

TiO₂ 掺杂 Ce 和 La 离子薄膜的微结构与光催化性能

Microstructural and Photocatalysis Properties of TiO₂
Thin Films with Ce-doping and La-doping

钱天才¹, 牟 雷², 周烈兴²

(1 昆明理工大学 分析测试研究中心, 昆明 650093;

2 昆明理工大学 材料与冶金工程学院, 昆明 650093)

QIAN Tian-cai¹, MOU Lei², ZHOU Lie-xing²

(1 Research Center for Analysis and Measurement, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 2 Faculty of Materials and Metallurgical

Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

摘要: 在应用溶胶-凝胶法制备 TiO₂ 薄膜中, 通过钛酸丁酯与结晶硫酸高铈(和三氧化二铈)混合反应, 使薄膜中掺杂了一定量的 Ce(La)离子。经对甲醛的光催化性能实验以及 XRD Rietveld(全谱图拟合)结构分析表明: 控制两种元素的加入量和热处理的温度, 能够使薄膜的晶体和微结构发生变化, 从而使 TiO₂ 的催化性能得以大幅度提高。

关键词: TiO₂ 薄膜; 溶胶-凝胶; 光催化性能; 全谱图拟合

中图分类号: TB34 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2010)01-0058-04

Abstract: TiO₂ thin films with Ce-doping and La-doping were prepared by sol-gel method through the mixed reaction of tetrabutyl titanate with ceric sulfate crystal (and lanthanum sesquioxide). The photocatalytic experiment to the formaldehyde and the XRD structural analysis with Rietveld (whole-pattern fitting) method show that crystal and microstructure of thin films change with doping quantity and heat treatment temperature, thus catalytic performance of TiO₂ is improved substantially at optimum conditions.

Key words: TiO₂ thin film; sol-gel; photocatalysis; Rietveld

锐钛矿 TiO₂ 属于宽禁带的化合物半导体材料, 在环境污染治理中, 作为光催化剂具有氧化活性高、性能稳定等特点^[1]。为进一步提高 TiO₂ 的光催化性能和实用性能, 学者们采用许多方法对它进行改进, 主要包括金属或氧化物表面沉积、金属非金属元素掺杂改性、半导体复合以及有机染料敏化等^[2-6]。按照物质结构的特性, 掺入微量杂质元素, 可使晶格中缺陷增加, 导致材料的结晶性能改变。有资料显示, 金属离子掺杂物的存在, 可有效阻止或减缓光生载流子的复合失活过程, 使 TiO₂ 的催化活性显著提高^[7]。岳林海^[8]和 XU^[9]分别系统地研究了 Y³⁺, Ce⁴⁺, Eu³⁺, Tb³⁺, La³⁺, Gd³⁺, Sm³⁺, Ce³⁺, Er³⁺, Pr³⁺, Nd³⁺ 等稀土离子掺杂纳米 TiO₂ 的光催化活性, 并探讨了稀土离子半径和离子价态的变化方式及离子含量对催化性能的影响。

实验证明, 采用溶胶-凝胶法^[10]制备 TiO₂ 薄膜可

以容易地掺杂不同金属离子, 而且材料制备技术简单, 成本低, 因此具有广阔的应用前景。本工作选择了 Ce 和 La 作为掺杂物, 制备了 TiO₂/Ce 和 TiO₂/La 薄膜, 并且通过样品对甲醛液体的降解率来表征薄膜的光催化性能。同时用 XRD 表征薄膜晶体结构和结晶变化情况, 用 Rietveld 全谱图拟合^[11-13]进行了微结构分析, 从结晶特性上对 TiO₂ 的光催化机理进行了讨论。

1 实验

1.1 溶胶配制和基片处理

首先按比例把钛酸丁酯和乙酰丙酮加到乙醇中搅拌均匀; 然后按比例把结晶硫酸高铈(或三氧化二铈)溶于浓硝酸中, 加蒸馏水稀释, 再加入乙醇搅拌均匀。最后将两种液体混合在一起, 进行充分搅拌得到亮黄色的稳定性很好的溶胶放置待用。需要注意的是, 蒸

馏水和乙醇加入量的不同, 可以改变溶胶的浓度。浓度太小会使拉膜变薄, 浓度太大会使膜层不平整。因此, 要得到厚薄合适, 膜层均匀的高质量样品, 必须严格控制蒸馏水和乙醇的加入量。实验中, 可以把加入的蒸馏水、乙醇与母液的量控制在 1: 15: 80 的比例。所制样品的化学成分见表 1。

表 1 样品中 Ce 和 La 的含量(摩尔分数/ %)

Table 1 The content of Ce and La in the samples(mole fraction/ %)

No	Ce01	Ce02	Ce03	Ce04	Ce05	Ce06	Ce07	Ce08	Ce09
Ce	0.1	0.5	1.2	2.1	2.8	3.4	4.0	4.7	5.4
No	La01	La03	La04	La05	La06	La07	La08	La09	
La	0.05	0.4	1.0	1.6	2.2	2.8	3.6	4.4	

基片选用(25mm × 75mm × 0.3mm) 的 Si 片, 先用氢氟酸浸泡 15min, 后用丙酮在超声波中清洗 20min, 再用乙醇在超声波中清洗 10min, 最后用二次蒸馏水在超声波中清洗 20min。清洗好的基片放入密闭容器中保存。

1.2 薄膜制备

将清洗干净的基片垂直浸入配好的溶胶-凝胶溶液中, 保持一段时间后以一定的速度缓慢向上提拉, 制得光滑均匀的薄膜样品后将它置于 120℃干燥箱中脱水干燥。根据需要, 可以重复上述过程制成不同厚度的多层膜。最后选择质量好的薄膜样品分别经过 250, 300, 400, 600℃加热, 5h 保温的热处理。

1.3 实验装置和表征仪器

甲醛降解反应箱: 采用 20W 紫外灯(λ = 368nm);

721 型分光光度计; D/max-2200 型 X 射线衍射仪。

1.4 甲醛降解率实验

每个膜片取 80mL、浓度为 40mg/ L 的甲醛溶液, 用紫外灯照射浸入到溶液中的膜片进行降解反应。采用酚试剂法定时测试甲醛浓度。甲醛溶液降解率由式 (1) 给出:

$$E = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \tag{1}$$

式中: *E* 为实验气体降解率; *C*₀ 为实验气体初始浓度; *C*_{*t*} 为实验气体结果浓度。

2 结果与讨论

2.1 热处理温度对薄膜的结构影响

XRD 分析表明, TiO₂/Ce 和 TiO₂/La 薄膜在不同温度下热处理时, 形成了三种晶态。1) 在 300℃以下加热时, 完全呈非晶态结构; 2) 随着温度升高, 开始按照锐钛矿 TiO₂ 晶型结晶。在 400℃加热的样品形成半结晶态, 结晶度随着 Ce 和 La 掺杂量的不同而变化, 掺杂量越大, 结晶度越小(图 1); 3) 当加热温度升到 600℃, 保温 5h 后, 样品已经完全结晶, 并且开始形成微量的金红石相 Rutile(图 2)。为了进一步了解锐钛矿 TiO₂ 的微结构, 应用 Rietveld 方法^[11, 12] 对完全结晶的样品, 选用 Maud 软件进行结构精修(图 3), 结果如表 2 和表 3 所示, 锐钛矿相中的每个氧原子在 *Z* 方向较初始模型都发生了位移; 晶胞参数和表征层状结构的参数 *c/a* 都变大了。说明掺杂的离子置换了 TiO₆ 八面体中的 Ti 离子。

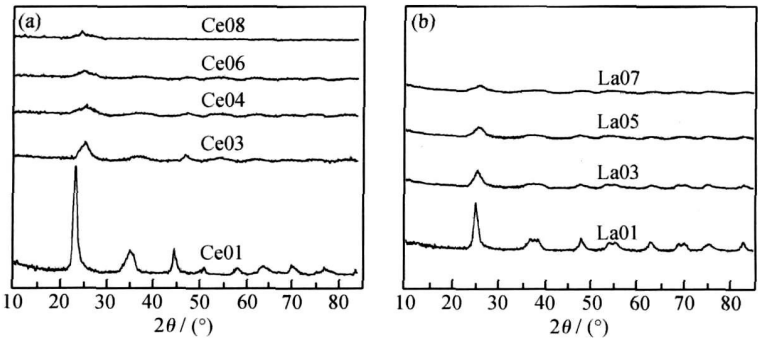


图 1 样品 400℃热处理后的 XRD 图 (a) 掺铈样品; (b) 掺镧样品

Fig. 1 The XRD patterns of samples treated at 400℃ (a) Ce doped; (b) La-doped

2.2 薄膜的光催化性能

图 4 为铈和镧的掺杂含量与光催化性能曲线图。从图 4 可以看到, 非晶态结构的样品降解曲线基本与 X 坐标轴平行, 表明这种结构的薄膜, 光催化性能不

会因掺杂离子而改变。而全结晶的样品随着掺杂离子数量的增加, 催化性能呈下降趋势。只有半结晶的样品(400℃加热), 其催化性能随着掺杂稀土金属离子数量的增加而提高。在 Ce 掺杂量为 2.1% (摩尔分数,

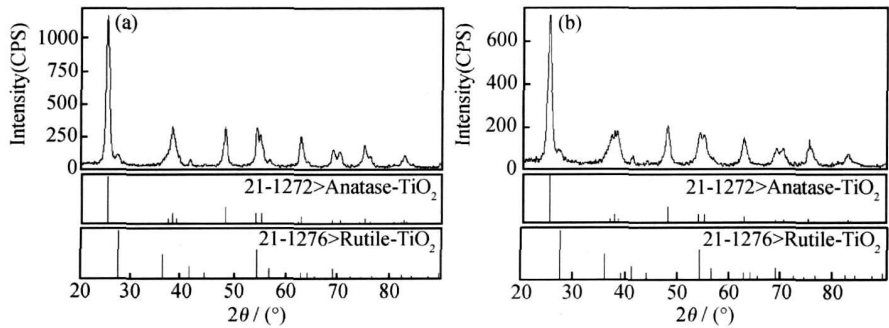


图 2 样品 600 °C 热处理的 XRD 图 (a) 掺铈样品; (b) 掺镧样品
Fig. 2 The XRD patterns of samples treated at 600 °C (a) Ce doped; (b) La-doped

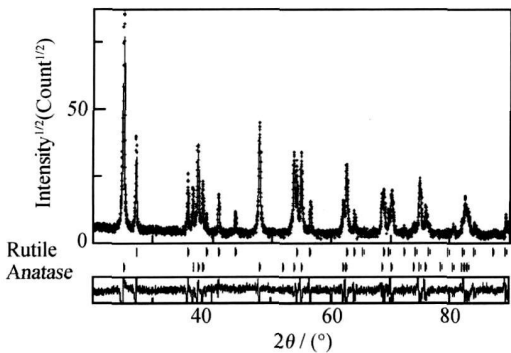


图 3 薄膜样品在 600 °C 热处理后的 Rietveld 分析图
Fig. 3 The fitting result of the film sample treated at 600 °C

表 2 初始模型及精修后锐钛矿相的氧原子位置
Table 2 The oxygen atom positions of anatase in the initial model and after Rietveld refinement

Initial model			Refinement		
0.000	0.000	0.206	0.000	0.000	0.208
0.000	0.500	0.044	0.000	0.500	0.042
0.000	0.500	0.456	0.000	0.500	0.458
0.000	0.000	0.794	0.000	0.000	0.792
0.500	0.500	0.706	0.500	0.500	0.708
0.500	0.000	0.544	0.500	0.000	0.542
0.500	0.000	0.956	0.500	0.000	0.958
0.500	0.500	0.294	0.500	0.500	0.292

表 3 初始模型及精修后锐钛矿相的晶格常数

Table 3 The crystal lattice constant of anatase in the initial model and after Rietveld refinement

Lattice constant	Initial model	Refinement
<i>a</i> /nm	0.3785	0.3789
<i>c</i> /nm	0.9514	0.9540
<i>c/a</i>	2.514	2.518

下同), La 掺杂量为 1.6% 时催化性能达到最大值。

2.3 分析讨论

根据结晶学原理, 锐钛矿 TiO₂ 的结构呈四方晶型, 氧离子作立方紧密堆积, 钛离子位于氧八面体空隙中。由于掺杂物 Ce⁴⁺ 和 La³⁺ 离子半径与 Ti⁴⁺ 离子半径之比大于 1.3^[13], 它们在取代部分 Ti⁴⁺ 离子时, 产生了新的错位和空位。这些缺陷从晶界延伸到晶内, 使 TiO₂ 的有序化受到抑制。样品在 300 °C 以下的热处理, 无论掺杂量如何变化均保持非晶态结构, 因此薄膜的晶体结构不变, 光催化性能也不会改变。当锐钛矿 TiO₂ 有序化转变逐步完成时, 掺杂离子固溶到了晶格中。由于在晶界产生的缺陷得到修复, 不能阻止光生电子、空穴对的复合, 失去了对基体催化性能的贡献。此时掺杂的离子变成对光催化性能有害的杂质, 因此掺杂的数量越多, 对基体的催化性能越不利(图 4)。

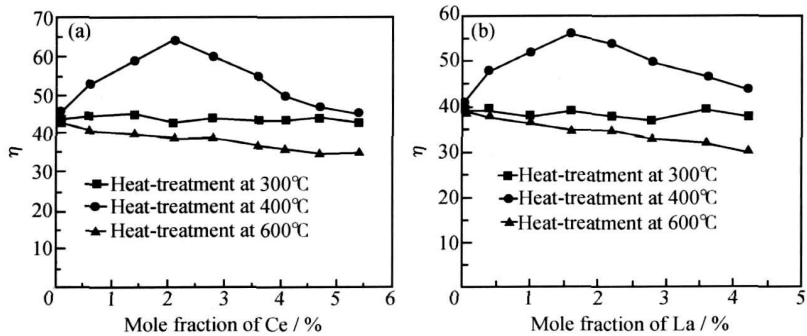


图 4 铈(a) 和镧(b) 的含量与光催化性曲线
Fig. 4 The comparison photocatalysis diagrams of different content (a) Ce-doped; (b) La-doped

而对半结晶的样品, 掺杂离子产生的缺陷主要分布在晶界位置。在光生载流子迁移过程中, Ce⁴⁺ 和 La³⁺ 离子很容易获得一个电子, 分别还原成 Ce³⁺ 和 La²⁺ 离子, 成为俘获电子的陷阱^[14, 15], 有效阻止了电子、空穴对的复合, 从而使薄膜的光催化活性得到增强。

3 结论

(1) 应用钛酸丁酯与结晶硫酸高铈(和三氧化二镧)混合反应, 可以制备出掺杂 Ce 和 La 的具有光催化特性的 TiO₂ 薄膜。

(2) TiO₂/Ce 和 TiO₂/La 薄膜在不同温度热处理时形成三种晶态: 1) 在 300℃以下加热时, 完全呈非晶态结构; 2) 在 400℃加热的样品形成半结晶态; 3) 当加热温度升到 600℃以上时, 形成晶态。

(3) 非晶态薄膜的光催化性能不受 Ce 和 La 掺杂量的影响; 结晶态薄膜, 掺杂 Ce 和 La 离子对光催化性能有负面影响; 只有半结晶的薄膜, 可以通过掺杂 Ce 和 La 来提高光催化性能。在 Ce 掺杂量为 2.1%, La 掺杂量为 1.6% 时催化性能达到最大值。

参考文献

- [1] FUJISHIMA A, RAO T N, TRYK D A. Titanium dioxide photocatalysis[J]. J Photochem Photobiol C: Photochem Rev, 2000, 1: 1–21.
- [2] RANJIT KT, WLLNER I, BOSSMANN S B, et al. Iron (III) phthalocyanine-modified titanium dioxide: a novel photocatalyst for the enhanced photodegradation of organic pollutants[J]. J Phys Chem B, 1998, 102(47): 9397–9403.
- [3] PAOLA A D, MAREI G, PALMISANO L, et al. Preparation of polycrystalline TiO₂ photocatalysts impregnated with various transition metal ions: characterization and photocatalytic activity for the degradation of 4-nitrophenol[J]. J Phys Chem B, 2002, 106(3): 637–645.
- [4] ASAHIR, MORIKAWA T, OHWAKI T, et al. Visible light photo-

tocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides [J]. Science, 2001, 293: 269–271.

- [5] LI X Z, LI F B, YANG C L, et al. Photocatalytic activity of WO₃-TiO₂ under visible light irradiation [J]. J Photochem Photobiol A, 2001, 141: 209–217.
- [6] BAE E Y, CHOI W Y. Highly enhanced photoreductive degradation of perchlorinated compounds on dye-sensitized metal/TiO₂ under visible light[J]. Environ Sci Technol, 2003, 37(1): 147–152.
- [7] WILKE K, BREUER H D. The influence of transition metal doping on the physical and photocatalytic properties of titania[J]. J Photochem Photobiol A, 1999, 121(49): 21–23.
- [8] 岳林海, 水淼, 徐铸德. 稀土掺杂二氧化钛的相变和光催化活性[J]. 浙江大学学报(理学版), 2000, 27(1): 69–74.
- [9] XU A W, GAO Y, LIU H Q. The preparation, characterization and their photocatalytic activities of rare-earth-doped TiO₂ nanoparticles[J]. J Catal, 2002, 207: 151–157.
- [10] 丁兴兆, 董远达. 溶胶-凝胶工艺在材料科学中的应用[J]. 材料科学与工程, 1994, 12(2): 1–8.
- [11] RIETVELD H M. Line profiles of neutron powder diffraction peaks for structure refinement[J]. Acta Cryst, 1967, 22: 151–152.
- [12] RIETVELD H M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures[J]. J Appl Cryst, 1969, 2: 65–71.
- [13] FU Ping-feng, LUAN Yong. Preparation and characterization of highly adsorptive immobilized TiO₂ photocatalyst[J]. Journal of Functional Materials Contents, 2004, 9: 2526–2529.
- [14] LIANG Jin-shen, JIN Zhong-zhe, WANG Jing. Study on photocatalytic activity of M/TiO₂ nanometer materials for purifying environment[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1999, 27(5): 601–604.
- [15] LINSEBIGLER A L, LU G, YATE J T. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanism, and selected results[J]. Chem Rev, 1995, 95: 735–738.

收稿日期: 2009-06-05; 修订日期: 2009-11-10

作者简介: 钱天才(1954—), 男, 教授, 从事新材料结构与性能研究, 联系地址: 云南省昆明市学府路 253 号昆明理工大学分析测试研究中心(650093), E-mail: qtc0213@163.com

(上接第 57 页)

- [11] WU T T, LIU Y H. On the measurement of anisotropic elastic constants of fiber-reinforced composite plate using ultrasonic bulk wave and laser generated Lamb wave [J]. Ultrasonics, 1999, 37(6): 405–412.
- [12] 罗明. 碳纤维增强树脂基复合材料孔隙率超声无损检测[D]. 大连: 大连理工大学, 2007.
- [13] SELFRIDGE. Approximate material properties in isotropic materials [J]. IEEE Trans Sonics and Ultrasonics, 1985, 32(3): 381–394.

- [14] 李家伟, 陈积懋. 无损检测手册 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2002.

收稿日期: 2008-10-15; 修订日期: 2009-07-19

作者简介: 牟云飞(1983—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为超声无损检测数值模拟, 联系地址: 大连理工大学材料学院(116024), E-mail: muyunfei@163.com

通讯作者: 林莉(1970—), 女, 博士, 副教授, 博士研究生导师, 主要研究方向为无损检测与评价, 联系地址: 大连理工大学材料学院(116024), E-mail: linli@dlut.edu.cn