

溶胶-凝胶法制备 $x\text{La-3\%In-TiO}_2$ 光催化材料

$x\text{La-3\%In-TiO}_2$ Photocatalytic Material
Prepared by Sol-gel Method

曲家惠,陈金垒,李 红,张文杰

(沈阳理工大学 环境与化学工程学院,沈阳 110159)

QU Jia-hui, CHEN Jin-lei, LI Hong, ZHANG Wen-jie

(School of Environmental and Chemical Engineering,
Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

摘要:采用溶胶-凝胶法制备 $x\text{La-3\%}$ (摩尔分数,下同) In-TiO_2 光催化材料,对其进行 XRD, SEM, 比表面, 孔径分布表征和光催化活性评价。结果表明:所制备的样品为四方晶系锐钛矿结构,掺杂 La 和 In 样品的 TiO_2 晶粒尺寸有所减小。 In^{3+} , La^{3+} 以置换 Ti^{4+} 的方式进入 TiO_2 晶格中。掺杂 La 后材料的比表面积增大,平均孔径减小。 $x\text{La-3\%In-TiO}_2$ 的孔径主要分布在 1.5~10nm 范围内。La 的掺杂明显提高了材料的光催化活性,甲基橙在 0.3% La-3\%In-TiO_2 和 3% In-TiO_2 上的光催化反应速率常数分别为 $0.061, 0.029\text{min}^{-1}$ 。甲基橙分子中的显色基团在光催化过程中可以完全降解。

关键词: TiO_2 ; 溶胶-凝胶; 光催化; 甲基橙

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2015.000948

中图分类号: O643 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2017)08-0014-05

Abstract: A sol-gel method was applied to prepare $x\text{La-3\%}$ (mole fraction, the same below) In-TiO_2 photocatalytic materials, which were characterized by XRD, SEM, surface area, and pore size distribution measures. Photocatalytic activity of the materials was also evaluated. The results show that the materials are in tetragonal anatase structure. Crystalline size of TiO_2 decreases after doping La and In. In^{3+} and La^{3+} exist in TiO_2 crystal lattice by substituting Ti^{4+} . La doping results in enlarging surface area and shrinking pore size. Pore size of $x\text{La-3\%In-TiO}_2$ is mainly in the range of 1.5~10nm. Doping of La obviously leads to enhanced photocatalytic activity. Photocatalytic rate constants of methyl orange are 0.061min^{-1} and 0.029min^{-1} on 0.3% La-3\%In-TiO_2 and 3% In-TiO_2 , respectively. The chromogenic groups in methyl orange molecules can be degraded during photocatalytic process.

Key words: TiO_2 ; sol-gel; photocatalysis; methyl orange

光催化净化技术经过近 50 年的研究和发展,已经逐渐被应用于环境污染物的降解处理过程^[1]。大量的研究集中在制备新型和高效的光催化材料,其中研究最为广泛的材料是 TiO_2 ^[2,3]。纳米 TiO_2 已广泛应用于水、大气污染物的处理,对各种类型的污染物都表现出令人关注的活性^[4~6]。然而, TiO_2 禁带宽度较大、对光的利用率低,尤其不能利用太阳光谱中占绝大多数能量的可见光和近紫外光;因此,对 TiO_2 进行改性以提高其对污染物的光催化活性,受到了研究者的广泛关注。离子掺杂是对 TiO_2 的一种主要改性手段,掺杂了某些离子的 TiO_2 在多种污染物的降解中都发挥了更强的能力^[7~9]。

近年来,两种离子共掺杂 TiO_2 受到了一些学者

的关注。与掺杂了单一离子的 TiO_2 相比,三元 TiO_2 体系表现出更高的光催化活性。Liu 等采用溶胶-凝胶法合成了 Ce, V 共掺杂 TiO_2 光催化剂,能抑制电子和空穴的复合并进而提高其光催化活性^[10]。Chen 等采用溶胶-凝胶法制备 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 掺杂 TiO_2 材料,促进了光生电子的转移,增加了对可见光的吸收率^[11]。

稀土元素特殊的电子轨道结构为电子迁移提供了良好的途径,可以促进电子和空穴的分离,提高 TiO_2 的光催化效率^[12~14]。然而,对于 In 与稀土元素共掺杂 TiO_2 光催化剂的研究还鲜有报道。在作者前期制备 In 掺杂 TiO_2 光催化剂的基础上^[15],本工作采用溶胶-凝胶法制备 $x\text{La-3\%}$ (摩尔分数,下同) In-TiO_2 光催化剂,并通过 XRD, SEM, 比表面, 孔径分布等表征

手段研究 La 掺杂对 3% In-TiO₂ 光催化剂结构和活性的影响。

1 实验方法

1.1 材料制备

采用溶胶-凝胶法制备 La 掺杂 3% In-TiO₂ 光催化剂。首先将 0.0675g 硝酸镧和一定量氯化镧加入到 8mL 无水乙醇中完全溶解, 再加入 2mL 钛酸四正丁酯和 0.1mL 浓盐酸, 配成前驱液, 搅拌 30min。然后将 4mL 无水乙醇和 0.9mL 水的混合液缓慢滴入前驱液中, 继续搅拌一段时间直到形成凝胶。将凝胶在室温下陈化 24h 后, 置于 80℃ 烘箱中烘干, 之后研磨成粉末。将粉末放入程控箱式电炉, 以 5℃/min 速率升温至 400℃ 煅烧 3h, 冷却至室温后研磨。最后将研磨后的样品记做 $x\text{La}-3\%\text{In-TiO}_2$, 其中 x 为 La/Ti 的摩尔分数(%), 3% In 代表 In/Ti 的摩尔分数为 3%。

1.2 材料表征

采用 D/max-r B 型 X 射线衍射仪测定催化剂的晶体结构, CuK_α 射线。采用 S-3400N 型扫描电镜观察光催化剂表面形貌, 样品表面喷金以消除电荷积累。采用 F-Sorb3400 分析仪进行比表面积及孔径测试。

1.3 光催化反应

通过甲基橙溶液脱色率的变化来检验光催化剂的吸附和降解活性, 光催化反应激发光源为 20W 石英紫外灯(主波长为 253.7 nm)。在 100mL 石英烧杯中加入 50mL 甲基橙溶液和催化剂, 甲基橙初始浓度为 10mg/L, 催化剂浓度为 300mg/L。使用 721E 型可见分光光度计在甲基橙最大吸收波长 468nm 处测定甲基橙初始吸光度, 记做 A_0 。实验中先将溶液避光磁力搅拌 60min, 待吸附平衡后取样 5mL, 用微滤膜(孔径为 0.22μm)过滤后测定甲基橙吸光度, 记做 A_1 。随后开启光源, 将反应溶液置于紫外灯正下方固定距离, 光照强度为 1300μW/cm² (UV-B 型紫外辐照计测定), 光照 30min 后取样, 经微滤膜过滤后再次测定吸光度, 记做 A_2 。根据 Lambert-Beer 定律计算甲基橙溶液浓度。染料在催化剂上的吸附率 W_A 和光催化降解率 W_P 的计算方法如下所示:

$$W_A = [(A_0 - A_1)/A_0] \times 100\% \quad (1)$$

$$W_P = [(A_1 - A_2)/A_0] \times 100\% \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 样品的表征

图 1 为 TiO₂, 3% In-TiO₂ 和 $x\text{La}-3\%\text{In-TiO}_2$ 的

XRD 图谱, 所有样品的衍射峰与锐钛矿 TiO₂ 基本吻合, 表明所制样品均为四方晶系锐钛矿型结构。引入 In 后, 样品(101)面峰强度明显降低, 说明 In 的掺杂导致 TiO₂ 结晶度的下降。进一步引入 La 后, 样品(101)面的峰强度进一步降低, 半峰宽变大。由于一部分 La 未能进入到 TiO₂ 晶格中, 而是均匀地分布在 TiO₂ 表面, 经表面相互作用形成 Ti—O—La 键, 这种键的存在能阻止晶粒的生长^[16]。根据 Scherrer 公式由锐钛矿 TiO₂(101)晶面半峰宽数据计算得出, La 的摩尔分数从 0.1% 到 5% 的样品中 TiO₂ 晶粒尺寸依次分别为 6.7, 6.4, 6.0, 6.2 nm。TiO₂ 与 3% In-TiO₂ 的晶粒尺寸分别为 23.9 nm 和 8.9 nm, 掺杂 La 样品的 TiO₂ 晶粒尺寸均有所减小。In³⁺, La³⁺ 以置换型进入 TiO₂ 晶格中, 导致晶胞参数和晶胞体积增大, 不同 La 掺杂量的 $x\text{La}-3\%\text{In-TiO}_2$ 的晶格参数如表 1 所示。

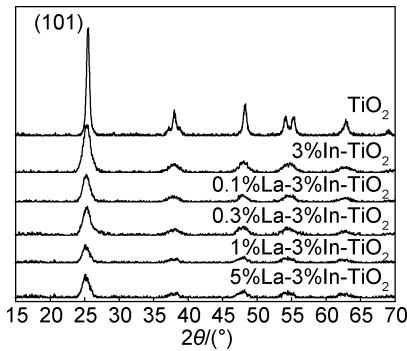


图 1 TiO₂, 3% In-TiO₂ 和 $x\text{La}-3\%\text{In-TiO}_2$ 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of TiO₂, 3% In-TiO₂ and $x\text{La}-3\%\text{In-TiO}_2$

表 1 不同 La 掺杂量的 $x\text{La}-3\%\text{In-TiO}_2$ 的晶格参数

Table 1 Lattice parameters of $x\text{La}-3\%\text{In-TiO}_2$ with different La contents

Sample	$a (= b)/\text{nm}$	c/nm	V/nm^3
TiO ₂	0.37828	0.94762	0.13560
3% In-TiO ₂	0.37952	0.94792	0.13653
0.1% La-3% In-TiO ₂	0.37956	0.94877	0.13669
0.3% La-3% In-TiO ₂	0.37953	0.94952	0.13677
1% La-3% In-TiO ₂	0.37973	0.95030	0.13703
5% La-3% In-TiO ₂	0.37974	0.95031	0.13704

图 2 为不同 La 掺杂量的 $x\text{La}-3\%\text{In-TiO}_2$ 的 SEM 照片。可以看出, 不同 La 掺杂量的 $x\text{La}-3\%\text{In-TiO}_2$ 样品的颗粒形状都不规则, 样品中存在很多小颗粒, 同时分布着少数 4~6 μm 的大颗粒。溶胶-凝胶过程制备的材料主要由小颗粒组成, 然而高温煅烧所引起的颗粒团聚导致了大颗粒的存在。材料制备过程中的研磨处理未能粉碎少量的大颗粒。

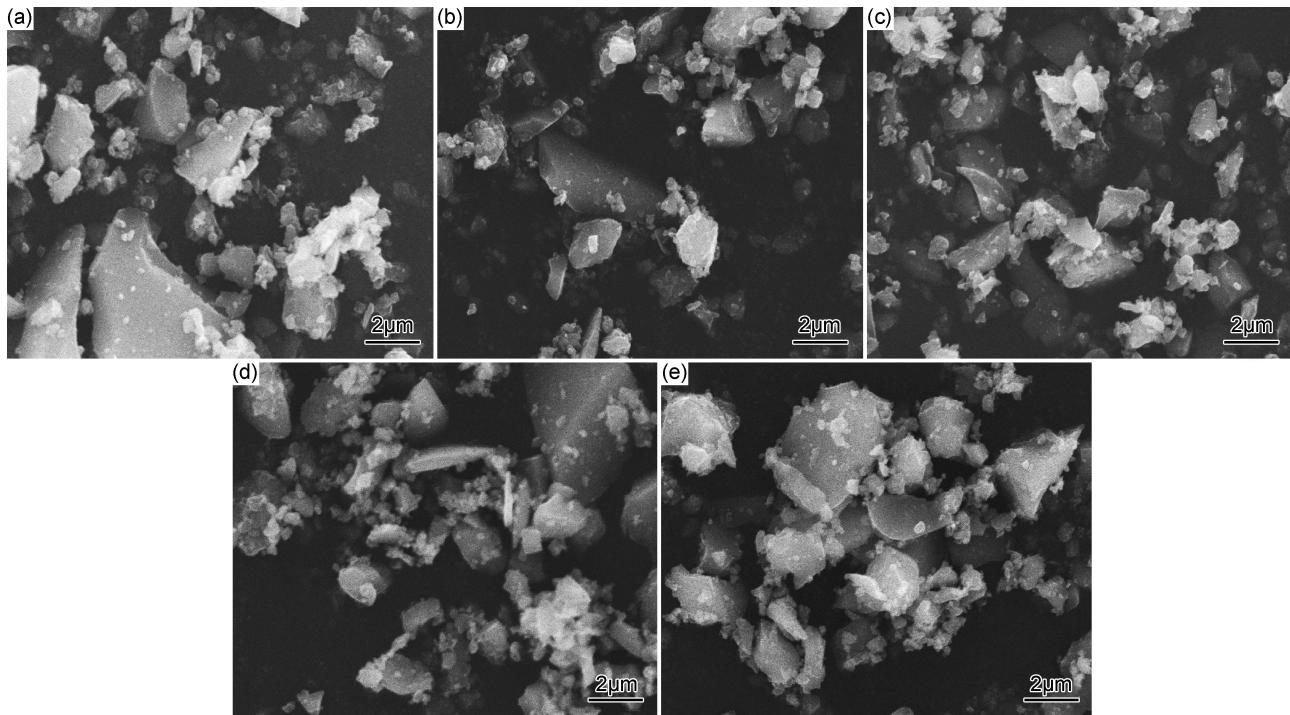
图 2 不同 La 掺杂量的 $x\text{La-3\%In-TiO}_2$ 的 SEM 照片(a)3%In-TiO₂; (b)0.1%La-3%In-TiO₂; (c)0.3%La-3%In-TiO₂; (d)1%La-3%In-TiO₂; (e)5%La-3%In-TiO₂Fig. 2 SEM images of $x\text{La-3\%In-TiO}_2$ with different La contents(a)3%In-TiO₂; (b)0.1%La-3%In-TiO₂; (c)0.3%La-3%In-TiO₂; (d)1%La-3%In-TiO₂; (e)5%La-3%In-TiO₂

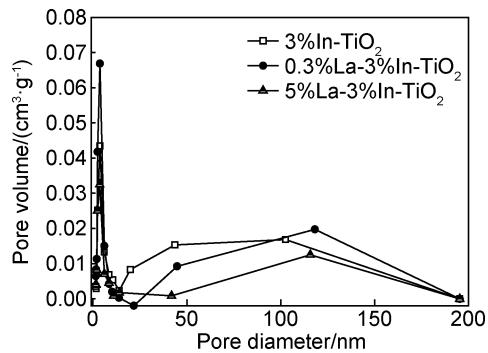
表 2 给出 $x\text{La-3\%In-TiO}_2$ 样品的比表面积和孔结构数据。 $x\text{La-3\%In-TiO}_2$ 的比表面积和孔结构受到 La 掺杂量的影响, 掺杂 La 后材料的比表面积增大、平均孔径减小。La 掺杂量为 1% 时, 光催化剂的比表面积最大, 达到 $144.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 。比表面积与晶粒尺寸和材料的孔隙特征有密切关系。在一定的 La 掺杂量范围内, 随着 La 掺杂量的增加, 材料晶粒尺寸和平均孔径减小、孔容增加, 导致比表面积增大。当 La 掺杂达到饱和时(超过 1%), 继续增加 La 掺杂量使材料晶粒尺寸和平均孔径增大、孔容下降, 造成比表面积减小。

表 2 $x\text{La-3\%In-TiO}_2$ 的比表面积和孔结构Table 2 Specific surface area and pore structure of $x\text{La-3\%In-TiO}_2$

Sample	BET surface area/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Average pore size/nm	Pore volume/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
3%In-TiO ₂	94.4	10.3	0.1506
0.1%La-3%In-TiO ₂	115.1	9.1	0.1512
0.3%La-3%In-TiO ₂	129.8	7.4	0.1654
1%La-3%In-TiO ₂	144.4	7.6	0.1679
5%La-3%In-TiO ₂	123.3	8.9	0.1133

图 3 为 $x\text{La-3\%In-TiO}_2$ 的孔径分布曲线, 可以看出, $x\text{La-3\%In-TiO}_2$ 的孔径主要分布在 $1.5 \sim 10 \text{ nm}$ 范

围内, 为晶粒生长过程中形成的介孔。样品中少量大孔的存在是材料颗粒团聚所致。与未掺杂 La 的 3%In-TiO₂ 相比, La 掺杂量为 0.3% 时, 样品中孔径 $2 \sim 6 \text{ nm}$ 介孔的孔容明显增大; 而 La 掺杂量为 5% 时, 样品中小介孔的体积甚至少于未掺杂 La 的样品。这表明合适的 La 掺杂量有利于小孔的形成, 并最终影响材料的比表面积和总孔容。

图 3 $x\text{La-3\%In-TiO}_2$ 的 BJH 孔径分布曲线
Fig. 3 BJH pore size distribution curves of $x\text{La-3\%In-TiO}_2$

2.2 光催化活性评价

图 4 给出 La 的掺杂量对 $x\text{La-3\%In-TiO}_2$ 吸附和光催化降解甲基橙的影响。甲基橙总脱色率曲线的变化趋势与其在光催化剂上的吸附曲线和光催化降解曲

线趋势大体一致。总脱色率随着 La 掺杂量的增加而逐渐提高,当样品中 La 掺杂量为 0.3% 时,总脱色率达到最大值为 85.4%,光催化降解率也达到最高值为 59.8%。随着 La 掺杂量的进一步增大,甲基橙在催化剂上的吸附量和光催化降解率也逐渐下降。

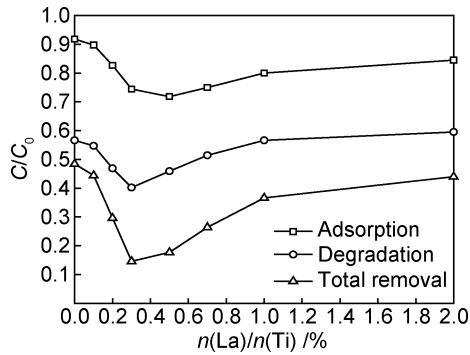


图 4 甲基橙在 $x\text{La}-3\%\text{In-TiO}_2$ 上的吸附和光催化降解

Fig. 4 Adsorption and photocatalytic degradation of methyl orange on $x\text{La}-3\%\text{In-TiO}_2$

材料的吸附能力和光催化性能的提高与掺杂 La 样品比表面积的增加有关,同时又受到材料表面性质变化的影响,光催化性能提高的原因更为复杂。La 掺杂后的杂质能级位于 TiO_2 禁带之间,能捕获光生电子和空穴,促进电子和空穴的分离^[17]。掺杂 La 后样品晶粒尺寸减小,缩短 TiO_2 中电子和空穴扩散到表面的时间,降低电子和空穴的复合概率。当 La^{3+} 掺杂量过大时, $x\text{La}-3\%\text{In-TiO}_2$ 的光催化活性逐渐下降。过大的 La 掺杂量会延缓 TiO_2 成核,造成晶粒尺寸增大,比表面积下降。过量的 La 还可能成为电子和空穴的复合中心。

经不同光照时间后,0.3% La-3% In-TiO₂ 和 3% In-TiO₂ 光催化降解甲基橙的活性如图 5 所示。可以看出,0.3% La-3% In-TiO₂ 具有较好的吸附能力和光催化活性。经过 40min 光照,0.3% La-3% In-TiO₂

光催化剂使甲基橙溶液完全脱色,而 3% In-TiO₂ 在经过光照 70min 后才使甲基橙溶液完全脱色。La 的掺杂明显提高了材料的光催化活性。甲基橙在 0.3% La-3% In-TiO₂ 和 3% In-TiO₂ 上的光催化一级反应速率常数 k_{app} 值分别为 0.061, 0.029 min⁻¹。在 3% In-TiO₂ 中掺杂 0.3% La 后,光催化反应速率常数提高了 1 倍。

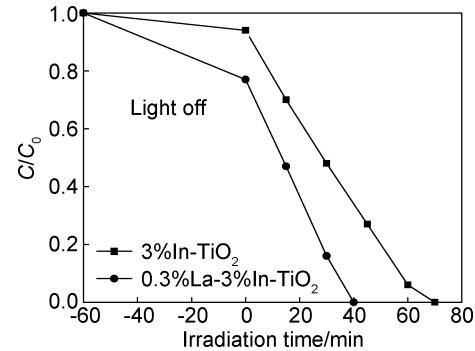


图 5 光照时间对甲基橙溶液脱色率的影响

Fig. 5 Effect of irradiation time on decoloration of methyl orange solution

图 6 为甲基橙溶液在光催化降解过程中的紫外-可见吸收光谱。随着光照时间的延长,甲基橙在紫外和可见光谱区的吸收强度都逐渐降低,说明染料中的吸光基团在光催化过程中逐渐分解。经紫外光照 40min 后,0.3% La-3% In-TiO₂ 降解甲基橙溶液谱图中的可见吸收峰已全部消失,只存有微弱的紫外吸收峰。而在紫外光照 70min 后,3% In-TiO₂ 降解甲基橙溶液谱图中的紫外和可见吸收峰才基本消失。对比图 6(a),(b) 可以看出,甲基橙在 0.3% La-3% In-TiO₂ 上的光催化降解速率明显加快。另外,从甲基橙溶液吸收峰的变化趋势可知,甲基橙分子中的显色基团在这两种光催化剂上可以完全降解,在降解过程中也未产生新的物质。

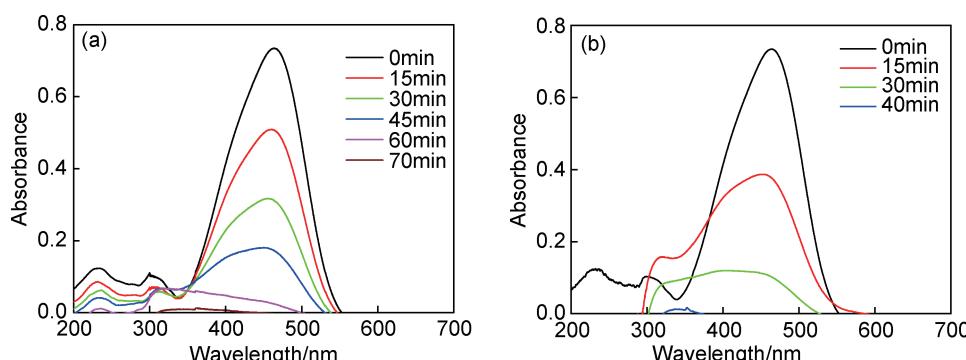


图 6 光催化过程中甲基橙溶液的紫外-可见吸收光谱 (a)3%In-TiO₂; (b)0.3%La-3%In-TiO₂

Fig. 6 UV-visible absorption spectra of methyl orange solution during photocatalytic degradation (a)3%In-TiO₂; (b)0.3%La-3%In-TiO₂

3 结论

(1) In^{3+} , La^{3+} 以置换型进入 TiO_2 晶格中, 引起晶胞参数和晶胞体积增大, 同时 TiO_2 晶粒尺寸有所减小。在一定的 La 掺杂量范围内, 随着 La 掺杂量的增加, 材料平均孔径减小、孔容增加, 导致比表面积增大。

(2) 0.3% La-3% In-TiO₂ 具有较好的吸附能力和光催化活性。经过 40min 光照后, 0.3% La-3% In-TiO₂ 使甲基橙溶液完全脱色, 而 3% In-TiO₂ 在光照 70min 后才使甲基橙溶液完全脱色。

参考文献

- [1] PLANTARD G, JANIN T, GOETZ V, et al. Solar photocatalysis treatment of phytosanitary refuses: efficiency of industrial photocatalysts [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2012, 115–116: 38–44.
- [2] 陈昱, 王京钰, 李维尊, 等. 新型二氧化钛基光催化材料的研究进展[J]. 材料工程, 2016, 44(3): 103–113.
- CHEN Y, WANG J Y, LI W Z, et al. Research process in TiO_2 -based photocatalysis material [J]. Journal of Materials Engineering, 2016, 44(3): 103–113.
- [3] NAKATA K, FUJISHIMA A. TiO_2 photocatalysis: design and applications [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology C, 2012, 13: 169–189.
- [4] MARIEN C B D, COTTINEAU T, ROBERT D, et al. TiO_2 nanotube arrays: influence of tube length on the photocatalytic degradation of Paraquat [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 194: 1–6.
- [5] KU Y, SHIU S J, WU H C. Decomposition of dimethyl phthalate in aqueous solution by UV-LED/ TiO_2 process under periodic illumination [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2017, 332: 299–305.
- [6] LI H, SHEN X J, LIU Y D, et al. Titanate nanowire as a precursor for facile morphology control of TiO_2 catalysts with enhanced photocatalytic activity [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 687: 927–936.
- [7] LING Y, LIAO G, XIE Y, et al. Coupling photocatalysis with ozonation for enhanced degradation of Atenolol by Ag-TiO₂ microtube [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2016, 329: 280–286.
- [8] CAVALCANTEA R P, DANTASB R F, BAYARRIC B, et al. Photocatalytic mechanism of metoprolol oxidation by photocatalysts TiO_2 and TiO_2 doped with 5% B: primary active species and intermediates [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 194: 111–122.
- [9] HAN C, ANDERSEN J, LIKODIMOS V, et al. The effect of solvent in the sol-gel synthesis of visible light-activated, sulfur-doped TiO_2 nanostructured porous films for water treatment [J]. Catalysis Today, 2014, 224: 132–139.
- [10] LIU J H, YANG R, LI S M. Synthesis and photocatalytic activity of TiO_2/V_2O_5 composite catalyst doped with rare earth ions [J]. Journal of Rare Earths, 2007, 25: 173–178.
- [11] CHEN L C, HUANG C M, GAO C S, et al. A comparative study of the effects of In_2O_3 and SnO_2 modification on the photocatalytic activity and characteristics of TiO_2 [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 175: 49–55.
- [12] WEI H Y, WU Y S, LUN N, et al. Preparation and photocatalysis of TiO_2 nanoparticles co-doped with nitrogen and lanthanum [J]. Journal of Materials Science, 2004, 39: 1305–1308.
- [13] YANG J, DAI J, LI J T. Synthesis, characterization and degradation of Bisphenol A using Pr, N co-doped TiO_2 with highly visible light activity [J]. Applied Surface Science, 2011, 257: 8965–8973.
- [14] PARIDA K M, SAHU N. Visible light induced photocatalytic activity of rare earth titania nanocomposites [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2008, 287: 151–158.
- [15] ZHANG W J, CHEN J L, HE H B. Properties of In-TiO₂ photocatalyst as the factors of indium doping content and calcination temperature [J]. Journal of Advanced Oxidation Technologies, 2014, 17(2): 365–371.
- [16] YUAN S, SHENG Q R, ZHANG J L. Synthesis of La^{3+} doped mesoporous titania with highly crystallized walls [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2005, 79: 93–99.
- [17] 陈恩伟, 银董红, 宋慧娟, 等. 钕系离子掺杂 TiO_2 的制备及其对咪唑降解反应的光催化活性[J]. 催化学报, 2006, 27(4): 344–348.
- CHEN E W, YIN D H, SONG H J, et al. Preparation of lanthanide ions-doped TiO_2 and its photocatalytic activity for imidazole degradation [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2006, 27(4): 344–348.

基金项目:辽宁省自然科学基金资助项目(2015020186)

收稿日期:2015-08-10; **修订日期:**2017-03-03

通讯作者:张文杰(1969—),男,博士,教授,研究方向是环境净化功能材料,联系地址:辽宁省沈阳市浑南新区沈阳理工大学环境与化学工程学院(110159),E-mail:wjzhang@aliyun.com

(本文责编:寇凤梅)