

Magnetically Separable Titania Nanosheets Based Photocatalyst from Ilmenite

Yi Xue, Yajie Jiao, Rili Yao, Qianyu He, Xiaoping Dong

Department of Chemistry, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou Zhejiang
Email: xpdong@zstu.edu.cn

Received: Dec. 29th, 2016; accepted: Jan. 16th, 2017; published: Jan. 19th, 2017

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

TiO₂ and Fe₂O₃ were extracted from ilmenite using a HCl treating method, in which the conversion ratio of ilmenite was ~97% and the yields of TiO₂ and Fe₂O₃ were respectively ~ 53% and ~80%. With the prepared Fe₂O₃ as the precursor, we synthesized the magnetic core of Fe₃O₄@SiO₂, and further fabricated the magnetically separable Fe₃O₄@SiO₂@ titania nanosheets (TNSs) composite by using the two-dimensional TNSs from the solid reaction and the followed soft-chemistry exfoliation. This composite exhibited superior photocatalytic performance with the H₂O₂ assistance under visible light or sun light irradiation, and its rate constant for degradation of Rhodamine B was respectively 14.5 and 20.4 times higher than those of Degussa P25 TiO₂ and Fe₃O₄/N-TiO₂ samples. Moreover, in comparison to the recycling difficulty of P25 TiO₂, the prepared Fe₃O₄@SiO₂@TNSs composite could be easily recovered by the external magnet. This composite also exhibited the excellent stability and reusability, and after 5 successive cycles the dye molecules still could be decomposed.

Keywords

Magnetic Recycling, Fe₃O₄@SiO₂@TNSs, Two-Dimensional Nanosheets, Visible Light Photocatalysis

由钛铁矿合成磁性氧化钛纳米片基光催化剂

薛 怡, 焦雅洁, 姚日立, 何倩瑜, 董晓平

浙江理工大学化学系, 浙江 杭州
Email: xpdong@zstu.edu.cn

文章引用: 薛怡, 焦雅洁, 姚日立, 何倩瑜, 董晓平. 由钛铁矿合成磁性氧化钛纳米片基光催化剂[J]. 材料科学, 2017, 7(1): 88-98. <http://dx.doi.org/10.12677/ms.2017.71012>

收稿日期：2016年12月29日；录用日期：2017年1月16日；发布日期：2017年1月19日

摘要

以钛铁矿为原料，通过浓盐酸浸出法提取了其中的氧化钛和氧化铁，浸出率高达~97%，氧化钛和氧化铁的收率分别为~53%和~80%。并以氧化铁为原料合成了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 磁核，通过固相合成及软化学剥离制备了二维氧化钛纳米片(TNSs)溶胶，并进一步制备了可磁分离的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TNSs}$ 复合材料。以可见光或太阳光为光源，催化剂在 H_2O_2 辅助下表现出优异的活性，其降解RhB的速率常数分别是商品氧化钛P25以及 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{N-TiO}_2$ 光催化剂的14.5倍和20.4倍。此外，相比于P25纳米氧化钛的难以回收，合成的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TNSs}$ 催化剂在外磁场作用下实现快速回收。催化剂表现出极佳的稳定性和循环性，五次重复使用后仍能几乎完全降解有机污染物。

关键词

可磁回收， $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TNSs}$ ，二维纳米片，可见光催化

1. 引言

自从 1972 年 Fujishima 和 Honda 报道了 TiO_2 电极上水的光电分解[1]，氧化钛半导体光催化技术在光催化分解水制氢制氧、光催化降解有机污染物、光催化还原 CO_2 以及光催化有机反应等领域的应用吸引了越来越多研究者的关注[2] [3] [4]。然而，由于较大的禁带宽度($E_g \approx 3.2 \text{ eV}$)，使得氧化钛光催化剂对太阳光的利用率不足。此外，光激发形成的电子-空穴对($e^- - h^+$)复合严重，导致其量子效率低下。通过减小氧化钛的颗粒尺寸来缩短光生载流子扩散到光催化剂表面的距离，可有效降低载流子的复合率。但纳米尺寸的氧化钛给光催化剂的分离和重复使用带来了问题。

钛铁矿是含钛的主要矿物之一，主要成分为 FeTiO_3 ，在我国储量丰富。本课题以钛铁矿为原料，提取其中的钛和铁，并以其为前驱体合成可磁分离的氧化钛复合光催化剂。磁性纳米粒子负载在氧化钛表面($\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$)的结构中，磁性粒子会覆盖住氧化钛的反应活性位，导致光催化性能降低。而且负载法制备的 Fe_3O_4 粒子过小导致磁分离性能不佳。而 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 的结构尽管能充分暴露 TiO_2 的表面，但 Fe_3O_4 的导带低于 TiO_2 的导带，其价带却高于 TiO_2 的价带，因此不仅不能促进载流子的分离，反而会降低 TiO_2 光生电子和空穴的氧化还原能力，成为光生载流子的复合中心[5] [6]。通过在磁核与氧化钛之间引入一层惰性的氧化硅可保持氧化钛中光生载流子的氧化还原性能，同时又可在酸性环境中保护磁核[6] [7] [8] [9]。

基于由钛铁矿提取的钛源为固体氧化钛，难以对磁核进行包裹。因此我们以其作为原料固相合成层状钛酸盐，并通过软化学剥离途径制备二维氧化钛纳米片胶体(titania nanosheets, TNSs)，随后通过絮凝法合成 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TNSs}$ 复合催化剂。二维 TNSs 结构作为光催化剂具有如下优势[10]-[15]：大的比表面积可以提供更多的活性位点；构成原子位于表面或近表面，因此光生载流子扩散到表面的路程极短，从而有效地降低了光生电子-空穴对的复合率；TNSs 表面带负电荷，可与带正电的客体物种结合而形成不同的复合材料，且稳定性好。然而较大的带宽使得 TNSs 仅能吸收紫外光，从而限制了其对太阳光的利用。

H_2O_2 作为光催化中的助剂，可捕获导带上的光生电子，有效降低光生电子与空穴的复合率。与此同时， H_2O_2 在捕获电子后形成具有强氧化能力的羟基自由基($\cdot\text{OH}$) [16] [17]。此外，在 H_2O_2 的作用下，氧

化钛表面可修饰-OOH 基团，其颜色也从白色转变为黄色，从而实现可见光响应[18] [19] [20]。我们以有机染料罗丹明 B(RhB)作为模型污染物，以可见光以及太阳光为光源，考察复合材料的光催化活性以及回收重复使用性能。

2. 实验

2.1. 由钛铁矿分离 TiO_2 和 Fe_2O_3

钛铁矿的提取采用盐酸法[21]，具体过程如下：称取 10 g 钛铁矿原料于 100 mL NaOH ($2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 溶液中，加热煮沸 15 min，静置冷却后通过离心分离得到固体。重复以上步骤，所得固体用去离子水反复洗涤至近中性，得到去除 Al_2O_3 和 SiO_2 的钛铁矿。称取 2.0 g 除去杂质的黑色固体于 250 mL 圆底烧瓶中，通过漏斗加入 50 mL 浓盐酸(固液比 1:25)。在 80°C 下回流搅拌 8 h，得到棕色浑浊悬浮体系。加水稀释至 250 mL 后得到黄色溶液，离心分离出未溶出的矿渣。通过称量矿渣的质量，计算溶出率。将所得黄色上清液加入一定量的 EDTA-2Na 络合铁离子，然后用氨水将溶液 pH 调至~1。并在 110°C 水解 1 h，得到黄色悬浮液。离心分离，所得固体经过稀盐酸、去离子水多次洗涤后得到白色偏钛酸，经过 400°C 煅烧 2 h 后得到 TiO_2 粉体。离心所得上清液经氨水调节 pH 至 10 后产生棕色沉淀，经过滤、洗涤、烘干、400°C 煅烧 2 小时后得到 Fe_2O_3 样品。

2.2. 合成磁性复合光催化剂

我们以提取得到的 TiO_2 为原料，固相法制备层状钛酸盐。质子化后的钛酸盐通过乙胺的软化学剥离得到二维 TNSs 溶胶。 Fe_3O_4 磁核的合成采用乙二醇溶剂热法[22]。为保护磁核在酸性条件下不被溶解以及在磁核与氧化钛之间引入惰性层，采用正硅酸乙酯为硅源，在磁核外包裹一层 SiO_2 。最后通过絮凝工艺将 TNSs 包裹在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 外，形成可磁分离的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TNSs}$ 复合光催化剂。以磁核含量最优(质量百分比为 10%)的可磁分离复合光催化剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TNSs}$ 为例：将 0.05 g $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 置于 20 mL 去离子水中超声分散 10 min。然后加入 113 mL TNSs 溶胶($4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)，继续超声 10 min。分散完全后，通过滴液漏斗滴加 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸溶液，出现棕黑色的絮状沉淀。继续滴加，直至沉淀不再产生。沉淀经 10,000 转离心、去离子水洗涤至中性、60°C 干燥 24 h 得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TNSs}$ 复合物。按照 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 在复合物中的质量含量，所得样品分别标记为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TNSs-5\%}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TNSs-10\%}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TNSs-20\%}$ 。

我们以德固赛 P25 氧化钛和 Fe_3O_4 负载的氮掺杂纳米氧化钛($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{N-TiO}_2$)作为对比光催化剂。 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{N-TiO}_2$ 的合成如下：N-TiO₂ 根据文献报道的固相离子交换法制备[23]。 Fe_3O_4 的负载通过共沉淀方法实现。

2.3. 表征

样品的结构及组成通过 X 射线衍射(XRD, DX-2700X)测试获得，加速电压和电流分别为 35 kV 和 25 A。复合光催化剂中铁含量通过重铬酸钾-无汞法测定。样品的形貌通过扫描电子显微镜(SEM, FEI Quanta 250 FEG)观察获得。能谱(EDX)与元素分布图在 Oxford 公司 X 射线能谱仪上收集数据。样品的孔结构参数通过液氮温度氮气吸附/脱附技术(ASAP2020 物理吸附仪)进行表征。磁化曲线在综合物性测量系统(PPMS, Quantum Design Model-9)上采集。

2.4. 光催化性能测试

光源采用太阳光和可见光两种，其中可见光以 300 W 氙灯(HSX-F300, Beijing NBet)为光源，用滤波

片滤去 420 nm 以下紫外光。准确称取 100 mg 催化剂加入到 100 mL 1.0×10^{-5} mol·L⁻¹ (可见光为光源)或 2.0×10^{-5} mol·L⁻¹ (太阳光为光源)的 RhB 溶液中。在开始光照之前，通过 30 分钟的剧烈搅拌来建立光催化剂与染料分子之间的吸附/解吸平衡。随后在吸附解吸平衡后，在搅拌下按 0.1 mol·L⁻¹ 加入 H₂O₂。光照开始后，每隔一定的时间段取样，通过外磁场分离催化剂颗粒。所得清液采用 Shimadzu UV-2450 分光光度计来测试吸收光谱。并通过计算最大吸收波长处吸光度变化(A/A_0)来得到染料浓度的变化(C/C_0)，从而评估材料的光催化降解效率。

3. 结果与讨论

3.1. 由钛铁矿提取 TiO₂ 和 Fe₂O₃

采用盐酸提取法，钛铁矿的溶出率为~97%。提取所得氧化钛和氧化铁的收率分别为~53%和~80%。
图 1 为所得氧化钛和氧化铁的 XRD 图谱。所得衍射峰均可指认为锐钛矿 TiO₂ (JCPDS No. 21-1272)和赤铁矿 α -Fe₂O₃ (JCPDS No. 80-2377)的特征衍射。没有其它衍射峰出现，表明所得产物纯度较高，没有杂质。

3.2. TNSs 的制备与表征

图 2(a)为质子化层状钛酸盐 LPT 的 XRD 图谱。所有的衍射峰都可以指认为纤铁矿型层状钛酸盐相 [24]，尖锐的(020)衍射峰表明了其有序排列的层状结构。插图为 LPT 的结构模型，TiO₆八面体通过共边连接形成二维平面层，板层带负电，层与层之间通过层间质子形成三维层状结构。经过乙胺的软化学剥离后，得到稳定的 TNSs 胶体(图 2(b)插图)。图 2(b)为 TNSs 的 TEM 照片。由图可知，TNSs 表现出典型类似石墨烯的二维纳米结构，具有超薄的厚度和亚微米到数微米的横向尺寸。此外，众多褶皱的出现表明 TNSs 具有出色的柔韧性，这为构筑包裹磁核的结构提供了可能。

3.3. Fe₃O₄@SiO₂@TNSs 复合材料的表征

复合材料中的铁含量通过重铬酸钾-无汞滴定法测得，Fe₃O₄@SiO₂@TNSs-5%、Fe₃O₄@SiO₂@TNSs-10% 和 Fe₃O₄@SiO₂@TNSs-20% 样品经三次平行实验所得 Fe₃O₄ 平均含量分别为 5.22%、9.35% 和 18.33%，与实际投料比例相近，表明几乎所有原料 Fe₃O₄@SiO₂ 和 TNSs 都进入了复合物。

图 3 为各种材料的 XRD 图谱。Fe₃O₄ 样品具有立方相 Fe₃O₄ (JCPDS No. 75-0033)的特征衍射峰。包裹了氧化硅层的 Fe₃O₄@SiO₂ 样品除了衍射峰强度有所减弱外，保留了立方相 Fe₃O₄ 的主要特征衍射峰，表明 SiO₂ 层的包裹对磁核没有影响。除此之外，Fe₃O₄@SiO₂ 样品在 $2\theta = 20^\circ$ 位置处的宽峰对应无定型氧化硅的衍射，这证明了氧化硅层的成功包裹。在 Fe₃O₄@SiO₂@TNSs 样品中，立方相 Fe₃O₄ 的特征衍射峰依然可以看到，同样表明 TNSs 包裹对磁核没有影响。其衍射峰强度较弱这与 Fe₃O₄@SiO₂ 在复合物里的低含量相关(重量百分比 10%)。与 Fe₃O₄ 和 Fe₃O₄@SiO₂ 样品相比，Fe₃O₄@SiO₂@TNSs 样品中还有两个弱的衍射峰，分别对应 TNSs 重新堆垛的层间(020)和层内的(200)衍射。与 LPT 中尖锐的(020)衍射相比，复合物中的较弱的(020)衍射表明其无规则的片层堆叠以及较小的厚度。而代表层内衍射的(200)峰的出现说明 TNSs 的二维结构被完整保留。

我们通过扫描电镜对 Fe₃O₄@SiO₂@TNSs 样品的表面形貌进行了观察，结果如图 4(a)，图 4(b)所示。在低倍照片中，复合催化剂表现出无规则的形貌特征。而在高倍的照片中，我们发现这种无规则形貌是由柔性的 TNSs 二维纳米片堆积而成，其表面负载了一些数百纳米大小的微球。这些微球为没有被 TNSs 包裹的 Fe₃O₄@SiO₂ 粒子。EDX 能谱(图 4(c))表明复合材料中存在 Ti、O、Fe、Si、C 等元素，其中 C 主要来自于合成过程中使用的有机物。图 4(d)~(h)显示了 Ti、O、Fe、Si 四种元素在复合物中的分布情况。由图可知，代表不同元素的亮点在整个区域中分布均匀，表明磁核和 TNSs 在复合光催化剂中的分布均

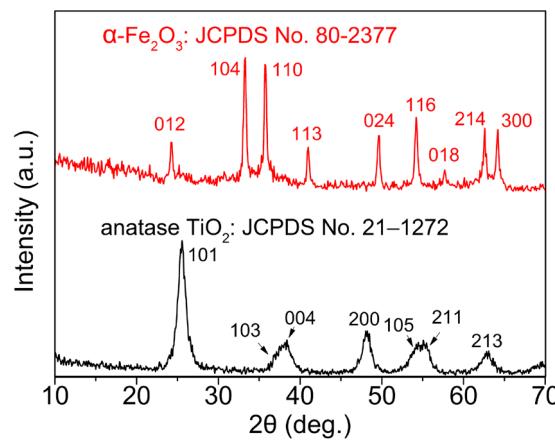


Figure 1. XRD patterns of TiO_2 and Fe_2O_3
图 1. 由钛铁矿提取的氧化钛、氧化铁的 XRD 图谱

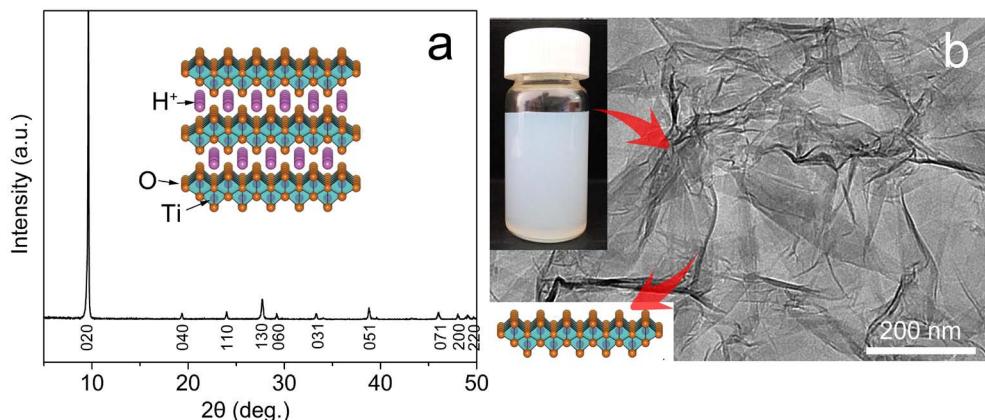


Figure 2. (a) XRD pattern and crystal structure of LPT; (b) TEM image, photograph and structure of TNSs
图 2. (a) LPT 的 XRD 图谱及其结构示意图; (b) TNSs 的 TEM 照片, 插图为其实体悬浮液和结构示意图

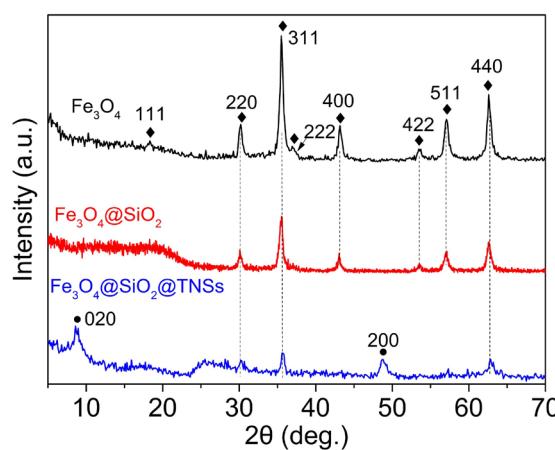


Figure 3. XRD patterns of Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TNSs}$
图 3. 样品 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TNSs}$ 的 XRD 图谱

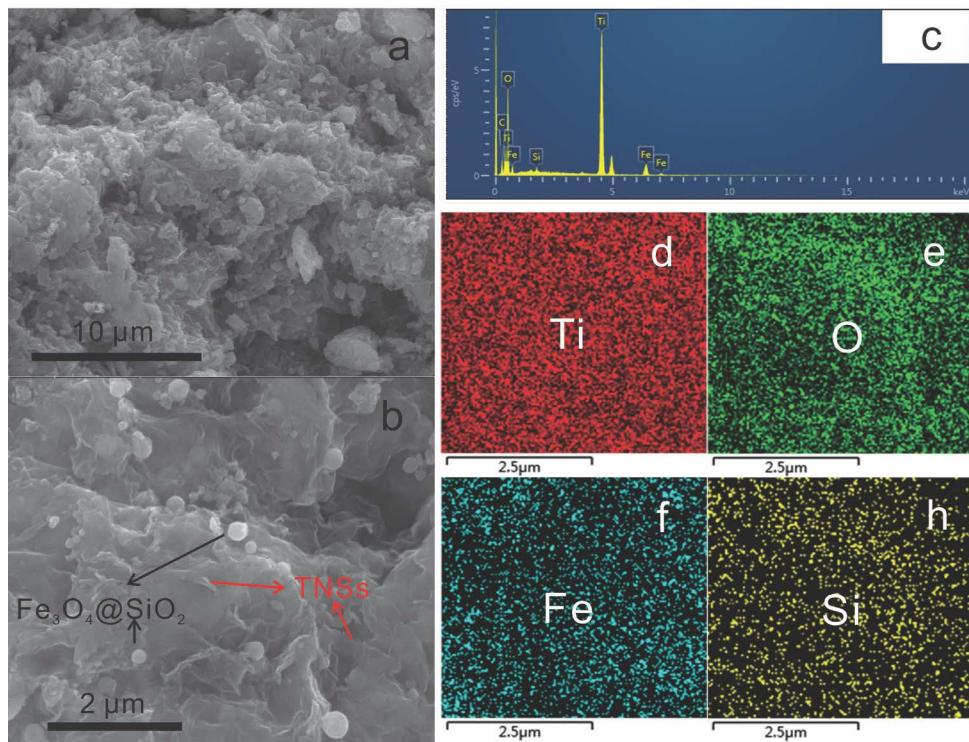


Figure 4. (a, b) SEM images, (c) EDX and (d-h) element mapping of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TNSs-10\%}$

图 4. 样品 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TNSs-10\%}$ 的(a,b)SEM 照片、(c)EDX 谱和(d-h)元素分布图

匀。此外，磁核的均匀分布与 SEM 照片中少数磁核负载于表面形成对比，这说明大部分的磁核位于 TNSs 内部，成功地形成了包裹结构。

图 5 为样品的氮气吸附/脱附等温线及相应的孔径分布图。所有的样品均呈现 IV 类等温线，表明具有介孔结构。H3 型回滞环代表其介孔为片状粒子堆积形成的狭缝孔。孔径分布(图 6(b))同样说明介孔结构的存在，孔径主要分布在 2~20 nm。表 1 为该三种催化剂的孔结构参数。样品的 BET 比表面积和孔容随着磁核含量的提高而减小，这表明材料的孔道结构主要来自于二维柔性 TNSs 的堆垛。然而，当磁核含量为 20%时催化剂仍具有高达 $\sim 100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的比表面积和 $0.18 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 孔容。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TNSs}$ 复合光催化剂高的比表面积为光催化反应提供了大量的反应活性位点，发达的介孔孔道促进了反应物和产物在催化剂体系中的快速扩散，因此， $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TNSs}$ 复合材料是一种极具潜力的可磁分离光催化剂。

图 6 为复合催化剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TNSs}$ (磁核含量 10%)的磁化曲线。样品的磁化率随着外磁场强度的增大迅速达到饱和，其饱和磁化强度(M_s)约为 $6 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ 。磁化曲线清楚地表明该材料不存在磁滞现象，这是典型的铁磁物质在小于临界尺寸时所表现出来的超顺磁性。插图为复合催化剂的磁分离性能。由于表面存在大量的亲水基团，催化剂可在水中实现高度分散。在外加磁场作用下，几乎所有的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TNSs}$ 都被吸到磁铁一侧，表明催化剂具有优异的可磁分离性能。

3.4. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TNSs}$ 复合材料的光催化性能研究

3.4.1. 可见光催化活性

图 7(a)为 RhB 溶液($1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TNSs}$ (磁核含量为 10%)复合材料和过氧化氢存在下随可见光照的吸收谱变化。由图可知，经过 30 分钟的暗吸附，染料在材料表面的吸附基本达到了平衡。光照开始后，RhB 在 554 nm 处的吸收峰随着光照时间的延长迅速降低，10 分钟后此处的吸收几

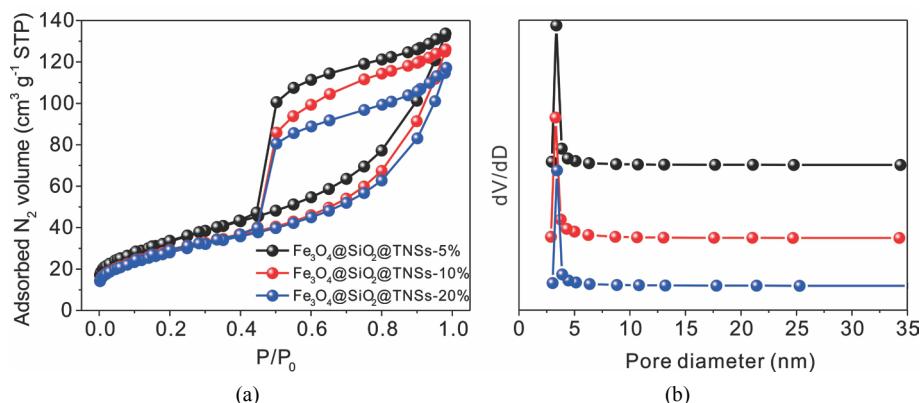


Figure 5. (a) N_2 sorption isotherms and (b) pore size distribution of $Fe_3O_4@SiO_2@TNSs$ samples

图 5. $Fe_3O_4@SiO_2@TNSs$ 样品的(a)氮气吸附/脱附等温线及(b)孔径分布图

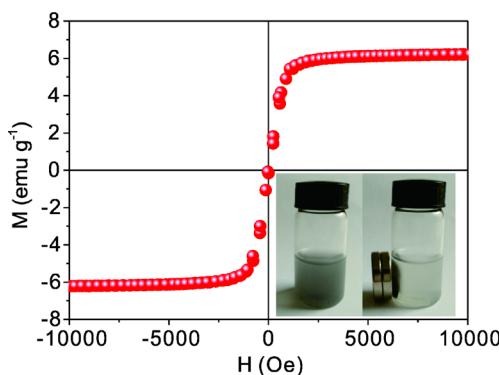


Figure 6. Magnetization curve of $Fe_3O_4@SiO_2@TNSs-10\%$ (the inset is the photograph of sample dispersed in water and magnetically separated by a magnet)

图 6. $Fe_3O_4@SiO_2@TNSs-10\%$ 的磁化曲线(插图为光催化剂在水中的分散性和可磁分离性能)

Table 1. Pore parameters of $Fe_3O_4@SiO_2@TNSs$ samples
表 1. $Fe_3O_4@SiO_2@TNSs$ 样品的孔结构参数

样品	$Fe_3O_4@SiO_2@TNSs-5\%$	$Fe_3O_4@SiO_2@TNSs-10\%$	$Fe_3O_4@SiO_2@TNSs-20\%$
$S_{BET}/m^2 \cdot g^{-1}$	117.8	102.2	99.7
$V_p/cm^3 \cdot g^{-1}$	0.21	0.20	0.18

乎消失，溶液也几乎为无色(图 7(a)插图)。这一结果表明了在 H_2O_2 的辅助下 $Fe_3O_4@SiO_2@TNSs$ 有着非常优异的光催化性能。

图 7(b)比较了不同条件下可见光降解 RhB 的性能。RhB 是一个非常稳定的杂环碱性染料，经 30 分钟可见光照射后自降解率不到 7%。加入 H_2O_2 后，30 分钟光照也仅降解约 14%的 RhB。在单独 $Fe_3O_4@SiO_2@TNSs$ 存在下，只有 30%的 RhB 被光催化降解脱除。由于 TNSs 的带宽较大，仅能吸收紫外光，因此纯复合催化剂在可见光照射下获得 RhB 降解率是由染料敏化作用引起的。相反，当加入一定量的 H_2O_2 后， $Fe_3O_4@SiO_2@TNSs$ 则表现出优异的光催化性能。在开始光照的五分钟里，大于 80%的染料被快速降解，而在光照 10 分钟后，几乎所有染料被完全降解。为更好地理解光催化过程，我们采用一级动力学方程 $\ln(C_0/C) = kt$ 对催化反应进行了动力学研究，其中 C_0 、 C 、 k 、 t 分别为吸附平衡后 RhB 溶液的浓度、溶

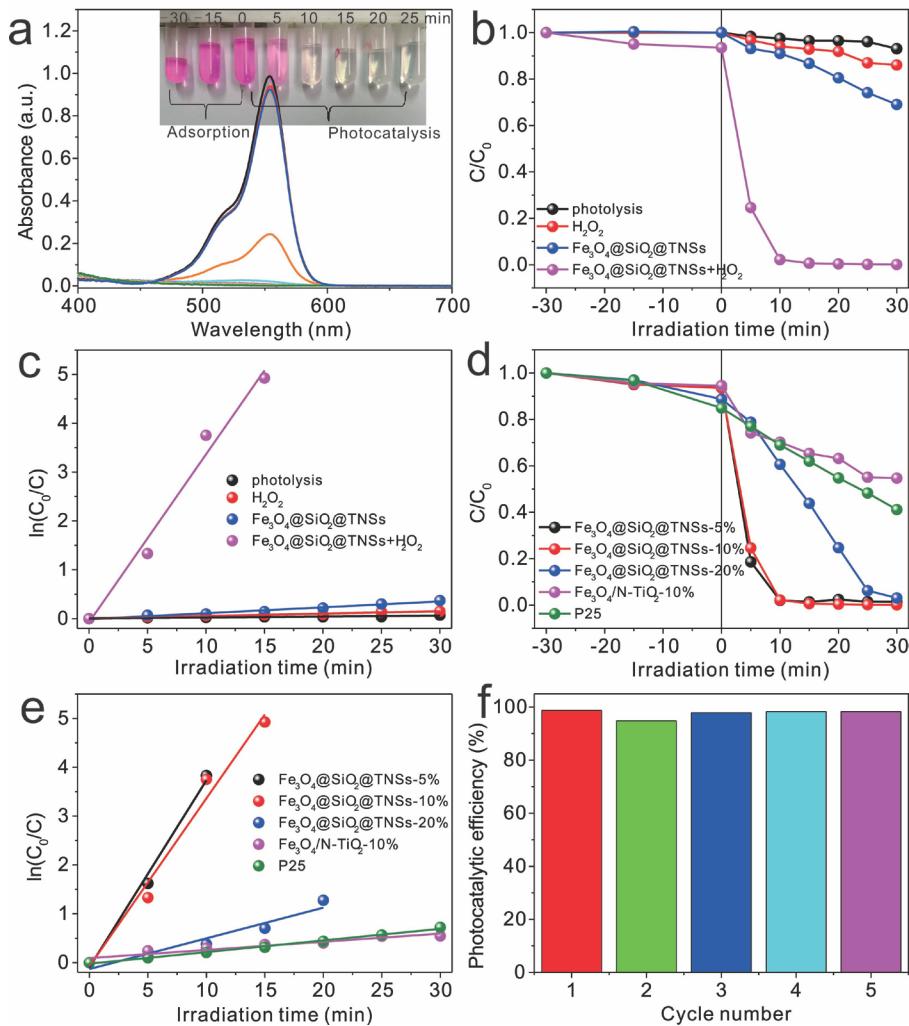


Figure 7. The photocatalytic performance for degrading RhB ($1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) under visible light ($\lambda > 420 \text{ nm}$). (a) The change of absorption spectra of RhB solution by $Fe_3O_4@SiO_2@TNSs$ (the inset is the color change of RhB solution); (b) Photodegradation performance; (c) Psuedo-first-order kinetics fitting under various conditions; (d) Photodegradation performance and (e) psuedo-first-order kinetics fitting by different catalysts; (f) The reusability of $Fe_3O_4@SiO_2@TNSs-10\%$

图 7. 可见光($\lambda > 420 \text{ nm}$)催化降解 RhB ($1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)性能。(a) $Fe_3O_4@SiO_2@TNSs$ 光催化降解 RhB, 溶液吸收光谱随时间变化, 插图为溶液颜色的变化; (b) 不同实验条件下 $Fe_3O_4@SiO_2@TNSs$ 光催化降解 RhB 性能比较及(c)相应的一阶动力学拟合; (d) 不同催化剂光降解性能比较及(e)相应的一阶动力学拟合; (f) $Fe_3O_4@SiO_2@TNSs-10\%$ 的重复使用性能

液在光照时的浓度、速率常数和光照时间。拟合后的数据如图 7(c)所示, 所有拟合的曲线都近似为过原点的一条直线, 表明光催化降解 RhB 过程符合一阶动力学。自降解、单独 H_2O_2 、单独 $Fe_3O_4@SiO_2@TNSs$ 以及 $Fe_3O_4@SiO_2@TNSs$ 和 H_2O_2 共存条件下的一级动力学速率常数分别为 1.95×10^{-3} 、 4.91×10^{-3} 、 1.21×10^{-2} 和 $3.44 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ 。

我们研究了 $Fe_3O_4@SiO_2$ 含量对光催化性能的影响。如图 7(d)所示, $Fe_3O_4@SiO_2$ 含量为 5% 和 10% 时, 复合材料具有类似优异的光催化活性。当 $Fe_3O_4@SiO_2$ 含量提高至 20% 时, 材料的光催化活性显著降低。这一结果是由光催化活性组分 TNSs 在复合物 $Fe_3O_4@SiO_2@TNSs-20\%$ 中的含量降低所导致。然而, 由于

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TNSs}-5\%$ 样品中磁核的含量过低，部分 TNSs 并没有包裹在磁核上。这导致光催化反应结束后，催化剂不能完全通过磁分离回收。因此，我们选择 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TNSs}-10\%$ 作为最优催化剂。

此外，我们对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TNSs}$ 样品在 H_2O_2 辅助下的光催化性能与德固赛 P25 氧化钛(无磁分离性能)以及自制的共沉淀法 Fe_3O_4 负载氮掺杂纳米氧化钛($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{N-TiO}_2$ ，负载量 10%)进行了比较。如图所示，以未负载磁性粒子的 P25 作为催化剂，经 30 分钟可见光照射后，RhB 的去除率约为 60%。而以磁性纳米粒子负载的 N-TiO₂作为催化剂，RhB 在半小时内的去除率仅为 30%，其活性远远低于未负载磁性纳米粒子的 N-TiO₂纳米颗粒[23]。这是由于磁性粒子的负载掩盖了 N-TiO₂表面的催化活性位点，从而使光催化活性大大降低。经一级动力学拟合(图 7(e))，P25 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{N-TiO}_2$ 的速率常数分别为 2.38×10^{-2} 和 1.67×10^{-2} ，仅为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TNSs}-10\%$ 的 6.9%和 4.9%。

为考察复合材料的重复使用性能，我们对材料进行了磁分离回收再利用。图 7(f)为最优 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TNSs}$ 催化剂的循环性能。如图所示，复合材料表现出极佳的稳定性，第五次循环依然可以降解超过 98%的 RhB。

3.4.2. 太阳光催化活性

考虑到实际应用，我们以太阳光为光源考察了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TNSs}$ 催化剂的光催化活性。由于 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 RhB 溶液降解速率太快，我们采用 $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 RhB 溶液。如图 8(a)所示，经 30 分钟太阳光照射后染料溶液几乎为无色。吸收曲线在 554 nm 处的吸收也在 15 分钟后几乎消失，表明该

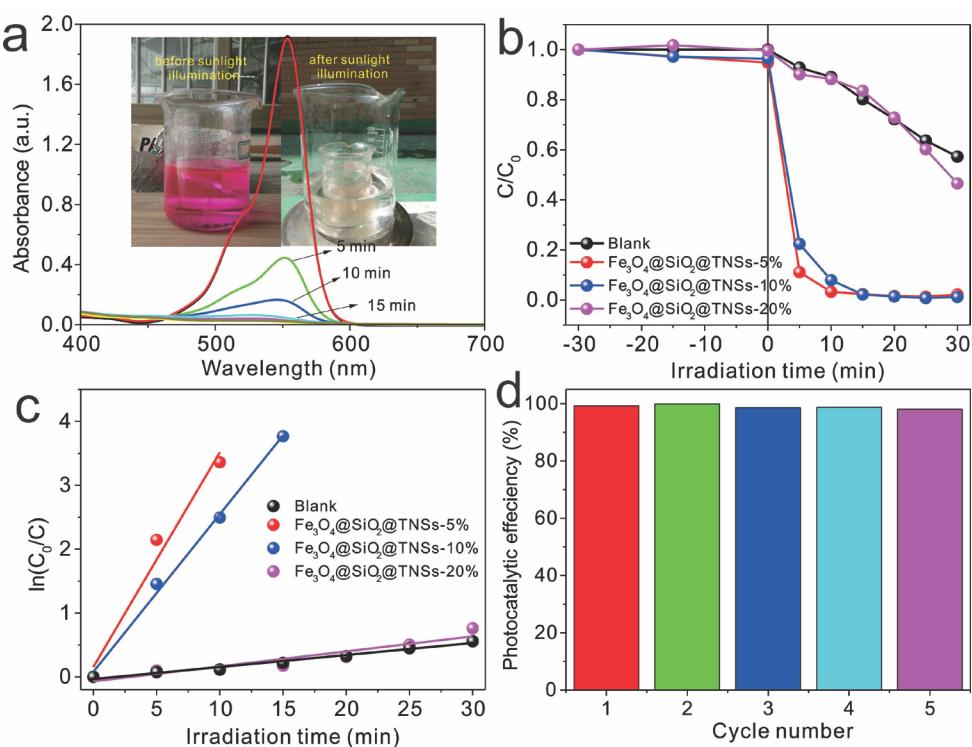


Figure 8. The photocatalytic performance for degrading RhB ($2.0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) under solar light. (a) The change of absorption spectra of RhB solution by $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TNSs}$ (the inset is the color change of RhB solution); (b) Photodegradation performance and (c) Psuedo-first-order kinetics fitting by different catalysts; (d) The reusability of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TNSs}-10\%$

图 8. 太阳光催化降解 RhB ($2.0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)性能。(a) RhB 溶液吸收光谱随时间变化，插图为光照前后溶液颜色的变化；(b) 不同催化剂降解性能比较及(c) 相应的一阶动力学拟合；(f) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TNSs}-10\%$ 的重复使用性

复合催化剂可高效利用太阳光催化降解有机染料。图 8(b)比较了不同磁核含量催化剂的光催化性能。空白实验(无催化剂)中 30 分钟后染料降解了~40%，这主要来自于太阳光谱中的紫外光促进 H₂O₂分解形成强氧化性的羟基自由基。三种不同磁核含量的复合材料光催化性能与可见光类似，5%和 10%复合材料的活性要远远高于 20%的复合材料。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TNSs}$ -10%样品在 5 分钟内就降解了~90%的染料，15 分钟后几乎完全降解。一级动力学拟合结果见图 8(c)，空白实验、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TNSs}$ -5%、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TNSs}$ -10%、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TNSs}$ -20%的速率常数 k 分别为 1.88×10^{-2} 、 3.36×10^{-1} 、 2.47×10^{-1} 、 $2.35 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 。循环重复实验(图 8(d))同样表明， $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TNSs}$ 催化剂在太阳光照下具有优异的稳定性，在第五次循环中仍可完全降解 RhB。

4. 总结

我们以钛铁矿为起始物质，通过盐酸浸出法提取了其中的氧化钛和氧化铁，并以其为原料合成了可磁分离的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TNSs}$ 复合光催化剂。催化剂在过氧化氢辅助下，表现出优异的可见活性，无论在可见光还是太阳光照射下都可高效光催化降解有机污染物，其性能远远优于商品氧化钛 P25 和氮掺杂氧化钛。此外，催化剂在外磁场作用下实现快速回收，并表现出极佳的稳定性和循环性。因此， $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TNSs}$ 有望成为具有优良可见光催化活性和重复使用性，并可磁分离的高效光催化剂，应用于实际有机污染物的氧化降解。

基金项目

浙江理工大学大学生科研创新计划项目。

参考文献 (References)

- [1] Fujishima, A. and Honda, K. (1972) Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, **238**, 37-38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>
- [2] Nakata, K. and Fujishima, A. (2012) TiO₂ Photocatalysis: Design and Applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **13**, 169-189.
- [3] Kisch, H. (2013) Semiconductor Photocatalysis—Mechanistic and Synthetic Aspects. *Angewandte Chemie International Edition*, **52**, 812-847. <https://doi.org/10.1002/anie.201201200>
- [4] Schneider, J., Matsuoka, M., Takeuchi, M., Zhang, J., Horiuchi, Y., Anpo, M. and Bahnemann, D.W. (2014) Understanding TiO₂ Photocatalysis: Mechanisms and Materials. *Chemical Reviews*, **114**, 9919-9986. <https://doi.org/10.1021/cr5001892>
- [5] Beydoun, D., Amal, R., Low, G.K.C. and McEvoy, S. (2000) Novel Photocatalyst: Titania-Coated Magnetite. Activity and Photodissolution. *The Journal of Physical Chemistry B*, **104**, 4387-4396. <https://doi.org/10.1021/jp992088c>
- [6] Lucas, M.S., Tavaresa, P.B., Peresa, J.A., Fariab, J.L., Rochac, M., Pereirac, C. and Freirec, C. (2013) Photocatalytic Degradation of Reactive Black 5 with TiO₂-Coated Magnetic Nanoparticles. *Catalysis Today*, **209**, 116-121. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.10.024>
- [7] Chen, F., Xie, Y., Zhao, J. and Lu, G. (2001) Photocatalytic Degradation of Dyes on a Magnetically Separated Photocatalyst under Visible and UV Irradiation. *Chemosphere*, **44**, 1159-1168. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00277-0](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00277-0)
- [8] Ye, M., Zhang, Q., Hu, Y., Gre, J., Lu, Z., He, L., Chen, Z. and Yin, Y. (2010) Magnetically Recoverable Core-Shell Nanocomposites with Enhanced Photocatalytic Activity. *Chemistry*, **16**, 6243-6250. <https://doi.org/10.1002/chem.200903516>
- [9] Li, X., Liu, D., Song, S. and Zhang, H. (2014) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2@\text{Pt}$ Hierarchical Core-Shell Microspheres: Controlled Synthesis, Enhanced Degradation System, and Rapid Magnetic Separation to Recycle. *Crystal Growth & Design*, **14**, 5506-5511. <https://doi.org/10.1021/cg501164c>
- [10] Wang, L. and Sasaki, T. (2014) Titanium Oxide Nanosheets: Graphene Analogues with Versatile Functionalities. *Chemical Reviews*, **114**, 9455-9486. <https://doi.org/10.1021/cr400627u>
- [11] Kim, Y., Jo, Y.K., Lee, J.M., Wang, L. and Hwang, S.J. (2014) Unique Advantages of Exfoliated 2D Nanosheets for

- Tailoring the Functionalities of Nanocomposites. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **5**, 4149-4161.
<https://doi.org/10.1021/jz502038g>
- [12] Luo, B., Liu, G. and Wang, L. (2016) Recent Advances in 2D Materials for Photocatalysis. *Nanoscale*, **8**, 6904-6920.
<https://doi.org/10.1039/C6NR00546B>
- [13] Fu, J., Li, G., Xi, F. and Dong, X. (2012) Hybrid Nanocomposite with Visible-Light Photocatalytic Activity: CdS-Pillared Titanate. *Chemical Engineering Journal*, **180**, 330-336. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.10.098>
- [14] Fu, J., Tian, Y., Chang, B., Li, G., Xi, F. and Dong, X. (2012) Synthesis of Mn-Intercalated Layered Titanate by Exfoliation-Flocculation Approach and Its Efficient Photocatalytic Activity under Visible-Light. *Journal of Solid State Chemistry*, **196**, 282-287. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.06.033>
- [15] Tian, Y., Fu, J., Chang, B., Xi, F. and Dong, X. (2012) Synthesis of Mesoporous CdS/Titania Composites with Visible Light Photocatalytic Activities. *Materials Letters*, **81**, 95-98. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.04.091>
- [16] Cornish, B.J.P.A., Lawton, L.A. and Robertson, P.K.J. (2000) Hydrogen Peroxide Enhanced Photocatalytic Oxidation of Microcystin-LR Using Titanium Dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, **25**, 59-67.
[https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(99\)00121-6](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(99)00121-6)
- [17] Auguliaro, V., Davi, E., Palmisano, L., Schiavello, M. and Sclafani, A. (1990) Influence of Hydrogen Peroxide on the Kinetics of Phenol Photodegradation in Aqueous Titanium Dioxide Dispersion. *Applied Catalysis*, **65**, 101-116.
[https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)81591-2](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)81591-2)
- [18] Li, X., Chen, C. and Zhao, J. (2001) Mechanism of Photodecomposition of H₂O₂ on TiO₂ Surfaces under Visible Light Irradiation. *Langmuir*, **17**, 4118-4122. <https://doi.org/10.1021/la010035s>
- [19] Ohno, T., Masaki, Y., Hirayama, S. and Matsumura, M. (2001) TiO₂-Photocatalyzed Epoxidation of 1-Decene by H₂O₂ under Visible Light. *Journal of Catalysis*, **204**, 163-168. <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3384>
- [20] Luo, J., Chen, Q. and Dong, X. (2015) Prominently Photocatalytic Performance of Restacked Titanate Nanosheets Associated with H₂O₂ under Visible Light Irradiation. *Powder Technology*, **275**, 284-289.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.02.007>
- [21] 张茜芸, 仲兆平, 姚杰, 等. 由钛铁矿制备 SCR 催化剂载体 TiO₂ 的优化试验[J]. 钢铁钒钛, 2014, 35(2): 26-30.
- [22] Deng, Y., Qi, D., Deng, C., Zhang, X. and Zhao, D. (2008) Superparamagnetic High-Magnetization Microspheres with an Fe₃O₄@SiO₂ Core and Perpendicularly Aligned Mesoporous SiO₂ Shell for Removal of Microcystins. *Journal of the American Chemical Society*, **130**, 28-29. <https://doi.org/10.1021/ja0777584>
- [23] Fu, J., Tian, Y., Chang, B., Xi, F. and Dong, X. (2013) Facile Fabrication of N-Doped TiO₂ Nanocatalyst with Superior Performance under Visible Light Irradiation. *Journal of Solid State Chemistry*, **199**, 280-286.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.12.020>
- [24] Sasaki, T., Kooli, F., Iida, M., Michiue, Y., Takenouchi, S., Yajima, Y., Izumi, F., Chakoumakos, B.C. and Watanabe, M. (1998) A Mixed Alkali Metal Titanate with the Lepidocrocite-Like Layered Structure. Preparation, Crystal Structure, Protonic Form, and Acid-Base Intercalation Properties. *Chemistry of Materials*, **10**, 4123-4128.
<https://doi.org/10.1021/cm980535f>

Hans 汉斯

期刊投稿者将享受如下服务：

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: ms@hanspub.org