

低温种子聚合法制备磁载纳米 TiO_2 光催化剂及其对苯酚的光催化降解*

任学昌** 于学华 刘宏飞 常 青 张国珍 武福平 孙三祥 何春生

(兰州交通大学环境与市政工程学院, 寒旱地区水资源综合利用教育部工程研究中心, 兰州, 730070)

摘 要 通过种子聚合法,以聚乙烯亚胺 (PEI)处理过的纳米 Fe_3O_4 为磁核,在低温 (95℃)、中性 ($\text{pH} = 7$ 左右)条件下,制备了一种磁载 TiO_2 光催化剂.利用 Zeta电位仪、透射电子显微镜 (TEM)、X射线衍射仪 (XRD)、傅里叶红外分光光度计 (FT-IR)、振动样品磁强计 (VSM)测试方法对磁核的表面电位、催化剂的形貌、物相组成、表面性质、磁学性质进行了表征.用初始浓度为 25mg L^{-1} 的苯酚溶液为模拟污染物,以其 90min的光催化降解率评价催化剂的活性.结果表明,PEI对 TiO_2 在磁核表面的结晶有非常明显的促进作用,通过 PEI改性后催化剂具有较厚致密的 TiO_2 外壳层;所制催化剂具有超顺磁性,平均回收率可达到 90% 以上;催化剂 $\text{TiO}_2/\text{PEI}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ($n\text{Fe}_3\text{O}_4:n\text{TiO}_2 = 1:64$)降解率最高可达 95.4%,与 P25 的活性接近 (降解率为 96.7%),在循环使用 5 次后,催化活性仅降低 3.1%,该法制备的磁载 TiO_2 光催化剂具有良好的应用前景.

关键词 磁载二氧化钛,低温,光催化活性,包覆.

粉末态 TiO_2 由于回收困难而限制了其实际应用^[1-3].将 TiO_2 负载到空心玻璃珠^[4]、沸石^[5]、陶瓷^[6]等载体上,虽然解决了 TiO_2 回收难的问题,但总体催化效率的降低却是不争的事实^[7].核壳结构 (磁性内核 + TiO_2 外壳)的磁载光催化剂既保持了纳米粒子的高比表面积和传质效率,又易于利用外加磁场加以分离回收利用^[8].有学者^[9-10]利用热处理法将 TiO_2 直接负载在磁性内核上,但这样的方法存在以下问题: (1)热处理 (大于 350℃)使磁性内核与 TiO_2 外壳之间存在离子扩散,形成一层不纯相,导致催化活性降低^[11]; (2) TiO_2 外壳包覆不均匀,磁核裸露在外,存在光腐蚀现象^[12],导致其回收率及使用寿命下降; (3)制备过程的酸性环境致使磁核部分溶解^[13],磁核离子进入 TiO_2 晶格,形成了电子-空穴复合中心,降低了 TiO_2 的催化活性和回收性能.为了克服上述缺点,展宗城^[14]、Tarek A.^[15]等人在磁核表面和 TiO_2 之间包覆了一层致密 SiO_2 保护层,有效地阻止了杂质离子的扩散.然而, SiO_2 的引入,不仅在一定程度屏蔽了磁核的磁性,使催化剂的回收效率降低;同时该法依旧用了热处理的方法,难以避免磁核物质与 TiO_2 之间的渗透,并且热处理也使催化剂的粒径变大,降低了其纳米效应,影响了催化活性.

本文以过氧钛酸为基质,聚乙烯亚胺 (PEI)处理过的 Fe_3O_4 为种子,在低温 (95℃)、中性 ($\text{pH} = 7$ 左右)条件下,利用种子聚合法制备出了高催化活性及高回收性能的磁载 TiO_2 光催化剂.根据 TiO_2 和 Fe_3O_4 不同的配比,研究其磁性和光催化活性,以 Zeta电位仪、FT-IR、XRD、VSM 和磁性回收设备研究了磁核的表面电位、催化剂的表面性质、晶粒大小、晶型结构和磁学特性以及磁回收性能,考察其光催化活性.对 TiO_2 的结晶动力学和热力学进行了分析,并对 TiO_2 在磁核表面的成核模型作了进一步的探讨.

1 实验部分

1.1 Fe_3O_4 纳米粒子的制备及其改性

将浓度 $C(\text{Fe}^{2+}) = 0.1\text{mol L}^{-1}$, $C(\text{Fe}^{3+}) = 0.1\text{mol L}^{-1}$ 的溶液加入到三口烧瓶中,于 30℃边搅拌边滴入 $C(\text{NaOH}) = 1\text{mol L}^{-1}$ 的溶液,直至 $\text{pH} = 11$.将三口烧瓶移入 60℃恒温水浴锅中搅拌 1h使之熟

2010 年 4 月 5 日收稿.

* 国家自然科学基金资助项目 (51068016); 长江学者和创新团队发展计划资助 (IRT0966); 兰州交通大学第四批“青蓝”人才基金资助项目 (QL-06-04-A); 国家科技支撑项目 (2006BAJ08B08-3); 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2008ZX07425-005).

** 通讯联系人, Tel 15002610235 E-mail rxchang1698@hotmail.com

化, 停止搅拌后静置并用磁体分离出 Fe_3O_4 微粒, 用蒸馏水反复交替清洗至 $\text{pH} = 7$. 将液体移入到 80°C 水浴锅中回流 24h, 最后移到 80°C 电炉中直至烘干, 磨细, 过筛, 即可得到磁性纳米 Fe_3O_4 微粒^[16]. 将 6g Fe_3O_4 分散在 200mL 含有 2wt% PEI 的水溶液中, 超声 20min 后强烈搅拌 1h, 将悬浮液静置 5h, 确保 PEI 完全吸附在 Fe_3O_4 表面, 然后除去上清液, 即得到表面改性的 Fe_3O_4 粉体, 记为 $\text{PEI-Fe}_3\text{O}_4$ ^[17].

1.2 光催化剂的制备

称取一定量的 Fe_3O_4 加入到含有蒸馏水和乙醇的三角瓶中, 超声 30min, 滴加氨水使体系的 $\text{pH} = 10$. 在磁力搅拌下缓慢加入钛酸四正丁酯, 并不断搅拌直至完全产生白色沉淀. 然后, 逐滴加入 30% H_2O_2 ($n\text{T}i^{4+} : n\text{H}_2\text{O}_2 = 1:4$), 同时不断搅拌, 得到 Fe_3O_4 粒子和过氧钛酸混合均匀的黄色溶胶. 最后将该溶胶 95°C 下冷凝回流 12h, 离心分离并用蒸馏水洗涤 3 遍, 105°C 下烘干得到目标催化剂, 记为 $\text{T}i\text{O}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$. 以 $\text{PEI-Fe}_3\text{O}_4$ 为种子, 用相同的方法制备光催化剂, 记为 $\text{T}i\text{O}_2/\text{PEI-Fe}_3\text{O}_4$. 以 Fe_3O_4 和 $\text{T}i\text{O}_2$ 的物质的量之比为 1:8, 1:16, 1:32, 1:64 制备不同 $\text{T}i\text{O}_2$ 负载量的光催化剂. 不加磁性材料, 以上述方法制备的纯 $\text{T}i\text{O}_2$ 记为 Pure $\text{T}i\text{O}_2$. 其中, 乙醇和蒸馏水的体积比为 4:1, $\text{T}i^{4+}$ 和 H_2O 的物质的量之比为 1:151.

1.3 样品表征

Zeta 电位值用 Zetaplus 型 Zeta 电位仪分析测定; Rprestige-21 傅里叶红外分光光度计来表征样品的表面性质, KBr 压片, 扫描范围为 300—4000nm; 样品物相分析用 Rigaku X 射线粉末衍射仪表征, Cu 靶, 波长 0.15418nm, 管电压 40.0kV, 管电流 30.0mA, 扫描范围 $20^\circ - 80^\circ$, 扫描速度为 8°min^{-1} . 样品的形貌用 JEM-1200EX 型透射电镜观察, 工作电压 120kV; 样品磁性能用 VSM-15-55 型振动样品磁强计在室温下测定.

1.4 光催化剂活性评价

采用 XPA-II 型多功能光催化反应器, 以 300W 高压汞灯 (主波长 $\lambda = 365\text{nm}$) 为光源, 置于石英冷阱内. 以 50mg L^{-1} 的 CuSO_4 溶液作为滤光液在石英冷阱内循环流动, 起到冷却光源以及过滤波长 300nm 以下的紫外光的作用. 以浓度为 25mg L^{-1} 的 500mL 苯酚作为模拟污染物, 降解 90min, 以其降解率来评价样品的光催化活性. 催化剂的用量以 $\text{T}i\text{O}_2$ 计为 1.0g L^{-1} , 同时搅拌, 曝气.

1.5 光催化剂使用寿命评价

用自制磁回收装置评价催化剂回收性能^[14]. 以催化活性及回收性能最佳的 $\text{T}i\text{O}_2/\text{PEI-Fe}_3\text{O}_4$ ($n\text{Fe}_3\text{O}_4 : n\text{T}i\text{O}_2 = 1:64$) 做催化活性寿命实验. 首次称取 2.0g 上述催化剂进行光催化实验, 结束后进行磁回收, 在 105°C 下烘干, 继续进行催化试验, 循环 5 次后, 称取 0.54g 上述催化剂 (以 $\text{T}i\text{O}_2$ 计为 1.0g L^{-1}), 同时称取 0.54g $\text{T}i\text{O}_2/\text{PEI-Fe}_3\text{O}_4$ ($n\text{Fe}_3\text{O}_4 : n\text{T}i\text{O}_2 = 1:64$) 分别做催化试验, 通过考察催化剂在使用 5 次以后其催化活性的降低程度, 评价该催化剂的使用寿命, 并以相同的方法评价 $\text{T}i\text{O}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ($n\text{Fe}_3\text{O}_4 : n\text{T}i\text{O}_2 = 1:64$) 的使用寿命.

2 结果与讨论

2.1 催化剂形貌

图 1(a)、(b)、(c)、(d) 分别是 Fe_3O_4 、 $\text{PEI-Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{T}i\text{O}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ($n\text{Fe}_3\text{O}_4 : n\text{T}i\text{O}_2 = 1:64$) 和 $\text{T}i\text{O}_2/\text{PEI-Fe}_3\text{O}_4$ ($n\text{Fe}_3\text{O}_4 : n\text{T}i\text{O}_2 = 1:64$) 的透射电镜图 (TEM) 及其对应的电子衍射图 (SAED). 从图 1(a) 可知, 磁核 Fe_3O_4 外观近似球形, 其粒径约为 10nm. 根据公式 $d = L / \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$, L 为有机相常数, r 为圆环半径, d 为晶面指数, 与 JCPDF 卡 (多晶粉末衍射卡) 对照比较, 标定出每个电子衍射图 (SAED) 的衍射环指数. 图 1(a) 的 SAED 衍射环指数 (220), (311), (400), (511), (440) 为 Fe_3O_4 晶体的几个晶面, 与 XRD 的物相分析结果相一致; 从图 1(b) 可知, 深色的 Fe_3O_4 核心周围包裹一层浅色的 PEI. 从图 1(c) 可以看出, 中间深色的是 Fe_3O_4 核心, 周围浅色的是 $\text{T}i\text{O}_2$; 从图 1(d) 中明显观察到, $\text{T}i\text{O}_2$ 均匀地包覆在 Fe_3O_4 周围, 并且它们之间有 PEI 存在. 分析图 1(c), 图 1(d) 中的 SAED 图, 其电子衍射环指数为 (101), (004), (200), (211), 说明催化剂表面为锐钛矿 $\text{T}i\text{O}_2$, 与 XRD 的物相分析结果相一致.

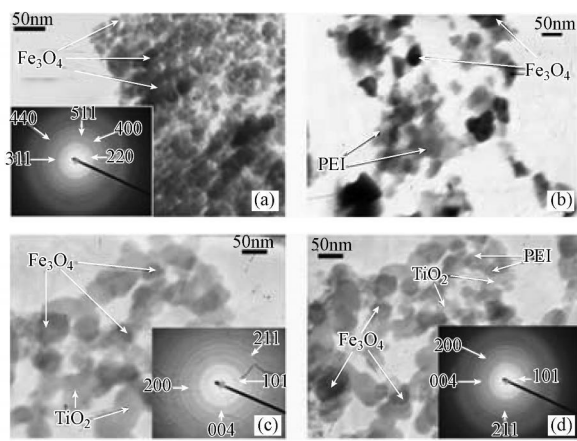


图 1 样品的透射电镜及其对应的电子衍射图
Fig 1 The TEM and the SAED of samples

2 2 X射线分析

图 2(a)、(b)、(c)、(d)、(e) 分别是 Fe_3O_4 、Pure TiO_2 、 $\text{TiO}_2/\text{PEI}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ($n \text{Fe}_3\text{O}_4 : n \text{TiO}_2 = 1:64$)、 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ($n \text{Fe}_3\text{O}_4 : n \text{TiO}_2 = 1:64$) 和 $\text{TiO}_2/\text{PEI}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ($n \text{Fe}_3\text{O}_4 : n \text{TiO}_2 = 1:8$) 的 XRD 谱图。可以看出, 用该方法在 Fe_3O_4 表面负载的 TiO_2 是以锐钛矿型 (Anatase) 存在。它们在 2θ 值为 25.4° 、 37.9° 、 48.2° 、 54.2° 、 65.9° 处出现的峰分别归属锐钛矿型 TiO_2 的特征峰。观察图 2(c), 图 2(d), 在 30.4° 、 35.7° 、 43.3° 、 53.8° 、 57.4° 、 60.3° 处没有出现 Fe_3O_4 的特征吸收峰, 说明经过负载后, Fe_3O_4 完全被覆盖, 这与红外光谱图的分析结果是一致的。而在图 2(e) 谱线上发现了 Fe_3O_4 的特征峰, 其原因是 Fe_3O_4 的量过大, 催化剂中存在游离的 Fe_3O_4 和裸露的 Fe_3O_4 。

由谢乐方程计算样品的晶粒尺寸, 纯 TiO_2 为 3.43nm ; $\text{TiO}_2/\text{PEI}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ($n \text{Fe}_3\text{O}_4 : n \text{TiO}_2 = 1:64$) 为 5.49nm ; $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ($n \text{Fe}_3\text{O}_4 : n \text{TiO}_2 = 1:64$) 为 5.02nm ; $\text{TiO}_2/\text{PEI}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ($n \text{Fe}_3\text{O}_4 : n \text{TiO}_2 = 1:8$) 为 5.49nm 。可以看出, 用该法制备的催化剂粒径均在 10nm 以下, 原因是催化剂是在低温下制备的, 有效地避免了高温条件粒子烧结团聚。用 Jade5.0 软件对 $\text{TiO}_2/\text{PEI}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ($n \text{Fe}_3\text{O}_4 : n \text{TiO}_2 = 1:64$) 和 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ($n \text{Fe}_3\text{O}_4 : n \text{TiO}_2 = 1:64$) 进行结晶度计算。结果表明, 在实验条件下 TiO_2 在 Fe_3O_4 表面的结晶度为 82.97% , 经过 PEI 对 Fe_3O_4 改性后, 其结晶度为 94.17% 。说明 PEI 增强了 TiO_2 在 Fe_3O_4 表面的结晶。

2 3 红外光谱图分析

图 3(a)、(b)、(c)、(d) 谱线分别是 $\text{TiO}_2/\text{PEI}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ($n \text{Fe}_3\text{O}_4 : n \text{TiO}_2 = 1:64$)、Pure TiO_2 、 Fe_3O_4 和 $\text{PEI}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 样品的红外谱图。图 3(a) 谱线在 $709.8\text{--}829.4\text{cm}^{-1}$ 、 $1368.5\text{--}1463.7\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 TiO_2 的特征吸收峰; 1632.9cm^{-1} 处的吸收峰为样品中 --OH 的弯曲振动; 3407.3cm^{-1} 处的吸收峰为缔合水分子中的 O--H 伸缩振动吸收, 说明本文的低温制备条件使得样品表面保留了大量的 --OH 。这些 --OH 能够接受光生空穴, 抑制电子-空穴的再结合, 从而增强了光催化活性。图 3(a) 谱线在 553.15cm^{-1} 处没有出现 Fe_3O_4 特征吸收峰, 原因是 TiO_2 完全包覆在 Fe_3O_4 表面, 掩盖了 Fe_3O_4 的特征吸收峰, 在 472.4cm^{-1} 和 517cm^{-1} 没有出现 Fe--Ti 的吸收峰, 证明没有大量的 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 渗透到 TiO_2 晶格与 TiO_2 形成不良结合, 说明本文低温制备条件, 有效地避免了 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 扩散, 并且图 3(b) 与图 3(a) 图形基本一致, 也可以证明上述结论。图 3(d) 谱线在 3396.6cm^{-1} 出现 --N--H 的特征吸收峰, 在 1641.4cm^{-1} 处出现 C--N 的特征吸收峰, 而在图 3(c) 谱线上没有出现相应的吸收峰。说明通过改性后, PEI 被吸附在 Fe_3O_4 表面。

2 4 VSM 分析

图 4(a)、(b)、(c)、(d) 分别是 Fe_3O_4 、 $\text{TiO}_2/\text{PEI}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ($n \text{Fe}_3\text{O}_4 : n \text{TiO}_2 = 1:8$)、 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ($n \text{Fe}_3\text{O}_4 : n \text{TiO}_2 = 1:64$) 和 $\text{TiO}_2/\text{PEI}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ($n \text{Fe}_3\text{O}_4 : n \text{TiO}_2 = 1:64$) 的磁滞回线。

由图 4 可以看出, Fe_3O_4 及所制样品没有表现出磁滞现象, 说明它们具有超顺磁性, 可以通过外加磁场对催化剂进行循环利用。由于 TiO_2 对 Fe_3O_4 磁性有一定的屏蔽作用, 所以当负载后, 其磁性比 Fe_3O_4 的

磁性弱.随着 Fe_3O_4 量的增加,磁性明显增强. $\text{TiO}_2/\text{PEI}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ($n\text{Fe}_3\text{O}_4:n\text{TiO}_2=1:64$)的磁性比 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ($n\text{Fe}_3\text{O}_4:n\text{TiO}_2=1:64$)的磁性弱,原因是由于 PEI 的作用, TiO_2 在 Fe_3O_4 表面的结晶度较高,使得包覆层均匀且致密,对磁场的屏蔽效应较强.

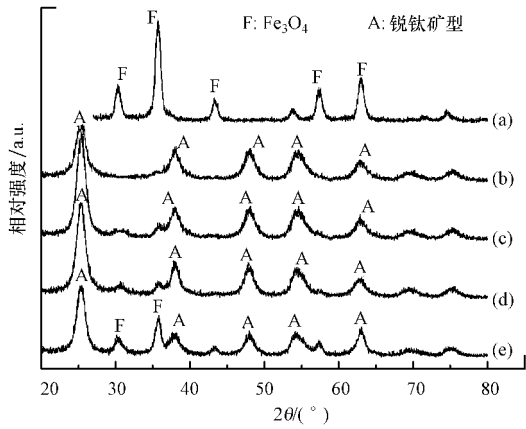


图 2 样品的 XRD 图

- (a) Fe_3O_4 ; (b) Pure TiO_2 ; (c) $\text{TiO}_2/\text{PEI}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ($n\text{Fe}_3\text{O}_4:n\text{TiO}_2=1:8$);
(d) $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ($n\text{Fe}_3\text{O}_4:n\text{TiO}_2=1:64$);
(e) $\text{TiO}_2/\text{PEI}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ($n\text{Fe}_3\text{O}_4:n\text{TiO}_2=1:8$)

Fig 2 XRD pattern of samples

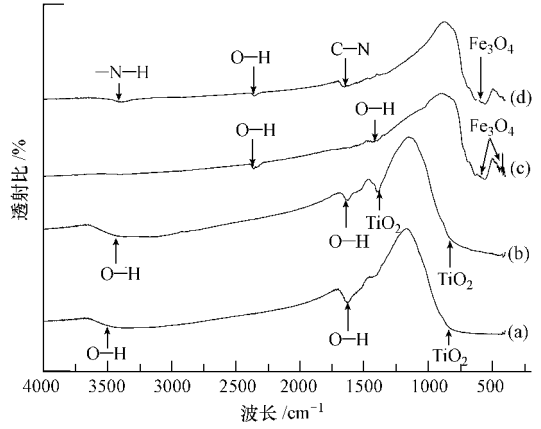


图 3 样品的红外谱图

- (a) $\text{TiO}_2/\text{PEI}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ($n\text{Fe}_3\text{O}_4:n\text{TiO}_2=1:64$);
(b) Pure TiO_2 ; (c) Fe_3O_4 ;
(d) $\text{PEI}/\text{Fe}_3\text{O}_4$

Fig 3 FT-IR of samples

2.5 Fe_3O_4 粒子的表面改性分析

为了使 TiO_2 均匀包覆在 Fe_3O_4 表面,在 Fe_3O_4 表面吸附适量的 PEI 有助于改变其表面电荷性质.当悬浮液 pH 值小于颗粒表面的等电点时,颗粒表面带有大量的正电荷;当悬浮液 pH 值大于颗粒表面的等电点时,颗粒表面带有大量的负电荷.纯 Fe_3O_4 和 $\text{PEI}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒的 Zeta 电位随 pH 值的变化关系如图 5 所示.图 5 可以看出,未改性 Fe_3O_4 和 $\text{PEI}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒的等电点分别为 $\text{pH} \approx 6.2$ 和 $\text{pH} \approx 10.8$.因此,当悬浮液的 $\text{pH} < 10.8$ 时, $\text{PEI}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒表面就会带有正电荷.试验中,过氧钛酸不断缩聚,形成 pH 值约为 7 的稳定基质,带负电的多聚体快速移向带正电的 $\text{PEI}/\text{Fe}_3\text{O}_4$,并吸附在其表面.

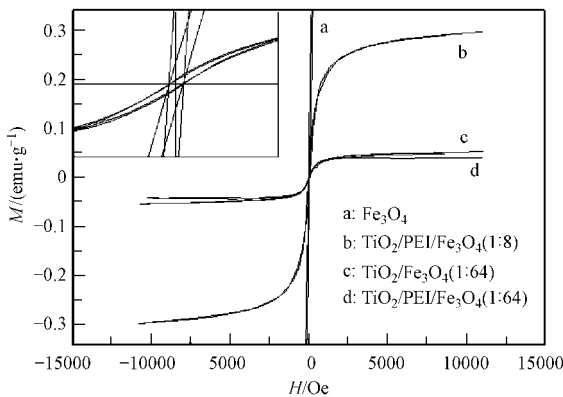


图 4 载体及催化剂的磁性能

Fig 4 Magnetic properties of the carrier and the photocatalysts

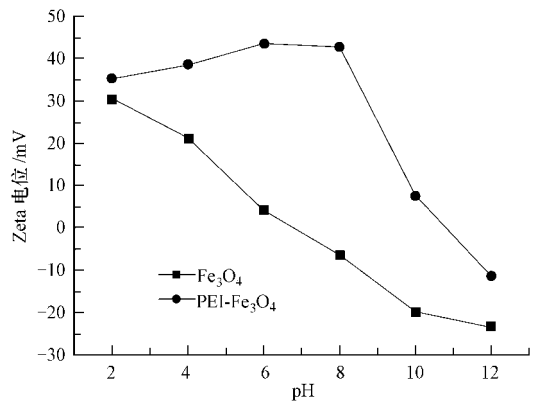


图 5 纳米 Fe_3O_4 在水溶液中的 Zeta 电位与 pH 的关系

Fig 5 Zeta potential of Fe_3O_4 particles as a function of pH

通过 PEI 改性,由于静电作用,使反应基质均匀地吸附在 $\text{PEI}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 表面,从而增强了粒子与反应基质的润湿程度,增大了 TiO_2 在 Fe_3O_4 表面的成核几率和结晶度,使 TiO_2 的包覆层更致密.该理论分析与在透射电镜下观察到的样品形貌及 XRD 结晶度计算结果是一致的.

2 5 催化剂光催化活性的评价

图 6 为不同催化剂的活性比较. 由图 6 (a) 可以看出, 催化剂具有较高的催化活性. 其中纯 TiO_2 的降解率达到 100%, 催化活性优于 P25(降解率为 96.7%), $\text{TiO}_2/\text{PEI}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ($n\text{Fe}_3\text{O}_4:n\text{TiO}_2=1:64$) 降解率为 95.4%, 比 P25 略有下降.

经过 PEI 改性 Fe_3O_4 后, 催化剂的催化活性明显高于未经 PEI 处理过的 (图 6 (b)). 其原因是 PEI 使得 Fe_3O_4 表面带有与反应基质相反的电荷, 在静电作用下反应基质均匀地吸附在 $\text{PEI}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 表面, 同时增大了粒子与反应基质之间的润湿程度, 使 TiO_2 的结晶程度增强. 随着 Fe_3O_4 含量的增加, 其催化活性下降, 其原因有以下两个方面: (1) 当 Fe_3O_4 增加, 催化剂中可能存在未包覆或包覆不完全而裸露的 Fe_3O_4 粒子, 在光照下发生光腐蚀, 降低了催化活性. (2) 催化剂的投加量是以 TiO_2 为 1g L^{-1} 计, 随着 Fe_3O_4 量的增加催化剂的量也会相应增加, 导致光散射程度加强, 进而降低透光率, 影响了催化剂的活性.

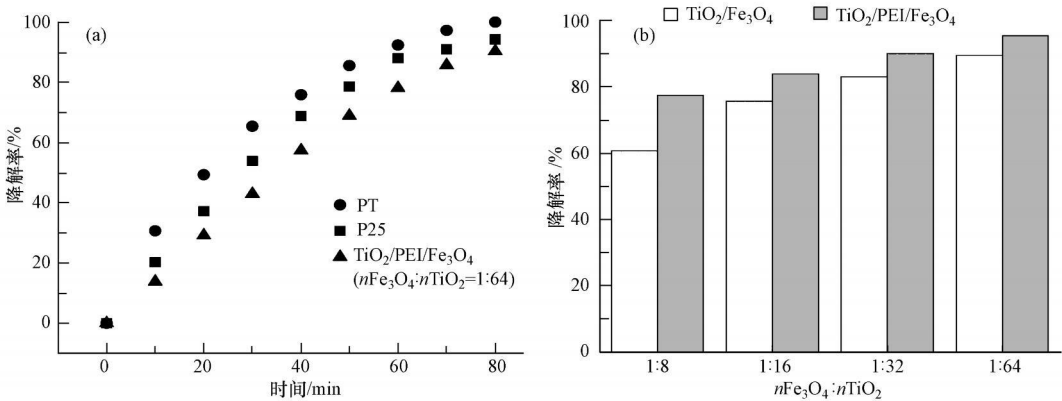


图 6 不同催化剂的催化活性
Fig 6 The catalytic activity of different catalysts

2 6 催化剂回收性能的评价

考察不同催化剂回收率可知, 不同配比 $\text{TiO}_2/\text{PEI}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 催化剂都表现出较高的回收率. $n\text{Fe}_3\text{O}_4:n\text{TiO}_2$ 为 1:64, 1:32, 1:16, 1:8 的回收率分别是 85.4%, 88.2%, 90.1%, 93.6%. 比 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 相同配比下的回收率 87%, 90.1%, 92.8%, 95.3% 略低. 这与 VSM 分析的结果相一致.

2 7 催化剂使用寿命的评价

图 7 是催化剂 $\text{TiO}_2/\text{PEI}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ($n\text{Fe}_3\text{O}_4:n\text{TiO}_2=1:64$) 和 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ($n\text{Fe}_3\text{O}_4:n\text{TiO}_2=1:64$) 使用寿命的比较. 可以看出, 在循环使用 5 次以后, $\text{TiO}_2/\text{PEI}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ($n\text{Fe}_3\text{O}_4:n\text{TiO}_2=1:64$) 仍然具有较高的催化活性, 降解率为 92.3%, 比第一次使用时的降解率 95.4% 略有下降. 而 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ($n\text{Fe}_3\text{O}_4:n\text{TiO}_2=1:64$) 循环使用 5 次后其活性大幅度下降 (降解率从 89.3% 下降到 60.6%).

图 8 是催化剂 $\text{TiO}_2/\text{PEI}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ($n\text{Fe}_3\text{O}_4:n\text{TiO}_2=1:64$) 和 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ($n\text{Fe}_3\text{O}_4:n\text{TiO}_2=1:64$) 使用 5 次后的红外谱图. 图 8 (a) 1425.4cm^{-1} 处 C—H 的吸收峰、 $1207.4-1242.2\text{cm}^{-1}$ 处 $\text{C}=\text{O}$ 的吸收峰及 1159.2cm^{-1} 处 C—O 的吸收峰证明在循环使用 5 次后, $\text{TiO}_2/\text{PEI}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ($n\text{Fe}_3\text{O}_4:n\text{TiO}_2=1:64$) 表面存在苯酚降解的中间产物. 它们对光催化反应具有一定的阻碍作用, 致使该催化剂在循环 5 次后活性略有下降. 图 8 (b) 中可以看出, $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ($n\text{Fe}_3\text{O}_4:n\text{TiO}_2=1:64$) 表面除存在苯酚的中间产物外, $420-480\text{cm}^{-1}$ 处出现 Fe_3O_4 的吸收峰, 原因是在使用的过程中 TiO_2 可能脱落致使 Fe_3O_4 裸露, 在紫外光的照射下发生光溶解反应, 液相中的 Fe^{2+} 向 Fe^{3+} 转化的反应与苯酚的降解反应发生竞争, 使催化活性大幅度降低. 在图 8 (a) 中没有出现 Fe_3O_4 的吸收峰, 说明在使用的过程中没有 TiO_2 脱落, 不存在裸露 Fe_3O_4 . 进一步证明 PEI 使 TiO_2 在 Fe_3O_4 表面包覆均匀, 包覆层致密.

3 结论

本文在低温, 中性的制备条件下, 制备了磁载 TiO_2 光催化剂 $\text{TiO}_2/\text{PEI}/\text{Fe}_3\text{O}_4$. PEI 增强了 TiO_2 在

Fe_3O_4 表面的结晶程度,使 TiO_2 外壳层更均匀,更厚且更致密.催化剂具有较高的回收效率,平均回收率可达到90%以上.所得催化剂具有较高的活性和使用寿命,其中 $\text{TiO}_2/\text{PEI}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ($n\text{Fe}_3\text{O}_4:n\text{TiO}_2=1:64$)的催化活性和P25相媲美,降解率为95.4%,且在循环使用5次以后,降解率仍为92.3%,得到的催化剂在催化活性、回收效率及使用寿命都能够满足投入实际应用的要求,具有广泛的应用前景.

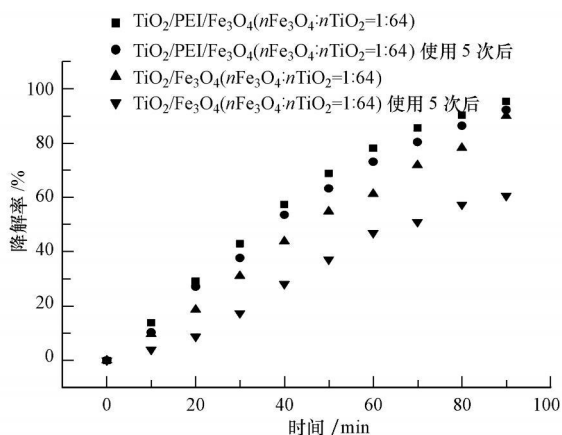


图7 循环5次后 $\text{TiO}_2/\text{PEI}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 和 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的光催化活性

Fig 7 Catalytic activity of $\text{TiO}_2/\text{PEI}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ and $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ after 5 cycles

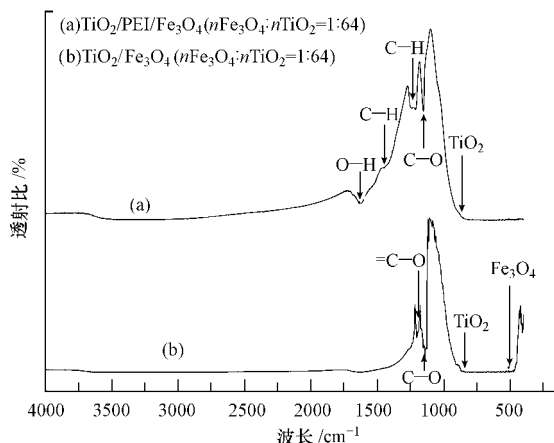


图8 循环5次后 $\text{TiO}_2/\text{PEI}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 和 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的红外光谱图

Fig 8 FTIR spectra of $\text{TiO}_2/\text{PEI}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ and $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ after 5 cycles

参 考 文 献

- [1] 徐晶晶, 林义华, 敖燕辉, 等. 基于弥散光纤的二氧化钛光催化反应器[J]. 环境化学, 2007, 26(1): 89-91
- [2] Watson S, Beydoun D, Amal R. Synthesis of a novel magnetic photocatalyst by direct deposition of nanosized TiO_2 crystals onto a magnetic core[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2002, 148: 303-313
- [3] 呼爱妮, 高原, 刘惠涛. 负载型二氧化钛纳米晶薄膜低温制备方法研究进展[J]. 材料导报, 2007, 21(7): 40-43
- [4] Yamazaki S, Matsunaga S, Hori K. Photocatalytic degradation of trichloroethylene in water using TiO_2 pellets[J]. Water Research, 2001, 35: 1022-1028
- [5] Anpo M, Shu G Z, Mishina H. Design of photocatalysts encapsulated within the zeolite framework and cavities for the decomposition of NO into N_2 and O_2 at normal temperature[J]. Catalysis Today, 1997, 39: 159-168
- [6] 任学昌, 史载峰, 孔令仁. TiO_2 薄膜的Ag改性及光催化活性[J]. 催化学报, 2006, 27(9): 815-822
- [7] Deng Yonghui, Wang Changchun, Yang Wuli, et al. Investigation of formation of silica coated magnetite nanoparticles via sol-gel approach[J]. Colloids and Surfaces A, 2005, 262: 87-93
- [8] Rana S, Srivastava R S, Sorensson M M, et al. Synthesis and characterization of nanoparticles with magnetic core and photocatalytic shell: Anatase $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ system[J]. Materials Science and Engineering B, 2005, 119: 144-151
- [9] 陈金媛, 彭图治. 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[J]. 化学学报, 2004, 62(20): 2093-2097
- [10] Ao Yanhui, Xu Jingjing, Fu Degang, et al. Low temperature preparation of anatase TiO_2 -coated activated carbon[J]. Colloids and Surfaces A, 2008, 312: 125-130
- [11] Priya M H, Girilhar Madras. Photocatalytic degradation of nitrobenzenes with combustion synthesized nano- TiO_2 [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2006, 178: 1-7
- [12] 唐玉朝, 胡春, 王怡中, 等. 非金属掺杂改性 TiO_2 光催化的机理[J]. 化学进展, 2005, 17(2): 225-232
- [13] 余家国, 熊建峰, 程蓓. 高活性二氧化钛光催化剂的低温水热合成[J]. 催化学报, 2005, 26(9): 745-749
- [14] 展宗城, 任学昌, 陈学民, 等. MnFe 氧化物/ $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 磁载光催化剂的制备及性能[J]. 环境科学与技术, 2009, 32(4): 62-66
- [15] Tarek A, Gad-Alh, Kyoko Fujimura, Shiguo Kato, et al. Preparation and characterization of magnetically separable photocatalyst ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$): Effect of carbon coating and calcination temperature[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 154: 572-577
- [16] Thapanapong Theppaleak, Gamolwan Tumcharern, Uthairichai. Synthesis of water dispersible magnetic nanoparticles in the presence of hydrophilic polymers[J]. Original Paper, 2009, 63: 79-90
- [17] 付乌有, 杨海滨, 刘冰冰, 等. 锐钛矿型 $\text{TiO}_2/\text{MnFe}_2\text{O}_4$ 核壳结构复合纳米颗粒的制备及其光催化特性[J]. 复合材料学报, 2007, 24(3): 136-140

PREPARATION OF NANO TiO_2 / Fe_3O_4 PHOTOCATALYST VIA SEED
POLYMERIZATION AT LOW TEMPERATURE AND ITS
PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF PHENOL

REN Xuechang YU Xuehua LIU Hongfei CHANG Qing ZHANG Guozhen
WU Fuping SUN Sanxiang HE Chunsheng

(School of Environment and Municipal Engineering Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070 China)

ABSTRACT

A composite photocatalyst with an anatase titania shell and a magnetite core was prepared at low temperature(95°C) and in neutral pH by a seeded polymerization technique. The Fe_3O_4 core nanoparticles were synthesized by the co-precipitation method with a size of about 15nm. The surface of Fe_3O_4 was modified by polyethyleneimine(PEI), and was characterized by Zeta potential measurement. The morphology, phase composition, surface property and the magnetic properties of the composite nanoparticles were characterized by transmission electron microscopy(TEM), X-ray diffraction(XRD), fourier infrared photometer (FT-IR) and vibrating sample magnetometer(VSM). The photocatalytic activity and durability of the samples was determined by degradation of $25\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ for 90 min. The results illustrated that PEI promoted TiO_2 crystallization to form a thick TiO_2 shell layer after. The composite catalyst is a superparamagnetic and can be recovered with a recovery rate above 90%. The degradation rate of catalyst TiO_2 /PEI/ Fe_3O_4 ($n\text{Fe}_3\text{O}_4:n\text{TiO}_2=1:64$) is high as 95.4%, which is nearly equal to that of P25 (degradation rate is 96.7%), The photocatalyst can be recycled with a slight loss of photocatalytic activity, and the catalytic activity was reduced only by 3.1% after five cycles. The composite catalyst prepared in this work has good prospects in environmental application.

Keywords magnetic titanium dioxide; low temperature; photocatalytic activity; coated