

纳米 TiO₂ 光催化剂可见光响应的改性研究

蔡河山¹, 刘国光², 吕文英², 余林³, 李大光³, 黄杰²

(1. 佛山科学技术学院资源环境系, 广东 佛山 528000; 2. 广东工业大学环境科学与工程学院, 广东 广州 510006; 3. 广东工业大学轻工化工学院, 广东 广州 510006)

摘要 综述纳米 TiO₂ 光催化剂对可见光响应的改性研究, 介绍复合半导体、染料光敏化及非金属掺杂改性的方法, 可以将只能由 UV 光激发的 TiO₂ 光催化反应红移到可见光区域进行。文中最后提出了金属与非金属复合掺杂改性 TiO₂ 是今后的一个重要研究方向, 并存在巨大的研究空间。

关键词 二氧化钛; 光催化剂; 掺杂; 可见光

中图分类号: O643 文献标识码: A 文章编号: 1004-693X(2008)02-0086-03

Modification of visible-light activated nanosized TiO₂ for photocatalysis

CAI He-shan¹, LIU Guo-guang², LU Wen-ying², YU Lin³, LI Da-guang³, HUANG Jie²

(1. Department of Resource and Environment, Foshan University, Foshan 528000, China; 2. Faculty of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China; 3. Faculty of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: The modification of visible-light activated nanosized TiO₂ for photocatalysis was reviewed. The methods of semiconductor synthesizing, dye sensitizing and nonmetal elements doping and modifying TiO₂ can allow for a UV-light activated photocatalytic reaction under visible light. The method of metal and nonmetal codoping and modifying TiO₂ was proposed and regarded as an important research direction for the future, which should be studied further.

Key words: TiO₂; photocatalyst; doping; visible light

光催化氧化具有很强的氧化能力, 在环境污染治理等方面显示出了巨大的应用潜力, 是近年来国内外的一个热点研究领域。由于 TiO₂ 半导体光催化具有生物降解所无可比拟的速度快、无选择性、降解完全等优点, 又在价廉、无毒、可以长期使用等方面明显优于传统的化学氧化方法, 在环境污染治理方面具有广阔的应用前景。同时, TiO₂ 半导体光催化剂也成为最受青睐的环境友好型光催化剂。但 TiO₂ 自身有其局限性: 带隙较宽 ($E_g = 3.0 \sim 3.2 \text{ eV}$), 它的光吸收仅局限于紫外光区域, 而太阳光中紫外线的含量不到 5%, 故使得太阳能的利用率很低, 造成以 TiO₂ 为主的光催化技术在实际推广应用中受到极大制约。

因此, 如何改性 TiO₂ 使其在可见光的激发下具有光催化活性, 是光催化领域研究的一大热点^[1]。

为了拓展 TiO₂ 半导体光催化剂的光谱响应范围, 使其在可见光激发下能够产生光催化活性, 研究人员进行了大量的改性研究工作, 尤其是采用复合半导体、表面光敏化及非金属元素掺杂改性等方法。

1 复合半导体

半导体复合是提高光催化效率的有效手段。通过半导体的复合可以提高系统的电荷分离效果, 扩展光谱响应的范围。复合半导体法可以看作是一种颗粒对另一种颗粒的修饰, 其修饰方法包括简单的组合、掺杂、多层结构和异相组合等。一般采用能隙较窄的硫化物、硒化物等半导体来修饰 TiO₂, 如 WO₃-TiO₂、SnO₂-TiO₂、V₂O₅-TiO₂、CdS-TiO₂、Cd₃P₂-TiO₂、MoO₃-TiO₂ 等, 在众多的复合体系中 CdS-TiO₂ 被研究得最深入。图 1 从形态和能级反映了复合半

导体 CdS-TiO₂ 光催化剂的光激发过程, 其中的价带和导带能级的相对位置是对真空而言。当用足够激发能量的光照射时, TiO₂ 和 CdS 同时发生带间跃迁, 由于能级差异, 电子聚集在 TiO₂ 的 CB, 而空穴聚集在 CdS 的 VB, 光生电子和空穴得到分离, 从而提高了量子效率。另一方面, 光量子能级较小时, 只有 CdS 发生带间跃迁, CdS 中产生的激发电子输运至 TiO₂ 导带从而使电子和空穴分离。对于 TiO₂ 来说, 由于 CdS 的复合, 激发波长延伸至较大范围, 拓宽了其光谱响应范围^[2-7]。

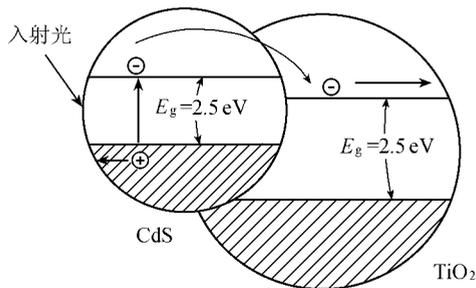


图 1 CdS-TiO₂ 复合光催化剂光激发电子跃迁示意图

与其他改性方法相比, 复合半导体具有以下优点: ①通过改变粒子的大小, 可以较容易地调节半导体的带隙和光谱吸收范围; ②半导体微粒的光吸收呈带边型, 有利于太阳光的有效采集; ③通过粒子的表面改性可增加其光稳定性。但是, 目前人们对复合半导体微粒的光物理和光化学了解还很不透彻, 大部分的认识还停留在实验室基础上。

2 表面光敏化

目前在光敏化方面研究最为广泛的修饰手段是染料光敏化技术^[8]。它是指选取特定有机染料、腐殖酸、多不饱和脂肪酸等能够吸收可见光的活性化合物, 与宽禁带半导体材料形成复合物。在半导体 TiO₂ 表面化学吸附或物理吸附的染料物质, 可以吸收各种波长的可见光甚至近红外光。受激染料可以通过界面电子转移将处于激发态的电子转移到 TiO₂ 纳晶的导带, 从而引发后续反应过程。染料敏化二氧化钛体系将可见光在二氧化钛体系中的吸收利用率大幅度提高, 拓宽了能够应用二氧化钛光电、光催化技术的场合和领域。

为了提高 TiO₂ 的催化性能, 应用有机染料对其表面进行改性已经有了较多研究^[9-11]。图 2 表示了光敏化的半导体光催化剂受可见光激发后的电子转移过程。染料分子吸收可见光形成电子激发态, 如果染料分子激发态的氧化还原电位比半导体导带能级更负, 电子就从这些电子激发态注入半导体的导带, 最终再转移给吸附在催化剂表面的有机受主, 而

自身变为正碳自由基。常用的光敏剂有钌吡啶类络合物、赤藓红 B、硫堇、曙红、叶绿酸、酞菁、紫菜碱、玫瑰红、荧光素衍生物等, 这些活性物质在可见光下有较大的激发因子。相比较而言, 钌吡啶类络合物等金属基光敏剂的敏化效率高、稳定性好, 研究得最多。

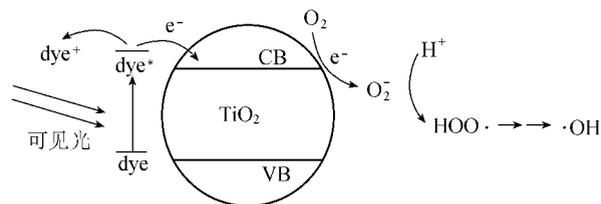


图 2 染料分子敏化的激发步骤示意图

3 非金属元素掺杂

氮掺杂改性 TiO₂ 是目前非金属元素掺杂改性 TiO₂ 中研究得最多的一种元素。Asahi 等^[12]在 Science 上首次报道非金属氮替换了少量的晶格氧 (0.75%) 带来的可见光活性无疑是一项开创性的工作, 开辟了一条通过置换氧位的 TiN_x 掺杂态和 TiO₂ 带隙的匹配构建可见光激发的光催化剂的途径。近年来, 国外不少学者, 尤其是日本的 Kobayakawa 等^[13]、Tokudome 等^[14]对氮元素掺杂改性 TiO₂ 进行了较为深入的研究, 并取得了令人鼓舞的实验结果。

在氮元素掺杂改性 TiO₂ 的基础上, 许多研究者^[15-17]尝试用非金属元素硫对 TiO₂ 进行掺杂改性, 也实现了对可见光的光谱响应特性。最近, Umebayashi 等^[16]报道了非金属硫掺杂改性 TiO₂ 的研究结果, 且该结果支持了这样一个推测: 不论金属还是非金属掺杂, 只要是属于阳离子性的掺杂就可能导致 UV 光活性降低, 而阴离子性的掺杂则不会降低 UV 光活性。Umebayashi 等直接以 TiS₂ 粉末为前驱体, 在空气中加热煅烧制备了 S²⁻ 掺杂置换晶格的氧 (XPS 的 2p_{3/2} = 161 eV) 的 TiO₂, 且经氦离子刻蚀进一步证明不仅是表面而且体相也产生 TiS₂ 掺杂态。他们利用 XRD、XPS 与 DRS 等表征技术对掺杂改性后的 TiO₂ 进行了分析, 经非金属 S 掺杂改性制备得到的 TiO₂ 是纯的锐钛矿相, 吸收边界发生了明显的红移, 对可见光的光谱响应波长扩展到了 550 nm, 对目标降解物亚甲基蓝 (MB) 的降解, 不但保持了 UV 光下和单纯的 TiO₂ 相同的活性, 在可见光激发下也有很高的活性。

Irie 等^[18]把前驱体 TiC 通过氧化退火的方法 (oxidative annealing), 实现了 Ti-C 的掺杂, 并显著改变了 TiO_{2-x}C_x 对可见光的光谱响应特性。实验结果表明: 非金属碳元素掺杂改性制备得到的锐钛矿相 TiO_{2-x}C_x 的带隙能降低, 在可见光 (400 ~ 530 nm)

激发下,具有光催化降解异丙醇的活性,C对O的最佳置换量为0.32%。 $Y_{Tf}^{[19]}$ 等用溶胶-凝胶法,以四异丙醇钛(TTIP)和 NH_4F-H_2O 为前驱体,制备了非金属F掺杂改性的 $TiO_{2-x}F_x$,经SEM、TEM、BET、XRD和BJH测定孔径分布表征技术对非金属F掺杂改性的 $TiO_{2-x}F_x$ 进行了分析。但是,他们仅研究了非金属F的掺杂对 TiO_2 相变、孔径、比表面积的影响,而对掺杂改性后的 $TiO_{2-x}F_x$ 对可见光的光谱响应性能并无报道。

4 结 语

a. 如何充分利用太阳光中丰富的可见光部分,代替昂贵的人工光源,开发最经济实用的 TiO_2 光催化剂,使 TiO_2 光催化走向真正的应用仍将是今后的一个研究热点。

b. 目前,对 TiO_2 的掺杂改性主要集中在单一组分的掺杂,也有少数研究者尝试复合或双元素共掺杂的方法,即金属与非金属^[20]、双金属元素^[21]及双非金属元素^[22]共掺杂改性 TiO_2 ,尤其是采用将金属与非金属同时掺入 TiO_2 的方法,有望在拓宽 TiO_2 半导体光催化剂光谱响应范围的同时提高其光催化活性,实验结果证明此方法是行之有效的,也将是今后一个重要的研究方向。

参考文献:

[1] TOMKIEWICZ M. Scaling properties in photocatalysis[J]. Catal Today 2000 58 :151-159.

[2] 郝恩才,孙轶鹏,杨柏,等. CdS/ TiO_2 复合纳米微粒的原位合成及性质研究[J]. 高等学校化学学报,1998,19(8),1190-1194.

[3] LI X Z, LI F B, YANG C L, et al. Photocatalytic activity of WO_3-TiO_2 under visible light irradiation[J]. J Photochem Photobiol A:Chem 2001,14(2/3):209-217.

[4] 刘平,周廷云,林华香,等. TiO_2/SnO_2 复合光催化剂的耦合效应[J]. 物理化学学报,2001,17(3):265-269.

[5] YANG J, LI D, WANG X, et al. Rapid synthesis of nanocrystalline TiO_2/SnO_2 binary oxides and their photoinduced decomposition of methyl orange[J]. J Solid State Chem,2002,165(1):193-198.

[6] 成英之,张渊明,唐渝. WO_3-TiO_2 薄膜型复合光催化剂的制备和性能[J]. 催化学报,2001,22(2):203-205.

[7] 刘奎仁,韩庆,陈建设,等. 光降解用 WO_3-TiO_2 复合光催化剂[J]. 东北大学学报:自然科学版,2003,24(11):1064-1067.

[8] WANG P, ZAKEERUDDIN S M, MOSER E, et al. A stable quasi-solid-state dye-sensitized solar cell with an amphiphilic

ruthenium sensitizer and polymer gel electrolyte[J]. Nature Mater 2003 2(6):402-407.

[9] DENG H, ZHANG H, LU Z. Dye-sensitized anatase titanium dioxide nanocrystalline with (001) preferred orientation induced by Langmuir-Blodgett monolayer[J]. Chem Phys Lett,2002,363:509-514.

[10] SAUVE G, CASS M E, COIA G, et al. Lewis Dye sensitization of nanocrystalline titanium dioxide with osmium and ruthenium polypyridyl complexes[J]. J Phys Chem B,2000,104:6821-6836.

[11] BAE E, CHOI W. Highly enhanced photoreductive degradation of perchlorinated compounds on dye-sensitized metal/ TiO_2 under visible light[J]. Environ Sci Technol,2003,37:147-152.

[12] ASAHI R, MORIKAWA T, OHWAKI T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides[J]. Science,2001,293:269-271.

[13] KOBAYAKAWA K, MURAKAMI Y, SATO Y. Visible-light active N-doped TiO_2 prepared by heating of titanium hydroxide and urea[J]. J Photochem Photobiol A:Chem,2004,170:177-179.

[14] TOKUDOME H, MIYAUCHI M. N-doped TiO_2 nanotube with visible light activity[J]. Chem Lett,2004,33(9):1108-1109.

[15] OHNO T. Preparation of visible light active S-doped TiO_2 photocatalysts and their photo-catalytic activities[J]. Water Sci Technol,2004,49(4):159-163.

[16] UMEBAYASHI T, YAMAKI T, TANAKA S, et al. Visible light-induced degradation of methylene blue on S-doped TiO_2 [J]. Chem Lett,2003,32(4):330-331.

[17] OHNO T, MITSUI T, MATSUMURA M. Preparation of S-doped TiO_2 photocatalyst under visible light[J]. Chem Lett,2003,32(4):364-365.

[18] IRIE H, WATANABE Y, HASHIMOTO K. Carbon-doped anatase TiO_2 powders as a visible-light sensitive photocatalyst [J]. Chem Lett,2003,32(8):772-773.

[19] YU J, YU J C, CHENG B, et al. The effect of F-doping and temperature on the structural and textural evolution of mesoporous TiO_2 powders[J]. J Solid State Chem,2003,174:372-380.

[20] 华南平,吴遵义,杜玉扣,等. Pt, N 共掺杂 TiO_2 在可见光下对三氯乙酸的催化降解作用[J]. 物理化学学报,2005,21(10):1081-1085.

[21] 李世彤,周国伟,张成峰,等. $Ni^{2+}-Co^{2+}$ 共掺杂 TiO_2 光催化降解制浆黑液的研究[J]. 中华纸业,2005,26(12):64-67.

[22] LIU H Y, GAO L. (Sulfur, nitrogen)-codoped rutile-titanium dioxide as a visible-light-activated photocatalyst[J]. J Am Ceram Soc,2004,87(8):1582-1584.

(收稿日期:2007-01-14 编辑:高渭文)