

# 纳米级二氧化钛的合成方法、应用以及改性处理的研究

林罕彦

郑州轻工业大学国际教育学院, 河南 郑州

收稿日期: 2024年2月18日; 录用日期: 2024年5月9日; 发布日期: 2024年5月20日

## 摘要

纳米二氧化钛在光催化、制氢方面等领域得到广泛应用。目前纳米二氧化钛合成方法包括气相合成法、溶胶-凝胶法、固体混合法和直接焙烧法等。这些方法在反应条件、温度、时间、原料选择和后处理等方面有所不同,影响着TiO<sub>2</sub>的粒径、形貌、晶相和光催化效率。在改善TiO<sub>2</sub>光催化性能方面,主要通过掺杂Ni、Co、Mn、C等元素调整TiO<sub>2</sub>的能带结构,促进电子-空穴对的分离;复合化可实现TiO<sub>2</sub>与其他材料的协同效应。此外,该综述还涉及二氧化钛改性对光催化性能的影响,以及TiO<sub>2</sub>在环境净化、水分解、抗菌和有机合成等领域的应用。

## 关键词

光催化, 改性, 制备, 应用, 纳米, 二氧化钛

# Research on the Synthesis Method, Application and Modification Treatment of Nanoscale Titanium Dioxide

Hanyan Lin

International Education College, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou Henan

Received: Feb. 18<sup>th</sup>, 2024; accepted: May 9<sup>th</sup>, 2024; published: May 20<sup>th</sup>, 2024

## Abstract

Nano titanium dioxide is widely used in photocatalysis, hydrogen production aspects and other fields. The current methods for the synthesis of titanium dioxide nanoparticles include gas-phase synthesis,

sol-gel method, solid mixing method and direct roasting method. These methods differ in reaction conditions, temperature, time, raw material selection and post-treatment, which affect the particle size, morphology, crystalline phase and photocatalytic efficiency of  $\text{TiO}_2$ . In improving the photocatalytic performance of  $\text{TiO}_2$ , the energy band structure of  $\text{TiO}_2$  is mainly adjusted by doping Ni, Co, Mn, C and other elements, which promotes the separation of electron-hole pairs; and compositing can realize the synergistic effect between  $\text{TiO}_2$  and other materials. In addition, this review also covers the impact of titanium dioxide modification on photocatalytic performance, as well as the application of  $\text{TiO}_2$  in the fields of environmental purification, water splitting, antibacterial and organic synthesis.

## Keywords

Photocatalysis, Modification, Preparation, Application, Nano, Titanium Dioxide

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

光催化反应是一种结合了光化学反应与催化剂的复合化学过程，当波长处于特定范围时，某些特定介质能将光能转化为化学能，虽然能量的本质并未发生改变，但却可以激发活性物质的生成，从而实现有机污染物的氧化和分解[1] [2] [3]。光催化技术，作为特殊的化学反应机制，通过二氧化钛的介质，能够高效生成光生电子-空穴对。这一反应分解有害组分、实施消毒作用、抵御污染以及防雾等众多领域，显示出极大的应用前景[4] [5] [6]。同时作为一种新兴的、高效的能源解决方案，光催化技术被期望满足全球不断增长的能源需求[7]。

## 2. 二氧化钛光催化剂的原理

根据能带理论，在  $\text{TiO}_2$  的稳态状态下，其电子主要存在于价带，而价带由多个未饱和的空能级轨道构成，这些轨道之间有一个固定宽度的禁带能隙。有研究指出，在  $\text{pH} = 1$  的环境中，锐钛矿  $\text{TiO}_2$  的禁带宽度为  $3.2 \text{ eV}$ ，光吸收阈值  $\lambda_g$  与禁带宽度  $E_g$  的关系为[8]：

$$\lambda_g = 1240/E_g \quad (1)$$

若把分散在溶液中单个  $\text{TiO}_2$  微粒看作微型的光电电解质装置，则在光电效应的驱动下，生成的光生电子和光生空穴将在电场的作用分别抵达  $\text{TiO}_2$  微粒表面的不同区域。光生电子  $e^-$  容易在  $\text{TiO}_2$  的表面上遭到水中氧化性的捕获，而空穴也容易氧化那些吸附在  $\text{TiO}_2$  表面的有机物，或者首先将水分子氧化成羟自由基( $\cdot\text{OH}$ )，随后  $\cdot\text{OH}$  自由基再去氧化水中大部分的有机物，其反应如图 1 [9] [10]：

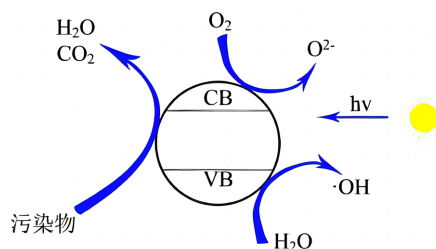
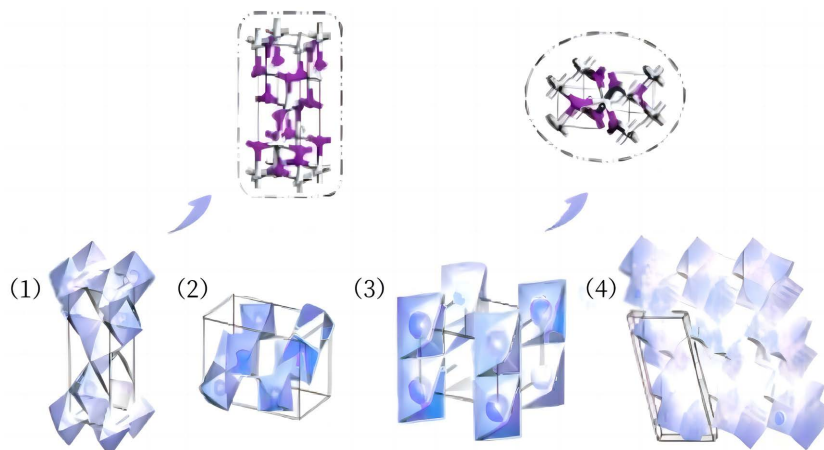


Figure 1. Principle of titanium dioxide photocatalyst  
图 1. 二氧化钛光催化剂的原理

### 3. 二氧化钛光催化效果的影响因素

#### 3.1. $\text{TiO}_2$ 内部结构的影响

二氧化钛是一种的两性氧化物，自然界中的二氧化钛主要存在 4 种晶型：锐钛矿(anatase, 图 2-(1))、板钛矿(platinated titania, 图 2-(2))、金红石(rutile 图 2-(3))及  $\text{TiO}_2(\text{B})$  (图 2-(4))。



**Figure 2.** The four main crystalline forms of titanium dioxide: (1) anatase; (2) platinated titania; (3) rutile; (4)  $\text{TiO}_2(\text{B})$

**图 2.** 二氧化钛主要 4 种晶型：(1) 锐钛矿；(2) 板钛矿；(3) 金红石；(4)  $\text{TiO}_2(\text{B})$

用作光催化剂的主要是锐钛矿(anatase)和金红石(rutile)。板钛矿(platinated titania)属于斜方晶系，在自然界中含量非常稀少，大约在  $650^\circ\text{C}$  左右发生反应转变为金红石，因此通常被认为不够稳定[11] [12]，缺少工业应用的价值。锐钛矿和金红石均为四方晶型，它们之间主要的差异源于  $\text{TiO}_6$  八面体的联结方式及其紧密程度的不同，这种差异性进一步反应了它们的密度、电子能带结构等物理性质上，呈现出明显的差异。相较而言，层状结构的板钛较为不稳定，仅在亚稳态下存在，而金红石结构则被普遍视作更为稳定的晶型[13]。

与金红石结构相比，锐钛矿结构展现出了更显著的光催化活性。锐钛矿结构中存在更多的缺陷，这些缺陷会促进氧空位的生成。氧空位的增加有助于捕获电子，进而有效地促进载体的分离，提升了催化能力[14]。另一方面，锐钛矿的质量密度为  $3.894\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ，略低于金红石的  $4.250\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ；其带隙为  $3.2\text{ eV}$ ，稍大于金红石型的  $3.0\text{ eV}$ 。这些微妙的结构差异导致金红石二氧化钛催化活性不如锐钛矿型，具体表现金红石的光生电子与空穴更容易复合，减少了吸附有机物和氧气的的能力[15]。

$\text{TiO}_2(\text{B})$  于 1980 年被科研工作者首次发现，它是一种稳定的氧化钛同质异形体。由于其独特的性能，它在多个领域上显现出巨大的应用前景，比如在锂电池的生产、光催化技术等方面[16] [17]。

#### 3.2. 粒径与比表面积的影响

粒径和表面积是影响催化剂的光催化活性的重要因素[18]，较小的粒径、较大比表面积意味着让相同质量的催化剂在溶液中释放出更多的粒子，这一过程不仅提升了对光能的利用效率，还有助于拓宽禁带宽度[19]。

这种转变提高了光生电子与空穴之间的相互作用，同时降低了它们结合的机会。反之，较大粒径的催化剂虽然由助于提高有机污染物的吸附能力，同时表面羟基( $\text{OH}^-$ )吸附量也会增加，进而促成更加活泼的羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )的形成，这对于提高反应的成效和速度是有利。因此，较小粒径及较大比表面积的催

化剂更加有助于提升其光催化的活性[20] [21]。张景[20]团队成功研发了粒径小于 10 nm、较大比表面积 TiO<sub>2</sub> 纳米分散液，该纳米分散液具有良好的分散性、较低的团聚倾向等优势。

## 4. 纳米二氧化钛的制备

当前，制备纳米级二氧化钛的路径多种多样，其分类是五花八门。如果将是否使用液态介质为标准，则可以分为干法与湿法两大类。所谓干法，即在合成过程中不涉及液态介质，主要包括物理粉碎法和化学气相沉积法；相对地，湿法则是在合成过程中必须用到溶液的方法[22]。而另一种分类则较为普遍，根据它们的物理属性，可将其划分固相合成法、气相合成法和液相合成法。在固相合成法中，最有代表的方法包括固体混合法、直接焙烧法。气相合成法则主要涉及溅射法、水解法等。液相合成法主要涵盖水热法和溶胶-凝胶法等。

### 4.1. 气相合成法

作为一种历史悠久的方法，气相合成法是通过利用原料气体化或采用特定技术将固体/液体转变为气体，在气体状态下促进物质产生物理或化学反应，随后于冷却过程中，纳米级颗粒逐渐凝聚并增长的方法[23]。气相合成法能够制备出晶型优良、高纯度、粒径分布均匀的纳米二氧化钛，并且展现出良好的重复性，其起源可追溯到 1941 年，德国 Degussa 公司首次创新性地使用气相四氯化钛氧焰进行水解反应，成功制备出纳米尺寸的二氧化钛。伴随着科技的不断发展，20 世纪 80 年代中后期，气相氢氧焰水解法(通常称为 Aerosil 法)在纳米级二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)的工业生产中得到了广泛应用。

在气相氢氧焰水解法的制作流程中，首先需要将净化干净后的氢气、空气以及四氯化钛(TiCl<sub>4</sub>)蒸汽按严密的配比输入进高温的水解炉内部。反应条件维持在 1800℃ 以上，形成的 TiO<sub>2</sub> 气溶胶随后在凝聚冷却器中逐渐凝聚，成长转化为庞大的絮颗粒。颗粒在经过脱酸炉去除吸附在表面的 HCl，最终获得所需的 TiO<sub>2</sub> 絮颗粒产品。该生产过程的原理可概括为：



唐晓山研究团队[24]运用了射频反应溅射法，在玻璃基片上成功研制出了二氧化钛纳米薄膜。他们的实验证明，射频功率的大小很大程度上决定了薄膜结构特性。当射频功率设定在 200 W 时，得到的薄膜表面不仅透明度高，还拥有淡蓝色的外表，晶体结构确定为锐钛矿型，且微粒直径大约为 30 nm。通过该方法得到的 TiO<sub>2</sub> 纳米薄膜表面呈现广泛的杀菌性与迅速而较高的杀菌效率；针对金黄色葡萄球菌与大肠杆菌，在短短 20 分钟内，其杀菌效率均能超过 85%。

Yoshitake 等研究者[25]采用了气相合成法，借助水气分解异醇钛来制备中孔 TiO<sub>2</sub>，发现化学气相沉积技术能够显著提升模板法得到的 TiO<sub>2</sub> 在空气中的热稳定性，而这一过程并不会改变 TiO<sub>2</sub> 化学反应组成。Kyoung 等人[26]深入分析了低压化学气相沉积(LPCVD)和远程等离子体增强化学气相沉积(remote-PECVD)技术，在 160℃ 至 420℃ 范围内制备 TiO<sub>2</sub> 薄膜，实验数据表明在低于 280℃ 的温度时，相较于 LPCVD 技术，remote-PECVD 更能在较短的时间内实现锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 薄膜的三倍沉积速率。

### 4.2. 液相合成法

液相合成法主要涵盖水热法和溶胶-凝胶法。尽管气相合成法能够制备出晶型优良、高纯度、粒径分布均匀的纳米二氧化钛，并且展现出良好的重复性，但是其需要在高温环境下进行，这表明它对设备的有更为苛刻的要求，更高的成本，操作条件也更为复杂[27]。液相合成法的好处是操作简便，对设备要求较低、原料廉价等。此方法合成二氧化钛颗粒也有若干不足，例如：

- (1) 会产生大量废液，工艺流程也较长；  
 (2) 难以得到的高纯度的产物，必须经过多次的清洗来去过程中可能会引入  $\text{Cl}^-$  和  $\text{SO}_2^{-4}$  等无机离子；  
 [28] [29]。

#### 4.2.1. 溶胶 - 凝胶法

溶胶 - 凝胶技术因其低温操作的便携性而备受青睐。该技术的核心基于钛醇氧化物的水解反应和缩合过程，逐步形成胶体溶液。再经过一系列热处理工艺，可以得到最终的凝胶产品，图 3 为溶胶 - 凝胶法的大致流程。



Figure 3. Flow of the sol-gel method

图 3. 溶胶 - 凝胶法的流程

为了促进一系列化学反应，通常会加入酸性或碱性物质担当催化剂，这有助于获得高纯度且分散性良好的  $\text{TiO}_2$ 。而且通过精确调控酸碱度、溶剂的种类、醇烃的品种以及选择适当的催化剂种类，成品的粒径、外观形态以及晶化特性可以被精细调整[30] [31]。

Zhu [32]等研究者采用溶胶 - 凝胶技术制备了掺杂 Pt 的  $\text{TiO}_2$  空心球。当 Pt 的掺杂量为 1% 时产氢量最高。经过 30 h 反应后，二氧化钛空心球显示出卓越的稳定性。光催化活性可能是得益于表面附着的 Pt 纳米粒子，有助于电荷的高效分离。溶胶 - 凝胶法作为一种常见的技术，不仅有益于精确控制材料结构，而且确保了样品的优良均一性和高纯度。此技术的优势是能耗低，对温度要求也不高。但是仍存在一些缺点，例如前驱的成本较高以及凝胶流程耗时较长[33]。

#### 4.2.2. 水热法

水热法在纳米二氧化钛的制备工艺中发挥了关键作用，其主要得该方法几个优势：(1) 在高温高压的水溶液环境下，化合物的离子活性较高(2) 在液态环境下化合物溶解度大、晶体结构易于发生变化 [34]。

水热法通常涉及在将固体前驱物(通常是粗二氧化钛固体)放置于封闭反应系统(一般是加热釜、自动压力釜)中创建水热环境，将混合物与水混合，然后在高温高压的水热条件下进行反应，然后再冷却、分离和洗涤得到的产物的一种方法。该策略不仅能制备结晶性良好、分散性佳、纯度高的纳米粉末，还能有效调控颗粒的大小[35] [36]。但是高温高压的反应环境是水热合成法必须的，这对设备的性能提出了更高的标准、成本。韩华健等人[34]对这一过程进行了优化。在温和条件下，他们利用温度较低的蒸馏水，并往其中缓慢滴加四氯化钛( $\text{TiCl}_4$ )并搅拌，完成后将其转移到反应釜中进行烘干，最后得到纳米二氧化钛，其晶体结构为纯金红石，平均粒径大小为 6 nm。

### 4.3. 固相合成法

固相合成法分为固相合成法和直接焙烧法，其通过精确配比的钛氧化物与钛粉末的混合、细致研磨后高温烧结，实现对纳米二氧化钛的制备[37]。像高能球磨、火花放电和热分解这样的技术，均隶于这一类别。这些方法的优点在于设备需求简化、成本较少、工艺流程简洁；但是，所制备出的纳米二氧化钛纯度上往往不高，且能量消耗较大[38]。

#### 4.3.1. 固体混合法

固液混合法是一种常用的制备二氧化钛纳米材料的方法。在这种方法中，通常会将二氧化钛的固体

前驱物(通常是粗二氧化钛固体)与液态前驱物(辅助反应溶液)混合在一起并结合无水乙醇进行辅助研磨,然后通过特定的热处理处理方法(如热处理或化学处理)将其转化为二氧化钛纳米材料的方法。

张向超团队[39]运用了固体混合法,以  $\text{FeTiO}_3$  作为起始原料,成功制成了高纯度的金红石二氧化钛。该制备工艺不仅简便,所制备出的产品颗粒不仅分布均匀,而且对环境的负面影响也较小,同时化学稳定性相对稳定,未来可能会有广阔的应用潜力。Malevu [40]采用了与张向超相类似的方法,成功制备了结晶度较高的钛氧化物-氧化锌复合材料,其粒径介于 12.7 至 15.0 纳米之间。

#### 4.3.2. 直接焙烧法

直接焙烧法涉及碱源( $\text{NaOH}$ 、 $\text{KOH}$ )分散溶液加热到 60~95℃后与钛源( $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{TiOSO}_4$ 、 $\text{TiCl}_4$  均可)溶液混合反应,后再将反应后的混合物离心分离,分离出的沉淀物依次经过与蒸馏水、乙醇水溶液和无水乙醇先混匀再离心分离的后送入干燥箱干燥,后制得二氧化钛纳米粒子的方法。林元华及其同事曾[41]用  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  作为钛源,采用上述类似,焙烧研磨获得  $\text{TiO}_2$  粉末,后经测定为金红石型二氧化钛,同时反应条件较为温和。

章金兵等学者[42]对热解法的工艺做了深入研究。他们选用  $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  作为初始原料,在通过相互反应生成草酸氧钛。紧接着温度升高至 500℃进行彻底的热分解处理,持续时间 2 个小时左右。经过一系列纯化后得到纳米  $\text{TiO}_2$ ,通过 X 射线衍射(XRD)检测技术对得到的二氧化钛进行了全面的结构分析。分析数据结果显示,成品的品质较粗糙,平均直径在 25 nm 左右。

## 5. 纳米二氧化钛的改性处理

尽管纳米二氧化钛在众多的半导体光催化材料中被广泛应用,但因为其禁带宽度较大(锐钛矿 3.2 eV [43] [44],金红石 3.0 eV [44]),这使得它对太阳光的效率仅有 5% (只对紫外线敏感),而且光生电子容易与空穴结合,这大大降低了其量子效率。这制约性因素使得二氧化钛在光催化领域的应用受到了限制[45]。为了克服这一难题,学者们致力于对二氧化钛进行改性,以抑制光生电子和空穴的结合,并将其光反应波长范围扩展到可见光,以增强其光催化活性[46]。常见的改性手段包括金属掺杂、离子掺杂以及贵金属沉积等。

### 5.1. 金属掺杂

金属掺杂,主要是将金属纳米颗粒(NPs)作为助催化剂的使用,其基本原理涉及将  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{3+}$ 、 $\text{Ni}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  等金属离子嵌入二氧化钛晶体内部结构中,替代二氧化钛在晶格中的位置。这一过程导致了二氧化钛的价带或导能级发生改变,使得其禁带宽度缩小,提升了二氧化钛对太阳光的利用率。从本质上改善了光催化剂的催化性能[47]。金属掺杂二氧化钛光催化剂的光活性主要受到掺杂离子的特性、含量、所使用的  $\text{TiO}_2$  晶型等。

吴树新团队[48]通过浸渍法将 Mn、Fe、Co、Ni、Cu 等金属均匀负载在二氧化钛中,对乙酸溶液进行光催化降解实验。结果表明:金属离子的引入显著提升了二氧化钛的光催化效率,特别是金属掺杂量为 0.002 时,不同金属离子的二氧化钛的表现出不同的催化活性, $\text{Cu}^{2+}$ 的提升效果最为显著, $\text{Co}^{3+}$ 的效果最差(具体:  $\text{Cu}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Ni}^{3+} > \text{Co}^{3+}$ )。

金属的掺杂同时会被认为会引起 Ti 的 3d 轨道与金属的 d 轨道发生重叠进而导致  $\text{TiO}_2$  的吸收带边界向深色位移。这种带隙的缩小有助于  $\text{TiO}_2$  被利用可见光激活[49]。Monga [50]等研究者深入探讨了 Cu-Au 双金属与纳米  $\text{TiO}_2$  复合材料,在可见光照射下,对芳香族硝基化合物的光催化还原作用。与单独的金属 Cu/ $\text{TiO}_2$  和 Au/ $\text{TiO}_2$  的催化剂相比,Au-Cu/ $\text{TiO}_2$  双金属纳米复合材料展现出优异的催化活性,主要归因于 Au-Cu/ $\text{TiO}_2$  界面上的电荷转移效率的显著提高。

## 5.2. 非金属离子掺杂

非金属掺杂以提升二氧化钛光催化活性,是当前科研工作的焦点[51] [52]。最近的研究表明,通过使用非金属元素掺杂,二氧化钛的能带隙能被显著缩小。在可见光照射条件下,由于带隙缩小以及有机污染物的光降解的增强,在可见区表现出更强的吸收[53] [54]。

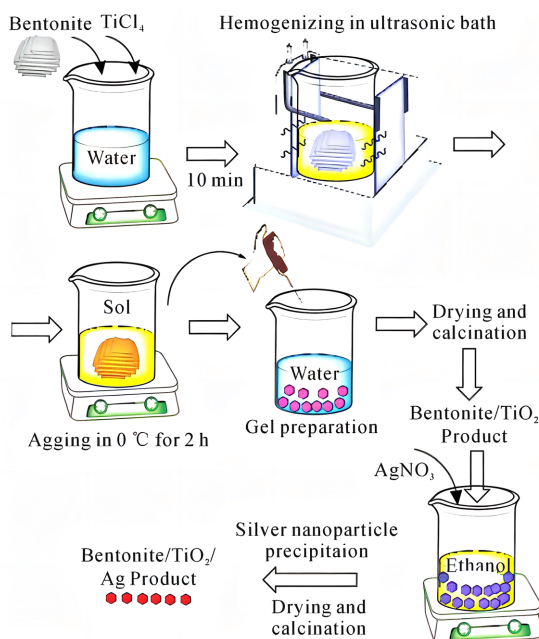
非金属离子掺杂通常使用例如 C、N、P、F 和 S 等的非金属原子,用于代替氧中心。由于氮原子与氧原子的离子半径差异较大,氮原子要优选于其他原子[55] [56],当少数的氧原子晶格被氮气取代,使得二氧化钛的带隙变窄,在可见光下吸光能力增强,同时对在紫外光下的性能无负面影响。

在 Irie [57]等人的实验中,通过氨气氛围进行退火处理,成功制备了  $\text{TiO}_2\text{-xN}_x$  粉末。结果表明显示,无论 x 的取值如何,该粉末在可见光照射下的产率均不如紫外光照射下的产率。主要原因在于氮原子取代了晶格中的部分氧原子,在价带(VB)中形成了独立的能级。因此在紫外光下电子可以被激发至 VB,而在可见光下这种激发不会发生。

在另一项实验中,Shang [58]等研究人员采取了在  $550^\circ\text{C}$  条件下,以氨气作为氛围,对 P-25 型二氧化钛进行退火处理,制得了含氮量低的  $\text{TiO}_2\text{-xN}_x$  ( $0.021 < x < 0.049$ )粉末。在紫外光和可见光照射下,研究人员发现随着氮含量 x 的增加对 4-氯苯酚的分解活性有所降低。

碳掺杂有时候被认为会引起二氧化钛价之上的带内隙态,这表明可见光激发在理论上是可行的。这些带内隙态状态使得掺杂碳的二氧化钛在约 735 nm 处呈现出微下的亚带隙光吸收现象。据研究指出,在可见光照射下,当碳的初始浓度达到 30 ppm 时,碳掺杂的二氧化钛能有效的降解苯酚[59],碳掺杂不仅能通过稳定二氧化钛的锐钛矿结构来增加光催化剂表面效能,还能提升有机分子在光催化表面的吸附能力。此外,碳质物质中的(C-C)掺杂在在高密度凝聚和类似焦炭结构中扮演了光敏剂的角色,从而增强了可见光的吸收效率[60]。

## 5.3. 贵金属沉积



**Figure 4.** Process flow diagram for the preparation of nanocomposite bentonite/ $\text{TiO}_2$ /Ag [62]

**图 4.** 纳米复合材料膨润土/ $\text{TiO}_2$ /Ag 的制备工艺流程图[62]

将纳米  $\text{TiO}_2$  催化剂表面涂抹以金、银和铂等贵金属，这便在  $\text{TiO}_2$  的表面形成了一个由  $\text{TiO}_2$  和贵金属联合构成的微型短路微电池。在电池系统中，采用  $\text{TiO}_2$  作为电极时，能生成具有氧化液有机物的空位；电子经过输送到贵金属电极上，在该电极处将液相中的氧化组分还原。该过程有效降低了空穴与电子的结合率，显著增强了纳米  $\text{TiO}_2$  在光催化反应中的催化效率[61] [62]。Javanbakht [62]运用溶胶-凝胶技术在土壤中的富含膨润土的表面成功生成纳米  $\text{TiO}_2$  颗粒，随后采用沉淀法不同比例下将银纳米颗粒(Ag)覆盖于这些纳米  $\text{TiO}_2$  颗粒表面，形成了膨润土/ $\text{TiO}_2$ /Ag 纳米复合结构的材料。图 4 详细呈现了该膨润土/ $\text{TiO}_2$ /Ag 纳米复合材料的制备流程[62]。

Javanbakht 还通过紫外光催化、过氧化氢辅助等方法，制备的膨润土/ $\text{TiO}_2$ /Ag 纳米复合材料，并在降解亚甲基蓝的效率进行了研究。结果揭示，过氧化氢为催化剂的降解效果最佳，过氧化氢辅助光的效率最低[62]。

## 6. 纳米二氧化钛的应用

光催化剂纳米  $\text{TiO}_2$  因其良好的耐热性、抗化学腐蚀性等特点，在抑制微生物、肿瘤细胞生长、制备氢气以及降解特定农药的应用等方面展现出极大的潜力和应用前景。

### 6.1. 在抑菌、抗癌方面的应用

光照作用下，纳米光催化采用二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )半导体的效应，激活材料表面吸附氧和水分，产生活性氢氧自由基( $\cdot\text{OH}$ )和超氧阴离子自由基( $\text{O}^{2-}$ )，从而转化为一种具有安全化学能的活性物质，起到分解细菌和抑制肿瘤细胞的作用。

这些活性氢氧自由基( $\cdot\text{OH}$ )和超氧阴离子自由基( $\text{O}^{2-}$ )不仅可以穿透细菌的细胞壁、侵害其细胞膜，进入细菌体内切断成膜物质的传输，导致细菌死亡。研究者已经发现到，活性氢氧自由基( $\cdot\text{OH}$ )、超氧阴离子自由基( $\text{O}^{2-}$ )对铜绿假单胞杆菌、大肠杆菌等病原体具有强大的杀菌效果[63]。郝梦玉等人[64]探讨以纳米  $\text{TiO}_2$  为基础的(P25)型涂膜，这种材料用于封装新鲜果蔬。通过对比聚乳酸、淀粉等传统材料，这种涂层能有效地降低果蔬在呼吸代谢中产生的  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  和乙烯等成分，防止果蔬腐烂变质，从而延长果蔬的保鲜时间。

采用光激发的纳米  $\text{TiO}_2$  作为治疗癌症的策略，正成为新研界一种新兴的研究方向。当  $\text{TiO}_2$  接受光照时会产生活性氢氧自由基( $\cdot\text{OH}$ )和超氧阴离子自由基，这种物质对肿瘤细胞具有破坏作用。Latha 等[65]人开发出了不同形态的纳米粒子：球状纳米粒子(Spherical Nanoparticles)、矩形纳米粒子(Rectangular Nanoparticles)以及纳米管(nanotube)。利用这些纳米粒子在体外培养皿及动物体内测试了它们的抗肿瘤能力，研究显示这些不同形态的纳米结构能显著遏制癌细胞的扩散。

### 6.2. 农业生产中应用

在农业生产领域，纳米二氧化钛复合材料的应用已经成为研究的新趋势。二氧化钛通过光催化反应生成的活性氧(Reactive Oxygen Species, ROS)，将有机污染物氧化、分解土壤、水中的有害微生物和病原体[66]。为了研究这种材料对农药的去除效果，Abdennouri M.等[67]研究者利用十六烷基三甲基溴化铵(一种阳离子表面活性剂，CTAB)与黏土发生离子交换反应，再将  $\text{TiO}_2$  固定于由活性剂所修饰的黏土表面。选用 2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-D)和 2,4-二氯苯氧基丙酸(2,4-DP)作为有机污染物的模型化合物，再模拟农业生产过程中农药与复合材料结合的温度、水热。实验结果表明，复合材料在农药分解中表现出了显著的效果，且复合材料光催化活性、吸附性与负载的二氧化钛量成正比关系。这一发现不仅为农业环境保护提供了新的策略，也为未来农药残留处理技术的发展开辟了新的路径[68]。



两种高毒性农药(杀虫剂西维因、吡虫啉)在 365 nm 紫外光源下,在与纳米复合材料 GO-TiO<sub>2</sub> (氧化石墨-二氧化钛)结合反应下,对比传统复合材料拥有更强大的光催化降解效率,且平均微粒仅 14 nm 的[68]。

### 6.3. 在制氢方面的应用

纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化分解水制 H<sub>2</sub>, 是人类发展清洁能源社会的重要途径之一[69] [70], 该催化作用机制涉及二氧化钛吸收光能, 当吸收的能量大于带隙能时, 光生电子和空穴便在导带和价带中产生。光生电子和空穴组合催化的氧化还原反应, 水分子被电子还原成 H<sub>2</sub>, 被空穴氧化生成 O<sub>2</sub>。然而在常规水相悬浮液系统中, TiO<sub>2</sub> 难以高效催化水分, 因此, 纳米二氧化钛表面的改性成为了其光催化效率的关键。Ombaka 等人[71]采用 N-石墨烯层对 CuO 进行包裹并与 TiO<sub>2</sub> 复合, 构造出一种新型的光催化剂, 其在紫外可见条件下, 氢产量可达 19.03 mmol·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>, 析氢电位为 0.05 V, 同时保持了高效的稳定性和抗光氧化特性。

## 7. 结论及展望

本文主要探讨了 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的制备工艺、相关影响因素及改性。在现有的学术研究中, 针对 TiO<sub>2</sub> 的改性措施还有很多, 包括金属改性、非金属改性、贵金属沉积等。但这些方法往往只能优化催化剂的某些问题, 而二氧化钛在可见光催化效率低下的问题仍然存在。尽管目前关于 TiO<sub>2</sub> 的研究较为广泛, 但大部分 TiO<sub>2</sub> 的催化效率低下仍然不尽如人意, 必须提升其催化活性才能满足实际应用的要求。此外, 目前大多数 TiO<sub>2</sub> 材料及合成原料为贵金属, 导致成本高昂, 这与可持续发展的理念不符。

尽管如此, 纳米级 TiO<sub>2</sub> 在众多应用领域中展现出巨大的潜力, 其卓越的性能已被广泛应用于水的分解制氢、农业发展、抑菌、抗癌等多个领域, 具有广阔的潜力, 对其进行进一步改性的研究具有极其重要的学术和实际意义。虽然与 TiO<sub>2</sub> 相关的学术研究尚存不足和挑战, 但随着科研人员的持续探索与相关技术的不断完善, TiO<sub>2</sub> 有望带来更多经济与社会效益。

## 参考文献

- [1] Zhao, W., Li, Y., Zhao, P., *et al.* (2021) Insights into the Photocatalysis Mechanism of the Novel 2D/3D Z-Scheme G-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SnS<sub>2</sub> Heterojunction Photocatalysts with Excellent Photocatalytic Performances. *Journal of Hazardous Materials*, **402**, Article ID: 123711. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123711>
- [2] Wang, X., Wang, M., Liu, G., *et al.* (2021) Colloidal Carbon Quantum Dots as Light Absorber for Efficient and Stable Ecofriendly Photoelectrochemical Hydrogen Generation. *Nano Energy*, **86**, Article ID: 106122. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.106122>
- [3] Liang, X., Cao, X., Sun, W., *et al.* (2019) Recent Progress in Visible Light Driven Water Oxidation Using Semiconductors Coupled with Molecular Catalysts. *ChemCatChem*, **11**, 6190-6202. <https://doi.org/10.1002/cctc.201901510>
- [4] 杨琳. 染料敏化太阳能电池纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜电极制备及其性能[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2013.
- [5] 徐立媛. 染料敏化纳米晶体 TiO<sub>2</sub> 薄膜太阳能电池研究[D]: [硕士学位论文]. 沈阳: 沈阳航空航天大学, 2012.
- [6] 王立艳, 李嘉冰, 张晓佳. 可见光激发二氧化钛光催化剂的研究进展[J]. *新型建筑材料*, 2018, 45(12): 82-85.
- [7] Zhao, D., Saputra, R.M., Song, P., *et al.* (2020) Enhanced Photoelectric and Photocatalysis Performances of Quinacridone Derivatives by Forming D-π-AA Structure. *Solar Energy*, **201**, 872-883. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.03.053>
- [8] Kusior, A., Banas, J., Trenczek-Zajac, A., *et al.* (2018) Structural Properties of TiO<sub>2</sub> Nanomaterials. *Journal of Molecular Structure*, **1157**, 327-336. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.12.064>
- [9] Fotou, G.P. and Pratsinis, S.E. (1996) Photocatalytic Destruction of Phenol and Salicylic Acid with Aerosol-Made and Commercial Titania Powders. *Chemical Engineering Communications*, **151**, 251-269. <https://doi.org/10.1080/00986449608936551>
- [10] 洪杰. TiO<sub>2</sub> 基改性催化剂制备及其降解染料性能的研究[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.
- [11] 喻志峰, 谢捷欣, 李亚玲. 铂-二氧化钛纳米复合物的超重力技术组装制备及催化加氢性能[J]. *金属功能材料*, 2019, 26(3): 7-11.

- [12] 要一帆, 吴张永, 莫子勇. 水基纳米氮化钛流体摩擦学性能研究[J]. 金属功能材料, 2016, 23(6): 20.
- [13] 李宁, 张伟, 李贵贤. TiO<sub>2</sub> 光催化剂的研究进展[J]. 精细化工, 2021, (11): 2181-2188, 2258.
- [14] 薛垂兵. 二氧化钛基光催化材料制备及其性能研究[D]: [硕士学位论文]. 福州: 福建师范大学, 2019.
- [15] Thompson, T.L. and Yates, J.T. (2006) Surface Science Studies of the Photoactivation of TiO<sub>2</sub> New Photochemical Processes. *Chemical Reviews*, **106**, 4428-4453. <https://doi.org/10.1021/cr050172k>
- [16] Marchand, R., Brohan, L. and Tournoux, M. (1980) TiO<sub>2</sub> (B) a New Form of Titanium Dioxide and the Potassium Octatitanate K<sub>2</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>17</sub>. *Materials Research Bulletin*, **15**, 1129-1133. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(80\)90076-8](https://doi.org/10.1016/0025-5408(80)90076-8)
- [17] 王坤, 陈琦. 纳米二氧化钛复合材料的制备及其应用进展研究[J]. 聚酯工业, 2023, 36(6): 49-52.
- [18] Tian, J., Zhao, Z., Kumar, A., *et al.* (2014) Recent Progress in Design, Synthesis, and Applications of One-Dimensional TiO<sub>2</sub> Nanostructured Surface Heterostructures: A Review. *Chemical Society Reviews*, **43**, 6920-6937. <https://doi.org/10.1039/C4CS00180J>
- [19] Rychtowski, P., Tryba, B., Fuks, H., *et al.* (2021) Impact of TiO<sub>2</sub> Surface Defects on the Mechanism of Acetaldehyde Decomposition under Irradiation of a Fluorescent Lamp. *Catalysts*, **11**, Article No. 1281. <https://doi.org/10.3390/catal11111281>
- [20] Moloto, N., Moloto, M., Coville, N., *et al.* (2009) Optical and Structural Characterization of Nickel Selenide Nanoparticles Synthesized by Simple Methods. *Journal of Crystal Growth*, **311**, 3924-3932. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2009.06.006>
- [21] Min, S., Wang, F. and Han, Y. (2007) An Investigation on Synthesis and Photocatalytic Activity of Polyaniline Sensitized Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Composites. *Journal of Materials Science*, **42**, 9966-9972. <https://doi.org/10.1007/s10853-007-2074-z>
- [22] 古映莹, 邱小勇, 杜作娟. 不同晶型纳米 TiO<sub>2</sub> 的水热合成及光催化性能[J]. 化工新型材料, 2004, 32(3): 14-16.
- [23] 王世敏, 许祖勋, 傅晶. 纳米材料制备技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [24] 唐晓山, 李达. 溅射法制备二氧化钛纳米薄膜的光催化杀菌性能[J]. 环境与健康杂志, 2009, 26(11): 1009-1010+1035.
- [25] Yoshitake, H., Sugihara, T. and Tatsumi, T. (2002) Preparation of Wormhole-Like Mesoporous TiO<sub>2</sub> with an Extremely Large Surface Area and Stabilization of Its Surface by Chemical Vapor Deposition. *Chemistry of Materials*, **14**, 1023-1029. <https://doi.org/10.1021/cm010539b>
- [26] Ahn, K.-H., Park, Y.-B. and Park, D.-W. (2003) Kinetic and Mechanistic Study on the Chemical Vapor Deposition of Titanium Dioxide Thin Films by in Situ FT-IR Using TTIP. *Surface Coatings Technology*, **171**, 198-204. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(03\)00271-8](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00271-8)
- [27] 付雅君, 韩彬, 王纪飞. 纳米二氧化钛的制备及光催化性能研究进展[J]. 信息记录材料, 2022(9): 5-7.
- [28] 贺进明. 微乳液法和水热法制备纳米二氧化钛的研究[D]: [硕士学位论文]. 兰州: 兰州大学, 2009.
- [29] Wu, L., Hou, S. and Chen, X. (2008) Study on How to Improve the Performances of the Enveloped Titanium Dioxide Pigment. *Modern Paint and Finishing*, **11**, 44.
- [30] López-Ramón, M.V., Álvarez, M.A., Moreno-Castilla, C., *et al.* (2018) Effect of Calcination Temperature of a Copper Ferrite Synthesized by a Sol-Gel Method on Its Structural Characteristics and Performance as Fenton Catalyst to Remove Gallic Acid From Water. *Journal of Colloid Interface Science*, **511**, 193-202. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.09.117>
- [31] Tabesh, S., Davar, F. and Loghman-Estarki, M.R. (2018) Preparation of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles Using Modified Sol-Gel Method and Its Use for the Adsorption of Lead and Cadmium Ions. *Journal of Alloys Compounds*, **730**, 441-449. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.09.246>
- [32] Zhu, Z., Kao, C.-T., Tang, B.-H., *et al.* (2016) Efficient Hydrogen Production by Photocatalytic Water-Splitting Using Pt-Doped TiO<sub>2</sub> Hollow Spheres under Visible Light. *Ceramics International*, **42**, 6749-6754. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.047>
- [33] Khore, S.K., Tellabati, N.V., Apte, S.K., *et al.* (2017) Green Sol-Gel Route for Selective Growth of 1D Rutile N-TiO<sub>2</sub>, a Highly Active Photocatalyst for H<sub>2</sub> Generation and Environmental Remediation under Natural Sunlight. *RSC Advances*, **7**, 33029-33042. <https://doi.org/10.1039/C7RA01648D>
- [34] 贺进明, 彭旭红, 吕辉鸿. 微乳液法低温制备纳米金红石型二氧化钛的研究[J]. 无机化学学报, 2008, 24(2): 191-194.
- [35] 赵丽敏, 王杰, 张鑫. 纳米二氧化钛复合光催化的制备及其光催化活性的研究[J]. 赤峰学院学报(自然版), 2018, 34(2): 12-13.
- [36] Li, X., Zhang, G., Wang, X., *et al.* (2019) Facile Synthesis of Nitrogen-Doped Titanium Dioxide with Enhanced

- Photocatalytic Properties. *Materials Research Express*, **6**, Article ID: 115019. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab44f2>
- [37] Izanloo, M., Esrafil, A., Behbahani, M., *et al.* (2018) Trace Quantification of Selected Sulfonamides in Aqueous Media by Implementation of a New Dispersive Solid-Phase Extraction Method Using a Nanomagnetic Titanium Dioxide Graphene-Based Sorbent and HPLC-UV. *Journal of Separation Science*, **41**, 910-917. <https://doi.org/10.1002/jssc.201700814>
- [38] Chen, T. and Liu, B. (2017) Enhanced Dielectric Performance of Poly(Vinylidene Fluoride) Composite Filled with Copper Phthalocyanine-Titanium Dioxide Ball Milling Hybrids. *Materials Letters*, **209**, 467-471. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.08.085>
- [39] 张向超, 杨华明.  $\text{Ni}^{2+}$  掺杂  $\text{TiO}_2$  薄膜微观结构及亲水性能[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2012, 43(7): 2554-2559.
- [40] Malevu, T. (2021) Ball Milling Synthesis and Characterization of Highly Crystalline  $\text{TiO}_2$ -ZnO Hybrids for Photovoltaic Applications. *Physica B: Condensed Matter*, **621**, Article ID: 413291. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2021.413291>
- [41] 林元华, 张中太, 黄淑兰. 纳米金红石型  $\text{TiO}_2$  粉体的制备及其表征[J]. 无机材料学报, 1999, 14(6): 853-860.
- [42] 章金兵, 许民, 周小英. 固相法合成纳米二氧化钛[J]. 有色金属(冶炼部分), 2005(6): 42-43+45.
- [43] 曾祥蕊, 卫静, 刘欣.  $\text{TiO}_2$  光催化剂改性研究进展[J]. 环境保护与循环经济, 2019, 39(8): 28-31+67.
- [44] 杨志广, 冯丽, 吴亚楠, 等.  $\text{TiO}_2$  光催化剂表面改性研究进展[J]. 应用化工, 2015, 44(2): 340-343.
- [45] 张平, 赵乐, 王翌, 等. 改性二氧化钛光解水制氢应用的研究进展[J]. 环境科学与技术, 2023, 46(9): 119-128.
- [46] 刘建华, 姜宇, 包旭霞, 等.  $\text{TiO}_2$  掺杂及其光催化活性的研究进展[J]. 内蒙古民族大学学报(自然科学版), 2015, 30(5): 391-394.
- [47] Cushing, S.K., Li, J., Meng, F., *et al.* (2012) Photocatalytic Activity Enhanced by Plasmonic Resonant Energy Transfer from Metal to Semiconductor. *Journal of the American Chemical Society*, **134**, 15033-15041. <https://doi.org/10.1021/ja305603t>
- [48] 吴树新, 马智, 秦永宁. 过渡金属掺杂二氧化钛光催化性能的研究[J]. 感光科学与光化学, 2005, 23(2): 94-101.
- [49] Chan, S.H.S., Yeong Wu, T., Juan, J.C., *et al.* (2011) Recent Developments of Metal Oxide Semiconductors as Photocatalysts in Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Treatment of Dye Waste-Water. *Journal of Chemical Technology Biotechnology*, **86**, 1130-1158. <https://doi.org/10.1002/jctb.2636>
- [50] Monga, A., Bathla, A. and Pal, B. (2017) A Cu-Au Bimetallic Co-Catalysis for the Improved Photocatalytic Activity of  $\text{TiO}_2$  under Visible Light Radiation. *Solar Energy*, **155**, 1403-1410. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2017.07.084>
- [51] 朱佳新, 熊裕华, 郭锐. 二氧化钛光催化剂改性研究进展[J]. 无机盐工业, 2020, 52(3): 23-27+54.
- [52] 王丽, 陈永, 赵辉, 等. 非金属掺杂二氧化钛光催化剂的研究进展[J]. 材料导报, 2015, 29(1): 147-151.
- [53] Di Valentin, C., Finazzi, E., Pacchioni, G., *et al.* (2007) N-Doped  $\text{TiO}_2$ , Theory and Experiment. *Chemical Physics*, **339**, 44-56. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2007.07.020>
- [54] Spadavecchia, F., Cappelletti, G., Ardizzone, S., *et al.* (2010) Solar Photoactivity of Nano-N- $\text{TiO}_2$  from Tertiary Amine: Role of Defects and Paramagnetic Species. *Applied Catalysis B: Environmental*, **96**, 314-322. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.02.027>
- [55] Ravidhas, C., Anitha, B., Moses Ezhil Raj, A., *et al.* (2015) Effect of Nitrogen Doped Titanium Dioxide (N- $\text{TiO}_2$ ) Thin Films by Jet Nebulizer Spray Technique Suitable for Photoconductive Study. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **26**, 3573-3582. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-2871-0>
- [56] Patel, N., Jaiswal, R., Warang, T., *et al.* (2014) Efficient Photocatalytic Degradation of Organic Water Pollutants Using V-N-Codoped  $\text{TiO}_2$  Thin Films. *Applied Catalysis B: Environmental*, **150**, 74-81. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.11.033>
- [57] Irie, H., Watanabe, Y. and Hashimoto, K. (2003) Nitrogen-Concentration Dependence on Photocatalytic Activity of  $\text{TiO}_2$ - $\text{XN}_x$  Powders. *The Journal of Physical Chemistry B*, **107**, 5483-5486. <https://doi.org/10.1021/jp030133h>
- [58] Shang, G., Fu, H., Yang, S., *et al.* (2012) Mechanistic Study of Visible-Light-Induced Photodegradation of 4-Chlorophenol by  $\text{TiO}_2$ - $\text{XN}_x$  with Low Nitrogen Concentration. *International Journal of Photoenergy*, **2012**, Article ID: 759306. <https://doi.org/10.1155/2012/759306>
- [59] Lee, S., Yun, C.Y., Hahn, M.S., *et al.* (2008) Synthesis and Characterization of Carbon-Doped Titania as a Visible-Light-Sensitive Photocatalyst. *Korean Journal of Chemical Engineering*, **25**, 892-896. <https://doi.org/10.1007/s11814-008-0147-6>
- [60] Lettmann, C., Hildenbrand, K., Kisch, H., *et al.* (2001) Visible Light Photodegradation of 4-Chlorophenol with a Coke-Containing Titanium Dioxide Photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, **32**, 215-227. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(01\)00141-2](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(01)00141-2)

- [61] Hu, Z., Xu, T., Liu, P., *et al.* (2020) Developed Photocatalytic Semi-Flexible Pavement for Automobile Exhaust Purification Using Iron-Doped Titanium Dioxide. *Construction Building Materials*, **262**, Article ID: 119924. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119924>
- [62] Javanbakht, V. and Mohammadian, M. (2021) Photo-Assisted Advanced Oxidation Processes for Efficient Removal of Anionic and Cationic Dyes Using Bentonite/TiO<sub>2</sub> Nano-Photocatalyst Immobilized with Silver Nanoparticles. *Journal of Molecular Structure*, **1239**, Article ID: 130496. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130496>
- [63] Thandapani, K., Kathiravan, M., Namasivayam, E., *et al.* (2018) Enhanced Larvicidal, Antibacterial, and Photocatalytic Efficacy of TiO<sub>2</sub> Nanohybrids Green Synthesized Using the Aqueous Leaf Extract of Parthenium Hysterophorus. *Environmental Science Pollution Research*, **25**, 10328-10339. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9177-0>
- [64] 郝梦玉, 于开源, 李思杰. 二氧化钛光催化(P25)涂膜对果蔬保鲜研究进展[J]. 农产品加工, 2019(8): 59-61.
- [65] Latha, T.S., Reddy, M.C., Muthukonda, S.V., *et al.* (2017) *in Vitro* and *in Vivo* Evaluation of Anti-Cancer Activity: Shape-Dependent Properties of TiO<sub>2</sub> Nanostructures. *Materials Science Engineering: C*, **78**, 969-977. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.04.011>
- [66] Rodríguez-González, V., Terashima, C., Fujishima, A., *et al.* (2019) Applications of Photocatalytic Titanium Dioxide-Based Nanomaterials in Sustainable Agriculture. *Photochemistry Reviews*, **40**, 49-67. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2019.06.001>
- [67] Abdennouri, M., Baálala, M., Galadi, A., *et al.* (2016) Photocatalytic Degradation of Pesticides by Titanium Dioxide and Titanium Pillared Purified Clays. *Arabian Journal of Chemistry*, **9**, S313-S318. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.04.005>
- [68] El-Shafai, N.M., El-Khouly, M.E., El-Kemary, M., *et al.* (2019) Fabrication and Characterization of Graphene Oxide-Titanium Dioxide Nanocomposite for Degradation of Some Toxic Insecticides. *Journal of Industrial Engineering Chemistry*, **69**, 315-323. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.09.045>
- [69] Li, W., Elzatahry, A., Aldhayan, D., *et al.* (2018) Core-Shell Structured Titanium Dioxide Nanomaterials for Solar Energy Utilization. *Chemical Society Reviews*, **47**, 8203-8237. <https://doi.org/10.1039/C8CS00443A>
- [70] Chen, X. and Selloni, A. (2014) Introduction: Titanium Dioxide (TiO<sub>2</sub>) Nanomaterials. *Chemical Reviews*, **114**, 9281-9282. <https://doi.org/10.1021/cr500422r>
- [71] Ombaka, L.M., Curti, M., Mcgettrick, J.D., *et al.* (2020) Nitrogen/Carbon-Coated Zero-Valent Copper as Highly Efficient Co-Catalysts for TiO<sub>2</sub> Applied in Photocatalytic and Photoelectrocatalytic Hydrogen Production. *ACS Applied Materials Interfaces*, **12**, 30365-30380. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c06880>