

文章编号: 1674-8085 (2022) 06-0027-06

LaVO₄/TiO₂ 在分解甲基橙中的光催化性能研究

*谢宝庚, 黄遵红, 易绣光, 钟路平

(井冈山大学化学化工学院, 江西, 吉安 343009)

摘要: 光催化剂 TiO₂ 在污水有机物降解中有着巨大优势, 但由于对光的利用率过低, 需要在 TiO₂ 的基础上进行掺杂来改善其光催化性能。本研究利用稀土镧元素对 TiO₂ 进行了掺杂分别制备了 LaVO₄/TiO₂ 和 La(NO₃)₃/TiO₂ 复合光催化剂, 并将它们应用于甲基橙的光催化降解反应, 证实了 LaVO₄ 对 TiO₂ 的光催化效果有较明显的增强作用。另外还研究了不同 pH 条件制备和不同掺杂比例的 LaVO₄/TiO₂ 光催化效果, pH 在 10.56 左右制备出的 LaVO₄ 和掺杂比例为 5% 的 LaVO₄ 制得的 LaVO₄/TiO₂ 复合光催化剂效果较好。

关键词: 光催化; TiO₂; 钒酸镧; 掺杂; 甲基橙

中图分类号: O643.36

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1674-8085.2022.06.005

PHOTOCATALYTIC PERFORMANCE OF LAVO₄/TIO₂ IN THE DECOMPOSITION OF METHYL ORANGE

*XIE Bao-geng, HUANG Zun-hong, YI Xiu-guang, ZHONG Lu-ping

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Jinggangshan University, Ji'an, Jiangxi 343009, China)

Abstract: Photocatalyst TiO₂ has great advantages in the water pollution control and degradation of organic matter in sewage, but due to the low utilization rate of light, it is necessary to dope on the basis of TiO₂ to improve its photocatalytic performance. In this paper, LaVO₄/TiO₂ and La(NO₃)₃/TiO₂ composite photocatalysts were prepared by doping TiO₂ with rare earth lanthanum, respectively, and they were applied to the photocatalytic degradation of methyl orange, confirming that the photocatalytic effect of LaVO₄ on TiO₂ was obviously enhanced. In addition, the photocatalytic effects of LaVO₄/TiO₂ prepared under different pH conditions and different doping ratios were also studied, LaVO₄ prepared at pH around 10.56 and LaVO₄/TiO₂ composite photocatalyst prepared by doping ratio of 5% LaVO₄ had better effects.

Key words: photocatalysis; TiO₂; lanthanum vanadate; doped; methyl orange

引言

自 1972 年日本学者发现了 Honda-Fujishima 效应以来^[1], 光催化就成为了研究热点之一。至此以后, 光催化技术被广泛应用于光催化分解水制氢、二氧化碳还原、光催化降解有机物等领域, 而其中

光催化降解有机物是其较为主要和成熟的应用之一。光催化降解有机物可以分为以下三个步骤: (1) 光催化剂在太阳光辐射下受到激发, 产生电子 (e⁻) 和空穴 (h⁺); (2) 电子和空穴发生分离, 分别迁移至材料表面; (3) 迁移至表面的电子和空穴产生相应的活性物种与有机物发生反应, 从而降解有机物。在上述这三个步骤中, 光催化剂的性能主要看第一

收稿日期: 2022-05-18; 修改日期: 2022-06-22

基金项目: 国家自然科学基金项目 (22168018); 井冈山大学博士科研启动项目 (JZB1813)

作者简介: *谢宝庚(1983-), 男, 江西赣州人, 讲师, 博士, 主要从事稀土新材料的研究(E-mail:liu34111@163.com)。

步骤中对太阳光的利用率,以及第二步中电子和空穴分离之后的复合,复合越少性能越好。而制备复合光催化剂是改善光催化剂性能一种较为有效且研究广泛的方法。

目前,在多相光催化反应所使用的半导体催化剂中, TiO_2 以其无毒、催化活性高、氧化能力强、反应条件稳定而备受青睐^[2-6]。它在废水处理方面具有得天独厚的优势,大量的科学研究证实:光催化氧化法可将水中的烃类、卤代物、羧酸、表面活性剂、染料、含氮有机物、有机磷杀虫剂等较快地完全氧化为二氧化碳和水等无害物质^[7-10]。光催化降解技术具有常温常压下彻底破坏有机物、无二次污染和成本低廉等优点。 TiO_2 是最为传统的光催化材料,具有较多优点,但 TiO_2 光催化剂带隙较宽,仅能利用占比不足 5% 的紫外光,在光催化领域的应用受到了较大限制,改善其光催化性能的方法主要有离子掺杂、微观结构控制、特定晶面暴露、构建异质结等。

由于光催化剂的量子产率低,为了提高光催化剂的反应活性,常常掺杂一定量的金属离子、过渡金属离子、稀土金属离子等^[11-14]。稀土金属离子掺杂 TiO_2 来改善其光催化性能的研究较多,而关于稀土钒酸盐掺杂 TiO_2 的研究工作则较少。稀土钒酸盐因其在催化、偏光器、激光器基质材料、荧光材料等许多领域的重要应用而引起了广泛的关注^[15-16],而镧是稀土元素的首位元素,具有其特殊性, LaVO_4 具有较高的化学稳定性、良好的光学特质和一定的表面催化性能,但之前对 LaVO_4 的研究主要在其光致发光性质上,其光催化活性方面的研究较少,但从目前的研究来看,稀土钒酸盐中 LaVO_4 是最具有光催化潜力的,不仅单独的 LaVO_4 具有较好的光催化性能^[17-20],其在复合催化剂中也表现较好。李慧超等^[17]研究了 $\text{LaVO}_4/\text{TiO}_2$ 复合光催化剂在降解有机物方面的性能,证实了 LaVO_4 的掺杂对 TiO_2 的光催化性能有改善,但对其机理的揭示还不够清晰,本研究掺杂 LaVO_4 的 TiO_2 复合光催化剂,并将其应用于甲基橙的降解,然后将其光催化效果与 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 掺杂的 TiO_2 和纯 TiO_2 进行比较,以期进

一步揭示 $\text{LaVO}_4/\text{TiO}_2$ 复合光催化剂的改善机理。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

表 1 实验仪器与参数

Table 1 Experimental instruments and parameters

仪器名称	型号	生产商
恒温磁力搅拌器	LKTC-B1-T	金坛市城东新瑞仪器厂
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9036A	上海精宏实验设备有限公司
电子天平	JJ124BC	常熟市双杰测试仪器厂
台式高速离心机	AXTGL16M	常州崢嵘仪器有限公司
PH 计	PHS-25	上海仪电科学仪器股份有限公司
氙灯模拟日光光源	CEL-HXF300	北京中教金源科技有限公司
箱式电阻炉	SX-4-10	天津市泰斯特仪器有限公司
液晶心机	TDL-4	常州崢嵘仪器有限公司
紫外可见分光光度计	uv752	上海佑科仪器仪表有限公司

其他仪器:水热合成反应釜 4 个、称量纸、药品匙 2 个、烧杯若干、一次性滴管 3 个、玻璃棒、离心管若干、EP 管、150 mL 容量瓶 1 个、250 mL 容量瓶 2 个、坩埚若干、玻璃瓶 2 个、试管若干、磁子若干、洗瓶 3 个、试管刷若干。

表 2 实验试剂与参数

Table 2 Experimental reagents and parameters

试剂名称	纯度	生产商
六水硝酸镧	分析纯	上海泰坦科技股份有限公司
钒酸钠	分析纯	上海泰坦科技股份有限公司
氢氧化钠	分析纯	上海泰坦科技股份有限公司
无水乙醇	分析纯	成都市科隆化学品有限公司
硝酸	66.5%	上海化学试剂总厂
甲基橙	分析纯	成都市科隆化学品有限公司
钛酸四丁酯	分析纯	上海泰坦科技股份有限公司
冰醋酸	分析纯	成都市科隆化学品有限公司

1.2 实验方法

在不同水热条件下制备不同类型 LaVO_4 ,再掺杂 TiO_2 ,获得不同制备条件下的 $\text{LaVO}_4/\text{TiO}_2$,反应中可能涉及的影响因素有反应温度、pH 值、反应物摩尔比、反应时间。我们主要研究了 pH、 LaVO_4 掺杂比例的影响。

1.2.1 LaVO_4 的合成

配置 3.0 mol/L 的硝酸和 1.0 mol/L 的氢氧化钠溶液。开启电子天平预热 30 min,准确称取六水硝

酸镧 0.6928 g 至 50 mL 烧杯中, 加少量去离子水进行溶解, 再称取钒酸钠 0.2944 g, 混合。放入磁子, 搅拌 10 min, 此时混合液呈淡黄色, 缓慢间歇性滴加 3.0 mol/L 硝酸, 颜色逐渐加深至橙色, 混合液中的固体逐渐消失, 直到其呈现黄色透明时, 此时将 pH 计插入溶液中。开始滴加氢氧化钠溶液, 观察到混合液逐渐变成乳黄色浊液。观察到 pH 计示数达到预设 pH 值且示数稳定时, 停止滴加氢氧化钠溶液。撤去 pH 计, 用镊子将磁子取出, 将混合液转入水热釜。在一定温度下水热一段时间, 待混合液冷却后用 pH 计测量其 pH 值, 水热之后的 pH 值控制在 4~11 之间。将水热之后的混合液离心分离, 并用无水乙醇洗涤, 洗涤后的样品自然干燥后收集。

1.2.2 TiO₂ 的合成

将 40 mL 钛酸四丁酯与 20 mL 无水乙醇搅拌均匀, 待溶液呈均匀浅黄色时, 开始逐滴滴加由 20 mL 无水乙醇、40 mL 去离子水、16 mL 冰醋酸配成的混合溶液, 磁力搅拌调节至溶液中心有一个漩涡时停止调节, 搅拌 30 min 后, 水浴(40℃)加热 2.5 h, 待溶液呈粘稠状时, 停止水浴, 室温下静置 12 h, 然后置于 80℃ 的烘箱中干燥 24 h 后得到 TiO₂, 研磨收集。

1.2.3 LaVO₄ 掺杂 TiO₂ 合成 LaVO₄/TiO₂ 复合光催化剂

将上述制备的钒酸镧以一定质量分数与 TiO₂ 混合, 加入 15 mL 去离子水, 磁力搅拌, 到无液体状态时将固体移入坩埚, 放入马弗炉, 设置温度为 450℃, 保持 3 h, 得到不同条件下制备的 LaVO₄/TiO₂ 复合光催化剂样品。

1.2.4 La(NO₃)₃ 以不同比例掺杂 TiO₂ 合成 La(NO₃)₃/TiO₂ 复合光催化剂

称取 0.5 g TiO₂ 粉末倒入坩埚中, 将 La(NO₃)₃·6H₂O 溶于 10 mL 水中配成溶液, 然后将溶液倒入装有 TiO₂ 的坩埚里面, 要求倒入后的溶液液面刚好与覆盖 TiO₂ 表面, 静置 1.0 h 后, 放入马弗炉中以 450℃ 的温度焙烧 3 h。最终得到掺杂金属 La 的 TiO₂ 催化剂。La(NO₃)₃·6H₂O 的掺杂比例分别是 0wt%、5wt%、10wt%、15wt%、20wt%。

1.2.5 光催化降解甲基橙

选择染料甲基橙作为光催化氧化对象, 使用对照试验法, 即设置氙灯光照和阴暗无光的对照, 其他条件一致。取 50 mL 配置好的 20 mg/L 的甲基橙溶液置于 100 mL 规格的烧杯中, 称量 0.1 g LaVO₄/TiO₂ 加入其中, 放在阴暗处磁力搅拌, 然后每隔 60 min 取点一次置于玻璃管内, 俘获时间为 2 h, 然后, 将剩余溶液转移到石英反应器内, 打开氙灯进行光照, 每 15 min 取点一次同样置于玻璃管内, 光照 1.0 h。所有样品做好标记, 取上层清液进行可见分光光度计测试。甲基橙最大吸收波波长为 464 nm, 所以将 464 nm 作为本试验测定波长。

2 结果与讨论

2.1 不同 pH 下制备的 LaVO₄ (5%) /TiO₂ 对甲基橙的降解效果

表 3 不同 pH 下制备的 LaVO₄ (5%) /TiO₂ 对甲基橙的降解吸光度数据

Table 3 Degradation absorbance data of methyl orange prepared by LaVO₄ (5%)/TiO₂ at different pH

pH = 4.22		pH = 5.20		pH = 6.92		pH = 7.92		pH = 10.56	
t(min)	吸光度 A	t(min)	吸光度 A						
0	0.967	0	0.971	0	0.974	0	0.972	0	0.968
60	0.965	60	0.973	60	0.97	60	0.969	60	0.973
120	0.966	120	0.964	120	0.971	120	0.97	120	0.97
135	0.751	135	0.783	135	0.774	135	0.824	135	0.751
150	0.632	150	0.644	150	0.651	150	0.671	150	0.682
165	0.425	165	0.493	165	0.445	165	0.421	165	0.517
180	0.342	180	0.35	180	0.351	180	0.41	180	0.312

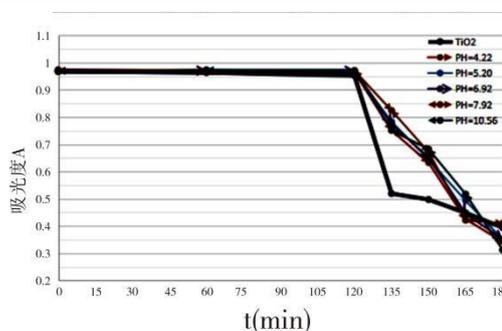


图 1 不同 pH 下制备的 LaVO₄ (5%) /TiO₂ 对甲基橙的降解效果

Fig.1 Degradation effect of LaVO₄ (5%)/TiO₂ prepared at different pH on methyl orange

由表3和图1可知:在阴暗处搅拌的2 h内,每个样品对于甲基橙的吸附作用很小且差别都不大。而开启氙灯之后,各个样品之间的光催化降解效果相差不大,而以pH=10.56的样品催化效果最好。除了pH=7.92样品外,多数样品的光催化氧化效果要好于TiO₂,这表明掺杂钒酸镧使得经氙灯光照过的二氧化钛的光催化氧化活性得到提高。

2.2 不同掺杂比例的 LaVO₄/TiO₂ 对甲基橙的降解效果

表 4 不同掺杂比例的 LaVO₄/TiO₂ 对甲基橙的降解吸光度数据

Table 4 Degradation absorbance data of methyl orange by LaVO₄/TiO₂ with different doping ratios

5wt %	10wt %	15wt %	20wt %	0wt %					
t(min)	吸光度 A	t(min)	吸光度 A	t(min)	吸光度 A	t(min)	吸光度 A	t(min)	吸光度 A
0	0.972	0	0.961	0	0.981	0	0.963	0	0.969
60	0.962	60	0.954	60	0.962	60	0.962	60	0.795
120	0.969	120	0.963	120	0.953	120	0.968	120	0.716
135	0.45	135	0.231	135	0.353	135	0.357	135	0.519
150	0.4	150	0.197	150	0.347	150	0.321	150	0.497
165	0.416	165	0.257	165	0.342	165	0.349	165	0.448
180	0.411	180	0.237	180	0.3	180	0.334	180	0.394

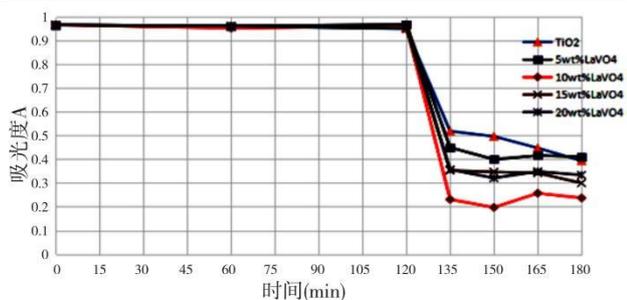


图 2 不同掺杂比例的 LaVO₄/TiO₂ 对甲基橙的降解效果
Fig. 2 Degradation of methyl orange with different doping ratios of LaVO₄/TiO₂

由表4和图2可知:在阴暗处搅拌的2 h内,每个样品对于甲基橙的吸附作用很小且差别都不大。而开启氙灯之后,10wt %LaVO₄的催化效果最好,而15wt %LaVO₄和20wt %LaVO₄的催化效果很接近,但都比没有掺杂钒酸镧的TiO₂催化效果好。这说明,光催化剂TiO₂掺杂LaVO₄确实改善了催化活性。由于光催化效果10wt %LaVO₄>5wt %LaVO₄>15wt %LaVO₄≈20wt %LaVO₄,说明并不是稀土元

素掺杂的越多,光催化效果越好。原因可能是LaVO₄/TiO₂复合光催化剂的光生电子与空穴更不容易复合,有更多的光生空穴电子对,所以光催化效果更好,但由于掺杂的钒酸镧过多时,使得TiO₂表面所吸附的羟基有所降低,那么与光生空穴和光生电子复合的概率增大,光催化效果受损^[8]。另一方面,钒酸镧内部的钒大多是正五价态的,而LaVO₄/TiO₂为了维持其自身的电荷平衡而不得不使得正四价的钛离子被还原成Ti³⁺,而Ti³⁺易失去电子与光生空穴结合,可能是掺杂15 %钒酸镧以及20 %钒酸镧中的钒过多,使得光催化效果降低。

2.3 不同掺杂比例的 La(NO₃)₃/TiO₂ 对甲基橙的降解效果

表 5 不同掺杂比例的 La(NO₃)₃/TiO₂ 对甲基橙的降解吸光度数据

Table 5 Degradation absorbance data of methyl orange by La(NO₃)₃/TiO₂ with different doping ratios

5wt %	10wt %	15wt %	20wt %	0wt %					
t(min)	吸光度 A	t(min)	吸光度 A	t(min)	吸光度 A	t(min)	吸光度 A	t(min)	吸光度 A
0	0.973	0	0.962	0	0.969	0	0.961	0	0.965
60	0.956	60	0.955	60	0.97	60	0.963	60	0.795
120	0.962	120	0.956	120	0.972	120	0.971	120	0.716
135	0.947	135	0.848	135	0.847	135	0.916	135	0.519
150	0.817	150	0.809	150	0.771	150	0.893	150	0.497
165	0.677	165	0.745	165	0.776	165	0.674	165	0.448
180	0.561	180	0.726	180	0.534	180	0.468	180	0.394

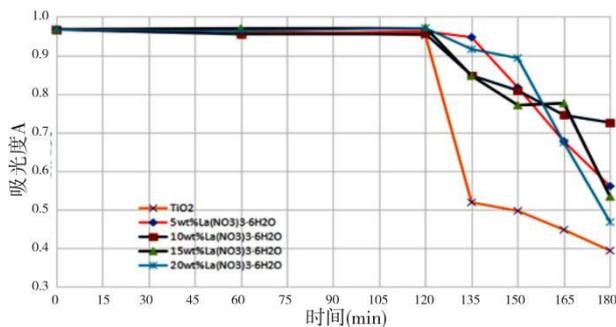


图 3 不同掺杂比例的 La(NO₃)₃/TiO₂ 对甲基橙的降解效果
Fig. 3 Degradation of methyl orange with different doping ratios of La(NO₃)₃/TiO₂

由表5和图3可知:在阴暗处搅拌的2 h内,硝酸镧以不同比例掺杂制备的La(NO₃)₃/TiO₂对甲基橙

的吸附作用同样很小且差别不大。而开启氙灯后,不掺杂硝酸镧的二氧化钛的光催化效果比较纯二氧化钛反而更好,这可能是由于掺杂的硝酸镧的量过多,从而影响了TiO₂表面吸附羟基,使得光催化效果有所降低。

2.4 降解甲基橙的结果比较

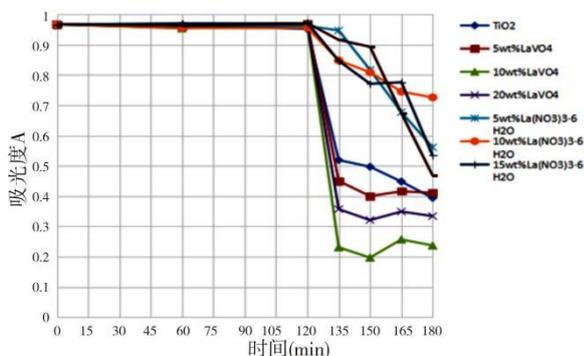


图4 对甲基橙降解效果的检测数据整合

Fig. 4 Integration of detection data on the degradation effect of methyl orange

由图4可知,按照5wt%、10wt%、15wt%、20wt%比例掺杂的LaVO₄/TiO₂均在没有掺杂的TiO₂下方,而以5wt%、10wt%、15wt%、20wt%比例掺杂的La(NO₃)₃/TiO₂均在没有掺杂TiO₂的上方,这说明LaVO₄/TiO₂光催化效果明显优于La(NO₃)₃/TiO₂,同时也说明了对TiO₂真正起到增强作用的是LaVO₄。

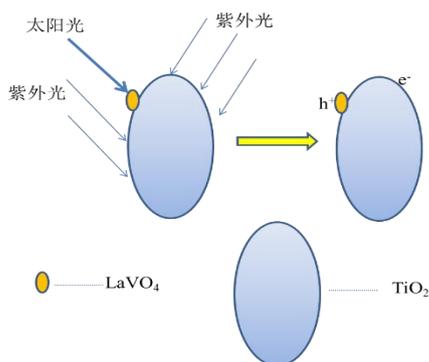


图5 LaVO₄增强TiO₂光催化性能机理图

Fig.5 Mechanism of LaVO₄-enhanced TiO₂ photocatalytic performance

LaVO₄能够增强TiO₂的光催化性能,我们总结分析主要是有以下两个原因(如图5):(1)LaVO₄的掺杂增加了TiO₂对太阳光的利用率;(2)LaVO₄的掺杂导致了TiO₂出现了一定的相变,以及LaVO₄与

TiO₂之间也出现了晶面结,从而使得电子和空穴更不容易复合。另外,根据我们之前的研究^[21],在这种制备条件下,LaVO₄的单斜相和四方相结构会同时存在,这也可能会使得电子和空穴复合率下降。

3 小结

本研究制备了LaVO₄/TiO₂复合光催化剂,并分别研究了不同pH条件和不同掺杂比例的LaVO₄/TiO₂复合光催化剂的催化效果,另外我们还制备了La(NO₃)₃/TiO₂复合光催化剂进行对比。其具体结论如下:

- (1) 掺杂钒酸镧的二氧化钛在光催化降解甲基橙的效果优于不掺杂钒酸镧的二氧化钛。
- (2) 在不同pH下制备的钒酸镧以5wt%掺杂的LaVO₄/TiO₂的五组样品中,以pH=10.56催化效果最好。
- (3) 在LaVO₄/TiO₂和La(NO₃)₃/TiO₂的对比上,前者的催化活性明显高于后者。

参考文献:

- [1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238: 37-39.
- [2] Lee H U, Lee S C, Choi S, et al. Efficient visible-light induced photocatalysis on nanoporous nitrogen-doped titanium dioxide catalysts[J]. Chemical engineering journal, 2013, 228: 756-764.
- [3] Larumbe S, Monge M, Gómez-Polo C. Comparative study of (N, Fe) doped TiO₂ photocatalysts[J]. Applied Surface Science, 2015, 327: 490-497.
- [4] 刘畅,暴宁钟,杨祝红,等. 过渡金属离子掺杂改性TiO₂的光催化性能研究进展[J]. 催化学报,2001, 22(2): 215-218.
- [5] 冀峰,尚鹏博,郑玉婴. Gd³⁺和Zn²⁺共掺杂二氧化钛介孔粉末的制备及光催化性能[J]. 硅酸盐学报,2015, 43(11):1636-1642.
- [6] Bai J, Zhou B. Titanium dioxide nanomaterials for sensor applications[J]. Chemical reviews,2014,114(19): 10131-10176.
- [7] 陈志鸿,方晓明,张正国. 暴露高能晶面锐钛矿型TiO₂研究进展[J]. 化工进展, 2013, 32(6):1320-1330.
- [8] 温福宇,杨金辉,宗旭,等. 太阳能光催化制氢研究进展[J]. 化学进展, 2009, 21(11): 2285-2302.
- [9] 张音波. TiO₂光催化降解甲基橙的试验及机理研究[D].

- 广州:广东工业大学,2002,16-20.
- [10] 姜佩.染料废水处理技术研究[D].青岛:中国海洋大学,2012:7-9.
- [11] Fang Q, Tang J, Zou H, et al. Preparation of N-doped mesoporous TiO₂ using nitromethane as nitrogen source and their high photocatalytic performance[J]. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 2016, 46(5): 766-774.
- [12] Du Y, Tang D, Zhang G, et al. Facile synthesis of Ag₂O-TiO₂/sepiolite composites with enhanced visible-light photocatalytic properties[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2015, 36(12):2219-2228.
- [13] 岳林海,水淼,徐铸德,等. 稀土掺杂二氧化钛的相变和光催化活性[J]. *浙江大学学报:理学版*,2000, 27(1): 69-74.
- [14] Feng W, Sun L D, Zhang J, et al. Hydrothermal synthesis of tetragonal LaVO₄:Ln(Ln=Nd/Er) near infrared luminescent nanomaterials[J]. *Scientia Sinica:Chemistry*, 2012, 42(9): 1372-1378.
- [15] 张定娃,刘庆奎,吴道伟,等. 二乙三胺-N,N'-二(乙酰异烟肼)-N,N',N''-三乙酸及其中性稀土配合物的合成、表征、弛豫性能研究[J]. *井冈山大学学报:自然科学版*, 2010,31(1):40-44.
- [16] 曹春燕. 稀土掺杂 CaF₂ 上转换白光研究[J]. *井冈山学院学报*,2009,30(3):14-16.
- [17] 李慧超. LaVO₄ 掺杂 TiO₂ 催化剂的制备及其光催化性能研究[D]. 长春:东北师范大学,2011:1-30.
- [18] Li X, Hu J D, Yang T Y, et al. Efficient photocatalytic H₂-evolution coupled with valuable furfural-production on exquisite 2D/2D LaVO₄/g-C₃N₄ heterostructure[J]. *Nano energy*, 2022, 92:106714.
- [19] Chen R Z, Wu P, Ma X M, et al. The formation mechanism of a Er³⁺-doped heterojunction ms/tz-BiVO₄ with enhanced photocatalytic performance under visible light[J]. *RSC Advances*, 2016, 6: 34666-34673.
- [20] Naveen Kumar Veldurthi, Neerugatti KrishnaRao Eswar, Satyapaul A, et al. Cocatalyst free z-schematic enhanced H₂ evolution over LaVO₄/BiVO₄ composite photocatalyst using ag as an electron mediator[J]. *Applied catalysis B: Environmental*, 2018, 220: 512-523.
- [21] Xie Baogeng, Lu Guanzhong, Wang Yanqin, et al. A novel solution method for selective synthesis of pure t-LaVO₄[J], *Materials Letters*, 2011, 65:240-243.