

Cr 掺杂纳米 TiO₂ 的制备及其可见光催化性能 *

曲晓光 宋云婷 刘青 曹文斌

(北京科技大学材料科学与工程学院无机非金属材料系 北京 100083)

摘要 建立三个 Cr 掺杂 TiO₂ 模型并计算了其电子结构。根据这些模型得到了相似的计算结果: 掺杂 Cr 在 TiO₂ 的禁带中引入带宽约为 1.0 eV 的中间能级, 使其具有可见光响应特性。但是过多的 Cr 会成为光生电子-空穴对的复合中心, 使掺杂 TiO₂ 的光催化性能下降。在此基础上采用水热法制备了具有不同名义 Cr 掺杂浓度的纳米 TiO₂ 粉体。结果表明, 所制备的 Cr 掺杂纳米 TiO₂ 均为锐钛矿型, 比表面积为 178-221 m²/g, 平均粒径为 9 nm 左右且粒径分布范围窄。Cr 原子替代 Ti 原子进入了 TiO₂ 晶格, 不同名义 Cr 掺杂浓度样品均出现了对可见光的吸收。当原料中的 Cr/Ti 原子比为 2% 时 Cr 掺杂纳米 TiO₂ 粉体具有最好的光催化性能, 验证了理论计算结果。

关键词 无机非金属材料, TiO₂, Cr 掺杂, 光催化, 水热法

分类号 TB321

文章编号 1005-3093(2010)02-0144-05

Preparation of Nanocrystalline Cr-doped TiO₂ Powders and Their Photocatalytic Properties under Visible Light Irradiation

QU Xiaoguang SONG Yunting LIU Qing CAO Wenbin**

(Department of Inorganic Nonmetallic materials, School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083)

* Supported by National Natural Science Foundation of China No.50772014 and the New Century Educational Talents Plan of Chinese Education Ministry No.NCET-07-0064.

Manuscript received December 17, 2009; in revised form January 23, 2010.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(010)62332457, E-mail: wbcao@ustb.edu.cn

ABSTRACT The Cr-doped TiO₂ models were established and the band structures have also been calculated. The similar result is obtained according to the three models: Cr-doping gives intermediate energy of about 1.0eV in the band gap, which means it can shift the absorption edge of TiO₂ to visible region. But too much Cr-doping can also result in recombination center of electron-hole and a decline in photocatalytic activity. Nanocrystalline Cr-doped TiO₂ powders with different initial Cr/Ti ratio in starting materials have been prepared by hydrothermal method. The results show that the prepared powders are all composed of anatase TiO₂, the BET specific surface area of the powders are ranged from 178 to 221 m²/g, the averaged grain size is about 9 nm and the size distribution is narrow. Cr³⁺ has been doped into the lattice of TiO₂ instead of Ti. All the absorption edges of Cr-doped TiO₂ powders with different nominal doping concentration of Cr³⁺ have been red-shifted into visible light region. In our case, Cr-doped TiO₂ with initial Cr/Ti atomic ratio of 2% in starting materials has the best photocatalytic activities when decompose the MB in its aqueous solution, which is consistent with that of the theoretical results.

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, titanium dioxide, Cr-doped, photocatalysis, hydrothermal method

自 1972 年 A.Fujishima 和 K.Honda^[1] 发现了 n 型半导体 TiO₂ 电极上水的光电催化分解现象以来, 依据光激发 TiO₂ 半导体产生电子-空穴对的原理

分解和矿化有机污染物得到了广泛的关注和研究^[2]。但是, TiO₂ 具有较大的禁带宽度 (3.2 eV), 只能被紫外光激发而没有可见光活性。因此人们做了很多尝试, 以改善二氧化钛的可见光响应特性^[3,4,5]。掺杂可窄化二氧化钛禁带从而实现可见光响应, 成为研究最多、应用最广泛的手段和研究热点之一^[6,7]。

通过计算掺杂改性对 TiO₂ 电子结构的影响继而进行性能预测, 因此备受青睐。Umebayashi 等^[8] 基

* 国家自然科学基金 50772014 和教育部新世纪优秀人才基金 NCET-07-0064 资助项目。

2009 年 12 月 17 日收到初稿; 2010 年 1 月 23 日收到修改稿。

本文联系人: 曹文斌, 教授

于密度泛函理论采用第一性原理平面波法计算表明, V、Cr、Mn、Fe、Co 和 Ni 掺杂对 TiO₂ 的可见光响应具有至关重要的作用。Yamashita 等^[9] 也发现当 TiO₂ 掺杂 Cr 后, 吸收边将向可见光方向发生移动, 可提高 TiO₂ 在可见光区域的光催化活性。Fan 等^[10] 指出, Cr-TiO₂ 能把光吸收边红移到 450 nm 左右。这些关于 Cr 掺杂二氧化钛的理论和实验研究^[8-11], 均得到了 Cr 掺杂 TiO₂ 具有可见光吸收特性和具有可见光催化性能的结论。但是, 这些工作或偏重于实验或偏重于理论。本文通过第一性原理计算 Cr 掺杂 TiO₂ 的电子结构^[12], 并据此分析 Cr 掺杂 TiO₂ 将会产生可见光吸收的原因。在此基础上用水热法制备具有不同名义 Cr 掺杂浓度的纳米 TiO₂ 粉体, 以验证其光吸收特性和可见光催化性能。

1 Cr掺杂TiO₂电子结构的计算

采用以下三种模型计算 Cr 掺杂 TiO₂ 的电子结构。模型 1 由 1 : 2 : 1 超胞中一个 Ti 原子被 1 个 Cr 原子替代构成。模型 2 是将 2 : 2 : 1 超胞中的一个 Ti 原子由 1 个 Cr 原子替代。模型 3 为 2 : 2 : 1 超胞中两个 Ti 原子被 2 个 Cr 原子替代。

图 1、图 2 和图 3 分别是按模型 1、模型 2 和模型 3 计算得到的 Cr 掺杂 TiO₂ 的能带结构图, 其禁带宽度分别为 2.15 eV、2.15 eV 和 2.6 eV。与之对应的未掺杂 TiO₂ 的禁带宽度则分别为 2.24 eV、2.15 eV 和 2.15 eV。由此可见, 模型 1 和模型 2 相比于对应的未掺杂 TiO₂ 的禁带宽度几乎没有变化, 而模型 3 对应于未掺杂 TiO₂ 的禁带宽度略有增大。

图 4、图 5 和图 6 分别是按模型 1、模型 2 和模型 3 计算的在 TiO₂ 禁带附近由 Cr 贡献的态密度和总的态密度图。从图可见, 根据三个模型进行掺杂后的 TiO₂ 价带顶部仍然由 O 的 2p 轨道组成; 导带则由 Ti 的 3d 轨道和 Cr 的 3d 轨道混合而成; Cr 的

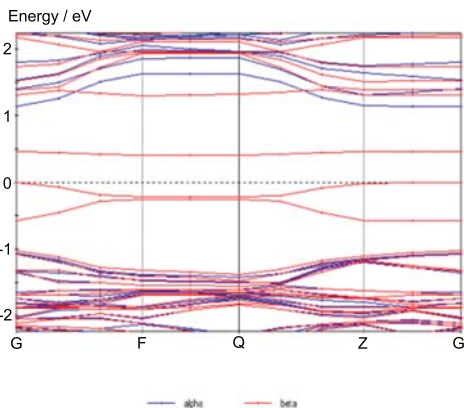


图 1 采用模型 1 计算的 Cr-TiO₂ 能带结构图

Fig.1 Energy band structure of the Cr-TiO₂ calculated by model-1

2p 轨道对禁带没有产生明显的影响, 但 Cr 的 3d 能级构成了禁带的中间能级。因此, 在能量较低的可见光的照射下, TiO₂ 价带上的电子有可能被激发到中间能级, 再从中间能级激发到导带, 从而使掺杂后的 TiO₂ 产生可见光响应。但是 Cr 3d 轨道在禁带中有幅度约为 0.9 eV-1.0 eV 左右的波动, 很容易造成从

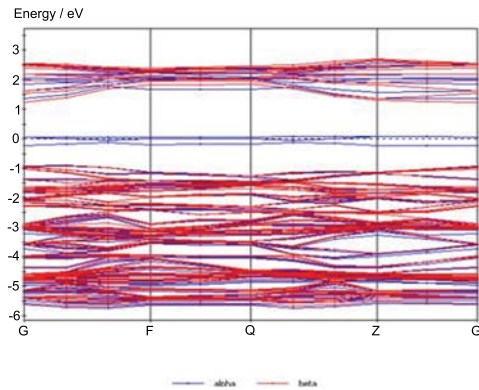


图 2 采用模型 2 计算的 Cr-TiO₂ 能带结构图

Fig.2 Energy band structure of the Cr-TiO₂ calculate by model-2

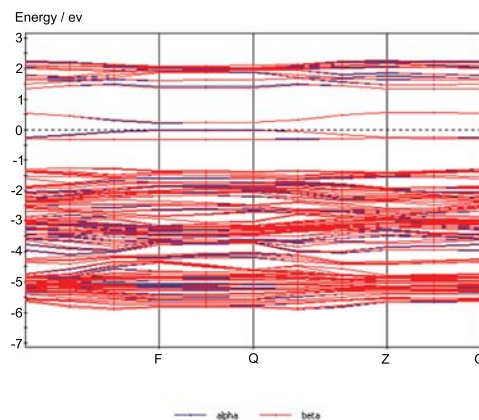


图 3 采用模型 3 计算的 Cr-TiO₂ 能带结构图

Fig.3 Energy band structure of the Cr-TiO₂ calculate by model-3

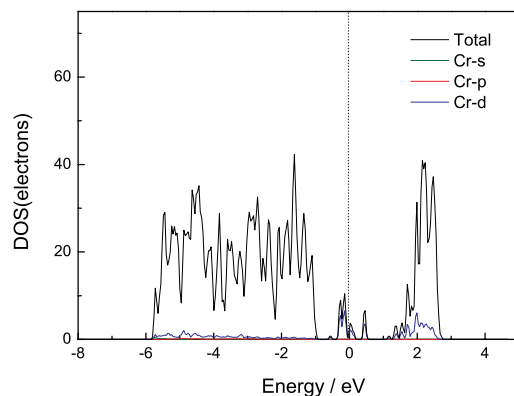


图 4 采用模型 1 计算的 Cr-TiO₂ 的 PDOS

Fig.4 PDOS of the Cr-TiO₂ calculate by model-1

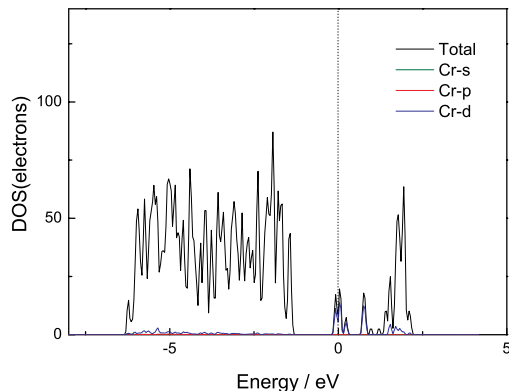


图5 采用模型2计算的Cr-TiO₂的PDOS

Fig.5 PDOS of the Cr-TiO₂ calculate by model-2

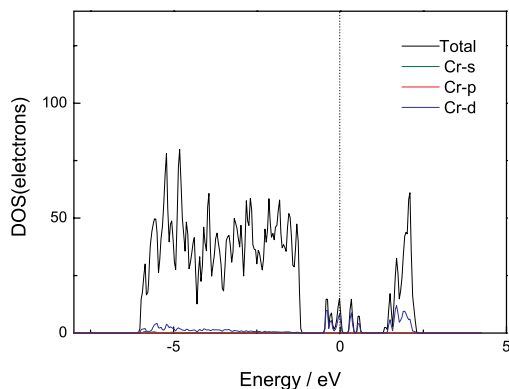


图6 采用模型3计算的Cr-TiO₂的PDOS

Fig.6 PDOS of the Cr-TiO₂ calculate by model-3

价带跃迁到中间能级的电子又回到价带,从而影响掺杂TiO₂的可见光响应能力;另一方面铬掺杂浓度过大使其成为淬灭中心。例如, Pan等^[13]制备的Cr掺杂TiO₂具有良好的可见光吸收能力,且1%Cr掺杂的Cr-TiO₂具有最好的光催化活性。但是当掺杂量大于1%时Cr-TiO₂的光催化活性逐渐降低,当Cr掺入量为4.1%时Cr-TiO₂失去了降解亚甲基蓝的能力,继续增大Cr的掺杂量到8.8%时则不能使Cr-TiO₂重获可见光催化活性。

2 Cr掺杂TiO₂的制备及光催化性能

2.1 实验方法

将工业级TiOSO₄(TiOSO₄·2H₂O≥93%)、工业级尿素(氮含量≥46.6%)和分析纯Cr(NO₃)₃·9H₂O等混合溶解于一定量的蒸馏水中。反应物中Cr/Ti原子比为1%-5%,分别标号为CT1-CT5, TiOSO₄和CO(NH₂)₂的摩尔比为1:2。将反应物注入高压反应釜中,反应开始时对体系施加3 MPa的压力,搅拌速度固定为300 r/min,在150℃反应2 h后取出样品,用蒸馏水反复洗涤至用5% Ba(NO₃)₂检测不到SO₄²⁻为止,最后在140℃干燥后得到黄色的铬掺杂纳米TiO₂粉体。

用XRD、TEM、BET分别表征和成产物物相组成、颗粒形貌和比表面积。用Scherrer公式计算合成产物的晶粒度。产物经过500℃煅烧2 h去除表面杂质并经过氩离子刻蚀后用光电子能谱仪进行元素组成及表面状态分析。用紫外-可见分光光度计测量其光吸收能力。

取5 g所制备粉体放入500 mL浓度为10 mg/L的亚甲基蓝溶液中,在黑暗中磁力搅拌2 h使其充分混合后用节能灯(40 W,波长范围:400-700 nm)进行光照。在降解过程中,每隔12 h对亚甲基蓝溶液取样一次,通过离心分离(3000 r/min)将其中的二氧化钛粉体分离出来,取清液在TU-1901紫外-可见分光光度计下测定其吸光度以检验亚甲基蓝的浓度的变化,分析光降解亚甲基蓝的过程和速度,并根据浓度变化来分析铬掺杂纳米TiO₂的可见光光催化活性。

2.2 结果与讨论

2.2.1 粉体的相组成和形貌 所制备的粉体均为锐钛矿相TiO₂,未出现金红石相TiO₂或其他衍射峰(图7)。Cr/Ti比对样品的结晶度影响甚小。Cr³⁺和Ti⁴⁺的离子半径分别为0.069和0.068 nm,因此少量Cr³⁺进入TiO₂晶格不会影响TiO₂结晶。用Scherrer公式计算出样品的晶粒度为8.6-9.6 nm, BET比表面积为178-221 m²/g。

CT2和CT3的颗粒形貌和大小相似,均为粒径在10 nm左右的颗粒(图8,9),这与采用Scherrer公式计算的结果一致。此外,从图中还可见,所合成的锐钛矿型纳米TiO₂颗粒大小均匀,粒径分布范围较窄。

2.2.2 粉体的XPS表面状态和光吸收范围 由图10可见,样品表面元素为Ti、O、Cr和C(C为标定的元素),没有杂质元素。XPS测得的样品中各元素的原子百分比分别为:O1s, 49.28%; Ti2p, 13.09%; Cr2p_{3/2}, 0.3%; C1s, 30.07%。样品表面的铬原子和钛原子的比例为0.6/13.09=2.3%,与原料配比中Cr/Ti=2%基本相符。图11是样品CT2的Cr2p峰,该峰位于578.7 eV处。Pan等^[13]认为此峰对应的是Cr-O键的结合能,说明Cr³⁺取代了Ti⁴⁺进入了TiO₂晶格。由此可见,用水热法制备的铬掺杂的TiO₂粉体,Cr取代部分Ti进入了TiO₂晶格。

由图12可见,Cr掺杂纳米TiO₂粉体保持着良好的紫外光响应能力,各样品均在465 nm处出现了吸收峰,吸收边产生了明显的红移现象。表1列出了未掺杂TiO₂和不同名义浓度铬掺杂纳米TiO₂的吸收边,可见各吸收边均红移到了570 nm左右,实现了可见光的吸收。计算结果表明,这是由于Cr掺杂在TiO₂的禁带引入了宽度约为1.0 eV的中间能级,

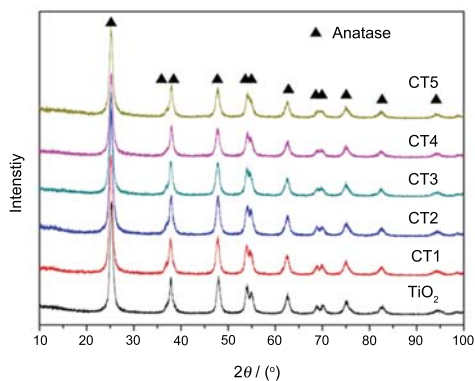


图 7 合成产物的 XRD 衍射图谱

Fig.7 X-ray diffraction patterns of the synthesized powders

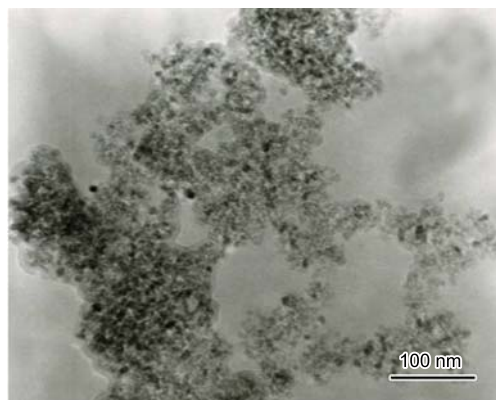


图 8 CT2 的 TEM 照片

Fig.8 TEM photo of CT2

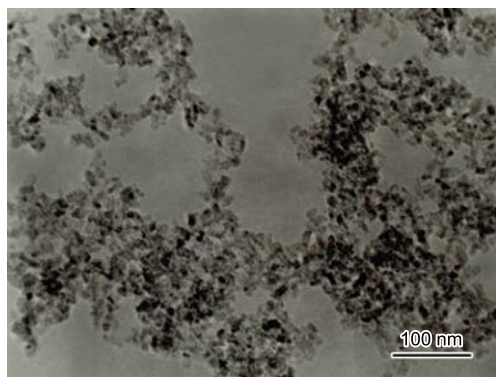


图 9 CT3 的 TEM 照片

Fig.9 TEM photo of CT3

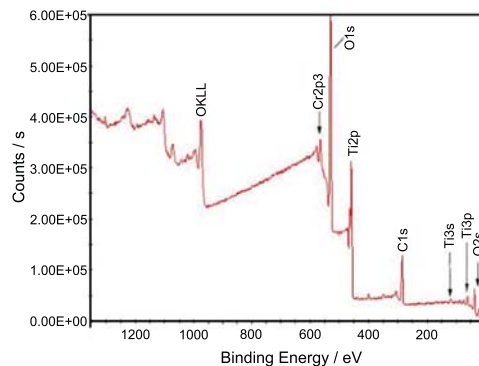


图 10 CT2 的 XPS 图谱

Fig.10 XPS spectra of CT2

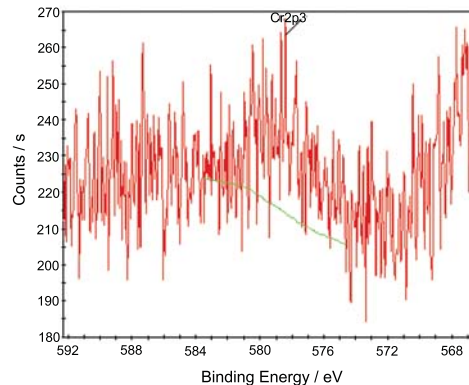


图 11 Cr 2p 峰

Fig.11 Cr 2p XPS spectra

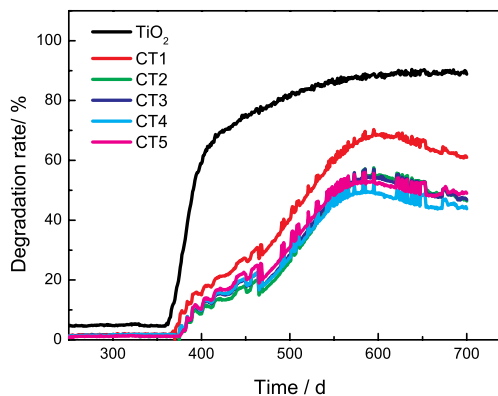


图 12 各个 Cr-TiO₂ 样品的紫外 - 可见光漫反射图谱

Fig.12 UV-vis absorption spectrum of Cr-TiO₂

表 1 铬掺杂纳米 TiO₂ 的吸收边

Table 1 Absorption edge of Cr-TiO₂

	TiO ₂	CT1	CT2	CT3	CT4	CT5
Absorption edge/nm	414	573	575	566	557	560

在可见光的照射下价带上的电子会被激发到中间能级,进而再通过激发到达导带。这一过程使得 Cr 掺杂 TiO₂ 能吸收可见光,具有可见光催化活性。

2.2.3 光催化性能 图 13 是不同名义浓度铬掺杂 TiO₂ 在可见光照射下对水溶液中亚甲基蓝的降解能力的测试结果。从图 13 可见, CT1 能

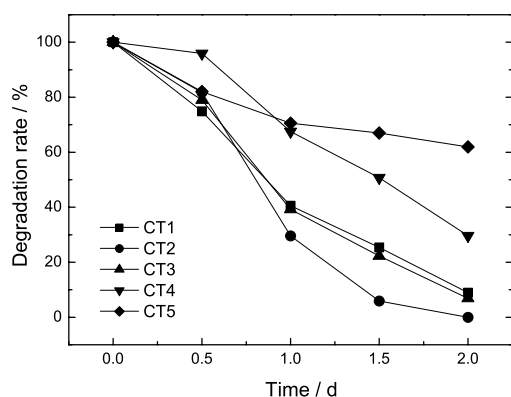


图 13 各个 Cr 掺杂纳米 TiO₂ 对亚甲基蓝溶液的降解
Fig.13 Effect of Cr-TiO₂ amount on methyl blue degradation reaction

够在 2d 内将溶液降解到原浓度的 6%；CT2 在 1.5 d 内就能把溶液降解到原浓度的 6% 以下，在 2 d 内可以使亚甲基蓝完全褪色；但是 CT3 的光催化性能相比于 CT2 有所下降，其降解亚甲基蓝溶液的能力与 CT1 相近；CT4 的光催化能力则相比于 CT3 继续下降，在可见光照 2 d 后亚甲基蓝还有 30% 没有被降解；CT5 的光催化能力最弱，在可见光照 2 d 后有 70% 的亚甲基蓝没有降解。

这一实验结果与前面计算结果符合得很好。由于 Cr 掺杂在 TiO₂ 的禁带中引入了中间能级，使其具有可见光催化活性，能在可见光下降解亚甲基蓝溶液；但是过量的 Cr 会成为电子-空穴对的复合中心，对 TiO₂ 的可见光催化活性有负面影响。因此 Cr 的掺杂量存在一个最优值，大于这个值反而使掺杂 TiO₂ 的光催化性能下降。在实验中，Cr 掺杂的最优值出现在 CT2 中，当反应物中的 Cr/Ti 比大于 2% 使铬掺杂 TiO₂ 的光催化性能下降。

在 Pan^[13] 也制备了不同铬掺杂量的 TiO₂，用其降解浓度为 8×10^{-6} mol/L 的亚甲基蓝溶液。当铬掺杂量为 1at% 时，降解亚甲基蓝的速率最快，能在 6 h 内将亚甲基蓝溶液褪色。与他们的结果比较，本文用 2 d 才能将亚甲基蓝褪色。因为本文实验中采用亚甲基蓝溶液的浓度为 0.028 mol/L，远高于 Pan 等实验中亚甲基蓝溶液的浓度。

3 结 论

1. 用第一性原理方法计算了 Cr 掺杂 TiO₂ 的电子结构，Cr 掺杂在 TiO₂ 的禁带引入中间能级，使 TiO₂ 具有可见光催化活性；但是过多的 Cr 成为电子-空穴对的复合中心，使掺杂 TiO₂ 的光催化性能下降；实验验证了理论计算结果。

2. 用水热法可制备出粒径为 9 nm 左右黄色锐

钛矿型掺铬纳米 TiO₂，粉体的比表面积为 178-221 m²/g；Cr 原子进入了 TiO₂ 的晶格并以 Cr³⁺ 形式存在；Cr 掺杂纳米 TiO₂ 样品均出现了对可见光的吸收，吸收边均红移到了 570 nm 左右；

3. 在降解亚甲基蓝溶液时，CT2 表现出最优的光催化性能，在 2 d 内使亚甲基蓝溶液完全褪色；增大反应物中的 Cr/Ti 比对 Cr 掺杂 TiO₂ 的可见光催化活性有负面影响。

参 考 文 献

- 1 Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor Electrode, *Nature*, **238**, 37-38(1972)
- 2 Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, Bahnemann D W. Applications of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.*, **95**, 69(1995)
- 3 Wonyong Choi, Andreas Termin, Michael R. Hoffmann. The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO₂: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics, *J. Phys. Chem*, **98**(51), 13669-13679(1994)
- 4 C.Y.Wang, C.Y. Liu, T.Shen, Surface modification of semiconductor photocatalyst, *Chemical Journal of Chinese Universities*, **19**(12), 2013-2019(1998)
- 5 L.C.CHEN, T.C.CHOU, Photodecolorization of methyl orange using silver ion modified TiO₂ as photocatalyst, *Ind Eng Chem. Res.*, **33**(6), 1436-1443(1994)
- 6 R.Asahi, T.Morikawa, T.Ohwahi, K.Aoki, Y.Tagu. Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides, *Science*, **293**(5528), 269-271(2001)
- 7 M.S.Wong, H.P.Chou, T.S.Yang, Reactively sputtering N doped titanium oxide films as visible-light photocatalyst, *Thin Solid Films*, **494**, 244(2006)
- 8 Umebayashi T, Yamaki T, Itoh H, Asai K. Analysis of electronic structures of 3d transition metal-doped TiO₂ based on band calculations, *Physics and Chemistry of Solids*, (63), 1909-1920(2002)
- 9 Yamashita H, Ichihashi Y, Takeuchi M, Kishiguchi S, Anpo M. Character-ization of metal ino-implanted titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation, *J Synchrotron Rad*, **6**, 451-452(1999)
- 10 X.X.Fan, X.Y.Chen, S.P.Zhu, Z.S.Li, T.Yu, J.H.Ye, Z.G.Zou, The structural, physical and photocatalytic properties of the mesoporous Cr-doped TiO₂, *Molecular Catalysis A: Chemical*, **284**, 155-160(2008)
- 11 M.H.Chan, W.Y.Ho, D.Y.Wang, F.H.Lu, Characterization of Cr-doped TiO₂ thin films prepared by cathodic arc plasma deposition, *Surface & Coatings Technology*, (202), 962-966(2007)
- 12 QU Xiaoguang, Mechanism of the doping of Titanium Dioxide by Transition metals, Master's thesis, University of Science and Technology Beijing(2009)
(曲晓光, 过渡金属掺杂二氧化钛的机理研究, 硕士学位论文, 北京科技大学 (2009))
- 13 C.C.Pan, Jeffrey C.S.Wu. Visible-light response Cr-doped TiO₂XNX photocatalysts, *Materials Chemistry and Physics*, **100**, 102-107(2006)