

Influence of Metal Ions Doping on Crystallization and Photo-Activity of TiO₂ Prepared by Adsorption Phase Synthesis

Ting Wang^{1,3}, Li-guang Wu^{1,2*}, Xin Jiang³

¹College of Environmental Science and Engineering, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou, 310012, China

²National Engineering Research Center for Liquid Separation Membrane, Hangzhou, 310012, China

³Department of Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

Email: zjtwwaiting@yahoo.com.cn, wulg64@yahoo.com.cn, jiangx@zju.edu.cn

Abstract: TiO₂ composite photocatalysts doped with different metal ions were prepared by adsorption phase synthesis. And photodegradation experiments of methyl-orange were employed to evaluate the activity of these photocatalysts. The influence of metal ions with different species and concentrations on crystallization and photo-activity of TiO₂ was explored by X-ray Diffraction (XRD) and spectrophotometer, respectively. The results indicated that the crystallization of TiO₂ was restricted due to replace of Ti⁴⁺ in TiO₂ lattice structure by other metal ions, when sizes of metal ions were close to Ti⁴⁺. This inhibition of crystallization also weakened the photo-activity of TiO₂ doped with metal ions. With doping of a few metal ions with larger radius than Ti⁴⁺, the distortion happened in the TiO₂ lattice structure to form a small amount of defects. In this case, the activity of this TiO₂ composite photocatalyt was higher than TiO₂ without metal ions doping.

Keywords: Adsorption phase synthesis; Doping of metal ions; TiO₂ composite photocatalysts; Methyl-orange

金属离子掺杂对吸附相反应技术制备 TiO₂ 的结晶和性能的影响

王挺^{1,3}, 吴礼光^{1,2*}, 蒋新³

¹浙江工商大学环境科学与工程学院, 杭州, 310012

²国家液体分离膜工程技术研究中心, 杭州, 310012

³浙江大学化学工程与生物工程学系, 杭州, 310027

Email: zjtwwaiting@yahoo.com.cn, wulg64@yahoo.com.cn, jiangx@zju.edu.cn

摘要: 利用吸附相反应技术制备了金属离子掺杂的 TiO₂ 复合光催化剂, 并利用甲基橙的光降解实验考评了各个复合光催化剂的催化活性。利用 X 射线衍射分析仪(XRD)和可见光分光光度计分别表征了, 不同种类和掺杂浓度的金属离子对 TiO₂ 的结晶过程和光催化性能的影响。结果表明, 当金属离子大小与 Ti⁴⁺接近时, 其能够取代 TiO₂ 晶格结构中的 Ti⁴⁺, 从而抑制 TiO₂ 的结晶过程, 最终导致掺杂后的复合光催化剂的活性明显降低。少量半径较大的金属离子掺杂后, TiO₂ 的晶格产生畸变并形成少量的缺陷位, 此时复合光催化剂的活性要优于不掺杂的光催化剂。

关键词: 吸附相反应技术; 金属离子掺杂; TiO₂ 复合光催化剂; 甲基橙

1 引言

由于高效、廉价以及无二次污染等特点, 纳米

TiO₂ 成为目前纳米半导体光催化剂的代表^[1-3]。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20806071 和 20876144)

通讯联系人: 吴礼光, E-mail: wulg64@yahoo.com.cn

通常纳米 TiO₂ 的粒子粒径越小, 其催化性能越高^[4], 为了得到稳定的小粒径粒子, 提出了多种新型的

制备方法。吸附相反应技术（吸附法）作为新型微尺度反应器技术，由于能在各种载体表面简便地得到粒径在 10 nm 以下纳米粒子，并能有效地调控粒子粒径，而具有广泛的应用前景^[5, 6]。在前期工作中^[7, 8]，作者利用该技术在 SiO₂ 表面制备了稳定的、高分散的、粒径在 2~7 nm 的纳米 TiO₂ 粒子，这些优异的性能使得吸附法得到的 TiO₂ 复合粒子的光催化活性要远远高于浸渍法得到的粒子。

但 TiO₂ 有较宽的带隙（锐钛矿型 3.2 eV、金红石型 3.0 eV），吸收光谱较窄，光生载流子容易发生复合，从而降低纳米 TiO₂ 的光催化活性^[3]。目前已有很多提高 TiO₂ 的光催化性能报道，其中掺杂一定的金属离子不仅能有效减少载流子的复合，还能够使吸收光谱蓝移或红移，从而显著地改善半导体光催化剂的性能，而引起人们的广泛研究^[9-11]。但是金属离子掺杂对制备得到的 TiO₂ 结构和光催化性能的影响机理是非常复杂的。不同的金属离子、离子的不同价态，以及掺杂浓度等对光催化剂的结构和性能的影响均不相同。另外在不同制备体系和降解体系中，金属离子的影响规律也有很大的差异^[11, 12-14]。

本文在前期吸附相反应技术制备 TiO₂ 工作的基础上^[7, 8]，选择了光催化反应中活性最高催化剂的制备和焙烧条件。并结合掺杂离子对 TiO₂ 光催化性能影响研究的文献^[11-14]，设计了不同掺杂离子和不同浓度离子掺杂的 TiO₂ 吸附相反应技术制备实验。首先研究不同掺杂离子和掺杂离子浓度变化对 TiO₂ 的结晶过程的影响，而后结合甲基橙水溶液的光降解实验来进一步探讨掺杂离子对 TiO₂ 复合光催化剂的催化活性的影响。

2 实验部分

2.1 TiO₂ 复合光催化剂的制备实验

Table 1. Preparation of TiO₂ composite nanoparticles doped with different metal ions

表 1. 不同金属离子掺杂制备 TiO₂ 复合纳米粒子

Samples	Doping ions	Nitrate of Reactants
T0	None	None
TF	Fe ³⁺	Fe(NO ₃) ₃
TCd	Cd ²⁺	Cd(NO ₃) ₂
TCu	Cu ²⁺	Cu(NO ₃) ₂
TN	Ni ²⁺	Ni(NO ₃) ₂
TZ	Zn ²⁺	Zn(NO ₃) ₂

取 0.5g 亲水性、大比表面积的纳米级载体 SiO₂，200mL 无水乙醇和 1.5mL 去离子水置于三口烧瓶中，在不同温度下搅拌吸附、反应。由于 SiO₂ 的选择性吸附作用，其表面逐渐形成富含水的吸附层。在吸附达到平衡后（12h），另取 50ml 乙醇加入一定量的钛酸丁酯(2.15g) 和一定量的各个离子对应的硝酸盐（表 1），将该乙醇溶液滴加到已经达到吸附平衡的体系中，钛酸丁酯和各个硝酸盐通过扩散作用到达 SiO₂ 表面，通过水解、缩聚等反应在吸附层中形成 Mⁿ⁺/TiO₂/SiO₂（Mⁿ⁺表示金属离子），反应一定时间后，经过多次离心、再分散、洗涤以及烘干后，经过 700℃焙烧 5h 得到样品。

根据文献研究^[11-14]，作者选择了 Fe³⁺、Cd²⁺、Ni²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺ 五种离子对吸附相反应技术制备纳米 TiO₂ 进行掺杂，并首先选择掺杂量为 0.5%（摩尔百分数）。

2.2 TiO₂ 的光降解甲基橙实验

称取 0.28 g 吸附相反应技术制备的 TiO₂ 纳米复合光催化剂，量取 40 mL 浓度为 4 mg·L⁻¹ 的甲基橙溶液，40mL 缓冲溶液和 720mL 去离子水，置于带磁力搅拌的反应器中，控制水浴温度为 30℃，吸附 0.5h。吸附平衡后，用波长为 250nm 的紫外灯照射，每隔半小时进行取样（共反应 5 h），离心分离，取上层清液，利用可见分光光度计（721 型，上海第三分析仪器厂）测定甲基橙的吸光度并求出其浓度变化。

2.3 实验试剂和结果表征仪器

实验试剂：二氧化硅（平均粒径 12nm，比表面积 200m²/g，Degussa 公司 AEROSIL200），钛酸丁酯（分析纯，常州蓝天化工厂），无水乙醇（分析纯，上海试剂一厂），甲基橙（分析纯，上海试剂一厂），表 1 中所有金属的硝酸盐均是分析纯，购自上海试剂一厂。

分析仪器：利用 D/max-rA 转靶 X 射线多晶衍射仪测定样品中 TiO₂ 的晶型变化，拟合 XRD 图谱后利用 Scherrer 公式来计算晶粒的平均粒径。甲基橙浓度变化测定用 721 型可见分光光度计。

3 结果和讨论

3.1 不同种类金属离子掺杂系列实验

3.1.1 XRD 分析

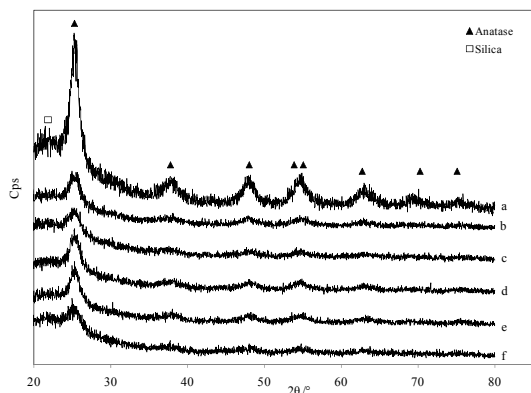


Figure 1. XRD patterns of samples doped with different metal ions
Doping Ion: a. None; b. Zn^{2+} ; c. Ni^{2+} ; d. Cu^{2+} ; e. Cd^{2+} ; f. Fe^{3+}

图 1. 不同金属离子掺杂样品的 XRD 图谱

由图 1 可以看到, 各个样品中均没有出现除去 TiO_2 结晶峰和无定型 SiO_2 峰之外的其他结晶峰, 这说明掺杂的金属离子高度分散于 TiO_2 的晶格结构中, 并未形成化合物的独立相。与未掺杂的 TiO_2/SiO_2 样品的谱图对比, 掺杂金属离子后的 TiO_2 的结晶也是呈现纯的锐钛矿晶型。而且掺杂后 TiO_2 的所有结晶峰都有明显的减弱, 这说明金属离子的掺杂对 TiO_2 形成结晶的过程起了较大的阻碍作用, 其中 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 的阻碍作用最明显, Zn^{2+} 其次, Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 的阻碍作用相对较小。对上述催化剂 XRD 谱图中 $45^\circ \sim 55^\circ$ 区域的峰进行拟合, 并利用 Scherrer 公式计算后, 得到各个复合光催化剂中 TiO_2 的晶粒粒径 (表 2)。

Table 2. Grain sizes of TiO_2 nanoparticles doped with different metal ions

表 2. 不同金属离子掺杂的纳米 TiO_2 的晶粒粒径

Samples	Doping Ions	Radius of doping ions ^[11] / \AA	Grain Size of TiO_2 /nm
T0	None	None	5.53
TF	Fe^{3+}	0.79	3.56
TCd	Cd^{2+}	0.97	4.42
TCu	Cu^{2+}	0.87	4.09
TN	Ni^{2+}	0.83	4.94
TZ	Zn^{2+}	0.88	5.59

对比表 2 的数据可知, 金属离子掺杂后的 TiO_2 的晶粒粒径有着明显的降低, 特别是 Fe^{3+} 的掺杂, TiO_2 的晶粒粒径减小了近 2 nm。这说明金属离子掺杂, 不仅能抑制 TiO_2 的晶型转变而且还能抑制锐钛矿 TiO_2 晶粒之间的聚集长大。这与众多掺杂金属离子对 TiO_2 结晶过程影响的研究结果一致。结合金属离子掺杂的影响研究, 作者认为掺杂对吸附相反应技术得到的

TiO_2 结晶过程的抑制作用也是由于掺入的金属离子对 TiO_2 晶格中的 Ti^{4+} 的替代导致的^[11-13]。根据文献, 在制备过程中掺入的金属离子可以替代 TiO_2 晶格三维空间网络中的链状结构中的 Ti^{4+} , 从而使得这种结构的延续性被破坏, 造成结晶过程中具有较小的结晶度。

而不同金属离子掺杂对结晶过程的不同影响则是由于金属离子与 Ti^{4+} 半径差异造成的, 掺杂的金属离子的半径列于表 2 中。 Ti^{4+} 的半径为 0.75 \AA ^[11], 因此金属离子的半径小于或者接近这个值则其对 Ti^{4+} 的替代作用越明显, 和对比表 2 的数据发现, Fe^{3+} 大小与 Ti^{4+} 的作用最接近, 因此其对 TiO_2 结晶过程的抑制作用也越明显。而 Cd^{2+} 半径最大因此其替代 Ti^{4+} 的效果较差, 因此其对 TiO_2 结晶的抑制作用相对也较弱。从表 2 的数据还发现 Zn^{2+} 半径与 Cu^{2+} 接近, 但其对 TiO_2 结晶过程的抑制作用也不明显, 这可能是因为少量的 Zn^{2+} 易形成 ZnO 而失去对 TiO_2 晶型的抑制作用所决定的。形成的 ZnO 的量极少不能形成结晶而反映在样品的 XRD 图谱中, 更详细的机理则需要作者更深入的研究工作。

3.1.2 光催化降解实验

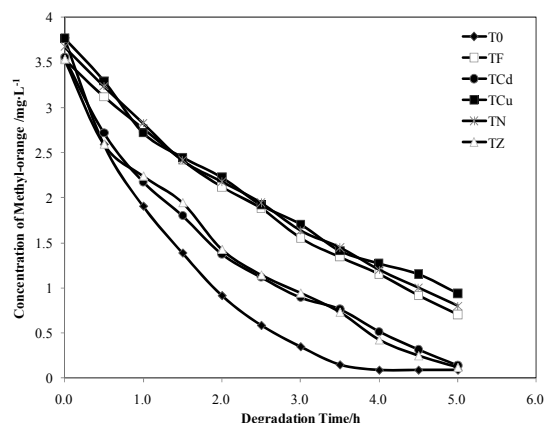


Figure 2. Degradation of Methyl-orange by various TiO_2 photocatalysts doped with different metal ions

图 2. 不同金属离子掺杂的 TiO_2 降解甲基橙曲线

如图 2 的各个降解曲线所示, 经过金属离子掺杂后的 TiO_2 光催化性能都有明显降低, 尤其是 Fe 、 Cu 以及 Ni 这三种离子掺杂后, 复合光催化剂的活性较未掺杂的 TiO_2/SiO_2 催化剂有非常大的降低。为了更清楚地对比各个复合光催化的活性, 作者利用 origin 对图中曲线进行拟合, 并用曲线方程计算催化剂在 2h 内对甲基橙的降解率(扣除空白实验的影响), 结果列于表 3 中。

Table 3. Degradation ratio within 2 h of methyl-orange by TiO₂ photocatalysts doped with different metal ions

表 3. 2h 内不同金属离子掺杂的 TiO₂ 对甲基橙的降解率

Samples	T0	TF	TCd	TCu	TN	TZ
Degradation ratio within 2 h	0.66	0.28	0.50	0.31	0.30	0.48

从图 2 和表 3 的数据可以看出，掺杂了金属离子后，TiO₂ 纳米复合光催化剂光催化活性均低于二元体系 TiO₂/SiO₂。结合图 1 的 XRD 分析结果作者认为，这部分的原因可能是金属离子的掺杂导致较多的无定型 TiO₂ 未能转变为活性较高的锐钛矿晶型而导致其光催化活性的降低。

另外，从文献中可知金属离子的掺杂和很多因素有关^[12]，其中较明显的是 TiO₂ 粒子的粒径，小粒径的 TiO₂ 粒子的最优掺杂量往往较小。吸附相反应技术得到的 TiO₂ 粒子粒径往往在 5 nm 以下甚至更小^[7,8]，在这种情况下 0.5 % 金属离子的掺杂可能已经超过最优掺杂量。过多进入 TiO₂ 晶格的金属离子会成为光生电子和空穴的复合中心，大大降低了 TiO₂ 的光催化活性。因此在下节的实验中作者进行了不同浓度离子的掺杂实验，更深入地研究掺杂离子对 TiO₂ 结晶的影响规律。

从降解曲线也可以发现，Zn²⁺ 掺杂后的 TiO₂ 光催化性能变化不大，除去其对 TiO₂ 结晶过程的抑制作用较弱外，其少量生成的 ZnO 也是较好的光催化剂，因此 Zn²⁺ 掺杂的复合光催化剂的活性降低较少。

3.2 不同离子掺杂浓度实验

3.2.1 XRD 分析

结合 2.1 节中的结论，作者选择了离子半径相差较大的 Cd²⁺ 和 Fe³⁺ 进行不同浓度离子掺杂实验，图 3 是得到的样品的 XRD 图谱。同样拟合计算其 TiO₂ 的晶粒粒径，结果列于表 4 中。

从图 3 和表 4 的数据可以看出，各种浓度下 Fe³⁺ 和 Cd²⁺ 的掺杂都抑制了 TiO₂ 的结晶过程，且掺杂浓度越大，这种抑制作用越明显。对比同样条件下两种离子的掺杂，由于 Cd²⁺ 的半径较大，对 TiO₂ 晶型转变的

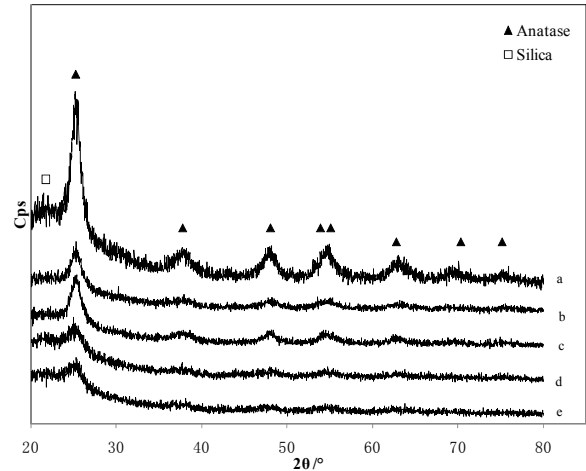


Figure 3. XRD patterns of various TiO₂ photocatalysts doped with different concentration of Fe³⁺ and Cd²⁺
Doping concentration (%): a. 0; b. 0.5 (Cd²⁺); c. 0.2 (Cd²⁺); d. 0.5 (Fe³⁺); e. 0.2 (Fe³⁺)

图 3. 不同浓度 Fe³⁺ 和 Cd²⁺ 掺杂 TiO₂ 催化剂的 XRD 图谱

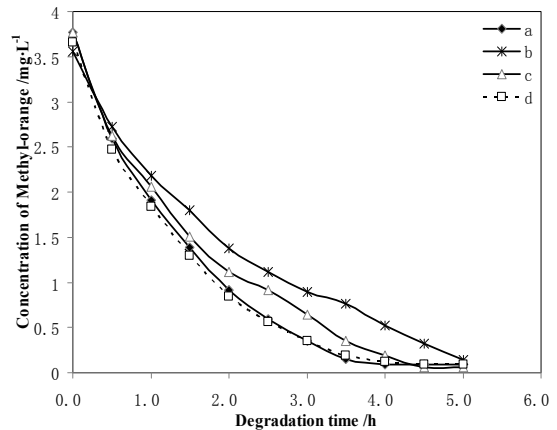
Table 4. Grain sizes of TiO₂ nanoparticles doped with with different concentration of Fe³⁺ and Cd²⁺

表 4. 不同浓度 Fe³⁺ 和 Cd²⁺ 掺杂的 TiO₂ 的晶粒粒径

Doping Ion	Concentration of Doping Ion / %	Grain Size of TiO ₂ / nm
Cd ²⁺	0.2	5.92
Cd ²⁺	0.5	5.42
Fe ³⁺	0.2	3.69
Fe ³⁺	0.5	3.56

抑制作用较弱。由表 4 的数据还可以看出，两种离子掺杂浓度的改变对 TiO₂ 粒径大小影响较小，而低浓度 Cd²⁺ 掺杂后 TiO₂ 晶粒粒径与不掺杂的 TiO₂ 晶粒粒径接近。

3.2.2 光催化降解实验



(1)

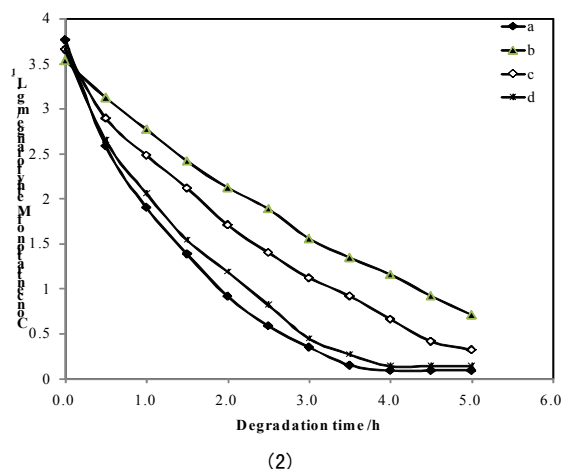


Figure 4. Degradation Curve of Methyl-orange by TiO_2 doped with different concentration of Fe^{3+} and Cd^{2+}

(1). Doping of Fe^{3+} ; (2). Doping of Cd^{2+}

Doping Concentration (%): a. 0; b. 0.50; c. 0.20; d. 0.10

图 4. 不同浓度 Fe^{3+} 和 Cd^{2+} 掺杂的 TiO_2 光催化甲基橙曲线

由图 4 可以明显看出, 复合光催化剂的催化活性随着掺杂离子浓度的降低而增加。但即使掺杂量仅为 0.1%, Fe^{3+} 掺杂后的复合光催化剂的活性仍较不掺杂的 TiO_2 光催化剂差, 这与很多文献中 Fe^{3+} 掺杂提高光催化性能的结论不一致^[11, 12], 这可能是由于制备方法的不同或者是载体 SiO_2 的影响而导致的, 深入的机理需要作者进一步的工作。

从图 4 还可以看出, 掺杂了不同浓度 Cd^{2+} 的复合光催化剂的催化活性与不掺杂的 TiO_2 的活性接近, 尤其当掺杂量为 0.1% 时, 掺杂了 Cd 离子的复合光催化剂的活性要略优于不掺杂的 TiO_2 。结合图 3 的 XRD 图谱发现, 虽然少量的 Cd 离子的加入抑制了部分 TiO_2 的结晶过程, 但由于其半径较大难以完全替代 Ti^{4+} , 使得 TiO_2 的晶格产生畸变。从而在 TiO_2 表面形成少量的缺陷位, 这些缺陷的存在能俘获光激发产生的载流子, 减少电子和空穴对的复合从而提高 TiO_2 的光催化活性^[14], 抵消了 Cd 离子对 TiO_2 结晶的抑制作用对光催化活性的影响。但过多 Cd 离子掺杂形成的缺陷位距离太近, 捕获的载流子能在相邻的缺陷位中复合, 这就降低 TiO_2 的光催化活性。因此掺杂了 0.5% Cd^{2+} 的复合光催化剂的活性明显降低。

3 结论

(1) 掺杂了多个金属离子后 (0.5% 掺杂量), 吸附相反技术得到的复合光催化剂中 TiO_2 的结晶过程被大

大抑制。掺杂的金属离子大小和 Ti^{4+} 越接近, 对 TiO_2 结晶过程的抑制作用越明显, 这种抑制作用使得掺杂了金属离子的复合光催化剂的活性要小于不掺杂的 TiO_2 光催化剂。

(2) 吸附相反反应制备体系的特殊性, 使得金属离子的最优掺杂量和文献中产生了较大的差异。在 0.5% 掺杂量下各个金属离子掺杂后的复合光催化剂的活性都较低。

(3) 随着掺杂量的降低, 复合光催化剂的活性有所增加, 但由于离子半径的差异, 各个浓度 Fe^{3+} 掺杂后的复合光催化剂活性都小于 Cd 离子掺杂的复合光催化剂。而当掺杂量在 0.1% 时, Cd 离子掺杂后的复合光催化剂的活性要高于不掺杂的 TiO_2 的光催化剂。

References (参考文献)

- [1] Coleman H M, Eggins B R, Byrne J A. Photocatalytic degradation of 17- β -oestradiol on immobilised TiO_2 [J]. *Appl. Catal. B*, 2000, 24: L1-L5.
- [2] Hidalgo M C, Bahnemann D. Highly photoactive supported TiO_2 prepared by thermal hydrolysis of TiOSO_4 : Optimisation of the method and comparison with other synthetic routes[J]. *Appl. Catal. B*, 2005, 61: 259-266.
- [3] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W. et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis[J]. *Chem. Rev.*, 1995, 95: 69-96.
- [4] Farin D, Kiwi J, Avnir D. Size effects in photoprocesses on dispersed metals[J]. *J. Phys. Chem.*, 1989, 93: 5851-5854.
- [5] Dekany I, Turi L, Kiraly Z. CdS , TiO_2 and Pd^0 nanoparticles growing in the interlamellar space of montmorillonite in binary liquids[J]. *Appl. Clay Sci.*, 1999, 15: 221-239.
- [6] Dekany I, Turi L, Suzucs A, et al. Microcalorimetric and catalytic investigations of transition metal nanoparticles intercalated in graphite[J]. *Colloids & surf. A*, 1998, 141: 397-403.
- [7] Jiang X, Wang T. Influence of preparation method on morphology and photocatalysis activity of nanostructured TiO_2 [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2007, 41: 4441-4446.
- [8] Wang T, Jiang X, Wu Y X. Influence of Crystallization of nno TiO_2 prepared by adsorption phase synthesis on photo-degradation of gaseous toluene[J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, 48: 6224-6228.
- [9] Palmisano L, Augugliaro V, Sclafani A, et al. Activity of chromium-ion-doped titania for the dinitrogen photoreduction to ammonia and for the phenol photodegradation[J]. *J. Phys. Chem.*, 1988, 92: 6710-6713.
- [10] Litter M I, Navfo J A. Photocatalytic properties of iron-doped titania semiconductors[J]. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1996, 98: 171-181.
- [11] Choi W Y, Termin A, Hoffmann R M. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO_2 : correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics[J]. *J. Phys. Chem.*, 1994, 98: 13669-13679.
- [12] Chen H, Jin X L, Zhu K, et al. Photocatalytic oxidative of acridine orange by TiO_2 nanoparticles doped with metal ion[J]. *China Environ. Sci.*, 2000, 20(6): 561-564(ch).
陈慧, 金星龙, 朱琨, 等. 掺入金属离子的 TiO_2 纳米粒子光催化降解吡啶橙[J]. *中国环境科学* 20(6): 561-564.
- [13] Li F B, Gu G B, Li X J, et al. Preparation, characterization and photo-catalytic behavior of WO_3/TiO_2 nanopowder[J]. *Acta Phys.*

-*Chim. Sin.*, 2000, 16: 997-1002(ch).

李芳柏, 古国榜, 李新军, 等. WO₃/TiO₂ 纳米材料的制备及光催化性能[J]. 物理化学学报, 2000, 16(11): 997-1002

[14] Li X S, Fryxell G E, Engelhard M H, et al. The synthesis of cadmium doped mesoporous TiO₂[J]. *Inorg. Chem. Commun.*, 2007, 10: 639-641.