

可见光响应型TiO₂光催化剂的机理研究进展

冯光建, 刘素文, 修志亮, 俞娇仙

(山东轻工业学院, 山东 济南 250353)

摘要: 介绍了可见光响应型 TiO₂ 光催化剂的研究现状, 对近年来国内外改性纳米 TiO₂ 光敏剂敏化、稀土离子掺杂、过渡金属离子掺杂、阴离子掺杂、半导体复合和上转换发光材料复合等改性方法进行了阐述, 并对这些方法的原理进行了解释和说明, 预测了今后的研究方向。

关键词: TiO₂; 可见光; 改性; 方向

中图分类号: TQ426.94

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)01-0185-04

TiO₂ 因其在太阳能的转换和储存、CO₂ 还原、复杂有机污染物降解等方面的应用以及其具有良好的化学稳定性、抗磨损性、低成本、无毒等特点而成为最具应用潜力的光催化剂^[1~3]。但 TiO₂ 只对占太阳光能不到 5% 的紫外光($\lambda < 400 \text{ nm}$)有作用, 而对占太阳光能 43% 的可见光没有作用, 所以使 TiO₂ 光响应范围从紫外光区扩展到可见光区已成为目前研究的重点^[4]。采用一系列方法如染料敏化、金属离子掺杂、非金属离子掺杂、半导体复合以及上转换材料复合等^[5~8]对 TiO₂ 进行改性, 可实现可见光光催化。但是对这些方法作用机理的研究一般文献大多只是定性描述, 不能对改性过程中微观机理的变化进行解释, 因此给予其他研究者的指导作用有限。本工作通过综述前人的实验及机理研究, 对各种改性方法的作用机理进行了分析, 尤其是在研究范围比较广的稀土离子掺杂、过渡金属离子掺杂、阴离子掺杂、半导体复合等方面进行概括性的分析, 阐述了掺杂 TiO₂ 样品中原子间的作用机理, 并通过这些理论对今后 TiO₂ 改性的研究方向进行了预测。

1 光敏剂敏化处理的作用机理

光敏剂敏化是延伸TiO₂激发波长范围的主要途径之一。有机染料如占吨、曙红、罗丹明B、酞菁、联吡啶钌等早已被广泛地用来敏化大带隙的半导体材料如TiO₂、ZnO、SnO等^[9]。

光敏剂敏化的作用机理是利用纳米TiO₂粉体的高比表面积和高表面能以物理或化学方式对光活性敏化剂进行强烈吸附^[10]。光敏剂在可见光下具有较大的激

发因子, 在可见光照射下, 吸附态光活性分子吸收光子激发产生自由电子, 只要活性分子激发态电势比半导体导带电势更负, 就可能使其自身失去能量将光生电子输送到TiO₂的导带。注入到TiO₂导带的电子具有光生电子同样的特征, 可以和吸附在表面的氧气分子等发生氧化还原反应生成活性氧自由基, 使光催化氧化成为可能, 扩大了TiO₂的光响应范围^[11]。为增强电子的转移效果, 还对敏化剂在TiO₂表面的固定化、光敏剂改性聚合物对TiO₂的修饰, 以及将敏化剂镶嵌到TiO₂受体组合体中等方面进行了大量的研究^[12], 并取得较好的成果。

2 稀土离子掺杂的作用机理

稀土离子掺杂是人们研究TiO₂改性比较早的几种方法之一。实验证明^[13]适当的稀土离子掺杂可有效扩展TiO₂的光谱响应范围, 且在掺杂量达到“最佳掺杂量”之前, 光响应波段随着掺杂量的增加而逐渐向长波方向移动。

有些学者认为稀土离子的掺杂机理是稀土离子掺杂造成固定、额外且高浓度的氧空位, 这些空位能吸收可见光^[14]; 此外, 紫外光诱导氧空位缺陷生成机理也起作用^[15]。本研究认为稀土离子掺杂TiO₂并使其具有可见光响应性能是稀土离子掺入晶体后晶体原子间距发生变化所致: 一般稀土离子半径较大, 当其掺杂量不是很大时(最佳掺杂量之前), 掺杂样品会因为大半径离子的进入而膨胀, 造成晶格常数变大, 即构成晶体的原子间距变大, 原子离开平衡位置(共价键稳定的位置), 共价键能量增大变得不稳定, 构成共

收稿日期: 2008-01-24

基金项目: 国家自然科学基金(50872076)

作者简介: 冯光建, 男, 1985年生, 硕士生, 山东轻工业学院材料科学与工程学院, 山东 济南 250353, 电话: 0531-89631231, E-mail: liusw@sdili.edu.cn; 通讯作者: 刘素文, 教授, E-mail: liusw@sdili.edu.cn

价键的电子的振动空间变大, 振动频率减小, 则发生跃迁所需的能量随之减小, 所以稀土离子的掺杂能够引起光响应的光波段也逐渐向频率低的方向移动, 最终使样品的光响应范围移动到可见光位置。

3 过渡金属离子掺杂的作用机理

人们对过渡金属进行掺杂改性TiO₂做了大量的研究^[16], 分别用Cu和V离子作掺杂物制得样品的UV-Vis吸收光谱显示: 掺杂后的样品在350 nm附近的吸收带和未掺杂的基本相同, 但掺杂后的样品在380 nm以后存在明显的其他吸收峰; 铁离子掺杂实验也发现在吸收图谱中发现可见光波段存在2个吸收峰(见图1中过渡金属离子掺杂样品的模拟UV-Vis谱图)。

关于过渡金属离子掺杂的机理一般认为^[17]: 首先过渡金属离子本身就具有比TiO₂更宽的光吸收范围, 能有效地利用太阳能; 其次, 适当的过渡金属元素掺杂, 可以在TiO₂的价带与导带之间形成一个缺陷能量状态, 缺陷能量状态可能靠近价带, 也可能靠近导带。缺陷能量状态为光生电子提供了一个中间态, 光生电子可以吸收紫外光从价带直接激发到导带, 也可以吸收可见光从价带激发到中间态, 同时激发到中间态的电子又能吸收更长波长的光子从中间态激发到导带, 所以过渡金属离子掺杂的紫外-可见吸收光谱中会出现多个吸收峰, 最终掺杂半导体在紫外光和可见光波段都能被激发, 使利用能量较低的可见光激发电子成为可能; 而且过渡金属元素存在多化合价, 在TiO₂中掺杂少量过渡金属离子, 还可使其成为光生电子/空穴对的浅势捕获阱, 在表面产生缺陷延长电子与空穴的复合时间, 增加量子产率, 也能提高TiO₂的光催化活性。

4 阴离子掺杂的作用机理

2001年Asahi^[18]发现N离子掺杂纳米TiO₂能在不降低样品紫外光下光催化性能的同时还能在可见光区有较大的活性, 并且采用定域密度近似法(LDA, the local density approximation)计算C、N、F、P和S元素取代锐钛矿型TiO₂晶体中氧原子所具有的状态密度(DOSS, denmfies of states)得出N掺杂最有效是由于N的2p轨道空位状态与O的2p轨道电子能量状态杂化引起了TiO₂晶格间的带隙能降低, 从而实现对可见光吸收的结论。但随着研究的不断深入, 该理论正逐渐被其他理论所取代。Lindgren^[19]等使用光电化学研究方法证实临近TiO₂价带的地方产生氮引发的缺陷能量状态; Irie^[20]则认为N掺杂引起可见光活性的机理为氮置换氧, 在Ti⁴⁺价带上方形成一个独立的

杂质能带, 紫外光可在价带及该能带上激发电子, 可见光则能在能带上向导带激发电子。就目前来说, Irie的理论越来越得到人们的认可。

阴离子的掺杂要优于稀土离子和过渡金属离子, 阴离子的掺杂不仅能像稀土离子那样使样品的吸收边向长波方向移动, 还能在波长更长的波段产生吸收峰(如图1所示)。从中可以看出, 阴离子掺杂样品具有前面2种改性方法的优点。本研究认为在进行阴离子掺杂时, 随着阴离子进入TiO₂晶格中发生取代反应, 晶体的晶格常数逐渐变大, 即TiO₂中Ti⁴⁺和O²⁻的间距逐渐变大, 这种作用和稀土离子掺杂所产生的作用一致, 所以在阴离子掺杂的前期也就是掺入阴离子的量比较少时, 样品对可见光有响应是因为样品原子间距变大的缘故; 当阴离子掺杂量逐渐增多时, 样品的晶格常数逐渐增大, 则样品的红移程度也逐渐增加, 同时在更长波段又出现其他的吸收峰, 由光谱分析可知样品对这一部分的吸收程度不是很大, 但光响应范围已经扩展到这一波段。本研究结合杂质能级理论^[20]认为: 阴离子做掺杂物时, 随着掺杂量的增加, 阴离子形成的中间杂质能级的量逐渐增多, 新形成的杂质能级会取代一部分原有的价带而成为新的独立的价带, 而对大多数阴离子来说, 这一新形成的独立价带比O_{2p}组成价带的电位要高, 电子在该能级上向导带跃迁要比原来变得容易, 即掺杂以后的样品可以通过这一部分独立能级吸收长波段光, 但由于掺杂形成的杂质能级数量少, 因此在吸收谱图上只是一个较小的吸收峰, 在未达到最佳掺杂点之前, 该吸收峰会随着掺杂量的增加而逐渐变大, 最终形成独立的吸收峰, 这也意味着样品对可见光的响应能力逐渐增强。

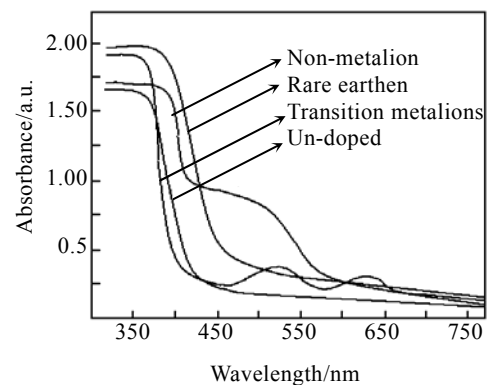


图 1 不同样品的UV-Vis图谱

Fig.1 The UV-Vis absorption spectra of the samples

5 离子共掺杂的作用机理

对于不同种族离子共掺杂的研究起步较晚, 但进

展非常迅速,尤其是在非金属离子和金属离子共掺杂方面最近都有较大的突破。Wei^[21]等通过高温氨气气氛中氧化掺镧TiO₂制得共掺镧和氮的TiO₂,在350~450 nm光源下,该催化剂可以把20 mg/L的木精全部矿化,并且降解效果优于单组分掺杂的TiO₂;而0.5 at%La掺杂TiO₂在NH₃中煅烧3 h后可使甲基橙基在1 h内完全脱色,这些都说明共掺杂具有比单掺杂更好的光催化效果。

非金属离子与金属离子的掺杂作用机理不同是共掺杂优于单掺杂的根本原因:非金属离子是取代TiO₂中的O²⁻,而后者则是取代TiO₂中的Ti⁴⁺,它们的作用机理不相互冲突,所以非金属离子和金属离子共掺杂对TiO₂进行改性能综合利用2种改性方法的优点,再加上金属离子掺杂能使TiO₂晶粒细化,增大表面积。因此,合理的选择这两类离子进行掺杂能更大程度地提高TiO₂的光催化活性。

6 半导体复合以及上转换发光材料复合的作用机理

利用窄禁带半导体^[22]以及上转换发光材料^[23]对TiO₂进行复合是提高TiO₂光催化效率的有效手段。复合半导体一般都表现出高于单一半导体的光催化活性,原因在于复合半导体微粒大都是由宽能带隙、低能导带的半导体微粒和窄能带、高能导带的半导体纳米微粒复合而成,利用不同能级半导体的复合可以实现光生电子由高能价带向低能导带跃迁的目的,扩展光响应范围;并且光生载流子从一种半导体注入到另一种半导体微粒,能有效阻隔电子-空穴的复合通路,增大量子产率提高光催化性能。TiO₂和CdS的复合^[24]就是最典型的例子,CdS带隙能较窄,具有可见光激发性能,但是CdS在催化过程中却存在因导带光生电子浓度过高而导致的催化剂中毒现象。把CdS和TiO₂复合在一起,利用较低能量的光子通过CdS激发出电子,转移到TiO₂的导带上,由于两者导带和价带能级的差异,光生电子只能聚集在TiO₂的导带,而光生空穴聚集在CdS的价带,防止了CdS中毒,并降低了电子-空穴对的复合,提高了体系的量子效率,实现了利用可见光的目的。

上转换发光材料是一种可以将能量较低的可见光转化为能量较高的紫外光的材料,利用它将能量转化之后,TiO₂就能将紫外光部分吸收并激发出电子,变相使TiO₂利用了可见光部分。王军^[23]等合成了一种新型含有稀土金属Er的上转换光剂,此上转换光剂在488 nm可见光的激发下,可产生5个波长均小于387 nm的上转换紫外发射峰。采用超声波分散的方法制备出了上转

光剂复合的纳米可见光光催化剂。结果表明:作为掺杂成分的上转换光剂可有效地将可见光转化为紫外光并被纳米TiO₂粉末吸收利用。

7 展望

前面所提到的几种改性方法大部分都是在前人经验基础上进行的,在讨论纳米TiO₂催化机理过程中,绝大多数只是依据实验现象和结果进行定性分析和解释,而定量的理论推导和计算较少,因此大多数实验是在没有理论计算作参考的情况下进行的,导致实验失败或制备的样品光催化活性较纯TiO₂提高不大,与实际应用存在较大差距。本研究通过各种改性方法的作用机理提出几个未来改性研究中的问题并预测了今后的研究方向:

1) 寻找新型纳米TiO₂光敏剂提高催化和光电转换效率,如自然界植物光合作用所使用的金属有机化合物等作光敏剂应该会产生较好的效果。

2) 稀土离子和过渡金属离子掺杂方面,掺杂会带来离子的沉积,降低样品的吸光效率,可以通过各种手段尽可能的防止掺杂物质的析出^[25],这样才能增大掺杂物质在TiO₂中的固溶度,增大样品的原子间距,更大的扩展可见光响应范围。

3) 上转换发光材料能够激发能量高的紫外光,使样品生成能量高的光生电子和空穴,在降解过程中能对有机物中难降解基团和高还原电位金属离子进行氧化或还原,效果要远比其他几种改性方法优越,因此上转换发光材料与TiO₂复合以后会逐渐成为研究的重点。

4) 各种离子掺杂型样品还应该对减少光催化反应过程中掺杂离子从催化剂中流失采取一定的措施,这一点应该从制备方法和对样品表面的热处理方式等方面进行考虑。

参考文献 References

- [1] Legrini O, Oliveros E, Braun A M. *Chem Rev*[J], 1993, 93(2): 671
- [2] Fox M A, Dulay M T. *Chem Rev*[J], 1993, 93(1): 341
- [3] Hagfeldt A, Gratzel M. *Chem Rev*[J], 1995, 95(1): 49
- [4] Ying Panming(菅盘铭), Xia Yamu(夏亚穆), Li Dehong(李德宏) et al. *Chinese J Catal* (催化学报)[J], 2001, 22(2): 161
- [5] Yue Linhai(岳林海), Xu Zhude(徐铸德). *Chem Bull*(化学通报)[J], 1998, 9: 28
- [6] Kamat P V. *Chem Rev*[J], 1993, 93(1): 267
- [7] Fujishima A, Honda K. *Nature*[J], 1972, 238(5358): 37
- [8] Li Fangbo(李芳柏), Gu Guobang(古国榜), Li Xinjun(李新军)

- et al. Chin J Inorg Chem*(无机化学学报)[J], 2001, 17(1): 37
- [9] Bach U, Lupo D, Comte P *et al. Nature*[J], 1998, 395: 583
- [10] Watson D F, Marton A, Stux A M *et al. Phys Chem B*[J], 2003, 107(40): 10971
- [11] Ziolkowski L, Vinodgopal K, Kamat P V. *Langmuir*[J], 1997, 13(12): 3124
- [12] Gratzel M. *J Sol-Gel Sci Technol*[J], 2001, 22: 7
- [13] Xu A W, Gao Y, Liu H Q. *Journal of Catalysis*[J], 2002, 207(2): 151
- [14] Gao Yuan(高远), Xu Anwu(徐安武), Zhu Jingyan(祝静艳) *et al. Chin J Catal*(催化学报)[J], 2001, 22(1): 53
- [15] Zhang Feng(张峰), Li Qinglin(李庆霖), Yang Jianjun(杨建军) *et al. Chin J Catal*(催化学报)[J], 1999, 20(3): 329
- [16] Choi W, Termin A, Hoffmann M R. *J Phys Chem*[J], 1994, 98(5):13669
- [17] Wu Shuxin(吴树新), Ma Zhi(马智), Qin Yongning(秦永宁) *et al. J Phys Chem*(物理化学学报)[J], 2004, 20(2): 138
- [18] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T *et al. Science*[J], 2001, 293(5528): 269
- [19] Lindgren T, Mwabora J M, Avendano E *et al. J Phys Chem B*[J], 2003, 107(24): 5709
- [20] Irie H, Watanabe Y, Hashimoto K. *J Phys Chem B*[J], 2003, 107(23): 5483
- [21] Wei H Y, Wu Y S, Lun N. *Applied Surface Science*[J], 1998, 153: 124
- [22] Lu Ping(卢萍), Yao Mingming(姚明明), Zhang Ying(张颖) *et al. Photographic Science and Photochemistry*(感光科学与光化学)[J], 2002, 20(3): 185
- [23] Wang Jun(王君), Zhao Gang(赵刚), Zhang Caohong(张朝红) *et al. Dyestuffs and Coloration*(染料与染色)[J], 2006, 43(1): 1672
- [24] Vogel R, Hoger P, Waller H. *J Phys Chem*[J], 1994, 98(12): 3183
- [25] Zhang Xianghua(张向华), Xiao Siguo(肖思国), Ding Qinglei(丁庆磊) *et al. Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报)[J], 2006, 25(6): 67

Photocatalytic Mechanism of the Modified Nano-TiO₂ Photocatalyst under Visible Light

Feng Guangjian, Liu Suwen, Xiu Zhiliang, Yu Jiaoxian
(Shandong Institute of Light Industry, Jinan 250353, China)

Abstract: In this paper, the recent development in the area extending the light absorption of titania into visible light region is introduced. The modified methods, such as metal ion-doping technique, sensitized treatment, non-metal-doping ion technique and so on, are introduced and discussed. The mechanisms are interpreted and the development tendency in this field is predicted.

Key words: TiO₂; visible light; modified; tendency

Biography: Feng Guangjian, Candidate for Master, Department of Materials Science and Engineering, Shandong Institute of Light Industry, Jinan 250353, P. R. China, Tel: 0086-531-89631231, E-mail: liusw@sdili.edu.cn; Corresponding Author: Liu Suwen, Professor, E-mail: liusw@sdili.edu.cn