

F 掺杂 TiO₂ 的制备及其光催化性能研究

罗菲菲 简森夫

(南京工业大学材料科学与工程学院, 南京 210009)

摘 要 以钛酸四丁酯为前驱体, 氢氟酸(HF)为氟源, 采用水热反应法制备了具有可见光活性的氟(F)掺杂二氧化钛(TiO₂)(TiO₂-F), 研究了 F 掺杂对 TiO₂ 光催化性能的影响。采用 XRD、Raman spectra、N₂-BET、TEM、XPS 等手段对催化剂进行了表征。研究表明: 适量 HF 的掺入可以明显提高 TiO₂ 高能晶面的暴露比、结晶程度、粒径大小以及对甲基橙(MO)的降解效率, 在 MO 浓度为 15mg/L、pH 为 6.5, 降解时间为 2.5h, HF 添加量为 60%(体积浓度)制得的 TiO₂-F 用量为 0.8g/L 条件下, TiO₂-F 对 MO 溶液的降解率最大达到 62.4%, 具有较好的光催化效果。

关键词 TiO₂ 光催化剂, F 掺杂, 甲基橙, 性能研究

Preparation of fluorine doped TiO₂ responded to visible light and its photocatalytic activity

Luo Feifei Jian Miaofu

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009)

Abstract A series of fluorine (F) doped titanium dioxide (TiO₂)(TiO₂-F) catalysts were prepared by hydrothermal method using tetrabutyl titanate as precursor and hydrofluoric acid (HF) as fluorine source. The catalysts were tested for the photocatalytic degradation of methyl orange, and the influence of fluorine doping on catalytic activity was investigated. These catalysts were characterized by XRD, Raman spectra, N₂-BET, TEM, XPS and LPSA respectively. Results showed that the appropriate addition of HF could increase the high energy (001) facet of TiO₂, the grain size and the degradation efficiency for methyl orange. The optimal conditions were 15mg/L methyl orange, 6.5 of pH, 2.5h of degradation time, 0.8g/L photocatalyst and 60vol% HF. The TiO₂-F had the good catalytic efficiency and exhibited 62.4% degradation at the optimal condition.

Key words TiO₂ photocatalyst, fluorine doping, methyl orange, performance study

随着工业化进程的不断加快, 环境污染问题也日益凸显, 其中水体污染会直接危害生态环境。治理污染成为迫切的需求。以二氧化钛(TiO₂)为催化剂的光催化氧化技术是一种环保、高效的污染治理技术, 具有氧化能力强、降解速率快、反应效率高和无二次染污等优点, 广泛应用于太阳能电池、光催化以及有机合成等领域^[1]。然而, TiO₂ 在应用过程中仍然存在禁带较宽、光能利用率不高等缺点^[2]。氮(F)掺杂 TiO₂ 可以增强其在可见光下的催化活性, 同时不降低其在紫外光下的催化活性^[3-4]。硼掺杂则可以细化 TiO₂ 晶粒, 在 TiO₂ 表面形成可调节能带结构的 B—Ti—O 表面掺杂态, 从而提高可见光吸收性能^[5-8]。然而, F 掺杂 TiO₂ 作为光催化剂

鲜有文献报道。

具有不饱和原子比例越高的晶面, 通常在非均相反应中的活性越高^[9]。换言之, 与普通 TiO₂ 的主要暴露晶面(101)相比, (001)晶面具有更高的反应活性, 即在较多的催化领域均能够提高催化性能。同时, 适量的氢氟酸(HF)能够调控 TiO₂ 高能晶面(001)的暴露比, 从而增强其光催化性能^[10]。

TiO₂ 光催化剂的制备方法主要有水解法^[11-12]、水热法^[13-14]、气相沉积法^[15-16]和机械化学法^[17-18]。水热反应法具有分散性好、晶形好且可控制以及能够避免杂质混入等优点。本研究主要以 TiO₂ 为光催化材料, HF 为氟源, 采用水热反应法, 通过控制 HF 的反应浓度达到调控 TiO₂ 高能晶面(001)的暴

基金项目: 江苏高校优势学科建设工程项目资助(PAPD)

作者简介: 罗菲菲(1991-), 女, 硕士, 主要从事环保催化材料研究。

联系人: 简森夫(1954-), 男, 教授, 主要从事颗粒粒径分析和环保催化材料研究。

露比,最终获得所需的光催化剂材料,然后研究F掺杂TiO₂的光催化性能,为光催化剂的实际工业应用奠定基础。

1 实验部分

1.1 催化剂样品制备

采用去离子水对HF溶液进行稀释,配制体积浓度(下同)分别为0%、30%、60%以及90%的HF水溶液。称取15mL去离子水和50mL钛酸四丁酯和10mL HF溶液,按顺序加入到水热反应釜中并充分混合。将水热反应釜置于真空干燥箱(DZF-6210型,上海一恒科技有限公司)180℃反应24h,反应结束后分别用无水乙醇和去离子水对样品进行洗涤后干燥,即制得催化剂TiO₂-F。根据添加不同的HF用量,将制得的催化剂样品分别记为TiO₂-0F、TiO₂-30F、TiO₂-60F、TiO₂-90F。

1.2 样品表征

采用X射线衍射仪(XRD,Rigaku D max/RB型,日本理学公司)分析样品的晶型,扫描范围10~80°,管电压40kV,管电流40mA,扫描速度10°/min。采用显微拉曼光谱仪(LabRaman-IB型,法国Dilor公司)在室温下对样品进行可见光拉曼光谱测试,光源波长为514nm,输出功率为30mW。采用X射线能谱分析仪(XPS,QUANTAX200型,德国布鲁克公司)对样品进行测试,样品在100℃干燥24h。采用激光粒度分析仪(WJL型,上海仪电物理光学仪器有限公司)分析样品粒径大小。采用高分辨透射电子显微镜(TEM,JEM-2010UHR型,日本电子公司)观察样品的微观形貌。采用比表面积及微孔分析仪(ASAP 2020M V3.00H型,美国Micromeritics公司)对样品进行比表面积、孔容孔径测试,样品测试前经350℃真空处理3h,以N₂为吸附质,测试温度为-196℃。

1.3 降解率测试与计算

甲基橙(MO)溶液的配制:称取0.0150g MO,配制成15mg/L MO溶液。

降解率测试:取50mL MO溶液于100mL烧杯中,加入一定量制得的光催化剂样品,先避光采用超声波清洗器(DS-5510DT型,上海生析超声仪器有限公司)超声5min后,再置于黑暗中放置30min,反应充分后取出样品,将样品采用离心机(LD4-8型,北京京立离心机有限公司)以2500r/s离心分离10min,采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis,U-3900型,Hitachi公司)测试其初始吸光度(A_0),然后在

可见光照射下对MO溶液进行光催化降解实验,每隔30min取一次样,再采用离心机(LD4-8型,北京京立离心机有限公司)以2500r/s离心分离10min后,取上清液于最大吸收波长处读取吸光度,记录样品吸光度的变化情况。

样品对MO降解率的计算公式见式(1)。

$$R = (A_0 - A_t) / A_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中, R 为降解率,%; A_0 为初始吸光度; A_t 为光催化后的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 TiO₂-F用量对降解率的影响

MO浓度为15mg/L,不同TiO₂-F用量对MO降解率的影响见图1。从图可以看出,不同TiO₂-F用量加入0.5h后,TiO₂-F对MO的降解率呈快速增长态势,随着催化时间的增加,TiO₂-F对MO的降解率继续增大,但降解率增大趋势逐渐变缓,在TiO₂-F用量为0.8g/L,吸附时间为2.5h条件下,HF用量为60%制得的TiO₂-60F对MO的降解率达到62.4%。

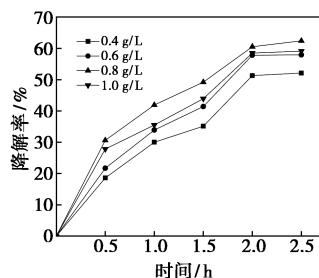


图1 不同TiO₂-F用量对MO降解率的影响

2.2 pH对降解率的影响

MO浓度为15mg/L,TiO₂-60F用量0.8g/L条件下,TiO₂-60F对不同pH下MO溶液的降解率见图2。从图可以看出,从开始降解至0.5h时,TiO₂-60F对pH分别为6.5和10.0的MO溶液的降解率基本相当,可能是降解刚开始时TiO₂-60F对MO的吸附占主要因素;当反应时间增加时,TiO₂-60F对MO溶液pH=6.5的降解率均高于MO溶液pH=10.0时的降解率;在MO溶液pH=6.5,降解时间2.5h条件下,TiO₂-60F对MO溶液的降解率最大达到62.4%;在MO溶液pH=10.0时,TiO₂-60F对MO溶液的降解率最大为58.3%,因此TiO₂-60F对MO溶液pH=6.5条件下的催化效果更好。

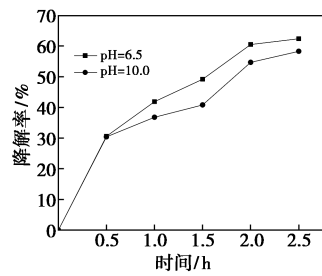


图 2 TiO₂-60F 对不同 pH 下 MO 溶液的降解率

2.3 XRD 分析

不同 TiO₂-F 的 XRD 谱图见图 3。对照 PDF 卡片后分析可知,图中的晶相:2θ=25.36°、37.91°和 48.16°分别对应锐钛矿型 TiO₂(PDF 73-1764)的(101)、(004)和(200)晶面;2θ=23.40°、47.86°和 53.94°分别对应 TiOF₂(PDF 77-0132)的(100)、(200)和(210)晶面;HF 掺入后,TiO₂-F 的衍射峰强度,尤其是(101)和(200)晶面对应的衍射峰明显增强。HF 掺入钛酸四丁酯后,生成的 TiO₂ 晶核数量会急剧减少,并且 HF 能够控制 TiO₂ 的晶粒生长^[19],导致 TiO₂ 的晶粒尺寸增加,对应的衍射峰强度也会增强;当过量 HF 掺入后,TiO₂-F 中出现了 TiOF₂ 相,可能是过量的 F 取代了 TiO₂ 中的部分氧,从而减少了 TiO₂-F 中 TiO₂ 的相对含量,因而过量 HF 的掺入将影响 TiO₂-F 的降解性能。

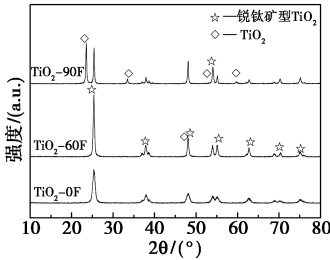


图 3 不同 TiO₂-F 的 XRD 谱图

2.4 拉曼光谱分析

TiO₂-0F、TiO₂-60F 的可见光拉曼光谱图见图 4。从图可以看出,TiO₂-0F 的谱线中出现了 148、397、516 和 641cm⁻¹ 4 个谱峰,均归因于锐钛矿型 TiO₂;TiO₂-60F 谱线中的 148cm⁻¹和 641cm⁻¹对应

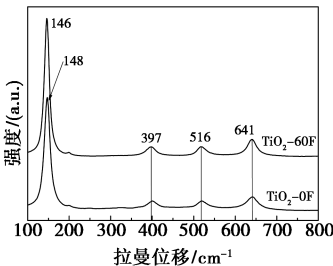


图 4 TiO₂-0F、TiO₂-60F 的可见光拉曼光谱图

的衍射峰强度有所增强,可能是因为 TiO₂ 结晶度的增强,另外 148cm⁻¹对应的谱峰向左偏移,其他谱峰位置不变,可能是 HF 掺入对 TiO₂ 晶粒和晶面等因素的影响所导致。

2.5 比表面积和平均粒径分析

TiO₂-0F、TiO₂-60F 的比表面积和平均粒径见表 1。从表 1 可知,TiO₂-0F 的比表面积为 95.4m²/g,而添加 HF 后 TiO₂-F 的比表面积明显降低,只有 33.5m²/g;从平均粒径也可以看出,HF 添加后 TiO₂-F 的平均粒径有所增大,尤其 TiO₂-60F 的晶粒发育更为完整,且颗粒之间有所团聚;另外经典光催化理论指出比表面积的增大有利于催化剂对降解物质的吸附,从而更容易发挥催化活性^[20]。

表 1 TiO₂-0F、TiO₂-60F 的比表面积和平均粒径

样品	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	平均粒径/nm
TiO ₂ -0F	95.4	120
TiO ₂ -60F	33.5	163

2.6 TEM 分析

TiO₂-60F 的 TEM 图见图 5。从图可以看出,TiO₂-60F 的晶粒尺寸 10~15nm,这与 XRD 分析结果一致,即 HF 掺入后能够促进 TiO₂ 晶粒发育,增大催化剂的晶粒尺寸;另外相关文献表明:锐钛矿型 TiO₂ 中,晶格条纹间距 0.35nm 和 0.235nm 分别对应(101)晶面和(001)晶面^[21],TiO₂-60F 的晶面不仅有(101),同时(001)晶面也有所出现。主要是因为 HF 作为前驱体可以使得 TiO₂ 表面吸附 F⁻ 离子,而吸附的 F⁻ 离子可以提高(001)晶面的稳定性,最终提高了 TiO₂ 高能晶面(001)的暴露比^[22],增强了催化剂光催化的性能。

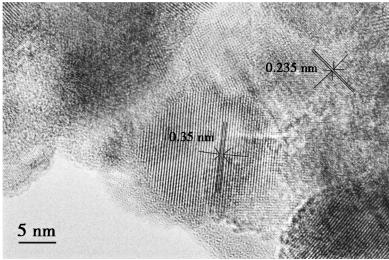


图 5 TiO₂-60F 的 TEM 图

2.7 元素分析

TiO₂-0F、TiO₂-60F 的 XPS 谱图见图 6。从图可以看出,在 464.0eV、463.3eV 和 458.3eV 划分成 3 个谱峰,即 TiO₂-0F、TiO₂-60F 表面的 Ti 有 Ti³⁺ 和 Ti⁴⁺ 两种形式^[23]。适量 HF 掺入后催化剂

表面Ti³⁺浓度变化较小,同时也可能是导致催化剂光催化性能提升的一个因素。

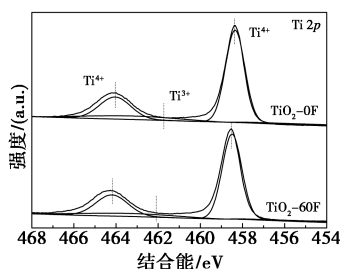


图6 TiO₂-0F、TiO₂-60F的XPS谱图

3 结论

探索了TiO₂用量和MO溶液pH对光催化性能的影响,并在最优条件下研究了F掺杂对TiO₂光催化性能的影响。研究表明,适量HF的掺入可以提高TiO₂高能晶面的暴露比、结晶程度和粒径大小,从而使得TiO₂对MO的降解效率大大提升;当过量HF引入时,部分TiO₂可能会与HF反应生成TiOF₂,从而影响其光催化性能,制得的TiO₂-60F的光催化性能最强,其在0.8g/L的投放量下,对MO溶液的降解率最大达到62.4%,具有较好的降解性能。

参考文献

- [1] 葛金龙,陈小清,刘洁,等.Eu、Y掺杂TiO₂光催化剂的制备及光催化性能研究[J].化工新型材料,2016,44(9):162-164.
- [2] 韩松,唐炎霜,周杨小雪,等.氮硫改性纳米TiO₂的制备及对甲醛的降解效果研究[J].化学与黏合,2016,38(4):279-282.
- [3] Tian H W, Shen K, Hu X Y, et al. N, S co-doped graphene quantum dots-graphene-TiO₂ nanotubes composite with enhanced photocatalytic activity[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 691: 369-377.
- [4] Liu X F, Xing Z P, Zhang Y, et al. Fabrication of 3D flower-like black N-TiO_{2-x}@MoS₂ for unprecedented-high visible-light-driven photocatalytic performance[J]. Applied Catalysis B, Environmental, 2017, 201: 119-127.
- [5] Cavalcante R P, Dantas R F, Bayarri B, et al. Photocatalytic mechanism of metoprolol oxidation by photocatalysts TiO₂ and TiO₂ doped with 5% B: primary active species and intermediates[J]. Applied Catalysis B, Environmental, 2016, 194: 111-122.
- [6] Fu C X, Gong Y Y, Wu Y T, et al. Photocatalytic enhancement of TiO₂ by B and Zr co-doping and modulation of microstructure[J]. Applied Surface Science, 2016, 379: 83-90.
- [7] 张鹏会,李艳春,胡浩斌,等.B、N和Ce共掺杂TiO₂光催化降解染料废水研究[J].化工新型材料,2016,44(3):229-234.
- [8] Jin Q J, Shen Y S, Zhu S M. Effect of fluorine additive on CeO₂(ZrO₂)/TiO₂ for selective catalytic reduction of NO by

- NH₃[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, 487: 401-409.
- [9] Gong X Q, Selloni A. Reactivity of anatase TiO₂ nanoparticles: the role of the minority (001) surface[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(42): 19560-19562.
- [10] Wang W, Ni Y, Lu C H, et al. Hydrogenation temperature related inner structures and visible-light-driven photocatalysis of N-F co-doped TiO₂ nanosheets[J]. Applied Surface Science, 2014, 290: 125-130.
- [11] 肖俊莹,许军,武承杰,等.铬掺杂纳米二氧化钛乳液的制备及其光催化性能[J].河北大学学报(自然科学版),2016,36(4): 353-357.
- [12] Chung W, Kim S, Chang S. A study of the correlation between the physical characteristics and efficiency of TiO₂ photocatalyst prepared with the sol-gel method[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2016, 16(10): 11040-11045.
- [13] 张永勇,贾瑛,许国根,等.ZnO-TiO₂光催化还原亚硝酸盐[J].环境工程学报,2015,9(3):1313-1317.
- [14] Su C H, Hu C C, Sun Y C C, et al. Highly active and thermally stable anatase TiO₂ photocatalysts synthesized by a microwave-assisted hydrothermal method[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2015, 59: 229-236.
- [15] 张哲,陈爱平,马磊,等.CNTs/TiO₂多孔复合膜的组装及光催化性能[J].高等学校化学学报,2013,34(3):656-661.
- [16] Lee H, Park Y K, Kim S J, et al. TiO₂ photocatalyst film using circulating fluidized bed-chemical vapour deposition[J]. Surface Engineering, 2015, 31(2): 134-139.
- [17] 唐伯明,刘晓凤,曹雪娟,等.N掺杂浓度对TiO₂光催化活性影响的实验与理论研究[J].人工晶体学报,2015,44(7): 1885-1889.
- [18] Dulian P, Buras M, Witold Z. Modification of photocatalytic properties of titanium dioxide by mechanochemical method[J]. Polish Journal of Chemical Technology, 2016, 18(3): 68-71.
- [19] Wang H Q, Cao S, Fang Z, et al. CeO₂ doped anatase TiO₂ with exposed (001) high energy facets and its performance in selective catalytic reduction of NO by NH₃[J]. Applied Surface Science, 2015, 330: 245-252.
- [20] Wang W, Lu C H, Ni Y R, et al. Crystal facet growth behavior and thermal stability of {001} faceted anatase TiO₂: mechanistic role of gaseous HF and visible-light photocatalytic activity[J]. CrystEng Comm, 2013, 15(13): 2537-2543.
- [21] Wang W, Lu C H, Ni Y R, et al. A new sight on hydrogenation of F and N-F doped {001} facets dominated anatase TiO₂ for efficient visible light photocatalyst[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2012, 127: 28-35.
- [22] Yang H G, Sun C H, Qiao S Z, et al. Anatase TiO₂ single crystals with a large percentage of reactive facets[J]. Nature, 2008, 453(7195): 634-638.
- [23] Liu Y, Fang P F, Cheng Y L, et al. Study on enhanced photocatalytic performance of cerium doped TiO₂-based nanosheets[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 219: 478-485.

收稿日期:2017-01-13

修稿日期:2018-01-19