

稀土 Sm 掺杂 TiO₂ 第一性原理计算及 光催化性能评价

曹雪娟^{1,2} 刘誉贵^{1*} 刘晓凤³ 刘 攀^{1,4} 郭 鹏^{1,2}

- (1.重庆交通大学材料科学与工程学院,重庆 400074;
2.重庆交通大学交通土建工程材料国家地方联合工程实验室,重庆 400074;
3.四川省交通运输厅公路规划勘察设计研究院,成都 610031;
4.重庆市智翔铺道技术工程有限公司,重庆 401336)

摘 要 以钛酸四丁酯和六水合硝酸钐为原材料,采用溶胶-凝胶法制备了纯二氧化钛(TiO₂)及铜系稀土钐(Sm)掺杂改性 TiO₂ 光催化剂。基于密度泛函理论第一性原理,采用分子模拟对纯 TiO₂ 及 Sm 掺杂改性 TiO₂ 光催化剂的电子结构进行计算分析,并对样品进行表征。以卤素灯为可见光源,目标污染物为一氧化氮(NO)气体,评价了各样品在可见光条件下对 NO 气体的光催化活性。结果表明,Sm 掺杂改性能调整 TiO₂ 晶体的内部电子结构,Sm³⁺ 取代 Ti⁴⁺ 形成氧空位及晶格缺陷,引入中间杂质能级,抑制光生电子与空穴的有效复合,降低带隙宽度,提升光催化剂的光响应范围及光催化活性。在稀土 Sm 掺杂量为 0.2%(质量分数),煅烧温度为 550℃,光照时间为 40min 的条件下,Sm 掺杂改性 TiO₂ 光催化剂对 NO 的降解率达到 81.74%。

关键词 光催化剂,Sm 掺杂改性 TiO₂,第一性原理,NO 降解率

First-principles calculation and photocatalytic property evaluation of rare earth Sm doped TiO₂

Cao Xuejuan^{1,2} Liu Yuguai¹ Liu Xiaofeng³ Liu Pan^{1,4} Guo Peng^{1,2}

- (1.School of Materials Science & Engineering,Chongqing Jiaotong University,Chongqing 400074;
2.The National Jiaotong Engineering Laboratories of Traffic Civil Materials,Chongqing
Jiaotong University,Chongqing 400074;3.Sichuan Provincial Transport Department
Highway Planning,Survey,Design and Research Institute,Chengdu 610031;
5.Chongqing Zhixiang Paving Technology Engineering Co.,Ltd.,Chongqing 401336)

Abstract Pure titanium dioxide (TiO₂) and Sm doped modified TiO₂ photocatalyst samples were prepared by sol-gel method with titanate four butyl ester and six hydrate samarium nitrates as raw material.Based on the first principle of density functional theory, the electronic structures of pure phase and Sm-TiO₂ were analyzed using molecular simulation,and the samples were characterized.Halogen lamp was used as the visible light source and nitric oxide (NO) was utilized as the pollution source,and the photocatalytic activity of the samples under visible light was evaluated.The results shown that Sm doped TiO₂ can adjust the internal electronic structure of TiO₂ crystal.Sm³⁺ substituted Ti⁴⁺ formation of oxygen vacancies and lattice defects so that intermediate impurity levels were introduced. The recombination of photogenerated electrons and electron hole were inhabited so that the width of the band gap was reduced which improved the light response range of photocatalyst and photocatalytic activity.The degradation rate of NO by Sm doping TiO₂ reached 81.74% under the conditions of Sm doping content of 0.2% (mass fraction), calcination temperature of 550℃ and illumination time of 40 minutes.

Key words photocatalyst,Sm doping modified TiO₂,first principle,degradation rate of NO

基金项目:国家自然科学基金(51678098);山区桥梁与隧道工程国家重点实验室培训基地开放基金(CQSLBF-Y15-18)

作者简介:曹雪娟(1979-),女,博士,教授,主要从事光催化材料及路面新材料研究。

联系人:刘誉贵(1993-),男,硕士,助理工程师,主要从事材料合成及路面新材料研究。

近年来,光催化技术发展迅速,大量科学研究表明,光催化材料在降解液态污染物过程中表现出较佳效果,其中二氧化钛(TiO₂)光催化剂以其稳定高效、价格低廉等优点,正逐步被应用于环境污染治理等诸多领域^[1-2]。但是 TiO₂ 较高的禁带宽度和光生电子-空穴复合率,严重制约了其光响应范围及光催化活性^[3-4]。为提高 TiO₂ 的可见光利用率,通过稀土掺杂改性处理 TiO₂ 来窄化其禁带宽度,使其产生晶格畸变致使光响应波长红移^[5],从而降低光生电子-空穴复合率,改善 TiO₂ 的光催化性能。

基于上述背景,本研究选取镧系稀土钐(Sm)作为 TiO₂ 掺杂改性元素。首先通过分子模拟计算分析 Sm 掺杂前后 TiO₂ 光催化剂的电子性质;其次采用溶胶-凝胶法制备了纯 TiO₂ 和 Sm 掺杂改性 TiO₂ 光催化剂,并借助 X 射线光电子能谱(XPS)、X 射线衍射仪(XRD)及紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis)表征手段,对所制备的样品进行测试分析;最后选取一氧化氮(NO)气体为污染源,通过光催化降解实验对 Sm 掺杂改性 TiO₂ 光催化剂的催化活性进行评价。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

纳米 TiO₂ (分析纯),宣城晶锐新材料有限公司;无水乙醇、冰醋酸、稀硝酸、盐酸,均为分析纯,成都市科龙化工试剂厂;钛酸四丁酯(分析纯),北京索莱宝有限公司;六水合硝酸钐(分析纯),成都西亚试剂有限公司。

真空干燥箱(DZF-6090 型),上海一恒科学仪器有限公司;真空管式烧结炉(OTF-1200X 型),合肥科晶材料科技公司;温度数显恒温磁力搅拌器(B11-3 型),上海司乐仪器有限公司;金属卤素灯(卤钨型),长春海洋光电有限公司;多功能成像电子能谱仪(XPS, Thermo ESCALAB 250Xi 型),美国赛默飞世尔科技;X 射线衍射仪(XRD, x'pert pro MPD 型),荷兰帕纳科公司;紫外-可见-近红外分光光度计(UV-Vis, U4100 型),日本日立公司。

1.2 Sm 掺杂 TiO₂ 光催化剂制备

称取适量无水乙醇与冰醋酸混合,使用搅拌机搅拌均匀,然后加入定量钛酸四丁酯,密封条件下快速搅拌 30min 后得到混合溶液 M;称取计量的六水合硝酸钐溶于超纯水中,加入适量无水乙醇,在室温

下进行搅拌,同时加入稀硝酸调 pH 至 3,得到混合溶液 N;在快速搅拌条件下,将 N 液缓慢滴加到 M 液中,得到均匀透明淡蓝色溶胶后,静置陈化得不流动凝胶,将其置于真空干燥箱中在 80℃ 下干燥 24h 后获得干凝胶颗粒;在不同温度下,将干凝胶颗粒放置于真空管式烧结炉中焙烧 3h,即制得 Sm 添加量为 0.2% (wt, 质量分数,下同)的 Sm 掺杂改性 TiO₂ 光催化剂。

1.3 样品测试

1.3.1 电荷分布计算

基于密度泛函理论第一性原理,采用 Materials Studio7.0 软件中的 CASTEP 模块对纯 TiO₂ 及 Sm 掺杂 TiO₂ 光催化剂的电子结构进行计算,并通过对电荷密度的计算分析,从原子角度阐述稀土 Sm 对 TiO₂ 的掺杂改性原理。在计算过程中,选取沿 a 轴及 b 轴分别重复排列 3 倍的 3×3×1 锐钛矿 TiO₂ 超晶胞作为基础模型,将超晶胞中心的 Ti 原子设为取代原子;电子与离子芯的相互作用选择超软赝势(USP)描述;各元素赝势分别为:Ti (250eV)、O (340eV)、Sm (380eV);电子波函数采用平面波基组展开,各参与计算的价电子为:Ti (3s²3p⁶3d²4s²)、O (2s²2p⁴)、Sm (4f⁶5s²5p⁶6s²);平面波截断能(E_{cut})设为 420eV。

1.3.2 光催化性能测试

光催化性能测试以 NO 为污染源,参照国标法《HJ 479—2009 环境空气氮氧化物(一氧化氮和二氧化氮)的测定盐酸萘乙二胺分光光度法》,选用卤素灯作为可见光激发光源,每间隔 10min 取少量吸收液,采用紫外-可见-近红外分光光度计测定样品的吸光度,以光降解前后吸收液的吸光度差值评价催化剂性能,光催化效率计算见式(1)。

$$W = \frac{A_0 - A_i}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, W 为光催化剂对 NO 的光降解率, %; A_0 为暗态条件下 10min 时吸收液的吸光度; A_i 为光照条件下某时刻吸收液的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 第一性原理计算分析

电荷密度可以反映原子之间的成键种类及相互作用大小。本征 TiO₂ (100) 与 (001) 晶面的总电子密度和差分电子密度如图 1 所示。在总电子密度图

[图 1(a)、(b)]中,Ti 原子与 O 原子之间存在交叠电子云(最外层白色区域),且原子周围呈近球形状,表明两种原子为共价键与离子键共存形式。在差分电子密度图[图 1(c)、(d)]中,白色区域的差分密度为 0,从图中阴影部分及右边标尺可以看出,O 原子周围具有明显的电荷聚集现象,而 Ti 原子周围呈电荷损失状态,这表明 Ti、O 原子之间主要由离子键起控制作用。

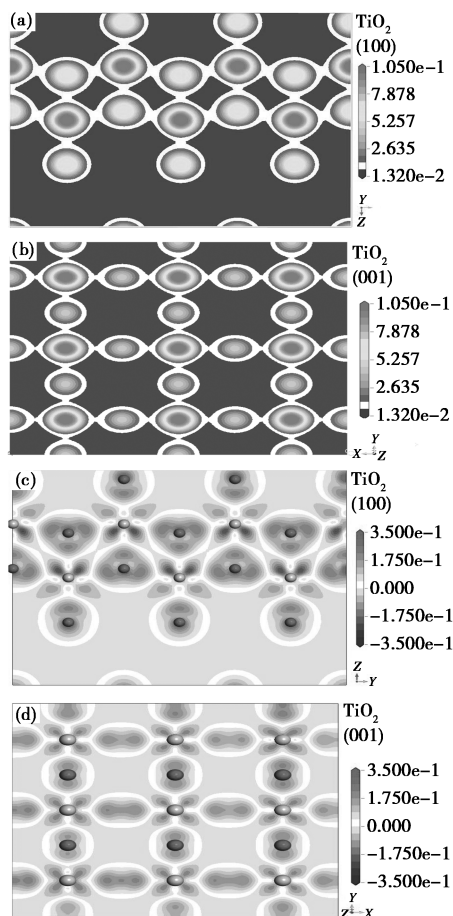


图 1 纯 TiO_2 的电子密度图(a,b)与差分电子密度图(c,d)

Sm 掺杂 TiO_2 (100)与(001)晶面的总电子密度图与差分电子密度图如图 2 所示。从图 2(a)、(b)的总电子密度图可以看出,掺杂 Sm 后,Ti、Sm 原子与 O 原子间存在电子云交叠,说明 Ti—O 键与 Sm—O 键为离子键与共价键共存状态,Sm 稳定价态为+3 价,替换 Ti^{4+} 后发生轨道杂化,与八面体内 6 个 O 原子成键。从图 2(c)、(d)的差分电子密度图可以看出,Sm 原子电子云与周围相邻的 O 原子电子云有一定程度的分离,O 原子靠近 Sm 方向电子云密度增大;因 Sm—O 键及 Ti—O 键构成的八面体引起晶格内偶极距的增加,有利于光生载流子

的扩散并提高催化剂的光催化性能^[6]。

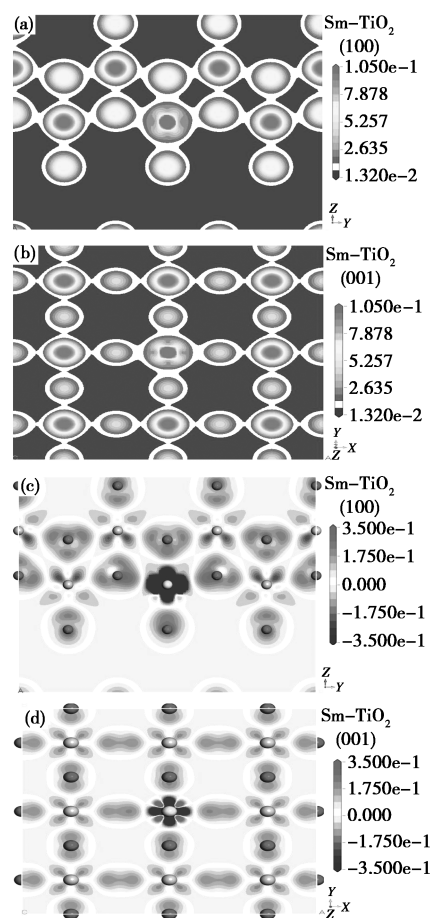


图 2 Sm 掺杂 TiO_2 的电子密度图(a,b)与差分电子密度图(c,d)

2.2 XPS 分析

纯 TiO_2 和 Sm 掺杂 TiO_2 光催化剂的 XPS 谱图见图 3。从图 3(a)可以看出,掺杂 2% Sm 的 Sm 掺杂 TiO_2 光催化剂明显存在 Ti 2p、O 1s 及 Sm 3d 特征峰,表明稀土 Sm 进入了催化剂表层。从图 3(b)可以看出,掺杂 2% Sm 的 Sm 掺杂 TiO_2 光催化剂的 Ti 2p_{3/2}、Ti 2p_{1/2} 特征峰出现在结合能 458.7 eV、464.3 eV 处,较相同实验条件下未掺杂 Sm 的纯 TiO_2 的 Ti 2p 特征峰略向高结合能处移动。从图 3(c)可以看出,Sm 掺杂前后 O 1s 特征峰也有微弱偏移,这可能是 Sm 取代 TiO_2 晶格中的 Ti,使 TiO_2 晶格中 Ti 元素与 O 元素的化学结构发生了改变。从图 3(d)可以看出,Sm 掺杂 TiO_2 光催化剂在结合能为 1083.3 eV 处出现了 Sm 3d 的响应峰,证明 Sm 掺杂进入 TiO_2 晶格内部,部分形成 Sm—O—Ti 键,使 O 1s 特征峰发生偏移, TiO_2 晶格发生了畸变。

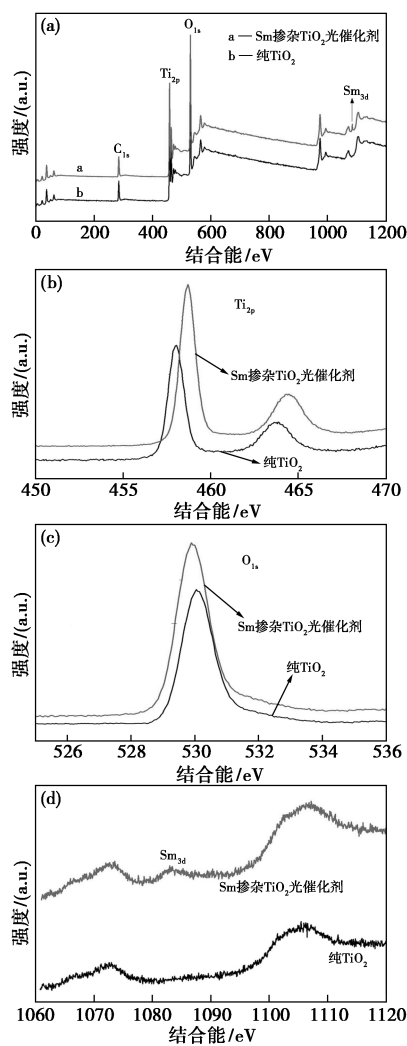


图 3 纯 TiO₂ 和 Sm 掺杂 TiO₂ 光催化剂的 XPS 谱图
[(a)全谱图;(b)Ti_{2p}高分辨率图;(c)O_{1s}高分辨率图;
(d)Sm_{3d}高分辨率图]

2.3 XRD 分析

不同煅烧温度的 Sm 掺杂 TiO₂ 光催化剂的 XRD 谱图见图 4。不同煅烧温度的 Sm 掺杂 TiO₂ 光催化剂的晶格参数见表 1。由图 4 和表 1 可知,随着煅烧温度的升高,各晶面的特征衍射峰越来越尖锐,而峰宽逐渐降低。在温度升至 550℃ 条件下,各衍射峰急剧增高,表明 Sm 掺杂 TiO₂ 光催化剂的晶型逐渐趋于完整,此时 Sm 掺杂 TiO₂ 光催化剂的晶粒尺寸为 16.758nm,晶格畸变为 3.41%,晶胞体积为 136.42×10⁻³ Å³。随着煅烧温度的不断升高,晶粒尺寸呈逐渐增大态势,在温度超过 550℃ 后,晶粒急剧增大,晶格畸变降低。表明高温处理有利于 Sm 掺杂 TiO₂ 光催化剂的晶粒生长,但在温度过高条件下,晶体结晶度急剧升高,Sm 掺杂 TiO₂ 光催化剂表面的活性缺陷位点减少,晶体量子尺寸效应

减弱,大大增加了光生电子与电子空穴在晶体内部发生复合的概率,不利于光催化活性的提高^[7]。

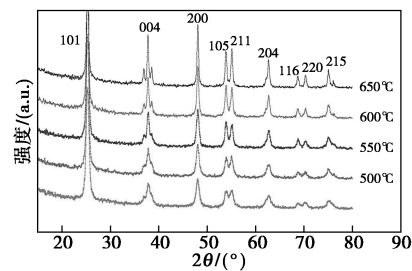


图 4 不同煅烧温度的 Sm 掺杂 TiO₂ 光催化剂的 XRD 谱图

表 1 不同煅烧温度的 Sm 掺杂 TiO₂ 光催化剂的晶格参数

热处理温度/ ℃	晶粒尺寸(D)/ nm	晶格畸变(ε)/ %	晶胞体积(V)/ 10 ⁻³ Å ³
450	14.311	4.98	136.59
500	16.009	3.57	136.31
550	16.758	3.41	136.42
600	21.366	2.15	136.26
650	27.092	1.71	136.44

2.4 UV-Vis 分析

在 550℃ 煅烧温度条件下,纯 TiO₂ 和 Sm 掺杂 TiO₂ 光催化剂的 UV-Vis 谱图见图 5。从图可以看出,相同条件下制备的纯 TiO₂ 与掺杂 2% Sm 的 Sm 掺杂 TiO₂ 光催化剂的初始吸收边分别在约 408nm 和 432nm 波长处,Sm 掺杂 TiO₂ 光催化剂对光的吸收强度明显增强,光响应范围向可见光区发生一定红移。计算求得纯 TiO₂ 与 Sm 掺杂 TiO₂ 光催化剂的禁带宽度分别为 3.04eV、2.87eV,结合第一性原理可知,Sm³⁺ 在 TiO₂ 禁带内引入中间杂质能级,起到价带电子跃迁至导带的桥梁作用,同时中间能级上的电子可吸收光子发生能级跃迁,有效降低了禁带宽度,从而提高了催化剂对可见光的利用率^[8]。

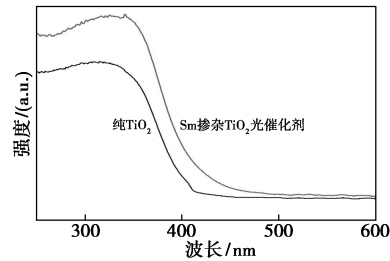


图 5 纯 TiO₂ 和 Sm 掺杂 TiO₂ 光催化剂的 UV-Vis 谱图

2.5 光催化性能分析

煅烧温度对 Sm 掺杂 TiO_2 光催化剂的催化活性的影响见图 6。由图可见,煅烧温度对 Sm 掺杂 TiO_2 光催化剂的光催化活性影响较大,在温度达到 550°C 条件下,掺杂 2% Sm 的 Sm 掺杂 TiO_2 光催化剂对 NO 气体的降解率达到最大值,为 80.05%;而纯 TiO_2 对 NO 气体的降解率仅为 44.66%,表明 Sm 掺杂 TiO_2 光催化剂较未掺杂 Sm 的纯 TiO_2 对 NO 气体的降解率明显提升。

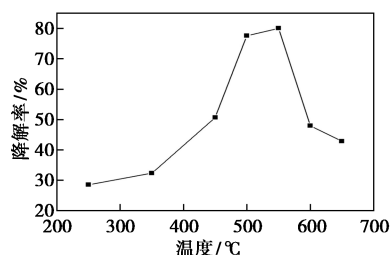


图 6 煅烧温度对 Sm 掺杂 TiO_2 光催化剂催化活性的影响曲线

光照时间对 Sm 掺杂 TiO_2 光催化剂催化活性的影响见图 7。从图可以看出,随着光照时间的延长,从光照开始至光照时间为 30min 条件下,掺杂 2% Sm 的 Sm 掺杂 TiO_2 光催化剂对 NO 气体的降解率呈快速增长态势;在光照时间为 30~40min 条件下,Sm 掺杂 TiO_2 光催化剂对 NO 气体的降解率呈小幅度增长态势,在光照时间为 40min 时,Sm 掺杂 TiO_2 光催化剂对 NO 气体的降解率达到最大值,为 81.74%;在光照时间 $>40\text{min}$ 条件下,Sm 掺杂 TiO_2 光催化剂对 NO 气体的降解率呈平稳增长态势。

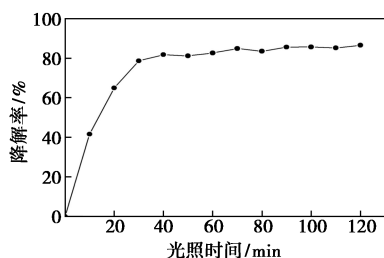


图 7 光照时间对 Sm 掺杂 TiO_2 光催化剂催化活性的影响曲线

3 结论

(1) 分子模拟计算证明,稀土 Sm 掺杂改性

TiO_2 可有效调控 TiO_2 晶体内部电子结构,有利于光生载流子的扩散,能够在一定程度上抑制光生电子-电子空穴的复合。

(2) Sm 元素成功掺杂至 TiO_2 光催化剂中,Sm 掺杂 TiO_2 光催化剂的光响应初始吸收边带红移至 432nm 波长处。

(3) 在稀土 Sm 掺杂量为 0.2%,煅烧温度为 550°C ,光照时间为 40min 的条件下,Sm 掺杂 TiO_2 光催化剂对 NO 气体的降解率达到 81.74%,具有较好的光催化降解性能。

参考文献

- [1] 兰茜.非金属与稀土元素镧共掺杂二氧化钛光催化剂的制备及光催化性能研究[D].上海:华东理工大学,2013.
- [2] Folli A, Strøm M, Madsen T P, [http://xueshu.baidu.com/s?wd=author:\(Trine Henriksen\)&tn=SE_baiduxueshu_c1gjeupa&ie=utf-8&sc_f_para=sc_hilight=personet.al](http://xueshu.baidu.com/s?wd=author:(Trine+Henriksen)&tn=SE_baiduxueshu_c1gjeupa&ie=utf-8&sc_f_para=sc_hilight=personet.al). Field study of air purifying paving elements containing TiO_2 [J]. Atmospheric Environment, 2015, 107: 44-51.
- [3] Shen G D, Guo X L, Wang X D, et al. Preparation of N-doped nano- TiO_2 loaded on activated carbon fiber and its photocatalytic activity [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2016, 45(S1): 189-193.
- [4] 士丽敏, 刘增超, 纪访, 等. 稀土与过渡金属改性 TiO_2 光催化降解甲基橙研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 2015, 44(7): 1735-1739.
- [5] 姜贵民, 严继康, 杨钢, 等. TiO_2 晶型转变(A→R)的影响因素 [J]. 材料导报, 2016, 30(19): 95-100.
- [6] Burdett J K, Hughbanks T, Miller G J, et al. Structural-electronic relationships in inorganic solids: powder neutron diffraction studies of the rutile and anatase polymorphs of titanium dioxide at 15 and 295°C [J]. Journal of the American Chemical Society, 1987, 109(12): 3639-3646.
- [7] Domínguez R D, Alarcón-Flores G, Aguilar-Frutos M, et al. Effect on the stabilization of the anatase phase and luminescent properties of samarium-doped TiO_2 nanocrystals prepared by microwave irradiation [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2016, 687: 121-129.
- [8] 王丹军, 何小梅, 朱燕, 等. Sm^{3+} 掺杂棒状 BiPO_4 微晶的制备及其光催化活性增强机理 [J]. 人工晶体学报, 2015, 44(11): 3172-3178.

收稿日期: 2017-12-11