

# 纳米 $\text{TiO}_2$ 可见光响应研究进展

张文彬<sup>1</sup>, 何明兴<sup>1</sup>, 李新军<sup>2</sup>

1. 攀枝花钢铁研究院, 四川攀枝花 617000

2. 中国科学院广州能源研究所, 广州 510640

**[摘要]** 纳米  $\text{TiO}_2$  因具有良好的光催化性能而受到关注, 针对  $\text{TiO}_2$  实际使用过程中存在的问题——可见光利用效率低下, 研究者开展了深入而广泛的研究。着重综述了近年来发展起来的主要改性方法, 包括金属离子掺杂、非金属原子置换、两种(或以上)半导体复配、有机染料敏化等, 以及最新研究成果。同时对  $\text{TiO}_2$  可见光研究发展方向进行了分析。

**[关键词]**  $\text{TiO}_2$ ; 光催化; 可见光; 染料; 改性

**[中图分类号]** TQ426

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1000-7857(2007)05-0072-07

## Development of Nano- $\text{TiO}_2$ Modification in Visible Light

ZHANG Wenbin<sup>1</sup>, HE Mingxing<sup>1</sup>, LI Xinjun<sup>2</sup>

1. Panzhihua Iron & Steel Research Institute, Panzhihua, Sichuan 617000

2. Guangzhou Institute of Energy Conversion, The Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, Guangdong Province 510640

**Abstract:** Nano- $\text{TiO}_2$  has attracted much attention due to its good photocatalysis properties, but its low efficiency in the response to visible light prevents its wide use. To solve this problem, many modification methods have been developed, such as metal ion doping, nonmetal ion replacement, two (or more) semiconductor composite and organic dye sensation, which are reviewed in this paper. Some comments are made with respect to studies on visible light modification.

**Key Words:** titanium dioxide; photocatalysis; visible light; dye; modification

**CLC Number:** TQ426

**Document Code:** A

**Article ID:** 1000-7857(2007)05-0072-07

### 0 引言

纳米  $\text{TiO}_2$  在光催化、光子晶体、光电化学电池、纳米陶瓷、传感器等领域具有广泛的应用, 特别是其在环境领域具有突出表现, 如通过光催化降解有机分子而净化空气、污水等。但是, 由于纳米  $\text{TiO}_2$  的禁带宽度为 3.2eV, 故只能利用太阳光中不足 5% 的紫外光。为提高其可见光响应活性及利用效率, 研究者对纳米  $\text{TiO}_2$  改性研究进行了不懈探索, 如金属/非金属元素掺杂以及赤鲜红 B、硫因和蒽-9 酸等有机染料敏化, 两种不同半导体复配  $\text{TiO}_2/\text{GaP}$ 、 $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ 、 $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  等, 响应波长红移至可见光区, 使光催化活性得到显著提高。下面将纳米  $\text{TiO}_2$  可见光改性方法及最近研究成果作一综述。

### 1 可见光响应改性

#### 1.1 金属离子掺杂

金属离子掺杂是目前为止研究最多的一种  $\text{TiO}_2$  可见光响应改性方法。不同粒径的金属离子掺杂, 一方面会导致  $\text{TiO}_2$  晶格发生畸变, 在晶体内部及表面出现缺陷而导致电子-空穴分离; 另一方面, 掺杂金属离子本身可以作为电子或(和)空穴的捕获中心, 有利于抑止电子-空穴的复合, 如 Zhu 等<sup>[1]</sup>制备的  $\text{Fe}^{3+}$  掺杂锐钛型  $\text{TiO}_2$  光催化剂中,  $\text{Fe}^{3+}$  同时作为电子和空穴的捕获陷阱, 光照射时电子从  $\text{Fe}^{3+}$  捕获中心跃迁到  $\text{TiO}_2$  导带, 因此可以将电子-空穴对有效分离, 响应波长红移至可见光区。

Hu 等<sup>[2]</sup>讨论了过渡金属离子( $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ )

收稿日期: 2006-12-25

作者简介: 张文彬, 男, 四川攀枝花钢铁研究院, 工程师, 主要从事光催化纳米  $\text{TiO}_2$  应用开发; E-mail: winsaint\_2004@163.com

光学沉积改性具有共轭键合表面的  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  光催化剂的可见光响应性能。过渡金属离子的引入,能够改变  $\text{Ti}^{4+}$  的电场环境,同时引起氧化物  $\xi$  电势的变化,因此,在可见光条件下,活性亮鲜红 K-2G 降解效率提高 2.2~3.3 倍(除  $\text{Cu}^{2+}$  外),而对阳离子蓝 CBX 来讲,除  $\text{Fe}^{3+}$  掺杂降解活性提高 1.68 倍外,降解效率没有明显变化。这说明,光催化降解效率和有机物质的吸附量呈正相关,有机染料的有效吸附是提高光催化效率的关键。同时,表面沉积的金属离子以及金属  $\text{Ti}^{4+}$  能够通过静电作用吸附  $\text{OH}^-$ ,  $\text{OH}^-$  与空穴反应生成活性自由基  $\cdot\text{OH}$ ,从而有效抑止电子-空穴的复合。

Wang 等<sup>[3]</sup>讨论了具有高比表面积( $600\sim 1\,000\text{ m}^2/\text{g}$ )和孔体积( $1\sim 4\text{ cm}^3/\text{g}$ )的过渡金属离子  $\text{M}$  ( $\text{M}=\text{Cr}, \text{Co}, \text{Mn}$  等)掺杂的  $\text{M}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$  气凝胶,该溶胶中  $\text{TiO}_2$  为锐钛型,粒径为  $11\text{ nm}$ ,在可见光( $\geq 420\text{ nm}$ )激发下可将乙醛氧化成  $\text{CO}_2$ ,其催化效率可与 P-25 在紫外光激发下的降解效率相当(如图 1 所示)。在催化剂中过渡金属离子  $\text{M}$  以高度氧化态(如  $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Co}^{3+}$  等)形式高度分散,这对提高催化剂可见光催化活性至关重要,如掺杂  $\text{Co}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Mn}$  催化剂以室内光源激发就具备高催化活性。该气凝胶催化剂稳定性良好,其中  $\text{Co}$ 、 $\text{Mn}$  掺杂催化剂重复使用而催化活性不会降低。

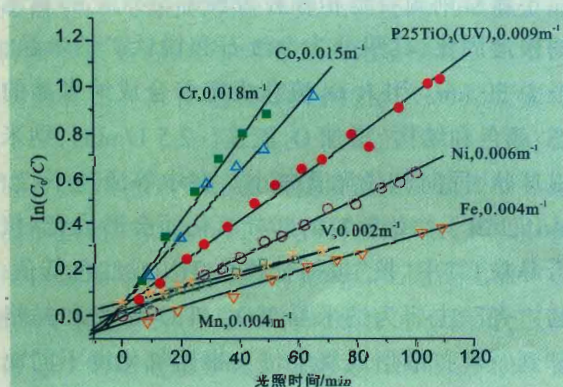


图 1 不同过渡金属离子掺杂  $\text{TiO}_2$  溶胶在可见光( $>420\text{ nm}$ )激发下和 P25 在紫外光( $>300\text{ nm}$ )激发下乙醛降解与光照时间关系图

Fig. 1 Plot of  $\ln(C_0/C)$  vs. irradiation time  $t$  of acetaldehyde consumption P25 measured under UV light ( $>300\text{ nm}$ ), under visible light ( $>420\text{ nm}$ )

Xie 等<sup>[4]</sup>采用化学共沉-胶溶法于低温( $70^\circ\text{C}$ )下制备了  $3\text{ mol}\%$   $\text{Eu}^{3+}$  改性  $\text{TiO}_2$  ( $\text{Eu}^{3+}-\text{TiO}_2$ ) 溶胶催化剂,溶胶颗粒晶型为锐钛型半晶质结构,平均粒径为  $7\text{ nm}$ ,具有较大的比表面积且表面带正电荷,有利于有机染料

分子的吸附以及电子的转移注入。由于  $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$  ( $0.36\text{ V}$ ,  $\text{Vs NHE}$ , 下同)比  $\text{O}_2/\text{O}_2^-$  ( $0.338\text{ V}$ ) 标准氧化还原电势高,在可见光激发下,染料 X-3B 的电子能够快速聚集到  $\text{Eu}^{3+}$ ,有利于电子-空穴分离。

从以上研究结果来看,金属离子掺杂可见光响应活性的提高,均是来自有机染料吸附后电子激发转移行为,而掺杂金属离子在该催化过程中起到临时“容池”的作用。金属离子掺杂提高可见光响应活性的研究,应该有不同于现有构效关系的机理方面的突破。Xie 等<sup>[9]</sup>采用化学共沉-胶溶法制备  $\text{Nd}^{3+}$  掺杂  $\text{TiO}_2$  溶胶,胶体粒子粒径为  $10\text{ nm}$ ,可见光激发下  $2\text{ h}$  苯酚自  $100\text{ mg/L}$  降解到  $5.29\text{ mg/L}$ ,但中间产物浓度上升为  $75.2\text{ mg/L}$ ,  $\text{TOC}$  值由  $37.1\text{ mg/L}$  下降到  $29.3\text{ mg/L}$ ,表明该掺杂溶胶具有较差的光矿化能力,但有很好的选择性光催化性质。研究者认为,  $\text{Nd}^{3+}$  的掺杂,可以实现自敏化以及亚带隙重叠,从而响应可见光激发。这是因为  $\text{Nd}^{3+}$  ( $1.13\text{ nm}$ ) 半径大于  $\text{Ti}^{4+}$  ( $0.64\text{ nm}$ ),不能有效嵌入到  $\text{TiO}_2$  晶格中,但是在胶溶和融解过程中,  $\text{Nd}^{3+}$  可以与周围  $-\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}-\text{O}-$  网络结构中非键桥  $\text{O}^{2-}$  键合,这样晶化反应完成后,独立  $\text{TiO}_2$  颗粒与  $\text{Nd}^{3+}$  相互交联而形成  $\text{NdOCl}$  分子。尽管  $\text{NdOCl}$  能够响应可见光,但是其不连续能级不能形成有效带隙,而是  $\text{Nd}^{3+}4f$  轨道电子吸收可见光能量发生电子跃迁而在  $\text{Nd}^{3+}$  周围生成  $\text{Nd}^{4+}$ ,这样就在  $\text{Nd}^{3+}$  与  $\text{Nd}^{4+}$  之间发生了自敏化反应,生成带正电的聚集体  $(\text{Nd}_n)^{m+}$  ( $m>3n$ )。聚集体  $(\text{Nd}_n)^{m+}$  ( $m>3n$ , 该关系表示由于自敏化反应使得  $\text{Nd}$  离子的电荷处于  $3\sim 4$  之间,因而正电聚集体所表现的正电荷  $m$  大于正电聚集体中  $n$  个  $\text{Nd}^{3+}$  所带的电荷)的形成有利于电子从  $\text{TiO}_2$  价带跃迁到聚集体空能级(即亚带隙),降低了纳米  $\text{TiO}_2$  带隙,因此响应波长扩展到可见光区。同时,  $\text{TiO}_2$  价带空穴( $h^+$ )从  $\text{OH}^-$  上获得电子而生成强氧化  $\cdot\text{OH}$  自由基

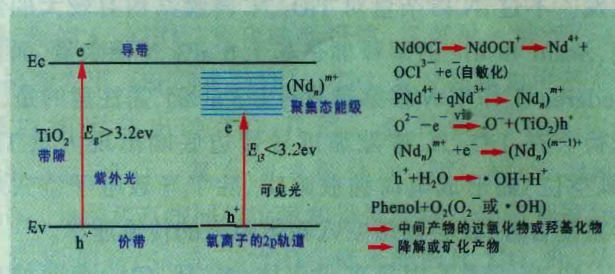


图 2  $\text{Nd}^{3+}-\text{TiO}_2$  溶胶体系可见光催化机理  
Fig. 2 Photocatalytic mechanism of  $\text{Nd}^{3+}-\text{TiO}_2$  sol/visible light system

氧化降解有机物,反应机理如图2所示。

研究者几乎研究了所有的金属离子掺杂,但是效果都不是很明显,特别是可见光响应方面。从最近的研究情况来看,已经很少有研究者涉及单纯金属离子掺杂改性的研究,而是将着眼点放在离子掺杂方式上,将金属离子掺杂和制备处理方法结合起来进行考虑,如RE离子非均匀掺杂等,以期获得较好的可见光响应活性。不过需要注意的是,掺杂的过渡金属离子可能会优先于溶解氧获得电子,而染料自由基又会将还原态金属离子氧化,最终严重抑止染料的光降解效率。

### 1.2 非金属原子置换

可见光响应活性研究是基于对纳米晶格中Ti-O键电子云轨道施加影响,选择其他适合非金属原子置换O原子或Ti<sup>4+</sup>,来达到可见光响应的目的。2001年,Asahi等<sup>[6]</sup>首次采用非金属N原子替换TiO<sub>2</sub>纳米晶中0.75%的晶格氧,制备了一种置换氧位的TiN<sub>x</sub>掺杂态和TiO<sub>2</sub>带隙相匹配响应可见光激发的光催化剂,使得可见光光催化降解有机污染物取得了关键性突破。由于N具有和O原子相近的键能结构,之后非金属N原子置换提高可见光响应活性的研究得到广泛关注。研究者通过不同方法制备了O原子被部分置换的TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub>,并试图对可见光响应机理作出解释。

Lindgren等<sup>[7]</sup>采用反应型直流磁电管溅射法在Ar, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>气氛(N<sub>2</sub>流速比 $\phi=f(N_2)/[f(N_2)+f(Ar)+f(O_2)]=0.0063$ )下制备了TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub>薄膜,该薄膜具有多孔平板羽状微结构,响应波长红移至550 nm,可见光(400< $\lambda$ <500 nm)利用效率为20%。对TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub>薄膜可见光响应却有不同解释:Asahi认为,N掺杂部分置换氧原子降低电子束缚能,因此使得半导体带隙变窄(bandgap narrowing),但是Lindgren和Irie将可见光响应归结为在半导体带隙靠近价带形成的独立的窄带到导带之间的激发。不过,N掺杂量对TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub>薄膜结构有较大的影响,Asahi和Irie的解释都是基于6 at% N掺杂量,而在Lindgren工作中N掺杂量只有0.3 at%。需注意的是,N置换会在TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub>带隙靠近导带底端出现大量Ti<sup>3+</sup>(氧空位)而形成电荷捕获陷阱,除了导致电子空穴对严重复合外,还会延缓空穴在带隙间的传输速率。

Chiba等<sup>[8]</sup>采用等离子气体(Ar, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>)表面处理技术对RF活性离子镀膜法制备的TiO<sub>2</sub>薄膜进行表面处理,讨论了550 nm可见光的透过率及吸收带边移动情况与H<sub>2</sub>分压和等离子表面处理时间的关系。随着H<sub>2</sub>

分压的增大,550 nm可见光的透过率减小,而吸收带边移动量增加,这说明由于H<sub>2</sub>的还原作用使得锐钛型纳米TiO<sub>2</sub>的带隙缩小,从而使响应波长红移至可见光区域。同样,等离子表面处理时间对TiO<sub>2</sub>薄膜可见光活性的影响和H<sub>2</sub>分压有着类似的结果,这主要是因为随着表面处理时间的增加,TiO<sub>2</sub>中的晶格氧被H<sub>2</sub>还原而从纳米晶体中脱附出来。Chiba借助XPS还讨论了纳米TiO<sub>2</sub>晶型变化与H<sub>2</sub>分压的关系。随H<sub>2</sub>分压的增加,O1s和Ti2p束缚能都出现了不同程度的增大,这部分说明晶格氧的脱附使得Ti-O处于非化学计量比状态,但仍属于稳定的锐钛矿晶体;与O1s和Ti2p不同的是,C1s束缚能很小,其强度随H<sub>2</sub>分压的增大而减小,该结果说明,一方面可以通过等离子气体组成来实现C掺杂含量的控制,另一方面也说明适当含量的C掺杂可以有效填充氧空位,提高可见光响应活性。

Oh S-M等<sup>[9]</sup>对TiN在诱导RF热等离子反应器中进行飞行氧化制备纳米晶TiO<sub>2</sub>光催化剂,同时对引入氧化气体(Ar, O<sub>2</sub>或H<sub>2</sub>)组成及流速对纳米晶光催化活性影响进行了讨论。该方法得到的粉末产物通常包括大、小两类颗粒。大颗粒为初始粉末TiN和球状粒子金红石TiO<sub>2</sub>以及Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>组成的混合物,其中球状粒子源自初始粉末在等离子气流中长期停留后而发生快速熔化;小颗粒则源自物相颗粒表面部分气化的氧化混合物的快速固化,其组分为金红石和锐钛矿纳米晶,平均粒径为50 nm。引入O<sub>2</sub>流速决定着合成纳米晶的表面形态、颜色和结构。增加O<sub>2</sub>流速(~2.5 L/min),纳米晶颗粒成球状,同时粒径显著减小。在中等流速下(2.5~5.0 L/min),由于初始颗粒的部分氧化而会形成壳-核结构复合晶粒,其中“核”包括金黄色TiN或红色低值Ti氧化物,“壳”主要为纳米晶TiO<sub>2</sub>(TiO<sub>2</sub>晶型和晶格氧自“壳”到“核”扩散形成氧空位),根据氧化度不同而呈现诸如黑、蓝、黄等颜色。在更高流速下(~10 L/min),“核”完全氧化而熔融成球状单一晶体,而“壳”主要为金红石型(源自氧缺陷结构以及氧扩散),此时大颗粒粒径减小而且变得更加均匀。同时,氧化物表面沸点降低,氧化物颗粒气化快速增加,使得小粒径颗粒晶相主要为锐钛型。纳米晶相组成主要取决于引入气体中O<sub>2</sub>的含量,当O<sub>2</sub>含量较高时,纳米晶中大部分(≥93 wt%)为锐钛型;而当O<sub>2</sub>含量较低或引入H<sub>2</sub>时,由于可以造成氧缺陷,因而主要为金红石相。这样,当引入过量H<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>:O<sub>2</sub>≥4)时,就可以生成纯金红石纳米晶,晶形为六

面体或四角形。另外,高氧含量气体在抑制金红石-锐钛型晶型转变,以及调节金红石晶相内部应力等方面具有重要作用。由于  $N_{2p}$  态与  $O_{2p}$  混合可以减小带宽,因而 0.1 wt %~0.3 wt % N 原子置换的  $TiO_2$  催化剂响应可见光激发具有很高的光催化活性。但是,采用高温溅射分解法、溶胶-凝胶法、浸渍-覆膜法、离子-掺杂法以及等离子处理法等方法制备  $TiO_{2-x}N_x$  薄膜性能很低,重复性差。Suda 等<sup>[10]</sup>采用脉冲激光沉积法(pulsed laser deposition method, PLD) 制备了  $TiO_{2-x}N_x$ 。PLD 法由于操作简单、沉积条件范围宽、瞬间沉积速率大、源材料选择范围广以及晶型薄膜制备可重复性高,近年来被广泛应用于制备晶型薄膜。Suda 以 TiN 为源材料在  $O_2/N_2$  混合气体环境中进行反应制备  $TiO_{2-x}N_x$ , 其薄膜晶型结构和组成取决于混合气体中  $N_2$  含量以及源材料,当  $N_2$  含量连续增加时,薄膜由  $TiO_2$  转化为 TiN,当部分 N 掺杂锐钛型  $TiO_2$  晶型结构中时会导致带隙窄化,吸收带边明显红移,甲基蓝降解试验表明, $TiO_{2-x}N_x$  在可见光和紫外光激发下都具有明显的降解效果。同时,还有研究者对 C、F、S 非金属原子置换进行了探索。不过,与其他非金属原子置换 O 原子不同,Ohno 等<sup>[11]</sup>采用 S 置换纳米晶  $TiO_2$  中部分 Ti 制备了阳离子  $S^{4+}$  掺杂  $TiO_2$  光催化剂,XPS 分析显示,S 原子以氧化态形式(主要是  $SO_2$ )嵌入  $TiO_2$  晶格中,该催化剂响应可见光( $\geq 500$  nm)激发能够有效降解甲基蓝,甚至可以部分氧化金刚烷。该阳离子  $S^{4+}$  置换具有比 N、C、S 阴离子置换更高的可见光催化活性。

应该说,非金属原子置换是最近发展起来的具有较好发展前景的一类提高可见光响应的方法,其可以在一定限度内显著降低禁带宽度,提高可见光催化活性。但是,氧原子被置换容易导致  $TiO_2$  晶型的不稳定,以及由于禁带宽度的降低而导致氧化能力不彻底、中间产物多等问题,这些问题的解决应该基于 O 原子置换量的优化以及对  $TiO_2$  晶格原子实施部分同时置换。

### 1.3 与其他半导体复合

锐钛型  $TiO_2$  禁带宽度为 3.2 eV,通过与具有不同禁带宽度的强互补性的半导体进行复合,有利于电荷分离,抑制  $e^-h^+$  复合,提高光量子产率和催化效率。目前广泛研究的半导体光催化剂大多数属于宽禁带 n 型半导体化合物,如  $CdS$ ,  $SnO_2$ ,  $ZnO$ ,  $ZnS$ ,  $PbS$ ,  $MoO_3$ ,  $SrTiO_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $SiO_2$ ,  $WO_3$  和  $MoSi_2$  等。

Cheng 等<sup>[12]</sup>采用溶胶-凝胶法制备了可以响应可见

光激发的锌铁酸盐(禁带宽度为 1.9 eV)掺杂光催化剂  $TiO_2(ZnFe_2O_4)$ ,该催化剂在可见光(400 nm)激发下,能够高效降解甲基橙。Cheng 讨论了焙烧温度对光催化性能的影响,认为温度会引起等电点、pH、比表面积的变化,并提出催化剂表面为正电态有利于甲基橙的吸附降解。

Chen 等<sup>[13]</sup>采用酸性催化溶胶-凝胶法制备了无机硅藻土担载  $TiO_2$  催化剂,通过酸性橙 7(AOV7)降解试验讨论了其光催化性能和焙烧温度、 $TiO_2$  沉积量之间的关系。使用该负载 31%  $TiO_2/SiO_2$  催化剂(31%表示负载  $TiO_2$  量),AOV7 降解速率是 P-25 的 2.3 倍,这源自负载  $TiO_2/SiO_2$  催化剂大的比表面积( $225\text{ m}^2/\text{g}$ )以及高吸附能力,能够实现电子的快速注入转移。温度升高不会改变  $TiO_2$  晶型,在不同焙烧温度下,晶型均为锐钛型。不过随温度的升高和  $TiO_2$  负载量的增加,负载  $TiO_2$  粒径增大,比表面积线性减小,而  $TiO_2/SiO_2$  的光催化活性随  $TiO_2$  负载量的增加而增大,随焙烧温度的增加而降低。

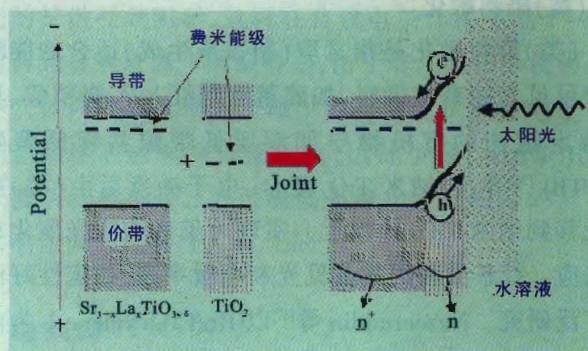


图3  $Sr_{0.95}La_{0.05}TiO_{3.6}-TiO_2$  异质节能级变化示意图  
Fig. 3 Schematic diagram of idealized energy level variations for  $Sr_{0.95}La_{0.05}TiO_{3.6}-TiO_2$  heterojunction.

Bold line indicates the energy band bending.

Matsuo 等<sup>[14]</sup>制备了具有异质结构的锐钛矿  $TiO_2$  包覆  $(Sr_{0.95}La_{0.05})TiO_{3.6}$  复合纳米粉体,在可见光波长( $>420$  nm)激发下,  $(Sr_{0.95}La_{0.05})TiO_{3.6}-TiO_2$  复合粉体对甲基兰光漂白能力高出纯  $TiO_2$  几倍。在锐钛矿  $TiO_2$  包覆  $(Sr_{0.95}La_{0.05})TiO_{3.6}$  复合纳米粉体中, $TiO_2$  和  $(Sr_{0.95}La_{0.05})TiO_{3.6}$  分别具有相同的价带和导带能级,禁带宽度均为 3.2 eV,但是  $(Sr_{0.95}La_{0.05})TiO_{3.6}$  费米能级比  $TiO_2$  低,从而在复合粉体异质微结构界面出现指向  $TiO_2$  陡的向上能带弯曲挠度,其挠度值与费米能级值相当,同样在纳米  $TiO_2$  与水溶液界面出现更大的弯曲挠度(如图 3 所示)。

在复合粉体中,  $(\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05})\text{TiO}_{3.48}$  吸收波长在可见光区 ( $<550\text{ nm}$ ), 主要源自和  $\text{La}_{\text{Sr}}'$ ,  $\text{La}_{\text{Sr}}^{\times}$ ,  $\text{V}_{\text{Sr}}''$ ,  $\text{V}_{\text{Sr}}'$ ,  $\text{V}_{\text{Sr}}^{\times}$  等阳离子相关的电子缺陷, 其中  $\text{La}_{\text{Sr}}'$ ,  $\text{La}_{\text{Sr}}^{\times}$  比最低导带能级低  $0.3\text{ eV}$ , 使得  $\lambda > 410\text{ nm}$  的可见光穿透  $\text{TiO}_2$  层而激发  $(\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05})\text{TiO}_{3.48}$  电子。另外, 连贯节点是电荷在异质结构中平滑移动所必需的, 在复合粉体中,  $\text{SrTiO}_3$  上表层含有  $\text{TiO}_3$  和  $\text{TiO}_2$ , 同时  $\text{SrTiO}_3$  可以微溶  $\text{TiO}_2$ , 这就使得光生电子沿能带平滑移动到  $(\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05})\text{TiO}_{3.48}/\text{TiO}_2$  水溶液界面发生缓慢催化反应, 同时光生空穴沿弯曲能带迁移至  $\text{TiO}_2$  层表面与甲基兰离子发生氧化反应。

与金属离子掺杂类似,  $\text{TiO}_2$  与其他半导体复合提高可见光响应活性更多是通过染料响应可见光激发实现的, 而半导体复合更多的可以被看作是优化染料电子转移、抑止电子空穴复合、提高光催化效率的一种方法。需要强调的是, 两种(或以上)半导体复合结构对其光催化活性影响是很大的, 因此选择合适的复合半导体及复合结构对于响应可见光响应活性将是今后一段时间重点研究的方向。

#### 1.4 (类)染料敏化

(类)染料敏化是指选取(制备或生成)适合的能够响应可见光的有机染料, 如硫堇和曙红  $\text{Y}^{[15]}$ 、腐殖酸、具有特定结构的有机物质如双层低带隙共轭低聚物 (PTPTB)  $^{[16]}$  等, 与纳米  $\text{TiO}_2$  复合, 电子激发后由(类)染料迁移到纳米  $\text{TiO}_2$  导带上, 实现可见光响应光催化氧化反应。钌系染料因其可见光利用效率高、稳定性好而被广泛研究。Nazeeruddin 等 $^{[17]}$ 以  $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{cymene})]_2$  为前驱体, 制备了双亲性异质单核  $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})\text{Cl}(\text{cymene})]$  配合物, 然后以二吡啶基配合体有效置换 Ru 金属球晶中甲基异丙基苯配合体。该配合物染料敏化纳米晶  $\text{TiO}_2$  作用下, 可见光照射能量转化效率达到  $8.6\%$ , 同时热稳定性良好。但是, 钌系染料制备复杂, 价格昂贵, 因此近年来逐渐发展起来一系列有机染料。

Amao 等 $^{[18]}$ 以叶绿素衍生物 chlorine-e6 (Chl-e6) 敏化  $\text{TiO}_2$ , 在自然太阳光照射下, 电子从 Chl-e6 单线态注入到  $\text{TiO}_2$  导带中, 其在  $400\text{ nm}$ ,  $541\text{ nm}$ ,  $661\text{ nm}$  的光电转换效率 (IPCE) 分别为  $11.0\%$ ,  $4.7\%$  和  $7.9\%$ 。Chatterjee D. 等使用化学发光探针-发光氨 (luminol) 观察到降解过程中生成的  $\cdot\text{O}_2^-$ 。

Zhao 等 $^{[19]}$ 以腐殖酸 (HS) 敏化  $\text{TiO}_2$  氧化降解 p,p'-DDT 进行了实验, 结果发现,  $2\text{ wt}\%$  HS 负载的纳米  $\text{TiO}_2$  响应波长红移到可见光。在可见光的激发下, 电子

从光活性 HS 跃迁到  $\text{TiO}_2$  导带上而发生氧化反应。在紫外光和可见光激发降解过程中有不同产物生成, 表明在紫外光和可见光激发下有着不同的光催化降解机理。不过, HS 会抑止 UV- $\text{TiO}_2$  体系光催化活性。

在染料敏化过程中, 有研究者观察到, 在有机染料和  $\text{TiO}_2$  界面之间会生成一类新能态物质, 该物质可以强烈吸收可见光, 并利于电子沿能带迅速转移。Rodolfo 等 $^{[20]}$ 以中性聚合物丹宁酸(一类从植物腐殖质中提取的多酚化合物)敏化纳米  $\text{TiO}_2$  可见光催化活性, 丹宁酸最高充满分子轨道 (HOMO) 为  $4.85\text{ eV}$  (Vs NHE), 而其最低空余分子轨道 (LUMO) 高于纳米  $\text{TiO}_2$  最低导带能级, 因此当丹宁酸牢固地吸附在  $\text{TiO}_2$  表面时, 无需外界偏压可见光 ( $400\sim600\text{ nm}$ ) 激发电子从丹宁酸注入到  $\text{TiO}_2$  导带中。深入研究后还发现, 在丹宁酸分子结构中含有可与金属离子络合的 O-二羟基苯基团以及螯合位点酚羟基基团, 当丹宁酸吸附在  $\text{TiO}_2$  表面时, 就会在其界面处发生络合反应, 光电子效率 (incident photon to current efficiency) 谱型分析表明, 界面络合导致了新能态的生成, 新能态具有比丹宁酸更高的电子转移效率。同时, 这种界面络合能够有效降低表面陷阱密度, 降低电子空穴复合损耗, 因而可以显著提高  $\text{TiO}_2$  可见光催化活性, 响应波长红移至  $700\text{ nm}$ 。

表面活性剂由于可以集结憎水物质, 因此通常被用在 UV- $\text{TiO}_2$  反应体系中用以提高光催化降解效率。Chw 等 $^{[21]}$ 讨论了一类全新的提高  $\text{TiO}_2$  可见光催化活性方法——采用含有聚氧化乙烯基团 (Brij) 的非离子型表面活性剂对  $\text{TiO}_2$  可见光催化活性的敏化增活。其认为 Brij 结构一方面能够与  $\text{TiO}_2$  表面的 -OH 形成能够吸收可见光的活性联合体 (如图 4 所示), 另一方面可以集结  $\text{TiO}_2$  表面活性剂吸附层处憎水物质的浓度而有利于电子注入, 电子注入可以通过活性联合体, 也可能通过  $\text{TiO}_2$  导带。从后一种电子注入方式来讲, 表面活性剂起到类似染料敏化的作用; 但是, 与染料敏化提高  $\text{TiO}_2$  可见光催化活性比较, Brij- $\text{TiO}_2$  体系有着更高的催化活性, 而且随着温度的升高, 催化活性也会增加。Brij 与  $\text{TiO}_2$  形成的活性联合体决定着可见光吸收性质以及其光催化活性, 而且只有含有 Brij 系列结构的表面活性剂才可以生成这类活性联合体。

需要说明的是, (类) 染料在敏化催化过程中作为电子供体, 在光反应过程中必然受到损耗, 其稳定性对于该体系的稳定工作至关重要。同时, 染料分子应与

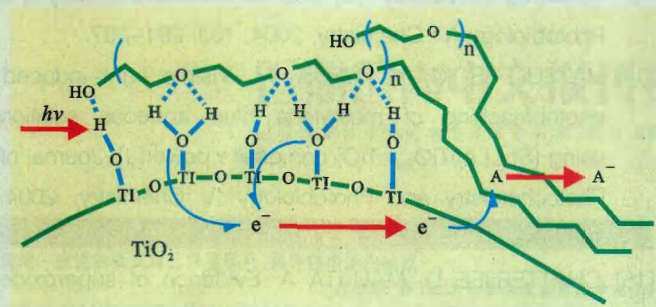


图 4  $\text{TiO}_2$ /表面活性剂 Brij 活性联合体结构及其可见光条件下反应原理图

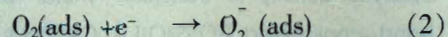
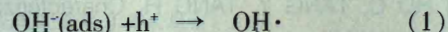
Fig. 4 Schematic illustration of the hypothesized  $\text{TiO}_2$ -surfactant (Brij) complexation and its visible light activation.

A represents an electron accepting substrate such as  $\text{CCl}_4$  and  $\text{Cr(VI)}$ .

$\text{TiO}_2$  界面间保持较低的传输势垒以利于电子转移,因此(类)染料的安全性及其在纳米  $\text{TiO}_2$  表面的吸附性能将严重影响该结构催化体系的光催化效率及工作寿命,选择或制备适合的具有特定结构的有机染料显得尤为重要。

此外,在大部分研究者将目光集中在  $\text{TiO}_2$  掺杂改性、染料敏化、几种半导体复配时,有研究者开始着手对  $\text{TiO}_2$  制备处理方法方面的工作。这些工作在深化可见光响应催化反应机理及可见光改性方法方面进行了有益的探索,其与其他改性方法结合必将会促进  $\text{TiO}_2$  可见光响应研究的重大突破。水热法制备的纳米  $\text{TiO}_2$  具有较好的完整晶相,同时热稳定性良好,因此被广泛应用。Zhu 等采用水热水解-晶化法制备了  $\text{Fe}^{3+}$  掺杂锐钛型  $\text{TiO}_2$  光催化剂,响应波长红移至可见光区。对非金属离子/原子置换来讲,自 Asahi 提出以 N 原子置换  $\text{TiO}_2$  中的晶格氧以来,先后有不同的研究者采用不同的方法进行试验,如采用反应型直流磁电管溅射法、等离子体表面处理法、在诱导 RF 热等离子反应器中对 TiN 进行飞行氧化法以及脉冲激光沉积法等。这些方法的选用,一方面可以帮助深入对 N 掺杂  $\text{TiO}_2$  光催化反应机理的认识,另一方面也对  $\text{TiO}_2$  可见光活化改性提供了新的思路。目前,基于 RE 离子的非均匀掺杂改性方法逐渐引起广泛关注。李新军等<sup>[24]</sup>采用非均匀掺杂方法对稀土离子 Pb、Sm、La、Mo、Eu 等掺杂  $\text{TiO}_2$  的光催化活性进行了探索研究。当 RE 离子注入 N 型半导体  $\text{TiO}_2$  后, $\text{TiO}_2$  作为受主提供价带空穴,随着掺杂量的提高, $\text{TiO}_2$  逐渐丧失 N 型半导体性质并转为 P 型半导体。这

样 N 型半导体  $\text{TiO}_2$  与 P 型半导体 RE- $\text{TiO}_2$  就形成 PN 结,PN 结的出现与光催化性能密切相关。光催化反应中载流子参与反应如下



在 RE- $\text{TiO}_2$  (Bottom 型掺杂)中表层为 N 型半导体,电子是多子,因而表层以反应(2)为主,电子被不断消耗。由于薄膜存在一定的孔结构, $\text{OH}^-$  可以渗入底层,而底层多子是空穴,因而在底层以反应(1)为主,空穴被不断消耗。在 Bottom 掺杂方式下,薄膜底层带隙较窄,顶层带隙较宽,光子能量小于  $\text{TiO}_2$  带隙能量的入射光可以透过宽带隙的表层  $\text{TiO}_2$  而主要在带隙较窄的底层被吸收,因此表层起到一个窗口作用。当然表层也会吸收  $h\nu > (E_g)\text{TiO}_2$  的光子,光源利用得比较充分,这一模式类似于太阳能光电电池异质结的“窗口效应”。在 N 区与 P 区交界面两侧存在的带正、负电荷区域内,存在由 N 区指向 P 区的自建电场,当 N 区空穴与 P 区电子扩散至自建电场附近时,将分别被其抽取至 P 区和 N 区,而反向的扩散受到阻碍,这样在自建电场作用下电子-空穴对得到有效分离。试验得知,由于非均匀掺杂使得电子空穴体内复合几率大大减少,有更大比例的电子空穴到达晶体表面参与氧化反应,因此少量 (~0.5%) RE 离子掺杂就能起到较好的提高光催化效率的目的,同时其响应波长红移至可见光区。

## 2 结束语

从近年  $\text{TiO}_2$  可见光响应活性改性研究来看,研究者已经对大多数金属/金属氧化物改性进行了研究,同时选择或制备了众多的有机染料进行研究,但效果都不是很理想, $\text{TiO}_2$  可见光响应研究似乎裹足不前。不过最近以来发展起来的非金属原子置换以及对  $\text{TiO}_2$  制备及掺杂方法的探索,可能会对  $\text{TiO}_2$  可见光响应研究提供较好的研究思路。另外,目前  $\text{TiO}_2$  改性研究均是基于试验—结果—解释的研究模式,事实上借助分子设计合成具有适合反应位点的  $\text{TiO}_2$  基复合物,通过构效关系探求光催化反应机理的突破,必将会促进  $\text{TiO}_2$  可见光研究和应用的更大进展。

## 参考文献(References)

- [1] ZHU J, ZHENG W, HE B, et al. Characterization of Fe- $\text{TiO}_2$  photocatalysts synthesized by hydrothermal method

- and their photocatalytic reactivity for photodegradation of XRG dye diluted in water[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2004, 216: 35–43.
- [2] HU C, TANG Y, TANG H. Characterization and photocatalytic activity of transition-metal-supported surface bond-conjugated  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ [J]. *Catalysis Today*, 2004, 90: 352–330.
- [3] WANG J, UMA S, KLABUNDE K J. Visible light photocatalysis in transition metal incorporated titania-silica aerogels [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 48: 151–154.
- [4] XIE Y, YUAN C. Characterization and photocatalysis of  $\text{Eu}^{3+}$ - $\text{TiO}_2$  sol in the hydrosol reaction system[J]. *Materials Research Bulletin*, 2004, 39: 533–543.
- [5] XIE Y, YUAN C. Photocatalysis of neodymium ion modified  $\text{TiO}_2$  sol under visible light irradiation[J]. *Applied Surface Science*, 2004: 221: 17–24.
- [6] ASAH I R, OHWAKI T, AOKI K, *et al.* Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxide [J]. *Science*, 2001, 293: 269–271.
- [7] LINDGREN T, LU J, HOEL A, *et al.* Photoelectrochemical study of sputtered nitrogen-doped titanium dioxide thin films in aqueous electrolyte [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2004, 84: 145–157.
- [8] CHIBA K. Plasma surface modification of  $\text{TiO}_2$  photocatalysts for improvement of catalytic efficiency. *Surface and Coatings Technology*, 2005, 200(5–6): 1320–1324.
- [9] OH S-M, ISHIGAKI T. Preparation of pure rutile and anatase  $\text{TiO}_2$  nanopowders using RF thermal plasma[J]. *Thin Solid Films*, 2004, 457: 186–191.
- [10] SUDA Y, KAWASAKI H, UEDA T, *et al.* Preparation of high quality nitrogen doped  $\text{TiO}_2$  thin film as a photocatalyst using a pulsed laser deposition method [J]. *Thin Solid Films*, 2004, 453: 162–166.
- [11] OHNO T, AKIYOSHI M, UMEBAYASHI T, *et al.* Preparation of S-doped  $\text{TiO}_2$  photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2004, 265: 115–121.
- [12] CHENG P, LI W, ZHOU T, *et al.* Physical and photocatalytic properties of zinc ferrite doped titania under visible light irradiation [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2004, 168: 97–101.
- [13] CHEN Y, WANG K, LOU L. Photodegradation of dye pollutants on silica gel supported  $\text{TiO}_2$  particles under visible light irradiation [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2004, 163: 281–287.
- [14] MATSUO S O Y, UEDA M. Visible light-induced photobleaching of methylene blue aqueous solution using  $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_{3+\delta}$ - $\text{TiO}_2$  composite power[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2004, 168: 1–6.
- [15] CHATTERJEE D, MAHATA A. Evidence of superoxide radical formation in the photodegradation of pesticide on the dye modified  $\text{TiO}_2$  surface using visible light [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2004, 165: 19–23.
- [16] KROEZE J E, SAVENIJE T J. The application of a low-bandgap conjugated oligomer for the sensitization of  $\text{SnO}_2$  and  $\text{TiO}_2$ [J]. *Thin Solid Films*, 2004, 451: 54–59.
- [17] NAZEERUDDIN Md K, ZAKEERUDDIN S M, Lagref J J, *et al.* Stepwise assembly of amphiphilic ruthenium sensitizers and their applications in dye-sensitized solar cell [J]. *Coordination Chemistry Review*, 2004, 248: 1317–1328.
- [18] AMAO Y, YAMADA Y, AOKI K. Preparation and properties of dye-sensitized solar cell using chlorophyll derivative immobilized  $\text{TiO}_2$  film electrode[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2004, 164: 47–51.
- [19] ZHAO X, QUAN X, ZHAO H, *et al.* Different effects of humic substances on photodegradation of p, p'-DDT on soil surface in the presence of  $\text{TiO}_2$  under UV and visible light[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2004, 167: 177–183.
- [20] RODOFLO E, INTI Z, JORGE L S, *et al.* Nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  photosensitized with natural polymers with enhanced efficiency from 400 to 600 nm [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2005, 85: 359–369.
- [21] CHO Y, KYUNG H, CHOI W. Visible light activity of  $\text{TiO}_2$  for the photoreduction of  $\text{CCl}_4$  and  $\text{Cr(VI)}$  in the presence of nonionic surfactant(Brij) [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 52: 23–32.
- [22] LI X, LI F, GU G, *et al.* Photocatalytic reaction kinetics model based on electrical double layer theory III. Surface complexation model of methyl orange adsorption on  $\text{TiO}_2$  surface[J]. *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*, 2003, 13(2): 448–451.

(责任编辑 岳臣)