

磁载光催化剂  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$  的制备及其催化氧化性能

包淑娟 张校刚\* 刘献明

(新疆大学应用化学研究所, 乌鲁木齐 830046)

采用固相反应法制备磁载体 ( $\text{SiO}_2/\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ ), 溶胶-凝胶法得到易于磁分离回收的磁载光催化剂  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ 。用 XRD、SEM、IR 和 UV-Vis 等进行表征。研究了太阳光下催化剂对亚甲基蓝溶液的脱色性能。结果表明, 在太阳光下, 磁载光催化剂  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$  可使亚甲基蓝溶液迅速脱色; 3 次循环使用后脱色率仍为 95% 以上, 回收率为 98.8%。

关键词: 磁载 光催化剂  $\text{TiO}_2$  亚甲基蓝

分类号: O614.41\*1 O614.81 O643.36

光催化氧化技术能够彻底氧化分解许多生物难降解的有机污染物, 因此, 该技术的研究开发越来越受到环境科学工作者的重视, 其中以纳米  $\text{TiO}_2$  多相光催化的研究尤为热门<sup>[1, 2]</sup>。目前纳米  $\text{TiO}_2$  在污水处理、工业废水处理、空气净化、杀菌、自洁和贵金属回收等“绿色”工程方面的研究已获得突破性进展<sup>[3, 4]</sup>。该项技术将是 21 世纪环境工程的主导技术, 市场潜力巨大<sup>[5, 6]</sup>。

传统上  $\text{TiO}_2$  的使用多在悬浮体系中进行, 但悬浮相  $\text{TiO}_2$  易失活、难回收<sup>[7, 8]</sup>, 且紫外光源功率较小, 加之  $\text{TiO}_2$  使用寿命较短、价格较高等不利因素严重限制了其在生产中的广泛应用。将磁性物质与  $\text{TiO}_2$  相结合, 组装成磁载光催化剂, 可利用磁分离技术方便迅速地回收磁载光催化剂, 使其既保持良好的光催化活性, 又能多次再生利用<sup>[3]</sup>。本文以  $\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$  为磁性载体, 固相反应法在其表面包一层  $\text{SiO}_2$  膜, 用溶胶-凝胶法制得磁载光催化剂  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ , 并以太阳光为光源, 研究了其对亚甲基蓝溶液的脱色性能。

## 1 实验部分

### 1.1 固相法制备磁载体

参考文献<sup>[9]</sup>, 按物质的量之比为  $\text{Ni}^{2+}:\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}=0.5:0.5:2$ , 称取  $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ 、 $\text{FeSO}_4$  和

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , 仔细研磨 30min, 滴加少许聚乙二醇 (PEG,  $M_r=300$ ), 再充分研磨 20min。按物质的量之比为  $\text{NaOH}:\text{FeSO}_4=10:1$ , 加入  $\text{NaOH}$ , 充分研磨至黑色粘稠状, 多次水洗, 60℃ 干燥, 450℃ 煅烧 2h。记做样 I。

### 1.2 固相反应法包覆 $\text{SiO}_2$ 膜

参考文献<sup>[10]</sup>, 按质量之比为  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ : 样 I = 1:4, 称取  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  和样 I 分别研细后混研, 加入少许聚乙二醇 (PEG,  $M_r=300$ ), 研磨 10min, 以物质的量之比为  $\text{NH}_4\text{Cl}:\text{Na}_2\text{SiO}_3=3:1$  加入  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 充分研磨 60min, 40℃ 保温 6h, 水洗 3 遍, 80℃ 干燥。记做样 II。

### 1.3 磁载光催化剂的制备

称取 0.9g 样 II 研细, 加入 36mL 无水乙醇和 9mL 钛酸正丁酯 (TBOT), 超声分散 30min, 缓慢滴加 3mL  $\text{H}_2\text{O}$ 、0.2mL  $\text{HCl}$  和 36mL 无水乙醇的混合液, 升温至 40℃, 强力搅拌至形成凝胶, 转入旋转蒸发仪中, 蒸去乙醇, 80℃ 减压干燥, 研细, 480℃ 煅烧 1h。记做样 III。

### 1.4 表征方法

采用日产 MAC M18-XCE 型 X 射线仪, 进行 XRD 测定 (辐射源为  $\text{Cu K}\alpha$ ,  $\lambda=0.154056\text{nm}$ , 扫描范围为  $10^\circ\sim 80^\circ$ ); 德国 BRUKER EQUINOX-55 红外光谱仪, 粉末样品经  $\text{KBr}$  压片, 进行 IR 测试, 扫描范围为  $400\sim 4000\text{cm}^{-1}$ ; 德国 LEO 1430VP 扫描电子显

收稿日期: 2003-01-22。收修改稿日期: 2003-06-13。

国家自然科学基金资助项目 (No. 50143023) 及中科院“西部之光”资助项目。

\* 通讯联系人。E-mail: azhangxg@163.com

第一作者: 包淑娟, 女, 28 岁, 硕士研究生; 研究方向: 材料物理化学。

显微镜进行局部形貌表征; 日本 U3010 型紫外 - 可见分光光度仪测定样品的 UV-Vis 紫外漫反射以及溶液的吸光度。

### 1.5 光催化活性的测定

往石英烧杯中, 加入  $4.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的亚甲基蓝溶液。以  $4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  的剂量加入磁载  $\text{TiO}_2$  光催化剂样 III, 避光、搅拌 10min, 建立吸附 - 脱附平衡。通  $\text{O}_2$ , 电动搅拌使催化剂处于悬浮状态, 太阳光为光源, 每隔 10min, 磁力沉降, 取上层清液, 在紫外 - 可见分光光度计上测定溶液的吸光度, 测量范围为  $200 \sim 800 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 664 \text{ nm}$ 。

在低浓度范围内吸光度  $A$  与浓度  $C$  之间有很好的线性关系, 且遵守朗伯 - 比耳定律, 以脱色率 ( $D$ ) 来衡量染料的降解程度, 则  $D$  表示为:

$$D = (A_0 - A) / A_0 = (C_0 - C) / C_0 \quad (1)$$

式(1)中  $A_0$ 、 $A$ 、 $C_0$  和  $C$  分别为溶液的初始吸光度、降解后的吸光度、初始浓度和降解后的浓度 ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的红外分析

图 1 是样品的红外谱图, 1a 是样 I 的红外谱图,  $578 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰是  $\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$  的特征峰; 1b 是样 II 的红外谱图, 在  $1084 \text{ cm}^{-1}$  处的强吸收峰是由  $\text{SiO}_2$  膜的 Si-O-Si 键的反对称伸缩振动引起的, 在  $798 \text{ cm}^{-1}$  附近的吸收峰是 Si-O-Si 键的对称伸缩振动引起的;  $459 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰对应  $\text{SiO}_2$  膜的 O-Si-O 键的弯曲振动,  $946 \text{ cm}^{-1}$  附近的吸收峰则归属于 Si-O 键的对称伸缩振动, 说明利用固相反应法在样 I 表面包覆了一层  $\text{SiO}_2$  膜。

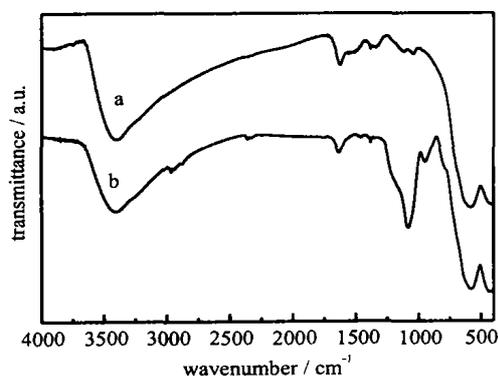


图 1 样 I(a)和样 II(b)的 IR 谱图

Fig. 1 IR spectra of sample I(a) and sample II(b)

用  $\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$  和  $\text{TiO}_2$  组成磁载光催化剂, 可以解决悬浮相  $\text{TiO}_2$  回收再利用的问题, 但由于六配位的  $\text{Ti}^{4+}$  半径 ( $74.5 \text{ pm}$ ) 与同样六配位的  $\text{Fe}^{3+}$  半径 ( $69 \text{ pm}$ ) 相近, 而且  $\text{Fe}^{3+}$  为  $d$  轨道未充满的易变价离子, 煅烧时,  $\text{Fe}^{3+}$  将进入  $\text{TiO}_2$  晶体中, 这种  $d$  轨道未充满的易变价离子既可以成为电子陷阱, 又可成为空穴陷阱, 从而成为电子 - 空穴的复合中心。当  $\text{Fe}^{3+}$  进入  $\text{TiO}_2$  晶体中的量较大时, 复合几率增大,  $\text{TiO}_2$  实际的光电转换效率降低, 造成光催化能力的下降<sup>[11]</sup>。 $\text{SiO}_2$  隔膜的引入, 可在一定程度上阻止  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{TiO}_2$  的不利结合, 并提高磁载光催化剂的吸附能力。

### 2.2 材料的 XRD、SEM 分析

图 2 给出了样 I 和样 III 的 X-射线晶面衍射峰。对照 JCPDS 卡 (#23-1119), 样 I 与  $\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$  的标准谱图完全一致, 其中  $2\theta$  值为  $18.4^\circ$ 、 $30.3^\circ$ 、 $35.6^\circ$ 、 $43.2^\circ$ 、 $57.2^\circ$ 、 $62.8^\circ$  分别对应于 Trevorite 矿型  $\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$  的 (111), (220), (311), (400), (511), (440) 的特征峰。样 III 在  $2\theta$  值为  $25.2^\circ$ 、 $37.9^\circ$ 、 $48.2^\circ$ 、 $54.2^\circ$ 、 $55.1^\circ$ 、 $62.9^\circ$  处出现的峰分别归属于锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  的 (101), (004), (200), (105), (211), (204) 的特征峰, 而  $\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$  的晶面衍射峰几乎被掩盖, 表明  $\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$  被包裹在内部, 形成了磁载光催化剂  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ 。

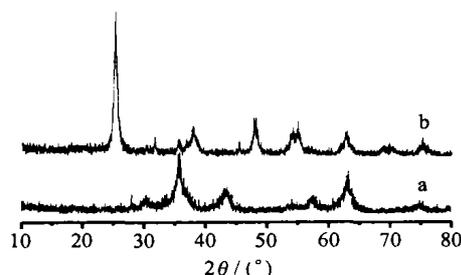


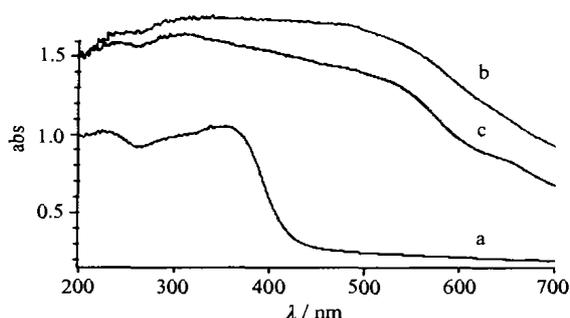
图 2  $\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$  (a) 和  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$  (b) 的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of  $\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$  (a) and  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$  (b)

图 3 是磁载光催化剂  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$  的 SEM 图, 样品外观近似球形, 大小分布均匀。

### 2.3 样品的 UV-Vis 紫外漫反射

锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  只在  $200 \sim 400 \text{ nm}$  范围内有很强的吸收峰。因而纯  $\text{TiO}_2$  相只有在紫外光辐射激发下, 价带电子才能跃迁到导带上, 形成光生电子和空穴的分离。光生空穴能使  $\text{H}_2\text{O}$  分子氧化, 生成氧化

图 3  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$  的 SEM 图Fig. 3 SEM image of  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ 图 4  $\text{TiO}_2$  (a)、 $\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$  (b) 和  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$  (c) 的 UV-Vis 紫外漫反射Fig. 4 UV-Vis diffuse reflectance spectra of  $\text{TiO}_2$  (a),  $\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$  (b) and  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$  (c)

能力很强的  $\cdot\text{OH}$  自由基; 光生电子使吸附在  $\text{TiO}_2$  上的  $\text{O}_2$  还原生成  $\text{O}_2^-$ , 最终也形成  $\cdot\text{OH}$  自由基。使水溶液中的有机物被氧化分解, 达到消除污染物的目的<sup>[12]</sup>。由图 4b 可以发现,  $\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$  的吸收光谱与太阳能光谱较为匹配, 可更好地利用太阳能, 使磁载光催化剂  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$  的光吸收带发生较大幅度的红移, 并已进入可见光区, 同时吸收光强度也明显增大。使  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$  在太阳光照射下就可以被激发, 发生光催化反应。

#### 2.4 亚甲基蓝溶液的紫外 - 可见吸收光谱图

图 6 为光催化过程中亚甲基蓝溶液的吸收光谱变化图。在未调 pH 值、室温下, 浓度为  $4.5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的亚甲基蓝溶液, 避光、搅拌 10min (暗态下, 该体系反应 1h, 亚甲基蓝溶液无颜色变化)。太阳光照射下, 随着反应时间的延长, 溶液的最大吸收峰逐渐降低, 两个吸收峰波长的位置均蓝移。反应 20min 时, 最大吸收波长从 664nm 蓝移至 653nm。这可能是亚

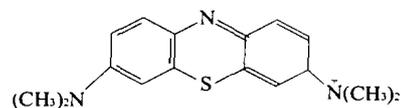


图 5 亚甲基蓝分子的结构示意图

Fig. 5 Structural formula of methylene blue

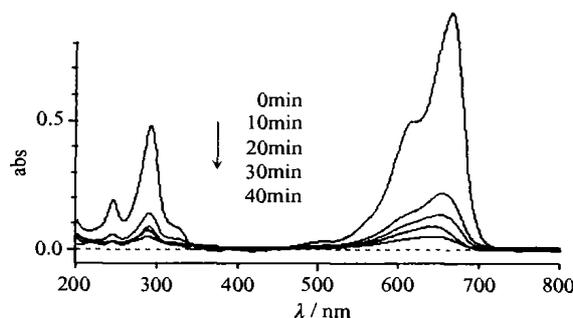


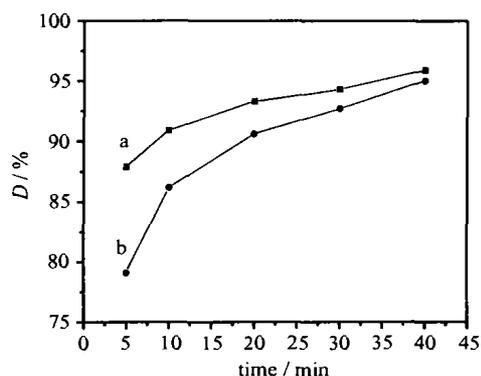
图 6 光催化过程中亚甲基蓝溶液吸收光谱随时间变化图

Fig. 6 Absorbance spectra of methylene blue on reaction time

甲基蓝分子 (其分子结构如图 5 所示) 脱甲基作用的结果<sup>[13]</sup>。40min 后吸收峰基本消失, 表明亚甲基蓝分子的结构已被完全破坏。

#### 2.5 磁载光催化剂 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ 的循环利用

图 7 是将重复使用过 3 次的  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$  与新制备的催化剂所作的对比实验。在相同实验条件下, 测定其光催化活性的变化, 实验结果由图可见: 磁载光催化剂  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$  在使用 3 次后, 脱色率仍保持在 95% 以上, 其回收率为 98.8%。随着循环使用次数的增加, 光催化剂

图 7 循环使用的  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$  的脱色率与时间的关系Fig. 7 Relationship between decolorization ratio of methylene blue solution and reaction time (a and b represent  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$  which being used firstly and thirdly, respectively.)

的催化活性必然降低, 但磁载光催化剂  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$  可以方便迅捷地从染料溶液中回收回来, 活化后可继续使用, 而且不会造成对水体的固体二次污染, 因而有重要的实用意义。

### 3 结 论

本文以  $\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$  为磁性载体, 用溶胶-凝胶法制得的磁载光催化剂  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ , 既可维持悬浮体系较高的催化效率, 又可利用磁性技术来回收光催化剂。以太阳光为光源, 该磁载光催化剂可使亚甲基蓝溶液迅速脱色, 使  $\text{TiO}_2$  在工业上的应用成为可能。

### 参 考 文 献

- [1] Hoffmann M. R., Martin S. T., Choi W. et al *Chem. Rev.*, **1995**, **95**(1), 69.
- [2] AN Tai-Cheng(安太成), HE Chun(何 春), ZHU Xi-Hai(朱锡海) et al *Cuihua Xuebao (Chinese J. Catalysis)*, **2001**, **22**(2), 193.
- [3] BAO Shu-Juan(包淑娟), ZHANG Xiao-Gang(张校刚), LIU Xian-Min(刘献明) *Fenzi Cuihua (Chinese J. Molecular Catalysis)*, **2003**, **17**(2), 96.
- [4] JIN Jian-Guo(金建国), ZHANG Wen-Li(张文丽), QIU Ji-Jun(邱继军) et al *Taoci Xuebao (Chinese J. Ceramics)*, **2001**, **22**(4), 276.
- [5] ZUO Yan-Jun(左言军), XI Hai-Ling(习海玲), ZHANG Jian-Hun(张建宏) et al *Cuihua Xuebao (Chinese J. Catalysis)*, **2001**, **22**(2), 198.
- [6] LIU Fei-Yue(刘飞跃), LI Bing-Huan(黎秉环), XU Ying-Song(徐银崧) *Guangzhou Huaxue (Guangzhou Chemistry)*, **2001**, **26**(3), 44.
- [7] YANG Yang(扬 阳), CHEN Ai-Ping(陈爱平), GU Hong-Chen(古宏晨) et al *Cuihua Xuebao (Chinese J. Catalysis)*, **2001**, **22**(2), 177.
- [8] ZHAO Wen-Kuan(赵文宽), NIU Xiao-Yu(牛晓宇), HE Fei(贺 飞) et al *Cuihua Xuebao (Chinese J. Catalysis)*, **2001**, **22**(2), 171.
- [9] MEI Chang-Song(梅长松), JING Xiao-Yan(景晓燕), ZHANG Mi-Lin(李密林) et al *Gongneng Cailiao (J. Function Materials)*, **2002**, **33**(3), 264.
- [10] CUI Hong-Tao, HONG Guang-Yan, WU Xue-Yan et al *Materials Research Bulletin*, **2002**, **37**, 2155.
- [11] JIN Hua-Feng(金华峰), LI Wen-Ge(李文戈), XIANG Ji-Min(向纪明) et al *Yingyong Huaxue (Chinese J. Applied Chemistry)*, **2001**, **18**(8), 636.
- [12] JIAN Pan-Ming(菅盘铭), XIA Ya-Mu(夏亚穆), LI De-Hong(李德宏) et al *Cuihua Xuebao (Chinese J. Catalysis)*, **2001**, **22**(2), 161.
- [13] LI Fang-Bo(李芳柏), GU Guo-Bang(古国榜) *Huanjing Wuran Yu Fangzhi (Environmental Pollution and Control)*, **1999**, **21**(6), 1.

## Preparation and Photocatalytic Activity of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ Magnetic Photocatalyst

BAO Shu-Juan ZHANG Xiao-Gang\* LIU Xian-Ming  
(Institute of Applied Chemistry, Xinjiang University, Urumqi 830046)

$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$  have been successfully prepared by sol-gel method with magnetic core  $\text{SiO}_2/\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$  as matrix obtained by solid-phase reaction. These samples were characterized by IR, XRD, and UV-Vis, respectively. Photocatalytic activity of the catalyst was tested with methylene blue as decoloration substance. The results show that this novel photocatalysts can make methylene blue solution decoloration quickly under sunlight; The decoloration efficiency of  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$  attains 95% and the recycle efficiency of  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$  still keeps 98.8% after being used three times.

**Keywords:** magnetic photocatalysts  $\text{TiO}_2$  methylene blue