

锌离子掺杂的二氧化钛介孔空心微球的制备及光催化性能

尚鹏博¹ 郑玉婴^{*1} 冀 峰² 刘先斌¹ 樊志敏¹ 汪晓莉¹

(¹ 福州大学材料科学与工程学院, 福州 350108)

(² 天津大学化工学院, 天津 300072)

摘要: 以二氧化硅为模板, 钛酸四丁酯(TBOT)为钛源, 硝酸锌为锌源, 采用溶胶凝胶法制备了锌离子掺杂的介孔二氧化钛空心微球。采用 X 射线衍射(XRD)、比表面积(BET)、透射电镜(TEM)、扫描电镜(SEM)和 X 射线光电子能谱(XPS)等技术对样品进行表征, 以亚甲基蓝(MB)的光催化降解为目标反应评价其光催化活性。结果表明, 去核之后的复合微球为空心微球, 壁厚为 20 nm 左右。钛酸四丁酯溶液的滴加时间对微球的形貌影响较大, 当滴加时间大于 15 min 时, 可以得到结构清晰的空心微球。用氢氧化钠溶液去除二氧化硅核, 反应 90 min, 二氧化硅可以被完全去除。X 射线衍射表明, 实验得到的掺杂锌离子的空心微球和没有掺杂锌离子的空心微球都是锐钛矿。当锌离子的摩尔分数为 0.3% 时, 二氧化钛空心微球的晶粒尺寸最小, 比表面积最大, 催化亚甲基蓝降解的效率最高。

关键词: 二氧化钛; 空心微球; 锌掺杂; 溶胶-凝胶; 滴加速度; 腐蚀时间

中图分类号: O643 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2014)10-2323-09

DOI: 10.11862/CJIC.2014.317

Zinc Doped TiO₂ Mesoporous Hollow Microspheres: Preparation and Photocatalytic Activity

SHANG Peng-Bo¹ ZHENG Yu-Ying^{*1} JI Feng² LIU Xian-Bin¹ FAN Zhi-Min¹ WANG Xiao-Li¹

(¹ College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

(² College of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Zinc doped TiO₂ mesoporous hollow microspheres were synthesized based on sol-gel method by using SiO₂ as the template, tetra-*n*-butyl titanate as Ti source and Zinc nitrate hexhydrate as Zinc source. The prepared samples were characterized by means of X-ray diffraction (XRD), low temperature nitrogen adsorption-desorption (BET surface area), transmission electron microscope (TEM), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Methyl blue dye was used as a target dye to evaluate the photocatalytic activity of the samples. The results show that microspheres are hollow after removing the SiO₂ template using an aqueous solution of NaOH and it takes more than 90 min to completely remove the SiO₂ template. The thickness of the TiO₂ shell is about 20 nm. The dropping rate of tetra-*n*-butyl titanate solution plays an important role in the structure. When the dropping time exceeds 15 min, the obtained hollow microspheres have clear structure. The XRD results indicate that pure hollow microspheres and Zinc doped hollow microspheres exist in the form of anatase. When the doping molar ratio of Zn²⁺ to tetra-*n*-butyl titanate is 0.3%, the obtained hollow microspheres have the smallest particle size, the biggest BET surface area and show the most efficient degradation of methyl blue dye.

Key words: titanium dioxide; hollow microspheres; zinc doping; sol-gel; dropping rate; etching time

收稿日期: 2014-04-16。收修改稿日期: 2014-07-03。

福建省高校产学研合作科技重大关键资助项目(No.2012H6008)、福州市科技计划项目(No.2013-G-92)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: yzhang@fzu.edu.cn; TEL: 18959111811

自从 1972 年日本东京大学的桥本和仁(Hashimoto)和藤岛昭(Fujishima)发现 TiO_2 电极在紫外光的照射下能够电解水以后,二氧化钛的应用和催化机理的探究就成为研究者的热门课题^[1-3]。

经过几十年的研究,二氧化钛被认为是最有应用价值的半导体氧化物,它的应用涉及到传感器、光子晶体、能量储存器和光催化剂等^[4-5]。同其它催化剂相比,二氧化钛光催化活性高,化学稳定性好,无毒,并且常温常压下即可发生光化学反应^[6-7]。基于这些特点,二氧化钛成为光催化领域的首选。在光照条件下,二氧化钛价带的电子会跃迁到导带,产生具有氧化还原能力的电子和空穴,电子和空穴迁移到二氧化钛的表面,会与吸附在二氧化钛的表面的有机物发生氧化还原反应^[8-11],但光致电子与空穴的复合速度快,导致有些电子和空穴还没来得及及发生反应已经复合,催化效率低,所以抑制电子和空穴的复合成为研究的首要^[12-14]。抑制电子和空穴复合的有效方法是在二氧化钛晶格中掺杂金属离子^[11-12,15-19]或者非金属离子^[10,20-24]。Mahalakshmi 等^[14,25]发现掺杂钕离子可以在二氧化钛的表面形成电子的浅势捕获陷阱,抑制电子和空穴的复合,显著提高二氧化钛的催化效率。Liu 等^[26]通过固相反应合成了锌离子掺杂的二氧化钛纳米颗粒,发现锌离子可以抑制二氧化钛晶粒尺寸,得到粒径更小的二氧化钛,并且在二氧化钛的表面形成捕获空穴的陷阱,抑制了电子和空穴的复合,这些方法都是通过抑制电子和空穴的复合来提高光催化效率。

研究表明,提高二氧化钛的比表面积可以增大接受光子的面积和提供更多的光催化活性点^[27]。 TiO_2 空心微球比 TiO_2 纳米颗粒具有更高的光催化效率,这归结于其轻质、较大的比表面积、较好的表面渗透性和较高的捕光效率等^[22,28]。所以各种离子掺杂的中空微球是最近几年的热门研究,Yan 等^[29]利用水热法制备了氮掺杂的二氧化钛空心微球,显著提高光催化效率。Jing 等^[13]利用水热法制备了 Sn 掺杂的二氧化钛空心微球,结果显示 Sn 掺杂的二氧化钛空心微球的比表面积更大,光催化活性更高。

二氧化钛空心微球的制备方法有很多种,主要有模板法^[30-32],水热法^[33-34],超声化学法^[35]等,其中模板法应用最为广泛,这是由于模板法不仅反应条件温和,制备方法简单,而且制得的空心微球形貌较易控制,尺寸均一。常用的模板主要有:聚苯乙烯微

球,二氧化硅微球,乳液和表面活性剂等,由于二氧化硅和二氧化钛的粘附性较好^[36],以二氧化硅微球为模板制得的空心微球形貌完整,所以二氧化硅微球经常被选作制备二氧化钛空心微球的模板。以水热法合成各种离子掺杂的空心球报道较多^[13,37],但以二氧化硅为模板,利用溶胶-凝胶法,制备锌离子掺杂介孔二氧化钛空心微球至今未见报道,并且以往的很多文献中都讨论了钛酸四丁酯和表面活性剂的浓度对空心球的形貌有显著影响,但至今未见报道反应溶液滴加速度和腐蚀时间对小球的形貌的影响。所以本工作重点研究了滴加速度和腐蚀时间对小球形貌的影响以及锌的掺杂量对催化活性的影响。

1 实验部分

1.1 制 备

实验中所用的钛酸四丁酯(TBOT)为化学纯,无水乙醇,氨水和硝酸锌均为分析纯。

(1) 二氧化硅小球的制备

将 4 mL 去离子水、10 mL 无水乙醇和 0.5 mL 氨水加入锥形瓶中,室温下搅拌 10 min,使之混合均匀,然后再逐滴滴加组成为 0.6 mL 正硅酸四乙酯和 6 mL 无水乙醇的混合液,滴加完毕之后继续搅拌 3 h,将所得的二氧化硅用无水乙醇离心洗涤 2 次,然后分散在 5 mL 无水乙醇中。

(2) 二氧化硅小球表面包覆锌离子掺杂的二氧化钛

步骤(1)的二氧化硅分散液与 10 mL 无水乙醇、0.1 g 羟丙基纤维素、0.1 mL 含有不同量硝酸锌溶液组成混合液 A,室温下搅拌 1 h,然后逐滴滴加由 1 mL 钛酸四丁酯和 5 mL 无水乙醇组成的混合液 B,控制滴加速度,15 min 滴加完毕,然后温度缓慢升到 85 $^{\circ}\text{C}$,恒温回流搅拌 80 min,最后用无水乙醇离心洗涤 2 次,60 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥 12 h。

(3) 煅烧复合微球

500 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧步骤(2)所制得的复合小球,煅烧时间为 3 h。

(4) 去除二氧化硅模板

将煅烧所得小球分散于 10 mL 去离子水中,加入 10 mL 浓度为 0.3 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液,85 $^{\circ}\text{C}$ 加热 90 min,然后用去离子水离心洗涤 5 次,置于 60 $^{\circ}\text{C}$ 的真空干燥箱中烘干 12 h。

为了简化,把掺杂锌的空心微球记为 TZ(X),其

中 T 为二氧化钛的简写, Z 为锌离子的简写, X 为反应中加入的锌离子与钛酸四丁酯的物质的量的比。将步骤(2)中的钛酸四丁酯(1 mL)和无水乙醇(5 mL)的混合溶液记为 TBOT 溶液。作为对比试验, 在步骤(2)中用去离子水替换硝酸锌溶液, 合成了空白微球。

1.2 表征

采用德国蔡司(FE-SEM, Supra-55)型场发射扫描电子显微镜观察样品的表面微观形貌, 用日本产 JEM-100CXII 透射电子显微镜(TEM)观察微球形貌和粒径。相结构和晶粒大小用荷兰飞利浦公司 X 射线衍射仪(X'Pert Pro MPD)表征, Cu 靶, $K\alpha$ 辐射($\lambda = 0.154\ 18\ \text{nm}$), 扫描范围 $2\theta = 10^\circ \sim 70^\circ$, 扫描步长 0.02° , 扫描速度为 $8^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 根据 Scherrer 公式计算了实验样品的粒径: $D_{hkl} = 0.89\lambda / (\beta \cos\theta)$, 式中 D_{hkl} 为晶粒在晶面法线方向上的尺寸, λ 为 X 射线的波长, β 为衍射峰的半高宽, θ 为衍射角。样品的比表面积(BET)利用美国麦克仪器公司比表面积与孔径分析仪(ASAP2020)测定, 工作温度为 $-200\ ^\circ\text{C}$, 在测试前, 将待测样品于 $300\ ^\circ\text{C}$ 下脱气 3 h, 样品的比表面积由 BET 法算得, 孔径分布则由脱附支数据用 BJH 法算得。X 射线光电子能谱(XPS)测试在 ESCALAB 250 型能谱仪上完成。光催化降解亚甲基蓝的实验在光催化反应仪上进行, 300 W 的紫外灯为光源, 吸光度采用日本岛津 UV-1800 型紫外可见

分光光度计。

1.3 光催化实验

用亚甲基蓝(MB)的分解量来衡量光催化活性, 具体步骤如下: 取 100 mL 浓度为 $1.8 \times 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的亚甲基蓝溶液和 0.05 g 介孔空心微球置于光催化反应仪内。电磁搅拌, 在打开紫外灯前搅拌 0.5 h 以达到吸附平衡, 然后打开紫外灯, 在双层玻璃夹层中通入冷却水以带走紫外辐射产生的热量, 每隔 10 min 取 5 mL 亚甲基蓝溶液, 高速离心 4 min 后取上层液体用紫外可见分光光度计测定 MB 溶液的吸光度。在实验浓度范围内, MB 溶液的吸光度与浓度成正比, 以吸光度代替浓度计算催化效率即 $\eta = C/C_0 = A/A_0$, 式中 C_0 、 C 、 A_0 和 A 分别表示为初始浓度、降解后浓度、初始吸光浓度、降解后吸光度。

为了验证样品光催化剂性能的稳定性, 对 TZ (0.3%) 样品进行了 8 次循环实验, 实验条件如上, 紫外灯光照 40 min 后将反应液高速离心, 离心后测量上清液的吸光度。计算降解速率 $\varphi = (A_0 - A_{40})/A_0$, 式中 A_{40} 表示光照 40 min 后溶液的吸光度, 将离心后的光催化剂重复进行循环实验。

2 结果与讨论

2.1 滴加速度对介孔二氧化钛空心微球形貌的影响

图 1(a~d)是步骤(2)中 TBOT 溶液不同的滴加时

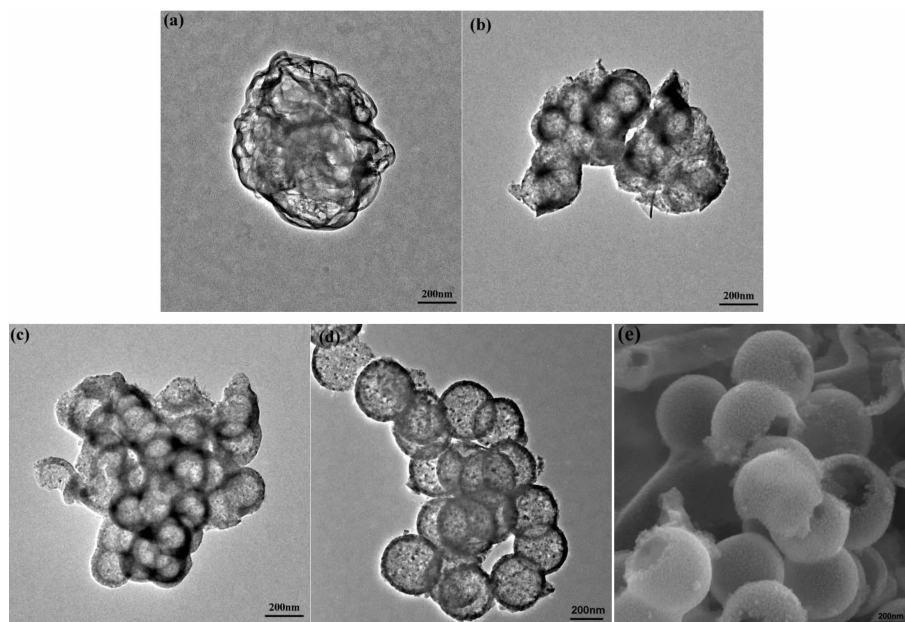


图 1 TBOT 溶液滴加时间不同所得样品的透射电镜图(a~d)和滴加时间为 15 min 的扫描电镜图(e)

Fig.1 TEM images of hollow microspheres obtained from different dropping time of TBOT solution: (a) 0 min; (b) 5 min; (c) 10 min; (d) 15 min and the SEM image of hollow microspheres for dropping 15 min

间获得的未掺杂样品的透射电镜图(TEM),图 1(e)是 TBOT 溶液滴加 15 min 的扫描电镜图(SEM)。从图 1(e)可以看出获得的微球为空心球,微球的形貌均一,从图 1(a~d)可以看出,滴加时间与最终产物的形貌有直接的影响。图 1(a)是直接把 TBOT 溶液加入到二氧化硅分散液中,如图所示最终的产物虽然是空心的,但是微球团聚成一整块,分辨不出微球的形貌。当把 TBOT 溶液逐滴滴加到二氧化硅分散液中,可以分辨出小球的形貌(图 1b~1d)。滴加时间为 5 min 时,所得的微球为空心的圆球形,但依然有部分小球粘结在一起。滴加时间为 10 min 时,所得的小球已经部分分离,可以分辨出单个的微球。滴加时间为 15 min 时所得的微球呈现单分散性,所得小球的壁厚为 20 nm 左右。当把 TBOT 溶液直接加到二氧化硅分散液中,所有的 TBOT 在溶液中同时水解,导致水解产物没有及时包覆在单个二氧化硅小球的表面,而是把大量的小球包覆在一起,经过煅烧腐蚀去核,这些微球虽然呈空心,但是团簇在一起。随着滴加时间的延长,TBOT 水解产物及时包覆在二氧化硅小球的表面,经过煅烧腐蚀去核,微球呈现空心,并且轮廓越来越清晰,得到分散性比较

好的微球。由此可以看出 TBOT 溶液的滴加速度对微球的形貌影响比较大,滴加时间大于 15 min 时小球的形貌最好。

2.2 腐蚀时间的确定

由化学反应可知,氢氧化钠溶液可以和二氧化硅反应生成溶于水的硅酸钠,所以选用氢氧化钠溶液腐蚀内部的二氧化硅核。图 2(a)是煅烧之后没有腐蚀的复合微球,可以看出二氧化钛在二氧化硅的表面形成均匀的包覆层,二氧化硅核和二氧化钛包覆层结合紧密。图 2(b)是用氢氧化钠溶液腐蚀 30 min 后的复合微球,可以看出二氧化硅核明显变小,二氧化硅核和二氧化钛包覆层之间出现空隙。图 2(c,d)显示随着腐蚀时间的延长二氧化硅核越来越小,包覆层和核之间的空隙也越来越大,腐蚀 90 min 后由 TEM 图可以看出有极少量的微球二氧化硅核没有腐蚀完全,可能是由于团聚,这部分微球被很多微球包裹,氢氧化钠溶液和二氧化硅没有充分接触,导致这些微球内核没有被完全腐蚀,但绝大部分的二氧化硅被完全腐蚀,所以腐蚀时间大于 90 min,可以得到二氧化钛空心微球。

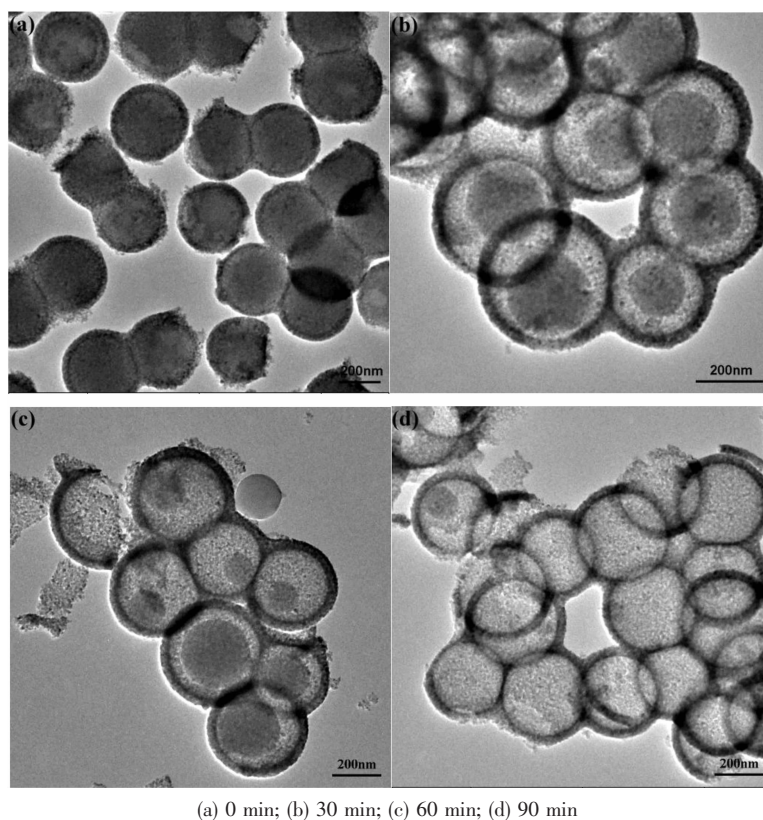


图 2 不同腐蚀时间所得到的空心微球的透射电镜图

Fig.2 TEM images showing the morphology evolution of TiO_2 microspheres after base etching for different periods

2.3 锌离子掺杂的空心微球的 XRD 表征

图 3 为掺杂不同量的锌离子所得到的空心微球的 XRD, 在 XRD 图上可以看出样品均在 $2\theta=25.3^\circ$ 、 37.8° 、 48.0° 、 53.9° 、 55° 、 62.7° 的附近出现了与 TiO_2 锐钛矿相(PDF No.21-1272)对应的(101)、(004)、(200)、(105)、(211)、(204)特征峰, 说明所得的样品均为锐钛矿(在 $2\theta=22.8^\circ$ 处有一个微弱的峰, 经验证计算该峰属于(101)晶面的 K_β 射线衍射峰, 并不属于新的物相, 属于仪器误差, 不影响讨论)。图 4 为掺杂 0.3% 锌离子空心微球的 EDX 图, 可以看出锌元素已经成功的掺入空心微球的外壳中, 并且在样品的 XRD 图上没有出现氧化锌的特征峰, 可能是由于 Zn^{2+} 的含量太低, 受仪器的精度所限未能检测出, 也可能是掺杂的锌离子在煅烧之后没有以氧化锌晶体的形式团聚在一起, 而是均匀的分散在空心二氧化钛的壳层内。根据锐钛矿的(101)、(200)和(004)的特征 XRD 峰计算所得样品的晶胞常数($a=b, c$)^[11]。由表 1 可知, 锌离子的掺杂量对晶胞常数 a 和 b 的

影响较小, 对晶胞常数 c 影响较大。当掺杂量为 0.3% 时, 所得样品的 c 最小, 对应的晶胞体积也最小, 由此可知锌离子和二氧化钛并不是简单的物理混合^[11]。由于 Zn^{2+} 的半径是 0.074 nm ^[26], 略小于锐钛矿二氧化钛中 c 轴方向的一个通道(0.077 nm), 有一部分锌离子可能沿着 c 轴方向扩散进入并替代 TiO_2 晶格中的 Ti^{4+} ^[18], 所以掺杂锌离子改变了二氧化钛的晶胞常数。根据 Scherer 公式计算晶粒尺寸, TZ(0)、TZ(0.1%)、TZ(0.3%)、TZ(0.5%) 的晶粒尺寸分别为 11.7、9.5、7.7、10.6 nm。图 4 是 TZ(0.3%) 样品的 HRTEM 照片, 由图可看到清晰的晶格条纹, 说明组成空心微球的纳米晶生长较好, 经标定晶面间距为 0.35 nm , 定义为锐钛矿的(101)晶面。这些纳米晶体颗粒的粒度较小(约 8 nm), 与 XRD 测量的晶粒尺寸一致。由表 1 可知当锌离子的掺杂量为 0.3% 时, 得到的空心小球的晶粒尺寸最小, 说明掺杂适当的锌离子可以抑制二氧化钛晶粒的长大。Liu 等^[26]曾经报道当晶粒尺寸从 30 nm 减小到 10 nm 时, 二氧化钛的催化活性增加了 45%, 所以晶粒尺寸的减少对提高二氧化钛的催化活性意义重大。

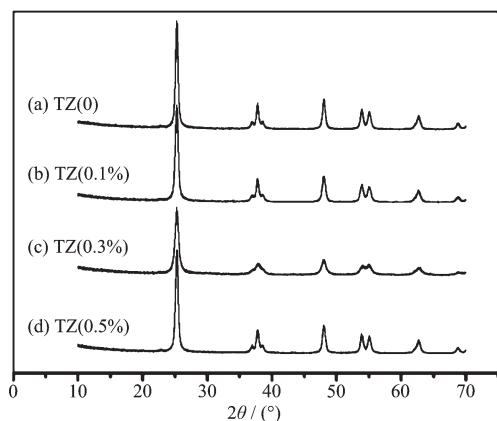


图 3 不同掺锌量二氧化钛空心微球 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of TiO_2 hollow microspheres with various Zn doping concentrations

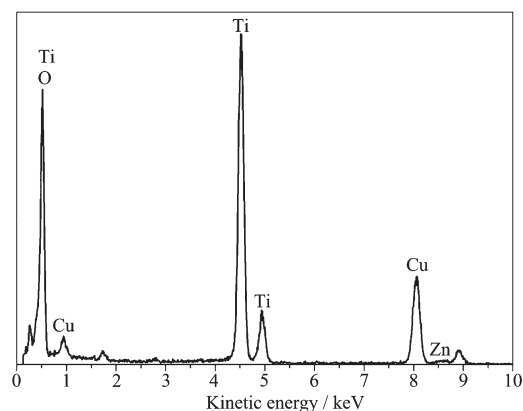


图 4 TZ(0.3%) 的 EDX 分析

Fig.4 EDX spectrum of TZ(0.3%)

表 1 不同掺锌量二氧化钛空心微球的物理参数

Table 1 Physical parameters of TiO_2 hollow microsphere samples with various Zn doping concentrations

Sample	Lattice parameter / nm	Unit cell volume / nm^3	Crystallizes size / nm	BET area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore diameter / nm
TZ(0)	$a=b=0.378\ 438$ $c=0.952\ 345$	0.136 390	11.7	243	4.9
TZ(0.1%)	$a=b=0.378\ 443$ $c=0.951\ 424$	0.136 262	9.5	290	3.8
TZ(0.3%)	$a=b=0.378\ 439$ $c=0.951\ 042$	0.136 205	7.7	320	3.4
TZ(0.5%)	$a=b=0.378\ 435$ $c=0.953\ 239$	0.136 516	10.5	275	4.3

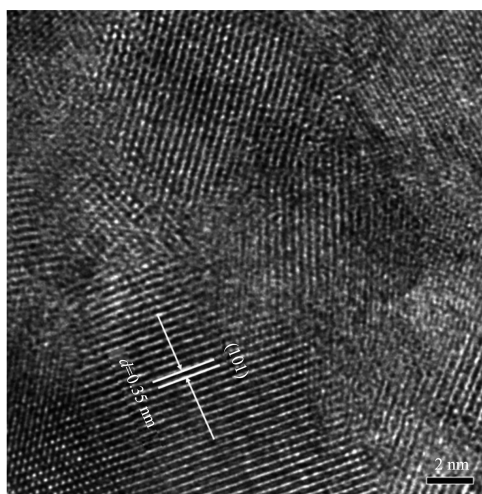


图 5 TZ(0.3%)的 HRTEM 图

Fig.5 HRTEM image of TZ(0.3%)

2.4 锌离子掺杂的空心微球的 N_2 吸附-脱附表征

图 5 是掺杂不同量锌的空心微球样品的 N_2 吸附-脱附等温线以及对应的孔径分布图,可以看出所有样品的 N_2 吸附-脱附等温线形状相似,均为 IV 型,曲线上有一个吸附滞后环,这是由于氮气在这

个区域发生毛细凝聚,产生了滞后效应即吸附曲线和脱附曲线不重合,说明锌离子掺杂的空心微球是介孔材料^[27]。由对应的孔径分布图可知各样品的孔径分布较窄,主要分布在 2~6 nm,说明样品具有较好的介孔结构。

表 1 列出了各样品的比表面积、孔结构参数以及锌的掺杂量。由表可知随着锌掺杂量的提高,样品的比表面积逐渐增大,当掺杂量提高到 0.3%时,达到最大为 $320 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,进一步提高掺杂量,比表面积反而降低。相应地,孔径随着掺杂量的提高逐渐降低,当掺杂量为 0.3%时达到最小为 3.4 nm,进一步提高掺杂量,孔径增大。空心微球是由 TiO_2 纳米晶堆集而成的,具有较小粒度的 TiO_2 纳米颗粒堆积成的孔道的孔径也相应较小,孔径越小,介孔结构越发达,导致比表面增大。商业用 P25 的 BET 比表面积为 $50 \sim 60 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,未掺杂锌的空心微球 BET 比表面积为 $243 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,所以锌离子掺杂的空心微球具有更高的比表面积,提供了更多的反应活性点。

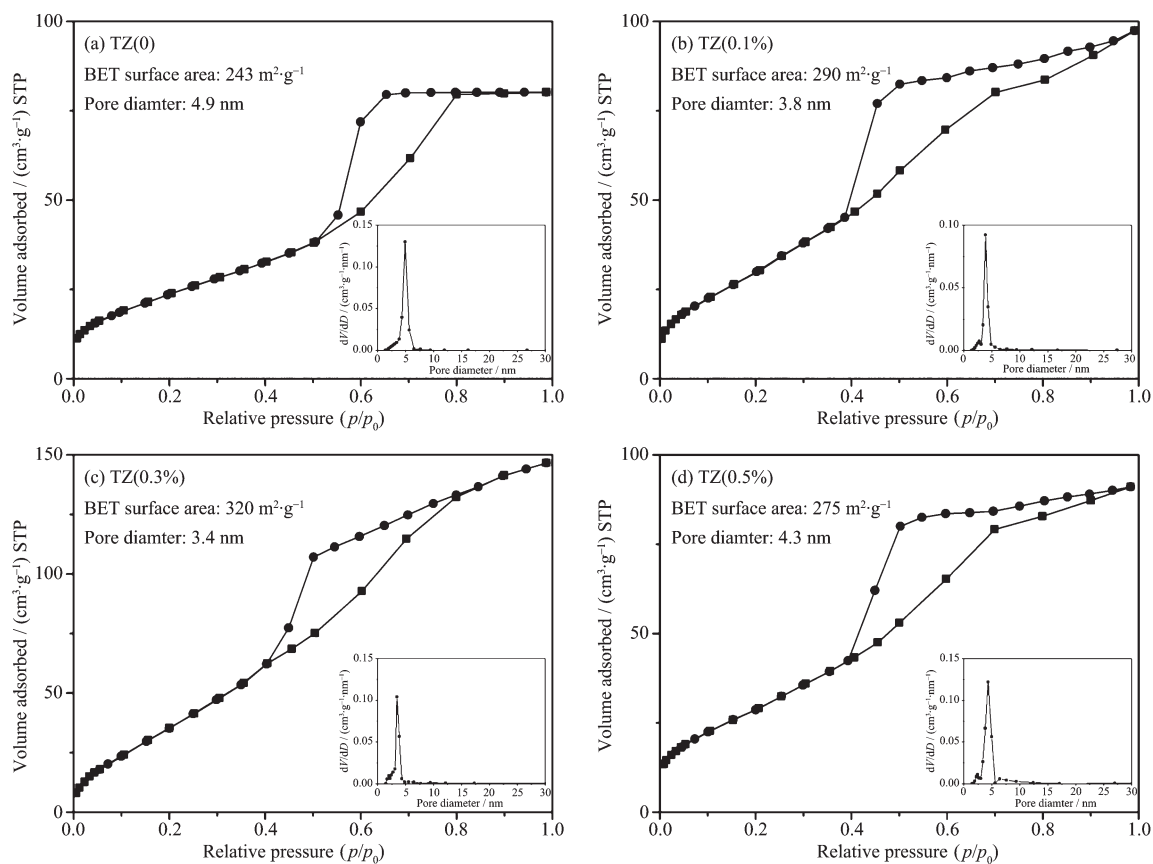
图 6 不同掺杂量二氧化钛空心微球样品的 N_2 吸附-脱附等温线以及对应的孔径分布

Fig.6 N_2 adsorption-desorption isotherms and corresponding pore size distribution of TiO_2 hollow microsphere samples with various Zn doping concentrations

2.5 锌离子掺杂的空心微球的 XPS 结果

图 7 是 TZ (0.3%) 二氧化钛空心微球样品的 XPS 谱图, 结果表明, TZ(0.3%) 二氧化钛空心微球样品的表面主要由 Ti, O, C, Zn 4 种元素组成, 其中 C 元素主要来源于测试过程中 XPS 仪器本身的油污污染或样品煅烧后残留的碳。由图 7(b) 可以看出 Ti2p 峰对称地分布于 464.8 eV 和 458.9 eV 左右, 说明 Ti 元素主要是以 +4 价存在^[38]。图 7(c) 中位于 530.9~531.2 eV 的峰代表二氧化钛晶胞中的氧和表面羟基的氧。图 7(d) 是样品中锌的能谱图, 位于 1 022.8 eV 和 1 045.8 eV 的峰分别属于 Zn2p_{3/2} 和 Zn2p_{1/2}, 大于标准数据库中的 Zn2p_{3/2} (1 021.7 eV) 和 Zn2p_{1/2}

(1 044.8 eV) 的电子结合能值^[39], 说明 Zn²⁺ 的微区环境发生了变化, 可能是由于部分锌离子进入了二氧化钛的晶格内取代了 Ti⁴⁺, 导致 Zn²⁺ 周围的电子云密度发生了变化, 从而使 Zn²⁺ 的结合能增加。同时根据 XPS 的定量分析结果, 钛的摩尔百分数为 20.98%, 锌的摩尔百分数为 0.59%, 所以在样品中锌与钛的摩尔百分比为 2.81%, 说明制备样品过程中的投料比与最终样品的掺杂比基本上一致。

2.6 锌离子掺杂的空心微球光催化活性和循环性能的评价

图 8(a) 为 TZ(0.1%) 样品在不同时间段降解亚甲基蓝的吸收光谱, 从图中可以看出, 随着光照时间

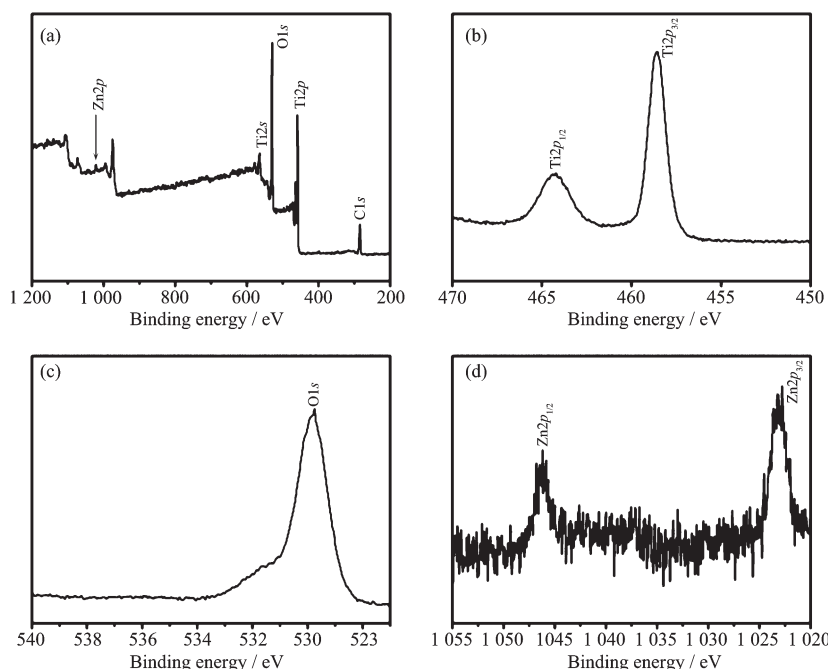


图 7 TZ(0.3%) 的 XPS 谱图

Fig.7 XPS spectra of TZ(0.3%)

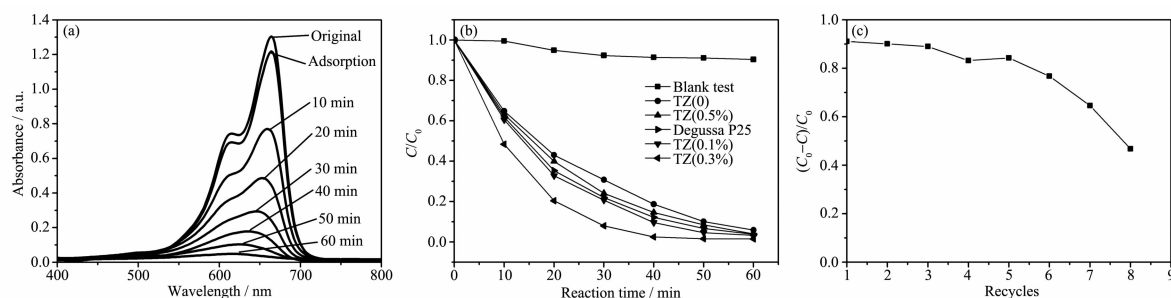


图 8 (a) TZ(0.1%) 光降解亚甲基蓝在不同时间的吸收光谱; (b) 不同掺杂量二氧化钛空心微球样品以及 Degussa P25 光催化性能比较; (c) TZ(0.3%) 样品降解亚甲基蓝的循环试验

Fig.8 (a) UV-Vis adsorption spectra showing UV-degradation of MB using the TZ(0.1%) as catalyst at different time; (b) Evolution of MB concentration versus UV irradiation time in the presence of hollow microspheres with various Zn doping concentrations and Degussa P25; (c) Recycles of photocatalytic degradation of MB solution over the TZ(0.3%) sample

的增加,亚甲基蓝溶液吸收强度越来越低,在光照过程中亚甲基蓝的最大吸收峰发生蓝移,为了减少误差,每次都取最大吸收峰对应的吸光度为该时间段的吸光度。图 8(b)是不同样品对亚甲基蓝的降解活性比较,从图中可以看出,在紫外光下,TZ(0.3%)对亚甲基蓝溶液的催化效率最高,经过 40 min 的光照,亚甲基蓝已经被完全分解。从图中可以看出催化活性顺序: TZ (0.3%)>TZ (0.1%)>Degussa P25>TZ (0)>TZ(0.5%)。由此可知掺杂适量的锌离子可以提高其光催化活性,随着掺杂量的增大,空心微球的催化活性增大, 锌离子掺杂量为 0.3%时达到极值, 进一步增加掺杂量, 空心微球的催化活性反而降低。并且当掺杂比为 0.3% 和 0.1%时,光催化降解亚甲基蓝的效率比市售 Degussa P25 的催化效率高,说明合成的锌掺杂的二氧化钛空心微球具有比较高的催化活性。图 8(c)为 T(0.3%)样品进行 8 次循环催化实验, 每次均在 40 min 时取样的降解率曲线, 经过 5 次循环试验材料仍然保持较高的降解效率,从第六次开始降解效率下降,说明合成的锌掺杂的二氧化钛空心小球催化性能很稳定。由表 1 可以看出催化活性顺序与晶粒尺寸,比表面积一致,即晶粒尺寸越小,比表面积越大,催化活性越高。此外,由于 Zn^{2+} 的半径略小于 Ti^{4+} 的半径(0.075 nm)^[39],当二氧化钛晶胞中的 Ti^{4+} 被 Zn^{2+} 取代时,可能在晶格之间产生了晶格应力,为了补偿这种应力,晶格内的氧原子特别是二氧化钛表面的氧原子从晶格逃逸,形成一个空穴捕捉陷阱,使电子和空穴分离,降低了电子和空穴的复合几率,延长了电子和空穴的寿命,使空穴和电子与有机物质的反应机会增多,所以光催化效率提高。当掺杂过多的锌离子,这些离子可能沉积在二氧化钛的表面,形成结合中心,降低催化速率^[9,40]。综上所述,锌掺杂的二氧化钛空心微球的催化效率显著升高,并且具有较高的催化稳定性。

3 结 论

(1) 以二氧化硅为模板, 利用溶胶凝胶法制备了锌离子掺杂的介孔二氧化钛空心微球,实验发现钛酸四丁酯溶液的滴加速度对微球的形貌影响较大,当钛酸四丁酯溶液的滴加时间大于 15 min 时,二氧化钛均匀的包覆在二氧化硅表面,得到的微球轮廓清晰,分散性好。用 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠溶液腐蚀内部的二氧化硅核,随着腐蚀时间的增加,

内部的二氧化硅核越来越小,当腐蚀时间为 90 min 时,内部的核可以被完全溶解。

(2) 实验得到的空心微球是介孔材料,介孔尺寸分布集中,掺杂锌离子使二氧化钛空心球的晶粒尺寸减小,并且可能形成了空穴捕获陷阱,抑制了电子和空穴的复合^[26]。当锌离子的掺杂量为 0.3% 时,空心微球的晶粒尺寸达到最小的 7.7 nm,BET 比表面积最大达到 $320 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,光催化降解亚甲基蓝的效率最高。

参考文献:

- [1] Fujishima A, Zhang X T. *C. R. Chim.*, **2006**,**9**(5/6):750-760
- [2] Fujishima A, Honda K. *Nature*, **1972**,**238**:37-38
- [3] Pan X Y, Yang M Q, Fu X Z, et al. *Nanoscale*, **2013**,**5**(9): 3601-3614
- [4] Wijnhoven J E G J, Vos W L. *Science*, **1998**,**281**(5378):802-804
- [5] Yun H J, Lee H, Joo J B, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**,**113**(8):3050-3055
- [6] Li J H, Yang X, Yu X D, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2009**,**255**(6):3731-3738
- [7] Yang P, Lu C, Hua N P, et al. *Mater. Lett.*, **2002**,**57**(4):794-801
- [8] Jing L Q, Xin B F, Yuan F L, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**(36):17860-17865
- [9] Zhao H M, Chen Y, Quan X, et al. *Chinese. Sci. Bull.*, **2007**,**52**(11):1456-1461
- [10] Tojo S, Tachikawa T, Fujitsuka M, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**,**112**(38):14948-14954
- [11] Zhao D, Peng T Y, Liu M, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2008**,**114**(1/2/3):166-174
- [12] Xu J C, Lu M, Guo X Y, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2005**,**226**(1):123-127
- [13] Li J, Zeng H C. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**,**129**(51):15839-15847
- [14] Xu J J, Ao Y H, Fu D G, et al. *Colloid. Surf. A*, **2009**,**334**(1/2/3):107-111
- [15] Yuan Z H, Jia J H, Zhang L D. *Mater. Chem. Phys.*, **2002**, **73**(2/3):323-326
- [16] Xu J C, Shi Y L, Huang J E, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2004**,**219**(2):351-355
- [17] Luo M, Cheng K, Weng W J, et al. *Nanoscale. Res. Lett.*, **2009**,**4**(8):809-813
- [18] Deng L X, Wang S R, Liu D Y, et al. *Catal. Lett.*, **2009**,**129**(3/4):513-518

- [19]CHANG Lin(常琳), LIU Jing-Bing(刘晶冰), WANG Jin-Shu(王金淑), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2010**,**26**(5):744-748
- [20]Chen D M, Jiang Z Y, Geng J Q, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2007**,**46**(9):2741-2746
- [21]Jagdale T C, Takale S P, Sonawane R S, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2008**,**112**(37):14595-14602
- [22]LI Gang(李纲), LIU Fang(刘昉), YANG Qi-Hua(阳启华), et al. *Chinese J. Catal.*(催化学报), **2011**,**32**(2):286-292
- [23]ZHONG Yong-Hui(钟永辉), ZHOU Qi(周琪), LIU Jia-Qin(刘家琴), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**,**29**(10):2133-213
- [24]JI Ping-Li(姬平利), WANG Jin-Gang(王金刚), ZHU Xiao-Li(朱晓丽), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2012**,**28**(9):2155-2161
- [25]Lü C X, Zhou Y, Li H, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2011**,**257**(11):5104-5108
- [26]Liu G G, Zhang X Z, Xu Y J, et al. *Chemosphere*, **2005**,**59**(9):1367-1371
- [27]Joo J B, Zhang Q, Lee I, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2012**,**22**(1):166-174
- [28]HE Ming-Ming(何明明), MO Mao-Song(莫茂松). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**,**29**(7):1419-1427
- [29]Ao Y H, Xu J J, Fu D G, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2009**,**167**(1-3):413-417
- [30]Bamnolker H, Margel S. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **1996**,**34**(10):1857-1871
- [31]Yin J L, Chen H G, Li Z K, et al. *J. Mater. Sci.*, **2003**,**38**(24):4911-4916
- [32]Song X F, Gao L. *Langmuir*, **2007**,**23**(23):11850-11856
- [33]Zhao Y B, Pan F, Li H, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2013**,**117**(42):21718-21723
- [34]Yu C L, Zhou W Q, Yang K, et al. *J. Mater. Sci.*, **2010**,**45**(21):5756-5761
- [35]Zhu J J, Xu S, Wang H, et al. *Adv. Mater.*, **2003**,**15**(2):156-159
- [36]Kim H R, Choi K Y, Shul Y G. *J. Chem. Eng.*, **2007**,**24**(4):596-599
- [37]Cuchillo O V, López A C, Carrillo L M B, et al. *Res. Chem. Intermed.*, **2010**,**36**(1):103-113
- [38]Wang C, Ao Y H, Wang P F, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2010**,**178**(1-3):517-521
- [39]Yang F, Yan N N, Huang S, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2012**,**116**(16):9078-9084
- [40]Zhao Y, Li C Z, Liu X H, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2008**,**79**(3):208-215