

Effect of Zn Doping on the Photocatalytic Activity of TiO₂

Dafeng Yu¹, Hao Liu¹, Yuwen Bao², Yun Gao², Xiaohong Xia^{2*}

¹Faculty of Physics and Electronic Technology, Hubei University, Wuhan

²Faculty of materials science and Engineering, Hubei University, Wuhan

Email: xhxia@hubu.edu.cn

Received: Jan. 23rd, 2014; revised: Feb. 10th, 2014; accepted: Feb. 15th, 2014

Copyright © 2014 Dafeng Yu et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited. In accordance of the Creative Commons Attribution License all Copyrights © 2014 are reserved for Hans and the owner of the intellectual property Dafeng Yu et al. All Copyright © 2014 are guarded by law and by Hans as a guardian.

Abstract: TiO₂ nanocrystalline powders with various Zn doping levels from 0 at% to 10 at% were synthesized via sol-gel method with Tetrabutyl orthotitanate (TBOT) and zinc acetate as Ti and Zn source. The samples were characterized by XRD, TEM, EDS and diffuse absorption spectrum. The effect of Zn doping on optical and photocatalytic properties of TiO₂ was systematically investigated. XRD results show that all the prepared powders were Anatase TiO₂, no ZnO was found when the samples were annealed at 400°C. EDS analysis confirmed the existence of Zn in the samples. It suggests that Zn was successfully doped into TiO₂. Average particle size of the prepared Zn-TiO₂ powders was about 6 - 7 nm obtained from TEM measurement and Scherer Equation calculation. The nano size powders were used to catalytically decompose methylene blue, and the sample doped with 1 at% Zn showed the best photocatalytic activity, better than that of pure TiO₂.

Keywords: Zn Doped TiO₂; Sol-Gel Method; Photocatalytic Activity

Zn 掺杂 TiO₂ 的光催化性能研究

余大风¹, 刘浩¹, 鲍钰文², 高云², 夏晓红^{2*}

¹湖北大学物理与电子科学学院, 武汉

²湖北大学材料科学与工程学院, 武汉

Email: xhxia@hubu.edu.cn

收稿日期: 2014年1月23日; 修回日期: 2014年2月10日; 录用日期: 2014年2月15日

摘要: 以钛酸四丁酯为钛源, 醋酸锌为锌源用溶胶凝胶法制备了不同比例 Zn 掺杂 TiO₂ 纳米颗粒, 掺杂比例为 0 at%~10 at%。用 X 射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)、能谱分析(EDS)、紫外可见光谱(UV-Vis)等研究手段对所制备的 Zn 掺杂 TiO₂ 纳米颗粒进行分析, 并对样品的光催化活性进行了研究。结果显示 400°C 退火的样品均为锐钛矿相 TiO₂, 没有 ZnO 的衍射峰出现, EDS 分析结果显示 Zn 离子存在于 TiO₂ 中, 说明 Zn 离子成功掺杂进入 TiO₂ 晶格。通过 TEM 图像和谢乐公式计算可知, Zn 掺杂 TiO₂ 的平均晶粒尺寸为 6~7 nm, 掺杂比例为 1% 的样品光催化降解亚甲基蓝染料效果最好。

关键词: Zn 掺杂 TiO₂; 溶胶凝胶法; 光催化性能

1. 引言

纳米 TiO₂ 半导体材料^[1-4]由于其高催化性能, 低

*通讯作者。

消耗, 资源广阔和高稳定性被广泛的应用于光学器件, 氢气气敏, 涂料和太阳能电池等领域^[5-9], 但是其宽禁带(金红石 3.0 eV, 锐钛矿 3.2 eV)限制了它对可见光

的利用。

大量实验研究表明,非金属离子掺杂如 B^[10], C^[11], N^[12], P^[13], S^[14]和金属离子掺杂 Ag^[15], Mn^[16], Fe^[17], Nb^[18,19], 和 Zn^[20-22]能有效的改进 TiO₂ 的光催化性能,大部分掺杂都能有效的减小禁带宽度和扩展光吸收范围。其中典型的非金属掺杂如 N^[12]掺杂 N 可替代 O 原子在 TiO₂ 中形成 Ti-O-N 键,从而使 TiO₂ 的光吸收范围扩展至可见光,在可见光范围有效降解罗丹明 B。典型的金属掺杂如 Fe^[17]掺杂 Fe 可替代 Ti 原子在 TiO₂ 禁带中形成中间能级从而使得 TiO₂ 可以吸收可见光,可见光下有效降解亚甲基蓝染料。金属 Zn^[20]离子掺杂可提高 TiO₂ 对苯酚的降解效果,其原因在于 Zn 掺杂可引入更多的表面氧空位。在众多金属离子中 Zn²⁺ 和 Ti⁴⁺ 的离子半径接近且锌源价格便宜,被认为是修饰改性 TiO₂ 最有前途的元素之一。

许多方法都可以用来制备 TiO₂, 如球磨法, 化学气相沉积法, 水热法, 溶胶凝胶法等, 其中溶胶凝胶法具有成分易控制, 能有效融合各类成分, 且在常温下就能制备等特点被认为是最经济有效的掺杂方式。因此本文选择简单清洁的锌元素作为掺杂元素, 采用溶胶凝胶法制备 Zn 掺杂 TiO₂ 纳米颗粒并研究 Zn 掺杂对 TiO₂ 光催化性能的影响。

2. 实验

2.1. 纳米颗粒的制备

在室温下将 15.4 ml 无水乙醇倒入干净的大烧杯中, 将烧杯放在磁力搅拌器上, 让溶液均匀搅动, 再向其中缓慢滴加钛酸四丁酯溶液 5 ml, 去离子水 8.5 ml, 冰醋酸 6.5 ml, 搅拌均匀即形成前驱体溶液。用硝酸调节溶液酸碱度, 使溶液 PH 为 2。将前驱体在室温下搅拌 2 小时, 然后静置 24 小时得到淡黄色胶体。将胶体恒温水浴 80℃ 干燥, 得到干溶胶。制备 Zn 掺杂 TiO₂ 时, 将醋酸锌按比例加入无水乙醇中, 前驱体的制备方法和上述一样。最后将所制备的粉末样品放在马弗炉中退火 2 h, 退火温度为 400℃。

2.2. 样品表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, BrukeAXS-D8-Advanced) 表征产物的物相和晶体结构(CuKα 辐射, λ = 0.15406 nm), 采用透射电子显微镜(TEM, FEI TECnaiG2)表征产

物的形貌和微结构, 扫描电子显微镜附带的 EDS 系统检测元素成分(SEM, JSM6510LV), 紫外-可见分光光度计表征样品的光吸收特性(UV-3600, Shimadzu)。

2.3. 光催化实验

样品的光催化活性是通过在紫外可见光下检测亚甲基蓝溶液的降解率来检测的。将 0.1 g 样品加入 50 ml 的亚甲基蓝溶液中, 亚甲基蓝溶液的浓度为 4 mg/L。用 300 W 的卤化物灯作为光源, 放在圆柱形烧杯的正上方。每隔一定时间从烧杯中取大概 4ml 的溶液, 并且将取得的溶液在离心机中离心 20 分钟, 使溶液中的颗粒沉淀下来。然后用 UV-Vis 光谱来检测亚甲基蓝溶液的浓度。

3. 结果分析

3.1. 不同掺杂比例纳米颗粒的结构表征

图 1 为样品(掺杂摩尔比为 0%, 1%, 3%, 6% 和 10%)400℃ 退火后的 XRD 图, 从图中可以看出, 所有样品均为锐钛矿相 TiO₂, 即使当掺杂量达到 10% 时也未发现 ZnO 或 ZnTiO₃ 的相, 说明 Zn 原子成功掺杂进入 TiO₂ 晶格中。以(101)衍射峰的半高宽通过谢乐公式估算得到纯 TiO₂ 及掺杂样品的晶粒大小分别为 7.76, 7.57, 6.99, 7.02 and 7.03 nm。在 0%~3% 范围内, 随着掺杂比例的增加, 样品晶粒减小, 掺杂比例大于 3% 时样品晶粒大小保持在 7 nm 左右。低浓度 Zn 掺杂会减小 TiO₂ 的晶粒尺寸, 其原因可能是 Zn 原子存在于晶界处阻碍了 TiO₂ 晶粒的继续生长。浓度继续增加时, 晶界处的 Zn 原子数进一步增加, 对 TiO₂ 的晶粒生长并不会产生更大的影响, 所以 TiO₂ 的晶粒尺寸并未进一步减小。

3.2. 掺杂浓度为 3% 样品的形貌分析

采用 TEM 对掺杂浓度为 3% 的 Zn-TiO₂ 样品进行形貌分析, 结果如图 2 所示。从图中可以看出样品的平均晶粒大小为 7 nm, 与 XRD 的计算结果相吻合。其他掺杂浓度样品的形貌几乎相同, 平均晶粒大小为 7.5 nm, 掺杂后样品晶粒尺寸略有减小。采用 EDS 对掺杂浓度为 3% 的 Zn-TiO₂ 样品进行元素分析, 结果如图 3 所示。从图中可以看出确实有 Zn 元素存在于 TiO₂ 中, 进一步验证了 Zn 元素是以掺杂的形式存在。

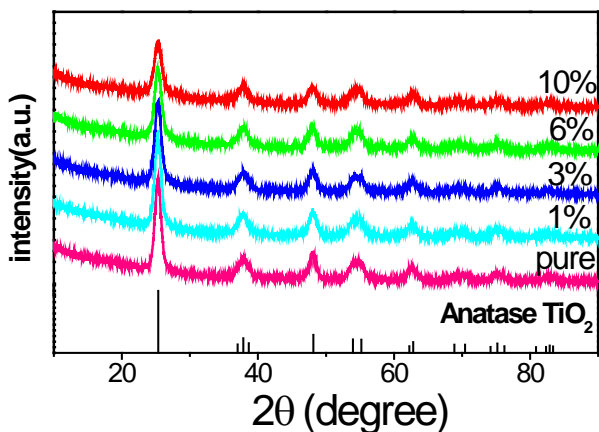


Figure 1. XRD pattern of samples with different doping ratio (0% - 10%)

图 1. 不同掺杂比例样品的 XRD 图谱(0%~10%)

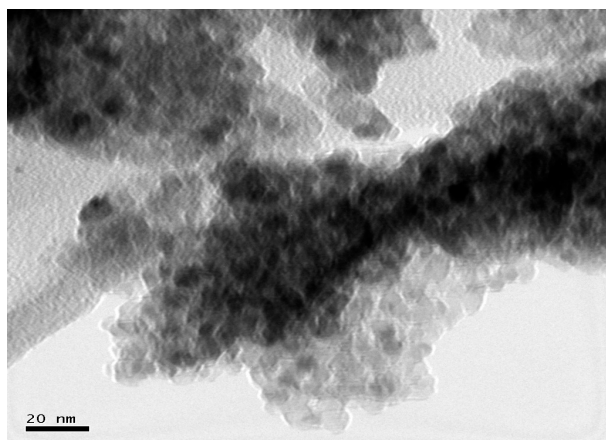


Figure 2. TEM image of 3% Zn-TiO₂

图 2. 掺杂浓度为 3% 的样品 TEM 图像

3.3. Zn-TiO₂ 样品的光催化性能

图 4(a)为纯 TiO₂ 及 Zn-TiO₂ 的紫外可见光吸收图谱。从图中可以看出，纯 TiO₂ 的吸收边在 380 nm 处，Zn 掺杂的样品并没有改变 TiO₂ 的吸收边，然而 Zn 掺杂的样品在 400 nm 到 550 nm 的吸收强度有明显增强。这说明，Zn 掺杂在 TiO₂ 的带隙中产生了杂质能级，因此能够帮助 TiO₂ 吸收更多低能量的光。将所制备的样品用来光催化降解亚甲基蓝染料，降解曲线如图 4(b)所示。从图中可以看出 MB 的浓度随着光照时间的延长而减小。对于纯 TiO₂，在降解 3 小时后，剩余的 MB 为 53.7%，比 MB 自降解效果要好。所有的 Zn 掺杂的 TiO₂ 比纯 TiO₂ 的光催化效率都高于未掺杂样品，其中 Zn 掺杂 1% 和 3% 的样品效果最好，反应结束后 MB 只剩余 25%，Zn 掺杂 1% 的样品在最初的两

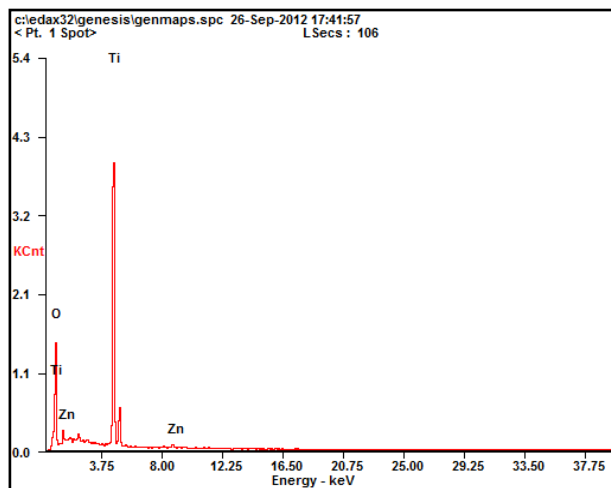


Figure 3. EDS spectrum of 3% Zn-TiO₂

图 3. 掺杂浓度为 3% 的样品 EDS 表征

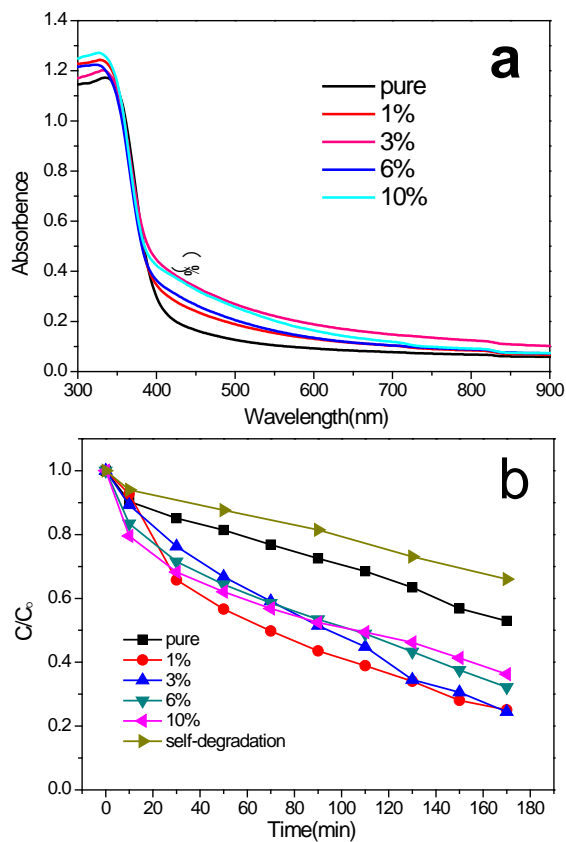


Figure 4. (a) UV-Vis absorption spectra of 0% - 10% Zn-TiO₂; (b) Degradation curves of 0% - 10% Zn-TiO₂, including self degradation of MB

图 4. (a) 纯 TiO₂ 与 Zn 掺杂 TiO₂ 样品的紫外可见吸收光谱; (b) 样品降解亚甲基蓝的光催化曲线

个小时降解速率较快。Zn 掺杂高于 3% 时，样品的光催化活性逐渐降低。样品的光催化活性通常取决于晶粒大小、晶相和杂质。所有的掺杂的样品的晶相和晶

粒大小都相同,因此光催化性能的提高可以归结于 Zn 掺杂的作用。当 Zn 掺杂的量低于 3%时, Zn 在 TiO₂ 的晶格中形成替代原子。锌离子的价态为+2, 在 TiO₂ 的晶格中形成空穴,吸收水分子在晶体表面产生·OH,增加了 OH 的密度,因此可以增加 MB 的降解效率。当进一步增加 Zn 的掺杂量时, Zn 原子将会在 TiO₂ 的颗粒中形成间隙原子而不是替代原子。这种间隙原子在催化剂中产生的杂质能级将会增强光生载流子的复合,因此会降低样品的光催化效率。

4. 结论

用溶胶凝胶法制备的不同比例 Zn 掺杂 TiO₂ 样品均为锐钛矿相 TiO₂, Zn 掺杂不会改变 TiO₂ 的结构,也没有含锌杂相存在,但 Zn 掺杂会有助于减小 TiO₂ 晶粒尺寸。Zn 掺杂并未改变 TiO₂ 的吸收带边,但会在 TiO₂ 的禁带内产生杂质能级,低浓度掺杂可提高 TiO₂ 的光催化性能,浓度过高则会增加光生载流子复合中心,光催化效率降低,掺杂浓度为 1%的样品呈现出最好的光催化活性。

参考文献 (References)

- [1] Gong, X.-Q., Selloni, A., et al. (2006) Density functional theory study of formic acid adsorption on anatase TiO₂(001): Geometries, energetics, and effects of coverage, hydration, and reconstruction. *The Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 2804-2811.
- [2] Bell, N.J., Ng, Y.H., Du, A.J., et al. (2011) Understanding the enhancement in photoelectrochemical properties of photocatalytically prepared TiO₂-reduced graphene oxide composite. *The Journal of Physical Chemistry C*, **115**, 6004-6009.
- [3] Hartmann, P. and Lee, D.-K. (2011) Mesoporous TiO₂: Comparison of classical sol-gel and nanoparticle based photoelectrodes for the water splitting reaction. *American Chemical Society*, **4**, 3147-3154.
- [4] Liu, Z.W., Chen, Q., et al. (2011) Production of titanium dioxide powders by atmospheric pressure plasma jet. *Physics Procedia*, **18**, 168-173.
- [5] Choi, H., Kim, Y.J., et al. (2006) Thermally stable nanocrystalline TiO₂ photocatalysts synthesized via sol-gel methods modified with ionic liquid and surfactant molecules. *Chemistry of Materials*, **18**, 5377-5384.
- [6] Sheng, Y.G., Liang, L.P., et al. (2008) Low-temperature deposition of the high-performance anatase-titania optical films via a modified sol-gel route. *Optical Materials*, **30**, 1310-1315.
- [7] Guo, M.L., Xia, X.H., Gao, Y., et al. (2012) Self-aligned TiO₂ thin films with remarkable hydrogen sensing functionality. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **171-172**, 165-171.
- [8] Melhem, H., Simon, P., et al. (2012) Direct photocurrent generation from nitrogen doped TiO₂ electrodes in solid-state dye-sensitized solar cells: Towards optically-active metal oxides for photovoltaic applications. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **117**, 624-631.
- [9] Baek, W.-H., Seo, I., et al. (2009) Hybrid inverted bulk hetero-junction solar cells with nanoimprinted TiO₂ nanopores. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **93**, 1587-1591.
- [10] Chen, D.M., Yang, D., et al. (2006) Effects of boron doping on photocatalytic activity and microstructure of titanium dioxide nanoparticles. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **45**, 4110-4116.
- [11] Lim, G.-T., Kim, K.H., et al. (2010) Synthesis of carbon-doped photocatalytic TiO₂ nano-powders by AFD process. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **16**, 723-727.
- [12] Cong, Y., Zhang, J.L., et al. (2007) Synthesis and characterization of nitrogen-doped TiO₂ nanophotocatalyst with high visible light activity. *The Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 6976-6982.
- [13] Comsup, N., Panpranot, J., et al. (2010) The effect of phosphorous precursor on the CO oxidation activity of P-modified TiO₂ supported Ag catalysts. *Catalysis Communications*, **11**, 1238-1243.
- [14] Wang, Y.P., Li, J., et al. (2008) Preparation of S-TiO₂ photocatalyst and photodegradation of L-acid under visible light. *Applied Surface Science*, **254**, 5276-5280.
- [15] Grünert, W., Brückner, A., et al. (2004) Structural properties of Ag/TiO₂ catalysts for acrolein hydrogenation. *The Journal of Physical Chemistry B*, **108**, 5709-5717.
- [16] Xia, X.H., Lu, L., et al. (2012) Origin of significant visible-light absorption properties of Mn-doped TiO₂ thin films. *Acta Materialia*, **60**, 1974-1985.
- [17] Zhu, J., Ren, J., Huo, Y.N., et al. (2007) Nanocrystalline Fe/TiO₂ visible photocatalyst with a mesoporous structure prepared via a nonhydrolytic sol-gel route. *The Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 18965-18969.
- [18] Emeline, A.V., Furubayashi, Y., et al. (2005) Photoelectrochemical behavior of Nb-doped TiO₂ electrodes. *The Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 24441-24444.
- [19] Hasin, P., Alpuche-Aviles, M.A., et al. (2009) Mesoporous Nb-doped TiO₂ as Pt support for counter electrode in dye-sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, **113**, 7456-7460.
- [20] Jing, L.Q., Xin, B.F., et al. (2006) Effects of surface oxygen vacancies on photophysical and photochemical processes of Zn-doped TiO₂ nanoparticles and their relationships. *The Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 17860-17865.
- [21] Chen, T.-J. and Shen, P.Y. (2009) Defect clustering and ordering in Zn-doped TiO₂ upon solution annealing. *The Journal of Physical Chemistry C*, **113**, 328-332.
- [22] L.Q. Jing, Xin, B.F., Yuan, F.L., et al. (2006) Effects of surface oxygen vacancies on photophysical and photochemical processes of Zn-doped TiO₂ nanoparticles and their relationships. *The Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 17860-17865.
- [23] Hatori, M. and Sasaoka, E. (2001) Role of TiO₂ on oxidative regeneration of spent high-temperature desulfurization sorbent ZnO-TiO₂. *Industrial Engineering Chemistry Research*, **40**, 1884-1890.
- [24] Law, M., Greene, L.E., et al. (2006) ZnO-Al₂O₃ and ZnO-TiO₂ core-shell nanowire dye-sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 22652-22663.