

钙掺杂二氧化钛纳米纤维的制备及其光催化性能

李岷池, 冯操, 李想, 杨秀钰, 王金坤, 张新霓, 陈友强

(青岛大学, 山东 青岛 266071)

摘要:以乙酸钙为钙源, 钛酸异丙酯为钛源, 采用静电纺丝和溶胶-凝胶法制备了不同 Ca^{2+} 掺杂浓度的 TiO_2 纳米纤维光催化剂, 利用 XRD 和 SEM 等手段对样品结构和形貌进行了分析和表征, 研究发现 TiO_2 纳米纤维主要为锐钛矿结构并含少量的金红石结构。同时, 通过对水溶性罗丹明 B 的光降解反应, 考察了 TiO_2 纳米纤维催化剂的光催化活性。研究表明: Ca^{2+} 掺杂可有效提高 TiO_2 纳米纤维对水溶性罗丹明 B 的光催化活性, 其中当 Ca^{2+} 为最佳掺杂浓度 5 at%, TiO_2 用量为 1.2×10^{-2} g/L, 紫外光照射 100 min 条件下, TiO_2 样品对浓度为 1×10^{-5} mol/L 罗丹明 B 的降解率可达 95%。

关键词: 钙掺杂; TiO_2 纳米纤维; 静电纺丝

中图分类号: O643.36

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-379-04

自 20 世纪以来, 由于全球工业的迅速发展而极大地增加了废弃产品的生成和积累, 但人们通常只关注那些有用的产品而忽略与之伴生的“副产品”(工业废气、废水等), 使得这些“副产品”造成了非常严重的环境污染。为了适应可持续发展的要求, 世界各国的研究人员一直努力地寻找一种有效治理环境的新方法、新技术。在这样的背景下, 光催化技术得到广泛的研究和开发。自 1972 年 Fujishima 和 Honda^[1]报道了在光电池中光辐射二氧化钛(TiO_2)可持续地发生水的氧化还原反应并产生氢气以来, 有关 TiO_2 等半导体光催化剂的研究已成为催化领域的研究热点。纳米 TiO_2 因其价格低廉、无毒无污染、催化活性高、性能稳定及可回收利用等优势, 使其在光催化领域得到广泛研究。但是 TiO_2 的禁带宽度为 3.0~3.2 eV, 只能在紫外光区才有吸收, 而紫外光在太阳光中只占 3%~5%, 这严重限制了其在光催化领域的应用。因此, 为提高二氧化钛的光催化效果, 人们通过贵金属沉积^[2-4], 半导体复合^[5-7], 金属或非金属的掺杂^[8,9]等来对二氧化钛改性以促进其吸收光向长波方向移动, 拓展其光谱响应范围(>387 nm), 提高其可见光活性并抑制电子-空穴对的复合。20 世纪 90 年代, Choi 等^[10]研究表明, 掺杂 Ag^+ 、 Fe^{3+} 、 Mo^{5+} 、 Ru^{3+} 、 Os^{3+} 、 Re^{5+} 、 V^{4+} 和 Rh^{3+} 可显著提高 TiO_2 催化剂的光催化氧化效果。2009 年, Kwi^[11]等合成了镧系金属(La^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 和 Yb^{3+})掺杂的 TiO_2 纳米粒子, 发现镧系离子掺杂的 TiO_2 相对于纯的 TiO_2 具

有更高的催化活性。

本研究以乙酸钙作为钙源, 钛酸异丙酯为钛源, 采用静电纺丝和溶胶-凝胶法制备了不同 Ca^{2+} 掺杂浓度的 TiO_2 纳米纤维光催化剂, 通过观察其对水溶性罗丹明 B (RhB) 的光降解速率的影响, 进一步研究了 Ca^{2+} 对 TiO_2 光催化活性的影响。

1 实验

含 Ca^{2+} 的 TiO_2 溶胶溶液由钛酸异丙酯和乙酸钙制备而成。准确量取一定量的钛酸异丙酯、乙醇和乙酸依次加入到已称取的聚乙烯吡咯烷酮 (PVP, $M_w=1.3 \times 10^{-6}$) 和乙酸钙中。磁力搅拌 5 h 后得到黄色透明的 TiO_2 溶胶溶液。通过改变乙酸钙的用量来获得不同 Ca^{2+} 含量的 TiO_2 溶胶溶液。

将上述制备的 TiO_2 溶胶溶液加入连有针头的注射器中, 以铝箔为接受器进行静电纺丝。实验的工作电压为 20 kV, 溶液的推进速度为 2 mL/h, 样品的接受距离为 10 cm。

将以上制备的样品室温干燥 72 h, 然后置于管式真空炉中, 在 500 °C, 升温速度为 3 °C/min 的条件下煅烧 24 h 即可制得 Ca^{2+} 掺杂的 TiO_2 纳米纤维。

TiO_2 纳米纤维光催化降解罗丹明 B 的反应通过采用 250 W 紫外线高压汞灯照射含不同催化剂浓度的罗丹明 B 水溶液进行。光催化降解速率的测定简述如下: 准确称量 100 mg TiO_2 纳米纤维, 加入浓度为 1×10^{-5} mol/L 的 100 mL 罗丹明 B 溶液中, 避光搅拌 1 h 使溶

收稿日期: 2017-07-25

基金项目: 国家自然科学基金 (51472128, 51472129)

作者简介: 李岷池, 男, 1991 年生, 硕士生, 青岛大学物理科学学院, 山东 青岛 266071, E-mail: 2549657920@qq.com

液充分混合。对反应液进行紫外光照射,每间隔 10 min 取样品液 10 mL, 在 3000 r/min 的转速下离心 5 min, 取上层清液, 然后采用紫外-可见光光度计测试其 553 nm 处吸光度值确定溶液中罗丹明 B 的浓度并计算其光降解率。

采用日本理学公司的 D/max-RB 全自动型 X 射线衍射仪测定 Ca²⁺掺杂 TiO₂ 纳米纤维样品的晶型; 采用日本 JEOL 的 JSM-6301F 型 SEM 扫描电镜观察 Ca²⁺掺杂 TiO₂ 纳米纤维的表面形貌并进行元素分析。

2 结果与讨论

2.1 Ca²⁺掺杂 TiO₂ 纳米纤维的 XRD 表征

图 1 为 500 °C 煅烧不同 Ca²⁺掺杂浓度(原子分数)的 TiO₂ 纳米纤维的 XRD 图谱。从图中可以看出 2θ 在 25.3°、38.2°、48.2°、62.6°、75.3° 处的衍射峰对应的是锐钛矿型 TiO₂ 晶面(101)、(112)、(200)、(204)、(215) 特征衍射峰 (JCPDS-98-000-0008), 2θ 在 27.5°、36.1°、41.2°、54.6°、56.7°、62.6°、64.1°、69.0° 处的衍射峰对应的是金红石型 TiO₂ 晶面(110)、(101)、(111)、(210)、(211)、(220)、(310)、(301) 的衍射峰 (JCPDS-00-021-1276)。由图 1 还可看出, 随 Ca²⁺掺杂浓度的增加, 27.5° 的金红石型特征峰的强度显著降低, 说明 Ca²⁺掺杂可有效抑制二氧化钛中金红石相的产生, 从而使样品在较大 Ca²⁺掺杂量的条件下, 其晶相主要是锐钛矿型 TiO₂。

2.2 SEM 测试

为进一步了解 Ca²⁺掺杂 TiO₂ 纳米纤维的结构形貌, 对其进行了扫描电镜测试, 图 2 为掺杂 5% 的 TiO₂ 纳米纤维在 500 °C 下煅烧 24 h 前后的 SEM 照片。从图 2a 可以看出煅烧前 TiO₂ 纳米纤维的直径为 300~500 nm, 纺丝效果良好。图 2b 为煅烧后 TiO₂ 纳米纤维的 SEM 照片, 可以看出其纤维直径约为~200 nm,

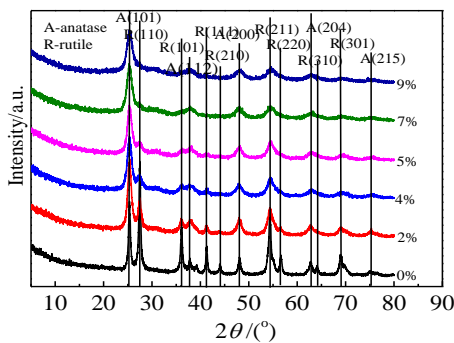


图 1 不同 Ca²⁺掺杂浓度的 TiO₂ 纳米纤维的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of different Ca-doped TiO₂ nanofibers

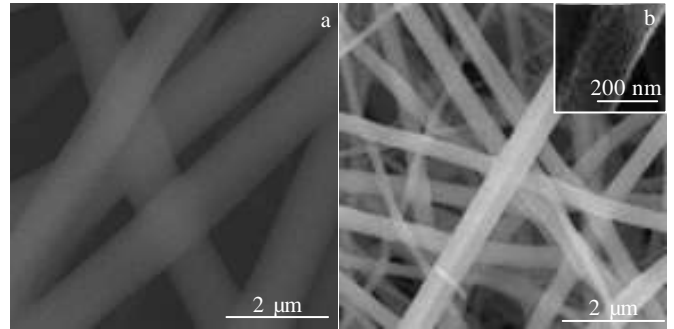


图 2 Ca²⁺掺杂(5 at%)的 TiO₂ 纳米纤维的 SEM 照片

Fig.2 SEM image of 5 at% Ca-doped TiO₂ nanofibers before (a) and after (b) heat treatment at 500 °C

比煅烧前直径明显变小, 且纤维直径比较均匀, 这是因为煅烧过程纳米纤维中的 PVP 会被大量选择性烧除。从图 2b 中插图可以看出煅烧后的纳米纤维具有较多的纳米孔隙的结构, 孔径大小 20~25 nm, 这样大大增加了 TiO₂ 纳米纤维与罗丹明 B 的接触面积, 有助于提高 TiO₂ 纳米纤维的光催化效果。

图 3 为 Ca²⁺掺杂 5% 的 TiO₂ 纳米纤维的 EDS 能谱。样品的元素组成主要为 Ca、Ti、O, 从表 1 可知 Ca: Ti ≈ 5%, 这进一步说明样品为 Ca²⁺掺杂 5 at% 的 TiO₂ 纳米纤维。

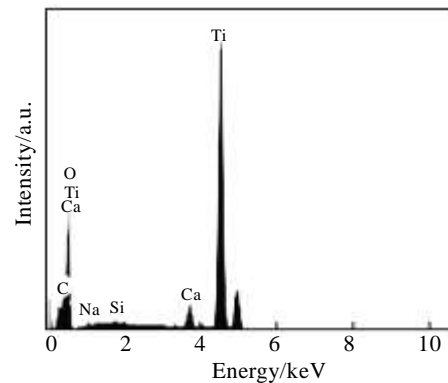


图 3 Ca²⁺掺杂(5 at%)的 TiO₂ 纳米纤维 EDS 能谱

Fig.3 EDS spectrum of 5 at% Ca-doped TiO₂ nanofibers

表 1 Ca²⁺掺杂(5 at%)的 TiO₂ 纳米纤维 EDS 元素分析

Table 1 EDS elemental analysis of 5 at% Ca-doped TiO₂ nanofibers

Element	Content/at%
O	77.41
Ca	1.04
Ti	20.31

2.3 光催化罗丹明 B 溶液

图 4 为不同反应时间条件下, 用 5 at% Ca^{2+} 掺杂浓度的 TiO_2 纳米纤维催化降解后的 1×10^{-5} mol/L 罗丹明 B 水溶液的紫外吸收光谱图。从图中可以看出随光解反应时间延长, 罗丹明 B 553 nm 处的吸收峰强度明显减小, 尤其当样品被紫外光照射 100 min 后, 溶液中的罗丹明 B 几乎被完全降解。其它被不同 Ca^{2+} 掺杂浓度 TiO_2 样品催化降解的罗丹明 B 水溶液的紫外吸收图与此类似。

图 5 为不同 Ca^{2+} 掺杂浓度的 TiO_2 纳米纤维对罗丹明 B 水溶液光降解的影响曲线。为便于观察, 图 5b 给出了紫外光照射 100 min 后水溶液中罗丹明 B 的光降解率曲线。数据表明 Ca^{2+} 掺杂为 5 at% 时, TiO_2 纳米纤维的降解效率最好, 此条件下, 罗丹明 B 的光降解率可达 95%, 此值与纯 TiO_2 的 73% 降解率相比提高了 23%, 表明 Ca^{2+} 掺杂可有效提高 TiO_2 纳米纤维的光催化性能。

Ca^{2+} 掺杂 TiO_2 纳米纤维光催化罗丹明 B 性能提高的原因可能为: 锐钛矿型 TiO_2 表面吸附有机物与 O_2 的能力高于金红石型 TiO_2 , 形成的光生电子和空穴不容易复合, 所以锐钛矿型 TiO_2 的光催化效果更好^[11], 而 Ca^{2+} 掺杂增加了金红石型 TiO_2 向锐钛矿相的转变, 从而增加了 TiO_2 中锐钛矿相 TiO_2 的比例, 提高了 TiO_2 纳米纤维的光催化效率; 另一方面是金属离子可以作为电子捕获剂, 减小电子-空穴的重新结合的速率, 从而提高 TiO_2 纳米纤维的光催化效率^[12], 罗丹明 B 本身作为一种光敏染料, 在紫外光照射下会受光激发进入激发态, 产生电子及 RhB^{+} (相当于空穴), 电子转移至 TiO_2 的导带, 与吸附在 TiO_2 表面的 O_2 分子

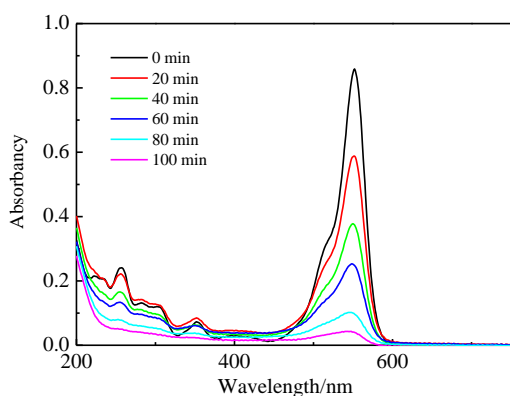


图 4 Ca^{2+} 掺杂 (5 at%) 的 TiO_2 样品光催化降解不同时间的罗丹明 B 水溶液的紫外光吸收光谱

Fig.4 Ultraviolet-absorption spectra of Rhodamine B photodegraded by 5 at% Ca-doped TiO_2 nanofibers after different reaction time

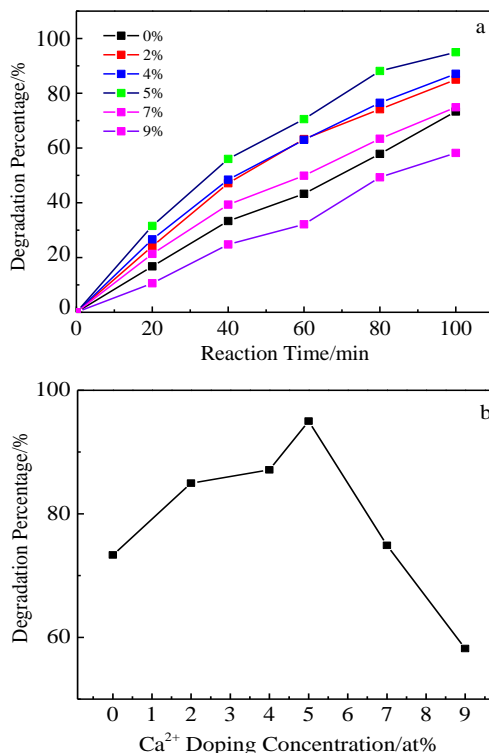


图 5 不同 Ca^{2+} 掺杂浓度 TiO_2 样品光降解罗丹明 B 不同时间的影响曲线

Fig.5 Influence of TiO_2 nanofibers of different Ca^{2+} doping concentration on the photodegradation of Rhodamine B photodegraded after different reaction time (a) and after 100 min (b)

反应产生强氧化性自由基, 进而降解罗丹明 B 分子^[13], Ca^{2+} 掺杂进入 TiO_2 中可以起到电子捕获剂的作用, 通过有效地捕获电子, 促使电子与空穴的分离, 进一步提高了 TiO_2 纳米纤维的光催化效率。

3 结 论

1) 采用静电纺丝和溶胶-凝胶法制备了 Ca^{2+} 掺杂的 TiO_2 纳米纤维光催化材料, 所合成的 TiO_2 纤维形貌较为均一, 直径约 200 nm 且孔隙率较高。

2) Ca^{2+} 掺杂可以抑制 TiO_2 纳米纤维中金红石相的产生, 使 TiO_2 晶型主要为锐钛矿型, 从而提高 TiO_2 纳米纤维对罗丹明 B 水溶液的光催化效率。

3) TiO_2 中 Ca^{2+} 的最佳掺杂浓度为 5 at%, 在此条件下, 当 TiO_2 用量为 1.2×10^{-2} g/L, 紫外光照射为 100 min 时, TiO_2 样品对浓度为 1×10^{-5} mol/L 罗丹明 B 的降解率可达 95%。

参考文献 References

- [1] Fujishima A, Honda K. *Nature*[J], 1972, 238(5358): 37
- [2] Wan Bin(万斌), Chen Mingbo(陈鸣波), Zhou Xiying(周细应) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(11): 2012
- [3] Chen Hong(陈红), Wang Shixian(王诗贤), Zhao Wanlong(赵万隆) *et al. Acta Physico-Chimica Sinica*(物理化学学报)[J], 2015, 31(2): 302
- [4] Li X, Jia J B, Wang Y Z *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2010, 35(22): 12 169
- [5] Xu S P, Sun D D. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2009, 34(15): 6096
- [6] Liu Juanjuan(刘娟娟), Qiao Peisheng(乔培胜), Guo Junfang(过军芳) *et al. Chinese Journal of Inorganic Chemistry*(无机化学学报)[J], 2016, 32(6): 1063
- [7] Scannell G, Koike A, Huang L P. *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2016, 447: 238
- [8] Sato S. *Chemical Physics Letters*[J], 1986, 123(1-2): 126
- [9] Jiang Hongquan(姜洪泉), Wang Peng(王鹏), Xian Hengze(线恒泽) *et al. Journal of Harbin Institute of Technology*(哈尔滨工业大学学报)[J], 2007, 39(8): 1270
- [10] Choi W, Termin A, Hoffmann M R. *Journal of Physical Chemistry*[J], 1994, 98(51): 13 669
- [11] Kwi J, Morrison C. *Journal of Physical Chemistry*[J], 1984, 88: 6146
- [12] Luan Yong(栾勇), Fu Pingfeng(傅平丰), Dai Xuegang(戴学刚) *et al. Progress in Chemistry*(化学进展)[J], 2004, 16(5): 738
- [13] Zhao W, Feng L L, Yang R *et al. Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2011, 103(1-2): 181

Preparation and Photocatalytic Properties of Calcium Doped TiO₂ Nanofibers

Li Minchi, Feng Cao, Li Xiang, Yang Xiuyu, Wang Jinkun, Zhang Xinni, Chen Youqiang
(Qingdao University, Qingdao 266071, China)

Abstract: Ca-doped TiO₂ nanofibers were synthesized by sol-gel and electrospinning techniques with calcium acetate as the calcium source and titanium isopropoxide as titanium source. The structures and morphologies of the samples were analyzed by XRD and SEM, which reveal TiO₂ nanofibers are mainly composed of anatase phase with a small amount of rutile structure. Meanwhile, the photocatalytic activity of TiO₂ nanofiber catalyst was evaluated with the photodegradation reaction of the water-soluble Rhodamine B. The results show that the Ca-doping of the TiO₂ nanofiber can effectively improve its photocatalytic activity for the degradation of the water-soluble Rhodamine B. The degradation percentage of Rhodamine B in the solution of 1×10^{-5} mol/L is about 95% as the Ca-doping concentration is 5 at% (optimum value), the content of TiO₂ in solution is 1.2×10^{-2} g/L and UV light irradiation time is 100 min.

Key words: Ca-doping; TiO₂ nanofibers; electrospinning

Corresponding author: Chen Youqiang, Ph. D., Professor, College of Physics, Qingdao University, Qingdao 266071, P. R. China, E-mail: chenyouq06@126.com