

二氧化钛可见光光催化剂研究进展

唐剑文, 吴平霄, 曾少雁, 刘云

(华南理工大学环境科学与工程学院, 广东 广州 510640)

摘要:综述了二氧化钛可见光化的一些理论观点及其改性技术的新进展, 涉及染料光敏化、金属离子掺杂、贵金属沉积和复合半导体、非金属掺杂等, 认为二氧化钛可见光化中的改性, 实际上是使催化剂产生靠近导带或价带的内带隙的过程, 并且这个新形成的带隙能使催化剂对可见光产生有效的响应。针对二氧化钛光催化剂实用化中存在的问题, 指出有效地抑制电子复合是今后改性研究的重点, 寻找低成本的光敏物质或使污染物本身具有较好的光敏化性能是今后光敏化研究的方向之一。

关键词:二氧化钛; 光催化剂; 可见光; 表面光敏化; 金属离子掺杂; 贵金属沉积; 复合半导体; 非金属掺杂

中图分类号: TQ426.8; O643.36

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2005)02-0025-04

Research progress of titanium dioxide visible-light photocatalysts

TANG Jian-wen, WU Ping-xiao, ZENG Shao-yan, LIU Yun

(College of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Visible-light photocatalysts of titanium dioxide have significance in the practical application. The latest modification technology progress and their relevant opinions in titanium dioxide visible-light photocatalysts are introduced, including surface sensitization, metal ion doping, noble metal loading, composite semiconductors, nonmetal doping, etc. It is pointed out that the modification actually is such a process that makes the photocatalysts produce an inner band gap that nears the conduction band or valence band which can effectively respond to the visible-light. As to the problems in practical application, further study on modification should be focused on how to effectively hinder the electron from recombination, and a research direction of the sensitization to find relatively economical photosensitive materials or make an organic pollutant itself photosensitive.

Key words: titanium dioxide; photocatalysts; visible-light; surface sensitization; metal ion doping; noble metal loading; composite semiconductors; nonmetal doping

自 Fujishima 和 Honda^[1]在半导体单晶电极上发现水的光解反应后, 就掀起了多相半导体光催化研究的首页。而人们较清楚地认识到半导体催化剂对有机污染物的矿化功能, 则是在 Pruden 和 Ollis^[2]发现 TiO₂ 敏化体系中卤化有机物(如三氯乙烯、二氯甲烷等)的光致矿化现象后。从此, 利用光催化技术治理环境问题就成为最活跃的研究领域之一。在众多的半导体中, TiO₂ 以其优异的光电性能而被广泛研究, 但它作为一种宽带半导体(锐钛矿型, 带隙能 $E_g = 3.2 \text{ eV}$), 只有在波长小于 $387 \text{ nm}^{[3]}$ 的紫外线下才能激发其催化活性。在到达地面的太阳能中, 这一波段的能量尚不足 5%^[4], 实际有效利用的就更少, 而可见光部分的比例却占太阳能的 45%^[5]。所以利用可见光作为激发光源对 TiO₂ 的实用化有重要意义。下面就最近 TiO₂ 可见光化的技术如表面光敏化和掺杂改性的研究进展进行综述。

1 表面光敏化

表面光敏化就是通过化学吸附或物理吸附将光活性化合物吸附于催化剂表面, 使吸收波范围红移, 这一过程称为催化剂的表面敏化作用。表面敏化作用是增加光催化反应效率和拓展吸收波长的一种有效方法。

Chatterjee 和 Mahata^[6]分别用罗丹明 B 和亚甲基蓝与 TiO₂ 构成敏化体系, 在可见光下对苯酚、氯酚、1,2-二氯乙烷、三氯乙烯和活性剂等有机物进行催化反应, 结果表明, 它们的降解率均超过 55%, 并且认为, 罗丹明 B 和亚甲基蓝有助于 TiO₂ 产生 O₂· 和 HO₂· 等活性粒子。

Stylidi 等^[7]对酸性橙 7(AO7)/TiO₂ 敏化体系的研究认为, AO7 的降解过程首先是活性粒子 O₂· 或 HO₂· 参与进攻发色基团, 随后产生的单重氧(¹O₂)和

收稿日期: 2004-09-02; 修回日期: 2004-12-02

基金项目: 国家自然科学基金(40202007)和广东省自然科学基金(000623、020938、04020017)资助项目

作者简介: 唐剑文(1978-), 男, 硕士生; 吴平霄(1969-), 男, 博士, 副教授, 主要从事环境矿物学研究, 通讯联系人, 020-87111279,

pppxwu@scut.edu.cn。

H_2O_2 也参与反应,但是单重氧和 H_2O_2 的催化活性比不上前 2 种活性粒子,最终使发色基团降解为 CO_2 和其他无机离子。同时指出, AO7 的降解过程实际上是个脱色过程,并不能把 AO7 彻底矿化。因为在 AO7 脱色完成后,活性粒子的生成也随之停止,中间产物即使再用可见光照射,其成分也不改变。

研究表明^[8-10]可见光和紫外线的光敏化机理是不同的,在紫外线照射下, TiO_2 表面电子受激发后产生电子-空穴对,电子-空穴对与表面吸附的其他物质发生氧化还原反应生成活性粒子再进一步降解吸附物质,在这个过程中由于羟基被空穴氧化为 $\text{HO}\cdot$ 而使体系的 pH 值发生变化。而在可见光照射下,光敏物质的电子受到激发跃迁到 TiO_2 表面并注入其导带,从而诱发可见光活性。整个反应过程中 TiO_2 并不形成空穴,体系也就没有 pH 值的变化。这 2 种反应机理示意图如图 1 所示。

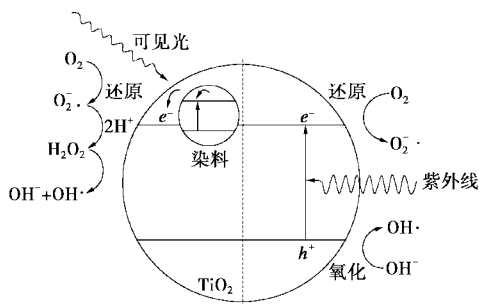


图 1 紫外线和染料可见光的光敏化作用机理

Konstantinou 和 Albanis^[10]则提出染料的光催化降解过程是催化氧化和光敏化共同作用的结果,原因是 TiO_2 必须在近紫外线区才能被激发使电子-空穴分离,而染料在可见光激发下则把电子注入到 TiO_2 导带上。至于光氧化过程和光敏化过程哪个优先进行至今仍不清楚,但可以肯定,光敏化使利用太阳光降解污染物成为可能,同时提高了光催化效率。

敏化染料分子的性质是电子生成和注入的关键因素。作为光敏剂的染料一般应具备以下条件:①对太阳光要有较强的吸收能力;②能够有效地被 TiO_2 捕获并牢固吸附在半导体上,以实现可见光激发;③激发态能级与 TiO_2 导带能级相匹配且激发态能级应高于 TiO_2 导带能级,以保证电子的注入;④敏化材料本身要有一定的稳定性^[11-12]。

2 掺杂改性

掺杂是改善 TiO_2 催化性能最常用的方法之一。

由于晶体只有在近似绝对零度下才是完美的,所以每一晶体都有不同程度的晶格缺陷,当其他物质掺入晶体时,晶格缺陷就可能被置换,置换后的缺陷可使电子-空穴有效分离并抑制其复合,从而使催化剂性能得到提高。

2.1 金属离子的掺杂

过渡金属的掺杂可有效地改善催化剂的催化性能,使其获得可见光催化活性。Iwasaki 等^[4]用 Co^{2+} 掺杂形成的催化剂,在可见光下可迅速矿化分解乙醛,并且催化剂在紫外线激发下的催化活性也得到了增强。Yamashita 等^[13]运用金属离子注入法:使铁、锰、钒等金属离子经过加速器获得大动能后注入 TiO_2 体相,再在 723 K 下烧结处理后制得的催化剂激发波长长达 600 nm,并且指出催化剂活性与 Fe 的掺杂量有很大的关系。Wang 等^[14]在复合体系 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 中掺杂 Cr^{6+} 、 Co^{3+} 后也使乙醛在可见光催化下被彻底矿化。

稀土金属掺杂是获得可见光催化活性的另一途径。Xu 等^[15]通过对亚硝酸盐的可见光催化降解实验,认为用稀土金属离子 (La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Er^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Sm^{3+}) 对 TiO_2 掺杂后,在极大提高吸附性能的同时,有效抑制了电子-空穴的复合并使吸收波长红移。在这些离子中由于 Gd^{3+} 的掺杂加快了电子的迁移速率而获得最佳的催化性能。在掺杂过程中,稀土金属离子并未取代晶格中的 Ti^{4+} ,而是吸附在 TiO_2 表面。这是因为稀土金属离子的粒径均大于 Ti^{4+} (0.068 nm),相反,是 Ti^{4+} 取代了稀土金属离子成为 Ti^{3+} ,使电荷不平衡形成了晶格缺陷。Xie 等^[3]对掺 Nd^{3+} 的 TiO_2 进一步研究认为,催化剂的可见光催化活性主要是催化剂表面吸附的 Nd^{3+} 与 TiO_2 的桥联作用产生了对可见光有吸收的 NdOCl 并形成了一个对可见光响应的带隙的结果。

在掺杂过程中,对催化性能影响最大的就是离子的掺杂量,实际上每种离子都有一个最佳的掺杂量,这个量一般不超过其化学计量式中的含量,但也有例外。如近来 Fuerte 等^[16]用微乳法使 W 在 TiO_2 的掺杂质量分数从以往的 3% 左右提高到 20%,并且随着掺杂量的提高,催化剂的催化性能也显著提高。

2.2 贵金属沉积掺杂/复合半导体

当半导体与金属接触时,由于金属和半导体的费米能级差,载流子将重新分布:电子从半导体转移到金属表面使其获得过量的负电荷,并在半导体与

金属之间形成能捕获光生电子的肖特基(Schottky)势垒,从而抑制电子-空穴复合。

Sasaki等^[17]用激光脉冲法把Pt沉积在TiO₂上,Pt/TiO₂体系带隙能降为2.3 eV,使激发波长延伸至可见光区。Sung-Suh等^[18]比较了在可见光或紫外线激发下Ag/TiO₂对罗丹明B降解的催化性能,在可见光激发下Ag/TiO₂的催化效率比纯TiO₂提高近30%,而在紫外线激发下其催化效率只提高约10%。对此,他们认为由于在可见光激发下,Ag的沉积在有效捕获电子的同时又增加了罗丹明B的吸附能力,而在紫外线下,Ag的沉积只有前者的作用。

由于具有2种或多种不同能级的价带和导带,复合半导体在光激发下电子和空穴分别迁移至TiO₂的导带和复合材料的价带,从而使光生载流子有效分离或产生新的催化性能。

Li^[19]等用溶胶-凝胶法制备了具有可见光活性的WO₃/TiO₂复合催化剂并成功降解了亚甲基蓝。Suarez-Parra等^[20]制备的三组分TiO₂/CdO-ZnO复合体系在可见光下对蓝色含氮染料有很好的降解效果。Bessekhouad等^[21]制备CdS/TiO₂和Bi₂S₃/TiO₂体系,使激发光的波长分别延伸到600 nm和800 nm,极大提高了可见光的响应范围。Reddy等^[22]用溶胶-凝胶法将TiO₂负载在复合了V、Fe、Cr等离子的MCM-41中孔分子筛上,有效地实现了可见光光催化降解有机污染物,值得注意的是,在拉曼光谱、X射线衍射光谱等检测中发现,复合粒子均匀分布于分子筛表面,催化剂中的TiO₂只有少量是锐钛矿型,大部分是无定型,他们把催化剂的催化活性归结为TiO₂和掺杂离子以及分子筛协同作用的结果。而Hurum等^[23]进一步研究认为,锐钛矿型和金红石型TiO₂的混杂,可使TiO₂可见光光催化性能提高,并将之归结为以下3个原因:①金红石较小的带隙能(3.0 eV),使光吸收范围延伸到了可见光区;②激发电子从金红石迁移到锐钛矿,有效地抑制了电子-空穴对的复合;③小粒径的金红石的存在有利于其表面电子迁移到2种晶型的相界面上产生具有催化作用的“热点”。

2.3 非金属掺杂

为使TiO₂能利用太阳光进行光催化降解污染物,人们对其进行了大量的改性研究,如金属、金属离子和金属氧化物掺杂等,遗憾的是这些改性均不同程度地影响了催化剂的化学稳定性,同时这些掺杂位为载流子的复合提供了良好的复合点。

最近Asahi等^[24]首次用非金属元素氮掺入TiO₂,使其获得优异的可见光活性和超亲水性能。他们认为具有可见光吸收的非金属掺杂必须满足以下几个条件:①掺杂后在TiO₂带隙间出现一个能吸收可见光的“新带隙”;②为保持催化剂的还原能力,掺杂后的导带能级必须大于H₂/H₂O电极的电位;③“新带隙”必须与原来的TiO₂带隙充分重叠,以保证光生载流子在其生命周期内能迁移到催化剂表面进行反应。根据以上理论,他们认为S和C的掺杂是不可能出现的,因为S的离子半径太大,难以掺入TiO₂中取代晶格氧。而C则由于能量不匹配而不满足第3个条件。对于产生可见光吸收的原因,他们认为因N 2p轨道和O 2p轨道电子云杂化使带隙变窄引起的。但是进一步的研究表明,掺S和掺C都是可能的。

Umabayashi等^[25]以S²⁻掺入TiO₂晶格氧中并获得可见光活性。Khan等^[26]用火焰灼烧金属钛法制备了TiO_{2-x}C_x催化剂,这种掺C催化剂使带隙能变为2.32 eV,对应的可见光吸收波长为535 nm,在光解水的实验中,其光转化效率高达8.35%。Zhao等^[27]实现了金属/非金属对TiO₂共掺杂制备的Ni₂O₃/TiO_{2-x}B_x催化剂,在可见光下使三氯苯酚和2,4-氯酚获得降解。

与金属离子的掺杂一样,N的掺杂也有一个最佳掺杂量。Irie等^[28]从量子效率角度出发对TiO_{2-x}N_x催化剂中的x进行了研究,结果表明,在可见光激发下,随着N掺杂量的增加,量子效率呈下降趋势,原因是氧空缺加快了电子和空穴的复合概率;而在紫外线激发下,随着N掺杂量的增加,量子效率呈下降趋势则是掺杂位充当了复合中心的结果。综合以上考虑,他们认为N掺杂中x的取值应不超过0.02。

Ihara等^[29]对多晶结构的N掺杂诱发的可见光催化活性进行了研究,认为多晶结构是晶界(grain-boundaries)产生的必要条件。正因为有了晶界,氧空缺才得以形成并表现出可见光活性,而且在N掺杂进氧空缺位后可有效阻断它的再氧化。

3 结语

由于二氧化钛可见光光催化剂潜在的诱人前景,人们对它进行了广泛的研究。但无论是哪种改性方法,其中心都是使催化剂产生一个对可见光有响应的靠近导带或价带的内带隙,但这样就不可避免地引入了晶格缺陷和痕量杂质,使催化剂在具有

可见光响应的同时,也使电子的复合倾向增强。所以在具有可见光响应的同时,如何具体有效地抑制电子复合是今后研究的重点。

对于光敏化诱导的可见光催化,随着催化反应的进行,光敏物质本身也随之降解。因此寻找一种比较廉价的光敏物质或使污染物本身具有较好的光敏化性能,也是今后光敏化实用化发展的一个方向。

参考文献

- [1] Fujishima A, Honda K. [J]. *Nature*, 1972, 238(5358): 37 - 38.
- [2] Pruden A L, Ollis D F. [J]. *Journal of Catalysis*, 1983, 82(2): 404 - 417.
- [3] Xie Yi-bing, Yuan Chun-wei. [J]. *Applied Surface Science*, 2004, 221(1 - 4): 23 - 24.
- [4] Iwasaki M, Hara M, Kawada H, *et al.* [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2000, 224(1): 202 - 204.
- [5] Gole J I., Stout J D, Burda C, *et al.* [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(4): 1230 - 1240.
- [6] Chatterjee D, Mahata A. [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2002, 153(1 - 3): 203 - 204.
- [7] Styliidi M, Kondarides D I, Verykios X E. [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 47(3): 189 - 201.
- [8] Moon Jungwoo, Yun Chang Yeon, Chung Kyung-Won, *et al.* [J]. *Catalysis Today*, 2003, 87(1 - 4): 77 - 86.
- [9] Iliev V, Tomova D, Bilyarska I, *et al.* [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2003, 159(3): 281 - 287.
- [10] Konstantinou I K, Albanis T A. [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 49(1): 1 - 4.
- [11] 鲁厚芳, 阎康平, 涂铭旌, 等. [J]. *现代化工*, 2004, 24(1): 16 - 19.
- [12] 邱炜, 陈爱平, 刘威, 等. [J]. *现代化工*, 2004, 24(增刊 1): 43 - 46.
- [13] Yamashita H, Harada M, Misaka J, *et al.* [J]. *Catalysis Today*, 2003, 84(3 - 4): 191 - 196.
- [14] Wang J, Uma S, Klabunde K J. [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 48(2): 151 - 154.
- [15] Xu An-wu, Gao Yuan, Liu Han-qin. [J]. *Journal of Catalysis*, 2002, 207(2): 151 - 157.
- [16] Fuerte A, Hernández-Alonso M D, Maira A J, *et al.* [J]. *Journal of Catalysis*, 2002, 212(1): 1 - 9.
- [17] Sasaki T, Koshizaki N, Yoon J W, *et al.* [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2001, 145(1 - 2): 11 - 16.
- [18] Sung-Suh H M, Choi J R, Hah H J, *et al.* [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2004, 163(1 - 2): 37 - 44.
- [19] Li X Z, Li F B, Yang C L, *et al.* [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2001, 141(2 - 3): 209 - 217.
- [20] Suarez-Parra R, Hernandez-Perez I, Rincon M E, *et al.* [J]. *Solar Energy Mater Solar Cells*, 2003, 76(2): 189 - 199.
- [21] Bessekhoud Y, Robert D, Weber J V. [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2004, 163(3): 569 - 580.
- [22] Reddy E P, Davydov I., Smirniotis P G. [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 106(13): 3394 - 3401.
- [23] Hurum D C, Agrios A G, Gray K A, *et al.* [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107(19): 4545 - 4549.
- [24] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, *et al.* [J]. *Science*, 2001, 293(5528): 269 - 271.
- [25] Umebayashi T, Yamaki T S, Tanaka S, *et al.* [J]. *Chemistry Letter*, 2003, 32(4): 310 - 311.
- [26] Khan S U M, Al-Shahry M, Ingler W B Jr. [J]. *Science*, 2002, 297(5590): 2243 - 2244.
- [27] Zhao Wei, Ma Wan-hong, Zhao Jin-cai, *et al.* [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(15): 4782 - 4783.
- [28] Irie H, Watanabe Y, Hashimoto K. [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107(23): 5483 - 5486.
- [29] Ihara T, Miyoshi M, Iriyama Y, *et al.* [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, 42(4): 407 - 409. ■

德固赛计划今后每年在华投资 1 亿欧元

德国德固赛股份公司董事会主席费溪德教授在评价公司 2004 年的业绩时表示, 2005 年德固赛将继续把战略重点放在把握机会促进公司有机增长, 以及提升公司在东欧和中国等高增长市场中的定位, 今后几年里公司将保持每年在中国投资约 1 亿欧元的资金。

德固赛(中国)投资有限公司总裁林德恩先生日前在京表示, 2005 年公司仍将在华实行积极的业务扩张, 预计将会有几个新的投资

项目签约。在中国这个对于德固赛具有战略重要意义的市场, 2004 年取得了令人振奋的成绩: 4 月份总投资超过 1 000 万欧元的德固赛研发中心落户上海, 成为德固赛在中国发展的重要里程碑; 11 月份德固赛特种化学(上海)有限公司暨德固赛多用户基地在上海化工厂奠基; 12 月, 德固赛与吉林大学就聚醚醚酮、聚醚砜两种高性能特种聚合物签订合作预约。