

Bi 掺杂纳米 TiO₂ 光催化甘油水溶液制氢性能研究

桑换新^{1,2}, 田野², 王希涛¹, 陶磊²

(1. 天津大学 化工学院, 天津 300072; 2. 天津市环境保护科学研究院, 天津 300191)

摘 要: 采用溶胶-凝胶法制备了 TiO₂ 和 Bi 掺杂的 TiO₂ 纳米颗粒, 用 N₂ 吸附-脱附、SEM、XRD、FT-Raman、UV-Vis DRS 对光催化材料的孔结构、表面构造、能带结构、吸光特性进行了表征, 并考查了其光催化甘油水溶液制氢反应的活性. 结果表明: Bi 掺杂后的 TiO₂ 为介孔结构的锐钛矿晶型纳米颗粒, 其分散度明显增加, 晶粒变小, 比表面积增大; Bi 掺杂使得 TiO₂ 禁带内形成杂质能级, 降低了禁带能量, 增加了光生电子和空穴的分离效率, 有利于将 TiO₂ 的吸光带边界扩展至可见光区; Bi 掺杂的 TiO₂ 样品表现出了远高于纯 TiO₂ 的光催化甘油水溶液制氢性能, 2mol%Bi 掺杂的样品在紫外光和模拟太阳光辐射下表现出了最高产氢活性, 其速率分别为 3534.8 μmol/(h·gcat) 和 455.7 μmol/(h·gcat).

关 键 词: Bi 掺杂 TiO₂ 纳米颗粒; 光催化; 甘油水溶液; 制氢

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Photocatalytic H₂ Evolution from Glycerol Solution over Bi³⁺-doped TiO₂ Nanoparticles

SANG Huan-Xin^{1,2}, TIAN Ye², WANG Xi-Tao¹, TAO Lei²

(1. College of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. Tianjin Academy of Environmental Sciences, Tianjin 300191, China)

Abstract: TiO₂ and Bi³⁺-doped TiO₂ semiconductors were prepared by using Sol-Gel method. Their pore size distribution, crystal structure, surface composition, photo absorption properties and photocatalytic performance for H₂ evolution from glycerol solution were investigated by techniques of N₂ adsorption-desorption, XRD, FT-Raman, SEM, UV-Vis DRS and photocatalytic reaction. The results show that Bi³⁺-doped TiO₂ appears anatase phase nanoparticles with mesoporous structure and has a much smaller crystallite size and much higher BET surface area than bare TiO₂. These samples exhibit a visible-light absorption capability much higher than bare TiO₂, which mainly originates from the doping process with the formation of new energy level of Bi³⁺ between conduction band and valence band of TiO₂ to reduce the energy gap and the electron-hole recombination rate. The Bi³⁺-doped TiO₂ samples display improved photocatalytic H₂ production from glycerol solution, and 2%Bi-doped TiO₂ shows a maximum H₂ production rate of 3534.8 μmol/(h·gcat) under UV irradiation and 455.7 μmol/(h·gcat) under simulated-solar irradiation, respectively.

Key words: Bi³⁺-dope TiO₂ nanoparticle; photocatalysis; glycerol solution; H₂ production

二氧化钛因其具有化学稳定性好、光催化活性高、价廉易得、无毒等优点, 被广泛用于光催化降

解有机物和光解水制氢领域. 但是, 本征 TiO₂(锐钛矿禁带宽度约为 3.2 eV)只能吸收波长<380 nm 的紫

收稿日期: 2012-03-06; 收到修改稿日期: 2012-06-15

基金项目: 国家自然科学基金(21276190, 20806059) National Natural Science Foundation of China (21276190, 20806059)

作者简介: 桑换新(1987-), 女, 硕士. E-mail: sanghuanxinshx@126.com

通讯作者: 王希涛, 副教授. E-mail: wangxt@tju.edu.cn

外光, 无法充分利用占太阳光谱约 50% 的可见光波段(400~750 nm)的能量. 为了提高 TiO_2 对太阳能的利用率, 研究者通过各种方法和手段拓展其吸光域, 如采用金属或非金属掺杂、贵金属沉积、染料敏化以及半导体复合等. 其中, 金属阳离子掺杂, 能在接近导带位置产生或深或浅的杂质能级, 使得宽禁带半导体在可见光范围内产生响应, 是提高 TiO_2 可见光吸收性能的一种简单有效的方法. 众多研究表明, $\text{Pt}^{[1]}$ 、 $\text{V}^{[2-3]}$ 、 $\text{Cr}^{[4-5]}$ 、 $\text{Fe}^{[6-7]}$ 、 $\text{Ni}^{[8-10]}$ 、 $\text{Ag}^{[11]}$ 等掺杂 TiO_2 均可有效提高其可见光催化活性. 近年来, Bi 基氧化物掺杂 TiO_2 研究开始引起人们的关注, 铋氧化物的 O2p 和 Bi6s 轨道杂化形成的窄带, 能使其掺杂后的 TiO_2 具有较高的可见光响应性能^[12].

尽管 Bi 掺杂 TiO_2 光催化降解有机污染物的研究已有较多的报道, 但是针对用于光催化甘油水溶液制氢以及 Bi 掺杂量变化对其结构和光响应性能影响方面的研究还不多. 本研究采用溶胶-凝胶法制备了 Bi 掺杂的 TiO_2 纳米颗粒, 系统研究了 Bi 掺杂量变化对光催化剂的结构、光吸收性能以及光解甘油水溶液制氢反应性能的影响.

1 实验部分

1.1 Bi 掺杂 TiO_2 纳米颗粒的制备

Bi 掺杂的 TiO_2 采用溶胶-凝胶法制备. 在室温下将 20 mL 钛酸丁酯加入到 80 mL 乙醇中, 搅拌 30 min, 得到澄清溶液 A; 将一定量的硝酸铋溶解于 20 mL 乙醇、15 mL 醋酸和 7 mL 水的混合溶液中得到溶液 B. 磁力搅拌下将 B 溶液缓慢加入到 A 溶液中, 得到均匀透明的溶胶, 然后将溶胶在 50℃ 下陈化得到透明凝胶. 将凝胶于 120℃ 恒温干燥 12 h, 得到黄色干凝胶颗粒, 研磨成粉末后于 500℃ 煅烧 4 h. 通过改变硝酸铋的用量制备不同 Bi 掺杂量的 TiO_2 样品, 标记为 x-BT(x% 为 Bi/Ti 摩尔比).

1.2 Bi 掺杂 TiO_2 纳米颗粒的表征

样品的比表面积和孔径分布测试在 Quantachrome Autosorb-1 仪器上进行, 测试前, 样品于 300℃ 真空条件下处理 6 h, 用 BET 公式计算比表面积, 由 BJH 公式根据 N_2 的吸附/脱附等温线的吸附支计算孔径分布. 样品的表面形貌和粒度大小通过 Nova NanoSEM430 扫描电镜观察. 样品的晶相结构测定在日本理学 D/max2500VB+/PC 型 X 射线衍射仪上进行, 实验条件为: 辐射 Cu $K\alpha$, 管电压 40 kV, 管电流 200 mA, 扫描范围为 10°~80°, 根据 Scherrer 公式计算晶粒平均粒径. 激光拉曼光谱

采用 Bruker 公司的 RFS100/S 型 FT-Raman 光谱仪测定, 以 Nd: YAG 激光器(Ge Diode:1064 nm)为激发光源, 光源狭缝宽度 7.0 mm, 激光器的最大输出功率为 530 mW, D-418-S 检测器(使用前经液氮冷却 1 h), 扫描后的谱图用 OPUS-OS/2 软件进行处理. 样品的光响应性能由 PE-Lambda 35 紫外-可见分光光度计测定, 在 200~1000 nm 波长范围内对样品以吸收方式进行测试, 扫描狭缝为 2.0 nm, 以 BaSO_4 为标准白板调零, 240 nm/min 的速度扫描.

1.3 光催化反应性能测试

采用自制石英环隙光反应器^[13]评价所制备材料的光催化反应性能. 将 0.3 g 催化剂与 5 mL 石英沙混合均匀后置于石英套管的夹层中(厚度约为 2 mm), 然后加入 5%(体积比)的甘油水溶液 10 mL. 辐射光源(125 W 高压汞灯或 500 W 氙灯)置于石英套管中央, 反应器外设有铝制光反射套. 床层温度由控温仪和空冷(或水冷)装置控制. 反应器床层通入流速为 20 mL/min 的氩气, 以带出反应生成的氢气, 最后进入色谱在线检测(Agilent 4890 色谱, TCD 检测器).

2 结果与讨论

2.1 Bi 掺杂 TiO_2 的表面形貌及孔结构

图 1 为 TiO_2 和部分 Bi 掺杂 TiO_2 的 SEM 照片. 由图 1 可以看出, 所制备样品的颗粒尺寸均匀, 其中纯 TiO_2 的粒径尺寸在 20~30 nm 之间, 而掺杂 Bi 的 TiO_2 的粒径尺寸在 10~20 nm 范围内, 并且随着 Bi 掺杂量的提高, 粒径逐渐减小. 这表明 Bi 的加入能够促进 TiO_2 颗粒的分散. 这可能是由于 Bi 的包裹作用抑制了 TiO_2 晶粒的长大.

TiO_2 和 Bi 掺杂 TiO_2 样品的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布曲线见图 2 和图 3, 其孔径、孔体积和比表面积数据总结于表 1 中. 由图 2 可知, 所制备的各样品均表现为典型的 II 型等温线, 其在相对压力 P/P_0 为 0.7 附近具有陡峭的毛细管凝聚台阶, 而脱附滞后环接近于 H3 型, 孔型以狭缝孔为主, 这一结果表明所制备的样品具有介孔结构. 孔分布结果表明(图 3), 低 Bi 掺杂量的各样品的平均孔径在 7~8 nm, 而当 Bi 掺杂量高于 5mol% 后, 其平均孔径明显增大. 由表 1 数据还可以看出, 随着 Bi 掺杂量的升高, 样品的比表面积先增加, 然后下降, 孔容逐渐增大, 说明少量 Bi 的引入有利于促进 TiO_2 的分散, 此时 TiO_2 的晶粒较小, 比表面积增大, 而当引入 Bi 量过大时, 过量的 Bi 将堵塞部分细孔道, 使比表面积下

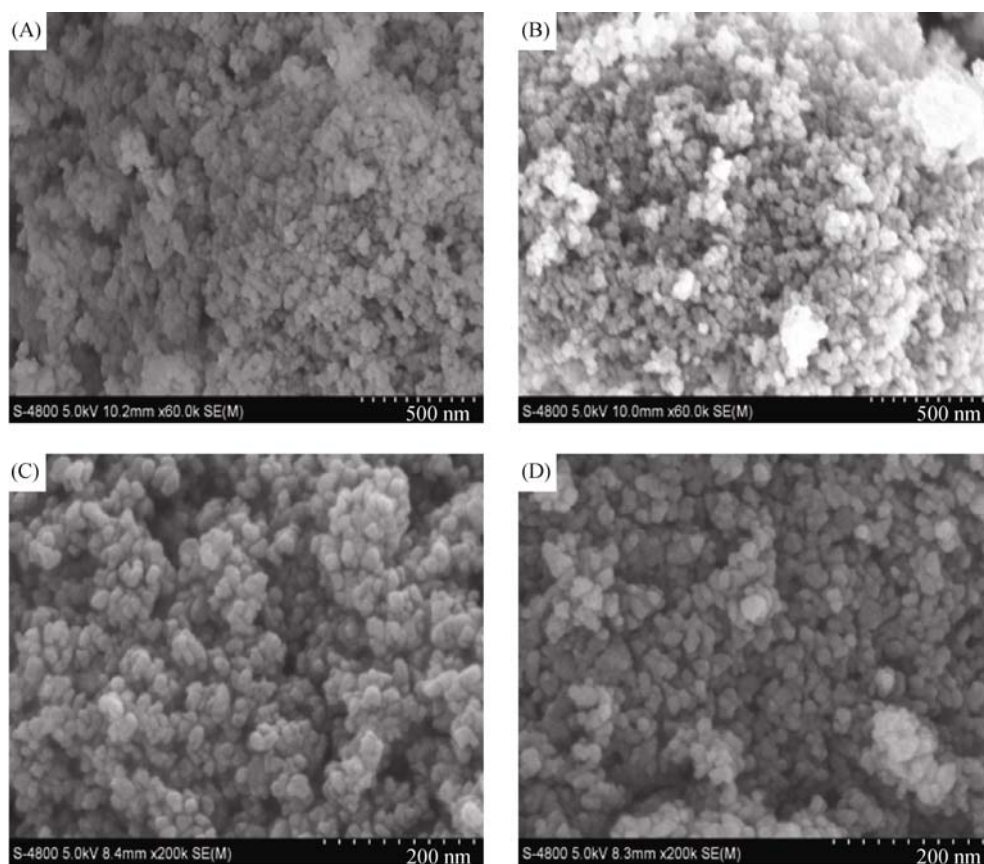


图 1 Bi 掺杂 TiO₂ 的 SEM 照片
Fig. 1 SEM images of Bi-doped TiO₂ samples
(A) TiO₂; (B) 0.4-BT; (C) 1-BT; (D) 2-BT

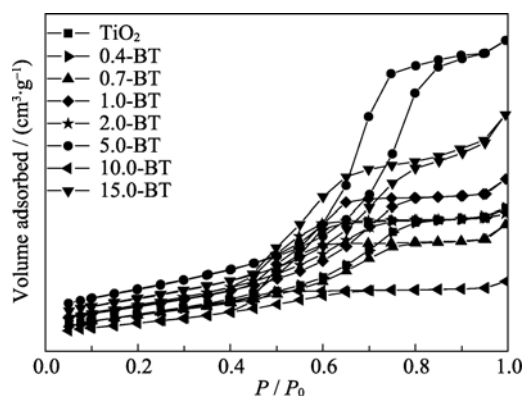


图 2 Bi 掺杂 TiO₂ 样品的 N₂ 吸附-脱附等温线
Fig. 2 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of Bi-doped TiO₂ samples

降, 从孔分布图中高于 5mol%Bi 掺杂样品中小孔部分消失也能印证这一点. 此外, 高掺杂量的 TiO₂ 平均孔径和孔容明显变大, 可能也与高 Bi 加入量对溶胶-凝胶过程影响有关.

2.2 Bi 掺杂 TiO₂ 的表面结构分析

图 4 为 TiO₂ 和系列 Bi 掺杂 TiO₂ 样品的 XRD 图谱. TiO₂ 和系列 Bi 掺杂 TiO₂ 样品的 XRD 图谱均

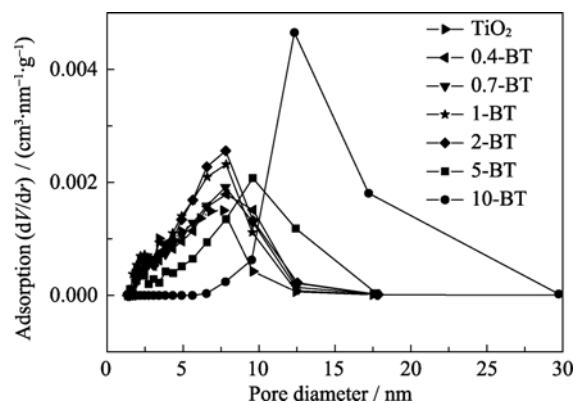


图 3 Bi 掺杂 TiO₂ 样品的孔分布图
Fig. 3 Pore size distributions of Bi-doped TiO₂ samples

在 $2\theta = 25.3^\circ, 37.9^\circ, 48.2^\circ, 54.1^\circ, 55.1^\circ, 62.9^\circ, 68.9^\circ, 70.5^\circ$ 和 75.2° 等处出现了特征衍射峰, 它们可归属于锐钛矿晶型 TiO₂ 的 (101)、(004)、(200)、(105)、(211)、(204)、(116)、(220) 和 (215) 晶面 (JCPDS 84-1285). 未能检测到其它 TiO₂ 晶型存在, 表明 Bi 掺杂没有破坏光催化剂原有的晶相结构; 低 Bi 掺杂量的样品也未出现铋氧化物或 Bi 与 Ti 复合氧化物的衍射峰,

表 1 Bi 掺杂 TiO₂ 样品的物理性质
Table 1 Physical properties of Bi-doped TiO₂ samples

Sample	S_{BET} /($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore volume /($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	Average pore diameter /nm	Crystallite size* /nm
TiO ₂	56.1	0.042	7.8	18.6
0.4-BT	61.8	0.13	7.8	14.8
0.7-BT	64.5	0.13	7.8	13.6
1-BT	78.7	0.14	7.8	12.2
2-BT	78.4	0.15	7.8	11.6
5-BT	69.2	0.15	9.5	11.3
10-BT	62.7	0.30	17.3	11.9

* Calculated from Scherrer formula

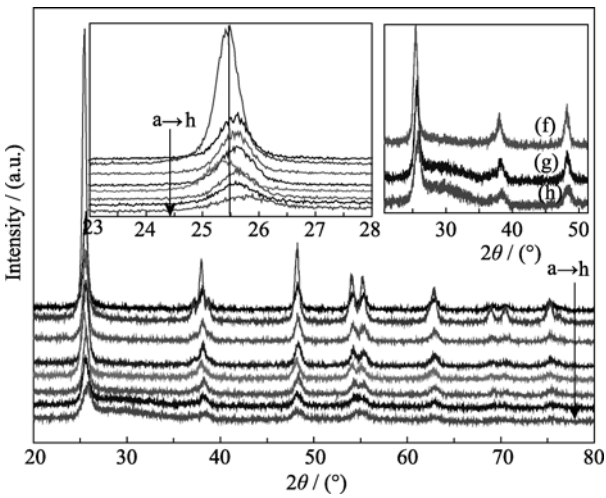


图 4 Bi 掺杂 TiO₂ 系列样品的 XRD 图谱
Fig. 4 XRD patterns of Bi-doped TiO₂ samples
a. TiO₂; b. 0.4-BT; c. 0.7-BT; d. 0.7-BT; e. 1-BT; f. 2-BT; g. 5-BT; h. 10-BT

这可能与 Bi 在样品中高度分散有关. 从图中可以看出, 随着 Bi 添加量的增加, 锐钛矿的衍射峰明显减弱, 这是由于 Bi³⁺离子半径大于 Ti⁴⁺离子半径(分别为 0.103 和 0.61 nm), Bi³⁺不能取代 Ti⁴⁺, 只能填充在 TiO₂ 骨架中, 从而阻止 TiO₂ 粒子之间的团聚, 这一点由表 1 中的晶粒大小数据得到证实. 此外, 随着 Bi 添加量的提高, XRD 谱图在 2θ=25.3°和 37.9°处的衍射峰发生了角度偏移(见图 4 左内插图), 这可能与 Bi 在 TiO₂ 晶粒外表面的包裹作用降低了 TiO₂ 的晶胞大小有关. 当 Bi 掺杂量高于 10mol%时, 在 2θ 为 30°附近出现了归属于 Bi₂Ti₂O₇ 的特征衍射峰(见图 4 右插图), 表明高 Bi 掺杂时, 铋氧化物和钛氧化物间形成了复合物, 并有一定程度的聚集.

图 5 为 TiO₂ 和系列 Bi 掺杂 TiO₂ 样品的 FT-Raman 图谱. 各图谱均在 144.3、196.3、397.3、517.6 和 638.7 cm⁻¹ 附近出现了拉曼位移峰, 它们可分别归属于锐钛矿型 TiO₂ 的 E_g、B_{1g}、A_{1g}、B_{2g} 和 E_g 振动模式, 这与 XRD 表征结果一致. 当 Bi 掺

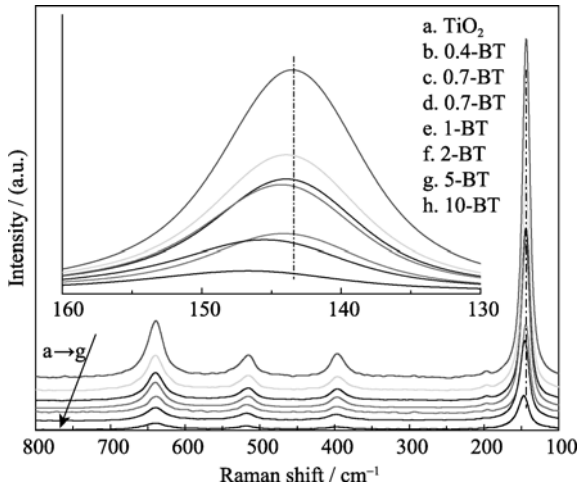
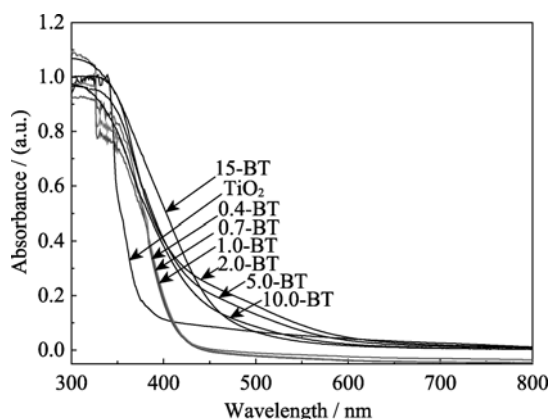


图 5 Bi 掺杂 TiO₂ 系列样品的 FT-Raman 图谱
Fig. 5 FT-Raman spectra of Bi-doped TiO₂ samples

杂量由 0.4mol%增加至 5mol%时, 各拉曼谱峰强度均有所减弱, 而 144.3 cm⁻¹ 处代表锐钛矿型 TiO₂ 骨架结构的拉曼峰位置还发生明显高波数迁移, 这表明 Bi 进入了 TiO₂ 的骨架, 造成 TiO₂ 骨架中缺陷增多. 由于 Bi 掺杂造成的晶格缺陷可充当光生电子的捕获阱, 而进入骨架中的 Bi 也可充当光生电子的导体, 有利于光生电子和空穴的分离以及加速光生电子的传输.

2.3 Bi 掺杂 TiO₂ 的光响应性能

图 6 为不同 Bi 含量的 TiO₂ 光催化材料的 UV-Vis DRS 谱图. 纯 TiO₂ 光吸收带边在 400 nm 附近, 与文献报道一致. 掺杂 Bi 后的 TiO₂ 在 400~700 nm 内出现了可见吸收, 这说明 Bi 与 TiO₂ 的复合作用明显地改善了光吸收性能. 可见光响应性能的改善可能与 Bi 掺杂过程形成的氧空位缺陷有关, 这些缺陷的存在充当了光生电子或空穴的捕获中心, 从而降低了 TiO₂ 禁带宽度. 当 Bi 掺杂量高于 2mol%时, 其在可见光区的吸收性能变差, 这可能是因为掺杂量过大时, Bi 氧化物将在 TiO₂ 表面聚焦成簇, 充当了电子和空穴的复合中心, 降低了吸光效率.

图 6 Bi-TiO₂ 系列样品的 UV-Vis DRS 图谱Fig. 6 UV-Vis DRS spectra of Bi-doped TiO₂ samples

2.4 Bi 掺杂 TiO₂ 的光催化反应性能

采用甘油水溶液制氢来考察纯 TiO₂ 和 Bi 掺杂 TiO₂ 的光催化反应性能. 在无催化剂或无光辐射条件下, 未能检测到氢气的生成. 各催化剂样品在紫外光和模拟太阳光辐射下检测到了氢的生成, 其典型反应结果分别见图 7 (A)和(B). 由图 7 可知, 所有 Bi 掺杂的样品在紫外光或模拟太阳光辐照下的光催化性能均高于纯 TiO₂, 表明 Bi 掺杂对产氢速度有明显的促进作用. 随着 Bi 掺杂量的不断增加, 光催化产氢速率先增大然后减小, 2mol%Bi 掺杂的 TiO₂ 样品具有最高的光催化反应性能, 其在紫外光照射下, 最大产氢速率可达 3534.8 $\mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{gcat})$; 在模拟太阳光照射下最大产氢速率可达 455.7 $\mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{gcat})$.

由图 7(A)也可看出, 反应温度对紫外光照射下的产氢速率有较大影响, 随反应温度的升高, 产氢速率明显提高, 尤其是当反应温度从 313 K 提高到 333 K, 其产氢速率提高近 2 倍. 产氢速率随反应温度升高而增加, 可能是由于温度加速了产氢过程中的暗反应步骤, 比如反应物的表面活化、反应物和

产物的吸附-脱附平衡以及中间物种在表面的迁移等. 另外, 提高温度可能也促进了 TiO₂ 表面发生的一些热化学反应.

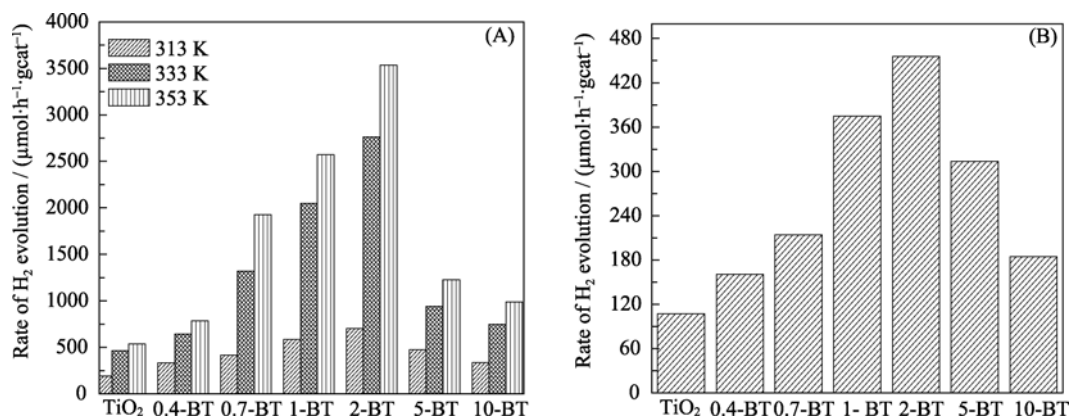
基于前面的表征和分析可推断, Bi 掺杂后 TiO₂ 光催化反应性能的提高可能与以下几种原因有关: (1) Bi 引入明显降低了 TiO₂ 的晶粒大小、增加了比表面积; (2) Bi 引入提高了 TiO₂ 的光吸收性能; (3) 更重要的是 Bi 掺杂改变了 TiO₂ 的价带及导带位置、内部光生电子和光生空穴的迁移过程. Sajjad 等^[14] 利用 XPS 研究的结果表明, 掺杂进入 TiO₂ 骨架中的 Bi 主要以 Bi³⁺和 Bi^{3+x}存在, 其 Bi^{3+x}/Bi³⁺氧化还原电势为 -0.29 V, 位于 TiO₂ 价带与导带间. 因此, Bi 掺杂能级的存在类似于贵金属修饰的作用, 充当了电子的捕获中心, 而被捕获的电子用于 H₂O 还原制氢. TiO₂ 价带上的空穴可被表面吸附的甘油捕获, 将其氧化为 CO₂ 和 H₂O, 或被化学吸附于表面的 H₂O 捕获生成 $\cdot\text{OH}$, 再用于氧化甘油生成 CO₂ 和 H₂O.

通过以上研究, 可以发现适量 Bi 掺杂促进 TiO₂ 的性能提高, 关键在于掺杂能级的形成, 减小了禁带宽度, 降低了光生电子的电势, 提高了光生电子和空穴的分离效率. 当 Bi 掺杂量超过 2mol%, Bi 氧化物将在 TiO₂ 表面聚集形成 Bi³⁺簇, 它们将成为光生电子和空穴的复合中心, 因此降低光催化反应性能.

3 结论

1) Bi 掺杂后的 TiO₂ 仍保持了锐钛矿晶型, 但其晶粒尺寸降低, 比表面积加大.

2) Bi 掺杂后的 TiO₂ 吸收带边界明显拓宽到可见光区. 这主要因为在 TiO₂ 禁带内引入了新能级, 降低了禁带能量, 提高了光生电子和空穴的分离性能.

图 7 Bi 掺杂 TiO₂ 光催化甘油水溶液制氢反应性能Fig. 7 (A) Rates of the photocatalytic H₂ evolution from glycerol solution (5%) under UV light irradiation at different temperatures and (B) rates of the photocatalytic H₂ evolution under solar-simulated light irradiation at 333 K over TiO₂ and Bi-TiO₂ samples

3) Bi 掺杂的 TiO_2 样品展示了远高于纯 TiO_2 的光催化甘油水溶液制氢性能, 2mol%Bi 掺杂的样品具有最佳的光催化反应性能, 在紫外光和模拟太阳光辐射下, 其最高产氢速率可分别达 $3534.8 \mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{gcat})$ 和 $455.7 \mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{gcat})$ 。

参考文献:

- [1] Ohtani B, Iwai K, Nishimoto S, *et al.* Role of platinum deposits on titanium(IV)oxide particle: structural and kinetic analyses of photocatalytic reaction in aqueous alcohol and amino acid solutions. *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**(17): 3349–3359.
- [2] Klosek S, Raftery D. Visible light driven V-doped TiO_2 photocatalyst and its photooxidation of ethanol. *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**(14): 2815–2819.
- [3] Wu J C, Chen C H. A visible light response vanadium doped titania nanocatalyst by Sol–Gel method. *J. Photochem. Photobiol., A*, 2004, **163**(3): 509–515.
- [4] Biswas S K, Pathak A, Pramanik N K, *et al.* Codoped Cr and W rutile nanosized powders obtained by pyrolysis of triethanolamine complexes. *Ceram. Int.*, 2008, **34**(8): 1875–1883.
- [5] Pan C C, Wu J C. Visible-light response Cr-doped $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ photocatalysts. *Mater. Chem. Phys.*, 2006, **100**(1): 102–107.
- [6] Nahar S, Hasegawa K, Kagaya S. Photocatalytic degradation of phenol by visible light-responsive iron-doped TiO_2 and spontaneous sedimentation of the TiO_2 particles. *Chemosphere*, 2006, **65**(11): 1976–1982.
- [7] Zhang X W, Lei L C. One step preparation of visible-light responsive Fe- TiO_2 coating photocatalysts by MOCVD. *Mater. Lett.*, 2008, **62**(6-7): 895–897.
- [8] Kim D H, Lee K S, Kim Y S, *et al.* Photocatalytic activity of Ni 8wt%-doped TiO_2 photocatalyst synthesized by mechanical alloying under visible light. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, **89**(2): 515–518.
- [9] Niishiro R, Kato H, Kudo A. Nickel and either tantalum or niobium codoped TiO_2 and SrTiO_3 photocatalysts with visible-light response for H_2 or O_2 evolution from aqueous solutions. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**(10): 2241–2245.
- [10] Bin L X, Hua L X. Microwave heating preparation of Ag-modified TiO_2 for photocatalytic degradation of gaseous toluene. *J. Inorg. Mater.*, 2010, **25**(4): 365–369.
- [11] Wan B, Chen M B, Zhou X Y, *et al.* Photocatalytic performance of Ag/ $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ nanotube. *J. Inorg. Mater.*, 2010, **25**(3): 285–288.
- [12] Xu J J, Chen M D, Fu D G. Study on highly visible light active Bi-doped TiO_2 composite hollow sphere. *Appl. Sur. Sci.*, 2011, **257**(17): 7381–7386.
- [13] Sang H X, Wang X T, Fan C C, *et al.* Enhanced photocatalytic H_2 production from glycerol solution over ZnO/ZnS core/shell nanorods prepared by a low temperature route. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012, **37**(2): 1348–1355.
- [14] Sajjad S, Sajjad A K, Chen F, *et al.* Bismuth-doped ordered mesoporous TiO_2 : visible-light catalyst for simultaneous degradation of phenol and chromium. *Chem. Eur. J.*, 2010, **16**(46): 13795–13804.