

## 钼掺杂 $\text{TiO}_2$ 光催化活性的研究

湛社霞<sup>1</sup>, 范山湖<sup>1</sup>, 林作梅<sup>1</sup>, 李玉光<sup>1</sup>, 石宗炳<sup>2</sup>

(1. 中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275;

2. 广州市环境科学研究所, 广东 广州 510300)

**摘 要:** 用溶胶—凝胶法制备了一系列不同钼掺杂量的  $\text{TiO}_2$  光催化剂, 以甲基橙降解为探针反应, 结果表明: 掺入少量的钼, 可显著提高  $\text{TiO}_2$  的光催化活性, 钼掺杂质量分数为 0.5% ~ 1.5% 时, 光催化降解效果最好; 钼的掺杂质量超过 2%, 光催化活性逐渐降低. 以 Raman 光谱、紫外反射谱、X 射线衍射等方法研究了  $\text{TiO}_2$  的微观结构, 结果表明: 少量钼的掺杂, 钼离子进入  $\text{TiO}_2$  的晶格,  $\text{Mo}^{6+}$  成为电子受体, 提高了  $\text{TiO}_2$  的光催化活性; 但钼掺杂量增加,  $\text{MoO}_3$  晶相在  $\text{TiO}_2$  表面形成, 两种氧化物间有可能形成异质结, 降低了催化剂的光催化活性.

**关键词:** 钼掺杂;  $\text{TiO}_2$ ; 光催化

**中图分类号:** S667.148 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2001) 02-0125-03

为了改善  $\text{TiO}_2$  的光催化效率, 掺杂过渡金属离子或加入光敏化剂, 减少电子和空穴的复合, 提高光量子效率是广泛研究的课题. 掺杂  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{W}^{3+}$  等, 可提高  $\text{TiO}_2$  的光催化活性<sup>[1,4]</sup>. 但是, 不同的掺杂方法、掺杂量和处理条件, 得到的结果显著不同, 因此, 研究掺杂催化剂的结构特征, 优化掺杂工艺, 无论在学术上或实际应用上都有重要意义.

本文采用 sol-gel 法制得掺杂钼的  $\text{TiO}_2$ , 考察不同钼掺杂量  $\text{TiO}_2$  的光催化效率, 用 XRD、Raman、UV-反射谱研究了它们的结构特征和电荷特性, 并与光催化活性进行了初步关联, 得到很有意义的结果.

### 1 实验部分

**1.1 催化剂的制备** 将钛酸丁酯溶于占总体积 2/3 的无水乙醇形成 a 液, 将另外 1/3 体积的无水乙醇与钼酸氨混合, 再加入一定量的盐酸、乙酸和水形成 b 液, 在剧烈搅拌下将 b 逐滴加入到 a 中, 继续搅拌 2 h. 制得的溶胶在室温下陈化 4 d, 于 80 °C 干燥 6 h, 500 °C 灼烧 2 h, 即可制得催化剂.

**1.2 光催化实验** 以甲基橙为探针反应物, 实验在悬浮式光反应器中进行. 光源是 200 W 高压紫外汞灯, 气体通入量是 0.2 m<sup>3</sup>/h, 实验时间为 2 h.

**1.3 分析方法** 催化剂以 SEM、XRD、Raman

光谱、紫外反射光谱表征; 甲基橙浓度用瑞利 UV 1200 紫外光谱仪测定; 用重铬酸钾法测定甲基橙反应前后的 COD 值.

### 2 结果与讨论

采用 sol-gel 制备的掺钼  $\text{TiO}_2$ , 钼的掺杂量 ( $w(\text{Mo})/\%$ ) 分别为: 0.1, 0.3, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 5.0, 7.0. 掺杂不同质量分数钼的  $\text{TiO}_2$  的光催化效率如图 1 所示, 随着 Mo 的加入,  $\text{TiO}_2$  的光催化效率明显提高, 掺杂量  $w(\text{Mo})$  在 0.1% ~ 1.5% 之间,  $\text{TiO}_2$  的光催化活性均比未掺杂钼的高, 掺杂  $w(\text{Mo})$  为 0.5% 时, 光催化降解效率最好. 用 UV1200 紫外分析可知, 含钼的  $\text{TiO}_2$  可以将甲基橙完全降解, 甲基橙 COD 值可降至 10 以下, 已达到完全矿化的效果. 但掺杂  $w(\text{Mo})$  超过 2%,  $\text{TiO}_2$  的催化效率又会降低, 而且, 掺杂量越大, 光催化活性越低.

XRD 分析结果如图 2 所示, 制备的  $\text{TiO}_2$  均为锐钛矿晶型, 但  $\text{TiO}_2$  在  $2\theta=25^\circ$  处出现微小金红石特征峰, 随着钼掺杂量的增加而逐渐消失. Yu 等<sup>[3]</sup> 研究  $\text{TiO}_2$  掺杂 Zr 时, 观察到类似现象, 其原因有待于进一步研究. 最有意义的是, 低钼含量的样品虽未出现钼的任何特征峰, 但锐钛矿峰却随钼掺杂量增加而减少. 由 Raman 光谱图 3 可以看到, 在  $w=3\%$  掺杂量时,  $\text{TiO}_2$  在 950 nm 处有微弱的吸收峰, 这是八面体配位的  $\text{MoO}_3$  的特征峰<sup>[4,5]</sup>, 随着钼掺杂量的增加, 这个峰逐渐增

\* 基金项目: 广州市环保局研究基金资助项目

收稿日期: 2000-07-05; 作者简介: 湛社霞 (1975—), 女, 硕士研究生, 通讯联系人: 李玉光.

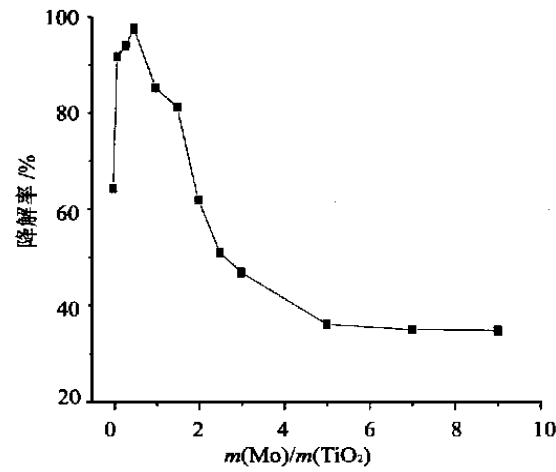


图 1 不同质量分数的钼掺杂对甲基橙的降解

Fig 1 Degradation of methyl orange with different mass concentration Mo/TiO<sub>2</sub>

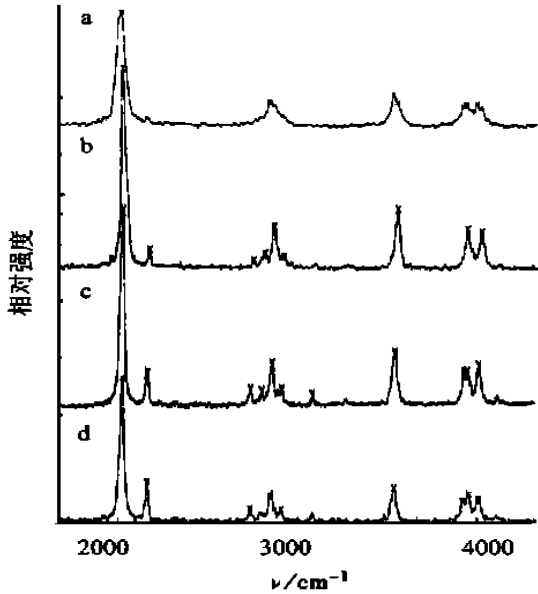


图 2 Mo/TiO<sub>2</sub> 催化剂的 XRD 图

Fig 2 The XRD spectra of Mo/TiO<sub>2</sub> catalyst  
 $w(\text{Mo})/\%$ : a 0; b 0.1; c 0.5; d 3.0

强.

这些结果表明, 当掺 $w(\text{Mo})$ 很小时, 钼主要取代 $\text{TiO}_2$ 晶格中小部分的钛离子而落位在 $\text{TiO}_2$ 晶体中, 因为 $\text{Mo}^{6+}$  (0.062 nm) 和 $\text{Ti}^{4+}$  (0.068 nm) 离子半径不同, 引起 $\text{TiO}_2$ 晶格畸变, 晶体对称性降低, 因此在 XRD 和 Raman 光谱表现出锐钛矿特征峰强度随钼掺杂量增加而减弱. 理论计算表明,  $w(\text{Mo}) = 4.5\%$  时<sup>[4]</sup>, Mo 在 P-25  $\text{TiO}_2$  表面达到单层均匀覆盖, 但许多实验表明,  $w(\text{Mo}) = 3\%$  时<sup>[6]</sup>, 就发现 $\text{MoO}_3$  的特征峰, 本实验也观察到类似的结果, 这表明表面单体 $\text{MoO}_3$

有聚集成多聚体 $\text{MoO}_3$  的倾向<sup>[4]</sup>. 这也说明, 对

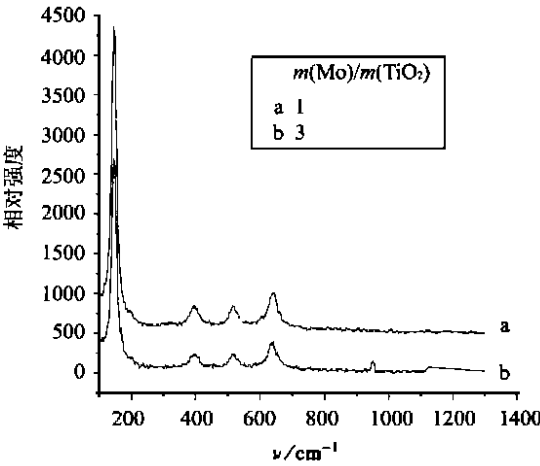


图 3 Mo/TiO<sub>2</sub> 的 Raman 谱图

Fig 3 Raman spectra of Mo/TiO<sub>2</sub>

于 $w(\text{Mo})$ 超过 3% 的样品, 实际上是 $\text{Mo}^{6+}/\text{TiO}_2$  和 $\text{MoO}_3$  两种晶相的复合物. 因此,  $w(\text{Mo})$  不同, 样品微结构不同, 必然会产生不同的催化效果. 根据半导体催化理论可知,  $w(\text{Mo})$  低时,  $\text{Mo}^{6+}$  掺杂在 $\text{TiO}_2$  晶格中, 高价的 $\text{Mo}^{6+}$  成为电子授体, 导致 $\text{TiO}_2$  费米能级提高, 大大有利于表面吸附的氧成为 $\text{O}_2^-$ , 因而提高光催化活性. 但 $w(\text{Mo})$  高时,  $\text{Mo}^{6+}/\text{TiO}_2$  和 $\text{MoO}_3$  两种化学上完全不同的晶体之间存在异质结, 两者的价带和导带有可能并列连接, 使光生电子和孔穴更易于复合, 从而导致光催化活性下降. Bickley 等<sup>[7]</sup> 对于 $\text{TiO}_2$  掺杂铁, 提出了类似的假设. 紫外反射光谱图的结果表明, 少量钼的掺入能显著地使紫外吸收蓝移, 表明较低能量的光子也可被样品吸收. 因此, 紫外反射光谱的结果实际上对上述的假设提供了很好的证据.

上述的初步结果表明, 掺杂少量 Mo 可明显地提高 $\text{TiO}_2$  催化剂的光催化活性, 深入探讨 $\text{Mo}/\text{TiO}_2$  的光催化活性的机理, 正在进一步的研究中.

参考文献:

[ 1 ] WANG Y Q, CHENG H M, ZHANG L, et al. The preparation, characterization, photoelectrochemical and photocatalytic properties of lanthanide metal-ion-doped  $\text{TiO}_2$  nanoparticles[J]. J. Mole Catal (A), Chem, 2000, 151: 205 - 216.  
[ 2 ] DO Y R, LEE W, DWIGHTAND K. The effect of  $\text{WO}_3$  on

the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>[ J] . J Solid State Chem, 1994, 108: 198—201.

[ 3] YU J C, LIN J, RATMUND W M K, et al Ti<sub>1-x</sub>ZrO<sub>x</sub> solid for the photocatalytic degradation of acetone in air[ J] . J Phys Chem( B) , 1998, 102: 5094—5098.

[ 4] MESTL G, SRINIVASAN T K K. Raman spectroscopy of monolayer type catalyst: supported molybdenum oxide[ J] . Catal Rev, 1998, 40(4): 451—575.

[ 5] NOVA I, LIETTI L, CASAGRANDA L, et al Characteri-

zation and reactivity of TiO<sub>2</sub>-supported MoO<sub>3</sub> De-Nox SCR catalysts[ J] . Appl Cata( B) , Einv, 1998, 17: 245—258.

[ 6] HU H C, WACHS I E. Surface structures of supported molybdenum oxide catalyst: characterization by Raman and MoL<sub>3</sub>-edge XANES[ J] . J Phys Chem, 1995, 99, 10897—10910.

[ 7] BICKLEY R I, CARRENO T G, ELIPE A R G, et al Characterisation of iron/ titanium oxide photo-catalysts[ J] . Chem Soc Faraday Trans, 1994, 90(15): 22557—2263.

The Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> Doping with Molybdenum Ion

ZHAN She-xia<sup>1</sup>, FAN Shan-hu<sup>1</sup>, LIN Zuo-mei<sup>1</sup>, LI Yu-guang<sup>1</sup>, SHI Zong-bing<sup>2</sup>

(1. School of Chemistry &Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China;  
2. Institute of Guangzhou Environmental Science, Guangzhou 510300, China)

**Abstract:** TiO<sub>2</sub> doping Mo<sup>6+</sup> catalysts with Mo<sup>6+</sup> loading in the range of 0%~7% were prepared, characterized and tested for the degradation of azo dye-methyl orange. The photocatalytic activity reach the maximum at the optimal content ( ca. 0.5%) of Mo<sup>6+</sup>. The results of polycrystalline X-ray diffraction and UV-Vis reflectance and Raman spectral analysis showed that the increase in activity is related to the changes in the lattice and the deformation of crystal surface. The mechanism of catalytic properties was discussed.

**Keywords:** molybdenum; doping; titanium oxide; photocatalytic activity

( 上接第 121 页)

参考文献:

[ 1] GOTENSTEIN D. Finite groups[ M] . New York: Harper and Row, 1980. 1—522.

[ 2] FERGUSON P A. On 3'-closure of 3'-homogeneous groups [ J] . J Algebra, 1977, 44: 239—242.

[ 3] ARAD A, CHILLAG D. A criterion for the existence of normal  $\pi$ -complements in finite groups[ J] . J Algebra, 1984, 87: 472—282.

[ 4] 杜兆伟. 关于有限群的 $\pi$ -齐次性和 $\pi'$ -闭性[ J] . 数学年刊, 1989, 19A( 1): 51—53.

[ 5] SUZUKI M. On a class of doubly transitive groups[ J] . Ann of Math, 1962, 75: 104—145.

[ 6] BAER R. Closure and dispersion of finite groups[ J] . Illinois J Math, 1985, 2: 619—640.

[ 7] THOMPSON J G. Nonsolvable finite groups all of whose local subgroups are solvable[ J] . Bull Amer Math Soc, 1968, 74: 383—437.

[ 8] 陈重穆. 内外- $\Sigma$ 群与极小非 $\Sigma$ 群[ M] . 重庆: 西南师范大学出版社, 1988. 29.

The  $\pi$ -Homogeneity and  $\pi'$ -Closure of Finite Group

LI Yang-ming

(Department of Mathematics, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

**Abstract:** The problem of retention of  $\pi$ -homogeneity and  $\pi'$ -closure of finite group is an old one. A generalization of known results is obtained by using the technique of congruence of integer numbers.

**Keywords:** finite group;  $\pi$ -homogeneity;  $\pi'$ -closure