

纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 光催化剂的制备 及其光催化性能研究

徐家通 陈小泉* 朱红玲 张 玲

(华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室, 广州 510640)

摘 要 以硝酸铁为铁源, NaOH 为沉淀剂合成单分散性良好的纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子, 然后与纳米 TiO_2 胶体复合制备了纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 光催化剂。利用动态光散射粒径分析仪、扫描电子显微镜、紫外-可见分光光度计、X 射线衍射仪对光催化剂的物相、形貌进行了表征。在室温条件下, 以甲醛作为有机污染物, 在可见光照射下探讨了纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒径、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 摩尔分数等对甲醛光催化降解的影响。结果表明, 在一定范围内, 随着粒径的减小, 纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 光催化活性增强, 在 120min 内粒径 40nm 的纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 对甲醛的降解效果最好, 降解率约为 93.05%。与纯 TiO_2 相比, 纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 光催化剂的可见光催化活性明显增强, 纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 最佳含量为 0.20% (摩尔分数)。纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 含量过大, 纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 光催化剂的催化活性将降低。

关键词 TiO_2 , 纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 可见光光催化, 甲醛降解

Preparation of nano- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ and its photocatalytic performance

Xu Jiatong Chen Xiaoquan Zhu Hongling Zhang Ling

(State Key Lab of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology,
Guangzhou 510640)

Abstract $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ and NaOH were used as iron source and precipitant to synthesize monodisperse nano- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles. The synthetic product was used to prepare the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanocomposite photocatalyst. The phase and morphology of the nanocomposite were characterized by dynamic light scattering particle size analyzer, scanning electron microscope, ultraviolet visible light spectrum and X ray diffraction. At room temperature, using formaldehyde as organic pollutants, the effects of the size and mole fraction of nano- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ on the photocatalytic degradation were studied under the illumination of visible light. The experimental results showed that the photocatalytic activity increased with the decrease of nano- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particle size within limits. In 120min, the formaldehyde degradation rate was the highest, about 93.05%, while the nanocomposite contained 40nm $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ was used. Compared with pure TiO_2 photocatalyst, the photocatalytic activity of TiO_2 nanoparticles recombined by nano- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ was obviously enhanced, and under the photocatalysis of 120 min, the optimizing molar percentage concentration of nano- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ was 0.2%. The photocatalytic activity of visible light was reduced when the composite concentration is too large.

Key words TiO_2 , nano- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, visible light photocatalysis, formaldehyde degradation

甲醛污染危害极大, 长期暴露在低浓度甲醛环境下, 可以引发呼吸道疾病, 高浓度甲醛则对人体免疫系统、神经系统等有毒害作用^[1]。因此研制室内可见光环境下能降解甲醛的光催化剂具有重要意义。

目前半导体光催化剂已广泛应用于环境治理和

污染物降解, 常用的光催化剂有 TiO_2 、 ZnO 、 WO_3 、 CdS 、 ZnS 、钛酸锶(SrTiO_3)和 Fe_2O_3 ^[2-3]。作为半导体光催化剂, TiO_2 具有无毒、催化氧化能力强、稳定性好的特点, 但 TiO_2 的带隙能较宽(3.2eV), 对太阳能的利用率较低(<1%), 因此其应用受到极大限制^[4-5]。要拓宽 TiO_2 的光响应范围, 关键在于提高

基金项目: 广东省科技计划专项项目(2015A020215012); 广州市科技计划项目(201607010050); 制浆造纸工程国家重点实验室研究基金项目(2015C05)

作者简介: 徐家通(1993-), 男, 硕士研究生, 研究方向为纳米材料与环境保护。

联系人: 陈小泉(1963-), 男, 博士, 副教授, 主要从事纳米纤维素、可见光光催化及环境保护研究工作。

其空穴-电子对的利用率以及对可见光的吸收能力。金属离子掺杂、贵金属沉积、半导体复合等方法是最常用也是效果较好的半导体修饰手段。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 是性质最稳定的氧化物,其含量丰富,无毒且对环境友好,并且是一种 n 型间接带隙半导体材料,其禁带宽度较小,约为 2.2eV,具有很强的可见光吸收能力^[6]。将 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 与 TiO_2 复合可以拓宽催化剂的光谱响应范围进而提高 TiO_2 的光催化性能^[7-8]。Litter^[9]使用单分散 Fe_2O_3 作为硬模板,制备了核壳结构的纳米 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合材料,在可见光照射下,该复合材料对罗丹明 B 染料有更高的降解效率。Idriss 等^[10]采用喷雾热解法制备了 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合薄膜。与 TiO_2 和 Fe_2O_3 薄膜相比,复合薄膜的光催化效果更好。上述制备方法步骤多且耗时,因此成本较高。本研究采取共沉淀法制备了具有可见光活性的纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 光催化剂,用其催化降解甲醛取得了良好的效果。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硝酸铁 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3]$ 、甲醛溶液、三氯化铁、氢氧化钠(NaOH)、双氧水、氨水、氯化亚铁、硝酸亚铁、碳酸钠(Na_2CO_3)、硝酸(HNO_3)等,均为分析纯,均购自广州丛源仪器有限公司;纳米 TiO_2 胶体(固含量 20%),购自湖南钛唐纳米科技有限公司。

高分辨率场发射扫描电子显微镜(SEM,JSM-7600F 型,最大成像范围 $125\mu\text{m} \times 125\mu\text{m}$),德国 ZEISS Merlin;X 射线衍射仪(XRD,D8 Advance 型),日本 Rigaku 公司;低速离心机(SC-3610 型),科大创新股份有限公司中佳分公司;紫外-可见分光光度计(UV-Vis,Vis-723 型),上海精密科学仪器有限公司;动态光散射粒度分析仪(ZEN3690 型),英国马尔文仪器公司。

1.2 实验方法

1.2.1 纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的制备

取 300mL 稀释至 0.1mol/L 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液,加热至 80~90℃。量取 100mL 浓度 1mol/L NaOH 溶液加热至沸腾后迅速加入 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液,以 700r/min 转速反应 10min 得到混合溶液。取 0.2mol/L Na_2CO_3 溶液 100mL 加热至沸腾后迅速加入混合溶液中,以 700r/min 转速反应 10min,再以 2000r/min 转速离心 10min,得到氢氧化铁 $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$,用蒸馏水充分洗涤 3~5 次。将洗涤

后的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 分散到 300mL 蒸馏水中,加入 0.3mol/L 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 溶液 10mL,用 0.01mol/L HNO_3 调整 pH=5。将所得混合液倒入 500mL 烧瓶中并于水浴锅中加热沸腾,冷凝回流 8h,得到摩尔浓度不同的纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 样品。

1.2.2 纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 光催化剂的制备

称取一定质量的纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和相应体积的纳米 TiO_2 胶体,在室温下,根据 Fe 与 Ti 摩尔比,将纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 缓慢加入到纳米 TiO_2 胶体中并剧烈搅拌,超声 30min,得到 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 含量分别为 0.05%,0.20%,0.35%,0.50%,0.65%,0.80%,0.95%,1.05%,10%,20%,30%,40%,50%(摩尔分数,下同)的纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 光催化剂样品。

1.2.3 光催化降解甲醛实验

用移液枪将制备的纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 含量不同的纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 样品均匀分散到洗净并干燥好的玻璃基板上,常温常压下干燥 12h,然后在光催化装置(购自钛唐纳米科技有限公司,光源为 40W 荧光灯)对甲醛进行降解以评价样品的光催化活性,通过读取显示屏上甲醛浓度示数变化情况来评定样品在可见光照射下的光催化活性。

1.3 测试与表征

取摩尔浓度不同的纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 样品,根据动态散射光的变化,利用动态光散射粒度分析仪测得悬浮液分子的扩散系数(D),由公式(1)求出样品的分子流体动力学半径。

$$D = KT/6\pi\eta r \quad (1)$$

式中, K 为玻尔兹曼常数,J/K; T 为绝对温度,K; η 为溶液的粘滞系数, $\text{Pa}\cdot\text{s}$; r 为分子流体动力学半径,nm。

将测试样品稀释并分散在酒精中,超声 15min 后滴在载玻片上,常温干燥。采用高分辨率场发射扫描电子显微镜观察样品的表面形貌。

采用 X 射线衍射仪分析样品晶相结构,测试条件:管电压 40kV、管电流 40mA,衍射角 $2\theta = 5 \sim 90^\circ$, $\text{CuK}\alpha$ 辐射(波长 $\lambda = 1.5406\text{nm}$)。

2 结果与讨论

2.1 纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒径分布

摩尔浓度不同的纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 样品的粒径分布图及外观图见图 1。由图可知,摩尔浓度不同的纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 其粒径不同,粒径分布在 40~110nm 之间。样品都只有单一峰,说明单分散性好,其中浓度

0.025 mol/L 的纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 样品粒径分布最集中, 主要集中在 40 nm; 浓度 0.1 mol/L 的纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 样品粒径范围最大, 主要集中在 105 nm。随着纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 样品摩尔浓度的降低, 其粒径呈减小趋势。

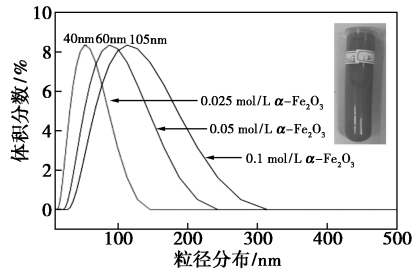


图1 摩尔浓度不同的纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 样品的粒径分布图及外观图

位于右上角的是红棕色纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 样品的外观图。通过观察发现, 静置或陈化 60 d, 样品无明显沉淀现象, 说明稳定性良好。

2.2 纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 SEM 分析

图 2 为放大倍率不同的 0.1 mol/L 纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 样品的 SEM 图。由图可以看出: 纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 分散性良好, 粒径大小较为均匀, 基本上没有出现团聚现象, 表明低温条件下制备的纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 非常稳定; 纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 主要呈球形, 与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶型一致, 且与动态光散射粒度分析中的粒径分布基本相符。

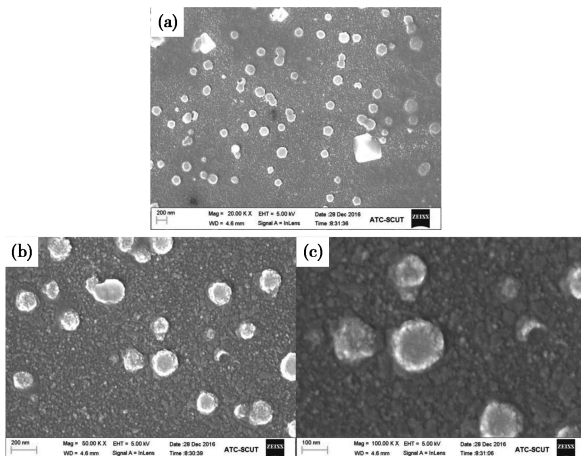


图2 放大倍率不同的 0.1 mol/L 纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 样品的 SEM 图

[(a) $\times 20000$; (b) $\times 50000$; (c) $\times 100000$]

2.3 纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 光催化剂结构表征

2.3.1 SEM 分析

用摩尔浓度 0.025 mol/L 的纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 与 TiO_2 复合, 得到纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 含量分别为 0.2%、

20% 的纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 光催化剂样品, 其 SEM 图见图 3。由图可以看出, 2 个样品在形貌尺寸上差异不大, 都是窄尺寸分布的球形, 主要由平均粒径约 45 nm 的纳米 TiO_2 和平均粒径约 40 nm 的纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 组成。与图 2 中纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相比, 掺杂 TiO_2 之后的纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面充斥着大量细小的纳米 TiO_2 , 即纳米 TiO_2 将纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 完全包覆, 二者结合良好, 有利于光催化反应的进行。由图还可以看出: 纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 几乎没有团聚, 分散性良好; 纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 含量为 0.2% 时, 纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 有轻微的团聚; 纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 含量为 20% 时, 纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 团聚较严重。

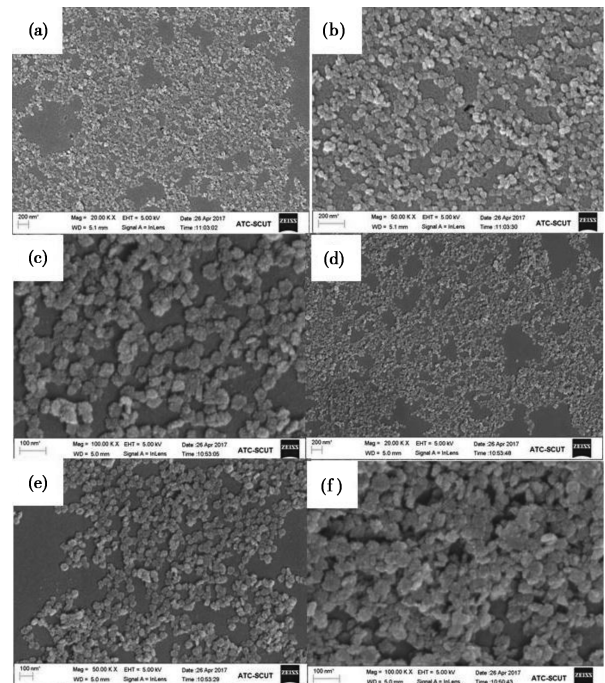


图3 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 含量不同的纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 光催化剂样品的 SEM 图

[(a) 含量 0.2% ($\times 20000$); (b) 含量 0.2% ($\times 50000$); (c) 含量 0.2% ($\times 100000$); (d) 含量 20% ($\times 20000$); (e) 含量 20% ($\times 50000$); (f) 含量 20% ($\times 100000$)]

2.3.2 XRD 分析

图 4 为纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、纯 TiO_2 和纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 光催化剂样品的 XRD 谱图。由图可以看出, 纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 位于 $2\theta = 24.34^\circ$ 、 33.69° 、 35.46° 、 41.28° 、 49.33° 、 53.95° 、 57.37° 、 62.43° 、 63.96° 处的衍射峰, 对应 (012)、(104)、(110)、(113)、(024)、(116)、(122)、(214)、(300) 晶面, 与 XRD 谱图标准卡片 (JCPDS, 编号为 89-0597) 完全吻合, 可知制备的样品是菱方晶型纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 其晶胞参数晶体的轴长为: $a = b = 0.5026 \text{ nm}$, $c =$

1.373nm。XRD 谱图中纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 显示峰位置清晰,无明显杂质峰,表明制备的样品结晶度较好,样品纯度高,与实际的胶体稳定性相符^[11]。根据 Debye-Scherrer 公式计算得到纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 样品的晶粒尺寸为 86nm,与扫描电子显微镜分析结果和动态光散射粒度分析测量结果基本相符合。

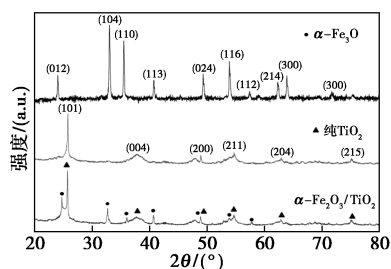


图 4 纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、纯 TiO_2 和纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 光催化剂样品的 XRD 谱图

由图还可以看出,与纯 TiO_2 相比,纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 仍保留着锐钛矿型 TiO_2 的特征峰^[12]。由此可知,与纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 复合之后,并没有影响到锐钛矿型 TiO_2 的晶相组成,对应晶面分别为(101)、(004)、(200)、(211)、(204)、(215)。纯 TiO_2 衍射峰强度有所增加,而纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 衍射峰强度有所减弱,这表明制备的光催化剂中纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 TiO_2 均具有较好的结晶性,且 TiO_2 的出现没有破坏纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 原有的晶体结构。根据 Debye-Scherrer 公式计算得到纯 TiO_2 样品的晶粒尺寸为 45nm,与扫描电子显微镜分析结果基本相同,并且当半峰宽增加时,纳米粒子的粒径则减小,使得改性之后的纳米 TiO_2 光催化剂比表面积增大,空穴电子对复合位点增多,其光催化活性也随之增大。

2.3.3 UV-Vis 分析

纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 与纳米 TiO_2 均为 n 型半导体,其带隙分别为 3.2eV 与 2.2eV,根据公式 $\lambda_g = 1240/E_g$ (λ_g 为吸收波长, nm; E_g 为半导体能带, eV)计算得到,纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 与纳米 TiO_2 的吸收波长阈值分别为 387.5nm、564nm。由理论可知,在纳米 TiO_2 中复合特定的离子,可以将其吸收范围扩展至可见光区域。

图 5 为纯 TiO_2 及纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 光催化剂样品的 UV-Vis 谱图。由图看出,纯 TiO_2 吸收峰波长小于 400nm,而含量不同的纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 的吸收峰相对于纯 TiO_2 均有明显的红移,吸收范围扩展至可见光区域(400~500nm)。原因如下:纳

米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 与 TiO_2 带隙宽不同,两者复合之后,使得两者不同能级之间电子的运动发生改变,可提高系统电荷分离的效果并降低 TiO_2 电子-空穴复合概率。另外, Fe^{3+} 有较强的电子吸引能力,因此产生更多的活性位点。由图还可以看出,纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 含量为 0.2% 时,纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 的光吸收波长延长至 500nm 左右,表现出最强的可见光吸收能力。

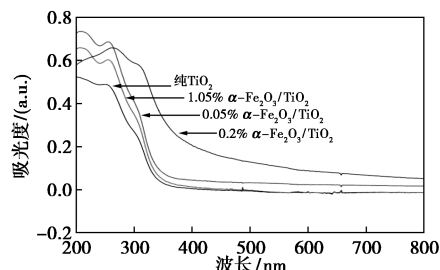


图 5 纯 TiO_2 及纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 光催化剂样品的 UV-Vis 谱图

2.4 可见光光催化降解甲醛研究

2.4.1 粒径对纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 催化降解甲醛的影响

以 10mL 甲醛气体(初始质量浓度控制在 0.35mg/m³ 左右)作为模拟污染物,对粒径不同(40nm、60nm 和 105nm)的纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在波长 456nm 可见光下催化降解甲醛的性能进行评价。一级反应动力学方程见式(2):

$$-\ln(C/C_0) = kt \quad (2)$$

式中, C 为催化 t 时刻甲醛的质量浓度, mg/m³; C_0 为甲醛初始质量浓度, mg/m³; k 为表观速率常数, min⁻¹; t 为催化时间, min。

利用一级反应动力学方程对实验数据进行线性拟合,可以求出不同样品的表观速率常数和相关系数 R^2 。可见光下粒径不同的纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 催化降解甲醛的 $-\ln(C/C_0)-t$ 关系曲线图见图 6。由图可以看出,120min 内甲醛的浓度均明显降低,说明纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在可见光下光催化活性较好。随着纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒径的增加,其可见光活性逐渐减弱。在 120min 内粒径 40nm 的纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 催化降解甲醛的效果最好,降解率可达 93.05% 左右,表观速率常数为 0.0206min⁻¹。这可能是由于纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒径越小,其比表面积就越大,即电子-空穴对反应空间增大,其活性中心增多会使电子-空穴对的复合概率降低,产生更多的羟基自由基,因此光催化活性增强。另外,当纳米粒子粒径达到 10~100nm 时,出现量子效应,禁带变宽,能带蓝移,光

时空穴具有更强的氧化性^[13]。因此,纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒径越小,越有利于对有机污染物的吸附及光催化反应速率和效率的提高。

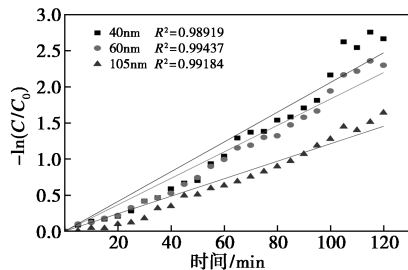


图6 可见光下粒径不同的纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 催化降解甲醛的 $-\ln(C/C_0)-t$ 关系曲线图

2.4.2 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 含量对纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 催化降解甲醛的影响

以 10mL 甲醛气体(初始质量浓度控制在 $0.35\text{mg}/\text{m}^3$ 左右)为模拟污染物,对 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 含量不同(低含量 $0\sim 1.05\%$ 、高含量 $10\%\sim 50\%$)的纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 在波长 456nm 可见光下催化降解甲醛的性能进行评价。

利用一级反应动力学方程对实验数据进行线性拟合,可以求出不同样品的表观速率常数 k 和相关系数 R^2 。可见光下 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 含量较低的纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 催化降解甲醛的 $-\ln(C/C_0)-t$ 关系曲线图见图 7。由图可知:纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 光催化降解甲醛反应符合一级反应动力学特征;纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 光催化活性比纯 TiO_2 有较大改善,纯 TiO_2 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 含量为 0%) 在可见光下几乎无光催化活性。该结果与 UV-Vis 谱图分析结果吻合。纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 含量为 0.20% 时,纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 反应速率最快,光催化降解甲醛活性最高;纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 含量小于或大于 0.20% 时,纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 光催化活性下降。

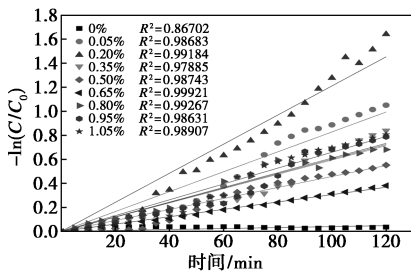


图7 可见光下 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 含量较低的纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 催化降解甲醛的 $-\ln(C/C_0)-t$ 关系曲线图

可见光下 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 含量较高的纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 催化降解甲醛的 $-\ln(C/C_0)-t$ 关系曲线图

见图 8。由图可知,在波长 456nm 可见光条件下,纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 光催化降解甲醛反应符合一级反应动力学特征。图 9 为可见光下 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 含量不同的纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 的光催化表观速率常数。结合图 8 和图 9 可知,纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 含量大幅增加时,纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 光催化活性并未得到提升。纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 含量为 0.2% 时,纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 的表观速率常数为 0.01221min^{-1} ;纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 含量为 20% 时,纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 的表观速率常数为 0.0073min^{-1} ,前者约为后者的 1.67 倍。

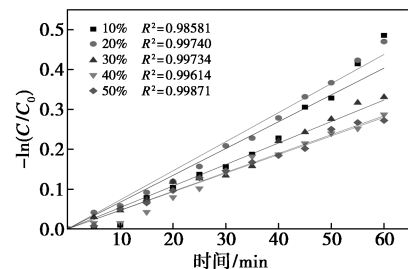


图8 可见光下 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 含量较高的纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 催化降解甲醛的 $-\ln(C/C_0)-t$ 关系曲线图

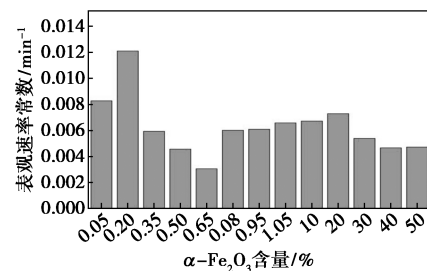


图9 可见光下 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 含量不同的纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 的光催化表观速率常数

纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 光催化活性较好可能是因不同能隙的半导体之间光生载流子的输送与分离^[14]。 TiO_2 的导带能级 $E_{\text{CB}} = -0.5\text{V}$ (相对于标准氢电极 NHE, $\text{pH}=7$), 而纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的导带能级 $E_{\text{CB}} = 0.1\text{V}$ (vs NHE, $\text{pH}=7$), 两者的差异导致纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 与 TiO_2 接触后, 光生电子容易从 TiO_2 表面向 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 转移, 使更多的电子在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 上富集, 从而减少了 TiO_2 表面电子的密度, 进而降低了光生电子和空穴在 TiO_2 表面复合的概率, 因此相对于纯 TiO_2 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 含量过低时催化剂的可见光催化能力较强^[15-17]。但随着纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 含量的增加, 催化剂吸收光子的能力接近或者达到饱和, 若再增加含量, 降解效率没有提高甚至还会下降^[18]。此外, 纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 含量过高也有可能使催化剂团聚严重而减小 TiO_2 的有效表面

积,同时过多的纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 对光有一定遮蔽作用,对光的散射加强而减弱了催化剂对光的吸收,进而降低了催化剂的光催化活性和速率^[19-20]。

3 结论

(1)以硝酸铁为铁源合成的纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 摩尔浓度不同,粒径不同。纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 摩尔浓度为 0.025mol/L 时,粒径最小(为 40nm),具有纯度高、粒径均匀、稳定性好等特点。在 120min 内粒径 40nm 的纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 对甲醛的降解效果最好,降解率达到 93.05%左右。

(2)采用共沉淀法制备出纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 光催化剂。SEM 和 XRD 分析表明,光催化剂中含有纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和锐钛矿型 TiO_2 ,催化剂粒径约为 86nm,分散性较好。UV-Vis 分析表明,纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 的吸收范围相对于纯 TiO_2 有明显的红移,吸收范围扩展至可见光区域。

(3) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 含量对纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 的活性影响很大。在 120min 光催化作用下, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的最佳含量为 0.20%, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 含量过低或过高都不利于光催化。吸附动力学研究表明,甲醛的可见光催化降解符合一级反应动力学方程。

参考文献

- [1] 吴忠标,赵伟忠.室内空气污染及净化技术[M].北京:化学工业出版社,2005.
- [2] Herrmann J M,Guillard C,Disdier J,et al.New industrial titania photocatalysts for the solar detoxification of water containing various pollutants[J].Applied Catalysis B Environmental,2002,35(4):281-294.
- [3] Shephard G S,Stockenström S,Villiers D D,et al.Degradation of microcystin toxins in a falling film photocatalytic reactor with immobilized titanium dioxide catalyst[J].Water Research,2002,36(1):140-146.
- [4] Yu J,Savage P E.Kinetics of catalytic supercritical water oxidation of phenol over TiO_2 [J].Environmental Science & Technology,2000,34(15):2659-2664.
- [5] 刘秀珍,施利毅,华彬.二氧化钛形态结构及其光催化活性的研究进展[J].上海环境科学,2000,19(9):414-417.
- [6] 刘长宝,刘学,胡期伟,等.纳米氧化铁在推进剂中的应用研究进展[J].化学推进剂与高分子材料,2012,10(2):30-34.

- [7] Henglein A.Small-particle research: physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles[J].Chemical Reviews,1989,89(8):1861-1873.
- [8] Dhananjeyan M R,Mielczarski E,Thampi K R,et al.Photodynamics and surface characterization of TiO_2 and Fe_2O_3 photocatalysts immobilized on modified polyethylene films[J].The Journal of Physical Chemistry B,2001,105(48):12046-12055.
- [9] Litter M I.Heterogeneous photocatalysis: transition metal ions in photocatalytic systems[J].Applied Catalysis B Environmental,1999,23(2/3):89-114.
- [10] Idriss H,Khaja A W,Odedairo T,et al.Photocatalyst,method for preparation,photolysis system:EP,2092981A1[P].2013-10-31.
- [11] 杜卫平.(羟基)氧化铁光催化降解有机物的反应机理[D].杭州:浙江大学,2007.
- [12] 李贺,姚素薇,张卫国,等.阳极氧化法制备 TiO_2 纳米管阵列及其光电性能研究[J].无机材料学报,2007,22(2):349-353.
- [13] 厉小雯,倪婉敏,李逸梅,等. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合物的制备及其光催化性能研究[J].广州化工,2017,45(7):26-29.
- [14] 彭绍琴,李越湘,江风益,等.复合催化剂 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的制备及其光催化性能[J].有色金属(冶炼部分),2004(4):26-28.
- [15] 柳清菊,吴兴惠,刘强,等. $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合光催化超亲水性薄膜的研究[J].功能材料,2003,34(2):224-225.
- [16] 徐悦华,古国榜,陈小泉,等.复合纳米 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的制备、表征及光催化活性[J].华南理工大学学报:自然科学版,2001,29(11):76-80.
- [17] Liu H,Zhang Z G,Wang X X,et al.Highly flexible $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ composite nanofibers for photocatalysis and ultraviolet detection[J].Journal of Physics & Chemistry of Solids,2018,121:236-246.
- [18] Subramonian W,Wu T Y,Chai S P.Using one-step facile and solvent-free mechanochemical process to synthesize photoactive $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$,for treating industrial wastewater[J].Journal of Alloys & Compounds,2017,695:496-507.
- [19] 孙旋,刘红,倪昕. $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 光催化剂的制备及其对碱性嫩黄的降解[J].水处理技术,2008,34(4):61-64.
- [20] Palanisamy B,Babu C M,Sundaravel B,et al.Sol-gel synthesis of mesoporous mixed $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ photocatalyst: application for degradation of 4-chlorophenol[J].Journal of Hazardous Materials,2013,252-253(4):233-242.

收稿日期:2018-10-24

修稿日期:2019-12-01