

等离子体修饰磁载 TiO_2 光催化剂性能研究

张秀玲* 高 帅 袁学德 李学慧
(大连大学物理科学与技术学院, 大连 116622)

摘要: 以化学共沉法制备的 CoFe_2O_4 纳米粒子为磁核, 采用 TiCl_4 水解包覆技术制备磁载二氧化钛纳米复合粒子 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ (TCF), 利用低温等离子体技术修饰 TCF 制备了 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ (PTCF) 纳米复合光催化剂。运用 VSM(振动样品磁强计) 技术对样品磁性能进行研究, 结果表明: 等离子体修饰后的复合材料仍具有较高的饱和磁化强度, 可在外加磁场作用下实现催化剂在水中的分离与回收; 样品的 XRD、TEM 和 UV-Vis 分析测试结果表明: 等离子体修饰后的复合材料有锐钛矿型 TiO_2 存在; TEM 谱图显示磁核 CoFe_2O_4 的平均粒径约为 20 nm, TCF 复合粒子的粒径约为 30~40 nm, TiO_2 包覆层的厚度为 10~20 nm。与纯 TiO_2 相比 PTCF 样品对光的吸收拓展到整个紫外-可见区, 扩大了光谱响应范围; 对甲基橙溶液降解的光催化活性评价研究表明: TCF 复合粒子等离子体修饰后的 PTCF 纳米复合光催化剂的光催化活性明显提高。

关键词: 等离子体; 磁载 TiO_2 ; 光催化剂

中图分类号: O646.9; O643; O614.81; O614.41+1 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2009)11-1912-05

Magnetically Separable TiO_2 Photocatalysts Modified by Plasma and Its Characterization

ZHANG Xiu-Ling* GAO Shuai YUAN Xue-De LI Xue-Hui
(College of Physical Science and Technology, Dalian University, Dalian, Liaoning 116622)

Abstract: A core-shell $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ magnetic nano-photocatalyst was prepared by hydrolysis of titanium tetrachloride in the presence of the CoFe_2O_4 magnetic particles and modified by cold plasma. The magnetic property of the samples was characterized by Vibrating Sample Magnetometer (VSM) analysis. The $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ magnetic nano-photocatalysts has fairly good magnetic property. The X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and ultraviolet-visible (UV-Vis) technique were used to analyze the phase structure, size and spectrum response scope of the samples. The XRD indicated the anatase TiO_2 was formed when TCF modified by plasma. The size of CoFe_2O_4 particles was about 20 nm. The diameter of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ particles is in the range of 30~40 nm. So the shell of TiO_2 enwraps closely around the core and the thickness is in the range of 10~20 nm. The UV-Vis spectrum revealed a red shift of the absorption edge to the visible-light region than that pure TiO_2 . Methyl orange was used to investigate the photo-degradation activity of the nano-photocatalysts. The results showed that the photocatalytic activity of TCF modified by plasma is better than that without plasma.

Key words: plasma; magnetically separable TiO_2 ; photocatalyst

二氧化钛半导体光催化剂因其在去除水和空气中各种污染物的潜在应用而受到了人们的广泛

关注, 然而粉末状 TiO_2 在处理污水过程中存在分离和回收困难的问题限制了其实用化进程。为有效克

收稿日期: 2009-08-12。收修改稿日期: 2009-09-10。

印刷包装材料与技术北京市重点实验室(北京印刷学院)开放研究课题基金(No.BIGC-KF200802)及辽宁省教育厅科技计划项目(No.2006006)资助。

*通讯联系人。E-mail: xiulz@sina.com, Tel: 0411-83021850

第一作者: 张秀玲, 女, 45 岁, 博士, 教授; 研究方向: 等离子体技术在能源转化及纳米材料制备中应用。

服粉状 TiO₂ 光催化剂分离难题,自 20 世纪 90 年代末,研究者利用纳米磁性粒子具有大比表面积和良好分离回收特性,将其作为光催化剂的载体,制备出以磁性粒子为磁核和具有催化活性的 TiO₂ 为外壳的复合粒子,即磁载 TiO₂ 光催化剂。磁载 TiO₂ 光催化剂既有粉状 TiO₂ 优良的光催化活性,又易于使 TiO₂ 从体系中分离回收,便于循环使用,因此受到了人们的重视^[1-4]。

等离子体材料工艺是相对较新的研究领域,近年来发展很快。等离子体中具有一定能量分布高能粒子在与材料表面撞击时会将能量传递给材料表面的原子,引发一系列物理和化学过程。一些粒子还会注入到材料表面引起碰撞、散射、激发、重排、异构、缺陷、晶化及非晶化,从而改变材料的表面性能。采用低温等离子体技术修饰二氧化钛薄膜,增加其可见光光催化活性已有报道^[5-7],但有关采用低温等离子体技术修饰磁载体负载的 TiO₂ 催化剂增加其光催化活性的研究尚未见报道。本文首先采用化学共沉法制备 CoFe₂O₄ 纳米磁性粒子(CF),继而以 TiCl₄ 为钛源,低温水解制备磁载钛氧化物复合粒子(TCF),采用等离子体技术在空气介质中修饰磁载钛氧化物复合粒子(PTCF),研究其物理化学性能和光催化活性。

1 实验部分

1.1 等离子体修饰磁载 PTCF 光催化剂制备

以 3.00 g Co(NO₃)₂·6H₂O(沈阳市试剂厂, A.R.) 和 5.50 g FeCl₃·6H₂O(天津市化学试剂三厂, C.P.) 为反应前驱体,溶于 100 mL 去离子水中,机械搅拌同时超声分散(功率为 80 W),升温至 62 ℃;然后加入浓度为 3.5 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液,调节 pH 值至 9~13;继续机械搅拌并超声分散,加热升温至 72 ℃,恒温反应 0.5 h,磁力沉降,水洗 3 次,得到 CoFe₂O₄ (CF) 纳米磁性粒子。

在冰水浴(温度低于 20 ℃)条件下,取 6 mL TiCl₄(天津市光复精细化工研究院, A.R.) 加入 200 mL 去离子水,并加入此前制备的 CF 纳米磁性粒子,机械搅拌 15 min 后快速加入浓氨水(鞍山智奥化学试剂研究所, A.R.), 调节 pH 值为 8~10, 高速搅拌 1 h, 将生成的固体物质离心水洗 3 次, 100 ℃ 烘干, 得到核壳型磁载钛氧化物复合粒子(TCF)。

等离子体修饰实验在介质阻挡等离子体圆筒

型石英反应器中进行,反应器内径为 $\varphi=20$ mm, 等离子体电极(3 mm 厚铜板)为板板式,电极间距为 8 mm。等离子体放电电源由大连理工大学提供,功率计为 FL1200 型数字功率计(深圳市中瑞电子仪器有限公司)。取 1 g 研磨成粉末状的 TCF 磁性复合粒子均匀放置在下电极上,样品厚度约 1 mm,在空气气氛下,在等离子体输出功率 0~4.5 W 范围内对样品进行介质阻挡等离子体表面处理 50 min。

1.2 样品表征

样品饱和磁化强度使用美国 Lake Shore 7410 型振动样品磁强计在室温下测定;等离子体修饰前后样品晶型变化采用日本岛津 XRD-6000 型分析;样品紫外-可见光吸收性能研究采用美国 PerkinElmer 公司 Lambda 35 型紫外/可见分光光度计(UV-Vis);等离子体修饰前后样品官能团变化采用美国埃而默公司的 Spectrum one-B 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 分析;样品形貌采用 JSM-5600V 型透射电子显微镜观察。

1.3 光催化活性评价

光催化活性评价通过研究降解甲基橙(天津市佳惠天新精细化工开发中心, A.R.) 实现的。在培养皿中放入 50 mL 浓度约为 20 mg·L⁻¹ 的甲基橙,对应加入 1.0 g 催化剂,搅拌均匀,使用 254 nm、8 W 紫外灯照射,每隔 30 min 取样,离心,取上清液,采用 721 分光光度计在 468 nm 处测定甲基橙的吸光度 A , 通过公式计算得到甲基橙溶液在不同光照时间的浓度 C 。

2 结果与讨论

2.1 等离子体修饰样品的物理化学性能

图 1 是所制备的 CF 和 PTCF 样品的饱和磁化强度曲线。由图 1 可以看出,当磁场强度为零时,样品 CF 和 PTCF 的饱和磁化强度为零,随着磁场强度的增加,样品 CF 和 PTCF 的饱和磁化强度均增加。在测试条件下,CF 的饱和磁化强度为 1288 Gs, PTCF 的饱和磁化强度为 275 Gs, 饱和磁化强度差异主要来源于样品中 CoFe₂O₄ 含量不同。由于 CoFe₂O₄ 纳米粒子具有超顺磁性,采用等离子体修饰后的样品可方便利用外加磁场回收催化剂,便于重复利用。

图 2 是不同样品的 XRD 图。图 2 中(a)是采用化学共沉法制备的 CoFe₂O₄(CF)的 XRD 图,显示了其 2θ 为 29.9°, 35.2°, 36.2°, 42.8°, 56.6° 和 62.3° 的衍

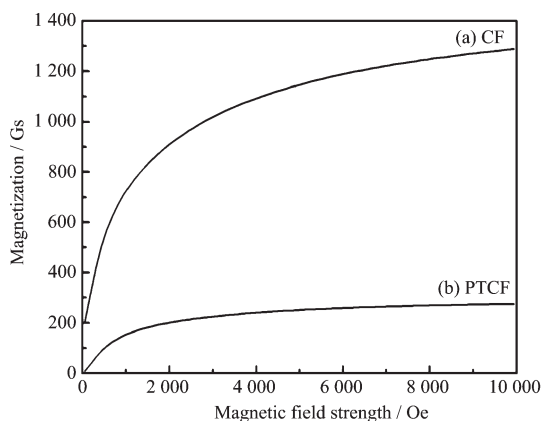


图 1 CF 和 PTCF 样品的磁性能曲线

Fig.1 Magnetic properties of CF and PTCF

射峰, 分别对应 CoFe_2O_4 的 (220), (311), (222), (400), (511) 和 (440) 晶面, 与文献^[8]中 CoFe_2O_4 的特征峰一致。(b) 是未经等离子体修饰的 TCF 样品的 XRD 图, 图中的特征峰与 (a) 中 CF 的特征峰一致, 说明等离子体修饰前 TCF 中的 Ti 氧化物主要是以非晶态存在。等离子体修饰后样品 (c) 的 XRD 图中出现了相对明显的 TiO_2 锐钛矿 (101) 面特征峰, 这表明经等离子体修饰后, 磁载光催化剂壳层中的部分非晶态 TiO_2 转变成锐钛矿晶型, 这是 TCF 样品经等离子体修饰后光催化活性明显提高的主要原因。

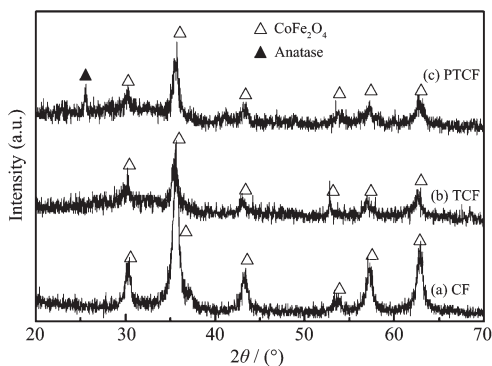


图 2 不同样品的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of different samples

图 3 显示了等离子体修饰前后 TCF 样品的紫外-可见吸收光谱图, 并与市售 TiO_2 粉末样品 Degussa P_{25} 进行比对。由图 3 可见, 在紫外光区 (250~400 nm) 样品 PTCF(c) 的吸光率高于 Degussa P_{25} 和样品 TCF(b) 的吸光率, 可以推断样品 TCF 经等离子体修饰后提高了在紫外区的吸光能力。在可见光区域, 经等离子体修饰后的样品表现出了明显的吸收, 且吸收边有明显红移, 说明样品经等离子体修饰后具有可见光活性^[9-12]。这主要是样品经等离

子体修饰后, 一方面壳层上无定形 TiO_2 转变成锐钛矿晶型(XRD 分析以证明了这点)。另一方面, TiO_2 的 Ti-O 键被等离子体中高能粒子打断, 形成氧原子空位, 新形成的氧空位以氧空位能级形式参与了光激发过程, 降低了 TiO_2 禁带宽度。即可见光的能量将电子从价带激发到氧空位能级, 从而引发了光吸收红移、扩大了光谱响应范围。

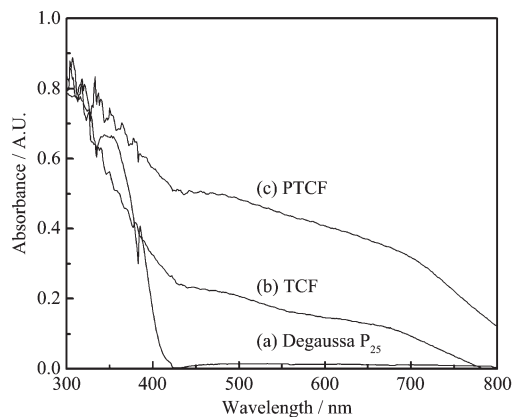


图 3 不同样品的紫外-可见吸收光谱图

Fig.3 UV-Vis absorption spectra of different samples

图 4 显示了等离子体修饰前后 TCF 样品的红外谱图, 并与市售 TiO_2 粉末样品 Degussa P_{25} 进行比对。由图 4 可见, 3 种样品在 650~400 cm^{-1} 范围内均出现了由八面配位体振动产生的 TiO_2 特征振动峰。但等离子体修饰后样品在 599 cm^{-1} 处出现的特征峰的相对强度明显高于未经等离子体修饰的样品相对强度, 说明样品中锐钛矿晶型 TiO_2 量增加。

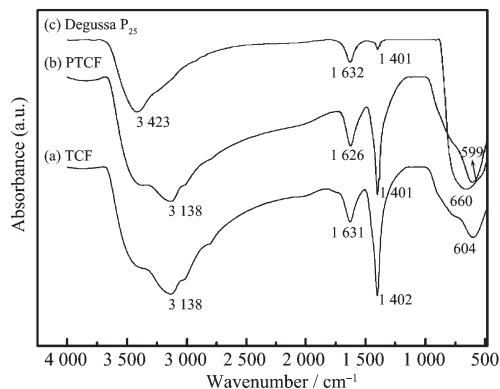


图 4 不同样品的红外光谱图

Fig.4 IR spectra of different samples

图 5 是等离子体修饰的核壳型磁载 TiO_2 光催化剂透射电镜照片。由图 5 可以看出, PTCF 平均粒径为 30~40 nm, 磁载体 CF 的平均粒径为 20 nm 左右, 壳层 TiO_2 的包覆层厚度平均为 10~20 nm。

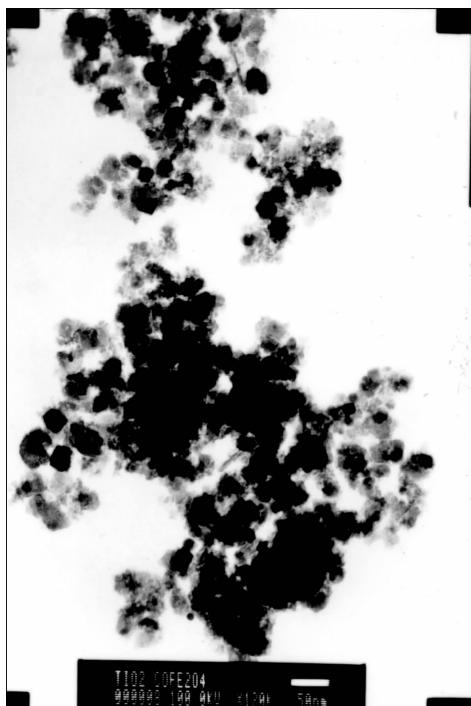
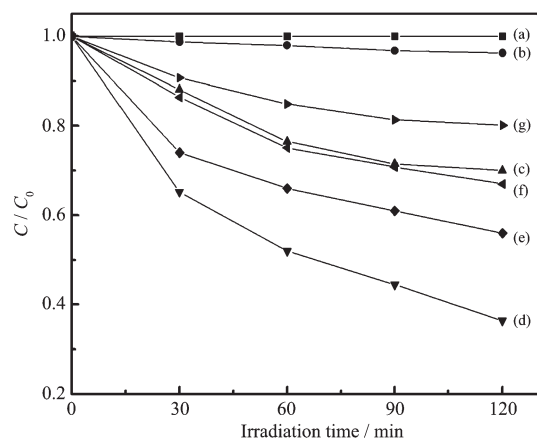


图 5 PTCF 样品的 TEM 谱图

Fig.5 TEM micrograph of PTCF sample

2.2 等离子体放电功率对样品光催化活性的影响

图 6 显示了不同放电功率修饰 TCF 样品所得到的 PTCF 光催化降解甲基橙实验结果,由图 6 可见,等离子体修饰后的样品光催化活性明显高于未经等离子体处理的样品,当等离子体放电功率在 0~4.5 W 之间变化时甲基橙降解效率呈现峰型变化。等离子体放电功率为 1.5 W 时,甲基橙降解率最大,随着等离子体放电功率增加,甲基橙降解率



(a) Methyl orange solution ($20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), plasma modified with 0 W (b), 0.5 W (c), 1.5 W (d), 2.5 W (e), 3.5 W (f), 4.5 W (g)

图 6 放电功率对样品光催化活性的影响

Fig.6 Effect of plasma modified power on photocatalytic activity of TCF

开始下降。这是因为等离子体放电功率为 1.5 W 左右时,等离子体中高能粒子能量恰能打断 TiO_2 中的 Ti-O 键,形成合适的氧空位量,刚好满足电子跃迁,从而提高了样品表面空穴或电子的量,因此,等离子体修饰后的样品光催化活性有明显提高。但随着放电功率的增大,等离子体中高能粒子能量增加,一方面在 TiO_2 壳层表面形成更多的氧空位,造成电子和空穴的复合速率增大,反而使光催化活性降低;另一方面等离子体的剧烈作用会使 TCF 的核壳发生部分,磁性筛选后,用于评价光催化活性的 PTCF 中 TiO_2 绝对量降低,导致光催化效果下降。因此离子体放电功率为 1.5 W 时处理的磁载光催化剂对甲基橙光催化降解的性能最好。

3 结 论

本文采用等离子体技术在空气介质中修饰磁载钛氧化物复合粒子制备磁载 TiO_2 光催化剂。运用振动样品磁强计研究样品磁性能;XRD,TEM 技术研究样品的晶相结构和粒径大小;UV-Vis 和 FTIR 技术研究样品光吸收特性和官能团变化。主要结论如下:

(1) 等离子体修饰的核壳型磁载 TiO_2 光催化剂具有显著的光催化活性和良好的磁性能;其壳层 TiO_2 由无定形转变成锐钛矿晶型;核粒子 CF 平均粒径 20 nm 左右,壳层厚度为 10~20 nm。

(2) 等离子体修饰最佳放电功率 1.5 W,UV-Vis 分析结果表明样品具有可见光活性。

参考文献:

- [1] Rana S, Srivastava R S, Sorensson M M, et al. *Mater. Sci. Eng. B*, **2005**,**119**:144~151
- [2] XUE 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
- [3] LIU Zi-Quan(刘子全), GAO Yuan(高原), ZHANG Shang-Zhou(张尚洲), et al. *Inorg. Chem. Indus.(Wujiyan Gongye)*, **2008**,**40**(5):9~12
- [4] Fu W Y, Yang H B, Li M H, et al. *Mater. Lett.*, **2005**,**59**: 3530~3534
- [5] LI Xiao-Jing(李晓菁), QIAO Guan-Jun(乔冠军), CHEN Jie-Rong(陈杰荣). *Prog. Chem.(Huaxue Jinzhan)*, **2007**,**19**(2/3): 220~224
- [6] Anpo M, Takeuchi M. *J. Catal.*, **2003**,**216**:505~516

- [7] CHEN Lin(陈琳), LEI Le-Cheng(雷乐成). *Tech. Water Treat.(Shuichuli Jishu)*, **2007**,**33**(9):1~5
- [8] GAO Shuai(高帅), LI Zhong-Yi(李忠义), ZHANG Xiu-Ling(张秀玲). *J. Funct. Mater. Devices(Gongneng Cailiao Yu Qijian Xuebao)*, **2009**,**15**(2):201~205
- [9] Chen C C, Bai H L, Chang S M, et al. *J. Nanopart. Res.*, **2007**,**9**:365~375
- [10] LI Xiao-Jing(李晓菁), QIAO Guan-Jun(乔冠军), CHEN Jie-Rong(陈杰荣). *J. Chinese Ceramic Soc.(Guisuanyan Xuebao)*, **2006**,**34**(12):1466~1469
- [11] ZUO Xian-Wei(左显维), FEI-Peng(费鹏), HU Chang-Lin(胡常林). et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(7):1233~1237
- [12] SUN Xiu-Yun(孙秀云), LI Xin(李欣), DUAN Chuan-Ling(段传玲). et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(3):517~521