

TiO₂/Gd₂O₃ 纳米粉体的制备、表征及光催化活性

姜洪泉^{1,2} 王 鹏^{*,1} 卢丹丹² 吴兰英² 线恒泽¹

(¹ 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 绿色化学与技术研究中心, 哈尔滨 150090)

(² 哈尔滨师范大学化学系, 哈尔滨 150500)

摘要: 利用酸催化的溶胶-凝胶法制备了纯 TiO₂ 和 Gd³⁺(0.5wt%)掺杂的 TiO₂ 纳米粉体, 采用 XRD、BET、XPS、紫外-可见漫反射谱(DRS)和表面光电势谱(SPS)等技术进行了表征; 以亚甲基蓝(MB)的光催化降解为探针反应, 评价了其光催化活性; 探讨了 Gd³⁺掺杂对 TiO₂ 纳米粉体的光催化活性的影响机制。结果表明, TiO₂/Gd₂O₃ 纳米粒子对 MB 溶液的光催化活性提高到纯 TiO₂ 的 1.5 倍。掺杂 Gd³⁺可以强烈抑制 TiO₂ 由锐钛矿相向金红石相的转变; 阻碍 TiO₂ 晶粒的生长; 提高高温组织稳定性, 改善粉体的表面结构特性; 形成光生电子的浅势捕获陷阱, 抑制 e⁻/h⁺复合, 这些因素共同作用最终导致 TiO₂/Gd₂O₃ 纳米粉体的光催化活性明显提高。XPS 分析结果证实, 掺杂 Gd³⁺导致粉体的表面羟基含量降低。由于产生了量子尺寸效应, 复合粉体的紫外吸收带边蓝移, 光的吸收能力略有降低。

关键词: 纳米 TiO₂; Gd³⁺掺杂; 光催化活性; 环境净化

中图分类号: O614.33*9; O614.41*1; O643.32*2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)01-0073-06

Preparation, Characterization and Photocatalytic Activities of TiO₂/Gd₂O₃ Nano-powders

JIANG Hong-Quan^{1,2} WANG Peng^{*,1} LU Dan-Dan² WU Lan-Ying² XIAN Heng-Ze¹

(¹Research Center for Green Chemistry and Technology, School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090)

(²Department of Chemistry, Harbin Normal University, Harbin 150500)

Abstract: Pure TiO₂ and 0.5wt% Gd³⁺-doped TiO₂ composite nano-particles were prepared by an acid-catalyzed sol-gel method and characterized by XRD, BET, XPS, UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS) and surface photovoltage spectrum (SPS) techniques. The photocatalytic degradation of methylene blue in aqueous solution was used as a probe reaction to evaluate the photocatalytic activity of the synthesized nano-particles. The mechanism of effects of Gd³⁺-doping on the photocatalytic activity of TiO₂ nano-particles was also discussed. The results show that the photocatalytic activity of TiO₂/Gd₂O₃ composite nano-particles is 1.5 times as high as that of pure TiO₂. The presence of Gd³⁺ can inhibit the phase transformation from anatase to rutile, suppress the growth of the crystal grains, raise the specific surface area, improve the high temperature stabilization of pores in the composite nano-powders, form the capture traps of the photoproduct electron to inhibit their recombination, resulting in the enhancement of the photocatalytic activity of TiO₂/Gd₂O₃ nano-powders. The results of XPS analysis confirm that Gd³⁺-doping can lead to the decrease in density of hydroxyl groups on the particle surface. For the composite nanoparticles, a quantum size effect appears, resulting in a blue shift of the absorption edge and a slight decrease in the capability of light absorption.

Key words: nanosized titania; Gd³⁺-doping; photocatalytic activity; environmental cleaning

收稿日期: 2005-06-27. 收修改稿日期: 2005-10-20.

*通讯联系人。E-mail: pwang73@hit.edu.cn

第一作者: 姜洪泉, 男, 35 岁, 博士研究生, 副教授; 研究方向: 环境纳米材料的制备及应用。

近年来,半导体纳米 TiO_2 多相光催化氧化技术在水和空气中的微污染物净化方面展示出巨大的应用潜能,受到科学界的高度重视。为了克服纳米 TiO_2 的太阳能利用率低和量子化效率低等制约光催化净化技术实用化的技术瓶颈,对其改性研究已成为世界范围的研究热点^[1-3]。

研究表明,稀土离子的掺杂可以有效提高纳米 TiO_2 的光催化活性^[4-6]。 Gd^{3+} 具有半充满的 f^7 特殊电子层结构, Gd^{3+} 掺杂可以提供光生电子的浅势捕获陷阱,促进载流子转移和电荷有效分离,提高量子化效率。黄雅丽等^[7]采用浸渍法制得的 Gd/TiO_2 光催化剂对光催化降解有机污染物乙烯的性能明显优于未改性的 TiO_2 。Xu 等^[5]对稀土离子($\text{RE}=\text{La}^{3+}$ 、 Ce^{3+} 、 Er^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Sm^{3+})掺杂的 TiO_2 纳米粒子的光催化氧化 NO_2^- 的对比研究表明, Gd^{3+} 掺杂的 TiO_2 纳米粒子的光催化活性最强。然而, Gd^{3+} 掺杂对 TiO_2 纳米粒子的光催化活性的影响机制目前尚不完全清楚。

本文在制备工艺研究的基础上,采用酸催化溶胶-凝胶法制备了纯 TiO_2 和 $\text{TiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3$ 纳米粉体,利用 XRD、BET、XPS、紫外-可见漫反射谱(DRS)和表面光电势谱(SPS)等技术研究了 Gd^{3+} 掺杂对 TiO_2 纳米粉体相结构、晶粒尺寸、表面织构特性、表面化学组成、光吸收性能和表面光电特性的影响,发现了一些新的现象和结果;以亚甲基蓝(MB)的光催化降解为探针反应,评价了其光催化活性;探讨了 Gd^{3+} 掺杂对 TiO_2 纳米粉体的光催化活性的影响机制,为进一步研制开发高活性环境净化功能粉体提供理论依据。

1 实验部分

1.1 样品的制备

将 20 mL $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ 在搅拌条件下缓慢滴加到 60 mL 无水乙醇中,形成透明溶液(A);另将化学计量式 0.5%(以 Gd/TiO_2 质量比计)的 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于 5 mL 浓度为 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的稀硝酸中,再加入 20 mL 无水乙醇和 10 mL 二次蒸馏水,形成透明溶液(B)。将 B 溶液在剧烈搅拌下缓慢地滴加到 A 溶液中,便可形成淡黄色透明溶胶,将该溶胶放置 48 h 便可得到其凝胶。在 80°C 下干燥 12 h,形成松散的暗黄褐色干粉,然后将其置于马弗炉中,在 500°C 焙烧 2 h,制得 $\text{TiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3$ 纳米粉体。按照上述步骤,不加入掺杂剂,其它制备条件相同,制得纯 TiO_2 纳米粉体。

1.2 样品的表征

采用日本岛津 Shimadzu XRD-6000 型转靶 X 射线衍射(XRD)仪表征相结构、相组成和晶粒尺寸, Cu 阳极, $K\alpha$ 射线($\lambda=0.15418 \text{ nm}$),石墨单色器,加速电压为 50 kV,电源电流为 40 mA,扫描速度为 $5^\circ \cdot \text{min}^{-1}(2\theta)$,步长为 $0.02^\circ(2\theta)$ 。

采用美国 Quantachrome 公司 Autosorb-1 氮吸附仪在 77 K 测试了样品的 BET 比表面积、孔体积和孔径大小,测定前样品在 423 K 脱气处理 3 h。

采用美国物理电子公司 PHI5700 X 射线光电电子能谱(XPS)仪测试粒子的表面元素组成和元素化学状态。X 射线源采用 Al 靶, $K\alpha(h\nu=1486.60 \text{ eV})$ 射线,靶功率为 250 W,加速电压为 12.5 kV;成份分析采用固定通过能模式,通过能为 187.85 eV,价态分析中的通过能为 29.35 eV;采用污染碳 $\text{C}1s$ ($E_b=284.62 \text{ eV}$)作荷电校正标准。

采用美国 Perkin-Elmer 公司 Lambda 900 型 UV-Vis-NIR 分光光度计在波长 200~800 nm 范围内采用 Labsphere 积分球以漫反射方式测试样品的 UV-Vis 漫反射谱(DRS)。

采用吉林大学研制的表面光电势仪测试样品的表面光电势谱(SPS)^[8]。

1.3 样品的光催化活性评价

以亚甲基蓝(MB)水溶液的光催化降解为探针反应评价纳米粉体的光催化活性。方法如下:在 100 mL 烧杯中,将 0.050 g 纳米粉体分散于 40 mL MB 溶液中,溶液的初始浓度为 $2.8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 值为 8.0,置于 15 W 的紫外灯下距灯管 15 cm 处,室温下磁力搅拌,光照 1 h,取 20 mL 反应液进行离心 30 min 后,取上清液 5 mL 摇匀,用 UV762 紫外-可见分光光度计在波长 664 nm 下测定 MB 溶液的吸光度。在一定浓度范围内 MB 溶液的吸光度与浓度成正比,以吸光度代替浓度计算去除率,此为 MB 溶液的总去除率。由于 MB 的去除既有光催化脱色作用,又有吸附作用,故同时作相同条件下避光吸附的空白试验,从总的去除率中扣除吸附去除率即为光催化脱色率,以此来表征样品的光催化活性。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为经 500°C 焙烧 2 h 制备的纯 TiO_2 和 $\text{TiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3$ 纳米粒子的 XRD 图。在图 1 中,没有观察到 Gd_2O_3 的 X-射线衍射峰,这是由于 Gd_2O_3 含量

过少而未能检出。TiO₂ 的锐钛矿为亚稳态,当温度升高时会发生向稳态金红石的转化,同时释放出能量。如图 1 所示,在 500 °C 焙烧 2 h 后,纯 TiO₂ 纳米粒子为锐钛矿(anatase)和金红石(rutile)双相结构,其锐钛矿相含量为 81%,而 TiO₂/Gd₂O₃ 纳米粒子只含有单一的锐钛矿相。掺杂样品的锐钛矿(101)衍射峰明显宽化。根据 Scherrer 公式^[9],对纯 TiO₂ 纳米粒子,由 $2\theta=25.28^\circ$ 处锐钛矿(101)的特征衍射峰半高宽求得锐钛矿相的平均晶粒粒径为 20.28 nm,由 $2\theta=27.4^\circ$ 处金红石(110)的特征衍射峰半高宽求得金红石相的平均晶粒粒径为 28.68 nm;对 TiO₂/Gd₂O₃ 纳米粒子,由 $2\theta=25.28^\circ$ 处锐钛矿(101)的特征衍射峰半高宽求得锐钛矿相的平均晶粒粒径为 15.55 nm。结果表明,掺杂 Gd³⁺ 对 TiO₂ 纳米粉体相结构有很大影响。Gd³⁺ 掺杂可以强烈地抑制 TiO₂ 由锐钛矿向金红石的相变,提高相变温度,抑制晶粒生长,减小晶粒尺寸。

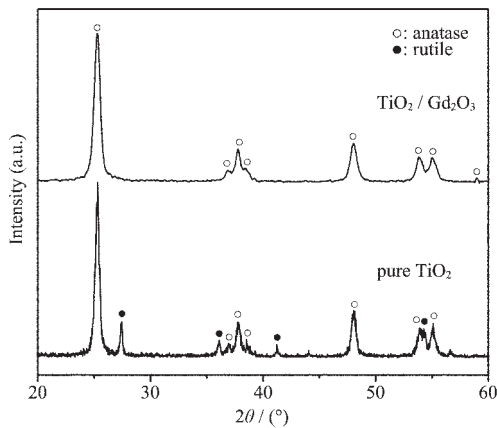


图 1 纯 TiO₂ 和 TiO₂/Gd₂O₃ 纳米粒子的 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of pure TiO₂ and TiO₂/Gd₂O₃ nanoparticles

分析认为,Ti⁴⁺和 Gd³⁺的离子半径分别为 68.0 pm^[4]和 93.8 pm^[5],由于 Gd³⁺的离子半径明显大于 Ti⁴⁺的,Gd³⁺很难进入 TiO₂ 晶格内部,只可能是在晶格界面上的 Ti⁴⁺取代 Gd₂O₃ 晶格中的 Gd³⁺形成四面体的 Ti 场,在锐钛矿微晶的周围键合成 Ti-O-Gd 键,或是以 Gd₂O₃ 团簇形式存在于 TiO₂ 晶格隙间。纳米二氧化钛在发生相转化时需要经过一个在锐钛矿颗粒上形成金红石的成核过程^[10]。Ti-O-Gd 键的形成和隙间 Gd₂O₃ 团簇的存在都会有效阻隔这种成核作用,从而抑制了 TiO₂ 由锐钛矿向金红石的相变,并抑制了晶粒长大。

2.2 BET 分析

经 500 °C 焙烧 2 h 制备的纯 TiO₂ 和 TiO₂/Gd₂O₃ 纳米粒子的 BET 比表面和孔结构参数见表 1。由表 1 可见,Gd³⁺ 掺杂对 TiO₂ 纳米粉体的表面织构特性有明显影响。与纯 TiO₂ 相比,TiO₂/Gd₂O₃ 粉体的比表面积和孔容显著增大,孔径减小,说明 Gd³⁺ 掺杂可明显地改善 TiO₂ 纳米粉体的表面织构特性,提高粉体微观织构的热稳定性。一般而言,高温焙烧将会导致纳米粉体的孔径增大。这一方面是由于小孔比大孔承受更大的张力,在高温热处理时小孔将会快速塌陷。另外,晶粒的长大也会导致孔径增大^[11]。结合 2.1 中的分析,我们认为,掺杂的 Gd₂O₃ 偏聚在 TiO₂ 微晶晶界,形成的 Ti-O-Gd 键和隙间的 Gd₂O₃,对晶界产生拖拽作用,提高了微晶相互间的扩散势垒,阻碍了晶界迁移,有效地抑制晶粒的进一步长大,有益于高温组织稳定性。

表 1 纯 TiO₂ 和 TiO₂/Gd₂O₃ 纳米粒子的 BET 比表面和孔结构参数

Table 1 BET specific surface areas and pore parameters of pure TiO₂ and TiO₂/Gd₂O₃ nanoparticles

Sample	Specific surface area / (m ² ·g ⁻¹)	Pore volume / (cm ³ ·g ⁻¹)	Average pore size / nm
TiO ₂	3	0.004	6.16
TiO ₂ / Gd ₂ O ₃	13	0.019	5.82

2.3 XPS 分析

图 2 为经 500 °C 焙烧 2 h 制备的纯 TiO₂ 和 TiO₂/Gd₂O₃ 纳米粒子的 XPS 全谱。从图 2 可以看出,TiO₂/Gd₂O₃ 纳米粒子的 XPS 谱与纯 TiO₂ 的基本

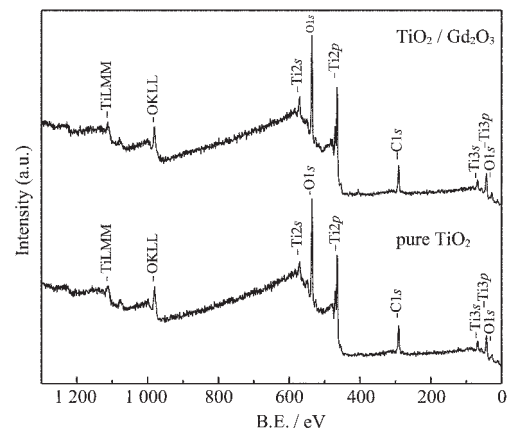


图 2 纯 TiO₂ 和 TiO₂/Gd₂O₃ 纳米粒子的 XPS 全谱
Fig.2 XPS spectra of pure TiO₂ and TiO₂/Gd₂O₃ nanoparticles

一致,样品表面主要含有 Ti、O 和 C 三种元素,其中 C 元素主要来源于 XPS 仪器本身的油污染碳和粉体制备过程中使用的有机前驱物在热处理过程中未完全燃烧的残余碳。结果表明, $Ti2p$ 的电子结合能是 458.62 eV, $O1s$ 的电子结合能是 529.86 eV, 可以确定 Ti 元素主要以 $Ti^{4+}(TiO_2)$ 形式存在, O 元素主要以 O^{2-} 形式存在。复合粉体的 XPS 谱图中没有检测出粒子表面 Gd_2O_3 在 143.8 eV 附近的特征峰, 说明在样品表面 Gd 元素的含量很低, 进一步证明了掺杂的 Gd_2O_3 可能高度均匀地分散于 TiO_2 微晶的表面或隙间。

O 元素的 XPS 图(见图 3)是不对称的, 说明粒子表面的氧物种不是由单一的晶格氧(529.5 eV)组成, 至少还应具有羟基氧(531.5 eV), 此外还可能含有吸附氧(533.0 eV)^[12]。为此, 对样品表面氧物种的 $O1s$ 峰进行拟合处理(见图 3), 其结果列于表 2。结果发现, Gd^{3+} 掺杂使 TiO_2 纳米粉体的表面羟基含量略有降低。这可能是由于 Gd_2O_3 对 -OH 的选择性吸附能力降低所致。这一结果与 Xu 等^[5]的分析不同, 他们认为, 对于 TiO_2/Gd_2O_3 复合体系, Ti^{4+} 取代 Gd_2O_3 晶格中的 Gd^{3+} 将产生电荷的不平衡, 过剩的电荷必须被中和, 这样会有更多的羟基被吸附到其表面以使

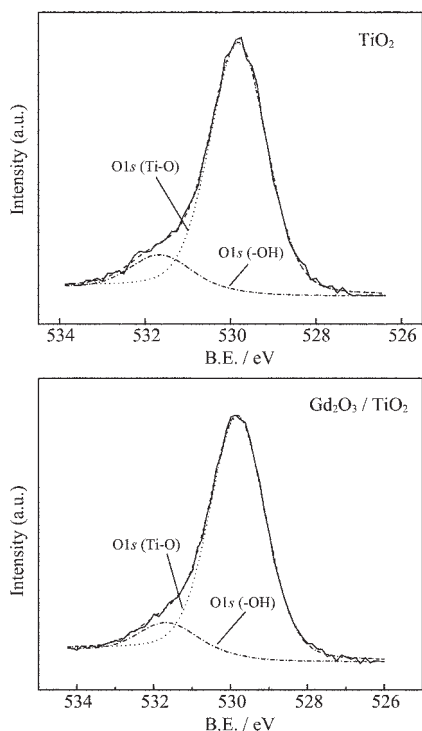


图 3 纯 TiO_2 和 TiO_2/Gd_2O_3 纳米粒子 $O1s$ 的 XPS 谱
Fig.3 XPS spectra of the $O1s$ region for the surface of pure TiO_2 and TiO_2/Gd_2O_3 nanoparticles

电荷平衡, Lin 等^[4]对 TiO_2/La_2O_3 和 TiO_2/Y_2O_3 复合体系研究时, 也曾提出过类似的解释。然而, XPS 分析结果证实这种电中和的解释并不适用于所有三价稀土金属离子掺杂引起 TiO_2 纳米粒子表面羟基的变化情况, 同时也说明对表面羟基起决定作用是掺杂离子的种类而不是掺杂离子的价态。

表 2 不同纳米粒子表面氧物种的 XPS 谱拟合结果

Table 2 Curve fitting results of XPS spectra for the oxygen species on the surface of different nanoparticles

Sample	E_b / eV (Percentage of O / %)	
	$O1s$ (Ti-O)	$O1s$ (-OH)
TiO_2	529.81(88.69)	531.65(11.31)
TiO_2 / Gd_2O_3	529.81(90.65)	531.67(9.35)

2.4 DRS 分析

在 500 °C 焙烧 2 h 制备的纯 TiO_2 和 TiO_2/Gd_2O_3 纳米粒子的 UV-Vis 漫反射谱(DRS)如图 4 所示。由图 4 可见, 将电子从 TiO_2 半导体材料价带激发到导带所引起的光吸收作用导致对波长小于 420 nm 的光反射率迅速降低, 且 TiO_2/Gd_2O_3 纳米粒子的紫外吸收带边由纯 TiO_2 纳米粒子的 390 nm 蓝移到 360 nm。结合 XRD 分析结果可知, Gd^{3+} 掺杂使 TiO_2 纳米粒子的晶粒尺寸变小, 产生了量子化效应, 导致紫外吸收带边明显蓝移^[13]。

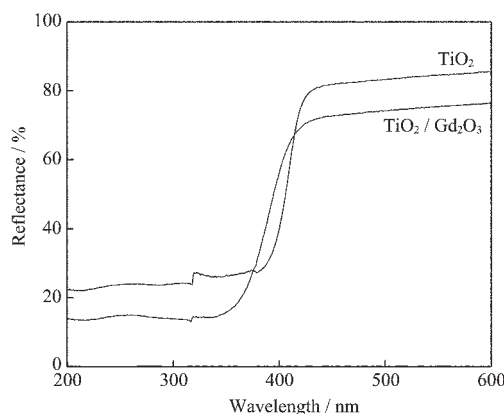


图 4 纯 TiO_2 和 TiO_2/Gd_2O_3 纳米粒子的 UV-Vis DRS 谱

Fig.4 UV-Vis diffuse reflection spectra of pure TiO_2 and TiO_2/Gd_2O_3 nanoparticles

2.5 SPS 分析

表面光电势谱(SPS)测定的是样品在光照前后表面势垒的变化, 反映了在光激发下样品的吸收特性和光生载流子的复合过程^[4]。图 5 为 500 °C 焙烧 2 h 制备的纯 TiO_2 和 TiO_2/Gd_2O_3 纳米粒子的 SPS 谱。从图 5 可以看出, 纯 TiO_2 样品产生了 2 个光伏

响应带,在 300~400 nm 之间的光伏响应带对应于 TiO₂ 的本征带-带跃迁^[15],在 400~600 nm 之间的光伏响应带主要是由样品的表面羟基引起的^[8];而 Gd³⁺ 掺杂 TiO₂ 纳米粒子的本征带-带跃迁引起的光伏响应的最大信号强度约是未掺杂样品的 10 倍,说明 Gd³⁺ 掺杂大大促进了光生电子和空穴的分离,导致表面光电势强度增大。分析认为,Gd³⁺ 具有半充满的 f^7 特殊电子层结构,既能够获得电子,又容易释放出所得电子而恢复其半满的稳定电子层结构,Gd³⁺ 掺杂可以提供光生电子的浅势捕获陷阱,促进载流子转移和电荷有效分离,增加了载流子的扩散长度,延长了电子和空穴的寿命,从而提高了量子化效率^[5]。而且掺杂样品的光伏响应带边明显蓝移,光伏响应阈值增大。这与 DRS 分析结果一致。结合 XRD 分析结果可知,掺杂样品只含有单一的锐钛矿相,通常情况下锐钛矿型 TiO₂ 的阈值大于金红石型 TiO₂ 的阈值,从而提高了光伏响应阈值;另一方面,掺杂引起晶粒粒径变小,出现了量子化效应,使其导带能级和价带能级变为分离的能级,能隙变宽,也会使光响应阈值增大。比较样品的 SPS 谱可以看出,掺杂样品在 400~600 nm 之间的光伏响应的信号强度明显低于未掺杂样品的,说明未掺杂样品含有丰富的表面羟基,也进一步证实了掺杂导致样品的表面羟基

含量降低,这与 XPS 分析结果恰好吻合。结果表明,Gd³⁺ 掺杂可以导致光生电子和空穴的分离效率提高,光响应阈值增大,表面羟基含量降低。

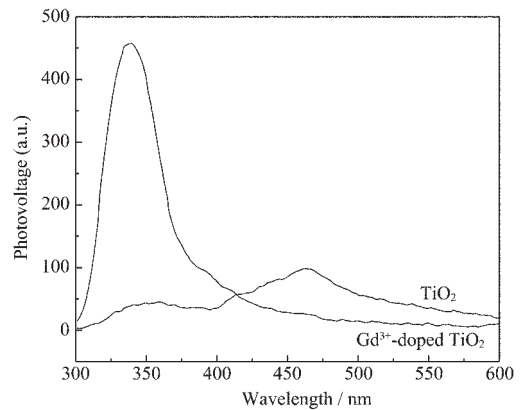


图 5 纯 TiO₂ 和 TiO₂/Gd₂O₃ 纳米粒子的 SPS 谱

Fig.5 SPS spectra of pure TiO₂ and TiO₂/Gd₂O₃ nanoparticles

2.6 光催化活性比较

经 500 °C 焙烧 2 h 制备的纯 TiO₂ 和 TiO₂/Gd₂O₃ 纳米粒子的光催化活性如表 3 所示。体系中无光催化剂的空白实验表明,单纯 UV 光照射对溶液中 MB 的降解作用极其微弱,可以忽略不计。由表 3 可见,TiO₂/Gd₂O₃ 纳米粒子对 MB 溶液的光催化脱色率为 60%,其光催化活性提高到纯 TiO₂ 的 1.5 倍。

表 3 纯 TiO₂ 和 TiO₂/Gd₂O₃ 纳米粒子的光催化活性

Table 3 Photocatalytic activity of pure TiO₂ and TiO₂/Gd₂O₃ nanoparticles

Sample	General removal rate of MB ^a / %	Absorptive removal rate of MB ^b / %	Photocatalytic decoloring rate of MB ^c / %	Specific photoactivity ^d / (mol·g ⁻¹ ·h ⁻¹)
TiO ₂	72.17	31.86	40.31	8.01 × 10 ⁻⁶
TiO ₂ / Gd ₂ O ₃	76.82	16.82	60.00	1.20 × 10 ⁻⁵

^a General removal rate of methylene blue (MB) after 1 h of photocatalytic reaction.

^b Absorptive removal rate of methylene blue (MB) under stirring without illumination for 1 h.

^c Average photocatalytic decoloring rate of methylene blue (MB) after 1 h of photocatalytic reaction.

^d Methylene blue (MB) decoloring amount per unit mass catalyst after 1 h of photocatalytic reaction.

文献^[13]认为,TiO₂ 吸收光的能力越强,光催化反应的活性也就越高。但 DRS 和 SPS 分析结果表明,Gd³⁺ 掺杂 TiO₂ 纳米粒子的晶粒减小,禁带变宽,光诱导所需紫外光的波长变短,表现出明显的量子尺寸效应,紫外吸收带边蓝移,不利于对光的吸收。因此,本文认为,TiO₂/Gd₂O₃ 纳米粒子光催化活性的提高并非是由光吸收能力变化所引起的。

催化剂表面的羟基被认为是影响光催化活性的关键因素。催化剂表面的羟基可以捕获光生空穴,而生成氧化能力较强的·OH 自由基,它是光催化反应

中主要的氧化剂^[3],因此,催化剂表面的羟基含量增多,有利于·OH 自由基的生成,有利于量子化效率的提高。然而,Gd³⁺ 掺杂导致 TiO₂ 纳米粉体的表面羟基含量降低了,这说明 TiO₂/Gd₂O₃ 纳米粒子光催化活性的提高并非表面羟基所致。由 SPS 分析可知,Gd³⁺ 掺杂的主要作用是提供光生电子的浅势捕获陷阱,导致电荷载流子的扩散长度增大,延长了光生电子和空穴的寿命,抑制了光生 e⁻/h⁺ 复合,提高了量子化效率,可导致光催化活性增强。因此,本文认为,TiO₂/Gd₂O₃ 纳米粒子光催化氧化活性的提高应归功

于 Gd^{3+} 掺杂抑制了 e^-/h^+ 复合, 抑制了 TiO_2 由锐钛矿向金红石的相变, 减小了晶粒尺寸, 增大了粒子的比表面积。

相结构变化是影响光催化活性的重要因素。 Gd^{3+} 掺杂强烈抑制 TiO_2 由锐钛矿向金红石的相变, 导致 $\text{TiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3$ 纳米粒子仅含有锐钛矿相。根据光催化机制, 锐钛矿比金红石具有更大的带隙能, 光生 e^-/h^+ 的氧化还原能力更强, 因而光催化活性更高^[3]。

减小晶粒尺寸也有利于提高光催化活性。根据扩散方程, $\tau = r^2/\pi^2 D$ (其中, τ 为平均扩散时间, r 为颗粒粒径, D 为载流子扩散系数), 平均扩散时间与颗粒粒径成正比, 显然, 粒径小有利于缩短光生载流子从内部扩散到表面的扩散时间。光生电子或空穴能被迅速捕获, 因此, 粒径减小能提高电荷分离效率, 降低在扩散过程中电子与空穴简单复合的几率, 从而提高了量子化效率^[16]。此外, 晶粒粒径越小, 禁带变宽, 提高了光响应阈值, 增强光生电子-空穴对的氧化还原能力, 有利于提高光催化活性^[3]。而且, 晶粒粒径越小, 催化剂比表面积越大, 孔隙率越高, 将有利于污染物的预吸附, 进而提高光催化反应的速率和效率。 $\text{TiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3$ 纳米粒子光催化氧化活性的提高是上述影响因素共同作用的结果。

3 结 论

(1) 采用酸催化的溶胶-凝胶法制备出 Gd^{3+} (0.5wt%) 掺杂的 $\text{TiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3$ 纳米粉体。 $\text{TiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3$ 纳米粒子的光催化活性提高到纯 TiO_2 的 1.5 倍。

(2) 研究表明, Gd^{3+} 掺杂可有效地抑制 TiO_2 由锐钛矿向金红石的相变, 改善 TiO_2 纳米粉体的表面织构特性, 增大比表面积和孔隙; Gd^{3+} 掺杂导致光生电子和空穴的分离效率提高, 光响应阈值增大, 表面羟基含量降低; Gd^{3+} 掺杂导致 TiO_2 纳米粒子的晶粒尺寸进一步减小, 产生量子化效应, 紫外吸收带边明显蓝移。

(3) $\text{TiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3$ 纳米粒子光催化氧化活性提高的原因在于掺杂的 Gd^{3+} 有效地抑制了 e^-/h^+ 复合, 抑制了 TiO_2 由锐钛矿向金红石的相变, 减小了晶粒尺

寸, 增大了纳米粒子的比表面积。

参考文献:

- [1] ZHANG Li-De(张立德), MOU Ji-Mei(牟季美). *Nano-material and Nano-structure* (纳米材料和纳米结构). Beijing: Science Press, **2001**.59
- [2] JIANG Hong-Quan(姜洪泉), WANG Peng(王 鹏), ZHONG Min(钟 敏), et al. *Gaoxiao Huaxue Gongcheng Xuebao*(J. Chem. Eng. of Chinese Univ.), **2005**, **19**(1):113~118
- [3] Mills A, Hunte S L. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1997**, **108**:1~35
- [4] Lin J, Yu J C. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1998**, **116**:63~67
- [5] Xu A W, Gao Y, Liu H Q. *J. Catal.*, **2002**, **207**:151~157
- [6] Ranjit K T, Cohen H, Willner I, et al. *J. Mater. Sci.*, **1999**, **34**:5273~5280
- [7] HUANG Ya-Li(黄雅丽), LI Dan-Zhen(李旦振), FU Xian-Zhi(付贤智), et al. *Wuji Huaxue Xuebao*(Chinese J. Inorg. Chem.), **2004**, **20**(7): 868~872
- [8] JING Li-Qiang(井立强), SUN Xiao-Jun(孙晓君), CAI Wei-Min(蔡伟民), et al. *Fenzi Cuihua*(J. Mol. Catal.), **2002**, **16**(6):438~444
- [9] HUANG Hui-Zhong(黄惠忠). *Analysis for Nano-materials* (纳米材料分析). Beijing: Chemical Industry Press, **2003**.244
- [10] ZHANG Hua-Xing(张华星), ZHANG Yu-Hong(张玉红), XU Yong-Xi(徐永熙), et al. *Huaxue Xuebao*(Acta Chim. Sinica), **2003**, **61**:1813~1818
- [11] Yu J G, Zhou M H, Cheng B, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2005**, **227**:75~80
- [12] Liao S J, Huang D G, Yu D H, et al. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2004**, **168**:7~13
- [13] Yu J C, Yu J G, Ho W K, et al. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2002**, **148**:331~339
- [14] DING Zheng-Xin(丁正新), HOU Yi-Dong(侯乙东), LI Dan-Zhen(李旦振), et al. *Wuli Huaxue Xuebao*(Acta Phys. -Chin. Sin.), **2003**, **19**(10):978~981
- [15] ZHU Lian-Jie(朱连杰), WANG De-Jun(王德军), XIE Teng-Feng(谢腾峰), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao* (Chem. J. Chinese Univ.), **2001**, **22**(5):827~829
- [16] Wang Y M, Liu S W, LU M K, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2004**, **215**:137~142