

二氧化钛光催化剂的光敏化研究进展

邱 炜 陈爱平 刘 威 刘 伟

(华东理工大学超细材料制备与应用教育部重点实验室, 上海 200237)

摘要:综述了半导体复合、有机染料敏化、导电高聚物修饰敏化、无机染料敏化、金属离子掺杂、非金属元素掺杂等二氧化钛半导体光催化剂的光敏化方法,其中非金属元素掺杂研究领域在最近几年才刚刚开展。各种方法都能达到氧化钛可见光敏化的目的,但都存在转化效率低的问题,其中效率较高的有机染料敏化存在成本高、不稳定和寿命短等问题。未来光敏化发展的方向在于降低光敏化技术成本,提高光敏化过程的稳定性和光催化效率。

关键词:光敏化;二氧化钛;光催化剂

中图分类号:TQ134.1

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)S1-0043-04

Advances in photosensitization of titania semiconductor photocatalysts

QIU Wei, CHEN Ai-ping, LIU Wei, LIU Wei

(Key Laboratory for Ultra Fine Materials of the Ministry of Education, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: A review of the photosensitization method of titania photocatalysts is presented. The photosensitization methods include semiconductor coupling, organic dye sensitization, conducting polymer films modification, inorganic dye sensitization, metal ion doping and nonmetal element doping. The method of nonmetal element doping is considered new and not studied systematically yet. All these methods can attain the object of visible light sensitization, however they all have the problem of low efficiency. The organic dye sensitizing one has better efficiency but it has the problems such as high cost, instability and short life at the same time. The future research on photo sensitization will be focused on the cost reduction of photo sensitization and the improvement of sensitizing instability and efficiency.

Key words: photosensitization; titania; photocatalysts

自从 1972 年 Fujishima 和 Honda^[1]在 *Nature* 上发表关于 TiO₂ 电极上光分解水的论文以来,人们对半导体光催化剂在太阳能的转化和存储、光化学合成、多相光催化等方面的应用进行了广泛研究。TiO₂ 的吸收波长小于 380 nm,处于近紫外区,而太阳光中近紫外区仅占 3%~5%。因此,为了提高太阳光的利用率,人们对 TiO₂ 光催化剂的敏化进行了大量的研究。本文中综述 TiO₂ 光催化剂的敏化方法及其进展情况。

1 复合敏化

用浸渍法和混合溶胶法等可以制得二元和多元复合半导体,如 TiO₂/CdS、TiO₂/SnO₂、TiO₂/WO₃ 及 TiO₂/Fe₂O₃ 等。这些复合半导体几乎都表现出高于单个半导体的光催化活性,如 SnO₂/TiO₂ 降解染料的效率提高了 10 倍^[2]。TiO₂/WO₃^[3] 也表现出比 TiO₂ 和 WO₃ 更高的降解 1,4-二氯苯的活性。一种解释为:采用禁带宽度较小的半导体与 TiO₂ 复合,

则可能延展催化剂吸收光谱范围。

Vogel 等^[4]将窄禁带半导体 CdS 引入宽禁带半导体 TiO₂ 中形成复合半导体,对 TiO₂ 来说,由于与 CdS 的复合,其激发波长延伸到了更大的范围,可达到可见光区。Sukharev 等^[5]将禁带宽度与 TiO₂ 相等的半导体 ZnO 与 TiO₂ 复合,因复合半导体的能带重叠也使光谱响应得到扩展。Mabakazu 等^[6]对 TiO₂/Al₂O₃、TiO₂/SnO₂、TiO₂/WO₃ 等体系的研究均表明:复合半导体的光谱响应范围可扩展到可见光波段,从而比单个半导体具有更高的催化活性。

根据异质结的工作机理,将 2 种禁带宽度不同的半导体粒子耦合成一个异质结构,一边为能隙较大的半导体,一边为能隙较小的半导体。能隙较小的半导体可利用太阳光中波长较长的光产生电子-空穴对,利用外加的电场使电子输送到能隙较大的半导体的导带上,而空穴将移到能隙较小的半导体的价带上,结果电子-空穴对得到有效分离。

德国 Degussa 公司生产的 P25 光催化剂是由约

20%的金红石型 TiO_2 和 80%的锐钛型 TiO_2 复合而成,2种不同禁带宽度的晶型的复合使得 P25 具有较高的光催化活性,产生所谓的混晶效应^[7]。它具有较高的光催化活性,也可用半导体耦合加以解释。

2 有机染料敏化

人们对敏化剂的研究可以追溯到 20 世纪 70 年代初^[8-9],然而当时所进行的光敏化效率大多小于 0.1%。直到 80 年代中期,一些学者发现量子效率可达到 30%~80%时,光敏化才重新引起人们的兴趣。

2.1 敏化原理

将有色的有机或无机化合物经化学吸附或物理吸附附着在高比表面的 TiO_2 半导体上使宽能隙的 TiO_2 半导体表面敏化,一方面不仅 TiO_2 薄膜表面吸附单层敏化剂分子,海绵状 TiO_2 薄膜内部也能吸附更多的敏化剂分子,使太阳光在粗糙表面内多次反射,可被敏化剂分子反复吸收,提高了太阳光的利用率。另一方面敏化作用能增加光激发过程的效率,扩展激发波长至可见光区域,达到提高光电转换效率的目的。

实际上,在某种意义上染料分子充当了一种半导体,基态等价于半导体价带,激发态等价于导带。具体过程如下:当入射光能小于半导体禁带宽度时,被染料分子吸收生成激发态的染料分子,半导体作为电子的长距传输体系接受染料激发电子的注入并传输,电子捕获剂最终在半导体表面捕获电子从而实现电子空穴的分离,并用于光催化反应。

2.2 染料光敏化剂应具备的条件

作为敏化剂应具备以下条件:①能紧密吸附在表面,即能快速达到吸附平衡且不易脱落。染料分子母体中,一般应含有易与纳米半导体表面结合的基团,如 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 。研究表明(以羧酸联吡啶染料为例),染料上的羧基与二氧化钛膜上的羟基结合生成了酯,从而增强了二氧化钛导带 3d 轨道和染料 π 轨道电子的耦合,使电子转移更为容易^[10]。②对可见光具有很好的吸收特性,即能吸收大部分或者全部的入射光,其吸收光谱能与太阳能光谱能很好地匹配。③其氧化态和激发态要有较高的稳定性和活性。④激发态寿命足够长且具有很高的电荷传输效率。⑤具有足够负的激发态氧化还原电势,以保证染料激发态电子注入二氧化钛导带。⑥在氧化还原过程(包括基态和激发态)中要有相对低的势垒,以便在初级和次级电子转移过程

中的自由能损失最小。

2.3 染料光敏化剂种类

2.3.1 纯有机染料

纯有机染料不含中心金属离子,包括聚甲川染料、氧杂蒽类染料以及一些天然染料,如花青素、紫檀色素、类胡萝卜素。纯有机染料种类繁多,吸光系数高,成本低,且还能节约稀有金属,但纯有机染料敏化的光电转换效率较低。

2.3.2 金属有机染料

羧酸多吡啶钌、磷酸多吡啶钌及多核联吡啶钌属于金属有机染料,具有特殊的化学稳定性,突出的氧化还原性质和良好的激发态反应活性。羧酸多吡啶钌激发态寿命长,发光性能好,对能量传输和电子传输都具有很强的光敏化作用,但在 $\text{pH} > 5$ 的水溶液中易脱附^[11];磷酸多吡啶钌的吸附能力更强,但激发态的寿命较短^[12]。

联吡啶钌配合物可以通过选择具有不同接受电子和给出电子能力的配体来逐渐改变基态和激发态的性质。因此可以通过桥键将不同的联吡啶配合物连接起来,形成多核配体,使得吸收光谱与太阳光谱更好地匹配,从而增加吸光效率。这类多核配合物的一些配体可以把能量转移给其他配体,被称为具有“能量天线”功能^[13]。

2.4 有机染料光敏化现存的问题

现在公认使用效果最好的 $\text{RuL}_2(\text{SCN})_2$ (其中 L 为一种有机酸)的制备过程比较复杂,因而价格也比较高,而钌本身就是稀有金属,来源比较困难。另外,二氧化钛易使染料光解。因此,寻找低成本而性能良好的染料成为当前研究的一个热点。

3 导电高聚物敏化

导电聚合物聚吡咯(PPy)、聚苯胺(PAn)和聚乙炔(PAc)具有电子电导率,聚吡咯的电导率达 $100 \sim 1\,000 \text{ S/cm}$ 、聚乙炔的电导率高达 10^5 S/cm ,这在数量级上已接近金属电导率。由导电高聚物膜的修饰作用而提高光电转换效率很可能基于下述原因^[14]:由于聚合物的高电导率及在聚合物表面上溶质氧化反应的快速动力学,聚合物能将光生空穴从半导体快速传递到溶液中,使得用于半导体光分解的空穴消耗速度大大加快。另外,聚合物的多孔结构、大的比表面积也有利于这种快速传递。

多数共轭导电聚合物如聚噻吩、聚吡咯和聚苯胺,在可见光区有很大吸收,稳定性好,具有电导率高、易于制备掺杂以及电化学可逆性强等特

点^[15-16]。由于变换体系中,太阳光的理想能量变换效率在近红外部分的变换效率最大,而聚吡咯、聚苯胺等在可见和近红外区有强烈吸收,因此,很有希望代替染料修饰半导体多孔膜。

柳闽生等^[17]采用导电高聚物聚吡咯和聚苯胺修饰半导体电极能使其在可见光区的光吸收增加,光电流增强,且起始波长红移至 600 nm 以上,使宽禁带半导体电极的光电转换效率得到明显改善。

4 无机敏化

有机化合物作敏化剂常存在不稳定的问题,因此采用无机材料光敏化成为本领域的重要研究方向且已取得一定的效果。其原理可分为 2 类:①以改变催化剂的表面性质为主;②通过改变催化剂的内部结构引入缺陷机制来影响它的吸收性能。

4.1 无机染料敏化

以往首选的材料是传统的半导体材料 CdS、CdSe(禁带宽度分别为 2.42、1.7eV)等。但是,由于此类材料有毒,与环境不兼容,所以并不是很好的敏化材料。近年来,有研究用 FeS₂、RuS₂(禁带宽度分别为 0.95、1.8~1.3 eV)等作敏化剂,这些材料安全无毒、稳定,在自然界储量丰富,光吸收系数高。但到目前为止,它们的能量转换效率远低于有机染料敏化剂。

4.2 金属离子敏化

从化学观点看,金属离子的掺杂可能在半导体晶格中引入了缺陷位置或改变其结晶度,成为电子或空穴的陷阱而延长其寿命。在半导体中掺杂不同价态的金属离子,不仅可以加强半导体的光催化作用,还可以使半导体的吸收波长范围扩展至可见光区域。

注入 Cr、Fe、Mn、Co、Ni、Cu 等离子可有效改变 TiO₂ 的性质,使其吸收边向可见光区有大距离迁移。通过 15 万 eV 的高加速能注入钒离子,然后在 725 K 的 O₂ 气氛下煅烧,可使 TiO₂ 的吸收边红移,且红移量与注入的钒离子量有关。Yamashita 等^[18]认为离子注入的最大深度约有 200 nm,可深入催化剂本体,而不是仅在表面顶层。由 X 射线吸收近边结构可知,钒以 2 价或 3 价离子的形式存在于 TiO₂ 晶格的八面体配位结构中。

Takeuchi 等^[19]在研究 Cr 离子掺杂时认为,Cr 离子掺杂是否能拓宽光吸收波长取决于离子的加速能,15 万 eV 时具有红移效果,而注入加速能在 7 万 eV 和 25 万 eV 时效果并不明显,因为不同的加速能

引起 Cr 与 TiO₂ 的不同作用,从而产生不同的电子修饰效果。

Fuerte 等^[20]对可见光催化纳米级金属离子掺杂 TiO₂ 光催化剂做了较系统的研究。掺杂的金属离子包括 W、Mo、Nb、Cr、V、Fe、Mn、Ce、Ni,其中 W、Mo、Nb、Cr、V 都使吸收光波长有了明显的红移。

在国内,雅菁等^[21]研究了 Y³⁺ 对 TiO₂ 的掺杂,并对光催化性能的提高做了理论解释。根据固体物理能带理论,Y³⁺ 掺杂到 TiO₂ 中取代晶格位置上的 Ti⁴⁺,这样 TiO₂ 晶格中将缺少 1 个电子,为了平衡电价,必然在近邻形成氧空位,此空位被 TiO₂ 所束缚,同时其他 O²⁻ 因受到微扰也进行相应移动。由于空位的附加能级在禁带底部,只需很少能量即可捕获价带中的电子而消失。

向钢等^[22]在 TiO₂ 薄膜中注入 Sn²⁺,使得光吸收发生了红移。他们认为这是由于离子注入产生了缺陷态,缺陷态能级位于半导体禁带中间造成的。

卢铁城等^[23]的研究表明,在敏化过程中,Cr(或 Mn)的氧化物与基质 TiO₂ 晶体形成了固溶体。此固溶体的带隙为 1.65 eV(或 2.07 eV),其本征吸收边在 750 nm(或 600 nm),敏化金红石样品 TiO₂/Cr(或 TiO₂/Mn)呈现出的 750 nm(或 600 nm)的吸收边,正是固溶体的吸收边,结果看起来好像是敏化后纯金红石晶体的吸收边红移了。

4.3 非金属元素敏化

最近在 TiO₂ 中掺杂非金属元素的研究逐渐增多。虽然这方面的研究还不是很多,但对掺杂非金属元素拓宽 TiO₂ 光吸收波长,增加光吸收强度的现象都有报道。

通过引入较低电负性的非金属元素氮,带隙能降低 1 eV。通过调节 O/N 比例,可以调节光吸收带边的位置。以 Ca_{1-x}La_xTaO_{2-x}N_{1+x}为例,随着 x 从 2.75 到 2.00 eV 线性变化,它的颜色可从浅黄转到深红色^[24]。

Asahi 等^[25]对 TiO₂ 的部分非金属元素掺杂做了较详细的阐述。通过理论计算,使用全电势线增长平面波公式可以对掺杂 C、N、F、S、P 取代 O 的锐钛 TiO₂ 的态密度作出估算,计算结果显示氮元素掺杂对光吸收波长的拓展最为看好。Asahi 等将之归因于 TiO_{2-x}N_x 中氮的 p 轨道电子与氧的 2p 轨道电子叠加的缘故。S 原子掺杂的计算结果具有同样的效果,但由于 S 原子体积大,掺杂会比较困难。Asahi 等用 TiO₂ 分别在氮气或氨气氛中高温下热处理,

以求在 TiO₂ 晶格中掺入 N 元素。结果在紫外-可见吸收光谱中显示光吸收带边确实向长波方向移动。

Hattori 和 Tada^[26]对 TiO₂ 膜的 F 掺杂做了研究。他们以三氟醋酸为原料对 TiO₂ 掺杂,发现掺杂 F 后的 TiO₂ 膜光吸收强度有明显的增强。将掺杂 F 的 TiO₂ 膜电极做成电池,其光电流比未掺杂 F 前有明显的增强。

非金属元素掺杂二氧化钛由于并不像金属离子掺杂那样研究广泛,因此还有很多内容值得进一步探讨。非金属掺杂对 TiO₂ 结构及光催化过程影响的具体机理还需要作深层次探索。

TiO₂ 光催化剂的敏化一直是光催化领域的研究热点,是光催化技术实用化的难点和瓶颈之一。对此虽然人们做了大量的研究工作,但收效甚微。在降低光敏化技术的成本、提高光敏化过程的稳定性和光催化效率等方面还需进行艰苦的探索。

参考文献

- [1] Fujishima A, Honda K. [J]. *Nature*, 1972, 238: 37 - 38.
- [2] Vinodgopal K, Kamat P V. [J]. *Environmental Science and Technology*, 1995, 29(3): 841 - 845.
- [3] Dol Y R. [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1994, 108(1): 198 - 201.
- [4] Vogel R, Hoyer P, Weller H. [J]. *Phys Chem*, 1994, 98(12): 3183 - 3185.
- [5] Sukharev V, Kersbaw R. [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1996, 98(3): 165 - 170.
- [6] Mabakazu A, Kawamura T, Kodama S, *et al.* [J]. *Phys Chem*, 1988, 92(2): 438 - 440.
- [7] Sopyan Iis, Watanabe Mitsuru, Murasawa Sadao, *et al.* [J]. *Chem Lett*, 1996, 25(1): 69.
- [8] Gerisher H, Willing F. [J]. *Top Curr Chem*, 1976, 61(1): 31.
- [9] Meier H. [J]. *Photochem Photobiol*, 1972, 16(3): 219.
- [10] Jing Bingwen, Zhang Manhua. [J]. *Chinese Science Bull*, 1997, 42(23): 1937 - 1947.
- [11] Hagfeld Anders. [J]. *Solar Energy Material & Solar Cells*, 1994, 32(3): 245 - 257.
- [12] Gratzel Michael. [J]. *Inorg Chem*, 1997, 36(25): 5937 - 5946.
- [13] Balzani Vincenzo, Campagna Sebastiano. [J]. *Solar Energy Material & Solar Cells*, 1995, 38(1 - 4): 159 - 173.
- [14] 柳闽生, 郝彦忠, 余祯, 等. [J]. *物理化学学报*, 1997, 13(11): 992 - 998.
- [15] Maediarimid A G. *Handbook of Conduction Polymers* [M]. New York: Marcel Dekker, 1986. 18.
- [16] Noufi R, Nozik A J, White J, *et al.* [J]. *J Electrochem Soc*, 1982, 129(10): 2261.
- [17] 柳闽生, 杨迈之, 郝彦忠, 等. [J]. *化学学报*, 2001, 59(3): 377 - 382.
- [18] Yamashita H, Harada M, Misaka J, *et al.* [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2002, 148(1 - 3): 257 - 261.
- [19] Takeuchi M, Yamashita H, Matsuoka M, *et al.* [J]. *Catalysis Letters*, 2000, 67(1): 135 - 137.
- [20] Fuente A, Hernandez-Alonso M D, Maira A J, *et al.* [J]. *Chem Commun*, 2001, (24): 2718 - 2719.
- [21] 雅善, 贾堤, 刘云兆. [J]. *硅酸盐学报*, 2001, 29(1): 90 - 92.
- [22] 向钢, 王聪, 郑树凯, 等. [J]. *功能材料与器件学报*, 2002, 8(1): 23 - 26.
- [23] 卢铁城, 林理彬, 刘彦章, 等. [J]. *材料研究学报*, 2001, 15(3): 291 - 294.
- [24] Jansen M, Letschert H P. [J]. *Nature*, 2000, 404: 980 - 982.
- [25] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, *et al.* [J]. *Science*, 2001, 293: 269 - 271.
- [26] Hattori A, Tada H. [J]. *Journal of Sol-gel Science and Technology*, 2001, 22(1 - 2): 47 - 52. ■

2004(第七届)中国国际化工展将在上海召开

由中国石油和化学工业协会主办、中国化工信息中心和中国贸促会化工行业分会承办的 2004(第七届)中国国际化工展览会将于 2004 年 12 月 7~9 日在上海光大会展中心举办。

“中国国际化工展览会”自 1992 年至今已连续成功地举办了 6 届,历经 14 年的发展历程,已成为石油和化学工业界最具权威性、最有影响力的品牌展览会。今年展会移至上海,主要考虑到上海作为国际经济大都市的有利条件,以及周边地区石油和化学工业发达、企业相对集中的优势。

本届展会特别突出专业特色,除设置综合馆

(包括海外参展企业)外,还专门设置了精细化工、化工原材料、农用化工、染料与颜料、化工科技、装备等 6 个专业馆,同时还设置了磷化工、氟化工、水处理化学品、塑料助剂、纳米技术生产应用、无机盐、干燥设备、泵阀、自动化装置、化学品包装储运、安全防护和清洁燃料等 12 个特色展区,展览规模比上届(16 000 m²)整体扩大 4 000 m²,展位数比上届增加 200 多个,届时将有来自国内外上千家企业参展。本届展会在专门设置科技展区的同时,还将举办“石油和化工发展论坛”和一系列技术交流、贸易洽谈、信息发布等活动。