

文章编号: 1004 - 0609(2003) 03 - 0793 - 04

表面光催化还原铁对 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 光催化活性的影响^①

黄 琮¹, 王良焱¹, 徐悦华¹, 李新军¹, 郑少健¹, 李芳柏^{1, 2}

(1. 中国科学院 广州能源研究所, 广州 510070;

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

摘 要: 用表面光催化还原铁法对 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合氧化物进行改性, 并在改性后用 XRD, TEM 进行化学状态、晶体组成与颗粒大小分析。通过对亚甲基蓝的降解揭示表面光还原对催化剂活性的影响。结果表明: 经过表面光催化还原铁法改性的催化剂活性要高于未改性的, 随着表面还原 Fe 量的增加, 催化活性增加。但 $n(\text{Fe}): n(\text{Ti}) > 1.0\%$ 后, 催化性能急剧下降, 最佳值为 1.0% 。讨论了 Fe 杂质对光生载流子分离效率的影响及其影响光催化活性的机理。 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 共同存在, Fe^{3+} 是光生电子的捕获阱, Fe^{2+} 是光生空穴的捕获阱, 在二者的协同作用下, 载流子得到有效分离, 催化活性得到提高。

关键词: $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$; 表面还原; Fe

中图分类号: 0643

文献标识码: A

作为一种环境友好型光催化剂, TiO_2 具有很强的氧化还原能力, 被应用于不同环境净化领域, 如印染废水脱色, 水体、空气中有毒有机物的降解等。随着研究的进一步深入, TiO_2 的应用领域不断拓展。除光催化降解有机物外, TiO_2 在自洁净薄膜, 光致超亲水性、杀菌甚至癌症治疗^[1]等方面均有研究和应用。

近年来, 不少研究者对 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合光催化剂^[2, 3]进行研究, 发现其具有多孔性、较大的比表面积等纯 TiO_2 不具备的特点。这些独特的物理、化学性质大大提高了催化剂的光催化活性。已有表面沉积银^[4]、金^[5, 6]等贵金属在催化剂表面形成原子簇, 成为光生电子的捕获阱, 从而促进载流子的分离, 提高催化效率的相关报道, 而将过渡金属光催化还原于催化剂表面的报道较少。本研究通过对 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 表面沉积铁, 探索其对光催化降解亚甲基蓝活性的影响。这些结果将有利于进一步研究光催化剂改性。

1 实验

1.1 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合溶胶的制备

TiO_2 溶胶和 SiO_2 溶胶采取溶胶-凝胶法分别制

备。将一定比例的钛酸四正丁酯(化学纯, 新华活性材料研究所)、无水乙醇、冰乙酸、蒸馏水及正硅酸乙酯(化学纯, 广州化学试剂厂)、无水乙醇、冰乙酸、蒸馏水分别均匀混合, 剧烈搅拌 30 min, 分别得到 TiO_2 和 SiO_2 溶胶。将两种已制备好的溶胶取一定比例均匀混合, 剧烈搅拌 30 min。放置数天后混合溶胶陈化为凝胶, 烘干。干凝胶粉经玛瑙研钵磨细后置于马福炉内以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 并恒温 2 h, 随后自然降温, 研磨后备用。记为 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 。

1.2 表面沉积铁光催化剂的制备

将已制好的 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 的复合催化剂粉末置于圆柱形光反应器中, 加入一定量的蒸馏水并充氮气使光催化剂粉末呈悬浮态, 加入一定量的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液及 2 滴冰醋酸, 在 40 min 紫外光的照射下铁被还原在催化剂粉末表面, 经微孔滤膜过滤后烘干备用。共制得 3 种不同表面还原铁含量的催化剂, 分别为 0.75% , 1.0% , 2.0% ($n(\text{Fe}): n(\text{Ti})$)。记为 $0.75\% \text{ Fe}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, $1.0\% \text{ Fe}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, $2.0\% \text{ Fe}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 。

1.3 催化剂的表征

① 基金项目: 广东省自然科学基金重点资助项目(010873); 广东省科技计划基金资助项目(A3040301)

收稿日期: 2002-07-01; 修订日期: 2002-11-18

作者简介: 黄 琮(1976-), 男, 工程师。

通讯联系人: 黄 琮, 工程师, 广州市先烈中路 81 号广州能源所; 电话: 020-87628187; E-mail: huangcong@ms.gies.ac.cn

催化剂的颗粒大小及形貌采用日本日立 H-800 透射电子显微镜进行测试, 催化剂平均颗粒直径通过测量 10 个颗粒直径的算术平均值得到。催化剂的晶体组成、晶粒大小采用日本理学 D/MAX- IIIA 型 X 射线衍射仪分析 (Cu 石墨单色器, 30 kV, 30 mA, λ 为 0.154 18 nm)。用 PHI Quantum 2000 Scanning ESCA 电子能谱仪对粉末表面进行组成分析, X 射线源为 Al K α , 以样品表面来自 XPS 仪器本身的油污碳 (C1s 285.38 eV) 作为荷电校正标准。

1.4 光催化反应

以 125 W 高压汞灯 (紫外主波长为 365 nm) 作光源, 采用图 1 所示自制光催化反应器, 该反应器由冷凝套管、反应管、充气搅拌头、紫外灯组成。加入质量浓度为 10 mg/L 的亚甲基蓝溶液 400 mL 及 0.36 g 光催化剂, 在无光照下充空气 30 min, 使催化剂与反应液充分混合, 达到吸附/脱附平衡, 开启紫外灯, 每隔 2 min 取样一次, 离心分离 30 min, 由反应液的吸光度来测定亚甲基蓝的降解效果。

2 结果与讨论

2.1 TEM 分析

图 2 所示为催化剂的 TEM 照片, 其中图 2(a) 所示为未经改性的复合催化剂形貌图, 图 2(b) 为表面沉积 1.0% Fe 的催化剂形貌图。由图 2(a) 可见, 催化剂颗粒呈圆球形, 且团聚度高, 不易分散; 图 2

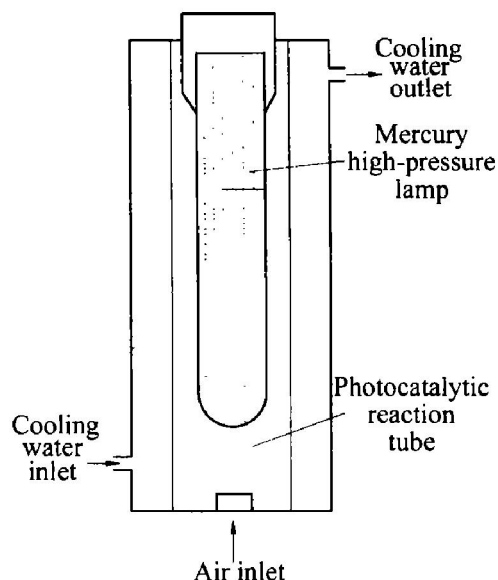


图 1 光催化反应器
Fig. 1 Photocatalytic reactor

(b) 所示的催化剂呈长柱形。由于表面沉积使 Fe 均匀分散于催化剂表面, 增大了催化剂尺寸, 因此催化剂形貌发生变化。由图 2(a), (b) 测量 10 个颗粒直径求得催化剂在改性前后的平均颗粒尺寸: $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 平均值为 14.3 nm, 1.0% Fe/ $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 为 27.8 nm。

2.2 XRD 分析

图 3 所示为不同 Fe 含量的光催化剂 X 射线衍射图。从图中可以看出, 700 °C 焙烧已使纯 TiO_2 发生部分相变, 产生部分金红石, 而 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 却没有金红石相的发现。这可能是由于 SiO_2 的加入导

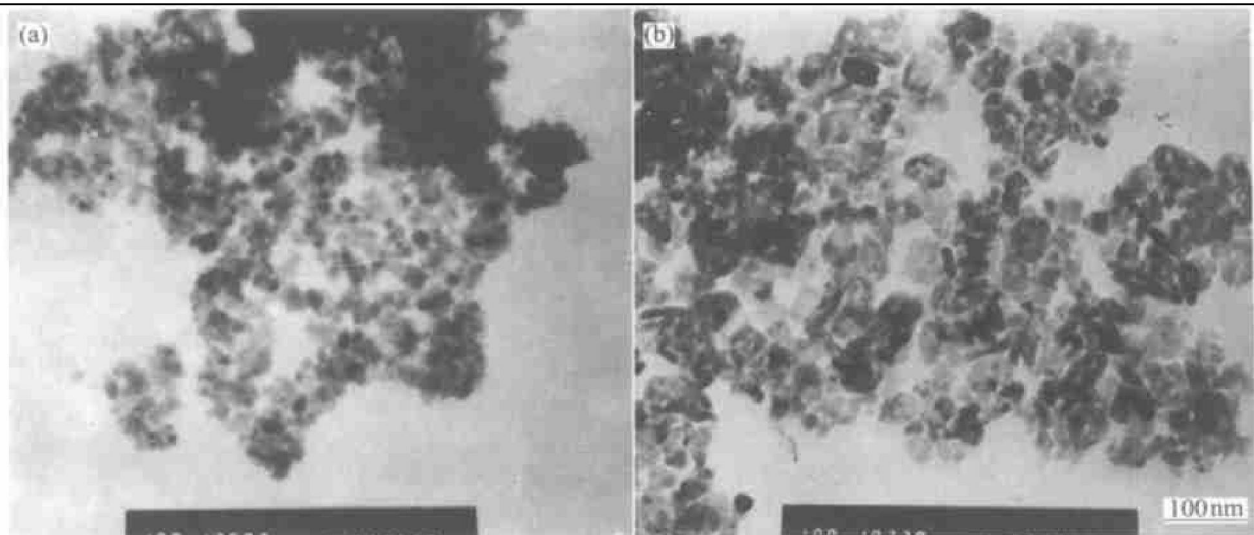


图 2 光催化剂的 TEM 形貌

Fig. 2 TEM morphologies of photocatalysts
(a) —Unmodified; (b) —Modified by Fe deposition

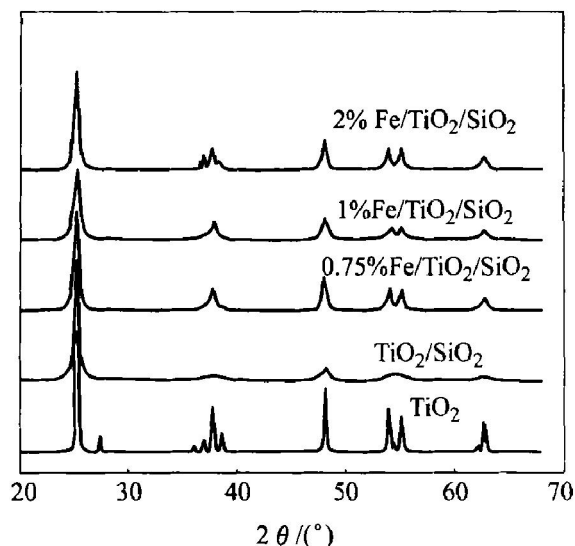


图 3 不同 Fe 含量的光催化剂 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of photocatalysts with different content of Fe

致 TiO_2 相变温度升高。

表 1 所示为不同 Fe 含量光催化剂的晶粒尺寸, 该数据可由 Scherrer 公式求得:

$$D = \frac{K\lambda}{B \cos \theta}$$

式中 D 为晶体在垂直于 hkl 晶面方向的平均厚度 (nm), $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$, $K = 0.89$, B 为半峰宽, θ 为衍射角。从表中可看出随着表面沉积 Fe 量的增加, 催化剂晶粒有增大的趋势, 这与根据 TEM 计算颗粒尺寸的结果相吻合。晶粒和颗粒尺寸的增大, 大大提高了复合氧化物的光催化活性, 这是由于未经改性的催化剂呈圆球形, 团聚度高, 在溶液中不易分散, 与亚甲基蓝的接触面积少, 故光催化活性不高。改性后的催化剂呈长柱形, 分散度好, 与有机物的接触面积增大, 加之 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的存在促进载流子的分离, 提高量子效率, 从而提高了光催化降解效率。

表 1 不同 Fe 含量光催化剂晶粒尺寸

Table 1 Grain sizes of photocatalysts with different content of Fe

Photocatalyst	TiO_2	$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$	0.75% Fe/ $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$	1% Fe/ $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$	2% Fe/ $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$
Grain size/ nm	30.0	10.0	11.9	12.0	12.3

2.3 改性催化剂的活性

经改性的光催化剂活性大小可通过对亚甲基蓝 (MB) 的降解结果得出 (见图 4)。从图 4 可知表面还

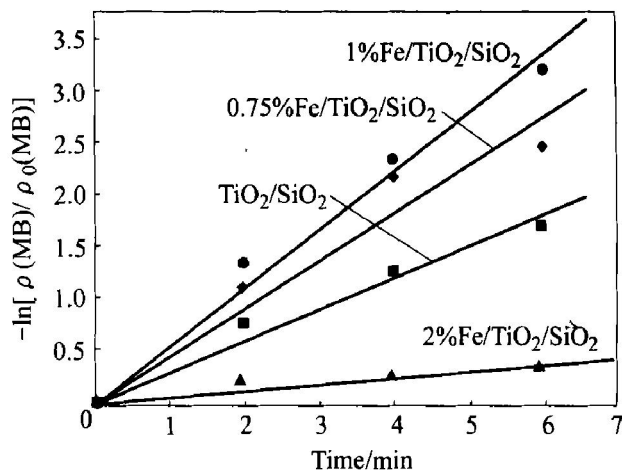


图 4 亚甲基蓝 (MB) 降解过程中

$-\ln[\rho(\text{MB})/\rho_0(\text{MB})]$ 与降解时间的关系

Fig. 4 Relation between $-\ln[\rho(\text{MB})/\rho_0(\text{MB})]$ and degradation time in MB degradation

原 1.0% Fe 的复合催化剂活性最好, 而表面还原 2.0% Fe 的活性最差。

改性催化剂的活性取决于许多因素, 如制备方法、掺杂浓度、焙烧温度等^[7-9]。在本研究中, 主要是通过光还原的方法将 Fe 沉积在催化剂表面。很多学者^[7, 10, 11]认为过渡金属如 Fe 的加入, 会导致光生电子/空穴对的有效捕获, 抑制了载流子的复合, 从而提高催化剂活性。

然而, 载流子的转移与分离同样重要。光催化反应是在催化剂表面进行, 仅仅将光生载流子分离并不能直接提高催化效率。只有将捕获的载流子输送到催化剂表面, 才能真正提高催化剂的活性。根据晶体场理论, Fe^{3+} 捕获一个光生电子后, 电子轨道的半充满状态被破坏, 形成 Fe^{2+} 。为了使系统能量最低而保持稳定状态, Fe^{2+} 容易失去一个电子重新回到 Fe^{3+} , 外层电子轨道恢复半充满状态。又因为 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的能级与 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 的能级接近, 因此被 Fe^{3+} 捕获的电子容易转移至表面的 Ti^{4+} , 从而完成光生电子的迁移。采用表面光还原法将 Fe 沉积在催化剂表面, Fe^{3+} 与 Fe^{2+} 共同存在, Fe^{3+} 是光生电子的捕获阱, Fe^{2+} 是光生空穴的捕获阱, 在二者的协同作用下, 载流子得到有效分离, 催化活性得到提高。当过量的 Fe 沉积在表面则将缩短各捕获阱的距离, 反而促进载流子复合, 载流子难以迁移, 催化剂活性下降。

3 结论

在 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合氧化物中, SiO_2 的加入不仅

改变了TiO₂的结构,提高了TiO₂的光催化性能,还提高了TiO₂的相变温度,抑制金红石的生成。表面还原铁能提高TiO₂/SiO₂复合氧化物催化剂的活性。催化活性与改性物质加入量有关,随着Fe沉积量的增加,催化效率提高,当沉积量为1.0%时,催化活性最好。

REFERENCES

- [1] Akira F, Tata N R, Donald A T. Titanium dioxide photocatalysis [J]. J Photochem Photobiol C, 2000, 1: 1 - 21.
- [2] Fu X, Clark L A, Yang Q, et al. Enhanced photocatalytic performance of titanium based binary metal oxides: TiO₂/SiO₂ and TiO₂/ZrO₂ [J]. Environ Sci Tech, 1996, 30: 647 - 659.
- [3] DENG Zhong-sheng, WANG Jue, ZHONG Yu-long, et al. Preparation and photocatalytic activity of TiO₂/SiO₂ binary aerogels [J]. Nanostructured Materials. 1999, 11: 1313 - 1318.
- [4] Vamathevan V, Tse H, Amal R, et al. Effects of Fe³⁺ and Ag⁺ ions on the photocatalytic degradation of sucrose in water [J]. Catal Today, 2001, 68: 201 - 211.
- [5] LI X Z, LI F B. Study of Au/Au³⁺-TiO₂ photocatalysts toward visible photooxidation for water and waste water treatment [J]. Environ Sci Technol, 2001, 35: 2381 - 2387.
- [6] LI F B, LI X Z. Photocatalytic properties of gold/gold ion modified TiO₂ for wastewater treatment [J]. Appl Catal A, 2002, 228: 15 - 21.
- [7] 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]. J Phys Chem, 1994, 98: 13669 - 13713.
- [8] Litter M I, Navio J A. Photocatalytic properties of iron doped titania semiconductors [J]. J Photochem Photobiol A, 1996, 98: 171 - 183.
- [9] Serpone N, Lawless D. Photodegradation of surfactants - II. ζ -potential measurements in the photocatalytic oxidation of surfactants in aqueous TiO₂ dispersions [J]. Langmuir, 1994, 10: 643 - 650.
- [10] Dhananjayan M R, Kandavel V, Ranganathan R. A study on the photocatalytic reactions of TiO₂ with certain pyrimidine bases: effects of dopants (Fe³⁺) and calcinations [J]. J Molecular Catal A: Chem, 2000, 151: 217 - 223.
- [11] Choi W, Termin A, Hoffmann M R. Effects of metal ion dopants on the photocatalytic reactivity of quantum sized TiO₂ particles [J]. Angew Chem, 1994, 106: 1148 - 1156.

Influence of Fe deposition on photocatalytic activity of TiO₂/SiO₂ composite photocatalyst

HUANG Cong¹, WANG Liang-yan¹, XU Yue-hua¹, LI Xin-jun¹, ZHENG Shao-jian¹, LI Fang-bai^{1, 2}

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

2. Guangdong Key Laboratory of Agricultural Environment Pollution Integrated Control, Guangdong Institute of Eco-Environment and Soil Science, Guangzhou 510650, China)

Abstract: TiO₂/SiO₂ composite photocatalyst is modified with Fe using depositing method. The physical and chemical characteristics of the modified photocatalyst were described by X-ray diffraction (XRD) measurement, transmission electron microscopic technique (TEM) and methylene blue (MB) degradation. According to crystal field theory, Fe³⁺ is beneficial to photo-induced electrons trapping and migration while Fe²⁺ can improve the charge separation by trapping the photo-induced holes. With the coexistence of Fe²⁺ and Fe³⁺, the activity of modified photocatalyst is enhanced greatly. The results show that the properties of modified photocatalysts by deposition are more superior than that of unmodified one and the optimum deposition quantity is 1% ($n(\text{Fe}):n(\text{Ti})$).

Key words: TiO₂/SiO₂; deposition; Fe

(编辑 吴家泉)