

纳米 TiO₂ 光催化降解及其掺杂改性研究

胡校冬^{1,2}, 邓桦^{1,2}

(1. 天津工业大学纺织学院, 天津 300160;

2. 天津工业大学先进纺织复合材料教育部重点实验室, 天津 300160)

摘要: 半导体 TiO₂ 光催化研究自从发现其光解水制氢开始便掀起了科研者的研究热潮。因其催化活性较高、性能稳定、无毒环保、成本低廉等优点更被认为是目前环境污染治理最有前景的光催化材料。近年来人们对其进行掺杂改性并深入研究, 期望得到更加高效、实用的光催化复合材料。对 TiO₂ 掺杂改性进行了探讨并对 TiO₂ 光催化技术提出了建议和展望。

关键词: TiO₂ 光催化; 掺杂改性; 掺杂机理; 制备方法

中图分类号: O614.411

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2011)04-0058-06

1 TiO₂ 光催化简述

印染废水中含有染料、浆料、助剂、油剂、酸碱、纤维杂质及无机盐等。其中染料中的硝基和胺基化合物以及铜、铬、锌、砷等重金属元素, 具有较大的生物毒性, 严重污染环境^[1]。偶氮染料是合成染料中为数最多的品种, 它包括酸性、媒染、活性、阳离子中性染料及分散染料等, 占有机染料的 80%, 色谱齐全。偶氮染料废水成分复杂、色度高、可生化性差, 迄今为止, 国内外尚缺乏经济有效的治理方法^[2]。目前染料工业废水处理主要致力于对偶氮染料水的治理^[3-5]。Fujishima 等^[6]发现半导体 TiO₂ 电极上光解水制氢后掀起了半导体光催化研究的热潮。Cary 等^[7]报道在紫外光的照射下, 如果纳米二氧化钛作为催化剂, 难以降解的有机化合物——多氯联苯可以脱氯。纳米二氧化钛光催化氧化法作为一种水处理技术的可能性引起众多研究者的重视。20 世纪 80 年代中期半导体光催化应用于环境污染治理迎来了半导体光催化研究的又一个高峰, 以二氧化钛为材料的光

催化剂能将被污染的空气和废水中的有机化合物彻底的降解并转化为无害的无机小分子化合物, 并且由于二氧化钛具有比较强的光氧化潜力、性能稳定、无毒、价格低廉、制备方法简单等优良特点被广泛研究和应用。

目前 TiO₂ 光催化氧化降解技术在废水处理中使用的光催化剂主要有两种形式, 一种是直接使用 TiO₂ 粉体的悬浮体系, 另一种是将 TiO₂ 负载于载体上进行光催化反应。普遍采取的是 TiO₂ 悬浮体系作为催化剂, 悬浮态 TiO₂ 比表面积大, 反应活性好, 但 TiO₂ 纳米催化剂易凝聚, 易中毒, 对太阳光的利用率不高, 并且在水处理中由于微粒细小造成回收困难, 而 TiO₂ 块体或球体表面的吸附性差, 需要较长时间才能达到有机物完全降解, 限制了光催化氧化技术在现实生产中的应用。因此, TiO₂ 光催化剂的固化负载就成为 TiO₂ 光催化技术发展的必然趋势。

至今, 二氧化钛已经被制备成各种各样的形式存在。如纳米粉末、溶胶凝胶、薄膜、涂层等, 半导体光催化研究方向呈现出 5 大趋势。在有氧状态下, 半导体微粒作为光催化剂氧化

收稿日期: 2011-05-26; 修回日期: 2011-06-04

作者简介: 胡校冬(1985-), 男, 硕士研究生。主要研究方向为纳米材料应用。

有机污染物; 半导体微粒作为光催化剂去除无机污染物, 包括金属离子; 半导体微粒作为感光剂光还原氮气或二氧化碳; 半导体微粒作为感光剂合成有机物; 半导体微粒用于纳米晶体光

电化学电池将光能转化为电能^[8]。

在光催化降解有机化合物的研究过程中, 研究人员已利用二氧化钛对许多有机物进行了光催化降解试验, 大致可以归为表 1。

表 1 TiO₂ 光催化降解有机物综合列表

Table 1 Complex table about TiO₂ as a photocatalysis

有机物类型	光源	降解实例	降解产物
烃	紫外灯	脂肪烃、芳香烃	CO ₂ 、H ₂
氯化化合物	紫外灯	氯代烃、氯代脂肪酸	CO ₂ 、HCl
羧酸	紫外氙灯	乙酸、丙酸、乳酸、乙酰丙酸	CO ₂ 、H ₂ 、烷烃、醇、酮
染料	高压汞灯	酸性红 G、活性艳红 X-3B、酸性艳蓝 G、阳离子艳红 5GN	CO ₂ 、H ₂ O、无机离子中间产物
含氮化合物	高压汞灯	2,4 二硝基苯酚、4-硝基邻苯酚青霉素	CO ₃ ²⁻ 、NO ₃ ⁻ 、NH ₄ ⁺ 、PO ₄ ³⁻ 、Cl ⁻ 、SO ₄ ²⁻
有机磷杀虫剂	紫外灯、太阳光	DDVP、DEP	CO ₂ 、PO ₄ ³⁻ 、Cl ⁻
甲醛	紫外灯	甲醛	CO ₂ 、H ₂
表面活性剂	日光灯	SDS、DBS、BS	CO ₂ 、HCl、SO ₃ ²⁻

TiO₂ 光催化剂带隙较宽 (3.2 eV), 只能被波长较短的紫外光线激发 ($\lambda < 387$ nm), 而太阳光谱中紫外光 (400 nm 以下) 仅占 5%, 因此太阳能利用率很低。同时, 由于光激发产生的电子 (e⁻) 和空穴 (h⁺) 的复合, 导致光量子效率很低。针对以上缺点, 人们采用了多种手段进行 TiO₂ 改性。通过改变 TiO₂ 晶体结构, 使其禁带变窄, 电子能吸收能量较低的可见光, 发生跃迁激发。TiO₂ 的改性主要通过贵金属沉积、合成复合半导体材料和元素掺杂来实现。元素掺杂就是制备过程中在 TiO₂ 晶格内掺杂微量金属元素 Fe、Ce 和 V 等或非金属 N、P、S 和 B 等, 或将两种不同元素掺入到 TiO₂ 晶格中。近年来国内外学者在这方面作了大量的实验工作, 这对于工业处理废水中光源成本的节省具有重大意义。

2 TiO₂ 掺杂改性

2.1 TiO₂ 光催化原理

半导体光催化机理是, 它们在一定波长的

光激发后, 价带上的电子 (e⁻) 获得光子能量被激发, 越过禁带进入导带, 同时在价带上产生相应的空穴 (h⁺)。这些光生电子和空穴带有一定能量可以自由迁移, 当它们迁移到催化剂表面, 光生电子 e⁻ 易被水中溶解氧等氧化性物质所捕获, 而空穴 h⁺ 可以和吸附在催化剂表面的化学物质发生化学反应, 并产生大量的高活性自由基 (·OH), 这些自由基具有很强氧化能力, 可以氧化分解大部分有机物及污染物。光催化原理图如图 1 和图 2。

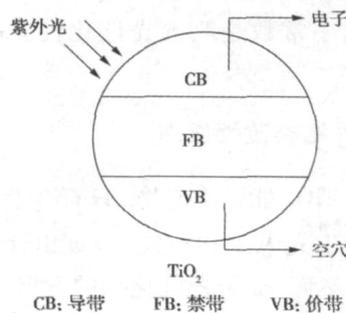


图 1 TiO₂ 光催化原理示意图

Fig. 1 The sketch map of titanium dioxide's photocatalytic principle

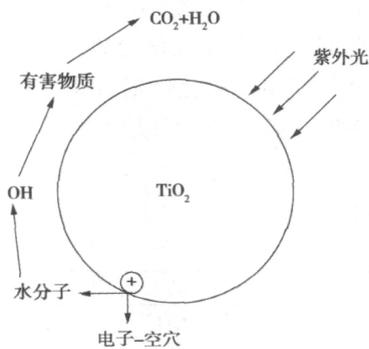


图 2 TiO₂ 光催化降解有害物质示意图

Fig. 2 The sketch map of titanium dioxide's degradation for harmful substances

但是光生电子和空穴都不稳定,极易复合。当没有俘获剂存在的时候,光生电子和空穴简单地复合并释放热能(图 3)。

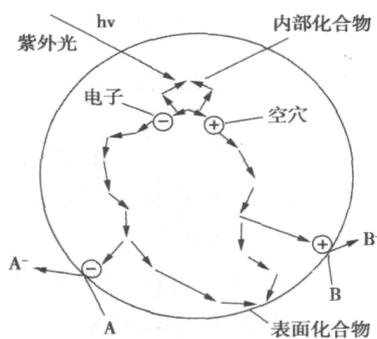


图 3 TiO₂ 光生电子和空穴的产生、分离和复合

Fig. 3 The sketch map of production, combination and separation of electron-hole of titanium dioxide

因此抑制光生载流子的复合,提高界面电子转移速率常数是改善光催化性能的有效方法。

2.2 TiO₂ 掺杂改性原理

由于 TiO₂ 能带隙较宽,只有在紫外光激发下才能产生光电子和空穴,表现出优异的光催化活性。然而,随着光催化剂的发展,应用可见光或太阳光作为激发光源是走向实用化的关键。研究者发现将某些金属或非金属离子掺杂在催化剂中可以使 TiO₂ 的带隙变宽,能够响应可见光。

利用离子掺杂来提高 TiO₂ 的光催化性能,其原因主要有以下几点。

1) 引入中间能级,降低 TiO₂ 的带隙 一方面由于掺杂的金属元素的 d 轨道和 TiO₂ 晶格中 Ti 离子的 d 轨道的导带重叠,使 TiO₂ 导带宽化下移,使禁带的带隙变窄(如图 4b),而使修饰的 TiO₂ 光催化剂能吸收可见光,吸收光谱红移,从而使催化剂在可见光下能起作用。而阴离子的掺杂产生的掺杂能级与 TiO₂ 的价带发生重叠,相当于使 TiO₂ 的价带变宽上移,而使其禁带变窄(如图 4c)。或者,一些金属元素掺杂后,和 TiO₂ 形成氧化物固溶体,这些金属带隙比 TiO₂ 要窄,从而可以吸收可见光。另一方面,掺杂可以形成掺杂能级,Umabayashi 等^[9]认为掺杂物在价带(VB)和导带(CB)之间形成 t_{2g} 能级,不同掺杂物形成的 t_{2g} 能级不同,由于掺杂物的 d 电子和 CB(或 VB)之间的电荷转移,使波长较长、能量较小的光子能够激发,吸收光谱红移,提高了光子的利用率,引起光催化剂对可见光的响应。

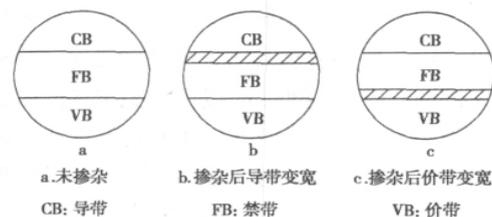


图 4 TiO₂ 掺杂能级重叠示意图

Fig. 4 The sketch map of doped-level diagram overlap of titanium dioxide

2) 成为电子和空穴的浅势捕获阱,抑制光生电子和空穴复合 在 TiO₂ 中引入一些掺杂物能在 TiO₂ 禁带中引入施主和受主等杂质能级,对 TiO₂ 本征激发产生的光生载流子起到了俘获阱的作用。适量的浅势俘获阱可以促进受激载流子在 TiO₂ 粒子内部的扩散过程,延长受激载流子的寿命,大大减少电子空穴对的表面复合,增强光催化剂的光催化活性(图 3)。

如掺杂金属离子,因为金属离子是电子的有效接收体,可捕获导带中的电子,而金属离子对电子的争夺,使得光生电子和空穴分离,减少了 TiO₂ 表面光生电子与光生空穴的复合,从而

使 TiO₂ 表面在光辐射作用下产生更多的·OH, 提高催化活性。但如果掺杂量过大, 过多的俘获阱易造成受激载流子在迁移程中的失活。

3) 造成晶格缺陷, 增加氧空位 金属离子进入 TiO₂ 的晶格内, 取代了原来钛原子的位置, 或非金属原子掺杂取代氧原子的位置, 从而产生了局部晶格畸变或形成了新的氧空位, 这些作用均会对晶型转变产生一定的作用。如 Y³⁺、Eu³⁺ 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, 必然在近邻位形成氧空位, 同时 Ti⁴⁺ 被还原为 Ti³⁺。氟掺入 TiO₂ 后进入晶格并取代氧, 产生氧空位。氧空位和 Ti³⁺ 还原中心可以充当反应的活性位置, 固体表面氧空位数量的增加将使表面光化学过程红移至可见光区, 从而使其在可见光下能够响应。

2.3 掺杂改性制备

研究表明, 掺杂某些金属离子可以使 TiO₂ 的光催化性能得到提高, 表现为 TiO₂ 晶粒尺寸减小, 吸收带边发生较明显红移等^[10]。目前报道制备方法有多种, 如溶胶凝胶法^[11]、沉淀法^[12]、光化学还原法^[13]等。在氧化钛光催化剂的改性研究过程中, 金属离子掺杂表现出一些不足之处, 如降低催化剂的稳定性和紫外光活性。

非金属掺杂 TiO₂ 光催化剂逐渐成为研究热点, 研究表明, 非金属掺杂在不影响紫外光活性条件下实现了可见光光催化。2001 年 Asah 等^[14]在 Science 上报了氮替代少量的晶格氧可以使 TiO₂ 的带隙变宽, 在不降低紫外光活性的同时, 使 TiO₂ 具有可见光活性。由此, 人们开始了关注 TiO₂ 的非金属掺杂, 非金属掺杂元素, 如 C^[15-16]、N^[17-18]、S^[19]、P^[20] 和卤素^[21-22]等已经成功合成并且在可见光照射下显示出了比未掺杂 TiO₂ 更高的光催化活性。为了获得高活性的非金属掺杂 TiO₂, 实验室一般采用的方法下面几种。

1) 溶胶-凝胶法^[23] 金属醇盐或无机盐经水解直接形成溶胶后, 溶胶中再加入掺杂的非金属离子溶液, 使溶胶聚合凝胶化。溶胶-

凝胶法多用于制备纳米 TiO₂ 薄膜。

2) 沉淀法^[24] 以廉价易得的 TiCl₄ 或 Ti(SO₄)₂ 等无机盐为原料, 将含有 Ti(IV) 无机盐溶液和掺杂离子的溶液慢慢加入到含有过量沉淀剂的溶液中搅拌。两种离子能够同时按比例沉淀, 得到较均匀的沉淀物。

3) 高能离子枪的溅射法^[25] 在真空下电离惰性气体形成等离子体, 离子在靶偏压的吸引下轰击靶材, 溅射出靶材离子沉积到基片上。

4) 钛醇盐水解法^[26] 在有分散剂和掺杂离子存在并强烈搅拌下, 对钛醇盐进行控制性水解, 沉析出 TiO₂·nH₂O, 经沉淀、过滤、干燥和热处理, 容易得到高纯、微细和单分散的球形 TiO₂ 亚微粉和超微粉。

然而, 所有的这些方法或多或少存在缺陷, 阻碍了纳米 TiO₂ 材料在实际中的应用。例如溶胶-凝胶法制样时间周期长, 高温煅烧导致粉体颗粒尺寸变宽, 降低催化活性; 沉淀法中钛元素和掺杂元素可能存在沉淀速率不一, 掺杂不均匀等问题; 高能离子枪溅射法需要昂贵的仪器, 增高了产品的成本; 水解法中由于需要大量的有机溶剂控制水解速率, 成本较高。

综上所述, 寻找一种简单、高效的方法并且可以大规模制备非金属元素掺杂的纳米 TiO₂ 材料是非常必要的。

3 TiO₂ 光催化技术存在的问题

1) 反应效率不高 光催化剂存在的载流子复合率高, 导致光量子效率低。并且光催化剂反复使用时, 催化活性有所降低, 这是阻碍 TiO₂ 光催化剂在废水处理中应用的主要原因。

2) 反应机制缺乏验证 在悬浮水溶液中研究 TiO₂ 光催化过程中, 无法准确控制各类被吸附物质如 H₂O、O₂ 等在 TiO₂ 表面的性质及吸附程度, 因此不能准确了解 TiO₂ 表面的活性中心以及 H₂O、OH⁻、O₂ 等物质各自的作用, 反应机制缺乏验证。

3) 反应中间产物缺乏检测 绝大部分反应中间产物仍停留在理论推测上, 尤其是多组分同时存在的复杂体系。

4) 太阳能利用率低 TiO₂ 光催化剂带隙

能较宽,只能吸收波长小于或等于 387.5 nm 的光子,也就是说只能被波长较短的紫外线激发。由于照射到地面的太阳光中只有 4% ~ 6% 的紫外光线,因此利用太阳光的比例低。另外,随着昼夜、季节、天气的变化,太阳的辐射强度不同,对光催化处理系统在实际废水处理中的运转带来困难。

5) 对部分废水的处理效率不高 TiO_2 光催化剂对含有重金属离子的废水、有颜色的废水的处理效率不高。对含重金属离子的废水, M^+ (金属离子) $+ ne^- \longrightarrow \text{M}^0$, 被还原的而生成的金属会附着在光催化剂的表面而阻止反应的进行。对有色废水,由于透光性差,并且可能产生有毒的中间产物。

6) 悬浮体系难回收,易造成二次污染 目前工厂企业应用 TiO_2 光催化剂依然是悬浮体系降解废水,尽管实验研究中负载型复合材料正日益成为热点,但各类载体优缺点并存,制备工艺复杂且设备成本较高,负载量难以明确,催化效果优劣不等。如何寻找到廉价载体,制备工艺简单且催化效果显著的负载型复合材料正成为科研工作者共同追寻的目标。

鉴于以上问题,下一步工作应集中在以下方面。i. 在基础研究方面,如 TiO_2 光催化剂的反应机理和反应动力学,纳米 TiO_2 的结构与物理、化学性能之间的关系尚需进一步研究,以便确定反应物在催化剂表面的反应历程,揭示出光催化剂晶态结构、表面结构、能带结构等结构因素与其光催化性能的内在联系。ii. 寻求更适合工业化的制备方法,采用廉价的原料降低成本。应尽量采用常温常压的反应条件,使其能真正走出实验室,实现工业化大规模生产和实际应用。

在提高可见光响应的同时抑制电子复合将是提高催化活性的有效途径。寻找可充分利用太阳能和环境友好型的高效可见光化 TiO_2 光催化剂。在应用研究方面,设计低耗高效光催化反应器。

要对光催化作用机理作进一步研究,搞清掺杂 TiO_2 的催化机理,有针对性地加强催化剂的制备方法及提高可见光响应能力的研究。从长远看,该技术一旦成熟并运用于实际,一定会

给社会带来可观的经济、环境效益。

参考文献:

- [1] 李家珍. 染料、染色工业废水处理 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1997.
- [2] 王绍文, 罗志腾, 钱雷. 高浓度有机废水处理技术与工程应用 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2003: 89 - 92.
- [3] 薛少华, 程建家. 蒽醌染料废水处理工艺研究 [J]. 化工环保, 2002, 22(4): 198 - 202.
- [4] 刘梅红. 纳滤膜技术处理印染废水试验研究 [J]. 水处理技术, 2002, 28(1): 42 - 44.
- [5] 李尔汤, 程洁红, 史乐文. 工程菌处理印染废水工艺条件的研究 [J]. 化工环保, 2002, 22(3): 135 - 137.
- [6] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. Nature, 1972, 238(5358), 37 - 38.
- [7] Cavy J H, Cliver E G. Intensity of the electrochemical photolysis of water at the titanium dioxide electrode [J]. Bull Environ Contam Toxicol, 1976, 16: 697 - 698.
- [8] Andrew M, Stephen L H. An overview of semiconductor photo catalysis [J]. Journal of Photochemistry A: Chemistry, 1997, 108: 1 - 35.
- [9] Umebayashi T, Yamaki T S, Itoh H, et al. Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping [J]. Appl Phys Lett, 2002, 81(3): 454 - 456.
- [10] 李世平, 陶冶, 刘培英. Ce 掺杂纳米 TiO_2 光催化剂的制备及降解甲醛的研究 [J]. 环境污染治理技术与设备, 2006, 7(4): 78 - 81.
- [11] 张定国, 刘芬, 熊小青. Fe^{3+} 掺杂 TiO_2 薄膜的制备及光催化降解甲醛的研究 [J]. 环境科学与技术, 2006, 29(5): 24 - 25.
- [12] 刘君子, 王攀, 何燕. CdS 修饰 TiO_2 纳米带制备及光催化降解有毒有机污染物 [J]. 影像科学与光化学, 2010, 1(28): 161 - 172.
- [13] 胡军成, 陈盛焕, 刘勇. Au-Ag 共掺杂 TiO_2 纳米片的制备及其光催化性能 [J]. 中南民族大学学报(自然科学版), 2010, 29(3): 1 - 5.
- [14] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides [J]. Science, 2001, 293: 269 - 271.
- [15] Lettman C, Hidenbrand K, Kisch H, et al. Visible light photodegradation of 4-chlorophenol with a cokecontaining titanium dioxide photocatalyst [J]. Appl Cataly B: Environ., 2001, 32: 215 - 227.
- [16] Sakhivel S, Kisch H. Daylight photocatalysis by carbon-modified titanium dioxide [J]. Angew Chem Int Ed., 2003, 42: 4908 - 4911.
- [17] Diwald O, Thompson T L, Zubkov T. Photochemical activity of nitrogendoped rutile TiO_2 in visible light [J]. J

- Phys Chem B, 2004,108: 6004 – 6008.
- [18] Diwald O, Thompson T L, Goralski E G, *et al.* The effect of nitrogen ion implantation on the photoactivity of TiO₂ rutile single crystals [J]. J Phys Chem B, 2004,108(1): 52 – 57.
- [19] Yu J C, Ho W K, Yu J G, *et al.* Efficient visible-light-induced photocatalytic disinfection on sulfur-doped nanocrystalline titania [J]. Environ Sci Technol., 2005, 39(4): 1175 – 1179.
- [20] Yu J C, Zhang J Z, Zhang L, *et al.* Synthesis and characterization of phosphated mesoporous titanium dioxide with high photocatalytic activity [J]. Chem Mater, 2003, 15(11): 2280 – 2286.
- [21] Hong X T, Wang Z P, Cai W M, *et al.* Visible-light-activated nanoparticle photocatalyst of iodine-doped titanium dioxide [J]. Chem Mater, 2005, 17(6): 1548 – 1552.
- [22] Luo H, Takata T, Lee Y, *et al.* Photocatalytic activity enhancing for titanium dioxide by co-doping with bromine and chlorine [J]. Chem Mater, 2004, 16(5): 846 – 849.
- [23] Yamaki T, Umebayashi T, Sumita T, *et al.* Fluorine doping in titanium dioxide by ion implantation technique [J]. Nuc. Instrum. Methods Phys. Res. Sect B, 2003; 206: 254 – 258.
- [24] Sakthivel S, Kisch H. Photocatalytic and photoelectron chemical properties of nitrogen-doped titanium dioxide [J]. Chemphyschem, 2003, 4: 487 – 490.
- [25] Linsgren T, Mwabora J M, Arendafio E, *et al.* Photoelectro-chemical and optical properties of nitrogen doped titanium dioxide films prepared by reactive D C magnetron sputtering [J]. J Phys Chem B. 2003, 107: 5709 – 5716.
- [26] Sato S, Nakamura R, Abe S. Visible-light sensitization of TiO₂ photocatalysts by wet-method N doping [J]. Appl. Catal. A, 2005, 284(1 – 2): 131 – 137.

Nano TiO₂ Photocatalytic Degradation and Doping

HU Xiao-dong^{1,2}, DENG Hua^{1,2}

(1. Textile College of Tianjin Polytechnic University, Tianjin, 300160, China;

2. Advanced Textile Materials Key Laboratory of Education Ministry, Tianjin Polytechnic University, Tianjin, 300160, China)

Abstract: Semiconductor TiO₂ photocatalysis has been attracted plenty of researchers' interest all around the world, since the photocatalytic hydrogen evolution. Because of the higher catalytic activity, performance, stability, non-toxic, environmental and low cost, TiO₂ is considered as the most promising photocatalytic materials. In recent year, researchers done a plenty of thorough studies on TiO₂ doping expect to get more efficient and practical photocatalytic materials. In present paper, we reviewed the literatures of researches on TiO₂ doping and some valuable suggestions were given.

Key words: TiO₂ photocatalysis; Doped; Doping mechanism; Preparation

《盐湖研究》2012 年征订启事

《盐湖研究》是原国家科委批准的学术类自然科学期刊,由中国科学院青海盐湖研究所主办,科学出版社出版,1993 年创刊并在国内外公开发刊。

《盐湖研究》是国内唯一的研究盐湖科学和技术的专业性期刊。面向国内外报导交流盐湖、地下卤水、油田水、海水等基础、应用、开发和技术及管理的研究报告、论文和成果,探讨其资源的分离提取技术与综合利用途径。

《盐湖研究》为季刊, A₄ 开本, 72 页, 每季末月 5 日出版发行。单价: 8.00 元/本, 全年订价: 32.00 元。中国标准刊号: ISSN1008 – 858X; CN63 – 1026/P。邮发代号: 56 – 20。全国各地邮局均可订阅, 也可直接与《盐湖研究》编辑部联系, 联系电话: 0971 – 6301683