

文章编号: 1004-0609(2006)12-2098-06

B/Fe₂O₃ 共掺杂纳米 TiO₂ 可见光下的催化性能^①

李立清¹, 刘宗耀², 唐新村³, 唐琳², 郭三霞², 李海龙², 何益波²

(1. 中南大学 能源科学与工程学院, 长沙 410083;

2. 湖南大学 环境科学与工程学院, 长沙 410082;

3. 中南大学 化学与化工学院, 长沙 410083)

摘 要: 采用溶胶-凝胶法制备 B/Fe₂O₃ 共掺杂 TiO₂ 复合光催化材料, 并用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(TEM)和紫外可见漫反射光谱(DRS)对粉体进行表征。结果表明: 催化剂以锐钛矿存在的纳米颗粒, 直观地显示了物质的形貌, 掺杂 B 能极大提高催化剂的可见光响应。以二氯苯酚(DCP)为降解物质, 在紫外和可见光下分别研究了复合催化剂的光催化活性。掺杂 B 能使吸收光谱红移至可见光区, 而进一步掺杂 Fe₂O₃ 大大提高了催化剂的活性。

关键词: 纳米 TiO₂; B/Fe₂O₃; 溶胶-凝胶; 共掺杂; 可见光; 光催化性能

中图分类号: O643.3

文献标识码: A

Photocatalytic activity of nano-TiO₂ codoped with boron and Fe₂O₃ in visible region

LI Li-qing¹, LIU Zong-yao², TANG Xin-cun³, TANG Lin²,

GUO San-xia², LI Hai-long², HE Yi-bo²

(1. College of Energy Science and Engineering, Central South University,
Changsha 410083, China;

2. College of Environmental Science and Engineering,
Hunan University, Changsha 410082, China;

3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University,
Changsha 410083, China)

Abstract: Sol-gel method is used to prepare the photocatalysts. And it was characterized by X-ray diffractometry (XRD), TEM and UV-Vis diffuse reflectance spectra (DRS). The XRD results show that a structure composed only of anatase forms after calcination and the grain sizes are very small and separated uniformly, TEM shows analysis the characters of the figures, DRS results verify that TiO₂ doped with B extends its absorption band significantly into the visible region. The 2, 4-dichlorophenol (DCP) was chosen as target pollutant, the degradation rate and the mineralization rate of the pollutants in the samples under both UV and visible light were investigated. The results show that the effect of B doping in TiO₂ can extend the spectral response to the visible region and that the reaction activity is extraordinarily enhanced when it is further loaded with Fe₂O₃.

Key words: nano-TiO₂; B/Fe₂O₃; sol-gel; codope; visible light; photocatalytic efficiency

自 Fujishima 发现受辐射 TiO₂ 电极上光解水以来^[1], TiO₂ 以其优越的性能在污水处理和大气污

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20376019, 20576028); 湖南省建设厅科研资助项目

收稿日期: 2006-04-17; 修订日期: 2006-07-21

通讯作者: 李立清, 教授; 电话: 13807483619; E-mail: liqingli@hotmail.com

染治理领域中引起了研究者广泛的兴趣^[2~4]。TiO₂ 作为光催化剂,产生的光生空穴和光生电子有很强的氧化还原能力,可以有效地将污染物降解为CO₂、H₂O和其他小分子^[5]。然而,催化活性偏低和可见光利用率不高使光催化大规模应用受到限制,所以如何拓宽吸收光谱至可见光区和提高催化剂活性成为研究热点。

为了提高催化剂活性,人们对 Cd-TiO₂^[6~7], Fe-TiO₂^[8~9], Ni-TiO₂^[10~11], V-TiO₂^[12~14], Mg-TiO₂^[15], Ce-TiO₂^[16] 等金属离子掺杂进行了广泛的研究。近来,研究表明, TiO₂ 掺杂非金属能有效地扩展吸收光谱至可见光区^[17~23]。其中非金属 B 掺杂成为最近的研究热点, Zhao 等^[21] 用 TiCl₄ 和钛酸四正丁酯及硼酸合成了一系列不同掺杂比的 Ni₂O₃/TiO_{2-x}B_x, 并研究了对氯酚的光催化降解效果; Chen 等^[22] 通过 Sol-gel 方法制得了不同 B 掺杂比的催化剂,并研究了 B 掺杂对 TiO₂ 纳米颗粒微观结构和光催化活性的影响; Jung 等^[23] 通过 Sol-gel 方法合成了 B₂O₃-SiO₂/TiO₂ 三元催化剂等。

本文作者通过简单 Sol-gel 方法制得非金属 B 和金属 Fe₂O₃ 共掺杂复合催化剂粉体,在结合 XRD、TEM 和 DRS 等技术分析基础上,考察了催化剂对 DCP 的光催化降解反应,并研究了催化反应过程中 TOC 的变化。

1 实验

1.1 原料与制备工艺

Ti(OBu)₄ (化学纯),冰醋酸、硼酸、无水乙醇、FeCl₃ 和 2,4-DCP 均为分析纯,使用前未经进一步处理,用水均为去离子水。

以 Ti(OBu)₄ 为主要原料, HAC 为抑制剂,采用 Sol-gel 法合成催化剂。首先将一定量 H₃BO₃ 和 FeCl₃ 溶解到 30 mL 无水乙醇中,在磁力搅拌下加入 10 mL Ti(OBu)₄,搅拌 2 h,然后在冰水浴磁力搅拌下,缓慢滴加 10 mL 无水乙醇、1.3 mL 去离子水和 1.0 mL 冰醋酸的混合溶液(滴加 0.5 h),得到透明的溶胶。然后在室温条件下搅拌 2 天得到半透明的凝胶,60 °C 真空干燥后玛瑙研钵研磨,最后在 450 °C 煅烧 4 h (升温速率 3 °C/min) 得到复合催化材料。其中 $n(\text{B}):n(\text{TiO}_2)$ 取 1.32%, $n(\text{Fe}_2\text{O}_3):n(\text{TiO}_2)$ 取 0.5%; 纯 TiO₂、单一 B 掺杂 TiO₂ 和 Fe₂O₃ 掺杂 TiO₂ 也以此方法制得。

1.2 催化剂粉体测试

XRD 测试采用日本理学 D/max2550VB+ 18 kW 转靶 X 射线衍射仪;粉末紫外-可见吸收光谱(DRS)测试在装有积分球的 UV3010(Hitachi, Japan) 型紫外-可见分光光度计上进行,以 BaSO₄ 作参比;TEM 测试采用 JEM-3010 高分辨透射电镜,工作电压 300 kV;DCP 溶液的吸光度测试采用 752 型紫外光栅分光光度计;TOC 采用美国 OI 公司生产的 1010 型 TOC 分析仪按湿法氧化法测定。

1.3 催化剂光催化活性测试

光催化反应以 DCP 溶液作为降解对象。在自制的反应容器中,将 0.05 g 催化剂粉末放入盛有 1.0×10^{-4} mol/L 的 100 mL DCP 溶液的烧杯中,照射前,超声波分散混合溶液 2 min,然后黑暗中保持 30 min 以达到吸附平衡。紫外和可见光源分别用 300 W 中压汞灯和 300 W 卤素灯,其中做可见光催化实验时用滤光片滤去 420 nm 以下波长。每隔 30 min 取一次样,离心分离后测其吸光度值,由于其吸光度值与浓度呈很好的线性关系,通过计算,可以依此比较各个样品的的光催化活性。

2 结果与讨论

2.1 XRD 和形貌分析

图 1 所示为 B 和 Fe₂O₃ 共掺杂、B 或 Fe₂O₃ 单个掺杂及纯 TiO₂ 的 X 射线衍射谱。由图可见,所有样品经过煅烧后均为锐钛矿特征峰,掺杂并没有引起 TiO₂ 晶型的变化, X 射线衍射谱中没有出现 B 和 Fe₂O₃ 相衍射峰,可以推测这些晶体是以微晶

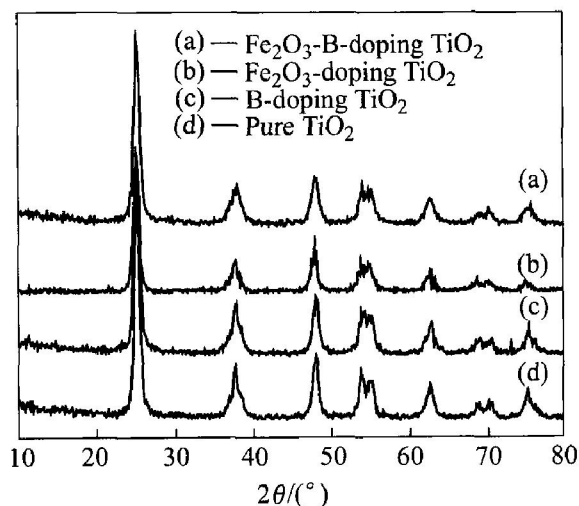


图1 不同掺杂 TiO₂ 样品的 X 射线衍射谱

Fig. 1 XRD patterns of differently doped TiO₂ samples

形式分散在 TiO₂ 的表面或进入 TiO₂ 晶格中。其中 B/TiO₂ 晶格参数为 $a = b = 3.7839\text{ nm}$ 和 $c = 9.4552\text{ nm}$, 对比纯 TiO₂ 晶格参数 $a = b = 3.7833\text{ nm}$ 和 $c = 9.4996\text{ nm}$ 可知, B 掺杂前后晶格参数 a 、 b 基本一致, 参数 c 在掺杂 B 后有所下降, 说明掺杂的 B 进入 TiO₂ 晶格当中; 而进一步在 B/TiO₂ 材料中掺杂 Fe₂O₃ 后, B-Fe₂O₃/TiO₂ 共掺杂体系晶格参数 $a = b = 3.7847\text{ nm}$ 和 $c = 9.4536\text{ nm}$, 与 B/TiO₂ 材料晶格参数基本一样, 说明 Fe³⁺ 并没有进入 TiO₂ 晶格中, 而是以 Fe₂O₃ 微晶形式高度分散于 TiO₂ 相中。

根据 Scherrer 公式算出晶粒的尺寸列于表 1。由表 1 数据可知, 所有样品粒径大小均为 10 nm 左右。图 2 所示为样品的 TEM 像。由 TEM 像可知样品粒径比较接近, 均为 10 nm 左右, 与 Scherrer 公式计算值非常吻合。

表 1 不同掺杂 TiO₂ 样品粉末的粒径

Table 1 Particle size of differently doped TiO ₂ samples powders				
Catalyst	Pure TiO ₂	B/TiO ₂	Fe ₂ O ₃ /TiO ₂	B-Fe ₂ O ₃ /TiO ₂
D/nm	12.5	11.6	12.3	9.5

2.2 UV-Vis DRS 谱

图 3 所示为不同光催化剂的 UV-Vis DRS 谱, 由图 3 中曲线 1 和 3 可知, 微量掺杂 Fe₂O₃ 前后的催化剂光响应性性能在大于 420 nm 可见光部分略微增加, 而比较图 3 中曲线 1 和 2 可知, B 的引入使复合半导体吸收限发生大幅红移, 使 TiO₂ 能带隙变窄, 在可见光下产生更多具有氧化和还原能力的光生载流子。

在 UV-Vis DRS 谱中, 采用直线外推法与长波方向的交点, 确定吸收曲线吸收边带边界的起始点 λ_s , 由 $E_g = 1240/\lambda_s$ 计算出带宽, 结果列于表 2。

由表 2 数据可知, B 的掺杂使复合半导体吸收限发生大幅红移至可见光区, 能利用太阳光为能源进行催化反应。

表 2 TiO₂ 样品粉末的 λ_s 和带宽

Table 2 λ_s and band gaps of TiO ₂ samples powders		
Sample	λ_s/nm	Band gap/eV
Pure TiO ₂	390	3.18
B/TiO ₂	421	2.95
B-Fe ₂ O ₃ /TiO ₂	438	2.83

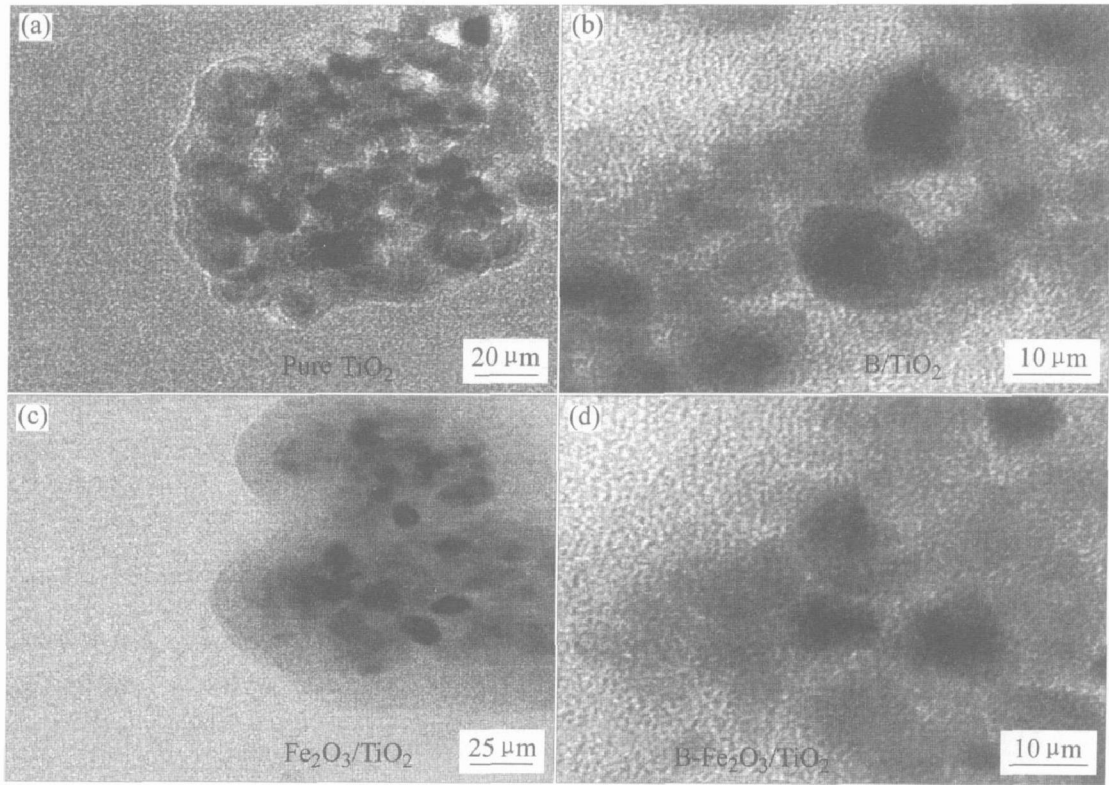


图 2 不同掺杂 TiO₂ 样品的 TEM 像

Fig. 2 TEM images of differently doped TiO₂ samples
(a) —Pure TiO₂; (b) —B/TiO₂; (c) —Fe₂O₃/TiO₂; (d) —B-Fe₂O₃/TiO₂

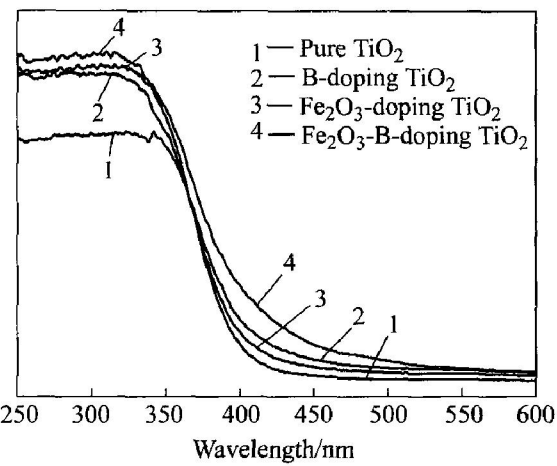


图 3 不同掺杂 TiO₂ 样品的 UV-Vis DRS 谱

Fig. 3 UV-Visible diffuse reflectance spectra of different doped TiO₂ samples

2.3 Boron 和 Fe₂O₃ 掺杂对光催化活性的影响

绘制各个样品在紫外和可见光下催化 DCP 的浓度随时间的变化, 如图 4 所示。由图 4(a) 可知, 在紫外光照射下, B/Fe₂O₃ 共掺杂和单一 B 或 Fe₂O₃ 掺杂都取得较高的催化效率; 而在可见光下 (图 4(b)), 只有 B/Fe₂O₃ 共掺杂体系的具有高的

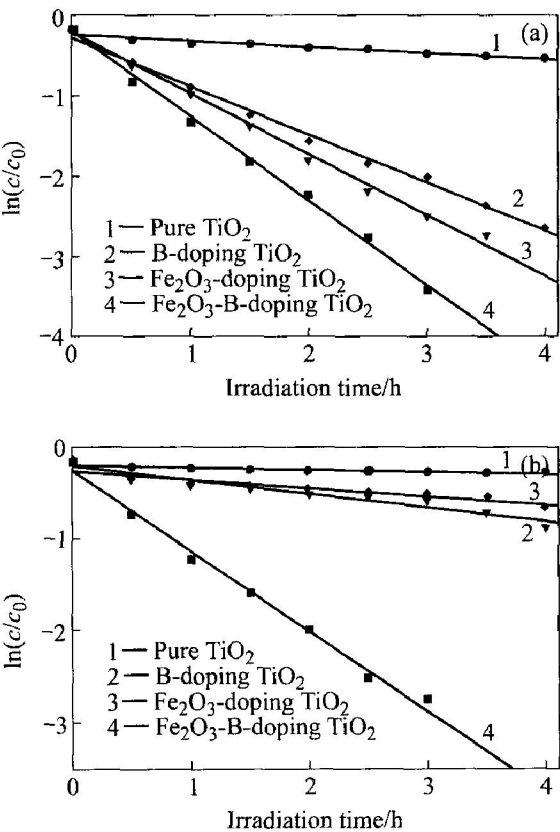


图 4 不同催化剂光催化降解 DCP 溶液浓度随时间的变化

Fig. 4 Photocatalytic degradation of DCP solutions (a) —Under UV light; (b) —Under visible light

催化效率, 而单一 B 或 Fe₂O₃ 掺杂催化剂活性提高不多。结合 XRD 和 DRS 分析可知, B 进入 TiO₂ 晶格中可能取代 Ti-O 键而形成 Ti-B 键, 而 Fe₂O₃ 以微晶形式高度分散于 TiO₂ 材料中。由于 B 对晶格的影响, B 的 p 轨道和 O 的 2p 轨道杂化后使得禁带宽度减小而使可见光响应增强, 且 B 掺杂形成的内部带隙状态足够靠近 TiO₂ 的导带而产生电子耦合, 这样可以防止电子复合; 微晶 Fe₂O₃ 则形成电子捕获陷阱有利于减少电子-空穴的简单复合, 并且促进表面光生电子-空穴的有效分离, 所以 B/Fe₂O₃ 共掺杂体系极大地提高了可见光响应下的催化效率。

为研究 DCP 随时间的矿化情况, 测得不同时间下 DCP 溶液的 TOC 值, 如图 5 所示。比较图 5 和 4 可知, 矿化曲线和降解曲线在紫外和可见光下变化趋势相同, 但降解曲线基本符合一级动力学反应模型, 而矿化则呈现零级动力学反应趋势。有研究表明^[24], Cl[•] 在转化为 Cl⁻ 前促进有机物的降

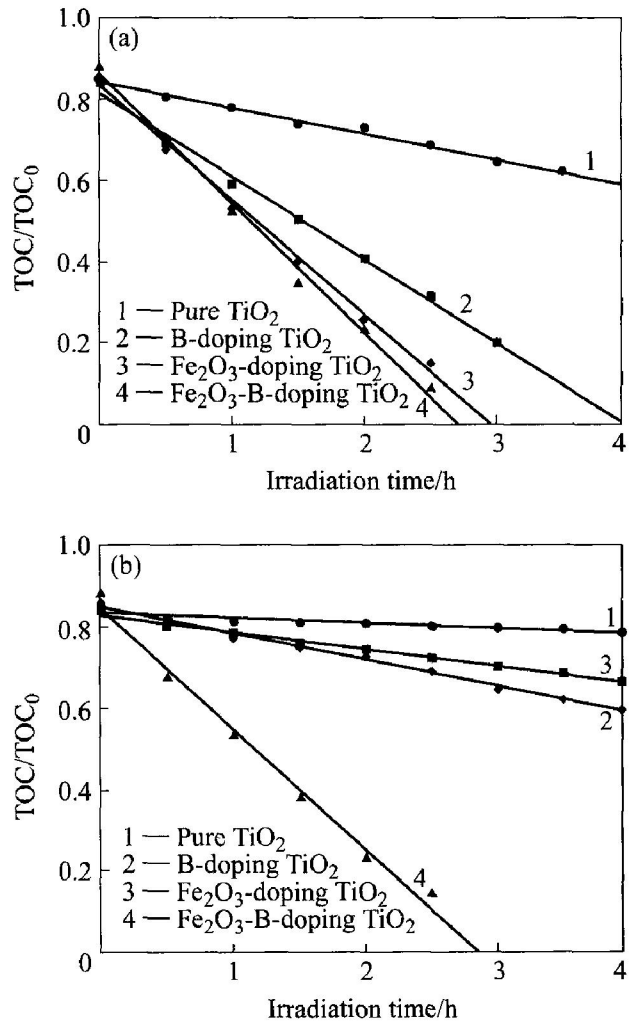


图 5 不同催化剂光催化 DCP 溶液 TOC 时间的变化

Fig. 5 Photocatalytic mineralization of DCP solutions (a) —Under UV light; (b) —Under visible light

解,而形成 Cl^- 后将抑制有机物降解过程,符合一级动力学反应趋势。结合本实验分析可知,总碳降解符合零级动力学反应,而 DCP 降解符合一级动力学反应,说明 Cl^- 的作用可能仅是抑制 DCP 在催化剂表面的吸附来影响反应过程,而对 DCP 的中间产物在催化剂表面的吸附基本没有抑制作用,其作用机理有待进一步研究。

3 结论

1) 得出掺杂 B 能使吸收光谱移至可见光区,在掺杂 B 基础上进一步掺杂 Fe_2O_3 极大地提高了催化剂的活性。

2) 得出 DCP 的降解反应符合一级动力学模型,而 DCP 的 TOC 变化符合零级动力学模型。简要地分析了中间机理,可能是 Cl^- 抑制了 DCP 在催化剂表面的吸附,而 Cl^- 对 DCP 的中间产物在催化剂表面的吸附基本没有抑制作用。

REFERENCES

- [1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical proteolysis of water at a semiconductor electorode [J]. *Nature*, 1972, 238: 37.
- [2] Maldotti A, Molinari A, Amadelli R. Photocatalysis with organized systems for the oxofunctionalization of hydrocarbons by O_2 [J]. *Chem Rev*, 2002, 102: 3811 - 3836.
- [3] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis [J]. *Chem Rev*, 1995, 95: 69 - 96.
- [4] Linsebigler A L, Lu G, Yates J T Jr. Photocatalysis on TiO_2 surface [J]. *Chem Rev*, 1995, 95: 735 - 758.
- [5] Nonami T, Hase H, Funakoshi K. Apatite-coated titanium dioxide photocatalyst for air purification [J]. *Catal Today*, 2004, 96: 113 - 118.
- [6] Gopidas K R, Bohorquez M, Kamat P V. Photophysical and photochemical aspects of coupled semiconductors: charge transfer processes in colloidal cadmium sulfide-titania and cadmium sulfide-silver (I): Iodide systems [J]. *J Phys Chem*, 1990, 94: 6435 - 6640.
- [7] Bessekhoud Y, Robert D, Weber J V. $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ and CdS/TiO_2 heterojunctions as an available configuration for photocatalytic degradation of organic pollutant [J]. *J Phys Chem A*, 2004, 108: 569 - 580.
- [8] Dhananjeyan M R, Mielczarski E, Thampi K R, et al. Photodynamics and surface characterization of TiO_2 and Fe_2O_3 photocatalysts immobilized on modified polyethylene films [J]. *J Phys Chem B*, 2001, 105: 12046 - 12055.
- [9] Wang X H, Li J G, Kamiyama H, et al. Wavelength-sensitive photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous suspension over iron(III): Doped TiO_2 nanoparticles under UV and visible light irradiation [J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 6804 - 6809.
- [10] WANG Yan-qin, ZHANG Li, CHENG Hu-min, et al. The photocatalytic properties of transition metal ion-doped TiO_2 nanoparticles [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2000, 6: 958 - 960.
- [11] Visinescu C M, Sanjines R, Lévy F, et al. Photocatalytic degradation of acetone by N-doped titania thin films prepared by dc reactive sputtering [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005, 60: 155 - 162.
- [12] Sarah K, Daniel R. Visible light driven V-doped TiO_2 photocatalyst and its photooxidation of ethanol [J]. *J Phys Chem B*, 2001, 105: 2815 - 2819.
- [13] Wu J C S, Chen C H. A visible-light response vanadium-doped titania nanocatalyst by sol-gel method [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2004, 163, 509 - 515.
- [14] Iketani K, Sun R D, Toki M, et al. Sol-gel-derived $\text{V}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ films and their photocatalytic activities under visible light irradiation [J]. *Mater Sci Eng B*, 2004, 108: 187 - 193.
- [15] Abothu I R, Rao A V P, Komarneni S. Nanocomposite and monophasic synthesis routes to magnesium titanate [J]. *Mater Lett*, 1999, 38(3): 186 - 189.
- [16] Purans J, Azens A, Granqvist C G. X-ray absorption study of Ce-Ti oxide films [J]. *Electrochimica Acta*, 2001, 46: 2055 - 2058.
- [17] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides [J]. *Science*, 2001, 293: 269 - 271.
- [18] Sathish M, Viswanathan B, Viswanath R P, et al. Synthesis, characterization, electronic structure, and photocatalytic activity of nitrogen-doped TiO_2 nanocatalyst [J]. *Chem Mater*, 2005, 17(25): 6349 - 6353.
- [19] Tachikawa T, Takai Y, Tojo S, et al. Visible light-induced degradation of ethylene glycol on nitrogen-

- doped TiO₂ powders[J]. J Phys Chem B, 2006, B110 (26): 13158 - 13165.
- [20] Khan S U M, Shahry M A, Ingler W B Jr. Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n-TiO₂[J]. Science, 2002, 297: 2243.
- [21] ZHAO Wei, MA Wan-hong, CHEN Chun-cheng, et al. Efficient degradation of toxic organic pollutants with Ni₂O₃/TiO_{2-x}B_x under visible irradiation[J]. J Am Chem Soc, 2004, 126: 4782 - 4783.
- [22] CHEN Da-mei, YANG Dong, WANG Qun, et al. Effects of boron doping on photocatalytic activity and microstructure of titanium dioxide nanoparticles[J]. Ind Eng Chem Res, 2006, 45: 4110 - 4116.
- [23] Jung K Y, Park S B, Ihm S K. Local structure and photocatalytic activity of B₂O₃-SiO₂/TiO₂ ternary mixed oxides prepared by sol-gel method[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2004, B51: 239 - 245.
- [24] CHEN Yi-chuan, Smirniotis P. Enhancement of photocatalytic degradation of phenol and chlorophenols by ultrasound[J]. Ind Eng Chem Res, 2002, 41: 5958 - 5965.

(编辑 陈爱华)