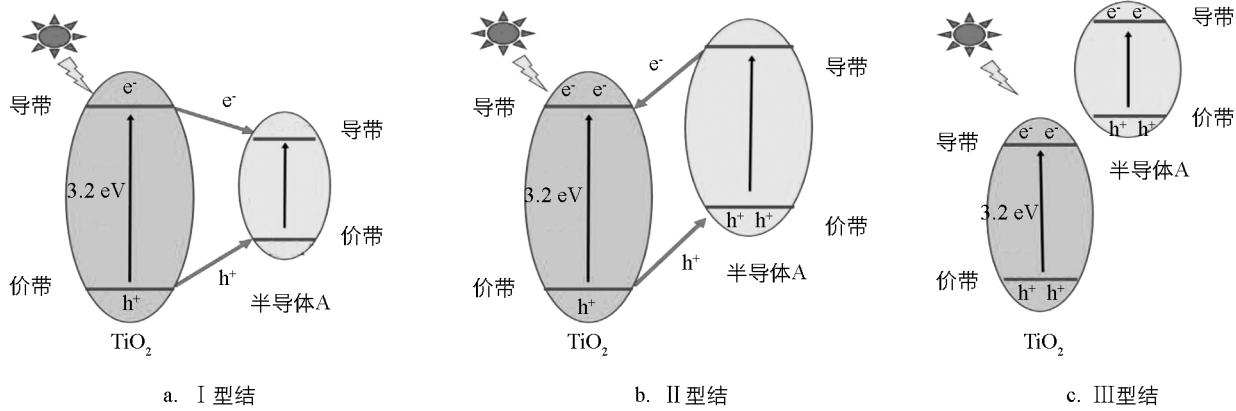


图 1 TiO_2 传统异质结和 3 种不同类型电子空穴分离示意图

2.2 肖特基结

肖特基结是指当半导体与金属接触时, 通常 n 型半导体的功函数小于金属的功函数, 导致电子由半导体流入金属, 此时在半导体和金属接触界面会形成一个由半导体指向金属的电场, 阻止半导体的电子继续流入金属, 同时界面处半导体能带发生弯曲形成势垒, 进而提高空穴-电子分离效率, 该势垒被称为肖特基势垒^[17]。如图 2 所示, TiO_2 通常与贵金属($\text{Ag}^{[30-31]}$, $\text{Au}^{[32]}$ 和 $\text{Pt}^{[33-35]}$, $\text{Pd}^{[36]}$, $\text{Ru}^{[37]}$ 等)金属接触形成肖特基结, 此外 Ag , Au 和 Pt 等贵金属因其具备等离子体共振效应, 可增强 TiO_2 的吸收波长, 进一步强化 TiO_2 的光电催化能力。

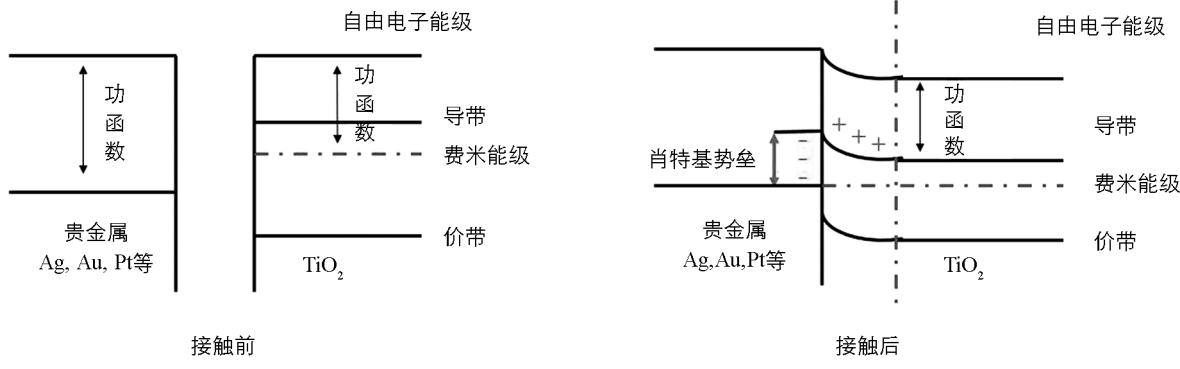


图 2 TiO_2 肖特基结

张坤等^[31]通过光沉积法制备了 Ag/TiO_2 纳米管光电极, 并考察了偏压和 pH 值对光电极催化效率的影响。结果表明, 当偏压为 3.12 V, pH 值为 3.7 时, 紫外光照射 133 min, 对四环素的降解率为 86.7%, 表现出良好的光电协同效应; Lin P 等^[32]通过一步加热法制备了 Au/TiO_2 纳米管光电极, 结果表明 Au 极大扩宽了 TiO_2 的光响应范围, 该电极在 0.5 V 偏压下, 可见光照射 240 min, 对甲基橙的脱色率可达 80%; 王理明等^[34]采用阳极氧化法和光化学沉积法制备了 Pt 掺杂的 TiO_2 纳米管光电极, 并考察了电压和 pH 值对 Pt/TiO_2 电极光电催化效率的影响, 结果表明 Pt 的掺杂并未改变 TiO_2 纳米管的结构, 在模拟太阳光照, 外加 0.8 V 偏压, pH = 4 时, 对双酚 A 的降解效果最好。Wang Y F 等^[33]通过阳极氧化法和光还

原法制备了 Pt 量子点修饰的 TiO_2 纳米管光阳极, 紫外光照射 180 min, 该复合电极对罗丹明 B 可降解 80%, 该研究表明贵金属负载的 TiO_2 纳米管电极显著提升了光电性能, 且贵金属与 TiO_2 之间的接触形式有利于电子转移.

大量的研究均表明, 在 TiO_2 电极上构建肖特基结是非常简便的, 仅需通过简单的光还原法就可实现, 并可以通过贵金属等离子共振效应和肖特基势垒分别提升 TiO_2 吸收波长和空穴-电子分离效率. 但通过光还原法制备的纳米颗粒粒径通常过大, 且其本身无催化能力并可能遮蔽了 TiO_2 的反应位点, 贵金属价格昂贵, 也限制了该类异质结的应用. 因此, 需要探究贵金属沉积新方法, 进一步降低贵金属负载于 TiO_2 光阳极时的颗粒粒径, 并提高负载量的精密度, 降低成本^[38].

2.3 p-n 异质结

p-n 异质结是指当 n 型半导体与 p 型半导体接触时, 由于费米能级不同导致电子转移, 产生能带弯曲, 最终在两种半导体界面处产生内置电场, 从而强化电荷分离效率. 通常 p-n 结与 II 型结的空穴-电子分离路径相似^[17]. 如图 3 所示, TiO_2 作为 n 型半导体, 在与 p 型半导体接触后, 电子会流入费米能级更低的 p 型半导体中导致 TiO_2 表面带正电荷, p 型半导体因聚集过量的电荷而在表面带负电荷, 因而在接触界面形成内部电场.

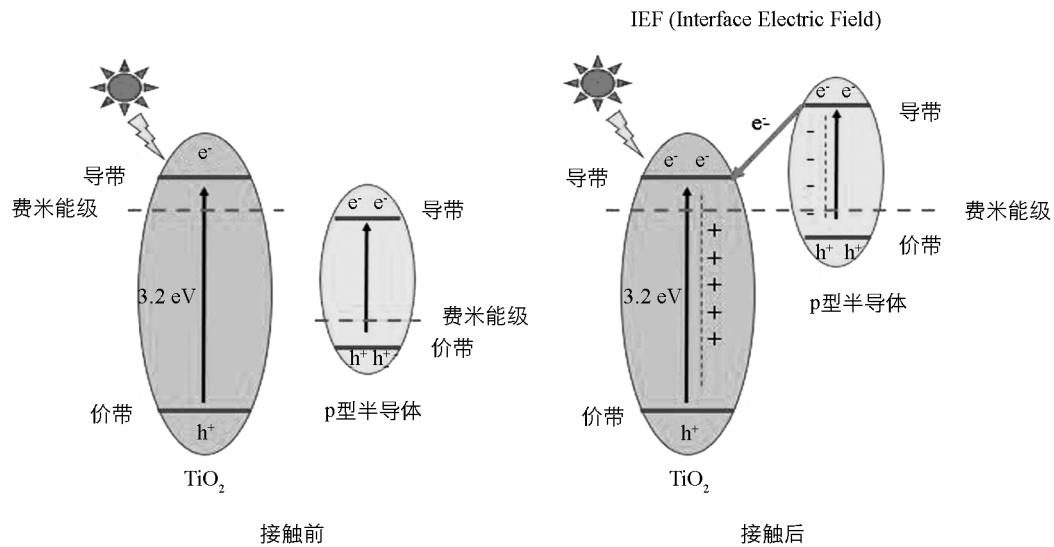


图 3 TiO_2 p-n 异质结

BiFeO_3 ^[39], Cu_2O ^[40-41], CuI ^[42], NiO ^[43], BiOX (X=Cl, I)^[44-45], Bi_2O_3 ^[46] 等 p 型半导体均可与 TiO_2 形成 p-n 结异质结. Zhu A 等^[39]用 Ti 箔、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 分别为钛源、铋源和铁源, 通过阳极氧化法和超声浸涂法制备了 $\text{BiFeO}_3/\text{TiO}_2$ 纳米管光电极, 在 0.6 V 偏压下, 可见光照 150 min 光电催化罗丹明 B 可使其完全降解; 孟龙等^[47]以 Ti 片为钛源, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 为铜源, 采用方波伏安电化学沉积法, 制备了 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 纳米管光阳极, 在 0.5 V 偏压下, 紫外光照射 240 min, 对布洛芬的去除率可达 48.18%, 效率为 TiO_2 纳米管光电极的 1.4 倍; Guo J 等^[48]以 Ti 片为钛源, 采用化学镀和退火合成了 NiO/TiO_2 纳米管, 在模拟太阳光照射下, 获得了两倍于 TiO_2 光阳极的光电流; Liu Z Y 等^[45]以 Ti 片、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 和 KI 分别为 Ti 源、铋源和碘源, 通过阳极氧化和水热法制备了 BiOI 垂直生长于 TiO_2 纳米管表面的光阳极, 当 BiOI 浓度为 0.05 mol/L 时, 可见光照射 180 min, 对罗丹明 B、亚甲基蓝和甲基橙等染料的去除率均可达到 95%.

研究表明 p-n 结的电子空穴转移路径与 II 型异质结相似, 其构成机理与肖特基结相似, 此外 p 型半导体大多为窄带隙可见光光催化剂, 因此通常认为 p-n 异质结光电催化效率高于 II 型异质结. p-n 异质结克

服了电子空穴聚集而带来的不利影响, 较Ⅱ型异质结的催化效率有所提高, 但该类异质结依然没有解决因电子转移而导致的氧化还原电位降低的问题, 因此, 还需要开发更为有效的异质结体系。

2.4 Z型异质结

Z型异质结是指当两种半导体接触时, 光生电子转移路径为半导体A导带转移至半导体B价带, 再转移至半导体B导带, 通过延长电子转移路径来提高空穴-电子分离效率^[48]。目前, TiO_2 可以与其他半导体形成直接Z型异质结或间接Z型异质结(图4), 直接Z型异质结(图4a)不需要电子转移载体, 光生电子直接由 TiO_2 导带转移至半导体B的价带; 间接Z型异质结(图4b)指两种半导体通过电子转移载体进行光生电子转移, 电子转移载体可以在电子供体D和电子受体C之间转化, 通常 Ag ^[49], Au ^[50] 和 Bi ^[51] 等可作为良好的电子转移载体。

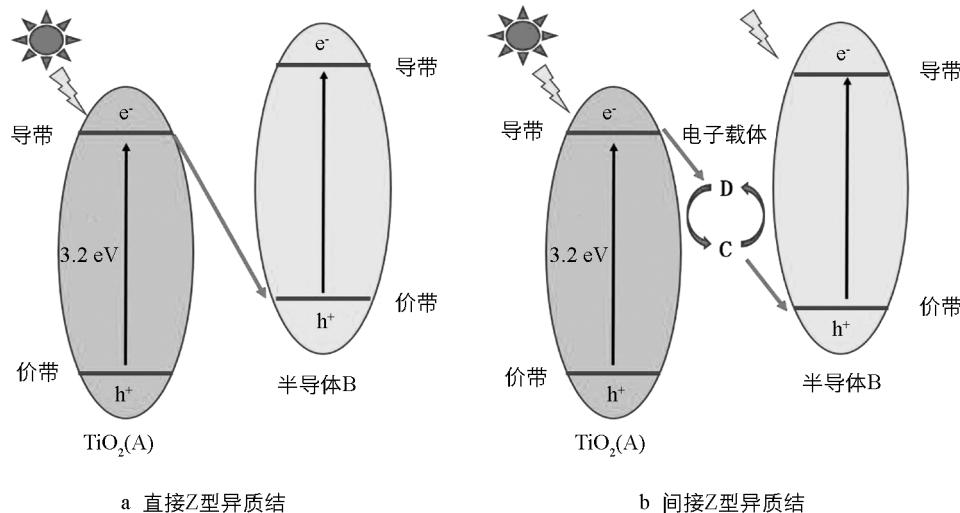


图 4 TiO_2 Z型异质结

Wang Q Y 等^[52]用 Ti 片和 AgNO_3 分别为钛源和银源, 通过阳极氧化法和 SILAR 法制备了直接 Z 型 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ 纳米管光阴极, 结果表明当 SILAR 次数为 7 次时, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ 光电响应最佳, 在偏压为 1 V 时, 模拟太阳光照射 180 min, 对甲基橙的脱色率达到 80%, 是纯 TiO_2 纳米管光阴极的 2 倍, 主要是 Ag_3PO_4 与 TiO_2 之间形成了 Z 型异质结, 扩大了复合电极的光吸收范围, 提高了其氧化还原能力。Wang W K 等^[53]以 P25 为钛源, 尿素为氮源, 制备了直接 Z 型 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 碳纤维异质结电极, 该电极同时具有 Ti—N, C—O 桥, 在模拟太阳光照射, 1.3 V 偏压下, 240 min 内将双酚 A 完全降解, 同时通过密度泛函理论(DFT)计算, 证实电子空穴通过 Ti—N, C—O 桥转移, 成功形成直接 Z 型异质结。Li T T 等^[49]以 Ti 片、 AgNO_3 和 Na_2MoO_4 分别为钛源、银源和钼源, 采用阳极氧化法、光还原法和水热法制备了间接 Z 型 $\text{MoS}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ 纳米管光阴极, 并测试它对四环素的降解能力。结果表明, 在 0.1 V 偏压下, 可见光照射 120 min, 将四环素完全降解, 其效率为 TiO_2 纳米管光阴极的 2 倍, 且均优于 Ag/TiO_2 和 $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ 纳米管光阴极, 并采用 ESR 技术确认反应过程中生成了 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$, 证明该光电催化过程存在 Z 型机制。

Z型异质结最大限度地利用了两种半导体的氧化还原能力, 其光电催化效率较Ⅱ型, p-n 结得到了进一步提高, 因而也是目前异质结研究中最受关注的领域。但值得注意的是, TiO_2 本身的价带偏低, 导带位置偏高, 在构建 TiO_2 Z型异质结时需找到能带位置合适的半导体进行配对, 研究表明在带隙合适情况下, 控制两种半导体组成比例, 可将Ⅱ型异质结转化为直接 Z型异质结, 对实验精密性有较高的要求, 如 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 光电极^[21, 53], 而间接 Z型半导体异质结合成往往需要通过繁琐的步骤。因此, 在今后的研究中, 拓展简化 TiO_2 Z型异质结的合成方法, 开发催化效率更高的组合类型是 TiO_2 Z型异质结领域的研究重点。

3 实际应用 TiO_2 异质结光电催化的挑战

3.1 重复性

重复性是 TiO_2 异质结光电极应用于实际有机废水降解的一个主要挑战, 虽然光电催化技术固定了 TiO_2 及耦合的半导体和金属解决了光催化剂回收中存在的问题, 但在目前的研究报告中, 对有机废水处理的循环次数通常仅有 3~5 次^[54-56], 难以满足实际应用需求, 长时间连续高效稳定降解有机废水是今后的研究中需要关注的问题。

3.2 副产物分析

目前, 光电催化降解有机废水测试方法通常包括紫外分光光度法测定吸光度, 液相色谱法对目标污染物定量分析^[39, 57], 并通过 ESR 技术和自由基捕获实验检测实验中存在的活性自由基。虽然研究表明 TiO_2 异质结光电催化均能有效降解目标污染物, 但缺乏对中间产物的分析, 不完全的有机废水矿化, 可能会产生毒性更强的副产物, 造成二次污染^[58-59]。因此, 评估 TiO_2 异质结光电催化反应中所产生副产物的生态毒性或人类毒性是一项重要任务。

3.3 反应器设计和规模化

在 TiO_2 光电催化领域中, 反应器的设计和规模化是较少受到的关注的领域^[60]。目前文献中的 TiO_2 光电催化反应器大多集中在 50~200 mL, 电极大小通常在 1~25 cm²^[61-62], 一旦应用于实际工程, 电极与污染物的接触与活性自由基、有机污染物在界面和溶液中的传质影响将会放大。由于大规模反应器系统的复杂性, 近年来几乎没有相关研究。因此, 反应器设计和规模化是 TiO_2 光电催化降解有机废水需要关注的重点领域。

4 TiO_2 异质结光电极研究展望

1) 改进异质结半导体的接触形式。半导体之间良好的接触形式有利于光生电子空穴在空间上的分离。目前已有研究者进行了两种半导体不同接触形式的研究, 控制电极上半导体形态, 改善接触形式将进一步提升 TiO_2 异质结光催化剂的电子-空穴分离效率。

2) 光生电子和空穴的迁移路径尚待深入研究。目前, 虽然大量文献间接证明了 p-n 型和 Z 型异质结的电子空穴的转移机制, 但还没有直接证据显示电子-空穴在两种半导体间的转移路径。因此, 进一步系统研究光生电子和空穴的转移路径机制, 将有利于进一步理解 TiO_2 异质结光催化剂催化机理。

3) 目前, 制备条件复杂且昂贵的仪器限制了 TiO_2 光电极的制备及应用。寻找条件简单、高效的异质结构建方法将有利于 TiO_2 及其他半导体、金属于导电基底的负载, 并且有助于开发不同类别的 TiO_2 异质结电极。

4) TiO_2 异质结方案与其他改进方法结合。将 TiO_2 异质结方案与其他提高光催化效率的研究, 如控制电极形貌、改进反应器、元素掺杂进行耦合, 探究不同方法之间的协同效应。此外, 还需进一步开发新的光催化材料。 TiO_2 无法有效利用可见光, 需要与可见光响应良好的半导体耦合才可提升 TiO_2 光阳极光吸收范围。近年来, 金属-有机框架材料(MOFs)、导电聚合物、钙钛矿等材料已成为研究热点。将 TiO_2 与合适的新型材料耦合, 增加其比表面积, 提高其导电性等性能, 有利于进一步提升 TiO_2 异质结光催化剂的光电催化性能。

5) 在研究中应该重视电极重复利用性, 探究 TiO_2 光电催化中副产物的生成以及规模化反应器设计, 处理实际工程中的有机废水, 是 TiO_2 异质结电极光电催化降解有机废水的进一步发展, 满足实际工程需要的必然趋势。

参考文献:

- [1] PELEYEJU M G, AROTIBA O A. Recent Trend in Visible-Light Photoelectrocatalytic Systems for Degradation of Organic Contaminants in Water/Wastewater [J]. Environmental Science: Water Research & Technology, 2018, 4(10): 1389-1411.
- [2] GARCIA-SEGURA S, BRILLAS E. Applied Photoelectrocatalysis on the Degradation of Organic Pollutants in Wastewaters [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2017, 31: 1-35.
- [3] DONKADOKULA N Y, KOLA A K, NAZ I, et al. A Review on Advanced Physico-Chemical and Biological Textile Dye Wastewater Treatment Techniques [J]. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 2020, 19(3): 543-560.
- [4] ZHANG Y Z, XIONG X Y, HAN Y, et al. Photoelectrocatalytic Degradation of Recalcitrant Organic Pollutants Using TiO₂ Film Electrodes: an Overview [J]. Chemosphere, 2012, 88(2): 145-154.
- [5] 戴高鹏, 周京慧, 龙家豪, 等. 分子印迹 TiO₂ 纳米管阵列的制备与选择性光电催化降解邻苯二甲酸二乙酯 [J]. 无机化学学报, 2020, 36(5): 850-856.
- [6] MAZIERSKI P, BORZYSZKOWSKA A F, WILCZEWSKA P, et al. Removal of 5-Fluorouracil by Solar-Driven Photoelectrocatalytic Oxidation Using Ti/TiO₂(NT) Photoelectrodes [J]. Water Research, 2019, 157: 610-620.
- [7] GU X D, YU N, ZHANG L S, et al. Growth of TiO₂ Nanorod Bundles on Carbon Fibers as Flexible and Weaveable Photocatalyst/Photoelectrode [J]. RSC Advances, 2015, 5(124): 102868-102876.
- [8] WANG Y F, ZHANG M, LI J, et al. Construction of Ag@AgCl Decorated TiO₂ Nanorod Array Film with Optimized Photoelectrochemical and Photocatalytic Performance [J]. Applied Surface Science, 2019, 476: 84-93.
- [9] SUN Q, HONG Y, LIU Q H, et al. Growth of Nitrogen-Doped Rutile TiO₂ Nanorod Arrays and Their Improved Performance in All-Solid-State Solar Cells [J]. Materials Research Express, 2017, 4(7): 075023-1-075023-10.
- [10] ZAFAR Z, ALI I, PARK S, et al. Effect of Different Iron Precursors on the Synthesis and Photocatalytic Activity of Fe-TiO₂ Nanotubes under Visible Light [J]. Ceramics International, 2020, 46(3): 3353-3366.
- [11] 杨开, 钟登杰, 徐云兰, 等. N, F, Ce 三掺杂 TiO₂/Ti 光催化处理染料废水的研究 [J]. 重庆理工大学学报(自然科学), 2017, 31(10): 134-139, 164.
- [12] KUMAR A, KHAN M, HE J H, et al. Recent Developments and Challenges in Practical Application of Visible-Light-Driven TiO₂-Based Heterojunctions for PPCP Degradation: a Critical Review [J]. Water Research, 2020, 170: 115356-1-115356-18.
- [13] DING C M, SHI J Y, WANG Z L, et al. Photoelectrocatalytic Water Splitting: Significance of Cocatalysts, Electrolyte, and Interfaces [J]. ACS Catalysis, 2017, 7(1): 675-688.
- [14] da TRINDADE C D M, da SILVA S W, BORTOLOZZI J P, et al. Synthesis and Characterization of TiO₂ Films Onto AISI 304 Metallic Meshes and Their Application in the Decomposition of the Endocrine-Disrupting Alkylphenolic Chemicals [J]. Applied Surface Science, 2018, 457: 644-654.
- [15] 刘惠玲, 周定, 李湘中, 等. 网状 Ti/TiO₂ 电极光电催化氧化若丹明 B [J]. 环境科学, 2002, 23(4): 47-51.
- [16] DEVI L G, KAVITHA R. A Review on Non Metal Ion Doped Titania for the Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants Under UV/Solar Light: Role of Photogenerated Charge Carrier Dynamics in Enhancing the Activity [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013, 140-141: 559-587.
- [17] LOW J, YU J G, JARONIEC M, et al. Heterojunction Photocatalysts [J]. Advanced Materials, 2017, 29(20): 1601694-1-1601694-20.
- [18] XIN Y J, WANG G, ZHU X W, et al. Photodegradation Performance and Mechanism of 4-Nonylphenol by WO₃/TiO₂ and TiO₂ Nanotube Array Photoelectrodes [J]. Environmental Technology, 2017, 38(24): 3084-3092.
- [19] 胡春光, 王港, 辛言君. 微弧氧化法制备 WO₃/TiO₂ 光电极及光催化性能研究 [J]. 水处理技术, 2015, 41(7): 37-39, 44.

- [20] 李爱昌, 胡晓红, 王瑞燕, 等. 复合电沉积制备 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 薄膜及其光电催化性能 [J]. 材料科学与工艺, 2008, 16(1): 62-65.
- [21] LIU R, BIE Y C, QIAO Y J, et al. Design of G-C3N4/TiO₂ Nanotubes Heterojunction for Enhanced Organic Pollutants Degradation in Waste Water [J]. Materials Letters, 2019, 251: 126-130.
- [22] ZHANG Y, WANG Q, LU J N, et al. Synergistic Photoelectrochemical Reduction of Cr(VI) and Oxidation of Organic Pollutants by G-C3N4/TiO₂-NTs Electrodes [J]. Chemosphere, 2016, 162: 55-63.
- [23] GHALEBIZADE M, AYATI B. Solar Photoelectrocatalytic Degradation of Acid Orange 7 with ZnO/TiO₂ Nanocomposite Coated on Stainless Steel Electrode [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2016, 103: 192-202.
- [24] TANG W W, ZHANG Y Z, CHEN X Y, et al. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ Film Electrodes Prepared by the Forced Hydrolysis Method and Their Photoelectrocatalytic Performance [J]. Materials Letters, 2018, 217: 109-112.
- [25] 丛燕青, 李哲, 张轶, 等. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 纳米管的制备及其光电催化降解染料废水性能 [J]. 催化学报, 2012, 33(8): 1402-1409.
- [26] 李玥, 李红英, 常玉雪, 等. $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列的一步沉积法制备及光电性能研究 [J]. 影像科学与光化学, 2018, 36(4): 331-339.
- [27] 孙墨杰, 胡全, 李健, 等. $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列电极的制备及光电催化降解苯酚的研究 [J]. 化学学报, 2013, 71(2): 78-85.
- [28] LI G, WU L, LI F, et al. Photoelectrocatalytic Degradation of Organic Pollutants via a CdS Quantum Dots Enhanced TiO₂ Nanotube Array Electrode under Visible Light Irradiation [J]. Nanoscale, 2013, 5(5): 2118-2125.
- [29] 赵曦. CdS/TiO₂ 电极的制备及其光电性能的研究 [J]. 河南化工, 2014, 31(11): 25-28.
- [30] GUTIÉRREZ D J R, MATHEWS N R, MARTÍNEZ S S. Photocatalytic Activity Enhancement of TiO₂ Thin Films with Silver Doping under Visible Light [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2013, 262: 57-63.
- [31] 张坤, 宋铁红, 肖书虎, 等. Ag-TiO₂ 纳米管电极光电催化降解四环素的优化与分析 [J]. 环境工程学报, 2016, 10(9): 4726-4732.
- [32] LIN P, NIE L F, XU Z, et al. One-Step and Ligand-Free Modification of Au Nanoparticles on Highly Ordered TiO₂ Nanotube Arrays for Effective Photoelectrocatalytic Decontamination [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(2): 668-675.
- [33] WANG Y F, ZHU Y X, ZHAO X Y, et al. Improving Photocatalytic Rhodamine B Degrading Activity with Pt Quantum Dots on TiO₂ Nanotube Arrays [J]. Surface and Coatings Technology, 2015, 281: 89-97.
- [34] 王理明, 姚秉华, 裴亮. Pt掺杂TiO₂纳米管制备及其光电催化双酚A [J]. 环境工程学报, 2014, 8(12): 5289-5292.
- [35] 许磊, 易江龙. Pt(IV)掺杂TiO₂光电催化降解酸性红B及机理研究 [J]. 材料研究与应用, 2017, 11(2): 79-83.
- [36] CHENG X W, LIU H L, CHEN Q H, et al. Preparation and Characterization of Palladium Nano-Crystallite Decorated TiO₂ Nano-Tubes Photoelectrode and Its Enhanced Photocatalytic Efficiency for Degradation of Diclofenac [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 254-255: 141-148.
- [37] LI F, HUANG H B, LI G S, et al. TiO₂ Nanotube Arrays Modified with Nanoparticles of Platinum Group Metals (Pt, Pd, Ru): Enhancement on Photoelectrochemical Performance [J]. Journal of Nanoparticle Research, 2019, 21(2): 1-13.
- [38] MOHAN S, SIVAKUMAR B, KULANGARA R V, et al. Visible Light Driven Photocatalytic Efficiency of RGO-Ag-BiFeO₃ Ternary Nanohybrids on the Decontamination of Dye-Polluted Water: an Amalgamation of 1D, 2D and 3D Systems [J]. ChemistrySelect, 2016, 1(21): 6961-6971.
- [39] ZHU A, ZHAO Q D, LI X Y, et al. BiFeO₃/TiO₂ Nanotube Arrays Composite Electrode: Construction, Characterization, and Enhanced Photoelectrochemical Properties [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(1): 671-679.
- [40] BAI X, MA L Y, DAI Z Y, et al. Electrochemical Synthesis of P-Cu₂O/n-TiO₂ Heterojunction Electrode with Enhanced

- Photoelectrocatalytic Activity [J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2018, 74: 319-328.
- [41] 王朝勇, 黄晓亚, 魏瑞朋, 等. 能量过滤磁控溅射技术制备 Cu₂O/TiO₂ 复合薄膜及其光催化性能 [J]. 表面技术, 2020, 49(6): 132-137.
- [42] SUN M J, HU J Y, ZHAI C Y, et al. A p-n Heterojunction of CuI/TiO₂ with Enhanced Photoelectrocatalytic Activity for Methanol Electro-Oxidation [J]. Electrochimica Acta, 2017, 245: 863-871.
- [43] GUO J, FU W Y, YANG H B, et al. A NiO/TiO₂junction Electrode Constructed Using Self-Organized TiO₂ nanotube Arrays for Highly Efficient Photoelectrocatalytic Visible Light Activations [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2010, 43(24): 245202-1-245202-8.
- [44] JIA L X, TAN X, YU T, et al. Enhanced Photoelectrocatalytic Performance of Temperature-Dependent 2D/1D BiOBr/TiO_{2-x} Nanotubes [J]. Materials Research Bulletin, 2018, 105: 322-329.
- [45] LIU Z Y, WANG Q Y, CAO D D, et al. Vertical Grown BiOI Nanosheets on TiO₂ NTs/Ti Meshes Toward Enhanced Photocatalytic Performances [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 820: 153109-1-153109-10.
- [46] GE M Z, CAO C Y, LI S H, et al. Enhanced Photocatalytic Performances of N-TiO₂ Nanotubes by Uniform Creation of p - N Heterojunctions with P-Bi₂O₃ Quantum Dots [J]. Nanoscale, 2015, 7(27): 11552-11560.
- [47] 孟 龙, 汤春妮. Cu₂O/TiO₂ 纳米管异质结制备和光催化活性机理分析 [J]. 当代化工, 2018, 47(9): 1771-1775.
- [48] VINODGOPAL K, KAMAT P V. Enhanced Rates of Photocatalytic Degradation of an Azo Dye Using SnO₂/TiO₂ Coupled Semiconductor Thin Films [J]. Environmental Science & Technology, 1995, 29(3): 841-845.
- [49] LI T T, WANG Z H, LIU C C, et al. TiO₂ Nanotubes/Ag/MoS₂ Meshy Photoelectrode with Excellent Photoelectrocatalytic Degradation Activity for Tetracycline Hydrochloride [J]. Nanomaterials, 2018, 8(9): 666-1-666-14.
- [50] FU J W, CAO S W, YU J G. Dual Z-Scheme Charge Transfer in TiO₂-Ag-Cu₂O Composite for Enhanced Photocatalytic Hydrogen Generation [J]. Journal of Materomics, 2015, 1(2): 124-133.
- [51] LIU Z Y, WANG Q Y, TAN X Y, et al. Solvothermal Preparation of Bi/Bi₂O₃ Nanoparticles on TiO₂ NTs for the Enhanced Photoelectrocatalytic Degradation of Pollutants [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 815: 152478-1-152478-10.
- [52] WANG Q Y, ZHENG Q D, JIN R C, et al. Photoelectrocatalytic Removal of Organic Dyes and Cr(VI) Ions Using Ag₃PO₄ Nanoparticles Sensitized TiO₂ Nanotube Arrays [J]. Materials Chemistry and Physics, 2017, 199: 209-215.
- [53] WANG W K, ZHU W Z, MAO L, et al. Two-Dimensional TiO₂-g-C₃N₄ with both TiN and CO Bridges with Excellent Conductivity for Synergistic Photoelectrocatalytic Degradation of Bisphenol A [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 557: 227-235.
- [54] SU J Y, GENG P, LI X Y, et al. Novel Phosphorus Doped Carbon Nitride Modified TiO₂ Nanotube Arrays with Improved Photoelectrochemical Performance [J]. Nanoscale, 2015, 7(39): 16282-16289.
- [55] WANG S Q, ZHANG Z L, HUO W Y, et al. Preferentially Oriented Ag-TiO₂ Nanotube Array Film: an Efficient Visible-Light-Driven Photocatalyst [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 399: 123016-1-123016-10.
- [56] LING L J, WANG Y, ZHANG W, et al. Preparation of a Novel Ternary Composite of TiO₂/UiO-66-NH₂/Graphene Oxide with Enhanced Photocatalytic Activities [J]. Catalysis Letters, 2018, 148(7): 1978-1984.
- [57] WANG Y J, WU Q H, LI Y, et al. Controlled Fabrication of TiO₂/C₃N₄ Core-Shell Nanowire Arrays: a Visible-Light-Responsive and Environmental-Friendly Electrode for Photoelectrocatalytic Degradation of Bisphenol A [J]. Journal of Materials Science, 2018, 53(15): 11015-11026.
- [58] KHAN M, FUNG C S L, KUMAR A, et al. Unravelling Mechanistic Reasons for Differences in Performance of Different Ti- and Bi-Based Magnetic Photocatalysts in Photocatalytic Degradation of PPCPS [J]. Science of the Total Environment, 2019, 686: 878-887.
- [59] HODGES B C, CATES E L, KIM J H. Challenges and Prospects of Advanced Oxidation Water Treatment Processes Using Catalytic Nanomaterials [J]. Nature Nanotechnology, 2018, 13(8): 642-650.

- [60] FUNG C S L, KHAN M, KUMAR A, et al. Visible-Light-Driven Photocatalytic Removal of PPCPS Using Magnetically Separable Bismuth Oxybromo-Iodide Solid Solutions: Mechanisms, Pathways, and Reusability in Real Sewage [J]. Separation and Purification Technology, 2019, 216: 102-114.
- [61] 李雨遥, 李治, 王云芸, 等. 氮掺杂 SrTiO₃/TiO₂ 纳米棒异质结的制备及光催化活性 [J]. 功能材料, 2020, 51(1): 1189-1195.
- [62] 李长欣, 佟心宇, 徐娟娟, 等. N-S/TiO₂ 薄膜太阳光下光电催化降解甲基橙的研究 [J]. 工业水处理, 2020, 40(5): 35-39.

Progress in Research of Degradation of Organic Wastewater with TiO₂ Heterojunction Photoelectrode

WANG Tao, LUO Han

School of Environment and Ecology, Chongqing University, Chongqing 400045, China

Abstract: In the field of photocatalytic degradation of refractory organic wastewater, engineering heterojunctions in photocatalysis has been proved to be one of the most promising ways to improve photoelectrocatalytic performance. This article reviews the different types of TiO₂ heterojunction photoelectrodes in recent years, including traditional heterojunction photoelectrodes, Schottky junction photoelectrodes, p-n heterojunction photoelectrodes and Z-scheme heterojunction photoelectrodes, and discusses their existing problems. Finally, the research direction of TiO₂ heterojunction photoelectrocatalysis in the future is prospected.

Key words: titanium dioxide; heterojunction; photoelectrode; photoelectroncatalysis

责任编辑 潘春燕