

文章编号: 1000-8608(2016)04-0335-06

铁掺杂 TiO₂-SBA-15 催化剂制备及光催化降解甲基橙研究

徐 玲*, 王丽丽, 刘建华, 吕茂萍

(内蒙古民族大学 化学化工学院, 内蒙古 通辽 028043)

摘要: 采用溶胶-凝胶法, 将 TiO₂ 负载到介孔分子筛 SBA-15 上, 再通过 FeCl₃ 浸渍的方法, 将不同量的铁掺杂到 TiO₂-SBA-15 上, 通过 FT-IR、XRD、N₂ 吸附-脱附和 TEM 等手段对铁掺杂 TiO₂-SBA-15 催化剂进行表征。结果表明: 负载 TiO₂ 后的 SBA-15 依然为高度有序的二维六方结构, 比表面积略有减小, 说明 SBA-15 的孔道结构有利于 TiO₂ 的分散。掺铁后的 TiO₂-SBA-15 的结构改变不大, 且 TiO₂ 晶形仍为锐钛矿型。最后以光催化降解甲基橙探究不同铁掺杂量的 TiO₂-SBA-15 催化活性, 结果表明: 铁离子掺杂量为 0.035% (质量分数), 紫外光照射 200 min 时, 甲基橙降解率达最高值 98.2%。

关键词: 铁掺杂; TiO₂; 分子筛; 光催化

中图分类号: O611

文献标识码: A

doi: 10.7511/dllgxb201604002

0 引言

随着科技的进步与工业的发展, 环境污染越来越严重, 而水污染则成为人们最关心的问题。科学家们努力寻找经济高效的方法来解决水污染的问题, 如化学沉淀法、萃取法等都是较为方便可行的方法, 但从长远角度考虑最可取的方法是利用催化剂来降解水中污染物。TiO₂ 是一种经济高效、性质稳定、无毒无公害的环境友好型催化剂, 其中锐钛矿型 TiO₂ 的光催化活性最好^[1]。但因 TiO₂ 本身易团聚, 分散度差, 吸附率低, 禁带宽度较大, 对紫外光利用率低, 且光照时易产生空穴-电子复合中心, 量子产率降低等诸多缺点, 限制了其使用范围^[2-3]。

为了扩大 TiO₂ 的使用范围, 研究者们一直坚持不懈地致力于将 TiO₂ 进行改性, 一方面将 TiO₂ 负载到具有较大比表面积的载体上, 不仅使活性中心分散, 也利于回收重复利用; 另一方面, 将金属离子掺杂到 TiO₂ 中进行改性, 掺杂其他元素后会大大提高催化剂 TiO₂ 的光催化效率^[4]。在掺杂的所有金属离子中, 由于 Fe³⁺ 及 Fe²⁺ 的半径与 Ti⁴⁺ 相近, 起到空穴-电子分离效

果, 且会使催化剂的禁带宽度变小, 所以掺杂铁离子后 TiO₂ 催化效率较高。目前对铁单掺杂及其掺杂 TiO₂ 的研究较多, Ghorai 等^[5] 通过将质量分数分别为 0.005%、0.010%、0.050% 的铁掺杂 TiO₂ 催化剂用于降解罗丹明 B、甲基橙等有机物后, 得出掺杂质量分数为 0.005% 的铁时 TiO₂ 的光催化活性最高。刘崎等^[6] 通过制备铁锡共掺杂的 TiO₂, 以光催化降解甲基橙探究光催化性能。司崇殿等^[7] 在铁掺杂 TiO₂ 光催化性能研究进展中报道, 铁掺杂的 TiO₂ 对可见光利用率低, 最佳铁掺杂 TiO₂ 浓度有待探究。甲基橙、罗丹明 B、亚甲基蓝等常被认为是具有代表性的水中印染污染物, 而偶氮染料是印染污染物中的主要成分。虽然甲基橙的相对分子质量相对较小, 结构相对简单, 却为偶氮结构, 是很有代表性的水溶性偶氮染料。针对这些问题, 在本实验中将上述提到 TiO₂ 改性的两个方面有效地结合在一起, 首先通过溶胶-凝胶法将催化剂 TiO₂ 负载到介孔分子筛 SBA-15 上, 而后通过浸渍法将铁掺杂到 TiO₂-SBA-15 中, 并通过降解甲基橙探究掺杂铁后 TiO₂-SBA-15 的光催化效果。

收稿日期: 2016-02-20; 修回日期: 2016-06-03。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21561024); 内蒙古自然科学基金资助项目(2015MS0222)。

作者简介: 徐玲*(1979-), 女, 博士, 教授, E-mail: tlxuling1979@163.com。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

主要仪器:Nicolet-5700 型傅里叶红外光谱仪(美国尼高力公司),XRD-6000 型 X 射线衍射仪(日本岛津公司),Micromeritics ASAP 2010 型吸附仪(美国迈克公司),JEM 2100 型透射电镜(JEOL).

主要试剂:正硅酸乙酯,钛酸四丁酯,P123,浓盐酸,水合氯化铁,甲基橙. 试剂均为分析纯.

1.2 催化剂的制备

1.2.1 介孔分子筛 SBA-15 的制备 依据文献[8]采用水热合成方法制备介孔分子筛 SBA-15 原粉. 在 550 ℃空气气氛下焙烧 5 h, 得到白色粉末状 SBA-15, 待用.

1.2.2 TiO_2 -SBA-15 的制备 取 0.8 mL 钛酸四丁酯置于 100 mL 烧杯中, 加入 20 mL 无水乙醇, 用浓盐酸调节 pH 至 4, 此时溶液为淡黄色. 将 SBA-15 粉末 1.00 g 在磁力搅拌条件下分散到该溶液中, 继续搅拌 5 h 后静置 24 h. 再将其放入恒温水浴锅中, 在 80 ℃水浴条件下蒸发 2 h 至无水乙醇完全挥发. 将得到的淡黄色固体粉末放入马弗炉中, 在 450 ℃下焙烧 2 h, 冷却后研磨即得到 TiO_2 -SBA-15.

1.2.3 不同铁掺杂量的 TiO_2 -SBA-15 制备 向 3 个烧杯中各加入 20 mL 的蒸馏水, 将不同质量的水合氯化铁依次加入上述烧杯中溶解, 然后再分别加入 1.00 g TiO_2 -SBA-15, 放在磁力搅拌器上搅拌 24 h 后静置 24 h. 将得到的样品放在 80 ℃的恒温水浴锅中蒸干水分后放入 600 ℃的马弗炉中焙烧 5 h. 由铁的质量分数不同, 将制得的催化剂分别命名为 0.018% Fe- TiO_2 -SBA-15、0.035% Fe- TiO_2 -SBA-15 和 0.140% Fe- TiO_2 -SBA-15.

1.3 光催化降解甲基橙

配制 10 mg/L 的甲基橙溶液, 在避光处放置一天一夜备用. 取上述甲基橙溶液 100 mL 放在烧杯中, 将可见分光光度计波长调为 464 nm, 测其吸光度, 记为 A_0 . 取 0.50 g 不同铁掺杂量的 TiO_2 -SBA-15 催化剂, 分散于甲基橙溶液中, 在磁力搅拌器上避光搅拌 0.5 h, 移至汞灯下继续搅

拌. 梅灯与溶液距离 10 cm, 每搅拌 20 min 取一次样放入离心管中, 将离心机转速设置为 3 500 r/min, 离心分离后, 测定清液的吸光度 A_t . (注: 降解率 $W = (A_0 - A_t)/A_0 \times 100\%$)

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

在分子筛 SBA-15 以及不同的铁掺杂量 TiO_2 -SBA-15 的红外谱图(图 1)中可以看到, 载体 SBA-15 在 800 cm⁻¹ 和 1 080 cm⁻¹ 处都有明显的振动吸收峰, 这两个分别属于 Si—O—Si 键的对称和反对称伸缩振动吸收峰(曲线 a). b~e 中, 在 464 cm⁻¹ 处的吸收峰是由 Si—O—Si 和 Ti—O—Ti 键的弯曲振动叠加所致. 在 949 cm⁻¹ 处有较弱的吸收峰, 据文献[9]报道, 归属于 Ti—O—Si 和 Si—OH 叠加引起的吸收峰. Fe—O 键的振动吸收峰一般会低于 590 cm⁻¹, c~e 在 576 cm⁻¹ 处出现的吸收峰, 为不同铁掺杂量的 TiO_2 -SBA-15 中 Fe—O 振动吸收, 而载体 SBA-15 与 TiO_2 -SBA-15 在该处也存在 Si—O—Si 的振动吸收, 两部分吸收峰交叠, 这与文献[10]结果一致.

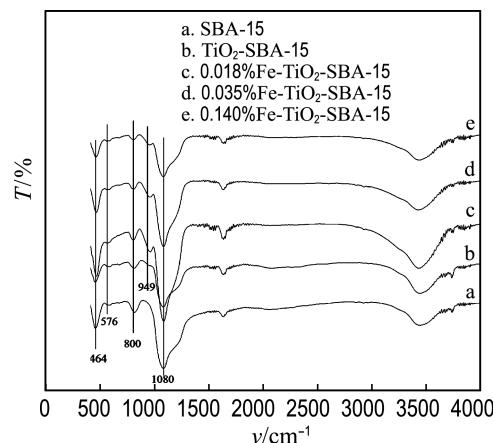


图 1 样品的 FT-IR 谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of the samples

2.2 XRD 分析

图 2 是样品的小角 XRD 谱图, a 中在角度处于 0.5°~2.5° 有 3 个衍射峰, 由小到大分别对应 (100)、(110)、(200) 的晶面衍射峰, 属于典型的二维六方的 SBA-15 特征衍射峰. b 中衍射峰的位置与 SBA-15 的特征衍射峰的角度一致, 说明负载 TiO_2 后的 SBA-15 的结构并未改变, 晶形完整

度较好; 在 c~e 中, 随着铁的掺杂量不同, 晶面 (100) 依然有很强的衍射峰, 说明 SBA-15 的介孔结构并未改变, 只是衍射峰强度有所降低, 可能是由于掺杂铁后导致 SBA-15 的孔受损, 有序度相对降低.

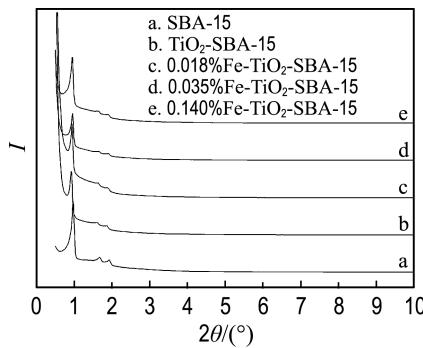


图 2 样品的小角 XRD 谱图

Fig. 2 Small angle XRD patterns of the samples

在 SBA-15 及不同铁掺杂量的 TiO₂-SBA-15 样品的广角 XRD 谱图(图 3)中可以明显看出, a 在 20°~30° 有较宽的衍射峰, 归属于 SBA-15 孔壁无定形的结构. b~e 是不同铁掺杂量 TiO₂-SBA-15 的谱图, 在 25. 2°、37. 8°、47. 9°、54. 4°、62. 5° 分别存在明显衍射峰, 分别对应于锐钛矿型 TiO₂ (101)、(004)、(200)、(105)、(211) 晶面的衍射峰, 且掺杂铁后的衍射峰强度有所降低, 说明铁可能进入 TiO₂ 的晶格中, 降低了 TiO₂ 晶形的完整性.

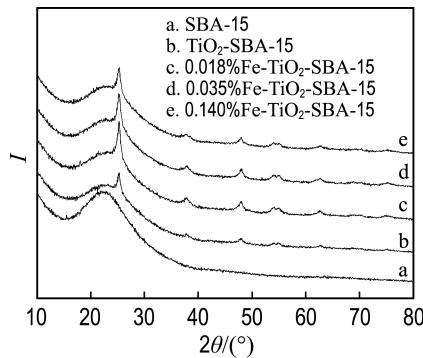


图 3 样品的广角 XRD 谱图

Fig. 3 Wide angle XRD patterns of the samples

2.3 N₂ 吸附-脱附及孔径分析

图 4 为 SBA-15 及不同铁掺杂量的 TiO₂-SBA-15 的 N₂ 吸附-脱附等温曲线, 所有样品均为

IV型吸附曲线并伴有 H1型滞回环, 是典型的介孔材料特征, 说明负载 TiO₂ 及掺杂铁后, 载体 SBA-15 的介孔结构并没有很大改变, 这与 XRD 分析结果一致. 此外, 在载体 SBA-15 上负载 TiO₂ 后并随着掺杂铁含量的增大, 等温曲线上凸起的数值逐渐减小, 说明载体的平均孔径逐渐变小, 这与 BJH 的结果一致(如图 5 所示), 这可能是由于 SBA-15 负载 TiO₂ 及掺杂铁后, SBA-15 的孔道被堵塞, 导致孔径变小.

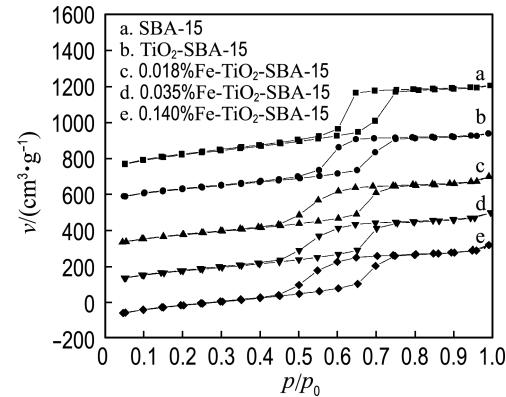


图 4 样品的 N₂ 吸附-脱附等温曲线

Fig. 4 N₂ adsorption-desorption isotherms of the samples

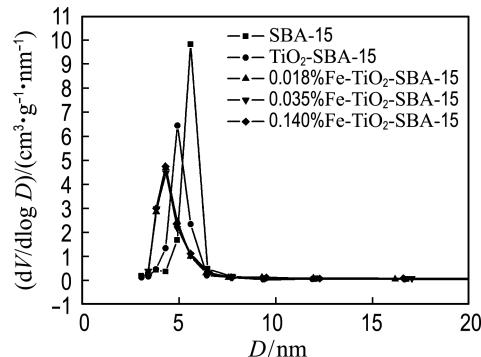


图 5 样品的孔尺寸分布

Fig. 5 Pore size distribution of the samples

表 1 为样品的比表面积、孔容及孔径数据. 由表 1 可以看到, SBA-15 的 BET 比表面积为 757.6 m²/g, 孔容和孔径分别为 0.8 m³/g 和 5.6 nm, 负载 TiO₂ 后, BET 比表面积减小到 611.7 m²/g, 掺杂铁后样品的 BET 比表面积进一步降低, 但减小幅度不大. 而孔容基本保持不变, 孔径减小到 4.3 nm. 值得一提的是, 铁掺杂量为 0.035% 的 TiO₂-SBA-15 样品的 BET 比表面积在所有掺杂

铁的样品中最大,为 $620.2 \text{ m}^2/\text{g}$. Zhu 等^[11]的研究结果表明,小尺寸和大比表面积有助于晶体提高光催化活性. 比表面积越大越有利于吸收入射光,光催化效率就会越强. 由比表面积数据可以看出,铁掺杂量为 0.035% 的 TiO₂-SBA-15,对光催化活性的影响应该最大,光催化效率应该最高,这与后面的光催化结果一致.

表 1 样品参数

Tab. 1 The parameters of the samples

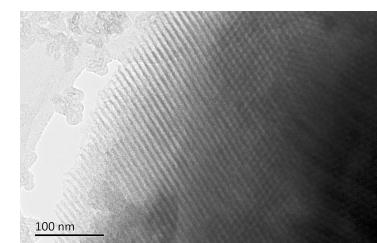
样品	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$v / (\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	D / nm
SBA-15	757.6	0.8	5.6
TiO ₂ -SBA-15	611.7	0.7	4.9
0.018%Fe-TiO ₂ -SBA-15	597.0	0.7	4.3
0.035%Fe-TiO ₂ -SBA-15	620.2	0.7	4.3
0.140%Fe-TiO ₂ -SBA-15	594.0	0.7	4.3

2.4 TEM 分析

图 6 分别为 SBA-15、负载 TiO₂ 后的 SBA-15、具有代表性的样品 0.035%Fe-TiO₂-SBA-15 透射电镜照片. 图 6(a)为载体 SBA-15 高度有序的二维六方结构, 规则有序的孔道结构有利于 TiO₂ 的分散. 载体 SBA-15 孔径为 5~6 nm, 与图 5 中 BJH 的孔径分布基本一致. 负载 TiO₂ 后的 SBA-15 依然为二维六方结构, 但有序性略有降低(如图 6(b)所示). 样品 0.035%Fe-TiO₂-SBA-15 的透射电镜照片如图 6(c)和(d)所示, 由图可见, 掺铁后 TiO₂-SBA-15 的结构保持相对较好, 且能够看见颗粒状 TiO₂ 均匀分散在 SBA-15 孔道内. 由图 6(d)可见, TiO₂ 有一定结晶, 与 XRD 结果一致.

2.5 光催化结果分析

图 7 为不同铁含量的 TiO₂-SBA-15 降解甲基橙的效率图. 从图中可以看出, TiO₂-SBA-15 在降解甲基橙过程中, 260 min 时达降解平衡, 降解效率为 96%. 随着铁离子含量的增大, 甲基橙降解率先降低再增大, 掺杂铁离子的含量为 0.035% 时, TiO₂-SBA-15 在 200 min 时呈降解平衡, 降解率达最高值 98.2%, 继续掺杂铁离子, 降解率逐渐降低. 主要是 Fe³⁺ 半径与 Ti⁴⁺ 半径基本一致, 适量 Fe³⁺ 进入 TiO₂ 的晶格中, 可以取代 Ti⁴⁺, 造成晶格缺陷, 使得光生电子-空穴分离, 有效利



(a) SBA-15

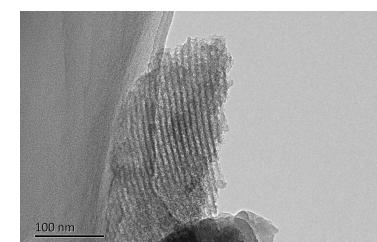
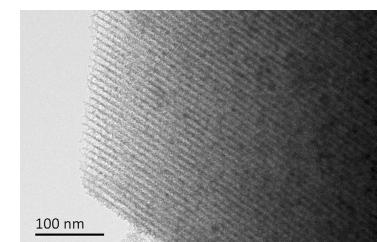
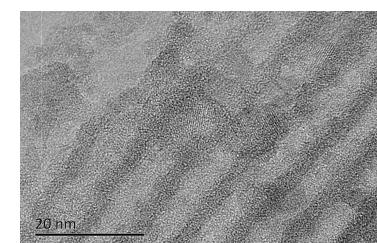
(b) TiO₂-SBA-15(c) 0.035%Fe-TiO₂-SBA-15(低分辨率)(d) 0.035%Fe-TiO₂-SBA-15(高分辨率)

图 6 样品的透射电镜照片

Fig. 6 TEM images of the samples

用羟基和氧气,使其变为羟基自由基和氧自由基,从而降解有机大分子污染物,提高量子效率. 此外,Fe³⁺的能级带又与 TiO₂ 价带相似,可见光范围增大,降低了 TiO₂ 的禁带宽度,所以铁掺杂后光催化效率有所提高. 但是随着掺杂的 Fe³⁺ 的增多,一方面 Fe³⁺ 参与了光生电子-空穴的复合,量子效率降低;另一方面,过量的 Fe³⁺ 不能有效进入 TiO₂ 晶格中,而是覆盖在 TiO₂ 表面,降低其比表面积,因此过量铁掺杂后,光催化效率略有下降.

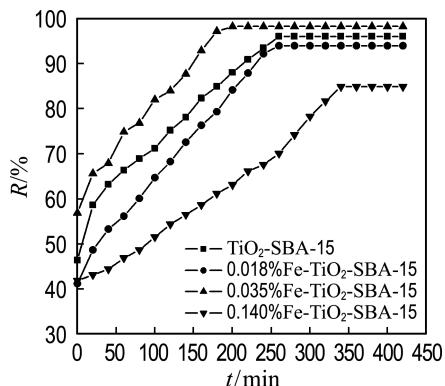


图 7 不同铁含量 TiO₂-SBA-15 催化剂降解甲基橙结果

Fig. 7 Degradation results of methyl orange over TiO₂-SBA-15 with different Fe contents

由光催化降解甲基橙的结果可得出如图 8 所示的动力学曲线。由图可知, 光催化反应符合一级反应, 遵循 $\ln(c_0/c)-t$ 的线性关系。由曲线 c 可以看到, 当掺杂铁离子含量为 0.035% 时, 光催化降解甲基橙的反应速率最大。将 b、d 分别与 a 相比, 可知掺杂铁离子过少或过量时反应速率均低于 TiO₂-SBA-15 的反应速率, 这与图 7 中降解甲基橙的结果一致。

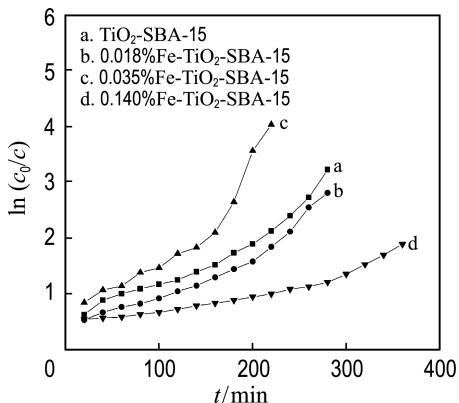


图 8 不同铁含量 TiO₂-SBA-15 降解甲基橙动力学曲线

Fig. 8 The kinetic curves of degradation of methyl orange over TiO₂-SBA-15 with different Fe contents

3 结语

将 TiO₂ 负载到载体 SBA-15 上, 通过浸渍法将不同含量的铁离子掺杂到 TiO₂-SBA-15 上, 并将该系列催化剂应用于光催化降解甲基橙反应

中。结果表明, 掺杂不同量铁离子的 TiO₂-SBA-15 有良好的光催化性能, 且存在最佳铁掺杂量, 即掺杂铁离子含量为 0.035%, 光照时间最短为 200 min 时, 光催化反应速率最快, 甲基橙的降解率最大为 98.2%。由于铁相对低廉, 且实验操作简便、经济, 工业化前景可观。

参考文献:

- [1] 张书翠, 姜东, 唐涛, 等. 高分散 TiO₂/SBA-15 的制备及光催化性能 [J]. 物理化学学报, 2010, 26(5):1330-1336.
ZHANG Shu-cui, JIANG Dong, TANG Tao, et al. Synthesis and photocatalytic activity of highly dispersed TiO₂/SBA-15 [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2010, 26(5):1330-1336. (in Chinese)
- [2] 高梦语, 姜东, 孙德魁, 等. Ag/N-TiO₂/SBA-15 光催化剂的制备及其可见光催化还原 CO₂ [J]. 化学学报, 2014, 72(10):1092-1098.
GAO Meng-yu, JIANG Dong, SUN De-kui, et al. Synthesis of Ag/N-TiO₂/SBA-15 photocatalysts and photocatalytic reduction of CO₂ under visible light irradiation [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2014, 72(10):1092-1098. (in Chinese)
- [3] 孙秀丽, 陈爱平, 吕慧, 等. SBA-15/Ni/TiO₂/CNTs 复合材料的制备及其光催化性能 [J]. 化工学报, 2014, 65(9):3718-3723.
SUN Xiu-li, CHEN Ai-ping, LV Hui, et al. Synthesis of SBA-15/Ni/TiO₂/CNTs composites and their photocatalytic activities [J]. *CIESC Journal*, 2014, 65(9):3718-3723. (in Chinese)
- [4] 付宁宁, 沈健. TiO₂-Mn-SBA-15 催化苯酚羟基化合成苯二酚 [J]. 精细化工, 2015, 32(6):662-666.
FU Ning-ning, SHEN Jian. Synthesis of TiO₂-Mn-SBA-15 and hydroxylation of phenol to dihydroxybenzene [J]. *Fine Chemicals*, 2015, 32(6):662-666. (in Chinese)
- [5] Ghorai T K, Biswas S K, Pramanik P. Photooxidation of different organic dyes(RB, MO, TB, and BG) using Fe (Ⅲ)-doped TiO₂ nanophotocatalyst prepared by novel chemical method [J]. *Applied Surface Science*, 2008, 254(22):7498-7504.
- [6] 刘崎, 陈晓青, 杨娟玉, 等. 双元素掺杂对纳米二

- 氧化钛光催化降解甲基橙的影响[J]. 河南化工, 2004, 21(2):8-10.
- LIU Qi, CHEN Xiao-qing, YANG Juan-yu, et al. Influence of co-doping of double metallic element on photo-catalytic activity of nano-TiO₂ for methyl orange degradation [J]. **Henan Chemical Industry**, 2004, 21(2):8-10. (in Chinese)
- [7] 司崇殿, 高洪涛, 刘广军, 等. 铁掺杂 TiO₂ 光催化性能研究进展[J]. 化工新型材料, 2011, 39(3):1-4. SI Chong-dian, GAO Hong-tao, LIU Guang-jun, et al. Research progress of photocatalysis by Fe doped TiO₂ photocatalyst [J]. **New Chemical Materials**, 2011, 39(3):1-4. (in Chinese)
- [8] ZHAO Dong-yuan, FENG Jiang-lin, HUO Qi-sheng, et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores [J]. **Science**, 1998, 279(5350):548-552.
- [9] 徐玲, 刘建华, 郭兰兰, 等. TiO₂-SBA-15 催化剂的制备、表征及光催化降解甲基橙[J]. 分子科学学报, 2015, 31(4):333-337.
- XU Ling, LIU Jian-hua, GUO Lan-lan, et al. Preparation, characterization, and photocatalytic degradation of methyl orange of TiO₂-SBA-15 [J]. **Journal of Molecular Science**, 2015, 31(4):333-337. (in Chinese)
- [10] 胡继忠, 郭美玲, 赵婷婷. 铁掺杂 TiO₂/SBA-15 的制备和光催化性能的研究[J]. 黑龙江科技信息, 2014(27):138-139.
- HU Ji-zhong, GUO Mei-ling, ZHAO Ting-ting. Preparation of iron doped TiO₂/SBA-15 catalyst and photocatalytic activities [J]. **Heilongjiang Science and Technology Information**, 2014 (27): 138-139. (in Chinese)
- [11] ZHU Jie-fang, ZHENG Wei, HE Bin, et al. Characterization of Fe-TiO₂ photocatalysts synthesized by hydrothermal method and their photocatalytic reactivity for photodegradation of XRG dye diluted in water [J]. **Journal of Molecular Catalysis A:Chemical**, 2004, 216(1):35-43.

Research on preparation of iron doped TiO₂-SBA-15 catalyst and photocatalytic degradation of methyl orange

XU Ling*, WANG Li-li, LIU Jian-hua, LYU Mao-ping

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University for Nationalities, Tongliao 028043, China)

Abstract: By sol-gel method TiO₂ is loaded on mesoporous molecular sieve SBA-15. The catalysts which have different contents of iron, are obtained by impregnating FeCl₃ onto TiO₂-SBA-15. The catalysts are characterized by FT-IR, XRD, N₂ adsorption-desorption and TEM. The characterization results indicate that the TiO₂ loaded SBA-15 still has highly ordered 2-dimensional hexagonal structure and the BET surface area is slightly decreased, which demonstrate that the channel of SBA-15 is beneficial to the scatter of the TiO₂. The structure of TiO₂-SBA-15 has not changed too much after doping with iron. The crystalline form of TiO₂ is still anatase. The catalytic activity of iron doped TiO₂-SBA-15 is investigated by photocatalytic degradation of methyl orange. The photo-catalysis results reveal that when the doped content of iron is 0.035% (the mass fraction) and UV radiation time is 200 min, the degradation rate can reach maximum of 98.2%.

Key words: Fe doping; TiO₂; molecular sieve; photo-catalysis