

溶胶-凝胶法制备共掺杂负载型二氧化钛光催化剂

苗 征, 朱绒霞, 赵建峰

(空军工程大学理学院, 西安, 710051)

摘要 以钛酸丁酯为 Ti 源, 采用溶胶-凝胶法合成了“不同金属-N”共掺杂的 TiO₂ 纳米粉体, 比较了乙醇用量对酞酸四丁酯水解的影响, 用紫外-可见光吸收光谱(UV-Vis)和 X 射线衍射(XRD)对掺杂型 TiO₂ 粉体的光催化活性和尺寸进行了表征. 结果表明: 凝胶时间按钛酸四丁酯与无水乙醇体积比的增大依次增加; 单一金属掺杂的光催化剂光活性较多种金属更强, 相较 Mn²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, Al³⁺, Ba²⁺, Co²⁺ 与 Fe³⁺, Co²⁺ 与 N 共掺杂 TiO₂ 粉体可见光活性最强。

关键词 溶胶-凝胶法; TiO₂ 粉体; 共掺杂; 光催化

DOI 10.3969/j.issn.1009-3516.2016.06.019

中图分类号 TN918.1 **文献标志码** A **文章编号** 1009-3516(2016)05-0104-05

Preparation on Photocatalysis Activities of Co-Doping TiO₂ by Sol-Gel Method

MIAO Zheng, ZHU Rongxia, ZHAO Jianfeng

(Science College, Air Force Engineering University, Xi'an 710051, China)

Abstract: Taking tetrabutyl titanate as Ti source, this paper synthesizes the 'different metal-N' codoped TiO₂ nano powder by sol-gel method, and compares the effects of alcohol amount on phthalic acid ester hydrolysis. The photocatalytic activity and size of doped TiO₂ powder are characterized by ultraviolet-visible absorption spectroscopy (UV-Vis) and X-ray diffraction (XRD). The result shows that the gel time in turn increases with the increase of tetrabutyl titanate butyl and anhydrous ethanol volume ratio. The single metal doped light catalyst activity is stronger than that of various metals. Compared with Mn²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, Al³⁺, Ba²⁺, CO²⁺ and Fe³⁺, the CO²⁺ and N-Co doped TiO₂ powder is the most active under condition of visible-light.

Key words: sol-gel method; TiO₂ powder; co-doped; photocatalysis

甲醛(VOC)是一种挥发性有机物,具有强烈的毒副作用,现代科学研究表明:当室内含量为 0.1 mg/m³ 时就有异味和不适感;浓度再高可引起恶心、呕吐、气喘甚至肺气肿;当空气中达到 230 mg/m³ 时可当即导致死亡。目前,我国城市 80%~94% 新装修的房间内甲醛浓度超过国家标准,是国

家居室卫生标准的 3~10 倍^[1]。当前应用于消除室内甲醛的方法有:物理吸附法,臭氧氧化法,金属氧化物法,光催化氧化法等^[2-5]。普通的物理化学法,是依靠封闭吸附或化学中和的原理来阻止有害气体的挥发,此类方法功能单一,使用范围有限,时效较短,一般在 1 周左右。而光催化氧化法由于其反应

收稿日期: 2015-12-08

基金项目: 国家自然科学基金(51575524)

作者简介: 苗 征(1986-),女,山西侯马人,硕士生,主要从事化学试剂的合成与分析研究.E-mail:54285541@qq.com

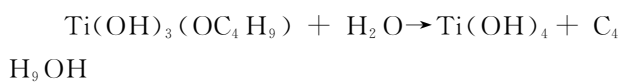
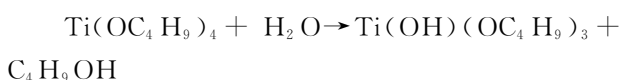
引用格式: 苗征,朱绒霞,赵建峰. 溶胶-凝胶法制备共掺杂负载型二氧化钛光催化剂[J]. 空军工程大学学报:自然科学版,2016,17(6):104-108. MIAO Zheng, ZHU Rongxia, ZHAO Jianfeng. Preparation on Photocatalysis Activities of Co-Doping TiO₂ by Sol-Gel Method[J]. Journal of Air Force Engineering University: Natural Science Edition, 2016, 17(6): 104-108.

条件温和、耗能低、二次污染少等优点成为现今研究的热点^[6]。

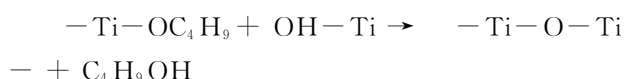
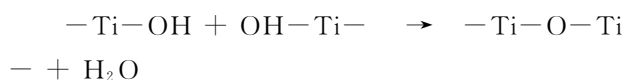
依靠一定波长的光源催化光催化剂反应形成分解薄膜,能对室内几乎所有的细菌、病毒和有机污染物起到强效分解作用,喷施 1 次,效果可持续 5 年以上。二氧化钛(TiO₂)以其无毒、耐腐蚀、化学性质稳定、光催化活性高及低成本成为迄今为止应用最广泛的半导体光催化剂^[7]。但是,TiO₂可见光响应低,颗粒有大小,大的只有在紫外光照射下才具有催化性能^[8]而被激发,只有纳米级的才能在普通的光线被激发。此外,电子-空穴易复合、量子效率低等缺陷制约了 TiO₂材料的实际应用^[9]。因此,研究光催化剂的一个重要方向就是调节起最大吸收波长到可见光区。为改善其催化性能,常采用掺杂手段来实现^[10-13]。将 N 和金属元素(主要是过渡金属和稀土金属)同时进行掺杂,可以保持电荷的平衡,提高催化剂的稳定性,使催化剂在紫外光和可见光下均具有较高的活性^[17-18]。虽然已有人对此进行研究,如 La-N 共掺杂 TiO₂,Fe-N 共掺杂 TiO₂^[14],Ce⁴⁺-N 共掺杂 TiO₂^[15]等,但还有待于进一步的研究,以选择合适的金属元素和最佳掺杂浓度与氮进行共同掺杂。本实验用多种金属离子分别与氮共掺杂二氧化钛,研究其可见光活性。并在活性炭表面上合成,利用活性炭为二氧化钛提供高浓度反应环境,抑制催化剂失活。结合物理吸附法与光催化氧化法,提高二氧化钛的光催化效率。

试验原理:钛醇盐的水解和缩聚反应。

水解:



缩聚:



2 实验

2.1 掺杂二氧化钛制备

步骤 1 将 40 ml 钛酸四丁酯与 20 ml 无水乙醇混合,搅拌均匀得到淡黄色溶液 A。

步骤 2 另取 20 ml 无水乙醇,40 ml 蒸馏水,

16 ml 冰醋酸,混合后,用浓硝酸调节至 pH ≤ 3,搅拌均匀得到 B 液。

步骤 3 在剧烈搅拌下将 A 液逐滴滴入 B 液中。滴加完毕后,继续搅拌 30 min。

步骤 4 加入适量活性炭粉末(质量分数为 9%),继续搅拌 1 h,然后加热至约 40℃,同时不断摇晃至溶液变得粘稠,于室温下静置 12 h。

步骤 5 将溶液放入烘箱,在 80℃ 下干燥 24 h。取干燥后的固体研磨,放入马弗炉中于 400℃ 下煅烧 2.5 h。冷却至室温后备用。

步骤 6 制备掺杂二氧化钛:在 B 液中加入尿素(20%的 N/Ti 配比)并按 0.2% 摩尔比分别加入 Co²⁺, Mn²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, Al³⁺, Ba²⁺, Co²⁺ 与 Fe³⁺, Co²⁺ 与 Cu²⁺, 其它步骤同上。图 1 为实验中制备的 A, B 溶液示意图。

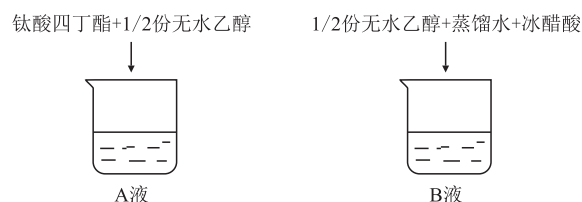


图 1 A 液与 B 液的配比

Fig.1 Different proportioning of A and B solvent

2.2 乙醇用量对钛酸四丁酯水解的影响

其他条件不变,改变乙醇用量,钛酸四丁酯与无水乙醇的体积比由 1:2 依次增加到 1:5。实验结果表明:凝胶时间按钛酸四丁酯与无水乙醇体积比的增大依次增加。钛醇比为 1:2 和 1:3 时,A 液还未全部加入 B 液中,溶液即逐渐变得粘稠至成为凝胶;钛醇比为 1:4 和 1:5 时,溶液都是在加热至 40℃ 之后才开始凝胶。

3 样品的表征与分析

3.1 样品的 UV-Vis 漫反射吸收光谱

掺杂后,TiO₂薄膜的光学性能产生了变化,在可见光区的吸收强度有不同程度的变化。利用日本岛津紫外可见分光光度计 UV-3600 对掺杂粉体进行表征,得到如下结果见图 2~10。

图 2、图 3、图 5 中掺杂 Al³⁺, Ba²⁺ 与 Fe³⁺ 后的粉体,在可见光区的吸光度始终低于未掺杂前。通过对比图 10 中 Co²⁺, Mn²⁺, Cu²⁺ 分别与 N 共掺杂 TiO₂/AC 的 UV-Vis 漫反射吸收光谱图,可看出 Co²⁺ 掺杂的二氧化钛可见光活性改善程度最高。图 8、图 9 中,2 种金属共同掺杂的光催化剂较二氧

化钛可见光吸收虽有增强,光活性不及单一金属掺杂的光催化剂。

图2、图3中,掺杂 Al^{3+} , Ba^{2+} 与 Fe^{3+} 后的粉体(实线部分),在可见光区的吸光度始终低于未掺杂前(虚线部分)。图4中, Cu^{2+} 与N共掺杂 TiO_2/AC 粉体,在350~370 nm区间的吸光度低于未掺杂前,370 nm后的吸光度高于未掺杂前。图5中掺杂 Al^{3+} , Ba^{2+} 与 Fe^{3+} 后的粉体,在可见光区的吸光度始终低于未掺杂前。图6、图7中, Mn^{2+} , Co^{2+} 分别与N掺杂的光催化剂,均是在一定区间内较二氧化钛可见光吸收有增强,另一区间有所减弱。图8、图9中,2种金属共同掺杂的光催化剂较二氧化钛可见光吸收虽有增强,光活性不及单一金属掺杂的光催化剂。图10中为 Co^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} 分别与N共掺杂 TiO_2/AC 的UV-Vis漫反射吸收光谱图,对比后得出, Co^{2+} 掺杂的二氧化钛可见光活性改善程度最高。

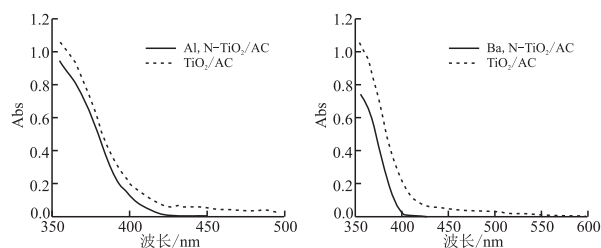


图2 Al^{3+} , N- TiO_2/AC 的UV-Vis漫反射吸收光谱图

Fig.2 UV-Vis diffuse reflectance absorption spectroscopy of Al^{3+} , N- TiO_2/AC

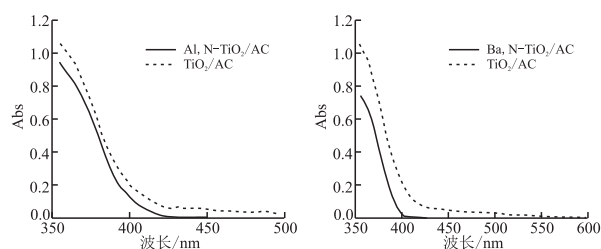


图3 Ba^{2+} , N- TiO_2/AC 的UV-Vis漫反射吸收光谱图

Fig.3 UV-Vis diffuse reflectance absorption spectroscopy of Ba^{2+} , N- TiO_2/AC

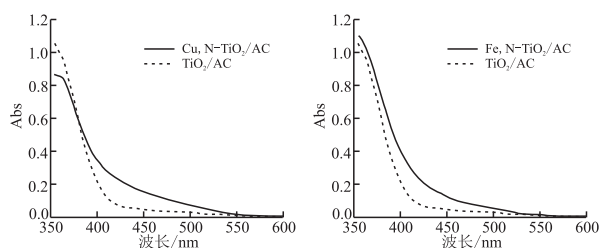


图4 Cu^{2+} , N- TiO_2/AC 的UV-Vis漫反射吸收光谱图

Fig.4 UV-Vis diffuse reflectance absorption spectroscopy of Cu^{2+} , N- TiO_2/AC

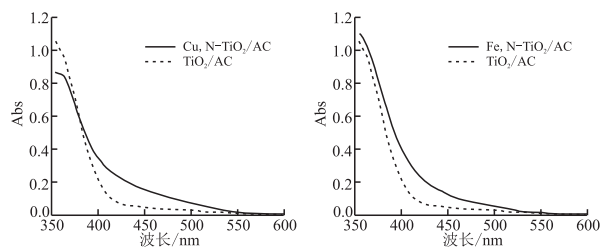


图5 Fe^{3+} , N- TiO_2/AC 的UV-Vis漫反射吸收光谱图

Fig.5 UV-Vis diffuse reflectance absorption spectroscopy of Fe^{3+} , N- TiO_2/AC

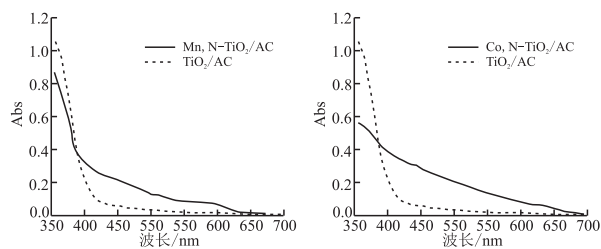


图6 Mn^{2+} , N- TiO_2/AC 的UV-Vis漫反射吸收光谱图

Fig.6 UV-Vis diffuse reflectance absorption spectroscopy of Mn^{2+} , N- TiO_2/AC

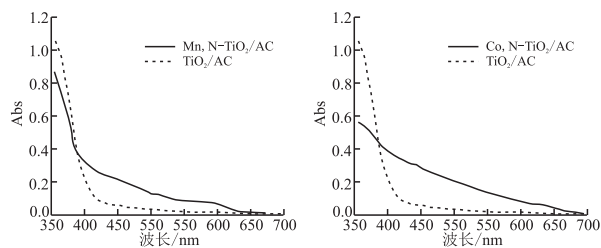


图7 Co^{2+} , N- TiO_2/AC 的UV-Vis漫反射吸收光谱图

Fig.7 UV-Vis diffuse reflectance absorption spectroscopy of Co^{2+} , N- TiO_2/AC

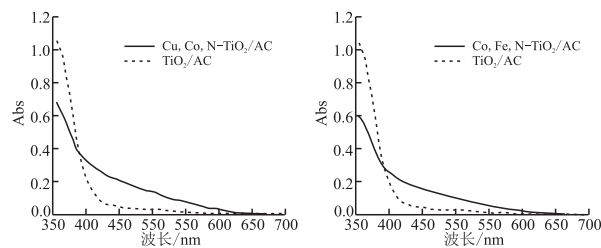


图8 Co^{2+} , Cu^{2+} , N- TiO_2/AC 的UV-Vis漫反射吸收光谱图

Fig.8 UV-Vis diffuse reflectance absorption spectroscopy of Co^{2+} , Cu^{2+} , N- TiO_2/AC

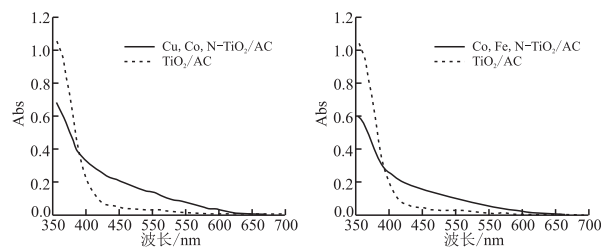


图9 Co^{2+} , Fe^{3+} , N- TiO_2/AC 的UV-Vis漫反射吸收光谱图

Fig.9 UV-Vis diffuse reflectance absorption spectroscopy of Co^{2+} , Fe^{3+} , N- TiO_2/AC

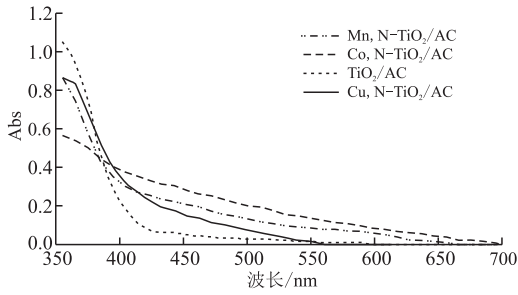


图 10 不同光催化剂的 UV-Vis 漫反射吸收光谱比较图

Fig.10 UV-Vis diffuse reflectance absorption spectroscopy of samples

3.2 样品的 XRD 表征

图 11 和图 12 是纯 TiO₂ 粉体和 Co²⁺-N 共掺杂 TiO₂ 粉体的 XRD 图谱。由图可知, TiO₂ 粉体在 2θ = 25.3°, 37.8°, 48.1°, 54.1°, 55.1°, 62.8°, 75.4° 等出现衍射峰, 最大峰值出现在 1 200 左右; 而 Co²⁺-N 共掺杂 TiO₂ 粉体虽有类似峰值分布, 最大峰值却出现在 1 000 左右, 改变了二氧化钛的可见光活性。进一步分析表明, Co²⁺ 与 N 共掺杂 TiO₂ 后未改变二氧化钛的晶型^[16]。

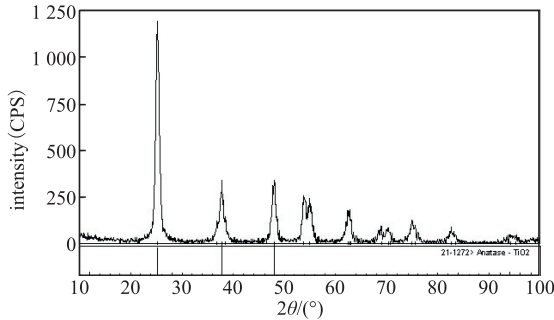


图 11 TiO₂ 的 XRD 图谱

Fig.11 XRD patterns of TiO₂

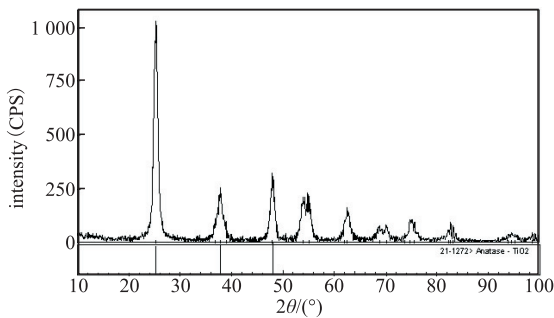


图 12 Co²⁺, N-TiO₂/AC 的 XRD 图谱

Fig.12 XRD patterns of Co²⁺, N-TiO₂/AC

4 结论

1) 凝胶时间按钛酸四丁酯与无水乙醇体积比的增大依次增加。当体积比为 1 : 4 时, 凝胶时间最符合试验要求。

2) 通过分析比较 UV-Vis 漫反射吸收光谱图可

知: 2 种金属共同掺杂的光催化剂较二氧化钛可见光吸收增强, 光活性不及单一金属掺杂的光催化剂。

3) 通过对比 Co²⁺, Mn²⁺, Cu²⁺ 分别与 N 共掺杂 TiO₂/AC 的 UV-Vis 漫反射吸收光谱图, 可看出, 3 种粉体在可见光区的最大吸收波长均有改善。其中, Co²⁺ 掺杂的二氧化钛可见光活性改善程度最高。这意味着, 通过掺杂, 改善了原 TiO₂ 的催化性能, 实现了催化剂在紫外光和可见光下均具有较高的活性。

4) 通过 XRD 及 UV-Vis 漫反射的表征, 认为氮、钴掺入二氧化钛中, 并使其在可见光区域有了一定的吸收, 有效改变了二氧化钛的可见光活性。样品 XRD 衍射峰拟合对比说明, Co²⁺ 与 N 共掺杂 TiO₂ 后未改变二氧化钛的晶型, 仍为纳米级。

参考文献 (References):

[1] 陈砺, 代文, 严宗诚, 等. 介质阻挡放电等离子体反应器中的甲醛降解[J]. 华南理工大学学报: 自然科学版, 2008, 36(12): 52-55.
CHEN Li, DAI Wen, YAN Zongcheng, et al. On the Point of Degradation of Formaldehyde in the Plasma Reactor of Dielectric Barrier[J]. Journal of South China University of Technology: Natural Science Edition, 2008, 36(12): 52-55. (in Chinese)

[2] 田世爱, 于自强, 张宏. 室内甲醛污染状况调查及预防措施[J]. 洁净与空调技术, 2005(1): 41-44.
TIAN Shiai, YU Ziqiang, ZHANG Hong. Investigation on Self-Reliance, Indoor Formaldehyde Pollution and Preventive Measures of [J]. Cleaning and Air Conditioning Technology, 2005(1): 41-44.

[3] ZHANG P Y, LLIANG F Y, YU G, et al. A Comparative Study on Decomposition of Gaseous Toluene by O₃/UV, TiO₂/UV, and O₃/TiO₂/UV[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2003, 156(1/2/3): 184-194.

[4] YU C H, WU C H, HO T H, et al. Decolorization of C. I. Reactive Black 5 in UV/TiO₂, UV/Oxidant, and UV/TiO₂/Oxidant Systems: A Comparative Study[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 158(3): 578-583.

[5] 余新萍, 李文奇, 李玉娟, 等. P25 对 TiO₂ 镀膜光催化活性的影响[J]. 南水北调与水利科技, 2010, 8(2): 80-82.
YU Xinping, LI Wenqi, LI Yujuan, et al. Effect of P25 on the Photocatalytic Activity of TiO₂ Coating [J]. Diversion and Water Conservancy Science and Technology, 2010, 8(2): 80-82. (in Chinese)

[6] 桥本和仁, 藤岛昭. 图解光催化技术大全[M]. 邱建荣, 朱从善, 译. 北京: 科学出版社, 2007.

- HASHIMOTO KAZUHITO, HUIJISHIMA AKIRA. Technology Book of Graphic Photocatalytic[M]. QIU Jianrong, ZHU Congshan, Translated. Beijing: Science Press, 2007.(in Japanese)
- [7] KRALCHEVSKA R, MILANOVA M, HRISTOV D, et al. Syntheses, Characterization and Photocatalytic Activity of Neodymium, Nitrogen and Neodymium-Nitrogen Doped TiO₂ [J]. Materials Research Bulletin, 2012, 47(9):2165-2177.
- [8] BELESSI V, LAMBROPOULOU D, KONSTANTINOULOU L, et al. Structure and Photocatalytic Performance of TiO₂/Clay Nanocomposites for the Degradation of Dimethachlor[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2007, 73(3-4):292-299.
- [9] BAIJU K V, PERIYAT P, SHAJESH P, et al. Mesoporous Gadolinium Doped Titania Photocatalyst Through an Aqueous Sol-Gel Method[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 505(1):194-200.
- [10] 田琳琳,姚兰芳,许瑞清,等. 铋铁共掺杂纳米 TiO₂ 复合薄膜的制备及其光催化性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2012, 40(s3):710-715.
TIAN Linlin, YAO Lanfang, CHEN Yuping, et al. Preparation and Photocatalytic Properties of Bi³⁺ and Fe³⁺ Co-Doped TiO₂ Composite Nano-Films [J]. Journal of synthetic Crystals, 2011, 40 (3); 710-715. (in Chinese)
- [11] YU Jianguo, YUE Lin, LIU Shengwei, et al. Hydrothermal Preparation and Photocatalytic Activity of Mesoporous Au-TiO₂ Nanocomposite Microspheres[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2009, 334 (1):58-64.
- [12] 马艳菊,郁昂. 纳米二氧化钛的毒性研究进展[J]. 环境科学与管理, 2009, 34(8):33-37.
MA Yanju, YU Ang. The Toxicity of Nano Titanium Dioxide [J]. Advances in Environmental Science and Management, 2009, 34 (8): 33-37. (in Chinese)
- [13] XIONG Z, MA J, NG W J, et al. Silver-Modified Mesoporous TiO₂ Photocatalyst for Water Purification[J]. Water Research, 2011, 45(5):2095-2103.
- [14] 周娟,王博,张新磊,等. Fe³⁺/La³⁺共掺杂纳米 TiO₂ 制备及其性能研究[J]. 河南师范大学学报:自然科学版, 2012, 40(1):89-92.
ZHOU Juan, WANG Bo, ZHANG Xinlei, et al. Preparation of Fe³⁺/La³⁺ Co-Doped Nano TiO₂ [J]. Journal of Henan Normal University: Natural Science Edition, 2012, 40 (1): 89-92. (in Chinese)
- [15] 张璐,谢键,李国强,等. 掺杂 Ce⁴⁺ 对溶胶-凝胶法制备二氧化钛薄膜的结构和光催化特性的影响[J]. 半导体光电, 2013, 34(1):98-102.
ZHANG Lu, XIE Jian, LI Guoqiang, et al. [J]. Effect of Ce⁴⁺ Doped on Structural and Photocatalytic Properties of Sol-Gel Prepared Titanium Dioxide Thin-Films [J]. Semiconductor Optoelectronics, 2013, 34 (1): 98-102. (in Chinese)
- [16] 郭立新,王九思,文卓琼,等. 稀土元素掺杂纳米 TiO₂ 材料的应用[J]. 广州化工, 2010, 38(1):36-37.
GUO Lixin, WANG Jiushi, WEN Zhuoqiong, et al. Application of Rare Earth Doped TiO₂ Nano Materials [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2010, 38 (1): 36-37. (in Chinese)
- [17] KARTHIK K, KESAVA P S, SURESH K K, et al. Influence of Dopant Level on Structural, Optical and Magnetic Properties of Co-Doped Anatase TiO₂ Nanoparticles[J]. Applied Surface Science, 2010, 256: 4757-4760.
- [18] 袁春华,谢英娜. 钴掺杂二氧化钛催化剂制备及光催化活性[J]. 无机盐工业, 2011, 43(11): 31-33.
YUAN Chunhua, XIE Yingna. Preparation of Cobalt-Doped Titania Photocatalysts and Photocatalytic Activity thereof [J]. Inorganic Salt Industry, 2011, 43 (11): 31-33. (in Chinese)

(编辑:徐楠楠)