

[DOI]10.12016/j.issn.2096-1456.2018.03.012

· 综述 ·

二氧化钛纳米线光催化作用的研究进展

高岩¹, 刘影² 综述; 周磊¹, 徐淑兰¹ 审校

1. 南方医科大学口腔医院种植中心, 广东 广州(510280); 2. 南方医科大学口腔医院牙体牙髓科, 广东 广州(510280)

【摘要】 纳米二氧化钛因其具有小尺寸效应、表面效应等纳米颗粒的特点,使其在空气净化、废水处理以及自清洁方面得到广泛应用。近年来,二氧化钛光催化作用作为一种新型钛种植体表面处理得到深入的研究。二氧化钛纳米线相对纳米颗粒具有更大的比表面积和表面能,具有较高的电荷载流子传输效率,使其具有较强的电荷收集效率,可使光生载流子在纳米线中沿着一维的长轴方向传递,从而减少了光电子的损失,表现出更好的光催化性能,因此二氧化钛纳米线的研究得到广泛的关注。本文对二氧化钛纳米线的光催化作用原理、制备方法、光催化影响因素、毒性及其光催化应用方面进行综述。

【关键词】 二氧化钛; 纳米线; 紫外线; 光催化; 骨整合; 种植体; 表面处理

【中图分类号】 R783.4 **【文献标志码】** A **【文章编号】** 2096-1456(2018)03-0200-05

【引用著录格式】 高岩,刘影,周磊,等. 二氧化钛纳米线光催化作用的研究进展[J]. 口腔疾病防治, 2018, 26(3): 200-204.

Research progress in photocatalysis of titanium dioxide nanowire GAO Yan¹, LIU Ying², ZHOU Lei¹, XU Shulan¹. 1. Center of Oral Implantology, Stomatological Hospital, Southern Medical University, Guangzhou 510280, China; 2. Department of Endodontics, Stomatological Hospital, Southern Medical University, Guangzhou 510280, China
Corresponding author: ZHOU Lei, Email: zho888@263.net, Tel: 0086-20-84408890

【Abstract】 Because nanoparticles have particular characteristics, such as small size and surface effects, nano-TiO₂ is widely used in air purification, wastewater treatment and self-cleaning. In recent years, TiO₂ photocatalysis has thoroughly explored as a new titanium implant surface treatment method. Photocatalytic performance is better for TiO₂ nanowires than for nano-TiO₂ particles. Hence, these nanowires have received widespread attention with regard for their more specific surface area and surface energy, improved charge carrier transport efficiency, and enhanced charge collection efficiency. Photon-generated carrier transport moves in a one dimensional straight path along a nanowire, and this could decrease photoelectron loss. In this paper, we summarized the principles underlying, factors that influence, and applications involving TiO₂ nanowire photocatalysis. Additionally, we describe its method of preparation and toxicity.

【Key words】 Titanium dioxide; Nanowire; Ultraviolet; Photocatalysis; Osseointegration; implant; surface treatment

二氧化钛(TiO₂)因为其良好的光催化活性、化学稳定性以及价格便宜等优点被作为最普遍应用的光催化剂^[1],在空气净化、工业废水处理、抑菌以

及自清洁方面有着广泛的应用前景。自1972年日本学者Fujishima等^[2]在Nature上报道了光电池中受辐射的TiO₂可产生氧化还原反应分解水制备氢气以来,半导体二氧化钛作为光催化剂开始了初步的研究。1977年, Frank等^[3]首次报道了以悬浮粉末二氧化钛作为光催化剂可以降解含CN⁻溶液,自此,光催化氧化法处理有机污染物作为一种新兴的污染处理方法受到国内外学者的广泛关注。从九十年代开始,由于纳米技术的引入,以及环境污染的

【收稿日期】 2017-01-13; **【修回日期】** 2017-04-06

【基金项目】 广东省自然科学基金项目(2015A030310071); 广东省医学科学技术研究基金项目(A2016356); 广东省医学科学技术研究基金项目(A2016212)

【作者简介】 高岩,住院医师,博士, Email: gaoyan518_008@163.com

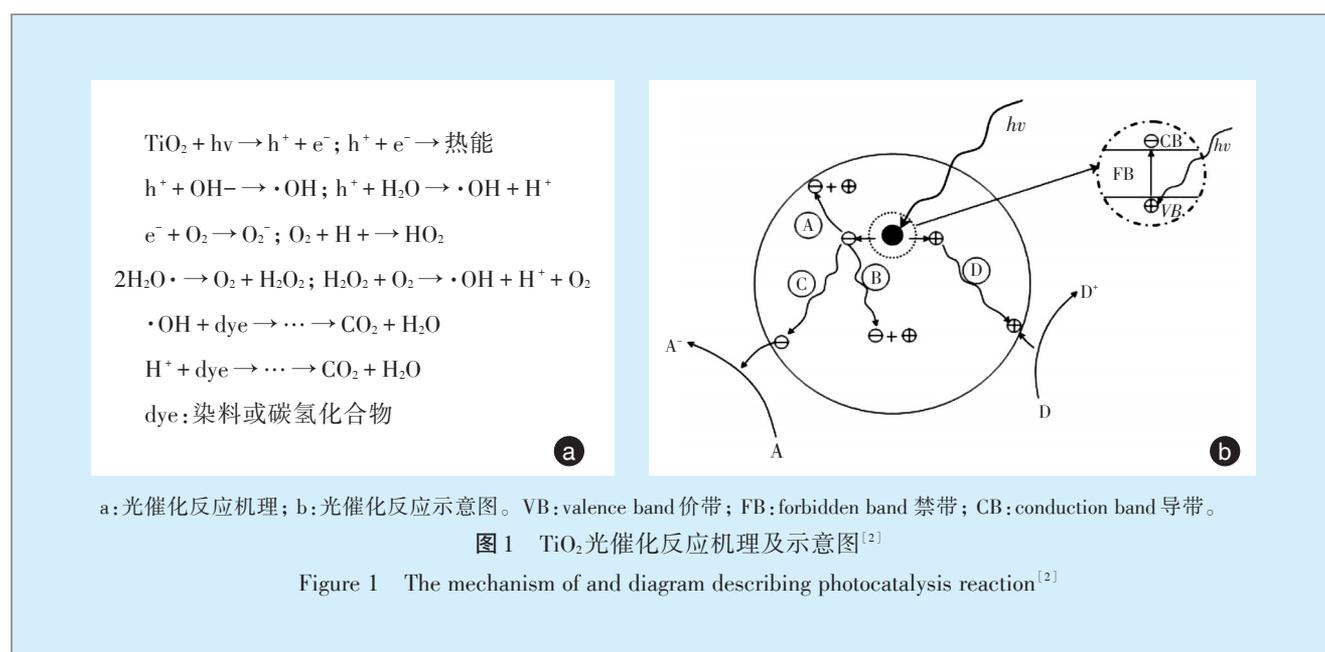
【通信作者】 周磊,主任医师,博士, Email: zho668@263.net

加剧,纳米二氧化钛光催化技术在污水处理方面得到了飞速的发展。因为纳米二氧化钛具有小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应和介电限域效应等特点,这些特性使得纳米二氧化钛半导体光催化活性均得到提高,所以使纳米二氧化钛作为光催化剂得到普遍应用。1997年,Wang等^[4]在Nature上发表紫外光处理TiO₂氧化膜可以产生超亲水性表面。自此,二氧化钛光催化作用作为一种新型钛种植体表面处理方法得到深入的研究^[5]。纳米线是一种具有横向为纳米级尺寸,而在纵向没有限制的一维结构。一维结构的纳米线因为具有较高的电荷载流子传输效率和离子分散能力,使其具有较强的电荷收集效率,可使光生载流子在纳米线中沿着一维的长轴方向传递,从而减少了光电子的损失^[6]。另外,相对于纳米二氧化钛颗粒和二氧化钛薄膜而言,二氧化钛纳米线具有更大的比表面积和更高的表面能,因而表现出更好的光

催化性能,因此近年来二氧化钛纳米线的研究得到广泛的关注。本文将对二氧化钛纳米线的研究现状及进展作一综述。

1 二氧化钛光催化作用原理

目前,二氧化钛光催化机理被认为如下:二氧化钛作为一种半导体,具有区别于金属或绝缘物质的特别能带结构,即在价带和导带之间存在一个禁带。当光照射半导体,光子能量高于半导体吸收阈值时,半导体价带电子就会获得能量发生带价跃迁至导带,从而形成光生电子和光生空穴。此时,吸附在二氧化钛表面的溶解氧俘获电子形成超氧负离子,而光生空穴可以将吸附在二氧化钛表面的氢氧根和水分子氧化成氢氧根自由基。超氧负离子和氢氧根自由基具有很强的氧化性,可以将大部分的有机物氧化成二氧化碳和水。当光照结束时,电子和空穴将会瞬间复位^[2](图1)。



2 二氧化钛纳米线制备方法

二氧化钛纳米线制备方法有很多,大体归纳为三类:模板导向法、自组装法和蚀刻技术。

其中,模板导向法已经比较成熟,主要应用于工业生产。自组装法是利用物质特有的晶体结构,或者分子、离子之间的某些作用力较强的化学键的相互作用,使得材料在一维方向上生长。自组装的规律并不好掌握,受到温度、pH值、溶剂浓度等不同因素的影响。另外,利用自组装制备出来的纳米

材料带有一定的偶然性,也正因为其规律不明确,而且成本低等特点,现在成为制备纳米材料研究的热点方法。蚀刻技术制备纳米线是通过光刻、等离子蚀刻对材料表面进行物理或化学处理,去除部分材料后使其形状变为纳米线的方法,主要代表方法为阳极氧化技术。但是关于这一技术制备二氧化钛纳米线的报道甚少,主要用来制备金属纳米线,应用于乙醇燃料的电催化剂^[7-8]、光电应用于半导体^[9]以及电化学检测^[10]等技术。

3 二氧化钛纳米线光催化作用影响因素

3.1 二氧化钛晶型结构的影响^[11-15]

二氧化钛通常有三种晶型,锐钛矿、金红石和板钛矿。板钛矿为无定形的二氧化钛,没有明显的光催化作用。锐钛矿由于其特殊的晶型结构成为光催化活性最高的一种晶型,其次是金红石。然而,不同光催化活性尚存在争议。Bickley认为混晶的光催化活性要高于单晶^[16]。

3.2 二氧化钛粒径的影响^[12,17]

二氧化钛粒径的大小直接影响着催化剂的光催化活性。粒子粒径越小,比表面积越大,吸附的OH⁻越多,可以产生更多的·OH,从而提高光催化效率。纳米材料介于宏观物质和微观粒子的过渡区域,这样的系统既非典型的微观系统亦非典型的宏观系统,这种特殊的结构具有许多的特殊性质,包括小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应和介电限域效应,这些特性使得纳米二氧化钛半导体光催化活性均得到提高。

3.3 二氧化钛量的影响^[18]

一定程度下,二氧化钛的量越多,光催化活性相应增加,但增加到一定程度时,光催化剂的增加会影响光的吸收,进而降低光催化活性。

3.4 光源和光强的影响

半导体的光吸收波长与带隙能具有以下的关系: $\lambda(\text{nm}) = 1240/E_g(\text{eV})$,因此,常用的宽带隙半导体的吸收波长阈值大都在紫外区域。而当二氧化钛受到波长小于或等于387.5 nm的光照射时就会产生光催化作用。紫外线强度也影响二氧化钛表面亲水特性,主要是由于过低的能量不能激发二氧化钛价带电子的跃迁^[19]。

3.5 表面结构的影响^[20]

很大程度上表面结构也是因为催化剂的粒径或尺寸造成的影响。

4 二氧化钛纳米线的毒性

传统意义上来说二氧化钛纳米粒被认为是难溶解、低毒性粒子^[21]。二氧化钛纳米线的毒性也被很多科学家关注并研究。众多学者认为^[22-23],二氧化钛的纳米线具有一定的细胞毒性作用,最终导致细胞的死亡。另有学者^[24]证明纳米线对于成骨细胞具有促进粘附生长及矿化作用,利于骨整合的建立,他们认为纳米线可以作为支架引导细胞的粘附。因此,目前对于二氧化钛纳米线的生

物活性和生物相容性还存在一定的争议,有待进一步的研究。

5 二氧化钛纳米线光催化作用的应用

二氧化钛作为一种半导体,具有较强的光催化氧化能力,因此它的应用主要是利用太阳能,包括光催化降解、太阳能电池、太阳能电化学转换装置、传感器等方面^[25]。近年来,二氧化钛光催化作用作为一种新型钛种植体表面处理方法得到深入的研究。国际著名的美国骨种植科学实验室(LBIS)的众学者^[26-34]做了一系列的研究。实验证明用紫外线处理纯钛二氧化钛表面后产生超亲水性表面,促进了纯钛表面细胞活性,动物实验中种植体骨接触(bone-implant contact, BIC)也得到显著升高,即使在2型糖尿病鼠动物模型中,种植体周围成骨也会高出对照组3倍。作者课题组前期实验也均证明^[35-37],紫外辐照处理的纯钛表面生物活性显著提高,促进细胞早期在表面的粘附增殖、分化,并进一步促进纯钛表面早期成骨。

一维的纳米线具有较大的比表面积,独特的光电学特性以及便于电子传输的几何特征等优势。目前,二氧化钛纳米线光催化作用的应用还处于研究阶段,主要利用它的光催化降解作用对有机和无机污染物的降解。Pan等^[38]在石墨烯上利用二氧化钛纳米颗粒在碱热条件下制备出的二氧化钛纳米线光催化作用比单纯的二氧化钛纳米颗粒光催化降解作用明显要强,在光照80 min时纳米线光催化降解亚甲基蓝的效率要高出纳米颗粒30%。其分析为原因有三:一是纳米线相对纳米颗粒与石墨烯有更多的化学连接;二是因为载流子可以沿着纳米线做直线传递,相反载流子在纳米颗粒间只可以做曲线传递,因此电子从纳米线到石墨烯比在纳米颗粒间更加容易,从而使电子空穴复合时间缩短;三是因为纳米线比纳米颗粒有更大的比表面积,使其表面的吸附亚甲基蓝的能力更强。Hu等^[25]将钛片置入有机溶剂中后直接利用碱热处理制备出直径10~15 nm、长100 μm的纳米线薄膜。相对于P25二氧化钛粉末,纳米线薄膜具有更好的光催化降解抗菌素甲氧苄啶的能力,推断是此种纳米线薄膜具有更强的光催化作用导致的。另外,为了增强二氧化钛的光催化作用,可以通过延迟光生电子和光生空穴的复合来实现。TiO₂-B/anatase核壳纳米线^[39]因其两种不同晶型的结合连接,使得电子在两种能级的晶型间

传递,大大的促进了其光催化作用,在降解甲基橙复合物时其光催化降解效率要比单一的TiO₂-B或锐钛矿光催化剂高出5倍。由此可以看出,二氧化钛纳米线由于其独特的结构形貌及表面特性,使其可以延迟光生电子和光生空穴复合的速率,使得光催化作用增强。

6 结 语

本文总结了二氧化钛纳米线光催化作用的原理、影响因素及应用。一维的纳米线相对零维的纳米颗粒具有更大的比表面积,独特的光电学特性以及便于电子传输的几何特征等优势,近年来引起人们的广泛关注和研究。为了增强二氧化钛的光催化效率,必须从原理上解决,即使光生电子和空穴分开到不同的区域,延迟光生电子和空穴的复合,提高量子效率。解决这一问题主要有两种方法,一是在两者之间建立连接将其分开,另外就是加入其它化学成分^[11,40-41]。目前,二氧化钛纳米线的光催化降解特性还处于研究阶段,因此加大二氧化钛纳米线的研究尤其是在有机无机污染物的降解方面有着非常大的挑战和应用前景,这对于环境保护和环境净化来说有着重大的意义。

参考文献

- [1] Xiao Q, Ouyang L. Photocatalytic activity and hydroxyl radical formation of carbon-doped TiO₂ nanocrystalline: effect of calcination temperature[J]. Chem Eng J, 2009, 148(2/3): 248-253.
- [2] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238(5358): 37-38.
- [3] Frank SN, Bard AJ. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at titanium dioxide powder[J]. J Am Chem Soc, 1977, 99(1): 303-304.
- [4] Wang R, Hashimoto K, Fujishima A. Light-induced amphiphilic surface[J]. Nature, 1997, 388(6641): 431-432.
- [5] 丁祥龙,周磊. TiO₂光催化效应对种植体生物活性的影响[J]. 口腔疾病防治, 2016, 24(1): 49-52.
- [6] Hwang YJ, Hahn C, Liu B, et al. Photoelectrochemical properties of TiO₂ nanowire arrays: a study of the dependence on length and atomic layer deposition coating[J]. ACS Nano, 2012, 6(6): 5060-5069.
- [7] Cui JW, Wu YC, Wang Y, et al. Template-assisted fabrication of gold nanowire arrays for ethanol electro-oxidation[J]. J Nanosci Nanotechnol, 2013, 13(2): 1149-1152.
- [8] Miao FJ, Tao BR, Chu PK. Preparation and electrochemistry of Pd-Ni/Si nanowire nanocomposite catalytic anode for direct ethanol fuel cell[J]. Dalton Transactions, 2012, 41(16): 5055-5059.
- [9] Sheng Y, Sun H, Wang J, et al. Fabrication of lateral electrodes on semiconductor nanowires through structurally matched insulation for functional optoelectronics[J]. Nanotechnol, 2013, 24(2): 025204.
- [10] Qin X, Wang H, Miao Z, et al. Synthesis of silver nanowires and their applications in the electrochemical detection of halide[J]. Talanta, 2011, 84(3): 673-678.
- [11] 方世杰,徐明霞,张玉珍. 二氧化钛光催化降解作用的研究综述[J]. 材料导报, 2001, 12(15): 32-34.
- [12] Efstathiou P, Xu XX, Menard H, et al. An investigation of crystal structure, surface area and surface chemistry of strontium niobate and their influence on photocatalytic performance[J]. Dalton Transactions, 2013, 42(22): 7880-7887.
- [13] Tanaka K, Capule MF, Hisanaga T. Effect of crystallinity of TiO₂ on its photocatalytic action[J]. Chem Phys Lett, 1991, 187(1/2): 73-76.
- [14] Zhang J, Xu Q, Feng ZC, et al. Importance of the relationship between surface phases and photocatalytic activity of TiO₂[J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2008, 47(9): 1766-1769.
- [15] Liu G, Sun CH, Yang HG, et al. Nanosized anatase TiO₂ single crystals for enhanced photocatalytic activity[J]. Chemical Communications, 2010, 46(5): 755-757.
- [16] Bickley IB, Gonzalez-Carreno T, Lees JS, et al. A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts[J]. J Solid State Chem, 1991, 92: 178-190.
- [17] Zhou ZJ, Fan JQ, Wang X, et al. Effect of highly ordered single-crystalline TiO₂ nanowire length on the photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2011, 3(11): 4349-4353.
- [18] Tung WS, Daoud WA, Leung SK. Understanding photocatalytic behavior on biomaterials: insights from TiO₂ concentration[J]. J Colloid Interface Sci, 2009, 339(2): 424-433.
- [19] 高铁,钱朝勇,于向阳. TiO₂表面超亲水性[J]. 材料导报, 2000, 14(7): 27-29.
- [20] Kontos AG, Kontos AI, Tsoukleris DS, et al. Photo-induced effects on self-organized TiO₂ nanotube arrays: the influence of surface morphology[J]. Nanotechnology, 2009, 20(4): 045603.
- [21] ILSI Risk Science Institute. The relevance of the rat lung response to particle overload for human risk assessment: a workshop consensus report[J]. Inhal Toxicol, 2000, 12(1/2): 1-17.
- [22] Magrez A, Horvath L, Smajda R, et al. Cellular toxicity of TiO₂-based nanofilaments[J]. ACS Nano, 2009, 3(8): 2274-2280.
- [23] Zhao LZ, Hu LS, Huo KF, et al. Mechanism of cell repulsion on quasi-aligned nanowire arrays on Ti alloy[J]. Biomaterials, 2010, 31(32): 8341-8349.
- [24] Hass JL, Garrison EM, Wicher SA, et al. Synthetic osteogenic extracellular matrix formed by coated silicon dioxide nanosprings[J]. J Nanobiotechnology, 2012, 10: 6.
- [25] Hu AM, Zhang X, Oakes KD, et al. Hydrothermal growth of free standing TiO₂ nanowire membranes for photocatalytic degradation of pharmaceuticals[J]. J Hazard Mater, 2011, 189(1/2): 278-

- 285.
- [26] Park W, Ishijima M, Hirota M, et al. Engineering bone-implant integration with photofunctionalized titanium microfibers[J]. *J Biomater Appl*, 2016, 30(8): 1242-1250.
- [27] Iwasa F, Baba KZ, Ogawa T. Enhanced intracellular signaling pathway in osteoblasts on ultraviolet light-treated hydrophilic titanium[J]. *Biomed Res*, 2016, 37(1): 1-11.
- [28] Takahashi M, Motoyoshi M, Inaba M, et al. Enhancement of orthodontic anchor screw stability under immediate loading by ultraviolet photofunctionalization technology[J]. *Int J Oral Maxillofac Implants*, 2016, 31(6): 1320-1326.
- [29] Flanagan D. Photofunctionalization of dental implants[J]. *J Oral Implantol*, 2016, 42(5): 445-450.
- [30] Saita M, Ikeda T, Yamada M, et al. UV photofunctionalization promotes nano-biomimetic apatite deposition on titanium[J]. *Int J Nanomedicine*, 2016, 11: 223-234.
- [31] Tabuchi M, Ikeda T, Hirota M, et al. Effect of UV photofunctionalization on biologic and anchoring capability of orthodontic miniscrews[J]. *Int J Oral Maxillofac Implants*, 2015, 30(4): 868-879.
- [32] Sugita Y, Honda Y, Kato I, et al. Role of photofunctionalization in mitigating impaired osseointegration associated with type 2 diabetes in rats[J]. *Int J Oral Maxillofac Implants*, 2014, 29(6): 1293-1300.
- [33] Ueno T, Ikeda T, Tsukimura N, et al. Novel antioxidant capability of titanium induced by UV light treatment[J]. *Biomaterials*, 2016, 108: 177-186.
- [34] Minamikawa H, Ikeda T, Att W, et al. Photofunctionalization increases the bioactivity and osteoconductivity of the titanium alloy Ti6Al4V[J]. *J Biomed Mater Res A*, 2014, 102(10): 3618-3630.
- [35] Gao Y, Liu Y, Zhou L, et al. The effects of different wavelength UV photofunctionalization on micro-arc oxidized titanium[J]. *PLoS One*, 2013, 8(7): e68086.
- [36] Li S, Ni J, Liu X, et al. Surface characteristics and biocompatibility of sandblasted and acid-etched titanium surface modified by ultraviolet irradiation: an *in vitro* study[J]. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*, 2012, 100(6): 1587-1598.
- [37] Wu JY, Zhou L, Ding XL, et al. Biological effect of ultraviolet photocatalysis on nanoscale titanium with a focus on physicochemical mechanism[J]. *Langmuir*, 2015, 31(36): 10037-10046.
- [38] Pan X, Zhao Y, Liu S, et al. Comparing graphene-TiO₂ nanowire and graphene-TiO₂ nanoparticle composite photocatalysts[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, 4(8): 3944-3950.
- [39] Liu B, Khare A, Aydil ES. TiO₂-B/anatase core-shell heterojunction nanowires for photocatalysis[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2011, 3(11): 4444-4450.
- [40] Ratanatawanate C, Xiong C, Balkus KJ. Fabrication of PbS quantum dot doped TiO₂ nanotubes[J]. *ACS Nano*, 2008, 2(8): 1682-1688.
- [41] Williams G, Sequer B, Kamat PV. TiO₂-graphene nanocomposites. UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide[J]. *ACS Nano*, 2008, 2(7): 1487-1491.

(编辑 张琳, 黄元瑾)

欢迎投稿 欢迎订阅