

文章编号: 1000-324X(2007)06-1070-05

燃烧合成铁掺杂 TiO_2 纳米晶的染料敏化光催化性能

赵 尹, 李春忠, 刘秀红

(华东理工大学 材料科学与工程学院超细材料制备与应用教育部重点实验室, 上海 200237)

摘 要: 采用气相扩散火焰燃烧合成铁掺杂 TiO_2 纳米晶, 研究了铁掺杂 TiO_2 纳米晶在可见光辐照下降解罗丹明 B 的活性, 探讨了可见光染料敏化光催化机理. Fe^{3+} 掺杂可显著提高 TiO_2 纳米晶的可见光催化活性, Fe^{3+} 最佳掺杂摩尔分数为 0.12%. 经过铁掺杂改性后, Fe^{3+} 的 3d 电子也可被可见光激发引发光催化反应, 从而促进整个染料敏化光催化降解过程.

关 键 词: 火焰燃烧; TiO_2 ; 纳米晶; 铁掺杂; 光催化

中图分类号: 0643 **文献标识码:** A

Photosensitized Degradation Activity of Dye by Fe-doped TiO_2 Nanocrystals Synthesize *via* Gas Combustion Flames

ZHAO Yin, LI Chun-Zhong, LIU Xiu-Hong

(Key Laboratory for Ultrafine Materials of Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, East China University of Science & Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Fe^{3+} doped TiO_2 nanoparticles were synthesized by diffusion flame method. The activity of Fe- TiO_2 nanoparticles on the photodegradation of RhB was investigated under visible light irradiation. And the photosensitized degradation mechanism was elaborated to demonstrate the improved photocatalytic activity of Fe-doped TiO_2 nanoparticles. The best of photocatalytic activity of 0.12mol% Fe^{3+} doped TiO_2 nanoparticles are attributed to the charge-transfer transition from 3d orbital of Fe^{3+} to the conduction band of TiO_2 under visible light irradiation, which can lead to effectively photocatalytic reaction.

Key words: flame combustion; titanium dioxide; nanocrystals; Fe^{3+} doped; photocatalysis

1 引言

自 1972 年 Fujishima 和 Honda 发现在 TiO_2 电极上光致分解水以来^[1], TiO_2 作为一种光催化剂引起了人们的关注, 它在光电转换、光化学合成以及气相和液相有机污染物处理等方面都显示出广阔的应用前景^[2]. 但是, TiO_2 带隙较宽的特性决定了它仅对紫外光有响应, 故对太阳光能的利用率非常低; 另外, 还存在着光生电子向氧的转移速率低以及光生载流子的复合率高等限制因素. 为克服

以上不足, 人们采用了多种手段对纳米 TiO_2 进行改性^[3-6], 例如利用染料对可见光的响应, 组成染料/ TiO_2 敏化体系, 可将 TiO_2 的光响应范围扩展到可见光区, 实现最大限度的利用可见光; 同时还可对作为环境污染物的主要来源之一的染料进行有效的脱色矿化^[7,8].

与紫外光辐照下的 TiO_2 本征光催化过程不同, 在可见光染料敏化光催化过程中, 吸收光量子并被激发的是吸附在 TiO_2 表面的染料分子, 随后激发态染料分子将光生电子注入到 TiO_2 的导带上.

收稿日期: 2006-12-12, 收到修改稿日期: 2007-01-31

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (20236020); 国家高技术研究发展计划 (2006AA03Z358); 上海市重点实验室专项 (05DZ22302, 06DZ22008); 上海市纳米科技专项 (0552nm001, 0652nm034)

作者简介: 赵 尹 (1978-), 女, 博士研究生. 通讯联系人: 李春忠. E-mail: czli@ecust.edu.cn

TiO₂ 导带上的注入电子紧接着和其表面上的吸附氧反应生成超氧自由基等活性氧物种, 并引发随后的光催化反应. 在此过程中, TiO₂ 的作用是充当光生电子的传输介质, 通过它染料分子把电子传递给 TiO₂ 表面的吸电子物种. 但在此过程中电子仍会与失去电子的染料正离子自由基发生复合, 降低体系的光催化反应效率^[9-11]. 因此光生电子的有效传递是影响整个反应效率的关键. 对 TiO₂ 进行金属离子掺杂改性将引入杂质能级和结构缺陷并导致表面态变化^[12], 将影响光生电子的传输过程, 从而影响光催化活性.

本工作采用扩散火焰燃烧合成了铁掺杂 TiO₂ 纳米晶, 研究其可见光辐照下对染料罗丹明 B 的敏化光催化降解活性, 并探讨染料敏化光催化机理, 以寻找提高 TiO₂ 敏化光催化效率的有效方法.

2 实验部分

2.1 Fe-TiO₂ 纳米晶制备

采用扩散火焰法制备铁掺杂 TiO₂ 纳米晶^[13]. 扩散火焰反应器的烧嘴单元是由三个同轴不锈钢管组成的, 内径分别为 3.0、6.0 和 10.0mm. 高纯氮气由两个气路分别通过装有 TiCl₄(钛源) 的汽化器和二茂铁(掺杂相前驱体) 的饱和器后, 携带 TiCl₄ 与二茂铁和稀释空气(2.1L·min⁻¹) 共同进入中心环. 二环和三环分别通入 1.5L·min⁻¹ 氢气和 0.8L·min⁻¹ 氧气, 以形成稳定的扩散火焰. 通过改变汽化器与饱和器的温度及载气流量来控制钛源和掺杂相的加入量. 气体流量用转子流量计计量. 燃烧合成的纳米 TiO₂ 粉体利用袋滤器收集, 副产物氯化氢用吸收塔除去. 引入稀释空气的目的是为了使火焰场更加均匀, 稀释初生颗粒, 减少其碰撞及烧结. 实验参数及样品性能如表 1 所示.

2.2 可见光催化实验

选择罗丹明 B 作为降解目标物, 考察样品在可见光辐照下光催化活性. 0.05g 纳米 TiO₂ 和罗丹明 B 水溶液(20mg/L)50mL 置于 70mL 石英试管中, 利用磁力搅拌保持体系中溶液浓度的平衡. 可见光激发光源使用的灯源为 1000W 的卤钨灯, 距试管 10cm, 并利用滤色片滤去 400nm 以下紫外光而获得. 在反应前先避光超声搅拌 30min, 使其达到吸附平衡, 然后开灯反应, 每隔 5min 取样, 离心后取上层清液测试, 使用 Shanghai 760 型紫外可见分光光度计, 测定罗丹明 B 溶液的吸光值, 衡量样品光催化活性.

2.3 测试与表征

X 射线光电子能谱(XPS)采用 PHI 5000 ESCA 光电子能谱仪, 射线源为 Mg K α ($h\nu=1253.6\text{eV}$), 用 C1s 作内标(结合能 284.6eV), 定量测定样品中的结合能; 产物中的掺杂相铁含量, 利用 TJAIRIS 1000 电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)进行分析; 紫外可见漫反射光谱测量是将样品压制成片, 在装有积分球的紫外-可见光-近红外光光度计(Varian Cary500)上进行的, 以 BaSO₄ 作为参比, 测量范围 200~800nm.

3 结果和讨论

3.1 化学组成分析

纯 TiO₂ 以及所有铁掺杂 TiO₂ 样品的电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)和 X 射线光电子能谱(XPS)分析结果见表 1. 由表 1 可以看出, 由 ICP-AES 所测出的掺杂样品的铁的含量低于 XPS 所检测的表面含量. 可能是掺杂相前驱体的金属有机化合物二茂铁和钛前驱体 TiCl₄ 在火焰合成条件下的反应速率不同, 使得掺杂相铁大部分集中在 TiO₂ 表相中.

样品 Ti 的 XPS 峰都由两个峰组成, 结合能分别为 457.9 和 463.6eV, 其中 457.9eV 峰位为 Ti⁴⁺ 2p_{3/2} 峰; 463.6eV 的峰位为 Ti⁴⁺ 2p_{1/2} 峰. 这与邹玲等人报道的纯 TiO₂ 中 Ti⁴⁺ 的结合能一致^[15]. 纯 TiO₂ 及铁掺杂 TiO₂ 纳米晶的 O1s 内核能级谱图如图 1(a) 所示. O1s 峰具有不对称性, 这种不对称性说明制备 TiO₂ 样品表面不只有一种结合状态的氧. 经过拟合解叠出两个峰位于 529.5 和 531.5eV(图 1(b)), 分别归属于晶格氧及吸附在 TiO₂ 表面羟基官能团和化学吸附水^[16]. 研究认为掺杂将对 TiO₂ 表面态特别是表面氧空位含量产生影响, 进而会影响 TiO₂ 的光催化活性^[17,18]. 故表 1 给出了由 XPS 的拟合数据计算出样品的表面氧空位含量. 由表 1 可见, 未掺杂改性的样品 A 的表面氧空位含量为 19.1%, 而对于铁掺杂量较大的样品 E, 其表面氧空位含量却增加到 23.6%, 表明铁掺杂改性增加了 TiO₂ 表面的氧空位含量. 由于气相火焰燃烧制备纳米 TiO₂ 过程是毫秒级快速反应, 故易造成制备 TiO₂ 表面含有一定量的氧空位. 而掺杂相 Fe³⁺ 的掺入使 TiO₂ 的晶格扭曲或变形, 在 TiO₂ 晶格中出现缺陷位置及产生无序性, 使得样品表面氧空位含量进一步增加.

表 1 铁掺杂 TiO₂ 纳米晶的 XPS 和 ICP-AES 组成分析Table 1 XPS and ICP-AES results of pure and Fe doped TiO₂ nanocrystals

Sample	Experimental parameters ^a		Binding energy/eV		O _L /O _H	SOV content/%	Fe	
	Ti/T	Fe/T	O _L 1s	O _H 1s			/XPS mol%	/ICP mol%
A	0.6/90	0	529.3	31.8	0.67	19.1	—	—
B	0.6/90	0.05/40	529.4	531.7	0.92	14.7	0.49	0.05
C	0.6/90	0.1/50	529.3	531.8	0.82	19.6	0.55	0.12
D	0.6/90	0.1/60	529.3	531.8	0.82	19.3	1.57	0.28
E	0.6/90	0.2/70	529.4	531.8	0.64	23.6	2.39	0.67

^aTi and Fe represent the flow of nitrogen introducing the titanium precursor and ferrocene, respectively. *T* represented the temperature of sublimation unite. O_L and O_H represent the crystal lattice oxygen and chemiadsorbed oxygen, respectively. SOV represent the surface oxygen vacancies (SOV) of TiO₂. The SOV can be estimated by using the equation^[14]: $SOV = (2 - x) / 2 \times 100\%$, where *x* is the molar ratios of O_L and Ti

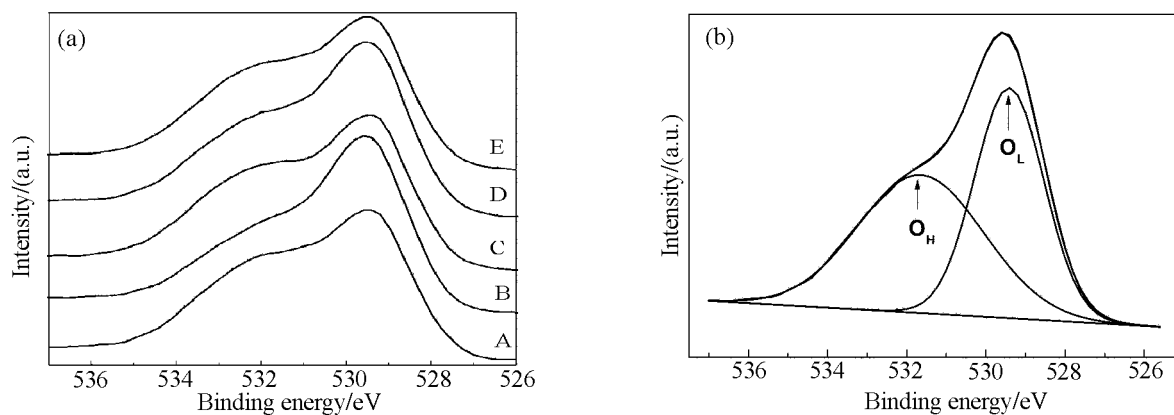


图 1 (a) 样品的 O1s 的光电子能谱图和 (b) 样品 B 的 O1s 的拟合图谱

Fig. 1 (a) O1s XPS core level spectra of different samples (b) O1s fitting results for sample B

3.2 UV-Vis 吸收光谱分析

图 2 给出了纯 TiO₂ 样品和铁掺杂 TiO₂ 样品的紫外 - 可见光区光吸收图谱. 由图 2 可见, 铁掺杂改性前后的 TiO₂ 样品在 $\lambda < 400\text{nm}$ 区域均有很强的吸收, 且光吸收强度基本相同, 这部分吸收对应于锐钛矿型 TiO₂ 的本征禁带宽度 (3.2eV). 同时发现随着 Fe 掺入量的增加, 样品在可见光区的吸收逐渐增强, 且整个吸收带边稍稍红移. 这是由于 Fe-TiO₂ 中的铁离子的 3d 轨道电子形成的 *t*_{2g} 能级位于 TiO₂ 价带的上方^[19]. 故 Fe³⁺ 离子的 3d 轨道电子可在能量较小的光激发下迁移到 TiO₂ 导带, 这样在掺杂后的谱图上反映出对纯的 TiO₂ 本征禁带的延续和拓展.

3.3 染料罗丹明 B 敏化光催化性能

图 3 给出了铁掺杂前后 TiO₂ 纳米晶在可见光辐照下, 降解 20mg/L 罗丹明 B 的光催化活性的比较. 对比可见所有 Fe-TiO₂ 样品显示了比纯

TiO₂ 高的光催化活性. 且随着掺杂量的增加, 光催化活性呈现先增加后降低的趋势. 在铁掺杂量为 0.12mol% 时, TiO₂ 纳米晶 (样品 C) 表现出最高的光催化活性; 在可见光辐照 30min 时, 对罗丹明

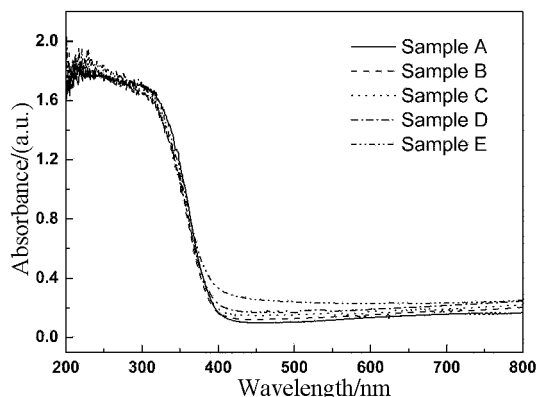


图 2 不同 Fe 掺杂量的 TiO₂ 的 UV-Vis 吸收光谱图
Fig. 2 UV-Vis absorbance spectra of the undoped TiO₂ and Fe-doped TiO₂

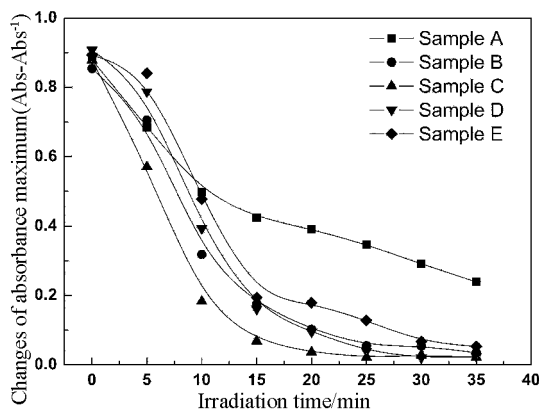
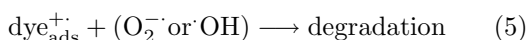
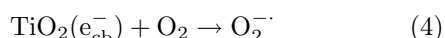
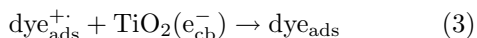
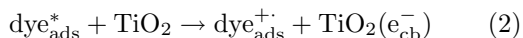
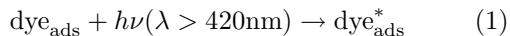


图 3 未掺杂及掺杂样品在可见光辐照下罗丹明的降解曲线

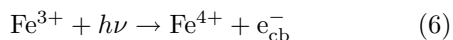
Fig. 3 Photodegradation curves of dye RhB over pure TiO₂ and Fe-doped TiO₂ under visible light irradiation

B 的降解率为 99.7%, 而未掺杂 TiO₂ 纳米晶 (样品 A) 对罗丹明 B 的降解率仅为 63.5%.

在可见光辐照下 RhB/TiO₂ 体系经历染料敏化光催化过程, 吸附在 TiO₂ 表面的染料吸收可见光后向 TiO₂ 导带注入电子, 随后注入到 TiO₂ 导带上的电子会转移到表面吸附氧上, 并生成各类活性氧物种, 进而降解染料分子. 具体机理如下^[20-22]:



Fe³⁺ 掺杂改性 TiO₂ 后, 掺杂相 Fe³⁺ 中 3d 轨道电子形成的 t_{2g} 能级位于 TiO₂ 价带的上方^[19]. 故 Fe³⁺ 离子的 3d 轨道电子可在能量较小的光激发下迁移到 TiO₂ 导带 (6 式)^[6,23], 与表面吸附氧反应生成活性氧自由基 (公式 7), 也可引发染料 RhB 的光氧化降解反应. 该反应过程会辅助染料 RhB 敏化光催化反应, 促进了染料 RhB 的降解.



值得注意的是铁掺杂量对 TiO₂ 样品的光催化活性也有影响. 这可能是由于在掺杂量较低的情况下, 掺杂相 Fe³⁺ 的 3d 电子光激发跃迁并不显著, 导致光催化活性提高不大. 而当掺杂量浓度过高时, TiO₂ 表面氧空位的含量相应地也增加 (XPS 分析结果). 氧空位的存在会在 TiO₂ 导带底部形成相应的尾带 (图 4), 而易于捕获光生电子^[24]. 氧空位对电子的捕获作用会对注入电子向其表面吸附

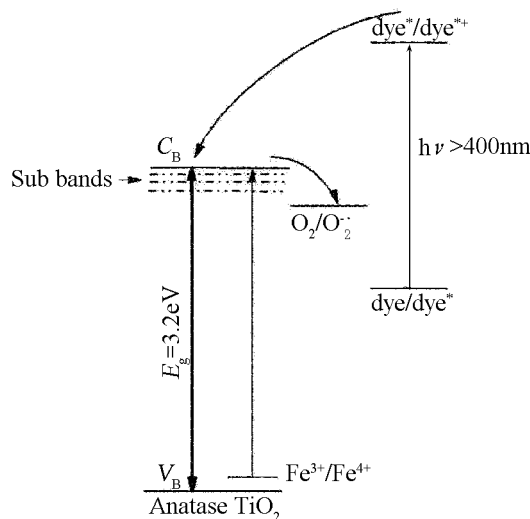


图 4 Fe 掺杂 TiO₂ 能带结构和光生载流子迁移示意图
Fig.4 Schematic illustrating the electron transfer pathway for the photodegradation of RhB on Fe-doped TiO₂ under visible light irradiation

氧转移反应 ((4) 式) 和注入电子向激发态染料转移反应 ((3) 式) 都产生抑制作用. 根据染料敏化光催化反应机理可知, 染料总的降解率是由上述两个竞争反应所共同决定的. 提高染料敏化光催化活性的关键是提高注入电子向 TiO₂ 表面吸附氧的转移反应或者抑制注入电子向激发染料转移的复合反应. 而根据 O₂/O₂⁻ (E_{O₂/O₂⁻} = -0.28V) 和 RhB/RhB⁺ (E_{RhB/RhB⁺} = -1.09V) 的 (NHE) 电位可知^[25], 注入电子向激发态染料转移的驱动力要明显高于其转移到表面吸附态 O₂ 的驱动力. 这说明反应 (4) 是整个染料敏化光催化反应的控制步骤. 虽然氧空位对光生载流子的复合反应也有抑制作用, 但其对注入电子的有效转移反应的抑制作用对整个敏化光催化过程的影响更加显著. 因此在掺杂量较高的情况下, TiO₂ 光催化活性降低.

4 结论

1. 铁掺杂影响 TiO₂ 纳米晶表面结构, 使表面氧空位含量增加; 随着 Fe 掺入量的增加, TiO₂ 纳米晶在可见光区的吸收增强, 且整个吸收带边稍稍红移.

2. 在铁掺杂量为 0.12mol% 时, TiO₂ 纳米晶表现出最高的光催化活性; 在可见光辐照 30min 时, 铁掺杂量为 0.12mol% 的 TiO₂ 纳米晶对 RhB 的降解率为 99.7%, 而未掺杂 TiO₂ 纳米晶对 RhB 的降解率仅为 63.5%.

3. 在适量掺杂条件下, Fe3d 电子的激发反应和染料 RhB 敏化光催化反应协同作用, 有效提高

了光催化活性,但多量的氧空位对可见光辐照下染料敏化光催化过程不利.

参考文献

- [1] Fujishima A, Honda K. *Nature*, 1972, **238 (5358)**: 37–38.
- [2] Goswami D Y. *J. Sol. Energ. Eng.*, 1997, **119 (3)**: 101–108.
- [3] Gao Y M, Lee W. *Mater. Res. Bull.*, 1991, **26 (12)**: 1247–1254.
- [4] San N, Hatipoglu A, Kocturk G, *et al.* *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2002, **146 (3)**: 189–197.
- [5] Siemon U, Bahnemann D, Testa J J, *et al.* *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2002, **148 (1–3)**: 247–255.
- [6] Zhu J, Zheng W, He B, *et al.* *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2004, **216 (1)**: 35–43.
- [7] Wu K, Xie Y, Zhao J, *et al.* *J. Mol. Catal.*, 1999, **144 (1)**: 77–84.
- [8] Chen C, Zhao W, Li J, *et al.* *Environ. Sci. Technol.*, 2002, **36 (16)**: 3604–3611.
- [9] Sung-Suh H M, Choi J R, Hah H J, *et al.* *J. Photochem. Photobiol. A*, 2004, **163 (1–2)**: 37–44.
- [10] Wu T, Liu G, Zhao J, *et al.* *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102 (30)**: 5845–5851.
- [11] Chen C, Li X, Ma W, *et al.* *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106 (2)**: 318–324.
- [12] Dhananjeyan M R, Kandavelu V, Renganathan R. *J. Mol. Catal. A*, 2000, **151 (1)**: 217–223.
- [13] Zhao Y, Li C Z, Liu X H, *et al.* *Mater. Lett.*, 2007, **61 (1)**: 79–83.
- [14] Jing Liqiang, Xin Baifu, Yuan Fulong, *et al.* *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110 (36)**: 17860–17865.
- [15] 邹玲, 乌学东, 陈海刚, 等. 物理化学学报, 2001, **17 (4)**: 305–309.
- [16] Yu J G, Yu H G, Cheng B, *et al.* *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107 (50)**: 13871–13879.
- [17] Stewart S J, Garcia M F, Belver C, Mun B S, *et al.* *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110 (33)**: 16482–16486.
- [18] Mair J, Nair P, Mizukami F, *et al.* *Mater. Res. Bull.*, 1999, **34 (8)**: 1275–1290.
- [19] Kiriakidou F, Kondarides D I, Verykios X E. *Cata. Today*, 1999, **54 (1)**: 119–130.
- [20] Jing L Q, Xin B F, Yuan F L, *et al.* *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110 (36)**: 17860–17865.
- [21] Chen C, Zhao W, Lei P, *et al.* *Chem. Eur. J.* 2004, **10**: 1956–1965.
- [22] Zhang Y, Xu H, Xu Y, *et al.* *J. Photochem. Photobiol. A*, 2005, **170 (3)**: 279–285.
- [23] Choi W, Termin A, Hoffmann M R. *J. Phys. Chem.*, 1994, **98 (51)**: 13669–13679.
- [24] Jing L Q, Xu Z L, Sun X J, *et al.* *Appl. Surf. Sci.*, 2001, **180 (3/4)**: 308–314.
- [25] Park H, Choi W. *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109 (23)**: 11667–11674.