

La³⁺掺杂 TiO₂ 粉体的化学沉淀法制备条件优化

杜景红, 严继康, 张家敏, 刘意春, 甘国友, 易健宏

(昆明理工大学, 云南 昆明 650093)

摘要: 采用化学沉淀法制备 La³⁺掺杂 TiO₂ 粉体, 并用正交实验方法对制备工艺进行优化, 通过 SEM、XRD、XPS 和 UV-Vis 对 TiO₂ 粉体的形貌、结构、光吸收性能进行了表征。结果表明: 煅烧温度和 La³⁺掺杂量对 TiO₂ 粉体光吸收性能具有显著影响; 不同煅烧温度得到的 La³⁺掺杂 TiO₂ 均以锐钛矿结构为主; 升高煅烧温度可以增强 La³⁺掺杂 TiO₂ 在紫外光波段的吸光强度; La³⁺掺杂可以改善 TiO₂ 粉体的团聚, 减小 TiO₂ 的禁带宽度, 同时导致 TiO₂ 表面吸附一定数量的羟基。最优的制备条件为: 煅烧温度 800 °C, La³⁺掺杂量 0.6% (摩尔分数), 反应温度为 90 °C, 反应液 pH 值为 8, 此条件下获得的 TiO₂ 粉体可见光性能最优。

关键词: 二氧化钛; La³⁺掺杂; 化学沉淀法; 优化

中图分类号: O643; O644

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)11-2821-05

当今环境污染问题变得日益严重, 半导体光催化作为一种新型的环境净化处理技术已经引起人们的广泛关注^[1,2]。半导体光催化是在光和半导体催化剂作用下的催化化学反应。在众多的光催化材料中, TiO₂ 由于高的化学稳定性、无毒、低成本和高光催化活性, 成为当今最具竞争力的半导体光催化材料^[3,4]。然而 TiO₂ 它自身的局限性却限制了其大规模的应用, 一个是 TiO₂ 材料本身的禁带宽度较宽(约 3.2 eV), 处于 380 nm 以下的紫外光才能激活催化反应, 而紫外光仅占太阳光的 5% 左右, 使得其对太阳光的利用率较低^[5]; 另一个则是其光生电子和空穴的复合率过高^[6], 降低了光催化效率, 限制了光催化反应速度的提高。因此, 为了解决 TiO₂ 太阳能利用率和光量子效率偏低的问题, 各国科学家通过各种手段对其进行改性, 这些手段的实质是扩宽 TiO₂ 的光谱响应范围, 并且加速光生电子-空穴的迁移以减少光生载流子的复合。

稀土元素具有独特的 4f 亚层电子结构, 容易产生多电子组态, 而且它的氧化物具有良好的热稳定性, 多种晶型, 较强的吸附选择性, 电子型导电性, 独特的化学催化、电催化及发光性质等特点。另外, 稀土离子的基态和激发态能量比较接近, 当其吸收部分可见光后, 可以激发引起 f-f 电子跃迁, 使得 f 电子从基态跃迁到激发态, 从而扩宽光催化剂的光吸收波段, 提高光催化性能^[7-9]。本研究采用化学沉淀法制备稀土金属 La³⁺掺杂的 TiO₂ 粉体, 通过正交实验分析的方法, 确定 La³⁺

掺杂的 TiO₂ 光催化剂最适宜的制备工艺参数, 采用 XRD、SEM 和紫外-可见光吸收光谱等手段, 对掺杂改性后的 TiO₂ 粉体进行了表征。

1 实验

主要实验试剂有: 二氧化钛(CP), 硝酸镧合六水(AR), 丙烯酸-2-丙烯酸酰胺-2-甲基丙磺酸共聚物, 氨水(氨含量 25%~28%), 无水乙醇(AR), 去离子水。

实验设备有: AS10200 超声波清洗器, AR2140 型电子分析天平, EMS-18A 恒温磁力搅拌器, SHZ-D 循环水式真空泵, 202-5 电热恒温干燥箱, SX-5-12 箱式电阻炉, D8-Advance X 射线衍射 (XRD) 仪, PHI550 X 射线光电子能谱 (XPS) 仪, U-4100 紫外-可见近红外分光光度计。

采用化学沉淀法制备 La 离子掺杂的 TiO₂ 光催化剂, 实验选取 La³⁺掺杂量 (摩尔分数, %) (A)、反应液 pH 值(B)、煅烧温度(C)、溶液温度 (D) 4 个因素, 每个因素选取 3 个水平, 按照四因素 3 水平(L₉3⁴) 设计了正交实验, 如表 1 所示。根据所选的因素水平, 在不同条件下进行了 9 组实验, 考察四因素对 TiO₂ 光催化剂光吸收性能的影响。

2 结果与讨论

2.1 La³⁺掺杂 TiO₂ 粉体的光吸收性能影响因素分析

根据设计的正交实验进行掺杂 TiO₂ 样品的制备,

收稿日期: 2014-11-10

基金项目: 国家自然科学基金 (51362017)

作者简介: 杜景红, 女, 1972 年生, 博士, 副教授, 昆明理工大学材料科学与工程学院, 云南 昆明 650093, E-mail: 2506990447@qq.com

表 1 正交实验因素和水平设计表 (L₉3⁴)

Level	A	B	C	D
	Amount of La ³⁺ /mol%	pH	Calcinating temperature/°C	Solution temperature/°C
1	0.2	8.0	700	50
2	0.6	10.0	800	70
3	1.0	12.0	900	90

采用紫外-可见光吸收光谱来表征样品的光吸收性能, 对样品的吸收光谱, 根据切线法估算样品的光吸收带边, 将所获得的光吸收带边的结果作为正交实验的考核指标。光吸收带边越大, 可见光吸收性能越好。采用极差法对正交实验进行分析, 相关结果见表 2。

由表 2 的结果可知, 各因素对 TiO₂ 光吸收带边影响的显著性水平依次为: 煅烧温度(C)> La³⁺掺杂量(A)>溶液温度(D)>反应液 pH 值(B)。由此可见, 采用化学沉淀法制备 La³⁺掺杂 TiO₂ 粉体时, 煅烧温度和掺杂量是影响稀土掺杂 TiO₂ 光催化剂的主要因素。同时由极差分析可知, 化学沉淀法制备 La³⁺掺杂 TiO₂ 粉体的最佳实验条件为: C₂A₂D₃B₁, 即煅烧温度为 800 °C, La³⁺离子掺杂量为 0.6% (摩尔分数), 溶液温度为 90 °C, 反应液 pH 值为 8.0。该条件下获得 TiO₂ 光吸收带边最大, 为 395 nm。

图 1 为未掺杂和最优工艺条件下得到的 La³⁺掺杂 TiO₂ 样品的 SEM 照片。由图可以看出, 未掺杂的 TiO₂ 粉体颗粒团聚现象较为明显, 掺杂 La³⁺后 TiO₂ 粉体的团聚减少, 从而有助于增大比表面积, 提高光催化效应。

2.2 不同煅烧温度下 TiO₂ 粉体的紫外-可见光谱分析

图 2 为不同煅烧温度处理的 La³⁺掺杂 TiO₂ 和纯 TiO₂ 的紫外-可见光吸收光谱。从图中可以发现, 同纯

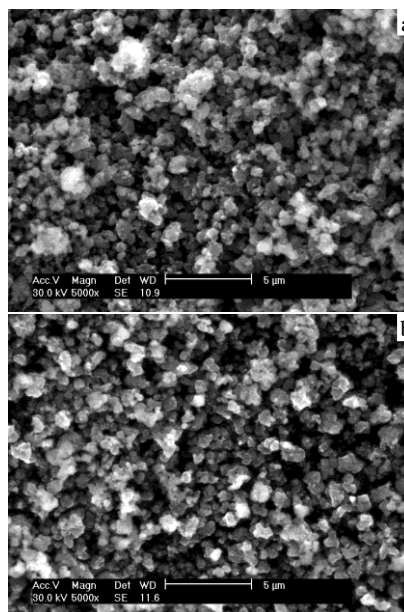


图 1 TiO₂ 粉体的 SEM 照片

Fig.1 SEM images of TiO₂ powder: (a) undoped and (b) La³⁺ doped TiO₂

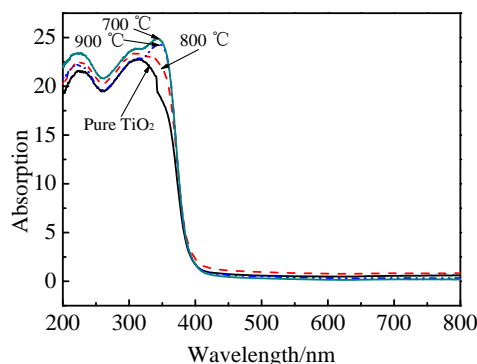


图 2 TiO₂ 样品的紫外-可见光吸收光谱

Fig.2 UV-Vis absorption spectra of samples

表 2 正交实验结果与分析表

Serial No.	A	B	C	D	Light absorption band edge/nm
	Amount of La ³⁺ /mol%	pH	Calcinating temperature/°C	Solution temperature/°C	
1	0.2	8.0	700	50	389.0
2	0.2	10.0	800	70	390.2
3	0.2	12.0	900	90	389.6
4	0.6	8.0	800	90	395.0
5	0.6	10.0	900	50	389.6
6	0.6	12.0	700	70	387.2
7	1.0	8.0	900	70	387.8
8	1.0	10.0	700	90	387.8
9	1.0	12.0	800	50	388.4
K ₁	389.60	390.60	388.00	389.00	
K ₂	390.60	389.20	391.20	388.40	
K ₃	388.00	388.40	389.00	390.80	
R	2.60	2.20	3.20	2.40	

TiO₂ 相比较, 不同煅烧温度处理的 La³⁺掺杂 TiO₂ 样品并没有使其吸收带边位置发生大的移动, 只是在一定程度上提高了 TiO₂ 在紫外光波段的吸光强度。根据 Tauc 公式^[10], 做各样品的(Ahv)^{1/2}-hv 的关系图, 采用切线法估算了样品的禁带宽度, 见表 3。结果表明, 纯 TiO₂ 样品的禁带宽度约为 3.16 eV, 而 La³⁺掺杂后样品的禁带宽度减小为 3.06~3.04 eV。这可能是由于 La³⁺的掺杂在禁带中产生了新的杂质能级, 导致 f 电子与 TiO₂ 导带或者价带发生电荷跃迁, 降低了电子跃迁所需的激发能量^[11]。

2.3 不同煅烧温度下 La³⁺掺杂 TiO₂ 粉体的 XRD 分析

图 3 为不同煅烧温度处理后 TiO₂ 样品的 XRD 图谱。由图可知, 制备的 TiO₂ 光催化剂以锐钛矿结构为

表 3 TiO₂ 样品的禁带宽度
Table 3 Band gaps of samples

Calcinating temperature/°C	E _g /eV
700	3.06
800	3.04
900	3.06
Pure TiO ₂	3.16

主晶相, 这表明稀土 La³⁺ 的掺杂并没有改变 TiO₂ 的主晶型结构。井立强等研究表明^[12,13], 掺杂离子能否进入 TiO₂ 晶格形成稳定固溶体, 是与掺杂离子的半径有关的。由于 Ti⁴⁺ 半径是 0.065 nm 左右, La³⁺ 半径是 0.115 nm 左右, La³⁺ 半径远远大于 Ti⁴⁺, 根据相关理论, La³⁺ 取代晶格中 Ti⁴⁺ 的可能性较小。从 TiO₂-La₂O₃ 相

图中 (见图 4) 也可以发现, 当 La 含量较小时, 即使在 1300 °C 高温煅烧的条件下, La³⁺ 也很难存在于 TiO₂ 晶格当中, 最终 La³⁺ 是在晶界处析出, 形成第二相^[14]。本研究中 La³⁺ 掺杂 TiO₂ 粉体的煅烧温度远低于 1300 °C, 因此在掺 La 样品的 XRD 图谱没有观察到杂质物衍射峰的存在, 说明未出现掺杂离子的团聚, 掺杂部分在宏观上还未独立成一相。

根据 XRD 图谱, 采用式(1)计算 TiO₂ 物相中锐钛矿结构和金红石结构的相对含量^[15], 列于表 4 中。

$$X_A = \frac{1}{1 + \frac{I_R}{I_A \cdot K}} \quad (1)$$

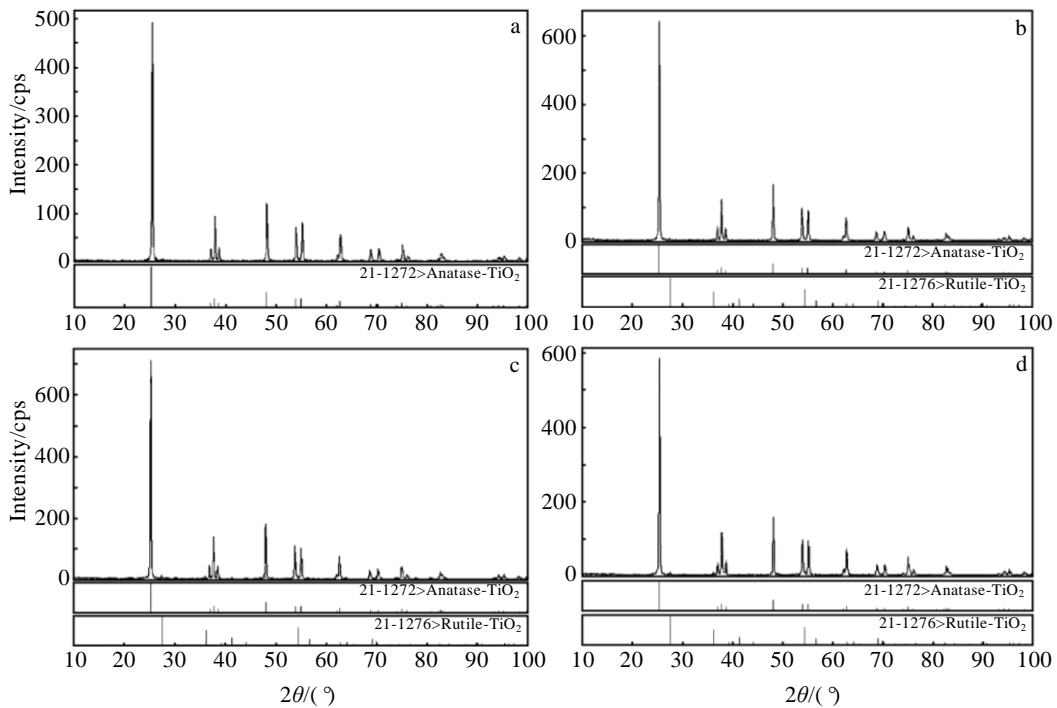


图 3 不同煅烧温度的 La³⁺ 掺杂和未掺杂 TiO₂ 粉体的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of TiO₂ at different calcinating temperatures: (a) 700 °C; (b) 800 °C; (c) 900 °C; (d) 800 °C, pure TiO₂

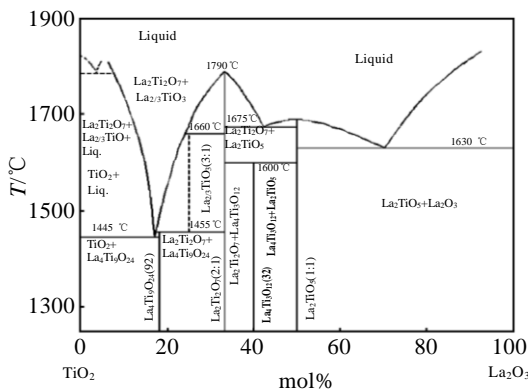


图 4 TiO₂-La₂O₃ 相图

Fig.4 TiO₂-La₂O₃ phase diagram

表 4 TiO₂ 粉体的 XRD 分析计算结果

Table 4 XRD analysis results of TiO₂ powders

Calcinating temperature/°C	Phase content/%	
	Anatase	Rutile
700	100	0
800	98.7	1.7
900	98.6	1.4
Pure TiO ₂	98.7	1.3

式中, I_A 和 I_R 分别为 XRD 谱中锐钛矿结构(110)晶面和金红石结构的(101)晶面的衍射峰高或峰面积; K 是常数; X_A 为锐钛矿结构的相对含量。

由表 4 数据可以看出, La³⁺ 掺杂样品 700 °C 煅烧

后未出现金红石相，当煅烧温度超过 700 °C 时，未掺杂和 La³⁺ 掺杂的 TiO₂ 均有部分锐钛矿结构转变为金红石结构，随着热处理温度的升高，金红石结构的含量没有大幅度增加。目前的研究发现^[16-18]，单纯的锐钛矿型或者金红石型结构 TiO₂ 的光催化活性均较差，反而当 2 种晶型结构按一定比例存在时，有更高的光催化活性。这是因为 2 种晶相结构 TiO₂ 的 Fermi 能级不相同，当二者按合适比例共同存在时，在两相界面之间会产生势垒，从而有利于光生电子和空穴的转移及分离，减少光生载流子的复合，进一步提高光催化活性，该效应就被称为混晶效应。因此，800 °C 煅烧后 La³⁺ 掺杂的 TiO₂ 样品表现出一定程度的光谱响应范围拓宽，可能是与其中存在一定比例的锐钛矿和金红石晶型结构相关。

2.4 La³⁺ 掺杂 TiO₂ 粉体的 XPS 分析

图 5 是未掺杂和最优工艺条件下 La³⁺ 掺杂 TiO₂ 样品的 Ti 2p 窄扫描 XPS 能谱。从图中可以发现，经过拟合后 2 个样品中的 Ti 2p 的峰都是由 Ti 2p_{3/2} 和 Ti 2p_{1/2} 2 个峰所组成的。其中，未掺杂 TiO₂ 样品中，Ti 2p_{3/2} 和 Ti 2p_{1/2} 2 个峰的结合能分别为 458.83 和 464.42 eV。La³⁺ 掺杂 TiO₂ 样品 Ti 2p_{3/2} 和 Ti 2p_{1/2} 2 个峰的结合能分别为 458.59 和 464.32 eV，这些峰都是 TiO₂ 中的 Ti⁴⁺ 的典型特征峰^[19]。图 5 中未发现 Ti³⁺ 的特征峰，这说明采用化学沉淀法制备 La³⁺ 掺杂 TiO₂ 粉体时，Ti 的价态为 Ti⁴⁺，没有因为 La³⁺ 的引入而发生变化。

图 6 是未掺杂和 La³⁺ 掺杂 TiO₂ 样品的 O 1s 窄扫描 XPS 能谱。从图中可以发现，O 1s 特征峰经过拟合

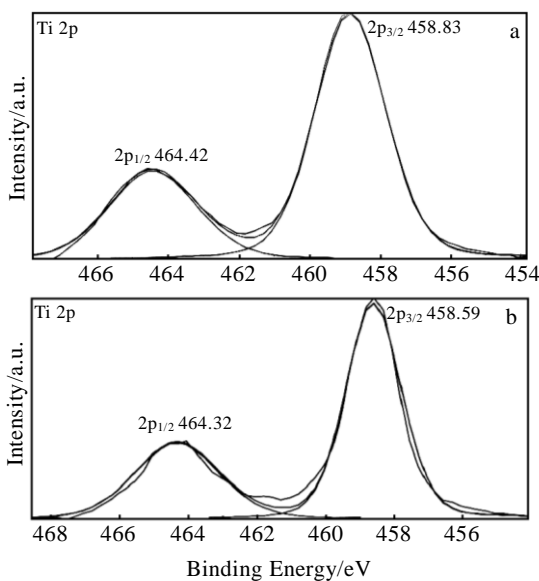


图 5 TiO₂ 样品的 Ti 2p 窄扫描 XPS 图谱

Fig.5 Ti 2p XPS spectra of TiO₂: (a) undoped and (b) La³⁺ doped

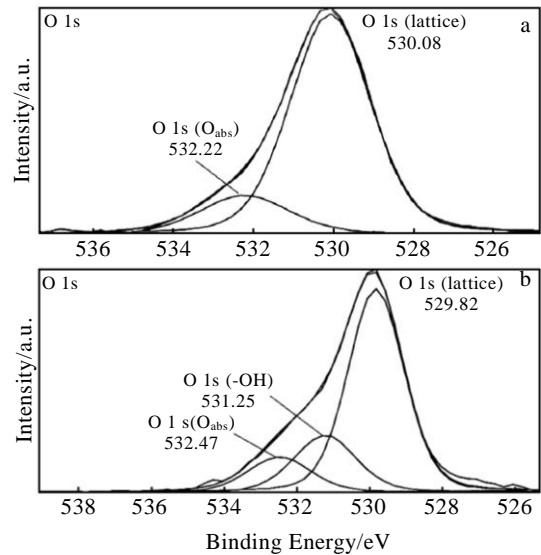


图 6 TiO₂ 样品的 O 1s 窄扫描 XPS 图谱

Fig.6 O 1s XPS spectra of TiO₂: (a) undoped and (b) La³⁺ doped

后出现了不同的分峰，这表明样品中氧是以不同的形式存在的。由图 6a 可知，未掺杂 TiO₂ 样品中，O 1s 特征峰可以拟合为 2 个峰，轨道结合能在 530.08 eV 的强峰，对应于 TiO₂ 中的 Ti-O 键，即 TiO₂ 晶格中的晶格氧；位于 532.22 eV 的弱峰则对应于 TiO₂ 表面的吸附氧的峰。而图 6b La³⁺ 掺杂后 TiO₂ 样品的 O 1s 特征峰除了轨道结合能在 529.82 eV 的晶格氧峰和 532.47 eV 的表面吸附氧峰，还在 531.25 eV 出现了一较弱峰，这是表面羟基氧的峰。因此，La³⁺ 掺杂使 TiO₂ 表面出现了羟基基团，这在光催化反应中，有利于羟基自由基的形成，使得光催化剂吸附的有机物被迅速的氧化和分解为 CO₂、H₂O 等无机小分子物质。

3 结 论

1) 化学沉淀法制备 La³⁺ 掺杂 TiO₂ 工艺中，各因素对 La³⁺ 掺杂 TiO₂ 的光吸收性能影响的显著性水平依次为：煅烧温度 > La³⁺ 掺杂量 > 溶液温度 > 反应液 pH 值。

2) 煅烧温度的改变可以提高 La³⁺ 掺杂 TiO₂ 在紫外光波段的吸光强度，但不能使 TiO₂ 吸收带边位置发生明显移动。

3) La³⁺ 掺杂未改变 TiO₂ 的主晶型结构，但可以减少 TiO₂ 粉体的团聚，减小 TiO₂ 的禁带宽度，并且导致 TiO₂ 表面吸附一定数量的羟基，提高光催化效应。

4) 化学沉淀法制备 La³⁺ 掺杂 TiO₂ 的最佳工艺参数为：煅烧温度 800 °C，La³⁺ 掺杂量 0.6% (摩尔分数)，溶液温度 90 °C，反应液 pH 值 8.0。

- [1] Zhou Zhigang(邹志刚), Zhao Jincai(赵进才), Fu Xianzhi(付贤智) *et al. Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2004, 35(Z1): 83
- [2] Chen X, Samuel S M. *Chem Rev* [J], 2007, 107: 2891
- [3] Lee A C, Lin R H, Yang C Y *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2008, 109: 275
- [4] Kment S, Kmentova H, Kluson P *et al. Journal of Colloid and Interface Science* [J], 2010, 348: 198
- [5] Mizukoshi Y, Ohtsu N, Semboshi S *et al. Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2009, 91: 152
- [6] Carneiro J O, Teixeira V, Martins A J *et al. Vacuum* [J], 2009, 83: 1303
- [7] Štengl V, Bakardjieva S. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2009, 114: 217
- [8] Ren Min(任民), Zhang Yujun(张玉军), Liu Shuwen(刘素文) *et al. Ceramics*(陶瓷)[J], 2006(7): 26
- [9] Zhang Y, Zhang H, Xu Y *et al. Journal of Solid State Chemistry*[J], 2004, 177: 3490
- [10] Buddee S, Wongnawa S, Sirimahachai U *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2011, 126: 167
- [11] Xu A W, Gao Y, Liu H Q. *J Catal*[J], 2002, 207: 151
- [12] Jing Liqiang(井立强), Zhang Xin(张新), Qu Yichun(屈宜春) *et al. Journal of the Chinese Rare Earth Society*(中国稀土学报)[J], 2004, 22(6): 746
- [13] Jing Liqiang(井立强), Sun Zhihua(孙志华), Yuan Fulong(袁福龙) *et al. Scientia Sinica Chimica*(中国科学 B 辑化学)[J], 2006, 26(1): 53
- [14] Yi Jianhong(易健宏), Yan Jikang(严继康), Gan Guoyou(甘国友). *The 151st Chinese Engineering Science and Technology-Symposium-Development Forum of Powder Metallurgical Science and Technology*(中国工程科技论坛第 151 场-粉末冶金科学与技术发展前沿论坛)[C]. Changsha: Chinese Academy of Engineering, 2012
- [15] Chen Jianhua(陈建华), Gong Zhuqing(龚竹青). *Ion Doping of Titanium Dioxide Semiconductor Photocatalytic Materials*(二氧化钛半导体光催化材料离子掺杂)[M]. Beijing: Science Press, 2006
- [16] Bickley I B, Gonzalez-Carreño T, Lees J *et al. J Solid State Chem*[J], 1991, 92: 178
- [17] Tao Yuewu(陶跃武), Zhao Mengyue(赵梦月), Chen Shifu(陈士夫). *Chinese Journal of Catalysis*(催化学报)[J], 1997, 18(4): 345
- [18] Beydoun D, Amal R, Low G *et al. J Nanoparticle Research* [J], 1999, 1: 439
- [19] Yuan S, Sheng Q R, Zhang J L *et al. Microporous and Mesoporous Materials*[J], 2008, 110: 501

Preparation Optimization of La³⁺ Doped TiO₂ Powder by Chemical Precipitation

Du Jinghong, Yan Jikang, Zhang Jiamin, Liu Yichun, Gan Guoyou, Yi Jianhong
(Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: La³⁺ doped TiO₂ powder was prepared by chemical precipitation and the technique was optimized by an orthogonal experiment. The morphology, structure and light absorption properties of TiO₂ powders were characterized by SEM, XRD, XPS and UV-Vis. The results show that the effect of the calcinating temperature and the amount of La³⁺ on optical absorption properties of TiO₂ is significant. The main crystal structure of La³⁺ doped TiO₂ powder at different calcinating temperatures is anatase. Higher calcinating temperature can enhance the absorption intensity of La³⁺ doped TiO₂ in the UV band. Doping La³⁺ can improve agglomeration of TiO₂ powder and narrow the band gap of TiO₂. In addition, a certain amount of hydroxyls are also adsorbed on the surface of TiO₂ due to La³⁺ doping. The optimal preparation conditions of La³⁺ doped TiO₂ powder are as follows: the calcinating temperature 800 °C, the amount of La³⁺ 0.6 mol%, the solution temperature 90°C, and the pH value 8.0. TiO₂ powder prepared under the above conditions has the optimal visible light property.

Key words: titanium dioxide; La³⁺ doping; chemical precipitation; optimization

Corresponding author: Du Jinghong, Ph. D., Associate Professor, Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, P. R. China, E-mail: 2506990447@qq.com