

Fe³⁺ 掺杂的纳米 TiO₂ 的水热法制备及光催化性能研究

Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Activity of Fe³⁺ Doped Nano-TiO₂

许 璞¹, 高善民^{1,2}, 于忠玺¹, 黄柏标², 戴 瑛², 徐彦宾¹

(1 鲁东大学 化学与材料科学学院, 山东 烟台 264025;

2 山东大学 晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

XU Pu¹, GAO Shan-min^{1,2}, YU Zhong-xi¹, HUANG Bai-biao², DAI Ying², XU Yan-bin¹

(1 School of Chemistry and Materials Science, Ludong University, Yantai 264025,

Shandong, China; 2 State Key Lab of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China)

摘要: 以钛酸丁酯和 Fe(NO₃)₃ · 9H₂O 为原料, 采用水热法制备了 Fe 掺杂的纳米 TiO₂。利用 XRD, TEM 和 UV-Vis 对样品进行了表征, 并研究了不同催化剂用量和 pH 值等因素对光催化降解次甲基蓝的影响。结果表明: Fe 掺杂的纳米 TiO₂ 吸收带红移, 吸收强度增大, 在碱性条件下具有更好的光催化性能, 催化剂最佳用量为 1.0 g/L。

关键词: Fe 掺杂; 纳米 TiO₂; 水热法; 光催化; 次甲基蓝

中图分类号: TQ134.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2008)10-0328-04

Abstract: Fe³⁺ doped nano-TiO₂ were prepared by hydrothermal method using butyl titanate and Fe(NO₃)₃ · 9H₂O as precursor. X-ray Diffraction (XRD), Transmission Electron Microscope (TEM) and UV-Vis Absorbance Spectroscopy were used to characterize the products. The photocatalytic activity of Fe³⁺ doped nano-TiO₂ at the different amount of catalyst and pH values on the degradation of methylene blue (MB) were studied under 300W halogen tungsten light. The results show that the photocatalytic activity of Fe³⁺ doped nano-TiO₂ is better at alkaline condition and the best amount of Fe doped nano-TiO₂ is 1.0 g/L. The band gap of Fe doped nano-TiO₂ become narrow and the absorption red-shifted and the absorption intensities increased. At the same time, the recombination of e⁻/h⁺ was inhibited, so the photocatalytic activity of Fe doped nano-TiO₂ are enhanced.

Key words: Fe³⁺ doped; Nano-TiO₂; hydrothermal method; photocatalytic; methylene blue

随着全球工业化进程的发展, 能源危机和环境污染日益严重, 如何解决能源和环境问题已成为社会关注的热点。由于优良的光催化性能, 半导体光催化剂在污水处理、空气净化、保洁除菌等方面有广阔的发展和应用前景^[1,2]。TiO₂ 光催化剂由于其具有化学性质稳定、氧化性和还原性强、对生物无毒性 and 低成本等优点, 已成为当前最具应用潜力的一种光催化材料, 它可以将许多有机物降解为 CO₂ 和 H₂O^[3,4]。

但是, 由于纯的 TiO₂ 光催化剂带隙较宽 ($E_g = 3.2\text{ eV}$), 只有在紫外光激发下价带电子才能跃迁到导带, 形成光生电子和空穴。而且, 由于光生电子和空穴的复合, 导致其光量子效率很低。如何降低光生电子-空穴对(e⁻/h⁺)的复合, 以及拓展和提高可见光催化性能, 是推广 TiO₂ 光催化降解技术所面临的主要难

题。在 TiO₂ 中掺杂 Fe³⁺ 是提高 TiO₂ 光催化活性的有效途径之一^[5-9]。掺杂 Fe³⁺ 后的 TiO₂ 其响应光谱向可见光扩展, 并且可有效地抑制电子-空穴的复合, 提高 TiO₂ 的光催化效率, 因此掺杂 Fe³⁺ 的纳米 TiO₂ 得到了广泛的研究^[10-13]。采用水热法制备了 Fe 掺杂的纳米 TiO₂, 以次甲基蓝(MB)模拟印染废水, 在卤钨灯照射下进行光催化降解, 详细研究了不同催化剂用量和不同 pH 值对 Fe 掺杂的纳米 TiO₂ 光催化降解次甲基蓝的影响, 为其实际应用奠定了基础。

1 实验

1.1 样品的制备

量取 15 mL 钛酸四丁酯溶于 60 mL 无水乙醇中,

搅拌后得浅黄色透明溶液 A。称取 0.09g Fe(NO₃)₃·NO₃, 溶于 20mL 无水乙醇和 5mL 蒸馏水的混合溶液中, 得溶液 B。在强力搅拌下, 将 B 慢慢滴加入 A 中, 得到混合均匀的 C 溶液, 再将 C 慢慢加入 150mL 蒸馏水中, 继续搅拌 60min, 将上述溶液转移至内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中, 在 200℃ 下水热反应 6h。将所得产物进行充分的洗涤, 80℃ 下真空干燥 4h 后得到 Fe³⁺ 掺杂的纳米 TiO₂ 粉末。用同样的方法制备纯的纳米 TiO₂ 粉末。

1.2 样品的表征

物相组成表征在 Rigaku DM ax-2500 型 X 射线衍射仪上完成, Cu K α ($\lambda = 0.15418\text{nm}$) 辐射, Ni 滤波片, 石墨单色器, 扫描速度 0.02(°)/min, 广角衍射测量范围 20~60°。通过 Hitachi H-800 型透射电子显微镜对形貌和粒度进行观测, 测试时加速电压 150kV, 测试前样品在无水乙醇中超声分散 5~10min。在日本岛津的型号为 UV-2550 型紫外-可见吸收光谱仪上测量紫外-可见吸收光谱, 样品池为 1cm 的石英槽。

1.3 光催化实验

采用自制的光催化反应器, 将适量的纳米粉体加入到浓度为 0.03g/L 的次甲基蓝水溶液中, 首先在暗处超声 30min, 使次甲基蓝分子在 TiO₂ 表面达到吸脱平衡, 然后用磁力搅拌器搅拌使催化剂保持悬浮状态, 并用 300W 卤钨灯照射。在不同时刻, 吸取一定量的溶液进行高速离心分离, 用可见分光光度计测定上层清液的吸光度。用吸光度取代浓度计算降解率 ($\eta\%$)^[14]:

$$\eta\% = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: A_0 为次甲基蓝溶液的初始吸光度值; A_t 为 t 时刻光催化降解后次甲基蓝溶液的吸光度值。

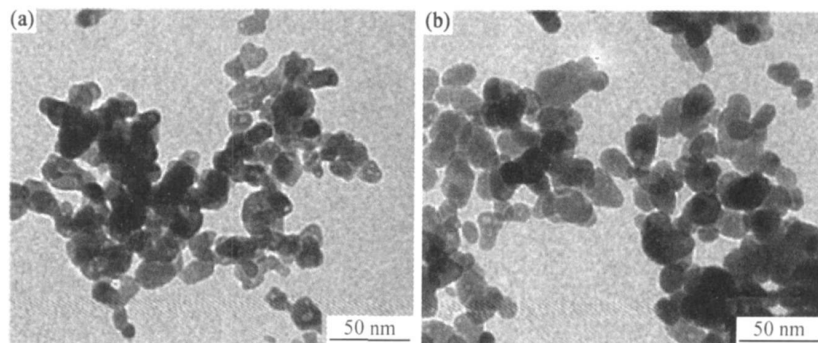


图2 Fe 掺杂的纳米 TiO₂(a) 和纯的纳米 TiO₂(b) 的 TEM 照片

Fig 2 TEM images of Fe doped nano-TiO₂(a) and pure nano-TiO₂(b)

团聚, 改善纳米 TiO₂ 粉的分散状态, 这也是掺 Fe³⁺ 纳米 TiO₂ 光催化效率较高的一个原因。

2 结果与讨论

2.1 样品的表征

图 1a, b 分别是 Fe³⁺ 掺杂的和纯的纳米 TiO₂ 的 XRD 图。从中可见, 二者均为纯的锐钛矿相 TiO₂, 但 Fe 掺杂的 TiO₂ 的衍射峰强度相对较弱, 同时半峰宽较大, 说明 Fe 掺杂能抑制 TiO₂ 晶粒的长大。从图上还可看到掺杂少量 Fe³⁺ 后, TiO₂ 的衍射峰向低角度方向移动, 说明 Fe³⁺ 掺杂取代了部分 Ti 进入到 TiO₂ 晶格中。

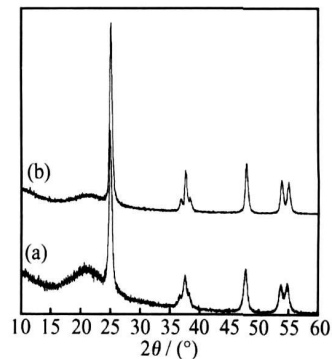


图1 Fe 掺杂的纳米 TiO₂(a) 和纯的纳米 TiO₂(b) 的 XRD 图

Fig 1 XRD patterns of Fe doped nano-TiO₂

(a) and pure nano-TiO₂(b)

图 2a, b 分别是 Fe 掺杂的纳米 TiO₂ 和纯的纳米 TiO₂ 的 TEM 照片。可以看出: 掺杂 Fe 的纳米 TiO₂ 的粒径小于纯的纳米 TiO₂, 二者的粒径分别在 16nm 和 20nm 左右。这说明掺入的 Fe³⁺ 阻碍了 TiO₂ 晶粒的生长, 这和 XRD 的测试结果是一致的。无论是 Fe 掺杂还是纯的纳米 TiO₂, 二者的粒度分布都比较均匀, 晶粒规整, 无明显的团聚现象。这说明采用水热法并进行适量的 Fe 掺杂, 可以较好地阻止粒子的

图 3a, b 分别是 Fe 掺杂的纳米 TiO₂ 和纯的纳米 TiO₂ 的紫外-可见吸收光谱图。从图中可以看出, 和

纯的纳米 TiO₂ 相比, 掺杂 Fe 的纳米 TiO₂ 吸收强度明显增加, 同时其吸收带相对于纯锐钛矿相 TiO₂ 有明显的红移, 因此 Fe 掺杂的纳米 TiO₂ 能够被可见光激发, 在可见光区域产生好的光催化效果。

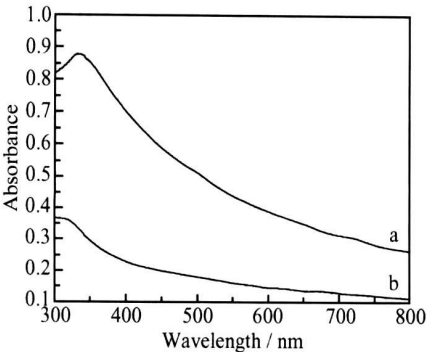


图3 Fe 掺杂的纳米 TiO₂
(a) 和纯的纳米 TiO₂; (b) 的吸收光谱

Fig. 3 UV-Vis absorbance spectra of Fe doped nanotitania (a) and pure nanotitania (b)

2.2 光催化性能研究

2.2.1 Fe 掺杂的纳米 TiO₂ 和纯的纳米 TiO₂ 的光催化降解效果

分别取制备得到的 Fe 掺杂的纳米 TiO₂ 和纯的纳米 TiO₂ 0.08g, 加入到 80mL 浓度为 0.03g/L 的次甲基蓝水溶液中, 在 300W 卤钨灯照射下进行光催化降解实验, 每隔 10min 取一定量的溶液进行高速离心分离, 静置后取上层清液测其吸光度, 实验结果如图 4 所示。图中 a, b 分别是 Fe 掺杂的纳米 TiO₂ 和纯的纳米 TiO₂ 光催化降解次甲基蓝的吸光度随时间的变化曲线。从中可以明显看出, 120min 后 Fe 掺杂的纳米 TiO₂ 光催化降解率达到了 90%, 效果明显好于纯的纳米 TiO₂, 而且其催化降解次甲基蓝溶液的速率也明显高于纯的纳米 TiO₂。

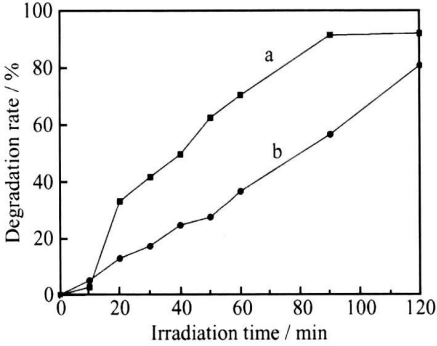


图4 Fe 掺杂纳米 TiO₂(a) 与纯的纳米 TiO₂
(b) 光催化降解次甲基蓝曲线

Fig. 4 Photocatalytic degradation curve of MB by Fe³⁺ doped nanotitania (a) and pure nanotitania (b)

在锐钛矿相的纳米 TiO₂ 中掺杂少量的 Fe³⁺, 对催化性能有明显的影响。从化学观点看, Fe³⁺ 作为电子的有效受体, 可捕获导带中的电子^[1], Fe³⁺ 离子的掺杂使 TiO₂ 价带位置向上移动, 而导带位置不变。Fe³⁺/Fe²⁺ 能级靠近 TiO₂ 导带, 而 Fe⁴⁺/Fe³⁺ 能级靠近 TiO₂ 价带, 因而 Fe³⁺ 即可成为浅势捕获阱, 也可以成为空穴的浅势捕获阱, 捕获的载流子容易释放出来, 由于金属离子对电子的争夺, 减少了 TiO₂ 表面电子-空穴对的复合机率, 从而使 TiO₂ 表面产生了更多的 ·OH, 提高了催化剂的光化学活性^[15]。同时, 掺杂可以形成晶格缺陷, 有利于形成更多的 Ti³⁺ 氧化活性中心。TiO₂ 光催化速度较慢的主要原因是电子从半导体内部传递给表面, 其表面吸附氧的速度慢, 而 Ti³⁺ 容易将捕获的电子转移到表面而吸附分子氧, 因此, Fe 的掺杂有利于提高纳米 TiO₂ 的光催化效率。

2.2.2 催化剂用量对光催化降解性能的影响

为了研究催化剂的量对光催化效果的影响, 分别称取质量为 0.0405, 0.0610, 0.0825, 0.1014g 的 Fe 掺杂的纳米 TiO₂ 粉体, 加入到 4 份 80mL 的浓度为 0.03g/L 的次甲基蓝水溶液中, 进行光催化性能的比较, 结果如图 5 所示。

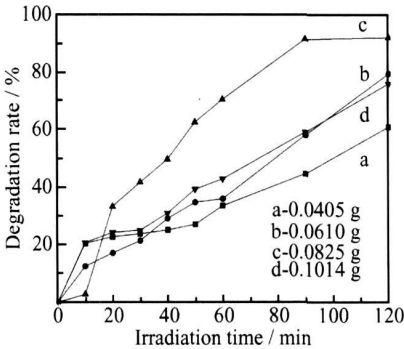


图5 催化剂用量对 Fe 掺杂纳米 TiO₂ 光催化降解性能的影响

Fig. 5 Effect of amount of Fe doped nanotitania on photocatalytic performance

由图 5 可以看到: 随着催化剂投入量的增加, 光催化降解效率逐渐升高, 但当达到一定值时, 光降解效率都不再升高, 反而下降。当催化剂用量约为 1.0g/L 时, 光催化降解率最高, 光催化 120min 后次甲基蓝的降解率达到了 92.1%。这是因为溶液的浊度会影响光催化效果。在适宜的催化剂用量下, 悬浊液的透光性强, 有利于光子与光敏半导体分子碰撞, 产生更多活性物质, 加快降解速率; 当催化剂用量达到一定值时, 光子能量得到了充分的利用, 此时光催化降解效率最高。若继续增加催化剂用量, 一是催化剂容易产生团聚, 发挥不到比表面积大的优势; 二是悬浊液的浊度增

加,透光度减小,导致降解效率下降。因此,催化剂用量需在适宜的范围内。

2.2.3 pH 值对光催化降解性能的影响

很多研究表明,由于目标物质的结构不同,pH 值对物质的降解有较大影响,并存在降解的最佳 pH 值^[7]。因此,有必要探讨 pH 值对 Fe 掺杂的纳米 TiO₂ 光催化降解 MB 效果的影响。称取 5 份 Fe 掺杂的纳米 TiO₂ 粉体各 0.08g,分别加入到 pH 值为 2,4,7,9 和 11 的次甲基蓝水溶液中进行光催化降解试验,结果如图 6 所示。

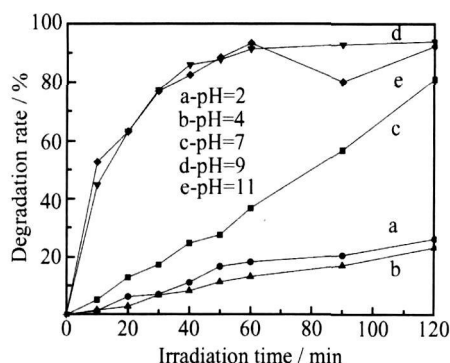


图 6 pH 值对光催化降解性能的影响

Fig. 6 The impact of pH value on photocatalytic activity

通过图 6 可以看出:在碱性条件下 Fe 掺杂的纳米 TiO₂ 的光催化性能明显高于在酸性条件下的光催化降解性能。这是因为,pH 值会改变溶液中界面电荷性质,从而改变颗粒在溶液中的分散情况,因而影响 MB 基质在催化剂表面上的吸附行为。由于在光催化反应中,电子从价带被激发到导带,形成电子(e⁻)和空穴(h⁺),具有高度活性的空穴在反应中通过消耗水中的 OH⁻,将其氧化成具有强氧化活性的·OH,然后 e⁻和 h⁺分别与分散在水中的物质发生氧化还原反应;随着 pH 值的升高,溶液中的 OH⁻的浓度剧增,使得溶液中 OH⁻因空穴氧化形成的·OH 的浓度显著增加,同时导带电子与吸附的 O₂ 反应生成 O₂²⁻,也能够和 H₂O 产生·OH,因而降解效率随 pH 值的升高而提高。Hoffmann 机理中也认为 OH⁻可充当价带空穴 h⁺ 的捕获剂(h⁺+OH⁻→·OH),还可避免 4·OH→2H₂O+O₂ 反应的发生^[4]。所以在碱性条件下光催化降解效果较好。MB 中 S 带正电荷,在酸性溶液中,显然不利于 TiO₂ 表面吸附 MB,因此在酸性条件下光催化降解率较低。

3 结论

以钛酸四丁酯和 Fe(NO₃)₃·9H₂O 为原料,采用

水热法,制得了分散性好、粉体粒径小、锐钛矿相的 Fe 掺杂纳米 TiO₂。光催化性能研究表明,适量的 Fe 掺杂的纳米 TiO₂ 具有优良的光催化性能。在碱性条件下,经卤钨灯照射 60min,Fe 掺杂的纳米 TiO₂ 光催化降解次甲基蓝的降解率即接近 100%。

参考文献

- [1] MICHAEL R H, SCOT T M, CHOI W Y, et al. Environmental applications of semiconductors[J]. Chem Rev, 1995, 95: 69–96.
- [2] AMY L L, LU G Q, JOHN T Y. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results[J]. Chem Rev, 1995, 95: 735–758.
- [3] THOMPSON T L, YATES J T. Surface science studies of the photocatalysis of TiO₂-new photochemical processes[J]. Chem Rev, 2006, 106: 4428–4458.
- [4] TAHASHI T, MAMORU F, TETSURO M. Mechanistic insight into the TiO₂ photocatalytic reactions: design of new photocatalysts[J]. J Phys Chem C, 2007, 111: 5259–5275.
- [5] CHO I W. The role of metal ion doped TiO₂: correlation between photo-reactivity and charge carrier recombination dynamics[J]. J Phys Chem, 1994, 98: 1791–1813.
- [6] NAVIO J A, CCLONG, TRILLAS M. Heterogeneous photocatalysis reactions of nitrite oxidation and Cr(IV) reduction on Iron-doped titania prepared by the wet impregnation method[J]. Appl Catal B, 1998, 16: 187–196.
- [7] NAVIO J A, TESTA J J, DJEDJEIAN P, et al. Iron-doped titania powders prepared by a sol-gel method. Part II: photocatalytic properties[J]. Appl Catal A, 1999, 178: 191–203.
- [8] 陈晓青, 杨娟玉, 蒋新宇, 等. 掺铁 TiO₂ 纳米微粒的制备及光催化性能[J]. 应用化学, 2003, 20: 73–76.
- [9] TONG T Z, ZHANG J L, TIAN B Z, et al. Preparation of Fe³⁺-doped TiO₂ catalysts by controlled hydrolysis of titanium alkoxide and study on their photocatalytic activity for methyl orange degradation[J]. J Hazardous Mater, 2008, 155: 572–579.
- [10] 侯莉, 孙佳佳, 刘宽, 等. Fe³⁺ 掺杂 TiO₂ 溶胶-凝胶法合成及其光催化性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2005, 3: 46–48.
- [11] AMBRUS Z, BALAZS N, ALAPI T, et al. Synthesis, structure and photocatalytic properties of Fe(III)-doped TiO₂ prepared from TiCl₃[J]. Appl Catal B: Environ, 2008, 81: 27–37.
- [12] LI Z J, SHEN W Z, HE W S, et al. Effect of Fe-doped TiO₂ nanoparticle derived from modified hydrothermal process on the photocatalytic degradation performance on methylene blue[J]. J Hazardous Mater, 2008, 155: 590–594.
- [13] WANG J, SUN W, ZHANG Z H, et al. Preparation of Fe doped mixed crystal TiO₂ catalyst and investigation of its photocatalytic activity during degradation of sunshine under ultrasonic irradiation[J]. J Colloid and Interface Sci, 2008, 320: 202–209.
- [14] 谭小伟, 高家诚, 邹建, 等. 不同晶型的纳米 TiO₂ 粉体的低温制备及光催化性能研究[J]. 兵器材料科学与工程, 2007, 30: 27–31.

(下转第 335 页)

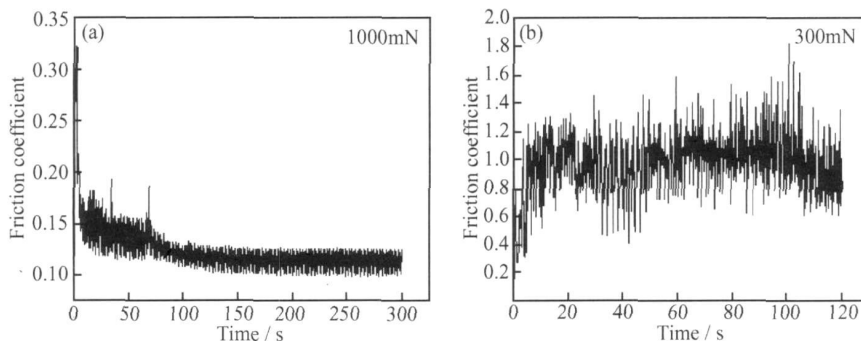


图4 两种不同材料的摩擦系数随时间的变化曲线

(a) 模板上的 MoS₂ 纳米管; (b) 铝片

Fig 4 The variation of friction coefficient of two different materials

(a) MoS₂ nanotubes on AAO template; (b) Al sheet

(2) 用模板法热分解前驱体 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 制备 MoS₂ 的纳米管的直径均匀一致约为 100nm, 长度超过 5 μm , 与氧化铝模板上孔的尺寸和尺寸的分布相符合。改变模板上孔径的参数可以改变 MoS₂ 纳米管的参数, 从而解决了 MoS₂ 的纳米管的尺寸和尺寸分布的问题。

(3) 在 CETR UMT-2 多功能摩擦磨损试验机对 MoS₂ 纳米管进行摩擦实验, 结果证明 MoS₂ 纳米管具有良好的润滑性能, 并具有一定的承载能力。

参考文献

- [1] RAPOPORT L, FLEISCHER N, TENNE R. Applications of WS₂ (MoS₂) inorganic nanotubes and fullerene-like nanoparticles for solid lubrication and for structural nanocomposites[J]. Journal of Materials Chemistry, 2005, 15: 1782– 1788.
- [2] CHHOWALLA M, AMARATUNGA G A J. Thin films of fullerene-like MoS₂ nanoparticles with ultra-low friction and wear [J]. Nature, 2000, 407: 164– 167.
- [3] WINTER M, BESENHARD J O, SPAHR M E, et al. Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries [J]. Adv Mater, 1998, 10: 725– 163.
- [4] CHEN J, KURIYAMA N, YU AN H, et al. Electrochemical hydrogen storage in MoS₂ nanotubes [J]. Journal of the American Society, 2001, 123: 11813– 11814.
- [5] TENNE R. Inorganic nanotubes and fullerene like material [J]. Chemistry-A European Journal, 2002, 8: 5297– 5304.
- [6] VASUDEVAN P T, FIERRO J L G. A review of deep hydrodesulfurization catalysis [J]. Catal Rev Sci Eng, 1996, 38: 161– 188.
- [7] CHARLES R M. Membrane based synthesis of nanomaterials [J]. Chemistry Materials, 1996, 8: 1739– 1746.
- [8] BRINDA B L, PETER K D, CHARLES R M. Sol-gel template synthesis of semiconductor nanostructures[J]. Chemistry Materials, 1997, 9: 857– 862.
- [9] ZHAO W B, ZHU J J, CHEN H Y. Photochemical synthesis of CdSe and PbSe nanowire arrays on a porous aluminum oxide tem-

plate [J]. Scripta Materialia, 2004, 5: 1169– 1173.

- [10] MASUDA H, FUKUDA P. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina [J]. Science, 1995, 268: 1466– 1468.
- [11] ZELENSKI C M, DORHOUT P K. Template synthesis of near-monodisperse¹ microscale nanofibers and nanotubules of MoS₂ [J]. Journal of the American Society, 1998, 120: 734– 742.
- [12] SANTIAGO P, ASCENCIO J A, MENDOZA D, et al. Synthesis and structural determination of twisted MoS₂ nanotubes [J]. Applied physics A, 2004, 78: 513– 518.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50471051)和“863”计划资助项目(2007AA032300)

收稿日期: 2008-06-28; 修订日期: 2008-08-19

作者简介: 孙彩虹(1983—), 女, 硕士研究生, 主要从事模板法制备过渡族金属硫化物纳米管及其摩擦学性能的研究, 联系地址: 江苏大学材料学院省摩擦学重点实验室(212013)。E-mail: suncaihong1003@163.com

(上接第 331 页)

- [15] CHOI W Y, TERMIN A, HOFFMANN M R, et al. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics[J]. J Phys Chem, 1994, 98: 13669– 13679.

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助(2007CB613302); 山东省中青年科学家科研奖励基金(2007BS04040); 山东省教育厅科研计划项目(J07WA04)

收稿日期: 2008-06-25; 修订日期: 2008-08-30

作者简介: 许璞(1983—), 男, 在读硕士, 主要从事半导体纳米光催化材料的制备和应用研究工作

通讯作者: 高善民, 鲁东大学化学与材料科学院(264025)。E-mail: gaosm212@yahoo.com.cn