

磁性纳米 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的制备及其光催化性能^①

邱东超^② 陈明日 何开棘 王开明

(辽宁科技大学理学院 辽宁省鞍山市千山中路 185 号 114051)

摘 要 采用特殊液相沉淀法分两步制备了壳核结构的磁性纳米 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$, 并讨论了 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 比例对其磁性的影响。利用 XRD、TEM 和 VSM 对其进行了表征, 用它做催化剂, 甲基橙溶液为降解目标, 在日光作用下对其光催化活性进行了研究, 并测出了其回收率。结果表明, 在本实验条件下制备的磁性纳米 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 表现为超顺磁性, 具有较强的光催化活性和较高的回收率。当 $\text{TiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ 为 4:1, 在 450℃ 焙烧 30min 条件下得到的催化剂, 对 20mg/L 的甲基橙溶液在 60min 内降解率高达 91.5%, 明显高于纯 TiO_2 的催化活性, 在外加强磁场的作用下, 此催化剂很快从溶液中分离出来, 测得其回收率为 88.2%。

关键词 特殊液相沉淀法; 磁性; 光催化活性

中图分类号: O643.36; O434.13

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2011)05-2153-05

1 引言

自从 20 世纪 70 年代 Fujishima 等发现 TiO_2 单晶电极具有在光照的条件下分解水的功能以来^[1], 有关 TiO_2 的催化降解及其应用的课题成为研究热点^[2-4]。纳米 TiO_2 由于其独特的尺寸效应、表面效应、量子效应、较高的化学稳定性以及良好光催化活性, 被公认为是光催化剂的首选材料。目前, 在光催化降解过程中, 纳米 TiO_2 催化剂通常存在于悬浮液相体系, 而处于悬浮态 TiO_2 粉末虽然表面积大, 受光照效果好, 光催化效率高, 但因其颗粒小、回收困难等问题, 难以循环使用, 致使生产成本较高无法大范围工业化应用。人们尝试各种改进方法, 但随之而来的问题是催化剂接触表面积变小, 光催化效率明显低于悬浮体系^[5,6]。

本文采用特殊液相沉淀法^[7]制备了可回收且具有高催化活性的磁性纳米 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$, 这种复合纳米材料不仅具有很好的光催化活性, 而且还同时具有很强的顺磁性, 可以回收重复利用, 从而降低了催化剂的使用成本。

2 实验部分

2.1 仪器及试剂

珀金埃尔默 TG/DTA 综合热分析仪(美国珀金埃尔默仪器有限公司); EM 420 型透射电镜(荷兰 Philips 公司); G-4JOOR/MIN 电子调速搅拌器(上海申生科技有限公司); KSY-12 型电炉(沈阳

① 国家自然科学基金资助项目(50272002、50372001); 国家科技部 863 计划项目(2003AA302130)

② 联系人, 手机: (0) 13644924445; E-mail: qiu-dongchao@163.com

作者简介: 邱东超(1980—), 男, 辽宁省昌图县人, 讲师, 硕士, 主要从事纳米粉体的制备及应用研究工作。

收稿日期: 2010-12-24; 接受日期: 2011-01-23

市工业电炉厂); W201 S 恒温浴锅(上海申生科技有限公司); 722-S 型可见分光光度计(上海精密科学仪器有限公司); Anke TDL80-2B 台式离心机(上海精密科学仪器有限公司); SHZ-95 型循环水式多用真空泵(河南省巩义市英峪予华仪器厂); DHF5-23 型电热鼓风干燥箱(沈阳市红旗试验设备厂); FA-2004 型电子分析天平(上海精密天平有限公司); 储液器(自制); 特殊液相混合反应器(自制)等。

四氯化钛(TiCl_4 , 分析纯, 上海金山化工厂); 无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 优级纯, 北京化工二厂); 正戊醇($\text{C}_5\text{H}_{12}\text{OH}$, 优级纯, 北京化工二厂); 氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 优级纯, 北京化工二厂); 氯化铁(FeCl_3 , 分析纯, 上海金山化工厂); 氯化亚铁(FeCl_2 , 分析纯, 上海金山化工厂); 硝酸银(AgNO_3 , 分析纯, 重庆化学试剂总厂); 甲基橙($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$, 指示剂, 上海三爱思试剂有限公司)。实验用水为去离子水(自制)。

2.2 实验方法

2.2.1 磁基体 Fe_3O_4 的制备

室温下, 分别称取 6.7g FeCl_2 和 4.4g FeCl_3 , 加入 20mL 无水乙醇和适量的去离子水, 配成 0.8mol/L 的溶液 100mL, 置于电子调速搅拌器上搅拌 30min, 混合均匀, 称为 A 液。量取 13.5mol/L 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 13.9mL, 加入 20mL 无水乙醇和适量的去离子水, 配成 1.9mol/L 的溶液 100mL, 置于电子调速搅拌器上搅拌 30min 使之分布均匀, 称为 B 液。将 A、B 液混合于自制的高强度机械搅拌反应器中, 并调节控制 A、B 液的流量, 从而控制反应液的 pH 值为 9 左右, 得到沉淀 C, 经过滤器过滤, 用去离子水洗涤, 直到无 Cl^- 为止(用 AgNO_3 检验)。再将粉体置于旋转蒸发器中, 加入适量的正戊醇共沸蒸馏至粉体干燥, 再放入马弗炉中在氮气保护下 450℃ 焙烧 1h, 得到 Fe_3O_4 纳米粉体备用。

2.2.2 磁性纳米 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的制备

按不同混合比例分别称取 TiCl_4 和已制备好的 Fe_3O_4 , 其中, $\text{TiCl}_4 : \text{Fe}_3\text{O}_4$ 摩尔比依次取 19 : 1、9 : 1、17 : 3、4 : 1、3 : 1。分别加入 20mL 无水乙醇和适量的去离子水, 配成 0.8mol/L 的溶液 100mL, 先置于电子调速搅拌器上搅拌 30min, 再超声分散 30min, 使磁基体 Fe_3O_4 均匀分散形成混合悬浮溶液, 称为 D 液。量取 13.5mol/L 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 23.7mL, 加入 20mL 无水乙醇和适量的去离子水, 配成 3.2mol/L 的溶液 100mL, 置于电子调速搅拌器上搅拌 30min, 称为 E 液。将 D、E 液以与 A、B 液同样的方法进行反应, 过滤, 洗涤, 共沸, 干燥, 焙烧, 得到 $\text{TiO}_2 : \text{Fe}_3\text{O}_4$ 摩尔比依次为 19 : 1, 9 : 1, 17 : 3, 4 : 1, 3 : 1 的磁性纳米粉体 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。

2.2.3 光催化活性实验

室温下, 取 20mg/L 指示剂甲基橙溶液 200mL, 倒入洗净的烧杯中, 然后称取 1g 已制备好的磁性纳米 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 样品放入烧杯中, 将其置于电子调速搅拌器上搅拌, 使之分布均匀, 以保证甲基橙在催化剂表面被充分吸附。在室外阳光照射充足的条件下, 每隔 15min 取样一次, 置于离心管, 在台式离心机中进行离心分离 10min, 然后取离心管中的上层清液在分光光度计中测定甲基橙溶液的吸光度, 计算光催化降解率。光催化降解率 $\eta = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\%$, 其中 A_0 、 A_t ——分别表示光催化前后的吸光度。

2.2.4 磁性纳米 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 回收率的测定

将 2.2.3 节中的甲基橙和磁性纳米 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的混合溶液放在强磁场中去除废液, 取出催化剂, 在干燥箱中 80°C 条件下干燥 5h, 称量其质量 m' , 计算催化剂的回收率。催化剂的回收率 $\omega = \frac{m_0}{m} \times 100\%$, 其中 m_0 、 m ——分别表示回收的催化剂质量和加入的催化剂质量。

实验中反应液总量为 200mL, 每隔 15min 取样一次, 每次取出 10mL, 60min 后反应液剩余 160mL, 在剩余的反应液中存留的催化剂为 m'' , m'' 可按 $\frac{200}{160} = \frac{m_0}{m''}$ 估算, 则回收率可表示为 $\frac{m'}{m''} \times 100\% = \frac{m'}{0.8m_0} \times 100\%$ 。

3 结果与分析

3.1 磁性纳米 TiO_2 的 XRD 分析

图 1 为 450°C 下焙烧 1h 得到的不同摩尔比例磁性纳米 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的 XRD 图谱, 从谱线上看, 各峰与标准卡 21-1272> Anatase. TiO_2 基本对应, 没有出现 Fe_3O_4 的特征峰, 说明 Fe_3O_4 的特征峰已经减弱或者被 TiO_2 的特征峰所掩盖, 而锐钛矿型的 TiO_2 较金红石和板钛矿有更好的催化活性。

3.2 磁性纳米 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的 TEM 图

图 2 为 450°C 下焙烧 1h 得到的不同摩尔比例的磁性纳米 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的 TEM 图。从 TEM 图可以看出, 磁性纳米 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 粒径分布窄且均匀, 平均粒径为 20nm 左右, 分散性较好。里面深色的为 Fe_3O_4 , 外面浅色的一层为 TiO_2 , TiO_2 包覆在 Fe_3O_4 的表面, 形成壳核结构的纳米 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$; 还有少部分没有包覆 Fe_3O_4 的 TiO_2 , 说明磁基体 Fe_3O_4 的加入量还需要进一步加大。

3.3 磁性纳米 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的 VSM 分析

由图 3 可以看出, 磁性纳米 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁滞回线为一条过原点的 S 型曲线, 虽然有很小一部分的剩余磁化强度和矫顽力存在, 但从整体上看还是表现出较好的超顺磁性。

3.4 不同摩尔比例的磁性纳米 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 对可见光降解甲基橙的影响

图 4 为不同摩尔比例的磁性纳米 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 对光催化降解率的影响。由图可以看出, 不同摩尔比例的磁性纳米 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 对光催化活性有较大的影响。在本实验条件下, 当 $\text{TiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ 为 4:1 时, 在 450°C 焙烧 30min 条件下得到的催化剂, 对 20mg/L 的甲基橙溶液在 60min 内降解率高达 91.5%, 明显高于纯 TiO_2 的催化活性。

3.5 磁性纳米 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的回收率

在本实验条件下, 加入甲基橙溶液中的磁性纳米 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的质量为 1g, 经过强磁分离得到

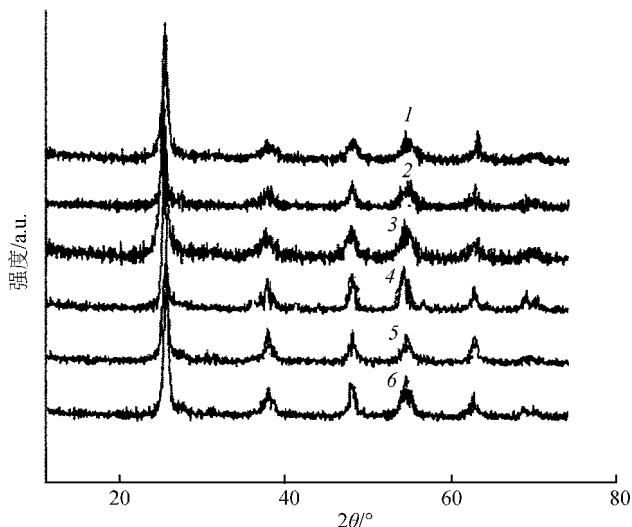


图 1 不同摩尔比例的磁性纳米 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的 XRD 图谱
曲线 1—5—— TiO_2 与 Fe_3O_4 摩尔比分别为 19:1; 9:1;
17:3; 4:1; 3:1。曲线 6——纯 TiO_2 。

的催化剂质量为 0.706g, 通过计算得到磁性纳米 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的回收率为 88.2%。

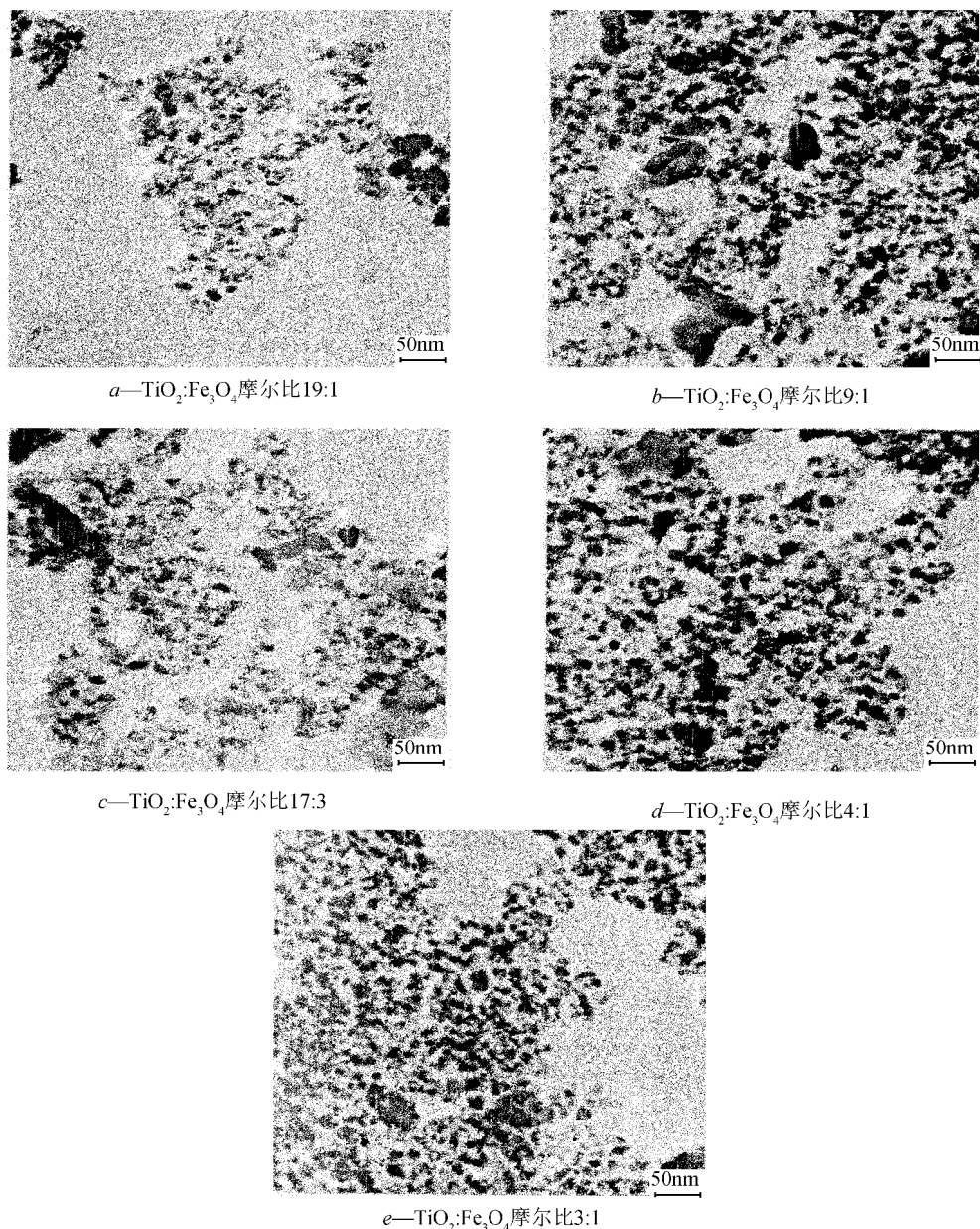
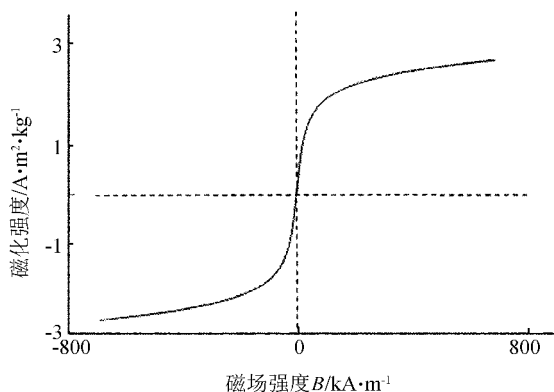
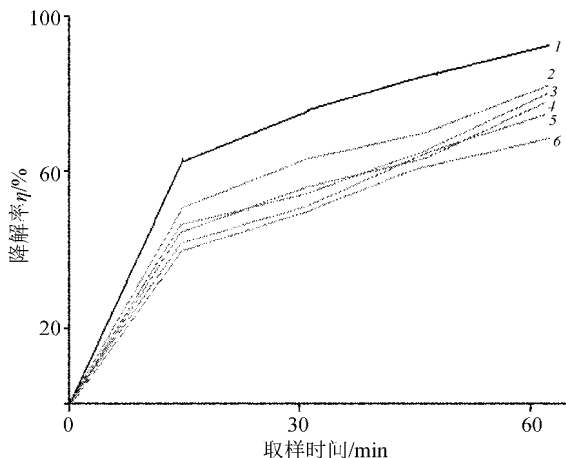


图 2 不同摩尔比例的磁性纳米 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的 TEM 图

4 结论

采用特殊液相沉淀法分两步制备的磁性纳米 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 具有壳核结构和很好的光催化活性。在日光照射下, 对甲基橙溶液的降解实验中, $\text{TiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ 为 4:1 的磁性纳米 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的光催化活性最好, 在 60min 内降解率高达 91.5%。

磁性纳米 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 表现出较好的顺磁性。在外加强磁场的作用下, 对磁性纳米 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 进行回收, 实现了光催化剂的重复利用, 在本实验条件下其回收率为 88.2%。

图 3 磁性纳米 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的 VSM 图图 4 不同摩尔比例的磁性纳米 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 对光催化降解率的影响

曲线 1—5—— TiO_2 与 Fe_3O_4 摩尔比分别为 4 : 1; 3 : 1; 17 : 3; 9 : 1; 19 : 1。曲线 6——纯 TiO_2 。

参考文献

- [1] Fujishima A H. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode[J]. *Nature*, 1972, **238**(1): 37—38.
- [2] 李志军, 王红英. 纳米二氧化钛的性质及应用进展[J]. *广州化工*, 2006, **34**(1): 23—25.
- [3] 龚家竹, 于奇志. 纳米二氧化钛的现状与发展[J]. *无机盐工业*, 2006, **38**(7): 45—50.
- [4] 温阳, 钟俊波, 徐锁洪. 纳米二氧化钛粉体的制备及对染料脱色研究[J]. *辽宁化工*, 2004, **33**(1): 18—20.
- [5] Bideau M, Ctaudel B, Dubien C *et al.* On the “Immobilization” of Titanium Dioxide in the Photocatalytic Oxidation of Spent Waters [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 1995, **91**(2): 137—144.
- [6] Mazzarino I, Piccinini P, Spinelli L. Degradation of Organic Pollutants in Water by Photochemical Reactors[J]. *Catalysis Today*, 1999, **48**(1): 315—321.
- [7] 王开明, 温传庚, 周英彦等. 纳米二氧化钛的特殊液相沉淀法制备[J]. *材料导报*, 2005, **19**(1): 77—78.

Preparation of Magnetic Nanoparticles $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ and Its Photocatalytic Activity

QIU Dong-Chao CHEN Ming-Ri HE Kai-Ji WANG Kai-Ming

(School of Science, Liaoning University of Science and Technology, Anshan, Liaoning 114051, P. R. China)

Abstract The core-shell magnetic nanoparticles $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ was prepared by special liquid-phase precipitation method with two stages, and the influence of the proportion of $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ on magnetism was discussed. The magnetic nanoparticles $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ was characterized by XRD, TEM and VSM, the photocatalytic activity of magnetic nanoparticles $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ was studied by the degradation of methyl orange under the sun, and its recyclability was counted. The magnetic nanoparticles $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ showed paramagnetism, better photocatalytic activity and higher recycle rate. When the $\text{TiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ was 4 : 1, roasted 30 min at 450°C , photo degradation rate of 20mg/L methyl orange in 60min can be up to 91.5%, which was better than pure nanoparticles TiO_2 . The magnetic 20mg/L $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ can be separated from liquid quickly under the strong outer magnetic field, and its recycle rate was 88.2%.

Key words Special Liquid-Phase Precipitation Method; Magnetism; Photocatalysis Activity