

文章编号: 1000-7032(2012)12-1329-06

TiO₂ 禁带宽度和光吸收系数对其光催化性能的影响

刘子传, 郑经堂*, 赵东风, 吴明铂

(中国石油大学(华东)重质油国家重点实验室, 山东 青岛 266580)

摘要: 为了研究 TiO₂ 禁带宽度和光吸收系数对其光催化性能的影响, 使用 Materials Studio 的 Dmol3 和 CASTEP 模块分别对 Ag⁺、Fe³⁺、Pt⁴⁺、La³⁺ 4 种金属离子掺杂 TiO₂ 的能带结构和光学性质进行分析。分子模拟表明: 金属离子掺杂使 TiO₂ 的禁带宽度变窄、吸收波长红移, 相同光照条件下光吸收系数增加, 影响了 TiO₂ 的光催化性能。光催化反应实验表明: 在 254 nm 照射条件下, TiO₂ 的禁带宽度为 1.09 eV 时光催化性能最好, TiO₂ 的光吸收系数越大, 光催化性能越好。

关键词: TiO₂; 分子模拟; 禁带宽度; 光吸收系数; 金属离子掺杂

中图分类号: X505; TQ426

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fjxb20123312.1329

Effects of Forbidden Bandwidth and Optical Absorption Coefficient on Photocatalytic Ability of TiO₂

LIU Zi-chuan, ZHENG Jing-tang*, ZHAO Dong-feng, WU Ming-bo

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China)

* Corresponding Author, E-mail: jzhen03@163.com

Abstract: The effects of band structure and optical properties of TiO₂ doped Ag⁺, Fe³⁺, Pt⁴⁺, La³⁺ ions were analyzed by using Materials Studio. The molecular simulation shows that metallic ion doping can make the forbidden bandwidth of TiO₂ narrow, the absorption wavelength of TiO₂ red-shift, and the optical absorption coefficient increase in the same light condition. The changes affect the photocatalytic ability of TiO₂. Under 254 nm UV light, TiO₂ shows the best photocatalytic ability when the forbidden bandwidth is 1.09 eV, and the higher optical absorption coefficient.

Key words: TiO₂; molecular simulation; forbidden bandwidth; optical absorption coefficient; metallic ion doping

1 引 言

纳米 TiO₂ 光催化技术可以将有机污染物矿化为二氧化碳和水等简单无机物, 在废水处理中有广阔的应用前景^[1-2]。但纳米 TiO₂ 在使用中存在效率不高、容易失活等缺点^[3-5], 尤其是将其负

载到钛板^[6-8]、玻璃^[9-11]等载体上后, 其光催化处理效果会降低^[12]。研究表明, 使用金属离子掺杂^[13-15]等先进改性技术可以提高负载后纳米 TiO₂ 的光催化处理效果^[16-17]。相对于实验研究, 分子模拟技术可以克服实验因素影响, 更易于深入分析金属离子掺杂引起 TiO₂ 内部结构的变

收稿日期: 2012-08-09; 修订日期: 2012-10-29

基金项目: 国家自然科学基金(20776159, 21176260); 山东省自然科学基金(ZR2009FL028); 中央高校基本科研业务专项资金(09CX05009A)资助项目

作者简介: 刘子传(1982-), 男, 山东昌乐人, 主要从事纳米光催化材料方面的研究。

E-mail: upclzc@126.com

化^[18]。赵宗彦等^[19]利用分子模拟技术研究了 TiO₂ 的能带结构和吸收光谱,陈华^[20]、刘其军^[21]等利用分子模拟技术研究了 TiO₂ 的光学性质,殷春浩^[22]、刘学军^[23]、敖特根^[24]等则利用分子模拟技术研究了 Fe、Pt、La 掺杂对 TiO₂ 能带结构和光学性质的影响。

本文将实验研究和分子模拟技术相结合,研究 TiO₂ 能带结构和光学性质对光催化性能的影响。以溶胶-凝胶法制备钛板负载纳米 TiO₂,用 Ag⁺、Fe³⁺、Pt⁴⁺、La³⁺ 4 种金属离子对 TiO₂ 进行掺杂改性,以聚乙二醇 2000(PEG-2000)模拟废水为光催化处理对象,对不同改性条件下纳米 TiO₂ 的光催化性能进行考察。使用 Materials Studio 的 Dmol3 模块和 CASTEP 模块对 4 种金属离子掺杂 TiO₂ 分别进行能带结构、光吸收系数分子模拟分析。通过光催化反应实验和分子模拟分析研究 TiO₂ 禁带宽度和光吸收系数对其光催化性能的影响。

2 实 验

2.1 仪器和试剂

实验仪器:78-1 型加热磁力搅拌机(杭州仪表电机厂),CS202-1 电热恒温干燥箱(中国重庆四达实验仪器厂),TL 0.01 型垂直提拉机(沈阳科晶设备制造有限公司),SX2-5-12 箱式电阻炉(山东省龙口市先科仪器公司)。

实验试剂:钛酸四正丁酯(化学纯),无水乙醇(分析纯),硝酸(分析纯),AgNO₃(分析纯),Fe(NO₃)₃(分析纯),H₂PtCl₆·6H₂O(分析纯),La(NO₃)₃(分析纯)。

2.2 金属离子掺杂 TiO₂ 的制备

冰水浴下将 50 mL 钛酸四正丁酯加入到 100 mL 去离子水中,搅拌得到均匀透明的黄色溶液。配制掺杂计算量金属离子的硝酸水溶液 25 mL(掺杂比例为摩尔比),加入到 150 mL 无水乙醇中。将钛酸四正丁酯溶液在剧烈搅拌下以每秒 1 滴的速度缓慢滴入硝酸的混合溶液中,继续搅拌 30 min,静置 8 h 得到粘稠的溶胶溶液。将钛板(200 mm × 85 mm × 1 mm)缓慢浸入溶胶溶液,静置 5 min 后以 10 cm/min 的速度垂直提拉出,晾干后焙烧。重复上述操作制备镀膜 8 层的锐钛矿相 TiO₂。

2.3 光催化反应实验

光催化反应装置如图 1 所示。实验使用主波

长为 254 nm 的低压汞灯(40 W),对 PEG-2000 溶液(500 mg · L⁻¹,COD 约为 900 mg · L⁻¹)进行光催化处理,以 2.5 h 时 PEG-2000 溶液的 COD 降解率代表 TiO₂ 的光催化性能。

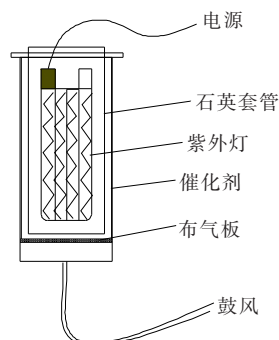


图 1 TiO₂/Ti 光催化处理 PEG 模拟废水装置图

Fig. 1 Reactor of photocatalytic reaction with PEG simulated wastewater

按照上述操作要求,分别使用未掺杂和 Ag⁺、Fe³⁺、Pt⁴⁺、La³⁺ 4 种金属离子掺杂的纳米 TiO₂ 对 PEG 模拟废水进行光催化反应,处理效果如表 1 所示。

表 1 TiO₂ 对 PEG 的光催化处理效果

Table 1 Efficiency of photocatalytic degradation of PEG with TiO₂

掺杂类型	无	Ag ⁺	Fe ³⁺	Pt ⁴⁺	La ³⁺
降解率/%	54.5	79.5	76.8	76.2	69.2

3 分子模拟

利用 Materials Studio 的自带结构构建 TiO₂ 超级单胞。通过 Materials Studio 的 Dmol3 模块和 CASTEP 模块,采用基于密度泛函理论(Density function theory, DFT)的平面波超软赝势方法对 TiO₂ 和掺杂 Ag⁺、Fe³⁺、Pt⁴⁺、La³⁺ 4 种金属离子的 TiO₂ 分别进行能带结构和光学性质模拟分析。在掺杂前后的结构优化环节,交换相关函数均采用广义梯度近似(GGA, Generalized gradient approximation),赝势函数采用 PBE(Perdew, Burke and Ernzerhof)梯度修正函数。

利用 Dmol3 模块进行能带结构分析的计算参数为:计算精度、各基函数精度、布里渊区采样均设置为中等,SCF(自洽场)迭代误差设置为 1.0E-5。

利用 CASTEP 模块进行光吸收系数分析的计算参数为:计算精度和布里渊区采样设置为中等,动能截断能设置为 450 eV,自洽计算收敛精度

(SCF tolerance) 设置为 2.0E - 6 eV/atom。

4 结果与讨论

4.1 金属离子掺杂对 TiO₂ 能带结构和光吸收系数的影响

4.1.1 金属离子掺杂对能带结构的影响

无掺杂 TiO₂ 和 Ag⁺、Fe³⁺、Pt⁴⁺、La³⁺ 4 种金属离子掺杂 TiO₂ 的能带结构分析如图 2 和图 3 所示, TiO₂ 和 4 种金属离子掺杂 TiO₂ 的禁带宽度数据分析如表 2 所示。

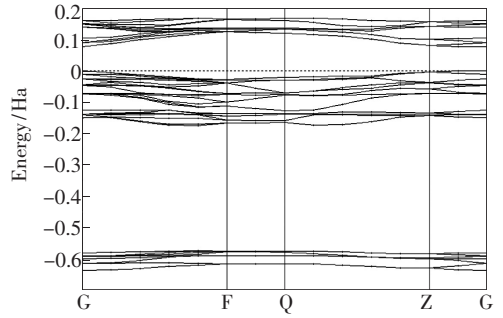


图 2 TiO₂ 的能带结构分析图

Fig. 2 Band structure of TiO₂

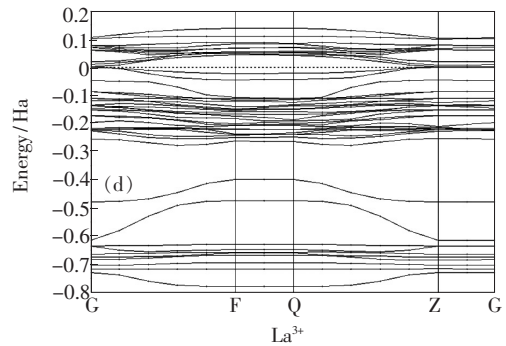
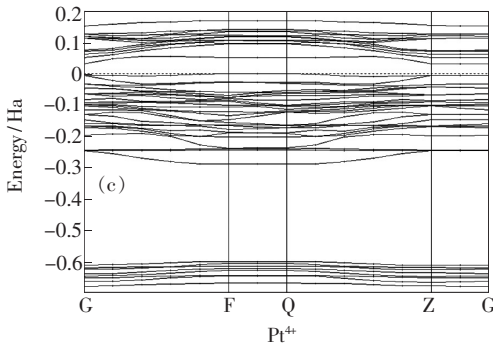
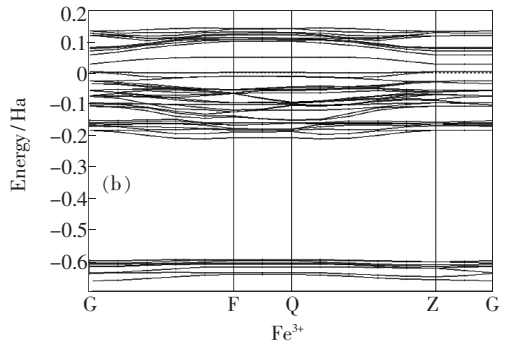
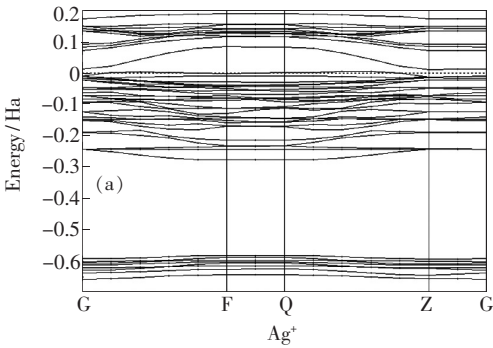


图 3 4 种金属离子掺杂 TiO₂ 的能带结构分析图

Fig. 3 Band structure of four metallic ions doped TiO₂

表 2 金属离子掺杂对 TiO₂ 能带结构的影响

Table 2 Effects of band structure of metallic ions doped TiO₂

掺杂类型	无	Fe ³⁺	Ag ⁺	Pt ⁴⁺	La ³⁺
禁带宽度/eV	2.06	1.29	1.09	1.41	0.89

能带结构分析表明: TiO₂ 的能带中存在两个禁带, 宽度分别为 2.06 eV 和 10.88 eV, 其中能够由紫外线照射引发电子跃迁的为 2.06 eV 的禁带。本文的计算结果与文献[24] 结果基本一致, 小于实验测量值 3.20 eV^[1], 这是 GGA 近似带来的影响^[25]。金属离子掺杂使 TiO₂ 的能带结构发生了两方面变化:

(1) TiO₂ 的能级发生分裂。能带结构更加致

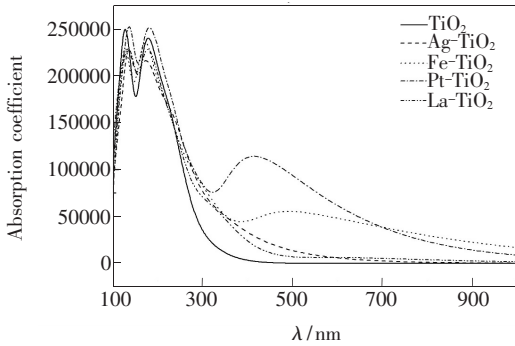
密, 带之间的距离变窄, 表明 TiO₂ 产生了许多新能级(可以称为杂质能级), 能级间的宽度变窄, 使电子在能级间跃迁变得容易。

(2) TiO₂ 的禁带宽度变窄。禁带宽度的变化非常明显, 可以使吸收波长红移, 其中 Ag⁺ 和 La³⁺ 掺杂的影响最为明显, 分别使 TiO₂ 的禁带宽度变为 1.09 eV 和 0.89 eV。

4.1.2 金属离子掺杂对光吸收系数的影响

根据 4.1.1 中禁带宽度计算值和实验值之差, 计算时设置剪刀差为 1.14 eV。TiO₂ 和 4 种金属离子掺杂 TiO₂ 的光吸收系数变化如图 4 所示, 光吸收系数具体数据分析如表 3 所示。

光吸收系数分析表明: 无掺杂 TiO₂ 的吸收阈

图 4 金属离子掺杂 TiO₂ 的光吸收系数Fig. 4 Optical absorption coefficient of metallic ions doped TiO₂表 3 金属离子掺杂 TiO₂ 的光吸收系数Table 3 Optical absorption coefficient of metallic ions doped TiO₂

掺杂类型	254 nm	388 nm	500 nm
	光吸收系数	光吸收系数	光吸收系数
未掺杂	92 290	1 510	0
Fe ³⁺	121 250	44 350	55 250
Ag ⁺	124 060	31 300	11 200
Pt ⁴⁺	114 260	114 100	83 500
La ³⁺	106 390	19 120	6 400

值大约在 388 nm, 与业界认可的吸收阈值基本一致^[1]。金属离子的掺杂影响了 TiO₂ 的光吸收性能:

(1) 4 种金属离子均使 TiO₂ 的光吸收波长红移。无掺杂 TiO₂ 对波长超过 388 nm 的光基本不吸收, 掺杂后的 TiO₂ 均有不同程度吸收, 其中 Pt⁴⁺ 掺杂 TiO₂ 在 388 nm 时的吸收系数最大, 达到了 114 100。

(2) 4 种金属离子掺杂 TiO₂ 对光的吸收随波长变化趋势不同。无掺杂和 Ag⁺、La³⁺ 掺杂 TiO₂ 的光吸收系数随光照波长增加不断降低。Pt⁴⁺、Fe³⁺ 掺杂 TiO₂ 随光照波长增加出现了第二个吸收峰, 其中 Pt⁴⁺ 掺杂 TiO₂ 的吸收峰较大, 峰值出现在 400 nm 左右, Fe³⁺ 掺杂 TiO₂ 的吸收峰相对较小, 峰值出现在 490 nm 左右。

4.2 TiO₂ 禁带宽度和光吸收系数对光催化性能的影响

4.2.1 禁带宽度对光催化性能的影响

根据 2.3 的实验结果和 4.1.1 的分子模拟分

析结果, TiO₂ 禁带宽度对光催化性能的影响如图 5 所示。

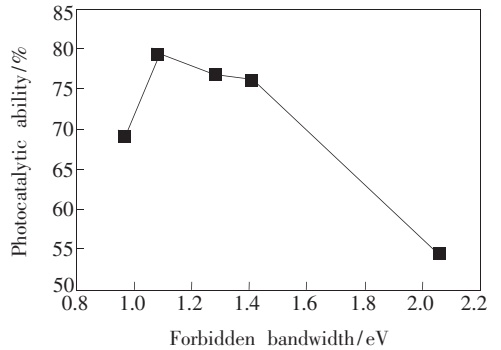
图 5 TiO₂ 禁带宽度变化对光催化性能的影响Fig. 5 Effects of forbidden bandwidth on photocatalytic ability of TiO₂

图 5 表明, 禁带宽度对纳米 TiO₂ 的光催化性能有重要影响。禁带宽度既不是越大越好, 也不是越小越好, 而是存在一个最佳值, 实验中在 Ag⁺ 掺杂使禁带宽度为 1.09 eV 时的光催化效果最好。当禁带宽度过大时, 紫外光照射不能引发或只能引发少量电子跃迁, 产生的光生电子-空穴对虽然具有强氧化性, 但数量太少, 光催化效率不高; 随着禁带宽度变小, 光生电子-空穴对的氧化能力逐渐减弱, 但数量增多, 光催化效率得到提高; 当禁带宽度过小时, 虽然能产生大量光生电子-空穴对, 但其氧化能力太低, 光催化效率下降。

4.2.2 光吸收系数对光催化性能的影响

根据 2.3 的实验结果和 4.1.2 的分子模拟分析结果, TiO₂ 光吸收系数对光催化性能的影响如图 6 所示。

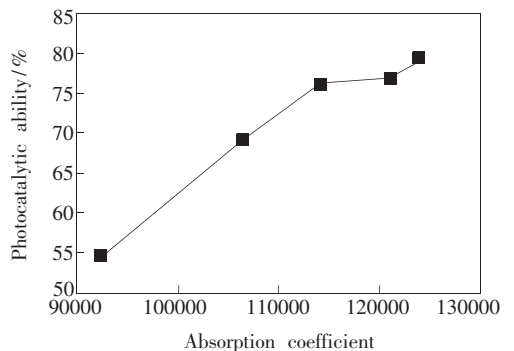
图 6 TiO₂ 光吸收系数变化对光催化性能的影响Fig. 6 Effects of optical absorption coefficient on photocatalytic ability of TiO₂

图 6 表明, 随着 TiO₂ 对照射光吸收强度的增加, 纳米 TiO₂ 的光催化性能逐渐提高。由于半导

体的特殊性, TiO₂ 只能吸收引发电子跃迁的照射光。因此,在 254 nm 照射条件下,光吸收系数越高,说明 TiO₂ 对光的吸收强度越高,激发产生的电子-空穴对越多,光催化性能越强。

5 结 论

使用 Materials Studio 的 Dmol3 模块和 CASTEP 模块对 TiO₂ 和掺杂 Ag⁺、Fe³⁺、Pt⁴⁺、La³⁺ 4 种金属离子的 TiO₂ 分别进行能带结构、光学性质模拟分析,利用制备的纳米 TiO₂ 对 PEG 模拟废水进行光催化反应。通过分子模拟和实验结果分析,主要得到以下结论:

(1) 金属离子掺杂使 TiO₂ 的禁带宽度变窄,其中 Ag⁺ 和 La³⁺ 掺杂的影响最为明显,分别使 TiO₂ 的禁带宽度变为 1.09 eV 和 0.89 eV。TiO₂

的能级发生分裂,产生许多新能级(称为杂质能级),能级间的宽度变窄,使电子在能级间跃迁变得容易。

(2) 金属离子掺杂使 TiO₂ 的光吸收波长红移,无掺杂 TiO₂ 对波长超过 388 nm 的光基本不吸收,掺杂后的 TiO₂ 均有不同程度吸收,其中 Pt⁴⁺、Fe³⁺ 掺杂 TiO₂ 分别在 400 nm 和 490 nm 处出现了第二个吸收峰。

(3) 禁带宽度变化影响了 TiO₂ 的光催化性能,且禁带宽度存在一个最佳值,254 nm 照射条件下,在 Ag⁺ 掺杂使禁带宽度为 1.09 eV 时 TiO₂ 的光催化性能最好。

(4) TiO₂ 的光催化性能随光吸收系数增加逐渐提高,在 254 nm 照射条件下,Ag⁺ 掺杂 TiO₂ 的光吸收系数最高,光催化性能最好。

参 考 文 献:

- [1] Gao L, Zheng S, Zhang Q H. *The Photocatalytic Material and Application of Nano TiO₂* [M]. Beijing: Chemistry Industry Press, 2002:287-288 (in Chinese).
- [2] Cui Y M, Zhang W B, Miao H, et al. New progress in the research on the modification of TiO₂ thin film [J]. *Ind. Water. Treat.* (工业水处理), 2011, 31(4):1-4 (in Chinese).
- [3] Ma M Y, Li Y J, Chen W, et al. Preparation and photoactivity of Fe-TiO₂ nanocrystalline composites by miniemulsion method [J]. *Chin. J. Environ. Eng.* (环境工程学报), 2010, 4(5):1041-1046 (in Chinese).
- [4] Luo T Y, Wei Z P, Li J H, et al. Synthesis and characterization of CdS/ZnO nano-composites structure and enhanced photocatalytic [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(7):680-685 (in Chinese).
- [5] Zhao H S, Guo Z B, Li Z Q, et al. Preparation and visible light photocatalytic activity of nitrogen-doped nano-TiO₂ powders [J]. *J. Mater. Eng.* (材料工程), 2011, 3:16-19 (in Chinese).
- [6] Jing L Q, Sun X J, Cai W M, et al. The preparation and characterization of nanoparticle TiO₂/Ti films and their photocatalytic activity [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 2003, 64(4):615-623.
- [7] Zhang P Y, Yu G, Jiang Z P. Preparation and photocatalytic performance of fixed titanium dioxide film [J]. *China Environ. Sci.* (中国环境科学), 2000, 20(5):436-440 (in Chinese).
- [8] Li X D, Liu H L, Jiang Z H, et al. Preparation of fixed TiO₂ film and performance of photocatalytic oxidation [J]. *J. Harbin. Inst. Technol.* (哈尔滨工业大学学报), 2004, 36(1):79-83 (in Chinese).
- [9] Hidalgo M C, Sakthivel S, Bahnemann D. Highly photoactive and stable TiO₂ coatings on sintered glass [J]. *Appl. Catal. A: General*, 2004, 277(1-2):183-189.
- [10] Ryu C S, Kim M S, Kim B W. Photodegradation of alachlor with the TiO₂ film immobilised on the glass tube in aqueous solution [J]. *Chemosphere*, 2003, 53(7):765-771.
- [11] Zhu M, Lai G X, Huang F, et al. Preparation and study of TiO₂ nanocrystals/hollow glass microsphere composite fillers [J]. *Paint. Coat. Ind.* (涂料工业), 2011, 41(6):14-17 (in Chinese).
- [12] Zhang J P, Sun Z M, Shi L Y, et al. Preparation of TiO₂ Film on stainless steel webnet and the degradation of formaldehyde [J]. *J. Inorg. Mater.* (无机材料学报), 2005, 20(5):1243-1249 (in Chinese).
- [13] Zeng Q G, Le T, Zou H, et al. Temperature effect on the structure and optical properties of Eu/TiO₂ nanomaterials [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(4):358-362 (in Chinese).
- [14] Shi W J, Zheng J T, Hu Y, et al. Influence of Ho doping on the crystal structure and photocatalytic activity of TiO₂ [J].

- J. Chin. Ceram. Soc.* (硅酸盐学报), 2007, 35(2):182-186 (in Chinese).
- [15] Jiang X L, Ji Y C, Fan Y H, *et al.* Preparation and visible-light photocatalysis property of yttrium-doped ordered porous TiO₂ thin films [J]. *J. Chin. Ceram. Soc.* (硅酸盐学报), 2012, 40(4):555-561 (in Chinese).
- [16] Yang J C, Kim Y C, Shul Y G, *et al.* Characterization of photoreduction Pt/TiO₂ and decomposition of dichloroacetic acid over photoreduced Pt/TiO₂ catalysts [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 1997, 121:525-529.
- [17] Kwon Y T, Song K Y, Lee W I, *et al.* Photocatalytic behavior of WO₃-loaded TiO₂ in an oxidation reaction [J]. *J. Catal.*, 2000, 191(1):192-199.
- [18] Wang H D, Wan W. Study on the metal doped anatase TiO₂ by first principles [J]. *Mater. Rev.* (材料导报), 2011, 25(7):139-133 (in Chinese).
- [19] Zhao Z Y, Liu Q J, Zhu Z Q, *et al.* First-principles calculation of electronic structure and optical properties of anatase TiO₂ [J]. *Chin. J. Semicond.* (半导体学报), 2007, 28(10):1555-1561 (in Chinese).
- [20] Chen H. Calculations of optical properties in anatase TiO₂ [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2009, 30(5):697-701 (in Chinese).
- [21] Liu Q J, Liu Z T, Feng L P, *et al.* First-principle calculation of anatase TiO₂ [J]. *J. Qingdao Univ. of Sci. Technol.* (青岛科技大学学报), 2010, 31(2):111-115 (in Chinese).
- [22] Yin C H, Zhu S S, Zhang Y W, *et al.* Influence of doping iron group elements on electronic structure and photocatalytic activity of TiO₂ [J]. *J. Synthetic Crystals* (人工晶体学报), 2011, 40(3):662-667 (in Chinese).
- [23] Liu X J, Liu Z S, Liu G, *et al.* First-principles study of electronic structure and optical properties of Pt-doped anatase TiO₂ [J]. *Jiangxi Science* (江西科学), 2008, 26(5):727-731 (in Chinese).
- [24] Ao T G, Hou Q Y, Ying C. Effects of high La doping anatase TiO₂ on electronic structure and absorption spectrum from first principles [J]. *Titanium Industry Progress* (钛工业进展), 2012, 29(1):13-18 (in Chinese).
- [25] Robertson J, Xiong K, Clark J. Band structure of functional oxides by screened exchange and the weighted density approximation [J]. *Phys. Stat. Sol. B*, 2006, 243(9):2054-2070.