

不同价态碘对溶胶-凝胶法制备的 I-TiO₂ 光催化剂 结构和性能的影响

任建坤, 曹金丽, 王玉萍, 王维安, 彭盘英

(南京师范大学 化学与环境科学学院, 南京 210097)

摘要: 分别以 KI 和 KIO₃ 为碘源, 用改进的溶胶-凝胶法合成不同价态碘修饰的 TiO₂ 纳米材料。采用 XRD、UV-Vis、SEM、EDS、TG-DTA 和 BET 等手段对催化剂进行表征, 比较不同价态碘修饰和煅烧温度对光催化剂结构和性能的影响。结果表明: KI 和 KIO₃ 修饰的 TiO₂ 均为锐钛矿相, 平均粒径约为 10 nm。由于在催化剂表面形成 I₂, KI 和 KIO₃ 修饰增强 TiO₂ 在可见光区的吸收能力。煅烧温度对 KI 修饰的催化剂影响较大, KI 修饰可提高催化剂的比表面积和孔容, KIO₃ 修饰改变 TiO₂ 的孔结构, 增大孔径。在相同条件下, KI 修饰的催化剂的比表面积是原催化剂的 3.5 倍(50.37 m²/g 变为 176.74 m²/g)。KI 和 KIO₃ 修饰的 TiO₂ 在模拟太阳光和紫外光下对亚甲蓝的光活性均高于纯 TiO₂ 的。

关键词: 改性 TiO₂; 光催化剂; 光催化; 溶胶-凝胶法; KI; KIO₃

中图分类号: O613.51; O643.36

文献标志码: A

Effect of different valence iodine on structure and activity of I-TiO₂ photocatalysts synthesized by sol-gel method

REN Jian-kun, CAO Jin-li, WANG Yu-ping, WANG Wei-an, PENG Pan-ying

(School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

Abstract: The different valence iodine modified TiO₂ nanomaterials were prepared by the improved sol-gel method using KI or KIO₃ as the iodine sources. The modified TiO₂ photocatalysts were characterized by XRD, UV-Vis, SEM, EDS, TG-DTA and BET. The effects of different valence iodine and calcinated temperature on the structure and properties of catalysts were investigated. The results show that the photocatalysts modified by KI or KIO₃ contain 100% anatase crystalline phase of TiO₂, and the average particle size of that are about 10 nm. Because I₂ is formed on the catalyst surface, KI and KIO₃ modification increase the absorption of TiO₂ in the visible region. The calcination temperature has great effect on the modified KI catalyst. KI modification can increase the catalyst surface area and pore volume, and KIO₃ modification changes the structure of TiO₂ and increases the pore diameter of TiO₂. Under the same conditions, the surface area of catalyst modified by KI (176.74 m²/g) is 3.5 times than that of pure TiO₂ (50.37 m²/g). The photoactivity of TiO₂ modified by KI and KIO₃ on the methylene blue is greater than that of pure TiO₂ under simulated solar light and UV light.

Key words: modified TiO₂; photocatalyst; photocatalysis; sol-gel method; KI; KIO₃

纳米 TiO₂ 活性高、化学稳定性好、对人体无害, 是理想的环保型光催化材料。TiO₂ 光催化氧化技术具有在常温常压下就可进行、设备简单、能彻底破坏有机物、没有二次污染或污染小等优点, 在难降解有机

废水的处理中极具应用潜力^[1-5]。研究表明, 在 TiO₂ 中掺杂一些非金属离子, 可有效抑制光生电子与空穴的复合, 提高其光催化活性, 一些掺杂还可以减小 TiO₂ 的禁带宽度, 扩大其光吸收范围, 提高对太阳光

基金项目: 江苏省自然科学基金项目(BK2009409); 南京师范大学“211 工程”三期重点学科建设项目

收稿日期: 2010-08-18; **修订日期:** 2010-10-21

通信作者: 王玉萍, 教授, 博士; 电话: 025-83598227; 传真: 025-83598280; E-mail: wangyuping@njnu.edu.cn

的利用率^[6-8]。碘掺杂可以改变 TiO_2 催化剂的粒径、比表面积和光吸收范围^[9-11],从而提高催化剂的催化活性。掺杂元素的价态、形态及合成方法对催化剂的结构和性能有很大的影响^[12-13]。ANANPATTARACHAI 等^[14]的报道表明,不同氮源掺杂 TiO_2 的带隙能量和可见光下催化降解能力有较大的影响。目前文献中所报道的碘源一般为 I_2 、 KIO_3 或 HIO_3 。USSEGLIO^[15]和杨陈等^[16]以单质碘为碘源,通过改性的溶胶-凝胶法制备二氧化钛包裹碘的催化剂,该催化剂对波长为 400~667 nm 光线强烈吸收,但其粒径较大(100 nm)、比表面积较小(4.1~3.8 m^2/g)。SU 等^[17]利用水热法,以硫酸钛为钛源、碘酸钾为碘源制备两种价态碘(I^{7+}/I)共同掺杂 TiO_2 。经 XRD 和 BET 分析表明:碘掺杂可以使锐钛矿相 TiO_2 的晶粒细化,比表面积扩大 2 倍。

本研究分别利用碘化钾和碘酸钾为碘源,采用改进的溶胶-凝胶法制备不同碘源修饰的 TiO_2 纳米材料,并采用 X 射线衍射(XRD)、低温 N_2 吸附-脱附、扫描电镜(SEM)、紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)等手段,系统研究不同碘源对 TiO_2 微结构和光谱特性的影响,同时以亚甲基蓝为降解模型,考察催化剂的光催化活性,探讨不同形式的碘提高光催化活性的作用机理。

1 实验

1.1 试样制备

以钛酸四丁酯为钛源,乙酰丙酮作为反应的抑制剂,采用改进的溶胶-凝胶法制备碘修饰 TiO_2 。将 5 mL 钛酸四丁酯、无水乙醇 10 mL 以及 5.2 mL 乙酰丙酮,充分混合形成 A 溶液。将一定量的碘化钾、5 mL 无水乙醇及与 A 溶液等量的抑制剂乙酰丙酮,用 106 mL 蒸馏水混合后调节 pH 值(pH 为 2~3)得到 B 溶液。将 A 溶液缓慢加入 B 溶液中控制滴速。滴加完毕后,继续激烈磁力搅拌反应 5 h 得到悬浮态溶液。放入 70 $^{\circ}\text{C}$ 恒温干燥箱烘 12 h 后,得到的碘化钾修饰 TiO_2 干凝胶。在程序控温炉中一定温度下煅烧 3 h。用玛瑙研钵将煅烧的产物研磨即可。采用以上相同方法,不加无水乙醇,同时将碘化钾换成碘酸钾反应 5 h 得到的悬浮态溶液于 70 $^{\circ}\text{C}$ 烘干得到干凝胶,然后在一定温度下煅烧 3 h 得到碘酸钾修饰的 TiO_2 。

碘的加入量以 I 和 TiO_2 的质量分数计算,加入 21%(质量分数)KI 所制得修饰 TiO_2 记为 Ta;加入 21%(质量分数) KIO_3 所制得修饰 TiO_2 记为 Tb。采用相同的方法制备纯 TiO_2 (不加碘化合物),并在一定温度下煅烧 3 h,记为 T0。

1.2 试样的表征

TiO_2 的光吸收性能由 UV-Vis 光谱仪进行检测,以高纯 BaSO_4 为标准试剂,室温下测定漫反射光谱,测量波长范围为 200~800 nm;粉体的晶相用 XRD 表征,测定条件为室温, Cu $\text{K}\alpha$ 射线,管电压 45 kV,管电流 40 mA。根据 Scherrer 公式计算晶粒平均尺寸。 TiO_2 粉体的形貌采用日本 JEOL 公司的 JSM-5610LV 型扫描电镜观察;修饰 TiO_2 中的碘的含量由美国 Noran 公司 VANTAGE 能谱仪测定。 TiO_2 的比表面积在美国 Micromeritics 公司的 Micromeritics ASAP2000 型吸附仪上测定。在 p/p_0 为 0.1~0.3 范围内,测定不同相对压力下样品在液氮温度时对氮气的吸附量,根据 BET 原理,将实验数据使用最小二乘法进行线性拟合得到样品的比表面积。 TiO_2 的 TG-DTA 分析在美国 Perkin-Elmer 公司的 Diamond TG/DTA 型热分析仪上进行,样品质量为 6.036 mg,升温速度为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为参照物,温度范围为 25~800 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.3 试样光催化性能的测试

催化剂的吸附和降解实验采用的是 XPA-2 光化学反应仪,冷却水温度为 20~25 $^{\circ}\text{C}$ 。在 40 mg/L 的亚甲基蓝溶液 150 mL 中加入催化剂 0.15 g,采用曝气法使反应液与催化剂充分混合并在无光照条件下进行吸附实验;或在无光照下吸附 1 h 后,再分别以 100 W 的紫外灯为紫外光源或 250 W 的金卤灯为可见光源进行光降解实验。每隔一定时间取样一次,高速离心分离 10 min 后,取上层清液在紫外-可见分光光度计上测定溶液的吸光度。催化剂的吸附和光照后有机物的去除率由下式计算:去除率 $D=[(A_0-A)/A_0]\times 100\%$ 。式中: A_0 和 A 分别为亚甲基蓝溶液的初始吸光度和降解后的吸光度。

2 结果和讨论

2.1 不同碘源修饰样品的 TG-DTA 分析

图 1 所示为 Ta 和 Tb 干凝胶的 TG-DTA 曲线。从图 1 可知, KI 修饰的 TiO_2 干凝胶质量损失过程有两个阶段:第一阶段从室温到第一阶段从室温到 145 $^{\circ}\text{C}$,质量损失约为 15.5%,质量的减少主要是由于干凝胶中所吸附的水和乙醇等的脱附造成的。第二个阶段从 204 $^{\circ}\text{C}$ 到 598 $^{\circ}\text{C}$,质量损失约 21.2%,对应于 DTA 曲线上,200 $^{\circ}\text{C}$ 到 300 $^{\circ}\text{C}$ 左右的宽放热峰,主要是由于有机物的挥发和燃烧以及碘的挥发以及 TiO_2 从无定形向锐钛矿型转变的晶化过程所致。 KIO_3

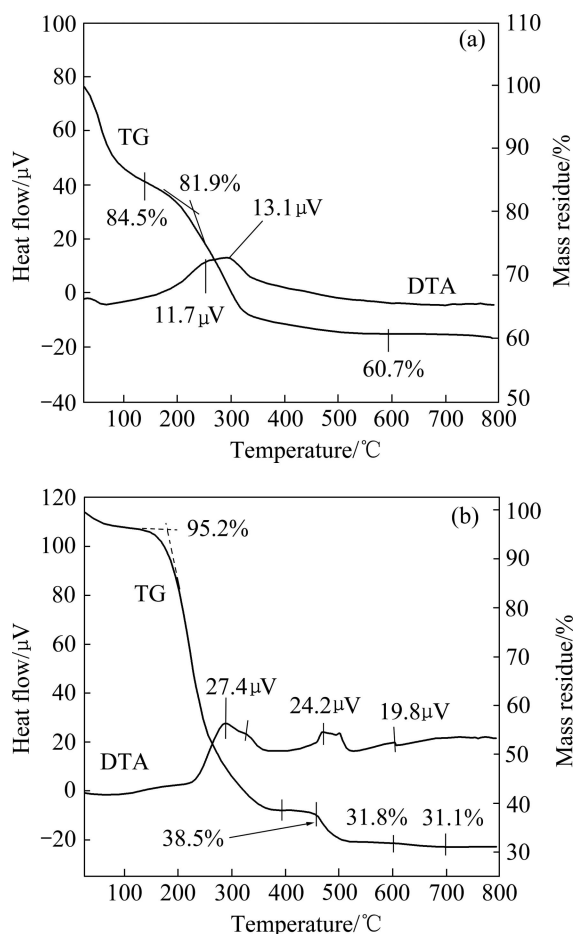


图 1 Ta 和 Tb 干凝胶的 TG-DTA 曲线

Fig.1 TG-DTA curves of samples Ta(a) and Tb(b)

修饰的 TiO₂ 在煅烧过程中质量损失过程有 3 个阶段: 第一阶段是从 188 °C 到 400 °C, 质量损失约 56.7%, 同时在 285.9 °C 出现明显的放热峰, 这个阶段是干凝胶中所吸附的水的脱附以及乙酰丙酮等有机物的分解挥发以及 TiO₂ 从无定形向锐钛矿型转变的晶化过程造成的; 第二阶段是从 458.3 °C 到 599.8 °C, 质量损失约 6.7%, 同时在 468.7 °C 出现吸热峰, 主要是二氧化钛包裹碘结构破坏以及碘的挥发造成的^[18]; 第三阶段是从 599.8 °C 到 698.7 °C, 质量损失约为 0.7%, 对应的 DTA 曲线中也有相应的放热峰, 在 605 °C 附近, 可能是残存碘的流失造成的。

从图 1 可以发现, 煅烧温度对不同碘源修饰的 TiO₂ 的影响不同。碘化钾修饰的 TiO₂ 样品在 400 °C 后, TG 和 DTA 曲线趋于平稳, 说明样品中的碘已挥发完毕。碘酸钾修饰的 TiO₂ 样品在 600 °C 后 TG 和 DTA 曲线才趋于平稳, 说明碘酸钾修饰的样品热稳定性比碘化钾高。

2.2 不同碘源修饰对晶体结构和形貌的影响

图 2 所示为不同煅烧温度下 T0、Ta 和 Tb 样品的 XRD 谱。由图 2 可知, 纯 TiO₂ 样品经过 350 °C 煅烧温度结晶度较好; KIO₃ 修饰的 TiO₂ 经过 350 °C 煅烧

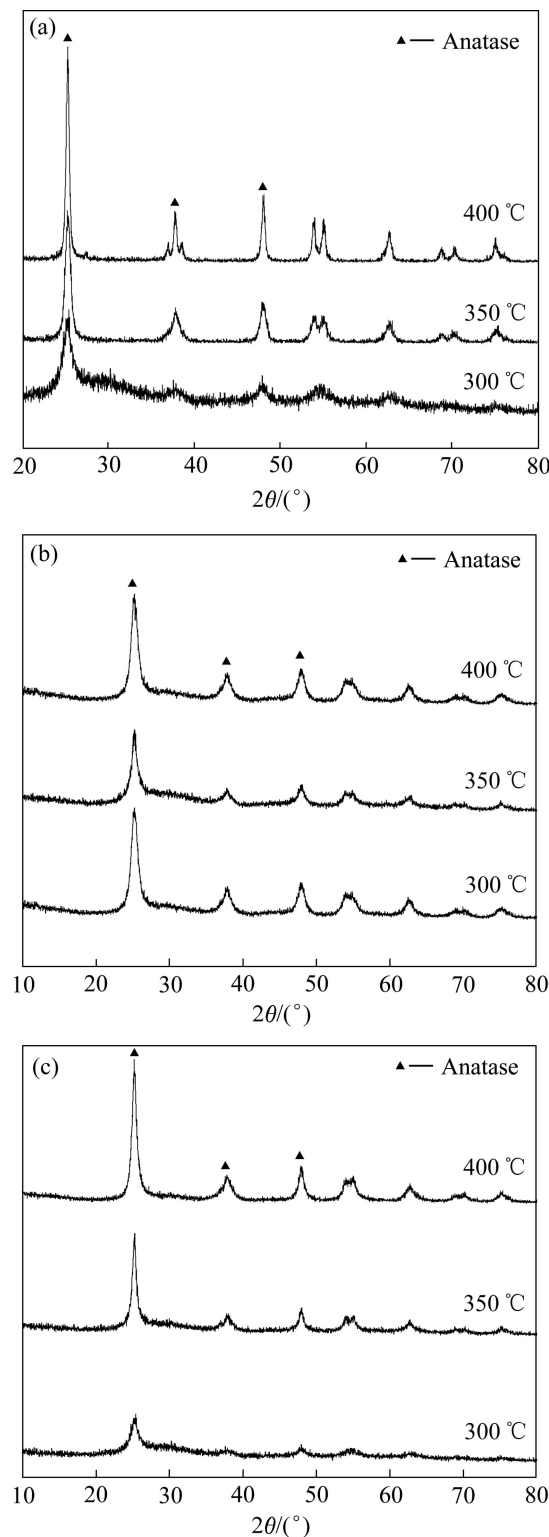


图 2 不同煅烧温度的 T0、Ta 和 Tb 样品的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of samples T0(a), Ta(b) and Tb(c) at different calcinated temperatures

后, 结晶度较好, 而 KI 修饰的 TiO_2 经过 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧时, 结晶度已较好。T0、Ta 和 Tb 样品在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 以下煅烧时, 均为单一锐钛矿相 TiO_2 。根据 XRD 谱中最强衍射峰的半高宽 β 和 Scherrer 公式计算不同煅烧温度下 T0、Ta 和 Tb 样品的粒径, 并列于表 1 中。由图 2 和表 1 可知, KI 和 KIO_3 修饰后 TiO_2 的粒径比纯 TiO_2 的有所变化, KI 修饰 TiO_2 的粒径小于 KIO_3 修饰 TiO_2 的粒径。考虑催化剂的晶化程度, 选择催化剂的煅烧温度为 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 。

表 1 不同煅烧温度样品的粒径

Table 1 Crystal size of samples at different calcinated temperatures

Sample	Calcinated temperature/ $^\circ\text{C}$	Crystallite size/nm
T0	300	7.8
	350	9.2
	400	13.7
Ta	300	6.7
	350	12.5
	400	10.5
Tb	300	8.6
	350	14.9
	400	13.7

图 3 所示为 T0、Ta 和 Tb 样品在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧后的 SEM 像。由图 3 可见, 与 T0 样品相比, Ta 和 Tb 样品的形貌发生变化, Ta 样品表面可观察到有球状粒子, Tb 样品表面可观察到有许多棒状结构粒子。另外, 由图 3 也可发现, 碘掺杂后的样品, 团聚现象均有所改善, 这与文献[19]报道的一致。

2.3 不同碘源修饰对光谱特性的影响

T0 样品在焙烧温度为 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 时产物颜色为灰黑色, $350\text{ }^\circ\text{C}$ 时为浅灰色, $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时为白色。以 KI 为碘源掺杂的 TiO_2 在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧后的颜色为淡黄色, 随着煅烧温度的升高, 颜色逐渐转变为白色; 以 KIO_3 为碘源修饰的 TiO_2 , 在焙烧温度为 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 产物颜色为灰色, $350\text{ }^\circ\text{C}$ 时为黄色, 随着焙烧温度的升高, 黄色逐渐变浅。

图 4 所示为不同煅烧温度的 T0、Ta 和 Tb 样品的 UV-Vis 谱。从图 4 可见, 经 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧的 T0 样品由于含有少量没有完全碳化的有机物使其在 400 nm 以上的可见区有吸收。Tb 样品在焙烧温度为

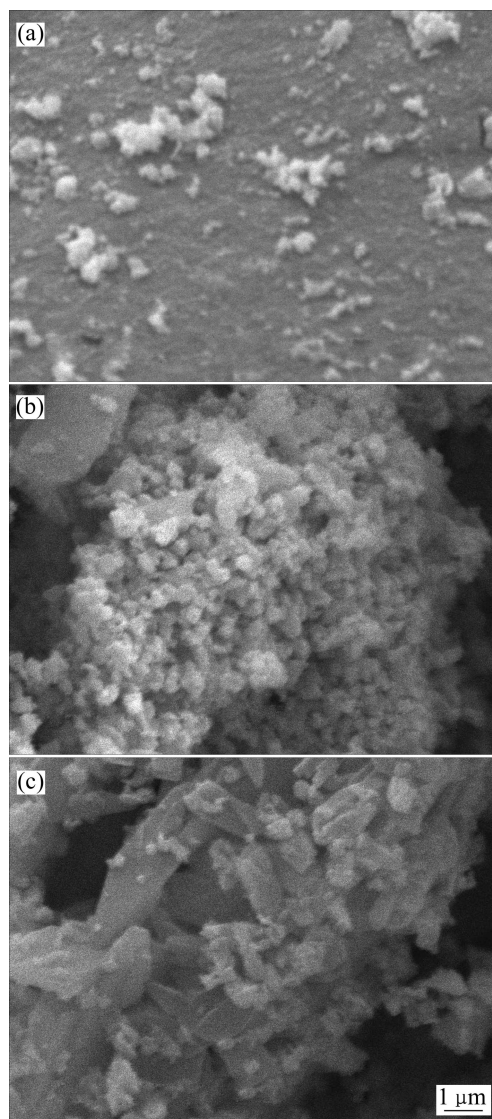


图 3 T0、Ta 和 Tb 样品的 SEM 像

Fig.3 SEM images of samples T0(a), Ta(b) and Tb(c)

$300\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 产物颜色为黑灰色, 表明样品中有少量有机物没有完全碳化。不同价态的碘掺杂可以使 TiO_2 催化剂在可见区产生一定的吸收, 且随着温度的升高, 催化剂样品在可见光区域的吸收值减小。而经 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧的 Ta 样品与经 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧的 Tb 样品在可见光区的吸收曲线非常相近。这可能是由于催化剂中, 这些样品在可见区的产生吸收的原因相同所致, 而这里最大的可能是由于样品中存在 I_2 产生可见光区的吸收^[16]。

2.4 不同碘源修饰对介孔结构的影响

图 5 所示为采用 N_2 吸附法测试经 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧的 T0、Ta 和 Tb 样品的吸附等温线和其孔径分布。从样品的吸附-脱附曲线可以看出, 3 个样品的脱附和吸附

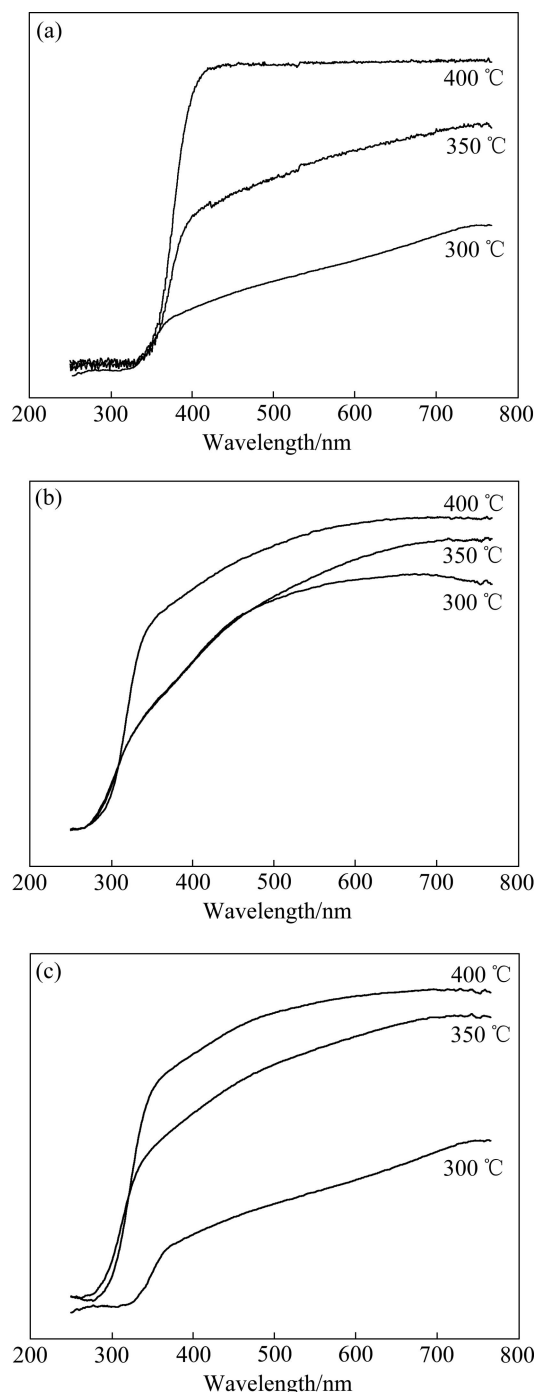


图 4 不同煅烧温度的 T0、Ta 和 Tb 样品的 UV-Vis 谱

Fig.4 UV-vis diffuse reflection spectra of samples T0(a), Ta(b) and Tb(c) at different calcinated temperatures

过程不可逆,在一定压力范围内出现滞后环,呈典型介孔材料 Langmuir IV型曲线,表明样品为介孔结构。但不同价态碘掺杂对介孔材料的孔结构的影响是不相同的。T0 样品在中等相对压力范围内,有较陡变化,且两线大致平行,因此可以断定这种样品的孔型属于两端开口的圆筒结构^[9]。Ta 样品的吸附等温线中存在

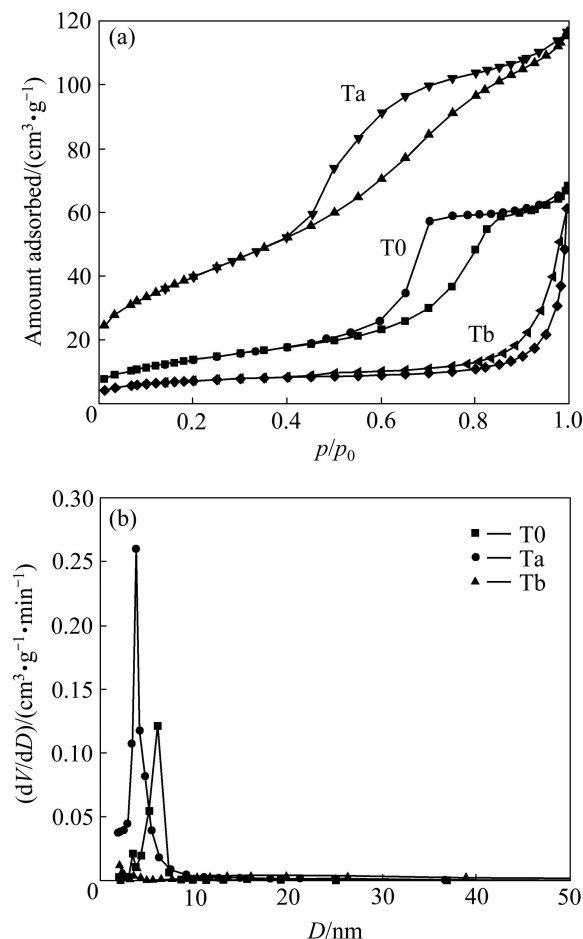


图 5 T0、Ta 和 Tb 样品的 N₂ 吸脱附曲线和孔径分布

Fig.5 Nitrogen adsorption-desorption isotherms(a) and pore size distribution(b) of samples T0, Ta3 and Tb3

滞后环的吸附线变化缓慢,而脱附线在中等相对压力时急剧下降,该类滞后环对应“墨水瓶”形孔结构^[20]。Ta 样品在整个压力范围吸附量都较大,对应的滞后环区间较窄,且毛细凝聚现象显著,所得样品的孔径分布较窄。而 Tb 样品在相对压力(p/p_0)为 0.8~1.0 时出现类似于 H3 的滞后环,说明这 Tb 样品形成像狭缝状的孔结构,孔径发生很大变化^[21-22]。与 T0 样品相比, Ta 样品由于在相对压力 p/p_0 低于 0.4 时具有较高的吸附量,说明其表面积有较大增加;而 Tb 样品在此范围内吸附量减少,说明其比表面积小于 T0 样品的。不同样品的孔径分布曲线如图 5(b)所示。Tb 样品出现的是一条平行于横坐标的直线,孔径分布很宽。T0 样品的孔径分布在 0~20 nm 的范围,最可几孔径为 6.2 nm, Ta 样品的孔径分布在 0~10 nm 的范围,最可几孔径为 4.0 nm。根据 BET 方程和 BJH 方法计算样品的比表面积、平均孔径和孔容等孔结构参数,样品中碘的含量由 EDS 分析,其结果列于表 2。

表 2 不同样品的晶型、晶粒尺寸和孔结构数据

Table 2 Crystal phases, crystallite sizes and pore structure properties of different samples

Sample	$A_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{pore}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$D_{\text{pore}}/\text{nm}$	Iodine content ^{1)/%}
T0	50.37	0.11	7.6	—
Ta	176.74	0.18	4.7	0.08
Tb	25.18	0.10	24.0	1.34

1) Iodine content is estimated from EDS data.

从表 2 的结果可知,在实验条件下,T0 样品的平均孔径略大,但比表面积和孔容较小。经过 KI 修饰后的 Ta 样品比表面积和孔容有了很大提高;但经过 KIO₃ 掺杂后的 Tb 样品比表面积和孔容大幅减小,而孔径大幅增大。

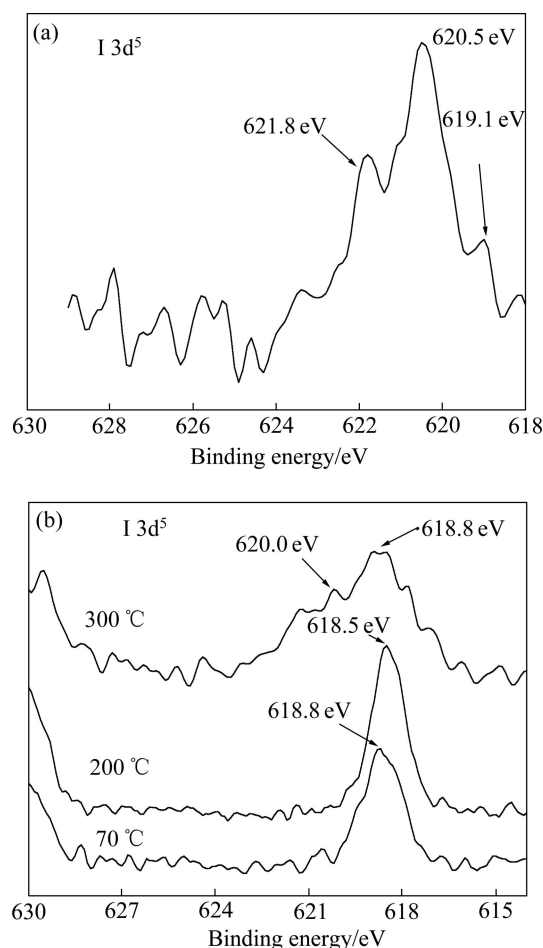
2.5 不同碘源修饰样品的 XPS 分析

图 6 所示为 Tb 和 Ta 催化剂样品中 I 3d⁵ 的 XPS 高分辨图谱。从图 6(a)可知,KIO₃ 修饰的 TiO₂ 经过 350 °C 煅烧后,结合能曲线在 620.5、621.8 和 619.1 eV 处出现 3 个特征峰。有关研究结果表明,结合能曲线在 619.5 eV 处为 I₂ 的特征峰^[23],在 622 和 619 eV 处分别为 I⁵⁺和 I⁻的特征峰^[15]。由此可知,Tb 样品结合能曲线在 620.5、621.8 和 619.1 eV 处出现的 3 个特征峰分别为单质 I₂、I⁻和 I⁵⁺的特征峰。受到 TiO₂ 包裹的影响,单质 I₂ 的特征峰发生了 1.0 eV 的位移,I⁻和 I⁵⁺的特征峰也发生了微小的位移。因此,从图 6(a)可以确定,Tb 样品中碘主要是以 I₂ 存在,少量碘以 I⁻和 I⁵⁺形式存在。

KIO₃ 修饰改性溶胶-凝胶法合成 TiO₂ 的反应过程中形成[Ti(OH)₄]_n和 HIO₃。干燥过程中,[Ti(OH)₄]_n 分解形成疏松的 TiO₂ 微球,同时把 HIO₃ 包裹其中^[9];经一定温度的焙烧后,TiO₂ 微球变致密,同时随着部分 HIO₃ 分解,产生 I₂。位于 TiO₂ 微球表面的 I₂,因升华而流失,而位于微球内部的 I₂ 则被密封在微球内部,从而形成灰色粉末状 I-TiO₂。反应过程如式(1)~(4)所示。



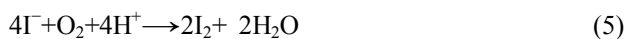
催化剂中包裹的 I₂ 和 HIO₃ 阻止原来圆筒型孔结构的形成,样品的孔道在焙烧过程中部分发生了坍塌、重组,比表面积和孔容减小。由图 1 的 TG-DTA 曲线

图 6 Tb 和 Ta 样品中 I 3d⁵ XPS 高分辨图谱Fig.6 High-resolution XPS spectra of I 3d⁵ of samples Tb(a) and Ta(b)

可以证明,以 KIO₃ 为碘源改性 TiO₂ 在 500 °C 以上还有少量碘挥发产生的放热峰。光电子能谱测定 300 和 350 °C 煅烧后样品中碘含量分别为 1.34%和 1.03%。350 °C 煅烧后 Tb 样品的 XPS 高分辨图谱中出现的 3 个特征峰分别为 I₂(620.5 eV)、I⁵⁺(621.8 eV)和 I⁻(619.1 eV) 的特征峰。这也证明 KIO₃ 修饰改性 TiO₂ 的合成反应过程中存在式(1)~(4)的反应。

XPS 未能测定出 350 °C 煅烧的 Ta 样品中的碘。从图 1 的 TG-DTA 曲线可以证明,KI 作为碘源合成的改性 TiO₂,在 285.9 °C 时,样品中的大部分碘已挥发。利用光电子能谱测定经过 70 °C 干燥而未煅烧和经 200、300、350 和 400 °C 煅烧后的 Ta 样品中碘含量分别为 1.07%、0.76%、0.13%、0.08%和 0,说明煅烧温度影响催化剂中碘的含量。为了明确在此过程中碘的变化方式,分别对未煅烧、200 和 300 °C 煅烧的 Ta 样品中进行 XPS 测定,这些样品的 I 3d⁵ 的 XPS 高分辨图谱见图 6(b)。由图 6(b)可知,未煅烧和经 200 °C 煅烧的 Ta 样品 I 3d⁵ 在 618.8 eV 附近都存在一个特征峰,

该峰为 Γ 的特征峰^[15]。经300℃煅烧的Ta样品I 3d⁵特征峰发生明显的变化。618 eV的峰明显变宽,并在620.0 eV处出现一个新峰,该峰为 I_2 的特征峰。这说明在200℃时样品中的碘仍然是以 Γ 的形式存在,但在300℃时,部分 Γ 转化为 I_2 。这可能是由于 Γ 的半径(0.216 nm)比 O^{2-} (0.124 nm)和 Ti^{4+} 的半径(0.068 nm)要大很多^[24],所以 Γ 可能沉积在锐钛矿颗粒表面,没有进入 TiO_2 的晶胞。在 TiO_2 的合成过程中,附着在催化剂表面的 Γ 起着稳定并保护介孔骨架结构的作用,在提高 TiO_2 结晶度的同时提高了催化剂的比表面积和孔容。而当煅烧温度达到300℃时,催化剂表面 Γ 发生如式(5)的反应,



催化剂中的 Γ 转变为 I_2 并挥发,当煅烧温度达到400℃时,大部分的 Γ 转变为 I_2 并挥发, TiO_2 微球变致密,直至碘被完全去除。

由此可见,Ta和Tb样品的表面存在单质 I_2 ,而单质碘是一种光敏剂,具有在可见光区吸收光子的能力,使催化剂在可见光区产生吸收^[15]。同时,KI和 KIO_3 由于产生 I_2 的方式及对温度依赖程度的不同,对催化剂的结构和形貌产生的影响不同,对其催化活性的影响也不同。

2.6 不同碘源修饰对光催化性能的影响

按照1.3节的实验方法,40 mg/L的亚甲基蓝溶液150 mL中加入催化剂0.15 g,采用曝气法使反应液与催化剂充分混合并在暗处进行吸附实验,用亚甲基蓝的去除率来表征其吸附性能。图7所示为不同煅烧温度的T0、Ta和Tb样品对亚甲基蓝的吸附去除效率(D)。

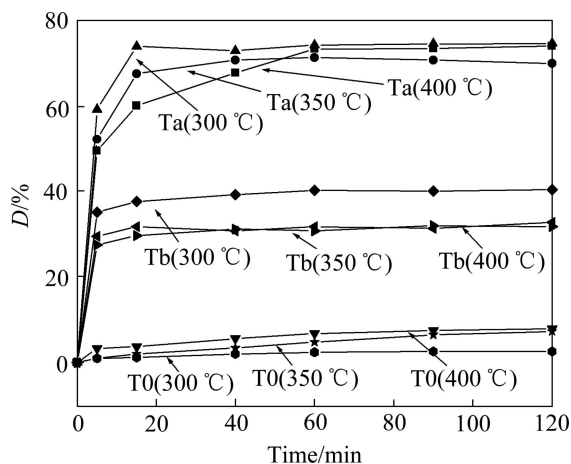


图7 不同样品对亚甲基蓝的吸附去除效率

Fig.7 Adsorptive efficiency of methylene blue of different samples

从图7可知,各催化剂在暗处吸附1 h均达到吸附平衡。与纯 TiO_2 相比(吸附2 h,亚甲基蓝的最高去除率约为7.0%),两种碘源修饰的催化剂样品都能提高催化剂对亚甲基蓝的吸附效率。在实验条件下,吸附2 h后,Ta样品对亚甲基蓝的吸附去除率为70.2%~74.9%;Tb样品对亚甲基蓝的吸附去除率为31.9%~40.0%。在最佳条件下,催化剂经 KIO_3 和KI修饰改性后,对亚甲基蓝的吸附能力分别提高了5倍和9倍。这可能是由于KI修饰的 TiO_2 由于比表面积增大使其吸附性能增加,而 KIO_3 修饰的 TiO_2 主要是其孔径较大,有利于亚甲基蓝分子进入以及催化剂与物质分子之间的相互作用。因此,碘修饰 TiO_2 对亚甲基蓝的吸附能力大于纯 TiO_2 。其次,从图7可知,煅烧温度对Ta样品吸附去除率影响很小,而煅烧温度升高时,Tb样品对亚甲基蓝的吸附去除率反而下降。原因可能是在KI修饰的 TiO_2 中,附着在晶格表面的 Γ 生成 I_2 在300℃下大部分已挥发;而 KIO_3 修饰的 TiO_2 中,随着煅烧温度的升高, TiO_2 微球变致密,包裹在 TiO_2 微球中的 HIO_3 在较高温度下才能大量分解成为 I_2 从催化剂粒子中溢出。因此,随着煅烧温度升高,Tb样品粒径变大,比表面积减小,对亚甲基蓝的吸附去除率降低。

按照1.3节的实验方法,在40 mg/L的亚甲基蓝溶液150 mL中分别加入350℃煅烧的T0、Ta和Tb样品0.15 g,采用曝气法使反应液与催化剂充分混合并在暗处吸附1 h后,在250 W金卤灯(模拟太阳光)和100 W紫外光照射下对亚甲基蓝进行光催化降解,其结果见图8。

从图8(a)可知,在相同实验条件下,在250 W金卤灯照射下反应2 h,T0、Ta和Tb样品对亚甲基蓝的去除效率分别为10.0%、57.6%和83.8%;在100 W紫外光照射下反应2 h,T0、Ta和Tb样品对亚甲基蓝的去除效率分别为58.1%、91.4.8%和70.1%。这是因为一方面 TiO_2 的比表面积对其光催化活性影响较大,比表面积越大,表面活性中心及表面电荷传输速率随之增加,反应活性也随之提高^[25-26]。KI修饰的Ta样品,由于具有较高的比表面积和孔容,其在模拟太阳光和紫外光下对亚甲基蓝的活性高于纯 TiO_2 。 KIO_3 修饰的 TiO_2 由于催化剂中碘的影响使其光影响范围增大,在模拟太阳光的活性增强。另一方面,不同碘源修饰的催化剂因其表面存在 I^{5+} 和 Γ 等各种形式碘,可以成为电子和空穴的捕获剂,抑制光生电子与空穴的复合^[27],从而提高催化剂的光活性和效率。因此,Tb样品具有较高的可见光活性和较好的紫外光活性。经350℃煅烧的Tb样品中含有较多的 I_2 ,因此,其模拟太阳光下的活性高于Ta样品的。

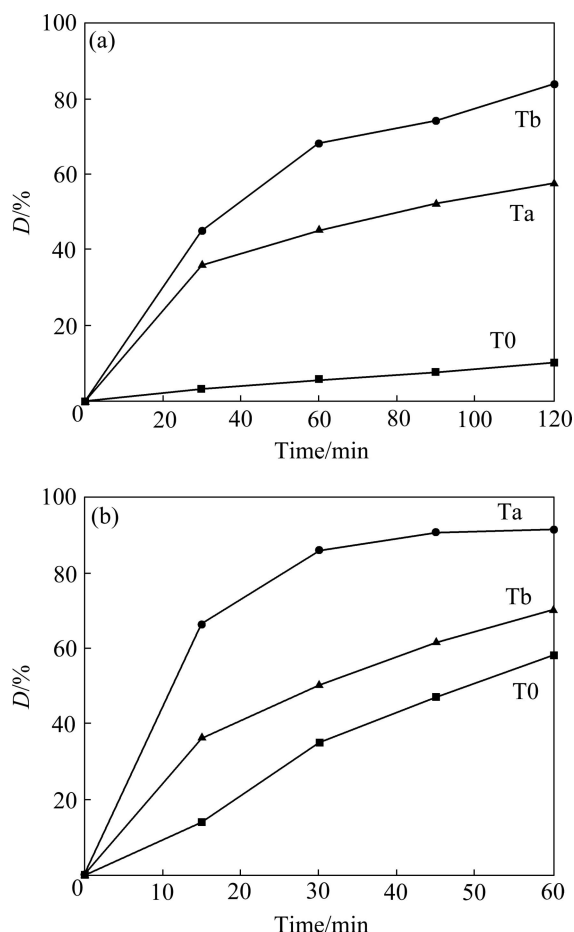


图 8 催化剂在不同光源下对亚甲基蓝的去除效率

Fig.8 Degradation efficiency of methylene blue by catalysts under different light sources: (a) 250 W haloid lamp; (b) 100 W ultraviolet lamp

3 结论

1) 以 KI 和 KIO_3 为碘源, 用改进的溶胶-凝胶法制备不同价态碘修饰的 TiO_2 。在 350°C 煅烧的 KI 和 KIO_3 修饰的 TiO_2 均为锐钛矿相, 平均粒径约为 10 nm, 由于在催化剂表面产生 I_2 , KI 和 KIO_3 修饰均可提高催化剂在可见光区的吸收能力, 其中 KIO_3 修饰催化剂的热稳定性较高。

2) KI 修饰可提高催化剂的比表面积和孔容, 而 KIO_3 修饰则改变了孔结构, 增大了催化剂的孔径。相同条件下, KI 修饰催化剂的比表面积($176.74 \text{ m}^2/\text{g}$)是原催化剂的($50.37 \text{ m}^2/\text{g}$)3.5 倍, 对亚甲基蓝的吸附性能和可见光活性有了明显的提高; KIO_3 修饰的催化剂孔径发生明显变化, 对亚甲基蓝的吸附性能也有一定的提高。

3) KI 和 KIO_3 修饰的 TiO_2 在模拟太阳光和紫外光下对亚甲基蓝的光活性均高于纯 TiO_2 的。对 40 mg/L 的亚甲基蓝在 250 W 金卤灯照射下反应 2 h, KI 和 KIO_3 修饰的 TiO_2 对亚甲基蓝的去除效率分别为 57.6%和 83.8%; 在 100 W 紫外灯照射下反应 2 h, KI 和 KIO_3 对亚甲基蓝的去除效率分别为 91.4%和 70.1%。在相同条件下, 纯 TiO_2 金卤灯和紫外灯照射下对亚甲基蓝的去除率分别为 10.0%和 58.1%。

REFERENCES

- [1] 栾勇, 傅平丰, 戴学刚, 杜竹玮. 金属离子掺杂对 TiO_2 光催化性能的影响[J]. 化学进展, 2004, 16(5): 738-746.
LUAN Yong, FU Ping-feng, DAI Xue-gang, DU Zu-wei. Effects of metal ion dopants on TiO_2 photocatalysis[J]. Progress In Chemistry, 2004, 16(5): 738-746.
- [2] ZHAO Wei, MA Wan-hong, CHEN Chun-cheng, ZHAO Jin-cai. Efficient degradation of toxic organic pollutants with $\text{Ni}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2-x\text{B}_x$ under visible irradiation[J]. Journal of the American Chemistry Society, 2004, 126: 4782-4783.
- [3] THOMPSON T L, YATES Jr J T. Surface science studies of the photoactivation of TiO_2 new photochemical processes[J]. Chemical Reviews, 2006, 106: 4428-4453.
- [4] SAKTHIVEL S, KISCH H. Daylight photocatalysis by carbon-modified titanium dioxide[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2003, 42: 4908-4911.
- [5] CHEN X, MAO S S. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications[J]. Chemical Reviews, 2007, 107: 2891-2959.
- [6] NAKANO Y, MORIKAWA T, OHWAKI T, TAGA Y. Origin of visible-light sensitivity in N-doped TiO_2 films[J]. Chemical Physics, 2007, 339(1/3): 20-26.
- [7] OHNO T, AKIYOSHI M, UMEBAYASHI T, ASAI K, MITSUI T. Preparation of S-doped TiO_2 photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light[J]. Applied Catalysis A, 2004, 265(1): 115-121.
- [8] NADTOCHENKO V, DENISOV N, GORENBERG A, KOZLOV Y, CHUBUKOV P, RENGIFO J A. Correlations for photocatalytic activity and spectral features of the absorption band edge of TiO_2 modified by thiourea[J]. Applied Catalysis B, 2009, 91: 460-469.
- [9] 邓培昌. 卤族元素掺杂 TiO_2 的制备及光催化性能研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2009: 1-165.
DENG Pei-chang. Preparation of halogen element-doped TiO_2 and photocatalysis properities research[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2009: 1-165.
- [10] HONG X T, WANG Z P, CAI W M, LU F, ZHANG J, YANG Y Z, MA N. Visible-light-activated nanoparticle photocatalyst of iodine-doped titanium dioxide[J]. Chemistry of Materials, 2005,

- 17: 1548-1552.
- [11] 文晨, 孙柳, 张纪梅, 邓桦, 王鹏. 碘掺杂对纳米TiO₂ 催化剂光催化活性的影响[J]. 高等学校化学学报, 2006, 27(12): 2408-2410.
- WEN Chen, SUN Liu, ZHANG Ji-mei, DENG Hua, WANG Peng. Effect of Iodine-doping on photocatalytic activity of TiO₂ photocatalyst[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2006, 27(12): 2408-2410.
- [12] 纪红兵, 王乐夫. 不同价态 Ru 的氧化性能及氧化机理[J]. 化学通报, 2003(2): 107-111.
- JI Hong-bing, WANG Le-fu. Oxidative properties and mechanisms of Ru with different valences[J]. Chemistry, 2003(2): 107-111.
- [13] 周望岳, 周宇峥, 罗伟年. 不同价态铁比熔铁氨合成催化剂还原过程表面组成变化[J]. 科学通报, 1997, 42(6): 609-614.
- ZHOU Wang-yue, ZHOU Yu-zheng, LUO Wei-nian. The changes of surface composition in catalyst of synthesis ammonia reduction process by different valence states of iron[J]. Chinese Science Bulletin, 1997, 42(6): 609-614.
- [14] ANANPATTARACHAI J, KAJITVICHYANUKUL P, SERAPHIN S. Visible light absorption ability and photocatalytic oxidation activity of various interstitial N-doped TiO₂ prepared from different nitrogen dopants[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 168: 253-261.
- [15] USSEGLIO S, DAMIN A, SCARANO D, BORDIGA S, ZECCHINA A, LAMBERTI C. (I₂)_n encapsulation inside TiO₂: A way to tune photoactivity in the visible region[J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129: 2822-2828.
- [16] 杨陈, 杨昌军, 法文君, 龚楚清, 彭天右, 咎菱. 单质碘掺杂纳米 TiO₂ 光催化剂的制备及性能[J]. 武汉大学学报: 理学版, 2008, 54(6): 645-649.
- YANG Chen, YANG Chang-jun, FA Wen-jun, GONG Chu-qing, PENG Tian-you, ZAN Ling. Preparation and photocatalytic properties of nano-TiO₂ doped with I₂[J]. Journal of Wuhan University: Natural Science Edition, 2008, 54(6): 645-649.
- [17] SU W Y, ZHANG Y F, LI Z H. Multivalency iodine doped TiO₂: Preparation, characterization, theoretical studies and visible-light photocatalysis[J]. Langmuir, 2008, 24: 3422-3428.
- [18] AMALRIC L, GUILLARD C, BRUDE E B, PICHAT P. Correlation between the photocatalytic degradability over TiO₂ in water of meta and para substituted methoxybenzenes and their electron density, hydrophobicity and polarizability properties[J]. Water Research, 1996, 30: 1137-1142.
- [19] ZHOU L, DENG J, ZHAO Y B, LIU W B, AN L, CHEN F. Preparation and characterization of N-I co-doped nanocrystal anatase TiO₂ with enhanced photocatalytic activity under visible-light irradiation[J]. Materials Chemistry and Physics, 2009, 117: 522-527.
- [20] 董红英, 张建勇, 孙振侠. 溶胶-凝胶工艺参数对介孔 TiO₂ 的影响[J]. 内蒙古工业大学学报, 2009, 28(3): 193-198.
- DONG Hong-ying, ZHANG Jian-yong, SUN Zhen-xia. Influence of parameters of sol-gel process on mesoporous TiO₂[J]. Journal of Inner Mongolia University of Technology: Natural Science, 2009, 28(3): 193-198.
- [21] 赵振国. 吸附作用应用原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 137.
- ZHAO Zhen-guo. Application principles of adsorption[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 137.
- [22] CAI W Q, YU J G, CHENG B, SU B L, JARONIEC M. Synthesis of boehmite hollow core/shell and hollow microspheres via sodium tartrate-mediated phase transformation and their enhanced adsorption performance in water treatment[J]. J Phys Chem C, 2009, 113: 14739-14746.
- [23] 邓培昌, 王海增, 樊丽霞, 孙宝维. 二氧化钛包裹碘单质 (I₂/TiO₂) 制备及其光催化降解苯酚[J]. 影像科学与光化学, 2009, 27(3): 198-206.
- DENG Pei-chang, WANG Hai-zeng, FAN Li-xia, SUN Bao-wei. Preparation of (I₂)_n encapsulation inside TiO₂ and photocatalytic degradation of phenol[J]. Imaging Science and Photochemistry, 2009, 27(3): 198-206.
- [24] ANANDAN S, KATHIRAVAN K, MURUGESAN V. Anionic (IO₃⁻) non-metal doped TiO₂ nanoparticles for the photocatalytic Degradation of hazardous pollutant in water[J]. Catalysis Communications, 2009, 10: 1014-1019.
- [25] YAMASHITA H, KAWASAKI S, YUAN SHU-AI, MAEKAWA K, ANPO M, MATSUMURA M. Efficient adsorption and photocatalytic degradation of organic pollutants diluted in water using the fluoride-modified hydrophobic titanium oxide photocatalysts: Ti-containing Beta zeolite and TiO₂ loaded on HMS mesoporous silica[J]. Catalysis Today, 2007, 126: 375-381.
- [26] YASUHIRO S, TAKAYUKI H. Selective organic transformations on titanium oxide-based photocatalysts[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology C, 2008, 9: 157-170.
- [27] YU Jia-guo, XIANG Quan-jun, ZHOU Ming-hua. Preparation, characterization and visible-light-driven photocatalytic activity of Fe-doped titania nanorods and first-principles study for electronic structures[J]. Applied Catalysis B, 2009, 90: 595-602.

(编辑 李艳红)