

磁性 $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 纳米复合光催化材料的制备

左显维^{1,2} 费 鹏¹ 胡常林¹ 苏碧桃^{*,1} 雷自强¹

(¹ 西北师范大学化学化工学院, 省部共建生态环境相关高分子材料教育部重点实验室,

甘肃省高分子材料重点实验室, 兰州 730070)

(² 甘肃省科学院传感技术所, 兰州 730000)

摘要: 以磁性 CoFe_2O_4 为核, 采用改进的溶胶-凝胶法, 制备了磁性 $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 纳米复合光催化材料。利用 VSM(振动样品磁强计) 技术对其磁性能进行了研究, 结果表明: 由该法所得的 $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 纳米复合光催化材料的饱和磁化强度虽稍弱于纯 CoFe_2O_4 纳米材料, 但其矫顽力则优于 CoFe_2O_4 。TEM、XRD、UV-Vis 等的结果表明, 该纳米复合材料中的 TiO_2 为锐钛矿结构; 与 TiO_2 相比, 纳米复合材料对光的吸收拓展到了整个紫外-可见区, 且吸收强度大大增强。对染料废水光催化降解的模拟研究表明, 该复合材料在紫外光下, 6 h 可以使亚甲基蓝染料溶液的脱色率达 95%, 且重复使用 3 次时染料溶液的脱色率仍能保持在 90%, 明显优于纯 TiO_2 。

关键词: TiO_2 ; CoFe_2O_4 ; 磁性纳米复合光催化材料; 制备

中图分类号: O643; O614.4¹; O614.81

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)07-1233-05

Preparation of Magnetic $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ Composite Photocatalytic Nanomaterial

ZUO Xian-Wei^{1,2} FEI-Peng¹ HU Chang-Lin¹ SU Bi-Tao^{*,1} LEI Zi-Qiang¹

(¹The Key Laboratory of Eco-Environment-Related Polymer Materials, Ministry of Education of China,

The Key Laboratory of Gansu Polymer Materials, College of Chemistry and Chemical Engineering,

Northwest Normal University, Lanzhou 730070)

(²Institute of Sensor Technology, Gansu Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

Abstract: A magnetic $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ composite nanomaterial was prepared by depositing TiO_2 onto the surface of magnetic CoFe_2O_4 cores using an improved sol-gel coating technique. The phase structure, size and magnetic property of the composite particles were characterized by XRD, TEM and Vibrating Sample Magnetometer(VSM) analysis. The magnetic property of the composite material was slightly weaker than pure CoFe_2O_4 but the coercive force was better. The spectrum response was from UV to visible region and the absorbance intensity remarkably increased. The results of the photocatalytic experiments indicated that under the sunlight, magnetic $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ composite nanomaterial showed fairly good reusability and higher decolorizing activity and catalytic stability than pure TiO_2 . For example, the decolorizing efficiency of Methylene Blue trihydrate(MB)solution reached 95% on the composite nanomaterial under the UV illumination when reaction time was 6 h and the efficiency could keep 90% when it was repeatedly used for 3 times.

Key words: TiO_2 ; CoFe_2O_4 ; magnetic nanocomposite photocatalytic material; preparation; characterization

纳米 TiO_2 以其具有无毒、抗化学和光腐蚀、光催化活性高、性能稳定、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, 在环境治理, 特别是工业废水的处理方面具有广阔的应用前景^[1]。

收稿日期: 2009-02-16。收修改稿日期: 2009-06-05。

甘肃省自然科学基金(No.0710RJZA119)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: subt0608@nwnu.edu.cn

第一作者: 左显维, 女, 30 岁, 硕士; 研究方向: 纳米半导体材料与光催化。

对工业废水的处理目前所采用的多为悬浮相 TiO_2 光催化体系。但因 TiO_2 粉末颗粒细小,造成回收困难,而易随水流失造成浪费及环境的二次污染,这种悬浮光催化体系中光催化剂的分离回收再利用问题也就成为制约其实际应用的重要因素。因此,研发易于分离再利用的高活性光催化剂材料成为目前的研究热点。近年来出现的采用超顺磁性和耐腐蚀性的铁磁性微粒作为载体,研制的磁性悬浮负载型光催化剂,既具备悬浮相光催化剂的高比表面积和高传质效率的特点,同时又可利用其磁性加以回收再利用,应用前景十分广阔^[2]。

可作磁性材料的物质有很多,如 Ni 、 Fe 、 Co 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 Co_3O_4 、 NiFe_2O_4 、 MnFe_2O_4 、 CoFe_2O_4 等。由 TiO_2 与 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 NiFe_2O_4 、 MnFe_2O_4 等磁性材料形成的复合光催化剂已相继被报道^[3-8]。但对具有高饱和磁化强度、高矫顽力、高磁导率、高的磁晶各向异性和化学稳定性等优点的钴铁氧体 CoFe_2O_4 与 TiO_2 的复合材料鲜见报道。故本工作以磁性纳米 CoFe_2O_4 为核,以钛酸四丁酯为原料,采用改进的溶胶-凝胶法制备出了高矫顽力和良好光催化性能的磁性 $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 纳米复合催化材料。

由于磁性纳米粒子粒径小、表面能高以及静电作用使其极易聚集、在介质中分散性差、普通机械搅拌对其分散效果不佳等,使复合光催化剂的性能受到影响。针对这一问题,本文提出了一种新的处理钴铁氧体纳米粒子的方法,由此制备出了性能优异的磁性纳米复合光催化材料。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

钛酸四丁酯($\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$,西安化学试剂厂),硝酸铁($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,天津光复精细化工研究所),硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,西安化学试剂厂),柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$,天津红岩化学试剂厂),硝酸(HNO_3 ,白银市良友化学试剂有限公司),盐酸(HCl ,白银市良友化学试剂有限公司),乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$,白银市良友化学试剂有限公司)均为分析纯;亚甲基蓝(MB)溶液($10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,天津化学试剂一厂);水为二次蒸馏水。

JEM-1200EX 型透射电子显微镜(日本电子光学分析公司,工作电压 200 kV);VSM-9600 型振动样品磁强计(室温下测定);Shimadzu UV-240 型紫外-可见光谱仪(日本电子公司, BaSO_4 作为参比);BD-86 型 X-射线衍射仪(XRD,日本理学公司,辐射源为 Cu

$K\alpha$, $\lambda=0.15406 \text{ nm}$,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 $5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$,NaI 闪烁计数器,PSD 位敏探测器);U-3400 型日立紫外-可见近红外分光光度计($\lambda=660 \text{ nm}$)。

1.2 磁性 $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 纳米复合光催化材料的制备

1.2.1 CoFe_2O_4 纳米粒子的制备

将硝酸铁、硝酸钴按物质的量比 2:1 溶于二次蒸馏水中,以金属离子总物质的量与柠檬酸物质的量比为 1:1 加入柠檬酸,不断搅拌,用浓氨水调整溶液 pH 值至 5~6,在 70°C 水浴中缓慢蒸发 6 h,得到红棕色溶胶。然后将该溶胶在 120°C 干燥成干凝胶,在空气中点燃干凝胶后发生自蔓延燃烧形成蓬松的棕褐色粉末。将其充分研磨,即得纳米 CoFe_2O_4 粒子。

1.2.2 磁性 $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 纳米复合光催化材料的制备

由于 CoFe_2O_4 纳米颗粒的磁性和小的尺寸,其表面极易发生吸附作用。为了除去 CoFe_2O_4 纳米颗粒表面所吸附的杂质并使表面离子化以提高其在介质中的分散性及反应活性,对 CoFe_2O_4 纳米颗粒进行了如下的预处理:将 CoFe_2O_4 在一定浓度的 HNO_3 溶液中机械搅拌 12 h,然后将用磁铁磁性分离出的 CoFe_2O_4 加入到无水乙醇中超声数小时,得到稳定的悬浊液,待用。

在搅拌条件下,将 5 mL 钛酸四丁酯加入到一定量的 CoFe_2O_4 稳定悬浊液中,持续搅拌,并加入 1.5 mL H_2O 、0.1 mL 浓 HCl 和 20 mL 无水乙醇的混合溶液,直至得到 TiO_2 溶胶;而后将该溶胶依次进行陈化、干燥、研磨,再经 300°C 焙烧 1 h,即得磁性 $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 纳米复合光催化材料。

1.3 光催化实验

取 30 mL $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ MB 溶液于 50 mL 烧杯中,加入 37.5 mg 纳米 $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 复合催化剂,分别在太阳光和 250 W 高压汞灯照射下进行催化性能测试。一定时间后,取样并立即离心分离去除催化剂,测离心液在 660 nm(MB 的最大吸收波长)处的吸光度值 A_t ,以染料溶液的脱色率 D_t 表征该催化剂的催化活性。脱色率 $D_t=(A_0-A_t)/A_0 \times 100\%$,其中, A_0 :染料溶液的初始吸光度值; A_t :反应时间为 t 时染料溶液的吸光度值。

2 结果与讨论

2.1 晶相结构分析

图 1 为 TiO_2 (a)和磁性 $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 纳米复合光

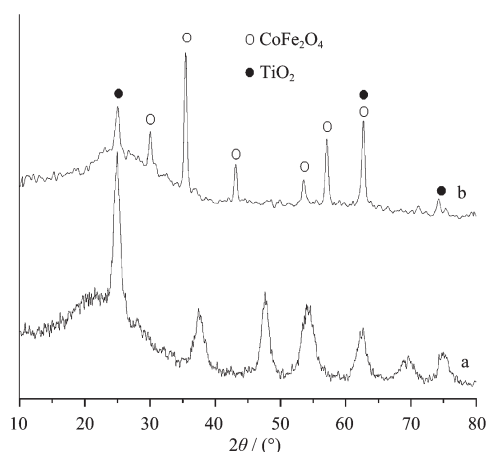


图 1 纳米 TiO_2 (a)和磁性 $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 纳米复合材料 (b)的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of nano- TiO_2 (a) and magnetic $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ composite nanomaterial (b)

催化材料的 XRD 图。对照 PDF 卡,该复合材料中的 TiO_2 为锐钛矿型, CoFe_2O_4 为立方尖晶石型。在 $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 的 XRD 图中出现 TiO_2 的(101)和(215) 2 个晶面的衍射峰($60^\circ\sim 65^\circ$ 间的峰有可能与 CoFe_2O_4 在此范围的重合),说明在 CoFe_2O_4 存在下 TiO_2 的结构可能有沿这 2 个方向生长成为具有一种特殊晶体结构的趋势。在 $20^\circ\sim 30^\circ$ 范围内的包峰以及所有衍射峰的宽化说明复合材料中二者的大小都在纳米尺度上,该结果与样品的 TEM 结果一致。

2.2 微观形貌分析

图 2 分别为未经 HNO_3 溶液处理的 CoFe_2O_4 (a)和由上述方法制得的 $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (b)复合材料的 TEM 照片。未经 HNO_3 溶液处理的 CoFe_2O_4 为无规则形状的纳米微粒,粒径分布范围宽,且有严重的团聚现象。对比发现,由前述方法所得的 $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 复合材料也为无规则形状的纳米微粒,但其尺寸更小、在介质中的分散性较好、粒径分布范围较窄、且具有核壳结构。用适当浓度的 HNO_3 溶液除去磁性 CoFe_2O_4 纳米颗粒表面的杂质时,其晶体表面同时会发生部分溶解而使其粒径减小。在此,可以通过控制 HNO_3 溶液的浓度调整 CoFe_2O_4 纳米颗粒的尺寸。样品的 TEM 结果表明,通过改进的溶胶-凝胶法成功地实现了 TiO_2 纳米粒子在 CoFe_2O_4 纳米微粒核表面的沉积; TiO_2 纳米粒子壳的形成会使 CoFe_2O_4 核的磁性受到部分屏蔽,而减弱其静磁团聚作用,使其在介质中的分散性得到改善。对于 $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 纳米复合材料的核-壳结构可以从其 TEM 图看出。由于 CoFe_2O_4 是磁性材料,对电子的吸收能力远大于

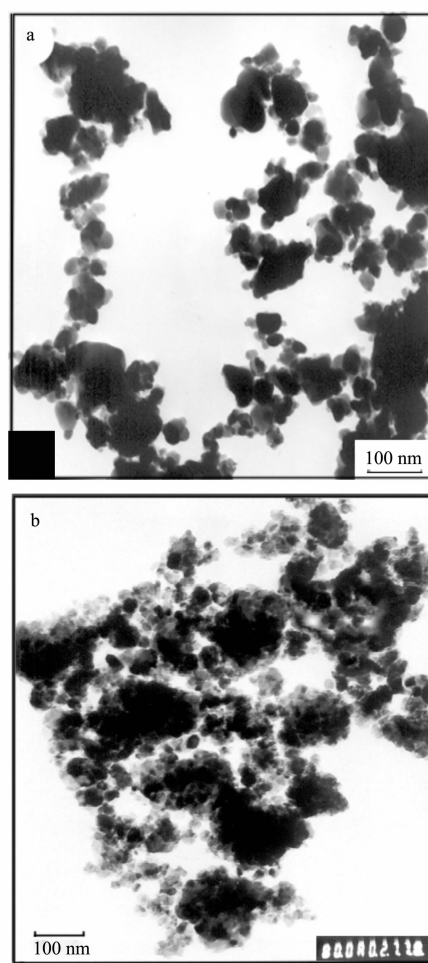


图 2 未处理的 CoFe_2O_4 (a)和 $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 复合材料 (b)的 TEM

Fig.2 TEM photographs of untreated CoFe_2O_4 (a) and $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ composite material (b)

TiO_2 ,因此位于核部分的 CoFe_2O_4 呈深色,而壳层的 TiO_2 则呈浅色。另外, TiO_2 所呈现的浅色也说明了 TiO_2 纳米粒子壳的疏松状态。

2.3 磁学性能分析

图 3 为 CoFe_2O_4 (a)和 $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (b)纳米复合材料在室温条件下的饱和磁化强度-矫顽力(M_s-H_c)曲线。从图中可以看到,该纳米复合材料具有磁性能,虽然其饱和磁化强度较纯 CoFe_2O_4 稍有减小,但其矫顽力则优于纯 CoFe_2O_4 的。该复合材料的磁性来源于磁性 CoFe_2O_4 材料,所以复合材料的磁性强弱与单位质量样品中磁性物料量的多少有关^[9]。磁性材料的矫顽力是反映其磁性能永久程度的一个重要参数^[10],矫顽力越大其磁性越永久。磁性材料矫顽力大小除与物质本身性质有关外,还与物质的微结构如晶粒大小、晶粒形状与规则程度、晶粒表面缺陷、

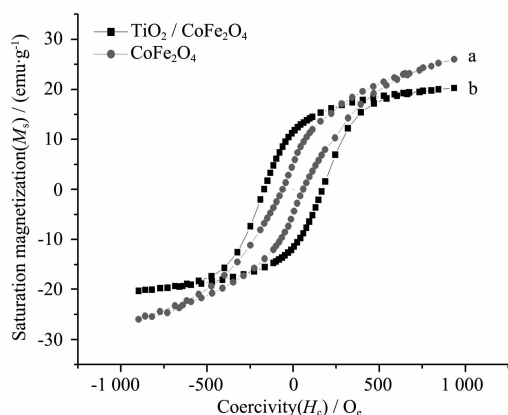


图3 CoFe_2O_4 和 $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 纳米复合材料的 M_s-H_c 曲线

Fig.3 M_s-H_c curves of CoFe_2O_4 and $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ composite nanomaterial

相间包覆状态等有关^[11]。在本文制备复合颗粒的过程中,对磁核 CoFe_2O_4 的预处理不但使其部分溶解,粒径减小,而且根据胶粒表面的吸附特性, CoFe_2O_4 颗粒优先吸附与其组成相同的离子 Co^{2+} 和 Fe^{3+} ,在其表面形成阳离子壳,由于同性电荷的排斥作用,可有效防止 CoFe_2O_4 颗粒的团聚,使其在介质中均匀分散^[12]。正是这些作用致使复合颗粒中的磁核 CoFe_2O_4 较纯 CoFe_2O_4 的晶粒粒径小,同时 CoFe_2O_4 晶粒在复合材料中的分散均匀,这两方面的原因保证了复合材料矫顽力的增加。该性能对 $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 纳米复合材料用作光催化剂时的重复使用以及其使用条件的简化具有重要意义。

2.4 UV-Vis 光谱分析

图4为 TiO_2 (a)和磁性 $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 纳米复合材料(b)的紫外-可见光谱。众所周知, TiO_2 是一种宽带隙($E_g=3.2\text{ eV}$)的半导体材料,它只能受紫外光激发。

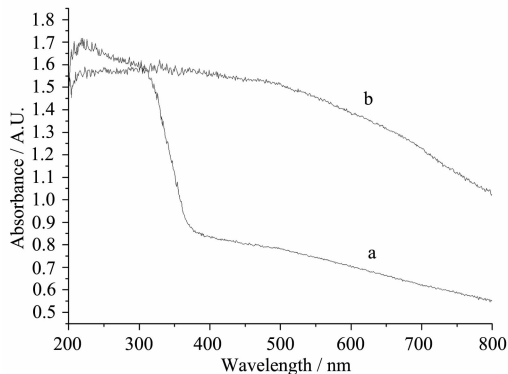


图4 TiO_2 (a)、 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 纳米复合材料(b)的紫外可见光谱

Fig.4 UV-Vis spectra of TiO_2 (a) and $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ composite nanomaterial (b)

磁性核 CoFe_2O_4 的引入,可以使 $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 纳米复合材料的吸收拓展到整个紫外-可见区,并且有很强的吸收。复合材料的这种吸收特性说明 CoFe_2O_4 核表面的 TiO_2 纳米粒子较小,所形成的壳较蓬松,具有强的光穿透能力。该性能预示着 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 纳米复合材料具有大的比表面积、可以太阳光作激发源,而成为一种无能耗、日光型的高效催化剂。

2.5 磁性 $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 纳米复合材料的光催化性能

将上述方法制得的纯 TiO_2 和磁性 $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 纳米复合材料在紫外光和太阳光下的光催化性能进行了比较,结果如图5所示。结果表明: TiO_2 和 $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 对于染料分子的降解具有光催化作用;无论是在紫外光还是太阳光条件下, $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 纳米复合材料的光催化活性明显高于纯 TiO_2 的。材料的光催化活性应该与众多因素有关,在本研究中材料的磁性应该对其催化性能有重要影响。根据荷电粒子在磁场中的定向移动特性,笔者认为材料的磁性有利于光生电荷(电子 e^- -空穴 h^+ 对)的有效分离和光催化活性的提高。

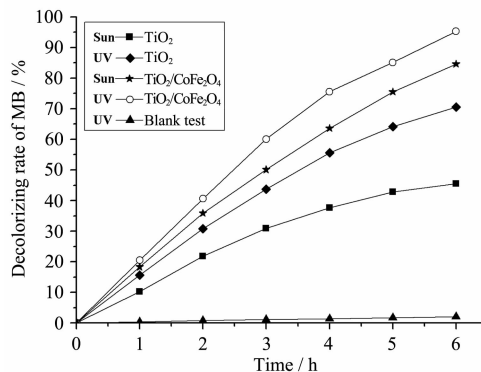


图5 紫外光和太阳光下 TiO_2 和 $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 纳米复合材料的催化性能比较

Fig.5 Comparison of photocatalytic activities of TiO_2 and magnetic $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ composite nanomaterial under UV and sunlight

另有实验现象表明, $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 纳米复合光催化剂可利用磁性进行分离,因此, $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 纳米复合光催化剂较纯 TiO_2 纳米光催化剂更易于分离、再利用。

由于太阳光的可变性,我们以紫外光为激发源进行了磁性 $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 纳米复合光催化剂重复性能的测试。结果表明:该样品在重复使用3次时仍能使染料溶液的脱色率保持在90%左右,即磁性 $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 纳米复合光催化剂表现出好的催化稳定性。

以上结果表明:磁性纳米材料 CoFe_2O_4 的引入,不仅能够提高主活性成分 TiO_2 的催化活性和稳定性,还能够以太阳光为激发源,并且使之易于分离重复使用。

3 结 论

采用改进的溶胶-凝胶法制备了磁性 $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 纳米复合光催化材料。采用 XRD 分析研究了样品的晶体结构;用 VSM 对样品的磁性能进行了表征;用 TEM、UV-Vis 等技术对样品的形貌、尺寸及光谱响应性能进行了表征。结果表明:由该法所得的 $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 纳米复合光催化材料中, TiO_2 为锐钛矿结构;其饱和磁化强度虽然稍弱于纯 CoFe_2O_4 纳米材料,但其矫顽力则明显优于 CoFe_2O_4 ;与纯 TiO_2 相比,该纳米复合光催化剂对光谱的响应拓展到整个紫外-可见,且吸收强度增大。其催化性能的研究结果表明,无论在紫外光还是太阳光下复合材料的催化性能明显优于纯 TiO_2 。

参考文献:

- [1] GAO Lian(高 濂), ZHENG Shan(郑 珊), ZHANG Qing-Hong(张青红). *TiO₂ Photocatalytic Nanomaterial and Its Application* (纳米 TiO_2 光催化材料及其应用). Beijing: Chemical Industry Press, **2006**.
- [2] XING He(邢 核), WANG Yi-Zhong(王怡中). *Acta Scientiae Circumstantiae(Huanjing Kexue)*, **2001**,**22**(4):23~27
- [3] WANG Song-Wei(王松威), XU Sheng-Ming(徐盛明), CHEN Song-Zhe(陈菘哲), et al. *Chinese J. Catal.(Cuihua Xuebao)* **2005**,**26**(11):938~940
- [4] CHEN Jin-Yuan(陈金媛), PENG Tu-Zhi(彭图治). *Acta Chimica Sinica(Huaxue Xuebao)*, **2004**,**62**(20):2093~2097
- [5] Chung Y S, Park S B, Kang D W. *Mater. Chem. Phys.*, **2004**, **(86)**:375~378
- [6] FU Wu-You(付乌有), YANG Hai-Bin(杨海滨), LIU Bing-Bing(刘冰冰), et al. *Acta Composite Material Sinica(Fuhewucailiao Xuebao)*, **2007**,**24**(3):136~140
- [7] XU Shi-Hong(许士洪), FENG Dao-Lun(冯道伦), LI Deng-Xin(李登新), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(5):785~790
- [8] BAO Shu-Juan(包淑娟), ZHANG Xiao-Gang(张校刚), LIU Xian-Ming(刘献明). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2003**,**19**(9):925~928
- [9] Wan M X, Li W G. *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.*, **1997**,**35** (11):2129~2131
- [10] LIU Tao(刘 涛). *Thesis for the Master of Shandong University*(山东大学硕士论文). **2007**.
- [11] XU Zhi-Gang(徐志刚), CHEN Fu-Xiang(程福祥), ZHOU Biao(周 彪), et al. *Chinese Science Bulletin(Kexue Tongbao)*, **2000**,**45**(17):1837~1840
- [12] Chen A H, Wang H Q, Li X Y. *Synth. Met.*, **2004**,**145**(2~3): 153~155