

Fe₃O₄/TiO₂ 磁性催化剂的制备及在污水处理中的应用

宋海南, 李国喜, 周建庆, 吴寅子

(安徽医学高等专科学校 药理学系, 安徽 合肥 230601)

摘要: 以纳米 Fe₃O₄ 为载体, 以钛酸四丁酯为前驱体, 用溶胶-凝胶法在 Fe₃O₄ 表面包覆 TiO₂ 层, 制备 Fe₃O₄/TiO₂ 光催化材料. 透射电镜 (TEM)、X 射线衍射 (XRD)、X 射线光电子能谱 (XPS) 和红外光谱 (IR) 分析表明, TiO₂ 在纳米 Fe₃O₄ 颗粒表面形成很好的包覆层. 用 Fe₃O₄/TiO₂ 光催化材料对工业上难处理的酚类废水进行处理, 结果表明, 催化剂的光催化降解活性和磁分离回收性能均较好, 光照时间为 1.5 h, Fe₃O₄/TiO₂ 可使 4-硝基苯酚的降解率达 98.6%, Fe₃O₄/TiO₂ 在重复利用六次后, 催化效率仍能达到 86.3%.

关键词: Fe₃O₄; TiO₂; 光催化降解

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

TiO₂ 是一种高活性的光催化剂, 能够彻底氧化分解许多难降解的有机污染物, 且具有无毒、催化活性高、无二次污染等优点, 因此在有机物污水处理方面具有极其重要的应用价值^[1-2]. 但是使用纯 TiO₂ 粉末悬浮体系进行光催化, 光的穿透深度受到影响, 且不易分离, 难于回收重复利用, 这些问题都限制了这种催化剂的推广使用^[3-4]. 在光催化剂的固定化方面, 目前普遍的做法是将 TiO₂ 光催化剂制成膜状, 担载于平板玻璃或硅胶等透明载体上^[5-8], 这种方法使光催化剂易于回收, 但光催化性能不高.

Fe₃O₄ 是一种磁性材料, 把 TiO₂ 与 Fe₃O₄ 复合, 制得磁性复合材料, 用外加永久磁铁将其从废水中吸附出来, 使之与母液分离, 就可以很好的解决 TiO₂ 光催化材料回收的问题. 磁性催化剂是一类具有磁响应特性的催化剂, 利用磁性纳米微球的磁响应性, 在外加磁场作用下, 磁性纳米微粒微球可以方便地进行分离和磁导向. 例如, 当磁性 Fe₃O₄ 晶体直径小于 30 nm 时, 具有超顺磁性, 即在磁场中有较强磁性, 在没有磁场时磁性很快消失, 从而使催化剂颗粒能够在磁场中不被永久磁化. 与传统的催化剂相比, 除了具有一定的催化性能以外, 磁体的引入并不影响催化剂的催化特性和稳定性能. 对于纳米磁性催化剂而言, 不仅具有磁

性材料、催化材料的特性, 还具有纳米材料的特异性能, 比如: 小尺寸效应、表面效应和量子尺寸效应等. Yin 等合成了具有较高催化活性和可磁分离的核壳 Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂ 纳米复合物^[9]. Zhao 报道了有介孔性质的超顺磁性的 Fe₃O₄@SiO₂ 微球的合成^[10]. 尽管在合成磁性复合光催化剂上取得了一定的进展, 但是发展简单的特别是绿色的合成方法去合成高效的可见光催化剂仍然是摆在人们面前的一个难题.

我们以磁性纳米 Fe₃O₄ 为基体, 以钛酸四丁酯为前驱体, 在 Fe₃O₄ 表面包覆一层 TiO₂ 以制备 Fe₃O₄/TiO₂ 磁性光催化材料, 对工业上难处理的酚类废水进行了实验研究, 实验表明, 该磁性光催化剂呈现出较高的催化活性和较好的稳定性.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

六水合氯化铁、氨水、钛酸四丁酯 (TBOT)、硝酸、HCl、氢氧化钠、无水乙醇等试剂均为分析纯, 购自国药集团化学试剂有限公司, 本实验用水均为二次蒸馏水.

NeuX-830 傅立叶变换红外光谱仪, 美国 Nicolet 公司; JEM-100SX 型透射电镜 (TEM), 日本 JEOL 公司; ESCALAB-MK-II 型 XPS, 英国 VG 科学仪器

公司,光源为 Mg 靶;多功能 X 射线衍射仪(XRD),荷兰 Panytical 公司;752 型分光光度计,上海精密科学仪器公司。

1.2 球形 Fe_3O_4 纳米粒子的合成

称取一定量的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 配成 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液,取 15 mL 于三口烧瓶中,向该溶液中加入 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的维生素 C 5 mL,搅拌 10 分钟,移入 40°C 水浴中强烈机械搅拌的同时缓慢滴加沉淀剂 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,产生絮状物,继续滴加氨水至溶液的 pH 值在 10 左右,搅拌 30 min. 自然冷却至室温,用磁铁分离 Fe_3O_4 固体后,用无水乙醇和二次蒸馏水分别洗涤三次,真空干燥 12 h.

1.3 磁载催化剂材料制备

取一定量的纳米 Fe_3O_4 置于二次蒸馏水中,强

$$\text{Degradation Rate} = (1 - A/A_0) \times 100\% = (1 - C/C_0) \times 100\%$$

式中: A_0 , A 分别为光照前后的吸光度, C_0 , C 分别为光照前后 4-硝基苯酚的浓度。

另取少量上述光照反应的混合物,加入对苯二酚,用以验证 4-硝基苯酚光催化降解的主要中间产物。

烈搅拌后再超声,制成悬浮液;钛酸四丁酯溶于一定量无水乙醇及 1 mol/L 盐酸溶液中制得透明 TiO_2 溶胶,在不断搅拌下,把 TiO_2 溶胶滴入 Fe_3O_4 悬浮液中,超声 20 min,用二次蒸馏水和无水乙醇清洗数次后,磁力分离. 100°C 真空干燥 2h,室温自然冷却。

1.4 磁载催化剂光照实验设计

取 100 mg 磁载光催化剂,加入到 100 mL 含 4-硝基苯酚污水的烧杯中搅拌成悬浮状,置于恒温槽内,紫外灯照射悬浮液,每隔 15 min 取少量试样静置后吸取一定量的清液,于 318 nm 处(4-硝基苯酚紫外吸收曲线的 λ_{max})测定其吸光度. 再根据光照前、后的吸光度求其降解率(D),并以不加光催化剂的 4-硝基苯酚污水作对比实验。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合材料的 TEM 分析

图 1a, b 分别为 Fe_3O_4 和复合物的 TEM 图. 由

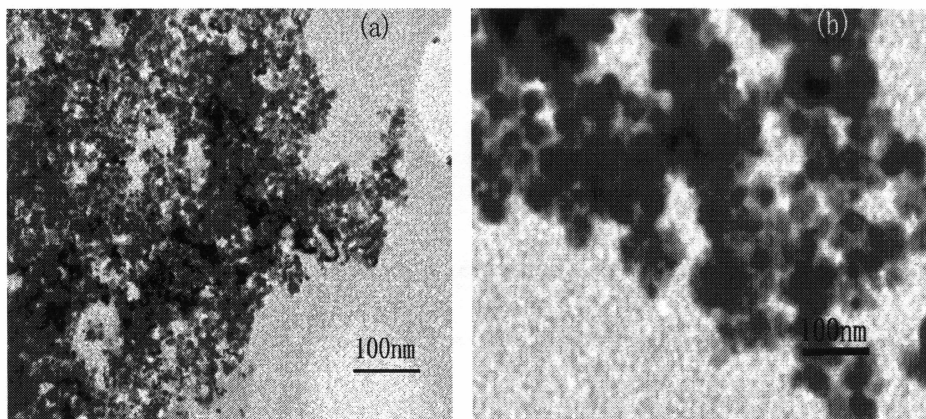


图 1 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 的 TEM 图

Fig. 1 TEM photographs of Fe_3O_4 (a) and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ (b)

图可以看出, Fe_3O_4 纳米颗粒较小,有一定地聚集. 图 1b 中包覆 TiO_2 后纳米粒子的粒径有所增加. 较暗的地方应为 Fe_3O_4 , 较浅的为 TiO_2 , 由此可以看出 Fe_3O_4 颗粒被分散在 TiO_2 中,形成了磁性纳米复合物。

2.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合材料的 XRD 分析

为了进一步确认产物的物相,我们对其进行了 XRD 检测,如图 2. 曲线 1 中所有的峰与 TiO_2 的标准谱图对照(JCPDS 84-1286),相应 $2\theta = 25.5^\circ$ 、

37.9° 、 48.1° 、 54.2° 、 62.8° 、 69.1° 处的衍射峰分别对应着(101)、(004)、(200)、(211)、(204)、(116)面,为体心立方结构,属于锐钛矿晶型;曲线 2 中除了 TiO_2 所有峰外,还可以看到 Fe_3O_4 的衍射峰,这也进一步证明了制备了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 磁性纳米复合物。

2.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合材料的 XPS 分析

图 3a 为磁载催化剂的 XPS 全谱谱图,由图中可以看出,所制得的催化剂颗粒表面元素主要为

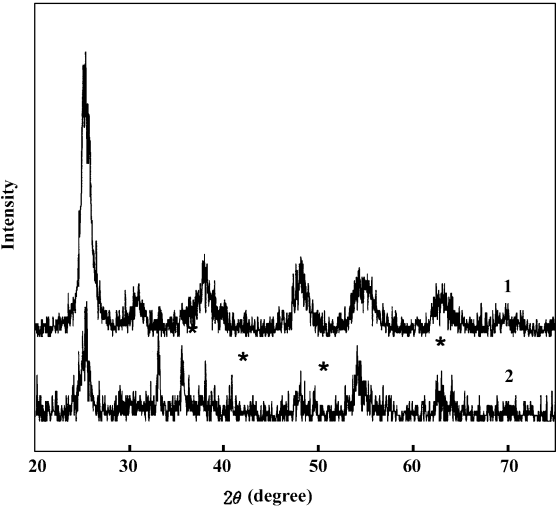


图 2 TiO_2 (1) 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ (2) 纳米粒子的 XRD 图
Fig. 2 XRD patterns of TiO_2 (a) and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ nanoparticles (b), Starlike is assigned to the diffraction peak of Fe_3O_4

Ti, O 和 Fe. 其中 $\text{Fe}(2p)$ 的特征峰在图中表现的不明显, 这因为 Fe_3O_4 表面被 TiO_2 所包覆. 图 3b 为 $\text{Ti}(2p)$ 轨道电子结合能的峰, 我们可以看到在 458.7 eV 和 464.4 eV 处出现两个峰, 分别为 $\text{Ti}(2p_{3/2})$ 和 $\text{Ti}(2p_{1/2})$ 的结合能, 与文献值基本一致^[11]. 图 3c 为光催化剂表面 $\text{O}(1s)$ 高分辨拟合曲线, 根据峰形特点及元素结合能数据可知: 催化剂表面只存在一种结合状态的氧^[12], 结合能为 530.1 eV, 归属于 TiO_2 中的氧.

2.4 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 催化剂的 FTIR 分析

图 4 为催化剂的傅立叶红外谱图, 其中 574 cm^{-1} 为 Fe_3O_4 的振动吸收峰. 在 $1\,388.9\text{ cm}^{-1}$ 处应为 Ti-O-Fe 桥氧结构的 Fe-O 振动吸收峰, 由此可见复合催化剂中 Fe^{3+} 部分取代了 Ti-O-Ti 网络中的 Ti^{4+} 离子, 形成 Ti-O-Fe 桥氧结构^[13]. $1\,627.6\text{ cm}^{-1}$ 处为 H-O-H 的弯曲振动吸收峰, 这归因于 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 表面吸收了水分子.

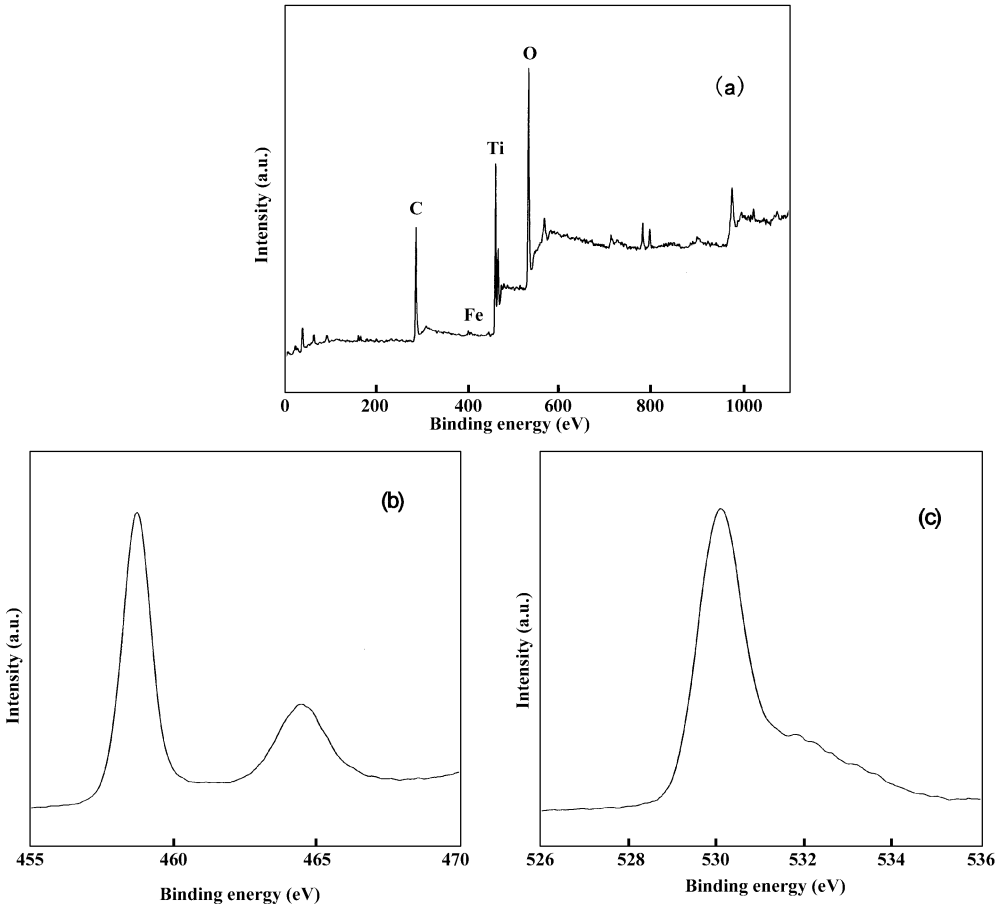


图 3 TiO_2 包裹后产物的 X-射线光电子能谱图, 图 a 为全谱, 图 b, c 分别为元素 Ti 和 O 的高分辨扫描图
Fig. 3 X-ray photoelectron energy spectrum of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$: (a) XPS survey scan of the $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$; (b), (c) the high-resolution XPS spectrum of particles for Ti, O, respectively

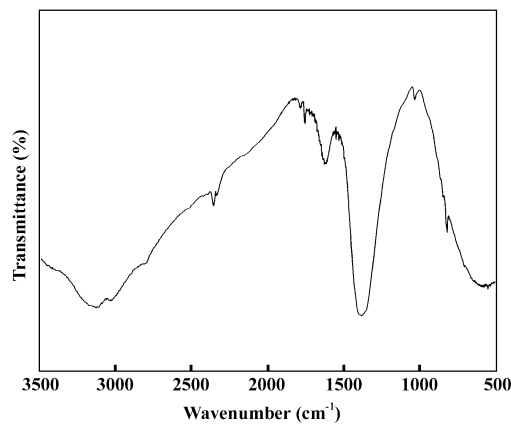


图 4 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 纳米复合物的红外谱图
Fig. 4 FT-IR spectra of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ nanoparticles

2.5 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 光催化降解污水中的 4-硝基苯酚

实验结果表明, 当无催化剂存在时, 不论光照多长时间, 4-硝基苯酚都不会降解, 这说明紫外光并不能使之分解. 当加入催化剂并光照后, 向反应混合物中加入对苯二酚时出现绿色, 且使亚甲基蓝显色试验为阳性, 因此认为 4-硝基苯酚光催化降解的主要中间产物是对苯醌. 当对苯醌达到一定浓度以后, 在光催化剂的作用下进一步降解, 最终产物为 H_2O 和 CO_2 , 这与文献^[14-15]报道一致.

在 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 磁载催化剂存在下, 4-硝基苯酚降解率明显加快. 当光照时间为 1.5h 时, 不同 TiO_2 质量分数的催化剂对 4-硝基苯酚的降解曲线如图 5 所示.

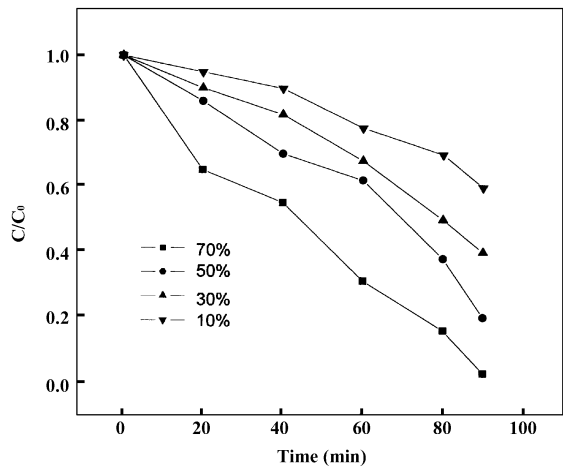


图 5 不同 TiO_2 质量分数的催化剂对 4-硝基苯酚的降解曲线
Fig. 5 The curve of degradation for P-Nitrophenol using different TiO_2 %

由图可见, 光催化剂的催化性能随 TiO_2 含量

增加而增大, TiO_2 的质量分数约 70% 时, 磁载光催化剂具有较高的光催化性能. 因此, 我们选择了 TiO_2 含量为 70% 的样品进行表征测试. TiO_2 含量为 70% 的磁性催化剂对 4-硝基苯酚催化降解随时间的变化关系如图 6 所示, 当光照时间为 1.5h 时, 4-硝基苯酚的降解率达 98.6%. 污水中 4-硝基苯酚反应的 $\ln(A_0/A)$ 随时间 t 的变化如图 7 所示, 由图可知, 此反应属于一级动力学反应. 通过线性拟合, 可得其表观速率常数 0.04514.

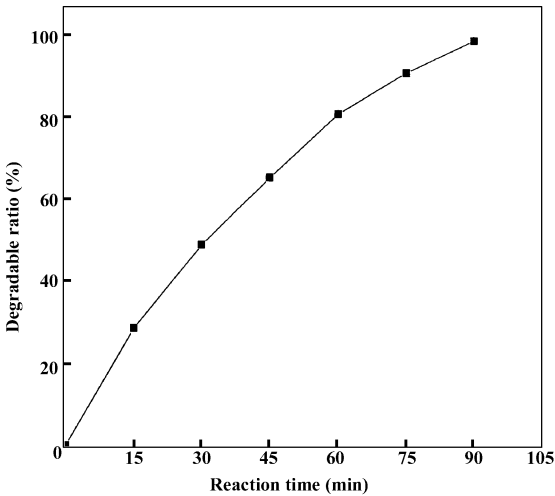


图 6 4-硝基苯酚降解曲线图
Fig. 6 The curve of degradation for P-Nitrophenol

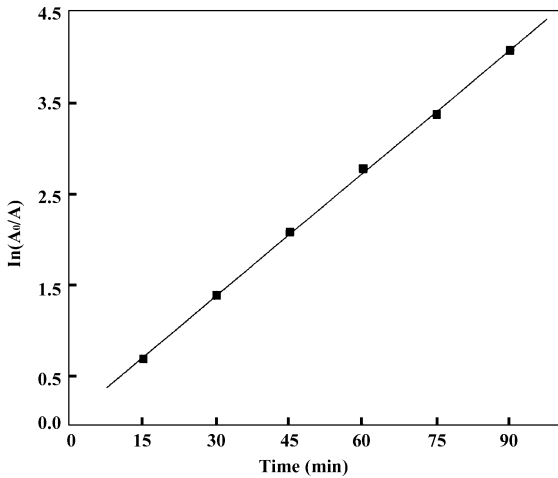


图 7 污水中 4-硝基苯酚降解的速率图
Fig. 7 The rate of degradation for P-Nitrophenol

分析认为: 由于 TiO_2 的禁带宽为 3.2 eV, 它吸收波长 ≤ 387.5 nm 的近紫外光波段后, 价带中的电子就会被激发到导带, 形成带负电荷的高活性电子 (e_{cb}^-), 同时在价带上也产生了带有正电荷的空穴 (h_{vb}^+). 在紫外光照射下, 这电子-空穴对发生分离

而迁移到 TiO₂ 表面上的不同位置. 分布在 TiO₂ 表面上的空穴与吸附在表面的 OH⁻ 与 H₂O 氧化成 OH· 自由基. OH· 自由基极强的氧化能力可不加选择地使污水中 4-硝基苯酚氧化降解.

催化剂的反复使用次数是衡量催化剂性能的一

个重要指标, 实验证明, 笔者制备的 Fe₃O₄/TiO₂ 光催化剂很容易由磁场回收, 干燥、称量后磁载光催化剂质量基本不变. 催化剂回收后重复 6 次催化降解实验, 结果见表 1, 由表可见, 污染物降解的总体趋势是降解率逐步下降, 但下降幅度较小, 降解

表 1 磁载催化剂重复使用时催化效果变化

Table 1 The changes of catalytic effect by used repeatedly

Number of test	Degradation rate (%)	Number of test	Degradation rate (%)
1	98.6	4	91.5
2	95.1	5	89.0
3	94.2	6	86.3

率仍较高. 因此, 可以认为该催化剂是一种比较理想的循环催化剂.

3 结 论

成功制备纳米 Fe₃O₄/TiO₂ 磁载光催化剂, 且 TiO₂ 在纳米 Fe₃O₄ 表面包覆良好, 所制备的纳米磁载光催化剂具有降解效率高、易回收、可重复使用的特点, 是理想的循环催化剂.

参考文献:

[1] a. Legrini O, liveros O, Braun A M. Photo chemical processes for water treatment[J]. *Chem. Rev.*, 1993, **93**(2):671-698
b. Li Jin-lian(李金莲), Li Jin-huan(李金环). *J. Mol. Catal.* (China)(分子催化)[J], 2010, **24**(4): 409-473

[2] a. Hoffmann M R, Martin S T, Wonyong Choi, *et al.* Environmental applications of semiconduator photocatalysis[J]. *Chem. Rev.*, 1995, **95**: 69-74
b. Zhao Feng-wei(赵凤伟), Song Han(宋寒), Shang Jing(尚静), *et al.* *J. Mol. Catal.* (China)(分子催化)[J], 2010, **24**(4): 372-377

[3] Xu Shi-hong(许士洪), Feng Dao-lun(冯道伦), Li Deng-xin(李登新), *et al.* *J. Chinese J. Inorg. Chem.* (China)(无机化学学报)[J], 2008, **24**(5):785-790

[4] Fu jishima A, Rao T N, Tryk D A. Titanium dioxide photocatalysis[J]. *Photochem Photobiol C*, 2000, **1**(1):1-20

[5] Cui Peng(崔鹏), Fan Yi-qun(范益群), Xu Nan-ping(徐南平), *et al.* *Chinese Journal of Catalys* (China)(催化学报)[J], 2000, **21**(5): 494-496

[6] Yamazaki S, Matsunaga S, Hori K. *Water Res.* [J], 2001, **35**:1 022~1 028

[7] Horikoshi S, Watanabe N, Onishi H, *et al.* *Appl. Catal. B-Environ.*, 2002, **37**:117-129

[8] Tang Yu-chao(唐玉朝), Qian Zhen-xing(钱振型), Qian Zhong-liang(钱中良), *et al.* *Environmental Science & Technology* (China)(环境科学与技术)[J], 2002, **22**(3): 395-369

[9] Ye M, Zhang Q, Hu Y, *et al.* *Chem. Eur. J.* [J], 2010, **16**: 6 243

[10] Deng Y, Qi D, Deng C, Zhang X, Zhao D. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**: 28

[11] Zhou Ming-hua(周明华), Wu Zu-cheng(吴祖成), Zhu Ju(祝巨), *et al.* *Chinese Journal of Catalys* (China)(催化学报)[J], 2002, **23**(4): 124-126

[12] Kamat P V. Photochemistry on nonreactive and reactive (semiconductor) [J]. *Surfaces Chem. Rev.*, 1993, **93**: 287-300

[13] Jin H F, Li W G, Xiang J M, Tang J Y. *Appl. Chem.* [J], 2001, 636-637(in Chinese)

[14] Zhou Ming-hua(周明华), Wu Zu-cheng(吴祖成), Zhu Ju(祝巨), *et al.* *Chinese Journal of Catalys* (China)(催化学报)[J], 2002, **23**(4): 124-126

[15] Mo S D, Lin L B, Lin D L. Investigations of Photocatalyst TiO₂ and Organic Light-emitting Materials[J]. *J. Phys. Chem.* [J], 1994, **55**: 1 309-1 311

Preparation of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ Magnetic Catalyst and Application in Wastewater Treatment

SONG Hai-nan, LI Guo-xi, ZHOU Jian-qing, WU Yin-zi

(*Department of pharmacy, Anhui Medical College, Hefei 230601, China*)

Abstract: With nano- Fe_3O_4 as carrier, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ nanocomposite was synthesized by sol-gel method with tetrabutyl titanate as the precursor. The nanocomposite was characterized by TEM, XRD, XPS, and FTIR, and the results indicate Fe_3O_4 nanoparticles are wrapped by TiO_2 . The composite was applied to the treatment of wastewater containing phenolic compounds, and the results indicated that the $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ nanocomposite shows more excellent photocatalysis activity for degradation of P-Nitrophenol and magnetic recyclability. It is found that UV light up 100 min, the degradation ratio of P-Nitrophenol is 98.6% and the degradation efficiency up to 86.3% after six times.

Key words: Fe_3O_4 ; TiO_2 ; photocatalysis degradation

《分子催化》简介

《分子催化》是由中国科学院兰州化学物理研究所主办、中国科学院主管、科学出版社出版的向国内外公开发行的学术性刊物。主要报道有关分子催化方面最新进展与研究成果。辟有学术论文、研究简报、研究快报及综述述评等栏目。内容侧重于配位催化、酶催化、光助催化、催化过程中的立体化学问题、催化反应机理与动力学、催化剂表面态的研究及量子化学在催化学科中的应用等。工业催化过程中的均相催化剂、固载化学的均相催化剂、固载化的酶催化剂等活化、失活和再生；用于新催化过程的催化剂的优选与表征等方面的内容，本刊亦有报道。读者对象主要是科研单位及工矿企业中从事催化工作的科技人员、研究生、高等院校化学系和化工系的师生。

《分子催化》已被美国化学文摘(CA)、俄罗斯化学文摘、中国科学引文数据库、中国化学文献数据库、中国学术期刊文摘、中国化工文摘等国内外文献数据库收录。《分子催化》现为《中文核心期刊要目总览》的中国核心期刊和中国科技核心期刊。曾荣获中科院和甘肃省科委“优秀期刊三等奖”和“优秀科技期刊”奖。

《分子催化》为双月刊，每逢双月末出版，大16开本，约16万字，每册定价20.00元。中国标准刊号：ISSN 1001-3555/CN 62-1039/O6。

欢迎订阅，欢迎来稿。