

铒/ TiO_2 复合材料的制备及其光催化性能研究

杨晓峰 黄玉娇 李少妮 黄 伟* 王晓东*

(太原理工大学煤科学与技术教育部和山西省重点实验室,太原 030024)

摘 要 以司班 80 为添加剂,采用浸渍/旋转涂膜法在石英玻璃片上制备一系列铒(Er^{3+})/ TiO_2 多孔薄膜(Er^{3+} - TiO_2),考察了司班 80 含量对薄膜结构及性质的影响,并通过扫描电镜、氮气吸附-脱附、X-射线衍射对薄膜的结构进行表征,并由甲基橙溶液的光催化降解反应评价其光催化性能。结果表明:当溶胶中司班 80 的添加量为 0.3%(wt,质量分数),制得的 Er^{3+} - TiO_2 薄膜,在模拟可见光,7.8mg/L 甲基橙溶液,光照 6h 条件下,对甲基橙光催化降解率可达到 55.23%。

关键词 二氧化钛,表面活性剂,司班 80,铒,薄膜,光催化,甲基橙

Preparation of erbium/ TiO_2 composite and their photocatalytic property

Yang Xiaofeng Huang Yujiao Li Shaoni Huang Wei Wang Xiaodong

(Key Laboratory of Coal Science and Technology of Ministry of Education and Shanxi Province, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024)

Abstract A series of erbium/nano-titanium dioxide porous films (Er^{3+} - TiO_2) were prepared on a quartz glass plate by impregnation/spin coating method using span 80 (Sorbitan monooleate) as an additive. The effect of span 80 content on the structure and property of film were investigated. The structure was characterized by scanning electron microscopy, nitrogen adsorption-desorption and X-ray diffraction. The photocatalytic activity for the methyl orange solution was used to evaluate photocatalytic degradation of film. The results showed that Er^{3+} - TiO_2 thin film was prepared with the content of span 80 in the sol was 0.3wt%. The photocatalytic degradation rate of TiO_2 film for methyl orange can reach 55.23%, under the conditions of simulated visible light, 7.8mg/L methyl orange solution and light irradiation 6h.

Key words titanium dioxide, surfactant, span 80 (Sorbitan monooleate), erbium, thin film, photocatalysis, methyl orange

光催化技术在太阳能转化和治理环境污染等领域具有独特的优势和广泛的应用前景。但在光催化过程中光线只能到达二氧化钛(TiO_2)薄膜的一定深度^[1],制备薄膜时常选用溶胶-凝胶法且以聚乙烯醇(PVA)、聚乙二醇(PEG)、甲基纤维素(MC)等为添加剂^[2-4],制得的多孔结构的材料,不但提高了光的利用率,同时增加了材料的比表面积,增强了催化性能。王茹等^[5]通过浸渍提拉法制备的铒(Er^{3+})掺杂 TiO_2 薄膜在紫外光下对甲基橙的降解率可达

22.6%,Liang 等^[6]研究表明:在水溶液悬浮体系中, Er^{3+} 掺杂到 TiO_2 中可以提高催化降解能力。本课题组也发现水溶液悬浮体系 Er^{3+} - TiO_2 对甲基橙的降解能力显著提高^[7]。

由于非离子表面活性剂司班 80 具有大量的羟基,羟基可与无机网络相互作用,不仅具有致孔作用,还可以提高膜的均一性和增强固相骨架的强度。 Er^{3+} 掺杂可以使得晶粒的生长受到抑制,材料稳定性得到明显的提高。本研究选用司班 80 作为添加

基金项目:国家自然科学基金(21201130)

作者简介:杨晓峰(1991-),男,硕士研究生,主要研究方向为复合材料的制备。

联系人:王晓东,女,博士,教授,主要从事有机、无机材料的制备及性能研究。

黄伟,男,博士,教授,主要从事一碳化学、材料制备及性能研究。

剂、Er³⁺ 为掺杂离子, 采用浸渍/旋转涂膜法制备了一系列多孔 Er³⁺-TiO₂ 薄膜, 考察了其结构及对甲基橙溶液的光催化降解能力。

1 实验部分

1.1 试剂

钛酸丁酯、五水硝酸铒、无水乙醇、冰乙酸、司班 80, 均为分析纯, 天津科密欧化学试剂公司; 蒸馏水, 太原理工大学实验室。

1.2 溶胶的制备

称取 3.4 mL 钛酸丁酯溶解在 10.0 mL 无水乙醇中, 搅拌均匀, 将 0.0446 g 五水硝酸铒溶解在 1 mL 无水乙醇, 分别称取 0% (wt, 质量分数, 下同)、0.1%、0.2%、0.3%、0.4% 的司班 80 分别溶于 5.0 mL 无水乙醇中。将司班 80 的乙醇溶液、2.0 mL 冰乙酸和 1.0 mL 二次蒸馏水混合, 搅拌均匀。再加入钛酸丁酯的乙醇溶液, 搅拌 10 h 后, 加入硝酸铒的乙醇溶液, 继续搅拌 3 h, 得到透明的溶胶^[7], 即制得不同司班 80 用量的 Er³⁺-TiO₂ 溶液。

1.3 薄膜的制备

采用浸渍-旋转涂膜法^[8]: 先将直径为 18 mm, 厚为 2 mm 的石英玻璃载体(已用蒸馏水、无水乙醇超声清洗)固定, 再将载体浸入溶胶 30 s 后离开溶胶, 得到湿膜。在适宜的温度和湿度条件下将湿膜干燥, 冷却至室温, 再重复上述涂膜步骤。采用马弗炉(XL-100 型, 上海意丰电炉有限公司)将膜煅烧后即制得 Er³⁺-TiO₂ 薄膜, 余下的溶胶经过同样的干燥和煅烧过程制得 Er³⁺-TiO₂ 粉体。

1.4 样品测试

先将 Er³⁺-TiO₂ 薄膜浸入到甲基橙溶液(浓度为 7.8 mg/L)中, 避光搅拌。再将其取出后放置在光催化反应器中, 并加入 30 mL 浓度为 7.8 mg/L 的甲基橙溶液, 搅拌, 固定光源正对薄膜, 光源距离甲基橙溶液液面 20 cm, 光源为 500 W 氙气灯(光谱波长为 200~1100 nm), 模拟太阳光。每隔一段时间从反应器中取样 5 mL, 采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis, UV-mini 1240 型, 日本岛津公司)对样品进行测试。

光催化降解率计算见式(1)。

$$\eta = \frac{C_0 - C}{C_0} \quad (1)$$

式中, η 为光催化降解率, %; C_0 为甲基橙初

始浓度, mg/L; C 为光照射 6 h 后甲基橙的浓度, mg/L。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

在 600℃ 煅烧 1 h 条件下, 不同司班 80 用量下 Er³⁺-TiO₂ 粉体的 XRD 谱图见图 1。从图可以看出, 其最强的衍射峰在 $2\theta = 25.3^\circ$ 处, 归属于(101)晶面, 根据谢乐公式 $D = K\lambda / (\beta \cos\theta)$ 计算 TiO₂ 的平均晶粒尺寸, 司班 80 用量为 0.3% 条件下制得的 Er³⁺-TiO₂ 粉体的粒径尺寸最小, 为 13.2 nm, 当司班 80 用量较少时, 只对部分 TiO₂ 起到包覆作用; 适量的司班 80 用量能防止团聚现象的发生, 进而能增加微粒的空间位阻, 对提高体系的分散性起很大的作用^[9]; 但当司班 80 用量过多时, 引起溶液黏度增大、胶粒移动困难, 致使其包裹颗粒能力及空间位阻显著降低, 最终会使得颗粒生长的阻力减小, 粒径变大^[10]。

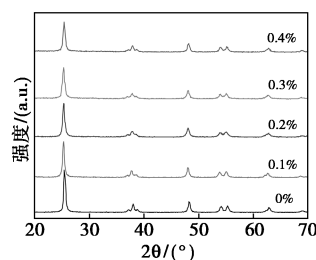


图1 不同司班 80 用量下 Er³⁺-TiO₂ 粉体的 XRD 谱图

2.2 SEM 分析

不同司班 80 用量下 Er³⁺-TiO₂ 薄膜的 SEM 图见图 2。从图可以看出, 制得的 Er³⁺-TiO₂ 薄膜表面连续完整, 随着司班 80 用量增加, 薄膜表面颗粒逐渐减小且均匀, 在司班 80 用量为 0.3% 条件下制备得的 Er³⁺-TiO₂ 薄膜颗粒尺寸最小, 司班 80 用量继续增加至 0.4% 时, 颗粒反而增大, 出现条状结构, 粒度均匀性下降。由此可见, 适量的司班 80 用量可以阻止胶体粒子的聚集, 使薄膜中颗粒尺寸减小且均匀。

2.3 吸附-脱附等温线分析

在氮气气氛条件下, 0.3% 司班 80 用量 Er³⁺-TiO₂ 薄膜的吸附-脱附等温线见图 3。从图可以看出, 0.3% 司班 80 用量条件下制得的 Er³⁺-TiO₂ 薄膜的吸附-脱附等温线属于 IV 型, 具有介孔结构, 有较好的吸附性能。

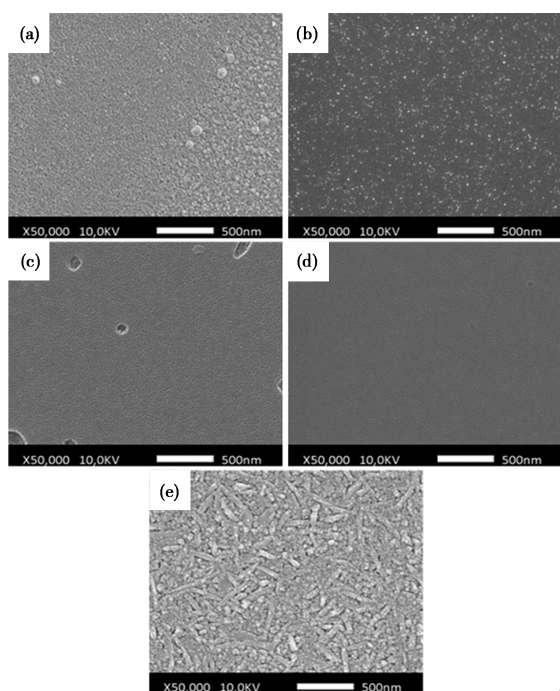


图2 不同司班80用量下 Er^{3+} - TiO_2 薄膜的SEM图
[司班80用量:(a)0%,(b)0.1%,(c)0.2%,
(d)0.3%,(e)0.4%]

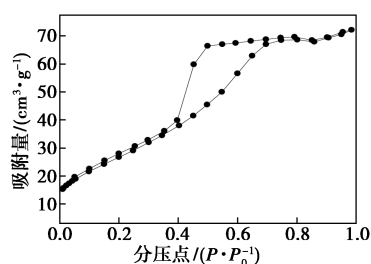


图3 0.3%司班80用量下 Er^{3+} - TiO_2 薄膜的
吸附-脱附等温线图

2.4 比表面积、总孔容和孔径分析

0%、0.3%司班80用量下 Er^{3+} - TiO_2 薄膜的比表面积、孔容和孔径见表1。从表1可知,司班80用量为0.3%条件下制得的 Er^{3+} - TiO_2 薄膜的比表面积为 $99.8\text{m}^2/\text{g}$,孔容为 $0.1115\text{cm}^3/\text{g}$,孔径为 4.4673nm ,分别比不添加司班80的 Er^{3+} - TiO_2 薄膜的比表面积增加了2.12倍,孔容增加了96.30%,孔径减小了36.00%,添加司班80对 Er^{3+} - TiO_2 薄膜的结构有很大的改善。

表1 0%、0.3%司班80用量下 Er^{3+} - TiO_2 薄膜的
比表面积、孔容和孔径

司班80 用量/%	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径/ nm
0	32.0	0.0568	6.9806
0.3	99.8	0.1115	4.4673

2.5 光催化降解分析

在甲基橙溶液 7.8mg/L ,光照6h条件下,0.3%司班80用量下 Er^{3+} - TiO_2 薄膜对甲基橙的光催化降解率见图4。从图可以看出,0.3%司班80用量 Er^{3+} - TiO_2 薄膜对甲基橙的光催化降解率达到55.23%,由于司班80用量为0.3%时, Er^{3+} - TiO_2 的颗粒尺寸最小,薄膜的比表面积和孔容均增加,致使 Er^{3+} - TiO_2 薄膜的活性位点增加,光催化活性提高,传质速度加快,光射入深度增加,对甲基橙的光催化降解性能得到提高。

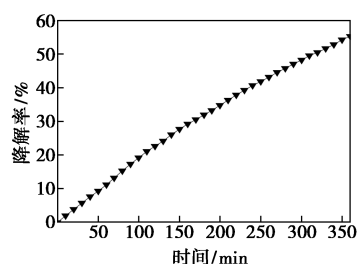


图4 0.3%司班80用量下 Er^{3+} - TiO_2 薄膜对甲基橙的
光催化降解率

3 结论

采用浸渍旋转涂膜法在石英玻璃片上,以司班80为添加剂,制备了多孔的 Er^{3+} - TiO_2 薄膜,考察了薄膜的结构及光催化性能,研究结果表明:在司班80用量为0.3%时, Er^{3+} - TiO_2 薄膜对甲基橙的光催化降解率最高达到55.23%。

添加司班80可使 Er^{3+} - TiO_2 薄膜的活性位点增加,传质速度加快,光的射入深度增加,提高了催化活性。

参考文献

- [1] Choi H, Stathatos E, Dionysiou D D. Sol-gel preparation of mesoporous photocatalytic TiO_2 , films and $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, composite membranes for environmental applications[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2006, 63(1): 60-67.
- [2] Song Y, Yang H, Xu S, et al. Preparation and photocatalytic activities of H-PVA/ TiO_2 film by Sol-Gel method[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2012, 28(2): 140-143.
- [3] Jiang W. Effect of polyethylene glycol on microstructure and photocatalysis of TiO_2 thin films by non-hydrolytic sol-gel processing[J]. Journal of The Chinese Ceramic Society, 2008, 36(2): 187-191.
- [4] Aust U, Benfer S, Dietze M, et al. Development of microporous ceramic membranes in the system $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ [J]. Journal of Membrane Science, 2006, 281(1/2): 463-471.

(下转第175页)