

# 磷掺杂 $\text{TiO}_2$ 纳米粒子膜的负载及其 太阳光催化降解亚甲基蓝

吕英英<sup>1</sup>, 余乐书<sup>1</sup>, 张小兰<sup>1</sup>, 戴 正<sup>1</sup>, 齐维飞<sup>1</sup>, 冯玉英<sup>2</sup>

(1. 上饶师范学院化学化工学院, 江西 上饶 334001)

(2. 南京师范大学分析测试中心, 江苏 南京 210046)

[摘要] 光催化剂的方便回收对于其降解有机污染物的应用是十分必要的. 本项研究中, 以硅酸钠为粘胶剂, 在毛玻璃片上层层组装了多层磷掺杂  $\text{TiO}_2$  粒子膜. 扫描图片显示, 厚度在几十微米的催化粒子膜牢固地覆盖在基片的粗糙面上. 在太阳光照射 5 h 下, 这样组成的复合体系几乎完全降解试验溶液中的亚甲基蓝; 即使在循环利用 10 次以后, 染料的降解率也高达 70% 以上. 该研究表明, 负载型磷掺杂  $\text{TiO}_2$  纳米粒子膜具有优良的利用太阳光降解有机染料性能, 并能较好地循环利用光催化剂.

[关键词] 光催化剂, 负载, 纳米结构材料, 太阳光

[中图分类号] TB383 [文献标志码] A [文章编号] 1001-4616(2011)02-0050-04

## Loading of P-Doped $\text{TiO}_2$ NPs Film and Its Photodegradation of Dye Under Solar Light Irradiation

L Yingying<sup>1</sup>, Yu Leshu<sup>1</sup>, Zhang Xiaolan<sup>1</sup>, Dai Zheng<sup>1</sup>, Qi Weifei<sup>1</sup>, Feng Yuying<sup>2</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shangrao Normal University, Shangrao 334001, China)

(2. Analysis and Testing Center, Nanjing Normal University, Nanjing 210046, China)

**Abstract** The convenient reuse of photocatalysts is essential to their practical applications in the degradation of organic pollutant. Compact P-doped  $\text{TiO}_2$  film coated on ground glass substrate was achieved by layer-by-layer assembly technique. Thus such an elaborate complex system exhibited very convenient in recycling photocatalyst in the degradation of dye. The excellent performance of P- $\text{TiO}_2$  film coated on ground glass substrates endows the assembled route potential in purifying waste water.

**Key words** photocatalyst; loading; nanostructured materials; solar light

在众多纳米级感光性材料中, 锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  光催化剂以其高光催化活性、无毒、低成本、易制备和化学稳定性而受到人们最为广泛的关注<sup>[1, 2]</sup>. 众所周知, 该光催化剂的实际应用将在很大程度上取决于其自身的制备成本、催化效能和催化持久力. 因此, 为了达到最佳的应用效果, 人们尝试了许多不同钛基化合物以及制备方法<sup>[3-10]</sup>. 虽然目前制备的改性锐钛矿具有显著的人工可见光催化性能, 但在实际当中, 由于巨大的电力资源投入, 而使得这些方法无法在实际中应用. 所以制备具有太阳光响应的锐钛矿纳米材料将是最佳的解决与光催化有关难题的途径. 然而, 目前各实验室报道的多数氧化钛纳米材料在太阳光下催化降解有机污染物, 较之迄今唯一商品化的 Degussa P25 要逊色很多<sup>[11, 12]</sup>. 在我们以前的报道中, 以常规溶胶凝胶方法制备的磷掺杂型锐钛矿  $\text{TiO}_2$  纳米粒子显示了比 Degussa P25 更加高效的太阳光降解染料的效能<sup>[13]</sup>. 但这样制备的光催化剂为粉末状态, 如不采取一些辅助方式如高速离心外, 在一次使用后很难回收并再次利用之.

收稿日期: 2010-11-11

基金项目: 2010 年上饶师范学院科学研究基金、教育部第四批高等学校特色专业建设点资助项目 (TS11524)、江苏省教育厅基金 (GJJ11235, GJJ11607).

通讯联系人: 吕英英, 助教, 研究方向: 光催化材料的制备及性能研究. E-mail: lvyying2009@126.com

近年来以交替沉积技术制备的多孔  $\text{TiO}_2$  薄膜可以大大增加光催化剂的持久力<sup>[14]</sup>. 硅酸钠是一种很普通常见的粘胶剂, 可以黏附于毛玻璃片上面. 利用硅酸钠的黏性, 在毛玻璃片上制备磷掺杂型  $\text{TiO}_2$  纳米粒子薄膜将是一种理想的循环利用光催化剂的好方式. 本研究以硅酸钠为粘结剂、磷掺杂型  $\text{TiO}_2$  纳米粒子为光催化剂, 采用层层组装技术在毛玻璃片上制备得到多层的磷掺杂  $\text{TiO}_2$  纳米粒子硅酸钠薄膜; 如此构建的复合装置可以方便地回收利用光催化剂, 同时保持了较高的太阳光照射下降解染料的效力. 因此, 该技术路线在净化废水方面有着很大的潜力.

## 1 实验部分

### 1.1 材料预备

本项研究中使用的磷掺杂型  $\text{TiO}_2$  纳米粒子 (简称为  $\text{TiO}_2$  NPs, 下同) 粉体由溶胶凝胶技术制备得到<sup>[13]</sup>.  $\text{TiO}_2$  NPs 的粒径约 15 nm, 比表面高达  $127\text{ m}^2/\text{g}$ . 一些毛玻璃片条 (长 6 cm, 宽 2 cm) 在丙酮液体中超声 10 min 去除油脂.

### 1.2 $\text{TiO}_2$ NPs/硅酸钠复合多层薄膜的制备

制备  $\text{TiO}_2$  NPs/硅酸钠复合多层薄膜的操作步骤如图 1 所示. 把去了油脂的毛玻璃片条首先浸泡在硅酸钠水溶液中 (0.7 mol/L) 1 min, 经过蒸馏水冲洗, 然后浸泡在  $\text{TiO}_2$  NPs 的酒精悬浊液中 (5.0 g/L) 1 min. 在空气中干燥后, 毛玻璃片条又再次浸泡在硅酸钠溶液中, 接下来按前面的步骤重复操作 10 次. 此时在毛玻璃片条的粗糙面上负载了  $\text{TiO}_2$  NPs/硅酸钠复合多层薄膜. 最后把负载型毛玻璃片在  $220^\circ\text{C}$  下烘 3 h.

### 1.3 组装的 $\text{TiO}_2$ NPs/硅酸钠复合多层薄膜的光催化性能试验

光降解的对象为亚甲基蓝水溶液 (浓度为  $12\text{ mg/L}$ ). 这里太阳光将作为光源. 太阳光降解试验在上饶市的 12 月早上 10 点到下午 3 点开展, 环境温度为  $8\sim 15^\circ\text{C}$ . 把负载有  $\text{TiO}_2$  NPs 的毛玻璃片条浸泡在盛有亚甲基蓝水溶液、容积为 40 mL 的石英杯中. 在太阳光辐射前, 整个装置系统在黑暗处放置 0.5 h, 以保证达到吸/脱附平衡. 每隔一定时间取样一次, 离心, 取上层清液, 用紫外/可见/近红外分光光度计测定其吸收光谱. 再根据公式  $D\% = (1 - A_t/A_0) \times 100$  计算 MB 溶液的光催化降解脱色率. (注:  $D$  为脱色率,  $A_0$  为 MB 溶液初始吸光度,  $A_t$  为降解后的 MB 溶液的吸光度.)

### 1.4 试验表征

实验样品表征: 场发射扫描电镜 (FE-SEM; NOVA23Q FEI Ltd) 和紫外可见光漫反射谱 (UV-Vis) (VARIAN Cary-5000 UV-Vis/NIR spectrophotometer).

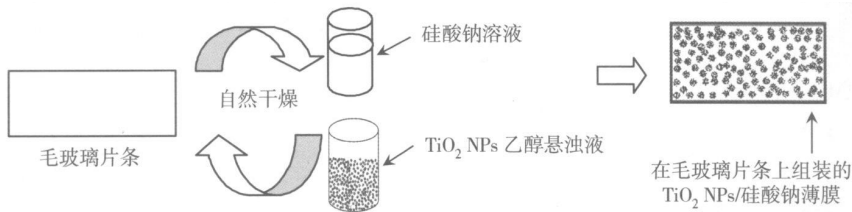


图 1 在毛玻璃片上层组装构建  $\text{TiO}_2$  NPs/硅酸钠薄膜示意图

Fig.1 Schematic diagram of the layer-by-layer assembly process for the construction of  $\text{TiO}_2$  NPs/silicate film coated on ground glass

## 2 试验结果与分析

### 2.1 在毛玻璃片上层组装构建 $\text{TiO}_2$ NPs/硅酸钠薄膜的扫描电镜观察

图 2 为在毛玻璃片上负载的  $\text{TiO}_2$  NPs/硅酸钠薄膜的扫描电镜照片. 做该表征前, 以高速氮气流冲击毛玻璃片上的负载薄膜. 从图中可以看出, 在毛玻璃片上面负载了多层致密薄膜, 薄膜的厚度可达  $50\text{ }\mu\text{m}$ . 大量的  $\text{TiO}_2$  NPs 牢固地镶嵌在硅酸钠粘结剂中. 所以, 即使在较高温度烘干和高速氮气流冲击下, 负载的  $\text{TiO}_2$  NPs/硅酸钠薄膜还是很牢固地黏附于玻片上, 这将大大增加光催化剂的持久力.

### 2.2 层层组装构建 $\text{TiO}_2$ NPs/硅酸钠薄膜的太阳光降解 MB

图 3 显示了  $\text{TiO}_2$  NPs/硅酸钠薄膜在太阳光照射下的 MB 的降解率随着辐射时间呈近乎直线增长; 当

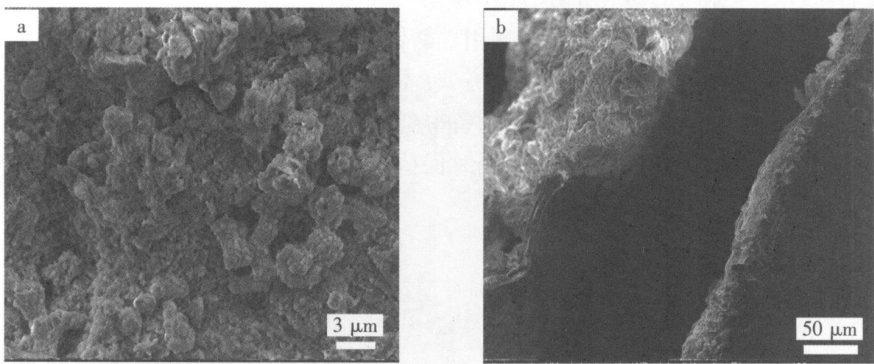


图 2 在毛玻璃片上层组装构建 TiO<sub>2</sub> NPs/硅酸钠薄膜的扫描图片:(a)正视图,(b)侧面图

Fig.2 SEM images of the P-doped TiO<sub>2</sub> NPs/Silicate film obtained by layer-by-layer assembly process on ground glass substrates: (a) Face view, (b) Side view

太阳光辐射时间增加到 4 h 后, MB 的光降解率几乎为 100%. 同时, 在缺乏光催化剂的情况下, MB 在长时间的太阳光照射下却很少被降解, 这表明 MB 的自敏化降解几乎可以忽略. 这表明在毛玻璃片上负载的 TiO<sub>2</sub> NPs/硅酸钠薄膜具有很高的太阳光催化降解 MB 效力.

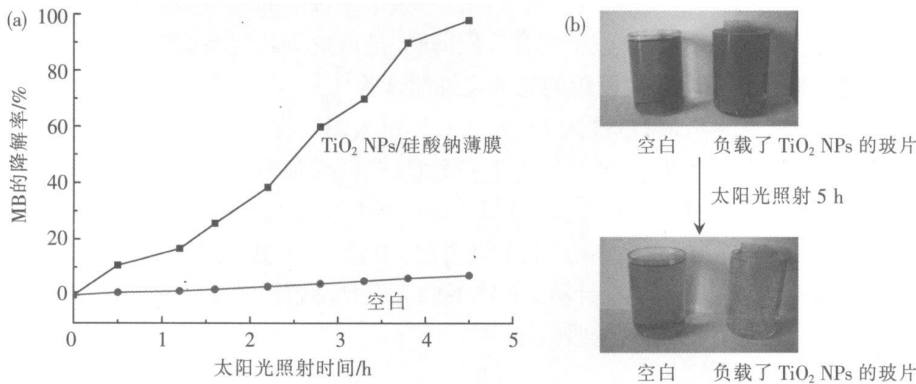


图 3 负载型光催化剂在太阳光照射下降解 MB 的脱色曲线(a)和 MB 在有/无光催化剂薄膜的情况下的脱色实物照片(b)

Fig.3 Degradation ratio of MB over P-doped TiO<sub>2</sub> NPs Film on ground glass under solar irradiation for different time (a), and photograph of the degraded aqueous MB solutions before and after the solar light irradiation for 5 h over P-doped TiO<sub>2</sub> NPs/Silicate film on ground glass or without the presence of photocatalyst (b)

此处组装的 TiO<sub>2</sub> NPs/硅酸钠薄膜可以很方便地回收光催化剂, 然而该复合装置的重复使用次数对于有望应用处理有机染料具有重要意义. 图 4 为在太阳光照射 5 h 下, TiO<sub>2</sub> NPs/硅酸钠薄膜重复使用时的 MB 的降解率曲线. 由图可知, 制备的 TiO<sub>2</sub> NPs/硅酸钠薄膜具有良好的重复使用效果, 即使在循环使用 10 次后, MB 的降解率依然高达 75%. 这充分说明采用层层组装技术路线为经济利用磷掺杂型 TiO<sub>2</sub> NPs 光催化剂提供了一种全新的思路. 这里复合薄膜的催化效力的降低来自于硅酸钠粘结剂在 MB 溶液中的慢慢溶解, 造成光催化剂的脱落. 虽然在多次循环利用后, TiO<sub>2</sub> NPs/硅酸钠薄膜的太阳光降解 MB 的效能慢慢降低, 但毛玻片在经过如图 1 所示的操作步骤后, 又可以很快在其表面形成一层多孔的 TiO<sub>2</sub> NPs/硅酸钠薄膜, 新生成的复合薄膜又具有很高的催化活性. TiO<sub>2</sub> NPs/硅酸钠薄膜的简便复活也使得这项研究在处理废水方面拥有较为广阔的应用前景.

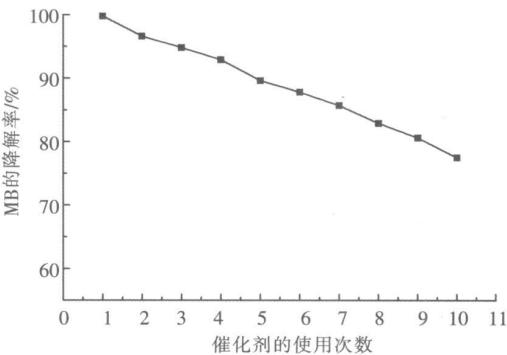


图 4 在太阳光照射 5 h 下, TiO<sub>2</sub> NPs/硅酸钠薄膜重复使用时的 MB 的降解率曲线

Fig.4 Curve of degradation ratio of MB versus reuse time of TiO<sub>2</sub> NPs/Silicate film on ground glass under solar light irradiation for 5 h

### 3 结论

分别以硅酸钠作粘结剂、磷掺杂  $\text{TiO}_2$  NPs为光催化剂,采用层层组装技术在毛玻璃片的粗糙面上负载了致密的  $\text{TiO}_2$  NPs/硅酸钠多孔薄膜.这样建立的催化体系有着较高的太阳光响应,在降解 MB 有机染料方面具有较高效率;而且该复合装置可以很方便地重复利用光催化剂.这预示着本项研究在净化废水方面具有潜在应用价值.

#### [参考文献]

- [1] Linsebigler A L, Lu G, Yates Y T. Photocatalysis on  $\text{TiO}_2$  surfaces: principles, mechanisms, and selected results [J]. *Chem Rev*, 1995, 95: 735-758.
- [2] Fox M A, Dulay M T. Heterogeneous photocatalysis [J]. *Chem Rev*, 1993, 93: 341-357.
- [3] Yu J C, Yu J G, Ho W K, et al. Effects of F-Doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  powders [J]. *Chem Mater*, 2002, 14: 3808-3816.
- [4] Coln G, Hidalgo M C, Munuera G, et al. Cu-Doped  $\text{TiO}_2$  systems with improved photocatalytic activity [J]. *Appl Catal B Environ*, 2006, 67: 41-51.
- [5] Coln G, Hidalgo M C, Munuera G, et al. Structural and surface approach to the enhanced photocatalytic activity of sulfated  $\text{TiO}_2$  photocatalyst [J]. *Appl Catal B Environ*, 2006, 63: 45-59.
- [6] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides [J]. *Science*, 2001, 293: 269-271.
- [7] Khan S U M, Shahry M A, Ingler W B. Efficient photochemical water splitting by a chemically modified  $n\text{-TiO}_2$  [J]. *Science*, 2002, 297: 2243-2245.
- [8] Cuya J, Satoh N, Yamamoto K, et al. Thermogravimetric study of the sulfurization of  $\text{TiO}_2$  NPs using  $\text{CS}_2$  and the decomposition of their sulfurized product [J]. *Thermochim Acta*, 2004, 410: 27-34.
- [9] Yu J C, Ho W, Yu J, et al. Efficient visible-light-induced photocatalytic disinfection on sulfur-doped nanocrystalline titania [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 1175-1179.
- [10] L Y Y, Ding Y, Zhou J H, et al. Preparation, characterization, and photocatalytic activity of N, S-Codoped  $\text{TiO}_2$  NPs [J]. *J Am Ceram Soc*, 2009, 92: 938-941.
- [11] Wang Z P, Cai W M, Hong X T, et al. Photocatalytic degradation of phenol in aqueous nitrogen-doped  $\text{TiO}_2$  suspensions with various light sources [J]. *Appl Catal B Environ*, 2005, 57: 223-231.
- [12] Sun J H, Qiao L P, Sun S P, et al. Photocatalytic degradation of orange G on nitrogen-doped  $\text{TiO}_2$  catalysts under visible light and sunlight irradiation [J]. *J Hazard Mater*, 2008, 155: 312-319.
- [13] L Y Y, Yu L S, Huang H Y, et al. Preparation, characterization of P-Doped  $\text{TiO}_2$  NPs and their excellent photocatalytic properties under the solar light irradiation [J]. *J Alloys Compd*, 2009, 488: 314-319.
- [14] He J A, Mosurkal R, Samuelson L A, et al. Dye-sensitized solar cell fabricated by electrostatic layer-by-layer assembly of amphoteric  $\text{TiO}_2$  NPs [J]. *Langmuir*, 2003, 19: 2169-2174.

[责任编辑: 顾晓天]