

施主掺杂对 BaTiO₃ 钙钛矿半导体纳米晶光催化性能的影响

孟国祥¹ 田晓霞^{*2} 张家瑞³ 张 翔¹ 韩丰庆¹ 屈绍波^{*2}

(¹ 空军工程大学航空航天工程学院学员一大队, 西安 710051)

(² 空军工程大学基础部, 西安 710051)

(³ 空军工程大学防空反导学院学员二大队, 西安 710051)

摘要: 以沉淀法制备的 Cu₂O 为牺牲模板剂, 采用水热法制备 La 施主掺杂的 BaTiO₃ 钙钛矿半导体纳米晶, 借助 X 射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、高分辨透射电镜(HRTEM)、X 射线光电子能谱(XPS)、扫描电子显微镜(SEM)、紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)表征 La 掺杂的 BaTiO₃ 晶的物相、微观形貌及光催化性能。结果表明, La 掺杂 BaTiO₃ 构建了晶体缺陷, 有效提高了 BaTiO₃ 的光催化性能。当掺杂量为 4%(w/w)时, 样品的光催化性能最好, 在可见光照射 360 min 后, 对 4-硝基苯酚溶液的降解率可达到 93.2%。该催化剂 5 次循环后的活性仍然大于 86.7%, 表明 La 施主掺杂的 BaTiO₃ 是一种有效的可见光催化剂。

关键词: BaTiO₃; 施主掺杂; 模板法; 光催化

中图分类号: O643.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2019)08-1387-09

DOI: 10.11862/CJIC.2019.183

Effects of Donor-Doped on Photocatalytic Properties of BaTiO₃-Based Nanoparticle

MENG Guo-Xiang¹ TIAN Xiao-Xia^{*2} ZHANG Jia-Rui³

ZHANG Xiang¹ HAN Feng-Qing² QU Shao-Bo^{*2}

(¹ Cadet Brigade 1, School of Aeronautics and Astronautics Engineering, Air Force Engineering University, Xi'an 710051, China)

(² Department of Basic Sciences, Air Force Engineering University, Xi'an 710051, China)

(³ Cadet Brigade 2, Air and Missile Defense College, Air Force Engineering University, Xi'an 710051, China)

Abstract: Cu₂O was synthesized by chemical precipitation, La doped BaTiO₃-based powders were synthesized via a hydrothermal method using the Cu₂O as the sacrifice template. The structure, morphology and visible light properties have been characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscope (TEM), high-resolution transmission electron microscope (HR-TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron micro-graphs (SEM), UV-Vis diffuse reflectance spectrophotometer (UV-Vis DRS). The results showed that the doping of La³⁺ increased the conductivity and made the range of photo-response broadened, which reduced the band gap of the semiconductor and accelerated the separation of photo-generated electron hole pairs. The surface defects were induced with a facile and effective approach by La³⁺ ion doping, and the photocatalytic performance of BaTiO₃ was improved. However, as the doping amount of La³⁺ ions increased, the band gap of the semiconductors decreased and the redox ability of the photogenerated electrons and holes decreased when the dopant was excessive. When the doping amount was 4%(w/w), the photocatalytic performance of the sample was the best, and the degradation efficiency of 4-nitrophenol was 93.2% after 360 min visible light irradiation. The decomposition rate of 4-nitrophenol was still above 86.7% even after 5 cycles, thus artificial catalytic defects of La donor-doped BaTiO₃-based nanoparticle could effectively improve the photocatalytic properties.

Keywords: BaTiO₃; donor doping; template method; photocatalytic

收稿日期: 2019-01-01。收修改稿日期: 2019-06-14。

国家自然科学基金(No.21471159)、国家级大学生创新创业计划(No.201890052006)、陕西省自然科学基金(No.2019JZ-40)、省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室开放课题(No.G201707)、空军工程大学基础部自主立项科研(No.YNJC19070601, JK2019115)资助项目。

*通信联系人。E-mail: xiaoxiatian@126.com, shaoboqu@126.com

0 引言

半导体对光具有一定的响应性,铁电半导体兼有铁电性与半导体性^[1-3]。在光照下,铁电半导体内产生的光生载流子在自身内极化电场作用下产生分离,定向移动到电极层界面,从而产生光伏信号输出。在此过程中,光生载流子(电子-空穴对)产生分离的根本动力是由于自发极化引起的内建电场。由于铁电半导体中的有效场比传统半导体 p-n 结高出一个数量级,光伏电压是传统 p-n 结的 2~4 个数量级,使其在光传感器、光驱动器、光催化、太阳能电池方面具有诱人的应用前景^[4-6]。特别是在光催化领域,由于光伏效应半导体材料表面存在的空穴具有很强的氧化性,可以夺取吸附其表面有机物或溶剂中的电子,使那些原本不吸收光、无法被光子氧化的物质可以通过光催化剂被氧化^[7-8]。钙钛矿型的钛酸钡(BaTiO_3)是一种典型铁电体,也是一种重要的半导体光催化材料。但纯相半导体表面往往缺乏高效催化活性位点,不仅难以对反应分子形成有效的吸附和活化,同时也严重地阻碍了光生电荷向反应分子的转移和传输,极大限制了半导体催化效能的释放。因此,在半导体表面构筑高效催化活性位点是突破这一限制的有效途径,而掺杂是构筑缺陷常用的策略^[9-10],通过离子掺杂在晶体中引入缺陷,一方面能改变半导体材料禁带宽度,增强催化剂光吸收强度;另一方面缺陷的存在使纯的铁电体半导体化,增加其表面催化活性位点,增强催化剂效能^[11]。 La^{3+} 具有高的价态与较小的离子半径,掺杂时可与许多过渡金属元素氧化物形成固溶体,是一种常见的离子掺杂剂。刘国聪等采用 La 掺杂 BiVO_3 使其光催化效果明显提高^[12]。Reddy 等利用 La 掺杂铁酸铋,实验结果表明掺杂增强了铁酸铋在可见光区域内的光吸收强度,光催化显著提高^[13]。目前文献报道的 La 施主掺杂 BaTiO_3 半导体具有高的自发极化强度^[14-15],但对其带隙结构及光学性能未曾报道,本文拟对 La 掺杂的 BaTiO_3 纳米晶光催化性能进行研究,以期探究钙钛矿施主掺杂机理及反应规律,得到高效的可见光催化剂。

目前制备 BaTiO_3 粉体的方法通常分为固相烧结和化学湿法两大类。传统固相烧结法需要在 1 000~1 300 °C 高温下反应^[16],耗能大,制得的粉体粒度分布范围宽、纯度低、掺杂元素不均匀、性能不稳定;化学湿法主要包括溶胶-凝胶法与水热法等,

其中水热法相对于其他粉体制备方法,无需高温煅烧处理,制备的粉体具有晶粒生长完整、粒径小、分布均匀、颗粒分散等优点^[17],是目前合成铁电活性强的四方相 BaTiO_3 粉体的研究焦点。已有的研究表明^[18],在水热条件下,若无外加表面活性剂或结晶核存在时,则反应需要的时间长、铁电四方相含量也比较低,且得到的钛酸钡晶体颗粒多为粘连的长链状等不规则多边形。为了得到尺寸大小均匀且形貌规整的 BaTiO_3 纳米粉体,往往通过外加结晶模板或表面活性剂抑制这类聚集生长的发生,防止粉体颗粒的粒径过大和形状不规则。氧化亚铜(Cu_2O)由于其制备成本低廉、工艺简单、性能稳定,微纳米尺寸的 Cu_2O 晶体通常被广泛用作化学模板^[19-20],以实现多种产物尺寸和形貌的精准合成^[21-23]。

基于以上的分析,采用水热法,以合成的纳米 Cu_2O 为模板,调控 La 掺杂的 BaTiO_3 纳米粉体的尺寸及形貌,再经过化学刻蚀制备空心结构的 La 掺杂的 BaTiO_3 半导体,并依据其紫外-可见漫反射光谱与降解硝基苯的光响应性来探索其光催化性能及催化机理。

1 实验部分

1.1 试剂

硫酸铜 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, AR)、氢氧化钠(NaOH , AR)、葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_{12}$, AR)、硝酸镧($\text{La}(\text{NO}_3)_3$, AR)、无水氢氧化钡($\text{Ba}(\text{OH})_2$, AR)、钛酸丁酯($\text{Ti}(\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9)_4$, AR)、1-丁醇($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, AR)均购自国药集团化学试剂有限公司,4-硝基苯酚(AR)购自上海永庆染料有限公司,硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, AR)由天津市大茂化学试剂厂生产。

1.2 样品的制备

Cu_2O 模板的制备:向 1.0 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液中加入 1.0 mL $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液,超声一段时间后,再加入适量葡萄糖,水浴加热至 60 °C,反应至体系变成橙红色,用 40 °C 蒸馏水离心洗涤 3 次,再用无水乙醇洗涤数次后真空干燥,得到橙红色 Cu_2O 。

空心 La 掺杂 BaTiO_3 半导体的制备:按化学计量比称取 2 mmol 的钛酸丁酯,溶于 10 mL 1-丁醇中,记为溶液 A,再称取 2 mmol 无水 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶于 30 mL 去离子水中配置成水溶液,记为溶液 B。将 B 加入 A 中搅拌 10 min,再依次加入 3 mmol 的 Cu_2O 及一定量的 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 的掺杂量依次为

Ba(OH)₂ 质量的 0、2%、4%、6%,, 磁力搅拌 30 min, 将制备好的前驱物加入 50 mL 带聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压反应釜中, 置于 160 °C 烘箱中反应 12 h, 反应结束后冷却至室温, 过滤, 产物经去离子水和无水乙醇超声冲洗, 再将产物分散于去离子水中, 加入与 Cu₂O 等物质的量的 Na₂S₂O₃, 磁力搅拌 48 h, 过滤、洗涤、沉淀, 再在 0.05 mol·L⁻¹ 的 Na₂S₂O₃ 溶液中超声 2 h 以除去残留的 Cu₂O 模板。过滤、洗涤后, 再经去离子水和无水乙醇超声冲洗, 然后置于 60 °C 的烘箱中烘干。最终得到的样品, 按照 La 的掺杂量由多到少依次记为 BaTiO₃、BL-0.02、BL-0.04、BL-0.06。

1.3 样品的表征与性能测试

采用日本理学 D/max-2200PC 自动 X 射线衍射仪(XRD)进行粉体的相结构分析, Cu K α 辐射, 波长 $\lambda=0.154$ nm, 工作电压为 40 kV, 工作电流为 40 mA, 扫描速度为 4°·min⁻¹, 步长为 0.020°, 扫描范围 $2\theta=15^\circ\sim70^\circ$; 利用日本电子株式会社的 JSM-6700 型扫描电子显微镜(SEM, 加速电压为 3 kV)和 JEOL-IT100 型透射电子显微镜(TEM, 加速电压为 150 kV)观察粉体的微观形貌, 采用美国 FEI Talos F200X 型高分辨透射电镜(HRTEM, 加速电压为 200 kV)测定样品的晶格常数; 采用日本产 PH15000 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)研究样品的光电子谱, Al K α 射线(1 486.6 eV), 利用 C1s 束缚能(284.8 eV)对峰位进行校准, 用 XPSPEAK 4.1 程序中的 Gaussian-Lorentzian 对称函数对 O1s 窄峰进行分析拟合; 样品的透射率和吸收谱是通过日立 U-3900H 型紫外-可见光谱仪(UV-Vis DRS)测定, 以 BaSO₄ 为参比, 测量范围为 200~1 100 nm, 样品的光学带隙宽度通过对吸收谱数据的拟合得到。

以 300 W 氙灯为模拟太阳光光源, 光催化降解

4-硝基苯酚溶液 (10 mg·L⁻¹), 测试空心 La 掺杂的 BaTiO₃ 半导体样品的光催化性能。取 100 mL 新配制的 4-硝基苯酚 (浓度记为 $C_0=1.0\times10^{-5}$ mol·L⁻¹) 水溶液加入 150 mL 的石英烧杯中, 滴加适量 0.1 mol·L⁻¹ 盐酸, 将溶液 pH 值调节至 3.0, 光照前黑暗下搅拌 30 min 以达到吸附脱附平衡, 间隔一定时间抽取 3 mL 硝基苯溶液, 高速离心分离后取上层溶液, 并采用紫外-可见分光光度计测定硝基苯溶液的吸光度。4-硝基苯酚的降解率(R_d)由公式 $R_d=(C_0-C)/C_0\times100\%$ 计算, 其中 C 表示降解一定时间后样品的上层溶液浓度。

样品电阻率的测定: 取 0.5 g 左右样品粉体装入压片模具内, 利用等静压法在静压为 8 MPa 左右对不同 La 掺杂量的 BaTiO₃ 粉体进行压片, 用游标卡尺测量样品的厚度和直径。采用日本 Hioki 3541 型电阻仪测量样品电阻值(Ω), 采集数据模式为 slow, 样品的电阻率 ρ_v 通过公式 $\rho_v=RS/d$ 计算, 其中 R 为测量电阻(Ω), S 为压片的面积(cm²), d 为压片高度(cm)。

2 结果与讨论

2.1 Cu₂O 的形貌及微结构分析

图 1(a~c)为 Cu₂O 的 XRD 图、TEM 及 HRTEM 图。从图 1(a)可知, 在 $2\theta=29.35^\circ$ 、 36.460° 、 42.360° 、 61.440° 和 73.620° 处出现了 5 个主要特征峰, 分别对应于 Cu₂O 的(110)、(111)、(200)、(220)、(311)晶面, 与立方晶系 Cu₂O 标准卡片(PDF No.05-0667)的数据一致^[21-23]。图中未出现其它特征衍射峰, 说明合成样品的纯度较高。此外, 合成样品的 XRD 衍射峰峰型尖锐, 半峰宽很窄, 说明合成的 Cu₂O 具有较高的结晶度; 图 1(b)表明, Cu₂O 呈现规则的立方体结构, 大小均匀, 边长大约为 250 nm。图 1(c)中 0.246 nm 的

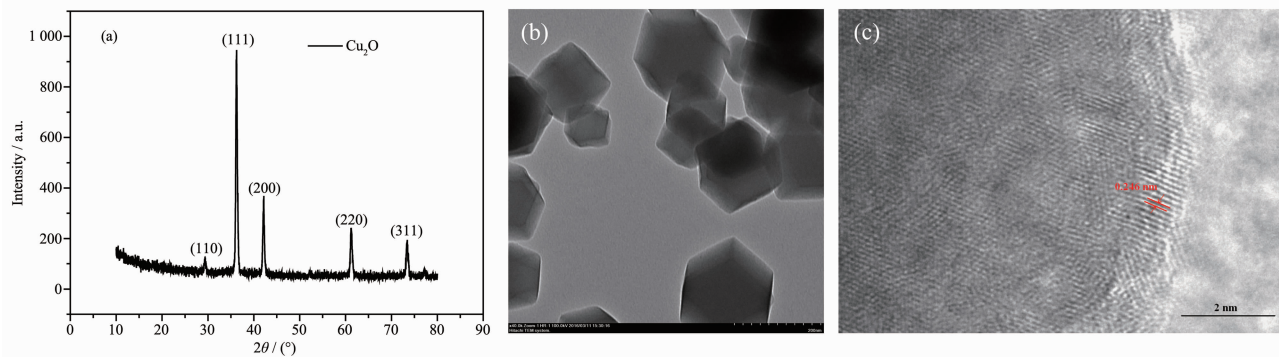


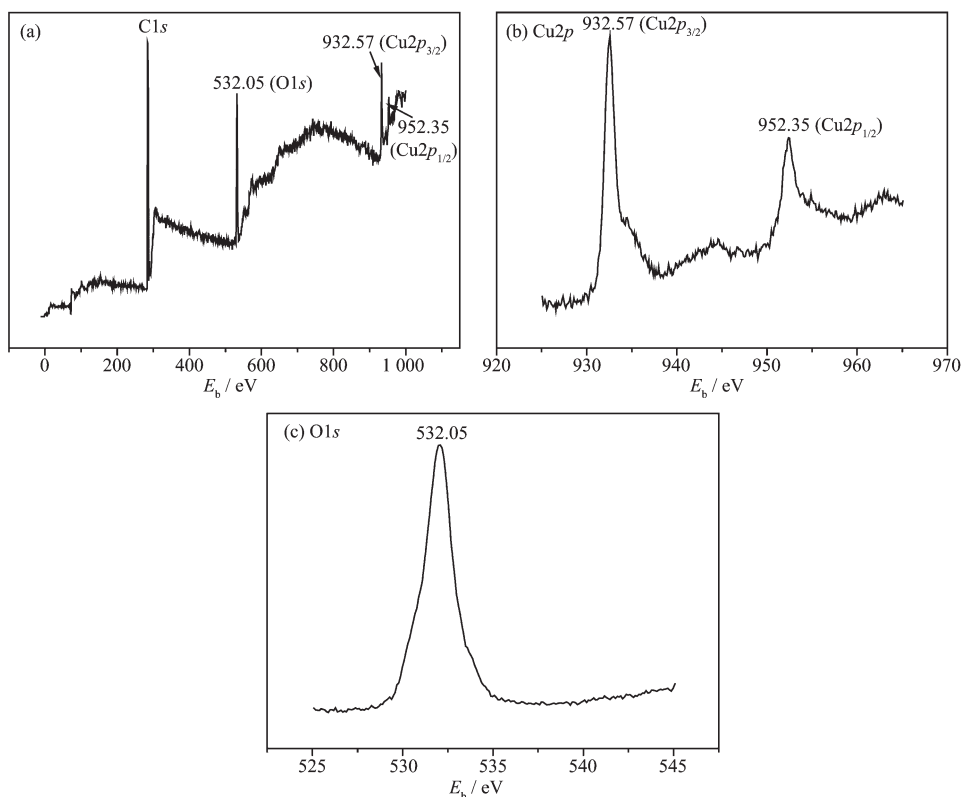
图 1 Cu₂O 样品的(a) XRD 图、(b) TEM 及(c) HRTEM 图

Fig.1 (a) XRD pattern, (b) TEM image and (c) HRTEM image of Cu₂O sample

晶面间距对应 Cu_2O 晶格结构中的(111)晶面,这与 XRD 图中显示 Cu_2O 的最强衍射峰对应的(111)晶面相一致。

图 2 是 Cu_2O 样品的 XPS 谱图。由 2(a)的 XPS 全谱图可见样品中含有 Cu、O 和 C 元素,其中 C 元素来源于仪器本身和环境的干扰;图 2(b)的 $\text{Cu}2p$ 高分辨图谱中位于 932.57 和 952.35 eV 处的 2 个

峰对应 $\text{Cu}2p_{3/2}$ 和 $\text{Cu}2p_{1/2}$ 特征峰,其半宽高 ≤ 1.5 eV,且 $\text{Cu}2p_{3/2}$ 和 $\text{Cu}2p_{1/2}$ 之间没有伴峰,说明 Cu 元素只以 Cu_2O 中 +1 价的 Cu 元素形式存在;图 2(c)中仅存在位于 532.05 eV 处的峰,且没有肩峰存在,说明样品中 O 元素主要来自于晶格氧^[22-23],进一步表明所合成样品为纯 Cu_2O ,与 XRD 结果相吻合。



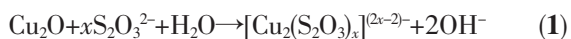
(a) Full spectrum; (b) $\text{Cu}2p$ spectrum; (c) $\text{O}1s$ spectrum

图 2 Cu_2O 样品的 XPS 图谱

Fig.2 XPS spectra of Cu_2O sample

2.2 空心 La 掺杂 BaTiO_3 样品形貌及微结构分析

图 3 是 Cu_2O 样品、La 掺杂的 BaTiO_3 样品 XRD 图及 BL-0.04 样品的 TEM 图。为了对比模板法合成的 La 掺杂 BaTiO_3 样品刻蚀前后 Cu_2O 的含量,首先将 Cu_2O 样品与 La 掺杂的 BaTiO_3 样品的 XRD 图进行对比。对比图 3(a~e)可知,b~e 曲线衍射峰中没有出现 a 曲线中 Cu_2O 的特征峰,初步说明以 Cu_2O 为模板合成的 La 掺杂 BaTiO_3 样品经过刻蚀反应及特殊处理工艺处理后已没有可检测到的 Cu_2O 存在。反应式(1~3)为 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 与 Cu_2O 之间的反应^[24]。



同时,图 3 中的 b~e 曲线表明,La 掺杂的 BaTiO_3 样品峰型尖锐,说明在一定条件下,样品结晶性较好。 2θ 在 21.940° 、 31.240° 、 38.540° 、 44.820° 、 50.480° 、 55.700° 、 65.300° 处的峰值归属于立方晶系 BaTiO_3 (PDF No.34-0129)^[16-18,25-26],这是由于 La^{3+} 的半径与 Ba^{2+} 半径相近,掺杂时 La^{3+} 会进入晶格取代 Ba^{2+} 而未改变 BaTiO_3 的钙钛矿结构。从 BL-0.04 样品的 TEM 图可以看出(图 3(b)),样品呈空心立方结构,大小比较均匀,说明 La 掺杂的 BaTiO_3 半导体纳米晶在生长过程中,并未改变模板 Cu_2O 的形状,呈现原位生长状态。

图 4 是 Cu_2O 及 BL-0.04 样品的 SEM 图。从图 4 (a)可以看出, Cu_2O 呈立方体,大小均匀,尺度大约为

2 μm 左右。图 4(b)中表明,La 掺杂的 BaTiO₃ 的 BL-0.04 也呈立方体,大小均匀,尺度大约为 5 μm 左右,说明在水热反应条件下,La 掺杂的 BaTiO₃ 以 Cu₂O 为模板原位生长,晶粒长大后并未改变模板的形貌,样品的结晶性好,与样品 XRD 及 TEM 结果相一致。

为了进一步确定以 Cu₂O 为模板的方法合成的 La 掺杂空心 BaTiO₃ 样品所含元素成分,对样品进行了 XPS 分析。图 5a 为纯 BaTiO₃ 及 BL-0.02 样品的 XPS 全谱图,图 5(b~d)为 BaTiO₃ 及 BL-0.02 样品各元素窄扫描 XPS 谱图。图 5a 表明样品 BaTiO₃ 中含有 Ba、Ti、O 三种元素,BL-0.02 样品除 Ba、Ti、O 三种元素外还含有 La 元素。图 5b 中位于 779.59 和 794.94 eV 处的结合能分别归属于 Ba2p_{3/2} 和 Ba2p_{1/2}。图 5c 中位于 457.92 和 463.69 eV 处的特征峰分别归属于 Ti2p_{3/2} 和 Ti2p_{1/2},体现了 Ti(IV)的特征 XPS 峰。相对纯 BaTiO₃,BL-0.02 样品 Ba、Ti 离子的

峰位置没有太大变化,说明掺杂样品中 Ba、Ti 离子的化学环境未受到 La 离子掺杂的影响,这与 XRD 结果相一致。与纯的 BaTiO₃ 中的 O1s 能谱对比(图 5d),BL-0.02 样品的 O1s 峰发生劈裂,分别位于 533.82 和 527.92 eV 处,不同于纯 BaTiO₃ 的 O1s 的单峰(530.84 eV),其中结合能为 528 eV 附近的峰为晶格氧,而 533eV 附近的峰为吸附氧,说明 BaTiO₃ 具有更多的氧缺陷,这有助于光催化过程中阻止空穴与载流子的复合,从而增强光催化效率^[12,27]。图 5e 表明 La 在 835.08 及 851.88 eV 的峰归属于 La3d_{5/2} 和 La3d_{3/2} 的结合能,这 2 处的峰是+3 价 La 的特征峰,说明 La 元素以 La³⁺形式存在于晶体中,838.85 eV 处能谱峰属于的 La3d_{5/2} 的伴峰,说明样品中存在 La-O 键^[27]。但从 5a 中未见 Cu 元素的特征峰,进一步说明以 Cu₂O 为模板合成的 La 掺杂的 BaTiO₃ 样品没有可检测到的 Cu 元素。

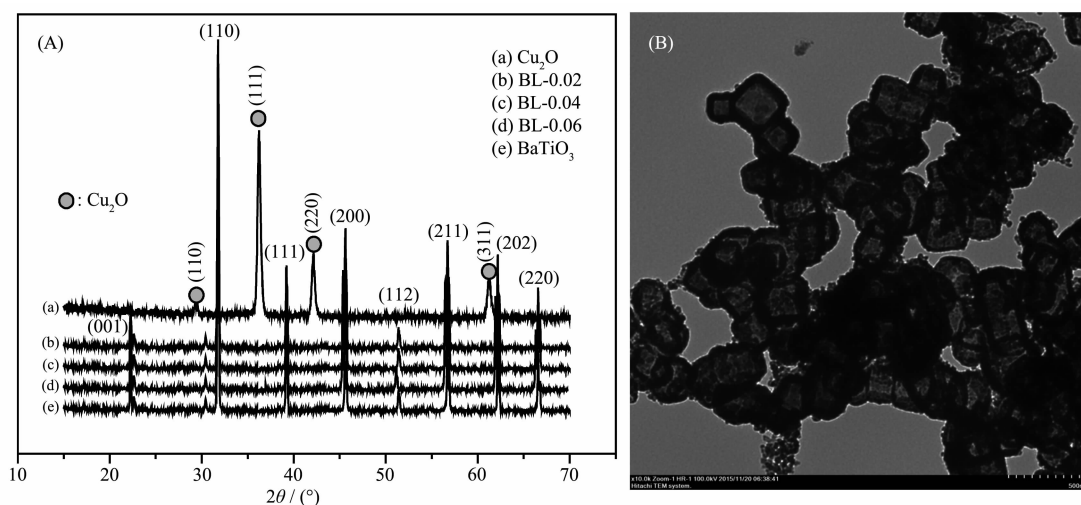


图 3 (a) Cu₂O 和 La 掺杂的 BaTiO₃ 样品的 XRD 图及(b) BL-0.04 样品的 TEM 照片

Fig.3 (a) XRD patterns of Cu₂O and La doped BaTiO₃ samples; (b) TEM image of BL-0.04

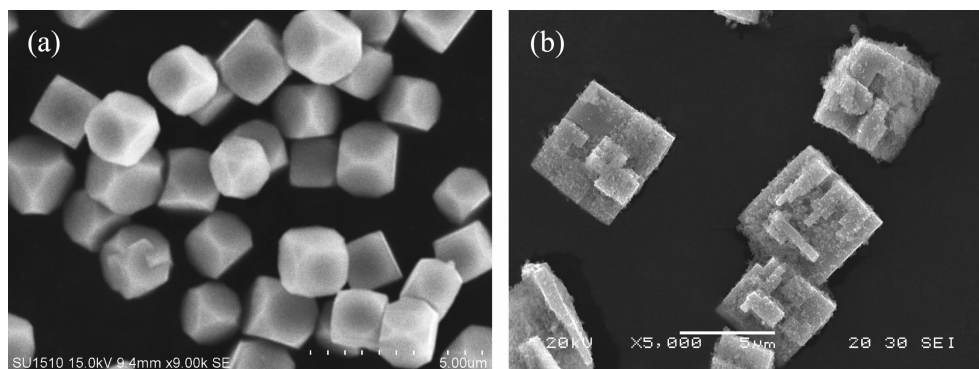
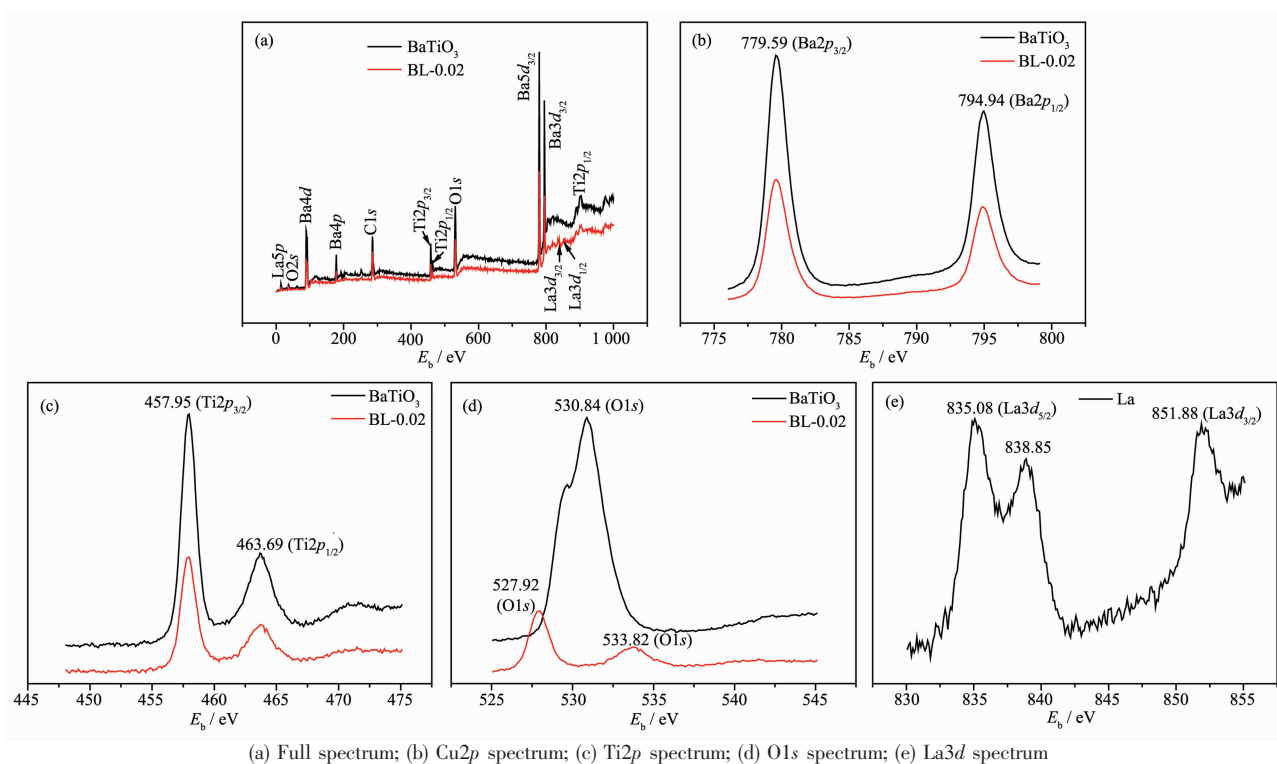


图 4 Cu₂O 及 BL-0.04 样品表面形貌 SEM 图

Fig.4 SEM images of Cu₂O and BL-0.04 sample

图 5 BaTiO₃ 和 BL-0.02 样品的 XPS 图谱Fig.5 XPS spectra of BaTiO₃ and BL-0.02 samples

2.3 La 掺杂的空心 BaTiO₃ 样品的 UV-Vis DRS 及光催化性能

图 6 是 BaTiO₃ 及空心 La 掺杂的 BL-0.02、BL-0.04、BL-0.06 样品的 UV-Vis DRS 及可见光照条件下不同空心 La 掺杂 BaTiO₃ 样品对 4-硝基苯酚的光催化降解曲线。由图 6a 可知,随着 La 元素的掺入,吸收峰最高峰呈现上翘趋势,并随掺杂量增多,样品吸收边带发生红移,说明 La 掺杂有效改变了 BaTiO₃ 纳米光催化剂的铁电光伏效应,拓展了光谱响应范围,提高了光的利用效率。半导体材料的禁

带宽度 E_g (eV)是一个重要特征参数,其大小主要决定于半导体内部的能带结构,即与晶体结构和原子的结合性质等有关。 E_g 与吸收极限 λ_0 (nm)的换算公式为 $E_g = hc/\lambda_0 = 1240/\lambda_0$, 式中 h 为普朗克常数 ($6.621\,76 \times 10^{-34}$ J·s), 光速 $c = 3 \times 10^8$ m·s⁻¹, λ_0 由吸收边带做切线与横轴的交点来确定。据此可以计算出 BaTiO₃、BL-0.02、BL-0.04、BL-0.06 样品的 E_g 分别为 3.10、2.87、2.54、2.60 eV,因此可知,掺杂后光催化剂的带隙能明显减小,预示着所制备的 La 掺杂的 BaTiO₃ 半导体纳米光催化剂可以吸收更多的可见

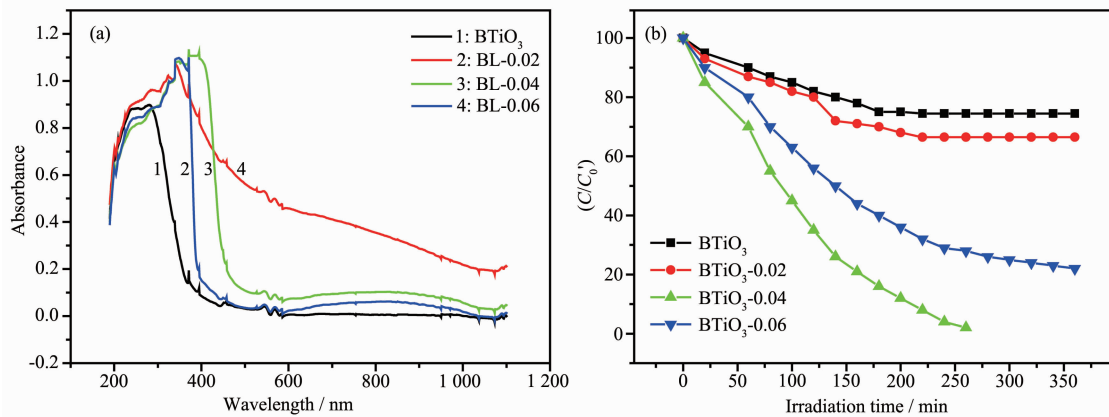


图 6 (a) 样品的 UV-Vis DRS; (b) 可见光照条件下 4-硝基苯酚的光催化降解曲线

Fig.6 (a) UV-Vis DRS of samples; (b) Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol under visible light irradiation

光。图 6b 是可见光照条件下不同空心 La 掺杂 BaTiO₃ 样品对 4-硝基苯酚的光催化降解曲线(C_0' 为暗反应结束后的初始浓度)。从图可以看出,在 300 min 的降解时间内,随着时间的增长,4-硝基苯酚的浓度逐渐降低。样品 BaTiO₃、BL-0.02、BL-0.04、BL-0.06 的降解速率分别为 33.1%、76.2%、93.2%、87.6%,可见并不是 La 掺杂的越多越好,La 的掺杂量为 4%(BL-0.04)的样品光催化效果最佳。这是因为,掺杂 La 后引起的 BaTiO₃ 晶格缺陷可以成为光催化反应过程的活性位点,当掺杂量少时,掺杂形成的中间能级能有效促进载流子的转移,提高催化剂的光催化活性;当掺杂过量时,掺杂形成的电子俘获阱反而会成为光生电子-空穴对的复合中心,使光生载流子的产率下降,进而使其光催化性能降低^[12,27-28]。

催化剂稳定性是在催化剂实际应用中是考察其性能的一个重要指标,判断光催化剂稳定性通常采用循环实验来验证。本实验运用光催化效果最好的 BL-0.04 的样品粉末来进行循环实验,每次降解结束后,对光催化剂粉末进行回收,采用光催化剂连续降解 4 组新鲜配制的与初始浓度相同的 4-硝基苯酚溶液。图 7 为可见光照射下 BL-0.04 样品对 4-硝基苯酚进行 5 次循环光催化的降解曲线,该图表明 BL-0.04 样品光催化降解 4-硝基苯酚的效率和速率几乎没有减弱。循环实验表明 BL-0.04 样品是一种在可见光范围内降解 4-硝基苯酚的高效、稳定的光催化剂。

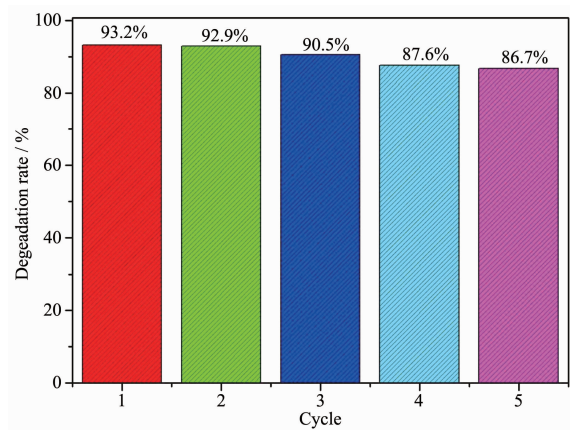


图 7 BL-0.04 样品降解 4-硝基苯酚的循环实验

Fig.7 Recycling test of BL-0.04 for the degradation for 4-nitrophenol

2.4 La 掺杂对 BaTiO₃ 粉体电阻率的影响

表 1 为不同 La 掺杂量的 BaTiO₃ 粉体电阻率的

测试结果。由表可知,纯 BaTiO₃ 的电阻率最高,为 $4.5 \times 10^9 \Omega \cdot m$,样品 BL-0.04 的电阻率最低,为 $1.73 \times 10^8 \Omega \cdot m$ 。随着 La 含量的增加,BaTiO₃ 粉体电阻率呈下降趋势,这是因为掺杂离子在钙钛矿 ABO₃ 中既可以取代其 A 位的离子,也可以取代 B 位离子。根据容差因子规律,A 位或 B 位容差因子越接近 1,掺杂后越容易形成固溶体。La 掺杂 BaTiO₃ 后,由于 La³⁺ 半径较小、价态较高,且 La³⁺ 的 A 位容差因子比 B 位更接近 1,所以一般倾向于取代其 A 位的 Ba²⁺。掺杂后通过电价补偿来维持晶体的电中性,一方面有可能出现电子补偿,即 Ti⁴⁺ 转化为 Ti³⁺,但钛离子吸引这个电子的能力较弱,极易被激发为导电电子,减小其电阻率,使 BaTiO₃ 半导化;Kishi 等研究了 La、Mn 共掺的 BaTiO₃ 陶瓷,也得出同样的结论,发现 La 作为施主杂质降低了晶粒电阻^[29-34]。另一方面,有可能出现空位补偿,即出现 Ba 空位,空位补偿使得材料的电阻率增加;而随着掺杂量的不同,有可能出现上述的 2 种混合缺陷。可见,可以通过控制 A 位施主掺杂量来调控聚集光生电荷数量,增添反应活性位点,用于吸附和活化反应,还可以为催化剂表面和吸附分子之间的电荷转移提供保障^[9,33-34]。

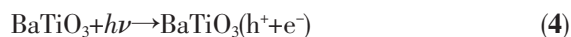
表 1 不同 La 掺杂量的 BaTiO₃ 粉体的电阻率

Table 1 Resistivity of BaTiO₃ doped by different amounts of La

Sample	BaTiO ₃	BL-0.02	BL-0.04	BL-0.06
$\rho_s / (\Omega \cdot m)$	4.5×10^9	3.26×10^9	1.73×10^8	5.96×10^8

2.5 空心 La 掺杂的 BaTiO₃ 光响应性机理

半导体光催化剂在光照射下,当光能大于或等于 BaTiO₃ 的禁带能隙时,电子从 BaTiO₃ 的价带被激发到导带,产生光生电子(e^-)和空穴(h^+)(反应式(4))。其中 h^+ 具有强的氧化性,可以与催化剂表面吸附的 H₂O 和 OH⁻ 反应生成羟基自由基($\cdot OH$)(反应式(5~6)); e^- 具有强的还原性,可以与催化剂表面吸附的 O₂ 反应生成超氧化物自由基阴离子($\cdot O_2^-$)、过氧化氢自由基($\cdot O_2H$)、H₂O₂ 等(反应式(7~9)),这些基团或分子均具有氧化性或最终可转化为具有强氧化性的 $\cdot OH$,能够直接降解有机污染物^[12,27-28]。





在此过程中, $\cdot\text{OH}$ 的生成速率取决于光生电子和空穴的分离速率。因此, 光催化氧化主要依赖于电子和空穴的产量, 但纯 BaTiO_3 禁带宽度较大(3.10 eV), 只对紫外光敏感, 光量子的产量少, 所以其对 4-硝基苯酚的降解速率最小。当 La^{3+} 掺杂 BaTiO_3 铁电体后, La^{3+} 取代了部分的 Ba^{2+} , 由于 La^{3+} 的半径(0.115 nm)略小于 Ba^{2+} 的半径(0.135 nm), La^{3+} 带 3 个单位正电荷, Ba^{2+} 带 2 个单位正电荷, 掺杂后造成 2 种可能的 BaTiO_3 晶格缺陷^[34-35], 一种是 3 价的 La 离子进入晶格置换 2 价的钡离子, 属于施主掺杂, 另一种是 La 离子进入晶格空隙形成的填隙式缺陷, 同时为维持电荷平衡, 通过电价补偿, 会产生电子 e^- 、氧空位、或将 Ti^{4+} 降价为 Ti^{3+} ^[29-31], 其形成的缺陷示意图如图 8 (a) 所示, 其中 La_{Ba} 表示掺杂形成的 La^{3+} 在 Ba^{2+} 晶格位置上的置换掺杂形成的缺陷, Ti_{Ti}

表示 Ti^{4+} 转化为 Ti^{3+} 形成的缺陷, V_{O} 表示氧空位。缺陷的存在使得晶体的电导率增加, 暴露出大量的配位不饱和位点, 形成电子俘获中心, 这一现象从 $\text{O}1s$ 的 XPS 图谱中也得到证实, 即掺杂后的 $\text{O}1s$ 峰出现了劈裂现象, 说明掺杂后 O 元素的化学环境发生了改变; 同时由于 La 的电负性(1.1)大于 Ba 的电负性, Ba^{2+} 被 La^{3+} 取代后, 电场发生变化, 电子密度升高, 从而结合能减小, 经过量子化学计算, 得出 La 施主掺杂后产生新带隙, 电子处于能带带隙中^[9,28-31,33-36], 使禁带宽度变窄, 在空间上为催化剂表面和吸附分子之间的电荷转移提供了保障, 拓宽光谱响应范围至可见光区, 有效提高了 BaTiO_3 纳米晶的可见光催化活性^[9,26,18,27-36](图 8b)。然而, 随着 La 掺杂量进一步增大, 晶体能带减小导致光生电子与空穴复合的速度也进一步加快, 从而会减小光量子产量, 降低其光催化效率。实验研究结果表明, La 的掺杂量为 4% 的样品(BL-0.04)降解对硝基苯的光催化效果最佳。

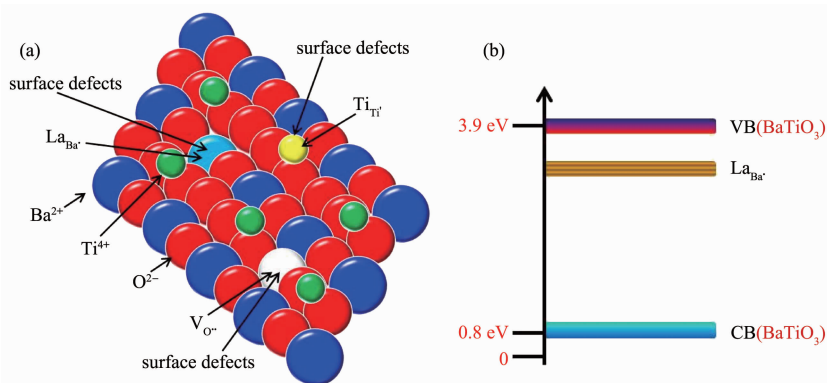


图 8 La^{3+} 施主掺杂 BaTiO_3 形成的缺陷及能带示意图

Fig.8 Schematic illustration of defects and energy band of La^{3+} donor-doped BaTiO_3

3 结 论

以 Cu_2O 为模板, 采用水热法制备了 La 掺杂的 BaTiO_3 钙钛矿半导体纳米晶, 以 4-硝基苯酚为模拟污染物, 研究了所合成产物的光催化性能。实验结果表明, 在反应温度为 160 $^{\circ}\text{C}$ 、反应时间为 12 h 的条件下, 经过硫代硫酸钠刻蚀 Cu_2O 模板, 可得到空心 La 掺杂的 BaTiO_3 半导体纳米晶, XRD 与 XPS 结果表明, La 的掺杂并未改变样品的相结构; UV-Vis DRS 测试结果表明, 随着 La 掺杂量的增多, 样品的禁带宽度减小, 在可见光区具有强的响应性。当 La 掺杂量为 4% 时, 样品降解 4-硝基苯酚的光催化效率最高。光催化性能的增强主要有两方面的原因, 一方面是 La 离子掺入 BaTiO_3 晶格中产生缺陷, 使

BaTiO_3 实现半导化, 电阻率降低, 增加了 BaTiO_3 表面的反应活化位点, 形成电子俘获中心, 提高了电子-空穴对的产率; 另一方面, La 掺杂使 BaTiO_3 增加了晶格缺陷, 产生新带隙, 在禁带中引入掺杂能级, 使禁带宽度变窄, 拓宽光谱响应范围至可见光区, 增大了对可见光的吸收, 进而提高了光催化活性。经过 5 次循环实验后, 该催化剂样品光催化降解 4-硝基苯酚的效率和速率几乎没有减弱, 表明 La 施主掺杂的 BaTiO_3 纳米晶是一种稳定的可见光催化剂。

参考文献:

[1] CAI Tian-Yi(蔡田怡), JU Sheng(隹胜). *Acta Phys. Sin.*(物理

- 学报), **2018**,**67**(15):157801
- [2] Anisimov V I, Zaanen J, Andersen O K. *Phys. Rev. B*, **1991**, **44**:943-954
- [3] Yang S Y, Seidel J, Byrnes S J, et al. *Nat. Nanotechnol.*, **2010**,**5**:143-147
- [4] Brody P S, Crowne F. *J. Mater. Sci.*, **1975**,**4**:955-971
- [5] Glass A M, Linde D V D, Negran T J. *Appl. Phys. Lett.*, **1974**,**25**:233-235
- [6] Tada H, Jin Q, Nishijima H, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**,**50**(15):3501-3505
- [7] Ichiki M, Maeda R, Morikawa Y, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2005**,**44**(98):6927-6933
- [8] Xu T G, Zhang L W, Cheng H Y, et al. *Appl. Catal. B*, **2011**, **101**(3/4):382-387
- [9] Zhang N, Gao C, Xiong Y. *J. Energy Chem.*, **2019**,**37**(10):43-57
- [10] Bai S, Zhang N, Gao C, et al. *Nano Energy*, **2018**,**53**(11):296-336
- [11] Sun S D, Yang Z M. *Chem. Commun.*, **2014**,**50**(56):7403-7415
- [12] LIU Guo-Cun(刘国聪), JIN Zhen(金真), ZHANG Xi-Bin(张喜斌), et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报), **2013**,**23**(3):1004-0609
- [13] Reddy B P, Sekhar M C, Prakash B P, et al. *Ceram. Int.*, **2018**,**44**(16):19512-19521
- [14] Venkata S P, Patrick L, Shiva A, et al. *J. Adv. Ceram.*, **2015**,**5**(3):1550027
- [15] Kurata N, Kuwabara M. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **1997**,**105**(5):436-439
- [16] XIA Chang-Tai(夏长泰), ZHONG Wei-Zhuo(仲维卓). *J. Inorg. Mater.*(无机材料学报), **1995**(3):293-300
- [17] ZHAI Xue-Liang(翟学良). *Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报), **2000**,**28**(4):358-360
- [18] WANG Wei-Peng(王伟鹏), YANG Hua(杨华), XIAN Tao(县涛), et al. *Chinese Journal of Catalysis*(催化学报), **2012**,**33**:354-359
- [19] REN Zheng-Ling(任郑玲), LU Chen-Yang(卢晨阳), WANG An-Jie(王安杰), et al. *CIESC Journal*(化工学报), **2017**,**68**(6):2611-2617
- [20] Zhang Y, Deng B, Zhang T R, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, **114**(11):5073-5079
- [21] Fang J X, Lebedkin S, Yang S C, et al. *Chem. Commun.*, **2011**,**47**:5157-5159
- [22] Qin Y, Che R C, Liang C Y, et al. *J. Mater. Chem.*, **2011**, **21**:3960-3965
- [23] Wang Z Y, Luan D Y, Li C M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**,**132**:16271-16277
- [24] Sun S D, Yang Q, Liang S H, et al. *CrystEngComm*, **2017**, **19**:6225-6251
- [25] XIA Chang-Tai(夏长泰), SHI Er-Wei(施尔畏), ZHONG Wei-Zhuo(仲维卓). *Chin. Sci. Bull.*(科学通报), **1996**,**41**(5):471-474
- [26] ZHOU Xue-Nong(周学农), CHEN Li-Sha(陈丽莎), ZHAO Fang(赵芳), et al. *Journal of Synthetic Crystals*(人工晶体学报), **1997**,**26**(3/4):362
- [27] MENG Wan-Wan(孟婉婉), HU Rui-Sheng(胡瑞生), YANG Jun(杨军), et al. *Chinese Journal of Catalysis*(催化学报), **2016**,**8**:1283-1292
- [28] XU Qing-Qing(许青青), LÜ Liang(吕亮), YE Dong-Ju(叶冬菊), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**,**33**(7):1205-1216
- [29] Kishi H, Kohzu N, Sugino J, et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **1999**,**19**(6/7):1043-1046
- [30] Castro M S, Salgueiro W, Somoza A. *J. Phys. Chem. Solids*, **2007**,**68**(7):1315-1323
- [31] Patio E, Stashans A. *Comput. Mater. Sci.*, **2001**,**22**(3):137-143
- [32] YU Da-Shu(余大书), WANG Li-Qun(王立群), FENG Jia-Zhen(冯嘉祯). *Journal of Tianjin Normal University: Natural Science Edition*(天津师范大学学报:自然科学版), **2002**,**24**(4):23-26
- [33] Smyth D M M, Translated by YAO Xi(姚熹), *The Defect Chemistry of Metal Oxides*(金属氧化物中的缺陷化学). Xi'an: Xi'an Jiaotong University Press, **2006**,**11**:276-277
- [34] PU Yong-Ping(蒲永平). *The Defect Chemistry of Functional Materials*(功能材料的缺陷化学). Beijing: Chemical Industry Press, **2008**,**4**:60-81
- [35] LU Yu-Dong(陆裕东), WANG Xin(王歆), ZHUANG Zhi-Qiang(庄志强), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2007**,**23**(7):1234-1237
- [36] Li G W, Blake G R, Palstra T T. *Chem. Soc. Rev.*, **2017**,**46**:1693-1706