

金属掺杂改性对纳米 TiO_2 光催化作用的影响^{*}

赵恒勤

(中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所, 郑州, 450006)

摘要 利用过渡金属和稀土金属元素氧化物对氧化钛纳米粉末进行掺杂改性, 过渡金属元素锡和稀土元素 Pr、Tm、Yb 氧化物的掺杂改性对氧化钛有明显的光催化改善作用。

关键词 纳米氧化钛; 光催化; 改性; 掺杂; 过渡元素; 稀土元素

中图分类号: D643.36; TQ134.1⁺1 文献标识码: B 文章编号: 1001-0076(2007)03-0043-03

The Influence of Metal Doping Modification on Photocatalysis of Nano - TiO_2

ZHAO Heng-qin

(Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Zhengzhou 450006, China)

Abstract : With oxides of transition elements and rare earth elements doping nano - TiO_2 powder for improvement of its photocatalysis, SnO_2 and oxides of rare earth elements Pr, Tm and Yb have obviously improved photocatalysis of nano - TiO_2 powder in the degradation of Phenol Solution.

Key words : nano - TiO_2 powder ; photocatalysis ; modification ; doping ; transition elements ; rare earth elements

1972 年 Fujishima 和 Honda 首次在 Nature 杂志上发表了关于 TiO_2 电极上光分解水的论文^[1], 宣告了一个多相光催化新时代的开始。从那时起, 来自化学、物理、材料等领域的学者围绕太阳能的转化和储存, 探索多相光催化过程的原理, 致力于提高光催化效率, 已有大量的研究工作报道。

在众多半导体光催化剂中, 纳米 TiO_2 以其无毒、催化活性高、氧化能力强、稳定性好等特点而被研究最多和最为常用。现有研究表明, TiO_2 的纳米量子化程度越高, 其光活性越高。但由于 TiO_2 的带隙较宽(3.2 eV), 只能利用大约 5% 的太阳能, 导致催化效率低下。近年来, 为了充分利用太阳光降解各类污染物, 人们在提高其光催化活性和扩大激发光波长范围等方面做了大量的研究工作^[2~4]。

本研究用过渡金属元素和稀土元素掺杂来改善纳米氧化钛的光催化性能, 并通过苯酚溶液的降解

来表征改性对纳米氧化钛光催化作用的影响。

1 试验部分

以硫酸氧钛为原料, 尿素为沉淀剂, 并加入分散剂常压下先制得碱式氧化钛, 然后煅烧制得纳米氧化钛。金属掺杂改性采用过渡金属氧化物和稀土金属元素氧化物, 它们事先均溶解在酸溶液中。配入比例为待掺杂元素氧化物和氧化钛的重量比控制在 0.01% ~ 2.5% 之间。改性是在制备碱式氧化钛的过程中同时进行的。以上所用试剂均为分析纯。

通常采用苯酚溶液作为目标降解物, 原始苯酚溶液浓度为 100 mg/L, 而加入的改性或未改性纳米氧化钛的浓度为 200 mg/L。光降解光源为 300 W 的高压汞灯, 反应液通过冷凝水控制在 35℃, 溶液预热 5 min 后开始记时, 每 10 min 取样一次, 将所取样离心分离后, 上清液用分光光度计测定其吸光度,

* 收稿日期 2007-04-29

基金项目: 国土资源部“百人计划”资助项目

作者简介: 赵恒勤(1964-), 男, 河南巩义人, 研究员, 博士研究生, 长期从事化工新材料和矿产综合利用研究。

根据吸光度工作曲线可以求出相应降解后的浓度，从而获悉降解程度。为表征降解效果，这里根据分时测定的降解后浓度，计算出相应反应速率常数（降解反应假设为一级反应），从而来评价改性带来的光催化效果变化。

2 试验结果与分析

2.1 掺杂改性样品的形貌特征

用透射电镜观察并拍取了制得的纳米氧化钛粉末。从图 1、图 2 不难看出，由于采用了均匀沉淀过程中碱的缓慢释放特性，粉末外观分散性较好，而且颗粒度相对较为均匀。

2.2 过渡金属元素掺杂改性对光催化的改善作用

表 1 列出了掺杂改性纳米氧化钛后光催化变化情况。表 1 中元素符号后的数字为掺杂元加入量（1 为 0.01%，2 为 0.05%，3 为 0.1，4 为 0.5%，5 为 1%，6 为 1.5%。7 为 2%，8 为 2.5%，K 为光催化速率常数，下同）。

表 1 过渡金属元素掺杂改性对光催化的影响									
元素及含量	无	无	V 1	V 2	V 3	V 4	Fe 1	Fe 2	
K	2.16	2.15	1.58	1.46	0.67	0.20	1.17	0.67	
元素及含量	Fe 3	W 1	W 2	W 3	Co 1	Co 2	Co 4	Zn1	
K	0.30	1.97	2.03	1.65	1.07	1.01	0.54	1.80	
元素及含量	Zn 2	Zn 4	Sn 1	Sn 4	Sn 8	Mo 1	Mo 2	Mo 3	
K	1.93	1.45	1.87	2.46	2.61	1.55	1.66	1.59	

从上述试验结果可以看出：不同掺杂元素掺杂产生不同的催化效果。过渡元素中，Fe、Co、V、Zn、W、Mo 氧化物掺杂后，光催化活性反而降低，其中 Fe、Co、V 的氧化物掺杂这种现象更为明显。Sn 氧化物的掺杂则有助于提高光催化活性。事实上这是由于氧化锡在氧化钛晶粒长大和相变过程中的作用所决定的。由于在过渡金属氧化物中，氧化锡和金红石氧化钛在结构上非常相似接近，这使得粉末形成过程中氧化锡起到晶核作用，大大降低了晶核形成过程中的阻力，促进了金红石氧化钛相的形成，这和原有形成锐钛矿型氧化钛的内在作用相互作用，从而形成金红石和锐钛矿型各占一定比例的局面，形成混晶现象。同时相变中，由于氧化锡熔点低，有特有的助熔作用，也使得金红石相出现。两种作用

都促发混晶现象。混晶现象导致局部晶格畸变，使得光生电子和空穴得到有效分离，从而提高了光催化活性。

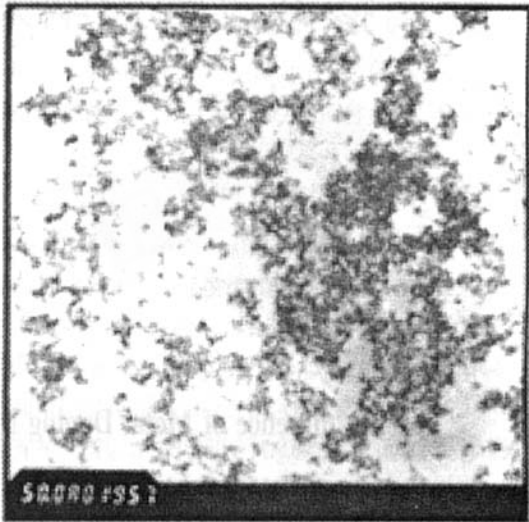


图 1 放大 50 000 倍的纳米氧化钛粉末

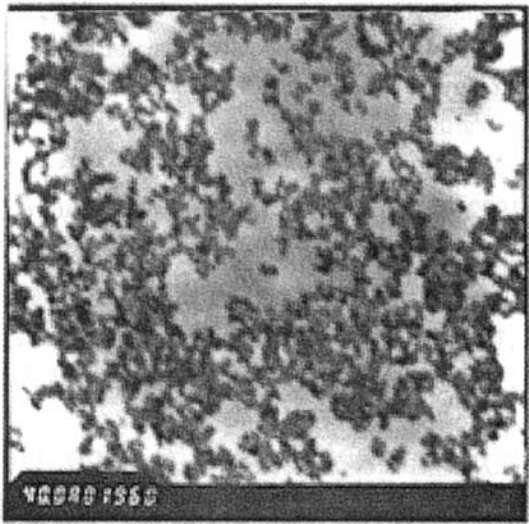


图 2 放大 80 000 倍的纳米氧化钛粉末

事实上，进一步对掺杂氧化锡的氧化钛粉末的粒径测定表明，粒度由不掺杂时候的 32 nm 提高到 41 nm。这也正说明掺杂带来的晶格畸变引起的表现晶粒长大现象。

另外需要注意的是，氧化锡掺杂量增加后，催化活性变好。这实际上与氧化锡本身也是一种半导体型光催化剂有关。由于氧化锡禁带宽度为 3.8 eV，而氧化钛为 3.2 eV，两者复合后，对原有禁带宽度进行了调制，使得带宽更适合于发生光催化作用。限于研究条件，未能就其带宽的变化进行监测计算。

2.3 稀土元素掺杂改性对光催化的影响

表 2 给出了稀土元素氧化物掺杂改性对光催化的影响。

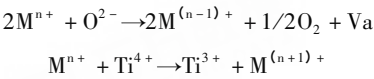
表 2 稀土元素氧化物掺杂改性对光催化的影响									
元素及含量	Y 1	Y 2	Y 4	La 1	La 2	La 4	Ce 1	Ce 2	
K	1.89	1.87	1.83	1.64	1.54	1.47	0.92	0.82	
元素及含量	Ce 4	Nd 1	Nd 2	Nd 4	Pr 1	Pr 2	Pr 3	Sm 1	
K	0.63	1.67	1.80	1.43	2.50	2.42	1.97	1.58	
元素及含量	Sm 2	Sm 4	Eu 1	Eu 2	Eu 4	Ho 1	Ho 2	Ho 4	
K	1.50	1.45	1.78	2.20	1.76	2.12	1.94	1.9	
元素及含量	Tm 1	Tm 2	Tm 3	Gd 1	Gd 2	Gd 3	Dy 1	Dy 2	
K	2.69	2.76	2.43	1.94	1.69	1.66	2.05	1.81	
元素及含量	Dy 3	Yb 1	Yb 2	Yb 3					
K	1.67	2.70	2.83	2.73					

不难看出,掺杂稀土元素在改善光催化性能上有不同的影响。掺杂后光催化活性最差的为 Ce、La、Sm、Nd ;催化活性略有降低的为 Gd、Dy ;催化活性略有升高的为 Eu、Ho ;催化活性升高较多的是镨、铽的氧化物。造成这种差异的原因是与稀土元素外层电子构型有关的。当 f 能级为全充满时,电子活跃性相对较差,因而表现为对光催化促进作用很少,上面掺杂离子中如 Gd ;当 f 电子接近 0、7、14 时,在光催化反应中可俘获光生电子,形成正 2 价的稀土离子,从而改善光催化活性,如 Pr、Yb、Tm、Eu。而对 Ho、Er 可能是由于其离子半径较小,光生电子容易转移到 5d⁰ 空轨道上与其正离子 6s⁰ 空轨道形成相互交叠的导带,从而作为光催化作用光致电子“转移站”,具有半导体的特征。其它稀土掺杂导致光催化活性的略微降低,稀土元素原子半径和结构与氧化钛接近类似,外部电子对 4f 电子形成较大的屏蔽作用因素有关。

需要指出的是,掺杂浓度不宜过高,不管是负作用还是正作用的,较低的掺杂浓度对光催化的影响都是正面的。但浓度也不能过低,否则半导体中由于缺少足够的陷阱,就无法提高催化活性。

此外,从稀土元素的结构特点上也可以对掺杂带来的影响做出解释:对于稀土元素可分为两种情况,一种是单一价态的稀土元素如 Dy 等,另一种是可变价态的如 Yb 等。前者由于价态和钛接近,掺杂离子倾向于进入氧化钛晶格中,从而导致晶格中出现氧空位,而氧空位的存在是有助于氧化钛相变

过程中阻力的降低,这导致金红石晶相出现,从而带来混晶。而对于变价稀土离子,由于其在氧化钛的晶格表面容易形成氧空缺而促进相变发生,从而导致混晶现象来促进活性改善的。下式是可能在氧化钛晶格表面优先发生的反应,说明了氧空缺的存在。(下式中 Va 表示氧空缺)



第一个反应产生了一个氧空缺,促进了相变和晶粒的发育,第二个反应则起到相反的作用。反应产生的 M⁽ⁿ⁻¹⁾⁺ 和 M⁽ⁿ⁺¹⁾⁺ 若能够及时扩散入晶格内部,就可使晶格尺寸变化和畸变应力持续下去。

进一步对掺杂前后晶粒尺寸测试结果表明,掺杂后粒径变大。这也说明掺杂导致了晶格的膨胀,进而发生晶格畸变,而在表观上则显现出颗粒增大。

表 3 掺杂前后粒度的变化			
掺杂情况	掺杂 Yb 2	掺杂 Tm 2	未掺杂
粉末粒度 (nm)	43	47	32

3 结 论

根据对过渡元素和稀土元素氧化物掺杂改性氧化钛的试验可以得到如下结论:

- (1)除氧化锡外,过渡元素掺杂对氧化钛的催化性能没有改善,氧化锡掺杂量越大,改善作用越明显。
- (2)稀土元素氧化物掺杂作用复杂与其复杂的外层电子构型有关。掺杂 Pr、Tm、Yb 后催化活性明显得到改善。

参考文献:

[1] A. Fujishima, at al. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972,37 238.

[2] Choi W, et al. The role of metal ion dopants in quantum – sized TiO₂: correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics [J]. J Phys Chem, 1994, 98 13669 – 13679.

[3] 卢萍,等. 过渡金属离子的掺杂对 TiO₂ 光催化活性的影响[J]. 感光科学与光化学,2002,20(3) 185 – 190.

[4] Young Cheol Lee, et al. Photocatalysis and hydrophilicity of doped TiO₂ thin films[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2003,267 127 – 131.