氢化氧化钛纳米光催化材料专利相关概况

马　芳

（国家知识产权局专利局 专利审查协作湖北中心，湖北 武汉 430000）

摘　要　随着我国经济飞速发展进步，对能源的消耗量也越来越大，但与之形成鲜明矛盾的是传统能源日趋枯竭，以及传统能源在能量转换过程中所带来的环境污染问题；光催化作为利用清洁能源光能进行降解的反应收到广泛关注。而氧化钛是一种最早研究、应用最广泛、最典型的光催化材料，针对近年来黑色 TiO_2 纳米材料的专利申请情况、制备方法、改性方式以及实际应用前景进行了展望。

关键词　氢化氧化钛　光催化　纳米材料

中图分类号：TB383　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1007-0745(2021)02-0029-02

氧化钛是一种最早研究、应用最广泛、最典型的光催化材料，然而，TiO_2 的禁带宽度为 3.0 ~ 3.2eV，存在仅能吸收紫外光区的能量，太阳能的利用率严重不足的缺点，限制了其应用[1]。为提高氧化钛光催化效率，对其进行适当掺杂来降低其禁带宽度，从而扩展其对可见光的响应范围，是一种常用的有效方式；自掺杂是通过对氧化钛表面进行加氢处理在表面形成 Ti3+，并以 Ti3+ 代替原来的 Ti4+ 从而形成无序和自掺杂，提高对可见光的利用率[2]。因此，提高 TiO_2 的量子效率以及可见光响应性能是改性 TiO_2 材料的主要研究方向之一。氢化方式是一种有效改善可见光区域的吸收以及光催化活性的方法，能够将 TiO_2 的带隙改变为 1.5eV 左右，吸收强度增强。

1 氢化氧化钛专利申请相关情况

自 2011 年起，氢化氧化钛相关专利逐年递增，从制备方法到改性方式也有诸多改进之处，从实际应用来看，主要应用于光催化产氢、光降解有机污染物等，氧化钛形态包括纳米颗粒状、纳米管状、纳米线状、纳米片状等。主要申请人有西北有色金属研究院、中国科学院金属研究所，还包括西安交通大学、中国科学院上海硅酸盐研究所、上海纳米技术及应用国家工程研究中心、黑龙江大学等科研院所。

2 制备方法

黑色 TiO_2 的结构形成原因主要包括：Ti3+ 的存在；氧空位的引入；Ti-OH 基团的存在；Ti-H 基团的存在。氢化方法包括：高压氢化法；常压氢化法等[3]。

1. 高压氢化法：专利申请号 CN201811182125 公开了一种高畸变结构黑色氧化钛的制备方法，其原理是：在惰性气氛和加热条件下，磨球在旋转高压管式炉内进行一维碰撞，使夹杂在磨球之间的氧化钛粉体颗粒不断被磨碎细化，并引发颗粒微观晶格结构发生畸变；随着研磨时间延长，颗粒内部畸变量不断积累，并最终形成高畸变晶格结构，所谓高畸变结构就是指氧化钛粉体颗粒微观晶格结构发生高度畸变；当磨球处于厌氧气氛且气氛中含有充足氢气时，氢气会还原出氧化钛粉体颗粒表面晶格结构中的氧并在原位形成氧空位，当氧空位数量积累到一定程度后，表面原有序的晶格结构变得无序化，即形成非晶外壳，所谓非晶外壳就是指氧化钛粉体颗粒表面晶格结构高度无序化。包括：（1）氧化钛粉体原料置于填装有磨球的旋转高压管式炉内；（2）旋转高压管式炉持续通入混合气体或者为常压惰性气体状态；（3）启动旋转高压管式炉的电机对原料进行球磨，同时升温至 300 ~ 650℃保温 3 ~ 120h；（4）停止加热和球磨，温度降至 60℃以下后取出一种高畸变结构黑色纳米氧化钛及其制备方法，物相为金红石相，具有高畸变内核结构。

2. 常压氢化法：专利申请号 CN201510599890 公开了涉及一种用于制氢的可见光催化剂的制备方法。本发明是要解决现有的二硫化钼 / 二氧化钛复合可见光催化剂对可见光的利用率较低，产氢效率低的技术问题。本发明：（1）试剂的混合；（2）水热反应；（3）热处理；（4）氢化。本发明的有益效果：本发明制得用于制氢的二硫化钼 / 黑色二氧化钛复合可见光催化剂能够在可见光的条件下高效制氢，在连续 6h 可见光照射下可不间断的产出氢气；本发明制得用于制氢的二硫化钼 / 黑色二氧化钛复合可见光催化剂不仅产氢效率高，而且还有很好的稳定性；本发明制备工艺简单，实验设备简单，成本低，效益高，易于实现商业化。

3 改性方式

氢化氧化钛的改性方式主要有半导体复合、贵金属沉积和非金属掺杂等。

1. 半导体复合。例如：专利申请号 CN201710016098 公开了一种三元复合光催化剂的制备方法：（1）利用简便的水热合成法合成规则的 TiO_2 纳米片，（2）将二氧化钛纳米片在氢气氛围下经过高温处理，得到氢化的黑色 TiO_2 纳

米片，继而通过水热合成法，在 TiO_2 纳米片表面包覆一层 MoS_2 包覆层，得到包覆结构的异质结，最后再通用水热合成法在异质结表面负载碳点，并将其用于紫外、可见光下降解抗生素等。

专利申请号 CN201810041930 公开了一种 g-C3N4 与 TiO_2 的复合方法，提出用纳米片层结构的半导体 g-C3N4 对黑色 TiO_2 进行表面包覆改性，一方面可以稳定黑色 TiO_2 的结构，另一方面 g-C3N4 与黑色 TiO_2 可以形成异质结，有助于光生电子 - 空穴分离效率。将 g-C3N4 包覆改性黑色 TiO_2 复合催化剂用于太阳光下光催化还原 CO_2 资源化转化利用。包括如下步骤：阳极氧化法制备 TiO_2 纳米管：将厚度为 0.05-0.2mm 的 Ti 片在 $HF-HNO_3-H_2O$ 的混合溶液中浸渍 10-50s；以预处理的 Ti 片为阳极，石墨片为阴极，含 0.6-1.2wt% NH_4F 和 4-7% H_2O 的乙二醇溶液为电解液，在 20-100V 直流电压下阳极氧化 20-200min，清洗，干燥后得到 TiO_2 纳米管；氢气还原制备黑色 TiO_2 纳米管：将步骤（1）中得到 TiO_2 纳米管置于管式炉中，在 H_2 体积浓度为 3-15%，压力为 0.5-5MPa，温度为 300-600℃下热处理 1-8h，得到黑色 TiO_2 纳米管；g-C3N4 包覆制备黑色 TiO_2 复合催化剂：将步骤（2）中得到黑色 TiO_2 纳米管浸 泡在浸泡液中 5-20h，取出后在 50-80℃的真空条件下干燥 5-10h，自然降温即得到光还原 CO_2 的黑色 TiO_2 复合催化剂，所述浸泡液是 g-C3N4 水溶液。

2. 贵金属沉积。例如：专利申请号 CN201710004301 公开了一种用在光催化降解染料废水中，具有高活性、高稳定性等特点的黑色 TiO_2 纳米材料，其制备方法为：将干燥的植物树叶碎片，加水并过滤，取滤液，加入银溶液，得到混合溶液；将 TiO_2 加到所得混合溶液中，搅拌，再过滤，水洗、干燥，得到 Ag 和 TiO_2 复合固体粉末；在 H_2/N_2 气氛中，将 Ag 和 TiO_2 复合固体粉末焙烧，即得产品；

3. 非金属离子掺杂，非金属离子掺杂可以有效改善氧化钛的活性：例如，专利申请号 CN201811108398 公开了氮掺杂黑色二氧化钛的半导体复合光催化材料及其制备方法，所述光催化材料通过将二氧化钛和氧化物半导体材料混合并在含氮且具有还原能力的气氛下进行焙烧得到。半导体复合、氮掺杂、氧空位形成同步完成，提升 TiO_2 的光吸收性能及光电催化活性，复合的材料对废水具有优异的降解清洁性能。通过将二氧化钛与所选取的半导体材料混合均匀，用含氮且具有还原能力的气氛在高温下焙烧处理；在焙烧过程中既有选取的材料与二氧化钛形成复合相，同时所选取的材料与二氧化钛都被适度还原，还同步被含氮气氛在高温下实现氮掺杂，最终形成基于氮掺杂的黑色二氧化钛半导体复合材料。专利申请号 CN201811541539 公开了一种黑色二氧化钛 / 碳材料复合材料及制备方法与应用，将碳材料和钛源分散于有机溶剂中，并加入表面活性剂混合均匀，然后滴加碱性水溶液使钛源反应生成二氧化钛，并附着在碳材料表面；反应完成后，经离心、洗涤、干燥得到二氧化钛 / 碳材料固体粉末；将制得的粉末低温煅烧除去有机物，然后在一定温度下氢气气氛中煅烧制得黑色二氧化钛 / 碳材料复合材料。所述黑色二氧化钛 / 碳材料复合材料应用于降解有机物，主要具备以下的技术优点：通过钛源和碳材料原位反应使反应生成的二氧化钛复合于碳材料表面；通过在氢气气氛中热处理样品使氢原子掺杂进二氧化钛样品表面改变二氧化钛能带结构，最终制备出黑色二氧化钛 / 碳材料复合材料。优选碳材料为石墨烯和碳纳米管，使得二氧化钛复合于碳材料表面时具有较大的比表面积，有利于光催化反应的进行。通过与碳材料的复合，光生电子可有效转移至导电性良好的碳材料上， 从而有利于光生电子和光生空穴的分离，从而减少光生载流子的复合。最终能够实现制备的黑色二氧化钛 / 碳材料复合材料较传统二氧化钛光催化具有优异的可见光光催化效率。优选的复合材料中碳材料的质量份数为 10%时，复合材料具有最大催化效率。本方法具有操作简便、 适应面广、成本低和无二次污染等特点，尤其适于制备具有优异光催化性能的黑色二氧化钛 / 碳材料复合材料。

3 结论及展望

综上所述，如何在目前基础上进一步提高黑色纳米氧化钛光催化性能，以及如何寻找出一种更加简单、廉价的生产工艺制备出黑色纳米氧化钛，就成为当前黑色纳米氧化钛研究的方向。

参考文献：

[1] 刘蕾，马芳．钒酸铋光催化剂专利研究概况 [J]. 大科技 ,2020(20):267.
[2] 张甄，王宝冬，徐文强，等．黑色二氧化钛纳米材料研究进展 [J]. 材料导报 ,2019,33(z1): 8-15.
[3] 范鸿梅．黑色 TiO_2 的改性及其光催化性能演技 [D]. 新疆大学硕士学位论文 ,2018.