

微波助离子液体中锌和氮共掺杂 TiO_2 催化剂的制备 及微波强化光催化活性

孙婧¹, 蒋文建¹, 张桂琴², 毕先钧^{1*}

(1. 云南师范大学 化学化工学院, 云南 昆明 650500;

2. 云南农业职业技术学院 畜牧兽医系, 云南 昆明 650031)

摘要: 在 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 ($[\text{Bmim}]\text{PF}_6$) 离子液体介质中, 采用微波干燥的方法制备了锌和氮共掺杂的 TiO_2 催化剂 $\text{TiO}_2\text{-Zn-N}$, 分别采用 IR、XRD、SEM、BET 对催化剂结构进行了测试和表征。室温条件下, 以甲基橙和苯酚溶液为模拟污染物, 在微波超声波组合催化合成仪中, 分别利用微波辐射 (MW)、紫外光照 (UV)、微波辐射-紫外光照 (MW-UV) 和太阳光照射 (SL) 等降解方式, 着重考察了制备条件对 $\text{TiO}_2\text{-Zn-N}$ 光催化活性的影响。结果表明, 在离子液体用量为 5.6 mL、Zn 掺杂量 $n(\text{Zn})/n(\text{Ti}) = 0.015 : 1$ 、N 掺杂量 $n(\text{N})/n(\text{Ti}) = 4 : 1$ 、微波干燥功率 350 W、微波干燥时间 20 min、煅烧温度 700 $^{\circ}\text{C}$ 、煅烧时间 2 h 的条件下所制得的 $\text{TiO}_2\text{-Zn-N}$ 催化剂具有较高的光催化活性; 在 MW、UV、MW-UV 和 SL 4 种降解条件下, $\text{TiO}_2\text{-Zn-N}$ 对甲基橙的降解率分别为 29.6%、95.4%、99.2% 和 79.2%; 并且在前 3 种降解条件下, 甲基橙降解率始终是: MW-UV > UV > MW。这表明在紫外光照条件下, 微波辅助具有强化催化剂降解甲基橙的作用。

关键词: 催化化学; 离子液体; 微波; 锌-氮共掺杂二氧化钛; 光催化降解

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

随着工业的迅速发展, 能源危机和环境污染日益严重。如何节约能源, 控制和处理环境污染已成为当前社会的研究热点。因纳米 TiO_2 有合适的导带电位和价带电位、化学稳定性好、氧化性强、无毒以及环境友好等优点, 在众多纳米光催化材料中, 纳米 TiO_2 在光催化领域已经显示出广阔的应用前景。但纯 TiO_2 的带隙较宽, 仅能吸收紫外光, 限制了其应用。在提高 TiO_2 光催化剂效率、扩展对太阳光的利用方面, 掺杂改性被认为是一种有效的途径。然而大量文献[1-3]报道金属离子掺杂的 TiO_2 往往具有热不稳定性, 且载流子复合速率增加, 从而牺牲其在 UV 区的光催化能力。尽管某些非金属的掺杂不影响其在紫外光下的活性, 但是它的掺杂对 TiO_2 的改性并不明显。目前, 有少数研究者尝试复合掺杂的方法, 即金属与非金属一起掺杂改性 TiO_2 , 实验结果表明此方法是行之有效的, 也将是今后一个重要的研究方向。已有研究表明, 在 TiO_2 中掺杂少量金属离子, 可使其成为光生

电子和空穴的捕获势阱, 减小电子与空穴的复合几率; 而非金属元素的掺杂能在 TiO_2 中引入晶格氧空位, 由于 A_{2p} 电子轨道的能量级比氧的高, 使 TiO_2 的禁带窄化, 从而拓宽辐射光的响应范围。因此, 采用金属离子和非金属元素共掺杂能提高纳米 TiO_2 光催化活性和拓宽辐射光的响应范围等协同效应。如黄东升等^[4]制备出 Fe 和 N 共掺杂 TiO_2 光催化剂, 并考察其在太阳光照射下对亚甲基蓝溶液的催化性能, 结果发现: N 进入 TiO_2 晶格取代 O, 形成 Ti-N 结构, 减小了 TiO_2 的禁带能隙, 使催化剂对可见光产生响应, 提高了光催化活性; 适当的 Fe 掺杂降低了电子和空穴的复合率, 也使光催化活性得到提高。

微波辐射加热与传统加热方式相比, 微波加热具有能够缩短反应时间, 显著提高反应速率等优点。相关研究结果表明: 微波加热能够强化有机污染物的光催化降解, 即便是在催化剂用量小, 光照强度较弱的条件下, 光催化反应也能顺利有效地进

收稿日期: 2013-05-20; 修回日期: 2013-11-10.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20663007).

作者简介: 孙婧(1986-), 女, 硕士生.

* 通讯联系人, E-mail: bixj159@aliyun.com.

行^[5-6]. 我们的研究结果已表明,在微波加热条件下,TiO₂ 光催化剂的催化性能得到明显改善,催化剂的光催化活性显著提高^[6-11].

我们曾对单一锌或氮元素掺杂 TiO₂ 催化剂的光催化活性进行了研究,发现锌或氮的掺杂,可以抑制 TiO₂ 晶粒的长大^[7-11]. 锌的掺杂可在 TiO₂ 导带下方产生能级缺陷,抑制 TiO₂ 催化剂中电子和空穴的复合,延长了电子和空穴的寿命,使 TiO₂ 催化剂的光催化活性得以提高^[7-9];而氮的掺杂在 TiO₂ 价带上方生成新能级,降低了 TiO₂ 的带隙能,拓宽了 TiO₂ 的光响应范围,提高了催化剂对可见光的利用率^[10-11]. 我们在前期工作的基础上,继续以[Bmim]PF₆ 室温离子液体为反应介质,采用溶胶-凝胶法和微波干燥法制备锌-氮共掺杂的 TiO₂ 光催化剂 TiO₂-Zn-N,着重考察制备条件及微波强化作用等因素对其光催化活性的影响,旨在通过优化 TiO₂-Zn-N 光催化剂的制备条件,以达到进一步提高 TiO₂ 催化剂的光催化活性的效果.

1 实验部分

主要试剂、仪器、离子液体的制备、催化剂的 XRD 等表征方法详见文献[6-10].

1.1 锌-氮共掺杂 TiO₂ 光催化剂的制备

强烈搅拌下,往 17.5 mL 的无水乙醇中逐滴滴加 3.4 mL 的钛酸丁酯和一定量的[Bmim]PF₆ 离子液体(加入离子液体体积依次为 0、2.8、5.6、8.4、11.2 mL),滴加完后继续搅拌 10 min,得到混合液 A;分别称取一定量硝酸锌和盐酸胍,使其与钛酸丁酯物质的量之比分别为 $[n(\text{Zn})/n(\text{Ti}) = 0、0.005、0.01、0.0125、0.015、0.02; n(\text{N})/n(\text{Ti}) = 0、1、2、3、4、5]$ 溶于 18 mL 二次蒸馏水中,得到溶液 B;将溶液 B 逐滴滴加到溶液 A 中,剧烈搅拌 1 h,真空抽滤,洗涤,得白色溶胶,将其放入家用微波炉干燥一定时间,取出研磨后放入高温箱式电阻炉中煅烧一定时间,即得锌-氮共掺杂的 TiO₂-Zn-N 催化剂.

1.2 催化剂光催化活性的测定

1.2.1 甲基橙降解率的测定 光催化降解反应在 XH-300UL 电脑微波超声波组合催化合成仪中(北京祥鹄科技发展有限公司生产)进行. 每次实验向盛有 50 mL 10 mg/L 甲基橙溶液的 250 mL 烧杯中加入 50 mg TiO₂-Zn-N 催化剂,放入催化合成仪中,恒温(25 ℃)条件下,分别在微波(500 W)、250 W

高压汞灯(波长为 365 nm)和微波(500 W)-高压汞灯(250 W)(分别简称为 MW、UV 和 MW-UV)3 种条件下降解(反应器距紫外光源 15 cm);反应完成后取 5 mL 降解液转入洁净离心管中,放入离心机以 4 000 r/min 两次离心,离心时间为 20 min,离心完成后取上层清液在 722N 型可见分光光度计中于最大吸收波长 464 nm 处测定吸光度 A,然后利用公式: $\eta = (A_0 - A)/A_0 \times 100\%$ 计算其降解率(其中 A₀ 为甲基橙降解前的吸光度, A 为甲基橙降解后的吸光度).

1.2.2 苯酚降解率的测定 采用 4-氨基安替比林分光光度法来测定模拟污染物苯酚^[12](所用试剂均为分析纯). 实验中酚类化合物于 pH = 10.0 ± 0.2 介质中,在 K₂S₂O₈ 存在下与 4-氨基安替比林反应生成橙红色的安替比林染料,其水溶液在 510 nm 处有最大吸收. 称取 50 mg TiO₂-Zn-N 催化剂放入 50 mL 浓度为 6 mg/L 的苯酚溶液中,参照甲基橙溶液的降解条件进行光催化降解实验,降解反应完成后取 10 mL 降解后的苯酚溶液于比色管中,分别加入 0.5 mL 氯化铵与氨水混合的缓冲溶液,1.0 mL 浓度为 30 g/L K₂S₂O₈ 溶液和 1.0 mL 浓度为 20 g/L 4-氨基安替比林溶液,混合均匀并放置 10 min 后,于最大吸收波长 510 nm 处测定吸光度,再计算出苯酚降解率.

1.2.3 催化剂的可见光光催化测试 将甲基橙溶液或者苯酚溶液放入烧杯中,加入一定量的光催化剂后,将其置于昆明市呈贡区云南师范大学校园内的合适地方,在中午 12:00 至下午 4:00 时间段的太阳光下照射一定时间后,参照以上分析步骤分别计算甲基橙降解率或者苯酚降解率.

空白实验表明,在没有催化剂只有光照的情况下,甲基橙溶液和苯酚溶液的浓度均不变;在有催化剂存在而无光照时,室温下放置相同时间后甲基橙溶液和苯酚溶液的浓度也无明显变化. 考察催化剂样品重复使用次数时,把静置 1 d 的降解液除去上层清液后,首先将样品进行烘干,然后在一定温度下进行煅烧处理,以除去催化剂表面吸附的杂质后,再重复前面的降解步骤,再分别计算甲基橙降解率或者苯酚降解率.

2 结果与讨论

2.1 锌掺杂量对 TiO₂-Zn-N 光催化活性的影响

在离子液体加入量为 5.6 mL、 $n(\text{N})/n(\text{Ti}) =$

4 : 1、微波干燥功率 350 W、微波干燥时间 20 min、煅烧温度 700 ℃ 及煅烧时间 2 h 的条件下, 改变硝酸锌加入量, 以考察锌掺杂量对 TiO₂-Zn-N 光催化活性的影响, 结果如图 1 所示. 由图 1 可知, 当 $n(\text{Zn})/n(\text{Ti}) < 0.015 : 1$ 时, 随着锌掺杂量的增加, 甲基橙的降解率逐渐升高; 当 $n(\text{Zn})/n(\text{Ti}) = 0.015 : 1$ 时, 甲基橙的降解率达到极大值, 在 MW、UV 和 MW-UV 3 种条件下甲基橙的降解率分别为 29.6%、95.4% 和 99.2% (照射时间 2 h); 当 $n(\text{Zn})/n(\text{Ti}) > 0.015 : 1$ 时, 随着锌掺杂量的增加, 甲基橙的降解率有所降低, 但在 MW、UV 和 MW-UV 3 种条件下, 甲基橙的降解率始终是 MW-UV > UV > MW, 这表明微波具有强化甲基橙降解的作用. 锌掺杂量影响光催化活性的原因可能是: 当锌掺杂量过低时, 捕获电子或空穴不能得到有效分离, 致使催化剂的光催化活性较低; 但随着锌掺杂量的增加, 进入 TiO₂ 晶体内部的 Zn²⁺ 逐渐增多, 形成光生电子-空穴对浅势捕获阱, 延长了电子-空穴的复合时间, 从而提高了光催化活性; 随着锌掺杂量进一步增加, 锌成为电子-空穴的复合中心, 增大了电子-空穴的复合几率, 导致光催化活性有所降低^[6-11].

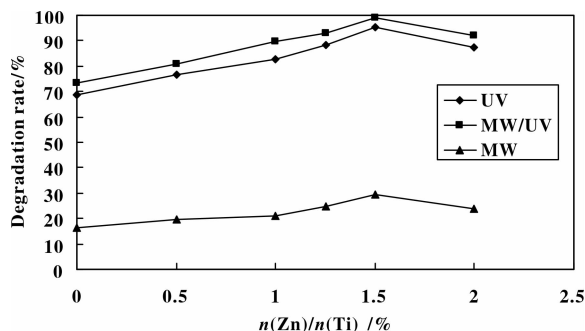


图 1 锌掺杂量对 TiO₂-Zn-N 光催化活性的影响

Fig. 1 Influences of $n(\text{Zn})/n(\text{Ti})$ mole ratio on TiO₂-Zn-N photo-catalytic activities

图 2 为不同 $n(\text{Zn})/n(\text{Ti})$ 条件下制备的 TiO₂-Zn-N 催化剂 XRD 谱图, 结合 TiO₂ 晶体的标准图谱分析, 发现其与标准的锐钛矿相 TiO₂ 的 XRD 谱图一致, 表明所得产物均为锐钛矿相纳米晶. 从图 2 还可以发现样品在衍射角 2θ 为 25.3°、37.8° 及 47.8° (从左至右分别为第 1、2、3 个峰) 处出现较强的锐钛矿相 TiO₂ 的特征衍射峰, 表明经微波干燥处理后, 再经过高温煅烧制得的催化剂样品, 其晶化程度较好, 并且催化剂主要以锐钛矿相存在.

根据由 Scheller 公式, 计算 $n(\text{Zn})/n(\text{Ti}) = 0$ 、0.01、0.015 所制得的催化剂的平均粒径分别为 20.06、12.77 和 8.67 nm. 这表明锌掺杂的催化剂颗粒的平均粒径比没有掺杂的催化剂平均粒径要小, 由此说明 Zn²⁺ 掺入阻碍了 TiO₂ 晶粒的生长, 致使催化剂晶粒尺寸减小, 光催化活性增加.

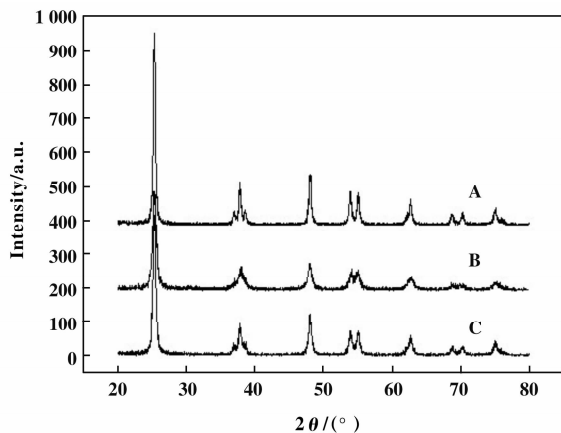


图 2 不同 $n(\text{Zn})/n(\text{Ti})$ 摩尔比下制备的 TiO₂-Zn-N 光催化剂的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns for TiO₂-Zn-N with different mole ratio of $n(\text{Zn})/n(\text{Ti})$
(A- $n(\text{Zn})/n(\text{Ti}) = 0$; B- $n(\text{Zn})/n(\text{Ti}) = 0.01$;
C- $n(\text{Zn})/n(\text{Ti}) = 0.015$)

2.2 氮掺杂量对 TiO₂-Zn-N 光催化活性的影响

在离子液体加入量为 5.6 mL、 $n(\text{Zn})/n(\text{Ti}) = 0.015 : 1$ 、微波干燥功率 350 W、微波干燥时间 20 min、煅烧温度 700 ℃ 及煅烧时间 2 h 的条件下, 改变盐酸胍加入量, 以考察氮掺杂量对 TiO₂-Zn-N 光催化活性的影响, 结果如图 3 所示.

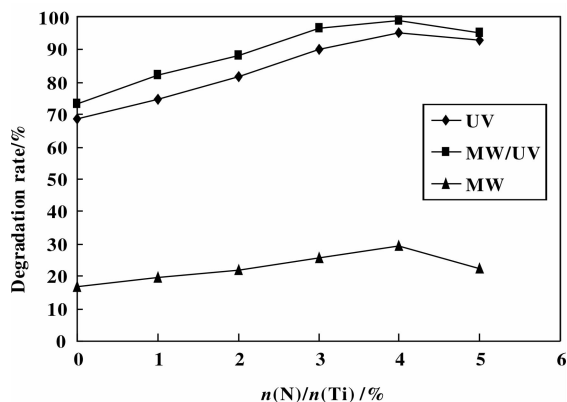


图 3 氮掺杂量对 TiO₂-Zn-N 光催化活性的影响

Fig. 3 Influences of $n(\text{N})/n(\text{Ti})$ mole ratio on TiO₂-Zn-N photo-catalytic activities

从图 3 可以看出,当 $n(\text{N})/n(\text{Ti}) < 4:1$ 时,随着氮掺杂量的增大,甲基橙的降解率逐渐增加;当 $n(\text{N})/n(\text{Ti}) = 4:1$ 时,甲基橙的降解率达到极大值,在 MW、UV 和 MW-UV 3 种条件下甲基橙的降解率分别为 29.6%、95.4% 和 99.2% (照射时间 2 h);当 $n(\text{N})/n(\text{Ti}) > 4:1$ 时,随着氮掺杂量的增大,甲基橙的降解率有所降低,但在 MW、UV 和 MW-UV 3 种条件下,甲基橙的降解率始终是 MW-UV>UV>MW,这同样表明微波具有强化甲基橙降解的作用。

Jansen 等^[13]指出,氮掺杂 TiO₂ 的制备中氮替代 TiO₂ 中的氧后,生成了一种淡黄色特殊物质,氮替代氧实际上是氮占据阴离子缺陷,形成了氮掺杂。从图 3 也可以看出,氮的掺杂使得催化剂的光催化活性得以提高。其原因可能是:(1)氮的掺杂使得氮部分替代了 TiO₂ 晶格中的氧,在价带上方形成新的杂质能级,使催化剂的禁带宽度变窄,导致其吸收光谱红移,拓宽了催化剂对光的吸收范围,使其对太阳光的利用率提高^[14]; (2)氮的掺杂适量时才能使催化剂晶格发生畸变,造成电荷的不平衡,从而产生氧空位,这有利于 TiO₂ 表面产生 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$,致使催化剂的光催化活性提高。

2.3 三种催化剂的光催化活性对比

表 1 为 TiO₂-Zn、TiO₂-N 和 TiO₂-Zn-N 3 种掺杂型催化剂分别在 MW、UV、MW-UV 及太阳光照射条件下降解甲基橙的实验结果。由表 1 可看出,在单一微波辐射条件下,3 种催化剂对甲基橙的降解率都较低;而在紫外光照条件下,甲基橙降解率大幅度增加(照射时间 2 h 时的降解率分别为 94.8%、95.2% 和 95.4%);在微波辐射与紫外光照的共同作用下,甲基橙降解率得以进一步的增加(照射时间 2 h 时的降解率分别为 98.2%、98.4% 和 99.2%)。这表明在紫外光照和微波-紫外光共同作用两种降解条件下,锌和氮掺杂 TiO₂ 催化剂都具有较高的光催化活性,并且在紫外光照条件下微波具有强化甲基橙降解的作用。

由表 1 还可知,在太阳光下照射 2 h 后, TiO₂-Zn、TiO₂-N、TiO₂-Zn-N 3 种催化剂对甲基橙降解率分别为 53.2%、55.8% 和 58.2%;若太阳光照射时间延长至 4 h,则 3 种催化剂对甲基橙降解率分别为 75.2%、76.4%、79.2%,这表明所制备的 3 种掺杂型催化剂在太阳光下照射 4 h 时,催化剂都均具有较高的可见光催化活性,但其可见光催化活性

明显低于紫外光照及微波辐射-紫外光照下的光催化活性。

表 1 三种催化剂在 MW、UV、MW-UV 及太阳光照射下的光催化活性

Table 1 Photo-catalytic activities of catalysts at MW, UV, MW-UV and sun light conditions			
The degradation	TiO ₂ -Zn/%	TiO ₂ -N/%	TiO ₂ -Zn-N/%
MW/2 h	16.3	21.2	29.6
UV/2 h	94.8	95.2	95.4
MW-UV/2 h	98.2	98.7	99.2
sun light /2 h	53.2	55.8	58.2
sun light /4 h	75.2	76.4	79.2

2.4 TiO₂-Zn-N 催化剂光催化稳定性测试

为了考察所制备的 TiO₂-Zn-N 催化降解活性的稳定性,在微波辐射-紫外光照条件下,将 TiO₂-Zn-N 催化剂循环使用 5 次降解甲基橙,降解一定的时间后进行取样和分析。第 1 次降解 2 h 后,把试样进行离心、弃去上层清液,再进行干燥煅烧处理,即得到要进行第 2 次降解的催化剂样品;依次类推,重复以上步骤,直至进行 5 次降解实验而得到循环使用 5 次后的 TiO₂-Zn-N 催化剂。5 次降解甲基橙的实验结果列于表 2 中,由此可以看出, TiO₂-Zn-N 催化剂循环使用 5 次后,甲基橙的降解率几乎保持不变,这表明所制备的 TiO₂-Zn-N 催化剂具有较好的光催化稳定性。

表 2 TiO₂-Zn-N 催化剂稳定性测试结果

Table 2 Testing results on the photo-catalytic stability of TiO₂-Zn-N catalyst

No. of tests	0.5 h/%	1 h/%	1.5 h/%	2 h/%
1	46.5	88.2	95.8	99.2
2	47.3	87.5	93.4	98.5
3	43.5	86.2	95.2	99.3
4	45.6	87.7	94.3	98.8
5	47.0	86.8	93.9	99.2

2.5 TiO₂-Zn-N 催化剂对苯酚溶液的降解

为了进一步验证 TiO₂-Zn-N 催化剂的光催化性能,在前面选取甲基橙作为目标降解物的基础上,我们还选择不存在敏化效应的无色污染物苯酚作为

目标降解物,进一步考查催化剂降解其它底物的光催化实验结果. 首先考查 MW、UV 和 MW-UV 3 种降解条件对苯酚降解率的影响,得到降解时间为 2 h 时, $\text{TiO}_2\text{-Zn-N}$ 催化剂对苯酚降解率分别为 3.9%、95.7% 和 95.8%,这表明在单一微波辐射条件下,苯酚降解率较低;而在紫外光照或微波辐射-紫外光照条件下,苯酚降解率大幅度增加,并且在紫外光照或微波辐射-紫外光照条件下,催化剂对苯酚溶液降解具有教高的光催化活性.

表 3 为 $\text{TiO}_2\text{-Zn-N}$ 催化剂在太阳光照射条件下降解苯酚的实验结果. 由表 3 可看出,随着太阳光照射时间的延长,苯酚降解率逐渐增加,当照射时间超过 3 h 后,苯酚降解率增加幅度不大,这表明催化剂在太阳光下照射 4 h 时对苯酚降解率趋于稳定,并且催化剂对无色苯酚溶液同样具有较高的可见光催化活性.

表 3 $\text{TiO}_2\text{-Zn-N}$ 催化剂在太阳光照射下对苯酚的降解率
Table 3 Degradation rate of phenol under sun light with $\text{TiO}_2\text{-Zn-N}$ catalyst

Sun lighting time/h	Phenol degradation rate/%
1	36.7
2	63.3
3	74.9
4	76.5

参照 $\text{TiO}_2\text{-Zn-N}$ 催化剂降解甲基橙时光催化稳定性的测试方法,考查催化剂降解苯酚时光催化稳定性情况,其测试结果如表 4 所示. 由表 4 可以看出,催化剂循环使用 5 次后,在实验误差范围内,苯酚的降解率也是几乎保持恒定,这进一步表明所制备的 $\text{TiO}_2\text{-Zn-N}$ 催化剂具有较好的光催化稳定性.

表 4 $\text{TiO}_2\text{-Zn-N}$ 催化剂降解苯酚稳定性测试结果
Table 4 Stability testing results of $\text{TiO}_2\text{-Zn-N}$ catalyst for degradation of phenol

No. of tests	Phenol degradation rate/%
1	94.2
2	95.2
3	93.9
4	95.8
5	93.5

2.6 催化剂的 IR 和 XRD 谱图

图 4 和图 5 分别是在最优条件下制备的 $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ 、 $\text{TiO}_2\text{-N}$ 、 $\text{TiO}_2\text{-Zn-N}$ 3 种掺杂型催化剂的 IR 和 XRD 谱图.

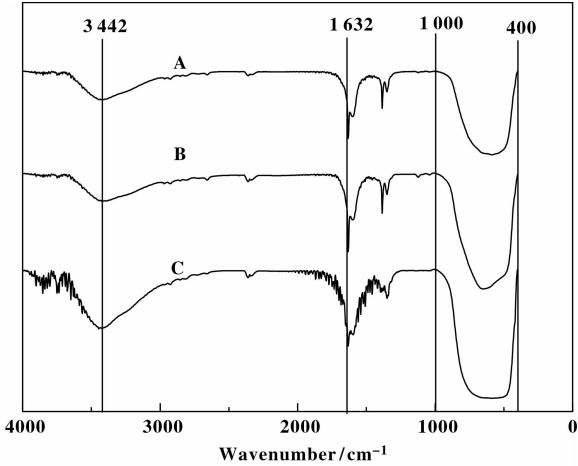


图 4 $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ 、 $\text{TiO}_2\text{-N}$ 和 $\text{TiO}_2\text{-Zn-N}$ 催化剂的 IR 谱图
Fig. 4 IR spectra of $\text{TiO}_2\text{-Zn}$, $\text{TiO}_2\text{-N}$ and $\text{TiO}_2\text{-Zn-N}$ catalysts
(A- $\text{TiO}_2\text{-Zn}$; B- $\text{TiO}_2\text{-N}$; C- $\text{TiO}_2\text{-Zn-N}$)

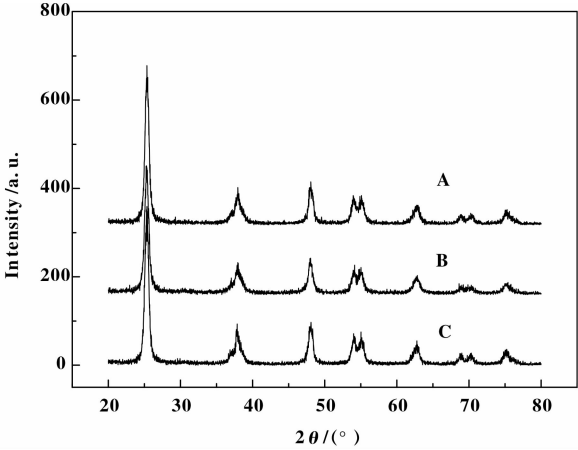


图 5 $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ 、 $\text{TiO}_2\text{-N}$ 和 $\text{TiO}_2\text{-Zn-N}$ 催化剂的 XRD 图
Fig. 5 XRD patterns of $\text{TiO}_2\text{-Zn}$, $\text{TiO}_2\text{-N}$ and $\text{TiO}_2\text{-Zn-N}$ catalysts
(A- $\text{TiO}_2\text{-Zn}$; B- $\text{TiO}_2\text{-N}$; C- $\text{TiO}_2\text{-Zn-N}$)

由图 4 可知, $400 \sim 1\,000\text{ cm}^{-1}$ 为 Ti-O 和 Ti-O-Ti 键的伸缩振动特征峰, TiO_2 表面结合水中 O-H 键的伸缩振动和弯曲振动的特征峰分别在 $3\,442\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,632\text{ cm}^{-1}$ 处. TiO_2 催化剂表面上的羟基是光催化动力学的关键,且 $\text{OH}\cdot$ 是活性物种,所以其无论在吸附相或在溶液相都可引起氧化反应^[15]. 光致电子主要捕获吸附在光催化剂表面上

的氧，它既可减小电子-空穴的复合几率，同时还可形成 $O_2^{\cdot -}$ 等活性物种， $O_2^{\cdot -}$ 经质子化也可以成为表面羟基的另外一个来源，在光照下，氧的吸附量随表面羟基浓度的增加而增加。图 4 中 3 条曲线均具有较强的羟基吸收峰，这表明 3 种掺杂型催化剂中均含有较多的表面羟基，使其具有较高的光催化活性。

将图 5 中的 3 条曲线与标准 JCPDS 粉末衍射卡对照，可以看出 3 种催化剂在衍射角 2θ 为 25.3° 、 37.4° 和 47.8° 处均出现了比较强的锐钛矿

相特征衍射峰。根据 Scheller 公式可计算出 3 种催化剂在 25.3° 处的平均粒径分别为 10.58、9.30 和 8.67 nm。3 种催化剂的平均粒径都比较小，这表明催化剂的比表面积较大，因而催化剂具有较高的光催化活性。

2.7 催化剂的 SEM 和 BET 图

图 6 为 TiO₂-Zn、TiO₂-N 及 TiO₂-Zn-N 3 种催化剂的 SEM 图。由该图可看出，经过微波干燥处理的催化剂，其颗粒形貌大体上为球形，结晶度较好，团聚程度较小，比表面积较大。

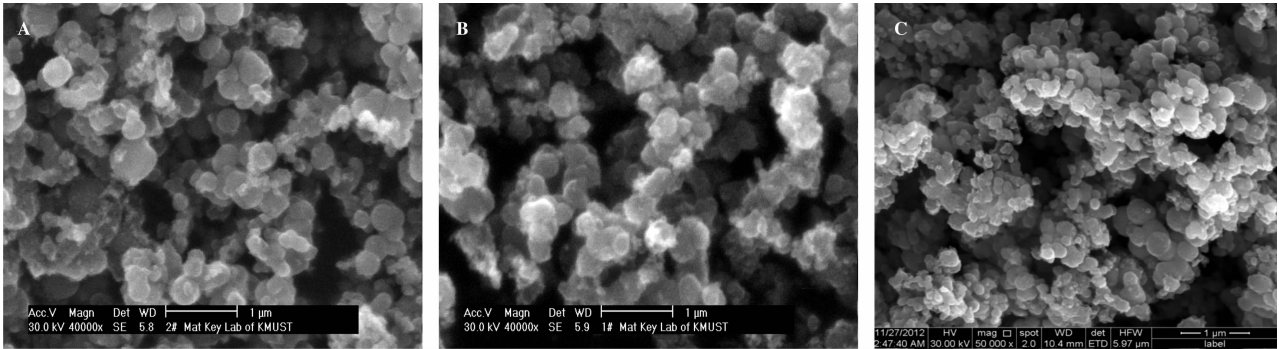


图 6 TiO₂-Zn、TiO₂-N 和 TiO₂-Zn-N 催化剂的 SEM 图
Fig. 6 SEM images of TiO₂-Zn, TiO₂-N and TiO₂-Zn-N catalysts
(A- TiO₂-Zn; B- TiO₂-N; C- TiO₂-Zn-N)

图 7 为 TiO₂-Zn、TiO₂-N 及 TiO₂-Zn-N 3 种催化剂的氮气吸附-脱附图，根据该图中的 A、B 和 C 3 条曲线，通过分析计算得到 3 种催化剂的比表面积分别为 42.59、48.62 和 86.55 m²/g。由此可知，3 种催化剂均具有较高的比表面积，因而催化剂具有较高的光催化活性，并且比表面积逐步增大是导致其光催化活性提高的主要原因。

2.8 锌-氮共掺杂对 TiO₂-Zn-N 光催化活性的影响

锌和氮共掺杂使 TiO₂-Zn-N 催化剂活性提高的主要原因为：(1) 对 TiO₂ 掺杂合适的元素时，可在 TiO₂ 的禁带中引入掺杂能级，使其禁带宽度变窄，能量较小的光子可以激发电子发生跃迁，吸收光谱发生红移，扩大了光响应范围，提高了光量子效率，从而提高了光催化效率^[16-17]。金属-非金属元素共掺杂时，进一步增强了 TiO₂ 对可见光的响应，光吸收红移程度加强。已有研究表明，能够更好地促使 TiO₂ 可见光响应的掺杂元素主要以非金属元素为主，其中氮、硫、氟等非金属元素研究得较多^[18]。当掺杂元素为金属元素时，金属元素的阳离

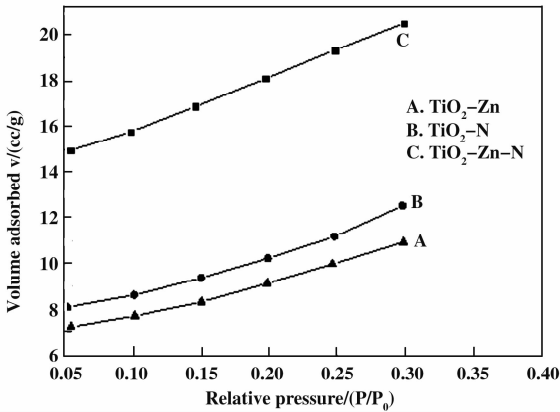


图 7 TiO₂-Zn、TiO₂-N 和 TiO₂-Zn-N 催化剂的 N₂ 吸附-脱附等温线
Fig. 7 N₂ adsorption-desorption isotherms of TiO₂-Zn, TiO₂-N and TiO₂-Zn-N catalysts
(A- TiO₂-Zn; B- TiO₂-N; C- TiO₂-Zn-N)

子半径和可变价态对共掺杂样品的光催化活性起着重要的作用，若掺杂金属阳离子的半径小于钛离子的半径时，那催化剂吸收光谱的红移程度更大。

(2) 光生电子-空穴的存活寿命一般极短, 在其存活期间它们会向催化剂表面迁移; 在迁移过程中, 其中一部分会发生复合而失去活性, 只有部分迁移到催化剂表面发生氧化还原反应. 通过对 TiO_2 进行掺杂改性, 能够抑制光生电子-空穴的复合, 这将有利于催化剂光催化活性的提高. (3) 对 TiO_2 进行共掺杂时, 一种元素起到扩大 TiO_2 光响应范围的作用, 另一种元素则充当光生电子-空穴捕获阱的作用, 降低两者的复合几率, 两者协同作用而得到的共掺杂催化剂, 既能对可见光有响应, 又同时具有较高的光催化活性^[19-20]. 就 TiO_2 -Zn-N 催化剂而言, 锌离子的掺杂使得 TiO_2 价带上移, 导带位置不变, Zn^{2+} 可以成为电子和空穴的浅势捕获阱, 捕获的载流子很容易被释放出来, 从而抑制了光生电子和空穴的复合; 而掺杂的氮元素进入 TiO_2 晶格中替代氧元素, 形成了 Ti-N 结构, 使得催化剂的禁带宽度变窄, 导致其对可见光有响应, 催化剂的光催化活性得以提高.

2.9 微波强化 TiO_2 -Zn-N 催化剂的光催化活性

与单一紫外或微波条件下降解甲基橙相比, 微波与紫外光共同作用下, 催化剂对甲基橙的降解率得以提高, 其主要原因为: (1) 微波电磁场可使液体中极性分子产生高速旋转碰撞而产生热效应, 同时改变了体系中的热力学函数, 降低了反应活化能和分子化学键强度^[21]. 微波辐射能够在较短反应时间内使反应体系的温度迅速升高(甚至瞬时温度高于设定的反应温度), 较高的降解温度能够抑制溶液中水在催化剂表面的吸附, 并加速催化剂表面的 H_2O 和 CO_2 的脱附, 使催化剂具有更多的活性中心参与反应, 这有利于甲基橙降解反应的进行. (2) Satoshi 等^[22] 研究发现, TiO_2 催化剂经紫外光和微波共同照射后表面生成较多的 $\cdot\text{OH}$ 自由基, 而 $\cdot\text{OH}$ 自由基在 TiO_2 光催化降解污染物过程中起着至关重要的作用; 另外, 微波辐射能够使 TiO_2 颗粒表面产生更多的缺陷, 这抑制了空穴-电子的复合; 而催化剂在微波场作用下发生弛豫过程, 介电常数发生改变而导致损耗, 又与微波发生了局部共振耦合而使缺陷部位的温度升高, 使得催化剂的光催化活性升高^[23-24].

3 结 论

3.1 在 $[\text{Bmim}]\text{PF}_6$ 离子液体中, 采用微波干燥法制备 TiO_2 -Zn-N 光催化剂的最佳制备条件是: 离

子液体加入量为 5.6 mL、Zn 和 N 掺杂量分别为 $n(\text{Zn})/n(\text{Ti}) = 0.015 : 1$ 和 $n(\text{N})/n(\text{Ti}) = 4 : 1$ 、微波干燥功率 350 W、微波干燥时间 20 min、煅烧温度 700 $^\circ\text{C}$ 、煅烧时间 2 h, 在此条件下制得的 TiO_2 -Zn-N 催化剂, 在 MW、UV、MW-UV 和 SL 4 种降解条件下, 甲基橙和苯酚的降解率分别为 29.6%、95.4%、99.2%、79.2% 和 3.9%、95.7%、95.8%、76.5%.

3.2 锌和氮共掺杂制备的 TiO_2 -Zn-N 催化剂具有较高的光催化活性, 在 MW、UV 和 MW-UV 3 种条件下对甲基橙的降解效果均为: MW-UV > UV > MW, 表明在紫外光照条件下, 微波具有强化甲基橙降解的作用.

3.3 适量锌掺入 TiO_2 中可以阻止 TiO_2 晶粒的增大, 增加催化剂比表面积, 从而提高催化剂的光催化活性; 而适量氮掺入 TiO_2 中, 能够形成新的杂质能级, 使 TiO_2 的禁带宽度变窄, 导致吸收光谱红移. 催化剂的结构分析结果表明, 锌和氮共掺杂 TiO_2 催化剂中, TiO_2 主要以锐钛矿相存在, 其平均粒径为 8.67 nm, 催化剂具有分散性较好, 结晶度较高, 分布较为均匀, 性能稳定等特征.

参考文献:

- [1] a. Liu H Y, Gao L. Co-doped rutile TiO_2 as a new photo-catalyst for visible light irradiation [J]. *Chem Lett*, 2004, **33**: 730-731.
b. Hong Y, Zhang Q, Yu J. Study of photocatalytic of CO_2 with H_2O vapor on CuOx/TiO_2 [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2011, **25**(1): 84-89.
c. Song H, Li G, Zhou J, Wu Y. Preparation of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ magnetic catalyst and application in swage treatment [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2011, **25**(6): 557-562.
- [2] a. Luo H M, Takata T, Lee Y, *et al.* Photo-catalytic activity enhancing for titanium dioxide by co-doping with bromine and chlorine [J]. *Chem*, 2004, **16**: 846-849.
b. Cai L, Zhang S, Yang F, Bi J. Leaf as a template for reticular TiO_2 and Fex/TiO_2 : Synthesis, characterization and photocatalytic activities [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2012, **26**(4): 347-355.
- [3] Kim H, Glimore C M, Horwitz J S, *et al.* Transparent conducting aluminum-doped zinc oxide thin films for organic light emitting devices [J]. *Appl Phys Lett*, 2000, **6**(3): 259-261.
- [4] Huang Dong-sheng (黄东升), Chen Chao-feng (陈朝

- 凤), Li Yu-hua (李玉花), *et al.* Preparation and photocatalytic activity of TiO₂ powder codoped with iron and nitrogen (铁、氮共掺杂二氧化钛粉末的制备及光催化活性) [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry* (无机化学学报), 2007, **23**(5): 738-742.
- [5] Horikoshi S, Kajitani M, Hidaka H. Investigation of factors that influence TiO₂ photo-assisted degradation under simultaneous illumination by UV an microwave radiation fields[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2008, **196**(2):159-164.
- [6] Zhang Gui-qin (张桂琴), Bi Xian-jun (毕先钧). Microwave assisted preparation of Fe-doped nano-particle TiO₂ in ionic liquid and its photo-catalytic activity (离子液体介质中微波辅助制备铁掺杂纳米 TiO₂ 及光催化活性) [J]. *Journal of Molecular Catalysis (China)* (分子催化), 2010, **24**(6): 542-548.
- [7] Zhang Gui-qin (张桂琴), Bi Xian-jun (毕先钧). Preparation of zinc and iron co-doped nano-titanium dioxide photo-catalyst under microwave irradiation in ionic liquid and its photo catalytic activity (微波助离子液体中锌-铁共掺杂纳米 TiO₂ 光催化剂的制备及光催化活性) [J]. *Chemical Research* (化学研究), 2011, **22**(5): 55-62.
- [8] Sun Jing (孙 婧), Jiang Wen-jian (蒋文建), Zhang Gui-qin (张桂琴), *et al.* Preparation of Zn-doped nano-TiO₂ photocatalyst under microwave irradiation in ionic liquid and its microwave strengthen photo-catalytic oxidation activity (微波助离子液体中锌掺杂纳米 TiO₂ 的制备及微波强化光催化氧化活性) [J]. *Industrial Catalysis* (工业催化), 2013, **21**(3): 27-33.
- [9] Zhang Gui-qin (张桂琴), Bi Xian-jun (毕先钧). Microwave assisted preparation of Zn-doped nano-particle TiO₂ in ionic liquid and its photo-catalytic activity (离子液体介质中微波辅助制备锌掺杂纳米 TiO₂ 及光催化活性) [J]. *Industrial Catalysis* (工业催化), 2011, **19**(2): 70-75.
- [10] Sun Jing (孙 婧), Jiang Wen-jian (蒋文建), He Feng (贺 锋), *et al.* Preparation of N-doped TiO₂ photo-catalyst under microwave irradiation in ionic liquid and microwave strengthen photo-catalytic oxidation activity (微波助离子液体中氮掺杂 TiO₂ 催化剂的制备及其微波强化光催化活性) [J]. *China Chemical Trade* (中国化工贸易), 2013, **5**(6): 276-278.
- [11] Gong Ye (龚 叶), Guo Wei (郭 蔚), Bi Xian-jun (毕先钧). Microwave assisted preparation of N-doped nano-particle titania in ionic liquids and its photo-catalytic activity (离子液体中微波辅助制备氮掺杂纳米 TiO₂ 及光催化活性) [J]. *Industrial Catalysis* (工业催化), 2010, **18**(1): 12-16.
- [12] Yang Jia-yan (杨佳艳). Improvement of determining volatile phenol in wastewater by using 4-aminoantioyryne direct colorimetric method (4-氨基安替比林直接分光光度法测定废水中挥发酚方法改进) [J]. *Environmental Science and Management* (环境科学与管理), 2011, **36**(8): 143-145.
- [13] Jansen M, Letschert H P. Inorganic yellow-red pigments without toxic metals [J]. *Nature*, 2000, **404**(6781): 980-982.
- [14] Qin Hao-li (秦好丽), Gu Guo-bang (古国榜), Liu Song (柳 松), *et al.* Study on preparation of nitrogen-doped titania by sol-gel technique and its visible light activity (溶胶凝胶法制备氮掺杂二氧化钛及其可见光活性的研究) [J]. *Acta Energize Solaris Silica* (太阳能学报), 2007, **28**(4): 363-367.
- [15] Cao Zhen-juan (曹振娟), Dong Fan (董 帆), Zhao Wei-rong (赵伟荣), *et al.* Study on the preparation conditions of Zn-doped nano-TiO₂ photo-catalyst (锌掺杂纳米 TiO₂ 光催化剂制备条件研究) [J]. *Electronic Components and Materials* (电子元件与材料), 2007, **26**(8): 20-23.
- [16] Shi Jian-wen (石建稳), Chen Shao-hua (陈少华), Wang Shu-mei (王淑梅), *et al.* Synergy of co-doped nanometer titania photo-catalyst (纳米二氧化钛光催化剂共掺杂的协同效应) [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress* (化工进展), 2009, **28**(2): 251-258.
- [17] Shi Jian-wen (石建稳), Zheng Jing-tang (郑经堂), Hu Yan (胡 燕), *et al.* Recent progress on co-doping of nano-sized titanium dioxide photo-catalysts (纳米 TiO₂ 光催化剂共掺杂的研究进展) [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress* (化工进展), 2006, **25**(6): 604-607.
- [18] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, *et al.* Visible-light photo-catalysis in nitrogen-doped titanium oxides [J]. *Science*, 2001, **293**(5528): 269-271.
- [19] Xu J H, Li J X, Dai W L, *et al.* Simple fabrication of twist-like helix N, S co-doped titania photo-catalyst with visible-light response[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, **79**: 72-80.
- [20] In S, Orlove A, Berg R, *et al.* Effective visible light-activated B-Doped and B, N Co-doped TiO₂ photo-catalysts [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, **129**:13790-13796.
- [21] Wang Jia (王 嘉), Zhou Tao (周 涛), Ren Da-jun (任

- 大军), *et al.* Study on microwave assisted photo-catalytic oxidation degradation on quinoline (喹啉的微波辅助光催化氧化降解研究) [J]. *Environmental Protection Science* (环境保护科学), 2007, **33**(2): 21–24.
- [22] Horikoshi S, Kajitani M, Sato S, *et al.* A novel environmental risk-free microwave discharge electrode-less lamp (MDEL) in advanced oxidation processes: Degradation of the 2, 4-D herbicide [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2007, **189** (2): 355–363.
- [23] Wang Jing-yun (王景芸), Hou Ming-bo (侯明波), Yu Wan-xi (于万喜). Degradation of indole by microwave assisted UV-catalyzed oxidation (微波辅助紫外光催化氧化降解吲哚的研究) [J]. *Industrial Water and Wastewater* (工业用水与废水), 2010, **41**(1): 43–45.
- [24] Ai Zhi-hui (艾智慧), Jiang Jun-qing (姜军清), Yang Peng (杨鹏), *et al.* Microwave assisted UV electrode-less discharge lamp photocatalysis degradation of 4-chlorophenol in titanium dioxide suspensions (微波辅助光催化降解4-氯酚的研究) [J]. *Industrial Water Treatment* (工业水处理), 2004, **24**(11): 41–44.

Preparation of Zn and N Co-doped TiO₂ Photo-Catalyst with Microwave Irradiation in Ionic Liquid and Microwave Strengthen Photo-Catalytic Activity

SUN Jing¹, JIANG Wen-jian¹, ZHANG Gui-qin², BI Xian-jun^{1*}

(1. *Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Yunnan Normal University, Kunming 650500, China;*

2. *Department of Husbandry and Veterinary, Yunnan agriculture vocational and technical college, Kunming 650031, China)*

Abstract: Zn and N co-doped TiO₂ photo-catalysts were prepared by microwave drying method in ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. The IR, XRD, BET and SEM were used to characterize the structure of the catalysts. At a constant temperature (25 °C), microwave irradiation (MW), ultraviolet lamp light (UV), microwave irradiation-ultraviolet lamp light (MW-UV) and sun light (SL) used respectively for degradation of methyl orange and phenol, the influences of the preparing condition on the photo-catalytic activity of TiO₂-Zn-N catalyst were investigated by the combination of catalytic synthesis of microwave ultrasonic instrument. The results indicated that the best preparing condition of TiO₂-Zn-N catalyst which exhibited higher photo-catalytic activity was as follows: ionic liquid dosage 5.6 mL, $n(\text{Zn})/n(\text{Ti}) = 0.015 : 1$, $n(\text{N})/n(\text{Ti}) = 4 : 1$, dried in microwave with the power of 350 W for 20 min and calcined at 700 °C for 2 h. When the catalyst used to degrade methyl orange, the degradation rate of methyl orange under MW, UV, MW-UV and SL were 29.6%, 95.4%, 99.2% and 79.2% respectively. And more the degradation rate of methyl orange with MW-UV was all along the highest under MW, UV and MW-UV conditions, which indicated the microwave irradiation had the strengthening effect for degradation of methyl orange when TiO₂-Zn-N used as the photo-catalyst.

Key words: catalytic chemistry; ionic liquid; microwave; Zinc-Nitrogen co-doping TiO₂; photo-catalytic degradation