# 铁氮共掺杂纳米 TiO<sub>2</sub> 复合膜的制备、光谱分析及光催化活性研究

刘万兵<sup>1</sup>, 邓 健<sup>1\*</sup>, 赵玉宝<sup>1</sup>, 许金生<sup>2</sup>, 周 亮<sup>1</sup>

南华大学化学化工学院,湖南 衡阳 421001
衡阳师范学院,湖南 衡阳 421008

摘 要 用溶胶 凝胶法制备铁、氮共掺杂纳米 TO<sub>2</sub> 凝胶,浸渍 提拉法将其镀膜于载玻片表面,经干燥、煅烧,制得 Fe-TO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub>复合膜;用 XRD, SEM, XPS及 UV-Vis对镀膜样品进行了表征。XRD分析表明,Fe-TO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub>膜为锐钛矿结构,少数氮原子替代了 TO<sub>2</sub> 晶格中的氧; SEM 照片说明,构成膜的粒子分散均匀,形貌一致,粒径约 19 nm; UV-Vis漫反射光谱显示,Fe<sup>3+</sup>掺杂可使复合膜对可见光的响应红移至 740 mm处; XPS图谱证明,铁、氮的掺入降低了 Ti( $2p_{3/2}$ )电子结合能,从而拓宽了 TO<sub>2</sub>在可见光区的吸收范围。以光催化降解苏丹红 为模型反应,比较了不同掺杂样品的光催化活性,结果表明,当掺杂的 Fe<sup>3+</sup>相对于 Tf<sup>4+</sup>的 原子比达到 0.4%时,复合膜表现出最佳催化性能,4h后对苏丹红 的降解率达到 97%。方法制备的氮和 适量铁共掺杂 Fe-TO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub>复合膜能协同提高 TO<sub>2</sub>对可见光的响应能力及光催化活性,在污水处理领域具 有潜在的应用价值。

关键词 二氧化钛;溶胶 凝胶法;共掺杂;苏丹红 ;光催化 中图分类号: O643 文献标识码: A DO I: 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)05-1394-04

# 引 言

由于 TD<sub>2</sub>具有廉价、环保、稳定及优良催化活性等特 点,近年来成为光催化技术研究的热点。为了提高 TD<sub>2</sub>对太 阳能的利用效率,人们将研究重点集中在对其改性方面。金 属、非金属元素掺杂,半导体复合及染料敏化等可以扩展 TD<sub>2</sub>的光响应范围,减少电子和空穴的复合,从而有效地提 高光催化效率<sup>[16]</sup>。最近的研究表明,阴阳离子共掺杂能协 同提高 TD<sub>2</sub>在自然光下的催化活性<sup>[7,8]</sup>。本文采用溶胶 凝 胶法制备了铁、氮共掺杂纳米 TD<sub>2</sub>复合膜,研究了不同浓度 Fe<sup>3+</sup>掺杂纳米复合膜的晶型结构、元素组成与价态,对紫外-可见光的响应范围及对苏丹红 的光催化降解性能,发现氮 和适量铁共掺杂可明显提高 TD<sub>2</sub>对可见光的响应能力及光 催化活性。

1 实验部分

#### 1.1 样品制备

7

取钛酸正丁酯 (AR) 50 mL 溶入 100 mL 无水乙醇中, 超

声震荡 10 min, 然后均分为 5份, 用作反应前驱体; 配制硝酸调节 pH 0.5的去离子水 5份, 每份 200 mL, 在其中的 4份中各加入 32%的氨水 10 mL作为氮源; 快速搅拌下, 将反应前躯体分别缓慢加入 5份溶液中; 最后在其中含有氮源的混合液中分别加入 Fe(NO)<sub>3</sub>溶液, 控制 Fe<sup>3+</sup>/Tf<sup>4+</sup>原子比分别为 0%, 0.2%, 0.4%和 0.6%, 80 水浴中电磁搅拌 12 h, 分别得到白色至淡橙色凝胶,静置过夜老化。取 5 cm x8 cm载玻片, 依次用 CCL和去离子水清洗干净, 以 3 cm · min<sup>-1</sup>的速度于老化后的凝胶中反复提拉多次镀膜, 室温自然干燥后,置马弗炉中 450 煅烧 3 h, 得到五种不同镀膜玻片样品, 用于光谱分析及催化降解活性研究。

## 1.2 样品的光谱分析

XRD用 DMAX-RB X射线衍射仪测定 (Cu K, =0.154 056 nm); SEM用 Sirion 20型场发射扫描电镜测定; 紫外 可 见光漫反射光谱 (UV-V is)用 UV-2100S型紫外 可见光谱仪测 定,标准 BaSO<sub>4</sub>参比; XPS用 VG Escal AB Mk 型电子能谱 仪 (Mg K)测定, 以样品表面污染碳的 C (1s)结合能 (284.7 eV)作能量内标。

1.3 光催化降解试验

光催化降解反应在自制反应器中进行,镀膜玻片固定在

基金项目:国家自然科学基金委重点课题子课题项目 (20135010)和湖南省自然科学基金项目 (05JJ30015)资助 作者简介:刘万兵,1975年生,南华大学化学化工学院研究生 e-mail: lights7622@yahoo.com.cn

\*通讯联系人 e-mail: dengifp@163.com

收稿日期: 2008-01-08, 修订日期: 2008-04-16

反应器内壁,中间悬挂 YPZ220/23-3U.RR.E27电子节能灯 (欧司朗,波长范围 300~600 nm),10 mg·L<sup>-1</sup>苏丹红 400 mL作为被降解物,以 0.03 m<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup>速率从底部通入空气, 每隔 0.5 h取样一次,选择苏丹红 的 max479 nm作为测定 波长,用 UV-V is 8500测定其浓度。根据苏丹红 的起始浓 度  $(c_0)$ 、吸光度  $(A_0)$ 和光降解 t时间 (h)后的浓度  $(c_1)$ 、吸光 度  $(A_1)$ ,按下式计算苏丹红 的降解率

= 100 ×  $(c_0 - c_t) / c_0$  = 100 ×  $(A_0 - A_t) / A_0$ 

# 2 结果和讨论

#### 2.1 X射线衍射图谱分析

图 1为不同镀膜样品的 XRD 图。锐钛矿型 TO<sub>2</sub>的 (101),(004),(200),(105),(211),(204)晶面特征峰很 清晰。氮掺杂的 TO<sub>2</sub>(TO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub>)在 42.6 的 2 处比 TO<sub>2</sub>多 出一个 TN<sub>0.9</sub>(200)晶面的特征锋,而 TN<sub>0.9</sub>的(111)和(220) 晶面在 36.7 和 61.8 的 2 处的特征峰正好与相对较强的 TO<sub>2</sub>的(004)和(204)晶面的峰位重叠而被覆盖,表明只有 少量氮原子取代锐钛矿型 TO<sub>2</sub>晶格中的氧,半径比氧大的 氮难以大量进入 TO<sub>2</sub>晶格内。图 1中 TO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub>(101)晶面的 峰比 TO<sub>2</sub>的更加尖锐,表明 Ti—N 结构的形成引起了晶格 的畸变<sup>[9]</sup>。



Fig. 1 XRD patterns of  $TD_2$ ,  $TD_{2-x}N_x$  and codoped Fe-TD<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> with different amount of Fe<sup>3+</sup>

三种  $Fe^{3+}$ 含量不同的铁氮共掺杂样品 (Fe-TD<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub>), 其 (004)、(105)和 (211)晶面的 3个特征峰弱化为两个矮 峰。运用 Scherner公式计算晶粒尺寸 (d004), Fe-TD<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub>的 平均粒径为 19.6 nm,略大于 TD<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub>的 14.6 nm,说明半径 与 T<sup>4+</sup>接近的 Fe<sup>3+</sup>能加速 TD<sub>2</sub>的结晶速度,从而引起晶粒 变大<sup>110]</sup>。当 Fe<sup>3+</sup>的掺杂量达到 0.6%时,其 2 在 33.14 和 64.0 位置比 TD<sub>2</sub>多出两个弱峰,对照 XRD标准卡片推知是 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (104)和 (300)晶面的特征衍射峰,其 (012)和 (024)在 24.14 和 49.46 的峰则被 TD<sub>2</sub> (101)、(105)峰所覆盖,表明 Fe<sup>3+</sup>掺杂量达到 0.6%时, TD<sub>2</sub>表面已经有 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>聚集体形 成。

图 2为 0.4% Fe掺杂的 Fe-TO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub>复合膜的 SEM 局部 照片,可见成膜的晶粒形貌多为较规则的球形,分散性好, 晶粒尺度约为 19 nm,与 XRD的结果相吻合。

## 2.2 紫外 可见漫反射光谱分析

经 KubelkaMunk变换后的 UV-V is吸收光谱见图 3。TO<sub>2</sub> 吸收区域在 380 nm 以下, TO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub>的吸收带边红移至 550 nm, Fe-TO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub>对可见光的响应则红移至 740 nm处。







 $TiO_{2-x}N_x$  and  $Fe-TiO_{2-x}N_x$ 

A sahi<sup>(11)</sup>认为, N (2*p*)会与 O (2*p*)轨道的电子态混合, 使 TD<sub>2</sub>带隙变窄; 氮掺杂还会在 TD<sub>2</sub>表面形成较稳定的氧空 位,这也被认为可以增强 TD<sub>2</sub>在可见光区的响应能力<sup>[12]</sup>。 Fe<sup>3+</sup>的能级介于 TD<sub>2</sub>导带和价带之间,铁能级的介入会改 变 TD<sub>2</sub>电子跃迁能级, 而且 Fe()本身就具有比 TD<sub>2</sub>更宽 的吸收带。因此铁、氮共掺杂产生的协同作用使 Fe-TD<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> 的吸收带边产生明显的红移。

#### 2.3 X射线光电子能谱分析

图 4 (a)中 710.8和 723.1 eV 分别是 Fe ( $2p_{3/2}$ )和 Fe ( $2p_{1/2}$ )电子结合能峰,表明铁在 TD<sub>2</sub> 晶格中主要以 +3价存 在。图 4 (b)中 Ti ( $2p_{3/2}$ )电子结合能为 458.1 eV,低于手册 中 Ti ( $2p_{3/2}$ )结合能 (458.5 eV),说明铁和氮的掺杂能降低禁 带宽度,使光电子和空穴更易分离<sup>[13]</sup>,从而使 TD<sub>2</sub>光吸收 边界红移。这一结论得到了 UV-V is的印证 (见图 3)。

## 2.4 光催化性能比较

图 5为不同样品对苏丹红 溶液光催化降解试验结果。 在光降解反应进行 4 h后,与 TD<sub>2</sub>催化体系相比,TD<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> 体系中苏丹红 的降解率提高了 6%, 0.2%和 0.4% Fe<sup>3+</sup>掺

# 杂的 Fe-TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub>体系则分别提高 14%和 23%,后者的降解 率达到 97%。



当 Fe<sup>3+</sup>的掺杂量增加到 0.6%时,在前 1 h内,其降解 率曲线与其他样品的近似,但在 1 h后,苏丹红 的降解率 几乎不再随光照时间延长而增加。Fe<sup>3+</sup>和 Tf<sup>4+</sup>都属于 d轨道 未充满电子的可变价离子,Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>能级靠近 TO<sub>2</sub>导带, Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>4+</sup>能级高于 TO<sub>2</sub>价带,Fe<sup>3+</sup>的掺杂既可形成电子捕 获阱,也可成为空穴捕获阱<sup>[14]</sup>,因此适量铁掺杂不仅能扩展 TO<sub>2</sub>的光吸收范围,还有助于提高光致电荷分离率,延长载



Fig. 5 Degradation efficiency for Sudan by different samples

流子寿命,从而提高光催化活性。但  $Fe^{3+}$ 在  $TO_2$ 中浓度过 大时,又会成为电子与空穴复合的中心;同时也因  $TO_2$ 表面 有  $Fe_2O_3$ 形成,催化剂接受光电子的有效面积减少<sup>[15]</sup>,这些 都将导致催化效率降低。

# 3 结 论

分别以钛酸正丁酯、氨水、硝酸铁作为钛源、氮源和铁 源,采用溶胶凝胶法制备了纳米 Fe-TD<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub>复合膜。少量 N原子进入 TD<sub>2</sub>晶格取代 O,形成 Ti—N结构,使 TD<sub>2</sub>能隙 变窄。Fe<sup>3+</sup>的掺杂量对复合膜的催化性能有双重影响。适量 Fe<sup>3+</sup>掺杂可以改变 TD<sub>2</sub>电子跃迁能级,扩展 TD<sub>2</sub>的光吸收 范围,降低电子与空穴的复合几率;Fe<sup>3+</sup>掺杂量为 0.4%时, Fe-TD<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub>复合膜对可见光的响应红移至 740 mm 处,表现 出最佳催化活性,4 h后对苏丹红 的降解率达到 97%。掺 杂量再增加,过量的 Fe<sup>3+</sup>又会成为电子与空穴复合的中心, 且因形成 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>并聚集于催化剂表面,反而降低光催化活 性。

本方法制备的氮和适量铁共掺杂 Fe-TD<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub>复合膜能 协同提高 TD<sub>2</sub>对可见光的响应能力及光催化活性。负载于 惰性玻璃片基上的复合膜催化剂具有比表面积大,光能利用 率高,催化活性强,稳定性好,使用与回收方便等特点,在 工业及生活废水处理领域具有潜在的应用价值。

#### 参考文献

- [1] Liu Yan, Sun Dezhi Applied Catalysis B, Environmental, 2007, 72: 205.
- [2] Cameiro J O, Teixeira V, Portinha A, et al Materials Science and Engineering B, 2007, 138: 144.
- [3] Yang Songwang, Gao Lian Journal of the American Ceramic Society, 2004, 87(9): 1803.
- [4] Kuroda Y, Mori T, Yagi K, et al Langmuir, 2005, 21 (17): 8026.
- [5] ZHENG Huai-li, ZHANG Jun-hua, LI Hong, et al (郑怀礼, 张峻华, 李 宏, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2005, 25 (12): 2065.
- [6] LU Bao-shun, HE Xin, ZHAO Xiu-jian, et al(刘保顺,何 鑫,赵修建,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(2): 208.
- [7] Ohno T, Miyamoto Z, Nishijima K, et al J. Appl Catal A: General, 2006, 302: 62.
- [8] HUANG Dong-sheng, CHEN Chao-feng, LIYu-hua, et al(黄东升,陈朝凤,李玉花,等). Chinese Journal of Inorganic Chemistry(无机化学学报), 2007, 23(4): 738.
- [9] Yoshitaka Nakano, Takeshi Morikawa, Takeshi Ohwaki, et al Appl Phys Lett, 2005, 86: 132104.
- [10] Zhang H, Banfield J F. Phys Chem. B, 2000, 104(15): 3481.

2

- [11] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al Science, 2001, 293 (5528): 269.
- [12] Ihara T, Miyoshi M, Iriyama Y, et al Applied Catalysis B, Environmental, 2003, 42(4): 403.
- [13] Burda C, Lou Y, Chen X, et al Nano Letters, 2003, 3(8): 1049.
- [14] Catastini C, Sarakha M, Maihot G, et al The Science of the Total Environment, 2002, 298 (1-3): 219.
- [15] Selvam K, Muruganandham M, Muthuvel I, et al Chemical Engineering Journal, 2007, 128(1): 51.

# Preparation, Spectral Analysis and Photocatalytic Activities of $TiD_2$ Films Codoped with Iron and Nitrogen

LUWan-bing<sup>1</sup>, DENGJian<sup>1\*</sup>, ZHAOYu-bao<sup>1</sup>, XUJin-sheng<sup>2</sup>, ZHOULiang<sup>1</sup>

1. School of Chemistry and Chemical Engineering, University of South China, Hengyang 421001, China

2. Hengyang Normal College, Hengyang 421008, China

Abstract Using tetrabutyl titanate as the titanium source, and ammonia and ferric nitrate as the sources of nitrogen and ferrum respectively, iron and nitrogen-codoped nano-TD<sub>2</sub> gelatins were prepared by sol-gelmethod. The iron and nitrogen-codoped nano-TD<sub>2</sub> complex films were prepared with the obtained gelatins used to coat the surface of cleaned glass slides by several times of dipping-lifting procedure, followed by natural seasoning at room temperature and calcined at 450 for 3 hours, then the films were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), X-ray photoelectron spectrum (XPS) and ultraviolet-visible diffuse reflectance spectrum (UV-V is). The XRD spectra of samples showed that the Fe-TD<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> films were of anatase structure with a few of oxygen atoms in the lattice of anatase TO<sub>2</sub> substituted by nitrogen atoms, resulting in the distorsion of crystal lattice. The SEM in age showed that the nanoparticles of the films have a good dispersion characteristic and uniform orbicular shape with an average diameter of about 19 nm. The absorption edges of UV-V is spectra exhibited a red shift up to 740 nm when the TO<sub>2</sub> films were codoped with iron and nitrogen The XPS of the Fe-T $D_{2,x}N_x$  film presented a lowering of Ti  $2p_{3/2}$  electron binding energy because of the codoping of iron and nitrogen, which then resulted in the widening of the absorption of visible light range. The photocatalytic properties were studied by photoas a model reaction in a self-assembled light-reactor When the atomic ratio of  $Fe^{3+}/T_1^{4+}$  reached catalytical degradation of sudan 0.4%, the Fe-TD<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> film showed the highest catalytic performance in degradation of sudan which was decomposed by up to 97% after 4 hours of photocatalytic reaction Codoping of nitrogen and appropriate amount of iron in TiO<sub>2</sub> enhances photoresponse and utilizing efficiency in visible light region, and then improves the performances of Fe-TO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> photocatalyst The complex film catalyst prepared by this method will have potential application in areas of wastewater disposal

Keywords Titanium oxide; Sol-gel method; Codoping; Sudan ; Photocatalysis

(Received Jan 8, 2008; accepted Apr 16, 2008)

\* Corresponding author