

胶原纤维为模版制备 TiO_2 及 La/TiO_2 纳米纤维及光催化活性研究

蔡 莉^{1,2} 吴 昊^{1,2} 廖学品^{*,1,2} 石 碧^{*,2}

(¹ 四川大学生物质化学与工程系, 成都 610065)

(² 四川大学制革清洁技术国家工程实验室, 成都 610065)

摘要: 以胶原纤维为模版分别负载钛(Ti^{4+})或钛(Ti^{4+})和镧(La^{3+}), 在高温下煅烧制得 TiO_2 和 La/TiO_2 纳米纤维。通过扫描电镜(SEM)、场发射扫描电镜(FESEM)、X-射线衍射(XRD)、比表面积和孔径分析、X-射线光电子能谱(XPS)、紫外可见光谱(UV-Vis)等对这 2 种纳米纤维的结构和物理性能进行了表征。结果表明, TiO_2 和 La/TiO_2 较完整地保持了胶原纤维的纤维状结构。在 600~800 °C 范围内随着煅烧温度的升高, TiO_2 和 La/TiO_2 的晶粒尺寸逐渐增大, 晶格常数发生各相异性的变化。 La/TiO_2 的相变温度在 700~800 °C 之间, 明显高于未掺杂 TiO_2 的相变温度。 N_2 吸附-脱附等温线按 Langmuir 分类为 IV 类, 表明 TiO_2 和 La/TiO_2 纳米纤维具有介孔结构。与 Degussa P25 相比, TiO_2 和 La/TiO_2 吸收光谱范围明显红移。当以可见光为光源进行酸性橙 II 光助催化降解反应时, TiO_2 和 La/TiO_2 纳米纤维均表现出比 Degussa P25 更高的催化活性。

关键词: 胶原纤维; 模版; La/TiO_2 纳米纤维; 光催化

中图分类号: O614.41⁺1; O614.33⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)04-0611-08

Synthesis and Photo-Catalytic Activities of TiO_2 and La/TiO_2 Nano-Fiber Using Collagen Fiber as Template

CAI Li^{1,2} WU Hao^{1,2} LIAO Xue-Pin^{*,1,2} SHI Bi^{*,2}

(¹Department of Biomass Chemistry and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

(²National Engineering Laboratory for Clean Technology of Leather Manufacture, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: TiO_2 and La/TiO_2 nano-fiber were prepared by loading Titanium (Ti^{4+}), or Titanium (Ti^{4+}) and Lanthanum (La^{3+}) on collagen fiber template. Their structure and physical properties were characterized by means of scanning electron microscopy (SEM), field emission scanning electron microscopy (FESEM), X-ray diffraction (XRD), specific surface analyzer, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and UV-Vis spectroscopy. The results show that the natural fiber morphology of collagen fiber is mostly preserved in the TiO_2 and La/TiO_2 nano-fibers. When the calcination temperature increases from 600 to 800 °C, the particle sizes of TiO_2 and La/TiO_2 increase gradually and the changes of their crystal lattice constants (a and c) are different at each dimension. It is also found that the phase transformation temperature of La/TiO_2 nano-fiber is in range of 700~800 °C, which is higher than that of pure TiO_2 nano-fiber. The N_2 adsorption-desorption isotherms of TiO_2 and La/TiO_2 nano-fibers are the typical type IV associated with the characteristic of mesoporous materials. Compared with Degussa P25, the absorbance wavelength of TiO_2 and La/TiO_2 nano-fiber is apparently red shifted. By using the photo-assisted catalytic degradation of acidic orange II as model reaction, the visible light catalytic efficiencies of P25, TiO_2 and La/TiO_2 nano-fibers were evaluated. The reaction results show that the TiO_2 and La/TiO_2 nano-fibers exhibit higher visible light catalytic activities than that of Degussa P25.

Key words: collagen fiber; template; La/TiO_2 nano-fiber; photo-assisted catalysis

收稿日期: 2010-09-27。收修改稿日期: 2010-11-27。

国家自然科学基金重点项目(20536030), 国家自然科学基金(No.20776090), 全国百篇优秀博士论文作者专项基金(FANEDD 200762)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: sibtannin@vip.163.com, xpliao@scu.edu.cn

0 引言

纳米 TiO_2 光催化用于难降解有机物的处理已引起了人们的广泛关注^[1]。然而,由于常规 TiO_2 需要紫外光激发,而紫外光约占太阳光组成的 5%,太阳能利用率很低^[2]。同时,纳米 TiO_2 光生电子和空穴对易于复合,光量子利用效率不高。因此,如何降低 TiO_2 的禁带宽度以使吸收光谱红移,如何抑制光生电子和空穴对的复合是提高 TiO_2 催化活性和太阳能利用率的两个关键科学问题。

研究表明,金属元素和非金属元素的掺杂可在 TiO_2 表面引入缺陷位置或改变结晶度,抑制电子和空穴对的复合或使光的吸收波段移至可见光^[3],从而提高 TiO_2 的活性并可利用自然光。Tong Tianzhong 等^[3]采用水热法制备了 Fe/TiO_2 ,在模拟可见光条件下用于甲基橙的光助催化降解,其降解率比未掺杂的 TiO_2 提高 20% 以上。Yang 等^[4]采用溶胶-凝胶法并在 NH_3 气流中煅烧,制得 C 和 N 共掺杂 TiO_2 ,在可见光条件下用于亚甲基蓝的光助催化降解,其降解率比未掺杂的 TiO_2 提高了近 30%。另外,为了获得具有一定孔结构及特殊性质的纳米 TiO_2 ,在制备过程中常使用模版或结构导向剂,比如有机凝胶、DNA、纤维素等^[5]。

胶原纤维是世界上资源最大的可再生动物生物物质资源之一,主要来自家畜的皮,主要应用于制造皮革。胶原纤维主要由 I 型胶原分子自组装形成的超分子结构,具有规则的纤维形态。在胶原纤维中,胶原分子以“四分之一错列”排列并形成“间隙”。胶原分子为直径 1.5 nm、长度 300 nm 的棒状分子,是由 3 条 α -肽链形成的螺旋状结构组成。3 条 α -肽链沿长轴交错,通过聚合纤维固化成由 4~8 个胶原分子组成的微纤维,并进一步组成胶原纤维和胶原纤维束^[6]。根据制革化学的原理,胶原纤维分子中含有 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 等活性基团,能与 Cr(III) 、 Al(III) 、 Zr(IV) 、 Ti(IV) 、 Fe(III) 、 La(III) 等配位结合^[7]。由于胶原纤维具有特殊的分子结构和空间结构,因此有可能作为模版合成多孔、有序的无机纤维材料。本课题组已有的研究表明,利用胶原纤维高度有序的结构可以成功地合成多孔碳纤维、介孔 ZrO_2 -碳纤维和介孔 Al_2O_3 等纤维材料^[6-8]。因此有可能通过 Ti(IV) 与胶原纤维的胍基、氨基、羧基、羟基和肽基反应^[9],将其固载于胶原纤维上,经过煅烧除去胶原纤维模版,而获得保留胶原纤维结构,且具有介孔结构的纳米 TiO_2 。而

介孔网络结构能提供光生电子和空穴对扩散和传输的通道,从而有效抑制光生电子和空穴对的复合。另一方面,由于胶原纤维可以同时与多种金属离子反应,因此可以方便地进行 TiO_2 的掺杂。金属离子的掺杂是目前降低 TiO_2 的禁带宽度,使吸收光谱红移的有效方法之一。近年来的研究已表明,将稀土元素,如 La 等掺杂到 TiO_2 中可显著提高其可见光的催化能力。因此,如果将适量的 Ti^{4+} 离子和 La^{3+} 离子同时负载到胶原纤维上并煅烧,可望得到一类具有更高可见光响应特性的 La 掺杂 TiO_2 纳米纤维光催化材料。

目前纳米 TiO_2 的制备大多以价格较贵的有机钛(钛酸酯或钛醇盐)为原料,主要采用 Sol-Gel 合成方法^[10]。本工作采用硫酸钛为钛源,以胶原纤维为模版,在水溶液体系中合成具有介孔结构的 TiO_2 和 La/TiO_2 纳米纤维,并研究了 TiO_2 和 La/TiO_2 纳米纤维的晶型、晶粒尺寸、晶胞参数、相转化温度、及其光吸收性能,并以酸性橙 II 为模型反应,对所制备的 TiO_2 和 La/TiO_2 纳米纤维的可见光催化活性进行了初步考察。

1 实验部分

1.1 主要试剂

$\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、酸性橙 II 及其它试剂均为分析纯,购自成都市科龙化工试剂厂。

1.2 TiO_2 和 La/TiO_2 纳米纤维的制备

1.2.1 胶原纤维的制备

胶原纤维的制备方法按已建立的方法进行^[11]。主要包括以下步骤:原料牛皮经清洗、碱处理、剖皮、脱碱、脱矿物质、脱水、干燥、研磨过筛等过程后获得胶原纤维。胶原纤维的粒度为 0.5~2 mm;含水量不高于 12%,灰分不高于 0.3%。

1.2.2 胶原纤维负载钛的制备

将 15g 胶原纤维浸泡在含 6 g NaCl 的 400 mL 去离子水中 2 h,用稀硫酸调 pH 值到 1.7~2.0;加入 24.0 g $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$,25 °C 反应 4 h;用碳酸氢钠溶液在 2 h 内将反应液的 pH 值升高至 4.0~4.5;在 40 °C 下反应 10 h;过滤、去离子水清洗,于 50 °C 干燥 12 h,得到胶原纤维负载钛。

1.2.3 胶原纤维负载钛和镧的制备

方法同 1.2.1,但在加入 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 的同时加入 0.87 g 的 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

1.2.4 TiO_2 和 La/TiO_2 纳米纤维的制备

将负载了钛以及同时负载了钛和镧的胶原纤维放入马弗炉中,300 ℃下将其完全碳化,然后根据需要温度升高至 600、700、800 ℃温度煅烧 4 h,再保温 4 h,得到 TiO₂ 和 La/TiO₂ 纳米纤维。

1.3 TiO₂ 和 La/TiO₂ 纳米纤维的表征

扫描电镜分析(SEM, KYKY-1010B, 美国);场发射扫描电镜分析(FESEM, JSM26700F, 日本);X-射线衍射分析(XRD, BRUKER D8 advance X, 德国,采用 Cu K α , $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$, 工作电压 40 kV, 工作电流 40 mA, 石墨单色器, Vantel 探测器, 扫描步长 0.049°, 每步 0.5 s, NaI 闪烁计数器, 扫描角度为 20°~70°);比表面和孔径分析(ASAP2010, 美国 Micromeritics 公司, 测量范围: 比表面积从 0.01 m² 至无规定上限, 孔尺寸 2~200 nm);X-射线光电子能谱(XPS, VG ESCALAB Mark 250, 英国, 激发源为 Al K α , 能量为 1 486.6 eV, 辐射源为 15 kV, 150 W, 采用 Au4f_{7/2}(83.98±0.02 eV)进行标准能量校正);紫外可见光谱分析(UV-Vis, PE Lamda 35, 美国, 带可见积分球)。

1.4 光助酸性橙 II 的催化降解

酸性橙 II 的光助催化降解反应在自制可见光催化反应器中进行。反应器主要由滤光器(400~600 nm)、反应釜、恒温水槽、磁力搅拌 4 部分组成。

实验过程为:将 500 mL 初始浓度为 0.1 mmol·L⁻¹ 酸性橙 II 溶液加入到反应器中。光源为功率 150 W、波长为 $\geq 420\ \text{nm}$ 的高压汞灯。控制反应温度 30 ℃±2, TiO₂ 和 La/TiO₂ 纳米纤维的用量为 1.0 g·L⁻¹。加入催化剂后, 开启光源进行光催化降解反应, 每间隔 60 min 取样, 测定吸光度(A)和总有机碳含量(TOC), 计算脱色率和矿化率。

$$\text{脱色率} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\%$$

$$\text{矿化率} = \frac{\text{TOC}_0 - \text{TOC}_t}{\text{TOC}_0} \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 TiO₂ 和 La/TiO₂ 纳米纤维的形貌

图 1a 和 b 为 600 ℃煅烧 4 h 的 TiO₂ 和 La/TiO₂ 的 SEM 图片。可以看到所制得的 TiO₂ 和 La/TiO₂ 为纤维状, 每根纤维束的外径约为 1~4 μm , 这与天然胶原纤维束的外径很接近。图 1c 和 d 为 TiO₂ 和 La/TiO₂ 的 FESEM 图片, 可见 TiO₂ 和 La/TiO₂ 纳米纤维具有蜂窝状的孔道, 孔道分布比较均匀, 表现出明显的介孔结构。从图 1a 和 b, 及 c 和 d 的比较可以看出, 少量 La³⁺ 的掺杂不会引起 TiO₂ 表面结构的改变, La/TiO₂ 纳米纤维仍能保持胶原纤维的介孔纤维结构。

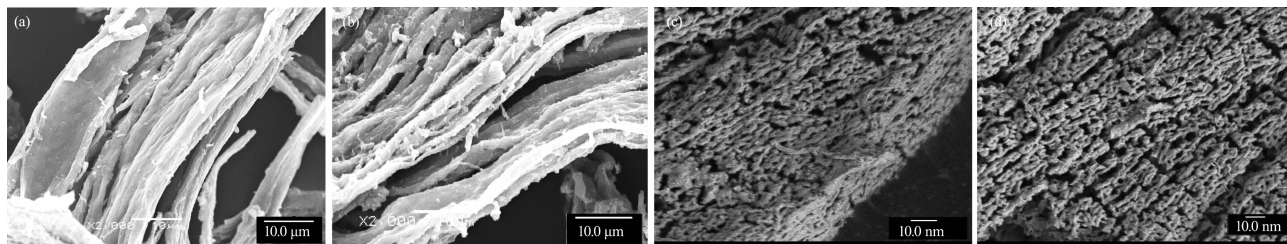


图 1 TiO₂ 和 La/TiO₂ 的 SEM(a 和 b)和 FESEM(c 和 d)图像

Fig.1 SEM (a and b) and FESEM (a and b) images of TiO₂ and La/TiO₂

2.2 TiO₂ 和 La/TiO₂ 纳米纤维的晶体结构

图 2a 为不同温度下煅烧 TiO₂ 的 XRD 图。600 ℃下煅烧 4 h, 得到单一的锐钛型晶相;700 ℃煅烧的 TiO₂ 主要为锐钛型, 但已有 18.80% 的 TiO₂ 锐钛型转变为金红石型;800 ℃下煅烧, 锐钛型 TiO₂ 进一步转变为金红石型, 出现了大量的金红石型衍射峰。在本实验中锐钛型 TiO₂ 向金红石型 TiO₂ 转变的温度为 600~700 ℃;随着温度的升高, 金红石型所占的比例将逐渐增加。

图 2b 为不同煅烧温度下 La/TiO₂ 的 XRD 图。可见, 在 600 和 700 ℃下煅烧均得到单一的锐钛型晶

相;在 800 ℃煅烧, 只有少量的锐钛型 TiO₂ 转变为金红石型, 大约只有 9.65%。比较图 2a 和图 2b 可以看出, 掺杂 La 后, 可以明显地抑制锐钛型 TiO₂ 向金红石型 TiO₂ 转变。而一般认为锐钛型 TiO₂ 的光催化效率大于金红石型 TiO₂^[11]。因此, 通过掺杂 La³⁺ 有可能提高 TiO₂ 的催化效率。

为了进一步了解 TiO₂ 和 La/TiO₂ 纳米纤维的晶体结构, 利用 Scherrer 公式计算纳米纤维的晶粒尺寸^[13]选择衍射峰较强的晶面(锐钛型为 101, 004, 200, 105, 211; 金红石型为 110, 101, 211)对 TiO₂ 和 La/TiO₂ 的晶粒尺寸进行计算, 结果见表 1。可见, 煅

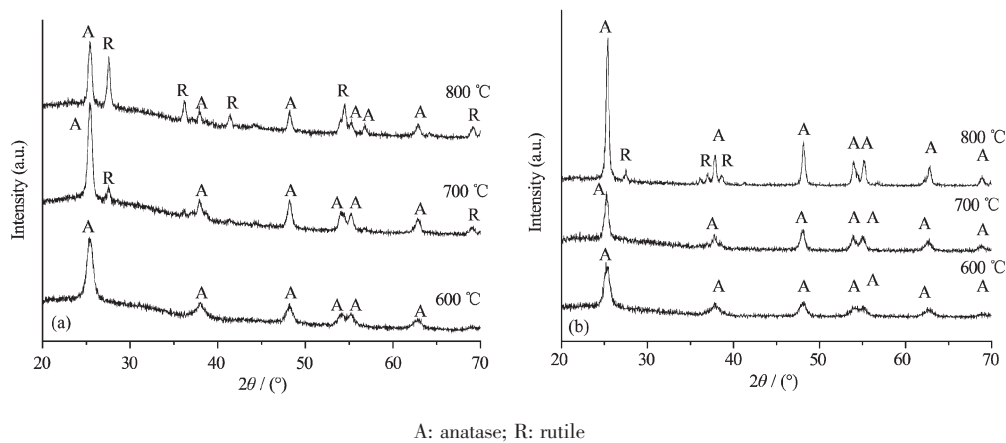


图 2 TiO₂(a)和 La/TiO₂(b)不同煅烧温度下的 XRD 图
Fig.2 XRD patterns of TiO₂ (a) and La/TiO₂ (b) at different calcination temperatures

表 1 TiO₂ 和 La/TiO₂ 的晶粒度
Table1 Grain fineness number of TiO₂ and La/TiO₂

CPI(<i>hkl</i>) ^a	Size of La/TiO ₂ / nm			Size of La/TiO ₂ / nm		
	600 °C	700 °C	800 °C	600 °C	700 °C	800 °C
Anatase TiO ₂						
101	13.7	18.7	35.6	23.2	22.1	25.8
004	17.6	34.7	115.7	26.7	40.0	35.8
200	16.8	26.9	35.2	20.2	23.3	34.2
105	19.4	22.7	24.8	21.6	38.6	42.4
211	30.9	33.0	212.3	30.1	49.2	43.3
Average	19.7	27.2	84.7	24.4	34.6	36.3
Ruile TiO ₂						
110	—	45.4	25.8	—	—	92.2
101	—	154.2	40.0	—	—	99.3
211	—	22.8	28.1	—	—	91.8
Average	—	74.1	31.3	—	—	94.4

^a CPI:Crystal plane index

烧温度越高，锐钛型 TiO₂ 和 La/TiO₂ 的平均晶粒尺寸越大,但均属于纳米级。从表 1 看出,TiO₂ 的晶粒大小与温度的关系密切，随着温度的升高，锐钛型 TiO₂ 晶粒尺寸大幅度地增加,而金红石型 TiO₂ 晶粒尺寸则减小。掺杂以后的 La/TiO₂,晶粒大小同样随着温度的升高而增大，但增加的幅度远小于未掺杂的 TiO₂，说明掺杂 La³⁺对煅烧过程中 TiO₂ 晶体的生长具有明显的抑制作用。即使在较高煅烧(800 °C)温度下,掺杂 La³⁺也可以有效抑制 TiO₂ 晶体的生长。孙奉玉等^[14]的研究表明,当单位时间吸收的光子数量相同,TiO₂ 晶粒尺寸的减小将使其光催化活性提高的程度更大。因此掺杂 La³⁺可以有效提高 TiO₂ 纳米纤维的催化活性。

另一方面值得注意的是为更全面地反映 XRD 图中不同晶面所反映的晶粒度，将低指数晶面和高指数晶面均运用 Scherrer 公式计算其晶粒度。从表 1 中可以看出，高指数晶面所计算的晶粒度较低指数晶面偏大。若仅采用低指数晶面(锐钛型 101 或金红石型 110 晶面)计算晶粒度,其计算值与文献值^[1]相比并未明显偏大。

锐钛型和金红石型 TiO₂ 均属于四方晶系^[14]。对于锐钛型 TiO₂,取 XRD 图中相对较强、不受干扰的 101 和 200 双峰值;对于金红石型 TiO₂,取 110、211 双峰值，利用四方晶系晶面指数和晶面间距的关系计算不同煅烧温度下制得的 TiO₂ 和 La/TiO₂ 的晶格常数、轴比(*c/a*)和单胞体积,结果见表 2。可见,在

表2 TiO₂ 和 La/TiO₂ 的晶格常数、轴比和单胞体积Table 2 Crystal lattice constant, axial ration and cell volume of TiO₂ and La/TiO₂

Fiber	Structure of TiO ₂	Temperature / °C	<i>a</i> / nm	<i>c</i> / nm	<i>c</i> / <i>a</i>	<i>V</i> / nm ³
TiO ₂	Anatase	600 °C	3.769 4	9.605 6	2.548 3	136.48
TiO ₂	Anatase	700 °C	3.775 8	9.428 9	2.497 2	134.43
TiO ₂	Anatase	800 °C	3.776 0	9.420 0	2.494 7	134.31
TiO ₂	Rutile	700 °C	4.580 2	2.982 6	0.651 2	62.30
TiO ₂	Rutile	800 °C	4.575 0	2.961 8	0.643 8	61.99
La/TiO ₂	Anatase	600 °C	3.789 6	9.818 4	2.590 9	141.00
La/TiO ₂	Anatase	700 °C	3.781 2	9.862 2	2.608 2	141.00
La/TiO ₂	Anatase	800 °C	3.783 0	9.855 0	2.605 1	141.04
La/TiO ₂	Rutile	800 °C	4.584 6	2.956 5	0.644 9	62.14

600~800 °C煅烧温度下,随着温度的升高 TiO₂ 出现晶胞收缩现象,这可能是由于 TiO₂ 的相转变引起的。锐钛型 TiO₂ 和金红石型 TiO₂ 的晶格常数和单胞体积有明显的不同,锐钛型 TiO₂ 的 *a* 轴较短,*c* 轴较长,而金红石的 *a* 轴较长,*c* 轴较短,晶体粒度较小。

掺杂 La³⁺后得到的锐钛型 TiO₂,其晶格常数和单胞体积与未掺杂 TiO₂ 相比,均明显增大。研究表明,晶格膨胀程度对 TiO₂ 的光催化性能起到重要作用,适度的晶格膨胀会引起更多的氧缺陷,从而在导带底引入更多的浅能级成为捕获电子的陷阱,La³⁺在价带顶引入的浅能级则成为捕获空穴的陷阱,电子、空穴被捕获分离后又各自被激发向表面迁移,大大加强了电子-空穴对的有效分离,并迁移至表面参与催化反应,从而有利于光催化性能的提高^[15]。

$$\text{进一步由 } x_A = \frac{100}{1 + 1.265 \times \frac{I_R}{I_A}}^{[16]} \text{ 计算 TiO}_2 \text{ 和 La/TiO}_2$$

在不同煅烧温度下锐钛型的含量。其中 *I_A* 和 *I_B* 表示锐钛型(101 面)和金红石型(110)晶面衍射峰强度。

表 3 给出了不同煅烧温度下 TiO₂ 和 La/TiO₂ 中锐钛型 TiO₂ 的物质的量分数。可见,掺杂 La³⁺后,煅烧温度为 700 和 800 °C 时,锐钛型 TiO₂ 含量明显比未掺杂 TiO₂ 高,说明掺杂 La³⁺抑制了 TiO₂ 由锐钛型向金红石型的转变。稀土 La³⁺对 TiO₂ 相变的抑制作用,可能是由于锐钛型周围形成了 Ti-O-La 键,有效地阻止锐钛型向金红石型的转变^[17]。Ti-O-La 键的存在在 La/TiO₂ 纳米纤维的 XPS 能谱图中得到了证明。

表3 TiO₂ 和 La/TiO₂ 纳米纤维中锐钛型 TiO₂ 的含量Table 3 Content of anatase TiO₂ in pure TiO₂ and La/TiO₂ nano-fiber

Fiber	Content of anatase TiO ₂ / %		
	600 °C	700 °C	800 °C
TiO ₂	100	81.20	50.14
La/TiO ₂	100	100	90.35

2.3 La/TiO₂ 纳米纤维的 XPS 能谱图

图 3a 是 Ti2*p* 的 XPS 能谱图,Ti2*p* 峰对称地分布于 458.4 eV(2*p*_{3/2})和 464.1 eV(2*p*_{1/2})左右,表明 Ti 元素以+4 价存在^[1]。Ti2*p* 的能谱峰与纯 TiO₂ 的能谱峰值比较一致,这表明 Ti 同 O 原子键合。

图 3b 是 La3*d* 的 XPS 能谱图,从能谱图中可以看出 La 以+3 价存在。La 的结合能(836.6 和 853.5 eV)比起 La₂O₃ 的 La3*d*_{5/2}(836.5 eV)和 La3*d*_{3/2}(853.0 eV) 结合能有一定程度的漂移,表明掺杂的 La³⁺在 TiO₂ 纳米纤维中并未不是以 La₂O₃ 的形式存在。同

时表明掺杂的 La³⁺未进入 TiO₂ 晶格,不能代替晶格中 Ti⁴⁺的位置,而是分布于 TiO₂ 晶体间隙,形成 Ti-O-La 键结构^[18]。

2.4 TiO₂ 和 La/TiO₂ 的比表面积和孔径分析

图 4a 为 TiO₂ 和 La/TiO₂ 纳米纤维的 N₂ 吸附-脱附等温线。可见,La/TiO₂ 纳米纤维的 N₂ 吸附-脱附等温线有明显的 H3 型回滞环,是典型介孔结构的第 IV 类 Langmuir 吸附-脱附等温线,即 La/TiO₂ 纳米纤维具有介孔结构。而 TiO₂ 纳米纤维的 N₂ 吸附-脱附等温线由有 IV 型等温线向 III 型等温线转变的趋

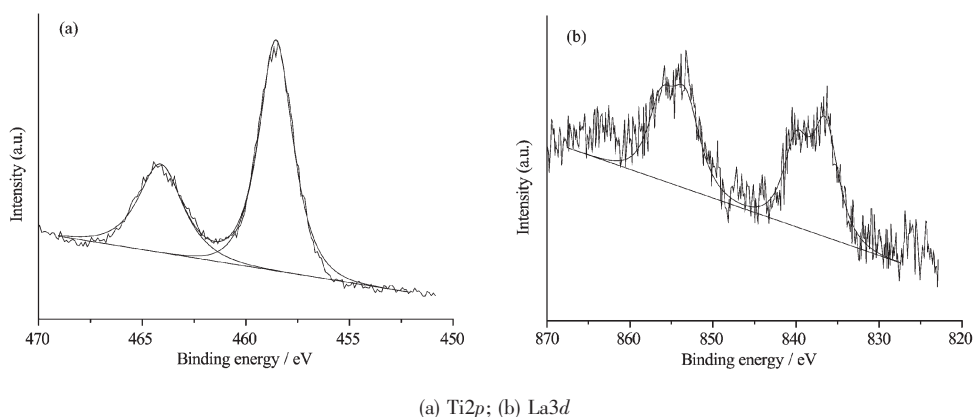
图 3 La/TiO₂ 的 XPS 能谱图

Fig.3 X-ray photoelectron spectra of La/TiO₂ (a) Ti2p peak around 460 eV; (b) La3d peak around 850 eV

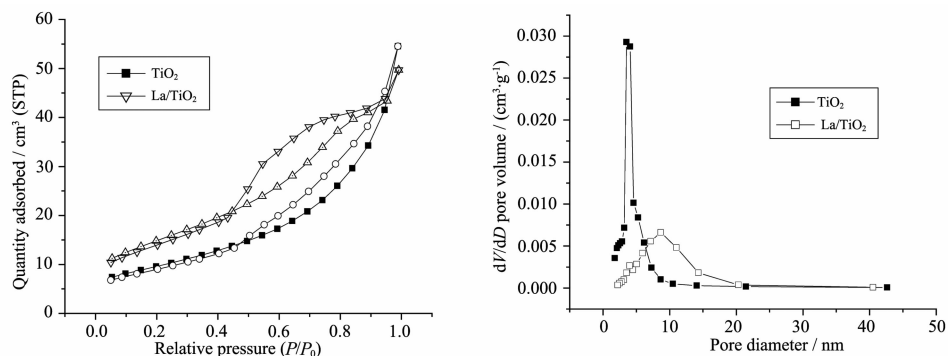
图 4 TiO₂ 和 La/TiO₂ 的 N₂ 吸附-脱附等温线(a)和孔径分布(b)

Fig.4 N₂ adsorption-desorption isotherms (a) and pore diameter distribution (b) of TiO₂ and La/TiO₂

势,表明未掺杂 TiO₂ 纳米纤维在 600 ℃下煅烧,其介孔结构被部分烧结或塌陷,导致材料的介孔结构在一定程度上被破坏。

图 4b 为 TiO₂ 和 La/TiO₂ 纳米纤维的孔径分布曲线。TiO₂ 的孔径分布曲线为一窄而尖的峰,孔径分布窄,平均孔径在 4.3 nm。La³⁺掺杂后,平均孔径明显增大,平均孔径为 9.8 nm。

表 4 为由 BJH 方法分析计算获得的 Degussa P25、TiO₂ 和 La/TiO₂ 的比表面积和孔径。La³⁺的掺杂对 TiO₂ 的比表面积、孔体积和孔径有较大的影响。掺杂 La³⁺后,比表面积、孔体积和平均孔径均增加,这可能与 La³⁺的掺杂可抑制 TiO₂ 晶体的生长有关。一般认为,TiO₂ 比表面积增加其光催化效率也增加^[1]。因此通过掺杂 La³⁺有可能提高 TiO₂ 的催化效率。

表 4 P25、TiO₂ 和 La/TiO₂ 的比表面积、孔体积和孔径Table 4 Surface area, pore volume and pore size of P25, TiO₂ and La/TiO₂

Fiber	Surface area / (m ² ·g ⁻¹)	Pore volume / (cm ³ ·g ⁻¹)	Pore size / nm
Degussa P25	51a	0.16 ^a	16 ^a
TiO ₂	55	0.19	4.3
La/TiO ₂	75	0.22	9.8

^aSee reference^[20]

2.5 UV-Vis 分析

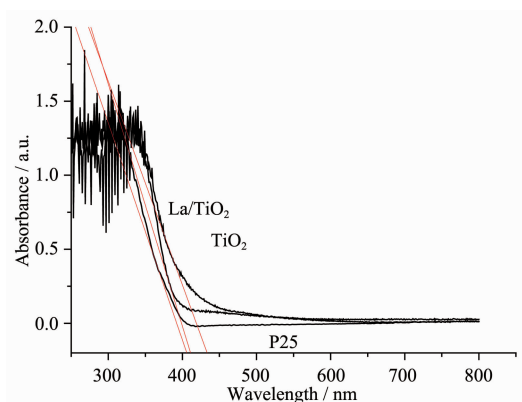
图 5 和表 5 分别为 Degussa P25、TiO₂ 和 La/TiO₂ 纤维的 UV-Vis 光谱和吸收边与带隙能数值。可见,与 Degussa P25 相比,TiO₂ 和 La/TiO₂ 纤维的吸

收带边的位置均有一定程度的红移,禁带宽度有一定程度的减小,特别是 La³⁺掺杂的 La/TiO₂ 纳米纤维。掺杂 La³⁺后,由于 La³⁺半径远大于 Ti⁴⁺半径,使晶格发生了畸变,晶格常数增大,使其具有更强的光响

表5 P25、TiO₂ 和 La/TiO₂ 的吸收边和带隙能

Table 5 Photo-absorption edge and band gap energies of different catalysts

Sample	Absorption edge / nm	Band gap / eV
P25	390	3.18
TiO ₂	399	3.11
La/TiO ₂	419	2.96

图5 P25、TiO₂、La/TiO₂ 的紫外可见光谱Fig.5 UV-Vis absorption spectra of P25, TiO₂ and La/TiO₂

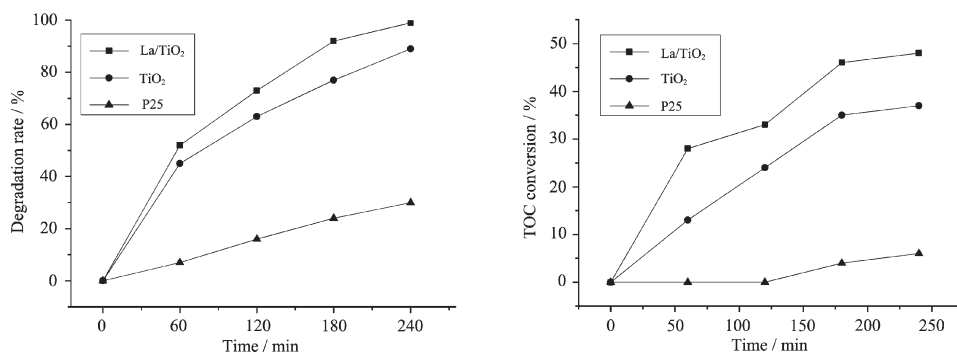
应能力。

2.6 酸性橙 II 光助催化降解

图6分别为P25、TiO₂和La/TiO₂对酸性橙II的脱色率和矿化率曲线。可见如图6a所示,反应240 min后,P25对酸性橙II溶液的脱色率只有30%,

TiO₂脱色率为89%,而La/TiO₂脱色率则达到99%以上。如图6b所示,反应240 min后,P25对酸性橙II矿化率仅6%,TiO₂达到37%,La/TiO₂为48%。因此本文所制备的TiO₂和La/TiO₂纳米纤维的光催化活性比P25有较大幅度的提高,这与比表面积和孔径分析及UV-Vis分析结果是一致的。正如SEM图片和N₂吸附-脱附等温线所示,TiO₂和La/TiO₂纳米纤维具有规则的纤维状结构和较明显的介孔结构。而据文献报道,具有规则介孔结构的材料在光学、电子学和催化等方面有良好的性能和潜在应用价值^[21],因为介孔网络结构能优化催化剂表面的活性位点,提供光生电子和空穴扩散和传输的通道,有效抑制光生电子和空穴对的复合,并有利于光和底物进入活性位点^[22]。

同时本文所制备的TiO₂和La/TiO₂纳米纤维具有比P25更大的比表面积和吸收边,特别是La/TiO₂其禁带宽度下降到2.96,因此在可见光条件下其催化活性明显提高。

图6 酸性橙II(初始浓度0.1 mmol·L⁻¹,500 mL,pH=6.2,420 nm光照)光助催化脱色率曲线(a)和矿化率曲线(b)Fig.6 Photo assisted catalytic decoloration rate curves (a) and mineralization rate curves (b) of acid Orange II (initial conc. 0.1 mmol·L⁻¹, 500 mL, pH=6.2 under 420 nm irradiation)

3 结 论

以胶原纤维为模版可制备TiO₂和La/TiO₂纳米纤维。掺杂的La³⁺未进入TiO₂晶格,而是均匀地分布于TiO₂晶体间隙,形成Ti-O-La键结构,引起TiO₂晶格的畸变和膨胀,抑制锐钛型TiO₂向金红石型的

转变,并可抑制高温下晶粒尺寸的增大。与Degussa P25相比,本工作所制备的TiO₂和La/TiO₂纳米纤维的表面积和孔体积有较大幅度的增加,吸收光谱范围明显红移,禁带宽度有一定的缩小。酸性橙II光助催化降解实验初步表明,TiO₂和La/TiO₂纳米纤维的催化活性明显提高。

参考文献:

- [1] LIU Xiu-Hua(刘秀华), WU Zhong-Cheng(吴仲成), ZHANG Ya-Weng(赵雅文), et al. *Acta Chim. Sinica(Huaxue Xuebao)*, **2009**, **67**(6):507-512
- [2] Levinson R, Berdahl P, Akbari H. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2005**, **8**(4):319-349
- [3] Tong T Z, Zhang J L, Tian B Z, et al. *J. Hazardous Mater.*, **2008**, **55**(1):572-579
- [4] Yang X X, Cao C D, Erickson L, et al. *J. Catal.*, **2008**, **260**(1):128-133
- [5] HE Dong-Liang(和东亮), MENG Xiang-Ju(孟祥举), TAO Yan-Chun(陶艳春), et al. *Chinese J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2009**, **30**(2):83-85
- [6] Deng D H, Wu H, Liao X P, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2008**, **116**(1/2/3):705-709
- [7] Deng D H, Tang R, Liao X P, et al. *Langmuir*, **2008**, **24**(2):368-370
- [8] Deng D H, Liao X P, Shi B. *ChemSusChem.*, **2008**, **1**(4):298-301
- [9] ZHANG Ting-You(张廷有). *Chemistry of Tanning (鞣制化学)*. Chengdu: Sichuan University Press, **2003**.
- [10] TIAN Chong-Xue(田从学), ZHONG Zhao(张昭), HE Jing-Ping(何菁萍), et al. *J. Sichuan University: Eng. Sci. Ed. (Sichuan Daxue Xuebao)*, **2006**, **38**(1):63-67
- [11] Liao X P, Zhang M N, Shi B. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2004**, **43**(9):2222-2227
- [12] LIU Shou-Xin(刘守新), LIU Hong(刘鸿). *Basis and Application of Photocatalysis and Photoelectric Catalysis* (光催化及光电催化基础与应用). Beijing: Chemical Industry Press, **2006**.
- [13] LU Shu-Chun(吕树臣), SONG Guo-Li(宋国利), XIAO Zhi-Yang(肖芝燕), et al. *Chin. J. Lumin. (Faguang Xuebao)*, **2002**, **23**(3):306-310
- [14] SHUN Feng-Yu(孙奉玉), WU Ming(吴鸣), LI Weng-Zhao(李文钊), et al. *Chinese J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **1998**, **19**(3):229-233
- [15] QI Rui(漆睿), RONG Yong-Hua(戎泳华). *X-ray Diffraction and Electron Microscope Analysis(X射线衍射与电子显微镜分析)*, Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press, **1997**.
- [16] SHEN Wei-Ren(沈伟韧), HE Fei(贺飞), ZHAO Wen-Kuan(赵文宽), et al. *J. Wuhan Univ. (Nat. Sci. Ed.)(Wuhan Daxue Xuebao)*, **1999**, **45**(4):389-392
- [17] Xu D P, Feng L J, Lei A L. *J. Colloid Interface Sci.*, **2009**, **329**(12):395-403
- [18] WEN Cheng(文晨), ZHAO Yin(赵莹), ZHANG Rui(张蕊), et al. *Chinese J. Appl. Chem. (Yinghong Huaxue)*, **2006**(23):734-738
- [19] Liu Z Q, Zhou Y Q, Li Z H. *J. University of Sci. Techn. Beijing*, **2007**, **14**(6):552-557
- [20] Li J X, Xu J H, Dai W L, et al. *Appl. Catal. B*, **2009**, **85**:162-170
- [21] Parida K M, Naik B. *J. Colloid Interface Sci.*, **2009**, **333**:269-276
- [22] Mohamed M M, Bayoumy W A, Khairy M, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2008**, **109**:445-457