

镨和氮共掺杂纳米 TiO_2 光催化剂的制备与性能

吴 晶, 高 攀, 朱忠其, 柳清菊

(云南大学 云南省高校纳米材料与技术重点实验室, 昆明 650091)

摘 要: 采用溶胶-凝胶法结合微波化学法制备高活性可见光响应型镨(Pr)和氮(N)共掺杂纳米 TiO_2 光催化剂(Pr-N- TiO_2)。通过 XRD、FT-IR、UV-Vis 和 TEM 等手段对 Pr-N- TiO_2 光催化剂样品进行表征和分析, 并以亚甲基蓝(MB)作为目标降解物, 考察 Pr-N- TiO_2 光催化剂对 MB 的光催化降解效果。结果表明: Pr 和 N 共掺杂 TiO_2 能有效地抑制 TiO_2 的晶粒生长, 共掺杂离子之间的协同作用使得 Pr-N- TiO_2 光催化剂的光谱吸收阈值波长发生红移, 荧光光谱强度明显降低, 光催化活性显著提高; 在日光灯下, 6 h 内, Pr-N- TiO_2 光催化剂对 MB 的光催化降解率达 92.81%, 明显优于 Degussa P25 的(45.01%)。

关键词: 纳米 TiO_2 ; 光催化剂; 共掺杂; 光催化活性; 微波化学法

中图分类号: O643; O644

文献标志码: A

Preparation and properties of praseodymium and nitrogen co-doped nano-titanium dioxide photocatalyst

WU Jing, GAO Pan, ZHU Zhong-qi, LIU Qing-ju

(Yunnan Key Laboratory of Nanomaterials and Technology, Yunnan University, Kunming 650091, China)

Abstract: The powders of high efficient visible-light-induced nano- TiO_2 co-doped with praseodymium and nitrogen (Pr-N- TiO_2) were prepared by sol-gel and microwave chemical methods. The samples were characterized by X-ray diffractometry (XRD), FT-IR, UV-Vis and TEM, respectively. The photocatalytic activity of samples was investigated by measuring the degradation rate of methyl blue (MB) under the irradiation of fluorescent lamp. The results indicate that Pr and N co-doping efficiently restrains the growth of TiO_2 crystalline size. The adsorption edge of visible light is red shifted, the phosphorescence fluorescence (PL) spectra intensity of sample is evidently depressed, and the photocatalytic activity of the sample greatly increases, because of the synergic effect of the co-doping ions. The degradation rate of MB by Pr-N- TiO_2 photocatalyst in 6 h is 92.81%, which is much higher than that of Degussa P25 (45.01%).

Key words: nano- TiO_2 ; photocatalyst; co-doping; photocatalytic activity; microwave chemical method

TiO_2 作为半导体光催化材料因其具有光催化活性高、耐光腐蚀性强、稳定性好、环境友好、价格相对低廉、对人体无毒性等优点而受到重点关注和深入研究。但因其能带隙 E_g 较宽(锐钛矿相 TiO_2 的 $E_g=3.23$ eV), 只能吸收波长小于 387 nm 的紫外光能量, 对太阳光能量的利用率仅约为 4%, 极大地限制了其在实

际中的应用。不仅如此, TiO_2 中产生的光生电子与空穴易复合, 也降低了其光催化活性。因此, 对 TiO_2 进行改性, 拓宽其对可见光的响应范围和提高其光催化活性将具有重要的学术和应用价值。

目前, 许多学者研究利用多种离子掺杂改性 TiO_2 光催化剂, 但关于稀土离子掺杂对 TiO_2 光催化性能的

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50862009); 教育部新世纪优秀人才支持计划资助项目(NCET-04-0915); 云南省自然科学基金资助项目(2005E0007M)

收稿日期: 2010-06-22; **修订日期:** 2010-08-02

通信作者: 柳清菊, 教授, 博士; 电话: 0871-5035376; E-mail: qiliu@ynu.edu.cn

影响报道较少,而稀土离子与非金属离子共掺杂的报道则更少。稀土元素具有独特的物理、化学性质,在电子学、光学以及催化剂等领域有着广泛的应用^[1]。已有研究表明,TiO₂掺杂稀土元素能够加快TiO₂中光生电子和空穴的分离速率,从而提高TiO₂在紫外及可见光下的催化活性^[2-4]。同时,稀土元素掺杂也能通过降低TiO₂的晶粒尺寸、提高TiO₂的比表面积来提高TiO₂光催化剂的吸附能力^[5-6]。同时,利用C、N和S等非金属元素对TiO₂进行非金属元素掺杂也能够有效提高其光催化效果。选择适当的元素对TiO₂进行共掺杂,由于共掺杂离子之间的协同作用,一方面能够提高TiO₂光催化剂对可见光的利用率,另一方面能够有效降低光生电子和空穴的复合几率,从而使得共掺杂TiO₂光催化剂具有比单一掺杂TiO₂更优异的光催化活性。本文作者选择稀土元素Pr及非金属元素N作为掺杂元素,采用溶胶-凝胶法结合微波化学法,制备Pr、N共掺杂纳米TiO₂光催化剂(Pr-N-TiO₂),并以亚甲基蓝(MB)为目标降解物研究样品的光催化性能。

1 实验

1.1 Pr-N-TiO₂ 光催化剂的制备

在温度为60℃水浴中及强力搅拌下,将一定量的钛酸丁酯及自制的水解抑制剂加入到79 mL蒸馏水中,充分混合后用HNO₃(2.5 mol/L)调节pH值形成混合溶液A。然后称取一定量的Pr(NO₃)₃·6H₂O,并使之溶于1 mL蒸馏水中形成溶液B,将不同量的溶液B滴加入A中,继续反应12~18 h,即可得到均匀、透明、呈亮黄色Pr掺杂TiO₂溶胶。将作为氮源的尿素按一定比例加入Pr-TiO₂溶胶中,然后放入微波反应器在130℃、4.827×10⁵ Pa条件下反应2 h后,再经陈化、干燥、热处理、研磨后得到Pr、N共掺杂纳米TiO₂光催化剂粉体(Pr-N-TiO₂)。

1.2 性能表征

对所制备的样品,用D/max-3BX型X射线衍射仪进行物相分析,X射线源为Cu射线,管电压为40 kV,管电流为30 mA;用H-800型透射电子显微镜表征样品的显微形貌;采用日本Rigaku公司生产的ZSX100 X射线荧光光谱仪对掺杂TiO₂样品进行表征;用FTS-40型FT-IR光谱仪分析其红外吸收光谱;用UV-2401PC型紫外-可见分光光度计分析固体粉末样品的紫外-可见漫反射光谱;用FL4500型荧光分光光度计分析样品的荧光光谱。

以亚甲基蓝(MB)作为目标降解物,取0.20 g样品与50 mL 0.10 g/L的MB溶液通过磁力搅拌进行混合,将混合溶液置于功率为30 W的普通日光灯下进行反应。光催化剂吸附-脱附达平衡后,每隔1 h取样一次,取样量4 mL。将所取样品在离心机中以3 500 r/min离心45 min,然后用UV-Vis8500型紫外/可见分光光度计测定离心后的上清液在波长664 nm出的吸光度,并利用下列公式计算出MB的降解率 η :

$$\eta = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: A_0 为光催化剂样品在MB溶液中达吸附-脱附平衡后MB溶液的初始吸光度; A_t 为反应经过时间 t 后MB溶液的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 Pr、N 单掺杂及共掺杂对光催化剂样品晶型的影响

图1所示为Pr-TiO₂、N-TiO₂、Pr-N-TiO₂及纯TiO₂经500℃热处理后样品的XRD谱。图1中 $2\theta=25.2^\circ$ 及 $2\theta=27.3^\circ$ 处的特征峰分别对应为锐钛矿相TiO₂(101)晶面及金红石相TiO₂(110)晶面衍射特征峰。谱中均未出现Pr和N的特征衍射峰,这可能是由于Pr和N的掺入量较少或高度分散于晶格中。从谱中可以看出,纯TiO₂经500℃热处理后样品中出现大量金红石相,Pr-TiO₂出现较少金红石相,而在N-TiO₂及Pr-N-TiO₂样品中未出现金红石相。由XRD表征结果可知,Pr、N单掺杂对TiO₂晶相转变均有一定的抑制作用,而

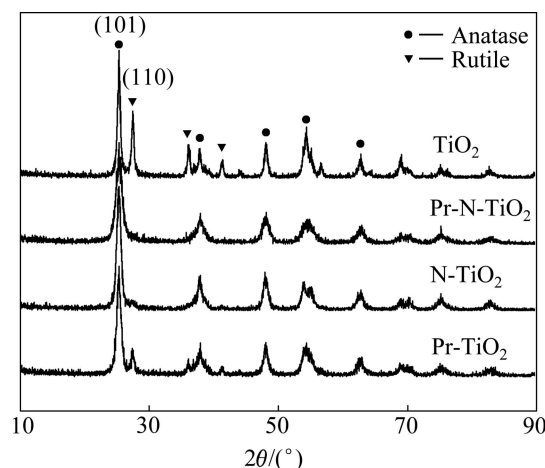


图1 经500℃热处理后样品的XRD谱

Fig.1 XRD patterns of samples heat-treated at 500 °C

Pr 和 N 共掺杂对晶相转变的抑制作用更加明显。表 1 所列为由 Debye-Scherrer 公式计算所得的样品平均晶粒尺寸。由表 1 可以看出, 经 500 °C 热处理后, Pr-N-TiO₂ 的平均晶粒尺寸为 13.60 nm, 而相同条件下制备的纯 TiO₂ 的平均晶粒尺寸为 26.20 nm, 说明在相同的热处理温度下, Pr 和 N 共掺杂可以明显地抑制 TiO₂ 晶粒的长大, 这可能是由于掺杂元素在 TiO₂ 表面会产生类似于“钉扎现象”, 从而阻碍 TiO₂ 颗粒的生长。

表 1 样品的平均晶粒尺寸

Table 1 Average crystalline size of samples

Sample	Pr-N-TiO ₂	Pr-TiO ₂	N-TiO ₂	TiO ₂
Average crystalline size/nm	13.60	15.57	20.13	26.20

2.2 光催化剂样品的微观形貌

图 2 所示为 Pr-N-TiO₂ 及纯 TiO₂ 粉体光催化剂样品经 500 °C 热处理后的 TEM 像。由图 2 可以看出, 样品呈球状或类球状。与纯 TiO₂ 相比, Pr-N-TiO₂ 样品颗粒分散均匀且颗粒尺寸较小, Pr-N-TiO₂ 颗粒的平均尺寸约为 10 nm。同时, 对比纯 TiO₂ 样品发现, Pr 和 N 共掺杂能有效抑制样品颗粒的团聚。

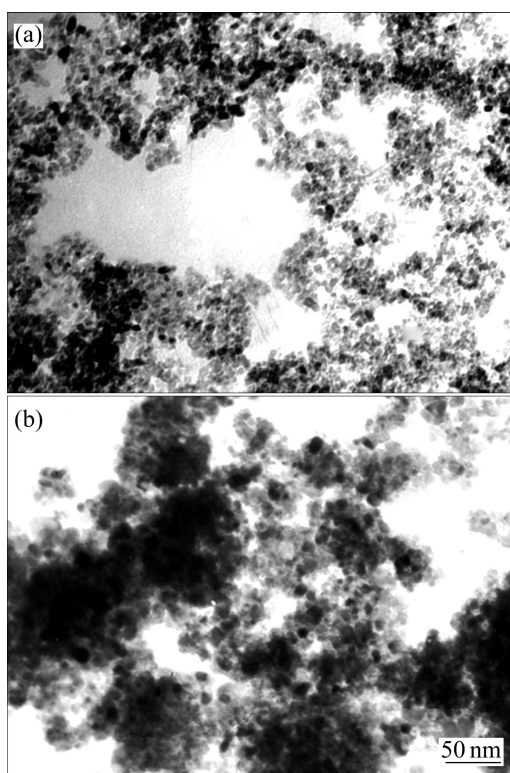


图 2 经 500 °C 热处理后样品的 TEM 像

Fig.2 TEM images of samples heat-treated at 500 °C: (a) Pr-N-TiO₂; (b) TiO₂

2.3 光催化剂样品的 FT-IR 分析

图 3 所示为 N-TiO₂、Pr-TiO₂、Pr-N-TiO₂ 经 450 °C 热处理后样品及 P25 的傅里叶变换红外吸收光谱。由图 3 可知, 3 417.35 cm⁻¹ 处的吸收峰为物理吸附水分子—OH 的伸缩振动, 与物理吸附水有关^[7]。2 925.67 cm⁻¹ 处的吸收峰为 TiO₂ 表面水分子通过化学吸附于 TiO₂ 表面的振动吸收峰, 1 636.78 cm⁻¹ 处的吸收峰为物理吸附水分解的特征峰。大量吸附水的—OH 有利于光催化反应进程, 在光照下, —OH 可捕获光生空穴(h⁺)生成羟基自由基(OH·), 羟基自由基具有较高的氧化能力^[8]。1 391.85 cm⁻¹ 处的吸收峰为吸附 O₂ 分子的特征吸收峰。500~1 500 cm⁻¹ 区间有一宽而强的吸收带, 这是 TiO₂ 晶体的 Ti—O—Ti 键的伸缩振动和变角振动峰^[9]。对比曲线 a、b 和 c、d 发现, 在 2 046.39 cm⁻¹ 处曲线 a、b 中出现吸收峰, 这归属于尿素分子中—NH₂ 弯曲振动和 C—H 伸缩振动的混合峰。在 500 cm⁻¹ 附近出现的一系列小的吸收峰是 Ti—O 的伸缩振动, 随着 Pr 和 N 的掺入, 吸收峰向低波数方向移动。对比发现, 曲线 c 在 499.0 cm⁻¹ 处出现微弱的吸收峰应归属于 Pr—O 键的伸缩振动, 曲线 b 在 469.18 cm⁻¹ 处的微弱吸收峰归属于 Pr—Ti—N 的伸缩振动^[10]。

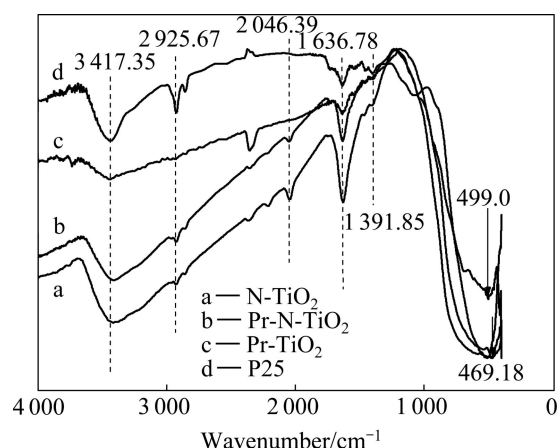


图 3 样品的 FT-IR 谱

Fig.3 FT-IR spectra of sample

2.4 光催化剂样品 UV-Vis 分析

图 4 所示为经 500 °C 热处理后 N-TiO₂、Pr-TiO₂、Pr-N-TiO₂ 及 P25 的紫外-可见漫反射吸收光谱。由图 4 可以看出, P25 仅在紫外光区有吸收, 与 P25 比较, 单掺杂及共掺杂样品的吸收阈值波长均有一定程度的红移。Pr-N-TiO₂ 对可见光的光谱吸收范围介于 N-TiO₂ 和 Pr-TiO₂ 之间, 但其对紫外光的吸收明显强于 P25 的。Pr-N-TiO₂ 样品的吸收带边红移至 470 nm。半导体纳米材料具有较大的比表面积, 这就使得其光学性

质受表面状态的影响强烈。当半导体纳米材料表面以不同介电常数的材料修饰时,其光学性质将发生改变。这种改变来自于介电限域效应^[11]。与纯 TiO₂ 相比, Pr 的氧化物具有较小的介电常数,使得 Pr 掺杂纳米 TiO₂ 产生介电限域效应。对于 Pr-N-TiO₂, 介电限域效应引起的能量变化大于空间效应(电子和空穴空间限域能)引起的能量变化时,其带隙将明显减小,在吸收光谱上表现为明显的红移^[12]。同时, Pr 掺杂在 TiO₂ 导带底引入杂质能级^[13], 禁带宽度减小,使其吸收带边发生红移。ASAHI 等^[14]指出,当少量 N 原子掺入 TiO₂ 晶格, N 的 2P_n 轨道替代 O 的 2P_n 轨道的同时与 Ti 的 d_{xy} 轨道相互作用。这可在 TiO₂ 价带顶引入新的杂质能级,从而使得纳米 TiO₂ 带隙减小,有利于纳米 TiO₂ 光催化剂对可见光的吸收。

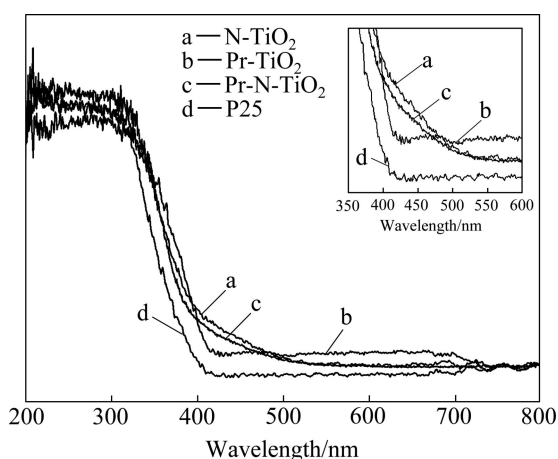


图4 样品的 UV-Vis 吸收谱

Fig.4 UV-Vis absorption spectra of samples

2.5 光催化剂样品的荧光光谱分析

光致发光荧光光谱是检测半导体固相材料光学性质的有效方法。图 5 所示为 Pr、N 单掺杂和共掺杂及纯 TiO₂ 的 PL 光谱。由于锐钛矿 TiO₂ 的带隙能为 3.2 eV, 对应的激发波长为 387 nm, 因此, 采用 300 nm 波长的光作为激发光, 以保证 TiO₂ 样品被激发。从图 5 可以看出, Pr、N 共掺杂样品与纯 TiO₂ 的 PL 谱型和峰的位置基本相同, 说明掺杂没有引起新的发光现象, 只是影响了 PL 光谱的强度。在波长为 380~500 nm 范围内, TiO₂ 表现出强而宽的发光信号, 且分别在约 420 nm 和 470 nm 处出现明显的 PL 峰, 这是 TiO₂ 在光的激发下所产生的光生电子和空穴复合后发出的荧光^[15], 共掺杂样品较单掺杂及纯 TiO₂ 的 PL 光谱强度明显降低, 表明掺杂后光生电子和空穴的复合率降低, 有利于光催化性能的提高。Pr 掺杂 TiO₂ 能在 TiO₂ 导带底引入杂质能级, 此杂质能级能够成为光生电子的

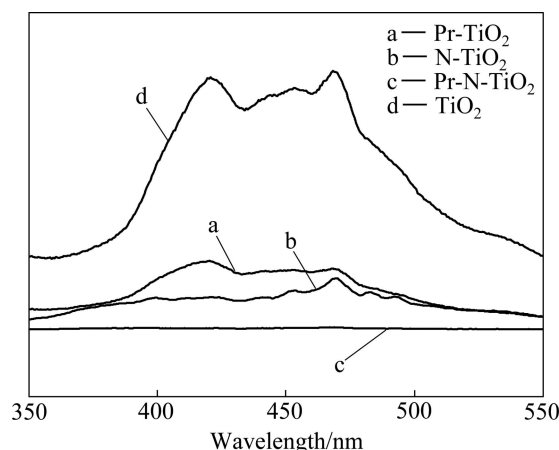


图5 样品经 500 °C 热处理后的 PL 光谱

Fig.5 PL spectra of samples sintered at 500 °C

浅势捕获阱^[13]; N 掺杂可在 TiO₂ 价带顶引入杂质能级, 此杂质能级能够成为光生空穴的浅势捕获阱, 从而使得光生电子和空穴得到有效分离。

2.6 光催化剂样品的光催化效果表征

图 6 所示为 N-TiO₂、Pr-TiO₂、Pr-N-TiO₂ 及 P25 对 MB 的光催化降解效果图。从图 6 中可以看出, 单掺杂、共掺杂样品对 MB 的降解效果均优于 P25, 其中共掺杂样品的光催化效果最佳, 6 h 内达到 92.81%。共掺杂样品的光催化效果明显提高可能有以下原因: 1) Pr、N 共掺杂拓宽了 TiO₂ 光谱响应范围(见图 4)。共掺杂后, 光催化剂样品吸收带边较纯 TiO₂ 均有一定程度的红移; 2) Pr、N 共掺杂有效降低了光催化剂样品中光生电子和空穴的复合几率(见图 5), Pr、N 共掺杂纳米 TiO₂ 粉体样品 PL 光谱强度最低, 说明较之单

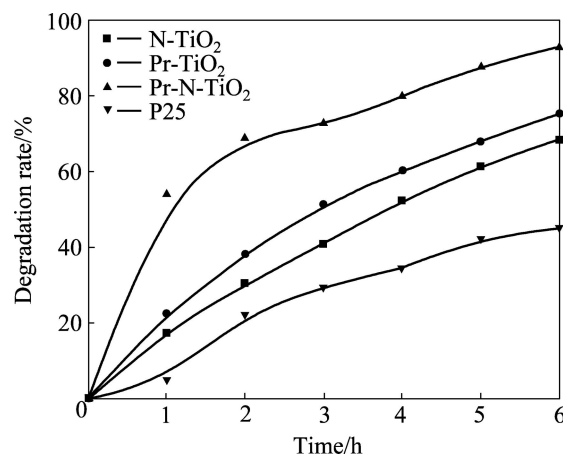


图6 Pr、N 单掺杂及共掺杂样品对 MB 光催化降解曲线

Fig.6 Curves of MB degradation rate by N, Pr doped and Pr-N co-doped samples

掺杂及纯 TiO_2 其光生电子和空穴的复合率最小; 3) Pr、N 共掺杂能有效抑制纳米 TiO_2 晶粒的增长, 使其比同等条件下制备的单掺杂及纯 TiO_2 具有较小的晶粒尺寸(见表 1), 并使其比表面积增大, 既能在光催化反应中有效吸附反应物, 又能使光生电子和空穴在较短时间内迁移至光催化剂表面, 减小复合几率, 有利于光催化性能的提高。

3 结论

1) 通过溶胶-凝胶法结合微波化学法制备了 Pr、N 共掺杂纳米 TiO_2 光催化剂, 最佳制备条件如下: Pr 的掺杂浓度为 $w(\text{Pr}):w(\text{TiO}_2)=0.53\%$, N 的掺杂浓度为 $w(\text{N}):w(\text{TiO}_2)=18.50\%$ 。

2) Pr 与 N 共掺杂阻止了 TiO_2 由锐钛矿相向金红石相的转变, 并有效抑制了晶粒生长。

3) Pr、N 共掺杂使得 TiO_2 的光谱吸收阈值波长发生红移, 并使光生电子和空穴有效分离, 从而有效提高了 TiO_2 光催化剂的催化活性。6 h 内, 在日光灯下, Pr-N- TiO_2 对 MB 的降解率达 92.81%, 明显高于 P25 对 MB 的降解率(45.01%)。

REFERENCES

- [1] 高远, 徐安武, 祝静艳, 刘汉钦. RE/ TiO_2 用于 NO^- 光催化氧化的研究[J]. 催化学报, 2001, 1(22): 53-56.
GAO Yuan, XU An-wu, ZHU Jing-yuan, LIU Han-qin. Study on photocatalytic oxidation of nitrite over RE/ TiO_2 photocatalysts[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2001, 1(22): 53-56.
- [2] YUAN Shuai, SHENG Qiao-rong, ZHANG Jin-long, CHENG Feng, ANPO M, ZHANG Qing-hong. Synthesis of La^{3+} doped mesoporous titania with highly crystallized walls[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2005, 79: 93-99.
- [3] XIE Yi-bing, YUAN Chun-wei, LI Xiang-zhong. Photocatalytic degradation of X-3B dye by visible light using lanthanide ion modified titanium dioxide hydrosol system[J]. Colloids and Surfaces A, 2005, 252: 87-94.
- [4] LU Ping, WU Feng, DENG Nan-sheng. Enhancement of TiO_2 photocatalytic redox ability by cyclodextrin in suspended solution[J]. Applied Catalysis B, 2004, 53: 87-91.
- [5] ZHANG Jin-long, HE Bin, ZHANG Qin, HUANG De-yin. Photoinduced electron transfer processes of ruthenium tris(bipyridyl) and methylviologen doped in TiO_2 system by the sol-gel method[J]. Dyes and Pigments, 1998, 38: 41-47.
- [6] ZHANG Yu-hong, ZHANG Hua-xing, XU Yong-xi, WANG Yan-guang. Significant effect of lanthanide doping on the texture and properties of nanocrystalline mesoporous TiO_2 [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2004, 177: 3490-3498.
- [7] DING Z, LU G Q, GREENFIELD P F. Role of the crystallite phase of TiO_2 in heterogeneous photocatalysis for phenol oxidation in water[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2000, 104(19): 4815-4820.
- [8] BEZRODNA T, PUCHKOVSKA G, SHIMANOVASKA V. IR-analysis of H-bonded H_2O on the pure TiO_2 surface[J]. Journal of Molecular Structure, 2004, 700(1/3): 165-181.
- [9] LOPEZ T, MORENO J A, GOMEZ R, BOKHIMI X, Wang J A. Characterization of iron-doped titania sol-gel materials[J]. Journal of Material Chemistry, 2002, 12: 714-718.
- [10] XU An-wu, GAO Yuan, LIU Han-qin. The preparation, characterization, and their photocatalytic activities of rare-earth-doped TiO_2 nanoparticles[J]. Journal of Catalysis, 2002, 207: 151-157.
- [11] HAYASHI S, KOH R, ICHIYAMA Y. Evidence for surface-enhanced Raman scattering on nonmetallic surfaces: Copper phthalocyanine molecules on GaP small particles[J]. Physical Review Letters, 1988, 60: 1085-1088.
- [12] CEN Ji-wen, LI Xin-jun, HE Ming-xing, ZHENG Shao-jian, FENG Man-zhi. Background irradiated photocatalysis of TiO_2 thin films[J]. Journal of The Chinese Rare Earth Society, 2005, 26: 135-140.
- [13] GAO Pan, WU Jing, LIU Qing-ju, ZHOU Wen-fang. First-principles study on anatase TiO_2 codoped with nitrogen and praseodymium[J]. Chinese Physics B, 2010, 19(8), 087103-1-087103-9.
- [14] ASAH I R, MORIKAWA T, OHWAKI T. Visible-light photocatalysis in Nitrogen-doped titanium oxides[J]. Science, 2001, 293(5528): 269-271.
- [15] ZHANG Li-de, MO Chi-mei. Luminescence in nanostructured materials[J]. Nanostructured Materials, 1995, 6: 831-840.

(编辑 龙怀中)