

绿色环保

基于二氧化钛复合光催化材料的制备及其可见光光催化性能研究

郭婷婷 尹云军 于森

(中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038)

[摘要] 以溶胶-水热-煅烧法制备 $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 纳米复合光催化剂,通过 XRD、SEM、XPS、比表面积和紫外可见漫反射分析等技术对材料的结构和形貌进行表征。以甲基橙溶液为目标污染物,考察 $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 光催化氧化效果,研究铋掺杂量、煅烧温度对甲基橙染料降解率的影响。结果表明,相比 TiO_2 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 的平均晶体粒径更小;颗粒分布均匀,仅有少量松散团聚现象; $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 存在介孔结构,有利于吸收污染物。在制备温度 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下,Bi 掺杂量为 10% 的 $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 纳米复合材料去除甲基橙的降解效果最优;在 Bi 掺杂量为 10% 时, $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 的光催化降解效果随煅烧温度的增大而提高。

[关键词] 二氧化钛;复合材料;可见光;光催化氧化;甲基橙;废水处理

[中图分类号] O643.36; X703 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1008-5122(2022)03-0037-06

DOI:10.19610/j.cnki.cn11-4011/tf.2022.03.009

0 前言

二氧化钛(TiO_2)光催化材料在应用过程中存在光谱吸收范围窄、光利用率较低,以及难回收、光生电子-空穴对易复合而失活等问题^[1-2]。为了解决以上问题,研究人员大多利用半导体复合、非金属或金属氧化物掺杂等方法对二氧化钛进行改性^[3-5]。其中,铋系光催化剂 Bi_2WO_6 、 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 、 Bi_2MoO_6 、 BiOX ($X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$)具有高效的可见光响应能力,近年来备受关注。

制备 Bi 复合 TiO_2 的光催化剂的方法主要包括溶胶-凝胶法、水热法、乳液静电纺丝法等,产品包括 $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2$ 、 $\text{BiOCl}/\text{TiO}_2$ 、 BiOI/TiO_2 、 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ 、 $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ 等^[6-7]。Bi 的氧化物能够与 TiO_2

形成异质结构的晶面,不仅能减少禁带宽度,扩大可见光区域的吸收,还能延长电子和空穴的分离时间,从而提高光催化降解污染物的效率。

$\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 光催化氧化技术对有机污染物的降解能力强且无选择性,但是还存在对污染物的吸附能力差、光催化氧化后难以分离等缺点。由于光催化材料对水中微量污染物的吸附能力直接决定了光催化氧化降解的效果,为了解决上述问题,可以将 TiO_2 负载到具有吸附和易分离功能的载体上,以增强材料的分离特性,并提高材料对污染物的吸附效果和可见光光催化氧化效果^[8]。

本文采用溶胶-水热-煅烧法制备了具有高效可见光催化氧化作用的新型 $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 纳米复合材料,并采用 X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、氮气吸附脱附和紫外可见固体漫反射能谱等手段,对 $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 纳米复合材料的结构特性、表面形貌和光响应能力进行了表征。以甲基橙染料为目标污染物,在可见光辐照的条件下筛选出可见光光催化氧化性能最佳的 $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 纳米复合材料,并研究了其降解甲基橙的效能。

[收稿日期] 2022-04-30

[作者简介] 郭婷婷(1984—),女,甘肃庆阳人,博士,工程师,主要从事污废水处理及尾水深度处理工艺技术研究。

[引用格式] 郭婷婷,尹云军,于森.基于二氧化钛复合光催化材料的制备及其可见光光催化性能研究[J].有色冶金节能,2022,38(3):37-42.

1 实验材料与方法

1.1 实验试剂与用水

光催化复合材料制备实验中所用的主要药品为钛酸四丁酯($C_{16}H_{36}O_4Ti$) (阿拉丁试剂厂, 中国)、五水合硝酸铋($Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$) (阿拉丁试剂厂, 中国)、无水乙醇(C_2H_6O) (北京化学试剂厂, 中国)、冰醋酸(CH_3COOH) (北京化学试剂厂, 中国)、甲基橙($C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$)、1,4-苯醌($C_6H_4O_2$) (阿拉丁试剂厂, 中国)、聚乙二醇(PEG-400) (默克公司, 美国)。以上药品均为分析纯。实验所用水样均为人

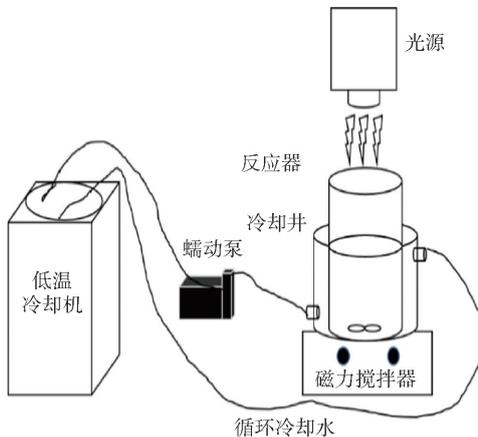


图1 可见光光催化氧化反应装置示意图

工采用超纯水配置(超纯水机, MilliQ Advantage A10, Millipore, 美国)。

1.3 材料表征方法

1.3.1 晶体结构表征

采用X射线衍射仪(XRD) (D8 Advance 普鲁克, 德国)对样品进行测试, 样品量为1.0 g, 射线源为Cu-K α , 扫描范围 $10^\circ \sim 90^\circ$, 利用Jade 6.0软件对测试结果进行晶格分析。

1.3.2 表面元素组成检测

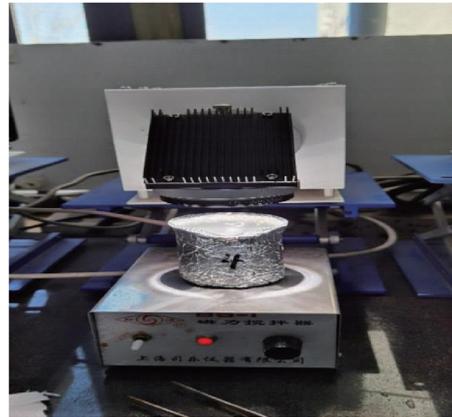
采用X射线光电子能谱分析仪(XPS) (PHI Quantera SXM, 日本)测试制备的光催化复合材料的表面元素和价态, 样品含量大于5 mg, 测试结果利用XPS peak分峰软件进行分析。

1.3.3 表面形貌表征

采用冷场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, 日立高科 SU-8010, 日本)对光催化复合材料的表面形貌、元素含量进行测试和表征, 测试台需要进行喷金处理。采用高分辨透射电子显微镜(HR-TEM, JME 2100F, 日本电子)对复合材料的形貌、内部结构、晶格间距以及类型进行表征。

1.2 可见光光催化氧化反应装置

可见光光催化氧化反应装置如图1所示, 由光源、反应器、冷却井、磁力搅拌器、蠕动泵和低温冷却机组成。采用300 W的氙灯发生装置(CEL-HXF300E7, 中国)作为激发光源, 通过滤光片将光源调节为3种光: 紫外光(波长200~400 nm)、可见光(波长400~760 nm)和太阳光(波长200~760 nm)。反应器由锡箔纸包围, 以免泄露紫外光, 造成人体损害。采用磁力搅拌使光催化材料与水充分混合, 利用低温冷



1.3.4 比表面积及孔径检测

采用氮吸附比表面积与孔分布测试仪(TRISTAR II 3020M, 美国麦克)对材料进行表面积、孔容积和孔分布等测试, 采用氮气吸附脱附的方法, 吸附脱附时间为10 h。

1.3.5 紫外可见漫反射分析

采用紫外-可见分光光度计(U-3900, 日本日立)对材料进行固体漫反射测试, 扫描范围190~900 nm。

2 结果与讨论

2.1 $Bi_2O_3-TiO_2$ 纳米复合材料制备方法与表征

分别选取煅烧温度为400 $^\circ C$ 、500 $^\circ C$ 、600 $^\circ C$, 制备Bi掺杂量为1%、5%、10%和12%的 $Bi_2O_3-TiO_2$ 纳米复合材料。

2.1.1 具体制备方法

取10 mL的钛酸四丁酯和5 mL冰醋酸缓慢加入40 mL无水乙醇中, 边加边搅拌, 得到A液; 再取一定量的硝酸铋溶于50 mL去离子水中, 充分混合得到B液; 将B液逐滴滴入A液后搅拌5 h得到浅

黄色溶胶。然后将溶胶移入水热反应釜中,在 150 ℃ 的条件下反应 12 h;待反应釜冷却后,将粉体进行抽滤、去离子水清洗、干燥等步骤;将干燥后的块状固体碾成粉末并置于管式炉中在空气条件下煅烧 3 h,自然冷却后将复合材料置于干燥器中备用。

2.1.2 特性表征

2.1.2.1 晶体结构特性

在制备温度 600 ℃ 下,不同铋掺杂量的 Bi_2O_3 - TiO_2 复合材料和 TiO_2 的 XRD 对比如图 2 所示。从图 2 可知, Bi_2O_3 - TiO_2 复合材料存在锐钛矿晶相。与 TiO_2 的结果相比,不同铋掺杂量的 Bi_2O_3 - TiO_2 复合材料在 39.67°、63.29°、77.25° 的衍射峰(分别对应锐钛矿的(112)、(213)、(301))晶面呈现减弱或消失的现象。这间接地说明制备的纳米复合材料中含有铋的氧化物,但由于铋的掺杂含量低,在 XRD 谱图中未能检测到 Bi_2O_3 晶相。

通过 XRD 的数据也可了解到, TiO_2 、 Bi_2O_3 - TiO_2 (1% - 600 ℃)、 Bi_2O_3 - TiO_2 (5% - 600 ℃)、 Bi_2O_3 - TiO_2 (10% - 600 ℃)、 Bi_2O_3 - TiO_2 (12% - 600 ℃)的平均晶体粒径都在 50 nm 以下。 TiO_2 的粒径为 43.2 nm, Bi_2O_3 - TiO_2 (10% - 600 ℃)的平均晶体粒径为 11.6 nm。相比 TiO_2 , Bi_2O_3 - TiO_2 (10% - 600 ℃)的平均晶体粒径更小,这说明在纳米复合材料制备的过程中,氧化铋的形成能够抑制 TiO_2 晶格增长,降低纳米复合材料整体的平均晶体粒径。另外,晶体粒径随着煅烧温度和铋掺杂量的提高而增加,这是由于在 Bi_2O_3 和 TiO_2 晶面间新生成了 Bi-O-Ti 异质晶面,该界面的产生可以提高光催化氧化效果^[5],平均粒径的增加也反映了晶体的聚集程度增加。

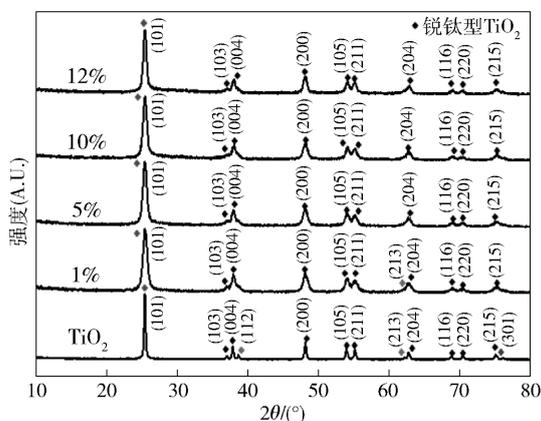


图2 不同铋掺杂量 Bi_2O_3 - TiO_2 复合材料和 TiO_2 的 XRD 对比

不同煅烧温度下 Bi_2O_3 - TiO_2 复合材料和 TiO_2

的 XRD 图谱如图 3 所示。由图 3 可知,不同煅烧温度下制备的复合材料均存在锐钛矿型 TiO_2 ,其对应的衍射峰是 101。

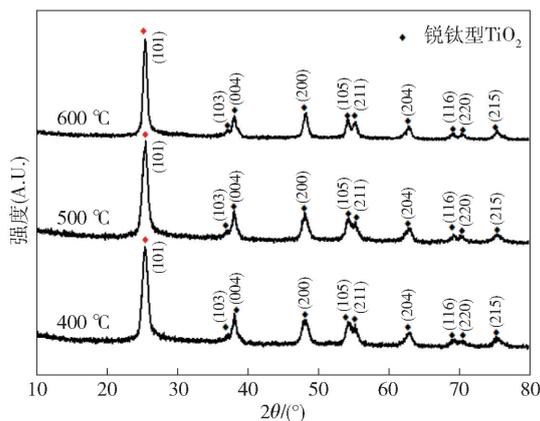


图3 不同煅烧温度下 Bi_2O_3 - TiO_2 纳米复合材料 X 射线衍射图谱

2.1.2.2 表面元素组成

利用 XPS 分析 Bi_2O_3 - TiO_2 (10% - 600 ℃) 纳米复合材料的表面元素和价态组成,结果如图 4 所示。

从图 4 可以看出,纳米复合材料由钛(Ti)、铋(Bi)、氧(O)3种元素组成。图 4(a)为 Ti 2p 的高分辨电子能谱图,Ti 2p_{3/2} 峰和 Ti 2p_{1/2} 峰分别对应的结合能为 458.7 eV 和 464.8 eV,表明钛元素的价态为正四价,图中没有出现正三价和正二价的钛元素对应的衍射峰^[7]。在图 4(b)中,Bi 4f_{7/2} 峰的结合能为 158.8 eV, Bi 4f_{5/2} 的结合能为 164.5 eV,表明复合材料中含有氧化铋^[9]。在图 4(c)中,O 1s 的结合能为 529.6 eV,表明氧属于 TiO_2 中的氧元素。上述检测结果表明,制备的 Bi_2O_3 - TiO_2 (10% - 600 ℃) 纳米复合材料含有 TiO_2 和 Bi_2O_3 等物质。XRD 和 XPS 的分析证明了纳米复合材料的主要元素构成,说明所选择的制备方法适宜。

2.1.2.3 表面形貌特征

Bi_2O_3 - TiO_2 (10% - 600 ℃) 纳米复合材料的表面形貌特征和元素含量如图 5 所示。从图 5 可知, Bi_2O_3 - TiO_2 (10% - 600 ℃) 纳米复合材料的颗粒分布均匀,仅有少量松散团聚现象,粒径为 12 ~ 13 nm,与 XRD 计算结果一致。

2.1.2.4 比表面积特性

氮气吸附脱附法分析的 Bi_2O_3 - TiO_2 (10% - 600 ℃) 纳米复合材料的比表面积和孔径分布如图 6 所示。从图 6 可知,纳米复合材料的比表面积为 68.9 m²/g,介孔孔径范围为 6.0 ~ 20.0 nm,孔径为

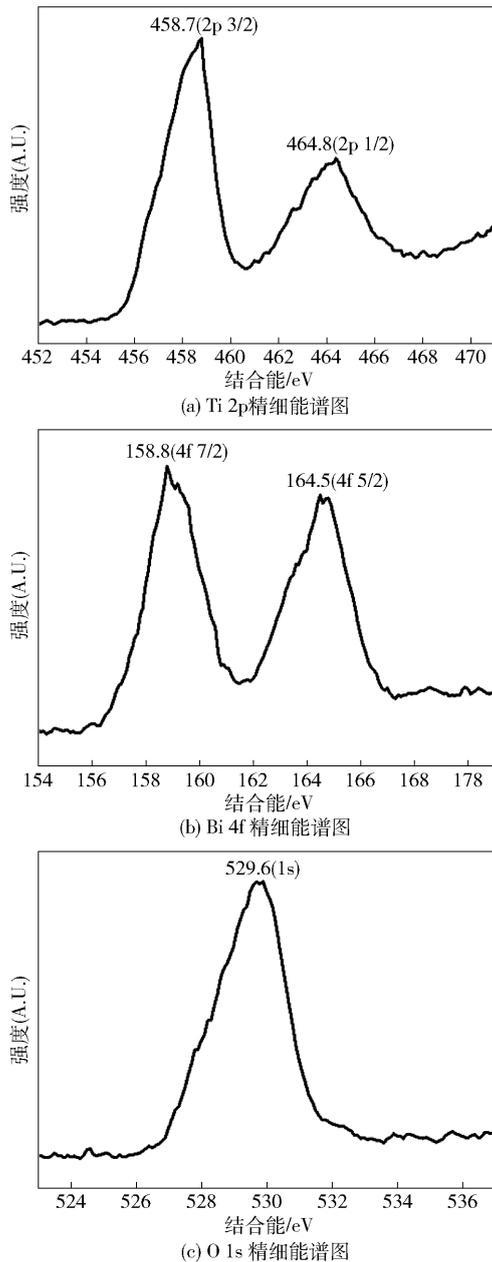


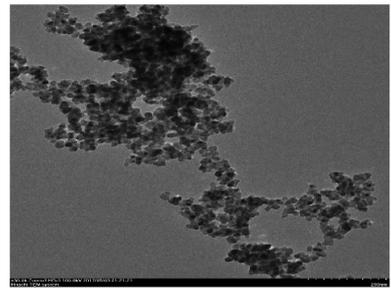
图4 $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ (10% - 600 °C) 纳米复合材料的X射线光电子能谱图

15.3 nm。依据国际理论和应用化学联合会的规定,在相对压力 $0.7 < p/p_0 < 1.0$ 的范围内, $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ (10% - 600 °C) 纳米复合材料的氮气吸附-脱附等温线可以归为 IV 型,其产生的回滞环为 H1 型,表明纳米复合材料中存在介孔结构,该结构有利于吸附有机污染物,提高纳米复合材料表面的可见光光催化氧化反应效能。

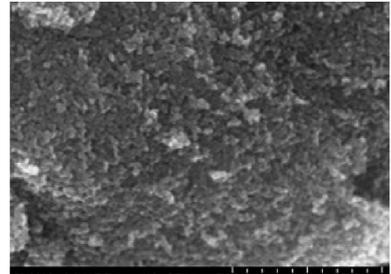
2.2 $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 可见光光催化特性研究

2.2.1 铋掺杂量优化

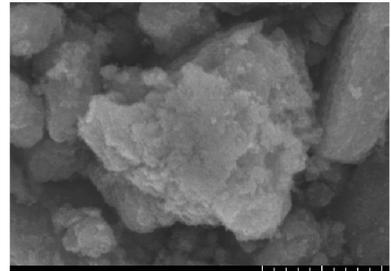
在煅烧温度为 600 °C 条件下,制备了 Bi 掺杂量



(a) SEM观察(200 nm)



(b) SEM观察(500 nm)



(c) SEM观察(2 μm)

图5 $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ (10% - 600 °C) 纳米复合材料的电镜图

分别为 1%、5%、10% 和 12% 的 $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 纳米复合材料,以 10 mg/L 的甲基橙溶液为目标污染物,研究这 4 种纳米复合材料可见光催化氧化甲基橙的降解效果。光催化剂的投加量均为 1 g/L,进行 1 h 暗反应吸附平衡后,经过 120 min 的可见光光催化反应,结果如图 7 所示。

从图 7 可以看出,随着反应时间的增加,4 种掺杂量的 $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 纳米复合材料均能在可见光辐照的条件下对甲基橙产生不同程度的光催化氧化作用。随着铋掺杂量的增加,甲基橙的光催化氧化降解率逐渐升高。当反应进行 120 min 时,铋掺杂量为 10% 的复合材料光催化氧化降解甲基橙的效果最好(降解率达 93.6%)。 $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 纳米复合材料中所形成的 Bi-O 晶面数量随着铋掺杂量的增加而增多,而 Bi-O 晶面的数量增多不仅能够增加活性位点的数量,还可以作为电子的俘获中心,延长光生电子和空穴的寿命,从而提高纳米复合材料的光催化效果。因为 Bi 与 TiO_2 的能带位置不同,Bi 与

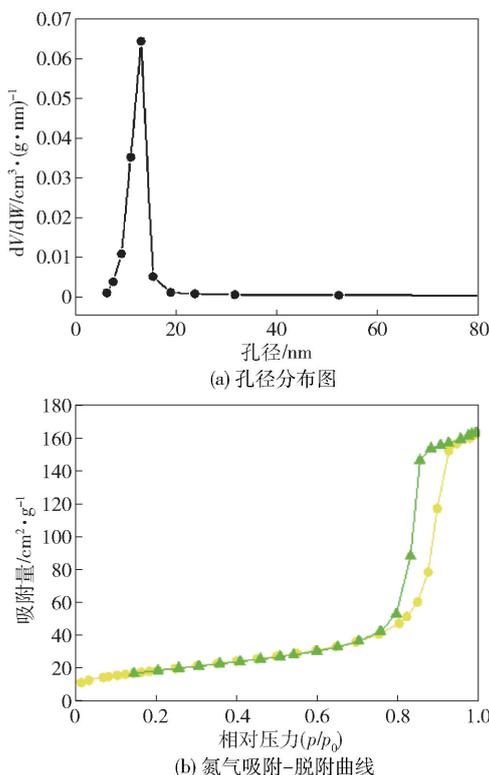


图6 $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ (10% - 600 °C) 纳米复合材料的比表面积和孔分布图

TiO_2 的掺杂加速了光生载流子的转移和分离过程,从而诱导产生了更佳的催化剂和更好的光催化活性。 Bi 和 TiO_2 在掺杂过程中形成了氧的空位缺陷,这些缺陷的存在充当了光生电子或空穴的捕获中心,形成了更多的光催化活性位,从而降低了 TiO_2 的禁带宽度,改善了可见光的响应性能。因此,在一定范围内, Bi 离子量越高, $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 纳米复合材料光催化剂的活性越好。当铋掺杂量高于最优值(10%)时,过高的铋含量造成大量的氧化铋晶体团聚,阻碍 $\text{Bi}-\text{O}-\text{Ti}$ 纳米异质结构的生成,从而抑制光催化氧化效果。

2.2.2 煅烧温度优化

在各种其他制备条件相同的情况下, Bi/Ti 摩尔比均选取 10.0%,分别制备了烧制温度是 400 °C、500 °C、600 °C 的 3 种催化剂,研究了这 3 种可见光催化氧化甲基橙的降解效能。甲基橙初始浓度为 10 mg/L,光催化剂的投加量均为 1 g/L。实验过程中,先进行 1 h 的暗吸附反应,然后进行 120 min 光催化氧化验证降解效果。结果如图 8 所示。

由图 8 可知,温度 400 °C 下制备的催化剂光催化效果较差,甲基橙的去除率仅为 10.6%,烧制温度 500 °C 与 600 °C 下制备的催化剂光催化效果较

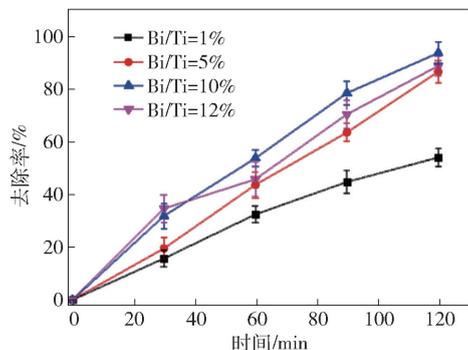


图7 不同铋掺杂量的 $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 光催化降解甲基橙的效能

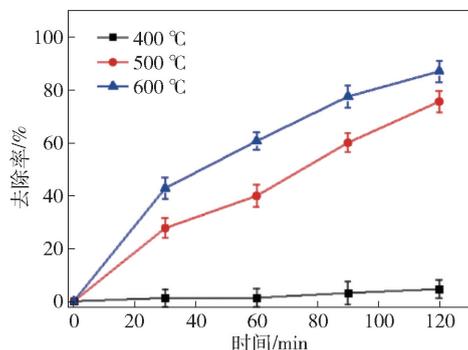


图8 不同制备温度催化剂的甲基橙降解效果

好,120 min 时去除率达到最大,分别为 75.3% 和 86.7%。

实验结果表明,甲基橙的降解率随着煅烧温度的增加而提高。制备温度会影响颗粒的晶粒尺寸、晶体结晶度以及晶型,最终影响光催化效果。煅烧温度增加可以提高纳米复合材料的结晶度,在一定程度上降低纳米复合材料禁带宽度,提高光子利用率和光催化氧化效果。制备温度低,掺杂 TiO_2 的晶体只有少数发生晶化,晶界的含量较少,相应的氧空位数较少,导致 Bi 掺杂的数量少;制备温度高时,满足 TiO_2 晶体的晶化条件,相应地 Bi 掺杂的数量多。

3 结论

本文采用溶胶-水热-煅烧法在不同烧制温度下制备 Bi 掺杂量不同的 $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 复合纳米材料,并探究了复合纳米材料的材料特性、光催化及吸附特性。主要结论如下:

1) TiO_2 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ (1% - 600 °C)、 $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ (5% - 600 °C)、 $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ (10% - 600 °C)、 $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ (12% - 600 °C) 的平均晶体粒径都在 50 nm 以下,其中 TiO_2 的粒径为 43.2 nm, $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ (10% - 600 °C) 为 11.6 nm。相比 TiO_2 , $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$

复合材料的平均晶体粒径更小。

2) 铋掺杂配比优选结果显示, Bi/Ti 摩尔比为 10% 的 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 纳米复合材料对甲基橙的降解效果最优, 降解率可达 93.6%; 过高的铋含量造成大量的氧化铋晶体团聚, 阻碍 Bi-O-Ti 纳米异质结构的生成, 从而抑制光催化氧化效果。

3) 在各种其他制备条件相同的情况下, 煅烧温度 600 °C 制备的催化剂最优。Bi/Ti 摩尔比为 10.0%, 反应时间 120 min 时, 光催化剂对甲基橙的去除率达到最大, 为 86.7%。

[参考文献]

- [1] RIZZO L, MERIC S, KASSINOS D, et al. Degradation of diclofenac by TiO_2 photocatalysis: UV absorbance kinetics and process evaluation through a set of toxicity bioassays [J]. *Water Research*, 2009, 43(4): 979-988.
- [2] MOZIA S, MORAWSKI A W, TOYODA M, et al. Effectiveness of photodecomposition of an azo dye on a novel anatase-phase TiO_2 and two commercial photocatalysts in a photocatalytic membrane reactor(PMR)[J]. *Separation and Purification Technology*, 2008, 63(2): 386-391.
- [3] 许智勇, 李冰蕊, 潘家豪, 等. TiO_2 复合催化剂弱光催化降解模拟海水中苯酚及其催化活性的影响[J]. *环境科学学报*, 2017, 37(12): 4593-4601.
- [4] ZHAO Kongyin, FENF Lingzhi, LIN Hongquan, et al. Adsorption and photocatalytic degradation of methyl or-

ange imprinted composite membranes using TiO_2 /calcium alginate hydrogel as matrix[J]. *Catalysis Today*, 2014, 236:127-134.

- [5] SZKODA M, SIUZDAK K, LISOWSKA-OLEKSIK A. Non-metal doped TiO_2 nanotube arrays for high efficiency photocatalytic decomposition of organic species in water [J]. *Physica E:Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2016, 84:141-145.
- [6] CHAKRABORTY A K, HOSSAIN M E, RHAMAN M M, et al. Fabrication of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ nanocomposites and their applications to the degradation of pollutants in air and water under visible-light[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2014, 26(2): 458-465.
- [7] SOOD S, METHA S K, SINHA A S K, et al. $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ heterostructures: synthesis, characterization and their application in solar light mediated photo-catalysed degradation of an antibiotic ofloxacin[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 290(2): 45-52.
- [8] 马永明, 郭婷婷, 尹云军, 等. 改性钛白粉复合材料的制备及除污效能[J]. *中国有色冶金*, 2022, 51(2): 106-112, 124.
- [9] ALAM U, FLEISCH M, KRETSCHMER I, et al. One-step hydro-thermal synthesis of Bi-TiO₂ nanotube/graphene composites: an efficient photo-catalyst for spectacular degradation of organic pollutants under visible light irradiation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 218(3): 758-769.

Preparation of Bi-doped TiO_2 Nanoparticles Based on Titanium Dioxide and Its Visible Light Photocatalytic Performance

GUO Ting-ting, YIN Yun-jun, YU Miao

Abstract: $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ nanocomposite photocatalyst was prepared by sol-hydrothermal-calcination method. The structure and morphology of the material were characterized by XRD, SEM, XPS, specific surface area and UV-Vis diffuse reflectance analysis. Taking methyl orange solution as the target pollutant, the photocatalytic oxidation effect of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ was investigated, and the effects of bismuth doping amount and calcination temperature on the degradation rate of methyl orange dye were studied. The results show that the average crystal size of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ is smaller than that of TiO_2 ; particle distribution is uniform, only a small amount of loose agglomeration phenomenon; $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ has mesoporous structure, which is conducive to the absorption of pollutants. At the preparation temperature of 600 °C, the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ nanocomposites with 10% Bi doping have the best degradation effect for methyl orange removal. When the doping amount of Bi is 10%, the photocatalytic degradation effect of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ increases with the increase of calcination temperature.

Key words: titanium dioxide; composite material; visible light; photocatalytic oxidation; methyl orange; wastewater treatment