

镍锰共掺杂 TiO₂ 的制备及其光催化性能研究^①

王雪静^② 朱芳坤

(河南科技学院化学化工学院 河南省新乡市华兰大道东段 453003)

摘要 采用溶胶-凝胶的方法, 镍、锰离子在钛酸丁酯[Ti(OBu)₄] 水解的条件下掺杂到 TiO₂ 中, 合成了不同摩尔比的镍、锰离子共掺杂的 TiO₂ 光催化剂。通过光催化降解甲基橙实验, 对所制备光催化剂的光催化活性进行了考察。结果表明掺杂后的 TiO₂ 光催化剂在可见光下对甲基橙能有效地降解, 表现出了较好的光催化活性, 当镍、锰离子掺杂量为 0.6% 时, TiO₂ 催化活性最高。

关键词 掺杂; 镍锰; 二氧化钛; 光催化; 甲基橙

中图分类号: O657.61

文献标识码: B

文章编号: 1004-8138(2011)02-0806-04

1 引言

TiO₂ 因具有优异的光催化性能, 无毒、成本低等优点, 在污染物及废水处理, 空气净化等方面引起了国内外研究者的广泛关注。但因光催化反应是发生在催化剂表面上的反应, 反应产物如水、二氧化碳等可能吸附在催化剂表面而不易脱附, 从而影响后续光催化反应, 降低催化剂的活性, 缩短催化剂的寿命^[1-5]。而金属离子的掺杂可改变其光催化性能, 经研究表明用 Au 改性的 TiO₂ 已经被用于改善 TiO₂ 光催化分解有机物的活性和提高 TiO₂ 转换太阳能的效率^[6,7], Lwasaki 等^[8-10] 利用掺杂不同含量的 Co 离子改性的 TiO₂ 催化剂进行空气中乙醛的光催化降解实验, 发现掺杂 Co 的量在 0.01—0.27at% 时, TiO₂ 在可见光下光催化活性提高了, 并且发现 0.03at% 的 Co 改性 TiO₂ 能最大程度地提高光降解乙醛效率。

本实验以钛酸丁酯为前驱体, 在溶胶-凝胶法合成 TiO₂ 的过程中同时加入氯化镍、氯化锰等目标金属的源物质, 经干燥后, 制得镍锰共掺杂 TiO₂。研究不同摩尔比例掺杂 TiO₂ 结构、光催化性能及光敏化机理, 希望得到高催化活性的光催化剂。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

钛酸丁酯(AR, 天津市科密欧化学试剂有限公司); 无水乙醇(AR, 天津市科密欧化学试剂有限公司); 氯化镍(AR, 郑州派尼化学试剂厂); 氯化锰(AR, 天津市科密欧化学试剂有限公司); 盐酸

① 国家自然科学基金(20871042); 河南科技学院博士基金(0703)

② 联系人, 手机: (0) 13693734915; E-mail: xjw1206@163.com

作者简介: 王雪静(1967—), 女, 河南省获嘉县人, 副教授, 博士, 主要从事无机材料研究工作。

收稿日期: 2010-07-30; 接受日期: 2010-08-23

(AR, 开封市芳晶化学试剂有限公司)。实验用水为蒸馏水。

D5005X 型射线衍射仪(德国 Simens 公司); NEXWS 470 傅里叶红外光谱仪(美国 Nicolet/instruments 公司); SGY-HI 型多功能光化学反应仪(南京斯东柯电气设备有限公司); WFZ75 型紫外可见分光光度计(上海光谱仪器有限公司); SX-5-12 型箱式电阻炉(北京中兴伟业食品有限公司)。

2.2 实验步骤

2.2.1 催化剂的制备

2.2.1.1 纯的 TiO₂ 的配备

在三口瓶中加入 20mL 无水乙醇和 7mL 钛酸丁酯(TBOT), 强力分散 30min, 升温至 40℃, 再缓慢滴加 1.5mL 蒸馏水和 0.1mol 盐酸, 20mL 无水乙醇的混合液, 强力搅拌, 直至形成凝胶, 100℃ 真空干燥 8h, 550℃ 煅烧 2h, 即可得到 TiO₂。

2.2.1.2 TiO₂ 掺镍锰光催化剂的制备

在三口瓶中加入 20mL 无水乙醇和 7mL 钛酸丁酯(TBOT), 强力分散 30min, 升温至 40℃, 然后按摩尔比(0.2%, 0.4%, 0.6%, 0.8%, 1.0%) 将适量的氯化镍和氯化锰先溶到 1.5mL 蒸馏水中, 和 8.5mL 盐酸、20mL 无水乙醇混合后, 缓慢滴加到三口瓶中, 强力搅拌, 直至形成凝胶, 100℃ 真空干燥 8h, 550℃ 煅烧 2h, 即可制得 0.2%, 0.4%, 0.6%, 0.8%, 1.0% 镍和锰掺杂的 TiO₂。

2.2.2 产物表征

在 D5005X 型射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)上分析样品的物相, 测试条件: CuK α 辐射, 管流 15mA, 管压 35mV, 扫描速度 0.2°/min。NEXWS 470 傅里叶红外光谱仪对样品红外吸收特征进行表征, KBr 压片。

2.2.3 光催化活性研究

将 0.1g 催化剂(纯 TiO₂ 与镍锰掺杂的 TiO₂) 与 250mL 20mg/L 甲基橙溶液混合, 超声 30min 后, 转移至多功能光化学反应仪中, 在氙灯照射下进行光催化反应。每隔 10min 取一次样, 离心分离, 取上层清液在波长 300—500nm 处用 WFZ75 型分光光度计测量甲基橙溶液的吸光度, 计算其降解率: $R\% = (A_0 - A) / A_0$, 式中: A_0 、 A —— 分别为光催化前后的吸光度。

3 结果与讨论

3.1 XRD 分析

对样品进行 XRD 分析, 如图 1 所示。曲线 1 是 TiO₂ 的衍射峰, 呈锐钛矿相。曲线 2、3 也是 TiO₂ 的衍射峰, 除了锐钛矿相外, 在 27.4° 还出现了金

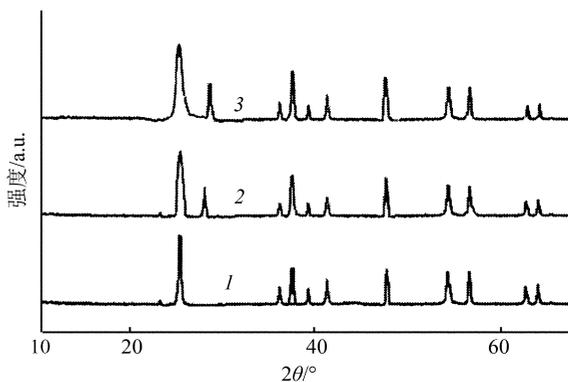


图 1 样品的 XRD 图

1 — TiO₂; 2 — TiO₂-Ni-Mn(0.4%);

3 — TiO₂-Ni-Mn(0.8%)。

红石相的衍射峰,而且峰形变宽,峰强变大。说明 TiO_2 掺杂镍和锰出现了混晶,晶体颗粒变小,结晶度变大。

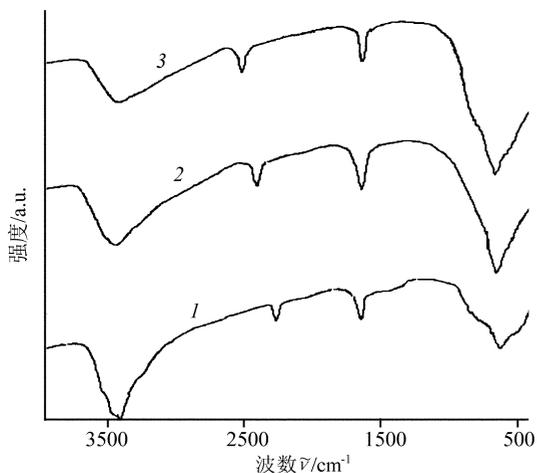


图 2 样品的 IR 光谱图

1— TiO_2 ; 2— $\text{TiO}_2\text{-Ni-Mn}(0.4\%)$;
3— $\text{TiO}_2\text{-Ni-Mn}(0.8\%)$ 。

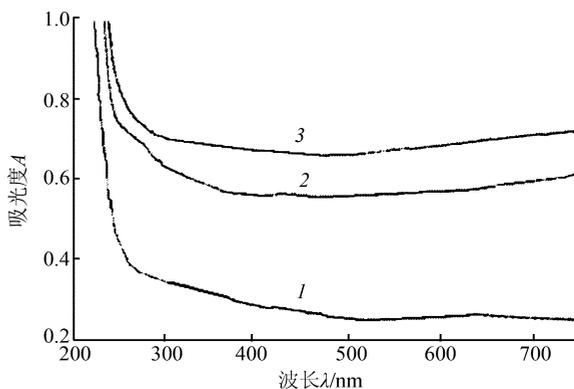


图 3 样品的 UV-Vis 光谱图

1— TiO_2 ; 2— $\text{TiO}_2\text{-Ni-Mn}(0.8\%)$;
3— $\text{TiO}_2\text{-Ni-Mn}(0.4\%)$ 。

3.2 IR 谱图分析

图 2 是样品的 IR 光谱图。 3420cm^{-1} 峰为水的吸收峰, 2362cm^{-1} 弱吸收峰为 Ti-O-H 的伸缩振动, 1627cm^{-1} 为 -OH 缔合峰, 是结构水中的 -OH 弯曲振动。一般认为在 $440\text{--}600\text{cm}^{-1}$ 出现的振动峰为 Ti-O 键的振动峰^[11,12], 从图中可见在 550cm^{-1} 左右有明显的峰出现, 且发现掺杂后使 Ti-O 键的振动峰增强, 从而使 TiO_2 的光降解能力增强。

3.3 UV-Vis 光谱分析

图 3 是样品的紫外可见光谱图。从图中可见, 掺杂镍和锰后, TiO_2 的可见光吸收强度增大, 掺杂量为 0.4% 的 TiO_2 可见光吸收强度比掺杂量为 0.8% 的大。

3.4 掺杂镍锰 TiO_2 的光催化活性

图 4 是掺杂镍锰的 TiO_2 催化剂在可见光照射下对甲基橙的降解率曲线。从图中可以看出, 掺杂镍锰后, 在可见光照射下, TiO_2 对甲基橙的降解率增大。从 XRD 可知, TiO_2 掺杂镍锰出现了锐钛矿相和金红石相混晶, 这种混晶结构可以减少光生电子和空穴的复合几率, 从而提高光催化活性。当掺杂离子超过一定量时, 掺杂离子成为电子空穴的复合中心, 反而会降低光催化剂的活性。^[1] 镍锰掺杂量为 0.6% 时, TiO_2 活性最高。

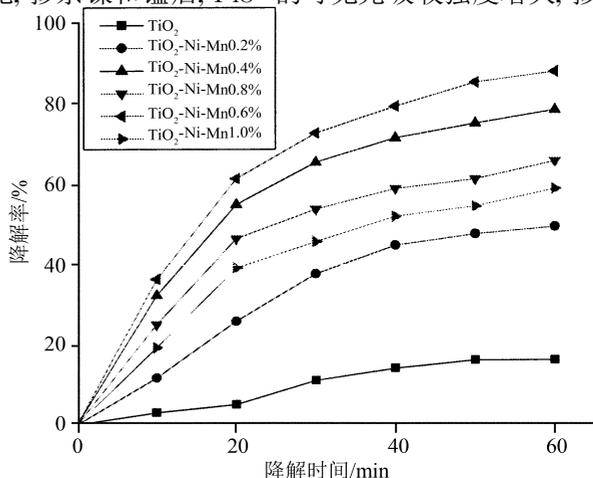


图 4 不同掺杂量的催化剂在可见光照射下

对甲基橙的降解率。http://www.c

4 结论

采用溶胶-凝胶的方法, 合成了不同摩尔比的镍锰离子共掺杂的 TiO₂ 光催化剂。通过光催化降解甲基橙实验, 表明掺杂后的 TiO₂ 光催化剂在可见光下对甲基橙有较高的降解率, 当镍锰离子掺杂量为 0.6% 时, TiO₂ 催化活性最高。

参考文献

- [1] 高瀛, 郑珊, 张青红等. 纳米氧化钛光催化材料及作用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 13—20.
- [2] 谌攀, 曹江林, 王建明. 掺钴氧化钛电极的制备、表征及其光电性能[J]. 化学物理学报, 2003, **16**(4): 307—311.
- [3] 齐普荣. 半导体二氧化钛光催化降解偶氮染料的研究进展[J]. 精细石油化工, 2007, **24**(3): 75—79.
- [4] 程沧沧, 胡德文. 水泥负载 TiO₂ 光催化降解染料水溶液的研究[J]. 重庆环境科学, 1998, **20**(4): 28—31.
- [5] 王艳芹, 张莉, 程虎民等. 掺杂过渡金属离子的 TiO₂ 复合纳米粒子光催化剂-罗丹明 B 的光催化降解[J]. 高等学校化学学报, 2000, **21**(6): 958—960.
- [6] Sahi R, Morikawa T, Aoki K *et al.* Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides[J]. *Science*, 2001, **293**(5528): 269—271.
- [7] Yu J G, Zhou M H, Cheng B *et al.* Preparation, Characterization and Photocatalytic Activity of in Situ N, S-Codoped TiO₂ Powders [J]. *Mol. Catal. A*, 2006, **246**(1—2): 176—184.
- [8] 李立清, 刘宗耀, 唐新村等. B/Fe₂O₃ 共掺杂纳米 TiO₂ 可见光下的催化性能[J]. 中国有色金属学报, 2006, **16**(12): 2098.
- [9] 高伟, 吴凤清. TiO₂ 晶型与光催化活性关系的研究[J]. 高等学校化学学报, 2001, **22**(4): 660—663.
- [10] 汤心虎, 韦朝海, 梁洁荣等. 硼掺杂 CeO₂/TiO₂ 光催化剂的制备及其活性研究[J]. 环境科学, 2006, **27**(7): 1329—1333.
- [11] 尹荔松, 沈辉, 张进修. 纳米 TiO₂ 粉晶的光学特性研究[J]. 电子学报, 2002, **30**(6): 808—810.
- [12] Gao X T, Israel E W. Titania-Silica as Catalysts: Molecular Structural Characteristics and Physico-Chemical Properties[J]. *Catalysis Today*, 1999, **51**(2): 233—254.

Preparation and Photocatalytic Properties of TiO₂ Doped with Ni-Mn

WANG Xue-Jing ZHU Fang-Kun

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Institute of Science and Technology,
Xinxing, Henan 453003, P. R. China)

Abstract TiO₂ doped with hydrolyzed nickel ion and manganese ion by Ti(OBu)₄ was prepared using sol-gel method, and different molar ratios of TiO₂ photocatalytic doped with Ni-Mn were synthesized. TiO₂ photocatalytic activity was investigated through the photocatalytic degradation of methyl orange. The results show TiO₂ doped with Ni-Mn can effectively degrade methyl orange, and show the better TiO₂ photocatalytic activity, which is the highest when the dopant content for Ni-Mn is 0.6%.

Key words Doping; Nickel-Manganese; TiO₂; Photocatalysis; Methyl Orange Red