

TiO₂/Fe₂O₃ 纳米复合材料的制备及光催化性能

杜意思¹, 杨召弟¹, 李玉梅²

(1. 晋中学院 化学化工系, 山西 晋中 030619; 2. 山东省青岛第二卫生学校, 山东 青岛 266308)

摘 要: 分别以 Fe(NO₃)₃·9H₂O 和钛酸四丁酯为铁源和钛源, 以 HF、HAc、NH₄F、NH₃·H₂O、H₂O₂ 为形貌控制剂, 通过沉淀分离法联合溶胶-凝胶法制备了不同形貌的 TiO₂/Fe₂O₃ 纳米复合材料。用 X-射线粉末衍射仪 (XRD) 和场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 对 TiO₂/Fe₂O₃ 样品的结构和形貌进行了分析, 并探究了所合成的 TiO₂/Fe₂O₃ 纳米复合材料在紫外光照射条件下对亚甲基蓝 (MB) 的降解性能。结果表明, 当以 NH₃·H₂O 为形貌控制剂时, 制备的 NH₃·H₂O-TiO₂/Fe₂O₃ 纳米复合材料对 MB 的降解效果最好 (82.9%), 其光催化活性分别是 HF-TiO₂/Fe₂O₃ (82.5%)、H₂O₂-TiO₂/Fe₂O₃ (75.7%)、NH₄F-TiO₂/Fe₂O₃ (72.9%)、HAc-TiO₂/Fe₂O₃ (71.8%)、TiO₂ (53.1%)、Fe₂O₃ (23.1%) 和空白样品 (6.4%) 的 1.00、1.10、1.14、1.15、1.56、3.57 倍和 12.95 倍, 这归因于其较大的比表面积、梭形形貌、最高的结晶度和合适的异质结结构的协同作用。

关键词: 纳米复合物; 沉淀分离法; 溶胶-凝胶法; 光催化性能

中图分类号: O643.36

文献标志码: A

doi: 10.12422/j.issn.1672-6952.2023.04.001

Synthesis and Photocatalytic Performance of TiO₂/Fe₂O₃ Composites

Du Yien¹, Yang Zhaodi¹, Li Yumei²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Jinzhong University, Jinzhong Shanxi 030619, China;

2. Shandong Qingdao Second Health School, Qingdao Shandong 266308, China)

Abstract: TiO₂/Fe₂O₃ nanocomposites with different morphologies were prepared by precipitation separation method combined with sol-gel method using Fe(NO₃)₃·9H₂O and tetrabutyl titanate as iron and titanium sources, and HF, HAc, NH₄F, NH₃·H₂O, H₂O₂ as morphology control agents, respectively. The structure and morphology of the TiO₂/Fe₂O₃ samples were characterized by X-ray powder diffraction (XRD) and field emission scanning electron microscope (FESEM), and the degradation performance of the TiO₂/Fe₂O₃ nanocomposites for methylene blue under UV-light irradiation condition was investigated. The results show that the NH₃·H₂O-TiO₂/Fe₂O₃ nanocomposites prepared with NH₃·H₂O as the morphology control agent have the best degradation effect on MB, with a degradation rate of 82.9%, which is approximately 1.00, 1.10, 1.14, 1.15, 1.56, 3.57, 12.95 times larger than that of HF-TiO₂/Fe₂O₃ (82.5%), H₂O₂-TiO₂/Fe₂O₃ (75.7%), NH₄F-TiO₂/Fe₂O₃ (72.9%), HAc-TiO₂/Fe₂O₃ (71.8%), TiO₂ (53.1%), Fe₂O₃ (23.1%) and blank (6.4%) samples, respectively. This is attributed to the synergistic effect of its large specific surface area, spindle morphology, highest crystallinity and suitable heterojunction structure.

Keywords: Nanocomposite; Precipitation separation; Sol-gel method; Photocatalytic activity

随着人口的快速增长和工业化的迅速发展, 人类对饮用水的需求量越来越大, 由此导致的饮用水短缺已经成为困扰人类最普遍的问题之一^[1]。因此, 对废水进行处理使其恢复到可饮用的质量, 是水再生的首要目标^[2-3]。工业排放的废水中含有的亚甲基蓝、罗丹明 B、甲基橙、刚果红等有机染料, 是

造成水污染的最大一类污染物, 其中许多有机染料对人类健康具有致突变作用^[4-5]。目前可用的混凝-絮凝、吸附、沉淀、膜技术和离子交换技术等传统废水处理工艺, 仅能将有机污染物从液相转移至固相, 并未彻底去除, 后续还需要进一步处理, 并涉及吸附剂的再生或膜更换, 从而增加了废水整体处理

收稿日期: 2022-08-02 **修回日期:** 2022-09-05

基金项目: 山西省应用基础研究计划项目 (201901D111303); 山西省“1331 工程”创新团队项目 (PY201817); 晋中学院“1331 工程”重点创新团队项目 (jzycxd2019005)。

作者简介: 杜意思 (1978-), 男, 博士, 教授, 从事无机纳米材料的设计、合成及其性能方面的研究; E-mail: duyien124@163.com。

成本。因此,开发高效、低成本和生态友好的降解方法已成为当务之急^[6]。

光催化技术是一种在能源和环境领域有重要应用前景的绿色技术,是利用半导体材料在光照下表面能受激化的特性而使水中的有机污染物发生氧化^[7]。半导体光催化剂能吸收太阳光,将其转化为电能或化学能,能将自然界中的毒性物质转化为无毒的小分子、水、无机盐等矿物质,还能降解污水中的有机污染物^[8]。光催化技术具有成本低、原料易制得、反应条件温和且不会造成二次污染等特点,因此在处理纺织印染工业污水方面有广泛的应用前景^[9]。在众多光催化剂中, TiO_2 纳米颗粒因在紫外线照射下具有显著的光催化活性、良好的化学稳定性、低成本和低毒性,显示出巨大的应用潜力^[10-12]。然而, TiO_2 纳米材料本身的两个固有缺陷限制了实际应用:①宽带隙能(3.0~3.2 eV)限制了其对可见光的响应;②光生电子-空穴对的快速复合导致其光催化活性降低^[13-14]。克服该缺陷的一个解决方案是构建异质结复合材料,这是由于异质结的存在能够促进光生电子-空穴对的有效分离和抑制光生电子-空穴对的快速复合^[15-16]。构建合适的 TiO_2 基异质结光催化剂,两个组分之间能级的匹配是至关重要的。 Fe_2O_3 作为一种高活性光催化剂,其带隙能为2.2 eV,具有价格便宜、稳定性好、易于制备且有较好的耐光特性等优点^[17]。自然界中的 Fe_2O_3 主要有 α -型、 β -型、 γ -型三种不同的晶型,其中 α - Fe_2O_3 具有最高的光催化活性^[18]。将 TiO_2 与 Fe_2O_3 进行复合,形成一种理想的 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 异质结复合光催化材料,能够促进光生电荷的有效分离,从而提高其光催化活性^[19-20]。例如,徐家通等^[21]以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为铁源,以 NaOH 为沉淀剂,制备了 α - Fe_2O_3 纳米粒子,其与纳米 TiO_2 胶体复合后制备了 α - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 纳米复合光催化剂,在可见光照射下能够显著提高对甲醛的降解效果。丁士文等^[22]分别以 TiCl_4 和 FeCl_3 为钛源和铁源,以尿素为沉淀剂,采用微波加热法和均相沉淀法制备了一系列 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合材料。结果表明,当复合材料中Fe的摩尔分数为5%时,对藏蓝色染料的降解效果最好。付文等^[23]以四异丙醇钛为钛源,以醋酸为水解抑制剂,采用溶胶-凝胶法制备了 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合光催化剂,其对茜素红溶液具有显著的降解作用。梁凯等^[24]以 TiCl_4 为钛源,以 α - Fe_2O_3 为载体,采用水解沉淀法制备了 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 纳米复合材料,其在光催化降解甲基橙溶液时显示了较高的光催化性

能。李银辉等^[25]以 FeCl_2 为铁源,以钛酸丁酯为钛源,采用水热合成法制备了 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合材料,该复合材料是一种很好的 Cu^{2+} 吸附剂。

本文分别以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和钛酸四丁酯为铁源和钛源,以 HF 、 HAc 、 NH_4F 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 H_2O_2 为形貌控制剂,通过沉淀分离法联合溶胶-凝胶法制备了不同形貌的 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 纳米复合材料;以印染工业中常见的、较难处理的芳香杂环化合物——亚甲基蓝模拟废水溶液为降解对象,对制备的不同形貌的 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 纳米复合材料的光催化性能、反应动力学进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:硝酸铁($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、氢氧化钠(NaOH),分析纯,天津市凯通化学试剂公司;氢氟酸(HF),分析纯,天津市北辰方正试剂厂;氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、乙酸(CH_3COOH , HAc)、氟化铵(NH_4F)、无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$),分析纯,天津市科密欧化学试剂公司;过氧化氢(H_2O_2)、二氧化钛(TiO_2),分析纯,天津市博迪化工公司;钛酸四丁酯($\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$, TBT),分析纯,萨恩化学技术公司;亚甲基蓝($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$),分析纯,北京化工厂。

仪器:FB224型分析天平,上海舜宇恒平科学仪器公司;SHZ-D(Ⅲ)型循环水式真空泵,巩义市予华仪器有限公司;HGZF-Ⅱ型电热恒温鼓风干燥箱,上海跃进有限责任公司;KSL-1400X型箱式高温烧结炉,合肥科晶材料技术公司;TU-1901型双光束紫外可见分光光度计,北京普析通用仪器公司;UMIULAB型磁力加热搅拌器,杭州米欧仪器公司;REGULUS8100型扫描电子显微镜,日本日立高新技术株式会社;A-250型紫外线UV固化灯,上海铭耀玻璃五金工具厂;XRD-6100型X-射线粉末衍射仪,日本岛津公司;ASAP2020型全自动比表面积分析仪,美国麦克仪器公司。

1.2 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 纳米复合材料的制备

Fe_2O_3 晶体的制备:称取20.535 6 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 放入100 mL烧杯中,加去离子水溶解,然后转移到2 500 mL烧杯中,配制成2 000 mL的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液,再向其中加入9.606 8 g NaOH 。将烧杯放在磁力加热搅拌器上,设置温度为60℃、搅拌速度为360 r/min、时间为1 d,搅拌结束后静置1 d使溶液分层。待上层清液澄清,倒去上层清液,取下层溶液进行抽滤。抽滤后,将固体样品晾干,研磨成粉末状,然后在箱式高温烧结炉中于500℃高温煅烧

2 h,制备出红棕色的Fe₂O₃晶体。

TiO₂/Fe₂O₃纳米复合材料的制备:向5个反应釜中各加入50 mL无水乙醇、5 mL钛酸四丁酯和0.250 0 g Fe₂O₃,然后分别加入3 mL HF、3 mL HAc、3 mL NH₃·H₂O、0.50 g NH₄F和3 mL H₂O₂,密封后置于恒温鼓风干燥箱中于160 °C加热24 h。冷却至室温后进行抽滤、晾干、研磨,制得TiO₂/Fe₂O₃纳米复合材料,分别表示为HF-TiO₂/Fe₂O₃、HAc-TiO₂/Fe₂O₃、NH₃·H₂O-TiO₂/Fe₂O₃、NH₄F-TiO₂/Fe₂O₃和H₂O₂-TiO₂/Fe₂O₃。

1.3 光催化性能测试

分别称取0.10 g TiO₂/Fe₂O₃纳米复合材料加入盛有150 mL 10 μg/g 亚甲基蓝(MB)溶液的5个250 mL烧杯中,然后放在磁力搅拌器上避光搅拌30 min,以达到吸附-脱附平衡。随后,在紫外线UV固化灯(125 W,λ_{max}=365 nm)的紫外线照射下,搅拌混合物进行光催化降解,固化灯灯管与溶液水平面的距离为25 cm。每隔15 min取4 mL MB溶液,离心后用TU-1901紫外分光光度计根据比尔-朗伯定律^[26]测定残余的MB溶液的浓度。作为对比,在相同条件下测定纯TiO₂、纯Fe₂O₃和空白样品的光催化性能。

2 结果与讨论

2.1 XRD分析

图1为TiO₂/Fe₂O₃纳米复合材料的XRD谱图。

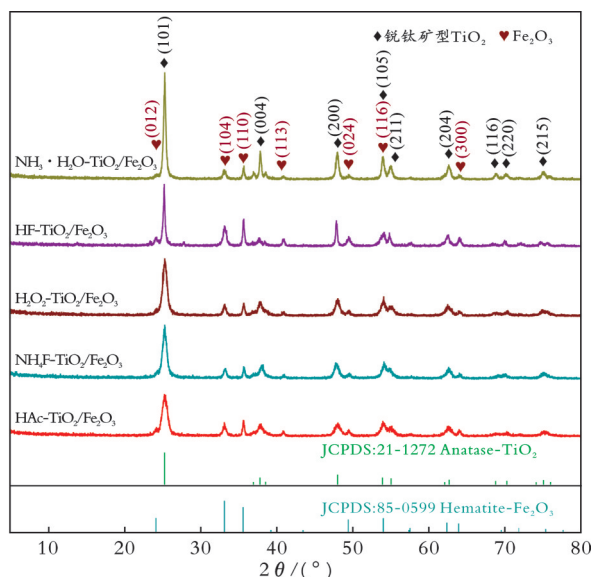


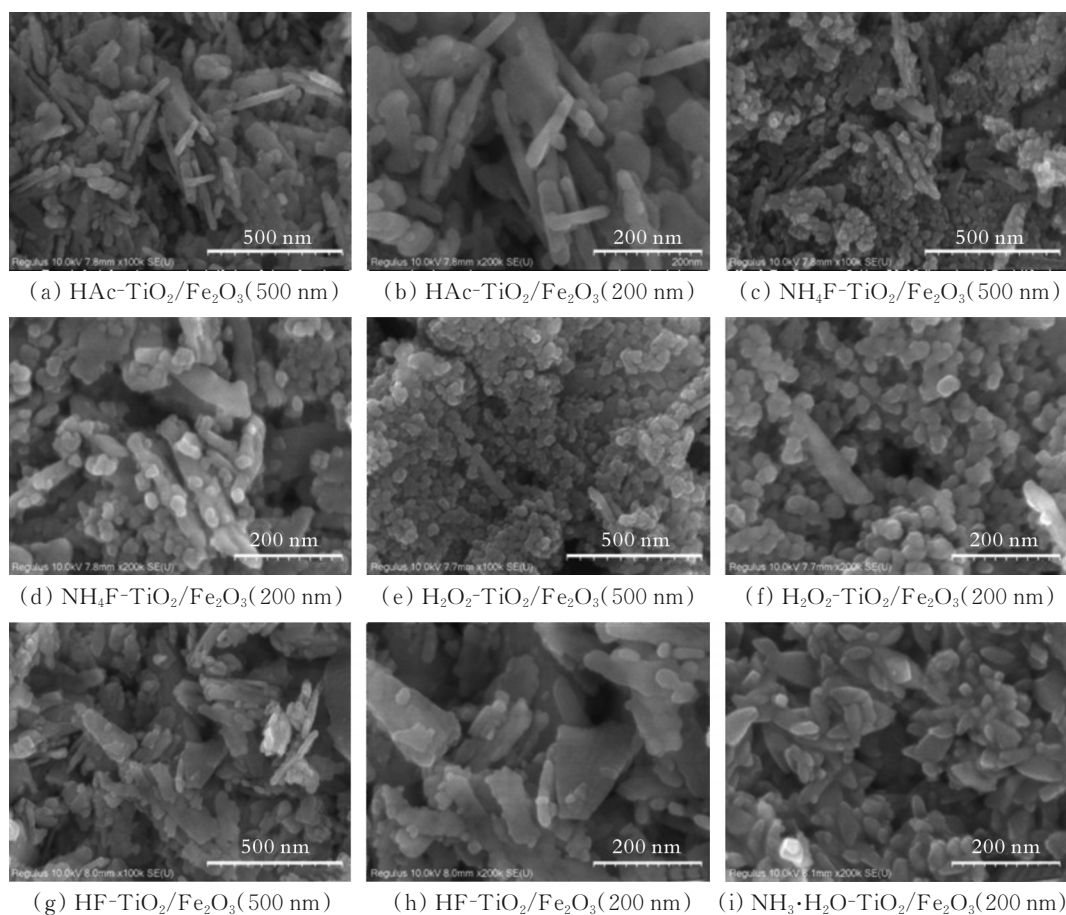
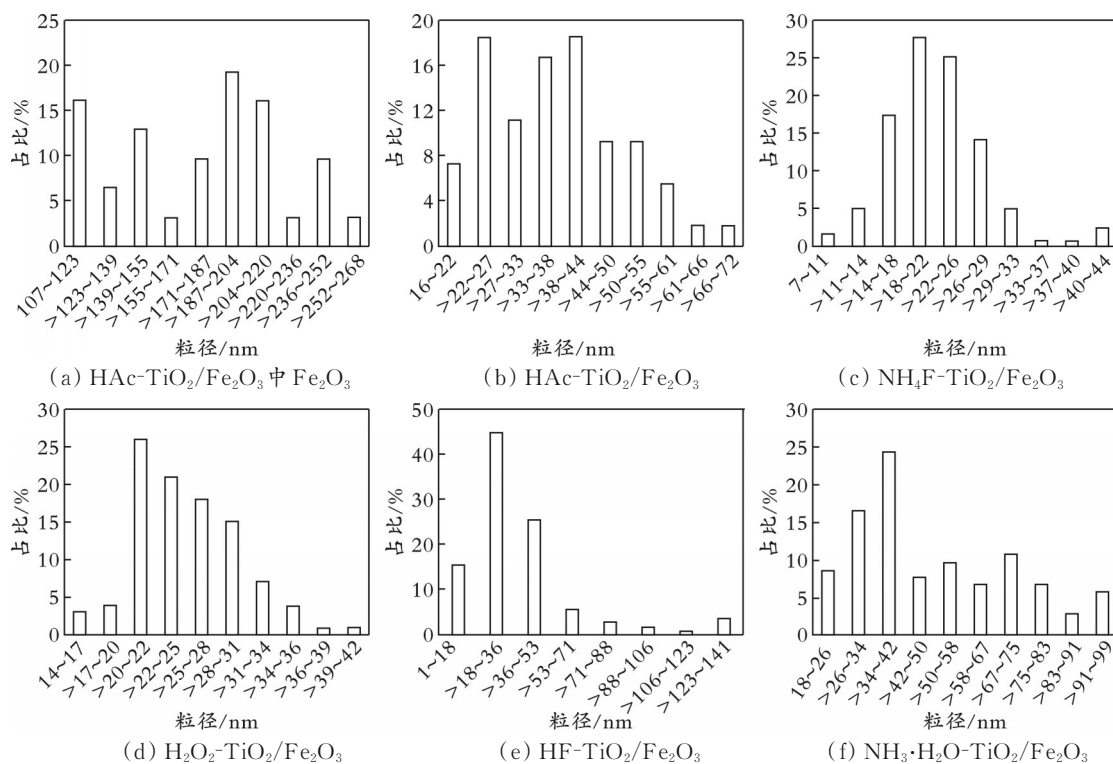
图1 TiO₂/Fe₂O₃纳米复合材料的XRD谱图

从图1可以看出,在 $2\theta=24.2^\circ$ 、 33.1° 、 35.6° 、 41.0° 、 50.0° 、 54.1° 和 64.2° 处的衍射峰对应赤铁矿Fe₂O₃的(012)、(104)、(110)、(113)、(024)、(116)和(330)晶面(JCPDS卡:85-0599),在 $2\theta=25.4^\circ$ 、

38.0° 、 48.2° 、 54.1° 、 55.1° 、 62.8° 、 68.8° 、 70.3° 和 75.4° 处的衍射峰对应锐钛矿型TiO₂的(101)、(004)、(200)、(105)、(211)、(204)、(116)、(220)和(215)晶面(JCPDS卡:21-1272)。图1中没有观察到其他衍射峰,表明成功制备出TiO₂/Fe₂O₃纳米复合材料。

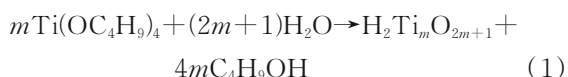
2.2 FESEM分析

图2为TiO₂/Fe₂O₃纳米复合材料的FESEM图。图3为TiO₂/Fe₂O₃纳米复合材料的粒径分布图。从图2(a)、图2(b)和图3(a)可以看出,当以HAc为形貌控制剂时,HAc-TiO₂/Fe₂O₃样品中Fe₂O₃主要为棒状形貌,粒径为107~268 nm,平均粒径为179 nm,粒径大小主要集中在107~123 nm、>139~155 nm、>187~220 nm,占比分别为16.1%、12.9%和35.5%。从图2(a)、图2(b)和图3(b)可以看出,HAc-TiO₂/Fe₂O₃样品中锐钛矿型TiO₂的形貌主要为近似球状的纳米颗粒和一些不规则形貌的纳米颗粒,这些锐钛矿型TiO₂纳米颗粒附着在棒状Fe₂O₃的表面,其粒径为16~72 nm,平均粒径为38 nm,粒径大小主要集中在>22~44 nm,占比为64.8%。从图2(c)、图2(d)和图3(c)可以看出,当以NH₄F为形貌控制剂时,NH₄F-TiO₂/Fe₂O₃样品中Fe₂O₃依然为棒状,颗粒长为145~188 nm,宽为34~50 nm,在棒状颗粒的表面还附着许多颗粒形貌为棒状、长方体状和不规则形状的锐钛矿型TiO₂纳米颗粒,其粒径为7~44 nm,平均粒径为22 nm,这些锐钛矿型TiO₂纳米颗粒粒径主要分布在>14~29 nm,占比为84.2%。从图2(e)、图2(f)和图3(d)可以看出,当以H₂O₂为形貌控制剂时,H₂O₂-TiO₂/Fe₂O₃样品中Fe₂O₃依然为棒状,锐钛矿型TiO₂主要为近似球状和不规则的纳米颗粒(14~42 nm),平均粒径为25 nm,其粒径主要集中在>20~31 nm,占比为80.0%。从图2(g)、图2(h)和图3(e)可以看出,当以HF为形貌控制剂时,HF-TiO₂/Fe₂O₃样品中Fe₂O₃依然为棒状,但锐钛矿型TiO₂主要为近似球状的纳米颗粒(1~71 nm)和不规则的大颗粒(>71~141 nm),平均粒径为39 nm,其粒径主要集中在1~53 nm,占比为85.5%。从图2(i)和图3(f)可以看出,当以NH₃·H₂O为形貌控制剂时,NH₃·H₂O-TiO₂/Fe₂O₃样品中没有观察到Fe₂O₃,这可能是Fe₂O₃含量较少造成的;NH₃·H₂O-TiO₂/Fe₂O₃样品中锐钛矿型TiO₂主要为梭形纳米颗粒(18~99 nm),平均粒径为51 nm,其粒径主要集中在>26~42 nm,占比为40.8%。

图2 TiO₂/Fe₂O₃纳米复合材料的FESEM图图3 TiO₂/Fe₂O₃纳米复合材料的粒径分布图

基于以上分析可知,在HAC-TiO₂/Fe₂O₃、NH₄F-TiO₂/Fe₂O₃、H₂O₂-TiO₂/Fe₂O₃、HF-TiO₂/Fe₂O₃样品中,Fe₂O₃的形貌皆为棒状,表明加入的HAC、

NH₄F、H₂O₂和HF等形貌控制剂在水热条件下不与Fe₂O₃反应,从而使Fe₂O₃依然保持其原有形貌。钛酸四丁酯发生下列水解反应^[27]:



HAc和HF均呈弱酸性,在水热反应过程中,高酸度能够加快中间体 $\text{H}_2\text{Ti}_m\text{O}_{2m+1}$ 的快速溶解,从而导致形成的HAc-TiO₂/Fe₂O₃和HF-TiO₂/Fe₂O₃样品中锐钛矿型TiO₂纳米颗粒形貌为近似球状和不规则状^[28-29]。H₂O₂具有强氧化性,能将 $\text{H}_2\text{Ti}_m\text{O}_{2m+1}$ 氧化为化合物 $\text{Ti}_m\text{O}_{2m+1}(\text{OH})^+$,该化合物的形成能够有效抑制前驱体 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 的水解,从而使生成的H₂O₂-TiO₂/Fe₂O₃样品中锐钛矿型TiO₂纳米颗粒粒径大小均匀,分散性较好^[30]。NH₄F为弱酸弱碱盐,在水热条件下与 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 反应生成NH₄TiOF₃,然后沿一定方向分裂,转化为以棒状和方块状形貌为主的锐钛矿型TiO₂^[31-32]。NH₃·H₂O为弱碱,使反应混合溶液呈弱碱性,而弱碱性有利于形成梭形颗粒,因此NH₃·H₂O-TiO₂/Fe₂O₃中锐钛矿型TiO₂纳米颗粒的形貌主要为梭形^[32]。

2.3 光催化性能评价

图4为催化剂的形貌对MB溶液降解率的影响。

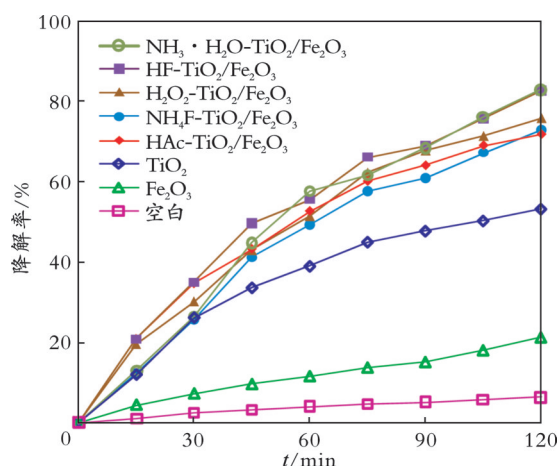


图4 催化剂的形貌对MB溶液降解率的影响

从图4可以看出,不同形貌的催化剂在相同的光照时间下对MB溶液的降解率不同;当光照时间为120 min时,空白样品、Fe₂O₃、TiO₂和TiO₂/Fe₂O₃纳米复合材料对MB溶液降解率由高到低的顺序依次为: NH₃·H₂O-TiO₂/Fe₂O₃(82.9%)>HF-TiO₂/Fe₂O₃(82.5%)>H₂O₂-TiO₂/Fe₂O₃(75.7%)>H₄F-TiO₂/Fe₂O₃(72.9%)>HAc-TiO₂/Fe₂O₃(71.8%)>TiO₂(53.1%)>Fe₂O₃(23.1%)>空白样品(6.4%)。NH₃·H₂O-TiO₂/Fe₂O₃对MB溶液的褪色效果最好,其光催化活性分别为HF-TiO₂/Fe₂O₃、H₂O₂-TiO₂/Fe₂O₃、NH₄F-TiO₂/Fe₂O₃、HAc-TiO₂/Fe₂O₃、TiO₂、Fe₂O₃和空白样品的1.00、1.10、1.14、1.15、1.56、3.57

倍和12.95倍。光催化活性与粒径、比表面积、形貌、异质结构、结晶度等有关。一般来说,粒径越小,比表面积越大,材料表面对MB的吸附量越大,光催化性能越好。TiO₂/Fe₂O₃纳米复合材料的比表面积从小到大的顺序依次为: HAc-TiO₂/Fe₂O₃(25.53 m²/g)<HF-TiO₂/Fe₂O₃(33.38 m²/g)<NH₄F-TiO₂/Fe₂O₃(40.06 m²/g)<NH₃·H₂O-TiO₂/Fe₂O₃(43.12 m²/g)<H₂O₂-TiO₂/Fe₂O₃(52.08 m²/g)。此外,与其他形貌相比,棒状形貌或梭形形貌有利于提高电荷传输速率,提高光催化活性^[33]。NH₃·H₂O-TiO₂/Fe₂O₃中锐钛矿型TiO₂为梭形纳米颗粒,在光催化过程中具有较高的电荷传输速率。与其他样品相比,NH₃·H₂O-TiO₂/Fe₂O₃的光催化活性最高,可归因于其较大的比表面积、梭形形貌、最高的结晶度和合适的异质结构的协同作用。

上述分析说明,在降解MB有机染料方面,TiO₂/Fe₂O₃纳米复合材料不但表现出优于Fe₂O₃的降解活性,而且优于传统光催化剂TiO₂的降解活性;制备的TiO₂/Fe₂O₃是一种性能较好的复合光催化材料。

图5为不同催化剂降解MB溶液的动力学曲线。

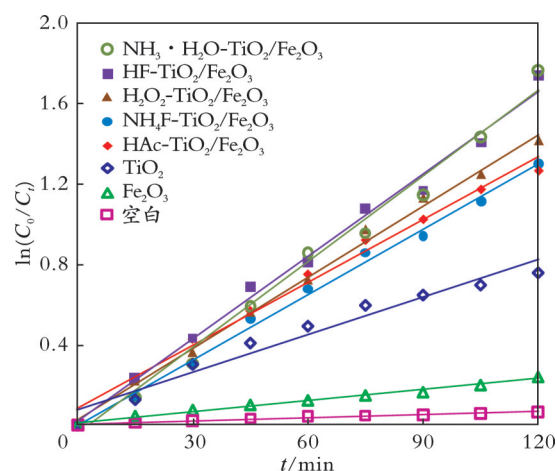


图5 不同催化剂降解MB溶液的动力学曲线

从图5可以看出,该反应符合准一级反应动力学模型,其动力学方程可以表示为: $\ln(C_0/C_t) = kt$ 。其中, k 为表观反应速率常数, min⁻¹; C_0 和 C_t 分别为MB在黑暗条件下的初始浓度和光照一定时间后的浓度^[32], mol/L。不同催化剂的动力学方程和相关系数见表1。由表1可知,相关系数 R^2 为0.975 7~0.995 9,说明这些催化剂对MB的光催化降解符合准一级反应动力学^[34]; NH₃·H₂O-TiO₂/Fe₂O₃具有最高的表观反应速率常数($1.44 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$),分别是HF-TiO₂/Fe₂O₃($1.37 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$)、H₂O₂-TiO₂/Fe₂O₃($1.19 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$)、NH₄F-TiO₂/Fe₂O₃

($1.09 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$)、HAc-TiO₂/Fe₂O₃ ($1.05 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$)、TiO₂ ($0.62 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$)、Fe₂O₃ ($0.18 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$)和空白样品 ($0.05 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$)的 1.05、1.21、1.32、1.37、2.32、8.00 倍和 28.80 倍。上述结果表明, NH₃·H₂O-TiO₂/Fe₂O₃的催化活性最高,对 MB 的降解率为 82.9%。

表 1 不同催化剂的光动力学方程和相关系数

催化剂	方程	R^2	$k \times 10^2 / \text{min}^{-1}$
空白	$y = 0.0005x + 0.0052$	0.9757	0.05
Fe ₂ O ₃	$y = 0.0018x + 0.0125$	0.9877	0.18
TiO ₂	$y = 0.0062x + 0.0734$	0.9598	0.62
HAc-TiO ₂ /Fe ₂ O ₃	$y = 0.0105x + 0.0787$	0.9884	1.05
NH ₄ F-TiO ₂ /Fe ₂ O ₃	$y = 0.0109x - 0.0011$	0.9950	1.09
H ₂ O ₂ -TiO ₂ /Fe ₂ O ₃	$y = 0.0119x + 0.0232$	0.9959	1.19
HF-TiO ₂ /Fe ₂ O ₃	$y = 0.0137x + 0.0157$	0.9917	1.37
NH ₃ ·H ₂ O-TiO ₂ /Fe ₂ O ₃	$y = 0.0144x - 0.0662$	0.9885	1.44

3 结论与展望

(1)分别以 Fe(NO₃)₃·9H₂O 和钛酸四丁酯为铁源和钛源,通过沉淀分离法联合溶胶-凝胶法制备了不同形貌的 TiO₂/Fe₂O₃ 纳米复合材料,并采用 XRD、FESEM 对制备的复合材料进行表征,证明成功制备出 TiO₂/Fe₂O₃ 纳米复合材料。

(2)在模拟体积为 150 mL、质量分数为 10 μg/g 的 MB 溶液、TiO₂/Fe₂O₃ 纳米复合材料质量为 0.10 g、光照时间为 120 min 的条件下, NH₃·H₂O-TiO₂/

Fe₂O₃ 纳米复合材料对 MB 的降解率为 82.9%,降解效果最好。

(3)实验中没有测定 TiO₂/Fe₂O₃ 纳米复合材料对不同浓度 MB 溶液的吸附性,在今后的研究中,可以配制不同浓度的 MB 溶液,测定吸附性能,以便更好地确定 TiO₂/Fe₂O₃ 纳米复合材料对 MB 溶液降解的最佳浓度。

(4)该研究为制备具有优越催化性能的 TiO₂/Fe₂O₃ 纳米复合材料提供了研究思路,有望应用于环境保护和绿色化学领域中。

参 考 文 献

- [1] Du P F, Song L X, Xiong J, et al. Photocatalytic degradation of Rhodamine B using electrospun TiO₂ and ZnO nanofibers: A comparative study[J]. Journal of Materials Science, 2013, 48:8386-8392.
- [2] Shannon M A, Bohn P W, Elimelech M, et al. Science and technology for water purification in the coming decades[J]. Nature, 2008, 452:301-310.
- [3] Grant S B, Saphores J D, Feldman D L, et al. Taking the "Waste" out of "Wastewater" for human water security and ecosystem sustainability[J]. Science, 2012, 337(6095):681-686.
- [4] Han F, Kambala V S R, Srinivasan M, et al. Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: A review[J]. Applied Catalysis A: General, 2009, 359:25-40.
- [5] Sookhakiana M, Amina Y M, Basirunb W J. Hierarchically ordered macro-mesoporous ZnS microsphere with reduced graphene oxide supporter for a highly efficient photodegradation of methylene blue[J]. Applied Surface Science, 2013, 283:668-677.
- [6] Chkirida S, Zari N, Achour R, et al. Effect of iron doped titanium oxide encapsulated in alginate on photocatalytic activity for the removal of dye pollutants[J]. RSC Advances, 2020, 10:22311-22317.
- [7] Xie M Z, Meng Q Q, Luan P, et al. Synthesis of mesoporous TiO₂-coupled Fe₂O₃ as efficient visible nano-photocatalysts for degrading colorless pollutants[J]. RSC Advances, 2014, 4: 52053-52059.
- [8] 樊雪敏, 白春华, 李光辉, 等. 纳米二氧化钛光催化剂共掺杂的研究进展[J]. 无机盐工业, 2016, 48(10): 7-10.
- [9] 李海燕, 龚丹, 曾庆福. TiO₂光催化降解染料中氮元素的矿化过程分析[J]. 环境化学, 2013, 32(10): 1846-1850.
- [10] Nakata K, Ochiai T, Murakami T, et al. Photoenergy conversion with TiO₂ photocatalysis: New materials and recent applications[J]. Electrochimica Acta, 2012, 84:103-111.
- [11] Liu G, Yang H G, Pan J, et al. Titanium dioxide crystals with tailored facets[J]. Chemical Reviews, 2014, 114:9559-

- 9612.
- [12] Liu J F, Liu B, Ren Y, et al. Hydrogenated nanotubes/nanowires assembled from TiO₂ nanoflakes with exposed {111} facets: Excellent photo-catalytic CO₂ reduction activity and charge separation mechanism between (111) and (-1-1-1) polar surfaces[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7:14761-14775.
- [13] Schneider J, Matsuoka M, Takeuchi M, et al. Understanding TiO₂ photocatalysis mechanism and materials[J]. Chemical Reviews, 2014, 114: 9919-9986.
- [14] Mei Q F, Zhang F Y, Wang N, et al. TiO₂/Fe₂O₃ heterostructures with enhanced photocatalytic reduction of Cr(VI) under visible light irradiation[J]. RSC Advances, 2019, 9: 22764-22771.
- [15] Low J X, Yu J G, Jaroniec M, et al. Heterojunction photocatalysts[J]. Advanced Materials, 2017, 29: 1601694.
- [16] 管盘铭, 夏亚穆, 李德宏, 等. 掺杂 TiO₂ 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.
- [17] Wang T, Yang G D, Liu J, et al. Orthogonal synthesis, structural characteristics, and enhanced visible-light photocatalysis of mesoporous Fe₂O₃/TiO₂ heterostructured microspheres[J]. Applied Surface Science, 2014, 311:314-323.
- [18] 王丹军, 李东升, 郭莉, 等. 球形 α -Fe₂O₃ 纳米粉体的超声水解法合成与表征[J]. 无机化学学报, 2006, 22(7): 1317-1320.
- [19] Liao S H, Li Y L, Jen T H, et al. Multiple functionalities of polyfluorene grafted with metal ion-intercalated crown ether as an electron transport layer for bulk-heterojunction polymer solar cells: Optical interference, hole blocking, interfacial dipole, and electron conduction[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134:14271-14274.
- [20] 宋继梅. 光催化降解处理印染废水研究进展[J]. 印染助剂, 2018, 35(9): 5-9.
- [21] 徐家通, 陈小泉, 朱红玲, 等. 纳米 α -Fe₂O₃/TiO₂ 光催化剂的制备及其光催化性能研究[J]. 化工新型材料, 2020, 48(3):197-202.
- [22] 丁士文, 李梅, 王利勇, 等. 微波反应制备纳米 TiO₂/Fe₂O₃ 复合材料及其光催化性能[J]. 河北大学学报(自然科学版), 2005, 25(1):38-42.
- [23] 付文, 李美书, 王丽. TiO₂/Fe₂O₃ 光降解茜素红溶液[J]. 应用化工, 2016, 45(3):466-469.
- [24] 梁凯, 唐丽永, 李国华. TiO₂/ α -Fe₂O₃ 和 TiO₂/ α -FeOOH 纳米材料的制备与表征[J]. 人工晶体学报, 2011, 40(4): 1011-1016.
- [25] 李银辉, 卢爱党, 韩健, 等. TiO₂- α -Fe₂O₃ 复合材料的制备以及对水体中 Cu(II) 离子的净化[J]. 河北工业大学学报, 2016, 45(1): 80-84.
- [26] Liao Y L, Que W X, Jia Q Y, et al. Controllable synthesis of brookite/anatase/rutile TiO₂ nanocomposites and single-crystalline rutile nanorod array[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22:7937-7944.
- [27] Ohya T, Nakayama A, Ban T, et al. Synthesis and characterization of halogen-free, transparent, aqueous colloidal titanate solutions from titanium alkoxide[J]. Chemistry of Materials, 2002, 14:3082-3089.
- [28] Zhang H M, Wang Y, Liu P R, et al. Anatase TiO₂ crystal facet growth: Mechanistic role of hydrofluoric acid and photoelectrocatalytic activity[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2011, 3:2472-2478.
- [29] 杜意恩, 牛宪, 李万喜, 等. 高活性晶面锐钛矿型 TiO₂ 纳米材料的溶剂热法制备及其光催化性能[J]. 无机化学学报, 2021, 37(10):1753-1763.
- [30] Liu M, Li H M, Zeng Y S, et al. Anatase TiO₂ single crystals with dominant {0 0 1} facets: Facile fabrication from Ti powders and enhanced photocatalytic activity[J]. Applied Surface Science, 2013, 274:117-123.
- [31] Feng J Y, Yin M C, Wang Z Q, et al. Facile synthesis of anatase TiO₂ mesocrystal sheets with dominant {001} facets based on topochemical conversion[J]. CrystEngComm, 2010, 12:3425-3429.
- [32] 杜意恩, 帖鑫龙, 马文香, 等. 水热法制备 TiO₂ 纳米晶及其光催化性能研究[J]. 海南师范大学学报(自然科学版), 2022, 35(1):31-38.
- [33] Zha C Y, Shen L M, Zhang X Y, et al. Double-sided brush-shaped TiO₂ nanostructure assemblies with highly ordered nanowires for dye-sensitized solar cells[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6:122-129.
- [34] 李杰, 方可欣, 姚丽珠. CNTs/Bi₁₂O₁₇Cl₂ 光催化剂的制备及其光降解罗丹明 B 性能[J]. 辽宁石油化工大学学报, 2021, 41(6):42-47.

(编辑 宋官龙)