

文章编号: 1000-324X(2005)04-0789-05

采用溶胶 - 水热法合成掺 La 的 TiO_2 纳米粒子及其表征

井立强, 孙志华, 王百齐, 屈宜春, 付宏刚

(黑龙江大学化学化工与材料学院物理化学重点实验室, 哈尔滨 150080)

摘 要: 采用溶胶 - 水热法制各了不同掺杂的二氧化钛纳米粒子, 并用表面光电压谱 (SPS) 和荧光光谱 (PL) 等对样品进行了表征, 重点考察了 La 的量和焙烧温度对样品表面光电和光致发光以及光催化活性等的影响, 并对它们之间的内在关系进行了探讨. 结果表明: 在合适的焙烧温度下, 适量的掺杂能够提高二氧化钛的光催化活性. 样品的 SPS 谱和 PL 光谱与光催化活性之间存在一定的关系, 即 SPS 和 PL 信号越强, 光生电子和空穴分离效率越高, 光催化活性越高.

关 键 词: TiO_2 ; 溶胶 - 水热法; La; 掺杂; 光催化

中图分类号: O 643 **文献标识码:** A

1 引言

近年来, TiO_2 纳米材料的制备和表征以及改性, 一直是人们在半导体光电化学^[1,2]和光催化^[3,4]等领域中研究的热点. 为了进一步改善纳米材料性能, 离子掺杂是经常被采用的一种改性方法^[5,6]. 稀土金属离子掺杂能够提高 TiO_2 光催化剂的活性^[7,8]. 光催化剂的表面组成和结构强烈地影响着它的活性. 表面光电压谱 (SPS) 和荧光光谱 (PL) 是研究半导体纳米材料的电子结构和光学性能的有效方法, 并且能够获得光生载流子的迁移、捕获和复合以及表面氧空位和缺陷等信息^[9~12], 以至于为研发高效的半导体纳米功能材料提供有力的理论依据, 目前对这方面的研究报道较少.

本文利用溶胶 - 水热法合成了纯的和掺杂不同比例 La 的 TiO_2 纳米粒子, 重点考察了 La 量和热处理温度对样品表面光电和光致发光以及光催化活性等的影响, 并探讨了它们之间的内在关系, 同时揭示了影响材料功能性的主要因素.

2 实验部分

实验中所用药品均为分析纯, 水为二次去离子水.

2.1 样品制备

将 20mL 钛酸四丁酯和 20mL 无水乙醇的混合液在剧烈搅拌下缓慢地滴加入 80mL 无水乙醇、20mL 硝酸钪的水溶液和 4mL 浓硝酸的混合液中开始水解, 继续搅拌 1h, 可得到淡黄色掺 La 的透明 TiO_2 溶胶. 然后以 30mL 溶胶进釜, 水热温度为 160°C, 时间为 6h. 出釜

收稿日期: 2004-06-25, 收到修改稿日期: 2004-08-17

基金项目: 国家自然科学基金 (20301006, 20431030); 黑龙江省自然科学基金 (ZJG0404, B0305); 黑龙江省杰出青年科学基金 (2002); 黑龙江省教育厅骨干教师创新能力资助计划 (1054G035); 中国博士后科学基金 (20040350168); 黑龙江大学杰出青年基金 (2003)

作者简介: 井立强 (1973-), 男, 博士, 副教授. **通讯联系人:** 付宏刚. E-mail: jlqiang@sohu.com.

后取出上清液, 60°C 真空干燥, 获得前驱物. 为了得到结晶度较好的样品, 最后将前驱物分别在不同温度下焙烧 2h, 即得到不同掺 La 量的 TiO_2 纳米粒子.

2.2 样品表征及光催化活性测试

用日本理学 Rigaku 的 D/max-B 转靶 X 射线衍射仪 (XRD) 检测样品的晶型结构, Cu 靶 ($\lambda=0.15418\text{nm}$); 用自制表面光电压谱仪 (SPS) 测试样品的表面光电性能^[10]; 用日本岛津公司 RF-540 型荧光光谱仪测试样品光致发光 (PL) 性能, 在样品制备时尽可能保持样品的平整性和致密性.

通过光催化降解罗丹明 B 水溶液来评估样品活性. 光催化实验是在自制石英反应器 (100mL) 中进行, 以高压汞灯 (160W, 22500 lx) 做为光源, 距离反应器约 10cm, 并从侧面辐照. 处理溶液体积为 20mL, 初始浓度为 10mg/L, 光催化剂用量为 0.1g, 并伴随磁力搅拌. 光照一定时间后, 离心, 取上层清液通过日本 HITACHI 公司的 U-2000 紫外可见分光光度计测试溶液中罗丹明 B 的浓度.

3 结果和讨论

3.1 XRD 及 TG-DTA 表征

图 1 显示了纯的和不同温度掺 1wt%La 的 TiO_2 纳米粒子的 XRD 图谱. 600°C 热处理时, 对于纯 TiO_2 , 出现一定量金红石相, 而对于掺 La 的 TiO_2 样品, 只是锐钛矿相, 直到焙

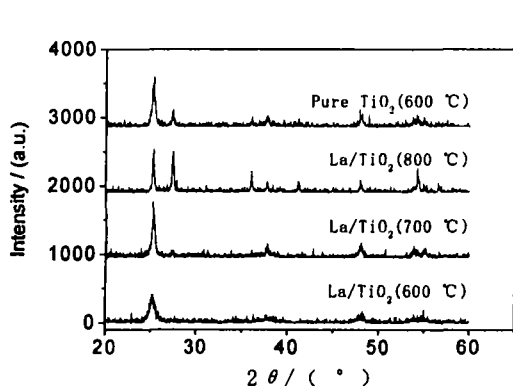


图 1 纯的和掺 1wt%La 的 TiO_2 的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of pure and 1wt% La doped TiO_2

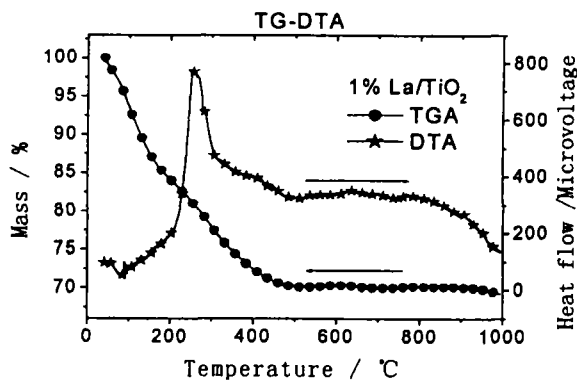


图 2 掺 1wt%La 的 TiO_2 前驱物的 TG-DTA 曲线
Fig. 2 TG-DTA curves of 1wt% La doped TiO_2 gel precursors

烧温度为 700°C 时, 掺 La 样品才出现少量金红石相. 说明 La 的掺杂有效地抑制了 TiO_2 的相变, 这与文献报道是一致的^[13]. 并且掺杂 La 前后衍射峰位置没有发生改变, 说明 La^{3+} 没有进入到 TiO_2 晶格中而替代 Ti^{4+} 形成稳定的固溶体, 主要是由于 La^{3+} 的半径 (0.103 nm) 远远大于 Ti^{4+} 的半径 (0.064nm). 此外, 从 XRD 图谱上也没有发现 La 的相应物相, 说明其可能比较均匀地弥散在 TiO_2 纳米微晶中, 这有利于在锐钛矿 TiO_2 微晶表(界)面形成 Ti-O-La 的键合, 以至于阻止了锐钛矿相向金红石相的转变^[14]. 根据谢乐公式以及质量因子系数, 估算 700°C 热处理的掺 La 样品中, 锐钛矿的微晶尺寸约为 10 nm, 其含量约为 85%, 这种混晶结构可能更加有利于光生电子和空穴的分离, 以至于表现出较高光催化活性.

图 2 显示了掺 1wt%La 的 TiO_2 前驱物的 TG-DTA 关系曲线, 可见主要包括三个阶段: 从室温到 150 °C, 失重率为 14% 左右, 约在 100 °C 处表现吸热现象, 主要是由水和醇等的脱附引起的; 从 150~450 °C, 失重率为 30% 左右, 约在 300 °C 处表现放热现象, 主要是由于残留有机物等的燃烧分解造成的; 450 °C 以后基本没有失重, 说明有机物完全失去. 而在 DTA 曲线上约在 620 °C 处表现出开始吸热, 主要是由于锐钛矿向金红石相开始转变引起的, 这与 XRD 的结果是相符的.

3.2 SPS 和 PL 表征

表面光电压谱 (SPS) 是研究半导体固体材料表面物性和界面间电荷转移过程的有效手段^[10], 为探讨光催化机理提供了新的手段, 为制备高活性的光催化剂提供理论基础. 表面光电压是源于半导体材料表面 (空间电荷区) 和本体 (中间区) 之间的光致电荷载流子在自建电场作用下的有效分离, 其值大小取决于表面上净电荷的变化, 所以它能够反映样品在激发态时光生载流子的各种信息如载流子的分离与复合等.

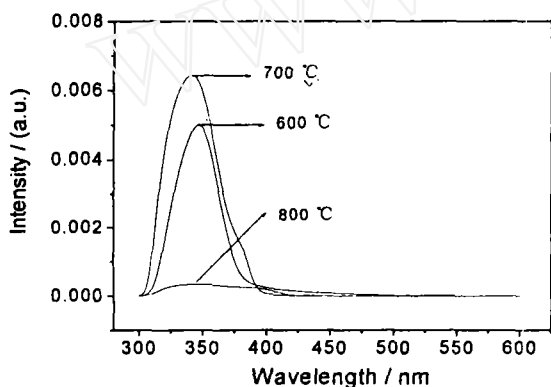


图 3 不同温度处理的掺 1wt%La 的 TiO_2 的 SPS 谱图

Fig. 3 SPS responses of 1wt% La doped TiO_2 nanoparticles calcined at different temperatures

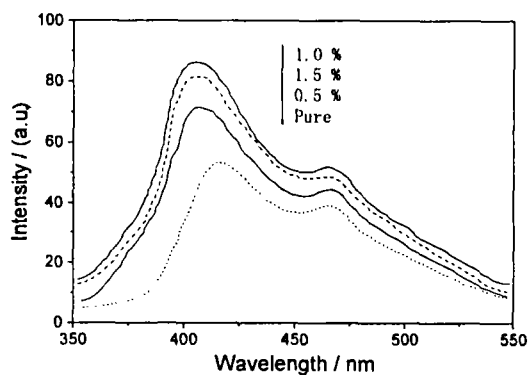


图 4 掺不同量 La 的 TiO_2 的 PL 光谱

Fig. 4 PL spectra of different content of La doped TiO_2 nanoparticles

图 3 显示了掺 1wt%La 的 TiO_2 纳米粒子的 SPS 谱图. 从图可见, 样品均在约 347nm 处表现出 SPS 峰, 这对应着 TiO_2 的价带向导带的电子跃迁^[10]. 随着焙烧温度的升高, SPS 信号强度变大, 当焙烧温度为 700 °C 时, SPS 信号最强, 说明此样品具有较高的光生载流子分离效率. 再继续增加焙烧温度, SPS 信号反而开始下降, 这可能与样品含有过多金红石相有关. 在热处理过程中, 粒子表面由于其较高表面能, 一部分锐钛矿将转变成金红石, 该转变过程相当缓慢, 在短时间内不易达到平衡, 易形成表面为金红石薄层而内部却为锐钛矿型的这种包覆结构^[15]. 金红石薄层并不显著阻挡锐钛矿激发价带电子所需的光线, 故并不影响锐钛矿型 TiO_2 价带电子的激发. 由于两种晶型 TiO_2 费米能级不同^[15], 在两相界面间能产生 Schottky 势垒, 可促进电子和空穴的转移和分离, 并迁移到表面. 随着粒子表面金红石型比例的逐渐增加, 膜的厚度增大, 电子-空穴向粒子表面的迁移路程增长, 其复合的几率增大, 并逐渐趋于纯金红石型 TiO_2 的性质, 以至于载流子复合几率较高, SPS 信号减弱.

在光催化反应过程中, 光生载流子分离是必要条件, 只有分离, 氧化反应才可能发生. 因此, 通过 SPS 的表征, 可以预测 700 °C 热处理的样品光催化活性是比较高的.

光致发光光谱 (PL) 是检测半导体固相材料光学性质的有效方法, 能够反映光生载流子

的分离与复合以及表面氧空位等的信息. 图 4 显示了经 700°C 焙烧而掺杂 La 量不同的 TiO₂ 纳米粒子的 PL 光谱. 课题组近期已经报道了纯 TiO₂ 纳米粒子的光致发光谱^[16], 掺 La 的 TiO₂ 样品表现出与纯的相似线型的 PL 光谱, 可见 La 的掺杂没有引起新的荧光现象. 分别选用激发波长为 300 和 350nm, 同样均分别约在 420 和 480nm 处表现出明显的 PL 峰, 分析认为应分别归属于自由激子和束缚激子发光^[17], 主要是源于 TiO₂ 纳米微晶表面的氧空位和缺陷等. 一般认为, 微晶尺寸越小, 表面氧空位含量越高, 束缚激子形成几率越大, PL 信号越强. 适量 La 的掺杂使 TiO₂ 样品 PL 信号强度增加, 这可能与掺杂剂 La 能够抑制相变有关, 以至于使表面氧空位含量变大. 当掺杂 La 量为 1wt% 时, PL 信号最强. 再继续增加 La 量, PL 信号反而开始下降, 这可能是因为过量 La 的掺杂可能影响 TiO₂ 纳米粒子接受光照的有效面积^[18].

此外, 从图 4 可以发现, 适量 La 的掺杂使 TiO₂ 纳米粒子的自由激子发光峰 (420nm) 发生蓝移, 根据 XRD 的表征结果, 这可能与量子尺寸效应有关. 同样说明了 La 的掺杂能够抑制相变.

3.3 光催化活性的评价

通过光催化降解罗丹明 B 水溶液实验来评价样品活性. 光催化氧化反应主要是利用光催化剂光生空穴的氧化能力. 光生载流子分离效率越高, 光催化效率越高. 图 5 显示了罗丹明 B 在不同温度焙烧的掺杂 1wt% La 的 TiO₂ 纳米粒子上的光催化去除率曲线, 可见 700°C 处理的样品具有最高活性. 这与 SPS 的表征结果是相符的, 即 700°C 处理的样品具有较高的光生载流子分离效率.

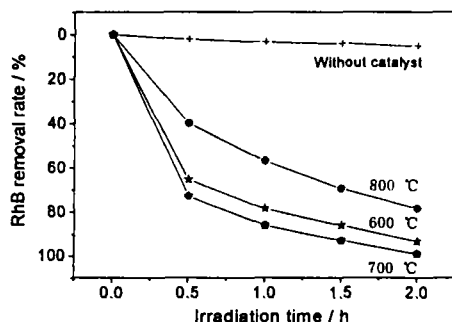


图 5 罗丹明 B 在掺 La 的 TiO₂ 上的光催化去除率曲线

Fig. 5 Curves of photocatalytic removal rate of RhB on La doped TiO₂

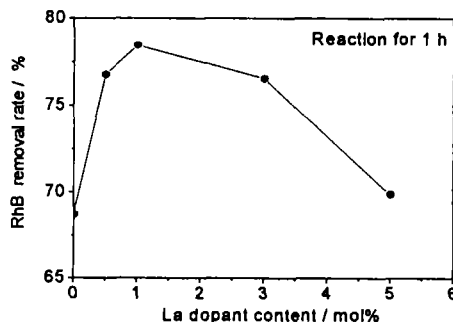


图 6 罗丹明 B 在掺不同量 La 的 TiO₂ 上光催化去除率

Fig. 6 Photocatalytic removal rate of RhB on different content of La doped TiO₂

图 6 反映了 700°C 处理的不同掺 La 量的 TiO₂ 纳米粒子的光催化活性, 结果表明, 适量掺 La 使 TiO₂ 纳米粒子活性提高, 当掺杂量为 1wt% 时, 样品光催化活性最高. 这与 PL 的测试结果是相符的, 即掺杂量为 1wt% 时, 样品的 PL 信号最强, 意味着样品表面易于束缚光生电子的氧空位和缺陷等量越大, 以至于在光催化反应过程中能够有效抑制载流子的复合, 光催化活性越高^[19,20]. 但是如果掺杂量继续增加, 活性反而下降, 这可能是由于 La 量过大影响光催化剂对光的有效吸收而引起的.

4 结论

采用溶胶-水热法制备了纯的和掺 La 的 TiO₂ 纳米粒子. 在光催化氧化 RhB 水溶液过

程中, 经 700°C 热处理的掺杂 1wt%La 的 TiO₂ 纳米粒子表现出了比较高的光催化活性. 适量镧的掺杂能够显著抑制相变, 降低结晶度, 产生大量的氧空位和缺陷, 提高光生电子-空穴分离效率, 进而提高光催化活性. 实验证实, 掺 La 的 TiO₂ 纳米粒子的活性顺序与 SPS 和 PL 的信号强度顺序是相符的, 即谱峰越高, 光生电子和空穴分离效率越高, 光催化活性越好. 因此, 可利用 SPS 和 PL 测试初步快速评估样品的光催化性能.

参考文献

- [1] Tryk D A, Fujishima A, Honda K. *Electrochim Acta*, 2000, **45** (15/16): 2363-2375.
- [2] Murata Y, Fuketa S, Ishikawa S, et al. *Sol. Energy Mater. Sol. Cell*, 2000, **62** (1/2): 157-165.
- [3] Hoffman M R, Martin S T, Choi W, et al. *Chem. Rev.*, 1995, **95** (1): 69-96.
- [4] Litter Marta I. *Appl. Catal. B*, 1999, **23** (2/3): 89-114.
- [5] Choi W, Termit A, Hoffmann M R. *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**: 13669-13675.
- [6] Chen C C, Li X Z, Ma W H, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**: 318-327.
- [7] Liang Jinsheng, et al. 硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society), 1999, **27** (5): 601-606.
- [8] Litter M I, Navro J A. *J Photochemistry and Photobiology A*, 1996, **98**: 171-176.
- [9] Li X Z, Li F B, Yang C L, et al. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 2001, **141**: 209-216.
- [10] Jing L Q, Sun X J, Shang J, et al. *Sol. Energy Mater. Sol. Cell*, 2003, **79**: 133-151.
- [11] Jing L Q, Sun X J, Cai W M, et al. *J. Phys. Chem. Sol.*, 2003, **64**: 615-622.
- [12] Zhang W F, Zhang M S. *Appl. Phys. B*, 2000, **70**: 261-268.
- [13] 井立强, 孙晓君, 辛柏福, 等. 材料科学与工艺, 2004, **12** (2): 148-152.
- [14] Lin Jun, Yu J C. *J Photochemistry and Photobiology A*, 1998, **116** (1): 63-67.
- [15] 高伟, 吴凤清, 罗臻, 等. 高等学校化学学报, 2001, **22** (4): 660-665.
- [16] 井立强, 孙晓君, 蔡伟民, 等. 化学学报, 2003, **61** (8): 1451-1456.
- [17] Zhang L D, Mo C M. *Nanostructured Mater*, 1995, **6**: 831-840.
- [18] 刘畅, 暴宁钟, 杨祝红, 等. 催化学报, 2001, **22** (2): 215-218.
- [19] 井立强, 郑莹光, 徐自力, 等. 高等学校化学学报, 2001, **22** (11): 1885-1889.
- [20] 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构 [M]. 北京: 科学出版社, 2001. 312.

Preparation and Characterization of La Doped TiO₂ Nanoparticles by Sol-hydrothermal Method

JING Li-Qiang, SUN Zhi-Hua, WANG Bai-Qi, QU Yi-Chun, FU Hong-Gang

(The Key Laboratory of Physical Chemistry, School of Chemistry and Material Sciences, Heilongjiang University, Harbin 150080, China)

Abstract: TiO₂ nanoparticles doped with different content of La were prepared by a sol-hydrothermal method, and also characterized by surface photovoltage spectroscopy (SPS) and photoluminescence (PL) spectra. The effect of La dopant content and calcination temperature on surface photoelectrical and photoluminescence performance was investigated, and their inherent relationships discussed. The results show that an appropriate content of La dopant could effectively enhance the photocatalytic activity of TiO₂ calcined at appropriate temperature. Moreover, there are certain relationships among SPS and PL and the activity, i.e., the stronger the SPS and PL signals, the larger the separation rate of photoinduced electron-hole pairs, the higher the photocatalytic activity of La doped TiO₂ nanoparticles.

Key words TiO₂; sol-hydrothermal method; La; doping; photocatalysis