

磁性负载型光催化材料 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$
的制备、改性及表征

陈明洁^{1,2}, 李学光¹, 白 路²

(1 华南农业大学 理学院, 广东 广州 510642;

2 中山大学 物理科学与工程技术学院, 太阳能系统研究所, 广东 广州 510006)

摘要:采用溶胶-凝胶法制备核-壳结构的 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 负载型光催化剂, 并对其进行中间层改性, 制备出 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 光催化材料. 研究了 pH 等制备条件对 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 材料光催化性能的影响, 并对比了改性前后降解甲基橙的光催化性能, 通过 X 射线衍射仪 (XRD)、红外光谱仪 (FT-IR)、振动样品磁强计 (VSM) 和透射电子显微镜 (TEM) 对改性前后颗粒的磁性能、晶相和形貌进行了表征. 研究表明: 磁性负载光催化剂 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 和 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 均为超顺磁性, 且光催化性能较高, 在 1 h 内甲基橙脱色率达 90% 以上, 其降解反应均属于一级动力学反应; SiO_2 中间层的引入可显著提高材料的饱和磁化强度、光催化速率和循环使用的光催化活性.

关键词: Fe_3O_4 ; TiO_2 ; SiO_2 ; 磁性; 光催化剂
中图分类号: O643 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-411X(2012)03-0411-06

Preparation, Modification and Characterization of Titania-Coated
Magnetic Photocatalyst $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$

CHEN Ming-jie^{1,2}, LI Xue-guang¹, BAI Lu²

(1 College of Sciences, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China;

2 Institute for Solar Energy Systems, School of Physics and Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Core-shell photocatalyst $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ particles were prepared by sol-gel technique. Intermediate SiO_2 was then added to form the catalyst $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$. The photocatalytic activities of the catalysts were investigated by changing the preparation conditions such as pH and the ratio of Fe_3O_4 and TiO_2 . The magnetic properties, crystal phase and morphology of the particles were characterized by XRD, FT-IR, VSM and TEM. The result showed that both $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ and $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ photocatalyst had superparamagnetic property and relatively high photocatalytic activity. Decolourization rates of methyl-orange were up to 90% in 1 h and the photocatalytic degradation of $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ and $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ belonged to first order kinetic reactions. The introduction of SiO_2 layer had a significant effect on improving saturated magnetization, photocatalytic rate and recycling photocatalytic activity.

Key words: Fe_3O_4 ; TiO_2 ; SiO_2 ; magnetic; photocatalyst

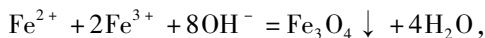
纳米 TiO_2 具有无毒、高效、洁净、性能稳定等突出特点, 在净化空气、降解农药残留、染料敏化太阳能电池等许多领域都具有广泛的应用前景^[1]. 特别是在光催化处理废水的应用中, 由于性能好而在研

究中倍受关注,但在具体应用过程中,悬浮态的纳米 TiO_2 颗粒细小,不易被传统的分离方法所回收(如絮凝、沉淀等)^[2]、重复利用率低且排出液易产生二次污染^[3-4],因而严重限制了其应用推广. 目前文献报道解决这一问题主要有几种方法:在载体上镀膜、无基底(自支撑)的整体薄膜、分级微纳结构和磁性负载等. 在载体上镀膜方式是将 TiO_2 负载于载体表面或者内嵌于载体中,制备成光催化复合膜,有研究采用硅胶^[5]、活性炭^[6]、氧化铝^[7]、氧化锆^[8]等多孔材料作为载体,但该方法制备工艺复杂,且往往导致 TiO_2 比表面积大大降低,同时载体的吸光也会造成光催化活性下降. 无基底的整体薄膜是采用包括阳极氧化法、水热法及传统溶胶-凝胶法等制备出 TiO_2 的整体薄膜,如 TiO_2 纳米线、纳米管阵列组成的薄膜,因具有很高的比表面积,比载体上的 TiO_2 薄膜具有更好的光催化效率. 然而,上述提到的一维 TiO_2 纳米阵列一般是在基底上(如 Ti 箔、TCO 玻璃或是硅基底)先进行薄膜制备^[9-12],再用物理或化学方法从基底上剥离,常常会造成薄膜的破碎. TiO_2 分级微纳结构则是同时具有纳米尺度和微米尺度对应的特征和性能,在纳米尺度上可以提高催化剂的比表面积,有利于在光催化反应过程中光子的捕获,而在微米尺度上作为一个整体相对于纯纳米材料易于沉降分离,有利于回收^[13-14]. 此外,还有一种非常有前景的方法是采用磁性负载光催化材料,以超顺磁性材料作为载体,把 TiO_2 包覆在其外面,利用磁场进行分离回收,从而解决 TiO_2 光催化材料回收的问题. 相比于前面描述的方法,这种磁性负载型的 TiO_2 材料制备上简单、回收工艺更为简便,将有利于实现光催化技术在实际工业废水处理中的规模化应用. 本论文用化学共沉淀法合成的磁性纳米 Fe_3O_4 作为磁核,通过溶胶-凝胶法,在没有氮气的保护下合成了 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性光催化剂,研究了制备条件对材料磁性能和光催化性能的影响,并通过引入中间层改性制备 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 光催化剂,研究了 2 种材料的光催化反应动力学,并进行表征.

1 试验方法

1.1 化学共沉淀法制备 Fe_3O_4 纳米磁性颗粒

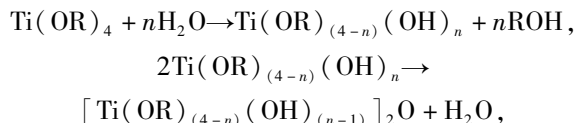
在室温下将 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 按一定的物质的量比溶于蒸馏水中,氨水作为沉淀剂,在 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行化学共沉淀反应,反应如下^[15]:



反应结束后磁力沉降,倒出上层清液,先用蒸馏水洗涤产品 3 次,再用稀盐酸洗到中性后,抽滤,将 Fe_3O_4 颗粒放入烘箱中, $40\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干,备用.

1.2 溶胶-凝胶法负载 TiO_2

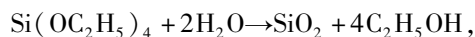
准确称量一定量 Fe_3O_4 颗粒于三口瓶中,加入无水乙醇,以钛酸丁酯作为前驱体,具体制备过程见文献^[16],在 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 下搅拌,发生如下反应:



生成的 TiO_2 直接包裹在 Fe_3O_4 颗粒表面,然后放入烘箱中 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥,研细,在马弗炉中 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 2 h,制得磁性负载型光催化材料 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$.

1.3 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 光催化材料制备

SiO_2 由于其热稳定性、化学不活泼性和具有较高的表面积,而成为最普遍的一种催化剂支撑材料^[17]. 本文将 SiO_2 作为中间层,制备 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 光催化材料. 准确称量一定量 Fe_3O_4 颗粒于三口瓶中,加入无水乙醇,以正硅酸乙酯为前驱体,滴入氨水和乙醇的混合液,滴加完毕后继续反应 1.5 h,反应如下^[18]:



生成的颗粒清洗后, $40\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干,制得 $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米材料. 然后参照 1.2 的方法负载 TiO_2 ,制备出 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米光催化材料.

1.4 表征方法

使用 AVATAR FT-IR360 型红外光谱仪 (FT-IR) 测定样品的红外吸收光谱;使用 TECNAI G² 12 型透射电子显微镜 (TEM) 观测样品颗粒的形貌特征及其显微结构;使用 XD-2 型 X 射线衍射仪 (XRD) 测定样品的晶型和晶粒尺寸;使用 7404 型振动样品磁强计 (VSM) 测定材料的磁性能.

1.5 光催化活性评价

光催化反应在自制反应器中进行,以 20 W 紫外灯 ($\lambda > 254\text{ nm}$) 为光源,催化材料以 0.032 g (1.6 g/L) 的剂量加入到 10 mg/L 的 20 mL 甲基橙溶液中,置于敞口烧杯中,搅拌使催化剂悬浮,1 h 后磁力沉淀,取上清液采用 721 分光光度计测其 $D_{462\text{ nm}}$,计算脱色率 (η)^[19]: $\eta = (D_0 - D_t)/D_0 \times 100\%$,式中: D_0 和 D_t 分别为甲基橙原液和降解时间 t 后的 $D_{462\text{ nm}}$. 用脱色率表征材料的光催化活性. 光催化材料循环试验中,将样品磁力沉降,蒸馏水冲洗后再次加入到 10 mg/L 的 20 mL 甲基橙溶液中,经紫外灯照射 1 h 后再次磁力沉淀,测定循环使用的光催化活性.

2 结果与分析

2.1 pH 对 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 光催化性能的影响

调节负载 TiO_2 时的 pH, 制备 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 光催化材料, 并进行光催化降解试验, 1 h 后的脱色率结果见图 1。从图 1 看出, 当 $\text{pH} = 1$ 或 2 时, 甲基橙脱色率均在 95% 左右, 即得到的 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 光催化活性很高。这是因为在该 pH 范围内, 钛酸丁酯水解速度合适, 生成的纳米级 TiO_2 包裹在 Fe_3O_4 上的量多而且均匀, 因而脱色率高; pH 过高, 钛酸丁酯水解慢而且水解不完全, Fe_3O_4 上包裹的 TiO_2 的量过少, 导致脱色率的下降。

虽然当 $\text{pH} = 2$ 时 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的光催化率最高, 但水解反应时间较长, 而 $\text{pH} = 1$ 的条件下, 钛酸丁酯完全水解仅需 1~2 h, 因此下面的材料都是在 pH 为 1 时制备。

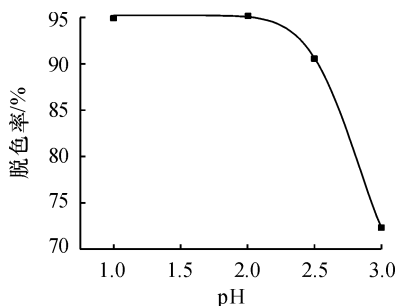


图 1 pH 对 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 材料光催化性能的影响

Fig. 1 Relationship between photocatalytic activity and pH on $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$

2.2 负载比例对 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 光催化性能的影响

分别在 Fe_3O_4 与 TiO_2 物质的量比为 1:1、1:5、1:10、1:20 和 1:30 的条件下制备 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 光催化材料, 并进行光催化降解试验。从图 2 中可以看出 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的光催化性能并非随着 TiO_2 量的增加而一直增大, 而是在 $n(\text{Fe}_3\text{O}_4):n(\text{TiO}_2)$ 为 1:20 时出现最大脱色率 (94%)。这是因为当形成核壳结构而 TiO_2 的壳层厚度在一定范围内时, 核中 Fe^{3+} 的掺入形成了氧空位-点缺陷, 当这些缺陷处于表面时, 它既是表面的吸附活性位, 又是光生电子的捕获中心; 当它处于内部时, 它可以使光生电荷分离。因此, 这种空位的形成对催化剂的活性起促进作用^[20]。但是当表面包裹的 TiO_2 过多时, 产生过量的 h^+ 与 e^- 复合, 形成的复合带影响了氢氧自由基的形成, 降低了对光的利用率, 导致催化降解效率 (脱色率) 下降, 同时 TiO_2 浓度过高时, 颗粒在水中碰撞的机会大大增

加, 颗粒团聚使尺寸增大, 也导致脱色率下降^[21]。

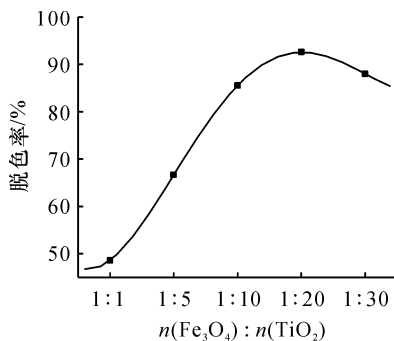


图 2 不同 Fe_3O_4 与 TiO_2 物质的量比对 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 材料光催化性能的影响

Fig. 2 Relationship between photocatalytic activity and the amount ratio of substance Fe_3O_4 to TiO_2 on $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$

2.3 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 和 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的光催化性能比较

测定改性前后的材料在不同时间下的脱色率, (图 3), 从图 3 中可以看出, 2 种材料在 1 h 的脱色率均达到 90% 以上。 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 光催化材料的催化速率明显高于 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 材料, 这与文献^[21]的结论一致。这是因为无定形中间层 SiO_2 的结构有利于增加比表面积^[22], 使负载 TiO_2 能力大大增强, 同时由于磁核在紫外区或可见光区的强吸光性^[23], SiO_2 绝缘中间层的引入不仅可阻止这种负面效应, 而且可避免电子反应、光溶解反应, 并阻止热处理过程中磁核被氧化, 还可增大 TiO_2 与基体的附着力, 增加循环使用时催化剂的脱色率^[24]。由图 4 可知, 在 3 次使用之后, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 光催化材料的脱色率仍然在 70% 以上, 而 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的脱色率仅有 40% 左右, 原因是 Fe_3O_4 与 TiO_2 的直接接触导致了电子反应的发生, 从而产生了光溶解现象, 降低了光催化活性。

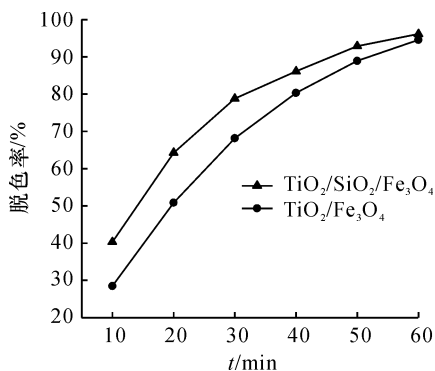


图 3 2 种纳米光催化材料的光催化性能

Fig. 3 Photocatalytic activity of two samples

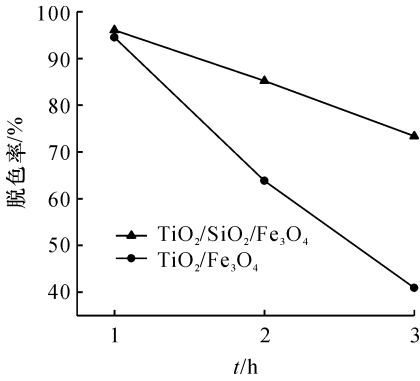


图 4 2 种纳米光催化材料循环使用后的光催化活性
Fig. 4 The recycling photocatalytic activity of two samples

将 2 种磁性负载光催化材料降解甲基橙反应的 $\ln(c/c^0)$ 随时间 t 的关系拟和后,如图 5 所示. 由图 5 可以看出,2 种材料的降解反应都属于一级动力学反应,满足 $\ln(c/c^0) - t$ 成线性关系, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 和 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的反应速率常数(K)分别为 0.048 86 和 0.046 29 min^{-1} ,相关系数(R)分别为 0.997 36 和 0.997 11.

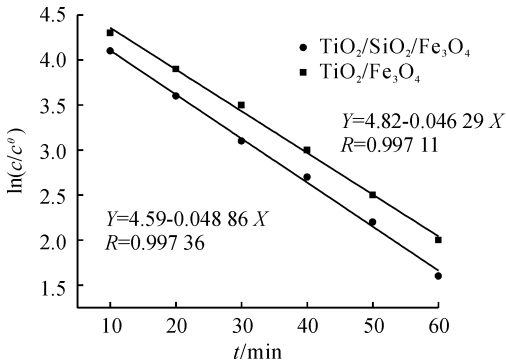


图 5 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 和 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 降解甲基橙的速率曲线
Fig. 5 The degradation rate curves of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ and $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ samples

2.4 磁性负载光催化材料的红外光谱分析

由图 6 中谱图 a 可以看出,578 cm^{-1} 处有较强的吸收峰,对应着 Fe_3O_4 中铁氧键 ($\text{Fe}-\text{O}$) 的特征峰;在 700 cm^{-1} 左右无吸收峰,可知无亚铁氧键的特征吸收峰,即没有 Fe_2O_3 ;3 399 cm^{-1} 左右处的吸收峰是 $-\text{OH}$ 伸缩振动产生的,1 631 cm^{-1} 是 $-\text{OH}$ 的弯曲振动引起的;3 130 cm^{-1} 是 $-\text{NH}$ 伸缩振动产生的,1 402 cm^{-1} 是它的弯曲振动,应该是残留的氨水引起的.

由图 6 中谱图 b 可以看出,同样有残留水和氨水的吸收峰. 576 cm^{-1} 处为 $\text{Ti}-\text{O}$ 的吸收峰,与 Fe_3O_4 中 $\text{Fe}-\text{O}$ 的特征峰重叠在一起,吸收峰明显增强,证明了 TiO_2 的存在.

由图 6 中谱图 c 的 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 红外吸收光谱可知,1 100 cm^{-1} 处的吸收峰是 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键的反对称伸缩振动,在 798 cm^{-1} 附近的吸收峰是 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键的对称伸缩振动^[25],467 cm^{-1} 处的吸收峰对应于 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键的弯曲振动,946 cm^{-1} 附近的吸收峰则归属于 $\text{Si}-\text{O}$ 键的对称伸缩. 576 cm^{-1} 也有 $\text{Ti}-\text{O}$ 对应的吸收峰.

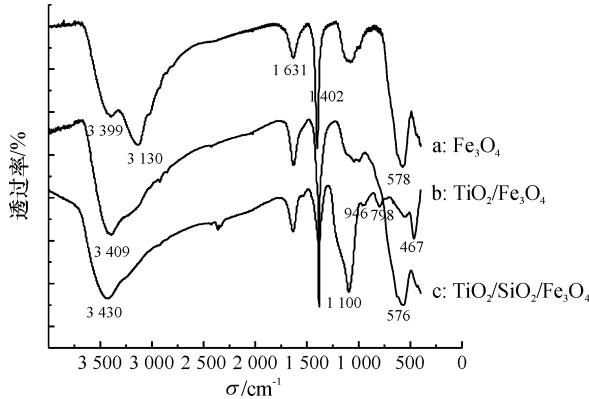


图 6 Fe_3O_4 、 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 和 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 红外光谱图
Fig. 6 The IR spectra of Fe_3O_4 、 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ and $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ samples

2.5 磁性负载光催化材料 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的 XRD 分析

对制备条件是 $\text{pH} = 1$, 反应温度为 35 $^{\circ}\text{C}$, $n(\text{TiO}_2):n(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 20:1$, 反应时间 1.5 h, 450 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧 2 h 的材料进行 XRD 分析,结果见图 7. 衍射峰出现在 2θ 为 30.15 $^{\circ}$ 、35.45 $^{\circ}$ 、43.08 $^{\circ}$ 、57.01 $^{\circ}$ 和 62.60 $^{\circ}$ 处,分别对应立方相 Fe_3O_4 的 (220)、(311)、(400)、(511) 和 (440) 晶面,与标准谱图对比相差不大,且红外图谱中有对应的 $\text{Fe}-\text{O}$ 的特征峰出现,说明 Fe_3O_4 相的存在. 2θ 在 25.28 $^{\circ}$ 、37.85 $^{\circ}$ 、48.52 $^{\circ}$ 、53.70 $^{\circ}$ 和 55.09 $^{\circ}$ 处,分别对应锐钛矿型 TiO_2 的 (101)、(004)、(200)、(105) 和 (211) 晶面,同时红外图谱中 $\text{Ti}-\text{O}$ 的吸收峰的出现,说明了 TiO_2 相的存在.

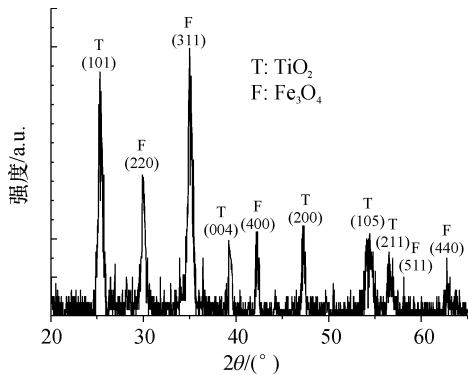
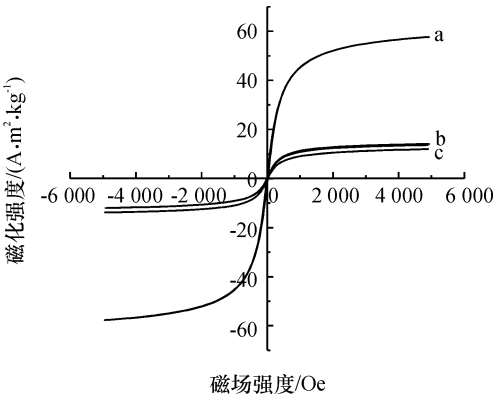


图 7 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的 XRD 谱图
Fig. 7 XRD pattern of $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ sample

2.6 磁性负载光催化材料的磁性能

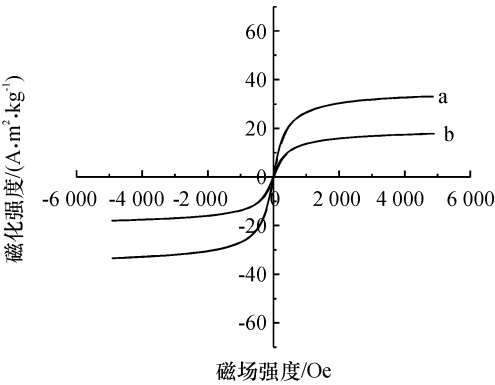
由图8磁滞回线可以看出, Fe_3O_4 的饱和磁化强度约为 $60 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, 而 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米光催化材料煅烧前的饱和磁化强度约为 $14 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, 煅烧后约为 $12 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, 包裹前后的材料都是超顺磁性. 煅烧后饱和磁化强度进一步下降, 可能是因为少量的 Fe_3O_4 被氧化为 Fe_2O_3 . 使用3次后磁力沉淀, 回收率仍达到85.6%.



a: Fe_3O_4 ; b: $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 煅烧前; c: $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 煅烧后.

图8 Fe_3O_4 和 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 450 °C 煅烧前、后的磁滞回线
Fig. 8 Magnetization curves of Fe_3O_4 and $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ samples calcine

由图9可以看出, 有 SiO_2 中间层改性的 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 光催化材料在煅烧前的饱和磁化强度约为 $34 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, 比煅烧前 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的 $14 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ 还高, 原因是中间层的加入使得材料的颗粒增大, 纳米颗粒的量子尺寸效应减少所致的. 而煅烧后 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的饱和磁化强度约为 $18 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$, 在负载量增大的情况下仍然有一些提高, 原因是 SiO_2 中间层能够一定程度上防止 Fe_3O_4 的氧化.



a: 煅烧前; b: 煅烧后.

图9 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 煅烧前、后磁滞回线
Fig. 9 Magnetization curves of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ samples calcine

从图8、9可以看出, 2种负载光催化剂不仅具有良好的磁学性能, 而且都是超顺磁性, 在磁场中易磁

化, 这为通过外加磁场进行分离和回收提供了条件.

2.7 磁性负载光催化材料的 TEM 分析

图10是 Fe_3O_4 颗粒的TEM图, 颗粒呈球状, 大小均匀, 颜色比较深, 发黑的地方是由于颗粒层叠在一起. 从图11中可以看出, 制备出的 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 溶胶中颗粒分散的非常均匀, 大小在20 nm左右. 外面浅色的一层为 TiO_2 , 里面深色的为 Fe_3O_4 , 因而整个TEM图比图10颜色偏浅, 说明 TiO_2 包覆在了 Fe_3O_4 的表面, 形成了核壳式的结构, 但是也有一部分 TiO_2 没有包覆在 Fe_3O_4 表面, 在保证一定光催化活性的

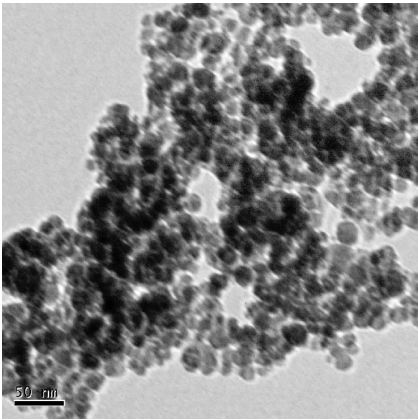


图10 Fe_3O_4 颗粒的TEM图

Fig. 10 TEM images of Fe_3O_4 nanoparticles

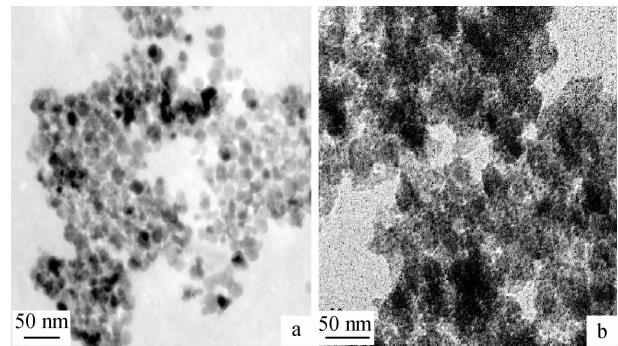


图11 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 颗粒(a)和 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 颗粒(b)的TEM图

Fig. 11 TEM images of $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (a) and $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (b) nanoparticles

前提下, 为了提高磁回收率, 可以适当加大 Fe_3O_4 的加入量或是增加包裹的反应时间. 而制备 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 光催化材料的尺寸在35 nm左右, SiO_2 的负载量非常大, TiO_2 与 SiO_2 颜色相近, 不能明显的区分. 与 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米光催化材料的TEM对比, 并不是均匀的球形, 分散得不够理想.

3 结论

采用化学共沉淀法和溶胶-凝胶法制备磁性负载 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 光催化材料, 实现了以磁性材料

Fe_3O_4 为核,将纳米 TiO_2 包覆在其外部的核壳式结构,该复合材料具有纳米尺寸及超顺磁性,满足了磁性分离回收的条件,材料具有较高的光催化脱色率,1 h 内对甲基橙脱色率达 94.53%,3 次使用后的磁性回收效率达 85.6%.

引入 SiO_2 中间层对 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 光催化材料进行改性后,显著提高了材料的饱和磁化强度和脱色速率,且使用多次后脱色率仍然在 70% 以上,改性前、后的材料对甲基橙降解反应都属于一级动力学反应.

参考文献:

- [1] 卢晓平,戴文新,王绪绪. 纳米 TiO_2 的负载化及其在环境光催化中的应用[J]. 应用化学, 2004, 21(11): 1087-1092.
- [2] AUGUGLIARO V, LITTER M, PALMISANO L, et al. The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: A tool for improving the photoprocess performance[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology: C: Photochemistry Reviews, 2006, 7(4): 127-144.
- [3] PELTON R, GENG Xing-lian, BROOK M. Photocatalytic paper from colloidal TiO_2 ——fact or fantasy[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2006, 127(1): 43-53.
- [4] SENTHILKUMAAR S, PORKODI K, VIDYALAKSHMI R. Photodegradation of a textile dye catalyzed by sol-gel derived nanocrystalline TiO_2 via ultrasonic irradiation[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology: A: Chemistry, 2005, 170(3): 225-232.
- [5] BELLARDITA M, ADDAMO M, DI PAOLA A, et al. Photocatalytic activity of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ systems[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 174(1/2/3): 707-713.
- [6] 郭延红. 活性炭负载 TiO_2 光催化降解水中苯酚的研究[J]. 工业催化, 2006, 14(6): 42-45.
- [7] MA Ning, FAN Xin-fei, XIE Quan, et al. Ag- TiO_2 /HAP/ Al_2O_3 bioceramic composite membrane: Fabrication, characterization and bactericidal activity[J]. Journal of Membrane Science, 2009, 336(1/2): 109-117.
- [8] CISTON S, LUEPTOW R M, GRAY K A. Controlling biofilm growth using reactive ceramic ultrafiltration membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2009, 342(1/2): 263-268.
- [9] PRAKASAM H E, SHANKAR K, PAULOSE M, et al. A new benchmark for TiO_2 nanotube array growth by anodization[J]. The Journal of Physical Chemistry: C, 2007, 111(20): 7235-7241.
- [10] WANG Jun, LIN Zhi-qun. Freestanding TiO_2 nanotube arrays with ultrahigh aspect ratio via electrochemical anodization[J]. Chemistry of Materials, 2008, 20(4): 1257-1261.
- [11] ALBU S P, GHICOV A, MACAK J M, et al. Self-organized, free-standing TiO_2 nanotube membrane for flow-through photocatalytic applications[J]. Nano Letters, 2007, 7(5): 1286-1289.
- [12] WANG Wen-li, LIN Hong, LI Ji-bao, et al. Formation of titania nanoarrays by hydrothermal reaction and their application in photovoltaic cells[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2008, 91(2): 628-631.
- [13] LI Xiao-yun, CHEN Li-hua, LI Yu, et al. Self-generated hierarchically porous titania with high surface area: Photocatalytic activity enhancement by macrochannel structure[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2012, 368(1): 128-138.
- [14] ZHENG Zhao-ke, HUANG Bai-biao, LU Ji-bao, et al. Hierarchical TiO_2 microspheres: synergetic effect of {001} and {101} facets for enhanced photocatalytic activity[J]. Chemistry: A European Journal, 2011, 17(52): 15032-15038.
- [15] 陈明洁, 张汉昌, 关志荣. 化学共沉淀法制备 Fe_3O_4 纳米颗粒的结构和磁性能研究[J]. 材料导报, 2008, 22(专辑 XII): 94-96.
- [16] 寇生中, 胡聪丽. 纳米光催化剂 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的制备及表征[J]. 应用化工, 2008, 37(1): 67-73.
- [17] WANG Li-yan, WANG Hong-xia, WANG Ai-jie, et al. Surface modification of a magnetic SiO_2 support and immobilization of a nano- TiO_2 photocatalyst on it[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2009, 30(9): 939-944.
- [18] 刘晓林, 张伟清, 唐永兴, 等. 溶胶—凝胶工艺提拉法制备二氧化硅增透膜[J]. 光子学报, 1998, 27(1): 29-33.
- [19] 方世杰, 徐明霞, 黄卫友, 等. 纳米 TiO_2 光催化降解甲基橙[J]. 硅酸盐学报, 2001, 29(5): 439-442.
- [20] 苏碧桃, 张彰, 郑坚, 等. Fe^{3+} 掺杂的 TiO_2 纳米复合粒子的合成及表征[J]. 化学学报, 2002, 60(11): 1936-1940.
- [21] GAD-ALLAH T A, SHIGERU K, SATOKAWA S, et al. Role of core diameter and silica content in photocatalytic activity of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ composite[J]. Solid State Sciences, 2007, 9(8): 737-743.
- [22] LEE S W, DRWIEGA J, MAZYCK D, et al. Synthesis and characterization of hard magnetic composite photocatalyst Barium ferrite/ silica/ titania[J]. Materials Chemistry and Physics, 2006, 96(2/3): 483-488.
- [23] GAO Yuan, CHEN Bao-hua, LI Hu-lin, et al. Preparation and characterization of a magnetically separated photocatalyst and its catalytic properties[J]. Materials Chemistry and Physics, 2003, 80(1): 348-355.
- [24] 高俊宁, 黄英, 黄飞, 等. 核壳型磁载二氧化钛光催化剂研究进展[J]. 材料导报, 2007, 21(6): 119-123.
- [25] 包淑娟, 张校刚, 刘献明, 等. $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的制备及其光催化性能[J]. 应用化学, 2004, 21(3): 261-265.

【责任编辑 李晓卉】