

[文章编号] 1004-0609(2002)06-1304-05

不同掺铁方式对 TiO_2 薄膜光催化活性的影响^①

梁园园^{1, 2}, 李新军¹, 王良焱¹, 李芳柏^{1, 3}, 柳 松², 张 琦¹

(1. 中国科学院 广州能源研究所, 广州 510070; 2. 华南理工大学 应用化学系, 广州 510640;

3. 广东省农业环境与综合治理重点实验室, 广东省生态环境与土壤研究所, 广州 510650)

[摘 要] 采用溶胶凝胶工艺在普通玻璃表面制备出表面掺铁与体相掺铁的 TiO_2 薄膜。运用 SEM, XRD 和 AES 等技术研究了复合薄膜的表面特征。以光催化降解甲基橙溶液为模型反应, 表征薄膜的光催化活性。结果表明: 体相掺铁时, 薄膜的最佳 $n(\text{Fe})/n(\text{Ti})$ 为 0.12%; 表面掺铁时, 薄膜的最佳 $n(\text{Fe})/n(\text{Ti})$ 为 1.5%。表面掺铁薄膜的最佳光催化表观速率常数比体相掺铁的最佳值要高 1.5 倍。并从载流子分离效率等方面进行了机理探讨。

[关键词] 表面掺铁; 体相掺铁; 二氧化钛薄膜; 光催化活性

[中图分类号] O 643

[文献标识码] A

TiO_2 作为一种半导体光催化剂, 在过去的 20 多年中, 得到了广泛而深入的研究^[1~4]。 TiO_2 薄膜光催化剂由于具有良好的化学稳定性与机械强度, 在众多领域中具有广泛的应用前景^[5~7], 特别是 1997 年 Fujishima^[1] 发现光催化剂薄膜有自洁防雾的功能, 更引起了人们的广泛关注。然而, TiO_2 仍存在着光催化效率不高的问题, 制备出高光催化活性的 TiO_2 薄膜愈来愈成为目前研究的重点。

常用的提高 TiO_2 催化活性的方法包括在半导体表面加载贵金属^[8~10]、复合其它金属氧化物^[11] 或掺金属离子等。掺金属离子 Fe^{3+} , Mo^{5+} , Ru^{3+} , Os^{3+} , Re^{5+} , V^{4+} 和 Rh^{3+} , 可以大大改善 TiO_2 载流子分离效率^[12], 提高 TiO_2 的光催化活性。其中, 在 TiO_2 半导体中掺入 Fe^{3+} 是提高光催化活性的有效方法之一。有资料表明^[13], 在 TiO_2 中掺入 Fe^{3+} , 可以提高光催化降解氯仿的量子效率。通过 ESR 研究发现, 其在光照后由于俘获电子的关系, 增大了 Ti^{3+} 的强度。光催化降解苯酚时, 研究发现掺铁的 TiO_2 有着较高的降解效率^[14]。然而, 以上实验结果都是有关对 TiO_2 体相掺杂的粉末体系的, 采用溶胶-凝胶法制备表面掺铁的 TiO_2 光催化薄膜的研究文献并不多。本文作者制备了表面掺铁的 TiO_2 薄膜及体相掺铁的 TiO_2 薄膜, 对比两种不同掺铁方式对薄膜光催化降解甲基橙的表观速率常数的影响, 并讨论有关掺杂机理, 分析表面掺铁 TiO_2 复合薄膜光催化活性增强的原因。

1 实验

1.1 薄膜的制备

采用化学纯的钛酸正四丁酯作为主要原料, 为了延缓其强烈水解, 采用二乙醇胺作为抑制剂。在制备掺铁溶胶时, 在溶液中掺入一定量的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 。制备过程类似于文献[15]。先将钛酸正四丁酯、二乙醇胺、水与无水乙醇混合, 搅拌 1 h, 得到溶液 1。将 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于蒸馏水与剩余的乙醇中, 得到溶液 2。再在剧烈搅拌下将已移入分液漏斗中的溶液 2 缓慢滴加到溶液 1 中, 继续搅拌半小时即得到掺铁 TiO_2 溶胶。其中, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, EtOH, H_2O , $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2$ 的摩尔比为 1: 26.5: 1: 1。

掺铁薄膜采用洁净的玻璃片作基体, 以上述溶胶为前驱体, 采用浸渍提拉法制备。玻璃片在浓硝酸溶液中浸泡两天, 取出后洗净, 再用洗液浸泡 2 h 左右, 用蒸馏水洗净, 然后烘箱烘干, 即完成玻璃片的预处理过程。浸渍提拉法的提拉速度为 2 mm/s, 湿膜在 100 °C 的烘箱内干燥 5 min 后, 放入 500 °C 马弗炉内, 保温 1 h 后自然冷却至室温, 即制备出相应的薄膜。重复上述操作, 可得到不同厚度的薄膜。

制备体相掺铁的 TiO_2 薄膜(B 组)时, 均采用掺铁的钛溶胶制膜; 制备表面掺杂铁的 TiO_2 薄膜时(T 组), 底层用纯钛溶胶制膜, 表层用掺铁的钛溶胶制膜, 本实验中, 底层制备次数与表层的浸渍提拉次数之比为 4: 1。各组玻璃片均重复浸渍提拉

① [基金项目] 广东省自然科学基金资助项目(010873); 广东省科技计划项目(A3040301)

[收稿日期] 2002-06-24; [修订日期] 2002-09-28

[作者简介] 梁园园(1978-), 女, 助研, 硕士

5 次。2 组薄膜的掺铁比例见表 1。

表 1 2 组薄膜的掺铁比例 (%)
Table 1 Iron-doped mole ratio of different films (%)

Group T	T0.05	T0.1	T0.25	T0.5	T1
$n(\text{Fe})/n(\text{Ti})$	0.05	0.1	0.25	0.5	1

Group B	B0.5	B1	B1.5	B2	B2.5
$n(\text{Fe})/n(\text{Ti})$	0.5	1	1.5	2	2.5

1.2 物性分析测试

采用 JSM-5600LV 扫描电镜+ INCA 能谱仪观察薄膜的厚度, 在 D/max- IIIA 型日本理学 X 射线衍射仪上进行 XRD 测试, 用日本爱年华公司 (ANELVA) AES-430S 型号的 AES 仪分析膜层中铁钛的分布情况。

1.3 光催化性能试验

采用 125 W 的主波长为 365 nm 的高压汞灯 (北京亚明电光源发展公司) 为光源, 甲基橙溶液的光催化降解为模型反应。具体过程为: 将掺铁 TiO₂ 薄膜的玻璃片 (35 mm × 200 mm) 垂直放入装有初始浓度为 10 mg/L 的 400 mL 甲基橙溶液的玻璃试管中, 玻璃片依壁放置, 高压汞灯垂直放入试管中央。用气泵往溶液中通入空气。光催化反应过程中定时取样。甲基橙浓度的测定采用 752 型紫外光栅分光光度计测定 446 nm 处吸光值, 其吸光度值与浓度有很好的线性关系。根据一级动力学关系式 ($\ln(c_0/c) = kt$), 采用线性回归分析可得使用各组催化剂时甲基橙溶液脱色的表观速率常数 k , 以此来比较催化剂的光催化活性。实验装置如图 1 所示。

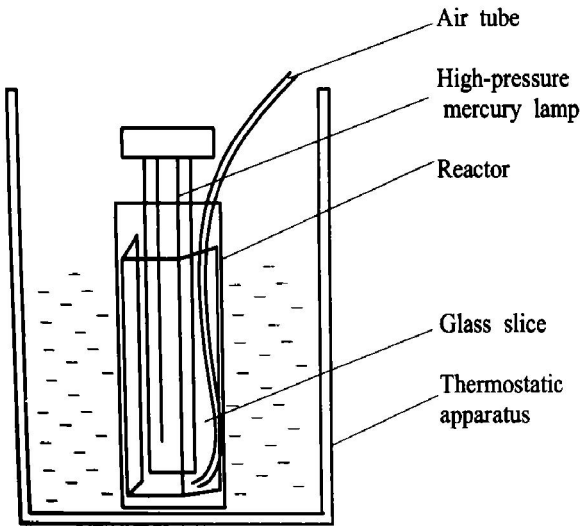


图 1 反应装置示意图
Fig. 1 Schematic draft of photoreactor

2 结果与讨论

2.1 薄膜厚度

图 2 所示为重复浸渍提拉 5 次的 TiO₂ 薄膜的断面扫描电镜的照片, 从中可以看出, 薄膜与玻璃底材结合致密, 薄膜的厚度约为 0.03 μm。资料显示^[16], 薄膜的厚度与浸渍提拉次数有着很好的线性关系, 而每层镀膜的厚度均不相同, 这是由于各层膜面的粗糙度不同引起的。

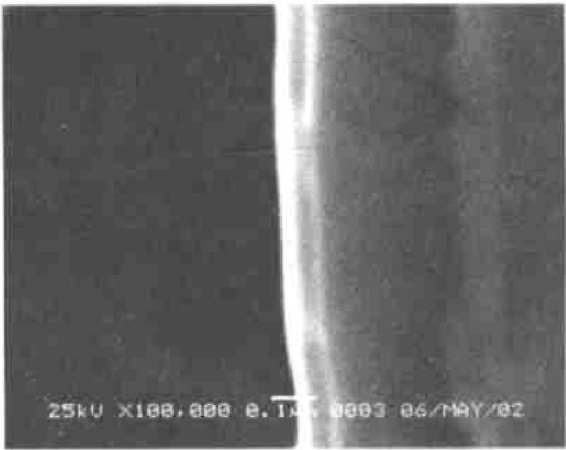


图 2 B1.5 薄膜断面的 SEM 图
Fig. 2 SEM cross-section micrograph of TiO₂ thin film of sample B1.5

2.2 XRD 分析

图 3 所示为在玻璃片上制备的纯 TiO₂ 膜、表面掺铁 TiO₂ 薄膜和体相掺铁的 TiO₂ 薄膜经 500 °C, 1 h 热处理后的 XRD 谱图, 其晶型均为锐钛矿。可以看出, 锐钛矿的 (101) 峰的强弱依次为: B1.5 > T0.1 > TiO₂ film。铁在膜面上的含量依次为: B1.5 > T0.1 > TiO₂ film, 与锐钛矿峰的强弱次序相一致。这可能是由于铁在 TiO₂ 薄膜表面中的分布增加了 TiO₂ 薄膜表面的缺陷结构, 使表面电子在能量上不同于 TiO₂ 主体能带上的, 对锐钛矿的形成起到了促进作用, 在 XRD 谱图中则表现为锐钛矿的衍射峰增强。

2.3 AES 分析

图 4 所示为表面掺铁薄膜在膜面及内层的 AES 谱图。其中, 能级峰的高低直接反映出测定物含量的大小。由图中可以看出, 在膜面上, 可以检测出 Ti, O 及 Fe 元素, 而在薄膜内层, 却没能检测出铁元素。因而, 在表面掺铁薄膜中, 铁集中分布在薄膜表面, 而在膜内铁的含量接近于零。

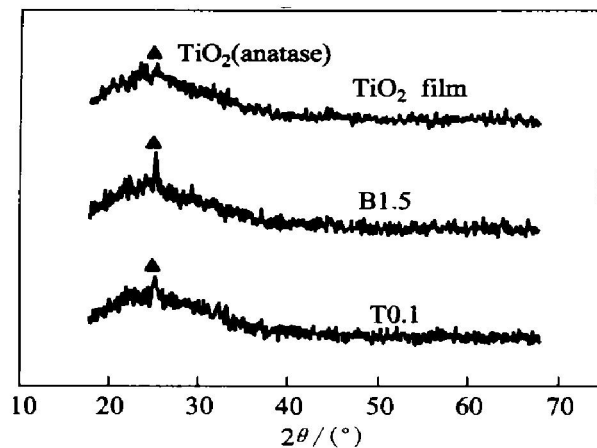


图 3 纯二氧化钛、B1.5、T0.1 薄膜的 XRD 谱图

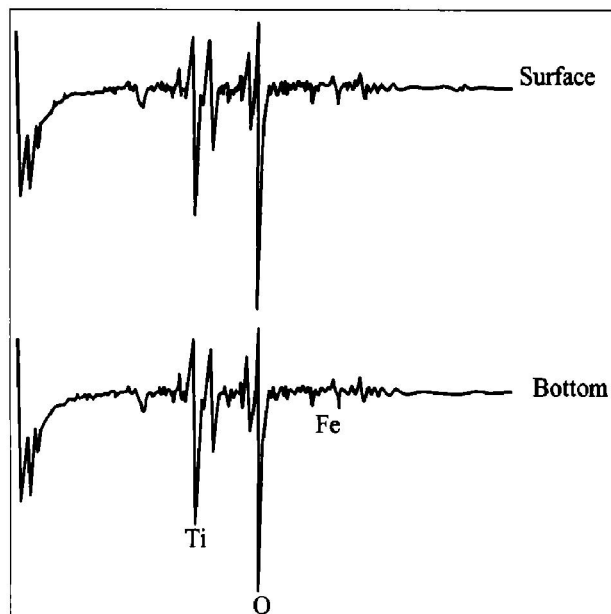
Fig. 3 XRD patterns of TiO_2 composite thin films

图 5 T0.5 不同深度的 AES 谱图

Fig. 5 AES spectra of sample T0.5 in different depth

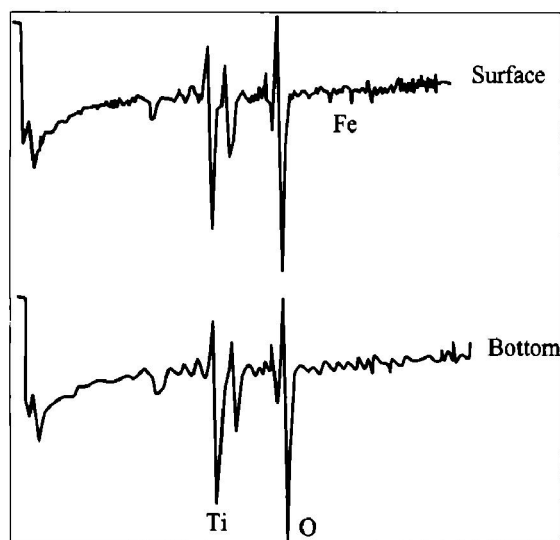


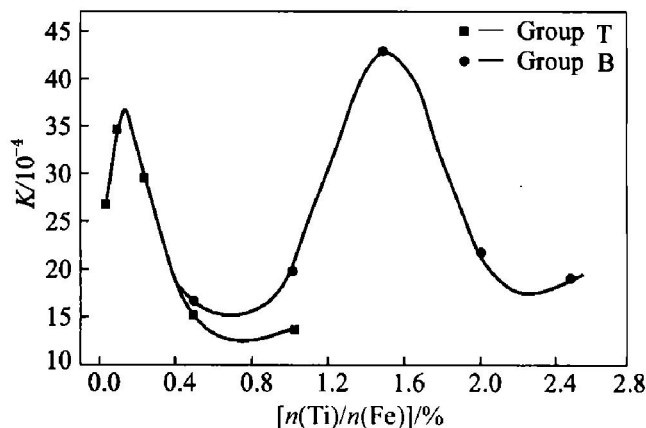
图 4 B1.5 不同深度的 AES 谱图

Fig. 4 AES spectra of sample B1.5 in different depth

图 5 所示为体相掺铁薄膜在膜面及膜内层的 AES 谱图。可以看出，不论是在薄膜表面还是在薄膜内层，均可以检测出 Ti、O 与 Fe 元素。因此，在体相掺杂的薄膜中，铁在膜层中接近于均匀分布。

2.4 光催化性能

图 6 所示为随着掺杂浓度的不同，体相掺铁薄膜与表面掺铁薄膜的表观速率常数的变化趋势图。由图 6 可以看出，当 $n(\text{Ti})/n(\text{Fe})$ 为 0.12% 时，体相掺铁薄膜的光催化活性达到最大值。当 $n(\text{Ti})/n(\text{Fe})$ 为 1.5% 时，表面掺铁薄膜的光催化活性也达到了最大值。而且当 $n(\text{Ti})/n(\text{Fe})$ 大于等于 0.5% 时，表面掺铁薄膜的光催化活性明显高于体相掺铁薄膜的光催化活性。当 $n(\text{Ti})/n(\text{Fe})$ 小于 0.5% 时，体相掺铁薄膜的光催化活性高。而表面掺铁薄膜的最

图 6 光催化降解甲基橙的表观速率常数与 $n(\text{Ti})/n(\text{Fe})$ 比的关系Fig. 6 Relationship between photocatalytic apparent degradation rate constant and ratio of $n(\text{Ti})/n(\text{Fe})$

大光催化表观速率常数比体相掺铁的最大值要高出 1.5 倍。根据 AES 的谱图分析，表面掺铁薄膜的铁集中于薄膜外层，与体相掺杂的薄膜相比，增加了 TiO_2 的表面缺陷，使电子与空穴有效分离，有效地转移了电荷，光催化活性得到了增强。

3 讨论

3.1 表面掺杂与体相掺杂

在制备过程中，无论是半导体的表面还是体相都会出现一些不规则结构，即缺陷，这种不规则性

和表面态密切相关, 可使后者在能量上不同于半导体主体能带上的。这样的表面态就会起到俘获载流子的阱的作用, 有助于载流子的捕获, 提高界面载流子的转移, 从而有利于抑制电子和空穴的复合, 提高光催化活性。TiO₂ 薄膜中掺入铁离子, 增加了半导体的缺陷结构的同时, 也会形成使电子-空穴再结合的部位, 即铁离子本身可形成使电子-空穴复合的受体和供体中心。

制备的表面掺铁的 TiO₂ 薄膜中(如图 4 所示), 铁集中分布于膜层表面, 膜层表面的缺陷结构也相应的增多。在达到最佳掺杂浓度时, 表面掺铁的 TiO₂ 薄膜在表面膜层提供更多的电子或空穴捕获位, 有效地将膜层内部电子转移到表面, 抑制电子和空穴在膜层内部进行复合, 使捕获的电子和空穴在 TiO₂ 薄膜表面实现电荷释放, 从而提高光催化活性。

如图 5 所示, 制备的体相掺杂的 TiO₂ 薄膜中, 铁在整个膜层中均匀分布, 在增加缺陷的同时, 也增加了膜内电子-空穴的复合中心。与表面掺铁的 TiO₂ 薄膜相比, 在达到最佳掺杂浓度时, 捕获的电子和空穴更容易在膜层内部复合, 因而最大光催化效率较低。实验证明, 表面掺铁薄膜的最佳光催化表观速率常数比体相掺铁的最佳值要高出 1.5 倍。

3.2 最佳掺杂浓度

如图 6 所示, 不论是进行体相掺杂还是表面掺杂, 均存在一个最佳浓度, 这可以从俘获电子或空穴越过势垒而复合来解释^[17, 18]。其复合的速率决定于分离电子空穴对的距离 R , R 可表示为

$$K_{\text{recomb}} \propto \exp(-2R/a_0)$$

式中 a_0 为俘获载流子的类氢波动方程中的波尔半径, R 为分离 e^-/h^+ 对的距离。当掺杂浓度太小时, TiO₂ 中没有足够的俘获载流子的陷阱, 光催化活性随着掺杂浓度的增加而增加。而当掺杂浓度大于最佳浓度时, 随着掺杂浓度的增加, 陷阱之间的平均距离降低, K_{recomb} 随掺杂浓度的上升而呈指数增长。其中, 体相掺铁时, 薄膜的最佳 $n(\text{Fe})/n(\text{Ti})$ 比为 0.12%; 表面掺铁时, 薄膜的最佳 $n(\text{Fe})/n(\text{Ti})$ 为 1.5%。

表面掺铁的 TiO₂ 复合薄膜的缺陷结构集中于膜层表面, 与体相掺杂的 TiO₂ 复合薄膜相比, 在 $n(\text{Fe})/n(\text{Ti})$ 为 0.12% 时, 膜内的缺陷少, 分离电子与空穴对的距离 R 更大, 能更加有效地抑制电子和空穴在膜层内部的复合率 K_{recomb} , 使载流子得

到有效的转移。而对于整个膜层而言, 由于此时表面掺铁所产生的缺陷结构并没有体相掺铁的多, 没有足够的俘获载流子的陷阱, 因而光催化活性较低。随着掺杂浓度的增加, 表面掺铁的光催化活性仍有上升的趋势, 在 $n(\text{Fe})/n(\text{Ti})$ 为 1.5% 时达到最佳值。与体相掺杂相比, 最佳掺杂量增加。

4 结论

采用溶胶-凝胶工艺在玻璃表面制备出表面掺铁与体相掺铁的 TiO₂ 薄膜, 重复浸渍提拉 5 次, 膜厚约为 0.03 μm 。薄膜晶型均为锐钛矿。在表面掺铁的薄膜中, 铁集中于薄膜表面, 而在体相掺铁的薄膜中, 铁在整个膜层中均匀分布。表面掺铁薄膜的最大光催化表观速率常数比体相掺铁的最大值要高出 1.5 倍。

[REFERENCES]

- [1] Wang R, Hashimoto K, Fujishima A, et al. Light-induced amphiphilic surfaces[J]. J Nature, 1997, 31: 388 - 431.
- [2] Fujishima A, Rao T N, Tryk D A. Titanium dioxide photocatalysis[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology, 2000(1): 1 - 21.
- [3] Yu J C, Yu Jia guo, Zhang Li zhi, et al. Enhancing effects of water content and ultrasonic irradiation on the photocatalytic activity of nano-sized TiO₂ powders[J]. J Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2002, 148: 263 - 271.
- [4] Ollis D F, Al-Ekabl H. Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air[M]. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1993.
- [5] Hoffman M R, Martin S T, Choi W, et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis[J]. Chemical Reviews, 1995, 95(1): 69 - 96.
- [6] Watanabe T, Nakajima A, Wang R, et al. Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide coated glass[J]. Thin Solid Films, 1999, 351: 260 - 263.
- [7] Shephard G S, Stockenström S, de Villiers D, et al. Degradation of microcystin toxins in a falling film photocatalytic reactor with immobilized titanium dioxide catalyst[J]. Water Research, 2002, 36: 140 - 146.
- [8] Negishi N, Iyoda T, Hashimoto K, et al. Preparation of transparent TiO₂ thin film photocatalyst and its photocatalytic activity[J]. J Chemistry Letter, 1995, 28: 841

- 849.
- [9] 李芳柏. 改性二氧化钛的制备、表征及其在光催化处理染料废水中的应用[D]. 广州: 华南理工大学, 1999.
- LI Fang-bai. The preparation characterization of modified titanium dioxide and its application of photocatalytic degradation of dye wastewater[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 1999.
- [10] XIE Teng-feng, WANG De-jun, ZHU Liang-jie, et al. Application of surface photovoltage technique in photocatalysis studies on modified TiO_2 photocatalysts for photo-reduction of CO_2 [J]. Materials Chemistry and Physics, 2001, 70: 103 - 106.
- [11] Moon S C, Mametuka H, Suzuki E, et al. Characterization of titanium-boron binary oxides and their photocatalytic activity for stoichiometric decomposition of water[J]. Catalysis Today, 1998, 45: 79 - 84.
- [12] Litter M I. Review heterogeneous photocatalysis transition metal ions in photocatalytic systems[J]. J Environmental, 1999, 23: 89 - 114.
- [13] Litter M I, Navio J A. Photocatalytic properties of iron-doped titania semiconductors[J]. J Photochemistry & Photobiology A: Chemistry, 1996, 98: 171 - 181.
- [14] Wilk K, Breuer H D. The influence of transition metal doping on the physical and photocatalytic properties of titania[J]. J Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1999, 121: 49 - 53.
- [15] Samunova B, Kozhukharov V, Trapalis Ch. Sol-gel processing of titanium-containing thin coatings (part 1) — Preparation and structure[J]. J Mater Sci, 1993, 28: 2353 - 2360.
- [16] Kozhukharov V, Trapalis Ch, Samunova B. Sol-gel processing of titanium-containing thin coatings (part II) — properties[J]. J Mater Sci, 1993, 28: 1283 - 1288.
- [17] 吴越. 催化化学(下册)[M]. 北京: 科学出版社, 1998.
- WU Yue. Catalyze Chemistry(Part two)[M]. Beijing: Science Press, 1998.
- [18] Choi W, Termin A, Hoffmann M R. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO_2 : correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics[J]. J Phys Chem, 1994, 98: 13669 - 13679.

Effects of iron impurities on photocatalytic activity of TiO_2 thin films

LIANG Yuan-yuan^{1, 2}, LI Xin-jun¹, WANG Liang-yan¹, LI Fang-bai^{1, 3}, LIU Song², ZHANG Qi¹

(1. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510070, China;

2. Department of Applied Chemistry, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;

3. Guangdong Institute of Eco-Environment and Soil Science, Guangzhou 510650, China)

[Abstract] Surface iron-doped and bulk iron-doped TiO_2 composite thin films deposited on glass substrates were prepared by sol-gel technology. The properties of the films were investigated by means of SEM, XRD and AES. The photocatalytic activity of films was investigated by using the model reaction of the photocatalytic degradation of methyl orange. The results show that the optimal $n(\text{Fe})/n(\text{Ti})$ of bulk iron-doped TiO_2 thin films is 0.12%, while that of surface iron-doped TiO_2 thin films is 1.5%. Moreover, the maximum first-order kinetic rate constant, k , of surface iron-doped TiO_2 thin films is more 1.5 times than that of bulk iron-doped TiO_2 thin films. The doping mechanisms were discussed based on the charge carriers separated efficiency theory.

[Key words] surface iron-doped; bulk iron-doped; TiO_2 composite film; photocatalytic activity

(编辑 袁赛前)