

Ag 掺杂 R-TiO₂/A-TiO₂ 孔材料的合成 及光催化性能研究

杜记民¹ 杨梦可^{1,2} 王慧鸣^{1,2} 李凯迪^{1,2} 王巧¹ 王易娜¹
赵利鑫¹ 高雅婷¹ 常翠荣¹

(1. 安阳师范学院化学化工学院, 安阳 455002; 2. 郑州大学化学与分子工程学院, 郑州 450000)

摘要 以钛酸正丁酯、硝酸银和四氯化钛作为原料, 以聚苯乙烯(PS)为模版, 采用溶胶-凝胶法、结合水热及光照处理合成了银(Ag)不同掺杂量的金红石相复合锐钛矿相二氧化钛(R-TiO₂/A-TiO₂)多孔光催化材料。并对样品的结构、形貌、光吸收性能及比表面积进行表征, 在光照条件下研究了对罗丹明 B(RhB)的降解效果。研究表明, 当 Ag 掺杂量为 3%(wt, 质量分数)制得的 R-TiO₂/A-TiO₂ 光催化活性最佳, 光照 60min 后, 对 RhB 的降解率为 99.8%。

关键词 二氧化钛, 光催化, 溶胶-凝胶法, 银, 罗丹明 B

Preparation and property of Ag doping TiO₂ (rutile)/TiO₂ (anatase) photocatalytic material

Du Jimin¹ Yang Mengke^{1,2} Wang Huiming^{1,2} Li Kaidi^{1,2} Wang Qiao¹
Wang Yina¹ Zhao Lixin¹ Gao Yating¹ Chang Cuirong¹

(1. College of Chemistry and Chemistry Engineering, Anyang Normal University, Anyang 455002; 2. College of Chemistry and Molecular Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450000)

Abstract R-TiO₂/A-TiO₂ photocatalytic materials with different Ag doping ratio were prepared using tetrabutyl titanate, silver nitrate and titanic tetrachloride as reaction precursors and polystyrene (PS) as the template by the sol-gel method, hydrothermal process and irradiation reaction. The structure, morphology, element distribution and specific surface area of R-TiO₂ (5%)/A-TiO₂ were characterized by XRD, SEM, EDX, UV-Vis and BET. The photocatalytic degradation of rhodamine B solution was performed under UV-Vis light irradiation. According to experimental results, 3% Ag doping ratio showed the better photocatalytic activity than other samples, indicating that rhodamine B degradation rate was about 99.8% after light irradiation for 60min.

Key words titanium dioxide, photocatalysis, sol-gel method, silver, rhodamine B

近年来, 二氧化钛(TiO₂)能将难降解的有机污染物和农药残留通过光催化降解成为二氧化碳(CO₂)、水(H₂O)以及一些小分子无机物等, 受到人们的青睐^[1-2]。但 TiO₂ 的禁带较宽, 只能吸收较短波长的紫外光。而紫外光仅仅占太阳光的 5%, 严重限制了对太阳光的利用率^[3]。为了解决这个问题, 科研人员对 TiO₂ 进行了大量的改性研究, 常用的改性方法是金属离子掺杂, 通过在 TiO₂ 中掺杂

不同价态的金属离子能提高其光催化性能, 使 TiO₂ 的光谱响应范围超出紫外波段。TiO₂ 的改性和对太阳光的充分利用相结合, 从而提高了光催化效率和光能利用率^[4-7]。本研究以钛酸正丁酯、硝酸银为前驱体, 再通过这些前驱体与四氯化钛(TiCl₄)充分混合, 在氧气氛围下, 通过 450℃ 煅烧合成银(Ag)的不同掺杂量的金红石相复合锐钛矿相 TiO₂ (R-TiO₂/Ag-A-TiO₂) 多孔光催化材料, 并对其光催化

基金项目: 国家自然科学基金(210030010); 河南省科技创新杰出青年项目(144100510005); 河南省高校创新人才项目(13HASTIT014)

作者简介: 杜记民(1975-), 男, 博士, 教授, 硕士生导师, 主要从事纳米多孔材料的光电性能的研究。

降解罗丹明 B(RhB)的性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂

钛酸正丁酯、无水乙醇、冰乙酸、RhB、TiCl₄均为分析纯,上海阿拉丁生化科技有限公司;硝酸银(AgNO₃,分析纯),天津市赢达稀贵化学试剂厂。

1.2 仪器

X-射线粉末衍射仪(XRD,Ultima III型),日本理学公司;冷场发射扫描电子显微镜(FE-SEM,SU-8010型),日本日立公司;全自动比表面及孔隙度分析仪(BET,VII 2390型),美国GEMINI公司;紫外-可见分光光度计(UV-Vis,UV-2550型),日本岛津公司;电化学分析仪/工作站(CHI660D型)上海辰华公司;磁力搅拌器(JB-3型),江苏澳华有限公司;氙灯(XBO R 300W/60C型),深圳市喜万年科技有限公司;超声震荡仪(SK2200HP型),上海科导超声仪器有限公司;真空干燥箱(DZF-6210型),上海一恒科技有限公司。

1.3 样品制备

第一步合成TiO₂多孔材料。将1.5mL钛酸正丁酯加入10mL无水乙醇中,采用磁力搅拌器(JB-3型,江苏澳华有限公司)磁力搅拌10min,标记为溶液A;将1.5mL冰乙酸和3mL去离子水加入10mL无水乙醇中,采用磁力搅拌器(JB-3型,江苏澳华有限公司)搅拌10min,标记为溶液B。将溶液B加入溶液A中,继续搅拌30min后转入内衬聚四氟乙烯的反应釜中,60℃恒温12h得到凝胶。取出后向其加入300.0mg聚苯乙烯(PS)粉末,搅拌30min,再次放入反应釜内,60℃恒温10h。产物经过干燥,研磨后放在氧气氛围下450℃煅烧5h,即制得锐钛矿TiO₂多孔材料。

第二步合成Ag不同掺杂量的锐钛矿TiO₂多孔材料。将制得的锐钛矿TiO₂粉末置于20mL离子水中,采用超声震荡仪(SK2200HP型,上海科导超声仪器有限公司)超声分散20min,向其加入16.6mg AgNO₃,溶解后采用氙灯(XBO R 300W/60C型,深圳市喜万年科技有限公司光源)光照30min,然后用去离子水离心洗涤3次,即制得Ag掺杂量为3%(wt,质量分数,下同),标记为3% Ag-A-TiO₂。采用同样工艺,Ag的掺杂量分别为0%、1%、5%和7%,将制得的样品分别标记为0% Ag-

A-TiO₂、1% Ag-A-TiO₂、5% Ag-A-TiO₂和7% Ag-A-TiO₂。

第三步合成金红石(Rutile)TiO₂掺杂量为5%,Ag不同掺杂量的R-TiO₂/A-TiO₂。将上述Ag不同掺杂量制得的多孔材料粉末置于50mL离子水中,采用超声震荡仪(SK2200HP型,上海科导超声仪器有限公司)超声分散15min后水浴加热至50℃,向其中加入定量的TiCl₄液体,水浴搅拌1h后用离子水和乙醇离心洗涤各3次,将样品采用真空干燥箱(DZF-6210型,上海一恒科技有限公司)50℃干燥24h,得到白色固体,再于450℃通氧条件下煅烧30min,制得金红石(Rutile)TiO₂掺杂量为5%的样品,分别标记为R-TiO₂/0% Ag-A-TiO₂、R-TiO₂/1% Ag-A-TiO₂、R-TiO₂/3% Ag-A-TiO₂、R-TiO₂/5% Ag-A-TiO₂、R-TiO₂/7% Ag-A-TiO₂。

1.4 光电响应测试

制得样品的光电反应测试在三电极体系中进行,其中负载样品的泡沫镍为工作电极,铂(Pt)片为对电极,饱和甘汞电极为参比电极。工作电极浸渍在电解液(3mol KOH溶液)中的面积约1.0cm²。光源采用氙灯(XBO R 300W/60C型,深圳市喜万年科技有限公司)。

1.5 光催化性能测试

所制样品的光催化活性在模拟太阳光条件下,光降解罗丹明B(RhB)溶液进行评估。300W的氙灯为光源。取50mL 20mg/L的RhB溶液置于100mL的石英光催化反应器中,加入25.0mg催化剂,黑暗条件下磁力搅拌30min以达到吸附-解吸平衡。然后打开光源,使光源垂直均匀照射RhB溶液,定期取样,离心分离,取上层清液测其吸光度。

染料的降解率计算见式(1)。

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

式中, η 为降解率,%;A₀为避光吸附30min后染料的吸光度;A_t为t时刻染料的吸光度。

为了评估降解的速率,可用C_t/C₀(C₀为吸附30min后染料浓度,C_t为光照tmin后染料浓度)对时间t作图,由朗伯-比尔公式A=εbc可知,可用A值代替C值进行计算。

2 结果与讨论

2.1 XRD分析

不同配合比样品的XRD谱图见图1。从图可

以看出,在 $2\theta = 25.28^\circ$ 、 37.8° 、 48.05° 、 53.89° 、 55.06° 、 62.69° 、 68.76° 、 70.31° 和 75.03° 的衍射峰为分别(101)、(112)、(200)、(105)、(211)、(213)、(116)、(220)和(215),符合锐钛矿相(A型) TiO_2 的PDF标准卡片(JCPDS, 21—1272),说明锐钛矿相 TiO_2 的生成,在 $2\theta = 27.28^\circ$ 出现了金红石相(R型) TiO_2 的特征衍射峰,与标准卡片(JCPDS, 65—0190)的特征衍射峰相似,对应(110)晶面,说明金红石相 TiO_2 存在,但是没有出现Ag单质明显的XRD特征衍射峰,这是由于Ag没有形成连续相。

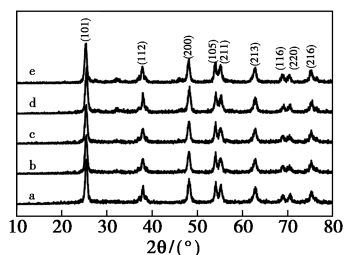


图1 不同配合比样品的XRD谱图

[(a)R-TiO₂/0% Ag-A-TiO₂; (b)R-TiO₂/1% Ag-A-TiO₂;
(c)R-TiO₂/3% Ag-A-TiO₂; (d)R-TiO₂/5% Ag-A-TiO₂;
(e)R-TiO₂/7% Ag-A-TiO₂]

2.2 SEM分析

R-TiO₂/3% Ag-A-TiO₂的SEM图见图2。从图可以看出,制得的R-TiO₂/3% Ag-A-TiO₂,孔隙分布均匀,孔径大致均一,有少量的孔径出现收缩的现象,这是由PS在煅烧过程的分解造成的,部分孔结构出现重叠和贯通,该现象有利于增大样品的比表面积,在光催化反应中有助于溶剂的运输和流通,提高材料的光催化活性,此外材料表面出现纳米颗粒,其粒径约几十纳米。

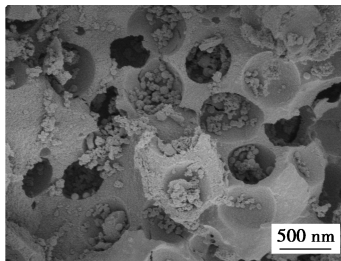


图2 R-TiO₂/3% Ag-A-TiO₂的SEM图

2.3 比表面积和孔体积分析

对R-TiO₂/3% Ag-A-TiO₂的比表面积和孔分布进行表征,研究结果表明:R-TiO₂/3% Ag-A-TiO₂的比表面积为 $67.9\text{cm}^2/\text{g}$,孔体积为 $0.125\text{cm}^3/\text{g}$ 。掺杂Ag后R-TiO₂/3% Ag-A-TiO₂

的比表面积增大,这为光降解反应提供了较大的接触面积,可以加速反应的进行。

2.4 UV-Vis分析

R-TiO₂/3% Ag-A-TiO₂的UV-Vis谱图见图3。从图可以看出,在可见光范围内,掺杂3% Ag的R-TiO₂/3% Ag-A-TiO₂存在吸收峰,这是由于Ag单质的表面等离子效应促进R-TiO₂/3% Ag-A-TiO₂对可见光吸收引起的。

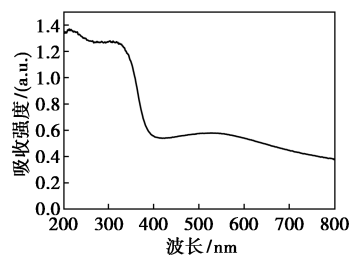


图3 R-TiO₂/3% Ag-A-TiO₂的UV-Vis谱图

2.5 Ag掺杂量对光电响应的影响

不同配合比样品的光电响应曲线见图4。从图可以看出,掺杂Ag后,样品的光电响应信号出现不同程度的增强,其中样品R-TiO₂/3% Ag-A-TiO₂(见图4中谱线c)的光电信号最强,在400s条件下,电流密度最高达到 $500\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。这是由于Ag的引入能够增强样品对光的吸收,使样品在相同光照及时间内产生更多的电子-空穴对。此外Ag与TiO₂形成金属-半导体接触,加速了电子的运动和转移,有助于电子-空穴对的分离。然而电流密度并非随着Ag掺杂量的增多而增强,这是由于Ag具有润湿性,容易吸附于TiO₂表面,过多的Ag掺杂使TiO₂与光线接触面积减小,相同时间内产生的电子空穴对数量减少,从而降低了样品的光电活性。

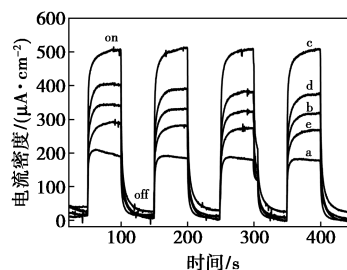


图4 不同配合比样品的光电响应曲线图

[(a)R-TiO₂/0% Ag-A-TiO₂; (b)R-TiO₂/1% Ag-A-TiO₂;
(c)R-TiO₂/3% Ag-A-TiO₂; (d)R-TiO₂/5% Ag-A-TiO₂;
(e)R-TiO₂/7% Ag-A-TiO₂]

2.6 光催化活性分析

不同配合比样品光催化降解RhB曲线见图5。

从图可以看出,纯 TiO₂ 光催化效率最低,光照 60min 后,对 RhB 的光催化降解率仅为 74.17%,掺杂 Ag 后样品的光催化活性都得到了很大改善,对 RhB 的光催化降解率都高于 98%,其中样品 R-TiO₂/3% Ag-A-TiO₂ 的(见图中谱线 c)光降解速率最快,光照 60min 后对 RhB 的光催化降解率最高达到 99.8%;降解开始时,光降解速率随着 Ag 掺杂量的增加而加快。

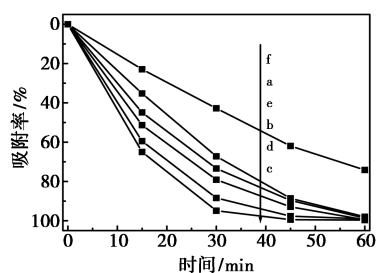


图5 不同配合比样品光催化降解 RhB 曲线图

[(a)R-TiO₂/0% Ag-A-TiO₂; (b)R-TiO₂/1% Ag-A-TiO₂;
(c)R-TiO₂/3% Ag-A-TiO₂; (d)R-TiO₂/5% Ag-A-TiO₂;
(e)R-TiO₂/7% Ag-A-TiO₂; (f)纯 TiO₂]

有科研人员认为锐钛矿相 TiO₂ 的导带价位比金红石相 TiO₂ 的导带价位高 0.2eV^[8],但是经过 Ohno 等^[9]计算得出金红石相 TiO₂ 的导带价位比锐钛矿相 TiO₂ 的导带价位高约 0.4eV,因此光生电子能够从金红石相 TiO₂ 的导带转移到锐钛矿相 TiO₂ 的导带上,空穴则从锐钛矿相 TiO₂ 的价带转移到金红石相 TiO₂ 的价带上,电子与锐钛矿相 TiO₂ 表面吸附的 O₂ 分子和 H₂O 分子反应,最终生成·OH。空穴具有氧化性,可以直接氧化降解有机染料;或者空穴也可以转化成具有强氧化性的羟基自由基(·OH),氧化降解有机染料^[10]。因此,电子和空穴能够高效的分离,提高样品的光催化活性。引入 Ag 后,Ag 和两相 TiO₂ 能形成金属-半导体接触,有利于加快电子传输和转移,使电子和空穴的有效分离率进一步提高,导致光降解速率加快;而当 Ag 掺杂量超过 3%后,光降解速率则随着 Ag 掺杂量的增加而呈减慢态势,这一方面由于过多的 Ag 为电子和空穴的复合提供了场所,增加了电子和空穴的复合率;另一方面单质 Ag 具有润湿性,多余的 Ag 会附着于 TiO₂ 表面,阻碍了被降解物质与 TiO₂ 的接触,减少了 TiO₂ 的光照面积,致使光降

解效率降低。

3 结论

以钛酸正丁酯、硝酸银和四氯化钛为原料,以 PS 为模版,采用溶胶-凝胶法,结合水浴及光照处理合成了 Ag 不同掺杂量(金红石相 TiO₂ 为 5%)的 R-TiO₂/A-TiO₂ 多孔光催化材料。研究结果表明:Ag 和 TiO₂ 形成金属-半导体接触,光照时产生更多的电子-空穴对,加速了电子的运动和转移,有助于电子-空穴对的分离,使光催化的活性得到提高,光降解速率随 Ag 掺杂量的增加呈先增后减的趋势,当 Ag 掺杂量为 3%制得的 R-TiO₂/Ag-A-TiO₂ 多孔光催化材料的降解性能最好,光照 60min 后对 RhB 的光催化降解率最高达到 99.8%。

参考文献

- [1] Hoffman M R, Martin S T, Choi won-yong, et al. Environmental application of semiconductor photocatalysis[J]. Chem Rev, 1995, 95(1): 69-96.
- [2] Fox M A, Dulav M T, Heterogeneous photocatalysis[J]. Chem Rev, 1993, 93(3): 341-357.
- [3] 杜记民,王卫民,时琳,等. Ag 掺杂 TiO₂ 纳米材料的合成、表征及光催化性能[J]. 化工新型材料, 2011, 39(9): 36-39.
- [4] Tanaka K, Capule M F V, Hisanaga T. Effect of crystallinity of TiO₂ on its photocatalytic action[J]. Chem Phys, 1991, 187(1/2): 73-76.
- [5] 范崇正,肖建平,丁言伟,等. 纳米 TiO₂ 的制备与光催化研究进展[J]. 科学通报, 2011, 46(4): 265-273.
- [6] 席北斗,刘鸿亮. 钛酸四丁酯水解制备 TiO₂ 半导体光催化剂研究[J]. 环境科学学报, 2001, 21(2): 144-147.
- [7] 阎建辉,黄可龙,刘素琴,等. 银沉积纳米 TiO₂ 催化剂的制备及活性[J]. 应用化学, 2005, 22(2): 132-137.
- [8] Rao M V, Rajeshwar K, Verneker V R P, et al. Photosynthetic production of hydrogen and hydrogen peroxide on semiconducting oxide grains in aqueous solutions[J]. J Phys Chem, 1980, 84: 1987-1991.
- [9] Ohno T, Tokieda K, Higashida S, et al. Synergism between rutile and anatase TiO₂ particles in photocatalytic oxidation of naphthalene[J]. Appl Catal A, 2003, 244: 383-391.
- [10] Tachikawa T, Majima T. Single-molecule detection of reactive oxygen species: application to photocatalytic reactions[J]. J Fluoresc, 2007, 17: 727-738.

收稿日期: 2017-02-27

修稿日期: 2018-03-30