

Gd³⁺掺杂 TiO₂ 纳米复合材料的可见光响应性能

张 霞* 孟 皓 曹向会
(东北大学理学院, 沈阳 110004)

摘要: 采用溶胶-凝胶技术,在钛酸四丁酯(TBOT)的水解过程中,加入硝酸钆(Gd(NO₃)₃),得到具有可见光响应活性的 Gd³⁺/TiO₂ 复合材料。应用 TEM、XRD、TG-DTA 和 UV-Vis 等手段对纳米 TiO₂ 复合材料进行了表征。当 Gd³⁺的掺杂量为 0.5%时,Gd³⁺/TiO₂ 复合材料在 550 nm 附近产生宽强吸收带。Gd³⁺进入 TiO₂ 晶格中,形成了新的掺杂能级($E_g=1.27$ eV)。适量 Gd³⁺掺杂的纳米 TiO₂ 复合材料的光催化性能优于纯 TiO₂ 粉体材料。

关键词: Gd³⁺掺杂; 可见光响应; 光催化; 溶胶-凝胶法

中图分类号: O614.41; O643.32

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)11-1947-06

Visible Response Performance of TiO₂ Nanocomposites Doped with Gd³⁺

ZHANG Xia* MENG Hao CAO Xiang-Hui
(College of Sciences, Northeastern University, Shenyang 110004)

Abstract: The Gadolinium nitrate was added into the hydrolytic process of tetrabutyl titanate (TBOT) to synthesize the Gd³⁺/TiO₂ composite material with visible response activity by sol-gel technology. Some means, such as TEM, XRD, TG-DTA and UV-Vis were used to character the composite material. The results showed, when the doping amount of Gd³⁺ was 0.5%, the maximum absorption of composite material appeared in about 550 nm, the Gd³⁺ might enter into the crystalline lattice of TiO₂ and form a new bandwidth ($E_g=1.27$ eV). The photocatalytic activity of Gd³⁺/TiO₂ composite material was better than that of pure TiO₂ particles.

Key words: doping with Gd³⁺; visible response activity; photocatalysis; sol-gel technology

纳米 TiO₂ 材料在光电转换、光催化降解环境有机污染物等方面具有广阔的应用前景。但 TiO₂ 是宽禁带半导体材料($E_g=3.2$ eV),TiO₂ 光催化性能只有在紫外光(只占太阳光的 5%)激发下才能得以实现,严重地制约了 TiO₂ 光催化剂的实际应用。如何最大限度地利用太阳光作为 TiO₂ 的激发光源成为人们研究的焦点^[1-6]。

过渡金属离子存在多种化合价,在 TiO₂ 结构中掺杂少量的过渡金属离子,一方面由于新的掺杂能级的形成,使 TiO₂ 的吸收光谱向可见光区扩展;另一方面过渡金属离子成为光生电子-空穴对的浅势

捕获阱,在降低电子与空穴复合几率的同时,由于捕获的电子或空穴易于释放,参加光催化反应,而提高 TiO₂ 的光催化活性。一些金属离子,如 Fe³⁺、Cu²⁺、Cd²⁺、Pb²⁺、W(VI)、Mo(V)、Ru(III)、V(V)、Rh(III)、La(III)、Ce(IV)、Cr(VI)等离子被用于制备纳米 TiO₂ 复合材料,扩展 TiO₂ 可见光响应范围^[7-17]。以 Gd³⁺作为掺杂元素与 TiO₂ 制备复合材料文献报导较少。高远等^[18]采用溶胶凝胶法制备了掺杂稀土光催化剂 RE/TiO₂ (RE=La、Ce、Er、Pr、Gd、Nd、Sm),以 NO₂⁻为目标降解物,考察了其光催化氧化活性。结果表明,适量掺入 RE 可有效扩展 TiO₂ 的光谱响应范围,利于 NO₂⁻的

收稿日期:2009-07-28。收修改稿日期:2009-09-11。

国家重点基础研究发展计划项目(No.2006CB605106)资助。

*通讯联系人。E-mail: xzhang@mail.neu.edu.cn, Tel: 024-83684533; 会员登记号: S060016124M。

第一作者: 张 霞,女,38 岁,博士,副教授;研究方向:光电转换功能材料。

吸附,使 TiO_2 光催化活性有不同程度的提高。

本文选择 Gd^{3+} 作为掺杂离子,采用溶胶-凝胶技术,在钛酸四丁酯水解过程中掺入 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$,制备了具有可见光响应活性的纳米 TiO_2 复合材料。对 $\text{Gd}^{3+}/\text{TiO}_2$ 复合材料的结构、光吸收活性和光催化性能进行了研究。

1 实验部分

实验所采用的试剂除钛酸四丁酯(TBOT)为化学纯(含量>98%)外,其余试剂均为分析纯。

将一定量的 TBOT 在搅拌下缓慢加入到适量

乙醇中,搅拌 10 min,形成淡黄色溶液,向该溶液中缓慢滴加少量硝酸,搅拌 30 min。另称取一定量的 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于无水乙醇中,滴加少量去离子水,配成无色透明溶液。在剧烈搅拌下将 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 溶液缓慢滴加到 TBOT 溶液中,室温下继续搅拌 40 min,形成透明溶胶。透明溶胶在室温下静置 48 h 后,在 60 $^\circ\text{C}$ 水浴条件下陈化 48 h,使该溶胶完全凝胶化。将凝胶在真空烘箱中 100 $^\circ\text{C}$ 干燥完全。将凝胶干粉置于箱式电阻炉中高温烧结,升温速率 2.5 $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,升温到 500 $^\circ\text{C}$,保温 3 h。纳米 TiO_2 复合材料的具体制备条件如表 1 所示。

表 1 $\text{Gd}^{3+}/\text{TiO}_2$ 复合粉体的制备条件

Table 1 Synthetic conditions for $\text{Gd}^{3+}/\text{TiO}_2$ composite particles

Sample	Doping amount of Gd^{3+}		Added amount of agent / ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)		Sintering temperature / $^\circ\text{C}$
	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	Mass fraction / %	TBOT	HNO_3	
1	—	0	0.6	0.06	500
2	0.001	0.1	0.6	0.06	500
3	0.007	0.5	0.6	0.06	500
4	0.01	1	0.6	0.06	500
5	0.02	2	0.6	0.06	500

所得纳米 TiO_2 复合材料的形貌及结构特征应用 Philips EM420 分析电子显微镜观察。应用日本理学(Rigaku)D/max-2500PC 型 X 射线衍射仪($\text{Cu K}\alpha$ 线,管电压 50 kV,管电流 100 mA,石墨单色器衍射束单色化)测定复合材料的晶体结构。应用北京普析 TU-1900 双光束紫外-可见分光光度计测定纳米 TiO_2 复合材料的紫外-可见光吸收特性,波长范围 190~700 nm。用北京恒久科学仪器厂 HCT-2 型热分析仪对此纳米 TiO_2 复合材料粉体的热力学性质进行了测定。升温速率 10 $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,从室温升温到 850 $^\circ\text{C}$ 。纳米 TiO_2 复合材料光催化性能检测是以 100 mL 15 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的甲基橙水溶液为降解对象,100 W 的紫外灯为激发光源,通过测定甲基橙在最大波长 464 nm 处的吸光度,评价 TiO_2 材料光催化降解活性。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Gd}^{3+}/\text{TiO}_2$ 纳米复合粒子的结构

掺 Gd^{3+} 量为 0.5% 的纳米 TiO_2 复合材料的 TG-DTA 曲线如图 1 所示。DTA 曲线在 64.1 $^\circ\text{C}$ 出现的吸热峰,为凝胶干粉失去表面物理吸附的水分,此过程失重率为 7.1%;DTA 曲线上 251.8 $^\circ\text{C}$ 出现的尖锐放热峰,对应残留的有机物的分解过程,在这个

过程中失重率为 21.7%;417.9 $^\circ\text{C}$ 处出现小的放热峰,对应凝胶干粉从无定形态向锐钛矿相转变,此过程的失重率为 1.6%;DTA 曲线上在 508.8 $^\circ\text{C}$ 处出现放热峰,并出现急剧的失重现象,是由于 TiO_2 凝胶中的官能团的分解生成了无定形的碳氧化合物,导致放热峰的形成^[9],在这个过程中,失重率为 6.31%;在 558.5 $^\circ\text{C}$ 处出现的放热峰,相应的 TG 曲线上小幅度的失重,应为锐钛矿相向金红石相的转变。

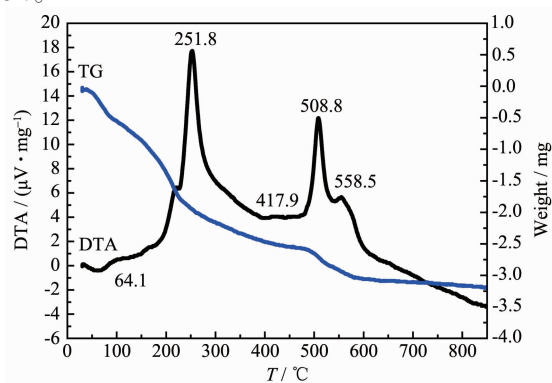


图 1 $\text{Gd}^{3+}/\text{TiO}_2$ 复合粉体(sample 3)的热分析曲线

Fig.1 DTA-TG curves of the $\text{Gd}^{3+}/\text{TiO}_2$ composite particles (sample 3)

TG-DTA 曲线结果说明, Gd^{3+} 掺杂量为 0.5% 的纳米 TiO_2 复合粉体的晶相转变温度分别为 417.9

和 558.5 °C, 分别对应了 TiO₂ 从无定形向锐钛矿相和从锐钛矿相向金红石相的转变温度。因此, 选择 500 °C 作为烧结温度, 用于合成锐钛矿相 TiO₂ 复合材料。

图 2 为经 500 °C 烧结得到的 Gd³⁺/TiO₂ 复合材料

的 TEM 照片。纯 TiO₂ 颗粒的平均粒径大约在 15 nm 左右(图 2a)。掺杂 Gd³⁺ 后, Gd³⁺/TiO₂ 复合粒子的粒径减小, 平均粒径约为 10 nm(图 2b~e)。TEM 结果说明, 在相同条件下, 掺杂 Gd³⁺ 有效降低了 TiO₂ 颗粒的粒径。

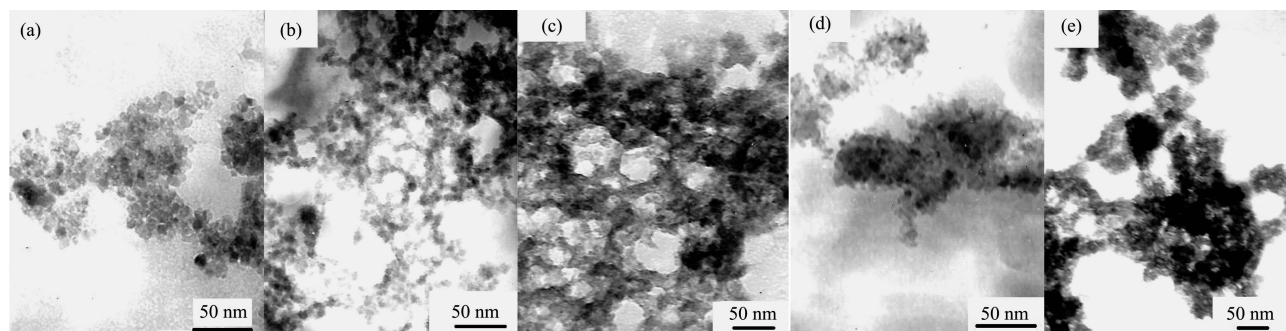


图 2 纳米 TiO₂ 和 Gd³⁺/TiO₂ 复合颗粒的透射电镜照片

Fig.2 TEM images of TiO₂ (a) and Gd³⁺/TiO₂ composite nano-particles, the doping amount of Gd³⁺ is 0.1% (b), 0.5% (c), 1.0% (d) and 2.0% (e)

图 3 为经 500 °C 烧结得到的 Gd³⁺/TiO₂ 复合材料的 XRD 图。将其与锐钛矿相 TiO₂ 标准 PDF 卡 (PDF No.21-1272) 进行对照, Gd³⁺/TiO₂ 复合粒子的晶体结构是锐钛矿相 TiO₂。XRD 图中无 Gd(III) 氧化物峰, 说明 Gd³⁺ 没有水解生成相应氧化物。根据 Scherrer 公式: 由 XRD 图中锐钛矿 (101) 峰的半高宽, 计算出 Gd³⁺/TiO₂ 复合粒子的晶粒大小分别为 9.0 nm (sample 3) 和 9.3 nm (sample 5), 与 TEM 照片 (图 2c 和 2e) 观察的颗粒大小一致。

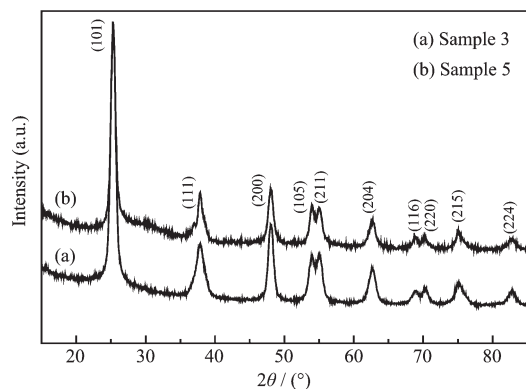


图 3 Gd³⁺/TiO₂ 复合粒子的 XRD 图

Fig.3 XRD pattern of Gd³⁺/TiO₂ composite particle

2.2 Gd³⁺/TiO₂ 复合粒子的可见光响应性能

为了研究 Gd³⁺ 的掺杂以及 Gd³⁺ 的掺杂量对于纳米 TiO₂ 光吸收性能的影响, 测定了纳米 TiO₂ 和 Gd³⁺/TiO₂ 复合粒子的紫外-可见吸收光谱, 如图 4 所示。观察各样品的最大吸收波长位置可知, 随着 Gd³⁺ 掺杂量的增加, Gd³⁺/TiO₂ 复合粒子的吸收带逐

渐红移进入可见光区, 当 Gd³⁺ 的掺杂量为 0.5% 时, 复合粒子的最大吸收峰出现在 550 nm 处。Gd³⁺ 的掺杂量继续增加, 纳米 TiO₂ 复合粉体吸收带又开始向短波长方向移动。

UV-Vis 光谱分析结果表明, 适量 Gd³⁺ 的掺杂有利于增强光催化剂对可见光的吸收。Gd³⁺ 的掺杂浓度存在 1 个最佳值, 当 $w_{Gd^{3+}}=0.5\%$ 时, 纳米 TiO₂ 复合粉体的可见光响应活性最高。

对于直接跃迁型半导体, 其吸收带边的吸光度满足关系式(1)^[20]:

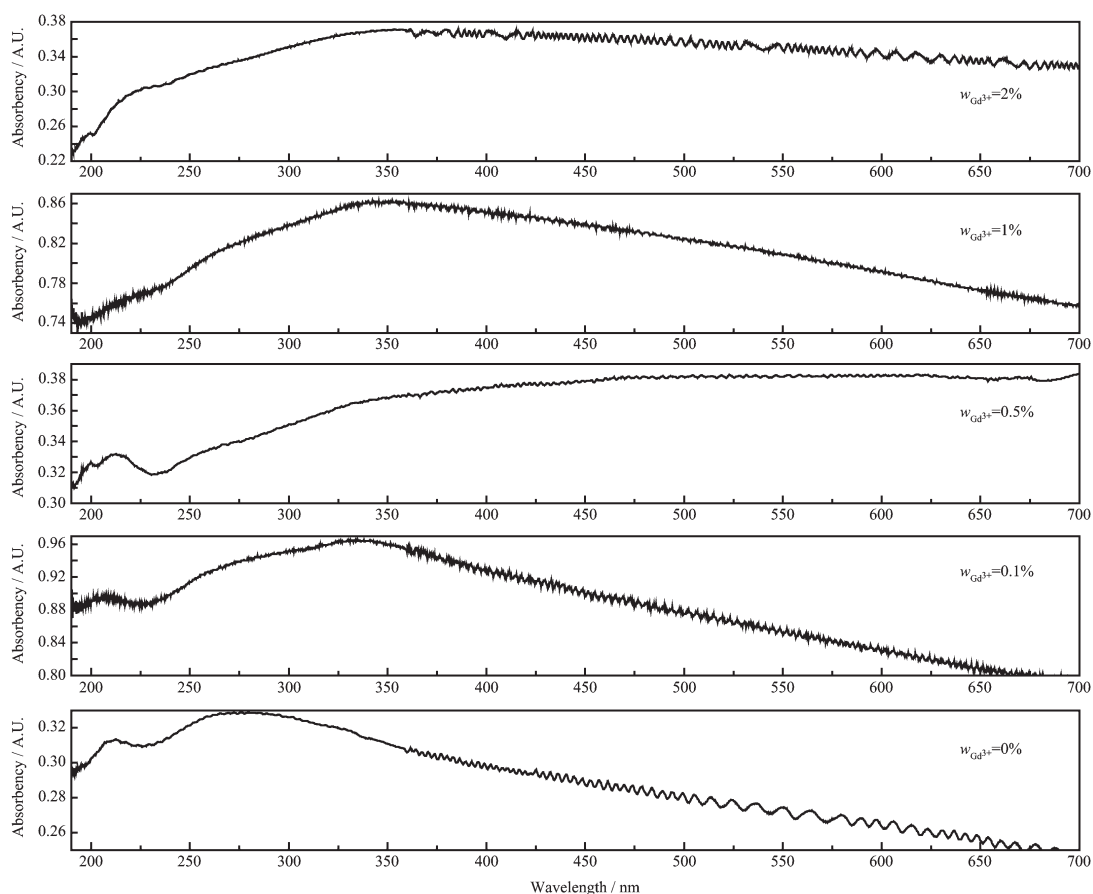
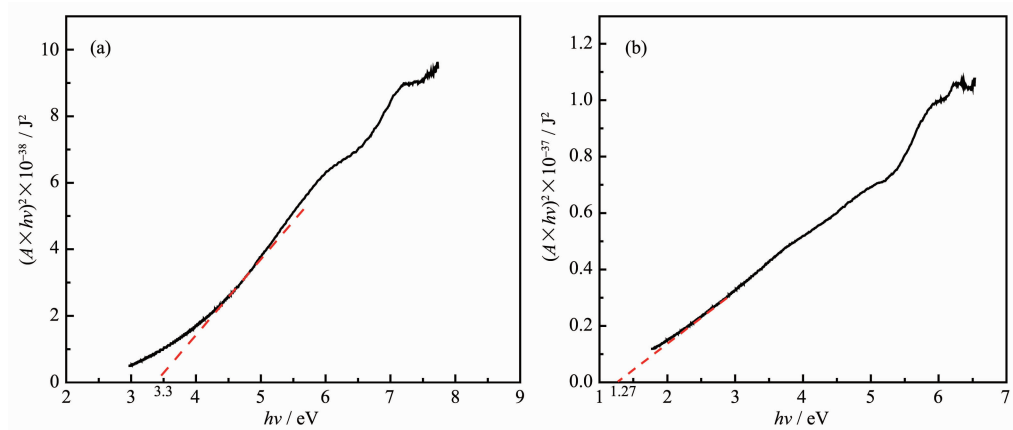
$$A = \frac{C(h\nu - E_g)^{1/2}}{h\nu} \quad (1)$$

其中 A 表示吸光度, h 为 Plank 常数, ν 为入射光子的频率, E_g 为禁带宽度, C 为比例系数。将方程式(2)进行数学变换, 得到方程式(2):

$$(A \times h\nu)^2 = C(h\nu - E_g) \quad (2)$$

取 $C=1$, 以 $(A \times h\nu)^2$ 为纵坐标, $h\nu$ 为横坐标, 得到 $(A \times h\nu)^2$ 相对 $h\nu$ 的关系曲线, 将曲线中带边曲线的切线外延至 $(A \times h\nu)^2=0$, 与 x 轴的交点即为能带宽度 E_g 。

根据 TiO₂ 和 Gd³⁺/TiO₂ 复合粒子 (sample 3) 的 UV-Vis 吸收光谱中吸光度 A 和对应的 λ 值, 进行数学变换, 得到 $(A \times h\nu)^2$ 相对 $h\nu$ 的关系曲线, 如图 5 所示。图 5a 中直线部分外延至与 x 轴交点, 得到能量值 E_g 为 3.3 eV, 对应 TiO₂ 的禁带宽度 (体相 TiO₂ 的禁带宽度为 3.2 eV), 由于量子尺寸效应, 禁带变

图 4 纳米 TiO_2 及 $\text{Gd}^{3+}/\text{TiO}_2$ 复合粒子的 UV-Vis 吸收光谱Fig.4 UV-Vis spectra of TiO_2 nano-particle and $\text{Gd}^{3+}/\text{TiO}_2$ composite particles图 5 纳米 TiO_2 和 $\text{Gd}^{3+}/\text{TiO}_2$ 复合粒子的 $(A \times hv)^2$ 随 $h\nu$ 变化曲线Fig.5 Graph of pure TiO_2 particles (a) and $\text{Gd}^{3+}/\text{TiO}_2$ composite particles (b, $w_{\text{Gd}^{3+}}=0.5\%$, sample 3) replotted as $(A \times hv)^2$ vs $h\nu$

宽。 $\text{Gd}^{3+}/\text{TiO}_2$ 复合粒子(图 5b)的带边曲线的切线外延至与 x 轴交点, 得到 E_g 值为 1.27 eV, 远低于纯 TiO_2 的禁带宽度。

根据能级理论, Gd^{3+} 掺入 TiO_2 晶格后, 能够改变 TiO_2 的能级结构, 形成新的掺杂能级^[21,22]。价带中的电子接受波长较大的光激发后, 先跃迁到杂质能

级, 再由杂质能级跃迁至导带, 这样就降低了受激所需的能量, 从而使 TiO_2 光催化剂的光谱响应范围向可见光区移动。

2.3 $\text{Gd}^{3+}/\text{TiO}_2$ 复合粒子的光催化活性

选取偶氮染料甲基橙水溶液作为光催化反应的研究对象, 首先配制了 $1\sim 15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的不同浓度

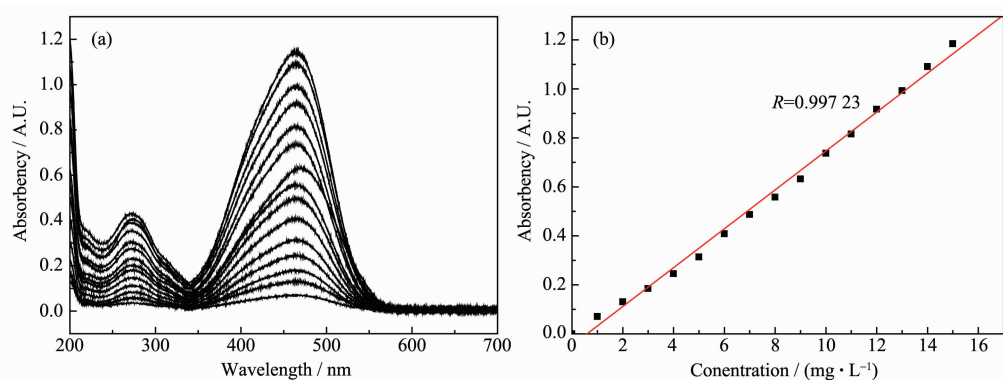


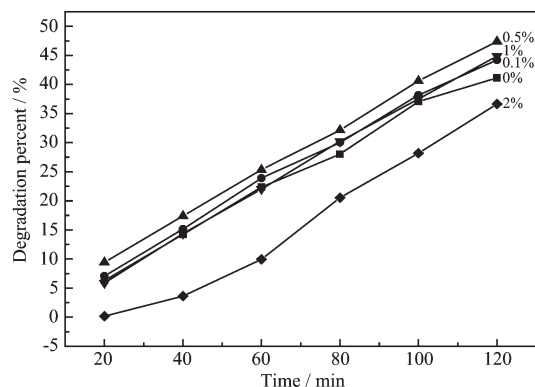
图 6 甲基橙水溶液的 UV-Vis 光谱和标准曲线

Fig.6 UV-Vis spectrum (a) and standard curve (b) of methyl orange

的甲基橙水溶液,测定其 UV-Vis 吸收光谱(图 6a),读取最大吸收波长 464 nm 处的吸光度值,绘制标准曲线(图 6b)。从标准曲线上可以明显看到,甲基橙水溶液的线性范围一直可以达到 $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,所以选取 $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 甲基橙水溶液作为光催化降解对象。

在进行光催化反应之前,首先对甲基橙溶液进行了加催化剂不光照和不加催化剂只光照两个对比试验,发现两个实验中甲基橙溶液的吸光度几乎不变,证明甲基橙溶液的褪色是因为光催化降解引起的。

纳米 TiO₂ 和 Gd³⁺/TiO₂ 复合粒子对甲基橙的光催化降解过程动力学曲线如图 7 所示。适量掺杂 Gd³⁺ 的纳米 TiO₂ 复合粒子光催化降解甲基橙的能力明显提高,Gd³⁺ 的掺杂量为 0.5% 时降解率最高,2 h 对甲基橙的降解率达到 47%,高于相同条件下纯 TiO₂ 纳米粒子对甲基橙的降解率(41%);但 Gd³⁺ 量继续增加,甲基橙降解率又下降,Gd³⁺ 掺杂量为 2.0% 时甲基橙的降解率为 37%。

图 7 纳米 TiO₂ 和 Gd³⁺/TiO₂ 复合粒子对甲基橙的光催化降解动力学曲线Fig.7 Degradation kinetics of Methyl Orange by pure TiO₂ particles and Gd³⁺/TiO₂ composite particles

稀土元素 Gd³⁺ 的掺杂可以提供光生电子的浅势捕获阱,促进载流子转移和电荷有效分离,提高量子转换效率。稀土元素的引入造成 TiO₂ 晶格畸变,材料表面吸附的羟基增多,易于产生羟基自由基,晶格氧易于脱离,即易于形成氧缺位,增强了催化剂对反应物的吸附能力^[23]。但当稀土元素掺杂量过多时,在 TiO₂ 表面沉积过量的金属氧化物会阻碍光催化反应的进行,使 TiO₂ 光催化活性降低。此外,过多的掺杂离子聚集在表面反而会成为电子-空穴的复合中心,不利于电子和空穴的分离,也降低 TiO₂ 的光催化活性^[24]。

3 结 论

采用溶胶-凝胶技术,制备了具有可见光响应活性的 Gd³⁺/TiO₂ 复合材料。当 $w_{\text{Gd}^{3+}}=0.5\%$ 时,Gd³⁺/TiO₂ 复合材料的可见光活性最高,在 550 nm 出现宽强吸收峰。光谱分析结果表明,Gd³⁺ 进入 TiO₂ 晶格中,改变 TiO₂ 的能级结构,形成了新的掺杂能级($E_g=1.27 \text{ eV}$)。适量 Gd³⁺ 的掺杂,增强了纳米 TiO₂ 颗粒表面对于目标降解物的吸附,提高了纳米 TiO₂ 对甲基橙的光催化降解活性。

参考文献:

- [1] Chen F, Zou W W, Qu W W, et al. *Catal. Commun.*, **2009**, *10*(11):1510~1513
- [2] LI Fang-Bai(李芳柏), GU Guo-Bang(古国榜), LI Xin-jun(李新军), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2001**,*17*(1):37~42
- [3] ZHAO Zong-Yan(赵宗彦), LIU Qing-Ju(柳清菊), ZHU Zong-Qi(朱忠其), et al. *Chinese Phys. Soc.(Wuli Xuebao)*, **2008**, *57*(6):3760~3768

- [4] HUANG Wen-Ya(黄文娅), YU Ying(余 颖). *Prog. Chem. (Huaxue Jinzhan)*, **2005**,**17**(3):242~247
- [5] HUANG Lang-Huan(黄浪欢), CHEN Cai-Xuan(陈彩选), LIU Ying-Liang(刘应亮). *Chinese J. Catal.(Cuihua Xuebao)*, **2006**,**27**(12):1101~1106
- [6] LIU Xin(刘 鑫), LIU Fu-Tian(刘福田), ZHANG Ning(张 宁), et al. *J. Ceram.(Taoci Xuebao)*, **2006**,**27**(1):139~142
- [7] Kubacka A, Colón G, Fernández-García M. *Catal. Today*, **2009**,**143**:286~292
- [8] Shinya O, Takahisa O, Manabu Y. *J. Alloy. Compound.*, **2004**, **376**(1~2):267~267
- [9] Abe R, Higashi M, Zou Z, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2004**,**108** (2):811~814
- [10] Gu D E, Yang B C, Hu Y D. *Catal. Commun.*, **2008**,**9**(6): 1472~1476
- [11] ZHOU Yi(周 艺), LI Zhi-Wei(李志伟), XU Xie-Wen(徐协文). *J. Natural Sci. Hunan Normal Univ. (Hunan Shifan Daxue Ziran Kexue Xuebao)*, **2003**,**26**(2):70~72
- [12] CHEN Jun-Tao(陈俊涛), LI Xin-Jun(李新军), YANG Ying (杨 莹), et al. *J. Chinese Earth Soc. (Zhongguo Xitu Xuebao)*, **2003**,**21**(S2):67~71
- [13] WEI Feng-Yu(魏凤玉), ZENG Hua-Ling(曾华灵), SHI Bin (师 彬), et al. *J. Chinese Ceram. Soc. (Guisuanyan Xuebao)*, **2008**,**36**(9):1272~1276
- [14] JIA Li-Ke(塔里克), WANG Xue-Song(王雪松), CHEN Chun-Cheng(陈春城), et al. *Chinese J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2007**,**28**(12):1117~1122
- [15] Wang J Y, Liu Z H, Cai R X. *Environ. Sci. Techn.*, **2008**,**42** (15):5759~5764
- [16] Ohno T, Murakami N, Tsubota T, et al. *Appl. Catal. A*, **2008**, **349**(1~2):70~75
- [17] Sayilkan H. *Appl. Catal. A*, **2007**,**319**(1):230~236
- [18] GAO Yuan(高 远), XU An-Wu(徐安武), ZHU Jing-Yan (祝静艳), et al. *Chinese J. Catal.(Cuihua Xuebao)*, **2001**,**22** (1):53~56
- [19] Preiss H, Schierhorn E, Brzezinka K W. *J. Mater. Sci.*, **1998**,**33**(19):4697~4706
- [20] Noshir S P, Kathleen J S, Peter C S. *Adv. Mater.*, **2003**,**15** (15):1288~1289
- [21] Yuan S, Sheng Q R, Zhang J L, et al. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2005**,**79**(1~3):93~99
- [22] Poullos I, Micropoulou E, Panou R, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2003**,**41**(4):345~355
- [23] LU We-Qi(卢维奇), WANG De-Qing(王德清), HE Xiao-Qun(何肖群), et al. *J. Chinese Earth Soc. (Zhongguo Xitu Xuebao)*, **2007**,**25**(4):427~431
- [24] JIANG Hong-Quan(姜洪泉), WANG Peng(王 鹏), LU Dan-Dan(卢丹丹), et al. *Chinese J. Chem. Indus. Eng. (Huagong Xuebao)*, **2006**,**57**(9):2194~2200