

TiO₂ 催化剂薄膜背光催化的研究

岑继文^{1,2}, 李新军^{1*}, 梁园园¹, 何明兴¹, 郑少健¹, 冯满枝¹

(1. 中国科学院广州能源研究所, 广州 510640; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要:利用 TiO₂ 催化剂薄膜进行光催化反应时, 根据光照方式的不同可分为正光催化和背光催化. 两者相比, 背光催化可以避免光在溶液中的衰减而造成的光能损失. 本文研究了背光催化时薄膜的厚度, 光源波长的选择, 及其非均掺杂 V 对催化效率的影响, 同时与正光催化的情况作了比较. 结果表明: 与正光催化明显不同, 背光催化时催化剂薄膜厚度对应于光源波长有一个最佳值, 光源波长也只能选择大约在 300 ~ 388 nm 之间; 非均匀掺杂情况与正光催化相同, 能提高薄膜的催化效率.

关键词:光催化; 背光催化; 二氧化钛; 薄膜厚度

中图分类号: O647; X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2005)03-0135-06

Background Irradiated Photocatalysis of TiO₂ Thin Films

CEN Ji-wen^{1,2}, LI Xin-jun^{1*}, LIANG Yuan-yuan¹, HE Ming-xing¹, ZHENG Shao-jian¹, FENG Man-zhi¹

(1. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: In terms of the UV irradiating directions, photocatalysis with TiO₂ thin films can be divided into two types, the background irradiated photocatalysis and the foreground irradiated one. Comparatively, background irradiated photocatalysis has an advantage of avoiding the UV light attenuation which foreground irradiated one suffers when the light is going through the solution. In this article, the influence of the thickness of the films, the wavelength of light source and non-uniformly doping with V on the photocatalytic efficiency of the catalyst in case of background irradiated photocatalysis is investigated, and simultaneously it is compared with foreground irradiated one. The results show that in case of background irradiated photocatalysis there is an optimal thickness of the film according to the wavelength of the light source that is limited in the range of 300 nm to 388 nm, which is quite different from foreground irradiated one. But in both cases, the catalyst's photocatalytic activities are improved by non-uniformly doped with V.

Key words: photocatalysis; background irradiated photocatalysis; TiO₂; thickness

二氧化钛是一种具有合适禁带宽度和极佳化学稳定性的半导体催化剂^[1], 可以应用于空气^[2]和水^[3,4]的净化处理, 具有广阔的应用前景. 利用 TiO₂ 作为光催化剂降解有机污染物已逐渐由实验研究转向实际应用的研究. 光催化的大规模应用需要解决的主要技术问题是 TiO₂ 催化剂的固定和与之相应的结构简单、光利用效率高的反应器. TiO₂ 以薄膜形式固定于载体之上^[5~7]是普遍采用的一种固定方式, 避免了粉末型催化剂^[8]回收的困难. 而对于薄膜催化剂的光照方式无非有两种: 一是光源与含有机物的废液分居于薄膜两侧, 本文称之为“背光催化”; 另一种是废液与光源处于催化剂薄膜的同一侧, 称为“正光催化”.

正光催化时, 光源发出的光须通过反应溶液才能到达催化剂表面, 而紫外光及近紫外光在反应溶液中的衰减速度非常快, 虽然紫外光在溶液中也起到一定的光解作用, 但没有通过作用在催化剂上产生的效果明显; 而背光催化时光源发出的光通过光传输材料, 在几乎没有衰减的情况下到达催化剂

薄膜, 光利用率很高. 而且如果采用紫外发光二极管作背光源, 可以把反应器设计成结构紧凑、高效率的形式. J. Sabate^[9]等设计的环形光化学膜反应器和 Young Ku^[10]等制造的光学纤维式光催化反应器就属于背光催化的形式.

以往的实验研究大多是在正光照射的情况下进行^[11~13], 背光催化的研究鲜见报道. 本文主要研究背光催化形式下, 薄膜的厚度、光源波长的选择, 及其非均掺杂 V 对催化效率的影响.

1 实验部分

1.1 紫外光在溶液中的衰减

在具有不同长度的石英比色皿中装入浓度为 3.08×10^{-5} mol/L 的甲基橙溶液, 用 725 紫外光栅分光光度计测试 365 nm 光通过这些比色皿的透过

收稿日期: 2004-08-12; 修订日期: 2004-11-04

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目(01087332708)

作者简介: 岑继文(1979~), 男, 硕士研究生, 主要从事光催化环境净化的研究.

* 通讯联系人, E-mail: lixj@ms.giec.ac.cn, Tel: 020-87057615

率.

1.2 二氧化钛薄膜的制备

纯钛溶胶的配制:将 68 mL 的钛酸四正丁脂(化学纯)溶于 210 mL 的无水乙醇(化学纯),加入 16.5 mL 的二乙醇胺延缓其水解,磁力搅拌器剧烈搅拌 1 h 后将 100 mL 乙醇和 3.6 mL 去离子水混合液逐滴加入搅拌溶液中.滴加完后继续搅拌 30 min 即可得到透明的纯钛溶胶.此时各原料的配比为:

$$n(\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}):n(\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2):n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}):n(\text{H}_2\text{O})=1:0.86:26.6:1.$$

将外径为 33 mm,内径为 30 mm,长为 150 mm 的石英玻璃管经过稀硝酸浸泡,稀碱溶液刷洗,去离子水润洗后烘干.用透明胶布贴紧石英管外表面,然后在上述溶胶中以 2 mm/s 的速度提拉,再利用吹风机的暖风将其烘干得到一层厚度的湿膜.重复进行提拉,烘干操作得到多层厚度的湿膜.最后,将贴在石英管外表面的透明胶布撕开,置于马弗炉中,以 2 °C/min 的速度匀速升温至 500 °C,保温 2 h 后自然降温即可在石英管内表面上制得二氧化钛薄膜.

1.3 样品的表征

通过光催化降解甲基橙溶液实验评价其光催化活性;用 CHI660 A (上海辰华仪器公司) 电化学工作站研究催化剂薄膜的光电化学性质;用日立 (Hitachi) UV-3010 紫外-可见分光光度计扫描催化剂薄膜在 300 ~ 500 nm 波长范围的紫外-可见漫反射光谱评价其吸光性能.

1.4 背光催化降解甲基橙实验

按 1.1 节方法在石英管内表面制出 TiO_2 薄膜后,用铝片和硅胶将其一端封底,形成一个圆柱形反应容器.配制浓度为 3.08×10^{-5} mol/L 的甲基橙溶液 30 mL,倒入反应容器中,容器中央插入一根直径为 24.5 mm 的圆柱形实心玻璃棒作为填充物,使得溶液尽量与催化剂薄膜充分接触.将 2 个 125 W,发射波长峰值为 365 nm 的紫外灯置于石英管两侧,置于冷却水中进行反应(如图 1 所示).或者用 254 nm,12 W 的紫外灯管进行背光催化降解实验,不用冷却水.

用日立 UV-3010 紫外-可见分光光度计在 200 ~ 600 nm 波长范围扫描甲基橙溶液吸收光谱,根据样品吸光值变化求得降解率(r):

$$r = (c_0 - c)/c_0 = (A_0 - A)/A_0$$

式中, A_0 和 A 分别为样品的初始吸光峰值和降解后吸光峰值; c_0 和 c 分别为溶液的初始浓度和降解后浓度.

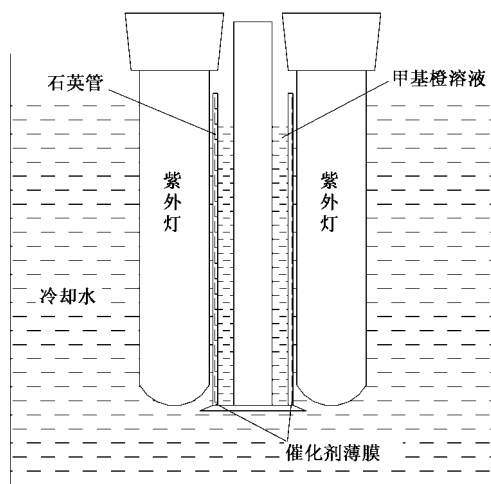


图 1 背光催化降解甲基橙实验装置图

Fig.1 Apparatus used in background irradiated photocatalytic reaction

1.5 电化学表征实验

将工业钛板(厚度 0.15 mm)切割成 20 mm × 100 mm 薄片,依次经 0 号和 8 号金刚砂纸打磨,稀 HNO_3 去离子水处理干燥后用前述方法在其表面分 3 个区域(20 mm × 20 mm)制得 3 块不同厚度(分别是 1 层,5 层,12 层)的 TiO_2 薄膜.3 个不同厚度的薄膜制于同一块钛片上与分别制作 3 块钛片相比,可以消除更换钛片时接触电阻差异过大而造成的不利影响.将制得的样品与导线连接,除工作部分外其余用环氧树脂密封,即得薄膜电极(以 TiO_2/Ti 表示).

电化学测试在石英玻璃制成的三电极系统和 CHI660 A 电化学工作站上进行,其中 TiO_2/Ti 为工作电极(WE,面积为 2 cm × 2 cm),铂片为对电极(CE,面积为 2 cm × 2 cm),饱和甘汞电极作参比(SCE),0.1 mol/L Na_2SO_4 为支持电解质,全部溶液均用分析纯化学试剂和去离子水配制.光源分别采用波长 365 nm,功率 4 W 和 254 nm,12 W 2 种紫外灯管.移动灯管位置使之照射在不同厚度的 TiO_2 薄膜上,比较起其光电流响应情况.

2 实验结果

2.1 紫外光在溶液中的衰减

紫外光在浓度仅为 3.08×10^{-5} mol/L 稀甲基橙溶液中衰减很快,如图 2 所示,365 nm 光穿过 30 mm 厚的溶液,光强衰减了 80%.被溶液吸收的光大部分都转变成热能而损失掉,所以采用背光催化设计光催化反应器是很有必要的.

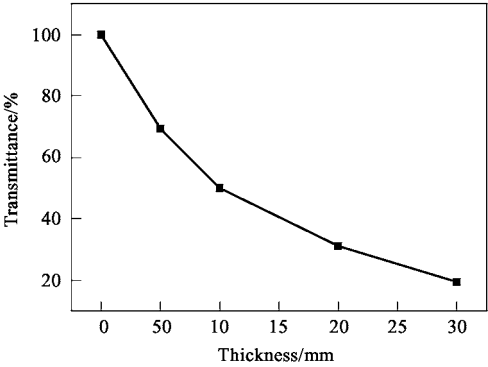


图 2 365 nm 光在 3.08×10^{-5} mol/L 甲基橙溶液中的衰减
Fig.2 Attenuation of 365nm UV light when going through methyl orange solution

2.2 薄膜的透光率

不同提拉次数制备的二氧化钛薄膜具有不同的厚度.不同波长的光穿过二氧化钛薄膜吸收情况是大不一样的,总体来说薄膜越厚光穿透率越小,如图 3 所示.365 nm 的光穿过 12 层膜厚以后仍有 84 % 的光透过,而 254 nm 的光则被强烈吸收,几乎没有光能穿透一层厚薄膜.

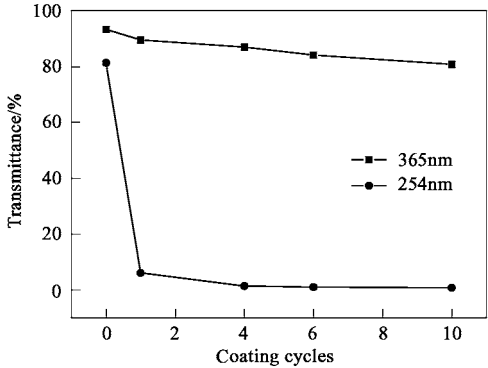


图 3 365 nm 和 254 nm 光穿过不同膜厚的透射率
Fig.3 Transmittance of 365nm and 254nm light going through films of various thicknesses

这是由于二氧化钛能带宽度大概是 3.2eV 左右,365nm 光的光子能量为 3.39eV,254nm 光的光子能量为 4.88eV 远大于 3.2eV,所以 254nm 光一到达二氧化钛薄膜表面就被强烈的吸收,几乎没有光子能达到薄膜的另一表面.

2.3 薄膜厚度对光催化效率的影响

图 4 是在 365 nm 波长背光照射下,不同厚度二氧化钛薄膜光降解 40 min 后甲基橙降解率的比较.由图可知,起初随着薄膜厚度的增加,光催化降解效率逐渐升高,但到一定厚度即在 5 层膜厚的时候,降

解效率达到最高值,随后随着膜厚的增加降解效率反而降低,也就是说催化剂薄膜的背光催化存在一个最佳厚度.而在正光催化情况下,如图 5 所示随着薄膜厚度的增加催化效率逐渐升高,超过 8 层膜厚以后效率提高不明显.

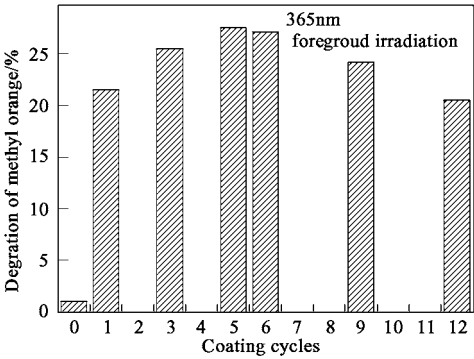


图 4 365 nm 背光催化不同膜厚的降解率比较
Fig.4 Plot of methyl orange degradation rate vs thickness of TiO₂ thin films in 365nm background irradiated photocatalysis

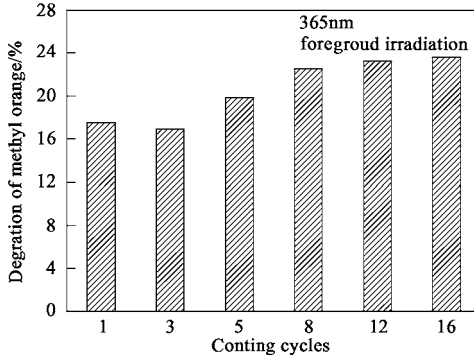


图 5 365 nm 正光催化不同膜厚的降解率比较
Fig.5 Plot of methyl orange degradation rate constant vs thickness of TiO₂ thin films in 365nm foreground irradiated photocatalysis

对于 254 nm 灯背光催化降解,随着膜厚的增加降解效率持续降低(图 6).在此实验条件下,一层膜对于 254 nm 光来说已经过厚,无法检验出 254 nm 背光照射下是否存在一个最佳厚度.而正光催化(图 7)情况下,膜厚对降解效率影响不大.

2.4 电化学光电流-时间曲线

不同厚度的二氧化钛薄膜对于 365 nm 和 254 nm 2 种光源波长的光电流响应状况是不同的.对于 365 nm 波长的光源,光电流响应 1 层 < 5 层 < 12 层,薄膜越厚光电流响应越大,如图 8 所示.图中每隔 20 s 切换一次光源开关,灯灭时光电流为 0,灯亮时产生一定的光电流,由于电极对光响应特别迅

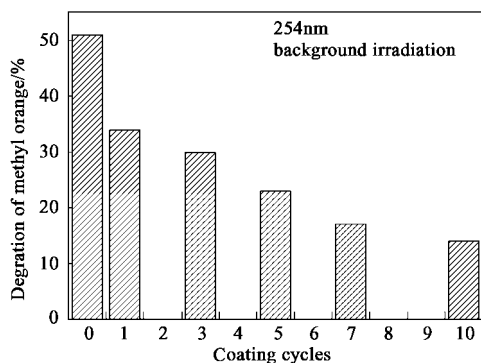


图 6 254 nm 背光催化不同膜厚降解率比较

Fig. 6 Plot of methyl orange degradation rate vs thickness of TiO_2 thin films in 254 nm background irradiated photocatalysis

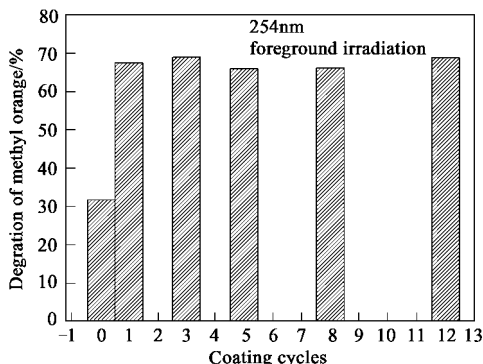


图 7 254 nm 正光催化不同膜厚降解率比较

Fig. 7 Plot of methyl orange degradation rate vs thickness of TiO_2 thin films in 254 nm foreground irradiated photocatalysis

速 $I-t$ 曲线呈方波状. 而对于 254 nm 波长光源, 无论是 1 层, 5 层还是 12 层, 它们的光电流显示完全重叠在一起 (如图 9 所示).

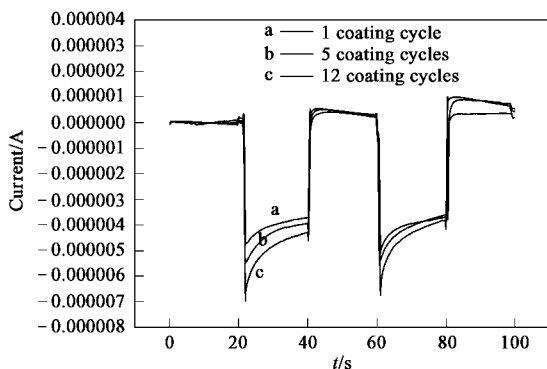


图 8 不同厚度薄膜在 365 nm 光照射下的光电流曲线

Fig. 8 Photocurrent of various thickness TiO_2 thin films under 365 nm UV irradiance

这可能是由于 365 nm 光的透过率比较高, 光穿

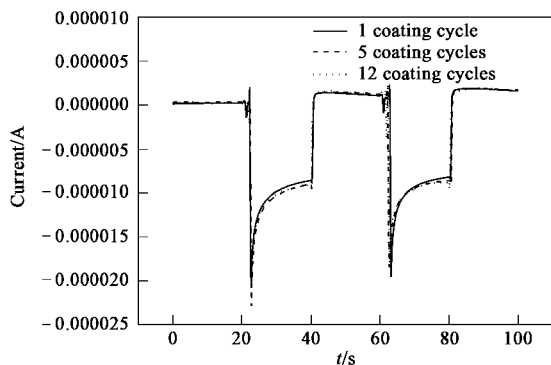


图 9 不同厚度薄膜在 254 nm 光照射下的光电流曲线

Fig. 9 Photocurrent of vary thickness TiO_2 thin films under 254 nm UV irradiance

透到 12 层厚的底层仍有很高的强度. 1 层厚度的薄膜吸收到的光子过少, 产生的光生载流子自然比较少, 所以图 5 中随着薄膜厚度的增加薄膜吸收的光子增多, 光催化效率升高. 而 254 nm 的光的透过率很低, 薄膜表面极薄的厚度 (小于 1 层厚度) 内即被吸收殆尽, 因此对于多层厚度的薄膜, 底层的厚度对于吸收光子没有任何作用, 光生载流子集中在薄膜表面极薄的一层内产生, 故图 7 中随着薄膜厚度的增加, 光催化效率并没有明显提高. 图 6 背光情况下薄膜越厚, 越是阻碍了集中在薄膜一侧的光生载流子向溶液一侧迁移, 光催化效率越低.

2.5 UV-Vis 透射光谱

图 10 为 500 ~ 200 nm 范围内扫描的透射光谱图, 图中从 388 nm 开始薄膜对紫外光有明显吸收, 一直到 300 nm 左右光透率降低至 0. 从图中易知, 365 nm 光穿透率很高, 而 254 nm 光穿透率几乎为 0, 因此背光催化的时候, 365 nm 光能在一定薄膜厚度内起作用, 而 254 nm 光在很薄的一层内几乎完全被阻挡住, 反而降低了降解效率.

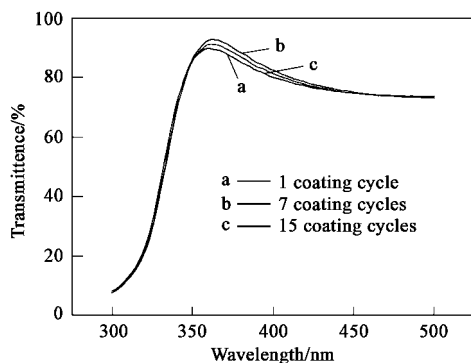


图 10 不同薄膜厚度的 UV-Vis 漫反射透射光谱

Fig. 10 UV-Vis transmittance of vary thickness of TiO_2 thin films

2.6 背光条件下的非均匀掺杂对光催化性能的影响

按文献[14]的方法制备掺杂 V 的溶胶,掺杂浓度为 0.4%。在石英管内表面上制作催化剂薄膜时,依次提拉 3 次 V 掺杂溶胶,再提拉 2 次纯钛溶胶,得到底层掺杂的催化剂薄膜,记为 Bottom 掺杂方式;若先提拉 3 次纯钛溶胶,再提拉 2 次掺杂 V 溶胶,得到表层掺杂的催化剂薄膜,记为 Top 掺杂方式。连续提拉 5 次 V 掺杂溶胶得到均匀掺杂的催化剂薄膜,记为 Uniform 掺杂方式。几种掺杂方式制出的薄膜和纯 TiO_2 薄膜采用 365nm 灯背光催化降解 40 min 后,甲基橙降解率比较如图 11 所示。图中,Bottom 掺杂方式明显优于其它 2 种掺杂方式和纯 TiO_2 薄膜。这与文献[14]报道的正光催化条件下非均匀掺杂比较结果相同。一般掺杂金属元素以后能改变催化剂的带隙能^[11],Bottom 掺杂方式下,薄膜表层与底层的带隙能不同,形层类似太阳能异质结的结构,促进了光生电子-空穴对的分离,进而提高光催化效率。而 Top、Uniform 掺杂方式下,薄膜接触溶液一面均有掺杂离子存在,掺杂离子在在表面会形成过多的表面缺陷与溶液竞争载流子,成为电子-空穴对复合的中心,反而使光催化效率降低。

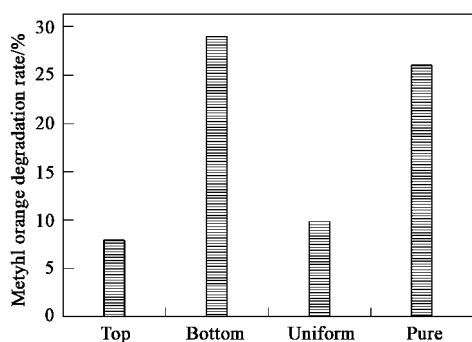


图 11 不同掺杂方式降解甲基橙 40 min 比较

Fig.11 Plot of methyl orange degradation rate vs doping mode for 40 min

3 讨论

背光催化可以避免紫外光在溶液中的衰减损失。对于 365nm 的光它在二氧化钛薄膜中的吸收系数很小,完全可以从背面照射穿透薄膜,而在整个薄膜层中比较均匀的起光电作用。而对于 254nm 的紫外光,它在二氧化钛中的吸收系数很大,一到达薄膜表面立即被表面吸收完全,产生的光生载流子比较集中,薄膜内部至接触溶液一面没有起到吸光作用。

电化学的光电流表征实验结果(图 8,图 9)证实了这一点。

紫外光穿透催化剂薄膜的过程当中,光逐渐被催化剂吸收产生光生载流子,光生载流子在薄膜内扩散至薄膜另一面接触甲基橙溶液的表面引起催化反应。同时在扩散过程当中有部分载流子自动复合。如果光的穿透率高,而催化剂薄膜过薄,则光被催化剂薄膜吸收利用的光能太少,光利用率不高;相反,如果光穿透率过低,薄膜过厚,薄膜吸收的紫外光虽然多,但产生的大部分光生载流子集中于靠近光源一侧,它们还没来得及迁移至溶液接触面就已自动复合变成热能。故在一定波长的紫外背光照下, TiO_2 催化剂薄膜有一个最佳厚度。

这与正光催化的情况有明显的区别, Wenfeng^[15]等人均认为当薄膜厚度增加到一定厚度以后光催化效率增加开始趋于平缓,与图 5 的实验结果相一致。

从图 4 的实验结果知,对于 365nm 光,最佳厚度是 5 次提拉制得的薄膜。但图 6 表明,对于 254nm 光 TiO_2 薄膜反而起到阻碍光降解作用。由此可见不是所有紫外光都适合用于背光催化。根据上述讨论,在背光催化条件下要求紫外光光子能量大于 TiO_2 禁带宽度,又要求有一定的穿透率。从图 10 可知,满足这个要求的波长范围是在 300 ~ 388nm 之间,设计背光催化的反应器只能选择这个波段范围的波长,否则达不到光催化效果。而图 7 表明正光催化条件下 254nm 波长的光源是有效的,波长的选择只要能激发 TiO_2 产生光生载流子即可。

4 结论

(1) 紫外光在含有机物溶液中的衰减很快,设计光催化反应器时有必要采用背光催化的形式,以避免光能在溶液中的损失,提高能源利用率。

(2) 不同波长的紫外光穿透二氧化钛薄膜透过率不同,其光降解效率也不一致。在背光催化时,每一个波长光源有其不同的薄膜最佳厚度,对于 365nm 紫外灯,最佳厚度为连续提拉 5 次得到的纯二氧化钛薄膜。而正光催化时不存在最佳厚度问题,随着膜厚的增加催化效率逐渐升高,到达一定厚度以后效率增高不明显。

(3) 对于背光催化光源的选取,其波长只能大概选择在 388 ~ 300nm 之间。而正光催化可以选择小于 388nm 左右的任意波长。

(4) 背光催化条件下非均匀掺杂 V 能提高其降

解效率,底部掺杂的催化效率比纯二氧化钛薄膜高.这与正光催化的非均匀掺杂结果相同.

参考文献:

- [1] Akira Fujishima, Tata N Rao, Donald A Tryk. Titanium dioxide photocatalysis[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2000, **1**: 1 ~ 21 .
- [2] Toshinori Tsuru, Takehiro kan-no, Tomohia Yoshioka, *et al.* A photocatalytic membrane reactor for gas-phase reactions using porous titanium oxide membranes [J]. Catalysis Today, 2003, **82**: 41 ~ 48 .
- [3] Ganesh Balasubramanian, Dionysios D Dionysiou, Makram T Suidan, *et al.* Evaluating the activities of immobilized TiO₂ powder films for the photocatalytic degradation of organic contaminants in water [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2004, **47**: 73 ~ 78 .
- [4] J A Byrne, A Davidson, P S M Dunlop, *et al.* Water treatment using nano-crystalline TiO₂ electrodes [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 2002, **148**: 365 ~ 374 .
- [5] K Venkata Subba Rao, A Rachel, M Subrahmanyam, *et al.* Immobilization of TiO₂ on pumice stone for the photocatalytic degradation of dyes and dye industry pollutants [J]. Applied Catalysis B: Environmental 2003, **46**: 77 ~ 85 .
- [6] Wenfeng Shangguang, Akira Yoshida, Mingxia Chen. Physicochemical properties and photocatalytic hydrogen evolution of TiO₂ films prepared by sol-gel processes [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2003, **80**: 433 ~ 441 .
- [7] Ying Ma, Jian-bin Qiu, Ya-an Cao, *et al.* Photocatalytic activity of TiO₂ films grown on different substrates [J]. Chemosphere 2001, **44**: 1087 ~ 1092 .
- [8] Marta Mrowetz, Carlo Pirola, Elena Selli. Degradation of organic water pollutants through sonophotocatalysis in the presence of TiO₂ [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2003, **10**: 247 ~ 254 .
- [9] 孙德智主编. 环境工程中的高级化学氧化技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 251 ~ 252 .
- [10] Young Ku, Chi-Ming Ma, Yung-Shuen Shen. Decomposition of gaseous trichloroethylene in a photoreactor with TiO₂-coated nonwoven fiber textile [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2001, **34**: 181 ~ 190 .
- [11] Ying Yang, Xin-jun Li, Jun-tao Chen. Effect of doping mode on the photocatalytic activities of Mo/ TiO₂ [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2004, **163**: 517 ~ 522 .
- [12] 陈俊涛, 李新军, 杨莹, 等. Sm 掺杂对 TiO₂ 薄膜光催化性能的影响 [J]. 催化学报, 2004, **25**(5): 1 ~ 6 .
- [13] Ghantal Guillard, Bernard Beaugiraud, Cédric Dutriez, *et al.* Physicochemical properties and photocatalytic activities of TiO₂-films prepared by sol-gel methods [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2002, **39**: 331 ~ 342 .
- [14] 梁园园. 铁、钒离子掺杂二氧化钛光催化剂薄膜的制备及光催化活性[D]. 广州: 华南理工大学, 2003 .
- [15] Wenfeng Shangguang, Akira Yoshida, Mingxia Chen. Physicochemical properties and photocatalytic hydrogen evolution of TiO₂ films prepared by sol-gel processes [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2003, **80**: 433 ~ 441 .