

## 掺杂 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 对吸附相反应技术制备 $\text{TiO}_2$ 的形貌和光催化性能的影响

王 挺<sup>1</sup> 吴礼光<sup>\*,1</sup> 蒋 新<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 浙江工商大学环境科学与工程学院, 杭州 310012)

(<sup>2</sup> 浙江大学化学工程与生物工程学系, 杭州 310027)

**摘要:** 利用吸附相反应技术制备得到了掺杂不同浓度的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的  $\text{TiO}_2$  复合光催化剂。通过透射电子显微镜(TEM)、紫外可见光谱和 X 射线衍射(XRD)研究不同掺杂浓度对  $\text{TiO}_2$  形貌和结晶过程的影响, 并利用 3 种波长光源下的甲基橙光降解实验考评了各个复合光催化剂的催化活性。结果表明, 掺杂后复合光催化剂中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  分散性较好较均匀。在  $\text{TiO}_2$  紫外可见吸收光谱中由于  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的掺杂而出现了红移, 而且随着掺杂浓度增加红移越来越明显, 复合光催化剂的禁带宽度也越来越小。在焙烧过程中无定形  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  或  $\text{Fe}^{3+}$  进入了  $\text{TiO}_2$  的晶格结构, 从而抑制了  $\text{TiO}_2$  的结晶过程。半导体禁带宽度的减少以及  $\text{TiO}_2$  结晶过程的抑制作用, 都导致紫外光下复合光催化剂催化活性的降低。但  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的掺杂也使得复合光催化剂在可见光区出现了一定的光催化活性。

**关键词:** 吸附相反应技术;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  掺杂;  $\text{TiO}_2$ ; 光降解; 甲基橙

中图分类号: O643.36; O614.41+1; O614.81+1; TQ03

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)08-1477-06

## Influence of $\text{Fe}_2\text{O}_3$ Doping on Morphology and Photocatalytic Activity of $\text{TiO}_2$ Prepared by Adsorption Phase Synthesis

WANG Ting<sup>1</sup> WU Li-Guang<sup>\*,1</sup> JIANG Xin<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>College of Environmental Science and Engineering, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou, 310012, China)

(<sup>2</sup>Department of Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

**Abstract:**  $\text{TiO}_2$  photocatalysts doped with  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  were prepared by adsorption phase synthesis (APS). The influence of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  concentration on morphology and crystallization of  $\text{TiO}_2$  was explored by TEM, UV-Vis and XRD. The activities of these photocatalysts were evaluated by photodegradation of methyl-orange irradiated under three wavelengths of light. The results suggest that the distribution of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in composite photocatalysts is homogeneous. Red shifts appear in UV-Vis absorption of  $\text{TiO}_2$  after  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  doping and the red shift becomes obvious with increasing, in concentration of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , thus leading to decrease in the band gap of composite photocatalysts. Due to the entry of amorphous  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  or  $\text{Fe}^{3+}$  into lattice structure of  $\text{TiO}_2$ , the crystallization of  $\text{TiO}_2$  is restricted. Both the decrease of band gap and the restriction on  $\text{TiO}_2$  doped with  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  would depress the activity of photocatalysts when irradiated at two wavelengths of UV light. However,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  doping also leads to a certain activity of photocatalysts under visible light.

**Key words:** adsorption phase synthesis; doping of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;  $\text{TiO}_2$ ; photodegradation; methyl-orange

## 0 引 言

随着全球性环境恶化的日益突出, 近 30 年来大

量光催化氧化技术的研究关注在有机化合物的矿化或者是降解<sup>[1-2]</sup>。由于具有优异催化的性能, 小粒径的  $\text{TiO}_2$  粒子, 尤其是具有量子尺寸的  $\text{TiO}_2$  粒子(粒径在

收稿日期: 2011-02-09。收修改稿日期: 2011-04-29。

国家自然科学基金(No.20806071 和 20876144)资助项目。

\*通讯联系人。E-mail: wulig64@hotmail.com

10 nm 以下) 逐渐成为半导体光催化研究的重点之一<sup>[3-4]</sup>。例如, 当  $\text{TiO}_2$  的粒径从 16 nm 减小为 8 nm 时, 其催化活性可提高 6 倍以上<sup>[5]</sup>。针对制备小粒径的  $\text{TiO}_2$  纳米粒子, 人们提出了很多研究方法。其中吸附相反应技术(Adsorption phase synthesis, APS) 是一种新型的微反应器技术, 它能有效地在较小尺度范围调控粒子粒径<sup>[6-7]</sup>。利用该技术, 作者所在的研究小组已经在纳米  $\text{SiO}_2$  的表面制备了粒径在 2~7 nm 的  $\text{TiO}_2$  粒子<sup>[8-9]</sup>。这些小粒径、高分散的  $\text{TiO}_2$  粒子在降解甲基橙水溶液和气相甲苯中表现出了较高的活性<sup>[10-12]</sup>。在相同条件下, 吸附相反应技术得到的  $\text{TiO}_2$  的光催化活性要远高于浸渍法得到的催化剂<sup>[10]</sup>。在甲苯的降解过程中, 吸附相反应技术得到的光催化剂的活性也略高于商用 P25 光催化剂<sup>[12]</sup>。

然而  $\text{TiO}_2$  具有较宽的能带(金红石型 3.2 eV, 锐钛矿型 3.0 eV) 和较窄的吸收光谱, 其受光激发产生的截流子(光生电子和空穴) 往往非常容易复合<sup>[13-14]</sup>。人们已经提出了很多抑制截流子复合来提高  $\text{TiO}_2$  光催化活性的方法, 如贵金属沉积<sup>[15]</sup>, 半导体耦合<sup>[16]</sup> 以及金属离子掺杂<sup>[17]</sup> 等。其中半导体耦合不仅能有效的抑制截流子复合而且可以拓宽  $\text{TiO}_2$  的吸收光谱, 从而得到广泛关注。半导体耦合中采用的大多是具有宽吸收光谱带的半导体<sup>[18]</sup>, 如  $\text{CdS}$  (2.5 eV),  $\text{CdSe}$  (1.7 eV) 以及  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (2.2 eV) 等。考虑到对环境的友好因素以及半导体本身的稳定性等原因,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  往往是  $\text{TiO}_2$  半导体耦合研究中最受关注的氧化物之一<sup>[19-20]</sup>, 掺杂了  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的  $\text{TiO}_2$  复合光催化剂不仅催化活性有所提高, 而且其吸收光谱也可达到可见光区域的波长范围。

本工作在前期工作的基础上<sup>[10-12]</sup>, 首先选择了光催化降解甲基橙和气相甲苯反应中, 活性最高催化剂的制备和焙烧条件。进一步设计了不同浓度  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  掺杂的  $\text{TiO}_2$  复合光催化剂的制备实验, 研究不同浓度的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  加入对吸附相反应技术得到  $\text{TiO}_2$  粒径等形貌、吸收光谱以及结晶过程的影响, 并结合紫外和可见 3 种波长光源下的甲基橙光降解反应, 考评了掺杂了  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的加入对  $\text{TiO}_2$  光催化活性的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 的制备

取 0.5 g 亲水性、大比表面积的纳米级载体  $\text{SiO}_2$ , 200 mL 无水乙醇, 1.5 mL 去离子水和不同量的  $\text{NaOH}$  置于三口烧瓶中, 在不同温度下搅拌吸附、

反应。由于  $\text{SiO}_2$  的选择性吸附作用, 其表面逐渐形成富集了  $\text{NaOH}$  的吸附水层。在吸附达到平衡后, 加入不同浓度的硝酸铁乙醇溶液(50 mL)。硝酸铁扩散到碱性氛围的吸附水层中, 进行反应形成  $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{SiO}_2$  (反应时间 2 h)。而后将得到的  $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{SiO}_2$  重新分散于 200 mL 乙醇中, 加入 1.5 mL 水, 待吸附平衡后加入 50 mL 钛酸丁酯(2.15 g) 的乙醇溶液, 钛酸丁酯在吸附水层中, 通过水解、缩聚反应在吸附层中形成  $\text{TiO}_2$  得到  $\text{TiO}_2/\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{SiO}_2$ 。反应 5 h 后, 经过多次离心、再分散、洗涤并烘干, 最后 700 °C 焙烧 5 h, 得到各个  $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  样品。

### 1.2 光降解甲基橙实验

称取 0.28 g 吸附相反应技术制备的  $\text{TiO}_2$  纳米复合光催化剂, 量取 40 mL 浓度为  $4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的甲基橙溶液, 40 mL 缓冲溶液和 720 mL 去离子水, 置于带磁力搅拌的反应器中, 控制水浴温度为 30 °C, 吸附 0.5 h。吸附平衡后, 用波长为 254 和 365 nm 的紫外灯以及日光灯(30 W) 照射进行光降解, 每隔半小时进行取样, 离心分离, 取上层清液, 利用可见光分光光度计(721 型, 上海第三分析仪器厂) 测定甲基橙的吸光度(测定波长 490 nm) 并求出其浓度变化。同时进行各个波长光源照射下的空白实验, 以扣除空白实验的影响。

### 1.3 实验试剂与表征

实验试剂: 二氧化硅(平均粒径 12 nm, 比表面积  $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , Degussa 公司 AEROSIL200), 钛酸丁酯(分析纯, 常州蓝天化工厂), 无水乙醇(分析纯, 上海试剂一厂), 甲苯(分析纯, 杭州化学试剂有限公司)。

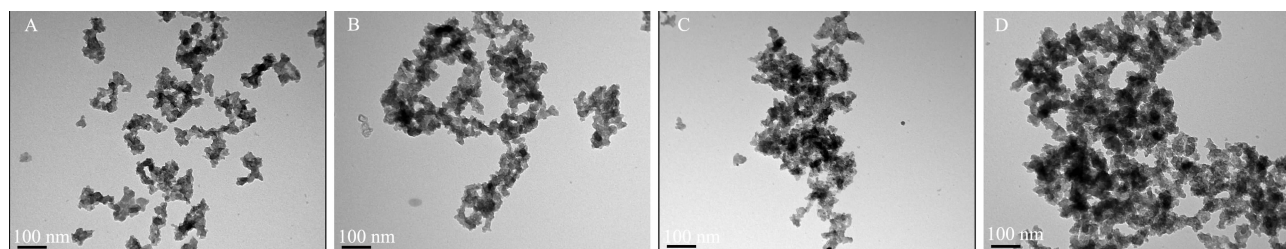
将少量样品分散在一定量乙醇中, 超声分散后取数滴滴于带有有机膜的铜网上, 待溶液挥发完全后进行 TEM 分析(工作电压 100 kV), TEM 分析采用日本的 JEOL 公司的 JEM-200CX。样品的 XRD 分析在日本 Rigaku 公司的 D/max-rA 转靶 X 射线多晶衍射仪上进行。采用  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 0.154 \text{ 06 nm}$ ), 功率为 1 600 W (40 kV × 40 mA), 采用固体探测器(Sol-X) 测量 X 射线强度, 并通过高斯方程拟合 XRD 图中  $2\theta = 45^\circ \sim 52^\circ$  的衍射峰, 利用 Scherrer 公式来计算得到  $\text{TiO}_2$  的晶粒粒径。样品的紫外可见吸收光谱测量是将样品压制成片, 在装有积分球的紫外可见光-近红外分光光度计(TU-1901, 北京普析通用仪器有限责任公司) 上进行,  $\text{BaSO}_4$  作参比, 测量范围 250~600 nm。

## 2 结果和讨论

### 2.1 TEM 形貌分析

从图 1 可以看出, 掺杂了  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的  $\text{TiO}_2$  复合粒子的形貌与未掺杂的  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  形貌没有明显的差

异, 仅仅硅胶表面的黑点和黑色的区域有所增加。这说明掺杂的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  在复合粒子中有较好的分散性。随着  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  掺杂量增加, 样品形貌中黑色区域变得略微明显。



Dopant concentration (at%): A. 0; B. 0.5; C. 1.0; d. 3.0

图 1 不同浓度  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  掺杂的光催化剂的 TEM 照片

Fig.1 TEM images for photocatalysts doped with different concentrations of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

### 2.2 紫外可见吸收光谱分析

紫外可见吸收光谱中, 300~450 nm 处的强吸收是  $\text{TiO}_2$  的吸收引起的。对比未掺杂  $\text{TiO}_2$  的吸收曲线, 可以看到  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的掺杂使  $\text{TiO}_2$  吸收波段产生了明显的红移现象, 且  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  掺杂的浓度越大, 红移现象越明显。另外, 仔细观察复合光催化剂的吸收曲线发现, 当  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的掺杂浓度超过 2.0at% 时, 样品紫外光谱图中 460~500 nm 的位置出现了非常微弱的吸收峰, 根据文献这是  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  吸收导致的。而掺杂浓度低于 2.0at% 时, 则吸收曲线里面没有出现这个峰。这也间接说明了掺杂后的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  在复合光催化剂中的分散性非常好。

根据半导体紫外可见吸收光谱的研究<sup>[10,21]</sup>, UV-Vis 谱图中通过吸收带拐点处切线(即吸收带边直线区延长线)与零吸收值水平线(Abs=0)相交, 交点的横坐标所指波长即为所测半导体的光吸收阈值  $\lambda_g$ , 并利用公式:  $\lambda_g = 1240/E_g$ , 求出半导体的禁带宽度  $E_g$  (如表 1 所示)。

表 1 的数据进一步显示, 经过  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  掺杂后,  $\text{TiO}_2$  的光吸收阈值都随之增加, 其吸收光谱也有了

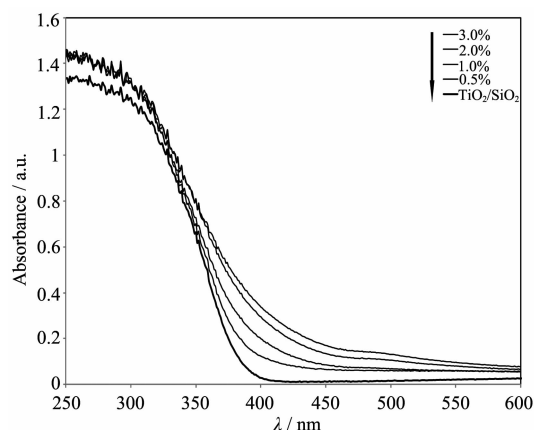


图 2 不同浓度  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  掺杂的复合光催化剂的紫外可见吸收光谱

Fig.2 UV-Vis spectra for photocatalysts doped with different concentrations of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

明显地拓宽。掺杂了 2.0at% 的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  后,  $\lambda_g$  超过了 400 nm 到达了可见光波段范围, 这说明  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  复合光催化剂具有了一定的可见光下的光催化活性。但掺杂后复合光催化剂的禁带宽度  $E_g$  有了一定的减少, 表明了复合光催化剂的光催化活性可能会

表 1  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的掺杂浓度对复合光催化剂的最大吸收波长  $\lambda_g$  和禁带宽度  $E_g$  的影响

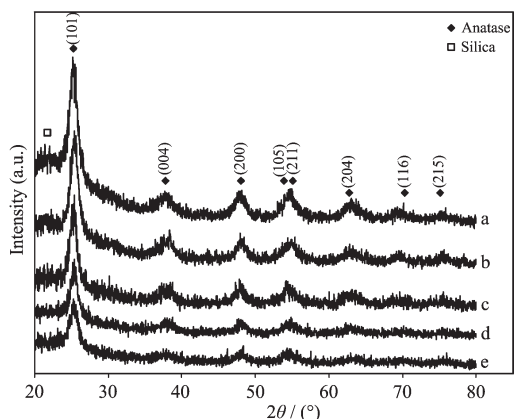
Table 1  $\lambda_g$  and  $E_g$  of photocatalysts doped with different concentrations of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

| Doping concentration / at% | $\lambda_g$ / nm | $E_g$ / eV |
|----------------------------|------------------|------------|
| 0                          | 386              | 3.21       |
| 0.5                        | 399              | 3.11       |
| 1.0                        | 401              | 3.09       |
| 2.0                        | 413              | 3.00       |
| 3.0                        | 421              | 2.95       |

比未掺杂  $\text{TiO}_2$  要有所降低。

### 2.3 XRD 分析

图 3 是不同浓度  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  掺杂后复合光催化剂的 XRD 图。由图中可以看出,掺杂后复合光催化剂的图谱中没有出现  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  或者是文献中提到的  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  等的结晶峰。结合 TEM 和 UV-Vis 光谱分析结果,作者认为吸附相反应技术得到的复合光催化剂中,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  粒径非常小且分散性良好,甚至可能以原子态级分布于  $\text{TiO}_2$  的晶格中,因此在 XRD 分析中得不到  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的结晶峰。另一方面,这也说明了复合催化剂中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  良好的分散性,从而验证了 TEM 和紫外可见吸收光谱分析中得到的结论。



Dopant concentration (at%): a. 0; b. 0.5; c. 1.0; d. 2.0; e. 3.0

图 3 不同浓度  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  掺杂的光催化剂的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of photocatalysts doped with different concentrations of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

对比未掺杂的  $\text{TiO}_2$  的 XRD 图,可以发现掺杂后复合粒子中的  $\text{TiO}_2$  也都呈现均匀的锐钛矿型结晶,但其结晶峰的强度都有不同程度地减弱,且掺杂浓度越大,减弱的越明显。根据文献中对于铁掺杂  $\text{TiO}_2$  的复合光催化剂的研究<sup>[22-25]</sup>,这可能是因为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  或者  $\text{Fe}^{3+}$  进入  $\text{TiO}_2$  晶格而导致的。由于  $\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{Ti}^{4+}$  离子半径近似,在复合光催化剂的制备和焙烧过程中较易进入  $\text{TiO}_2$  的晶格而破坏其连续结构,使得  $\text{TiO}_2$  的结晶过程得到明显地抑制。掺杂浓度越高,其进入  $\text{TiO}_2$  晶格的  $\text{Fe}^{3+}$  等越多,其抑制作用越明显。

对各个催化剂 XRD 图中的  $48^\circ$  峰高的锐钛矿峰得到半高宽,并利用 Scherrer 公式计算  $\text{TiO}_2$  的晶粒粒径(图 4)。

图 4 的结果显示,掺杂了  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  后虽然  $\text{TiO}_2$  结晶过程被明显地抑制,但其晶粒粒径变化不大,即使较高浓度的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的掺杂量下,复合光催化剂中的

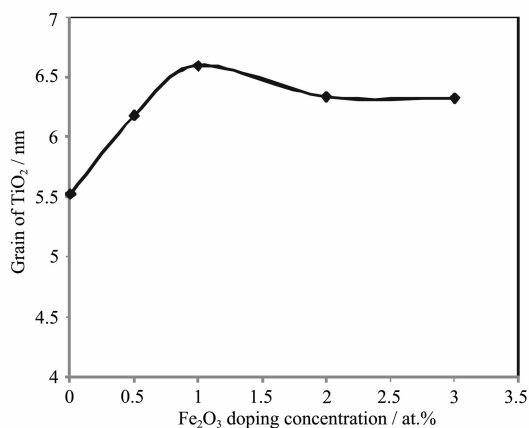


图 4  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  掺杂浓度与  $\text{TiO}_2$  晶粒粒径关系图

Fig.4 Dependence of grain size of  $\text{TiO}_2$  on dopant concentration of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

$\text{TiO}_2$  的晶粒粒径也维持在 6 nm 左右,略大于未掺杂的  $\text{TiO}_2$  的晶粒粒径。

### 2.4 短波紫外光源下(254 nm)光催化降解实验

由图 5 的短波长光源下的甲基橙降解曲线可以看出,掺杂  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  后,复合光催化剂的活性较未掺杂的  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  光催化剂的活性有明显地降低。而且随着掺杂浓度的增加,复合光催化剂的活性降低的很快,这和文献中铁掺杂提高  $\text{TiO}_2$  光催化活性的结论不一致<sup>[22-25]</sup>。为了更直观地对比各个催化剂的活性,作者将图 5 中的降解曲线进行拟合后,计算得到催化剂在 2 h 内对甲基橙的降解率(图 6)。

从图 6 可以更清楚地看出,随着  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的掺杂  $\text{TiO}_2$  的光催化活性降低的很明显,作者认为这是由

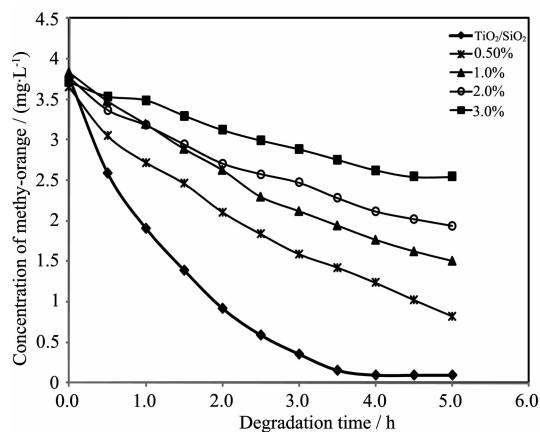


图 5 短波紫外光源下(254 nm 波长)不同浓度  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  掺杂的光催化剂降解甲基橙曲线

Fig.5 Degradation curves of methyl-orange by photocatalysts doped with different concentrations of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  under 254 nm wavelength UV-light

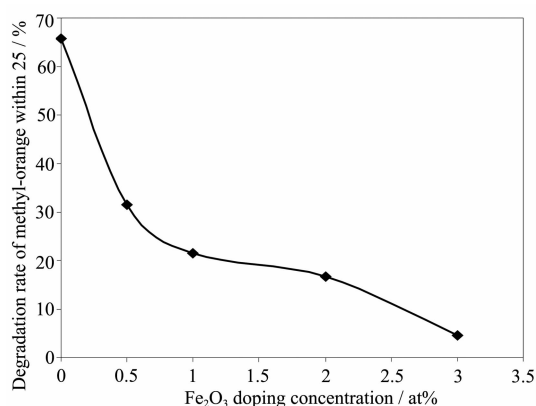


图 6 2 h 内甲基橙的降解率与光催化剂中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  掺杂浓度的关系

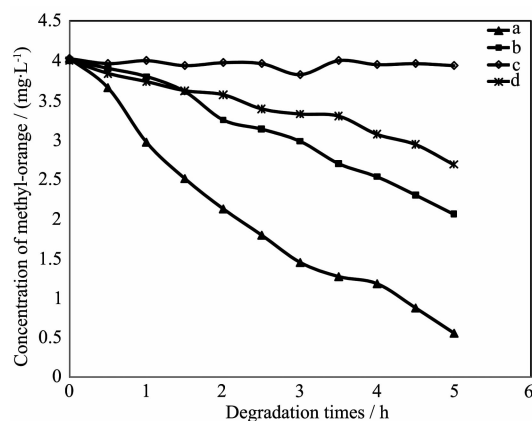
Fig.6 Dependence of concentration of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dopant on degradation rate of methyl-orange within 2 h

于吸附相反应技术得到的  $\text{TiO}_2$  结构和性能上的特点导致。根据铁掺杂的  $\text{TiO}_2$  光催化过程的研究可知<sup>[22-25]</sup>, 铁的加入对光催化活性有着截然不同的 2 种作用: 一方面铁的加入在  $\text{TiO}_2$  表面引入了一定量作为光生载流子的捕获中心的缺陷, 如  $\text{Fe}$  进入  $\text{TiO}_2$  晶格之后形成的缺陷。这就抑制光生电子和空穴的复合, 提高  $\text{TiO}_2$  的光催化活性; 另一方面,  $\text{Fe}$  的掺杂抑制了  $\text{TiO}_2$  从无定形到锐钛矿的晶型转变, 活性较高的锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  的减少又会导致其光催化活性的降低。在大部分  $\text{Fe}$  掺杂的文献中<sup>[22-25]</sup>, 第一方面对光催化的促进作用占主导地位, 因此  $\text{Fe}$  的掺杂可以较好地提高复合光催化剂的活性。

而由前期  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  光催化过程研究<sup>[10-12]</sup>可知, 吸附相反应技术得到的  $\text{TiO}_2$  粒径一般为 1~7 nm, 且高度分散在载体  $\text{SiO}_2$  的表面, 表面的晶格缺陷数量较多, 其催化活性非常高, 在气相甲苯催化中体现了优于商用 P25 催化剂的活性<sup>[12]</sup>。因此吸附相反应技术制备过程中,  $\text{Fe}$  掺杂后对  $\text{TiO}_2$  表面缺陷数量的影响不大, 也就是说  $\text{Fe}$  的加入对  $\text{TiO}_2$  光催化活性的促进作用不大。而此时掺杂对  $\text{TiO}_2$  结晶过程的抑制则大大削弱了光催化活性。掺杂的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  浓度越高, 对  $\text{TiO}_2$  结晶过程抑制作用越显著, 因而其复合光催化剂的活性降低的越明显。

#### 2.4 长波段紫外光(365 nm)和可见光(日光灯)下光催化降解实验

根据 UV-Vis、XRD 和 254 nm 波长的紫外光降解结果, 当掺杂量为 2at% 时,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的掺杂既能使得复合光催化剂的吸收光谱红移致可见光波段, 又对  $\text{TiO}_2$  的结晶过程和短波紫外光下的降解活性抑制作



a:  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  (365 nm); b: 2at%  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2/\text{SiO}_2$ (365 nm); c:  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  (daylight); d: 2at%  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2/\text{SiO}_2$  (daylight)

图 7 长波段紫外光(365 nm 波长)和可见光下(日光灯)甲基橙的降解曲线

Fig.7 Degradation curves of methyl-orange by photocatalysts under 365 nm wavelength UV-light and a daylight lamp

用较小。因此, 作者选取了 2at%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  掺杂的复合光催化剂进行长波段紫外光和可见光两个条件光降解研究, 同时进行同样条件下未掺杂的  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  的降解实验作为对比(图 7)。

由上图可以看出, 在 365 nm 波长的紫外光下, 未掺杂的  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  的活性仍高于掺杂了  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的复合光催化剂。这可能是因为当波长小于 385 nm 左右的紫外光照射下, 掺杂和未掺杂的  $\text{TiO}_2$  都能有效地被激发。因此, 复合光催化剂较小的禁带宽度以及  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的掺杂对  $\text{TiO}_2$  晶型转变的阻碍作用, 同样导致复合光催化剂的活性低于未掺杂的  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  光催化剂。但对比图 5 和图 7 可以发现, 长波段紫外光下的未掺杂  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  与掺杂  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  复合光催化剂的活性差异要小于短波段紫外光下两者的差异。

在可见光的照射下,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  掺杂的复合光催化剂有一定的光催化活性, 而未掺杂的  $\text{TiO}_2$  则不能降解甲基橙。这就说明掺杂了  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  之后, 能有效地拓宽  $\text{TiO}_2$  的光谱响应, 使复合光催化剂在可见光区具有光催化活性, 这个结果也再一次证明了光催化剂的紫外可见吸收光谱得到的结论。从图中可以看出, 文中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  掺杂的复合光催化剂在可见光光照下的光催化活性不是很高。这可能是因为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的加入抑制了  $\text{TiO}_2$  从无定形到锐钛矿型的晶型转变过程。也可能是因为实验中的光源是日光灯, 强度较弱而导致。对提高掺杂  $\text{TiO}_2$  的可见光下的催化活性还需进一步研究。

### 3 结 论

复合光催化剂的制备和焙烧过程中,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  或  $\text{Fe}^{3+}$  能够进入  $\text{TiO}_2$  的晶格结构, 所以掺杂后  $\text{TiO}_2$  形貌基本保持不变。但  $\text{TiO}_2$  连续晶格结构的破坏大大抑制了复合光催化剂中  $\text{TiO}_2$  结晶过程, 这就导致了 2 种波长紫外光照射下, 掺杂后复合催化剂的光催化活性弱于未掺杂的  $\text{TiO}_2$ 。经过  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  掺杂后,  $\text{TiO}_2$  的光吸收阈值( $\lambda_g$ )有了明显地拓宽, 当掺杂量在 2.0at.% 时,  $\lambda_g$  到达了可见光波段范围。因此, 复合光催化剂在日光灯的照射下也具有一定的光催化活性。

#### 参考文献:

- [1] WU Zhong-Biao(吴忠标), JIANG Xin(蒋新), ZHAO Wei-Rong(赵伟荣). *Principle and Application of Environmental Catalysis* (环境催化原理及应用). Beijing: Chemical Industry Press, **2006**.
- [2] Herrmann J M. *Catal. Today*, **1999**,**53**:115-129
- [3] Zhang Z B, Wang C C, Zakaria R, et al. *J. Phys. Chem. B*, **1998**,**102**:10871-10878
- [4] Kim K D, Kim H T. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2003**,**23**:833-838
- [5] Dina F, John K, David A. *J. Phys. Chem.*, **1989**,**93**:5851-5854
- [6] Dekany I, Nagy L, Turi L, et al. *Langmuir*, **1996**,**12**:3709-3715
- [7] WANG Ting(王挺), JIANG Xin(蒋新), HUANG Huan-Cong(黄焕聪). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**(7):1153-1158
- [8] WANG Ting(王挺), JIANG Xin(蒋新), WANG You-Wen(王幼文). *Chem. J. Chinese Universities(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2003**,**24**(11):1929-1932
- [9] Jiang X, Wang T. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2008**,**91**:46-50
- [10] Jiang X, Wang T. *Environ. Sci. Technol.*, **2007**,**41**:4441-4446
- [11] Wang T, Jiang X, Wu Y X. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2009**,**48**:6224-6228
- [12] Wang T, Jiang X, Wu Y. X. *Acta Phys. -Chim. Sin.(Wuli Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(5):817-822
- [13] GAO Lian(高濂), ZHENG Shan(郑珊), ZHANG Qing-Hong(张青红). *Nano-titanium Dioxide Photocatalysts and Application* (纳米氧化钛光催化材料及应用). Beijing: Chemical Industry Press, **2003**.
- [14] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, Bahneman D W. *Chem. Rev.*, **1995**,**95**:69-96
- [15] Subramanian V, Wolf E E, Kamat V P. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**,**126**:4943-4950
- [16] Vogel R, Hoyer P, Weller H. *J. Phys. Chem.*, **1994**,**98**:3183-3188
- [17] Yu J G, Xiang Q J, Zhou M H. *Appl. Catal. B*, **2009**,**90**:595-602
- [18] Fujii H, Ohtaki M, Eguchi K, Arai H. *J. Mater. Sci. Lett.*, **1997**,**16**:1086-1088
- [19] Pal B, Sharon M, Nogami G. *Mater. Chem. Phys.*, **1999**,**59**:254-261
- [20] Zhou W, Fu H G, Pan K, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**,**112**:19584-19589
- [21] Dong F, Zhao W R, Wu Z B. *Nanotechnology*, **2008**,**19**:365607 (10pp)
- [22] Zhu J F, Zheng W, He B, et al. *J. Mol. Catal. A*, **2004**,**216**:35-43
- [23] Zhou M H, Yu J G, Cheng B. *J. Hazard. Mater.*, **2006**,**137**:1838-1847
- [24] Zhou M H, Yu J G, Cheng B, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2005**,**93**:159-163
- [25] Zhu J F, Chen F, Zhang J L, et al. *J. Photochem. Photobiol. A*, **2006**,**180**:196-204