

树叶为模板制备网状 TiO_2 和 Fe_x/TiO_2 及光催化活性研究

蔡莉, 张 姝, 杨 飞, 毕 剑

(四川师范大学 化学与材料科学学院, 四川 成都 610068)

摘 要: 以梧桐树叶为模板制备了具有网状结构的 TiO_2 和 Fe_x/TiO_2 光催化材料. 通过扫描电镜 (SEM)、X-射线衍射 (XRD)、X-射线光电子能谱 (XPS)、荧光发射光谱 (PL)、紫外-可见吸收光谱 (UV-Vis) 等对这两类光催化材料的结构和物理性能进行了表征. 结果表明, 以树叶为模板制得的 $\text{Fe}_{0.005}/\text{TiO}_2$ 呈网状结构. 在 $600 \sim 800^\circ\text{C}$ 范围内, 随煅烧温度的升高, 网状 TiO_2 和 $\text{Fe}_{0.005}/\text{TiO}_2$ 中锐钛型 TiO_2 的含量减少, Fe^{3+} 的掺杂能促进锐钛型向金红石型的转变. 与 Degussa P25 相比, 网状 TiO_2 和 Fe_x/TiO_2 的荧光光谱强度明显减弱, 光生电子-空穴对的复合情况得到改善; 吸收光谱范围明显红移, 禁带宽度有不同程度的缩小. 孔雀石绿的光催化降解实验表明, 网状 TiO_2 和 Fe_x/TiO_2 具有比 Degussa P25 更强的催化活性. 光催化活性的稳定性研究表明, 网状 $\text{Fe}_{0.005}/\text{TiO}_2$ 具有良好的稳定性, 能多次重复使用.

关 键 词: 网状 TiO_2 ; Fe_x/TiO_2 ; 模板法; 树叶; 光催化

中图分类号: O614; O643.3

文献标识码: A

光催化氧化技术在污水处理、空气净化、太阳能利用、抗菌等领域具有广阔的应用前景^[1]. 其中 TiO_2 光催化剂因其具有光诱导氧化性强, 化学稳定性高, 对环境安全无毒等优点, 成为近年来光催化领域的研究热点之一^[2]. 但 TiO_2 光催化剂存在禁带宽度宽, 光谱响应范围窄, 光生电子-空穴对复合率高, 光量子化效率低等问题, 在一定程度上阻碍了 TiO_2 光催化剂的应用^[3-4]. 同时, 目前在光催化处理废水中大多采用粉状 TiO_2 , 而粉状 TiO_2 因颗粒细小, 回收较困难, 易造成催化剂的浪费和环境的二次污染^[5]. 因此, 如何降低 TiO_2 的禁带宽度以使吸收光谱红移, 如何抑制光生电子-空穴对的复合, 如何提高 TiO_2 的重复利用率是亟待解决的 3 个关键科学问题.

研究表明过渡金属离子的掺杂可在 TiO_2 表面引入缺陷位置, 改变结晶度抑制光生电子-空穴对的复合, 扩大光谱响应范围, 从而提高 TiO_2 的光催化性能^[6]. 另外, 具有特殊结构 TiO_2 也可能提高的光催化性能和重复利用率^[7]. 目前, 具有特殊结构的 TiO_2 的制备主要采用模板法^[8]. 模板法可分为硬模板法和软模板法两大类: 硬模板包括多孔氧化铝、二氧化硅、碳纳米管等; 软模板包括表面活性

剂、聚合物、生物模板等^[9]. 生物模板技术是利用生物分子高度有序的空间结构, 制备具有特殊结构的 TiO_2 ^[10]. 烟草花叶病毒、细菌、花粉、棉花纤维、蚕丝纤维等多种生物分子已被用作生物模板制备具有特殊结构的 TiO_2 ^[11], 但开发一种新的生物模板仍是一项巨大的挑战^[12].

树叶主要由叶脉, 叶肉和表皮三部分组成. 叶脉将叶片分为无数小块, 每一小块都有细脉脉梢伸入, 形成叶片内的运输通道. 叶脉是叶片上的维管束, 为植物体运输水分、无机盐和有机养料等. 而维管束主要靠蒸腾作用, 内聚力 (氢键力) 和主动运输 (浓度差) 等作用对无机成分和有机成分进行运送^[7]. 因此, 以树叶为模板, 通过维管束将溶液中的钛酸四丁酯输送进入树叶中, 再经过煅烧除去树叶模板, 可望获得具有网状结构的 TiO_2 .

我们以梧桐树叶为模板, 制备具有网状结构 TiO_2 和 Fe_x/TiO_2 , 并研究了 TiO_2 和 Fe_x/TiO_2 的表面结构、晶体类型、荧光强度、紫外-可见光吸收性能, 并以孔雀石绿为模型反应对所制备的网状 TiO_2 和 Fe_x/TiO_2 的光催化活性和重复使用情况进行考察.

收稿日期: 2012-04-06; **修回日期:** 2012-07-08.

基金项目: 国家自然科学基金 (20776090), 四川省教育厅面上项目 (11ZB074), 四川师范大学大型精密贵重仪器设备开放共享专项基金 (DJ2012-01).

作者简介: 蔡莉, 女, 生于 1977 年, 讲师, 博士.

1 实验部分

1.1 主要试剂

$\text{Ti}[(\text{CH}_3)_3\text{CH}_2]_4$, 无水乙醇, 硝酸, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 孔雀石绿及其它试剂均为分析纯, 购自成都市科龙化工试剂厂。

1.2 网状 TiO_2 的制备

50 mL 无水乙醇中加入 10 mL 钛酸四丁酯, 室温搅拌 30 min 后, 加入含 50 mL 无水乙醇和 50 mL 硝酸($6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)的混合溶液中, 快速搅拌 30 min. 将边缘剪去的新鲜梧桐树叶放入其中静置 48 h. 用无水乙醇冲洗树叶表面, 常温下干燥 24 h, 50°C 恒温干燥 4 h, 放入马弗炉中根据需要将温度升高至 600°C 、 700°C 和 800°C 煅烧 4 h, 保温 4 h, 自然降温后, 得到网状 TiO_2 。

1.3 网状 Fe_x/TiO_2 的制备

方法同 1.2, 但在无水乙醇和硝酸混合液中按需要加入适量的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 经过高温煅烧, 制得网状 Fe_x/TiO_2 (x 表示 Fe^{3+} 和 Ti^{4+} 的摩尔比)。

1.4 $\text{Fe}_{0.005}/\text{TiO}_2$ 粉体的制备

方法同 1.3, 但在混合液中不加入梧桐树叶, 而是用氢氧化钠溶液($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)调节 pH 至 7.0, 强力搅拌 4 h, 将产物水洗, 离心取沉淀物. 常温下干燥 24 h, 50°C 恒温干燥 4 h, 放入马弗炉中 600°C 煅烧 4 h, 保温 4 h, 自然降温, 研磨后, 得到 $\text{Fe}_{0.005}/\text{TiO}_2$ 粉体。

1.5 网状 TiO_2 和 Fe_x/TiO_2 的表征

扫描电镜分析 (SEM, KYKY, 1010B, 美国); X-射线衍射分析 (XRD, BRUKER D8 advance X, 德国, 采用 $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$, 工作电压 40 kV , 工作电流 40 mA , 石墨单色器, Vantel 探测器, 扫描步长 0.049° , 每步 0.5 s , NaI 闪烁计数器, 扫描角度为 $20^\circ \sim 70^\circ$); X-射线光电子能谱分析 (Physical Electronics Company Quantum-2000 Scanning ESCA Microprobe 能谱仪上进行, 美国, 以单色 $\text{Al K}\alpha$ 为 X-射线辐射源, 以表面污染的 $\text{Cl}1s$ 结合能 284.5 eV 为内标校正其它元素的结合能); 荧光光谱分析 (PL Fluorolog-3-Tau 型光致发光分析仪上测试, 美国, 光源为氮灯, 激发波长通过光学滤光片获得); 紫外-可见光谱分析 (UV-Vis, PE Lamda 35, 美国, 带可见积分球); 比表面积分析 (ASAP2010, 美国, Micromeritics 公司, 测量范围: 比表面积从 0.01 m^2

至无规定上限)。

1.6 孔雀石绿的光催化降解

孔雀石绿的光催化降解反应在自制的光催化反应器中进行. 反应器主要由光源、反应釜、恒温水槽、磁力搅拌四部分组成。

实验方法: 将 500 mL 初始浓度为 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 孔雀石绿溶液加入反应器. 紫外光光源为功率为 8 W 、主波长为 360 nm 的紫外灯; 可见光源为功率 200 W 、主波长为 420 nm 的金卤灯. 控制反应温度 (30 ± 2) $^\circ\text{C}$, 催化剂的用量为 $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. 加入催化剂后, 开启光源进行光催化降解反应, 反应结束后取样, 测定吸光度和总有机碳含量 (TOC). 吸光度值采用紫外-可见分光光度计 (UV-2501PC, Shimadzu) 测定, 总有机碳含量 (TOC) 采用 TOC 分析仪 (Takmar Dohrmann Apollo 9000) 测定. 采用下式计算孔雀石绿溶液的脱色率和矿化率。

$$\text{Decoloration conversion} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\%$$

$$\text{Mineralization conversion} = \frac{\text{TOC}_0 - \text{TOC}_t}{\text{TOC}_0} \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 网状 $\text{Fe}_{0.005}/\text{TiO}_2$ 的形貌分析

图 1 为网状 $\text{Fe}_{0.005}/\text{TiO}_2$ 的 SEM 图. 如图 1(a) 所示, 所制备的 $\text{Fe}_{0.005}/\text{TiO}_2$ 具有网状结构, 且网线的直径不同, 这对应于不同类型的叶脉, 主叶脉形成的网线较粗, 侧叶脉形成的网线较细. 由图 1(b) 可知, 网状 $\text{Fe}_{0.005}/\text{TiO}_2$ 能保留树叶内部原有的结构, 这可能是由于维管束的输送作用使钛酸四丁酯进入树叶的叶肉和表皮组织中, 因此煅烧后树叶内部的结构被保留. 进一步放大 SEM 图 (图 1(c)) 可知, $\text{Fe}_{0.005}/\text{TiO}_2$ 网线由不规则的 TiO_2 颗粒堆砌而成。

2.2 网状 TiO_2 和 $\text{Fe}_{0.005}/\text{TiO}_2$ 的晶体结构分析

图 2(a) 为不同煅烧温度下网状 TiO_2 的 XRD 图. 600°C 下煅烧 4 h, 得到单一的锐钛型晶相; 700°C 煅烧的 TiO_2 主要为锐钛型, 但已有少量的锐钛型转变为金红石型; 800°C 下煅烧, 锐钛型 TiO_2 进一步转变为金红石型, 出现了大量的金红石型衍射峰. 在本实验中锐钛型 TiO_2 向金红石型转变的温度为 $600 \sim 700^\circ\text{C}$; 且随着温度的升高, 金红石型所占的比例逐渐增加。

图 2(b) 为不同煅烧温度下网状 $\text{Fe}_{0.005}/\text{TiO}_2$ 的

XRD图. 在网状Fe_{0.005}/TiO₂的XRD图中, 没有属于铁的氧化物或Fe₂TiO₅的衍射峰. 与图2(a)相似, 网状Fe_{0.005}/TiO₂中锐钛型TiO₂向金红石型转

变的温度为600~700℃, 但相同煅烧温度下, 网状TiO₂和Fe_{0.005}/TiO₂各衍射峰强度有较大的不同.

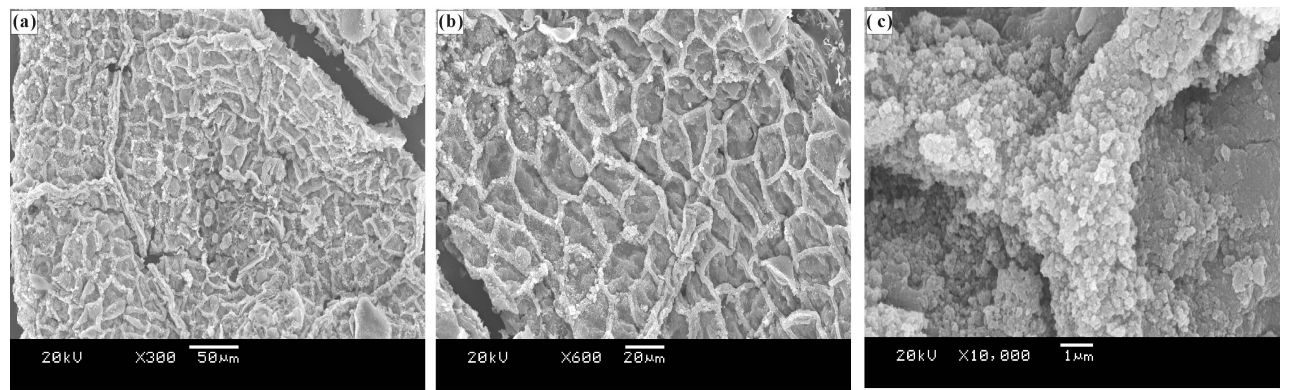


图1 网状Fe_{0.005}/TiO₂的SEM图
Fig. 1 SEM images of reticular Fe_{0.005}/TiO₂

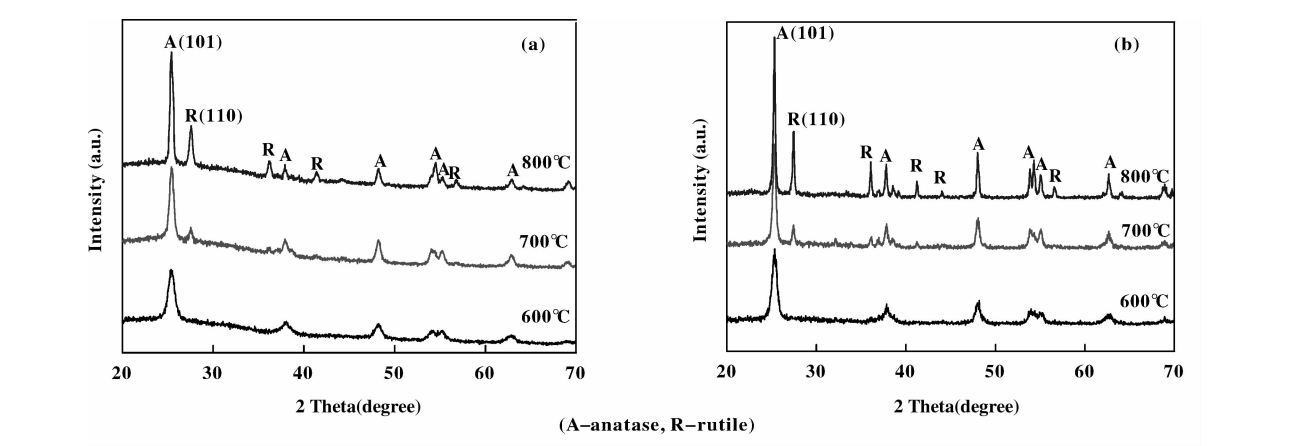


图2 不同煅烧温度制备的网状TiO₂(a)和Fe_{0.005}/TiO₂(b)的XRD图
Fig. 2 XRD patterns of reticular TiO₂(a) and Fe_{0.005}/TiO₂(b) at different calcination temperatures

进一步由 Quantitative 公式 $x_A = \frac{100}{1 + 1.265 \times \frac{I_R}{I_A}}$ [13] 计算网状TiO₂和Fe_{0.005}/TiO₂在不同煅烧温度下锐钛型TiO₂的含量. 其中I_A和I_R表示锐钛型(101)和金红石型(110)晶面衍射峰强度. 结果列于表1中. 由表1可知, Fe³⁺离子的掺杂有利于锐钛型向金红石型的转变, 这样的结论同以往的文献报道是一致的^[14-16]. 这可能是由于Fe³⁺(78.5 pm)的离子半径与Ti⁴⁺(74.5 pm)的离子半径很接近, Fe³⁺较易进入TiO₂晶格, 代替Ti⁴⁺, 从而形成氧空位^[17-18]. 氧空位的形成一方面为相变中TiO₂晶格中离子的重排运动提供了空间, 减小了应变能; 另

表1 不同煅烧温度制备的网状TiO₂和Fe_{0.005}/TiO₂中锐钛矿型TiO₂的含量

Table 1 Content of anatase TiO₂ in reticular TiO₂ and Fe_{0.005}/TiO₂ prepared at different calcination temperatures

Sample	Content of anatase TiO ₂ (%)		
	600 ℃	700 ℃	800 ℃
TiO ₂	100	85.3	72.6
Fe _{0.005} /TiO ₂	100	78.2	47.1

一方面减少了钛氧键断裂的数量, 因而有利于相变的进行^[19]. 由于较高的煅烧温度会导致相变的发生, 在随后的研究中, 网状TiO₂和Fe_x/TiO₂的煅烧温度均保持在600℃.

2.3 网状 $\text{Fe}_{0.005}/\text{TiO}_2$ 的 XPS 分析

图 3(a) 中主峰 711.1 eV 和 725.5 eV 归属于 $\text{Fe}2\text{p}_{3/2}$ 和 $\text{Fe}2\text{p}_{1/2}$. 肩峰 714.1 eV 和 718.0 eV 同样证明了 Fe^{3+} 的存在. 掺杂 Fe 的结合能较 Fe_2O_3 (710.7 eV 对应于 $2\text{p}_{3/2}$, 724.3 eV 对应于 $2\text{p}_{1/2}$)^[20] 有所移动. 可能是由于 Fe^{3+} 进入 TiO_2 晶格, 代替 Ti^{4+} 的位置, 形成 Fe-O-Ti 结构^[21].

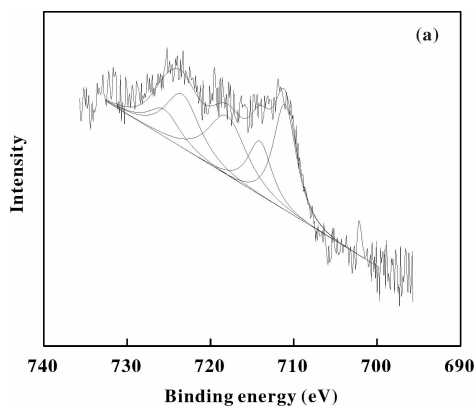


图 3(b) 为网状 $\text{Fe}_{0.005}/\text{TiO}_2$ 中 O 的 XPS 谱图. 其中 530.2 eV 归属于 O1s. 与纯 TiO_2 的 O1s 的结合能相比, 掺杂 Fe^{3+} 后, TiO_2 的 O1s 结合能往较高结合能方向移动. 根据文献报道, 由于 O 原子的氧化数没变, 说明与 O 相连的原子发生了变化, 即原来的 Ti-O-Ti 中的 Ti^{4+} 可能部分被 Fe^{3+} 取代, 形成了 Ti-O-Fe 结构^[22].

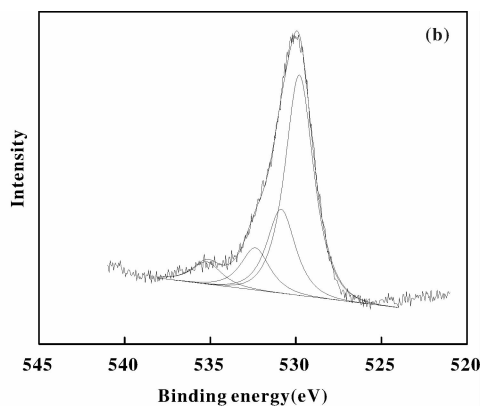


图 3 网状 $\text{Fe}_{0.005}/\text{TiO}_2$ 的 XPS 图谱: (a) Fe 2p; (b) O 1s

Fig. 3 X-ray photoelectron spectra of reticular $\text{Fe}_{0.005}/\text{TiO}_2$: (a) Fe 2p peak around 720 eV; (b) O 1s peak around 530 eV

2.4 网状 TiO_2 和 Fe_x/TiO_2 的荧光光谱分析

荧光发射光谱源于光生电子-空穴对的复合, 其荧光强度直观的反映电子-空穴对的复合率, 是研究光生电子-空穴对复合情况的最有效的方法之一^[23]. 图 4 为 Degussa P25, 网状 TiO_2 和 Fe_x/TiO_2 的荧光发射光谱. 由图 4 可知, 具有网状结构 TiO_2 的荧光强度明显低于无网状结构的 Degussa P25, 表明光生电子-空穴对的复合情况得到了改善, 这可能是由于网状结构可以增强对入射光的吸收. 当光生电子-空穴对发生复合时, 以量子形式辐射出的能量, 可以再次被网状 TiO_2 吸收, 用于激发新的电子-空穴对^[7], 因此荧光强度减弱, 光催化活性可能增强. 同时, 随着 Fe^{3+} 的掺杂, 网状 TiO_2 的荧光强度进一步减弱, 可能是由于掺杂能级位于 TiO_2 禁带中间位置, 成为中间能级^[24]. 当掺杂 Fe^{3+} 浓度适当时, Fe^{3+} 可作为光生电子和空穴的浅势俘获陷阱, 抑制了光生电子-空穴对的复合, 可望提高网状 TiO_2 的光催化活性^[25]. 但当 Fe^{3+} 掺杂浓度过高时, 可能成为光生电子-空穴对的复合中心, 对提高 TiO_2 的光催化活性反而不利^[26]. 因此, 从荧光光谱的角度分析, 网状 TiO_2 中掺杂 Fe/Ti 摩尔比的阈值为 0.005.

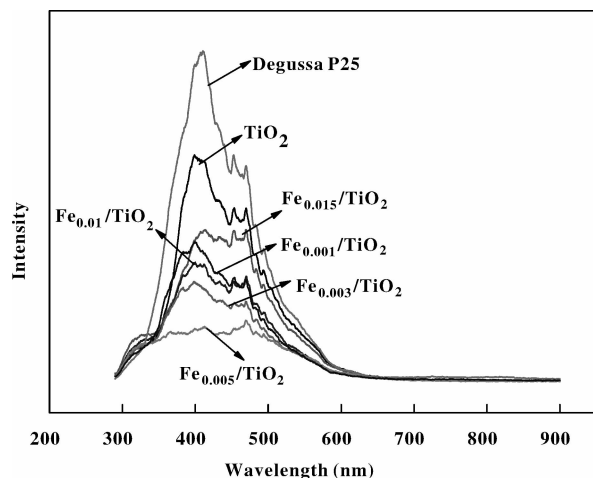


图 4 Degussa P25, 网状 TiO_2 和 Fe_x/TiO_2 的荧光光谱

Fig. 4 PL spectra of Degussa P25, reticular TiO_2 and Fe_x/TiO_2

2.5 网状 TiO_2 和 Fe_x/TiO_2 的 UV-vis 吸收光谱分析

图 5 和表 2 分别为 Degussa P25, 网状 TiO_2 和 Fe_x/TiO_2 的 UV-vis 吸收光谱、吸收边波长和禁带宽度. 其中禁带宽度的计算, 可先作出吸收系数 $(\alpha)^{1/2}$ 对入射光能量 $(h\nu)$ 的变化关系图. 再作图的切线与水平线相交, 交点即为对应半导体禁带宽度^[27]. 如图 5 和表 2 所示, 与 Degussa P25 相比,

网状TiO₂的吸收边位置红移,禁带宽度减小.这可能是由于树叶中含有Mg、N、S、K等元素.这些元素在树叶煅烧后残留在网状TiO₂中,形成掺杂.而其中Mg是组成叶绿素的必要成分,N元素不仅来源于反应物硝酸,还可能来源于树叶中的含氮化合物(如蛋白质等)^[7].此外,Fe/Ti摩尔比对UV-vis吸收光谱、吸收边波长和禁带宽度有较大的影响.当Fe/Ti摩尔比从0增加到0.005时,吸收光谱逐渐红移,禁带宽度逐渐降低,表明Fe³⁺的掺杂可以增加网状TiO₂的可见光响应.这可能是由于所形成的掺杂能级位于TiO₂禁带的中间位置,降低了禁带宽度,使得网状Fe_x/TiO₂可以吸收较小光子的能量而实现间接跃迁^[24].但当Fe/Ti摩尔比增加到0.01和0.015时,吸收边波长减少到431 nm和

表2 Degussa P25, 网状TiO₂和Fe_x/TiO₂的吸收边和禁带宽度

Table 2 Photo-absorption edge and band gap energies of Degussa P25, reticular TiO ₂ and Fe _x /TiO ₂		
Sample	Absorption edge (nm)	Band gap (eV)
Degussa P25	390	3.18
TiO ₂	412	3.01
Fe _{0.001} /TiO ₂	419	2.96
Fe _{0.002} /TiO ₂	441	2.81
Fe _{0.005} /TiO ₂	450	2.76
Fe _{0.01} /TiO ₂	431	2.88
Fe _{0.015} /TiO ₂	422	2.95

422 nm,禁带宽度增加到2.88 eV和2.95 eV,表明其可见光吸收能力下降,可见光催化活性可能降低.因此,从UV-Vis吸收光谱的角度分析,网状Fe_{0.005}/TiO₂可能具有最强的可见光催化活性.

2.6 孔雀石绿的光催化降解

图6分别为Degussa P25,网状TiO₂和Fe_x/TiO₂在紫外光(360 nm)激发下,光催化降解孔雀石绿的脱色率和矿化率.如图6所示,网状TiO₂和Fe_x/TiO₂的光催化活性均大于Degussa P25,且Fe³⁺掺杂量对孔雀石绿的脱色率和矿化率有较大的影响.脱色率和矿化率随Fe³⁺掺杂量的增加呈先增加,后减少的趋势.反应180 min后,脱色率和矿化率的顺序为:Fe_{0.005}/TiO₂>Fe_{0.003}/TiO₂>Fe_{0.01}/TiO₂>Fe_{0.001}/TiO₂>Fe_{0.015}/TiO₂>TiO₂>Degussa P25>空白.

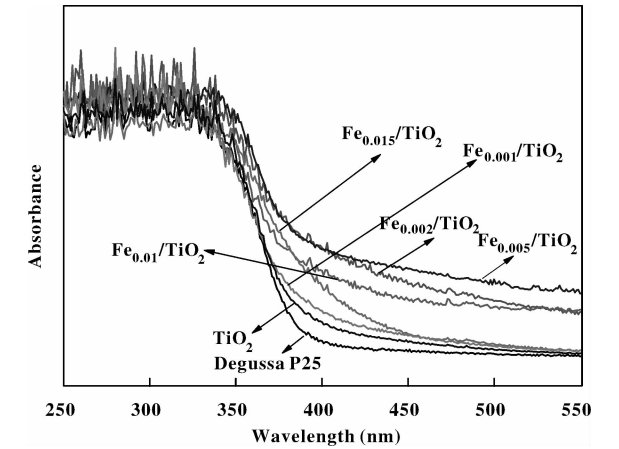


图5 Degussa P25,网状TiO₂和Fe_x/TiO₂的紫外-可见吸收光谱
Fig.5 UV-Vis absorption spectra of Degussa P25, reticular TiO₂ and Fe_x/TiO₂

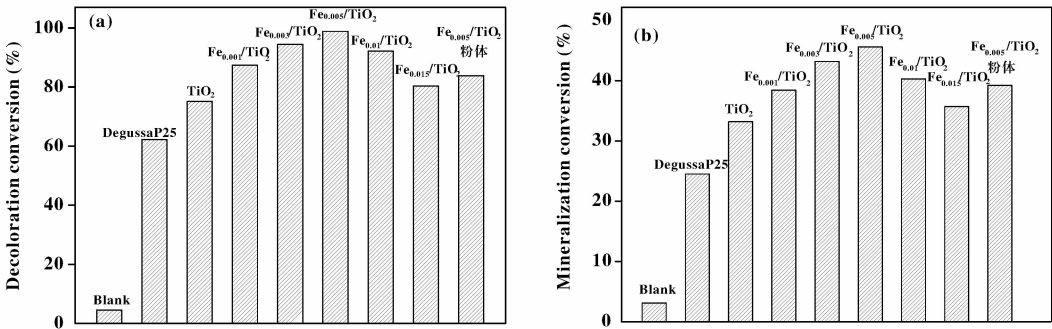


图6 Degussa P25, 网状TiO₂和Fe_x/TiO₂光催化降解孔雀石绿的脱色率(a)和矿化率(b)
Fig.6 Photo-catalytic decoloration conversions (a) and mineralization conversions (b) of malachite green by Degussa P25, reticular TiO₂ and Fe_x/TiO₂
(reaction time: 180 min, under 360 nm irradiation)

图7为 Degussa P25, 网状 TiO_2 和 Fe_x/TiO_2 在可见光(420 nm)激发下, 光催化降解孔雀石绿的脱色率和矿化率. 如图7所示, 与 Degussa P25 相比, 网状 TiO_2 和 Fe_x/TiO_2 具有优异的可见光催化活性. 这与 SEM、荧光光谱和 UV-Vis 吸收光谱的分析结果是一致的. 如 SEM 所示, 所制备的 $\text{Fe}_{0.005}/\text{TiO}_2$ 具有规则的网状结构. 且通过比表面积的测定发现, 网状 TiO_2 和 $\text{Fe}_{0.005}/\text{TiO}_2$ 的比表面积($88 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $85 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)均大于 Degussa P25 ($49 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). 而据文献报道, 网状结构能优化催化剂表面的活性位点, 提供光生电子-空穴扩散和传输的通道, 有效抑制光生电子-空穴对的复合, 而较大的比表面积有利于底物进入活性位点^[26]. 同时, 与 Degussa P25 相比, 网状 TiO_2 和 Fe_x/TiO_2 具有较低的荧光强度和红移的吸收边, 因此在可见光激发下其催化活性明显增强.

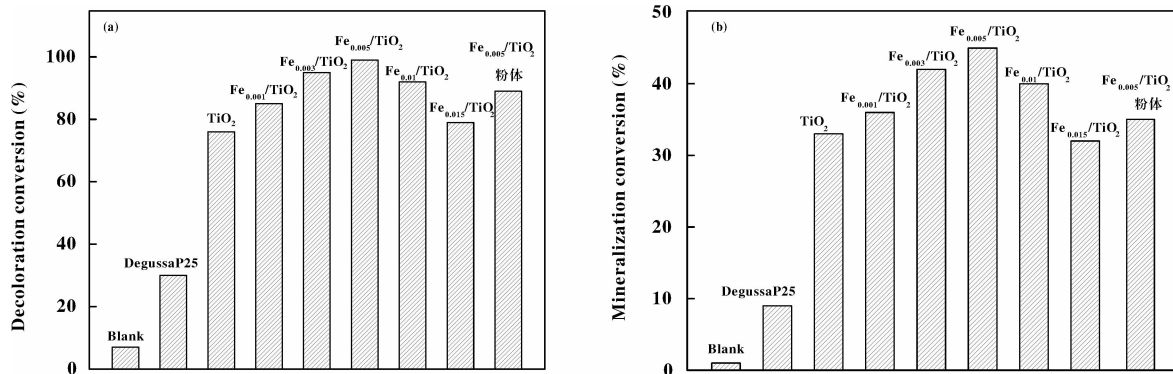


图7 Degussa P25, 网状 TiO_2 和 Fe_x/TiO_2 光催化降解孔雀石绿的脱色率(a)和矿化率(b)

Fig. 7 Photo-catalytic decoloration conversions (a) and mineralization conversions (b) of malachite green by Degussa P25, reticular TiO_2 and Fe_x/TiO_2 (reaction time: 240 min, under visible light irradiation)

2.7 网状 $\text{Fe}_{0.005}/\text{TiO}_2$ 光催化活性的稳定性研究

众所周知, 催化剂除了需要具备高催化活性外, 另一个重要的指标是光催化活性的稳定性^[29]. 图8为在可见光(420 nm)激发下, 网状 $\text{Fe}_{0.005}/\text{TiO}_2$ 重复使用7次, 催化降解孔雀石绿的脱色率和矿化率. 如图8所示, 在重复使用中, 孔雀石绿的脱色率和矿化率均未出现明显的下降, 表明网状 $\text{Fe}_{0.005}/\text{TiO}_2$ 具有良好的光催化活性的稳定性. 而略有下降的脱色率和矿化率主要是由于孔雀石绿或中间产物吸附于网状 $\text{Fe}_{0.005}/\text{TiO}_2$ 的活性位点上, 导致催化剂表面活性位点的数量降低, 从而使其活性略有下降^[30]. 而进一步的实验表明通过改变催化剂清洗条件, 其活性可以得到恢复.

2.8 $\text{Fe}_{0.005}/\text{TiO}_2$ 与 Degussa P25 自然沉降比较

近年来为提高 TiO_2 的重复利用能力和自动分离能力, 国内外研究者一直致力于特殊结构 TiO_2 的制备和性能研究. 其中具有网状结构的 TiO_2 与粉状 TiO_2 相比, 具有不易团聚、便于回收等特点^[5]. 图9为网状 $\text{Fe}_{0.005}/\text{TiO}_2$ 和 Degussa P25 静置10 min后, 自然沉降效果的比较. 光催化反应后, 静置5 min, 网状 $\text{Fe}_{0.005}/\text{TiO}_2$ 的水溶液即开始分层, 10 min后基本分开成澄清的溶液; 而 Degussa P25 的水溶液在静置30 min甚至几小时后仍然为悬浮液, 基本上没有分层现象的发生. 网状 $\text{Fe}_{0.005}/\text{TiO}_2$ 能通过自然沉降而从溶液中分离的特点, 为 TiO_2 光催化技术的实际应用展示了诱人的前景.

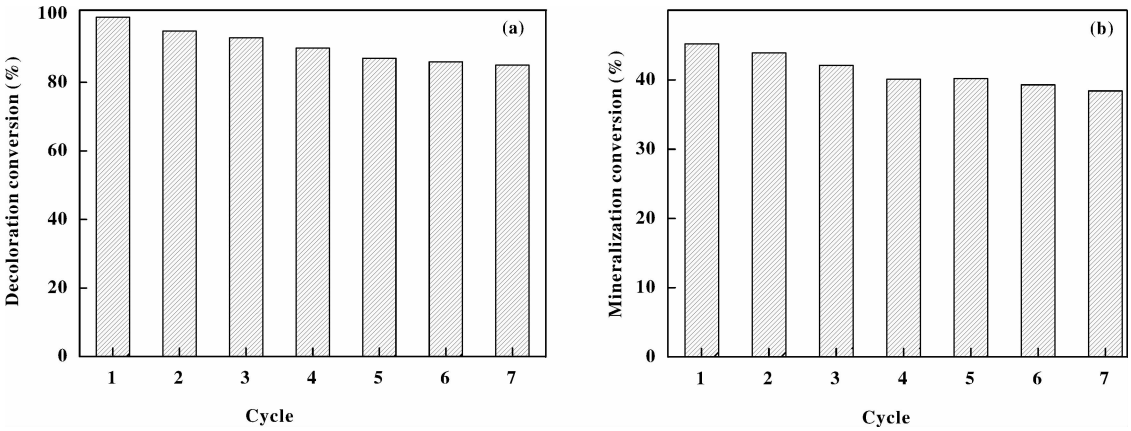


图8 重复使用时网状Fe_{0.005}/TiO₂光催化降孔雀石绿的脱色率(a)和矿化率(b)
Fig. 8 Photo-catalytic decoloration conversions (a) and mineralizations conversions (b) of malachite green by recycles of reticular Fe_{0.005}/TiO₂ (reaction time: 240 min, under visible light irradiation)

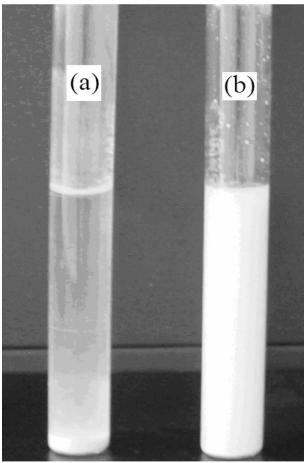


图9 网状Fe_{0.005}/TiO₂(a)和Degussa P25(b)静置10 min后的分层情况
Fig. 9 Reticular Fe_{0.005}/TiO₂(a) and Degussa P25 (b) sedimentated 10 min

3 结 论

以树叶为模板可制备网状TiO₂和Fe_x/TiO₂.与Degussa P25相比,我们所制备的网状TiO₂和Fe_x/TiO₂的荧光光谱强度明显减弱,光生电子-空穴对的复合情况得到改善;其吸收光谱范围明显红移,禁带宽度有一定的缩小.孔雀石绿光催化降解实验表明网状TiO₂和Fe_x/TiO₂的催化活性明显提高,其中网状Fe_{0.005}/TiO₂具有最强的光催化活性.催化活性的稳定性研究表明,网状Fe_{0.005}/TiO₂具有

良好的光催化活性的稳定性,可多次重复使用,且能通过自然沉降而从溶液中分离.

参考文献:

[1] Pal B, Sharon M, Nogami G. Preparation and characterization of TiO₂/Fe₂O₃ binary mixed oxides and its photocatalytic properties [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 1999, **59**(3): 254-261

[2] a. Ling Q C, Sun J Zh, Zhou Q Y, *et al.* Visible-light-driven boron/ferrum/cerium/titania photocatalyst [J]. *J. Photochem. Photobiol.*, A, 2008, **200**(3): 141-147

b. Yin Bo(因博), Liu Xiao-jun(刘小军), Wang Ji-tong(王际童), *et al.* Study on preparation of TiO₂/PSAC composite photocatalyst and degradation [J]. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化), 2011, **25**(3): 254-261

[3] Levinson B, Berdahl P, Akbari H. Solar spectral optical properties of pigments-Part I: model for deriving scattering and absorption coefficients from transmittance and reflectance measurements [J]. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, 2005, **8**(4): 319-349

[4] Xin B F, Ren Z Y, Wang P, *et al.* Study on the mechanisms of photoinduced carriers separation and recombination for Fe³⁺-TiO₂ photocatalysts [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2007, **253**(9): 4 390-4 395

[5] Hozumi A, Itoh T, Yokogawa Y, *et al.* Preparation of unidirectionally aligned hollow TiO₂ fibers using electrostatically assembled short organic fibers [J]. *J. Mater. Sci. Lett.*, 2002, **21**(11): 897-900

- [6] Liu Xiu-hua (刘秀华), Wu Zhong-cheng (吴仲成), Zhao Ya-wen (赵雅文), *et al.* Effects of doping micro platinum on the structures and performances of TiO₂ powders (微量铂掺杂对 TiO₂ 粉末结构和性能的影响) [J]. *Acta. Chimica. Sinica.* (化学学报), 2009, **67** (6): 507–512
- [7] Li Jian-qiang (李建强), Li Qiao-ling (李巧玲), Zhao Jing-xian (赵静贤), *et al.* Preparation and photocatalytic properties of reticular TiO₂ by leaf template method (树叶为模板网状 TiO₂ 的制备及其光催化性能) [J]. *Acta. Chimica. Sinica.* (化学学报), 2010, **68** (18): 1 845–1 849
- [8] Duan Zhan-hui (段战辉), Luo Lai-tao (罗来涛), Zhang Xue-hong (张雪红), *et al.* Effects of template and Ni dope on mesoporous titania material (模板剂及 Ni 掺杂对中孔 TiO₂ 材料性能的影响) [J]. *J. Mol. Catal (China)* (分子催化), 2005, **4**: 298–302
- [9] Chen Xing-yu (陈新宇), Huang Xin (黄鑫), Liao Xue-pin (廖学品), *et al.* Preparation of NaZr₂(PO₄)₃ with mesopore structure using collagen fiber as template (以胶原纤维为模板制备介孔 NaZr₂(PO₄)₃) [J]. *Mater. Rev.* (材料导报), 2010, **24** (7): 99–103
- [10] Cao Feng (曹丰), Li Dong-xu (李东旭), Guan Zhi-sheng (管自生), *et al.* Preparation of silica hollow microspheres with special surface morphology by biotemplate method (生物模板法制备具有特殊表面形貌的二氧化硅中空微球) [J]. *J. Inorg. Mater.* (无机材料学报), 2009, **24** (3): 501–506
- [11] Deng D H, Tang R, Liao X P, *et al.* Using collagen fiber as a template to synthesize hierarchical mesoporous alumina fiber [J]. *Langmuir*, 2008, **24**: 368–370
- [12] Deng D H, Wu H, Liao X P, *et al.* Synthesis of unique mesoporous ZrO₂-carbon fiber from collagen fiber [J]. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2008, **116** (1-3): 705–709
- [13] Xu D P, Feng L J, Lei A L. Characterizations of lanthanum trivalent ions/TiO₂ nanopowders catalysis prepared by plasma spray [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2009, **329** (2): 395–40
- [14] Cai L, Liao X P, Shi B. Using collagen fiber as a template to synthesize TiO₂ and Fe_x/TiO₂ Nanofibers and their catalytic behaviors on the visible light-assisted degradation of orange II [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, **49**: 3 194–3 199
- [15] Hung W C, Chen Y C, Chu H, *et al.* Synthesis and characterization of TiO₂ and Fe/TiO₂ nanoparticles and their performance for photocatalytic degradation of 1,2-dichloroethane [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2008, **255**: 2 205–2 213
- [16] Ambrus Z, Balazs N, Alapi T, *et al.* Synthesis, structure and photocatalytic properties of Fe(III)-doped TiO₂ prepared from TiCl₃ [J]. *Appl. Catal., B*, 2008, **81**: 27–37
- [17] Zheng Guang-tao (郑广涛), Shi Jian-wei (施建伟), Chen Ming-xia (陈铭夏), *et al.* Transformation and photocatalytic activities of nano-sized TiO₂ doped by transition metal ions (过渡金属离子掺杂纳米 TiO₂ 的相变与光催化活性) [J]. *J. Chem. Ind. Eng. (China)* (化工学报), 2006, **57** (3): 564–570
- [18] Khan M A, Woo S I, Yang O B. Hydrothermally stabilized Fe(III) doped titania active under visible light for water splitting reaction [J]. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2008, **33** (20): 5 345–5 351
- [19] Song Hai-nan (宋海南), Li Guo-xi (李国喜), Zhou Jian-qing (周建庆), *et al.* Preparation of Fe₃O₄/TiO₂ magnetic catalyst and application in sewage treatment (Fe₃O₄/TiO₂ 磁性催化剂的制备及在污水处理中的应用) [J]. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化), 2011, **25** (6): 557–562
- [20] Zhou M H, Yu J G, Cheng B. Effects of Fe-doping on the photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ powders prepared by an ultrasonic method [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2006, **137**: 1 838–1 847
- [21] Zhang Y H, Ebbinghaus S G, Weidenkaff A, *et al.* Controlled iron-doping of macro-textured nanocrystalline titania [J]. *Chem. Mater.*, 2003, **15**: 4 028–4 033
- [22] Yuan B L, Li X Z, Graham N. Aqueous oxidation of dimethyl phthalate in a Fe(VI)-TiO₂-UV reaction system [J]. *Water Res.*, 2008, **42**: 1 413–1 420
- [23] Xu P, Mi L, Wang P N. Improved optical response for N-doped anatase TiO₂ films prepared by pulsed laser deposition in N₂/NH₃/O₂ mixture [J]. *J. Cryst. Growth*, 2006, **289** (2): 433–439
- [24] Zhao Zong-yan (赵宗彦), Liu Qing-ju (柳清菊), Zhang Jin (张瑾), *et al.* First-principles study of 3d transition metal-doped anatase (3d 过渡金属掺杂锐钛矿相 TiO₂ 的第一性原理研究) [J]. *Acta. Physica. Sinica.* (物理学报), 2007, **56** (11): 6 592–6 598
- [25] 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. A*, 1994, **98**: 13 669–13 679
- [26] Mohamed M M, Bayoumy W A, Khairy M, *et al.* Structural features and photocatalytic behavior of titania and

- titania supported vanadia synthesized by polyol functionalized materials [J]. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2008, **109**(1-3): 445–457
- [27] Jae H J, Dong H K, Jae K S, *et al.* Synthesis and photocatalytic property of a mixture of anatase and rutile TiO_2 doped with Fe by mechanical alloying process[J]. *J. Alloys Compd.*, 2008, **459**: 386–389
- [28] Tong T Z, Zhang J I, Tian B Z, *et al.* Preparation of Fe^{3+} -doped TiO_2 catalysts by controlled hydrolysis of titanium alkoxide and study on their photocatalytic activity for methyl orange degradation [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2008, **155**: 572–579
- [29] Feng J Y, Hu X J, Yue P L, *et al.* A novel laponite clay-based Fe nanocomposite and its photo-catalytic activity in photo-assisted degradation of Orange II [J]. *Chem. Eng. Sci.*, 2003, **58**(2): 679–685
- [30] Silva C G, Wang W D, Faria J L, *et al.* Photocatalytic and photochemical degradation of mono-, di- and triazo dyes in aqueous solution under UV irradiation [J]. *J. Photochem. Photobiol., A*, 2006, **181**(2-3): 314–324

Leaf as a Template for Reticular TiO_2 and Fe_x/TiO_2 : Synthesis, Characterization and Photo-catalytic Activities

CAI Li, ZHANG Shu, YANG Fei, BI Jian

(College of Chemistry and Material, Sichuan Normal University, Chengdu 610068, China)

Abstract: The reticular TiO_2 and Fe_x/TiO_2 photo-catalytic materials were prepared by using the leaves of phoenix tree as the template. Their structure and physical properties were characterized by means of scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), photoluminescence (PL) and UV-Vis spectroscopy. The results show that the prepared $\text{Fe}_{0.005}/\text{TiO}_2$ was reticular. When the calcination temperature increases from 600 to 800 °C, content of anatase TiO_2 in reticular TiO_2 and $\text{Fe}_{0.005}/\text{TiO}_2$ prepared was decreased and doped Fe^{3+} can lead to the transition of anatase to rutile phase. Compared with Degussa P25, the PL intensity of reticular TiO_2 and Fe_x/TiO_2 revealed a significant decrease, indicating that they had a low recombination rate of photo-induced electrons and holes. The absorbance wavelength of obtained reticular TiO_2 and Fe_x/TiO_2 was red shift and the band gap energy was decreased. The photo-catalytic degradation of malachite green experiments indicated that the photo-catalytic activity of the as-prepared reticular TiO_2 and Fe_x/TiO_2 was much higher than that of commercial Degussa P25. Further investigation revealed that reticular $\text{Fe}_{0.005}/\text{TiO}_2$ has an excellent long-term stability and can be repeated used.

Key words: reticular TiO_2 ; Fe_x/TiO_2 ; template method; leaf; photo-catalysis