

纳米复合 $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 的光催化性能研究

李芳柏^{*,1} 古国榜² 李新军² 万洪富¹

(¹ 广东省生态环境与土壤研究所, 广州 510650)

(² 华南理工大学化工学院, 广州 510642)

采用溶胶-凝胶法制备复合纳米 $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 。 Sb_2O_3 掺入浓度越大, 催化剂中锐钛矿相含量越高, 晶粒直径与颗粒直径越小, 比表面积越大。在 380~460nm 范围内, $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 的反射率则减弱, 表明光吸收增强。XPS 分析表明, 掺入 2% Sb_2O_3 , 出现新的 $\text{Ti}2\text{p}_{3/2}$ 峰, 对应于 Ti^{3+} , 占 9.13%, 铟以 Sb^{3+} 、 Sb^{5+} 两种形式存在, Sb^{5+} 占 84.42%、 Sb^{3+} 占 17.58%。以亚甲基蓝溶液光催化降解为模型反应, 掺入 2%、5% Sb_2O_3 , 亚甲基蓝溶液的光催化脱色降解一级动力学常数与总有机碳 (TOC) 去除率增大。发射光谱证明 Sb_2O_3 的最佳比例为 2%, 当其比例大于 2% 时, 其电子空穴对的复合率升高, 光催化活性下降。

关键词: 光催化 二氧化钛 铟氧化物 复合半导体 亚甲基蓝
分类号: O614.41⁺¹ O614.53⁺¹ O644

光催化法能将有机污染物完全降解为二氧化碳、水和无机酸, 已在废水处理领域显示出巨大的应用潜力^[1]。但由于 TiO_2 等催化剂活性与光催化反应速率偏低, 难以工程化应用^[2]。半导体^[3-5]或绝缘体^[6-10]与 TiO_2 等半导体复合是提高半导体光催化活性的有效途径。已有大量的文献报道了 SiO_2 ^[6,7]、 ZrO_2 ^[8]、 V_2O_5 ^[9]、 Cr_2O_3 ^[10] 等与 TiO_2 双金属氧化物催化剂的光催化性能, 而 Sb_2O_3 与 TiO_2 复合的报道极少。

本研究采用溶胶-凝胶法制备 $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合纳米粒子, 采用 XRD、TEM、BET、DRS、XPS 等手段进行表征, 分析 Sb_2O_3 与 TiO_2 复合后, 光催化剂表面物理性质、光化学性质的变化以及它们与其光催化活性的关系。

1 实验

1.1 催化剂的制备

以 17mL 钛酸丁酯、80mL 无水乙醇、5mL 蒸馏水为原料, 以 10mL 冰醋酸为催化剂, 采用溶胶法制备 TiO_2 溶胶, 磁力搅拌 30min, 静置于阴凉处。然后, 分别向溶胶中滴加 10mL、25mL、50mL $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{SbCl}_3$ 溶液, 边加边搅拌, 持续搅拌 90min, 可能再现白色浑浊, 主要是由于 Sb^{3+} 水解形成 $\text{Sb}(\text{OH})_3$ 。静置一天, 真空干燥, 在玛瑙研钵中研磨, 在马福炉中 700°C 焙烧 2h, 即得到 Sb_2O_3 摩尔百分比分别为 2%、5%、10% 的 $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合体, 分别记为 2% $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 、5% $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 、10% $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 。

1.2 催化剂的表征

(1) 日本理学 D/MAX-III A 型 X 射线衍射仪作 XRD 分析, Cu 石墨单色器, $40\text{kV}/35\text{mA}$, λ 为 0.15418nm ; 平均晶粒直径采用 Scherrer 方程计算。

收稿日期: 2000-06-03。收修改稿日期: 2000-09-20。

广东省自然科学基金资助项目 (No. 980012)。

* 通讯联系人。

第一作者: 李芳柏, 男, 32 岁, 博士, 助研, 研究方向: 光催化处理有机污染物。

(2) 采用日本电子 JEOL-100CX II 型透射电镜作 TEM 分析,再测量 TiO_2 平均颗粒直径。取少量 TiO_2 加入无水乙醇中,超声震荡分散,附于铜网上 TEM 观察;取分散较好的具有代表性的画面拍摄,通过测试 TEM 图片中催化剂粒子的直径计算平均颗粒直径。

(3) 日本 UVA-340 型紫外-可见-近红外紫外分光光度计,带可见积分球,测试样品的紫外-可见反射率光谱(DRS)。

(4) 美国 ALTA 公司的 AMI-100 型比表面仪, BET 法测试。

(5) Philips 公司 Quantum-ESCA 型 XPS 仪测试分析,激发源为 $\text{Mg K}\alpha$, 能量为 1253.6 eV, 功率为 $16\text{mA} \times 12.5\text{kV}$; 分析室真空优于 $1 \times 10^{-8}\text{Torr}$; 以沾污碳 C1s 284.6 eV 作能量参考,消除物理因素引起的物理位移。Multipak 6.0A 分析数据。

(6) 发射光谱(PL)在室温下完成,以 325nm He-Cd 激光器为激发源,从样品发出的光通过一个 spex500 光谱仪, PMT 探测器与电脑相连。

1.3 光催化活性验证

以 125W 自镇流高压汞灯(佛山照明)作为光源,催化剂最佳剂量为 $1\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 加入亚甲基蓝溶液,电磁搅拌。具体过程详见文献^[11]; 每间隔 5 分钟取样一次,离心分离 20 分钟,取上清液分析。选用可见光区最大吸收波长 664nm,用 7230G 型紫外可见分光光度计测定样品吸光值的变化;以吸光度计算亚甲基蓝的浓度; Shimadzu-5000A TOC 仪测定光催化降解过程中的 TOC 的变化。

2 实验结果

2.1 XRD、TEM 与 BET 分析

如图 1, 所有样品中均有一部分 TiO_2 从锐钛矿相转化为金红石相。根据金红石相最强峰强度与锐钛矿相最强峰强度的比值计算催化剂中锐钛矿相的重量百分比^[12], 结果见表 1。纯 TiO_2 锐钛矿相占 85.3%, 随着铈氧化物掺入量的增加, 样品中锐钛矿相含量增加。说明铈氧化物可阻止 TiO_2 从锐钛矿向金红石相的转变。

另外, 从表 1 可知, 掺入铈氧化物, 催化剂中 TiO_2 的 101 峰晶格常数 d_{hkl} 有增大趋势。图 1 中所有的峰均为 TiO_2 锐钛矿与金红石相峰, 铈氧化物与钛氧化物之间没有形成新的化合物, 说明铈氧化物可能迁移覆盖在

TiO_2 微晶粒的表面。采用 Scherrer 方程计算催化剂晶粒大小, 掺入铈氧化物后 TiO_2 晶粒直径明显变小, 这说明正是铈氧化物在 TiO_2 表面形成高分散层阻滞了高温下 TiO_2 微晶粒之生长。

TEM 分析再一次证实了铈氧化物分散层对颗粒变大的阻滞作用, 催化剂颗粒直径因掺入铈氧化物而明显变小, 因而比表面积有增大趋势。结果见表 1。

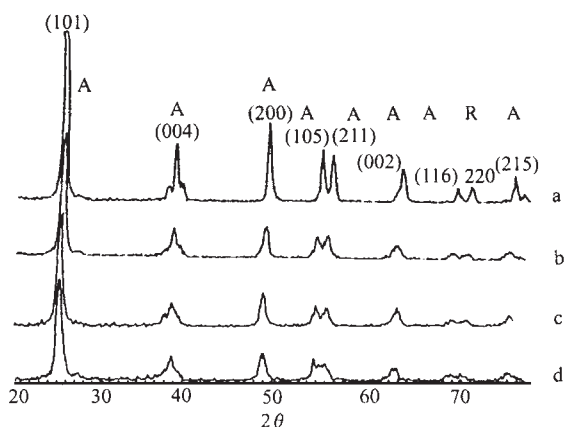


图 1 催化剂的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of photo-catalysts

(A represents anatase, R represent rutile)

a: TiO_2 , b: 2% $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$,

c: 5% $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, d: 10% $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$

表 1 光催化剂的晶粒直径、颗粒直径、比表面积、锐钛矿含量、晶格常数

Table 1 Crystal Size (D), Particle Diameter (D_p), Specific Surface Area (S), Weight Percentage of the Anatase Phase (W_A), and Lattice Parameters of Photo-Catalysts

catalysts	crystal size	particle diameter	specific surface	weight percentage of	lattice parameters
	D/nm	D_p/nm	area $S/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	anatase phase $W_A/\%$	d_{hkl}
TiO_2	23.95	25.4	73.24	85.3	3.507
2% $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	18.44	20.5	76.92	85.9	3.513
5% $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	18.44	19.2	113.30	86.0	3.515
10% $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	14.53	16.3	135.45	86.7	3.515

2.2 复合体的漫反射光谱(DRS)研究

在 260 ~ 460nm 范围内作紫外 - 可见漫反射光谱测试, 结果见图 2。DRS 的差异主要出现在 380 ~ 460nm 范围内, 与纯 TiO_2 相比 2% $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 的反射率减弱。反射率的减小意味着对可见光吸收的加强, 即其光吸收性能得以改善。

2.3 光催化活性

图 3 表示初始浓度为 $5.89\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的亚甲基蓝溶液的光催化降解一级动力学。纯 TiO_2 与 2% (摩尔百分比, 下同)、5%、10% $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 作催化剂时, 假一级动力学常数分别为 0.0015 s^{-1} ($R^2 = 0.9811$)

0.0051 s^{-1} ($R^2 = 0.9533$) 0.0025 s^{-1} ($R^2 = 0.9377$) 0.0012 s^{-1} ($R^2 = 0.993$), 纯 TiO_2 的光催化性能明显低于 2% $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 与 5% $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 的, 掺入 2% 的 Sb_2O_3 时, 催化剂的光催化活性最高。

图 4 中初始浓度为 $8.75\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 亚甲基蓝溶液的总有机碳 (TOC) 去除更进一步验证了图 3 的结果。 TiO_2 与 2%、5%、10% $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 作催化剂时, 处理 60min, TOC 去除率分别为 51.6%、79.2%、61.7%、36.2%。

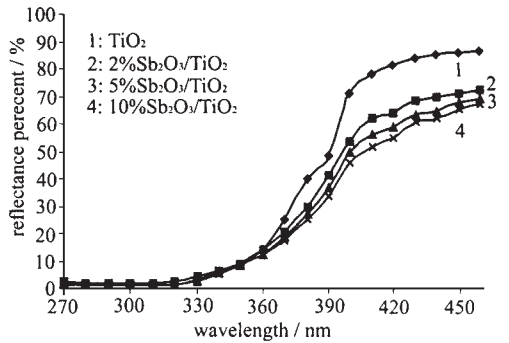


图 2 样品的紫外可见反射率光谱图

Fig. 2 Diffuse reflectance spectra of samples (\times) TiO_2 , (\blacksquare) 2% $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, (\blacktriangle) 5% $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, (\blacklozenge) 10% $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$

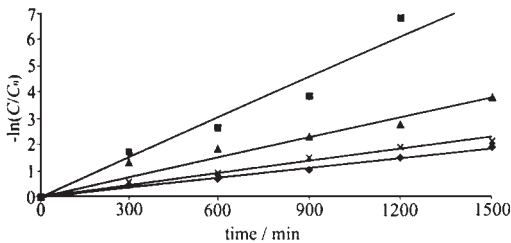


图 3 亚甲基蓝溶液光催化降解的一级动力学

Fig. 3 First-order kinetics of photo-degradation of methylene blue (initial concentration $5.89\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, in 125W high-pressure Hg-lamp, pH 6.86) (\times) TiO_2 , (\blacksquare) 2% $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, (\blacktriangle) 5% $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, (\blacklozenge) 10% $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$

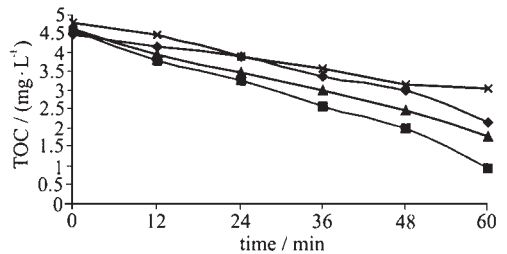


图 4 亚甲基蓝溶液中 TOC 的光催化去除

Fig. 4 Photo-catalytic removal of TOC for methylene blue with an initial concentration of $8.75\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH6.86 (\blacklozenge) TiO_2 , (\blacksquare) 2% $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, (\blacktriangle) 5% $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, (\times) 10% $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$

3 讨论

从图 5、表 2 可知,掺入 2% Sb_2O_3 ,出现新的 $\text{Ti}2\text{p}_{3/2}$ 峰,峰位在 457.94eV,对应于 Ti^{3+} ,比例为 9.13%,而纯 TiO_2 中 Ti^{3+} 几乎为 0。同时, $\text{O}1\text{s}$ 峰也可分出一个新的峰,峰位 529.12eV,比例为 4.93%,明显高于纯 TiO_2 的同一峰位的 1.31%。如图 5。因此,可以说明,掺入锑氧化物后,催化剂晶格中出现了一定数量的 Ti^{3+} ,以下将分析它对光催化过程中光生电子、空穴的分离、运输等过程产生影响。图 6 分析了锑的存在状态,位于 529.0eV 的 $\text{Sb}3\text{d}_{5/2}$ 峰对应于 Sb(III) ,占 17.58%;位于 530.72eV 的对应于 Sb(V) ,占 84.42%。

表 2 催化剂中氧、钛、锑的存在状态

Table 2 $\text{O}1\text{s}$, $\text{Ti}2\text{p}$, $\text{Sb}3\text{d}$ XPS Data and their Valence State Obtained from the Fitted Curve

catalysts	TiO_2			2% $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$		
	binding energy/eV	FWHM/eV	area/%	binding energy/eV	FWHM/eV	area/%
$\text{O}1\text{s}(\text{peak } 1)$	529.09	0.74	1.31	529.12	0.88	4.93
$\text{O}1\text{s}(\text{Peak } 2)$	530.87	1.24	98.69	530.68	1.35	95.07
Ti(III)	457.78	0.67	0.06	457.94	0.98	9.13
Ti(IV)	459.53	1.14	99.94	459.21	1.23	90.87
Sb(III)				529.00	1.08	17.58
Sb(V)				530.72	1.27	82.42

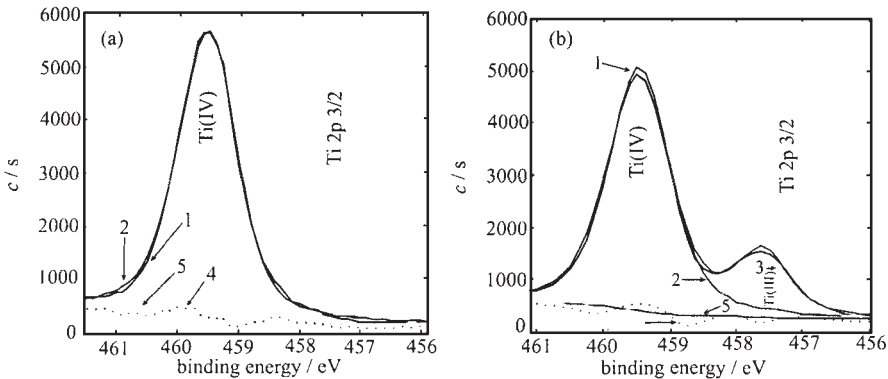


图 5 催化剂的 $\text{Ti}2\text{p}$ XPS 谱图

Fig. 5 XPS fitting spectra of $\text{Ti}2\text{p}$ of (a) TiO_2 , (b) 2% $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ powder

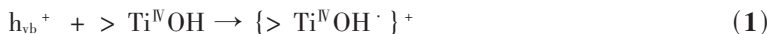
1: XPS curves of samples; 2: XPS peaks of Ti^{4+} 2p electrons;

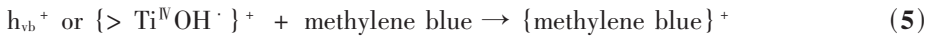
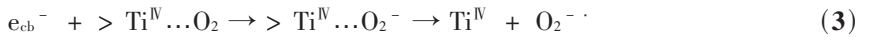
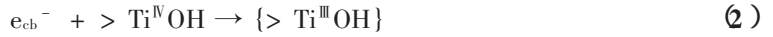
3: XPS peak of Ti^{3+} 2p electron; 4: Dotted lines-superimposed curves of error;

5: Base lines

光催化剂的活性是由其光吸收能力、电荷分离和载流子向氧的转移效率共同决定的^[13]。由于载流子寿命相对于空穴较短,电子向分子氧的转移被认为是光催化氧化反应的速率控制步骤。

Sb_2O_3 与 TiO_2 复合主要引起 TiO_2 表面 Ti^{3+} 的增加,即 TiO_2 晶格中氧缺位增加,这会提高催化剂对氧的吸附能力^[14]。另外,激发电子可传递给 Ti^{4+} ,再传递给吸附氧,加速电子向分子氧的转移这一控制步骤,如式(2)至式(4);空穴通过式(1)捕获,式(5)转移;从而实现载流子的有效分离。





但是, 锑氧化物的掺入存在一个最适宜的比例, 图 2、图 3 已证明最适比例为 2%。 Sb_2O_3 比例为 5% 和 10% 时, 其比表面积增大, 吸光性增强, 但其电子空穴对的分离效率下降, 导致其光催化活性下降。图 7 中 PL 发射光谱可证明这一趋势。催化剂的 PL 发射光谱是由电子空穴对复合所引起的, 所以, PL 发射强度与电子空穴对得复合率成正相关^[15, 16]。已有文献证明光催化降解 2-丙醇的量子产率与 PL 发射强度成负相关^[17]。

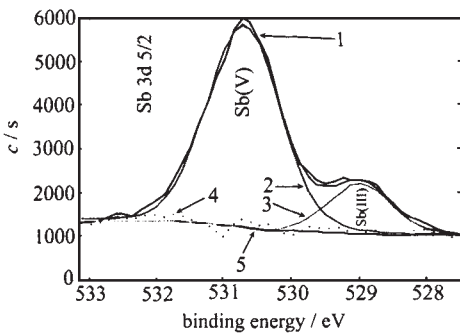


图 6 2% Sb_2O_3/TiO_2 的 X 射线光电子能谱分析图
 Fig. 6 Fitting XPS spectra of 2% Sb_2O_3/TiO_2 powder
 Sb (V) are Sb^{5+} 3 d spectrum; Sb (III) is Sb^{3+} spectrum
 1: XPS curve of sample; 2: XPS peak of Sb^{5+} 3 d electron; 3: XPS peak of Sb^{3+} 3 d electron; 4: dotted line-superimposed curve of error; 5: baseline

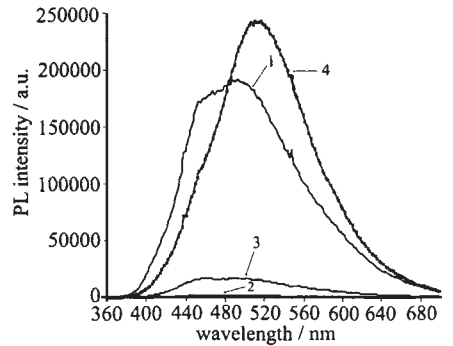


图 7 催化剂的 PL 发射光谱图
 Fig. 7 Photoluminescence (PL) emission spectroscopy of photo-catalysts
 1: TiO_2 ; 2: 2% Sb_2O_3/TiO_2 ;
 3: 5% Sb_2O_3 ; 4: 10% Sb_2O_3/TiO_2

4 结 论

- (1) 掺入 Sb_2O_3 , 使催化剂中锐钛矿相含量增加、平均晶粒直径与颗粒变小; 比表面积变大; 反射率则减弱。掺入 2% Sb_2O_3 , 催化剂晶体中 Ti^{3+} 明显增多。
- (2) 掺入 2%、5% Sb_2O_3 , 亚甲基蓝溶液的光催化脱色降解一级动力学常数与 TOC 去除率增大。最适宜掺入比例为 2% 掺入比例加大, 电子空穴对的复合率增大, 光催化活性下降。

参 考 文 献

[1] Hoffmann M. R., Martin S. T., Choi W. et al *Chemical Reviews*, **1995**, **95**(1), 69.
 [2] Goswami D. Y. *Journal of Solar Energy Engineering*, **1997**, **119**, 101.
 [3] Spanhel L., Weller H., Henglein A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, **109**, 6632.

- [4] Hotchandani S., Kamat P. V. *J. Phys. Chem.*, **1992**, **96**, 6834.
- [5] Idriss B., Kamat P. V. *J. Phys. Chem.*, **1995**, **99**, 9182.
- [6] FU Xian-Zhi, Louis A. C., Yang Q. et al *Environ. Sci. Technol.*, **1996**, **30**, 647.
- [7] Wentworth W. E., Chem P. *J. Solar Energy*, **1994**, **52**(3), 253.
- [8] FEN Shu-Ping(冯素平), MENG Guo-Wen(孟国文), ZHANG Li-De(张立德) et al *Kexue Tongbao(Chinese Science Bulletin)*, **1998**, **43**(15), 1613.
- [9] Martin S. T., Morrison C. L., Hoffmann M. R. *J. Phys. Chem.*, **1994**, **98**(51), 13695.
- [10] Wong W. K., Malati M. A. *Solar Energy*., **1986**, **36**(2), 163.
- [11] LI Fang-Bai(李芳柏), GU Guo-Bang(古国榜), LI Yong-Jin(黎永津) *Huanjing Kexue(Environmental Science)*, **1999**, **20**, 75.
- [12] Lin Jun, Yu J. C. *Journal of photochem. And Photobio. A: Chem.*, **1998**, **116**, 63.
- [13] SUN Feng-Yu(孙奉玉), WU Ming(吴 鸣), LI Wen-Gao(李文钊) et al *Cuihua Xuebao (Chinese Journal of Catalysis)*, **1998**, **19**(2), 122.
- [14] Vogt K. W., Kohl P. A., Carter W. B. et al *Surface Science.*, **1994**, **315**, 351.
- [15] Ohno T., Haga D., Fujihara K., Kaizaki K., Matsumura M. M. *J. Phys. Chem.*, **1997**, **B101**, 6415.
- [16] Ohno T., Izumi S., Fujihara K. et al *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **1999**, **129**, 143.
- [17] Fujihara K., Izumi S., Ohno T. et al *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2000**, **132**, 99.

The Enhanced Photo-Catalytic Behavior of $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ Semiconductor Nanopowder

LI Fang-Bai¹ GU Guo-Bang² LI Xin-Jun² WAN Hong-Fu¹

(¹ *Guangdong Institute of Eco-Environment and Soil Science, Guangzhou 510650*)

(² *College of Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510642*)

$\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ samples were prepared by sol-gel process and characterized by means of XRD, TEM, DRS, BET, XPS, photoluminescence (PL) spectra. It had been showed that the mean crystal diameter and mean particle diameter of $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ samples decreased while specific surface area and the percent of anatase increased owing to doping Sb_2O_3 . The reflectance percent of $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ samples was less than that of pure TiO_2 in the range of 380 ~ 460nm. Being a model reaction, the photo-catalytic degradation of methylene blue was investigated in TiO_2 , and $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanopowder suspension irradiated by high-pressure mercury lamp. As a result, the first-order kinetic constant and TOC removal all increased owing to addition of 2% or 5% Sb_2O_3 to TiO_2 . XPS analyses showed that a new $\text{Ti}2p_{3/2}$ peak presented at 457.94eV, corresponding to Ti^{3+} , and the valence state of antimony is Sb^{3+} (17.58%) and Sb^{5+} (82.42%). The optimum dosage of Sb_2O_3 was 2%. The PL results showed that the increase of the recombination rate of electron/hole pairs lead to the decrease of photo-activity of samples when the dosage of Sb_2O_3 was more than 2%.

Keywords: photo-catalysis titanium dioxide antimony oxide
composite semiconductor methylene blue