

炭吸附 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合粉体的制备及其光催化性能研究

郝淳林, 王丽红, 郭贵宝*

(内蒙古科技大学化学与化工学院, 内蒙古 包头 014010)

摘要:采用炭吸附共沉淀法制备了 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂, 利用 TG-DTG、XRD、TEM、UV-Vis 等对催化剂进行表征, 并考察了不同条件制备的 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 对可见光催化甲基橙降解效果的影响。结果表明, 炭黑的加入可有效阻止粉体在制备、干燥及焙烧过程中的团聚和烧结; 在 600°C 煅烧后得到的粉体结晶度高、颗粒分散均匀、颗粒粒径小。在可见光照射 1 h 后, 炭吸附沉淀法制备的 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 对甲基橙的降解率高达 92.25%, 是普通沉淀法制得的 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 的 3 倍, 光催化活性显著提高。

关键词:炭吸附; $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$; 光催化; 甲基橙

中图分类号: O643

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)12-0112-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.12.023

Preparation of $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanocomposite powder by carbon adsorption and study on its photocatalytic properties

HAO Chun-lin, WANG Li-hong, GUO Gui-bao*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, China)

Abstract: $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ photocatalyst is prepared by carbon adsorption co-precipitation method. The samples are characterized by TG-DTG, XRD, TEM and UV-Vis. The impacts of $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ prepared under different conditions on the degradation of methyl orange by using visible light irradiation are studied. Results show that the addition of carbon black during the reaction can effectively prevent the agglomeration and sintering of the particles during the preparation, drying and roasting processes. The powder obtained after calcination at 600°C has high crystallinity, uniform particle dispersion, and small particle size. Under visible light irradiation for 1 h, the degradation rate of methyl orange over $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ prepared by carbon adsorption co-precipitation method can reach as high as 92.25%, which is three times that over $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ prepared by common precipitation method, representing a significantly improved photocatalytic activity.

Key words: carbon adsorption; $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$; photocatalysis; methyl orange

二氧化钛 (TiO_2) 是光化学应用中有前途的纳米级材料^[1], 如通过水分解产生 H_2 、降解挥发性有机化合物 (VOC) 和有机合成^[2-5]。 TiO_2 相对较高的量子产率和稳定性是该半导体优势的关键原因^[6-7]。由于具有锐钛矿结构的 TiO_2 的带隙为 3.2 eV, 只能通过紫外线激发, 而太阳光中紫外线能量不超过太阳总能量的 5%^[8-9]。因此, 一直在努力使 TiO_2 的带隙变窄并将其工作光谱扩展到可见光区域。为了克服这个问题, 研究了包括金属掺杂^[10-11]、非金属掺杂^[12-14]、半导体掺杂^[15] 等几种方法。其中, 将半导体与 TiO_2 耦合可以有效地增加电荷分离并延伸光激发的能量范围, 从而提高光催化活性^[16-19]。近年来, 将氧化镧 (La_2O_3) 引入 TiO_2 对其改性也已有报道, 合成方法主要有水热法^[20]、溶

胶-凝胶法^[21]等。然而, 大多方法存在颗粒分散性差、粒径不易控制及干燥和焙烧时颗粒易团聚、烧结等缺点^[22]。

因此, 笔者通过炭吸附共沉淀法制备了 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂。合成过程中加入炭黑可有效地阻止颗粒在沉淀、干燥和煅烧时的团聚和烧结。同时, 探究了其光催化活性。

1 实验

1.1 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂的制备

通过炭吸附共沉淀法制备 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 光催化剂。实验中所用试剂均为分析纯, 无需进一步纯化。制备步骤: ①将 2.5 g 炭黑和 40 mL 无水乙醇添加到 10 mL 蒸馏水中, 并通过剧烈磁力搅拌 30 min 分

收稿日期: 2020-02-03; 修回日期: 2020-10-10

基金项目: 国家自然科学基金 (21463026)

作者简介: 郝淳林 (1993-), 男, 硕士研究生, 研究方向为光催化降解, 291179524@qq.com; 郭贵宝 (1970-), 男, 博士, 教授, 研究方向为光催化降解, 通讯联系人, gg66733@sohu.com。

散形成均匀溶液,用冰乙酸调节溶液 pH 为 1~2;②将一定量的异丙醇和钛酸四丁酯混合溶液缓慢滴入上述溶液中;③取一定量的醋酸镧用去离子水溶解,并滴入上述溶液中搅拌 2 h;④将所得溶液转移到高压反应釜中,密封高压釜并在 150℃ 下加热 12 h;⑤水热反应后,将样品自然冷却至室温,离心收集所得产物并用去离子水洗涤;⑥将收集的粉体在 80℃ 烘箱中烘干;⑦将粉体研磨并分别在 500、600、700、800℃ 下于马弗炉中煅烧 2 h,最后取出煅烧的粉体磨细,得到 La₂O₃/TiO₂ 催化剂。

1.2 催化剂表征

La₂O₃/TiO₂ 粉体的热稳定性采用德国耐驰生产的 STA2500 型差热-热重分析仪进行测定;La₂O₃/TiO₂ 的晶体结构采用德国 Bruker 生产的 D8 Advance 型 X-射线粉末衍射仪进行测试,测试条件:Cu-Kα 辐射,扫描速率为 10°/min,测试范围为 10~80°;采用日本电子光学公司生产的 JEM-2010 型透射电镜对粉体的形貌进行表征;采用日本岛津生产的 UV-3101PC 型紫外-可见分光光度计对 La₂O₃/TiO₂ 的光吸收性能进行测定。

1.3 光催化性能

通过降解甲基橙水溶液污染物来评估 La₂O₃/TiO₂ 复合粉体的光催化性能。取 0.015 g La₂O₃/TiO₂ 和 25 mL 20 mg/L 甲基橙溶液倒入石英反应器中,在遮光的条件下搅拌 0.5 h,使催化剂和有机污染物溶液达到吸附/脱附平衡,然后置于 500 W 镉灯下光照,每 10 min 取 1 次样,将样品离心后取上层液体并测其吸光度,计算甲基橙降解率 D :

$$D = [(C_0 - C_t)/C_0] \times 100\% = [(A_0 - A_t)/A_0] \times 100\%$$

式中: C_0 和 C_t 分别为初始和 t 时刻甲基橙的浓度, mol/L; A_0 和 A_t 为初始和 t 时刻甲基橙的吸光度。

2 结果与分析

2.1 TG 分析

炭吸附沉淀法制备的 La₂O₃/TiO₂ 复合粉体煅烧前的 TG-DTG 曲线如图 1 所示。

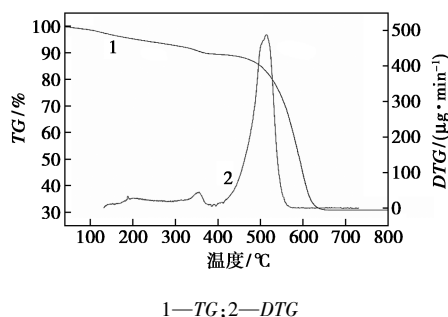
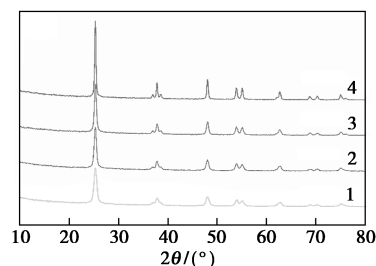


图 1 La₂O₃/TiO₂ 粉体的 TG-DTG 曲线

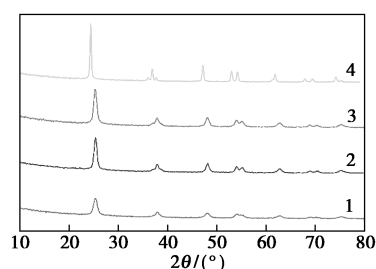
从图 1 中可以看出,催化剂体系中存在 3 个热值峰,即对应 3 个失重阶段:从 40℃ 到 150℃ 样品质量缓慢下降,归因于物理吸附的水和乙醇挥发;在 150~400℃ 时,粉体出现第 2 次失重,这主要是归因于催化剂表面残余的有机物燃烧和 =TiOH 中羟基的脱除,对应的 DTG 曲线在 360℃ 有 1 个弱的放热峰;样品从 400℃ 到 650℃ 的急剧失重是由于炭黑的燃烧,可通过 DTG 曲线在 510℃ 处检测到大的放热峰来很好地解释。在此温度区间下,正是无定形到锐钛矿的晶相转变过程。超过 650℃,粉体的质量不再随温度升高而变化,这归因于 La₂O₃/TiO₂ 晶体逐渐生长的过程。同时,在 DTG 曲线上没有观察到相应地吸放热峰,意味着 La₂O₃/TiO₂ 粉体的锐钛矿相可以稳定存在。

2.2 XRD 分析

普通沉淀法和炭吸附共沉淀法在不同温度下煅烧制备的 La₂O₃/TiO₂ 的 XRD 谱图如图 2 所示。



(a) 炭吸附共沉淀法



(b) 普通沉淀法

1—500℃;2—600℃;3—700℃;4—800℃

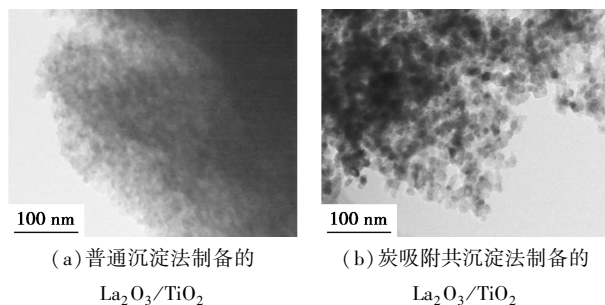
图 2 炭吸附共沉淀法和普通沉淀法不同温度下煅烧制备的 La₂O₃/TiO₂ 的 XRD 图

从图 2(a) 中可以看出,在 500℃ 已经形成锐钛矿的(101)衍射峰。同时,随着煅烧温度的升高,锐钛矿的(101)衍射峰明显增强,更高的温度会使 La₂O₃/TiO₂ 粉体结晶度更好。根据 Scherrer 公式 $d = K\lambda/\beta\cos\theta$ 估算纳米粉体的粒径大小,La₂O₃/TiO₂ 粒径的大小随着温度的升高由小变大。从图 2(b) 中可以看出,加入炭黑制备的 La₂O₃/TiO₂ 在不同煅烧温度时锐钛矿的(101)衍射峰均较强,说明炭黑

的加入有效地抑制了锐钛矿相向金红石相的转变。

2.3 TEM 分析

普通沉淀法和炭吸附共沉淀法制备的 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 经 600°C 煅烧 2 h 后粉体的透射电镜图如图 3 所示。



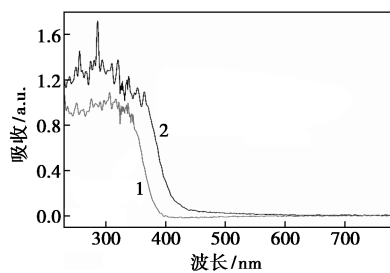
(a) 普通沉淀法制备的 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (b) 炭吸附共沉淀法制备的 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$

图 3 普通沉淀法和炭吸附共沉淀法制备的 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 粉体的 TEM 图

从图 3 中可以看出,普通沉淀法制备的 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 纳米颗粒分散性较差,且出现明显的团聚现象。而炭吸附法制备的 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 颗粒分散均匀、结晶度良好。表明炭黑的加入有效地抑制了粉体在制备以及煅烧过程中的团聚和烧结。

2.4 UV-Vis 分析

普通沉淀法和炭吸附沉淀法在 600°C 焙烧 2 h 制得的 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 粉体的紫外-可见吸收光谱图如图 4 所示。



1—普通沉淀法;2—炭吸附沉淀法

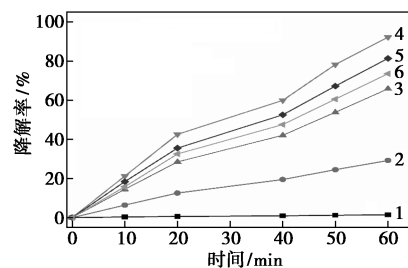
图 4 普通沉淀法和炭吸附沉淀法制备的 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 粉体的紫外-可见吸收光谱图

从图 4 中可以看出,炭吸附沉淀法制备的 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合粉体在紫外区和近可见区的吸收强度高于普通共沉淀法制备的 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合粉体。同时,炭吸附沉淀法制备的 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 吸收峰发生了明显地“红移”,吸收波长范围变得更宽。因此,炭黑的加入使 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 粉体具有更强的紫外-可见吸收能力,具有更强的光催化活性。

2.5 光催化性能分析

为了验证炭吸附制备的 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合粉体具有优异的光催化性能,选取常见的环境污染物甲

基橙来衡量炭吸附 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 催化效果。 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 光催化甲基橙降解率随时间的变化情况如图 5 所示。



1—无 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$;2—普通沉淀法 600°C 煅烧;
3—C- 500°C ;4—C- 600°C ;5—C- 700°C ;6—C- 800°C

图 5 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 光催化甲基橙降解率随时间的变化

由图 5 中可以看出,在没有 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 光催化剂的条件下,光催化反应 1 h 内甲基橙几乎不能降解。普通沉淀法制得的粉体经 600°C 煅烧,反应 60 min 降解率仅为 30.22%。相比于普通沉淀法制得的复合粉体,炭吸附沉淀法制得的粉体经 600°C 煅烧,反应 60 min 的降解率高达 92.25%。这主要归因于炭黑的加入有效地控制颗粒粒径,减少团聚,降低了颗粒在煅烧过程中的烧结,使制得的粉体具有粒径小、比表面积大等特性,从而更好地吸附降解物,提高 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 光催化性能。因此,炭黑在提高光催化活性中起重要作用。

同时考察了不同煅烧温度下炭吸附共沉淀法制备的 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 对降解甲基橙的影响。随着煅烧温度从 500°C 增加到 600°C 时,甲基橙的降解率显著升高。在煅烧温度为 600°C 时,反应 60 min 后甲基橙几乎全部降解。随着煅烧温度从 600°C 增加到 800°C 时,甲基橙降解速率在相同反应时间内明显下降。这主要是由于随着煅烧温度增加, $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合粉体的晶粒尺寸增加,比表面积减小,表面活性位点减少,电荷传输效率降低,从而光催化性能降低。

3 结论

利用炭吸附共沉淀法制备 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合粉体,在制备过程中加入炭黑有效地阻止了颗粒在沉淀、干燥以及煅烧时的团聚和烧结。在 600°C 煅烧后得到的粉体结晶度高、颗粒分散均匀、颗粒粒径小。同时,在可见光照射 1 h 后,甲基橙几乎全部降解。

参考文献

- [1] Fox M A, Dulay M T. Heterogeneous photocatalysis [J]. Chem Rev, 1993, 93(1): 341-357.
- [2] Li L, Yan J, Wang T, et al. Sub-10 nm rutile titanium dioxide nanoparticles for efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen production [J]. Nat Commun, 2015, 6: 5881-5891.
- [3] Minabe T, Tryk D A, Sawunyama P, et al. TiO_2 -mediated photodegradation of liquid and solid organic compounds [J]. J Photoch Photobio A, 2000, 137(1): 53-62.
- [4] Herrmann H J. Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants [J]. Catal Today, 1999, 53(1): 115-129.
- [5] Linsebigler A L, Lu G, Yates J T. Photocatalysis on TiO_2 surfaces: Principles, mechanisms, and selected results [J]. Chem Rev, 1995, 95(3): 735-758.
- [6] Liu S, Yu J, Jaroniec M. Tunable photocatalytic selectivity of hollow TiO_2 microspheres composed of anatase polyhedra with exposed {001} facets [J]. J Am Chem Soc, 2010, 132: 11914-11916.
- [7] O'Regan B, Grätzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films [J]. Nature, 1991, 353: 737-740.
- [8] Habisreutinger S N, Schmidt-Mende L, Stolarczyk J K. Photocatalytic reduction of CO_2 on TiO_2 and other semiconductors [J]. Angew Chem Int Ed, 2013, 52(29): 7372-7408.
- [9] Ma Y, Wang X, Jia Y, et al. Titanium dioxide-based nanomaterials for photocatalytic fuel generations [J]. Chem Rev, 2014, 114: 9987-10043.
- [10] Liu M, Qiu X, Miyauchi M, et al. Energy-level matching of Fe(III) ions grafted at surface and doped in bulk for efficient visible-light photocatalysts [J]. J Am Chem Soc, 2013, 135: 10064-10072.
- [11] Borgarello E, Kiwi J, Graetzel M, et al. Visible light induced water cleavage in colloidal solutions of chromium-doped titanium dioxide particles [J]. J Am Chem Soc, 1982, 104: 2996-3002.
- [12] Chen X, Burda C. The electronic origin of the visible-light absorption properties of C-, N- and S-doped TiO_2 nanomaterials [J]. J Am Chem Soc, 2008, 130: 5018-5019.
- [13] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides [J]. Science, 2001, 293: 269-271.
- [14] Sakthivel S, Kisch H. Daylight photocatalysis by carbon-modified titanium dioxide [J]. Angew Chem Int Ed, 2003, 42: 4908-4911.
- [15] Xiao Y F, Liu S. Research progress on photocatalytic activity of silica-modified titanic oxide [J]. Inorg Chem Industry, 2007, 39(9): 5-9.
- [16] Vinodgopal K, Bedja I, Kamat P V. Nanostructured semiconductor films for photocatalysis. photoelectrochemical behavior of $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ composite systems and its role in photocatalytic degradation of a textile azo dye [J]. Chem Mater, 1996, 8: 2180-2187.
- [17] Xu Anwu, Gao Y, Liu H Q. The preparation, characterization, and their photocatalytic activities of rare-earth-doped TiO_2 nanoparticle [J]. J Catal, 2002, 207(2): 151-157.
- [18] Song K Y, Park M K, Kwon Y T, et al. Preparation of transparent particulate $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ and WO_3/TiO_2 films and their photocatalytic properties [J]. Chem Mater, 2001, 13: 2349-2355.
- [19] Wang C, Shao C, Zhang X, et al. SnO_2 Nanostructures- TiO_2 nanofibers heterostructures; controlled fabrication and high photocatalytic properties [J]. Inorg Chem, 2009, 48: 7261-7268.
- [20] Jiao Y C, Zhu M F, Chen F, et al. La-doped titania nanocrystals with superior photocatalytic activity prepared by hydrothermal method [J]. Chin J Catal, 2013, 34(3): 585-592.
- [21] 康巧梅, 洪臣熙. $\text{La}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 的制备及其光催化性能 [J]. 化工环保, 2015, 35(4): 432-437.
- [22] Yuan W J, Zhou Y M. Reasons for aggregation of nanoparticles and solutions [J]. Mater Rev, 2003, 22(3): 59-61. ■

(上接第 111 页)

(3) 利用捕收剂浮选分离铜的沉淀产物, 结果发现, 异戊基黄药和丁铵黑药都可浮选硫化沉淀物, 浮渣铜品位为 47.5%。在强酸条件下, 丁铵黑药捕收性能比异戊基黄药捕收性能更好, 在弱酸和碱性条件下, 异戊基黄药的捕收性能更好。在 pH 5~11 条件下, 异戊基黄药质量浓度为 100 mg/L、丁铵黑药质量浓度为 160 mg/L、浮选时间为 5 min 时, 均可以实现对铜回收率达到 99% 以上。

参考文献

- [1] Kassotaki Elissavet, Buttiglieri Gianluigi, Ferrando-Climent, et al. Enhanced sulfamethoxazole degradation through ammonia oxidizing bacteria co-metabolism and fate of transformation products [J]. Water Res, 2016, 94: 111-119.
- [2] Kravtsov V I, Astakhova R K, Tsventarnyi E G, et al. Electroreduction of ammonia and hydroxyammonia complexes of divalent metals; Effect of the ligand concentration and the EDL structure [J]. Russian Journal of Electrochemistry, 2002, 38(2): 157-164.
- [3] Havelcová Martina, Mizera Jiří, Sykorová Ivana, et al. Sorption of metal ions on lignite and the derived humic substances [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 161(1): 559-564.
- [4] 刘文伟. 浅探印制线路板生产中含 Cu 废水的处理技术 [J]. 海峡科学, 2010, (6): 83-84.
- [5] 黄万抚, 王淑君. 硫化沉淀法处理矿山酸性废水研究 [J]. 环境工程学报, 2004, 5(8): 60-62.
- [6] 黄万抚, 王淑君. 硫化沉淀浮选法处理矿山酸性废水及回收有用金属的研究 [J]. 金属矿山, 2004, (S): 534-537.
- [7] 邵宇航. PCB 废水破络预处理控制及对 AAS-BAF 工艺处理效能的影响 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
- [8] 丁治元, 周兴芳. Na_2S 法处理含砷废酸的生产实践 [J]. 硫酸工业, 2000, (4): 41-44.
- [9] 胡为柏. 浮选 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1986. ■