

可磁分离二氧化钛光催化剂的制备及其光催化性能

许士洪^{*,1} 冯道伦² 李登新¹ 上官文峰³

(¹ 东华大学环境科学与工程学院, 上海 201620)

(² 上海海事大学海洋环境与安全工程学院, 上海 200135)

(³ 上海交通大学机械与动力工程学院燃烧与环境技术研究中心, 上海 200240)

摘要: 通过液相催化相转化的方法制备了一种可磁分离的光催化剂 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ (TSN), 这种光催化剂显示出了超顺磁性, 能够通过外加磁场方便的实现催化剂在水中的分离与回收。该光催化剂的 X-射线衍射和 TEM 结果表明: 纳米 TiO_2 颗粒包裹在磁性颗粒- $\text{SiO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ (SN) 的周围形成 TiO_2 层。利用光催化降解甲基橙的效果来考察了这种光催化剂的活性, 结果表明: 在 NiFe_2O_4 和 TiO_2 之间包覆一层无定型的 SiO_2 , 可以显著的提高催化剂的脱色效果, 3 次循环后, 仍能保持良好的催化活性。

关键词: 磁分离; 光催化; 纳米二氧化钛

中图分类号: O643; X7

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)05-0785-06

Magnetically Separable TiO_2 : Preparation and Photocatalytic Properties

XU Shi-Hong^{*,1} FENG Dao-Lun² LI Deng-Xin¹ SHANGGUAN Wen-Feng³

(¹School of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620)

(²College of Marine Environment and Security Engineering, Shanghai Maritime University, Shanghai 200135)

(³Research Center for Combustion and Environment Technology, School of Mechanical and Power Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240)

Abstract: A magnetically separable photocatalyst $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ (TSN) was prepared by a liquid catalytic phase transformation method. The catalyst thus obtained shows high photocatalytic activity for the degradation of methyl orange in water under UV irradiation. The magnetic property measurements indicate that the photocatalyst possesses superparamagnetic nature. It can be separated from water when an external magnetic field is added and redispersed into water solution after the external magnetic field is eliminated. XRD and TEM were used to characterize the structure of photocatalyst TSN, indicating that the magnetic SN particle was compactly enveloped by P-25 titania, and TiO_2 shell was formed. The degradation experiments of methyl orange indicated that the thin SiO_2 layer between NiFe_2O_4 and TiO_2 shell could improve the photocatalytic activity of TSN. The recycled TSN exhibited a good repeatability of the photocatalytic activity.

Key words: magnetically separable; photocatalysis; nanosized TiO_2

半导体光催化剂, 尤其是二氧化钛, 因其在去除水中中和空气中的各种污染物的潜在应用而受到了人们的广泛关注^[1-3]。在水处理领域, 悬浆型光催化反应器因其高比表面积和良好的分散性而受到普遍的

关注^[4,5]。然而, 由于受到从水中回收纳米二氧化钛微粒的困扰, 悬浆型光催化反应器仍然受到很大的限制。为了克服催化剂分离的困难, 将二氧化钛负载在玻璃珠^[6]、玻璃纤维^[7]、沸石^[8]等载体上的负载型光催

收稿日期: 2007-12-10。收修改稿日期: 2008-01-30。

上海市重点学科建设项目(No.B604)及东华大学校青年基金(No.113100044017)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: shxu@dhu.edu.cn

第一作者: 许士洪, 男, 32 岁, 博士, 讲师; 研究方向: 环境催化。

化剂已有报道。然而,由于这些光催化剂所用载体的比表面积都很小,大大降低了其光催化活性。

纳米磁性粒子因其具有巨大的比表面积和良好的分离回收特性,将其作为光催化剂的载体,有希望利用其优点来解决水中纳米二氧化钛微粒难以分离回收的困扰,使制备的复合 TiO_2 光催化剂既有粉状纳米 TiO_2 优良的光催化活性,同时通过外加磁场很容易实现催化剂的回收而具有负载型 TiO_2 光催化剂的特点,因此受到了人们的重视。Beydoun 等^[9]报道了将二氧化钛负载在 Fe_3O_4 上制备可磁分离光催化剂的研究。然而纳米 Fe_3O_4 很容易被氧化。Chen^[10]和 Gao 等^[11]报道了以 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 作为二氧化钛的载体,通过溶胶-凝胶的方法制备磁载光催化剂的研究。但是,当温度超过 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 会迅速的相变为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。Chung 等^[12]通过多步超声喷射的方法在高温下制备了以 NiFe_2O_4 为载体的光催化剂。然而这种方法不仅制备工艺非常复杂,而且制备的 NiFe_2O_4 颗粒的直径超过 $1\text{ }\mu\text{m}$,比表面积小,光催化剂的负载量不大。

本工作首先在低温条件下通过液相催化相转化的方法制备出分散性好、磁性强、化学性质和晶相稳定且具有超顺磁性的 NiFe_2O_4 纳米磁性粒子,克服了见于文献的可磁分离的复合光催化剂在热处理过程中由于磁性载体的相变而使复合光催化剂磁性能大幅度降低的问题;另外,由于制备的 NiFe_2O_4 纳米磁性粒子具有超顺磁性,即当外加磁场强度降到零时,所制备粒子的剩磁也几乎降到零,这为复合光催化剂的分离回收和重复使用提供了可能;然后以其为载体通过简单的方法制备了可磁分离的光催化剂 $\text{TiO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 和 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$, 并对其物理化学性能和光催化活性进行了研究。

1 实验部分

1.1 NiFe_2O_4 纳米粒子的制备

将 $2.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{A.R.}, \text{汕头市光华化学厂})$ 溶液和 $1.25\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}, \text{A.R.}, \text{上海振欣试剂厂})$ 溶液按 1:2 的物质的量的比混合,用 $6.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{NaOH}(\text{NaOH}, \text{A.R.}, \text{上海山海工学团实验二厂})$ 溶液调节体系的 pH 值至 9.5~10.5,加入 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{FeCl}_2(\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}, \text{A.R.}, \text{上海山海工学团实验二厂})$ 溶液作为催化剂, Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 的物质的量的比为 0.02:1,再细心调节体系的 pH 值至 9.5~10.5,然后沸腾回流

2 h,之后经离心分离、去离子水洗涤数次,最后将所得到的 NiFe_2O_4 纳米粒子分散在去离子水中备用,分散液的固含量为 $70.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

1.2 包覆 SiO_2 的 NiFe_2O_4 纳米粒子的制备

取 150 mL 的 NiFe_2O_4 备用液,按 NiFe_2O_4 质量的 16% 加入浓度为 5% 的六偏磷酸钠 $(\text{NaPO}_3)_6$, A.R., 上海光铎科技有限公司)溶液,并按 NiFe_2O_4 和 SiO_2 的质量比为 1:200 加入浓度为 10% 的泡化碱(模数 3.0,化工原料,上海精细化工研究所)溶液,超声分散 15 min,将分散后的溶液升温至 $90\text{ }^\circ\text{C}$,用浓度为 5% 的硫酸(H_2SO_4 , AR, 中国医药(集团)上海化学试剂公司)溶液调节 pH 值至 10 左右,继续反应 6 h 左右,之后经离心分离、去离子水洗涤数次,最后将所得到的包覆 SiO_2 的 NiFe_2O_4 纳米粒子(记为 SN)分散在去离子水中备用,分散液的固含量为 $40.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

1.3 光催化剂的制备

称取 1 g P-25(TiO_2)分散在 200 mL 的去离子水中,按载体和 P-25 的质量比为 1:5 加入包覆 SiO_2 的 NiFe_2O_4 备用液,超声分散 15 min,将分散后的溶液沸腾回流 1 h,之后经离心分离,干燥,在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 1 h,即得到目标光催化剂,记为 TSN。以 NiFe_2O_4 为载体的光催化剂记为 TN,其制备方法与 TSN 的制备方法相同,只是将 SN 改为 NiFe_2O_4 。T+SN 光催化剂是将干燥的 SN 粉和 P-25 粉混合、研磨,然后在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 1 h 后得到。

1.4 样品的表征

样品的磁性能用 JDM-13 型振动样品磁强计在室温下测定,扫描外磁场强度为 $-1\sim 1\text{ T}$;样品的磁分离效率用长沙矿冶研究院自制的高梯度磁分离器测试,磁分离器的磁场强度为 $15\text{ }000\text{ Gs}$;样品的物相用 Bruker D8 Advance 型 X-射线衍射仪进行分析,采用 $\text{Cu}(K\alpha, \lambda=0.154\text{ }06\text{ nm})$ 靶,工作电压 40 kV ,工作电流 40 mA ,石墨单色器,扫描角度为 $10^\circ\sim 90^\circ$,扫描速度为 $4^\circ\cdot\text{min}^{-1}$,NaI 闪烁计数器,PSD 位敏探测器;样品的形貌用 JEM-2010 型(TEM, 日本 JEOL 公司)透射电子显微镜观察,工作电压 200 kV ;采用 NOVA 1000 型气体吸附分析仪, 77 K 温度下, N_2 等温吸脱附对材料进行比表面积分析,总比表面积由 BET 方程得出。

1.5 光催化活性的测定

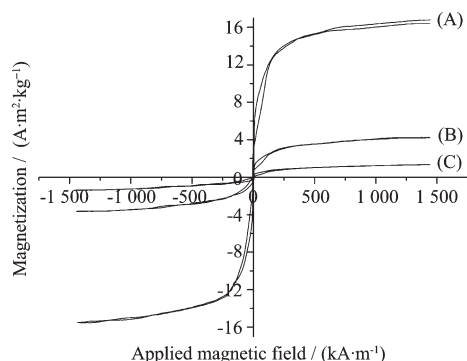
通过降解甲基橙溶液来评价样品的光催化活性。实验装置主要包括三部分: $1\text{ }000\text{ mL}$ 的烧杯, JJ-1 型电动搅拌器, 15 W 杀菌灯。甲基橙的初始浓度

为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 为了使实验结果具有可比性, 催化剂的用量以 TiO_2 计, 均为 $0.8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。实验时, 在烧杯中加入 100 mL 的甲基橙溶液, 按 $0.8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的剂量加入光催化剂, 并在暗处搅拌使催化剂达到吸附平衡, 然后开启紫外灯光照, 每隔一定时间取样, 将样品放入离心机中离心分离, 然后取上清液, 用 TU-1901 型双光束紫外-可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司) 在 461 nm 处测定甲基橙的吸光度, 通过甲基橙紫外-可见吸收标准曲线计算 ($c = 0.21785 + 13.6229A$, 其中 c 为浓度, A 为吸光度) 得到甲基橙溶液在不同光照时间的浓度。

2 结果与讨论

2.1 物理化学性能

图 1 是所制备的载体和光催化剂的磁性能曲线。从图 1 可以看出, NiFe_2O_4 粒子、SN、TSN 基本没有表现出铁磁性物质所具有的磁滞现象, 而且矫顽力和剩磁几乎没有测出来, 这说明制备的载体和光催化剂具有一定的超顺磁性, 即当外加磁场强度降到零时, 所制备粒子的剩磁也几乎降到零。因此, 当赋予悬浆反应体系外加磁场时, 能够方便的回收催化剂; 当撤去外磁场时, 催化剂能够很容易地重新分散在反应体系中。另外, SN 和 TSN 的磁性要比载体 NiFe_2O_4 的磁性弱的多, 这是由于没有磁性的 SiO_2 和 TiO_2 包覆在磁性 NiFe_2O_4 的表面所致。 NiFe_2O_4 和 TSN 纳米粒子分散在水中后一次性通过直径 50 mm 、长 150 mm 、磁场强度 15000 Gs 的高梯度磁分离器, 其磁分离效率分别为 94.5% 和 71.5% 。



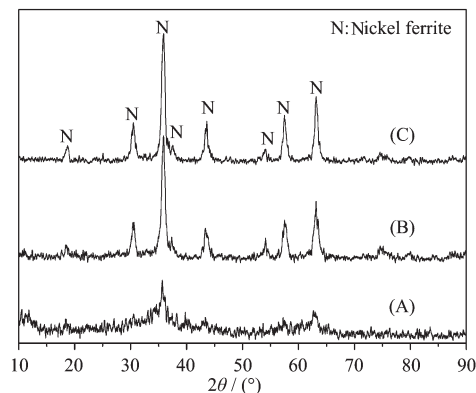
(A) NiFe_2O_4 dried at 110°C , (B) SN dried at 110°C , (C) TSN

图 1 载体和光催化剂的磁性能

Fig.1 Magnetic properties of the carriers and the photocatalyst

图 2 是所制备的 NiFe_2O_4 纳米粒子的 X-射线衍射图。从图 2 可以看出, 除了尖晶石结构的铁酸镍的

衍射峰外, 再无其它物质的衍射峰, 而且随着煅烧温度的升高, 衍射峰的强度越来越强。这说明能够通过液相催化相转化的方法制备 NiFe_2O_4 , 而且制备的 NiFe_2O_4 晶相稳定不会在热处理过程中发生相变。

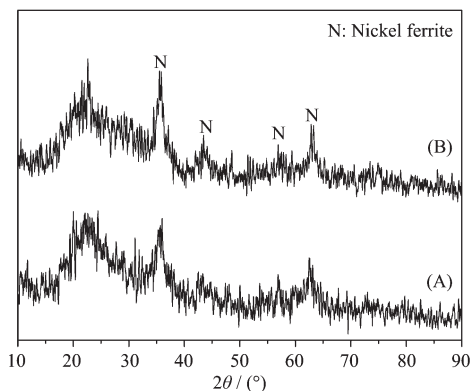


(A) Dried at 110°C , (B) Calcined at 500°C for 2 h, (C) Calcined at 600°C for 2 h

图 2 NiFe_2O_4 在不同温度下的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of NiFe_2O_4 at different temperatures

图 3 是 SN 在不同温度下的 XRD 图。从图 3 可以看出, 除了尖晶石结构的铁酸镍的衍射峰外, 在 20° 和 30° 之间有一个比较宽的波峰, 这是无定型 SiO_2 的特征峰。在图 3(A) 和图 3(B) 中, NiFe_2O_4 的衍射峰比较宽, 衍射峰的强度也比较弱, 这可能是由于它的纳米尺度所致。比较图 2(B) 和图 3(B), 可以看出, 由于 SiO_2 的包覆作用使 NiFe_2O_4 的衍射峰强度大大减弱。



(A) Dried at 110°C , (B) Calcined at 500°C for 1 h

图 3 SN 在不同温度下的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of SN at different temperatures

图 4 是 TSN、T+SN 的 XRD 图。从图 4 可以看出, TiO_2 的锐钛矿相和金红石相的衍射峰都被检测到了, NiFe_2O_4 的衍射峰仅在 T+SN 样品中检测到了, 而在 TSN 样品中未检测到。TSN 和 T+SN 样品的

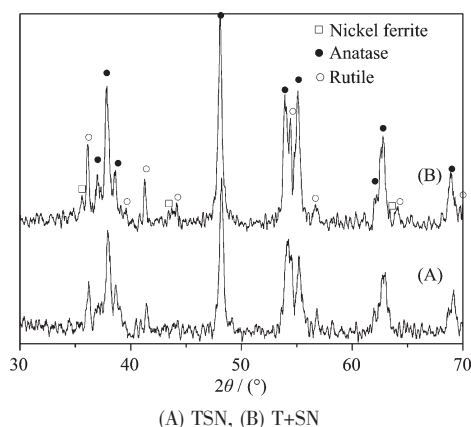


图 4 光催化剂的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns for photocatalysts

XRD 图的不同可能是由于 TiO_2 和 SN 的不同结合方式所致。在 TSN 样品中, SN 粒子完全被 P-25 包裹了,抑制了 NiFe_2O_4 衍射峰的出现;而在 T+SN 中, P-25 和 SN 只是机械的混合在一起。

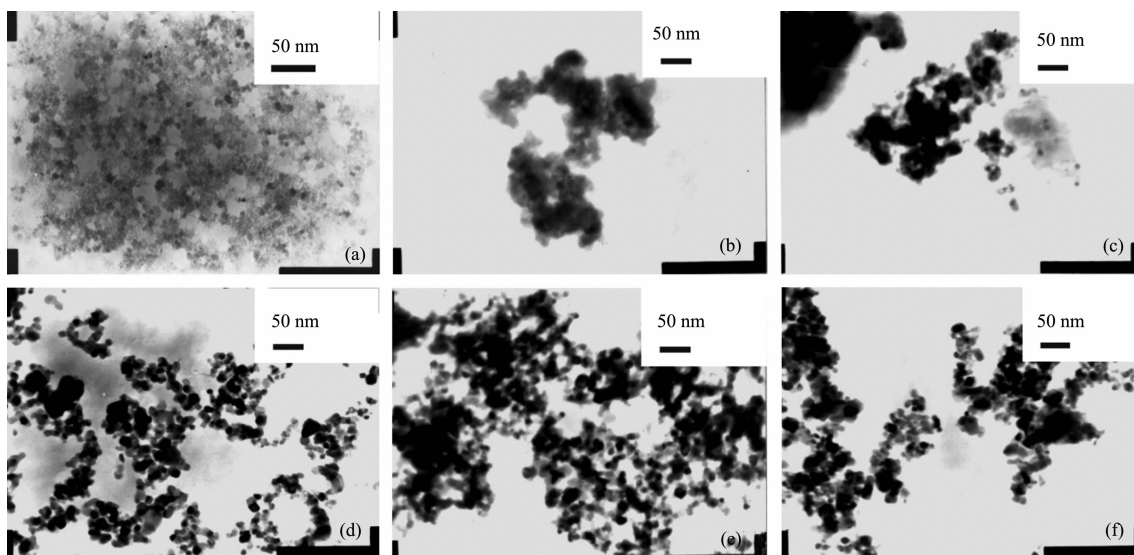


图 5 光催化剂的 TEM 照片

Fig.5 TEM micrographs for photocatalysts

表 1 不同温度条件下的 TSN 光催化剂的比表面积

Table 1 Specific areas of the TSN calcined at different temperatures

$T / ^\circ\text{C}$	400	500	600	700
$S / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	65	63	60	52

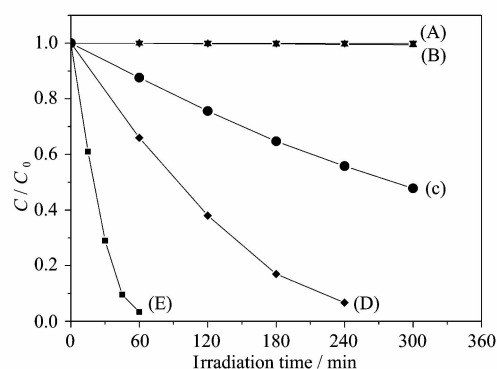
2.2 光催化性能

图 6 是不同光催化剂降解甲基橙的效果图。从图 6 可以看出, 紫外光和载体对甲基橙几乎没有降解效果。而光催化剂 TN 的降解效果要比 P-25 的效

果差很多。 NiFe_2O_4 是窄禁带的半导体(2.19 eV), 它的导带位置比 TiO_2 的导带位置低, 它的价带位置比 TiO_2 的价带位置高^[13]。光致电子能够转移到位置更低的 NiFe_2O_4 的导带, 光致空穴能够转移到位置更高的 NiFe_2O_4 的价带^[9]。因此, NiFe_2O_4 可能起了光致电子和空穴的有效复合中心的作用。值得注意的是, 图 6 表明 TSN 的光催化性能要比 TN 的光催化性能好很多。 SiO_2 是一种宽禁带的半导体, 它的导带位置比 TiO_2 的导带位置高, 它的价带位置比 TiO_2 的价带

表 1 列出了不同煅烧温度下得到的光催化剂 TSN 的比表面积。从表 1 可以看出, 随着煅烧温度的升高, 催化剂 TSN 的比表面积逐渐减小, 产生这个结果的原因可能是: 随着煅烧温度的升高, TSN 的粒径逐渐增大。

果差很多。 NiFe_2O_4 是窄禁带的半导体(2.19 eV), 它的导带位置比 TiO_2 的导带位置低, 它的价带位置比 TiO_2 的价带位置高^[13]。光致电子能够转移到位置更低的 NiFe_2O_4 的导带, 光致空穴能够转移到位置更高的 NiFe_2O_4 的价带^[9]。因此, NiFe_2O_4 可能起了光致电子和空穴的有效复合中心的作用。值得注意的是, 图 6 表明 TSN 的光催化性能要比 TN 的光催化性能好很多。 SiO_2 是一种宽禁带的半导体, 它的导带位置比 TiO_2 的导带位置高, 它的价带位置比 TiO_2 的价带



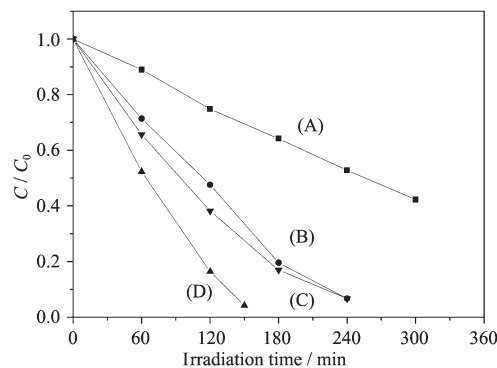
(A) Blank, (B) SN (0.8 g·L⁻¹), (C) TN (0.96 g·L⁻¹),
(D) TSN (0.96 g·L⁻¹), (E) P-25 titania (0.8 g·L⁻¹)

图6 紫外光下不同光催化剂对甲基橙的降解性能

Fig.6 Degradation of methyl orange (10 mg·L⁻¹) with different photocatalysts under UV irradiation

位置低^[14]。SiO₂的这种能带结构能够有效的阻止光致电子和空穴转移到NiFe₂O₄纳米粒子中复合,从而提高TSN光催化剂的光催化性能。Beydoun等^[9]和Chen等^[10]也报道过类似的结果。然而,TSN的光催化性能仍然要比P-25的光催化性能差,这可能有两方面的原因:(1)在NiFe₂O₄纳米粒子周围并没有形成非常完整致密的SiO₂膜,导致光致电子和空穴在一定程度上还存在着复合;(2)SN纳米粒子吸收了一定比例的光辐射,导致了TiO₂吸收的有效光辐射减少^[9]。

煅烧温度对光催化剂催化性能的影响见图7。从图7可以看出,随着煅烧温度的升高,光催化剂的性能变差,尤其是当煅烧温度由600℃变为700℃时,这种趋势更明显。这可能是随着煅烧温度的升高,光催化剂中TiO₂的晶粒长大,使得光催化剂的



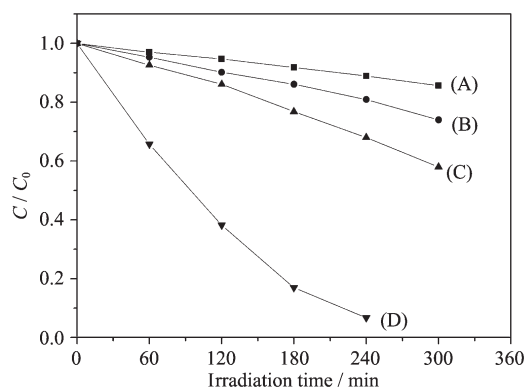
(A) 700 °C, (B) 600 °C, (C) 500 °C, (D) 400 °C

图7 煅烧温度对TSN光催化性能的影响

Fig.7 Effect of temperature on photocatalytic activity of TSN

比表面积减小所致。表1所列出的光催化剂在不同煅烧温度下比表面积的结果支持了这个解释。

SiO₂含量对光催化剂催化性能的影响见图8。从图8可以看出, SiO₂含量对光催化剂的催化性能影响很大,随着SiO₂含量的增加,光催化剂的性能越好,特别是当SiO₂含量达到200%时,其催化性能得到了很大的提高。可能是SiO₂含量越高, NiFe₂O₄表面的SiO₂膜越致密,有效的抑制了电子和空穴的复合。另外, SiO₂是没有磁性的, SiO₂的含量过高,会使TSN光催化剂的磁性过低而难以进行磁分离。因此,考虑TSN光催化剂的光催化性能和磁性能, SiO₂的含量为NiFe₂O₄质量的200%比较合适。



(A) 10%, (B) 50%, (C) 100%, (D) 200%

图8 SiO₂含量(wt% SiO₂/NiFe₂O₄)对TSN光催化性能的影响

Fig.8 Effect of SiO₂(wt% SiO₂/NiFe₂O₄) on photocatalytic activity of TSN

光催化剂TSN循环使用的效果见图9。从图9可以看出,光催化剂TSN的循环使用对其催化性能影响较小。

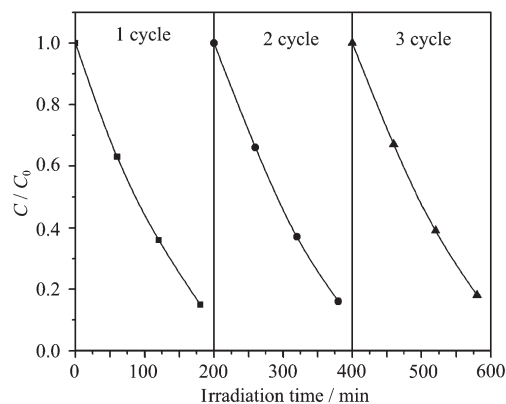


图9 循环次数对TSN光催化性能的影响

Fig.9 Degradation of methyl orange (10 mg·L⁻¹) with recycled TSN (0.96 g·L⁻¹)

3 结 论

通过化学沉积的方法对制备的 NiFe_2O_4 纳米磁性粒子进行 SiO_2 改性, 制备了包覆二氧化硅膜的 SN 纳米磁性粒子。然后将 SN 纳米磁性粒子和 P-25 纳米粒子复合制备出可磁分离的 TSN 复合光催化剂, 并对其物理化学性能和光催化活性进行了研究。主要结论如下:

(1) 通过液相催化相转化的方法能制备比表面积大、晶相稳定的 NiFe_2O_4 纳米颗粒。

(2) 通过化学沉积的方法能够在 NiFe_2O_4 纳米粒子的表面包覆一层 SiO_2 膜, SiO_2 的含量为 NiFe_2O_4 质量的 200% 比较合适。

(3) TSN 复合光催化剂不仅比表面积较大、光催化活性高、重复使用光催化活性稳定, 而且具有超顺磁性。XRD 的分析结果表明, SN 纳米磁性粒子被 P-25 包裹形成了 TiO_2 壳。

(4) TSN 复合光催化剂中, SiO_2 膜中间层的引入极大地提高了复合光催化剂的光催化性能, SiO_2 膜对光催化性能的改善是由于其阻止了光生电子和空穴向磁核 NiFe_2O_4 纳米粒子的迁移和复合。

参考文献:

- [1] Zhang Y, Crittenden J C, Hand D W, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **1994**, **28**:435~442
- [2] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, et al. *Chem. Rev.*, **1995**, **95**:69~96
- [3] Zhao J C, Wu T X, Wu K Q, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **1998**, **32**:2394~2400
- [4] Mukherjee P S, Ray A K. *Chem. Eng. Technol.*, **1999**, **22**:253~260
- [5] Arslan I, Balcioglu I A, Bahnemann D W, *Appl. Catal. B-Environ.*, **2000**, **26**:193~206
- [6] Yamazaki S, Matsunaga S, Hori K. *Water Res.*, **2001**, **35**:1022~1028
- [7] Horikoshi S, Watanabe N, Onishi H, et al. *Appl. Catal. B-Environ.*, **2002**, **37**:117~129
- [8] Anpo M, Shu G Z, Mishima H, et al. *Catal. Today*, **1997**, **39**:159~168
- [9] Beydoun D, Ameal R, Low G, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, **104**:4387~4396
- [10] Chen F, Xie Y, Zhao J, et al. *Chemosphere*, **2001**, **44**:1159~1168
- [11] Gao Y, Chen B, Li H, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2003**, **80**:348~355
- [12] Chung Y S, Park S B, Kang D W. *Mater. Chem. Phys.*, **2004**, **86**:375~381
- [13] Balaji S, Selvan R K, Berchmans L, et al. *Mater. Sci. Eng. B-Solid State Mater. Adv. Technol.*, **2005**, **119**:119~124
- [14] Robertson J. *J. Non-Cryst. Solids.*, **2002**, **303**:94~100