浙江理工大学学报，第 28 卷，第 4 期，2011 年 7 月
Journal of Zhejiang Sci-Tech University
Vol. 28, No. 4, Jul. 2011

文章编号：1673-3851 (2011) 04-0580-06

钆铁硫共掺杂 TiO_2/CF 光催化材料的制备及其可见光活性研究

庞邦永，傅雅琴

（浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室，杭州 310018）

摘　要：以表面改性的聚丙烯腈基碳纤维（PAN-CF）为基体，采用 Sol-Gel 法制备钆、铁、硫元素共掺 TiO_2 溶胶，通过浸渍涂覆法将溶胶负载到 PAN-CF 表面上，退火得到 Gd/Fe/S-TiO_2/CF 光催化材料。采用 FE-SEM、XRD 等对材料结构进行表征；以氙灯为模拟日光源，以酸性橙Ⅱ为目标降解物，研究了制备得到的光催化材料的可见光催化活性。结果表明：钆、铁、硫元素共掺杂赋予了材料表面更明显的微孔结构；显著扩展了 TiO_2 可见光响应能力，提高了光催化材料的可见光催化活性。

关键词：TiO_2；钆铁硫共掺杂；可见光；光催化活性

中图分类号：O643　　**文献标识码**：A

0　引　言

纳米 TiO_2 以其活性高、稳定性好、无毒、耐久性好等优点，在污水处理和空气净化等领域获得了一定的应用。然而 TiO_2 的光响应范围只局限于紫外光区，其吸光波段严重限制了 TiO_2 的使用范围。因此，降低 TiO_2 的禁带宽度，扩大其光响应范围，提高对可见光的利用率成为光催化技术领域的研究重心。

为解决上述问题，目前对 TiO_2 的主要改性方法有：贵金属沉积、离子掺杂、染料敏化、半导体复合[1]等。其中离子掺杂作为一种最为简单而又有效的方法得到了广泛应用。在 TiO_2 中掺入其它离子，主要有三个作用：一是掺入离子在禁带中形成掺杂能级，使能量较小的光子也能激发 TiO_2 光催化剂形成电子和空穴，从而扩大其光激发范围；二是掺杂离子可以改变 TiO_2 的结晶度或者在半导体表面引人缺陷位置，成为电子和空穴的陷阱，从而延长二者的有效寿命；三是掺杂离子形成捕获中心，使价态低于 Ti^{4+} 的金属离子捕获空穴，而价态高于 Ti^{4+} 的金属离子捕获电子，从而降低空穴和电子的复合几率。然而，单一的离子掺杂也存在着某些负面效果，如单一的钆离子掺杂后取代了 Ti^{4+}，使光催化材料热稳定性变差，对酸碱等反应条件适应能力变弱；单一的铁离子掺杂后反而成为电子与空穴的复合中心，使催化剂在紫外条件下的催化活性反而下降或者使可见光条件下的催化活性远远低于紫外光条件下的活性。为了更有效地利用太阳光中的可见光，进一步提高 TiO_2 半导体的光催化活性，多组分共掺改性 TiO_2 引起了人们的兴趣。研究发现适当地选择元素共掺改性 TiO_2 光催化剂，利用掺入元素间的协同效应，能更有效地分离电子与空穴及对可见光的吸收，从而使共掺改性的催化剂比单一元素改性的催化剂具有更高的光催化活性[2-4]。

在本课题组前期的研究中，通过低量钆对 TiO_2/CF 材料的掺杂改性，有效地扩大了材料的光激发范围，但在紫外光下的催化活性有所降低，可见光条件下的催化活性亦有待进一步提高[5]。本研究在此基础上，通过溶胶-凝胶法，对 TiO_2 进行 Gd、Fe、S 元素的共掺杂改性，利用它们之间的协同效应，制备具有可见光光催

收稿日期：2010－11－04

基金项目：浙江省自然科学基金资助项目（Y406310）

作者简介：庞邦永（1983－），男，浙江天台人，硕士研究生。主要从事纺织复合材料及先进复合技术的研究。

化活性的共掺型 TiO_2/CF 复合光催化材料。

1　实　验

1.1　实验材料

直径约为 5～6.5 μm 碳纤维(型号 T300C,产品级,日本东丽公司);硝酸(质量分数为 65%～68%,分析纯,杭州高晶精细化工有限公司);钛酸丁酯(化学纯,天津市永大化学试剂开发中心);六水硝酸钆(分析纯,上海晶纯试剂有限公司);无水乙醇(分析纯,,杭州高晶精细化工有限公司);冰乙酸(分析纯,上海申翔化学试剂有限公司);乙酰丙酮(分析纯,无锡市展望化工试剂有限公司);九水硝酸铁(分析纯,天津市博迪化工有限公司);硫脲(分析纯,宜兴市辉煌化学试剂厂)

1.2　离子共掺型 TiO_2/CF 复合材料制备

1.2.1　Gd/Fe/TiO_2/CF 样品制备步骤

a)将 10 mL 无水乙醇和 0.9 mL 水混合组成 A 液备用;b)取 17.08 mL $Ti(OC_4H_9)_4$,在搅拌条件下缓慢加入 54.85 mL 的无水乙醇,然后滴入 2.863 mL 冰乙酸和 0.5 mL 乙酰丙酮组成 B 液;c)在磁力搅拌的情况下把计算量的 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 和 0.052 g 的 $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 溶入 10 mL 硝酸缓慢加入 B 液中,经磁力搅拌 1 h 后,将 A 液缓慢滴入连续搅拌的 B 液中,制备得到 4 种不同配比的铁钆共掺的 TiO_2 溶胶;d)将表面改性处理过的碳纤维[6]分别在不同的铁钆共掺 TiO_2 溶胶中浸渍 15 min 后,缓慢提拉出并放入 80℃烘箱干燥 2 h,然后放入电阻炉中,在过热蒸汽环境条件下进行退火,升温速率设置为 3℃/min,到达 550℃后保温 2 h 得到 $w(Fe)/w(Ti)$分别为 0.5%、1%、1.5%、2%的 4 个不同组分的 Gd/Fe/TiO_2/CF 复合材料,分别记为 1#-Gd/Fe/TiO_2/CF、2#-Gd/Fe/TiO_2/CF、3#-Gd/Fe/TiO_2/CF、4#-Gd/Fe/TiO_2/CF。

1.2.2　Gd/Fe/S-TiO_2/CF 样品制备

具体步骤除 1.2.1 中 c)步外其余与制备 Gd/Fe/TiO_2/CF 相同,把 c)步改为:在磁力搅拌的条件下,把计算量的硫脲和 0.26g $Fe(No_3)_3 \cdot 9H_2O$ 及 0.052 g $Gd(No_3)_3 \cdot 6H_2O$ 溶入 10 mL 硝酸缓慢加入 B 液中搅拌 1 h。在过热蒸汽中退火得到 $n(S)/n(Ti)$分别为 0.05、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 的 6 个组分的 Gd/Fe/S-TiO_2/CF 复合材料,分别记为 1#-Gd/Fe/S-TiO_2/CF、2#-Gd/Fe/S-TiO_2/CF、3#-Gd/Fe/S-TiO_2/CF、4#-Gd/Fe/S-TiO_2/CF、5#-Gd/Fe/S-TiO_2/CF、6#-Gd/Fe/S-TiO_2/CF。

1.3　材料的性能测试分析及表征

1.3.1　样品形貌观察

采用日本电子株式会社(JEOL)的 JSM-5610LV 型扫描电子显微镜观察分析样品表面形貌,加速电压为 15 kV。

1.3.2　材料晶型结构测试

采用德国布鲁克公司的 D8-Discove 型 X 射线衍射仪(Cu 靶,Kα 射线,波长 0.154 056 2 nm)对样品进行 XRD 物相分析。操作条件:管压 40 kV,扫描范围 10～80°,扫描速度 5°/min。

1.3.3　紫外可见漫反射测试

采用 PERKIN ELMER 公司的 Lambda900 紫外/可见/近红外分光光度计对复合材料样品进行漫反射分析。

1.3.4　催化性能分析

以酸性橙Ⅱ溶液(pH=3)作为目标降解物(最大吸收波长为 484 nm)。采用 XPA-7 光反应仪进行光降解反应,以 350 W 氙灯模拟太阳光测试材料可见光催化活性。将样品放入 25 mL 酸性橙Ⅱ的 Pyrex 试管中反应,每隔 30 min 取出一个样品。光照后的降解液经 8 000 r/min 高速离心分离,取出上清液通过紫外分光光度计(U-3310)测其吸光度,对材料催化性能进行表征。

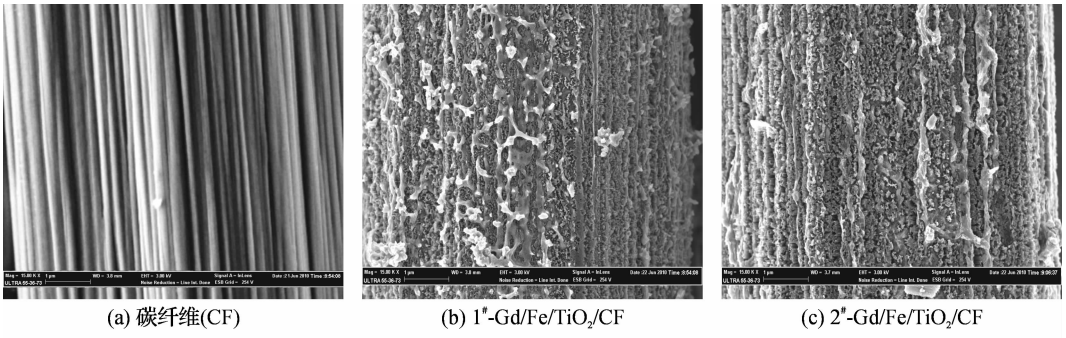
2　结果与讨论

2.1　材料表面形貌分析

2.1.1　Gd/Fe-TiO_2/CF 材料表面形貌分析

粒子的表面形貌和尺寸大小关系到半导体光催化剂的催化性能。尺寸小、比表面积大,与目标降解物接

触面积大，则光催化活性高，此外，表面缺陷多也有利于光催化活性的提高[7]。图 1 是样品在 15 000 倍下的电镜图，从图 1 中可以看出掺杂 Gd、Fe 后样品表面有凹凸，样品条纹错落有致。这说明了 Gd、Fe 共掺后的样品比表面积大大增加，而且表面微孔结构更有利于吸附目标降解物，有利于材料光催化活性的提高。



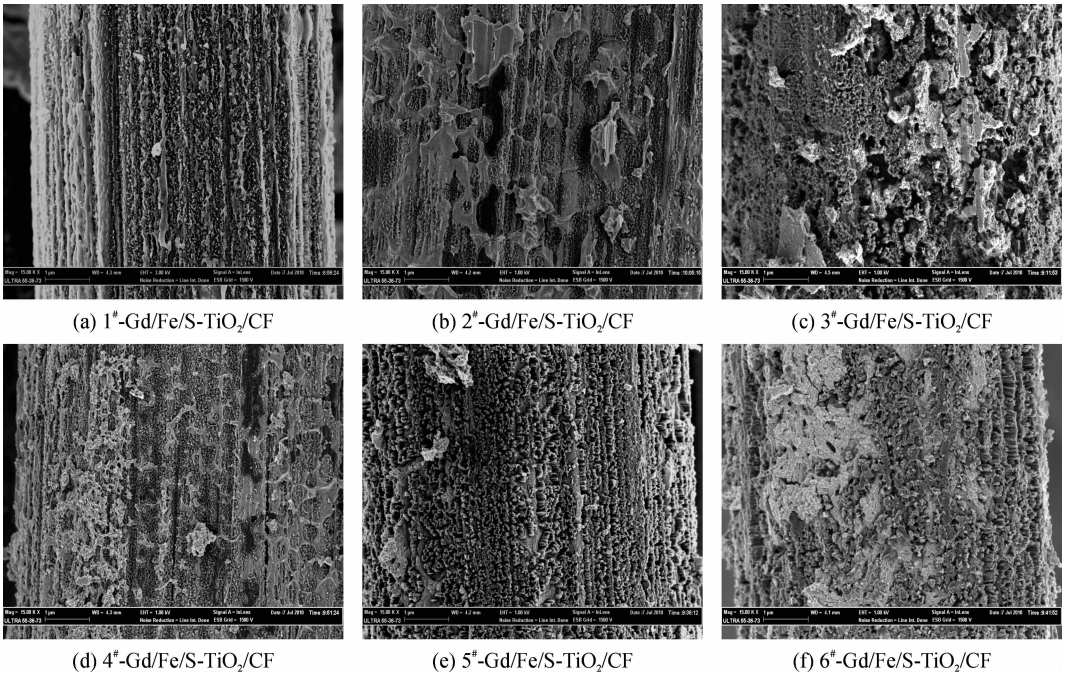
(a) 碳纤维(CF) (b) 1#-Gd/Fe/TiO_2/CF (c) 2#-Gd/Fe/TiO_2/CF

(d) 3#-Gd/Fe/TiO_2/CF (e) 4#-Gd/Fe/TiO_2/CF

图 1 Gd/Fe/TiO_2/CF 表面形貌图(×15 000)

2.1.2 Gd/Fe/S-TiO_2/CF 材料表面形貌分析

在选取可见光光催化活性最佳的 Gd/Fe/TiO_2/CF 组分的基础上制备了 6 组不同硫掺杂量的 Gd/Fe/S-TiO_2/CF 复合材料，其电镜观察形貌如图 2 所示。从图 2 中可以看到，Gd/Fe/S-TiO_2/CF 样品表面出现明显的微孔和缺陷结构。其中 2#-Gd/Fe/S-TiO_2/CF、3#-Gd/Fe/S-TiO_2/CF、4#-Gd/Fe/S-TiO_2/CF、5#-Gd/Fe/S-TiO_2/CF、6#-Gd/Fe/S-TiO_2/CF 的样品表面出现较为明显的 TiO_2 粒子团聚现象，这是因为稀土离子、金属离子、非金属离子的共掺而形成的硬团聚现象[8]。



(a) 1#-Gd/Fe/S-TiO_2/CF (b) 2#-Gd/Fe/S-TiO_2/CF (c) 3#-Gd/Fe/S-TiO_2/CF

(d) 4#-Gd/Fe/S-TiO_2/CF (e) 5#-Gd/Fe/S-TiO_2/CF (f) 6#-Gd/Fe/S-TiO_2/CF

图 2 Gd/Fe/S-TiO_2/CF 表面形貌图(×15 000)

2.2　材料晶型分析

由于 Gd/Fe/TiO_2/CF 复合材料中 Gd/Fe/TiO_2 薄膜含量较低,致使信号偏弱。因此本研究采用与 Gd/Fe/TiO_2 相同组分的粉体代替 Gd/Fe/TiO_2/CF 复合材料来表征其晶型特征。

从图 3 中可以看出,经 550℃热处理后的 Gd/Fe 共掺的 TiO_2 衍射图谱中出现了各晶面的衍射峰。锐钛矿型 TiO_2 的(101)、(004)、(200)、(105)、(211)、(204)晶面特征峰较为清晰,没有出现金红石相 TiO_2 的衍射峰。

样品中均未发现 Gd_2O_3 晶相的存在。在 33.15°和 64°左右位置出现了两个新的衍射峰,与 XRD 标准卡片对照后得知是 Fe_2O_3 的特征衍射峰,这表明样品表面已有 Fe_2O_3 晶粒的形成。

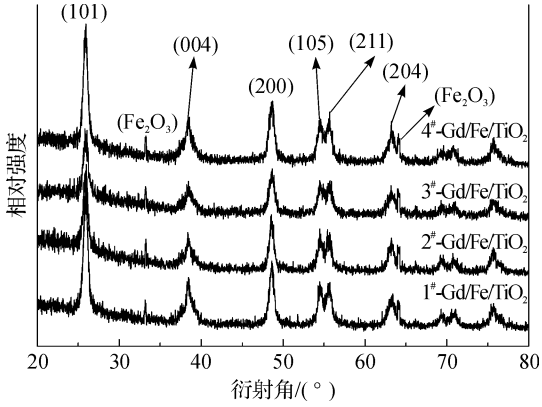


图 3　Gd/Fe/TiO_2 粉体 XRD 图谱

图 4 是 Gd/Fe/S 共掺的 TiO_2 的粉体 XRD 图谱。从图 4 可以看出,所有样品都处于单一、完整的锐钛矿结构形态。各种含量的 S 元素掺杂后,样品的 XRD 图中并没出现硫元素的特征峰。其原因可能有两个:一是硫的掺入量过少;二是 S^{4+} 和 S^{6+} 因其半径分别为 53 pm 和 29 pm,小于 O^{2-}(140 pm)和 Ti^{4+}(68 pm)的半径,所以极易进入 TiO_2 晶格里面取代 Ti^{4+},导致仪器检测不到其存在。

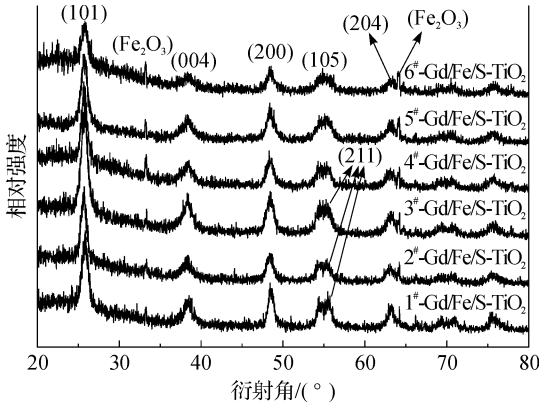
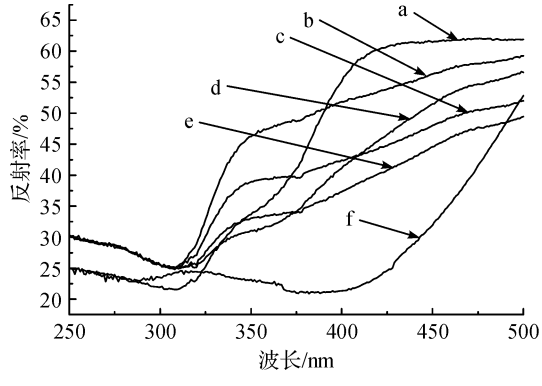


图 4　Gd/Fe/S/TiO_2 粉体 XRD 图谱

2.3　材料 UV-Vis 漫反射图谱分析

图 5 是钆单掺 TiO_2、不同量铁钆共掺 TiO_2 以及钆铁硫共掺 TiO_2 的紫外-可见漫反射图。从图 5 可以看出,钆铁共掺 TiO_2 吸光性能比钆单掺 TiO_2 明显要好,在可见光区,钆铁共掺 TiO_2 的反射率显著降低,从而提高了材料的光利用率。此外,铁的掺入量也较大程度影响着材料的吸光性能,随着 Fe 质量分数从 0.5%增大到 2%,样品在可见光区的反射率呈下降趋势,这说明在一定的范围内,掺杂 Fe 含量的增加有利于扩大材料的吸光区域,提高材料的光利用率。钆铁共掺拓宽了 TiO_2 的光响应范围,这可以用能级理论来解释:掺杂钆铁引人了杂质能级,从而在 TiO_2 带隙中形成了新的能带,并且能带相互交错。价带中的电子接受波长较长的光激发后,先跃迁到杂质能级,通过再一次吸收能量,由杂质能级跃迁到导带,这样就间接地降低了受激发所需的能量,实现 Gd/Fe/TiO_2 复合材料的响应光谱向可见光区移动的目的。

图 5 中 f 曲线是 Gd/Fe/S-TiO_2 紫外可见光谱图,通过比较发现 S 的掺入又使 TiO_2 的响应光谱发生了很大程度的红移。这是由于 S 以 S^{4+} 和 S^{6+} 的形式取代了 TiO_2 晶格中的 Ti^{4+}形成了新的能带结构,使 Gd/Fe/S-TiO_2 光催化剂中出现多个交叉的能带结构,导致其能带宽度变低,光响应范围发生很大程度的红移。



(a)Gd-TiO_2,(b)1#-Gd/Fe/TiO_2,(c)2#-Gd/Fe/TiO_2,(d)3#-Gd/Fe/TiO_2,(e)4#-Gd/Fe/TiO_2,(f)Gd/Fe/S-TiO_2

图 5　样品的 UV-Vis 漫反射图谱

2.4　材料可见光光催化活性

各样品在 350 W 氙灯模拟太阳光照射下,催化降解酸性橙Ⅱ的结果如图 6 所示。

从图 6 可以看出,Gd/Fe 共掺 TiO_2 可见光条件下光催化活性比 Gd 单掺 TiO_2 明显要高,Gd/Fe 共掺 TiO_2 在模拟日光下照射 2.5 h 后对酸性橙Ⅱ的最高降解率达 65%。这是由

于 Fe 的掺杂进一步引入了杂质能级，缩小了材料的带隙，使材料光激发范围扩大，从而使光的利用率得到提高，光生电子和空穴的分离速度加快，最终表现为光催化活性的提高。此外 Fe 的掺杂量对材料的光催化活性影响也较大，从图 6 看出，随着 Fe 掺入量的增加，样品的光催化活性呈上升趋势，w(Fe)/w(Ti)为 1.5%的材料光催化活性最高，之后再增加 Fe 的掺杂量样品光催化活性反而降低。一般来说，金属离子掺杂改性 TiO_2 都存在一个最佳值，掺入量过多或过少都不利于材料光催化活性的提高。适量的金属离子掺杂可以有效分离电子和空穴，当掺入量进一步增大后，掺杂离子不能有效进入 TiO_2 晶格中，而是堆积在其表面成为电子和空穴的复合中心，反而使 TiO_2 的光催化活性降低。

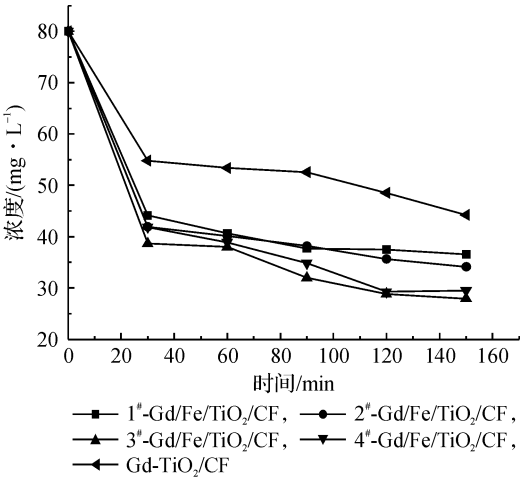


图 6 Gd，Fe 共掺 TiO_2 的可见光催化性能

图 7 是 Gd/Fe/S-TiO_2/CF 在可见光下的催化效果。从图 7 可以看出，S 元素的掺入量对材料的光催化活性具有较大影响。相比之下 3#-Gd/Fe/S-TiO_2/CF 光催化活性为最佳，在模拟日光下照射 2.5 h 对酸性橙Ⅱ的降解率达 70.63%。S 元素的掺入在 Gd/Fe-TiO_2/CF 的基础上进一步提高了材料的光催化活性，其原因有两个：a)从材料电镜图来看，S 元素的掺入影响了材料的表面形貌，使其微孔结构形貌得到加强，这有利于材料在催化反应中吸附目标降解物，提高催化效率[9]；b) S 元素以 S^{4+} 和 S^{6+} 的形式取代了 TiO_2 晶格里面的 Ti^{4+} 又形成一个能带结构，使 Gd/Fe/S-TiO_2 光催化剂中出现多个交叉的能带结构，导致其能带宽度变得更低，光响应范围发生很大程度的红移，材料对可见光的利用率大幅度提高，最终使光催化活性得到提高。

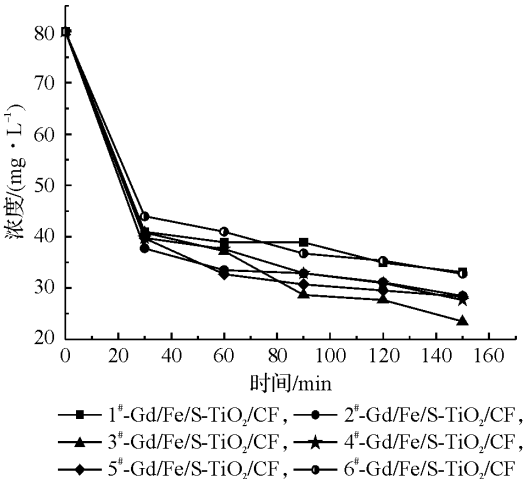


图 7 Gd，Fe，S 共掺 TiO_2 的可见光催化性能

3 结 论

钆、铁、硫元素共掺能发挥掺杂离子的协同作用，使光催化剂光响应范围发生更大程度的红移。相比于钆离子单掺杂，钆、铁共掺和钆、铁、硫共掺不仅扩大了材料的光激发范围，提高了可见光利用率，同时也赋予了材料表面更明显的微孔结构，使之在光催化反应中更有利于吸附目标降解物，从而提高可见光光催化活性。当掺杂钆含量 w(Gd)/w(Ti)为 0.75%，铁的掺入量 w(Fe)/w(Ti)为 1.5%时 Gd/Fe/-TiO_2 具有最高可见光光催化活性，经 2.5 h 模拟日光照射对酸性橙Ⅱ的催化后降解率为 65%；当掺杂钆含量 w(Gd)/w(Ti)为0.75%，铁的掺入量 w(Fe)/w(Ti)为 1.5%，硫的掺入量 n(S)/n(Ti)为0.2时，Gd/Fe/S-TiO_2 具有最高可见光光催化活性，对酸性橙Ⅱ经过 2.5 h 的光催化后，降解率达 70.63%。

参考文献：

[1] 周文芳，赵宗彦，田 晶，等. 纳米 TiO_2 光催化剂共掺改性的研究进展[J]. 材料导报，2008，22(10)：52-54.

[2] Rane K S，Mhalsiker R，Yin S，et al. Visible light-sensitive yellow $TiO_{2-x}N_x$ and Fe-N co-doped $Ti_{1-y}Fe_yO_{2-x}N_x$ anntase photocatalysts[J]. Journal of Solid State Chemistry，2006，179(1)：3033-3044.

[3] 王剑波，卢寿慈. TiO_2 光催化剂离子掺杂改性研究现状与展望[J]. 化工新型材料，2005，33(5)：49-51.

[4] Shojaie A F，Loghmani M H. La^{3+} and Zr^{4+} co-doped anatase nano TiO_2 by sol-microwave method[J]. Chemical Engineering Journal，2010，157(1)：263-269.

[5] Pang Bangyong，Zhu Yaofeng，Fu Yaqin，et al. Effect of annealing atmosphere on the structures and photocatalytic properties of Gd-doped TiO_2/CF photocatalysts[C]. Proceedings of the Second International Conference on Advanced Textile Materials & Manufacturing Technology. Hangzhou：Zhejiang University，2010：298-310.

[6] 金旭东，傅雅琴，倪庆清. 碳纤维表面氧化处理对其负载 TiO_2 的影响[J]. 纺织学报，2007，28(12)：1-4.
[7] 石宗利，徐松海，高朋召. Fe,Gd 共掺杂改性 TiO_2 的可见光光催化活性[J]. 湖南大学学报，2009，36(3)：51-54.
[8] 杨华滨，段月琴，别利剑，等. Fe^{3+}，Zn^{2+} 共掺杂高效纳米 TiO_2 光催化剂的制备表征及光催化性能[J]. 天津理工大学学报，2008，24(6)：22-25.
[9] 于占江，王晓芳. S,N 耦合掺杂 TiO_2 光催化剂制备[J]. 咸阳师范学院学报，2009，24(4)：33-36.

Preparation of Gd/Fe/S-TiO_2 Photocatalysisi Material and Its Visible Activity

PANG Bang-yong, *FU Ya-qin*
(The Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology (Zhejiang Sci-Tech University), Ministry of Education, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Gd/Fe/S doped TiO_2 is prepared by sol-gel method. Gd/Fe/S-TiO_2 film photocatalysts supported on the surface of modified PAN-carbon fiber (PAN-CF) substrates are prepared via the dip-coating method, then annealed in steam ambient, Gd/Fe/S-TiO_2/CF photocatalytic materials are obtained. The structural properties of the Gd/Fe/S-TiO_2/CF were characterized by FE-SEM, XRD, The photocatalytic properties of Gd/Fe/S-TiO_2/CF are evaluated using the photodegradation of acid orange II under the irradiation of Xenon light. The results show: The material co-doped with Gd, Fe, and S achieves obvious micropre structure, Gd/Fe/S-TiO_2/CF can enhance the photoresponse in the visible light region and increase the photocatalytic activity under visible light.

Key words: titanium; Gd/Fe/S-doped; visible light; photocatalytic activity

(责任编辑：张祖尧)