

Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Activity of Fe^{3+} Doped TiO_2 Powders

Guo-hong Wang, Ting-ting Yin, Lin Xu, Li-qin Zhou

College of Chemistry and Environment Engineering, Hubei Normal University, Huangshi, China

Email: wanggh2003@163.com

Abstract: Fe^{3+} -doped anatase nanosized TiO_2 powders were synthesized by a hydrothermal method using tetrabutylorthotitanate as precursor. The as-prepared TiO_2 powders were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), and N_2 adsorption-desorption measurements. The photocatalytic activity of the as-prepared TiO_2 powders was evaluated by the photocatalytic degradation of acetone under UV-light irradiation at room temperature in air. The effects of Fe^{3+} dopant content on the microstructures and photocatalytic activity of the TiO_2 powders were investigated and discussed. Fe^{3+} dopant content obviously influenced the crystallization, crystallite size, BET specific surface areas and photocatalytic activity of the prepared TiO_2 powders. It was found that the photocatalytic activity of TiO_2 doped exceeded those of non-doped TiO_2 and P25.

Keywords: TiO_2 powders; photocatalytic activity; acetone; doping; Fe^{3+} ; hydrothermal synthesis

Fe^{3+} 掺杂 TiO_2 粉末的水热制备及光催化活性

王国宏, 殷婷婷, 徐凇, 周黎琴

(湖北师范学院化学与环境工程学院 中国, 黄石 435002)

Email: wanggh2003@163.com

摘要: 以钛酸丁酯为前驱体, 通过水热方法制备了 Fe^{3+} 掺杂的锐钛矿二氧化钛粉末。新鲜制备的样品运用 X 射线衍射 (XRD)、透射电子显微镜 (TEM) 和高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 和 N_2 吸附-脱附装置进行了表征。其光催化活性由在紫外光照射下光催化氧化室温下空气中的丙酮来评价。研究并讨论了 Fe^{3+} 掺杂浓度对二氧化钛粉末的微结构和光催化活性的影响。 Fe^{3+} 掺杂浓度明显影响了二氧化钛粉末的晶化、晶粒尺寸、BET 比表面积和光催化活性。结果发现, 掺杂的二氧化钛粉末的光催化活性优于未掺杂的二氧化钛粉末和 P25。

关键词: 二氧化钛粉末; 光催化活性; 丙酮; 掺杂; Fe^{3+} ; 水热合成

1 引言

自从 1972 年 Fujishima 和 Honda 在 TiO_2 电极上发现光分解水以来, 光催化日益受到人们的关注^[1]。纳米二氧化钛由于具有在生物和化学上的惰性、强的氧化能力、较低的生产成本及抗光、化学腐蚀等优点, 在环境保护等领域, 常被用作光催化氧化反应的催化剂。在二氧化钛的三种相结构中, 锐钛相由于具有较低的光生电子与空穴的复合率, 因而表现出较高的光催化活性^[2]。然而, 从实际应用和商业开发的角度而言, 二氧化钛的光催化活性需要进一步得到加

强。通常, 金属或非金属离子的掺杂是增强光催化活性的一个有效途径。金属离子能充当捕捉电子或空穴, 减小电子-空穴对的复合速率。在各种金属离子中, 由于铁离子的离子半径(0.64Å)与钛离子(0.75Å)相似, 很容易进入二氧化钛晶格中, 因此, 铁离子被认为是最有效的掺杂离子^[3-4]。在众多的二氧化钛纳米颗粒的制备方法中, 水热合成技术由于设备简单、温度低而得到广泛应用。通过改变水热反应条件, 如反应温度和时间、pH 值、反应物浓度和摩尔比以及添加剂等, 可以得到不同组成、结构和形貌的晶粒尺寸小、比表面积高的产品。在本文中, 我们通过水热方法制备了不同铁离子掺杂浓度的二氧化钛粉末, 并

基金信息: 湖北省教育厅优秀中青年人才项目 (Q20082202) 和湖北省教育厅高校产学研项目 (CXY2009B030)。

对其光催化活性进行了研究。

2 实验

2.1 样品制备

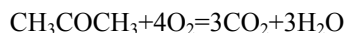
与 A.K. Ray 报道的方法类似,铁离子掺杂二氧化钛光催化剂通过改进的溶胶-凝胶方法制得^[5]。具体的实验过程是:将 14.6 mL 的 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 逐滴加入 33.3ml 无水乙醇中,并不断搅拌 10 min 后,加入 0.3 mL 浓硝酸,继续搅拌 30 min 后,得到溶液 A。称量一定量 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Fe} / \text{Ti} = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.50, 1.0 \%$ (后面简称 at. %))溶于 2ml 蒸馏水,加入 16.7ml 无水乙醇,制得溶液 B。将溶液 B 逐滴加入溶液 A 中,并不断搅拌 40min 后老化 48 小时。老化反应后,所得到的悬浮液放入 100 mL 带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压反应釜中,在 180°C 下水热反应 10 小时,然后让其自然冷却至室温。所制备的白色沉淀先进行抽滤,然后分别用蒸馏水和乙醇反复洗涤 5 次,再将样品置于 80°C 下真空干燥 10 小时,用玛瑙研钵研磨成细粉备用。

2.2 样品表征

X-射线衍射(XRD)测试是德国 Bruker 公司生产的 D8 Advance X 射线粉末衍射仪上进行的。用它来鉴别晶相和计算晶粒尺寸,扫描速度为 $0.05^\circ/2\theta/\text{s}$,加速电压和应用电流分别为 40KV 和 50mA 上进行的。纳米晶颗粒尺寸和形状通过 JEOL-2010F 透射电镜(TEM)及其对应的高分辨透射电镜(HRTEM)来观察,其样品先在水乙醇中超声分散,随后转入涂碳的铜网上。二氧化钛粉末的形貌使用扫描电子显微镜(SEM)(型号为 JSM-5610LV,日本)观察,加速电压为 20kV。BET 表面积 SBET 使用 Micromeritics ASAP2020(美国)氮吸附装置来测定,测定前,在 180°C 下脱气;采用多点 BET 方法来测量样品的比表面积,相对压力范围取 0.05-0.3。孔体积和平均孔径由相对压力为 0.994 的氮气吸附体积来确定^[6,7]。

2.3 光催化活性的测定^[6,7]

铁离子掺杂二氧化钛粉末的光催化活性通过室温下甲基橙溶液的光催化脱色来评价。详细的实验过程可参照我们以前的研究工作^[6]。丙酮的光催化分解反应基于以下反应。



新制样品和商品级 Degussa P-25 (P25)的光催化降解丙酮实验是室温条件下、在一个 15 L 密闭的矩形容器中进行的,丙酮初始浓度 400ppm 左右。具体的实验操作步骤在其他文献中有详细报道^[6,7]。每次试验样品的质量保持在 0.3 g。在紫外光照射前,丙酮蒸汽与催化剂接触 10 min 以使达到吸附-脱附平衡,丙酮的初始浓度始终保持在 400 ppm 左右。然后打开 15 W、365 nm 的紫外灯,紫外光的强度采用北京师范大学光电设备厂生产的 UV-A 型辐射计测量,其值为 $2.9 \pm 0.1 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 。反应器内丙酮、二氧化碳和水蒸气的浓度用光声红外多种气体监测仪(photoacoustic IR multigas monitor, INNOVA air tech instruments model 1312)进行在线检测分析。每次实验进行 60 分钟。通过反应速率常数定量评价二氧化钛样品的光催化活性。丙酮的光催化降解反应是拟一级反应,它的动力学可表示为 $\ln(C_0/C) = kt$ ^[6,7],其中 k 是表观速率常数, C_0 、 C 分别表示丙酮的最初浓度和反应后的浓度。

3 结果分析与讨论

3.1 相结构和比表面积

XRD 用来分析二氧化钛粉末的晶相及计算晶粒尺寸。图 1 为不同 Fe^{3+} 掺杂浓度在 180°C 下水热处理 10 h 后 TiO_2 粉末的 XRD 衍射图谱。从图 1 可以看出,所有的样品都只含单一的锐钛矿相(JCPDS 21-1272)。甚至在最高的掺杂浓度 1.0% 下,没有检测到 Fe 的存在。进一步分析可以看到,没有掺杂 Fe^{3+}

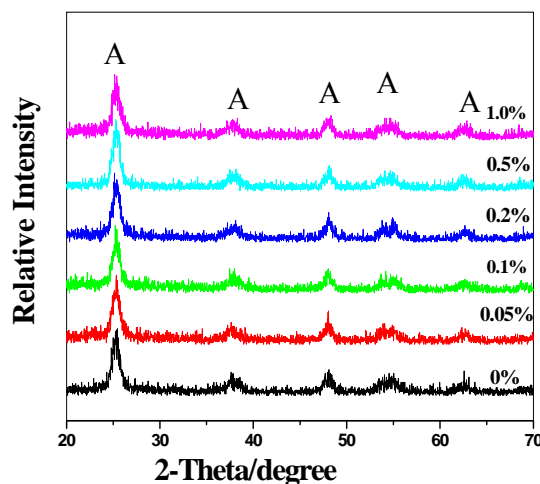


Figure 1. XRD patterns of TiO₂ powders with various Fe³⁺ dopant concentration after hydrothermal treatment at 180°C for 10 h.

图 1.不同 Fe³⁺掺杂浓度的 TiO₂粉末在 180°C 水热反应 10 h 后的 XRD 衍射图

Table 1. Effects of various Fe³⁺ dopant concentration on physical properties of TiO₂ powders

表 1 不同 Fe³⁺掺杂浓度对二氧化钛粉末的物理性质的影响

掺杂量 /%	晶型	粒径 /nm	S _{BET} /m ² /g	孔体积 /cm ³ /g	孔隙率	相对晶化程度
0%	Anatase	8.7	61.3	0.181	0.408	1.00
0.05%	Anatase	8.2	90.1	0.225	0.461	0.8
0.1%	Anatase	8.0	101.3	0.288	0.523	0.77
0.2%	Anatase	7.9	110.2	0.302	0.535	0.76
0.5%	Anatase	7.8	121.5	0.304	0.536	0.73
1.0%	Anatase	7.6	130.4	0.325	0.553	0.72

的纯二氧化钛粉末的锐钛矿 (101) 衍射峰最强; 随着掺杂量的增加, 锐钛矿 (2₁₁=25.4°) 衍射峰的强度逐渐减弱, (101)面衍射峰的宽度逐渐变宽。这表明铁离子的掺杂可能阻止了二氧化钛从无定形到锐钛矿的相转变。这可能归因于 Fe³⁺的离子半径 (0.64Å) 稍小于钛离子 (0.75Å), 铁离子取代了钛离子, 进入二氧化钛晶格中。另一方面, 由于两种离子半径的差异, 在二氧化钛晶格中也会形成某种程度的变形, 这也导致了铁离子掺杂的二氧化钛衍射峰的减弱。另外, 在水热处理的过程中, 晶格变形也会抑制铁离子掺杂的二氧化钛颗粒的生长, 导致(101)面衍射峰的宽度逐渐变宽^[4]。表 1 列出了不同掺杂浓度对二氧化钛粉末的晶粒尺寸和孔参数等物理性质的影响。纳米二氧化钛颗粒的晶化程度可以用锐钛矿(101)晶面衍射峰的相对强度来定量评价。

3.2 TEM 和 HRTEM

TEM 和 HRTEM 可以用来研究水热处理后的二氧化钛粉末的微结构和晶化。图 2 (a) 显示了 Fe³⁺掺杂量 0.5%的二氧化钛粉末在 180°C 下水热处理 10 h 后的 TEM 图片。从图中看出二氧化钛初级粒子的颗粒尺寸大约为 8 nm, 这与通过 XRD 衍射测定的晶粒大小 (7.8 nm) 是一致的。进一步观察表明, 样品中含有大量的微孔, 这可能来自于初级颗粒 (或晶粒) 的团聚^[7]。图 2(b)给出了样品相应的 HRTEM 图片, 从中可以辨认出清晰的晶格条纹, 这表明制备的二氧

化钛粉末晶化较好。间距为 0.35 nm 的晶格条纹对应锐钛矿相二氧化钛(101)晶面的晶面间距。

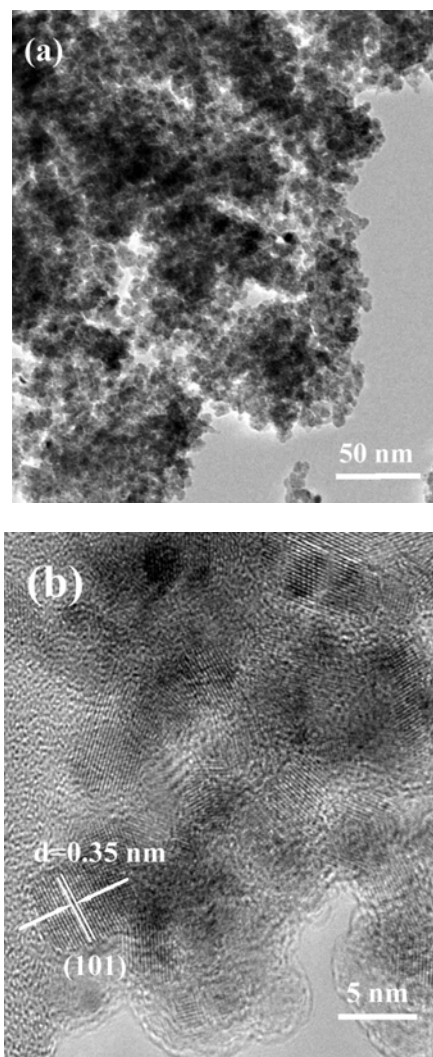


Figure 2. TEM (a) and HRTEM (b) of the 0.5% Fe³⁺ doped TiO₂ powders prepared at 180°C for 10 h.

图 2 Fe³⁺掺杂 0.5%的二氧化钛粉末在 180°C 下水热处理 10 h 后的 TEM (a) 和 HRTEM (b)

3.3 光催化活性

丙酮作为一种易挥发的有机物, 用于检测 P25 以及不同掺杂浓度条件下制备的二氧化钛纳米粉末的光催化氧化活性。图 3 显示了掺杂浓度对表观速率常数 (k , min⁻¹) 的影响。为了更好地比较, 在同等实验条件下, 商品光催化剂 Degussa P-25(P25)的光催化剂也进行测试。从图 3 中可以看出, 未掺杂的二氧化钛

粉末表现出相当好的光催化活性，这主要是因为锐钛相的形成。进一步观察发现，随着掺杂量的增加， k 值上升。光催化活性随着掺杂量的增加而增强归因于大的比表面积和相对小的晶粒尺寸（如表 1 所示）。高的比表面积可以使颗粒表面吸附更多的气态反应物，同时大的孔体积则有利于光催化反应过程中气态反应物的快速扩散，从而提高了光催化反应速率。掺杂量进一步增加 1.0%， k 值减小，这可能是由于锐钛矿相对晶化的减小。掺杂量 0.5% 二氧化钛样品的速率常数 k 达到最大值，其值为 $11.9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 。这个速率常数明显高于以高光催化活性著称的 P25 ($k = 2.85 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$)。这可能是由于前者具有高的比表面积、小的晶粒尺寸和较好的晶化（见表 1）。而 P25 的比表面积和晶粒尺寸分别为 $53.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 30 nm 。

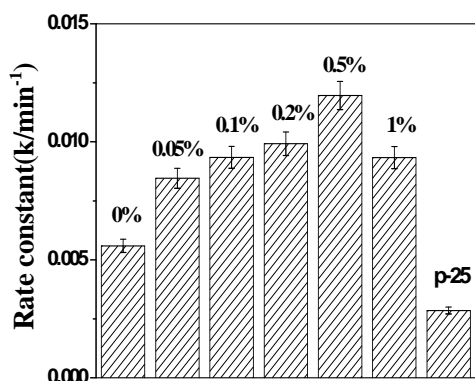


Figure 4. Rate constant of the TiO_2 powders prepared at different Cd-doping concentration and p-25

图 4 不同掺杂量的 TiO_2 粉末和 p-25 的表现速率常数

4 结论

钛酸四丁酯为钛源，通过水热法制备了纳晶铁掺杂高光催化活性的 TiO_2 粉末。随着掺杂量的增加，BET 比表面积和孔隙率、孔体积增加。相反，晶粒尺寸、孔尺寸、相对晶化程度逐渐减小。掺杂了铁离子的 TiO_2 光催化剂较未掺杂样品有更好的光催化活性，在掺杂量为 0.5% 的 TiO_2 粉末，具有最高的光催化活性。这可能是 BET 比表面积、晶粒尺寸和晶化程度的等因素协同效应的结果。

References (参考文献)

- [1] K. Honda, A. Fujishima. Electrochemical photolysis of at a semiconductor electrode. *Nature*, 1972, 238: 37~38
- [2] A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T.Jr. Yates. Photocatalysis on TiO_2 surfaces: Principles, mechanisms, and selected results. *Chem. Rev.*, 1995, 95: 735~758
- [3] M. Asilturk, F. Saylkana, E. Arpa. Effect of Fe^{3+} ion doping to TiO_2 on the photocatalytic degradation of Malachite Green dye under UV and vis-irradiation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2009,203: 64-71
- [4] J.F. Zhu, F. Chen, J.L. Zhang, et al. Fe^{3+} - TiO_2 photocatalysts prepared by combining sol-gel method with hydrothermal treatment and their characterization. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2006, 180:196-204
- [5] J.K. Zhou, Y.X. Zhang, A. K. Ray, et al., Photodegradation of benzoic acid over metal-doped TiO_2 . *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006, 45: 3503-3511
- [6] G. H. Wang. Hydrothermal synthesis and photocatalytic activity of nanocrystalline TiO_2 powders in ethanol-water mixed solutions. *J. Mol. Catal. A*, 2007, 274:185-191
- [7] J. Yu, G. Wang, B. Cheng, et al., Effects of hydrothermal temperature and time on the photocatalytic activity and microstructures of bimodal mesoporous TiO_2 powders. *Appl. Catal. B*, 2007, 69:171~180.