

Fe₂O₃/TiO₂ 纳米材料的制备及其 紫外-可见光催化性能

刘宗耀^{1,2}, 李立清^{1,3}, 唐新村², 刘重阳¹, 高招¹, 王晓刚¹

(1. 湖南大学环境科学与工程学院, 湖南长沙 410082; 2. 中南大学化学与化工学院, 湖南长沙 410083; 3. 中南大学能源科学与工程学院, 湖南长沙 410083)

摘要: 采用溶胶-凝胶法制备了不同 Fe 含量的纳米 Fe₂O₃/TiO₂ 复合光催化材料, 并用 X 射线衍射和透射电镜研究了样品的晶体结构和形貌, 分别在紫外和可见光下研究了不同 Fe 含量复合催化剂的光催化降解甲基橙的活性。结果表明在 Fe 复合比例较低时, 样品为锐钛矿结构; 在紫外光情况下, 最佳 Fe₂O₃/TiO₂ 复合比例为 0.5%, 在比例为 10% 情况下催化效果也比较好; 而在可见光情况下, 最佳 Fe₂O₃/TiO₂ 复合比例为 0.1%。

关键词: 溶胶-凝胶; Fe₂O₃/TiO₂; 紫外和可见光; 光催化

中图分类号: 0643.3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)S1-0255-03

Study on the photo-catalytic efficiency of Fe₂O₃/TiO₂ nano-composite under UV and visible light

LIU Zong-yao^{1,2}, LI Li-qing^{1,3}, TANG Xin-cun², LIU Chong-yang¹, GAO Zhao¹, WANG Xiao-gang¹

(1. College of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering of Central South University, Changsha 410083, China; 3. School of Energy Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The sol-gel method is used to prepare the Fe₂O₃/TiO₂ nano-particles with various content of Fe from 0.05% to 50%. XRD and TEM were used to characterize the crystal structure and surface appearance of the catalysts. Using methyl orange as indicator, the photo-catalytic efficiency of Fe₂O₃/TiO₂ nano-composites under UV and visible light was studied. Results showed that under UV-light the catalyst with the best photo-catalytic degradation efficiency is that one contained 0.5% of Fe/Ti, and another one is that contained 10% of Fe/Ti, which was different from the historic reports. Under the visible light, the best efficient photo-catalyst for degradation is that contained 0.1% of Fe/Ti.

Key words: sol-gel; Fe₂O₃/TiO₂; UV and visible light; photo-catalytic

TiO₂ 以其优越性能在光催化领域中引起了广泛的关注^[1-6], 但是由于 TiO₂ 催化活性偏低, 尚难以满足工业应用的要求。小粒径 TiO₂ 可缩短光生载流子向表面迁移的时间, 降低其在体相中复合的几率, 从而提高 TiO₂ 的光催化活性^[7]; 同时适当的掺杂可提高 TiO₂ 中电子-空穴的分离速率, 也可达到降低光生载流子在表面复合的几率的目的。Fe³⁺ 掺杂能有效地提高 TiO₂ 的催化活性, 还能降低 TiO₂ 的禁带宽度, 使吸收光波长向可见光区拓展而提高了 TiO₂ 的催化效率^[8-10]。笔者在 Fe₂O₃/TiO₂ 摩尔比为 0.05% ~ 50% 的大范围内, 系统地研究了 Fe₂O₃/TiO₂ 复合催化剂的制备及其在紫外、可见光下的光催化

效果进行了研究。结果表明, 在紫外和可见光下分别具有不同的最佳 Fe₂O₃ 复合比例; 尤其在紫外光下, 除了 Fe₂O₃/TiO₂ 摩尔比为 0.5% 左右具有最佳催化效果外, 还发现在 10% 左右也具有较好催化效果。

1 实验部分

1.1 纳米 Fe₂O₃/TiO₂ 复合催化剂的制备和表征

采用钛酸正四丁酯(AR)为主要原料, HAC 为抑制剂, 采用二步水解法合成凝胶前驱体^[11]。具体步骤如下: 取 60 mL 钛酸四正丁酯, 加入到 160 mL 无水乙醇中, 在冰水浴中磁力搅拌, 然后缓慢滴加 80 mL 无水乙醇、7.8 mL 水和 6.0 mL 冰醋酸的混合溶

收稿日期: 2005-12-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(20376019, 20576028); 湖南省建设厅科研项目资助

作者简介: 刘宗耀(1981-), 男, 研究生; 李立清(1966-), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为大气污染控制教学与科研, 通讯联系人, liqingli@hotmail.com。

液(滴加 0.5 h), 剧烈搅拌, 得到透明的溶胶 A; 再称取一定量的无水 FeCl_3 溶于无水乙醇中, 在 90°C 回流加热 1 h, 在冰水浴和磁力搅拌的条件下加入一定量无水乙醇和水的混合物, 继续搅拌 48 h, 得溶胶 B。将溶胶 A 分成 9 等份, 然后依次加入一定量的溶胶 B 制得 $n(\text{Fe}_2\text{O}_3) : n(\text{TiO}_2)$ 为 0.05%、0.1%、0.25%、0.5%、1%、5%、10%、25%、50% 的混合溶胶; 在自然条件下陈化 3 天后 80°C 真空干燥得到干凝胶。把干凝胶粉碎后在 450°C 的温度下煅烧 2 h 得样品。

采用日本理学 D/max 2550VB⁺ 18 kW 转靶 X 射线衍射仪 (XRD) 进行 XRD 测试; 采用 JEM-3010 高分辨透射电镜 (TEM) 进行 TEM 测试, 工作电压 300 kV。

1.2 光催化性能实验

紫外光光催化性能实验: 采用 8 W 主波长为 253 nm 的紫外杀菌灯作光源, 用甲基橙溶液作为光催化对象。将 0.05 g $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂粉末放入盛有 15 mg/L 的 100 mL 甲基橙溶液的烧杯中, 灯管距离烧杯 5 cm, 机械搅拌, 光照过程中每隔 30 min 取一次样, 离心分离后用 724 型分光光度计测定 443 nm 处的吸光度值, 由于其吸光度值与浓度有很好的线性关系, 可以比较各样品的光催化活性。

可见光光催化性能实验: 取 7、8 月份本地 (长沙市) 11:30 ~ 15:30 时间段的太阳光为研究对象, 其余步骤与紫外光情况下操作相同。

2 结果和讨论

2.1 XRD 和形貌分析

不同 Fe_2O_3 复合比例的样品编号如表 1 所示。

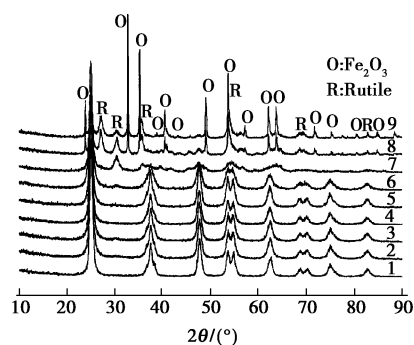
表 1 样品编号、晶粒尺寸^①、降解率^②

编号	Fe_2O_3 与 TiO_2 摩尔比/%	晶粒尺寸/ nm	降解率/%	
			UV 光下	可见光下
1	0.05	12.5	39.90	97.93
2	0.10	12.1	55.00	99.80
3	0.25	11.9	64.95	89.93
4	0.5	11.6	81.30	79.67
5	1	10.9	70.03	72.33
6	5	10.0	59.90	67.67
7	10	8.9	71.93	63.67
8	25	58.1	53.00	56.00
9	50	53.5	35.11	48.13

注: ①根据 Scherrer 公式计算得到; ②光照 4 h 后甲基橙的降解率。

图 1 所示为 1~9 号样品的 XRD 谱图。1~6 号

样品中 TiO_2 相均表现为锐钛矿特征衍射峰, 7~9 号样品中部分 TiO_2 相出现了金红石特征衍射峰, 表明铁降低了锐钛矿相向金红石相转变的温度。最强衍射峰 (101) 强度随 Fe_2O_3 复合比例增加而逐渐减弱, 表明由于 Fe 在复合相中增加了缺陷结构, 有利于降低光生载流子在表面复合的几率^[12]。



谱线标号指表 1 样品编号, 下同

图 1 不同 Fe 掺杂量的样品的 XRD 图

由图 1 还可看出, 当 $n(\text{Fe}_2\text{O}_3) : n(\text{TiO}_2)$ 小于 5% (1~6 号样品) 时, XRD 图中没有出现 Fe_2O_3 的衍射峰; 而当 $n(\text{Fe}_2\text{O}_3) : n(\text{TiO}_2)$ 大于 10% (7~9 号样品) 时, XRD 图中出现 Fe_2O_3 的杂质峰, 并且随着 Fe_2O_3 复合比例的增大, Fe_2O_3 杂质峰逐渐增强。当 $n(\text{Fe}_2\text{O}_3) : n(\text{TiO}_2)$ 大于 25% (8~9 号样品) 时, 已经完全是 Fe_2O_3 相和 TiO_2 相共存。

根据 Scherrer 公式算出晶粒的尺寸如表 1 所示。由表 1 数据可知, $n(\text{Fe}_2\text{O}_3) : n(\text{TiO}_2)$ 低于 10% 时, TiO_2 粒径大小为 10 nm 左右。而当 $n(\text{Fe}_2\text{O}_3) : n(\text{TiO}_2)$ 高于 10% 时, 粒径明显增大到 50 nm 左右。图 2 为 2、4、6 和 7 号样品的 TEM 图像, 4 个样品的粒径比较接近, 均为 10 nm 左右, 与 Scherrer 公式计算值非常吻合。

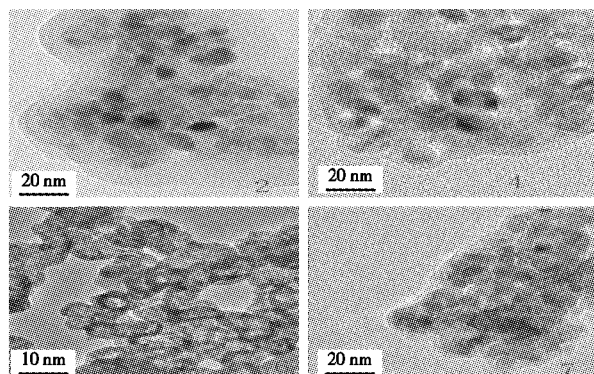
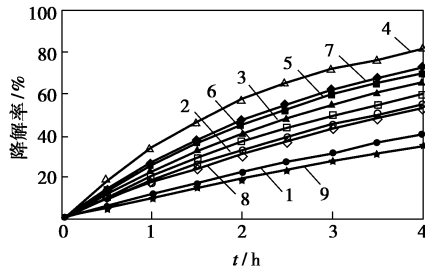


图 2 2、4、6 和 7 号样品的 TEM 照片

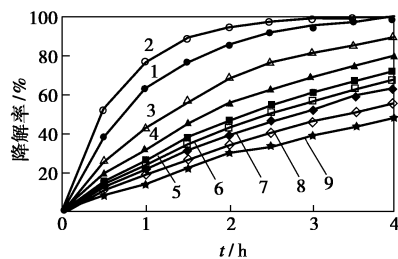
2.2 UV-Visible 下光催化性能分析

在紫外和可见光下, 分别得到各个样品催化甲

基橙 $\eta \sim t$ 的变化曲线,如图3所示。可知紫外光下4号样品催化甲基橙降解的速率最快,而在可见光下2号样品光催化甲基橙的降解速率最快,出现了在紫外和可见光下最佳复合比例不同的现象。这是因为最佳复合比例主要取决于光生电子寿命和电荷层的厚度,复合半导体的光生电子寿命和电荷层厚度在紫外和可见光下分别具有不同的值的缘故。



(a) 紫外光下



(b) 可见光下

图3 产物催化甲基橙的 $\eta \sim t$ 的变化曲线

2.3 Fe_2O_3 复合比例对甲基橙降解率的影响

由表1可知在紫外和可见光下 Fe_2O_3 的复合量都对催化活性影响很大。紫外光下 $n(\text{Fe}_2\text{O}_3) : n(\text{TiO}_2)$ 为 0.5% 时效果最佳,随着复合比例继续增大,在 10% 时又出现一个较好的值。可见光下 $n(\text{Fe}_2\text{O}_3) : n(\text{TiO}_2)$ 为 0.1% 时效果最佳,继续增加 Fe_2O_3 含量催化活性一直呈下降趋势。

有研究表明^[13-18],当 $n(\text{Fe}_2\text{O}_3) : n(\text{TiO}_2)$ 比较低时, Fe^{3+} 部分取代 Ti^{4+} 而进入晶格,从而在 TiO_2 带隙中形成新的能带,并且由于形成能级交错,这时半导体吸收较低能量的光子就可以发生跃迁,从而导致吸收光波长向可见光跃迁,且能同时成为光生电子和空穴的浅势捕获陷阱,因此适当增加 Fe_2O_3 的复合比例可增加 Fe^{3+} 提供的捕获陷阱,有利于减少电子-空穴的简单复合,提高催化效率。但是继续增大复合比例,载流子的捕获位间距减小, Fe^{3+} 反而成了电子-空穴的复合中心,导致催化活性减小。然而当 $n(\text{Fe}_2\text{O}_3) : n(\text{TiO}_2)$ 进一步增大时,部分 Fe^{3+} 以 Fe_2O_3 微晶存在。由于 Fe_2O_3 的带隙能 ($E_g = 2.2$

eV) 较 TiO_2 的带隙能 ($E_g = 3.2$ eV) 小的多,两者接触后,光生电子从能带较高的 Fe_2O_3 导带向较低的 TiO_2 导带转移,可促进表面光生电子-空穴的有效分离,导致催化活性提高。但当 Fe_2O_3 比例过大时, TiO_2 将会被析出的 Fe_2O_3 相覆盖,又会导致催化活性降低。因此 $n(\text{Fe}_2\text{O}_3) : n(\text{TiO}_2)$ 对甲基橙降解率的影响是正、负面交替的多重矛盾体系,当正面影响大于负面影响时,增大 $n(\text{Fe}_2\text{O}_3) : n(\text{TiO}_2)$ 将提高催化活性,反之则会降低催化活性。紫外光下 Fe_2O_3 复合比例在 0.5% 和 10% 左右分别表现出较高的催化活性,正是这些矛盾综合体现的结果。

3 结语

在 $n(\text{Fe}_2\text{O}_3) : n(\text{TiO}_2)$ 比较低时,经过高温煅烧,部分铁以 Fe^{3+} 形式进入 TiO_2 晶格中,而另一部分铁高度分散在 TiO_2 中形成微晶互溶体。可见光下 $n(\text{Fe}_2\text{O}_3) : n(\text{TiO}_2) = 0.1\%$ 时催化剂活性最好,此时甲基橙降解率为 99.80%;而在紫外光下 $n(\text{Fe}_2\text{O}_3) : n(\text{TiO}_2) = 0.5\%$ 时催化剂活性最好,此时甲基橙降解率为 81.30%,两者不是同一最佳比例。紫外光下,除了 $n(\text{Fe}_2\text{O}_3) : n(\text{TiO}_2) = 0.5\%$ 时催化剂活性最好,与以往报道不同的是, $n(\text{Fe}_2\text{O}_3) : n(\text{TiO}_2) = 10\%$ 时降解率为 71.93%,效果也很好。

参考文献

- [1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238: 37-38.
- [2] Watanabe T, Nakajima A, Wang R, et al. Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide coated glass[J]. Thin Solid Films, 1999, 351: 260-263.
- [3] Hoffman M R, Martin S T, Choi W, et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis[J]. Chemical Reviews, 1995, 95(1): 69-96.
- [4] 上官文峰. 太阳能光解水制氢的研究进展[J]. 无机化学学报, 2001, 17: 619-626.
- [5] 李芳柏, 古国榜, 李新军. 纳米复合 $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 的光催化性能研究[J]. 无机化学学报, 2001, 17: 37-42.
- [6] Shephard G S, Stockenström S, de Villiers D, et al. Degradation of microcystin toxins in a falling film photocatalytic reactor with immobilized titanium dioxide catalyst[J]. Water Research, 2002, 36: 140-146.
- [7] 吴树新, 马智, 秦永宁. 掺杂纳米 TiO_2 光催化性能的研究[J]. 物理化学学报, 2004, 20(2): 138-143.
- [8] 菅盘铭, 夏亚穆, 李德宏. 掺杂 TiO_2 纳米粉的合成、表征及催化性能研究[J]. 催化学报, 2001, 22(2): 161-164.
- [9] 程萍, 顾明远, 金燕苹. TiO_2 光催化剂可见光化研究进展[J]. 化学进展, 2005, 17(1): 8-14.

(下转第 259 页)

加入 MDI-100HL, 升温至 60℃, 加入催化剂, 反应 1 h。加入计量的 DMPA 和 EP, 继续反应, 用二正丁胺滴定法判断反应终点。达到终点后加入计量的 TMP, 反应至 NCO 基达到规定值。在反应过程中, 如果黏度过大, 加少量丙酮调节黏度, 制得预聚体。然后降温至 35℃, 加入计量好的三乙醇胺, 搅拌均匀后, 在较高速剪切搅拌的过程中, 缓慢中和。然后, 在高速剪切搅拌下, 加入蒸馏水进行乳化。最后减压脱去丙酮, 制得 EP 改性的 WPU 共聚乳液。在试验过程中 NCO 基和 OH 基的摩尔比为 1.2:1。

1.3 分析测试

耐水性测试: 将胶膜裁成 3 cm × 3 cm 的小块 (厚度约 4 mm), 称重 (m_1), 放入自来水中浸泡 24 h 后取出, 用滤纸吸干表面水分, 称量 (m_2), 计算吸水率 = $[(m_2 - m_1) / m_1] \times 100\%$ 。

硬度测试: 将乳液均匀涂布于干燥的玻璃板上, 置于阴凉处 48 h 后, 采用 QBY 型摆杆硬度计进行测定。

拉伸强度及断裂伸长率的测试: 将漆膜制成哑铃状试条, 用 XL-500 型万能试验机测定拉伸强度和伸长率, 夹具分离速度为: 50 mm/min。

红外光谱分析: 美国 P-E783 型红外光谱仪 (KBr) 压片, 测定范围 400 ~ 4 000 cm^{-1} 。

2 结果与讨论

2.1 环氧树脂对聚氨酯的影响

2.1.1 环氧树脂加入方式的影响

环氧树脂 E-44 加入方式不同, 乳液粒子的结构不同, 得到的涂膜性能也有所不同。改性过程中, 采用了 3 种加料工艺: EP 与 JW2044 在反应初期加

入到反应器(方式 1); EP 与 DMPA 在反应中期一起加入到反应器中(方式 2); EP 与 TMP 在反应后期一起加入到反应器中(方式 3), 结果见表 1。

表 1 环氧树脂加入方式的影响

加入方式	改性前	方式 1	方式 2	方式 3
乳液外观	蓝色透明	乳白色 不透明	浅蓝色 不透明	浅蓝色 不透明
黏度/s	14.1	22.1	19.8	18.6
硬度	0.45	0.78	0.73	0.71
吸水率/%	31.24	6.75	7.52	8.33
拉伸强度/MPa	7.81	13.60	12.35	11.90
伸长率/%	379.35	198.23	247.02	288.30

注: EP 加入量为 EP 用量与乳液固含量之比, EP 加入量为 4.5%。

采用相同 NCO/OH 比例及等量的 EP, 方式 1 中 EP 参与反应的时间较长, 所得乳液黏度大, 贮存稳定性差。方式 3 中 EP 参与反应的时间较短, 乳液黏度较小, 外观较好且贮存稳定, 但存在 EP 与 TMP 两者反应的竞争, 使得分子链段结构单元不够规整, 综合性能不如方式 2。其原因在于, EP 改性 PU 反应中, 环氧基和 EP 分子上的羟基参与反应, 随着反应时间的延长, 交联反应的几率增大, 增加树脂的交联密度和涂膜的拉伸强度, 降低了树脂的亲水性和乳液的贮存稳定性。在方式 2 中, 由于反应时间相对较短, 既适当增大了乳液的交联密度, 同时降低乳液的贮存稳定性较小, 综合性能较佳。

2.1.2 环氧树脂加入量的影响

采用环氧树脂 E-44 改性水性聚氨酯, 在相同配方条件下, 研究环氧树脂的加入量对乳液和涂膜性能的影响, 结果见表 2。

(上接第 257 页)

[10] 付川, 祁俊生, 蔡杭锋. Fe^{3+} 掺杂对纳米 TiO_2 薄膜光催化降解苯酚活性的影响[J]. 重庆大学学报, 2004, 27(11): 74 - 76.

[11] 翟继卫, 张良莹, 姚熹. $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 薄膜中的相界扩散及晶化行为研究[J]. 无机材料学报, 1998, 13(1): 78 - 82.

[12] 梁圆圆, 李新军, 王良焱, 等. 不同掺铁方式对 TiO_2 薄膜光催化活性的影响[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(6): 1304 - 1308.

[13] Choi W, Termin A, Hoffmann M R. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO_2 : correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics [J]. J Chem Phys, 1994, 98: 13669 - 13697.

[14] 赵联芳, 傅大放, 钱纯香. 掺杂 Fe^{3+} 的纳米 TiO_2 光催化降解氮氧化物研究[J]. 东南大学学报, 2003, 33(5): 67 - 680.

[15] Araña J, Díaz O G, Saracho M M, et al. Maleic acid photocatalytic degradation using Fe- TiO_2 catalysts: Dependence of the degradation mechanism on the Fe catalysts content [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2002, 36: 113 - 124.

[16] Andreozzi R, Marotta R. Removal of benzoic acid in aqueous solution by Fe(III) homogeneous photocatalysis [J]. Water Research, 2004, 38: 1225 - 1236.

[17] Franch M I, Ayllón J A, Peral J, et al. Enhanced photocatalytic degradation of maleic acid by Fe(III) adsorption onto the TiO_2 surface [J]. Catalysis Today, 2005, 101: 245 - 252.

[18] Araña J, Díaz O G, Saracho M M, et al. Photocatalytic degradation of formic acid using Fe/ TiO_2 catalysts: the role of $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ions in the degradation mechanism [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2001, 32: 49 - 61. ■