

# Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 磁性复合材料的制备及 可见光催化性能

李秀莹, 王靖宇, 王晓宇, 苏丹, 韩喜江, 杜耘辰  
(哈尔滨工业大学化学实验中心, 哈尔滨 150001)

**摘要** 以 FeCl<sub>3</sub> 和 Ti(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)<sub>4</sub> 为前驱体, 通过复合溶胶法制备了 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 磁性复合光催化剂, 并用 XPS, XRD, SEM, EDS 及 BET 进行了表征. 对亚甲基蓝的降解实验证明, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的引入将复合材料的光响应范围扩展至可见光区, 且掺杂的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 摩尔分数为 1.0% 时, 样品可见光催化性能最高. 磁强计的测试结果显示, 复合光催化剂具有一定的磁性, 可在反应结束后利用磁场从体系分离, 使催化剂得到回收再利用.

**关键词** Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>; 复合催化剂; 可见光; 磁分离

**中图分类号** O614; O644.14

**文献标识码** A

**文章编号** 0251-0790(2010)04-0662-05

TiO<sub>2</sub> 因具有催化活性高、化学性质稳定、抗磨损和价廉无毒等优点而备受关注, 且应用广泛. 然而, TiO<sub>2</sub> 作为光催化剂其活性受到 3 种因素的制约: (1) 量子效率低, 且受光激发后生成的电子和空穴易发生复合, 使得其光催化活性有限; (2) 可见光利用率极低, 其禁带宽度为 3.2 eV, 对应的激发波长为 387 nm, 与可见光及太阳能的光谱范围不匹配<sup>[1,2]</sup>; (3) 直接制得的粉末态光催化剂粒径太小, 难以从反应后的混合体系中分离, 导致其回收及活化后再利用能力有限<sup>[3]</sup>. 严重阻碍了 TiO<sub>2</sub> 光催化氧化技术的工业化应用进程. 目前普遍采用将 TiO<sub>2</sub> 固定在载体上制成悬浮颗粒或薄膜的方式加以应用, 但材料在固定后比表面积急剧下降, 导致其光催化效率远低于负载前的粉末态.

复合半导体, 即两种或两种以上具有不同能带结构的半导体微粒以某种方式结合在一起, 形成复合型纳米粒子. 这种复合能使窄带隙半导体敏化为宽带隙半导体, 并能使宽带隙半导体作为光催化剂的光化学反应拓展至可见光区<sup>[4]</sup>.  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的禁带宽度为 2.2 eV, 可吸收可见光的能量而受到激发, 虽然本身催化活性不高, 但与 TiO<sub>2</sub> 复合后, 由于二者导带电位的差异, 使光生电子在界面间自发迁移, 而价带生成的空穴仍然留在其中, 从而产生有效的电子和空穴的分离, 提高光催化剂的量子效率<sup>[5,6]</sup>. 同时,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是最稳定的磁性铁氧化物, 可通过磁分离技术有效地解决固液分离这一难题<sup>[7]</sup>. 这种 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 复合光催化剂既能保持粉末态的高催化活性, 又能通过外界磁场收集循环利用, 克服了悬浮状 TiO<sub>2</sub> 粉末回收困难的缺点, 因而具有潜在的应用价值. 本文采用复合溶胶法制备了具有可见光响应的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 磁性复合光催化材料, 并对其催化降解亚甲基蓝(MB)染料进行了研究.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

钛酸丁酯[Ti(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)<sub>4</sub>]、无水乙醇(CH<sub>3</sub>COOH)、冰醋酸(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)、氯化铁(FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O)和亚甲基蓝(C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>S·3H<sub>2</sub>O)均为分析纯试剂.

电热恒温水浴锅(天津市泰斯特仪器有限公司), LDZ5-2 离心机(北京医用离心机厂), SXCL-3 型数显加热磁力搅拌器(巩义市英峪予华仪器厂), VULCAN3-1750 型马弗炉(Degussa-Ney), SXJQ-1 型数显直流无级调速搅拌器(郑州长城科工贸有限公司), 500 W 卤素灯(鑫辉特种光源电器厂)和滤光

收稿日期: 2009-04-23.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20776032)资助.

联系人简介: 韩喜江, 男, 教授, 主要从事催化材料和吸波材料研究. E-mail: hanxj63@yahoo.com.cn

片( $\lambda > 420 \text{ nm}$ , 上海海鸥有色光学玻璃有限公司).

### 1.2 $\text{TiO}_2$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合催化剂的制备

将一定量的钛酸丁酯在不断搅拌下与无水乙醇混合, 加入冰醋酸抑制剂, 并持续搅拌 20 min, 然后在强力搅拌下滴加少量蒸馏水和乙醇, 继续搅拌 3 h, 得到  $\text{TiO}_2$  溶胶. 称取一定量的  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶于无水乙醇, 逐渐加入蒸馏水中, 剧烈搅拌 3 h, 形成均匀、透明的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  溶胶, 整个搅拌过程恒温在  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ . 将  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$  溶胶按  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  摩尔分数为 0, 0.5%, 1.0%, 1.5% 和 100% 的比例混合均匀, 获得不同比例的  $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$  复合溶胶, 陈化形成干凝胶. 将干凝胶粉在马弗炉中于  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  保温 1 h, 再升温至  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  焙烧 2 h.

### 1.3 催化剂的表征

用  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  摩尔分数为 1.0% 的样品进行物性测试. 晶相结构在日本岛津 XRD-6000 型 X 射线衍射仪 (XRD) 上分析, 采用粉末法,  $\text{Cu K}\alpha$  靶, 管电压为 40 kV, 管电流为 30 mA, 用连续扫描方式, 采样步宽  $0.02^\circ$ . 用 S-4700 扫描电子显微镜 (SEM) 对复合体光催化样品的形貌和粒径进行分析, 扫描电压为 20.0 kV. 采用美国 Quantachrom 公司的 Autosorb-1 氮气吸附仪在 77.35 K 下测试样品的 BET 比表面积、孔体积和孔径. X 射线光电子能谱 (XPS) 在美国 Physical Electronics 公司生产的 PHI 5700 型 X 射线光电子能谱仪上测量. 用 VSM LakeShore 7410 型震动样品磁强计测产品的磁性能.

### 1.4 光催化活性测试

向反应器中加入少量稀醋酸后用二次蒸馏水定容至 10 mL, 调节反应体系的 pH 值约为 2.5, 准确称取 10.0 mg 催化剂样品, 加入 40  $\mu\text{L}$  0.2% MB 溶液, 将反应装置置于磁力搅拌器上搅拌, 使催化剂悬浮, 于暗处放置 1 h, 取出 1.5 mL, 剩余部分于可见光下照射 4 h. 可见光由 500 W 卤素灯提供, 用滤光片滤去 420 nm 以下波长的光. 每隔一定时间取样, 在 2000 r/min 条件下离心分离 8 min, 取上层清液在 TU-1901 紫外可见分光光度计 (北京普析通用仪器厂) 上测量其最大吸收波长  $\lambda = 664 \text{ nm}$  处的吸光度, 作  $A/A_0-t$  曲线.

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ 复合材料的可见光催化活性

图 1 示出了  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  摩尔分数分别为 0, 0.5%, 1.0%, 1.5% 的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  样品及纯  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的样品对亚甲基蓝的降解率随时间变化情况. 由图 1 可见, 150 min 后亚甲基蓝的脱色率分别为 24.82%, 33.84%, 63.63%, 50.90% 及 39.62%, 可见,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  摩尔分数为 1.0% 和 1.5% 的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  样品对亚甲基蓝的降解效果均优于纯相的  $\text{TiO}_2$  及  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 且  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量为 1.0% 的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  样品可见光催化活性最高.

使用复合的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  纳米微晶时, 亚甲基蓝的脱色效果最好, 可见光照射 150 min 后, 亚甲基蓝的脱色率可达 50% 以上; 采用  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  时, 亚甲基蓝的光降解效果次之; 当使用  $\text{TiO}_2$  时, 亚甲基蓝的光降解率较小, 可见,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  比单一组分催化剂的催化效果好.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的导带能级  $E_{cb} = 0.5 \text{ eV}$  (vs. NHE, pH=0), 而  $\text{TiO}_2$  的价带能级  $E_{vb} = 2.9 \text{ eV}$  (vs. NHE, pH=0), 故  $\text{TiO}_2$  价带与  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  导带的能量差约为 2.4 eV, 使得复合材料的光谱吸收明显红移至可见光区, 表明通过对  $\text{TiO}_2$  的改性还能显著提高复合材料的可见光响应能力. 此外, 电位的差异导致  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$  接触后, 光生电子与空穴容易在两种半导体界面间自发迁移, 相应减少了催化剂表面电子的密度, 也就减少了电子-空穴的复合几率<sup>[8,9]</sup>, 因此  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  复合粒子对亚甲基蓝染料的可见光催化降解作用增强. 当  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量较低时, 晶体中没有足够的载流子产生, 效果不明显;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量过高又会使复合半导体中两种晶体界面间距离减小, 此时电子-空穴对重新复合的几率反而增加.

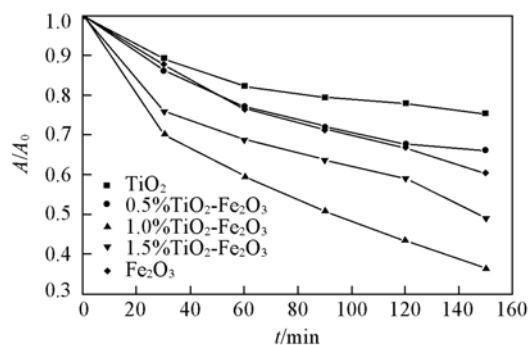


Fig. 1 Decolorization rate of methylene blue

## 2.2 表征结果

图2分别为TiO<sub>2</sub>和1.0% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>样品的XRD图谱. 其中谱线a在2θ = 25.5°, 38.1°, 48.3°, 55.4°和62.9°处出现较强的衍射峰, 分别属于锐钛矿相TiO<sub>2</sub>晶体的(101), [(103), (004), (112)], (200), [(105), (211)], [(213), (204)]晶面<sup>[10]</sup>. 而复合材料的XRD图谱(谱线b)也给出了典型的锐钛矿相TiO<sub>2</sub>的衍射峰, 说明复合后并没有引起TiO<sub>2</sub>晶型的变化. 同时在图2谱线b中并没有发现Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的相关衍射峰, 可以认为Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>分散在TiO<sub>2</sub>的表面或进入TiO<sub>2</sub>晶格中. 但是复合材料的晶格参数为a = b = 3.7653 nm和c = 9.4557 nm, 对比纯TiO<sub>2</sub>的晶格参数(a = b = 3.7833 nm和c = 9.4996 nm)可知, TiO<sub>2</sub>与Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合后, 其晶格参数有所减小, 说明部分Fe<sup>3+</sup>已经进入TiO<sub>2</sub>晶格中.

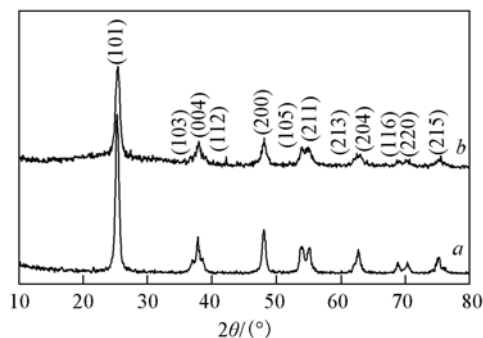


Fig. 2 XRD patterns of TiO<sub>2</sub> (a) and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> (b)

根据Scherrer公式 $d = k\lambda / (\beta \cos\theta)$ , 对于纯纳米TiO<sub>2</sub>粒子, 由图2谱线a中2θ = 25.5°处锐钛矿TiO<sub>2</sub>晶体的(101)的特征衍射峰半高宽计算出粒子的平均粒径约为21.17 nm, 对于1.0% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>复合材料, 由图2谱线b中2θ = 25.5°处锐钛矿TiO<sub>2</sub>晶体(101)特征衍射峰的半高宽计算出粒子的平均粒径约为15.08 nm. 虽然复合催化剂的衍射峰位置没有发生变化, 但特征衍射峰的强度有所减弱, 表明Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的引入可以抑制晶粒的生长, 减小晶粒的尺寸, 这可能是因为少量Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的存在改变了TiO<sub>2</sub>粒子的表面结构, 使晶粒扩散势垒升高, 粒子不能正常生长所致.

为了验证复合材料中各离子的价态及含量, 测定了其XPS图谱. 图3(A)是样品中Ti<sub>2p</sub>的XPS图谱, Ti<sub>2p<sub>1/2</sub></sub>和Ti<sub>2p<sub>3/2</sub></sub>的电子结合能分别为464.5和458.7 eV, 可以确定Ti元素以Ti<sup>4+</sup>(TiO<sub>2</sub>)的形式存在<sup>[11]</sup>. 图3(B)是样品中Fe<sub>2p</sub>的XPS图谱, Fe<sub>2p<sub>1/2</sub></sub>和Fe<sub>2p<sub>3/2</sub></sub>的电子结合能分别为724.0和711.5 eV, 对应于Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的三价铁离子<sup>[12]</sup>. 根据峰面积计算Fe与Ti的原子比为0.0178:1, 即Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>在体系中的实际摩尔分数为0.89%.

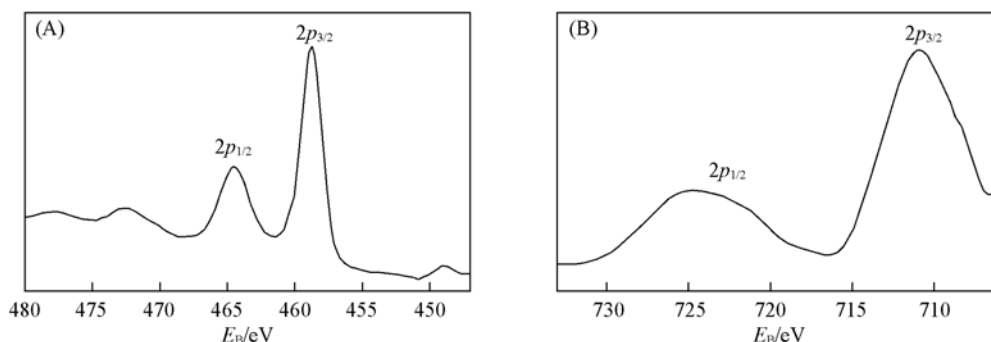


Fig. 3 XPS spectra of Ti<sub>2p</sub> (A) and Fe<sub>2p</sub> (B) for Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>

1.0% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>样品的SEM图谱如图4(A)所示. 可以看出, 虽然复合纳米粒子存在一定程度的团聚, 但总体尺寸分布较窄, 通过选区放大测量的粒径与XRD的计算结果大致吻合. 图4(B)是样品SEM图中选定区域的能量色散X射线光谱(EDS), 可以明显地看到Ti和Fe元素的峰, 证实复合体系主要由TiO<sub>2</sub>和Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>组成(C元素峰为设备本身引入的杂质), 各元素的摩尔比为n(O):n(Ti):n(Fe) = 1:0.4645:0.0089, 其中Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与TiO<sub>2</sub>粒子的摩尔比为0.0096:1, 与XPS的测量结果相近.

对1.0% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>样品进行比表面测试、N<sub>2</sub>吸附-脱附曲线和孔径测试. 测试结果表明, 样品给出了典型的IV型吸附等温线(图5)和较高的比表面积(96.5 m<sup>2</sup>/g), 说明复合材料中存在大量的介孔结构, 并且该结构主要由纳米粒子堆积而成. 另外, 复合材料的孔径分布很窄, 主要集中在4.5 nm左右(图6), 说明材料中纳米粒子的尺度比较均一. 该材料与文献报道的介孔TiO<sub>2</sub><sup>[13]</sup>相比, 样品的孔径变小, 比表面积变大, 这种变化有利于光催化性能的提高.

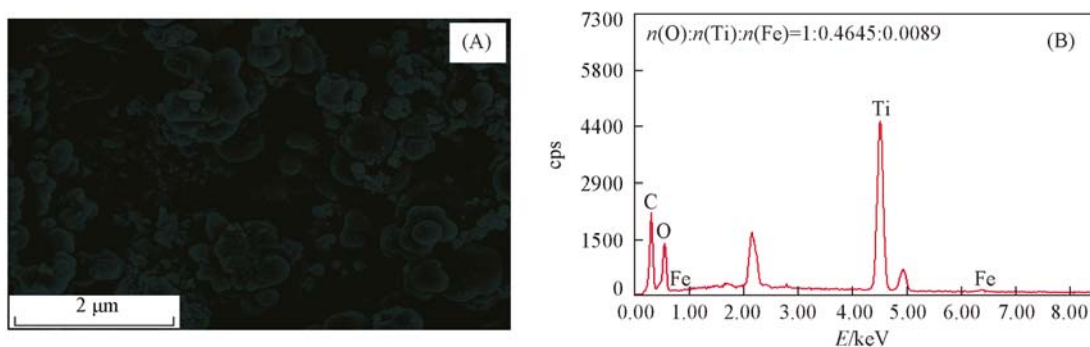


Fig. 4 SEM image (A) and EDS spectrum (B) of 1.0%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$

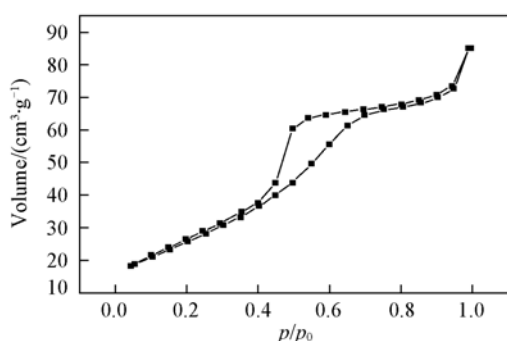


Fig. 5  $\text{N}_2$  adsorption-desorption of 1.0%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$

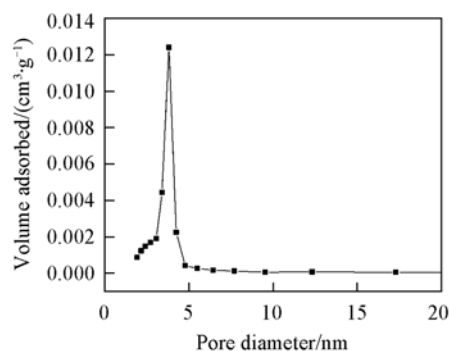


Fig. 6 Pore size distribution of 1.0%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$

### 2.3 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ 复合材料的磁性

对 1.0%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  的磁性能进行了测试, 磁滞回线如图 7 所示. 单纯的  $\text{TiO}_2$  几乎没有磁性, 但与  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  复合后的 1.0%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  的矫顽力为  $6.07 \times 10^3 \text{ A/m}$ , 为软磁性材料, 饱和磁化强度为  $6.2 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ , 与文献中满足磁性分离所需磁化强度的数据比较, 样品满足磁性分离要求<sup>[14,15]</sup>. 而纯  $\text{TiO}_2$  的饱和磁化强度只有  $0.5 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ , 不能进行磁性回收. 可见, 通过  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的改性为粉末形态光催化剂的回收再利用提供了更为简便的途径, 能有效克服一般悬浮  $\text{TiO}_2$  体系催化剂难以多次循环使用的问题.

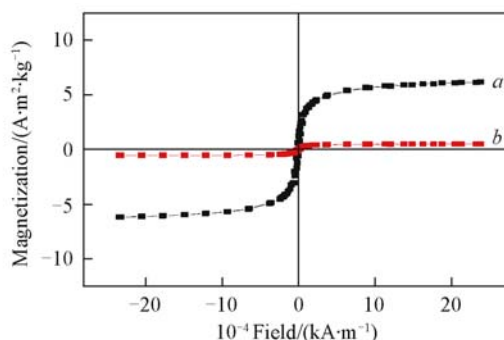


Fig. 7 Magnetization curves of  $\text{TiO}_2$  (a) and 1.0%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  (b)

## 3 结 论

采用复合溶胶法制备了  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  光催化材料, 通过测试分析可知, 球状  $\text{TiO}_2$  微粒以锐钛矿形式存在, Fe 以  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  形式分散在  $\text{TiO}_2$  粒子的晶界中. 当  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的理论摩尔分数为 1.0% 时, 样品光催化降解亚甲基蓝的降解率高达 63.63%, 具有显著的可见光活性, 且其磁性能无明显减弱, 可以利用外加磁场进行催化剂的回收.

## 参 考 文 献

- [1] SHI Jin-E(石金娥), YAN Ji-Chang(闫吉昌), SHANG Shu-Xia(尚淑霞), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2007, **28**(7): 925—928
- [2] Guo H. X., Zhao X. P., Guo H. L., *et al.*. Langmuir[J], 2003, **19**: 9799—9803
- [3] Villacres R., Ikeda S., Torimoto T., *et al.*. J. Photochem. Photobiol. A[J], 2003, **160**: 121—126
- [4] Vogel R., Hoyer P., Weller H. J. Phys. Chem. [J], 1994, **98**: 3183—3188
- [5] CHENG Ping(程萍), GU Ming-Yuan(顾明元), JIN Yan-Ping(金燕萍). Progress in Chemistry(化学进展) [J], 2005, **17**: 8—14

- [ 6 ] Dhananjeyan M. R. , Mieleczarski E. , Thampi K. R. , *et al.* . J. Phys. Chem. B[J] , 2001 , **105** : 12046—12055
- [ 7 ] Khedr M. H. , Sobhy M. S. , Tawfik A. . Mater. Res. Bull. [J] , 2007 , **42** : 213—220
- [ 8 ] HOU Tian-Yi(侯天意) , JIANG Yin-Shan(蒋引珊) , LI Fang-Fei(李芳菲) , *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J] , 2006 , **27**(1) : 100—103
- [ 9 ] Mrowetz M. , Balcerski W. , Colussi A. J. , *et al.* . J. Phys. Chem. B[J] , 2004 , **108** : 17269—17273
- [ 10 ] JIANG Hong-Quan(姜洪全) , WANG Peng(王鹏) , LU Dan-Dan(卢丹丹) , *et al.* . Chinese Journal of Inorganic Chemistry(无机化学学报)[J] , 2006 , **22**(1) : 73—78
- [ 11 ] Bond G. C. , Flamerz S. . Appl. Catal. [J] , 1989 , **46** : 89—102
- [ 12 ] Tan B. J. , Klabunde K. J. , Sherwood P. M. A. . Chem. Mater. [J] , 1990 , **2** : 186—191
- [ 13 ] Cannas C. , Musinu A. , Peddis D. , *et al.* . J. Nanoparticle Res. [J] , 2004 , **6** : 223—232
- [ 14 ] Zhang Y. F. , Li J. Q. , Liu Z. F. . J. Phys. Chem. B[J] , 2004 , **108** : 17143—17152
- [ 15 ] Patrizia F. , Thomas B. , Marco B. , *et al.* . J. Mater. Chem. [J] , 2002 , **12** : 619—630

## Preparation of Magnetic Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> Nanocomposite and Its Photocatalytic Activity Under Visible Light Irradiation

LI Xiu-Ying, WANG Jing-Yu, WANG Xiao-Yu, SU Dan, HAN Xi-Jiang\*, DU Yun-Chen

(Chemistry Laboratory Center, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

**Abstract** The composite photocatalysts of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> were prepared using FeCl<sub>3</sub> and Ti(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)<sub>4</sub> as precursors by sol-gel method. The photocatalysts were characterized by means of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), and nitrogen adsorption-desorption isotherms using the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method. The results show that the composite consists of pure anatase TiO<sub>2</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with a diameter of about 15 nm. The photocatalytic activity of the Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> composite was confirmed through the photodegradation of methyl blue dye under visible light irradiation ( $\lambda > 420$  nm). The experimental results show that the composite photocatalysts have highly enhanced the photocatalytic efficiency in visible region when compared with each of the two pure semiconductor. The removal rate could reach the highest value under the molar fraction of Fe at 1.0%. More importantly, the magnetic properties are measured using a vibrating sample magnetometer, and the results show that the Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> photocatalyst could be separated from the solution in magnetic field after reaction and then could be recycled.

**Keywords** Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>; Nanocomposite; Visible light; Magnetic separation

(Ed.: M, G)