

可见光响应的铁掺杂 TiO_2 中空微球的制备及其光催化性能

常 琳 刘晶冰* 王金淑 张文熊

(北京工业大学材料学院, 北京 100124)

摘要: 以聚苯乙烯微球作为模板, 水溶性过氧化钛配合物作为前驱体一步合成了掺铁 TiO_2 中空微球, 并利用 XRD, SEM, TEM, XPS, UV-Vis 等测试手段对样品进行了表征。结果表明, 一步法制备的掺铁 TiO_2 中空微球以锐钛矿相存在且具有良好的中空结构, 掺杂少量铁到体系中, 改变了其电子结构, 使其吸收波长拓展到可见光区。光催化降解亚甲基蓝溶液的结果表明, 掺杂 0.75% 铁的 TiO_2 中空微球表现出更好的光催化性能。对 Fe^{3+} 影响光催化活性的机理进行了讨论。

关键词: 二氧化钛; 掺铁; 中空微球; 可见光响应

中图分类号: O614.41+1; O612

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)05-0744-05

Synthesis and Photocatalytic Activity of Visible-Light-Sensitive Fe Doped TiO_2 Hollow Microspheres

CHANG Lin LIU Jing-Bing* WANG Jin-Shu ZHANG Wen-Xiong

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

Abstract: Fe-doped TiO_2 microspheres with hollow interiors were prepared using polystyrene latex particles as the template and peroxo-titanium complex as the precursor. The resulting samples are characterized by XRD, SEM, TEM, XPS and UV-Vis. The results reveal that the Fe-doped TiO_2 hollow microspheres show pure anatase phase and have a good hollow structure. When adding a concentration of Fe into the system, the electronic structures changed and obviously enhance the absorption in the visible light region. TiO_2 hollow microspheres with 0.75% Fe dosage exhibited the superior photocatalytic activity for the decomposition of methylene blue under visible-light irradiation. The possible photocatalytic mechanism is proposed.

Key words: titania; hollow microsphere; visible-light-sensitive photocatalyst; Fe doping

0 引 言

TiO_2 以良好的光电性能和光化学稳定性, 使其在光电转换, 太阳能利用及光催化降解环境污染物等方面具有广阔的潜在应用前景^[1-3]。然而, 由于 TiO_2 禁带较宽, 只能被高能的紫外光激发, 因此, 为了使 TiO_2 的光响应区间向可见光方向扩展, 提高光催化效率, 人们尝试了多种改进方法, 如: 表面染料敏化, 复合半导体制备, 贵金属修饰和过渡金属离子掺杂

等^[2-4]。其中过渡金属离子掺杂无疑是提高光催化效率的重要手段。近年来, 国内外许多学者已在这方面做了大量的研究工作, 以过渡金属离子掺杂如 Fe^{3+} 、 Cr^{6+} 、 V^{4+} 等研究较为广泛。由于 Ti^{4+} 和 Fe^{3+} 的半径比较接近, 因此在进行离子掺杂的时候, 铁离子比较容易进入到 TiO_2 晶格中, 同时 Fe^{3+} 特殊的电子结构也有利于半导体光生电子的浅度捕获, 这种浅度捕获有利于光生电子-空穴对的快速移动并且有效分离, 从而会提高半导体的量子效率与光催化活性^[5-7]。大

收稿日期: 2009-11-25。收修改稿日期: 2010-02-05。

国家自然科学基金(No.50602002)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: liujingbing@bjut.edu.cn

第一作者: 常 琳, 女, 25 岁, 硕士研究生; 研究方向: 高分子/无机复合材料。

量研究结果表明铁离子的掺杂能够有效提高 TiO₂ 的光催化活性和对可见光的利用率^[8-12]。

目前,对于制备铁离子掺杂的 TiO₂ 固溶体已经有了大量报道^[9-12],但是关于制备可见光响应的铁离子掺杂 TiO₂ 中空微球并对其光催化性能进行研究的却鲜有报道。由于中空微球结构本身具有一些独特的性质,如低密度、比表面积大、良好的表面渗透性和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,使得中空微球在光催化领域有着广泛的应用前景。

本文报道了采用一步法制备可见光响应的不同浓度铁离子掺杂 TiO₂ 中空微球的过程,并研究了其光催化性能。该制备过程与传统的模板法不同,我们以带正电的聚苯乙烯微球作为模板,水溶性过氧化钛配合物(peroxo-titanium complex, PTC)作为前驱体,无需加入表面活性剂,利用模板所带的正电与前驱体所带的负电,正负电荷相互吸引一步合成二氧化钛中空微球^[13]。这种一步法制得的 TiO₂ 中空微球由于不需要煅烧过程即可实现晶化和去除模板,因此得到的中空微球结构较完整,比表面积较大,适于进行光催化性能的研究。结果表明,利用一步法掺杂适量铁离子的 TiO₂ 中空微球在可见光区域表现出了更好的光催化性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:苯乙烯(C₆H₅C₂H₃,北京化工厂),聚乙烯吡咯烷酮(PVP,北京化工厂),偶氮二异丁腈(AIBN,北京化工厂),四氯化钛(TiCl₄,天津市福晨化学试剂厂),过氧化氢(H₂O₂,北京化工厂),硝酸铁(Fe(NO₃)₃,北京化工厂),P25(德国 Degussa 化学公司),亚甲基蓝(北京化工厂)。

仪器:采用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker Advance D-8, Cu K α 辐射, $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$, 石墨单色器, 加速电压为 40 kV, 电流为 40 mA), 扫描电镜(SEM, HITACHI S-3400), 透射电镜(TEM, HITACHI H2700H), X 射线光电子能谱(XPS, 英国 VG 公司 MKII, X 光源 Mg K $\alpha=1\ 253.6\ \text{eV}$, Al K $\alpha=1\ 486.6\ \text{eV}$), 紫外-可见分光光度计(UV-Vis DRS, Shimadzu UV-3101PC, BaSO₄ 作为反射基准物)等手段进行了表征测试。

1.2 样品制备

制备铁掺杂 TiO₂ 中空微球的过程分为 3 步。第

一步,制备带正电荷的聚苯乙烯微球,具体制备方法详见文献^[14]。第二步,制备带有负电荷的 PTC 前驱体溶液。首先向浓度为 0.1 mol·L⁻¹ 的四氯化钛水溶液中滴加 2.5wt% 的氨水,以制备得到正钛酸沉淀,用二次蒸馏水多次洗涤正钛酸沉淀,以除去沉淀中的氯化铵及氨水等杂质,控制体系的 pH 值为 7.0,最后,在所制备的正钛酸沉淀中添加过量的 30% 过氧化氢($n_{\text{H}_2\text{O}_2}:n_{\text{Ti}^{4+}}=4:1$),使其转变为橙黄色透明的 PTC 前驱体溶液。第三步,以聚苯乙烯微球作为模板,制备掺杂铁 TiO₂ 中空微球。将 0.5 g PS 微球分散在 100 mL 水中,取 10 mL 透明的 PTC 前驱体,将其混合。按照 $n_{\text{Fe}}:n_{\text{Ti}}$ 为 0.0%, 0.25%, 0.5%, 0.75%, 1.0% 称取硝酸铁加入到混合溶液中。将上述混合溶液转移到 250 mL 三口瓶中,在 100 °C 条件下加热 8 h,洗涤、过滤、干燥,即可得到掺杂了不同浓度铁的铁 TiO₂ 中空微球。

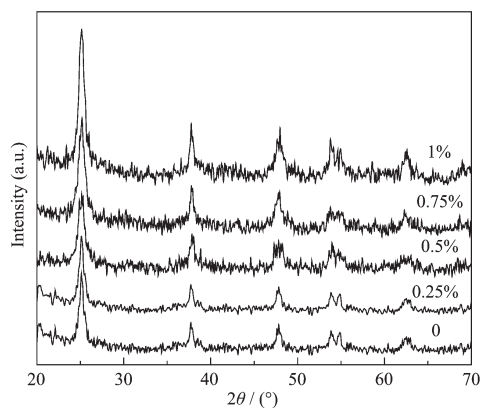
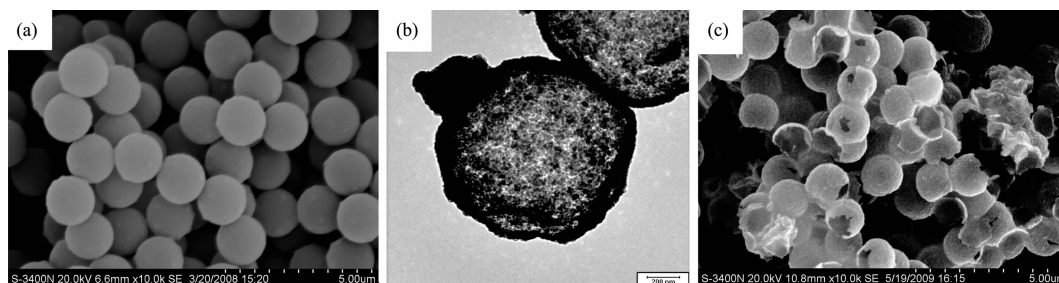
1.3 光催化性能测定

用功率为 500 W 波长为 400~780 nm 的卤灯作为可见光光源,以亚甲基蓝作为降解对象来考察掺铁 TiO₂ 中空微球样品的可见光光催化活性,在同等试验条件下与纯 TiO₂ 中空微球和 P25 进行对比。具体实验步骤为:将浓度为 10 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的亚甲基蓝溶液 100 mL 置于烧杯中,加入 0.1 g TiO₂ 中空微球样品,构成悬浮体系,在室温下进行搅拌,反应开始后每隔 30 min 取样一次,用 7205 型紫外-可见分光光度计在波长 664 nm 处测定亚甲基蓝的吸光度,以确定其浓度。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

不同掺铁量 TiO₂ 中空微球的 XRD 图如图 1 所示。从图 1 中可以看出掺杂不同浓度 Fe³⁺ 的样品都是以锐钛矿相存在,这说明我们在较低温度下成功制得了晶化的掺铁二氧化钛中空微球。图中没有观察到铁的衍射峰,一方面是由于铁的掺杂量较小,另一方面,Fe³⁺ 的半径是 0.064 nm,略小纯 TiO₂ 中沿着 *c* 轴方向有的一个通道(0.077 nm),且 Ti⁴⁺ 半径是 0.068 nm^[14],这样 Fe³⁺ 就可以沿着 *c* 轴方向扩散进入并替代 TiO₂ 晶格中的 Ti⁴⁺。由于 Fe³⁺ 和 Ti⁴⁺ 离子大小的不同,导致 TiO₂ 晶格也会出现一些变形。由图中也可看出掺杂不同铁离子浓度的样品的 XRD 图虽大致图形相同,但不同样品的峰也存在着轻微的不同。

图 1 不同掺铁量 TiO_2 中空微球的 XRD 图Fig.1 XRD patterns of TiO_2 hollow microspheres with various Fe doping concentrations图 2 (a)聚苯乙烯微球 SEM 照片;(b)掺杂 0.75%Fe 的 TiO_2 中空微球 TEM 照片;(c)SEM 照片Fig.2 (a) SEM images of polystyrene microspheres, (b)TEM images and(c) SEM images of TiO_2 hollow microspheres doped with 0.75% Fe

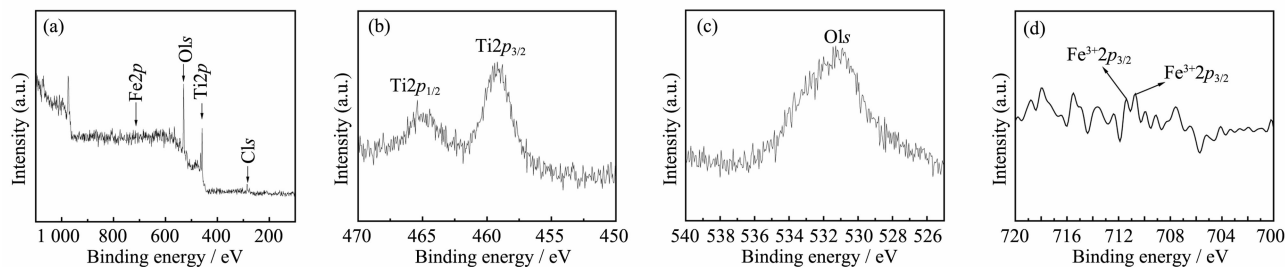
2.3 XPS 分析

图 3(a)XPS 测试结果表明 0.75%Fe/ TiO_2 中空微球表面主要由 Ti、O、Fe 和 C 4 种元素组成。其中 C 元素主要来源于测试过程中 XPS 仪器本身的油污染碳或 PS 残留的剩余碳。由图 3(b)可以看出 $\text{Ti}2p$ 峰都对称地分布于 464.8 eV($2p_{1/2}$)和 458.9 eV($2p_{3/2}$)左右,说明 Ti 元素主要是以 +4 价存在。图 3(c)中位于 530.9~531.2 eV 的峰代表表面羟基或缺陷氧化物键中的氧,催化剂表面的羟基被认为是影响光催化活性的关键因素。催化剂表面的羟基可以捕获光生

2.2 形貌分析

利用 SEM 和 TEM 对所制备的聚苯乙烯(PS)模板和中空微球进行了表征。图 2a 为合成的 PS 模板微球,可以看出,所得到的 PS 模板球为单分散球形,表面光滑且尺寸比较均匀。图 2b、c 分别为制备得到的 TiO_2 中空微球的 TEM 及 SEM 图,从图 2b 中可以观察到用一步法合成的 TiO_2 微球是中空结构的,显然被 TiO_2 包覆之后的中空微球表面比较粗糙,并在微球表面形成了一层壳。中空球的直径约为 1.2 μm ,其中壳层厚度约为 20~30 nm。在图 2c 中,可以从破碎的微球形貌进一步证实所制备的微球确为中空结构,这与 TEM 所得的结果相吻合。

空穴,而生成氧化能力较强的 $\cdot\text{OH}$ 自由基,它是光催化反应中主要的氧化剂,因此,催化剂表面的羟基含量增多,有利于 $\cdot\text{OH}$ 自由基的生成,有利于量子化效率的提高,从而使催化剂的催化活性得到有效提高。图 3(d)为 0.75%Fe/ TiO_2 中空微球的 $\text{Fe}2p_{3/2}$ XPS 能谱图,从图中看出 $\text{Fe}2p_{3/2}$ 的特征峰很微弱,这是由于掺杂浓度较低造成的,图中位于 710.7 eV 的峰是源于 Fe_2O_3 的峰值,而 711.4 eV 的峰值则是源于样品表面的 Fe^{3+} [15]。

图 3 0.75% Fe/ TiO_2 中空微球各元素的 XPS 图谱Fig.3 XPS spectrum of 0.75% Fe/ TiO_2 hollow microspheres

2.4 紫外-可见漫反射分析

图4为不同掺铁量 TiO₂ 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400 nm 范围内的吸收明显是因为 TiO₂ 固有的吸收特性决定的。没有掺杂的 TiO₂ 中空微球吸收边约为422 nm,根据吸收边估算其带隙约为2.94 eV,小于纯 TiO₂ 固体的本征带隙(3.2 eV),这一点说明 TiO₂ 中空微球本身的结构特点会一定程度上延长其吸收的范围。而当掺铁之后的 TiO₂ 中空微球吸收边与没有掺杂的 TiO₂ 中空微球相比,其光响应范围向可见光区域的扩展很大,并且随着掺铁量的增加,逐渐增强。当掺铁量达到0.75%时,得到的吸收边最大约为561 nm,相应的其带隙约为2.2 eV。这说明掺铁 Fe³⁺有利于 TiO₂ 中空微球对可见光的吸收,有利于电荷载流子的产生,进而提高光催化活性。

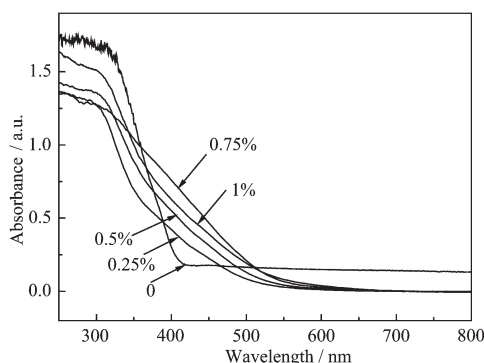


图4 不同掺铁量 TiO₂ 中空微球紫外-可见漫反射光谱

Fig.4 Whole UV-Vis DRS spectra of TiO₂ hollow microspheres doped with different Fe amounts

2.5 光催化结果分析

如图5所示,纯 TiO₂ 中空微球及掺铁的铁 TiO₂ 中空微球在可见光下表现出良好的光催化性能。并且随着掺铁量的增加光催化性能先增强,后下降,当掺铁量为0.75%时其光催化性能最好,其光催化降解效率是 P25 的3.3倍。根据以往报道,我们知道 TiO₂ 中空微球在可见光下具有的高催化活性与其独特的中空结构有很大关系,但考虑到本文中 Fe³⁺在 TiO₂ 中空微球中进行掺杂对于光催化活性的影响,提出了以下可能的光催化机理。

根据能级图,可以发现:Fe³⁺/Fe²⁺的能级与 TiO₂ 的导带(CB)比较接近,当光生电子产生以后会很快流向 Fe³⁺/Fe²⁺能级而被 Fe³⁺捕获;而 Fe³⁺/Fe⁴⁺的能级与 TiO₂ 的价带(VB)比较接近,可以将光生空穴捕获,这样,掺杂的 Fe³⁺不仅可以充当光生电子的临时

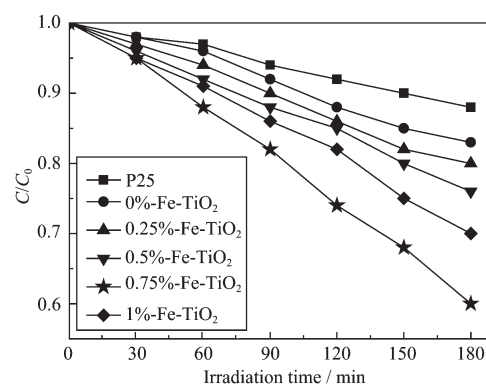


图5 不同掺铁量的 TiO₂ 中空微球和 P25 的光催化性能比较

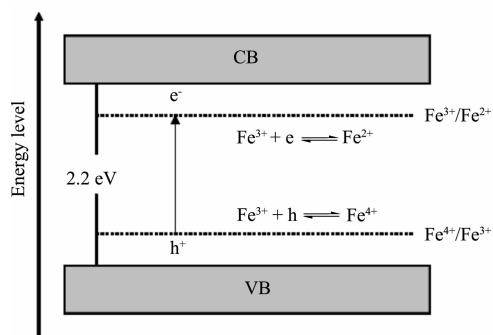
Fig.5 Comparison of the photocatalytic activity of TiO₂ hollow microspheres obtained with different Fe dosage and P25

捕获中心,而且充当了光生空穴的捕获中心,这样就有效的使电子和空穴分离,延长载流子的寿命。此外,由于 Fe³⁺是 3d⁵ 的电子结构,处于半满高自旋的稳定状态,使得掺杂的 Fe³⁺在 TiO₂ 中空微球中更加稳定存在,因此 Fe²⁺和 Fe⁴⁺会很容易的释放捕获的电子和空穴而生成 Fe³⁺,随后电子和空穴对会跃迁到催化剂的表面来氧化和降解甲基蓝分子,最后完成光催化的过程。

当然 Fe³⁺的掺杂有一最佳浓度,当掺杂离子浓度较小时,半导体中没有足够的载流子捕获陷阱,效果不明显。然而,掺杂过多的 Fe³⁺也不利于催化剂的光催化效率。在我们目前实验中,当 Fe³⁺的掺杂浓度高于0.75%,光催化活性就会明显降低。这是由于当掺杂浓度过大,半导体中捕获位间的距离将会降低,从而使电子-空穴对重新复合的几率增加,此时 Fe³⁺反而成为间接的光生电子-空穴对的复合中心而使光催化效率降低。

另一方面,相比较于纯 TiO₂ 中空微球和 P25,掺杂 Fe³⁺的 TiO₂ 中空微球能有效地增强其在可见光区域的吸收能力,是由于 Fe-O-Ti 键的形成会使 TiO₂ 的导带和 Fe³⁺的 d 轨道相重叠,而导致 TiO₂ 样品的禁带宽度从 2.94 eV 减小到 2.2 eV。同时,从 Fe³⁺到 Fe²⁺和从 Fe³⁺到 Fe⁴⁺间的电子转移也会导致可见光的吸收增强。

图6为 Fe³⁺掺杂 TiO₂ 中空微球导致较高催化活性的机理示意图。如图6所示,首先,结合能为 3.2 eV 的 TiO₂ 不能在可见光的照射下有效的产生足够的光生电子和空穴对。而当 Fe³⁺掺杂进 TiO₂ 形成 Fe-O-Ti 键时,Fe³⁺的 d 轨道和 Ti 重叠的部分会导

图 6 铁掺杂 TiO_2 中空微球的光催化原理示意图Fig.6 Scheme for the photocatalytic mechanism of Fe-doped TiO_2 hollow microspheres

致 Fe- TiO_2 中空微球的禁带宽度从 3.2 eV 减小到低于 3.2 eV。相比较于纯 TiO_2 中空微球和 P25,降低禁带宽度的 Fe- TiO_2 中空微球在可见光的照射下更容易产生电子-空穴对。如图 6 所示,部分电子和空穴会被 Fe^{3+} 捕获而分别形成 Fe^{2+} 和 Fe^{4+} ,这样可以有效地延长载流子的寿命。因此,更多的光生电子和空穴会有机会跃迁到催化剂的表面进行氧化和降解亚甲基蓝。价带中的空穴是很好的氧化剂而导带中的电子是很好的还原剂,这些氧化还原的过程最终就能有效地提高其光催化效率。

3 结 论

本文中掺铁的 TiO_2 中空微球在低温下利用一步法制得,制备方法简单方便。制得的掺铁 TiO_2 中空微球以锐钛矿相存在,且具有良好的中空结构。掺铁促使 TiO_2 中空微球其吸收波长向可见光区域拓展,即其对可见光部分利用有所提高,这对利用太阳能具有现实意义。通过降解甲基蓝溶液可以看出,掺杂 0.75% 的 TiO_2 中空微球表现出更好的光催化性能,这是由于掺杂铁离子之后其电子结构发生了

变化。

参考文献:

- [1] Mor G K, Shankar K, Paulose M, et al. *Nano Lett.*, **2006**,**6**(2):215-218
- [2] Lyon L A, Hupp J T. *J. Phys. Chem. B*, **1999**,**103**(22):4623-4628
- [3] CAO Jiang-Lin(曹江林), WU Zu-Cheng(吴祖成), LENG Wen-Hua(冷文华), et al. *J. Zhejiang Univ.(Zhejiang Daxue Xuebao)*, **2006**,**40**(4):642-646
- [4] HE Jing(何 静), JIANG Wei-Hui(江伟辉), YU Yun(于 云), et al. *Chinese J. Inorg. Mater.(Wuji Cailiao Xuebao)*, **2005**,**20**(3):713-719
- [5] Navio J A, Testa J J, D jedjeian P, et al. *Appl. Catal. A*, **1999**,**178**(2):191-203
- [6] Navio J A, Colon G, Macias M, et al. *Appl. Catal. A*, **1999**,**177**(1):111-120
- [7] Litter M I. *Appl. Catal. B*, **1999**,**23**(2/3):89-114
- [8] SU Bi-Tao(苏碧桃), SUN Jia-Xing(孙佳星), HU Chang-Lin(胡常林), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.(Wuli Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(8):1561-1566
- [9] BAO Nan(包 南), LIU Feng(刘 峰), ZHANG Feng(张 锋), et al. *J. Func. Mater. Dev.(Gongneng Cailiao Yu Qijian Xuebao)*, **2008**,**14**(2):462-466
- [10] Deng L X, et al. *Catal. Lett.*, **2009**,**129**(3/4):513-518
- [11] Zhang X W, Lei L C. *Mater. Lett.*, **2008**,**62**(6/7):895-897
- [12] Ghorai T K, Biswas S K, Pramanik P. *Appl. Sur. Sci.*, **2008**,**254**(22):7498-7504
- [13] WU Zhuan-Liang(吴专良), ZHI Jin-Fang(只金芳). *Acta Phys.-Chim. Sin.(Wuli Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(8):1173-1177
- [14] Cheng X J, Chen M, Wu L M, et al. *Langmuir*, **2006**,**22**(8):3858-3863
- [15] DiCastro V, Ciampi S. *Surf. Sci.*, **1995**,**331-333**:2940-2990