Research of Photo-Catalytic Activity of Magnesium Slag Porous Ceramic Filtration Ball Coated with TiO_2 Film Co-Doped by Rare Earth Ions with Er^{3+} and Ce^{3+}

Jian-feng Wu, Hong-li Li, Xiao-hong Xu, Zheng-gang Rao, Hao Cheng, Yu Xu

(School of Materials science and Engineering,Wuhan University of Technology,Wuha,China,430070)

Email: wujf@whut.edu.cn

Abstract: TiO_2 film co-doped by rare earth ions with Er^{3+}-Ce^{3+}coated on magnesium slag porous ceramic filtering ball was prepared, taking dibutyl phthalate as the precursor. The samples' composition and microstructure were characterized by modern test technology, such as TG-DTA, XRD, SEM and the photo-catalytic activity under ultra-violet light was evaluated by the degradation efficiency of methyl blue. The results showed that the photo-catalytic activity of TiO_2 film co-doped by rare earth ions with Er^{3+} and Ce^{3+} coated on magnesium slag porous ceramic filtering ball was good after heating at 550℃ for 2h, and the degradation rate of methyl blue could be improved nearly 40% compared to the uncoated magnesium slag porous ceramic filtering ball. Furthermore, the film and ceramic matrix had a good bonding with each other.

Key words: TiO_2 film co-doped by rare earth ions with Er^{3+}-Ce^{3+}; magnesium slag porous ceramic filtering ball; Sol-Gel method; photo-catalytic activity

涂覆 Er-Ce 共掺杂 TiO_2 薄膜镁渣滤球光催化性的研究

吴建锋，李红丽，徐晓虹，饶郑刚，成 昊，徐 瑜

（武汉理工大学材料科学与工程学院，武汉，中国，430070）

Email: wujf@whut.edu.cn

摘　要：以酞酸丁酯为前驱体，利用溶胶-凝胶法在镁渣多孔陶瓷滤球表面涂覆 Er-Ce 掺杂 TiO_2 薄膜，采用 TG-DTA、XRD、SEM 等现代测试技术测试了样品的相组成及显微结构；并通过测试其对亚甲基蓝的降解率表征其光催化性能。结果表明，经 550℃、2h 热处理后的涂覆 Er-Ce 掺杂 TiO_2 薄膜的镁渣多孔陶瓷滤球具有良好的光催化活性，与未涂膜的镁渣滤球相比光催化性提高了 40%，且膜与镁渣多孔陶瓷滤球基体结合牢固。

关键词：Er-Ce 共掺杂 TiO_2 薄膜；镁渣多孔陶瓷滤球；溶胶凝胶法；光催化活性

0 引言

TiO_2 以其光活性高、热稳定性好、价格低廉、安全无毒，而且基本无二次污染的突出优点，成为最受青睐的一种光催化剂，特别在废水废气处理技术领域，TiO_2 有重大的研究应用价值，成为国内外备受关注的绿色治污新技术[1-3]。然而，其也有不足之处，TiO_2 的带隙较宽(3.2eV)，只能吸收波长小于 387nm 的紫外辐射，太阳能利用率低；还有电子空穴复合速率相当快，光催化活性不高。于是就通过贵金属沉积、金属离子掺杂、表面光敏化、半导体复合等方法提高其光催化活性[4-8]。另外，为了固定 TiO_2，提高 TiO_2 的利用率和光催化活性，许多研究致力于将 TiO_2 负载在沸石[9]，玻璃片[10]，耐火材料颗粒，玻璃球，陶瓷卫生洁具[11]，甚至聚合物基体的表面。而多孔陶瓷滤球本身作为一种环境材料，因其化学稳定性好、强度高、热稳定好、自洁净功能强、体积密度小，再生性强等优点，不失为良好的载体[12,13]。本文利用溶胶-凝胶法和稀土金属离子掺杂法在镁渣滤

基金项目：国家支撑计划项目(2008BAC41B00)

978-1-935068-41-9 © 2010 SciRes.

球表面涂覆了 Er-Ce 掺杂 TiO_2 薄膜，通过膜与载体的结合程度以及光催化活性等重要性能测试，对镁渣滤球表面改性进行了可行性研究。

1 实验

1.1 样品制备

先将10mL的酞酸丁酯与20ml的无水乙醇充分混合30min，制成溶液A，待用。另取10ml无水乙醇、5ml冰醋酸、1ml聚乙二醇和1.6ml去离子水至于烧杯中混合均匀，并将适量的硝酸铒和硝酸铈晶体加入其中，且n（Er):n（Ti）=0.1%，n（Ce）：n（Ti）=0.05%，待其完全溶解后转移至磁力搅拌器上，搅拌30min得溶液B。一边搅拌一边将溶液A逐滴加入到溶液B中，滴加完毕后继续中速搅拌2h，于是形成均匀透明的淡黄色掺杂TiO_2溶胶。将其密封、在室温下静置3d即得所需的淡黄色溶胶。将超声清洗过并干燥后的镁渣多孔陶瓷滤球作为载体，利用浸渍法将溶胶涂覆在滤球上。

1.2 性能及结构表征

利用德国产Netzsch STA49C型综合热分析仪对制得的TiO_2干凝胶粉作差热-热重分析(TG-DTA)，升温速率为10℃/ min，气氛为空气。采用日本产D/max-ⅢA型X射线衍射仪对经不同温度热处理后的TiO_2凝胶粉试样进行相组成分析。试样的微观形貌用日本产JSM-5610LV 型扫描电镜观察。采用上海尤尼柯公司生产的UV-2000型紫外-可见光光度计对涂覆Er-Ce掺杂TiO_2薄膜改性镁渣多孔陶瓷滤球试样进行光催化性能的测定。

光催化降解实验是在武汉理工大学制造的反应器中进行的。首先配置亚甲基蓝初始浓度为10mg/l，再将制备好的涂膜镁渣滤球加入到装有亚甲基蓝溶液的烧杯中，然后放在磁力搅拌器上低速搅拌，避光环境下放置20min达到吸附平衡。在15w紫外灯下照射，每隔一段时间进行取样，用UV-2000型紫外分光光度计测定在亚甲基蓝溶液最大波长664nm处的吸光度。根据朗伯-比耳定律，在低浓度时溶液浓度与吸光度呈良好的线性关系。所以可以用相对吸光度值的变化来表征降解过程中亚甲基蓝浓度的变化，即

$$降解率\ \eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \qquad (1)$$

$$= \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\% \qquad (2)$$

式中：C_0、A_0分别为亚甲基蓝溶液的初始浓度（mg/l）和吸光度；C_t、A_t分别为t时刻亚甲基蓝溶液的浓度（mg/l）和吸光度。

亚甲基蓝溶液在紫外灯照射下会分解，所以在做降解实验的同时作了相应的空白实验，以减小对实验结果的影响。

2 结果与讨论

2.1 差热-热重分析（TG-DTA）

从图1中可以看出, Er-Ce共掺杂TiO_2干凝胶粉在110℃处有一个吸热峰，对应的质量损失为8.57%左右，说明该温度范围内发生了吸附水的脱去、乙醇和乙酸的挥发等反应；在286℃处和480℃有两个明显的放热峰，此阶段为凝胶粉中有机物的氧化、掺杂的稀土化合物热分解及TiO_2从无定型向锐钛矿(Anatase)的结晶。550℃以后，DTA曲线上没有明显的放热和吸热过程，TG曲线也趋于平稳。所以根据TG-DTA曲线不同温度阶段的热分析初步判断Er-Ce共掺杂TiO_2薄膜的最佳热处理温度在550℃左右。

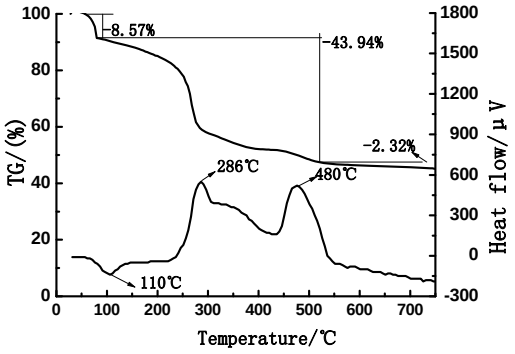


Fig.1 TG-DTA curves of TiO_2 co-doped with Er^{3+} and Ce^{3+} xerogel powder

图1. Er-Ce共掺杂TiO_2干凝胶粉的TG-DTA曲线

2.2 X 射线衍射分析（XRD）

图 2 为分别经 450℃、480℃、500℃、550℃、600℃热处理 1h 样品的 XRD 谱图。由图可见，样品的主晶相都为锐钛矿，没有发现与 Er^{3+}和 Ce^{3+}对应氧化物物相的生成，表明 Er^{3+}和 Ce^{3+}可能在 TiO_2 的晶格中没有饱和固溶或其氧化物均匀地分布在纳米 TiO_2 粒子中。

$$1/d^2 = (h^2 + k^2)/a^2 + l^2/c^2 \qquad (5)$$

式中，D为平均晶粒大小（nm），K为常数0.89；β为XRD衍射峰的半高宽(rad)；λ为X衍射线的波长(nm)；θ为衍射角（°）；d为晶面间距（nm）；h , k , l 为二氧

化钛晶粒各衍射方向上的指数；a , c 为晶胞参数。通过计算Er-Ce掺杂TiO_2干凝胶粉的XRD晶胞数据（见表1）可知在550℃时锐钛矿的结晶度最高，衍射峰相对较窄，晶粒大小为18.3nm，可将热处理温度定为550℃。

2.3 光催化降解亚甲基蓝溶液测试

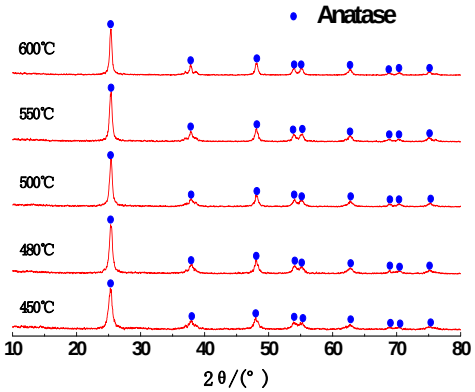


Fig.2 XRD patterns of the samples heated at different temperatures

图 2. 不同热处理温度样品的 XRD 图谱

根据锐钛矿相（101）晶面衍射峰的 XRD 数据，通过 Scherrer 公式（3）可估算纳米 TiO_2 粉末的晶粒尺寸。

$$D = K\lambda / \beta \cos\theta \qquad (3)$$

采用式（4）、（5）和数值优化计算晶胞参数a 和c 。

$$2d\sin\theta = \lambda \qquad (4)$$

2.3.1 Er-Ce 共掺杂 TiO_2 薄膜的紫外-可见光谱(UV-Vis)分析

Er-Ce复合掺杂TiO_2薄膜涂覆样品的UV-Vis吸收光谱如图3所示。由图可知，随着时间的延长，亚甲基蓝溶液在最大波长664nm处的吸光度逐渐减小，说明其浓度逐渐降低。

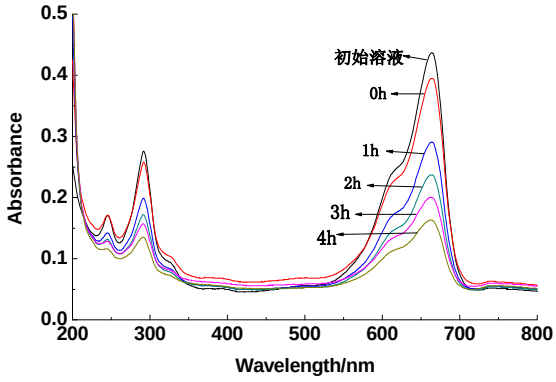


Fig.3 UV-Vis spectra of the samples radiated for 0，1，2，3，4h

图 3. 样品在光照 0，1，2，3，4h 时的 UV-Vis 吸收光谱

2.3.2 Er-Ce 共掺杂 TiO_2 薄膜的光催化活性评价

将经450℃、480℃、500℃、550℃、600℃这五个温度点热处理的样品对亚甲基蓝溶液进行降解实验。溶胶静置2d，涂膜2次，滤球在溶胶中的浸渍时间为5min，涂膜样品的升温速率为1°/min。取样品10g，亚甲基蓝的初始浓度为10mg/l。图4为亚甲基蓝的降解率与降解时间的关系曲线。

Table 1. crystallographic data of TiO_2 co-doped with Er^{3+} and Ce^{3+} nano-powders

表1. Er-Ce共掺杂TiO_2纳米粉体的晶体学数据

热处理温度/℃	晶面间距 d/nm	晶粒大小/nm	平均晶胞参数	半高宽	平均结晶度/%	晶胞体积/×$10^{-1}nm^3$
450	0.35190	12.4	a= 3.7874 c=9.4733	0.649	83.3333	1.3642
480	0.35152	15.2	a= 3.7881 c=9.5272	0.517	83.3317	1.3594
500	0.35144	17.6	a= 3.7850 c=9.4914	0.458	83.3333	1.3601
550	0.35196	18.3	a= 3.7852 c=9.5139	0.449	85.7143	1.3651
600	0.35189	21.4	a= 3.7897 c=9.4762	0.445	83.3350	1.3631

Table.2 The preparation conditions of each kind of samples

表 2. 各种样品的制备条件

制备测试条件 / 样品号	溶胶陈化天数/天	涂膜次数/次	滤球在溶胶中的浸渍时间/min	热处理升温速率/(°/min)	涂膜样品质量/g	亚甲基蓝溶液的初始浓度/(10mg/l)
w	未涂膜	—	—	—	10	—
a	2	2	15	3	10	50

978-1-935068-41-9 © 2010 SciRes.

b	2	2	15	1	10	10
c	2	2	5	1	10	10
d	2	1	5	1	10	10
e	4	2	5	1	10	10

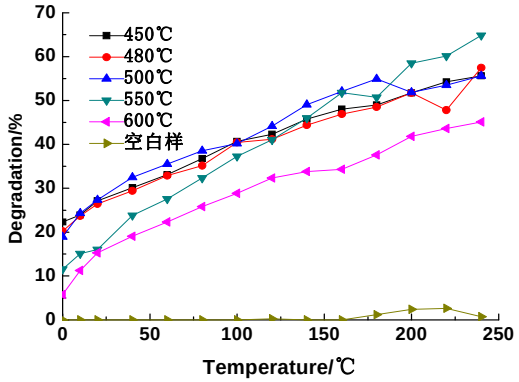


Fig.4 Photo degradation efficiency of samples fired at different temperatures

图 4. 不同热处理温度样品对亚甲基蓝的降解率

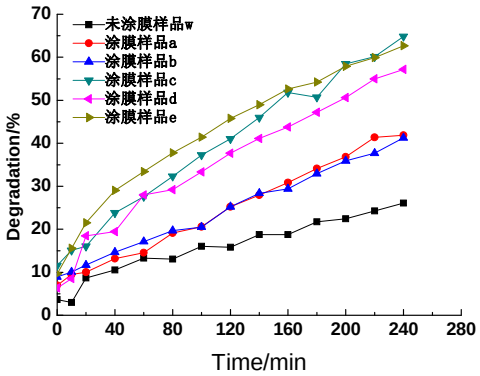


Fig5. Photo degradation efficiency of samples coated and uncoated with TiO_2 films co-doped with Er^{3+} and Ce^{3+}

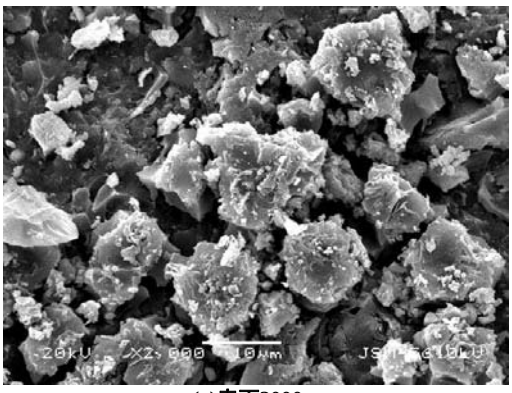
图 5. 未涂膜和涂膜样品对亚甲基蓝的降解率

由图4可见，亚甲基蓝溶液本身在紫外光的照射下基本上不降解。550℃烧成的表面涂覆Er-Ce共掺杂TiO_2膜的镁渣滤球样品光催化效果最好，因而最适宜的热处理温度为550℃，这与TG-DTA、XRD分析一致。

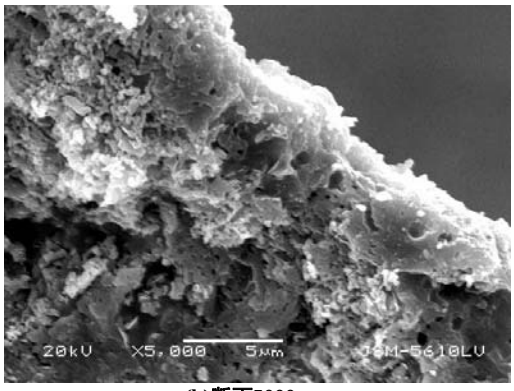
改变亚甲基蓝溶液的初始浓度、Er-Ce共掺杂TiO_2溶胶的陈化时间、涂膜次数、搅拌速度、镁渣滤球在溶胶中浸渍的时间和样品热处理升温速率这几个因素，得到它们的光催化效率如图 5，样品的测试条件如表 2。

由表2和图5可知，随着时间的延长，亚甲基蓝的降解率都基本上逐渐增大，经过4h后，用涂膜镁渣滤球处理后的亚甲基蓝溶液最高降解率可达到64.86%(c样品)， 而未涂膜镁渣滤球处理后的亚甲基蓝溶液的降解率只能达到26.08%，即改性后的镁渣陶瓷滤料光催化性较不改性陶瓷滤料提高了将近40%，说明镁渣滤球表面涂覆Er-Ce共掺杂TiO_2薄膜后光催化效率显著提高，即在镁渣陶瓷滤料表面涂覆Er-Ce共掺杂TiO_2薄膜是合理和可行的，且具有实际应用价值。

2.4 扫描电镜分析



(a)表面2000×



(b)断面5000×

Fig6. SEM morphology of magnesium slag porous ceramic filtering ball coated with TiO_2 film co-doped with Er^{3+} and Ce^{3+}

图 6. 涂覆 Er-Ce 掺杂 TiO_2 膜镁渣滤球的 SEM 图

图6为表面涂覆Er-Ce共掺杂TiO_2薄膜的镁渣滤球在550℃下热处理2h后的扫描电镜微观形貌图。由图a可见，涂覆Er-Ce共掺杂TiO_2薄膜的镁渣滤球表面仍呈多孔状，有利于过滤。由图b可见，由于毛细管作用，滤球基体表面涂上了一层多孔状的薄膜，膜的厚度约为2~4μm，还可见膜与基体之间没有明显的界限、结合良好。

3 结　论

a．以酞酸丁酯为前驱体，采用溶胶-凝胶法在镁渣多孔陶瓷滤球表面涂覆 Er-Ce 共掺杂 TiO_2 薄膜。结合 TG-DTA，XRD 图谱及样品对亚甲基蓝的降解可知主晶相为锐钛矿，最合适的热处理温度为 550℃。

b．当溶胶静置 2d，镁渣滤球涂膜 2 次，滤球在溶胶中的浸渍时间为 5min，涂膜样品的热处理温度为 550℃，热处理升温速率为 1°/min，亚甲基蓝初始浓度为 10mg/l，样品的光催化效果最好，与未涂膜的样品相比，10g 样品对亚甲基蓝溶液的降解率提高了近 40%，表明在镁渣多孔陶瓷滤球表面涂覆 Er-Ce 共掺杂 TiO_2 薄膜可行，具有重要的实用价值。

c．涂覆 Er-Ce 共掺杂 TiO_2 薄膜的镁渣滤球表面仍呈多孔状，有利于过滤；涂覆 Er-Ce 共掺杂 TiO_2 薄膜的镁渣滤球断面薄膜呈多孔状，膜厚 2~4μm，与镁渣多孔陶瓷基体结合良好。

References（参考文献）

[1] Xiangyang Yu, Jijian Cheng, Yongjuan Du. TiO_2 Photocatalytic Material [J]. Chemical World, 2000, 41(11): 567-570.
于向阳，程继健，杜永娟. 二氧化钛光催化材料[J]. 化学世界，2000，41(11)：567-570.

[2] FUJ ISHIMA A,RAO T N, TRYK D A, et al. Titanium dioxide photocatalysis[J]. Photo- chemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2000, 1(1): 1-21

[3] Agatino Di Paola, Giovanni Cufalo, et al. Photocatalytic activity of nanocrystalline TiO_2 (brookite, rutile and brookite-based) powders prepared by thermohydrolysis of $TiCl_4$ in aqueous chloride solutions [J]. Colloids and Surfaces A:Physicochem. Eng. Aspects, 2008, 317: 366-376

[4] Y. Liu, X. Chen, J. Li, et al. Photocatalytic degradation of azo dyes by nitrogen-doped TiO_2 nanocatalysts[J]. Chemosphere, 2005, 61: 11-18

[5] M. Bettinelli,V. Dallacasa,D. Falcomer, et al. Photocatalytic activity of TiO_2 doped with boron and vanadium[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 146: 529-534

[6] Zhaoyue Liu, Xintong Zhang, Taketoshi Murakami, et al. Sol-gel SiO_2/TiO_2 bilayer films with self-cleaning and antireflection properties
[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2008, 92: 1434-1838

[7] Beata Tryba. Immobilization of TiO_2 and Fe–C–TiO_2 photocatalysts on the cotton material for application in a flow photocatalytic reactor for decomposition of phenol in water [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 151: 623-627

[8] Chih-Chieh Chan, Chung-Chieh Chang, Wen-Chia Hsu, et al. Photocatalytic activities of Pd-loaded mesoporous TiO_2 thin films [J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 152(3): 285-288

[9] Yinshan Jiang, Weiqun Jin, Jun Zhang, et al. Composite of TiO_2/Zeolite Structure and Photocatalytic Reactivity [J]. Journal of Inorganic Materials, 2002, 17(6): 1301-1305
蒋引珊，金为群，张军，等. TiO_2/沸石复合物结构与光催化性能[J]. 无机材料学报， 2002，17(6)：1301-1305

[10] Jing Luo, Juan Li, Gongduan Fan, et al. Preparation and research process of application of photocatalytic self-cleaning glass with nanometer TiO_2[J]. Studies of Trace Elements and Health, 2009, 26(2): 61-63
罗静，李娟，范功端，等. 纳米TiO_2光催化自洁净玻璃的制备及应用研究进展[J]. 微量元素与健康研究， 2009，26(2)：61-63

[11] Yi Shen, Ming Zhou. The Research and development Photocatalystic Self-cleanning Ceramics [J]. Journal of Ceramics, 2003, 24(3): 185-188
沈毅, 周明. 光催化自洁净陶瓷的研究与发展[J]. 陶瓷学报，2003，24(3)：185-188

[12] Fangwen Li, Jianfeng Wu, Xiaohong Xu, et al. Disposal of Environmental Pollution by Porous Ceramic Filtration Media[J]. China safety Science Journal, 2006, 16(7): 112-117
李方文，吴建锋，徐晓红，等. 应用多孔陶瓷滤料治理环境污染[J].中国安全科报，2006，16(7)：112-117

[13] Xiaohong Xu, Yue Tian, Jianfeng Wu, et al. Influence of Rare Earth Elements Co-dopant on the Preparation and Photocatalytic Properties of TiO_2 Nano-films [J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2009, 31(11): 36-40
徐晓虹，田越，吴建锋，等. 稀土复合掺杂纳米TiO_2薄膜光催化活性的研究[J]. 武汉理工大学学报，2009，31(11)：36-40

978-1-935068-41-9 © 2010 SciRes.