

一种新型 TiOF_2 光催化剂及其可见光催化性能研究

侯晨涛 柳文莉*

(西安科技大学地质与环境学院, 西安 710054)

摘 要 以钛酸丁酯为钛源、氢氟酸为氟源,用水热法制备出 TiOF_2 ,将其用 NaOH 进一步处理得到 $\text{TiOF}_2\text{-OH}$ 。通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)和紫外-可见漫反射(UV-Vis DRS)等手段研究了样品的晶型、形貌以及光吸收性能。以 5mg/L 罗丹明 B 为模拟污染物,测试了样品的可见光光催化活性。结果表明,制得的 TiOF_2 为分等级花状, $\text{TiOF}_2\text{-OH}$ 呈管束状。羟基化处理虽然没有提高 TiOF_2 的结晶度但有效增强了其对可见光的响应, $\text{TiOF}_2\text{-OH}$ 在可见光下于 4h 内可基本实现对罗丹明 B 的降解。

关键词 TiOF_2 ,羟基化,可见光催化

A novel TiOF_2 photocatalyst and its enhanced photocatalytic activity under visible Light

Hou Chentao Liu Wenli

(College of Geology and Environment, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054)

Abstract Butyl titanate, hydrofluoric acid and absolute ethanol were used to prepare TiOF_2 under low temperature. Alkali was then used to wash the as prepared TiOF_2 to get $\text{TiOF}_2\text{-OH}$. The crystal structure, morphology and light absorption properties of the samples were studied by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and UV-Vis diffuse reflectance (UV-Vis DRS). The visible light photocatalytic activity of the samples was evaluated by degrading 5mg/L rhodamine B as simulated contaminant. The results show that the TiOF_2 shows a flower like shape with different grades, while the $\text{TiOF}_2\text{-OH}$ shows a tube bundle shape. The crystallinity of TiOF_2 was not improved by hydroxylation treatment but its response to visible light was enhanced effectively. The as-prepared $\text{TiOF}_2\text{-OH}$ could completely degraded the pollutants within 4 hours.

Key words TiOF_2 , hydroxylation, visible light catalysis

光催化法处理有机污染物是以纳米半导体作为催化剂,在光源条件下把污染物通过高级氧化变成无害、无味的水和 CO_2 等小分子的过程,具有反应彻底、无二次污染等特点^[1]。 TiO_2 作为一种无毒、廉价、优良的半导体光催化材料,是当前研究的热点领域之一^[2]。但纳米尺度的 TiO_2 能带间隙较宽,约为 3.0~3.2eV,仅能吸收太阳光中 5% 的紫外光,而且其量子产率低(<10%),限制了其对太阳光的有效利用^[3]。目前主要从制备特定形貌的 TiO_2 [如 {001} 面 TiO_2]、半导体复合 ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$) 以及金属和非金属离子掺杂 (F-C 共掺杂 TiO_2) 等方面去拓展 TiO_2 的光催化性能^[3-5],以求更高效降解难处理的有机污染物。

He 等^[6]研究发现,通过对 {001} 面 TiO_2 表面

氟化和 NaOH 碱洗可使其光催化活性显著增强且具有较好的可见光活性,并将其增强机理归因于表面 F^- 导致的大量氧空位所致。陈秀琴等^[7] 进一步发现 F^- 主要以化学吸附态存在于 TiO_2 的表面形成 Ti-F 键,其主体仍然为 TiO_2 。Li 等^[8] 的研究则认为 F^- 也可以取代 TiO_2 晶格中的 O 原子,直接与 Ti 原子相连,从而生成新的 TiOF_2 。他们还通过水热法制备出了花球状 TiOF_2 ,发现其在可见光下 5h 内基本可将 5mg/L 的罗丹明 B 降解。Niu 等^[9] 通过改性水热法在 180℃ 高温下,反应 12h 直接合成了由立方相 TiOF_2 组成的不规则颗粒。本研究通过水热法制备了立方相 TiOF_2 ,并将其用 NaOH 碱洗处理获得 $\text{TiOF}_2\text{-OH}$ 。探究了 $\text{TiOF}_2\text{-OH}$ 在可见光照射条件下对罗丹明 B 的光催化性能,为可

基金项目:陕西省工业攻关项目(2014GY2-07);陕西省教育厅项目(15JK1460)

作者简介:侯晨涛(1976-),女,硕士研究生导师,副教授,主要从事环境材料研究。

联系人:柳文莉,女,硕士研究生,主要从事纳米材料的制备及性能研究。

见光催化剂研究提供新的见解和思路。

1 实验部分

1.1 试剂

钛酸丁酯(TBT,化学纯),天津市福晨化学试剂厂;无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$,分析纯),天津市富宇精细化工有限公司;氢氟酸(HF,分析纯),四川西陇化工有限公司;氢氧化钠(NaOH),天津市东天正精细化学试剂厂;实验用水为去离子水,自制。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 TiOF_2 的制备

TiOF_2 粉体催化剂采用水热法进行制备。量取 30.4mL 无水乙醇加入到 35.2mL TBT 中,记为溶液 A;量取 30.4mL 无水乙醇加入到 180mL 水中,同时加入 20.2mL HF,记为溶液 B;将溶液 A 逐滴加入到溶液 B 中,在 20°C 下中速混合搅拌 1.5h,得到淡黄色凝胶,于室温下陈化;将陈化 2d 的 TiOF_2 凝胶移至含聚四氟乙烯内胆的不锈钢反应釜中, 100°C 恒温 2h,得无色凝胶,然后在 100°C 干燥箱中烘干,得到灰白色沉淀。用去离子水、乙醇交替洗涤 3—4 次以去除沉淀物的表面杂质,再经 100°C 干燥、研磨等工序得到 TiOF_2 白色粉体。

1.2.2 $\text{TiOF}_2\text{-OH}$ 制备

将 0.5g TiOF_2 样品加入到 50mL 浓度为 5mol/L 的 NaOH 溶液中,在室温下以 4000r/min 转速磁力搅拌 1h;用去离子水和无水乙醇反复洗涤直至溶液呈中性,然后在干燥箱中 100°C 恒温烘干 10h,研磨得到 $\text{TiOF}_2\text{-OH}$ 白色粉体,装袋。

1.3 催化剂表征

采用 XRD 衍射仪(XD-2,北京普析通用仪器有限公司)分析催化剂样品的晶体结构。操作参数为电压 36.0kV,电流 20.0mA,X 射线管目标 Cu,扫描范围 $10.00\sim 80.00$,扫描模式为连续扫描,扫描速度为 4.00mm/min,采样间距为 0.02,时间为 0.20s。

采用扫描电子显微镜(SEM,JSM5800,德国蔡司公司)观测催化剂样品的表面形貌。操作电压为 5~20kV,放大倍数在 1~20 万倍。

固体紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)的测试在装有积分球的紫外-可见分光光度计(TU-1901,北京普析通用)上进行,扫描波长范围 230~850nm,以 BaSO_4 (分析纯)作参比。

1.4 光催化活性测试

以 300W 氙灯为光源模拟太阳光环境,利用

JB420 滤光片滤去氙灯光照中的紫外光模拟可见光环境,用光照下对罗丹明 B 的降解效果来评价制备样品的光催化活性。光反应瓶为 200mL 双层玻璃反应器,内层为反应溶液,外层通冷却水。分别将 0.05g TiOF_2 和 0.05g $\text{TiOF}_2\text{-OH}$ 分散于 100mL 质量浓度为 5mg/L 的罗丹明 B 溶液中,在避光条件下磁力搅拌 30min,使反应物在催化剂表面达到吸附平衡,光照距离液面 30cm,光催化降解时间为 180~240min,每隔 1h 抽取反应液样品 4mL 以 10000r/min 转速离心分离 20min。取 3mL 上清液,用分光光度计(UV1901 型,北京普析通用仪器有限公司)测定罗丹明 B 的吸光度(测定波长为 554nm),根据郎伯-比尔定律定量罗丹明 B 的浓度。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 TiOF_2 与 $\text{TiOF}_2\text{-OH}$ 样品的 XRD 谱图。从图中可以看出, TiOF_2 和 $\text{TiOF}_2\text{-OH}$ 在 $2\theta=23.39^\circ$ 、 34.92° 、 48.10° 、 54.20° 、 60.20° 、 69.58° 和 74.60° 处均出现了明显的吸收峰,分别与对应 $\{100\}$ 、 $\{110\}$ 、 $\{200\}$ 、 $\{210\}$ 、 $\{211\}$ 、 $\{220\}$ 、 $\{215\}$ 晶面。这些峰的位置与 TiOF_2 XRD 谱图标准卡片(卡片号 08-0060)上的主峰位置一一对应,说明制备的样品分别是 TiOF_2 和 $\text{TiOF}_2\text{-OH}$ 晶体^[10-13]。另外,与 TiOF_2 相比, $\text{TiOF}_2\text{-OH}$ 吸收峰位置基本不变,且峰强度相似,说明碱洗处理并没有改变 TiOF_2 的晶型和晶化度。

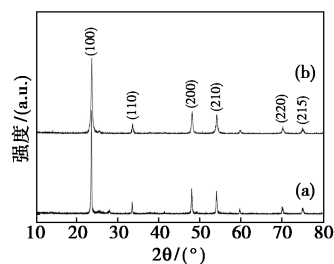


图1 TiOF_2 (a)与 $\text{TiOF}_2\text{-OH}$ (b)的 XRD 谱图

2.2 SEM 分析

图 2 为 TiOF_2 与 $\text{TiOF}_2\text{-OH}$ 的 SEM 图。从图 2(a)可以看出,制得的 TiOF_2 呈花状,粒度大小在 10nm 左右;从图 2(b)可以看出,晶体花间的空隙从 100nm~1 μm 不等,即制备出的 TiOF_2 呈分等级花状,其特殊的形貌及不同的孔大小为 TiOF_2 及降解对象提供了不同层次的接触形式和空间。从 2(a)和 2(b)还可以看出,由于纳米颗粒之间的高表面活性和足够强的吸引力,颗粒较聚集。从图 2(c)和 2

(d)可以看出, $\text{TiOF}_2\text{-OH}$ 形貌发生了很大变化, 从分等级花状变成了不规则管束状, 管的直径在 10nm 左右, 长度从 200nm 到几十微米不等。 $\text{TiOF}_2\text{-OH}$ 管束状形貌呈现出较大的比表面积, 有利于光催化反应的发生。

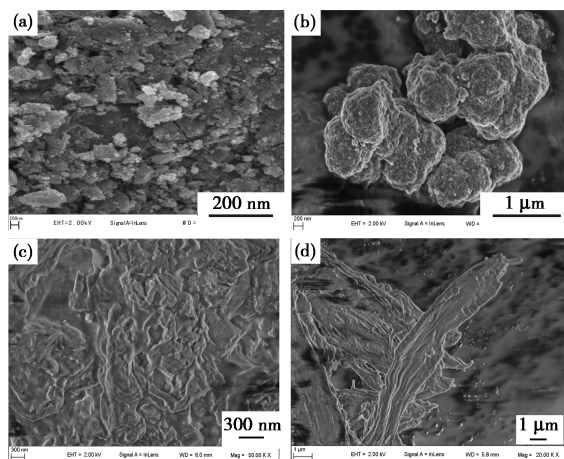


图 2 TiOF_2 与 $\text{TiOF}_2\text{-OH}$ 的 SEM 图

[(a) TiOF_2 ($\times 50000$ 倍); (b) TiOF_2 ($\times 20000$ 倍);

(c) $\text{TiOF}_2\text{-OH}$ ($\times 50000$ 倍); (d) $\text{TiOF}_2\text{-OH}$ ($\times 20000$ 倍)]

2.3 UV-Vis 分析

图 3 为 TiOF_2 与 $\text{TiOF}_2\text{-OH}$ 的 UV-Vis DRS 曲线图。从图中可以看出, 在波长小于 400nm 的紫外区, $\text{TiOF}_2\text{-OH}$ 相比于 TiOF_2 的光反射较强; 而在波长大于 400nm 的在可见光区, 其光反射较弱, 这说明碱洗处理有效提高了材料在可见光范围内的光吸收性能, 光吸收性能的提升使得单位时间内产生更多的光生电子-空穴, 有利于提高可见光光催化活性^[14]。

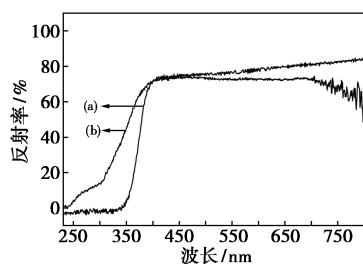


图 3 TiOF_2 (a) 与 $\text{TiOF}_2\text{-OH}$ (b) 的 UV-Vis DRS 曲线图

2.4 罗丹明 B 溶液的降解机理分析

图 4 为 TiOF_2 与 $\text{TiOF}_2\text{-OH}$ 样品降解罗丹明 B 的 UV-Vis 光谱图。由图可知, 罗丹明 B 的原液在 230 ~ 800nm 的范围内有两个吸收峰, 其中 554nm 处的宽吸收峰是由罗丹明 B 中的苯氨基发色团产生的, 而位于 350nm 处的吸收峰则对应罗丹明 B 分子中的苯环^[15]。从图 4(a) 中可以看出, 随着

光反应时间的延长, 加入 TiOF_2 的罗丹明 B 在 554nm 处的吸收峰强度有轻微下降, 且峰位置并未发生偏移, 在 350nm 处的吸收峰强度则没有显著变化, 说明罗丹明 B 的苯氨基破坏有限, 苯环基本没有被分解, 即罗丹明 B 没有被完全分解^[16]。而从图 4(b) 可以看到, 随着光反应时间的延长, 加入 $\text{TiOF}_2\text{-OH}$ 催化剂的罗丹明 B 溶液, 在 554nm 处和 350nm 处的吸收峰强度均迅速下降, 表明罗丹明 B 的苯氨基迅速被破坏, 同时苯环也被分解, 说明 $\text{TiOF}_2\text{-OH}$ 较 TiOF_2 表现出更强的光催化氧化能力。从图 4(b) 中还可看出, 在 $\text{TiOF}_2\text{-OH}$ 光催化降解罗丹明 B 过程中, 554nm 处最大吸收峰位置发生了蓝移, 这种蓝移被证实为罗丹明 B 在降解的同时发生了脱乙基反应^[17-18]。

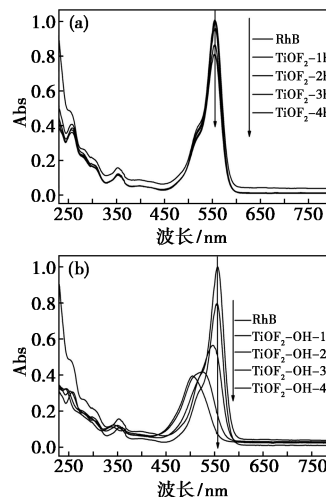


图 4 TiOF_2 (a) 与 $\text{TiOF}_2\text{-OH}$ (b) 降解罗丹明 B 的 UV-Vis 光谱图

2.5 光催化性能

图 5 为 TiOF_2 与 $\text{TiOF}_2\text{-OH}$ 样品在可见光下对罗丹明 B 的降解曲线图。其中 C_0 表示罗丹明 B 的初始浓度, C 表示降解一定时间 t 后的浓度。由图可知, 随着反应时间的延长, 罗丹明 B 浓度逐渐降低, 降解率升高^[15]。光反应 4h 时, TiOF_2 对罗丹明 B 降解率仅为 22%, 而 $\text{TiOF}_2\text{-OH}$ 却达到了

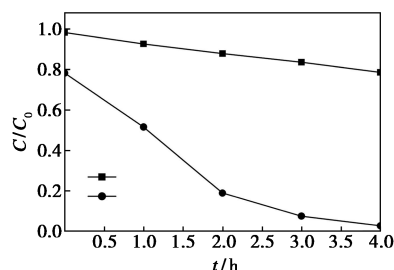


图 5 TiOF_2 与 $\text{TiOF}_2\text{-OH}$ 在可见光下对罗丹明 B 的降解曲线图

98.8%,说明在可见光下 TiOF₂-OH 的光催化活性显著优于 TiOF₂。这与上述 UV-Vis DRS 和 UV-Vis 分析结果一致。

3 结论

采用水热法成功制备出了 TiOF₂ 和 TiOF₂-OH 光催化剂。TiOF₂ 的碱洗处理虽没有改变其晶形,但得到的 TiOF₂-OH 明显改善了 TiOF₂ 的光学吸收性能。TiOF₂-OH 较 TiOF₂ 对罗丹明 B 具有更优异的光催化降解性能。在光反应降解 4h 后, TiOF₂-OH 对 5mg/L 罗丹明 B 的降解率可达 98.8%,基本实现了对罗丹明 B 的降解。

参考文献

- [1] 秦好丽,安娜,古国榜.可见光下氮掺杂二氧化钛对有机污染物的降解动力学研究[J].生态环境学报,2010,19(3):513-517.
- [2] 徐斌斌,傅深渊,刘丽娜.掺杂型 TiOF₂ 光催化研究的最新进展[J].化工新型材料,2017,45(7):38-40.
- [3] 常刚,吴小丽.降解环境污染物的二氧化钛光催化剂制备方法研究进展[J].山东化工,2015,44(19):43-44,47.
- [4] Huang Ze'ai, Wang Zhouyou, Lv Kangle, et al. Transformation of TiOF₂ cube to a hollow nanobox assembly from anatase TiO₂ nanosheets with exposed {001} facets via solvothermal strategy[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2013, 17(5): 8663-8669.
- [5] Wang L T, Li F Y, Zhang Z H, et al. Preparation of N, F-codoped TiO₂ and its photocatalytic activity under visible light [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2013, 33(3): 742-748.
- [6] He Zhiqiao, Cai Qiaolan, Hong Fangyue, et al. Effective enhancement of the degradation of oxalic acid by catalytic ozonation with TiO₂ by exposure of {001} facets and surface fluorination[J]. American Chemical Society, 2012, 51: 5662-

5668.

- [7] 陈秀琴,张兴旺,雷乐成,F 掺杂 TiO₂ 纳米管阵列的可见光催化活性和电子结构[J].无机材料学报,2011,26(4):369-374.
- [8] Li F, Fu Z P, Lu Y L. Synthesis of TiOF₂ ball-flowers and the phase transitions to TiO₂ [J]. Advanced Materials Research, 2013, 634(1): 2297-2300.
- [9] Niu Laiyou, Zhang Qingsong, Liu Juana, et al. TiO₂ nanoparticles embedded in hollow cube with highly exposed {001} facets: facile synthesis and photovoltaic applications[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 656(10): 863-870.
- [10] 黄泽彪. TiO₂ 空心纳米盒的制备与光催化性能研究[D]. 武汉:中南民族大学,2014.
- [11] Wang Jinguo, Cao Fenglei, Bian Zhenfeng, et al. Ultrafine single-crystal TiOF₂ nanocubes with mesoporous structure, high activity and durability in visible light driven photocatalysis [J]. The Royal Society of Chemistry, 2014, 6: 897-902.
- [12] 吕伏建. 半导体薄膜的制备及其光催化和光电性能的研究[D]. 上海:上海师范大学,2014.
- [13] Lv K, Jiaguo Y, Longzhe C, et al. Preparation of thermally stable anatase TiO₂ photocatalyst from TiOF₂ precursor and its photocatalytic activity[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(15): 4557-4562.
- [14] 薛彦雷,王艳菲,李春全,等.F 掺杂纳米 TiO₂ 硅藻土复合材料光催化性能研究[J].人工晶体学报,2016,45(9):2179-2184.
- [15] 刘潘,郭晓宁,南昊,等.炉渣制光催化剂催化降解罗丹明 B 的机理[J].化工进展,2010,29(6):1075-1079.
- [16] 石建稳,陈少华,王淑梅.多孔纳米氧化钛的制备及其光催化降解罗丹明 B[J].人工晶体学报,2010,39(1):158-162.
- [17] Wu TX, Lu G, Zhao J C. Photoassisted degradation of dye pollutants. V. self-photosensitized oxidative transformation of rhodamine B under visible light irradiation in aqueous TiO₂ dispersions[J]. Phys Chem B, 1998, 102(15): 5845-5851.
- [18] 李博,仙鸽,向延涛,等.低温制备二氧化钛纳米晶及其光催化性能研究[J].化学与粘合,2015,37(6):436-436,457.

收稿日期:2017-04-12

(上接第 129 页)

参考文献

- [1] Barthlott W, Neinhuis C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces[J]. Planta, 1997, 202(1): 1-8.
- [2] Feng L, Li S, Li Y, et al. Super-hydrophobic surfaces: from natural to artificial[J]. Cheminform, 2003, 34(24): 1857-1860.
- [3] Manna O, Das S K, Sharma R, et al. Superhydrophobic and superoleophobic surfaces in composite materials [M]. Heidelberg: Springer Berlin, Composite Materials, 2017: 647-686.
- [4] Liu K, Cao M, Fujishima A, et al. Bio-inspired titanium dioxide materials with special wettability and their applications[J]. Chemical Reviews, 2014, 114(19): 10044-10094.
- [5] Nagappan S, Ha C S. Emerging trends in superhydrophobic surface based magnetic materials: fabrications and their potential applications[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 3(7): 3224-3251.
- [6] Xu B, Ding J, Feng L, et al. Self-cleaning cotton fabrics via

combination of photocatalytic TiO₂ and superhydrophobic SiO₂ [J]. Surface and Coatings Technology, 2015, 262: 70-76.

- [7] Wang S D, Lin B J, Hsieh C C, et al. Application of superhydrophobic sol gel on canvas[J]. Applied Surface Science, 2014, 307(1): 101-108.
- [8] Bhushan B, Yong C J. Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction[J]. Progress in Materials Science, 2011, 56(1): 1-108.
- [9] Liu H, Gao S, Cai J, et al. Recent progress in fabrication and applications of superhydrophobic coating on cellulose-based substrates[J]. Materials, 2016, 9(3): 1-37.
- [10] 房岩,孙刚,王同庆,等.蝴蝶翅膀表面非光滑形态疏水机理[J].科学通报,2007,52(3):354-357.
- [11] 余倩,谭旭坤,毕明芳,等.改性蒙脱土应用现状的研究[J].化学世界,2015,56(6):374-377.
- [12] Nosonovsky M. On the range of applicability of the Wenzel and Cassie equations[J]. Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids, 2007, 23(19): 9919-9920.

收稿日期:2017-07-16