

水热-模板剂法制备纳米 La(S,C)-TiO₂ 阵列膜

许珂敬, 西金涛

(山东理工大学 材料科学与工程学院, 淄博 255049)

摘要: 以多孔陶粒为载体, 采用低温水热-模板剂法制备复合掺杂的 La(S,C)-TiO₂ 阵列膜, 研究水热反应温度、非离子型高分子模板剂用量和 La、S 复合掺杂的协同效应对纳米 TiO₂ 膜性能的影响, 并通过 XRD、BET、EDS 和 SEM 等手段进行表征。结果表明: 水热反应温度为 150 °C, 反应时间控制在 10 h 时可得到锐钛矿相的 TiO₂ 膜; 模板剂 P123 用量为 0.03(与 Ti 的摩尔比)时, 可以将 TiO₂ 颗粒的比表面积从 146 m²/g 提高到 240 m²/g, 并形成有序排列的阵列膜; 适量地复合掺杂 La 和 S(C), 可使 TiO₂ 膜的光催化活性大大提高, 在 3 h 内将甲基橙完全降解。

关键词: 阵列膜; 模板剂; 水热法; 复合掺杂; 光催化活性

中图分类号: O643

文献标识码: A

Preparation of nano-La (S, C)-TiO₂ oriented films by hydrothermal-templating method

XU Ke-jing, XI Jin-tao

(School of Materials Science and Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China)

Abstract: The La(S,C)-TiO₂ oriented films were prepared on porous hadites by hydrothermal-templating method at low temperatures. The effects of the hydrothermal reaction temperature, addition of template agents, synergism effect of La/S codoping on the performances of nano-TiO₂ films were studied. The performances of the films were characterized by XRD, UV-Vis BET, EDS and SEM. The results show that the TiO₂ film with anatase phase is obtained when the hydrothermal reaction temperature is 150 °C and the reacting time is 10 h. The oriented film is obtained when the molar ratio of template P123 to Ti is 0.03, and the specific surface area of particles in the film increases from 146 m²/g to 240 m²/g. The appropriate amount of La and S codoping greatly improves the photocatalytic activity of TiO₂ film, which fully decomposes methyl orange in water within 3 h.

Key words: oriented film; templating agent; hydrothermal method; codoping; photocatalytic activity

纳米 TiO₂ 半导体光催化剂具有抗菌消毒、空气净化、防雾防烟和自洁去污、光降解、水处理和抗癌等功能, 但纳米 TiO₂ 光催化剂只在紫外光下具有很高的光催化活性和化学稳定性, 而对太阳光中的可见光吸收活性很低。可以通过对制备方法的改进和利用微量元素或离子的掺杂等多种方法来改善纳米 TiO₂ 可见

光吸收活性。利用掺杂手段改善其光催化活性已成为当今的热点, 其中采用过渡元素如 Fe 和 Zn^[1-2], 稀土元素如 Eu、Ce 和 Y^[3-4], 非金属元素 N、S 和 B 等^[5-7] 作为掺杂剂的研究较多。稀土元素具有 4f 电子构型, 易产生多电子组态, 具有复杂而丰富的能级结构和光谱特性。将稀土掺杂到半导体纳米材料中具有强吸收、

基金项目: 山东省自然科学基金资助项目(Y2008F50)

收稿日期: 2009-03-09; 修订日期: 2009-08-25

通信作者: 许珂敬, 教授; 电话: 0533-2782232; E-mail: xukj@sdut.edu.cn

选择性好、热稳定性好、电子型导电性和光催化活性高等特点。而非金属元素的掺杂能满足提高TiO₂可见光吸收活性并能长期稳定的需要,因为这些元素如N、S和F等在元素周期表中位于O元素的附近,可以有效地取代TiO₂中的部分O元素,它们的P电子与O的2P电子混合后会使TiO₂的能隙变窄。而复合掺杂可以产生不同掺杂元素间的某些协同效应,更完善TiO₂的光催化性能。复合掺杂的研究主要包括过渡金属间、稀土金属间、非金属间以及过渡金属与稀土金属间、过渡金属与非金属元素间、贵金属与非金属间^[8-12]的复合。

本文作者采用粉煤灰和粘土等制备了孔隙率大于60%的不同形状的陶粒。一种是闭孔率10%,开孔率50%的扁平状陶粒,可以漂浮在水面,巨大的比表面积可使其与漂浮在水面上的油充分接触和吸附;另一种是开孔率大于60%的椭球状陶粒,可以沉于水中。采用上述陶粒为载体,采用水热法制备具有杀菌和紫外-可见光高催化活性La(S,C)-TiO₂阵列膜,旨在对鱼池的杀菌、过滤和含油废水进行有效处理。

1 实验

1.1 多孔陶粒载体的制备

以粉煤灰、高岭土、生石灰和玻璃粉为原料,以少量TiO₂或Ti(OH)₄为烧结助剂,以碳酸氢铵为发泡剂,以水为粘结剂,按适当比例混合均匀造粒(粒径为15~20 mm)后置于微波下迅速发泡和干燥(粒径长到30~50 mm),在1100~1150℃下烧结得到可以浮于水面上的扁平状陶粒或可以沉于水中的椭球状陶粒。为使扁平状陶粒浮于水面,在原料中添加适量的由碎玻璃破碎而成的玻璃粉,在烧结过程中,玻璃粉会造成10%左右的闭孔率,开孔率控制在50%可使扁平状陶粒浮于水面上。而沉于水中的椭球状陶粒的开孔率应大于55%。

1.2 催化剂的制备

以钛酸丁酯(Ti(OC₄H₉)₄)为TiO₂的前驱体,以硝酸镧(La(NO₃)₃·6H₂O)为掺杂La的源物质,以硫脲((NH₂)₂CS)作为掺杂S和C的源物质,以聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙烯三嵌段共聚物(PEO₂₀PPO₇₀PEO₂₀)P123为模板剂,采用低温水热法制备纳米光催化剂。水热温度控制在110~160℃范围内,水热反应时间根据前期研究工作^[13]设定为10 h;模板剂用量设定为0.010~0.035^[14](与Ti的摩尔比);掺杂剂的用量根据前

期研究工作^[4, 14]设定为La与Ti的摩尔比为0.005, Ti(OC₄H₉)₄与((NH₂)₂CS)的摩尔比为3:1。为方便表征,采用以上相同的方法制备用于XER测试的粉末、用于UV-Vis测试的以载玻片为载体的光催化剂膜和用于废水处理的以多孔陶粒为载体的光催化剂膜。

1.3 性能表征

采用DNJ-79型旋转粘度计测定溶胶粘度;采用BELSORP-MAX高性能比表面和孔径测试仪测试样品的比表面积;试样的物相采用D8 ADVANCE型X射线粉末衍射仪测试分析;吸收光谱采用TU-1901型双光束紫外-可见分光光谱仪分析;采用Sirion 200型扫描电子显微镜测定试样的外貌和颗粒大小;INCA Energy型X射线能谱仪作为Sirion 200型扫描电子显微镜的附件可用于半定量分析试样的元素成分。

1.4 光催化动力实验

将4个上述所制椭球状陶粒试样置于200 mL浓度为10 mg/L的甲基橙溶液中,并采用磁力搅拌4 h,使吸附达到平衡后再进行光降解反应。将其置于300 W高压汞灯下15~20 cm处,在灯启动正常后开始计时,每30 min取样一次测试其吸光度。溶液的浓度和吸光度成正比,其降解率可以表示为 $[(C_0 - C_t)/C_0] \times 100\%$ 。其中C₀为溶液的初始吸光度,C_t为溶液光照一定时间后的吸光度,以C₀-C_t表示光照一段时间后溶液中残留的甲基橙浓度。

2 结果与讨论

2.1 水热反应温度对La(S,C)-TiO₂光催化剂性能的影响

将所制备的La(S,C)-TiO₂溶胶置于密封的水热反应釜中,将反应温度从110℃调节到160℃,反应时间为10 h。不同反应温度下制得的样品的XRD谱如图1所示。由图1可以看出,水热反应温度在110℃时,锐钛矿相二氧化钛开始形成,但是特征峰很弱,随着温度的升高,在130℃时锐钛矿相特征峰比较明显,2θ角为25.3°处的(101)峰值比120℃时的更高,而37.8°处的(004)峰值强度大于48.9°处的(200)峰值强度。反应温度为140和150℃时,37.8°处的(004)峰值强度均大于48.9°处的(200)峰值强度。而标准锐钛矿谱(004)峰值强度小于(200)峰值强度。由此可以推断,水热反应过程促进了(004)晶面生长,而相对来说(200)晶面生长较慢。

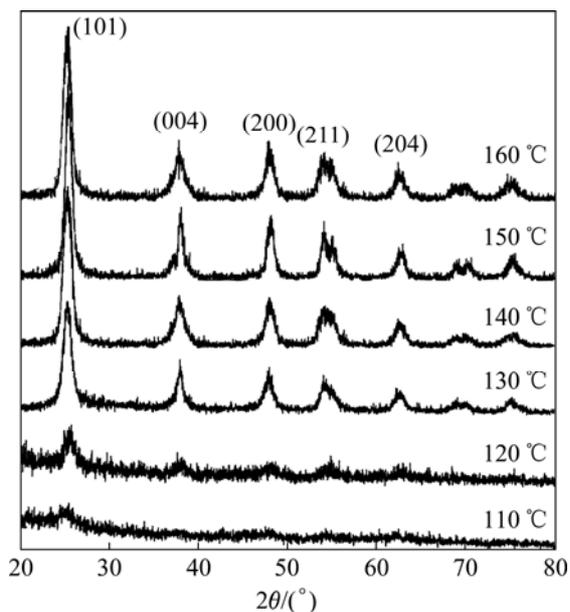


图1 在不同水热反应温度下 TiO₂ 粉末的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of nano-TiO₂ calcined at different hydrothermal temperatures

对比各反应温度下的 XRD 谱可知,从 110 开始出现锐钛矿特征峰开始,随着反应温度的升高,锐钛矿相强度逐渐增大;在反应温度为 150 时锐钛矿相特征峰强度最大,而在 160 时锐钛矿相特征峰强度略有下降,与 140 下锐钛矿相峰值相当。由此推断,水热法制备锐钛矿相 TiO₂ 的最佳反应温度为 150 ,在该最佳反应温度下制得的 La(S, C)-TiO₂ 膜的形貌如图 2 所示。

对比溶胶-凝胶法制备的 TiO₂ 膜内颗粒形貌^[4],水热法制备的纳米 TiO₂ 膜粒度均匀,结构致密,负载量大。测得水热法制得的粉体试样的比表面积为 146 m²/g,与溶胶-凝胶法制备的粉体相比,比表面积提高了 17 m²/g。

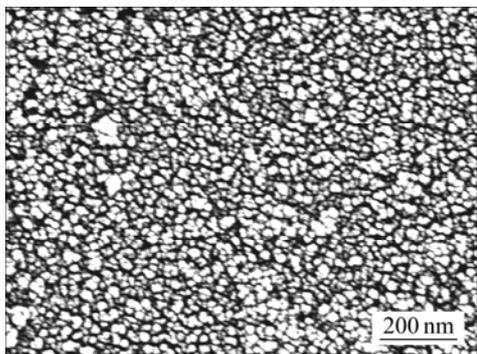


图2 水热反应温度 150 下 TiO₂ 薄膜的 SEM 像

Fig.2 SEM image of nano-TiO₂ film at hydrothermal temperature of 150

2.2 模板剂 P123 用量对 La(S,C)-TiO₂ 光催化剂性能的影响

将水热反应温度设定为 150 ,水热反应时间设定为 10 h,掺 La 和 S 量分别为 0.05% La(摩尔分数,以 Ti 为基准)、Ti(OC₄H₉)₄ 与 ((NH₂)₂CS) 摩尔比 3:1,只改变模板剂 P123 用量,按 P123/Ti 摩尔比为 0.010~0.035 的添加量所制得的粉体试样的比表面积与模板剂用量的关系如图 3 所示。由图 3 可以看出:未添加 P123 的试样的比表面积为 146 m²/g;而添加 0.010 的 P123 时,比表面积达到 163 m²/g;添加量为 0.030 时,比表面积最高,达到 240 m²/g;而添加量为 0.035 时,比表面积有所下降。

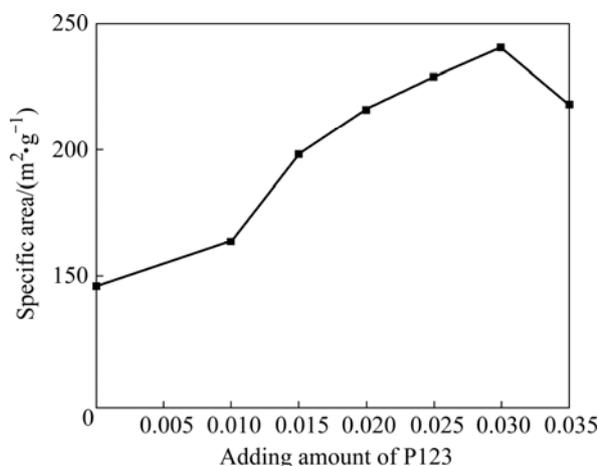


图3 P123 添加量对 La/S-TiO₂ 颗粒比表面积的影响

Fig.3 Influence of adding amount of P123 on specific surface area of TiO₂

图 4 所示为不同 P123 添加量试样的 SEM 像。从图 4 可以看出:随着 P123 添加量的增加,膜内颗粒趋向于定向有序排列;当 P123 添加量达到 0.030 时膜内颗粒均匀而有序地排列,且排列的密度较大。从图 4(e)可以看出,每个颗粒表面均呈毛茸状,具有较大的比表面积。由此可见,模板剂 P123 具有很大的作用。P123 为聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙炔 [PEO-PPO-PEO],分子式为 EO₂₀PO₇₀EO₂₀,其平均相对分子质量为 5 650,是用共价键将亲水的 EO 链段和疏水的 PO 链段联结在一起的高分子三嵌段共聚物,可作为非离子型的高分子结构导向模板剂。当 P123 达到一定浓度时在乙醇溶液或水溶液中形成胶束,继续增加其浓度胶束将自组装成不同的形状。当体系中存在钛酸丁酯时,EO 链段上的 O 原子与 Ti 原子间通过弱的配位键形成冠醚型络合物。在酸性条件下,钛酸丁酯上的异丙酯基容易发生水解反应,生成的 Ti—OH 能够优先与邻近胶束上的 EO 链段形成

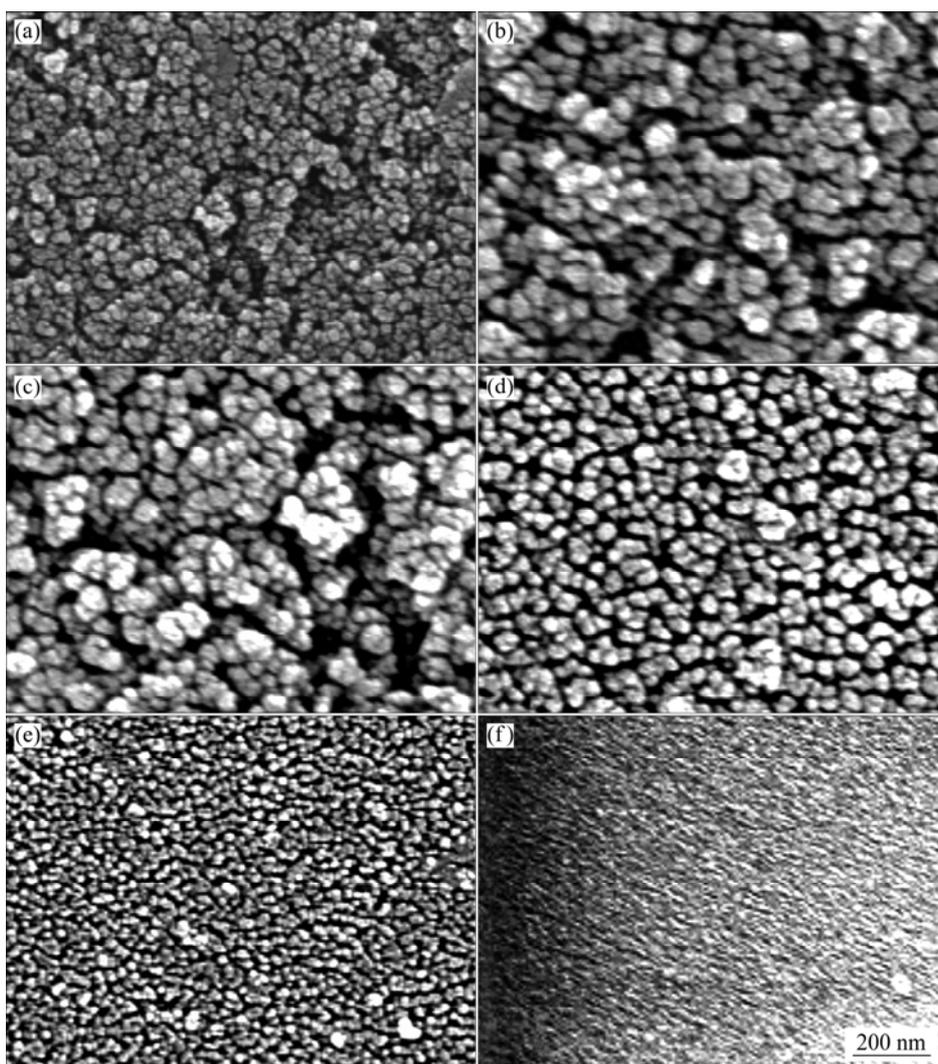


图 4 不同 P123 添加量的 La/S-TiO₂ 膜的 SEM 像

Fig.4 SEM images of nano-TiO₂ films with different adding amounts of P123: (a) 0.010; (b) 0.015; (c) 0.020; (d) 0.025; (e) 0.030; (f) 0.035

氢键配位交联, 嵌段共聚物胶束在配位氢键的作用下进一步发生微观相分离, 胶束尺寸增大, 有利于交联络合物自组装成介观有序的结构; 同时无机物 Ti—OH 间相互聚合, 在胶束表面形成有序的无机聚合物。模板剂 P123 溶解后留下定向有序的 TiO₂ 颗粒排列^[15]。

图 5 所示为不同试样对甲基橙的光催化降解率与光照时间的关系。由图 5 可见, P123 添加量在 0.010~0.035 范围内, La(S,C)-TiO₂ 对甲基橙 1 h 内的降解率随添加量的增加而增大, 高达 86.7%。当添加量超过 0.030 时, 降解率急剧下降, 特别是当添加量达到 0.035 时, 降解效果与纯 TiO₂ 的类似, 并且随着光照时间的增加, 降解率几乎没有变化。可能是由于 P123 添加量大, 在反应溶液中状态发生改变, 胶束状结构被改

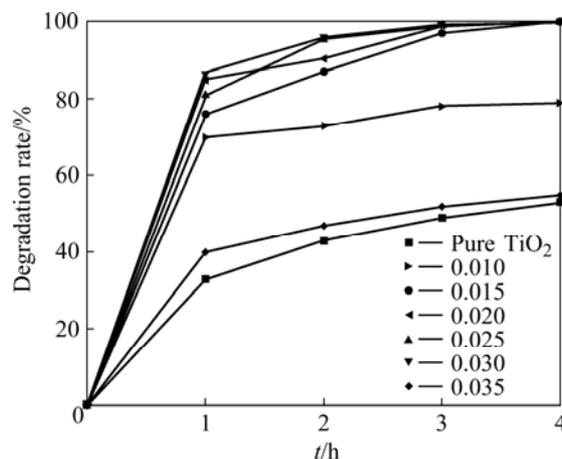


图 5 不同 P123 添加量的 La/S-TiO₂ 膜的光催化活性

Fig.5 Photocatalytic activity of nano-TiO₂ films with different adding amounts of P123

变, 吸附到载体表面, 阻止了载体对 La(S,C)-TiO₂ 颗粒的负载, 造成 TiO₂ 含量较少, 这与图 4(f)是一致的。

3 结论

1) 水热反应温度为 150 (反应时间为 10 h) 的水热法可以获得锐钛矿相的、具有高比表面积的纳米 TiO₂。

2) 在水热反应过程中模板剂 P123 加入量为 0.030 (与 Ti 的摩尔比) 时, 可以将膜内颗粒的比表面积从 146 m²/g 提高到 240 m²/g, 并形成定向排列的纳米 La(S,C)-TiO₂ 阵列膜。负载这种阵列膜的多孔陶粒可以在数小时内将水中的甲基橙完全降解。

REFERENCES

- [1] YUAN Z H, JIA J H, ZHANG L D. Influence of codoping of Zn²⁺+Fe³⁺ on the photocatalytic activity of TiO₂ for phenol degradation[J]. *Materials Chem Phys*, 2002, 73(4): 323–326.
- [2] 卢萍, 姚明明, 张颖. 过渡金属离子的掺杂对 TiO₂ 光催化活性的影响[J]. *感光科学与光化学*, 2002, 20(3): 185–190.
LU Ping, YAO Ming-ming, ZHANG Ying. The effect of doping transition metal ions on photocatalysis of TiO₂ and its property[J]. *Photographic Science and Photochemistry*, 2002, 20(3): 185–190.
- [3] 陈俊涛, 李新军, 杨莹. 稀土元素掺杂对 TiO₂ 薄膜光催化性能的影响[J]. *中国稀土学报*, 2003, 21: 67–71.
CHEN Jun-untao, LI Xin-jun, YANG Ying. Effect of RE doping for photocatalytic properties of TiO₂ thin films[J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 2003, 21: 67–71.
- [4] 许珂敬, 杨新春, 李正民. 离子掺杂对纳米 TiO₂ 薄膜光催化性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2006, 16(5): 847–852.
XU Ke-jing, YANG Xin-chun, LI Zheng-min. Influence of different dopants on the photocatalysis of nano-TiO₂ coating film[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2006, 16(5): 847–852.
- [5] ASAH I R, MORKAWA T, OHWAKI T. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides[J]. *Science*, 2001, 293(13): 269–272.
- [6] OHNO T, AKIYOSHI M, UMEBAYASHI T. Preparation of S-doped TiO₂ photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2004, 265(1): 115–121.
- [7] MANESS P C, SMOLINSKI S, BLAKE D M. Bactericidal activity of photocatalytic TiO₂ reaction: Toward an understanding of its killing mechanism[J]. *Appl Environ Microbiol*, 1999, 65: 4094–4098.
- [8] MARIA F A, VALENTINA G B, TIZIANO M B, PAOLO F. A high-frequency (95 GHz) electron paramagnetic resonance study of B-doped TiO₂ photocatalysts[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2008, 361: 3980–3991.
- [9] 李立清, 刘宗耀, 唐新村, 等. B/Fe₂O₃共掺杂纳米TiO₂可见光下的催化性能[J]. *中国有色金属学报*, 2006, 16(12): 2098–2103.
LI Li-qing, LIU Zong-yao, TANG Xin-cun. Photocatalytic activity of nano-TiO₂ codoped with boron and B/Fe₂O₃ in visible region[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2006, 16(12): 2098–2103.
- [10] LI Yue-xiang, MA Gang-feng, PENG Shao-qin. Boron and nitrogen co-doped titania with enhanced visible-light photocatalytic activity for hydrogen evolution[J]. *Applied Surface Science*, 2008, 254(21): 6831–6840.
- [11] 井立强, 蔡威民, 张晓君. Pd/ZnO 和 Ag/ZnO 复合纳米粒子的制备、表征及光催化活性[J]. *催化学报*, 2002, 23(4): 336–340.
JING Li-qiang, CAI Wei-min, SUN Xiao-jun. Preparation and characterization of Pd/ZnO and Ag/ZnO composite nanoparticles and their photocatalytic activity[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2002, 23(4): 336–340.
- [12] HAMAL D B, KLABUNDE K J. Synthesis, Characterization and visible light activity of new nanoparticle photocatalysts based on silver, carbon and sulfur-doped TiO₂[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 311(2): 514–528.
- [13] 许珂敬, 郭玉芳, 张文学, 魏春城. 具有光催化活性的纳米 TiO₂ 的制备[J]. *山东理工大学学报: 自然科学版*, 2003, 17(3): 1–3.
XU Ke-jing, GUO Yu-fang, ZHANG Wen-xue, WEI Chun-cheng. Preparation of nanometer TiO₂ with photocatalytic activity[J]. *Journal of Shandong University of Technology: Science and Technology*, 2003, 17(3): 1–3.
- [14] 许珂敬, 尚超峰, 李芳. S 掺杂的纳米 TiO₂ 可见光响应机制[J]. *中国有色金属学报*, 2008, 18(5): 884–889.
XU Ke-jing, SHANG Chao-feng, LI Fang. Mechanism of Sulfur-doping on TiO₂ Photo-response under visible light[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2008, 18(5): 884–889.
- [15] SHENG Qiao-rong, YUAN Shuai, ZHANG Jin-long, CHEN Feng. Synthesis of La-doped mesoporous titania with highly crystallized wall by assembly of nanoanatase particles[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, 87(3): 177–184.

(编辑 李向群)