第 49 卷第 9 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 49，No. 9
2021 年 9 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　September，2021
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200933

# 可见光响应的 Fe–$TiO_2$ 增强光催化合成氨活性

周　煜，袁　普，相钰婧，韩文锋，唐浩东，黄荣斌，陈爱民

(浙江工业大学化学工程学院，杭州 310014)

**摘　要：**通过溶剂热法协同氢氟酸刻蚀，制备得到富表面氧空位的 Fe–$TiO_2$ 光催化剂。Fe 掺杂到 $TiO_2$ 晶格中，拓宽了 $TiO_2$ 对可见光的吸收；$TiO_2$ 表面丰富的氧空位协同 $Fe^{3+}$的 *d* 轨道为活化氮分子提供大量活性位点，同时抑制了电子–空穴的复合。在温和无牺牲剂条件下，6% Fe–$TiO_2$ 的光催化固氮率达到 94.3 μmol·$g^{-1}$·$h^{-1}$；在可见光光照下，6% Fe–$TiO_2$ 的氨产量达到 45.6 μmol·$g^{-1}$·$h^{-1}$。

**关键词：**二氧化钛；掺杂；氧空位；光催化合成氨
**中图分类号：**O644　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**0454–5648(2021)09–1976–09
**网络出版时间：**2021–07–25

## Fe-Doped $TiO_2$ for Visible Light-Driven Nitrogen Fixation

*ZHOU Yu*, *YUAN Pu*, *XIANG Yujing*, *HAN Wenfeng*, *TANG Haodong*, *HUANG Rongbin*, *Chen Aimin*
(College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

**Abstract:** Fe-doped $TiO_2$ with rich surface oxygen vacancies was prepared by a facile solvothermal method combined with HF etching. The doping of Fe extends the light absorption range of $TiO_2$ from ultraviolet to visible light. The abundant oxygen vacancies on the $TiO_2$ surface cooperate with the *d* orbital of $Fe^{3+}$ to provide a large number of active sites for activating nitrogen molecules, and inhibit the recombination of electrons and holes. In ambient condition, without any sacrificial agent, the ammonia production of 6% Fe–$TiO_2$ reaches 94.3 μmol·$g^{-1}$·$h^{-1}$, compared to that of pure $TiO_2$. In visible light illumination, the ammonia production of 6% Fe–$TiO_2$ reaches 45.6 μmol·$g^{-1}$·$h^{-1}$.

**Keywords:** titanium dioxide; doping; oxygen vacancy; photocatalytic synthesis of ammonia

$NH_3$ 是现代工业中必不可少的化工原料，在生物、制药及储氢等领域都有广泛的应用[1–3]。目前，工业上主要运用哈伯法生产氨，其高温高压的条件需消耗全世界 2%的总能源，生产过程中还会排放大量污染[4–6]。因此，现代社会需要一种能够在常温常压的环境条件下实现合成氨的可持续技术。1977 年，Schrauzer 等[7]报道了以 $TiO_2$ 为催化剂进行光催化合成氨的绿色技术。光催化合成氨以光为能源，$N_2$ 和 $H_2O$ 为原料，通过半导体材料进行光催化完成整个反应($N_2 + 3H_2O \rightarrow 2NH_3 + 3/2O_2$)。其中，光生电子参与 $N_2$ 的还原反应，空穴氧化 $H_2O$ 分子。在半导体光催化材料中，传统的 $TiO_2$ 成本低廉，易于制备且光稳定性好[8–9]。但 $TiO_2$ 作为宽带隙(3.0～3.2 eV)的光催化剂只对紫外光有响应，几乎不吸收可见光和近红外光，使其太阳光利用率低[10–11]。并且 $TiO_2$ 经光激发生成的电子–空穴容易复合，从而限制了 $TiO_2$ 的光催化能力[12–13]。另外，由于 $N_2$ 为惰性分子，如何活化氮分子也是光催化合成氨需要解决的重要难题。为此，研究者尝试了多种策略来促进 $N_2$ 的活化以及克服催化剂的缺陷，其中，制造

收稿日期：2020–12–19。　修订日期：2021–02–03。
基金项目：国家自然科学基金(21776257)；浙江省自然科学基金(LY19B050004，LY19B060009)资助。
第一作者：周　煜(1996—)，女，硕士研究生。
通信作者：陈爱民(1975—)，男，博士，副教授。
黄荣斌(1965—)，男，博士，副教授。

**Received date:** 2020–12–19.　**Revised date:** 2021–02–03.
**First author:** ZHOU Yu (1996–), female, Master candidate.
**E-mail:** tianyu229559481@163.com
**Correspondent author:** CHEN Aimin (1975–), male, Associate Professor.
HUANG Rongbin (1965–), male, Associate Professor.
**E-mail:** amchen@zjut.edu.cn; huangrb@zjut.edu.cn

表面氧空位是活化 $N_2$ 的有效手段。Hirakawa 等[14]测试了不同的商业 $TiO_2$，发现含有氧空位的 JRC–TIO–6 相比其他商业 $TiO_2$，具有更显著的固氮活性。Yin 等[15]通过 DFT 模拟计算证明氧空位在 $TiO_2$ 的导带(CB)下方形成。虽然，从热力学角度来看 $TiO_2$ CB 的电位高于 $N_2$ 还原的电位。但是，$TiO_2$ 表面上的氧空位可以化学吸附氮分子，并作为电子捕获中心，使光生电子从 $TiO_2$ 转移到吸附的 $N_2$ 的空反键轨道(π*)上，从而促进 $N_2$ 的活化和 N≡N 键的裂解。表面氧空位作为电子捕获中心，还可以抑制光生电子–空穴的重组，在一定程度上弥补 $TiO_2$ 电子–空穴重组率高的缺陷[16]。Wang 等[17]通过各种表征手段测试光生载流子分离效率，证明具有表面氧空位的 $TiO_2$–$H_2$–DA 具有相对最好的光生电子–空穴分离能力。研究者主要通过负载贵金属 Au 或 Ru 对 $TiO_2$ 的进行修饰，利用 SPR 效应来提高光催化合成效率[18]。但是贵金属价格昂贵，寻找价格低廉的其他改性方法具有重要意义。研究人员从生物固氮(MoFe 固氮酶)中得到启发，发现过渡金属 Fe 也可以作为化学吸附 $N_2$ 的活性位点[19–20]。Li 等[21]研究了一系列铁基 MOF 并选择与 MIL–101(Fe)分子结构相同的 MIL–101(Cr)进行对照，发现铁基 MOF 都表现出优异的光催化固氮活性而 MIL–101(Cr)无活性，Fe 催化中心相比于 Cr 催化中心生成了更多的 N–H 键并且具有更高的电子密度。以掺杂的方式引入 Fe 还能改变原半导体催化剂的禁带宽度，提高对光的吸收能力，Liu 等[22]报道 Fe 掺杂后，BiOBr 的可见光吸收边缘扩展到 600 nm，Fe–BiOBr 禁带宽度为 2.32 eV 比 BiOBr (2.97 eV)更窄，且 Fe–BiOBr 导带边缘变为–0.90 eV 比 BiOBr (–0.58 eV)更负，更容易还原 $N_2$。此外，掺杂 $Fe^{3+}$ 也能使载流子分离能力在一定程度上得到提升，Meng 等[23]报道 Fe 掺杂会引起 $Bi_2MoO_6$ 表面功函数的降低，以此促进电荷向催化剂表面的传输。$Fe^{3+}$ 3*d* 轨道具有半充满电子特性，在吸附 $N_2$ 分子后，可以利用“捐献–反馈”的电子效应活化 $N_2$ 分子[24–25]，在含丰富氧空位的 $TiO_2$ 中引入 $Fe^{3+}$，不仅可以协同表面氧空位提高对 $N_2$ 分子的活化能力，还可以进一步拓宽 $TiO_2$ 对可见光区吸收，从而提高光固定氮合成氨的效率。

本工作通过溶剂热协同氢氟酸刻蚀合成了 Fe 掺杂且具有表面氧空位的 $TiO_2$，其表面丰富的氧空位协同 $Fe^{3+}$ 的 d 轨道为活化氮分子提供大量活性位点，同时抑制电子–空穴的复合，此催化剂光催化合成氨活性得到明显提升。该工作为改性光催化剂以提高光催化合成氨产率提供了一种新的研究思路。

# 1　实验

## 1.1　样品制备

钛酸四丁酯($Ti(OBu)_4$)购自阿拉丁；氢氟酸(HF，40% (质量分数))购自麦克林；无水乙醇购自杭州龙山精细化工有限公司；硝酸铁九水合物($Fe(NO_3)_3·9H_2O$)购自上海凌峰化学试剂有限公司；所有化学试剂均为分析纯，无需进一步纯化。$N_2$(99.999%)购自杭州今工特种气体有限公司。

采用溶剂热法制备 Fe–$TiO_2$：量取 5 mL 钛酸四丁酯在搅拌下逐滴加入至 20 mL 无水乙醇中，移取加入 0.6 mL 氢氟酸后，分别称取不同量的九水合硝酸铁加入上述溶液，搅拌 30 min。然后，将反应液转移至 50 mL 高压反应釜，180 ℃反应 2 h。待反应结束冷却至室温，离心，用去离子水洗涤 3 次。将所得固体在 80 ℃干燥 12 h，研磨得到黄色 Fe–$TiO_2$ 粉末。加入的 Fe 与 Ti 的摩尔分数分别为 2%，4%，6%，8%和 10%，样品分别标记为 2% Fe–$TiO_2$、4% Fe–$TiO_2$、6% Fe–$TiO_2$、8% Fe–$TiO_2$、10% Fe–$TiO_2$。$TiO_2$ 催化剂在不添加九水合硝酸铁的情况下以同样方式制备。

## 1.2　样品表征

用 X'Pert PRO 型 X 射线粉末衍射仪分析产物物相组成，测试条件：Cu 靶，管电压 40 kV，管电流 40 mA。用 FEI Talos–S 型场发射透射电子显微镜分析产物形貌、尺寸大小。用 Thermo Fischer ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪分析产物表面元素成分、含量、化学态，测试条件：Al 靶，电子能量 1486.6 eV，C 1*s* 峰(284.80 e V)校准电子结合能。用 JES FA200 型电子顺磁共振波谱分析氧空位，测试温度：90 K。用 micromeritics ASAP 2020 型物理吸附仪分析产物比表面积。用 Shimadzu UV2550 型紫外–可见光谱仪分析样品的光吸收性能，以 $BaSO_4$ 作为参比。用 JY FluoroLog–3 型荧光光谱仪分析样品在光照下电子–空穴的分离与复合性能，测试条件：激发光源为氙灯，激发波长为 250 nm。用 CHI 760E 型工作站上的标准三电极系统分析样品的光电流响应。

## 1.3　光催化实验过程

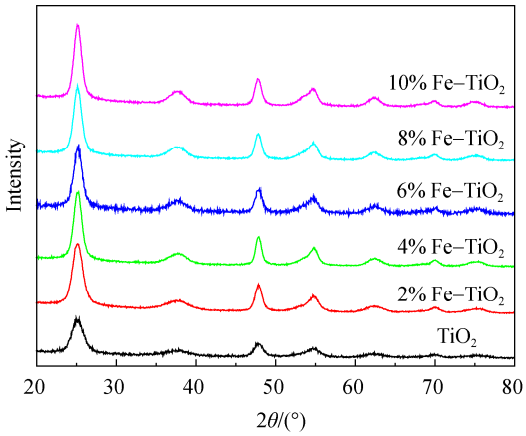
称取 10 mg 光催化剂至烧杯，然后加入 40 mL 超纯水。将此混合溶液，超声 10 min。然后，将分散液转移至密封的光催化反应釜，在黑暗避光的条件下，通入高纯氮气保持 30 min，以排除反应釜内

的空气并且使整个反应体系达到吸附平衡。最后，将光催化反应釜转移至 300 W 氙灯下(可见光下的测试：在氙灯上加 400 nm 滤光片)，打开氙灯照射，保持氮气的通入进行光催化反应。反应结束后，将反应液转移至离心管，用注射器移取离心后的上清液，用 0.22 μm 滤头过滤至比色管中，利用纳氏试剂显色法测定反应液中的氨含量。

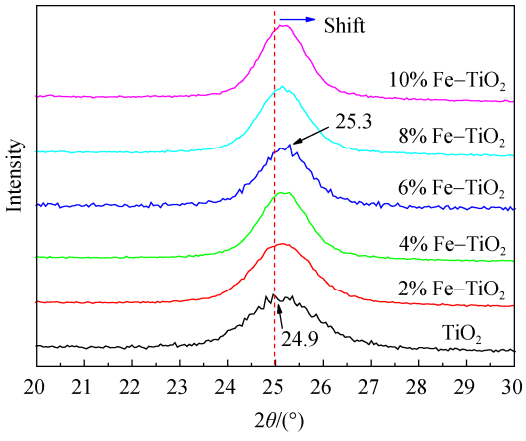
## 2　结果与讨论

### 2.1　XRD 分析

Fe–$TiO_2$ 样品表征的 XRD 谱如图 1a 所示。25.01°、37.84°、47.86°、54.68°、62.30°处的衍射峰分别对应于锐钛矿 $TiO_2$ 标准卡片(JCPDS–21–1272)的(101)，(004)，(200)，(211)和(204)晶面，并且没有检测到其他杂质的衍射峰。Fe–$TiO_2$ 与纯 $TiO_2$ 的衍射峰相似，表明添加 Fe 没有改变 $TiO_2$ 的晶体结构[26]。图 1b 为对应于(101)晶面的衍射峰放大图，随着 Fe 添加量的增加，衍射峰的位置从 24.9°移至 25.3°，证明 Fe 掺杂至 $TiO_2$ 晶格[27]。




(a) XRD characterization pattern



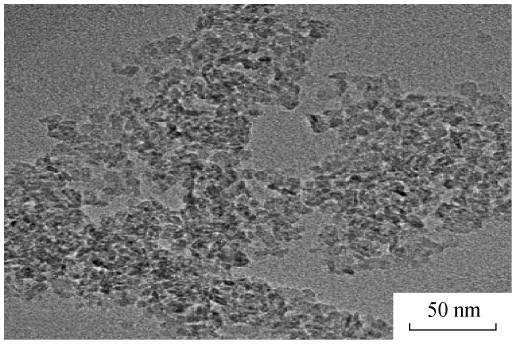

(b) Magnified patterns of (101) crystal plane

图 1　$TiO_2$ 和 Fe–$TiO_2$ 的 XRD 谱

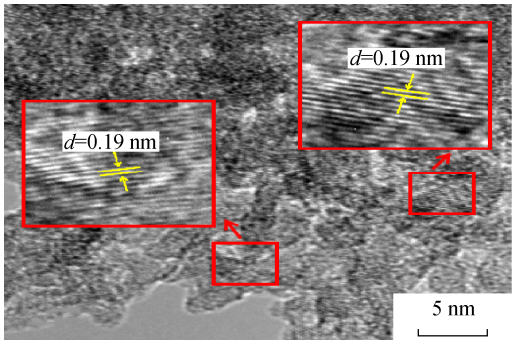
Fig. 1　XRD characterization pattern of $TiO_2$ and Fe–$TiO_2$ samples

### 2.2　TEM 表征

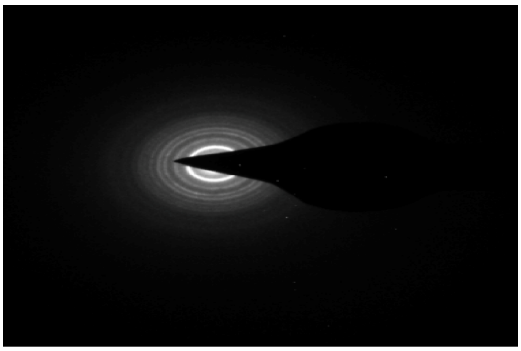
图 2 为 6% Fe–$TiO_2$ TEM，HRTEM，FFT 转换和元素分布图。由图 2a 可见，6% Fe–$TiO_2$ 由聚集的纳米颗粒组成，纳米颗粒的粒径约为 4～13 nm。由图 2b 可见，6% Fe–$TiO_2$ 的晶面间距为 0.19 nm，对应于锐钛矿 $TiO_2$ 的(200)晶面。相应的 FFT 图像(图 2c)为同心圆环表明 6% Fe–$TiO_2$ 为多晶结构，其中 Debye 环具有更为明显的亮度，表明 6% Fe–$TiO_2$ 结晶度良好[28]。图 3d 的元素分布图表明，6% Fe–$TiO_2$ 中 Fe、O 和 Ti 元素分布均匀。



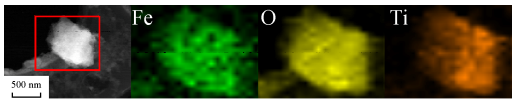

(a) TEM of 6% Fe–$TiO_2$




(b) HRTEM of 6% Fe–$TiO_2$



(c) FFT pattern of 6% Fe–$TiO_2$




(d) Elemental maps for Fe, O, Ti of 6% Fe–$TiO_2$

图 2　6% Fe–$TiO_2$ 的 TEM、HRTEM、FFT 转换和元素分布图

Fig. 2　TEM, HRTEM, FFT patterns, elemental maps for Fe, O, Ti of 6% Fe–$TiO_2$

由表 1 EDS 元素分析结果可知，该样品中 Fe/Ti 的摩尔比为 5.0%，证明制备过程中所加的 Fe 大部分成功掺杂进 $TiO_2$ 晶格中。另外，其中 O/Ti 比为 1.35 少于 2，说明制备得到的 6% Fe–$TiO_2$ 中可能存在氧空位。

**表 1　6% Fe–$TiO_2$ 的 EDS 元素分析结果**
**Table 1　The EDS of 6% Fe–$TiO_2$**

| Element | Mass fraction/% | Mole fraction/% |
|---|---|---|
| Fe | 3.87 | 2.08 |
| Ti | 66.28 | 41.70 |
| O | 29.84 | 56.20 |

## 2.3　光催化合成氨性能

图 3 为对不同 Fe 掺杂量的 $TiO_2$ 进行光催化合成氨活性测试的实验结果。由图 3 可知，Fe 的掺杂量对 $TiO_2$ 的光催化固氮合成氨活性有较大影响。随着 Fe 含量的增加，光催化合成氨效率增加，在 Fe 掺杂量为 6%时光催化合成氨效率达到相对的最高值(94.3 μmol·$g^{-1}$·$h^{-1}$)，大约是纯 $TiO_2$ (35.6 μmol·$g^{-1}$·$h^{-1}$)的 2.7 倍。但当继续增加 Fe 的掺杂量时，催化活性反而降低，这可能是由于过量的 $Fe^{3+}$覆盖了原有的氧空位，导致催化活性降低[29]。因此，制备 Fe–$TiO_2$ 光催化剂 Fe 的最佳掺杂量为 6%。

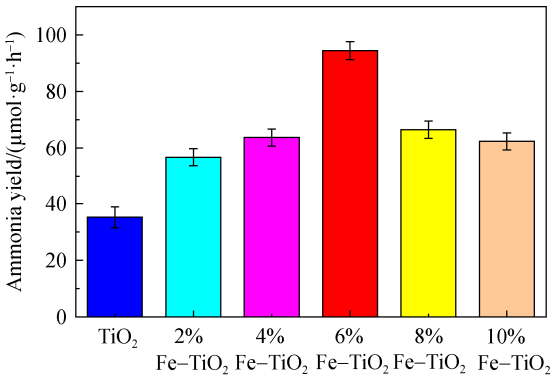
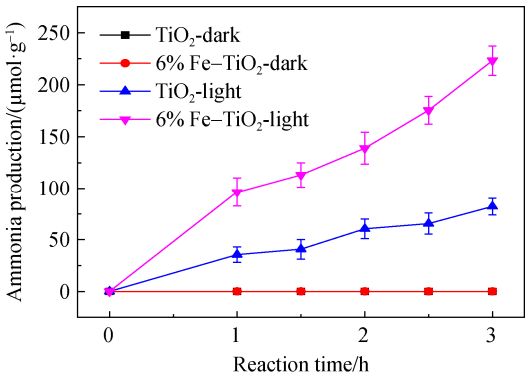


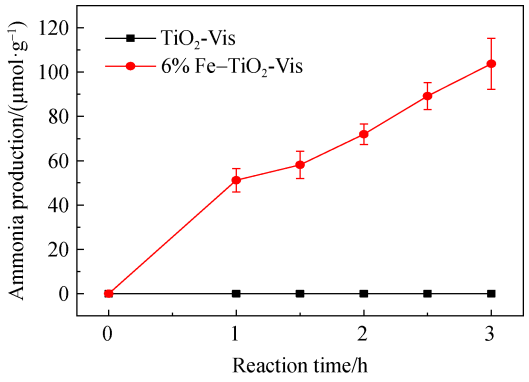

图 3　全光光照 1 h 下不同摩尔比 Fe 掺杂量的 Fe–$TiO_2$ 光催化合成氨效率

Fig. 3　Photocatalytic ammonia yield of Fe–$TiO_2$ with different molar ratio of Fe under 1 h illumination

图 4 为不同照射波长和光照时间下 $TiO_2$ 和 6% Fe–$TiO_2$ 的光催化合成氨产量。由图 4a 可见，无论是 $TiO_2$ 还是 6% Fe–$TiO_2$，在黑暗条件下均没有检测到 $NH_4^+$的存在。而在全光光照条件下，随着光照时间的增加，$TiO_2$ 和 6% Fe–$TiO_2$ 合成的氨产量也相对增加。在光照 3 h 后，通过 6% Fe–$TiO_2$ 催化产生的氨达到 223.19 μmol·$g^{-1}$。据报道，掺杂 Fe 后能改变 $TiO_2$ 的能带结构，从而拓展催化剂对可见光区的响应[30]，测试了不同时间可见光光照条件下($\lambda$>400 nm) $TiO_2$ 和 6% Fe–$TiO_2$ 的光催化合成氨产量。如图 4b 所示，由于 $TiO_2$ 只对紫外光有响应，所以在可见光下没有催化活性。而 6% Fe–$TiO_2$ 在可见光光照 1 h 后氨产量为 45.6 μmol·$g^{-1}$·$h^{-1}$，虽然相比于全光条件下氨产量降低了 1/2 左右，但仍然能够表现出一定的光催化合成氨活性。可见，掺杂 Fe 能在一定程度上克服 $TiO_2$ 仅吸收紫外光区光的缺点。为确定 6% Fe–$TiO_2$ 光催化剂的催化稳定性，在相同的实验条件下，对 6% Fe–$TiO_2$ 进行重复性实验。结果如图 5，在 4 次重复性实验中，1 h 光催化合成氨产量都保持维持在 83.8～100.3 μmol·$g^{-1}$，证明 6% Fe–$TiO_2$ 具有较好的光催化稳定性。




(a) Under UV–Vis




(b) Under Vis (λ > 400 nm)

图 4　不同照射波长和光照时间下 $TiO_2$ 和 6% Fe–$TiO_2$ 的光催化合成氨产量

Fig. 4　Photocatalytic ammonia production of $TiO_2$ and 6% Fe–$TiO_2$ with different irradiation wavelengths and irradiation times

表 2 为不同方法修饰的 $TiO_2$ 应用于光催化固氮的合成氨效率。由表 2 可见，6% Fe–$TiO_2$ 在无牺牲剂情况下，仍然显示出较好的光催化活性。尽管牺牲剂能增强光生载流子分离效率，但是，Zhao 等[34]

报道添加部分牺牲剂会导致分光光度法测氨的结果出现较大的正偏差。因此，在无牺牲剂的条件下进行测试得到的数据更加可靠。

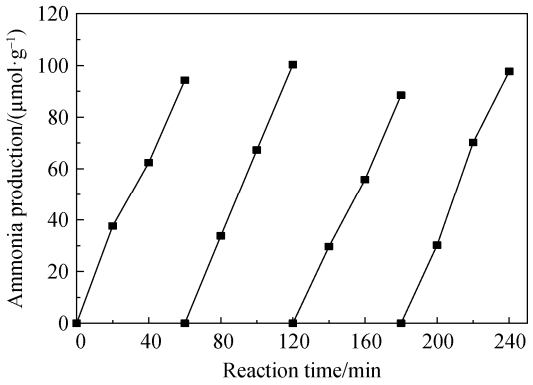



图 5 6% Fe–$TiO_2$ 光固氮合成氨的催化稳定性

Fig. 5 Catalytic stability of 6% Fe–$TiO_2$ for photocatalytic ammonia synthesis

**表 2 文献报道的合成氨产率**

**Table 2 Photocatalytic ammonia synthesis efficiency with different photocatalysts**

| Catalysts | Source wavelength range | Sacrificial agent | $NH_3$ yield/ ($\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$) | Reference |
|---|---|---|---|---|
| JRC–TIO–6 | UV–Vis | 2–PrOH | 2.5 | [14] |
| Au/$TiO_2$–OV | $\lambda > 420$ nm | Methanol | 130.5 | [18] |
| Ru–$TiO_2$ | UV–Vis | Ethanol | 3.13 | [31] |
| $TiO_2$@C/g–$C_3N_4$ | $\lambda > 420$ nm | Methanol | 250.6 | [32] |
| $TiO_2$–$H_2$–DA | UV–Vis | Methanol | 3000 | [17] |
| $TiO_2$ (B) | UV–Vis | Methanol | 106.6 | [33] |
| Cu–$TiO_2$ | UV–Vis | | 78.9 | [29] |
| 6% Fe–$TiO_2$ | UV–Vis | | 94.3 | This Work |
| 6% Fe–$TiO_2$ | $\lambda > 400$ nm | | 45.6 | This Work |

## 2.4 XPS 分析

图 6 为 6% Fe–$TiO_2$ 的 XPS 谱。由图 6a 可见，6% Fe–$TiO_2$ 的全谱图证实了 Ti，Fe，O 元素的存在(C 元素来自用于校正光谱数据的仪器)。图 6b 为 Ti 2*p* 谱，在 458.7 eV 和 464.6 eV 处拟合得到的 2 个峰，分别属于 Ti $2p_{3/2}$ 和 Ti $2p_{1/2}$。O 1*s* XPS 谱中(图 6c)，529.8 eV 和 532.5 eV 处的 2 个峰分别归属于 $TiO_2$ 的晶格氧和吸附氧，表明催化剂中可能有氧空位存在[35]。Fe 2*p* 光谱(图 6d)在 710.5、714.5、723.9 eV 和 730.0 eV 处有 4 个拟合峰，证明 6% Fe–$TiO_2$ 中存在两种不同化学状态的 Fe 元素，结合能为 714.5 eV 和 730.0 eV 处的峰对应于 $Fe^{3+}$的 $Fe^{3+}$ $2p_{3/2}$ 和 $Fe^{3+}$ $2p_{1/2}$，结合能为 710.5 eV 和 723.9 eV 处的峰对应于

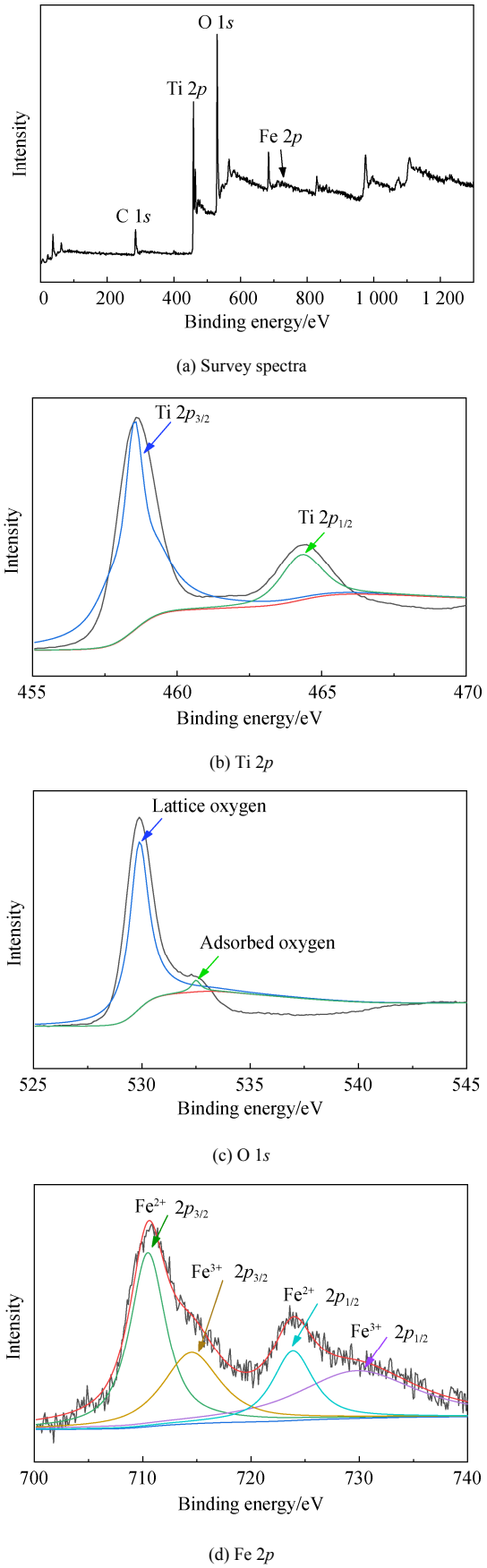



图 6 6% Fe–$TiO_2$ 的 XPS 谱

Fig. 6 XPS survey spectra of 6% Fe–$TiO_2$

$Fe^{2+}$的 $Fe^{2+}$ $2p_{3/2}$ 和 $Fe^{2+}$ $2p_{1/2}$。$Fe^{2+}$的存在的原因可能是由于部分 $Fe^{3+}$接受了生成氧空位时产生的电子($O_2^- \rightarrow 1/2O_2 + 2e^- + OV$ ; $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$)[22]。

### 2.5　EPR 分析

氧空位的能级位置靠近导带，这使得氧空位上的电子容易跃迁到导带上去参与光催化反应，表面氧空位的存在也能抑制电子–空穴的复合[36–37]。因此，表面氧空位在光催化反应中有着举足轻重的地位。

为更准确地验证表面氧空位的存在，对 $TiO_2$ 和 4%、6%、8% Fe–$TiO_2$ 进行 EPR 测试表征，结果如图 7 所示。由图 7 可见，在 $g$= 2.002 处都存在 1 个信号峰，这属于表面氧空位中不成对的电子[38]。另外，在掺杂低化合价的元素后，因电荷补偿作用，会引入氧空位[39]。当开始引少量 $Fe^{3+}$后，$TiO_2$ 的信号峰强度随着 $Fe^{3+}$浓度的增加而变强，而当增加 Fe 的掺杂量至 8%时，EPR 信号下降，说明过量的 $Fe^{3+}$会覆盖原有氧空位，导致氧空位浓度降低。6% Fe–$TiO_2$ 具有最高的表面氧空位浓度，这与其高性能的光催化活性结果一致。

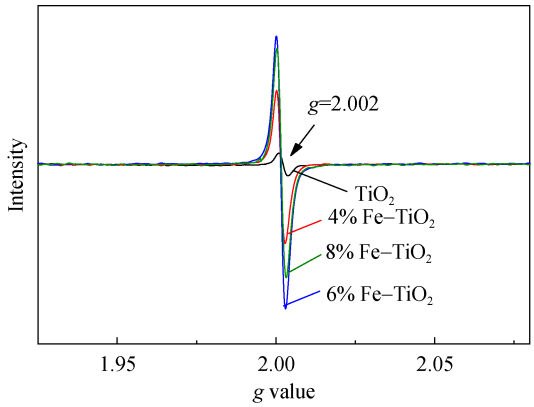



图7　$TiO_2$, 4% Fe–$TiO_2$、6% Fe–$TiO_2$、8% Fe–$TiO_2$的EPR谱

Fig. 7　EPR spectra of $TiO_2$, 4% Fe–$TiO_2$, 6% Fe–$TiO_2$, 8% Fe–$TiO_2$

### 2.6　BET 分析

催化剂比表面积越大越有利于 $N_2$ 的物理吸附。图 8 为 $TiO_2$ 和 6% Fe–$TiO_2$ 的 $N_2$ 吸附–脱附等温线。根据 IUPAC 分类，等温线类型属于 IV 型 $H_2$ 磁滞回线，表明 $TiO_2$ 和 6% Fe–$TiO_2$ 属于介孔材料。6% Fe–$TiO_2$ 的比表面积为 215 $m^2 \cdot g^{-1}$，相比纯 $TiO_2$ (197 $m^2 \cdot g^{-1}$)略显增加，更易物理吸附 $N_2$ 分子。

### 2.7　UV–Vis DRS 分析

催化剂本身的禁带宽度、对光的响应范围影响着光催化活性，因此通过 UV–vis DRS 分析催化剂对光的吸收能力。图 9 为 $TiO_2$ 和 Fe–$TiO_2$ 的紫外–可见漫反射图以及$(ahv)^{1/2}$ 对光子能量(hv)曲线。由图 9a 可以看出，随着 Fe 掺杂含量的提高，Fe–$TiO_2$ 样品不仅在紫外区展现出更强的光吸收能力，而且吸收带的边缘也发生了明显的红移，从 412 nm 增加至 559 nm，在可见光区域表现出一定的光吸收能力。

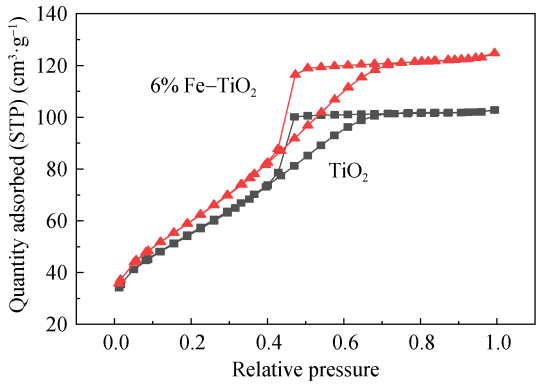
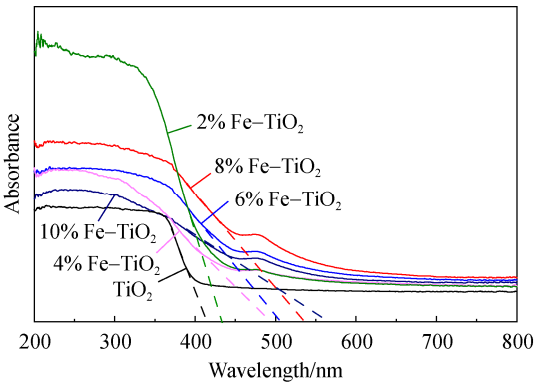
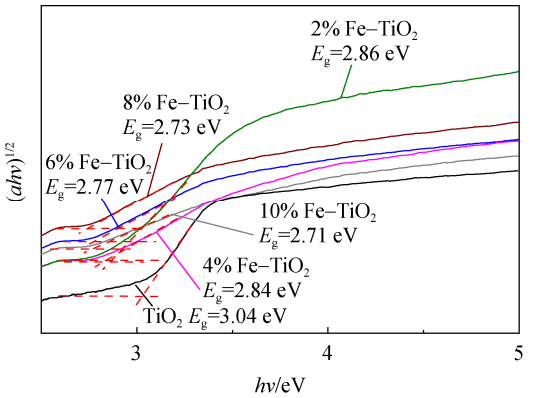



图 8　$TiO_2$ 和 6% Fe–$TiO_2$ 的 $N_2$ 吸附–脱附等温线

Fig. 8　$N_2$ absorption–desorption isotherms of $TiO_2$ and 6% Fe–$TiO_2$




(a) UV–vis diffuse reflectance spectra




(b) Forbidden band width

图 9　$TiO_2$ 和 Fe–$TiO_2$ 的紫外–可见漫反射图以及$(ahv)^{1/2}$ 对光子能量($hv$)曲线

Fig. 9　UV–Vis diffuse reflectance spectra and the plots of $(ahv)^{1/2}$ *vs* photon energy ($hv$) of $TiO_2$ and Fe–$TiO_2$

$$\alpha h\nu = A(h\nu - Eg)^{1/2} \quad (1)$$

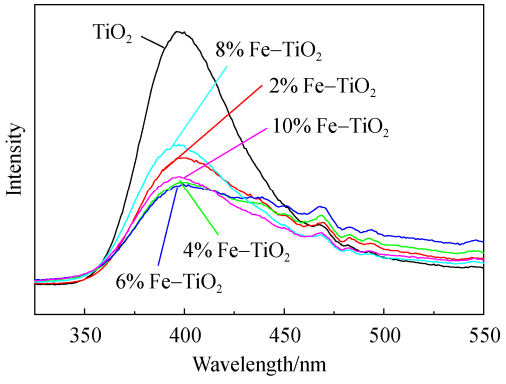
根据式(1)计算出 $TiO_2$ 和 Fe–$TiO_2$ 的带隙，结果如图 9b 所示。由于氧空位的存在，所以 $TiO_2$ 的禁带宽度为 3.04 eV 低于一般的锐钛矿型 $TiO_2$ (~3.2 eV)[40]。此外，在掺杂 Fe 后 $TiO_2$ 的禁带宽度进一步缩短，从 3.04 eV 减小至 2.71 eV，将光响应范围从紫外光区拓宽至可见光区，使得 Fe–$TiO_2$ 可以被可见光所激发从而产生光生载流子。Fe–$TiO_2$ 相比纯 $TiO_2$ 对太阳光的利用率大大增强，光催化性能得到提升。

### 2.8 PL 和光电流表征

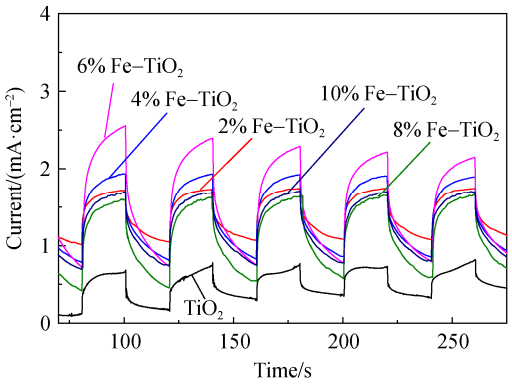
PL 光谱用于表征光催化剂中电子–空穴的分离率与复合率[41]。图 10 为 $TiO_2$ 和 Fe–$TiO_2$ 的光致发光光谱图和光电流响应。$TiO_2$ 及不同含量 Fe 掺杂的 Fe–$TiO_2$ 样品在 250 nm 激发波长下的 PL 光谱如图 10a 所示。由图 10a 可见，在掺杂 Fe 之后，荧光强度明显降低，其中 6% Fe–$TiO_2$ 的荧光强度最弱，证明 6% Fe–$TiO_2$ 中的电子–空穴的复合率最低。此外，还进行了样品瞬态光电流的测试，进一步研究光照射下光催化剂的电子–空穴分离能力[42]。如图 10b，Fe–$TiO_2$ 样品比 $TiO_2$ 具有更强的光电流响应，与 PL 光谱结果相似，其中 6% Fe–$TiO_2$ 具有最高的光电流响应，同样表明 6% Fe–$TiO_2$ 具有最优异的光生载流子分离效率。

### 2.9 光固氮合成氨机理

光固氮合成氨机理如图 11 所示。首先，$N_2$ 分子物理吸附在 Fe–$TiO_2$ 表面。然后，在光照下，光生电子受到光的激发从 Fe–$TiO_2$ 的价带(VB)跃迁至导带(CB)并在 VB 中留下空穴。由于 Fe–$TiO_2$ 表面具有丰富的氧空位，而表面氧空位的能带位置处于 Fe–$TiO_2$ 导带和价带之间，所以表面氧空位能够捕获一部分光生电子，在抑制光生电子与空穴重组的同时，将电子转移到吸附的 $N_2$ 分子的 $\pi^*$轨道上，以激活 $N_2$ 分子[43–44]。另外，$Fe^{2+}$在 3*d* 轨道有多余的电子，因此倾向于捐献电子以形成更稳定的 $Fe^{3+}$($Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$)[45]。而 $Fe^{3+}$ 3*d* 轨道上含有半充满电子，$N_2$ 可将 $\sigma$ 轨道上的电子捐献至 $Fe^{3+}$的 3*d* 轨道，同时 $Fe^{3+}$可将 3 *d* 轨道上不成对的电子反馈至 $N_2$ 的 $\pi^*$轨道，通过这样的“捐献–反馈”过程 $Fe^{3+}$与表面氧空位协同激活 $N_2$ 分子，使 $N_2$ 分子化学吸附在 Fe–$TiO_2$ 表面(O—N≡N，O为 $Fe^{3+}$或氧空位)，降低了原本 N≡N 的键能[24–25]。之后，被激活的 $N_2$ 分子继续与光生电子发生加氢还原反应直至生成 $NH_3$($H^+$来自被空穴氧化的 $H_2O$，$H_2O$ (l) + $2h^+ \rightarrow 1/2O_2$ (g) + $2H^+$)。此外，在掺杂 Fe 后，$TiO_2$ 禁带宽度减小，价带上的电子可被能量更小的光所激发，因此使 Fe–$TiO_2$ 的光响应范围从紫外光区拓展至可见光区。并且 Fe 的掺杂和表面氧空位都会在 $TiO_2$ 的禁带中引入杂质能级，这有利于光生载流子的分离。于是，在表面氧空位和 Fe 掺杂的共同作用下，Fe–$TiO_2$ 的光催化合成氨活性进一步增强。




(a) PL spectra




(b) Transient photocurrent

图 10 $TiO_2$ and Fe–$TiO_2$ 的光致发光光谱图和光电流响应

Fig. 10 PL spectra and the transient photocurrent of $TiO_2$ and Fe–$TiO_2$

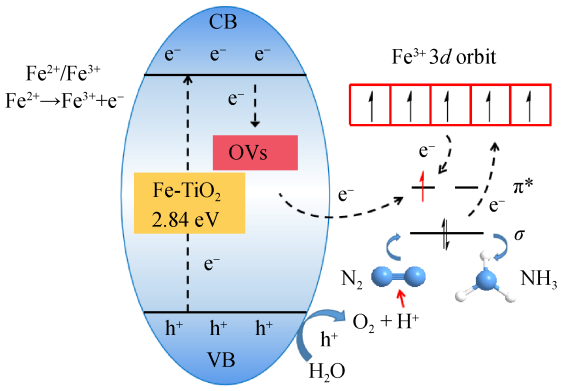



图 11 6% Fe–$TiO_2$ 光固氮合成氨机理

Fig. 11 Schematic illustration of photocatalytic ammonia synthesis process on 6% Fe–$TiO_2$

## 3　结论

通过溶剂热法协同氢氟酸刻蚀，制备了具有表面氧空位 Fe 掺杂的 $TiO_2$，在不使用任何牺牲剂的条件下，6% Fe–$TiO_2$ 在全光下的光催化固氮率达到 94.3 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$，可见光下的光催化固氮率达到 45.6 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$。其显著的催化活性可归因于：

1) 进行 Fe 掺杂后，$TiO_2$ 的禁带宽度减小，光吸收范围从紫外光区扩展到可见光区。

2) 表面氧空位和 $Fe^{3+}$作为协同激活氮分子的活性位点，促进 $N_2$ 化学吸附和活化，显著提升了光催化 $N_2$ 还原活性；

3) 表面氧空位能够捕获电子，抑制电子–空穴的复合并且 Fe 掺杂和 $Fe^{3+}/Fe^{2+}$电子对的生成能够促进光生电子–空穴的分离。

**参考文献**:


[1] GALLOWAY J N, TOWNSEND A R, ERISMAN J W, et al. Transformation of the nitrogen cycle: recent trends, questions, and potential solutions[J]. Science, 2008, 320(5878): 889–892.

[2] YANG K, KE M, LIN Y, et al. Sulfonamide formation from sodium sulfinates and amines or ammonia under metal-free conditions at ambient temperature[J]. Green Chem, 2015, 17(3): 1395–1399.

[3] HINO S, ICHIKAWA T, OGITA N, et al. Quantitative estimation of $NH_3$ partial pressure in $H_2$ desorbed from the Li—N—H system by raman spectroscopy[J]. Chem Commun (Camb), 2005, (24): 3038–3040.

[4] ERISMAN J W, SUTTON M A, GALLOWAY J, et al. How a century of ammonia synthesis changed the world[J]. Nat Geosci, 2008, 1(10): 636–639.

[5] WANG P, CHANG F, GAO W, et al. Breaking scaling relations to achieve low-temperature ammonia synthesis through LiH-mediated nitrogen transfer and hydrogenation[J]. Nat Chem, 2017, 9(1): 64–70.

[6] SHI M M, BAO D, WULAN B R, et al. Au Sub-nanoclusters on $TiO_2$ toward highly efficient and selective electrocatalyst for $N_2$ conversion to $NH_3$ at ambient conditions[J]. Adv Mater, 2017, 29(17): 1606550.

[7] SCHNAUZER G N, GUTH T D. Photolysis of water and photoreduction of nitrogen on titanium dioxide[J]. J Am Chem Soc, 1977, 99: 7189–7193.

[8] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photocatalysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, *238*(5385): 37–38.

[9] YU J C, YU J, HO W, et al. Effects of $F^-$ doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline $TiO_2$ Powders[J]. Chem Mater, 2002, 14(9): 3808–3816.

[10] IRIE H, WATANABE Y, HASHIMOTO K. Nitrogen-concentration dependence on photocatalytic activity of $TiO_{2-x}N_x$ powders[J]. J Phys Chem B, 2003, 107(23): 5483–5486.

[11] 李爱昌, 赵娣, 张苹苹, 等. Ag@AgBr/Ni薄膜光催化降解罗丹明B及其机理[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(1): 46–53.
LI Aichang, ZHAO Di, ZHANG Pingping, et al. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(1): 46–53.

[12] YU J, LOW J, XIAO W, et al. Enhanced photocatalytic $CO_2$-reduction activity of anatase $TiO_2$ by coexposed {001} and {101} facets[J]. J Am Chem Soc, 2014, 136(25): 8839–8842.

[13] 姜建辉, 邓臣强, 曹钰, 等. Y和Si共掺杂纳米$TiO_2$的制备及光催化性能[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(7): 943–950.
JIANG Jianhui, DENG Chenqiang, CAO Yu, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(7): 942–950.

[14] HIRAKAWA H, HASHIMOTO M, SHIRAISHI Y, et al. Photocatalytic conversion of nitrogen to ammonia with water on surface oxygen vacancies of titanium dioxide[J]. J Am Chem Soc, 2017, 139(31): 10929–10936.

[15] ZHANG Y, CHEN X, ZHANG S, et al. Defective titanium dioxide nanobamboo arrays architecture for photocatalytic nitrogen fixation up to 780 nm[J]. Chem Eng J, 2020, 401: 126033.

[16] LI J, ZHANG M, GUAN Z, et al. Synergistic effect of surface and bulk single–electron–trapped oxygen vacancy of $TiO_2$ in the photocatalytic reduction of $CO_2$[J]. Appl Catal B–Environ, 2017, 206: 300–307.

[17] WANG J, LIN W, RAN Y, et al. Nanotubular $TiO_2$ with remedied defects for photocatalytic nitrogen fixation[J]. J Phy Chem C, 2019, 124(2): 1253–1259.

[18] YANG J, GUO Y, JIANG R, et al. High-efficiency “working-in-tandem” nitrogen photofixation achieved by assembling plasmonic gold nanocrystals on ultrathin titania nanosheets[J]. J Am Chem Soc, 2018, 140(27): 8497–8508.

[19] SZILAGYI R K, MUSAEV D G, MOROKUMA K. Theoretical studies of biological nitrogen fixation. I. density functional modeling of the Mo-site of the FeMo-cofactor[J]. Inorg Chem, 2001, 40(4): 766–775.

[20] BROWN K A, HARRIS D F, WILKER M B, et al. Light-driven dinitrogen reduction catalyzed by a CdS: nitrogenase MoFe protein biohybrid[J]. Science, 2016, 352(6284): 448–450.

[21] LI G, LI F, LIU J, et al. Fe-based MOFs for photocatalytic $N_2$ reduction: key role of transition metal iron in nitrogen activation[J]. J Solid State Chem, 2020, 285: 121245.

[22] LIU Y, HU Z, YU J C. Fe Enhanced visible-light-driven nitrogen fixation on BiOBr nanosheets[J]. Chem Mater, 2020, 32(4): 1488–1494.

[23] MENG Q, LV C, SUN J, et al. High-efficiency Fe-mediated $Bi_2MoO_6$ nitrogen-fixing photocatalyst: Reduced surface work function and ameliorated surface reaction[J]. Appl Catal B-Environ, 2019, 256: 117781.

[24] YAO C, WANG R, WANG Z, et al. Highly dispersive and stable $Fe^{3+}$ active sites on 2D graphitic carbon nitride nanosheets for efficient visible-light photocatalytic nitrogen fixation[J]. J Mater Chem A, 2019, 7(48): 27547–27559.

[25] 陈琦, 周煜, 朱继秀, 等. 富表面氧空位$Fe_2O_3$/ZnO催化剂在光催化合成氨的应用[J]. 无机化学学报, 2020, 36(3): 426–434.
CHEN Qi, ZHOU Yu, ZHU Jixiu, et al. Chin J Inorg Chem, 2020, 36(3): 426–434.

[26] TIAN C, SHENG W, TAN H, et al. Fabrication of lattice-doped $TiO_2$ nanofibers by vapor-phase growth for visible light-driven $N_2$ conversion to ammonia[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10(43): 37453–37460.

[27] LI H, GU S, SUN Z, et al. The in-built bionic “MoFe cofactor” in Fe-doped two-dimensional $MoTe_2$ nanosheets for boosting the photocatalytic nitrogen reduction performance[J]. J Mater Chem A, 2020, 8(26): 13038–13048.

[28] LI Y, FU R, WANG X, et al. Preparation of core–shell nanostructured

black nano-$TiO_2$ by sol–gel method combined with Mg reduction[J]. J Mater Res, 2018, 33(24): 4173–4181.

[29] ZHAO Y, ZHAO Y, SHI R, et al. Tuning oxygen vacancies in ultrathin $TiO_2$ nanosheets to boost photocatalytic nitrogen fixation up to 700 nm[J]. Adv Mater, 2019, 31(16): 1806482.

[30] LI Q, BAI X, LUO J, et al. Fe doped $SrWO_4$ with tunable band structure for photocatalytic nitrogen fixation[J]. Nanotechnology, 2020, 31(37): 375402.

[31] LIU S, WANG Y, WANG S, et al. Photocatalytic fixation of nitrogen to ammonia by single Ru atom decorated $TiO_2$ nanosheets[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2019, 7(7): 6813–6820.

[32] LIU Q, AI L, JIANG J. MXene-derived $TiO_2$@C/*g*–$C_3N_4$ heterojunctions for highly efficient nitrogen photofixation[J]. J Mater Chem A, 2018, 6(9): 4102–4110.

[33] WU S, TAN X, LIU K, et al. $TiO_2$ (B) nanotubes with ultrathin shell for highly efficient photocatalytic fixation of nitrogen[J]. Catal Today, 2019, 335: 214–220.

[34] ZHAO Y, SHI R, BIAN X, et al. Ammonia detection methods in photocatalytic and electrocat–alytic xxperiments: how to improve the reliability of $NH_3$ production rates?[J]. Adv Sci (Weinh), 2019, 6(8): 1802109.

[35] ZHANG N, LI L, SHAO Q, et al. Fe-doped BiOCl nanosheets with light-switchable oxygen vacancies for photocatalytic nitrogen fixation[J]. ACS Appl Energy Mater, 2019, 2(12): 8394–8398.

[36] LI H, SHANG J, AI Z, et al. Efficient visible light nitrogen fixation with BiOBr nanosheets of oxygen vacancies on the exposed {001} facets[J]. J Am Chem Soc, 2015, 137(19): 6393–6399.

[37] ZHANG G, YANG X, HE C, et al. Constructing a tunable defect structure in $TiO_2$ for photocatalytic nitrogen fixation[J]. J Mater Chem A. 2020, 8(1): 334–341.

[38] ZHAO C, YANG Y, LUO L, et al. Gamma-ray induced formation of oxygen vacancies and $Ti^{3+}$ defects in anatase $TiO_2$ for efficient photocatalytic organic pollutant degradation[J]. Sci Total Environ, 2020, 747: 141533.

[39] HUERTA–FLORES A M, LUÉVANO–HIPÓLITO E, TORRES–MARTÍNEZ L M, et al. Photoc–atalytic $H_2$ production and $CO_2$ reduction on Cu, Ni-doped ZnO: effect of metal doping and oxygen vacancies[J]. J Materials Sci–Mater El, 2019, 30(20): 18506–18518.

[40] GUO S, DI J, CHEN C, et al. Oxygen vacancy mediated bismuth stannate ultra-small nanoparticle towards photocatalytic $CO_2$–to–CO conversion[J]. Appl Catal B–Environ, 2020, 276: 119156.

[41] ZENG L, ZHE F, WANG Y, et al. Preparation of interstitial carbon doped BiOI for enhanced performance in photocatalytic nitrogen fixation and methyl orange degradation[J]. J Colloid Interf Sci, 2019, 539: 563–574.

[42] WANG W, ZHOU H, LIU Y, et al. Formation of BNC coordination to stabilize the exposed active nitrogen atoms in *g*-$C_3N_4$ for dramatically enhanced photocatalytic ammonia synthesis performance[J]. Small. 2020, 16(13): 1906880.

[43] WANG S, HAI X, DING X, et al. Light-switchable oxygen vacancies in ultrafine $Bi_5O_7Br$ nanotubes for boosting solar-driven nitrogen fixation in pure water[J]. Adv Mater, 2017, 29(31): 1701774.

[44] LI Y, CHEN X, ZHANG M, et al. Oxygen vacancy-rich $MoO_{3-x}$ nanobelts for photocatalytic $N_2$ reduction to $NH_3$ in pure water[J]. Catal Sci Technol, 2019, 9(3): 803–810.

[45] LIU Z, WU B, ZHU Y, et al. Fe-ions modified BiOBr mesoporous microspheres with excellent photocatalytic property[J]. Catal Lett, 2012, 142: 1489–1497.