

文章编号:1671-6833(2008)04-0022-06

## 具有可见光响应的 V-TiO<sub>2</sub>/AC 光催化剂的制备

徐晶晶<sup>1,2,3</sup>, 敖燕辉<sup>1,2,3</sup>, 付德刚<sup>1,2,3</sup>, 袁春伟<sup>1,2</sup>

(1. 东南大学 生物电子学国家重点实验室, 江苏 南京 210096; 2. 东南大学 化学化工学院, 江苏 南京 210096; 3. 东南大学 苏州研究院苏州环境与生物安全重点实验室, 江苏 苏州 215123)

**摘 要:** 采用水热法在温和条件下制备了 V 掺杂的 TiO<sub>2</sub>/活性炭(AC)光催化剂。利用 XRD、SEM、漫反射、红外及荧光光谱对催化剂的物化性质进行了表征。结果显示, V-TiO<sub>2</sub> 仍保持了锐钛矿相, 没有出现 V 的衍射峰。相比纯 TiO<sub>2</sub>, 经过 V 掺杂的样品, 具有较高的表面羟基密度, 较低的载流子复合几率, 同时吸收光谱向可见光区移动。将纳米级的 V-TiO<sub>2</sub> 沉积在 AC 上可形成微-纳结构。在可见光照射下, V-TiO<sub>2</sub>/AC 催化降解 4-氯苯酚的能力高于纯 V-TiO<sub>2</sub> 和 P25, 这可归因于 V 的掺杂和 AC 协同作用的结果。

**关键词:** 参数估计; 奇异值分解; 递推广义增广最小二乘法; Box-Jenkins 模型

**中图分类号:** TQ 314.24\*2 **文献标识码:** A

### 0 前言

由于具有较高的活性、低成本及抗光腐蚀的稳定性, 使得纳米 TiO<sub>2</sub> 在近几十年来被广泛地应用于处理环境问题<sup>[1]</sup>。作为半导体 TiO<sub>2</sub> 具有较高的禁带宽度(如锐钛矿相为 3.2 eV)<sup>[2]</sup>, 只能被波长小于 387 nm 的紫外光激发, 这就限制了其在太阳光中的应用。二氧化钛只能吸收紫外光, 所以需要借助能够吸收可见光部分的分子来对其进行改性, 以便有效地吸收太阳光。研究人员对制备具有可见光响应效应的光催化剂做出了很大努力<sup>[3]</sup>。二氧化钛的过渡金属(Cr, V, Fe, etc.)和非金属(N, F, B, etc.)掺杂引起了广泛的关注<sup>[4-7]</sup>。其中, 从理论上来说又以钒掺杂较为有效, 此时二氧化钛导带能级降低, 这主要是因为钒 3d 电子的能级要低于二氧化钛 3d 电子的能级。Zhao 和 Wu<sup>[8-10]</sup>等发现钒掺杂导致二氧化钛 UV-Vis 光谱的红移。Klosek 和 Raffrey<sup>[11]</sup>将钒沉积在二氧化钛膜表面得到了钒单层膜, 此膜具有可见光响应效应。其它研究者<sup>[12-15]</sup>也报道了具有可见光响应效应 VOx/TiO<sub>2</sub> 复合物。然而, 在目前的研究中, 钒掺杂的二氧化钛都需要经过高温(高于 350 ℃)处理。高温过程会导致晶粒长大和羟基的减少, 所以影响其光催化性能。此外还需要耗费大量的电能, 这对光催化技术工业化发展是非常不利的。

另一方面, 高效光催化剂一般为纳米级的二氧化钛, 此时光催化剂的回收利用就显得困难了。此外, 催化剂的团聚会降低其光催化性能, 所以研究者们将其负载于适合的载体上面以更好地回收利用<sup>[16-17]</sup>。然而, 这将导致传质的限制从而降低其光催化性能。活性炭是一种惰性吸附剂, 由于有很强的吸附能力, 活性炭已经应用于气相和液相反应, 其中活性炭主要用作 TiO<sub>2</sub> 的载体。用活性炭作载体有利于催化剂的回收利用, 减少浪费, 降低处理成本。此外 Juan Matos 等<sup>[18-21]</sup>研究发现在活性炭与 TiO<sub>2</sub> 间存在协同效应使得光催化效率大大提高。

为了增加二氧化钛纳米颗粒的可见光响应性能和其固定化, 作者首先在温和条件下制备了钒掺杂的二氧化钛(记为 VTO)。然后将此二氧化钛与活性炭的表面制备了二元复合光催化剂(记为 VTO/AC), 此复合光催化剂具备了 VTO 和活性炭的性能。所制备的复合光催化剂的光催化性能由可见光下 4-氯苯酚(4-CP)的降解实验来确定。作为比较, 同时也研究了纯二氧化钛(TiO)和 P25 对 4-CP 的降解。此外, 还研究了此复合光催化剂的重复利用情况。

### 1 实验部分

#### 1.1 材料与试剂

Ti 源选用化学纯的钛酸四丁酯(Ti(OBu)<sub>4</sub>),

收稿日期:2008-09-15; 修订日期:2008-10-14

作者简介:徐晶晶(1982-), 女, 福建莆田人, 东南大学博士研究生, 主要从事光催化处理环境问题的研究。

硝酸、偏钒酸铵(NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>)和异丙醇(*i*-PrOH)均为分析纯.实验中使用的水是蒸馏水经石英亚沸纯化后而得的.粉体活性炭(AC)购自上海活性炭有限公司. P25(锐钛矿与金红石相的比例为8:2),购自德国 Degussa 公司,平均粒径 30 nm,比表面积为 50 m<sup>2</sup>/g.

### 1.2 V-TiO<sub>2</sub> 溶胶的制备

V-TiO<sub>2</sub> 由两步水热法在温和条件下制备而成.具体步骤如下:首先,将 NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> 溶于水中,并用硝酸调节至 pH = 2. 将 Ti(OBu)<sub>4</sub> 的 *i*-PrOH 溶液逐滴加入上述水溶液中. 控制 *i*-PrOH、NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O 同 Ti(OBu)<sub>4</sub> 的摩尔比分别为 1.42, 0.015, 151. 当 Ti(OBu)<sub>4</sub> 完全水解后得到的混合溶液移至有四氟乙烯内衬的不锈钢水热反应釜中,在 160 ℃ 和 1.5 MPa 的条件下反应 4 h. 得到的胶体在真空烘箱内 50 ℃ 干燥 2 h,即得到 V-TiO<sub>2</sub> 溶胶.

### 1.3 V-TiO<sub>2</sub>/AC 光催化剂的制备

3 g 的 AC 加入上述得到的 V-TiO<sub>2</sub> 溶胶中. 为使 V-TiO<sub>2</sub> 粒子能均匀沉积在 AC 表面,将此混合物置于超声器中分散超声 1 h. 然后在真空烘箱中 50 ℃ 下放置 2 h 干燥,即得 V-TiO<sub>2</sub>/AC 催化剂.

### 1.4 材料表征方法

为了观察 V-TiO<sub>2</sub>/AC 的颗粒形貌,采用 SEM, Sirion, FEI 扫描电镜进行分析. 使用粉末 X 射线衍射仪(XRD, XD-3A, Shimadzu Corporation, Japan), 检测所制备的 V-TiO<sub>2</sub> 颗粒的晶相结构(Cu Kα, 40 kV, 30 mA). 紫外-可见分光光度计(Shimadzu UV-4100)用来检测样品的漫反射光谱. Fourier transform infrared (FT-IR) 使用 KBr 压片来测量红外光谱. 各压片中, KBr 的质量是相等的,添加的 TiO<sub>2</sub> 样品质量也是相等的,且各样品在压片前均真空干燥,以除去空气中水分的影响. 为研究光生载流子的复合与寿命,样品的荧光光谱(LS-55, Perkinelmer)由 325 nm He-Cd 激光照射.

### 1.5 光催化实验部分

V-TiO<sub>2</sub>/AC 样品的光催化性能由催化降解 4-氯苯酚(4-CP)溶液的能力来评定. 纯 TiO<sub>2</sub> 和 P25 用以进行比较. 光催化反应器由玻璃制成的圆柱形容器. 外围用 0.08 mm 厚的铝箔包裹,防止漏光. 光源由液芯传导光纤垂直照射液面,光纤头与液面的距离控制在 30 mm. 反应采用的光源为可见光(采用金属卤素灯光纤照射装置,用

滤光片滤去 400 nm 以下的光. 一系列的光催化实验如下: 200 mg 的 TiO<sub>2</sub> 样品置于 200 mL, 50 mg/L 的 4-CP 溶液中. 避光搅拌、超声 30 min, 使催化剂和反应物分子之间达到吸附-脱附平衡. 开始光照后,保持溶液不断搅拌,每隔 20 min(或 1 h)取样 5 mL,离心分离后用于色谱(HPLC)分析. HPLC 分析系统为 Agilent 1100, 流动相为乙腈和超纯水,其体积比为 V(CH<sub>3</sub>CN): V(H<sub>2</sub>O) = 35:65, 流速为 0.6 mL·min<sup>-1</sup>.

## 2 结果与讨论

### 2.1 形貌分析

V-TiO<sub>2</sub>/AC 光催化剂的形貌如图 1 所示. 微米级的大颗粒为 AC, 沉积在 AC 表面的团簇为 V-TiO<sub>2</sub> 纳米粒子. 由图 1 可知, 此复合材料由微米级的 AC 和亚微米级的 V-TiO<sub>2</sub> 团聚体构成. 这种微-纳的分级结构包含有微米、亚微米及纳米级别的粒子, 有利于光催化反应活性的提高<sup>[22]</sup>. 而且由于 AC 粒子的多孔性, 使复合催化剂易于吸附有机物. 由此可推测, V-TiO<sub>2</sub>/AC 可提供较多的活性位点, 有助于提高催化能力.

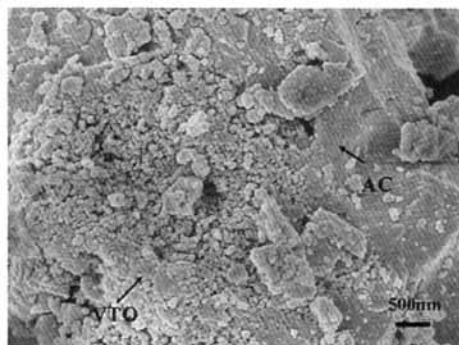


图1 V-TiO<sub>2</sub>/AC 复合颗粒的 SEM 照片

Fig.1 SEM of the V-TiO<sub>2</sub>(VTO)/AC composite particles

### 2.2 XRD 分析

V-TiO<sub>2</sub> 与 TiO<sub>2</sub> 的 XRD 谱图比较见图 2. 水热法制备的 TiO<sub>2</sub> 样品是纯锐钛矿相, 表明水热条件能促进板钛矿相向锐钛矿相的转变, 并能提高样品的结晶度. 样品中没有发现显示 V 物相(如 V<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 或 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 的 XRD 峰, 这同其他课题组的研究是一致的<sup>[10,23-24]</sup>, 其原因可能在于掺杂的 V 量较低且高度分散, 不易检测出或者是 V 是以无定型的化学态存在.

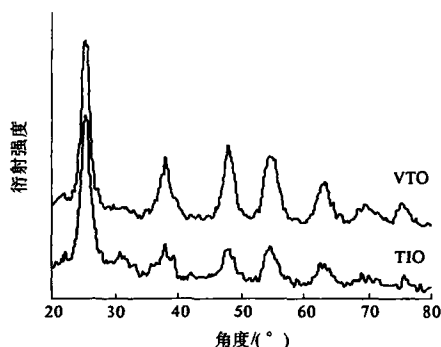


图2 V-TiO<sub>2</sub>与TiO<sub>2</sub>的XRD谱图  
Fig.2 XRD patterns of V-TiO<sub>2</sub>(VTO)  
and TiO<sub>2</sub> particles

### 2.3 漫反射光谱分析

制备的V掺杂样品颜色为灰褐色.对样品TiO<sub>2</sub>和V-TiO<sub>2</sub>进行紫外-可见漫反射分析,考察V的掺杂对TiO<sub>2</sub>光吸收性能的影响,结果见图3.可见,经V掺杂的样品有红移现象,而在紫外区域,其吸收能力没有明显变化.可能的原因是,V<sup>4+</sup>的半径比Ti<sup>4+</sup>小,部分V<sup>4+</sup>可取代TiO<sub>2</sub>晶格中的Ti<sup>4+</sup>,生成新相,这导致Ti<sup>4+</sup>和O<sup>2-</sup>的距离减小,有利于光生电子从O 2p向Ti 3d的跃迁<sup>[25]</sup>.另外,V<sup>5+</sup>比Ti<sup>4+</sup>具有更高的正电荷,及更小的半径.因此,具有更大的电荷半径比,使得V对O有着较强的极化作用,促使V掺杂的TiO<sub>2</sub>样品的光谱响应范围拓展到可见光.由此可预测,V掺杂的样品(V-TiO<sub>2</sub>、V-TiO<sub>2</sub>/AC)可被可见光激发进行光催化反应.

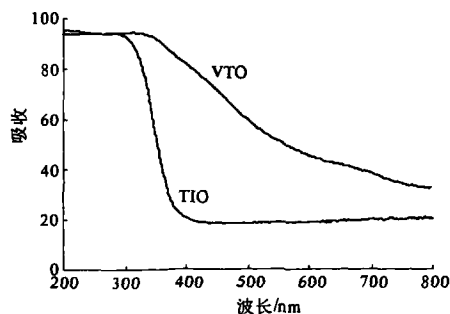


图3 TiO<sub>2</sub>和V-TiO<sub>2</sub>紫外-可见漫反射  
Fig.3 Diffuse reflection spectra of  
TiO<sub>2</sub> and VTO particles

### 2.4 荧光光谱分析

半导体的荧光峰可反映出受激发的电荷和表面电子转移的数量,荧光的产生在于光生电子和

空穴的复合<sup>[26]</sup>.因此,有越多的光生电荷复合,其样品的荧光峰就越强,可用于光催化的光生载流子就越少,相应地催化能力就降低了. TiO<sub>2</sub>样品的荧光光谱图见图4.纯TiO<sub>2</sub>样品的荧光峰强,V-TiO<sub>2</sub>样品的荧光峰较弱,因此可认为,V的掺杂使被复合的光生载流子数量减少,可用于光催化的载流子数量较多,光催化性能也就随之提高.

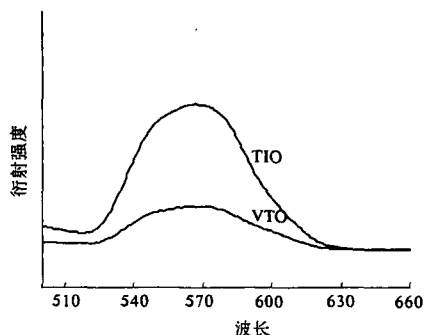


图4 荧光光谱图  
Fig.4 PL spectra of TiO<sub>2</sub> and VTO particles

### 2.5 红外光谱分析

样品TiO<sub>2</sub>和V-TiO<sub>2</sub>的傅立叶转换红外谱图见图5.波数为1400 cm<sup>-1</sup>的吸收峰为-NO<sub>3</sub>基团的伸缩振动;在波数为1640 cm<sup>-1</sup>和3200 cm<sup>-1</sup>左右处的吸收峰分别归属于-OH的弯曲振动和伸缩振动<sup>[27]</sup>.比较各样品发现,V-TiO<sub>2</sub>比纯TiO<sub>2</sub>有更强的-OH吸收峰,这说明V掺杂后的样品表面有更多数量的-OH,呈现出更高的酸性,光催化过程中,羟基能促进光生载流子的转移、分离,同时,-OH·还可在光的激发下生成·OH,提高了样品的氧化能力,可增强TiO<sub>2</sub>的光催化活性.

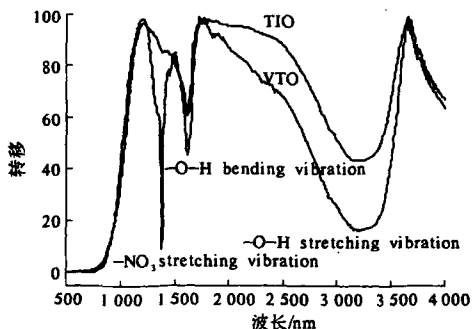


图5 傅立叶转换红外谱图  
Fig.5 FTIR for VTO and TiO<sub>2</sub> samples

### 2.6 光催化活性分析

考察了V-TiO<sub>2</sub>/AC、TiO<sub>2</sub>和P25以及无催

化剂的空白样品在可见光照射下催化降解 4-CP 的活性. 空白实验表明, 由于 4 h 后 4-CP 仅光解 0.8%, 相对于光催化能力, 可忽略不计. 如图 6 所示, V-TiO<sub>2</sub>/AC 的光催化活性最高, 降解了 76% 的 4-CP, 相比较 TiO<sub>2</sub> 和 P25, 其 4-CP 的降解率分别只有 37.8% 和 6.3%. 光催化活性同漫反射分析是一致的.

由于表观速率常数 ( $k_{app}$ ) 不随反应物初始浓度的变化而变化, 因此, 常用作评价不同催化剂的基本动力学参数. 非均相光催化过程遵循的动力学规律如下:

$$\ln(C_0/C) = k_{app} \times t$$

其中  $C$  为 4-CP 在  $t$  时刻的浓度,  $C_0$  为初始浓度<sup>[18]</sup>.  $\ln(C_0/C)$  随反应时间  $t$  的变化曲线如图 7 所示. 样品 V-TiO<sub>2</sub>/AC、TiO<sub>2</sub> 和 P25 的  $k_{app}$  值和线性相关系数  $R$  见表 1. 可见, 相比 TiO<sub>2</sub> 和 P25, V-TiO<sub>2</sub>/AC 的  $k_{app}$  得到明显提高. 这表明, 掺杂合适的 V 量可提高其在可见光下的催化活性. 首先, 如在 2.4 中讨论, V 的掺杂能在 TiO<sub>2</sub> 禁带中间形成杂质能带, 促使其响应波长红移. 其次, 很多研究表明, 将 TiO<sub>2</sub> 同 AC 复合的协同作用, 可提高催化能力<sup>[18-21]</sup>. 催化性能的提高还可能是由于 AC 的多孔结构, 提高了催化剂的吸附能力所致. 因此, V-TiO<sub>2</sub>/AC 降解 4-CP 的能力得以提高.

表 1 各样品催化降解 4-CP 的  $k_{app}$  ( $h^{-1}$ ) 和相对系数  $R$   
Table 1  $k_{app}$  and relate  $R$  of 4-CP catalisted degradation by Samples

	V-TiO <sub>2</sub> /AC	TiO <sub>2</sub>	P25
$k_{app}$ ( $h^{-1}$ )	0.374	0.121	0.0183
相对系数 $R$	0.987	0.995	0.983

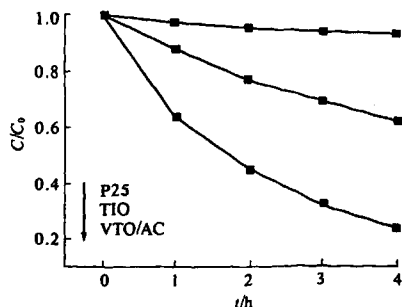


图 6 在可见光照射下催化剂降解 4-CP 的活性

Fig. 6 Kinetic of 4-CP degradation for each particles

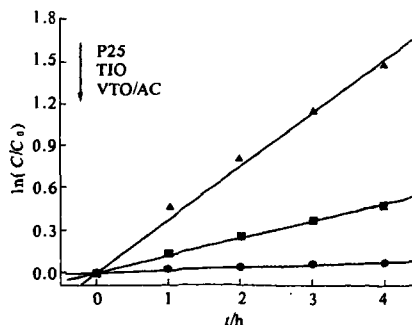


图 7  $\ln(C_0/C)$  随反应时间的变化曲线

Fig. 7 Variations in  $\ln(C_0/C)$  as a function of irradiation time and linear fits of each samples

### 3 结论

笔者采用两步水热法在温和条件、无须后续加热过程下制备了 V 掺杂的 TiO<sub>2</sub>/AC 复合光催化剂. 所得粒子是由微米级的 AC 与纳米级 V-TiO<sub>2</sub> 聚集成的亚微米级构成, 形成了微-纳结构. 由于 V 的掺杂形成杂质能级, 可导致 TiO<sub>2</sub> 的吸收范围红移至可见光区, 并提高其可见光下的催化活性. 其较高的催化降解 4-CP 的能力可归因于复合催化剂的多孔结构、低的荧光强度、较多的表面羟基数.

### 参考文献:

- [1] HOFFMANN M R, MARTIN S T, CHOI W, et al. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis[J]. Chemistry Reviews, 1995, 95(1): 69-96.
- [2] YAND T, YANG M, SHIU C, et al. Effect of N-2 ion flux on the photocatalysis of nitrogen-doped titanium oxide films by electron-beam evaporation[J]. Applied Surface Science, 2006, 252(10): 3729-3736.
- [3] FUJISHIMA A, RAO T N, TRYK D A. Titanium dioxide photocatalysis[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology C, 2000, 1(1): 1-21.
- [4] ZHU J, ZHENG W, HE B, et al. Characterization of Fe-TiO<sub>2</sub> photocatalysts synthesized by hydrothermal method and their photocatalytic reactivity for photodegradation of XRC dye diluted in water[J]. Journal of Molecular Catalysis A, 2004, 216: 35-43.
- [5] PAOLA A D, MARCI G, PALMISANO L, et al. Preparation of polycrystalline TiO<sub>2</sub> photocatalysts impregnated with various transition metal ions: characterization and photocatalytic activity for the degradation of 4-nitrophenol[J]. Journal of Physical Chemistry B,

- 2002, 106(3): 637–645.
- [6] ASahi R, MORIKAWA T, OKWAKI T, et al. Visible – light photocatalysis in nitrogen – doped titanium oxides[J]. *Science*, 2001, 293(5528): 269–271.
- [7] YU J C, ZHANG L Z, ZHENG Z, et al. Synthesis and characterization of phosphated mesoporous titanium dioxide with high photocatalytic activity [J]. *Chemistry of Materials*, 2003, 15(11): 2280–2286.
- [8] ZHAO G, KOZUKA H, LIN H, et al. Sol – gel preparation of  $\text{TiI}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$  solid solution film electrodes with conspicuous photoresponse in the visible region [J]. *Thin solid films*, 1999, 339: 123–128.
- [9] ZHOU J K, TAKEUCHI M, RAY A K, et al. Enhancement of photocatalytic activity of P25  $\text{TiO}_2$  by vanadium – ion implantation under visible light irradiation [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 311: 497–501.
- [10] WU J C S, CHEN C. A visible – light response vanadium – doped titania nanocatalyst by sol – gel method [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 2004, 163: 509–515.
- [11] KLOSEK S, RAFFERY D. Visible light driven  $\nu$  – doped  $\text{TiO}_2$  photocatalyst and its photooxidation of ethanol [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105(14): 2815–2819.
- [12] THIEERY G, AZEL L, ELISABETH B R. Preparation and characterization of  $\text{VO}_x/\text{TiO}_2$  catalytic coatings on stainless steel plates for structured catalytic reactors [J]. *Applied Catalysis A*, 2006, 305: 197–203.
- [13] MOHAMED M M, BAYOUMY W A, KHAIRY M, et al. Synthesis and structural characterization of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  nanoparticles assembled by the anionic surfactant sodium dodecyl sulfate [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, 97: 66–77.
- [14] D MASHI, YOSHITAKE H, IZUMI Y. Photo – oxidation of ethanol on mesoporous vanadium – titanium oxide catalysts and the relation to vanadium (IV) and (V) sites [J]. *Applied Catalysis A*, 2007, 325: 276–282.
- [15] KUBACKA A, FUERTE A, MARTÍNEZ – ARIAS A, et al. Nanosized Ti – V mixed oxides: Effect of doping level in the photo – catalytic degradation of toluene using sunlight – type excitation [J]. *Applied Catalysis B*, 2007, 74: 26–33.
- [16] FUKAHORI S, ICHIURA H, KITAOKA T, et al. Photocatalytic decomposition of bisphenol A in water using composite  $\text{TiO}_2$  – zeolite sheets prepared by a papermaking technique [J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37(5): 1048–1051.
- [17] FUKAHORI S, ICHIURA H, KITAOKA T, et al. Capturing of bisphenol A photodecomposition intermediates by composite  $\text{TiO}_2$  – zeolite sheets [J]. *Applied Catalysis B*, 2003, 46: 453–462.
- [18] MATOS J, LAINE J, HERRMANN J M. Synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon [J]. *Applied Catalysis B*, 1998, 18: 281–291.
- [19] WAND W D, SILVA C G, FARIA J L. Photocatalytic degradation of chromotrope 2R using nanocrystalline  $\text{TiO}_2$ /activated – carbon composite catalysts [J]. *Applied Catalysis B*, 2007, 70: 470–478.
- [20] TAO Y, SCHWARTZ S, WU C Y, et al. Development of a  $\text{TiO}_2$ /AC composite photocatalyst by dry impregnation for the treatment of methanol in humid air streams [J]. *Industry of Engineering Chemistry Researches*, 2005, 44(19): 7366–7372.
- [21] TRYBA B, MORAWSKI A W, INAGAKI M. Application of  $\text{TiO}_2$  – mounted activated carbon to the removal of phenol from water [J]. *Applied Catalysis B*, 2003, 41: 427–433.
- [22] ZHAO Y, ZHAI J, TAN S X, et al.  $\text{TiO}_2$  micro/nano – composite structured electrodes for quasi – solid – state dye – sensitized solar cells [J]. *Nanotechnology*, 2006, 17(9): 2090–2097.
- [23] IKETANI K, SUN R D, TOKI M, et al. Sol – gel – derived  $\text{V}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$  films and their photocatalytic activities under visible light irradiation [J]. *Materials Science and Engineering B*, 2004, 108(3): 187–193.
- [24] PARK I, CHOI S, HA J, et al. Synthesis and characterization of visible – light absorbing ordered mesoporous titanasilicate incorporated with vanadium oxide [J]. *Chemical Physics Letter*, 2007, 444(1–3): 161.
- [25] NAGAVENI K, HEGDE M S, MADRAS G. Structure and photocatalytic activity of  $\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $\text{M} = \text{W}, \text{V}, \text{Ce}, \text{Zr}, \text{Fe}, \text{and Cu}$ ) synthesized by solution combustion method [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(52): 20204–20212.
- [26] YAMASHITA H, ICHIHASHI Y, ZHANG S G, et al. Photocatalytic decomposition of NO at 275 K on titanium oxide catalysts anchored within zeolite cavities and framework [J]. *Applied Surface Science*, 1997, 121–122: 305–309.
- [27] LÓPEZ T, MORENO J A, GÓMEZ R, et al. Characterization of iron – doped titania sol – gel materials [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2002, 12(3):

714-718.

## Preparation of V-doped TiO<sub>2</sub>/AC Photocatalyst with Visible Light Response

XU Jing-jing<sup>1,2,3</sup>, AO Yan-hui<sup>1,2,3</sup>, FU De-gang<sup>1,2,3</sup>, YUAN Chun-wei<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of Bioelectronics, Southeast University, Nanjing 210096, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China; 3. Key Laboratory of Environmental and Bio-Safety in Suzhou, Research Institute of Southeast University, Suzhou 215123, China)

**Abstract:** V-doped titania-coated activated carbon photocatalyst was prepared by hydrothermal method under mild condition. The characterization of the material was determined via X-ray diffraction, scanning electron microscopy, diffuse reflection, infrared spectra and fluorescence spectra. Results showed that V-doped TiO<sub>2</sub>/AC particles were consist of anatase phase, and no vanadium-derived peak was detected. V-doped TiO<sub>2</sub> particles were deposited on the surface of AC to form a micro-nano structure. Enhanced OH density and slow recombination of photo-carriers were detected in V-doping TiO<sub>2</sub>. This photocatalyst exhibited better photodegradation efficient of 4-chlorophenol than TiO<sub>2</sub> and P25 under visible illumination. It could be due to expansion of absorption edge by vanadium-doping and the synergistic effect of AC.

**Key words:** vanadium doped; titania; photocatalysis; activated carbon; visible light

(上接第 21 页)

## Hydrothermally Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanocrystals by Decomposition of a Single-source Molecular Precursor

WU Xiao, TANG Jing-yuan, ZHANG Yong-cai, WANG Hao

(1. The College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou, 225002, China)

**Abstract:** Pure Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals with different sizes were synthesized via hydrothermal processing of an easily obtained, air-stable metallorganic molecular precursor (ferric acetylacetonate: Fe-(ACAC)<sub>3</sub>) in 20 vol. % hydrazine hydrate aqueous solution at 80-160 °C for 12 h. The phase, purity and size of the resultant products were characterized by powder X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and transmission electronic microscope (TEM), and the possible formation mechanism of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> was tentatively proposed. The formation process of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals indicated that the phase transformation probably evolved via a "dissolution-recrystallization" mechanism and accompanying the "Ostwald ripening" process. The hysteresis loops of the as-prepared Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals exhibited a ferromagnetic behavior with saturation magnetization (M<sub>s</sub>), remanence (M<sub>r</sub>) and coercive force (H<sub>c</sub>) values varying in the range of 11.2-14.5 emu/g, 0.9-3.0 emu/g and 34.0-131.2 Oe at room temperature.

**Key words:** Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocrystal; hydrothermally; single-source