

磁性纳米 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 光催化复合材料的制备及性能

陈金媛^{a, b} 彭图治^{*, a}

(^a 浙江大学化学系 西溪校区 杭州 310028)

(^b 浙江工业大学职业技术学院 杭州 310014)

摘要 采用溶胶-凝胶法,在磁性 Fe_3O_4 表面包覆 TiO_2 ,制备了一种新型纳米 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 光催化复合材料. XRD, TEM 对材料形态结构及包覆情况的分析,显示 TiO_2 包覆在 Fe_3O_4 表面,形成平均尺寸为 35 ~ 50 nm 的复合结构;UV-vis 吸收曲线表明,复合材料对光的吸收出现红移,吸收强度增大;对染料废水光催化降解的模拟研究表明,该复合材料对活性艳红染料的脱色率达 100 %,是一种便于回收、可重复使用的高效光催化剂.

关键词 纳米 TiO_2 , 磁性 Fe_3O_4 , 复合材料, 光催化

Preparation and Properties of a Magnetic-nanometer $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ Composite Photocatalyst

CHEN, Jin-Yuan^{a, b} PENG, Tu-Zhi^{*, a}

(^a Department of Chemistry, Xixi Campus, Zhejiang University, Hangzhou 310028)

(^b School of Vocational and Technique, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014)

Abstract A novel magnetic-nanometer titanium dioxide/ferriferous oxide ($\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$) composite photocatalyst was prepared. The photoactive TiO_2 was deposited onto the surface of magnetic Fe_3O_4 cores using a sol-gel coating technique. The morphological structure of the photocatalyst particles was characterized by XRD and TEM analysis. The nanometer- TiO_2 disperses uniformly and enwraps the Fe_3O_4 magnetic cores to form composite particles with a size of 30 ~ 50 nm. The photocatalyst shows properties of absorptive wavelength red-shift and absorbance increase. The new composite photocatalyst is a highly effective decoloring agent in wastewater with a dyestuff of active bright red, which can be recovered and reused.

Key words nanometer- TiO_2 , magnetic Fe_3O_4 , composite material, photo-catalysis

纳米 TiO_2 无毒、性能稳定,具有抗化学和光腐蚀、光催化活性高、对水污染中有机物降解无选择性、矿化彻底、无二次污染等优点,是当前最受重视和具有广阔应用前景的光催化氧化剂^[1~7]. 但纳米 TiO_2 颗粒较小,做成催化剂,使用时易流失,难以回收;若制成催化膜则存在很多技术和经济上的问题^[3]. Fe_3O_4 是一种磁性材料,可被磁铁吸附,把 TiO_2 包覆在 Fe_3O_4 表面,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. 同时,制备过程中渗入微量的 Fe^{3+} 能降低 TiO_2 的禁带宽度,使吸收波长范围扩展至可见光区域^[8,9],提高光催化效率. Watson 等^[10~14] 分别用液相沉积

法、等离子体溅射法、超声波合成法制备了 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$, $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$ 磁性复合材料,并研究了高温处理磁性复合材料对 TiO_2 相转移和光催化活性的影响.

根据上述设想,本文以纳米磁性 Fe_3O_4 为基体,再以钛酸丁酯为原料,采用溶胶-凝胶法制备了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 光催化材料,对反应条件进行了优化. 同时通过 UV-vis, X 射线衍射 (XRD), 透射电镜 (TEM) 等研究了复合颗粒的形态结构及包覆情况,并对产品进行了模拟染料废水脱色实验,寻求能用于降解水污染中有机物、便于回收使用的高效光催化剂.

* E-mail: tzp@zju.edu.cn

Received March 11, 2004; revised and accepted June 16, 2004.

国家自然科学基金 (No. 20275034) 和浙江省分析测试基金 (No. 03051) 资助项目.

1 实验部分

1.1 仪器

采用 U-3400 紫外分光光度计(日立)测定吸收光谱. GGZ-300W 中压汞灯(主波长 365 nm, 上海亚明灯泡厂, 光降解试验距离为 20 cm.) 用于光降解辐射. 日本 RIGAKU (D/MAX2550PC) X 射线衍射仪、日本 JEM-2010 (HR) 透射电镜、PPMS-9T (quantum design) 物理特性测试仪用于本实验.

1.2 试剂

钛酸丁酯、聚乙二醇为化学纯, 无水乙醇、氯化亚铁、硝酸、氢氧化钠均为分析纯, 水为去离子水.

1.3 复合材料制备

先按文献[15]制得一定量 Fe_3O_4 磁流体(A), 同时取一定量钛酸丁酯溶于一定量无水乙醇及 1 mol/L HNO_3 溶液中制得透明溶胶(B), 在不断搅拌下, 把溶胶(B)滴加入 Fe_3O_4 磁流体(A)中, 并调节溶液 pH 值, 控制反应温度, 反应一定时间后, 合成产物经磁力分离, 并用去离子水洗涤(除去聚乙二醇及其它游离的离子), 再用无水乙醇清洗数次后, 磁力分离. 将产物在室温下自然干燥即得磁性复合材料.

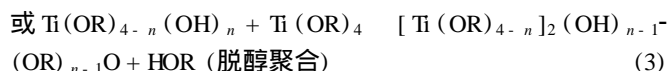
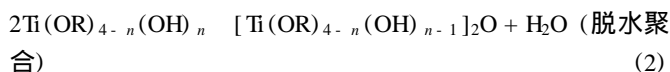
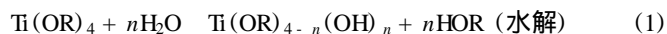
1.4 光照实验设计与操作工艺

活性艳红模拟染料废水与一定量磁性复合材料在烧杯中搅拌成悬浮液置于恒温槽内, 高压汞灯或太阳光分别照射悬浮液 1 和 3 h 后, 取出反应液进行分离, 吸取一定量的清液直接于 $\lambda_{\text{max}} = 540 \text{ nm}$ 处测其吸光度, 再根据光照前、后的吸光度求其脱色率.

2 结果与讨论

2.1 反应溶液 pH 对材料合成过程的影响

钛酸丁酯遇水易发生水解与聚合反应, 其反应式为:



酸度增加, 胶粒表面双电层中 $[\text{OH}^-]$ 减小, 双电层变薄, 胶粒表面所带电量减小, 排斥能减小, 使胶体凝聚加快; 又随着酸度增大, $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 的水解速度降低, 使生成的胶粒浓度减小而不易凝聚. 酸度一定时, 随着体系中水/乙醇比 (V/V) 的增大, 水解速度加快, 溶胶浓度增大, 由于布朗运动, 胶粒相互碰撞而聚结的几率增大, 胶凝时间缩短. 据文献[9], pH 在 2.5 至 8.0 范围, 酸度增大对胶体凝聚的影响大于胶粒表面双电层结构的变化对胶体凝聚的影响. 所以酸度对最终形成的纳米粒子的尺寸影响较大. 强酸性条件下磁性 Fe_3O_4 的溶

解度增大, 实验过程控制反应溶液 pH = 4 ~ 5.

2.2 反应温度的影响

图 1 为不同反应温度下制得的复合材料 ($\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 为 30/1, 摩尔比) 的 XRD 图, 从衍射图可见, 随着材料制备过程温度的升高, 板钛矿型二氧化钛[图中以 \square - TiO_2 (B) 表示的峰]的丰度逐渐减少, 如谱图 g 中 TiO_2 以单一锐钛矿型存在说明温度升高, 二氧化钛晶型转换率提高. 锐钛矿型 TiO_2 具有更高的光催化活性^[16-18], 故复合材料制备过程, 温度控制在 100 ~ 110 °C, 从微粒的晶型上确保材料有最佳光催化活性.

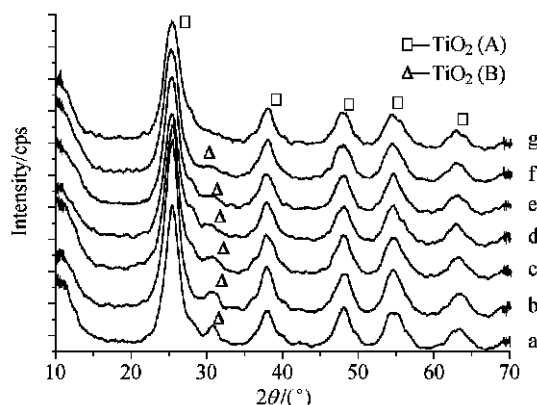


图 1 不同反应温度制得复合材料的 XRD 曲线

Figure 1 XRD patterns of the composite material with different reaction temperatures

a 50 °C, b 60 °C, c 70 °C, d 80 °C, e 90 °C, f 100 °C, g 110 °C

2.3 磁学性能

图 2 显示的是 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 催化剂的比饱和磁化强度. 可以看到, 催化剂全部带有磁性, 在进行回收时均可利用其磁性进行直接分离. 但是随着 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 比例(摩尔比)的增大, Fe_3O_4 外层包覆的 TiO_2 量增大, 催化剂磁性明显下降. 由于 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 催化剂中 Fe_3O_4 是提供磁性的来源, 它在催化剂中的含量越高, 就越容易发挥出本身的磁性特征.

2.4 结构分析

图 3 显示了系列 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 催化剂的 XRD 衍射图. 可以看出, 在 TiO_2 和 Fe_3O_4 的投料比(摩尔比)为 20/1 催化剂中, 存在有明显的 Fe_3O_4 特征峰; 增加到 30/1 时, 催化剂中 Fe_3O_4 特征峰不明显; 继续增加至 60/1 时, 只观察到锐钛矿型 TiO_2 , Fe_3O_4 特征峰不再出现. 对 60/1 (摩尔比) 的复合材料进行强力研磨后, 发现有 Fe_3O_4 特征峰再次出现(图 4), 证实 Fe_3O_4 核被表层氧化钛包覆, 强力研磨可使表层氧化钛脱落, 露出内核.

由 XRD 衍射图分析得到, TiO_2 与 Fe_3O_4 比例(摩尔比)在 60/1 至 2/1 之间的复合材料中 TiO_2 纳米晶粒尺寸依次为 3.6, 3.4, 3.3, 3.2, 3.3, 3.0, 2.4 nm, 包覆在 Fe_3O_4 表面的 TiO_2 均为纳米晶, 具有量子尺寸效应^[19].

图 5 为 Fe_3O_4 原样(a)和 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 投料比为 30/1

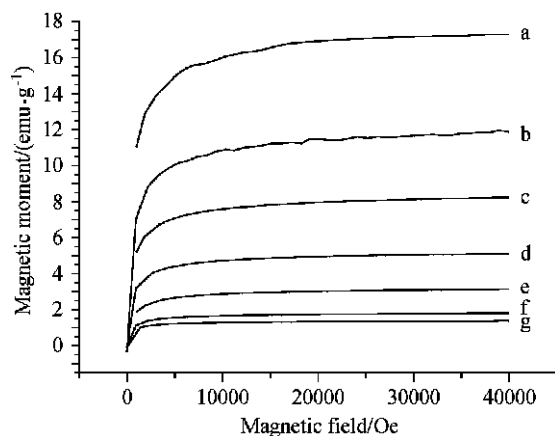


图2 不同配比 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料的磁化曲线

Figure 2 Magnetization curves of the composite material with different ratios of $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$

$n(\text{TiO}_2)/n(\text{Fe}_3\text{O}_4)$: a 60/1, b 40/1, c 30/1, d 20/1, e 10/1, f 4/1, g 1/1

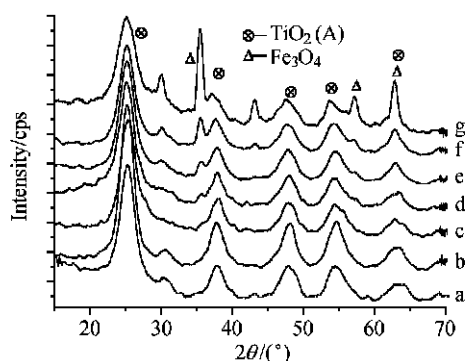


图3 不同配比 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 催化剂的 XRD 曲线

Figure 3 XRD patterns of $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ catalyst with different ratios

$n(\text{TiO}_2)/n(\text{Fe}_3\text{O}_4)$: a 60/1, b 40/1, c 30/1, d 20/1, e 10/1, f 4/1, g 1/1

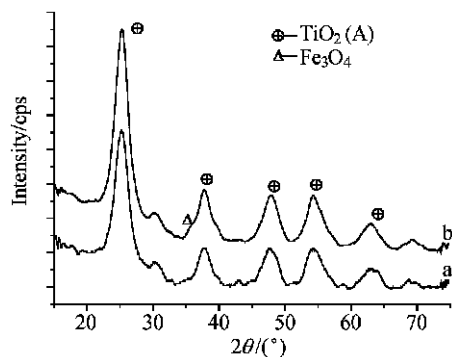


图4 $n(\text{TiO}_2)/n(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 60/1$ 催化剂研磨前 (a) 和研磨后 (b) 的 XRD 图

Figure 4 XRD patterns of $n(\text{TiO}_2)/n(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 60/1$ catalyst before (a) and after (b) grinding

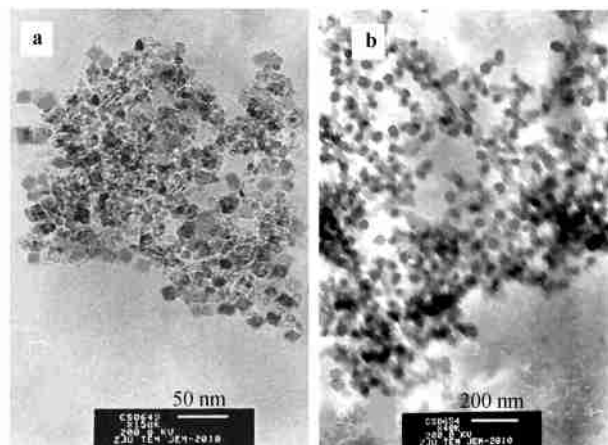


图5 Fe_3O_4 (a) 和 $n(\text{TiO}_2)/n(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 30/1$ 的复合材料 (b) 的 TEM 照片

Figure 5 TEM photographs of Fe_3O_4 (a) and the composite material with $n(\text{TiO}_2)/n(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 30/1$ (b)

(摩尔比) 复合材料 (b) 的 TEM 照片. 照片显示 Fe_3O_4 原样颗粒基本上呈立方体外形, 尺寸大小范围为 8 ~ 15 nm; 被 TiO_2 包覆后变为类球形颗粒, 颗粒尺寸增大, 约为 35 ~ 50 nm.

在复合材料制备过程中, 纳米级的 Fe_3O_4 作为载体除有很大的比表面积外, 表面暴露了大量存在断键的氧原子, 初生的水解钛氧化物与载体表面形成相当强的表面键, 结果使体系的总自由能下降, 该过程是一个相当普遍的热力学自发过程^[20]. 通常盐类和氧化物可以自发地单层分散在高比表面载体上, 含量低于分散阈值时, 以单层或亚单层分散形式存在, 阈值后, 出现晶相^[21]. 复合材料中 TiO_2 含量大大高于 Fe_3O_4 , 并为纳米级尺寸, 因此可认为反应过程是 TiO_2 不断自发单层地分散在以 Fe_3O_4 为核的颗粒表面, 形成均匀分散包覆的 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料.

2.5 UV-vis 光谱

从 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合微粒的紫外可见光谱 (图6) 可以发

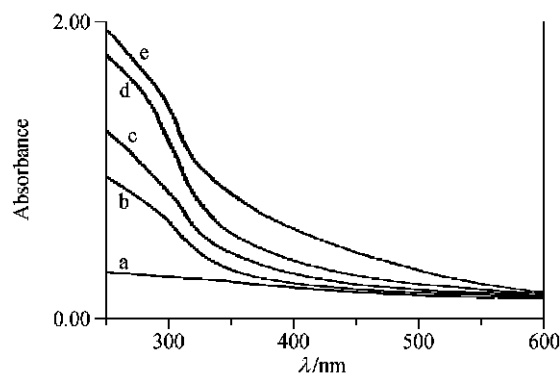


图6 不同比例 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 催化剂可见光谱曲线

Figure 6 UV-vis spectra of $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ catalyst with different ratios

$n(\text{TiO}_2)/n(\text{Fe}_3\text{O}_4)$: a 1/0; b 40/1; c 25/1; d 10/1; e 1/1

现:随着 Fe_3O_4 的比例增大,该纳米复合微粒的吸收带发生了红移,同时随 Fe_3O_4 比例的增大对光的吸收强度也增大.复合材料吸收带红移,光吸收增强,对开发日光型催化剂是十分有利的.

2.6 光催化性能

表 1 给出了相同质量不同 TiO_2 与 Fe_3O_4 比例的复合催化剂(其中 1 0 的纯 TiO_2 材料质量与 20 1 中 TiO_2 的质量相当)用于降解活性艳红模拟染料废水的结果.图 7 为不同配比复合材料的光催化降解曲线.可以看出:经 1 h 的紫外光照射后,随着复合微粒中 TiO_2 配比的增加,催化剂表面单位 TiO_2 含量增加,光催化降解活性随之增加.

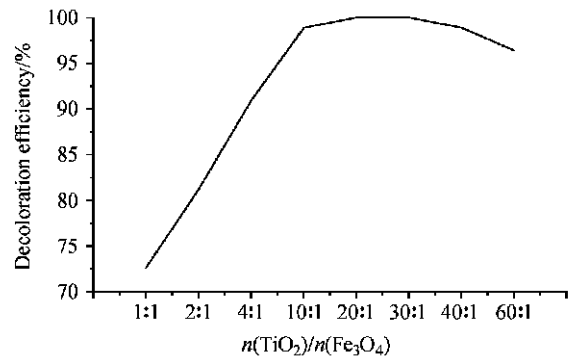


图 7 不同配比复合材料光催化降解曲线

Figure 7 Curves of photocatalytic degradation of $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ catalyst with different ratios

当材料配比为 20 1 至 30 1 时,复合催化剂的脱色率达到 100 %,超过了纯纳米 TiO_2 (95.3 %),催化剂效率提高的原因分析如下.本文制备过程中,磁性 Fe_3O_4 的形成与复合材料的合成为动态连续进行,在该体系中存在少量游离的 Fe^{3+}

离子,由于六配位的 Ti^{4+} 半径 (74.5 nm) 与六配位 Fe^{3+} 半径 (69 nm) 相近,且为 d 轨道未充满的可变价离子,在 TiO_2 纳米晶体形成过程,体系中混杂的少量 Fe^{3+} 极易取代晶格位置上的 Ti^{4+} ,发生缺陷生成反应^[22].Mo 等^[23]通过理论计算发现 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的能级接近 TiO_2 导带,因而 Fe^{3+} 可成为电子捕获剂.少量的 Fe^{3+} 取代 TiO_2 晶格中的 Ti^{4+} 位,电荷载流子的捕获位提高,电子-空穴对的存活时间延长,为电子-空穴对的界面传递创造条件,使光催化活性提高.另一方面,由于 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 与 TiO_2 导带能级接近, Fe^{3+} 捕获的电子很容易传递到临近界面的 Ti^{4+} ,一般电荷载流子的传递反应是一个较慢的过程(接近 1 s),界面电荷传递发生在毫秒级,而对纳米级光催化剂,由于缺少键带弯曲,电子-空穴容易共存或非常接近界面,电子易于传递,也使光催化活性提高.

当材料配比达 40 1 和 60 1 时,一方面可能因 Fe_3O_4 比例低,相对渗入的 Fe^{3+} 过少, TiO_2 表面引起的缺陷位置偏少,不足以阻止 h^+ 与 e^- 的复合^[9];另一方面可能因表面包裹的 TiO_2 过多,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.

表 2 为紫外光和太阳光降解试验结果.结果表明:无论是紫外光还是太阳光照射,纳米 TiO_2 的光降解效果均比大颗粒 TiO_2 好;而以 Fe_3O_4 为磁核的复合材料降解效果比纯 TiO_2 好.该数据也进一步验证了 UV-vis 吸收试验结果,说明由于材料制备过程微量 Fe^{3+} 的渗入,复合材料对光的吸收带发生红移,故在太阳光照射下,复合材料的光降解效果明显优于纳米 TiO_2 .

表 3 为复合材料经磁力分离后反复使用试验结果(紫外光).结果表明,该材料经多次反复使用仍有较好的光催化降解效果,具有易于回收、可重复使用的特点.

表 1 不同配比 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 催化剂光降解效果

Table 1 Photo-degradation efficiency of $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ catalyst with different ratios

$n(\text{TiO}_2) : n(\text{Fe}_3\text{O}_4) :$	1 0	1 1	2 1	4 1	10 1	20 1	30 1	40 1	60 1
Decoloration efficiency/ %	95.3	72.6	81.2	90.9	98.9	100.0	100.0	98.9	96.4

表 2 紫外光和太阳光下复合材料的降解效果

Table 2 Photo-degradation efficiency of the composite material by UV and sunlight

Material	TiO_2	Nano- TiO_2	Composite material (40 1)	Composite material (20 1)	Composite material (10 1)
Decoloration efficiency/ % (UV)	76.1	95.3	98.9	100.0	98.9
Decoloration efficiency/ % (Sun)	52.5	83.1	90.1	95.7	89.4

表 3 复合材料 (20 1) 反复使用降解效果

Table 3 Photo-degradation efficiency of the composite material (20 1, n n) used repeatedly

Frequency	1	2	3	4	5
Decoloration efficiency/ %	100.0	94.0	92.6	89.3	86.3

3 结论

本研究提出了用溶胶-凝胶法制备 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性材料的方法,制备过程控制溶液 pH 在 4~5,反应温度在 100~110 $^{\circ}\text{C}$, TiO_2 与 Fe_3O_4 比例在 20:1~30:1,常温干燥,复合材料对模拟染料废水的降解脱色率可达 100%,与纳米 TiO_2 降解率相近.由于该材料以 Fe_3O_4 磁核为中心,复合催化剂可经磁铁吸附回收,反复使用,具有降低成本,防止二次污染的优点.采用 X 射线衍射仪和透射电子显微镜对复合材料进行表征,发现 TiO_2 均匀分散包覆在 Fe_3O_4 表面,以锐钛矿晶型存在,且复合材料平均尺寸在 35~50 nm 范围,表面则是晶粒尺寸为 2.4~3.6 nm 的 TiO_2 纳米微粒.由于材料制备过程采用了动态连续方法,溶液中微量 Fe^{3+} 进入 TiO_2 晶格内,使材料的光催化活性提高,且材料吸收带发生红移,使材料在太阳光照射下亦有良好的降解效果.

致谢 浙江大学分析测试中心的吕光烈、胡秀荣、曾耀武、冯春木等老师对本实验研究提供了有关测试数据和图谱的解析,特别是吕光烈老师在本文撰写过程给予了大力的帮助,特此致谢.

References

- 1 Legrini, O.; Oliveros, E.; Braun, A. M. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 671.
- 2 Barbeni, M.; Pramauro, E.; Pelizzetti, E.; Borgarello, E.; Serpone, N. *Chemosphere* **1985**, 14, 195.
- 3 Li, X. P.; Xu, B. K.; Liu, G. F. *Funct. Mater.* **1999**, 30, 242 (in Chinese).
(李晓平, 徐宝琨, 刘国范, 功能材料, **1999**, 30, 242.)
- 4 Parent, Y.; Blake, D.; Magrin-Bair, K.; Lyons, C.; Turchi, C.; Watt, A.; Wolfrum, E.; Prairie, M. *Sol. Energy* **1996**, 56, 429.
- 5 Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 69.
- 6 Fujishima, A.; Rao, T. N.; Tryk, D. A. *J. Photochem. Photobiol., C* **2000**, 1, 1.
- 7 Ollis, D. F.; Pelizzetti, E.; Serpone, N. *Environ. Sci. Technol.* **1991**, 25, 1523.
- 8 Tang, Y. C.; Qian, Z. X.; Qian, Z. L.; Hu, C.; Wang, Y. Z. *Acta Sci. Circumstant.* **2002**, 22, 395 (in Chinese).
(唐玉朝, 钱振型, 钱中良, 胡春, 王怡中, 环境科学学报, **2002**, 22, 395.)
- 9 Su, B. T.; Zhang, Z.; Zheng, J.; Su, Z. X. *Acta Chim. Sinica* **2002**, 60, 1936 (in Chinese).
(苏碧桃, 张彰, 郑坚, 苏致兴, 化学学报, **2002**, 60, 1936.)
- 10 Watson, S.; Beydoun, D.; Amal, R. *J. Photochem. Photobiol., A* **2002**, 148, 303.
- 11 Beydoun, D.; Amal, R. *Mater. Sci. Eng., B* **2002**, 94, 71.
- 12 Ye, F. X.; Ohmori, A. *Surf. Coat. Technol.* **2002**, 160, 62.
- 13 Huang, W. P.; Tang, X. H.; Felner, I.; Koltypin, Y.; Gedanken, A. *Mater. Res. Bull.* **2002**, 37, 1721.
- 14 Gao, Y.; Chen, B. H.; Li, H. L.; Ma, Y. X. *Mater. Chem. Phys.* **2003**, 80, 348.
- 15 Qiu, G. M.; Sun, Z. H. *Chem. Reagent* **1993**, 15, 234 (in Chinese).
(邱广明, 孙宗华, 化学试剂, **1993**, 15, 234.)
- 16 Ohtani, B.; Ogawa, Y.; Nishimoto, S. I. *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 3746.
- 17 Keiichi, T.; Teruaki, F. V. C. *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 187, 73.
- 18 Nishimoto, S. I.; Ohtani, B.; Kajiura, H.; Kagiya, T. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1985**, 81, 61.
- 19 Harada, H.; Ueda, T. *Chem. Phys. Lett.* **1984**, 106, 229.
- 20 Xie, Y. C.; Tang, Y. Q. *Adv. Catal.* **1990**, 37, 1.
- 21 Den, C.; Duan, L. Y.; Wang, C. B.; Xu, X. P.; Xie, Y. C. *J. Mol. Catal.* **1992**, 6, 15 (in Chinese).
(邓存, 段连运, 汪传宝, 徐献平, 谢有畅, 分子催化, **1992**, 6, 15.)
- 22 Jin, H. F.; Li, W. G.; Xiang, J. M.; Tang, J. Y. *Appl. Chem.* **2001**, 18, 636 (in Chinese).
(金华峰, 李文戈, 向纪明, 唐吉玉, 应用化学, **2001**, 18, 636.)
- 23 Mo, S. D.; Lin, L. B.; Lin, D. L. *J. Phys. Chem.* **1994**, 55, 1309.

(A0311117 SONG, J. P.; ZHENG, G. C.)