

专题——环境功能材料

可见光响应 $\text{Pr}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5/\text{TiO}_2$ 薄膜的制备

王亚淼¹, 徐萌川¹, 杨毅^{1,2}, 焦岩², 刘颖¹, 颜学武¹

(1.南京理工大学 环境与生物工程学院, 南京 210094; 2.南京信息工程大学 环境科学与工程学院, 江苏省环境净化材料工程技术研究中心, 南京 210044)

摘要: 目的 研究层涂法制备 $\text{Pr}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5/\text{TiO}_2$ 复合薄膜的结构与可见光催化性能。方法 分别以钛酸丁酯 (TBOT) 和正硅酸乙酯 (TEOS) 为前驱体, 通过溶胶-凝胶法制得 TiO_2 凝胶和 Pr 掺杂的 Y_2SiO_5 凝胶, 以碳纤维为薄膜载体, 并通过浸渍提拉法制备 $\text{Pr}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5/\text{TiO}_2$ 层涂薄膜, 研究层涂法制备复合薄膜对复合薄膜结构、形貌以及光催化效果的影响。结果 复合薄膜具有明显的分层界限, 形貌较平整, 有较少龟裂; 复合薄膜性能受涂覆次序的影响较大。结论 依次将 $\text{Pr}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ 和 TiO_2 涂覆在碳纤维上的复合薄膜具有较好的光催化性能, 可见光光照 2 h, 对亚甲基蓝的脱色率达到 94%, 其可见光催化效率高于 TiO_2 薄膜的 59%。

关键词: $\text{Pr}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5/\text{TiO}_2$; 复合薄膜; 溶胶-凝胶; 可见光催化; 亚甲基蓝降解

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2016.06.001

中图分类号: TJ04 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2016)06-0001-04

Preparation of Visible Light Response $\text{Pr}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5/\text{TiO}_2$ Composite Film

WANG Ya-miao¹, XU Meng-chuan¹, YANG Yi^{1,2}, JIAO Yan², LIU Ying¹, YAN Xue-wu¹

(1.School of Environmental and Biological Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China;

2.Jiangsu Engineering Technology Research Center of Environmental Cleaning Materials (CEM), School of Environmental Sciences and Engineering, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China)

ABSTRACT: Objective To study structure and visible light catalytic property of $\text{Pr}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5/\text{TiO}_2$ composite membrane prepared by the layer coating method. **Methods** Butyl titanate (TBOT) and ethyl orthosilicate (TEOS) were taken as precursor to prepare Pr doping Y_2SiO_5 gel and TiO_2 gel by the sol-gel method. The carbon fiber was taken as the film carrier to prepare $\text{Pr}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5/\text{TiO}_2$ layer of coating film by the dip-coating method. Influences of the composite membrane prepared by layer coating on structure, morphology and photocatalytic performance of composite membrane were studied. **Results** Composite film had obvious stratification, smooth topography, and few fractures. Performance of composite film was strongly influenced by the coating sequence. **Conclusion** Composite membranes with carbon fiber being coated with $\text{Pr}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ and TiO_2 in sequence have good photocatalytic performance. The decolorization ratio of methylene blue decolorization can reach 94% after two hours of visible light radiation; its visible light catalytic efficiency is higher than 59% of TiO_2 thin film.

KEY WORDS: $\text{Pr}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5/\text{TiO}_2$; composite film; sol-gel; visible light catalytic; degradation of methylene blue

收稿日期: 2016-09-14; 修订日期: 2016-10-13

Received: 2016-09-14; Revised: 2016-10-13

基金项目: 国家自然科学基金(11205089); 中央高校基本科研业务费专项资金(30915011309); 江苏省产学研联合创新资金(BY2016004-02)

Fund: Supported by the National Natural Fund Project (11205089), the Fundamental Research Funds for the Central Universities (30915011309) and the Jiangsu Provincial Cooperative Innovation Fund Project (BY2016004-02)

作者简介: 王亚淼(1991—), 男, 河南人, 硕士研究生, 主要研究方向为纳米功能材料和光催化等。

Biography: WANG Ya-miao(1991—), Male, from Henan, Master, Research focus: nano functional materials & photocatalytic catalysis.

通讯作者: 杨毅(1973—), 男, 重庆人, 博士, 研究员, 主要研究方向为微纳米环境功能材料制备及应用。

Corresponding author: YANG Yi(1973—), Male, from Chongqing, Doctor, Professor, Researcher focus: preparation and application of micro and nano environmental functional material.

从 20 世纪 70 年代开始, 光催化剂纳米 TiO_2 以及上转换发光材料的制备及应用在迅速发展。纳米 TiO_2 在紫外光照射下具有很强的氧化性, 并且具有很好的稳定性、绿色环保、价格廉价, 成为当前研究光催化剂的一个热点。溶胶-凝胶法是当前制备 TiO_2 的最常用的方法^[1-4]。溶胶-凝胶法对实验条件要求较低, 相对简单, 同时可以在常温下制备纯度很高的纳米 TiO_2 , 同时可以控制 TiO_2 的晶体形貌^[5]。

TiO_2 只能在紫外光下激发氧化活性, 对太阳光利用率很低。有些研究人员发现, 可以通过离子掺杂^[7-10]、半导体复合^[11]、表面光敏化^[12-15]以及贵金属沉积^[16-19]等改性方法可以通过改变 TiO_2 的禁带宽度和减少 TiO_2 空穴-电子对的耦合几率来提高其利用太阳光的效率, 但是这些方法提高 TiO_2 光催化效果有限, 并且价格昂贵, 难以广泛应用到实际生活中。有实验研究发现, 上转换发光材料使可见光转化为紫外光后能被 TiO_2 吸收利用, 因此将上转换材料掺杂在 TiO_2 中可实现利用可见光降解有机污染物的目的^[20]。因此, 作者通过溶胶-凝胶法制备了 $\text{Pr}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5/\text{TiO}_2$ 层涂薄膜, 研究了涂覆次序对该复合薄膜的形貌及光催化降解污染物性能的影响, 以期得到具有高光催化性能的复合薄膜材料。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

实验以钛酸四丁酯 (AR, 上海凌峰化学有限公司) 作为钛源, 取一定量的钛酸四丁酯于烧杯中, 并加入一定比例的无水乙醇 (R, 上海久亿化学试剂有限公司) 和乙酸 (AR 上海凌峰化学有限公司) 作为 A 溶液, 缓慢搅拌 30 min。按比例另取一定量的去离子水和无水乙醇于烧杯中搅拌均匀作为 B 溶液。将 B 溶液以 0.5 mL/min 的速度在剧烈搅拌下加入到 A 溶液中, 待溶液反应完全后陈化 24 h 即得 TiO_2 溶胶。上述各物质的量之比为: 钛酸丁酯: 乙醇: 乙酸: 水=3: 48: 7: 12。

称取一定质量的 Y_2O_3 , 加入 20 mL 稀硝酸在 80 °C 水浴锅中溶解。然后加入 0.5 mL 的 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$, 加热煮沸、蒸发、结晶, 置于烘箱中 104 °C 干燥若干小时得白色晶体。用一定比例的去离子水和乙醇

溶解上述白色晶体。待完全溶解后, 加入一定量的正硅酸乙酯, 缓慢搅拌 30 min, 得粘稠状溶液。陈化 12 h 即得 $\text{Pr}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ 的溶胶。

采用浸渍提拉法将碳纤维在 $\text{Pr}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ 的溶胶多次涂覆, 然后进行烘干, 在氮气氛围下放入真空管式炉 (TL1200 管式炉) 中, 程序以 4 °C/min 升温至 900 °C 焙烧 3 h, 自然冷却。制备出以碳纤维为载体基质的薄膜。将上述薄膜再次利用浸渍提拉法在 TiO_2 溶胶中多次涂覆, 然后进行烘干, 放入真空管式炉中, 以 4 °C/min 升温至 500 °C 焙烧 3 h, 自然冷却。即得到实验所需 $\text{Pr}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5/\text{TiO}_2$ 复合薄膜, 该方法制得薄膜记为 1[#] 复合薄膜。

采用浸渍提拉法将碳纤维在 TiO_2 的溶胶中多次涂覆, 然后进行烘干, 在氮气氛围下放入真空管式炉中, 程序升温 4 °C/min 至 500 °C 焙烧 3 h, 自然冷却。然后将烧晶过的 $\text{Pr}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ 的纳米粉末重新均匀分散到无水乙醇中, 采用浸渍提拉法多次将 $\text{Pr}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ 涂覆在负载过 TiO_2 的碳纤维上, 然后进行烘干, 自然冷却, 该方法制得薄膜记为 2[#] 复合薄膜。

1.2 材料表征

文中采用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 SEM 对 $\text{Pr}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5/\text{TiO}_2$ 复合薄膜进行检测。其中将复合薄膜剪成片状进行 XRD 的测试。

XRD 分析采用 Bruker 公司 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪。测试条件: 辐射波长 $\lambda=0.15418$ nm, 扫描速度为 8~10 (°)/min, 扫描角度范围 $2\theta=10^\circ\sim 60^\circ$ 。SEM 分析采用 FEI Quanta 250F 场发射环境扫描电镜, 测试加速电压为 30 kV。

1.3 光催化降解效果测试实验

通过降解亚甲基蓝溶液来测试复合薄膜的光催化效果。实验配置 10 mg/L 的亚甲基蓝溶液作为目标污染物, 并将其盛放于体积约 1.5 L 的圆形透明玻璃器皿中。将复合薄膜固定于玻璃器皿中心位置, 加以磁力搅拌。在玻璃器皿正上方 5 cm 位置以功率为 100 W 的日光灯照射, 同时在实验装置外侧覆以灯罩, 避免太阳光的干扰。反应时间持续 8 h, 每隔 30 min 取样品溶液进行紫外分光光度测定。溶液浓度与吸光度成正比, 即:

$$\eta_i = \frac{A_0 - A_i}{A_0} \times 100\%$$

式中: η_i 为 i 小时后亚甲基蓝溶液的降解率;
 A_0 为亚甲基蓝溶液初始浓度的吸光度光度值; A_i
 为光催化降解 i 小时后的吸光度光度值。

2 试验结果与讨论

2.1 X 射线衍射图谱

图 1 所示为样品的 X 射线衍射 (XRD) 图。由图 1a 复合薄膜 XRD 图谱可知, 在 $2\theta=25.32^\circ$ 处衍射峰很强, 且图谱 a 与图谱 c 锐钛矿型纯 TiO_2 薄膜在 $2\theta=25.32^\circ$ 处出峰一致, 说明复合膜主要以锐钛矿型 TiO_2 存在。同时, 与图谱 b 低温相 X1 型硅酸钇 Y_2SiO_5 的出峰相比, 复合薄膜样品 XRD 分析图谱中有 Y_2SiO_5 的衍射峰, 说明样品中有 Y_2SiO_5 的存在。

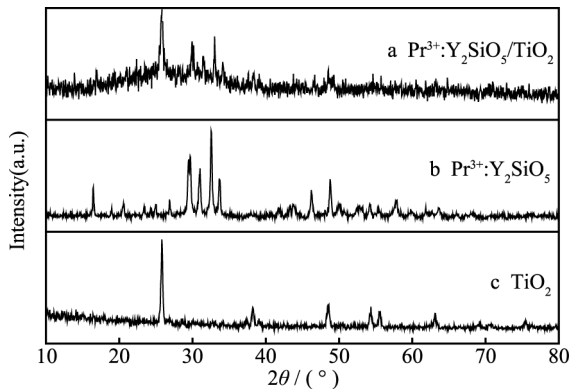


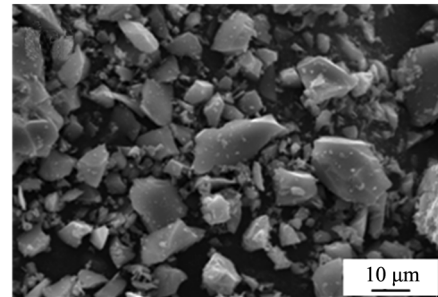
图 1 XRD 分析图谱
 Fig.1 XRD analysis map

2.2 SEM 形貌

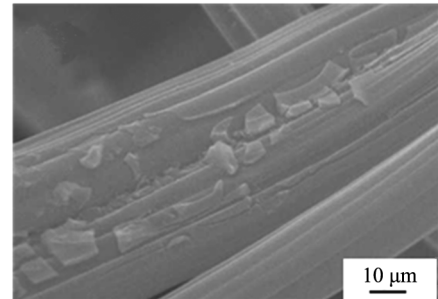
图 2 为样品的扫描电镜图。图 a 为 $\text{Pr}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5/\text{TiO}_2$ 复合粉体的扫描电镜 SEM 照片, 图 b 为 $\text{Pr}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5/\text{TiO}_2$ 复合薄膜 SEM 照片。从电镜照片 a 中可以看出, 复合粉体呈不规则菱形, 表面较为平整光滑, 且 Y_2SiO_5 在其表面均匀附着, 但颗粒大小不太均匀, 这可能是由于在焙烧过程有少许团聚所致。图 b 为复合薄膜电镜照片, TiO_2 和 $\text{Pr}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ 能够较为均匀地附着在碳纤维表面且表面平滑, 上转换材料 $\text{Pr}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ 附着在内层, TiO_2 均匀地分散在外层, 薄膜表面在干燥与焙烧过程中有少量颗粒发生龟裂, 复合材料在碳纤维表面有较多的附着量。

2.3 光催化降解效果

图 3 为可见光条件下 0~6 h 内亚甲基蓝的降



a 复合粉体



b 复合薄膜

图 2 样品材料 SEM 图
 Fig.2 SEM figures of sample

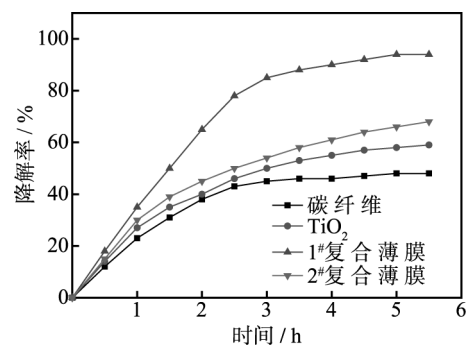


图 3 亚甲基蓝的脱色率-时间曲线
 Fig.3 Methylene blue decolorization rate-time curves

解脱色率。由图 3 可知, 在 0~3 h 内亚甲基蓝的降解脱色主要是由于碳纤维的物理吸附作用引起的。由 3 h 内由碳纤维的吸附曲线可知, 对亚甲基蓝的吸附作用趋于饱和, 最大吸附量约为 48%。对比 1[#]复合薄膜和 2[#]复合薄膜的降解曲线可知, 1[#]复合薄膜光催化效果明显高于 2[#]复合薄膜, 可能是由于 $\text{Pr}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ 将 TiO_2 覆盖, 降低了污染物与 TiO_2 的接触面积, 导致 2[#]复合薄膜光降解速率较慢、效果不好。对比纯 TiO_2 薄膜和 $\text{Pr}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5/\text{TiO}_2$ 复合薄膜的降解率曲线可知, 1[#]复合薄膜降解速率明显高于纯 TiO_2 薄膜的 59%, 并且最大降解吸附率高达 94%, 可知在掺杂入上转换材料后, 可使 TiO_2 有效利用可见光。

$\text{Pr}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ 含量过多会影响 TiO_2 晶体生长及表面形核, 减少 TiO_2 与目标污染物的接触面积;

过少则会造成复合材料整体形貌不均,从而降低可见光的利用效率,因此掺杂量过多过少都会影响复合薄膜的光催化性能。依次将 $\text{Pr}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ 和 TiO_2 分层涂覆在碳纤维上,可使 $\text{Pr}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ 不占据 TiO_2 对目标污染物的吸附位,增大 TiO_2 对污染物的接触面积,同时可将 $\text{Pr}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ 激发的可见光均匀的传递给 TiO_2 ,提高 TiO_2 对可见光的而利用率。

3 结论

文中以碳纤维为载体,制备出 $\text{Pr}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5/\text{TiO}_2$ 层涂复合催化剂薄膜,对其进行表征分析,并在可见光下降解亚甲基蓝溶液,表征复合催化剂的光催化降解效果,实验结论如下。

1) $\text{Pr}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5/\text{TiO}_2$ 复合薄膜中二氧化钛为锐钛矿型,且 $\text{Pr}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ 和 TiO_2 在碳纤维表面涂覆较为均匀,具有分层现象。

2) 在可见光条件下,通过降解亚甲基蓝溶液, $\text{Pr}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5/\text{TiO}_2$ 复合薄膜的光催化活性远高于纯二氧化钛薄膜,且使用涂覆的方式将 $\text{Pr}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ 和 TiO_2 负载与碳纤维上,具有明显分层,可大大提高 TiO_2 与目标污染物的接触表面积和 TiO_2 对上转换材料 $\text{Pr}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ 激发可见光的利用效率。

参考文献:

- [1] 张长远,何斌,张金龙. 二氧化钛功能薄膜研究发展与应用[J]. 感光科学与光化学, 2004, 22(1): 66—73.
ZHANG Chang-yuan, HE Bin, ZHANG Jin-long. The Research Development and Application of Function Titanium dioxide Thin Film[J]. Photogr Sci Photochem, 2004, 22(1): 66—73.
- [2] GE L, XU M X, SUN M, et al. Fabrication and Characterization of Nano TiO_2 Thin Films at Low Temperature[J]. Mater Res Bull, 2006, 41: 1596—1603.
- [3] YUAN Z F, ZHANG J L, Li B, et al. Effect of Metal Ion Dopants on Photochemical Properties of Anatase TiO_2 Films Synthesized by a Modified Sol-gel Method[J]. Thin Solid Films, 2007, 515: 7091—7095.
- [4] LU C H, HU C Y, WU C H. Low-temperature Preparation and Characterization of Iron-ion Doped Titania Thin Films[J]. J Hazard Mater, 2008, 159: 636—639.
- [5] 燕姗姗,吴连弟,陈锋,等. 双晶型 TiO_2 薄膜的低温制备及表征[J]. 物理化学学报, 2007, 23(3): 414—422.
YAN Shan-shan, WU Lian-di, CHEN Feng, et al. The Preparation and Characterization of Twin Type Low Temperature TiO_2 Film[J]. Acta Phys-Chim Sin, 2007, 23(3): 414—422.
- [6] QI B, YU Y, HE X, et al. Series of Transition Metal-Doped TiO_2 Transparent Aqueous Sols with Visible-Light Response[J]. Mater Chem Phys, 2012, 135: 549—553.
- [7] SERPONE N, LAWLESS D, DISDIER J, et al. Spectroscopic, Photoconductivity, and Photocatalytic Studies of TiO_2 Colloids: Naked and with the Lattice Doped with Cr^{3+} , Fe^{3+} , and V^{5+} Cations[J]. Langmuir, 1994, 10: 643—652.
- [8] INTURI S N R, BONINGARI T, SUIDAN M, et al. Visible-light-induced Photo Degradation of Gas Phase Acetonitrile Using Aerosol-made Transition Metal (V, Cr, Fe, Co, Mn, Mo, Ni, Cu, Y, Ce, and Zr) Doped TiO_2 [J]. Appl Catal, B, 2014, 144: 333—342.
- [9] XU J, AO Y, FU D, et al. A Simple Route for the Preparation of Eu,N-Codoped TiO_2 Nanoparticles with Enhanced Visible Light-Induced Photocatalytic Activity[J]. Colloid Interface Sci, 2008, 328: 447—451.
- [10] DEVI L G, KUMAR S G. Exploring the Critical Dependence of Adsorption of Various Dyes on the Degradation Rate Using $\text{Ln}^{3+}-\text{TiO}_2$ Surface under UV/Solar Light[J]. Appl Surf Sci, 2012, 261: 137—146.
- [11] LI X, LIU L, KANG S Z, et al. Differences between Zn-Porphyrin-Coupled Titanate Nanotubes with Various Anchoring Modes: Thermostability, Spectroscopic, Photocatalytic and Photoelectronic Properties[J]. Appl Surf Sci, 2011, 257: 5950—5956.
- [12] AFZAL S, DAOUD W A, LANGFORD S J. Photostable Self-Cleaning Cotton by a Copper (II) Porphyrin/ TiO_2 Visible-Light Photocatalytic System[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2013(5): 4753—4759.
- [13] WU S H, WU J L, JIA S Y, et al. Cobalt(II) Phthalocyanine-Sensitized Hollow $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2@/\text{TiO}_2$ Hierarchical Nanostructures: Fabrication and Enhanced Photocatalytic Properties[J]. Appl Surf Sci, 2013, 287: 389—396.
- [14] CHO Y, CHOI W, LEE C H, et al. Visible Light-induced Degradation of Carbon Tetrachloride on Dye-Sensitized TiO_2 [J]. Environ Sci Technol, 2001, 35: 966—970.
- [15] PAN X, XU Y J. Defect-Mediated Growth of Noble-Metal (Ag, Pt, and Pd) Nanoparticles on TiO_2 with Oxygen Vacancies for Photocatalytic Redox Reactions under Visible Light[J]. Phys Chem C, 2013, 117: 17996—18005.
- [16] LINIC S, CHRISTOPHER P, INGRAM D B. Plasmonic-Metal Nanostructures for Efficient Conversion of Solar to Chemical Energy[J]. Nat Mater, 2011, 10: 911—921.
- [17] AWAZU K, FUJIMAKI M, ROCKSTUHL C, et al. A Plasmonic Photocatalyst Consisting of Silver Nanoparticles Embedded in Titanium Dioxide[J]. Am Chem Soc, 2008, 130: 1676—1680.
- [18] NOLAN N T, SEERY M K, HINDER S J, et al. A Systematic Study of the Effect of Silver on the Chelation of Formic Acid to a Titanium Precursor and the Resulting Effect on the Anatase to Rutile Transformation of TiO_2 [J]. Phys Chem C, 2010, 114: 13026—13034.
- [19] YANG K, LI Y, YU C, et al. Up Conversion Luminescence Properties of Ho^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} Co-doped Nanocrystal NaYF_4 Synthesized by Hydrothermal Method[J]. Journal of Rare Earth, 2006, 24(6): 757—760.