

文章编号: 1001-8719(2006)增刊-0324-03

钨掺杂二氧化钛可见光催化剂低温合成及性能研究

LOW-TEMPERATURE PREPARATION OF WO₃ DOPED TiO₂ FOR PHENOL DESTRUCTION UNDER VISIBLE LIGHT

李庆锋, 梁启耀, 章福祥, 关乃佳

LI Qing-feng, LIANG Qi-yao, ZHANG Fu-xiang, GUAN Nai-jia

(南开大学 化学学院 新催化材料科学研究所, 天津 300071)

(Institute of New Catalytic Materials, Department of Materials, Nankai University, Tianjin 300071, China)

摘要: 采用低温一步法合成了钨掺杂的二氧化钛, 并用 X 射线衍射(XRD)、红外光谱(IR)、紫外可见漫反射光谱(UV-Vis)等方法对其结构进行了表征。发现掺杂钨的二氧化钛为锐钛矿型晶型, 且在可见光区有明显的吸收。以苯酚的光催化氧化降解反应为探针, 研究了催化剂的光催化性能。结果表明, 本方法合成的钨掺杂的二氧化钛具有理想的可见光催化活性。

关键词: 苯甲醇; 二氧化钛; 钨; 溶剂热

中图分类号: TQ426.94 **文献标识码:** A

Abstract: WO₃-TiO₂ samples were prepared by low-temperature one step process. The construction of the photocatalysts was characterized by XRD, IR, UV-vis absorption spectra. It is discovered that the TiO₂ doped with W was anatase and could effectively respond to the visible-light. The photocatalytic activity was investigated with phenol as a photocatalytic degradation modal reactant. The results showed that the photocatalytic activity of TiO₂ was perfect after being doped with W by this method.

Key words: benzylalcohol; titania; tungsten; solvothermal

二氧化钛是一种经济、环保和价格低廉的半导体光催化剂, 广泛用于有机污染物的降解反应, 其缺点是二氧化钛禁带较宽($E_g = 3.2 \text{ eV}$), 只能吸收波长小于 387 nm 的紫外光, 而太阳能中只包含 4%~6% 的紫外线, 大大影响二氧化钛的应用。鉴于此, 金属离子掺杂、复合半导体合成、敏化剂加入和非金属原子取代等方法被广泛研究, 用于拓展其吸收波长至可见光区域, 其中金属掺杂是一种较为易得的合成可见光响应的二氧化钛方法^[1]。传统地, 二氧化钛的晶化和金属离子掺杂大多需要经历高温焙烧过程, 然而过高的温度通常使催化剂团聚和二氧化钛晶型发生转变, 降低催化剂活性。因此, 寻找一种温和的制备路线, 避免催化剂团聚和晶型转变, 对获得高性能二氧化钛光催化剂具有重要的意义。

苯甲醇是一种优良的溶剂, 最近被用于多种无机纳米氧化物的合成^[2], 但用于金属离子掺杂氧化物的制备还未见报道。三氧化钨的禁带能是 2.8 eV, 通过钨的掺杂能有效降低二氧化钛的禁带能, 拓展二氧化钛的吸收向可见光移动。因此, 笔者以苯甲醇为合成介质, 通过低温溶剂热方法合成了钨掺杂的二氧化钛, 并用于苯酚溶液降解探针反应, 取得了较理想的可见光降解苯酚活性。

1 实验部分

以钛酸丁酯为钛源, 二水钨酸钠为钨源, 在苯甲醇体系采用溶剂热的方法合成钨掺杂的二氧化钛, 并考察了不同钨含量的二氧化钛催化性能。

苯酚的降解反应在超高压球形汞灯(波长为 420 nm)照射下进行, 连续反应 6 h, 每隔 1 h 取一次样, 离心 2 次后在紫外可见分光光度计上测其吸光度。

收稿日期: 2006-09-18

通讯联系人: 关乃佳, E-mail: guannj@nankai.edu.cn

2 结果与讨论

2.1 XRD 谱图分析

图 1 为合成的几个不同钨含量样品的 XRD 谱图。XRD 显示样品可归属为锐钛矿型二氧化钛，没有观察到二氧化钛的其它晶相衍射峰和钨氧化物的衍射峰，这说明采用低温路线能有效避免传统高温焙烧导致的二氧化钛晶相转变^[3]；同时，也说明钨可能很好地掺杂到了二氧化钛晶格之中；也可能是生成的氧化钨尺寸很小，超出了 XRD 检测范围。

2.2 红外光谱分析

图 2 为几个典型样品的 IR 光谱图，图中在 1000 cm^{-1} 左右没有观察到明显的代表钨氧键伸缩振动的吸收峰^[4]，说明产物中没有氧化钨，结合上面 XRD 结果，笔者认为钨离子已经掺杂进入了二氧化钛的晶格中。

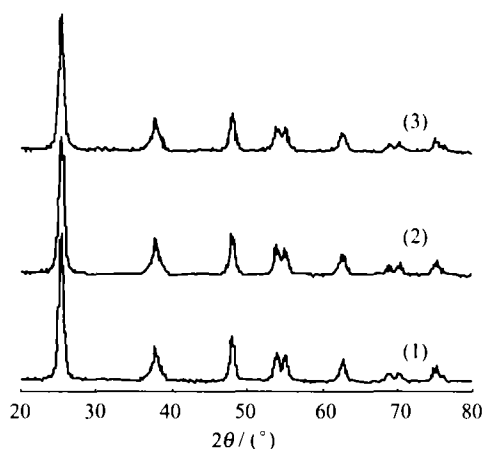


图 1 钨掺杂 TiO_2 的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of W-doped TiO_2

$w(\text{W})/\%$: (1) 2; (2) 12; (3) 20

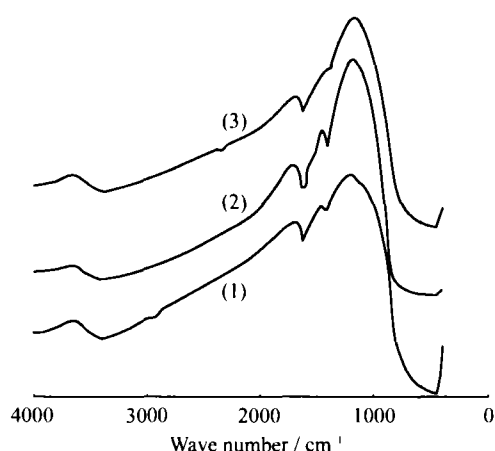


图 2 钨掺杂二氧化钛的红外光谱

Fig. 2 IR spectra of W-doped TiO_2

$w(\text{W})/\%$: (1) 2; (2) 12; (3) 20

2.3 紫外可见光谱分析

图 3 为合成样品的 UV-Vis 光谱图，相比纯二氧化钛，钨离子掺杂的二氧化钛的吸收光谱发生明显红移，其红外吸收强度随钨含量增加而增强。同时，钨质量分数为 2% 和 12% 的样品在 $400\sim 700\text{ nm}$ 范围均具有很强的吸收，后者的可见光吸收强度最高，这说明通过适当的钨掺杂可以使二氧化钛更有利于可见光的吸收。紫外-可见漫反射光谱的结果暗示，钨离子的掺杂是一种拓展二氧化钛吸收至可见光区的简单有效方法。

2.4 苯酚的降解反应

对合成钨掺杂二氧化钛催化剂进行了可见光活性测定，结果如图 4 所示。由图 4 可以看出，钨掺杂的二氧化钛均具有很好的可见光活性，其中钨质量分数为 12% 的二氧化钛催化剂具有最好的催化活性，6 h 反应后苯酚降解率可达 98.3%。这可能因为其具有最佳的可见光吸收效率，当催化剂的晶相相似时，其吸收光效率便直接影响了催化剂性能。

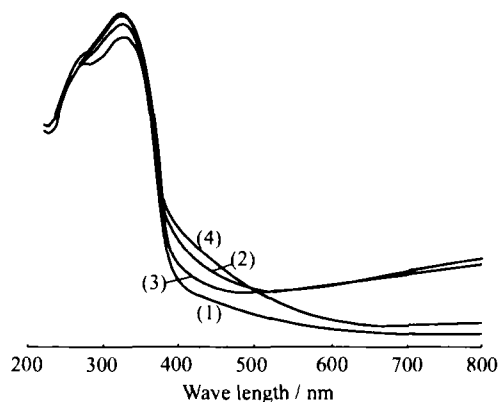


图 3 钨掺杂二氧化钛的紫外可见光谱

Fig. 3 UV-Vis spectra of W-doped TiO_2

$w(\text{W})/\%$: (1) 0; (2) 2; (3) 12; (4) 20

3 结论

以苯甲醇为介质,通过溶剂热方法成功实现了钨离子在二氧化钛晶格中的掺杂,有效拓展了二氧化钛的吸收向可见光移动,并获得了很好的可见光降解苯酚活性。本制备方法的最大优点是可以避免传统制备路线中的高温焙烧过程,避免催化剂比表面积下降和晶相转变,这可能是取得高光催化降解苯酚活性的原因。

参考文献:

- [1] Niederberger M, Michael H B, Stucky G D. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 13642-13643.
- [2] Paola A D, Marcel G, Palmisano L, et al. *J Phys Chem B*, 2002, 106: 637-645.
- [3] Li X Z, Li F B, Yang C L, et al. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2001, 141: 209-217.
- [4] Eibl S, Gates B C, Zing H K. *Langmuir*, 2001, 17: 107-115.

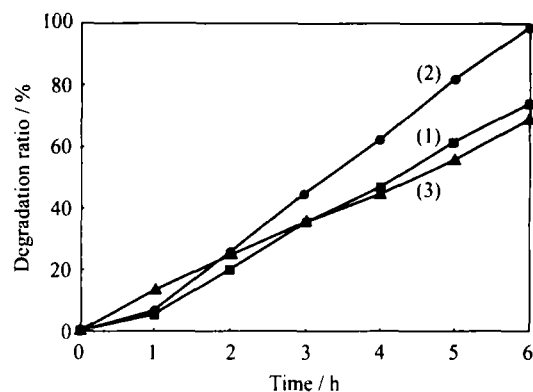


图4 不同钨含量的二氧化钛的光催化活性比较
Fig. 4 Photocatalytic performance of W-doped TiO₂ with different W mass fraction
 w(W)/%: (1) 2; (2) 12; (3) 20