

二氧化钛光催化剂的掺杂改性

黄弋峰 张正国 方晓明

(华南理工大学传热强化与过程节能教育部重点实验室, 广东 广州 510640)

摘要: 目前有许多改性方法能将二氧化钛的光催化反应红移至可见光区域进行, 如贵金属沉淀、复合半导体、离子掺杂等方法。综述了其中广受关注的离子掺杂法的研究进展, 涉及过渡金属、贵金属以及氮、氟、硫、碳等非金属元素。对改性机理进行了分析, 并评述了各种离子掺杂的效果。指出今后的研究方向是进一步澄清掺杂的机理, 结合阳离子和阴离子这 2 种掺杂方法的优点, 使二氧化钛既能可见光化又能保持其良好的稳定性。

关键词: 二氧化钛; 光催化剂; 可见光化; 掺杂; 改性

中图分类号: TQ426.6; O643.32

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)S1-0080-04

Progress in photocatalyst titanium dioxide modification by doping

HUANG Yi-feng, ZHANG Zheng-guo, FANG Xiao-ming

(Key Laboratory of Enhanced Heat Transfer and Energy Conversation of the Ministry of Education, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Modifying can visualize titanium dioxide by means of lots of ways, for example, precious metal depositing process, coupled semiconductor process and ion-doping process. The research progress of most interesting ion-doping are summarized, which involves transition metals, precious metals and nonmetallic elements such as nitrogen, fluorine, sulfur and carbon. Meanwhile, the mechanism and effect of various ions doping are analyzed. In addition, it is pointed out that clearer clarifying of mechanism is the main task of hereafter, and it is suggested that cation-doping be integrated with anion-doping to visualize titanium dioxide as well as keep its stability.

Key words: titanium dioxide; photocatalysts; visualization; doping; modification

自从 Fujishima 和 Honda 等在 1972 年发现 TiO_2 电极在光敏化作用下把 H_2O 电解成 O_2 和 H_2 以来^[1], TiO_2 作为一种无毒、稳定、便宜和高效的光催化剂得到了广泛的研究, 其在废水处理、气体或液体污染物降解方面具有广阔的应用前景。

TiO_2 在光照射下, 电子吸收光的能量由价带跃迁至导带, 在价带上留下带正电荷的空穴。 TiO_2 中的空穴和电子迅速迁移到 TiO_2 的表面, 空穴与周围的水反应产生羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$), 这些羟基自由基具有强的氧化能力, 从而可用于环境净化、光催化分解水制氢等。但是锐钛矿 TiO_2 的禁带宽度为 3.2 eV, 其对应的吸收波长为 387.5 nm, 吸收波段局限在紫外区, 只能吸收太阳光中 3% ~ 5% 的紫外线, 也限制了 TiO_2 在室内的运用。另一方面, TiO_2 受辐射后, 产生的价带空穴和导带电子极易通过重新复合、被亚稳态表面捕获、迁移到粒子表面与吸附的其他电子给予体或受体发生氧化还原反应等过程而失活^[2]。

因此, 各国的科研工作者正在积极探索各种各样的 TiO_2 改性方法和技术, 主要目的是为了有效地分离电子-空穴对, 降低禁带宽度, 以达到 TiO_2 的吸收可见光化和提高太阳能的利用率, 同时减少激发态 TiO_2 的失活。笔者详细介绍了几种令人关注的掺杂改性方法的机理, 并对其效果进行评述。

1 金属掺杂

1.1 过渡金属掺杂

过渡金属离子掺杂可在 TiO_2 晶格中引入缺陷或改变结晶度, 影响光生电子和空穴的复合与分离, 以致改变掺杂后 TiO_2 的催化活性。某些金属离子的掺入还可以扩展光吸收波长的范围, 这是因为掺杂原子是作为填隙原子或置换原子进入 TiO_2 晶格的。以 Cr 掺杂为例, Cr 掺入后, 进入晶体的间隙位置, 与 TiO_2 基质结合生成一种能隙为 1.65 eV 的新物质, 这种物质的本征吸收为 750 nm, 因此在可见光波段有光吸收, 其吸收光谱与纯晶体的吸收光谱

收稿日期: 2004-02-26; 修回日期: 2004-06-29

作者简介: 黄弋峰(1978-), 男, 硕士生; 张正国(1968-), 男, 博士, 副教授, 研究领域为强化传热与节能, 通讯联系人, 020-87112997, cezhang@scut.edu.cn。

叠加,使 Cr 掺杂 TiO₂ 吸收谱的边缘红移。

掺杂 TiO₂ 的光催化活性主要取决于掺杂离子的特性和浓度。如在降解苯酚过程中, Li⁺ 掺杂 TiO₂、Zn²⁺ 掺杂 TiO₂ 的效果最好^[3]。在 TiO₂ 中掺入 Co³⁺、Cr³⁺、Mn²⁺ 等金属离子^[4]则会降低 TiO₂ 光催化活性。研究发现,镧系氧化物掺杂的 TiO₂ 在光催化降解对乙氧基氯苯时催化活性也有很大的提高。这主要归因于 La 离子和催化剂基质在其表面生成 Lewis 酸根化合物^[5]。

不同过渡金属离子掺杂对 TiO₂ 的光催化活性的影响之所以差异很大,是因为:①只有 M⁽ⁿ⁻¹⁾⁺/Mⁿ⁺ 的能级低于 TiO₂ 的导带能级,同时 M⁽ⁿ⁺¹⁾⁺/Mⁿ⁺ 的能级高于 TiO₂ 的价带能级时,捕获电子和捕获空穴的反应才可能发生。Mⁿ⁺ 的氧化还原势能越高,越容易捕获电子而被还原,甚至可能比 Ti⁴⁺ 更容易捕获光生电子,从而有利于电荷的有效分离,降低了电子和空穴的复合率。②在光催化反应中,被捕获的电子或空穴在捕获位的释放和向表面的迁移,决定了被捕获的电荷是否能有效地迁移到 TiO₂ 表面参与光催化反应。因此,浅能级捕获也是非常重要的,被捕获的电荷载流子应能够在捕获位被激活。金属离子对电荷是否是浅能级捕获也是由金属离子的本性决定的。

此外,离子掺杂还应保持在合适的量,否则活性反而降低,以 Fe³⁺ 为例,当 Fe 的掺杂量到达某一临界点后,催化活性随着掺杂量的增加逐渐减小。闫鹏飞等采用溶胶-凝胶法制备了 Fe³⁺ 掺杂 TiO₂,并分别以汞灯和氙灯为光源,光催化降解罗丹明 B,发现质量分数为 0.01% 的 Fe³⁺ 掺杂 TiO₂ 比纯 TiO₂ 活性更高。但当掺 Fe 量继续增加,TiO₂ 的活性反而呈下降趋势^[6]。这是因为如果金属离子掺杂量过大,一方面会使金属离子无法有效地渗入 TiO₂ 晶格中,从而堆积在晶体表面,另一方面,过多的掺杂离子会捕获大量电子和空穴,从而减少了量子效率,进而降低了催化活性。

1.2 贵金属掺杂

Pt、Ag 等贵金属掺杂实际上是金属原子在 TiO₂ 表面的沉积。Pt、Pd 等贵金属的掺入有效地扩展了 TiO₂ 的光谱响应范围,甚至可大大提高可见光的利用率,催化活性也有显著提高。

贵金属掺杂到 TiO₂ 中,改变了半导体体系中电子的传输和分布,从而改变了 TiO₂ 的光催化活性。贵金属原子优先吸附在 TiO₂ 表面形成贵金属簇,光

生电子不断从 TiO₂ 的价带上转移到表面吸附的贵金属上,减少了 TiO₂ 表面的电子浓度,进而减少了光生电子与空穴在 TiO₂ 表面的复合几率,提高了它们的寿命周期。另外,贵金属的沉积使得贵金属与 TiO₂ 在界面上形成能俘获电子的浅势阱 Schottky 能垒,进一步抑制光生电子和空穴的复合。这些作用都使得 TiO₂ 表面的空穴相对增加,增强了 TiO₂ 的催化效果。目前,已见报道的贵金属掺杂主要包括 Pt、Rh、Au、Ag、Pd 等贵金属,其中 Pt 的改性效果最好,报道也最多。

朱永法等运用 TiCl₄ 溶胶-凝胶法在单晶硅基底上制备了 Pt 和 Pd 掺杂的锐钛矿型 TiO₂ 纳米薄膜^[7]。其中 Pd 的 TiO₂ 薄膜经还原后,其紫外吸收强度明显提高,主吸收峰发生红移。孙晓君等应用 Pd 掺杂 TiO₂,在模拟太阳光照射下催化降解苯酚,其催化活性有很大的提高^[8]。李越湘等以草酸作为电子给予体在 Pt 掺杂 TiO₂ 上光催化生成 H₂,发现在 TiO₂ 上负载 Pt 明显提高了离子反应速率^[9]。但是,贵金属掺杂的量要控制在合适的范围,否则 TiO₂ 上负载的金属将成为电子-空穴的快速复合中心,反而不利于光催化反应^[10]。沈学优等在用载 Pt 的 TiO₂ 降解活性艳红染料的试验中发现,当载 Pt 量大于 0.4% (质量分数)时催化剂活性反而下降^[11]。另外,掺杂改性的 TiO₂ 对有机物的光催化降解有选择性。如在有 Cl⁻、HPO₄²⁻、SO₄²⁻ 条件下,Ag/TiO₂ 的活性比纯 TiO₂ 的活性要高得多,但是在含 CO₃²⁻、SO₃²⁻ 的溶液中却严重失活^[12]。因此,不同反应体系选用合适的贵金属掺杂 TiO₂ 也是提高光催化反应效率的主要考虑因素。

2 非金属元素掺杂

2.1 氮掺杂

由于金属掺杂的 TiO₂ 的热稳定性较差,同时又引入了大量的载流子复合中心。因此近年来,许多研究人员转向非金属掺杂的研究,其中已见报道的非金属有 F、S、N 和 C 等。

自从 R. Asahi 等报道了在 NH₃ (67%) - Ar 气氛中 600℃ 煅烧制备的 TiO_{1.9925}N_{0.0075} 在可见光下具有活性以来^[13],N 掺杂已经成为众多科研人员竞相追捧的热点。他们认为掺杂只有满足以下条件才可能产生可见光活性:①掺杂能在价带和导带之间形成一个新的带隙;②导带能级,包括次级混合状态都应该与 TiO₂ 有相同的甚至更高的电位,以保证光催化

循环的还原活性;③带隙的状态应该和 TiO_2 互叠,以保证光生载流子在寿命周期内能够到达表面的反应点。Asahi 的研究发现,掺杂产生了能级低于氧的 2p 轨道的新的杂化带,同时,反键轨道变得更深。因此 N 掺杂符合了上述 3 个条件。在 Asahi 降解和矿化乙醛的试验中,N 掺杂 TiO_2 在可见光下(436 nm)有明显的光活性^[13]。

随后,Lindgren 等运用直流磁控溅射法制备 N 掺杂的 TiO_2 薄膜^[14]。他们研究发现随 N 掺杂浓度的增加, TiO_2 由金红石型转化成锐钛矿型,但是所有的 N 掺杂 TiO_2 在 400 ~ 535 nm 之间都有吸收。他们认为这是由于 N 的掺入导致一系列低于导带能级的以 2.9 eV 为中心的杂化带的形成,从而减小了激活能,他们还认为这些杂化带又可能成为光生载流子的复合中心,导致 N 掺杂 TiO_2 在紫外区的活性下降^[14]。H. Irie 等则采用锐钛矿 TiO_2 (ST-01)在 NH_3 气氛下煅烧制得 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 粉末^[15]。他们以气态 2-丙醇作为降解模型,分别在紫外光和可见光照射下进行降解测试,发现在紫外区所有的 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 比纯 TiO_2 的催化活性都有下降,而在可见光区却产生催化活性。同时,他们也认为 N 的掺入导致在价带上形成一个孤立的窄带,并认为这是可见光化的根本原因,还认为 TiO_2 在还原性气体 NH_3 氛围下煅烧形成氧缺陷,而这又成为载流子的复合中心,从而导致紫外光活性的下降。但是,T. Ihara 等运用 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 在氨水中水解,然后于 400℃ 煅烧水解产物,得到 N 掺杂 TiO_2 ;他们以丙酮氧化成 CO_2 为降解模型,在波长为 470 nm 的光源照射下测试其催化活性;与纯 TiO_2 相比,其可见光的催化活性大大提高,T. Ihara 等却认为,这是由于煅烧水解产物过程中在 TiO_2 中形成了氧缺陷,而氧缺陷就是产生可见光活性的根本原因,N 的掺入却阻止了氧缺陷的再次氧化^[16]。

2.2 氟掺杂

Yu 等运用四异丙醇钛在 NH_4F 水溶液中水解,随后烧结水解产物,制备了 F^- 掺杂的 TiO_2 ,同时运用丙酮作为降解模型,测量 F^- - TiO_2 的光催化活性;发现与未掺杂的 P25(德国 Degussa 公司产品)相比,活性有了明显提高,吸收光谱也发生了明显红移^[17]。

对于这一现象,Lin 等解释为 F^- 的掺入使 Ti^{4+} 通过电荷补偿的方式转化为 Ti^{3+} ^[18]。由于 TiO_2 是一种 n 型半导体, TiO_2 表面的 Ti^{3+} 在 TiO_2 禁带之间

形成电子给予体。因此 Ti^{3+} 能够捕获光生电子,然后把它们转移到 TiO_2 表面吸附的 O_2 上。一定数量的 Ti^{3+} 的存在减少了光生电子-空穴的复合几率。在可见光照射下,光生电子积累在比 TiO_2 导带能级更低的 Ti^{3+} 上^[19],空穴在 TiO_2 价带上积累^[17]。 Ti^{3+} 上的电子随后转移到 TiO_2 表面吸附的 O_2 上,这降低了光生电子-空穴复合几率,同时在可见光照射下, TiO_2 也能产生光活性。但是随着 F^- 掺杂量的增加,捕获活性点之间的距离减少,增加电子-空穴的复合几率,使得 TiO_2 催化活性下降。Yu 等研究发现当 F 的质量分数为 0.5% ~ 3% 时, F^- - TiO_2 活性都比 P25(德国 Degussa 公司产品)要高^[17]。

2.3 硫掺杂

与 F 一样的非金属 S 对 TiO_2 的掺杂也能实现 TiO_2 的可见光化。近来,Umebayashi 等制备了 S 掺杂的 TiO_2 ,这种 TiO_2 能有效地吸收可见光^[20]。

由于 S 原子半径比 N、F、O 等原子的大得多,因此直接用 S 原子代替 TiO_2 中的 O 原子进入 TiO_2 的晶格是十分困难的。Umebayashi 等运用 TiS_2 的加热氧化法合成 S 掺杂 TiO_2 ^[20],克服了上述困难。在 Umebayashi 等制备的样品中, TiO_2 以锐钛矿的形式存在,他们运用甲基兰为模型,以黑光灯和带有滤光片的氙灯作为光源,发现这种催化剂在 420 ~ 500 nm 下有很强的催化活性。这说明 S 掺杂 TiO_2 与纯 TiO_2 相比,其吸收光谱边缘发生红移。这是由于 S 的掺入引起 S 的 3p 轨道与 TiO_2 的价带的杂化,从而使价带变宽,最终导致禁带变窄, TiO_2 所需的激发能也相应降低^[20-21]。

但是, TiS_2 的加热氧化制备 S 掺杂 TiO_2 的方法,很难控制掺杂物的浓度和状态,而这些要素都是控制掺杂 TiO_2 光催化活性的关键。运用离子植入法制备 S 掺杂 TiO_2 则可以解决这些问题。2003 年,Umebayashi 等应用这种方法制备了 S 掺杂 TiO_2 ,发现这种催化剂在可见光区域(大于 420 nm)也有光活性,原因也可能是 S 的掺杂导致价带变窄。

另一方面,Umebayashi 等制备的 S 掺杂 TiO_2 中的 S 都是以阴离子形式存在的,而且 S 原子是取代 TiO_2 晶格中的 O 原子的。Ohno 等运用钛酸异丙醇酯和硫脲等化合物制备了含 S^{6+} 的 S 掺杂 TiO_2 ;他们以甲基兰为模型,1 kW 氙灯为光源做催化试验,发现相比于纯 TiO_2 , S^{6+} 掺杂 TiO_2 在紫外区的催化活性有所下降,但是在可见光区其活性却有非常大的提高^[22]。

2.4 碳掺杂

尽管 R. Asahi 从理论上推断认为 C 掺杂不可能产生可见光活性,但最近 H. Irie 等通过加热氧化 TiO₂ 的方法实现了 C 掺杂^[23]。通过在 400 ~ 530 nm 的可见光(氙灯)的照射下催化分解 2-丙醇,发现其具有催化活性;尽管目前还不清楚其机理,但是,他们认为取代 TiO₂ 中 O 的 C 原子是其可见光化的主要原因^[23]。

3 结语

光催化在环境和能源领域中具有广阔的应用前景。而光催化剂是决定光催化过程能否实际应用的关键因素之一。各国科研人员对掺杂改性技术进行了广泛和深入的研究,但是其机理仍未完全清楚,因此澄清掺杂的机理仍然是下一阶段研究的主要任务。TiO₂ 是一种稳定的化合物,掺杂后改变了其晶体结构,TiO₂ 的稳定性也受到了很大的影响,因此在掺杂过程中如何保持其稳定性也是焦点之一。另外,如文中论述的一样,在对非金属和金属掺杂 TiO₂ 的研究过程中,人们觉察到这 2 类离子掺杂的机理并不相同。如何才能使阳离子和阴离子这 2 种掺杂方法形成优势互补,既可使 TiO₂ 可见光化又可保持其良好的稳定性是今后 TiO₂ 改性研究的工作重点。

参考文献

- [1] Fujishima A, Honda K. [J]. *Nature*, 1972, 238: 37 - 38.
- [2] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W Y, *et al.* [J]. *Chemical Reviews*, 1995, 95(1): 69 - 96.
- [3] Dvoranová D, Brezová V, Mazúr M, *et al.* [J]. *Applied Catalysis B*, 2002, 37(2): 91 - 105.
- [4] Brezová V, Blažková A, Karpinský L, *et al.* [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 1997, 109(2): 177 - 183.
- [5] Ranjit K T, Willner I, Bossmann S H, *et al.* [J]. *Journal of Catalysis*, 2001, 204(2): 305 - 313.
- [6] 闫鹏飞,王坚强,汪欣,等. [J]. *材料科学与工艺*, 2002, 10(1): 28 - 31.
- [7] 朱永法,张利,姚文清,等. [J]. *催化学报*, 1999, 20(3): 262 - 264.
- [8] 孙晓君,井立强,蔡伟民,等. [J]. *压电与声光*, 2002, 4(3): 232 - 235.
- [9] 李越湘,吕功焯,李树木. [J]. *催化学报*, 2001, 22(2): 212 - 214.
- [10] Dawson A, Kamat P V. [J]. *J Phys Chem B*, 2001, 105 (5): 960 - 966.
- [11] 沈学优,李华英,陈群燕,等. [J]. *水处理技术*, 2001, 27(1): 33 - 36.
- [12] Ohno T, Tanigawa F, Fujihara K, *et al.* [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 1999, 127(1 - 3): 107 - 110.
- [13] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, *et al.* [J]. *Science*, 2001, 293: 269 - 271.
- [14] Lindgren T, Mwabora J M, Avendaño E, *et al.* [J]. *J Phys Chem B*, 2003, 107(24): 5709 - 5716.
- [15] Irie H, Watanabe Y, Hashimoto K. [J]. *J Phys Chem B*, 2003, 107(23): 5483 - 5486.
- [16] Ihara T, Miyoshi M, Iriyama Y, *et al.* [J]. *Applied Catalysis B*, 2003, 42(4): 403 - 409.
- [17] Yu Jimmy C, Yu Jianguo G, Ho Wingkei K, *et al.* [J]. *Chemistry of Materials*, 2002, 14(9): 3808 - 3816.
- [18] Lin H, Kozuka H, Yoko T. [J]. *Thin Solid Films*, 1998, 315(1 - 2): 111 - 117.
- [19] Yamaki T, Umebayashi T, Sumita T, *et al.* [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2003, 206: 254 - 258.
- [20] Umebayashi T, Yamaki T, Tanaka S, *et al.* [J]. *Chemistry Letters*, 2003, 32(4): 330 - 331.
- [21] Umebayashi T, Yamaki T, Yamamoto S, *et al.* [J]. *Journal of Applied Physics*, 2003, 93(9): 5156 - 5160.
- [22] Ohno T, Mitsui T, Matsumura M. [J]. *Chemistry Letters*, 2003, 32(4): 364 - 365.
- [23] Irie H, Watanabe Y, Hashimoto K. [J]. *Chemistry Letters*, 2003, 32(8): 772 - 773. ■

无锡市海江干燥成套设备有限公司 江阴市干燥成套设备厂

主要产品: SXG 系列旋转闪蒸干燥机; FZG 方形真空干燥机; YZG 系列圆形真空干燥机; GFG 系列高效沸腾干燥机; ZG 系列振动流化床干燥机; SZG 系列双锥回转真空干燥机; EYH 系列二维运动混合机; FL 系列沸腾制粒干燥机
电 话: 0510 - 6181761 6181930 013906166812

台州市椒江明星化机厂

主要产品: DSH、SLH 型双螺旋锥型混合机; CJD - 50A 定量包装机; SZG 型双锥回转真空干燥机; SZ 型蒸发式冷凝器; ZF 型高效薄膜蒸发器; SXJ 型气旋筛选机等
电 话: 0576 - 8316800
8316562