

钕掺杂纳米二氧化钛光催化活性研究

陶佰睿^{1,2}, 苗凤娟^{1,2}, 张健³, 褚君浩^{1,3*}

- (1. 中国科学院上海技术物理研究所 红外物理国家重点实验室, 上海 200083;
2. 齐齐哈尔大学 通信与电子工程学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006;
3. 华东师范大学 极化材料与器件教育部重点实验室, 上海 200241)

摘要:采用溶胶-凝胶法在 Si(111) 衬底上制备纳米 TiO₂ 薄膜, 利用电化学阴极还原法对 TiO₂ 纳米薄膜掺杂 Nd³⁺, 对其结构及光催化活性进行研究, 结果显示, 所制备的样品均为多晶结构, 随着 Nd³⁺ 掺杂量的增加颗粒尺寸明显减小, 比表面积增大. Nd³⁺ 的掺杂导致 TiO₂ 光催化剂吸光能力增强, 同时吸收限红移, 提高了光的利用率, 并且当掺杂量为 1.2% 时, 光催化活性最好.

关键词: TiO₂ 薄膜; 光催化; 钕掺杂

中图分类号: TN384 **文献标识码:** A

The effect of neodymium ion doping on the photocatalytic properties of nano-titanium dioxide

TAO Bai-Rui^{1,2}, MIAO Feng-Juan^{1,2}, ZHANG Jian³, CHU Jun-Hao^{1,3*}

- (1. National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China;
2. College of Communications and Electronics Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China;
3. Key Laboratory of Polar Materials and Devices, Ministry of Education, East China Normal University, Shanghai 200241, China)

Abstract: The nano-TiO₂ doped with Nd³⁺ have been prepared by chemical solution deposition on silicon substrates, followed by cathodic electrochemical process using neodymium nitrate solution as the Nd source. The X-ray diffraction (XRD) pattern revealed that the Nd³⁺-doped TiO₂ thin film has a nano-multi-crystal structure. With the increase of the neodymium content, the surface areas of Nd³⁺-doped TiO₂ thin film is larger and the grain diameter decreases, obviously. The existence of the doped element Nd increases the photocatalytic activity of TiO₂, and results in red shift of the absorption limit. The highest photocatalytic activity is achieved with the optimal dosage of neodymium ion at 1.2%.

Key words: titanium dioxide thin film, photocatalytic activity, neodymium doping

PACS: 81.16.Hc

引言

近些年, TiO₂ 因其具有较稳定的化学性质、廉价无毒、无二次污染、氧化还原能力强、光催化性能好等优点, 在太阳能转化和存储、废水处理、空气净化等多方面都引起了广大科研工作者的关注和兴趣^[1-2]. 但由于 TiO₂ 具有较宽的禁带宽度, 它只能吸

收占太阳光谱能量不足 5% 且波长小于 387 nm 的紫外光能量. 为了改善 TiO₂ 的光催化效率, 提高太阳光的利用效率, 已有的研究主要有过渡金属和稀土元素掺杂、贵金属沉积、非金属掺杂、半导体表面修饰、敏化等^[3-5]. 特别是稀土元素因其具有丰富的能级结构和特殊的光电特性而备受关注. 文梦葵^[6] 等人在理论上通过计算得出 TiO₂ 中掺入 Ce 离子可

收稿日期: 2013-4-14, 修回日期: 2014-05-16

Received date: 2013-04-14, revised date: 2014-05-16

基金项目: 中国博士后科学基金面上项目(2012M510898); 国家自然科学基金(61204127); 黑龙江省自然科学基金(F201332)

Foundation items: Supported by China Postdoctoral Science Foundation (2012M510898), National Natural Science Foundation of China(61204127), Natural Science Foundation of Heilongjiang Province(F201332)

作者简介(Biography): 陶佰睿(1972-), 男, 吉林人, 教授、博士后, 主要研究领域为微纳器件、传感器. E-mail: miaofengjuan@163.com

* 通讯作者(Corresponding author): E-mail: jhchu@mail.sitp.ac.cn

以明显提高其光催化活性. Xie^[7] 等报道在 TiO₂ 中掺入 Ce³⁺ 离子可使其晶粒尺寸减小, 比表面积增大. Li 等报道了 Ce³⁺ - TiO₂ 增强了在紫外和可见光下的光催化活性^[8].

众所周之, 由于钕离子有很多组态, 它可以形成多种络合物, 并且钕离子的 f 轨道有利于晶体表面的有机物的吸收. 钕离子掺杂 TiO₂ 薄膜研究也被广泛报道, 例如, 溶胶-凝胶法、等离子体喷涂法、溶胶-微波法、水热法、测控溅射法和脉冲激光法等^[9-12]. 因此, 研究钕离子掺杂 TiO₂ 薄膜的制备及提高光催化效率的方法具有重要价值.

本文以 Si(111) 为衬底, 利用溶胶-凝胶法, 制备了 TiO₂ 薄膜, 然后通过电化学阴极还原方法制备了 Nd³⁺ 掺杂纳米 TiO₂ 薄膜, 并对其微纳结构和光催化特性进行研究, 以期寻找和发展硅基微纳光电化学传感器件的新方法和新途径.

1 实验过程

1.1 纳米 TiO₂ 薄膜的制备

纳米 TiO₂ 薄膜采用比较简单、成熟的溶胶-凝胶技术和悬涂技术制成. 实验中所用的钛酸四丁酯、无水乙醇、冰乙酸、乙酰丙酮等主要试剂均为分析纯. 首先用量筒分别量取 160 ml 无水乙醇和 10 ml 冰乙酸, 磁力搅拌使之均匀混合制得溶液 A; 其次用量筒量取 20 ml 乙酰丙酮, 使之与 A 溶液混合, 磁力搅拌 30 min, 制得溶液 B. 再将 20 ml 钛酸四丁酯通过滴定管缓慢地滴加入 B 溶液中, 在水浴中磁力搅拌, 得到透明胶体.

采用多次旋涂法在 Si 衬底上制备纳米 TiO₂ 薄膜, 匀胶机转速为 4 000 rpm, 每次匀胶抽滤时间为 20 s, 之后于 180 °C 真空干燥箱烘膜 10 min, 使有机溶剂挥发和有机物被分解. 所制备的样品分别于可编程管式炉中在 550 °C 下进行有氧退火 30 min, 最终得到纳米 TiO₂ 薄膜.

1.2 纳米 Nd-doped TiO₂ 薄膜制备

Nd-doped TiO₂ 纳米薄膜的制备是利用阴极电化学过程完成的. 将已制备好的纳米 TiO₂ 薄膜分为四组, 其中一组作为参考组, 另外三组分别作为阴极, 以石墨电极作为阳极, 以去离子水配置 0.05 M 六水硝酸钕 (Nd(NO₃)₃ · 6H₂O) 和 0.2 M 的柠檬酸电解质混合溶液. 石墨电极和 TiO₂ 薄膜电极间距离固定为 2.5 cm, 采用频率 300 Hz 且占空比 40% 的 2 V 恒电位脉冲电压, 电沉积时间分别为 30 min、

60 min 和 100 min, 最后预制好的样品在 550 °C 下进行有氧退火 2 h, 制成 Nd 离子掺杂浓度不同的 TiO₂ 纳米薄膜^[13].

2 讨论与分析

2.1 纳米 Nd-doped TiO₂ 表征

通过 EPS 测试分析, 电沉积时间 30 min、60 min 和 100 min 的 TiO₂ 纳米薄膜样品, Nd 元素含量分别约为 0.6%、1.2% 和 2.0%. 对该三组样品及参考对比组样品的 X 射线衍射 (XRD) 图样测试结果如图 1 所示.

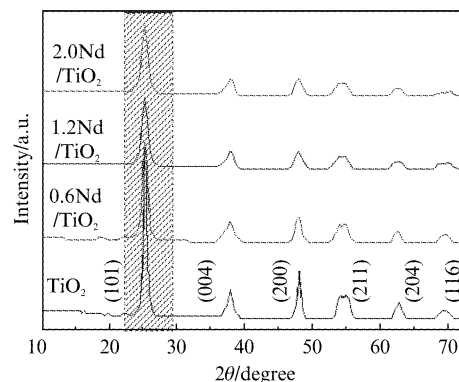


图 1 不同含量钕掺杂的 TiO₂ 纳米薄膜 XRD 谱线

Fig. 1 the XRD spectra of Nd-doped TiO₂ with different Nd contents

经过与标准的 XRD 卡片对比, Nd-doped TiO₂ 纳米薄膜样品均表现为典型的锐钛矿 TiO₂ 晶体结构. Nd-doped TiO₂ 纳米薄膜主要的衍射峰出现在 2θ 等于 25.3°, 37.8°, 48.0°, 55.2°, 62.75°, 68.84° 处, 它们分别对应着 (101), (004), (200), (211), (204), (116) 晶体衍射峰, 没有发现其它的杂相峰. 所有样品的 XRD 衍射峰位置基本相同, 说明微量 Nd 离子掺杂对 TiO₂ 薄膜晶体结构影响不大. 但是随着钕离子的掺杂量增加, (101) 衍射峰峰强减弱, 同时半峰宽增加, 这些现象表明随钕离子掺杂含量的增加, 薄膜晶粒的尺寸在不断的减小. 这与 Debye-Scherrer 方程计算结果相一致.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

其中 D 表示晶体尺寸, λ 表示 X 射线波长, K 取常数 0.89, β 表示衍射峰的半峰宽, θ 代表散射角. 计算得出 TiO₂、0.6 Nd/TiO₂、1.2 Nd/TiO₂、2.0 Nd/TiO₂ 四组样品所对应的颗粒尺寸分别为

31.6 nm、22.9 nm、20.1 nm、18.2 nm. 可以看出钕离子掺杂促使 TiO_2 形成的晶粒更加细化.

不同含量钕掺杂的 TiO_2 纳米薄膜拉曼光谱测试结果如图 2 所示. 图中所示每条谱线均在 143 cm^{-1} 、 195 cm^{-1} 、 395 cm^{-1} 、 515 cm^{-1} 和 638 cm^{-1} 处出现了明显的锐钛矿 TiO_2 晶体特征峰. 与 TiO_2 薄膜相对比可以看出, 随着钕离子含量的增加, 特征峰强度在不断减弱, 峰宽增大. 这种现象的出现可能是由于纳米颗粒的小尺寸会在三维空间中对声子产生限制而导致的.

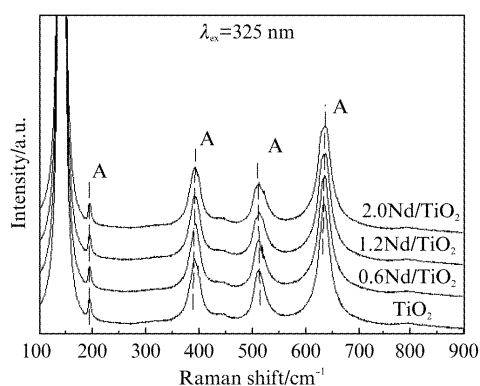


图 2 不同含量钕掺杂的 TiO_2 纳米薄膜拉曼谱线
Fig. 2 Raman spectra of the Nd-doped TiO_2 films with different Nd contents

无论是 XRD 测试结果还是 Raman 测试结果, 都没有观察到明显的 Nd 元素特征峰, 说明少量 Nd 元素掺杂是以间隙取代方式占据 TiO_2 薄膜晶格晶界的间隙位置在起作用.

不同含量钕掺杂的 TiO_2 纳米薄膜样品的紫外-可见吸收光谱 (diffuse reflection adsorption spectra, DRS) 如图 3 所示, 通过 DRS 测试结果来表征催化剂的光吸收能力.

由图 3 可以看出, 纯的 TiO_2 纳米薄膜样品在紫外区域有较好的吸光性能, 而在可见光部分其吸光性能几乎为零. 但是由于钕离子的引入, 在波长小于 350 nm 区域内, 明显地看出了 Nd 元素的掺杂显著地提高了 TiO_2 薄膜的吸光度. 在可见光区域内, 吸光度增强也非常明显, 特别是在 $400\sim 500\text{ nm}$ 区域内, Nd-doped TiO_2 纳米薄膜表现出更好的吸光特性, 同时与纯的 TiO_2 纳米薄膜相比其吸收限出现了明显的红移. 这种现象的出现可能是由于钕离子的引入在原有 TiO_2 价带上引入了一个新的掺杂能带, 使得电子的传导和跃迁更加容易而导致的.

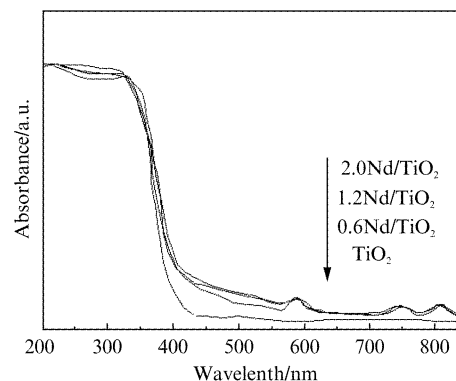


图 3 不同含量钕掺杂的 TiO_2 纳米薄膜样品的紫外-可见吸收光谱
Fig. 3 UV-vis DRS spectra acquired from the Nd-doped TiO_2

此外, 纯 TiO_2 薄膜在可见光部分无吸收峰出现, 但掺杂钕离子后, 出现了很多吸收峰. 这种现象的出现可能与钕元素自身的多能级的电子结构有关系. 另一方面, 也说明了钕离子的掺杂具有敏化 TiO_2 纳米薄膜的作用.

2.2 光催化活性评价

以草酸作为目标降解物, 通过草酸的降解率来衡量光催化剂的活性. 采用 KMnO_4 滴定法测定草酸浓度的变化.

图 4 和图 5 分别为紫外光和太阳光下不同含量稀土钕离子掺杂 TiO_2 的光催化活性. 从图 4 可以看出, 在反应的初始阶段, 随着时间的增加草酸的降解率在不断增大, 但随着反应时间的延长, 降解率增加速率变缓. Nd-doped TiO_2 纳米薄膜的光催化活性均高于纯 TiO_2 薄膜, 同时随着钕离子掺杂量的增加, 光催化活性逐渐增强, 当掺杂量达到 2% 时, 此时光催化活性最大, 继续增加掺杂含量反而使得光催化

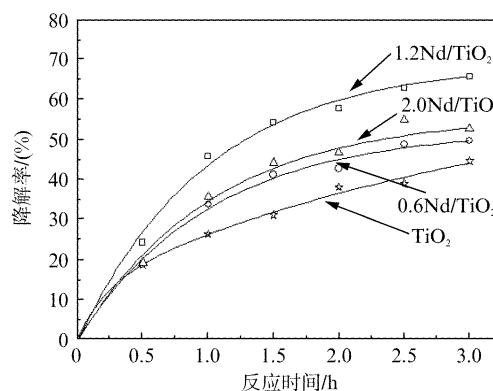


图 4 紫外光照射下反应时间与草酸降解率的关系
Fig. 4 The relationships of the time and the rate of degradation of oxalic acid under UV irradiation

活性降低. 这说明适量的铈离子的掺杂有利于提高 TiO₂ 的光催化活性, 但掺杂量过大时, 所掺杂的铈离子会降低 TiO₂ 的带隙, 还会成为电子-空穴复合点位, 从而影响光催化效率. 从图 5 可以看出, 在日光照射下, Nd-doped TiO₂ 纳米薄膜同样表现出比纯 TiO₂ 更好的光催化活性, 这与催化剂在紫外可见漫反射的吸收光谱(DRS)相吻合, 可以看出由于铈离子的掺杂, 二氧化钛的光响应范围被明显扩展了.

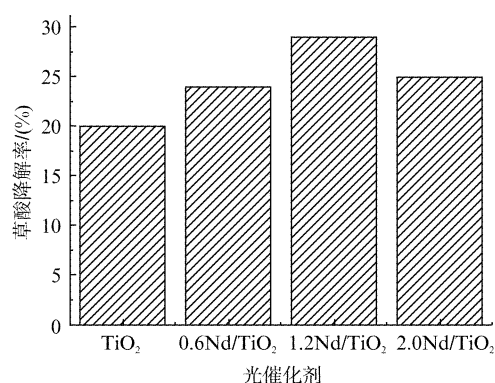


图 5 太阳光照射下不同含量铈掺杂的 TiO₂ 纳米薄膜光催化剂的草酸降解率

Fig. 5 The relationships of the Oxalic acid degradation and the Nd-doped TiO₂

3 结论

采用溶胶-凝胶和电化学还原方法, 分别制备不同含量铈离子掺杂的二氧化钛(Nd-doped TiO₂) 纳米薄膜. 研究表明, 这些 Nd-doped TiO₂ 纳米薄膜样品均表现为典型的锐钛矿 TiO₂ 晶体结构. 经 Nd 离子掺杂后的 TiO₂ 光催化剂颗粒变小, 比表面积增大, 并且导致 TiO₂ 光催化剂吸收限红移, 吸光能力增强, 进一步提高了其对太阳光的利用率. 可以预见, 这种 Nd-doped TiO₂ 纳米薄膜对高性能光电化学传感器的制备具有重要意义.

References

[1] Baia L, Diamandescu L, Barbu-Tudoran L, *et al.* Efficient dual functionality of highly porous nanocomposites based on TiO₂ and noble metal particles [J]. *J. Alloys Compd.*, 2011, **509**: 2672 - 2678.

- [2] Zheng J, Liu Z, Liu X, *et al.* Facile hydrothermal synthesis and characteristics of B-doped TiO₂ hybrid hollow microspheres with higher photocatalytic activity [J]. *J. Alloys Compd.*, 2011 **509**: 3771 - 3776.
- [3] Jirapat A, Puangrat K, Supapan S. Visible light absorption ability and photocatalytic oxidation activity of various interstitial N-doped TiO₂ prepared from different nitrogen dopants [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **168** (1): 253 - 261.
- [4] LI Hui, WANG Jin-Shu, LI Hong-Yi. Microstructure of Nitrogen and Sulfur Co-doped Mesoporous TiO₂ Film and its Photocatalytic Activity [J]. *Journal of Inorganic Materials* (李辉, 王金淑, 李洪义, 等. 氮硫掺杂介孔 TiO₂ 薄膜结构及其光催化性能. *无机材料学报*). 2009, **24** (5): 909 - 914.
- [5] CHEN Qi-Mei, JIANG Dong, XU Yao, *et al.* Visible region photocatalysis of Ce-Si/TiO₂ synthesized using Sol-Gel-Hydrothermal method [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica* (陈其凤, 姜东, 徐耀, 等. 溶胶凝胶水热法制 Ce-Si/TiO₂ 及其可见光催化性能. *物理化学学报*). 2009, **25** (4): 617 - 623.
- [6] WEN Meng-Kui, CHEN Shi-Rong, WEI Zhi-Gang, *et al.* A pplioation on Ce-doped anatase titanium dioxide by density function theory [J]. *Journal of Jinan University Natural Science & Medicine Edition* (文梦葵, 陈世荣, 魏志钢, 等. Ce 掺杂锐钛矿型 TiO₂ 密度的泛函理论应用. *暨南大学学报(自然科学与医学版)*). 2010, **1**: 58 - 62.
- [7] Xie Y B, Yuan C W. Rare earth ion modified TiO₂ sols for photocatalysis application under visible light excitation [J]. *Rare Metals*, 2004, **23**: 20 - 26.
- [8] Li F B, Li X Z, Hou M F, *et al.* Enhanced photocatalytic activity of Ce³⁺-TiO₂ for 2-mercap tobenzothiazole degradation in aqueous suspension for odour control [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2005, **285**: 181 - 189.
- [9] Li F B, Li X Z, Hou M F. Photocatalytic degradation of 2-mercaptobenzothiazole in aqueous La³⁺-TiO₂ suspension for odor control [J]. *Appl. Catal. B: Environ.* 2004, **48**: 185 - 194.
- [10] Coleman H M, Abdullah M I, Eggins B R, *et al.* Photocatalytic degradation of 17β-oestradiol, oestriol and 17α-ethynyoestradiol in water monitored using fluorescence spectroscopy [J]. *Appl. Catal. B: Environ.* 2005, **55**: 23 - 30.
- [11] McGinnis B D, Adams V D, Middlebrooks E J. Degradation of ethyleneglycol in photo Fenton systems [J]. *Water Res.* 2000, **34**: 2346 - 2354.
- [12] Binelli A, Ricciardi F, Riva C, *et al.* Screening of POP pollution by AChE and EROD activities in Zebra mussels from the Italian Great Lakes [J]. *Chemosphere* 2005, **61**: 1074 - 1082.
- [13] Nie J L, Mo Y, Zheng B Z, *et al.* Electrochemical fabrication of lanthanum-doped TiO₂ nanotube array electrode and investigation of its photoelectrochemical capability [J], *Electrochimica Acta*, 2013, **90**: 589 - 596.