

Microwave Assisted Preparation of Nd-Doped Nano-TiO₂ Photo-Catalysts in Ionic Liquids and Its Microwave Enhanced Photo-Catalytic Activity*

Wenjian Jiang, Jing Sun, Xianjun Bi

Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Yunnan Normal University, Kunming
Email: jwjaialj@163.com, bixj159@yahoo.com.cn

Received: Apr. 16th, 2013; revised: May 27th, 2013; accepted: Jun. 10th, 2013

Copyright © 2013 Wenjian Jiang et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract: Using Ti(OBu)₄ as the precursor, Nd-doped nano-TiO₂ photo-catalysts were prepared by the sol-gel method in ionic liquids. The IR and XRD were used to characterize the structure of the catalysts. At a constant temperature (25 °C), using the three conditions of MW, UV, MW/UV respectively, the effects of the calcinations temperature, the calcinations time, the power of microwave drying, microwave drying time, the amount of ionic liquid and the Nd doping amount on the photo-catalytic activity of TiO₂-Nd for degradation of methyl orange were investigated in the combination of catalytic synthesis of microwave ultrasonic instrument. The tests indicated that the catalytic activity of TiO₂-Nd reached the highest level under the following conditions: calcination temperature (650 °C), calcination time (2 h), microwave drying power (210 W), microwave drying time (20 min), ionic liquid volume (5.6 mL) and Nd doping amount ($n_{(Nd)}/n_{(Ti)} = 0.005$). The degradation rate of methyl orange under three conditions were 11.58%, 80.67%, 86.59%, and degradation effect of methyl orange under three conditions: MW/UV > UV > MW. The results showed that MW had a very good synergy with UV and microwave had the effect of strengthening TiO₂-Nd degradation of methyl orange.

Keywords: Ionic Liquids; Nano-TiO₂; Photocatalytic Degradation; Microwave Strengthening; Nd-Doping

微波助离子液体中 Nd 掺杂纳米 TiO₂ 催化剂的制备及其微波强化光催化活性*

蒋文建, 孙 婧, 毕先钧

云南师范大学化学化工学院, 昆明
Email: jwjaialj@163.com, bixj159@yahoo.com.cn

收稿日期: 2013 年 4 月 16 日; 修回日期: 2013 年 5 月 27 日; 录用日期: 2013 年 6 月 10 日

摘 要: 在离子液体介质中, 采用溶胶-凝胶法, 以钛酸正丁酯为前驱物, 合成 Nd 掺杂纳米 TiO₂ 光催化剂 TiO₂-Nd。采用 IR、XRD 对催化剂的结构进行了表征, 以甲基橙为模拟污染物, 在微波超声组合催化合成仪中, 在恒温(25 °C)下, 分别利用微波辐射(MW)、紫外光照(UV)及微波辐射+紫外光照(MW/UV)三种降解条件, 考察了煅烧温度、煅烧时间、微波干燥功率、微波干燥时间、离子液体用量和 Nd 掺杂量对其光催化活性的影响。试验表明, 煅烧温度为 650 °C、煅烧时间为 2 h、微波干燥功率为 210 W、微波干燥时间为 20 min、离子液体加入量为 5.6 mL 和 Nd 掺杂量为 $n_{(Nd)}/n_{(Ti)} = 0.005$ 时, TiO₂-Nd 的催化活性最高, 且在 MW、UV 和 MW/UV 三种降解条件下, TiO₂-Nd 对甲基橙的降解率分别为 11.58%, 80.67%, 86.59%, 这表明微波与紫外光照有很好的协同作用, 微波-紫外光照具有强化 Nd 掺杂纳米 TiO₂ 降解甲基橙的效果。

*基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20663007)。

关键词: 离子液体; 纳米 TiO₂; 光催化降解; 微波强化; Nd 掺杂

1. 引言

随着经济的发展和人口的膨胀, 水中难分解有机污染物急剧增加, 人类本已有限的水资源受到严重污染, 已发展到威胁人类生存的地步, 有些污染物的处理已成为全球性的重要课题。半导体光催化技术能将许多水中难生物降解的有机污染物彻底矿化, 具有除净度高、无二次污染、分解速率快和易于操作等优点, 有望成为新的高效节能的环境污染治理技术^[1]。在众多半导体光催化技术的催化剂中, 由于 TiO₂ 具有氧化能力强、无选择性、能耗低和降解完全等优点, 且价廉、无毒、无二次污染, 可长期使用, 因而备受关注。但 TiO₂ 的电子和空穴容易发生复合, 光催化效率低, 带隙较宽(约 3.2 eV), 只能在紫外区显示光化学活性, 对太阳能的利用率一般在 5%左右。因此如何提高其光催化活性是制约 TiO₂ 光催化技术实用的关键^[2]。由于稀土离子具有特殊的 4f 电子结构, 使其具有一些特殊的发光和催化性质, 如易产生多电子组态, 其氧化物具有多晶型、强吸附选择性、热稳定性好以及掺杂后光催化剂的光吸收波段移向可见区等特点^[3]。在考察稀土离子对 TiO₂ 的光催化活性影响时, 何春萍发现 Nd³⁺ 掺杂能抑制 TiO₂ 晶相的转变和粒径的增长, 增强了光吸收能力, 活性试验结果表明, Nd³⁺ 掺杂可提高 TiO₂ 的光催化活性^[4]。

由于微波对物质具有均匀、高效的加热作用, 可显著提高反应速率, 降低反应时间与能耗。微波加热技术应用于聚合反应中能加速聚合反应速率, 提高产率。用微波加热法制备的催化剂的活性明显高于用传统加热法制备的催化剂^[5]。且微波可以强化光催化反应, 可能是因为存在微波场中的光催化氧化反应, 由于反应过程中多缺陷催化剂对微波的高吸收, 一方面, 导致与微波发生局域共振耦合的缺陷部位温度升高, 使声子数增大; 另一方面, 微波场对催化剂的极化作用使得声子与缺陷产生强烈的散射, 降低了声子能量, 从而使催化剂总的吸收系数增大, 而总的吸收系数的增大, 提高了催化剂对光的吸收量, 提高了光催化反应的总量子效率, 进而提高了光催化剂的催化活性^[6]。但是, 由于光催化剂是多缺陷、大比表面积的复杂体系, 活性的提高是多方面因素的综合作用结

果。而微波场的极化作用给催化剂带来的缺陷也是电子或空穴的捕获中心, 从而进一步降低了电子-空穴对的复合率, 提高了光催化剂的光催化氧化性能。因此在微波和紫外光的协同作用下, 催化剂的活性提高会更加明显^[7]。离子液体作为聚合反应的介质, 不仅能加快反应速率、提高聚合产物的相对分子质量, 还解决了传统聚合催化剂在有机溶剂中的溶解性问题, 实现了“绿色化学”^[8-11]。

本文以[Bmim]PF₆ 离子液体为反应介质, 用微波干燥的方法制备稀土离子 Nd³⁺ 掺杂的纳米 TiO₂ 光催化剂 TiO₂-Nd, 并以甲基橙为模拟污染物, 在微波辐射及紫外光照条件下考察其光催化活性, 旨在通过优化 TiO₂-Nd 光催化剂的制备条件, 再加之微波和紫外光的协同作用, 以达到进一步提高 TiO₂ 催化剂的光催化活性的效果。

2. 试验部分

2.1. 试剂与仪器

除 755B 紫外-可见分光光度计、Ten Sor27 型红外光谱仪(德国 Bruker)和 XH-300UL 电脑微波超声波组合催化合成仪(北京祥鹤科技发展有限公司)外, 其余试剂与仪器见参考文献[12]。[Bmim]PF₆ 离子液体的合成见参考文献[13]。

2.2. 溶胶-凝胶法制备 TiO₂-Nd 光催化剂

在 17.5 mL 无水乙醇中加入不同量的[Bmim]PF₆ 离子液体和 3.4 mL 钛酸四正丁酯, 并不断搅拌 10 min, 得混合液 A; 将硝酸钕与钛酸四正丁酯按不同的摩尔比 n_(Nd)/n_(Ti) 分别溶于 18 mL 的去离子水中, 得溶液 B; 缓慢将溶液 B 滴加到混合液 A 中, 并不断搅拌, 滴加完后继续搅拌 1 h, 之后抽滤, 洗涤, 得白色溶胶, 微波干燥, 研磨, 放入高温箱式电阻炉中煅烧, 得不同条件下制备的 TiO₂-Nd 光催化剂, 存放于干燥器中备用。

2.3. TiO₂-Nd 催化剂的光催化活性测试

在 XH-300UL 电脑微波超声波组合催化合成仪中, 在恒温(25℃)条件下, 于三颈烧瓶中放入浓度为

10 mg/L 的甲基橙溶液 50 mL, 并加入 0.05 gTiO₂-Nd 光催化剂, 开启合成仪进行催化降解 2 h。若只开启微波(功率为 600 W)进行甲基橙溶液的降解, 就简称微波降解(MW); 若只开启紫外光进行甲基橙溶液的降解, 就简称紫外光降解(UV); 若同时开启微波(功率为 600 W)和紫外光进行甲基橙溶液的降解, 就简称微波-紫外光降解(MW/UV)。当甲基橙溶液分别在三种处理条件下照射所需时间后, 取 5 mL 降解液转入洁净离心管中, 放入离心机以 4000 r/min 两次离心(离心时间为 20 min), 取上层清液在 755B 紫外-可见分光光度计中于最大吸收波长(464 nm)处测定吸光度 A , 然后利用公式: $\eta = (A_0 - A)/A_0 \times 100\%$ 计算其降解率(其中 A_0 为甲基橙降解前的吸光度, A 为甲基橙降解后的吸光度)。空白实验表明, 在没有催化剂只有光照的情况下, 甲基橙溶液的浓度不变; 在有 TiO₂-Nd 存在而无光照时, 室温下放置相同时间后甲基橙溶液的浓度也无明显变化。考察样品重复使用时, 把静置 1 天的降解液除去上层清液, 烘干样品, 在一定温度下进行热处理后重复前面的步骤。

3. 结果与分析

3.1. 煅烧温度对 TiO₂-Nd 光催化活性的影响

在固定煅烧时间为 2 h、微波干燥功率为 210 W、微波干燥时间为 20 min、离子液体的用量为 5.6 mL 以及 Nd 掺杂量为 $n_{(Nd)}/n_{(Ti)} = 0.005$ 的情况下, 考察煅烧温度对 TiO₂-Nd 光催化活性的影响, 结果如图 1 所示。

从图 1 可以看出, 在温度低于 650℃时, 随着煅烧温度的增加, TiO₂-Nd 催化剂对甲基橙的降解率逐渐增加; 当煅烧温度为 650℃时, 甲基橙的降解率达到最大值, 且 MW、UV、MW/UV 三种条件下的降解率分别为 11.58%、80.67%、86.59%; 当煅烧温度大于 650℃时, 随着煅烧温度的增加, 甲基橙的降解率逐渐下降。但三种降解条件下的降解率始终是 MW/UV > UV > MW, 这说明微波与紫外光产生了协同作用, 微波强化了 TiO₂-Nd 催化剂的光催化降解效果。可能的原因是 TiO₂ 光催化剂的比表面积和晶化度受煅烧温度的影响, 而晶化度的增加会使光催化活性提高^[14]; 且催化剂比表面积越大, 提供的反应活性位越多, 反应速率越快^[15]。当温度大于 650℃时, 光催化剂发生团聚, 晶化度减小、比表面积降低, 其催化活性随之下

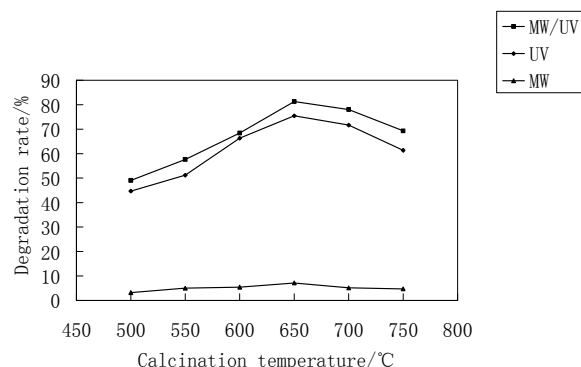


Figure 1. Effect of calcination temperature on photocatalytic activity of TiO₂-Nd

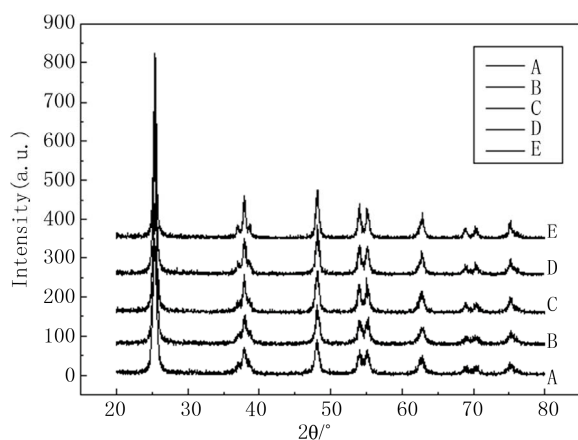
图 1. 煅烧温度对 TiO₂-Nd 光催化活性的影响

降。而微波的强化作用是由于微波场能量不是由介质的外部向内部传递, 而是直接作用于整个介质分子, 当溶剂为水(极性分子)时, 由于其吸收微波的能量, 极性分子的偶极矩急速摆动。由于水分子的不规则热运动与相邻水分子的相互作用, 使极性分子的偶极矩随着外加微波场方向的改变而做规则运动时受到了阻碍和干扰, 产生了类似摩擦力的作用, 使无规则运动的分子得到能量, 以热效应的形式表现出来, 甲基橙溶液的温度随之升高, 反应速率加快, 促进降解反应的进行。而微波场的非热效应, 使甲基橙分子震荡激烈, 使其化学键断裂, 在处理环境污染物质时, 有利于难降解有机污染物的降解^[16]。

图 2 为不同煅烧温度下所制备 TiO₂-Nd 催化剂的 XRD 图, 与 JCPDS 粉末衍射卡对比, 发现其与标准的锐钛矿相(标准卡为 84-1286) TiO₂ 的 XRD 谱图一致, 这表明所制得催化剂中有锐钛矿相纳米晶的存在。由 Scheller 公式, 在 25.3°处的峰可以计算出 650℃时 Nd 掺杂纳米 TiO₂ 的粒径为 13.91 nm。当温度低于 650℃时, TiO₂-Nd 主要以锐钛矿存在, 当温度高于 650℃时, 由于金红石型是热力学稳定相, 而锐钛矿则属于亚稳定相, 锐钛矿经过高温处理可发生结构相变, 转变为金红石型, 而在光催化性能方面, 锐钛矿型纳米 TiO₂ 就明显比金红石型好。

3.2. 煅烧时间对 TiO₂-Nd 光催化活性的影响

在固定煅烧温度为 650℃、微波干燥功率为 210 W、微波干燥时间为 20 min、离子液体的用量为 5.6 mL 以及 Nd 掺杂量为 $n_{(Nd)}/n_{(Ti)} = 0.005$ 的条件下, 考察煅烧时间对 TiO₂-Nd 催化活性的影响, 结果如图 3 所示。



(A: 550°C; B: 600°C; C: 650°C; D: 700°C; E: 750°C)

Figure 2. XRD pattern of TiO₂-Nd at different calcined temperature
图 2. 不同煅烧温度下制备 TiO₂-Nd 的 XRD 图

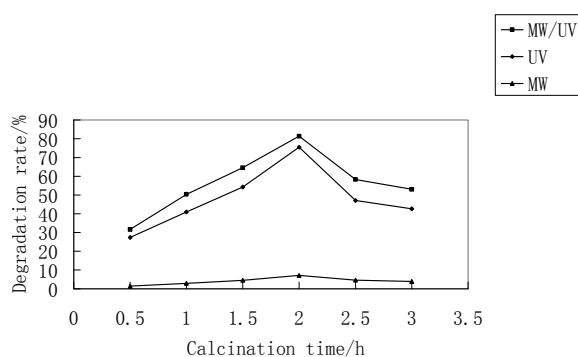


Figure 3. Effect of calcination time on photocatalytic activity of TiO₂-Nd

图 3. 煅烧时间对 TiO₂-Nd 光催化活性的影响

从图 3 可以看出, 在煅烧时间少于 2 h 时, 随着煅烧时间的延长, TiO₂-Nd 催化剂对甲基橙的降解率逐渐增加; 当煅烧时间为 2 h 时, TiO₂-Nd 催化剂对甲基橙的降解率达到最大值, 且 MW、UV、MW/UV 三种条件下的降解率分别为 11.58%、80.67%、86.59%; 当煅烧时间大于 2 h 时, 随着煅烧时间的增加, TiO₂-Nd 对甲基橙的降解率逐渐下降, 但三种降解条件下的降解率始终是 MW/UV > UV > MW, 这进一步表明微波与紫外光产生了协同作用, 微波强化了 TiO₂-Nd 催化剂的光催化降解效果。Chen 等人^[17]的研究结果表明, 焙烧时间也可以影响 TiO₂ 的晶相组成, 其原因是随着煅烧时间延长, 锐钛矿相的含量逐渐增加, 催化活性随之增加; 但随着煅烧时间的持续延长, TiO₂ 由锐钛矿相向金红石相转变, 金红石相含量增加, 催化活性就随之下降。而微波的强化作用可能是由于 TiO₂-Nd 在微波场的作用下其表面产生更多的缺

陷, 由于陷阱效应, 缺陷将成为电子或空穴的捕获中心, 从而降低电子与空穴的复合率, 而复合率的降低有利于 TiO₂-Nd 催化剂活性的提高^[18]。

3.3. 微波干燥功率对 TiO₂-Nd 光催化活性的影响

在固定煅烧时间为 2 h、煅烧温度为 650°C、微波干燥时间为 20 min、离子液体的用量为 5.6 mL 以及 Nd 掺杂量为 $n_{\text{Nd}}/n_{\text{Ti}} = 0.005$ 的情况下, 考察微波干燥功率对 TiO₂-Nd 催化活性的影响, 结果如图 4 所示。从图 4 可以看出, 在微波干燥功率低于 210 W 时, 随着微波功率的增加, TiO₂-Nd 催化剂对甲基橙的降解率逐渐增加; 当微波功率为 210 W 时, TiO₂-Nd 催化剂对甲基橙的降解率达到最大值, 且 MW、UV、MW/UV 三种条件下的降解率分别为 11.58%、80.67%、86.59%; 当微波功率大于 210 W 时, 随着功率的增加, TiO₂-Nd 催化剂对甲基橙的降解率逐渐下降。但三种降解条件下的降解率始终是 MW/UV > UV > MW, 这同样表明微波与紫外光产生了协同作用。这是因为当微波干燥功率过低时, 在指定的时间里, 催化剂没有得到充分的干燥, 催化剂中含有的水分使纳米 TiO₂ 团聚在一起, 晶化度和比表面积都有所下降, 故其对甲基橙的降解率较低; 但当微波功率过高时, 催化剂失水过快, TiO₂ 微粒同样发生团聚, 晶化度和比表面积随之下降, 故催化剂的催化活性也就下降。而微波的强化作用可能是由于微波辐射使 TiO₂-Nd 催化剂表面羟基的振动能级处于激发态的数目增多, 使催化剂表面羟基活化, 有利于羟基自由基的生成, 而羟基自由基数目的增多, 将有利于催化剂活性的提高^[18]。

图 5 为不同微波干燥功率下制备 TiO₂-Nd 的 XRD 图。根据 Scheller 公式, 由 25.3° 处的峰可以计算出微波干燥功率为 70 W、210 W、350 W、560 W、700 W 时的催化剂样品的粒径分别为 14.05 nm、13.91 nm、20.75 nm、21.76 nm、22.01 nm。故由量子尺寸效应可知, 粒径小的催化剂的催化活性较高, 因而当微波干燥功率为 210 W 时, TiO₂-Nd 催化剂的催化活性最高。

3.4. 微波干燥时间对 TiO₂-Nd 光催化活性的影响

在固定煅烧时间为 2 h、煅烧温度为 650°C、微波

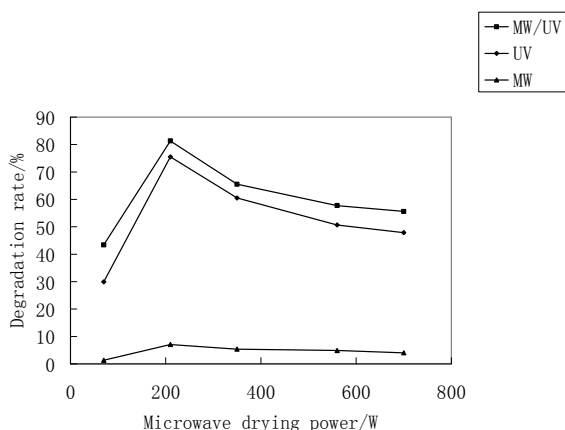


Figure 4. Effect of microwave drying power on photocatalytic activity of TiO₂-Nd

图 4. 微波干燥功率对 TiO₂-Nd 光催化活性的影响

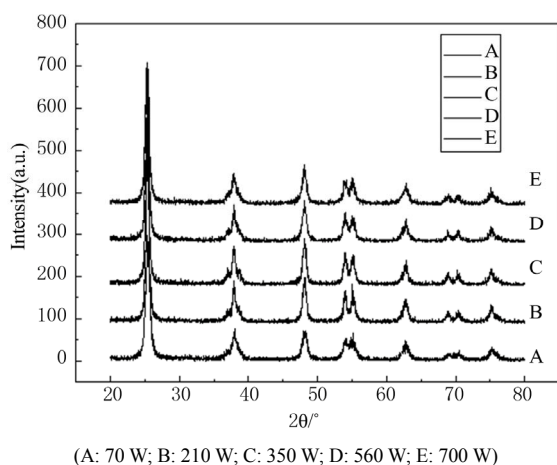


Figure 5. XRD pattern of TiO₂-Nd at different microwave power
图 5. 不同微波干燥功率下制备 TiO₂-Nd 的 XRD 图

干燥功率为 210 W、离子液体的用量为 5.6 mL 以及 Nd 掺杂量为 $n_{\text{Nd}}/n_{\text{Ti}}=0.005$ 的条件下, 考察微波干燥时间对 TiO₂-Nd 催化活性的影响, 结果如图 6 所示。从图 6 可以看出, 在微波干燥时间少于 20 min 时, 随着时间的延长, TiO₂-Nd 催化剂对甲基橙的降解率逐渐增加; 当干燥时间为 20 min 时, TiO₂-Nd 催化剂对甲基橙的降解率达到最大值, 且 MW、UV、MW/UV 三种条件下的降解率分别为 11.58%、80.67%、86.59%; 当干燥时间超过 20 min 时, 随着时间的延长, TiO₂-Nd 对甲基橙的降解率逐渐下降, 但三种降解条件下的降解率始终是 MW/UV > UV > MW, 这同样表明微波与紫外光产生了协同作用。这是因为在指定的微波功率下, 干燥时间过短, 催化剂没有得到足够的干燥, 催化剂中含有的水分使 TiO₂ 微粒粘结在一起, 在煅烧过程中发生团聚作用, 催化剂颗粒变大, 比表面积变小,

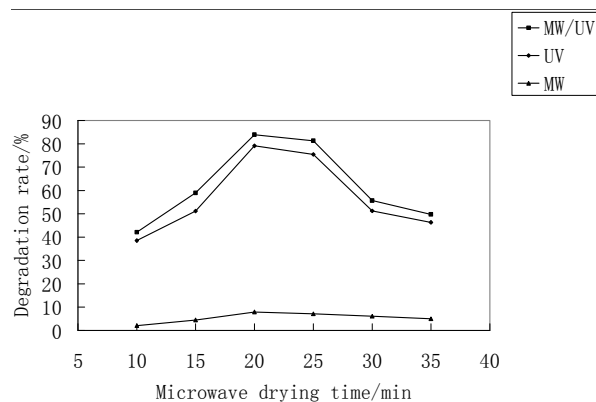


Figure 6. Effect of microwave drying time on photocatalytic activity of TiO₂-Nd

图 6. 微波干燥时间对 TiO₂-Nd 光催化活性的影响

相应的催化活性降低; 但当干燥时间过长时, 催化剂可能发生烧结现象, 出现团聚, 同样降低了催化剂的比表面积, 催化活性随之降低。而微波的强化作用可能是由于微波场对催化剂的极化作用, 在表面产生更多的悬空键和不饱和键, 从而在能隙中形成更多的附加能级(缺陷能级), 非辐射性的多声子过程使光致电子空穴对的生成更容易, 从而提高 TiO₂-Nd 催化剂的光激发电子跃迁几率, 跃迁几率的增加有利于催化活性的提高^[18]。

3.5. 离子液体加入量对 TiO₂-Nd 光催化活性的影响

在固定煅烧时间为 2 h、煅烧温度为 650℃、微波干燥功率为 210 W、微波干燥时间为 20 min 以及 Nd 掺杂量为 $n_{\text{Nd}}/n_{\text{Ti}}=0.005$ 的条件下, 考察[Bmim]PF₆ 离子液体加入量对 TiO₂-Nd 催化活性的影响, 结果如图 7 所示。从图 7 可以看出, 在离子液体加入量小于 5.6 mL 时, 随着离子液体用量的增加, TiO₂-Nd 催化剂对甲基橙的降解率逐渐增加; 当离子液体用量为 5.6 mL 时, TiO₂-Nd 催化剂对甲基橙的降解率达到最大值, 且 MW、UV、MW/UV 三种条件下的降解率分别为 11.58%、80.67%、86.59%; 当离子液体用量大于 5.6 mL 时, 随着离子液体用量的增加, TiO₂-Nd 对甲基橙的降解率逐渐下降, 但三种降解条件下的降解率始终是 MW/UV > UV > MW, 这同样表明微波与紫外光产生了协同作用。这可能是因为在加入离子液体的 TiO₂-Nd 催化剂中含有较多的表面羟基, 而表面羟基是光催化作用的关键, 故在离子液体用量小于 5.6 mL 时, 随着离子液体用量的增加, 表面羟基增多, 催化

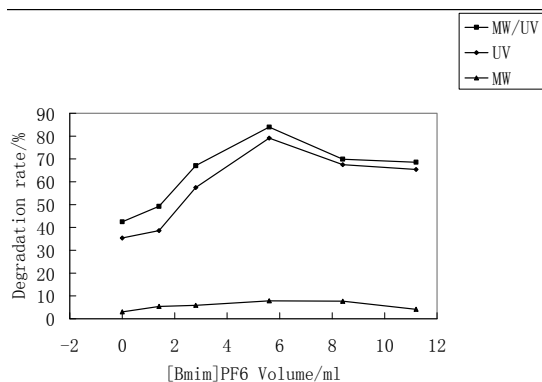


Figure 7. Effect of [Bmim]PF₆ volume on photocatalytic activity of TiO₂-Nd

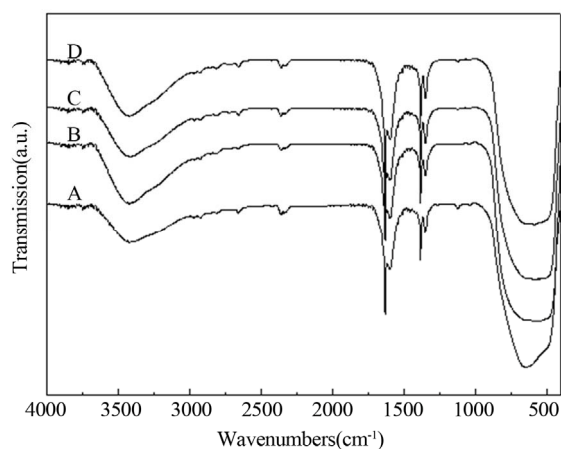
图 7. 离子液体加入量对 TiO₂-Nd 光催化活性的影响

活性增大；当离子液体的用量大于 5.6 mL 时，体系粘度增大，不利于在制备 TiO₂-Nd 时，反应物质更好的分散，致使产物颗粒变大，催化剂比表面积下降，催化活性降低。而微波的强化作用可能是由于微波场促进了催化剂表面羟基的生成，羟基自由基数目的增多有利于催化活性的提高^[18]。

图 8 为在加入不同量的离子液体条件下所制得 TiO₂-Nd 催化剂的 IR 谱图。图 8 中 500 cm⁻¹~1000 cm⁻¹ 为 Ti-O 和 Ti-O-Ti 键的伸缩振动特征峰，3670 cm⁻¹ 和 1632 cm⁻¹ 处的吸收峰，分别属于 TiO₂ 表面结合水中 O-H 键的伸缩振动和弯曲振动的特征峰，1350 cm⁻¹ 左右出现的峰为 Ti-OH 的特征吸收峰。从图中曲线 A 到曲线 D 可以看到，TiO₂ 在 3420 cm⁻¹ 左右的吸收峰依次较强且趋于稳定，说明催化剂含有的表面羟基依次增多且趋于稳定，即随着离子液体用量的增加，催化剂表面的羟基数增多，而催化剂表面的羟基是光催化动力学的关键，羟基自由基是活性物种，无论是在溶液相还是吸附相都能引起物质的氧化反应，是多相光催化的主要氧化剂。光致电子的捕获主要是吸附在光催化表面上的氧，它可以抑制电子-空穴的复合，而氧的吸附量在光照下随 TiO₂ 表面羟基浓度的增加而增多。故随着离子液体用量的增加，催化剂表面羟基数增多，催化剂的催化活性升高；但当离子液体用量大于 5.6 mL 时，催化剂表面羟基数趋于稳定，并且由于介质的粘度增大，导致 TiO₂ 微粒容易产生团聚作用，从而使催化活性下降。故制备 TiO₂-Nd 催化剂时，离子液体的最佳加入量为 5.6 mL。

3.6. Nd 掺杂量对 TiO₂-Nd 光催化活性的影响

在固定煅烧时间为 2 h、煅烧温度为 650℃、微波



(A: 0 mL; B: 2.8 mL; C: 5.6 mL; D: 8.4 mL)

Figure 8. IR spectra of TiO₂-Nd prepared at different ionic liquid dosage

图 8. 不同离子液体加入量制备 TiO₂-Nd 的 IR 谱图

干燥功率为 210 W、微波干燥时间为 20 min 以及离子液体加入量为 5.6 mL 的条件下，考察 Nd 掺杂量对 TiO₂-Nd 催化活性的影响，结果如图 9 所示。

从图 9 可以看出，当 Nd/Ti 摩尔比 $n_{(Nd)}/n_{(Ti)}$ 小于 0.005 时，随着摩尔比 $n_{(Nd)}/n_{(Ti)}$ 的增大，TiO₂-Nd 催化剂对甲基橙的降解率逐渐增加，且掺杂后的 TiO₂-Nd 催化活性明显比不掺杂纯 TiO₂ 的要高；当摩尔比 $n_{(Nd)}/n_{(Ti)}$ 为 0.005 时，TiO₂-Nd 催化剂对甲基橙的降解率达到最大值，且 MW、UV、MW/UV 三种条件下的降解率分别为 11.58%、80.67%、86.59%；当摩尔比 $n_{(Nd)}/n_{(Ti)}$ 大于 0.005 时，随着摩尔比 $n_{(Nd)}/n_{(Ti)}$ 的增加，TiO₂-Nd 对甲基橙的降解率逐渐下降，但三种降解条件下的降解率始终是 MW/UV > UV > MW，这同样表明微波与紫外光产生了协同作用。Nd 掺杂致使纳米 TiO₂ 催化剂催化活性提高的原因分析如下：a) Nd 掺杂后形成掺杂能级，能量较低的光子可以激发掺杂能级上捕获的电子和空穴，抑制电子与空穴的复合湮灭；b) Nd 掺杂后 TiO₂ 相变受到抑制，因此更容易保持锐钛矿晶型；c) Nd 元素的引入造成 TiO₂ 晶格畸变，TiO₂ 表面吸附的羟基数增多，易于产生羟基自由基；d) 晶格氧易于脱离(即易于形成氧缺位)；e) Nd 元素增强了 TiO₂ 催化剂对反应物的吸附能力。而微波的强化作用可能是由于微波场中水分之间的氢键结合被打断，抑制了水在 TiO₂ 催化剂表面的吸附，使更多的表面活性中心能参与反应，从而提高了 TiO₂-Nd 催化剂的光催化活性^[18,19]。

图 10 为相同条件下制备 TiO₂-Nd 与纯 TiO₂ 的

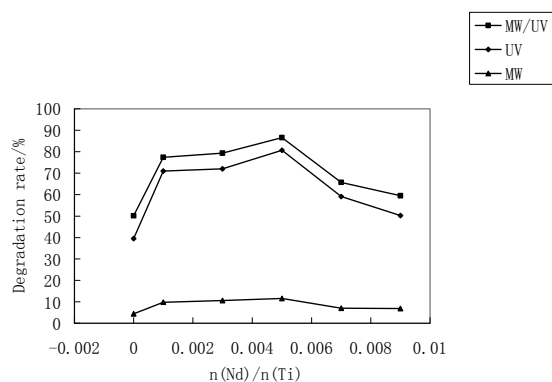


Figure 9. Effect of $n_{\text{Nd}}/n_{\text{Ti}}$ on photocatalytic activity of TiO₂-Nd
图 9. Nd 掺杂量对 TiO₂-Nd 光催化活性的影响

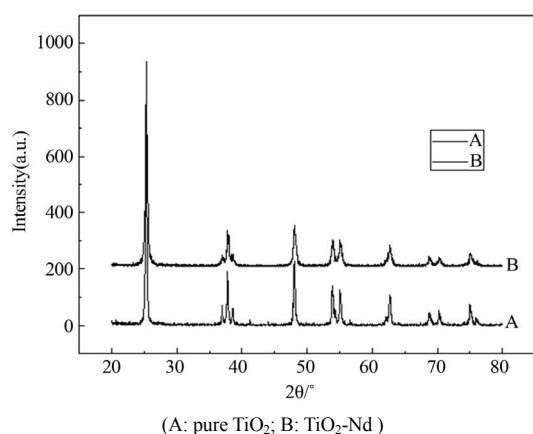


Figure 10. XRD patterns of TiO₂ and TiO₂-Nd in the same condition
图 10. 相同条件下纯 TiO₂ 和 TiO₂-Nd 的 XRD

XRD 图。根据 Scherrer 公式, 由 25.3° 处的峰可以计算出 TiO₂-Nd 与纯 TiO₂ 的粒径分别为 13.25 nm 和 59.35 nm。由此可知, 掺钕之后的纳米 TiO₂ 的粒径要比纯 TiO₂ 的粒径要小, 可见掺入钕离子会阻碍 TiO₂ 晶粒的生成, 从而导致晶粒尺寸的减少, 比表面积的增加, 催化活性的提高。掺入钕离子能提高纳米 TiO₂ 光催化剂催化活性的另一个原因是掺入钕离子能够引起 TiO₂ 表面结构的变化。由于 Nd³⁺ 的离子半径为 0.098 nm, 远大于 Ti⁴⁺ 的离子半径 0.068 nm, 所以 Nd³⁺ 很难代替 Ti⁴⁺ 进入 TiO₂ 晶格形成固溶体。但 Ti⁴⁺ 可进入 Nd₂O₃ 的晶格, 在催化剂界面取代了 Nd₂O₃ 中的 Nd, 形成了 Ti-O-Nd 的键合, 催化剂表面 Ti⁴⁺ 浓度越高则引起更多的氧缺陷位, 从而引起电荷的不平衡, 为弥补这种电荷的不平衡, TiO₂ 表面将吸附较多的氢氧根离子, 表面氢氧根离子可与光生空穴反应, 生成活性羟基。一方面, 使光生电子与空穴有效分离; 另一方面生成的活性羟基参与光催化反应, 从而提高了

光催化剂的催化活性^[20]。而过量的 Nd 掺杂会造成在 TiO₂ 催化剂表面积聚诸如 Nd(OH)₃、Nd₂O₃ 和强吸附 H₂O 物质, 而此类物质成为电子和空穴的复合中心, 使光生载流子的寿命和转移速率降低, 降低 TiO₂ 的光催化活性, 故 Nd 的掺杂量存在一个最佳浓度。

4. 结论

1) 在 [Bmim]PF₆ 离子液体中, 微波助 TiO₂-Nd 光催化降解甲基橙的最优条件是: 煅烧温度为 650°C、煅烧时间为 2 h、微波干燥功率为 210 W、微波干燥时间为 20 min、离子液体加入量为 5.6 mL 和 Nd 掺杂量为 $n_{\text{Nd}}/n_{\text{Ti}} = 0.005$, 在此条件下制备的纳米 TiO₂, 在 MW 条件下的降解率为 11.58%, 在 UV 条件下的降解率为 80.67%, 在 MW/UV 条件下的降解率为 86.59%。

2) 在最优条件下制备的 TiO₂-Nd, 分别在 MW、UV、MW/UV 三种条件下对甲基橙的降解效果为: MW/UV > UV > MW, 说明 MW 与 UV 在 Nd 掺杂纳米 TiO₂ 降解甲基橙中有很好的协同作用, 微波具有强化 TiO₂ 光催化降解甲基橙的作用。其可能的原因是微波场对多缺陷纳米 TiO₂ 的极化作用, 提高了光致电子的跃迁几率, 并在 TiO₂ 表面形成了陷阱中心, 降低了电子-空穴对的复合率。

3) Nd³⁺ 的掺入可阻止 TiO₂ 晶粒增大, 增加比表面积, 适量 Nd³⁺ 掺入可以提高 TiO₂ 的光催化活性。微波辅助 TiO₂-Nd 在紫外光灯下降解甲基橙, 提高了 TiO₂ 的催化活性, 对处理环境污染物有一定的研究价值。且制备的 TiO₂-Nd 稳定, 对环境无污染, 能重复利用, 符合绿色化学的理念。

参考文献 (References)

- [1] 刘守新, 刘鸿. 光催化及光催化基础与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 207-208.
- [2] 张桂琴, 毕先钧. 离子液体介质中微波辅助制备铁掺杂纳米 TiO₂ 及光催化活性[J]. 分子催化, 2010, 24(1): 542-548.
- [3] J. S. Liang, Z. Z. Jin and J. Wang. Surface electronic structures of RE/TiO₂ nanometer powders. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2002, 20(1): 74-76.
- [4] 何春萍. 钕掺杂纳米二氧化钛光催化活性研究[J]. 吉林化工学院学报, 2007, 24(3): 27-29.
- [5] 郭蔚, 龚叶, 毕先钧, 等. 微波助离子液体中 TiO₂/聚苯乙烯复合材料的制备与光催化性能研究[J]. 分子催化, 2010, 24(1): 57-63.
- [6] 张西旺, 王怡中. 微波强化光催化氧化技术研究现状及展望[J]. 化学进展, 2005, 17(1): 91-95.

- [7] 李旦振, 郑宜, 付贤智. 微波 - 光催化耦合效应及其机理研究[J]. 物理化学学报, 2002, 18(4): 332-335.
- [8] P. Reubroycharoen, T. Vitidsant, Y. Liu, et al. Highly active Fischer-Tropsch synthesis Co/SiO₂ catalysts prepared from microwave irradiation. Catalysis Communications, 2007, 8: 375-378.
- [9] 李惠娟, 蒋晓原, 郑小明. 低温等离子体与催化耦合脱除 NO_x 的研究进展[J]. 分子催化, 2007, 21(6): 599-604.
- [10] 李莉, 张秀芬, 马禹, 等. 微波增强 H₃PW₁₂O₄₀/TiO₂ 光催化降解染料和水杨酸的研究[J]. 分子催化, 2008, 22(6): 532-537.
- [11] 辛嘉英, 赵永杰, 夏春谷, 等. 离子液体的生物催化反应[J]. 分子催化, 2006, 20(1): 76-83.
- [12] 杨艳琼, 王昭, 毕先钧. 微波助离子液体中纳米 TiO₂/PMMA 复合材料的制备及光催化性能[J]. 分子催化, 2008, 22(4): 362-367.
- [13] 李丽, 王昭, 毕先钧. 离子液体中微波辅助制备硫掺杂纳米 TiO₂ 光催化剂[J]. 工业催化, 2008, 16(6): 65-68.
- [14] 张静. 氧化钛表面相变及其光催化性能紫外拉曼光谱的研究[D]. 中国科学院研究生院, 2006.
- [15] Y. F. Chan, C. Y. Lee, M. Y. Yin, et al. The effect of calcination temperature on the crystallinity of TiO₂ nano-powders. Journal of Crystal Growth, 2003, 247(3-4): 363-370.
- [16] 吕敏春, 严莲荷, 王剑虹, 等. 光、微波、热催化氧化效果的比较[J]. 工业水处理, 2003, 23(8): 36-38.
- [17] X. Q. Chen, H. B. Liu, G. B. Gu. Preparation of nanometer crystalline TiO₂ with high photo-catalytic activity by pyrolysis of methyl organic compounds and photo-catalytic mechanism. Materials Chemistry and Physics, 2005, 91(2-3): 317-324.
- [18] 王嘉. 难降解有机污染物的微波辅助紫外光催化氧化的研究[D]. 华中科技大学, 2006.
- [19] 陈崧哲, 徐盛明, 徐刚, 等. 稀土元素在光催化剂中的应用及作用机理[J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(4): 505-509.
- [20] 计兵. 钕离子掺杂对 TiO₂ 相组成和光催化活性的影响[J]. 佳木斯大学学报(自然科学版), 2004, 22(1): 77-79.