

离子液体制备碳氮硫共掺杂 TiO₂ 及其光催化性能的研究

陈久福^{1,2}, 钟俊波^{1,2}, 李建章^{1,2}, 程朝柱^{1,2}, 窦琳^{1,2}

(1. 绿色催化四川省高校重点实验室, 四川 自贡 643000; 2. 四川理工学院化学与制药工程学院, 四川 自贡 643000)

摘要:以 1-乙基-3-甲基咪唑硫酸氢盐([EMIm]HSO₄) 离子液体为掺杂剂,采用溶胶-凝胶法制备碳、氮、硫共掺杂 TiO₂(CNS-TiO₂)。用比表面孔隙仪、X 射线衍射仪、扫描电镜、紫外-可见漫反射、X 射线光电子能谱和表面光电压仪对制备的光催化剂进行了表征,以甲基橙为模拟污染物,在模拟太阳光照射下考察了光催化性能。结果表明:所制备的 CNS-TiO₂ 拥有更高的比表面和电荷分离速率,并对可见光有响应;CNS-TiO₂ 的光催化活性是纯 TiO₂ 的 3 倍。

关键词:TiO₂; 离子液体; 掺杂; 光催化性能

中图分类号:O64.4

文献标志码:A

引言

在光催化剂研究中, TiO₂ 因具有无毒、化学稳定性强、价格便宜和催化活性强等特点而备受关注^[1-2]。然而锐钛型 TiO₂ 较宽的禁带宽度(约 3.2 eV)限制了它的实际应用。因为锐钛型 TiO₂ 只对紫外光有响应,而紫外光只占太阳光光谱的 3% ~ 5%^[3],所以 TiO₂ 对太阳光的利用率很低。因此通过改性来提高 TiO₂ 的太阳光催化活性具有十分重要的理论和实际意义。

目前,研究改性 TiO₂ 的手段主要包括染料光敏化、离子掺杂、贵金属沉积和半导体复合,其中拓展 TiO₂ 对可见光有响应最有效的手段是离子掺杂,制备的光催化剂具有优异的光催化活性。自从 Asahi R 等^[4]发现氮元素掺杂的 TiO₂ 薄膜对可见光有响应后,用非金属改性 TiO₂ 的研究得到迅速发展。目前研究者已经制备出多种非金属共同掺杂 TiO₂, 包括 N-S^[5], C-N-S^[6] 和 N-B-F^[7] 等共同掺杂 TiO₂, 研究结果都表明在可见光区非金属掺杂的 TiO₂ 有催化活性,且明显比纯 TiO₂ 的催化活

性高。

离子液体由阴阳离子组成,能完全融入水溶液,因此它十分适合于溶胶-凝胶法^[8],另外离子液体可以抑制 TiO₂ 微粒的快速生长,便于得到较小晶粒的催化剂,从而促进光催化作用^[7]。本文以[EMIm]HSO₄ 离子液体为掺杂剂,采用溶胶-凝胶法制备碳、氮、硫共掺杂 TiO₂,并用甲基橙为模拟污染物考察了改性后 TiO₂ 的光催化活性。

1 实验部分

1.1 仪器及主要试剂

SSA-4200 比表面孔隙分析仪(北京彼奥德电子有限公司), TU-1901 双光束紫外可见分光光度计(北京谱析通用仪器有限责任公司), DX-2600 型 X 射线衍射仪(丹东方圆仪器有限公司), JSM-7500F 扫描电子显微镜(日本电子株式会社), XSAM 800 型 X 射线光电子能谱仪(英国 Kratos 公司), Phchem III 型光化学反应仪(北京纽比特科技有限公司)。实验用水均为二次去离子水,钛

收稿日期:2014-12-11

基金项目:绿色催化四川省高校重点实验室开放课题(LYJ14203;LZJ1301);四川理工学院研究生创新基金项目(Y2013025)

作者简介:陈久福(1988-),男,四川遂宁人,硕士生,主要从事光催化方面的研究,(E-mail)cj2171@163.com;

李建章(1963-),男,教授,主要从事有机合成及有机催化方面的研究,(E-mail)lyl63@sina.com

酸四丁酯、无水乙醇、冰乙酸和甲基橙(均为分析纯,成都科龙化工试剂厂),[EMIm]HSO₄(纯度 > 99%, 购买于中国科学院兰州化学物理研究所)。

1.2 催化剂的制备

称取 21.6 g 的钛酸四丁酯溶于 50 mL 无水乙醇中,在不断搅拌下形成溶液 A;再称取占钛酸四丁酯 2% 质量的[EMIm]HSO₄溶于 40 mL 去离子水中,在不断搅拌下加入 15 mL 冰乙酸形成溶液 B;然后将 A 和 B 两种溶液混合并搅拌 120 min,溶液形成凝胶后,置于 100 °C 烘箱中干燥 24 h 得到前驱体,把研磨后的前驱体放入马弗炉中于 550 °C 焙烧 1 h 得到 CNS-TiO₂ 粉体。纯 TiO₂ 的制备过程与上述相同,只是不加入[EMIm]HSO₄ 离子液体。

1.3 光催化剂的活性测定

以甲基橙为模拟污染物,所有样品的活性都在 Phchem III 型光化学反应仪测定。先在石英管中加入 50 mg 光催化剂和 50 mL 浓度为 10 mg/L 的甲基橙溶液,再用高氯酸或 NaOH 调节反应液,使其 pH 为 7.0;然后在 500 W 氙灯下进行光照,间隔取样,经离心分离后取上清液在 λ = 460 nm 测定甲基橙溶液的吸光度,甲基橙溶液浓度与吸光度的关系符合朗伯 - 比尔定律。所有数据测试 3 次取平均值。

1.4 样品的表征

采用 SSA-4200 比表面孔隙分析仪测定样品的比表面积和孔容大小,用 X 射线衍射仪测定样品的晶相结构,辐射源为 Cu Kα, λ = 1.5406 nm, 电流 25 mA, 管压为 40 kV, 扫描速度 3 °/min, 扫描范围 20° - 80°。采用 JSM-7500F 型扫描电子显微镜观察纳米粉体颗粒形貌。用 TU-1901 双光束紫外可见分光光度计测定样品的紫外-可见漫反射谱图,并以硫酸钡为参考。样品的 X 射线光电子能谱分析采用 XSAM 800 型光电子能谱仪,激发源为 Mg Kα X 射线,电压 12 kV, 电流 12 mA, 电子结合能用 C 1s 峰(284.8 eV)校正。采用表面光电压仪测定催化剂的表面光电压。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

催化剂的 XRD 图谱如图 1 所示,与 JCPDS 卡片(No. 89-4921)相比较,CNS-TiO₂ 和 TiO₂ 都是锐钛相。另外 CNS-TiO₂ 的 XRD 图谱没有出现 C-O、N-O 和 S-O 的衍射峰,说明了 C、N 和 S 的含量很低,且高度分散^[9]。与纯 TiO₂ 相比较,CNS-TiO₂(101)晶面衍射峰宽化,这可能是阴离子掺入 TiO₂ 晶格导致。由 Scherrer 公式可

计算出催化剂的平均晶粒尺寸:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

其中,D 是催化剂的平均晶粒尺寸;λ 是衍射角辐射的波长,并取 λ = 1.5406 nm;谢乐常数 K = 0.89;β 为衍射峰半高宽,θ 为该峰对应的衍射角。通过计算得出了 CNS-TiO₂ 和 TiO₂ 的平均晶粒大小分别为 13.4 nm 和 14.5 nm,这表明了在一定程度上非金属离子掺杂减小了 TiO₂ 的晶粒尺寸,有利于增加比表面,该结果可以从比表面参数结果得到印证。

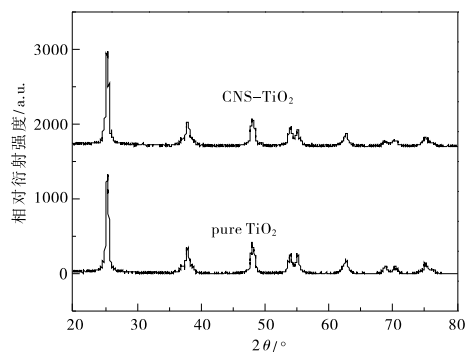


图 1 样品 XRD 图谱

所制备催化剂的比表面参数见表 1,从表 1 可知,碳、氮、硫掺杂 TiO₂ 的比表面积和孔容增加,孔半径减小。这可能是原因离子液体抑制了 TiO₂ 的微粒快速生长,形成更小的晶粒和更多无规则的微粒,从而得到更高的比表面积和更大的孔容。众所周知,比表面积高的催化剂可以吸附更多的有机物参加反应,从而有助于提高其光催化活性。

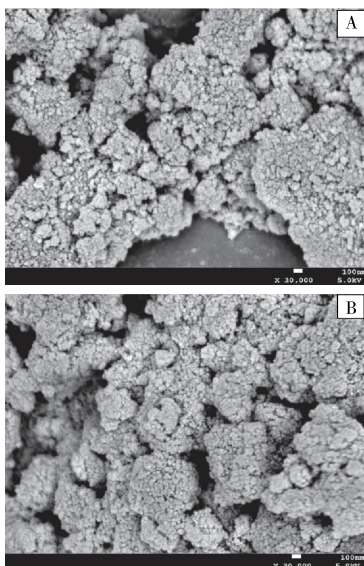
表 1 催化剂的比表面参数

催化剂	比表面积/(m ² /g)	孔容/(cm ³ /g)	孔半径/nm
TiO ₂	70	0.036	10.2
CNS-TiO ₂	84	0.042	10.0

图 2 是样品的 SEM 图,从图 2 可以看出,催化剂的形貌均是多孔无规则块状,但采用离子液体辅助制备的样品和纯 TiO₂ 形貌没有明显差异,结合光催化剂结果可知形貌不是影响光催化活性差异的主要因素。

催化剂在 250 - 800 nm 区间的紫外 - 可见漫反射图谱如图 3 所示。从图 3 可以看出样品在紫外光区域的吸收都很强,CNS-TiO₂ 在 400 ~ 500 nm 可见区的吸收有所增强,对可见光产生响应,该结果也与 SPS 结果一致。

图 4 是 CNS-TiO₂ 样品 C 1s 的 XPS 图谱。从图 4 可知,C 1s 在 284.6 eV、286.0 eV 和 288.8 eV 处存在 3 个峰,位于 284.6 eV 的峰是仪器表面的碳,而在 286.0 eV 和



注:(A) TiO_2 , (B) CNS-TiO_2
图2 样品 SEM 图

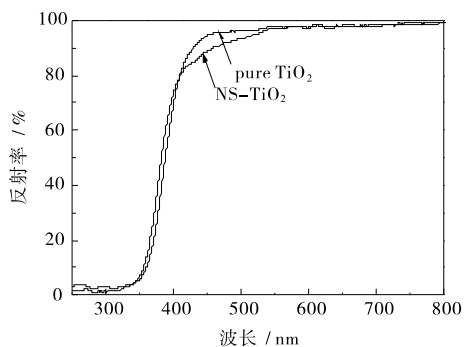


图3 样品的紫外-可见漫反射图谱

288.8 eV 处的两个峰归属于 C-O、C=O 和 C-N 键^[10], 另外在 288.8 eV 处的峰归属于 Ti-O-C 结构^[6]。在 282 eV 处没有观察到峰, 这说明没有发生 C 取代氧形成 Ti-C 键^[10], 主要原因是样品在富氧下煅烧。CNS- TiO_2 样品 N 1s 的 XPS 图谱如图 5 所示, N 在 399.8 eV 和 401.6 eV 处有 2 个强峰, 它们分别归属于 N 1s_{1/2} 和 N 1s_{3/2}^[11], 这可能是 N 元素掺入了 TiO_2 的晶格, 形成了 Ti-O-N 和 O-Ti-N 的结构形式^[12]。图 6 是 CNS- TiO_2 样品 S 2p 的 XPS 图谱, 在 169.5 eV 处出现的峰源于样品里含有 S^{6+} , 这说明催化剂表面含有 SO_4^{2-} 阴离子, 而在 168.4 eV 处的峰则源于一部分 S^{4+} 阳离子取代了部分 Ti^{4+} 阳离子^[13]。从以上分析结果可知, C、N 和 S 都已掺入 TiO_2 晶格。

图 7 是样品在 396 ~ 600 nm 区间的表面光电压。从图 7 可知, CNS- TiO_2 样品出现了很强的表面光电压, 而纯 TiO_2 几乎没有光电压产生, 这说明碳、氮、硫的掺杂使得 TiO_2 对可见光产生了响应。根据 SPS 测定原理, 强

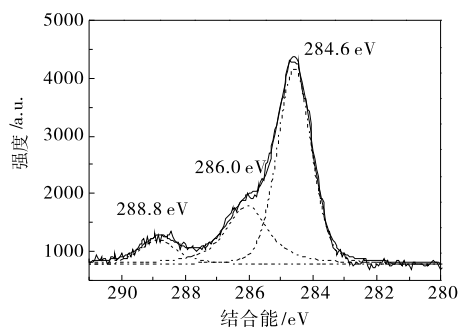


图4 CNS- TiO_2 样品的 C 1s XPS 谱图

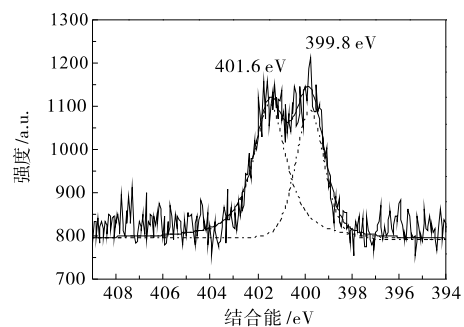


图5 CNS- TiO_2 样品的 N 1s XPS 谱图

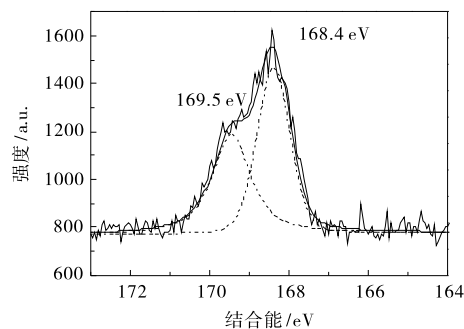


图6 CNS- TiO_2 样品的 S 2p XPS 谱图

SPS 响应峰对应于高光生电子-空穴分离速率^[14], 由此可知, 在可见光区 CNS- TiO_2 比 TiO_2 的光生电荷分离速率更高。这有利于提高催化剂活性, 其结果与光催化活性测试结果一致。

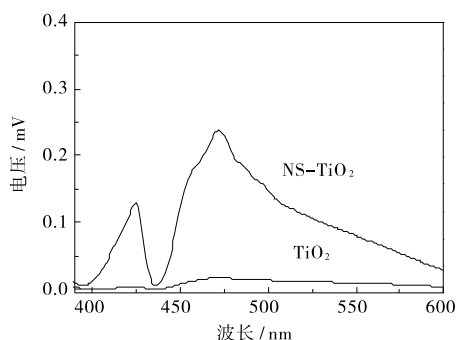


图7 样品 SPS 谱图

2.2 催化剂的光催化活性

图 8 是甲基橙浓度随时间变化的关系曲线。从图 8 可知,甲基橙光催化反应符合一级动力学方程,其速率方程可表示为 $\ln(C_0/C_t) = kt$, 式中, C_0 为起始时刻甲基橙浓度, C_t 为 t 时刻甲基橙溶液浓度, k 表示反应速率常数。通过计算可以得出 CNS-TiO₂ 和 TiO₂ 催化甲基橙的光催化脱色速率常数 k 分别为 0.606 h⁻¹ 和 0.204 h⁻¹, 表明碳、氮、硫掺杂的 TiO₂ 对甲基橙的光催化脱色速率常数显著提高, 约为 3 倍。这说明碳、氮、硫共掺杂能显著提高 TiO₂ 的光催化活性。其主要原因是改性后的 TiO₂ 对可见光有响应, 具有更高的比表面积和更高的电荷分离速率。

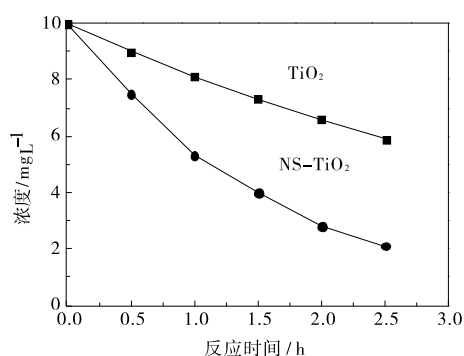


图 8 甲基橙浓度与光照时间曲线

3 结论

用 [EMIm]HSO₄ 离子液体为掺杂源, 采用溶胶-凝胶法制备了碳、氮、硫共掺杂的 TiO₂, 并用甲基橙为模拟污染物评价样品的太阳光光催化活性, 其结果表明:

(1) 碳、氮、硫共掺杂可以减小 TiO₂ 的晶粒大小, 增加它的比表面积, 从而提供更多的活性中心。

(2) 碳、氮、硫共掺杂使 TiO₂ 对可见光产生响应, 且提高了它的电荷分离速率。

(3) 碳、氮、硫共掺杂 TiO₂ 对甲基橙的脱色速率常数大约是纯 TiO₂ 的 3 倍, 说明碳、氮、硫共掺杂能显著提高 TiO₂ 的光催化活性。

参考文献:

[1] Roy P, Berger S, Schmuki P. TiO₂ nanotubes: synthesis and applications [J]. *Angew. Chem. Inter. Edit.*, 2011, 50 (13):2904-2939.

[2] Liu Z, Zhang X, Nishimoto S, et al. Highly ordered TiO₂ nanotube arrays with controllable length for photoelectron-catalytic degradation of phenol [J]. *J. Phys. Chem. C*,

2008, 112(1):253-259.

- [3] Tomkiewicz M. Scaling properties in photocatalysis [J]. *Catal. Today*, 2000, 58(2-3):115-123.
- [4] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides [J]. *Science*, 2001, 293:269-271.
- [5] Sano T, Mera N, Kanai Y, et al. Origin of visible-light activity of N-doped TiO₂ photocatalyst: behaviors of N and S atoms in a wet N-doping process [J]. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2012, 128:77-83.
- [6] Zhang G, Zhang Y C, Nadagouda M, et al. Visible light-sensitized S, N and C co-doped polymorphic TiO₂ for photocatalytic destruction of microcystin-LR [J]. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2014, 144:614-621.
- [7] Li F T, Wang X J, Zhao Y, et al. Ionic-liquid-assisted synthesis of high-visible-light-activated N-B-F-tri-doped mesoporous TiO₂ via a microwave route [J]. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2014, 144:442-453.
- [8] 韩一丹, 王凯, 徐志坚, 等. 离子液体修饰溶胶-凝胶法制备介孔二氧化钛 [J]. *硅酸盐学报*, 2009, 40(9):1289-1293.
- [9] Behpour M, Atouf V. Study of the photocatalytic activity of nanocrystalline S, N-codoped TiO₂ thin films and powders under visible and sun light irradiation [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2012, 258(17):6595-6601.
- [10] Wang P, Yap P S, Lim T T. C-N-S tridoped TiO₂ for photocatalytic degradation of tetracycline under visible-light irradiation [J]. *Appl. Catal. A-Gen.*, 2011, 399 (1-2): 252-261.
- [11] Cheng X W, Yu X J, Xing Z P. Synthesis and characterization of C-N-S-tridoped TiO₂ nano-crystalline photocatalyst and its photocatalytic activity for degradation of rhodamine B [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 2013, 74(5):684-690.
- [12] Rengifo-Herrera J A, Pierzchala K, Sienkiewicz A, et al. Abatement of organics and Escherichia coli by N, S co-doped TiO₂ under UV and visible light. Implications of the formation of singlet oxygen (¹O₂) under visible

- light[J].Appl.Catal.B-Environ.,2009,88(3-4):398-406.
- [13] Xiao Q,Ouyang L,Photocatalytic photodegradation of xanthate over C,N,S-tridoped TiO₂ nanotubes under visible light irradiation[J].J.Phys.Chem.Solids,2011,72(1):39-44.
- [14] Cheng X W,Yu X J,Xing Z P.One-step synthesis of visible active C-N-S-tridoped TiO₂ photocatalyst from biomolecule cysteine[J].Appl.Surf.Sci.,2012,258(19):7644-7650.

Study on the Photocatalytic Performance of C-N-S-codoped TiO₂ Prepared by Ionic Liquid

CHEN Jiufu^{1,2}, ZHONG Jubo^{1,2}, LI Jianzhang^{1,2}, CHENG Chaozhu^{1,2}, DOU Lin^{1,2}

(1. Green Catalysis Key Laboratory of Colleges in Sichuan Province, Zigong 643000, China; 2. School of Chemistry and Pharmaceutical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

Abstract: The C-N-S-codoped TiO₂ (CNS-TiO₂) is successfully prepared by the sol-gel method with 1-ethyl-3-methylimidazolium hydrosulfate ([EMIm]HSO₄) ionic liquid as dopant. The synthesized photocatalysts is characterized by surface porosity meter, X-ray diffraction, scanning electron microscope, UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and surface photovoltage instrument. The photocatalytic performance of the samples is investigated by utilizing decolorization methyl orange aqueous solution as the simulation pollutants under simulated solar light irradiation. The results show that the as-synthesized CNS-TiO₂ has higher BET surface area and separation rate of charge and can response to visible light. The photocatalytic performance of CNS-TiO₂ is about 3 times of that of pure TiO₂.

Key words: titanium dioxide; ionic liquid; adulteration; photocatalytic performance

(上接第 11 页)

Study on Properties of Molybdenum Composite Corrosion Inhibitor

XIANG Yungang^{1a}, CUI Yishun^{1a}, QIAO Kangquan^{1b,2}

(1a. School of Material and Chemical Engineering; 1b. Analysis and Testing Center, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China; 2. Material Corrosion and Protection Key Laboratory of Sichuan Province, Zigong 643000, China)

Abstract: Sodium molybdate is used as the main corrosion inhibitor to derive the molybdenum composite inhibitor combined with the zinc sulfate, sodium silicate and sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS). And the corrosion inhibition of carbon steel immersed in 3.5% NaCl medium by molybdenum composite inhibitor is investigated. The optimal corrosion inhibitor component that sodium molybdate is 50 mg/L, the SDBS is 30 mg/L, the sodium silicate is 5 mg/L and the zinc sulfate is 2 mg/L, is determined by the potentiodynamic polarization curves and orthogonal test methods. The results of the potentiodynamic polarization curves and the weight loss tests results consistently reveal that the compound corrosion inhibitor has excellent corrosion inhibition performance, and the inhibition efficiency of the potentiodynamic polarization method in 3.5% NaCl medium is up to 90%. Meanwhile, the microcosmic morphology change of carbon steel surface is studied by scanning electron microscopy.

Key words: molybdenum compound inhibitor; NaCl; carbon steel