

# 水热法合成可见光响应的 B 掺杂 TiO<sub>2</sub> 及其光催化活性

于爱敏, 武光军, 严晶晶, 郑春明, 章福祥, 杨雅莉, 关乃佳

(南开大学化学学院新催化材料科学研究所, 天津 300071)

**摘要:**以硼酸和钛酸丁酯为原料, 采用水热法一步合成了 B 掺杂的纳米 TiO<sub>2</sub>. 采用 X 射线衍射、紫外-可见光谱、透射电镜以及 X 射线光电子能谱对所得样品进行了表征. 结果表明, 该方法制备的 B-TiO<sub>2</sub> 具有明显的可见光吸收, 并且少量 B 的掺杂不会对 TiO<sub>2</sub> 的晶型和粒径造成很大影响. 掺杂的 B 以 B-O-Ti 的形式存在, 有利于可见光活性的提高. 苯酚的光催化降解反应实验表明, 水热法合成的 B-TiO<sub>2</sub> 在可见光下具有较好的光催化活性, 反应 5 h 后苯酚降解率可达 100%.

**关键词:** 二氧化钛; 硼; 掺杂; 水热法; 可见光; 苯酚; 降解

中图分类号: O643 文献标识码: A

## Synthesis of Visible Light Responsive B-Doped TiO<sub>2</sub> by Hydrothermal Method and Its Photocatalytic Activity in Phenol Degradation

YU Aimin, WU Guangjun, YAN Jingjing, ZHENG Chunming, ZHANG Fuxiang,  
YANG Yali, GUAN Naijia\*

(Institute of New Catalytic Material Science, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

**Abstract:** Boron-doped TiO<sub>2</sub> was successfully synthesized by the hydrothermal method. Characterization results of X-ray diffraction, ultraviolet-visible spectroscopy, transmission electron microscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy showed that the doping of B did not influence the crystal phase and the particle size of TiO<sub>2</sub>, and B-O-Ti bonds were formed. Furthermore, the catalyst showed reasonable visible light response. Phenol degradation was used as a probe reaction to evaluate the photocatalytic activity of B-doped TiO<sub>2</sub> under visible light, and excellent photocatalytic activity (100% phenol degradation in 5 h) was achieved.

**Key words:** titanium dioxide; boron; doping; hydrothermal method; visible light; phenol; degradation

TiO<sub>2</sub> 作为一种重要的光催化剂具有较大的应用潜力, 但由于其带隙较宽, 在可见光区的吸收有限, 因而极大地限制了其广泛应用. 离子掺杂作为一种有效的改性手段, 可以减小 TiO<sub>2</sub> 的带隙宽度, 拓展其光响应范围, 从而可利用丰富的太阳能资源取代昂贵的人工紫外光源, 因而近年来受到了研究者的广泛关注<sup>[1-5]</sup>. 离子掺杂可分为金属离子掺杂和非金属离子掺杂, 其中, 非金属离子(如 N<sup>[2,3]</sup>, S<sup>[4,5]</sup>, F<sup>[6]</sup>, C<sup>[1]</sup>)掺杂的 TiO<sub>2</sub> 具有强的可见光响应和良好的催化活性, 成为近年来的研究热点.

2004 年, Zhao 等<sup>[7]</sup>将 Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 负载在 B 掺杂的

TiO<sub>2</sub> 上, 发现 Ni 的负载和 B 的掺杂可以有效地拓宽 TiO<sub>2</sub> 在可见光范围的吸收边带, 并且获得了很高的催化活性. 他们通过密度泛函理论(DFT)计算发现, B 的 2p 轨道和 O 的 2p 轨道杂化后使得禁带宽度减小, 从而使其具有可见光响应. B 的存在状态是影响 B 掺杂 TiO<sub>2</sub> 可见光响应的一个重要因素. Zaleska 等<sup>[8]</sup>对球磨法制备的 B 掺杂 TiO<sub>2</sub> 进行了研究, 发现 Ti-O-B 物种的存在对光催化活性起促进作用, 而 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的存在则有抑制作用. 进一步研究发现, 在溶胶凝胶法合成的 B-TiO<sub>2</sub><sup>[9-11]</sup>中, B 以

收稿日期: 2008-08-25.

联系人: 关乃佳. Tel/Fax: (022) 23500319; E-mail: guannj@nankai.edu.cn.

基金来源: 国家自然科学基金(20573059, 20777039); 国家重点基础研究发展计划(973 计划, 2003CB615801); 科技部国际科技合作计划(2007DFA90720).

取代式掺杂占据  $\text{TiO}_2$  的  $\text{O}^{2-}$  晶格位置,并且 B-Ti-O 状态的 B 对可见光活性也具有较好的促进作用. 另外,两步水热法<sup>[12]</sup>合成的 B 掺杂  $\text{TiO}_2$  中 B 也是以 B-Ti-O 的方式存在.

由此可见, B 掺杂的状态直接影响样品的可见光活性,而制备方法的不同会极大地影响 B 的掺杂状态. 目前文献中主要采用溶胶凝胶法或者球磨法合成 B- $\text{TiO}_2$ ,需要高温焙烧过程或昂贵的设备,成本较高,并可导致  $\text{TiO}_2$  晶粒团聚,比表面积下降,从而降低其光催化活性. 最近文献<sup>[12]</sup>报道了水热法合成 B 掺杂  $\text{TiO}_2$ ,首先在 85 °C 水热反应 5 h,然后于 110 °C 反应 20 h,得到的胶体在 110 °C 干燥 10 h,然后于 400 °C 空气中烧结 2 h. 可以看到,两步水热法同溶胶凝胶法一样也需要焙烧过程,并且步骤较繁琐.

本文采用快捷的一步水热法合成具有可见光响应的 B 掺杂  $\text{TiO}_2$  纳米晶体,并考察了可见光条件下催化剂的苯酚光催化降解活性,发现一步水热法制备的 B- $\text{TiO}_2$  具有良好的可见光催化性能.

## 1 实验部分

### 1.1 B 掺杂 $\text{TiO}_2$ 的水热法合成

将 17 ml 钛酸丁酯溶于 80 ml 无水乙醇中,剧烈搅拌,缓慢滴加溶有一定量  $\text{H}_3\text{BO}_3$  的 20 ml 去离子水,搅拌 6 h,使钛酸丁酯充分水解,然后放入带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压反应釜中,在自生压力下 180 °C 保温 12 h,水冷至室温. 产物经过滤、乙醇和去离子水洗涤,在室温下干燥 24 h,然后于 80 °C 真空干燥 12 h,制得 B- $\text{TiO}_2$  催化剂,干燥备用. 催化剂中的 B 含量是指 B/Ti 摩尔比,变化范围在 1%~5%. 所有试剂均是分析纯试剂,未经进一步纯化.

### 1.2 B- $\text{TiO}_2$ 光催化剂的表征

制得的 B- $\text{TiO}_2$  粉体采用 Rigaku D/max 2500 V 型 X 射线衍射(XRD)仪进行晶相分析,石墨单色器,  $\text{Cu K}_\alpha$  线为射线源. 样品的平均粒径通过 Debye-Xeror 公式计算获得. 在 JASCO V-570 型紫外-可见分光光度计上分析样品的紫外-可见吸收(UV-Vis)光谱. 样品的 X 射线光电子能谱(XPS)测试在 PHI 5300 ESCA XPS 分析仪上进行,所得元素的结合能以 C 1s(281.3 eV)定标.

### 1.3 B- $\text{TiO}_2$ 光催化剂的催化性能评价

实验所用光源为超高压球形汞灯(上海亚明灯

具厂),125 W,波长大于 420 nm. 将 200 ml 40 mg/L 的苯酚溶液与 0.1 g 粉末样品倒入石英光催化反应器(自制),不断搅拌,间隔一定时间采样. 产物经离心分离催化剂后通过 Shimadzu UV-240 型紫外分光光度计在波长 269 nm 处测定其中苯酚的浓度.

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

图 1 是水热法合成的不同 B 含量的 B- $\text{TiO}_2$  样品的 XRD 谱. 由图可见,制得的 B- $\text{TiO}_2$  样品具有良好的结晶度,并且所有样品都出现了 25.3°, 37.9°, 47.9°, 54.1°, 54.8° 和 62.8° 等典型的四方晶系锐钛矿型结构的  $\text{TiO}_2$  特征衍射峰,没有发现其他晶型  $\text{TiO}_2$  的特征衍射峰,说明 B 的掺杂没有影响  $\text{TiO}_2$  的晶型. 从图中还可以看到,在  $2\theta = 5^\circ \sim 80^\circ$  的范围内没有出现  $\text{B}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiB}_2$  相的衍射峰,表明掺杂到  $\text{TiO}_2$  中的 B 量比较小,分散好,没有形成  $\text{B}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiB}_2$  的团簇. 另外,随着 B 含量的增加,也没有出现各衍射峰相对于  $\text{TiO}_2$  向高角度移动的现象<sup>[10]</sup>. 这可能是由于 B 的添加量较小,对  $\text{TiO}_2$  晶胞参数影响不大的缘故.

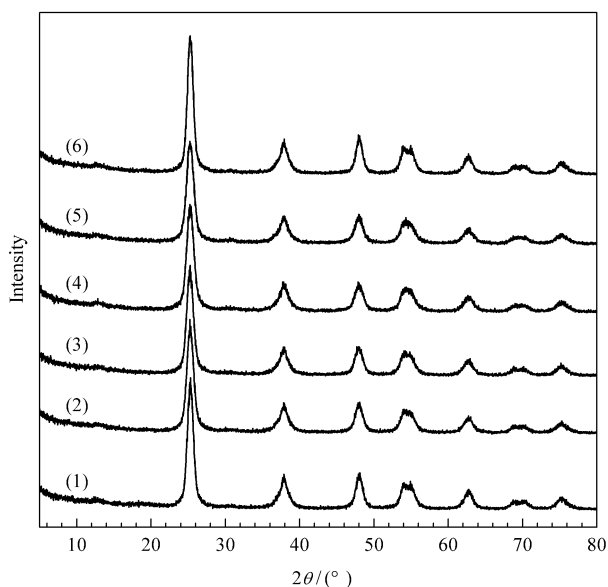


图 1 不同 B 含量的 B- $\text{TiO}_2$  样品的 XRD 谱

Fig 1 XRD patterns of B- $\text{TiO}_2$  samples with different B contents (1)  $\text{TiO}_2$ , (2) 1% B- $\text{TiO}_2$ , (3) 2% B- $\text{TiO}_2$ , (4) 3% B- $\text{TiO}_2$ , (5) 4% B- $\text{TiO}_2$ , (6) 5% B- $\text{TiO}_2$

根据 XRD 谱,通过计算得到的样品平均粒径见表 1. 可以看到,水热法合成的 B 掺杂  $\text{TiO}_2$  的平均

粒径基本在 13 nm 左右,说明简单水热法合成的 TiO<sub>2</sub> 的晶粒较小,且由于未经过高温焙烧过程,因而可以有效抑制 TiO<sub>2</sub> 晶粒的团聚.另外还可以发现,B-TiO<sub>2</sub> 的平均粒径与未掺杂 TiO<sub>2</sub> 的平均粒径基本相同,说明少量 B 的掺杂不会影响所得 B-TiO<sub>2</sub> 的晶粒大小.

表 1 B 掺杂 TiO<sub>2</sub> 样品的平均粒径以及 ICP 测得的 B 含量

Table 1 Average particle size and B content (measured by XRD and ICP, respectively) of the B-TiO<sub>2</sub> samples

Sample	Particle size (nm)	B content (mol%)
TiO <sub>2</sub>	12.9	0
1% B-TiO <sub>2</sub>	13.8	0.27
2% B-TiO <sub>2</sub>	13.5	0.52
3% B-TiO <sub>2</sub>	13.6	0.74
4% B-TiO <sub>2</sub>	12.6	0.86
5% B-TiO <sub>2</sub>	12.9	1.05

由于 B 的可溶性,最终样品中 B 的含量可能会与投料比有较大的差异,因此采用 ICP 对样品中的实际 B 含量进行了分析,结果见表 1.由表可见,B 的实际掺杂量远低于理论掺杂量,但仍随着 B 投料的量增多而增加(为了便于统一,本文仍然采用理论掺杂量对样品进行描述).

## 2.2 粒子形貌观察

图 2 是所得样品的 TEM 照片.由照片可以看到,所得 B-TiO<sub>2</sub> 样品均匀齐整,有少量团聚的颗粒,掺杂 B 后的颗粒粒径在 13 nm 左右,没有随着 B 掺杂量的增加而发生很大变化,说明 B 的掺杂量小于 5% 时 B 含量对晶粒大小的影响较小,这与 XRD 结果吻合.通过电镜照片还可看到,B 掺杂 TiO<sub>2</sub> 的分散程度较未掺杂样品有所提高,这是由于制备过程避免了高温焙烧,有效抑制了纳米粒子的团聚.

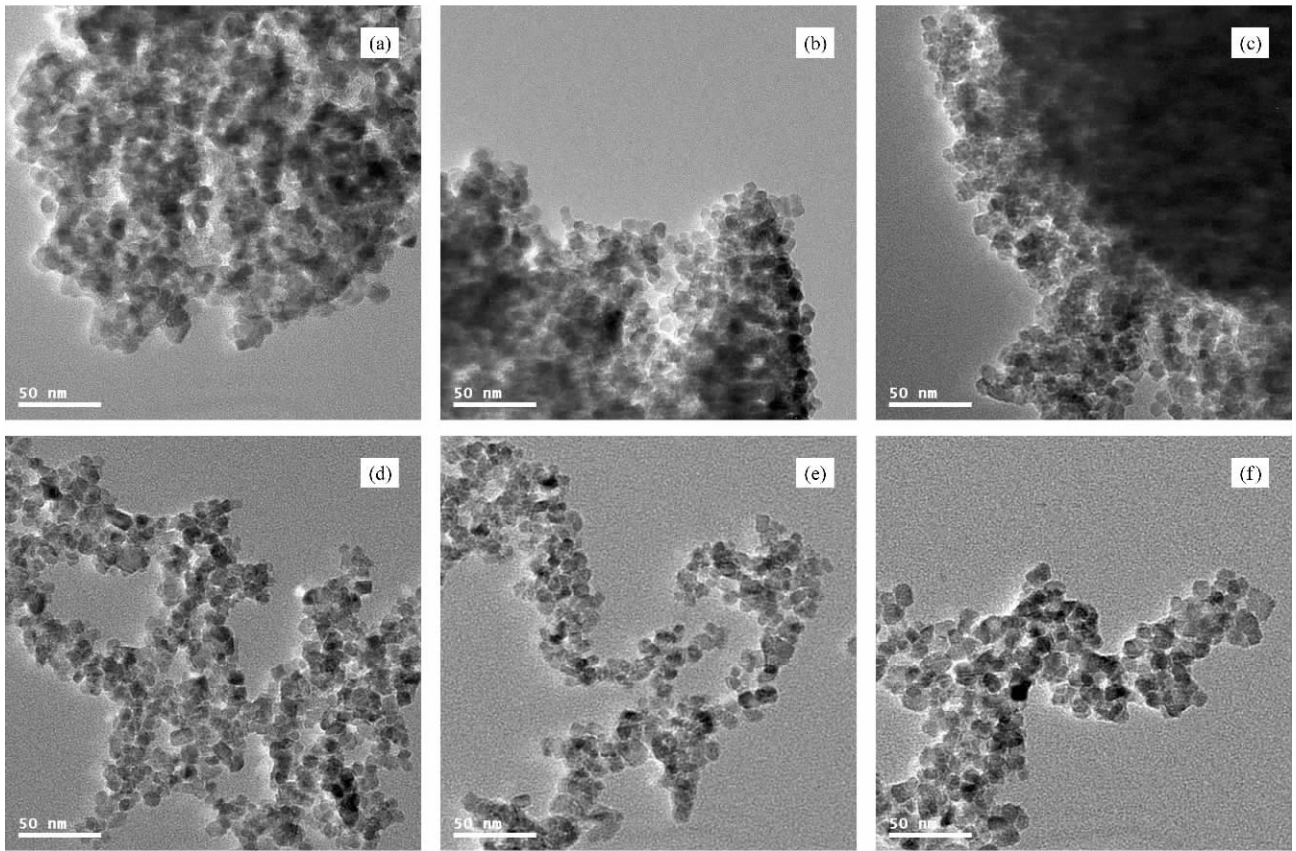


图 2 B 掺杂 TiO<sub>2</sub> 样品的 TEM 照片

Fig 2 TEM images of the B-TiO<sub>2</sub> samples

(a) TiO<sub>2</sub>, (b) 1% B-TiO<sub>2</sub>, (c) 2% B-TiO<sub>2</sub>, (d) 3% B-TiO<sub>2</sub>, (e) 4% B-TiO<sub>2</sub>, (f) 5% B-TiO<sub>2</sub>

## 2.3 UV-Vis 光谱分析

不同 B 含量 TiO<sub>2</sub> 样品的 UV-Vis 光谱如图 3 所示.由图可见,纯 TiO<sub>2</sub> 在波长 400 nm 以上没有

吸收.掺杂 B 后的 TiO<sub>2</sub> 粉体吸收边带都发生了不同程度的红移,并且随着 B 含量的增加而增大,在 450~800 nm 的吸收强度逐渐升高,与文献结果基

本一致<sup>[10]</sup>. 这是由于 B 原子取代氧原子进入  $\text{TiO}_2$  的晶格时, 由于 B 的电负性低于氧, 所以 B 的  $2p$  轨道与 O 的  $2p$  轨道发生杂化, 使得禁带宽度变窄<sup>[7,13]</sup>, 从而发生边带红移. 图 3 结果也表明, B 经一步水热法成功地掺杂进入  $\text{TiO}_2$  晶格.

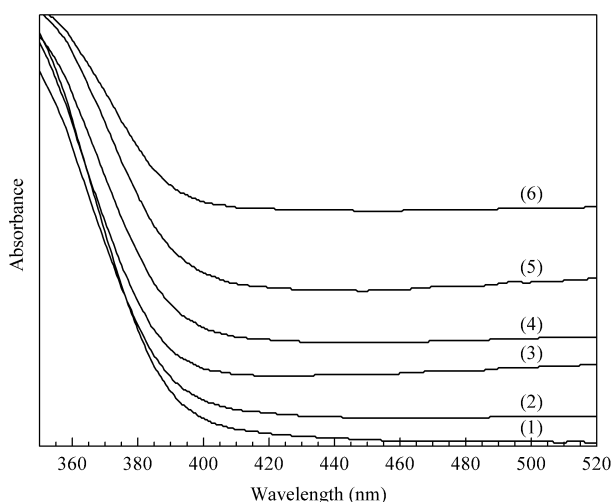


图 3 不同 B 含量  $\text{TiO}_2$  样品的 UV-Vis 谱

Fig 3 UV-Vis spectra of B- $\text{TiO}_2$  samples with different B contents (1)  $\text{TiO}_2$ , (2) 1% B- $\text{TiO}_2$ , (3) 2% B- $\text{TiO}_2$ , (4) 3% B- $\text{TiO}_2$ , (5) 4% B- $\text{TiO}_2$ , (6) 5% B- $\text{TiO}_2$

## 2.4 B 的存在状态

Zhao 等<sup>[7]</sup>认为, B 可能以三种方式掺杂进  $\text{TiO}_2$ : B 取代 O; B 取代 Ti; B 以间隙式方式掺杂在晶格中. 他们通过计算发现, B 以第一种方式掺杂后, 体系的能量最低、最稳定, 因而是最有可能的掺杂方式. 为了进一步确认 B 是否进入  $\text{TiO}_2$  晶格以及 B 的存在形式, 本文对未掺杂 B 的  $\text{TiO}_2$  以及样品 5% B- $\text{TiO}_2$  进行了 B  $1s$  XPS 谱表征, 结果如图 4 所示. 有研究表明<sup>[7,9]</sup>, 194.1 eV 处为  $\text{B}_2\text{O}_3$  中

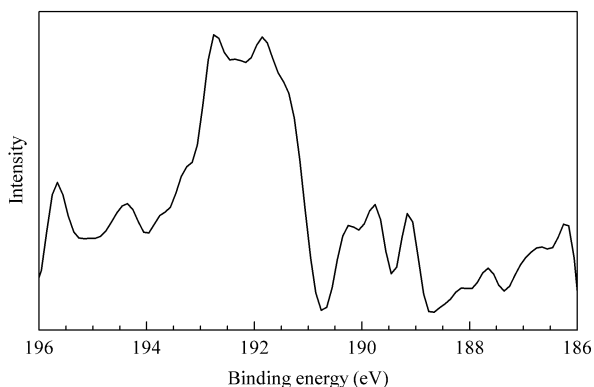


图 4 5% B- $\text{TiO}_2$  样品的 B  $1s$  XPS 谱

Fig 4 B  $1s$  XPS spectrum of the 5% B- $\text{TiO}_2$  sample

B  $1s$  的结合能, 188.2 eV 处为  $\text{TiB}_2$  中 B  $1s$  的结合能, 而  $\text{H}_3\text{BO}_3$  中 B  $1s$  的结合能为 193.8 eV. 由图可见, 掺杂 B 的样品在 192.19 eV 处出现了一个响应峰, 低于  $\text{B}_2\text{O}_3$  和  $\text{H}_3\text{BO}_3$  中的 B  $1s$  结合能, 高于  $\text{TiB}_2$  中 B  $1s$  的结合能, 说明掺杂的 B 没有形成上述三种结构. 而据文献报道, B-Ti-O 结构的 B  $1s$  结合能在 191 eV 左右<sup>[7,10]</sup>, 而 B-O-Ti 结合能为 192.2 eV<sup>[8]</sup>, 与本文得到的结果一致, 说明我们得到样品中的 B 不是取代 O 形成 B-Ti-O 的结构, 而是以 B-O-Ti 结构存在.

## 2.5 光催化活性评价

本文以苯酚溶液光催化降解为探针反应, 考察了所制备 B- $\text{TiO}_2$  样品在可见光下的光催化活性. 不同 B 含量  $\text{TiO}_2$  催化剂的活性如图 5 所示. 由于采用水热法合成的 B- $\text{TiO}_2$  既具有良好的结晶度又可以有效避免高温焙烧过程中的样品团聚, 因而其可见光催化活性优于文献报道<sup>[14]</sup>. 由图可见, 掺杂 B 的  $\text{TiO}_2$  对苯酚的降解活性明显增加. 还可以看到, 光催化活性的高低顺序与 UV-Vis 结果中可见光响应的强弱顺序并不一致, 其活性在开始时随着 B 含量的增加而逐渐增加, 之后反而下降, 5% B- $\text{TiO}_2$  的活性甚至低于 1% B- $\text{TiO}_2$ . 其中以 2% B- $\text{TiO}_2$  的催化效果最好, 6 h 后苯酚降解率已达 100%. 这可能是由于掺杂 B 后 B 的  $2p$  轨道和 O 的  $2p$  轨道发生杂化, 使得  $\text{TiO}_2$  的禁带宽度变窄, 因而 B 掺杂以后的可见光活性大大提高. 但是 B 过

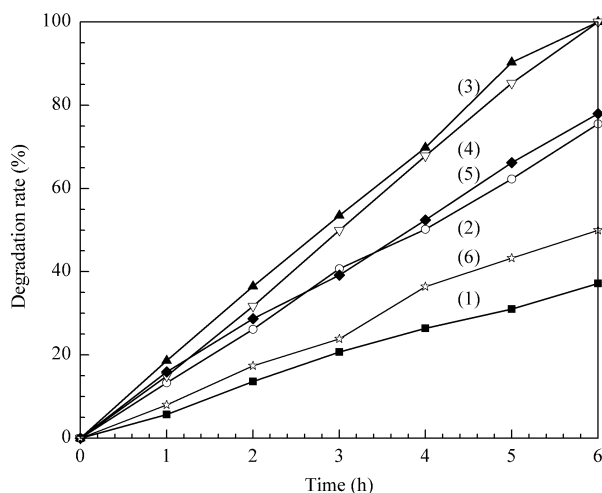


图 5 不同 B 含量的 B- $\text{TiO}_2$  的可见光降解苯酚活性

Fig 5 Photoactivity of the B- $\text{TiO}_2$  samples with different B contents for phenol degradation (1)  $\text{TiO}_2$ , (2) 1% B- $\text{TiO}_2$ , (3) 2% B- $\text{TiO}_2$ , (4) 3% B- $\text{TiO}_2$ , (5) 4% B- $\text{TiO}_2$ , (6) 5% B- $\text{TiO}_2$

多的掺入反而促进了光生电子和光生空穴快速复合,使光催化活性降低<sup>[6]</sup>.因此,B掺杂浓度存在一个最佳值,本实验中以 2% B 掺杂的 TiO<sub>2</sub> 光催化效果最好.

在光催化反应体系中,催化剂用量对催化活性影响很大.图 6 给出了不同光催化剂用量下苯酚的降解曲线.由图可见,随着催化剂用量的增加,苯酚的降解率迅速提高(无催化剂时苯酚基本不发生光降解).当催化剂用量为 0.2 g 时,5 h 的降解率已经达到 100%.随着催化剂用量的继续增加,在反应初期苯酚降解率虽有一定程度的提高,但苯酚完全降解的时间仍为 5 h.其原因可能是随着催化剂用量的增加,苯酚分子和催化剂的接触几率增大,从而提高了降解率,但是催化剂增加的同时也降低了反应液的光透过率,因而活性增加很有限.

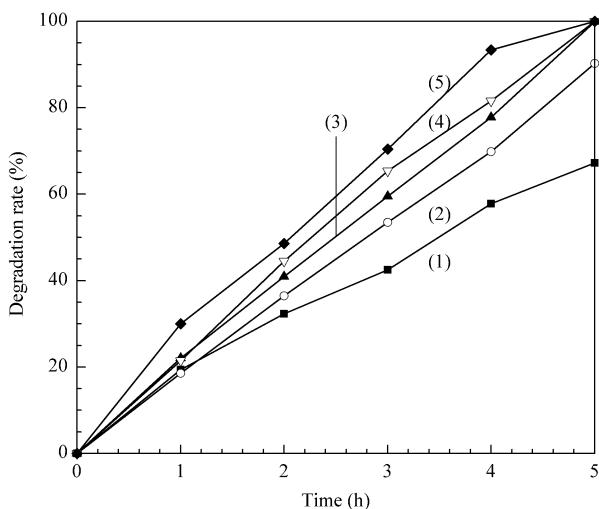


图 6 2% B-TiO<sub>2</sub> 催化剂用量对降解苯酚活性的影响

Fig 6 Effect of the amount of the 2% B-TiO<sub>2</sub> catalyst on the phenol degradation rate

(1) 0.05 g, (2) 0.1 g, (3) 0.2 g, (4) 0.3 g, (5) 0.4 g

### 3 结论

在乙醇和水的二元介质中采用水热法一步合成了具有可见光响应的 B 掺杂 TiO<sub>2</sub> 晶体.通过调变 B 含量可以获得不同可见光响应强度的 B 掺杂

TiO<sub>2</sub>, 其可见光响应强度随 B 含量的增加而逐渐增大.所得的 B-TiO<sub>2</sub> 中的 B 以 B-O-Ti 的结构存在,少量 B 的掺杂不会引起 TiO<sub>2</sub> 晶型以及粒径的变化. B 掺杂的 TiO<sub>2</sub> 具有良好的可见光催化活性,其中掺杂量为 2% 的催化剂具有最好的可见光降解苯酚活性,且当催化剂用量在 0.2 g 以上时,5 h 的降解率均能达到 100%.

### 参 考 文 献

- 1 Khan S U M, Al-Shahry M, Ingler W B Jr. *Science*, 2002, **297**(5590): 2243
- 2 Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, Aoki K, Taga Y. *Science*, 2001, **293**(5528): 269
- 3 Burda C, Lou Y, Chen X, Samia A C S, Stout J, Gole J L. *Nano Lett*, 2003, **3**(8): 1049
- 4 魏凤玉,倪良锁.催化学报(Wei F Y, Ni L S. *Chin J Catal*), 2007, **28**(10): 905
- 5 Bacsa R, Kiwi J, Ohno T, Albers P, Nadtochenko V. *J Phys Chem B*, 2005, **109**(12): 5994
- 6 Yu J C, Yu J G, Ho W K, Jiang Z T, Zhang L Z. *Chem Mater*, 2002, **14**(9): 3808
- 7 Zhao W, Ma W, Chen C, Zhao J C, Shuai Z G. *J Am Chem Soc*, 2004, **126**(15): 4782
- 8 Zaleska A, Sobczak J W, Grabowska E, Hupka J. *Appl Catal B*, 2008, **78**(1-2): 92
- 9 Chen D, Yang D, Wang Q, Jiang Z. *Ind Eng Chem Res*, 2006, **45**(12): 4110
- 10 龙绘锦,孟庆巨,元晶,杨文胜,曹亚安.化学学报(Long H J, Meng Q J, Yuan J, Yang W Sh, Cao Y A. *Acta Chim Sin*), 2008, **66**(6): 657
- 11 张健,矫庆泽,张宗俭.化学研究(Zhang J, Jiao Q Z, Zhang Z J. *Chem Res*), 2006, **17**(3): 32
- 12 赵燕宁,刘岗,孙成华,李峰,逯高清,成会明.材料研究学报(Zhao Y N, Liu G, Sun Ch H, Li F, Lu G Q, Cheng H M. *Chin J Mater Res*), 2008, **22**(2): 125
- 13 洪孝挺,王正鹏,陆峰,张军,蔡伟民.化工进展(Hong X T, Wang Zh P, Lu F, Zhang J, Cai W M. *Chem Ind Eng Prog*), 2004, **23**(10): 1077
- 14 Kosowska B, Mozia S, Morawski A W, Grzmil B, Janus M, Kalucki K. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2005, **88**(3): 269