

纳米 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合光催化剂的 制备及性能研究

陈华军 尹国杰 吴春来

(洛阳理工学院环境与化学系, 洛阳 471023)

摘要 以光催化效果为评价标准, 采用超声波作用下水解法制备 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合光催化剂, 考察了水解条件和 Bi_2O_3 掺入量等制备条件对复合光催化性能的影响。结果表明, 与传统制备方法相比, 该方法操作简单、快速; 当水和乙醇的比例为 4:1 时所得样品的光催化活性最好; Bi_2O_3 的掺入拓宽了 TiO_2 对光的吸收范围, 提高了 TiO_2 的光催化活性, 掺入量 (Bi_2O_3) 为 0.25% 复合光催化剂催化活性最高; 复合光催化剂对多种水溶性染料均具有较好的处理效果。

关键词 超声波 二氧化钛 三氧化二铋 降解

中图分类号 O643.36 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2008)11-1516-03

Study on preparation and properties of nanometer $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ composite photocatalyst

Chen Huajun Yin Guojie Wu Chunlai

(Department of Environment and Chemistry, Luoyang Institute of Science and Technology, Luoyang 471023)

Abstract $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ coupled photocatalyst was prepared by the hydrolysis method under ultrasonic irradiation according to photocatalytic purpose. The Influences of hydrolysis conditions and amount of the doped Bi_2O_3 on the photocatalytic activity were investigated. The results show that the method of this preparation is more simple and quick compared with the traditional preparation. Photocatalytic activity is remarkable when the proportion of water and ethanol is four to one. Adding Bi_2O_3 to TiO_2 can broaden the absorb range of solar light and greatly enhance photocatalytic activity of TiO_2 , and the optimum loading of Bi_2O_3 is 0.25%. The composite photocatalyst has an apparent effect on many water-soluble dyes.

Key words ultrasonic; TiO_2 ; Bi_2O_3 ; degradation

半导体二氧化钛光催化氧化具有广阔的应用前景, 作为一种高级氧化技术, 在抗菌、防臭、空气净化和污水处理等方面得到广泛的应用。但是, TiO_2 禁带隙较宽 (3.2 eV), 只能吸收波长 ≤ 387 nm 的紫外光, 光量子效率很低 (4%)。半导体与 TiO_2 复合是提高半导体光催化活性的有效途径。以复合氧化物作载体往往比单一氧化物光催化剂具有更好的催化性能^[1]。半导体 Bi_2O_3 的带隙能为 2.8 eV, 可吸收波长较长的太阳光, 光催化降解污染物的研究已有报道^[2], 但 Bi_2O_3 对 TiO_2 改性研究尚未见报道。另外, 超声波作为一种特殊的能量输入形式, 在废水处理^[3]及新材料合成^[4]等方面得到广泛的应用, 特别是在纳米材料的制备中显示出很强的竞争力, 但超声波应用于纳米材料制备, 特别是纳米二氧化钛制备的报道还不多。本实验以光催化活性为评价标准, 采用超声波作用下共水解法制备 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合光催化剂, 利用超声空化效应, 解决了两者水解速度不一致所造成的局部组成不一致的缺点。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

试剂钛酸四丁酯、硝酸铋、无水乙醇、硝酸和罗丹明 B 均为分析纯。

KQ2200DB 型数控超声波清洗器 (昆山市超声仪器有限公司), 721 型分光光度计 (厦门分析仪器厂), SGY-1 型多功能光化学反应仪 (南京斯东柯电器设备有限公司)。

1.2 实验方法

将一定量的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 溶于乙醇中, 用浓硝酸调节酸度后与钛酸四丁酯混合。在超声波存在下滴加到乙醇水溶液中, 超声处理一定时间后过滤, 100℃干燥 2 h。光催化性能评价是在斯东柯 SGY-1 型多功能光反应仪中进行, 实验时将一定量催化剂

收稿日期: 2008-03-20; 修订日期: 2008-05-01

作者简介: 陈华军 (1979~), 男, 硕士, 助教, 主要从事应用化学方面的研究工作。E-mail: chj790118@163.com

投加到间苯二酚溶液中,搅拌、超声波分散后转移到光反应仪中,搅拌、曝气,以 125 W 高压汞灯照射,定时取样测量吸光度值,根据样品吸光度的变化计算脱色率。

2 结果与讨论

2.1 水解条件对纳米 Bi₂O₃/TiO₂ 复合光催化剂催化效果影响

改变水和乙醇的比例,在超声波存在下将硝酸铋和钛酸四丁酯的混合物逐滴滴加到乙醇水溶液中,考察水解条件对水解产物光催化性能的影响。光催化实验条件为染料初始浓度为 100 mg/L, pH 值为 3.5, 125 W 紫外灯照射,反应时间 60 min, 不同条件下所得 Bi₂O₃/TiO₂ 样品投加量相同且为 1 g/L 时,对间苯二酚的光催化降解效果如表 1 所示。

表 1 水和乙醇对比对光催化活性影响
Table 1 Effect of proportion of water and ethanol on photocatalytic activity of TiO₂

水和乙醇配比	速率常数 (min ⁻¹)	相关系数	脱色率 (%)
2:1	0.0488	0.9863	92.0
4:1	0.0753	0.9936	98.3
6:1	0.0331	0.9876	81.8

由表 1 可见,当水解条件为水和乙醇的比例为 4:1 时所得样品的光催化效果最好。因为当乙醇比例适当,硝酸铋和钛酸四丁酯能缓慢而均匀水解,得到结构均匀、颗粒较小的复合催化剂。所以在超声波作用下,硝酸铋和钛酸四丁酯在适当的水解条件下通过简单的共水解反应便可得到光催化性能较好的复合光催化剂,与传统的 Sol-Gel 法、水热法等相比,制备过程简单且产物不需要焙烧等过程,能明显缩短制备周期。另外,当乙醇的比例较低时会影响硝酸铋和钛酸四丁酯水解速度的一致性,使沉淀组成不均。而过量的乙醇又会使硝酸铋和钛酸四丁酯在水解过程中产生胶体,阻碍水解的进行。

2.2 掺杂量对纳米 Bi₂O₃/TiO₂ 复合光催化剂催化效果影响

在上述实验条件下,改变 Bi₂O₃ 的掺杂量,考察 Bi₂O₃ 掺杂量对复合光催化剂性能的影响,对间苯二酚的光催化降解实验结果如表 2 所示。

由于半导体 Bi₂O₃ 的禁带宽度为 2.6 eV, 并且 Bi₂O₃ 具有较高的氧化电位,作为一种新型的光催化剂用于降解有机污染物^[5]。所以 Bi₂O₃ 与 TiO₂ 复合,拓宽了 TiO₂ 对光的吸收范围,提高了光催化活性。

但是 Bi₂O₃ 的掺入存在一个适宜的比例,如表 2 所示,最适比例为 0.25%。掺杂量超过 0.25% 时,

过多的铋氧化物沉积在 TiO₂ 表面,阻碍了电子和空穴向催化剂表面的传递, TiO₂ 表面铋氧化物成为电荷载流子的复合中心,导致催化剂活性降低^[6]。

表 2 不同掺杂量的颗粒尺寸和光催化活性

Table 2 Particle diameter and photocatalytic activity of photocatalysts

掺杂量	粒径 (nm)	速率常数 (min ⁻¹)	相关系数	脱色率 (%)
TiO ₂	28.00	0.0282	0.9765	74.8
0.125% Bi ₂ O ₃ /TiO ₂	25.37	0.0376	0.9945	85.3
0.25% Bi ₂ O ₃ /TiO ₂	18.55	0.0753	0.9936	98.2
0.5% Bi ₂ O ₃ /TiO ₂	13.66	0.0364	0.9865	82.8

2.3 样品的结构和光谱测定

图 1 是样品经干燥后的 TG-DTA 谱图,由图中 TG 曲线可知,样品从 20 ℃ 开始失重 360 ℃ 失重完毕;从 DTA 曲线可知,在 50.6 ℃ 的较小吸热峰并伴随 5.7% 失重是样品脱水所致, 261.8 ℃ 有一极小放热峰是由于残留的微量有机物的高温氧化分解。另外,在 DTA 曲线上没有出现 TiO₂ 由无定型向锐钛型转变所产生的放热峰,可知由水解法可以直接得到锐钛型纳米 TiO₂。因为超声空化效应的存在,溶液中形成许多“热点”。首先,“热点”有利于有机基团和羟基的脱除以及 Ti—O—Ti 键的形成;其次由于“热点”温度极高(5 000 K),能使构晶粒子发生有序排列,直接生成锐钛型纳米 TiO₂。

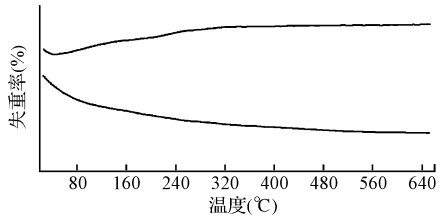


图 1 复合光催化剂 Bi₂O₃/TiO₂ 的 TG-DTA 谱图

Fig. 1 TG-DTA curves of Bi₂O₃/TiO₂

图 2 为不同掺杂量时样品的 XRD 图,图中所有的衍射峰均为 TiO₂ 锐钛矿峰,铋氧化物与钛氧化物

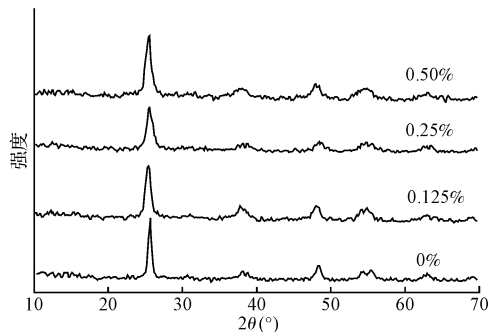


图 2 不同 Bi₂O₃ 掺杂量的 TiO₂ XRD 图谱

Fig. 2 XRD of TiO₂ and Bi₂O₃/TiO₂

之间没有形成新的化合物,说明铋氧化物可能迁移覆盖在 TiO_2 纳米颗粒的表面,正是铋氧化物在 TiO_2 表面形成的高分散层阻碍了高温下 TiO_2 纳米颗粒的生长,Scherrer 公式计算也说明了这一点,由表 2 可见,采用 Scherrer 公式计算催化剂颗粒尺寸,样品粒径随着铋氧化物掺杂量的增加而明显变小。

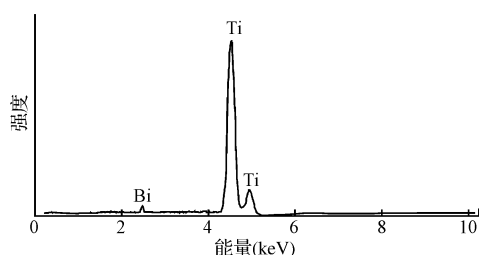


图3 复合光催化剂 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 的 EDS 图谱

Fig. 3 Energy-dispersive X-ray spectrum of $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$

另外,样品的 X 射线能量色散谱(EDS)显示铋元素的原子百分含量为 0.5,即 Bi_2O_3 在 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合体中的摩尔百分含量为 0.25。

2.4 纳米 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 光催化剂对多种水溶性染料的降解实验

为了考察纳米 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 光催化剂对染料脱

色的可行性,对 4 种不同类型的染料进行了光催化脱色实验研究。染料初始浓度为 100 mg/L, pH 值为 3.5, $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 用量为 1 g/L,用 125 W 紫外灯照射,间隔 15 min 取样分析,结果如图 4 所示。

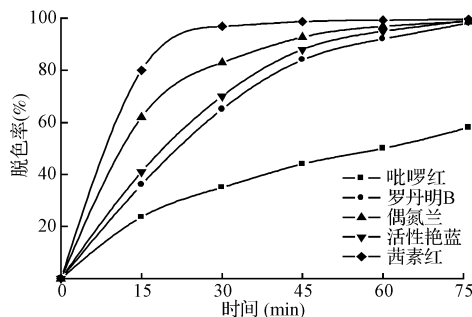


图4 纳米 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 光催化剂对多种水溶性染料的脱色效果

Fig. 4 Decolourization rate of different dyes under UV irradiation by $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ photocatalyst

实验表明,复合光催化剂对多种水溶性染料均有较好处理效果,光照 75 min,溶液均褪至无色,染料的脱色率高达 99.6%。另外,脱色反应大多符合假一级动力学方程,反应的动力学方程和半衰期如表 3 所示。染料脱色速率因染料类型不同而不同,这与染料的分子结构及其可降解性能有关。

表3 纳米 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 光催化剂对多种水溶性染料的处理结果

Table 3 Degradation results of different dyes under UV irradiation by $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ photocatalyst

染料名称	速率常数 (min^{-1})	相关系数	半衰期 (min)	脱色率 (%)
茜素红	0.0685	0.9818	10.1	99.6
偶氮兰	0.0646	0.9910	10.7	99.2
活性艳蓝	0.0619	0.9615	11.2	98.7
罗丹明 B	0.0574	0.9936	12.1	98.2
吡啶红	0.0132	0.9937	52.5	58.0

3 结 论

以光催化活性为评价标准,采用超声波水解法制备 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合光催化剂,考察了水和乙醇比例、 Bi_2O_3 掺杂量等制备条件对 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 光催化活性的影响,用 X 射线衍射等手段对所制备样品进行了表征。制备的样品对各种染料进行光催化降解研究,实验结果表明:

(1) 水解条件对产物的光催化性能有一定影响,当水和乙醇的比例为 4:1 时水解产物的光催化活性最好。

(2) Bi_2O_3 的掺入存在一个适宜的比例,掺杂量为 0.25% 时样品的光催化性能较好。

(3) 在催化剂投加量为 1 g/L,有机染料浓度为 100 mg/L,溶液初始 pH=3.5 时,复合光催化剂 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 对多种不同类型的染料均有较好的降解效果。

参 考 文 献

- [1] 毛东森,卢冠忠,陈庆龄. 钛锆复合氧化物载体的制备、物化性质及在催化反应中的应用. 催化学报, 2004, 25(6): 501 ~ 510
- [2] Anthony Harriman, John M. Thomas, Zhou Wuzong, et al. A new family of photocatalysts based on Bi_2O_3 . Journal of Solid State Chemistry, 1988, 72: 126 ~ 130
- [3] 姜聚会,陈华军,娄向东. 亚铁催化声化学降解罗丹明 B. 环境污染治理技术与设备, 2006, 7(8): 99 ~ 103
- [4] 吴树新,尹燕华,马智,等. 超声水解法制备的纳米二氧化钛光催化性能的研究. 分子催化, 2005, 19(3): 167 ~ 171
- [5] DING Peng, DU Yao-guo, XU Zi-li. Effect of preparation methods of Bi_2O_3 nanoparticles on their photocatalytic activity. Chem. Res., 2004, 20(6): 717 ~ 721
- [6] 李慧泉,李越湘,周新木,等. Sm_2O_3 掺杂 TiO_2 光催化剂的制备和性能. 催化学报, 2004, 25(10): 814 ~ 818