新型六方晶型磁载 **TiO**₂ 纳米粒子的 合成及其光降解性能^①

智多 陶菲菲^a 沈永淼^{20a} 沈德凤 齐陈泽^a (佳木斯大学药学院 黑龙江省佳木斯市学府街 148 号 154007) a(绍兴文理学院化学化工学院 浙江省绍兴市环城西路 508 号 312000)

摘 要 采用溶胶-凝胶法,在磁性 Fe₃O₄ 表面包覆 TiO₂,制备了一种新型六方晶型纳米 TiO₂/Fe₃O₄ 光催化复合材料。X 射线衍射(XRD),透射电镜(TEM)对材料形态结构及包覆情况的分析,显示 TiO₂ 包覆 在 Fe₃O₄ 表面,对染料废水光催化降解的模拟研究表明,该复合材料对活性深蓝染料的脱色率达 94%,是 一种便于回收、可重复使用的高效光催化剂。

关键词 六方晶型;纳米二氧化钛;磁性四氧化三铁;光催化 中图分类号: 0434.13 文献标识码: A 文章编号: 1004-8138(2011) 03-1012-04

1 引言

TiO2 半导体材料由于其具有不连续的能带结构、廉价、易得、性质稳定等特点被认为是优良的 光催化剂材料。纳米TiO2 粒子由于其粒径小(1—100nm),可以表现出明显的量子尺寸效应,比普 通TiO2 具有很高的光催化活性,成为当前最受重视和具有广阔应用前景的光催化氧化剂^{1,2]}。但纳 米TiO2 颗粒较小,做成催化剂,使用时易流失,难以回收,因此如何有效的回收二氧化钛催化剂仍 是一个很大的挑战。人们将催化剂负载在玻璃、活性炭或分子筛上以增加其分离效率,但是由于负 载的不均一性和负载不可避免的减少了比表面积而大大降低了二氧化钛的光催化效率^[3,4]。把 TiO2 包覆在磁性材料(*Y*-Fe2O3 或 Fe3O4)表面,制成磁性纳米粒子,可以用外加永久磁铁将其从废 水中吸附出来,使之与母液分离,它既有普通悬浮光催化剂的高效性,又能通过磁性顺利收集,克服 了悬浮状TiO2粉末回收困难的缺点。同时,制备过程中渗入微量的Fe³⁺能降低TiO2的禁带宽度, 提高光催化效率^[5-9]。

本文采用共沉淀法制备纳米 FeiO4 磁性粒子,再以钛酸丁酯为原料,采用溶胶-凝胶法制备了 磁载 TiO2 纳米材料,对反应条件进行了优化,通过 X 射线衍射(XRD),透射电镜(TEM)研究了复 合颗粒的形态结构及包覆情况,并通过紫外-可见分光光度计对合成的催化剂进行了光降解有机染 料的实验,发现这类催化剂对活性深蓝具有较好的降解效果,且催化剂可循环利用。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

七水硫酸亚铁(FeSO4•7H2O), 六水氯化铁(FeCl3•6H2O), 无水乙醇(C2H5OH), 十六烷基三

收稿目期?2610208131,接受目前2016mjo2Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.

① 浙江省教育厅科研计划项目(Y200805544)

② 联系人, 电话: (0575) 88345682; E-mail: sh enyongmiao@usx. edu. cn

作者简介: 沈永淼(1979一), 男, 浙江省台州市人, 副教授, 博士, 研究方向为功能材料的合成及其应用。

甲基溴化铵(CTAB),乙二醇(HOH2CCH2OH),钛酸丁酯(TEOS),以上试剂均为分析纯。实验用水为蒸馏水。

HP8453 型紫外可见光谱仪(美国 Agilent 公司); Fecnai G2 20 S-T WIN 透射电子显微镜(美国 FEI 公司,加速电压为 200kV); XRD-6000 X 射线衍射仪(Cu Kα λ= 0.15406nm); XPA-7 型光化学 反应仪(南京市胥江机械厂)。

2.2 材料的制备

称取 50mg FesO₄^[10] 置于烧瓶中,加入 20mL 无水乙醇,放入超声仪中超声,使 FesO₄颗粒充分 分散。接着称取 40mg 的 CT AB 溶入 20mL 无水乙醇,然后量取 40mL 乙二醇,均倒入上述烧瓶中。 在 65℃下机械搅拌 1h,转速:120r/min,往该溶液中滴加稀硫酸,调节 pH 3—4。再向其中加入 6mL 钛酸丁酯,滴加完毕后继续搅拌反应,向该溶液中加入 20mL 蒸馏水,持续搅拌反应 4h。反应结束 后停止搅拌,使其自然冷却过夜,对溶液进行抽滤,洗涤,最后放入烘箱 80℃下干燥,即得磁载 TiO₂ 纳米材料。

2.3 光催化反应实验

称取一定量的催化剂放入玻璃反应容器里,加入 5mL 50mg/L 活性染料溶液,超声处理后,置于暗处 30min 后,再放入 XPA-7 型光化学反应仪中,在紫外灯下照射指定的时间。接着将反应后的样品通过磁性分离,并对上层清液用紫外分光光度表征,并通过以下的方程计算其降解率。

式中: A —— 反应结束后上层清液中残留的活性深蓝在 599nm 时的吸光度; A 0 —— 未加入催化剂时的活性深蓝溶液在 599nm 时的吸光度。

3 结果与讨论

3.1 磁载 TiO2 光催化剂的表征

图 1、图 2 分别是磁载 TiO₂ 光催化剂的透射电子显微镜(TEM)和 X 射线衍射图(XRD),在 TEM 图中,颜色较深的区域对应于 Fe3O4,而较浅的区域是包裹在其外面的 TiO₂。XRD 图中,谱线 中出现在 35.20°、37.02°附近的谱峰对应于面心正方晶型四氧化三铁(Fe3O4)(JCPDF No.821533) 的(311)、(222)晶面的衍射峰,表明产物中含有 Fe3O4。谱线中出现在 15.80°、25.37°、27.25°附近的 谱峰,与六方晶型二氧化钛(TiO₂)的标准图谱(JCPDF No.33–1381)对比,这些峰值分别对应于 TiO₂ 的(211,300)、(213)、(420)晶面的衍射峰,表明产物中含有 TiO₂。也就是说,产物是 Fe3O4 和 TiO₂ 形成的复合物,其中 Fe3O4 的峰的强度较弱,主要是因为 Fe3O4 被包裹在 TiO₂ 的内部引起的。



图 1 1 磁载 TiO2 光催化剂的透射电子显微镜(TEM, onic P图 2 sh磁载 TiO2 光催化剂的 X 射线衍射图(XBD) www

3.2 光催化性能

3.2.1 样品的吸附性研究

活性深蓝的吸附率随时间的变化曲线,如图3所示。由图3可知,在暗处理超过30min,样品的吸附率趋于平衡,变化不大,吸附率均在15%左右。因此,对于活性深蓝,磁载二氧化钛达到动态吸附平衡的时间在30min左右,之后在做样品的光催化时,都先对样品进行暗处理30min。

3.2.2 光催化反应时间的影响

为了考察反应时间对活性深蓝降解率的影响,在其他条件不变的情况下,考察催化剂的量为 3、5、7mg时不同光照射时间下的降解率,结果如图4所示。

从图 4 中,可以看到加入 3mg 样品后,活性深蓝的降解率随着时间的增加而增加,当反应时间为 10min 时基本达到平衡,最大降解率不到 80%。加入 5mg 样品后,10min 之后趋于平衡,其降解 率为 94%。当加入 7mg 催化剂时,其降解率在 8min 后趋于平衡,降解率达到 95%。活性深蓝的降 解率随着催化剂加入量的增加,光降解达到稳定的时间缩短,综合考虑选取的条件为催化剂 5mg,反应时间为 10min。



3.2.3 活性深蓝溶液 pH 的影响

为了考察溶液 pH的影响,用 HCl溶液调节活性深蓝溶液的 pH 值。测定 10min 下 pH 值分别为 0.00、0.50、1.00、1.50、3.00、4.00、5.00 以及中性溶液 pH 为 6.82 时 5mL 50mg/L 的活性深蓝溶液中该产品的光催化效果,如图 5 所示, pH 值的变化对降解率有影响,但不是太大, pH 从酸性到中性范围内降解率均在 93% 以上,由此得出所合成的磁载二氧化钛可以直接应用于工业废水。

3.2.4 磁载 TiO2 光催 化活性深蓝重复使用率

将催化剂通过简单的洗涤干燥之后进行重复利用,如图6所示,在循环使用3次后其催化降解 率并无明显变化,重复使用6次后的降解率仍可达到83%,通过磁分离实现了催化剂下回收再利 用。

4 结论

用溶胶-凝胶法得到一种新型的六方晶型磁载二氧化钛纳米粒子,降解实验发现,在近中性的活性深蓝溶液中,加入 5mg 的催化剂在 10m in 内就可以达到 94% 的降解率,且催化剂可以通过简单的磁性分离,重复使用 3 你以上。urnal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.c





参考文献

- [1] Linsebigler A L, Lu G Q, Yates J T. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces-Principles, M echanisms, and Selected Results[J]. Chem. Rev., 1995, 95(3): 735-758.
- [2] Li H X, Bian Z F, Zhu J et al. Mesoporous Titania Spheres with Tunable Chamber Stucture and Enhanced Photocatalytic Activity
 [J]. J. A m. Chem. Soc. , 2007, 129(27): 8406-8407.
- [3] Anandan S, Yoon M J. Photocatalytic Activities of the Nano-Sized TiO₂-Supported on Y-Zeolites[J]. J. Photochem. Photobiol. C. Photochem. Rev., 2003, 4(1): 5-18.
- [4] 武正簧, 刘捷. 用 CVD 法在活性炭上镀二氧化钛薄膜光催化降解酸性品红[J]. 光谱实验室, 2007, 24(5): 855-859.
- [5] Wu J C, Chen C. A Visible-Light Response Vanadium-Doped Titania Nanocatalyst by Sol-Gel Method[J]. J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry, 2004, 163(3): 509-515.
- [6] 李鸿,朱宝林,郑修成等. 包覆型磁性二氧化钛的制备及其光催化性能的研究[J]. 分子催化, 2006, 20(5): 429-434.
- [7] 李和平, 王宙东, 邹贵荣. 磁性二氧化钛纳米粒子的制备及其光催化性能[J]. 分子催化, 2008, 22(6): 555-560.
- [8] Liu J, Qiao S Z, Hartono S B et al. Monodisperse Yolk-Shell Nanoparticles with a Hierarchical Porous Structure for Delivery Vehicles and Nanoreactors[J]. A ngew. Chem. Int. Ed., 2010, 49(1): 1-6.
- [9] 陈金媛, 彭图治. 磁性纳米 TiO2/Fe3O4 光催化复合材料的制备及性能[J]. 化学学报, 2006, 62(20): 2093-2097.
- [10] Ge J P, Hu Y X, Biasini M et al. Superparamagnetic Magnetite Colloidal Nanocrystal Clusters[J]. Angew. Chem., 2007, 119(23): 4420-4423.

Preparation and Light Degradation Properties of a Novel Hexagonal Crystal Magnetic–Nanometer Titanium Dioxide

ZHI Duo TAO Fei-Fei^a SHEN Yong-Miao^a SHEN De-Feng QI Chen-Ze^a

(College of Pharmacy, Jiamusi University, Jiamusi, Heilongj iang 154007, P. R. China)

a (Department of Chemistry and Chemical Engnieering, Shaoxing University, Shaoxing, Zhejiang 312000, P. R. China)

Abstract A novel magnetic-nanometer TiO_2/Fe_3O_4 photocatalyst composite was prepared. The photoactive TiO_2 was deposited onto the surface of magnetic Fe_3O_4 cores by a sol-gel coating technique. The morphological structure and cladding condition of the photocatalyst particles were characterized by XRD and TEM, TiO_2 cladding surface of Fe_3O_4 was showed. The photocatalysis degradation of dye waste water was simulated, that showed the photocatalyst composite had decoloration of 94% on active deep blue dye. The photocatalyst is easy to recovery, reusable and highly effective.

Key words China Academic Lournal Electronic Publishing House, All rights reserved. http://www.c