

N, Fe 共掺杂 TiO₂ 纳米材料的固相合成及其对喹啉的可见光降解

刘少友^{1,2}, 唐文华², 冯庆革¹, 李举志², 孙建华¹

(1. 广西大学 化学化工学院, 南宁 530004; 2. 凯里学院 应用化学研究所, 凯里 556011)

摘 要: 采用固相反应法分别合成了铁掺杂二氧化钛(Fe-TiO₂)及氮和铁共掺杂二氧化钛(N-Fe-TiO₂)纳米材料. 并对材料进行了 XRD、SEM、UV-Vis、XPS、AAS 及全自动元素分析等技术的物相结构及元素组成表征, 同时研究了催化剂对喹啉的可见光降解性能. 结果表明, 在球形的 N-Fe-TiO₂ 纳米材料中, N 以阴离子(N³⁻)进入二氧化钛晶格, Fe³⁺以同晶取代方式占据 TiO₂ 晶格中 Ti 的位置, 紫外-可见漫反射吸收光谱红移到 600nm. N/Fe 投料比的增大有助于 N-Fe-TiO₂ 催化剂晶型的转化. 在 25℃、pH=6.5 下, 所制得的光催化材料对喹啉的可见光降解行为均具有较高的光催化活性, 并服从一级反应动力学规律, 而纯 TiO₂ 对喹啉不降解. N-Fe-TiO₂ (*n*(N₂H₄·H₂O):*n*(FeCl₃·6H₂O)=1:9)催化剂对喹啉的可见光降解速率常数比 Fe-TiO₂ 大.

关 键 词: 氮铁共掺杂; 二氧化钛; 固相反应; 喹啉; 可见光降解

中图分类号: TB34

文献标识码: A

Synthesis of N, Fe Co-doped TiO₂ Nanomaterials *via* Solid State Reaction and Their Photodegradation of Quinoline Irradiated under Visible Light

LIU Shao-You^{1,2}, TANG Wen-Hua², FENG Qing-Ge¹, LI Ju-Zhi², SUN Jian-Hua¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China; 2. Institute of Applied Chemistry, Kaili University, Kaili 556011, China)

Abstract: Fe-doped TiO₂ (Fe-TiO₂) and N, Fe co-doped TiO₂ (N-Fe-TiO₂) nanomaterials were synthesized by solid-state reaction, respectively. The textural properties of the samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), ultraviolet visible light spectroscopy (UV-Vis), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The components of the samples were determined by atomic absorption spectrum (AAS) and automatic elemental analyzer. Moreover, the photodegradation properties of quinoline irradiated under visible light on the materials were investigated. The results show that N atoms as N³⁻ states are incorporated into the lattice of TiO₂, and Fe³⁺ ions occupy the sites of Ti⁴⁺ by isomorphous replacement in the spheric shape N-Fe-TiO₂ nanomaterials. The UV-Vis absorption onset of the N-Fe-TiO₂ samples extends well into the visible region at 600 nm. Furthermore, an increase of the initial ratio of N₂H₄ · H₂O to FeCl₃ · 6H₂O enhances the phase transformation of N-Fe-TiO₂ catalysts. At 25℃, pH=6.5, the rule of pseudo-first-order reaction and excellent photocatalytic activity on the N-Fe-TiO₂ catalysts are found in the process of photodegradation of quinoline. However, quinoline can not be degraded by pure TiO₂ under visible light irradiation. The reaction rate constant of N-Fe-TiO₂ (*n*(N₂H₄·H₂O):*n*(FeCl₃·6H₂O)=1:9) catalyst is higher than that of pure TiO₂ powder.

Key words: N and Fe co-doping; titanium dioxide; solid state reaction; quinoline; visible light degradation

收稿日期: 2009-12-03; 收到修改稿日期: 2010-03-10

基金项目: 广西区教育厅研究生科研创新项目(1059330901009); 贵州省科学技术基金(黔科合丁字[2010]2006); 凯里学院自然科学基金专项基金(PG200902)

Graduate Scientific Innovation Project of Education Department of Guangxi Zhuang Autonomous Region(1059330901009); Research of Science and Technology Foundation of Guizhou Province ([2010]2006); Nature Science Foundation of Kaili University(PG200902)

作者简介: 刘少友(1970-), 男, 副教授. E-mail: lsy651204@163.com

由于 TiO_2 具有较宽的能带间隙(锐钛矿相 3.2eV, 金红石相 3.0eV), 只有在紫外光下才能显示出相对高的光催化活性和光稳定性, 国内外研究者通常以掺杂改性或敏化来扩大 TiO_2 的光响应范围, 使 TiO_2 的紫外光吸收边带尽量向可见光区域移动, 以提高吸光效率, 有效利用太阳光能. 采用水热合成法、溶胶-凝胶合成法、燃烧法等无机合成方法可以实现过渡金属铁^[1-2]、非金属氮^[3-4]、金属与非金属^[5-6]以及非金属与非金属^[7]对 TiO_2 的掺杂, 使 TiO_2 催化剂的光响应范围有所扩大, 提高工业废水中有机污染物的光降解率. 催化剂的光催化活性与其光响应范围有时并不呈正相关性, 其催化活性与制备方法紧密相关^[8].

喹啉作为一种典型的含氮杂环化合物, 广泛应用于化学化工、染料及制药行业. 喹啉及其衍生物有毒、能致癌, 能诱导人和动物有机体发生基因突变^[9], 而且具有良好的水溶性. 因此, 喹啉已成为水和土壤的污染源. 现阶段, 对喹啉的无公害化处理主要依靠大气和土壤中的假单胞菌(*Pseudomonas*)及其它一些微生物的降解^[10-11], 而微生物菌种的生存及其性能受气候与地理环境的影响, 因此开发新的化学处理方法是十分必要的. 已有报道采用氧化法及 Fe 掺杂 TiO_2 粉体辅以双氧水紫外光降解含氮杂环化合物^[12], 本工作利用固相反应合成铁掺杂 TiO_2 及铁氮共掺杂 TiO_2 光催化剂对喹啉进行可见光降解研究.

1 试验部分

1.1 试剂及材料

钛酸四丁酯(TBOT, 98%), 化学纯; 六水氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、水合肼($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 50%)、纯 TiO_2 粉体(99.99%), 喹啉均为分析纯, 购于天津市大茂化学试剂厂; 实验用去离子水自制.

1.2 材料的制备

以摩尔比 $n(\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) : n(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) : n(\text{TBOT}) = X : Y : Z$ (其中 $X+Y=Z$, $X:Y=1:9, 1:4, 3:7, 2:3, 3:2$, $Z=0.01$) 分别称取 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(X)$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(Y)$ 与 TBOT(Z)的质量, CTAB 用量按这 3 种物质总质量的 15%称取. 先将准确称量的 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 CTAB 在研钵中混合研磨 10 min, 然后将称好的 TBOT 加入, 再混合研磨 15 min, 将所得的液固相共存的红色糊状混合物移入烧杯静置 6h, 然后在 140℃的烘箱中反应 1.5h, 使之发生氧化还原反应和水解反应. 冷却到室温后, 将该固体物质研细,

多次用去离子水浸泡、洗涤, 使洗液中无 Cl^- 离子存在 (用 AgNO_3 溶液检测无白色沉淀出现). 在 105℃下烘干固体粉末后, 移入马弗炉中, 以 1℃/min 的速度升温到 550℃焙烧 5h, 自然冷却到室温研磨, 即得 N-Fe- TiO_2 红色粉体. 在相同条件下, 调整投料比, 使 $X=0$, $Y=0.002$, $Z=0.008$, 得到铁掺杂的 Fe- TiO_2 红色粉体用于对比.

1.3 材料的表征

采用德国布鲁克 D8 Advance 型 X 射线衍射仪 ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda=0.15406\text{nm}$)分析材料的物相结构, 扫描步幅为 0.02°/s, 扫描范围为 10°~70°. 采用日本 JSM-6700F 型电子扫描电镜观察催化剂的微观形态. 用 UV-3600 型紫外-可见光光谱分析仪测定材料对光的吸收情况. 采用 ESCALab 250 型光电子能谱仪测定材料的元素组成及化学价态, 结合能校正以 $\text{C1s}(284.8\text{eV})$ 为基准. 检测之前样品在 200℃、真空度为 $1 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 下脱气 3 h, 以脱除材料表面所吸附的气体. 采用德国 Vario EL III 型全自动元素分析仪与原子吸收光谱 TAS-986 型原子吸收分光光度计分别分析催化剂中 N 和 Fe 元素的原子百分组成.

1.4 光降解喹啉

采用南京胥江机电厂生产的 XPA-VII 型光化学反应器与 TU-1900 型双光束紫外-可见分光光度计来表征喹啉的光降解性能. 可见光辐射条件: 300W 金卤灯, Toshiba B-47 滤光片 ($\lambda > 410\text{nm}$, 透射率 $> 90\%$), 转速均为 750 r/min. 反应温度与喹啉水溶液的 pH 值根据需要进行调整.

按需准确称取纯 TiO_2 、Fe- TiO_2 和 N-Fe- TiO_2 催化剂样品置于 50mL 的石英管中, 并按需量取喹啉溶液各 20mL 移入石英管中, 在暗室中磁力搅拌 40min, 让催化剂与喹啉达到吸附平衡. 然后开启光源. 每隔一定时间取样检测, 每次取样 5mL. 将取得的喹啉溶液进行离心分离, 取上层清液测定其特征吸收波长 ($\lambda_{\text{max}} = 304 \text{nm}$) 处的吸光度. 检测之后, 将检测液倒回原石英管继续反应. 用相对于起始吸光度的各自变化值来反应喹啉的降解率.

2 结果与讨论

2.1 XRD 与 SEM 分析

图 1 给出了样品的 XRD 图谱, 从图 1 可知, 纯 TiO_2 和 Fe- TiO_2 为锐钛矿和金红石相混晶相. N-Fe- TiO_2 材料随 N/Fe 投料比的增大由锐钛矿逐渐向金红石相转变. Fe 掺杂及 N 和 Fe 的共掺杂都没有出现铁氧化物和单质铁的衍射峰, 但随 N/Fe 投料比

的增大, N-Fe-TiO₂ 材料的(101)晶面衍射峰有增强趋势. 当 $n(\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}): n(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})=2:3$ 时, 出现金红石相, 并随 N/Fe 值的进一步增大, 金红石相成份逐渐增多, 衍射强度降低. 这表明 N 的掺入有利于金红石相的生成. 由于 Fe^{3+} 离子半径(0.0645nm)与 Ti^{4+} 离子(0.068nm)相近, Fe^{3+} 离子在 TiO_2 中的掺杂为同晶取代^[13]. 在 TBOT 与 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 发生水解的同时, $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 水解成 NH_4^+ 吸附于 TiO_2 表面, 加热时脱水浓缩, N 进入 TiO_2 的晶格^[14], 最后在高温下形成 N 和 Fe 共掺杂的 TiO_2 . 金红石中 O^{2-} 属于六方最密堆积, 锐钛矿中 O^{2-} 属于立方最密堆积, Ti^{4+} 填充在 O^{2-} 密积的半数八面体中. 金红石相 TiO_2 的氧配位八面体通过顶角相连, 共用两条棱, 比锐钛矿 TiO_2 的氧配位八面体少两条共用棱, 因此其稳定性比锐钛矿高^[15]. 当 N 和 Fe 进入 TiO_2 晶格时, Fe^{3+} 离子取代 Ti^{4+} 造成 TiO_2 晶体结构电荷的不平衡, 净余部分正电荷; N^{3-} 占据 O^{2-} 的位置, 使 TiO_2 氧配位八面体结构产生畸变, 净余部分负电荷; 为使 N-Fe-TiO₂ 配位结构趋于稳定, 必须使净余的正负电荷相等以维持该掺杂结构的稳定. 另一方面, N^{3-} 与 O^{2-} 以及 Fe^{3+} 与 Ti^{4+} 的离子半径均相差不大, 根据 Hume-Rothery 稳定机制, N^{3-} 掺杂量的增多, 尽管有助于 Fe^{3+} 、 Ti^{4+} 离子填充在 O^{2-} 密积的半数八面体中, 使晶体配位结构更趋向稳定的金红石型转化, 但 N^{3-} 与 Fe^{3+} 的掺杂量仍受到电子浓度因素的控制. 因而 N、Fe 的掺杂量有一定限度, 使两掺杂原子百分比趋近于 1(见表 1). 图 2 为 $n(\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}): n(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 1:9$ 时 N-Fe-TiO₂ 催化剂的 SEM 照片. 从图 2 可知, 其微观形貌为类球形纳米粒子, 平均粒径主要集中在 20 ~ 40nm, 粒径尺寸分布较窄, 这将对光催化剂活性起促进作用^[16], 但纳米粒子的硬团聚较严重.

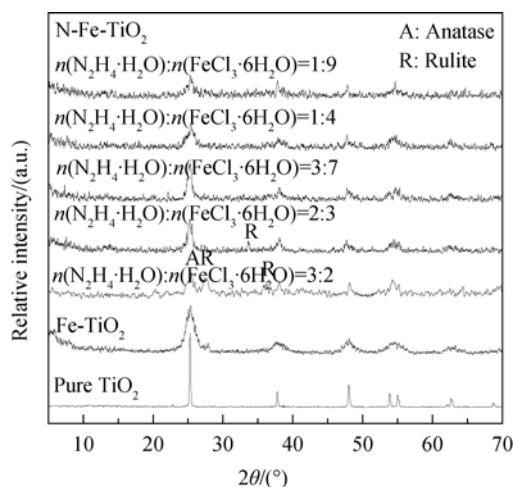


图 1 不同 TiO₂ 光催化剂的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of different TiO₂ photocatalysts

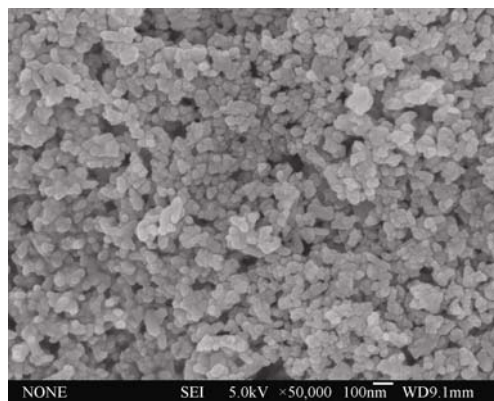


图 2 N-Fe-TiO₂($n(\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}):n(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})=1:9$)样品的 SEM 照片

Fig. 2 SEM image of N-Fe-TiO₂($n(\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}): n(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})=1:9$) sample

2.1.2 XPS 分析

图 3 是样品 N-Fe-TiO₂($n(\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}): n(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 1:9$)的 XPS 图谱, 图 3(a)中出现了 $\text{Ti}2p_{1/2}$ 、 $\text{Ti}2p_{3/2}$ 、 $\text{Ti}2s$ 、 $\text{Ti}3s$ 、 $\text{Ti}3p$ 、 $\text{O}1s$ 、 $\text{O}2s$ 、 $\text{N}1s$ 、 $\text{C}1s$ 、 $\text{Fe}2p_{3/2}$ 和 $\text{Fe}2p_{1/2}$ 谱峰. 其中 978 和 1106.0eV 谱峰分别为 O、Ti 的俄歇电子峰. 从图 3(b)可知, 样品在 713.8 和 727.0eV 处出现的 XPS 峰应为 $\text{Fe}^{3+}2p_{1/2}$ 和 $\text{Fe}^{3+}2p_{3/2}$ ^[17]. Saha 等^[18]研究表明, N 取代 TiO_2 晶格中 O 形成 O-Ti-N 键, 其 $\text{N}1s$ 的 XPS 峰为 396eV. Shinn 等^[19]认为结合能为 400eV 属于掩蔽或电子云被重叠的 Ti-N-O 键中 N 的 XPS 峰. 这在相关文献中多有体现^[20-21]. György 等^[22]在前人的研究基础上^[23]注意到 Ti-O-N 键中 $\text{N}1s$ 的 XPS 峰值只比 O-Ti-N 键所对应的 XPS 峰值高(1.7±0.2)eV. 因此, 样品在 399.6eV 出现的 XPS 峰应归属为 Ti-N-O 键中的 N(见图 3(c)). 这主要是 O 与 N 的电负性有差异, 使 $\text{O}2p$ 轨道与 $\text{N}1s$ 轨道产生部分重叠, 增加了 $\text{N}1s$ 轨道中电子的束缚, 使 Ti-N-O 键中 $\text{N}1s$ 的结合能向高能态位移. 位移值的大小因各自所处的化学微环境的不同而有所差异^[5,24]. 因此, 固相合成的 N-Fe-TiO₂ 材料中 N、Fe 的结合能与溶胶-凝胶法制备的 Fe-TiO₂ 及 Fe/N-TiO₂ 薄膜^[25]中 Fe 和 N 所显示的结合能有所不同是合理的. 因此, 材料中的 N 是以阴离子形式取代晶格 O 而进入 TiO_2 晶格的^[16]. 从图 3(d)中可知, $\text{Ti}2p_{3/2}$ 与 $\text{Ti}2p_{1/2}$ 的 XPS 峰分别为 458.5 和 464.4eV, 对应于 TiO_2 晶格 $\text{Ti}^{4+}-\text{O}$ 键. 图 3(e)中 $\text{O}1s$ 的 XPS 峰出现在 531.0eV, 说明掺杂材料中的 O 为 -2 价. XPS 峰面积的计算结果表明, 材料表面的元素 N、Fe、Ti 及 O 的原子百分比(%)分别为 1.78, 4.37, 28.24 和 65.61. 所得结果与初始投料比相比, N-Fe-TiO₂ 纳米材料中 N、Fe 及 Ti 原子

表 1 掺杂样品的组成、粒径尺寸及样品对喹啉可见光降解的表观动力学结果

Table 1 Apparent kinetic results of visible light degradation for quinoline and component and size of the samples

Samples	Percent of atom/at%		Visible light degradation		Average diameter/nm
	N	Fe	Reaction rate constant, k/min^{-1}	Correlative coefficient, R	
*N-Fe-TiO ₂ ($n(\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$: $n(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})=1:9$)	1.78	4.37	0.0104	0.997	7.4
N-Fe-TiO ₂ ($n(\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$: $n(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})=1:4$)	2.16	4.12	0.0099	0.989	8.3
N-Fe-TiO ₂ ($n(\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$: $n(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})=3:7$)	2.56	3.87	0.0080	0.995	11.7
N-Fe-TiO ₂ ($n(\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$: $n(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})=2:3$)	2.84	3.68	0.0077	0.993	12.8
N-Fe-TiO ₂ ($n(\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$: $n(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})=3:2$)	3.18	3.46	0.0066	0.985	11.2
Fe-TiO ₂	0	11.27	0.0095	0.992	10.4
Pure TiO ₂	0	0	0	0	24.6

Note: “*” stands for the result of XPS. The others are the results from the TAS and automatic elemental analyzer

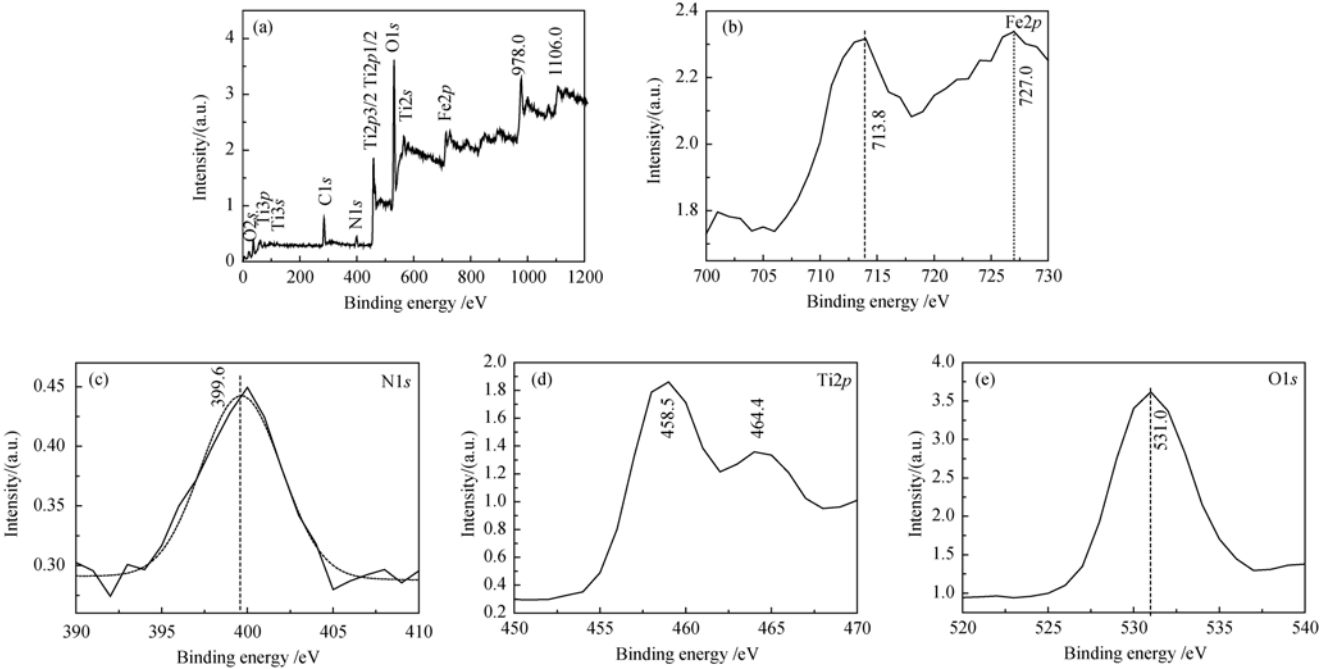


图 3 N-Fe-TiO₂($n(\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$: $n(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})=1:9$)样品 XPS 图谱

Fig. 3 XPS spectra of N-Fe-TiO₂($n(\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$: $n(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})=1:9$) sample
Survey scan spectrum (a) and high-resolution XPS spectra for Fe2p (b), N1s (c), Ti2p (d) and O1s (e)

百分比均偏低,这主要是固相反应时反应物与生成物受扩散作用的影响很大,反应物混合不均匀,使局部反应不完全而被洗涤.同时,TBOT 水解所需的自由水主要来自于六水氯化铁中的结晶水和水合肼中的配位水经机械活化(研磨)转化而来.尽管 Ti^{4+} 水解常数大于 Fe^{3+} ,但 Fe^{3+} 也有水解形成氢氧化铁的可能.因此在洗涤过程中,原处于电荷不平衡的配位缺陷与水溶液中 $-\text{OH}$ 配位,使催化剂表面的 O 增加较多,而吸附于 TiO_2 表面的 NH_4^+ ,在高温时一

部分转变为 NH_3 气体而损失. N-Fe-TiO₂ 催化剂中 N、Fe 元素组成分析结果见表 1.

2.1.3 UV-Vis DRS 图谱分析

图 4 为不同 N/Fe 投料比所得 N-Fe-TiO₂ 样品、Fe-TiO₂ 及纯 TiO₂ 的 UV-Vis 漫反射谱图.由图 4 可知,在紫外和可见光范围内,掺杂样品的吸光强度都明显大于纯 TiO₂.纯 TiO₂ 只在紫外区有较强吸收,而掺杂样品的吸收光谱发生了较大程度的红移,在可见光区有一定的吸收,并且随 N/Fe 投料比的提高,

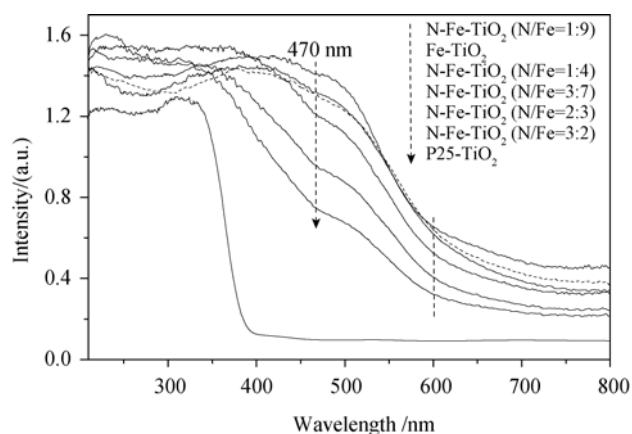


图4 样品的紫外-可见光漫反射图谱

Fig. 4 UV-Visible reflection spectra of the samples

N-Fe-TiO₂ 样品的吸光性能依次减弱. 这是因为 N 掺杂可使 N2p 轨道与 TiO₂ 晶格中 O2p 轨道发生重叠形成新的价带, 价带位置向导带位置迁移, 禁带宽度变窄, 电子在光激发下由价带跃迁到导带的能量降低, 因而发生红移. 同时, Fe³⁺与 Ti⁴⁺发生同晶取代, 产生晶格点缺陷, 在 TiO₂ 带隙中形成许多分离的杂质中间能级, 这些分离的杂质中间能级将合并成杂质能带并与 TiO₂ 的导带重叠^[26], 使光生电子跃迁到导带所需的能量比本征吸收带小, 能量较小的光子也可以激发光生电子发生跃迁, 因而表现出光响应范围增大, 光谱红移. 另一方面, Fe³⁺同晶取代造成的晶体结构电荷不平衡可由 N³⁻来补偿, 在 TiO₂ 能隙间形成浅势阱, 使 TiO₂ 能隙变窄. 从谱带形状可以看出, Fe、N 掺杂样品均存在“拐点”, 这说明掺杂样品的吸收光谱有不同的吸收边界, 相应于不同的掺杂能级^[27-28], 并通过拐点数目的多少来体现掺杂能隙的形成数量. 因此, 可以认为波长在 470nm 以下主要是由于氮掺杂引起的, 而波长在 600nm 以下主要是铁掺杂或氧化铁引起的, 波长在 600~800nm 及以上则主要是氧化铁或体系中形成色心而引起.

2.2 喹啉的可见光降解

2.2.1 空白实验

分别进行不加催化剂有光源照射与加催化剂无光源的空白实验. 结果表明, 40 min 内, 加催化剂无光源条件下喹啉的初始浓度(0.6192mmol/L)均有不同程度的降低(10%~15%), 随后喹啉的浓度却保持不变, 说明这些光催化剂对喹啉均能产生一定程度的吸附, 40 min 内催化剂的吸附基本达到平衡. 无催化剂有光源照射下, 喹啉浓度保持不变, 说明喹啉不降解.

2.2.2 喹啉水溶液特征吸收峰的确定

图 5 为 25℃时喹啉水溶液($C_0=50\text{mg/L}$)吸收光谱随 pH 值变化情况. 从图 5 可知, 在 270~400 nm 范围内, 随 pH 值的增大, 溶液在 360 nm 处的吸光强度逐渐降低; 在 300~320nm 处的双肩峰逐渐增强, 而且两肩峰呈现出“此消彼长”现象, 这可能是喹啉分子中 N 原子与溶液中的 H⁺发生电荷转移态之间的强相互作用^[29]. 当溶液中的 H⁺逐渐减少时, 这种强相互作用逐渐减弱. 这与文献[12]的结果是一致的. pH 值为 4.75~8.56, 溶液在 304 nm 处的吸收峰处于相对稳定, 而且 pH 值在 7 左右出现最大吸光值, 因此, 喹啉的可见光降解以 $\lambda_{\text{max}}=304\text{ nm}$ 处的吸光值为其浓度变化的依据.

2.2.3 喹啉的可见光降解

有机物在光催化剂表面上的降解受多种因素的影响, 且反应过程复杂. 对掺杂 TiO₂ 半导体材料来说, 其光催化性能与掺杂原子种类及其含量息息相关. 纯 TiO₂ 对喹啉的可见光催化过程见图 6, 从图 6(a)中可知, 50mg/L 的喹啉溶液在 25℃、pH=6.5 经 20min 后, 除 TiO₂ 表面对喹啉有~10%的吸附外, 喹啉浓度几乎没有变化. 尽管谱带形状在 260~280nm 处有所变化, 这可能与喹啉水溶液中没能离心分离的 TiO₂ 纳米粒子的浓度有关.

因此, 可以说纯 TiO₂ 对喹啉不降解. 对 N、Fe 掺杂 TiO₂ 样品来说, 其可见光降解过程见图 6(b). 从图 6(b)可知, 喹啉的浓度不仅依次减少, 而且吸光谱带形状发生相似的变化, 并与弱酸性条件下(图 5, pH=4.75)的谱线形状相似. 这说明 N-Fe-TiO₂ 对喹啉产生了可见光催化降解, 降解的主要产物为弱酸性物质(如 CN⁻, CO₂), 而非有 NH₄⁺的形成. 为找到具有较高催化活性的 N、Fe 共掺杂 TiO₂ 催化剂,

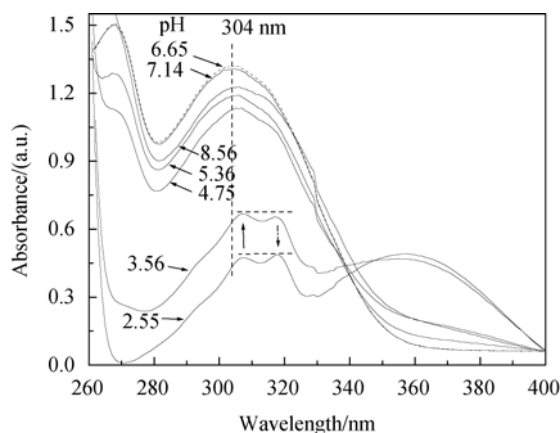


图5 不同 pH 值下等浓度喹啉水溶液的吸收光谱图

Fig. 5 Adsorption spectra of quinoline solution as a function of pH value

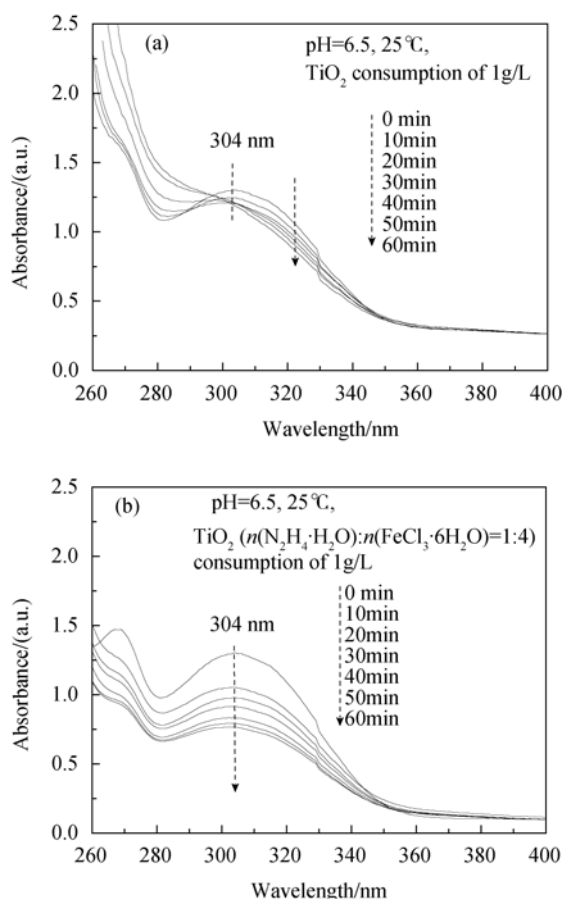


图 6 不同催化剂下喹啉吸收光谱随光照时间变化图谱
Fig. 6 Adsorption spectra of quinoline solution as a function of irradiation time using different TiO_2 photocatalysts

探讨了不同 N/Fe 投料比时所得催化剂对喹啉可见光降解反应动力学。为此, 先假设喹啉的降解为一级反应, 则其速率方程可表达为:

$$-dC/dt = kC \quad (1)$$

$$-\ln(C_t/C_0) = kt \quad (2)$$

其中, C_0 为初始浓度, C_t 为任意时刻浓度。在喹啉初始浓度 C_0 为 0.6192 mmol/L 、催化剂浓度为 1 g/L 、 25°C 与 $\text{pH}=6.5$ 下进行可见光降解, 得到任意时刻浓度 (C_t) 与时间 (t) 的变化关系, 再以 $-\ln(C_t/C_0) \sim t$ 的关系曲线表示 (见图 7)。从图 7 可知, 所拟合的曲线为直线, 且线性相关系数 R 均大于 0.98 , 说明喹啉的降解为准一级反应, 数据结果见表 1。由于一级光催化反应的动力学常数与其光催化活性呈正相关性^[30], 因此, 从表 1 可看出, 喹啉的可见光降解的反应速率常数 k 随 N/Fe 投料比的增大而逐渐减小。这表明催化剂的光催化活性与它们的吸光强度及光响应范围呈正相关性。其中, $\text{N-Fe-TiO}_2 (n(\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}): n(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})=1:9)$ 催化剂对喹啉的可见光降解活性最高。这是因为, 一方面, $\text{N-Fe-TiO}_2 (n(\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}):$

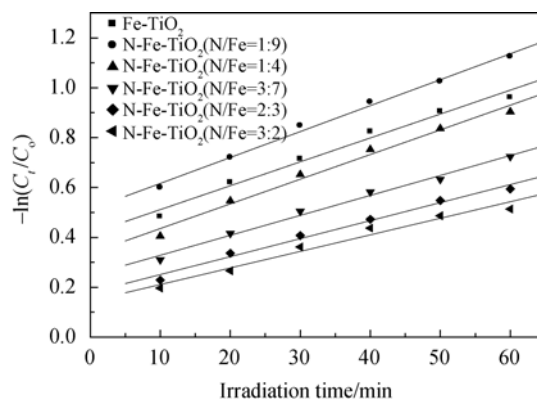


图 7 催化剂的 $-\ln(C_t/C_0)$ 与可见光辐照时间 t 的关系
Fig. 7 $-\ln(C_t/C_0)$ as a function of t on the catalysts irradiated under visible light

$n(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})=1:9$) 催化剂的粒径最小, 比表面积相对较大, 从而相对增加了催化活性位点, 使催化性能提高; 其次, 其在紫外区的吸光强度最大, 意味着光生电子和空穴具有更高的氧化还原电位, 有利于光催化活性的提高。同时, 较小 N/Fe 比, 少量 N 以阴离子形式取代晶格氧使 TiO_2 带隙变小, 有助于氧空位的形成, 而氧空位状态是催化剂吸收可见光的主要因素^[31]。因此 $\text{N-Fe-TiO}_2 (n(\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}): n(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})=1:9)$ 催化剂在可见光区对喹啉具有较高的催化活性。另一方面, 相对较多的 Fe^{3+} 离子进入 TiO_2 晶格形成电荷不平衡结构, 为保持电中性, 在掺杂体上形成空穴束缚, 降低电子-空穴的复合, 延长催化剂表面 $\cdot\text{OH}$ 的寿命, 从而提高光催化效率。其次, 极少量氢氧化铁在高温焙烧时以氧化物形式均匀分散于 TiO_2 晶格间隙中, 由于 TiO_2 的导带能级比 Fe_2O_3 的导带能级高, 光激发产生的电子可从 TiO_2 转移到 Fe_2O_3 , 空穴可从 TiO_2 转移到 N 掺杂所形成的杂质能级中, 这促进了光生电子-空穴对的有效分离, 提高可见光催化性能。随着 N/Fe 比的增大, 氧空位形成几率减少, 因而对可见光的吸收减少, 导致可见光催化活性依次降低。而 Fe 掺杂 TiO_2 尽管具有仅次于 $\text{N-Fe-TiO}_2 (n(\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}): n(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})=1:4)$ 的可见光催化活性, 这主要来自 Fe^{3+} 掺杂引起 TiO_2 带隙变窄, 以及 Fe-TiO_2 具有金红石与锐钛矿相共存结构, 光催化反应时产生混晶效应^[6,32], 使其具有较高的催化活性。

3 结论

采用固相反应法合成了铁掺杂及氮和铁共掺杂二氧化钛光催化纳米材料。N 和 Fe 均进入了 TiO_2 晶格或晶格间隙, 使紫外-可见吸收光谱发生较大红

移, 扩大了光响应范围, 并表现出很好的光催化活性. 催化剂 Fe-TiO₂ 及 N-Fe-TiO₂ 纳米材料对喹啉的可见光降解均遵循一级反应动力学规律. N-Fe-TiO₂ 催化剂的光催化活性随 N/Fe 投料比的增大, 其晶型逐步由锐钛矿相向金红石相转化, 光催化活性降低.

参考文献:

- [1] Choi W, Termin A, Hoffmann M R. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics. *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**(51): 13669–13679.
- [2] 杨波, 严治国, 钟文安. 铁离子掺杂 TiO₂ 薄膜光催化降解无水肼废水的研究. *环境保护科学*, 2009, **35**(1): 33–35.
- [3] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, *et al.* Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science*, 2001, **293**(5528): 269–271.
- [4] 刘守新, 陈孝云, 李晓辉(LIU Shou-Xin, *et al.*). N 掺杂对 TiO₂ 形态结构及光催化活性的影响. *无机化学学报*(Chinese J. Inorg. Chem.), 2008, **24**(2): 253–259.
- [5] Zhang X, Liu Q. Visible-light-induced degradation of formaldehyde over titania photocatalyst co-doped with nitrogen and nickel. *Appl. Surf. Sci.*, 2008, **254**(15): 4780–4785.
- [6] 吕媛, 倪伶俐, 杨平, 等. (LV Yuan, *et al.*) 铬和硫共掺杂二氧化钛催化剂的制备及其可见光催化性能. *催化学报*(Chinese J. Catal.), 2007, **28**(11): 987–992.
- [7] 李辉, 王金淑, 李洪义, 等(LI Hui, *et al.*). 氮硫掺杂介孔 TiO₂ 薄膜结构及其光催化性能. *无机材料学报*(Journal of Inorganic Materials), 2009, **24**(5): 909–914.
- [8] Peng T, Zhao D, Dai K, *et al.* Synthesis of titanium dioxide nanoparticles with mesoporous anatase wall and high photocatalytic activity. *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**(11): 4947–4952.
- [9] Zhu S N, Liu D Q, Fan L, *et al.* Degradation of quinoline by rhodococcus sp. QL2 isolated from activated sludge. *J. Hazardous Mater.*, 2008, **160**(2/3): 289–294.
- [10] Cui M C, Chen F Z, Fu J M, *et al.* Microbial metabolism of quinoline by comamonas sp. *World J. Micro-biol. Biotechnol.*, 2004, **20**(6): 539–543.
- [11] Wang J L, Quan X C, Han L P, *et al.* Microbial degradation of quinoline by immobilized cells of Burkholderia pickettii. *Water Res.*, 2002, **36**(9): 2288–2296.
- [12] Alexei N, John K. Parameters affecting the homogeneous and heterogeneous degradation of quinoline solutions in light-activated processes. *J. Photochem. Photobio. A: Chemistry*, 1997, **110**(2): 149–157.
- [13] 李卫华, 乔学斌, 高恩勤, 等(LI Wei-Hua, *et al.*). 3d 过渡金属掺杂 TiO₂ 纳米晶膜电极的光电化学研究. *高等学校化学学报*(Chem. J. Chinese. U.), 2001, **21**(10): 1534–1538.
- [14] Kuroda Y, Mori T, Yagi K, *et al.* Preparation of visible-light-responsive TiO_{2-x}N_x photocatalyst by a Sol-Gel method: analysis of the active center on TiO₂ that reacts with NH₃. *Langmuir*, 2005, **21**(17): 8026–8034.
- [15] 钱逸泰. 结晶化学导论, 2 版. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1999: 234–239.
- [16] 刘守新, 陈孝云, 陈曦(LIU Shou-Xin, *et al.*). 酸催化水解法制备可见光响应 N 掺杂纳米 TiO₂ 催化剂. *催化学报*(Chinese J. Catal.), 2006, **27**(8): 697–702.
- [17] 刘芬, 陈紫. 含铁化合物的 Fe2p 和 Fe3s 电子能谱研究. *分析测试技术与仪器*, 2001, **7**(3): 166–169.
- [18] Saha N C, Tomkins H G. Titanium nitride oxidation chemistry: an X-ray photoelectron spectroscopy study. *J. Appl. Phys.*, 1992, **72**(7): 3072–3079.
- [19] Shinn N D, Tsang K L. Strain-induced surface reactivity: low temperature Cr/W (110) nitridation. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1991, **9**(5): 1558–1562.
- [20] Gole James L, Stout John D, Burda Clemens, *et al.* Highly efficient formation of visible light tunable TiO_{2-x}N_x photocatalysts and their transformation at the nanoscale. *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**(4): 1230–1240.
- [21] György E, Pérez del Pino A, Serra P, *et al.* Surface nitridation of titanium by pulsed Nd: YAG laser irradiation. *Appl. Surf. Sci.*, 2002, **186**(1/4): 130–134.
- [22] György E, Pérez del Pino A, Serra P, *et al.* Depth profiling characterisation of the surface layer obtained by pulsed Nd: YAG laser irradiation of titanium in nitrogen. *Surf. Coat. Technol.*, 2003, **173**(2/3): 265–270.
- [23] Lu F H, Feng S P, Chen H Y, *et al.* The degradation of TiN films on Cu substrates at high temperature under controlled atmosphere. *Thin Solid Films*, 2000, **375**(1/2): 123–127.
- [24] Cong Y, Zhang J L, Chen F, *et al.* Synthesis and characterization of nitrogen doped TiO₂ nanophoto-catalyst with high visible light activity. *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**(19): 6976–6982.
- [25] 黄东升, 曾人杰, 陈朝凤, 等(HUANG Dong-Sheng, *et al.*). 铁氮共掺杂二氧化钛薄膜的亲水性能. *物理化学学报*(Acta Phys-Chim. Sin.), 2007, **23**(7): 1037–1041.
- [26] Kim D H, Hong H S, Kim S J, *et al.* Photocatalytic behaviors and structural characterization of nanocrystalline Fe-doped TiO₂ synthesized by mechanical alloying. *J. Alloys Compd.*, 2004, **375**(1/2): 259–264.
- [27] Dvoranová D, Brezová V, Mazúr M, *et al.* Investigations of metal-doped titanium dioxide photo catalysts. *Appl. Catal. B: Environmental*, 2002, **37**(2): 91–105.
- [28] 刘昭麟, 崔作林, 张志. Cr³⁺ 掺杂纳米 TiO₂ 结构相变及光谱特征. *功能材料*, 2005, **36**(9): 1404–1408.
- [29] Damir A, Wang S F, Chen X D, *et al.* Excited state localization and delocalization of internal charge Transfer in branched push-pull chromophores studied by single-molecule spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**(16): 5742–5743.
- [30] Antonelli D M, Ying Y J. Synthesis of hexagonally packed mesoporous TiO₂ by a modified sol-gel method. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, **34**(18): 2014–2017.
- [31] Rusu C N, Yates J T. Defect sites on TiO₂ (110) detection by O₂ photodesorption. *Langmuir*, 1997, **13**(16): 4311–4316.
- [32] Hurum D C, Agrios A G, Gray K A, *et al.* Explaining the enhanced photocatalytic activity of degussa P25 mixed-phase TiO₂ using EPR. *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**(19): 4545–4549.