

doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2015.03.021

# Pr<sup>3+</sup>/TiO<sub>2</sub> 催化剂的制备及光催化性能分析

刘丽静

(包头师范学院 化学学院, 内蒙古 包头 014030)

**摘要:**采用溶胶-凝胶法制备了不同浓度、不同煅烧温度下 Pr<sup>3+</sup> 掺杂 TiO<sub>2</sub> 光催化剂。对所制样品进行 XRD、FT-IR、SEM 表征,通过降解碱性品红溶液来测试样品的光催化性能。结果表明稀土 Pr<sup>3+</sup> 掺杂 TiO<sub>2</sub> 能细化晶粒,提高热稳定性;在 400 °C 下煅烧,  $n(\text{Pr}^{3+})/n(\text{TiO}_2) = 0.2\%$  的催化剂,加入氧化剂 1 mL 30% 的双氧水,可以抑制电子和空穴复合,提高催化性能,在无光源照射条件下,催化时间 120 min,降解率达到 100%。

**关键词:**溶胶-凝胶法;稀土掺杂二氧化钛;光催化;氧化剂

**中图分类号:**O643;X703

**文献标志码:**A

**文章编号:**1000-582X(2015)03-0150-05

## Preparation of Pr<sup>3+</sup> / TiO<sub>2</sub> photocatalyst and its photocatalytic performance

LIU Lijing

(Chemistry Department, Baotou Teachers College, Baotou 014030, Inner Mongolia, P.R.China)

**Abstract:** The Pr<sup>3+</sup>/TiO<sub>2</sub> photocatalyst with different amounts of doped Pr<sup>3+</sup> and calcination temperatures are synthesized by sol-gel method and characterized by XRD, FT-IR and SEM. Basic fuchsin experiment is chosen to evaluate photocatalyst activity. The results show that the synthesized samples are anatase TiO<sub>2</sub> with the Pr<sup>3+</sup> doped. While it has been found that rare earth interrupts the transformation from anatase to rutile. Photocatalytic experiment results show when the sample is calcined at 400 °C, containing 0.2% Pr<sup>3+</sup>/TiO<sub>2</sub> and 1 mL 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, without lighting, and  $t = 120$  min, the degradation rate is 100%.

**Key words:** sol-gel method; rare earth doped TiO<sub>2</sub>; photocatalyst; oxidant

工业排放的废水中有机污染物难降解,造成严重的水污染,治理工业废水已成为各国科研工作者研究的热点。光催化氧化法就是利用半导体的特性,在光的照射下吸附光子,使半导体材料被光激发产生电子-空穴对,进行氧化反应,把有害的化合物分解成为二氧化碳、水和无机盐。不产生二次污染,无选择性氧化过程,可以处理各种有机和无机污染物,并使其矿化<sup>[1]</sup>。TiO<sub>2</sub> 以其对生物无毒、化学性质稳定、耐光腐蚀、光催化活性高及价廉易得等优点成为应用最广泛的半导体光催化材料<sup>[2]</sup>。然而,光响应范围窄,只有在紫外光照射下才具有催化性能,而且电子-空穴易复合、量子效率低等缺陷制约了 TiO<sub>2</sub> 光催化材料的实际应用推广<sup>[3]</sup>。目前,采用离子掺杂是提高 TiO<sub>2</sub> 光催化活性的有效方法<sup>[4-5]</sup>,由于离子半径与钛离子的不同,离子进入 TiO<sub>2</sub> 晶格中,产生晶格畸变,形成电子和空穴的捕获阱,能够抑制电子与空穴的复合从而有效提高 TiO<sub>2</sub> 的光催化性能<sup>[6]</sup>。稀土离子丰富的能级和 4f 电子的跃迁特性,掺杂后能引起 TiO<sub>2</sub> 吸收峰的红移,扩展其光响应范围,产生光生载流子,提高 TiO<sub>2</sub> 光催化的催化活性<sup>[7]</sup>。

为提高 TiO<sub>2</sub> 半导体的光催化效率,笔者从拓展 TiO<sub>2</sub> 半导体的吸收波范围和抑制电子-空穴的复合这两方面入手。一方面,采用溶胶-凝胶法制备稀土元素镨掺杂 TiO<sub>2</sub> 的催化剂,通过稀土元素镨掺杂,细化晶

**投稿日期:**2015-01-15

**基金项目:**国家自然科学基金资助项目(21364007)。

Supported by National Natural Science Foundation of China (21364007).

**作者简介:**刘丽静(1972-),女,包头师范学院副教授,主要从事稀土材料研究,(E-mail)llj359@126.com。

粒,拓展  $\text{TiO}_2$  半导体的吸收波范围;另一方面,加入氧化剂双氧水,由于双氧水是强氧化剂,可以有效捕获光生电子而实现电子和空穴的分离,以达到提高光量子产率的目的,使光催化实验在无需光源照射、常温常压、不通氧气条件下,即可降解有机染料碱性品红溶液,实现  $\text{TiO}_2$  的工业应用。

## 1 实验

### 1.1 $\text{Pr}^{3+}$ 掺杂纳米 $\text{TiO}_2$ 光催化剂的制备

移取适量的 0.1 M 硝酸镨溶液与 40 mL 无水乙醇、10 mL 蒸馏水、9 mL 冰醋酸混合于烧杯中,搅拌 20 min 得到 A 溶液;再将 17 mL 的钛酸丁酯与 50 mL 的无水乙醇充分混合搅拌 30 min 得到 B 溶液。在搅拌的情况下,将 B 溶液缓慢地滴加到 A 溶液中。搅拌 3 h 形成透明凝胶状即可。将其置于室温若干天,形成凝胶。将凝胶后的样品用型号 208 烘干箱 100  $^{\circ}\text{C}$  烘干,研磨后,再将其放入 SRJX-4-13 马弗炉煅烧 2 h,研磨待用。配制  $n(\text{Pr}^{3+}):n(\text{TiO}_2)$  分别为 0%, 0.1%, 0.2%, 0.5%, 1%, 2%, 不同煅烧温度分别为 400  $^{\circ}\text{C}$ 、500  $^{\circ}\text{C}$ 、600  $^{\circ}\text{C}$ 、700  $^{\circ}\text{C}$  的催化剂,来考察稀土镨掺杂量和煅烧温度对样品催化性能的影响。

### 1.2 催化剂的表征

采用 S-3400N 扫描电子显微镜(SEM),测试样品的粒径大小;采用 XD-3 全自动多晶 X 射线衍射仪,对样品晶相和晶粒尺寸进行测量,可获得样品的组成、结构及晶体的物相的信息;利用傅里叶红外分析仪 IR PRESTIGE-21(CE),根据样品对红外光吸收测试,可以测定出样品中化学键的存在。测定粉末样品表面的成键及表面吸附情况,采用 KBr 压片技术,扫描范围 450~4 000  $\text{cm}^{-1}$ 。

### 1.3 催化剂降解碱性品红的实验

将 0.1 g 上述所制备的催化剂加入到 150 mL 质量浓度为 10 mg/L 的碱性品红溶液中,并加入 1 mL 30% 双氧水作氧化剂,在实验室中无光源照射,常温常压不通氧的条件下,用 90-2 恒温磁力搅拌器以一定的速度进行搅拌,使固体颗粒和液体达到吸附平衡,反应开始后每隔 20 min 取样一次,然后用离心机(TD-5Z)以 3 500 r/min 离心 10 min,取上清液用 Vis-7220 可见分光光度计,在碱性品红溶液最大吸收波长  $\lambda_{\text{max}} = 543 \text{ nm}$  处,测定溶液的吸光度,蒸馏水作参比液。根据吸光度的变化,计算出碱性品红的降解率,并以此来评价催化剂的光催化活性,计算公式为

$$n = (A_0 - A_t) / A_0,$$

式中: $n$  为碱性品红溶液的降解率; $A_0$  为初始碱性品红溶液的吸光度; $A_t$  为  $t$  时碱性品红溶液的吸光度。

## 2 结果与分析

### 2.1 $\text{Pr}^{3+}$ 掺杂纳米 $\text{TiO}_2$ 的表征

#### 2.1.1 $\text{Pr}^{3+}$ 掺杂纳米 $\text{TiO}_2$ 的 SEM 分析

图 1 是 500  $^{\circ}\text{C}$  煅烧,  $n(\text{Pr}^{3+})/n(\text{TiO}_2) = 0\%$  的 SEM 照片,样品为颗粒状,有片状物质,可能是样品烧结高温导致团聚,粒径较大,平均粒径约为 100 nm。图 2 是 500  $^{\circ}\text{C}$  煅烧,  $n(\text{Pr}^{3+})/n(\text{TiO}_2) = 0.2\%$  的 SEM 照片,样品颗粒明显减小,平均粒径约为 60 nm。片状物明显减少,稀土元素掺杂能提高样品的热稳定性。从图可看出稀土  $\text{Pr}^{3+}$  掺杂  $\text{TiO}_2$  能明显细化晶粒尺寸,增大催化剂的表面积,提供更多的活性位,有利于光催化反应进行。

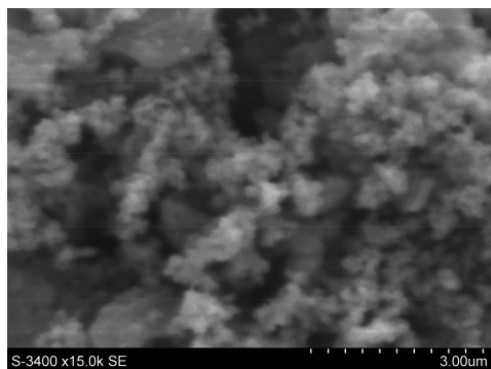


图 1 500  $^{\circ}\text{C}$ ,  $n(\text{Pr}^{3+})/n(\text{TiO}_2) = 0\%$  的 SEM 照片  
Fig.1 500  $^{\circ}\text{C}$ , Scanning electron microscopy (SEM) photograph of  $n(\text{Pr}^{3+})/n(\text{TiO}_2) = 0\%$

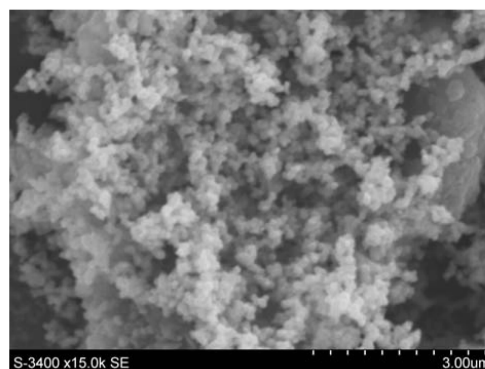


图 2 500  $^{\circ}\text{C}$ ,  $n(\text{Pr}^{3+})/n(\text{TiO}_2) = 0.2\%$  的 SEM 照片  
Fig.2 500  $^{\circ}\text{C}$ , Scanning electron microscopy (SEM) photograph of  $n(\text{Pr}^{3+})/n(\text{TiO}_2) = 0.2\%$

### 2.1.2 Pr<sup>3+</sup> 掺杂纳米 TiO<sub>2</sub> 的 XRD 分析

图 3 是  $n(\text{Pr}^{3+})/n(\text{TiO}_2)=0.2\%$  的样品在 500 °C、600 °C、700 °C 不同温度煅烧的 XRD 图谱,由图可知在  $2\theta=25.28^\circ, 37.75^\circ, 48.03^\circ, 54.08^\circ, 55.08^\circ, 62.80^\circ, 75.40^\circ$  等出现衍射峰,这些衍射峰与锐钛矿的 JCPDS 卡号 21-1272 的峰——相对应,即说明本实验中所制得的 Pr<sup>3+</sup>/TiO<sub>2</sub> 的晶相属于锐钛矿型。图中  $t=700^\circ\text{C}$  的图谱在  $2\theta=27.31^\circ$  处出现金红石衍射峰,而这种现象在 500 °C、600 °C 时均未出现,由此可以说明煅烧升高温度可使 TiO<sub>2</sub> 的锐钛矿型向金红石型转变。没能出现稀土元素锆的特征波峰,可能是含量较少所致;或者是稀土 Pr<sup>3+</sup> 掺杂到 TiO<sub>2</sub> 的晶格中,没能检测到。X 射线衍射宽化法可用来测定纳米颗粒的平均粒径,其依据是 Scherrer 方程:  $D=K\lambda/\beta\cos\theta$ , 式中  $K$  是一个量纲常数,取 0.89,  $\theta$  是衍射角,  $\lambda$  是 X 衍射线的波长,  $\beta$  是衍射峰的半峰宽。计算出 500 °C 煅烧  $n(\text{Pr}^{3+})/n(\text{TiO}_2)=0.2\%$  的样品平均单晶粒径为 8.89 nm,说明 SEM 是纳米团簇。

由图 3 可知随着温度的降低,衍射峰逐渐减弱且宽化,峰越宽则粒径越小。温度影响粒径的大小,低温有助于晶粒细化,光催化性能增强。稀土掺杂可有效抑制 TiO<sub>2</sub> 晶粒的进一步长大。由于 Pr<sup>3+</sup> 的半径与 Ti<sup>4+</sup> 的半径不同, Pr<sup>3+</sup> 代替 Ti<sup>4+</sup> 必将产生局部的晶格畸变,这种畸变所形成的应力场必然会强烈阻碍晶界的移动,从而达到抑制 TiO<sub>2</sub> 晶粒长大的作用<sup>[8]</sup>。

### 2.1.3 Pr<sup>3+</sup> 掺杂 TiO<sub>2</sub> 的红外分析

图 4 是  $n(\text{Pr}^{3+})/n(\text{TiO}_2)=0.2\%$  不同煅烧温度下的红外图谱,671.11 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰为 TiO<sub>2</sub> 晶体表面的 Ti—O 键的伸缩振动吸收峰;1 632.44 cm<sup>-1</sup> 的吸收峰为纳米 TiO<sub>2</sub> 表面吸附水分子 H—O—H 键的弯曲振动吸收峰<sup>[9]</sup>; 3 452.44 cm<sup>-1</sup> 处出现一个由 O—H 伸缩振动引起的吸收峰;23 71.33 cm<sup>-1</sup> 处为 TiO<sub>2</sub> 的特征吸收峰;3 755.77 cm<sup>-1</sup> 的吸收峰是 TiO<sub>2</sub> 表面吸附的 O—H 的伸缩振动峰吸收峰<sup>[10]</sup>。485.13 cm<sup>-1</sup> 处出现了一个微弱的吸收峰,应归属于 Pr—O 键的振动吸收<sup>[11-12]</sup>,说明稀土掺杂到 TiO<sub>2</sub> 晶格中。

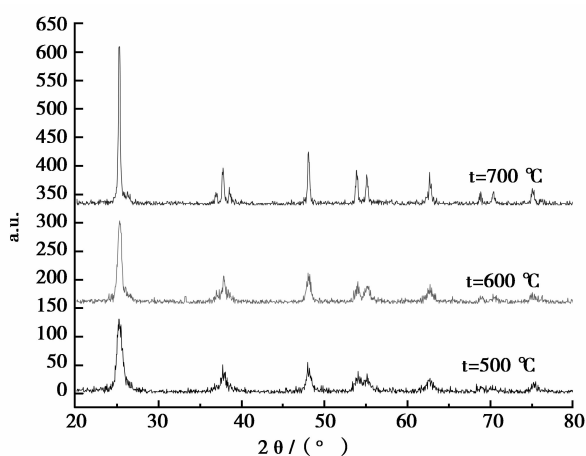


图 3  $n(\text{Pr}^{3+})/n(\text{TiO}_2)=0.2\%$  不同煅烧温度的 XRD 图  
Fig3.  $n(\text{Pr}^{3+})/n(\text{TiO}_2)=0.2\%$ , XRD spectra of different  $n(\text{Pr}^{3+})/n(\text{TiO}_2)$  temperatures

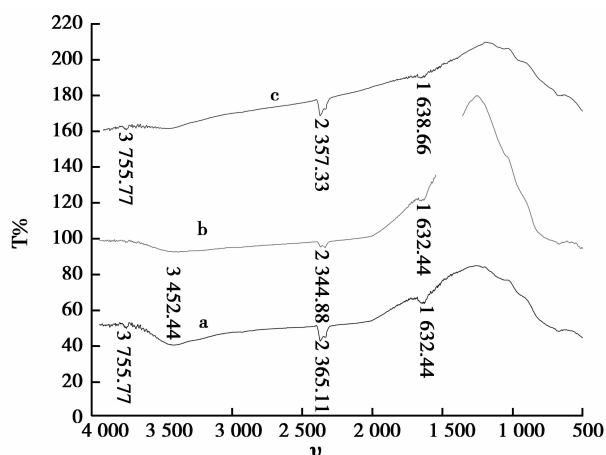


图 4  $n(\text{Pr}^{3+})/n(\text{TiO}_2)=0.2\%$  不同煅烧温度下的红外图谱  
Fig4.  $n(\text{Pr}^{3+})/n(\text{TiO}_2)=0.2\%$ , FT-IR spectra of different temperatures

## 2.2 Pr<sup>3+</sup> 掺杂 TiO<sub>2</sub> 光催化性能

### 2.2.1 Pr<sup>3+</sup> 掺杂量对光催化性能的影响

图 5 为在 500 °C 煅烧,  $n(\text{Pr}^{3+})/n(\text{TiO}_2)$  分别为 0%, 0.1%, 0.2%, 0.5%, 1%, 2% 的 TiO<sub>2</sub> 催化剂, 降解碱性品红的降解率曲线图。由图 5 可知, 最佳掺杂为 0.2%, 通过稀土 Pr<sup>3+</sup> 掺杂的 TiO<sub>2</sub> 的催化活性也明显提高<sup>[13]</sup>, 而且与稀土离子的掺杂量有关; 随稀土离子掺杂量的增加, 光催化活性提高。但是, 当掺杂量超过一定量以后, 光催化活性反而会下降<sup>[14]</sup>。当 Pr<sup>3+</sup> 掺杂量过多时, 过量的稀土元素就会沉积在 TiO<sub>2</sub> 表面, 阻碍光催化反应的进行, 从而引起 TiO<sub>2</sub> 光催化活性的降低, 其光催化活性甚至低于纯 TiO<sub>2</sub>。将 0.1 g 上述所制备的催化剂加入到 150 mL 质量浓度为 10 mg/L 的碱性品红溶液中, 并加入 1 mL 30% 双氧水作氧化剂,

在实验室无光源照射,常温常压不通氧的条件下,降解 120 min,降解率达到 97.8%。

### 2.2.2 不同煅烧温度对光催化性能的影响

图 6 是催化性能最好,  $n(\text{Pr}^{3+})/n(\text{TiO}_2) = 0.2\%$  的样品,煅烧温度分别为 400 °C、500 °C、600 °C、700 °C 的降解率曲线。在无光源照射条件下,降解有机染料碱性品红溶液 120 min,400 °C 时煅烧的催化剂的催化效果最好,最高可达 100%。由图 6 可知,400 °C、500 °C、600 °C 煅烧的样品催化活性接近,700 °C 煅烧的样品催化活性明显低。

分析其原因可能是在煅烧过程中,随着煅烧温度的升高样品有烧结团聚的趋向,导致样品颗粒增大,降低了催化反应的表面积,减少了催化的活性位,所以催化性能降低。而且,在 700 °C 时有金红石相生成,同样也会降低样品催化活性,与 XRD 分析一致。

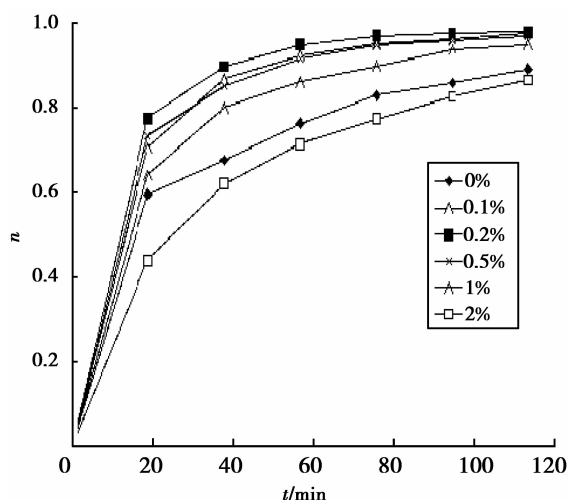


图 5 500 °C,不同浓度  $n(\text{Pr}^{3+})/n(\text{TiO}_2)$  降解率曲线  
Fig.5 500 °C, Degradation rate of different  $n(\text{Pr}^{3+})/n(\text{TiO}_2)$  contents

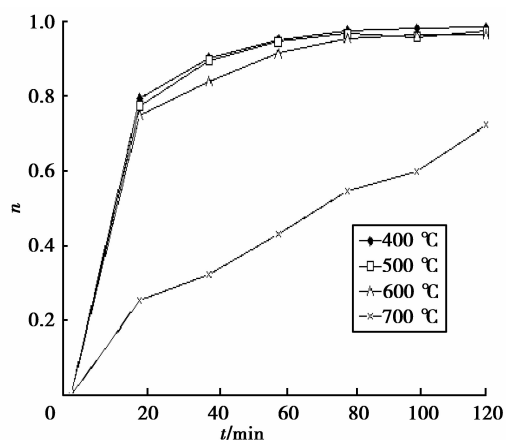


图 6 不同煅烧温度  $n(\text{Pr}^{3+})/n(\text{TiO}_2) = 0.2\%$  降解率曲线  
Fig.6 Degradation rate of different  $n(\text{Pr}^{3+})/n(\text{TiO}_2) = 0.2\%$  temperatures

### 2.2.3 氧化剂双氧水的影响

只加 0.1 g 催化剂不加双氧水降解率只有 6.5%,说明氧化剂双氧水能够使催化剂催化性能提高。光催化反应要有效进行,就需要减少光生电子和空穴的复合,氧化剂双氧水是有有效的导带电子捕获剂,可以有效捕获光生电子而实现电子和空穴的分离,以达到提高光量子产率的目的<sup>[15]</sup>。

## 3 结 论

1)溶胶-凝胶法制备的镨掺杂  $\text{TiO}_2$  为锐钛矿,稀土镨掺杂能细化晶粒,煅烧温度达 700 °C 时有金红石相出现。

2)氧化剂双氧水能有效抑制电子和空穴的复合,提高样品光催化活性。

3)400 °C 下煅烧,最佳掺杂量为 0.2% 的样品,无光源照射条件下,降解碱性品红 120 min,降解率达到 100%,实现  $\text{TiO}_2$  的工业应用。

### 参考文献:

- [1] 周娟,王博,张新磊,等.  $\text{Fe}^{3+}/\text{La}^{3+}$  共掺杂纳米  $\text{TiO}_2$  制备及其性能研究[J].河南师范大学学报:自然科学版,2012,40(1):89-92.  
ZHOU Juan, WANG Bo, ZHANG Xinlei, et al. Preparation and Properties of  $\text{Fe}^{3+}/\text{La}^{3+}$  Codoped Nano- $\text{TiO}_2$ [J]. Journal of Henan Normal University: Natural Science Edition, 2012, 40(1): 89-92.
- [2] Kralchevska R, Milanova M, Hristov D, et al. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of neodymium,

- nitrogen and neodymium-nitrogen doped TiO<sub>2</sub>[J]. Mater Res Bull, 2012, 47(9): 2165-2177.
- [3] Baiju K V, Periyat P, Shajesh P, et al. Mesoporous gadolinium doped titania photocatalyst through an aqueous sol-gel method[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 505(1): 194-200.
- [4] Xiong Zhigang, Ma Jizhen, Ng W J, et al. Silver-modified mesoporous TiO<sub>2</sub> photocatalyst for water purification[J]. Water Research, 2011, 45(5): 2095-2103.
- [5] YU Jianguo, YUE Lin, LIU Shengwei, et al. Hydrothermal preparation and photocatalytic activity of mesoporous Au-TiO<sub>2</sub> nanocomposite microspheres[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2009, 334(1): 58-64.
- [6] Dai K, Peng T, Chen H, et al. Photocatalytic degradation of commercial phoxim over La-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles in aqueous suspension[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(5): 1540-1545.
- [7] XIAO Qi, SI Zhichun, YU Zhiming, et al. Characterization and photocatalytic activity of Sm<sup>3+</sup>-doped TiO<sub>2</sub> (Sub<sub>2</sub>) nanocrystalline prepared by low temperature combustion method[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 450(1/2): 426-431.
- [8] 郭立新, 王九思, 文卓琼, 等. 稀土元素掺杂纳米 TiO<sub>2</sub> 材料的应用[J]. 广州化工, 2010(1): 36-37.  
GUO Lixin, WANG Jiushi, WEN Zhuoqiong, et al. Application of Nano-TiO<sub>2</sub> Doped Rare Earth Materials[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2010(1): 36-37.
- [9] 卢维奇, 王德清, 王欢, 等. 钇掺杂 TiO<sub>2</sub> 介孔材料可见光催化降解甲基橙的研究[J]. 稀土, 2008, 29(5): 36-39.  
LU Weiqi, WANG Deqing, WANG Huan, et al. Studies of preparation of TiO<sub>2</sub> mesoporous materials doped with Y<sup>3+</sup> and their photocatalytic degradation activities of methyl orange in visible light[J]. Chinese Rare Earths, 2008, 29(5): 36-39.
- [10] 曹怀宝, 王剑波. 钇氮共掺杂纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化降解染料废水研究[J]. 化工新型材料, 2010, 38(8): 97-98.  
CAO Huaibao, WANG Jianbo. Study on photodegradation of methyl orange using co-doped TiO<sub>2</sub> with Y<sup>3+</sup> and N[J]. New Chemical Materials, 2010, 38(8): 97-98.
- [11] Ferdov S, Ferreira R A S, Lin Z. Hydro thermal synthesis, structural investigation, photo luminescence features, and emission quantum yield of Eu and Eu-Gd silicates with apatite-type structure [J]. Chem Mater, 2006, 18(25): 5958-5964.
- [12] 吴晶, 周文芳, 高攀, 等. Pr-TiO<sub>2</sub> 光催化剂的制备与性能研究[J]. 功能材料, 2010, 41(4): 562-565.  
WU Jing, ZHOU Wenfang, GAO Pan, et al. Preparation and properties on rare-earth element praseodymium doped nanotitanium dioxide photo catalyst[J]. Journal of Functional Materials, 2010, 41(4): 562-565.
- [13] Xie Y, Yuan C. Characterization and photocatalysis of Eu<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> sol in the hydrosol reaction system [J]. Materials research bulletin, 2004, 39(4/5): 533-543.
- [14] 刘丽静. Eu<sup>3+</sup>/TiO<sub>2</sub> 光催化剂降解罗丹明 B [J]. 信阳师范学院学报: 自然科学版, 2014, 27(1): 96-99.  
LIU Lijing. Photocatalyst degradation of rhodamine B by Eu<sup>3+</sup> doped TiO<sub>2</sub> [J]. Journal of Xinyang Normal University: Natural Science Edition, 2014, 27(1): 96-99.
- [15] Yu C H, Wu C H, Ho T H, et al. Decolorization of C. I. Reactive Black 5 in UV/TiO<sub>2</sub>, UV/oxidant and UV/TiO<sub>2</sub>/oxidant systems: A comparative study[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 158(3): 578-583.

(编辑 张 苹)