掺杂锡的纳米二氧化钛的合成、 表征及光催化性能

王卫民,杜记民,桑然然,朱改改,杨 浩,付雷霞

(安阳师范学院化学与化工学院,河南 安阳 455000)

摘 要:以Ti(OC₄H₉)₄和SnCl₄•5H₂O为原料,乙醇为溶剂,离子液体1-丁基-3-甲基四氟硼酸咪唑盐 ([Bmim][BF₄])为表面活性剂,12%的氨水为沉淀剂,采用共沉淀法合成了不同形态的掺杂锡的二氧化 钛。利用 X - 射线粉末衍射仪(XRD)、场发射扫描电镜(FESEM)、同步热分析仪(TG-DSC)、紫外—可见吸 收光谱仪(UV-Vis)、比表面积孔隙度分析仪(BET)和能量色散 X 射线光谱仪(EDS) 表征所合成材料的结 构、形貌、热稳定性、光学性能、比表面积。Sn 掺杂后各样品在紫外和可见光区的吸收能力均有不同程度地 增强。与未掺杂 TiO₂ 的吸收带边相比,Sn 掺杂 TiO₂ 的吸收带边分别红移了约 35 nm,从而提高了光催化降 解甲基橙的活性。为了评估产品的光催化性能,进行了掺杂锡的纳米二氧化钛对甲基橙的光催化降解实 验,实验结果表明在 2 mL 离子液体中合成掺杂锡为 7%的纳米二氧化钛对甲基橙的光降解具有最好的催化 作用。光照 90 min 对甲基橙的降解率就达到了 97% 以上,大幅度提高了 TiO₂ 的可见光催化活性,这是因为 有效抑制了光生电子和空穴的复合,也明显降低了 TiO₂ 的禁带宽度。

关键词:二氧化钛;共沉淀法;光催化性能;甲基橙

中图分类号: 0611. 62 文献标识码: A

文章编号:1008-858X(2012)04-0036-06

1 引 言

随着工业的发展,有机污染物对人类健康 的威胁越来越大,常用的治理方法有物理法、化 学法和生化法等,但这些方法存在着治理费用 高、二次污染严重等问题。光催化反应可以将 有机污染物彻底降解成二氧化碳、水或其它无 机物,能耗低,操作简便,可减少二次污染且一 般在常温下即可进行,因而作为一种有应用前 景的技术而受到广泛关注。

纳米 TiO₂ 化学性能稳定,常温下几乎不与 其它化合物反应,具有热稳定性,无毒性,有金 红石、锐钛矿和板钛矿3种晶型。以金红石和 锐钛矿较为常见,锐钛矿表现出较高的光催化 活性。由于纳米 TiO₂ 的粒径小,比表面积大, 表面活性中心多,催化效率高,且对环境无二次 污染,在污水净化、抗菌杀菌等方面具有十分广 阔的应用前景。但是在二氧化钛光催化技术的 实际应用中存在两个方面的问题,一是 TiO₂ 的 带隙较宽,光谱响应范围窄,光吸收波长主要集 中在紫外区(<387.5 nm),而辐射到地面的紫 外光部分仅占太阳光的 4% 左右,TiO₂ 对太阳 能的利用率很低;二是纯 TiO₂ 光生载流子的复 合率高,量子效率偏低^[1-3]。所以,提高光催化 效率更为关键。目前对 TiO₂ 光催化剂进行改 性修饰使其在可见光内具有光响应已成为 TiO₂ 光催化研究的热点。在众多的改性手段

收稿日期: 2012-05-17;修回日期: 2012-06-11

基金项目:教育部留学回国人员启动基金项目(1561号);河南省科技厅国际合作项目(114300510039);河南省教育厅自然科 学研究计划项目(2010A150001 2011A430002)

作者简介: 王卫民(1966 -) , 周, 博士, 教授, 主要从事纳米陶瓷的合成及性能研究。 E - mail: wwm0811@ sina. com. cn。

中 金属离子的掺杂改性具有简单有效的特点。

目前制备纳米二氧化钛的方法有很多 ,常 用的有溶胶一凝胶法、水热法、溶剂热法和共沉 淀法等本文是用共沉淀法,以乙醇作为溶剂, [Bmim] [BF,] 离子液体作为表面活性剂,这种 方法合成出的二氧化钛纳米尺寸小,分散性好, 有良好的光催化性能。离子液体是完全由正负 离子组成的室温下为液体的盐 因其组成与盐 相近 其熔点通常又低于室温 因而也被称为室 温熔融盐^[4]。由于离子液体具有液程范围宽、 蒸汽压低、溶解能力强,对空气、水稳定和无毒 等优点 因而受到广泛关注 人们已将离子液体 应用于无机纳米材料的制备中,在室温的条件 下便可制备出粒径较小的金属氧化物。本文在 离子液体中作用下由溶剂热方法制掺杂锡的 TiO,纳米材料。离子液体有助于合成 TiO,纳 米结构具有大的比表面积,有利于吸附有机化 合物;锡离子掺杂使 TiO,带隙变窄,利于吸收 可见光及电子一空缺分离,从而提高 TiO₂ 纳米 材料的光催化活性。为了评估掺杂 TiO₂ 纳米 光催化剂催化性能 进行光催化降解甲基橙 并 系统地考查离子液体的量和锡掺杂量等因素对 光催化活性的影响。

2 实验部分

2.1 主要实验试剂和实验仪器

 主要实验试剂 钛酸四丁酯(AR),天 津市化学试剂批发公司;五水合四氯化锡
 (AR),北京红星化工厂;氨水,12%(自配);离 子液体([Bmim][BF₄])(AR),河南利华制药
 有限公司;甲基橙(AR),公私合营新中化学厂。

2) 主要实验仪器 扫描电镜(SEM),JEOL JSM-6701F; X-ray 衍射仪(XRD),日本理学 Rigaku Ultima Ⅲ型 X-ray 衍射仪;比表面积测定 仪(BET),Micromerities Gemini Ⅶ2390;能量色 散 X 射线光谱仪(EDS),德国 Bruker 公司;同 步热分析仪(TG - DSC) STA409 PC Luxx;紫外 光谱仪,Varian Cary50 双光束紫外/可见分光光 度计;7550 紫外—可见分光光度计,上海分析 仪器厂;紫外灯光源,CEL-HXF300/CEL - HX- $UV300\,{\scriptstyle \circ}$

2.2 实验过程

1) 掺杂锡的 TiO₂ 的合成 称取0.015 5 g SnCl₄•5H₂O,溶解于10.0 mL 无水乙醇中,向 其中加入 0.5 mL 离子液体 [Bmim] [BF₄],超 声震荡 10 min 使其溶解; 然后加入 0.5 mL 的 Ti(OC,H,), 搅拌20 min,再向其中滴加1 mL 新配制的12%的氨水均匀搅拌30 min;最后将 该溶液转移至体积为 20.0 mL 的聚四氟乙烯内 衬的高压反应釜中,180 ℃反应18 h^[5]。反应 结束后,自然冷却,取出产品,用去离子水、乙醇 分别洗涤两次 然后用离心机离心 将制备产品 放入真空干燥箱中80℃烘干,得到掺杂锡3% 的纳米二氧化钛产品。在其它条件和操作不改 变的情况下,改变离子液体的量,分别为0 mL、 0.5 mL、1.0 mL、1.5 mL、2.0 mL ,得到 5 个样 品 再改变 $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ 的量使得 Sn^{4+}/Ti^{4+} 的 摩尔比分别为 5%、7%、9%, 共合成 15 个样 品。

2) 掺杂锡的二氧化钛紫外光下降解甲基 橙的反应 配制浓度为 10 mg/L 的甲基橙溶 液 取 50 mL 于小烧杯中 称量 20 mg 所得到的 催化剂加入甲基橙溶液中,超声振荡 30 min 使 其混合均匀并达到吸附平衡。打开紫外灯,等 其光强稳定后开始光催化降解,同时打开磁力 搅拌器进行搅拌供氧,每隔 15 min 取一次样, 离心分离取上层清液,用 F-7550 型紫外一可见 分光光度计在波长为 462 nm 处测量甲基橙溶 液的吸光度 A 衡量催化剂的催化活性,光降解 持续进行 75 nm。甲基橙的降解率可按下式计 算 $D = (A_0 - A) / A_0 \times 100\%$ 。式中 A_0 为光照前 溶液在 $\lambda = 462$ nm 处的吸光度 A 为光照一定 时间的吸光度,据此计算得光照不同时间的降 解率。

3 结果与讨论

3.1 产品的 XRD 分析

利用 Rigaku Ultima Ⅲ型 X – 射线衍射仪对 反应体系中分别含有 0 mL、0.5 mL、1 mL 和 2 mL离子液体实验条件下合成掺杂比为 7% 的 TiO₂ 进行 XRD 测定。如图 1 所示,TiO₂ 衍射 图谱中出现了各晶面族的特征衍射峰,样品的 所有衍射峰都与标准图谱一致。TiO₂ 颗粒在 $2\theta = 25.448^{\circ}$ 、38.028°、48.058°、53.886°、 55.114°、62.726°、36.857°、38.505°、68.743°、 70.209°、74.972°、76.075°和 82.765°处出现了 衍射峰,这些衍射峰可归属于(101)、(004)、 (200)、(105)、(211)、(204)、(103)、(112)、 (116)、(220)、(215)、(301)、(224)晶面,为锐 钛矿相^[6]。在 XRD 图谱上未发现 SnO₂ 的衍射 峰,这是因为掺杂进去的锡没有形成连续晶 相^[7]。



(a) 加入0 mL[Bmim]BF₄ 离子液体; (b) 加入 0.5 mL
[Bmim]BF₄ 离子液体; (c) 加入 1.0 mL[Bmim]BF₄
离子液体; (d) 加入 2.0 mL[Bmim]BF₄ 离子液体。

图 1 锡掺杂比为 7% 的 TiO₂ 的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of Sn-doped TiO $_2$ with the doped ratio of 7%

3.2 产品的 SEM 和 EDS 分析

图 2 为锡掺杂量为 7% 的 TiO₂ 的 SEM 图 片,对比图 2a、2b、2c、2d 可知,不加离子液体时 合成出的样品分散性不好,团聚现象明显,且合 成出的 TiO₂ 形状不规则,粒度分布不均匀。随 着离子液体量的增加,合成出的 TiO₂ 的分散性 变好,团聚现象减少。从图 2f 中可知 在 2 mL 离 子液体中合成出的 TiO₂ 为球形纳米颗粒,尺寸约 为 20 nm。由此可以得出结论,[Bmim][BF₄]离 子液体的加入有助于合成出形貌规则、分散性 好、尺寸小的 TiO₂,这样的产品具有较高的光 催化活性。这主要是因为离子液体的加入减缓 了 TiO₂ 粒子的长大,使晶粒细化,且咪唑类离 子液体可起到表面活性剂的作用,含有 $[BF_4]^-$ 的盐通常具有最佳的流动性,所以加入 $[Bmim][BF_4]离子液体能够合成出光催化性$ 能很好的 TiO₂。为了表征合成的产品中不同元素的含量,对产品进行了 EDS 分析,实验结果表明合成的产品中只有锡、钛、氧3种元素存在,且 Sn/Ti 摩尔比为 6.4%,这与理论值 7%稍有偏差。

3.3 对催化剂 SnO₂ - TiO₂ 的 TG-DSC 表征

利用 STA 409 PC Luxx 同步热分析仪(TG-DSC) 记录样品的热失重和差热曲线(图3),N₂ 为载气,载气流速 30 mL/min,测试范围 30 ℃ 至800 ℃,升温速率 10 K/min。SnO₂-TiO₂ 从 50 ℃到 150 ℃左右的失重主要是由于催化剂 干燥不完全表面吸附的分子水的失去造成的, 为吸热过程。300 ℃以后为离子液体的热分 解,出现一个明显的吸热峰 400 ℃以后此过程 基本结束。400 ℃以后的失重和放热可能是离 子液体裂解产生碳等与 TiO₂ 作用生成 CO 等 发生放热失重。到 600 ℃失重结束,600 ℃以 后出现吸热,可能是由于二氧化钛由锐钛矿相 转化为金红石型所致^[8]。

3.4 催化剂的 BET 表征

图 4 为 SnO_2 -Ti O_2 ($nSn^{4+}/nTi^{4+} = 7\%$, 2.0 mL [Bmim] [BF₄]的 BET 图。从图 4 中可 以看出 在低压阶段($P/P_0 < 0.8$),吸附量与分 压成一定的线性关系,发生的是单层物理吸 附^[9];但分压达到一个的临界点(0.8 左右)时, 吸附量剧增,吸附进入突跃阶段,此时是因为 N₂ 在介孔材料的孔道中发生了毛细凝聚;当 P/P_0 进一步增大时,又有一个突跃阶段,该阶 段是 N₂ 在材料颗粒之间发生了凝聚,在较高相 对压力下出现了滞后环,N₂ 吸附一脱附等温线 为 Langmuir III 型,属于典型的介孔物质吸附— 脱附特征曲线^[10],其比表面积为 75.1 m²/g。 而不加离子液体时合成出的掺杂锡 7% 的 TiO₂







比表面积为 54.9 m²/g,其比表面积比较小,这 是因为所合成出的 TiO₂ 纳米粒子有部分团聚。 从图 4 的孔径分布曲线上可知,该材料具 有较窄的孔径分布,其相应的最可几分布在

14.2 nm处,是介孔孔道孔径,说明孔径相对来 说是比较大的,这主要是由于反应物中锡的掺 杂,使得合成的TiO₂的结晶度下降,孔道的有 序性降低。



图 3 SnO_2 -TiO₂ (nSn^{4+} : $nTi^{4+} = 7\%$, 0.5 mL [Bmim] [BF₄]TG-DSC 图

Fig. 3 TG-DSC curve of Sn-doped TiO₂







Fig. 4 BET curve of Sn-doped TiO₂

(a) 锡的掺杂量为 7%; (b) 锡的掺杂量为 9%; (c) 锡的掺杂量为 5%; (d) 锡的掺杂量为 3%

图 5 离子液体为 2.0 mL 的 Sn-TiO₂ 的紫外一可见 光谱图

Fig. 5 UV-vis spectra of Sn-doped TiO₂

3.5 紫外一可见反射光谱仪(UV-Vis)

由图 5 中可以看出 2 mL 离子液体中合成 出的掺杂锡的 TiO₂ 在 255 nm 处对紫外光有最 大吸收 ,且对 400 ~ 450 nm 波长范围的可见光 均有明显的吸收 ,说明锡掺杂减小了 TiO₂ 的禁 带宽度 ,使 TiO₂ 的吸收光范围发生明显的变 化 ,实现了向可见光红移^[11]。

3.6 产品的光催化性能

本实验采用紫外光作为光源,考虑到光催 化实验结果的准确性,我们先对未加二氧化钛 光催化剂的甲基橙溶液进行紫外照射90 min。 在照射前后,未加光催化剂的甲基橙溶液在 462 nm 处的吸光度变化很小,即它的降解率很 小,只有3.3%,从而加入光催化剂的甲基橙的 降解可以全部看作是光催化剂的结果。在没有 催化剂时,甲基橙会略有降解,这是因为在光照 时,甲基橙分子吸收光子后发生能级跃迁,引发 光化学反应,使甲基橙分子分解。另外,紫外光 照射后,会使空气中的少量氧气变成臭氧,臭氧 把少量甲基橙氧化了。

图 6 是锡的掺杂量分别为 3%、5%、7%、 9% 时不同 [Bmim] [BF₄]离子液体加入量的 Sn 掺杂 TiO₂ 催化剂的降解率曲线图。从图 6 中 可以看出,锡的掺杂比相同时随着 [Bmim] [BF₄]离子液体加入量的增加,催化剂 的降解率逐渐增加,这是因为在离子液体 [Bmim] [BF₄]中制备的样品为锐钛矿型,锐钛 矿型 TiO₂ 晶格中含有较多的缺陷和位错,从而 产生较多的氧空位来捕获电子,从而能够提高 催化剂的催化活性^[12];其次,加入离子液体量 的增加,有助于合成出分散性好、形貌规则的二 氧化钛,从而提高光催化活性。

当加入相同的 [Bmim] [BF₄]离子液体时, 增加锡的掺杂量能提高 TiO₂ 的光催化效率,但 掺杂量较高时,光催化降解效率反而下降,本实 验条件下 Sn^{4+}/Ti^{4+} 摩尔比为 7% 的催化剂降 解率最高。这是因为 SnO₂ 对 TiO₂ 比例过大会 使得 TiO₂ 受光激发产生的电子不能及时(或不 容易)转移到 SnO₂ 导带,造成使电子和空穴不 能有效分离,影响光催化活性的提高; SnO₂ 对 TiO₂ 比例过大则光催化活性点少,从而降低光催化性能^[13]。



图 6 在 2.0 mL 离子液体条件下合成不同掺杂量 Sn⁴⁺ - TiO₂ 催化剂的降解率曲线 (a) Sn⁴⁺ /Ti⁴⁺ 摩尔 比为 7%; (b) Sn⁴⁺ /Ti⁴⁺ 摩尔比为 9%; (c) Sn⁴⁺ /Ti⁴⁺ 摩尔比为 5%; (d) Sn⁴⁺ /Ti⁴⁺ 摩尔比为 3% **Fig.** 6 Different degradation rate of Sn - doped TiO₂

4 结 论

本实验利用共沉淀方法合成了掺杂锡的二 氧化钛纳米材料,调节不同的锡的掺杂比和离 子液体的量可以制备不同形态和尺寸的二氧化 钛。通过对纳米二氧化钛的结构及形貌表征发 现,所合成的纳米二氧化钛分散性好,其形态与 离子液体的加入量有关系。由光降解甲基橙的 实验可得出,在2mL离子液体中合成出的掺杂 锡的量为7%的二氧化钛对甲基橙的降解率最 高,为99.11%,且降解速度快,反应条件温和, 无三废污染,具有一定的应用价值。

参考文献:

- [1] 杜红莉, 涨兆志, 李艳, 等, 金属掺杂二氧化钛纳米管光 催化性能的研究进展[J]. 材料导报 A: 综述篇 2011 25
 (7): 20-24.
- [2] Tu Y F ,Huang S Y Sang J P *et al* Synthesis and photocatalytic properties of Sn-doped TiO₂ nanotube arrays ,J Alloy Compd [J] 2009 482(1-2): 382 - 387.
- [3] 刘崎. 掺杂纳米二氧化钛的制备及光催化效能研究[D]. 长沙: 中南大学 2010.
- [4] 柏杨 .曹晓燕,代军.离子液体分类、合成、表征及应用研究[J].当代化工 2010 39(4) 445 448.
- [5] Cao Y Q ,He T Zhao L S *et al*. Structure and phase transition behavior of Sn⁴⁺-doped TiO₂ nanoparticles [J]. J. Phys. Chem. C. 2009 ,113(42):18121-18124.
- [6] 李德松. 铁掺杂纳米二氧化钛的制备及光催化性能的研究[D]. 北京: 中国石油大学 2008.
- [7] 丘永樑.水热法 TiO₂ 制备及光活性修饰研究 [D].南 京:南京工业大学 2004.
- [8] 田皓. 二氧化钛光催化剂改性及光催化性能的研究[D]. 济南: 山东师范大学 2010.
- [9] 朱海燕.离子液体及其溶液中纳米氧化物复合杂化材料 的合成与性能研究[D].上海:华东师范大学 2010.
- [10] 王延延. TiO₂ 介孔材料的掺杂及其光催化性能的研究[D]. 济南: 山东轻工业学院 2009.
- [11] Liu J Zhao Y Shi L Y *et al.* Solvothermal synthesis of crystalline phase and shape controlled Sn⁴⁺-doped TiO₂ nanocrystals: Effects of reaction solvent [J]. Applied. Materials. Interfaces 2011 ,10: 1021 – 1025.
- [12] 陈姣霞. 共掺杂纳米 TiO₂ 光催化剂的制备及光催化性 能研究[D]. 北京: 中国石油大学 2007.
- [13] 李银辉.可见光响应型光催化剂的制备及其性能的研究[D].大连:大连理工大学 2008.

(下转第51页)

《盐湖研究》合订本征订启事

《盐湖研究》是原国家科委批准的学术类自然科学期刊,由中国科学院青海盐湖研究所主办, 科学出版社出版,1993年创刊并在国内外公开发行。《盐湖研究》自公开发行以来,深受广大读者 的厚爱,为了便于我刊读者和文献情报服务单位系统收藏,编辑部藏有94-95年、96-97年、98-99年、2000年、2001-2002年、2003年、2004-2005年、2006-2007年、2008-2009年合订本,每年 册仅收取工本费90元。数量有限,欲购者请与《盐湖研究》编辑部联系,联系电话:0971-6301683 剂,补充人体必须的铁元素,以维护人体健康。 因此,以柠檬酸铁铵替代亚铁氰化钾为食盐抗 结剂除提高了食盐抗结效果,还从一定程度上 增加了食用盐的产品质量和产品品质,增强了 食盐产品的使用特性和适宜性,是一种值得推 广的绿色食盐抗结剂。

参考文献:

- [1] 夏庆鑫.盐的固结及防止方法初探[J].中国井矿盐, 1995 26(2):22-24.
- [2] 张家凯,蔡荣华,张凤友.抗结块新型精制盐工艺研究 [J].海湖盐与化工 2005,34(4):26-28.

Research on Anti-caking Agent of Edible Salt

WEN Huai-ke ZHENG Ru-qing ZHANG Shi-chao (Qinghai Salt Co. Ltd Xining \$10003 , China)

Abstract: The feature of salt caking is one of the important indexes affecting the quality of edible salt and also a headachy issue puzzling production selling and consumption of Salt. The method mainly adopted by salt manufacturers in China to anti caking is adding potassium ferrocyanide to salt ,Which has some effectiveness to prevent edible salt from caking. However strict requirements on salt quality by many countries made this method be restricted. Selecting a reasonable and effective anti-caking agent and fixing the quantity and way of adding through experiments have made the salt product have better property of anti-caking and usability ,thus the quality of edible salt has been limproved to some extent.

Key words: Edible salt; Anti-caking agent; Ammonium ferric citrate

(上接第41页)

Sn-doped TiO₂ Nano-materials: Synthesis, Characterization and Photocatalytic Activity

WANG Wei-min, DU Ji-min, SANG Ran-ran, ZHU Gai-gai, YANG Hao, FU Lei-xia (College of Chermistry & Chemical Engineering, Anyang Normal University, Anyang, 45500, China)

Abstract: The Sn-doped TiO₂ nanomaterials were successfully prepared using Co-precipitation method with ethanol as solvent, 1-butyl-3-methy limidazolium tetrafluoroborate($[Bmim] [BF_4]$) as surfactant, tetrabutyl titanate (Ti(OC₄H₉)₄) and tin(IV) chloride pentahydrate (SnCl₄ • 5H₂O) as reaction precursor, ammonia as precipitation agent. The structure, morphology, thermodynamic stability, optical property and surface area of the synthesized Sn-doped TiO₂ nanocrystals were characterized by XRD, FESEM, TG–DSC, UV–Vis and BET. UV–vis experiments results show red–shift absorption of 35 nm in comparison with pure TiO₂, leadinng to good photocatalytic activity. The experimental results indicated that the Sn-doped TiO₂ prepared in the alcohol and ionic liquid system trend to form the spherical anatase nanocrystals. The liquid–phase photocatalytic degradation of methyl orange was used to test the photocatalytic activity of the synthesized materials. It was found that the sample Sn-doped TiO₂ with the 7% concentration prepared in 2 mL ionic liquid showed the better photoactivity. Under UV irradiation for 90 min, TiO₂ doped with 7% Sn have the better photodecomposition efficiencywith up to 97% than other samples, which are contributed not only to inhibit the recommbination of photoproduced electrons and holes, but also narrow the band gap of TiO₂.

Key words: TiO2; Co-precipitation method; Photocatalytic activity; Methyl orange

51