

试验研究

Er³⁺-TiO₂ 催化剂的制备及光催化性能的研究

康巧梅,陈振文

(福建师范大学 闽南科技学院,福建 泉州 362332)

摘要:本实验使用溶胶-凝胶法制得 Er³⁺-TiO₂ (铒掺杂二氧化钛)催化剂,以罗丹明 B 为目标污染物,采用太阳光作为光源,探究在不相同制备条件和降解条件下催化剂的光催化性能。实验结果证明:最佳制备条件为铒钛比(摩尔百分比)1.00%、焙烧温度 600 °C;当催化剂投加量为 0.2 g、降解 100 mL、20 mg/L 的罗丹明 B、pH=7 时,降解效果最好。最佳条件下光催化反应 2.5 h 后降解效果可达到 95% 以上,其降解效果是纯 TiO₂ 催化剂降解效果的 5 倍,是 N-TiO₂ (氮掺杂二氧化钛)催化剂降解效果的 3.5 倍,且 Er³⁺-TiO₂ 催化剂的催化性能稳定,重复利用性好。

关键词:TiO₂;溶胶-凝胶法;铒掺杂;光催化降解;罗丹明-B

中图分类号:TQ426.6 **文献标识码:**A **文章编号:**1006-8759(2017)01-0009-04

PREPARATION AND PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF ER³⁺-TiO₂ PHOTOCATALYST

KANG Qiao-mei, CEN Zhen-wen

(Minnan Science and Technology Institute, Fujian Normal University, Fujian, 362332, China)

Abstract: The Er³⁺-doped TiO₂ (Er³⁺-TiO₂) was prepared by sol-gel method, with rhodamine B as the target pollutant, with sunlight as the light source under different preparation conditions and degradation conditions were studied. The experimental results show that: Under the optimum preparation conditions of erbium doping amount (the molar ratio of erbium and titanium) was 1.00%, the calcination temperature was 600 °C. When the dosage of catalyst was 0.2 g, pH=7, the degradation effect was the best to degrade 100 mL 20 mg/L of rhodamine B solution. Under the optimum conditions, the degradation efficiency can reach above 95% after 2.5h, which was 5 times as much as the pure TiO₂ catalyst, 3.5 times as much as N-TiO₂ (nitrogen doped titanium) dioxide catalyst and the catalytic performance of Er³⁺-TiO₂ catalyst was stable and has good reusability.

Key words: Titanium dioxide; Sol-gel method; Erbium-doped; Photocatalytic degradation; Rhodamine-B

从催化剂诞生至今, TiO₂ 催化剂因其使用方便、价格低廉,在各个领域的许多方面都有很重要的用途,特别是在污水处理、清洁作用和空气净化等方面都得到了广泛地应用^[1-3]。但纯 TiO₂ 直接利

用太阳光来进行催化降解污染物的能力很低,而有研究表明稀土元素掺杂到 TiO₂ 催化剂中,能使其晶格局部改变产生应变能,提高光催化活性与改变可见光谱的响应范围^[4,5]。

本文通过掺杂稀土铒对 TiO₂ 进行改性,从而研究其在不同制备条件及不同反应环境下的光催化性能。

收稿日期:2016-09-12

基金项目:福建省教育厅科技项目(JA15636)

作者简介:康巧梅(1985-),女,福建省泉州市人,硕士,讲师。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

钛酸丁酯、无水乙醇、乙醇(95%)、硝酸、乙酸、氧化铪、罗丹明-B。

WFJ 7200 型可见分光光度计;尤尼柯(上海)仪器有限公司;KSW-42D-12 箱式电阻炉;沈阳市节能电炉厂等。

1.2 光催化剂的制备

边搅拌边将 17 mL 的酞酸丁酯投加到 60 mL 的无水乙醇中,得到浅黄色液体 A。将 15 mL 乙酸缓慢加至 43 mL 乙醇(纯度 95%)中,与一定量的 0.2 mol/L 硝酸铪溶液混合(若制备纯 TiO_2 则不需加入硝酸铪溶液;若制备 N-TiO_2 则只加入硝酸),置于磁力搅拌器上充分搅拌 40 min,得溶液 B。在搅拌状态下用分液漏斗以每秒两滴的速度将 A 溶液缓慢滴加至 B 溶液中,形成浅黄色的透明溶胶,继续搅拌 1 h 后放到避光处陈化 12 h。105 °C 下烘干得黄色固体,研磨过筛,置于高温炉内焙烧 2 h,自然冷却,焙烧完成之后待炉内冷却到室温再取出坩埚将粉末倒入研钵进行研磨即可得到 Er^{3+} - TiO_2 (或纯 TiO_2 、 N-TiO_2)催化剂粉末。

通过改变铪的掺杂量、焙烧温度制得不同 Er^{3+} - TiO_2 催化剂。

1.3 光催化降解实验

将一定量的光催化剂加入 100 mL、20 mg/L 的罗丹明-B 溶液中,在避光处搅拌 30 min 以达到吸附平衡。将混合液用带有保鲜膜密封的烧杯装好,置于太阳光(夏天 9:30~14:30)下进行降解反应,每隔 30 min 取混合液 3~4 mL 置于 5 000 r/min 离心机中离心 10 min,取上清液待测。

将使用过的光催化剂用蒸馏水洗涤,过滤后烘干,进行重复利用实验,共重复使用 3 次。

1.4 分析方法

采用可见分光光度计测定上清液于 554 nm 波长处的吸光度,由工作曲线得到罗丹明 B 的浓度,进而计算其降解率。

2 结果与讨论

2.1 铪掺杂量

在焙烧温度为 500 °C 下焙烧 2 h,制得不同铪掺杂量(0.50%、0.75%、1.00%、1.25%)的催化剂,再对起始浓度值为 10 mg/L 罗丹明 B 进行降

解,催化剂的投加量为 0.2 g,结果见图 1。

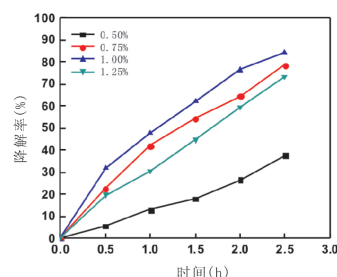


图 1 铪掺杂量对罗丹明 B 降解率的影响

由图 1 可得,在铪掺杂量为 1.00% 的条件下,制备的催化剂降解效果最好;有研究表明^[6],稀土铪掺杂 TiO_2 光催化剂后会使其在可见光区域的吸收能力大大加强,原因是由于 Er^{3+} 的 4f 能级与 TiO_2 的价带之间发生了电荷转移。结合实验现象及王茹^[6]等人研究铪掺杂催化剂是否会影响 TiO_2 薄膜光催化性能的实验可以得出, TiO_2 催化剂掺杂铪之后提高了光催化降解的能力,而且在铪钛摩尔比为 1.00% 的条件下所制备的催化剂催化活性最好;在 TiO_2 的空间结构中,增加稀土元素的掺杂量就会使表层的电荷层厚度随之缩小,在催化剂表层的电荷层厚度不断缩小的过程中,将会近似相同于入射光进入固体的透入深度,在这样的条件下能够有效的分离出全部吸收光子所产生的电子-空穴对,所以在催化剂中掺入稀土元素的量就有一最佳值。因此,1.00% 为最佳的铪钛摩尔比。

2.2 焙烧温度

选择铪钛摩尔比为 1.00%,罗丹明 B 初始浓度为 10 mg/L,催化剂投加量为 0.2 g,考察不同的焙烧温度(350 °C、400 °C、500 °C、600 °C、650 °C)对 Er^{3+} - TiO_2 催化剂催化性能的影响,结果如图 2 所示。

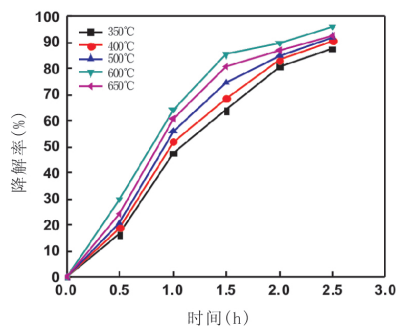


图 2 焙烧温度对罗丹明 B 降解率的影响

由图 2 可以看出焙烧温度对 Er^{3+} - TiO_2 催化

剂的光催化活性有较大影响,光催化性能随着焙烧温度的升高越来越好,在焙烧温度为 600 °C 时所制备的催化剂降解效果达到 95.75 %,当焙烧温度由 600 °C 继续提高时,降解效果反而降低了。原因可能是经过高温焙烧之后,无定型的纳米 TiO₂ 开始由无固定形态转变成锐钛矿型,随着温度的逐渐升高结晶度也开始提高,从而晶型中的各种缺陷也会适当的减少,就会因为减少了光生电子-空穴的复合中心来增加空穴的寿命,使之运动到光催化剂表面的时间增长,与 H₂O、OH⁻ 发生反应后直接生成 ·OH, 提高催化剂的活性;随着温度进一步提高,可能是 TiO₂ 表面开始软化并将 TiO₂ 粒子包裹起来,这样参与反应的粒子减少,因而催化剂的活性下降^[6]。因此,600 °C 为最佳的焙烧温度。

2.3 初始浓度

选择催化剂钕钛摩尔比为 1.00 %,焙烧温度为 600 °C,催化剂投加量为 0.2 g,考察罗丹明 B 溶液不同初始浓度 (10 mg/L、15 mg/L、20 mg/L、25 mg/L) 对降解率的影响。结果如图 3 所示。

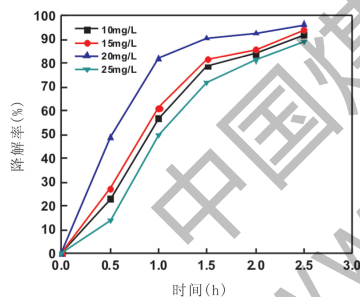


图 3 初始浓度对罗丹明 B 降解率的影响

由图 3 可得,在 2.5 h 内 Er³⁺-TiO₂ 催化剂对于一定浓度下的罗丹明-B 溶液都能够很好的降解,催化剂的降解率随溶液初始浓度的增加越来越高,在溶液初始浓度为 20 mg/L 的条件下降解率达到 96.46 %,且相同时间内速率最快,降解溶液的效果最为明显。在溶液初始浓度大于 20 mg/L 的条件下,催化剂降解的效果开始显著下降。原因可能是由于目标降解物罗丹明-B 是有色有机物,在降解物的初始浓度低于 20 mg/L 的条件下,催化剂中有一部分没有参与到降解反应,光催化剂在目标污染物的溶液中过于饱和,导致催化剂把降解物包裹起来将一些太阳光反射,使之无法有效利用太阳光来降解目标污染物。另一方面在溶液的初始浓度高于 20 mg/L 的条件下,由于溶液

自身具有的屏蔽作用阻碍了光和催化剂的接触,导致有效光子一部分被溶液吸收,催化剂利用有效光子能量的效率就开始降低,所以降解效率就降低。因此,20 mg/L 为最佳的溶液初始浓度。

2.4 投加量

选择催化剂钕钛摩尔比为 1.00 %,焙烧温度为 600 °C,罗丹明 B 初始浓度为 20 mg/L,考察不同催化剂投加量 (0.1 g、0.2 g、0.3 g、0.4 g) 对降解率的影响。结果如图 4 所示。

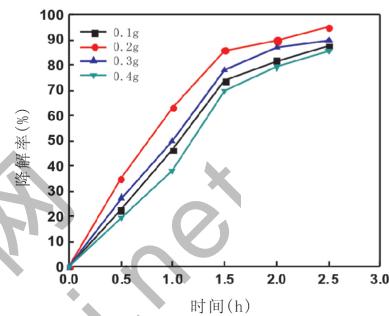


图 4 投加量对罗丹明 B 降解率的影响

由图 4 可以看出溶液的降解率随反应的时间增加而越来越高,其中在催化剂的投加量为 0.2 g 的条件下降解效果最好,降解率为 95.35 %。当投加量不足时就会造成一定时间内催化剂不能使目标物完全降解;当投加的催化剂过量时,在反应过程中催化剂会将一部分入射光屏蔽无法反射,降低了光在溶液中的透射,造成光解反应的效率下降。因此,0.2 g 为最佳的投加量。

2.5 pH

选择催化剂钕钛摩尔比为 1.00 %,焙烧温度为 600 °C,罗丹明 B 初始浓度为 20 mg/L,催化剂投加量为 0.2 g,考察不同 pH (3、5、7、9) 对降解率的影响。结果如图 5 所示。

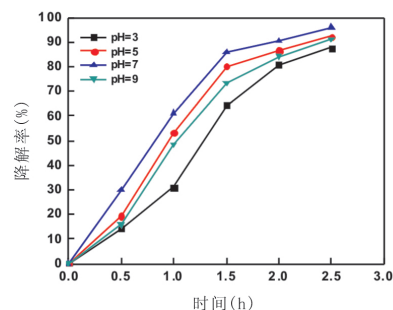


图 5 pH 对罗丹明 B 降解率的影响

由图 5 可知,当 pH=7 的条件下 Er³⁺-TiO₂ 催化剂在溶液中的降解率达到最佳,经过光照 2.5 h

达到 95.94 % , 而随着 pH 的升高, 其降解率开始降低。这可能是因为溶液内 $\text{OH}\cdot$ 来源不相同, 当 pH 较低时, $\text{OH}\cdot$ 容易通过溶液内的 H^+ 与被吸附的 O_2 结合, 形成 H_2O_2 后又进一步反应, 而当溶液 pH 较高时, $\text{OH}\cdot$ 就会很容易通过 OH^- 直接迁移至能够产生光活性的二氧化钛表面, 进而俘获光生空穴而产生^[7]; 另一种假设就是 $\text{Er}^{3+}\text{-TiO}_2$ 纳米颗粒在酸性溶液中会抑制其分散, 通常情况下, 催化剂受光照面积的大小与其颗粒在溶液中分散程度有关, 若形成越多的电子-空穴对, 则空穴和电子迁移到二氧化钛的表面就越多, 光催化的性能就越好^[8]。经过许多学者的研究表明, $\text{OH}\cdot$ 的产生更易通过后一种途径, 所以本降解实验在 pH=7 时, 降解效果最好。

2.6 不同催化剂光催化性能的比较

为了能够更好的说明和比较不同催化剂之间的光催化性能, 本次实验还比较了钇钛摩尔比 1.00 %、焙烧温度 600 °C 条件下制得的 $\text{Er}^{3+}\text{-TiO}_2$ 催化剂与另外两种催化剂 (纯 TiO_2 催化剂和 N- TiO_2 催化剂) 之间的降解效果。在催化剂投加量为 0.2 g、罗丹明 B 初始浓度为 20 mg/L, pH=7 的条件下, 不同光催化剂的光催化活性对比图见图 6。

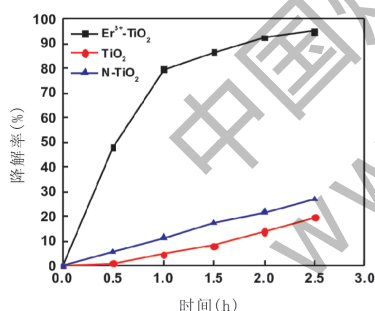


图 6 不同光催化剂的光催化活性对比

由图 6 可以看出在外界条件相同的情况下, 实验中制备的 $\text{Er}^{3+}\text{-TiO}_2$ 催化剂在任何一个时间段内都比其他两组催化剂的降解效果更好, 验证了掺杂稀土元素改性之后的催化剂在某种程度上提高了催化性能。原因可能是稀土离子拥有特殊的 4f 电子构架, 可在二氧化钛中引起晶格畸变, 晶格氧容易脱离, 会增加吸附在二氧化钛表面羟基的数量, 由于羟基的增多, 羟基自由基就易于生成; 此外, 当稀土离子被引入到二氧化钛之后, 等于使用一种方法将其他杂质能级引入至二氧化钛的禁带中, 减小禁带的宽度, 从而在一定程度上扩大二氧化钛对光谱的吸收范围^[9]。

2.7 重复利用研究

催化剂性能好坏的重要指标之一就是催化剂的重复利用性。在钇钛摩尔比为 1.00 %、焙烧温度为 600 °C、初始浓度为 20 mg/L、催化剂投加量为 0.2 g、pH=7 的条件下光照 2.5 h 后, 结果如表 1 所示。

表 1 $\text{Er}^{3+}\text{-TiO}_2$ 催化剂重复利用性

重复次数	1	2	3
降解率/%	95.61	96.03	95.12

由上表可看出 $\text{Er}^{3+}\text{-TiO}_2$ 催化剂重复利用 3 次后, 依然保持着较高的降解率。可见, 经过一系列实验选取最佳条件所制备出 $\text{Er}^{3+}\text{-TiO}_2$ 催化剂具有较好的可重复利用性。

3 结论

本实验采用溶胶-凝胶法制备 $\text{Er}^{3+}\text{-TiO}_2$ 催化剂。最佳制备条件为: 钇钛比 (摩尔百分比) 为 1.00 %, 焙烧温度为 600 °C。选用太阳光为光源, 最佳光反应条件为: 催化剂投加量为 0.2 g, 罗丹明 B 初始浓度为 20 mg/L, pH=7, 降解率可达 95 % 以上, 远高于纯的二氧化钛和氮掺杂二氧化钛。

重复试验表明: $\text{Er}^{3+}\text{-TiO}_2$ 催化剂具有较好的重复利用性。

参考文献

- [1] 凯玲, 胡蕾, 叶芝祥, 等. 泡沫镍负载 $\text{La}^{3+}\text{-TiO}_2$ 催化剂对苯的可见光降解[J]. 化工环保, 2014, 34(3): 291-295.
- [2] 尹荔松, 沈辉. 二氧化钛光催化研究进展及应用[J]. 材料导报, 2000, 14(12): 23-25.
- [3] SHI Zhongliang, ZHANG Xiaoyan, and YAO Shuhua School of Applied Chemistry, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China. Synthesis and photocatalytic properties of lanthanum doped anatase TiO_2 coated Fe_3O_4 composites[J]. Rare Metals, 2011, (3).
- [4] 康巧梅, 洪臣熙. $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 的制备及其光催化性能[J]. 化工环保, 2015, 35(4): 432-437.
- [5] 岳娜娜, 王继库, 孟宪辉, 等. 掺杂型纳米二氧化钛光催化剂的制备[J]. 化学工程与装备, 2013, (6): 1-2.
- [6] 王茹, 徐悦华, 陈明洁, 等. 钇掺杂对玻璃表面 TiO_2 薄膜光催化性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(10): 1867-1871.
- [7] 孙秀云, 王连军, 徐林, 等. 纳米二氧化钛光催化降解解斯带酚酸影响因素的研究[J]. 环境工程, 2003, 21(3): 76-78.
- [8] 杨合, 薛向欣, 赵娜, 等. 半导体多相光催化技术研究进展[J]. 环境保护, 2003, 6: 22-23.
- [9] 柴瑜超, 林琳, 赵斌, 等. 稀土掺杂二氧化钛光催化剂的研究进展[J]. 材料导报, 2013, 27(1): 38-43.