

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2018.02.025

Tb³⁺掺杂纳米二氧化钛的制备及光催化性能的研究

刘丽静, 季喜燕, 高俊芳

(包头师范学院化学学院, 包头 014030)

摘要: 以 Tb³⁺ 掺杂纳米 TiO₂ 为研究内容, 采用溶胶-凝胶法合成不同 Tb³⁺ 掺杂量、不同煅烧温度的 Tb³⁺-TiO₂ 光催化剂. 利用 X 射线粉末衍射(XRD)、红外(FT=IR)等现代分析技术对 Tb³⁺ 掺杂 TiO₂ 纳米晶样品的结构进行测试、表征. 以孔雀石绿溶液为目标降解物, 研究了稀土 Tb³⁺ 掺杂量和煅烧温度对其光催化活性的影响. 实验结果表明: Tb³⁺ 掺杂纳米 TiO₂ 能够细化晶粒, 提高热稳定性; Tb³⁺ 掺杂提高了 TiO₂ 光催化活性. 当煅烧温度为 400 °C 时, Tb³⁺-TiO₂ = 2.50% 的催化剂, 在自然光照射下, 降解孔雀石绿溶液 3 h, 降解率可达 81.1%.

关键词: 溶胶-凝胶法; 纳米 TiO₂; Tb³⁺ 掺杂 TiO₂; 光催化活性

中图分类号: O643 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2018)02-0357-04

Photocatalytic property of TiO₂ catalyst doped with Tb

LIU Li-Jing, JI Xi-Yan, GAO Jun-Fang

(Department of Chemistry, Baotou Teachers College, Baotou 014030, China)

Abstract: The Tb³⁺-TiO₂ photocatalyst with different amounts of doped Tb³⁺ and under different calcination temperatures were synthesized by sol-gel method, and characterized by XRD and FT-IR and photocatalytic activity. Malachite green experiment was chosen to evaluate photocatalyst's activity. The results showed that the obtained powder is anatase TiO₂, and with the Tb³⁺ doped, which indicating that Tb³⁺ doped rare earth can refine the grain. The photocatalytic material experiments of malachite green degraded showed that, calcined at 400 °C, Tb³⁺-TiO₂ molar ratio of 2.5% catalyst, irradiated without lighting 3 h, the degradation rate could be 81.1%.

Keywords: Sol-gel method; Nano TiO₂; Tb³⁺ doped TiO₂; Photocatalytic activity

1 引言

印染化工废水由于色度和化学耗氧量高、排放高、毒性大、可生化性差, 是难处理的工业废水之一^[1]. TiO₂ 作为脱色和降解有机染料的催化剂是印染废水处理的半导体光催化剂, 已广泛应用于污水处理等领域^[2]. 半导体光催化技术充分利用了光生载流子这种强的氧化性和还原性物种, 从而实现有机污染物的彻底矿化或生成易降解的小分子产物^[3]. 以 TiO₂ 作为光催化剂用于废水的治理具

有廉价、无毒、性能稳定、无二次污染、可处理污染物范围广等优点^[4]. 但目前 TiO₂ 存在问题是: 带隙较宽、对太阳能的利用率较低; 激发的电子和激发后留下的空穴的复合率很高.

针对 TiO₂ 存在光响应范围窄、太阳能利用率较低和量子效率低的问题^[5], TiO₂ 光催化采用紫外光照射^[6], 操作复杂, 成本高. 本实验通过稀土 Tb³⁺ 掺杂纳米二氧化钛, 对光催化剂进行改性, 因稀土元素特殊的核外电子排布, 具有丰富的电子能级和优异的光学性能, 以提高 TiO₂ 的光催化活

收稿日期: 2017-02-23

基金项目: 国家自然科学基金(21364007); 内蒙古教育厅自然科学基金项目(NJZC16236)

作者简介: 刘丽静(1972-), 女, 河北保定, 教授, 主要研究方向为稀土材料. E-mail: llj359@126.com

性^[7]. 以孔雀石绿溶液为目标降解物,加入氧化剂双氧水,降低光生电子-空穴对的复合几率,提高量子效率. 实现 TiO₂在无光源照射的条件下,降解亚孔雀石绿溶液,实现二氧化钛的工业应用.

2 实验

2.1 Tb³⁺ 掺杂纳米二氧化钛的制备

采用溶胶-凝胶法制备 Tb³⁺ 掺杂纳米二氧化钛光催化剂,分别配制溶液 A:取适量的硝酸铽溶液加入到 9 mL 冰醋酸、40 mL 无水乙醇与 10 mL 蒸馏水的混合液中;溶液 B:把 20 mL 的钛酸丁酯与 50 mL 无水乙醇进行搅拌,能将溶液均匀混合;在剧烈搅拌下将溶液 B 滴地加入溶液 A 中,当滴加完毕后,继续搅拌 3 h,然后室温放置成凝胶. 把凝胶装在烧杯中,然后放在干燥箱中(80 °C)烘干,烘干以后用研钵碾成粉末状,最终在 5RJX4-13 马弗炉中焙烧 3 h 后再次研磨最终得到目标产物 Tb³⁺ 掺杂纳米二氧化钛光催化剂.

改变硝酸铽的移取量,分别得到一系列铽掺杂纳米 TiO₂ 粉体,依次记作 0.05% Tb³⁺-TiO₂, 0.10% Tb³⁺-TiO₂, 0.25% Tb³⁺-TiO₂, 0.50% Tb³⁺-TiO₂, 1.00% Tb³⁺-TiO₂, 2.50% Tb³⁺-TiO₂(摩尔比). 取光催化性能最好的 Tb³⁺-TiO₂(摩尔比),在不同温度下煅烧,以测试稀土掺杂量和温度煅烧对光催化性能的影响.

2.2 Tb³⁺ 掺杂纳米二氧化钛的表征

XRD 是检测物质晶体结构和结晶度的基本方法,采用 XD-3 全自动多晶 X 射线衍射仪,测试样品的组成、晶型和结构;用日本岛津公司 PRESTIGE-21(CE)型傅立叶变换红外光谱仪测定粉末样品表面归属,确认样品中所含的官能团或键,并进而由其特征振动频率的位移、谱带强度和形状测定粉末样品的成键及表面吸附情况.

2.3 Tb³⁺ 掺杂纳米二氧化钛降解孔雀石绿的实验

将 0.125 g 上述制备的催化剂分散到 125 mL 浓度为 10 mg/L 的孔雀石绿溶液中,并加入 0.6 mL 双氧水作为助催化剂,在自然光照射下,在 90-2 恒温磁力搅拌器上常温搅拌,反应开始后计时,每隔 30 min 取样一次,一共取样六次. 以 3500 r/min 离心分离除去催化剂颗粒,取上清液,用蒸馏水做参比液,在 Vis-7220 可见分光光度计(λ_{\max} = 616 nm)测定反应溶液的吸光度,以测试样品的光催化性能. 根据 A_t 的变化,我们可以计算孔雀

石绿的降解率,计算公式为:

$$\eta = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\%$$

式中, η 为孔雀石绿溶液的降解率, A_0 为初始亚孔雀石绿溶液的吸光度, A_t 为反应 t 时孔雀石绿溶液的吸光度.

3 结果与分析

3.1 Tb³⁺ 掺杂纳米二氧化钛的表征分析

3.1.1 Tb³⁺ 掺杂纳米二氧化钛的 XRD 分析 X 射线粉末衍射谱一般测定样品的相成分和结晶度等. 图 1 为溶胶-凝胶法制备的纯 TiO₂ 和不同掺杂量的 Tb³⁺-TiO₂ 光催化剂在 500 °C 煅烧的 X 射线衍射图谱,从图中可以明确看出来,粉体样品在 $2\theta = 25.34^\circ, 37.81^\circ, 47.94^\circ, 53.98^\circ, 54.65^\circ, 62.58^\circ, 68.91^\circ, 70.52^\circ, 75.23^\circ, 82.91^\circ$ 处有特征吸收峰,与标准的锐钛矿型 TiO₂ 的特征吸收峰相符^[8],表明 Tb³⁺ 掺杂 TiO₂ 纳米材料在 500 °C 煅烧后, TiO₂ 主要以锐钛矿晶型存在. 锐钛矿由于 TiO₆ 八面体共边组成,属四方晶系,是近似规则的八面体结构. 金红石同样属于四方晶系,也是近似规则的八面体结构,并且其对称性高于锐钛矿,比锐钛矿更加稳定. 光照时,锐钛矿晶型产生更多的活性位,光催化活性比金红石相高^[9].

由图 1 可知,随着 Tb³⁺ 的掺杂量的增加,波峰强度也有所减小并逐渐宽化. 根据 Scherrer 方程: $D = K\lambda/(\beta\cos\theta)$ (式中 D 为晶体的平均粒径, K 是一个无量纲常数, θ 是衍射角, λ 是 X 衍射线的波长, β 是衍射峰的半峰宽),可知 TiO₂ 晶体粒子随着 Tb³⁺ 杂量的增多,粒子粒径尺寸也在减小. 分析原因:稀土 Tb³⁺ 的掺杂抑制了 TiO₂ 晶粒生长,由于 Tb³⁺ 的半径比 Ti⁴⁺ 的半径大,导致晶体畸变,这种畸变产生的作用力阻止晶界长大,从而抑制晶粒生长,达到细化晶粒的目的^[10]. 在衍射图谱中没能检测出稀土 Tb 的特征吸收峰,一方面由于稀土元素 Tb³⁺ 的掺杂量的较少,分散到晶体中,没能检测到;另一方面由于 Tb³⁺ 取代了晶格中 Ti⁴⁺ 的位置^[11].

3.1.2 Tb³⁺ 掺杂纳米二氧化钛的红外分析 图 2 为不同掺杂量的 Tb³⁺-TiO₂ 光催化剂在 500 °C 煅烧的红外图谱,经过总体分析^[12],样品在 3452.58 cm⁻¹ 左右的吸收峰是表面羟基 O-H 键的伸缩振动引起的;在 2370.51 cm⁻¹ 处出现了 TiO₂ 特征吸收峰,这是 TiO₂ 晶体的 Ti-O-Ti 键的伸缩振动和变角振动峰;在 1656.85 cm⁻¹ 吸收峰为 TiO₂ 吸附水的

H-O-H 键弯曲振动; 在 675.08 和 520.78 cm^{-1} 左右的吸收峰是典型的 Ti-O 键伸缩振动. 由图可以看出与传统的锐钛矿晶型的 TiO_2 相比较, Tb^{3+} - TiO_2 吸收峰强度相对比较低, 其中 Ti-O 键的伸缩振动吸收峰略向高频区移动, 由此判断掺杂的 Tb 元素进入基质骨架中. 因此证明稀土 Tb^{3+} 已掺杂到 TiO_2 骨架中, 由于 Ti 的电负性小于 Tb, 导致 Ti-O 键的键力常数发生变化, 又因稀土 Tb^{3+} 的半径大于 Ti^{4+} 的半径, 造成空间晶格膨胀, 从而使 Ti-O 键的伸缩振动频率加快. 随着稀土 Tb^{3+} 的增多, 在 Tb^{3+} - TiO_2 摩尔比为 2.5% 的图谱上 417.14 cm^{-1} 处为稀土 Tb 的特征吸收峰.

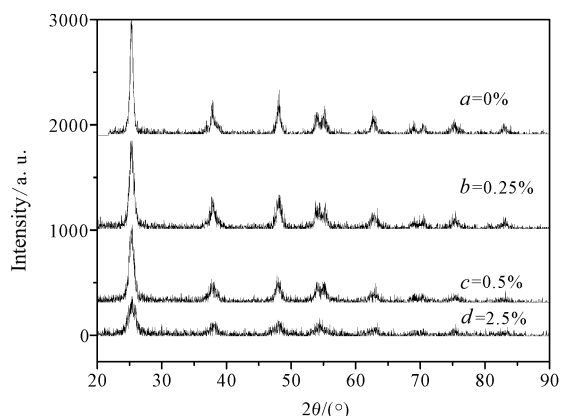


图 1 溶胶-凝胶法制备 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 不同掺杂量 Tb^{3+} - TiO_2 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD spectra of different Tb^{3+} - TiO_2 contents at $500\text{ }^\circ\text{C}$

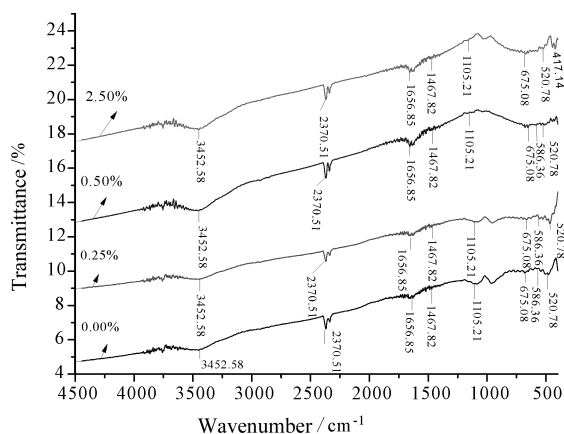


图 2 溶胶-凝胶法制备 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 不同掺杂量 Tb^{3+} - TiO_2 样品的红外图谱

Fig. 2 FT-IR spectra of different Tb^{3+} - TiO_2 contents at $500\text{ }^\circ\text{C}$

随着稀土 Tb^{3+} 掺杂量的增多, 波峰强度增大, TiO_2 晶体吸附羟基能力提高, 由于羟基对有机污染物具有很强的氧化能力, 从而提高催化剂的光催化能力.

3.2 Tb^{3+} 掺杂纳米二氧化钛光催化性能的影响因素

3.2.1 稀土掺杂量对光催化性能的影响 在同一煅烧温度 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下, TiO_2 掺杂 Tb^{3+} 的摩尔比分别为 0.00% , 0.05% , 0.10% , 0.25% , 0.50% , 1.00% 和 2.50% 的 Tb^{3+} - TiO_2 , 取 0.125 g 上述制备的催化剂分散到 125 mL 浓度为 10 mg/L 的孔雀石绿溶液中, 并加入 0.6 mL 双氧水作为助催化剂. 在自然光照射下, 在 90-2 恒温磁力搅拌器上常温搅拌, 反应开始后计时, 每隔 30 min 取样一次, 一共取样六次. 以 3500 r/min 离心分离除去催化剂颗粒, 取上清液, 用蒸馏水做参比液, 在 Vis-7220 可见分光光度计 ($\lambda_{\text{max}}=616\text{ nm}$) 测定反应溶液的吸光度, 以测试样品的光催化性能. 降解孔雀石绿溶液的降解率曲线图 3, 由图 3 可知: 煅烧后催化剂掺杂 Tb^{3+} 后, 其催化活性明显不同于纯 TiO_2 , 说明 Tb^{3+} 的存在改变了 TiO_2 的催化活性. 由 XRD 图谱分析得知: TiO_2 掺杂 Tb^{3+} 后, 晶粒尺寸减小, 固液催化反应时提供的表面积增大, 表面吉布斯自由能增大, 表面原子占有很大比例, 从而提高 TiO_2 的催化活性^[13]. 另外, 因为稀土 Tb^{3+} 的掺杂使 TiO_2 的晶格发生畸变, 产生缺陷, 为催化反应时提供更多的活性位, 抑制电子与空穴的复合几率, 提高 TiO_2 的催化效率^[14]. 由于羟基对有机污染物具有很强的氧化能力, 能够把有机污染物的高分子化合物降解为对环境无污染的小分子. 由红外图谱可知, 随着稀土 Tb^{3+} 掺杂量的增多, 波峰强度增大, TiO_2 晶体吸附羟基能力提高, 从而提高催化剂的光催化能力, 与实验数据相符^[15].

Tb^{3+} 掺杂 TiO_2 摩尔比为 2.5% 的催化剂活性最好, 在自然光照射下, 降解 10 mg/L 孔雀石绿溶液 3 h , 降解率可达 78.9% .

3.2.2 不同焙烧温度对光催化性能的影响 取催化性能最好的摩尔比为 2.50% 的 Tb^{3+} - TiO_2 催化剂, 分别在 400 、 500 、 600 、 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 不同温度下煅烧, 样品催化方法如 3.1.1, 在自然光照射条件下, 降解孔雀石绿溶液的降解率曲线见图 4.

由图 4 可见, 400 和 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧制得的样品光催化效果较好, 数据接近; 随着煅烧温度升高降解率降低, $700\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧的样品催化活性明显低. 分析原因: 煅烧是使催化剂晶化和活化的过程, 使稀土元素掺杂到 TiO_2 中. 煅烧温度的升高导致了催化剂的烧结团聚现象, 使二氧化钛粉体进一步致密化, 引起催化剂孔道坍塌或者孔道堵塞, 这个现象就会使催化剂的孔容积减小, 催化剂的比表面积就

会随着空隙的消失而减少. 催化剂表面积减小会明显降低催化剂的催化活性, 温度过高也会引起 TiO_2 的晶型发生改变, 有金红石相的生成, 同样会降低催化剂的催化效率.

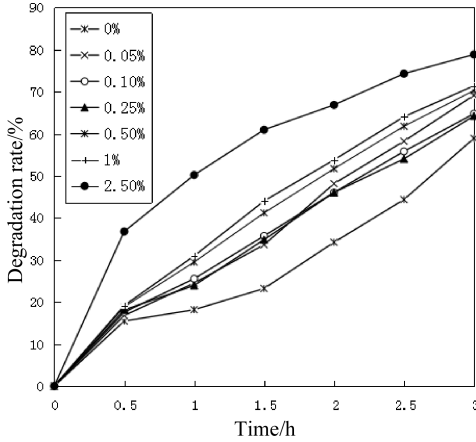


图 3 500 °C 不同掺杂量 Tb^{3+} - TiO_2 光催化降解孔雀石绿溶液的降解率曲线

Fig. 3 Degradation rates of different Tb^{3+} - TiO_2 contents at 500 °C

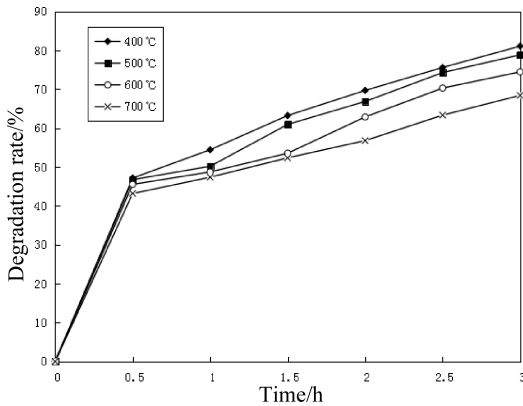


图 4 不同焙烧温度 2.50% Tb^{3+} - TiO_2 光催化降解孔雀石绿溶液的降解率曲线

Fig. 4 Degradation rates at 2.50% Tb^{3+} - TiO_2 and different calcination temperatures

4 结 论

(1) 通过稀土 Tb^{3+} 掺杂改性扩展了 TiO_2 的光吸收波长, 实现了 TiO_2 可见光下的光催化活性;

(2) 不同掺杂量对 TiO_2 光催化活性的影响不同, 其中 Tb^{3+} 掺杂量为 2.5% 时光催化降解孔雀石绿效果最好, 光生电子和空穴能达到有效分离;

(3) 不同烧结温度对 TiO_2 光催化活性的影响也不同, 400 °C 时光催化降解孔雀石绿效果最好, 温度过高导致了催化剂的烧结团聚现象, 表面积减小, 催化活性降低.

参考文献:

- [1] Yu C L, Yu J C, Zhou W Q, *et al.* WO_3 coupled P- TiO_2 photocatalysts with mesoporous structure [J]. *Catal Lett*, 2010, 140: 172.
- [2] 刘丽静. 纳米 Yb^{3+} - Er^{3+} / TiO_2 的制备及其在降解染料废水中的应用 [J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2015, 52: 1337.
- [3] Chen G H, Wang J L, Wu C Y, *et al.* Photoelectrocatalytic oxidation of glutathione based on porous TiO_2 -Pt nanowhiskers [J]. *Langmuir*, 2012, 28: 12393.
- [4] Joung S K, Amemiya T, Murabayashi M, *et al.* Mechanistic studies of the photocatalytic oxidation of trichloroethylene with visible-light-driven N-doped TiO_2 photocatalysts [J]. *Chem Eur*, 2006, 12: 5526.
- [5] 江学良, 吉钰纯, 范一泓, 等. 钇掺杂有序多孔 TiO_2 薄膜的制备与可见光催化性能 [J]. *硅酸盐学报*, 2012, 40: 555.
- [6] Stengl V, Bakardjieva S, Murafa N. Preparation and photocatalytic activity of rare earth doped TiO_2 nanoparticles [J]. *Mater Chem Phys*, 2009, 114: 217.
- [7] 刘丽静, 李军湘. 太阳光照射下 Sm^{3+} - Ce^{3+} / TiO_2 降解有机染料废水 [J]. *重庆师范大学学报*, 2016, 33: 140.
- [8] 郭宇, 金玉家, 吴红梅, 等. 负载型二氧化钛光催化材料的制备及其光催化性能研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2015, 35: 1677.
- [9] Gesenhues U. Calcination of metatitanic acid to titanium dioxide white pigments [J]. *Chem Eng Technol*, 2001, 24: 685.
- [10] 吴腊英. 纳米二氧化钛粒子分散性能的研究 [J]. *中国稀土学报*, 2003, 21: 546.
- [11] 曾令可, 税安泽, 刘平安, 等. 离子掺杂对纳米二氧化钛粒径的影响 [J]. *人工晶体学报*, 2007, 36: 428.
- [12] 刘丽静. Er^{3+} - Gd^{3+} / TiO_2 光催化性能的研究 [J]. *合肥工业大学学报: 自然科学版*, 2015, 38: 1184.
- [13] 孙慧娟. TiO_2 表面单分子化学反应和光催化机理的第一性原理研究 [D]. 安徽: 中国科学技术大学, 2015.
- [14] 陆阳. TiO_2 光催化剂的晶面效应研究进展 [J]. *物理化学学报*, 2016, 32: 2185.
- [15] Ranjit K T, Willner I, Bossman S H, *et al.* Lanthanide oxide doped titanium dioxide photocatalysts: effective photocatalysts for the enhanced degradation of salicylic acid and *t*-cinnamic acid [J]. *J Catal*, 2001, 204: 305.