

# 掺钒二氧化钛中空微球的制备和光催化性能研究

贾进义, 刘晶冰, 张文熊, 常琳, 井琪

(北京工业大学 材料学院, 北京 100124)

**摘要:** 以聚苯乙烯微球为模板, 钛酸四丁酯为前驱体制备了掺钒  $\text{TiO}_2$  中空微球, 并用 FT-IR, SEM, TEM, XRD, UV-Vis 等技术对样品进行了表征. 研究表明, 掺杂少量钒到体系中,  $\text{TiO}_2$  微球形貌没有发生明显变化, 得到壳层厚度约为 20 ~ 30 nm 的  $\text{TiO}_2$  中空微球. 但钒的引入使得  $\text{TiO}_2$  中空微球从锐钛矿相向金红石相转变. 随着掺钒量的增加,  $\text{TiO}_2$  中空微球吸收边向长波方向移动增强. 光催化降解甲基橙溶液实验结果表明, 掺杂 1.0% 钒的  $\text{TiO}_2$  中空微球表现出更好的光催化性能.

**关键词:** 二氧化钛; 掺钒; 中空微球; 光催化活性

**中图分类号:** O612

**文献标识码:** A

## Synthesis and Photocatalytic Activity of Vanadium Doped Titania Hollow Microspheres

JIA Jin-Yi, LIU Jing-Bing, ZHANG Wen-Xiong, CHANG Lin, JING Qi

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

**Abstract:** Vanadium doped titania hollow microspheres were successfully prepared using polystyrene latex particles as template and using organometallic Ti (IV) as precursor. The resulting samples were characterized by FT-IR, SEM, TEM, XRD and UV-Vis DRS. The results show that the morphology of titania hollow microspheres do not exhibit remarkable change when adding low concentration of vanadium. The wall thickness of these hollow microspheres is in the range from 20 nm to 30 nm. The vanadium promotes the phase transformation of  $\text{TiO}_2$  hollow microsphere from anatase to rutile phase. With increasing concentration of vanadium, the adsorption edge of as-prepared titania hollow microspheres show stronger absorbance of light with longer wavelength. The moderately vanadium doped titania hollow microspheres (1.0%) exhibit better photocatalytic activity for the decomposition of methyl orange in aqueous solution.

**Key words:** titanium dioxide; vanadium doped; hollow microsphere; photocatalytic activity

氧化性半导体催化剂的催化效应在环境治理和能源开发方面的潜在应用引起了人们的广泛关注<sup>[1-5]</sup>. 在众多氧化物半导体光催化剂中,  $\text{TiO}_2$  具有优良的生物和化学稳定性、强氧化性、高催化效率, 以及良好的抗光学和化学腐蚀性<sup>[6]</sup>, 因此普遍认为  $\text{TiO}_2$  最有可能得到广泛应用. 但是  $\text{TiO}_2$  是宽禁带 ( $E_g = 3.2\text{eV}$ ) 半导体化合物, 只有波长较短的太阳光能 ( $\lambda < 387\text{nm}$ ) 才能被吸收, 而这部分紫外线 (300 ~ 400 nm) 只占到达地面上的太阳光能的 4% ~ 6%<sup>[7]</sup>, 太阳能利用率很低. 而可见光却占了太阳光能总能量的 43%, 因此缩短催化剂的禁带宽度使吸收光谱向可见光扩展是提高太阳能利用率的技术关键. 在

过去几十年中, 人们通过各种手段对  $\text{TiO}_2$  进行改性以增强其光催化活性, 如表面光敏化<sup>[8-9]</sup>、金属离子掺杂<sup>[10-11]</sup>、贵金属沉积、半导体复合<sup>[12]</sup>等, 其中研究最多的是金属离子均匀掺杂. 而钒离子的掺入能有效提高  $\text{TiO}_2$  的光催化活性和对可见光的利用率<sup>[13]</sup>. Yu 等<sup>[14]</sup>发现  $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$  的催化活性跟 V 的掺杂量和锐钛矿与金红石的比例有关, 管晶等<sup>[15]</sup>认为掺钒  $\text{TiO}_2$  制备方法、掺钒量及氧化剂对光催化性能均有影响. 钛和钒都是第四周期过渡金属, 外围电子层排布均为  $3d^3 4s^2$ , 二者具有相似性. 六配位的  $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{V}^{5+}$  离子半径比较接近. 因此在进行离子掺杂时, 钒离子比较容易进入到  $\text{TiO}_2$  晶体中, 从而制备出掺杂均匀的可见

光响应型光催化剂<sup>[16-18]</sup>.

掺杂过渡金属离子制备 TiO<sub>2</sub> 固溶体已经有了大量报道<sup>[19-21]</sup>,但是关于掺杂过渡金属离子制备 TiO<sub>2</sub> 中空微球却鲜有报道<sup>[22]</sup>. 中空微球结构有一些独特的性质,比如低密度、比表面积大、良好的表面渗透性、良好的电子捕获能力,并且掺杂过渡金属离子之后表现出一些独特的性能,使得中空微球在许多领域有着广泛的应用前景. 本文报道掺杂钒 TiO<sub>2</sub> 中空微球的制备过程,并进行催化降解甲基橙溶液的实验研究.

## 1 实验

### 1.1 样品制备

制备掺杂 TiO<sub>2</sub> 中空微球分为三步. 第一步,制备聚苯乙烯微球. 将 10g 去离子水与 50g 乙醇混合,倒入装有 3g 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)的三口瓶中搅拌 1.5h. 另外取一锥形瓶,将 0.6g 偶氮二异丁腈(AIBN)溶于 10g 苯乙烯中,滴加到三口瓶溶液中并不断搅拌,然后 70℃ 油浴加热 2h. 取 10g 苯乙烯(st),0.4g 甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(MTC)溶入到 50g 乙醇中,接着滴加到上述溶液中,继续反应 12h. 将滤液离心,醇洗,真空干燥. 第二步,以聚苯乙烯微球作为模板,制备包覆 TiO<sub>2</sub> 的复合微球. 取 6.25g 聚苯乙烯微球分散到 40mL 乙醇中,将 1g 钛酸四丁酯溶解到 40mL 乙醇中,滴加到上述溶液中,然后按照  $n(\text{V}):n(\text{Ti})$  为 0.0%,0.5%,1.0%,1.5% 称取偏钒酸铵加入到混合溶液中,继续搅拌 1.5h. 再加入 4g 氨水,继续搅拌 5h,过滤,醇洗,真空干燥. 第三步,制备掺杂 TiO<sub>2</sub> 中空微球. 将包覆了 TiO<sub>2</sub> 的复合微球进行煅烧,每分钟升温 1℃,煅烧温度定为 550℃,保温 2h.

### 1.2 测试表征

采用红外分光光度计(FTIR, Nicolet Magna-IR 560 spectroscopy)、扫描电镜(SEM, HITACHI S-4800)、透射电镜(TEM, HITACHI H2700H)、X 射线衍射仪(XRD, Bruker Advance D-8, Cu K $\alpha$  辐射,  $\lambda = 0.15406\text{nm}$ , 石墨单色器,加速电压为 40kV,电源电流为 40mA)、紫外-可见分光光度计(UV-Vis DRS, Shimadzu UV-3101PC, BaSO<sub>4</sub> 作为反射基准物)等手段对产物的红外光谱、表面形貌、晶体结构和光吸收性能进行测试.

### 1.3 光催化性能测定

用掺杂量不同的 TiO<sub>2</sub> 中空微球,在相同条件下室温降解甲基橙溶液来比较各样品的光催化性能. 具体步骤如下:采用 400W 主波长为 365nm 的紫外灯

作为光源. 取 25mL 的  $1 \times 10^{-5} \text{mol/L}$  的甲基橙溶液,加入 0.1g 样品. 光催化反应开始前避光磁力搅拌 30min,以使甲基橙溶液在催化剂表面达到暗吸附平衡. 反应开始后每隔 10min 取样一次,用 7205 型紫外-可见分光光度计在波长 464nm 处测定甲基橙的吸光度,以确定其浓度.

## 2 结果与讨论

### 2.1 FTIR 分析

图 1 为不同反应阶段所制备样品的 FT-IR 图谱. 图 1a 中,3445.7cm<sup>-1</sup>处为吸附的水中羟基(O—H)伸缩振动吸收峰,3100~3000cm<sup>-1</sup>处的伸缩振动吸收峰对应苯环上 C—H 键的伸缩振动,3000~2800cm<sup>-1</sup>对应 C—H 键的伸缩振动,1740cm<sup>-1</sup>对应 C=O 键的伸缩振动,处于 1601、1493 和 1451cm<sup>-1</sup>处的谱带为苯环骨架振动的特征谱带,1150cm<sup>-1</sup>处的伸缩振动吸收峰对应的是 C—O—C 键的伸缩振动,750 和 690cm<sup>-1</sup>处对应单取代苯环上的 C—C 键的伸缩振动. 图 1b 中可以看出图 1a 中所有的伸缩振动吸收峰,这些特征峰的存在表明聚合物内核的存在. 而图 1c 中,对应聚合物的伸缩振动吸收峰几乎都看不到,尤其是 1700~2000cm<sup>-1</sup>处对应的芳香族的特征峰的消失表明,聚合物内核已经除去. 在 2800~3000cm<sup>-1</sup>以及 1740cm<sup>-1</sup>处的伸缩振动吸收峰的存在可能是由于发生热分解的聚合物吸附在 TiO<sub>2</sub> 球壳表面.

### 2.2 SEM 分析

图 2 为不同反应阶段所制备样品的扫描和透射电镜图像,可以看到合成的聚苯乙烯模板表面光滑,尺寸比较均匀. 从掺杂 1.0mol% 钒的 TiO<sub>2</sub> 复合微球图像(图 2(b))中可以看到包覆 TiO<sub>2</sub> 后的复合微球

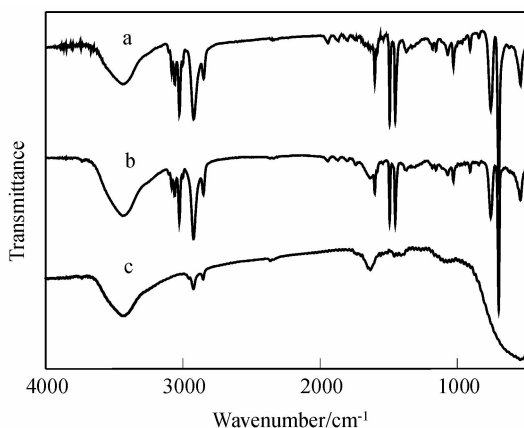


图 1 (a) 聚苯乙烯微球;(b) 包覆 TiO<sub>2</sub> 之后的复合微球;(c) TiO<sub>2</sub> 中空微球的红外图谱

Fig. 1 FT-IR spectra of (a) polystyrene microspheres; (b) TiO<sub>2</sub>-coated polystyrene microspheres; (c) TiO<sub>2</sub> hollow microspheres

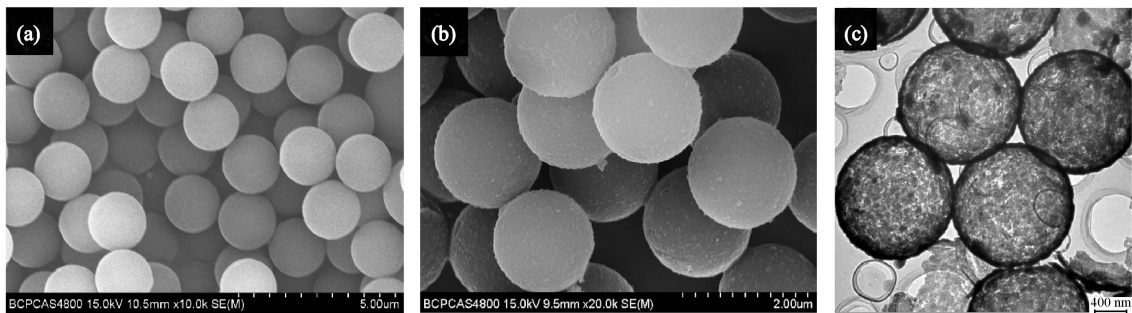


图 2 (a)聚苯乙烯微球;(b)掺杂 1.0% 钒的 TiO<sub>2</sub> 复合微球 SEM 照片;(c)掺杂 1.0% 钒的 TiO<sub>2</sub> 中空微球 TEM 照片  
Fig. 2 SEM images of (a) polystyrene microspheres; (b) TiO<sub>2</sub> microspheres with 1.0% vanadium dosage; TEM image of (c) TiO<sub>2</sub> hollow microspheres with 1.0% vanadium dosage

表面比较粗糙,并在微球表面形成了一层壳. 图 2(c) 为掺杂 1.0mol% 钒的 TiO<sub>2</sub> 复合微球经煅烧后所得样品的透射电镜图像,对比可以看出:经过煅烧后,聚苯乙烯球核已经完全去除,只得到壳层厚度约为 20 ~ 30nm 的掺钒 TiO<sub>2</sub> 中空微球.

2.3 XRD 分析

不同掺钒量 TiO<sub>2</sub> 中空微球的 XRD 图谱如图 3 所示. 从图 3 中可以看出:550℃ 煅烧之后,不同掺钒量的样品图谱中均存在锐钛矿和金红石等相关特征峰,说明同时生成了锐钛矿和金红石两种晶型的 TiO<sub>2</sub>. 随着钒掺杂量的增加,TiO<sub>2</sub> 逐渐从锐钛矿相向金红石相转变. 这表明,钒的掺杂使得 TiO<sub>2</sub> 的晶体结构发生了变化,从而引起电子结构的变化.

2.4 紫外-可见漫反射

图 4 为四种不同掺钒量 TiO<sub>2</sub> 中空微球样品的紫外-可见漫反射光谱,从图中可以看出:在波长小于 400nm 范围内吸收明显是由 TiO<sub>2</sub> 固有的吸收特性决定的. 没有掺杂的 TiO<sub>2</sub> 中空微球吸收边为 417nm,根据吸收边估算其带隙约为 2.97eV,小于纯 TiO<sub>2</sub> 固体的本征带隙(3.2eV). 而掺杂钒之后的 TiO<sub>2</sub> 中空微球吸收边与没有掺杂的 TiO<sub>2</sub> 中空微球相比,更向长

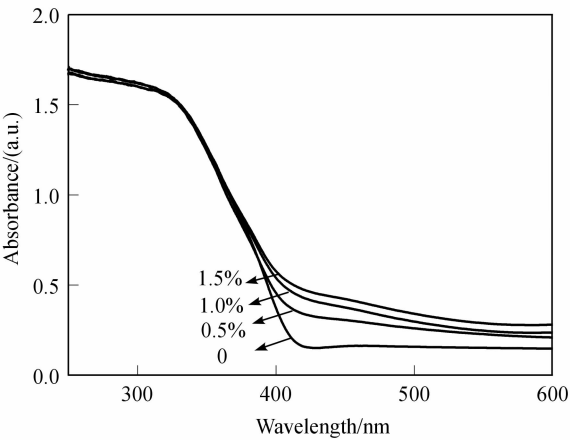


图 4 不同掺钒量 TiO<sub>2</sub> 中空微球的紫外-可见漫反射光谱  
Fig. 4 UV-Vis DRS spectra of TiO<sub>2</sub> hollow microspheres obtained with different vanadium dosages

波方向移动,并且随着掺钒量的增加,逐渐增强. 这是由于掺杂钒离子之后改变了其内部的能带结构和电子结构,同时掺杂钒之后,TiO<sub>2</sub> 中空微球样品中的金红石相含量增加的结果. 可见制成中空微球和钒离子掺杂对 TiO<sub>2</sub> 的光吸收性能有较大影响,使其对可见光部分利用有所提高.

2.5 光催化性能

如图 5 所示,纯 TiO<sub>2</sub> 中空微球及掺杂钒的 TiO<sub>2</sub> 中空微球在紫外光下表现出良好的光催化性能,并且随着掺钒量的增加光催化性能先增强后下降,当掺钒量为 1.0% 时光催化性能最好,其在 60min 内将溶液中 95% 以上的甲基橙降解. 文献[15]采用溶胶-凝胶法制备了掺钒 TiO<sub>2</sub> 粉体,研究了掺钒量对样品光催化性能的影响,也发现存在一个最佳掺杂量. 这可能是由于引入钒之后,使得 TiO<sub>2</sub> 中空微球晶粒中的缺陷增加,成为光生电子或空穴的捕获中心,从而抑制了电子-空穴对的复合,有效地提高了光催化活性;但超过了最佳掺杂浓度后缺陷位置过多,它们之间的平均距离减少,反而会成为光生电子-空穴对的复合中心,降低了 TiO<sub>2</sub> 中空微球的光催化活性.

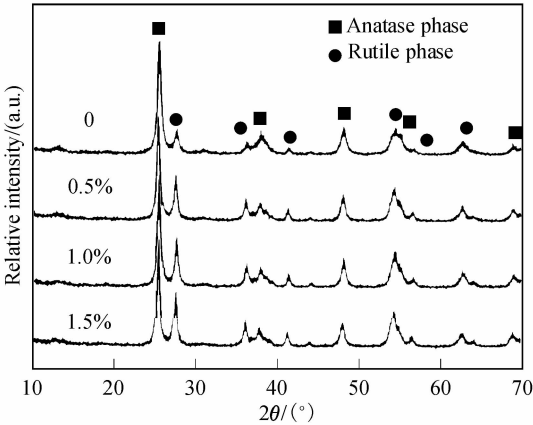


图 3 不同掺钒量的 TiO<sub>2</sub> 中空微球的 XRD 图谱  
Fig. 3 XRD patterns of TiO<sub>2</sub> hollow microspheres obtained with different vanadium dosages

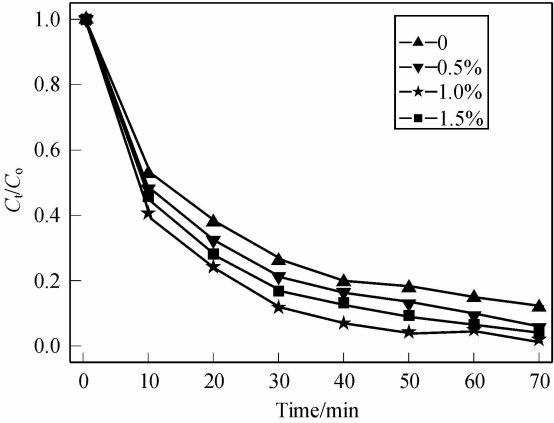


图 5 不同掺钒量的 TiO<sub>2</sub> 中空微球的光催化性能比较  
Fig. 5 Comparison of the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> hollow microspheres obtained with different vanadium dosage

3 结论

实验制备了掺钒的 TiO<sub>2</sub> 中空微球,实验发现掺杂少量的钒之后,TiO<sub>2</sub> 微球的形貌并没有发生明显变化. 掺杂钒促使 TiO<sub>2</sub> 从锐钛矿相向金红石相转变,并且钒离子掺杂对 TiO<sub>2</sub> 的光吸收性能有较大影响,使其对可见光部分利用有所提高,这对利用太阳能具有实际意义. 通过降解甲基橙溶液可以看出,掺杂1.0% 钒离子的 TiO<sub>2</sub> 中空微球表现出更好的光催化性能.

参考文献:

[1] Byrne J A, Eiggins B R, Brown M. *Appl. Catal. B:Environment*, 1998, **17**(1/2):25-36.

[2] Carp O, Huisman C L, Reller A. *Prog. Solid State Chem.*, 2004, **32**(1/2):33-177.  
[3] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, et al. *Chem. Rev.*, 1995, **95**(1):69-96.  
[4] Linsebigler A L, Lu G, Yates J T. *Chem. Rev.*, 1995, **95**(3):735-758.  
[5] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. *Science*, 2001, **293**(23):269-271.  
[6] Fotou P G. *Chem. Eng. Comm.*, 1996, **133**(15):251-259.  
[7] 刘守新, 孙承林. 东北林业大学学报, 2003, **31**(1):53-56.  
[8] 林志东, 刘黎明, 郭云. 材料导报, 2003, **11**(1):64-67.  
[9] Kamat P V. *Mater. Sci.*, 1987, **22**(12):4307-4312.  
[10] Arslan I. *Wat. Res.*, 1993, **27**(12):1743-1748.  
[11] Dvoranová D, Brezová V, Mazúr M, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2002, **37**(2):91-105.  
[12] 于向阳, 程继建 (YU Xiang-Yang, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2001, **16**(4):742-746.  
[13] Shyue J, de Guire M R. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**(36):12736-12742.  
[14] Yu J C, Lin J, Kwok R W M. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1997, **111**(1):199-203.  
[15] 管晶, 梁文懂. 应用化工, 2006, **35**(2):117-119.  
[16] 于书平, 古国榜, 李新军. 化学通报, 2004, **11**(9):835-840.  
[17] 王俊刚, 李新军, 郑少健. 化学学报, 2005, **63**(7):592-596.  
[18] 吴树新, 马智, 秦永宇. 物理化学学报, 2004, **20**(2):138-143.  
[19] Yu J C, Lin J, Kwok R W M. *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**(26):5094-5098.  
[20] Lin J, Yu J C, Lo D, et al. *J. Catal.*, 1999, **183**(2):368-372.  
[21] Huang Y, Zheng Z, Ai Z, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**(39):19323-19328.  
[22] Yu J G, Liu S W, Zhou M H. *J. Phys. Chem. B*, 2008, **112**(6):2050-2057.