文章编号：1004-0609(2014)01-0211-10

介孔 SO_4^{2-}/W-TiO_2@SiO_2 可见光催化剂的制备及催化性能

占昌朝[1,2]，钟明强[1]，陈　枫[1]，杨晋涛[1]，曹小华[1,2]，张　旭[2]，刘　涛[2]

(1. 浙江工业大学 化学工程与材料学院，杭州 310014；
2. 九江学院 化学与环境工程学院，九江 332005)

摘　要：以 P123 作为模板剂，采用溶胶−凝胶法合成介孔 SO_4^{2-}/W-TiO_2@SiO_2(WSTS)可见光响应光催化剂。以甲基橙为模型物，考察其在可见光及紫外光区的光催化活性。采用 X 射线衍射(XRD)、环境扫描电子显微镜(SEM)、高分辨透射电子显微镜(HRTEM)、X 射线光电子能谱(XPS)、低温氮物理吸附(BET)、紫外−可见漫反射光谱(UV-Vis)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、热重分析(TG) 和荧光光谱(PL)对样品的结构及性能进行表征。结果表明：W 掺杂不但可以提高样品的比表面积、孔容，而且可以抑制晶型从锐钛矿向金红石转变。与光催化剂 P25 及未掺杂的样品相比，光催化活性明显提高。且 W 的最佳掺杂量为 n(W)/n(Ti)=0.002 5，其在可见光(λ＞400 nm) 和紫外光区辐照 40 h 和 60 min 后，甲基橙的脱色率分别是 91.7%和 98.9%。

关键词：溶胶−凝胶法；SO_4^{2-}/W-TiO_2@SiO_2；介孔；可见光催化
中图分类号：O643　　**文献标志码**：A

Preparation and photocatalytic properties of mesoporous SO_4^{2-}/W-TiO_2@SiO_2 visible light photocatalysts

ZHAN Chang-chao[1,2], ZHONG Ming-qiang[1], CHEN Feng[1], YANG Jin-tao[1], CAO Xiao-hua[1,2], ZHANG Xu[2], LIU Tao[2]

(1. College of Chemical Engineering and Materials, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China;
2. College of Chemistry and Environmental Engineering, Jiujiang University, Jiujiang 332005, China)

Abstract: The mesoporous SO_4^{2-}/W-TiO_2@SiO_2 visible light photocatalysts were synthesized by sol-gel method using P123 as template. The photocatalytic activity of the prepared mesoporous SO_4^{2-}/W-TiO_2@SiO_2(WSTS) for methyl orange was investigated under visible and UV light irradiation, respectively. The textural properties and structure of samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), environmental scanning electron microscope (SEM), high-resolution transmission electron micro-scope (HRTEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), N_2 adsorption-desorption measurements (BET), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA) and photoluminescence spectra (PL). The results show that the W doping not only increases the surface area and pore volume of sulfated mesoporous TiO_2@SiO_2, but also inhibits the phase transition from anatase to rutile. The photo-degradation results reveal that W doping can greatly improve the photocatalytic activity of sulfated TiO_2@SiO_2 with mesostructure, which is higher than that of undoped samples and the commercially available Degussa P25 titanium dioxide by degradation of methyl orange (MO) aqueous solutions. The optimal W doping is n(W)/n(Ti)=0.002 5 (mole fraction), the alloy expresses higher photocatalytic activity, the discoloration rates are 91.7% and 98.9% under visible light (λ＞400 nm) for 40 h and UV light for 60 min, respectively.
Key words: sol-gel method; SO_4^{2-}/W-TiO_2@SiO_2; mesoporous; visible light photocatalysis

基金项目：国家自然科学基金资助项目(21274131，51203139，51273178，21161009)；江西省自然科学基金资助项目(20132BAB203023，20132BAB203004)；江西省教育厅科技基金资助项目(GJJ13723)；浙江省重中之重学科开放基金资助项目(20121137)
收稿日期：2012-12-31；**修订日期**：2013-10-15
通信作者：钟明强，教授，博士；电话：0571-88320856；E-mail：zhongmq@zjut.edu.cn

因具有无毒、化学性质稳定、难溶、抗光及化学腐蚀等优点，TiO_2 光催化剂在降解空气和水中有机污染物方面有着广阔的应用前景[1−3]。因而，有关 TiO_2 光催化剂的研究也受到了越来越多的关注，并在制备方法及机理研究方面取得了许多新进展。然而，由于存在激发波长短，太阳能利用率低，光生电子及空穴复合几率高，量子效率低等不足，因此，开发具有可见光响应的高活性光催化剂成为目前光催化领域的一个重要课题[4−6]。通过金属离子掺杂、硫酸化修饰、介孔化和负载等方法对 TiO_2 光催化剂进行改性，能拓展光谱响应范围、抑制光生载流子复合、增大比表面积使其催化活性得到提高[7−10]。

介孔 TiO_2 虽然具有比表面积较大的优点，但是在高温后处理过程中，往往会发生介孔结构坍塌，比表面积减小，晶型从锐钛矿转变到金红石相，从而导致光催化剂活性下降[11]。采用在介孔 TiO_2 中引入金属氧化物 (如 SiO_2、ZrO_2、Al_2O_3 等)或过渡金属离子掺杂(如 W^{6+}、Nb^{5+}、Mo^{5+}和 Mn^{2+}等) 的方法已证明能克服以上不足[7, 12−14]。FU 等[12]报道加入 SiO_2 或 ZrO_2 能提高 TiO_2 光催化剂的热稳定性和表面酸性，增大催化剂的比表面积。刘松等[14] 采用 W^{6+}掺杂介孔 TiO_2 提高了降解亚基兰的可见光催化活性。

近来，有研究表明 TiO_2 表面采用硫酸化修饰后能提高其锐钛矿的含量，比表面积及表面酸性[15−16]。TiO_2 表面的酸性质点有利于对有机污染物的吸附，从而提高其光催化活性[15]。付贤智等[16] 研究发现：SO_4^{2-}/TiO_2 光催化降解含 $CHBr_3$、C_6H_6、C_2H_4 气相有机污染物空气的降解效率是未进行硫酸化表面修饰 TiO_2 的 6 倍。PERIYAT 等[17]研究发现硫掺杂 TiO_2，经 800 ℃焙烧后，催化剂仍可保持 100%锐钛矿晶型，对罗丹明 B 脱色具有较高的可见光催化活性。为此，本文作者采用钛酸四丁酯为起始原料，经溶胶−凝胶法制备一种可见光响应、高活性的介孔 $SO_4^{2-}/W\text{-}TiO_2@SiO_2$ 光催化剂，并探讨研究钨掺杂量对介孔 $SO_4^{2-}/W\text{-}TiO_2@SiO_2$ 光催化剂组织结构及光催化活性的影响。

1 实验

1.1 试剂及仪器

钛酸四丁酯为化学纯，钨酸铵、过硫酸铵、无水乙醇、冰乙酸、盐酸、甲基橙等均为分析纯；非离子表面活性剂 $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$(P123)、P25 光催化剂及气相 SiO_2(AEROSIL300)分别购于西格玛及德固赛公司；水为去离子水。

上海意丰公司 SK2−2−10 型管式电阻炉；荷兰 FEI 公司 Quanta200F 型场发射环境扫描电子显微镜(SEM)；荷兰 Philips-FEI 公司 Tecnai G2 F30 S−Twin 型高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)；美国热电公司 Thermo ARL SCINTAG X'TRA 型 X 射线衍射分析仪(Cu K_α 靶，λ=0.154 178 nm，管电压 40 kV，管电流 40 mA，扫描范围 10°~80°，扫描速度 4 (°)/min)；日本岛津公司 Kratos AXIS Ultra DLD 型光电子能谱仪(激发源为 A1 K_α X 射线，分析室基础真空度为 9×10^{-7} Pa，结合能用污染碳的 C ls 峰(284.6 eV)校正)；日本 SHIMADZU 公司 UV−2550 型紫外可见分光光度仪；美国麦克公司 ASAT2010 自动多站比表面积和孔隙度分析仪(200 ℃脱气处理 1 h，77 K 下吸附 N_2)；美国 Nicolet−6700 型傅里叶红外外光谱仪；瑞士 Mettler Toledo 公司 TGA/DSC1 型热分析仪器 (空气气氛，升温速率采取 10 ℃/min)；日本 Hitachi 公司 F−4500 型荧光分光光度计(PL)；上海精密科学仪器有限公司 752 N 型紫外可见−光分光光度计。

1.2 光催化剂的制备

介孔 $SO_4^{2-}/W\text{-}TiO_2@SiO_2$ 可见光响应催化剂采用溶胶−凝胶法制备。在室温条件下，首先将 0.2 g 模板剂 P123、5 mL 冰乙酸溶解在 15 mL 无水乙醇中；继而在剧烈搅拌下，将 5 mL 钛酸四丁酯缓慢滴入以上溶液中，滴加完毕后搅拌 1 h；然后依次加入一定量的气相 SiO_2、钨酸铵溶液及 1 mol/L 过硫酸铵溶液，保持钛酸丁酯、二氧化硅、钨和过硫酸铵的摩尔比为 1:1:x:0.05，继续搅拌 2 h 后得到淡黄色的溶胶；溶胶在 70 ℃ 干燥 24 h，冷却后用玛瑙研钵磨细得干凝胶样品。

样品置于管式炉中不同设定温度下进行空气气氛下焙烧 2 h，即得介孔 $SO_4^{2-}/x\text{W-}TiO_2@SiO_2$ W 掺杂量(n(W)/n(Ti)，分别为 0、0.001、0.002 5、0.005、0.01)光催化剂，将以上制备的光催化剂缩写成为：xWSTS-t，经 600 ℃下焙烧 2 h 的 SO_4^{2-}/0.002 5W-$TiO_2@SiO_2$ 样品即可标记为 0.002 5WSTS-600。

1.3 光催化性能测试

在自制带夹套的光催化反应器中加入 250 mL 质量浓度为 20 mg/L 的甲基橙溶液和 0.25 g 光催化剂，体系温度维持在 25 ℃。搅拌均匀 30 min 达到吸脱附平衡，测量此时甲基橙浓度作为初始浓度。紫外及可见光降解分别采用 500 W 的自镇流高压汞灯(主波长 365 nm)及 400 W 卤素灯为光源，并将其置于液面正

上方 20 cm 处，卤素灯需要加入滤光片滤去紫外光部分(λ＜400 nm)。在匀速搅拌条件下，进行光降解，每隔 10 min 取样 5 mL，离心取上层清液，用分光光度计测定甲基橙浓度变化。用脱色率(η=(1−c_t/c_0)×100%，c_0 和 c_t 分别为起始和降解后的浓度)来表征废水的降解效果。

介孔 0.002 5WSTS-600 光催化剂紫外光下的重复使用性能考察方法同上，每次紫外光解 2 h 后进行离心回收、60 ℃干燥 6 h、称取质量后再循环使用，光催化剂每次仅有微量损失。

2　结果与讨论

2.1　X 射线衍射(XRD)表征

图 1(a)所示为介孔 xWSTS-600(x=0，0.001，0.002 5，0.005，0.01)光催化剂的广角 XRD 谱。由图 1(a)可知，经 600 ℃热处理后出现锐钛矿型衍射峰，即衍射峰的 2θ 分别为 25.3°(101)、37.9°(004)、47.8°(200) 和 54.9°(211)，这与标准的锐钛矿 TiO_2(JCPDS 卡片号为 21−1272)一致。同时峰的对称性良好，说明已经形成完整的锐钛矿结构。且未发现 WO_3 的特征峰，说明钨的含量较低且分散效果良好。且其峰的强度随着钨掺杂量的增加而增宽变弱。图 1(b)所示为 0.002 5WSTS-600 小角 XRD 谱，经 600 ℃焙烧 2 h 的 0.002 5WSTS-600 样品在 2θ=0.9° 位置处出现了一个对应(l00)面的特征衍射峰，这说明材料通过 P123 的结构导向作用后形成了介孔。

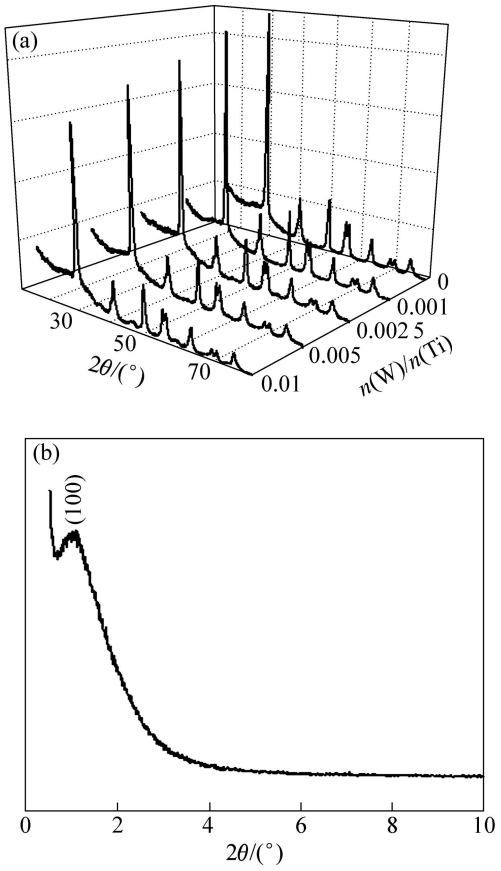

图 1　介孔 xWSTS-600(x=0，0.001，0.002 5，0.005，0.01)的 XRD 谱和介孔 0.002 5WSTS-600 小角 XRD 谱

Fig. 1　XRD patterns of mesoporous xWSTS-600 (x=0, 0.001, 0.002 5, 0.005, 0.01) (a) and SAXRD pattern of mesoporous of 0.002 5WSTS-600 (b)

表 1 所列为介孔 xWSTS-600(x=0，0.001，0.002 5，0.005，0.01)的晶格参数变化。由表 1 可知，催化剂的晶格参数 c 随着 W 的掺杂浓度的增加而减小。由于 W^{6+}离子半径(0.062 nm)比 Ti^{4+}离子半径(0.068 nm)小，W 可能以取代或者掺入的方式到锐钛矿晶格中。同时，由于两者电荷相差较大，所以导致晶格畸变增加，晶格参数 c 变小。根据 Scherrer 公式 D=$k\lambda$/(βcosθ)计算出的不同掺杂样品下对应的晶粒尺寸。由表 1 可知，随着掺杂量的增加，晶粒逐渐减小。

表 1　不同 W 掺杂量光催化剂的特性参数

Table 1　Characteristic parameters of photocatalysts with different W doping contents

n(W)/n(Ti)	a/Å	c/Å	Unit-cell volume/Å^3	Crystal size/nm
0	3.786 06	9.501 17	136.19	20.7
0.001	3.781 37	9.499 73	135.83	19.1
0.002 5	3.779 97	9.499 19	135.72	17.7
0.005	3.775 43	9.496 92	135.36	16.7
0.01	3.774 6	9.498 77	135.33	15.1

2.2　SEM 与 TEM 形貌分析

图 2(a)所示为介孔 0WSTS-600 的 SEM 像(其中内插图为气相 SiO_2)。图 2(b)所示为介孔 0.002 5WSTS-600 光催化剂的 SEM 像。从图 2(a)和(b)可以看出，钨掺杂前后的样品粒子形状均接近于球形，气相 SiO_2 粒径较小，负载后的介孔 0WSTS-600 粒径增大，在 20 nm 左右并局部有团聚；钨掺杂后的介孔 0.002 5WSTS-600 样品粒径变小，分散性得到改善且呈现多孔结构，这也与 TEM 结果(见 2(c)和(d))相吻合。

图 2(c)所示为介孔 0WSTS-600 的 TEM 像，图 2(d)~(f)所示为介孔 0.002 5WSTS-600 光催化剂的 TEM 及 HRTEM 图。比较图 2(c)和(d)可以看出，制备的产物为近球形纳米粒子，钨掺杂后催化剂粒径变小，在 17 nm 左右，与表 1 中谢乐公式计算值较吻合；催

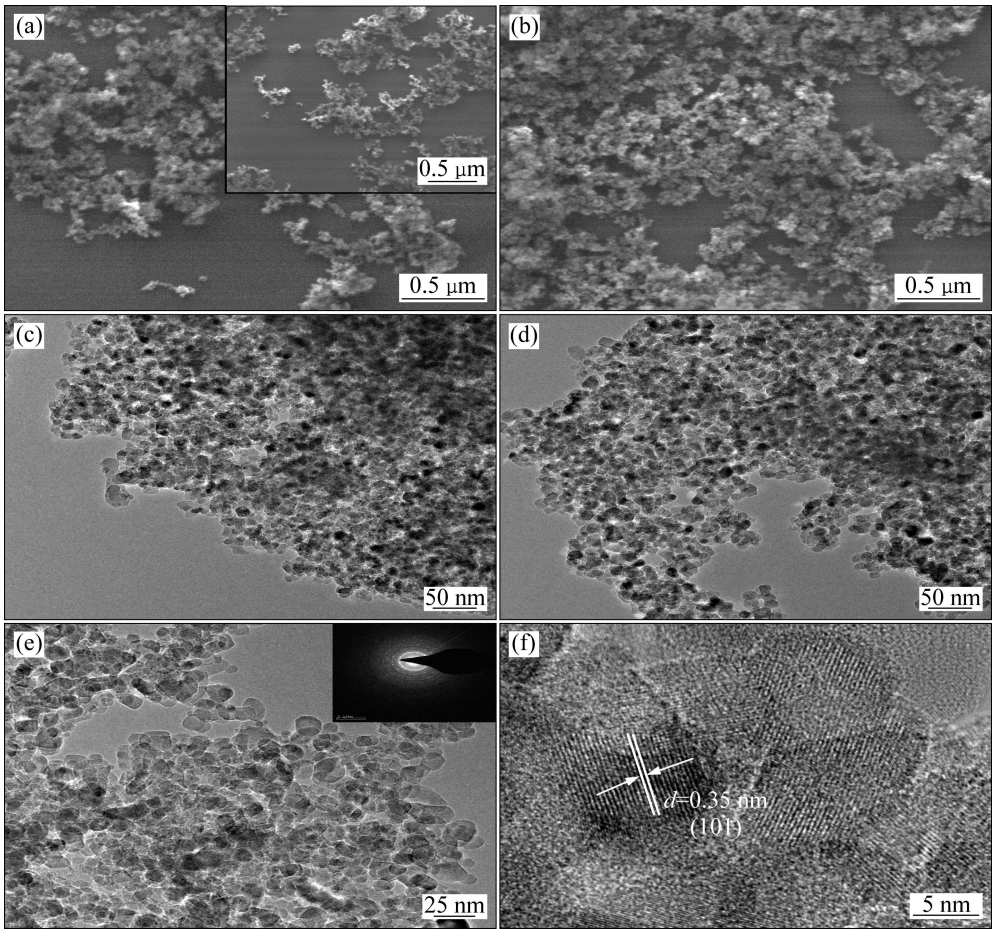

图 2 介孔 0WSTS-600 和 0.002 5WSTS-600 催化剂的 SEM 像和 TEM 像

Fig. 2 SEM and TEM images of catalysts 0WSTS-600 and 0.002 5WSTS-600 with mesostructure: (a) 0WSTS-600 (inset figure for fumed SiO_2), SEM; (b) 0.002 5WSTS-600, SEM; (c) 0WSTS-600, TEM (d)~(f) 0.002 5WSTS-600, TEM

化剂的颗粒分散度较高，有局部聚集现象；但钨掺杂后样品分散性明显改善，并呈现介孔结构，这与前面的小角 XRD 谱及 N_2 吸附脱附等温线所得结果一致。图 2(e)中的内插图表明介孔 0.002 5WSTS-600 催化剂是多晶结构。图 2(f) 中标出的 TiO_2 的晶面间距 d 值为 0.35 nm，对应于锐钛矿型 TiO_2 的(101)的晶面间距值。但是，对应于 WO_3 晶体的晶面间距却完全没有在 HRTEM 图中发现，这与 XRD 图分析结果一致。

2.3 X 射线光电子能谱(XPS)表征

图 3 所示为介孔 0.001WSTS-600 和 0.002 5WSTS-600 样品的 Ti 2p、O 1s、S 2p、W 4f 的 XPS 谱。图 3(a)是 Ti 2p XPS 谱。由图 3(a)可知，随着钨掺杂量的增加，Ti 的结合能向高结合能方向移动，且其强度逐渐减弱，这与 W^{6+}掺杂进 TiO_2 晶格形成了 W—O—Ti 有关[18]。图 3(b)表明 n(W)/n(Ti)为 0.001 和 0.0025 催化剂 O 1s XPS 谱峰形十分相似，随着 W 掺杂量的增加，O 1s 的峰变宽且强度轻微下降。通过 O 1s 谱的拟合表明存在 Ti—O 与 W—O 晶格氧及 Si—O—Ti、SO_4^{2-}、—OH、Si—O—Si 5 种类型的氧，其对应的结合能分别是 529.6[19]、530.8[20]、531.6[21]、532.5[22]和 533 eV [23]。由图 3(c)可知，W 物种主要存在 2 种价态，W^{6+}对应于 37.8 eV， W^{5+}对应于 36.1 eV[19]，同时和位于 37.1 eV Ti 3p 产生了重合[24]。因为 S^{2-}离子半径(1.7 Å)比 O^{2-}离子半径(1.22 Å)大，同时，Ti—S 键能(418.0 kJ/mol)远低于 Ti—O 键能(467.2 kJ/mol)，所以，从化学反应角度上讲，Ti^{4+}被 S^{6+}取代比 O^{2-}被 S^{2-}取代更有利[17]。0.001WSTS-600 和 0.002 5WSTS-600 两者的 S 2p 峰(见图 3(d))十分相似，且其 S 2p 结合能均位于 168.8 eV，表明硫以 S^{6+}(SO_4^{2-})形式存在[17, 25]，与文献[17]中 SO_4^{2-}/TiO_2 光催化剂 S 2p 结合能位于 168.4 eV 相比提高了 0.4 eV，表明其所处的化学环境不同。表 2 数据表明钨掺杂量提高后，表面的硫含量相同，氧空穴数量进一步增加，这与图 3(d)

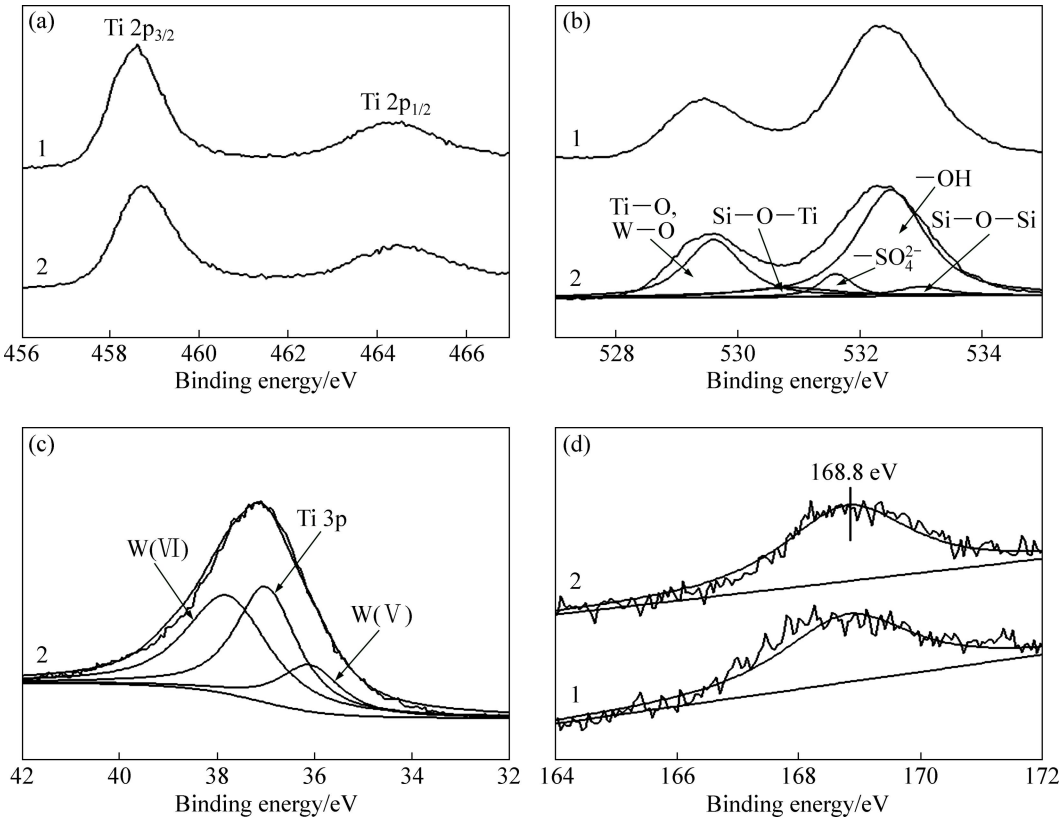

图 3　0.001WSTS-600 和 0.002 5WSTS-600 介孔光催化剂的 XPS 谱

Fig. 3　XPS spectra of 0.001WSTS-600 (1) and 0.002 5WSTS-600 (2) Photocatalysts with mesostructure: (a) Ti 2p; (b) O 1s; (c) W 4f; (d) S 2p

表 2　介孔 *x*WSTS-600(*x*=0, 0.001, 0.002 5)光催化剂 XPS 分析

Table 2　XPS analysis of *x*WSTS-600 (*x*=0, 0.001, 0.002 5) photocatalysts with mesostructure

Photocatalyst	E(Ti $2p_{3/2}$)/eV	E(W 4f)/eV	E(S 2p)/eV	Mole fraction of W/%	Mole fraction of S/%	n(O)/n(Ti)	n(S)/n(Ti)
0WSTS-600	458.5	–	168.6	–	0.99	1.92	0.06
0.001WSTS-600	458.6	37.0	168.8	0.08	1.00	1.87	0.06
0.002 5WSTS-600	458.7	37.0	168.8	0.19	1.01	1.81	0.06

相吻合。

2.4　比表面积及孔径分布(BET)表征

表 3 和图 4 所示为 BET 的测试结果。由表 3 可以知，经过钨掺杂后的光催化剂比表面积和孔容及孔径均得到了提高，随着 W 掺杂量的进一步提高，比表面积、孔容积反而有所下降，并导致光催化活性的降低。说明 W 的掺杂量存在一个最佳量，过多后会在表面聚集。图 4 所示为不同催化剂的 N_2 吸附等温线和孔径分布。图 4(a)均属于带有 H3 滞留环的 IV 型等温线，体系存在介孔结构。图 4(b)表明同时存在介孔和大孔，孔径分布不均匀，是由纳米粒子之间的堆积孔和模板剂脱除形成的介孔组成。随着 W 含量的增加，样品比表面积和孔容有所下降，其 N_2 吸附向低压方向移动，孔径变小。孔径减小，比表面积和孔容降低可能是由部分颗粒团聚以及孔洞坍塌等引起的。

表 3　多点 BET 法测得的相关数据

Table 3　Data measured by multi-point BET

Photocatalyst	S_{BET}/ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Pore volume/ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Average pore diameter/nm
0WSTS-600	121.01	0.52	22.1
0.001WSTS-600	143.28	0.93	21.9
0.002 5WSTS-600	142.81	0.91	20.7
0.005WSTS-600	139.82	0.89	20.2
0.01WSTS-600	138.73	0.85	19.5

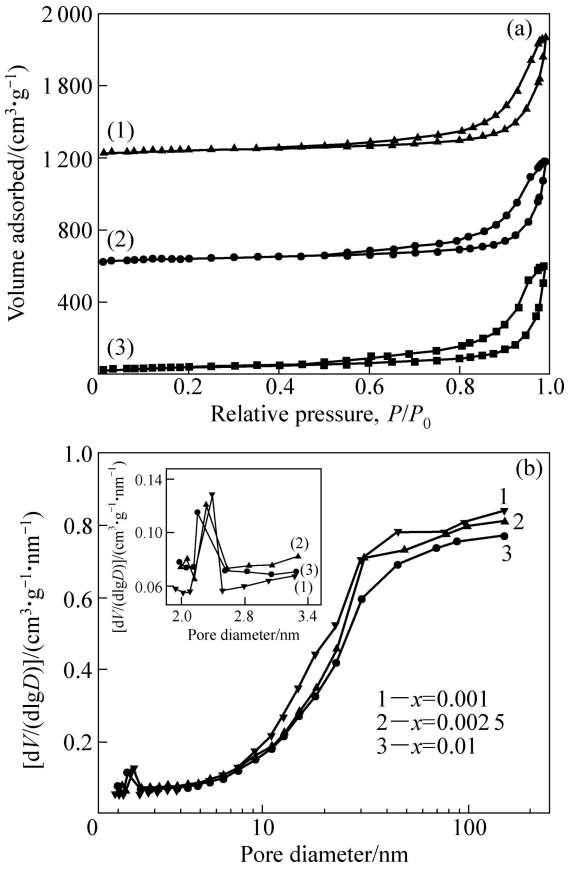

图 4 介孔 *x*WSTS-600(*x*=0.001, 0.002 5, 0.01)样品吸附脱附等温线及孔分布

Fig. 4 N_2 adsorption-desorption isotherms (a) and pore volume distribution (BJH desorption) of mesoporous *x*WSTS-600 (*x*=0.001, 0.002 5, 0.01)

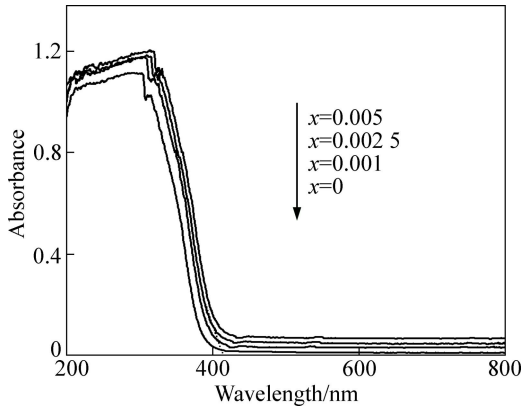

图 5 不同样品的紫外−可见光谱

Fig. 5 Absorbance UV-vis spectra of different samples

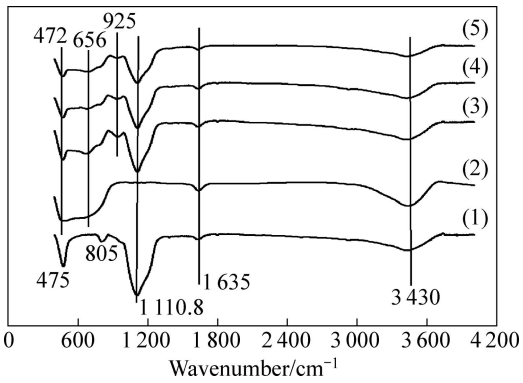

图 6 样品的红外光谱

Fig. 6 FTIR spectra of samples: (1) SiO_2; (2) P25; (3) 0.0025WSTS-500; (4) 0.0025WSTS-600; (5) 0.0025WSTS-700

2.5 紫外−可见光谱(UV-Vis)表征

图 5 所示为不同样品的紫外−可见光谱。由图 5 可以看出，所有 W 掺杂 $SO_4^{2-}/TiO_2@SiO_2$ 样品的光吸收截止波长(光吸收阀值)同未掺杂样品相比，都向可见光区域发生了红移。将样品的光吸收阀值代入公式 E_g=1 240/λ_g能定量估算其带隙，介孔 0.002 5WSTS-600 样品红移到 408 nm，其对应的禁带宽度是 3.04 eV。发生红移的主要原因是 W^{6+}离子进入 TiO_2 晶格，部分取代 Ti^{4+}的晶格位置，产生了晶格点缺陷，在 TiO_2 带隙中形成杂质能级并与 TiO_2 导带重叠，导致光生电子跃迁到导带的能量减小，即能吸收波长较长的波，光谱产生红移。

2.6 红外光谱(FTIR)表征

图 6 所示为样品的红外光谱。由图 6 可知，所有样品均在 3 430、1 635 cm^{-1} 处出现了处吸收峰，其分别为表面 O—H 的伸缩振动、H—O—H 弯曲振动吸收峰。0.002 5WSTS-*t*(*t*=500，600，700)样品与 P25 光催化剂在 472、656 cm^{-1} 处出现 Ti—O—Ti 与 Ti—O 的振动吸收峰[26]，前三者还在 925 cm^{-1} 处出现 Si—O—Ti 的伸缩振动峰[27−28]，表明 TiO_2 和载体 SiO_2 之间形成了化学键，说明两者结合得比较牢固，从而光催化剂在使用过程中不易流失。在 1 110.8 cm^{-1} 附近 1 000 ~1 270 cm^{-1} 的宽吸收峰为 S═O 对称伸缩吸收峰和 Si—O—Si 非对称伸缩振动峰[29]的重叠峰，这与文献[21, 30−31] 所报道 Ti 和 SO_4^{2-}形成了双齿桥联及双齿螯合配合物，S═O 对称伸缩特征吸收峰区间在 995~1 265 cm^{-1} 一致。从图 6 还可知，随着温度提高，峰强度逐步下降，表明有硫物种不断除去，这与热重分析相吻合。SiO_2 还在 805、475 cm^{-1} 出现了吸收峰，分别是由 Si—O—Si 对称伸缩振动、弯曲振动引起。此外，未发现有关 W 成键特征峰，与其高分散度及低含量有关。

2.7　热重分析(TG)表征

0.0025WSTS-600 干凝胶在空气氛中的热稳定性见图 7。由图 7 可知，当温度升至 500 ℃时，总质量损失了 29.87%，是吸附的水分、有机物及部分硫物种从催化剂中去除；当温度从 500 ℃升至 600 ℃时，总质量下降了 12.8%，主要是硫的脱除；当温度升至 700 ℃时，大部分硫物种已经消除[32]。硫物种在焙烧去除过程中能在催化剂次层表面产生氧缺陷，同时残余的硫物种(SO_4^{2-})使表面显酸性，特别是 Brönsted 质子酸质点数会显著增加[33]。

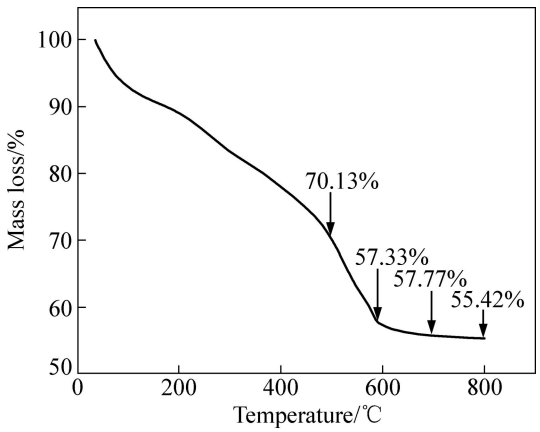

图 7　0.002 5WSTS-600 干凝胶热重分析

Fig. 7　Thermogravimetric analysis of 0.0025WSTS-600 xerogels

2.8　荧光光谱(PL)分析

图 8 所示为 *x*WSTS-600(*x*=0，0.001，0.002 5，0.005，0.01)(摩尔分数)光催化剂荧光光谱(PL)图。由

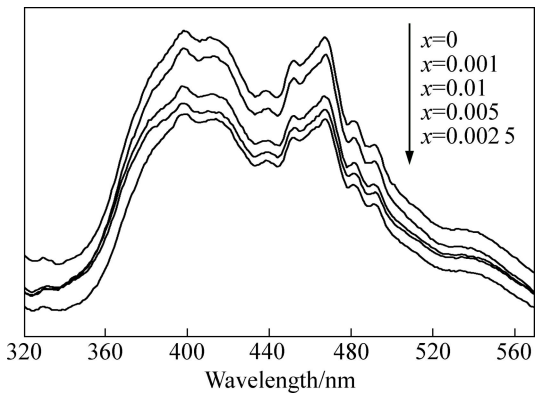

图 8　*x*WSTS-600(*x*=0, 0.001, 0.002 5, 0.005, 0.01)光催化剂的荧光光谱(激发波长 300 nm)

Fig. 8　Photoluminescence spectra of *x*WSTS-600 (*x*=0, 0.001, 0.002 5, 0.005, 0.01) photocatalysts with excitation wavelength of 300 nm

图 8 可看出，钨掺杂样品的荧光强度比 SO_4^{2-}/TiO_2@SiO_2 有所下降，荧光光强度由大到小的顺序为 0WSTS-600、0.001WSTS-600、0.01WSTS-600、0.005WSTS-600 和 0.002 5WSTS-600；与之相反，钨掺杂光催化剂的光生电子−空穴对分离效率逐步增加，这也与钨掺杂样品的紫外光催化降解甲基橙的活性一致。

2.9　光催化性能

以水中有机污染物甲基橙为目标降解物来考察光催化剂 P25 及介孔 SO_4^{2-}/*x*W-TiO_2@SiO_2(*x*=0，0.001，0.002 5，0.005，0.01)光催化活性(见图 9)。从图 9 可知，当钨掺杂量低于 0.25%时，随着 W 掺杂量的增加，光催化活性逐渐提高；当 *n*(W)/*n*(Ti)=0.002 5 时，催化活性最好，60 min 紫外光降解脱色率为 98.89%，40 h 可见光降解脱色率为 91.7%；而 P25 可见光降解甲基橙脱色率很低，最后仅为 9.2%；W 掺杂量继续增加，光催化效率呈下降趋势。光催化主要机理如图 10 所示，光催化活性得到提高是因为：

1) 在光催化反应中，W(Ⅵ)和 W(Ⅴ)的共存对延长光生载流子的寿命可能起重要的作用。其中 W(Ⅵ)和 W(Ⅴ)可分别充当光生电子和空穴的浅势俘获阱，从而发生 W(Ⅵ)和 W(Ⅴ)相互转化：

$$W(Ⅵ)\underset{+h^+}{\overset{+e}{\rightleftharpoons}}W(Ⅴ) \quad (1)$$

这一过程抑制了光生电子和空穴的简单复合，使反应的光量子效率增高，导致光催化活性提高。但当掺 W 的量过高时，W(Ⅵ)和 W(Ⅴ)的浓度增加，W(Ⅵ)和 W(Ⅴ)之间的距离靠近，W(Ⅵ)和 W(Ⅴ)又可能变成了光生电子和空穴的复合中心，降低了光催化活性。

2) W 的电荷比 Ti^{4+}的高，在 TiO_2 的禁带中形成施主能级，该能级位于半导体导带底附近，这样电子受激发后，很容易转移到杂质能级上，光生电子的数目增加，提高光催化活性[34−36]。

3) 电荷比 Ti^{4+}高的 W 原子会导致催化剂表面出现氧空穴，硫在焙烧去除过程中能导致次表层有氧缺陷产生，其均能够俘获光生电子，促进光生载流子分离，从而提高光催化活性[34−36]。

4) 催化剂表面的 SO_4^{2-}也能捕获光生电子，实现空穴与电子的快速分离，生成 $O_2^{\cdot-}$ 及·OH[37]。

5) 介孔 SO_4^{2-}/0.002 5W-TiO_2@SiO_2 光催化活性的提高可能还归结于和 W^{6+}与 SO_4^{2-}所产生的表面酸性，酸性表面对含未成对电子物质具有很强的亲和力，有利于对 OH^-、H_2O 及带有可极化官能团有机污染物的吸附[15, 37]。

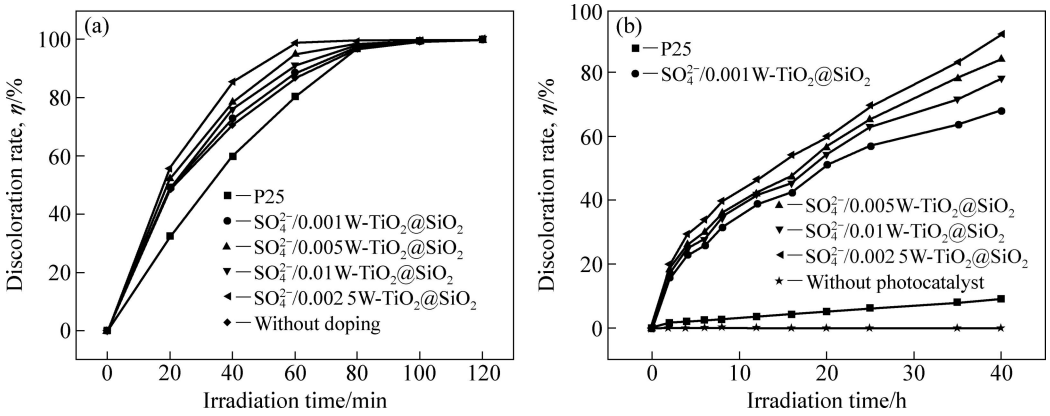

图 9 不同样品的紫外光催化活性和可见光催化活性

Fig. 9 Photocatalysis activity of samples under UV light (a) and visible light (b)

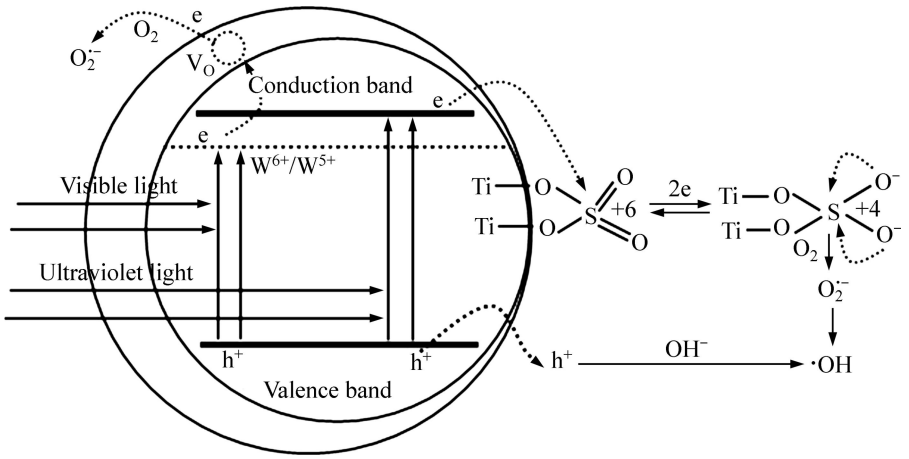

图 10 SO_4^{2-}/xW-TiO_2@SiO_2 光催化机理

Fig. 10 Photocatalytic mechanism of SO_4^{2-}/xW-TiO_2@SiO_2

此外，W 掺杂使得光催化剂具有较大的表面积与孔容、纯锐钛矿相及较长的可激发光波长均有利于提高光催化活性。

2.10 光催化剂的重复使用性能

光催化剂的稳定性也是衡量其光催化性能的重要指标。图 11 所示为循环利用次数对介孔 SO_4^{2-}/0.002 5W-TiO_2@SiO_2 紫外光催化剂性能的影响。由图 11 可以看出，经过几次重复使用后，紫外光催化性能没有明显的下降，使用 5 次后，光照 60 min 后甲基橙脱色率仍然保持在 94.61%。这表明光催化剂具有较好的重复使用性能。

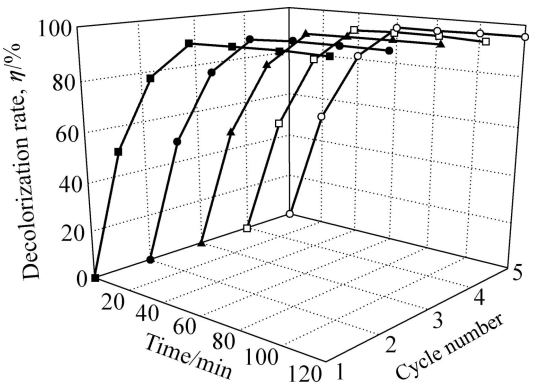

图 11 循环次数对 SO_4^{2-}/0.002 5W-TiO_2@SiO_2 紫外光催化性能的影响

Fig. 11 Effect of cycle number on ultraviolet light photocatalytic activity of SO_4^{2-}/0.002 5W-TiO2@SiO2

3 结论

1) 以钛酸四丁酯为前驱体，以结构导向剂 P123 为模板，通过溶胶凝胶法合成了可见光响应介孔 SO_4^{2-}/0.002 5W-TiO_2@SiO_2 光催化剂。

2) 通过 XRD、TEM、BET、XPS、UV-Vis 和 FTIR

表征后发现，W 掺杂光催化剂不仅拓展光催化剂可激发光范围，还使之具有较大表面积及孔容、纯锐钛矿相、较高的光生电子空穴分离效率。

3) 介孔 SO_4^{2-}/0.002 5W-TiO_2@SiO_2 光催化剂的紫外与可见光催化活性均高于 P25 的，紫外光照射 60 min 后，甲基橙脱色率为 98.89%；可见光照射 40 h 后，甲基橙脱色率为 91.7%，且具有较好的重复使用性能。

REFERENCES

[1] SHI Jian-Wen, CUI Hao-jie, ZONG Xu, CHEN Shao-hua, CHEN Jin-sheng, XU Bin, YANG Wei-ya, WANG Lian-zhou, FU Ming-lai. Facile one-pot synthesis of Eu, N-codoped mesoporous titania microspheres with yolk-shell structure and high visible-light induced photocatalytic performance[J]. Applied Catalysis A: General, 2012, 435/436(5): 86−92.

[2] WANG Yong-zhong, ZHONG Ming-qiang, CHEN Fen, YANG Jin-tao. Visible light photocatalytic activity of TiO_2/D-PVA for MO degradation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 90(1/2): 249−254.

[3] 许士洪, 赵松建, 谭东栋, 时鹏辉, 毕得福. 类蛋结构的可磁分离光催化剂纳米球的制备及催化性能[J]. 高等学校化学学报, 2012, 33(7): 1511−1516.
XU Shi-hong, ZHAO Song-jian, TAN Dong-dong, SHI Peng-hui, BI De-fu. Preparation and photocatalytic properties of magnetically separable photocatalyst nanospheres with egg-like structure[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2012, 33(7): 1511−1516.

[4] WU Yong-mei, XING Ming-yang, ZHANG Jin-long, CHEN Fen. Effective visible light-active boron and carbon modified TiO_2 photocatalyst for degradation of organic pollutant[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 97(1/2): 182−189.

[5] WU Yong-mei, ZHANG Jin-long, XIAO Ling, CHEN Fen. Properties of carbon and iron modified TiO_2 photocatalyst synthesized at low temperature and photodegradation of acid orange 7 under visible light[J]. Applied Surface Science, 2010, 256(13): 4260−4268.

[6] MA Yun-fei, ZHANG Jin-long, TIAN Bao-zhu, CHEN Fen, WANG Ling-zhi. Synthesis and characterization of thermally stable Sm, N co-doped TiO_2 with highly visible light activity[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 182(1/3): 386−393.

[7] COUSELO N, GARCA EINSCHLAG F S G, CANDAL R J, JOBBGY M. Tungsten-doped TiO_2 vs pure TiO_2 photocatalysts: Effects on photobleaching kinetics and mechanism[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(4): 1094−1100.

[8] CHOI E H, HONG S I, MOON D J. Preparation of thermally stable mesostructured nano-sized TiO_2 particles by modified sol-gel method using ionic liquid[J]. Catalysis Letter, 2008, 123(1/2): 84−89.

[9] COLÓN G, HIDALGO M C, MUNUERA G, FARINA I, CUTRUFELLO M G, NAVÍO J A. Structural and surface approach to the enhanced photocatalytic activity of sulfated TiO_2 photocatalyst[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, 63(1/2): 45−59.

[10] COLÓN G, HIDALGO M C, MACÍAS M, NAVÍO J A. Enhancement of TiO_2/C photocatalytic activity by sulfate promotion[J]. Applied Catalysis A: General, 2004, 259(2): 235−243.

[11] ANTONELLI D M, YING J Y. Synthesis of hexagonally packed mesoporous TiO_2 by a modified sol-gel method[J]. Angewandte Chemie International Edition in English, 1995, 34(18): 2014−2017.

[12] FU Xian-zhi, CLARK L A, YANG Qing, ANDERSON M A. Enhanced photocatalytic performance of titania-based binary metal oxides: TiO_2/SiO_2 and TiO_2/ZrO_2[J]. Environmental Science & Technology, 1996, 30(2): 647−653.

[13] 张青红, 高　濂, 孙　静. 氧化硅对二氧化钛纳米晶相变和晶粒生长的抑制作用[J]. 无机材料学报, 2002, 17(3): 415−421.
ZHANG Qing-hong, GAO Lian, SUN Jing. Retarding effect of silica on the growth and anatase to ruble transformation of TiO_2 nanocrystals[J]. Journal of Inorganic Materials, 2002, 17(3): 415−421.

[14] LIU Song, GUO En-yan, YIN Long-wei. Tailored visible driven anatase TiO_2 photocatalysts based on controllable metal ion doping and ordered mesoporous structure[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22: 5031−5041.

[15] MUGGLI D S, DING Le-fei. Photocatalytic performance of sulfated TiO_2 and Degussa P-25 TiO_2 during oxidation of organics[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2001, 32(3): 181−194.

[16] 付贤智, 丁正新, 苏文悦, 李旦振. 二氧化钛基固体超强酸的结构及其光催化氧化性能[J]. 催化学报, 1999, 20(3): 321−324.
FU Xian-zhi, DING Zheng-xin, SU Wen-yue, LI Dan-zhen. Structure of titania-based solid superacids and their properties for photocatalytic oxidation[J]. Chinese Journal Catalysis, 1999, 20(3): 321−324.

[17] PERIYAT P, PILLAI S C, Mc CORMACK D E, COLREAVY J, HINDER S J. Improved high-temperature stability and sun-light-driven photocatalytic activity of sulfur-doped anatase TiO_2[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(20): 7644−7652.

[18] LEGHARI S A K, SAJJAD S, CHEN Fen, ZHANG Jin-long.WO_3/TiO_2 composite with morphology change via hydro-thermal template-free route as an efficient visible light photocatalyst[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 166(3): 906−915.

[19] SAJJAD A K L, SHAMAILA S, TIAN Bao-zhu, CHEN Fen,

ZHANG Jin-long. One step activation of WO*x*/TiO_2 nano-composites with enhanced photocatalytic activity[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 91(1/2): 397−405.

[20] 陈孝云, 陆东芳, 林淑芳. S 掺杂 S-TiO_2/SiO_2 可见光响应光催化剂的制备及性能[J]. 催化学报, 2012, 33(6): 993−999.
CHEN Xiao-yun, LU Dong-fang, LIN Shu-fang. Preparation and properties of sulfur doped visible light response S-TiO_2/SiO_2 photocatalyst[J]. Chinese Journal Catalysis, 2012, 33(6): 993−999.

[21] XIE Chao, YANG Qiu-jing, XU Zi-li, LIU Xing-juan, DU Yao-guo. New route to synthesize highly active nanocrystalline sulfated titania-silica: Synergetic effects between sulfate species and silica in enhancing the photocatalysis efficiency[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110 (17): 8587−8592.

[22] GRÜLNERT W, BRÜLCKNER A, HOFMEISTER H, CLAUS P. Structural properties of Ag/TiO_2 catalysts for acrolein hydrogenation[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108(18): 5709−5717.

[23] KIM C S, SHIN J W, AN S H , JIANG H D, KIM T O. Photodegradation of volatile organic compounds using zirconium-doped TiO_2/SiO_2[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 204/206: 40−47.

[24] CHENG P, DENG Chang-sheng, DAI Xia-ming, LI Bing, LIU Da-nian, XU Jing-ming. Enhanced energy conversion efficiency of TiO_2 electrode modified with WO_3 in dye-sensitized solar cells[J]. Journal of Photochemistry Photobiology A: Chemistry, 2008, 195(1): 144−150.

[25] YU J C, HO W K, YU Jia-guo, YIP H, WONG P K, ZHAO Jin-cai. Efficient visible-light-induced photocatalytic disinfection on sulfur-doped nanocrystalline titania[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(4): 1175−1179.

[26] WANG Ying, WANG Yan, MENG Yan-ling, DING Han-ming, SHAN Yong-kui. A highly efficient visible-light-activated photocatalyst based on bismuth- and sulfur-codoped TiO_2[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(17): 6620−6626.

[27] FERNANDEZ T, JOSE G , MATHEW S , REJIKUMAR P R, UNNIKRISHNAN N V. An ultra-low hydrolysis sol-gel route for titanosilicate xerogels and their characterization[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2007, 41(2): 163−168.

[28] COLES M P, LUGMAIR C G, TERRY K W, TILLEY T D. Titania-silica materials from the molecular precursor $Ti[OSi(OtBu)_3]_4$: Selective epoxidation catalysts[J]. Chemistry of Materials, 2000, 12 (1): 122−131.

[29] MATINLINNA J P, AREVA S, LASSILA L V J, VALLITTU P K. Characterization of siloxane films on titanium substrate derived from three amino silanes[J]. Surface and Interface Analysis, 2004, 36(9): 1314−1322.

[30] GOLÓN G, HIDALGO M C , NAVíO J A , KUBACKA A, FERNÁNDEZ-GARCÍA M. Influence of sulfur on the structural, surface properties and photocatalytic activity of sulfated TiO_2[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 90(3/4): 633−641.

[31] YAMAGUCHI T. Recent progress in solid superacid[J]. Applied Catalysis, 1990, 61(1): 1−25.

[32] ZHAN Chang-chao, CHEN Fen, DAI Hong-hu, YANG Jin-tao, ZHONG Ming-qiang. Photocatalytic activity of sulfated Mo-doped TiO_2@fumed SiO_2 composite: A mesoporous structure for methyl orange degradation[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 225: 695−703.

[33] YANG Ying, TIAN Cong-xue. Effects of calcining temperature on photocatalytic activity of Fe-doped sulfated titania[J]. Photochemistry Photobiology, 2012, 88(4): 816−823.

[34] 吴道新, 陈启元, 李 洁, 尹周澜, 夏畅斌. 钨掺杂金红石型二氧化钛的光催化分解水析氧活性[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(4): 730−735.
WU Dao-xin, CHEN Qi-yuan, LI Jie, YIN Zhou-lan, XIA Chang-bin. Photocatalytic oxidation of water to O_2 over W-dopant of rutile TiO_2[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Materials, 2010, 20(4): 730−735.

[35] 徐毓龙. 氧化物与化合物半导体基础[M]. 西安: 西安电子科技大学出版社, 1991: 212−222.
XU Yu-long. Semiconductor basis on oxides and compounds[M]. Xi'an: Xi'an University of Electronic Science and Technology Press, 1991: 212−222.

[36] 李芳柏, 古国榜, 李新军, 万洪富. WO_3/TiO_2 纳米材料的制备及光催化性能[J]. 物理化学学报, 2000, 16(11): 997−1002.
LI Fang-bai, GU Guo-bang, LI Xin-jun, WAN Hong-fu. Preparation, characterization and photocatalytic behavior of WO_3/TiO_2 nanopowder[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2000, 16(11): 997−1002.

[37] LI He-xing, LI Gui-sheng, ZHU Jian, WAN Ying. Preparation of an active SO_4^{2-}/TiO_2 photocatalyst for phenol degradation under supercritical conditions[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2005, 226(1): 93−100.

(编辑 李艳红)