

稀土与过渡金属改性 TiO₂ 光催化降解甲基橙研究

士丽敏, 刘增超, 纪 访, 张 娇

(西安工业大学, 陕西 西安 710021)

摘 要: 采用溶胶-凝胶法制备稀土 La 和过渡金属 Fe 掺杂改性的 TiO₂ 光催化剂用于降解甲基橙染料溶液, 并借助 X 射线衍射(XRD)仪、X 射线光电子能谱(XPS)以及固体光致发光光谱(PL)等测试技术对催化剂进行表征, 研究 La 和 Fe 掺杂对 TiO₂ 催化剂结构和光催化性能的影响规律。结果表明, 掺杂稀土元素 La、过渡金属 Fe 可有效降低 TiO₂ 光催化剂的晶粒尺寸, 提高锐钛矿相的含量, 催化剂中均匀分散的铜物种、铁物种会增加 TiO₂ 催化剂表面氧空位和缺陷浓度, Fe、La 掺杂后 TiO₂ 光催化剂对甲基橙的降解率分别提高约 16%和约 22%, 且稀土 La 改性催化剂显示较好的循环稳定性。

关键词: 稀土 La; 过渡金属 Fe; 改性; TiO₂ 光催化剂; 催化活性

中图分类号: O643.36

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)07-1735-05

半导体光催化技术因其成本低廉、环境友好等特点, 是解决当前环境污染的重要途径之一。纳米 TiO₂ 具有化学性质稳定、无毒、氧化能力强、成本低等优点, 成为光催化降解环境污染物的理想材料^[1,2]而受到人们的广泛关注。目前 TiO₂ 基光催化材料实用化的主要问题在于光能利用率低和光生电子-空穴对的高复合率所导致的光催化效率不高。为改善 TiO₂ 的光催化活性, 可改进制备方法, 改变其粒径或形貌以提高光催化活性^[3]。通过掺杂贵金属、过渡金属或非金属元素抑制光生电子-空穴对的复合, 或者改变其能带结构从而提高光能利用率^[4,5], 其中元素掺杂被认为是改善半导体 TiO₂ 光催化活性的有效手段之一。稀土元素因其独特的性能在物理、化学以及材料领域具有广泛的应用, 作为催化剂的改性助剂等最近也受到越来越多的关注^[6,7]。过渡金属具有独特的电子结构, 通常表现出比较活泼的特性, 易与其它金属发生作用, 影响与调节其化学状态等, 利用过渡金属这一特点使其作为催化剂改性助剂的研究日益增多^[8]。

基于上述背景, 本研究采用溶胶-凝胶法分别制备纯 TiO₂ 以及稀土 La 和过渡金属 Fe 掺杂改性的 TiO₂ 光催化剂, 借助 XRD、XPS、PL 等测试技术对催化剂进行表征, 同时以光催化降解甲基橙染料溶液为模型反应, 研究 La 和 Fe 的掺杂对 TiO₂ 光催化剂结构和光催化性能的影响规律及作用机制。

1 实 验

催化剂采用溶胶-凝胶法制备。以制备 Fe 含量 1% (质量分数) 改性的 TiO₂ 为例, 首先称取适量的 [CH₃(CH₂)₃O]₄Ti, 在搅拌条件下缓慢滴加到无水乙醇中, 形成透明溶液 A。另将计量的 Fe(NO₃)₃·9H₂O 溶于由无水乙醇、盐酸和超纯水组成的混合溶液中, 形成透明溶液 B。然后, 在搅拌条件下将溶液 B 缓慢滴加到溶液 A 中, 继续搅拌 15 min 形成流动的透明溶胶, 再将溶胶静置 15 h 得到不流动的透明溶胶, 而后于 110 °C 干燥 10 h 得到粉末状颗粒。再将固体颗粒置于马弗炉中 450 °C 空气气氛下焙烧 5 h, 即可获得 Fe 掺杂改性的光催化剂, 记为 1%Fe-TiO₂。采用类似的制备过程, 分别制得纯 TiO₂ 和 La 含量 1% (质量分数) 改性的 TiO₂ (记为 1%La-TiO₂)。

催化剂的物相分析在 DX-2700 型 X 射线衍射仪上进行, 工作电压和管电流分别为 40 kV 和 30 mA, Cu K α 射线, 波长 0.154 178 nm, 扫描速度为 1.8 °/min, 扫描角度 20°~80°。样品中锐钛矿相和金红石相 TiO₂ 的平均粒径尺寸均采用 Seherer 公式得到, 并分别以锐钛矿相在 2 θ =25.4°和金红石相在 2 θ =27.5°处的衍射峰强度对样品中锐钛矿相和金红石相的含量进行了估算。样品的 X 射线光电子能谱(XPS)测试是在 PHI-5300 型仪器上进行, 激发光源为 Mg K α (1254 eV), 功率为 250 W, 催化剂的电子结合能以 C1s 峰(284.8 eV)为内标加以校正。样品光致发光光谱(PL)在美国 Perkin Elmer 公司 LS55 型荧光/磷光分析仪上测定。激发波

收稿日期: 2014-07-18

基金项目: 西安工业大学校长科研基金(XAGDXJJ1308)

作者简介: 士丽敏, 女, 1980 年生, 博士, 讲师, 西安工业大学材料与化工学院, 陕西 西安 710021, 电话: 029-86190341, E-mail: lmshi@xatu.edu.cn

长 250 nm，光致发光光谱扫描范围 300~540 nm。

光催化降解实验在自制的光催化反应器中进行。将 100 mg 催化剂粉末放入烧杯，加入 200 mL、10 mg/L 的甲基橙溶液，滴加 0.5 mL 双氧水。暗处磁力搅拌 30 min 后，以 8 W 紫外灯为光源进行光催化降解实验。分别在 0、30、60、90、120 和 180 min 取样 1.5~2 mL 并用滤膜过滤后，在染料最大吸收波长 464 nm 处测吸光度 C ，以染料降解率 D 表征样品的光催化活性。降解率 $D = [(C_0 - C_t) / C_0] \times 100\%$ ，式中 C_0 为开始光照 0 min 时刻取样的吸光度， C_t 为反应 t 时刻的吸光度。同时，对样品 1%La-TiO₂ 进行循环稳定性测试，具体实验条件同上，待反应 3 h 时停止实验即第 1 次循环，将催化剂从反应后的溶液中离心分离出来，再置于烘箱中干燥得到已用的 TiO₂ 粉体，而后用该催化剂再对新的甲基橙染料溶液进行光催化降解实验，依次类推，分别得第 2 次循环和第 3 次循环等。

2 结果与讨论

2.1 催化剂物相分析

图 1 是催化剂 TiO₂、1%Fe-TiO₂ 和 1%La-TiO₂ 的 XRD 图谱。根据 XRD 定性相分析，纯 TiO₂ 样品由锐钛矿相 (JCPDS#65-5714) 和金红石相 (JCPDS#65-1119) 组成。掺杂过渡金属 Fe 和稀土 La 后，均未改变 TiO₂ 光催化剂锐钛矿相和金红石相的物相组成，但金红石相对应的衍射峰强度明显减弱，主要是由于 Fe 和 La 的掺杂抑制了金红石相的生成，使催化剂中形成较多的锐钛矿相^[9,10]。与催化剂 1%Fe-TiO₂ 相比，1%La-TiO₂ 中金红石相在 $2\theta=27.5^\circ$ 处衍射峰的强度进一步降低，意味着锐钛矿相的含量进一步提高。此外，从样品 1%Fe-TiO₂ 和 1%La-TiO₂ 的衍射图谱中未检测到与铁和镧相对应的氧化物相的衍射峰，表明低浓度铁和镧的氧化物可能均匀分散在 TiO₂ 中或进入 TiO₂ 晶格中替代 Ti⁴⁺ 形成稳定的固溶体^[6]。然而考虑到 La³⁺ 的半

径为 0.106 nm，远大于 Ti⁴⁺ 的半径 0.068 nm，因此 La³⁺ 不能进入 TiO₂ 的晶格替代 Ti⁴⁺，可能是以小团簇形式均匀分散在 TiO₂ 纳米粒子中^[11]。

表 1 反映了各样品中锐钛矿和金红石相的平均晶粒尺寸及其相含量比。从表 1 可以看出，向 TiO₂ 中添加 Fe 和 La 后，锐钛矿相和金红石相的平均晶粒尺寸均明显减小，尤其是稀土 La 的引入，使锐钛矿相和金红石相的平均晶粒尺寸分别降低 26% 和 28%，表明 Fe 和 La 掺杂使样品在结晶过程中形核质点增加而引起晶粒细化^[12]。晶粒细化后一方面因比表面积增大，光催化剂的吸附能力增强，另一方面由于量子尺寸效应导致禁带变宽，光催化剂的氧化能力增强，同时光生电子和空穴到达表面的路径缩短，几率增大，从而有更多的机会被电子给体或受体捕获并发生氧化反应，这些均将导致纳米粒子的高光催化活性。另外，Fe 和 La 掺杂使样品中锐钛矿相的含量显著增加，特别是 La 的添加，使锐钛矿相的含量提高 92%。这与文献[9]报道的掺杂元素 La 具有抑制锐钛矿相向金红石相的结构相变和防止晶粒长大的作用相一致，对光催化活性的提高有望起到促进作用。此外，样品 1%Fe-TiO₂ 和 1%La-TiO₂ 中锐钛矿相与金红石相之比明显高于未掺杂改性的 TiO₂，也高于商用 P25^[13]，表明掺杂 Fe 和 La 后，样品中的金红石相将向锐钛矿相转变，有助于提高 TiO₂ 的光催化活性。

2.2 催化剂表面化学组成

根据 XRD 物相分析，掺杂 Fe 和 La 的样品均未检测到 Fe 和 La 相关的衍射峰。为进一步确认 Fe 和 La 元素的存在状态，采用 XPS 测试技术分析光催化剂的表面元素组成，本实验仅选择催化剂 1%La-TiO₂ 进行 XPS 测试。样品 1%La-TiO₂ 中 Ti 2p、O 1s 和 La 3d 的 XPS 谱显示于图 2 中。根据图 2a，Ti 2p 的 XPS 峰出现在结合能约 458.0 和 463.6 eV 处，分别对应于 Ti 2p_{3/2} 和 Ti 2p_{1/2} 峰，与 Ti 2p_{3/2} 的典型特征峰(458.5 eV)相比，La 改性的催化剂中 Ti 2p_{3/2} 的峰位稍向低结合能处移动，表明稀土 La 改性的 TiO₂ 中，除了存在大量的 Ti⁴⁺ 物种外，还存在少量 Ti³⁺ 物种^[14,15]。从图 2b 中 O 1s 的 XPS 谱可以看出，分别在结合能 530.1 和

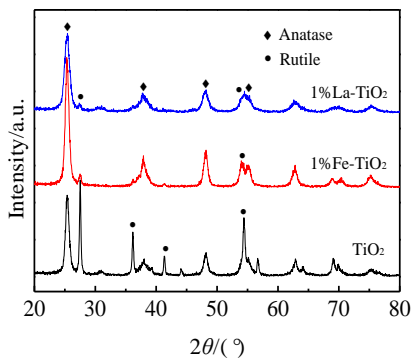
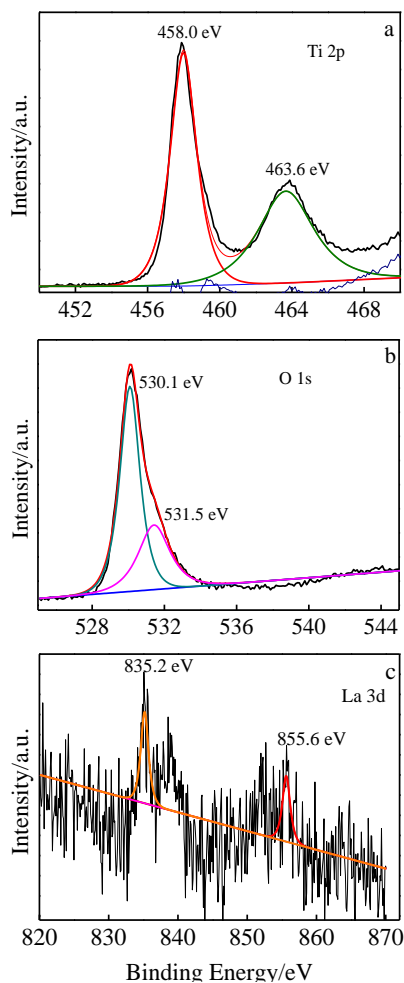


图 1 样品的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of the samples

表 1 催化剂的晶粒尺寸及相含量比
Table 1 Crystalline size of the catalysts and the anatase/rutile ratio

Sample	Crystallite size of TiO ₂ /nm		Anatase/rutile ratio
	Anatase phase	Rutile phase	
TiO ₂	11.7	32.9	48.3/51.7
1%Fe-TiO ₂	11.4	24.6	91.3/8.7
1%La-TiO ₂	8.7	23.7	92.9/7.1
P25	10.2	42.7	80/20

图 2 样品 1%La-TiO₂ 的 XPS 图谱Fig.2 XPS spectra of the 1%La-TiO₂ sample: (a) Ti 2p,

(b) O 1s, and (c) La 3d

531.5 eV 处出现 2 个峰, 表明 La 改性的催化剂表面存在 2 种不同的氧物种, 其中前者归属于表面晶格氧, 后者对应于催化剂表面形成的氧空位^[16]。Ti³⁺物种的存在和氧空位的形成意味着 1%La-TiO₂ 具有较高的光催化活性。根据图 2c, La 3d 的 XPS 峰出现在结合能约 835.2 和 855.6 eV, 分别对应于 La 3d_{5/2} 和 La 3d_{3/2} 峰, 属于 La³⁺ 的典型特征峰, 表明 La 以 La₂O₃ 化学态存在于样品 1%La-TiO₂ 中。结合前面 XRD 分析结果可知, 在催化剂 1%La-TiO₂ 中, La 以 La₂O₃ 形式均匀分散在 TiO₂ 中。由此可知, 含量为 1% (质量分数) 的 Fe 元素也是存在的, 或均匀分散在 TiO₂ 中或进入 TiO₂ 的晶格形成固溶体。

2.3 光致发光光谱研究

图 3 为光催化剂 TiO₂ 改性前后的 PL 光谱。从图 3 可以看出, Fe 和 La 的掺杂未改变 TiO₂ 的光谱线形, 说明 Fe、La 的引入没有引起新的发光现象, 改性前后

TiO₂ 纳米粒子均在波长为 400~500 nm 范围内表现出强而又宽的发光信号, 且分别约在 423 和 483 nm 处出现明显的发光峰, 前者归属于带边自由激子发光, 后者为束缚激子发光, 这些信号来源于纳米粒子表面的氧空位和缺陷等^[15]。但与未掺杂改性的 TiO₂ 相比, 样品 1%Fe-TiO₂ 和 1%La-TiO₂ 的 PL 光谱强度均增加, 尤其是 La 改性的样品, 这是因为 Fe 和 La 的引入可细化 TiO₂ 晶粒, 使表面氧空位和缺陷浓度增加, 导致光致发光的增强。在光催化降解有机物的过程中, 氧空位和缺陷担负着重要角色, 它们是光生电子的捕获中心, 能有效抑制光生电子和空穴的复合, 而且氧空位能促进样品对氧气吸附, 且氧空位束缚的光生电子与吸附氧之间存在强的相互作用, 可加速光生电子向吸附氧传输, 同时生成超氧自由基 O₂⁻, 这些活性组分能够加速有机物的氧化。半导体纳米粒子表面氧空位和缺陷在光致发光和光催化过程中发挥着重要作用, PL 光谱信号越强, 光催化活性越高^[17]。由此可知, Fe、La 改性的催化剂 1%Fe-TiO₂ 和 1%La-TiO₂ 尤其是稀土元素 La 改性的样品具有更高的光催化活性。

2.4 光催化性能评价

样品 TiO₂、1%Fe-TiO₂ 和 1%La-TiO₂ 光催化降解甲基橙染料溶液的实验结果如图 4 所示。随着光催化剂 TiO₂ 中 Fe 和 La 的引入, 降解甲基橙的光催化活性显著提高, 当光照时间 3 h 时, 催化剂 1%Fe-TiO₂ 和 1%La-TiO₂ 的降解率分别达到 82% 和 89%, 较纯 TiO₂ 分别提高约 16% 和 22%。这是由于 Fe、La 的掺杂降低了 TiO₂ 光催化剂的晶粒尺寸, 提高了锐钛矿相的含量, 且均匀分散在 TiO₂ 中, 引起催化剂表面氧空位和缺陷浓度增加, 从而显著提高了 TiO₂ 的光催化活性, 尤其是稀土 La 改性的 TiO₂ 纳米粒子。

基于催化剂稳定性是衡量催化性能的重要指标之一, 本工作对催化剂 1%La-TiO₂ 的循环稳定性进行了研究, 其测试结果如图 5 所示。根据图 5, 第 1 次循

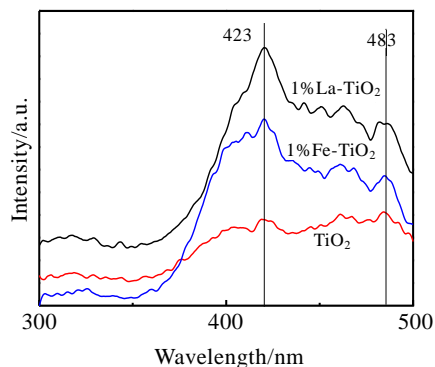


图 3 催化剂样品的光致发光光谱

Fig.3 PL spectra of catalysts

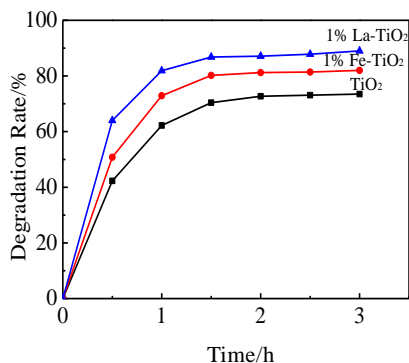


图 4 Fe 和 La 改性前后 TiO₂ 样品的光催化活性
Fig.4 Photocatalytic activity of TiO₂, 1%Fe-TiO₂ and 1%La-TiO₂

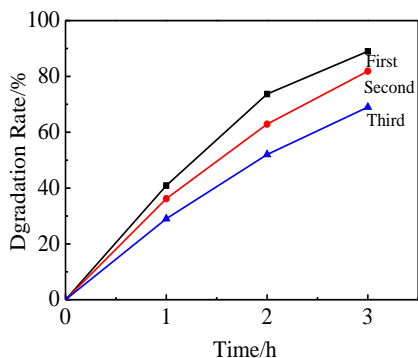


图 5 光催化剂 1%La-TiO₂ 的循环稳定性测试
Fig.5 Cyclic stability of the 1%La-TiO₂ photocatalyst

环 1、2、3 h 的降解率分别为 40.9%、73.7%和 89.0%，第 2 次光催化反应 3 h 甲基橙的降解率仍达到 80.0%，第 3 次循环实验时，甲基橙的降解率虽有所降低，但仍在催化剂初始活性的 70%以上，表明 La 掺杂改性的 TiO₂ 光催化剂具有较好的稳定性。分析催化剂活性降低的可能原因有：(1) 催化剂在分离过程中使用量逐渐减少；(2) 光催化反应后有少量甲基橙或光催化降解的中间产物覆盖在催化剂表面的活性中心上，从而导致催化剂活性降低。

3 结 论

1) 掺杂稀土元素 La、过渡金属 Fe 可有效降低 TiO₂ 光催化剂的晶粒尺寸，提高锐钛矿相的含量，催化剂中均匀分散的镧物种和铁物种会增加 TiO₂ 催化剂表面氧空位和缺陷浓度。

2) Fe、La 掺杂后 TiO₂ 光催化剂对甲基橙的降解率分别提高约 16%和 22%，且稀土 La 改性的样品显

示较好的循环稳定性。

参考文献 References

[1] Chen C, Liu J, Liu P *et al.* *Advances in Chemical Engineering and Science*[J], 2011, 1(1): 9

[2] Zhang Yibing(张一兵), Zhang Wenyan(张文彦). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(7): 1299

[3] Nakata K, Fujishima A. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*[J], 2012, 13(3): 169

[4] Sheng Guodong(盛国栋), Li Jiaying(李家星), Wang Suowei(王所伟) *et al.* *Progress in Chemistry*(化学进展)[J], 2009, 21(12): 2492

[5] Yao N, Wu C, Jia L *et al.* *Ceramics International*[J], 2012, 38(2): 1671

[6] Shi Limin(士丽敏), Chu Wei(储伟), Xu Huiyuan(徐慧远) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(8): 1382

[7] Chen Songzhe(陈崧哲), Xu Shengming(徐盛明), Xu Gang(徐刚) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2006, 35(4): 505

[8] Wu Q, Ouyang J, Xie K *et al.* *Journal of Hazardous Materials* [J], 2012, 199-200: 410

[9] Liqiang J, Xiaojun S, Baifu X *et al.* *Journal of Solid State Chemistry*[J], 2004, 177(10): 3375

[10] Kim T H, Rodríguez-González V, Gyawali G *et al.* *Catalysis Today*[J], 2013, 212: 75

[11] Cai Weimin(蔡伟民), Long Mingce(龙明策). *Environmental Photocatalytic Materials and Photocatalytic Purification Technology*(环境光催化材料与光催化净化技术)[M]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press, 2011: 101

[12] Matsuo S, Sakaguchi N, Yamada K *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2004, 228 (1-4): 233

[13] Tseng H H, Lee W W, Wei M C *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2012, 210: 529

[14] Xing M, Zhang J, Chen F *et al.* *Chemical Communications*[J], 2011, 47(17): 4947

[15] Li X, Liu Y, Yang P *et al.* *Particuology*[J], 2013, 11(6): 732

[16] Xing M, Fang W, Nasir M *et al.* *Journal of Catalysis*[J], 2013, 297: 236

[17] Jing Liqiang(井立强), Xin Baifu(辛柏福), Wang Dejun(王德军) *et al.* *Chemical Journal of Chinese Universities*(高等学校化学学报)[J], 2005, 26(1): 111

Rare Earth and Transition Metal Modified TiO₂ Photocatalysts for Degradation of Methyl Orange

Shi Limin, Liu Zengchao, Ji Fang, Zhang Jiao
(Xi'an Technological University, Xi'an 710021, China)

Abstract: The transition metal Fe and rare earth La modified TiO₂ photocatalysts for degradation of methyl orange were prepared by a sol-gel method, and the catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Photoluminescence (PL) techniques. The effects of doping elements (Fe, La) on the structure and performance of the experimental catalysts were evaluated. The crystallite sizes of TiO₂ photocatalysts decrease with the addition of transition metal Fe and rare earth La while the contents of anatase phase increase. Moreover, the uniformly dispersed Fe and La in TiO₂ increase concentrations of oxygen vacancy and defect on the catalyst surface. These factors account for their higher photoalytic activity. The degradation rates can be increased by ~16% and ~22% respectively when adding Fe and La in TiO₂. Particularly, rare earth La modified catalyst possesses better cyclic stability.

Key words: rare earth La; transition metal Fe; modification; TiO₂ photocatalysts; catalytic activity

Corresponding author: Shi Limin, Ph. D., Lecturer, School of Materials Science and Chemical Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710021, P. R. China, Tel: 0086-29-86190341, E-mail: lmsli@xatu.edu.cn