

碱土金属掺杂纳米 TiO_2 催化剂的制备与光催化活性的评价

阎建辉^{*,1,2} 黄可龙¹ 刘素琴¹ 黄雄军²

(¹ 中南大学功能材料化学研究所, 长沙 410083)

(² 湖南理工学院化学化工系, 岳阳 414000)

关键词: 纳米 TiO_2 碱土金属 掺杂 光催化
分类号: O614.23 O614.41+1

人们为发展农业生产, 防治病虫害而大量使用除草剂、杀虫剂、杀真菌剂等农药, 这些农药的使用对周边生态环境产生深远的影响。要除去环境中的这些有机污染物, 除减少它们自身的排放外, 通常可采取对饮用水和污水的化学处理和对含有非生物降解物质废水的化学处理^[1,2]。最近几年, 深度氧化过程领域中的光降解农药显示出了独特的作用。这个过程通过矿化作用来降解污水中的农药, 而矿化过程效率的高低在很大程度上取决于农药的化学结构和光催化剂性能^[3,4]。研究出高效低毒且能生物降解的新型农药是解决环境污染的一个方面, 但是, 光催化氧化技术仍是 21 世纪环境工程的主导技术, 光催化剂仍是广大环境科学工作者研究的热门。

在众多的光催化剂中, 人们研究得最为广泛是 TiO_2 半导体材料。但 TiO_2 只对紫外光有响应且活性有限, 这在很大程度上限制了它的应用。人们通过表面修饰^[5]、金属的掺杂^[6,7]、非金属的掺杂^[8]和高表面材料的负载^[9]来改进其催化性能, 其中, 金属的掺杂最为普遍。人们对过渡金属和稀土金属的掺杂已进行了较为广泛的研究, 有的还进行了同族、同周期的系列元素比较。但碱土金属对光催化剂 TiO_2 改性研究得还不多, 本研究工作是在 TiO_2 中掺入一定量的 Mg、Ca、Sr、Ba 等碱土金属的硝酸盐, 所得的纳米复合催化剂在一定温度下焙烧后, 用甲基橙为目标物, 分别通过紫外光和太阳光来评价其光催化活性, 讨

论了碱土金属掺杂 TiO_2 后对光催化活性的变化规律。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

$\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ (北京市朝阳区中联化工试剂厂), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (上海试剂一厂), 甲基橙 (北京试剂二厂), $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (广东西陇化学试剂厂)。以上及其它常用试剂均为分析纯, 所有实验用水均为二次蒸馏水。

主要仪器有: 721 型分光光度计 (上海湖光科学仪器公司), pHs-29A 型酸度计 (上海精密科学仪器有限公司), 900 型紫外-可见-近红外分光光度计 (美国 Perkin-Elmer 公司生产, 带 Lambda Labsphere 积分球), JEOL JSM-5600LV (日本产) 扫描电子显微镜, Rigaku RINT-2000 (日本产) X 射线衍射仪, AA320 型原子吸收分光光度计 (上海分析仪器厂), 加热磁力搅拌器 (上海雷磁仪器厂), SB3200-7 超声波清洗机 (上海信必能超声清洗器厂), G13T8 型 10W 医用杀菌灯 (海宁市新光源照明责任有限公司)。

1.2 光催化剂的制备

纳米 TiO_2 采用水解-凝胶法制备, 其方法见文献^[10]。掺杂过程如下: 将制好的 TiO_2 8 g 及一定量的蒸馏水放入三颈烧瓶中, 于 80 °C 水浴下分别缓慢滴加 0.02 mol·L⁻¹ 的 Mg、Ca、Sr、Ba 的硝酸盐, 达到所

收稿日期: 2003-09-09。收修改稿日期: 2003-11-12。

国家高科技“863”计划资助项目 (No. 2001AA2180041)。

* 通讯联系人。E-mail: yanjh58@163.com

第一作者: 阎建辉, 男, 45 岁, 教授, 博士研究生; 研究方向: 功能材料化学。

需的杂离子含量为此,反应混合物的总体积约 100 mL。滴加完毕后继续搅拌 2 h,转入 400 mL 的烧杯中,于磁力搅拌下加热,直至将水分蒸干为止。样品干燥好后,用研钵研碎,装入试剂袋中备用。各取一定量研好的粉末于坩埚中,分别在所需的温度下焙烧 1 h。得各种掺杂量、焙烧温度的复合 TiO_2 光催化剂,同法制备对照实验用纯 TiO_2 。

1.3 催化剂的活性评价

用甲基橙为被降解物,分别在自制的反应器内用紫外光和室外太阳光进行降解实验。过程如下:每次准确称取一定量样品于研钵中,加少量水进行水磨后转移到烧杯中,在超声波清洗器中分散 30 min。将溶液倒入反应池中,并加入所需量的甲基橙溶液,使反应总体积达 400 mL。反应混合液于黑暗中搅拌 0.5 h 后,开动电磁搅拌器,接通冷却水和空气泵,空气流量为 $25 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ 。最后,接通箱盖上并排装着的两根 10 W 紫外灯(主波长 254 nm,灯距液面 15 cm),并开始计时。每隔 1 h 取约 10 mL 溶液于离心机上离心分离,上清液用 721 型分光光度计测其吸光度,再通过工作曲线确定甲基橙浓度。通过对关键性数据多次重复实验结果表明,实验重显性较好,一般误差在 5 % 以内,所用数据一般都取平均值。选择 6、7 月份湖南岳阳市上午 9 时至下午 4 时的晴天,于宽敞的楼顶做太阳光的降解实验,浓度分析方法同上。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的紫外-可见光谱

锐钛矿型 TiO_2 的能隙为 3.2 eV,金红石型 TiO_2 的能隙为 3.05 eV,要使 TiO_2 中的电子和空穴分别激发到价带和导带,而具有光催化活性,至少分别需要 388 nm 和 400 nm 以下紫外光照射。由图 1 可知,纯 TiO_2 的漫反射光谱只在紫外区有吸收。掺入碱土金属后,其掺杂 TiO_2 发生了一定程度的红移,在可见光区有一定的吸收,并随 Mg、Ba、Sr、Ca 的掺入,红移有所加强。

2.2 SEM、XRD 分析

对 4 种掺杂催化剂的 SEM 分析(图 2)表明,通过掺杂焙烧后的催化剂与 80 °C 干燥的纯 TiO_2 在形貌上没有大的区别,仅在粒径上有所增大,平均粒径 80 nm 左右,有一定的团聚。

通过掺杂处理后,晶型没有太大改变,主要为锐

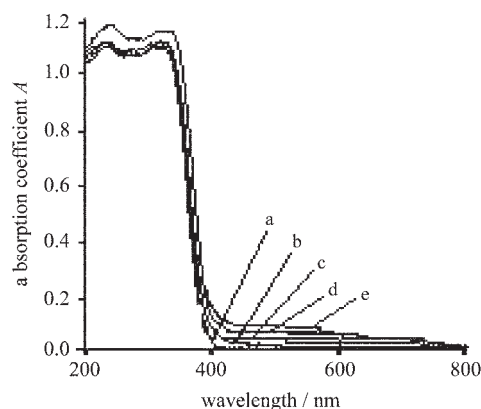


图 1 不同掺杂催化剂的 UV-Vis 光谱

Fig.1 UV-Vis spectra of different doped catalysts

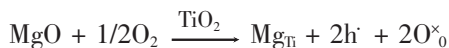
a: pure TiO_2 ; b: $\text{TiO}_2/\text{MgO}(0.5 \%)$;
c: $\text{TiO}_2/\text{BaO}(1.5 \%)$; d: $\text{TiO}_2/\text{SrO}(1.5 \%)$;
e: $\text{TiO}_2/\text{CaO}(1.0 \%)$

钛矿型(见图 3)。由于 b 中含 Mg 太少,图中看不出 MgO 的衍射峰,而 CaO、SrO、BaO 的衍射峰分别在图 c、d、e 中能看到,且越来越强。

2.3 影响催化剂活性的因素

2.3.1 掺杂量、焙烧温度

对 Mg、Ca、Sr、Ba 的不同掺杂量和不同焙烧温度下的催化剂,进行以甲基橙为目标物的紫外光 4 h 催化降解,实验结果见表 1。由表可知,掺 Mg 与未掺杂相比,分解率变化不大,且随 Mg 含量的增加,降解率略有下降。Ca、Sr、Ba 掺杂物质的量分数分别为 1.0%、1.5%、1.5%,300 °C 或 400 °C 焙烧 1 h 时,催化剂反应 4 h 后甲基橙分解率达 99% 以上,降解率有一定的提高。在这里焙烧温度是至关重要的,温度太低杂离子进入不了 TiO_2 晶格中^[11],温度太高晶粒增长太大,且金红石晶型含量太高都将影响其光催化活性。另外,杂离子本身也有较大的影响, Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 六配位的离子半径分别为 66 pm、99 pm、112 pm、136 pm, Mg^{2+} 与 Ti^{4+} (68 pm) 的离子半径相近,当其掺入 TiO_2 晶体时,易取代晶格位置上的 Ti^{4+} ,发生缺陷生成反应^[12]:



式中 Mg_{Ti} 为 Ti^{4+} 格点上的 Mg^{2+} , $\text{O}^{\times}_0$ 为正常格点 O^{2-} ,从而造成 TiO_2 中的空穴浓度($\text{h}^{\cdot}$)增大。未掺杂 TiO_2 属于 n 型半导体,空穴浓度的增大将降低其带电子的浓度,并使 n 型光响应减弱,甚至出现 p-n 响应的反转,使参与光降解反应的电子数减少,光催化能力

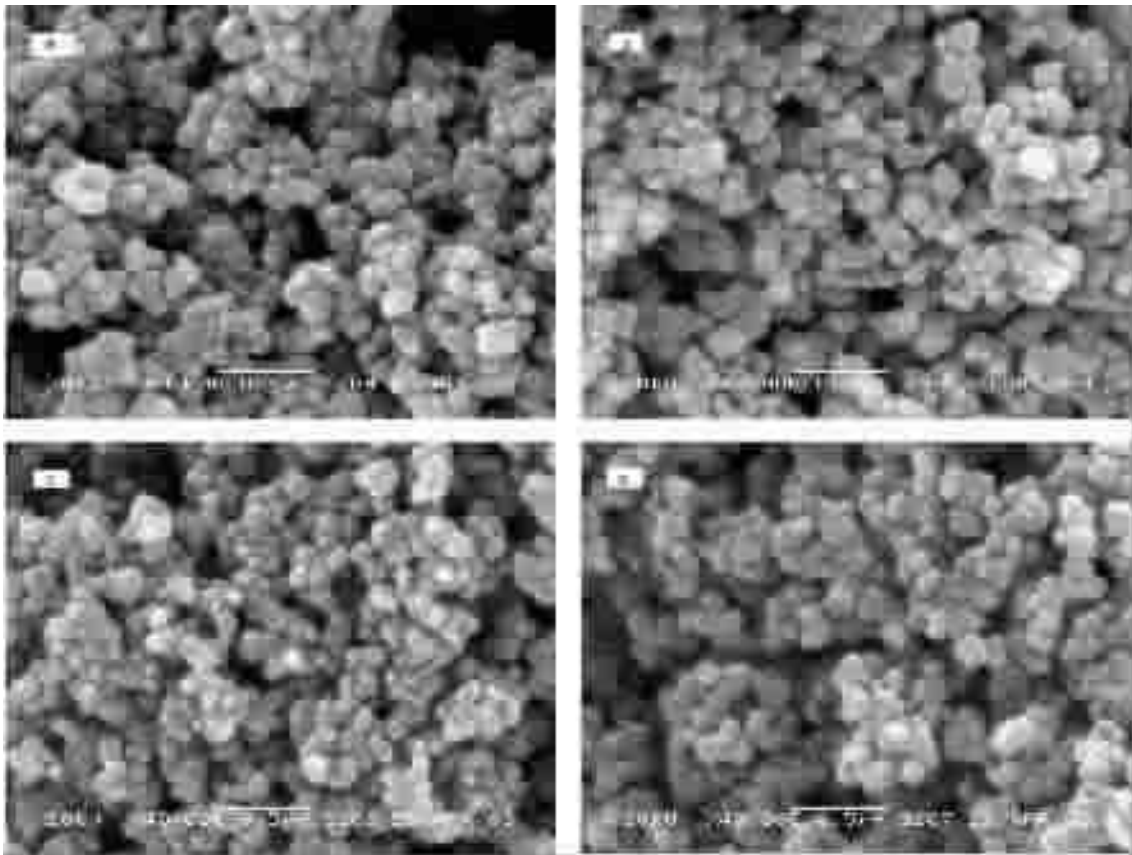


图 2 掺杂催化剂的 SEM 图

Fig.2 SEM photograph of different doped catalysts

a: TiO₂/MgO(0.5 %); b: TiO₂/CaO(1.0 %); c: TiO₂/SrO(1.5 %); d: TiO₂/BaO(1.5 %)

表 1 掺杂量和焙烧温度对降解率影响

Table 1 Effect of Different Doped Quantity and Calcination Temperatures on Degradation Ratio

molar percentage		0.5 %				1.0 %				1.5 %				2.0 %				0
doped ions		Mg	Ca	Sr	Ba	Mg	Ca	Sr	Ba	Mg	Ca	Sr	Ba	Mg	Ca	Sr	Ba	—
temper- atures of calcina- tions	80 ℃	69	66	69	70	79	73	70	72	76	71	81	80	75	70	72	80	70
	200 ℃	85	85	86	84	84	90	89	90	82	90	94	95	80	84	85	96	85
	300 ℃	92	89	89	85	89	99	97	98	88	93	96	99	83	90	99	99	90
	400 ℃	91	90	89	90	89	98	95	93	88	94	99	100	85	90	91	94	86
	500 ℃	80	79	75	74	68	80	72	69	69	76	85	82	70	76	72	80	80

下降，抵消了因掺杂带来的活性增加。另外，Rodrigues 等^[13]认为，当掺杂离子半径大于或小于 Ti⁴⁺半径时，掺杂离子替代晶格钛离子都将引起晶格畸变(膨胀或缩小)。晶格膨胀越大，表面羟基和表面吸附的 O²⁻可能存在着较大的晶格畸变和应变能，为了补偿这种晶格应力，TiO₂ 晶格表面的氧原子容易逃离晶格而起到空穴捕获作用，最终表现为光催化活性提高。因此，在 4 种掺杂情况下，Ca²⁺半径稍大于 Ti⁴⁺相对于 Sr²⁺、Ba²⁺较容易掺入 TiO₂ 晶格中，能引

起晶格畸变，而表现出最好的光催化活性，Sr²⁺、Ba²⁺半径太大而难进入晶格中，其活性次之。

2.3.2 催化剂的用量

图 4 为不同催化剂浓度下的紫外光催化反应 4 h 甲基橙的分解率。在低浓度下(0.2~0.5 g·L⁻¹)，反应 4 h 的降解率除掺 CaO 外，其它的都低于 90 %。在高浓度情况下，降解率不是更好，反而略有降低。主要是因为低浓度时因催化剂量少，相应反应活性点少而使降解率低。而高的催化剂浓度情况下，尽管

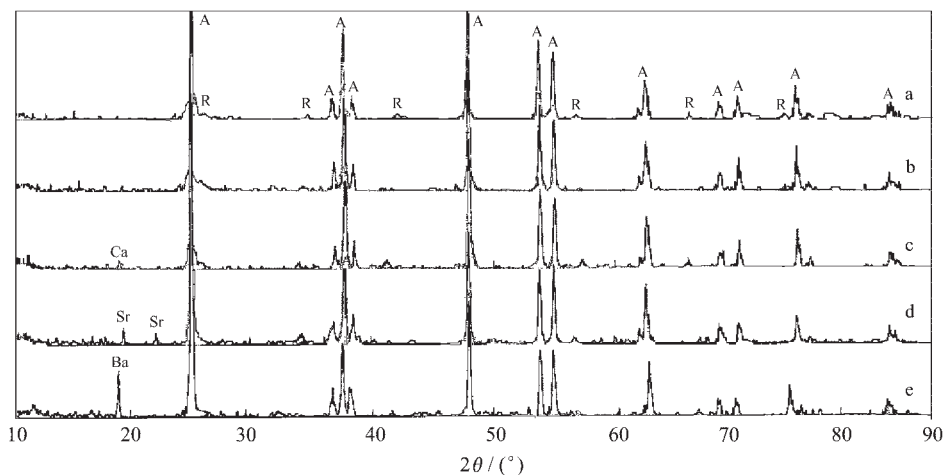
图 3 不同掺杂 TiO₂ 的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of different doped catalysts

a: pure TiO₂; b: TiO₂/MgO(0.5%); c: TiO₂/CaO(1.0%); d: TiO₂/SrO(1.5%); e: TiO₂/BaO(1.5%)

A: anatase; R: rutile; Ca: CaO; Sr: SrO; Ba: BaO

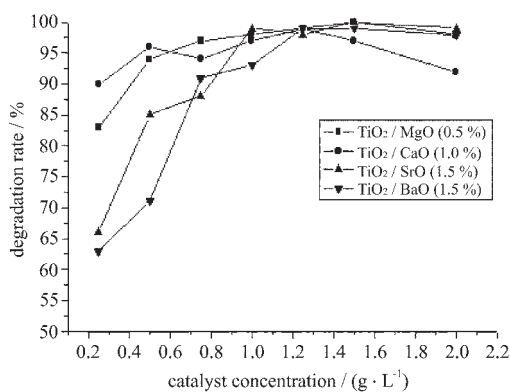


图 4 催化剂用量对降解率的影响

Fig.4 Effect of dosage of catalysts on degradation ratio (4 h)

此时反应活性点多,但是,由于高浓度,使溶液透光率大大降低,光子到达催化剂表面数量大为减少。另外,丁达尔效应^[14]会随浓度的增加而显著增加。这就造成了催化剂浓度太高降解率反而降低。由图可知,催化剂用量为 1.25 g · L⁻¹ 时,综合效率最高,在以后的实验中,选用 1.25 g · L⁻¹ 的催化剂用量。

2.3.3 溶液的 pH 值

图 5 为紫外光下反应液 pH 值对甲基橙的降解率影响。在相同的反应条件下,酸性情况下的降解率要优于碱性条件下,一般情况下,在 pH 为 3 时活性最好,而中性条件下次之,pH=5 时与 pH=9 时的活性相当。当 pH=11 时,其反应活性要大大降低。甲基橙是最常用的酸碱指示剂,颜色的变化意味着结构

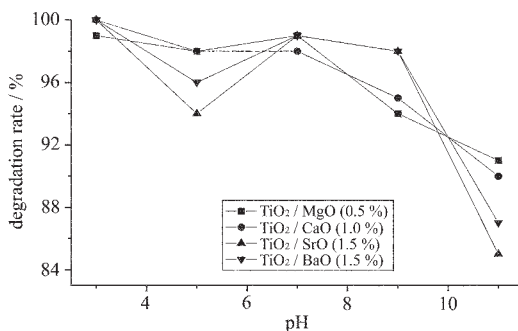
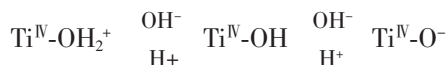


图 5 pH 值对催化剂降解率的影响

Fig.5 Effect of pH on degradation ratio (4h)

的变化,而结构的不同对其稳定性和在催化剂上的吸附性能都有很大的影响。在酸性条件下,甲基橙为相对不稳定的醌式结构,而在碱条件下为重氮结构,这从被降解物本性上说明,酸性状态下更易分解。另外,TiO₂ 表面零点电荷的 pH 值为 6.3^[15],这就意味着当 pH<6.3 时,TiO₂ 表面将带正电荷,而 pH>6.3 时,TiO₂ 表面将带负电荷。



在 pH 为 3 左右,吸附和甲基橙的结构对降解都有利,降解率当然高。在 pH 为 11 时,吸附和甲基橙的结构对降解都不利,降解率必然低。而 pH 为 5、7、9 时的影响因素是多方面的,其降解情况也就要复杂些,但主要影响还是与被降解物的表面吸附和本身结构性质有关。

2.3.4 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度

氧化剂 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的加入能大大增加紫外光催化降解速率。图 6 为溶液中 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度对催化剂降解率的影响, 反应 1 h 降解速率已接近或达到了未加氧化剂时反应 4 h 降解率。只要 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度在 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上, 当甲基橙浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 催化剂用量 $1.25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应 1 h 时, 甲基橙分解率大都在 90 % 以上。氧化剂浓度 $2.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 反应 1 h 甲基橙基本能分解完。加入过氧化物所以能显著提高降解率, 主要是因为光催化反应过程中, 过氧化物作为光生电子的接受体, 能迅速的接受 TiO_2 表面的光生电子, 减少电子、空穴复活的机会 (或延长它们的寿命), 同时本身也分解为活性基团, 从而大大提高降解率^[16]。

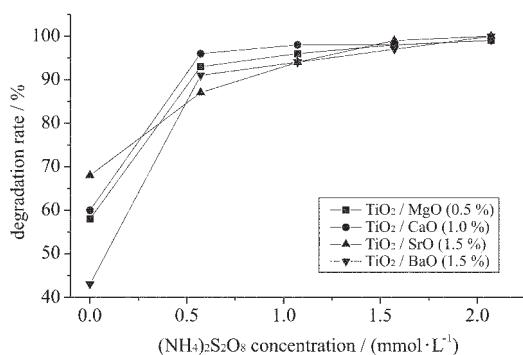


图 6 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度对降解率的影响

Fig.6 Effect of $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ concentration on degradation ratio (1 h)

2.4 紫外光、太阳光降解率比较及杂离子的溶解

表 2 是两种不同光源下, 甲基橙的光催化降解率比较。由表可知, 4 种掺杂催化剂均有较好的降解能力。同纯 TiO_2 相比, 除掺 Mg 外, 另 3 种掺杂催化剂活性有显著的增加, 且以 Ca、Sr、Ba 的顺序稍有降低。与掺杂催化剂在可见光区吸收 (见图 1) 大小一致, 但与紫外光降解有所差别, 其原因还有待进一步研究。

为了确定 Mg、Ca、Sr、Ba 4 种金属离子是否进行

表 2 紫外光、太阳光降解率的比较

Table 2 Comparison of Degradation Ratio for UV and Sunlight

photocatalyst	light	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h
TiO_2 , 300℃	UV-light	44	73	82	90	94
	sunlight	28	35	55	69	79
TiO_2/MgO 0.5%, 300℃	UV-light	43	79	84	95	98
	sunlight	16	35	56	77	82
TiO_2/CaO 1.0%, 300℃	UV-light	57	80	90	99	100
	sunlight	17	73	84	92	97
TiO_2/SrO 1.5%, 400℃	UV-light	58	79	89	99	100
	sunlight	39	67	82	91	96
TiO_2/BaO 1.5%, 400℃	UV-light	43	83	92	100	—
	sunlight	37	62	78	84	93

了实质上的掺杂或者进入 TiO_2 晶格中杂离子结合是否牢固, 分别对紫外光反应 4 h 和太阳光反应 7 h 的反应溶液用原子吸收分光光度计进行了杂离子浓度的测定, 结果见表 3。 Mg^{2+} 分别有 95%、97% 进入溶液中, 这时反应活性稍稍高于纯 TiO_2 , 主要是因为 Mg^{2+} 的离子效应^[17]。Ca、Sr、Ba 在反应 7h 后分别有 36%、31%、15% 进入溶液中, 相当部分的离子可能渗入到了 TiO_2 晶格, 并较牢固的与其结合。这一点与前面推出的光降解活性变化是一致的。

分别对上述 4 种催化剂进行了空白对比实验。在未加催化剂, 只有光照情况下, 4 h 后, 甲基橙分解率最高也只在 20% 左右。而在黑暗中, 加催化剂反应 4 h 后几乎没有分解。另外, 进行了催化剂的重复使用实验 (共 5 次), 结果表明: 当反应完毕, 催化剂离心干燥后再进行实验时, 与反应完毕在溶液中直接再次加入甲基橙进行反应时的活性差异不大。活性与上次使用时基本相当, 个别情况甚至优于首次。由此可认为, TiO_2/MgO 、 TiO_2/CaO 、 TiO_2/SrO 、 TiO_2/BaO 型掺杂催化剂在有限情况下可多次重复使用。

表 3 溶液碱土金属离子浓度

Table 3 Ions Concentration of Alkaline Earth Metals in Solution

doped ions	Mg	Ca	Sr	Ba
mole of doped ions in photocatalysts	7.8×10^{-5}	1.6×10^{-4}	2.3×10^{-4}	1.8×10^{-4}
mole of reaction for UV-light (4 h)	7.4×10^{-5}	5.2×10^{-5}	5.8×10^{-5}	2.7×10^{-5}
mole of reaction for sunlight (7 h)	7.6×10^{-5}	5.8×10^{-5}	7.2×10^{-5}	2.7×10^{-5}
dissolved doped ions ratio (%)	95~97	35~36	25~31	15

3 结 论

(1) Mg,Ca,Sr,Ba 的最佳掺杂物质的量分数是 0.5%,1.0%,1.5%,1.5%, 其最佳焙烧温度分别为 300 °C,300 °C,400 °C,400 °C。催化剂可多次重复使用,活性变化不大。

(2) 掺入碱土金属后的 TiO₂ UV-Vis 光谱发生了一定红移,在可见光区有一定的吸收,并随 Mg, Ba,Sr,Ca 的掺入,红移加强,其太阳光降解活性也随该顺序增加。这与碱金属进入 TiO₂ 晶格密切相关。

(3) 酸性条件下的降解率要大于碱性条件,一般情况下,pH=3 时活性最好。催化剂用量为 1.25 g·L⁻¹ 时降解率最佳,加入氧化剂,催化活性大大提高。

参 考 文 献

- [1] Herrman J. M., Guillard C., Disdier J. et al *Appl. Catal., B*, **2002**,**35**(4),281.
- [2] Chatterjee D., Mahata A. *Catal. Commun.*, **2001**,**2**,1.
- [3] Sakkas V. A., Lambropoulou D. A., Sakellarides T. M. *Analytica Chimica Acta*, **2002**,**46**,233.
- [4] Garcia J. C., Takashima K. J. *Photochem. Photobio. A: Chem.*, **2003**,**155**,215.
- [5] Vamathevan V., Amal R., Beydoun D. et al *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, **2002**,**148**,233.
- [6] Chiang K., Amal R., Tran T. *Advances in Environmental Res.*, **2002**,**6**,471.
- [7] Jianguo Yu, Jimmy C. Yu, Bei Cheng et al *J. Sol-gel Sci. Technol.*, **2002**,**24**(1),39.
- [8] Jimmy C. Yu, Jianguo Yu, Ho Wing-Kei et al *Chem. Mater.*, **2002**,**14**(9),3808.
- [9] Kumar S. R., Suresh C., Vasudevan A. K. et al *Mater. Lett.*, **1999**,**38**,161.
- [10] YAN Jian-Hui(阎建辉), HUANG Ke-Long(黄可龙), LIU Su-Qin(刘素琴) et al *Zhongguo Youse Jinshu Xuebao (Chinese J. Nonferrous Metals)*, **2003**,**13**(3),760.
- [11] Karakitsou K. E., Verykios X. E. *J. Phys.Chem.*, **1993**,**97**, 1 184.
- [12] WANG Yan-Qin(王艳芹), ZHANG Li(张 莉), CHENG Hu-Min(程虎民) et al *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chinese Universities)*, **2000**,**21**(6),958.
- [13] Rodriguez-Talavera R., Vargas S., Aarroyo-Murillo R. et al *J. Mater Res.*, **1997**,**12**,439.
- [14] ZHANG Li-De(张立德), MOU Ji-Mei(牟季美) *Nano-Material and Nano-Structure (纳米材料和纳米结构)*, Beijing: Science Press, **2002**,p85.
- [15] Ku Y., Leu R., Lee K. C. *Water Res.*, **1996**,**30**,2 569.
- [16] Saquib M., Muneer M. *Dyes and Pigments*, **2003**,**56**,37.
- [17] Li X. Z., Fan C. M., Sun Y. P. *Chemosphere.*, **2002**,**48**,453.

Preparation of Nanometer TiO₂ Doping Alkaline Earth Metals and Estimation of Photocatalytic Reactivity

YAN Jian-Hui^{*1,2} HUANG Ke-Long¹ LIU Su-Qin¹ HUANG Xiong-Jun²

⁽¹⁾Institute of Function Materials and Chemistry, Central South University, Changsha 410083)

⁽²⁾Department of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Institute of Science and Technology, Yueyang 414000)

The nanometer TiO₂ were prepared by the hydrolyze-gel method and followed by doping alkaline-earth metals (Mg, Ca, Sr, Ba). XRD, SEM, diffuse reflection spectra were used to investigate their characteristics. The result indicates that the average particles size of the TiO₂ is about 80 nm and keep uniformity in distributing. The product was mainly anatase in 300~400 °C calcinations, the einstein shift of absorption spectrum was observed after doping the alkaline-earth metals. The best mole percentages of Mg, Ca, Sr and Ba are 0.5%, 1.0%, 1.5%, 1.5% respectively. Under the same reaction conditions, it is more effective to the UV-catalyzed degradation reaction that the catalysts containing Mg and Ca were calcined at 300 °C for 1h or containing Sr and Ba were calcined at 400 °C for 1 h. The photocatalytic activity is considerably dependent on pH and the concentration of the oxidant. Using the sunlight to do the degradation experimental, the result also show that the doping catalysts has higher degradation efficiency than that of pure TiO₂.

Keywords: nanometer TiO₂ alkaline earth metal doped photocatalysis