

2004-11-28

Effect of Fe^{~(3+)} Dopen of Titanium Dioxide Film on Absorption Spectra and Photo Catalysis

Mei-qun XIAO

Jia-nian SHEN

Moucheng LI

Peng-fei WU

Dong LIU

Yu-juan ZHANG

Recommended Citation

Mei-qun XIAO, Jia-nian SHEN, Moucheng LI, Peng-fei WU, Dong LIU, Yu-juan ZHANG. Effect of Fe^{~(3+)} Dopen of Titanium Dioxide Film on Absorption Spectra and Photo Catalysis[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2004 , 10(4): Article 17.

DOI: 10.61558/2993-074X.3326

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol10/iss4/17>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号: 1006-3471(2004)04-0420-05

Fe³⁺ 离子对二氧化钛光电化学催化性能的影响

肖美群*, 沈嘉年, 李谋成, 武朋飞, 刘冬, 张玉娟

(上海大学材料所, 上海 200072)

摘要: 应用电化学阳极氧化法制备 Ti 上多孔状纳米晶 TiO₂ 薄膜, 以及不同 Fe³⁺ 离子掺杂量的二氧化钛薄膜. 研究了 Fe³⁺ 离子掺杂对二氧化钛薄膜吸收光谱和光催化活性的影响, 发现 Fe³⁺ 的掺杂使薄膜的吸收带边发生红移, 在可见光照射下其光催化活性也有一定的提高.

关键词: 电化学氧化; 纳米晶 TiO₂ 薄膜; 掺杂 Fe³⁺ 离子; 光催化

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

自 1972 年 Fujishima 和 Honda^[1] 发现 TiO₂ 单晶电极在紫外光照射下可分解水而产生氢和氧以及 Bard^[2] 将光电化学理论扩展到半导体微粒光催化后, 半导体光催化剂在多相反应中的研究引起了广泛关注^[3~4]. 应用二氧化钛作光催化材料通常须使用专门的紫外光源, 目前有关的研究大多致力于光催化谱域范围向可见光方向延伸. 许多研究者利用掺杂过渡金属离子来降低二氧化钛的禁带宽度, 使激发光向长波方向移动^[5~6]. Asahi 等通过向二氧化钛薄膜或其和粉末掺杂氮以提高可见光下的吸收, 掺杂后的二氧化钛对亚甲基蓝的光催化活性也有改善^[7]. 前文报道了采用阳极氧化法制备多孔纳米结构并在紫外光照射下具有较高光催化活性的二氧化钛薄膜^[8]. 本文进一步研究掺杂 Fe³⁺ 离子对阳极氧化法制备的二氧化钛薄膜紫外-可见光吸收性能及其光催化活性的影响.

1 实验方法

按文献^[9], 以钛片作为对电极, 实验前先用低浓度氢氟酸溶液去除表面氧化物^[10]. 电解液的基本成分为磷酸钠, 恒温水浴, 在交流电压 80 V 下氧化 10 min 制得二氧化钛薄膜. 如于电解液中添加不同质量的磷酸铁, 即可制得不同 Fe³⁺ 离子掺杂量的二氧化钛薄膜.

用扫描电子显微镜 (SEM) 观察薄膜的表面形貌. 二氧化钛薄膜紫外-可见光谱由 UV-3101pc 带积分球的紫外-可见分光光度计 (Perkin Elmer 公司) 漫反射测定. 薄膜在紫外光下的光催化性能由降解亚甲基蓝的百分率表征, 用 722M 型光栅分光光度计测定亚甲基蓝溶液的吸光度. 薄膜在可见光下的光催化活性用可见光源照射薄膜降解亚甲基蓝溶液产生的电流随时间变化曲线表征. 实验中以 150 W 钨丝灯作可见光源, 亚甲基蓝溶液的质量浓度为 1.0 ×

收稿日期: 2003-12-05, 修订日期: 2004-02-12

*通讯联系人: Tel: (86-21) 56385931, E-mail: jckathy@sina.com

国家自然科学基金 (10276022), 纳米科技专项 (0352nm074) 资助

10⁻⁶, 为提高溶液导电率另加质量比为 3% 的 KNO₃. 用 PAR M273A 电化学综合测试系统、5210 型锁相放大器联用计算机测定电流随时间变化曲线, 实验装置如图 1 所示. 据图, 试样置于一个自制的暗箱, 暗箱中置一盛有含 3% KNO₃ 的亚甲基蓝溶液的烧杯, 并将试样(工作电极)、辅助电极和参比电极安放于杯中, 其上装有紫外(可见)光灯.

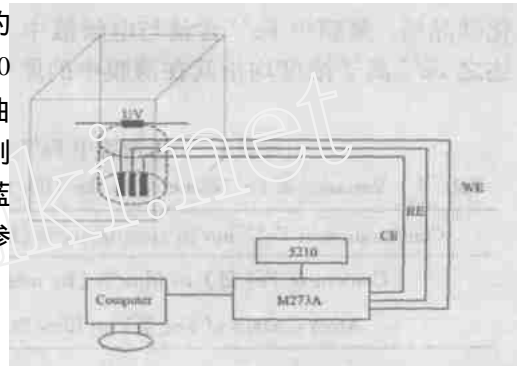


图 1 二氧化钛薄膜的光催化实验装置

Fig. 1 Schematic diagram for the photo catalysis of TiO₂ film

WE: TiO₂ thin film, RE: SCE, CE: Ti

2 结果与讨论

2.1 掺 Fe³⁺ 二氧化钛薄膜

实验表明, 采用阳极氧化法制备的二氧化钛薄膜致密均匀, 设备简单、操作方便. 图 2 为由阳极氧化制备的掺杂 Fe³⁺ (1.08%) TiO₂ 的薄膜表面形貌 SEM 照片. 如图可见, 该氧化膜呈多孔形貌特征, 孔的大小及分布都较均匀.

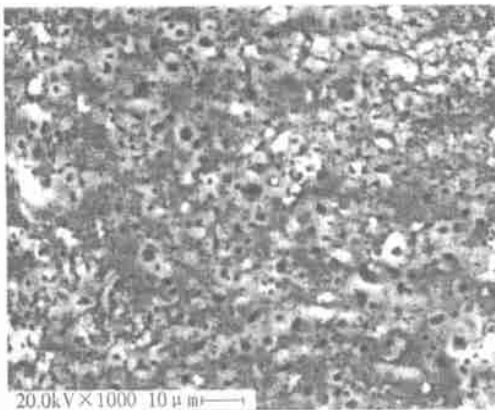


图 2 阳极氧化法制备的掺 Fe³⁺ 离子 (1.08%) TiO₂ 薄膜的 SEM 照片

Fig. 2 SEM photograph of the TiO₂ thin film doped with Fe³⁺ (1.08%) prepared by anodic oxidation

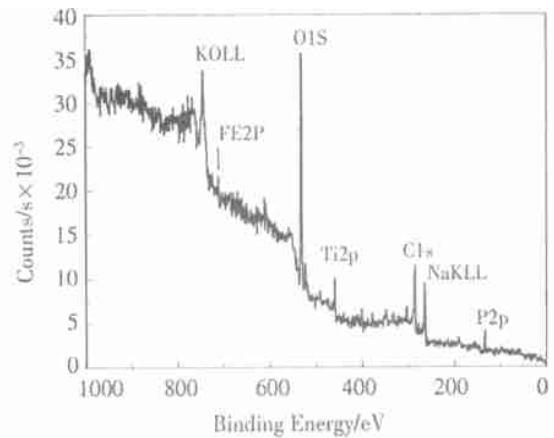


图 3 经 600 °C 晶化处理的掺 Fe³⁺ (1.08%) TiO₂ 薄膜的 XPS 能谱

Fig. 3 XPS scan of the TiO₂ thin film doped with Fe³⁺ (1.08%) heated-treatment at 600 °C

图 3 示出经 600 °C 晶化热处理的掺 Fe³⁺ (1.08%) 氧化钛薄膜的 XPS 线. 如图, 该薄膜含有 C、Ti、O、Fe、Na、P 等 6 种元素. Na、P 来自磷酸钠电解液, C 为极微量有机污染物所致, 这在 XPS 检测中不可避免. 窄谱扫描发现, 2P_{3/2} 结合能为 709.8eV, 表明膜中的 Fe 仍以 Fe³⁺ 存在.

2.2 薄膜中 Fe³⁺ 含量随电解中 Fe³⁺ 浓度变化关系

实验表明, 按本文方法实现 TiO₂ 薄膜的 Fe³⁺ 掺杂, 电解液中的 Fe³⁺ 不可能全部进入二氧

化钛晶格. 薄膜中 Fe^{3+} 含量与电解液中 Fe^{3+} 总浓度有关, 两者变化关系如表 1 所列. 下文所述之 Fe^{3+} 离子浓度均指其在薄膜中的原子百分比含量.

表 1 TiO_2 薄膜中 Fe^{3+} 含量随电解液中 Fe^{3+} 浓度的变化关系

Tab. 1 Variance of Fe^{3+} contents in the TiO_2 thin film with Fe^{3+} ion concentrations in the electrolyte solution

Concentration of Fe^{3+} ion in electrolyte/ % (by mass)	0	0.1	0.5	1.0
Content of $Fe()$ in film/ % (by mass)	0	1.76	3.03	5.38
Atom content of $Fe()$ in film/ %	0	0.78	1.08	2.88

2.3 Fe^{3+} 离子掺杂对紫外-可见吸收光谱的影响

图 4 示出由阳极氧化法制备的含不同掺 Fe^{3+} 量的 TiO_2 薄膜的紫外-可见吸收光谱. 显然, 相对于纯 TiO_2 (谱线 1), 掺 Fe^{3+} 后的二氧化钛薄膜其吸收带边明显向长波方向移动. 据图, 按文献 [11] 方法, 外推各谱线可分别求出: 纯 TiO_2 的吸收边起始点为 381 nm, 而对掺 Fe^{3+} 浓度各为 0.78%、1.08% 和 2.88% 的二氧化钛薄膜, 其吸收边的起始点则依次为 408 nm、431 nm、417 nm. 其中, 尤以 Fe^{3+} 浓度为 1.08% 的薄膜红移现象最明显. 掺杂 Fe^{3+} 使薄膜的吸收带边红移可归因于 Fe^{3+} 离子中的 3d 电子激发到氧化钛导带上 (电荷转移). 因为铁离子 (0.064 nm) 和钛离子 (0.068 nm) 的离子半径比较接近, 伴随铁离子进入二氧化钛晶格并替代 4 价钛离子的同时, 也在二氧化钛能隙中引入能级.

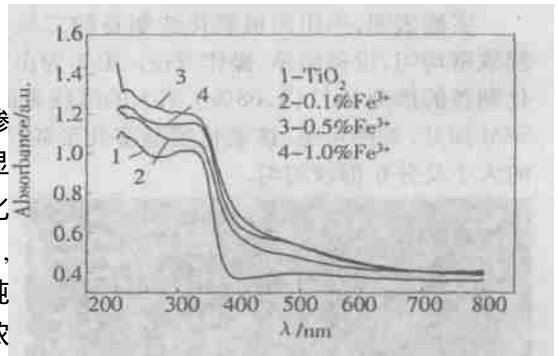


图 4 掺 Fe^{3+} TiO_2 薄膜的紫外-可见吸收光谱
Fig. 4 UV-visible absorption spectra of the Fe^{3+} -doped TiO_2 films

2.4 Fe^{3+} 离子掺杂对 TiO_2 薄膜紫外光催化活性的影响

实验发现, 在紫外光照射下, 亚甲基蓝溶液在波长 550 nm 处吸光度 (A) 与其浓度 (C) 之间存在良好线性关系, 即:

$$A = 0.025 C - 0.083 \tag{1}$$

此处亚甲基蓝的浓度 (C) 以 1×10^{-6} g/L 表示.

将上式改写为:

$$C = (A + 0.083) / 0.025 \tag{2}$$

据此, 即可由实验测定的吸光度 (A) 算出 TiO_2 薄膜于紫外光波长 550 nm 照射下的降解率, 即光照后亚甲基蓝溶液减少的浓度与其初始浓度的比值 (%). 图 5 示出由阳极氧化制备的二氧化钛薄膜在紫外光照射下催化亚甲基蓝降解的变化曲线. 由图可见, 少量 Fe^{3+} 离子的掺杂对薄膜的催化活性影响不大, 但如掺杂量增大则光催化活性反而降低.

2.5 Fe³⁺离子对TiO₂薄膜可见光催化活性的影响

TiO₂是半导体,其锐钛矿型禁带宽度为3.2eV,金红石型禁带宽度为3.0eV.当用能量等于或大于其禁带宽度的光照射时,价带上的电子(e⁻)被激发到导带,从而产生光电流.本文即以光照TiO₂产生的光电流来表征该薄膜的光催化活性.

图6示出掺Fe³⁺TiO₂薄膜在150W钨丝灯光源照射下电流密度随光照时间的变化曲线.如图可见,未光照时(0~10min),体系的电流平均值为0.066μA(以下所指电流均为平均值),打开光源,则电流迅速增大,如曲线2为1.43μA,曲线3为4.49μA,至20min关闭电源,电流又下降到0.074μA.显然掺杂Fe³⁺离子后的TiO₂薄膜,其光照时的电流密度(曲线2、3、4)较之未掺杂的(曲线1)明显增大,但是当Fe³⁺离子浓度到达2.88%时电流密度有所下降,这个结果正与图4中掺Fe³⁺离子浓度达到2.88%时,其吸收边的起始点向短波方向移动相对应.

以上表明,掺Fe³⁺能提高该薄膜的可见光催化活性,但如掺杂的离子浓度增大到2.88%,则薄膜的光催化活性反而下降.这是因为Fe³⁺离子在金红石或锐钛矿中的溶度小于1%,当Fe³⁺离子质量溶度大于1%时,会形成单相磁铁矿(-Fe₂O₃)或铁板钛矿(Fe₂TiO₅),伴随电荷从TiO₂转移到Fe₂O₃或Fe₂TiO₅,导致光催化活性的降低.

3 结论

采用阳极氧化法制备多孔二氧化钛薄膜,通过向电解液中添加Fe³⁺离子即可得到掺杂Fe³⁺离子的TiO₂薄膜,其紫外可见吸收光谱吸收边的起始点明显发生红移,带隙减小.少量Fe³⁺离子的掺杂对薄膜紫外光下的光催化活性没有影响,但能增强薄膜的可见光催化活性.倘如Fe³⁺离子浓度偏大,则薄膜的催化活性降低;当Fe³⁺离子于薄膜中原子浓度达到或超过2.88%时,其可见光催化活性也反被减弱.

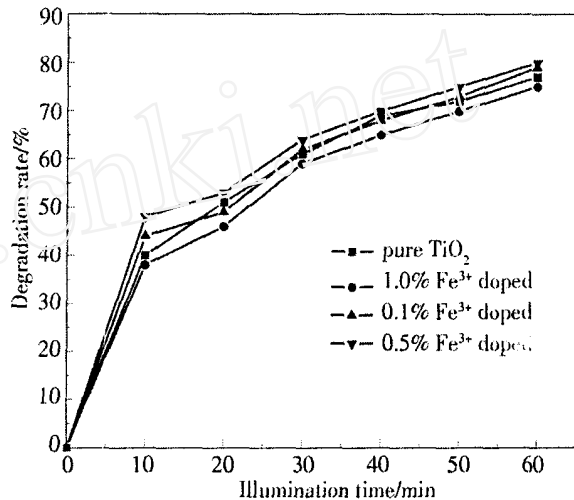


图5 二氧化钛薄膜液化亚甲基蓝降解,随此紫光照时间变化曲线

Fig. 5 TiO₂ films degradate of methylene blue

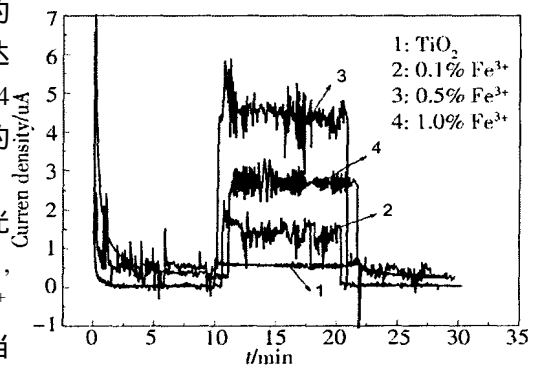


图6 不同掺Fe³⁺量的TiO₂薄膜光电流密度随时间的变化

Fig. 6 Variance of photo-current density with illumination time for the TiO₂ thin film doped Fe³⁺ ion with different contents

Effect of Fe^{3+} Dopen of Titanium Dioxide Film on Absorption Spectra and Photo Catalysis

XIAO Mei-qun^{*}, SHEN Jia-nian, LI Moucheng,
WU Peng-fei, LIU Dong, ZHANG Yu-juan

(Institute of Materials Science, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract: Photo-catalytic titanium dioxide film in nano crystalline has been prepared by electrochemical oxidation process and adding different amount of ferric ion into the electrolyte during the anodic oxidation. The effects of Fe^{3+} dopen on absorption spectra and photo-catalytic of the titanium dioxide films have been studied. It shows that the Fe^{3+} dopen caused the red shife of the absorption edge for the incoming light and exhibited the improved photocatalytic reactivity.

Key words: Electrochemical oxidation, Nano titanium dioxide film, Fe^{3+} dopen, Photocatalysis

References:

- [1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor eletrode[J]. Nature, 1972, 238:37.
- [2] Bard A J. Photoelectrochemistry and heterogenous photocatalysis at semiconductor [J]. Photochem. ,1979, 10 (1) :59.
- [3] Fox M A, Dulay M Y. Heterogeneous photocatalysis[J]. Chem. Rev. ,1993, 93(1) :341.
- [4] Linsebigler A L, Lu G, Yates J T. Photocatalysis on TiO_2 surfaces: principles, mechanics and selected results [J]. Chem. Rev. ,1995, 95(3) :735.
- [5] Yanqin Wang, Humin Cheng, Yanzhong Hao ,et al. Preparation ,chatacterization and photoelectrochemical behaviors of $\text{Fe}(\quad)$ -doped TiO_2 nanoparticles[J]. Journal of materials science , 1999 ,34 :3 721.
- [6] Choi W. Termin A. Hoffman M R. The role of metal ion metal dopenants in quantum-sized TiO_2 :correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics[J]. Phys. Chem. ,1994, 98:13 669.
- [7] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. Bvisible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium Qxides[J]. science, 2001 ,293(13) :269.
- [8] SONGJiangjiang, SHEN Jianian, LI Lingfeng ,et al. Characteristics and property of photo-cataytic nano crystalline titanium dioxide film prepared by electrochemical oxidation[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Prection, 2002, 22(2) :98 (in Chinese).
- [9] SHEN Jianian, SONGJiangjiang, MA Hanbin. The Proseminar on nano science and technology development on Shanghai. Nano-porous titanium dioxide prepared by electrochemical oxidation process. 2000 :368 (in Chinese).
- [10] Birch J R, Burleigh T D. Oxides formed on titanium by polishing, etching, anodizing, or thermal oxidizing [J]. Corrosion, 2000, 56(12) :1 233.
- [11] Detlef W, Bahnemann, Claudius Kormann, et al. Preparation and characterrization of quantum size zinc oxide: A detailed spectroscopic study[J]. Journal of Physical Chemical ,1987, 91(14) :3 789.