

纳米二氧化钛可见光下催化效率的研究进展

尹利君^{1,2} 钟志勇² 余明清² 张联盟¹

(1. 武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430070;

2. 烁光特晶科技有限公司, 北京 100018)

摘要: 二氧化钛半导体的光催化吸收波长范围在紫外区, 利用太阳光的比例低。利用染料分子作表面敏化半导体材料和利用杂质掺杂来实现宽禁带半导体吸收光谱的扩展有一定的局限性, 采用化学和生物惰性且对环境不产生二次污染的窄禁带半导体敏化同时考虑团聚颗粒粒径对载体性能的影响, 是提高纳米二氧化钛光催化剂对阳光的吸收利用率和量子效率的有效方法。

关键词: 纳米二氧化钛; 半导体材料; 禁带; 吸收波长; 光催化剂

中图分类号: TQ426; O643.36

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)S1-0008-03

Research progress of nanocrystalline titanium dioxide semiconductor photocatalysis by using visible light

YIN Li-jun^{1,2}, ZHONG Zhi-yong², YU Ming-qing², ZHANG Lian-meng¹

(1. State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. Bright Crystals Technology Inc., Beijing 100018, China)

Abstract: The absorption spectra of nanocrystalline titanium dioxide is in the ultraviolet (UV) region, so the principal deficiency is less utilization of the sun's rays. There is shortage of expanding absorption spectra of wide bandgap semiconductor to use dyestuff or dopant. It is an effective way to use the appropriate narrow bandgap nanosize semiconductors that is stable in chemical and biochemical conditions and not pollute the surroundings in reaction, which sensitizes nanocrystalline titanium dioxide carriers synchronously to prompt the utilization of the solar spectra and the efficiency of photocatalysis.

Key words: nanocrystalline titanium dioxide; semiconductor; band-gap; absorbance spectrum; photocatalysts

1 二氧化钛光催化剂研究状况

1972 年 Fujishima 和 Honda 在 *Nature* 上发表了关于 TiO₂ 电极上光分解水的论文, 主要是以太阳能分解水制取氢燃料为主要目标。从此, 各国学者展开针对太阳能光化学转化研究, 20 多年来的艰苦探索虽未取得实用性进展, 却为光化学转换在其他领域的应用奠定了良好的理论基础, 积累了丰富的实验数据^[1]。1976 年, J. H. Cary 报道了 TiO₂ 水浊液在近紫外光的照射下可使多氯联苯脱氯, 开始了 TiO₂ 光催化氧化技术在环保领域的应用研究。

TiO₂ 作为光催化剂, 有着许多优点, 首先易于制作, 廉价无毒, 化学和生物惰性以及光稳定性好。国内外认识到这项技术的应用前景, 对 TiO₂ 光催化剂已进行了大量的研究, 建立了利用硫酸钛、TiCl₄ 和

有机钛酸酯为原料制备纳米 TiO₂ 粉体和薄膜光催化剂的多种方法, 特别对纳米 TiO₂ 粉体的制备方法研究已比较成熟。利用 TiO₂ 粉体对大气主要污染物质的净化机理, 对污水中难降解有机物的净化及杀菌功能和净化效率等也已进行了大量的研究。随着 20 世纪 90 年代后纳米材料研究的兴起, 用 TiO₂ 纳米半导体材料光催化降解有机污染物杀菌成为一个十分活跃的研究开发领域, 因为做成纳米材料以后, 粒径小, 比表面积大, 活性强, 光催化效率进一步提高。

目前 TiO₂ 纳米半导体光催化剂已开始应用于消除废水中的各种污染物, 如: 含氯烃类、烯烃、脂肪醇、脂肪族羧酸、烷烃、染料、简单的芳香族化合物及农药残留物等; 还可从溶液中光催化还原沉积出某些重金属离子, 如: Pt⁴⁺、Au³⁺、Ru³⁺、Cr⁶⁺、Hg²⁺、

收稿日期: 2003-10-27; 修回日期: 2004-04-30

作者简介: 尹利君(1965-), 男, 在读博士生, 教授级高级工程师, 从事人工晶体材料及光电功能材料研究, 010-65492605, lijunyin@263.net.cn;

张联盟(1955-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 从事先进复合材料(结构、功能型复合材料)与梯度材料的研究。

Pb²⁺。TiO₂ 纳米半导体光催化剂消除空气中 H₂S、NH₃、SO₂、CO、NO_x、HCHO、CH₃SH 等有害气体也取得了较好的效果。目前制备高比表面中孔 TiO₂ 光催化剂薄膜的研究正在进行。

2 二氧化钛光催化剂需研究解决的关键问题

TiO₂ 半导体材料在水或空气中,用紫外线照射能激发出电子、空穴对,TiO₂ 的带隙宽度为 3.2 eV,相当于波长为 387.5 nm 光子能量。当 TiO₂ 受到波长小于 387.5 nm 的紫外光照射时,价带上的电子跃迁到导带上,从而产生光生电子(e⁻)-空穴(h⁺)对,并形成光生电压^[2]。

由于分解水分子的能量要求是 1.23 eV,再加上氧分子释放所需的 0.7 eV 的过电压能量和小得可忽略不计的氢分子释放所需的过电压能量^[3],通常情况下只有禁带能级宽度 $E_g > 2.0$ eV 的半导体才可能被用来制作光电极分解水分子,由于不同有机污染物具有不同的能量结构,催化降解所需的分解电压也不同,大部分有机污染物只需 $E_g = 2 \sim 2.4$ eV 的分解电压就可被催化氧化分解,如果采用宽带隙的半导体光催化材料,只能用能量比较大的紫外光照射来激发,降低了可见光利用效率和应用范围。如 TiO₂ 的禁带宽度($E_g = 3.2$ eV)位于太阳光谱的紫端,只能被太阳光中波长小于 387 nm 区间的紫外光激发,能量转换效率很低(约 4%)。事实上,效率低于 8% 就没有实用价值。由于 TiO₂ 纳米半导体材料禁带较宽,大大限制了其使用领域和实用效果,目前处理污染物实验结果多是在实验室用紫外线辅助条件下做成的,在实际废水处理领域一直没有投入商业化应用。

从对太阳光的利用效率来看,TiO₂ 半导体光催化特性的主要缺陷是:①半导体的光吸收波长范围狭窄,主要在紫外区,利用太阳光的比例低;②光生载流子的复合率很高,导致量子效率较低,虽然通过减小粒径能降低光生载流子的复合率,但同时也会使吸收光谱蓝移,进一步减少其对太阳光的利用率。

因此如何提高光催化剂对阳光的吸收利用率和量子效率,使该技术在经济上能为人们所接受应用是目前国际光催化领域的研究发展趋势之一。

3 提高光催化效率的途径

为了能够在可见光范围激发获得较高的光电转换效率,一条路线是通过可见光谱敏化来改善宽禁带氧化物半导体光电性能,主要有以下 3 种方法^[4]:

一是利用染料分子作表面敏化半导体材料,可使半导体吸收带有显著的红移。但目前大部分研究均在液固相间进行,最佳条件大部分是酸性环境,而且染料分子暴露在空气中易被氧化脱色,与半导体材料的吸附也不够稳定等缺陷都直接限制了应用。

二是利用杂质掺杂来实现宽禁带半导体吸收光谱的扩展,如各种过渡金属元素 Ni、Cr 和 Zn 等。杂质在能带结构中可形成亚能级,一方面使光激发需要的能量减小,从而使吸收谱带红移,但同时,亚能级也成为光生电子和空穴的复合中心,降低了电荷分离效率,对光电流产生负影响,量子转化效率整体提高不多。

三是采用窄禁带半导体敏化,禁带宽度窄的半导体材料虽然能够被可见光激发,但多数禁带宽度窄的半导体材料都不耐光腐蚀,在进行光催化作用的同时自身也被氧化分解,而且禁带宽度窄,激发形成的开路光电压也低,无法直接电解周围水分子羟基或者空气中的氧气形成氧化能力很强的活性氧。如在 TiO₂ 层上沉积了一层粒径 10~20 nm CdS 半导体材料与 TiO₂ 复合,就能够被可见光激发,然而 CdS 粒子受光催化时容易因为光腐蚀在溶液中产生有毒的 Cd 离子。

所以需要禁带合适($E_g = 2 \sim 2.4$ eV),既能吸收可见光,光稳定性又好,易于制作,廉价无毒,化学和生物惰性,对环境不产生二次污染的半导体材料。

根据半导体材料在纳米团簇尺度范围的带隙明显增大的特性,可以通过从禁带宽度小于 2 eV 的半导体材料中寻找稳定性好的材料,制作不同粒径范围的纳米团簇材料形成合适的禁带宽度,从而达到最大的光催化分解效率。因为半导体纳米材料粒径越细,比表面积越大,禁带宽度越大^[5],如一般 30~40 nm 时禁带宽度与体晶相差不大,10~20 nm 时增大 20% 左右,5~10 nm 时增大 40% 左右,3~5 nm 时增大 80% 左右,但带隙太宽,又会使吸收光谱变窄。因为不同分子结构光催化氧化对象的光催化分解反应条件是不同的,分子结合力强的往往光催化电解电压要求也高,需要采用宽带隙的材料催化,分子结合力较弱的催化电解电压要求不高,只需采用窄带隙宽光谱的材料催化,这时如果用宽带隙材料,对阳光的吸收窄,光催化效率会降低。所以针对不同的催化分解对象,应兼顾催化分解电压和吸收光谱 2 个重要参数。

所以应从禁带宽度小于 2.0 eV,光稳定性又好的半导体材料中寻找,在直接激发半导体化合物材

料中一般非金属元素的非金属性越强稳定性越好。其中硫系半导体材料稳定性较好,如 FeS_2 ($E_g = 0.9$ eV)、 MoS_2 ($E_g = 1.23$ eV)、 Bi_2S_3 ($E_g = 1.7$ eV) 等少数硫化物半导体材料禁带宽度也合适,国外目前已有用 FeS_2 、 MoS_2 、 MnS_2 、 WS_2 某一种为主体进行光催化材料研究的文献报道^[6],实际如果能与纳米 TiO_2 结合起来使用的光催化性能会更好。

国内曾有人研究用 FeS_2 、 MoS_2 敏化 TiO_2 等宽禁带半导体材料^[7],但对于 FeS_2 、 MoS_2 纳米本身团簇颗粒粒径对光催化性能的影响未作研究。如果复合到 TiO_2 内部,由于 TiO_2 的折射率较大,反射率高,光吸收又会受到影响。虽然复合到 TiO_2 表面,但如果颗粒较粗,本身的光催化性能得不到发挥,还会遮蔽 TiO_2 与水和氧气等介质的表面接触,起不到敏化 TiO_2 的作用,整体的转化效率就得不到提高。

我们分别在普通玻璃衬底、纳米 TiO_2 表面沉积一层很薄的 MoS_2 ,与普通纳米 TiO_2 以及没有催化剂的情况对比进行光催化分解甲基橙试验,在含紫外光的汞灯照射下,复合 MoS_2 的纳米 TiO_2 的光催化效果最好,其次是普通纳米 TiO_2 ,沉积普通玻璃衬底的 MoS_2 也具有光催化效果,但略微差一些。在可见光照射下也是复合 MoS_2 的 TiO_2 光催化效果最好,但其次是沉积普通玻璃衬底的 MoS_2 ,比普通纳米 TiO_2 的光催化效果要好一些,说明 MoS_2 纳米团簇本

身颗粒在达到一定粒径后也具有光催化性能。

4 结语

TiO_2 半导体的光催化吸收波长范围窄,利用太阳光的效率低,可以用不同的方法在可见光范围激发获得较高的光电转换效率。利用带隙宽度随纳米团簇材料颗粒粒径减小原理,根据催化分解对象设计禁带宽度合适、光稳定性又好的半导体制成纳米团簇材料,从而既能达到足够的光催化分解电压,又能吸收利用更多的阳光,并与纳米 TiO_2 半导体材料载体结合起来使用的光催化性能更好。

参考文献

- [1] 李树木.[J].太阳能学报,1999,(特刊):127-131.
- [2] 汪春昌,汪国忠.[J].稀有金属材料与工程,1999,28(4):244-247.
- [3] 李果华,李国昌,Peraldo Bicelli L.[J].太阳能学报,1998,19(2):172-177.
- [4] 张峰,李庆霖.[J].太阳能学报,1999,(特刊):138-143.
- [5] 董文庭,朱从善.[J].无机材料学报,1999,14(4):548-552.
- [6] Wilcoxon J P, Martin J E, Thurston T R, et al. Photocatalysis using semiconductor nanaclusters[DB/OL]. http://emsp.em.doe.gov/EMSPprojects1996_2002/completed/55387.pdf.
- [7] Kamat Prashant, Lewis Nathan, Spittle Mark, et al. Photoelectrochemical and organic-based solar cells[EB/OL]. http://www.unict.it/dipchi/05Didattica/Corsionline/Coloranti/13_Fotochim/solarconv/panel1.htm.

宜兴市化工成套设备厂

主要产品:“双盾”牌高效脱硫和除尘洗涤器、设备、贮槽、管道、冷却塔、水处理设备等

电 话:0510-7561308

<http://www.shuangdun.com.cn>

海安县通扬吸附工程设备有限公司

主要产品:PSA 制氮装置;氮气纯化装置和其他吸附分离设备

电 话:0513-8604100

13912403403

江苏宜兴市东邦机械有限公司

主要产品:MYB 全自动板式密闭过滤机;NCB 内啮合齿轮泵;WYB 系列密闭卧式叶片过滤机;DC 系列水平叶片过滤机;CL 系列袋式过滤机;DCK 型离心泵

电 话:0510-7868730 7868998

<http://www.dcbj.com>

上海威宇

主要产品:实验室乳化机;可移式乳化机;卧式管线式乳化机;立式管线式乳化机;固定式乳化机;水处理成套设备;静态混合器;各类过滤器

电 话:021-63170061

63171687

<http://www.weiyu.com.cn>