

Eu₂O₃ 修饰对纳米 TiO₂ 热稳定性及光催化活性的影响

屈宜春, 井立强¹⁾, 林景升, 付宏刚¹⁾

(黑龙江大学 化学化工与材料学院 物理化学实验室, 黑龙江 哈尔滨 150080)

摘 要: 通过浸渍过程实现了 Eu₂O₃ 对溶胶水热法合成的锐钛矿相 TiO₂ 纳米粒子的表面修饰改性. 重点研究了表面修饰对纳米锐钛矿相热稳定性及光催化活性的影响. 结果表明, Eu₂O₃ 表面修饰抑制了锐钛矿相向金红石相的转变, 相变温度由 550 ℃ 左右升高到 700 ℃ 左右, 提高了纳米锐钛矿相 TiO₂ 的热稳定性, 这与 Eu₂O₃ 修饰在表面而阻碍了锐钛矿纳米粒子的直接接触有关. 与未修饰的 TiO₂ 相比, 经过 700 ℃ 高温热处理的 Eu₂O₃ 修饰的 TiO₂ 样品表现出了较高的光催化活性, 这与其结晶度提高而有利于光生电荷分离有关.

关 键 词: TiO₂; 纳米粒子; 锐钛矿热稳定性; 氧化铈表面修饰; 光催化

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

近年来, 大量文献报道了利用半导体光催化氧化降解有机污染物的研究工作, 主要采用氧化物半导体材料作为光催化剂, 如 TiO₂、ZnO、WO₃ 和 SnO₂ 等. 其中 TiO₂ 因其具有稳定的化学性质、强氧化性、无毒、成本低等优点而被普遍认为是比较理想的光催化剂^[1]. TiO₂ 主要有锐钛矿和金红石两种晶型. 金红石型 TiO₂ 具有较高的稳定性、硬度、密度、介电常数和折射率等, 但其光催化性能不如锐钛矿型的 TiO₂^[2], 而由锐钛矿和少量金红石两种晶相所形成的混晶型 TiO₂ 往往具有较高的光催化活性^[3].

新的研究成果表明, TiO₂ 由锐钛矿向金红石的相转变是从团聚的锐钛矿粒子内部界面开始的, 随着热处理温度升高, 逐渐从内部向外部扩展, 直至表面^[4], 并且相变发生往往伴随着颗粒的显著长大^[4, 5]. 因此, 通过提高纳米 TiO₂ 晶相转变温度且使其为含有少量金红石的混晶相, 可能实现具有结晶度高、粒子尺寸小等结构特点的高活性纳米 TiO₂ 的设计合成. 利用稀土元素如镧、铈、铈等的掺杂能够提高 TiO₂ 的光催化性能, 同时又可提高锐钛矿热稳定性^[6~11]. 但目前为止, 通过氧化铈对锐钛矿相 TiO₂ 纳米粒子进行表面修饰来提高其热稳定性从而达到改善其光催化性能的研究还未见报道.

在本文中, 通过浸渍和焙烧过程实现了氧化铈对锐钛矿相 TiO₂ 纳米粒子的改性, 进而提高了锐钛矿相的热稳定性, 所获得样品表现出了较高的光催化活性.

1. 实验部分

实验中所用的试剂均为分析纯, 没有进一步提纯. 所用的水为二次蒸馏水.

1.1 材料合成

将 5 mL 钛酸四丁酯和 5 mL 无水乙醇的均匀混合液缓慢地滴加到不断搅拌的 20 mL 无水乙醇、5 mL 水和 1 mL 浓硝酸(质量分数为 65 % ~ 68 %)的混合液中, 滴加结束后再搅拌 1 h, 得到淡黄色的 TiO₂ 溶胶. 将溶胶转移至聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中, 在 160 ℃ 下水热 6 h, 自然冷却至室温, 倒掉上清液得到 TiO₂ 水热粒子. 将 1 mL 浓度为 10 g/L 的硝酸铈溶液(与 TiO₂ 的质量百分比为 1 %)加入到 TiO₂ 水热粒子中, 搅拌 1 h 后, 在恒温 80 ℃ 和不断搅拌下蒸发掉大部分水分, 然后在 100 ℃ 下干燥 12 h, 最后放入马弗炉中, 从室温开始, 每分钟升温 10 ℃ 至所需温度后恒温焙烧 2 h, 得到铈修饰改性的纳米 TiO₂. 如在上述步骤中, 不加入硝酸铈溶液, 则得到未修饰改性的纳米 TiO₂.

收稿日期: 2008-11-03; 修回日期: 2009-02-10.

基金项目: 国家自然科学基金(No. 20501007); 教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-070259); 教育部科学技术研究重点项目(No. 207027)和黑龙江省杰出青年科学基金(JC200701); 黑龙江省教育厅科学技术研究项目(No. 11511283).

作者简介: 屈宜春, 女, 生于 1966 年, 副教授, 博士.

1) 通讯联系人, e-mail: Jingliq@hlju.edu.cn or Fuhg@vip.sina.com.

1.2 材料表征

用日本理学公司的 D/max — III B 型 X 射线衍射仪 (XRD) 测试样品的晶型结构和结晶度, 测试条件为: $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$), 管电压 40 KV, 管电流 30 mA; 用英国 VG ESCALAB MK II 型光电子能谱 (XPS) 测试样品的表面组成; 用日本岛津 UV-2550 紫外-可见光谱仪测试样品的漫反射 (DRS) 光学性能; 用自己搭建的表面光电压光谱仪 (SPS) 对样品的表面光伏性质进行测试^[12].

1.3 光催化性能测试

在光催化性能测试过程中, 是以 100 mL 的玻璃烧杯为反应器, 用 150 W 氙灯 (类似太阳光) 为

光源, 其距离反应器约 12 cm 从侧面透过玻璃壁照射. 在 60 mL 浓度为 10 mg/L 的 RhB 水溶液中加入 0.1 g 催化剂, 首先暗处搅拌 15 min, 然后开始光照. 光催化反应 1 h 后, 取一定量的样液离心分离. 利用分光光度计通过测定约在 553.5 nm 处的特征吸收值来检测 RhB 的浓度, 降解率可根据公式 $(C_0 - C_1)/C_0$ 来计算, 其中 C_0 和 C_1 分别为原始的和光催化 1 h 后的 RhB 水溶液的浓度.

2 结果与讨论

2.1 XRD 测试

图 1a 是分别经 500 °C、550 °C、600 °C 和 700

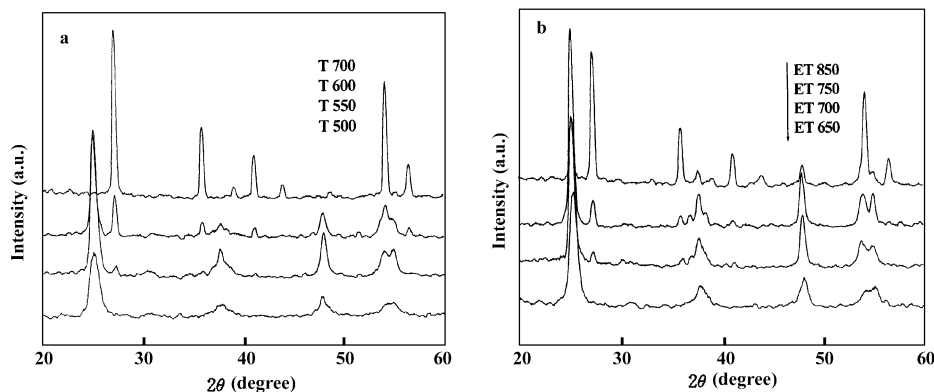


图 1 经不同温度热处理 TiO_2 样品的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of TiO_2 samples calcined at different temperature

°C 温度热处理的未修饰的 TiO_2 样品的 XRD 图 (分别用 T500, T550, T600, T700 表示). 图中 $2\theta = 25.2^\circ$ 和 27.4° 处出现的衍射峰, 归属于锐钛矿相 101 晶面和金红石相 110 晶面的特征衍射峰. 由图可见, 热处理温度为 500 °C 时, 样品基本以锐钛矿相存在, 当焙烧温度达到 550 °C 时, 样品中出现少量的金红石相, 利用锐钛矿相和金红石相的质量因子比值 (1.265) 以及特征衍射峰强度^[13], 估算其晶相组成约 80 % 为锐钛矿相. 随焙烧温度的升高, 样品的结晶度逐渐增高, 金红石相含量逐渐增大, 温度达到 700 °C 时, 锐钛矿相消失, 完全转变为金红石相.

图 1b 是分别经 650 °C、700 °C、750 °C 和 850 °C 温度热处理的铈修饰 TiO_2 样品的 XRD 图 (分别用 ET650, ET700, ET750, ET850 表示). 从图可以看出, 与未修饰的样品相同, 随着热处理温度的升高, 样品的结晶度逐渐增高, 但不同的是当热处理温度为 650 °C 时, 样品基本还以锐钛矿相存在, 温

度为 700 °C 时, 出现约 20 % 左右的金红石相, 焙烧温度达到 850 °C 时, 样品中仍有 20 % 左右的锐钛矿相, 可见与未进行改性的 TiO_2 相比, 铈表面修饰改性的纳米锐钛矿相 TiO_2 具有较高的热稳定性.

2.2 XPS 测试

图 2 是经 700 °C 热处理的铈修饰 TiO_2 样品上 O1s, Ti2p 和 Eu3d 的 XPS 谱图. 由图可知, 样品表面上 $\text{Ti}2p_{3/2}$ 、 $\text{Ti}2p_{1/2}$ 、O1s 的峰分别位于 458.8 eV、464.6 eV 和 530.1 eV 处, 与 TiO_2 图谱一致. $\text{Eu}3d_{5/2}$ 峰位于 1135.6 eV 处, 与块体材料 Eu_2O_3 中 $\text{Eu}3d_{5/2}$ 的结合能完全相同^[14], 说明铈以 Eu_2O_3 的形式修饰在 TiO_2 的表面. 但从前面 XRD 谱图上没有发现铈的相应物相, 这表明 Eu_2O_3 含量很少且比较均匀地分散在样品的表面. 文献报道^[15, 16], TiO_2 的相转变发生在相互接触的锐钛矿粒子间的界面上, 本实验中由于 Eu_2O_3 均匀地修饰在锐钛矿粒子的表面, 可能有效地阻止了锐钛矿粒子间的直接接触, 从而抑制了金红石相的形成, 以至于使锐钛矿相的

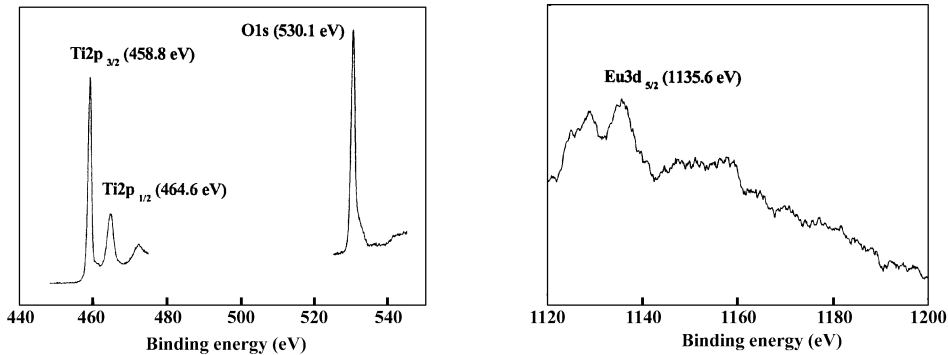


图 2 Eu 修饰 TiO₂ 样品上 O1s, Ti2p 和 Eu3d 的 XPS 谱图

Fig. 2 XPS spectra of O1s, Ti2p and Eu3d on Eu-modified TiO₂

热稳定性得到提高.

2.3 DRS 测试

图 3 是不同TiO₂样品的紫外-可见漫反射光谱

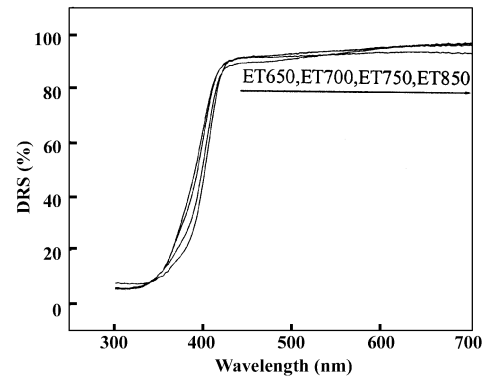


图 3 铕修饰的不同 TiO₂ 样品的 Uv-Vis DRS 谱图

Fig. 3 Uv-Vis DRS spectra of different Eu-modified TiO₂ samples

图. 由图可知, TiO₂ 样品在波长小于 400 nm 范围内发生了显著吸收, 这是由 TiO₂ 的带带电子跃迁引起的^[17]. 同时发现, 随着热处理温度升高, 光谱吸收带边发生红移, 这主要是由于样品中金红石含量逐渐增大而导致的.

2.4 SPS 测试

表面光电压谱是一种光作用光谱, 其信号响应基础是光吸收, 所以能够反映样品的光学吸收特性. 表面光电压 (SPV) 源于半导体材料表面和本体之间 (或空间电荷区) 的光致电荷载流子在自建电场作用下的有效分离, 因此也能够反映样品激发状态光生载流子的分离、复合等信息^[18]. 图 4 反映了 Eu₂O₃ 修饰的 TiO₂ 样品的表面光伏响应谱图.

从图 4 可知, 样品的 SPS 信号响应峰均约在 345 nm 处, 此信号对应于 TiO₂ 半导体中价带电子向导带的带带跃迁^[19]. 当热处理温度从 650 °C 升

高到 700 °C 时, 样品的 SPS 信号随之升高, 分析认

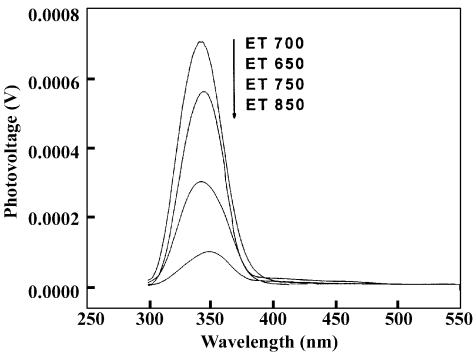


图 4 铕修饰的不同 TiO₂ 样品的 SPS 谱图

Fig. 4 SPS responses of different Eu-modified TiO₂ samples

为这与样品的结晶度增加有关, 结晶度提高, 能带结构完整, 能带弯曲显著, 自建电场较强, 有利于光生电荷分离, 同时结晶度增加, 表面缺陷随之减少, 这会降低光生载流子复合中心的数量^[20, 21], 同样有利于光生电荷的分离. 另外, 含有少量金红石的混晶相也是有利的于光生电荷分离的. 但随着焙烧温度的继续升高, SPS 信号反而开始下降, 850 °C 时达到最低, 这是主要是由于样品中金红石的含量增加过多而导致的. 基于表面光电压谱原理可知, SPS 信号越强, 光生载流子分离效率越高. 这样, 可以推测 700 °C 热处理的样品可能表现出较高的光催化活性.

2.5 光催化活性测试

本实验根据 RhB 的降解率评价 TiO₂ 的光催化活性. 根据我们以前的实验结果, 未修饰的 TiO₂ 样品经过热处理时, 若温度过高, 由于样品中金红石含量的增大导致光催化性能下降, 而温度过低, 样品的结晶度较差同样会导致光催化性能的降低, 其中热处理温度为 550 °C 的具有少量金红石的混晶相

样品表现出较高的光催化性能^[20].

图5反映RhB在修饰后的样品与T550上光催

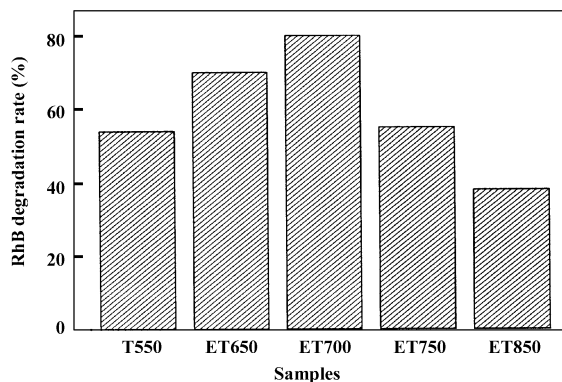


图5 RhB在不同TiO₂样品上的光催化降解率

Fig. 5 Photocatalytic degradation rate of RhB on different TiO₂ samples

化反应1 h后的降解率. 值得注意的是, 经过650℃和700℃高温热处理后, Eu₂O₃修饰的样品表现出了优于T550的光催化活性, 且700℃时达到最高. 热处理温度的提高使锐钛矿结晶度增大, 从而提高了光生电荷的分离效率. 而随着热处理温度的继续升高, 样品中金红石含量增加过大使光生电荷的分离效率下降, 最终导致光催化性能开始逐渐降低. 与T550相比, 适量Eu₂O₃修饰后纳米TiO₂的吸附性能略有降低, 说明Eu₂O₃修饰可能稍微地降低了TiO₂光催化剂的比表面积, 这可能与热处理温度提高有关. 但是光催化活性却明显提高, 这恰恰说明结晶度提高而有利于光生电荷分离是最终影响活性的关键因素.

3 结 论

通过Eu₂O₃对TiO₂纳米粒子的表面修饰实现了锐钛矿热稳定性的提高, 高的热稳定性而有利于纳米锐钛矿的结晶度升高, 进而促进光生电荷分离, 最终导致光催化活性提高. 为设计合成高性能的TiO₂基光催化剂提供了思路, 并能够扩展纳米TiO₂基光催化剂的使用范围, 如搪瓷涂层等.

参考文献:

- [1] Tryk D A, Fujishima A, Honda K. *Electrochim Acta* [J], 2000, **45**(15/16): 2 363 ~ 2 376
- [2] Linsebigler A L, Lu G, Yates J T. *Chem. Rev.* [J], 1995, **95**(3): 735 ~ 758
- [3] Karakitsou K E, Verykios X E. *J. Phys. Chem.* [J], 1993, **97**(6): 1 184 ~ 1 189
- [4] Zhang J, Li M J, Feng Z C, *et al.* *J. Phys. Chem. B* [J], 2006, **110**(2): 927 ~ 935
- [5] Reidy D J, Holmes D J, Morris M A. *Ceram Int* [J], 2006, **32**(3): 235 ~ 239
- [6] a. Li Hui-quan (李慧泉), Li Yue-xiang (李越湘), Zhou Xin-mu (周新木), *et al.* *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2004, **18**(4): 304 ~ 309
b. Li Min (李敏), Li Yue-xiang (李越湘), Peng Shao-qin (彭绍琴), *et al.* *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2008, **22**(2): 166 ~ 171
c. Li Jin-huan (李金环), Kang Wan-li (康万利), Yan Wen-hua (闫文华), *et al.* *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2008, **22**(3): 265 ~ 270
- [7] Huo Y N, Zhu J, Li J X, *et al.* *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 2007, **278**(1/2): 237 ~ 243
- [8] Sohn J R, Shin D C. *Appl. Catal. B: Environ* [J], 2008, **77**(3/4): 386 ~ 394
- [9] Wu X H, Qin W, Ding X B, *et al.* *J. Phys. Chem. Sol.* [J], 2007, **68**(12): 2 387 ~ 2 393
- [10] Maria S P, Francisco, Valmor R, *et al.* *Chem. Mater.* [J], 2004, **14**(6): 2 514 ~ 2 518
- [11] Pushpal G, Amitava P. *J. Phys. Chem. C* [J], 2007, **111**(19): 7 004 ~ 7 010
- [12] Lin Y H, Wang D J, Zhao Q D, *et al.* *J. Phys. Chem. B* [J], 2004, **108**(10): 3 202 ~ 3 206
- [13] Zhang Q H, Gao L, Guo J K. *Appl. Catal. B: Environ* [J], 2000, **26**(3): 207 ~ 215
- [14] Yang Lei (杨雷), Tang Yuan-hong (唐元洪), Chen Jiang-hua (陈江华), *et al.* *Funct Mater* (China) (功能材料) [J], 2008, **39**(2): 205 ~ 212
- [15] Lee G H, Zuo J M. *J. Am. Ceram. Soc.* [J], 2004, **87**(3): 473 ~ 479
- [16] Zhang H Z, Banfield J F. *J. Mater Res.* [J], 2000, **15**(2): 437 ~ 448
- [17] Rane K S, Mhalsiker R, Yin S, *et al.* *J. Sol. State Chem.* [J], 2006, **179**(10): 3 033 ~ 3 044
- [18] Jing L Q, Sun X J, Shang J, *et al.* *Sol. Energy Mater Sol. Cells* [J], 2003, **79**(2): 133 ~ 151
- [19] Wang B Q, Jing L Q, Qu Y C, *et al.* *Appl. Surf. Sci.* [J], 2006, **252**(6): 2 817 ~ 2 825
- [20] Jing L Q, Li S D, Song S, *et al.* *Sol. Energy Mater Sol. Cells* [J], 2008, **92**(9): 1 030 ~ 1 036
- [21] Sadeghi M, Liu W, Zhang T G, *et al.* *J. Phys. Chem.* [J], 1996, **100**(50): 19 466 ~ 19 474

Effects of Modification with Eu_2O_3 on the Thermal Stability and Photocatalytic Activity of Nanosized TiO_2

QU Yi-chun, JING Li-qiang¹⁾, LIN Jing-sheng, FU Hong-gang¹⁾

(*The Laboratory of Physical Chemistry, School of Chemistry and Materials Science,
Heilongjiang University, Harbin 150080, China*)

Abstract: Eu_2O_3 surface modification of anatase TiO_2 nanoparticles synthesized by a sol-thermal process has been completed through an impregnation process. The effects of modification on the thermal stability of anatase and the activity of photocatalysis were mainly investigated. The results showed the phase transformation temperature increased from near 550 °C to about 700 °C. The modification retarded the phase transformation from anatase to rutile and enhanced the thermal stability of nanosized anatase TiO_2 . since Eu_2O_3 modified on TiO_2 surface to prevent the anatase particles from contacting directly. During the processes of photocatalytic degradation RhB, TiO_2 modified with Eu_2O_3 by thermal treatment at 700 °C exhibited high activity compared with un-modified TiO_2 , which is attributed to the enhancing of crystallinity so as to promote photoinduced charge separation.

Key words: TiO_2 ; Nanoparticles; Anatase thermal stability; Eu_2O_3 surface modification; Photocatalysis