

镧系元素掺杂改性二氧化钛及其光催化性能的研究进展

韩 彬 付雅君 刘奕萱 王纪飞 刘姝含 (沈阳师范大学化学化工学院, 辽宁 沈阳 110000)

摘 要: 二氧化钛作为一种新兴起的半导体光催化剂, 具有成本低、无毒性、白度和亮度最佳、防紫外线效果好等优良性能。光催化剂中, 二氧化钛具有优良的特性, 它的能带宽度宽和对光源的选择性好, 因此得到广泛应用。但由于带宽的限制, 不能很好地利用太阳光, 由于上述缺点, 二氧化钛通过掺杂改性以提高其光催化特性。本文通过分析国内外学者在二氧化钛中的应用和光催化性能, 进而探究二氧化钛的催化机理, 对比了不同方法制备纳米二氧化钛的优劣, 总结归纳了不同提高光催化性能的技术, 尤其是镧系元素掺杂, 分析了不同条件掺杂对二氧化钛的光催化性能的影响。因此得出结论, 二氧化钛的掺杂对光催化性能有较大的提高作用, 为将来掺杂改性二氧化钛在光催化方面的应用研究奠定了基础。

关键词: 二氧化钛; 镧系元素; 掺杂改性; 光催化性能

Abstract: As a newly emerging semiconductor photocatalyst, titanium dioxide has many excellent properties, such as low cost, non-toxicity, best whiteness and brightness, and good UV protection effect and so on. Among photocatalysts, titanium dioxide has excellent characteristics, such as wide energy band width and good selectivity to light source, so it is widely used. However, due to the limitation of bandwidth, the sunlight could not be well used. Due to the above shortcomings, titanium dioxide is modified by doping to improve its photocatalytic performance. In this paper, the application of titanium dioxide and photocatalytic performance by domestic and foreign scholars are analyzed, and the catalytic mechanism of titanium dioxide. The advantages and disadvantages of different methods of preparing nano titanium dioxide are compared, and different technologies to improve the photocatalytic performance are summarized, especially lanthanide doping. The influence of doping under different conditions on the photocatalytic performance of titanium dioxide is analyzed. Therefore, it is concluded that the doping of titanium dioxide can greatly improve the photocatalytic performance, which lays a foundation for the application of doped modified titanium dioxide in photocatalysis in the future.

Keywords: titanium dioxide; lanthanide elements; doping modification; photocatalytic performance

随着我国工业化进程的不断发展和提高, 在诸多行业所产生的污染物日益增加, 使得环境污染日趋严重的同时, 更要维护地球的可持续发展。我们更加需要一种合适的处理污染的材料。在不断地研究探索中, 越来越多的科研人员发现光催化技术是一项环保、自然、具有广阔应用前景的高新工艺流程, 国内外学者对这一现象投入的关注越来越多。

1972 年, Fujishima 采用二氧化钛光催化分解水制氢。这一技术的重要意义, 不仅仅是为了生产氢气, 更是为了实现碳循环工业。1976 年, Carey 等人发现, 在紫外线作用下, 纳米二氧化钛能将联苯和氯化联苯分解 (有机化合物), 这一发现为光催化反应开辟了新的渠道。二氧化钛作为一种优良的光催化材料, 不仅是一种环保安全的清洁剂, 还能节约能源, 保护环境资源, 因而在许多层面都有很好的应用前景。纳米二氧化钛的光催化作用根据实验结果表明, 在光源或

紫外线光源的照射下, 二氧化钛可以被活化为自由基, 并具有较高的催化活性和极强的光氧化还原能力, 对催化吸附于表面的各类甲醛、以及其他的有机、无机物质。但是纳米二氧化钛本身在实际应用中会受限, 因为二氧化钛光催化剂只有暴露在紫外线下才具有很高的催化活性, 而紫外线对人体有一定的伤害。这是因为其禁带与导电带间的间隙很大 (3.2eV), 因此不能更好的利用太阳能, 故而很多研究者从各个方面积极研究二氧化钛的掺杂改性, 提高它的可见光利用率。

在节约能源的前提下, 如何使生产效率最大化, 如何在开发过程中对环境进行至善至美的保护, 必须合理利用现有的资源, 开发新资源, 更要以新的方式来开发新的资源。

1 二氧化钛光催化作用机理

1.1 二氧化钛光催化技术原理

半导体能带结构一般由电子填充的最高价带 (VB)

和未填充电子的最低价带 (CB) 组成。二氧化钛具有半导体的性能, 温度升高其电导率也随之增加。二氧化钛为 n 型半导体, 其能带不连续, 且能带间有禁带, 但其禁带宽度比绝缘体要小。其级别不同, 所具有的性能也不尽相同。二氧化钛 n 型半导体具有价带、导带、禁带三个部分。

光催化反应的过程通常比较错综复杂, 可分为两种途径, 一种是电子-空穴对反应物直接反应, 另一种是自由基间接反应机理的机制, 电子-空穴被氧化, 将有机物氧化成无机小分子。

当二氧化钛暴露在大于其禁带宽度的光能下, 该电子将从价带跃迁到相应的导带上, 并在那里形成空穴。一般情况, 二氧化钛的光催化依赖于空气和水溶液, 氧气、水分子与光生电子-空穴结合产生具有高活性化学性质的 $\cdot O_2^-$ 和 $\cdot OH$, 与有机化合物结合产生水和二氧化钛也可以催化水分解制氢。因此, 二氧化钛光催化具有绿色、无污染的优点。

1.2 二氧化钛光催化材料的应用领域

二氧化钛因其高光催化效率、稳定性, 无二次污染、低成本等优点, 已被广泛应用于抑菌、抗癌、制氢等方面。由于它在解决能源和环境问题方面的潜力, 它在太阳能转换中发挥着重要作用。

在环境保护方面, 二氧化钛以其成本低, 不易产生二次污染等特点在以往的环境污染处理的各类物质中脱颖而出。二氧化钛最小的导带值比 O 还原成 $\cdot O_2^-$ 更高, 价带最大值比 H_2O 和 OH^- 氧化为 $\cdot H$ 的电位低。在光照条件下, 二氧化钛价带中的光生空穴可以氧化有机污染物, 并通过导带上的光生电子, 还原废水中的金属离子, 减少废水中金属离子的含量, 有效去除废水中的金属离子。

自 1958 年美国开始工业化生产钛白粉以来, 二氧化钛的市场需求迅速扩大, 其应用范围也越来越广, 用途也越来越大。二氧化钛因其质白, 广泛应用于涂料、塑料、造纸、化妆品等领域。

在能源环保应用领域, 氢作为一种能源, 因它具有环保、经济的优点, 正受到全国的关注。不幸的是, 早些时间的制氢技术都需要很高的能量, 因此, 光催化技术应时而生。二氧化钛因其环境无害性、光稳定性等在催化制氢方面扮演了重要角色。在实践中, 利用二氧化钛光催化分解水制氢, 然后燃料电池可以作为能量装置为其提供动力, 或者将二氧化碳还原为能源分子, 可以减少二氧化碳的排放, 压低大气中的

CO_2 含量, 减缓因花房效应引起的全球变暖。

2 离子掺杂二氧化钛光催化改性

由于二氧化钛的电子-空穴合成度高, 又因二氧化钛的禁带宽度较大, 导致二氧化钛的生成要在的紫外光激励下, 为在可见光范围内二氧化钛的响应程度更好, 因此二氧化钛光催化活性的提高是探索性研究的重点。

通过对纳米二氧化钛进行离子掺杂修饰, 一般有金属、非金属或者多种离子共同作用三种情况, 可以物理或化学方法处理纳米二氧化钛, 将掺杂离子取代或者填充在二氧化钛晶格内部, 使其晶格的内部结构和能级发生变化, 晶体的性质发生改变, 阻止其电子-空穴的复合, 降低其复合的概率, 从而实现光学响应范围的扩展, 改善其光催化活性。

2.1 镧系元素单掺杂改性

镧系元素又叫稀土元素 (REE), 指的是在元素周期表中第 57 号元素 La 到 71 号元素 Lu, 十五种元素的合称。

姚远等人制作了钴掺杂二氧化钛、钇掺杂二氧化钛材料, 探究改性二氧化钛光催化剂的影响, 并使用甲基橙模拟, 在紫外灯照射, 分别四种降解条件下进行降解实验, 探究其光催化降解活性, 得出掺杂后的二氧化钛降解率明显提高, 四种降解条件下, 微波-超声-紫外的效果最好。

El-Bahy 等人的研究表明, 带隙、比表面积和孔容都能影响二氧化钛的光催化活性。制备出的样品比表面积高、孔体积大、粒径小、禁带窄, 表现出最高的光催化活性。

刘丽静等人以未掺杂二氧化钛材料为对照, 以 Eu、Sm、La、Ce 四种元素, 采用溶胶-凝胶法合成了不同元素和掺杂量的原料, 并在不同温度下煅烧, 以四种有机染料作为模拟有机污染物进行降解实验, 测试光催化性能。研究发现, 在相同的温度下, 掺杂离子的二氧化钛的光催化性能比纯二氧化钛要好, 而且, 随着稀土元素的相对含量的降低, 其光催化性能也会有所提高。

2.2 镧系元素与其他元素共掺杂改性

董明慧等人, 研究和比较了 Ce 单掺杂和 Ce-N 共掺杂对光催化性能的影响, 结果表明, Ce 单掺杂和 Ce-N 共掺杂均能缩小二氧化钛带隙宽度, N 原子的存在, 可降低光生电子-空穴复合度。因此两种离子共掺杂光催化剂的光催化活性一般情况下高于单掺杂

光催化剂和非掺杂光催化剂。

El-Bahy 等人, 研究也发现, Ce 和 Ho 共掺杂的二氧化钛能够通过增加表面积和减小颗粒尺寸来阻碍二氧化钛颗粒的生长。

施凯旋等人通过溶胶-凝胶法制备了不同掺杂比例的锐钛矿型二氧化钛, 建立了纯二氧化钛对照组, 采用亚甲基蓝和罗丹明 B 模拟有机污染物的降解, 探究 Ce-Zr 共掺杂对二氧化钛光催化性能的影响。研究发现: 共掺杂二氧化钛可以提高可见光的吸收性能, 降低电子-空穴的复合, 且对有机污染物的降解率为纯二氧化钛降解率的 2 倍。

3 掺杂改性二氧化钛发展前景

近几十年来, 一些工业和农用化学品所引起的水污染是引起世界各国的高度重视的一种环境污染。其中残留时间最长, 毒性最大的是有机污染物。其影响人体生长发育、免疫系统等。传统的有机污染物处理方法中, 微生物法在环境治理中应用较广。但随着社会现代化工业的不断加快, 有机污染物的种类不断增多, 微生物法已经不能有效的去除污染物。为了实现环保目的, 减少处理成本, 节省处理费用, 国内很多学者正在积极探索新的治理途径。事实证明, 用光催化技术去除有机污染物比常规废水处理更有效。

此外, 光催化氧化净水技术也得到了广泛的研究, 纳米材料在应用中得到了展示, 然而实际应用中光催化处理水的例子很少。因为相较于气相, 在液相中的反应速度很慢, 很难在水流暴露下固定光催化剂粉末。因此开发实际的光催化净水和解毒系统是很必要的。

目前最大的挑战之一是全球对能源的需求不断增长和传统化石燃料供能低效, 不能满足能源的需求, 且化石燃料燃烧会加剧花房效应, 这促使研究人员开发利用太阳能的新技术, 充分利用太阳光的可持续和充足供应的特点, 应对能源危机, 建立生态友好可持续发展的能源技术。

几十年前, 人们就开启了对二氧化钛的投入研究。在 50 年代, 二氧化钛被中国进行工业化生产。自 2000 年以来, 每年发表的有关二氧化钛光催化的论文超过 15000 篇, 可见其优异的性能备受国内外研究学者的青睐。

4 结语

尽管在过去的几十年里, 光催化技术取得了巨大的发展和成就, 但还需要进一步的扩展和完善, 尽管存在着许多限制其效率的挑战, 但仍要探索, 充分发

挥二氧化钛材料的巨大潜力, 在各个领域中发扬光大, 促进社会可持续发展, 在环境问题上帮助世界开辟新道路。也要考虑改性材料的回收处理、掺杂的离子不会造成污染问题, 寻找对环境危害较小的材料, 相信在未来, 二氧化钛的改性工艺会有更广袤的应用前景。

参考文献:

- [1] 姬文慧, 毛晓宁, 王志鸽, 王慧春. 纳米二氧化钛光催化剂的制备及其表面改性的研究进展 [J]. 河南化工, 2020, 37(09): 5-8.
- [2] 薛垂兵. 二氧化钛基光催化材料制备及其性能研究 [D]. 福州: 福建师范大学, 2018.
- [3] 李宁, 张伟, 李贵贤, 赵鹍. TiO_2 光催化剂的研究进展 [J]. 精细化工, 2021, 38(11): 2181-2188+2258.
- [4] 张子怡. 非金属改性二氧化钛的制备及光催化应用研究 [D]. 保定: 河北大学, 2021.
- [5] 甘禹鑫, 张帅奇, 王志鸽, 王慧春. 二氧化钛材料的应用研究进展 [J]. 化工技术与开发, 2020, 49(09): 46-48+27.
- [6] 李研, 于博, 张晓庆, 刘辉. 纳米二氧化钛的改性与应用进展 [J]. 粉末冶金工业, 2019, 29(06): 77-81.
- [7] 姚远. 微波水热法制备钴、钪和钴-钪掺杂 TiO_2 光催化剂及其光催化活性 [D]. 昆明: 云南师范大学, 2021.
- [8] 刘丽静, 胡艳宏. 稀土元素掺杂对纳米 TiO_2 光催化活性的研究 [J]. 阴山学刊(自然科学版), 2013, 27(03): 15-19.
- [9] 董明慧, 等. Ce-N 共掺锐钛矿 $\text{TiO}_2(001)$ 取向电子结构和光学性质 [J]. 电子元件与材料, 2019, 38(11): 14-20.

作者简介:

韩彬 (2002-) 女, 汉族, 辽宁大连人, 大学本科, 研究方向: 纳米材料改性技术。

通信作者:

付雅君 (1980-) 女, 汉族, 辽宁丹东人, 硕士, 副教授, 研究方向: 纳米材料改性技术、复合矿物的绿色分离。

基金项目:

辽宁省教育厅项目 (LJC201904); 沈阳师范大学省级大学生创新创业训练计划项目: 掺杂稀土 Ce 元素制备纳米钛白粉及其光催化性能研究 (202210014); 沈阳师范大学化学化工学院教师教育类拔尖人才培养计划。