

Microwave Assisted Preparation of S-Doped Nano-TiO₂ Photo-Catalysts in Ionic Liquids and Its Microwave Enhanced Photo-Catalytic Activity*

Wenjian Jiang, Jing Sun, Xianjun Bi

Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Yunnan Normal University, Kunming
Email: jwjiaalj@163.com, bixj159@aliyun.com

Received: May 16th, 2013; revised: Jun. 12th, 2013; accepted: Jun. 19th, 2013

Copyright © 2013 Wenjian Jiang et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract: Using Ti(OBu)₄ as the precursor S-doped nano-TiO₂ photo-catalysts were prepared by the sol-gel method in ionic liquids. The IR and XRD were used to characterize the structure of the catalysts. At a constant temperature (25°C), using respectively the three degradation conditions of MW, UV and MW/UV, the effects of the calcinations temperature, the calcinations time, the power of microwave drying, microwave drying time, the amount of ionic liquid and the S doping amount on the photocatalytic activity of nanoparticle TiO₂ for degradation of methyl orange were investigated in the combination of catalytic synthesis of microwave ultrasonic instrument. The tests indicated that the highest catalytic activity of nanoparticle TiO₂ under the following condition: calcination temperature of 600°C, calcination time of 2 h, microwave drying power of 210 W, microwave drying time of 25 min, ionic liquid added in an amount of 5.6 mL and S doped amount of $n_{(S)}/n_{(Ti)} = 2$. The degradation rate of methyl orange under three conditions of MW, UV and MW/UV were 7.26%, 75.49% and 82.12% respectively. This reveals that MW has a very good synergy with UV, and microwave has the effect of strengthening S-doped nano-TiO₂ degradation of methyl orange.

Keywords: Ionic Liquid; Nanoparticle TiO₂; Photocatalytic Degradation; Intensified by Microwave; S-Doping

微波助离子液体中 S 掺杂 TiO₂ 催化剂的制备及其微波强化光催化活性*

蒋文建, 孙 婧, 毕先钧

云南师范大学化学化工学院, 昆明
Email: jwjiaalj@163.com, bixj159@yahoo.com.cn

收稿日期: 2013 年 5 月 16 日; 修回日期: 2013 年 6 月 12 日; 录用日期: 2013 年 6 月 19 日

摘 要: 在离子液体介质中, 采用溶胶-凝胶法, 以钛酸正丁酯为前驱物, 合成 S 掺杂纳米 TiO₂ 光催化剂 TiO₂-S。采用 IR、XRD 对催化剂的结构进行了表征, 以甲基橙为模拟污染物, 在微波超声波组合催化合成仪中, 在恒温 (25°C) 下, 分别利用微波辐射 (MW)、紫外光照 (UV) 及微波辐射 + 紫外光照 (MW/UV) 三种降解条件, 考察了煅烧温度、煅烧时间、微波干燥功率、微波干燥时间、离子液体用量和 S 掺杂量对其光催化活性的影响。试验表明, 煅烧温度为 600°C、煅烧时间为 2 h、微波干燥功率为 210 W、微波干燥时间为 25 min、离子液体加入量为 5.6 mL 和 S 掺杂量为 $n_{(S)}/n_{(Ti)} = 2$ 时, TiO₂-S 的催化活性最高, 且在 MW、UV 和 MW/UV 三种降解条件下, TiO₂-S 对甲基橙的降解率分别为 7.26%, 75.49%, 82.12%, 这表明微波与紫外光照有很好的协同作用, 微波-紫外光照具有强化 S 掺杂纳米 TiO₂ 降解甲基橙的效果。

*基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20663007)。

关键词: 离子液体; 纳米 TiO₂; 光催化降解; 微波强化; S 掺杂

1. 引言

环境光催化技术是最近 30 年发展起来的多相光催化的一个重要分支。随着全球性环境恶化日益严重, 对环境污染的有效控制与治理已经成为世界各国政府所面临和亟待解决的重大问题。科学上相关领域的大部分新研究发现所产生的潜在新技术均被尝试的应用于环境污染的治理。在光催化研究的领域也不例外, 自 1993 年东京大学教授 Fujishima 和 Honda 提出将 TiO₂ 光催化剂应用于环境净化的建议后, 且发现 TiO₂ 具有氧化能力强、无选择性、能耗低和降解完全等优点, 其廉价、无毒、无二次污染, 可长期使用的特点。故 TiO₂ 光催化环境净化技术作为高新环保技术, 在实用化的研究开发中受到了广泛的关注。但是, 光催化氧化技术在实际应用的过程中也存在一些不足的方面: 量子效率偏低, 单纯 TiO₂ 的电子和空穴容易发生复合, 光催化效率低; 光谱响应范围窄, 纯 TiO₂ 的吸收带隙为 3.2 eV, 只能利用太阳频谱范围内 4% 的紫外光部分, 对太阳能的利用率较低; 光催化剂粉末的分散问题, 由于光催化剂的催化活性与粒度有很大关系, 粒度越小, 比表面积越大, 光催化活性越高, 但是粒度过小, 容易发生二次凝聚, 进而光催化剂的催化活性降低等缺点^[1]。因此如何进一步提高其光催化活性是制约 TiO₂ 光催化氧化技术实际应用的关键。对于非金属掺杂 TiO₂ 的可见光响应机理, 普遍认为通过非金属掺杂后, 由于 O 的 2p 轨道和非金属中能级与其能量接近的 p 轨道杂化后, 价带宽化上移, 禁带宽度减少, 进而可以吸收可见光, 产生光生载流子而发生氧化还原反应^[2]。周武艺等^[3]采用酸催化溶胶-凝胶技术合成了硫掺杂纳米 TiO₂ 光催化剂粉末, 通过表征手段表明硫掺杂导致 TiO₂ 晶粒尺寸细化, 并有效地抑制了相变温度, 在热处理的过程中硫由原来的 S²⁻ 被氧化成 S⁴⁺ 进入到 TiO₂ 的晶格中取代了部分的 Ti⁴⁺ 位, 导致了晶格的畸变, 带隙变窄, 进而导致 TiO₂ 对光的吸收向可见光区移动, 而对可见光响应的增强, 可以提高 TiO₂ 的催化活性。

微波在环境领域的应用十分的广泛^[4]。微波具有加热均匀、速度快、高效节能、清洁无污染等特点, 已在环保领域受到了关注。微波场助催化反应具有快

速、高产率、高反应选择性等优点, 已使科研工作者发现微波在催化领域广阔的应用前景。SO₄²⁻/TiO₂ 催化剂氧化降解有机物的光催化活性明显高于 TiO₂ 催化剂, 而在微波辐射和紫外光同时作用下, 两种催化剂的光催化活性均显著提高, SO₄²⁻/TiO₂ 催化剂光催化降解 C₂H₄ 转化率从 41%(UV)提高到 62% (UV + MV)^[1]。而微波强化光催化反应的作用原理主要有下面四个方面^[5]: 一是抑制催化剂表面空穴-电子对的复合。催化剂在微波电磁场的作用下产生更多的缺陷, 由于陷阱效应, 缺陷将成为电子或空穴的捕获中心, 从而降低电子与空穴的复合率。二是促进了催化剂表面·OH 的生成。微波辐射使表面羟基的振动能级处于激发态的数目增多, 使表面羟基活化, 有利于羟基自由基的生成, 羟基自由基数目的增多, 将有利于光催化活性的提高。三是增强了催化剂表面的光吸收。由于微波场对催化剂的极化作用, 在表面产生更多的空悬键和不饱和键, 从而在能隙中形成更多的附加能级(缺陷能级), 非辐射性的多声子过程使光致电子-空穴对的生成更容易, 从而提高催化剂的光激发电子跃迁几率。四是促进水的脱附。微波场中水分子间的氢键结合被打断, 抑制了水在催化剂表面的吸附, 使更多的表面活性中心能参与反应, 提高催化剂的催化活性。因此在微波和紫外光的协同作用下, 催化剂的活性提高会更加明显。离子液体所具有的特殊性质, 使其在制备 TiO₂ 光催化剂中起到了一般溶剂无法起到的作用, 为制备 TiO₂ 光催化剂开辟了一条新的道路^[6]。

本文以[Bmim]PF₆ 离子液体为反应介质, 用微波干燥的方法制备 S 掺杂的纳米 TiO₂ 光催化剂 TiO₂-S, 并以甲基橙为模拟污染物, 在微波辐射及紫外光照条件下考察其光催化活性, 旨在通过优化 TiO₂-S 光催化剂的制备条件, 再加之微波和紫外光的协同作用, 以达到进一步提高 TiO₂ 催化剂的光催化活性的效果。

2. 试验部分

2.1. 试剂与仪器

除 755B 紫外-可见分光光度计、Ten Sor27 型红外光谱仪(德国 Bruker)和 XH-300UL 电脑微波超声波

组合催化合成仪(北京祥鹤科技发展有限公司)外, 其余试剂与仪器见参考文献[7]。[Bmim]PF₆ 离子液体的合成见参考文献[8]。

2.2. 溶胶 - 凝胶法制备 TiO₂-S 光催化剂

在 17.5 mL 无水乙醇中加入不同量的[Bmim]PF₆ 离子液体和 3.4 mL 钛酸四正丁酯, 并不断搅拌 10 min, 得混合液 A; 将硝酸钽与钛酸四正丁酯按不同的摩尔比 $n_{(S)}/n_{(Ti)}$ 分别溶于 18 mL 的去离子水中, 得溶液 B; 缓慢将溶液 B 滴加到混合液 A 中, 并不断搅拌, 滴加完后继续搅拌 1 h, 之后抽滤, 洗涤, 得白色溶胶, 微波干燥, 研磨, 放入高温箱式电阻炉中煅烧, 得不同条件下制备的 TiO₂-S 光催化剂, 存放于干燥器中备用。

2.3. TiO₂-S 催化剂的光催化活性测试

在 XH-300UL 电脑微波超声波组合催化合成仪中, 在恒温(25℃)条件下, 于三颈烧瓶中放入浓度为 10mg/L 的甲基橙溶液 50 mL, 并加入 0.05 g TiO₂-S 光催化剂, 开启合成仪进行催化降解 2 h。若只开启微波(功率为 600 W)进行甲基橙溶液的降解, 就简称微波降解(MW); 若只开启紫外光进行甲基橙溶液的降解, 就简称紫外光降解(UV); 若同时开启微波(功率为 600 W)和紫外光进行甲基橙溶液的降解, 就简称微波 - 紫外光降解(MW/UV)。当甲基橙溶液分别在三种处理条件下照射所需时间后, 取 5 mL 降解液转入洁净离心管中, 放入离心机以 4000 r/min 两次离心(离心时间为 20 min), 取上层清液在 755B 紫外 - 可见分光光度计中于最大吸收波长(464nm)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)。空白实验表明, 在没有催化剂只有光照的情况下, 甲基橙溶液的浓度不变; 在有 TiO₂-S 存在而无光照时, 室温下放置相同时间后甲基橙溶液的浓度也无明显变化。考察样品重复使用时, 把静置 1 天的降解液除去上层清液, 烘干样品, 在一定温度下进行热处理后重复前面的步骤。

3. 结果与分析

3.1. 煅烧温度对 TiO₂-S 光催化活性的影响

在固定煅烧时间为 2 h、微波干燥功率为 210 W、

微波干燥时间为 25 min、离子液体的用量为 5.6 mL 以及 S 掺杂量为 $n_{(S)}/n_{(Ti)} = 2$ 的情况下, 考察煅烧温度对 TiO₂-S 光催化活性的影响, 结果如图 1 所示。

从图 1 可以看出, 当煅烧温度为 600℃时, 甲基橙的降解率达到最大值, 且 MW、UV、MW/UV 三种条件下的降解率分别为 7.26%、75.49%、82.12%。三种降解条件下的降解率始终是 MW/UV > UV > MW, 这说明微波与紫外光产生了协同作用, 微波强化了 TiO₂-S 催化剂的光催化降解效果。其原因是由于微波加热均匀、迅速、分子内部加热, 保证在非均相催化氧化法中吸附于 TiO₂ 光催化剂上的甲基橙被羟基游离基氧化, 非均相催化氧化法中吸附、氧化、脱附能够顺利的进行, 这样就会导致微波与紫外光协同 TiO₂ 催化氧化降解甲基橙的效果远远高于单一条件下的 TiO₂ 处理甲基橙^[9]。

图 2 为不同煅烧温度下所制备 TiO₂-S 粉末催化剂

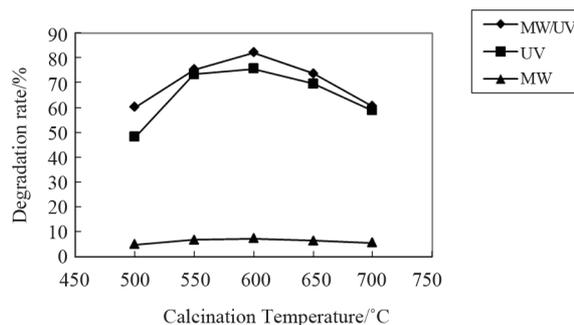
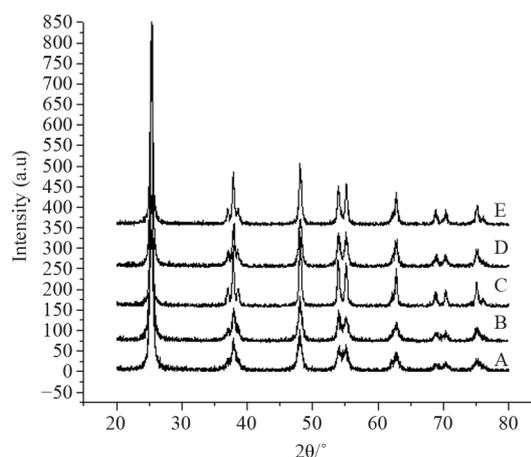


Figure 1. Effect of calcination temperature on photocatalytic activity of TiO₂-S

图 1. 煅烧温度对 TiO₂-S 光催化活性的影响



(A: 500°C; B: 550°C; C: 600°C; D: 650°C; E: 700°C)

Figure 2. XRD pattern of TiO₂-S at different calcined temperature

图 2. 不同煅烧温度下制备 TiO₂-S 的 XRD 图

的 XRD 图, 与 JCPDS 粉末衍射卡对比, 发现其与标准的锐钛矿相(标准卡为 84-1286)TiO₂ 的 XRD 谱图一致, 这表明所制得粉末催化剂中主要以锐钛矿相存在。由 Scherrer 公式, 在 25.3° 处的峰可以计算出 600 °C 时 S 掺杂纳米 TiO₂ 的粒径为 18.63 nm。当温度低于 600 °C 时, TiO₂-S 主要以锐钛矿存在, 但样品中仍然还有一部分处于无定型相, 当随着煅烧温度的升高, 锐钛矿的衍射峰变得逐步增强, 当煅烧温度为 600 °C 时, 锐钛矿的衍射峰强度达到一个最大值, 表明 TiO₂-S 粉末催化剂的晶化程度达到一个极限, 当随着煅烧温度的进一步升高, 由于金红石型是热力学稳定相, 而锐钛矿则属于亚稳定相, 锐钛矿经过高温处理可发生结构相变, 转变为金红石型, 而在光催化性能方面, 锐钛矿型纳米 TiO₂ 就明显比金红石型好。这就很好的说明了 TiO₂-S 在煅烧温度处于 600 °C 时, TiO₂-S 催化剂的催化活性是最高的。

3.2. 煅烧时间对 TiO₂-S 光催化活性的影响

在固定煅烧温度为 600 °C、微波干燥功率为 210 W、微波干燥时间为 25 min、离子液体的用量为 5.6 mL 以及 S 掺杂量为 $n_{(S)}/n_{(Ti)} = 2$ 的条件下, 考察煅烧时间对 TiO₂-S 催化活性的影响, 结果如图 3 所示。从图 3 可以看出, 当煅烧时间为 2 h 时, TiO₂-S 催化剂对甲基橙的降解率达到最大值, 且 MW、UV、MW/UV 三种条件下的降解率分别为 7.26%、75.49%、82.12%。三种降解条件下的降解率始终是 MW/UV > UV > MW, 这进一步表明微波与紫外光产生了协同作用, 微波强化了 TiO₂-S 催化剂的光催化降解效果。微波强化 TiO₂-S 光催化降解甲基橙是因为微波对 TiO₂-S 光

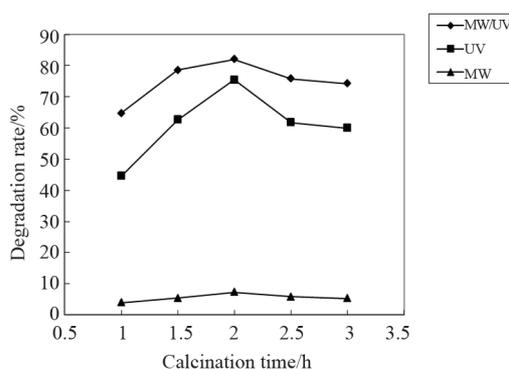


Figure 3. Effect of calcination time on photocatalytic activity of TiO₂-S

图 3. 煅烧时间对 TiO₂-S 光催化活性的影响

催化剂的极化作用, 在 TiO₂-S 催化剂的表面产生了许多空悬键和不饱和键, 进而在能隙中产生更多的缺陷能级, 提高了 TiO₂-S 催化剂的光激发电子跃迁几率; 并且微波在 TiO₂-S 催化剂表面产生的缺陷, 极有可能成为电子或空穴的捕获中心, 进而降低电子与空穴的复合率; 在微波场的作用下水分子间的氢键结合被打断, 抑制水在 TiO₂-S 催化剂表面的吸附, 使 TiO₂-S 表面活性中心参与反应的数目增多, 提高了 TiO₂-S 催化剂降解甲基橙的效果^[10]。

3.3. 微波干燥功率对 TiO₂-S 光催化活性的影响

在固定煅烧时间为 2 h、煅烧温度为 600 °C、微波干燥时间为 25 min、离子液体的用量为 5.6 mL 以及 S 掺杂量为 $n_{(S)}/n_{(Ti)} = 2$ 的情况下, 考察微波干燥功率对 TiO₂-S 催化活性的影响, 结果如图 4 所示。从图 4 可以看出, 当微波功率为 210 W 时, TiO₂-S 催化剂对甲基橙的降解率达到最大值, 且 MW、UV、MW/UV 三种条件下的降解率分别为 7.26%、75.49%、82.12%。三种降解条件下的降解率始终是 MW/UV > UV > MW, 这同样表明微波与紫外光产生了协同作用。微波的强化作用可能是由于极性分子水吸收微波能量后, 水分子的偶极矩急速的摆动。

因水分子的不规则运动与其相邻水分子的相互作用, 使极性分子的偶极矩随微波场方向的改变而做规则运动时受到了阻力, 使体系中无规则运动的分子得到了能量, 以热效应的形式呈现出来, 使整个甲基橙溶液体系温度升高, 促进降解反应速度的加快。而微波也可以直接作用于甲基橙分子, 使其激烈震荡, 化学键断裂, 对降解难降解有机污染物有很好的前处理作用^[9]。

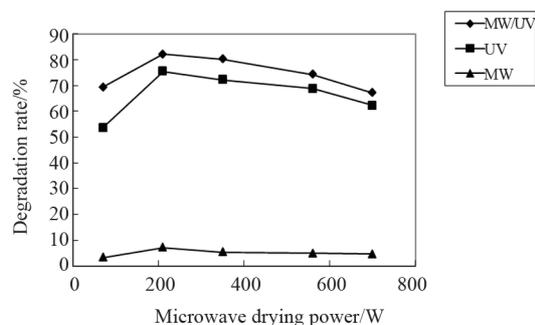


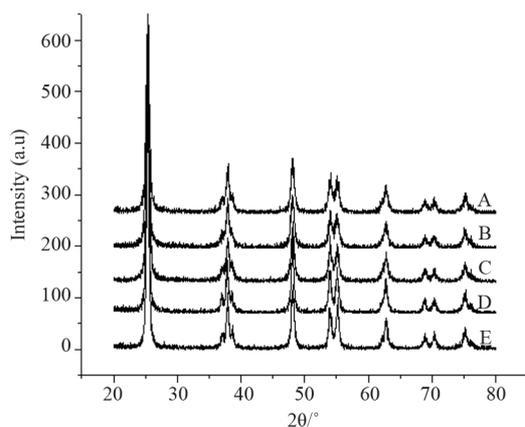
Figure 4. Effect of microwave drying power on photocatalytic activity of TiO₂-S

图 4. 微波干燥功率对 TiO₂-S 光催化活性的影响

图 5 为不同微波干燥功率下制备 TiO₂-S 的 XRD 图。根据 Scherrer 公式, 由 25.3° 处的峰可以计算出微波干燥功率为 70 W、210 W、350 W、560 W、700 W 时的催化剂样品的粒径分别为 23.3 nm、18.63 nm、21.04 nm、23.71 nm、25.28 nm。故由量子尺寸效应可知, 粒径小的催化剂的催化活性较高, 因而当微波干燥功率为 210 W 时, TiO₂-S 催化剂的催化活性最高。

3.4. 微波干燥时间对 TiO₂-S 光催化活性的影响

在固定煅烧时间为 2 h、煅烧温度为 600℃、微波干燥功率为 210 W、离子液体的用量为 5.6 mL 以及 S 掺杂量为 $n_{(S)}/n_{(Ti)} = 2$ 的条件下, 考察微波干燥时间对 TiO₂-S 催化活性的影响, 结果如图 6 所示。从图 6 可以看出, 当干燥时间为 25 min 时, TiO₂-S 催化剂对甲基橙的降解率达到最大值, 且 MW、UV、MW/UV 三种条件下的降解率分别为 7.26%、75.49%、82.12%。



(A: 70 W; B: 210 W; C: 350 W; D: 560 W; E: 700 W)

Figure 5. XRD pattern of TiO₂-S at different microwave power
图 5. 不同微波干燥功率下制备 TiO₂-S 的 XRD 图

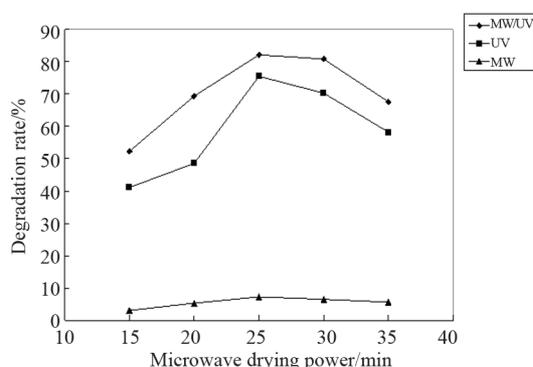


Figure 6. Effect of microwave drying time on photocatalytic activity of TiO₂-S
图 6. 微波干燥时间对 TiO₂-S 光催化活性的影响

三种降解条件下的降解率始终是 MW/UV > UV > MW, 这同样表明微波与紫外光产生了协同作用。其微波的强化作用是由于微波场对 TiO₂-S 催化剂的极化作用, 在 TiO₂-S 催化剂表面产生更多的悬空键和不饱和键, 从而在能隙中形成更多的附加能级(缺陷能级), 非辐射性的多声子过程使光致电子空穴对的生成更容易, 提高 TiO₂-S 催化剂的光量子利用率, 光量子利用率的提高将有利于 TiO₂-S 催化剂催化活性的提高^[10]。

3.5. 离子液体加入量对 TiO₂-S 光催化活性的影响

在固定煅烧时间为 2 h、煅烧温度为 600℃、微波干燥功率为 210 W、微波干燥时间为 25 min 以及 S 掺杂量为 $n_{(S)}/n_{(Ti)} = 2$ 的条件下, 考察 [Bmim]PF₆ 离子液体加入量对 TiO₂-S 催化活性的影响, 结果如图 7 所示。从图 7 可以看出, 当离子液体用量为 5.6 mL 时, TiO₂-S 催化剂对甲基橙的降解率达到最大值, 且 MW、UV、MW/UV 三种条件下的降解率分别为 7.26%、75.49%、82.12%。三种降解条件下的降解率始终是 MW/UV > UV > MW, 这同样表明微波与紫外光产生了协同作用。这是因为离子液体所具有的特殊性质提高了 TiO₂-S 催化剂的成核率, 且得到的 TiO₂-S 催化剂尺寸较小, 晶粒的变小, 比表面积增大, 有利于 TiO₂-S 光催化剂催化活性的提高, 其量不足, 成核速度慢, 其量过多, 体系粘度增大, 成核粒径变大, TiO₂-S 催化剂催化活性降低。微波强化 TiO₂-S 催化活性原因是由于微波场促进了催化剂表面羟基的生成, 使表面羟基的振动能级处于激发态的数目增多, 羟基自由基数目的增多有利于催化活性的提高^[11,12]。

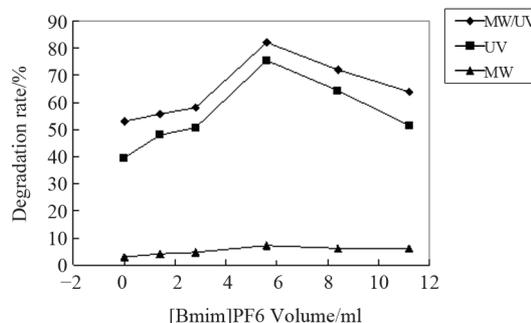
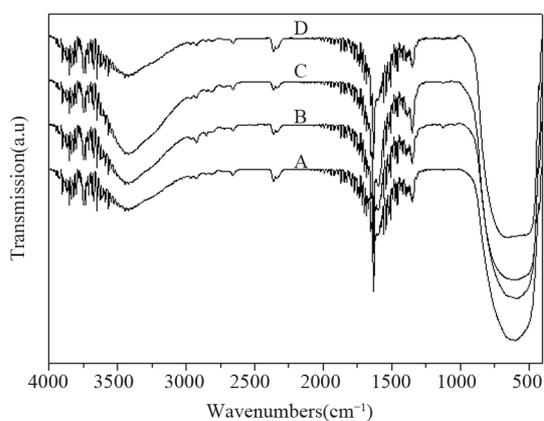


Figure 7. Effect of [Bmim]PF₆ volume on photocatalytic activity of TiO₂-S
图 7. 离子液体加入量对 TiO₂-S 光催化活性的影响

图 8 为在加入不同量的离子液体条件下所制备 TiO₂-S 催化剂的 IR 谱图。图 8 中 500 cm⁻¹~1000 cm⁻¹ 为 Ti-O 和 Ti-O-Ti 键的伸缩振动特征峰, 3670 cm⁻¹ 和 1632 cm⁻¹ 处的吸收峰, 分别属于 TiO₂ 表面结合水中 O-H 键的伸缩振动和弯曲振动的特征峰, 1350 cm⁻¹ 左右出现的峰为 Ti-OH 的特征吸收峰。从图中曲线 A 到曲线 D 可以看到, TiO₂ 在 3420 cm⁻¹ 左右的吸收峰依次较强在曲线 C 处达到一个最大值, 之后减弱, 说明催化剂含有的表面羟基依次增多在曲线 C 处达到最大值, 之后减少, 即随着离子液体用量的增加, 催化剂表面的羟基数增多, 而催化剂表面的羟基是光催化动力学的关键, 羟基自由基是活性物种, 无论是在溶液相还是吸附相都能引起物质的氧化反应, 是多相光催化的主要氧化剂。光致电子的捕获主要是吸附在光催化表面上的氧, 它可以抑制电子-空穴的复合, 而氧的吸附量在光照下随 TiO₂ 表面羟基浓度的增加而增多。故随着离子液体用量的增加, 催化剂表面羟基数增多, 催化剂的催化活性升高; 但当离子液体用量大于 5.6 mL 时, 催化剂表面羟基数逐渐减少, 并且由于介质的粘度增大, 导致 TiO₂ 微粒容易产生团聚作用, 从而使催化活性下降。故制备 TiO₂-S 催化剂时, 离子液体的最佳加入量为 5.6 mL。

3.6. S 掺杂量对 TiO₂-S 光催化活性的影响

在固定煅烧时间为 2 h、煅烧温度为 650℃、微波干燥功率为 210 W、微波干燥时间为 20 min 以及离子液体加入量为 5.6 mL 的条件下, 考察 S 掺杂量对



(A: 0 mL; B: 2.8 mL; C: 5.6 mL; D: 8.4 mL)

Figure 8. IR spectra of TiO₂-S prepared at different ionic liquid dosage

图 8. 不同离子液体加入量制备 TiO₂-S 的 IR 谱图

TiO₂-S 催化活性的影响, 结果如图 9 所示。

从图 9 可以看出, 当摩尔比 $n_{(S)}/n_{(Ti)}$ 为 2 时, TiO₂-S 催化剂对甲基橙的降解率达到最大值, 且 MW、UV、MW/UV 三种条件下的降解率分别为 7.26%、75.49%、82.12%。三种降解条件下的降解率始终是 MW/UV > UV > MW, 这同样表明微波与紫外光产生了协同作用。S 掺杂致使纳米 TiO₂ 催化剂催化活性提高的原因是由于 O 的 2p 轨道和非金属中能级与其能量接近的 p 轨道杂化后, 价带宽化上移, 禁带宽度相应减小, 从而吸收可见光, 产生光生载流子而发生氧化还原反应^[2]。而微波的强化作用是由于微波辐射使 TiO₂-S 光催化剂的表面产生更多的缺陷, 因为陷阱效应, 这些缺陷将成为电子或空穴的捕获中心, 降低了电子-空穴的复合率, 延长了电子或空穴的寿命, 而电子或空穴寿命的延长, 将有利于其参与光催化降解甲基橙, 故微波能够强化 TiO₂-S 光催化降解甲基橙。

图 10 为相同条件下制备 TiO₂-S 与纯 TiO₂ 的 XRD

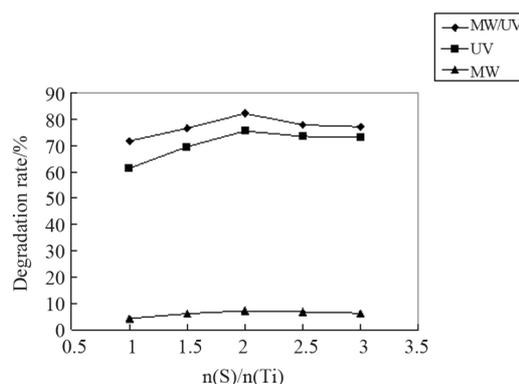
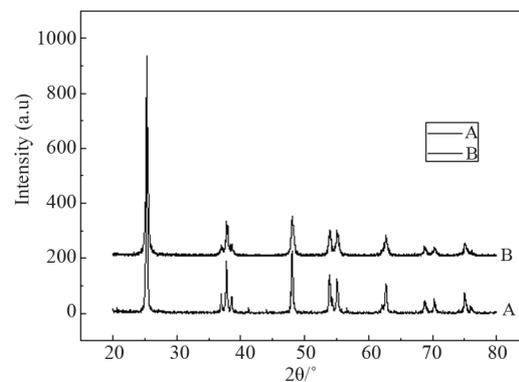


Figure 9. Effect of $n_{(S)}/n_{(Ti)}$ on photocatalytic activity of TiO₂-S
图 9. S 掺杂量对 TiO₂-S 光催化活性的影响



(A: pure TiO₂; B: TiO₂-S)

Figure 10. XRD patterns of TiO₂ and TiO₂-S in the same condition
图 10. 相同条件下纯 TiO₂ 和 TiO₂-S 的 XRD

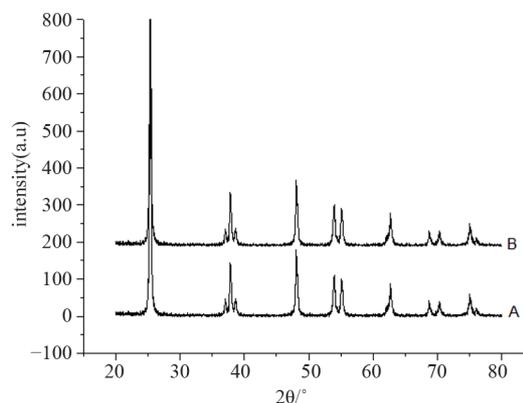
图。根据 Scherrer 公式, 由 25.3° 处的峰可以计算出 TiO₂-S 与纯 TiO₂ 的粒径分别为 18.63 nm 和 49.52 nm。由此可知, 掺硫之后的纳米 TiO₂ 的粒径要比纯 TiO₂ 的粒径要小, 可见掺入硫离子会阻碍 TiO₂ 晶粒的增大, 从而导致晶粒尺寸的减少, 比表面积增大, 催化活性的提高。掺入硫离子能提高纳米 TiO₂ 光催化剂催化活性的另一个原因是掺入硫离子能够引起 TiO₂ 表面结构的变化。在热处理的过程中硫由原来的 S²⁻ 被氧化成为 S⁴⁺ 并进入到了 TiO₂ 的晶格中取代了部分的 Ti⁴⁺ 位, 导致了晶格畸变, 带隙变窄, 进而导致吸收波长红移, 对可见光区的响应活性增强, 提高了 TiO₂ 的光催化活性。

3.7. TiO₂-S 催化剂光催化稳定性测试

光催化剂的循环使用稳定性是光催化剂的一个重要性能指标。为了验证所制备的 TiO₂-S 催化剂的光催化性是否具有稳定性, 循环使用同一样品在微波超声波组合催化合成仪中紫外光照射下降解甲基橙, 间隔 30 min 取样进行分析, 每次降解的时间为 180 min 后, 把样品离心、弃去上层液, 得到进行第二次降解实验的样品。依次类推, 重复上述过程, 共进行 5 次降解实验, 得到 TiO₂-S 催化剂循环使用 5 次后, 其对甲基橙的降解结果如表 1 所示。由表 1 中可以看出, TiO₂-S 催化剂循环使用五次后, 其对甲基橙的降解率几乎保持不变, 表明 TiO₂-S 催化剂具有较好的稳定性。

3.8. TiO₂-S 光催化剂降解前后的 XRD 图分析

将最优条件下制备的 TiO₂-S 光催化剂, 在微波超声波组合催化合成仪中紫外降解甲基橙后, 以同样条件处理回收的 TiO₂-S 光催化剂, 测定其 XRD 图, 与其降解甲基橙前 XRD 图如图 11。从图 11 可知, TiO₂-S



(A: 降解前 TiO₂-S; B: 降解后 TiO₂-S)

Figure 11. XRD patterns of TiO₂-S photocatalytic in before and after degradation of methyl orange
图 11. 降解甲基橙前后的 TiO₂-S 光催化剂的 XRD 图

光催化剂在降解前后的 XRD 图基本没有变化, 虽然在紫外光的照射下 TiO₂-S 光催化剂会生成光生空穴, 光生空穴与晶格氧化作用在 TiO₂-S 表面生成氧空穴, 其与水分子发生配位反应, 表面为亚稳态, 不稳定, 在 TiO₂-S 表面的羟基会被溶液中氧取代, 但回收后, 在微波干燥以及高温煅烧下, 这些表面化学键被破坏, 以至于恢复之前 TiO₂-S 的结构, 这也就很好的分析了 TiO₂-S 光催化剂能够循环使用, 且稳定性好。

3.9. 微波强化 TiO₂-S 光催化剂的催化活性

与单一的微波或紫外降解甲基橙相比, 微波和紫外的协同降解甲基橙的 TiO₂-S 光催化剂的催化活性明显较高, 其原因归于两个方面:

1) 微波强化 TiO₂-S 光催化剂催化活性的热效应: 由于微波功率在 600 W, 在较短时间内甲基橙溶液的温度升至设定温度以至于高于设定温度, 而在较高的降解温度下, 微波抑制甲基橙中水在催化剂表面的吸附, 加速甲基橙溶液中水和 CO₂ 的脱附, 使更多的催化活性中心参与反应, 有利于光催化降解甲基橙反应的进行; 由于微波与紫外光的协同作用, 使得甲基橙的活化方式和反应的途径得以改变, 导致其氧化反应降解的速率加快和矿化率得到提高。

2) 微波强化 TiO₂-S 光催化剂催化活性的非热效应: 由于 TiO₂-S 光催化剂的本征吸收是间接跃迁的过程, 价带电子的跃迁不仅仅需要吸收光子, 还要同时吸收或发射声子以满足带-带跃迁的规律, 因微波对 TiO₂-S 催化剂的极化作用, 在其表面会产生较多的悬

Table 1. Stability test results of TiO₂-S catalyst
表 1. TiO₂-S 催化剂稳定性测试结果

	30 min	60 min	90 min	120 min	150 min	180 min
第一次	30.27%	42.51%	59.83%	75.49%	88.64%	100%
第二次	30.25%	42.50%	59.83%	75.47%	88.66%	100%
第三次	30.25%	42.52%	59.82%	75.51%	88.65%	100%
第四次	30.26%	42.51%	59.83%	75.5%	88.64%	99.8%
第五次	30.26%	42.50%	59.835	75.49%	88.65%	99.9%

空键和不饱和键, 继而在能隙中形成更多的附加能级(缺陷能级), 非辐射性的级联过程产生的多声子过程使光致电子-空穴对的生成更容易, 提高了光量子利用率; 微波对 TiO₂-S 光催化剂的作用产生的缺陷, 由于陷阱效应, 将变为电子或者是空穴的捕获中心, 延长了电子或空穴的寿命, 而电子和空穴都是 TiO₂-S 光催化剂表面参与氧化降解甲基橙的元素; TiO₂-S 光催化剂在微波的作用下, 打断甲基橙溶液中水分子间的氢键, 抑制水在 TiO₂-S 光催化剂表面的吸附停留, 使较多的表面活性中心参与反应, 提高了催化剂的光催化活性; 微波导致 TiO₂-S 光催化剂表面的羟基的振动能级处于激发态的数目增多, 使表面的羟基活化, 有利于羟基自由基的生成, 这样有跟多的羟基自由基参与氧化降解甲基橙, 进一步提高了催化剂的光催化活性。

4. 结论

1) 在[Bmim]PF₆ 离子液体中, 微波助 TiO₂-S 光催化降解甲基橙的最优条件是: 煅烧温度为 600℃、煅烧时间为 2 h、微波干燥功率为 210 W、微波干燥时间为 25 min、离子液体加入量为 5.6 mL 和 S 掺杂量为 $n_{(S)}/n_{(Ti)} = 2$, 在此条件下制备的 TiO₂-S 光催化剂, 在 MW 条件下的降解率为 7.26%, 在 UV 条件下的降解率为 75.49%, 在 MW/UV 条件下的降解率为 82.12%。

2) 在最优条件下制备的 TiO₂-S, 分别在 MW、UV、MW/UV 三种条件下对甲基橙的降解效果为: MW/UV > UV > MW, 说明 MW 与 UV 在 S 掺杂纳米 TiO₂ 降解甲基橙中有很好的协同作用, 微波具有强化 TiO₂-S 光催化降解甲基橙的作用。其可能的原因是微波场可以增加 TiO₂-S 催化剂的光吸收; 抑制 TiO₂-S 载流子的复合; 促进水在 TiO₂-S 催化剂表面的脱附; 促进 TiO₂-S 催化剂表面活性羟基的生成等。

3) 掺入硫离子能够引起 TiO₂ 表面结构的变化。在热处理的过程中硫由原来的 S²⁻ 被氧化成为 S⁴⁺ 并进入到了 TiO₂ 的晶格中取代了部分的 Ti⁴⁺ 位, 导致了晶格畸变, 带隙变窄, 进而导致吸收波长红移, 对可见光区的响应活性增强, 提高了 TiO₂ 的光催化活性。加

之微波的辅助作用, 进一步提高了 TiO₂ 的催化活性, TiO₂-S 催化剂在紫外光下降解甲基橙的效果更好, 对环境污染处理有很大的研究价值。且制备的 TiO₂-S 稳定, 对环境无污染, 能重复利用, 符合绿色化学的理念。

4) 结合 XRD 图分析可知, 制得的 TiO₂-S 光催化剂结晶度较好, 以锐钛矿存在, 粒径为 18.63 nm, 相对于纯 TiO₂ 相比, 粒径变小, 而粒径的变小, 导致比表面积的增加, 进而导致 TiO₂ 的催化活性的提高, 且制得的 TiO₂-S 光催化剂分布较均匀, 分散性好, 具有较宽的可见光响应范围。从 IR 谱图分析可知, 在最优条件下制得的 TiO₂-S 表面含有较多的活性羟基, 而活性羟基数目的增多有利于催化活性的提高, 故 TiO₂-S 具有较好的催化活性, 加之微波与紫外的协同作用, 从而进一步提高了 TiO₂-S 的催化活性。

参考文献 (References)

- [1] 刘守新, 刘鸿. 光催化及光电催化基础与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006, 51-315.
- [2] 祝童. 金属-非金属共掺杂纳米 TiO₂ 的制备及其光催化性能研究[D]. 合肥工业大学, 2007: 7-12.
- [3] 周武艺, 曹庆云, 唐绍裘等. 硫掺杂纳米 TiO₂ 的掺杂机理及可见光催化活性的研究[J]. 无机材料学报, 2006, 21(4): 776-782.
- [4] 金钦汉, 戴树珊, 黄卡玛. 微波化学[M]. 北京: 科学出版社, 1999, 1-153.
- [5] 王嘉. 难降解有机污染物的微波辅助紫外光催化氧化的研究[D]. 华中科技大学, 2006: 13-20.
- [6] K. Yoo, H. Choi and D. Dionysion. Ionic liquid assisted preparation of nanostructured TiO₂ particles. Chemical Communications, 2004, 17: 2000-2001.
- [7] 杨艳琼, 王昭, 毕先钧. 微波助离子液体中纳米 TiO₂/PMMA 复合材料的制备及光催化性能[J]. 分子催化, 2008, 22(4): 362-367.
- [8] 李丽, 王昭, 毕先钧. 离子液体中微波辅助制备硫掺杂纳米 TiO₂ 光催化剂[J]. 工业催化, 2008, 16(6): 65-68.
- [9] 吕敏春, 严莲荷, 王剑虹等. 光、微波、热催化氧化效果的比较[J]. 工业水处理, 2003, 23(8): 36-38.
- [10] 张西旺, 王怡中. 微波强化光催化氧化技术研究现状及展望[J]. 化学进展, 2005, 17(1): 92-95.
- [11] 李旦振, 郑宜, 付贤智. 微波场助光催化氧化及其应用[J]. 高等学校化学学报, 2002, 23(1): 2351-2356.
- [12] S. Horikoshi, H. Hidaka and N. Serpone. Environmental remediation by an integrated microwave/UV illumination technique. 1. Microwave-assisted degradation of rhodamine-B dye in aqueous TiO₂ dispersions. Environmental Science & Technology, 2002, 36(6): 1357-1366.