

银、氟双元素改性 TiO₂ 光催化材料的性能

孙彤¹, 翟玉春², 马培华³

(1. 渤海大学化学化工学院, 辽宁 锦州 121000; 2. 东北大学材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110004;
3. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008)

摘要: 以多孔泡沫镍为载体, 采用水热合成法制备了 Ag 修饰和 Ag-F 共改性多孔 TiO₂ 光催化材料, 用多种方法对其进行表征, 并评价了其在水中罗丹明 B 的降解性能. 罗丹明 B 的光催化降解反应符合零级动力学规律, TiO₂ 中主要成分为锐钛矿型纳米 TiO₂ 晶体, 经 500 °C 煅烧 0.5 h 后光催化性能提高. Ag 修饰 TiO₂ 的光催化性能随 Ag 修饰量的增加先升高后下降, Ag 修饰量大于 0.6% 时, 其光催化性能又提高, 最佳 Ag 修饰量为 1.2%. 煅烧处理使样品的光催化性能提高, 当 Ag 修饰量为 0.8% 时, 其光催化性能最优. 1.2% Ag 和 2.0% F 共改性的多孔光催化材料的光催化性能远优于单一 Ag 修饰材料.

关键词: 纳米 TiO₂; 光催化材料; 银; 氟

中图分类号: O643; X703

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2009)02-0368-07

1 前言

自 1972 年 Fujishima 等^[1]报道纳米 TiO₂ 光催化应用研究以来, 光催化氧化技术受到广泛关注. 由于有机污染治理主要采用的物理化学方法和生物化学方法存在运行费用高、产生二次污染等缺点, 人们一直在研究新的处理方法以代替传统方法. 近年来, 利用光催化方法降解有机污染物的研究较为广泛, 该方法利用光能借助于光催化剂将有机污染物矿化为 CO₂, H₂O 和其他无机小分子物质, 基本无二次污染物产生^[2]. 在各类光催化剂中, 纳米 TiO₂ 由于具有光催化性能稳定、无毒、能处理的污染物种类多等优点, 受到广泛重视^[3-5].

十几年来的研究表明, 催化剂的固定技术是影响光催化技术推广应用的重要因素^[6-8]. 泡沫镍是具有特定尺寸的多孔泡沫金属, 具有三维网状结构, 表面积较大, 能使水或气体顺利通过, 且镍金属具有较强的耐腐蚀性, 可能成为催化剂的优良载体. 金属离子掺杂^[9,10]、贵金属修饰^[11]、半导体复合^[12]对纳米 TiO₂ 的光催化性能均有不同程度的改进, 采用非金属改性试剂对样品改性也有报道^[13-15]. 孙彤等^[16]在实验室已经制备出了多孔泡沫镍为载体的 Sr 掺杂和 Sr-F 共掺杂改性多孔光催化材料, 结果表明, Sr 掺杂改变了样品中纳米 TiO₂ 的晶体结构, 对其光催化性能的提高有促进作用. 在此基础上, 本工作采用水热合成法, 以 AgNO₃ 为贵金属改性剂对泡沫镍负载的纳米 TiO₂ 光催化材料进行改性, 并对 Ag 修饰样品进行 F 改性, 探讨样品光催化性能改变的原因.

2 实验

2.1 试剂与仪器

试剂: TiCl₄, NH₃·H₂O, AgNO₃, NaF, 罗丹明 B 均为分析纯, 泡沫镍市购, 蒸馏水自制.

主要仪器: D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪(日本理学公司), Philips EM400T 型透射电子显微镜(荷兰 Philips 公司), SSX-550 型扫描电子显微镜(日本岛津公司), 380 FT-IR 光谱仪(美国 Thermo 公司), UV2550 型紫外分光光度计(日本岛津公司), ESCALAB 型能谱仪(美国 Thermo 公司), 79-1 型磁力加热搅拌器(江苏江阴科研器械厂), 722N 可见分光光度计(上海精密科学仪器有限公司), PHS-2F 数字 pH 计(上海精密科学仪器有限公司), 紫外灯(上海汇诚电子仪器总厂), 日光灯(佛山电器照明股份有限公司), SXZ-4-10 箱式电阻炉(北京电炉厂), 高压反应釜(自制).

2.2 实验方法

2.2.1 泡沫镍负载光催化材料的制备

强搅拌下将 10 mL TiCl₄ 缓慢加入 100 mL 持续搅拌的蒸馏水中, 得白色悬浊液. 继续搅拌, 将 40 mL 浓氨水缓慢加入悬浊液中, 停止加氨水后, 继续搅拌约 10 min, 得白色浆糊状溶液. 80 °C 烘干, 研磨, 得 Ti(OH)₄ 白色粉末.

取相同质量的泡沫镍于自制反应釜中, 加入 Ti(OH)₄ 粉体 5 g, pH 值为 11 的氨水 80 mL 及 AgNO₃, NaF 等改性物质, 搅拌均匀后, 封闭反应釜, 于 140 °C 恒温反应 6 h, 自然冷却至室温, 取出样品后烘干^[17], 部分

样品于 500 °C 煅烧处理 0.5 h. 将样品中的泡沫镍取出, 置于装有蒸馏水的烧杯中, 水浴振荡 10 min, 取出后烘干, 得泡沫镍负载 TiO₂ 光催化材料. 对样品进行 SEM, XRD, TEM, FT-IR, UV-Vis, XPS 检测.

2.2.2 样品的光催化性能测定

将实验制备的样品置于 50 mL 5 mg/L 的罗丹明 B 溶液中, 暗态吸附 2 h 至溶液吸光度稳定, 说明样品对罗丹明 B 的吸附已饱和. 将体系置于 30 W 主波长 254 nm 的紫外灯下, 在液层厚度 2.5 cm、灯距液面距离 11 cm 的条件下进行光催化降解实验, 每 1 h 取样 1 次, 用分光光度计测定降解过程中罗丹明 B 溶液在最大吸收波长 554 nm 处的吸光度, 计算罗丹明 B 溶液浓度.

3 结果与讨论

3.1 XRD 分析

图 1 为实验制备的光催化材料粉体的 XRD 检测结果. 由图可知, 实验所制样品的主体均为锐钛矿型 TiO₂, 经 500 °C 煅烧处理后晶型也未发生转变. 但煅烧后样品的 XRD 衍射峰更加尖锐, (105)晶面($2\theta=53.95^\circ$)和(211)晶面($2\theta=55.11^\circ$)的衍射峰分离, (116)晶面($2\theta=68.84^\circ$)和(220)晶面($2\theta=70.35^\circ$)的衍射峰分离, 由煅烧前两峰复合的宽衍射峰演变为分离良好的独立衍射峰, 说明煅烧使 TiO₂ 的结晶发育更加良好. 在谱图中未发现 Ag, F 及其化合物的晶体衍射峰, 说明 Ag, F 可能以某种状态掺杂进入锐钛矿型 TiO₂ 晶格内, 或其生成的新相总量很少. 利用(101)晶面($2\theta=25.32^\circ$)衍射峰的半高宽, 采用 Scherrer 公式计算得样品的晶体粒径见表 1. 由表可知, 煅烧使样品的晶体粒径增大, Ag 改性和 Ag-F 共改性对水热合成过程中形成的锐钛矿型 TiO₂ 晶体粒

径基本无影响, 而煅烧后样品的晶体粒径小于未改性样品, 说明改性阻止了煅烧过程中晶体长大.

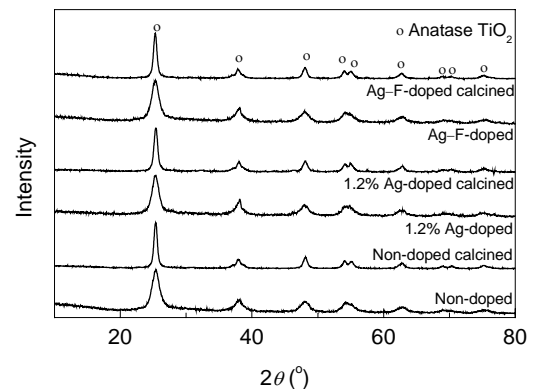


图 1 光催化剂粉体的 XRD 分析结果

Fig.1 XRD spectra of the photocatalyst powders

表 1 样品的晶体粒径

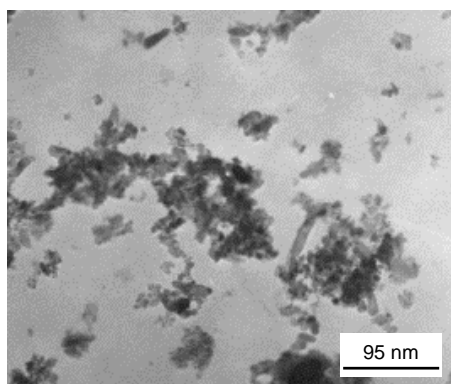
Table 1 Crystal diameters of TiO₂ (nm)

Sample	Non-doped	Ag-doped	Ag-F-doped
Non-calcined	6.3	7.1	6.5
Calcined	16.7	12.8	14.0

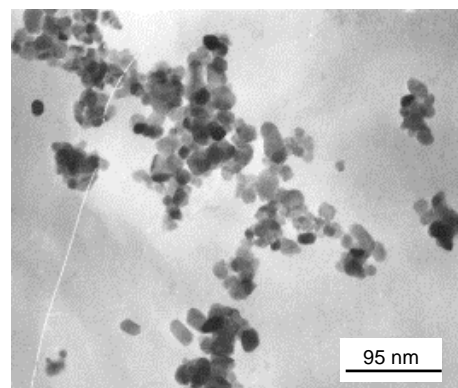
3.2 样品的 TEM 分析

图 2 为 Ag 修饰的纳米 TiO₂ 粉体的透射电镜形貌, 由图 2(a)可知, Ag 修饰改性样品中纳米粉体分散较均匀, 但有部分团聚现象, 粉体颗粒为多边形, 粒径约 8~10 nm.

由图 2(b)可见, Ag 修饰改性样品经 500 °C 煅烧后, 粉体形状发生了变化, 分散状态比煅烧前明显改善, 晶体颗粒长大, 约 15~20 nm, 说明煅烧使晶体颗粒长大的同时基本未发生晶粒之间的烧结成团. TEM 检测结果表明, 未改性样品和 Ag-F 共掺杂改性样品的纳米粉体为球形, 分散状态良好(图略).



(a) 1.2% Ag doped sample



(b) 1.2% Ag doped calcined sample

图 2 光催化剂粉体的透射电镜形貌

Fig.2 TEM micrographs of the photocatalyst powders

3.3 样品的 SEM 分析

图 3 为样品的扫描电镜形貌, 由图 3(a), 3(b)可见,

未改性的载体表面负载的纳米粉体呈颗粒状, 部分呈片状层叠, 分散不均匀. 而经煅烧处理后的载体表面纳米

粉体的负载状态未发生改变,但负载颗粒长大,说明煅烧使样品中纳米粉体晶粒之间烧结成团.还可观察到煅烧使载体表面负载颗粒量有所增加,可能是由于纳米粉体与催化剂载体发生了某种化学反应,使纳米粉体在煅烧之后与载体的结合力增强,经水浴振荡清洗后仍能更多地负载于载体表面.

由图 3(c), 3(d)可见, Ag 修饰改性的纳米粉体呈颗

粒状,分散相对均匀,负载量小,个别团聚粉体以熔融盐状态负载.而经煅烧处理后纳米粉体的负载状态未发生改变,但负载颗粒长大.由图 3(e), 3(f)可见, Ag-F 共掺杂改性样品中的纳米粉体呈颗粒状负载于载体表面,分散不均匀.而煅烧处理后纳米粉体呈熔融盐状负载于载体表面,负载颗粒数量有所增加,颗粒与载体之间的接触面积增大.

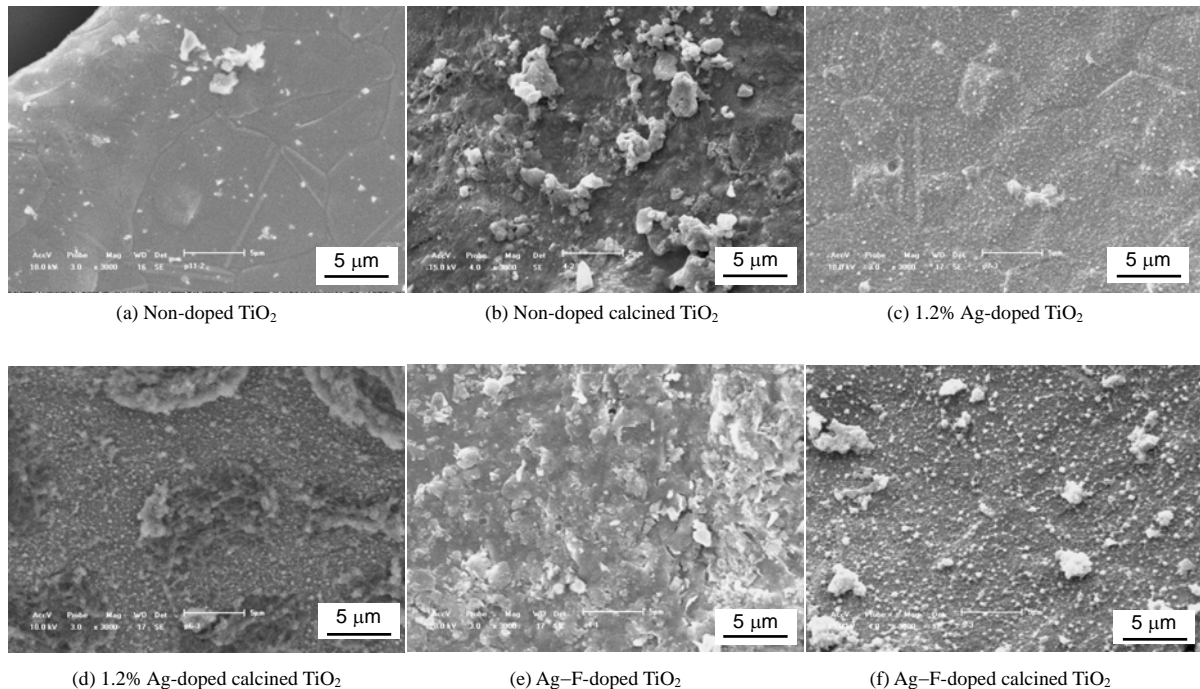


图3 样品的扫描电镜形貌
Fig.3 SEM images of the samples

3.4 样品的 FT-IR 分析

图 4 为与样品同时制备的纳米 TiO_2 粉体的红外光谱图. 3420 , 1624 , 3190 和 1406 cm^{-1} 处的吸收峰说明未煅烧样品内部纳米颗粒间存在毛细孔水和表面吸附水,改性后样品的纳米颗粒之间的毛细孔水、表面吸附水和结构水量略有减少,说明改性使样品的亲水性下降.同时可见,样品经煅烧处理后结构水分子消失,毛细孔水和表面吸附水量均减少.

样品在 $700\sim 420 \text{ cm}^{-1}$ 处强度较高的宽吸收峰为纳米 TiO_2 八面体中的 $\text{Ti}-\text{O}$ 键振动吸收峰,未掺杂样品经煅烧处理后该吸收峰宽化,且有部分紫移,说明煅烧处理后样品的 $\text{Ti}-\text{O}$ 键振动频率加强,这可能是由于纳米 TiO_2 晶格发育更加完整, $\text{Ti}-\text{O}$ 键缩短,验证了 XRD 检测分析结果.图中曲线表明, Ag 改性样品在 $700\sim 420 \text{ cm}^{-1}$ 处的宽吸收峰比未改性样品的相应吸收峰尖锐,且吸收峰红移,说明改性使样品中纳米 TiO_2 晶体的 $\text{Ti}-\text{O}$ 键振动频率减弱. Ag-F 共改性样品经煅烧处理后 $700\sim$

420 cm^{-1} 的吸收峰变窄,峰谷不平滑,且有红移现象发生,说明共改性使样品中纳米 TiO_2 晶体的 $\text{Ti}-\text{O}$ 键振动强度减弱.分析认为,在煅烧处理后, F 掺杂进入了纳米 TiO_2 晶体的晶格内部,造成了晶格膨胀,使部分 $\text{Ti}-\text{O}$ 键长度增加,振动频率减弱.

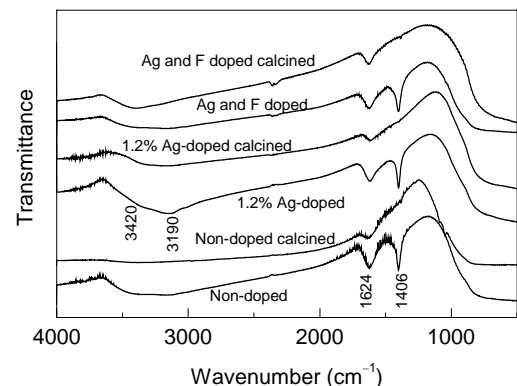


图4 光催化剂粉体的红外光谱图
Fig.4 FT-IR spectra of the photocatalyst powders

3.5 样品的 UV-Vis 分析

图 5 为与样品同时制备的纳米 TiO₂ 粉末的紫外-可见漫反射光谱图. 由图可见, 样品在煅烧处理后, 对紫外光的吸收能力减弱, 对可见光的吸收能力增强, 且吸收边红移. 这是由于煅烧处理使纳米晶体的粒径长大, 量子尺寸效应减弱, 禁带宽度减小, 与 XRD 分析结果一致. Ag 改性样品的吸收边红移较大, 煅烧处理后红移加剧, 对日光的响应能力加强. 分析认为, 这是由于改性后 Ag 沉积于纳米 TiO₂ 晶体表面, 形成 Schottky 势垒, 改变了光催化过程中纳米 TiO₂ 晶体表面光生电子和光生空穴的复合历程, 延长了光生空穴的寿命. Ag-F 共改性样品的吸收边也发生红移, 但红移程度较单一 Ag 改性样品差. 分析认为, 这是由于 Ag 沉积于纳米 TiO₂ 晶体表面, 形成 Schottky 势垒和 F 掺杂进入纳米 TiO₂ 晶格, 引起纳米 TiO₂ 晶格畸变共同作用的结果.

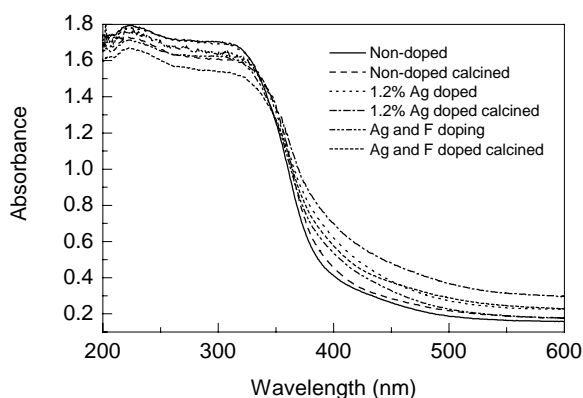


图 5 光催化剂粉末的紫外-可见漫反射光谱图
Fig.5 UV-Vis spectra of the TiO₂ photocatalyst powders

3.6 样品的 XPS 分析

图 6 为样品中 Ni 元素的 X 光电子能谱(XPS)分析结果. 由图 6(a)可见, 未改性样品经煅烧处理后, 在

855.6 eV(A)处有一个谱峰, 强度较弱, 该峰对应于 NiO 中 Ni 的 3p 3/2 峰^[18], 说明样品中有少量 NiO 生成. 在 853.15 eV(B)处强度更弱的峰对应于 NiTi 中 Ni 的 3p 3/2 峰, 说明样品中有少量 NiTi 生成. 由图 6(b)可见, Ag-F 共掺杂改性样品在 855.6 eV 处的峰加强, 即 NiO 的生成量增加, 说明在水热合成过程中就有 NiO 生成, 且在水热体系中加入改性试剂, 使载体中的 Ni 更多地参与了反应, 生成少量 NiO 与纳米 TiO₂ 复合在一起. 谱图中 861.1 eV(B)处的峰是由于 Ni²⁺ 的 3d 轨道有未成对电子存在造成的衍射峰多重分裂形成的, 其分裂值为 5.5 eV. 853.3 eV(C)处的峰是 Ni⁰ 的 3p 3/2 谱峰, 表明样品的纳米粉体中存在 0 价态 Ni, 说明在水热合成过程中, 由于 Ag-F 共掺杂改性使载体中的单质 Ni 脱离泡沫 Ni 基体, 进入纳米粉体中. 858.2 eV(D)处的峰是 NiF₂ 中 Ni 的 2p 3/2 谱峰, 说明在水热合成过程中有 NiF₂ 生成.

由图 6(c)可见, Ag-F 共掺杂改性样品经煅烧处理后, 855.0 eV(A)处的峰比图 6(b)中相应的谱峰有所加强, 该峰也对应于 NiO 中的 2p 3/2 谱峰, 即在煅烧处理后样品中 NiO 的生成量又有所增加, 说明在煅烧处理过程中, 载体中的 Ni 部分被氧化生成 NiO, 更多的 NiO 与纳米 TiO₂ 晶体复合在一起, 有利于光催化过程中光生电子和光生空穴的分离, 为样品的光催化性能提高做出贡献. 由于 Ni²⁺ 的 3d 轨道有未成对电子存在造成的 860.3 eV(B)处的多重分裂衍射峰强度同样有所增加. 图中 853.8 eV(C)处的谱峰表明样品的纳米粉体中存在 Ni⁰, 说明在煅烧处理后, 纳米粉体中仍有 0 价态 Ni 存在. 858.2 eV(D)处的峰是 NiF₂ 中 Ni 的 2p 3/2 谱峰, 该峰强度比煅烧前加强, 说明在水热合成过程中生成的 NiF₂ 在煅烧处理后较多地存在于样品中.

图 7 为样品中 Ag 元素和 F 元素的 XPS 分析结果. 由图 7(a)可见, Ag 与 F 共掺杂改性样品 367.9 eV 处的

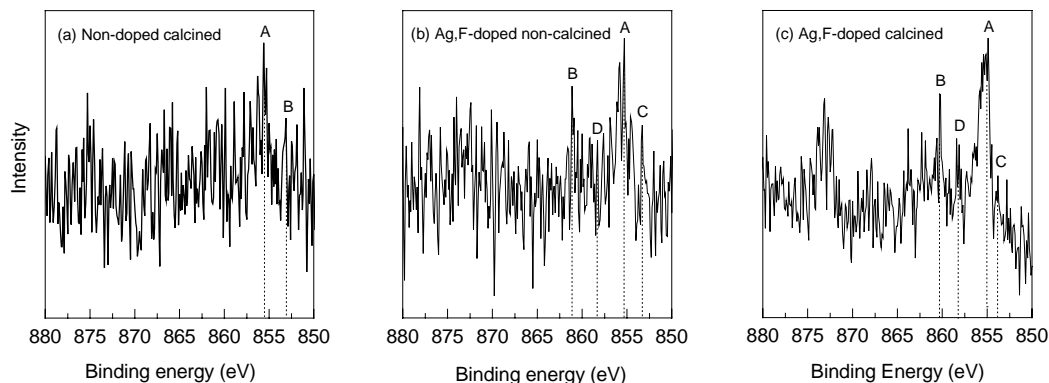


图 6 TiO₂ 样品的 Ni 2p X 光电子能谱图
Fig.6 XPS Ni 2p spectra of the TiO₂ samples

峰(A)对应 Ag^0 的 3d 5/2 谱线, 说明样品中存在还原态的 Ag. 367.7 eV 处的峰(B)对应 AgF 中 F 的 3d 5/2 谱线, 说明水热合成反应过程中生成了 AgF.

由图 7(b)可见, 经煅烧处理后, 对应 Ag^0 的 3d 5/2 谱线的 368.1 eV 处的峰(A)比图 7(a)中相应的谱峰加强, 说明煅烧处理后样品催化剂内的 Ag^0 含量增加, 可能是煅烧处理后纳米粉体发生了晶粒之间的烧结, 使水热合成体系内的 Ag^0 与纳米粉体之间的结合力也增强, 更多地以 0 价态存在于样品的纳米粉体的晶体表面. 367.7 eV 处的峰(B)对应 AgF 中 F 的 3d 5/2 谱线加强, 说明水热合成反应过程中生成的 AgF 在煅烧处理后较多地存在于样品中, 在水浴振荡后没有被洗掉. 367.4 eV 处的

峰(C)对应 AgO 中 Ag 的 3d 5/2 谱线, 说明煅烧处理后样品的纳米粉体中有 AgO 生成. 但在 XRD 分析中没有发现 Ag 和 AgO 的衍射峰, 可能是由于其生成量较少, 或以小团簇形态较均匀地弥散在 TiO_2 纳米微晶之间或存在于颗粒纳米 TiO_2 晶体表面.

由图 7(c), 7(d)可见, Ag 与 F 共掺杂改性样品 682.7 eV 处的谱峰(A)对应 AgF 中 F 的 1s 峰, 进一步说明样品中有 AgF 生成. 685.1 eV 处的谱峰(B)对应 NiF_2 中 F 的 1s 峰, 进一步说明样品中有 NiF_2 生成. 此外, 在 683~686 eV 之间出现多个吸收峰, 表明样品中 F 以 -1 价存在, 说明 Ag 与 F 共掺杂改性使 F 进入纳米 TiO_2 晶格.

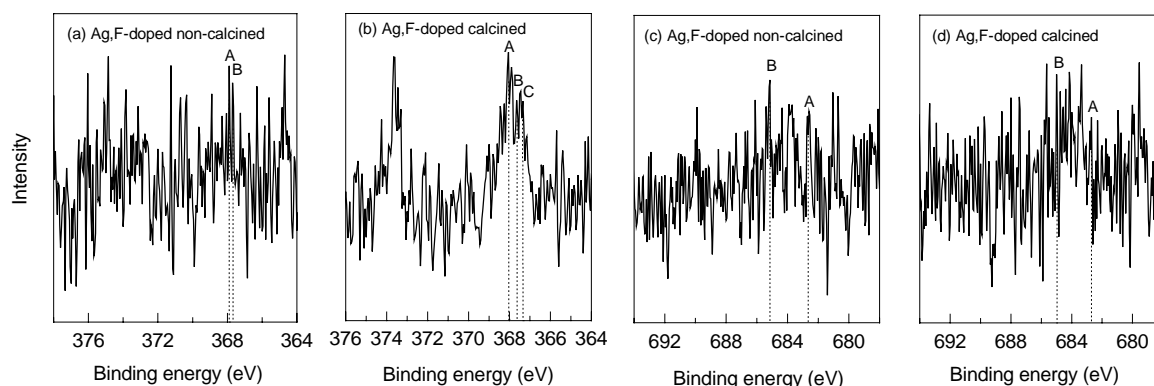


图7 TiO_2 样品的 Ag 3d 和 F 1s X 光电子能谱图
Fig.7 XPS spectra of Ag 3d and F 1s of the TiO_2 samples

3.7 样品光催化性能分析

采用 $C_t = C_0 - kt$ 对样品光催化降解罗丹明 B 的反应过程进行零级反应动力学分析^[19], 式中 C_t 为 t 时刻罗丹明 B 溶液的浓度(mg/L), C_0 为罗丹明 B 溶液的初始浓度(mg/L), k 为反应速率常数[mg/(L·h)], t 为反应时间(h). 结果见表 2. 动力学模拟的相关系数均在 0.99 以上, 即样品对水中罗丹明 B 的光催化降解反应严格符合零级动力学规律, 说明催化材料上的催化活性中心浓度很高, 反应物分子在催化剂表面吸附达饱和状态, 反应速率完全由催化剂表面的光生电子和空穴的数量决定, 而与反应物初始浓度无关.

由表 2 可见, 随着 Ag 修饰量的增加, Ag 修饰改性的光催化材料的光催化性能提高, 当 Ag 修饰量为 0.2% 时, 样品的光催化性能较好, 继续增加 Ag 修饰量, 样品的光催化性能下降, Ag 修饰量大于 0.6% 时, 样品的光催化性能又提高, 1.2% 时光催化反应速率比未改性样品提高 44.2%. 煅烧处理使样品的光催化性能提高, 当 Ag 修饰量为 0.8% 时, 样品的光催化性能最优, 比未改性样品的光催化反应速率提高 82.2%, 继续增加 Ag 修

饰量, 样品的光催化性能又下降.

表 2 样品对水中罗丹明 B 的光催化降解反应速率常数
Table 2 Reaction rate constant of photocatalytic degradation of Rhodamine B solution

Doped amount	Reaction rate constant, k [mg/(L·h)]	
	Un-calcined TiO_2	Calcined TiO_2
0	0.138	0.185
0.20% Ag	0.186	0.199
0.40% Ag	0.173	0.267
0.60% Ag	0.144	0.292
0.80% Ag	0.148	0.337
1.00% Ag	0.169	0.299
1.20% Ag	0.199	0.274
1.20% Ag+2.0% F	0.606	0.666

分析认为, 在水热合成体系中加入 AgNO_3 后, Ag 以 0 价态形式沉积于纳米 TiO_2 晶体表面形成 Schottky 势垒. 在光催化过程中, 光生电子被捕获而延长了光生空穴的寿命, 使其有更多机会与催化剂颗粒表面吸附的 H_2O 或 OH^- 发生反应, 生成具有强氧化活性的 $\cdot\text{OH}$, 提高样品的光催化性能. 当 Ag 修饰量继续增加时, 由于表面捕获了电子的陷阱过多, 与迁移至晶体表面的光生空穴距离减小, 两者之间发生了简单复合, 使样品的光

催化性能下降。Ag 修饰量过大时, 样品中有部分 Ag⁺ 残留于纳米 TiO₂ 晶体表面, 而 Ag 具有 0, +1, +2 三种价态, Ag⁺ 既可捕获电子形成 Ag, 又可捕获空穴形成 Ag²⁺, 即在纳米 TiO₂ 晶体上构成了浅势捕获势阱, 更有利于光生电子和光生空穴的分离, 使其有更多的机会生成 ·O₂⁻, ·OH 等活性基团, 表现为样品的光催化性能提高。

水热合成法制备的 1.2% Ag-2.0% F 共掺杂改性样品的光催化降解反应经零级动力学模拟的相关系数均达 0.99, 即该降解反应完全符合零级反应动力学规律。样品的光催化降解反应速率常数为 0.606 mg/(L·h), 煅烧处理后样品的反应速率常数为 0.666 mg/(L·h), 其光催化降解性能明显优于 Ag 改性样品。综合分析认为, 由于 Ag 和 F 参与了水热合成锐钛矿型纳米 TiO₂ 的反应, 形成了 Ag 和 NiO, 均匀分散于纳米 TiO₂ 晶体表面和晶格间隙内, 在纳米 TiO₂ 晶体表面形成 Schottky 势垒, 或与锐钛矿型纳米 TiO₂ 晶体构成半导体复合结构, 在光催化过程中延长了光生电子和光生空穴的寿命, 是样品光催化性能提高的因素之一。同时, 由于 Ag-F 共掺杂改性使 F 掺杂进入纳米 TiO₂ 晶格代替其中的 O 位, 造成了纳米 TiO₂ 晶格膨胀, 样品在紫外光的照射下产生更多的光生电子和光生空穴, 是导致样品光催化性能提高的又一因素。比较 Ag-F 共掺杂改性样品与作者前期制备的 Sr-F 共掺杂改性样品的光催化性能^[6], 两者差异不大, 说明 Ag 修饰与 Sr 掺杂对纳米 TiO₂ 的改性结果相近。

煅烧使样品光催化剂晶体的尺寸增加、晶格发育更加完好, 将导致样品的光催化性能下降。但煅烧处理后样品中纳米 TiO₂ 晶体表面的 Ag 沉积量增加, 且有 AgO 生成, 与纳米 TiO₂ 形成半导体复合体系, 同时, 载体中的 Ni 部分被 O₂ 氧化形成更多的 NiO, 增加了 NiO 在纳米 TiO₂ 中的复合量, 为样品光催化性能的提高做出贡献。此外, 煅烧处理使载体表面光催化剂的负载量和负载强度增加, 也是样品光催化性能提高的因素之一。

4 结论

(1) Ag 修饰改性样品和 Ag-F 共掺杂改性样品对水中罗丹明 B 的光催化降解反应严格符合零级反应动力学方程式, 为表现零级反应。

(2) Ag 修饰样品的主要成分为锐钛矿型纳米 TiO₂ 晶体, 纳米颗粒为多边形, 晶体颗粒间结构水略有减少, 亲水能力下降, 纳米 TiO₂ 晶体的 Ti—O 键振动强度减弱, 对紫外光吸收加强, 吸收边红移, 样品光催化性能提高 44.2%, 最佳修饰量为 1.2%; 煅烧处理后, 晶体发育更加良好, 晶体粒径增大, 催化剂负载量增加, 晶体

颗粒间结构水消失, 吸收边红移, 样品光催化性能提高 82.2%, 最佳修饰量为 0.8%。

(3) 1.2% Ag 与 2.0% F 共改性样品的主体为锐钛矿型 TiO₂, 纳米粉体颗粒为球形, 有部分团聚, 晶体颗粒间吸附水和结构水均减少, 吸收边红移, 水热过程中基体 Ni 参与了反应, NiO 和 AgF 弥散于纳米 TiO₂ 晶体表面形成半导体复合结构, Ag 沉积于纳米 TiO₂ 晶体表面形成 Schottky 势垒, F 掺杂进入纳米 TiO₂ 晶格造成晶格膨胀, 导致样品的光催化性能提高; 煅烧处理后 NiO, AgO, AgF 弥散于纳米 TiO₂ 晶体表面, 促进了样品光催化性能的提高。

参考文献:

- [1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical Photocatalysis of Water at a Semiconductor Electrode [J]. *Nature*, 1972, 238: 37-38.
- [2] Marta M, Elena S. Photocatalytic Degradation of Formic and Benzoic Acids and Hydrogen Peroxide Evolution in TiO₂ and ZnO Water Suspensions [J]. *J. Photochem. Photobiol. A*, 2006, 180(1/2): 15-22.
- [3] 籍宏伟, 马万红, 黄应平, 等. 可见光诱导 TiO₂ 光催化的研究进展 [J]. *科学通报*, 2003, 48(21): 2199-2203.
- [4] Anpo M, Takeuchi M. The Design and Development of Highly Reactive Titanium Oxide Photocatalysts Operating under Visible Light Irradiation [J]. *J. Catal.*, 2003, 216(1/2): 505-516.
- [5] 刘鑫, 刘福田, 张宁, 等. 可见光活性纳米 TiO₂ 光触媒研究进展 [J]. *陶瓷学报*, 2006, 127(1): 139-144.
- [6] 仇雁翎, 马俊华, 赵建夫, 等. 石英棒负载 TiO₂ 光催化膜的制备、表征与降解性能 [J]. *环境污染治理技术与设备*, 2005, 6(1): 36-39.
- [7] Wang X X, Lian W H, Fu X Z, et al. Structure, Preparation and Photocatalytic Activity of Titanium Oxides on MCM-41 Surface [J]. *J. Catal.*, 2006, 238(1): 13-20.
- [8] Yang G J, Li C J, Han F, et al. Thin Microstructure and Photocatalytic Performance of High Velocity Oxy-fuel Sprayed TiO₂ Coatings [J]. *Solid Films*, 2004, 466(1/2): 81-85.
- [9] Zhang W J, Li Y, Zhu S L, et al. Copper Doping in Titanium Oxide Catalyst Film Prepared by DC Reactive Magnetron Sputtering [J]. *Catal. Today*, 2004, 93/95(Complete): 589-594.
- [10] Wang Y M, Liu S W, Lü M K, et al. Preparation and Photocatalytic Properties of Zr⁴⁺-doped TiO₂ Nanocrystals [J]. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2004, 215(1/2): 137-142.
- [11] Zhang F, Wolf G K, Wang X H, et al. Surface Properties of Silver Doped Titanium Oxide Films [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2001, 148(1): 65-70.
- [12] Li X Z, Li F B, Yang C L, et al. Photocatalytic Activity of WO₃-TiO₂ under Visible Light Irradiation [J]. *J. Photochem. Photobiol. A*, 2001, 141(2/3): 209-217.
- [13] Gandhe A R, Fernandes J B. A Simple Method to Synthesize N-doped Rutile Titania with Enhanced Photocatalytic Activity in Sunlight [J]. *J. Solid State Chem.*, 2005, 178(9): 2953-2957.
- [14] Ho W, Yu J C, Lee S. Low-temperature Hydrothermal Synthesis of S-doped TiO₂ with Visible Light Photocatalytic Activity [J]. *J. Solid State Chem.*, 2006, 179(4): 1171-1176.
- [15] 周武艺, 曹庆云, 唐绍裘, 等. 硫掺杂纳米 TiO₂ 的掺杂机理及可见光催化活性的研究 [J]. *无机材料学报*, 2006, 21(4): 776-782.

- [16] 孙彤, 翟玉春, 马培华. 锶、氟双元素改性 TiO₂ 光催化材料性能研究 [J]. 功能材料, 2008, 39(2): 186–190.
- [17] 闫鹏飞, 周德瑞, 王建强, 等. 水热法制备掺杂铁离子的 TiO₂ 纳米粒子及其光催化反应研究 [J]. 高等学校化学学报, 2002, 23(12): 2317–2321.
- [18] 刘世宏, 王当慈, 潘承璜. X 射线光电子能谱分析 [M]. 北京: 科学出版社, 1988. 296–360.
- [19] 王正烈, 周亚平, 李松林, 等. 物理化学(下册), 第 4 版 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2002. 203–204.

Performance of Ag and F Doped TiO₂ Photocatalytic Materials

SUN Tong¹, ZHAI Yu-chun², MA Pei-hua³

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Bohai University, Jinzhou, Liaoning 121000, China;

2. School of Material and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang, Liaoning 110004, China;

3. Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, Qinghai 810008, China)

Abstract: TiO₂ photocatalytic materials with silver, silver and fluorin doping, and porous nickel as carrier were prepared by hydrothermal method. The samples were characterized by XRD, TEM, SEM, FT-IR, UV-Vis and XPS. The photocatalytic performances of the samples were estimated by degrading Rhodamine B. The photocatalytic degradation of Rhodamine B follows the zero order reaction kinetics. The base of samples is anatase titanium oxide. After calcination at 500 °C for 0.5 h, the photocatalytic performance of materials has been improved. Increasing silver-doped amount, the photocatalytic performance of samples increases and then decreases. When the silver-doped amount is more than 0.6%, the photocatalytic performance of material increases with its doping, the optimum doping dosage is 1.2%. The photocatalytic performances increase by calcining, Ag optimum doping dosage is 0.8%. The photocatalytic performances of 1.2% silver and 2.0% fluorin jointly doped samples are better than those with silver singly.

Key words: nanometer titanium dioxide; photocatalytic material; silver; fluorin