

Preparation and Characterization of Feather-Like $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ Nanoparticles

Zhen-feng Zhu, Zuo-li He, Jun-qi Li, Na Wei, Jia-qi Zhou

(School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science and Technology,
Xi'an, 710021, P. R. China)

Email: zhuzf@sust.cn, nmlab@sust.edu.cn

Abstract: A series of Fe^{3+} -doped TiO_2 nanoparticles ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$) were successfully prepared via hydrothermal treatment. Scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (IR), and UV-visible spectroscopy (UV-Vis) were employed to characterize the morphology, crystal structure, surface structure, and optical absorption properties of the samples. Results showed that a large number of feather-like nanoparticles existed, indicating that these materials had a large specific surface area. Fe^{3+} ions were possibly well distributed in the lattice structure of TiO_2 and partially replaced Ti^{4+} which caused a broadening of the spectral response of TiO_2 and also caused defects in the crystal structure.

Keywords: $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$; nanoparticles; Feather-like structure; Hydrothermal

$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 羽毛状纳米粉体的制备与表征

朱振峰*, 何作利, 李军奇, 魏娜, 周家琪

(陕西科技大学材料科学与工程学院, 西安, 中国, 710021)

Email: zhuzf@sust.cn, nmlab@sust.edu.cn

摘要: 通过水热法成功对 TiO_2 粉体进行了 Fe^{3+} 掺杂, 得到 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 羽毛状纳米复合材料。采用SEM、XRD、IR和UV-Vis等技术对其形貌、组织结构与表面结构及其光谱响应特性等进行了表征。结果表明所得羽毛状粉体存在锐钛矿和板钛矿两种晶型, Fe^{3+} 可能被均匀分散于 TiO_2 的晶体结构中; Fe^{3+} 的掺入使 TiO_2 粉体的起始吸收带边发生了明显地红移, 并进入可见光区, 同时对光的吸收强度也随之而增强。

关键词: $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$; 纳米粉体; 羽毛状结构; 水热法

1 引言

TiO_2 作为一种性能优良的光催化材料, 在太阳能的存储与利用、光降解环境污染物及光电转换等方面有着广泛的应用前景^[1,2]。然而, 由于 TiO_2 带隙较宽(约为3.2 eV), 仅能吸收波长小于380 nm的紫外光, 而紫外光在太阳光中仅占3%-5%, 加上光生电子和空穴易于复合, 光量子效率低, 阻碍了 TiO_2 光催化材料的实际应用^[2,3]。对太阳光的利用率不高及存在光生电子与空穴易在材料表面复合等问题, 影响了 TiO_2 多相光催化反应的实用化进程。金属氧化物与半导体复合是提高半导体光催化活性的有效途径, 并已引起了广泛的重视和兴趣。例如 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ^[4], $\text{In}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ^[5], ZnO/TiO_2 ^[6], WO_3/TiO_2 ^[7], NiO/TiO_2 ^[8], $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ^[9]

等。

其中, 关于 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合材料的纳米粉体和纳米薄膜的研究较为普遍。然而, 对于纳米粉体催化剂, 如果直接用于多相光催化反应, 催化剂难以分离和重复使用, 导致运行费用偏高, 从而限制了该技术的实际应用, 而纳米催化剂由于其表面积比较小, 光催化活性和光催化效率不高。因此, 有必要寻求一种既能充分发挥 TiO_2 光催化活性, 又能容易分离和重复使用的光催化材料。由于纳米粉体具有大比表面积、低密度、高孔容积等优点, 因此, 人们对 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合纳米材料给予了希望。值得关注的是, 迄今还很少制备该类材料的方法。本文通过采用水热技术, 制备了 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 羽毛状纳米复合材料, 利用SEM、XRD、IR和UV-Vis等技术对其形貌、物相与表面结构及其光谱响应特性等进行了表征。

*基金项目: 陕西科技大学博士启动基金 (BJ08-01); 陕西科技大学研究生创新基金资助。

2 实验

2.1 实验药品

二氧化钛粉 (TIONA, DT-51) 德国生产; 氢氧化钠 (NaOH, 96.0%) 郑州派尼化学试剂厂; 硝酸铁 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 96.0%) 天津市福晨化学试剂厂; 无水乙醇 (EtOH , 99.7%) 均购于西安化学试剂厂。试验中所用水均为去离子水。

2.2 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 羽毛状纳米粉体的水热合成

取 0.8 g 经 500 °C 煅烧 2 h 的二氧化钛粉分散到 50 mL 10M 氢氧化钠溶液中, 磁力搅拌使其充分溶解并用超声辅助分散 1 h, 在搅拌状态下加入 1.616 g 硝酸铁, 充分搅拌并超声形成溶胶, 将溶胶转移至聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中, 在 180 °C 下水热 72 h, 自然冷却至室温, 离心收集并用去离子水和无水乙醇分别

洗涤三次至中性, 置于干燥箱中 80 °C 真空干燥 24 h, 即得 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 羽毛状纳米复合材料。

2.3 分析与表征

使用日本 Rigaku 的 D/max-2200 型 X 射线衍射仪对样品的晶相组成等进行测试 ($\text{Cu K}\alpha$ 辐射, $\lambda = 0.15418\text{nm}$); 样品的形貌和结构采用 JSM-6700F 型扫描电子显微镜 (SEM) 进行观察; 利用由布鲁克公司的 EQUINOX-55 型红外光谱仪测定记录样品的红外光谱; 采用日本岛津 UV-2550 型紫外可见光谱仪对样品进行了漫反射光谱测试, 并用 BaSO_4 作为参考。

3 结果及讨论

3.1 表面形貌分析

图 1 给出是 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 羽毛状纳米粉体的 SEM 图, 可知通过水热法可以制备得 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 羽毛状纳

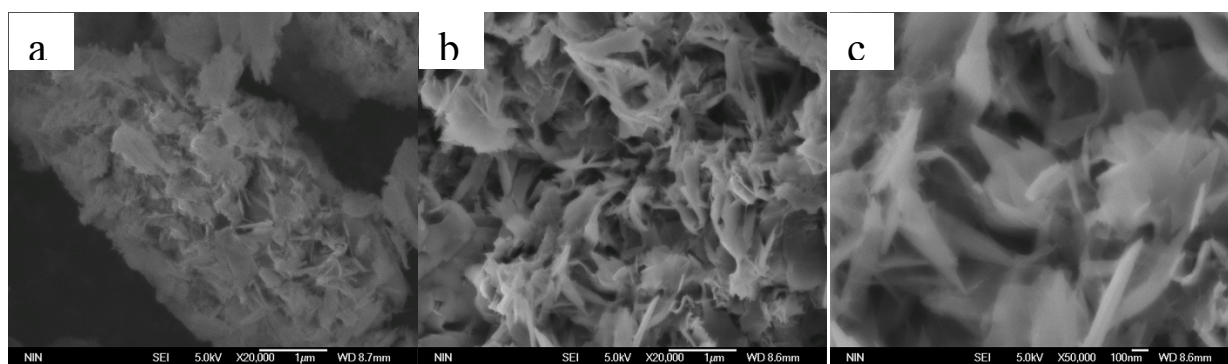


Figure. 1 SEM images of the $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanoparticles. (a) 48 h, (b, c) 72 h.

图 1 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 羽毛状纳米粉体的 SEM 图

米粉体。图中可看出水热 48 h 后粉体呈现碎片状组装棒状结构, 然而水热时间为 72 h 后, 粉体为明显的羽毛状结构, 可知时间的延长利于羽毛状结构的形成。在图 1c 中可以看出粉体为羽毛状纳米颗粒堆积而成, 颗粒间存有明显的空隙, 使比表面积显著增大。

3.2 物相分析

图 2 为 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 羽毛状纳米粉体的 XRD 谱图, 在衍射角 $2\theta = 25.26^\circ$ 、 37.88° 、 47.78° 处有的明显主衍射峰, 分别为锐钛矿型 TiO_2 的 (101) 面、(004) 面和 (200) 面。这与 JCPDS 卡中 21-1272 号锐钛矿型 TiO_2 的 d 值完全一致, 此外还存在板钛矿的特征峰, 结果表明所得粉体为板钛矿与锐钛矿两相共存。未发现有任何 Fe^{3+} 化合物的特征衍射峰, 这可能是由于 Fe^{3+} 均匀分散于

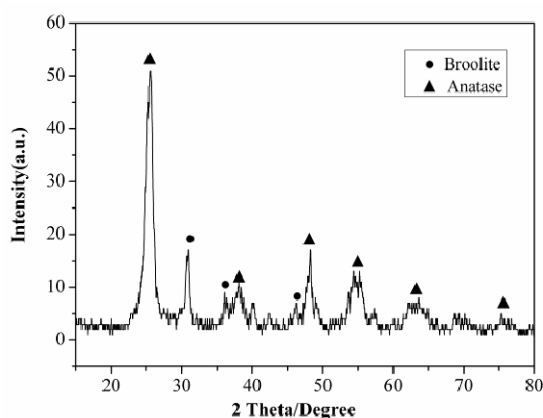


Figure. 2 Curve: XRD patterns of the $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanoparticles

图 2 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 羽毛状纳米粉体的 XRD 图

化合物的特征衍射峰, 这可能是由于 Fe^{3+} 均匀分散于 TiO_2 中。一般认为, X 射线衍射线宽法是测定微细晶

粒度的最好方法,对图形用对称Gauss—Lorenz函数拟和,采用锐钛型101衍射峰的积分峰宽、衍射角以及仪器积分峰宽,采用Scherrer公式对晶体粒径进行计算得:粉体晶粒粒径为10.55 nm。

3.3 红外光谱分析

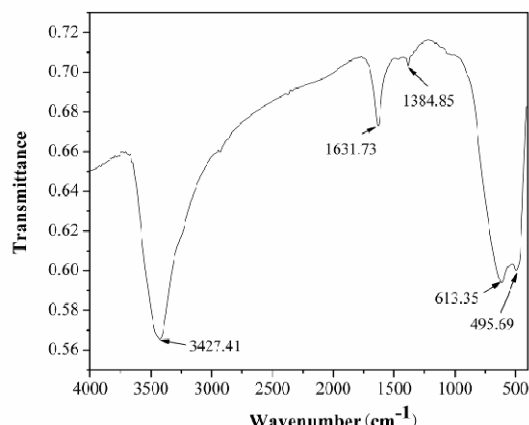


Figure. 3 Curve: FTIR spectrums of the $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanoparticles
图3 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 羽毛状纳米粉体的红外光谱分析图

图3为 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 羽毛状纳米粉体的FTIR结果,谱图中主要在3427.41、1631.73、1384.85、613.35、495.69 cm^{-1} 处出现5个吸收带。图中3427 cm^{-1} 处出现一强烈的吸收峰为样品表面O—H键伸缩和弯曲振动峰,其与游离水和微球表面吸附水的氢键伸缩振动有关。这说明,纯的 TiO_2 表面只含溶剂,不含任何表面活性剂。613和495 cm^{-1} 普遍被认为是Ti—O键弯曲振动和伸缩振动的特征峰,1384 cm^{-1} 处的较弱的吸收峰为 NO_3^- 的伸缩振动峰,1631 cm^{-1} 处的较强的吸收峰为O—H伸缩振动,是 TiO_2 微球在空气中吸附水所致。

3.4 紫外-可见光光谱分析

图4为纯 TiO_2 纳米粉体(DT51)和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 羽毛状纳米粉体的UV-Vis光谱。可以发现, Fe^{3+} 的掺入使 TiO_2 纳米材料的起始吸收带边发生了明显红移,同时对光的吸收强度也有所增强。主要是由于在水热处理中, Fe^{3+} 离子通过扩散和迁移进入 TiO_2 晶格,部分取代 Ti^{4+} ,使样品的能带结构发生了变化(如图4所示),而使材料产生光生电荷(e^- - h^+ 对)所需的能量比本征材料的小,即能吸收波长较长的波,使光谱红移,从而拓宽了其光谱响应范围^[10]。

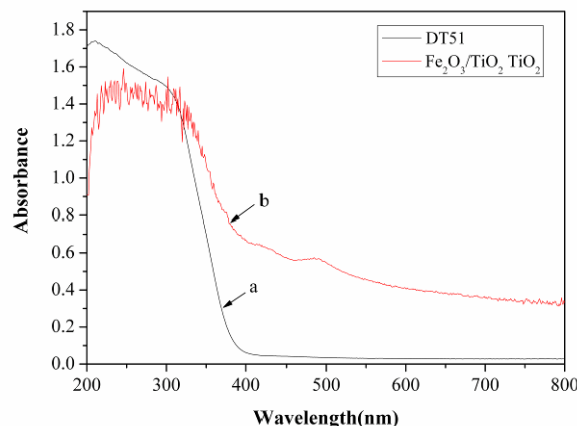


Figure.4 Curve: UV-Vis spectra of the pure TiO_2 nanoparticles (DT51) and $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanoparticles

图4 纯 TiO_2 纳米粉体(DT51)和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 羽毛状纳米粉体的Uv-vis光谱

4 结 论

- (1) 采用水热法成功地对宽带隙半导体 TiO_2 进行了 Fe^{3+} 掺杂改性,成功地制备出了 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 羽毛状纳米粉体;
- (2) XRD结果表明,所得羽毛状粉体存在锐钛矿和板钛矿两种晶型, Fe^{3+} 可能被均匀分散于 TiO_2 的晶体结构中,或未结晶,没有检测到Fe的存在;
- (3) Fe^{3+} 的掺入使 TiO_2 粉体的起始吸收带边发生了明显地红移,并进入可见光区,同时对光的吸收强度也随之而增强;
- (4) 本实验具有原料成本低、合成工艺简单、对设备要求低、催化材料低或无能耗、环保等优点,因此具有巨大的潜在应用前景。

5 致 谢

本论文由陕西科技大学博士启动基金(BJ08-01),陕西科技大学研究生创新基金资助。

References (参考文献)

- [1] Rong Wang, Kazuhito Hashimoto, Akira Fujishima, Makoto Chikuni, Eiichi Kojima, Atsushi Kitamura, Mitsuhide Shimohigoshi, Toshiya Watanabe. et al. Light-induced amphiphilic surfaces[J]. *Nature*, 1997, 388: 431-432
- [2] Masakazu Anpo, Masato Takeuchi. The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation[J]. *Journal of Catalysis*, 2003, 216: 505-516.
- [3] Hiromi Yamashita, Masaru Harada, Junko Misaka, Masato Takeuchi, Keita Ikeue and Masakazu Anpo. Degradation of propanol diluted in water under visible light irradiation using metal ion-implanted titanium dioxide photocatalysts[J]. *Journal of*

- Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2002, 148(1-3): 257-261
- [4] Idriss Bedja, Prashant V. Kamat, Capped Semiconductor Colloids. Synthesis and Photoelectrochemical Behavior of TiO₂ Capped SnO₂ Nanocrystallites[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1995, 99: 9182-9188.
- [5] Benjaram M. Reddy, Ibram Ganesh and Ataulloh Khan Preparation and characterization of In₂O₃-TiO₂ and V₂O₅/In₂O₃-TiO₂ composite oxides for catalytic applications[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2003, 248: 169-180.
- [6] M. Miki-Yoshida, V. Collins-Martínez, P. Amézaga-Madrid, A. Aguilar-Elguézabal. Thin films of photocatalytic TiO₂ and ZnO deposited inside a tubing by spray pyrolysis[J]. *Thin Solid Films*, 2002, 419: 60-64.
- [7] Mohamed Mokhtar Mohamed. Effect of ceria-doped titania on the structure and acidic properties of MoO₃/TiO₂ catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2004, 267: 135-142.
- [8] Shifu Chen, Sujuan Zhang, Wei Liu, Wei Zhao. Preparation and activity evaluation of p-n junction photocatalyst NiO/TiO₂[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 155: 320-326.
- [9] Tianzhong Tong, Jinlong Zhang, Baozhu Tian, Feng Chen and Dannong He, Preparation of Fe³⁺-doped TiO₂ catalysts by controlled hydrolysis of titanium alkoxide and study on their photocatalytic activity for methyl orange degradation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 155: 572-579.
- [10] Xingpin Cui, Li Hong, Xiangqin Lin. Electrochemical preparation, characterization and application of electrodes modified with hybrid hexacyanoferrates of copper and cobalt[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2002, 1-2: 115-124.