

稀土元素掺杂 TiO₂ 研究进展

朱晓东^{1,2} 王尘茜¹ 雷佳浩¹ 文桂岚¹ 易 倩¹ 冯 威^{1,2*}

(1.成都大学机械工程学院,成都 610106;

2.成都理工大学材料与化学化工学院,成都 610059)

摘 要 TiO₂ 由于其优异的光电性能在环境保护、太阳能电池、抗菌抑菌等领域都有重要的应用。而纯 TiO₂ 因为太阳能利用率较低以及光生电子空穴对较快的复合使其性能不能得到充分发挥。稀土元素掺杂能减小禁带宽度以及捕获光生电子或空穴,使光催化性能以及光电转换效率提高。综述了近年来稀土元素单掺杂、稀土元素共掺杂 TiO₂ 的制备以及研究最新进展。

关键词 TiO₂, 稀土元素掺杂, 光催化性能, 研究进展

Research progress on rare earth element doped TiO₂

Zhu Xiaodong^{1,2} Wang Chenxi¹ Lei Jiahao¹ Wen Guilan¹ Yi Qian¹ Feng Wei^{1,2}

(1.College of Mechanical Engineering, Chengdu University, Chengdu 610106;

2.College of Materials and Chemistry & Chemical Engineer, Chengdu University of Technology,
Chengdu 610059)

Abstract TiO₂ has important applications in the fields of environmental protection, solar cells, antimicrobial and so on due to its excellent photoelectric properties. However, the performance of pure TiO₂ can't be fully utilized because of the low utilization ratio of solar energy and the fast recombination of photogenerated electron hole pairs. The band gap will be decreased and the photogenerated electrons and holes will be captured by the doping of rare earth elements, which improve the photocatalytic activity and photoelectric conversion efficiency. The recent progress in the preparation and research of TiO₂ with rare earth single-element doping and co-doping with another elements was reviewed.

Key words TiO₂, rare earth doping, photocatalytic activity, research progress

二氧化钛(TiO₂)因其具有化学与生物性能稳定、催化活性高、无毒无害、成本低廉等优点被广泛应用于污水处理^[1]、抗菌抑菌^[2]、太阳能电池^[3]、传感器^[4]等领域。但是 TiO₂ 实际光催化过程中会受到两个主要问题的制约。第一是太阳光利用率较低,由于 TiO₂ 的禁带宽度达到 3.2 eV,只能吸收波长较小的紫外光,紫外光在太阳光中仅占 5%左右,因此太阳光利用率不足^[5];此外,光生电子空穴容易复合,量子效率减小,使光催化效率降低^[6]。

为提高 TiO₂ 光催化效率,大量研究集中在对 TiO₂ 进行贵金属沉积^[7]、半导体复合^[8]以及离子掺杂改性^[9-10]等方面。稀土元素由于具有特殊 f 电子层结构,可以提供光生电子的浅势捕获陷阱,促进载

流子转移和电荷有效分离,提高量子化效率,并能减小禁带宽度提高太阳光利用率,因此能有效地提高 TiO₂ 的光催化活性与光电转换效率。笔者总结了近年来稀土元素单掺杂、稀土元素共掺杂 TiO₂ 的制备与光电性能研究。

1 稀土元素单掺杂 TiO₂ 的制备与研究

1.1 La 掺杂 TiO₂ 的制备与研究

Sun 等^[11]利用溶胶-凝胶法制备了 La 掺杂 TiO₂ 薄膜,并将掺杂后的 TiO₂ 薄膜作为电子传输层安置于有机太阳能电池中,测试结果显示具有 0.5%(mol,摩尔分数,下同)La 掺杂的 TiO₂ 薄膜作为电子传输层的有机太阳能电池的太阳能功率转

基金项目:国家自然科学基金面上项目(11572057);四川省教育厅科研项目(16ZB0436、16ZB0389);成都市科技惠民技术研发项目(2015-HM01-00385-SF);国家级大学生创新训练计划项目(2017111079035);成都大学本科教育教学改革项目(cdjg2017103)

作者简介:朱晓东(1984-),男,博士研究生,讲师,主要从事光催化材料 TiO₂ 的制备与研究。

联系人:冯威,副教授。

换效率为 2.45%，比纯 TiO_2 薄膜为电子传输层的有机太阳能电池转换效率高，且 La 掺杂的 TiO_2 薄膜显示出更高的透射率 and 更平滑的形态，使得光伏性能得以提高，电池的电流密度由 $6.54\text{mA}/\text{cm}^2$ 增加至 $9.71\text{mA}/\text{cm}^2$ ，有效地提高了光电转换效率。Wang 等^[12]利用溶胶-凝胶法制备了 La 元素掺杂的 TiO_2 薄膜电极，并研究其光电催化糠醛的效率。结果表明 La 掺杂的 TiO_2 膜电极的表面具有较小的粒径并且比纯 TiO_2 膜电极更均匀分布；La 掺杂的 TiO_2 膜电极 (La/Ti 摩尔比 = 0.005) 具有比 TiO_2 薄膜电极更高的光电催化活性。Xing 等^[13]通过水解法制得了 La 掺杂 TiO_2 复合光催化剂，结果表明，La 掺杂能有效细化晶粒，增大其比表面积；0.20% La 掺杂使吸收波长发生红移，禁带宽度也由 3.21eV 减小至 2.85eV；光催化实验结果显示 500℃ 热处理 2h 后，0.2% La 掺杂 TiO_2 复合光催化剂在可见光照射 4h 后对 MO 降解效率为 84.6%，在循环使用 4 次后，其降解率为初始降解率的 86.5%，表现出较强的持续处理有机废水的能力。

1.2 Nd 掺杂 TiO_2 制备与研究

Sun 等^[14]通过溶胶-凝胶法以及初始润湿浸渍技术制备硫酸酸化 Nd 掺杂 TiO_2 ；表征结果表明 Nd 掺杂能细化晶粒，增大比表面积，硫酸根离子吸附在催化剂表面也增大了其比表面积；Nd 掺杂 TiO_2 的光学吸收发生红移，Nd 掺杂量为 0.25% (at, 原子分数) 时，表现出最高的光催化活性。Oppong 等^[15]采用溶胶-凝胶法以氧化石墨烯为载体，制备了 Nd 掺杂 TiO_2 纳米复合材料，结果表明，氧化石墨烯的高比表面积和含氧官能团能有效增加对靛蓝胭脂红的降解，这种复合材料的电子陷阱多，能减少光生电子-空穴的复合，通过模拟太阳光照射 3h，0.6% (at, 原子分数) Nd 掺杂 TiO_2 纳米复合材料对靛蓝胭脂红的降解率达到 92%。Mazur 等^[16]采用磁控溅射法制得了 Nd 掺杂 TiO_2 薄膜，测试结果显示 Nd 掺杂 TiO_2 薄膜相对于纯 TiO_2 薄膜具有更细的晶粒；Nd 掺杂能增加薄膜的硬度，高达 24.9GPa，比纯 TiO_2 提高了 6.4GPa。Wojcieszak 等^[17]也采用磁控溅射法制得了 Nd 掺杂比例为 0.6%~6.1% (at, 原子分数) 的 Nd- TiO_2 薄膜，研究表明 Nd 掺杂会导致平均微晶尺寸减小，增加 Nd 的掺杂比例会导致非晶相部分的量的增加，晶粒缺陷数量也会相应增加。Du 等^[18]用聚苯乙烯球作为模板，采用溶胶-凝胶法及高温热处理成功地合成了

多孔 Nd 掺杂 TiO_2 ，结果显示，Nd 掺杂可以阻碍 TiO_2 晶粒的生长、抑制光生电子空穴对的复合、增加 TiO_2 的比表面积；当 0.5% (at, 原子分数) Nd 掺杂 TiO_2 的多孔材料在可见光照射 15min 后，对甲基橙的降解率为 68.6%，比纯 TiO_2 降解率更高。

1.3 Ce 掺杂 TiO_2 制备与研究

Belver 等^[19]利用改性的溶胶-凝胶法制备了粘土负载 Ce 掺杂的锐钛矿相纳米 TiO_2 颗粒；表征结果显示 Ce 离子被分配到 TiO_2 晶格中，它的存在导致锐钛矿相晶粒尺寸的减小；光催化实验表明低 Ce 掺杂比例 [低于 3% (at, 原子分数)] 能提高光催化活性，而较高的 Ce 掺杂比例对光催化活性具有不利的影响。Fan 等^[20]采用水热合成法制备了不同含量 Ce 掺杂的 TiO_2 光催化剂，实验结果显示 Ce 掺杂能细化晶粒尺寸但不影响光催化剂的晶体结构，Ce 掺杂可以增加 TiO_2 的吸收波长；Ce 掺杂的 TiO_2 样品表现出比纯 TiO_2 和商业 P25 高得多的光催化活性。Kityakarn 等^[21]采用溶胶-凝胶法制备了纯、Ce 掺杂纳米多孔 TiO_2 薄膜电极，Ce 掺杂后的纳米颗粒紧密堆积形成了纳米多孔 TiO_2 薄膜，未掺杂和掺杂的 TiO_2 电极的颗粒尺寸分别确定为 20~30nm 和 10~20nm，未掺杂的 TiO_2 存在锐钛矿相和金红石相混合相，而 2% (wt, 质量分数) Ce 掺杂的 TiO_2 电极表面仅存在锐钛矿相，即 Ce 的掺入抑制锐钛矿相向金红石相转变，有研究表明锐钛矿相 TiO_2 相对于其他晶型具有更高的光催化性能^[22]，因此增加锐钛矿相的含量也有助于提高光催化性能。

1.4 其他稀土元素掺杂 TiO_2 制备与研究

除了上述掺杂常用的稀土元素 La、Nd、Ce 之外，近年来对 Yb、Sm、Pr 等稀土元素掺杂 TiO_2 的研究也日益增多。Reszczynska 等^[23]采用溶胶-凝胶法制备了 Yb- TiO_2 ，Yb 掺杂后，其比表面积增大，并且增加了可见光区域吸收，因此显著地提高了光催化性能，当 Yb 的掺杂量为摩尔分数 1% 时，在可见光下，对苯酚照射 3h，降解率达到 89%。Cruz 等^[24]采用溶胶-凝胶法制备了 Sm 掺杂的纳米 TiO_2 ，XRD 测试结果显示 Sm 掺杂使 TiO_2 在 800℃ 热处理后仍存在大量的锐钛矿相，说明 Sm 的掺杂能有效抑制 TiO_2 锐钛矿相向金红石相转变，因此提高了光催化性能，当掺杂 Sm 为 0.3% (wt, 质量分数)，热处理 500℃ 条件下，Sm- TiO_2 光催化效果最好。黄凤萍等^[25]采用溶胶-凝胶法合成纳米 Pr- TiO_2 ，Pr 掺杂使吸收光谱红移了 50nm，提高了

可见光利用率,同时 Pr 的掺杂细化了晶粒,使比表面积增加,因此提高了其光催化效率,其中当煅烧温度为 500℃时所合成的纳米 Pr-TiO₂ 的光催化效果最优。

2 稀土元素共掺杂 TiO₂ 制备与研究

单一稀土元素掺杂能有效提高 TiO₂ 的光电性能,稀土元素共掺杂时,元素间的相互协同作用能进一步增强 TiO₂ 的光电性能,以下总结了稀土元素共掺杂 TiO₂ 的制备与研究进展。

2.1 稀土-稀土元素共掺杂 TiO₂ 制备与研究

Reszczyńska 等^[26]利用溶胶-凝胶法制备了稀土元素 Nd、Eu 共掺杂 TiO₂ 催化剂,研究表明稀土元素以金属氧化物(Re₂O₃)的形式均匀分布在 TiO₂ 表面;稀土元素能有效细化晶粒,增加比表面积;在 Nd、Eu 掺杂量均为 1%(at,原子分数)的 TiO₂ 催化剂在可见光照射 1h 后,对苯酚的降解率比 P25 更高。葛金龙等^[27]采用溶胶-凝胶法制备了 Eu、Y 共掺杂 TiO₂ 光催化剂, Eu、Y 共掺杂产生了协同作用,对电子形成了的争夺,有效抑制了光生电子-空穴的复合;UV-Vis 测试表明吸收光谱发生了红移,形成杂质能级或能带,降低光激发的阈值,提高了对光的利用率,增加了光催化活性;在热处理温度 600℃、掺杂摩尔分数均为 1.2% 条件下, Eu、Y 共掺杂 TiO₂ 光催化剂对亚甲基蓝的降解率最高,可达 90% 左右。

2.2 稀土-其他元素共掺杂 TiO₂ 制备与研究

Cheng 等^[28]利用溶胶-凝胶法和水热合成法制备了 La/N-TiO₂ 纳米管;XRD 测试结果显示当 La 元素掺杂比例由 0% 增加至 2%(at,原子分数)时,金红石相逐渐减少,锐钛矿相逐渐增多;当掺杂比例超过 2%(at,原子分数)时,金红石相全部消失,说明 La 掺杂能促进锐钛矿相的形成, N 没有改变锐钛矿相,但二者都抑制其形成金红石相;La 掺杂阻碍了 TiO₂ 晶粒的生长,增大了其比表面积,有利于光催化反应。Zhou 等^[29]利用溶胶-凝胶法和浸涂法制备了 La/N-TiO₂ 薄膜电极。研究表明, La 和 N 元素共掺杂不仅有效抑制晶粒的生长,而且抑制了 TiO₂ 从锐钛矿相到金红石相转变,并且带隙宽度由 3.23eV 减小到 2.79eV,光响应也由 400nm 延伸到 480nm, La/N-TiO₂ 薄膜电极有较高的光催化活性。Qiu 等^[30]以棉花纤维为模板,通过模板法成功制备了一系列具有中空纤维结构的 B、Ce 共掺杂的 TiO₂ 光催化材料;UV-Vis 测试表明共掺杂 TiO₂

比纯 TiO₂ 或单一元素掺杂 TiO₂ 的光谱有更多的红移;共掺杂 TiO₂ (2% B, 0.8% Ce) 对苯酚水溶液降解率约为 92%, 较单掺杂和纯 TiO₂ 大幅提高;此外,还证实了 B、Ce 掺杂 TiO₂ 纤维光催化剂的循环使用的可能性,使用 4 次以后降解率仍保持在 90% 以上。Ilkhechi 等^[31]通过溶胶-凝胶法在载玻片上制备纯 TiO₂ 和 Sn、La 共掺 TiO₂ 薄膜,表征结果显示 Sn、La 元素可以进入 TiO₂ 晶格,导致 TiO₂ 晶格畸变;20%(at,原子分数) Sn 和 5%(at,原子分数) La 掺杂的 TiO₂ 薄膜较未掺杂或其他掺杂含量呈现最均匀的表面;Sn 和 La 的掺杂可引起吸收光谱边缘的红移,增加可见光的利用率,提高了光催化效率。

3 结语

上述研究表明,稀土元素掺杂可以明显提高 TiO₂ 的光电性能,使其能更好地应用于环境保护,太阳能电池等领域。在稀土掺杂 TiO₂ 的研究中,制备方法以及制备工艺的变化对其光电效率有重要影响,与此同时,掺杂浓度也是关键因素,都存在最佳掺杂浓度。在实验研究较为丰富的另一面,理论计算与分析显得相对落后,从理论计算结果出发开展实验,再由实验结果来验证理论模型,这是将来稀土掺杂 TiO₂ 改性研究的科学思路。

参考文献

- [1] Umar K, Aris A, Ahmad H, et al.[J]. Journal of Analytical Science and Technology, 2016, 7(1): 29-36.
- [2] Bokare A, Sanap A, Pai M, et al.[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2013, 102(2): 273-280.
- [3] Lekphet W, Ke T C, Su C C, et al.[J]. Solar Energy, 2017, 142: 1-12.
- [4] Mardare D, Cornei N, Mita C, et al.[J]. Ceramics International, 2016, 42(6): 7353-7359.
- [5] Iwasaki M, Hara M, Kawada H, et al.[J]. Journal of Colloid Interface Science, 2000, 224(1): 202-204.
- [6] Li H, Hao Y B, Lu H Q, et al.[J]. Applied Surface Science, 2015, 344: 112-118.
- [7] Wei N, Gui H Z, Song Q, et al.[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 198: 83-90.
- [8] Li J, Lin C J, Li J T, et al.[J]. Thin Solid Films, 2011, 519(16): 5494-5502.
- [9] Kong J, Wang Y, Wang Z, et al.[J]. Superlattices and Microstructures, 2016, 89: 252-258.
- [10] Liu Y, Xu C, Feng Z D.[J]. Applied Surface Science, 2014, 314(24): 392-399.

- [11] Sun J, Yu S, Zheng Q, et al. [J]. Journal of Materials Science Materials in Electronics, 2016, 28: 1-7.
- [12] Wang F, Xu M, Wei L, et al. [J]. Electrochimica Acta, 2015, 153: 170-174.
- [13] Xing J, Sun X, Qiu J. [J]. Russian Journal of Physical Chemistry, 2015, 89(6): 1108-1114.
- [14] Sun D, Wang K, Xu Z J, et al. [J]. Journal of Rare Earths, 2015, 33(5): 491-497.
- [15] Oppong O B, Anku W W, Shukla S K, et al. [J]. Journal Sol-Gel Science Technology, 2016, 80(1): 1-12.
- [16] Mazur M, Morgiel J, Wojcieszak D, et al. [J]. Surface and Coatings Technology, 2015, 270(3): 57-65.
- [17] Wojcieszak D, Mazur M, Kaczmarek D, et al. [J]. Optical Materials, 2015, 48: 172-178.
- [18] Du J, Chen H, Yang H, et al. [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2013, 182(12): 87-94.
- [19] Belver C, Bedia J, Álvarez-Montero MA, et al. [J]. Catalysis Today, 2016, 266: 36-45.
- [20] Fan Z, Meng F, Gong J, et al. [J]. Journal of Materials Science Materials in Electronics, 2016, 27: 1-7.
- [21] Kityakarn S, Pooarporn Y, Songsiriritthigul P, et al. [J]. Electrochimica Acta, 2012, 83(12): 131-124.
- [22] Porras C L, Teran A T, Becerra O V, et al. [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 647: 627-636.
- [23] Reszczynska J, Grzyb T, Sobczak J W, et al. [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 163: 40-49.
- [24] Cruz D D L, Arévalo J C, Torres G, et al. [J]. Catalysis Today, 2011, 166(1): 152-158.
- [25] 黄凤萍, 樊英鸽, 王帅, 等. 煅烧温度对溶胶-微波法制备 Pr 掺杂纳米 TiO₂ 及其光学性能的影响[J]. 化工新型材料, 2016, 44(9): 145-147.
- [26] Reszczynska J, Grzyb T, Sobczak J W, et al. [J]. Applied Surface Science, 2014, 307: 333-345.
- [27] 葛金龙, 陈小清, 刘洁, 等. Eu、Y 掺杂 TiO₂ 光催化剂的制备及光催化性能研究[J]. 化工新型材料, 2016, 44(9): 162-164.
- [28] Cheng Z, Gu Z, Chen J, et al. [J]. Journal of Environmental Sciences, 2016, 46(8): 203-213.
- [29] Zhou X, Zhang X, Feng X, et al. [J]. Dyes and Pigments, 2016, 125(12): 375-383.
- [30] Qiu J, Sun X, Xing J, et al. [J]. Russian Journal of Physical Chemistry, 2014, 88(7): 1236-1240.
- [31] Ilkhechi N N, Ghobadi N. [J]. Journal of Materials Science Materials in Electronics, 2016, 27: 1-10.

收稿日期: 2017-02-27

(上接第 12 页)

- [29] Bagheri S, Hir Z A M, Yousefi A T, et al. Progress on mesoporous titanium dioxide: synthesis, modification and applications[J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2015, 218(1): 206-222.
- [30] 王俏, 王威, 崔福义, 等. TiO₂ 纳米管的制备、改性及应用[J]. 化工进展, 2015, 34(5): 1311-1316.
- [31] Huang J Y, Zhang K Q, Lai Y K. Fabrication, modification, and emerging applications of TiO₂ nanotube arrays by electrochemical synthesis: a review[J]. International Journal of Photoenergy, 2013, 5(7): 3725-3725.
- [32] Thomas A G, Flavell W R, Mallick A K, et al. Comparison of the electronic structure of anatase and rutile TiO₂ single-crystal surfaces using resonant photoemission and x-ray absorption spectroscopy[J]. Physical Review B Condensed Matter, 2007, 75(3): 1-12.
- [33] Mani Rahulan K, Ganesan S, Aruna P. Synthesis and optical limiting studies of Au-doped TiO₂ nanoparticles[J]. Advances in Natural Sciences Nanoscience & Nanotechnology, 2011, 2(2): 1-6.
- [34] Awazu Koichi, Fujimaki Makoto, Rockstuhl Carsten, et al. A plasmonic photocatalyst consisting of silver nanoparticles embedded in titanium dioxide[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(5): 1676-1680.
- [35] Ghosh S K, Nath S, Kundu S, et al. Solvent and ligand effects on the localized surface plasmon resonance (LSPR) of gold colloids[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108(37): 13963-13971.
- [36] 赵毅, 朱振峰, 贺瑞华, 等. V₂O₅-WO₃/TiO₂ 基 SCR 催化剂的研究进展[J]. 材料导报, 2009, 23(1): 28-31.
- [37] Li Zenghe, Yang Kun, Liu Gang, et al. Effect of reduction treatment on structural properties of TiO₂ supported Pt nanoparticles and their catalytic activity for benzene oxidation[J]. Catalysis Letters, 2014, 144(6): 1080-1087.
- [38] Zhang C, Liu F, Zhai Y, et al. Alkali-metal-promoted Pt/TiO₂ opens a more efficient pathway to formaldehyde oxidation at ambient temperatures [J]. Angewandte Chemie, 2012, 51(38): 9628-9632.
- [39] Lei Z, Song W, Li M, et al. Catalytic oxidation of formaldehyde on surface of H, TiO₂/H, C, TiO₂ without light illumination at room temperature[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2014, 147(7): 490-498.

收稿日期: 2016-09-14

修稿日期: 2016-10-20