

• 研究论文 •

氟掺杂锐钛矿型 TiO₂ 溶胶的制备、表征及催化性能

黄冬根 廖世军* 党志

(华南理工大学化学科学学院 广州 510641)

摘要 以四氯化钛为前驱物, 采用改性的沉淀-溶胶-水热晶化法制备了一种具有锐钛矿型结构的氟掺杂的二氧化钛 (F-TiO₂) 溶胶. 研究了氟掺杂、水热晶化的温度、时间及介质 pH 值对溶胶粒子的晶型和晶化度的影响. 采用 XRD, TG-DTA, TEM, UV-Vis-DRS, FTIR, XPS 技术及吸附、表面酸度测定手段对溶胶粒子的结构进行了表征. XRD 分析结果表明: 氟的掺入可以降低水热晶化反应的温度或减少反应时间、提高粒子的晶化度, 溶胶粒子具有锐钛矿型结构; TEM 分析显示: 粒子呈圆球形, 平均粒径大约为 6.5 nm. XPS 测定结果表明: 氟在溶胶粒子中以吸附态和结合态两种形式存在; 吸附、表面酸度及光催化活性测定表明: 与 P25 型 TiO₂ 及纯 TiO₂ 溶胶粒子相比, F-TiO₂ 溶胶粒子具有更大的吸附能力、更强的表面酸度及更高的光催化活性. 还从光生载流子分离效率等方面探讨了掺杂对催化剂活性影响的机理.

关键词 沉淀-溶胶-水热晶化法; 制备; 表征; 氟; 二氧化钛溶胶

Preparation, Characterization and Photocatalytic Performance of Anatase F Doped TiO₂ Sol

HUANG, Dong-Gen LIAO, Shi-Jun* DANG, Zhi

(College of Chemistry, South China University of Technology, Guangzhou 510641)

Abstract A fluorine doped TiO₂ sol (F-TiO₂) was prepared by a modified precipitation-sol-hydrothermal crystallization method using TiCl₄ as precursor. The influence of F doping, hydrothermal treating temperature and time, pH values of medium on the morphology and crystallization was studied. The structure of as-prepared F-TiO₂ sol was characterized by XRD, UV-Vis-DRS, TEM, TG-DTA, FTIR, XPS, and adsorption capacity determination and surface acidity determination. It was confirmed by XRD that F-TiO₂ sol particles had anatase crystalline structure; moreover, the addition of fluorine could decrease the temperature and shorten the time of process of hydrothermal crystallization, and improve the crystallization of particle significantly. The TEM images indicated that F-TiO₂ particles in sol were spherical, and the average particle size was *ca.* 6.5 nm. The XPS results showed that fluorine atoms were adopted by TiO₂ sol particles with two forms. One was physically adsorbed on the surface of TiO₂, and the other was embedded into TiO₂ crystal lattice. The experiments of the determination on interfacial adsorption capacity, surface acidity and the photocatalytic activity found that F-TiO₂ sol had stronger surface acidity, higher adsorption capability and good photocatalytic activity for decomposition of rhodamine B than pure TiO₂ sol and P25 TiO₂. Furthermore, the promotion mechanism of fluorine on the photocatalytic activities and structure of TiO₂ was discussed based on the separation efficiency theory of charge carrier.

Keywords precipitation-sol-hydrothermal method; preparation; characterization; fluorine; titanium dioxide sol

* E-mail: chsjliao@scut.edu.cn; Tel.: 020-87113586.

Received October 27, 2005; revised February 28, 2006; accepted May 23, 2006.

广东省自然科学基金(No. 036555)重点项目资助.

二氧化钛溶胶光催化剂由于具有粒子颗粒小、催化活性高、容易施工使其固载到基质材料上等优点而受到了广泛的关注. 近年来有关二氧化钛溶胶的研究已有许多报道, 包括溶胶的合成和溶胶粒子的结构表征技术方面的研究^[1,2], 有关溶胶改性和应用方面的研究^[3]等.

目前制备二氧化钛溶胶光催化剂的常用方法有: sol-gel-水热法^[1], sol-gel-低温解胶法^[2], 无定型 TiO₂ 低温解胶法^[3-5]. 与粉体 TiO₂ 光催化剂一样, 掺杂仍然是对溶胶粒子改性以提高光催化活性的重要手段, 掺杂的元素主要为过渡金属元素^[6,7]、稀土^[8,9]及贵金属元素^[10]等. Xie 等^[8]报道用稀土掺杂的二氧化钛溶胶与 P25 相比, 对 X-3B 有更优良的界面吸附和光降解效果, 并在可见光照射时也有良好的降解效果; Kim 等^[9]报道了二氧化钛溶胶掺入贵金属元素后可以使催化剂的光响应从紫外区向可见区移动. 按照报道, 掺杂均在一定程度上改善了催化剂的催化性能. 但是, 有关阴离子掺杂的 TiO₂ 溶胶光催化剂少见报道.

本文以廉价的四氯化钛为前驱物, 采用沉淀-溶胶-水热晶化法, 在制备过程中掺入 F 的方式, 制得了锐钛矿型氟掺杂二氧化钛 (F-TiO₂) 溶胶. 采用 XRD, UV-Vis-DRS, TG-DTA, TEM, FTIR, XPS 技术对溶胶粒子进行了结构表征. 详细讨论了氟掺杂对 TiO₂ 特性的影响. 还从光生载流子分离效率等方面探讨了掺杂对催化剂活性影响的机理.

1 实验

1.1 F 掺杂 TiO₂ 溶胶的制备

将一定量的 TiCl₄ 加入到 0 °C 的去离子水中, 得到浓度为 2.0~2.5 mol·L⁻¹ 的溶液, 然后在剧烈搅拌的条件下, 把 8% 的稀氨水慢慢滴加到溶液中, 直到反应溶液的 pH 为 8~9, 得到白色沉淀, 沉淀经过适当老化后, 反复过滤及用去离子水洗涤, 直到滤液的 pH 小于 7.0, 且用硝酸银检测, 无氯化银沉淀出现为止.

滤饼加入二次蒸馏水得到二氧化钛浆液, 用 3.8 mol·L⁻¹ 稀硝酸调整, 使其 pH 值小于 2.5, 然后在 40 °C 下, 采用超声解胶制得透明的 TiO₂ 水溶胶.

在以上 TiO₂ 溶胶中加入适量的氟化铵, 其中 n_F/n_{Ti} 为 0.02~0.12, 于衬有聚四氟乙烯的高压反应釜中, 120~200 °C 水热反应 3~20 h, 得到透明的 F-TiO₂ 溶胶. 该溶胶可以长时间保持均匀分散而不发生分层、沉淀现象. 溶胶的固含量一般为 0.8%~1.5%. 溶胶经 60 °C 下真空干燥制得粉末 F-TiO₂ 光催化剂.

不加掺杂剂氟化铵, 在相同条件下, 制得纯 TiO₂ 溶胶及粉末 TiO₂ 光催化剂.

1.2 F 掺杂 TiO₂ 溶胶粒子的结构表征

用 TECANAI 10 高分辨透射电子显微镜 (Philips, 荷兰) 对 F-TiO₂ 溶胶粒子行了分析, 制样方法为: 将溶胶直接用二次蒸馏水稀释, 采用浸涂的方式涂覆到铜网上.

采用经电脑改造的 XD-3A X 射线衍射仪 (岛津, 日本) 研究了 F-TiO₂ 粒子的晶型、晶化度及粒径; 制样方法为: 将溶胶样品在 60 °C 真空干燥, 制得粉末样品, 用此粉末样品来进行 XRD 测试, 一般在此条件下干燥的样品的粒径与溶胶中的粒子的大小没有明显差别.

晶化度的计算方法为: TiO₂ 粒子经 450 °C 高温焙烧后全部转化为锐钛矿型固体粉末, 以其为标准, 并定义它的晶化度为 100%, 根据公式:

相对晶化度 $H = [\text{溶胶粉末的}(101)\text{峰强度}/\text{煅烧粉末的}(101)\text{峰强度}] \times 100\%$

计算出 F-TiO₂ 溶胶粒子的相对晶化度.

用 FTIR (Tensor 27, Bruker) 分析了 F-TiO₂ 溶胶粒子中氟与钛的结合情况, 具体做法是将溶胶滴在压好的溴化钾片上, 干燥后进行测试; 采用碱熔-氟试剂分光光度法分析了溶胶粒子中氟的含量; 溶胶粒子经真空干燥及 320 °C 焙烧 24 h 以除去粒子表面所吸附的各种杂质, 用 ESCA 1600 型 X 射线光电子能谱仪 (PHI, 美国) 分析粒子表面氟的存在状态及浓度.

用 UV-3010 型紫外可见分光光度计 (HITACHI, 日本) 测定了 F-TiO₂ 真空干燥粉末的吸收光谱图.

采用 Q600SDT 热分析仪 (TA, 美国) 研究了 TiO₂ 的晶型转变及氟的稳定性情况.

在常温及 pH=4.5 时, 测定了溶胶粒子对罗丹明 B 的吸附量; 以甲基红为指示剂, 用正丁胺滴定法测定了 F-TiO₂ 真空干燥粉末的表面酸度^[11].

1.3 F 掺杂 TiO₂ 溶胶粒子的活性评价

以 11 W 荧光灯 (主波长是 420 nm) 及 160 W 高压汞灯为光源, 在相同条件 [pH=3.0; $\rho(\text{TiO}_2)=0.8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; $\rho(\text{罗丹明 B})=5.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$] 下, 测定并比较了 F-TiO₂ 溶胶, TiO₂ 溶胶, P25 TiO₂ 光催化降解罗丹明 B 的活性.

2 结果与讨论

2.1 TiO₂ 的晶型、粒径及晶化度

在介质 pH=1.5 的条件下, 140 °C 水热晶化 10 h 制得了 $n_F/n_{Ti}=0.003$ 的 F-TiO₂ 溶胶, 将该溶胶在 60 °C 下真空干燥可得到 F-TiO₂ 的粉末, 其 XRD 谱图见图 1, 图中主要衍射峰均为锐钛矿型 TiO₂ 的衍射峰 ($2\theta=25.14^\circ$, 37.84° , 47.94° , 54.0° , 62.78°), 但是峰强度均不高. 这个结果表明: 溶胶中的 F-TiO₂ 粒子可能主要是以锐钛矿晶

型和无定型两种状态存在的, 没有金红石、板钛矿形态的粒子存在. Scherrer 公式计算得到该样品的粒子大小为 6.5 nm 左右.

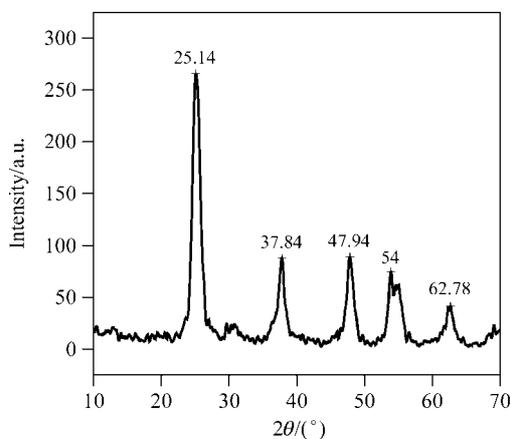


图 1 F-TiO₂ 的 XRD 谱图

Figure 1 XRD pattern of F-TiO₂ sol

图 2 给出的由几种溶胶得到的粉末的 XRD 谱图, 从图可以看出: 未经水热晶化处理的溶胶中, 不存在锐钛矿型的结晶粒子; 在相同的水热晶化条件下(140 °C, 10 h, 介质 pH: 1.5), F-TiO₂ 溶胶粒子的(101)峰强度比纯 TiO₂ 溶胶粒子要强, 说明 F 的加入有利于锐钛矿型粒子的形成, 并以 450 °C 焙烧 6 h 的 F-TiO₂ 溶胶粒子的晶化度为基准(100%)计算得到: F-TiO₂ 溶胶粒子的相对晶化度为 75.4%, 而纯 TiO₂ 溶胶粒子的相对晶化度为 40.5%, 说明氟的掺入促进了粒子从无定型向锐钛矿型结构的转化.

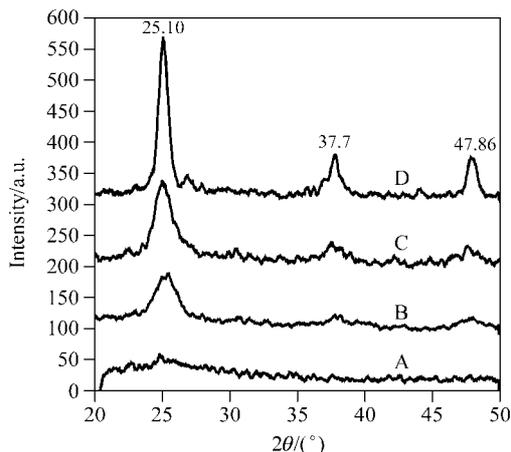


图 2 氟掺杂对 TiO₂ 溶胶粒子晶化的影响

Figure 2 Effect of F atoms doped on the crystallization of TiO₂ sol particles dried at 60 °C

A—TiO₂ gel; B—TiO₂ sol; C—F-TiO₂ sol; D—F-TiO₂ sintered at 450 °C

2.2 水热晶化温度对 F-TiO₂ 溶胶粒子晶型转化的影响

F-TiO₂ 溶胶体分别于 25, 120, 140 和 160 °C 进行水

热反应, 时间 10 h, 60 °C 真空干燥得粉末固体, 溶胶粒子晶型转化情况见图 3. 从图 3b 可以看出: 25 °C 水热反应并经 60 °C 真空干燥的粉末是无定型的, 无晶型转化, 温度上升到 120 °C 时, 已有明显的锐钛矿型粒子的产生, 随着晶化反应温度的升高, 粒子的晶化度增大. 但是, 当温度高于 180 °C 时, 所制备的溶胶不稳定, 易发生分层及沉淀.

2.3 水热晶化时间及介质 pH 值对 F-TiO₂ 溶胶粒子晶型转化的影响

140 °C 分别反应 3, 5, 7, 9, 11 h, 生成的溶胶经 60 °C 真空干燥, F-TiO₂ 粒子的晶型化程度见图 3. 从图 3a 可以看出: 反应 3 h 有锐钛矿型粒子产生, 随着反应时间的延长, 粒子的晶化度增大, 反应 7~9 h 可使粒子的晶化度达 60%, 当时间超过 13 h, 生成的溶胶粒子会发生分层及沉淀.

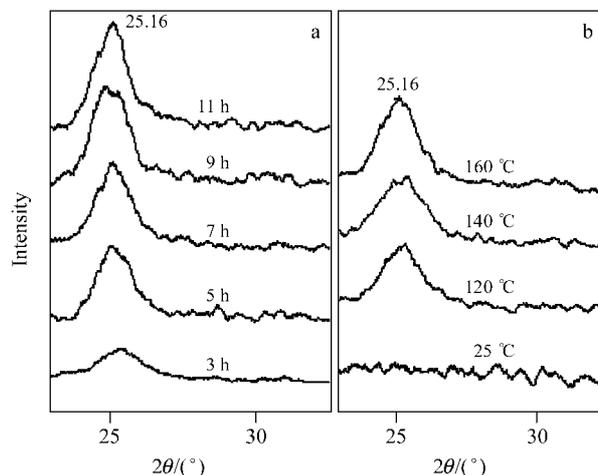


图 3 水热处理时间(a)和温度(b)对 F-TiO₂ 溶胶粒子晶化的影响
Figure 3 Effect of hydrothermal treating time (a) and temperature (b) on the crystallization of F-TiO₂ sol particles

实验发现: pH 值为 1.8~3.5 的范围内可以得到纯锐钛矿型溶胶粒子, 而 pH 值低于 1.5 时, 有微量板钛矿型溶胶粒子产生.

2.4 F-TiO₂ 的吸收光谱图

按照上述优化条件, 我们在介质 pH 值为 1.5、水热温度为 140 °C、水热反应时间为 10 h 的条件下制备出了 F/Ti 为 0.03(原子比)的 F 掺杂 TiO₂ 溶胶, 图 4 所示为这种溶胶经 60 °C 真空干燥所得到的粉末样品的 UV-Vis-DRS 谱图.

从图中可以看出: F 掺杂 TiO₂ 在 400~550 nm 可见光区有明显的吸收现象. 关于这一重要的现象, Yu 等^[12] 认为可能是 TiO₂ 中掺入 F 原子后, 在光的照射下, 形成一个由 Ti³⁺ 组成的浅势, 使 TiO₂ 的带隙能变窄.

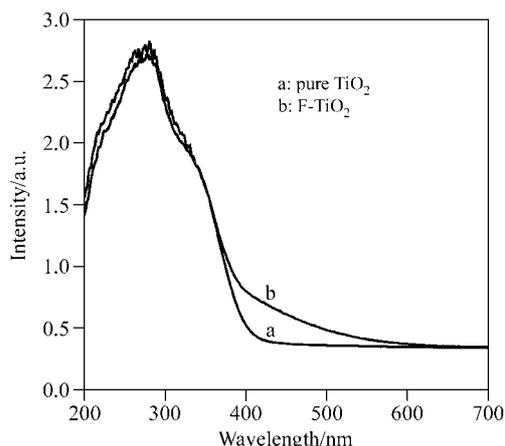


图4 F-TiO₂ 紫外可见漫反射光谱图

Figure 4 UV-Vis-DRS spectra of pure F-TiO₂ and F-TiO₂ powder vacuum dried at 60 °C

由于我们在合成过程中使用的 F 掺杂剂为 NH₄F, 因此我们认为该样品在可见光区有吸收可能与 N 的掺入有关. 通常氮掺杂的 TiO₂ 光催化剂在可见光区有较强的吸收^[13].

2.5 锐钛矿型 F-TiO₂ 溶胶的 TEM 分析

锐钛矿型 F-TiO₂ 溶胶用水直接稀释后所得到的 TEM 图像见图 5. 从图中可以看出: 在 F-TiO₂ 溶胶中, F-TiO₂ 颗粒呈圆球形, 直径大约 6.5 nm, 与 XRD 的分析结果基本相符. 另外从图 5 还可以看出, F-TiO₂ 溶胶不存在颗粒团聚的现象.

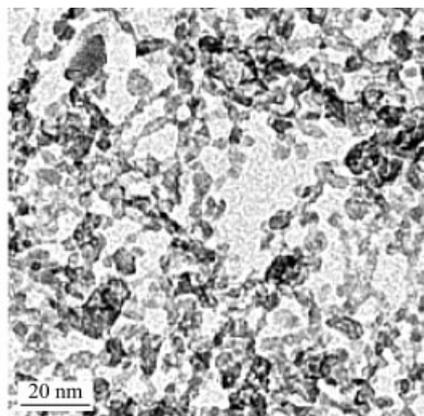


图5 F-TiO₂ 的透射电镜图像

Figure 5 TEM image of F-TiO₂ sol

这个结果进一步证明: 改性沉淀-溶胶-水热晶化法是制备具有锐钛矿结构的 TiO₂ 溶胶的一种有效的方法. 其制得的溶胶粒子的大小可小于 7.0 nm.

2.6 锐钛矿型 F-TiO₂ 溶胶的 FTIR 分析

图 6 是 $n_F/n_{Ti}=0.03$, 140 °C, 水热反应 10 h 制得的 F-TiO₂ 水溶胶的 FTIR 光谱图, 图中 1624 cm⁻¹ 峰为表面吸附的水分子或 TiO₂ 表面羟基 O—H 键弯曲振动峰,

1384 cm⁻¹ 峰是溶胶中 NO₃⁻ 产生的, 在 889.0 cm⁻¹ 处出现一个小峰, 该峰可归属于 Ti—F 的伸缩振动^[14], 700~400 cm⁻¹ 宽带为 Ti—O 键的伸缩振动和弯曲振动. Ti—F 键的事实表明: 在 F-TiO₂ 溶胶中, F 原子取代了 TiO₂ 晶格中的氧进入了 TiO₂ 晶格.

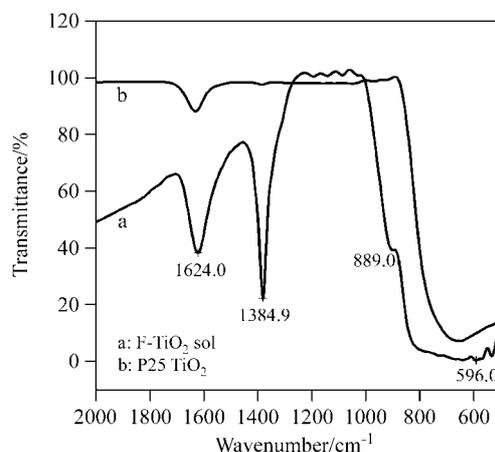


图6 F-TiO₂ 和 P25 TiO₂ FTIR 谱图

Figure 6 FTIR spectra of F-TiO₂ sol and P25 TiO₂

2.7 F-TiO₂ 的热分析

60 °C 真空干燥后 F-TiO₂ 溶胶 TG/DTA 谱图见图 7. 从该谱图我们可以得到许多重要信息. 图中 105.1 °C 的吸热峰是由水和有机物的挥发而产生, 349.3 °C 的放热峰是由有机物的分解而产生, 460.0 °C 小的吸热峰可能对应于无定型纳米粒子向锐钛型 TiO₂ 粒子转化的过程; 在热流曲线中在 645.2 和 745.0 °C 处出现两个相对较小的放热峰, 其中 645.2 °C 处可能是微量碳的氧化峰或氟的挥发放热峰, 其对应的 TG 曲线有 0.40% 的质量损失, 745.0 °C 是由 TiO₂ 的锐钛型向金红石型转变引起的热效应, 无质量的变化. 有趣的是: 通常不掺杂的纯锐钛矿型 TiO₂ 在 600 °C 就大量转化为金红石型^[12], 而我们制

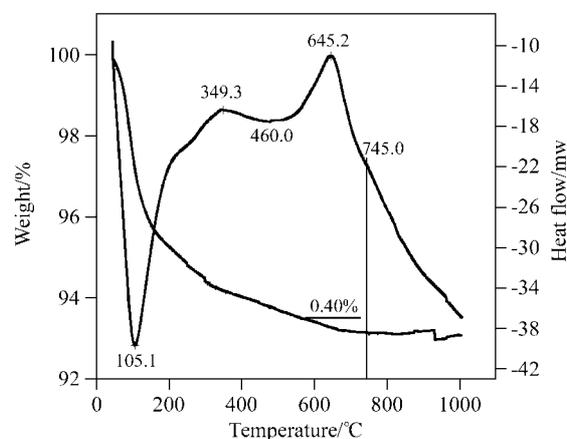


图7 F-TiO₂ 粉末热重-差热分析曲线

Figure 7 TG-DTA curves of F-TiO₂ powder

备的F掺杂的样品实现这一转变的温度却远远高于这一温度. 说明: 氟的掺入可以提高TiO₂从锐钛矿型向金红石型的相变化温度.

2.8 锐钛型 F-TiO₂ 溶胶粒子中氟含量的分析

为了考察F的掺杂及其存在形态, 我们对一系列含F量不等的样品在经过不同温度处理后的F含量进行了分析.

分析方法为氟试剂比色法, 样品的处理步骤为: 先将溶胶样品低温蒸干, 然后经过固体氢氧化钠碱熔、H₂SO₄中和、硫酸-磷酸混合底液蒸馏得到含氟的蒸馏液. 蒸馏液用稀氢氧化钠吸收后用于比色测定, 测定结果见表1.

从表1可以看出: 随着热处理温度的升高, 样品中F的含量逐渐减小, 减小的幅度随F掺入量的增大而增大. 如: 1号样品60℃干燥时的F的摩尔分数为1.86%, 600℃焙烧后的F的摩尔分数为0.16%; 而对于3号样品, 60℃干燥后的F的摩尔分数为5.02%, 而600℃焙烧后的F的摩尔分数仅为0.25%.

按照实验结果, 我们推测: 在溶胶中的氟可能是以自由态、吸附态和结合态三种形式存在的; 自由态的氟即溶于溶剂中的氟, 蒸干过程中部分挥发, 在400℃焙烧时而完全除去; 吸附态的氟指吸附在粒子表面且低温

蒸干未挥发部分, 该状态氟在400℃以下是相对稳定的, 当温度大于600℃时可以发生热分解而完全除去, 这与TG分析曲线相符. 结合态氟即进入TiO₂晶格的氟, 我们认为在经过600℃焙烧后检测到的一部分氟应该为进入粒子晶格的F, 由水热晶化法制备的F-TiO₂溶胶中, n_F/n_{Ti} 在0.3%左右, 与XPS分析结果相符.

2.9 F-TiO₂ 的 XPS 分析

锐钛矿型 F-TiO₂ 溶胶经60℃真空干燥及320℃焙烧处理后的粉末样品的XPS分析图谱见图8. 从图8A可以看出: 在F-TiO₂粉末中主要存在Ti, O两种元素, 另外, 还含有少量的C, F和N三种元素. 其中: C元素可能是反应物残留或仪器本身的油污污染所引起; N元素可能是由TiO₂粒子表面所吸附的含氮化合物(如N₂, NH₃, NH₄⁺等)所产生, 其浓度是N/Ti(at.)=0.008, 并且在N_{1s}高分辨XPS图谱中, 只有400.0 eV峰而没有出现396.0 eV峰, 说明没有检测到由Ti—N结合键结合的氮^[12], 但也有可能是没有除干净TiO₂粒子表面吸附的高浓度含氮化合物, 微量的结合氮仪器检测不到, 但从制备的F-TiO₂在可见光区有较强的吸收来看, N元素可能起到了一定的作用, 有关这一方面还需作进一步的研究.

表1 锐钛矿型 F-TiO₂ 溶胶氟含量

Table 1 Content of fluorine in anatase F-TiO₂ sol

Sample	Dried at 60 °C		Calcined at 400 °C		Calcined at 600 °C	
	(w _F /w _{Ti})/%	(n _F /n _{Ti})/%	(w _F /w _{Ti})/%	(n _F /n _{Ti})/%	(w _F /w _{Ti})/%	(n _F /n _{Ti})/%
1	0.45	1.86	0.43	1.78	0.038	0.16
2	1.14	4.58	0.83	3.36	0.05	0.21
3	1.25	5.02	0.93	3.74	0.06	0.25
4	1.43	5.57	1.14	4.58	0.09	0.38

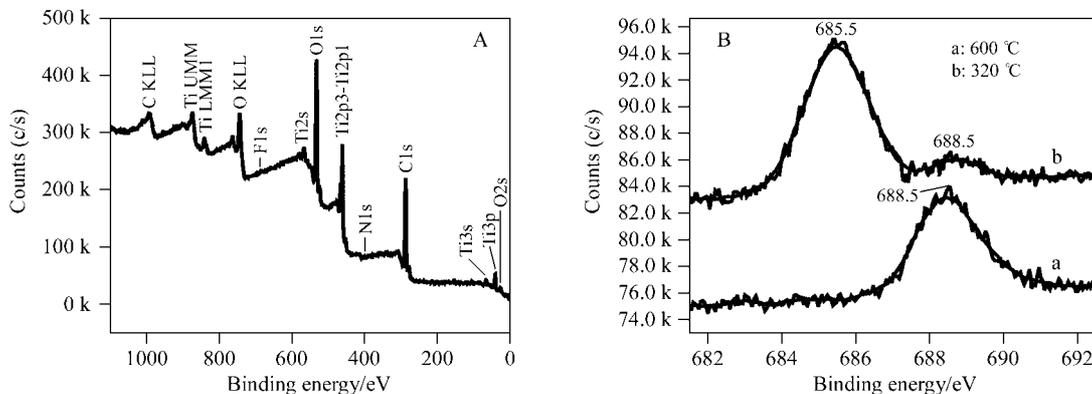


图8 F-TiO₂ 的 XPS 谱图: (A)全谱图; (B)样品于(a) 600 °C, (b) 320 °C 高温煅烧后 F1s 高分辨谱图

Figure 8 XPS of F-TiO₂: (A) survey spectrum of F-TiO₂; (B) F1s spectra of F-TiO₂ calcined at (a) 600 °C and, (b) 320 °C respectively

XPS 检测到的 F 的表面总浓度是 $n_F/n_{Ti}=0.0218$. 图 8(B) 是 F_{1s} 的 XPS 高分辨谱图, 从曲线 b 可以看出: F_{1s} 有两部分组成, 主要部分即结合能 685.5 eV 处, 是由氟离子在 TiO_2 微粒表面吸附所产生, 次要部分即结合能 688.5 eV 处, 是由在酸性介质中的水热条件下, 氟离子取代 TiO_2 凝胶中的表面羟基, 直接与 Ti 原子结合的能力增强所产生, Minero 等^[15]实验证明: F^- 离子趋于取代钛氢氧化物表面羟基而直接与钛原子结合. 从曲线 a 可以看出: 685.5 eV 的峰消失, 说明表面吸附的氟离子挥发完全, 只显示 688.5 eV 的峰, 表明氟进入了 TiO_2 晶格中, 并在 600 °C 时是稳定的. 同时说明氟掺杂(F- TiO_2) 的二氧化钛具有良好的稳定性.

2.10 F- TiO_2 的吸附能力及表面酸度

因锐钛矿型 F- TiO_2 溶胶呈酸性, 而罗丹明 B 溶液的吸光度不受溶液的 pH 值的影响, 所以以罗丹明 B 为模型化合物, 用来评价锐钛矿型 F- TiO_2 粒子的吸附能力. 表 2 是在相同条件(室温, pH=4.5, $\rho(TiO_2)=0.8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 等)下, F- TiO_2 溶胶粒子、纯 TiO_2 溶胶粒子及 P25 TiO_2 对罗丹明 B 的吸附能力. 从表中可以看出: F- TiO_2 粒子的吸附能力($5.64 \times 10^{-7} \text{ mol/g-TiO}_2$)比纯 TiO_2 ($4.45 \times 10^{-7} \text{ mol/g-TiO}_2$), P25 TiO_2 ($2.73 \times 10^{-7} \text{ mol/g-TiO}_2$)都强, 说明氟掺杂是提高 TiO_2 粒子吸附能力一种有效方法.

表面积是影响固体材料吸附性的重要因素, 但纯 TiO_2 与 F- TiO_2 溶胶粒子的粒径相同, 都是 7.0 nm 左右, 所以两者的表面积相近. 另一个重要因素是表面酸度, 表面酸度大, 吸附能力越强. 为了比较, 以甲基红为指示剂, 用正丁胺滴定法测定了 F- TiO_2 溶胶、纯 TiO_2 溶胶真空干燥后再经 320 °C 煅烧粉末及 P25 TiO_2 的表面酸度^[11], 见表 2. 从表 2 可以看出: TiO_2 粒子用 F 掺杂后, 表面酸度大大提高(从 0.055 mmol/g- TiO_2 提高到 0.128 mmol/g- TiO_2).

2.11 氟掺杂的作用机理探索

从 F 掺杂的 TiO_2 溶胶的 FTIR 图谱我们发现: 在 900~700 cm^{-1} 段有一宽的吸收峰, 并在 889 cm^{-1} 有一小峰, 通常这一吸收峰可以归属于 Ti—F 键的产生; 我们还发现 F_{1s} 高分辨 XPS 图谱中, 在 688.5 eV 处有吸收峰, 说明有 Ti—F 结合态的氟存在. 除此之外, 我们还发现 F 掺杂 TiO_2 溶胶粒子的表面酸度增大, 对反应物分

子的吸附增强.

关于氟掺杂的作用机理, Minero^[15]认为在 TiO_2 中掺入氟, 有利于羟基基($\cdot\text{OH}$)的形成, 对于起初的光催化反应而言, $\cdot\text{OH}$ 是重要的活性基团; 氟原子掺杂提高了 TiO_2 溶胶中锐钛矿型粒子的含量, 从而可以增加光催化活性.

我们认为可以从光生载流子的生成和转移来解释 F 掺杂机理, 图 9 是 F- TiO_2 光生载流子转移示意图, 氟掺入 TiO_2 后进入晶格并取代氧, 产生氧空位, 氧空位产生中的电荷的不平衡由 Ti 离子价态的降低来补偿, 产生少量的 Ti^{3+} , Ti^{3+} 在 TiO_2 的带隙间形成一浅势施主能级^[12], 在紫外光的激发下, 光生电子在 Ti^{3+} 的浅势施主能级聚集, 而光生空穴在 TiO_2 的价带聚集, 在 Ti^{3+} 浅势施主能级聚集的电子可以转移给在 TiO_2 表面吸附的 O_2 , 形成高活性的氧负离子自由基 $O_2^{\cdot-}$, 从而抑制光生电子 e^- 和空穴 h^+ 的复合, 提高量子化产率, 空穴与 TiO_2 的表面羟基($\equiv\text{TiOH}$)结合, 形成强氧化性的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和 $\equiv\text{TiOH}\cdot$, 导致新的活性点的形成, 从而使得催化剂的光催化活性得到提高.

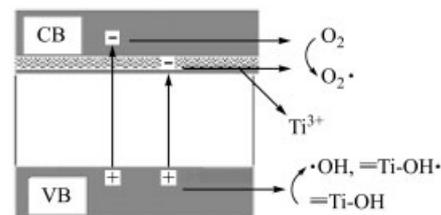


图 9 F- TiO_2 的光生载流子转移示意图

Figure 9 Schematic illustration of F- TiO_2 transfer of TiO_2 photo-excited charge carriers

2.12 F- TiO_2 的光催化活性

为了得到氟掺杂对 TiO_2 光催化活性影响的信息, 用 TiO_2 溶胶, F- TiO_2 溶胶及 P25 对罗丹明 B 在不同光源照射下光降解进行比较研究, 反应过程中, 定时对反应液在波长 490~600 nm 的范围内进行扫描, 计算出最大吸光度减少的百分率作为罗丹明 B 光降解效率, 见图 10. 从图 10(a)可以看出: 在相同条件(光源: 11 W 荧光灯(主波长 420 nm); pH: 3.0; $\rho(TiO_2)=0.8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; 罗丹明 B 的质量浓度 = $5.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)下, 掺氟的 TiO_2 溶胶比未掺

表 2 TiO_2 的吸附能力及表面酸点的数量

Table 2 The adsorption capacities and the amount of surface acid sites of TiO_2 (P25, TiO_2 and F- TiO_2)

Catalyst	Amount of Rhodamine B adsorbed on TiO_2 (mol/g- TiO_2)	Amount of surface acid sites (mol/g- TiO_2)
P25	2.73×10^{-7}	0.076
TiO_2	4.45×10^{-7}	0.055
F- TiO_2	5.64×10^{-7}	0.128

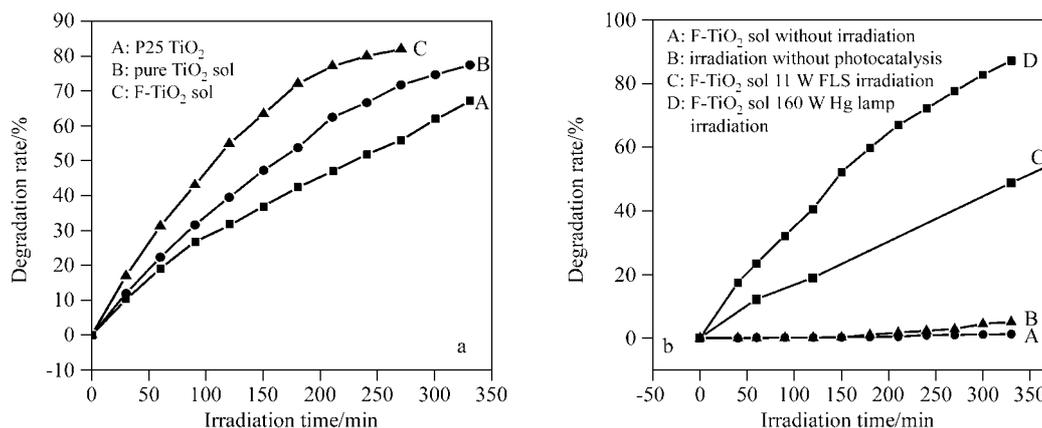


图 10 F-TiO₂ 溶胶的光催化活性: (a)11 W 荧光灯激发; (b)11 W 荧光灯与 160 W 高压汞灯激发比较

Figure 10 Photoactivity of F-TiO₂ sol: (a) irradiation with 11 W FLS lamp; (b) irradiation with 11 W FLS and 160 W high pressure mercury lamp (pH: 3.0; TiO₂: 0.8 g·L⁻¹; RHB: 5.0 mg·L⁻¹)

氟的高 20%, 比 P25 TiO₂ 高 30%。氟掺杂对 TiO₂ 的光催化活性有较大的促进作用; 从图 10(b)也可以看出: F-TiO₂ 的光催化活性与激发光的波长和光强度有较大影响。在无光的条件下, F-TiO₂ 与罗丹明 B 之间无反应, 用 160 W 高压汞灯(主波长: 365 nm, 光强度: 65.2 mW·cm⁻²)照射比用 11 W 荧光灯(主波长 420nm, 光强度: 37.0 mW·cm⁻²)高 50% 以上。

3 结论

以四氯化钛为前驱物, 采用改性的沉淀-溶胶-水热晶化法制备了一种具有锐钛矿型结构的氟掺杂的二氧化钛(F-TiO₂)溶胶; 发现添加 F 可以显著提高催化剂的活性; F 的添加可以促进粒子向锐钛矿型的晶型化; 可以明显增强催化剂的酸性; NH₄F 的添加可以增强催化剂在可见区的光吸收。

References

- Lee, J. H.; Kang, M.; Chong, S. J.; Ogino, K. *Water Res.* **2004**, *38*, 713.
- Choi, J. H.; Choi, U. S.; Han, Y. S.; Hong, Y. G. *US 6576589*, **2001** [*Chem. Abstr.* **2001**, *134*, 302948].
- Xie, Y. B.; Yuan, C. W. *Appl. Catal., B* **2003**, *46*, 251.
- Xiong, G.-X.; Zhang, Y.-H.; Yao, N.; Yang, W.-S. *CN 1323743* **2001** [*Chem. Abstr.* **2001**, *137*, 81043].
- (熊国兴, 张玉红, 姚楠, 杨文胜 中国专利, 1323743, **2001**.)
- Gao, L.; Zhang, Q.-H.; Sun, J.; Chen, S. *CN 1295977* **2001** [*Chem. Abstr.* **2001**, *135*, 313662]. (高濂, 张青红, 孙静, 郑珊, 中国专利, 1295977, **2001**.)
- Seishiro, I.; Hiroaki, T.; Mitsunobu, I.; Takashi, O.; Seiji, H. *JP 2000128535*, **2000** [*Chem. Abstr.* **2000**, *132*, 310394].
- Jing, L.-Q.; Sun, X.-J.; Cai, W.-M.; Li, X.-Q.; Fu, H.-G.; Hou, H.-G.; Fan, N.-Y. *Acta Chim. Sinica* **2003**, *61*, 1241 (in Chinese). (井立强, 孙晓君, 蔡伟民, 李晓倩, 付宏刚, 侯海鸽, 范乃英, *化学学报*, **2003**, *61*, 1241.)
- Xie, Y. B.; Yuan, C. W. *Rear Metals* **2004**, *23*(1), 20.
- Kim, H. Y.; Min, J. H.; Yang, J. S. *KR 2001096626*, **2001** [*Chem. Abstr.* **2001**, *142*, 116934].
- Zhang, Q. H.; Gao, L. *Acta Chim. Sinica* **2005**, *63*, 65 (in Chinese). (张青红, 高濂, *化学学报*, **2005**, *63*, 65.)
- Benesi, H. A. *J. Phys. Chem.* **1957**, *61*, 970.
- Yu, J. C.; Yu, J. G.; Ho, W. K.; Jiang, Z. T.; Zhang, L. Z. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 3808.
- Asahi, R.; Morikawa, T.; Ohwaki, T.; Aoki, K.; Taga, Y. *Science* **2001**, *293*, 269.
- Tsukuma, K.; Akiyama, T.; Yamada, N.; Imai, H. *J. Non-Cryst. Solids* **1998**, *231*, 161.
- Minero, C.; Mariella, G.; Maurino, V.; Pelizzetti, E. *Langmuir* **2000**, *16*, 2632.

(A0510272 YANG, X.; ZHENG, G. C.)