

紫外光和可见光对 Fe_3O_4 掺杂的 TiO_2 催化降解有机物的影响

廖承莉, 何璐燕, 吴 娇, 党 曼, 张耀辉, 李 星, 胡 芳*

(宁波大学 材料科学与化学工程学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 基于 TiO_2 光催化剂的催化机理尚不明确, 因此发展一种具有不同波段的光催化材料对光催化机理的研究至关重要. 本文采用溶胶-凝胶方法合成了一个 Fe_3O_4 掺杂的金红石型 TiO_2 复合物, 通过红外、粉末衍射以及扫描电镜对其结构进行了表征. 紫外-可见吸收光谱表明, 无论在可见光或者是紫外光的照射下, 它都表现出良好的光催化性能, 说明 Fe_3O_4 掺杂对改善 TiO_2 的催化性能有一定影响.

关键词: 可见光; 紫外光; 催化活性; 二氧化钛; 降解

中图分类号: O646

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2017) 06-0104-05

地球是人类赖以生存的家园, 随着现代经济的不断发展, 地球正在遭遇着各种问题, 其中环境污染问题成为当今亟待解决的问题. 而常规的处理环境问题的方法因其成本高以及对环境造成二次污染的缺点, 使得效果差强人意. 而光催化技术利用光能可有效地将有机物氧化分解, 由于光催化技术利用的是可见光或者是紫外光, 且其可以在室温下发生反应, 因此其成本相对较低, 且不容易造成二次污染. 基于此发展光催化材料为解决环境污染问题提供了可能^[1-3].

二氧化钛有 3 种异构体, 分别是板钛矿型、金红石型以及锐钛矿型. 其中, 锐钛矿型二氧化钛由于其特有的高活性面而成为改善二氧化钛光催化活性的最佳选择^[4-6]. 但是由于其稳定性不高, 因此限制了它的发展. 而金红石型二氧化钛是 3 种异构体中最稳定的结构, 因此发展基于金红石型二氧化钛作为光催化剂具有十分重要意义^[7-8]. Yang 等^[9]报道了一个石墨烯-二氧化钛介孔球可以有效地催化一氧化氮的光氧化, 而该二氧化钛的相态包含金红石和锐钛矿 2 种相态. 随后, Yener 等^[10]报道了一种纯金红石型二氧化钛在紫外光的照射下可以催化对苯二酸的降解. 在研究二氧化钛的

光催化过程中, 研究人员发现由于二氧化钛晶体的宽能带间隙(锐钛矿型二氧化钛晶体的能带间隙为 3.2 eV), 从而导致其光催化的过程都是基于紫外光的照射^[11]. 为解决此问题, 大量掺杂的二氧化钛复合物研究被报道. Gao 等^[12]报道了 FeTiO_3 掺杂的二氧化钛在可见光的照射下对有机物具有很好的降解作用. 随后, Moahkar 等^[13]报道了一种金修饰的二氧化钛复合材料, 表明该复合物在太阳光的照射下, 可以很好地还原 Cr(VI) .

近年来, 基于紫外光和可见光诱导催化的二氧化钛已经被广泛报道, 但对于可见光催化的机理尚不明确, 因此发展一种同时具有可见光和紫外光诱导催化的二氧化钛材料对可见光催化机理的研究至关重要. Tung 等^[14]合成了一个不同价态铁离子掺杂的二氧化钛复合物, 结果表明, 该复合物可以分别在可见光和紫外光的催化下分解甲基蓝. 随后, Yu 等^[15]报道了一种金修饰的二氧化钛复合物, 发现通过控制金在二氧化钛晶格中的位置, 可以很好地实现其分别在紫外光和可见光照射下催化降解有机染料的效率.

然而同时具有可见光和紫外光诱导催化的二氧化钛材料被报道的并不多. 基于此, 我们合成了

收稿日期: 2017-04-11.

宁波大学学报(理工版) 网址: <http://journalg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 国家自然科学基金(21602122); 宁波市自然科学基金(2016A610051); 宁波大学学科基金(ZX2015000586); 宁波大学王宽诚幸福基金.

第一作者: 廖承莉(1996-), 女, 江西赣州人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 功能材料. E-mail: 963668328@qq.com

*通信作者: 胡芳(1988-), 女, 江西九江人, 讲师, 主要研究方向: 功能材料. E-mail: hufang@nbu.edu.cn

一个 Fe_3O_4 掺杂的金红石型二氧化钛复合材料, 它的结构被红外光谱、粉末衍射以及扫描电镜所确认。研究结果表明, 其在可见光或者紫外光的照射下, 能够对罗丹明的降解具有很好的催化性能, 且其在可见光照射下的催化效率大于紫外光下的催化效率。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

实验所用的试剂及溶剂除特别标明外均为分析纯, 购买于宁波化工公司, 未经进一步提纯。

红外光谱: 将复合物同 KBr 粉末混合在一起, 充分研磨后, 压片, 再用 Shimadzu 型 FTIR-8900 红外光谱仪进行测试;

紫外可见光谱: 将复合物配成溶液, 光照一段时间后, 在 U-3310 UV 分光光度计进行测试;

X-射线粉末衍射光谱: 将复合物置于玻璃片上, 采用 Cu K α 射线($\lambda = 1.5418 \text{ nm}$), 在 Bruker D8 衍射仪上进行测试;

复合物表面形态: 用 Hitachi SU-70 扫描电镜测得。

1.2 实验方法

1.2.1 TiO_2 和 Fe_3O_4 胶体的制备

TiO_2 胶体: 将 1.5 mL 钛酸正丁酯加入 35 mL 冰醋酸中, 搅拌 30 min 后转入 50 mL 聚四氟乙烯密封瓶, 于 200°C 反应 5 h。最后离心得到白色粉末, 去离子水洗涤后, 80°C 干燥过夜, 然后将白色粉末转移到坩埚里面, 于 800°C 煅烧得白色粉末, 即为金红石型二氧化钛。

Fe_3O_4 胶体: 将四水合氯化亚铁(5.96 g)和六水合三氯化铁(16.22 g)置于 30 mL 去离子水中溶解, 随后加入氨水调节 pH 值为 11, 在该条件下常温搅拌 3 h, 最后离心, 去离子水洗涤, 即为 Fe_3O_4 胶体溶液。

1.2.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合物的制备

将 Fe_3O_4 胶体溶液逐滴加入质量分数 10% 的 TiO_2 胶体溶液中, 于 30°C 反应 5 h, 最后离心, 用去离子水和乙醇洗涤, 70°C 干燥过夜, 即为 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合物。

1.2.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合物的光催化性能的测定方法

准确称取 10 mg 的罗丹明于 100 mL 的容量瓶

中, 配制 $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ 的溶液, 用 1 mL 的移液管准确量取 1 mL 罗丹明溶液($2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$)于试管中, 加入 9 mL 的去离子水, 配得 $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ 罗丹明溶液。用紫外-可见分光光度计测定 $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ 罗丹明溶液(没有加催化剂)的吸光度。

准确称取 0.5 mg、1.0 mg、2.0 mg 的复合物加入到 10 mL 罗丹明溶液($2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$)中, 先在暗室内吸附平衡 30 min, 再放在光源下照射(光源分为太阳光和紫外灯)。取 8 个时间点的溶液离心, 取清液, 用紫外可见分光光度计测试罗丹明吸光度的变化。

2 结果与讨论

2.1 复合物的合成

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合物采用典型的溶胶-凝胶法制备而得。同时我们还考察了搅拌温度以及搅拌速率对复合物粒径大小的影响。研究发现, 搅拌温度越高, 复合物粒径则越大。因此, 为制备纳米级的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合物, 实验选择的条件为温度 30°C 。随后, 通过固定搅拌时间以及搅拌温度, 改变搅拌速率, 考察不同搅拌速率对复合物粒径的影响。随着搅拌速率升高, 复合物的粒径会慢慢减小, 当搅拌速率达到 $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 粒径达到最小值, 而当继续增加搅拌速率时, 复合物的粒径又逐渐增大。因此, 为了制备纳米级的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合物, 实验选择的条件为搅拌速率 $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2.2 复合物的 IR 谱图以及 XRD 谱图分析

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 纳米复合物红外谱图如图 1 所示, 由图可知, 3360 cm^{-1} 处吸收峰对应于 Fe_3O_4 粒子表面羟基的伸缩振动峰, 1625 cm^{-1} 峰为 H-O-H 键之间的弯曲振动, 这归因于 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 磁性复合物表面吸收了水分子, 与复合物中存在的少量吸附水

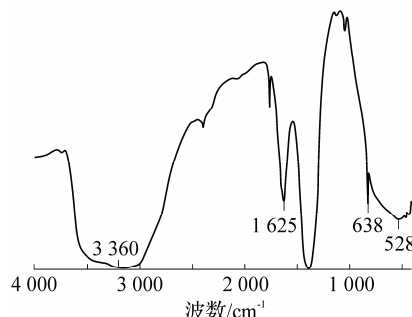


图1 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合物的红外光谱图

有关; 638 cm^{-1} 附近的吸收峰是 TiO_2 晶体和表面的 Ti-O 键伸缩振动所致; 528 cm^{-1} 处是 Fe_3O_4 的特征吸收峰, 为 Fe-O 键的扭转振动峰。

原料 Fe_3O_4 以及 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合物样品的 XRD 分析如图 2 所示。 Fe_3O_4 的主要特征峰与标准 Fe_3O_4 的特征峰相吻合。 $2\theta=32.09^\circ$, 35.46° , 43.33° , 53.87° , 57.22° , 63.00° 处出现的衍射峰, 分别对应于面心立方 Fe_3O_4 (220)、(311)、(400)、(422)、(511) 和 (600) 的特征峰, 说明所制备的颗粒为 Fe_3O_4 粒子, 属于立方晶型。 复合物的主要特征峰都属于金红石型二氧化钛的特征峰, $2\theta=28.01^\circ$, 36.02° , 41.03° , 44.03° 处出现的衍射峰, 分别对应于 TiO_2 (110)、(101)、(111) 和 (210) 的特征峰, 说明复合物中存在大量的 TiO_2 粒子, 同时复合物中存在少量的 Fe_3O_4 粒子, 比如处于 32.09° 以及 63.00° 处出现的衍射峰均来自于 Fe_3O_4 粒子。 复合物的 XRD 分析图进一步证明了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合物的存在, 这个结果与红外谱图一致。

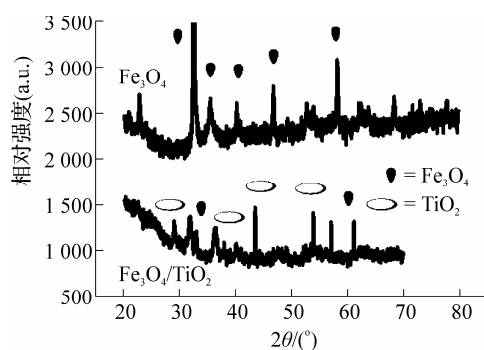


图 2 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合物的红外光谱及 XRD 衍射图谱

2.3 复合物的 SEM 分析

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 纳米复合物的 SEM 图如图 3 所示, 由图可知, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 纳米复合物是均匀和连续的, 并且没有团聚的现象存在, 其直径大约为 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 。 从图中我们还观察到其表面有一层小的颗粒, 应该是纳米 TiO_2 包覆在 Fe_3O_4 颗粒的表面。 扫描电镜进一步证明 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合物的存在, 这与 XRD 谱图的结果是一致的。

2.4 复合物的光催化性能分析

为检测 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 纳米复合物的催化活性, 将不同量的催化剂分别加入罗丹明水溶液中, 再放在光源下(可见和紫外 2 种光源)照射, 随后取 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120 min 这 8 个时间点的溶液,

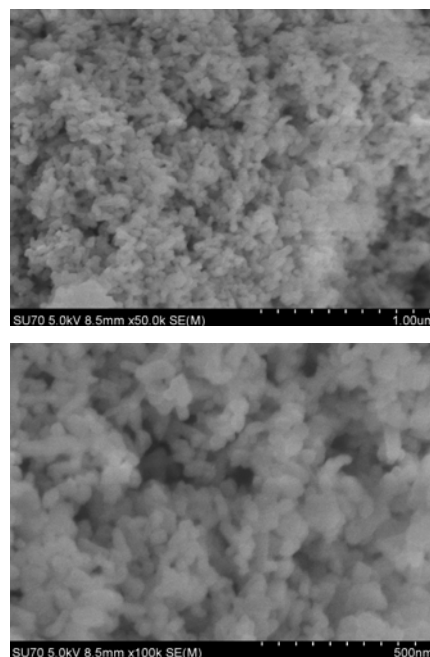


图 3 纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合物的扫描电镜图

离心取清液, 用紫外可见分光光度计测试 RhB 浓度的变化。 如图 4 所示, 当复合物的用量为 0.5 mg 时, 随着可见光照射时间的延长, 罗丹明的紫外吸收强度略微减弱, 但是变化不大, 这表明复合物在可见光的照射下对罗丹明的降解具有一定的活性。

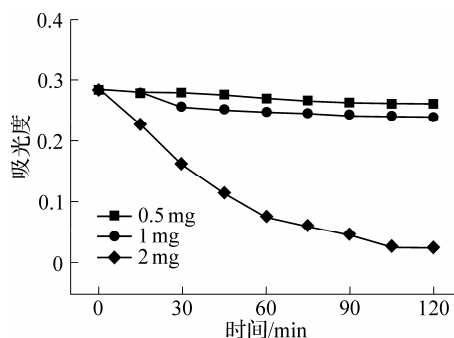


图 4 可见光照射下不同当量复合物的催化活性

随后, 将罗丹明用量增加至 1 mg , 研究发现, 罗丹明位于 553 nm 处的吸收峰下降的幅度略微增大(图 4), 表明复合物催化降解罗丹明的催化效率和复合物的当量有关。

由此, 继续加大复合物的量, 如图 5 所示, 将 2 mg 复合物加入罗丹明水溶液中, 用太阳光照射溶液 15 min 后, 罗丹明位于 553 nm 处的吸收峰急剧下降; 继续用太阳光照射时, 该吸收峰继续减弱, 当照射时间达到 120 min 后, 罗丹明物质的量浓度

降为 $0.13 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 其催化降解罗丹明的速率为 $25.9 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$. 而在肉眼上, 我们可以很直观地看到粉红色的罗丹明溶液随着可见光的照射, 其颜色逐渐褪去直至消失. 表明在太阳光的照射下, 复合物对罗丹明的降解具有一定的催化活性.

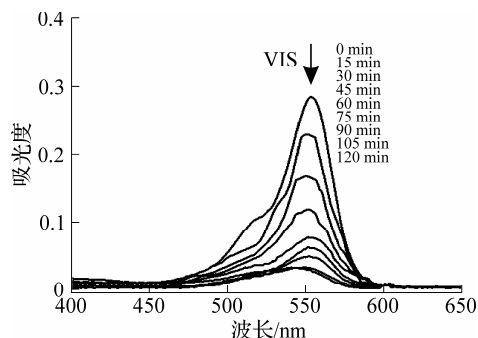


图5 2 mg 复合物在可见光的照射下对罗丹明催化降解的紫外吸收光谱

随后将太阳光换成紫外光, 考察紫外光对复合物催化罗丹明降解的催化活性的影响. 如图6所示, 当复合物用量为 0.5 mg 和 1 mg 时, 随着紫外光照射时间的延长, 罗丹明的紫外吸收强度略微减弱, 表明复合物在紫外光照射下同样对罗丹明的降解具有一定活性, 并且其催化效率与复合物的量有关. 当复合物用量为 2 mg, 紫外光照射溶液 15 min 后, 罗丹明位于 553 nm 处的吸收峰迅速下降; 当继续用紫外光照射时, 则该吸收峰继续减弱(图7), 当照射时间达到 120 min 后, 罗丹明物质的量浓度降为 $0.45 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 其催化降解罗丹明的速率为 $21.5 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$. 表明在紫外光的照射下, 复合物同样对罗丹明降解具有一定的催化活性. 通过比较在不同光源照射下罗丹明的降解速率, 研究表明, 在太阳光的照射下, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 纳米复合物的催化活性优于其在紫外光的照射下的催化活性.

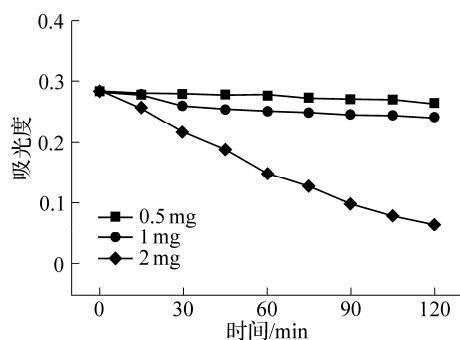


图6 紫外光照射下不同当量复合物的催化活性

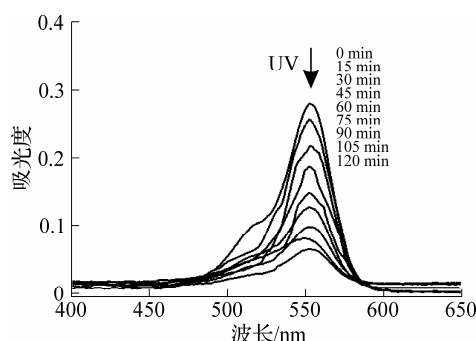


图7 2 mg 复合物在紫外光的照射下对罗丹明催化降解的紫外吸收光谱

3 结论

采用溶胶-凝胶法, 成功地合成了一个 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 纳米复合物, 并且用多种测试手段(如红外光谱仪、X 射线粉末衍射仪以及扫描电镜等)对该复合物催化剂的结构进行了表征. 随后对其光催化性能也进行了研究, 结果表明, 太阳光和紫外光照射对催化剂的性能都有一定影响, 并且太阳光照射优于紫外光照射; 同时还发现催化剂用量对催化剂的性能有一定影响, 当其用量为 2 mg 时, 催化活性最佳. 该研究结果为获得性能优良以及绿色环保的光催化剂提供了一种很好的指导意义.

参考文献:

- [1] ONG W J, TAN L L, NG Y H, et al. Graphitic carbon nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_4$)-based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation: Are we a step closer to achieving sustainability[J]. Chemical Reviews, 2016, 116(12):7159-7329.
- [2] GODIN R, WANG Y, ZWIJNENBURG M, et al. Time-resolved spectroscopic investigation of charge trapping in carbon nitrides photocatalysts for hydrogen generation[J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(14):5216-5224.
- [3] 郝星宇, 赵丹, 庞先勇, 等. 离子交换法制备介孔 TiO_2/CdS 纳米复合光催化剂及性能研究[J]. 宁波大学学报(理工版), 2013, 26(4):49-55.
- [4] WEI W, LIU D, WEI Z, et al. Short-range π - π stacking assembly on P25 TiO_2 nanoparticles for enhanced visible-light photocatalysis[J]. ACS Catalysis, 2017, 7(1): 652-663.
- [5] FRÖSCHL T, HÖRMANN U, KUBIAK P, et al. High surface area crystalline titanium dioxide: potential and

- limits in electrochemical energy storage and catalysis[J]. Chemical Society Reviews, 2012, 41:5313-5360.
- [6] SUN M, HUANG S, CHEN L, et al. Applications of hierarchically structured porous materials from energy storage and conversion, catalysis, photocatalysis, adsorption, separation, and sensing to biomedicine[J]. Chemical Society Reviews, 2016, 45:3479-3563.
- [7] TOMPSETT D, PARKER S, ISLAM M. Rutile (β -) MnO_2 surfaces and vacancy formation for high electrochemical and catalytic performance[J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(4):1418-1426.
- [8] SHI L, ZHAO T, XU A, et al. Unraveling the catalytic mechanism of rutile RuO_2 for the oxygen reduction reaction and oxygen evolution reaction in Li-O_2 Batteries[J]. ACS Catalysis, 2016, 6(9):6285-6293.
- [9] YANG Y, LI Y, WANG J, et al. Graphene- TiO_2 mesoporous spheres assembled by anatase and rutile nanowires for efficient NO photooxidation[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 699:47-56.
- [10] YENER H B, YILMAZ M, DELIISMAIL Ö, et al. Clinoptilolite supported rutile TiO_2 composites: Synthesis, characterization, and photocatalytic activity on the degradation of terephthalic acid[J]. Separation and Purification Technology, 2017, 173:17-26.
- [11] MORIKAWA T, ASAHI R, OHWAKI T, et al. Visible-light photocatalyst-nitrogen-doped titanium dioxide[J]. R&D Review of Toyota CRDL, 2005, 40(3):45-50.
- [12] GAO B, KIM Y, CHAKRABORTY A, et al. Efficient decomposition of organic compounds with $\text{FeTiO}_3/\text{TiO}_2$ heterojunction under visible light irradiation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 83(3/4):202-207.
- [13] MOAHKAR R, GOH G K L, DOLATI A, et al. Sunlight-driven photoelectrochemical sensor for direct determination of hexavalent chromium based on Au decorated rutile TiO_2 nanorods[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 201:411-418.
- [14] TUNG W S, DAOUD W A. New approach toward nanosized ferrous ferric oxide and Fe_3O_4 -doped titanium dioxide photocatalysts[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2009, 1(11):2453-2461.
- [15] YU Y, WEN W, QIAN X Y, et al. UV and visible light photocatalytic activity of Au/TiO_2 nanoforests with anatase/rutile phase junctions and controlled Au locations [J]. Scientific Reports, 2017, 7:41253-41276.

Effect of visible- or UV-light on the catalytic activity of Fe_3O_4 -doping titanium dioxide for organic compounds degradation

LIAO Cheng-li, HE Lu-yan, WU Jiao, DANG Man, ZHANG Yao-hui, LI Xing, HU Fang^{*}
(Faculty of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: TiO_2 -based photocatalyst has been widely reported, but the catalysis mechanism is not clear, so it is significant to develop photocatalytic materials upon irradiation with different light. In this paper, the Fe_3O_4 -doped TiO_2 complex was synthesized and its structure was characterized by infrared spectra, X-ray diffraction and scanning electron microscope. The UV-Vis absorption spectra showed that the complex had excellent photocatalytic performance upon irradiation with visible light or ultraviolet light. It suggests that the doping of Fe_3O_4 has a certain effect on improving the catalytic performance of TiO_2 .

Key words: visible light; UV light; catalytic activity; titanium dioxide; degradation

(责任编辑 章践立)