

电化学法研究 La-F 两步共掺杂 纳米 TiO₂ 的催化机理

王瑞芬¹, 宋金玲¹, 李 裕¹, 安胜利¹, 王福明², 程 锦²

(1. 内蒙古科技大学, 内蒙古 包头 014010)

(2. 北京科技大学, 北京 100083)

摘 要: 以钛酸四丁酯、硝酸镧和氟化钠等为原料, 采用原位掺杂方式制备了 La-F 两步共掺杂 TiO₂ 光催化剂。通过 XRD、SEM、XPS 和 UV-Vis 对样品进行了表征, 并对样品进行了光催化性能及电化学交流阻抗的测试。结果表明, 所制样品均为锐钛矿型 TiO₂, La-F 共掺杂使 TiO₂ 的晶格发生了较大畸变且晶粒得到了细化, 两步共掺杂会加剧样品颗粒间的团聚, 也使 TiO₂ 的禁带宽度降低。两步共掺杂样品中 TiO₂ 与 La_x-F_y-TiO₂ 间形成异质结, 可有效降低光生电子-空穴的复合, 提高载流子浓度。当 La 和 F 的掺杂比为 1.5% 和 10% 时, 两步共掺杂样品的载流子浓度为 $1.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 120 min 时可见光下对亚甲基蓝降解率达到 96%, 为同等条件下纯 TiO₂ 的 2.6 倍。

关键词: 原位合成; La-F 两步共掺杂; TiO₂; 电化学交流阻抗; 光催化机理

中图分类号: O643.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)08-2562-06

自 Fujishima^[1] 在 TiO₂ 电极上发现光致分解水的现象后, 开启了利用半导体光催化研究的里程碑, TiO₂ 也成为了应用最为广泛的光催化材料, 尤其是在光降解有机污染物^[2,3] 和光解水^[4] 等方面都发挥着不可替代的作用。可见光下二氧化钛几乎不能进行光催化反应, 目前有很多通过离子掺杂^[5,6]、半导体复合^[7] 等方式来提高二氧化钛光催化效率的研究, 但对半导体复合后电子行为及催化活性提高机理的探索较少。

因此, 本研究拟制备 La-F 共掺杂 TiO₂ 后, 再通过“自复合”制备出 La-F 两步共掺杂的复合光催化剂, 通过电化学交流阻抗 (EIS)^[8] 法, 对 La-F 两步共掺杂二氧化钛进行研究, 探索半导体晶型、能带结构与禁带宽度及载流子浓度之间的关系, 通过研究体系内电子行为来研究复合光催化剂的性能具有一定的指导意义。

1 实 验

0.5 mol/L 的 NaF 和 0.1 mol/L 的 La(NO₃)₃ 溶液备用。17 mL 钛酸四丁酯与一定量 La(NO₃)₃ 溶液溶解在 100 mL 无水乙醇中, 搅拌下将该混合液滴加到一定量 NaF 溶液中, 滴完后搅拌 12 h。将溶胶 100 °C 烘干 10 h, 再于 500 °C 下焙烧 2 h 得 La-F 共掺杂 TiO₂。

La(NO₃)₃ 和 NaF 溶液的体积按与钛的摩尔比计算确定, 样品记为: La_x-F_y-TiO₂, x、y 代表 La 和 F 与钛的摩尔百分比。取 1.0 g 共掺杂样品加入到由 17 mL 钛酸四丁酯制得 TiO₂ 溶胶中, 搅拌 48 h, 将溶胶在 70 °C 的水浴中陈化 9 h, 80 °C 真空干燥 1 h, 500 °C 焙烧 2 h, 得 TiO₂/La_x-F_y-TiO₂ 复合催化剂, 记为 D-La_x-F_y-TiO₂。

准备长 4 cm, 宽 2 cm 的导电玻璃。0.6 g 催化剂中加 2 mL 无水乙醇和 1 mL 水, 研磨 0.5 h, 80 °C 下真空干燥 0.5 h, 再研磨 0.5 h 后干燥, 反复 4 次。将研磨好的悬浮液滴在处理好的导电玻璃上, 用涂敷法把悬浮液均匀地涂敷在导电玻璃表面 (面积为 4 cm²)。

采用德国布鲁克 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪进行物相组成分析; 日本电子 JSM-6701F 型冷场发射扫描电子显微镜进行表面形貌表征; 日本 Hitachi 的 U-3900 型紫外-可见分光光度计分析样品的光吸收性能; 日本岛津 Kratos 公司 AXIS Ultra 型 X 射线光电子能谱仪进行 XPS 测试; 交流阻抗实验在美国 AMETEK 公司生产的 PARSTAT2273 型电化学工作站上进行。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

不同纳米 TiO₂ 样品的 XRD 图谱如图 1 所示。衍

收稿日期: 2018-08-10

基金项目: 国家自然科学基金 (51474133); 内蒙古自然科学基金 (2015MS0571)

作者简介: 王瑞芬, 女, 1981 年生, 博士, 副教授, 内蒙古科技大学材料与冶金学院, 包头 内蒙古 014010, 电话: 0472-5288670, E-mail: jery19810528@126.com

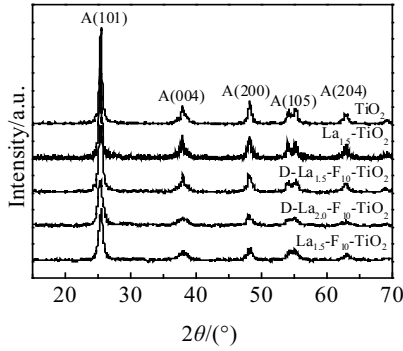


图 1 不同纳米 TiO₂ 样品的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of different TiO₂ nanoparticles

射峰体现为明锐的尖峰，表明其结晶良好。掺杂没有改变 TiO₂ 的物相结构，图谱中均出现了与锐钛矿相 TiO₂ 的(101)、(004)、(200)、(105)和(204)晶面所对应的特征衍射峰。随镧掺杂量增大衍射峰呈增宽变矮的趋势。据谢乐公式知随衍射峰半峰宽增加晶粒尺寸减小，说明镧的掺杂有细化晶粒的作用。两步共掺杂样品的图谱中没有镧或氟化合物的衍射峰，说明在原来氟和镧掺杂的基础之上，进一步进行两步共掺杂的过程并没有改变掺杂进入的氟和镧的掺杂状态。

掺杂 TiO₂ 晶格的畸变程度 ϵ 可以通过公式： $\epsilon = \Delta d/d = \beta/4\text{tg}\theta^{[9]}$ 来估算，式中 β 为 XRD 衍射峰的半高

表 1 不同纳米 TiO₂ 样品的晶粒大小和晶格参数
Table 1 Crystallite size and cell parameters of different TiO₂ nanoparticles

| Sample | Grain size/nm | a/nm | c/nm | Cell volume/nm ³ |
|--|---------------|---------|---------|-----------------------------|
| TiO ₂ | 26 | 0.37768 | 0.94821 | 0.13525 |
| La _{1.5} -TiO ₂ | 12 | 0.37832 | 0.94756 | 0.13562 |
| La _{1.5} -F ₁₀ -TiO ₂ | 12 | 0.37829 | 0.95128 | 0.13613 |
| D-La _{1.5} -F ₁₀ -TiO ₂ | 11 | 0.37831 | 0.95067 | 0.13606 |
| D-La ₂ -F ₁₀ -TiO ₂ | 12 | 0.37810 | 0.95092 | 0.13594 |

宽，由公式可以推算出掺杂引起的晶格畸变程度随掺杂量的增加而加大。估算所得晶粒大小及晶格常数列于表 1。掺杂离子 La 的半径大于 Ti，掺杂样品的晶胞体积均有不同程度的增大，晶格常数 a 和 c ，其变化规律是 a 值增大而 c 值减小，但变化幅度有大有小，晶胞体积有增有减，并不呈单调性，呈现了晶格畸变的各向异性^[10]。

2.2 形貌分析

部分样品的 SEM 照片及掺杂元素的 EDS 面扫描如图 2 所示。图 2c 是 D-La_{1.5}-F₁₀-TiO₂ 的 EDS 能谱。共掺杂样品均为近球状的颗粒，图 2a 表明镧-氟共掺杂样品分散较为均匀，颗粒间几乎没有团聚和聚集，粒径在几十纳米，而图 2b 所示两步共掺杂样品，虽然形貌上仍是大小均匀的颗粒，但颗粒间的团聚较为严重，颗粒间的界限也很模糊。这些区别主要由于样品制备过程的不同，两步共掺杂样品由于再一次经历高

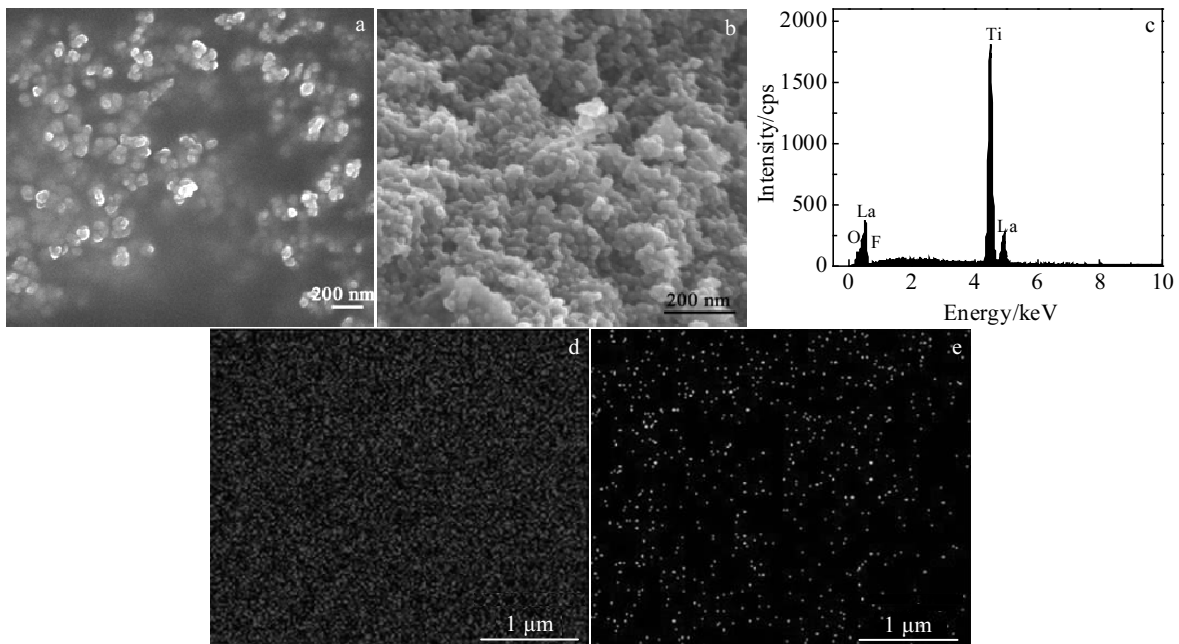


图 2 La_{1.5}-F₅-TiO₂ 和 D-La_{1.5}-F₁₀-TiO₂ 的 SEM 照片和 D-La_{1.5}-F₁₀-TiO₂ 的 EDS 能谱及 EDS 元素面扫描

Fig.2 SEM images of La_{1.5}-F₅-TiO₂ (a), and D-La_{1.5}-F₁₀-TiO₂ (b); EDS spectrum (c) and EDS mapping of La (d) and F (e) of D-La_{1.5}-F₁₀-TiO₂

温，而较长时间的高温焙烧必然会导致产物颗粒间的团聚和融合。图 2d, 2e 是对样品 D-La_{1.5}-F₁₀-TiO₂ 的 FE-SEM 照片(图 2b)进行 EDS 元素 La 和 F 面扫描。由图可知样品中掺杂元素 La 和 F 也非常均匀地分散在样品中。

2.3 表面元素分析

D-La_{2.0}-F₁₀-TiO₂ 的 XPS 全谱及 Ti、La、F 和 O 的精细谱如图 3 所示。由图 3a 可知样品表面除 Ti、O、C 外，还有 La 3d 及 F 1s 的峰，说明 La 和 F 已有效进入 TiO₂。图 3b 中位于 458.45 和 464.25 eV 的肩峰是 Ti 2p 轨道自旋分裂成 Ti 2p_{1/2} 和 Ti 2p_{3/2}，是 Ti 的+4 引起的谱峰，与本课题组^[11]La-B-TiO₂ 中 Ti 位于 458.07 和 463.92 eV 的肩峰相比，Ti 结合能均有所减小。主要是由于 F 比 B 的电负性大，当 F 进入 TiO₂ 与 Ti 成键后，轨道中的电子由于电负性的差异而自发从 Ti 原子向 F 原子转移，使 Ti 周围的电子云密度减小，结合能升高^[12]。图 3c La 3d 高分辨谱中 852.6 和 835.55 eV 处的峰对应 La 3d_{3/2} 和 La 3d_{5/2} 的电子结合能，分峰后这 2 个峰旁边都有伴峰，这是 La³⁺ 在 XPS 中典型的谱峰特征，可知样品表面 La 主要以三价存在，结合 XRD，产物中 La 部分以 Ti-O-La 键的形式存在于 TiO₂ 晶格中。

图 3d F 元素 1s 轨道的高分辨图中在 684.05 和

688.1 eV 处的 2 个谱峰，拟合可知在 684.05 eV 的谱峰是由化学吸附在 TiO₂ 颗粒表面的氟离子所产生的^[13]，而结合能在 688.1 eV 处的谱峰是典型的氟取代 TiO₂ 的晶格氧，形成 F-Ti-O 键所产生^[14]，样品中 2 种 F 共存，证明掺杂引入的 F 并没有完全进入 TiO₂ 晶格当中。图 3e 是表面 O 元素 1s 轨道的高分辨 XPS 图谱，可拟合为 2 个位于 529.85 和 531.5 eV 处的独立峰，位于 529.85 eV 处的主峰归属于 TiO₂ 中的 Ti-O 键而 531.5 eV 处的谱峰对应 TiO₂ 中的羟基。物理吸附的 H₂O 在 XPS 测试的超高真空条件下极易解吸，因此通常 XPS 测得的羟基主要来源于 TiO₂ 表面化学吸附的 H₂O^[15]。

2.4 光吸收性能分析

图 4 是两步镧-氟共掺杂 TiO₂ 的 UV-vis 吸收光谱图。可见掺杂样品较之于 TiO₂ 在紫外和可见光区的吸收都有一定的提高，但共掺杂样品在紫外光区的吸收增强程度明显大于可见光区，但不同样品在可见光区的吸收强度及吸收边带位置均无显著差异。样品的吸收边带波长 (λ_g) 也发生了一定红移，相应地其禁带宽度均有所降低，当氟的掺杂量为 5%、镧的掺杂量在 1.0% 和 1.5% 时，样品的吸收边均红移了约 30 nm，禁带宽度减小了 0.21 eV，一定程度上提高了光催化剂的可见光活性利用率。

样品吸收谱的红移和禁带宽度的变小主要可归因于

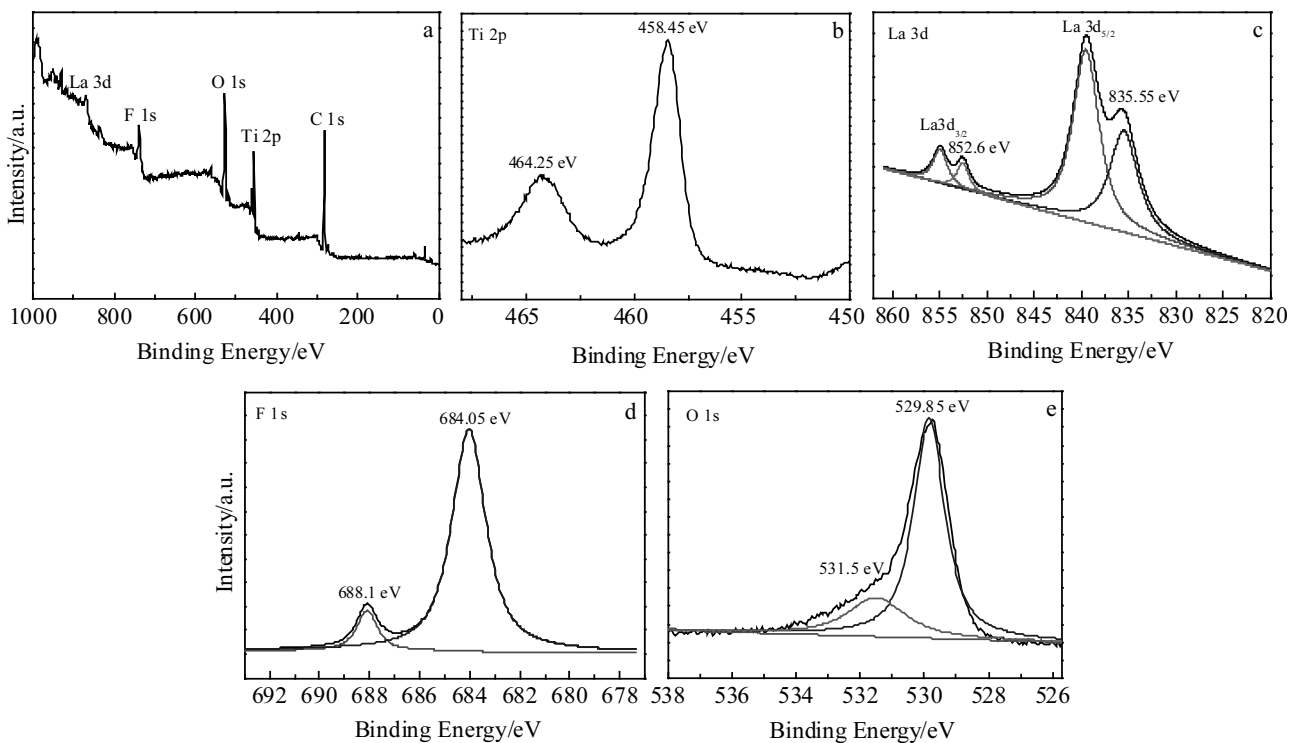


图 3 D-La_{2.0}-F₁₀-TiO₂ 的 XPS 图谱

Fig.3 XPS spectra of D-La_{2.0}-F₁₀-TiO₂: (a) full spectrum, (b) Ti 2p, (c) La 3d, (d) F 1s, and (e) O 1s

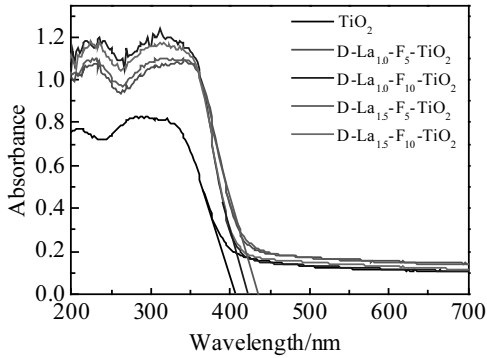


图 4 不同 TiO₂ 样品的紫外-可见吸收光谱
Fig.4 UV-Vis DRS for different TiO₂ samples

掺入的镧离子对 TiO₂ 的电子结构产生了干扰，镧的掺入在 TiO₂ 导带和禁带之间引入了新的杂质能级，杂质能级与 TiO₂ 的导带和价带发生杂化，使导带下移同时价带上移，因而使得掺杂改性后的 TiO₂ 禁带宽度变小^[16]。

2.5 电化学性能测试

2.5.1 交流阻抗谱测试

采用三电极体系，TiO₂ 为工作电极，Pt 为对电极，甘汞电极为参比电极。EIS 测试：频率 100 kHz~0.01 Hz，振幅 5 mV。测定不同电极在不同偏压下的交流阻抗图，由此得出半导体样品空间电荷层电容值随外加偏压改变的情况，采用莫特-肖特基做图法(由 C_{sc}^{-2} 对 V 做图)求得不同 TiO₂ 电极的平带电势(V_{fb})和载流子浓度(N_D)。

图 5 是不同共掺杂电极在 -0.3 V 时的交流阻抗谱图。阻抗谱中阻抗圆弧半径的大小对应着电荷转移电阻的大小和光生电子-空穴的分离效率。由图可知纯 TiO₂ 阻抗弧的半径最大，其余样品的阻抗弧随着镧掺杂量的增加半径逐渐减小，而相同频率下阻抗弧半径

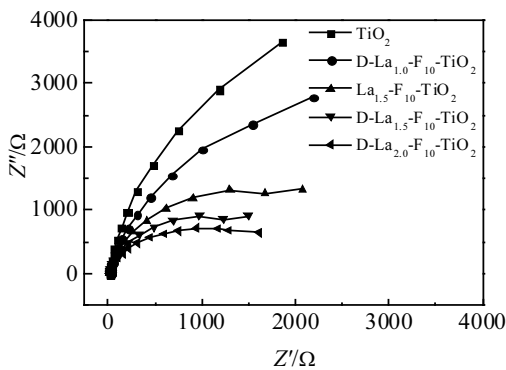


图 5 不同 TiO₂ 电极的 Nyquist 图
Fig.5 Nyquist plots of different TiO₂ electrodes

小的曲线，对应的电容常数大，产生的法拉第电流的阻抗值较小，电极上的反应就更容易发生^[17]。

2.5.2 平带电势及载流子浓度的测定

Mott-Schottky 方程^[18]：

$$C_{sc}^{-2} = \frac{2}{q\epsilon\epsilon_0 N_D A^2} \left(V - V_{fb} - \frac{kT}{q} \right) \quad (1)$$

其中， q 是电荷电量； ϵ 是 TiO₂ 介电常数； ϵ_0 是真空介电常数； N_D 是半导体载流子浓度； A 是电极面积； V 是外加偏压； V_{fb} 是平带电势； k 是玻尔兹曼常数。根据方程，做 Mott-Schottky 图如图 6 所示。

利用图 6 中的直线部分，求得图中直线与电位轴的截距 V_0 与斜率 Z 后，按下式分别计算 V_{fb} 和 N_D ：

$$V_{fb} = V_0 - \frac{kT}{q} \quad (2)$$

$$N_D = \frac{2}{q\epsilon\epsilon_0 N_D A^2} \quad (3)$$

所得具体数据列于表 2 中。

纯 TiO₂ 的平带电势在 -0.52 eV 左右，与文献[19]报道吻合。掺杂镧电极的平带电势随镧的量增加而不断正移，平带电势正移时费米能级会向下移动^[20]，TiO₂ 是 n 型半导体，其费米能级靠近导带一侧，随着镧掺杂量的增加 La-TiO₂ 与 TiO₂ 的费米能级之差也越来越大，由费米能级不同引起的自由电子迁移而形成的内建电场强度也逐渐增大^[21]，从而加速光生电子-空穴的

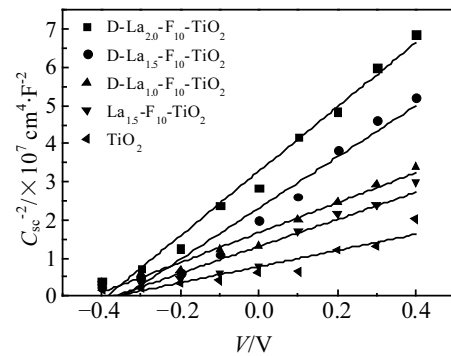


图 6 不同 TiO₂ 电极的 Mott-Schottky 图
Fig.6 Mott-Schottky diagram of different TiO₂ electrodes

表 2 不同 TiO₂ 电极的 V_{fb} 和 N_D 值
Table 2 V_{fb} and N_D values of different TiO₂ samples

| Sample | V_{fb}/V | $N_D/\times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ |
|--|------------|--------------------------------------|
| TiO ₂ | -0.52 | 2.61 |
| La _{1.5} -F ₁₀ -TiO ₂ | -0.48 | 4.36 |
| D-La _{1.0} -F ₁₀ -TiO ₂ | -0.45 | 5.1 |
| D-La _{1.5} -F ₁₀ -TiO ₂ | -0.36 | 15 |
| D-La _{2.0} -F ₁₀ -TiO ₂ | -0.32 | 16 |

分离，这也解释了上述数据中载流子浓度逐渐增大的内部原因。

2.6 光催化性能分析

不同样品在可见光下降解亚甲基蓝的光催化结果如图 7 所示。可见光由 300 W 氙灯提供，降解时间 120 min。图中不同降解率曲线间有明显的差距，纯 TiO₂ 和 La 单掺杂 TiO₂ 对于亚甲基蓝的降解率明显低于其他共掺杂样品，由降解曲线的斜率也可看出共掺杂样品在该条件下可以迅速将亚甲基蓝分解。两步共掺杂样品较之于共掺杂样品具有更快、更好的降解效果，降解时间为 60 min 时，两步共掺杂样品对亚甲基蓝的降解率均达到 90% 以上，当降解时间为 120 min 时，降解率都达到了 96% 及以上，几乎实现了污染物的完全降解。

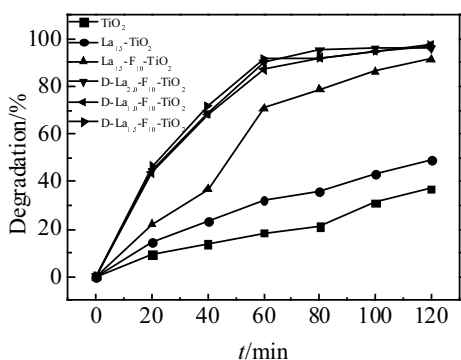


图 7 不同 TiO₂ 对亚甲基蓝的降解率对比图

Fig.7 Photodegradation rate of MB using different catalyst

3 结论

1) 通过原位掺杂法制备了两步镧-氟共掺杂二氧化钛光催化剂，掺杂及掺杂方式的改变并未使 TiO₂ 的晶型发生转变，只是引起了其晶格畸变和晶粒细化。

2) 掺杂导致 TiO₂ 在紫外-可见吸收光谱中吸收带边发生红移，相应地降低了禁带宽度。

3) 随着镧掺杂量的增加，两步镧-氟共掺杂 TiO₂ 中由于内建电场的作用导致载流子浓度逐渐增大，光催化性能得以提高，可见光下 120 min 对于亚甲基蓝的降解率均达到 96% 以上。

参考文献 References

[1] Fujishima A, Honda K. *Nature*[J], 1972, 238: 37

[2] Zhou G H, Ding H Y, Zhu Y F *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2016, 45(5): 1117

[3] Wang S L, Lin S H, Zhang D Q *et al. Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2017, 215: 85

[4] Meng Chao(孟超), Wang Hua(王华), Wu Yubin(吴煜斌) *et al. Acta Chimica Sinica*(化学学报)[J], 2017, 75(5): 508

[5] Tang H, Chang S F, Wu K Q *et al. RSC Adv*[J], 2016, 6: 63 117

[6] Lian Z C, Wang W C, Li G S *et al. ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2017, 9(20): 16 959

[7] Zhang Chunyong(张春勇), Li Mingshi(李明时), Lu Mohong(鲁墨弘) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(2): 322

[8] Yu H G, Liu W J, Wang X F *et al. Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2018, 225: 415

[9] Vaiano V, Sacco O, Sannino D *et al. Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2015, 170-171: 153

[10] Fan X, Wan J, Liu E Z *et al. Ceram Int*[J], 2015, 41(3): 5107

[11] Wang Ruifen(王瑞芬), Wang Fuming(王福明), Song Jinling(宋金玲) *et al. Acta Physico-Chimica Sinica*(物理化学学报)[J], 2016, 32(2): 536

[12] Yu W, Liu X J, Pan L K *et al. Appl Surf Sci*[J], 2014, 319: 107

[13] Cai Chenling(蔡陈灵), Wang Jinguo(王金果), Cao Fenglei(曹锋雷) *et al. Chinese Journal of Catalysis*(催化学报)[J], 2011, 32(5): 862

[14] Yang H G, Sun C H, Qiao S Z *et al. Nature*[J], 2008, 453: 638

[15] Yu J G, Wang G H, Cheng B *et al. Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2007, 69(3-4): 171

[16] Vaiano V, Sacco O, Sannino D *et al. Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2015, 176-177: 594

[17] Oh K M, Cho S W, Kim G O *et al. Electrochim Acta*[J], 2014, 135: 478

[18] Guo Yuan(郭源), Li Yongjun(李永军), Xia Xi(夏熙) *et al. Acta Physico-Chimica Sinica*(物理化学学报)[J], 2001, 17(4): 372

[19] Randeniya L K, Bendavid A, Martin P J *et al. J Phys Chem C*[J], 2007, 111(49): 18 334

[20] Kanta A F, Poelman M, Decroly A. *Sol Ener Mat Sol C*[J], 2015, 133: 76

[21] Arana J, Diaz O G, Rodriguez J M D *et al. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*[J], 2003, 197(1-2): 157

Catalytic Mechanism of La-F Two-Step Co-Doping TiO₂ by Electrochemical Method

Wang Ruifen¹, Song Jinling¹, Li Yu¹, An Shengli¹, Wang Fuming², Cheng Jin²

(1. Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China)

(2. University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: La-F two-step co-doping TiO₂ photocatalysts were prepared by in-situ doping method using tetrabutyl titanate, lanthanum nitrate, and sodium fluoride as the main materials. The prepared samples were characterized by XRD, SEM, XPS and UV-Vis DRS. The photocatalytic property under visible light was evaluated by the photo degradation of methylene blue. The results show that all the samples exhibit homogeneous anatase TiO₂. La-F co-doping leads to larger lattice distortion and refines the grain size of TiO₂. The morphology of samples are spherical in shape but the aggregation degree is different, and the two-step co-doping could aggravate the reunion of the sample particles because of the difference of their preparation process. The La-F co-doping also could cause the band gap decreasing accordingly. Simultaneously, n-n heterojunction forms between TiO₂ and La_x-F_y-TiO₂ in the two-step co-doping TiO₂ samples, and reduces the recombination of photo-generated electron and hole effectively, and then enhances the charge carrier concentration. When the doping ratio of La and F in the two-step La-F co-doping sample are 1.5% and 10%, the carrier concentration reaches $1.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, and the degradation rate of methylene blue under visible light is 96% at 120 min, which is 2.6 times of that of pure TiO₂ under the same condition.

Key words: in-situ synthesis; La-F two-step co-doping; TiO₂; electrochemical impedance; photocatalytic mechanism

Corresponding author: Wang Ruifen, Ph. D., Associate Professor, School of Materials and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, P. R. China, Tel: 0086-472-5288670, E-mail: jery19810528@126.com