

镧、铈掺杂 TiO₂ 超滤膜的制备*

林玲玲^{1,3}, 洪昱斌³, 滕双双^{1,2}, 夏海平¹, 何旭敏¹, 蓝伟光^{2,3}, 丁马太²

(1. 厦门大学 化学化工学院, 福建 厦门 361005; 2. 厦门大学 材料学院, 福建 厦门 361005;

3. 三达膜科技(厦门)有限公司, 福建 厦门 361022)

摘要: 考察了镧、铈掺杂对二氧化钛(TiO₂)超滤膜的影响。镧掺杂可以有效抑制 TiO₂ 晶型随烧结温度增加的急剧转变。镧、铈掺杂可以有效控制膜层的粒径和孔径,并提高其抗酸碱性能。TiO₂ 膜层粒径为 60~80 nm,孔径为 10~60 nm,抗酸碱性能较差;而经镧、铈掺杂后的 TiO₂ 膜层粒径为 50 nm 左右,孔径为 10~20 nm,抗酸碱性能较好,其中镧掺杂效果优于铈掺杂。

关键词: 镧;铈;掺杂;TiO₂;超滤膜

中图分类号: TB332

文献标识码: A

DOI:10.3969/j.issn.1001-9731.2014.06.032

1 引言

在多种无机膜材料中多孔陶瓷膜因其应用前景最为广泛而备受关注^[1-2]。与 Al₂O₃、SiO₂ 和 ZrO₂ 膜相比,TiO₂ 膜商品化程度较低,其原因在于在高温下 TiO₂ 的相变会引起粒子粒径和形貌发生较大变化,从而影响膜的性能。为了控制纳米 TiO₂ 的相变,粒子掺杂是常用的方法之一^[3-5]。镧、铈掺杂可影响 TiO₂ 晶型转变和晶粒增长过程^[3, 6-8],进而可有效改善 TiO₂ 的光学等性能^[3, 9-10]。据报道,La³⁺ 的掺入改变 TiO₂ 相组成和晶格,从而延缓 TiO₂ 由锐钛矿型向金红石型的转变^[11];镧铁掺杂可抑制 TiO₂ 粒径的增长^[8]。

本文以硫酸氧钛、草酸铵为原料制备了 TiO₂ 超滤膜,研究了镧、铈掺杂对纳米 TiO₂ 的晶型、膜层结构、耐酸碱性能、膜通量、截留等性能的影响。

2 实验

2.1 TiO₂ 超滤膜的制备

2.1.1 实验试剂

草酸铵、25%的氨水、硝酸镧、硝酸铈、丙三醇,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;聚乙烯醇 PVA-124,分析纯,汕头市达豪精细化学品公司;disper740w 分散剂、有机硅消泡剂,德国德固赛-迪高;牛血清白蛋白,微生物级,国药集团化学试剂有限公司;支撑体,100 nm 孔径的氧化铝陶瓷膜,三达膜科技(厦门)有限公司。

2.1.2 实验仪器

DF-II 集热式磁力加热搅拌器,江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司。

2.1.3 镧、铈掺杂 TiO₂ 纳米粉体的制备

配制含 5% TiO₂ 的硫酸氧钛溶液(质量比),于室温下搅拌 4 h 后用 4 层中速滤纸过滤;加入质量分数为 1% 的 disper740w 分散剂及一定量的硝酸镧或硝酸铈,混匀,在 25 °C 下滴加与硫酸氧钛摩尔比为 1:1.2 同体积的草酸铵溶液,搅拌 1 h,用氨水调 pH 值至 7,在 80 °C 下搅拌 1 h;蒸干,在 300~900 °C 下煅烧,制得镧掺杂的 TiO₂ (La/TiO₂) 或铈掺杂的 TiO₂ (Ce/TiO₂) 纳米粉体。

2.1.4 镧、铈掺杂的 TiO₂ 纳米分散液的制备

将 550 °C 下煅烧制得的 TiO₂ 纳米粉体于陶瓷研钵干磨后,加入与 TiO₂ 质量分数比值分别为 10% 和 80% 的 disper740w 分散剂和水,经湿磨制成 TiO₂ 浓度为 2% 的分散液;加入 6% 的聚乙烯醇、75% 的丙三醇和 0.08% 的有机硅分别作为成膜助剂、干燥控制剂和消泡剂,制得涂膜液。

2.1.5 镧、铈掺杂的 TiO₂ 超滤膜的制备

将孔径为 100 nm 的作为涂膜支撑体的氧化铝陶瓷膜管直立,将以上制得的涂膜液由下而上压入陶瓷膜管的料液全段通道,浸渍 30 s,放掉涂膜液,陶瓷膜管静置晾干;以 1 °C/min 速率升温,分别在 50, 80 和 120 °C 下干燥 2 h 后,在 700 °C 下煅烧 3 h;自然降温。

2.2 样品的性能及表征

2.2.1 测试仪器

LEO 1530 场发射扫描电子显微镜,德国 LEO 公司;S-4800 FESEM 型扫描电镜,日本 Hitachi 公司;Panalytical Xpert PRO X 射线衍射仪,荷兰帕纳科仪器公司;SDT-Q600 热重分析仪,美国 TA 仪器公司。

2.2.2 耐酸碱测试

抗酸测试: 将制得的超滤膜于 75 °C 下在 20% 的硫酸溶液中浸泡 4 d,观察膜层表面结构的变化。

抗碱测试: 将制得的超滤膜于 75 °C 下在 5% 的氢氧化钠溶液中浸泡 4 d,观察膜层表面结构的变化。

* 收到初稿日期:2013-09-22

收到修改稿日期:2013-11-22

通讯作者:何旭敏,E-mail: hejin@xmu.edu.cn

作者简介:林玲玲 (1982-),女,福建厦门人,博士,师承林仲华教授,从事纳米电化学、生物电化学和膜材料等方面研究。

2.2.3 通量测试

以自制通量仪测定在 1.5 MPa 压力下一定时间 t/h 内陶瓷膜的渗透液体积 V/L 。用下式计算膜通量 $J/L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$

$$J = \frac{V}{A_m t}$$

其中, A_m 是膜总面积(m^2)。

2.2.4 截留率测试

测定牛血红蛋白溶液通过膜前后的浓度变化。膜截留率的计算公式如下

$$R = \frac{(C_F - C_P)}{C_F} \times 100\%$$

式中, R 为截留率(%); C_F 和 C_P 分别为原液和透过液牛血红蛋白的浓度(mol/L)。

3 结果与讨论

3.1 镧、铈掺杂 TiO₂ 前驱体热分解分析

图 1 为 TiO₂、La/TiO₂、Ce/TiO₂ 前驱体的 TG-DTA 曲线。从图 1(a)可以看出, TiO₂ 前驱体失重达到了 77%, 其过程可分为 6 个阶段: (1) 室温~150 °C,

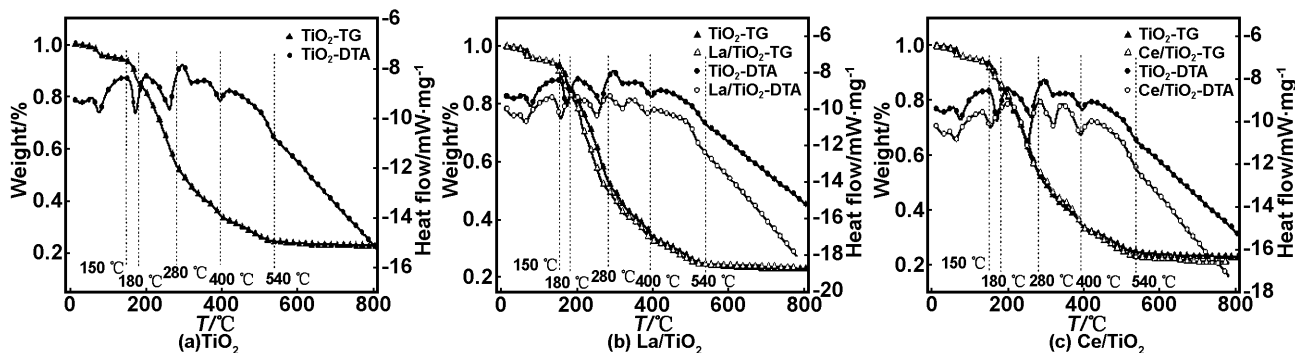


图 1 TiO₂、La/TiO₂、Ce/TiO₂ 前驱体 TG-DTA 图

Fig 1 TG-DTA curves of TiO₂, La/TiO₂, Ce/TiO₂ precursor

从图 2(a) TiO₂ 的 XRD 谱图可以看出, 在低于 600 °C 时煅烧, 在 2θ 为 25.384, 37.924, 48.051, 53.840, 55.314, 62.765, 68.764, 70.477, 75.305 和 83.018° 时, 可观察到明显的衍射峰, 其分别对应于锐钛矿 TiO₂ 的 (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220), (215) 和 (224) 晶面; 并未观察到 TiO₂ 其它晶型的衍射峰。700 或 800 °C 煅烧时, TiO₂ 的 XRD 谱图除了可以观察到锐钛矿型 TiO₂ 的衍射峰外还可以观察到金红石型 TiO₂ 的衍射峰, 其 2θ 位置分别为 27.547, 36.200, 39.607, 41.540, 44.435, 54.561, 56.976, 62.974, 64.207 和 69.275°, 分别对应于金红石 TiO₂ 的 (110), (101), (200), (111), (210), (211), (220), (002), (310) 与 (301) 晶面。煅烧温度为 900 °C 时, TiO₂ 的 XRD 谱图只能观察到金红石型的衍射峰。

TiO₂ 粉体中锐钛矿晶型所占的比例, 可通过 XRD 谱图进行计算得出^[12]

失重约为 6%, 归属于吸附水的挥发; (2) 150~180 °C, 失重约为 9%, 为结构水的逸去; (3) 180~280 °C, 失重约为 34%, 为 disper740w 分散剂的分解; (4) 280~400 °C, 失重约为 18%, 为副产物硫酸铵的分解; (5) 400~540 °C, 失重约为 10%, 为草酸氧钛分解为锐钛矿型 TiO₂; (6) 540~900 °C, 无质量损失, 为 TiO₂ 由锐钛矿型向金红石型转变。由此可判断, TiO₂ 前驱体在 540 °C 条件下分解完全, 即煅烧温度高于 540 °C 即可制得 TiO₂ 粉体。从图 1(b)、(c) 可以看出, La/TiO₂、Ce/TiO₂ 前驱体 TG-DTA 曲线与 TiO₂ 前驱体基本类似, 即镧、铈掺杂并没有太多改变 TiO₂ 前驱体的热分解过程, 而仅在 540~900 °C 区间改变吸热曲线的斜率, 即镧、铈的掺杂, 可能影响 TiO₂ 的晶型转变过程。

3.2 煅烧温度对无掺杂及镧、铈掺杂 TiO₂ 晶型的影响

由于 TiO₂ 晶型转变时伴随着纳米粒子粒径的增大和形貌的变化, 进而影响膜层的孔径、强度、截留率等系列性能, 因此研究并控制 TiO₂ 晶型转变过程对 TiO₂ 超滤膜的制备具有重要意义。

$$W_R = \frac{A_R}{0.884A_A + A_R}$$

其中, W_R 为金红石相含量; A_A 和 A_R 分别表示锐钛矿相 (101) 面和金红石相 (110) 面的衍射峰面积; $W_A = 1 - W_R$; A : 锐钛矿; R : 金红石。

计算结果如图 2(b) 和 (c) 所示。其中, La/TiO₂ 和 Ce/TiO₂ 中镧和铈掺杂的质量分数分别占 TiO₂ 总质量的 0.5%, 1%, 2% 和 4%。可以看出, 当煅烧温度低于 600 °C 时, 无掺杂 TiO₂、La/TiO₂ 和 Ce/TiO₂ 纳米粉体均为锐钛矿晶型; 当煅烧温度高于 600 °C 时, 纳米粉体开始由锐钛矿晶型向金红石型转变, 但转变的程度有所不同; 当煅烧温度为 700 °C 时铈的掺杂尚可抑制 TiO₂ 晶型的变化, 而当煅烧温度大于 800 °C 时铈的这种抑制作用就甚为微弱了; 当煅烧温度为 900 °C 时, 无掺杂 TiO₂ 和 Ce/TiO₂ 纳米粒子已经完全转变为金红石型, 而 La/TiO₂ 纳米粉体仍然大部分保留为锐钛矿晶型, 且随着镧含量的增加锐钛矿晶型保留量越多。由此说明, 镧的掺杂, 可以有效地抑制 TiO₂ 由

锐钛矿晶型向金红石晶型的转变。无掺杂 TiO_2 、La/ TiO_2 和 Ce/ TiO_2 晶型转变过程的不同可能是由于在制备过程中掺杂的镧与 TiO_2 共沉淀并热分解形成纳米粒子而分散在 TiO_2 晶粒中,与 TiO_2 形成了 Ti—O—La 键,改变了纳米 TiO_2 的相组成和晶格,从而延缓了 TiO_2 由锐钛矿型向金红石型的转变^[11]; 铈对

TiO_2 的相组成和晶格变化影响不如镧,可能是其原子尺寸与 TiO_2 晶格的匹配度没有镧元素那么好的缘故^[7]。较高的烧结温度一般可获得较好的膜层强度,但是对于 TiO_2 而言,高温下会因晶型转变而降低膜层强度,因此本文选用 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 作为膜层的烧结温度,以获得强度较好的膜层。

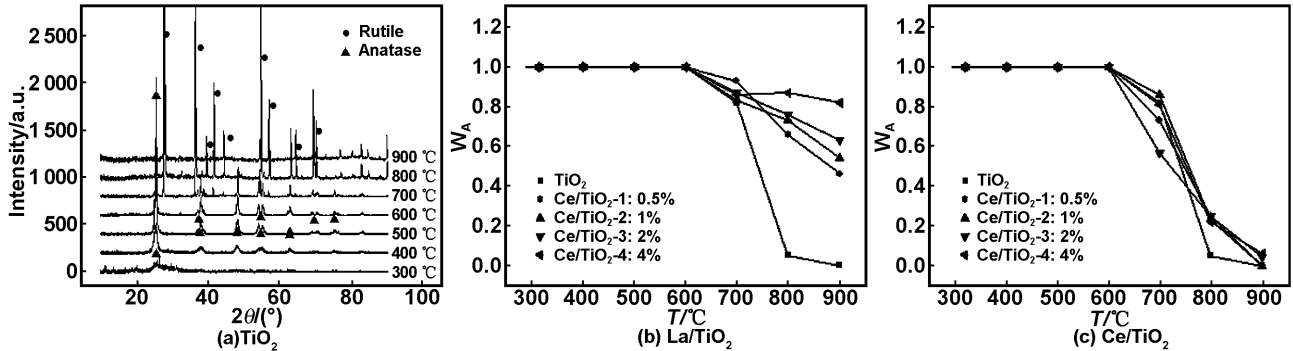


图2 不同煅烧温度下无掺杂 TiO_2 粉体 XRD 谱图及掺杂前后锐钛矿晶型比例随温度变化图

Fig 2 XRD spectra of TiO_2 power with different calcination temperature and the independence of the weight fraction of anatase on calcination temperature

3.3 镧、铈掺杂对 TiO_2 膜层结构的影响

图3为无掺杂及镧、铈掺杂的 TiO_2 膜层的 SEM 图。可以看出,无掺杂的 TiO_2 膜层由粒径为 $60\sim 80\text{ nm}$ 的圆形粒子堆积而成,膜层孔径为 $10\sim 60\text{ nm}$; 镧、铈掺杂后 TiO_2 膜层表面粒径约为 50 nm 左右,孔径大小为 $10\sim 20\text{ nm}$ 。镧、铈的掺杂均使得膜层表面

粒径和孔径变小。这是由于在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 下镧、铈掺杂有效抑制了 TiO_2 由锐钛矿晶型向金红石晶型的转变,进而控制了 TiO_2 相变引起的粒径和孔径的增大。因此,可通过镧、铈的掺杂对 TiO_2 膜层粒径和孔径进行较好的控制。

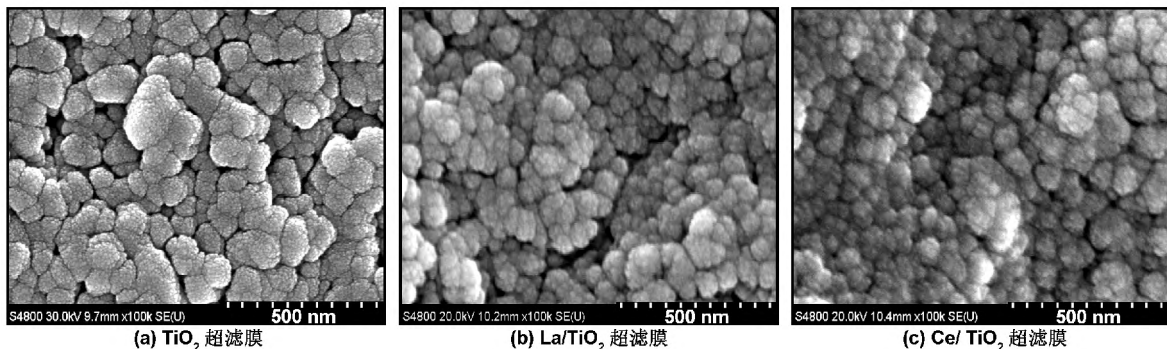


图3 TiO_2 、La/ TiO_2 、Ce/ TiO_2 超滤膜层表面 SEM 图

Fig 3 SEM photographs of TiO_2 , La/ TiO_2 , Ce/ TiO_2 ultrafiltration membranes(UM) surface

3.4 镧、铈掺杂对 TiO_2 膜层抗酸碱性能的影响

从图4可以看出,因为酸碱测试时受到腐蚀,无掺杂 TiO_2 膜层表面粒径明显变小,孔径变大、增多,且酸蚀重于碱蚀。而 La/ TiO_2 膜层表面粒径、孔径在酸碱测试前后变化不大,表明其具有较好的抗酸碱性能。Ce/ TiO_2 膜层表面粒径经酸碱测试后变化也不大,但孔径略有变大、增多,说明铈掺杂可提高抗酸碱性能,但其抗酸碱性能不如镧掺杂。该原因可能为 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 下 TiO_2 晶型快速转变使得粒子的缺陷较多、化学稳定性较差,因此膜层抗酸碱性能较差;镧、铈掺杂可有效抑制 TiO_2 晶型转变和晶粒增长,减少粒子因晶相快速变化引起的缺陷,改善粒子的化学稳定性,提高膜层的抗酸碱性能;铈掺杂对 TiO_2 抗酸碱性能影响不如镧,其原因可能是铈掺杂对 TiO_2 的相组成和晶格变化影

响没有镧元素好。

3.5 通量、截留率测试

从表1可以看出 La/ TiO_2 、Ce/ TiO_2 超滤膜的截留率分别为 87% 和 85% ,明显高于无掺杂 TiO_2 (70%)。这是由于在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 下镧、铈掺杂有效抑制了 TiO_2 由锐钛矿晶型向金红石晶型的转变,进而控制了 TiO_2 相变引起的粒子粒径的增大,使得 TiO_2 膜层孔径较小、截留率较高;而无掺杂的 TiO_2 在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 下的相变引起 TiO_2 粒子的增大,使得膜层孔径较大、截留率较低。尽管镧、铈掺杂大大提高了 TiO_2 膜层的截留率,但对 TiO_2 膜层通量的影响较小,掺杂前后通量都在 $530\sim 540\text{ L}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$ 之间。这是由于虽然在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 下镧、铈掺杂有效控制了 TiO_2 相变引起的粒子粒径的增大使得膜层孔径较小,但是其在烧结过程

中粒子的增长控制较好使得粒子之间团聚、熔融的部分较少;而无掺杂的 TiO₂ 膜层在 700 °C 烧结过程中由于相变引起的粒子增长和团聚较为明显,甚至出现明

显的熔融的现象使得膜层较为致密,因此尽管其孔径较大,其膜通量比起 La/TiO₂、Ce/TiO₂ 超滤膜并未显示出优势。

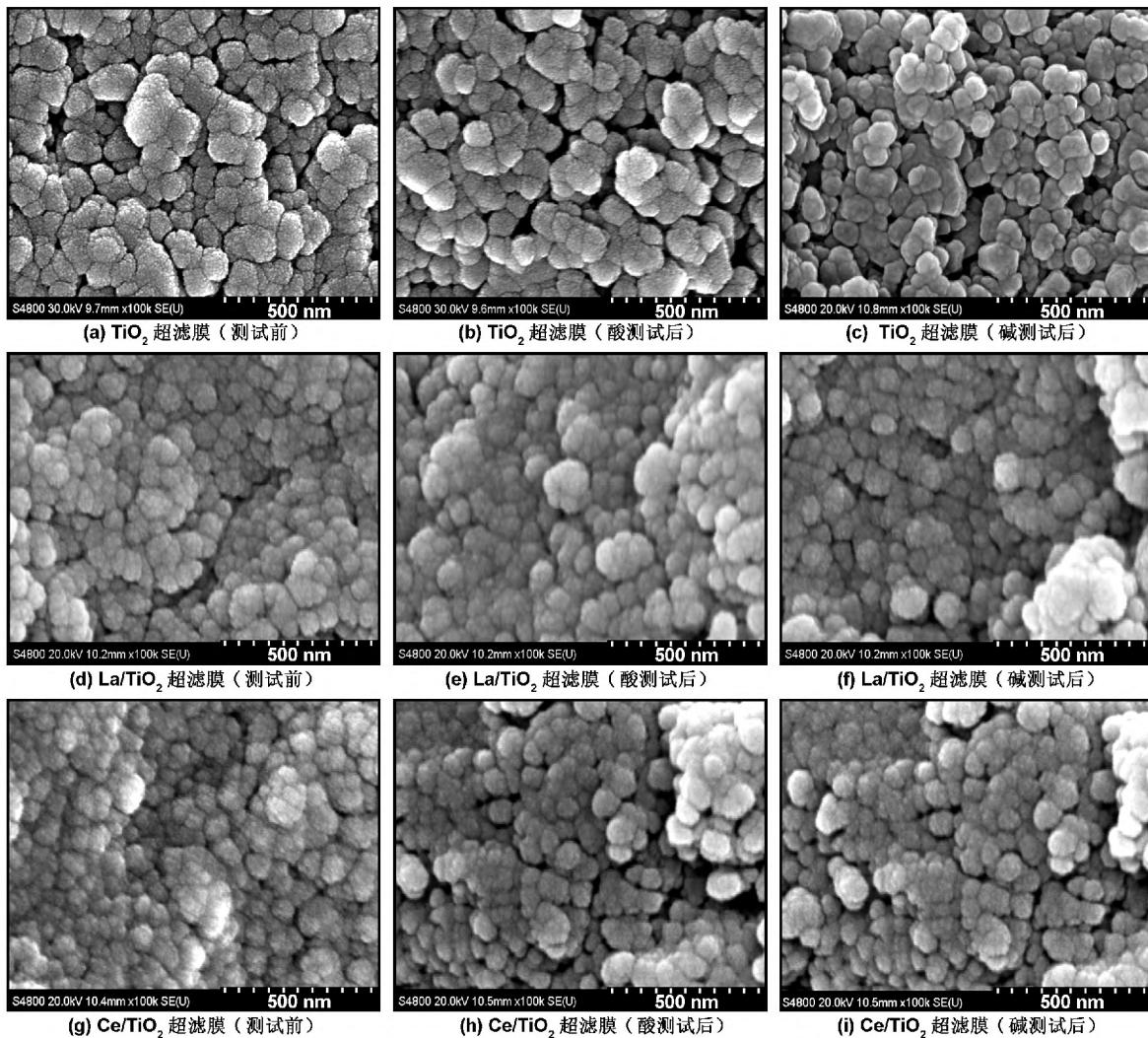


图 4 TiO₂、La/TiO₂、Ce/TiO₂ 膜层酸碱处理前后 SEM 图

Fig 4 SEM images of TiO₂, La/TiO₂, Ce/TiO₂ UM surface treated by acid or base

表 1 TiO₂、La/TiO₂、Ce/TiO₂ 超滤膜通量、截留率

Table 1 The flux and rejection rate of TiO₂, La/TiO₂, Ce/TiO₂ UM

超滤膜	通量/L · h ⁻¹ · m ⁻²	截留率/%
TiO ₂	540	70
La/TiO ₂	535	87
Ce/TiO ₂	530	85

4 结 论

制备 TiO₂ 超滤膜时通过掺杂镧、铈可有效控制其膜层的晶型、粒径和孔径等。镧的掺杂,可以在高的煅烧温度下有效抑制 TiO₂ 由锐钛矿晶型向金红石晶型的转变。经过镧、铈掺杂,TiO₂ 超滤膜膜层粒径由 60~80 nm 缩小为 50 nm 左右,孔径由 10~60 nm 缩小为 10~20 nm,而且表现出较好的抗酸碱性能,尤其是镧掺杂。镧、铈掺杂大大提高截留率,且对膜通量影响较小。

参考文献:

- [1] 王冬至,刘福田,刘鑫,等. 我国无机陶瓷滤膜研究现状与应用前景[J]. 陶瓷科学与艺术,2005,(5):31-35.
- [2] Ayral A, Julbe A, Guizard C. Ceramic membrane processing: new approaches in design and applications[M]. Boca Raton: Chemical Processing of Ceramics Press, 2005,629-666.
- [3] Ren Changbao, Cheng Kui, Weng Wenjian. Preparation of coatings with lanthanum-doped titania nanospheres and its hydrophilicity characterization[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2010, 38(1):83-86.
- [4] Cai Heshan, Liu Guoguang, Li Xiaoxia. Simple and effective preparation and characterization of nitrogen-doped TiO₂ nanocrystallites and their visible light activities[J]. Journal of Functional Materials, 2012, 43(13): 1669-1672.
- [5] Xu LiuJun, Yan Ningning, Liu Qingjun. Research progress of TiO₂ co-doped with rare earth and N ions[J].

- Journal of Functional Materials, 2012, 43 (13): 1665-1668.
- [6] Guo Quanhui, Yang Jianjun, Mao Liqun, et al. Study on the photocatalytic activity of TiO₂ with lanthanum doping [J]. Chemical Research, 2002, 13 (4): 4-6.
- [7] Chen Xing, Wu Zhonghua, Cai Quan, et al. The effect of Ce-doping on microstructure of TiO₂ nanoparticles [J]. Nuclear Techniques, 2004, 27(12): 890-894.
- [8] Wang Tie, Wang Yueyan, Han Zhijie. Photocatalytic activity of Fe and La co-doped TiO₂ [J]. Applied Chemical Industry, 2008, 37(8): 913-916.
- [9] Zhang Nianxing, Xu Mingxia, Li Xiaolei, et al. Visible photocatalytic activity of titania nanowire arrays co-doped with lanthanum and iron [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2008, 36(s1): 25-31.
- [10] Yan Ningning, Zhang Ying, Gong Changjie, et al. Preparation and properties on rare-earth element cerium doped nano-titanium dioxide photocatalysts [J]. Journal of Functional Materials, 2012, 43(1): 92-95.
- [11] Chen Jing, Shi Xiaobo, Han Bing, et al. Preparation of lanthanum doped nano-titania by microemulsions [J]. Henan Chemical Industry, 2007, 24(1): 28-31.
- [12] Zhang H, Banfield J F. Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO₂ [J]. J Phys Chem B, 2000, 104(15): 3481-3487.

The preparation of lanthanum, cerium doped TiO₂ ultrafiltration membrane

LIN Ling-ling^{1,3}, HONG Yu-bin³, TENG Shuang-shuang^{1,2}, XIA Hai-ping¹, HE Xu-min¹, LAN Wei-guang^{2,3}, DING Ma-tai²

- (1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China;
2. College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China;
3. Suntar Membrane Technology (Xiamen) Co., LTD, Xiamen 361022, China)

Abstract: The influences of lanthanum and cerium doping on the performance of TiO₂ ultrafiltration membrane were investigated. The significant TiO₂ crystal structure change with the increase of calcination temperature could be effectively suppressed by lanthanum doping. Lanthanum and cerium doping could not only effectively control the particle and pore sizes in membrane layer, but also improved the acid and alkali resistance. TiO₂ membrane layers were obtained with particle sizes of 60-80 nm and bore diameters of 10-60 nm. Lanthanum and cerium doping TiO₂ membrane layers were obtained with particle sizes around 50 nm and bore diameters of 10-20 nm. In addition, the performance of lanthanum doping was better than cerium doping.

Key words: lanthanum; cerium; doping; TiO₂; ultrafiltration membrane

(上接第 06147 页)

One-step hydrothermal synthesis of high active mesoporous nanocubes of In(OH)₃ with high photocatalytic activity

LI Chang-yu, LIU Guo-chao, LIU Shou-xin

(College of Material Science and Engineering, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

Abstract: The mesoporous nanocubes of In(OH)₃ was prepared by one-step hydrothermal method using In(NO₃)₃ and hexamine (HMT) as the precursor. X-ray power diffraction (XRD), UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS), Fourier transform infrared spectrometry (FT-IR) and transmission electron microscopy (TEM) were employed to investigate the structure, morphologies, and optical properties of samples. Toluene was used as a probe molecule to investigate the photocatalytic activity of the mesoporous nanocubes of In(OH)₃. The results showed that the photocatalytic activity of the mesoporous nanocubes of In(OH)₃ was more stable and higher than that of Degussa P25. The degradation rate of toluene reached 90% under UV irradiation after the In(OH)₃ was recycled used for 12 times. The mechanism of high activity of the mesoporous nanocubes of In(OH)₃ was also discussed.

Key words: In(OH)₃; toluene; photocataly; nanomaterials