

• 研究论文 •

## 低量 $\text{Yb}^{3+}$ 掺杂的 $\text{TiO}_2$ 复合纳米粉体的制备及光催化活性

姜洪泉<sup>a,b</sup> 王 鹏<sup>\*,a</sup> 线恒泽<sup>a</sup>

(<sup>a</sup> 哈尔滨工业大学市政环境工程学院 绿色化学与技术研究中心 哈尔滨 150090)

(<sup>b</sup> 哈尔滨师范大学化学系 哈尔滨 150500)

**摘要** 利用酸催化的溶胶-凝胶法制备了纯  $\text{TiO}_2$  和低量  $\text{Yb}^{3+}$  ( $w=0.125\%$ ) 掺杂的  $\text{TiO}_2$  复合纳米粉体, 采用 XRD, BET, XPS, DRS 和 SPS 等技术进行了表征, 以亚甲基蓝(MB)的光催化降解为探针反应, 评价了其光催化活性, 探讨了低量  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂对  $\text{TiO}_2$  纳米粒子光催化活性的影响机制. 研究结果表明,  $0.125\%$   $\text{Yb}^{3+}$  掺杂可以显著提高  $\text{TiO}_2$  纳米粒子的光催化活性. 低量  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂可以抑制  $\text{TiO}_2$  由锐钛矿相向金红石相的转变, 阻碍  $\text{TiO}_2$  晶粒的生长, 改善粉体的表面织构特性, 提高高温组织稳定性. XPS 分析表明,  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂可以导致粉体的表面羟基含量增加. SPS 分析表明,  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂能够抑制光生  $e^-/h^+$  复合, 改善粒子表面的光吸收性能. 与纯  $\text{TiO}_2$  相比,  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂  $\text{TiO}_2$  纳米粒子光催化氧化活性的提高应归因于  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂抑制了  $e^-/h^+$  复合, 增加了表面羟基含量, 增大了比表面积, 增强了样品表面的光吸收能力.

**关键词** 纳米  $\text{TiO}_2$ ;  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂; 光催化活性; 环境净化

## Preparation and Photocatalytic Activities of Low Amount $\text{Yb}^{3+}$ -doped $\text{TiO}_2$ Composite Nano-powders

JIANG, Hong-Quan<sup>a,b</sup> WANG, Peng<sup>\*,a</sup> XIAN, Heng-Ze<sup>a</sup>

(<sup>a</sup> Research Center for Green Chemistry and Technology, School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090)

(<sup>b</sup> Department of Chemistry, Harbin Normal University, Harbin 150500)

**Abstract** Pure  $\text{TiO}_2$  and  $0.125\%$  ( $w$ )  $\text{Yb}^{3+}$ -doped  $\text{TiO}_2$  composite nano-particles were prepared by an acid-catalyzed sol-gel method and characterized by the techniques such as XPS, XRD, BET, DRS and SPS. The photocatalytic degradation of methylene blue (MB) in aqueous solution was used as a probe reaction to evaluate their photocatalytic activity. The mechanisms of effects of low amount  $\text{Yb}^{3+}$ -doping on the photocatalytic activity of the composite nano-particles were also discussed. The results show that  $0.125\%$   $\text{Yb}^{3+}$ -doping can significantly enhance the photocatalytic activity of  $\text{TiO}_2$  nano-particles. The presence of low amount of  $\text{Yb}^{3+}$  in  $\text{TiO}_2$  can inhibit the phase transformation from anatase to rutile, suppress the growth of  $\text{TiO}_2$  grains, raise the specific surface area, and improve the high temperature stabilization of pores in the composite nano-powders as well. The analytical results of XPS indicate that  $\text{Yb}^{3+}$ -doping can result in the increase in the density of the surface hydroxyl. The analytical results of SPS confirm that  $\text{Yb}^{3+}$ -doping can inhibit the recombination of the photo-produced electrons and holes, and improve the light absorption properties of the particle surface. Compared with pure  $\text{TiO}_2$ , the enhanced photocatalytic activity of the  $\text{Yb}^{3+}$ -doped  $\text{TiO}_2$  nano-powders can be due to the inhibition of the recombination of the photo-produced  $e^-/h^+$ , the increase of the density of the surface hydroxyl and the specific surface area, and the improvement of the light absorption properties of the particle surface.

**Keywords** nano-sized titania;  $\text{Yb}^{3+}$ -doping; photocatalytic activity; environmental purification

\* E-mail: pwang73@hit.edu.cn

Received April 23, 2005; revised September 26, 2005; accepted October 17, 2005.

近年来, 研究表明半导体多相光催化氧化技术在水和空气中的污染物治理方面展示出巨大应用潜能, 受到世界各国的广泛关注. 在众多半导体光催化材料中, 纳米  $\text{TiO}_2$  因其氧化能力强、化学稳定性好、耐光腐蚀、无毒、价廉易得等特点, 是目前公认的最有前景的光催化剂<sup>[1-5]</sup>. 然而,  $\text{TiO}_2$  半导体的带隙( $E_g=3.2\text{ eV}$ )较宽, 只有占太阳光约 3%~5%的波长小于 387 nm 的紫外光才能激发光催化反应, 对太阳能的利用率较低<sup>[3]</sup>; 而且光生  $\text{e}^-/\text{h}^+$  的复合几率较高, 导致量子化效率很低<sup>[4]</sup>. 这两方面不足大大限制了纳米  $\text{TiO}_2$  光催化氧化技术的实际应用.

为了提高纳米  $\text{TiO}_2$  的光催化活性, 离子掺杂是行之有效的有效手段之一<sup>[6-9]</sup>. 稀土元素具有特殊的 f 电子层结构, 易产生多电子组态, 其氧化物具有多晶型、强吸附选择性、热稳定性好和电子型导电性等特点, 在光学、电子学以及催化剂领域有着广泛的应用<sup>[8]</sup>. Xu 等<sup>[9]</sup>研究表明, 稀土金属离子的掺杂能够提高纳米  $\text{TiO}_2$  的光催化活性, 掺杂离子的种类和用量强烈地影响催化剂表面或晶格中光生  $\text{e}^-/\text{h}^+$  的复合几率和界面电荷转移效率. 然而, 低量  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂对  $\text{TiO}_2$  纳米粒子的光催化活性的影响机制研究目前尚未见报道.

本文在前期的  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂对  $\text{TiO}_2$  纳米粒子改性工艺研究的基础上, 采用酸催化的溶胶-凝胶法制备了纯  $\text{TiO}_2$  和低量  $\text{Yb}^{3+}$  ( $w=0.125\%$ ) 掺杂的  $\text{TiO}_2$  纳米粉体, 利用 XRD, BET, XPS, DRS 和 SPS 等技术研究了  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂对  $\text{TiO}_2$  纳米粉体相结构、晶粒尺寸、表面化学组成、表面织构特性、光吸收性能及表面光电特性的影响, 发现了一些新的现象和结果. 以亚甲基蓝的光催化降解为探针反应, 评价了其光催化活性, 探讨了低量  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂对  $\text{TiO}_2$  纳米粒子的光催化活性的影响机制.

## 1 实验部分

### 1.1 样品的制备

将 20 mL  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  在搅拌条件下缓慢滴加到 60 mL 无水乙醇中, 形成透明溶液(A); 另将 0.0076 g ( $\text{Yb}^{3+}$  质量分数为 0.125%)的  $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  溶于稀硝酸中, 再加入 20 mL 无水乙醇和 10 mL 二次蒸馏水, 形成透明溶液(B). 将 B 溶液在剧烈搅拌下缓慢地滴加到 A 溶液中, 便可形成淡黄色透明溶胶, 将该溶胶放置数日便可得到其凝胶. 在 80 °C 下干燥 12 h, 形成松散的暗黄褐色干粉, 然后将其置于马弗炉中, 在 600 °C 焙烧 2 h, 制得白色的  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂的  $\text{TiO}_2$  纳米粉体. 按照上述步骤, 不加入掺杂剂, 其它制备条件相同, 制得纯  $\text{TiO}_2$  纳米粉体.

### 1.2 样品的表征

采用日本岛津 Shimadzu XRD-6000 型转靶 X 射线衍射(XRD)仪表征相结构、相组成和晶粒尺寸; 采用美国 Quantachrome 公司 Autosorb-1 氮吸附仪测试了样品的 BET 比表面积、孔体积和孔径大小; 采用美国物理电子公司 PHI5700 X 射线光电子能谱(XPS)仪测试粒子的表面元素组成和元素化学状态, 采用污染碳  $\text{C1s}$  ( $E_b=284.62\text{ eV}$ )作荷电校正标准; 采用美国 Perkin-Elmer 公司 Lamda 900 型 UV-Vis-NIR 分光光度计用 Labsphere 积分球以漫反射方式测定样品的光吸收性能; 用吉林大学化学系研制的表面光电电压仪测试样品的表面光电电压谱(SPS)<sup>[10]</sup>.

### 1.3 样品的光催化活性评价

以亚甲基蓝(MB)水溶液的光催化降解为探针反应评价纳米粉体的光催化活性. 方法如下: 在 100 mL 烧杯中, 将 0.050 g 纳米粉体分散于 40 mL 初始浓度为  $2.8 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$  一定 pH 值的 MB 溶液中, 置于 15 W 的紫外灯下距灯管 15 cm 处, 室温下磁力搅拌, 光照 1 h, 取 20 mL 反应液进行离心 30 min 后, 取上清液 5 mL 摇匀, 用 UV762 紫外-可见分光光度计在波长 664 nm 下测定 MB 溶液的吸光度. 在一定浓度范围内 MB 溶液的吸光度与浓度成正比, 以吸光度代替浓度计算去除率, 此为 MB 溶液的总去除率. 由于 MB 的去除既有光催化降解作用, 又有吸附作用, 故同时作相同条件下避光吸附的空白试验, 从总的去除率中扣除吸附去除率即为光催化去除率, 以此来表征样品的光催化活性.

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

图 1 为经 500 和 600 °C 焙烧的纯  $\text{TiO}_2$  及经 600 °C 焙烧的  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂的  $\text{TiO}_2$  纳米粒子的 XRD 图. 在图 1 中, 没有观察到  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  的 X 衍射峰, 这是由于  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  含量较低, 受仪器精度所限未能检出.  $\text{TiO}_2$  的锐钛矿为亚稳态, 当温度升高时会发生向稳态金红石的转化, 同时释放出能量. 如图 1 所示, 经 500 °C 焙烧的纯  $\text{TiO}_2$  纳米粒子的锐钛矿含量为 81%, 经 600 °C 焙烧的纯  $\text{TiO}_2$  纳米粒子的锐钛矿含量仅为 7%, 向金红石的相变接近完成, 而 0.125%  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂的  $\text{TiO}_2$  纳米粒子的锐钛矿含量为 56%, 说明  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂对  $\text{TiO}_2$  纳米粉体的相转化有强烈的抑制作用, 低量  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂能够明显抑制  $\text{TiO}_2$  由锐钛矿(anatase)向金红石(rutile)的相转变, 同时提高了相转化温度. 根据 Scherrer 公式, 经 500 °C 焙烧的纯样品主晶相的晶粒平均粒径为 20.28 nm, 经 600 °C 焙烧的纯样品主晶相的晶粒平均粒径为 28.69 nm, 经 600 °C 焙烧的

$\text{Yb}^{3+}$  掺杂样品主晶相的晶粒平均粒径为 26.32 nm. 可见, 低量  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂导致  $\text{TiO}_2$  纳米粒子的粒径减小.

分析认为,  $\text{Ti}^{4+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$  的离子半径分别为 68.0<sup>[9]</sup> 和 85.9 pm<sup>[11]</sup>, 由于  $\text{Yb}^{3+}$  的离子半径明显大于  $\text{Ti}^{4+}$  的,  $\text{Yb}^{3+}$  很难进入  $\text{TiO}_2$  晶格内部, 只可能是在晶格界面上的  $\text{Ti}^{4+}$  取代  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  晶格中的  $\text{Yb}^{3+}$  形成四面体的 Ti 场, 在锐钛矿微晶的周围键合成  $\text{Ti}-\text{O}-\text{Yb}$  键, 或以  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  形态存在于二氧化钛晶隙中. 纳米二氧化钛在发生相转化时需要经过一个在锐钛矿颗粒上形成金红石的成核过程<sup>[12]</sup>.  $\text{Ti}-\text{O}-\text{Yb}$  键的形成和隙间  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  的存在都会有效阻隔这种成核作用, 从而抑制了  $\text{TiO}_2$  由锐钛矿(anatase)向金红石(rutile)的相转变, 并抑制晶粒长大.

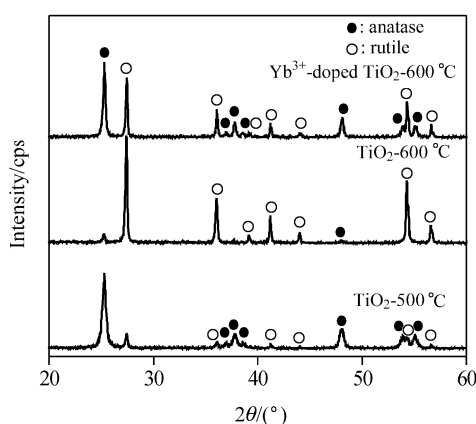


图1 纯  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂的  $\text{TiO}_2$  纳米粒子的 XRD 图  
Figure 1 XRD patterns of pure  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Yb}^{3+}$ -doped  $\text{TiO}_2$  nano-particles

## 2.2 BET 分析

表 1 为经 500 °C 焙烧的纯  $\text{TiO}_2$  和经 600 °C 焙烧的 0.125%  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂的  $\text{TiO}_2$  纳米粒子的 BET 比表面和孔结构参数. 由表 1 可见,  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂对  $\text{TiO}_2$  纳米粉体的表面织构特性有较大的影响. 与纯  $\text{TiO}_2$  相比,  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂  $\text{TiO}_2$  纳米粉体的比表面积、孔容和孔径明显增大, 说明  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂可明显地改善  $\text{TiO}_2$  纳米粉体的表面织构特性, 提高粉体微观织构的热稳定性. 一般而言, 高温焙烧将会导致纳米粉体的孔径增大. 这一方面是由于小孔比大孔承受更大的张力, 在高温热处理时小孔将会快速塌陷; 另外, 晶粒的长大也会导致孔径增大<sup>[13]</sup>. 结合 2.1 中的分析, 我们认为, 掺杂的  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  偏聚在  $\text{TiO}_2$  微晶晶

界, 形成的  $\text{Ti}-\text{O}-\text{Yb}$  键和隙间的  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  对晶界产生拖拽作用, 提高了微晶相互间的扩散势垒, 阻碍了晶界迁移, 有效地抑制了晶粒的进一步长大, 有益于高温组织稳定性.

## 2.3 XPS 分析

图 2 为经 500 °C 焙烧的纯  $\text{TiO}_2$  和经 600 °C 焙烧的 0.125%  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂的  $\text{TiO}_2$  纳米粒子的 XPS 全谱. 由图 2 可见, 两种粒子表面主要含有 Ti, O 和 C 三种元素, 其中 C 元素主要来源于 XPS 仪器本身的油污染碳, 此外, 还可能部分地源于粉体制备过程中使用的有机前驱物在热处理过程中未完全燃烧的残余碳. 结果表明,  $\text{Ti}2p$  的电子结合能是 458.365 eV,  $\text{O}1s$  的电子结合能是 529.615 eV, 可以确定 Ti 元素主要以  $\text{Ti}^{4+}$  ( $\text{TiO}_2$ ) 形式存在, O 元素主要以  $\text{O}^{2-}$  形式存在. 复合粉体的 XPS 谱图中没有检测出粒子表面  $\text{Yb}^{3+}$  在 185.5 eV 附近的特征峰, 说明在样品表面 Yb 元素的含量极低, 进一步说明掺杂的  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  可能高度均匀地弥散于  $\text{TiO}_2$  微晶隙间.

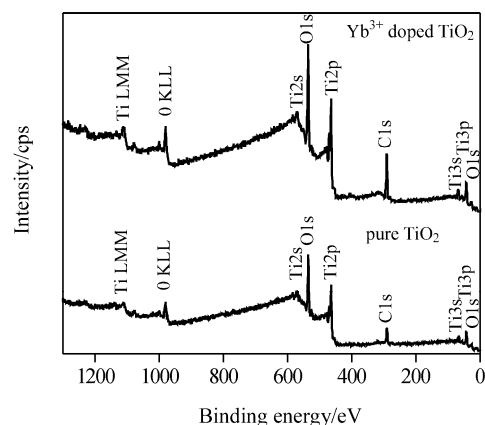


图2 纯  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂的  $\text{TiO}_2$  纳米粒子的 XPS 全谱  
Figure 2 XPS spectra of pure  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Yb}^{3+}$ -doped  $\text{TiO}_2$  nano-particles

O 元素的 XPS 图(见图 3)是不对称的, 说明粒子表面的氧物种不是由单一的晶格氧组成(529.5 eV), 至少还应具有羟基氧(531.5 eV), 此外还可能含有吸附氧(533.0 eV). 为此, 对样品表面氧物种的  $\text{O}1s$  峰进行拟合处理(见图 3), 拟合结果列于表 2. 结果表明, 样品表面的氧物种以晶格氧和羟基氧两种形态存在,  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂导致  $\text{TiO}_2$  纳米粉体的表面羟基含量增加. 这可能部分是

表1 纯  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂的  $\text{TiO}_2$  纳米粒子的 BET 比表面和孔结构参数

Table 1 BET specific surface areas and pore parameters of pure  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Yb}^{3+}$ -doped  $\text{TiO}_2$  nano-particles

Sample	Specific surface area/( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Pore volume/( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Average pore size/nm
$\text{TiO}_2$ -500 °C	2.812	0.0063	6.16
$\text{Yb}^{3+}$ -doped $\text{TiO}_2$	4.855	0.0112	9.22

表2 不同纳米粒子表面物种的 XPS 谱拟合结果

Table 2 Curve fitting results of XPS spectra for the oxygen species on the surface of different nano-particles

Sample	$E_b$ /eV (Percentage of O/%)	
	O1s (Ti—O)	O1s (—OH)
TiO <sub>2</sub> -500 °C	529.81 (88.69)	531.65 (11.31)
Yb <sup>3+</sup> -doped TiO <sub>2</sub>	529.52 (81.81)	531.20 (18.19)

由于 Yb<sup>3+</sup>掺杂的 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子的孔隙较丰富, 比表面积和孔容较大, 在粒子表面吸附更多的 H<sub>2</sub>O 与 TiO<sub>2</sub> 发生水解作用生成 Ti—OH 而导致表面羟基含量增加<sup>[14]</sup>. 此外, 对于 TiO<sub>2</sub>/Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合体系, Ti<sup>4+</sup>取代 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶格中的 Yb<sup>3+</sup>将产生电荷的不平衡, 过剩的电荷必须被中和, 这样会有更多的羟基被吸附到其表面以使电荷平衡. Lin 等<sup>[15]</sup>对 TiO<sub>2</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 TiO<sub>2</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合体系研究时, 曾提出过类似的电荷中和的解释.

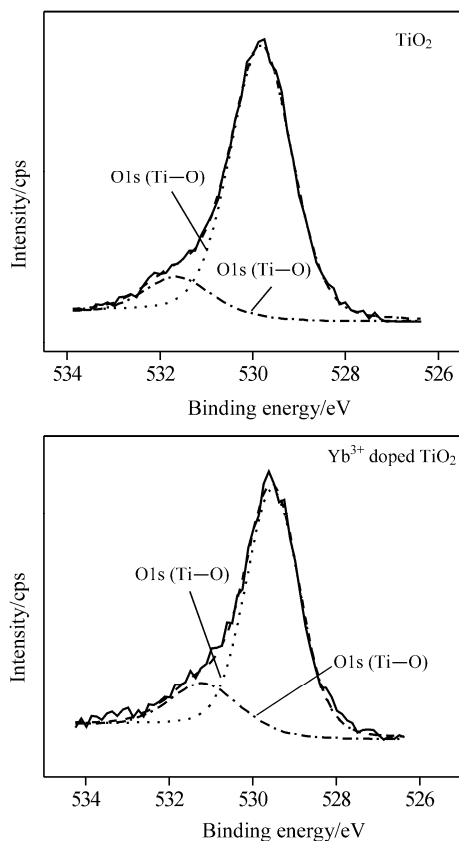


图3 纯 TiO<sub>2</sub> 和 Yb<sup>3+</sup>掺杂的 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子 O1s 的 XPS 谱  
Figure 3 XPS spectra of the O1s region for the surface of pure TiO<sub>2</sub> and Yb<sup>3+</sup>-doped TiO<sub>2</sub> nano-particles

## 2.4 DRS 分析

图4为经 500 °C 和 600 °C 焙烧的纯 TiO<sub>2</sub> 及经 600 °C 焙烧的 0.125% Yb<sup>3+</sup>掺杂的 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子的 UV-Vis 漫反射谱(DRS). 由图 4 可见, 掺杂样品的紫外吸收带边

比 500 °C 焙烧的纯样品的略有红移, 而比 600 °C 焙烧的纯样品的略有蓝移. 这与 XRD 分析结果一致, 是由于晶粒尺寸变小, 产生了量子化效应所致<sup>[16]</sup>.

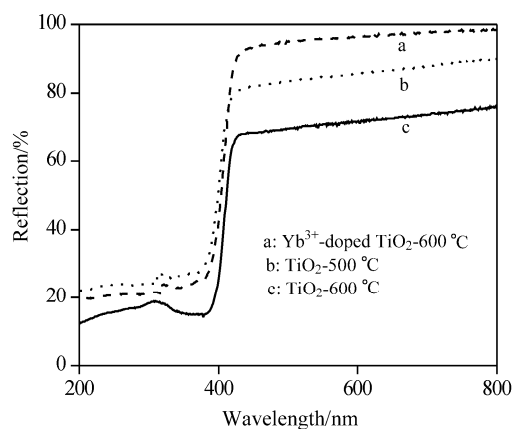


图4 纯 TiO<sub>2</sub> 和 Yb<sup>3+</sup>掺杂的 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子的 DRS 谱  
Figure 4 DRS spectra of pure TiO<sub>2</sub> and Yb<sup>3+</sup>-doped TiO<sub>2</sub> nano-particles

## 2.5 SPS 分析

表面光电压谱(SPS)测定的是样品在光照前后表面势垒的变化, 反映了在光激发下样品的吸收特性和光生载流子的复合过程<sup>[17]</sup>. 图5为 500 °C 焙烧的纯 TiO<sub>2</sub> 和 600 °C 焙烧的 0.125% Yb<sup>3+</sup>掺杂的 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子的 SPS 谱. 从图 5 可以看出, 对于纯 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子, 在 300~413 nm 之间峰位为 347 nm 的光伏响应谱带, 对应于 TiO<sub>2</sub> 的本征带-带跃迁<sup>[18]</sup>. 对于 Yb<sup>3+</sup>掺杂的 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子, 峰位在 350 nm 处的谱带是由 TiO<sub>2</sub> 的带-带跃迁引起的, 而峰位在 413 nm 处出现的肩峰(相应的禁带宽度为 3.0 eV)是由样品中金红石相的带-带跃迁引起的; 在 413~600 nm 之间的脱尾峰可能是由于 Yb<sup>3+</sup>掺杂而形成的表面态能级引起的. 与纯 TiO<sub>2</sub> 的 SPS 谱相比, 掺杂样品的 SPS 谱具有两个明显特征: 一是光伏响应的信号强度显著增大, 说明 Yb<sup>3+</sup>掺杂大大促进了光生电子和空穴的分离. 根据表面光电压产生的原理, 对于 n 型 TiO<sub>2</sub> 半导体材料, Yb<sup>3+</sup>掺杂造成 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子表面的氧空位和缺陷增加<sup>[19]</sup>, 它们能够捕获光生电子, 抑制光生 e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>复合, 提高了量子化效率, 使表面净电荷减少, 导致表面光电压增大. 二是光伏响应带边红移并出现明显的脱尾现象, 说明掺杂样品表面的吸光性能有所改善. 可能是由于 Yb<sup>3+</sup>掺杂形成的大量表面态以及粒子表面畸变、键态严重失配导致波函数靠近或重叠而引起吸收边的红移<sup>[20]</sup>. 结果表明, Yb<sup>3+</sup>掺杂能促进光生电子和空穴的分离, 提高量子化效率; 改善样品表面的吸光性能, 这两方面均有利于提高光催化活性.

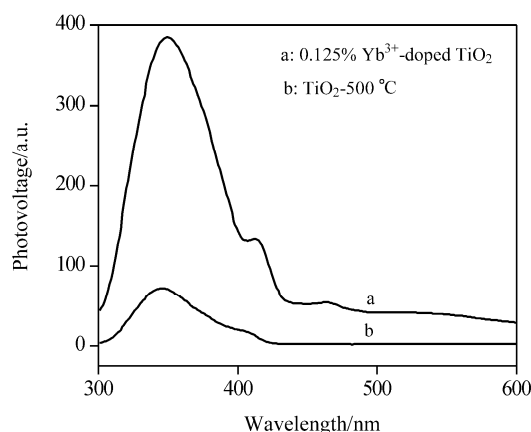


图5 纯 TiO<sub>2</sub> 和 Yb<sup>3+</sup> 掺杂的 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子的 SPS 谱

Figure 5 SPS spectra of pure TiO<sub>2</sub> and Yb<sup>3+</sup>-doped TiO<sub>2</sub> nano-particles

## 2.6 Yb<sup>3+</sup> 掺杂对 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子的光催化活性的影响机制

经 500 °C 焙烧的纯 TiO<sub>2</sub> 和 600 °C 焙烧的 Yb<sup>3+</sup> 掺杂的 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子的光催化活性如表 3 所示。由表 3 可见, Yb<sup>3+</sup> 掺杂的 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子对 MB 溶液的光催化降解率为 54.94%, 明显高于 500 °C 焙烧(优化条件)的纯 TiO<sub>2</sub> 的 40.31%, 光催化活性显著提高。

表 3 纯 TiO<sub>2</sub> 和 Yb<sup>3+</sup> 掺杂的 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子的光催化活性

Table 3 Photocatalytic activity of pure TiO<sub>2</sub> and Yb<sup>3+</sup>-doped TiO<sub>2</sub> nano-particles

Sample	Photocatalytic degradation rate of MB <sup>a</sup> /%	Specific photoactivity <sup>b</sup> / (mol·g <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> )
TiO <sub>2</sub> -500 °C	40.31	8.01 × 10 <sup>-6</sup>
Yb <sup>3+</sup> -doped TiO <sub>2</sub> -600 °C	54.94	1.03 × 10 <sup>-5</sup>

<sup>a</sup> Average degradation rate of MB after 1 h of photocatalytic reaction; <sup>b</sup> MB degradation amount per unit mass catalyst after 1 h of photocatalytic reaction.

一般认为, 光催化活性是由催化剂的吸收光的能力、电荷分离和向底物转移的效率共同决定的<sup>[21]</sup>。TiO<sub>2</sub> 吸收光的能力越强, 光催化反应的活性也就越高。因此, Yb<sup>3+</sup> 掺杂的 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子表面的光吸收能力增强, 将有利于提高光催化活性。

Yb<sup>3+</sup> 掺杂使 TiO<sub>2</sub> 纳米粉体的表面羟基含量增加。催化剂表面的羟基含量增加, 不仅可以提高光生 h<sup>+</sup> 的利用率, 降低 e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> 复合几率, 提高量子化效率, 而且有利于氧化剂·OH 自由基的生成。同时, 表面羟基还可成为有机分子的吸附中心<sup>[22]</sup>, 将有利于光催化活性的发挥。

更重要的是, Yb<sup>3+</sup> 掺杂大大促进了光生 e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> 的分离, 抑制光生 e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> 的复合, 提高了量子化效率, 导致光

催化活性增强。

另外, Yb<sup>3+</sup> 掺杂的 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子比表面积较大, 孔隙丰富, 将有利于污染物的预吸附, 进而提高光催化反应的速率和效率。然而, Ranjit 等<sup>[23]</sup>对 Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> (Ln<sup>3+</sup> = Eu<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>) 复合光催化剂研究表明, 催化剂的比表面积差异并不是影响光催化活性的本质因素。

## 3 结论

(1) 经 600 °C 焙烧的 0.125% Yb<sup>3+</sup> 掺杂的 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子对 MB 溶液的光催化降解率为 54.94%, 明显高于纯 TiO<sub>2</sub> 的 40.31%, 光催化活性显著提高。

(2) 低量 Yb<sup>3+</sup> 掺杂可明显抑制 TiO<sub>2</sub> 由锐钛矿(anatase)向金红石(rutile) 的相转变, 提高相转化温度, 抑制晶粒长大; 低量 Yb<sup>3+</sup> 掺杂可明显地改善 TiO<sub>2</sub> 纳米粉体的表面织构特性, 比表面积和孔容明显增大, 说明低量 Yb<sup>3+</sup> 掺杂有益于增强 TiO<sub>2</sub> 纳米粉体的高温组织稳定性。

(3) Yb<sup>3+</sup> 掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子的紫外吸收带边比 500 °C 焙烧的纯 TiO<sub>2</sub> 的略有红移, 而比 600 °C 焙烧的纯 TiO<sub>2</sub> 的略有蓝移; XPS 分析表明, Yb<sup>3+</sup> 掺杂导致 TiO<sub>2</sub> 纳米粉体的表面羟基含量增加; SPS 分析表明, Yb<sup>3+</sup> 掺杂能够有效促进光生电子和空穴的分离, 改善样品表面的吸光性能。

(4) 与纯 TiO<sub>2</sub> 相比, Yb<sup>3+</sup> 掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子光催化氧化活性的提高应归因于 Yb<sup>3+</sup> 掺杂抑制了光生 e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> 复合, 增加了表面羟基含量, 增大了比表面积, 增强了样品表面的光吸收能力。

## References

- Zhang, L.-D.; Mou, J.-M. *Nano-materials and Nano-structures*, Science Press, Beijing, **2001**, p. 59 (in Chinese). (张立德, 牟季美, 纳米材料和纳米结构, 科学出版社, 北京, **2001**, p. 59.)
- Arabatzi, I. M.; Stergiopoulos, T.; Andreeva, D.; Kitova, S.; Neophytides, S. G.; Falaras, P. *J. Catal.* **2003**, *220*, 127.
- Yamashita, H.; Harada, M.; Misaka, J.; Takeuchi, M.; Ikeue, K.; Anpo, M. *J. Photochem. Photobiol. A* **2002**, *148*, 257.
- Anpo, M.; Takeuchi, M. *J. Catal.* **2003**, *216*, 505.
- Xin, B.-F.; Jing, L.-Q.; Ren, Z.-Y.; Wang, J.-Q.; Yu, H.-T.; Fu, H.-G. *Acta Chim. Sinica* **2004**, *62*, 1110 (in Chinese). (辛柏福, 井立强, 任志宇, 王建强, 于海涛, 付宏刚, 化学学报, **2004**, *62*, 1110.)
- Wang, Y.-M.; Liu, S.-W.; Lü, M.-K.; Wang, S.-F.; Gai, X.-Z.; Cui, X.-P.; Pan, J. *J. Mol. Catal. A* **2004**, *215*, 137.
- Di Paola, A.; Garcia-Lopez, E.; Ikeda, S.; Marci, G.;

- Ohtani, B.; Palmisano, L. *Catal. Today* **2002**, *75*, 87.
- 8 Gao, Y.; Xu, A.-W.; Zhu, J.-Y.; Liu, H.-Q. *Chin. J. Catal.* **2001**, *22*, 53 (in Chinese).  
(高远, 徐安武, 祝静艳, 刘汉钦, 催化学报, **2001**, *22*, 53.)
- 9 Xu, A.; Gao, Y.; Liu, H. *J. Catal.* **2002**, *207*, 151.
- 10 Jing, L.-Q.; Xu, Z.-L.; Sun, X.-J.; Shang, J.; Cai, W.-M. *Appl. Surf. Sci.* **2001**, *180*, 308.
- 11 Zheng, Z.-Q.; Li, H.-Y. *Rare Earth Functional Materials*, Chemical Industry Press, Beijing, **2003**, p. 4 (in Chinese).  
(郑子樵, 李红英, 稀土功能材料, 化学工业出版社, 北京, **2003**, p. 4.)
- 12 Zhang, H.-X.; Zhang, Y.-H.; Xu, Y.-X.; Wang, Y.-G. *Acta Chim. Sinica* **2003**, *61*, 1813 (in Chinese).  
(张华星, 张玉红, 徐永熙, 王彦广, 化学学报, **2003**, *61*, 1813.)
- 13 Yu, J.; Zhou, M.; Cheng, B.; Yu, H.; Zhao, X. *J. Mol. Catal. A* **2005**, *227*, 75.
- 14 Liao, S.; Huang, D.; Yu, D.; Su, Y.; Yuan, G. *J. Photochem. Photobiol. A* **2004**, *168*, 7.
- 15 Lin, J.; Yu, J. C. *J. Photochem. Photobiol. A* **1998**, *116*, 63.
- 16 Yu, J. C.; Yu, J.; Ho, W.; Zhao, J. *J. Photochem. Photobiol. A* **2002**, *148*, 331.
- 17 Ding, Z.-X.; Hou, Y.-D.; Li, D.-Z.; Wang, X.-X.; Fu, X.-Z.; Liu, P. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2003**, *19*, 978 (in Chinese).  
(丁正新, 侯乙东, 李旦振, 王绪绪, 付贤智, 刘平, 物理化学学报, **2003**, *19*, 978.)
- 18 Zhu, L.-J.; Wang, D.-J.; Xie, T.-F.; Shang, J.; Xu, Z.-L.; Du, Y.-G. *Chem. J. Chin. Univ.* **2001**, *22*(5), 827 (in Chinese).  
(朱连杰, 王德军, 谢腾峰, 尚静, 徐自力, 杜尧国, 高等学校化学学报, **2001**, *22*(5), 827.)
- 19 Jing, L.-Q.; Sun, X.-J.; Shang, J.; Cai, W.-M.; Xu, Z.-L.; Du, Y.-G.; Fu, H.-G. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2003**, *79*, 133.
- 20 Luan, Y.; Fu, P.-F.; Dai, X. G.; Du, Z.-W. *Chin. Prog. Chem.* **2004**, *16*, 738 (in Chinese).  
(栾勇, 傅平丰, 戴学刚, 杜竹玮, 化学进展, **2004**, *16*, 738.)
- 21 Zhang, J.-C.; Li, Q.; Cao, W.-L. *Chin. J. Catal.* **2003**, *24*, 831 (in Chinese).  
(张敬畅, 李青, 曹维良, 催化学报, **2003**, *24*, 831.)
- 22 Yeung, K. L.; Yau, S. T.; Maira, A. J.; Coronado, J. M.; Soria, J.; Yue, P. L. *J. Catal.* **2003**, *219*, 107.
- 23 Ranjit, K. T.; Cohen, H.; Willner, I.; Bossmann, S.; Braun, A. M. *J. Mater. Sci.* **1999**, *34*, 5273.

(A0504222 PAN, B. F.; LING, J.)