

Zr⁴⁺掺杂TiO₂光催化剂的制备与表征

唐建军¹, 邹原¹, 邓爱华¹, 李荣先²

(1. 深圳职业技术学院深圳市工业节水与城市污水资源化技术重点实验室, 广东 深圳 518055; 2. 深圳清华大学研究院, 广东 深圳 518057)

摘要:以ZrCl₄及TiOSO₄为前驱物,用尿素热分解共沉淀法制备了Zr⁴⁺掺杂TiO₂光催化剂Zr/TiO₂,并用XRD,TEM,BET,FT-IR等表征了其物相及光催化性能.结果表明,Zr⁴⁺掺杂使TiO₂纳米晶粒细化(粒径14~17 nm),比表面积增大,同时有效抑制了TiO₂从锐钛矿到金红石的晶型转变;Zr⁴⁺掺杂使TiO₂表面的羟基数量增加,改善了对苯酚的吸附性能;Zr⁴⁺掺杂提高了TiO₂的光催化活性,以4%Zr/TiO₂作光催化剂,反应100 min后对苯酚的降解率达100%,TOC去除率超过80%.

关键词:光催化;Zr⁴⁺掺杂;苯酚;TiO₂

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2008)05-1026-04

1 前言

自Fujishima等^[1]报道可在TiO₂电极上将水光解成H₂和O₂后,Carey等^[2]成功地将TiO₂光催化技术应用于降解水中的有机污染物,自此TiO₂光催化技术受到广泛关注.光催化具有操作简单、反应条件温和、可降解几乎所有污染物等突出优点,以其解决日益严重的水和空气污染问题的研究发展非常迅速.但TiO₂光催化走向真正的应用目前仍存在困难^[3,4]:(1)光生载流子(空穴-电子对)很容易重新复合,导致量子效率较低(一般不到5%);(2)TiO₂禁带宽度为3.2 eV,激发波长387 nm,属于紫外光区,而太阳光谱中此波长范围不到5%.

为克服这些不足,采用多种手段对TiO₂进行改性,如金属或金属离子掺杂^[5,6]、非金属阴离子掺杂^[7,8]、氢还原TiO₂引入更多的氧空位生成Ti³⁺^[9]、与其他半导体复合^[10,11]等.过渡金属离子掺杂既可在TiO₂晶体引入缺陷,影响电子与空穴复合,又可改善TiO₂的光吸收性能^[12],受到广泛关注.但目前还鲜见Zr⁴⁺掺杂TiO₂的报道,且在为数不多的研究中,一般采用价格昂贵的钛酸四丁酯作前驱物,以工艺复杂的溶胶凝胶法合成^[13-15].

本工作以工业级原料TiOSO₄为前驱物、ZrCl₄为掺杂Zr源,采用一种简易的方法,即尿素热分解共沉淀法,制备Zr⁴⁺掺杂TiO₂光催化剂,研究了Zr⁴⁺掺杂对TiO₂各种性能的影响,并以苯酚为模型污染物,评价Zr⁴⁺掺杂TiO₂光催化剂的光催化活性.

2 实验

2.1 催化剂的制备

取30 mL浓硫酸(96%,AR)用去离子水(Millipore纯

水机,下同)稀释至300 mL,再将100 g TiOSO₄(纯度大于93%)溶入其中,形成A液;取定量ZrCl₄(AR)溶入适量浓硫酸中,形成B液;混合A液和B液,并稀释至4 L;向混合液中加入250 g尿素(AR),于90~100℃温度下持续搅拌至溶液pH值为7,再搅拌3~5 h.用Hitachi CR22GII型高速冷冻离心机分离沉淀物,用去离子水洗涤沉淀物数次,直至母液用2%(ω)BaCl₂溶液检测不到SO₄²⁻为止,再将沉淀物置于恒温干燥箱中(控制温度105℃)烘12~24 h.研磨干燥物并过筛,于500℃的空气气氛下煅烧2 h,即得不同Zr⁴⁺掺杂量的TiO₂光催化剂,记为A%Zr/TiO₂,其中A%表示Zr⁴⁺的质量掺杂量.

2.2 测试和表征

XRD分析采用PANalytical X'Pert Pro型X射线衍射仪,室温,Cu Kα源,40 kV,40 mA,波长λ=0.15406 nm,依据Scherrer公式^[16]计算样品平均粒径.BET比表面积分析采用3H-2000全自动氮吸附比表面仪,粉体形貌的TEM分析采用JEM-1200EX型透射电镜,SEM分析采用JSM-6700F型扫描电镜,FT-IR分析采用Nicolet Magana-IR 550型傅立叶红外光谱仪.

2.3 光催化实验

实验装置为圆柱形套筒光反应器,光源是功率11 W、主波长254 nm的紫外杀菌灯,以石英玻璃作保护套管.实验过程中,首先配制250 mL 100 mg/L的苯酚溶液(AR),以NaOH及HNO₃溶液调节其pH至5;加入250 mg催化剂,避光分散60 min.取样分析暗态吸附后的苯酚浓度,确定苯酚在光催化剂表面的吸附情况.将分散后的悬浊液转移至光反应器中,再开启自来水循

环冷却装置及紫外灯. 间隔一定时间取样, 水样先经高速冷冻离心机分离, 再由 0.45 μm 的微孔滤膜过滤后用于浓度分析.

苯酚浓度分析采用 Waters1525 型高效液相色谱仪, 进样量 20 μL, 流动相乙腈/水(60/40, v/v), 流速 1.0 mL/min, 分离柱 SYMMETRY C18, 4.6 mm×250 mm, 2487 高灵敏度双通道紫外检测器. TOC 分析采用 Shimadzu TOC-VCPH 型总有机碳分析仪, 高灵敏度 TC 催化剂, 温度 680 °C.

3 结果与分析

3.1 催化剂表征

图 1 为 Zr⁴⁺掺杂与未掺杂的 TiO₂ 的 XRD 图谱对比. 可以看出, 在 500 °C 煅烧时, 未掺杂样品由锐钛矿和金红石组成, 而 Zr⁴⁺掺杂后的样品则仅出现锐钛矿衍射峰,

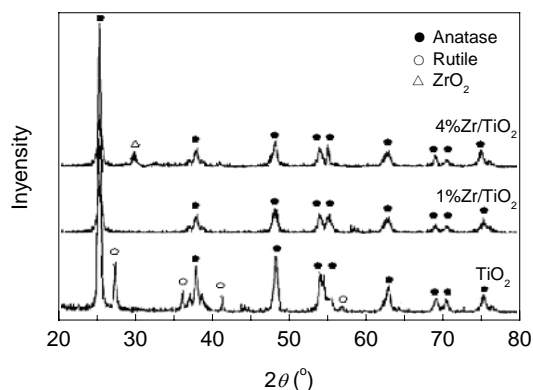
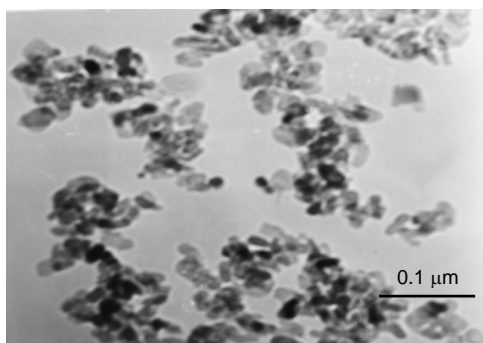
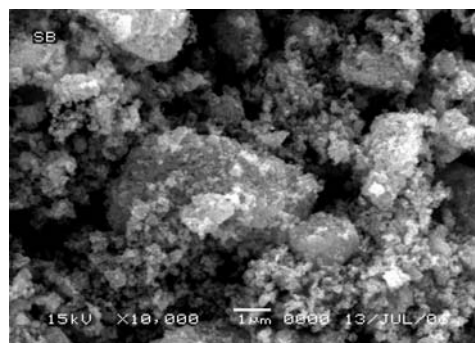


图 1 纯 TiO₂ 与 Zr⁴⁺掺杂 TiO₂ 的 XRD 图谱对比
Fig.1 Comparison of XRD patterns between pure TiO₂ and Zr⁴⁺-doped TiO₂



(a) TEM image



(b) SEM image

图 2 1%Zr/TiO₂ 的 TEM 和 SEM 图
Fig.2 TEM and SEM photographs of 1%Zr/TiO₂

图 3 为不同 Zr⁴⁺掺杂量 TiO₂ 样品的 FT-IR 谱图对比. 3439 及 1600 cm⁻¹ 处为样品表面结合水的 O—H 伸缩振动和弯曲振动特征峰, 700~370 cm⁻¹ 为 Ti—O—Ti 的宽带吸收, 1340 cm⁻¹ 处的弱峰则为 Ti—OH 的特征峰.

说明 Zr⁴⁺的掺杂一定程度上抑制了 TiO₂ 从锐钛矿到金红石的晶型转变. 1%(w)掺杂量的样品没有出现 ZrO₂ 的特征衍射峰, 说明 Zr⁴⁺以取代掺杂形式进入到 TiO₂ 的晶格中; 当掺杂量达 4%(w)时, 在 2θ=30.5° 处开始出现 ZrO₂ 的特征衍射峰, 说明此时 Zr⁴⁺已在 TiO₂ 的晶格中达到饱和, 而有部分游离于晶相外, 以 ZrO₂ 的形式沉积于 TiO₂ 的表面.

如表 1 所示, 掺杂 Zr⁴⁺后 TiO₂ 粒径减小, BET 比表面积则增大; 当 Zr⁴⁺掺杂量达 4%(w), TiO₂ 的粒径开始出现增大的趋势, 从 XRD 谱分析, 可能是因为此时已生成 ZrO₂ 新相并堆积在 TiO₂ 表面. 表 1 同时表明, Zr⁴⁺的掺杂明显改善了 TiO₂ 光催化剂对模型污染物苯酚的吸附性能.

表 1 Zr⁴⁺掺杂 TiO₂ 光催化剂表征结果

Amount of Zr (%, w)	Grain size (nm)	Specific surface area (m ² /g)	Phenol adsorption (mmol/g)
0.0	20.3	64.8	0.188
0.5	16.5	75.5	0.242
1.0	13.6	87.6	0.355
4.0	14.1	87.2	0.372

为进一步了解样品的形貌特征及粒径, 对掺杂 1%(w) Zr⁴⁺的 TiO₂ 样品作 TEM 及 SEM 测试, 如图 2 所示. TEM 结果表明, 样品粒子表面光滑, 呈球形和类球形, 粒径约 20 nm, 与表 1 结果基本一致; SEM 结果表明, 样品的颗粒尺寸在数微米尺度, 且分布不均匀. 由此可见, 本研究制备的 Zr⁴⁺掺杂 TiO₂ 光催化剂存在明显的团聚现象, 是湿法制备纳米颗粒时可能形成一些难以分散的晶体硬团聚所造成的^[17].

图 3 表明, 未掺杂的 TiO₂ 光催化剂的 Ti—OH 峰明显比 Zr⁴⁺掺杂后的弱, 且在 Zr⁴⁺掺杂量由 0.5%(w)增大至 4%(w)时, Ti—OH 峰略呈增强的趋势.

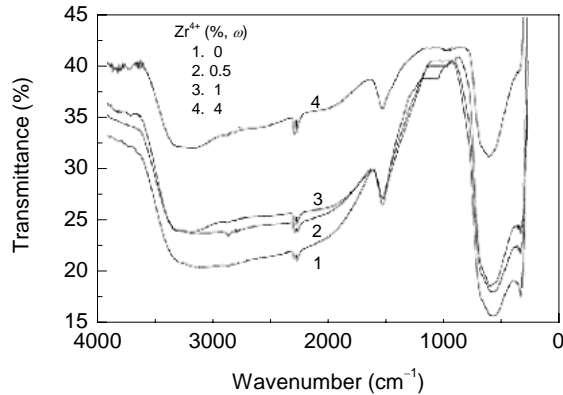
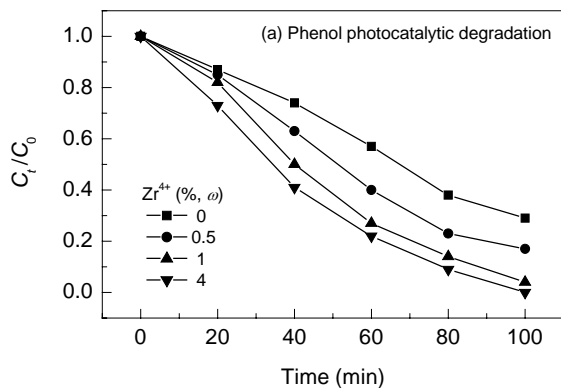


图3 纯TiO₂与Zr⁴⁺掺杂TiO₂的FT-IR图谱对比
Fig.3 Comparison of FT-IR spectra between pure TiO₂ and Zr⁴⁺-doped TiO₂



3.2 光催化实验

图4为不同Zr⁴⁺掺杂量的样品对苯酚的光催化降解情况.可以看出,随着反应的进行,溶液中的苯酚浓度C_t及TOC浓度均不断减小,说明苯酚的降解不仅是其分子结构的破坏,矿化过程也在同步进行;Zr⁴⁺掺杂TiO₂光催化剂的催化活性明显较未掺杂的好,且随Zr⁴⁺掺杂量从0.5%(ω)增大至4%(ω),样品的光催化活性明显增强.以4%Zr/TiO₂作光催化剂,反应100min后,对苯酚的降解率达100%,TOC去除率超过80%.

由以上结果可见,Zr/TiO₂较TiO₂催化活性高是由于Zr⁴⁺的掺杂促使TiO₂晶粒细化和比表面积增大、表面羟基数量增加及对污染物的吸附性能提高所致.

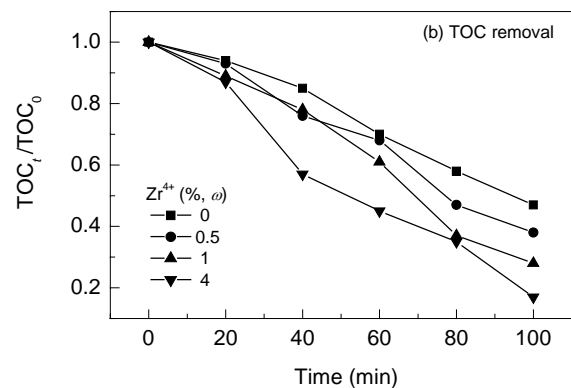


图4 纯TiO₂与Zr⁴⁺掺杂TiO₂光催化降解苯酚及对TOC去除的对比

Fig.4 Comparison of phenol photocatalytic degradation and TOC removal between pure TiO₂ and Zr⁴⁺-doped TiO₂

4 结论

(1) 以TiOSO₄及ZrCl₄为前驱物,采用尿素热分解共沉淀法制备了Zr⁴⁺掺杂TiO₂光催化剂.

(2) 当掺杂量小于4%(ω)时,Zr⁴⁺是以进入TiO₂晶格的形式实现掺杂的.

(3) 由于Zr⁴⁺的掺杂,使TiO₂的粒径减小、比表面积增大、表面羟基数量增加,并改善了对苯酚的吸附性能,从而提高了TiO₂的光催化活性.以4%Zr/TiO₂作光催化剂,反应100min后对苯酚的降解率达100%,TOC去除率超过80%.

参考文献:

[1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode [J]. Nature, 1972, 238(1): 37-38.
[2] Carey J H, Lawrence J, Tosine H M. Photodechlorination of PCB'S in the Presence of Titanium Dioxide in Aqueous Suspension [J]. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 1976, 16(1): 697-701.
[3] Hoai B T, Maithaa K, Eric P, et al. From the Fundamental of Photocatalysis to Its Application in Environmental Protection in Solar Purification of Water in Arid Countries [J]. Res. Chem. Intermed., 2005, 31(4/6): 449-461.

[4] 籍宏伟, 马万红, 赵进才, 等. 可见光诱导 TiO₂ 光催化的研究进展 [J]. 科学通报, 2003, 48(21): 2199-2204.
[5] Ohno T, Tagawa F. Photocatalytic Oxidation of Water by Visible Light Using Ruthenium-doped Titanium Dioxide Powder [J]. J. Photochem. Photobiocchem. A: Chem., 1999, 127(1/3): 107-110.
[6] 苏碧桃, 董娜, 慕红梅, 等. Fe³⁺-CdS/TiO₂ 复合半导体光催化剂的制备与表征 [J]. 精细化工, 2007, 24(9): 856-859.
[7] Asahi R, Ohwika T, Morikawa T, et al. Visible-light Photo-catalysis in Nitrogen-doped Titanium Oxides [J]. Science, 2001, 293(13): 269-271.
[8] 唐建军, 王岳俊, 谢炜平, 等. N/TiO₂ 光催化剂的制备及掺杂过程分析 [J]. 过程工程学报, 2008, 8(1): 172-176.
[9] 刘鸿, 吴合进, 孙福侠, 等. 氢还原二氧化钛光催化降解磺基水杨酸的研究 [J]. 分子催化, 2001, 15(1): 47-50.
[10] Li F B, Gu G B, Li X J. Preparation, Characterization and Photo-catalytic Behavior of Y₂O₃/TiO₂ Composite Semiconductor Nanopowder [J]. J. Rare Earth, 2001, 19(3): 187-191.
[11] 陈顺玉, 李旦振, 付贤智, 等. SnO₂ 掺杂对 TiO₂/Si 纳米复合材料性能的影响 [J]. 分子科学学报, 2007, 23(1): 18-21.
[12] 唐建军, 邹原, 张伟, 等. Fe/TiO₂ 光催化降解水溶液中的 4-氯苯酚 [J]. 环境污染与防治, 2008, (2): 21-24.
[13] Gao B F, Ma Y, Cao Y A, et al. Preparation and Photocatalytic Properties of Ti_{1-x}Zr_xO₂ Solid Solution [J]. Chin. J. Chem., 2007, 25(4): 484-489.

- [14] 刘国光, 张锋, 谢友海, 等. Zr/TiO 纳米颗粒的制备及其光催化活性 [J]. 环境科学学报, 2006, 26(5): 846–850.
- [15] 毕怀庆, 袁文辉, 韦朝海. 掺锆纳米 TiO₂ 制备表征及其对光催化活性的影响 [J]. 材料科学与工程学报, 2004, 22(1): 98–101.
- [16] 张立德, 牟其美. 纳米材料学 [M]. 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 1994. 95.
- [17] 唐玉朝, 黄显怀, 俞汉青, 等. N 掺杂 TiO₂ 光催化剂的制备及其可见光活性研究 [J]. 无机化学学报, 2005, 25(11): 1747–1751.

Preparation and Characterization of Zr⁴⁺-doped TiO₂ Photocatalyst

TANG Jian-jun¹, ZOU Yuan¹, DENG Ai-hua¹, LI Rong-xian²

(1. Key Lab. Ind. Water Conservation & Municipal Wastewater Resour. Technol. Shenzhen, Shenzhen Polytechnic, Shenzhen, Guangdong 518055, China;

2. Research Institute of Tsinghua University in Shenzhen, Shenzhen, Guangdong 518057, China)

Abstract: Zr⁴⁺-doped TiO₂ photocatalyst was prepared by urea thermal decomposition and homogeneous co-precipitation method using TiOSO₄ and ZrCl₄ as precursors, the phase and photocatalytic activity of Zr/TiO₂ were characterized by XRD, TEM, BET and FT-IR techniques. XRD results indicate that Zr⁴⁺-doped TiO₂ has small crystal size (14 to 17 nm) and large specific surface area, and phase transformation from anatase to rutile is effectively inhibited. FT-IR results indicate that the presence of Zr⁴⁺-dopet in TiO₂ accelerates its surface hydroxyl groups, and improves the adsorption characteristics of phenol. Photocatalysis results indicate that Zr⁴⁺ doping increases photocatalytic activity of TiO₂, the degradation rate of phenol and removal rate of TOC after 100 min reaction reach as high as 100% and 80% respectively with 4%Zr/TiO₂ photocatalyst.

Key words: photocatalysis; Zr⁴⁺ doping; phenol; TiO₂