

重金属离子掺杂 TiO_2 光催化 粉体的制备与研究

周世杰 邱克辉 龚艳丽 李峻峰 张佩聪 张文涛 龙剑平

(成都理工大学材料与化学化工学院 四川 成都 610059)

摘 要: 采用溶胶—凝胶法,以钛酸丁酯($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}_4$)为钛源,无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)为有机溶剂,制备了 TiO_2 粉体,随后进行重金属 Cu 和 Ag 掺杂研究。利用扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线衍射(XRD)等对产物进行了表征,分析了离子的不同掺杂量对 TiO_2 粉体晶型的影响。研究在紫外光(365 nm)照射下用合成的 Cu/ TiO_2 和 Ag/ TiO_2 催化降解亚甲基蓝的效果,分析了离子掺杂浓度对 TiO_2 粉体光催化性能的影响。

关键词: TiO_2 ; 光催化剂; 掺杂; Cu^{2+} ; Ag^+ ; 亚甲基蓝; 降解率

中图分类号: TF823 ,TQ426 文献标志码: A 文章编号: 1004-7638(2019)05-0023-04

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2019.05.004

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
聊科研
与作者互动

Preparation and Study of Heavy Metal Ion Doped TiO_2 Photocatalyst Powder

Zhou Shijie ,Qiu Kehui ,Gong Yanli ,Li Junfeng ,Zhang Peicong ,Zhang Wentao ,Long Jianping

(College of Materials and Chemistry & Chemical Engineering ,Chengdu University of Technology ,Chengdu 610059 ,Sichuan ,China)

Abstract: TiO_2 powder was prepared by sol-gel method using butyl titanate ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}_4$) as the titanium source and anhydrous ethanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) as the organic solvent respectively ,and then the obtained TiO_2 was doped with copper and silver. The products were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) .The effect of dopant dosage on the crystal form of TiO_2 was analyzed. The degradation of methylene blue by the synthesized Cu/ TiO_2 and Ag/ TiO_2 photocatalysts was investigated under UV irradiation (365 nm) ,and the effect of dopant concentration on the photocatalytic activity of TiO_2 was also analyzed.

Key words: TiO_2 ,photocatalyst powder ,doping ,copper ion ,silver ion ,methylene blue ,degradation rate

0 引言

伴随现代社会各发面的飞速发展,环境问题日益凸显,人们对环境污染越来越关注,开发新型的环境友好型功能材料是目前主要且迫切的研究方向。

传统的治理环境污染的方法并不能从根源解决问题,如填埋、焚烧等,解决了当时,却会在之后带来新的问题,俗称“二次污染”,因此,人们积极开发寻找新型治理污染方法,半导体光催化技术是其中一种。近年来金属氧化物光催化技术颇受关注,它在治理

收稿日期: 2019-07-12

基金项目: 四川省科技计划项目(2014GZ0089)。

作者简介: 邱克辉(1958—),教授,博导,研究方向: 矿物材料学,电话: 028-84079727, E-Mail: qiukehui@cdut.cn。

环境污染方面应用潜力巨大。 TiO_2 因化学性能稳定、氧化能力强、催化效率高而成为首选的金属氧化物材料。它价廉、无毒、设备简单、操作易控、无二次污染,可重复使用,被看作最具前景的绿色环保型光催化剂^[1-5]。在 TiO_2 的 3 种变体中,锐钛矿型 TiO_2 光催化性能最好,但其能带较宽($E_g = 3.2 \text{ eV}$),只能在紫外光下才能显示出相对高的光催化活性和光稳定性,故它对太阳光利用率低(不足 5%),因而制约了 TiO_2 优良特性的发挥^[6-9]。研究发现,掺杂有利于提高 TiO_2 的光催化活性。笔者采用溶胶-凝胶法合成了掺铜和银的 TiO_2 光催化剂,用扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线衍射(XRD)进行样品表征,同时模拟亚甲基蓝废水进行了降解率评价,比较了 Cu 和 Ag 离子及掺杂量对光催化降解亚甲基蓝的影响。

1 试验

1.1 仪器及药剂

X'Pert Pro MPD 型 X 射线衍射仪,工作管电压 40 kV,管电流 20 mA, Cu 靶,步速 $9^\circ/\text{min}$ 。日本日立 S530 扫描电子显微镜,UV-2100 型分光光度计,DHG-9076A 型电热恒温鼓风干燥箱,DT100/(0.000 1)型电子天平,78HW-1 型磁力搅拌器,KSW-4-U 型马弗炉,800 型离心机。无水乙醇 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (AR),钛酸正四丁酯 $[\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}_4]$ (AR),盐酸(AR),硝酸银 $[\text{Ag}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ (AR),硝酸铜 $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ (AR),冰醋酸 $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ (AR),亚甲基蓝 $[\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ 。

1.2 Ag/TiO_2 和 Cu/TiO_2 粉体的制备与表征

在常温条件下,用干燥的量筒分别量取 4 份 10 mL 的钛酸丁酯作为钛源,再量取 4 份体积为 40 mL 的无水乙醇作为溶剂;将上述量好的无水乙醇分别倒入编号为 1~4 号的烧杯,置于磁力搅拌器调节到适当转速进行室温磁力搅拌 30 min,使其混合均匀,进行醇解,其中 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 与 H_2O 的摩尔比为 1:12:9。以冰醋酸作为水解抑制剂,浓硝酸作为催化剂,调节溶胶 pH 值为 2~4,用干燥量筒量取 4 份体积为 10 mL 的冰醋酸加入上述搅拌中的混合溶液为 A 液。

用量筒量取四份体积为 10 mL 的蒸馏水备用;掺铜量各为 0.5%、1.0%、1.5%、2.0% (摩尔分数,下同)和掺银量为 0.02%、0.03%、0.04% (摩尔分数,下同)。根据计算,用电子天平分别称取硝酸铈和硝酸铜,加入含蒸馏水的烧杯,溶解形成硝酸溶液 B 液。

将完成搅拌的 B 液以缓慢的速度(1 滴/s)滴加到置于磁力搅拌器上的 A 液中,滴加完后继续搅拌 1 h,形成透明的胶体。将透明胶体室温下静置陈化两天,成为湿凝胶;将静置后的胶体样品放入恒温干燥箱内,100 $^\circ\text{C}$ 干燥 5 h,形成干凝胶颗粒。干凝胶用玛瑙研钵研磨,置于陶瓷坩埚内,放入马弗炉中,并设定目标温度为 500 $^\circ\text{C}$,升温时间为 30 min,当温度升到目标温度时保温 2 h,冷却至室温取出。适当时间后将热处理后的固体产物进行充分研磨,获得 TiO_2 、 Ag/TiO_2 和 Cu/TiO_2 粉体。

1.3 光催化降解试验

移取 50 mL 一定浓度的亚甲基蓝溶液加适量的合成 TiO_2 、 Ag/TiO_2 和 Cu/TiO_2 粉体,密封后放入暗箱中避光搅拌 0.5 h,室温搅拌下用波长等于 365 nm 的紫外线照射进行光催化反应,适时记录反应时间。间隔所需时间取少量溶液测吸光度 A。因为亚甲基蓝溶液的吸光度 A 正比于浓度 C,即它的光催化降解率 D 可计算为:

$$D = [(A_0 - A_t) / A_0] \times 100\% = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征

图 1 是掺铜量各为 0.5%、1.0%、1.5%、2.0% (摩尔分数,下同)的合成 TiO_2 的 XRD 图。图 2 是掺银量为 0.02%、0.03%、0.04% (摩尔分数,下同)的合成 TiO_2 的 XRD 图。

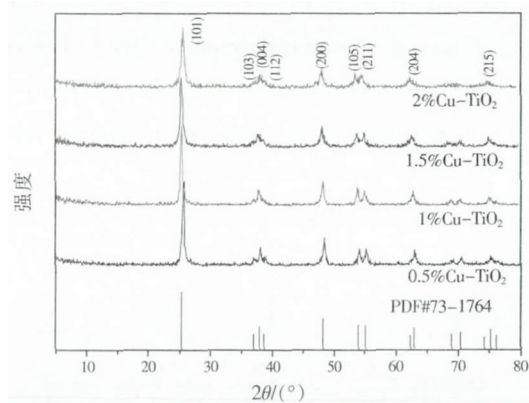
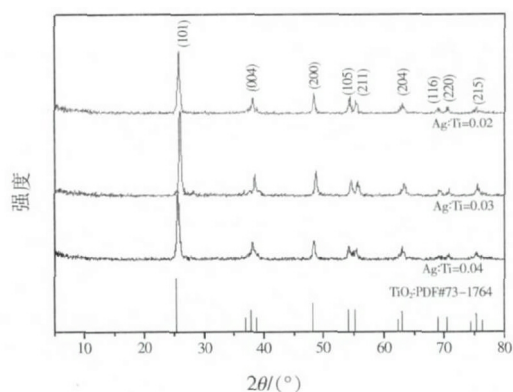


图 1 Cu/TiO_2 粉体的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of Cu/TiO_2 powders

从图 1、2 可知存在 25.6 $^\circ$ 特强吸收峰和 38 $^\circ$ 、48 $^\circ$ 、55 $^\circ$ 、54.2 $^\circ$ 等较弱吸收峰等锐钛矿型 TiO_2 特征峰,完全符合锐钛型 TiO_2 晶体的标准 XRD 图,从而确定

本工作合成的光催化剂的晶体均为锐钛型 TiO_2 。XRD 中未发现铜离子和银离子的特征峰,说明离子的掺入没有影响 TiO_2 晶相。原因可能是离子进入晶格间隙或取代 Ti^{4+} 的晶格位置,而多余离子量很少,且为高度分散状,所形成的粒径微小氧化物难以检出^[10-11]。

图 2 Ag/TiO_2 粉末的 XRD 图Fig.2 XRD patterns of Ag/TiO_2 powders

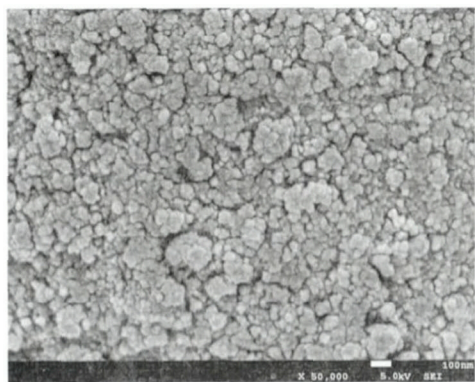
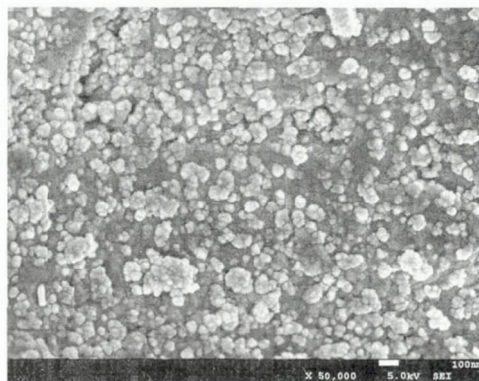
2.2 SEM 表征

图 3 为载铜摩尔分数为 1% 的 TiO_2 粉末的扫描电镜 (SEM) 分析结果。图 4 为载银 0.04% TiO_2 粉末的最终产物 SEM 分析结果。表明粉末由 TiO_2 微米球形成,球径约 $2.5\ \mu\text{m}$ 。

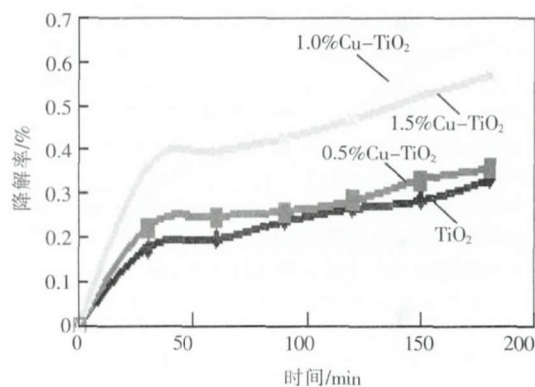
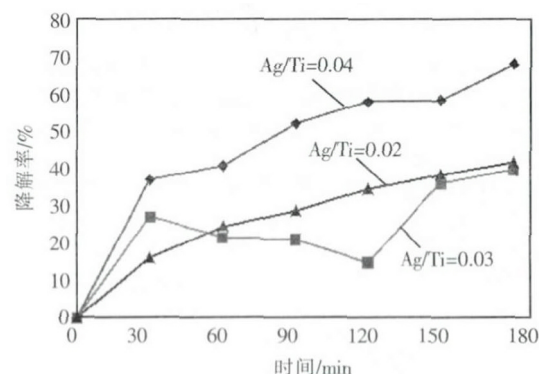
2.3 光催化结果

图 5 为 Cu/TiO_2 粉末的亚甲基蓝降解曲线,图 6 为 Ag/TiO_2 粉末的亚甲基蓝降解曲线。

载铜后的 TiO_2 粉末能显著提高 TiO_2 粉末对亚甲基蓝溶液的降解能力,载铜的 TiO_2 粉末的铜含量为 0.5% 与 1% 和 1.5% 相比,载铜量的增加有利于提高光催化性能。

图 3 1% Cu/TiO_2 粉末 SEMFig.3 SEM image of 1% Cu/TiO_2 powder图 4 0.04% Ag/TiO_2 粉末 SEMFig.4 SEM image of 0.04% Ag/TiO_2 powder

载铜含量 1.5% 的 TiO_2 粉末在短时间内显示出最佳的光催化性能;而经过较长的时间后载铜含量为 1% 的 TiO_2 粉末表现出更好的光催化性能。

图 5 Cu/TiO_2 粉末的亚甲基蓝降解曲线Fig.5 Degradation curves of MB by Cu/TiO_2 powders图 6 Ag/TiO_2 粉末的亚甲基蓝降解曲线Fig.6 Degradation curves of MB by Ag/TiO_2 powders

不同 Ag 掺杂量的载银 TiO_2 粉末的光催化率随着时间的延长而增加,首先说明了随紫外光灯照射时间的延

长亚甲基蓝更多地得到了分解;其次,由图6可以发现,在有限的180 min的观察时间内,当Ag与Ti的摩尔分数比为0.04时光催化效果最好,在紫外光光照达到180 min的时候光降解率达到了68.13%;最后,在 $\text{Ag}/\text{TiO}_2=0.03$ 时,30~120 min光降解率有所下降,这是因为在降解亚甲基蓝的同时,有部分亚甲基蓝与光催化剂发生了脱/吸附现象^[12-13],当脱/吸附强度大于光降解强度时,就会表现为光降解率下降,且120 min时脱/吸附现象达到最大。

3 结论

通过对 TiO_2 掺杂重金属离子Ag和Cu,制备Ag/

TiO_2 和Cu/ TiO_2 粉体,并对粉体的结构、形貌及其光催化性能进行了研究,结果表明:

1) 掺入离子后,对 TiO_2 晶体的晶型没有影响,仍为锐钛型。

2) 制备得到的Ag/ TiO_2 和Cu/ TiO_2 粉体,微观形貌均为球形,团聚后的粒度球径约2.5 μm 。

3) 当摩尔分数为 $\text{Ag}/\text{Ti}=0.04$ 时,Ag/ TiO_2 粉体具有较好的光催化性能,光降解亚甲基蓝的效率可以达到68.13%。当摩尔分数为 $\text{Ag}/\text{Ti}=1.0$ 时,Cu/ TiO_2 粉体在180min光降解亚甲基蓝的效率也可以达到68%。都较纯 TiO_2 粉体的催化性能30%有所提高。

参考文献

- [1] Chen Junshui, Liu Meichuan, Zhang Jidong *et al.* TiO_2 nano material doped with Cu(II) and its application to polluted water treatment [J]. Technology of Water Treatment, 2004, 30(3): 140-142.
(陈俊水, 刘梅川, 张继东, 等. Cu(II) 掺杂纳米 TiO_2 的制备及其应用研究 [J]. 水处理技术, 2004, 30(3): 140-142.)
- [2] Jing Liqiang, Sun Zhilong, Yuan Fulong *et al.* Study on the TiO_2 photocatalytic property doping by La and Cu [J]. Science in China Ser. B Chemistry, 2006, 36(1): 53-57.
(井立强, 孙志龙, 袁福龙, 等. La 和 Cu 掺杂对纳米 TiO_2 光生电荷性质的影响及其与光催化活性的关系 [J]. 中国科学 B 辑, 2006, 36(1): 53-57.)
- [3] Wu Shuxin, Ma Zhi, Qin Yong *et al.* Photocatalytic redox activity of doped nanocrystalline TiO_2 [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2004, 20(2): 138-143.
(吴树新, 马智, 秦永, 等. 铜掺杂纳米 TiO_2 光催化性能的研究 [J]. 物理化学学报, 2004, 20(2): 138-143.)
- [4] Wang Dongting. Preparation and photocatalytic properties of nanocomposite doped materials based on TiO_2 [D]. Beijing: Beijing Chemical Technology University, 2012: 91-112.
(王东亭. 基于 TiO_2 纳米复合掺杂材料的制备及光催化性能研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2012: 91-112.)
- [5] Wang Shu, Bai Lina, Sun Haiying. Study on the photocatalytic technology and structure of TiO_2 powder doping by Mo [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2013, 244: 9-15.
(王澍, 白丽娜, 孙海英. Mo 掺杂纳米 TiO_2 粉体结构和光催化性能技术 [J]. 物理化学学报, 2013, 244: 9-15.)
- [6] Zhang Hao, Zhao Jiangping, Wang Zhiyi *et al.* Study and application of photocatalytic degradation of formaldehyde gas by Cu- TiO_2 [J]. Journal of China Safety Science, 2008(9): 32-35.
(张浩, 赵江平, 王智懿, 等. Cu- TiO_2 光催化降解甲醛气体的研究及应用 [J]. 中国安全科学报, 2008(9): 32-35.)
- [7] Nogawa T, Isobe T, Matsushita S *et al.* Preparation and visible-light photocatalytic activity of Au- and Cu-modified TiO_2 powders [J]. Materials Letters, 2012, 82(1): 174-177.
- [8] Yue Linhai, Shui Miao, Xu Zhude *et al.* The A-R transformation and photocatalytic activities of mixed TiO_2 rare earth oxides [J]. Journal of Zhejiang University(Science Edition), 2000, 27(1): 1-4.
(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): 1-4.)
- [9] Guo Shuqing. The preparation and photocatalytic properties research of different load mode of Ag/ TiO_2 nano-composite photocatalyst [D]. Xi'an: Shanxi University of Science and Technology, 2014: 1
(郭淑清. 不同负载方式的 Ag- TiO_2 复合纳米光催化剂的制备及其光催化性能研究 [D]. 西安: 陕西科技大学, 2014: 1.)
- [10] Malato S, Fernández-Ibáñez P, Maldonado M I *et al.* Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends [J]. Catalysis Today, 2009, 147: 1-59.
- [11] Lee M S, Hong S S, Mohseni M. Synthesis of photocatalytic nanosized TiO_2 -Ag particles with sol-gel method using reduction agent [J]. Mol. Catal. A Chem, 2005, 242: 135-140.
- [12] Liu S, Jaffrezic N, Guillard C. Size effects in liquid-phase photo-oxidation of phenol using nanometer-sized TiO_2 catalysts [J]. Applied Surface Science, 2008, 255: 2704-2709.
- [13] Mahmoodi N M, Arami M. Degradation and toxicity reduction of textile wastewater using immobilized titanianano photocatalysis [J]. J Photochem Photobiol B, 2009, 94: 20-24.