第 35 卷第 1 期
2019 年 1 月

无 机 化 学 学 报
CHINESE JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY

Vol.35 No.1
82-88

Gd-N 共掺杂 $SrTiO_3/TiO_2$ 复合纳米纤维制备及光催化性能

李跃军　曹铁平*　梅泽民　李晓萍　孙大伟　杨殿凯
(白城师范学院,纳米光催化材料研究中心,白城　137000)

摘要：以静电纺丝技术制备的 TiO_2 纳米纤维为基质和反应物，结合一步水热法制得 Gd-N 共掺杂 $SrTiO_3/TiO_2$ 复合纳米纤维光催化剂。利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、高分辨透射电镜(HRTEM)、X 射线光电子能谱(XPS)、紫外-可见漫反射(UV-Vis DRS)和荧光光谱(PL)等方法对其微观结构、形貌和光学性能进行表征。结果表明：$SrTiO_3$ 和 TiO_2 形成异质结能够使光生电子和空穴得到很好的分离,而 Gd-N 共掺杂产生新带隙,可以拓宽光谱响应范围至可见光区,并引起晶格缺陷,成为光生电子-空穴对的浅势捕获阱。Gd-N 共掺杂与异质结的协同作用有效提高了 $SrTiO_3/TiO_2$ 复合纳米纤维的可见光催化活性。

关键词：Gd-N 共掺杂 $SrTiO_3/TiO_2$；复合纳米纤维；一步水热法；光催化
中图分类号：O643　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1001-4861(2019)01-0082-07
DOI：10.11862/CJIC.2019.011

Preparation and Photocatalytic Activity of Gd-N Co-doped $SrTiO_3/TiO_2$ Composite Nanofibers

LI Yue-Jun　CAO Tie-Ping*　MEI Zhe-Min　LI Xiao-Ping　SUN Da-Wei　YANG Dian-Kai
(*Research Centre of Nano-Photocatalyst, Baicheng Normal University, Baicheng, Jilin* 137000, *China*)

Abstract: Gd and N co-doped $SrTiO_3/TiO_2$ composite nanofibers were prepared via one step hydrothermal synthesis growth of $SrTiO_3$ nanostructures using electrospun anatase TiO_2 nanofibers as both substance and reactant. The phase composition, microstructure, morphology and optical properties of the sample were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron mictoscopy (SEM), high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (XPS), UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS) and photoluminescence spectroscopy (PL). The results indicated that the heterostructure formed by $SrTiO_3$ and TiO_2, plays an important role in the suppression of electron-hole recombination and improves the photocatalytic performance of TiO_2 nanofibers. The excellent visible light photocatalytic activity of this substance may be due to the generation of a new band gap that enables the catalyst to absorb visible light and results in the lattice defects which acts as a recombination center of photoinduced electrons and holes. The synergistic effect of Gd-N co-doping and heterojunction could effectively improve the visible-light photocatalytic activity of $SrTiO_3/TiO_2$ composite nanofibers.

Keywords: Gd-N co-doped $SrTiO_3/TiO_2$; composite nanofibers; one step hydrothermal method; photocatalysis

电纺 TiO_2 纳米纤维除了具有传统 TiO_2 的光催化活性高、价廉、耐腐蚀性强以及无污染等优点外，还具有比表面积大、光生电子传导速率快和介电性能优良等特点,近年来已成为国内外学者研究的热点之一[1-3]。然而,TiO_2 半导体固有的 2 个缺陷：禁带宽度大(锐钛矿 E_g=3.2 eV)和量子效率低(电子-空穴易复合),严重制约了其工业化应用[4-5]。因此,拓宽光谱响应范围和提高催化活性成为研究 TiO_2 光催化

收稿日期：2018-09-09。收修改稿日期：2018-11-06。
国家自然科学基金(No.21573003)和吉林省自然科学基金(No.20140101118JC)资助。
*通信联系人。E-mail：bcctp2008@163.com

所面临的重要挑战[6-9]。

$SrTiO_3$ 是一种典型的体相钙钛矿型含钛复合氧化物，具有稳定的晶体结构和特殊的物化性能,与 TiO_2 复合可以制备异质结型光催化剂。如 Zhou 等[10]利用 2 次阳极氧化和水热合成制备了 $SrTiO_3/TiO_2$ 异质结纳米管,有效提高了 TiO_2 的光催化性能。本课题组[11]利用水热法合成了异质结型 $SrTiO_3/TiO_2$ 复合纳米纤维,紫外光照射下,对罗丹明 B 的光催化降解率明显优于 TiO_2 纳米纤维。另有研究者 Wang 等[12]利用高能行星球磨机制备的 N 掺杂 $SrTiO_3$ 粉体,可见光下对 NO 具有良好的消除作用。而 Domen 等[13]制备的 La-Rh 共掺杂 $SrTiO_3$ 光催化剂,吸收边明显红移,可见光照射下,分解水产氢量是 Rh 单掺杂的 3.5 倍。

本工作以静电纺丝技术制备的 TiO_2 纳米纤维为基质和反应物,通过一步水热法,在 TiO_2 纳米纤维表面原位生成 $SrTiO_3$ 的同时将稀土元素 Gd 和非金属 N 掺入 $SrTiO_3$ 中，制得 Gd-N 共掺杂 $SrTiO_3/TiO_2$(Gd-N-$SrTiO_3/TiO_2$)复合纳米纤维。以罗丹明 B 为目标污染物,考察其光催化活性,并与未掺杂和单掺杂 $SrTiO_3/TiO_2$ 复合纳米纤维的光催化活性进行对比。

1　实验部分

1.1　实验试剂

聚乙烯吡咯烷酮(PVP,M_r=1 300 000),化学纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司;钛酸四丁酯、硝酸锶、硝酸钆和尿素,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;无水乙醇和冰醋酸,分析纯,北京化工厂;二次蒸馏水(自制)。

1.2　样品表征

使用 Bruker D8 Focus 型 X 射线衍射仪(XRD,德国 Bruker 公司)对样品进行晶体结构分析,实验采用 Cu $K\alpha$ 靶(λ=0.154 056 nm),管流 40 mA,管压 40 kV,扫描范围为 20°~80°;样品形貌利用 Hitachi SU8010 型场发射扫描电子显微镜(FESEM)进行观测,工作电压为 5 kV。采用 JEOL-JSM2010 型高分辨透射电子显微镜(HRTEM)观察样品的显微结构,工作电压为 100 kV；用 PHI-5000 VersaProbe X 射线光电子能谱(XPS 美国 ULVCA-PHI 公司)对样品表面组成和化学价态进行检测，以污染碳 C1*s* 峰(284.6 eV)为标准进行能量校正;用 Lambda35 型紫外–可见分光度计(UV-Vis DRS 美国 PerkinElmer 公司)测定样品的吸光度。用 Hitachi F-4500 荧光光谱仪(PL,日本日立公司)测定荧光光谱。

1.3　样品制备

采用文献[11]报道的方法制备了 TiO_2 纳米纤维和 $SrTiO_3/TiO_2$ 复合纳米纤维 (标记为 S/TO)。取 5 mmol $Sr(NO_3)_2$ 和 0.1 mmol $Gd(NO_3)_3$ 溶于 20 mL 蒸馏水,强力搅拌 30 min,制得溶液 A。另取 5 mmol 尿素溶于 10 mL 蒸馏水,搅拌 30 min,制得溶液 B,将溶液 B 缓慢滴加到溶液 A。以 1 mol·L^{-1} 的 NaOH 为矿化剂,调整溶液 pH=12,移入高压反应釜,并加入 10 mg TiO_2 纳米纤维,150 ℃下恒温 24 h。自然冷却至室温,用去离子水清洗样品后,置于烘箱中 60 ℃干燥 12 h,制备 Gd-N-$SrTiO_3/TiO_2$ 复合纳米纤维,标记为 G-N-S/TO。

依上述步骤，在反应体系中加入 0.1 mmol $Gd(NO_3)_3$ 或 5 mmol 尿素，制得单掺杂 Gd-$SrTiO_3/TiO_2$ 或 N-$SrTiO_3/TiO_2$ 复合纳米纤维,分别标记为 G-S/TO 和 N-S/TO。

1.4　光催化性能测试

将 10 mg 样品光催化剂加入到 100 mL 5.0 mg·L^{-1} 的 RhB 溶液中,避光搅拌 30 min,达到吸附平衡，分别采用 125 W 的 HPL-N 高压汞灯(Philips 公司,主要发射波长为 365 nm 的紫外光)和 150 W 的 T3Q 卤素灯(Philips 公司,波长范围 370~760 nm,主要发射波长大于 400 nm 的可见光)进行光催化反应。用 722 型分光光度计(上海精密科学仪器公司)测定样品在 554 nm (RhB 的最大吸收波长)处的吸光度,并计算其降解率。使用双层普通玻璃灯管及加厚普通玻璃灯罩过滤卤素灯的紫外光。

1.5　电化学性能测试

瞬时光电流采用电化学工作站测试,在一个标准三电极系统中完成。工作电极基体材料是氧化铟锡(ITO)导电玻璃(面积为 10 mm×10 mm),样品通过物理沉积法沉积在 ITO 导电玻璃上。Pt 片电极为辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,电解液为 0.1 mol·L^{-1} 的 Na_2SO_4。室温下进行，外照光源为 350 W 氙灯 (加装光学滤波片滤除 λ<400 nm 的紫外光)。CHI660E 型电化学工作站,对 Mott-Schottky 及瞬态光电流响应曲线进行数据采集。

2　结果与讨论

2.1　样品组成和化学态分析

图 1(a)为不同样品的 XRD 图。由图可见,在

2θ=25.1°、37.4°、48.2°、54.1°、55.0°和 62.8°处出现 6 个明显的衍射峰,经与标准卡(PDF No.21-1272)相比对,归属于锐钛矿相 TiO_2。经水热反应后,TiO_2 的特征峰得以完好保留。同时在 2θ=32.2°、39.8°、46.5°、57.7°和 67.8°处出现 5 个新衍射峰,经与标准卡(PDF No.35-0734)相比对,属于立方相 $SrTiO_3$。图 1(b)为局部放大 XRD 图,掺杂样品的衍射峰强度有所减弱,且向 2θ 减小方向偏移,可能是稀土 Gd^{3+}取代 Sr^{2+}进入 $SrTiO_3$ 晶格,形成晶格缺陷所致[14]。

图 2 为 G-N-S/TO 样品的 XPS 图。图 2(a)为全谱图,检测到 Ti、Sr、O、Gd 和 N 五种元素。图 2(b)为 Ti2p 的高分辨 XPS 图,经拟合得到 4 个特征光电子峰,表明 Ti 物种以 2 种形式存在。其中结合能 459.3 和 464.8 eV 为 TiO_2 中 Ti2p 的 Ti2$p_{1/2}$ 和 Ti2$p_{3/2}$ 光电子峰[15],而结合能 458.7 和 464.3 eV 为 $SrTiO_3$ 中 Ti2p 的 2 个光电子峰。由于 Sr^{2+}的电负性小于 Ti^{4+},导致 $SrTiO_3$ 中 Ti^{4+}的电子云密度增大,使其结合能降低[16]。由图 2(c)可见,样品的 Sr3d 在 134.2 和 132.6 eV 处出现 2 个光电子峰,分别属于 Sr3$d_{3/2}$ 和 Sr3$d_{5/2}$[17]。由图 2(d)可见,O1s 在 529.5 和 531.7 eV 处出现 2 个不对称峰,分别归属于晶格氧(O_{latt})和表面吸附氧(O_{ads})[18]。通过图 2(e,f)在结合能为 141.9 和 399.3 eV 处可观察到 Gd^{3+}的 Gd4d[19]和 N^{3-}的 N1s[20]光电子峰,表明元素 Gd、N 已经成功掺入到 $SrTiO_3$

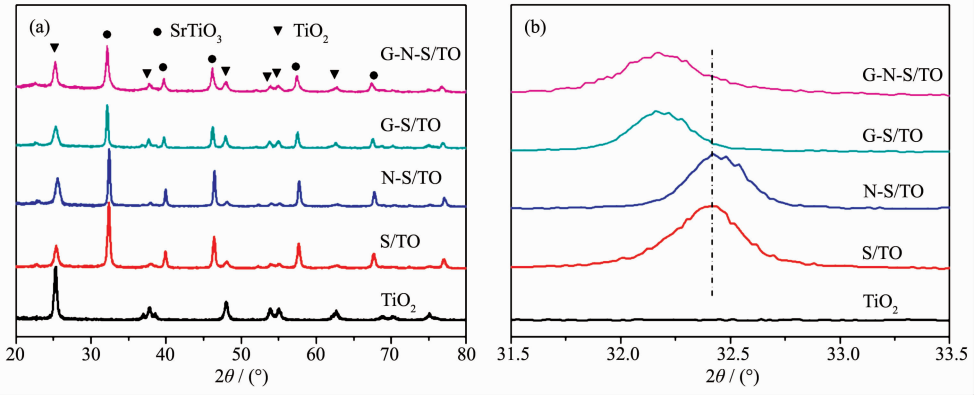


图 1 不同样品的 XRD 图 (a)和局部放大 XRD 图 (b)

Fig.1 XRD patterns (a) and the expanded view of XRD patterns (b) of the different samples

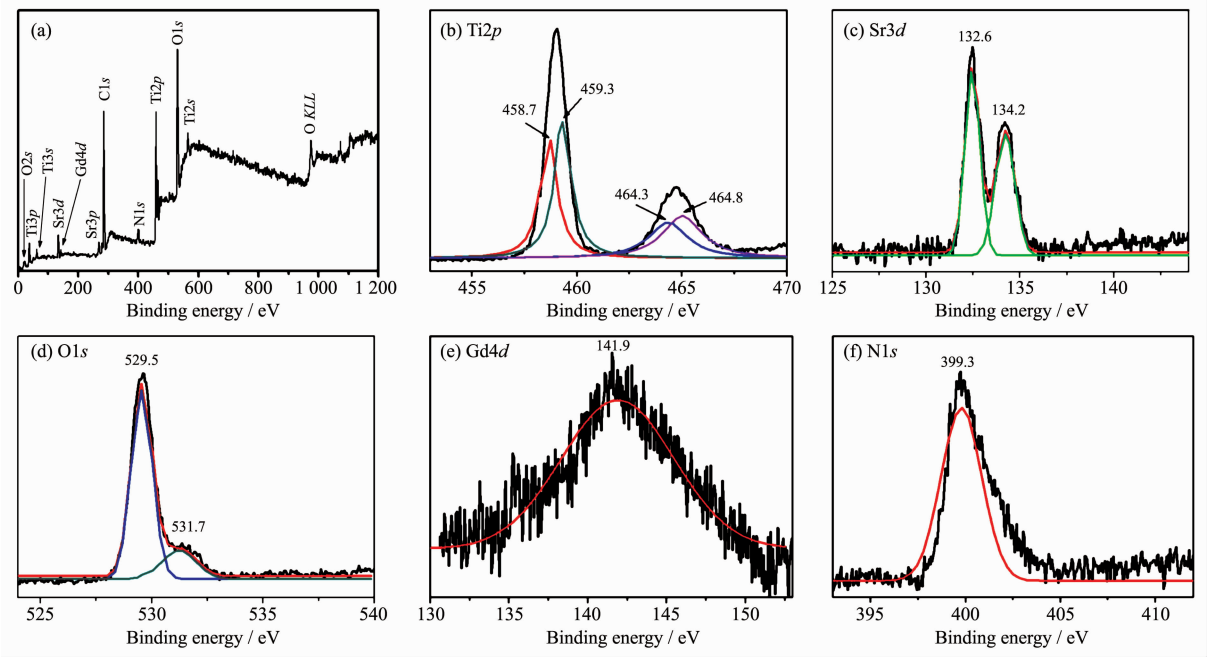


图 2 G-N-S/TO 样品的 XPS 图

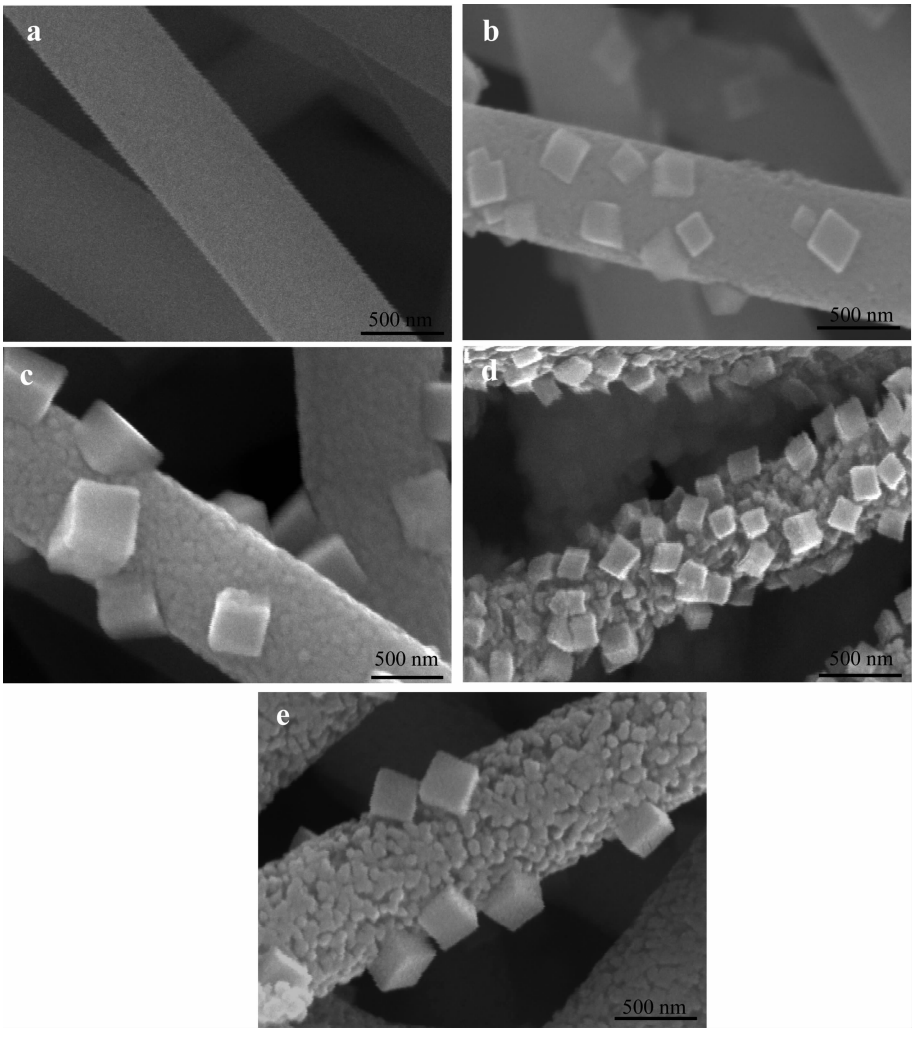
Fig.2 XPS spectra of the sample G-N-S/TO

晶格中。

2.2　样品结构和形貌分析

图 3 为不同样品的 SEM 图。如图 3a 所示,TiO_2 纳米纤维粗细均匀,表面光滑,直径约为 450 nm。水热反应后,纤维变粗,表面不再光滑,均匀覆盖一层细小的纳米颗粒形成“芯–壳”结构,同时有部分较大立方体块零星构筑在纤维表面(图 3b)。这是因为在水热体系中,Sr^{2+}与 TiO_2 反应生成 $SrTiO_3$ 纳米晶优先生长在纤维表面,其后,依据奥斯瓦尔德熟化机制[21],部分纳米晶不断长大形成立方体块。当体系中加入少量尿素时,由图 3c 可见,纤维表面的纳米颗粒和立方体块均增大, 这是由于 N^{3-}(0.171 nm)的离子半径大于 O^{2-}(0.140 nm)离子半径,使 $SrTiO_3$ 晶格常数变大所致。当样品中掺入适量 Gd^{3+}时,引起 $SrTiO_3$ 晶胞收缩,使纤维表面纳米颗粒数量增加,立方体块变小(图 3d)。对于 Gd-N 共掺杂样品(图 3e),纤维表面所生成的纳米颗粒分布均匀,彼此间有空隙,立方体块大小相当。这种结构在光催化反应中,有利于污染物的吸附和光催化活性提高。

通过透射电镜研究了 G-N-S/TO 样品的形貌和微观结构。由图 4a 可见,纤维表面覆盖的纳米颗粒和立方体块清晰可见,与 SEM 图结果一致。如图 4b 所示,晶格间距为 0.28 和 0.35 nm 的 2 组晶格条纹与 $SrTiO_3$ 的(110)和 TiO_2 的(101)晶面相对应,进一步观察到 $SrTiO_3$ 与 TiO_2 纳米纤维紧密相连,这将有助于电子从 $SrTiO_3$ 向 TiO_2 的有效转移。图 4b 插图为纤维表面纳米颗粒选区电子衍射图,衍射斑点呈规则分布,表明共掺杂 $SrTiO_3$ 由单晶构成。



(a) TiO_2; (b) S/TO; (c) N-S/TO; (d) G-S/TO; (e) G-N-S/TO

图 3　不同样品的 SEM 图

Fig.3　SEM images of different samples

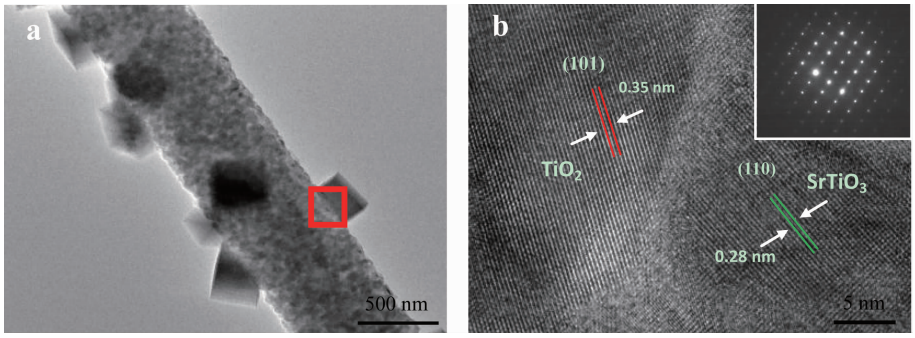


图 4 G-N-S/TO 样品的 TEM、HRTEM 和 SAED 图

Fig.4 TEM (a), HRTEM (b) and SAED images (inset) images of G-N-S/TO

2.3 样品光电性能分析

图 5 为不同样品的 UV-Vis-DRS 图。由图可见，TiO_2 和 $SrTiO_3/TiO_2$ 仅在紫外光区有吸收，掺杂 Gd、N 后吸收带边均发生红移，产生较强的可见光吸收。分析认为，稀土元素 Gd 具有丰富的 4*f* 能级轨道和大量半充满 4*f* 电子，容易被可见光激发[22]。N 掺杂在 $SrTiO_3$ 价带上方产生了杂化能级，禁带宽度减小，可见光吸收性能增强[23-24]。

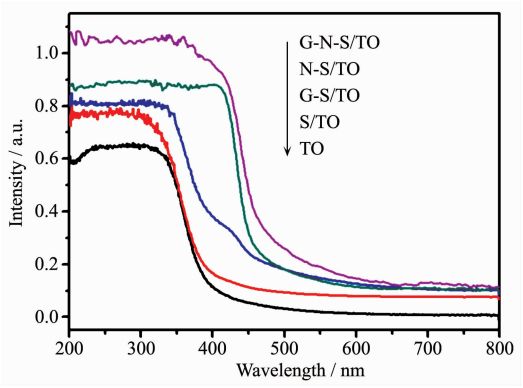


图 5 不同样品的 UV-Vis DRS 图

Fig.5 UV-Vis DRS spectra of the different samples

材料的荧光光谱是因其内部载流子的重新复合而引起的，可作为研究半导体材料光生电子–空穴对迁移及复合的有效方法。如图 6 所示，TiO_2 纳米纤维具有较强的荧光发射光谱，与 $SrTiO_3$ 复合形成异质结，光生电子和空穴得到有效分离，发光强度减弱。Gd-N 共掺杂可以产生新带隙，引起晶格缺陷，成为光生电子和空穴的浅势捕获阱，从而抑制光生电子和空穴的复合[25]，发光强度进一步降低。

图 7 为不同样品的瞬态光电流响应图。由图可见，TiO_2 和 S/TO 没有光电流产生。而掺杂样品均检测到光电流信号，其中 G-N-S/TO 样品的光电流强度最大。一方面，是由于 Gd 具有丰富的半充满 4*f* 电子，可见光照射下易被激发形成大量光生载流子[26-27]；另一方面，是 N 掺杂形成新杂化能级，禁带宽度变窄，可以产生更多的光电流。

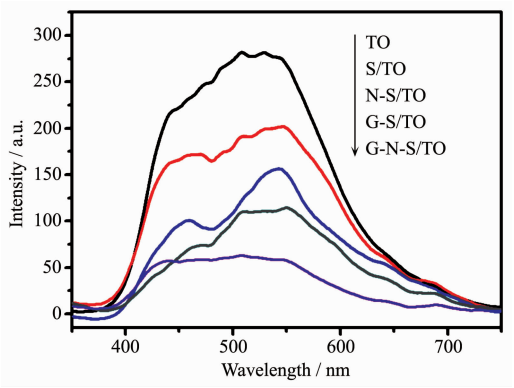


图 6 不同样品的 PL 光谱

Fig.6 Photoluminescence spectra of the different samples different samples

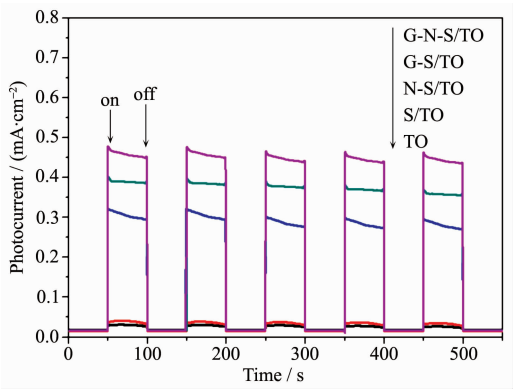


图 7 不同样品的瞬态光电流响应图

Fig.7 Photocurrent of the different samples

2.4 样品光催化活性分析

图 8(a)为不同样品的紫外光催化降解图，由图可见，样品均具有较好的光催化活性，其中 G-N-S/TO 样品的光催化活性最高，紫外光照 50 min，RhB 降解率为 98.2%。图 8(b)中不同样品的可见光催化

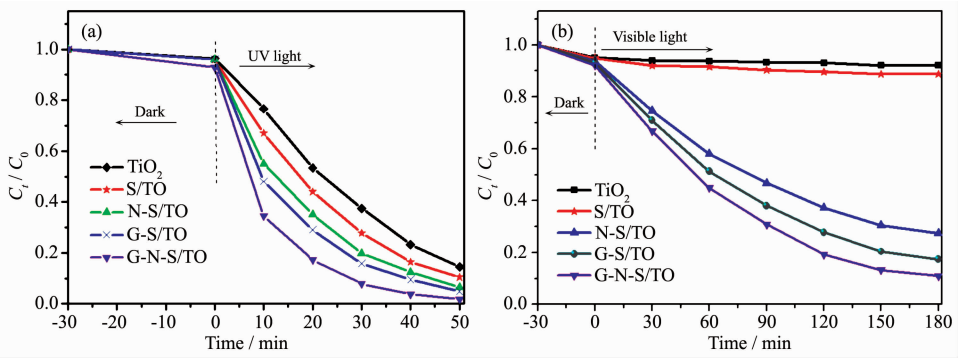


图 8　不同样品的紫外光 (a)和可见光 (b)对 RhB 的光催化降解图

Fig.8　Photocatalytic degradation of RhB over the different samples under ultraviolet light (a) and visible light irradiation (b)

降解图表明 TiO_2 和 S/TO 不具有可见光催化能力。而 Gd、N 掺杂样品表现出较好的光催化活性，可见光照 180 min,样品 N-S/TO、G-S/TO 和 G-N-S/TO 的光催化降解率分别达到 72.5%、82.6%和 89.1%。

为了考察样品的光催化稳定性,在相同紫外光照条件下，测试了 G-N-S/TO 样品的循环光催化性能。如图 9 所示,经过 5 次循环,其降解率并没有明显降低，表明样品 G-N-S/TO 具有较好的光催化活性和稳定性。

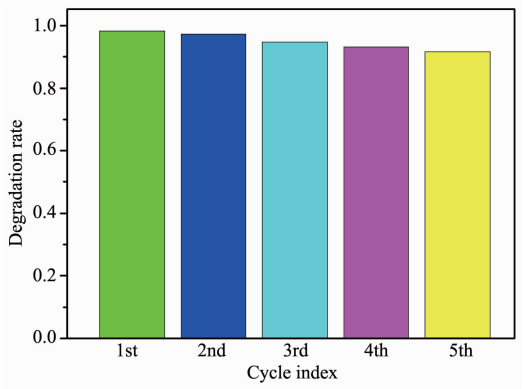


图 9　G-N-S/TO 样品的 5 次光催化循环降解

Fig.9　Degradation curves of G-N-S/TO for reusing 5 cycles

图 10 为 G-N-S/TO 样品的光催化机理示意图。由图可见,$SrTiO_3$ 与 TiO_2 紧密接触形成异质结,光照下 TiO_2 和 $SrTiO_3$ 分别在其导带(CB)和价带(VB)上产生光生电子和空穴,由于两者能带差异,$SrTiO_3$ 导带上电子向 TiO_2 导带迁移,TiO_2 价带上的空穴迁移到 $SrTiO_3$ 价带，使电子和空穴得到较好的分离;N2*p* 轨道和 O2*p* 轨道相互作用,在 $SrTiO_3$ 的禁带内形成 N 杂化能级,缩小了禁带宽度,能够被可见光激发产生更多的光生电子和空穴；而稀土 Gd 丰富的 4*f* 轨道和半充满 4*f* 电子引起 $SrTiO_3$ 晶格缺陷,形成光生电子浅势捕获阱,促使光生电子和空穴有效分离。这种晶体内、外光生载流子的双重分离,有效降低了光生电子与空穴的复合几率,从而赋予材料更强的光催化活性。而转移到 TiO_2 导带上的光生电子和 $SrTiO_3$ 价带上的空穴分别与催化剂表面吸附的 O_2、H_2O 和 OH^-等反应,生成羟基自由基(·OH)和超氧离子自由基($\cdot O_2^-$)等活性氧类。这些自由基都具有极强的氧化特性,能够将 RhB 等有机污染物直接氧化成 CO_2、H_2O 等无机小分子,达到光催化降解的目的。

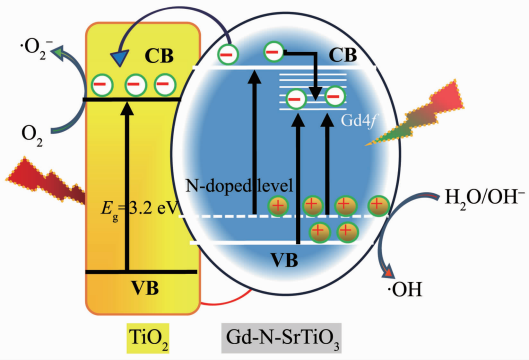


图 10　样品 G-N-S/TO 能带结构和电子–空穴对分离示意图

Fig.10　Schematic diagram showing the energy band structure and electron-hole pair separation of the sample G-N-S/TO

3　结　论

(1) 以电纺 TiO_2 纳米纤维为基质和反应物,通过简单的一次性水热法成功制备了 Gd-N-$SrTiO_3$/TiO_2 复合纳米纤维光催化剂。光催化活性提高的主要原因是:$SrTiO_3$ 与 TiO_2 复合形成异质结，有效抑制光生电子与空穴的复合，延长光生载流子寿命;Gd 掺杂进入 $SrTiO_3$ 晶格,引起晶格缺陷,形成光生

电子的浅势捕获阱;N 掺杂在 $SrTiO_3$ 的价带上方形成新杂化能级，使禁带宽度变窄，拓宽光谱响应范围。

(2) 在 TiO_2 纳米纤维表面原位生成 $SrTiO_3$ 的同时将稀土元素 Gd 和非金属 N 掺入 $SrTiO_3$ 中，对 TiO_2 进行双重修饰改性，既克服单一掺杂或半导体复合改性之不足，又能有效提高 TiO_2 的光催化活性。本研究成果对于设计合成新型高效可见光驱动的金属和非金属共掺杂半导体复合光催化剂具有一定的参考价值和借鉴作用。

参考文献:

[1] Fujishima A, Honda K. *Nature*, **1972**,**238**(5358):37-38

[2] Wang K X, Shao C L, Li X H, et al. *Catal. Commun.*, **2015**, **67**:6-10

[3] CAO Tie-Ping(曹铁平), LI Yue-Jun(李跃军), MEI Ze-Min (梅泽民), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**,**33**(12):2225-2232

[4] Chen X, Mao S S. *Chem. Rev.*, **2007**,**107**:2891-2959

[5] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. *Science*, **2001**,**293** (5528):269-271

[6] Sathish M, Viswanathan B, Viswanath R P, et al. *Chem. Mater.*, **2005**,**17**(25):6349-6353

[7] Cai Z Y, Xiong Z G, Lu X M, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2014**,**2** (2):545-553

[8] Gao X F, Li H B, Sun W T, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, **113**(18):7531-7535

[9] ZHEN Yan-Zhong(甄延忠), WANG Jie(王杰), FU Meng-Xi (付梦溪),et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**,**33**(10):1731-1740

[10]Zhou J, Yin L, Zha K, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2016**,**367**:118-127

[11]Cao T P, Li Y J, Shao C L, et al. *Langmuir*, **2011**,**27**(6): 2946-2952

[12]Wang J S, Yin S, Komatsu M, et al. *Appl. Catal., B*, **2004**,**52** (1):11-21

[13]Wang Q, Hisatomi T, Ma S S K, et al. *Chem. Mater.*, **2014**, **26**(14):4144-4150

[14]Guo R Q, Fang L, Dong W, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, **114**(49):21390-21396

[15]Zhang J, Tang C C, Bang J H. *Electrochem. Commun.*, **2010**, **12**(8):1124-1128

[16]Zhao Z X, Dai H X, Deng J G, et al. *Chin. J. Catal.*, **2013**, **34**(8):1617-1626

[17]Zhu Y F, Xu L, Hu J, et al. *Electrochim. Acta*, **2014**,**121**: 361-368

[18]Ishikawa A, Takata T, Kondo J N, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**,**124**(45):13547-13553

[19]Szade J, Neumann M. *J. Phys.: Condens. Matter*, **1999**,**11**: 3887-3896

[20]Saha N C, Tompkins H G. *J. Appl. Phys.*, **1992**,**72**(7):3072-3079

[21]Kabalnov A. *J. Dispersion Sci. Technol.*, **2001**,**22**(1):1-12

[22]Liu H J, Liu G G, Xie G H, et al. *Appl. Surf. Sci*, **2011**,**257** (8):3728-3732

[23]Sulaeman U, Yin S, Sato T. *Appl. Catal., B*, **2010**,**105**(1/2): 206-210

[24]Huo Y N, Jin Y, Zhu J, et al. *Appl. Catal., B*, **2009**,**89**(3/4): 543-550

[25]Miyauchi M, Takashio M, Tobimatsu H. *Langmuir*, **2004**,**20** (1):232-236

[26]Jia A, Su Z Q , Lou L L, et al. *Solid State Sci.*, **2010**,**12**(7): 1140-1145

[27]Zheng J Q, Zhu Y J, Xu J S, et al. *Mater. Lett.*, **2013**,**100**: 62-65