

铒掺杂对玻璃表面 TiO₂ 薄膜光催化性能的影响

王 茹, 徐悦华, 陈明洁, 贾金亮

(华南农业大学 理学院, 广州 510642)

摘 要: 通过溶胶-凝胶法、浸渍-提拉法在玻璃片表面制备一系列掺杂铒的 TiO₂ 薄膜(Er-TiO₂)。并利用 XRD、SEM、DRS、FS 等技术对掺铒 TiO₂ 薄膜进行表征, 通过甲基橙溶液的光催化降解评价其光催化性能。结果表明: 所制光催化剂为锐钛矿型; 铒掺杂使 TiO₂ 薄膜的吸收光向长波方向移动。适量铒掺杂能够提高 TiO₂ 薄膜的 FS 光谱强度, 这可能是由于铒掺杂能够使表面氧空位和缺陷的浓度增加; FS 光谱强度越高, 薄膜的光催化活性越高。当掺杂浓度为 1.0%, 镀膜层数为 4 层, 煅烧温度为 500 ℃ 时, Er-TiO₂ 薄膜的光催化活性最高。

关键词: TiO₂ 薄膜; 铒掺杂; 溶胶-凝胶法; 光催化;

中图分类号: O 643.32 文献标识码: A

Effect of erbium doping on photocatalytic properties of TiO₂ films on glass surface

WANG Ru, XU Yue-hua, CHEN Ming-jie, JIA Jin-liang

(College of Science, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract: A series of erbium-doped TiO₂(Er-TiO₂) films coated on glass surface were prepared with sol-gel and dip-coating method, and also were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS) and fluorescence spectrum (FS). The photocatalytic activity of the thin films was evaluated by photocatalytic degradation of methyl orange under UV irradiation. The results show that the crystalline phase of erbium doping photocatalysts is only anatase. Er-TiO₂ thin films exhibit a shift of the UV-Vis absorption towards longer wavelengths. Er doping can improve the intensity of fluorescence spectra with an appropriate content, which is attributed to increasing the content of surface oxygen vacancies and defects. The higher the FS intensity, the higher the photocatalytic activity. The photocatalytic degradation results show that when the optimum molar fraction of Er is 1.0%, the number of optimal coatings layers is 4, and the optimal heat-treatment temperature for the Er-doped TiO₂ film is 500 ℃.

Key words: TiO₂ film; erbium doping; sol-gel method; photocatalytic

目前, 常用光催化剂TiO₂的禁带宽, 光生载流子易复合, 使其光催化活性受到了一定的限制。为此, 国内外研究人员采取多种方法和手段对其进行改性, 包括贵金属沉积^[1]、金属离子掺杂^[2]、非金属掺杂^[3-5]以及共掺杂^[6]等。这些研究表明, 改性掺杂均能不同程度地提高TiO₂的光催化活性。近年来, 稀土掺杂引

起了研究者的广泛兴趣, 经研究表明, 多种稀土元素掺杂均可以提高TiO₂的光催化活性^[7-8]。但有关稀土元素掺杂TiO₂的报道很少, 对稀土元素掺杂的改性机制研究亦不够深入, 仍存在分歧, 有待于进一步探索研究。张杰等^[9]用水热法成功制备了一系列Er³⁺-TiO₂粉体光催化剂, 铒离子的掺杂显著提高了

TiO₂的光催化活性。此外,由于TiO₂纳米粒子使用后回收困难,限制了其实际应用。为此,人们将TiO₂固定在玻璃^[10]、沸石^[11]、陶瓷^[12]等各种载体上,但TiO₂固定后存在着有效利用面积减少和光催化剂活性降低的问题。荧光光谱发光信号主要源于TiO₂的表面氧空位、杂质和其他缺陷等,而氧空位等能够成为光生电子的捕获中心,从而有效地抑制光生电子和空穴的复合,因此,研究其荧光光谱对高活性光催化剂的设计合成及应用开发等具有指导意义。为了达到既将TiO₂固定又提高其活性以及深入研究钇掺杂改性的机制,本文作者采用溶胶-凝胶法、浸渍-提拉法在普通玻璃片表面制备了一系列Er-TiO₂薄膜光催化剂,通过对甲基橙的光催化降解研究和XRD、SEM、DRS、FS等表征分析,探讨稀土元素钇掺杂对TiO₂光催化活性的影响。

1 实验

1.1 钇掺杂TiO₂薄膜样品的制备

将一定量的钛酸丁酯与无水乙醇混匀,磁力搅拌30 min;加一定量的二乙醇胺以延缓钛酸丁酯的强烈水解,继续搅拌30 min;缓慢滴加一定量的蒸馏水,搅拌30 min,即得浅黄色、均匀、透明的纯TiO₂溶胶。继续加入一定量的硝酸钇乙醇溶液,使钇原子与钛原子的摩尔比分别为0.1%、0.3%、0.5%、0.8%、1.0%、1.3%和1.5%,继续搅拌1 h,加入一定量的聚乙二醇4 000,保持温度在40 ℃下溶解,形成均匀透明钇掺杂量不同的TiO₂溶胶。其中,所用钛酸丁酯与无水乙醇的体积比为1:5。

用浸渍-提拉法镀膜前,首先对玻片(76.2 mm × 25.4 mm × 1.2 mm)进行清洁处理,先用自来水清洗,再用丙酮清洗,然后用去离子水清洗,最后在100 ℃烘干。将上述玻片固定在自制拉膜机上,匀速垂直浸入所制溶胶中,2 min后匀速提升,先放置在空气中干燥5 min,然后在100 ℃干燥10 min,即镀完一层膜。重复上述操作,可得不同的镀膜层数。最后,把镀完膜的玻片放入马弗炉中,在一定的温度下进行热处理,自然冷却至室温,制得掺钇TiO₂薄膜光催化剂,以下简称Er-TiO₂薄膜。如果未作特别说明,所得样品均为镀膜4层,500 ℃煅烧。

1.2 甲基橙的光催化降解实验

将250 mL质量浓度为8 mg/L的甲基橙溶液放入反应器($d70\text{ mm} \times 210\text{ mm}$)中,再垂直放入5片镀膜玻

片,中心垂直放置紫外灯(125 W 高压汞灯,主波长为365 nm)。再将整个反应器放入水浴恒温。高压汞灯首先预热30 min,然后进行光催化降解,每隔10 min取一次样,并用721型可见分光光度计测其吸光度。

甲基橙降解率计算: $\eta=(c_0-c)/c_0$,其中 c_0 为光照前降解液浓度, c 为降解1 h后浓度。由于甲基橙溶液浓度和它的吸光度呈线性关系,所以降解脱色率又可由吸光度计算,即 $\eta=(A_0-A)/A_0$,其中 A_0 为光照前降解液吸光度, A 为降解1 h后吸光度。

1.3 薄膜样品的表征

用北京普析通用仪器有限责任公司MSAL-XD2多晶X射线衍射仪(XRD)测试样品的晶相结构, $\lambda=0.15406\text{ nm}$,扫描速率 $4^\circ/\text{min}$,步宽 0.02° ,Cu靶,管压36 kV,电流30 mA。样品的微观形态采用荷兰飞利浦FEI-XL30型扫描电子显微分析仪(SEM)表征,扫描加速电压为15 kV。用日本HITACHI公司的U-3010型UV-Vis分光光度计测试样品的紫外-可见漫反射光谱(DRS),扫描范围为800~300 nm。用日本岛津公司RF-5301PC型荧光光谱仪测试样品的荧光光谱(FS)。

2 结果与讨论

2.1 X射线衍射分析

如图1所示,XRD分析结果表明:纯TiO₂和不同掺杂浓度的Er-TiO₂薄膜均为锐钛矿相结构,未出现金红石相。同时,在XRD谱中没有出现钇物种的衍射峰,可能是因为钇的掺杂量太小,钇物种高度分散,故检测不到钇化合物存在;也可能是钇以Er³⁺形式而不是以Er₂O₃晶体的形式分布在TiO₂中。

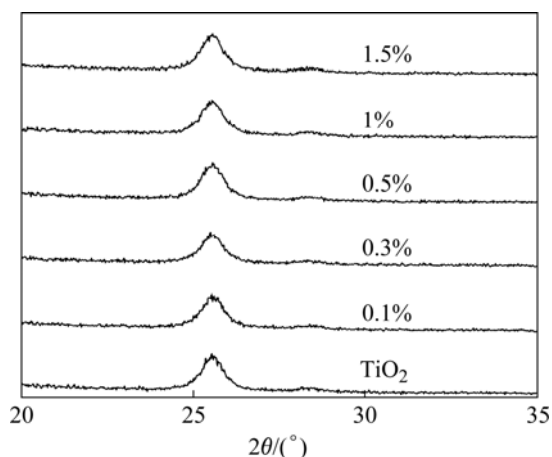


图1 TiO₂和Er-TiO₂薄膜的XRD谱

Fig.1 XRD patterns of TiO₂ films without and with Er-doping

2.2 扫描电镜分析

图2所示为纯TiO₂薄膜和1.0% Er-TiO₂薄膜的SEM像。由图2可知,纯TiO₂薄膜和1.0% Er-TiO₂薄膜表面均光滑均匀、无开裂,表明负载效果比较理想。

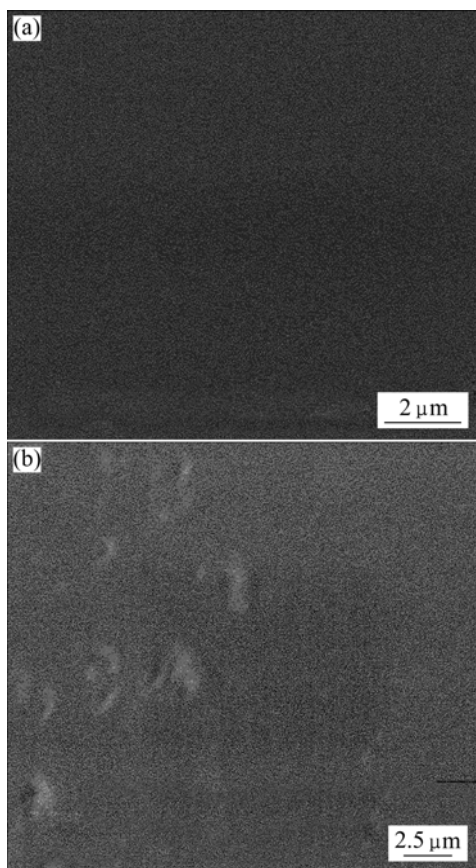


图2 纯TiO₂和Er-TiO₂薄膜的SEM像

Fig.2 SEM images of TiO₂ and Er-TiO₂ film: (a) Pure TiO₂ film; (b) 1.0% Er-TiO₂ film

2.3 紫外-可见漫反射光谱分析

图3所示为不同掺铒浓度Er-TiO₂薄膜的紫外-可见漫反射光谱。由图3可见,与TiO₂薄膜比较,由于铒的掺杂,Er-TiO₂薄膜在300~450 nm范围内对光吸收率明显增大,尤其是铒掺杂量为1%时,铒掺杂使TiO₂薄膜光催化剂在可见光区的吸收大大增强,这可归因于TiO₂价带和Er³⁺离子4f能级之间的电荷转移^[13]。TiO₂吸收光能力越强,光照产生的电子-空穴对越多,这有利于提高光催化活性。

2.4 荧光光谱分析

图4所示为300 nm波长光激发下纯TiO₂薄膜和不同掺杂浓度Er-TiO₂薄膜的FS光谱。从图4中可知,不同掺杂浓度Er-TiO₂薄膜与纯TiO₂薄膜呈现出相似

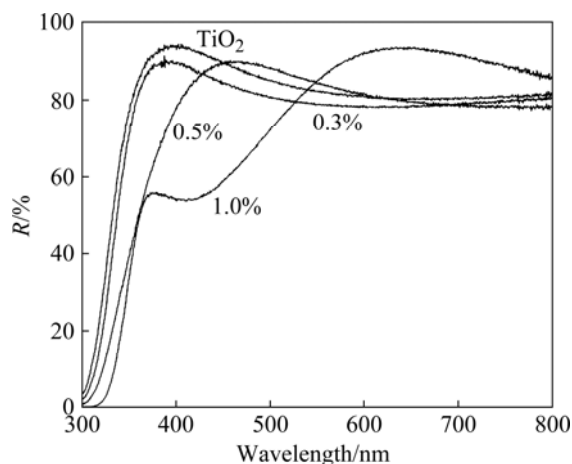


图3 不同掺铒浓度Er-TiO₂薄膜的DRS光谱

Fig.3 DRS spectra of TiO₂ films with different Er-doping contents

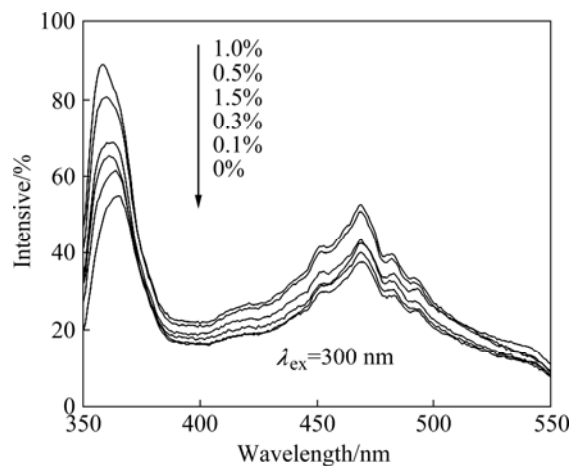


图4 在300 nm波长光激发下TiO₂薄膜和Er-TiO₂薄膜的FS光谱

Fig.4 FS spectra of TiO₂ films with different Er-doping contents ($\lambda_{ex}=300$ nm)

的FS光谱,在波长为350~550 nm范围内纯TiO₂薄膜和Er-TiO₂薄膜均表现出强而宽的发光信号,且分别约在360和468 nm处出现明显的FS峰。但是,掺铒影响了FS光谱的吸收峰位和强度。由于铒的掺杂,在约360 nm左右的吸收发生了位移,随着掺铒浓度由零增至1.5%,吸收峰由纯TiO₂薄膜的364 nm位移至约360 nm。这些发光信号可能源于TiO₂的表面氧空位、杂质能级和其他缺陷能级等^[14-15]。此外,一般认为由于纳米粒子小,纳米粒子内产生的电子-空穴容易迁移到粒子表面,所以TiO₂纳米粒子表面空穴浓度高,同时由于颗粒尺寸小,电子运动的平均自由程短,以至于空穴束缚电子形成激子的几率高,从而在带隙中靠近导带底就会形成激子能级,并产生激子发

光带^[15]。

从图 4 中也可发现, Er-TiO₂ 薄膜与纯 TiO₂ 薄膜相比, FS 光谱强度有所增强, 这说明非辐射跃迁减少, 即电子和空穴复合将会减少。随着掺钇量的增加, FS 光谱强度逐渐增大, 当掺钇量为 1.0% 时, FS 强度达到最大值。如果再增加掺钇量, FS 强度反而开始减弱, 这可能主要是两方面的原因: 一是 TiO₂ 粒子接受光照的有效面积减少; 二是形成了大量的 Ti-O-Er 键^[16], 从而使表面氧空位和缺陷的浓度变小。因此, 适量钇掺杂可能导致 TiO₂ 薄膜 FS 光谱强度增强, 但是钇过量也可能导致 FS 光谱强度减弱。

2.5 光催化降解甲基橙的活性分析

2.5.1 掺钇浓度对薄膜光催化活性的影响

图 5 所示为不同掺杂浓度 Er-TiO₂ 薄膜对甲基橙溶液的光催化降解率的影响。从图 5 可知, 钇掺杂提高了 TiO₂ 对甲基橙的光催化降解能力, 当钇掺杂浓度为 1.0% 时, 光催化活性最高, 降解 1 h 后甲基橙的降解率达到 22.65%。随着钇掺杂浓度的进一步增大, 光催化活性反而降低。有研究表明^[17], TiO₂ 表面的空间电荷层厚度随稀土元素掺杂量的增大而减少, 而只有当空间电荷层厚度近似入射光进入固体的透入深度时, 所有吸收光子产生的电子-空穴对才能有效分离, 故稀土元素掺杂量有一最佳值。由此可知, 由于稀土元素钇的掺杂, DRS 和 FS 的光谱强度愈强, Er-TiO₂ 薄膜的光催化活性愈高, 这与吴道新等^[18]的结果一致。这是由于 TiO₂ 吸收光能力越强, 光照产生的电子-空穴对越多, 电子和空穴复合越少, 光催化活性越高。

2.5.2 镀膜层数对薄膜光催化活性的影响

图 6 所示为镀膜层数对 1.0% Er-TiO₂ 薄膜光催化

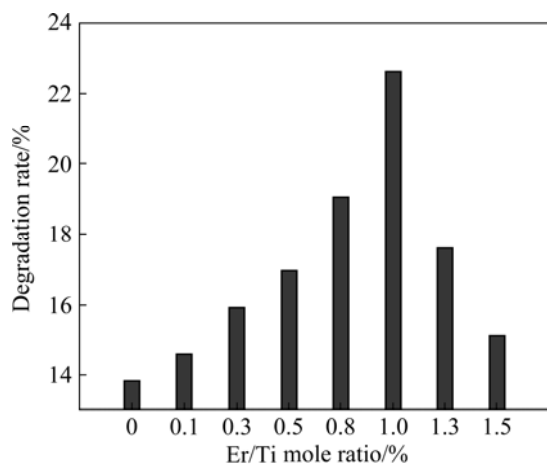


图 5 钇掺杂浓度对甲基橙溶液的光催化降解率的影响

Fig.5 Effect of Er-doping content on photocatalytic degradation rate of methyl orange

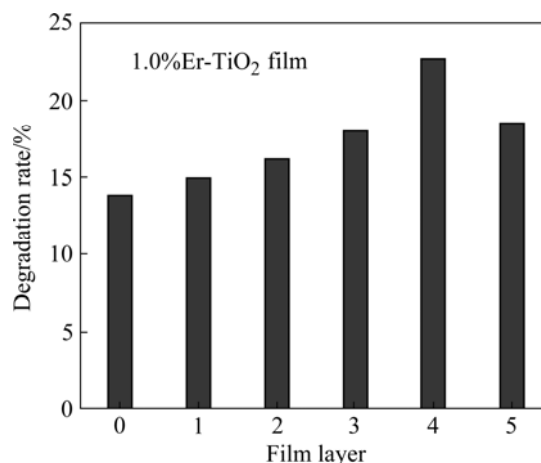


图 6 镀膜层数对甲基橙溶液光催化降解率的影响

Fig.6 Effect of film layer number on photocatalytic degradation rate of methyl orange

活性的影响。由图 6 可知, 随着镀膜次数的增加, 薄膜的光催化活性提高, 镀膜 4 层时的降解性能最好, 镀膜 5 层时的甲基橙降解率反而有所下降。这是因为在镀膜层数较少时, 随着镀膜层数的增加, 光催化剂的量增加, 光催化活性提高。当继续增加镀膜层数时, 薄膜的光催化活性有所降低, 其原因可能有两种: 一是光生电子和空穴在从膜内扩散到膜表面过程中会复合, 如果薄膜太厚, 光生电子和空穴来不及扩散到表面就已经复合掉, 导致表面载流子数量反而降低^[19]; 二是当镀膜层数太多, 负载的 TiO₂ 膜太厚, 由于光照不到玻璃表面上负载的内层 TiO₂ 粒子, 内层的 TiO₂ 并未被利用^[13]。

2.5.3 煅烧温度对薄膜光催化活性的影响

图 7 所示为煅烧温度对 1.0% Er-TiO₂ 薄膜光催化

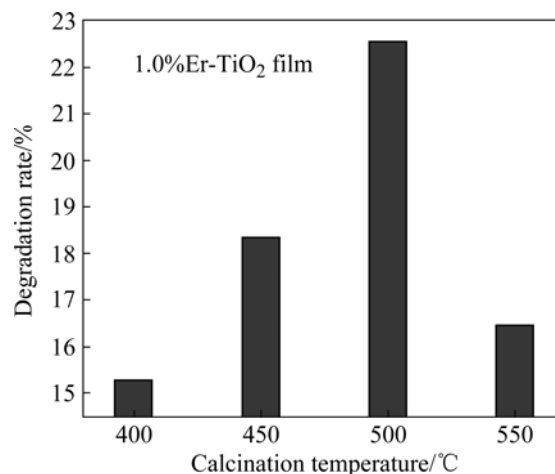


图 7 煅烧温度对甲基橙溶液光催化降解率的影响

Fig.7 Effect of calcinations temperature on photocatalytic degradation rate of methyl orange

降解甲基橙的影响。从图7可知,随着煅烧温度的升高,光催化降解率迅速升高,500℃时降解率达到最高,之后再升高温度,降解率反而降低。这是由于经高温煅烧后,无定型TiO₂首先转变为锐钛矿型,结晶度随着温度的升高而提高,使得晶体中各种缺陷适当减少,从而减少光生电子-空穴的复合中心^[20],延长空穴寿命,使之能有足够的时间迁移到催化剂表面,与OH⁻、H₂O发生反应生成·OH,或直接氧化有机物,催化剂的活性得到提高;随着温度的进一步升高,可能是对TiO₂光催化薄膜具有毒害作用的Na⁺自玻璃向TiO₂膜的扩散加剧,而且玻璃开始软化并可能将TiO₂粒子包裹起来,使得参与反应的TiO₂粒子减少,因而催化剂的活性降低。

3 结论

1) 纯TiO₂和不同掺杂浓度的Er-TiO₂薄膜均为锐钛矿相结构;薄膜表面均光滑均匀、无开裂,表明负载效果比较理想;稀土元素铒掺杂可引起TiO₂吸收光红移,对可见光的吸收增强,从而提高TiO₂的光催化性能。当铒掺杂浓度为1.0%,镀膜层数为4层,热处理温度为500℃时,所制备Er-TiO₂薄膜的光催化活性最高,降解1h后甲基橙的降解率达到22.65%。

2) 适量铒的掺杂能够增强FS光谱强度,不同掺杂量的Er-TiO₂薄膜样品的光催化活性顺序与它们的FS光谱强度的顺序一致,即FS光谱强度越大,其光催化活性越高。因此,可以利用荧光光谱的初步测试评估掺杂稀土元素Er-TiO₂薄膜的光催化活性。

REFERENCES

- [1] SAKTHIVEL S, SHANKAR M V, PALANICHAMY M, ARABINDOO B, BAHNEMANN D W, MURUGESAN V. Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: Characterization and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO₂ catalyst[J]. *Water Res*, 2004, 38(13): 3001-3008.
- [2] WU C G, CHAO C C, KUO F T. Enhancement of the photocatalytic performance of TiO₂ catalysts via transition metal modification[J]. *Catal Today*, 2004, 97: 103-112.
- [3] DIWALD O, THOMPSON T L, ZUBKOV T, WALCK S D, YATES J, JOHN T. Photochemical activity of nitrogen-doped rutile TiO₂(110) in visible light[J]. *J Phys Chem B*, 2004, 108(19): 6004-6008.
- [4] TAKESHITA K, YAMAKATA A, ISHIBASHI T, ONISHI H, NISHIJIMA K, OHNO T. Transient IR absorption study of charge carriers photogenerated in sulfur-doped TiO₂[J]. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 2006, 177: 269-275.
- [5] OHNO T, MIYAMOTO Z, NISHIJIMA K, KANEMITSU H, FENG X. Sensitization of photocatalytic activity of S-or N-doped TiO₂ particles by adsorbing Fe³⁺ cations[J]. *Appl Catal A: General*, 2006, 302: 62-68.
- [6] 李越湘, 王添辉, 彭绍琴, 吕功煊, 李树本. Eu³⁺、Si⁴⁺共掺杂TiO₂光催化剂的协同效应[J]. *物理化学学报*, 2004, 20(12): 1434-1439.
- [7] LI Yue-xiang, WANG Tian-hui, PENG Shao-qin, LÜ Gong-xuan, LI Shu-ben. Synergistic effect of Eu³⁺ and Si⁴⁺ co doping on photocatalytic activity of titanium dioxide[J]. *Acta Physico-chimica Sinica*, 2004, 20(12): 1434-1439.
- [8] XIE Y B, YUAN C W. Rare earth ion modified TiO₂ sols for photocatalysis application under visible light excitation[J]. *Rare Metals*, 2004, 23: 20-26.
- [9] 陈俊涛, 李新军, 杨莹, 王良焱, 何明兴. 稀土元素掺杂对TiO₂薄膜光催化性能的影响[J]. *中国稀土学报*, 2003, 21(12): 67-71.
- [10] CHEN Jun-tao, LI Xin-jun, YANG Ying, WANG Liang-yan, HE Ming-xing. Effect of RE doping for photocatalytic properties of TiO₂ thin films[J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 2003, 21(12): 67-71.
- [11] 张杰. 铒离子掺杂二氧化钛纳米晶结构和荧光性质的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2006.
- [12] ZHANG Jie. Research on structure and luminescence properties of titania nanocrystals doped with erbium ions[D]. Changchun: Jilin University, 2006.
- [13] 高文元, 孙俊才, 季士军. 光催化介孔玻璃微珠载体材料的研究[J]. *化学工程*, 2004, 32(6): 44-46.
- [14] GAO Wen-yuan, SUN Jun-cai, JI Shi-jun. Research on the photocatalytic mesoporous glass for the carrier materials[J]. *Chemical Engineering (China)*, 2004, 32(6): 44-46.
- [15] 蒋引珊, 金为群, 张军, 方送生. TiO₂/沸石复合物结构与光催化性能[J]. *无机材料学报*, 2002, 17(6): 1301-1305.
- [16] JIANG Yin-shan, JIN Wei-qun, ZHANG Jun, FANG Song-sheng. Composite of TiO₂/zeolite structure and photocatalytic reactivity[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2002, 17(6): 1301-1305.
- [17] 于向阳, 程继健, 杜永娟. 稀土元素掺杂对TiO₂相组成和光催化性能的影响[J]. *玻璃与搪瓷*, 2000, 28(2): 15-20.
- [18] YU Xiang-yang, CHENG Ji-jian, DU Yong-juan. An investigation on phase transformation and photocatalytic activities of mixed TiO₂-rare earth oxidation[J]. *Glass and Enamel*, 2000, 28(2): 15-20.
- [19] 雷波, 徐悦华, 郭来秋, 罗海燕. Ce-TiO₂/硅藻土的制备、表征及其光催化活性[J]. *中国有色金属学报*, 2007, 17(5): 795-799.

- LEI Bo, XU Yue-hua, GUO Lai-qiu, LUO Hai-yan. Preparation, characterization and photocatalytic activity of Ce-TiO₂/kieselguhr[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(5): 795-799.
- [14] 李旦振, 郑 宜, 付贤智. 纳米二氧化钛的光致发光[J]. 材料研究学报, 2000, 14(6): 639-642.
- LI Dan-zhen, ZHEN Yi, FU Xian-zhi. Photoluminescence of Nano-TiO₂[J]. Chinese Journal of Material Research, 2000, 14(6): 639-642.
- [15] 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 312-313.
- ZHANG Li-de, MOU Ji-mei. Nanomaterials and nanostructure[M]. Beijing: Science Press, 2001: 312-313.
- [16] LIN J, YU J C. An investigation on photocatalytic activities of mixed TiO₂-rare earth oxides for the oxidation of acetone in air[J]. J Photochem Photobiol A: Chem, 1998, 116: 63-69.
- [17] 于向阳, 程继健, 杨 阳, 杜永娟. 稀土元素掺杂对 TiO₂ 光催化性能的影响[J]. 华东理工大学学报, 2000, 26(3): 287-290.
- YU Xiang-yang, CHENG Ji-jian, YANG Yang, DU Yong-juang. Effects of rare earth oxide doping on the photocatalytic activities of TiO₂[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2000, 26(3): 287-290.
- [18] 吴道新, 陈启元, 李 洁, 尹周澜. Nb⁵⁺掺杂 γ -TiO₂的光催化分解水析氧活性[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(1): 171-176.
- WU Dao-xin, CHEN Qi-yuan, LI Jie, YIN Zhou-lan. Photocatalytic oxidation of water to O₂ over Nb⁵⁺-dopant of γ -TiO₂ [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(1): 171-176.
- [19] 邱云萍, 张文丽. 掺杂锡离子对纳米二氧化钛薄膜光催化性能的影响[J]. 河北理工大学学报: 自然科学版, 2007, 29(3): 1-5, 22.
- DI Yun-ping, ZHANG Wen-li. Effect of Sn⁴⁺ dopant on photocatalytic performances of nanocrystalline titanium dioxide thin films[J]. Journal of Hebei Polytechnic University: Natural Science Edition, 2007, 29(3): 1-5, 22.
- [20] 李玉光. 焙烧的 P-25TiO₂ 微结构特性和光催化活性[J]. 物理化学学报, 1999, 15(1): 82-86.
- LI Yu-guang. Microstructure characteristics and photoreactivity of calcined P-25 TiO₂[J]. Acta Physico-chimica Sinica, 1999, 15(1): 82-86.

(编辑 何学锋)