

DOI:10.16515/j.cnki.32-1722/n.2022.02.009

# Fe/S 共掺杂 TiO<sub>2</sub> 空心球膜的制备 及光催化降解甲醛研究

林晓霞, 谢沁雯, 韦鹏飞, 叶原丰, 顾伟霞

(金陵科技学院材料工程学院, 江苏 南京 211169)

**摘要:** 甲醛是一种常见的室内污染物, 对人体健康有极大的危害。以钛酸四丁酯为前驱体, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 和硫脲分别为 Fe、S 掺杂源, 纳米碳球为模板, 制备 Fe/S 共掺杂 TiO<sub>2</sub> 空心球(Fe/S-THs)。采用丝网印刷法在牛皮纸载体上制备 TiO<sub>2</sub> 空心球(THs)膜, 并测试空心球膜对甲醛的光催化降解活性。借助 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、能谱分析仪、比表面积分析仪、紫外-可见漫反射光谱仪对复合膜的结构和形貌进行表征。结果表明, 所制备空心球的直径均为 200~300 nm, Fe/S-THs 具有良好的可见光吸收性能; 0.50 Fe/S-THs 膜与 THs 膜相比具有更佳的紫外光、可见光催化降解活性, 在可见光照射下经 5 次循环使用后催化降解率仅下降 6%。

**关键词:** Fe/S 共掺杂; TiO<sub>2</sub> 空心球; 膜; 光催化降解; 甲醛

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1672-755X(2022)02-0059-06

## Study on Photocatalytic Degradation of Formaldehyde and Preparation of Fe/S-codoped TiO<sub>2</sub> Hollow Spherical Films

LIN Xiao-xia, XIE Qin-wen, WEI Peng-fei, YE Yuan-feng, GU Wei-xia  
(Jinling Institute of Technology, Nanjing 211169, China)

**Abstract:** Formaldehyde is a common indoor air pollutant, which has great harm to human health. In this paper, Fe/S-codoped TiO<sub>2</sub> hollow spheres(Fe/S-THs) were prepared by using tetrabutyl titanate and nano carbon spheres as precursor and template, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> and thiourea as Fe and S doping sources, respectively. TiO<sub>2</sub> hollow spherical films(THs) were prepared by screen printing method with brown paper as the carrier, the photocatalysis degradation activity of hollow spherical films of formaldehyde was also tested. The samples were characterized by X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscope (SEM), energy dispersive spectromete(EDS), Brunauer-Emmett-Teller(BET) and UV-Vis diffuse reflectance spectrum. The results indicated that the diameter of the prepared hollow spheres was 200~300 nm, and Fe/S-THs exhibited good visible light absorption performance. Compared with pure THs film, 0.50 Fe/S-THs film had the better UV and visible photocatalytic degradation activity. The catalytic efficiency of the 0.50 Fe/S-THs film decreased only 6% after 5 cycles under visible light irradiation.

**Key words:** Fe/S-codoped; TiO<sub>2</sub> hollow spheres; film; photocatalysis degradation; formaldehyde

甲醛作为室内空气的主要有机污染物, 对人类健康有严重的危害, 会导致呼吸系统疾病、免疫功能受

收稿日期: 2022-03-21

基金项目: 金陵科技学院大学生创新训练计划项目(202113573092M); 金陵科技学院校级教育教改研究课题(JYJG202137)

作者简介: 林晓霞(1980—), 女, 山东烟台人, 高级实验师, 博士, 主要从事纳米功能材料研究及实验室管理工作。

损甚至癌变等<sup>[1-2]</sup>。室内甲醛的去除方法有物理吸附、等离子体技术、热催化氧化、光催化等<sup>[3-4]</sup>,其中,光催化技术因能将甲醛完全降解为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 而被广泛研究。TiO<sub>2</sub> 是一种价廉易得、稳定性好、氧化能力强的光催化剂,但 TiO<sub>2</sub> 禁带宽度为 3.2 eV,对太阳光的利用率在 5% 以下,且光生电子和空穴易发生复合,限制了 TiO<sub>2</sub> 的光催化效率<sup>[5-6]</sup>。为了提高 TiO<sub>2</sub> 的光催化效率,通过金属、非金属元素掺杂进入 TiO<sub>2</sub> 晶格,可以有效改善其对光的利用率<sup>[7-8]</sup>。Fe<sup>3+</sup> 离子半径因与 Ti<sup>4+</sup> 相近,被广泛用作掺杂源,掺杂后 TiO<sub>2</sub> 具有较好的光催化效率。孙庆宏等<sup>[9]</sup>以 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 为 Fe 掺杂源,采用溶胶-凝胶法联合静电纺丝技术制备 Fe/TiO<sub>2</sub> 纳米纤维,在可见光照射下对亚甲基蓝的降解率达 73.83%。Jin 等<sup>[10]</sup>制备 N 掺杂 TiO<sub>2</sub>,掺杂后样品带隙能下降至 2.92 eV,在 pH=6.37 时 0.54 g·L<sup>-1</sup> 的 N-TiO<sub>2</sub> 对 6.03 mg·L<sup>-1</sup> 的诺氟沙星 30 min 降解率达到 99.53%。同时,TiO<sub>2</sub> 催化剂的表面形貌和微结构对光催化效率也有较大影响,比表面积的增大有利于 TiO<sub>2</sub> 与被降解物充分接触,并增加光的多重散射提高催化剂对光的利用率<sup>[11]</sup>。纳米空心 TiO<sub>2</sub> 微球因具有形貌可控、密度低、表面积大等优点,而被广泛研究。殷亚东课题组<sup>[12-13]</sup>采用不同方法制备 TiO<sub>2</sub> 空心球,空心球在光催化方面表现出较好的催化活性。但是,粉末状的纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化剂存在催化效率不高、回收困难的缺点。

针对上述问题,本文以纳米碳球为模板,Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 和硫脲分别为 Fe、S 掺杂源,制备 Fe/S 共掺杂 TiO<sub>2</sub> 空心球(Fe/S-THs)。以牛皮纸为载体,通过丝网印刷法制备 Fe/S-THs 膜。为评价膜的光催化性能,选取气相甲醛为目标降解物,进行光催化反应,测试 Fe/S-THs 膜在室温下对甲醛的降解效率。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材 料

钛酸四丁酯(Ti(OBu)<sub>4</sub>,国药集团化学试剂有限公司,分析纯);无水乙醇(国药集团化学试剂有限公司,分析纯);Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(西亚化学试剂有限公司,分析纯);硫脲(阿拉丁试剂(上海)有限公司,分析纯),葡萄糖(国药集团化学试剂有限公司,分析纯)。试验中所用的去离子水均由石英亚沸纯化制备。

### 1.2 仪 器 与 设 备

X 射线衍射仪(XRD,德国 Bruker 公司);扫描电子显微镜(SEM,美国 FEI);能谱分析仪(EDS,美国 EDAX);BET(Brunauer-Emmett-Teller)ASAP2020 型物理吸附仪;紫外-可见(UV-Vis)漫反射光谱仪(日立 UV4100);接触角检测仪(CAM-200 型,芬兰 SKV 公司);30 L 小型智能环境气候舱(WH-2 型,上海久滨仪器有限公司);电热鼓风干燥箱(上海精宏实验设备有限公司);马弗炉(上海钜晶精密仪器制造有限公司)。

### 1.3 样 品 制 备

纳米碳球的制备参照文献<sup>[14]</sup>。4 g 葡萄糖溶于 30 mL 水中形成透明溶液,将溶液转入 50 mL 聚四氟乙烯反应釜中,在 180 °C 保温反应 6 h。反应产物经离心(8 000 r·min<sup>-1</sup>)8 min 后,分别用乙醇和蒸馏水洗涤 5 遍,于 80 °C 烘干。

采用溶胶-凝胶法制备 Fe/S-THs<sup>[14]</sup>:将一定量的 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、0.45 g 硫脲、0.2 g 碳球加入 30 mL 无水乙醇和 1 g 蒸馏水中,超声 1 h,之后将 30 mL 乙醇和 2 mL 钛酸四丁酯混合溶液逐滴加入,整个过程在保持机械搅拌的状态下进行。Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 与 TiO<sub>2</sub> 的质量比分别为 0.25%wt、0.50%wt 和 1.0%wt,所制备样品标记为 0.25Fe/S-THs、0.50Fe/S-THs 和 1.0Fe/S-THs。

Fe/S-THs 膜的制备过程如下:首先,将牛皮纸的粗糙面贴上不透水材料作载体,将牛皮纸平铺于清洁的玻璃载体上。然后,将厚 20 μm、400 目的丝网板固定在 100 mm×200 mm 的载体上,用滴管将适量样品滴加至丝网板表面。最后,用刮刀在丝网板上迅速刮过,移走丝网,得到湿的膜,在 60 °C 真空干燥箱中烘干,即得所制样品膜。

### 1.4 膜亲水性试验

使用 CAM-200 动态接触角检测系统测定膜的亲水性。测定时,用微量进样器将 5 μL 蒸馏水滴至

Fe/S-THs膜,待稳定后由 CCD 摄像采集图片,通过测角法测定接触角。为了进行比较,采用同样的方法测定 TiO<sub>2</sub> 空心球膜的接触角。

### 1.5 光催化降解试验

光催化反应在 30 L 的小型智能环境气候舱进行,气候舱内有自制光催化反应器、送风机、甲醛测定仪。紫外光源为波长 365 nm 的 18 W 紫外灯,可见光源为 300 W 氙灯(用滤光片滤过波长小于 420 nm 的光波)。用微量进样器向反应器中注入初始浓度约为 20 mg · m<sup>-3</sup> 的甲醛,打开风机,静止 1 h 后测得甲醛的初始浓度。将直径 40 mm、长 200 mm 的有机玻璃圆柱用同等大小的牛皮纸膜包裹,打开光源进行光催化降解实验,每隔 30 min 取样一次,用甲醛测试仪进行测试。为了进行比较,制备了 THs 膜和 S-THs 膜并用同样的方法进行光催化降解实验。

## 2 结果与分析

### 2.1 XRD 分析及 SEM 分析

图 1 为不同样品膜的 XRD 谱图,从图中可以看出所有样品的衍射峰分别为 25.3°、38.4°、48.5°、54.4°、55.3°、63.7°,分别对应(101)、(004)、(200)、(105)、(211)、(204)晶面,与 TiO<sub>2</sub> 锐钛矿晶面的标准图谱(PDF # 73-1764)相吻合<sup>[15]</sup>。Fe、S 的掺杂并未引起 TiO<sub>2</sub> 衍射峰位置明显偏移,未发现 TiO<sub>2</sub> 晶格有较大变化,样品中未发现 Fe、S 物相的 XRD 峰,这可能是由于其掺杂量较低且分散度较高。根据 Scherrer 公式<sup>[16]</sup>计算出 THs、S-THs、0.25Fe/S-THs、0.50Fe/S-THs、1.0Fe/S-THs 样品的平均粒径,分别为 13.95、12.73、11.84、11.09、10.68 nm,说明 S、Fe 掺杂在一定程度上能抑制 TiO<sub>2</sub> 粒子的生长。

图 2 是 0.50Fe/S-THs 膜的扫描电镜图,从图中可以看出 TiO<sub>2</sub> 空心球已经形成,空心球的直径是 200~300 nm。图 2 内置图是放大的 SEM 图,可以看出空心球是由许多直径 10 nm 左右的 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子组成。

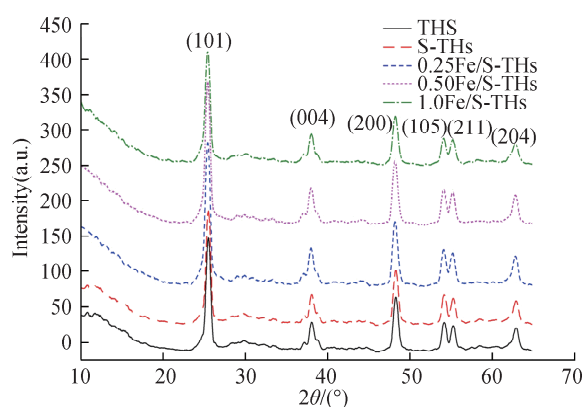


图 1 涂膜样品的 XRD 图谱

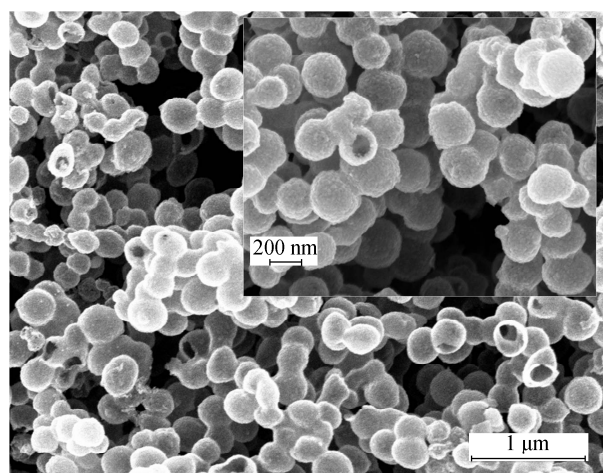


图 2 0.50Fe/S-THs 膜的扫描电镜图

### 2.2 元素能谱分析及表面积分析

样品的元素组成通过元素能谱进行分析,结果见图 3。图 3(a)是 0.50Fe/S-THs 膜的元素分析,可以看出 Fe、S 元素已掺杂进 TiO<sub>2</sub> 样品中;图 3(b)是 S-THs 样品的元素分析,可以看出 S 元素已掺杂进 TiO<sub>2</sub> 样品中。

不同样品的比表面积和孔容数据见表 1,结果显示所有的空心球样品都具有较大的比表面积。

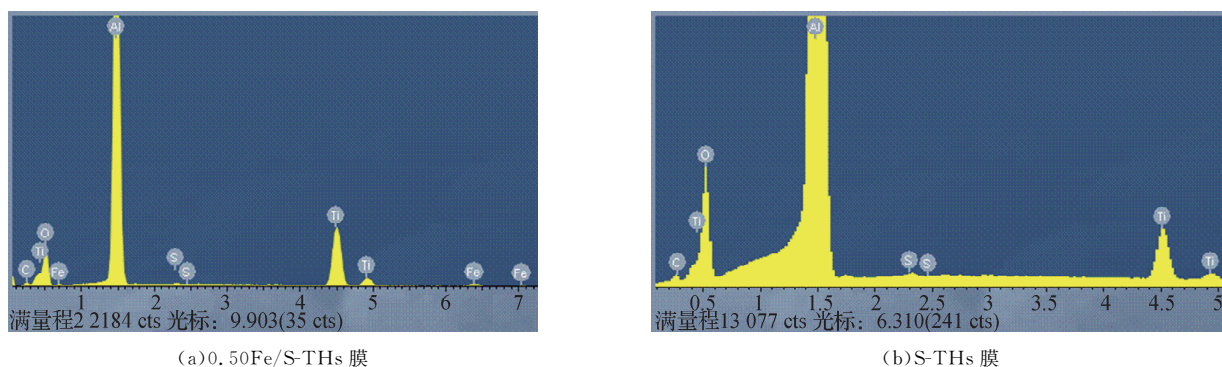


图 3 样品的元素能谱分析结果

表 1 不同样品的比表面积和孔容

样品	比表面积/( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	孔容/( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )
THs	132	0.19
S-TiHs	136	0.21
0.25Fe/S-TiHs	144	0.22
0.50Fe/S-TiHs	157	0.24
1.0Fe/S-TiHs	166	0.26

### 2.3 紫外-可见(UV-Vis)漫反射光谱分析

对 THs、S-TiHs、Fe/S-TiHs 样品进行紫外-可见漫反射光谱分析,考察不同样品的光吸收能力,样品膜的 UV-Vis 谱见图 4。从图中可以看出,Fe/S-TiHs 样品较 THs 及 S-TiHs 有更大的吸收红移现象。S 掺杂可以拓展可见光吸收,共掺杂 Fe 后,由于  $\text{Fe}^{3+}$  进入  $\text{TiO}_2$  晶格,部分取代了  $\text{Ti}^{4+}$  的位置,在导带下部形成金属离子和氧缺陷产生的新能级,减少了禁带宽度,使可见光吸收发生进一步的红移<sup>[17]</sup>。

### 2.4 膜的亲水性分析

将  $5 \mu\text{L}$  蒸馏水滴在 THs、S-TiHs、0.25Fe/S-TiHs、0.50Fe/S-TiHs、1.0Fe/S-TiHs 膜上,测得膜的接触角分别为  $53^\circ$ 、 $34^\circ$ 、 $22^\circ$ 、 $5^\circ$ 、 $14^\circ$ ,水在膜上的接触角大小与膜表面的粗糙程度、膜的化学成分、氧空位数量等因素有关<sup>[18]</sup>。选取超亲水 0.50Fe/S-TiHs 膜在室内自然光的条件下,放置 30 d,观察膜亲水性的变化,结果见图 5。从图中可以看出,前一周膜保持超亲水性,一个月后接触角升至  $13^\circ$ (图 5 内置图),仍具有较好的亲水性。

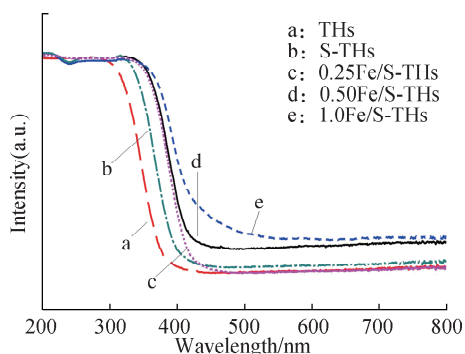


图 4 THs、S-TiHs、Fe/S-TiHs 膜的紫外-可见漫反射光谱

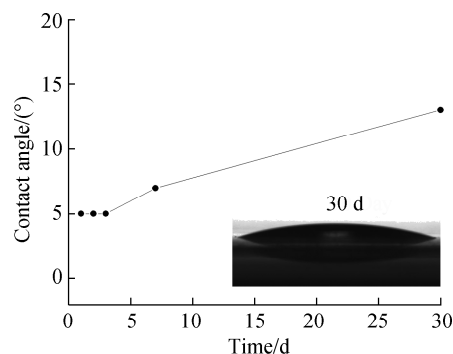


图 5 0.50Fe/S-TiHs 膜在自然光下亲水性随时间变化情况

### 2.5 膜的光催化降解性能分析

分别考察了不同膜在紫外光和可见光照射下对甲醛的光催化降解情况。图 6(a)为紫外光照下不同

膜在相对湿度45%情况下对甲醛的降解效果。从图中可以看出,在紫外光照射下0.50Fe/S-THs膜对甲醛的降解率最高,光照120 min达96.2%。图6(b)为不同膜在同样湿度下在可见光照射下的光催化降解情况,0.50Fe/S-THs膜经180 min照射对甲醛的降解率达70.1%。0.50Fe/S-THs膜在紫外光、可见光照射下都有最高的光催化降解效率,可归结为以下几个原因:1)光催化过程与反应物分子在催化剂表面的吸附-解吸有关,空心球大的比表面积可以提供更多的反应位点。2)Fe、S元素共掺杂可以产生协同效应,实现导带宽化下移和价带宽化上移,从而缩小禁带宽度,使TiO<sub>2</sub>吸收边红移,改善TiO<sub>2</sub>的可见光催化降解性能<sup>[17]</sup>;但是,随着Fe掺杂量增加,光催化降解效率下降,这可能是因为过量的Fe会成为复合中心,导致光生电子与空穴复合<sup>[19]</sup>。

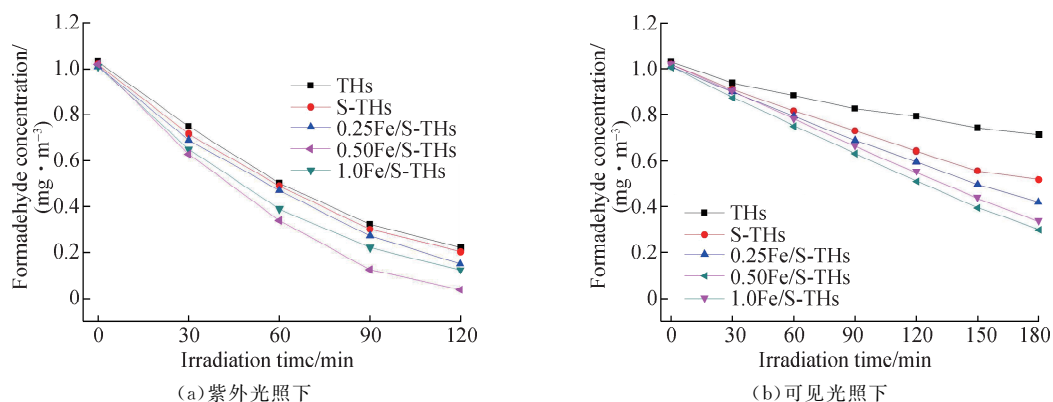


图6 不同膜的光催化降解效率

## 2.6 稳定性分析

在相对湿度45%及可见光照射下,考察了0.50Fe/S-THs膜对甲醛的连续降解情况。一次实验结束后,继续加入一定的甲醛,使其在吸附平衡后的浓度维持在 $20 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 左右,继续进行催化降解实验。在进行5次实验、降解900 min后,0.50Fe/S-THs膜催化降解效率仅下降6%(图7),这说明该膜具有催化稳定性。

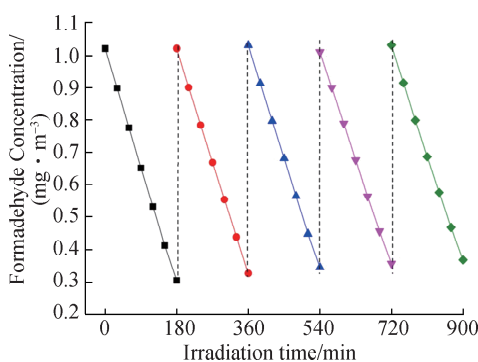


图7 0.50Fe/S-THs膜在可见光照射下连续降解甲醛的情况

## 3 结语

以纳米碳球为模板,钛酸四丁酯为前驱体,Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>和硫脲分别为Fe、S掺杂源,制备Fe、S共掺杂TiO<sub>2</sub>空心球(Fe/S-THs)。以牛皮纸为载体,采用丝网印刷法制备TiO<sub>2</sub>空心球膜。Fe/S-THs发生明显的吸收光谱红移。0.50Fe/S-THs膜具有超亲水性,在紫外光照射下,120 min对甲醛的降解率达96.2%;在可见光照射下180 min对甲醛的降解率达70.1%。在可见光照射下,0.50Fe/S-THs膜连续进行900 min降解实验,降解率仅下降6%,说明膜具有较强的光催化稳定性,可重复使用,为催化剂实现工业化提供可能。

## 参考文献:

- [1] NIE L H, YU J G, JARONIEC M, et al. Room-temperature catalytic oxidation of formaldehyde on catalysts[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2016, 6(11): 3649 – 3669
- [2] CHEN X Y, WANG H H, CHEN M, et al. Co-function mechanism of multiple active sites over Ag/TiO<sub>2</sub> for formaldehyde oxidation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 282: 119543
- [3] MUSTAFA M F, FU X D, LIU Y J, et al. Volatile organic compounds(VOCs) removal in non-thermal plasma double dielectric barrier discharge reactor[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 347: 317 – 324
- [4] GUO Y L, WEN M C, LI G Y, et al. Recent advances in VOC elimination by catalytic oxidation technology onto various nanoparticles catalysts: a critical review[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 281: 119447
- [5] DOU H L, LONG D, RAO X, et al. Photocatalytic degradation kinetics of gaseous formaldehyde flow using TiO<sub>2</sub> nanowires[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(4): 4456 – 4465
- [6] AO Y H, XU J J, FU D G, et al. Preparation of Ag-doped mesoporous titania and its enhanced photocatalytic activity under UV light irradiation[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2008, 69(11): 2660 – 2664
- [7] MIYOSHI A, KUWABARA A, MAEDA K. Effects of nitrogen/fluorine codoping on photocatalytic rutile TiO<sub>2</sub> crystal studied by first-principles calculations[J]. *Inorganic Chemistry*, 2021, 60(4): 2381 – 2389
- [8] ELBANNA O, ZHANG P, FUJITSUKA M, et al. Facile preparation of nitrogen and fluorine codoped TiO<sub>2</sub> mesocrystal with visible light photocatalytic activity[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 192: 80 – 87
- [9] 孙庆宏, 董红英, 陈晓东, 等. Fe 掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米材料的合成及光催化性能[J]. *稀有金属材料与工程*, 2020, 49(2): 669 – 675
- [10] JIN X D, ZHOU X Q, SUN P, et al. Photocatalytic degradation of norfloxacin using N-doped TiO<sub>2</sub>: optimization, mechanism, identification of intermediates and toxicity evaluation[J]. *Chemosphere*, 2019, 237: 124433
- [11] SONG M Y, SUN D W, GUAN R Q, et al. Photocatalytic performance and mechanism study of high specific area TiO<sub>2</sub> combined with g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>[J]. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2021, 34(2): 210 – 216
- [12] WANG X, BAI L C, LIU H Y, et al. A unique disintegration-reassembly route to mesoporous titania nanocrystalline hollow spheres with enhanced photocatalytic activity[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(2): 1704208
- [13] JOO J B, DAHL M, LI N, et al. Tailored synthesis of mesoporous TiO<sub>2</sub> hollow nanostructures for catalytic applications[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(7): 2082
- [14] LIN X X, FU D G, HAO L Y, et al. Synthesis and enhanced visible-light responsive of C, N, S-tridoped TiO<sub>2</sub> hollow spheres[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, 25(10): 2150 – 2156
- [15] 龙彩燕, 刘成超, 赵燕熹, 等. 高比表面积介孔 TiO<sub>2</sub> 的制备及负载钴基催化剂费-托合成反应性能研究[J]. *分子科学学报*, 2020, 36(3): 205 – 211
- [16] KHOJASTEH F, MERSAGH M R, HASHEMIPOUR H. The influences of Ni, Ag-doped TiO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub>, Ag-doped SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposites on recombination reduction in dye synthesized solar cells[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 890: 161709
- [17] SU Y F, WU Z, WU Y N, et al. Acid orange II degradation through a heterogeneous Fenton-like reaction using Fe-TiO<sub>2</sub> nanotube arrays as a photocatalyst[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(16): 8537 – 8544
- [18] 刘静, 高正阳, 王杰, 等. 共掺杂改性 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的研究进展[J]. *材料导报*, 2021, 35(S1): 42 – 47
- [19] QIN L, PAN X X, WANG L, et al. Facile preparation of mesoporous TiO<sub>2</sub> (B) nanowires with well-dispersed Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles and their photochemical catalytic behavior[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 150/151: 544 – 553

(责任编辑: 湛 江)