

P 掺杂量对纳米 TiO₂ 结构及其光催化甘油水溶液制氢性能的影响

田野¹, 桑换新^{1,2}, 王希涛^{2,*}

¹天津市环境保护科学研究院, 天津 300191

²天津大学化工学院, 天津 300072

摘要: 以钛酸丁酯为前驱体, 以 NaH₂PO₄ 为掺杂离子给体, 采用溶胶-凝胶法制备了系列 P 掺杂的 TiO₂ 光催化剂, 运用 N₂ 吸附-脱附、透射电子显微镜、X 射线衍射、傅里叶变换红外吸收光谱、激光拉曼光谱、紫外-可见光漫反射等技术对催化剂进行了表征。结果表明, 适量掺杂的 P 可以进入 TiO₂ 骨架中, 而掺杂量过高时, P 将溶解于 TiO₂ 晶格间隙中; P 掺杂后的 TiO₂ 均为具有介孔结构的锐钛矿晶型纳米颗粒, 其晶粒变小, 分散度明显提高。适量 P 掺杂增大样品的比表面积, 并使得 TiO₂ 禁带内引入杂质能级, 降低了禁带能量, 增加了光生电子和空穴的分离性能, 提高了 TiO₂ 的吸光性能。光催化甘油水溶液制氢反应结果表明, P 掺杂的 TiO₂ 表现出远高于纯 TiO₂ 的光催化活性; 5%P 掺杂样品在紫外光和模拟太阳光辐射下, 其最高产氢速率可分别达 1838 和 209 μmol/(g·h)。这与掺 P 后晶粒变小、比表面积增大、禁带能量降低以及光生电子和空穴的分离性能增加有关。

关键词: 磷; 掺杂; 二氧化钛; 纳米颗粒; 光催化; 甘油水溶液; 制氢

中图分类号: O643 文献标识码: A

收稿日期: 2012-03-30. 接受日期: 2012-05-26.

*通讯联系人. 电话: (022)27402972; 电子信箱: wangxt@tju.edu.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (20806059).

Effects of P Doping Amount on Structure and Photocatalytic Performance of TiO₂ for H₂ Production from Glycerol Solution

TIAN Ye¹, SANG Huanxin^{1,2}, WANG Xitao^{2,*}

¹Tianjin Academy of Environmental Sciences, Tianjin 300191, China

²College of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China

Abstract: Using tetrabutyl-titanate and sodium dihydrogen phosphate as raw materials, TiO₂ and P⁵⁺-doped TiO₂ semiconductors were prepared by the sol-gel method. Their pore distribution, crystal structure, surface compositions, and photoabsorption properties were investigated by N₂ adsorption-desorption, X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, FT-Raman, transmission electron microscopy and UV-Vis diffuse reflectance spectrum. The results show that P⁵⁺-doped TiO₂ exists in nano-particles of anatase phase with mesoporous structure. P⁵⁺-doped TiO₂ samples exhibit much smaller crystallite size and much higher specific surface area than pure TiO₂. P-doped TiO₂ samples show an extension of light absorption into the visible region, which mainly originates from the doping process with the formation of new energy level of P⁵⁺ between conductor band and valence band of TiO₂ to reduce the energy gap and the electron-hole recombination rate. The P⁵⁺-doped TiO₂ samples display improved photocatalytic activity for H₂ production from glycerol solution, and 5% P⁵⁺-doped TiO₂ shows a maximum H₂ production rate of 1838 μmol/(g·h) under UV irradiation and 209 μmol/(g·h) under simulated-solar irradiation, respectively, which is related to the decrease of crystal particles, increase of specific surface area, and the reduce of the energy gap and the electron-hole recombination rate.

Key words: phosphorus; doping; titanium dioxide; nano-particle; photocatalysis; glycerol solution; hydrogen production

Received 30 March 2012. Accepted 26 May 2012.

*Corresponding author. Tel: +86-22-27402972; E-mail: wangxt@tju.edu.cn

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (20806059).

TiO₂ 作为一种功能材料而广泛应用于电子、陶瓷、涂料、催化和太阳能电池等领域。自 Fujishima

等^[1]在 n 型半导体 TiO₂ 单晶电极上发现水的光催化分解制氢以来, TiO₂ 因其无毒、稳定性好、催化活性高等优点而广泛用于光催化降解有机物和光解水制氢领域。但是, 本征 TiO₂ (带隙约为 3.2 eV) 只能吸收 $\lambda < 380$ nm 的紫外光, 无法充分利用占太阳光谱约 43% 的可见光 ($\lambda = 400\sim 750$ nm)^[2-4]。为了提高其对太阳能的利用率, 必须使 TiO₂ 的激发光谱移向可见光段。

众多研究表明, 非金属元素 (N, S, F, P, B 等) 的掺杂能够有效降低 TiO₂ 禁带宽度, 使其在可见光区吸收增强。其中, P 掺杂能提高 TiO₂ 的比表面积, 减小其晶粒尺寸, 抑制锐钛矿型 TiO₂ 向金红石相转化, 并且在可见光区存在吸收尾, 从而有效地提高 TiO₂ 的可见光催化性能^[5-14]。Shi 等^[7]发现采用 Na₂HPO₄ 作为前驱体制备的 P 掺杂 TiO₂ (P-TiO₂), 具有比纯 TiO₂ 更高的可见光催化性能。Ozaki 等^[8]制备了多种元素改性的 TiO₂ 光催化剂, 研究其物理性质及可见光催化乙醛分解性能。结果表明, P-TiO₂ 具有最佳光解性能。Jin 等^[11]采用水热法制备了 P-TiO₂, 在可见光辐射下其催化甲基蓝降解性能远高于商品 P₂₅。由此可见, P 掺杂可有效提高 TiO₂ 的光吸收性能和光催化反应性能。

尽管有关 P-TiO₂ 光催化性能的研究已有报道, 但有关 P/Ti 比对 TiO₂ 结构影响以及光催化反应性能改进机理并不十分清楚, 所得结论也存在一定分歧。此外, P-TiO₂ 用于光催化甘油水溶液制氢的研究尚未见文献报道。因此, 本文采用溶胶-凝胶法制备了不同 P 掺杂量的 TiO₂ 纳米颗粒, 系统研究 P 掺杂量对光催化剂结构、光吸收性能及紫外光和模拟太阳光下光催化甘油水溶液制氢反应性能的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

在室温下将 20 ml 钛酸丁酯加入到 80 ml 乙醇中, 搅拌 30 min, 得到澄清溶液 A; 将一定量的 NaH₂PO₄ 溶解于 20 ml 乙醇、15 ml 乙酸和 7 ml 水的混合溶液中得到溶液 B。磁力搅拌下将 B 溶液缓慢加入到 A 溶液中, 得到均匀透明的溶胶, 然后将溶胶在 50 °C 下陈化得到透明凝胶。将凝胶于 120 °C 恒温干燥 12 h, 得到干凝胶颗粒, 研磨成粉末后于 500 °C 焙烧 4 h。即制得不同 P 掺杂量的 TiO₂ 样

品, 标记为 x%P-TiO₂ (x% 为 P/Ti 摩尔比)。

1.2 催化剂的表征

样品的比表面积和孔径分布在 Quantachrome Autosorb-1 型物理吸附仪上测定。测定前, 样品于 300 °C 真空条件下处理 6 h, 用 BET 公式计算比表面积, 由 BJH 公式根据等温线的吸附支计算孔径分布。样品的表面形貌和粒度大小在 JEM2100 型 (日本电子 JEOL) 场发射透射电子显微镜 (TEM) 上获得。操作电压为 200 kV, 样品分散在微栅上进行观察, 图像经过 CCD 拍照记录。样品的晶相结构在荷兰 PANalytical 公司 X'pert Pro 型 X 射线衍射仪 (XRD) 上进行。Cu K_α 辐射源, 管电压 40 kV, 管电流 200 mA, 扫描范围 $2\theta = 10^\circ\sim 80^\circ$, 并根据 Scherrer 公式计算晶粒平均粒径。傅里叶变换红外吸收光谱 (FT-IR) 在 Nexus 型红外光谱仪 (Thermo Nicolet 公司) 上测定。测定前, 1 mg 样品与 100 mg KBr 研磨混合均匀、压片制成透明薄片, 采集透射红外光谱。激光拉曼光谱 (FT-Raman) 采用 RFS100/S 型拉曼光谱仪测定。以 Nd:YAG 激光器 (Ge Diode: 1064 nm) 为激发光源, 光源狭缝宽度 7.0 mm, 激光器的最大输出功率 530 mW, D-418-S 检测器 (使用前经液氮冷却 1 h); 扫描后的谱图用 OPUS-OS/2 软件进行处理。样品的光响应性能由 PE-Lambda 35 型紫外-可见分光光度 (UV-Vis) 计测定。扫描范围 200~1000 nm, 扫描狭缝 2.0 nm, 以 BaSO₄ 为标准白板调零, 扫描速度 240 nm/min。

1.3 催化剂的评价

在自制石英连续流动气-固环隙光反应器中进行光催化甘油水溶液制氢反应^[15]。将 0.3 g 催化剂与 5 ml 石英沙混合均匀后置于石英套管的夹层中 (厚度约为 2 mm), 然后滴加 (10 ml) 甘油水溶液 (5%)。辐射光源 (125 W 高压汞灯或 500 W 氙灯) 置于石英套管中央, 反应器外设有铝制光反射套。床层温度由控温仪和空冷 (或水冷) 装置控制。反应器床层通入 20 ml/min 的 Ar 以带出反应生成的 H₂, 用 Agilent 4890 型色谱进行在线分析, TCD 检测。

2 结果与讨论

2.1 P-TiO₂ 催化剂的表面形貌及孔结构

图 1 为未掺杂和 P 掺杂 TiO₂ 样品的 TEM 照片。从图中可以看出, 各 TiO₂ 样品的晶体形状比较

规则, 颗粒尺寸分布均匀; 其中纯 TiO₂ 的粒径尺寸在 20 nm 左右, 而掺杂 P 后为 10~20 nm, 并随着 P 掺杂量的提高, 粒径逐渐减小, 表明 P 的加入能够抑制 TiO₂ 晶粒的长大。

图 2 为 TiO₂ 和 P-TiO₂ 催化剂的 N₂ 吸附-脱附等温线和 BJH 模型孔径分布曲线。由图可见, 各样品均为典型的 II 型等温线, 在相对压力 $p/p_0 = 0.4\sim 0.9$ 范围内出现陡峭的毛细管凝聚台阶, 而脱附滞后环接近于 H3 型^[17-19]。这表明所制样品具有介孔结构, 以由晶粒之间堆积形成的狭缝孔为主。还可以看出, 掺杂 P 的各样品的孔径分布范围为 3~18 nm, 主要集中在 7 nm 左右。随着 P 掺杂量的增加, 样品的平均孔径先增大后减小, 当 P 掺杂量为 5% 时, 其平均孔径和孔容达最大值。这可能与 P 不同含量的引入对 TiO₂ 溶胶-凝胶形成过程的影响不同有关。

各样品的结构性性质列于表 1。可以看出, 所制

TiO₂ 样品均具有较大的比表面积, 且随着 P 掺杂量的升高而先增大后减小。低 P 含量样品比表面积的增加与其晶粒变小和孔数量增加有关; 当 P 掺杂量超过 10% 后, 其比表面积和平均孔径均明显减小, 说明 P 掺杂较高时将在孔表面聚集堵塞孔道。

表 1 不同 P/Ti 摩尔比的 P-TiO₂ 催化剂的物理性质

Table 1 Physical properties of P-TiO₂ catalysts with different P/Ti molar ratio

P/Ti molar ratio (%)	A_{BET} (m ² /g)	Pore volume (ml/g)	Average pore diameter (nm)	Crystallite size* (nm)
0.0	56.1	0.042	7.5	18.6
0.4	56.0	0.095	5.6	12.7
0.7	54.3	0.082	5.6	12.7
1.0	68.1	0.110	6.6	11.4
2.0	70.5	0.090	6.9	10.0
5.0	92.3	0.200	7.5	9.2
10.0	79.4	0.150	6.6	8.4
15.0	42.9	0.140	3.8	8.4

*Calculated from Scherrer formula according to TiO₂ (101) crystal plane.

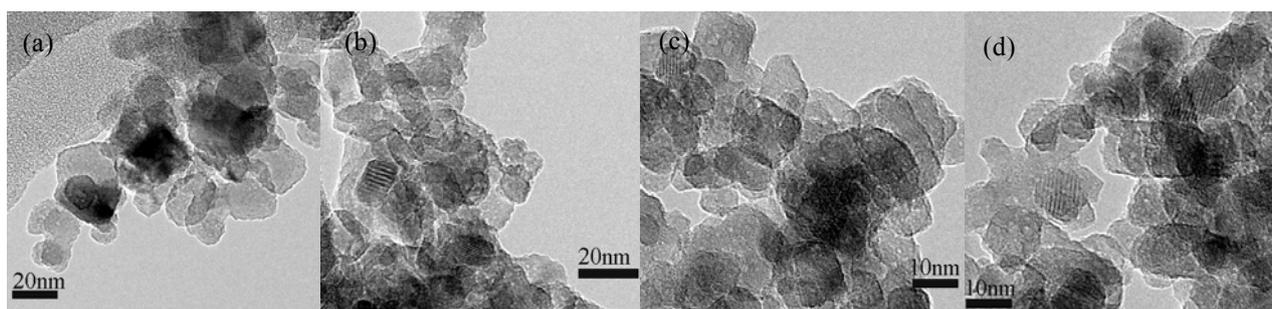


图 1 各 P 掺杂 TiO₂ 样品的 TEM 照片

Fig. 1. TEM images of P-doped TiO₂ samples. (a) TiO₂; (b) 0.4% P-TiO₂; (c) 1% P-TiO₂; (d) 5% P-TiO₂. The number before P means the P/Ti molar ratio in the sample.

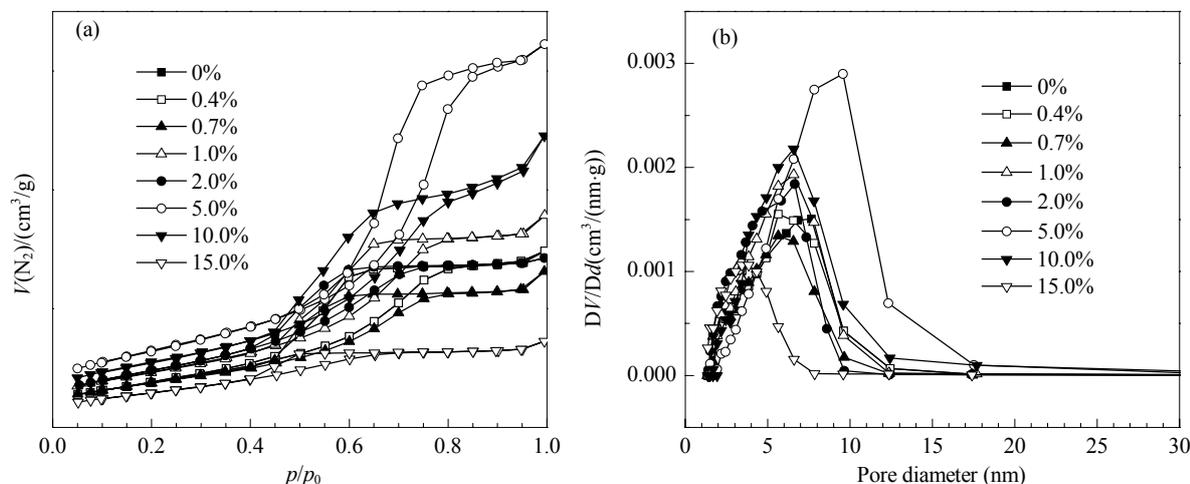


图 2 不同 P-TiO₂ 催化剂样品的 N₂ 吸附-脱附等温线和孔径分布

Fig. 2. N₂ adsorption-desorption isotherms and pore size distributions of different P-TiO₂ catalyst samples.

2.2 P-TiO₂ 催化剂的结构

图 3 为系列 P-TiO₂ 样品的 XRD 谱. 由图可知, 所有样品均在 $2\theta = 25.3^\circ, 37.9^\circ, 48.2^\circ, 54.1^\circ, 55.1^\circ, 62.9^\circ, 68.9^\circ, 70.5^\circ$ 和 75.2° 处出现特征衍射峰, 分别对应于 TiO₂ 锐钛矿晶型的 (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220) 和 (215) 晶面 (JCPDS 84-1285). 样品中无金红石相存在, 说明 P 的掺杂没有破坏 TiO₂ 纳米颗粒原有的晶相结构. 低 P 掺杂量的样品也未出现磷酸盐或 P 与 Ti 复合氧化物的衍射峰. 这可能与 P 在样品中高度分散有关.

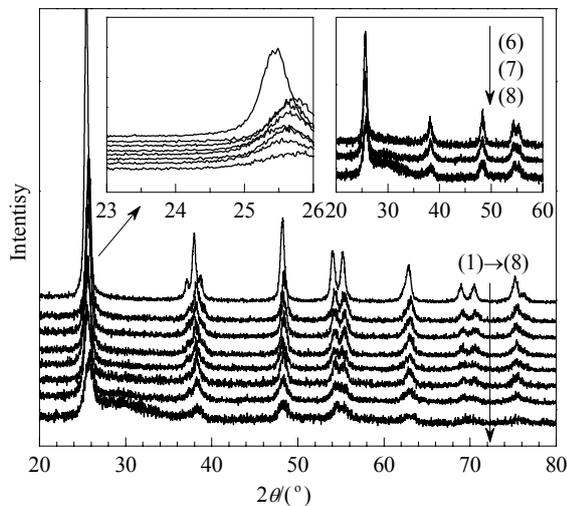


图 3 系列 P-TiO₂ 催化剂的 XRD 谱

Fig. 3. XRD patterns of P-TiO₂ samples. (1) TiO₂; (2) 0.4%P-TiO₂; (3) 0.7%P-TiO₂; (4) 1.0%P-TiO₂; (5) 2.0%P-TiO₂; (6) 5.0%P-TiO₂; (7) 10.0%P-TiO₂; (8) 15.0%P-TiO₂.

随着 P 掺杂量的增加, 锐钛矿的衍射峰明显减弱. 这是由于 P 的引入抑制了 TiO₂ 晶粒的长大所致. 由谢乐公式算得各样品的晶粒大小 (见表 1) 证实了这一点. 此外, 随着 P 掺杂量的提高, 样品位于 $2\theta = 25.3^\circ$ 和 37.9° 处的衍射峰发生明显的偏移, 表明离子半径较小的 P 进入 TiO₂ 晶格中 (Ti⁴⁺ 和 P⁵⁺ 的离子半径分别为 0.068 和 0.035 nm). 当 P 掺杂量大于 1% 后, 样品谱峰的大角度偏移量随 P 掺杂量增加反而减小, 说明 P 离子进入晶格的量有限. 当掺杂量较大时, P 无法全部进入晶格中, 部分 P 溶解于锐钛矿的间隙中形成固溶体^[11,12], 致使 TiO₂ 晶胞变小程度减弱. 当 P 掺杂量高于 10% 时, 样品在 $2\theta = 28^\circ \sim 30^\circ$ 范围内出现 (TiO)₂P₂O₇ 的特征衍射峰 (见

图 3 插图), 表明高 P 掺杂时, 磷氧化物和钛氧化物间形成了复合物, 并有所聚集.

图 4 为系列 P-TiO₂ 样品的 FT-IR 谱. 由图可知, 所有样品均在 3319, 1619, 1399 和 490 cm⁻¹ 处出现了特征吸收峰. 其中 3319 和 1619 cm⁻¹ 处吸收峰对应于吸附水或羟基的红外特征峰, 它们随 P 引入量的增加而明显变强, 表明 P 掺杂样品表面具有更多的吸附水或羟基, 从而有助于光催化反应性能的提高; 而 1399 和 490 cm⁻¹ 处吸收峰可归属于 TiO₂ 的振动吸收. 此外, 低 P 掺杂量的 TiO₂ 还在 1075 cm⁻¹ 处出现吸收峰, 该峰由于与 TiO₂ 的吸收峰重叠而变弱, 可归属于 PO₄³⁻ 或 P-O-Ti 物种中 P-O 键的振动吸收. 但是, 对于低 P 掺杂量的样品, 并未出现对应于 PO₄³⁻ 物种的 P=O 双键振动吸收峰 (1300~1450 cm⁻¹), 也未在 960 和 1100 cm⁻¹ 处出现其它两个 P-O 键的振动吸收峰. 因此, 可以推断 1075 cm⁻¹ 处吸收峰为 P-O-Ti 键的振动吸收, 表明 P 部分取代了 Ti⁴⁺ 而进入 TiO₂ 晶格中. 当 P 的掺杂量超过 5% 后, 所得样品的谱图在 957 cm⁻¹ 处出现了归属于磷酸盐 P-O 键的振动吸收峰, 表明高 P 掺杂量样品中的 P 无法全部进入到晶格中, 部分 P 以磷酸盐形式溶于 TiO₂ 内部或在样品表面聚集. 与 XRD 结果一致.

图 5 为系列 P-TiO₂ 样品的 FT-Raman 谱. 可以看出, 各样品均在 144.3, 196.3, 397.3, 517.6 和 638.7 cm⁻¹ 附近出现拉曼位移峰, 可分别归属于锐钛

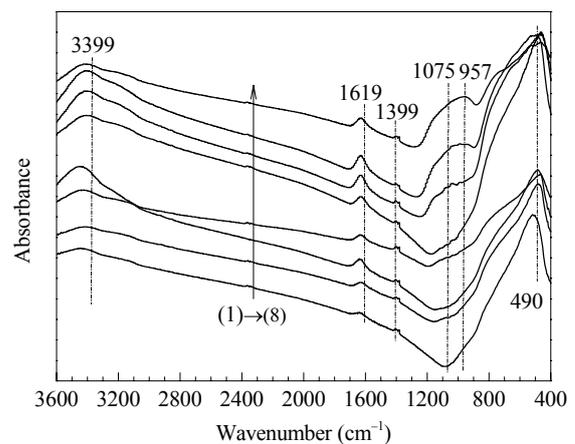


图 4 系列 P-TiO₂ 催化剂的 FT-IR 谱

Fig. 4. FT-IR spectra of P-TiO₂ samples. (1) TiO₂; (2) 0.4%P-TiO₂; (3) 0.7%P-TiO₂; (4) 1.0%P-TiO₂; (5) 2.0%P-TiO₂; (6) 5.0%P-TiO₂; (7) 10.0%P-TiO₂; (8) 15.0%P-TiO₂.

矿 TiO₂ 的 E_g, B_{1g}, A_{1g}, B_{2g} 和 E_g 振动模式. 与 XRD 结果一致. 当 P/Ti 摩尔比由 0.4% 增加至 10% 时, 各样品拉曼谱峰强度均有所减弱, 且 144.3 cm⁻¹ 处代表锐钛矿型 TiO₂ 骨架结构的拉曼峰位置还发生明显蓝移. 研究表明, 这是由于 TiO₂ 晶粒变小所引起^[19]. 与 TEM 和 XRD 结果一致. 此外, 144.3 cm⁻¹ 处拉曼峰的减弱也表明 TiO₂ 的 Ti-O-Ti 结构的对称性减弱, 其链结构完整性有所下降, 进一步证实 P 进入了 TiO₂ 的骨架. 由于 P 掺杂造成的晶格缺陷可充当光生电子的捕获阱, 而进入骨架中的 P 也可充当光生电子的导体, 从而有利于光生电子和空穴的分离以及加速光生电子的传输.

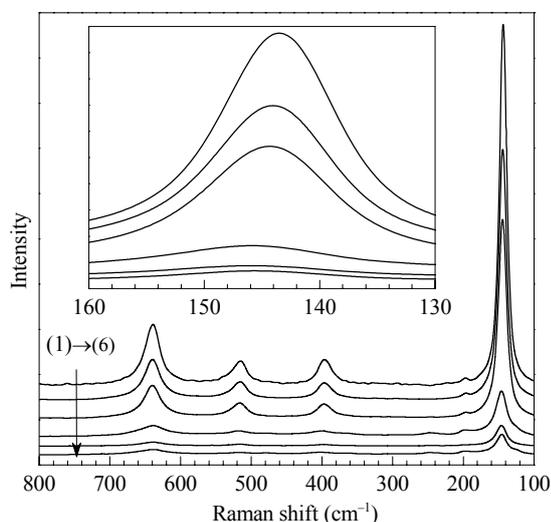


图 5 系列 P-TiO₂ 催化剂的 FT-Raman 谱

Fig. 5. FT-Raman spectra of P-TiO₂ samples. (1) TiO₂; (2) 0.4%P-TiO₂; (3) 1%P-TiO₂; (4) 2.0%P-TiO₂; (5) 5.0%P-TiO₂; (6) 10.0%P-TiO₂.

2.3 P-TiO₂ 的光响应性能

图 6 为不同 P 含量的 P-TiO₂ 样品的 UV-Vis 谱. 由图可见, 纯 TiO₂ 的光吸收带边在 380 nm 附近. 由于其禁带较宽 (3.2 eV), 未能表现出可见光吸收性能. 掺杂 P 的 TiO₂ 吸收带边发生明显红移, 且紫外光区的吸收率随 P 掺杂量的增加明显提高, 说明 P 与 TiO₂ 的复合作用明显改善了光吸收性能. 这与 P 进入到 TiO₂ 骨架中形成 Ti-O-P 键有关, 骨架中 P 掺杂将在 TiO₂ 禁带内形成窄的杂质能级, 可有效降低 TiO₂ 的禁带宽度. 当 P 掺杂量高于 5% 时, 样品在吸收带边红移程度明显减弱. 这可能有两个原因: (1) 量子尺寸效应影响, 由表 1 可知, 当 P/Ti 摩尔比

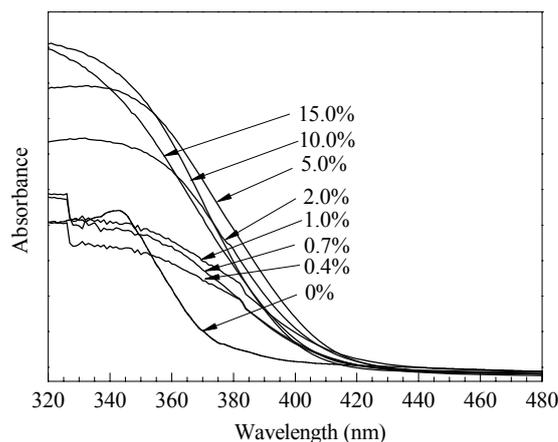


图 6 系列 P-TiO₂ 催化剂的 UV-Vis DRS 谱

Fig. 6. UV-Vis DRS spectra of various P-TiO₂ samples. (1) TiO₂; (2) 0.4%P-TiO₂; (3) 1%P-TiO₂; (4) 2.0%P-TiO₂; (5) 5.0%P-TiO₂; (6) 10.0%P-TiO₂.

高于 5% 并继续增加时, TiO₂ 晶粒大小逐渐降至 10 nm 以内, 从而造成其禁带宽度变宽; (2) 当掺杂量过大时, P 无法全部进入 TiO₂ 晶格内, 而是在 TiO₂ 表面聚集成磷氧化物簇, 后者的禁带宽度较大, 不利于光吸收.

2.4 P-TiO₂ 光催化甘油水溶液制氢反应性能

采用甘油水溶液 (5%, 体积比) 制氢反应来考察纯 TiO₂ 和 P-TiO₂ 的光催化性能. 在无催化剂或光辐射条件下, 未能检测到 H₂ 的生成. 各催化剂样品在紫外光和模拟太阳光辐射下检测到了 H₂ 的生成, 其典型反应结果示于图 7. 由图可见, 所有 P 掺杂的样品在紫外光或模拟太阳光照射下的光催化性能均高于纯 TiO₂, 表明 P 掺杂明显提高了产 H₂ 速率. 紫外光照射下产 H₂ 速率明显高于模拟太阳光. 这与 TiO₂ 在紫外光区吸光强度远高于可见光区有关. 随着 P 掺杂量的增加, 产 H₂ 速率先升高后下降; 当 P/Ti 摩尔比为 5% 时, P-TiO₂ 样品的光催化性能最佳, 在紫外光和模拟太阳光照射下, 最大产 H₂ 速率分别可达 1838 和 209 μmol/(g·h).

还可以看出, 随反应温度的升高, 产 H₂ 速率明显提高. 这可能是由于温度升高加速了产 H₂ 过程中的暗反应步骤, 比如反应物的表面活化、反应物和产物的吸附-脱附平衡以及中间物种在表面的迁移等. 另外, 温度的提高可能也促进了 TiO₂ 表面一些热化学反应的发生.

基于上文的表征结果可推断, P 掺杂后 TiO₂ 光

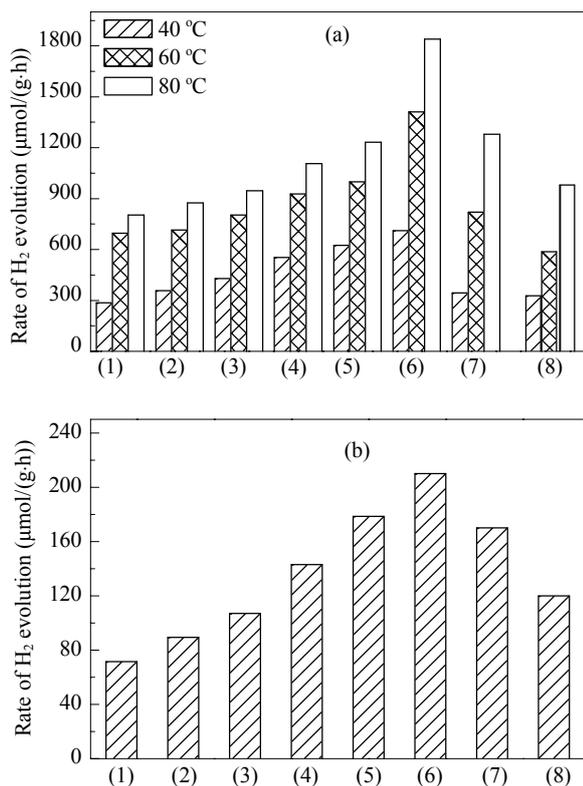


图 7 P-TiO₂ 光催化甘油水溶液制氢反应性能

Fig. 7. Rates of the photocatalytic H₂ evolution from glycerol aqueous solution (5%) under UV light irradiation at different temperatures (a) and under solar-simulated light irradiation at (60 °C) (b) on different TiO₂ and P-TiO₂ samples. (1) TiO₂; (2) 0.4%P-TiO₂; (3) 0.7%P-TiO₂; (4) 1.0%P-TiO₂; (5) 2.0%P-TiO₂; (6) 5.0%P-TiO₂; (7) 10.0-PT; (8) 15.0%P-TiO₂.

催化反应性能的提高可能与以下几个原因有关: (1) 适量的 P 引入明显降低了 TiO₂ 的晶粒大小, 增大了比表面积, 从而有利于光催化反应活性的提高; (2) P 掺杂后 P-O-Ti 键的形成以及杂质能级的引入, 明显提高了 TiO₂ 的光吸收性能; (3) P 掺杂改变了 TiO₂ 内部光生电子和光生空穴的迁移过程: P 掺杂使 TiO₂ 禁带内引入杂质能级充当光生电子的捕获阱, 使 TiO₂ 能带变窄, 同时减小了光生电子和空穴的复合几率. 结合相关文献报道我们提出了光催化材料的能带结构、电子转移过程如图 8 所示.

掺杂 P 能级充当了电子的捕获中心, 而被捕获的电子用于 H₂O 还原制 H₂. TiO₂ 价带上的空穴可被表面吸附的甘油捕获, 将其氧化为 CO₂ 和 H₂O, 或被化学吸附于表面的 H₂O 捕获生成 ·OH, 再用于氧化甘油生成 CO₂ 和 H₂O.

基于以上机理可以发现, 适量 P 掺杂 TiO₂ 性能

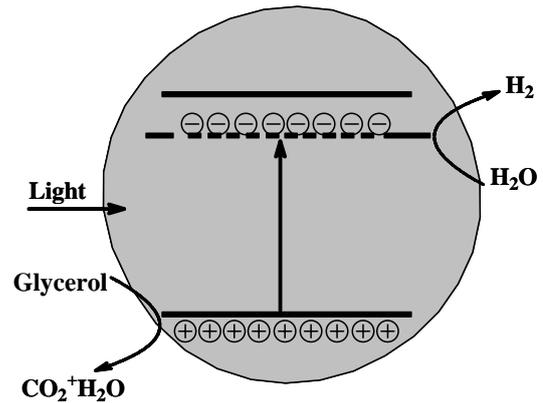


图 8 P 掺杂 TiO₂ 的能带结构及光生载流子迁移机理

Fig. 8. Energy band structure and mechanism of photo-generated carrier transfer of P-TiO₂ photocatalyst.

的提高关键在于掺杂能级的形成, 减小了禁带宽度, 降低了光生电子的电势, 从而提高了光生电子和空穴的分离性能. 当 P 掺杂量超过 5% 以后, P 已无法全部进入到 TiO₂ 骨架内, 而在 TiO₂ 表面聚集形成磷氧化物簇, 它们将成为光生电子和空穴的复合中心, 光催化性能因而降低.

3 结论

采用溶胶-凝胶法制备的 P-TiO₂ 仍保持了锐钛矿晶型, 但其晶粒尺寸减小; 并且随着 P 掺杂量的增加, 样品的比表面积先增大后减小, 平均孔径也明显变小, 进入骨架中的 P 将在 TiO₂ 禁带内形成窄的杂质能级, 降低了禁带能量, 提高了光生电子和空穴的分离性能. 这使得 TiO₂ 吸光带边发生了明显的红移, 且紫外光区的吸收率随 P 掺杂量的增加也明显提高, 因而催化剂在紫外光和模拟太阳光下的光催化性能改善. 当 P/Ti 摩尔比高于 5% 时, P-TiO₂ 在吸光带边的红移程度减弱. 这是由于过量的 P 无法全部进入 TiO₂ 晶格内, 而在 TiO₂ 表面聚集成磷氧化物簇; 磷氧化物本身的禁带宽度较大, 不利于光吸收, 因而成为光生电子和空穴的复合中心, 降低光催化反应性能.

参 考 文 献

- 1 Fujishima A, Honda K. *Nature*, 1972, **238**: 37
- 2 付文, 王丽, 黄军左. 材料导报 (Fu W, Wang L, Huang J Z. *Mater Rev*), 2011, **25**(S2): 54
- 3 程刚, 周孝德, 李艳, 仝攀瑞, 王理明. 催化学报 (Cheng G, Zhou X D, Li Y, Tong P R, Wang L M. *Chin J Catal*),

- 2007, **28**: 885
- 4 张晓茹, 林艳红, 张健夫, 何冬青, 王德军. 物理化学学报 (Zhang X R, Lin Y H, Zhang J F, He D Q, Wang D J. *Acta Phys-Chim Sin*), 2010, **26**: 2733
 - 5 Colon G, Sanchez-Espana J M, Hidalgo M C, Navio J A. *J Photochem Photobiol A*, 2006, **179**: 20
 - 6 陈艳敏, 钟晶, 陈锋, 张金龙. 催化学报 (Chen Y M, Zhong J, Chen F, Zhang J L. *Chin J Catal*), 2010, **1**: 120
 - 7 Shi Q, Yang D, Jiang Z, Li J. *J Mol Catal B*, 2006, **43**: 44
 - 8 Ozaki H, Fujimoto N, Iwamoto S, Inoue M. *Appl Catal B*, 2007, **70**: 431
 - 9 黄浪欢, 陈彩选, 刘应亮. 催化学报 (Huang L H, Chen C X, Liu Y L. *Chin J Catal*), 2006, **27**: 1101
 - 10 Korosi L, Papp S, Bertoti I, Dekany I. *Chem Mater*, 2007, **19**: 4811
 - 11 Jin C, Zheng R Y, Guo Y, Xie J L, Zhu Y X, Xie Y C. *J Mol Catal A*, 2009, **313**: 44
 - 12 Yu H F. *J Phys Chem Solids*, 2007, **68**: 600
 - 13 Zheng R Y, Lin L, Xie J L, Zhu Y X, Xie Y C. *J Phys Chem C*, 2008, **112**: 15502
 - 14 Li F F, Jiang Y S, Xia M S, Sun M M, Xue B, Liu D R, Zhang X G. *J Phys Chem C*, 2009, **113**: 18134
 - 15 Sang H X, Wang X T, Fan C C, Wang F. *Int J Hydrogen Energy*, 2012, **37**: 1348
 - 16 于强强, 刘玉良, 何涛, 索掌怀. 烟台大学学报 (自然科学与工工程版) (Yu Q Q, Liu Y L, He T, Su Zh H. *J Yantai Univ (Natur Sci Eng Ed)*, 2010, **23**(3): 172
 - 17 陈彦, 张济宇. 化工学报 (Chen Y, Zhang J Y. *CIEC J*), 2011, **62**: 2768
 - 18 叶青, 闫立娜, 霍飞飞, 王海平, 程水源, 康天放. 无机化学学报 (Ye Q, Yan L N, Huo F F, Wang H P, Cheng Sh Y, Kang T F. *Chin J Inorg Chem*), 2012, **1**: 103
 - 19 Bersani D, Lottici P P, Zhao X P. *Appl Phys Lett*, 1998, **72**: 73