

稀土掺杂纳米 TiO₂ 光催化降解氯胺磷

尹荔松¹, 朱 剑¹, 闻立时^{1,2}, 杨 硕¹, 谢琦谱¹

- (1. 中南大学 物理科学与技术学院, 湖南 长沙, 410083;
2. 中国科学院 金属研究所, 辽宁 沈阳, 110016)

摘 要: 采用溶胶-凝胶法制备稀土掺杂纳米 TiO₂ 光催化剂, 利用 X 射线衍射仪和 FE-SEM 等对样品的结构和形貌进行表征。以有机磷农药氯胺磷为光催化降解对象, 研究稀土掺杂浓度、热处理温度、溶液初始浓度及溶液的 pH 值等因素对光催化降解效果的影响。结果表明: 稀土掺杂可以抑制 TiO₂ 锐钛矿相向金红石相的转变, 抑制纳米晶体的生长, 从而提高光催化活性; La³⁺ 最佳掺杂量为 0.5%, Ce³⁺ 最佳掺杂量为 1%, 合适的热处理温度为 500 °C, 氯胺磷溶液初始质量浓度为 20 mg/L, 酸性或碱性条件下的降解效果比中性条件的好。

关键词: 二氧化钛; 稀土掺杂; 光催化; 氯胺磷

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1672-7207(2009)01-0139-06

Photocatalytic degradation of chloramine phosphorus with RE doped TiO₂

YIN Li-song¹, ZHU Jian¹, WEN Li-shi^{1,2}, YANG Shuo¹, XIE Qi-xu¹

- (1. School of Physics Science and Technology, Central South University, Changsha 410083, China;
2. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: The RE doped TiO₂ was prepared by sol-gel method, the structure and shape were characterized by X-ray diffraction and FE-SEM. The photocatalytic activities were evaluated by degradation of chloramine phosphorus. The influence of variant doping amount of RE, different annealing temperature, original concentration, and original pH value of solution were analyzed. The results show that the doping with optimum RE can restrain the transform of anatase structure to rutile structure and the growth of crystal, and improve the photocatalytic efficiency. The optimal doping of La³⁺ is 0.5%, and that of Ce³⁺ is 1%. The best conditions are as follows: annealing temperature 500 °C, and original concentration 20 mg/L. Acidic and alkaline conditions are preferred to neutral condition in the results of degradation.

Key words: TiO₂; RE doping; photocatalysis; chloramine phosphorus

农药的使用可以有效地降低病虫害对农作物生产的损害, 但随之引发的农药污染问题逐渐成为环境保护研究的重点。有机磷农药是世界上使用量最大的农药, 因此, 对有机磷农药的降解研究具有重要意义。目前, 农药的降解方法主要有微生物降解法^[1-2]、水解合成酶降解法^[3-4]和光催化降解法^[5-6]。其中光催化降解法是最有前景的降解方法, 因为光催化降解是利用

羟基自由基·OH 和超氧离子自由基·O₂⁻的强氧化性, 作用于被降解物质而达到降解目的, 能将有机磷农药无选择性地降解为 H₂O, CO₂ 和 PO₄³⁻等无机物质, 不会引发二次污染。

稀土元素具有 4f 电子, 易产生多电子组态, 其氧化物也具有晶型多、吸附选择性强、电子型导电性和热稳定性强等特点^[7]。将稀土离子引入 TiO₂ 晶格,

收稿日期: 2007-12-20; 修回日期: 2008-03-28

基金项目: 中国博士后基金资助项目(20060390878); 湖南省博士后基金资助项目(2007RS4024)

通信作者: 朱 剑(1982-), 男, 湖南株洲人, 硕士研究生, 从事纳米功能材料研究; 电话: 13337233512; E-mail: zhujian-yw@163.com

可以引入新电荷、形成缺陷或改变晶格类型,从而影响光生电子和空穴的运动状况,调整其分布状态或者改变 TiO₂ 的能带结构,达到 TiO₂ 光催化改性的目的。周艺等^[8]采用溶胶-凝胶方法制备了不同稀土(Pr, La, Gd, Ho 和 Nd)掺杂 TiO₂, 提高了甲基橙的光催化降解率。随着甲胺磷等高毒农药的全面禁用,研究新型替代农药的降解处理有重要意义。目前,对替代农药氯胺磷的降解还没有文献报道,为此,本文作者采用溶胶-凝胶法制备稀土掺杂改性纳米 TiO₂ 粉体,对有机磷农药氯胺磷进行光催化降解,探讨相关因素对光催化降解效果的影响。

1 实验

1.1 实验仪器和试剂

主要仪器:WFZ-UV2100 型紫外-可见分光光度计,紫外灯(25 W),DHG-9030 型电热恒温鼓风干燥箱,JA1203 型电子天平,H-J4 型磁力搅拌器,SX2-2.5-12 型马弗炉,800 型离心机。

主要试剂:无水乙醇(AR),钛酸正四丁酯[Ti(OC₄H₉)₄](AR),盐酸(AR),硝酸镧[La(NO₃)₃·6H₂O](AR),硝酸铈[Ce(NO₃)₃·6H₂O](AR),冰醋酸(AR)。

1.2 实验过程和分析方法

1.2.1 稀土掺杂光催化剂的制备

以钛酸正四丁酯作为 TiO₂ 的前驱物,用无水乙醇作为溶剂,并加入一定量的冰醋酸,在室温下磁力搅拌 30 min,使溶液充分混合,得到 A 溶液。同时,另取一定量的蒸馏水和无水乙醇,加入不同剂量(掺杂量为摩尔分数)的稀土盐类,磁力搅拌 30 min 得到 B 溶液。将 B 溶液缓慢加入到 A 溶液中,加浓盐酸调节 pH 至合适值,搅拌 30 min 后得稳定、均匀、清澈透明的 TiO₂ 溶胶。将溶胶放入真空干燥箱,在 80 °C 烘干凝胶。用玛瑙研钵研磨凝胶,得到粉末。将粉末放入马弗炉中,在不同温度下进行热处理,得到纳米 TiO₂ 粉体。

1.2.2 光催化降解方法

以溶胶-凝胶法制得的 TiO₂ 粉体为光催化剂,紫外灯(功率 25 W,紫外光波长为 253.7 nm)为光源,在空气环境下用磁力搅拌来提供氧气,对有机磷农药进行光催化降解。先将 TiO₂ 催化剂加入到配好的有机磷农药溶液中(TiO₂ 催化剂的用量为 0.5 g/L),调节紫外

灯与液面的距离为 15 cm,打开磁力搅拌器,搅拌数分钟后开启光源开始光催化降解,隔一定时间取样,样品经离心分离掉光催化剂后进行分析。

1.2.3 分析方法

有机磷农药降解后的最终产物中含有 PO₄³⁻,因此,采用测定 PO₄³⁻ 的浓度来衡量有机磷农药的降解效率,即以矿化率来衡量其降解率。采用钼锑抗分光光度比色法来测定 PO₄³⁻ 的浓度,然后,计算降解率 η :

$$\eta = \frac{P_t}{P_0} \times 100\%$$

式中: P_t 为光照时间 t 溶液中无机磷的含量; P_0 为光照前溶液中的有机磷含量。

2 结果与讨论

2.1 样品的表征

2.1.1 XRD 分析

图 1 所示为经不同温度热处理的 La 0.5% 掺杂 TiO₂ 的 XRD 图谱。从图 1 可以看出,纳米 TiO₂ 的 XRD 图谱中出现了各晶面族的特征衍射峰,其峰形尖锐,主要为锐钛矿相(如(101), (004), (200), (204), (215))的衍射峰。

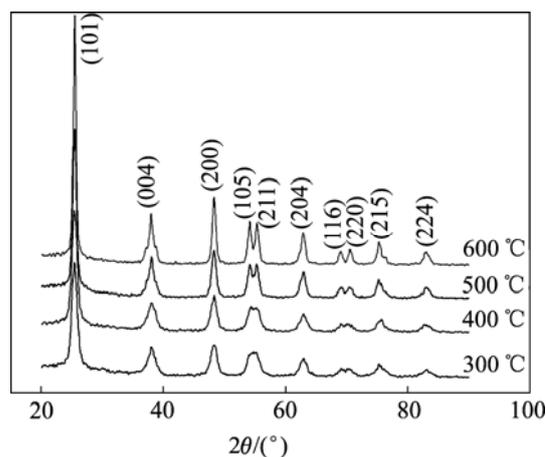


图 1 不同温度热处理 La 0.5% 掺杂纳米 TiO₂ 的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of La 0.5%-doped TiO₂ calcined at different temperatures

图 2 所示为经 600 °C 热处理后不同稀土掺杂 TiO₂ 的 XRD 图谱。从图 2 可以看出,经 600 °C 热处理后,纯 TiO₂ 的衍射图谱上出现明显的金红石相(如(110), (101), (111), (220))的衍射峰,而 La 0.5% 掺杂 TiO₂

的衍射图谱上未出现金红石相的衍射峰, Ce 1% 掺杂 TiO₂ 的衍射图谱上只是出现了微弱的金红石相的衍射峰, 说明稀土掺杂可以明显抑制 TiO₂ 锐钛矿相向金红石相的转变, 提高相转变温度, La³⁺ 的抑制能力比 Ce³⁺ 的抑制能力强。

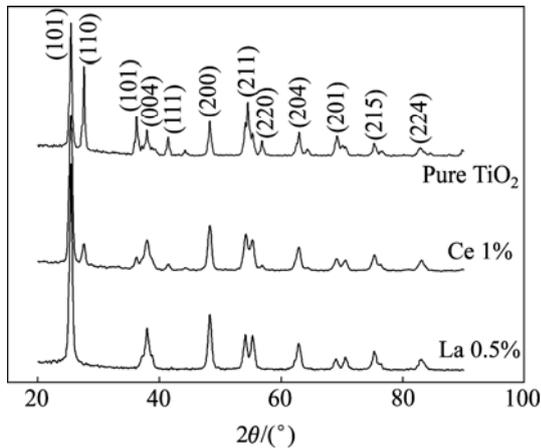


图 2 不同稀土掺杂纳米 TiO₂ 的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of TiO₂ in different RE doped samples

根据 Scherrer 公式^[9]可以求出 TiO₂ 粉体的平均晶粒尺寸, 计算结果见表 1。由表 1 可知, 随着热处理温度的升高, TiO₂ 粉体的晶粒度逐渐增大。稀土掺杂 TiO₂ 的平均晶粒度比纯 TiO₂ 的平均晶粒度要小, 说明稀土离子的掺入抑制了纳米晶体的生长, 起到细化晶粒的作用。纳米 TiO₂ 粉体表现出温度效应及尺寸效应, 其晶粒本身会产生晶格畸变^[10]。

表 1 不同热处理温度下 TiO₂ 样品的晶粒尺寸分布

Table 1 Relationship of particle size versus annealing temperatures

热处理温度/ ℃	晶粒尺寸/nm		
	纯 TiO ₂	La 0.5% 掺杂	Ce 1% 掺杂
300	9.8	7.9	10.1
400	10.6	9.0	11.7
500	18.3	14.8	13.2
600	31.6	17.6	15.8

2.1.2 FE-SEM 分析

采用场发射扫描电子显微镜来表征 TiO₂ 粉体的形貌。图 3 所示为经 500 °C 热处理 2 h 后 La 0.5% 掺杂纳米 TiO₂ 粉体的形貌, 由图 3 可知, 用溶胶-凝胶法制备的纳米 TiO₂ 颗粒呈球形, 晶粒尺寸较均匀, 结构致密, 颗粒粒径在 10~35 nm 范围内, 比水热法制备

的纳米 TiO₂ 粉体粒径^[11]要小很多。纳米 TiO₂ 粉体颗粒粒径很小, 颗粒间的排斥能比较低, 有团聚现象发生。

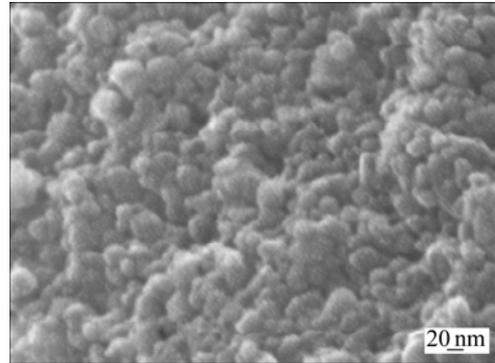


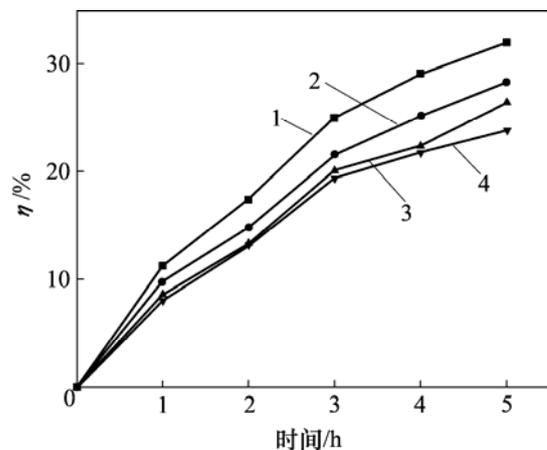
图 3 纳米 TiO₂ 粉体的场发射扫描电镜像

Fig.3 FE-SEM photograph of TiO₂ powder

2.2 光催化性能

2.2.1 溶液初始质量浓度对 TiO₂ 光催化降解氯胺磷的影响

图 4 所示为不同初始质量浓度的氯胺磷溶液在纯纳米 TiO₂ 粉体光催化降解下的效果对比曲线。从图 4 可以看出, 氯胺磷溶液的初始质量浓度不同, 光催化降解的效率不一样。TiO₂ 光催化剂的降解效率随着溶液的初始质量浓度的升高而有着不同程度的降低, 光催化降解 5 h 后, 初始质量浓度为 20 mg/L 的光催化降解效率比 80 mg/L 的光催化降解效率高 8%。因为随着浓度的增加, 氯胺磷分子的吸附量不断增大, 当浓度达到一定值以后, 吸附便会趋于饱和, 活性部位并未增加, 由光催化剂的量决定, 剩余的氯胺磷分子



$\rho(\text{初始})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$: 1—20; 2—40; 3—60; 4—80

图 4 溶液初始浓度对 TiO₂ 光催化降解氯胺磷的影响

Fig.4 Effects of original concentration on chloramine phosphorus degradation

不会被吸附在光催化剂表面而发生反应,再增大浓度就会对光催化总效率的计算产生负作用,所求得的降解效率也就变低。

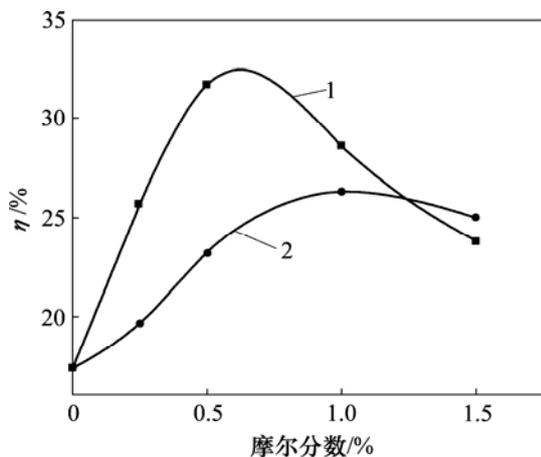
2.2.2 稀土掺杂浓度对 TiO₂ 光催化降解氯胺磷的影响

图 5 所示为不同稀土掺杂浓度的 TiO₂ 粉体光催化降解氯胺磷效果的比较结果。从图 5 可以看出,掺入稀土离子后 TiO₂ 光催化剂的光催化效率有明显提高。在紫外光下降解 2 h 后,掺杂 TiO₂ 的光催化降解效率最高达到 31%,而纯 TiO₂ 的降解效率只有 18%,掺杂 TiO₂ 的降解效率比纯 TiO₂ 提高了近 1 倍。随着掺杂量的逐渐增加,光催化降解效率不是一直提高,而是在达到峰值后开始下降,说明掺杂浓度不是越大越好,存在一个最佳值。由图 5 可以看出,最佳掺杂浓度 La³⁺ 为 0.5%, Ce³⁺ 为 1%。掺杂浓度较低时,捕获电子或空穴的浅势阱数量不够,光生电子-空穴不能有效分离;掺杂浓度较高时,掺杂离子可能成为电子-空穴的复合中心,增大电子与空穴复合的几率。掺杂剂的量影响 TiO₂ 表面的空间电荷层厚度,其空间电荷层厚度随着掺杂量的增加而减小,只有当空间电荷层厚度近似等于入射光透入固体的深度时,所有吸收的光子产生的电子-空穴对才会发生有效的分离^[12]。当掺杂量过大时,稀土离子在 TiO₂ 晶格中的固溶将达到饱和,使得稀土离子不能够再进入 TiO₂ 晶格内,而是附着在 TiO₂ 的表面,影响光子对 TiO₂ 的作用;同时,过量掺杂有可能促进 TiO₂ 内的缺陷以某种方式形成缔合、缺陷簇或者导致缺陷愈合,从而降低了原有结

构缺陷的严重程度,这些都会使光催化性能下降。

2.2.3 不同温度热处理对 TiO₂ 光催化降解氯胺磷的影响

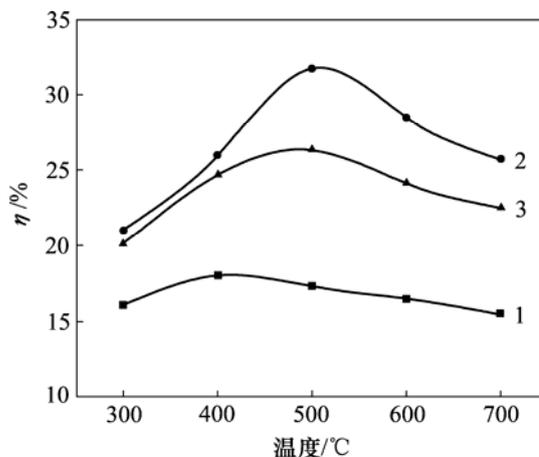
图 6 所示为不同温度热处理后 TiO₂ 光催化降解氯胺磷效果的比较曲线。从图 6 可以看出,不同温度热处理后的 TiO₂ 光催化剂的降解效率明显不同。纯 TiO₂ 经 400 °C 热处理后光催化降解效果较好,降解 2 h 后效率达到 18%。对于稀土掺杂 TiO₂ 体系,经 500 °C 热处理后光催化降解效果较好,尤其是 La 0.5% 掺杂的 TiO₂,光催化降解 2 h 后效率达到 31%。光催化降解效率先是随着热处理温度的升高而增大,当温度达某一值后,光催化降解效率开始降低。热处理的作用是使 TiO₂ 结晶化,当热处理温度较低时,会造成结晶不充分,使具有较高催化活性的锐钛矿相含量达不到最佳值,并且热处理温度过低会使表面键合或吸附羟基密度过高,导致载流子的复合成为主要过程,这些因素会对光催化效果产生负面影响。当热处理温度过高时,会造成金红石相含量增多,普遍认为金红石相的催化活性比锐钛矿相的催化活性低很多,而且过高的热处理温度会使晶粒之间发生严重团聚,导致粒径粗大,而半导体粒径越大,光生载流子从体内扩散到表面所需的时间越长,越不利于光生电子-空穴对的分离,电子和空穴的复合概率就越大,光激发产生的电子和空穴必须迁移到半导体表面才能与电子给体或受体发生氧化或还原反应,所以,导致光催化活性下降。



1—La 掺杂; 2—Ce 掺杂

图 5 稀土掺杂浓度对 TiO₂ 光催化降解氯胺磷的影响

Fig.5 Influences of different concentration of RE doped TiO₂ on photodegradation of chloramine phosphorus



1—纯 TiO₂; 2—La 0.5%; 3—Ce 1%

图 6 不同热处理温度对 TiO₂ 光催化降解氯胺磷的影响

Fig.6 Chloramine phosphorus degradation at different annealing temperatures

2.2.4 溶液初始 pH 值对 TiO₂ 光催化降解氯胺磷的影响

溶液的 pH 值直接影响光催化剂表面所带电荷的性质和有机物在催化剂表面的吸附行为。前面实验是中性条件下得到的结果, 现考虑改变溶液初始 pH 值进行实验: 取溶液的初始质量浓度为 20 mg/L, 选用 La 0.5% 掺杂的纳米 TiO₂ 为光催化剂, 用 HCl 和 NaOH 调节 pH 值, 研究了溶液初始 pH 值对 TiO₂ 光催化降解氯胺磷的影响, 结果如图 7 所示。

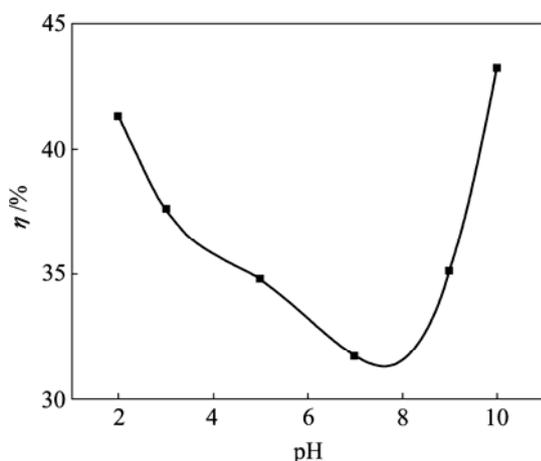
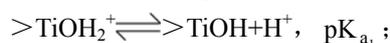


图 7 溶液初始 pH 值对 TiO₂ 光催化降解氯胺磷的影响

Fig.7 Effect of original pH on chloramine phosphorus degradation

从图 7 可以看出, 溶液初始 pH 值对 TiO₂ 光催化降解氯胺磷的影响明显, 在酸性或碱性条件下氯胺磷的降解效率都比中性条件时的高。有研究表明, 溶液中的 pH 值对 TiO₂ 光催化性能产生很大的影响^[13-14]。TiO₂ 是一种两性氧化物^[15], 在水溶液中能够与水作用形成钛醇键, 使其表面形成大量的羟基, 这种钛醇键是二元酸, 在不同的 pH 值下存在以下的酸碱平衡:



即水化的 TiO₂ 表面存在 $>\text{TiOH}_2^+$, $>\text{TiOH}$ 和 $>\text{TiO}^-$ 功能基。由于二元酸的解离方式及程度会受到溶液 pH 值的影响, 因此, TiO₂ 的表面特性由溶液的 pH 值所决定。而 TiO₂ 表面荷电及能带位置发生变化将产生很多活泼的不饱和悬键, 它们吸引或排斥其他电子, 使其带上不同性质的电荷, 从而影响反应速率, 同时, 会影响有机物在催化剂表面的吸附和有机物本身的氧化还原电位。其等电位点(pH_{zpc}), 即 $(\text{p}K_{a_1} + \text{p}K_{a_2})/2$ 约为 6.4, 当 $\text{pH} < \text{pH}_{\text{zpc}}$ 时, 表面主要是 $>\text{TiOH}_2^+$, TiO₂

表面带正电荷, 有利于光生电子向催化剂表面迁移与吸附的 O₂ 反应, 抑制了电子与空穴的复合, 从而提高了反应速率; 当 $\text{pH} > \text{pH}_{\text{zpc}}$ 时, 表面主要是 $>\text{TiO}^-$, TiO₂ 表面带负电荷, 有利于空穴向催化剂表面迁移, 与表面吸附的 H₂O, OH⁻ 等反应产生羟基自由基·OH, 使得光催化氧化反应易于发生。此外, 有机磷农药在 pH 值较高(即强碱性)的环境下, 容易发生自身的水解反应, 也会使得此时有机磷农药氯胺磷更容易降解。

3 结论

a. 以钛酸正四丁酯为原料, 采用溶胶-凝胶法制备稀土 La³⁺ 和 Ce³⁺ 掺杂纳米 TiO₂ 粉体。纳米 TiO₂ 粉体颗粒均匀, 晶粒粒径在 10~35 nm 范围内, 随着热处理温度的升高, 晶粒逐渐增大。

b. 稀土离子掺杂可以抑制 TiO₂ 锐钛矿相向金红石相转变, 提高相转变温度; 还可以抑制纳米晶体的生长, 起到细化晶粒的作用; La³⁺ 的抑制能力比 Ce³⁺ 的抑制能力强。

c. 掺入适量的稀土离子可以明显提高 TiO₂ 的光催化活性, 其中 La³⁺ 的最佳掺杂量为 0.5%, Ce³⁺ 的最佳掺杂量为 1%, 最佳热处理温度为 500 °C, 氯胺磷溶液的适宜初始质量浓度为 20 mg/L, 在酸性或碱性条件下的降解效果比中性条件的好。

参考文献:

- [1] 周 斌, 方 萍, 张亚雷, 等. 有机磷农药生物降解技术研究进展[J]. 化工环保, 2005, 25(5): 353-357.
ZHOU Bin, FANG Ping, ZHANG Ya-lei, et al. Research progresses of organophosphorus pesticide biodegradation technologies[J]. Environ Prot Chem Ind, 2005, 25(5): 353-357.
- [2] 李旭龙, 赵 鹏, 张 燕, 等. 甲胺磷降解菌的筛选[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(S1): 89-91.
LI Xu-long, ZHAO Peng, ZHANG Yan, et al. Isolation a bacterial strain capable of degrading mathamidophos[J]. J Agro-Environ Sci, 2007, 26(S1): 89-91.
- [3] 刘玉焕, 钟英长. 有机磷农药的酶促降解研究[J]. 中山大学学报, 1999, 38(4): 77-81.
LIU Yu-huan, ZHONG Ying-chang. Study of dimethoate-degrading enzyme[J]. Acta Sci Nat Univ Suny, 1999, 38(4): 77-81.
- [4] Yamazaki T, Yilmaz E, Mosbach K, et al. Towards the use of molecularly imprinted polymers containing imidazoles and

- bivalent metal complexes for the detection and degradation of oranophosphotriesterr pesticides[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2001, 435(1): 209–214.
- [5] Malato S, Blanco J, Richter C, et al. Pre-industrial experience in solar photocatalytic mineralization of wastewater application to pesticide container recycling[J]. *Wat Sci Tecj*, 1999, 40(4): 123–130.
- [6] Burrows H D, Canle L M, Santaballa J A, et al. Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides[J]. *J Photo chem Photobio B: Bio*, 2002, 67(2): 71–108.
- [7] 李振宏, 伍虹. 我国稀土应用的现状与前景[J]. *稀土*, 1996, 17(6): 48–53.
LI Zhen-hong, WU hong. Present status and future prospect of rare earth application in China[J]. *Rare Earth*, 1996, 17(6): 48–53.
- [8] 周艺, 徐协文, 刘其城, 等. RE/TiO₂ 纳米粒子在自然光下的催化氧化性能[J]. *中南工业大学学报: 自然科学版*, 2002, 33(4): 371–372.
ZHOU Yi, XU Xie-wen, LIU Qi-cheng, et al. Solar light photocatalysis oxidation characteristics of nano-titania particle doped with RE[J]. *Journal of Central South University of Technology: Natural Science*, 2002, 33(4): 371–372.
- [9] Scherrer P. Bestimmung der Grosse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Rontgenstrahlen[J]. *Gottinger Nachr Math Phys*, 1918, 2: 98–100.
- [10] 尹荔松, 周歧发, 唐新桂, 等. 纳米 TiO₂ 粉晶的 XRD 研究[J]. *功能材料*, 1999, 30(5): 498–500.
YIN Li-song, ZHOU Qi-fa, TANG Xin-gui, et al. The XRD study of nanometer TiO₂ powders[J]. *J Funct Mater*, 1999, 30(5): 498–500.
- [11] 刘继进, 阮建民, 邹俭鹏. 异丙醇水溶液加热法制备二氧化钛超细粉[J]. *中南大学学报: 自然科学版*, 2005, 36(5): 795–799.
LIU Ji-jin, RUAN Jian-min, ZOU Jian-peng. Preparation of nanosize titania by heating isopropyl alcohol-water solutions of TiCl₄[J]. *Journal of Central South University: Science and Technology*, 2005, 36(5): 795–799.
- [12] XU An-wu, GAO Yuan, LIU Han-qin. The preparation, characterization, and their photocatalytic activities of rare-earth-doped TiO₂ nanoparticles[J]. *J Catal*, 2002, 207(2): 151–157.
- [13] Arslan I, Balcioglu I A, Bahnemann D W. Heterogeneous photocatalytic treatment of simulated dyehouse effluents using novel TiO₂-photocatalysts[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2000, 26(3): 193–206.
- [14] Guillard C, Lachheb H, Houas A, et al. Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO₂ comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂[J]. *J photochem Photobiol A: Chem*, 2003, 158(1): 27–36.
- [15] Nedoloujko A, Kiwi J. TiO₂ speciation precluding mineralization of 4tert-butylpyridine accelerated mineralization via fenton photo-assisted reaction[J]. *Wat Res*, 2000, 34(13): 3247–3284.