

Gd/N共掺杂纳米TiO₂的制备及对腐殖酸的降解

周 艺^{1,2}, 黄可龙¹, 朱志平^{1,2}, 杨 波², 裘洪燕², 谷 瑶², 刘 婷²

- (1. 中南大学 化学化工学院, 湖南 长沙, 410083;
2. 长沙理工大学 化学与环境工程学院, 湖南 长沙, 410076)

摘 要: 研究一种利用太阳光进行光催化氧化降解腐殖酸的方法。采用溶胶-凝胶法制备Gd/N双元素共掺杂的纳米TiO₂复合光催化材料,用X射线衍射仪(XRD)、透射电镜(TEM)和紫外可见漫反射光谱(Uv-Vis DRS)对光催化材料进行表征。以腐殖酸溶液为目标降解物,太阳光为光源,通过对腐殖酸的降解研究Gd/N双元素共掺杂纳米二氧化钛的光催化活性。研究表明:Gd/N双元素掺杂样品为锐钛型结构,颗粒平均粒径为17 nm,有红移现象出现,可见光范围内光响应增强;它对腐殖酸的降解率随光强的增大而升高,随溶液pH值降低而增大;同时,钆氮共掺杂具有协同效应,当体系pH值为3.0时,适当配比的Gd/N共掺杂光催化剂样品在太阳光下对腐殖酸催化反应5 h后,降解率可达85.4%。

关键词: Gd/N共掺杂纳米TiO₂; 腐殖酸; 光催化

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1672-7207(2008)04-0677-05

Preparation of Gd/N-codoped nano-TiO₂ and degradation of humic acid

ZHOU Yi^{1,2}, HUANG Ke-long¹, ZHU Zhi-ping^{1,2}, YANG Bo², QIU Hong-yan², GU Yao², LIU Ting²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. School of Chemistry and Environment Engineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410076, China)

Abstract: A novel method in which the photocatalysis is used to degrade HA in the sunlight was investigated. The Gd/N-codoped nano-TiO₂ composites were prepared by sol-gel method. The as-produced samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and ultraviolet-visible diffuse reflection spectroscopy (Uv-Vis-DRS). The photoactivity was evaluated by the photodegradation of HA in an aqueous solution in the sunlight. The results show that Gd/N-codoped nano-TiO₂ composite is a type of anatase structure, its average diameter is 17 nm, and the red shift appears in DRS patterns. The HA photodegradation rate increases with the increase of light intensity, and decreases with the increase of solution pH value. Gd and N have synergetic effect on codoped nano-TiO₂ composite, with proper ratio of Gd/N, the HA photodegradation rate can reach 85.4% in the sunlight for 5 h and at pH value 3.0.

Key words: Gd/N-codoped nano-titania; humic acid; photocatalysis

腐殖酸(HA)是天然水体中有机物质的主要成分之一,其含量愈高,水体颜色越深,卫生状况愈差;HA是金属离子的强络合剂,它影响金属离子和微量元素富集与迁移,导致其毒性增大;HA是在水厂加

氯过程中形成消毒副产品DBPs和三卤甲烷类致癌物质THMs的重要前驱体,常规水处理方法对水体中HA去除率不高,因此,研究开发一种高效实用的水中HA降解技术已显得极为迫切。光催化氧化是近20年

收稿日期: 2008-01-16; 修回日期: 2008-03-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50174024); 湖南省自然科学基金资助项目(06JJ50157); 湖南省科技攻关项目(2007FJ3084)

通信作者: 周 艺(1963-), 女, 云南昆明人, 博士研究生, 副教授, 从事TiO₂光催化材料研究; 电话: 0731-6541299; E-mail: zhouyih@163.com

来发展起来的水处理新技术,具有简单、高效的特点。光催化剂是光催化过程的关键部分,自 1972 年 Fujishima 和 Honda 发现 TiO_2 光催化特性以来^[1], 纳米 TiO_2 以其光活性好、光催化效率高、廉价、无毒、氧化能力强而被广泛使用;但它属 n 型半导体,其锐钛矿型禁带宽度为 $E_g=3.2\text{ eV}$, 金红石型为 $E_g=3.0\text{ eV}$, 故其具有自身的局限性:一是光吸收波长范围狭窄 (λ 387 nm), 吸收波长大都在紫外区,利用太阳光比例低(仅占 3%~4%);二是光生电子与空穴的复合率高,量子效率很低。因此,如何拓展 TiO_2 在可见光区的响应以及提高 TiO_2 的光催化效率是目前急需解决的关键问题。在已经发现的可见光响应催化剂中,发现非金属元素特别是氮元素的阴离子掺杂是可以在不降低紫外光催化活性基础上实现可见光响应的较好方法。2001 年 Asahi 等通过 C^{4-} , N^{3-} , F^- , P^{3-} 和 S^{2-} 对锐钛矿型 TiO_2 中 O^{2-} 进行取代掺杂的密度函数理论进行计算,结果表明^[2]:氮取代最有效,认为 $\text{N}(2p)$ 能级能够与 $\text{O}(2p)$ 能级相杂化,致使材料禁带宽度变窄; S^{2-} 的掺杂虽然有同样效应,但其离子半径较大,不可能产生隙间或置换氧产生掺杂态;掺碳由于产生的新态带隙不匹配,故与掺杂硫一样不可能产生可见光活性。而 TiO_2 掺杂 N 后可将响应波长拓展到 420~550 nm,可显著提高其可见光活性^[3]。此外,由于稀土元素独特的 4f 电子构型,对 TiO_2 进行掺杂改性是常用的提高其光催化活性的方法。本文作者从稀土离子的荧光光谱研究出发,认为 $\text{Gd}^{3+}(4f^7)$ 最低激发态的能级高 ($3\ 200\text{ cm}^{-1}$), 其 6p 多重态跃迁到基质的基团上引起在近紫外区的强吸收,产生 $f \rightarrow f$ 跃迁和荧光光谱^[4], 其发射光谱波长为 313 nm, 此激发能量可向 TiO_2 转移,从而提高了二氧化钛的光催化活性。近年来,阴阳离子共掺杂可提高 TiO_2 光催化性能已引起了重视,如 Fe/N , Pt/N , La/C , La/S 和 Eu/Si 共掺杂^[5-8] 等,然而, Gd/N 共掺杂还未见报道。为此,本文作者通过掺杂非金属氮将 TiO_2 吸收波长向可见光区红移,并兼顾其在紫外光区下的催化活性,同时掺杂稀土元素 Gd,利用二者之间产生协同效应,以期提高二氧化钛光催化活性,使之能用于太阳光下对饮用水中的腐殖酸进行催化降解。

1 实验

1.1 实验试剂与仪器

试剂有:钛酸四正丁酯(AR, 国药集团试剂有限公司生产),无水乙醇(湖南师大化学试剂厂生产),冰醋酸(湖南化工试剂总厂生产),氧化钨(上海迈坤化工公

司生产),氨水(仙桃市第一化工厂生产),浓硝酸(山东鲁光化工厂生产)和腐殖酸(Sigma-aldrich 公司生产)。

仪器有:X 射线衍射仪(日本理学 D/MAX . A 型, Cu 石墨单色器, 波长为 0.154 2 nm), 测定样品的晶体结构;日电 JEM3010 型透射电子显微镜观察样品的形貌;北京普析 UV-1901 型紫外可见光分析仪对样品进行紫外-可见光谱分析。

1.2 催化剂的制备

取 6.4 mL 钛酸四正丁酯溶于 5 mL 无水乙醇,逐滴加入由 15 mL 无水乙醇、1 mL 冰醋酸和 2 mL 聚乙二醇组成的混合液,加入一定质量分数的硝酸钨,再加入一定配比的氨水溶液,均匀搅拌 0.5 h, 陈化至透明胶体形成,移至烘箱 100 ℃ 烘干,然后,于管式炉中 N_2 气氛 500 ℃ 煅烧 2 h, 经玛瑙碾钵磨成粉末状后得到钨氮双掺杂的 TiO_2 样品。单掺杂钨、单掺杂氮制备方法与此相同。

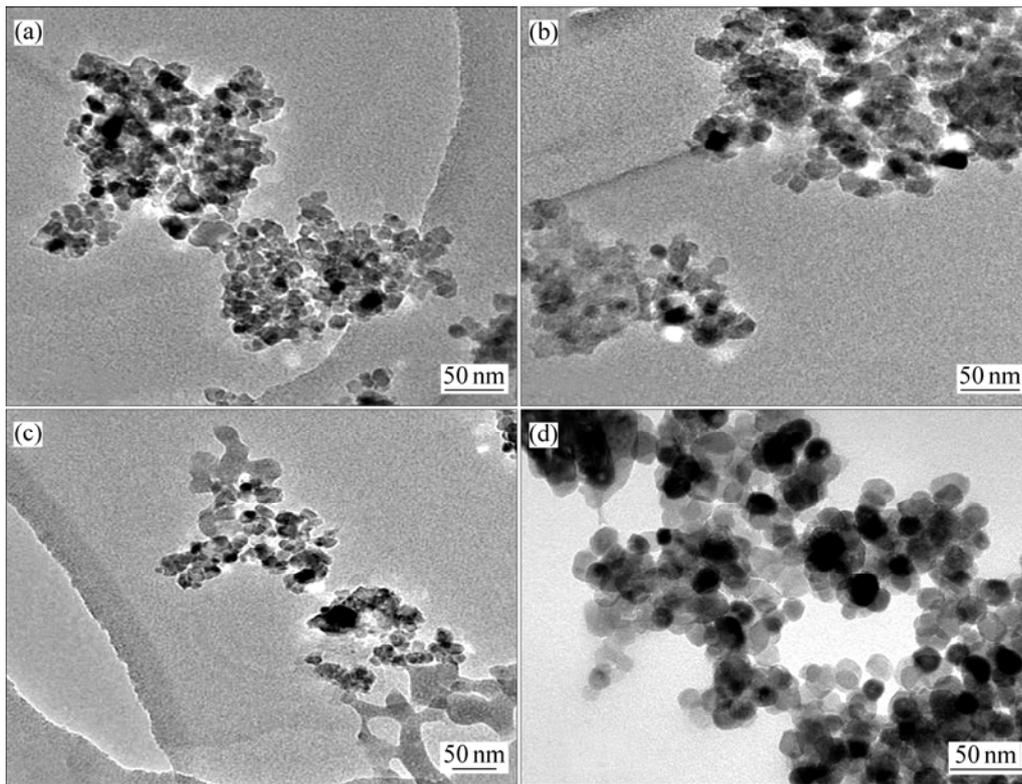
1.3 光催化实验

自行设计安装自然光催化反应体系,在所有的光催化实验中,均未向体系通氧,也未加入除目标反应物之外的其他物质。称取一定量的腐殖酸粉末,溶解于 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液中,搅拌均匀,使其充分溶解,然后加入少量水,用 0.1 mol/L 的盐酸调 pH 值为 7 左右,通过直径为 0.45 μm 微孔滤膜过滤。腐殖酸 HA 在滤液中的浓度为 $[\text{HA}]_{\text{初始}} - [\text{HA}]_{\text{残留}}$, 溶液保存于棕色瓶或暗处贮备,使用时,根据需要将其稀释到需要的浓度^[9-12]。以腐殖酸为目标降解物,其质量浓度为 30 mg/L, 在太阳光不同照度下进行光催化反应,加入光催化剂后在暗处静置 30 min 至吸附平衡,每隔一定时间取上层清液经直径为 0.45 μm 微孔滤膜过滤后,用分光光度法测腐殖酸溶液浓度,计算腐殖酸的降解率,并以腐殖酸降解率表示纳米 TiO_2 的光催化活性。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构和表面形貌分析

图 1 所示为单掺杂 Gd、单掺杂 N、Gd/N 共掺杂和纯 TiO_2 的 TEM 照片。由图 1 可见,掺杂之后纳米 TiO_2 的平均粒径分别在 18, 19 和 17 nm 左右,相同方法制备的纯 TiO_2 的平均粒径在 21 nm 左右,掺杂之后颗粒粒径明显减小,这是因为 Ti^{4+} 和 Gd^{3+} 的离子半径分别为 0.068 nm 和 0.094 nm, 由于 Gd^{3+} 的离子半径明显大于 Ti^{4+} 的离子半径, Gd^{3+} 很难进入 TiO_2 晶格内部,而是在 TiO_2 晶格界面上的 Ti^{4+} 取代 Gd_2O_3 晶格中



(a) 单掺杂Gd; (b) 单掺杂N; (c) Gd/N共掺杂; (d) 纯TiO₂

图 1 单掺Gd、单掺N、共掺Gd/N和纯TiO₂的TEM照片

Fig.1 TEM images of Gd doped, N doped, Gd/N codoped TiO₂ and pure TiO₂

的Gd³⁺形成四面体的Ti场,形成Ti—O—Gd键,使锐钛矿相产生微应力,造成晶粒粒径减小^[13]。

图 2 所示为Gd/N共掺TiO₂、单掺Gd、单掺N的XRD谱。从图 2 可以看出,所有样品均呈锐钛矿型结构,并未出现杂质的特征峰。催化剂颗粒的平均尺寸由XRD谱中最强衍射峰(101)面的半高宽根据

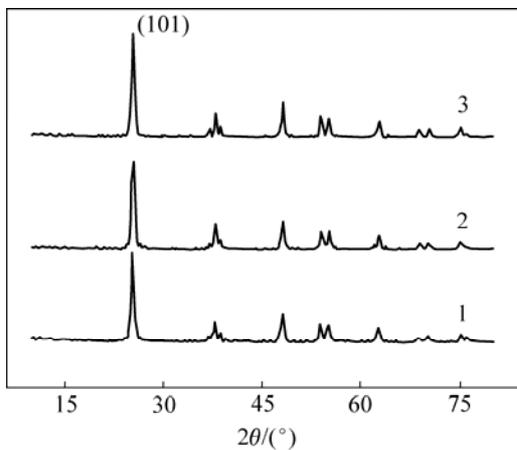
Scherrer公式进行估算^[14]:

$$D_{101} = K\lambda / (B_{1/2} \cos \theta)。$$

其中: K 为Scherrer常数, $K=0.89$; λ 为X射线波长, $\lambda=0.1542 \text{ nm}$; $B_{1/2}$ 为衍射峰的半高宽, rad; θ 为布拉格衍射角, (°)。Gd/N共掺TiO₂的晶粒粒径为 16.7 nm,与TEM显示结果相一致。

2.2 UV-Vis 分析

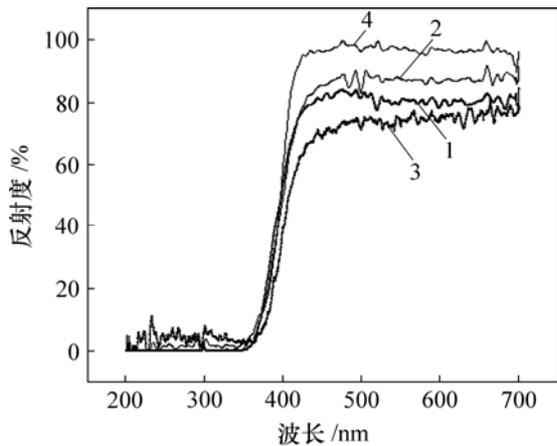
图 3 所示为单掺杂、共掺杂及纯TiO₂的UV-Vis DRS光谱,从图 3 可看出,4 条谱线相比,在可见光区,Gd/N共掺的吸光率最高,其次是单掺杂钆、单掺杂氮,最后是纯二氧化钛;而在紫外区,4 种光催化剂吸光率基本相同,与纯TiO₂相比,掺杂光催化剂在 400~500 nm可见光范围内光响应普遍增强,Gd/N共掺杂出现红移现象,这可能与N掺杂进入TiO₂晶格取代O,形成Ti—N结构,可以减小TiO₂的带隙^[5],并且催化剂在紫外区的吸收峰是由于O²⁻→Ti⁴⁺电荷的跃迁,相应于处于价带的O 2p电子受激发跃迁至导带Ti 3d处,因此,氮的掺杂并不影响TiO₂电子激发的机理。



1—单掺杂 Gd; 2—单掺杂 N; 3—Gd/N 共掺杂

图 2 TiO₂单掺Gd、单掺N和共掺Gd/N的XRD谱

Fig.2 XRD patterns of Gd doped, N doped and Gd/N codoped TiO₂



1—Gd-TiO₂; 2—N-TiO₂; 3—Gd/N-TiO₂; 4—TiO₂

图 3 TiO₂单掺Gd、单掺N、共掺Gd/N和纯TiO₂的Uv-Vis 漫反射光谱

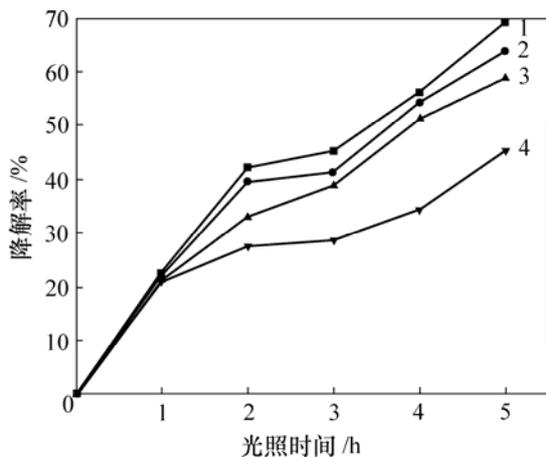
Fig.3 DRS spectra of Gd doped, N doped, Gd/N codoped TiO₂ and pure TiO₂

2.3 光催化实验结果分析

2.3.1 太阳光照度对光降解率的影响

图 4 所示是初始质量浓度为 30 mg/L ,pH值为 7.0 的腐殖酸溶液在太阳光照射下,不同光催化剂作用下的降解曲线。在室外太阳光照度为 4.4×10^4 lux时,分别取 1.0 g/L纯TiO₂、单掺杂N、单掺杂Gd和Gd/N共掺杂光催化剂,经过 5 h降解腐殖酸反应,实验结果表明其降解率分别达到 45.4%, 58.9%, 63.8%和 69.1%。

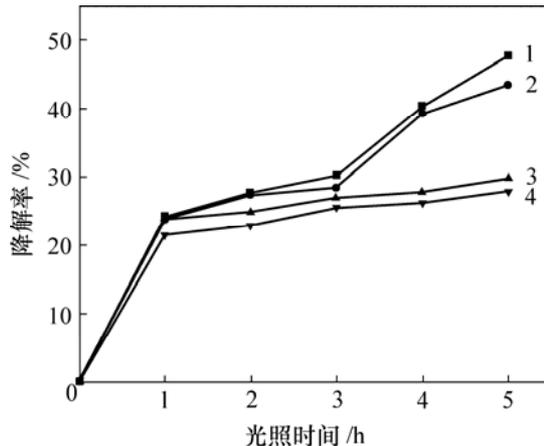
图 5 所示是光照度为 4.8×10^3 lux时Gd/N共掺杂TiO₂等 4 种光催化剂在室内进行自然光降解的实



1—Gd/N-TiO₂; 2—Gd-TiO₂; 3—N-TiO₂; 4—TiO₂

图 4 不同光催化剂在太阳光室外照射降解腐殖酸

Fig.4 Photodegradation rate of humic acid with different photocatalyst under outdoor sunlight



1—Gd/N-TiO₂; 2—Gd-TiO₂; 3—N-TiO₂; 4—TiO₂

图 5 不同光催化剂在太阳光室内照射降解腐殖酸

Fig.5 Photodegradation rate of humic acid with different photocatalyst under indoor sunlight

验结果,光催化降解率依次为 27.8%, 29.7%, 43.5%和 47.7%。由此可知,腐殖酸降解效果受光照强度的影响比较明显,光强度增加,光催化效率提高。由图 5 和图 6 可以看出共掺杂样品的光催化活性明显提高,可以说明Gd/N共掺杂产生协同效应,Gd/N共掺杂降低了半导体禁带宽度同时也维持了半导体内的电荷平衡,Gd³⁺掺杂在二氧化钛基质中,其激发能量可向二氧化钛转移,促使催化剂表面吸收的能量向内部传递,同时,Gd³⁺掺杂作用还体现在其可以作为一种电子捕获剂,促进表面氧空穴的形成,而N掺杂后在价带上方形成了一个新的能级,使二氧化钛的带隙变窄,从而能够吸收更多的可见光,提高光催化的效率。

2.3.2 初始 pH 值对光降解率的影响

取质量浓度为 30 mg/L的腐殖酸溶液,光照度为 4.4×10^4 lux,改变溶液的初始pH值(3.0, 5.0, 7.0 和 9.0),光照一定时间后测定光降解率,结果如图 6 所示。由图 6 可见,光降解率随 pH值的增大而减小,pH为 3.0 时反应 5 h后降解率可达 85.4%,这是因为在酸性条件下,表面的水与TiO₂发生反应,有利于光生电子向催化剂表面的迁移,与表面吸附氧反应,这不仅抑制了光生电子与空穴的复合,而且促进了光生电子与氧反应生成OH[·]自由基,因而,光催化反应速率相应加快。此外,由于TiO₂颗粒表面电荷随介质pH值不同而改变,腐殖酸在TiO₂颗粒上的吸附量应随着溶液pH值的增加而减少,随着溶液pH值的降低而增加,酸性介质有利于腐殖酸在TiO₂颗粒上的吸附。

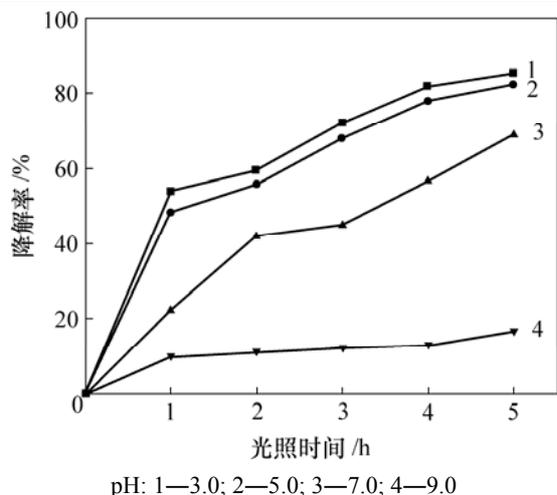


图6 不同初始 pH 值对腐殖酸降解的影响

Fig.6 Effect of different initial pH value acid on Photodegradation rate of humic acid

3 结 论

a. 采用溶胶-凝胶法, 通过控制一定的制备工艺获得了 Gd/N 双元素共掺杂二氧化钛光催化剂, 样品可见光范围内光响应普遍增强, 钆氮共掺杂具有协同效应, 增加了可见光利用率, 提高了光催化的效率。

b. 共掺杂光催化剂对腐殖酸的降解受到光照强度和 pH 值等因素的影响, 光照度越大, 降解效果越好; 酸性介质有利于腐殖酸的降解, 在 pH 值为 3.0 时, 在太阳光下共掺杂催化剂对腐殖酸的降解率可达 85.4%。

参考文献:

- [1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238: 37-38.
- [2] Asahi R, Ohwaki T, Aoki K, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides[J]. Science, 2001, 293: 269-271.
- [3] 刘 欣, 唐振方, 朱汉明. 阴离子掺杂型 TiO₂ 的可见光活性研究进展[J]. 化学进展, 2006, 34: 20-23.
LIU Xin, TANG Zhen-fang, ZHU Han-ming. Development of activities in visible light on TiO₂ doped with anions[J]. New Chemical Materials, 2006, 34: 20-23.
- [4] 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): 371-373.
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): 371-373.
- [5] 黄东升, 陈朝凤, 李玉花, 等. 铁、氮共掺杂二氧化钛粉末的制备及光催化活性[J]. 无机化学学报, 2007, 23(5): 738-742.
HUANG Dong-sheng, CHEN Chao-feng, LI Yu-hua, et al. Preparation and photocatalytic activity of TiO₂ powder codoped with iron and nitrogen[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2007, 23(5): 738-742.
- [6] Huang L H, Sun C, Liu Y L. Pt/N-codoped TiO₂ nanotubes and its photocatalytic activity under visible light[J]. Applied Surface Science, 2007, 253: 7029-7035.
- [7] 肖东昌, 夏慧丽, 张 涛, 等. 新型纳米光催化剂 La³⁺/S/ TiO₂ 的制备及其可见光活性研究[J]. 中国稀土学报, 2006, 24(6): 671-674.
XIAO Dong-chang, XIA Hui-li, ZHANG Tao, et al. Preparation of novel La³⁺/S/TiO₂ nanocomposition photocatalyst and its activities[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2006, 24(6): 671-674.
- [8] 李越湘, 王添辉, 彭绍琴, 等. Eu³⁺、Si⁴⁺共掺杂 TiO₂ 光催化剂的协同效应[J]. 物理化学学报, 2004, 20(12): 1434-1439.
LI Yue-xiang, WANG Tian-hui, PENG Shao-qin, et al. Synergistic effect of Eu³⁺ and Si⁴⁺ Co-doping on photocatalytic activity of titanium dioxide[J]. Acta Physico-chemica Sinica, 2004, 20(12): 1434-1439.
- [9] Cho Y, Choi W. Visible light-induced reactions of humic acids on TiO₂[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2002, 148: 129-135.
- [10] Li X Z, Fan C M, Sun Y P. Enhancement of photocatalytic oxidation of humic acid in TiO₂ suspensions by increasing cation strength[J]. Chemosphere, 2002, 48: 453-460.
- [11] Wiszniowski J, Robert D, Joanna Surmacz-Gorska. Photocatalytic decomposition of humic acids on TiO₂ Part I: Discussion of adsorption and mechanism[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2002, 152: 267-273.
- [12] Sheng G P, Zhang M L, Yu H Q. A rapid quantitative method for humic substances determination in natural waters[J]. Analytica Chimica Acta, 2007, 592: 162-167.
- [13] 蒋洪泉, 王 鹏, 卢丹丹, 等. Gd³⁺掺杂 TiO₂ 纳米粉体的晶粒尺寸、表面特性和光催化活性[J]. 化工学报, 2006, 57(9): 2194-2200.
JIANG Hong-quan, WANG Peng, LU Dan-dan, et al. Crystallite size, surface properties and photocatalytic activity of Gd³⁺ doped TiO₂ nano-powder[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2006, 57(9): 2194-2200.
- [14] 黄惠忠. 纳米材料分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 244.
HUANG Hui-zhong. The analysis on nano-material[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 244.