

Visible Light Photocatalytic Performance of Lithium Fluoride Modified TiO₂

Hao Liu¹, Dafeng Yu¹, Yuwen Bao², Yun Gao², Xiaohong Xia^{2*}

¹Faculty of Physics and Electronic Technology, Hubei University, Wuhan

²Faculty of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan

Email: *xhxia@hubu.edu.cn

Received: Jan. 22nd, 2014; revised: Feb. 10th, 2014; accepted: Feb. 14th, 2014

Copyright © 2014 Hao Liu 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. In accordance of the Creative Commons Attribution License all Copyrights © 2014 are reserved for Hans and the owner of the intellectual property Hao Liu et al. All Copyright © 2014 are guarded by law and by Hans as a guardian.

Abstract: LiF was used to modify the photocatalytic property of TiO₂ powders considering the special functionality of Li and F ions. The sample is obtained by hydrothermal method using TiO₂ powder and LiF solution with different mole ratios. The samples were analyzed by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and X-ray photoelectron spectrometer (XPS). XPS results showed that F ions exist in the samples, no Li ion was detected due to the measuring limitation of XPS. Photocatalytic property of the samples was tested by the degradation of methyl blue. The best photocatalytic activity was realized with LiF and TiO₂ molar ratio of 1:1, the degradation rate is nearly eighty percent after 250 minutes. XPS results revealed that the hydroxyl groups and F ions on the surface of TiO₂ played important roles in the improvement of photocatalytic efficiency.

Keywords: Lithium Fluoride; Titanium Dioxide; Photocatalysis; Hydrothermal Method

LiF 修饰 TiO₂ 改善可见光催化性能研究

刘浩¹, 余大风¹, 鲍钰文², 高云², 夏晓红^{2*}

¹湖北大学物理与电子科学学院, 武汉

²湖北大学材料科学与工程学院, 武汉

Email: *xhxia@hubu.edu.cn

收稿日期: 2014年1月22日; 修回日期: 2014年2月10日; 录用日期: 2014年2月14日

摘要: LiF 中 Li 离子具有较高活性, F 离子具有较大电负性, 可用来修饰 TiO₂ 光催化剂以提高其在可见光下的光催化性能。TiO₂ 粉末与 LiF 溶液水热反应得到样品, 用 X 射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、X 射线光电子谱(XPS)等分析手段进行表征, 发现所制备样品为锐钛矿 TiO₂ 晶体, 未检测到 LiF 晶体的存在, 表明 LiF 是以离子形式存在。修饰后的样品具有可见光光催化活性, 在可见光照射下可有效降解亚甲基蓝染料, 当 LiF 与 TiO₂ 的摩尔比为 1:1 的时候, 样品的光催化活性最好, 250 分钟降解率能够达到百分之八十。XPS 进一步分析发现, 修饰后样品中存在的表面吸附羟基和 F 离子是提高 TiO₂ 可见光催化效率的根本原因。

关键词: LiF; TiO₂; 光催化; 水热法

1. 引言

TiO₂ 具有热稳定、化学稳定、廉价等优点^[1], 广

*通讯作者。

泛应用于光催化^[2,3]、太阳能电池^[4]、氢气气敏^[5]等领域, 光催化是其最主要的应用之一, 它能有效降解多种有机物^[6,7]。然而, 二氧化钛的禁带宽度为 3.2 eV,

只能在紫外光下表现出较好的光催化活性，在光催化过程中只能利用到 3%~5% 的太阳光^[8]。对其进行掺杂修饰是增强 TiO₂ 可见光利用率的有效手段之一。常见的掺杂修饰方法有金属阳离子 Fe^[9]、Ni^[10]、Bi^[11] 等掺杂，非金属元素 N^[12]、C^[13]、S^[14] 等掺杂，以及金属-非金属 Ce-S^[15]、Mo-C^[16]、过渡金属-N^[17] 共掺等，其中金属-非金属共掺由于具有协同效应而被广泛采用。

已经有报导指出 LiF 掺杂有利于提高二氧化钛在可见光下的光催化效率^[18,19]，但是文献中报道的 LiF-TiO₂ 光催化剂催化降解有机物所需时间较长，工作效率还有待进一步提高，其原因可能是由于溶胶凝胶法制备的 LiF-TiO₂ 样品结晶性和分散性还不够好。相对于溶胶凝胶法，水热法制备的样品具有结晶性好、分散性好等有点^[20]，因此，本文采用水热法制备 LiF 修饰的 TiO₂，希望能提高 TiO₂ 可见光催化降解效率。

2. 实验

2.1. 样品的制备

将钛酸四丁酯 10 ml，去离子水 135 ml，硫酸 2.4 ml，盐酸 1.85 ml，依次倒入洗净的烧杯中并充分混合，通过磁力搅拌得到淡黄色澄清溶液。将溶液倒入反应釜中，封装好后放入干燥箱中进行水热反应，在 80℃ 条件下反应 10 小时。待反应釜冷却后将反应生成的沉淀物倒出，用蒸馏水多次冲洗，烘干研磨后得到白色的粉末样品，400℃ 退火后标记为 S0。

将 0.1 g 的 LiF 加入到 100 ml 的去离子水中进行搅拌并且加热，使其溶解制成 LiF 饱和溶液。然后按 LiF 和 TiO₂ 的摩尔比为 0.25:1、0.5:1、0.75:1、1:1 加入前期制备的 S0 粉末，磁力搅拌使其均匀混合。将混合溶液倒入反应釜进行水热反应，在 120℃ 的条件下反应 12 小时，待反应釜冷却后将反应生成的沉淀物倒出，离心烘干研磨后得到白色粉末样品，400℃ 退火后四个比例样品分别标记为 S1，S2，S3 和 S4。

2.2. 光催化实验

样品的光催化活性是通过测试可见光下亚甲基蓝溶液的降解率来检测的，亚甲基蓝溶液的浓度为 4 mg/L。将 0.1g 粉末 S0~S4 样品加入盛有 50 ml 亚甲基蓝溶液的烧杯中，300 W 的卤化钨灯光源放在圆柱形烧杯的正上方，将一个截止波长为 400 nm 的滤光片

放在光源与烧杯中间滤掉紫外光。在催化降解的过程中每隔一定时间从烧杯中取大约 4 ml 的溶液，将取得的溶液离心 20 分钟，取上层清液用 UV-Vis 光谱来检测亚甲基蓝溶液的浓度。

3. 结果与讨论

3.1. 晶体结构

图 1 所示的是样品 S0-S4 的 XRD 图谱，和标准锐钛矿 TiO₂ 衍射图谱对比发现所制备的样品均为锐钛矿相 TiO₂，并未检测到 LiF 的衍射峰，说明 LiF 在样品中不是以晶体的形态存在的，可能是以离子的形态存在样品中。比较 S0 与 S1~S4 可以发现，二次水热后的样品 S1~S4 的衍射峰比一次水热的 S0 样品峰强明显增强，半高宽减小。采用谢乐公式计算发现 S0，S1，S2，S3 和 S4 的粒径大小分别为 6.86 nm，16.69 nm，19.28 nm，19.3 nm 和 18.38 nm，二次水热后颗粒尺寸明显增大，约为初始条件的三倍，说明二次水热过程可以促进 TiO₂ 颗粒进一步结晶，使得产物尺寸增大。另外，S1~S4 样品衍射峰的峰强及半高宽并没有明显的区别，由谢乐公式计算所得的晶粒尺寸也相差不大，说明不同浓度 LiF 修饰对产物的结晶性和取向性没有影响。

3.2. 样品的光催化性能

图 2 表示的是样品 S0-S4 在可见光下降解亚甲基蓝的光催化曲线及亚甲基蓝 MB 的自降解曲线。从图中可以看出在可见光下 MB 会有一定程度的自降解，加入 S0 后，降解效率有所增加。用 LiF 修饰过的样品 S1-S4 的光催化性能明显优于没有修饰的 S0，且当 LiF 与 TiO₂ 的摩尔比为 1:1 时，样品的光催化效率最高，250 分钟后的降解率接近百分之八十，大大高于自降解效率。光催化结果表明，LiF 的修饰可有效改善 TiO₂ 可见光下的光催化活性。

3.3. XPS 分析

用 XPS 对样品中元素的化学状态进行表征，希望能揭示 LiF 掺杂修饰 TiO₂ 光催化性能改善的原因。S4 样品的 XPS 表征结果如图 3 所示，图 3(a) 为样品中 O 原子的 XPS 谱，从图中可以看出，O 原子的峰为不对称形状，说明 O 原子并不是以单一价态存在，对该峰进行分峰可将其分为两个对称分布的高斯峰，与文献

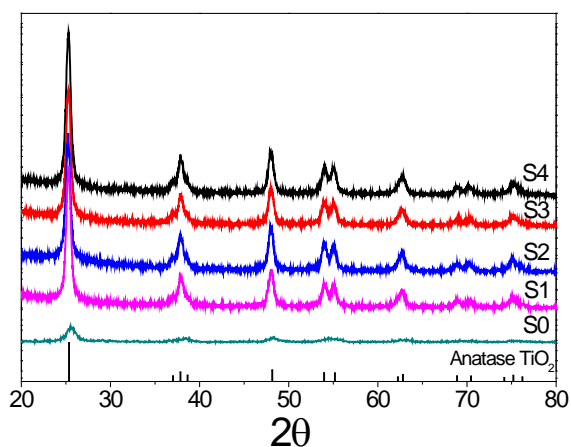


Figure 1. XRD pattern of sample S0-S4
图 1. 样品 S0-S4 的 XRD 图谱

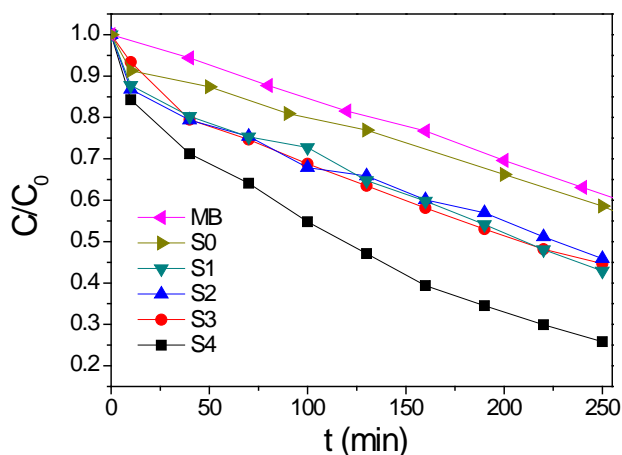


Figure 2. Degradation of MB under visible light using S0-S4 as photocatalysts
图 2. S0-S4 的光催化降解曲线

对比发现位于 529.95 eV 处的峰对应的是金属氧化物中的 O，位于 531.75 eV 处的峰对应的是吸附在 TiO₂ 表面的羟基中的 O^[18]。吸附在 TiO₂ 表面的羟基有利于样品的光催化性能改善^[21]，解释了样品光催化性能提高的部分原因。

图 3(b)所示的是 S4 样品中 F 原子的 XPS 测试结果，该峰为一个明显的对称高斯峰，不能进一步分峰，位于 684.4 eV 处，和文献对比发现该峰对应的是吸附在 TiO₂ 表面的 F 离子^[18,19]。由于 Li 太小太轻超出了我们使用的 XPS 仪器的极限所以不能有效检测，但是通过 F 离子的存在形式，我们可以推断 Li 离子也是吸附在样品表面的。F 离子具有很强的电负性，它吸附在 TiO₂ 表面能有效改善亚甲基蓝在 TiO₂ 上的吸附，从而增强 TiO₂ 对亚甲基蓝的降解效率。

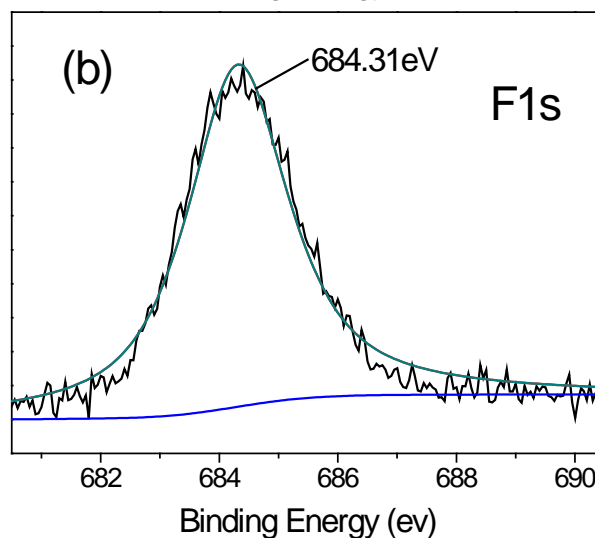
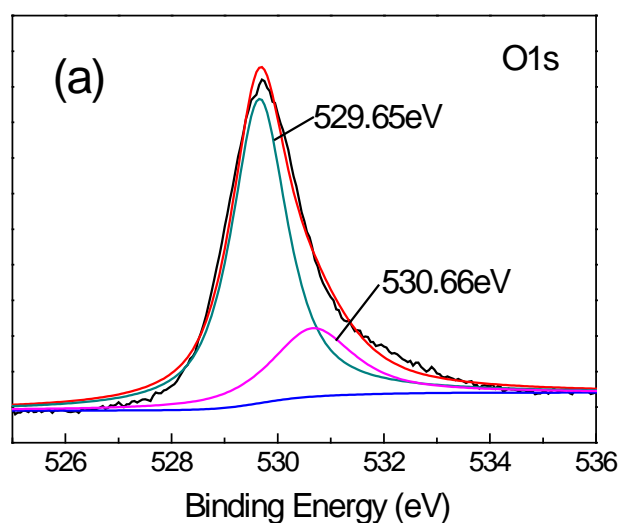


Figure 3. XPS spectrum of O (a) and F (b) in sample S4
图 3. S4 样品中的 O 原子(a)和 F 原子(b)的 XPS 图

4. 结论

用水热法制备了 LiF 修饰的 TiO₂ 样品，用 XPS 证明样品中的 F 离子和 Li 离子是以吸附的形式存在 TiO₂ 的表面，修饰后的样品在可见光下具有较好的光催化效率，当 LiF 与 TiO₂ 的摩尔比为 1:1 时，样品的光催化效率最高，在 250 分钟的时间内达到百分之八十。修饰后的样品光催化活性增强的原因可归结于吸附在 TiO₂ 表面的电负性较强的 F 离子增强了对染料的吸收，从而提高降解效率。

参考文献 (References)

- [1] Wan, L., Gao, Y., Xia, X.-H., Deng, Q.-R. and Shao, G. (2011)

- Phase selection and visible light photo-catalytic activity of Fe-doped TiO₂ prepared by the hydrothermal method. *Materials Research Bulletin*, **46**, 442–446.
- [2] Lim, G.-T., Kim, K.H., Park, J., Ohk, S.-H., Kim, J.-H. and Cho, D.L. (2010) Synthesis of carbon-doped photocatalytic TiO₂ nano-powders by AFD process. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **16**, 723-727.
- [3] Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K. and Taga, Y. (2001) Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science*, **293**, 269-271.
- [4] Tian, Z.B., Wang, L.Q., Jia, L.S., Li, Q.B., Song, Q.Q., Su, S. and Yang, H. (2013) A novel biomass coated Ag-TiO₂ composite as a photoanode for enhanced photocurrent in dye-sensitized solar cells. *RSC Advances*, **3**, 6369-6376.
- [5] Guo, M.L., Xia, X.H., Gao, Y., Jiang, G.W., Deng, Q.R. and Shao, G.S. (2012) Self-aligned TiO₂ thin films with remarkable hydrogen sensing functionality. *Sensors and Actuators B*, **171-172**, 165-171.
- [6] Yu, J.C., Yu, J.G., Ho, W.K., Jiang, Z.T. and Zhang, L.Z. (2002) Effects of F-doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline TiO₂ powders. *Chemistry of Materials*, **14**, 3808-3816.
- [7] Deng, Q.R., Xia, X.H., Guo, M.L., Gao, Y. and Shao, G. (2011) Mn-doped TiO₂ nanopowders with remarkable visible light photocatalytic activity. *Materials Letters*, **65**, 2051-2054.
- [8] Jing, L.Q., Xin, B.F., Yuan, F.L., Xue, L.P., Wang, B.Q. and Fu, H.G. (2006) Effects of surface oxygen vacancies on photophysical and photochemical processes of Zn-Doped TiO₂ nanoparticles and their relationships. *The Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 17860-17865.
- [9] Liu, M., Qiu, X.Q., Miyauchi, M. and Hashimoto, K. (2013) Energy-level matching of Fe(III) ions grafted at surface and doped in bulk for efficient visible-light photocatalysts. *Journal of the American Chemical Society*, **135**, 10064-10072.
- [10] Haque, M.M., Khan, A., Umar, K., Mir, N.A., Muneer, M., Harada, T. and Matsumura, M. (2013) Synthesis, characterization and photocatalytic activity of visible light induced Ni-doped TiO₂. *Energy and Environment Focus*, **2**, 73-78.
- [11] Natarajan, T.S., Natarajan, K., Bajaj, H.C. and Tayade, R.J. (2013) Enhanced photocatalytic activity of bismuth-doped TiO₂ nanotubes under direct sunlight irradiation for degradation of rhodamine B dye. *Journal of Nanoparticle Research*, **15**, 1669.
- [12] Zhang, Z.Z., Luo, Z.S., Yang, Z.P., Zhang, S.Y., Zhang, Y., Zhou, Y.G., Wang, X.X. and Fu, X.Z. (2013) Band-gap tuning of N-doped TiO₂ photocatalysts for visible-light-driven selective oxidation of alcohols to aldehydes in water. *RSC Advances*, **3**, 7215-7218.
- [13] Yu, J.G., Zhou, P. and Li, Q. (2013) New insight into the enhanced visible-light photocatalytic activities of B-, C- and B/C-doped anatase TiO₂ by first-principles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **15**, 12040-12047.
- [14] Harb, M., Sautet, P. and Raybaud, P. (2013) Anionic or cationic S-doping in bulk anatase TiO₂: Insights on optical absorption from first principles calculations. *The Journal of Physical Chemistry C*, **117**, 8892-8902.
- [15] Nasir, M., Xi, Z.H., Xing, M.Y., Zhang, J.L., Chen, F., Tian, B.Z. and Bagwasi, S. (2013) Study of synergistic effect of Ce- and S-codoping on the enhancement of visible-light photocatalytic activity of TiO₂. *The Journal of Physical Chemistry C*, **117**, 9520-9528.
- [16] Yang, F., Yang, H.M., Tian, B.Z., Zhang, J.L. and He, D.N. (2013) Preparation of an Mo and C co-doped TiO₂ catalyst by a calcinations-hydrothermal method, and degradation of rhodamine B in visible light. *Research on Chemical Intermediates*, **39**, 1685-1699.
- [17] Meng, Q.S., Wang, T., Liu, E.Z., Ma, X.B., Ge, Q.F. and Gong, J.L. (2013) Understanding electronic and optical properties of anatase TiO₂ photocatalysts co-doped with nitrogen and transition metals. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **15**, 9549-9561.
- [18] Jiang, H.F., Song, H.Y., Zhou, Z.X., Liu, X.Q. and Meng, G.Y. (2008) Characterization of LiF-doped TiO₂ and its photocatalytic activity for decomposition of trichloromethane. *Materials Research Bulletin*, **43**, 3037-3046.
- [19] Jiang, H.F., Song, H.Y., Zhou, Z.X., Liu, X.Q. and Meng, G.Y. (2007) The roles of Li⁺ and F⁻ ions in Li-F-codoped TiO₂ system. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **68**, 1830-1835.
- [20] Ikeue, K., Nozaki, S., Ogawa, M. and Anpo, M. (2002) Characterization of self-standing Ti-containing porous silica thin films and their reactivity for the photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O. *Catalysis Today*, **74**, 241-248.
- [21] Li, D., Haneda, H., Labhsetwar, N.K., Hishita, S. and Ohashi, N. (2005) Visible-light-driven photocatalysis on fluorine-doped TiO₂ powders by the reaction of surface oxygen vacancies. *Chemical Physics Letters*, **401**, 579-584.