

文章编号:1000-582X(2004)11-0074-03

# Fe<sup>3+</sup> 掺杂对纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜光催化降解苯酚活性的影响\*

付川<sup>1,2</sup>, 祁俊生<sup>1</sup>, 蔡杭锋<sup>2</sup>

(1. 重庆三峡学院化工系, 重庆 万州 404000; 2. 重庆大学化学化工学院, 重庆 400030)

**摘要:**通过溶胶-凝胶法制备纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜, 在制备过程中分别掺杂一定量的 Fe<sup>3+</sup>。以高压汞灯做光源, 用制得的纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜对苯酚作光催化降解实验, 结果表明: 掺杂 Fe<sup>3+</sup> 的纳米 TiO<sub>2</sub> 催化剂光催化性能明显提高。并探讨了 Fe<sup>3+</sup> 掺杂浓度和 pH 值对光催化的影响。

**关键词:** 纳米二氧化钛; Fe<sup>3+</sup>; 光催化降解; 苯酚

**中图分类号:** X788

**文献标识码:** A

随着全球工业的发展, 大量的有毒物质进入到水和土壤里, 人类本已有限的水资源受到日益严重的污染。清除水体中的有毒物质, 如酚类有机物、农药、表面活性剂等已成为环保领域的一项艰巨的任务。但通常的水处理技术方法大多是针对排放量大、浓度高的污染物, 对于水体中浓度低、难以转化的有机污染物的净化还很困难。而近年来逐渐发展起来的纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化降解技术被广泛认同为解决这一问题的有效手段, 而成为环境领域备受关注的研究方向<sup>[1]</sup>。

为了提高纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化的效率, 国内外研究者采用了多种方法<sup>[2-3]</sup>对纳米 TiO<sub>2</sub> 进行了改性, 根据文献<sup>[4-5]</sup>对纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化机理和催化剂晶体结构等理论的研究, Fe<sup>3+</sup> 的掺杂可在纳米 TiO<sub>2</sub> 晶格中引入缺陷位置或改变结晶度, 从而影响电子与空穴的复合, 提高催化效率。本研究在纳米 TiO<sub>2</sub> 制备过程掺杂 Fe<sup>3+</sup> 实现了光催化活性的较大提高。

## 1 实验部分

### 1.1 纳米 TiO<sub>2</sub> 催化薄膜的制备

室温下, 将钛酸丁酯与一半的无水乙醇(作为分散剂), 少量聚乙二醇(造孔剂)配成 A 液, 将乙醇、乙酸、少量盐酸以及新制的碳酸铁配成 B 液。将 B 液逐滴滴加 A 液中, 强力搅拌, 形成均匀透明的溶胶。用硝酸、乙醇洗净玻璃载片, 将载片垂直浸渍于溶胶中, 以 5 cm/min 的速度匀速提拉制得薄膜, 待凝胶化以后放入马弗炉中, 先在 100℃ 加热 2 h, 然后匀速升温到

550℃ 加热 5 h, 缓慢冷却, 得到 TiO<sub>2</sub> 催化膜。

### 1.2 光催化氧化降解反应

将苯酚标准贮备液稀释到一定的浓度。在自制的一端封口的石英玻璃反应器中加入 50 mL 的苯酚溶液, TiO<sub>2</sub> 催化膜置于容器中央。以高压汞灯作光源, 灯距离石英玻璃反应器 4 cm。用空气泵向溶液通空气数分钟后, 待 TiO<sub>2</sub> 催化膜与溶液充分吸附时, 开启光源。在反应过程中, 每隔一定时间取样一次, 用 4-氨基安替吡啉比色法测定苯酚的吸光度, 计算降解率。降解率  $\eta$  的计算方法为:

$$\eta = \frac{A - A_0}{A_0} \times 100\%, \text{ 其中: } A \text{ 为苯酚溶液的初始吸光度, } A_0 \text{ 为反应后的吸光度。}$$

### 1.3 检测方法与仪器

将制得的 TiO<sub>2</sub> 催化膜用 SX-40 型扫描电镜观测催化剂的型貌, 催化剂的晶型用 BDX3200 型 X 射线衍射仪进行测定。用 UV8500 型紫外分光光度计测定 TiO<sub>2</sub> 催化剂降解苯酚后溶液的吸光度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的 SEM 和 XRD 研究

将制得的 TiO<sub>2</sub> 催化膜在 500℃ 热化处理后, 经喷金导电化处理, 用 SX-40 型扫描电镜观测催化剂的型貌, 从 TiO<sub>2</sub> 催化膜的 SEM 图(图 1)可知催化膜表面 TiO<sub>2</sub> 粒子呈晶粒状, 粒径在纳米级, 由于溶胶化过程

\* 收稿日期: 2004-06-08

基金项目: 重庆市自然科学基金资助项目(渝科 20020067); 重庆市教委基金资助项目(021101)

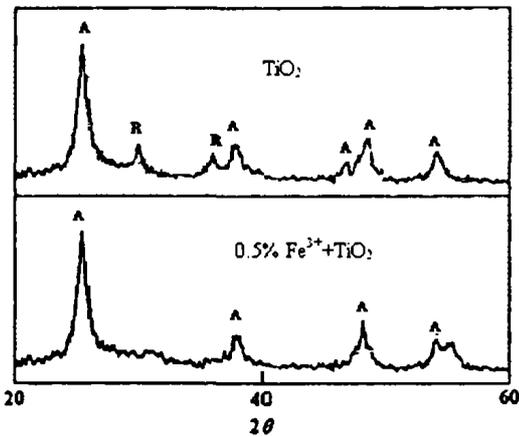
作者简介: 付川(1974-), 男, 重庆人, 重庆三峡学院讲师, 硕士, 主要从事催化剂和材料物理化学的研究。



图 1 纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜表面的 SEM 图

中加入了聚乙二醇(助剂)起造孔剂作用,高温热化后,膜表面产生了大量气孔,气孔的引入会增大催化剂的比表面,从而增强光催化活性。图 1、图 2 加入聚乙二醇的分子量分别为 3 000、6 000,SEM 图显示加入的聚乙二醇分子量越大,薄膜中产生气孔的孔径越大,越利于光催化反应的进行。

图 2 为 550 °C 热处理温度下制得的未掺杂 TiO<sub>2</sub> 和掺杂 0.5% Fe<sup>3+</sup> 的催化剂的 XRD 图,从 XRD 图可以



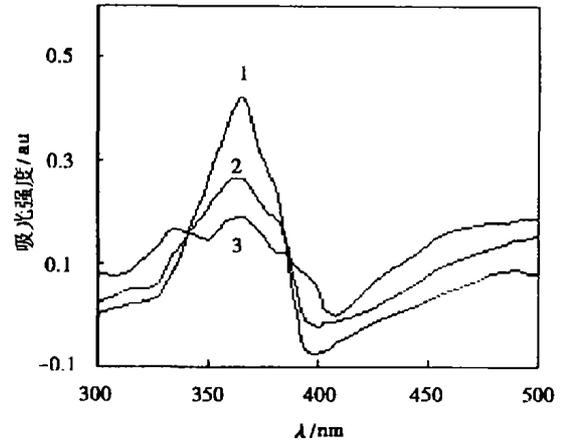
A. 锐钛矿;R. 金红石

图 2 掺杂前后 TiO<sub>2</sub> 的 XRD 图

看出,未掺杂的 TiO<sub>2</sub> 在 550 °C 热处理温度下有主要为锐钛矿型,有少量金红石型存在。掺杂 0.5% Fe<sup>3+</sup> 的催化剂经 550 °C 焙烧后,Fe<sup>3+</sup> 以 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的形式存在,XRD 图没有出现明显的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 特征峰,这说明 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在催化剂中分散性较好,以无定形态存在。同时掺杂 0.5% Fe<sup>3+</sup> 后没有观察到金红石相的相应的衍射峰,这可以认为 Fe<sup>3+</sup> 的掺杂延缓了锐钛矿向金红石的转变,这对于 TiO<sub>2</sub> 的光催化性能是有利的。

### 2.2 掺杂 Fe<sup>3+</sup> 对光催化性能的影响

图 3 为不同掺杂量的 TiO<sub>2</sub> 催化剂降解苯酚后溶液的 UV - VIS 吸收光谱,从图中可以看出在相同的反应条件下,不同催化剂都在同一位置出现了吸收峰,且没有新的吸收峰出现,说明苯酚被催化降解。掺杂了 Fe<sup>3+</sup> 的催化剂最大吸收峰的降低,说明苯酚浓度降低,掺杂 Fe<sup>3+</sup> 增强了 TiO<sub>2</sub> 催化剂的光催化活性。同时由图中 2、图 3 吸收的降低峰可以看出不同的掺杂量对光催化活性有影响。



1. TiO<sub>2</sub>; 2. 0.02% Fe<sup>3+</sup> - TiO<sub>2</sub>; 3. 0.05% Fe<sup>3+</sup> - TiO<sub>2</sub>

图 3 不同掺杂量的 TiO<sub>2</sub> 催化剂

### 降解苯酚的紫外吸收光谱

Fe<sup>3+</sup> 掺杂在 TiO<sub>2</sub> 催化剂中经高温焙烧后以 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的形式均匀分散在催化剂表面,由于能带位置的不同,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的存在有利于 TiO<sub>2</sub> 表面光生电子和空穴的分离,而光生电子是直接决定催化剂催化能力的重要因素。图 4 为 TiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 能带位置关系图<sup>[6]</sup>,从图 4 可以看出,TiO<sub>2</sub> 的价带为 3.2 eV 高于 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的价带 2.2 eV,这使得光生电子可以从 TiO<sub>2</sub> 激发到 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 导带,而空穴仍留在 TiO<sub>2</sub> 的价带,这种光生电子的迁移有利于电子与空穴的有效分离,从而提高催化剂的光催化活性。

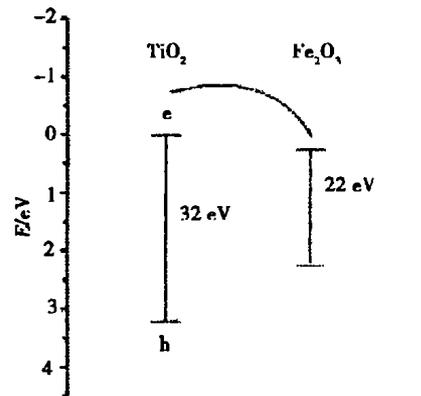


图 4 TiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 能带位置关系图

### 2.3 Fe<sup>3+</sup> 掺入量对苯酚光催化降解率的影响

从图 3 可以看出不同掺杂量对光催化苯酚的活性有影响,制备不同掺杂量的催化剂并在同样条件下进行光催化降解实验,在 pH 值为 6.5,反应 3 h 后测定光催化降解率,实验结果如图 5,结果表明:随着催化剂中掺杂 Fe<sup>3+</sup> 量的增加,苯酚降解率增大,但当增大到一定值时,降解率出现减小趋势。这证明掺杂在 TiO<sub>2</sub> 的 Fe<sup>3+</sup> 量存在一个最佳值,掺杂量过低,捕获电子或空穴的浅势阱数量不够,光生电子 - 空穴不能有效分离。掺杂量过大,使得金属粒子可能成为电子 -

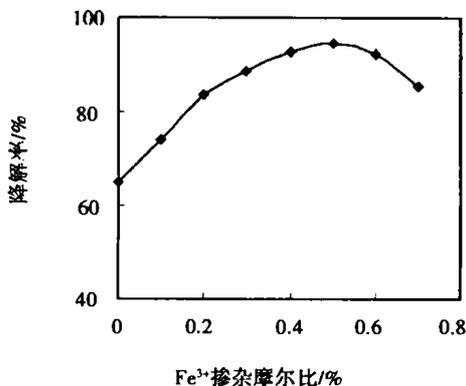


图5  $\text{Fe}^{3+}$  掺入摩尔浓度对苯酚光催化性能的影响  
空穴的复合中心,增大电子与空穴的符合几率。本实验研究表明,0.5% (摩尔配比)的  $\text{Fe}^{3+}$  掺杂  $\text{TiO}_2$  对苯酚的光催化活性最好,降解率在3 h可达94.6%。

#### 2.4 pH 值对光催化性能的影响

在不同的 pH 值下对苯酚进行光催化降解实验,考查反应3 h后未掺杂的  $\text{TiO}_2$  和0.5%  $\text{Fe}^{3+} - \text{TiO}_2$  对苯酚的降解率。结果如图6,未掺杂的  $\text{TiO}_2$  催化剂

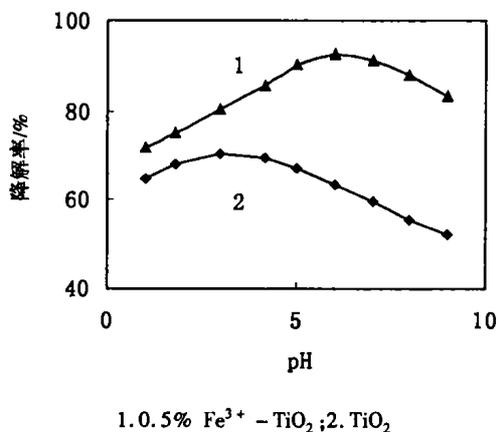


图6 pH 值对  $\text{TiO}_2$  光催化性能的影响  
1. 0.5%  $\text{Fe}^{3+} - \text{TiO}_2$ ; 2.  $\text{TiO}_2$

在 pH 值为3左右催化活性最好,而掺杂0.5%的  $\text{Fe}^{3+}$  的  $\text{TiO}_2$  催化剂却在 pH 值为6~7时催化活性最好。

### 3 结论

1) 由  $\text{Fe}^{3+}$  掺杂纳米  $\text{TiO}_2$  催化剂对苯酚的光催化降解作用明显增强。

2)  $\text{TiO}_2$  催化剂中  $\text{Fe}^{3+}$  的掺杂量存在一个最佳值,在本研究中0.5%的  $\text{Fe}^{3+}$  掺杂  $\text{TiO}_2$  对苯酚催化降解率可达94.6%。

3) pH 值对于光催化反应有一定影响,在本研究中,掺杂  $\text{Fe}^{3+}$  的催化剂光催化降解苯酚的适宜 pH 值为6。

#### 参考文献:

- [1] MASAKAZU ANPO. Utilization of  $\text{TiO}_2$  photocatalysts in green chemistry [J]. Pure & Applied Chemistry, 2001, 72(7): 1265-1270.
- [2] 刘畅,暴宁钟,杨祝红,等. 过渡金属离子掺杂改性的  $\text{TiO}_2$  光催化性能研究进展[J]. 催化学报,2001,22(2):215-218.
- [3] 王传义,刘春艳,沈涛. 半导体光催化剂的表面修饰[J]. 高等学校化学学报,1998,19(12):2013-2019.
- [4] CATHERINE BLOUNT M, JOHN L. Falconer, Characterization of Adsorbed Species on  $\text{TiO}_2$  after Photocatalytic Oxidation of Toluene[J]. Journal of Catalysis, 2001,200(1):21-33.
- [5] VERONICA VAMATHEVAN, HELEN TSE, ROSE AMAL, et al. Effects of  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Ag}^+$  ions on the photocatalytic degradation of sucrose in water[J]. Catalysis today, 2001, 68(1-3): 201-208.
- [6] PARRA S, MALATO S, PULGARIN C. Maleic acid photocatalytic degradation using Fe -  $\text{TiO}_2$  catalysts Dependence of the degradation mechanism on the Fe catalysts content[J]. Applied catalysis B environmental, 2002,36(2):131-144.

## Effect of $\text{Fe}^{3+}$ -doping on Photocatalytic Activating of $\text{TiO}_2$ Thin Film for Degradation of Phenol

FU Chuan<sup>1,2</sup>, QI Jun-sheng<sup>1</sup>, CAI Hang-feng<sup>2</sup>

(1. Department of Chemical Engineering, Chongqing Three Gorges College, Wanzhou Chongqing, 404000, China;

2. College of Chemical Engineering and Technology, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

**Abstract:** The transition metal ion-doped  $\text{TiO}_2$  film are prepared with Sol-Gel method, and the effects of doping different metal ions on the ability of  $\text{TiO}_2$  in photocatalyzing degradation of phenol are studied. The results show that doping of  $\text{Fe}^{3+}$  in  $\text{TiO}_2$  nanoparticles made photocatalytic efficiency increase, the effects of concentration of doped ions on photocatalytic performance are discussed.

**Key words:**  $\text{TiO}_2$  nanoparticles;  $\text{Fe}^{3+}$ ; photocatalytic degradation; phenol

(编辑 张革)