

镧掺杂的二氧化钛纳米颗粒的合成、 结构表征及光催化性能

魏贵明

(安阳师范学院图书馆 河南 安阳 455000)

摘 要: 以无水乙醇为溶剂、1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐 ([Bmim]BF₄) 离子液体为表面活性剂,以钛酸四丁酯、六水合硝酸镧为原料,采用共沉淀法制备了不同掺镧量的 La-TiO₂ 光催化材料。采用 X-射线衍射仪(XRD)、傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)、场发射扫描电镜(FESEM)、差热-热重分析仪(TG-DSC)、紫外-可见吸收光谱仪(UV-vis)、比表面及孔隙度分析仪(BET)对其结构、形貌、热稳定性、光学性能及比表面积进行表征。所制备产品的催化性能在紫外光下进行了光催化降解甲基橙实验,实验结果表明在离子液体的量为 0.5mL 掺镧量为 5% 的 TiO₂ 纳米材料对甲基橙的降解效果相对较好,降解率最高达到 98.73%。

关键词: TiO₂; 镧; 共沉淀法; 光催化; 表征

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2012)03-0048-06

引 言

世界上每年有超过 1×10^4 种、约 1×10^6 t 合成染料、颜料在印染行业里生产和使用。科学家预计其中大约有 10% 随废水排出,由于种类繁多,结构复杂且难以生物降解,给废水处理工作带来困难,环保压力已迫切要求找到新方法来解决这个问题^[1]。最近几年来,光催化由于能降解大量难分解的物质,反应条件温和,二次污染小,运行成本低而被广泛研究和应用。其中锐钛型纳米 TiO₂ 具有优良的光催化性能,在光照下 TiO₂ 的导带和价带分别产生高能电子和带正电荷的空穴,从而导致溶液中的物质发生一系列的化学反应而降解,这一有意义的工作孕育了污水处理的新技术,倍受人们的关

注^[2]。但由于 TiO₂ 光催化剂带隙较宽(锐钛矿型 $E_g = 3.2 \text{ eV}$,金红石型 $E_g = 3.02 \text{ eV}$),只能吸收波长较短的紫外光,而且由于光激发产生的电子与空穴的复合,导致光量子效率降低。为了克服这个缺点,提高光催化活性,通过掺杂提高电荷分离效率与延伸光激发的能级范围来提高光催化活性^[3]。研究发现,轻稀土元素由于其独特的 4f 电子层结构,使其在化学反应过程中表现出良好的助催化性能与功效。大量文献报道 TiO₂ 适量掺杂稀土元素能够提高其光催化活性和光电转换性能。

室温离子液体作为一种新型的绿色环保溶剂,将其应用于纳米材料的制备方面正在引起越来越多的研究者的重视。若将掺杂与离子液体的优点相结合,将开拓出一种快速、简便、低温、高产率、环境友好,并具有良好应用前景的

收稿日期: 2012-03-26; 修回日期: 2012-04-26

基金项目: 教育部留学回国人员启动基金项目(1561号); 河南省科技厅国际合作项目(114300510039), 河南省教育厅自然科学研究计划项目(2010A150001、2011A430002)

作者简介: 魏贵明(1978-),女,讲师,主要从事绿色化学与能源材料的合成及性能研究。E-mail: djm@aynu.edu.cn。

“绿色”室温离子液体法,来合成纳米 TiO₂ 光催化剂^[4]。为此,本文以 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体为表面活性剂,采用共沉淀法制备镧掺杂的纳米 TiO₂ 光催化剂,旨在考查离子液体的最佳加入量对镧掺杂的纳米 TiO₂ 光催化剂活性的影响。

1 实验部分

1.1 La-TiO₂ 光催化剂的制备

甲基橙 (AR) 上海公私合营新中化工厂; 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐 ([Bmim]BF₄) 离子液体 (AR) 安阳市利华制药厂; 钛酸正丁酯 (AR) 上海科丰化学试剂有限公司; 六水合硝酸镧 (AR) 天津市光富精细化工研究所。

室温下在 50.0 mL 的小烧杯中加入 10.0 mL 无水乙醇,再向其中加入 27.6 mg 六水合硝酸镧,超声振荡至溶解,将烧杯取出后在搅拌下向烧杯中加入 0.5 mL 离子液体 [Bmim]BF₄,继续搅拌,向烧杯中滴加 700.0 mg 钛酸四丁酯,搅拌 20 min,向其中滴加 0.5 mL 浓氨水,继续搅拌 10 min 后停止搅拌,将反应液转移到反应釜中,并放入烘箱中;在 180 °C 下加热 18 h,然后自然冷却至室温,从烘箱中取出,用离心机离心沉淀,用去离子水和无水乙醇分别洗涤两次,放入真空干燥箱在 60 °C 条件下烘干,取出后研磨成粉末状,放于高温炉中在 600 °C 下煅烧即制得掺镧量为 3% 的 La-TiO₂ 光催化剂。在其他实验条件不变的条件下,分别变换 [Bmim]BF₄ 离子液体的添加量 (0 mL、0.5 mL、1.0 mL、2.0 mL) 和 La-Ti 的摩尔掺杂比例 (3%、5%、7%、9%) 即可制得不同掺镧量的 TiO₂ 光催化剂。

1.2 样品的性能及表征

样品的结构、热稳定性、形貌、光学及比表面积通过以下设备进行: X 射线衍射仪 Ultima III 及傅立叶变换红外光谱 Varian 800 FT-IR scimitar series (美国 Varian 公司); 同步热分析仪 (DSC/DTA-TG) STA 409 PC Luxx; 场发射扫

描电镜 (FESEM) JSM-6701F; X-射线能谱仪 (EDS) 德国 Bruker 公司; 7550 紫外-可见分光光度计 (上海分析仪器厂); Varian Cary50 双光束紫外/可见分光光度计; 比表面及孔隙度分析仪 (BET) Micromeritics Gemini VII 2390。为了评估样品的光催化性能,还进行了光降解甲基橙的实验。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

由图 1 可知,所制各样品在 $2\theta = 25.3^\circ$ 、 38.0° 、 55.2° 、 62.7° 、 68.8° 、 70.4° 、 75.2° 处也出现了较强的衍射峰,这些衍射峰可归属于锐钛矿 TiO₂ 的 (101)、(004)、(211)、(213)、(116)、(220)、(107) 晶面,与标准 PDF No 02-0406 一致,表明 TiO₂ 晶型结构比较完整。所以本实验中合成的 La 掺杂 TiO₂ 纳米材料在 600 °C 下煅烧后, TiO₂ 主要以锐钛矿晶型存在。已有研究表明,锐钛矿相的 TiO₂ 具有较高的光催化活性^[5]。在 44.9° 、 52.3° 和 53.8° 处可以看到 La₂O₃ 的衍射峰,此峰可以归属于 La₂O₃ 的

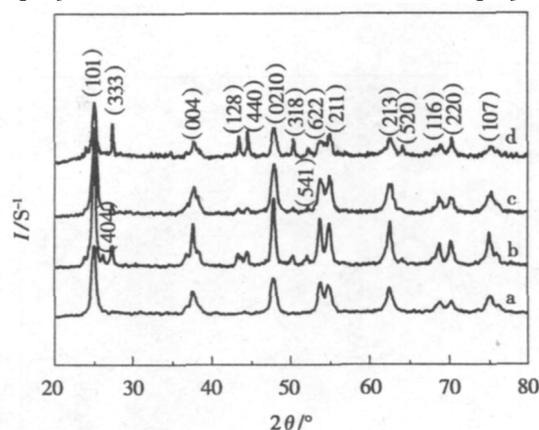


图 1 掺镧量为 5% 的 TiO₂ 纳米材料的 XRD 图谱 (a) 离子液体的加入量为 2.0 mL, (b) 离子液体的加入量为 1.0 mL, (c) 离子液体的加入量为 0.5 mL, (d) 离子液体的加入量为 0 mL

Fig. 1 XRD patterns of La-doped TiO₂ with the amount of 5%: (a) 2.0 mL of ionic liquid [Bmim]BF₄, (b) 1.0 mL of ionic liquid [Bmim]BF₄, (c) 0.5 mL of ionic liquid [Bmim]BF₄, (d) without ionic liquid [Bmim]BF₄

(440)、(541)和(622)晶面,在图谱上可以在 2θ 为 26.4° 和 27.5° 处看到 $\text{LaTi}_9\text{O}_{24}$ 的衍射峰,此峰可归属于(404)和(333)晶面。如果 Ti^{4+} 进入 La_2O_3 晶格,La和Ti还可以形成 $\text{LaTi}_{21}\text{O}_{38}$ 氧化物,此氧化物的特征衍射峰在 $2\theta = 43.5^\circ$ 、 48.2° 、 50.5° 、 64.4° 处有很强的衍射峰,此峰可以归属于(128)、(210)、(318)、(520)晶面。

2.2 红外光谱分析

本实验将不同离子液体加入量和不同掺杂比例的 TiO_2 光催化剂样品碾成粉体,取少许与适量溴化钾混合均匀后压片制样,采用Varian 800 FT-IR scimitar series傅立叶变换红外光谱仪对样品做红外分析,以判断样品化学键的情况。由图2可知,在 3385 cm^{-1} 处峰对应于吸附水上-OH的伸缩振动, 1655 cm^{-1} 处峰对应于吸附水上-OH的弯曲振动,这可能是因为材料中存在结构水。由文献^[6]可知 $450\text{ cm}^{-1} \sim 700\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰是由Ti-O键的吸收振动引起的,而La-O键的特征吸收在 461 cm^{-1} 处。说明同时存在La-O键和Ti-O键,当基团连有大质量的阳离子时吸收峰会向低波数移动,说明有La-O-Ti键存在。

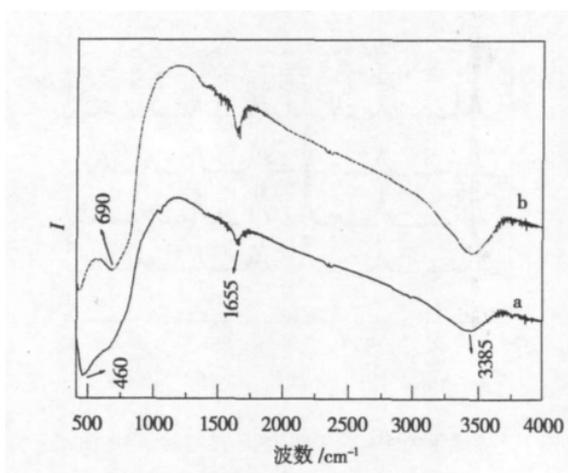


图2 掺杂量为5%的 TiO_2 纳米材料的IR谱图(a) 0.5 mL离子液体 (b) 离子液体加入量为0mL

Fig.2 FTIR spectra of La-doped TiO_2 with the amount of 5%: (a) 0.5 mL of ionic liquid [Bmim]BF₄; (b) without ionic liquid [Bmim]BF₄

2.3 差热-热失重分析

本实验采用同步热分析仪(DSC/DTA-TG) STA 409 PC Luxx进行差热和热重分析,测试条件为升温速度为 10 K/min ,温度范围为 30°C 至 700°C ,以空气作为介质。图3中的TG曲线包括3个阶段,第1个阶段是从 30°C 到 200°C ,失重率约为7%,表现为缓慢放热现象,主要是水和醇的脱附引起的;从 290°C 到 400°C ,这之间失重为18%左右,表现为放热现象,主要是离子液体的燃烧分解造成的;而在 500°C 之后基本没有失重,说明有机物已经完全失去。在DSC曲线上 625°C 处开始吸热,主要是由于锐钛矿开始向金红石相转变引起的,这与文献^[7]报道基本一致。

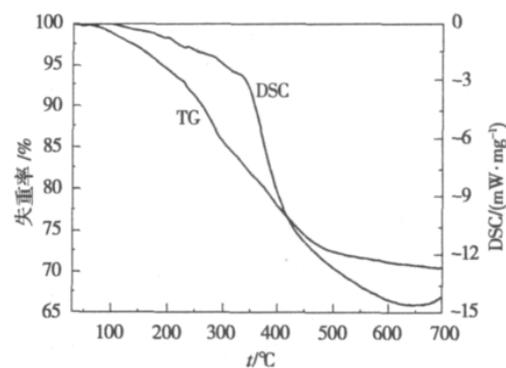


图3 离子液体的加入量为0.5 mL,掺杂量为5%的纳米材料的TG-DSC曲线

Fig.3 TG-DSC curve of La-doped TiO_2 with the amount of 5% in the presence of 0.5 mL of ionic liquid [Bmim]BF₄

2.4 SEM及EDS分析

由图4可知,在没有加离子液体,掺杂镧的 TiO_2 纳米材料会出现团聚现象,而其他加有离子液体的掺杂镧的图谱,没有团聚或只有少量团聚现象,而且颗粒粒径较均匀,这是因为离子液体中,镧的掺杂减缓了 TiO_2 粒子的长大,使晶粒细化^[8]。但是离子液体加入量超过一定值时又会出现团聚现象。团聚现象越多,其降解染料时吸附能力就越小,导致其降解率降低。将制得的一系列不同掺杂比例的La掺杂所得 TiO_2 光催化材料进行EDS分析,结果表明样品

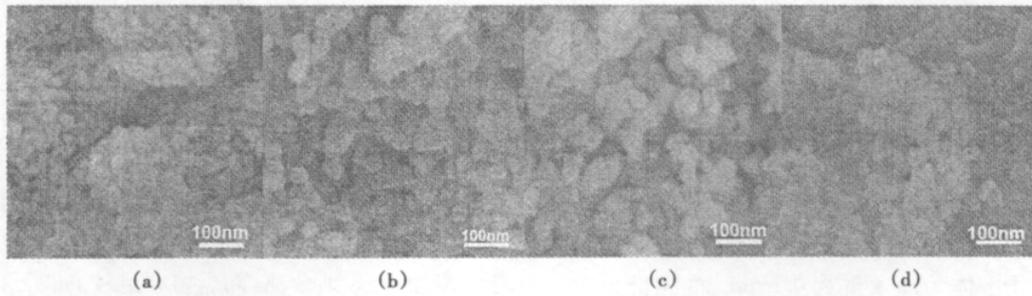


图 4 掺杂镧为 5% 的 TiO₂ 扫描电镜图 (a) 0 mL 离子液体; (b) 0.5 mL 离子液体; (c) 1.0 mL 离子液体; (d) 2.0 mL 离子液体

Fig. 4 ASEM images of La-doped TiO₂ with the amount of 5%: (a) without ionic liquid [Bmim]BF₄ (b) 0.5 mL of ionic liquid [Bmim]BF₄ (c) 1.0 mL of ionic liquid [Bmim]BF₄ (d) 2.0 mL of ionic liquid [Bmim]BF₄

中 Ti: La 的分析测定值与实际的投料值基本一致, 分析结果表明 La: Ti 掺杂比例为 3.2%, 测量结果与实际配料比值基本一致, 说明我们的制备方法是可行的。

2.5 比表面及孔隙度分析

从图 5 中可以看出, 在低压阶段 ($p/p_0 < 0.8$) 吸附量与分压成一定的线性关系, 发生的是单层物理吸附^[9]; 但分压达到一个的临界点 (0.8 左右) 时, 吸附量剧增, 吸附进入突跃阶段, 有图谱的分析结果显示其比表面积为 54.8 m²/g。而不加离子液体时合成出的掺杂镧 5%

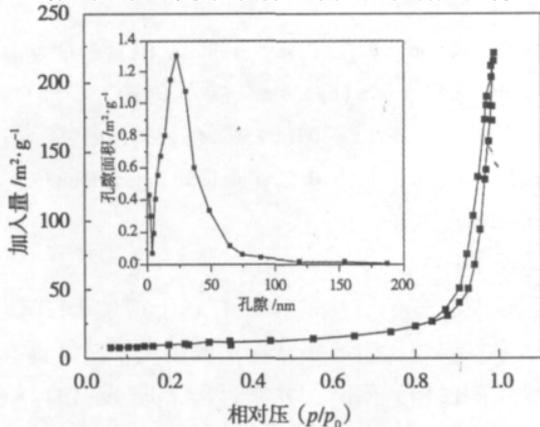


图 5 离子液体的加入量为 0.5 mL, 掺杂量为 5% 的纳米材料的 BET 谱图

Fig. 5 BET curve of La-doped TiO₂ nanometer materials with the amount of 5% in the presence of 0.5 mL of ionic liquid [Bmim]BF₄

的 TiO₂ 比表面积为 32.3 m²/g, 其比表面积比较小, 这是因为所合成出的 TiO₂ 纳米粒子有部分团聚。

从图 5 的孔径分布曲线上可知, 该材料具有较窄的孔径分布, 其相应的最高分布在 22.0 nm 处, 空隙度较高, 说明孔径相对来说是比较大的, 这主要是由于反应物中镧的掺杂, 使得合成的 TiO₂ 的结晶度下降, 孔道的有序性降低。

2.6 UV-vis 分析

由图 6 可以看出, 锐钛矿 TiO₂ 的吸收峰在 327 nm, 与文献^[11]报道的基本一致, 而镧的掺杂增加了 TiO₂ 对可见光的吸收, La-Ti 纳米材

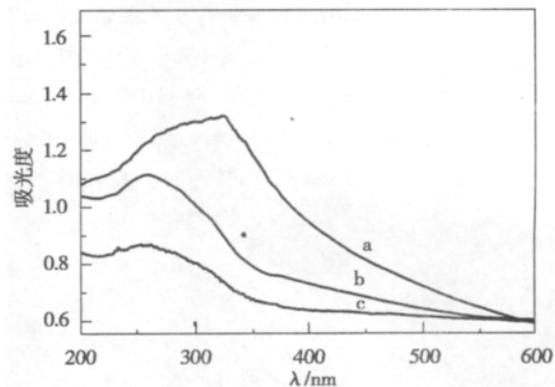


图 6 0.5 mL 离子液体中 TiO₂ 光催化剂的 UV-vis 谱图 (a) 掺杂量为 5%; (b) 掺杂量为 7%; (c) 掺杂量为 3%

Fig. 6 UV-vis spectra of La-doped TiO₂ with the amount of (a) 5% (b) 7% (c) 3%

料感应波长红移,降低了 TiO_2 的禁带宽度,所以在离子液体中,适量镧的掺杂显著提高了 TiO_2 的光催化活性。

2.7 纳米材料的光催化性能

由图 7 可以看出,掺镧量为 5% 的 TiO_2 纳米材料普遍比其他掺杂比例的光催化效率高,而离子液体的加入量为 0.5 mL,掺镧量为 5% 时材料的光降解效率是最高的。随着 La^{3+} 掺杂量的逐渐增大,降解率先增大后减小,并且在掺杂量 5% 时降解率达最高,为 98.73%,明显高于未掺杂 TiO_2 光催化剂(降解率为 82.13%)。这表明掺杂离子存在着一个最佳掺杂量。这是因为在光催化反应中,光生电子

空穴对的寿命与催化剂的活性有密切的关系。如果产生的缺陷位置成为光生电子或空穴的陷阱,可延长其寿命从而提高光催化活性;反之若成为光生电子或空穴的复合中心,则会加速其复合程度,从而降低光催化活性。当 TiO_2 的掺杂量数较低时,La 在 TiO_2 晶格表面形成的捕获电子或空穴的陷阱数量不足,以使光生电子空穴对能有效地分离;而当掺杂量较高时,形成的陷阱成为了光生电子-空穴对的复合中心,增大了电子与空穴的复合几率。所以,只有在合适的掺杂量时,催化剂才可以达到最佳的光催化活性^[12]。而在掺杂量为 5% 时,在 10.0 mL 无水乙醇中,离子液体的加入量为 0.5 mL 是最适宜的。

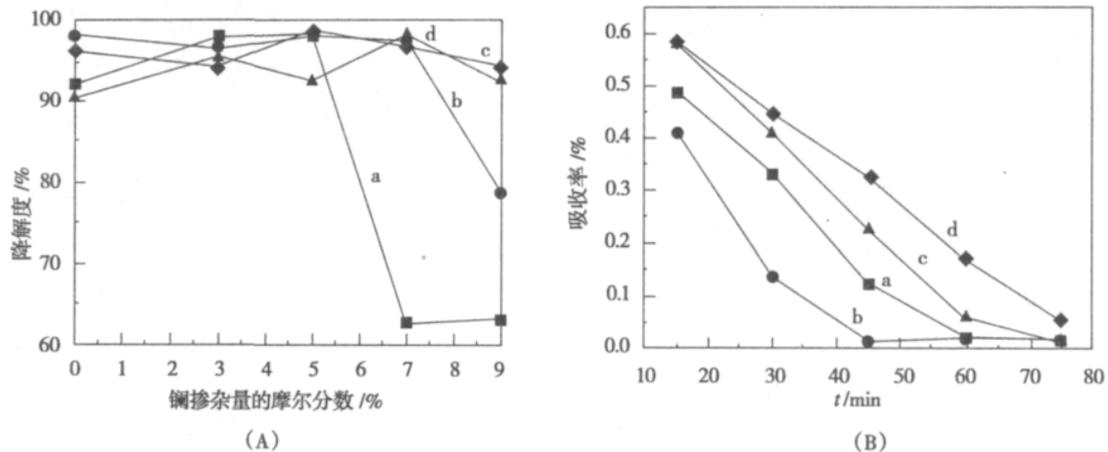


图 7 不同掺杂比例的镧掺杂 TiO_2 光催化材料的光降解曲线 (a) 0 (b) 5% (c) 7% (d) 9%; (B) 掺杂量为 5% 的 TiO_2 的光降解速率曲线 离子液体的加入量为 (a) 0 mL (b) 0.5 mL (c) 1.0 mL (d) 2.0 mL

Fig. 7 Degradation curve of La-doped TiO_2 photocatalyst with different ratio of (a) 0 (b) 5% (c) 7% (d) 9%; (B) La-doped TiO_2 with the amount of 5%: (a) without $[\text{Bmim}]\text{BF}_4$ ionic liquid (b) 0.5 mL of ionic liquid $[\text{Bmim}]\text{BF}_4$ (c) 1.0 mL of ionic liquid $[\text{Bmim}]\text{BF}_4$ (d) 2.0 mL of ionic liquid $[\text{Bmim}]\text{BF}_4$

3 结论

在无水乙醇和离子液体中,通过共沉淀法由钛酸四丁酯和硝酸镧为原料制备 La- TiO_2 纳米材料。XRD 结构表征说明合成的 La- TiO_2 纳米光催化剂是锐钛矿晶体结构,镧的掺杂未引起二氧化钛晶体结构变化。通过 N_2 吸附测量 La- TiO_2 纳米材料的比表面

积说明,离子液体的存在有利于增加 La- TiO_2 纳米材料的比表面积,这源于离子液体具有模板的作用。同时,光学性能表明 La- TiO_2 纳米材料的吸收红移,这是由于镧的掺杂引起了二氧化钛带宽变窄。由光降解甲基橙的实验可得出,离子液体的加入促使镧掺杂的 TiO_2 纳米颗粒材料的吸收波长向可见光区移动,其催化性能比不加离子液体的有所提高,达到 98.73%。

参考文献:

- [1] Rodriguez C S ,Dominguez A ,Sanroman A. Photocatalytic degradation of dyes in aqueous solution operating in a fluidised bed reactor[J]. Chemosphere 2002 46(1) : 83 - 86.
- [2] Balioglu I A. Appliation of photocatalytic oxidation treatment to pretreated and raw effluents from the kraft bleaching process and textile industry [J]. Environmental Pollution , 1998 ,103(2) : 261 - 268.
- [3] Li F B ,Li X Z. Photocatalytic properties of gold/gold ion-modified titanium dioxide for wastewater treatment [J]. Applied Catalysis A: General 2002 228(1 - 2) : 15 - 27.
- [4] 文晨 赵莹 张蕊 等. La 掺杂对活性炭负载 TiO₂ 催化剂光催化活性的影响[J]. 应用化学 2006 23(7) : 736 - 737.
- [5] 杨丽娟 叶敏 林军. 百菌清及其含氟衍生物对梨轮纹病菌的室内益菌活性 [J]. 农药 ,2006 45(10) : 708 - 709.
- [6] 李丽 刘频 毕先钧. 离子液体中微波辅助制备镧掺杂纳米 TiO₂ 光催化剂 [R]. 昆明: 云南师范大学 2008.
- [7] 孙志华. 镧掺杂的 TiO₂ 纳米粒子的制备表征及光催化性能研究[D]. 哈尔滨: 黑龙江大学 2005.
- [8] 徐世华 沈风雷. La 掺杂对 TiO₂ 光催化剂的影响 [J]. 稀土 2010 (31) : 90 - 91.
- [9] 刘彩华. 以离子液体为模板剂介孔分子筛的合成和表征 [D]. 上海: 华东师范大学 2008.
- [10] 朱海燕. 离子液体及其溶液中纳米氧化物复合杂化材料的合成与性能研究 [D]. 上海: 华东师范大学 2010.
- [11] 宋芬. 新一代钛硅分子筛催化剂 Ti-MWW 在环境友好化学过程中的应用 [D]. 上海: 华东师范大学 2007.
- [12] 杨丽娟 林军 张复初 等. 百菌清含氟衍生物对黄瓜白粉病的室内活性测定 [J]. 现代农药 2004 43(11) : 14 - 15.

Synthesis ,Characterization and Photocatalytic Activity of La-Doped Nanometer TiO₂ Catalysts

WEI Gui-ming

(Library of Anyang Normal University Anyang 455000 ,China)

Abstract: In the solvent of ethanol ,La doped nanoscale TiO₂ photocatalyst were prepared by the coprecipitation method with 1-butyl-3-methyl imidazolium tetrafluoroborate as surfactant ,tetrabutyl titanate and Lanthanum nitrate as starting materials. The structure ,morphology ,element composition ,thermal stability , optical property and surface area were characterized by XRD ,FTIR FESEM ,EDS ,TG-DSC ,UV-vis and BET. The liquid-phase photocatalytic degradation of methyl orange was used to test the photocatalytic activity of the synthesized materials. The experimental results showed that the catalytic activities of La-TiO₂ nanometer material were better in comparison with the pure TiO₂ products. When the mole ratio of doping amount is 5% ,La-doped nanometer TiO₂ shows the better catalytic behavior with catalytic efficiency up to 98.73%.

Key words: TiO₂; La; Coprecipitation; Photocatalysis; Characterization

《盐湖研究》2013 年征订启事

《盐湖研究》是原国家科委批准的学术类自然科学期刊 ,由中国科学院青海盐湖研究所主办 ,科学出版社出版 ,1993 年创刊并在国内外公开发行。

《盐湖研究》是国内唯一的研究盐湖科学和技术的专业性期刊。面向国内外报导交流盐湖、地下卤水、油田水、海水等基础、应用、开发和技术及管理的研究报告、论文和成果 ,探讨其资源的分离提取技术与综合利用途径。

《盐湖研究》为季刊 ,A₄ 开本 ,72 页 ,每季末月 5 日出版发行。单价: 8.00 元/本 ,全年订价: 32.00 元。中国标准刊号: ISSN1008 - 858X; CN63 - 1026/P。邮发代号: 56 - 20。全国各地邮局均可订阅 ,也可直接与《盐湖研究》编辑部联系 ,联系电话: 0971 - 6301683