



氟铜共掺杂 TiO₂ 空心微球的制备及可见光催化性能

陈赞宇¹, 陈艳波², 李 强¹, 汪形艳²

(1. 黑龙江大学 化学化工与材料学院 功能无机材料教育部重点实验室, 哈尔滨 150080;

2. 湘潭大学 环境与资源学院 环境科学与工程系, 湘潭 411100)

摘 要: 以钛酸四丁酯为钛源、氢氟酸为氟源、硝酸铜为铜源, 乙醇为溶剂, 采用蒸汽热法制备氟铜共掺杂的 TiO₂ 空心微球, 采用 SEM、XRD、UV-Vis、BET 等对氟铜共掺杂的 TiO₂ 空心微球的形貌特征、晶相结构、吸光性能及氟、铜的存在形式进行表征, 以阳离子蓝的光催化降解为目标反应, 评价其光催化活性。结果表明: 氟铜共掺杂的 TiO₂ 空心微球主要通过水蒸气产生的气泡为模板获得, 氟铜共掺杂增大 TiO₂ 的比表面积, 其中 TiO₂ 以锐钛矿存在, Cu²⁺ 进入 TiO₂ 晶格中, 大部分 F 以化学吸附态存在于 TiO₂ 的表面形成 ≡Ti—F 基团, 少量 F 进入晶格内部。相比纯 TiO₂ 空心微球, 氟铜共掺杂的 TiO₂ 空心微球的光催化活性明显提高, 用氙灯模拟可见光, 对初始浓度为 20 mg/L 的阳离子蓝溶液进行光催化降解, 30 min 后其降解率达到 99.8%。

关键词: 二氧化钛; 共掺杂; 空心微球; 光催化; 阳离子蓝溶液

文章编号: 1004-0609(2017)-08-1643-08

中图分类号: 0643

文献标志码: A

近年来, 随着环境问题的日益突出, 光催化技术的研究也越来越受到人们的重视。在众多纳米半导体催化剂中, TiO₂ 因其无毒无害、价廉易得, 且具有化学性质稳定、催化活性高、氧化能力强等优点成为非均相光催化研究的热点, 在环境污染治理和能源开发等方面研究广泛^[1-2]。纯 TiO₂ 存在催化剂量子产率低和带隙过宽而导致的光学响应范围较窄, 只能被紫外光激发, 对太阳能利用率低等缺陷, 限制了其在实际生产中的应用^[3-4]。

研究表明^[5-6], 通过离子掺杂、贵金属修饰和半导体复合等方法能提高 TiO₂ 的光催化活性。其中离子掺杂改性是提高催化剂活性, 拓展光学响应范围的最有效途径。金属离子(Zn、Cu、Pt、In 等)掺杂^[7-9]以在禁带中形成受主或施主能级, 使其带隙变窄, 提高其对可见光的利用率, 同时还能抑制电子-空穴的复合。非金属离子(C、N、F、S 等)掺杂^[10-11]可以替代 TiO₂ 中的 O 原子, 使价带变宽, 带隙变窄, 影响 TiO₂ 的表面性质和内部结构, 光谱吸收阈值发生红移, 使催化剂具有更好的光吸收能力。LIU 等^[12]采用一步水热法制备出 F-Fe 掺杂的 TiO₂ 催化剂, 光催化降解苯酚时, 与纯 TiO₂ 相比, 光催化活性显著提高; YANG

等^[13]采用溶胶凝胶法制备的 Cu 掺杂 TiO₂ 催化剂, 提高了可见光吸收范围, 降低了电子-空穴复合率, 改善了光催化活性。

另一方面, 高比表面积可以增大 TiO₂ 接受光子的几率, 并提供更多的光催化活性点, 也被认为是一种有效的改性方法。为了增大 TiO₂ 的比表面积, 制备了各种形貌的 TiO₂, 包括纳米棒、纳米管以及纳米球等, 其中 TiO₂ 空心微球因其具有合适的孔隙率、尺寸和较大的比表面积成为近几年的研究热点^[14-16]。GAO 等^[17]以碳微球为模板, 经煅烧去核制备了 Mg 掺杂的 TiO₂, 产氢率显著增加; 钟永辉等^[18]采用溶剂热法制备氟化改性 TiO₂ 空心微球, 电子-空穴复合率显著降低。最新研究表明, 对 TiO₂ 进行离子掺杂改性和形貌控制, 可以进一步提高其光催化活性, 刘阳龙等^[19]通过溶胶凝胶法制备铁铜共掺杂的 TiO₂ 空心微球, 铁铜共掺杂在 TiO₂ 空心微球中产生协同作用, 使其粒径进一步减小, 比表面积增大, 光催化活性较单一改性的 TiO₂ 显著增加。LI 等^[20]采用水热法制备的 N-S 共掺杂 TiO₂ 空心微球, 在自然光下降解染料废水, 也取得了良好的效果。而关于用氟、铜对 TiO₂ 空心微球进行共掺杂的研究较少。

基金项目: 中国博士后基金资助项目(2012M511739); 湖南省科技厅资助项目(2012FJ4095); 湖南省教育厅项目(12C0395)

收稿日期: 2016-04-21; **修订日期:** 2016-11-02

通信作者: 李 强, 教授, 博士; 电话: 15004611283; E-mail: liqiang@hju.edu.cn

本文作者以钛酸四丁酯为钛源、氢氟酸为氟源、硝酸铜为铜源、乙醇为溶剂,采用蒸汽热法成功制备了氟铜共掺杂的 TiO_2 空心微球,利用 SEM、XRD、UV-Vis、FTIR 等技术对氟铜共掺杂的 TiO_2 空心微球的形貌特征、晶相结构、吸光性能及氟、铜的存在形式进行表征,并采用高压氙灯模拟日光源,以阳离子蓝为模拟有机污染物,对氟铜共掺杂的 TiO_2 空心微球的光催化性能进行了研究。

1 实验

1.1 催化剂的制备

以钛酸四丁酯为钛源,氢氟酸为氟源,硝酸铜为铜源,乙醇为溶剂,采用蒸汽热法制备氟铜共掺杂的 TiO_2 空心微球。具体的步骤如下:在 50 mL 聚四氟乙烯内衬反应釜中加入 35 mL 无水乙醇,将 1.5 mL 钛酸四丁酯逐滴加入到上述无水乙醇中,超声分散均匀后,加入一定量的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,同时滴入适量乙酸作为水解抑制剂,磁力搅拌 30 min,随后将 50 mL 聚四氟乙烯内衬反应釜置于 200 mL 聚四氟乙烯内衬反应釜中,在两反应釜间隙中加入含一定量 HF 的水溶液,将反应釜置于 180 °C 烘箱中保温 24 h,将所获得产物用乙醇及去离子水洗涤多次去除杂质,样品置于真空干燥箱中于 60 °C 干燥 24 h,得氟铜共掺杂的 TiO_2 空心微球。将实验所制得粉体记为 F-Cu- TiO_2 。

作为对比,按相同工艺路线分别制备出掺氟 TiO_2 空心微球,掺铜 TiO_2 空心微球,以及纯 TiO_2 空心微球。所得样品分别记为 F- TiO_2 , Cu- TiO_2 , TiO_2 。

1.2 催化剂的表征

采用日本 JSM-6610LV 型扫描电子显微镜和美国 FEI 公司的 Tecnai G2 F30 型透射电子显微镜对样品的形貌特征及微结构进行观察,同时采用日本 D/Max-2500/PC 型 X 射线衍射仪测定样品的晶体结构。样品的 UV-Vis 谱由 UV-2500 型紫外-可见漫反射仪(北京瑞利分析仪器公司)测得,扫描范围 200~800 nm,样品的红外吸收谱由德国 NICOLET380 型红外光谱仪测定,扫描范围 4000~370 cm^{-1} 。比表面积与孔径分布分析使用美国 Quantachrome 公司生产的 NOVA 2200E 型自动吸附仪,采用容量法以氮气为吸附质,通过在液氮温度 77.4 K 下,测定相对压力(p/p_0) 1×10^{-6} ~0.995 范围内 N_2 的吸附体积,来确定样品的

吸附等温线,样品测试前经 150 °C 充分脱气处理。

1.3 光催化活性测试

本实验中以阳离子蓝的光催化降解为目标反应,评价其光催化活性。具体步骤如下:采用 500 W 氙灯作为光源,用石英管量取 50 mL 浓度为 20 mg/L 的阳离子蓝水溶液,在磁力搅拌下加入 25 mg 催化剂样品,置于光反应器中。暗反应 0.5 h 以达到吸附解吸平衡。光照开始后,每隔 10 min 抽取反应液样品 4 mL,离心分离取上层清液用于紫外可见分光光度计吸光度的测定,根据比尔-朗伯定律可计算出不同反应时间溶液质量浓度与降解率。在低浓度下阳离子蓝溶液吸光度与质量浓度之间有很好的线性关系,其降解率 D 为

$$D = \frac{c_0 - c}{c_0} \times 100\% = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: c_0 、 c 分别表示初始及光降解后的溶液中阳离子蓝浓度; A_0 、 A 分别表示初始及光降解后的溶液吸光度。

2 结果与讨论

2.1 SEM/TEM 分析

图 1 所示为样品的 SEM 像。从图 1(a)~(d)可以看出,经过掺杂后的 TiO_2 的形貌更好,颗粒粒径减少,且共掺杂制备的 TiO_2 空心微球粒径最小,大部分在 0.8 μm 左右,且分布均匀,表明 F、Cu 掺杂可以抑制 TiO_2 微球的生长。此外,从图 1(c)可以看出,氟掺杂的 TiO_2 颗粒成扁桃状,说明氢氟酸的存在会一定程度上将球状的 TiO_2 腐蚀^[18, 21]。为了进一步研究 F-Cu- TiO_2 复合材料的表面微观形貌,对其进行了 TEM 电镜测试,测试结果如图 1(d)插图中 TEM 像,可以看出复合材料呈空心微球结构,壁厚 20 nm 左右,这种空心微球结构有助于提供更多的活性表面,有利于有机物与光催化剂的充分接触和吸附,提高材料的光催化性能。

2.2 EDS 分析

图 2 所示为 F-Cu- TiO_2 样品的 EDS 能谱,表 1 所列为 F-Cu- TiO_2 中各元素的组成。图 2 中出现了 Ti、O、F、Cu 共 4 种元素的能谱峰,这些特征峰的存在说明催化剂是由 Ti、O、F、Cu 组成。并且由表 1 可知样品中 F、Cu 元素的摩尔分数分别为 10.84% 和 1.54%。

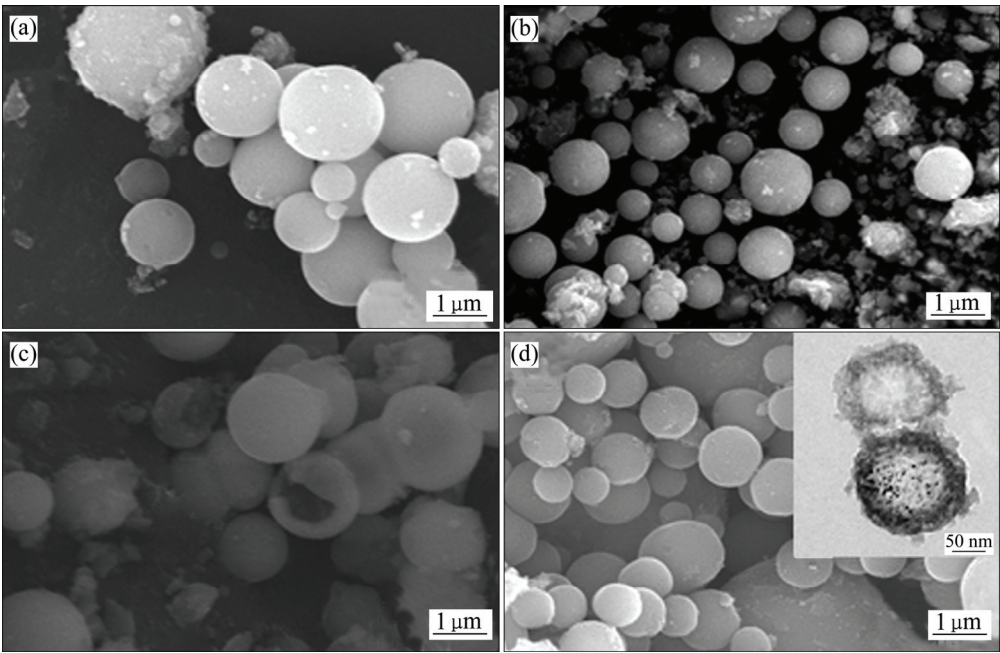


图 1 样品 TiO₂, Cu-TiO₂, F-TiO₂ 及 F-Cu-TiO₂ 的 SEM 像

Fig.1 SEM images of samples TiO₂(a), Cu-TiO₂(b), F-TiO₂(c), F-Cu-TiO₂(d) (Insert is TEM images of F-Cu-TiO₂)

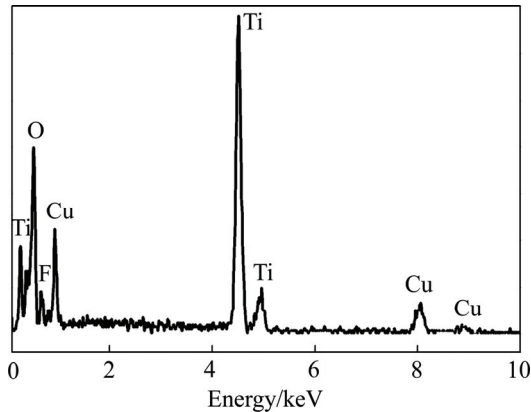


图 2 F-Cu-TiO₂ 的 EDS 能谱

Fig. 2 EDS patterns of F-Cu-TiO₂

表 1 F-Cu-TiO₂ 样品中各元素的组成

Table 1 Composition of element in F-Cu-TiO₂ sample

Element	w/%	x/%
O	38.66	61.4
F	8.11	10.84
Ti	49.38	26.22
Cu	3.85	1.54

2.3 物相结构分析

图 3 所示为各样品的 XRD 谱。由图 3 可以看出, 各样品均在 $2\theta=25.23^\circ$ 、 37.68° 、 47.94° 、 53.90° 、 54.92°

和 62.66° 处出现了衍射峰, 对应锐钛矿相 TiO₂ 的 (101)、(004)、(200)、(105)、(211)、(204) 晶面, 与标准谱图 JCPDS No. 84-1286 相吻合, 表明所制备的 TiO₂ 均为锐钛矿型, 说明掺杂并不会改变 TiO₂ 的结构, 相较于纯 TiO₂, 掺杂后的二氧化钛衍射峰强度有所增强, 其结晶性更好, 说明氟铜的加入增强了产物的结晶度^[22-24]。图 4 所示为所制备 F-Cu-TiO₂ 样品的 Rietveld 全谱拟合结果图, 其中 1 为实测图, 2 为计算图, 3 为差值, 从上至下的短线分别是锐钛矿 TiO₂ 和 TiF₃(H₂O) 的 Bragg 反射位置。精修参数如表 2 所列。Cu 在 TiO₂ 相中 Ti 的位置取代了部分 Ti, 其占有率为

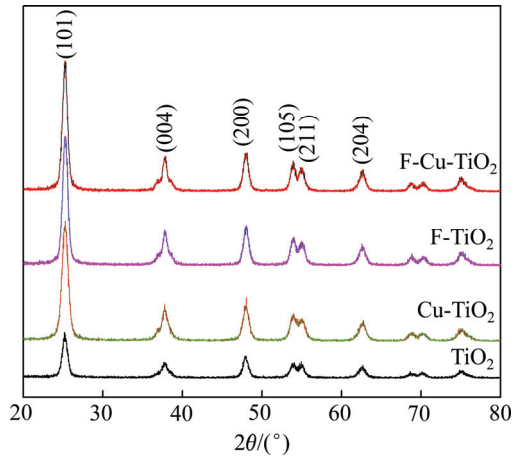


图 3 各样品的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of samples

表 2 F-Cu-TiO₂ 样品的 XRD 精修参数

Table 2 Brief rietveld parameters for F-Cu-TiO ₂		
Name	Type	Occupancy/%
Ti1	Ti ⁴⁺	0.942
O1	O ²⁻	0.98
Cu	Cu	0.058
F	F	0.02

$R_{wp}=7.11\%$, $R_p=5.26\%$

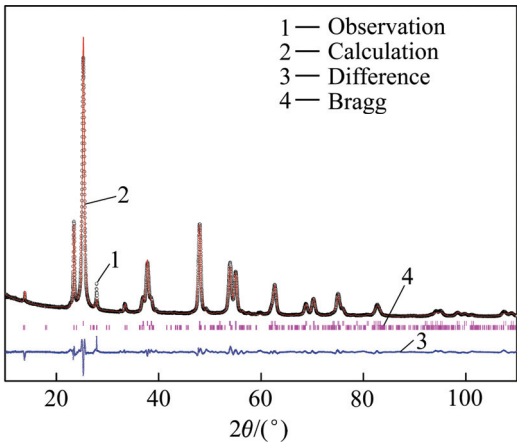


图 4 F-Cu-TiO₂ 样品的 XRD 精修谱

Fig. 4 Rietveld refined XRD profiles of F-Cu-TiO₂

0.058, F 在 TiO₂ 相中 O 的位置取代了部分 O, 其占有率为 0.02, 拟合结果加权剩余方差因子 $R_{wp}=7.11\%$, 剩余方差因子 $R_p=5.26\%$, 均在正常范围内, 计算结果可靠。表明 F、Cu 进入 TiO₂ 晶格中, 形成了替位掺杂。

图 5 所示为各样品的 N₂ 吸附-脱附等温线。四者皆为 Langmuir IV 型等温线, 从图 5 中可以观察到, 在相对压力($p/p_0<0.4$) 较低时, 吸附曲线的起始部分表明催化剂表面存在单层吸附, 在相对压力 $p/p_0=0.4\sim1.0$ 的范围内, 催化剂表面上发生了多层吸附, 脱附和吸存在滞后现象, 主要是因为毛细管产生了凝聚作用, 表明样品具有明显的介孔结构。根据 IUPAC 的分类, 滞后环为 H3 型, 表明样品具有狭缝状的孔道结构, 这是由于颗粒无规则聚集而造成的^[25-26]。根据 N₂ 吸附测试数据和 BET 公式分别得到 4 种样品的比表面积、孔容积和最可几孔径, 其结果如表 3 所列。由表 3 可知, 纯 TiO₂ 与 F-Cu-TiO₂ 的比表面积分别为 84.290 m²/g 和 169.788 m²/g, 孔容积分别为 0.105 cm³/g 和 0.309 cm³/g, 最可几孔径分别为 18.846 nm 和 6.616 nm, 且氟与铜的单一掺杂数据介于两者之间, 表明氟或铜的单一掺杂使 TiO₂ 的晶粒尺

寸减少, 晶粒堆积更加紧密, 致使介孔的孔径变小, 当氟铜共掺杂时, 则会产生协同效应, 使得 TiO₂ 孔径更小, 比表面积更大。对一般多相催化反应而言, 在反应物充足和催化剂表面活性中心密度一定的情况下, 比表面积越大, 光催化活性也会越高。因此氟铜共掺杂的 TiO₂ 由于拥有较大的比表面积, 加大了对光的吸收和反应物的吸附, 能够大幅度提高 TiO₂ 的光催化性能。

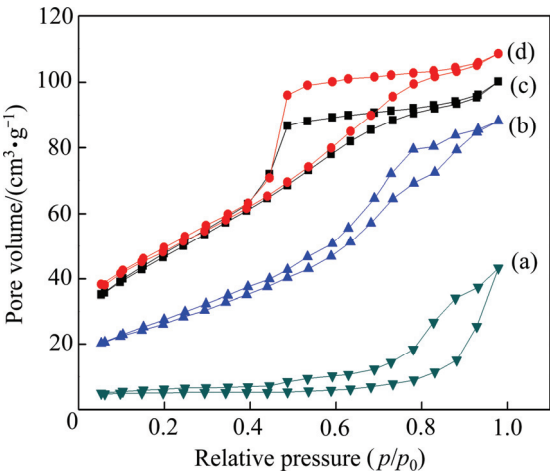


图 5 各样品的 N₂ 吸附-脱附等温线

Fig. 5 N₂ adsorption-desorption isotherms of samples: (a) TiO₂; (b) Cu-TiO₂; (c) F-TiO₂; (d) F-Cu-TiO₂

表 3 样品的比表面积、孔容、孔径

Table 3 BET surface, pore volume, and pore size distribution of samples

Sample	$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	Pore volume/ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Pore size/ nm
TiO ₂	84.290	0.105	18.846
Cu-TiO ₂	95.973	0.132	18.717
F-TiO ₂	136.285	0.211	7.913
F-Cu-TiO ₂	169.788	0.309	6.616

2.4 紫外-可见漫反射光谱分析

紫外可见漫反射吸收光谱可以反映固体样品对不同波长的光吸收情况, 图 6 所示为各样品的 UV-Vis DRS 谱图。由图 6 可见, 纯 TiO₂ 对光的吸收主要集中在 200~400 nm, 对于大于 400 nm 的光吸收较少, 铜掺杂后 TiO₂ 在 200~400 nm 范围内的吸收大有改善, 而在 400~800nm 范围内吸收显著增强, 且吸收边带发生了红移, 这与文献^[27-28]报道的结果一致。分析认为, Cu²⁺(71pm)与 Ti⁴⁺(68pm)离子半径接近, Cu²⁺容易替代 Ti⁴⁺进入 TiO₂ 晶格中, 形成替位掺杂, 在 TiO₂

带隙中形成了分离的杂质中间能级, 从而成为电子的捕获中心, 能有效抑制电子-空穴的复合, 为电子从价带到导带的跃迁提供了台阶, 从而使电子吸收小于禁带宽度的能量就能够实现从价带到导带的跃迁^[29-30], 这与表 4 精修结果分析一致。而由于氟与铜的协同作用, 使得样品 F-Cu-TiO₂ 在可见光区比 Cu-TiO₂ 拥有更强的吸光性能。

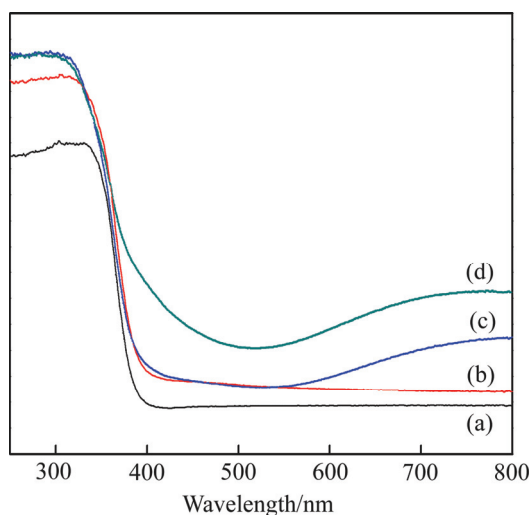


图 6 各样品的 UV-Vis DRS 谱

Fig. 6 UV-Vis diffuse reflection spectra of samples: (a) TiO₂; (b) F-TiO₂; (c) Cu-TiO₂; (d) F-Cu-TiO₂

2.5 红外吸收光谱分析

图 7 所示为各样品的 FT-IR 光谱。由图 7 可见, 在 3500~1000 cm⁻¹ 波数段, 中心波长位于 3410 cm⁻¹ 处的宽吸收带和 1633 cm⁻¹ 处的吸收峰分别对应 TiO₂ 表面羟基基团或表面吸附水分子中 O—H 键的伸缩振动和弯曲振动^[23, 31]; 在 1000~800 cm⁻¹ 波数段, 样品 F-TiO₂ 中, 位于 976 cm⁻¹ 处出现吸收带, 归属于 F—Ti 键的伸缩振动峰, F—Ti 键的伸缩振动峰表明 F-TiO₂ 中 F 的存在形式可能是表面化学吸附态, 也可能是掺入了 TiO₂ 晶格中取代了氧的晶格位置。由图 3 可知, 经氟修饰后的 TiO₂ 的特征衍射峰位置相对于标准的锐钛矿型 TiO₂ 没有明显的变化, 并结合表 2 中 F 在 TiO₂ 相中占位仅 0.02 可知, 水热条件下氟修饰的 TiO₂ 中 F 主要以 ≡Ti—F 基分布在 TiO₂ 表面, 少量 F 进入 TiO₂ 晶格内部。在 800~400 cm⁻¹ 波段, 波长位于 541 cm⁻¹ 处的吸收带是由 [TiO₆] 八面体配位振动引起的^[32], 需要指出的是, 各样品在这一波段的吸收峰形并无明显差异。

从图 6(c)、(d) 还可以看出, 经氟修饰后 TiO₂ 的羟基峰和水峰强度比纯 TiO₂ 明显增强, 表明掺氟后催化剂颗粒表面羟基和吸附的水分子数量都增加了, 它们

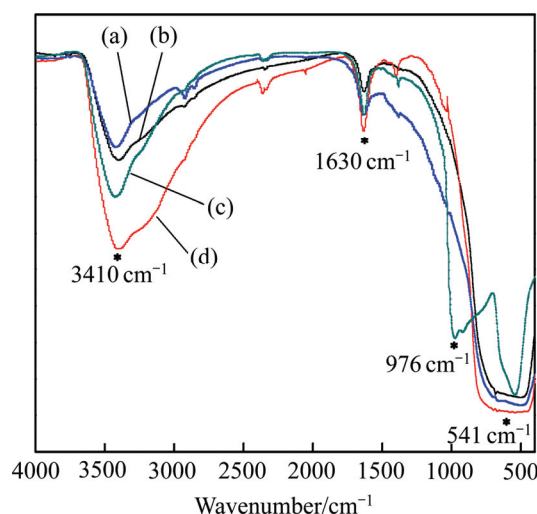


图 7 各样品的 FTIR 谱

Fig. 7 Fourier transform infrared spectroscopy of samples: (a) TiO₂; (b) Cu-TiO₂; (c) F-TiO₂; (d) F-Cu-TiO₂

能在光催化反应中产生具有强氧化性的羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$), 有利于光催化性能的提高^[33]。

2.6 光催化活性评价及原因分析

图 8 所示为各样品对阳离子蓝的降解活性比较。从图 8(a) 可见, 在氙灯光照下, 随着催化时间的延长, 阳离子蓝被各催化剂降解, 浓度下降, 在相同的催化时间内, 掺杂的样品对 20 mg/L 阳离子蓝的降解率均远超过纯 TiO₂, 其中以 F-Cu-TiO₂ 催化活性最高, 经过 30 min 氙灯光照就可将阳离子蓝降解 99.8%, 说明氟铜共掺杂明显促进了 TiO₂ 对阳离子蓝的降解。同时可以看出 F-TiO₂ 的光催化活性要明显强于 Cu-TiO₂ 的, 主要是因为 F-TiO₂ 的比表面积远大于 Cu-TiO₂ 的, 与前面 BET 的分析相一致。

从图 8(b) 可见, 各催化剂对阳离子蓝的光催化降解曲线符合一级反应动力学曲线特征, 线性相关系数 $R^2 > 0.96$ 。由于在氙灯光照下, 阳离子蓝基本上不直接发生光解, 必须先吸附在光催化剂表面才能被光催化降解, 因此, 可依据动力学常数 K_{app} 值评判不同催化剂的相对光催化活性。比较图 8(a) 和 (b) 可知, 金属离子与非金属离子的掺杂都能明显提高 TiO₂ 的光催化性能, 而金属离子与非金属离子共掺杂时, 能产生协同作用, 进一步提高 TiO₂ 的光催化性能。

氟铜共掺杂增强 TiO₂ 光催化活性的原因可能是: 一方面, 由表面化学吸附形成的 ≡Ti—F 配位基能在紫外光照下促进高活性羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 的生成, 氟化 TiO₂ 在光催化过程产生的 $\cdot\text{OH}$ 自由基更容易从 TiO₂ 表面转移, 因此氟化 TiO₂ 的光催化活性有极大的增

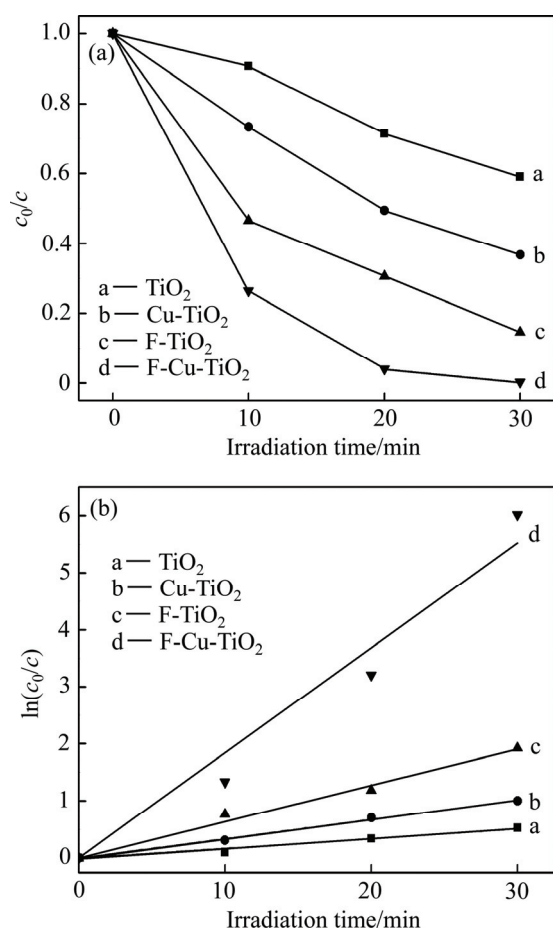


图8 各催化剂对阳离子蓝的降解曲线及降解动力学曲线

Fig. 8 Degradation curves(a) and degradation kinetics curves(b) of various catalysts on cationic blue: a— $y=0.1841x$, $R^2=0.9642$; b— $y=0.0635x$, $R^2=0.9875$; c— $y=0.0337x$, $R^2=0.9971$; d— $y=0.0168x$, $R^2=0.9680$

强,且氟离子有助于 Ti^{3+} 的产生,它能在 TiO_2 带隙间形成浅势施主能级,可以有效俘获光生电子,从而有效地降低光生电子与空穴的复合率,提高光催化体系的量子产化率,从而增强光催化活性^[12, 34];另一方面,由于 Cu^{2+} 进入了 TiO_2 晶格中,降低了其禁带宽度,使之在可见光范围内吸收显著增强,且光吸收边缘发生了红移,极大地增强了 TiO_2 在可见光范围内的光催化活性。因此,金属与非金属共掺杂可以产生更多的掺杂能级和捕获中心,形成协同效应^[23, 35]。

3 结论

1) 采用蒸汽热法以水蒸气产生的气泡为模板制备的氟铜共掺杂的 TiO_2 空心微球属于锐钛矿 TiO_2 晶型,其比表面积为 $169.788 \text{ m}^2/\text{g}$,孔容积为 $0.309 \text{ cm}^3/\text{g}$,

最可几孔径为 6.616 nm 。

2) 氟铜共掺杂的 TiO_2 中, Cu 进入了 TiO_2 晶格中, F 主要以化学吸附态存在于二氧化钛的表面形成 Ti-F 基团,少量 F 进入了 TiO_2 晶格中,降低了其禁带宽度,并使其光吸收边缘产生了红移。

3) 氟铜共掺杂的 TiO_2 空心微球具有极强的光催化活性,氟元素与铜元素在光催化反应中存在协同作用,以阳离子蓝作为降解底物时,经过 30 min 氙灯光照就可将阳离子蓝降解 99.8% 。

REFERENCES

- [1] 杨晓芬. 纳米二氧化钛及其应用现状和发展前景[J]. 内蒙古石油化工, 2011(13): 32-33.
YANG Xiao-fen. Nano titanium dioxide and its application status and development prospects[J]. Inner Mongolia Petrochemical Industry, 2011(13): 32-33.
- [2] 李小红, 郑旭煦, 殷钟意. 氟掺杂提高纳米二氧化钛光催化活性的研究进展[J]. 化学研究与应用, 2013, 25(3): 280-286.
LI Xiao-hong, ZHENG Xu-xu, YIN Zhong-yi. Progress in research on improving photocatalytic activity of nanoscale titanium[J]. Chemical Research and Application, 2013, 25(3): 280-286.
- [3] 唐兴萍, 周雄, 张金洋. TiO_2 /膨润土复合材料对 Hg^{2+} 的吸附性能研究[J]. 环境科学, 2017(2): 1-11.
TANG Xing-ping, ZHOU Xiong, ZHANG Jin-yang. Experimental research of Hg^{2+} removal by TiO_2 /bentonite composites[J]. Environmental Science, 2017(2): 1-11.
- [4] 彭淑静, 唐立丹, 王冰. Fe 掺杂 TiO_2 纳米线阵列的制备及光催化性能研究[J]. 电子元件与材料, 2016, 35(8): 1-5.
PENG Shu-jing, TANG Li-dan, WANG Bing. Preparation of Fe doped TiO_2 nanowire arrays and its photocatalytic performance[J]. Electronic Components and Materials, 2016, 35(8): 1-5.
- [5] 林婷. 金属-非金属共掺杂纳米 TiO_2 的制备及对甲醛的光催化降解作用[D]. 广州: 广东工业大学, 2008.
LIN ting. The Preparation of metal-nonmetal doped nano TiO_2 nanocrystals and their photocatalytic degradation effect of formaldehyde[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2008.
- [6] 谢一飞, 方莹, 李镇. 金属非金属共掺杂 TiO_2 纳米管的研究进展[J]. 化工新型材料, 2013, 41(1): 133-135.
XIE Yi-fei, FANG Ying, LI Zhen. Research advances of metal non-metal Co-doped TiO_2 nanotube[J]. New Chemical Materials Metal, 2013, 41(1): 133-135.
- [7] 陈静. Fe、F 掺杂 TiO_2 的制备方法研究[D]. 吉林: 东北师范大学, 2012.
CHEN Jing. Study on the preparation of TiO_2 doping by Fe, fion[D]. Jilin: Northeast Normal University, 2012.
- [8] 邓文燕, 辛亚, 王希涛. Zn、S 共掺杂对 TiO_2 纳米颗粒结构

- 和光解甘油水溶液制氢性能的影响[J]. 化学工业与工程, 2016, 33(5): 14–20.
- DENG Wen-yan, XIN Ya, WANG Xi-tao. Effects of Zn, S codoping on the structure of TiO₂ and photocatalytic performance for hydrogen production from glycerol solution[J]. Chemical Industry and Engineering, 2016, 33(5): 14–20.
- [9] 郭靖茹, 韩 枫, 李春荣. Cu 掺杂 TiO₂ 光催化剂降解有机染料的研究[J]. 应用化工, 2016, 45(4): 653–656.
- GUO Jing-ru, HAN Feng, LI Chun-rong. Study on photocatalytic degradation of organic dyes by Cu doped TiO₂[J]. Applied Chemical Engineering, 2016, 45(4): 653–656.
- [10] 陈秀琴, 苏雅玲, 张兴旺. 可见光响应型 S, F 共掺杂 TiO₂ 纳米管的制备[J]. 科学通报, 2008, 53(11): 1274–1278.
- CHEN Xiu-qin, SU Ya-ling, ZHANG Xing-wang. Preparation of visible light response of S, F codoped TiO₂ nanotubes[J]. Science Bulletin, 2008, 53(11): 1274–1278.
- [11] 刘 霞, 高 原. 氟掺杂和复合二氧化钛光催化材料的制备及性能研究[D]. 山东: 烟台大学, 2009.
- LIU Xia, GAO Yuan. Study on preparation and properties of fluorine doped and composite titanium dioxide photocatalytic materials[D]. Shandong: Yantai University, 2009.
- [12] LIU Y, ZHOU S, YANG F. Degradation of phenol in industrial wastewater over the F–Fe/TiO₂ photocatalysts under visible light illumination[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2016.
- [13] YANG X J, WANG S, SUN H M. Preparation and photocatalytic performance of cu-doped TiO₂ nanoparticles[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(2): 504–509.
- [14] 刘阳龙, 郑玉婴, 尚鹏博. 钒掺杂的 TiO₂ 空心微球的制备及光催化性能[J]. 无机材料学报, 2015, 30(7): 699–705.
- LIU Yan-glong, ZHENG Yu-ying, SHANG Peng-bo. Preparation, characterization and photocatalytic property of Eu-doped TiO₂ hollow microspheres[J]. Journal of Inorganic Materials, 2015, 30(7): 699–705.
- [15] 黄中梅, 冯肆洋, 尹国威. 空心磁性微球负载 La 掺杂 TiO₂ 的制备和光催化性能[J]. 化工新型材料, 2015, 43(12): 187–189.
- HUANG Zhong-mei, FENG Si-yang, YIN Guo-wei. Preparation and photocatalytic properties of La-doped TiO₂ magnetic composite microspheres[J]. New Chemical Materials, 2015, 43(12): 187–189.
- [16] 李雅泊, 郑玉婴, 刘阳龙. 铁掺杂二氧化钛空心球的制备及性能[J]. 化工学报, 2016, 67(10): 4493–4499.
- LI Ya-bo, ZHENG Yu-ying, LIU Yang-long. Preparation and properties of iron doped titanium dioxide hollow sphere[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2016, 67(10): 4493–4499.
- [17] GAO L, LI Y, REN J, WANG S, WANG R, FU G, HU Y. Passivation of defect states in anatase TiO₂ hollow spheres with mg doping: Realizing efficient photocatalytic overall water splitting[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 202: 127–133.
- [18] 钟永辉, 周 琪, 刘家琴. 氟化改性 TiO₂ 空心微球的制备及光催化性能[J]. 无机化学学报, 2013, 29(10): 2133–2139.
- ZHONG Yong-hui, ZHOU Qi, LIU Jia-qin. Preparation of fluorinated TiO₂ hollow microspheres and their photocatalytic activity[J]. Journal of Inorganic Chemistry, 2013, 29(10): 2133–2139.
- [19] 刘阳龙, 郑玉婴, 曹宁宁. 铁钒共掺杂的 TiO₂ 空心微球的制备及光催化活性[J]. 复合材料学报, 2016, 33(7): 1492–1499.
- LIU Yang-long, ZHENG Yu-ying, CAO Ning-ning. Preparation and photocatalytic activity of Fe³⁺ and Eu³⁺ co-doped TiO₂ hollow microspheres[J]. Journal of Composite Materials, 2016, 33(7): 1492–1499.
- [20] LI Z, ZHU Y, PANG F, et al. Synthesis of N doped and N, S Co-doped 3D TiO₂ hollow spheres with enhanced photocatalytic efficiency under nature sunlight[J]. Ceramics International, 2015, 41(8): 10063–10069.
- [21] 王洲游. 氟对二氧化钛形貌和光催化性能影响[D]. 昆明: 中南民族大学, 2012.
- WANG Zhou-you. Effects of fluoride on morphology and photocatalytic properties of titanium dioxide[D]. Kunming: South-Central University For Nationalities, 2012.
- [22] JIANG Z, LIU Y, JING T, HUANG B, WANG Z, ZHANG X, QIN X, DAI Y. Enhancing visible light photocatalytic activity of TiO₂ using a colorless molecule (2-methoxyethanol) due to hydrogen bond effect[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 200: 230–236.
- [23] ZHOU L, WEI L, YANG Y, XIA X, WANG P, YU J, LUAN T. Improved performance of dye sensitized solar cells using Cu-doped TiO₂ as photoanode materials: Band edge movement study by spectroelectrochemistry[J]. Chemical Physics, 2016, 475: 1–8.
- [24] M K K, K B, G N, B S, A V. Plasmonic resonance nature of Ag-Cu/TiO₂ photocatalyst under solar and artificial light: Synthesis, characterization and evaluation of H₂O splitting activity[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 199: 282–291.
- [25] 刘国聪, 董 辉, 刘少友. Al 掺杂 TiO₂ 介孔材料的合成、表征和光催化性能[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(12): 3100–3107.
- LIU Guo-cong, DONG Hui, LIU Shao-you. Synthesis, characterization and photocatalytic properties of Al doped TiO₂ mesoporous materials[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(12): 3100–3107.
- [26] 杨秋文. 介孔二氧化钛的制备与性能研究[D]. 长沙: 中南大学, 2008.
- YANG Qiu-wen. Study on preparation and properties of mesoporous TiO₂[D]. Changsha: Central South University, 2008.
- [27] 蒋晶晶, 龙明策, 吴德勇. 氟改性纳米 TiO₂ 的制备及其光催化降解甲基橙机理[J]. 物理化学学报, 2011, 27(5): 1149–1156.
- JIANG Jing-jing, LONG Ming-ce, WU De-yong. Preparation of F-modified nanosized TiO₂ and its methyl orange photodegradation mechanism[J]. Journal of Physical Chemistry, 2011, 27(5): 1149–1156.
- [28] 钟春燕. Cu-N 共掺杂 TiO₂ 粉体光催化降解水中的偶氮[J]. 中

- 国粉体技术, 2015, 21(1): 33–37.
- ZHONG Chun-yan. Photocatalytic degradation of azo compounds in aqueous solutions by Cu-N co-doped TiO₂[J]. Powder Technology in China, 2015, 21(1): 33–37.
- [29] 葛金龙, 高洪成, 崔世亮. 铜掺杂 TiO₂ 光催化剂的制备及光催化亚甲基蓝研究[J]. 化工新型材料, 2016, 44(7): 219–221.
- GE Jin-long, GAO Hong-cheng, CUI Shi-liang. Synthesis and photocatalytic activity of Cu-doped powder on methyl orange[J]. New Chemical Materials, 2016, 44(7): 219–221.
- [30] 张 浩, 何兆芳, 黄新杰. Cu-Ce/TiO₂ 的制备及其在室内甲醛气体中的光催化性能[J]. 稀土, 2014, 35(6): 72–78.
- ZHANG Hao, HE Zhao-fang, HUANG Xin-jie. Preparation of Cu-Ce/TiO₂ and its photocatalytic performance in indoor formaldehyde gas[J]. Rare Earth, 2014, 35(6): 72–78.
- [31] ZHAO X, LIU X, YU M, WANG C, LI J. The highly efficient and stable Cu, Co, Zn-porphyrin-TiO₂ photocatalysts with heterojunction by using fashioned one-step method[J]. Dyes and Pigments, 2017, 136: 648–656.
- [32] 刘春涛, 李亚北, 张 智. F 掺杂 TiO₂ 的制备及其甲醇电氧化性能研究[J]. 化学与粘合, 2015, 37(3): 184–186, 204.
- LIU Chun-tao, LI Ya-bei, ZHANG Zhi. Preparation F-doped of TiO₂ and research on its application for methanol electro-oxidation[J]. Chemistry and Adhesion, 2015, 37(3): 184–186, 204.
- [33] 阮新潮, 王文静, 曾庆福. 氟硅掺杂二氧化钛催化剂的制备及光催化性能研究[J]. 湖北农业科学, 2011, 50(11): 2308–2311.
- RUAN Xin-chao, WANG Wen-jing, CENG Qing-fu. Study on preparation and photo-catalytic properties of F-Si-Co-doped TiO₂[J]. Hubei Agricultural Science, 2011, 50(11): 2308–2311.
- [34] WU Y, DONG Y, XIA X. Facile synthesis of N-F codoped and molecularly imprinted TiO₂ for enhancing photocatalytic degradation of target contaminants[J]. Applied Surface Science, 2016, 364: 829–836.
- [35] ZHANG W, YIN J R, TANG X Q. Density functional theory studies on the structural and physical properties of cu-doped anatase TiO₂ (101) surface[J]. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2017, 85: 259–263.

Preparation of fluorine and copper co-doping TiO₂ hollow microspheres and its visible light photocatalytic performance

CHEN Zan-yu¹, CHEN Yan-bo², LI Qiang¹, WANG Xin-yan²

(1. Key Laboratory of Functional Inorganic Material Chemistry, Ministry of Education,

School of Chemistry and Materials Science, Heilongjiang University, Harbin 150080, China;

2. Department of Environmental Science and Engineering, College of Environment and Resources,

Xiangtan University, Xiangtan 411100, China)

Abstract: F and Cu co-doping TiO₂ hollow microspheres were synthesized via steam heat method, using tetrabutyl orthotitanate as Ti source, hydrofluoric acid as F source, cupric nitrate as Cu source and ethanol as solvent. The structure and properties of the resulting samples were characterized by SEM, XRD, UV-Vis, BET and so on. Photocatalytic degradation of cationic blue was used as a probe reaction to evaluate their photocatalytic activity. The results indicate that the F and Cu co-doping TiO₂ hollow microspheres are anatase phase structure, Cu²⁺ enters into the TiO₂ lattice, the fluorine atoms mainly distributed on the surface of TiO₂, and exist in forms of chemical-adsorption, the F and Cu co-doping TiO₂ hollow microspheres are achieved by the template of water vapor bubbles. The F and Cu co-doping TiO₂ hollow microspheres increase the specific surface area of TiO₂. Compared to pure TiO₂ hollow microspheres, the F and Cu co-doping TiO₂ hollow microspheres show much higher degradation efficiency under xenon lamp irradiation, and the degradation rate of which can be up to 99.8% during the photodegradation of cationic blue with the initial concentration of 20 mg/L for 30 min.

Key words: titanium dioxide; co-doping; hollow microspheres; photocatalysis; cationic blue

Foundation item: Project(2012M511739) supported by the National Science Foundation for Post-doctoral Scientists of China; Project(2012FJ4095) supported by the Science and Technology Department of Hunan Province, China; Project(12C0395) supported by the Scientific Research Fund of Hunan Provincial Education Department, China

Received date: 2016-04-21; **Accepted date:** 2016-11-02

Corresponding author: LI Qiang; Tel: +86-15004611283; E-mail: liqiang@hlju.edu.cn

