



多孔 Er-TiO₂ 薄膜的制备及其光催化性能

王晓东¹, 黄玉娇¹, 李少妮¹, 黄伟¹, 冯献社^{1,2}

(1. 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;

2. 滑铁卢大学 化工系, 滑铁卢 N2L3G1, 加拿大)

摘要: 以水溶性壳聚糖(WSC)为添加剂、五水硝酸铈为铈源, 采用本课题组研发的浸渍/旋转法在石英玻璃片上制备一系列 Er-TiO₂ 多孔薄膜, 考察涂膜层数(1~4)、煅烧温度(550~650 °C)、煅烧时间(0.5~3 h)以及 WSC 含量(0~0.05% (质量分数))对薄膜结构及性质的影响, 并利用 XRD、SEM、EDX、TG-DTG 和 BET 等技术对薄膜的结构进行表征, 通过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 WSC 的添加量为 0.04% (质量分数), 涂膜层数为 3 层, 煅烧温度为 550 °C, 煅烧时间为 1 h 时, 在模拟可见光下, 薄膜对 7.8 mg/L 的甲基橙溶液光催化反应进行 6 h, 催化降解率可达到 64.6%。

关键词: 水溶性壳聚糖; 铈掺杂; 二氧化钛薄膜; 光催化; 模拟可见光

文章编号: 1004-0609(2017)-08-1621-11

中图分类号: O643

文献标志码: A

TiO₂ 作为光催化剂, 以其化学性质稳定、催化活性高、无二次污染、无毒和廉价等优点被用于进行废水和废气的处理^[1-3]。由于 TiO₂ 具有相对较宽的带隙, 只能被紫外光激发, 从而降低其对太阳光的利用率。大量研究表明: 稀土离子因具有特殊的 4f 电子结构和丰富的能级, 能够拓展 TiO₂ 的光吸收范围至可见光, 提高了对太阳光的利用率^[4-8]。本文作者课题组对 Er 掺杂的 TiO₂ 薄膜进行的研究发现^[9], Er-TiO₂ 催化剂在可见光区域的吸光度较高, 即在一定程度上改善了其光能利用率低的缺陷; 并且铈离子的添加有效促进了 e⁻ 和 h⁺ 的分离, 提高了量子效率, 光催化活性明显提高。同时, 将 TiO₂ 颗粒负载于载体, 制备成薄膜, 可以克服粉末状 TiO₂ 催化剂在使用之后难于分离回收的问题。

在以薄膜材料做光催化剂时, 光线只能到达薄膜的一定深度, 使得可利用的有效光催化剂量下降, 导致光催化活性不高^[10]。若制成多孔结构的薄膜, 则可以使光线到达的深度增加, 可利用的催化剂增多。并且添加剂可以阻止粒子的团聚, 得到较细小颗粒, 进而提高材料的比表面积, 增强其催化性能^[11-13]。在采用溶胶-凝胶法的颗粒路线制备 TiO₂ 薄膜时, 常常在合成薄膜的凝胶中加入添加剂是获得多孔薄膜的有效手段, 以聚乙烯醇(PVA)^[14]、聚乙二醇(PEG)^[15-16]和甲

基纤维素(MC)^[17]等为添加剂制备多孔结构的膜材料。本文作者课题组曾采用水溶性壳聚糖为添加剂制备了 TiO₂/Al₂O₃ 薄膜, 发现其光催化性能相比于致密膜有明显提高^[18]。

目前, 已有关于 Er-TiO₂ 薄膜的报道^[19-20], 但是多孔结构的 Er-TiO₂ 薄膜仍未见报道。本文作者课题组采用 Span 80 为添加剂制备了多孔 Er-TiO₂ 薄膜, 研究表明, 该薄膜可以利用可见光实现光催化降解有机污染物, 其催化活性略高于致密的 Er-TiO₂ 薄膜^[21]。水溶性壳聚糖相比于其他的添加剂, 含有更多的氨基和羟基, 与无机粒子的作用力更强, 因此, 本文作者以水溶性壳聚糖为添加剂, 在玻璃载体上制备由细小颗粒组成的多孔 Er-TiO₂ 薄膜, 考察其对甲基橙溶液在模拟可见光下的催化性能, 并详细研究涂膜层数、煅烧温度、煅烧时间及水溶性壳聚糖(WSC)的添加量对薄膜的结构及光催化性能的影响。

1 实验

1.1 实验试剂

钛酸四丁酯(Ti(OC₄H₉)₄), TBOT, 成都市科龙化工试剂厂生产, 98%, 冰乙酸(C₂H₄O₂), 天津欧博凯

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21201130)

收稿日期: 2016-06-28; 修订日期: 2016-11-30

通信作者: 黄伟, 教授, 博士; 电话: 0351-6018073; E-mail: huangwei@tyut.edu.cn

化工有限公司生产, 99.5%), 无水乙醇(C_2H_6O , 天津市科密欧化学试剂有限公司生产, 99.7%), 五水硝酸铈($Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, Aladdin 生产, 99.9%), 水溶性壳聚糖(山东奥康生物科技有限公司生产, 081223WT), 二次蒸馏水(自制)。

1.2 溶胶的制备

将 3.4 mL 钛酸丁酯溶解在 10.0 mL 无水乙醇中, 搅拌均匀, 作为混合液 A。分别称取 7.6、11.4、15.2 和 19 mg 水溶性壳聚糖, 溶于 1.0 mL 二次蒸馏水中, 将此 WSC 的水溶液, 2.0 mL 无水乙醇和 1.0 mL 冰醋酸混合, 机械搅拌均匀, 作为混合液 B。将混合液 A 缓慢滴加到混合液 B 中, 搅拌 10 h 得到混合液 C。将 0.0446 g (1.0% (摩尔分数)), 本课题组已研究 Er 掺杂最佳添加量)五水硝酸铈溶解在 1 mL 无水乙醇中后, 将其滴加到混合液 C 中, 继续搅拌 3 h, 得到透明的溶胶, 即涂膜液。水溶性壳聚糖含量分别为 0.02%、0.03%、0.04% 和 0.05% (质量分数)。

1.3 薄膜的制备

薄膜的制备过程采用本课题组自主发明的浸渍-旋转涂膜法^[22]: 先将处理好的石英玻璃载体(直径 18 mm, 厚 2 mm, 中热石英玻璃有限公司生产)固定在自制的旋转装置上, 将载体垂直浸入溶胶保持 30 s 后, 离开溶胶, 旋转得到湿膜。将湿膜在一定湿度下(70%)干燥 2 h^[23], 然后重复上述涂膜步骤直到得到完备膜(1~4 层)。将干燥后的膜以 1 °C/min 的升/降温速率在马弗炉中煅烧后即可得到所需的 Er-TiO₂ 薄膜。余下的溶胶经过同样的干燥和煅烧过程制得 Er-TiO₂ 粉体。

1.4 结构与性能检测

采用 DX-2700 型 X 射线衍射仪测试样品的晶型, Cu K α 辐射, 管电压为 36 kV, 管电流为 30 mA, 扫描范围为 20°~70°, 扫描速率为 8 (°)/min, 步长为 0.01°。采用荷兰 Philips 公司生产的配备有丹麦 HKL 公司 HKLC I 型背散射电子衍射仪的 XL30ESEM 型环境扫描电子显微镜(SEM)来观察二氧化钛膜样品的表面形貌及晶粒大小等信息, 加速电压为 10 kV。为了确定 WSC 及其它有机物的完全分解温度, 本文作者采用了德国 NETZSCH 公司生产的 STA409C 型热重分析仪对添加 WSC 的干凝胶粉末进行分析。测试条件为: 空气气氛, 测试温度范围为室温至 800 °C, 升温速率为 10 °C/min。采用 NOVA 2000e 型比表面和孔径分析仪对催化剂的比表面积和孔结构进行测定。

1.5 光催化实验

参照文献[22]报道, 先将膜浸入甲基橙溶液中, 避光搅拌 30 min, 使甲基橙溶液在薄膜催化剂粒子表面达到吸附-脱附平衡。取出薄膜后放置在光催化反应器中, 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 氙灯(光谱波长为 200~1100 nm), 模拟太阳光。每隔 10 min 从反应器中取样 5 mL, 用紫外-可见分光光度计分析测量。通过以下公式计算各个时刻下甲基橙降解率 η :

$$\eta = \frac{c_0 - c}{c_0} \quad (1)$$

式中: η 为光催化降解率; c_0 为甲基橙初始浓度; c 为光照射 6 h 后甲基橙浓度。

2 结果与讨论

2.1 不同涂膜层数对薄膜结构及其光催化性能的影响

2.1.1 XRD 表征

图 1 所示为采用水溶性壳聚糖含量为 0.04% (质量分数) 的溶胶, 涂膜 1~4 次, 在 550 °C 下煅烧 1 h 制得的薄膜及其基底的 XRD 谱。由图 1 可见, 在 2θ 为 25.1° 处出现特征衍射峰, 归属于 TiO₂ 的锐钛矿晶型(101) 晶面的衍射峰。未观察到 Er 物种的衍射峰, 这可能是 Er 分散均匀, 也可能是铈以 Er³⁺ 形式存在于 TiO₂ 晶格中, 而不是以 Er₂O₃ 晶体的形式独立析出^[19]。EDX 检测数据显示 Er 元素在膜层中的含量为 1.0% (摩尔分数)。涂膜 3 层以下的衍射峰十分微弱, 说明载体上承

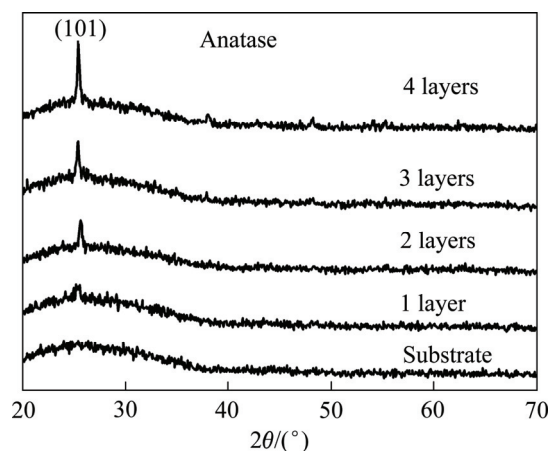


图 1 不同涂膜层数制得的 Er-TiO₂ 薄膜及基底的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of Er-TiO₂ thin films with different coating layers and substrate

载的催化剂很少。涂膜层数从一层增加到 4 层, 衍射峰强度依次增强, 说明薄膜中 Er-TiO₂ 含量逐渐增多。

2.1.2 SEM 表征

图 2 所示为涂膜次数不同所得薄膜的 SEM 像。由图 2 可看出, 涂膜为一层时, 薄膜表面 TiO₂ 颗粒大小不均一, 不连续, 当涂膜增加为两层时, 薄膜连续性提高, 颗粒排列较为紧密, 颗粒粒径均匀化; 涂膜增加到 3 层, 膜层连续、完备, 颗粒没有明显增大; 继续增加涂膜到 4 层时, 颗粒尺寸增大。

2.1.3 光催化反应

图 3 所示为不同涂膜层数薄膜反应 6 h 光催化降解率随时间的变化。由图 3 可看出, 当涂膜从一层增加到 4 层时, 降解率先升高后降低(32.67%、44.49%、63.24%、53.90%), 涂膜 3 层得到的膜层降解率最高。添加 Span80 的溶胶制得的薄膜在涂膜层数为 4 层时, 得到的薄膜光催化活性最高, 为 55.2%^[21], 低于以水溶性壳聚糖为添加剂制得的薄膜的光催化活性 63.24%, 可见, 以水溶性壳聚糖为添加剂制得薄膜的光催化性能更优。降解率的变化与薄膜表面 TiO₂ 含量相关, 随着涂膜层数增加, 膜层中 TiO₂ 含量增加, 催化活性位点增多; 但涂膜层数增加到 4 层时, 颗粒粒径增大, 会导致比表面积减小, 使光催化活性下降, 故得最佳涂膜层数为 3 层。

2.2 不同煅烧温度对薄膜结构及其光催化性能的影响

2.2.1 TG 表征

图 4 所示为含水溶性壳聚糖为 0.04%(质量分数)的凝胶干燥之后所得粉末的 TG-DTG 图, 该凝胶的干燥条件与膜的相同。由图 4 可知, 样品的分解过程可大体分为 4 个阶段: 第一阶段(20~167 °C)质量损失 9.74%(质量分数), 对应为干凝胶所吸附的水分以及有机溶剂如乙醇、冰乙酸等的脱附^[24]; 第二阶段(167~280 °C)质量损失 5.52%(质量分数), 为干凝胶中前驱体所含有有机物的热分解过程^[25]; 第三阶段(280~380 °C)质量损失 11.05%(质量分数), 为二氧化钛颗粒之间起连接作用的基团等的断裂及分解去除过程^[26]; 第四阶段(380~520 °C)质量损失 1.57%(质量分数), 为水溶性壳聚糖的分解。520~800 °C 样品几乎不再质量损失, 说明 520 °C 时水溶性壳聚糖已分解完全。

2.2.2 XRD 表征

由于载体上的催化剂较少, 为了更清晰地观察其晶体结构, 收集与制膜相同条件制备的粉末做 XRD 表征。图 5 所示为水溶性壳聚糖含量为 0.04%(质量分数)的溶胶, 不同温度下经 1 h 煅烧制得的 Er-TiO₂ 粉末的 XRD 谱。从图 5 中可以看出, 当煅烧温度从 550 °C 升高到 650 °C 时, 样品只出现锐钛矿的衍射峰, 且随着温度的升高, 样品的衍射峰逐渐增强, 表明晶体的结晶度逐渐提高。根据谢乐公式计算得粒子

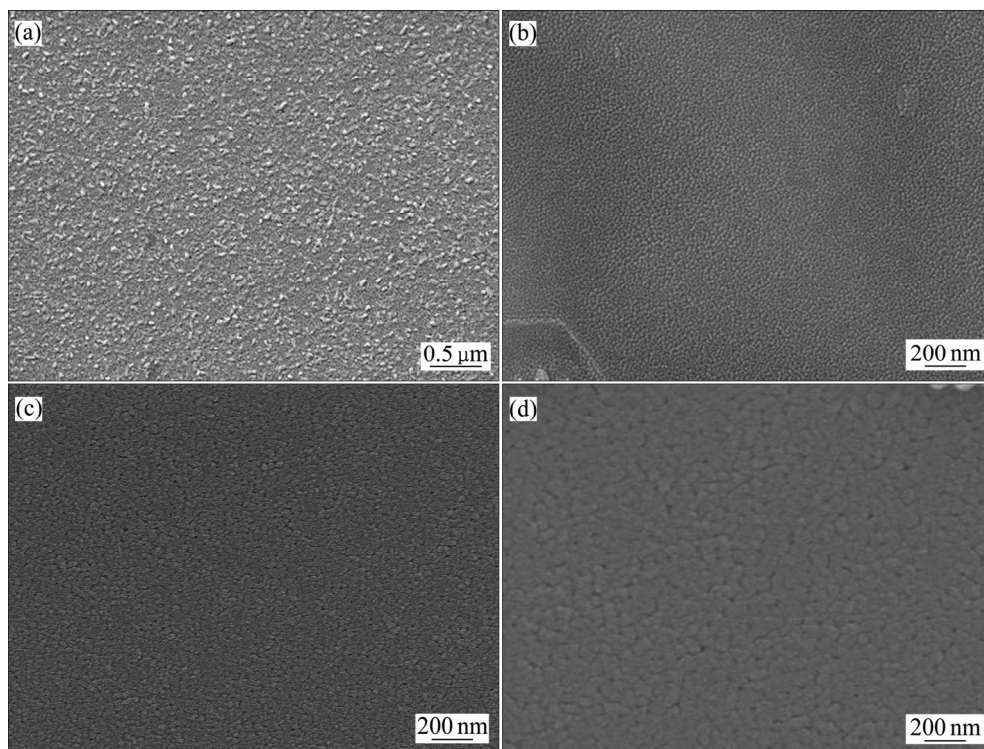


图 2 不同涂膜层数制得的 Er-TiO₂ 薄膜的 SEM 像

Fig. 2 SEM images of Er-TiO₂ thin films with different coating layers: (a) 1 layer; (b) 2 layers; (c) 3 layers; (d) 4 layers

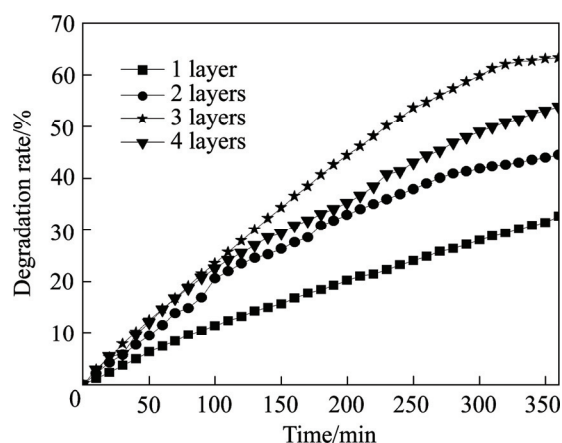


图3 不同涂膜层数对 Er-TiO₂ 薄膜光催化降解率的影响

Fig. 3 Effect of different coating layers on photocatalytic degradation rate of Er-TiO₂ films

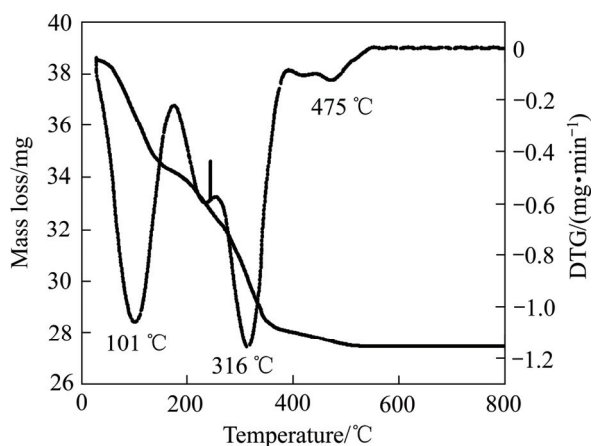


图4 Er-TiO₂ 干凝胶的 TG-DTG 图

Fig. 4 TG-DTG analysis of Er-TiO₂ gel powder

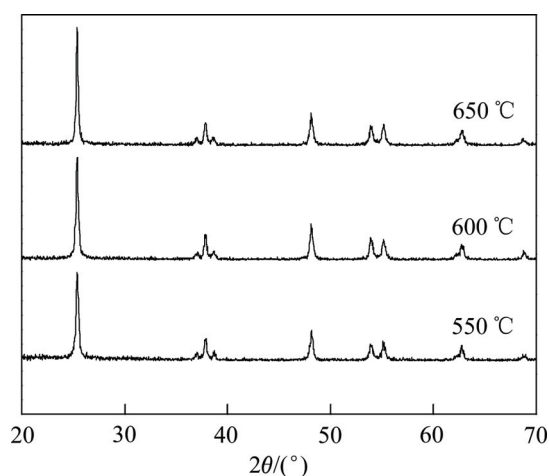


图5 不同煅烧温度下的 Er-TiO₂ 催化剂的 XRD 谱

Fig. 5 XRD patterns of Er-TiO₂ catalysts at different calcination temperatures

尺寸分别为 9.2 nm、13.1 nm、15.8 nm，粒径增大。

2.2.3 SEM 表征

图 6 所示为在不同煅烧温度下煅烧 1 h 制得的薄膜的 SEM 像。由图 6 可看出，当煅烧温度为 550 °C 时，薄膜表面连续且平整，颗粒细小、均匀，孔径较小，孔隙率较高；当煅烧温度升高到 600 °C 时，粒径增大，孔径增大，孔隙率降低。继续提高煅烧温度，颗粒粒径迅速增大，孔径进一步增大，孔隙率降低。

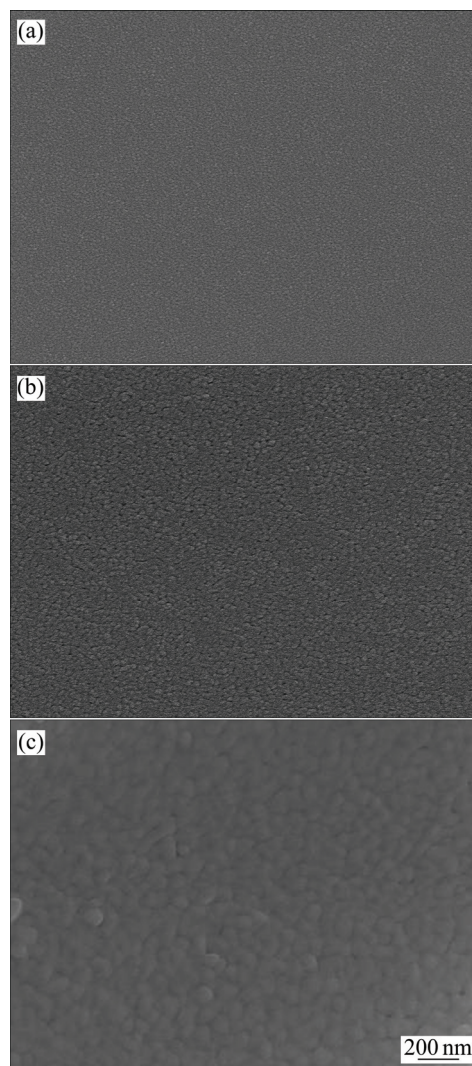


图6 不同煅烧温度下 Er-TiO₂ 薄膜的 SEM 像

Fig. 6 SEM images of Er-TiO₂ films at different calcination temperatures: (a) 550 °C; (b) 600 °C; (c) 650 °C

2.2.4 光催化反应

图 7 所示为不同煅烧温度所得 Er-TiO₂ 薄膜的光催化降解率随时间的变化。由图 7 可看出，当煅烧温度由 550 °C 升高到 650 °C 时，光催化降解率由 60.87% 依次下降至 54.38% 至 48.51%。当温度为 550 °C 时，薄膜中 TiO₂ 粒径最小，孔隙率最高，会使得比表面积

最大, 光催化活性位点最多, 故光催化降解率最高, 继续升高煅烧温度, TiO₂ 粒径明显增大, 光催化活性降低。首先结晶度随温度的提高而升高, 使晶体中的各种缺陷减少, 从而减少光生电子空穴的复合中心, 延长载流子寿命; 同时, 焙烧温度升高, 晶粒变大, 粒径的增大将导致电子与空穴的复合几率增大, 缩短载流子寿命^[27-29]。本研究的最佳煅烧温度为 550 °C。

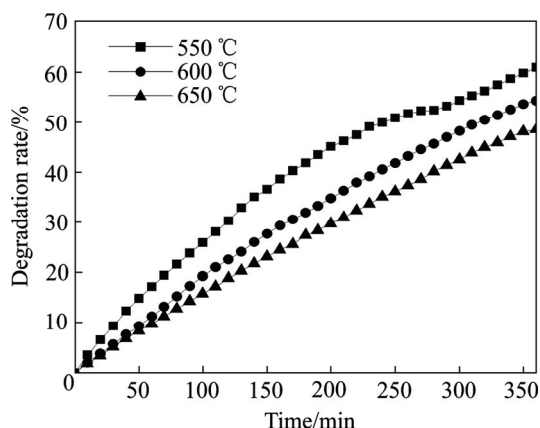


图 7 煅烧温度对 Er-TiO₂ 薄膜光催化降解率的影响

Fig. 7 Effect of calcination temperature on photocatalytic degradation rate of Er-TiO₂ films

2.3 不同煅烧时间对薄膜结构及其光催化性能的影响

2.3.1 XRD 表征

图 8 所示为将含有水溶性壳聚糖 0.04% 的溶胶在 550 °C 下分别煅烧 0.5 h、1 h、2 h 和 3 h 制得的催化

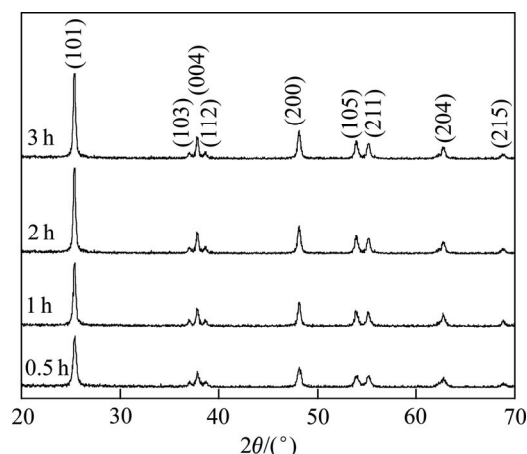


图 8 不同煅烧时间的 Er-TiO₂ 光催化剂的 XRD 谱

Fig. 8 XRD patterns of Er-TiO₂ catalyst at different calcination time

剂的 XRD 谱。由图 8 可看出, 经过对比标准 PDF 卡片(JCPDS 21-1272), 4 个不同热处理时间的催化剂的特征衍射峰均表明为锐钛矿型 TiO₂。当煅烧温度从 0.5 h 逐渐增加到 2 h 时, 衍射峰强度逐渐增强; 当煅烧时间继续延长至 3 h 时, 衍射峰强度无明显变化。根据谢乐公式计算得样品的平均粒径为 8.76 nm、9.01 nm、11.02 nm 和 15.66 nm, 晶粒尺寸逐渐增大。

2.3.2 SEM 表征

图 9 所示为不同煅烧时间下薄膜的 SEM 像。从图 9 中可知, 当煅烧时间为 0.5 h 时, 膜层晶粒均匀性

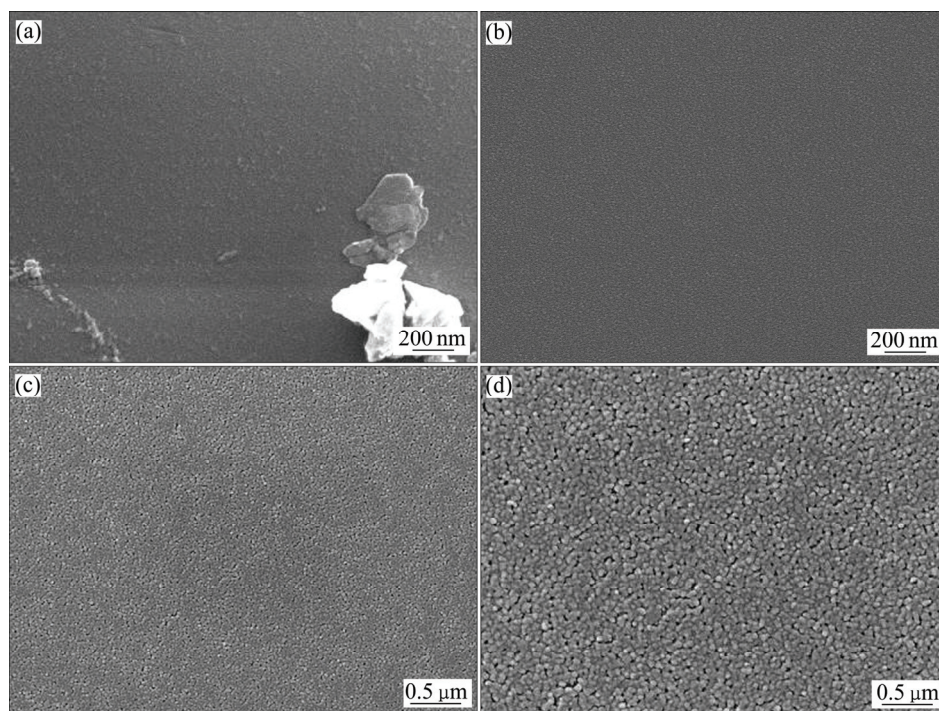


图 9 不同煅烧时间的 Er-TiO₂ 薄膜的 SEM 像

Fig. 9 SEM images of Er-TiO₂ catalyst at different calcination time: (a) 0.5 h; (b) 1 h; (c) 2 h; (d) 3 h

较差。延长煅烧时间至 1 h, 膜层中晶粒细小, 均匀。继续增加煅烧时间, 颗粒粒径明显增大, 孔隙率降低。

2.3.3 光催化反应

图 10 所示为不同煅烧温度下制得薄膜的光催化降解率随时间的变化。由图 10 可看出, 煅烧时间为 0.5、1、2 和 3 h 时, 降解率分别为 30.64%、59.99%、45.12%和 40.86%, 呈现先升高后降低趋势, 煅烧时间为 1 h 时, 降解率最高。这是由于煅烧时间太短, 有机物没有完全去除, 不利于 TiO_2 活性晶型的形成, 而若煅烧时间过长, 导致颗粒尺寸变大, 比表面积降低, 同时膜层的孔隙率降低, 对光的传导能力变差, 因而降低其催化活性。

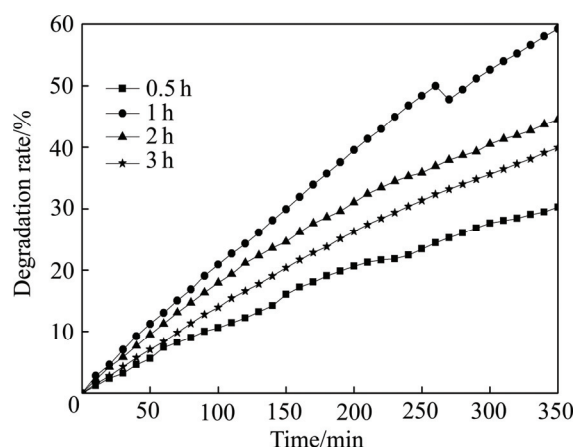


图 10 煅烧时间对 Er-TiO₂ 薄膜光催化降解率的影响

Fig. 10 Effect of calcination time on photocatalytic degradation rate of Er-TiO₂ films

2.4 不同水溶性壳聚糖添加量对薄膜的影响

2.4.1 XRD 表征

水溶性壳聚糖含量为 0.03%~0.05%的溶胶(质量分数), 在 550 °C 下煅烧 1 h 制得的 Er-TiO₂ 催化剂粉末的 XRD 谱如图 11 所示。由图 11 可知, 样品均在 2θ 在 25.1°、37.8°、48.1°、54.1°、55.2°和 62.9°处出现锐钛矿型 TiO₂ 的衍射峰(JCPDS No. 21—1272), 无金红石和板钛矿衍射峰出现, 说明水溶性壳聚糖的加入并不影响 TiO₂ 催化剂晶型。根据谢乐公式计算得不同水溶性壳聚糖含量(0、0.02%、0.03%、0.04%、0.05%(质量分数))溶胶制得的 Er-TiO₂ 催化剂粉末的粒径分别为 12.1、10.2、9.3、8.2、14.4 nm。即水溶性壳聚糖的加入使得催化剂粒径明显减小。当其含量为 0.04%(质量分数)时, 所得晶体粒径最小, 为 8.2 nm, 达到量子化效应范围。量子尺寸效应使 TiO₂ 价带能级和导带能级变成分立的能级, 能隙变宽, 导带电位更负, 价带电位更正, 从而增强了光生电子和空穴的氧化还原能力,

同时, 量子效应也使 TiO₂ 的电荷迁移率增大, 当空间电荷层厚度大于 TiO₂ 的粒径时, 光生载流子通过扩散便可以从粒子内部迁移到表面, 从而光生电子和空穴的扩散速度提高^[30]。在相似的制备条件下, 当以 Span80 为添加剂时, 所得催化剂最小粒径为 13.2 nm, 大于水溶性壳聚糖为添加剂制得的催化剂最小粒径 8.2 nm^[21]。这可能是由于 Span80 仅含有能与无机粒子作用的羟基, 而水溶性壳聚糖不但含有羟基, 而且含有氨基。水溶性壳聚糖与无机粒子的作用力更强, 对无机粒子的分散性更好, 使其粒径更小。较小的粒径会带来更大的比表面积和更高的催化活性。

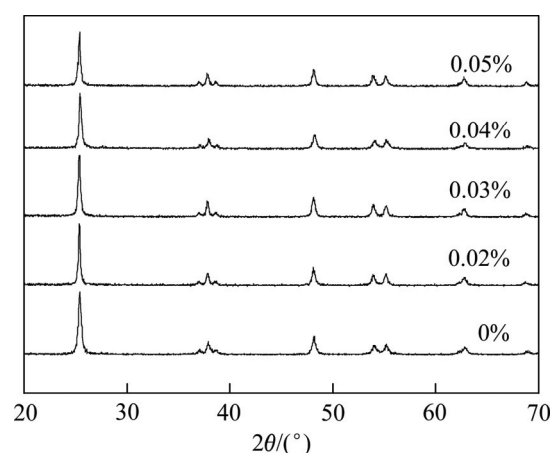


图 11 不同水溶性壳聚糖含量溶胶制得催化剂的 XRD 谱

Fig. 11 XRD patterns of Er-TiO₂ catalysts prepared from sol with different amount of water-soluble chitosan and pure TiO₂ catalysts

2.4.2 SEM 表征

图 12 所示为不同水溶性壳聚糖含量的溶胶涂膜 3 次后经 550 °C 煅烧 1 h 制得的 Er-TiO₂ 薄膜的 SEM 像。由图 12 可知, 不含添加剂的溶胶制得的薄膜, 表面颗粒大小不均匀, 而水溶性壳聚糖的含量较低时 ($\leq 0.04\%$ (质量分数)), 薄膜中颗粒均匀细小。在水溶性壳聚糖添加量为 0.05%(质量分数)时, 颗粒大小不一, 出现团聚现象, 观察到较大的颗粒。由此可见, 适宜含量的水溶性壳聚糖有助于调节 TiO₂ 颗粒的粒径大小, 使其均一、细小, 且膜层平整、均匀。

2.4.3 BET 表征

样品的 N₂ 吸附-脱附等温线及孔径分布如图 13 所示, 溶胶中含有 0.04% 水溶性壳聚糖制得样品与不含水溶性壳聚糖制得样品的吸附等温线均属于 IV 型, P/P_0 为 0.4~1.0 时, 有典型的滞后环, 表明该材料具有介孔孔道。与不添加添加剂相比(3~12 nm), 添加水溶性壳聚糖(0.04%)使膜材料(3~6 nm)孔径变小, 且孔径

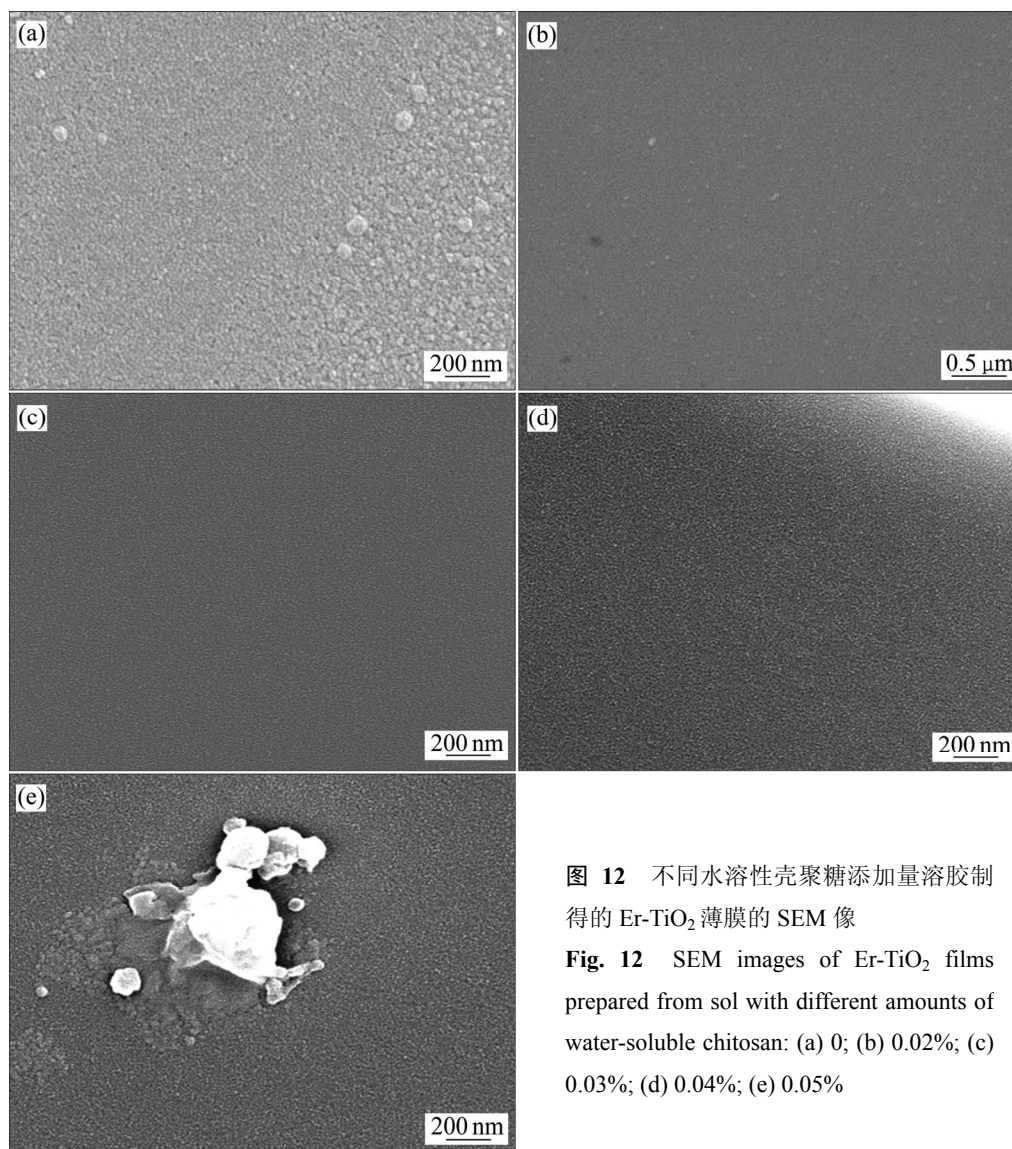


图 12 不同水溶性壳聚糖添加量溶胶制得的 Er-TiO₂ 薄膜的 SEM 像

Fig. 12 SEM images of Er-TiO₂ films prepared from sol with different amounts of water-soluble chitosan: (a) 0; (b) 0.02%; (c) 0.03%; (d) 0.04%; (e) 0.05%

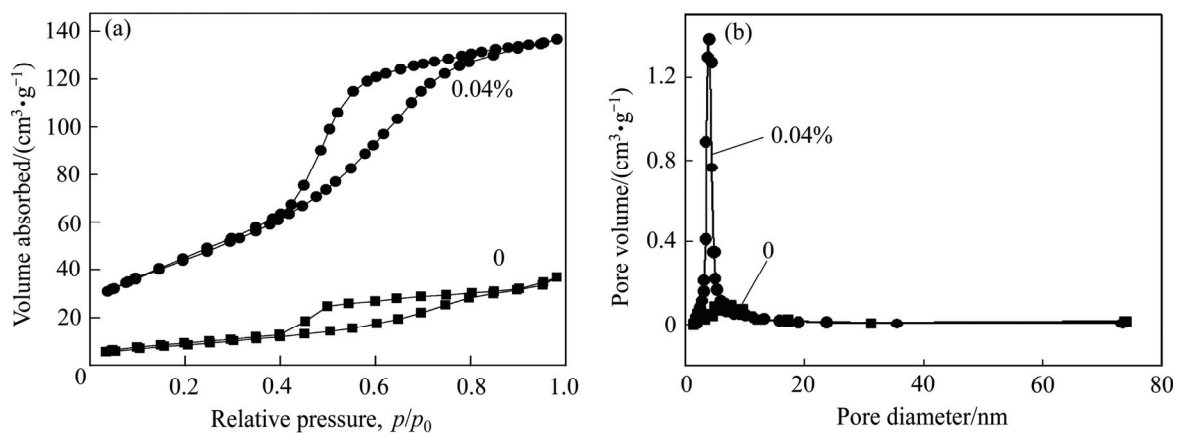


图 13 水溶性壳聚糖含量为 0 和 0.04% 溶胶制得的 Er-TiO₂ 催化剂的 N₂ 吸附-脱附等温线图及孔径分布图

Fig. 13 N₂ absorption-desorption isotherms and pore size distribution of Er-TiO₂ catalysts prepared with 0 and 0.04% water-soluble chitosan

分布较窄;两个催化剂的结构参数见表1,添加水溶性壳聚糖样品的BET比表面积为 $143\text{ m}^2/\text{g}$,介孔孔容为 $0.13\text{ cm}^3/\text{g}$,显著大于没有添加剂的溶胶制备的样品($32\text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.06\text{ cm}^3/\text{g}$),亦大于以Span80为添加剂制备的样品的比表面积($99\text{ m}^2/\text{g}$)和介孔孔容($0.1\text{ cm}^3/\text{g}$)^[20]。

表1 水溶性壳聚糖含量为0和0.04%溶胶制得的Er-TiO₂催化剂的结构参数

Table 1 Textural parameters of Er-TiO₂ catalysts modified by 0 and 0.04% water-soluble chitosan

Water-soluble chitosan content, w/%	BET area/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Meso pore volume/ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	Pore diameter/ nm
0	32	0.06	6.9
0.04	134	0.13	3.5

2.4.4 光催化降解率

图14所示为水溶性壳聚糖含量分别为0、0.02%、0.03%、0.04%和0.05%的溶胶制备的薄膜的光催化降解率随时间的变化。由图14可知,6 h的光催化降解率依次为38.2%、41.8%、47.4%、64.6%、56.7%。当水溶性壳聚糖添加量为0.04%时,薄膜的光催化降解率最高为64.6%。本课题组以Span80为添加剂制备的多孔Er-TiO₂薄膜,与本研究相同的实验条件:膜面积 254 mm^2 ,模拟可见光为光源,30 mL浓度为7.8 mg/L的甲基橙溶液,6 h的光催化反应,甲基橙的降解率为55.23%^[20]。WANG等^[18]制备致密Er-TiO₂薄膜,膜面积为 $1935\text{ mm}^2\times 5$,紫外光为光源,250 mL浓度

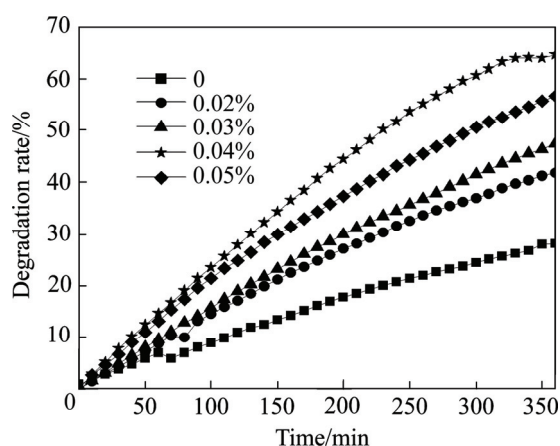


图14 水溶性壳聚糖含量对Er-TiO₂薄膜的光催化降解率的影响

Fig. 14 Effect of water-soluble chitosan content on photocatalytic degradation rate

为8 mg/L的甲基橙溶液,1 h的光催化反应,甲基橙的降解率为22.65%。本研究光催化反应进行1 h时,甲基橙的降解率为14.7%。由此可见,以水溶性壳聚糖为添加剂制备的多孔Er-TiO₂薄膜具有较高的光催化活性。这是由于水溶性壳聚糖为添加剂,可使催化剂颗粒尺寸达到8.2 nm,产生量子尺寸效应,光生电子和空穴的扩散速度提高,氧化还原能力增强。此外,TiO₂粒径减小,使催化膜的比表面积增大,活性位点增多。

3 光催化反应的动力学模拟

尽管采用Er-TiO₂作催化剂,在紫外或可见光下光催化降解甲基橙的反应已经被大量研究,但是该反应机理仍然不明确。大量研究表明,以TiO₂为催化剂,各种颜料的光催化氧化降解速率符合Langmuir-Hinshelwood动力学模型,该模型如下:

$$r = -\frac{dc}{dt} = k_r \frac{K_a c}{1 + K_a c} \quad (2)$$

式中: r 是甲基橙的降解速率($\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{min})$); c 是甲基橙的浓度(mol/L); t 是光照射时间; k_r 是反应速率常数($\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{min})$); K_a 是反应物的吸附系数。

将方程(2)积分得到方程式(3),

$$t = -\frac{1}{k_r K_a} \ln \left(\frac{c}{c_0} \right) + \frac{c_0}{k_r} \left(1 - \frac{c}{c_0} \right) \quad (3)$$

式中: c/c_0 是未降解的甲基橙占总的甲基橙的分数,与照射时间相关。

存在两种极端情况:1)当初始甲基橙浓度足够低或者甲基橙在催化剂上的吸附足够微弱(即 $K_a c \ll 1$),方程式(2)简化成近似一级反应方程,其积分式如下:

$$t = -\frac{1}{k_{ap}} \ln \frac{c}{c_0} \quad (4)$$

$k_{ap}=k_r K_a$ 是一级反应的表现速率常数。

2)当初始甲基橙浓度较高时,或者甲基橙在催化剂上的吸附作用较强($K_a c \gg 1$),甲基橙的降解速率为常数,方程(2)的积分形式如下:

$$t = \frac{c_0}{k_r} \left(1 - \frac{c}{c_0} \right) \quad (5)$$

如果反应物和产物在催化剂上存在竞争吸附,方程(2)的积分形式可表示如下:

$$t = -\frac{1 + \alpha c_0}{k_r K_a} \ln \frac{c}{c_0} + \frac{(1 - \alpha / K_a) c_0}{k_r} \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) \quad (6)$$

式中: α 产物在催化剂上竞争吸附的参数, 显然, 如果光催化降解产物不在催化剂上吸附, 则 $\alpha = 0$ ^[21]。

薄膜光催化降解甲基橙的动力学模拟结果如图 15 所示, 模拟公式及参数见表 2。不含添加剂的致密薄膜光催化降解率随时间的动力学模拟结果符合式(4), 说明反应物在催化剂上的吸附很微弱; 而多孔结构的薄膜光催化降解率随时间的动力学模拟结果符合式(6)说明反应物及产物在催化剂上存在竞争吸附。多孔薄膜的反应速率常数远大于致密薄膜的反应速率常数。

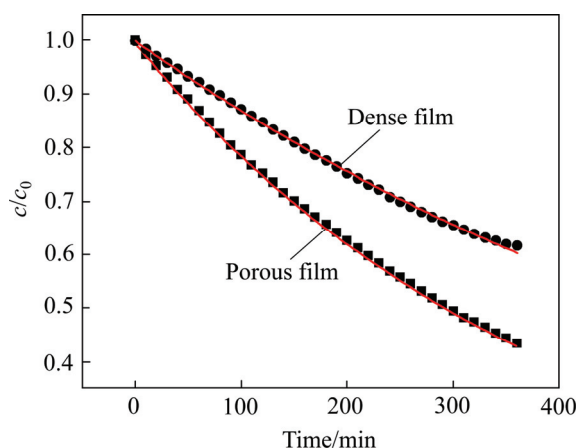


图 15 c/c_0 随时间的变化图

Fig. 15 Change of c/c_0 with time

表 2 模拟公式及参数

Table 2 Model equations and parameters

Film	Model equation	Model parameter	R^2
Dense	(4)	$k_{ap}(=k_r K_a)=1.4 \times 10^{-3} \text{ L/min}$	0.9989
Porous	(6)	$k_t=3.3 \times 10^{-2} \text{ mol/(L} \cdot \text{min)}$ $K_a=7.2 \times 10^{-1} \text{ L/mol}$ $\alpha=4.4 \times 10^3 \text{ L/mol}$	0.9999

4 结论

1) 涂膜层数为两层以上时, 可得到连续、完备的薄膜。涂覆 3 层时得到的膜颗粒细小, 分布均匀, 具有最好的催化活性。

2) 煅烧温度高于 550 °C 才可以确保有机物全部煅烧除去, 此时得到的膜具有最高的光催化活性。随着煅烧温度的升高, TiO₂ 颗粒迅速增大, 光催化活性

逐渐降低。

3) 随着煅烧时间的延长, 结晶度逐渐增加, 颗粒粒径增大, 煅烧 1 h 时得到薄膜光催化活性最好。

4) 水溶性壳聚糖可使催化剂的粒径明显减小, 比表面积显著增大, 当水溶性壳聚糖含量为 0.04%(质量分数)时, 最小粒径达到 8.2 nm, 光催化降解率最高, 达到 64.6%。

REFERENCES

- [1] 张卫华, 李晓彤, 徐松, 王卫东, 徐洪军, 李忠玉. 二氧化钛光催化效率影响因素的研究[J]. 吉林化工学院学报, 2009, 26(4): 44–48.
ZHANG Wei-hua, LI Xiao-tong, XU Song, WANG Wei-dong, XU Hong-jun, LI Zhong-yu. Study on the influence factors of photocatalysis efficiency of titanium dioxide[J]. Journal of Jilin Institute of Chemical Technology, 2009, 26(4): 44–48.
- [2] ZHAO Zhen, SONG Ji-ling, ZHENG Jia-hong, LIAN Jian-she. Optical properties and photocatalytic activity of Nd-doped ZnO powders[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(5): 1434–1439.
- [3] MI Qian, CHEN Dai-quan, HU Jun-cheng, HUANG Zheng-xi, LI Jin-lin. Nitrogen doped graphene/CdS hollow spheres nanocomposite with enhanced photocatalytic performance[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2013, 34: 2138–2145.
- [4] MIGNOTTE C. EXAFS studies on erbium-doped TiO₂ and ZrO₂ sol-gel thin films[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2001, 291: 56–77.
- [5] DEUK Y L, JINTAE K, JUHYUN P. Effect of Er doping on optical band gap energy of TiO₂ thin films prepared by spin coating[J]. Current Applied Physics, 2013, 13: 1301–1305.
- [6] FANG Q, MEIER M, YU J J, WANG Z M, ZHANG J Y, WU J X, KENYON A, HOFFMANN P. FTIR and XPS investigation of Er-doped SiO₂-TiO₂ films[J]. Materials Science and Engineering B, 2003, 105: 209–213.
- [7] LIANG Chun-hua, HOU Mei-fang, ZHOU Shun-gui. The effect of erbium on the adsorption and photodegradation of orange I in aqueous Er³⁺-TiO₂ suspension[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 138: 471–478.
- [8] DU Jun, GU Xin, WU Qi. Hydrophilic and photocatalytic activities of Nd-doped titanium dioxide thin films[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(8): 2601–2607.
- [9] 李少妮. 钕掺杂二氧化钛膜的制备及其光催化性能研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2014.
LI Shao-ni. Preparation of Er-doped TiO₂ films and the study of their photocatalytic activity[D]. Taiyuan: Taiyuan University and Technology, 2014.
- [10] CHOI H, STATHATOS E, DIONYSIOS 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: 60–67.
- [11] HYEOK C, ELIAS S, DIONYSIOS D. Synthesis of nanocrystalline photocatalytic TiO_2 thin films and particles using sol-gel method modified with nonionic surfactants[J]. *Thin Solid Films*, 2006, 510: 107–114.
- [12] LUMINITA A, ANCA D. TiO_2 thin films for dyes photodegradation[J]. *Thin Solid Films* 2007, 515: 6294–6297.
- [13] LIU Kun, ZHU Lian-jie, LI Nai-xuan, SUN You-guang, LI Hong-bin, ZHU Xu-chen. Solvothermal synthesis of mesoporous slabstone-like TiO_2 and its photodegradation preference in a methyl orange-rhodamine B mixture solution[J]. *Cryst Res Technol*, 2012, 47(10): 1088–1094.
- [14] CHANG C H, GOPALAN R, LIN Y S. A comparative study on thermal and hydrothermal stability of alumina, titania and zirconia membranes[J]. *Membrane Science*, 1994, 91(1/2): 27–45.
- [15] PETERSON R A, ANDERSON M A, HILL C G. Development of TiO_2 membranes for gas phase nanofiltration[J]. *Membrane Science*, 1994, 94: 103–109.
- [16] 陈霞, 陆改玲, 周灏, 计晶晶. PEG对二氧化钛薄膜微观结构和光催化性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2016, 35(1): 302–309.
- CHEN Xia, LU Gai-ling, ZHOU Yun, JI Jing-jing. Effect of PEG on the microstructure and photocatalytic activity of TiO_2 films[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2016, 35(1): 302–309.
- [17] AUST U, BENFER B, DIETZE M. 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.
- [18] WANG Xiao-dong, SHI Fang, HUANG Wei, FAN Cai-mei. Synthesis of high quality TiO_2 membranes on alumina supports and their photocatalytic activity[J]. *Thin Solid Films*, 2012, 520: 2488–2492.
- [19] LEE D Y, KIM J, PARK J, KIM Y, LEE I K, LEE M H, KIM B Y. Effect of Er doping on optical band gap energy of TiO_2 thin films prepared by spin coating[J]. *Current Applied Physics*, 2013, 13: 1301–1305.
- [20] 王茹, 徐悦华, 陈明洁, 贾金亮. 钕掺杂对玻璃表面 TiO_2 薄膜光催化性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2009, 19(10): 1866–1871.
- WANG Ru, XU Yue-hua, CHEN Ming-jie, JIA Jin-liang. Effect of erbium doping on photocatalytic properties of TiO_2 films on glass surface[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2009, 19(10): 1866–1871.
- [21] 李少妮. 钕掺杂二氧化钛膜的制备及其光催化性能研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2014.
- LI Shao-ni. Preparation of Er-doped TiO_2 films and the study of their photocatalytic activity[D]. Taiyuan: Taiyuan University and Technology, 2014.
- [22] WANG Xiao-dong, SHI Fang, GAO Xiao-xia, FAN Cai-mei, HUANG Wei, FENG Xian-she. A sol-gel dip/spin coating method to prepare titanium oxide films[J]. *Thin Solid Films*, 2013, 548: 34–39.
- [23] 冯明光, 许谦, 徐均焕. 生物学实验中的湿度控制: 改良的装置及工作原理[J]. *应用生态学报*, 1999, 10(3): 357–361.
- FENG Ming-guang, XU Qian, XU Jun-huan. Humidity control in biological experiments: modified device and methodology[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 1999, 10(3): 357–361.
- [24] BLANCO E, GONZA J M, RAMI M. Photocatalytic TiO_2 sol-gel thin films: Optical and morphological characterization[J]. *Solar Energy*, 2015, 122: 11–23.
- [25] LEAUSTIC A, BABONNEAU F, LIVAGE J. Structural investigation of the hydrolysis-condensation process of titanium alkoxides $\text{Ti}(\text{OR})_4$ ($\text{OR}=\text{OPr-iso}$, OEt) modified by acetylacetone. I. Study of the alkoxide modification[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 1989, 1: 240–247.
- [26] ACIK I O, MADARÁSZ J, KRUNKS M, TÖNSUAADU K, POKOL G, NIINISTÖ L. Titanium(IV) acetylacetonate xerogels for processing titania films[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2009, 97 (1): 39–45.
- [27] 胡煜艳, 钱清华, 刘畅, 周雪峰, 冯新, 陆小华. 焙烧温度对 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 薄膜光电化学和光催化的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2007, 17(10): 1711–1717.
- HU Yu-yan, QIAN Qing-hua, LIU Chang, ZHOU Xue-feng, FENG Xin, LU Xian-hua. Effect of calcined temperature on photoelectrochemical and photocatalytic properties of $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ thin films[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2007, 17(10): 1711–1717.
- [28] 李玉光. 焙烧的P-25 TiO_2 微结构特征和光催化活性[J]. *物理化学学报*, 1999, 15(1): 82–86.
- LI Yu-guang. Microstructure characteristics and photoreactivity of calcined P-25 TiO_2 [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1999, 15(1): 82–86.
- [29] KOZLOV D V, PATTKSLMS E A, SAVNIOV E N. The comparative studies of titanium dioxide in gas-phase ethanol photocatalytic oxidation by the FTIR in situ method[J]. *Appl Catal B-Euviron*, 2000, 24(1): L7–L12.
- [30] ZHANG Z, WANG C C, ZAKARIA R, YING J Y. Role of particle size in nanocrystalline TiO_2 -based photocatalysts[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102(52): 10871–10878.

Preparation of porous Er-TiO₂ films and their photocatalytic performance

WANG Xiao-dong¹, HUANG Yu-jiao¹, LI Shao-ni¹, HUANG Wei¹, FENG Xian-she^{1,2}

(1. Key Laboratory of Coal Science and Technology of Ministry of Education and Shanxi Province,
Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2. Department of Chemical Engineering, University of Waterloo, Waterloo Ontario N2L3G1, Canada)

Abstract: The porous Er-TiO₂ films were prepared using water-soluble chitosan (WSC) as additive, Er(NO₃)₃·5H₂O as source of Er element we created by dip/spin-coating method. The effects of the preparation parameters, including the number of coating layers (1–4), calcination temperature (550–650 °C), calcination time (0.5–3 h) and the content of WSC in sol (0–0.05% (mass fraction)) on the structure and performance of the films were investigated. The films were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), thermal analysis (TG-DTG) and nitrogen adsorption method (BET). The photocatalytic degradation reaction of methyl orange was chosen to evaluate the photocatalytic performance. The results show that the highest quality film is obtained by sol with 0.04% (mass fraction) of WSC, 3 layers, the calcination temperature of 550 °C, and calcination time of 1 h. With this film, the degradation rate of 7.8 mg/L methyl orange solution reaches up to 64.6% under simulated solar light after 6h photocatalytic reaction.

Key words: water-soluble chitosan; erbium-doped; titanium dioxide film; photocatalysis; simulated solar light

Foundation item: Project(21201130) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2016-06-28; **Accepted date:** 2016-11-30

Corresponding author: HUANG Wei; Tel: +86-351-6018073; E-mail: huangwei@tyut.edu.cn

(编辑 李艳红)