

研究简报

铁、氮共掺杂二氧化钛粉末的制备及光催化活性

黄东升 陈朝凤 李玉花 曾人杰*

(厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

关键词: 二氧化钛; 铁、氮共掺杂; 亚甲基蓝; 光催化

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)04-0738-05

Preparation and Photocatalytic Activity of TiO₂ Powder Codoped with Iron and Nitrogen

HUAN Dong-Sheng CHEN Chao-Feng LI Yu-Hua ZENG Ren-Jie*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces,
Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005)

Abstract: Using TiCl₄ as the titanium source, nanoparticles of TiO₂ doped with nitrogen(N-TiO₂) were synthesized by triethylamine. TiO₂ powder codoped with iron and nitrogen(Fe/N-TiO₂) were prepared by adsorption-deposition of Fe³⁺ on N-TiO₂ and calcining at 400 °C for 2 h. From the XPS results for N1s binding energy at 399.6 eV and 396.6 eV, it is proposed that the partial N atoms as substitution atoms replace for O atoms in TiO₂ lattice. The onset of the absorption spectrum of Fe/N-TiO₂ has a 45 nm red-shift compared with that of TiO₂. The results of photocatalytic degradation of methylene blue solution indicate that Fe/N-TiO₂ (0.45% Fe³⁺) has a higher activity. Its photocatalytic activity is about 2 times as high as that of pure TiO₂ under UV-light, and 3 times under sunlight. Doping of nitrogen in TiO₂ enhances photoresponse in visible light region and doping of Fe³⁺ reduces the recombination of electrons and holes. Both of the above effects are beneficial for improving the performances of Fe/N-TiO₂ photocatalyst.

Key Words: titania; iron and nitrogen codoping; methylene blue; photocatalyst

由于 TiO₂ 具有催化活性高、价廉、耐腐蚀性强、无污染等一系列优点,近年来 TiO₂ 光催化技术成为研究热点。但由于 TiO₂ 带隙较宽($E_g=3.0\sim3.2$ eV),只能被 400 nm 以下紫外光激发,不能充分利用太阳能,且光催化反应效率不高,限制了其现实应用。为了克服这些缺点,延伸 TiO₂ 在可见光区的响应,提高光催化反应效率,很多研究者做了 TiO₂ 的改性研究。其中主要方法有:贵金属修饰、半导体复合、染料敏化和金属离子掺杂等。2001 年 Asahi 等^[1]发现氮

掺杂能减小 TiO₂ 禁带宽度,提高其在可见光区的光学活性。在此之后又相继出现碳、硼、硫、氟等非金属元素掺杂可以使 TiO₂ 在可见光区出现一定光催化性能的报道^[2,3]。

Choi 等^[4]系统研究了多种金属原子掺杂 TiO₂ 粉末,结果表明:0.5%(质量分数)Fe³⁺、Mo³⁺、Ru³⁺、Os³⁺、Re³⁺、V⁴⁺和 Rh³⁺的掺杂可有效地提高 TiO₂ 的光催化活性。金属离子掺杂 TiO₂ 主要是在其表面引入缺陷位置,成为电子或缺陷的陷阱,减少电子和空穴的复

收稿日期:2006-12-04。收修改稿日期:2007-01-14。

国家自然科学基金 (No.50472057) 资助项目。

*通讯联系人。E-mail: rjzjqz@xmu.edu.cn

第一作者:黄东升,男,25岁,硕士研究生;研究方向:新型光催化材料。

合,从而有效地提高光催化效率^[5,6]。因此阴阳离子掺杂 TiO₂ 产生的效果可以协同作用,共同提高 TiO₂ 在自然光下的光催化活性。近年来,其方向已经引起重视,Pt-N、La-N 和 Fe-S 等多种阴阳离子共掺杂 TiO₂ 光催化剂已不断得到开发^[6-8]。

本工作通过 TiCl₄ 制备锐钛矿型氮掺杂 TiO₂ 粉末,再通过吸附沉积在其表面掺杂不同含量 Fe³⁺,制备出铁、氮共掺杂 TiO₂,研究了它的结构以及其在紫外灯和太阳光下对亚甲基蓝溶液的催化降解性能。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

1.1.1 TiO₂ 粉末的制备

取 4 mL TiCl₄ 缓慢加入 pH 值为 1 的盐酸溶液,稳定后形成淡黄色溶液。在搅拌下缓慢滴加 50% 的氨水溶液,滴定至 pH 值为 7.5,得白色胶状沉淀。继续搅拌 2 h 后,过滤、洗涤至检测不出 Cl⁻ 为止。将所得胶状沉淀加入 250 mL 去离子水中,用 2 mol·L⁻¹ 稀硝酸调至 pH 值为 2,室温搅拌 2 h 后,在 85 °C 水浴中加热 2 h,得半透明胶体溶液。在旋转蒸发仪上脱出溶剂,再用无水乙醇脱水,60 °C 烘干得 TiO₂ 粉末。

1.1.2 氮掺杂 TiO₂ 粉末制备^[9,13]

用上述同样方法制备得 TiO₂ 胶体后,在磁力搅拌下向所得溶胶中加入过量三乙胺,半透明溶胶逐渐变成淡黄色。静置过夜后用旋转蒸发仪脱干溶胶,乙醇洗涤脱水后 60 °C 烘干,经 400 °C 焙烧 2 h,得 N 掺杂 TiO₂ 粉末,呈淡黄色。

1.1.3 Fe、N 共掺杂 TiO₂ 粉末制备

称取 3 g 干燥后未焙烧的 N-TiO₂ 粉末和 200 mL 1.5×10⁻³ mol·L⁻¹ 硝酸铁溶液混合,剧烈搅拌适当的时间,离心分离后取残余溶液通过 UV-260 紫外可见分光仪(岛津公司)分析,通过硝酸铁溶液吸光度变化可以计算 TiO₂ 粉末吸收 Fe³⁺ 的吸附含量,将吸附后的 TiO₂ 粉末经 400 °C 焙烧 2 h 得到铁、氮双掺杂 TiO₂ 粉末。搅拌时间为 6 min、15 min、30 min 和 40 min 可得到铁掺杂质量分数分别为 0.16%、0.45%、0.82% 和 1.14% 的 TiO₂ 粉末。

1.2 测试与表征

Panalytical X-pert 粉末衍射仪(XRD)测定 TiO₂ 晶型,石墨单色器滤波,激发源使用 Cu 靶(Kα=0.15406 nm),工作电压 40 kV,电流 30 mA。德国 LEO-1530 场发射高倍电子扫描电镜(SEM)观察样品

表面形貌。用英国 VG 公司的 ESCA LAB MK II 型光电子能谱仪(XPS)做表面分析,Mg Kα 为激发源,加速电压为 11.0 kV,发射电流为 20 mA,样品分析室真空度优于 5×10⁻⁷ Pa,以样品表面污染碳的 C1s 结合能(284.7 eV)作能量内标。紫外-可见漫反射分析用 Varian Cary 5000 型远红外-紫外-可见分光光度计,标准 BaSO₄ 参比,将测定结果进行 Kubelka-Munk 变换,即得到其吸收光谱。

1.3 光催化实验

取亚甲基蓝溶液 100 mL(浓度为 50 mg·L⁻¹),加入 50 mg 光催化剂,避光搅拌 20 min,建立吸附-脱附平衡,反应时以 20 W 紫外灯置于溶液上方照射,主要激发波长为 253.7 nm,光源距溶液表面 6 cm,10 min 间隙取样,离心分离,最后用 UV-260 紫外可见分光仪(岛津公司)测定溶液吸光度。由于在一定范围内亚甲基蓝溶液浓度和吸光度成正比,且遵循朗伯-比尔定律,所以可以通过计算脱色率(*D*)来衡量亚甲基蓝溶液的降解程度。其中 $D=(A_0-A)/A_0=(C_0-C)/C_0$,式中 *A*₀、*A*、*C*₀ 和 *C* 分别表示为初始吸光度、降解后吸光度、初始浓度和降解后浓度。以太阳光(厦门秋天中午)为光源,亚甲基蓝溶液浓度取 10 mg·L⁻¹,15 min 间隙取样,重复以上实验,观测在太阳光下 TiO₂ 粉末对亚甲基蓝溶液的降解。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构和表面形貌分析

图 1 为不同条件下制备的 TiO₂ 的 XRD 图,与 TiO₂ 的标准 XRD 图(见标准卡 JCPDS No.21-1272 和 No.21-1276)比较可知,只有单一锐钛矿晶型生成(2θ=25.3°、37.8°和 47.8°)。不同掺杂的 TiO₂ 在 400 °C 焙烧后,晶型均没有变化,没有金红石相出现。其中,(101)峰(2θ=25.3°)比较明显,其他峰较弱。图中没有检测到铁化合物的峰,原因可能是铁掺杂量较少且 Fe³⁺ 离子半径为 0.064 nm,与 Ti⁴⁺ 离子半径(0.075 nm)比较接近,高温下 Fe³⁺ 高度均匀分布进入了 TiO₂ 晶格。以(101)峰通过 Scherrer 公式估算晶体粒度(一次粒径),热处理前 TiO₂ 的粒径为 4 nm,400 °C 焙烧 2 h 后 TiO₂ 的粒径约为 8.5 nm, N-TiO₂ 和 Fe/N-TiO₂ 粒径都在 8 nm 左右。图 2 为 400 °C 热处理 Fe/N-TiO₂ (0.45% Fe³⁺)的 SEM 图片。可以看出催化剂颗粒尺寸为纳米级别,大颗粒是由细小颗粒聚集而成,与 XRD 分析粒径结果比较,说明催化剂存在团聚现象。湿法制备超细 TiO₂ 时,由于颗粒之间表面水分

子与自由羟基形成氢键,脱水过程中彼此相连形成化学键可能会造成的严重硬团聚。本实验干燥过程中使用无水乙醇脱水,已经大大减轻了团聚现象。但超细粉末团聚是由多种团聚机制共同作用的结果,如毛细管吸附作用、晶桥作用等,所以仍然存在着一定的团聚现象。通过激光粒径分析仪初步分析可知催化剂二次粒径主要分布在 200 nm 以下。

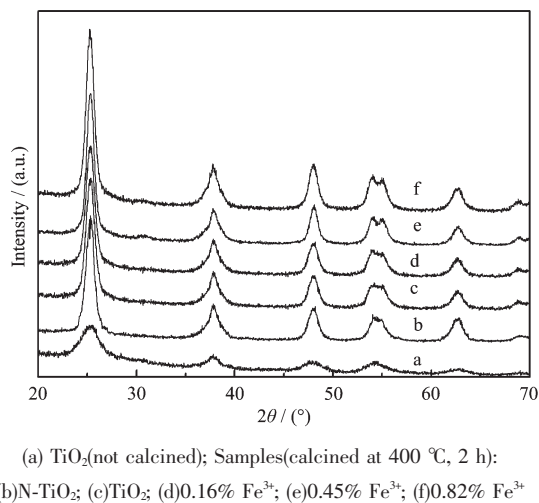


图 1 样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of samples

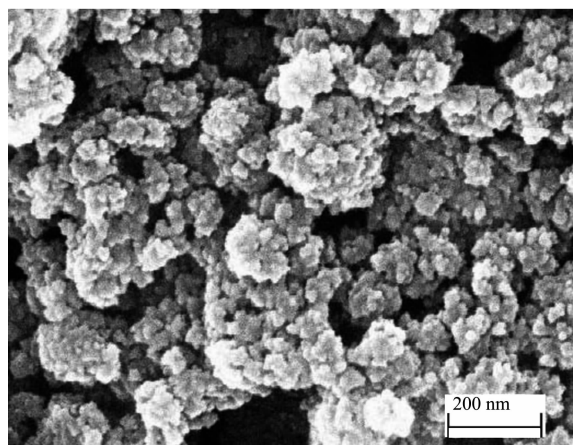


图 2 Fe/N-TiO₂ 的 SEM 图

Fig.2 SEM images of the Fe/N-TiO₂

2.2 XPS 分析与讨论

用 XPS 研究不同掺杂 TiO₂ 表面各元素电子结合能,图 3 为 Fe/N-TiO₂ 的 N1s 图谱,N1s 存在 396.6 eV 和 399.6 eV 2 个结合能峰。其中 396.6 eV 处峰是 N 取代 TiO₂ 中晶格氧产生,被认为是 TiO₂ 在可见光区内产生吸收的主要归属^[1],一般也称作 β-N。399.6 eV 峰被认为是 N-O、N-N 键或 NH₃ 组成中氮元素的结合能峰^[10,11],因为实验中使用三乙胺制

备 N-TiO₂,在空气中热处理会引入上述化学键。文献^[12]报道高温时有 NH₄⁺的 3H 结构生成,较稳定,400 °C 时不能完全分解,本实验中也可能有少量存在于催化剂空隙位置。图中 399.6 eV 峰在高能量方向存在明显台阶峰,这说明 N1s 在 400 到 401 eV 可能有弱吸收峰。分子形式 N₂ 在 TiO₂ 表面化学吸附会在 400 eV 出现结合能峰,Burda 等^[13]还认为 N 掺杂 TiO₂ 取代晶格氧形成 O-Ti-N 也会在 401.3 eV 出现峰。通过谱图可以估算出 N 掺杂原子百分含量为 1.3%。

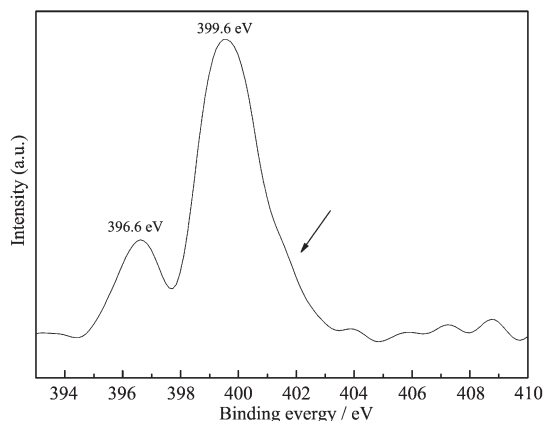
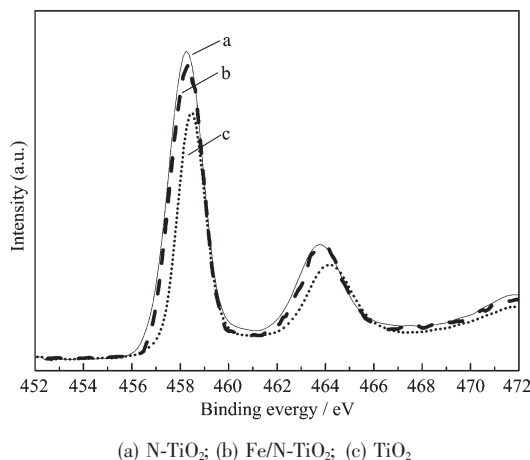


图 3 Fe/N-TiO₂ 表面 N1s XPS 图谱

Fig.3 N1s XPS spectrum for the surface of Fe/N-TiO₂

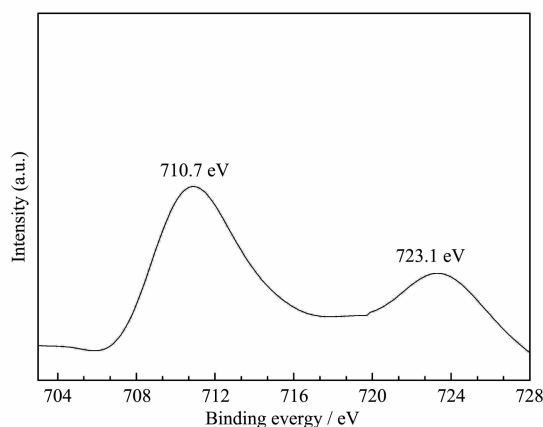
图 4 为掺杂前后 Ti2p 的 XPS 图谱,和纯 TiO₂ 比,N-TiO₂ 与 Fe/N-TiO₂ 的 Ti2p_{3/2} 和 Ti2p_{1/2} 峰均向低能量方向移动。偏移是由于 N 掺进 TiO₂ 晶格,取代 O,形成 O-Ti-N 键,降低禁带宽度,使光电子和空穴更易分离,Ti 离子外层电子云密度降低^[14,15]。图中 N-TiO₂ 的 Ti2p_{3/2} 的电子结合能为 458.2 eV,Fe/N-TiO₂



(a) N-TiO₂; (b) Fe/N-TiO₂; (c) TiO₂

图 4 样品表面 Ti2p XPS 图谱

Fig.4 Ti2p XPS spectra for surface of samples

图5 Fe/N-TiO₂表面Fe2p XPS图谱Fig.5 Fe2p XPS spectrum for the surface of Fe/N-TiO₂

的Ti2p_{3/2}电子结合能为458.4 eV,铁掺杂使Ti2p_{3/2}的电子结合能升高,这说明可能有Fe³⁺在TiO₂表面取代部分Ti⁴⁺与氧结合,使电子重排,Ti外层电子密度减小,电子结合能增大^[18]。图5为Fe2p的XPS图谱,其中710.7和722.1 eV分别是Fe2p_{3/2}和Fe2p_{1/2}结合能峰,铁在TiO₂表面附近晶格中主要是以+3价形式存在^[16]。

2.3 紫外可见光漫反射分析

对所制备光催化剂进行紫外-可见光漫反射分析,考察样品的光响应特征。图6为TiO₂、N-TiO₂以及掺杂不同含量Fe³⁺的Fe/N-TiO₂的吸收谱图,由图可见N掺杂明显提高TiO₂在可见光区内的光吸收,当Fe³⁺掺杂量在Fe/N-TiO₂中小于0.16%时,谱图没有明显变化,掺杂量到达0.45%时,Fe/N-TiO₂吸收带边已经明显向可见光区偏移,而随着铁掺杂量的增加,催化剂红移程度不断增强,Fe/N-TiO₂(0.45% Fe³⁺)可以使紫外可见光谱吸收带红移约45 nm。

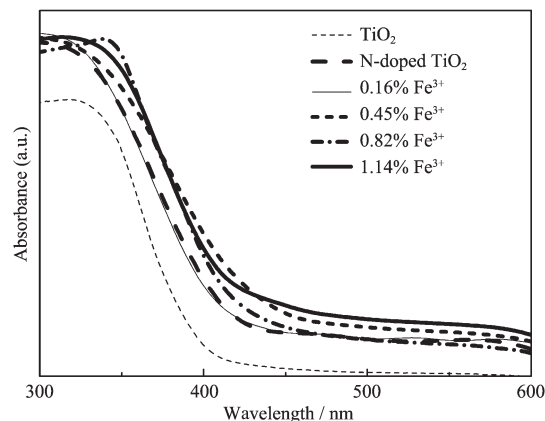


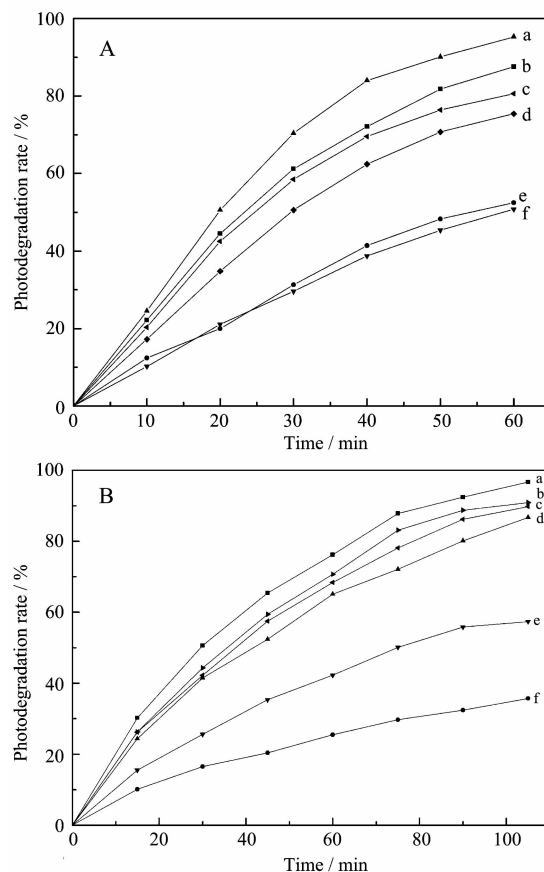
图6 样品的紫外可见吸收光谱

Fig.6 UV-Vis absorption spectra of the samples

Asahi^[1]认为N掺杂时N元素2p轨道的电子态会与O元素2p轨道的电子态混合,使TiO₂带隙变窄,光响应迁移到可见光区。同时N掺杂还会在TiO₂表面形成较稳定的氧空位,这也被认为可以增强TiO₂在可见光区的光响应^[17]。Fe³⁺/Fe²⁺的能级介于TiO₂导带和价带之间,适量掺铁能级的介入会改变电子跃迁能级,也会使吸收带边产生红移,而且Fe(III)本身就具有比TiO₂更宽的吸收带。

2.4 光催化活性测定

图7A、7B分别为在紫外灯和太阳光照射下,不同掺杂的TiO₂对亚甲基蓝溶液光催化降解试验结果。由图可知,铁、氮共掺杂在两种不同光源下均可以提高TiO₂光催化性能,其中Fe³⁺掺杂量为0.45%的Fe/N-TiO₂具有最佳的催化活性,紫外灯下约为TiO₂的2倍,太阳光下约为TiO₂的3倍。从掺杂效果来看,在紫外光下,氮掺杂并没有明显提高TiO₂的光催化性能,但在太阳光辐照降解实验中N-TiO₂

A: Under UV-light B: Under sunlight (a) 0.45% Fe³⁺; (b) 0.82% Fe³⁺; (c) 1.14% Fe³⁺; (d) 0.16% Fe³⁺; (e) N-TiO₂; (f) TiO₂图7 不同TiO₂光催化降解亚甲基蓝溶液Fig.7 Photocatalytic degradation of methylene blue solution for different TiO₂

的优势体现的非常明显,这与吸收光谱保持了一致,说明氮掺杂的作用只在于增加对可见光的吸收;而铁掺杂在两种情况下都可以明显改进 TiO_2 的光催化效率。 Fe^{3+} 的 d 轨道未满、易变价,可以捕获光电子,也可以捕获空穴 Fe^{4+} [18-20]。因此,适量铁掺杂除了对 TiO_2 光吸收能力有一定增强外,还可以降低电子和空穴的复合几率,从而提高光催化性能。但当 Fe^{3+} 掺杂量过高时, Fe^{3+} 在 TiO_2 中浓度增大,成为电子和空穴复合的中心,反而造成光催化能力的下降。在太阳光照射下,氮掺杂效应与铁掺杂效应协同作用,共同提高 TiO_2 的光催化活性,催化剂催化活性顺序为 $\text{TiO}_2 < \text{N-TiO}_2 < \text{Fe/N-TiO}_2$ 。

3 结 论

先使用三乙胺制备 N 掺杂 TiO_2 , 再通过吸附和热处理使 TiO_2 表面附近晶格掺入少量 Fe^{3+} , 制备出 Fe/N-TiO_2 。N 掺杂进入 TiO_2 晶格取代 O, 形成 Ti-N 结构, 减小 TiO_2 的带隙, 使 TiO_2 在可见光区具备了光催化活性; 适量的铁掺杂降低了电子和空穴的复合几率, 提高了光催化效率, 阴阳离子掺杂 TiO_2 产生的效应协同作用, 共同提高了 TiO_2 在可见光区的光催化活性。光降解亚甲基蓝试验表明: 在太阳光下, 双掺杂后的 TiO_2 大幅度提高了光催化性能, 可以使亚甲基蓝染色剂迅速褪色。

参考文献:

- [1] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. *Science*, **2001**, **293**: 269~271
- [2] Umebayashi T, Yamaki T, Itoh H. *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, **81** (3):454~546
- [3] Sakthivel S, Kisch H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, **42**(40): 4908~4911
- [4] Choi W, Termin A, Hoffmann M R. *J. Phys. Chem.*, **1994**, **98** (51):13669~213679.
- [5] YAN Peng-Fei(闫鹏飞), WANG Jian-Qiang(王建强), JIANG Xin(江 欣), et al. *Cailiao Kexue Yu Gongyi (Materials Science and Technology)*, **2002**, **10**(1):28~31
- [6] HUA Nan-Ping(华南平), WU Zun-Yi(吴遵义), DU Yu-Kou(杜玉扣), et al. *Wuli Huaxue Xuebao (Chinese J. Phys. Chem)*, **2005**, **21**(10):1081~1085
- [7] Wei Huiying, Wu Yousshi, Lun Ning, et al. *J. Mater. Sci.*, **2004**, **39**(4):1305~1308
- [8] Ohno T, Miyamoto Z, Nishijima K, et al. *Appl. Catal. A*, **2006**, **302**:62~68
- [9] Gole J L, Stout J D, Burda C, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**:1230~1240
- [10] Nakamura R, Tanaka T, Nakato Y. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**:10617~10620
- [11] Sato S, Asahi R, Morikawa T, et al. *Science*, **2002**, **295**:626~627
- [12] Long R Q, Yang R T. *J. Catal.*, **2000**, **194**:80~90
- [13] Chen X B, Burda C. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**:15446~15449
- [14] WANG Yong-Qiang(王永强), YU Xiu-Juan(于秀娟), SUN De-Zhi(孙德智), et al. *Wuli Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2006**, **22**(7):1349~1446
- [15] Sanjines R, Tang H, Berger H, et al. *J. Appl. Phys.*, **1994**, **75**: 2945~2951
- [16] Jiang Hongbo, Gao Lian. *Mater. Chem. Phys.*, **2002**, **77**:878~881
- [17] Ihara T, Miyoshi M, Iriyama Y, et al. *Appl. Catal. B*, **2003**, **42**: 403~409
- [18] Catastini C, Sarakha M, Mailhot G, et al. *The Science of the Total Environment*, **2002**, **298**:219~228
- [19] Moser J, Cratzel M, Galay R. *Helv. Chim. Acta.*, **1987**, **70**: 1596~1560
- [20] Beydoun D, Amal R, Low G, et al. *J. Nanoparticle Res.*, **1999**, **1**:439~458