



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111604052 A

(43)申请公布日 2020.09.01

(21)申请号 202010580000.9

C02F 101/34(2006.01)

(22)申请日 2020.06.23

(71)申请人 兰州理工大学

地址 730050 甘肃省兰州市七里河区兰工  
坪路287号

(72)发明人 欧玉静 赵丹 郑毅 李春雷  
石俊青 邵怡亮 金兴智 何航党  
张变红

(74)专利代理机构 兰州振华专利代理有限责任  
公司 62102

代理人 董斌

(51)Int.Cl.

B01J 23/745(2006.01)

C02F 1/30(2006.01)

C02F 101/30(2006.01)

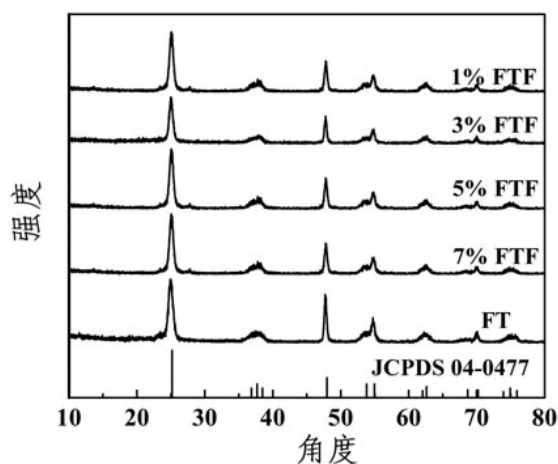
权利要求书1页 说明书4页 附图4页

(54)发明名称

高暴露{001}晶面Fe-TiO<sub>2</sub>光催化材料及制备方法  
和用途

(57)摘要

高暴露{001}晶面Fe-TiO<sub>2</sub>光催化材料及制备方法  
和用途,属于光催化环境修复技术,该光催化材料  
的使用简便的一步水热法制备了高暴露{001}晶  
面Fe-TiO<sub>2</sub>光催化材料。由于光催化材料中铁离  
子的引入降低了光生载流子的复合效率,从而使  
该光催化材料具有高效的光催化活性,且高于纯  
相物质的光催化活性。所制备的光催化材料能够  
在15 min时对玫瑰红染料降解率达到95%以上。  
该光催化材料的制备方法简便且原材料廉价。



1. 高暴露{001}晶面Fe-TiO<sub>2</sub>光催化材料,其特征在于:Fe-TiO<sub>2</sub>光催化材料是由三价铁离子掺杂二氧化钛纳米片而形成的,其中铁元素与钛元素的摩尔比为5%:1。

2. 权利要求1 所述高暴露{001}晶面Fe-TiO<sub>2</sub>光催化材料的制备方法,其特征在于,其步骤为:

步骤(1)取10 mL钛酸四丁酯加入烧杯中,再将1.2 mL40% 氢氟酸溶液滴加到烧杯内;

步骤(2)按照铁元素与钛元素摩尔比为5%:1的比例,向烧杯中加入预设量的九水硝酸铁;

连续磁力搅拌30 min;

步骤(3)将混合溶液转入反应釜中,在180 °C下保持24 h,得到初样品;

步骤(4)将初样品进行水洗和醇洗后,80 °C下烘干、研磨后得到最终的光催化材料。

3. 根据权利要求2 所述高暴露{001}晶面Fe-TiO<sub>2</sub>光催化材料的制备方法,其特征在于:所述采用氢氟酸暴露高能晶面的二氧化钛为基底。

4. 根据权利要求2所述高暴露{001}晶面Fe-TiO<sub>2</sub>光催化材料的制备方法,其特征在于:所述方法为一步水热法,即将一定量钛酸四丁酯、氢氟酸及九水硝酸铁依次加入反应器中。

5. 根据权利要求2所述高暴露{001}晶面Fe-TiO<sub>2</sub>光催化材料的制备方法,其特征在于:所述铁元素与钛元素摩尔比为5%:1的比例。

6. 根据权利要求2所述高暴露{001}晶面Fe-TiO<sub>2</sub>光催化材料的制备方法,其特征在于:所述搅拌采用磁力搅拌30min,在鼓风烘箱中进行180 °C水热反应,并保持24 h。

7. 根据权利要求2所述高暴露{001}晶面Fe-TiO<sub>2</sub>光催化材料的制备方法,其特征在于:所述将1.2 mL40% 氢氟酸溶液滴加到10 mL钛酸四丁酯。

8. 根据权利要求2 所述高暴露{001}晶面Fe-TiO<sub>2</sub>光催化材料的制备方法,其特征在于:所述洗涤的方法是蒸馏水和无水乙醇各洗涤三遍。

9. 根据权利要求1 所述高暴露{001}晶面Fe-TiO<sub>2</sub>光催化材料的用途,所述高暴露{001}晶面Fe-TiO<sub>2</sub>光催化材料用在300 W氙灯下进行光降解实验。

10. 根据权利要求9 所述高暴露{001}晶面Fe-TiO<sub>2</sub>光催化材料的用途,所述高暴露{001}晶面Fe-TiO<sub>2</sub>光催化材料在氙灯模拟太阳光下降解玫瑰红染料。

## 高暴露{001}晶面Fe-TiO<sub>2</sub>光催化材料及制备方法和用途

### 技术领域

[0001] 本发明属于光催化环境修复技术,具体为高暴露{001}二氧化钛掺杂铁离子光催化材料的制备技术。

### 技术背景

[0002] TiO<sub>2</sub>作为一种新型的光催化剂,因其具有良好的稳定性、成本低且无毒等优点,越来越引起人们关注。TiO<sub>2</sub>的光催化活性高使其在光催化反应中拥有明显优势。直接采用TiO<sub>2</sub>作为光催化剂对太阳光能的利用率较低,由于TiO<sub>2</sub>的禁带宽度较大,只能被波长小于385nm的紫外光激发,占太阳光能比重45%的可见光无法被有效利用。并且光激发产生的光生电子和空穴容易发生复合,使TiO<sub>2</sub>的光催化活性进一步降低。纳米二氧化钛在光源激发下产生电子-空穴对的复合速率过快,吸附亲和力差,与污染物接触的反应活性位点不足,降低其光催化活性,因而限制了纳米二氧化钛光催化技术的实际应用。为此,如何有效的拓宽纳米TiO<sub>2</sub>的光谱响应范围和抑制光生电子-空穴对复合的速率成为提高其光催化性能的关键。

[0003] 2008年,Lu等通过计算发现 HF 可以显著的降低{001}晶面的表面能,并制备得到了{001}晶面暴露比为47%的TiO<sub>2</sub>微晶,该TiO<sub>2</sub>微晶在光解水制氢方面具有较高的催化活性。该研究成果启发人们对微米和纳米尺寸的{001}晶面主导的锐钛矿型TiO<sub>2</sub>的研究。2009年,Han等以钛酸正丁酯和HF为原料,在180℃的水热条件下合成了{001}晶面暴露比高达89% TiO<sub>2</sub>纳米薄片,这种二氧化钛纳米片在光催化降解甲基橙溶液时显示出较好光催化性能,研究还发现去除表面氟化物后,催化剂的降解效果会更好,经过7次重复使用,降解效率几乎没有发生变化。Luan的研究结果与Han的不同,他发现表面氟化物的存在可以提高对空气中O<sub>2</sub>分子的吸附能力,是维持TiO<sub>2</sub>纳米薄片高催化活性的关键。因此,采用高暴露{001}晶面的二氧化钛作为反应基底物进行改性。

[0004] 目前针对纳米二氧化钛功能化改性主要的研究方法包括离子掺杂、贵金属沉积、半导体复合及形貌调控等。其中离子掺杂是提高纳米二氧化钛光催化性能,拓宽光谱响应范围最有效的手段之一。离子掺杂改性纳米二氧化钛主要包括金属离子掺杂、非金属离子掺杂、共掺杂等。该方法选用金属离子掺杂对反应基底物进行改性,从而提升其光催化活性。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于解决单一光催化剂在可见光照射下光催化降解效率不高的问题,提供一种简便且高效合成铁离子掺杂二氧化钛光催化材料的制备方法。

[0006] 本发明是高暴露{001}晶面Fe-TiO<sub>2</sub>光催化材料及制备方法和用途,高暴露{001}晶面Fe-TiO<sub>2</sub>光催化材料中,Fe-TiO<sub>2</sub>光催化材料是由三价铁离子掺杂二氧化钛纳米片而形成的,其中铁元素与钛元素的摩尔比为5%:1。

[0007] 以上所述高暴露{001}晶面Fe-TiO<sub>2</sub>光催化材料的制备方法,其步骤为:

步骤(1)取10 mL钛酸四丁酯加入烧杯中,再将1.2 mL40% 氢氟酸溶液滴加到烧杯内;  
步骤(2)按照铁元素与钛元素摩尔比为5%:1的比例,向烧杯中加入预设量的九水硝酸铁;

连续磁力搅拌30 min;

步骤(3)将混合溶液转入反应釜中,在180 °C下保持24 h,得到初样品;

步骤(4)将初样品进行水洗和醇洗后,80 °C下烘干、研磨后得到最终的光催化材料。

[0008] 以上所述高暴露{001}晶面Fe-TiO<sub>2</sub>光催化材料的用途,所述高暴露{001}晶面Fe-TiO<sub>2</sub>光催化材料用在300 W氙灯下进行光降解实验。

[0009] 本发明的优越性在于高暴露{001}晶面Fe-TiO<sub>2</sub>光催化材料提高了对太阳光的利用率且大大降低了光生载流子的复合速率,进一步很大程度上提高了光催化活性,为进一步的实际应用奠定了良好的基础。

[0010] 本发明所制备的高暴露{001}晶面Fe-TiO<sub>2</sub>光催化材料的光催化活性明显超越纯相二氧化钛,在300 W氙灯下短时间对玫瑰红染料的降解率达到95%以上。

[0011] 本发明所制备样品的形貌为薄片状,且本实验制备的高暴露{001}晶面Fe-TiO<sub>2</sub>光催化材料具有优异的可循环性和稳定性。

## 附图说明

[0012] 图1所示为本发明所制备样品的XRD图谱,图2所示为本发明所制备样品的TEM 照片,图3所示为本发明所制备样品的 UV-DRS 图谱,图4所示为本发明所制备样品在300W氙灯照射玫瑰红的降解图。

## 具体实施方式

[0013] 本发明是高暴露{001}晶面Fe-TiO<sub>2</sub>光催化材料及制备方法和用途,高暴露{001}晶面Fe-TiO<sub>2</sub>光催化材料中,Fe-TiO<sub>2</sub>光催化材料是由三价铁离子掺杂二氧化钛纳米片而形成的,其中铁元素与钛元素的摩尔比为5%:1。

[0014] 以上所述高暴露{001}晶面Fe-TiO<sub>2</sub>光催化材料的制备方法,其步骤为:

步骤(1)取10 mL钛酸四丁酯加入烧杯中,再将1.2 mL40% 氢氟酸溶液滴加到烧杯内;

步骤(2)按照铁元素与钛元素摩尔比为5%:1的比例,向烧杯中加入预设量的九水硝酸铁;

连续磁力搅拌30 min;

步骤(3)将混合溶液转入反应釜中,在180 °C下保持24 h,得到初样品;

步骤(4)将初样品进行水洗和醇洗后,80 °C下烘干、研磨后得到最终的光催化材料。

[0015] 以上所述高暴露{001}晶面Fe-TiO<sub>2</sub>光催化材料的制备方法,所述采用氢氟酸暴露高能晶面的二氧化钛为基底。

[0016] 以上所述高暴露{001}晶面Fe-TiO<sub>2</sub>光催化材料的制备方法,所述方法为一步水热法,即将一定量钛酸四丁酯、氢氟酸及九水硝酸铁依次加入反应器中。

[0017] 以上所述高暴露{001}晶面Fe-TiO<sub>2</sub>光催化材料的制备方法,所述铁元素与钛元素摩尔比为5%:1的比例。

[0018] 以上所述高暴露{001}晶面Fe-TiO<sub>2</sub>光催化材料的制备方法,所述搅拌采用磁力搅

拌30min,在鼓风烘箱中进行180 °C水热反应,并保持24 h。

[0019] 以上所述高暴露{001}晶面Fe-TiO<sub>2</sub>光催化材料的制备方法,所述将1.2 mL40% 氢氟酸溶液滴加到10 mL钛酸四丁酯。

[0020] 以上所述高暴露{001}晶面Fe-TiO<sub>2</sub>光催化材料的制备方法,所述洗涤的方法是蒸馏水和无水乙醇各洗涤三遍。

[0021] 以上所述高暴露{001}晶面Fe-TiO<sub>2</sub>光催化材料的用途,所述高暴露{001}晶面Fe-TiO<sub>2</sub>光催化材料用在300 W氙灯下进行光降解实验。

[0022] 以上所述高暴露{001}晶面Fe-TiO<sub>2</sub>光催化材料的用途,所述高暴露{001}晶面Fe-TiO<sub>2</sub>光催化材料在氙灯模拟太阳光下降解玫瑰红染料。

[0023] 本发明是高暴露{001}晶面Fe-TiO<sub>2</sub>光催化材料的制备方法及应用,该光催化材料是采用氢氟酸暴露高能晶面的二氧化钛为基底,且铁元素与钛元素的摩尔比为5%:1。

[0024] 以上所述高暴露{001}晶面Fe-TiO<sub>2</sub>光催化材料的制备方法,其步骤为:首先,取10 mL钛酸四丁酯加入烧杯中,再将1.2 mL40% 氢氟酸溶液滴加到烧杯内。然后,按照铁元素与钛元素摩尔比为5%:1的比例,向烧杯中加入一定量的九水硝酸铁。连续磁力搅拌30 min。最后,将混合溶液转入反应釜中,在180 °C下保持24 h,得到初样品。将初样品进行水洗和醇洗后,80 °C下烘干、研磨后得到最终的光催化材料。

[0025] 所述采用氢氟酸暴露高能晶面的二氧化钛为基底。

[0026] 所述方法为一步水热法,即将一定量钛酸四丁酯、氢氟酸及九水硝酸铁依次加入反应器中。

[0027] 所述铁元素与钛元素摩尔比为5%:1的比例。

[0028] 所述搅拌采用磁力搅拌30min,在鼓风烘箱中进行180 °C水热反应,并保持24 h。

[0029] 所述将1.2 mL40% 氢氟酸溶液滴加到10 mL钛酸四丁酯。

[0030] 所述洗涤的方法是蒸馏水和无水乙醇各洗涤三遍。

[0031] 所述高暴露{001}晶面Fe-TiO<sub>2</sub>光催化材料在300 W氙灯下进行光降解实验。

[0032] 高暴露{001}晶面Fe-TiO<sub>2</sub>光催化材料的用途,所述高暴露{001}晶面Fe-TiO<sub>2</sub>光催化材料应用于降解玫瑰红染料。以300 W氙灯模拟太阳光,对玫瑰红染料进行降解来实现实际应用。

[0033] 高暴露{001}晶面Fe-TiO<sub>2</sub>光催化材料应用于降解玫瑰红染料,采用300W氙灯模拟自然光源。所述玫瑰红染料的浓度为5mg/L,所述高暴露{001}晶面Fe-TiO<sub>2</sub>光催化剂的用量为0.5 mg/L。其光催化活性具体测试方法为:采用300W氙灯作为模拟光源,取100mL玫瑰红染料倒入烧杯,加高暴露{001}晶面Fe-TiO<sub>2</sub>光催化剂,打开磁力搅拌器,暗吸附至平衡,再打开氙灯垂直照射玫瑰红染料,隔一段时间取一次样,直至玫瑰红染料完全降解。最后,利用紫外可见分光光度计测定样品吸光度。

[0034] 以下将介绍本发明的具体实施方案,进一步对其进行说明,且并非以此来限制本发明,任何人对上述实施案例所做的任何简单修改与同等修饰,均仍属本发明的技术范畴。

[0035] 实施例1:

高暴露{001}晶面Fe-TiO<sub>2</sub>光催化材料的制备方法:首先,取10 mL钛酸四丁酯加入烧杯中,再将1.2 mL40% 氢氟酸溶液滴加到烧杯内。然后,按照铁元素与钛元素摩尔比为5%:1的比例,向烧杯中加入一定量的九水硝酸铁。连续磁力搅拌30 min。最后,将混合溶液转入反

反应釜中,在180 °C下保持24 h,得到初样品。将初样品进行水洗和醇洗后,80 °C下烘干、研磨后得到最终的光催化材料。

[0036] 实施例2:

高暴露{001}晶面Fe-TiO<sub>2</sub>光催化材料的制备方法:首先,取10 mL钛酸四丁酯加入烧杯中,再将1.2 mL40% 氢氟酸溶液滴加到烧杯内。然后,按照铁元素与钛元素摩尔比为7%:1的比例,向烧杯中加入一定量的九水硝酸铁。连续磁力搅拌30 min。最后,将混合溶液转入反应釜中,在180 °C下保持24 h,得到初样品。将初样品进行水洗和醇洗后,80 °C下烘干、研磨后得到最终的光催化材料。

[0037] 实施例3:

高暴露{001}晶面Fe-TiO<sub>2</sub>光催化材料的制备方法:首先,取10 mL钛酸四丁酯加入烧杯中,再将1.2 mL40% 氢氟酸溶液滴加到烧杯内。然后,按照铁元素与钛元素摩尔比为3%:1的比例,向烧杯中加入一定量的九水硝酸铁。连续磁力搅拌30 min。最后,将混合溶液转入反应釜中,在180 °C下保持24 h,得到初样品。将初样品进行水洗和醇洗后,80 °C下烘干、研磨后得到最终的光催化材料。

[0038] 实施例4:

高暴露{001}晶面Fe-TiO<sub>2</sub>光催化材料的制备方法:首先,取10 mL钛酸四丁酯加入烧杯中,再将1.2 mL40% 氢氟酸溶液滴加到烧杯内。然后,按照铁元素与钛元素摩尔比为1%:1的比例,向烧杯中加入一定量的九水硝酸铁。连续磁力搅拌30 min。最后,将混合溶液转入反应釜中,在180 °C下保持24 h,得到初样品。将初样品进行水洗和醇洗后,80 °C下烘干、研磨后得到最终的光催化材料。

[0039] 应用例:

用300W氙灯模拟太阳光,取100mL5mg/L的玫瑰红倒入烧杯,再加入50mg高暴露{001}晶面Fe-TiO<sub>2</sub>光催化材料,打开磁力搅拌器,暗吸附至平衡,再打开氙灯垂直照射玫瑰红染料,每间隔10min取2mL,直至玫瑰红完全降解。之后离心以除去悬浮的复合光催化剂,用紫外可见分光光度计测定样品吸光度。

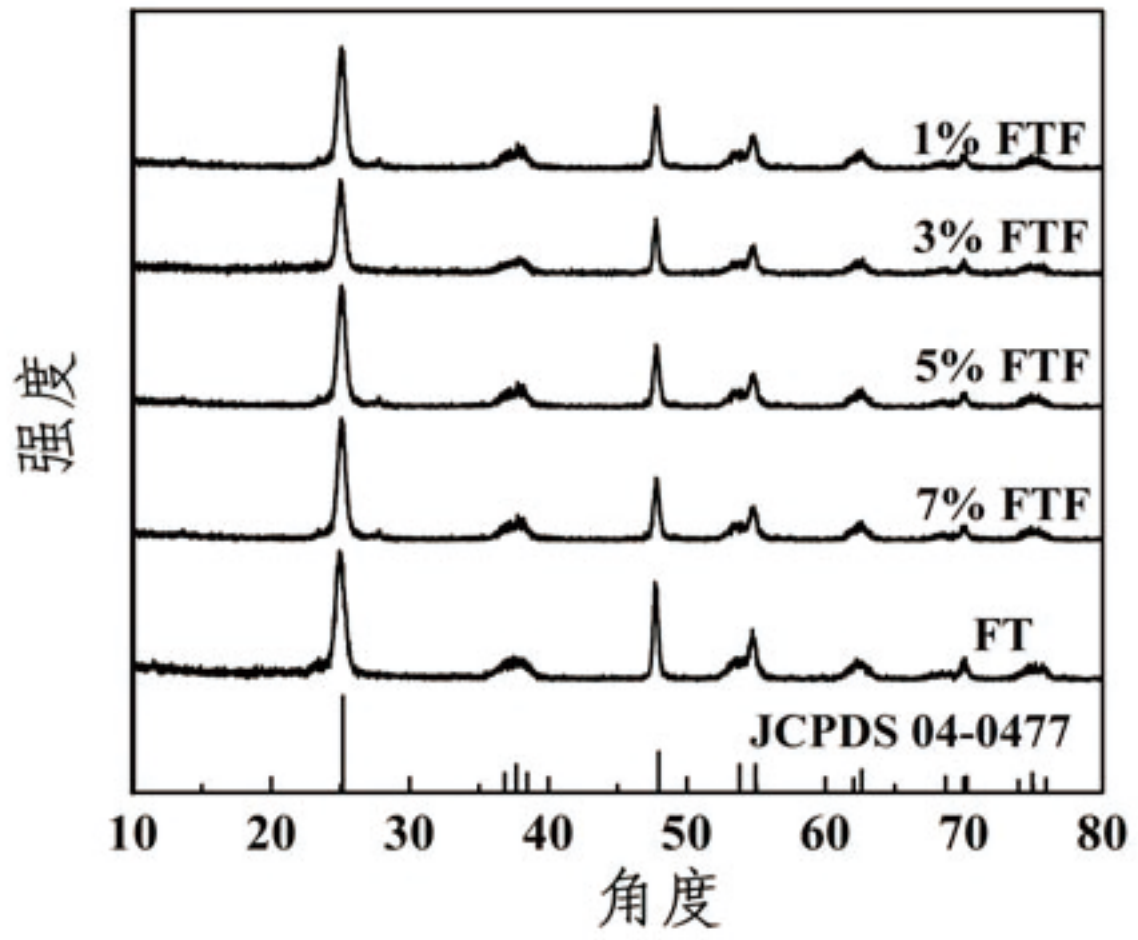


图1

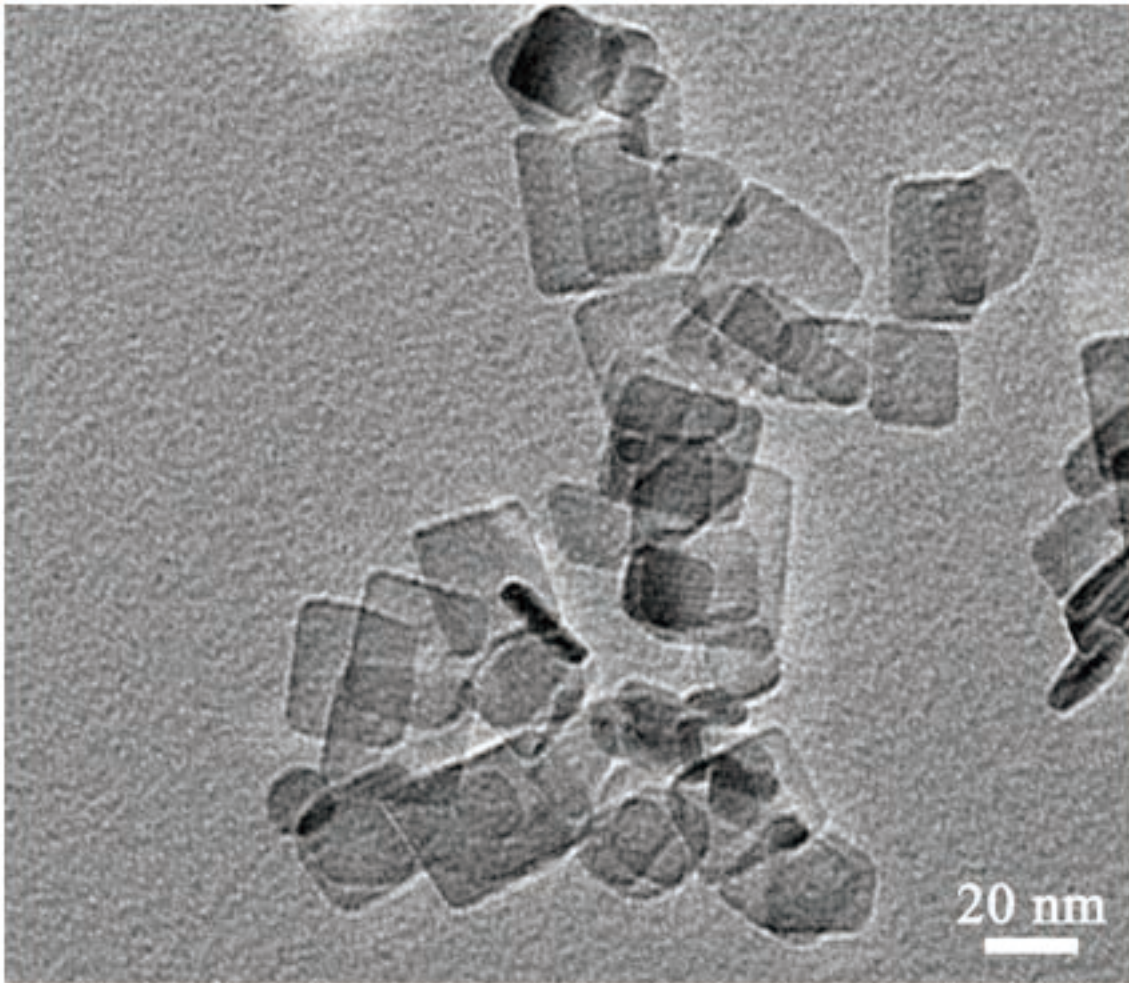


图2



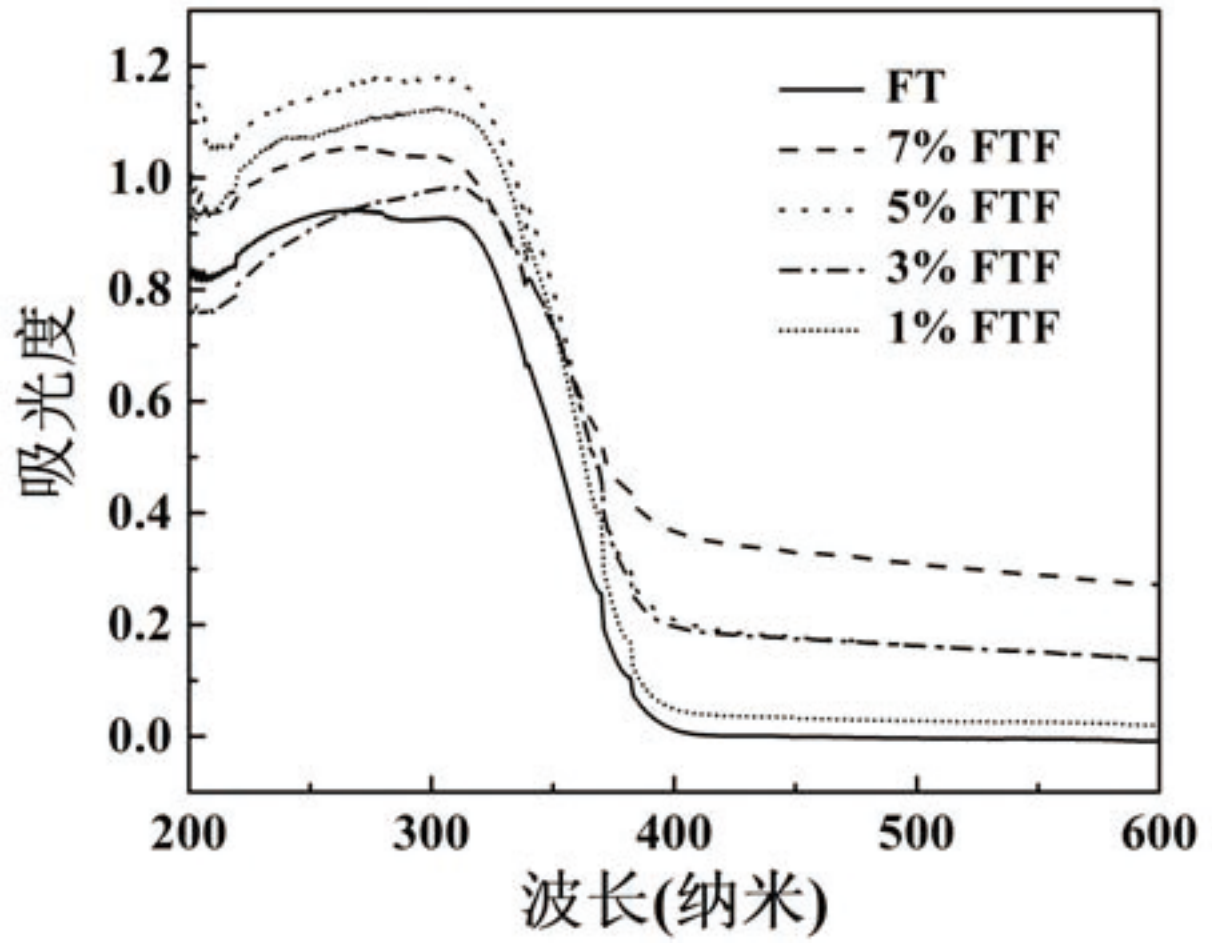


图3

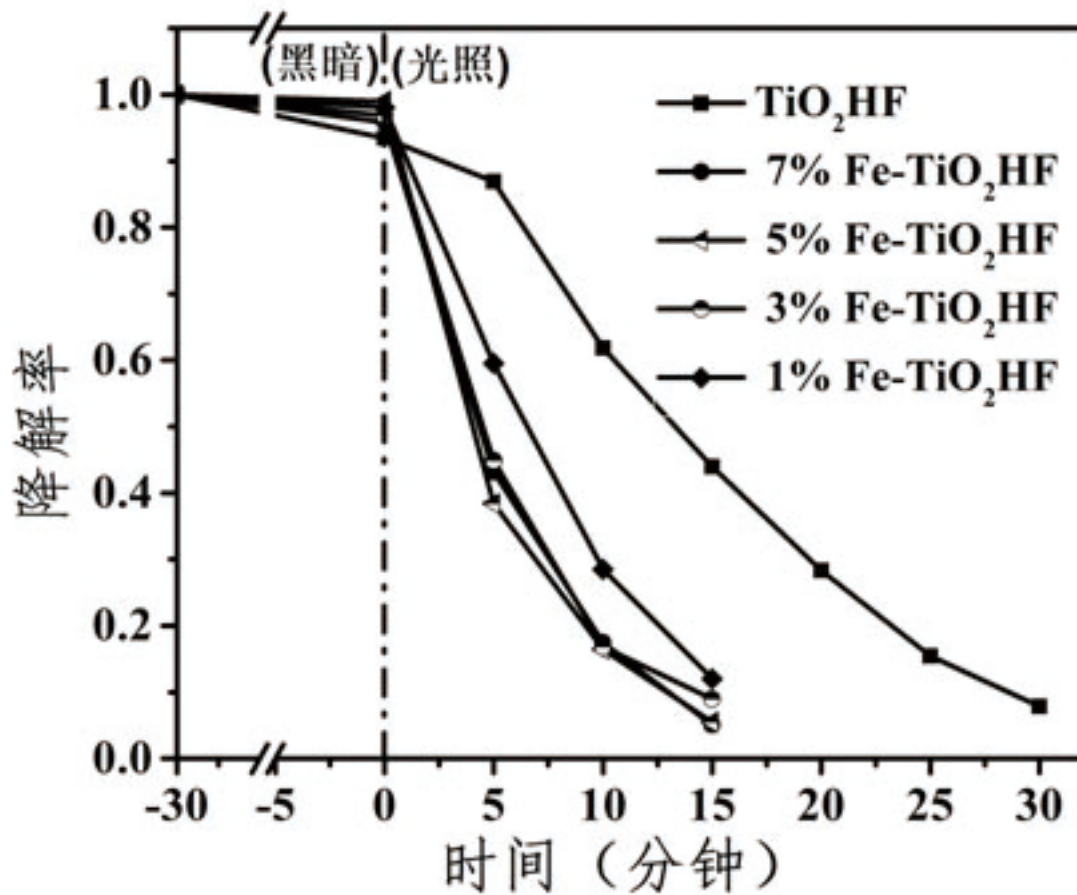


图4