

氮掺杂 TiO₂ 可见光响应的机理*

於 煌[†] 郑旭煦 房蓓蓓

(重庆工商大学环境与生物工程学院, 重庆 400067)

摘要: TiO₂ 是一种良好的光催化剂, 具有稳定性好、光效率高和不产生二次污染等特点. 但 TiO₂ 是宽禁带半导体, 只有在紫外光下才具有活性, N 掺杂能够明显延长 TiO₂ 的吸收光谱至可见光区, 但其机理仍有争议. 本文介绍了 N 掺杂 TiO₂ 具有可见光活性的几种有争议的机理, 包括杂化能带减小理论、杂质能级理论和氧空缺陷理论, 并指出了今后 N 掺杂 TiO₂ 机理的研究方向.

关键词: 可见光; 光催化; 能带减小; 杂质能级; 氧空缺

PACC: 7125; 7155; 7865

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2007)S0-0076-04

1 引言

自 1972 年 Fujishima 和 Honda^[1] 报道了利用 TiO₂ 单晶电极光解水的实验结果以来, 人们对半导体光催化剂 TiO₂ 在水处理中的应用进行了大量研究. 在去除水中难降解污染物方面, 半导体光催化剂具有氧化性强, 污染物矿化完全, 可直接利用太阳光等特点, 有望成为一种新型的污水处理工艺. 但是 TiO₂ 是宽禁带半导体, 只有在紫外光下才具有活性, 而紫外光只占到达地球表面太阳光的 3%~4%, 在太阳光谱中占绝大多数的可见光部分(能量约占 45%)未得到有效利用^[2]. 为此众多科研工作者对 TiO₂ 进行了大量的改性研究, 使其能够响应波长较长的可见光部分^[3~7]. 在众多改性方法中, 非金属元素 N 掺杂显然成为最近的研究热点. 实验证明 N 掺杂 TiO₂ 具有明显可见光活性, 但其机理目前仍有争论, 主要观点有杂化带隙减小理论、杂质能级理论和氧空缺陷理论等.

2 杂化能带减小理论

对 N 掺杂 TiO₂ 的可见光活性, Asahi 等人^[6] 解释为 N 的 2p 轨道与 O 的 2p 轨道杂化而使 TiO₂ 的禁带减小.

Asahi 认为, 只有形成的掺杂态符合以下 3 个条件, 才能产生真正可见光的光催化活性: (1) 掺杂能够在 TiO₂ 带隙间产生一个能吸收可见光的态. (2) 掺杂后的导带能级最小值, 包括次级的混合

状态, 应该和 TiO₂ 相等, 或者比 H₂/H₂O 的电极电位更高, 以保证催化剂的光还原活性. (3) 新带隙的状态应该和 TiO₂ 的带隙状态充分重叠, 以保证光生载流子在它们的周期内被传递到催化剂表面进行反应. 而条件(2), (3) 要求用阴离子掺杂, 原因是阳离子的 d 轨道在 TiO₂ 带隙中较深, 导致成为载流子的复合中心. 通过计算 C, N, F, P, S 的密度函数, 指出 N 掺杂效果最好, N 的 p 轨道能够与 O 的 2p 轨道杂化而减小 TiO₂ 的禁带宽度. 虽然 S 与 N 有相似的作用, 但 S 不可能掺杂进入 TiO₂ 晶体, 原因是 S 离子尺寸太大, 而 C, P 轨道太深, 能量不匹配而不满足条件(3).

通过对 TiO_{2-x}N_x 进行 X 射线光电子能谱(XPS)分析, 发现 N1s 的 402, 400 和 396eV 3 个特征峰. Asahi 把 402, 400eV 两个特征峰归结为分子吸收态的 γ -N₂, 396eV 特征峰归结为原子态的 β -N. 在可见光下降解亚甲基蓝的实验中, N 掺杂 TiO₂ 的光催化性能与 396eV 特征峰 N 的含量有关. 而 396eV 是 TiN 中 Ti-N 键的键能. 从而说明, N 掺杂 TiO₂ 的可见光活性是由 N 置换引起的.

但是, 最近的研究对 Asahi 的理论提出了挑战. 一是, C^[8], S^[9], F^[10] 都成功掺杂进入 TiO₂ 晶格, 并都具有不同程度的可见光活性; 二是, 一些实验中并没有发现代表 Ti-N 键的 396eV 特征峰^[2, 11~14]. 对此 Di Valentin 等人^[14] 认为这可能是由两方面原因造成的: 一是由于制备方法和制备条件影响了 N 的 X 射线电子能谱; 二是由于 TiO_{2-x}N_x 中存在不同形式状态的 N. Gyorgy 等人^[15] 通过研究 Ti2p, O1s, N1s 区域, 发现 Ti-N-O 键的存在导致 Ti2p

* 重庆市教委科学技术研究资助项目(批准号: KJ050702)

[†] 通信作者. Email: yu Huangmail@yahoo.com.cn

2006-12-11 收到, 2006-12-17 定稿

区域的解释复杂起来,使得 TiO₂N_x 化合物在 Ti—N 键的上面添加 $1.7 \pm 0.2\text{eV}$ 的能量损失,这样观察到的 N1s 特征峰有可能与 396eV 有几电子伏特的偏移. Gole 等人^[2] 据此认为,他们观察的 400.7eV 特征峰与 Ti—N 键有一定的联系.

3 杂质能级理论

杂质能级理论认为 N 掺杂与金属掺杂一样,也是在 TiO₂ 价带上方引入一个杂质能级,可见光下电子能够从杂质能级激发到导带从而使 N 掺杂 TiO₂ 具有可见光活性.

Irie 等人^[16] 通过 NH₃ 气流下灼烧 TiO₂ 得到 N 掺杂 TiO₂, XPS 图中观察到 396eV 特征峰, N 以替代 O 的形式掺杂进入 TiO₂ 晶格. 在降解 2-丙醇的实验中,发现不管 TiO_{2-x}N_x 中的 x 值是多少,可见光下 TiO_{2-x}N_x 的量子产率比紫外光下低. 如果 N 掺杂减小了 TiO₂ 的能带,那么可见光下 TiO_{2-x}N_x 的量子产率应该与紫外光下相同,杂化能带减小理论解释不了这一现象. Irie 认为,之所以这样是因为 N 原子的引入在 TiO₂ 的价带上形成了独立的 N 的 2p 窄带,紫外光照射能够激发价带和 N 窄带上电子,而可见光照射却只能激发 N 窄带上的电子,从而引起可见光下 TiO_{2-x}N_x 的量子产率比紫外光下低. 而且实验发现,在紫外光与可见光下,量子产率随 x 值的增大都减小. Irie 认为,可见光下量子产率随 x 值的增大而减小是由于灼烧过程中形成了 O 空位并成为了电子-空穴对的复合中心,紫外光下则是由于掺杂的 N 成为了电子-空穴对的复合中心.

但是 Irie 是通过分析可见光下 N 掺杂 TiO₂ 的光催化产物来推测其机理的,这种产物分析法有其局限性. 首先,产物分析法不能够区别反应产物是来自于光氧化反应还是来自于光还原反应. 更重要的是,产物分析法不能够区别产物是来自于有机物直接与光生空穴的反应还是来自于有机物与水的光氧化反应中产生的表面中间产物的反应. 鉴于此, Nakamura 等人^[13] 通过测量 N 掺杂 TiO₂ 电极上的光生电流的方法也即光生电流测量法,来分析 N 掺杂 TiO₂ 的光催化机理. 由于只有与光生空穴发生直接反应光生电流才会大大增大,而与水的光氧化反应中产生的中间产物发生的间接反应,光生电流几乎不增加,从而克服了产物分析法的局限. 作者发现,紫外光下向电解液中添加甲醇时, N 掺杂 TiO₂ 电极上的光生电流强度(IPCE)大大增大,而可见光下却增加很少. 这说明可见光下,甲醇不能够被氧化. 而以往产物分析法实验中却发现 N 掺杂 TiO₂ 能够在可见光下把很多有机化合物如甲基蓝、2-丙醇、丙

酮氧化成 CO₂ 和 H₂O. 这一矛盾表明, N 掺杂 TiO₂ 粉末体系中有机化合物的光催化氧化反应是借助于氧的还原反应或水的氧化反应中产生的表面中间产物,而不是与空穴的直接反应. 向电解液中添加 I⁻, 对二苯酚(H₂Q), SCN⁻, Br⁻ 还原剂时,紫外光下所有的还原剂都能使光生电流强度增大,而可见光只有添加 I⁻ 和 H₂Q 还原剂时,光生电流强度才增大. 这表明紫外光下 I⁻, 对二苯酚(H₂Q), SCN⁻, Br⁻ 还原剂都被氧化,而可见光下只有 I⁻、对二苯酚(H₂Q)还原剂被氧化. 可见光下减弱的氧化能力,不能够用能带减小理论或者在导带下面形成氧空缺层的理论减小. 只能解释为,掺杂的 N 在 TiO₂ 的价带(由 O 的 2p 轨道构成)上方引入了中间能级(N 的 2p 轨道构成),可见光下空穴从这些中间能级产生,而紫外光下空穴从 O 的 2p 价带上产生,且这两种空穴的氧化能力不同. 可以说, Nakamura 的分析是充分的,从另一个角度论证了杂质能级理论.

而 Di Valentin 等人^[14] 用理论计算,对杂质能级理论给予了论证. 他认为: N 在 TiO₂ 中存在两种状态,一是 N 原子替代了 O 原子,一是 N 原子置隙. 通过 DFT 计算,表明 N 掺杂导致在 TiO₂ 带隙间形成局部能级,替代 N 的局部能级刚刚在价带上方,而置隙 N 的局部能级更高. 从这些局部能级到导带的激发是, N 掺杂 TiO₂ 吸收波长红移产生可见光活性的主要原因. 而且他们通过 DFT 计算表明, N 的掺杂导致形成氧空位所需能量减小,从而推断 N 掺杂过程可能伴随有氧空位的形成. 而且替代 N 和置隙 N 的相对量和制备条件有关,例如气氛中 O₂ 浓度、煅烧温度等.

从上面的分析来看, Asahi 的杂化能带减小理论并不能解释一些现象,如 Irie 实验中发现的紫外光下与可见光下量子产率不同; Nakamura 实验中发现光生空穴氧化能力不同. 虽然杂质能级能够解释这些现象,但是也存在不足. 如 Irie 实验中掺杂 N 的含量很小,而 Nakamura 实验中 N 掺杂 TiO₂ 的粒径较大,不是纳米级,这些的不同也可能导致实验结果的差异与可见光催化机理的不同.

4 氧空位理论

氧空位理论认为,氧空位能够在 TiO₂ 导带下方形成氧空位态,电子能够从价带激发到该氧空位态,从而使 TiO₂ 具有可见光活性.

Ihara^[17] 通过分析 N 掺杂 TiO₂ 的晶粒大小,发现可见光活性能够在多晶颗粒上实现,因为氧空位很容易在多晶颗粒界面上形成,从而表明在多晶颗粒界面上形成的氧空位是 N 掺杂 TiO₂ 具有可见光活性的主要原因,而掺杂 N 的作用是阻止氧空位

被再氧化。而 Ihara^[18] 和 Nakamura^[19] 通过等离子体加热处理纳米 TiO₂ 的方法制得了氧空型纳米 TiO₂, 实验表明, 该氧空型 TiO₂ 具有明显的可见光活性。通过计算其电子密度函数, 证明氧空能够在 TiO₂ 导带下方形成一个窄带, 从而提高 TiO₂ 在可见光下的光催化活性^[20]。

从众多文献^[17~22] 来看, 氧空确实能使 TiO₂ 具有可见光活性, 而且氧空的存在也能够导致紫外光下的量子产率比可见光下高。在 N 掺杂 TiO₂ 的制备过程中, 也很可能存在氧空, 对此 Irie 和 Di Valentin 也都承认。但是氧空是否是 N 掺杂 TiO₂ 具有可见光活性的主要原因, 仍有待于深入研究。

5 展望

N 掺杂 TiO₂ 具有明显的可见光活性, 能够利用太阳光催化降解污染物, 提高 TiO₂ 光催化剂对太阳光的利用率, 具有广阔的应用前景。但是, 目前 N 掺杂 TiO₂ 具有可见光活性的机理仍不明确, 详细机理仍有待于进一步研究, 今后可以从以下几个方面进行研究:

(1) N 掺杂 TiO₂ 中 N 的形态。这主要反映在 XPS 特征峰上, N 掺杂 TiO₂ 是否出现 396eV 特征峰, 如果不出现, N 又是以何种形态存在于 TiO₂ 晶格中? N 掺杂是替代掺杂还是间隙掺杂, 或两者都有? 这些仍值得研究。

(2) N 掺杂 TiO₂ 的氧化能力。N 掺杂 TiO₂ 的氧化能力是研究 N 掺杂 TiO₂ 具有可见光活性机理的一种重要手段。虽然 Nakamura 通过测量光生电流的方法对 N 掺杂 TiO₂ 的氧化能力进行了研究。但是, 一方面相关研究较少, 需要验证; 另一方面 Nakamura 的方法本身也存在一定的缺陷。

(3) N 掺杂 TiO₂ 具有可见光活性的原因是由多种因素引起? 虽然从现有的资料来看, N 掺杂 TiO₂ 在禁带间引入杂质能级的理论更能解释一些现象, 但是这也不排除其他方面如氧空、表面形态等的作用, 有可能 N 掺杂 TiO₂ 是多方面作用的结果。如 Li 等人^[23] 就认为 N 掺杂 TiO₂ 的可见光活性是由杂质能级与氧空共同作用的结果。

参考文献

[1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 1972, 238: 37
 [2] Gole J L, Stout J D, Burda C, et al. Highly efficient formation of visible light tunable TiO_{2-x}N_x photocatalysts and their transformation at the nanoscale. *J Phys Chem B*, 2004, 108(4): 1230

[3] Bozzi A, Yuranova T, Kiwi J. Self-cleaning of wool-polyamide and polyester textiles by TiO₂-rutile modification under daylight irradiation at ambient temperature. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2005, 172(1): 27
 [4] Zhu J, Chen F, Zhang J, et al. Fe³⁺-TiO₂ photocatalysts prepared by combining sol-gel method with hydrothermal treatment and their characterization. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2006, 180(1/2): 196
 [5] Yamashita H, Harada M, Misaka J, et al. Degradation of propanol diluted in water under visible light irradiation using metal ion-implanted titanium dioxide photocatalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2002, 148(1~3): 257
 [6] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science*, 2001, 293(5528): 269
 [7] Styliadi M, Kondarides D I, Verykios X E. Visible light-induced photocatalytic degradation of Acid Orange 7 in aqueous TiO₂ suspensions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 47(3): 189
 [8] Khan S U M, Al-Shahry M, Ingler W B Jr. Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n-TiO₂. *Science*, 2002, 297(5590): 2243
 [9] Umebayashi T, Yamaki T, Tanaka S, et al. Visible light-induced degradation of methylene blue on S-doped TiO₂. *Chemistry Letters*, 2003, 32(4): 330
 [10] Li D, Haneda H, Hishita S, et al. Fluorine-doped TiO₂ powders prepared by spray pyrolysis and their improved photocatalytic activity for decomposition of gas-phase acetaldehyde. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2005, 126(1): 69
 [11] Sakthivel S, Janczarek M, Kisch H. Visible light activity and photoelectrochemical properties of nitrogen-doped TiO₂. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(50): 19384
 [12] Chen X, Burda C. Photoelectron spectroscopic investigation of nitrogen-doped titania nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(40): 15446
 [13] Nakamura R, Tanaka T, Nakato Y. Mechanism for visible light responses in anodic photocurrents at N-doped TiO₂ film electrodes. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(30): 10617
 [14] Di Valentin C, Pacchioni G, Selloni A, et al. Characterization of paramagnetic species in N-doped TiO₂ powders by EPR spectroscopy and DFT calculations. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(23): 11414
 [15] Gyorgy E, Perez del Pino A, Serra P, et al. Depth profiling characterisation of the surface layer obtained by pulsed Nd: YAG laser irradiation of titanium in nitrogen. *Surface and Coatings Technology*, 2003, 173(2/3): 265
 [16] Irie H, Watanabe Y, Hashimoto K. Nitrogen-concentration dependence on photocatalytic activity of TiO_{2-x}N_x powders. *Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107(23): 5483
 [17] Ihara T, Miyoshi M, Iriyama Y, et al. Visible-light-active titanium oxide photocatalyst realized by an oxygen-deficient structure and by nitrogen doping. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, 42(4): 403
 [18] Ihara T, Miyoshi M, Ando M, et al. Preparation of a visible-light-active TiO₂ photocatalyst by RF plasma treatment. *J Mater Sci*, 2001, 36: 4201
 [19] Nakamura I, Negishi N, Kutsuna S, et al. Role of oxygen vacancy in the plasma-treated TiO₂ photocatalyst with visible

- light activity for NO removal. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2000, 161(1/2); 205
- [20] Justicia I, Ordejon P, Canto G, et al. Designed self-doped titanium oxide thin films for efficient visible-light photocatalysis. *Advanced Materials*, 2002, 14(19); 1399
- [21] Justicia I, Garcia G, Vazquez L, et al. Self-doped titanium oxide thin films for efficient visible light photocatalysis - An example: Nonylphenol photodegradation. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2005, 109(1); 52
- [22] Justicia I, Garcia G, Battiston G A, et al. Photocatalysis in the visible range of sub-stoichiometric anatase films prepared by MOCVD. *Electrochimica Acta*, 2005, 50(23); 4605
- [23] Li D, Ohashi N, Hishita S, et al. Origin of visible-light-driven photocatalysis: A comparative study on N/F-doped and N-F-codoped TiO₂ powders by means of experimental characterizations and theoretical calculations. *Journal of Solid State Chemistry*, 2005, 178(11); 3293

Mechanism of N-Doped TiO₂ Photocatalyst Response to Visible Light*

Yu Huang[†], Zheng Xuxu, and Fang Beibei

(College of Environment and Bioengineering, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China)

Abstract: TiO₂ is an excellent photocatalyst for its chemical stability, nontoxicity and high photocatalytic reactivity. However, TiO₂ is activated only by ultraviolet light because it is a large band-gap semiconductor. Doping with nitrogen can definitely shift the absorption spectra of TiO₂ toward visible light regions, but the mechanism is still under disputed. In this paper, these mechanism of N-doped TiO₂ photocatalyst with visible light activity is introduced, included bandgap narrowing theory, impurity energy level theory and oxygen deficiency theory, and point out the trend of the mechanism research of N-doped TiO₂.

Key words: visible light; photocatalysis; bandgap narrowing; impurity energy level; oxygen deficiency

PACC: 7125; 7155; 7865

Article ID: 0253-4177(2007)S0-0076-04

* Project supported by the Science and Technology Research Program of Chongqing Education Commission (No. KJ050702)

† Corresponding author. Email: yuhuangmail@yahoo.com.cn

Received 11 December 2006, revised manuscript received 17 December 2006

©2007 Chinese Institute of Electronics