

# 凝胶 - 溶胶法制备FeTiO<sub>3</sub>微粒及其类Fenton催化降解性能

黄 然, 刘思思, 陈逢喜\*

武汉工程大学化学与环境工程学院, 湖北 武汉

收稿日期: 2022年3月1日; 录用日期: 2022年3月21日; 发布日期: 2022年3月29日

## 摘 要

本文以三乙基胺为矿化剂, 用溶胶 - 凝胶法在碱性条件下成功制备了FeTiO<sub>3</sub>微粒, 进行了X射线衍射、扫描电镜、等电点测试等表征, 并探究了其作为多相类Fenton催化剂对水体中的不同有机污染物的催化降解性能。结果表明FeTiO<sub>3</sub>微粒在pH~3、25℃时可有效催化H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>降解橙黄G (OG)、甲硝唑、亚甲基蓝等模型污染物。以降解OG为例考察了FeTiO<sub>3</sub>微粒的循环使用性能, 循环使用五次后其催化降解性能仍保持不变, 2 h可完全降解OG (25 mg/L), COD去除率达57%~69%, 对应的一级动力学速率常数为0.175 min<sup>-1</sup>。

## 关键词

溶胶 - 凝胶法, FeTiO<sub>3</sub>, 多相类Fenton反应, 橙黄G

# Sol-Gel Synthesis and Fenton-Like Activity of FeTiO<sub>3</sub> Microparticles

Ran Huang, Sisi Liu, Fengxi Chen\*

School of Chemical and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan Hubei

Received: Mar. 1<sup>st</sup>, 2022; accepted: Mar. 21<sup>st</sup>, 2022; published: Mar. 29<sup>th</sup>, 2022

## Abstract

In this paper, FeTiO<sub>3</sub> particles were prepared by a modified sol-gel method and characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, measurement of isoelectric point, etc. The catalytic performance of FeTiO<sub>3</sub> as a heterogeneous Fenton-like catalyst in the degradation of various organic pollutants in water was investigated. The results showed that FeTiO<sub>3</sub> particles could effectively catalyze H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for the degradation of orange G (OG), metronidazole and methylene blue at pH

\*通讯作者。

~3 and 25°C. The recyclability of FeTiO<sub>3</sub> particles was tested by taking the degradation of OG as an example. The catalytic activity of FeTiO<sub>3</sub> particles in the degradation of OG remained unchanged after five cycles, that is, OG (25 mg/L) could be completely degraded within 2 h with the COD removal rates of 57%~69% and the corresponding first-order kinetic rate constant of 0.175 min<sup>-1</sup>.

## Keywords

Sol-Gel Synthesis, FeTiO<sub>3</sub>, Fenton Reaction, Orange G

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

钛铁矿在我国储量丰富，是一种常见的矿物资源，其主要组成为 FeTiO<sub>3</sub>。由于 FeTiO<sub>3</sub> 含有大量的 Fe(II)活性位点，能够以类似 Fenton 反应(如反应式(1)所示)的机理活化 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 催化降解有机污染物，是一种潜在的绿色、高效、廉价的催化材料。



FeTiO<sub>3</sub> 常用于光催化[1] [2] [3] [4] [5]、电池负极[6] [7]等领域，目前对于其在催化 Fenton 反应氧化降解有机污染物的应用报道较少[8]。如 García-Muñoz [9]等在 pH 3、25°C 和 550 W·m<sup>-2</sup> 氙灯模拟太阳光条件下，在组成为 0.45 g/L FeTiO<sub>3</sub>、100 mg/L 苯酚和 500 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的反应体系中考察了光-Fenton 对苯酚的降解效果。发现苯酚的光-Fenton 降解经历了 3 h 的诱导期，其间苯酚和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度几乎没有变化。反应 3 h 后，体系中生成了对苯二酚，促进了 Fe<sup>3+</sup>还原为 Fe<sup>2+</sup>，提高了 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分解速率和·OH 生成速率，苯酚最终除去率达到 95%。

常见的 FeTiO<sub>3</sub> 制备方案有固体转化法[10]、共沉淀法[11]、微波辅助法[12]、离子液体辅助法[13] [14]、溶胶-凝胶法[15] [16] [17] [18]、水热法[19] [20]、溶剂热法[21]等。如 Han [21]等采用溶剂热法，在 5 mL 甘油和 25 mL 乙醇中加入钛酸四正丁酯(TBOT)，在 180°C 反应釜中反应 24 h 后冷却至室温，将得到的含钛固体转移到另一个反应釜中，以 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 为铁源，控制 Ti:Fe 为 1:1，加入 3 mL 甘油和 25 mL 乙醇充分混合后，再在 180°C 反应釜中反应 12 h 后冷却至室温，所得固体用无水乙醇洗涤干燥后，在 550°C 下煅烧 6 h 可得到 FeTiO<sub>3</sub> 样品。该合成方法涉及步骤多，工艺复杂。Gambhire [15]等人采用较为简单的溶胶-凝胶法，以 TBOT 为钛源，Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 为铁源，无水乙醇为溶剂，加入十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为表面活性剂，用 HNO<sub>3</sub> 调节 pH 为 1~2，得到棕色溶胶，在 70°C 下加热除去溶剂得到凝胶，然后在 600°C 下煅烧得到 FeTiO<sub>3</sub>。但我们在重复上述操作中，发现调控溶液 pH 值较为繁琐，影响产物的纯度和重复性。

本文以上述凝胶-溶胶法为基础，将加入 HNO<sub>3</sub> 调节 pH 的步骤替换为加入一定量的三乙胺，在碱性条件下成功得到了 FeTiO<sub>3</sub> 微粒，并用来活化 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解不同类型有机污染物，探究其动力学过程，以拓展 FeTiO<sub>3</sub> 作为多相类芬顿催化剂在处理新型有机废水方面的潜在应用。

## 2. 实验部分

### 2.1. 实验试剂

九水合硝酸铁(Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O)、TBOT、三乙胺、亚甲基蓝(MB)、甲硝唑(MNZ)、橙黄 G(OG)等

均购自国药集团化学试剂有限公司,十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)由南京化学试剂有限公司提供。所有药品规格均为分析纯级及以上,没有经过其它预处理。

## 2.2. 样品的制备

称取 1.4540 g  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  溶解于 10 mL 无水乙醇中,搅拌均匀后加入 1.2290 g TBOT,滴加 10 mL CTAB (20 wt%)乙醇溶液,向其中缓慢滴加 2 mL 三乙基胺,升温至 70°C后干燥得到棕色固体。取出一定量此前驱体在  $\text{N}_2$  氛围下,700°C煅烧 2 h,得到黑色块状固体经研磨后即为  $\text{FeTiO}_3$  微粒。

## 2.3. 样品的表征

实验所得样品的物相结构采用 X 射线粉末衍射仪(XRD)测定(Bruker 公司,型号 D8),X 射线为 Cu 靶  $\text{K}\alpha$  射线,管电压 30 kV,管电流 20 mA,扫描范围 5°C~80°C,扫描速度为 0.1°/s。样品形貌和粒径采用扫描电子显微镜(SEM)(日本电子株式会社,型号 JSM5510LV)观察。

## 2.4. 零电点测定

按照文献方法[22],通过测定不同初始 pH 值的溶液与固体颗粒平衡后的 pH 改变量来确定固体颗粒的零电点。如在 250 mL 锥形瓶中加入 20 mL NaCl (0.1 mol/L),调节其初始 pH ( $\text{pH}_i$ )为 8.06,然后加入 0.200 g 样品混合均匀后,在 30°C、转速 150 rpm 的水浴摇床中震荡 8 h 后,测定其最终 pH 值为 3.62,因此可得初始 pH 为 8.06 时,pH 改变量( $\Delta\text{pH}$ )为-4.44。以 $\Delta\text{pH}$ 对  $\text{pH}_i$ 作图,与 $\Delta\text{pH} = 0$ 对应的 pH 即近似为该固体颗粒的零电点。

## 2.5. 催化降解性能测试

称取 0.025 g 催化剂,加入装有 50 mL 25 mg/L 污染物(如 OG、MB 和 MNZ)溶液的两口烧瓶中,调节 pH~3,在黑暗条件下预吸附 15 min 后,取样测定其吸光度,然后加入 0.230 g  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30 wt%),在 25°C 下搅拌反应,分别于不同时刻取样测定其吸光度值(注:由于 MB (25 mg/L)吸光度较大,因此检测 MB 溶液的吸光度时,移取 0.5 mL 待测液稀释为五倍,混合均匀后测定紫外-可见光吸收曲线)。所用紫外-可见光分光光度计为 UV-6100 (上海美谱达仪器有限公司),OG、MB 和 MNZ 的检测波长分别为 475 nm、664 nm 和 320 nm。

## 2.6. $\text{FeTiO}_3$ 催化降解 OG 的循环使用性能测试

将反应后的固液混合物离心分离后,倒掉处理后的 OG 溶液,按照上述催化降解性能测试操作条件,测试回收固体的循环使用性能。

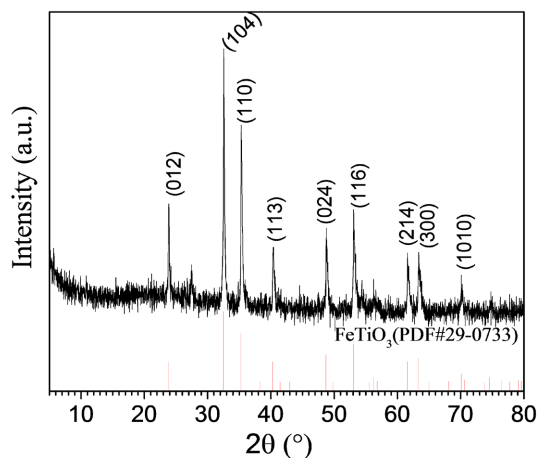
## 2.7. COD 测定方案

COD 测定参照国家标准 GB11892-89 [水质高锰酸盐指数的测定]。

## 3. 结果与讨论

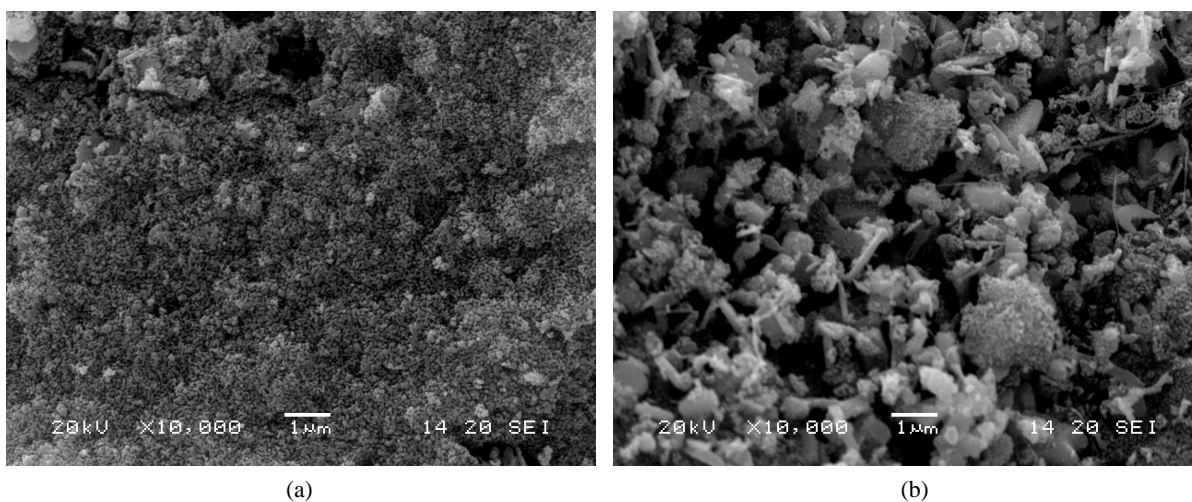
### 3.1. 材料的表征分析

图 1 为制备样品的 XRD 图谱,通过与标准卡片  $\text{FeTiO}_3$  (PDF #29-0733)对比,在  $2\theta = 23.8^\circ, 32.3^\circ, 35.2^\circ, 40.3^\circ, 48.7^\circ, 52.8^\circ, 61.5^\circ, 63.3^\circ, 70.0^\circ$  等处的衍射峰均能与标准卡片相符合,分别对应于  $\text{FeTiO}_3$  的(012), (104), (110), (113), (024), (116), (214), (300), (1010)晶面衍射峰。



**Figure 1.** XRD pattern of  $\text{FeTiO}_3$  particles prepared via sol-gel method

**图 1.** 溶胶 - 凝胶法制备的  $\text{FeTiO}_3$  颗粒的 XRD 图

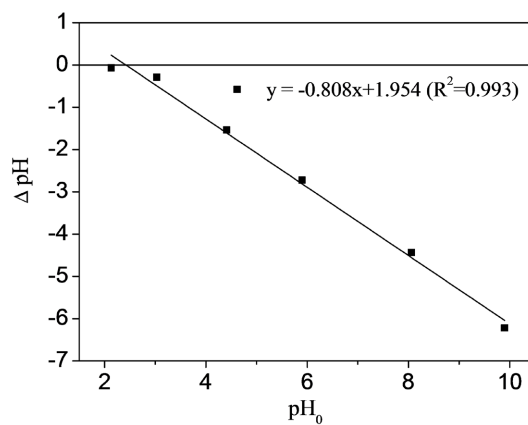


(a)

(b)

**Figure 2.** SEM images of  $\text{FeTiO}_3$  particles prepared via sol-gel method. Shown in panels (a) and (b) were SEM images of different regions of the  $\text{FeTiO}_3$  particles

**图 2.** 溶胶 - 凝胶法制备的  $\text{FeTiO}_3$  颗粒的 SEM 图((a)、(b)为同一样品颗粒在不同位置的 SEM 图)



**Figure 3.** Measurement of point of zero charge of  $\text{FeTiO}_3$  particles

**图 3.**  $\text{FeTiO}_3$  颗粒的零电点测试

图 2(a)和图 2(b)分别为 FeTiO<sub>3</sub> 样品在不同区域所拍摄的 SEM 图。从图中可看出颗粒形状不规则, 样品在区域图 2(a)内主要为较小的球形颗粒, 在区域图 2(b)内则由形状不规则的块状、针状等颗粒组成, 并有一定的团聚现象。这可能与样品制备过程中在 700℃ 高温煅烧时颗粒聚并、长大和烧结等有关。

零电点(pH<sub>pzc</sub>)是影响固体颗粒吸附和催化性能的一个重要参数。从图 3 中测得 FeTiO<sub>3</sub> 颗粒的零电点 pH<sub>pzc</sub> 约为 2.4。

### 3.2. 催化降解性能测试

本文分别选择了阴离子染料 OG、阳离子染料 MB、电中性抗生素 MNZ (分子结构如图 4)作为模型有机污染物, 考察溶胶-凝胶法制备的 FeTiO<sub>3</sub> 颗粒的类 Fenton 催化活性, 催化降解性能测试如图 5(a)所示。在相同条件下反应 30 min 即可完全降解 25 mg/L OG, 而相同浓度的 MB 或 MNZ 需反应 120 min 后才基本完全降解(降解率 90% 以上)。三种模型有机污染物的降解过程均较符合一级动力学方程(拟合相关系数 R<sup>2</sup> = 0.99, 如图 5(b)), 对应的速率常数分别为: 0.175 min<sup>-1</sup>、0.024 min<sup>-1</sup> 和 0.028 min<sup>-1</sup>, 表明 FeTiO<sub>3</sub> 颗粒可有效活化 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解不同类型的有机污染物, 适用范围较广, 其中对降解阴离子染料 OG 效果最佳。

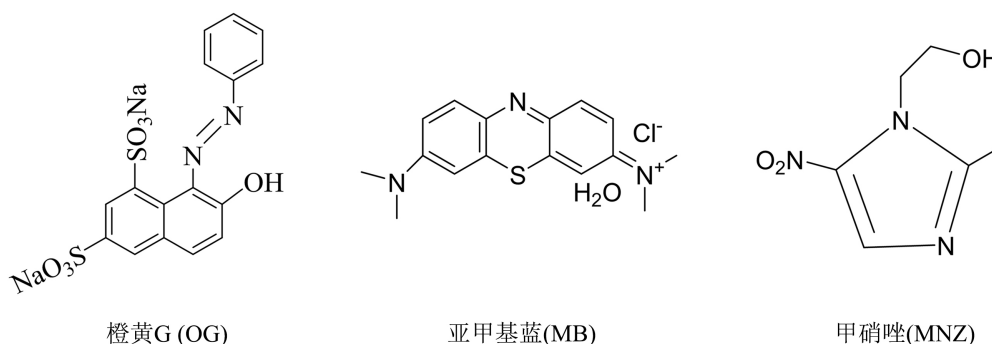
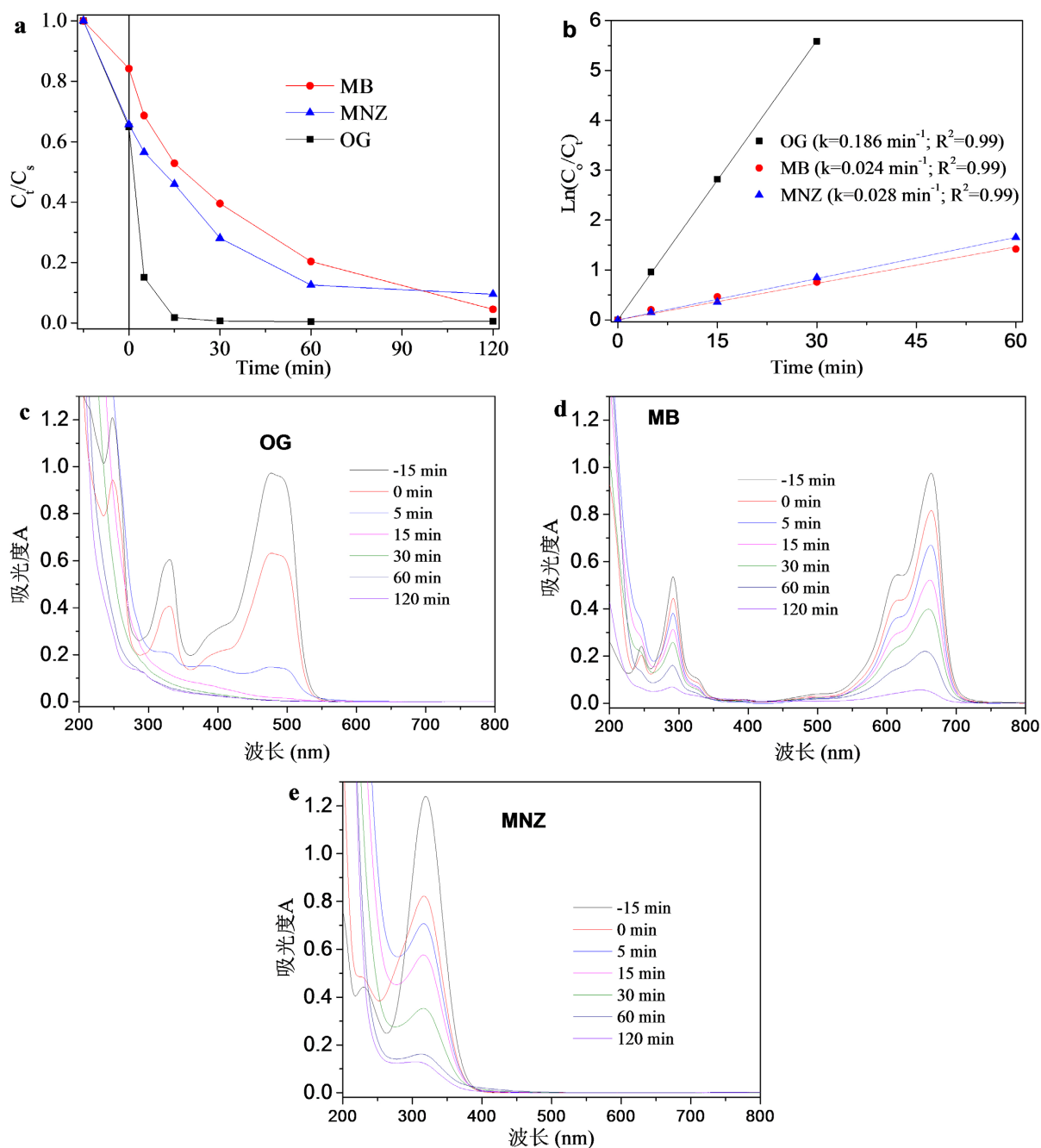


Figure 4. Molecular structures of three model organic pollutants

图 4. 三种模型有机污染物的分子结构图

通常固体颗粒的零电点与其吸附和催化性能密切相关。但本文中催化降解反应体系的 pH 值(~3)与 FeTiO<sub>3</sub> 颗粒的零电点(~2.4)非常接近, 因此 FeTiO<sub>3</sub> 颗粒表面基本保持电中性, 此时静电作用力应该不是吸附不同电性的有机污染物的主要驱动力。如图 5(c)~(e)所示, FeTiO<sub>3</sub> 颗粒在 15 min 预吸附过程中, 对 OG、MNZ 及 MB 的预吸附量分别为 35%、34% 和 16%, 表明 FeTiO<sub>3</sub> 颗粒对于 OG 和 MNZ 具有较好的吸附能力, 而对 MB 的吸附能力较差。在反应零时刻加入 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 经 FeTiO<sub>3</sub> 颗粒活化 5 min 后对 OG 的降解率高达 85%; 对于相同预吸附量的 MNZ, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 经 FeTiO<sub>3</sub> 颗粒活化 5 min 后的降解率仅为 44%; 而对于污染物 MB, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 经 FeTiO<sub>3</sub> 颗粒活化 5 min 后的降解率仅 32%。在反应 30 min 后, FeTiO<sub>3</sub> 颗粒催化 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解 OG、MNZ 及 MB 的降解率为 99%、72%、61%, 表明 FeTiO<sub>3</sub> 颗粒活化 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 对三种模型污染物的降解性能依次为 OG > MNZ > MB。

FeTiO<sub>3</sub> 颗粒对不同有机污染物的吸附和催化降解性能的差异可能与有机污染物的分子结构特征及稳定性密切相关。FeTiO<sub>3</sub> 与 OG 中的偶氮双键作用力可能较强, 有利于促进吸附 OG, 表面吸附的 OG 分子有利于被 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 表面分解形成的活性物种(主要为羟基自由基)所进攻和氧化降解。由于表面形成的活性物种寿命短, 因此难以扩散到溶液中有效氧化降解溶液中的有机分子(如 MB)。虽然 MNZ 在 FeTiO<sub>3</sub> 颗粒表面吸附能力与 OG 相似, 但 MNZ 分子较小, 和活性物种的碰撞频率也可能较小, 结构也可能比较大的π共轭体系更加稳定, 因此在相同条件下, FeTiO<sub>3</sub> 活化 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 对 OG 的降解性能最佳。



**Figure 5.** Catalytic degradation of OG, MB and MNZ over FeTiO<sub>3</sub>. (a)  $C_t/C_0$ -time plots; (b)  $\ln(C_0/C_t)$ -time plots and (c)~(e) Time evolution of UV-Vis spectra. (c) OG, (d) MB and (e) MNZ solution. Reaction conditions: 0.5 g/L FeTiO<sub>3</sub>, 25 mg/L OG (MB or MNZ) and 40.0 mmol/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at pH 3 and 25°C

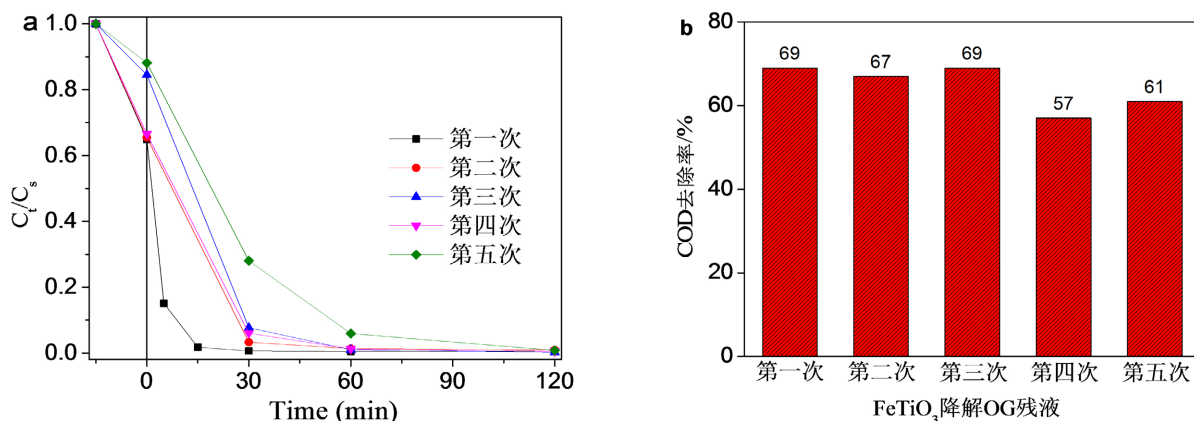
**图 5.** (a) FeTiO<sub>3</sub> 催化降解 OG、MB 和 MNZ 效果图; (b) 一级动力学拟合; (c) OG、(d) MB 和 (e) MNZ 溶液的紫外-可见光吸收光谱的时间变化图。实验条件: 0.5 g/L FeTiO<sub>3</sub>, 25 mg/L OG (或 MB、MNZ), 40.0 mmol/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 在 pH 3 和 25°C 条件下反应

### 3.3. FeTiO<sub>3</sub> 颗粒的循环使用性能

由于 FeTiO<sub>3</sub> 对催化降解 OG 的优异性能, 本文以 OG 为模型污染物考察了 FeTiO<sub>3</sub> 的循环使用性能。如图 6(a) 所示, 经过五次循环实验后, FeTiO<sub>3</sub> 颗粒催化降解性能基本保持不变, 均能够在 120 min 将 OG

降解率达到 99% 以上。

FeTiO<sub>3</sub> 催化降解 OG 的循环性能测试中每次残液的 COD 去除率如图 6(b) 所示。前三次残液的 COD 去除率基本保持不变(约 68%), 第四次和第五次反应残液的 COD 去除率有所降低(分别为 57% 和 61%)。60%~70% 的 COD 去除率表明 FeTiO<sub>3</sub> 能够有效活化 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 产生具有强氧化性的羟基自由基等活性氧物种(如反应式 1 所示), 高效降解或矿化有机污染物为小分子无机物。



**Figure 6.** (a) Recyclability tests of FeTiO<sub>3</sub> for catalytic degradation of OG; (b) COD removal rate in each cycle. Reaction conditions: 0.5 g/L FeTiO<sub>3</sub>, 25 mg/L OG and 40.0 mmol/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at pH 3 and 25°C for 120 min

**图 6.** (a) FeTiO<sub>3</sub> 催化降解 OG 的循环使用性能; (b) 循环性能测试中每次残液的 COD 去除率。实验条件: 0.5 g/L FeTiO<sub>3</sub>, 25 mg/L OG 和 40.0 mmol/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 在 pH 3 和 25°C 条件下反应 120 分钟

#### 4. 结论

本文以三乙基胺为矿化剂, 用溶胶-凝胶法在碱性条件下成功制备了 FeTiO<sub>3</sub> 微粒, 并将其应用于活化 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解有机污染物(如 OG、MB、MNZ), 表明 FeTiO<sub>3</sub> 微粒具有良好的类 Fenton 催化活性, 对降解有机污染物的适用性广, 尤其适合于催化降解偶氮类有机污染物(如降解 OG 的一级动力学速率常数达 0.175 min<sup>-1</sup>)。FeTiO<sub>3</sub> 具有良好的循环使用性能, 五次循环使用后对催化降解 OG 仍具有较高活性(2 h 可完全降解 25 mg/L OG, COD 去除率达 57%~69%)。

#### 参考文献

- [1] Pan, L., Shi, W., Sen, T., *et al.* (2021) Visible Light-Driven Selective Organic Degradation by FeTiO<sub>3</sub>/Persulfate System: The Formation and Effect of High Valent Fe(IV). *Applied Catalysis B: Environmental*, **280**, Article ID: 119414. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119414>
- [2] Silveira, J.E., Paz, W.S., Garcia-Muñoz, P., *et al.* (2017) UV-LED/Ilmenite/Persulfate for Azo Dye Mineralization: The Role of Sulfate in the Catalyst Deactivation. *Applied Catalysis B: Environmental*, **219**, 314-321. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.07.072>
- [3] Gao, B., Kim, Y.J., Chakraborty, A.K., *et al.* (2008) Efficient Decomposition of Organic Compounds with FeTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Heterojunction under Visible Light Irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, **83**, 202-207. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.02.017>
- [4] Ma, Y., Chen, J., Wang, Y., *et al.* (2021) Synthesis of FeTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Composites by a Cross-Linking Method for Enhanced Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol and Dyes. *Research on Chemical Intermediates*, **47**, 997-1007. <https://doi.org/10.1007/s11164-020-04312-7>
- [5] Lacerda, L.H.S. and de Lazaro, S.R. (2020) Density Functional Theory Investigation of Rhombohedral Multiferroic Oxides for Photocatalytic Water Splitting and Organic Photodegradation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **400**, Article ID: 112656. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112656>
- [6] Hong, H.-J., Ban, G., Lee, S.-M., *et al.* (2020) Synthesis of 3D-Structured Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> from Titanium(IV) Oxysulfate

- (TiOSO<sub>4</sub>) Solution as a Highly Sustainable Anode Material for Lithium-Ion Batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, **844**, Article ID: 156203. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156203>
- [7] Liu, L., Zhao, Z., Hu, Z., *et al.* (2020) Designing Uniformly Layered FeTiO<sub>3</sub> Assemblies Consisting of fine Nanoparticles Enabling High-Performance Quasi-Solid-State Sodium-Ion Capacitors. *Frontiers in Chemistry*, **8**, Article No. 371. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00371>
- [8] Munoz, M., Domínguez, P., de Pedro, Z.M., *et al.* (2017) Naturally-Occurring Iron Minerals as Inexpensive Catalysts for CWPO. *Applied Catalysis B: Environmental*, **203**, 166-173. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.10.015>
- [9] García-Muñoz, P., Pliego, G., Zazo, J.A., *et al.* (2016) Ilmenite (FeTiO<sub>3</sub>) as Low Cost Catalyst for Advanced Oxidation Processes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **4**, 542-548. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.11.037>
- [10] Liu, Y., Zhang, J., Xing, X., *et al.* (2017) Synthesis and Non-Isothermal Carbothermic Reduction of FeTiO<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Solid Solution Systems. *Metallurgical and Materials Transactions B*, **48**, 2419-2427. <https://doi.org/10.1007/s11663-017-1044-3>
- [11] Mona, J., Kale, S.N., Gaikwad, A.B., *et al.* (2006) Chemical Methods to Synthesize FeTiO<sub>3</sub> Powders. *Materials Letters*, **60**, 1425-1427. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.11.041>
- [12] Ru, J., Hua, Y., Xu, C., *et al.* (2014) Microwave-Assisted Preparation of Submicron-Sized FeTiO<sub>3</sub> Powders. *Ceramics International*, **40**, 6799-6805. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.11.142>
- [13] Guan, X.-F., Zheng, J., Zhao, M.-L., *et al.* (2013) Synthesis of FeTiO<sub>3</sub> Nanosheets with {0001} Facets Exposed: Enhanced Electrochemical Performance and Catalytic Activity. *RSC Advances*, **3**, 13635-13641. <https://doi.org/10.1039/c3ra22125c>
- [14] Aparna, T.K. and Sivasubramanian, R. (2019) FeTiO<sub>3</sub> Nanohexagons Based Electrochemical Sensor for the Detection of Dopamine in Presence of Uric Acid. *Materials Chemistry and Physics*, **233**, 319-328. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.05.073>
- [15] Gambhire, A.B., Lande, M.K., Rathod, S.B., *et al.* (2016) Synthesis and Characterization of FeTiO<sub>3</sub> Ceramics. *Arabian Journal of Chemistry*, **9**, S429-S432. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.05.012>
- [16] Raghavender, A.T., Hoa Hong, N., Joon Lee, K., *et al.* (2013) Nano-Ilmenite FeTiO<sub>3</sub>: Synthesis and Characterization. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **331**, 129-132. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.11.028>
- [17] Chen, Y.H. (2011) Synthesis, Characterization and Dye Adsorption of Ilmenite Nanoparticles. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **357**, 136-139. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.09.070>
- [18] Jin, L., Su, X., Shi, J., *et al.* (2020) Crystalline Mesoporous Complex Oxides: Porosity-Controlled Electromagnetic Response. *Advanced Functional Materials*, **30**, Article ID: 1909491. <https://doi.org/10.1002/adfm.201909491>
- [19] Zhang, X., Li, T., Gong, Z., *et al.* (2015) Shape Controlled FeTiO<sub>3</sub> Nanostructures: Crystal Facet and Photocatalytic Property. *Journal of Alloys and Compounds*, **653**, 619-623. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.029>
- [20] Shi, J., Chang, Y., Tang, Y., *et al.* (2020) Ferromagnetic-Paramagnetic Transformation in Hydrogenated Ferrous Titanate. *Ceramics International*, **46**, 5360-5367. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.10.291>
- [21] Han, T., Chen, Y., Tian, G., *et al.* (2015) Hierarchical FeTiO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> Hollow Spheres for Efficient Simulated Sunlight-Driven Water Oxidation. *Nanoscale*, **7**, 15924-15934. <https://doi.org/10.1039/C5NR05242D>
- [22] Zhang, L., Fu, F. and Tang, B. (2019) Adsorption and Redox Conversion Behaviors of Cr(VI) on Goethite/Carbon Microspheres and Akaganeite/Carbon Microspheres Composites. *Chemical Engineering Journal*, **356**, 151-160. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.224>