

# 利用多孔树脂制备碳掺杂纳米 $\text{TiO}_2$ 及其优异的光催化性能

和东亮<sup>1</sup>, 孟祥举<sup>1</sup>, 陶艳春<sup>2</sup>, 张琳<sup>1</sup>, 肖丰收<sup>1</sup>

(1 吉林大学无机合成与制备化学国家重点实验室, 吉林长春 130012;

2 吉林大学超分子国家重点实验室, 吉林长春 130012)

**摘要:** 采用多孔树脂和钛酸四丁酯为起始物制备出碳掺杂的纳米  $\text{TiO}_2$  ( $\text{RN}_{700}\text{A}_{550}$ )。该材料的 SEM 和比表面积测定表明,  $\text{RN}_{700}\text{A}_{550}$  具有与 P25 类似的高分散性, 这归因于多孔树脂的存在强烈限制了纳米粒子的团聚。另外, 多孔树脂的使用还造成了样品的碳掺杂(大约 1.0%)。罗丹明 B 的光降解实验表明,  $\text{RN}_{700}\text{A}_{550}$  不仅在可见光而且在紫外光激发条件下都显示了比 P25 更高的光催化活性。

**关键词:** 二氧化钛; 多孔树脂; 碳掺杂; 光降解; 可见光; 紫外光

中图分类号: O643

文献标识码: A

利用  $\text{TiO}_2$  光催化降解有机污染物是当前材料和催化领域的研究热点之一<sup>[1]</sup>。由于常规  $\text{TiO}_2$  需要紫外光来激发, 而紫外光只占太阳光组成的 5%<sup>[2]</sup>, 因此人们通过掺杂来提高  $\text{TiO}_2$  在可见光激发条件下的催化活性。金属元素<sup>[3~6]</sup>和非金属元素<sup>[7~10]</sup>, 特别是碳掺杂可以有效降低  $\text{TiO}_2$  的禁带宽度, 从而增加  $\text{TiO}_2$  在可见光激发条件下的活性。但与商用  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 相比, 这些碳掺杂的

$\text{TiO}_2$  制备方法复杂, 比表面积较低, 在紫外光激发下的光催化活性并没有得到提高。

本文利用多孔树脂的孔道隔离氧化钛粒子, 经进一步的碳化和氧化后, 制备出碳掺杂的纳米  $\text{TiO}_2$  (图 1)。这种碳掺杂的  $\text{TiO}_2$  具有与 P25 类似的高分散性, 光催化降解罗丹明 B 的研究表明, 该材料不仅在可见光而且在紫外光激发下都表现出更优异的光催化活性。

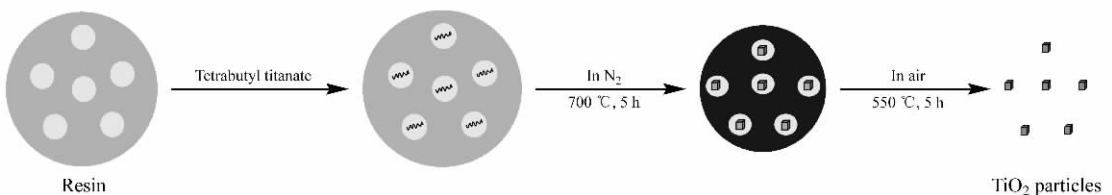


图 1 利用树脂合成纳米  $\text{TiO}_2$  的过程

Fig 1 Synthesis of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles with a porous resin

标准合成过程如下。将 40 ml 乙醇(分析纯)与 10 ml 去离子水混合, 然后加入树脂(丹东特种树脂厂的 D113 大孔树脂)。搅拌下, 向混合液中缓慢滴加 7.5 ml 钛酸四丁酯(分析纯)。水解 24 h 后, 放入 80 °C 烘箱烘干, 然后在氮气中于 700 °C 焙烧 5 h, 在空气中于 550 °C 焙烧 5 h。得到的纳米  $\text{TiO}_2$  样品命名为  $\text{RN}_{700}\text{A}_{550}$ , 在这里 R,  $\text{N}_{700}$  和  $\text{A}_{550}$  分别代表

多孔树脂的使用、氮气焙烧温度和空气焙烧温度。作为对比, 不加入树脂合成的样品记为  $\text{N}_{700}\text{A}_{550}$ 。

图 2 给出了商用 P25 (购买于 Degussa 公司) 有或没有多孔树脂存在下制备的  $\text{TiO}_2$  的 XRD 谱(采用 Siemens D5005 型衍射仪, 40 kV, 30 mA,  $\text{Cu K}_\alpha$ ,  $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ )。可以看出, P25 和没有多孔树脂存在下所制备的  $\text{TiO}_2$  是锐钛矿和金红石的混

收稿日期: 2008-09-08.

联系人: 肖丰收. Tel: (0431) 85168590; Fax: (0431) 85168624; E-mail: fsxiao@mail.jlu.edu.cn.

基金来源: 国家自然科学基金(20573044).

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版(<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18722067>).

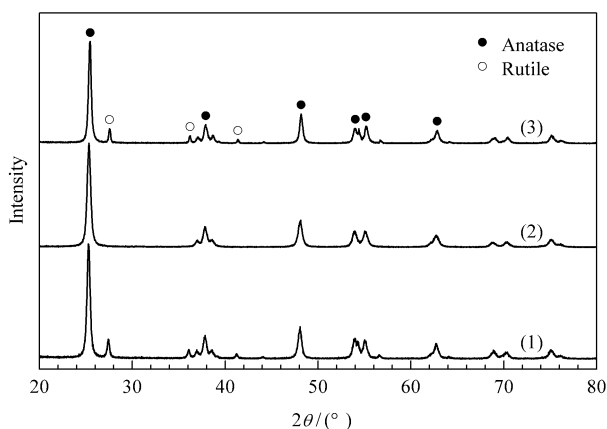


图 2 不同  $\text{TiO}_2$  样品的 XRD 谱

Fig 2 Wide-angle XRD patterns of  $\text{TiO}_2$  samples

- (1) Degussa P25 ; (2)  $\text{RN}_{700}\text{A}_{550}$  ( synthesized by using porous resin and calcination at 700 °C in  $\text{N}_2$  and at 550 °C in air );  
 (3)  $\text{N}_{700}\text{A}_{550}$  ( synthesized by calcination at 700 °C in  $\text{N}_2$  and at 550 °C in air without using porous resin )

相<sup>[4,8]</sup>, 而采用多孔树脂合成的样品  $\text{RN}_{700}\text{A}_{550}$  却是单一的锐钛矿晶形. 这说明多孔树脂的使用抑制了金红石晶相的生长, 这可能与碳包覆于  $\text{TiO}_2$  表面从而影响金红石相生长有关<sup>[7]</sup>.

图 3 给出了  $\text{RN}_{700}\text{A}_{550}$  和  $\text{N}_{700}\text{A}_{550}$  的 SEM 照片 (使用 JEOL JSM-6700F 型电镜). 由图可以看出,  $\text{RN}_{700}\text{A}_{550}$  具有较好的分散性, 这归于多孔树脂的存

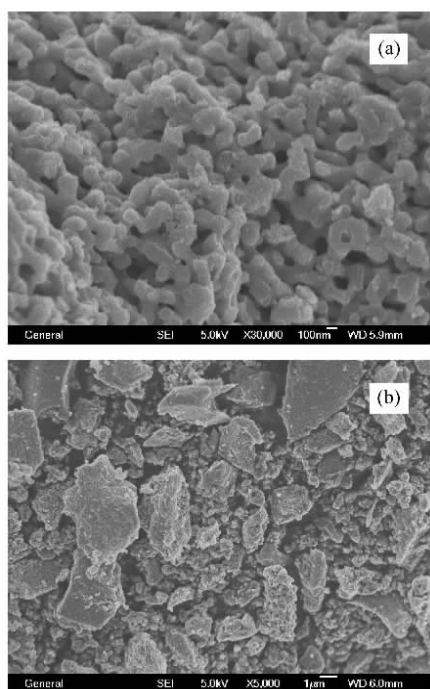


图 3 不同  $\text{TiO}_2$  样品的扫描电镜照片

Fig 3 SEM images of  $\text{RN}_{700}\text{A}_{550}$  (a) and  $\text{N}_{700}\text{A}_{550}$  (b)

在很好地阻碍了  $\text{TiO}_2$  纳米粒子的团聚. 该结果与样品的比表面积测定结果一致,  $\text{RN}_{700}\text{A}_{550}$  的比表面积 ( $50 \text{ m}^2/\text{g}$ ) 与 P25 ( $49 \text{ m}^2/\text{g}$ ) 相近, 而  $\text{N}_{700}\text{A}_{550}$  的比表面积 ( $19 \text{ m}^2/\text{g}$ ) 则较低. 进一步通过碳元素分析发现  $\text{RN}_{700}\text{A}_{550}$  样品含有大约 1% 左右的碳. 这些结果表明, 多孔树脂的使用不仅提高了  $\text{TiO}_2$  的比表面积, 而且还实现了碳掺杂.

图 4(a) 给出了 P25,  $\text{RN}_{700}\text{A}_{550}$  和  $\text{N}_{700}\text{A}_{550}$  在可见光激发下降解罗丹明 B 的光催化活性.  $\text{RN}_{700}\text{A}_{550}$  显示出比 P25 更高的光催化转化速率, 该结果显然与碳的掺杂改变了  $\text{TiO}_2$  的禁带宽度有关<sup>[9]</sup>. 这被紫外-可见吸收光谱结果 (图 5) 所证实, 与 P25 相比,  $\text{RN}_{700}\text{A}_{550}$  在可见光部分出现了吸收.

图 4(b) 给出了 P25,  $\text{RN}_{700}\text{A}_{550}$  和  $\text{N}_{700}\text{A}_{550}$  在紫外光激发下的光催化活性.  $\text{RN}_{700}\text{A}_{550}$  显示出了

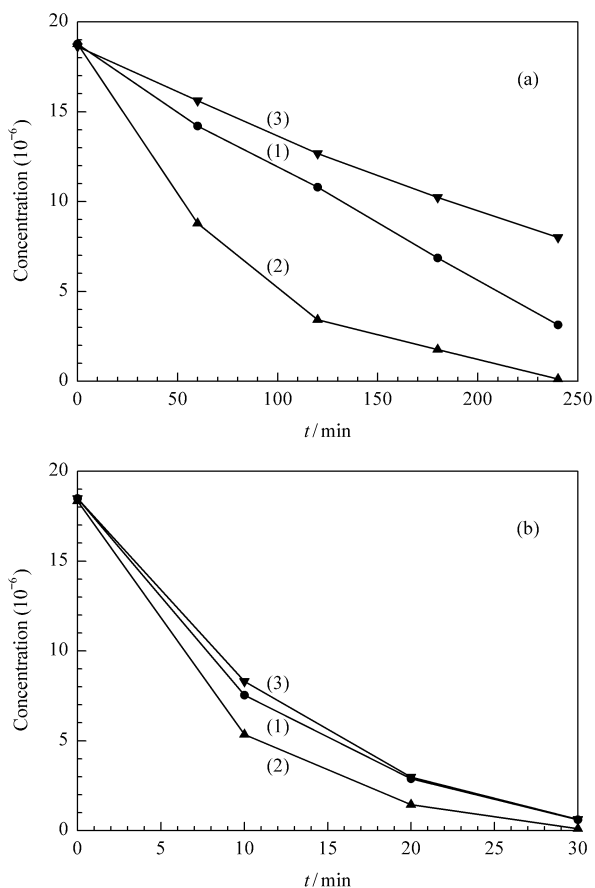


图 4 不同  $\text{TiO}_2$  催化剂在可见光和紫外光下对罗丹明 B 的降解

Fig 4 Dependence of photocatalytic activity on time in rhodamine B degradation over P25 (1),  $\text{RN}_{700}\text{A}_{550}$  (2), and  $\text{N}_{700}\text{A}_{550}$  (3) under visible light (a) and UV light (b) (Reaction conditions : 0.05 g of catalyst ; 80 ml of rhodamine B ; Philips 125 W halogen-lamp ( $\lambda > 400 \text{ nm}$ ) and Philips 125 W Hg-lamp as visible and UV light source , respectively . )

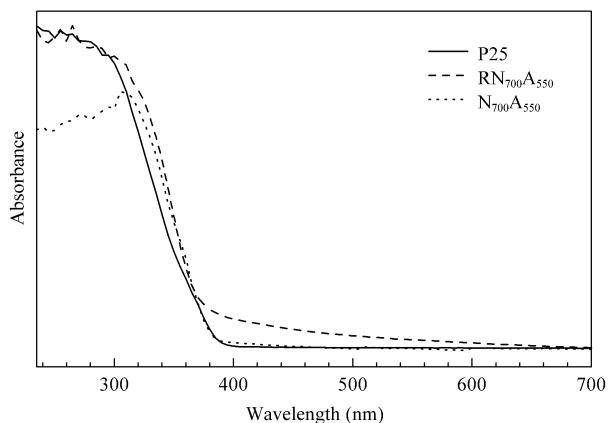


图 5 不同 TiO<sub>2</sub> 样品的紫外吸收光谱

Fig 5 UV-Vis absorption spectra of P25, RN<sub>700</sub>A<sub>550</sub>, and N<sub>700</sub>A<sub>550</sub>

比 P25 更高的紫外光催化活性,这显然与 RN<sub>700</sub>A<sub>550</sub> 的特点有关. RN<sub>700</sub>A<sub>550</sub> 具有与 P25 类似的高分散性和结晶度以及单一的锐钛矿相,而高分散性、高结晶度和锐钛矿相的氧化钛都可以提高其紫外光下的催化性能<sup>[10]</sup>. 相对地, N<sub>700</sub>A<sub>550</sub> 的比表面积较小,而且没有碳的掺杂,因而不仅在可见光而且在紫外光下的催化活性都较低.

总之,本文报道了使用多孔树脂和钛酸四丁酯为起始物通过醇水处理、氮气和空气中焙烧制备碳

掺杂的纳米 TiO<sub>2</sub>. 该材料具有与商用 P25 相当的比表面积,不仅在可见光而且在紫外光条件下显示出比 P25 更优异的光催化性能. 这对制备新型氧化钛光催化材料和光降解有机污染物具有重要意义.

### 参 考 文 献

- 1 Fujishima A, Honda K. *Nature*, 1972, **238**(5358):37
- 2 Levinson R, Berdahl P, Akbari H. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2005, **89**(4):319
- 3 陈恩伟, 银董红, 宋慧娟, 龚黎明, 喻宁亚. 催化学报 (Chen E W, Yin D H, Song H J, Gong L M, Yu N Y. *Chin J Catal*), 2006, **27**(4):344
- 4 Zhang J, Xu Q, Feng Zh Ch, Li M J, Li C. *Angew Chem Int Ed*, 2008, **47**(9):1766
- 5 黄翠英, 张澜萃, 李晓辉. 催化学报 (Huang C Y, Zhang L C, Li X H. *Chin J Catal*), 2008, **29**(2):163
- 6 董芳, 杨冬梅, 张敏, 杨建军. 催化学报 (Dong F, Yang D M, Zhang M, Yang J J. *Chin J Catal*), 2007, **28**(11):958
- 7 Lin L, Lin W, Zhu Y X, Zhao B Y, Xie Y Ch, He Y, Zhu Y F. *J Mol Catal A*, 2005, **236**(1-2):46
- 8 Wu Q P, Li D Zh, Hou Y D, Wu L, Fu X Zh, Wang X X. *Mater Chem Phys*, 2007, **102**(1):53
- 9 Khan S U M, Al-Shahry M, Ingler W B Jr. *Science*, 2002, **297**(5590):2243
- 10 Li D, Haneda H, Hishita S, Ohashi N. *Chem Mater*, 2005, **17**(10):2596

## Synthesis of Carbon-Doped TiO<sub>2</sub> Using Porous Resin and Its Excellent Photocatalytic Properties

HE Dongliang<sup>1</sup>, MENG Xiangju<sup>1</sup>, TAO Yanchun<sup>2</sup>, ZHANG Lin<sup>1</sup>, XIAO Fengshou<sup>1\*</sup>

(<sup>1</sup> State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, Jilin, China; <sup>2</sup> State Key Laboratory of Supramolecular Structure and Materials, Jilin University, Changchun 130012, Jilin, China)

**Abstract**: Carbon-doped titanium oxide (RN<sub>700</sub>A<sub>550</sub>) nanocrystals were successfully synthesized using porous resin and tetrabutyl titanate as starting materials. SEM and surface area measurements show that RN<sub>700</sub>A<sub>550</sub> has high dispersion similar to commercial P25. This is attributed to the presence of porous resin, which strongly limits the aggregation of TiO<sub>2</sub> nanocrystals in the synthesis. Additionally, the use of porous resin results in the carbon doping of TiO<sub>2</sub> (about 1%). Very importantly, photocatalytic degradation of rhodamine B shows that RN<sub>700</sub>A<sub>550</sub> has higher activity than P25 under the irradiation of both visible and ultraviolet light.

**Key words**: titania; porous resin; carbon doping; photocatalytic degradation; visible light; ultraviolet light