

太阳光照射下 Sm^{3+} - Ce^{3+} / TiO_2 降解有机染料废水^{*}

刘丽静, 李军湘

(包头师范学院 化学院, 内蒙古 包头 014030)

摘要:为提高 TiO_2 的光催化性能,采用溶胶-凝胶法合成了不同 Sm^{3+} , Ce^{3+} 摻杂量,不同焙烧温度的 TiO_2 光催化剂,并对所制得的样品进行了系统的表征和光催化活性研究。SEM,XRD 和 FT-IR 结果表明:所得粉体均为锐钛矿相纳米 TiO_2 ,稀土 Sm^{3+} , Ce^{3+} 摻杂能细化晶粒,提高样品热稳定性;以孔雀石绿为目标降解物的光催化实验表明:400 ℃焙烧,当 Sm^{3+} , Ce^{3+} 摻杂量为 5% 时其光催化活性最好,太阳光自然照射,常温常压下,加 1 mL 30% H_2O_2 的氧化剂,降解 6 h 降解率达到 83%。

关键词: Sm^{3+} 和 Ce^{3+} 共掺杂; 纳米 TiO_2 ; 溶胶-凝胶法; 光催化活性

中图分类号:O643

文献标志码:A

文章编号:1672-6693(2016)04-0140-05

随着我国经济的快速发展,各大企业的大规模的生产,环保措施未能到位,造成严重的环境污染。我国水资源受到了污染,而印染工业排放的废水中有机染料污染物难降解,造成严重的水污染,治理印染企业排放的污水中含有难降解的有机物,治理印染工业废水是我国研究重点内容之一。光催化技术利用光源照射到半导体上,使电子获得能量发生跃迁,形成电子空穴对,电子空穴对具有很强的氧化性,能够把有机污染物降解为无毒的水和二氧化碳等小分子。该技术具有分解速率快,不造成二次污染等优点,在半导体纳米材料中,二氧化钛具有高的化学稳定性、无毒性、耐光腐蚀性、低成本等优点,在半导体光催化技术中受到重视,是一种很有发展前景的功能材料^[1]。

但 TiO_2 只有在紫外光照射时才有电子跃迁,为了提高其光催化性,许多研究者对其进行掺杂改性,稀土掺杂是获得更好的催化活性的一个重要途径^[2]。本实验用稀土元素 Sm^{3+} 和 Ce^{3+} 共掺杂对 TiO_2 进行了掺杂改性,溶胶-凝胶法制备了钐和铈共掺杂纳米 TiO_2 光催化剂,采用孔雀石绿有机染料溶液为目标降解物,测试所制样品的光催化性能。系统地研究了稀土钐铈与 TiO_2 摩尔比、焙烧的温度对样品光催化性能的影响。结果表明这些复合的催化剂在自然太阳光照射下,即可降解有机染料,大大提高了 TiO_2 的光催化活性,可实现 TiO_2 的工业化应用。

1 实验部分

1.1 Sm^{3+} - Ce^{3+} / TiO_2 的制备

配制 0.1 mol/L 稀土硝酸盐溶液,使两种稀土元素的摩尔比为 $n(\text{Sm}^{3+}) : n(\text{Ce}^{3+}) = 1 : 1$,在一烧杯中移取 9 mL 乙酸、10 mL 蒸馏水和 40 mL 无水乙醇配置成混合液,在连续搅拌下加适量稀土硝酸盐溶液到此混合溶液中,在磁力搅拌器上混合均匀,此为第一份溶液;移取 20 mL 的钛酸丁酯与 50 mL 无水乙醇于另一只烧杯,在磁力搅拌器搅拌 20 min,制得第二份溶液;将所制得的第二份溶液逐滴到搅拌状态的第一份溶液中,并连续搅拌 3 h 以上,得到溶胶,在室温下静置陈化形成凝胶;将制备出的凝胶在 100 ℃烘干,烘干完全后用研钵研磨成粉末状于坩埚中,在 5RJX4-13 马弗炉中 500 ℃焙烧 2 h,得到摩尔比 $n(\text{Sm}^{3+}-\text{Ce}^{3+}) : n(\text{TiO}_2)$ 为 0%, 0.1%, 0.2%, 0.5%, 1.0%, 2.0%, 5% 的 Sm^{3+} - Ce^{3+} / TiO_2 催化剂。取催化性能最好的 Sm^{3+} - Ce^{3+} / TiO_2 = 5% 的粉体在 400 ℃、600 ℃、700 ℃烧结。可制得不同因素不同水平的的 TiO_2 粉体,以考察焙烧温度和稀土掺杂量对样品催

* 收稿日期:2015-05-12 修回日期:2016-05-19 网络出版时间:2016-07-07 16:31

资助项目:内蒙古教育厅项目(No. NJZC16236);包头市科学技术局项目(No. 2015S2007-3-3-24)

作者简介:刘丽静,女,副教授,研究方向为稀土材料,E-mail:llj359@126.com

网络出版地址:<http://www.cnki.net/kcms/detail/50.1165.N.20160707.1631.010.html>

化活性的影响。

1.2 Sm³⁺-Ce³⁺/TiO₂ 的表征

样品贴金处理后,采用 S-3400N 扫描电子显微镜(SEM),测试样品粒径的大小;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,测试样品的晶体结构;采用 PRESTIGE-21(CE)红外光谱仪测定粉末样品中所含的官能团及表面吸附情况。

1.3 Sm³⁺-Ce³⁺/TiO₂ 的光催化实验

取 150 mL 浓度为 10 mg/L 孔雀石绿溶液于烧杯中,加入 0.15 g 所制催化剂和 1 mL 30% 的双氧水作为氧化剂,在 90-2 恒温磁力搅拌器上进行搅拌,白天实验,实验室中只有太阳光自然照射,每 60 min 取样一次,以 3 500 r/min 离心 10 min。取上清液,用二次蒸馏水作参比液,测溶液的吸光度,仪器采用 Vis-7220 可见分光光度计,波长调到 616 nm。根据孔雀石绿溶液吸光度的变化,计算孔雀石绿的降解率,从而测试样品的光催化性能,计算公式为:

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

其中, η 为有机染料的降解率, A_0 为 $t=0$ min 时的清液吸光度, A_t 为 $t=t_{\min}$ 时的清液吸光度。

2 结果与分析

2.1 Sm³⁺-Ce³⁺/TiO₂ 表征的分析

2.1.1 SEM 的分析 图 1 为样品在 500 °C 焙烧,Sm³⁺-Ce³⁺/TiO₂=0%(无稀土掺杂)的 SEM 照片,为球形颗粒,烧结团聚现象严重,有很多的片状物,应是高温烧结产生团聚所致;图 2 为样品在 500 °C 焙烧,Sm³⁺-Ce³⁺/TiO₂=5% 的 SEM 照片。由图可知样品粒径尺寸明显减小,颗粒均匀,说明稀土掺杂后减少样品颗粒的尺寸,块状物从图中可知明显降低,说明稀土掺杂后能够提高样品的热稳定性能。样品的颗粒尺寸是影响 TiO₂ 光催化活性的重要因素,催化剂的粒径越小,表面积越大,一方面吸附的反应物增加,另一方面提供的反应的活性位增多,这样可加速光催化反应的速度,使所制样品的光催化性能提高。

2.1.2 XRD 的分析 图 3 为样品在 500 °C 焙烧,不同稀土掺杂量, $n(\text{Sm}^{3+}-\text{Ce}^{3+})$; $n(\text{TiO}_2)$ 为 0.00%, 0.1%, 0.10%, 5.0% 的 XRD 图谱,从图可知图谱在 $(2\theta) = 25.325^\circ, 36.935^\circ, 37.752^\circ, 38.611^\circ, 48.094^\circ, 53.867^\circ, 55.121^\circ, 62.801^\circ, 68.847^\circ, 70.401^\circ, 75.127^\circ$ 处出现衍射峰,与锐钛矿的 PDF 卡片基本一致,说明所制样品为锐钛矿^[3],无稀土掺杂的 $c=0\%$ 的图谱波峰尖锐,样品结晶度高,结晶完好;随着稀土 Sm³⁺, Ce³⁺ 掺杂量的增多,波峰逐渐宽化,强度降低,这主要是因为粒子越小,构成微晶的原子数越少,晶体结构完整性下降,无序度增大,这种无序的晶间结构和稀土元素掺杂导致的晶体缺陷使点阵间距发生变化,从而导致 X 射线峰变宽变弱^[4]。晶粒越小,宽化越明显,对比纯的 TiO₂,相同热处理温度下稀土掺杂 TiO₂ 的晶粒粒径明显要比纯 TiO₂ 的小,通过分析表明 Sm³⁺ 和 Ce³⁺ 掺杂可以明显地抑制 TiO₂ 晶粒的生长^[5],主要是因为稀土 Sm³⁺, Ce³⁺ 离子半径比 Ti⁴⁺ 离子半径大,当 Sm³⁺, Ce³⁺ 取代 Ti⁴⁺ 时必然产生 TiO₂ 晶格畸变^[6],这种畸变产生的作用力能够阻碍晶界扩大,阻碍晶粒长大,从而达到细化晶粒的作用,与 SEM 分析一致。

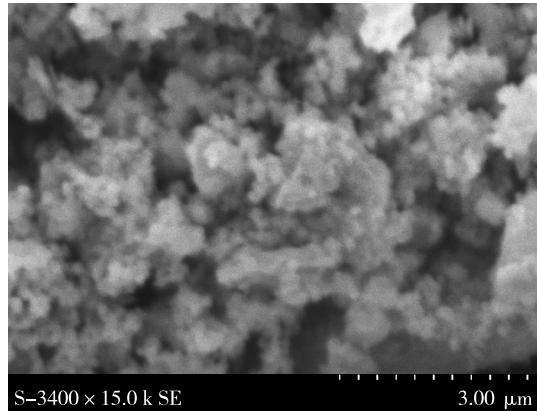


图 1 500 °C, Sm³⁺-Ce³⁺/TiO₂=0% 的 SEM 照片
Fig. 1 500 °C, Scanning electron microscopy (SEM) photograph of Sm³⁺-Ce³⁺/TiO₂=0%

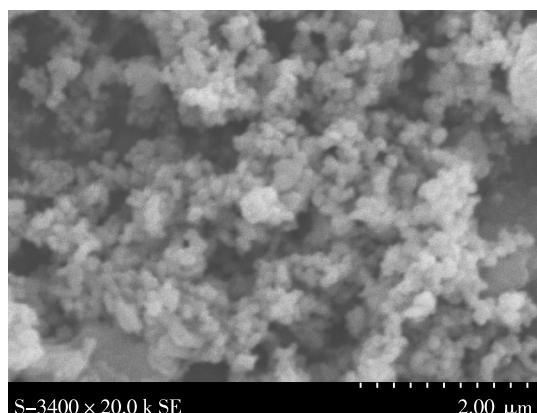


图 2 500 °C, Sm³⁺-Ce³⁺/TiO₂=5% 的 SEM 照片
Fig. 2 500 °C, Scanning electron microscopy (SEM) photograph of Sm³⁺-Ce³⁺/TiO₂=5%

图3中样品的吸收峰与二氧化钛锐钛矿型标准XRD图基本一致,说明少量稀土元素 Sm^{3+} 和 Ce^{3+} 的掺杂不影响样品的锐钛矿晶相的形成。分析原因:一方面是 Sm^{3+} 和 Ce^{3+} 有可能取代 Ti^{4+} 的晶格位置或者进入其晶格的间隙中;另一方面是 Sm^{3+} 和 Ce^{3+} 的掺杂量很少,高度分散,没能被检测到。二氧化钛的锐钛矿相与金红石相晶体结构不同,光照时锐钛矿产生的电子空穴较多,有较强的氧吸附能力,光催化活性比金红石相的高^[7],作为半导体光催化剂在处理有机物污染得到了很好的应用。

2.1.3 FT-IR的分析 由图4为样品在500℃焙烧,不同稀土掺杂量(Sm^{3+} - Ce^{3+}): $n(\text{TiO}_2)$ 为0.00%,0.10%,5.0%的红外图谱,可知,在3 755.77 cm^{-1} 处吸收峰,该处的宽峰为表面羟基O-H键的伸缩振动引起的;在2 351.11处出现了 TiO_2 特征吸收峰,这是 TiO_2 晶体的Ti-O-Ti键的伸缩振动和变角振动峰;在1 638.66 cm^{-1} 处弯曲振动是由样品表面吸附的水导致的;在658.66 cm^{-1} 的振动峰归属于 $[\text{TiO}_6]$ 八面体中Ti-O键的振动吸收,这是 TiO_2 的特征吸收位置。 $c=5\%$ 的样品在1 638.66~1 041.33 cm^{-1} 范围内的谱线并非呈现平滑状态,有一波峰,这可能是经煅烧后的 TiO_2 随着稀土掺杂量增多。这些稀土掺杂导致晶格畸变,产生晶格缺陷,稀土 Sm - Ce 为+3价,而 Ti 为+4价,稀土掺杂后有多余的氧,进而形成更多的氧活性中心,容易将捕获的电子转移到表面而吸附分子氧,生成超氧自由基,具有强的氧化性能,能够使 TiO_2 的光催化性能提高,使稀土掺杂的 TiO_2 光催化活性拓展到可见光波长,催化活性提高^[8]。

2.2 Sm^{3+} - Ce^{3+} / TiO_2 光催化性能的影响因素

2.2.1 Sm^{3+} - Ce^{3+} 的含量对光效率的影响 图5是500℃焙烧, $n(\text{Sm}^{3+}$ - $\text{Ce}^{3+})$: $n(\text{TiO}_2)$ 为0.00%,0.1%,0.10%,0.20%,0.5%,1.0%,2.0%,5.0%稀土不同掺杂量的样品降解孔雀石绿溶液的降解率曲线图。由图5可知 $n(\text{Sm}^{3+}$ - $\text{Ce}^{3+})$: $n(\text{TiO}_2)=5\%$ 的样品催化性能最好,取150 mL浓度为10 mg/L孔雀石绿溶液于烧杯中,加入0.15 g催化剂和1 mL 30%的双氧水作为氧化剂,在90-2恒温磁力搅拌器上进行搅拌,实验室中只有太阳光自然照射,常温常压不需通氧的条件下,降解孔雀石绿溶液。6 h的自然降解后降解率达到76%。

Ma等人^[9]认为稀土元素 Sm^{3+} - Ce^{3+} 掺杂能够使催化剂样品表面吸附更多的水,水分解生成更多的羟基自由基,具有强氧化性,能够捕获光生空穴,抑制电子空穴的复合机率,增强样品的催化活性。稀土元素特殊的核外电子排布对表面电子态也有很大的影响,起到捕获载流子的阱的作用,有助于压制电子和空穴的重新复合,进而提高样品的光催化性能^[10]。 Sm^{3+} 与 Ce^{3+} 的4f电子跃迁提高了样品的对光的吸收能力,增加了其光响应范围,使 TiO_2 的可见光光催化活性增强^[11]。稀土 Sm^{3+} - Ce^{3+} 离子半径为明显大于 Ti^{4+} 的离子半径,而且他们的电子电荷不同,所以稀土离子掺杂后,引起 TiO_2 晶格膨胀,引起晶格缺陷,捕获电子,抑制电子空穴复合,提高催化活性^[12]。

2.2.2 焙烧温度对光效率的影响 图6是 $n(\text{Sm}^{3+}$ - $\text{Ce}^{3+})$: $n(\text{TiO}_2)=5\%$ 不同焙烧温度样品降解孔雀石绿溶液

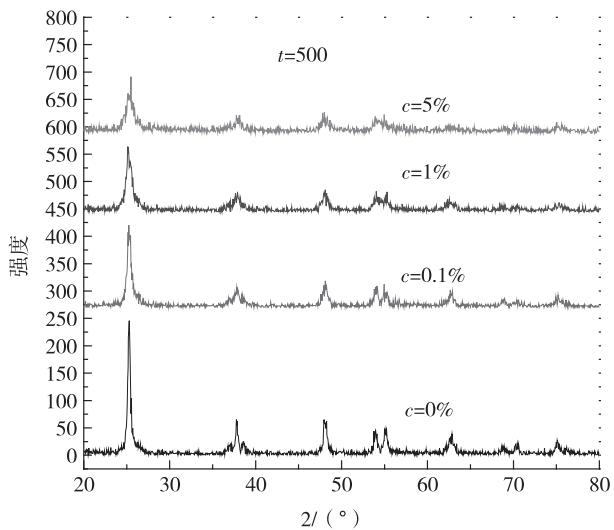


图3 500 ℃ 不同掺杂量 Sm^{3+} - Ce^{3+} / TiO_2 的 XRD 图谱

Fig. 3 500 °C, XRD spectra of different Sm^{3+} - Ce^{3+} / TiO_2 contents

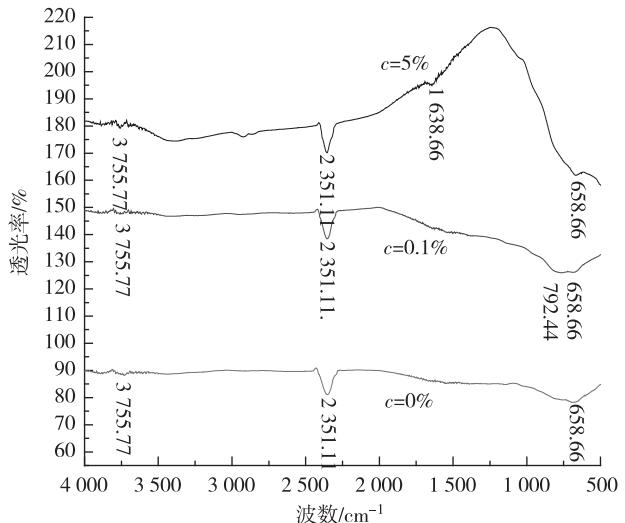


图4 500 ℃ 不同掺杂量 Sm^{3+} - Ce^{3+} / TiO_2 样品的红外图谱

Fig. 4 500 °C, FT-IR spectra of different Sm^{3+} - Ce^{3+} / TiO_2 contents

的降解率曲线图。由图 6 可知 700 ℃ 焙烧的样品催化性能最差,其次是 600 ℃,400 ℃ 和 500 ℃ 焙烧的样品催化性能比较接近,最好的是 400 ℃,实验条件如 2.2.1,降解率达 83%。不同的热处理温度影响样品的粒径、晶型以及形成固溶体的情况,从而影响样品的光催化活性。

分析原因,在 700 ℃ 焙烧可能出现金红石相,锐钛矿相 TiO₂ 比金红石相具有更高的光催化活性,光催化反应里,氧气能与光生电子结合,生成超氧离子自由基(O^{2-}),具有强氧化性,能够降解有机物。由于氧捕获了电子进而抑制电子-空穴的复合,提高光催化活性。金红石相 TiO₂ 吸附氧的能力比锐钛矿相低,引起超氧离子自由基生成量减少,导致光催化效率降低^[13]。从图可知当煅烧温度达 700 ℃,由于有少量金红石相产生,导致光催化效率降低。稀土离子掺杂不仅能够细化样品晶粒,而且阻碍样品由锐钛矿向金红石晶型转变^[14],一般 550 ℃ 以上焙烧出现金红石相,本实验 600 ℃ 还是锐钛矿。

另外,高温焙烧后掺杂催化剂,发现活性有所下降,因为高温使大量纳米二氧化钛烧结团聚,降低了比表面积和表面活性^[15],从而降低了样品的催化活性。

2.2.3 H₂O₂ 的作用 光催化反应的原理是半导体被光照射后,得到能力的电子发生跃迁,从而产生具有极强的氧化还原能力空穴和光生电子,他们能够使有机染料降解为小分子,从而达到处理污水的目的^[16-17]。500 ℃ 焙烧, Sm^{3+} - Ce^{3+} /TiO₂=0% 和 Sm^{3+} - Ce^{3+} /TiO₂=5% 的样品,不加 H₂O₂,同样条件下降解孔雀石绿,降解率分别只有 14.2% 和 64.5%,比原数值 38% 和 76% 有所降低。H₂O₂ 是很强的氧化剂,能够得到 e⁻,降低复合几率,提高半导体催化效率。

3 结论

- 1) 本实验方法制备的样品晶型为锐钛矿,稀土元素的掺杂能够细化晶粒,扩展样品对光的吸附范围;
- 2) 具有强氧化性的双氧水能够得到 e⁻,降低复合几率,提高样品的光催化活性;
- 3) 400 ℃ 焙烧,当 Sm^{3+} , Ce^{3+} 掺杂量为 5% 时其光催化活性最好,太阳光自然照射,常温常压无需通氧条件下,加 1 mL 30% H₂O₂ 的氧化剂,降解孔雀石绿 6 h 降解率达到 83%。

参考文献:

- [1] Xiao Q, Si Z, Yu Z, et al. Characterization and photocatalytic activity of Sm^{3+} -doped TiO₂ nano crystalline prepared by low temperature combustion method[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 450(1-2): 426-431.
- [2] Dai K, Peng T, Chen H, et al. Photocatalytic degradation of commercial phoxim over La-doped TiO₂ nanoparticles in aqueous suspension[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(5): 1540-1545.
- [3] 赵斯琴, 郭敏, 张梅, 等. Eu³⁺ 离子掺杂纳米 TiO₂ 的制备及其光催化降甲基蓝溶液的研究[J]. 中国稀土学报, 2010, 28(3): 297-301.
- Zhao S Q, Guo M, Zhang M, et al. Preparation of nano Eu³⁺-doped TiO₂ and its photocatalytic degradation of methyl blue solution[J]. Journal of the Chinese Society of

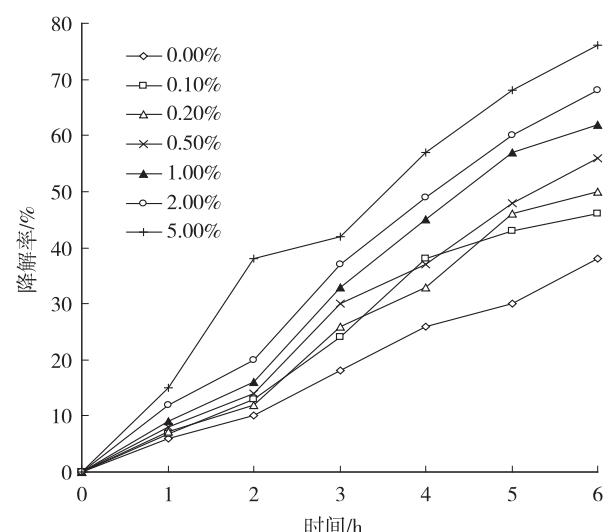


图 5 500 ℃ 不同掺杂量 Sm^{3+} - Ce^{3+} /TiO₂ 的降解率

Fig. 5 Degradation rate of different Sm^{3+} - Ce^{3+} /TiO₂ contents

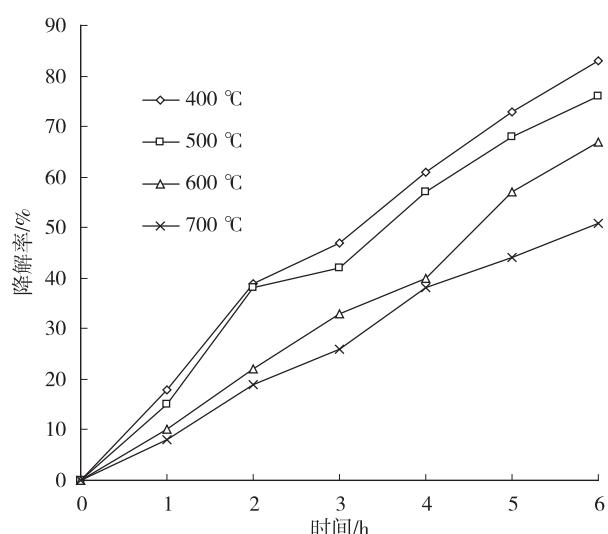


图 6 5% 不同焙烧温度 Sm^{3+} - Ce^{3+} /TiO₂ 的降解率曲线

Fig. 6 Degradation rate of different Sm^{3+} - Ce^{3+} /TiO₂=5% temperatures

- Rare Earths, 2010, 28(3): 297-301.
- [4] 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(2): 428-432.
Zeng L K, Sui A Z, Liu A P, et al. Effect of ion doping on nano-TiO₂ grain size [J]. Journal of Synthetic Crystals, 2007, 36(2): 428-432.
- [5] 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(5): 546-547.
Wu L Y. Dispersity of nanometer Titanium dioxide [J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2003, 21(5): 546-547.
- [6] 章瑞铄, 刘勇, 滕繁, 等. 锐钛矿相和金红石相 TiO₂:Nb 的光电性能研究[J]. 物理学报, 2012, 61(1): 017101(1-4).
Zhang R S, Liu Y, Teng F, et al. Electronic and optical properties of anatase and rutile TiO₂:Nb [J]. Acta Physica Sinica, 2012, 61(1): 017101(1-4).
- [7] Gesenhues U. Calcination of metatitanium acid to titanium dioxide white pigments[J]. Chemical Engineering & Technology, 2001, 24(7): 685.
- [8] 张芳, 邱建伟, 陈衍夏, 等. 可见光响应型 TiO₂ 光催化材料的制备及应用[J]. 印染, 2011 (21): 10-13.
Zhang F, Qiu J W, Chen Y X, et al. Synthesis and application of visible light responding TiO₂ photocatalyst [J]. Printing and Dyeing, 2011 (21): 10-13.
- [9] Ma R, Sasaki T, Bando Y. Alkali metal cation intercalation properties of titanate nanotubes[J]. Chemical Communications, 2005(7): 948-950.
- [10] Xu A W, Gao Y, Liu H Q. The preparation, characterization, and their photocatalytic activities of rare-earth-doped TiO₂ nanoparticles[J]. Journal of Catalysis, 2002, 207(2): 151-157.
- [11] Stengl V, Bakardjieva S, Murafa N. Preparation and photocatalytic activity of rare earth doped TiO₂ nanoparticles [J]. Materials Chemistry and Physics, 2009, 114(1): 217-226.
- [12] 任民, 张玉军, 刘素文, 等. La³⁺、Nd³⁺掺杂的 TiO₂ 纳米薄膜的制备及其光催化降解硝基苯的研究[J]. 济南大学学报: 自然科学版, 2006, 20(4): 296-298.
Ren m, Zhang Y J, Liu S W, et al. Preparation of TiO₂ nanofilms doped with La³⁺、Nd³⁺ and photodegradation of nitrobenzene [J]. Journal Jinan University: Natural Science, 2006, 20(4): 296-298.
- [13] Fox M A, Dulay M T. Heterogeneous photocatalysis[J]. Chem Rev, 1993, 93(1): 341-357.
- [14] Anna Z L, Ewa K, Janusz W S. Silver-doped TiO₂ prepared by microemulsion method: surface properties, bio- and photo activity [J]. Separation and Purification Technology, 2010, 72(3): 309-318.
- [15] Li K, Li J, Helen L. Fabrication of Sm-and Mn-doped lead titanate ceramic powder and ceramics by sol-gel methods [J]. Materials Chemistry and Physics, 2004, 86(1): 83-87.
- [16] Burrows H D, Canle M, Santaballa J A, et al. Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides[J]. Photochem Photobiol B, 2002(57): 71-108.
- [17] Hiskia A, Mylonas A, Papaconstantinou E. Comparison of the photoredox properties of polyoxometallates and semiconducting particles[J]. Chem Soc Rev, 2001(30): 62-69.

Study of Photocatalysis Purification of Wastewater with Sm³⁺-Ce³⁺/TiO₂ under the Sun Shinning

LIU Lijing, LI Junxiang

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

Abstract: In order to improve photocatalytic performance, the Sm³⁺-Ce³⁺/TiO₂ photocatalyst with different amount doped Sm³⁺-Ce³⁺ and different calcination temperatures were synthesized by sol-gel method, and the obtained photocatalyst were carried out a systematic characterization and photocatalytic activity. SEM, XRD and FT-IR analysis showed that the obtained powder was anatase TiO₂, and with the Sm³⁺-Ce³⁺ doped, which indicating that Sm³⁺-Ce³⁺ doped rare earth can refine the grain. The photocatalytic material experiments of malachite green degraded showed that, calcined at 400 °C, Sm³⁺-Ce³⁺/TiO₂ molar ratio of 5% catalyst, added 1mL30% H₂O₂, irradiated under the sun shinning, time is 6 h, the degradation rate could be 83%.

Key words: Sm³⁺, Ce³⁺ codoped; nano TiO₂; sol-gel method; photocatalytic activity

(责任编辑 游中胜)