

磁性二氧化钛纳米粒子的制备及其光催化性能

李和平^{1*}, 王宙东¹, 邹贵荣²

(1. 长沙理工大学 化学与环境工程学院, 湖南 长沙 410077;

2. 东北电网有限公司大连培训中心, 辽宁 大连 116023)

摘要: 以硫酸钛和 Fe_3O_4 为原料, 采用共沉淀法制备了掺杂不同量 Fe_3O_4 的磁性纳米 TiO_2 ($\text{Fe}_y\text{-TiO}_{2+x}$), 通过 X-射线衍射 (XRD)、热重-差示扫描量热 (TG-DSC)、紫外-可见吸收光谱 (UV-Vis) 和荧光光谱等分析手段对样品的晶体类型、光谱吸收特征和磁响应性等进行了表征; 以太阳光为光源, 考察其对甲基橙的光催化降解活性. 结果表明, $\text{Fe}_y\text{-TiO}_{2+x}$ 纳米粒子主要以锐钛矿相存在, 粒子的粒径约为 12 nm; 在 8 mT 外加磁场作用下, 粒子悬浮液的吸光度在 12 min 内减少 70%, 而无外加磁场时仅减少 25%, 说明 $\text{Fe}_y\text{-TiO}_{2+x}$ 纳米粒子具有良好的磁响应性. Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 离子掺入 TiO_2 后, 使 TiO_2 晶格形成缺陷, 使吸收带边由 380 nm 红移到 460 nm, 从而提高了 TiO_2 对可见光的吸收效率. Fe 的最佳掺杂量为 Ti 的 0.05% (摩尔比), 该催化剂在 240 min 内对甲基橙的降解率接近 100%; 加入少量 H_2O_2 能显著提高 $\text{Fe}_{0.05}\text{-TiO}_2$ 的光催化性能, 在 20 min 内对甲基橙的降解率即接近 100%.

关键词: 光催化; 二氧化钛; 磁性; 掺杂

中图分类号: O69; X703; O643.32

文献标识码: A

在光催化领域, 纳米 TiO_2 作为光催化剂具有稳定、高效、无毒、廉价、应用范围广以及不产生二次污染等优点^[1~2]. 但 TiO_2 的光响应范围较窄, 只能被波长较短的紫外线激发, 太阳光利用率低; 并且由于纳米 TiO_2 颗粒细微、不易沉淀而难回收, 活性成分损失大, 不利于催化剂的再生和再利用. 故要实现此技术应用于大规模的水处理, 必须解决光催化剂的回收问题及提高光催化剂的活性. 对纳米 TiO_2 进行掺杂改性, 可增大光吸收范围、有效抑制光生载流子的复合, 提高光催化效率^[3~7]. 将纳米 TiO_2 和 Fe_3O_4 粉末通过机械球磨法制备磁性光催化剂, 可利用磁分离技术方便迅速地回收, 使其既能保持较高的光催化活性, 又能多次再生利用, 其主要缺陷为两种粒子间的包覆不均匀^[8~10]. 本文采用共沉淀法, 制备了均匀包覆的磁性纳米 TiO_2 光催化剂, 而且铁离子的加入使 TiO_2 的光吸收范围增大. 首次以太阳光为光源, 研究了 H_2O_2 存在下对甲基橙的降解, 与目前大多数报导所用的高压汞灯与氙灯等实验室光源相比较, 研究结果更接近偶氮染料污水治理的实际应用.

1 实验

1.1 仪器

热重-差示扫描量热联用仪 (Labsys 1600); 紫外-可见分光光度计 (TU-1901), 由积分球测定漫反射光谱 (DRS); 荧光分光光度计 (LS-45), 激发波长为 230 nm; 离心分离机 (TGL-16GA); 超声波清洗器 (KQ-100B); X 射线衍射仪 (D/MAX-A), 石墨晶体单色器, λ 为 0.15 418 nm.

1.2 试剂

Fe_3O_4 (CP), $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ (CP), 十二烷基苯磺酸钠 (CP), 甲基橙 (AR, 使用前重结晶提纯), 其余试剂均为市售分析纯, 水为蒸馏水.

1.3 Fe 掺杂 TiO_2 纳米粒子的制备

将 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 溶于水中, 高速搅拌下, 加入 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调节 pH 值至 7~8, 使 Ti^{4+} 充分沉淀, 继续搅拌 30 min 后静置 1.5 h. 抽滤, 水洗至滤液用 5% 的 BaCl_2 溶液检测不出 SO_4^{2-} 为止. 将得到的白色 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 沉淀用 HNO_3 (0.5 mol/L) 溶解, 过滤, 滤液中加入十二烷基苯磺酸钠 (DBS), 用稀 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调节 pH 值至 4-5 之间, 加入适量 Fe_3O_4 的盐酸溶

液, 氮气气氛下充分搅拌并继续用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 进行中和, 直至 pH 值为 7~8, 继续搅拌 1 h, 静止 30 min, 抽滤, 依次用水和乙醇洗涤 3 次, 室温干燥后, 分散于过量的异丙醇中, 得到稳定的胶体, 室温真空干燥. 将得到的干凝胶置于马弗炉中, 490℃煅烧 3 h, 自然冷却 1 h 后转移至干燥器中得掺 Fe 为 y % 的光催化剂, 标记为 $\text{Fe}_y\text{-TiO}_{2+x}$ (其中 $y/100 : x = 3 : 4$), 所有掺杂均以原子浓度 (Fe/Ti) 计算. 共制备了纯 TiO_2 及 $y = 0.01, 0.025, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 0.8, 1.0$ 和 3.0 的掺 FeTiO_2 纳米粒子, 由于 x 数值很小, 故分别简记为 $\text{Fe}_{0.01}\text{-TiO}_2$, $\text{Fe}_{0.025}\text{-TiO}_2$, $\text{Fe}_{0.05}\text{-TiO}_2$, $\text{Fe}_{0.1}\text{-TiO}_2$, $\text{Fe}_{0.2}\text{-TiO}_2$, $\text{Fe}_{0.5}\text{-TiO}_2$, $\text{Fe}_{0.8}\text{-TiO}_2$, $\text{Fe}_{1.0}\text{-TiO}_2$, $\text{Fe}_{3.0}\text{-TiO}_2$ 等光催化剂.

1.4 微粒的磁性能测试

将适量 $\text{Fe}_y\text{-TiO}_{2+x}$ 悬浮分散于 10 mL 水中, 经自然沉降或底侧施加 8 mT 磁场分离一定时间后, 取离液面 2/3 处溶液, 用紫外-可见分光光度计测其 600 nm 波长的吸光度, 以确定微粒的磁响应性.

1.5 甲基橙的降解

光催化反应在锥形瓶中进行, 反应液中甲基橙初始浓度为 30 mg/L, 体积为 100 mL, 光催化剂用量为 2 g/L, 用 20% 的 H_2SO_4 水溶液调节 pH = 5. 反应在空气气氛下进行, 太阳光为光源(2007 年 11 月 20 日至 11 月 26 日于长沙, 时间段为 10.30-15.30, 天气晴, 室外温度为 $28 \pm 2^\circ\text{C}$. 长沙在地球的位置为东经 $111^\circ 53' \sim 114^\circ 15'$, 北纬 $27^\circ 51' \sim 28^\circ 41'$), 超声波对催化剂进行初始分散, 然后采用电磁搅拌使催化剂保持悬浮状态, 反应温度为室外温度. 经离心分离出溶液中的催化剂后, 取溶液在紫外-可见分光光度计上测定 462 nm 处吸光度. 在一定范围内, 甲基橙的浓度与吸光度成正比关系, 采用下式计算降解率:

$$\eta = [(A_0 - A_t)/A_0] \times 100\%.$$

其中, η 为降解率; A_0 和 A_t 分别为甲基橙溶液的初始吸光度和 t 时刻的吸光度.

2 结果与讨论

2.1 TG-DSC 分析

TiO_2 的晶型主要有板钛矿、金红石和锐钛矿型三种, 其中锐钛矿型 TiO_2 的光催化活性最高. 其中纯 TiO_2 的锐钛矿-金红石 (A-R) 晶型转变是由亚稳相到稳定相的不可逆转变, 一般发生在 750℃以

上, 晶型转变温度通常与晶粒尺寸和掺杂离子有关, 粉体尺寸减小可以显著降低晶型转变温度, 掺杂 TiO_2 纳米粒的 A-R 晶型转变多在 600℃左右. $\text{Fe}_{0.05}\text{-TiO}_2$ 纳米粒的 TG-DSC 分析如图 1 所示.

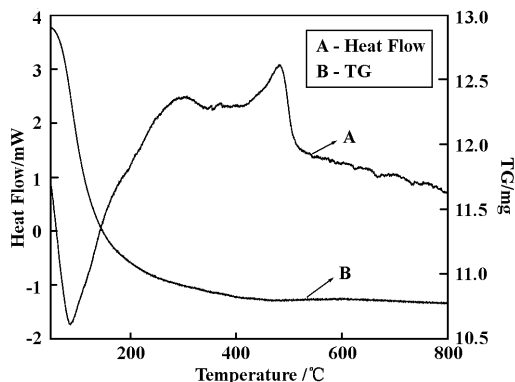


图 1 $\text{Fe}_{0.05}\text{-TiO}_2$ 纳米粒的 TG-DSC

Fig. 1 TG-DSC curve of $\text{Fe}_{0.05}\text{-TiO}_2$ nanoparticles

由图 1 可见, TG 曲线在 200℃前存在明显的热失重过程. 100℃前失重最明显, 结合 Heat Flow 曲线可知, 此为脱除吸附的水分子, 100℃后则主要以 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 热解生成 TiO_2 并失去水分子引起的重量损失. 此后随着煅烧温度增加, 热失重速率渐慢, 到 400℃后基本无失重过程.

从 Heat Flow 曲线可以看出, 在 100℃附近有明显的吸热峰, 此为失水引起的吸热. 485℃出现一尖锐的放热峰, 此为无定型 TiO_2 形成锐钛矿晶体的放热峰, 此结果与文献报导的 TiO_2 锐钛矿形成温度十分接近. 到 700℃高温阶段没有观察到明显的 A-R 晶型转变的差热变化, 说明 A-R 晶型转变热变化小或者晶型转变温度范围宽. 本实验为了制备锐钛矿相样品, 故都是在马弗炉中 490℃煅烧, 均已完成了由无定型向锐钛矿相的转变.

2.2 微粒的磁响应性

用紫外-可见分光光度计测得 600 nm 波长下 $\text{Fe}_{0.05}\text{-TiO}_2$ 粒子悬浮液的吸光度如图 2 所示.

由图 2 可见, $\text{Fe}_{0.05}\text{-TiO}_2$ 粒悬浮液经过 12 min 左右的磁分离, 吸光度减小约 70%, 基本达到分离的目的, 而在自然沉降作用下, 同样时间内, 吸光度减小仅为 25% 左右, 可见粒子具有较好的磁响应性, 磁分离效果较明显.

2.3 XRD 分析

为了确定样品的晶型, 对 $\text{Fe}_{0.05}\text{-TiO}_2$ 样品进行了 X 射线衍射 (XRD) 分析, 如图 3 所示.

由图 3 可见, 经 490℃温度煅烧的 $\text{Fe}_{0.05}\text{-TiO}_2$

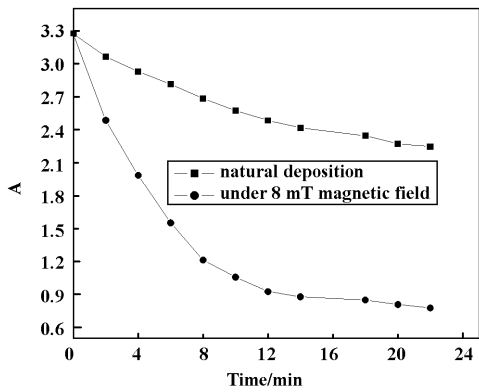


图2 Fe_{0.05}-TiO₂粒子悬浮液吸光度-时间变化曲线

Fig. 2 Absorbance-time curve of Fe_{0.05}-TiO₂

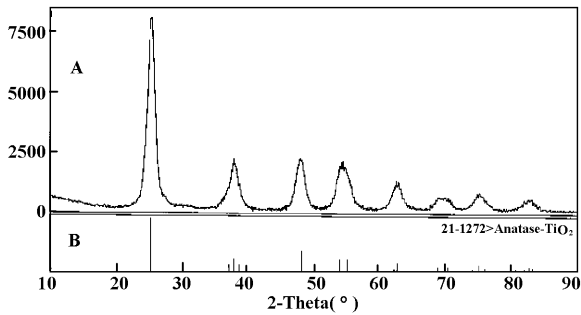


图3 Fe_{0.05}-TiO₂的X-射线衍射图

(A: Fe_{0.05}-TiO₂纳米粒子; B: TiO₂锐钛矿标准图)

Fig. 3 XRD pattern of Fe_{0.05}-TiO₂

(A: Fe_{0.05}-TiO₂ nanoparticles; B: anatase TiO₂)

纳米粒为锐钛矿晶体, Fe₃O₄ 的加入并没有改变 TiO₂ 的晶型. 试样图谱与标准图谱相比, 吸收峰比较宽, 这可能是因为晶粒比较小, 或晶体不是很完美所致. 图中没有其它相的衍射峰出现, 则可能是由于 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 分散得很均匀或者是由于 Fe₃O₄ 的含量很少而使其 XRD 衍射强度弱所致.

根据 Scherrer 公式[式(1)]计算粉末样品的平均晶粒尺寸.

$$D = k\lambda / \beta \cos\theta \quad (1)$$

式中, D 为掺杂 TiO₂ 晶粒的平均直径, θ 为半衍射角, k 为宽化度常数, 取 0.89, λ 为入射线波长 (0.15418 nm), β 为最强衍射峰的半峰宽, 计算时转化为弧度.

根据式(1)]计算得出, Fe_{0.05}-TiO₂ 粉末样品的平均晶粒大小为 12 nm.

2.4 紫外漫反射光谱

掺杂 TiO₂ 的光吸收能力直接影响其光催化能力, 样品的紫外漫反射光谱如图 4 所示.

由图 4 可见: 纯 TiO₂ 纳米粒子吸收区域主要在

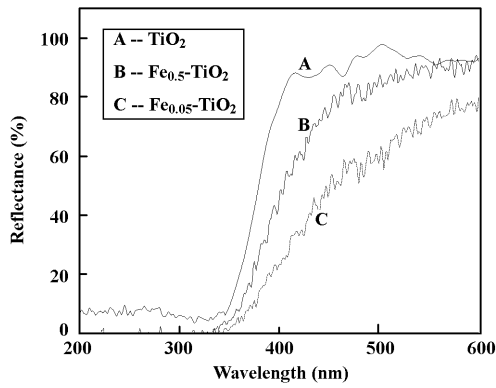


图4 Fe_y-TiO_{2+x} 紫外漫反射光谱

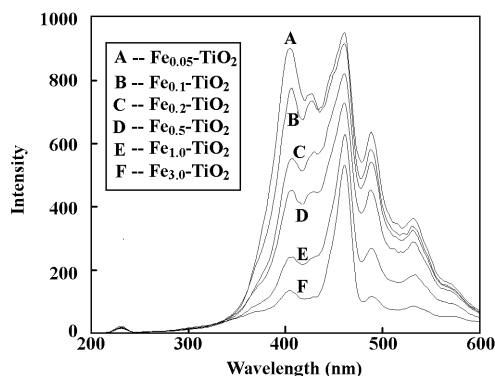
Fig. 4 UV-Vis diffuse reflection spectra of Fe_y-TiO_{2+x}

波长为 200 ~ 380 nm 的紫外区, 在波长大于 400 nm 的可见光区域的吸收很弱, 反射率约为 95%. 通过掺 Fe₃O₄ 改性后, 在可见光区域的吸收率有较大的提高, Fe_{0.05}-TiO₂ 粉末样品的反射率下降到 70% 左右. TiO₂ 和掺杂 TiO₂ 都有明显的光吸收带边, 掺杂后吸收带边由 380 nm 红移到 460 nm, 从而提高了 TiO₂ 对可见光的吸收效率. 吸收带边发生红移的主要原因是由于复合微粒在热处理中离子发生了扩散和迁移, Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 离子进入 TiO₂ 晶格, 部分取代 Ti⁴⁺ 的晶格位置, 产生晶格点缺陷, 在 TiO₂ 带隙中形成许多分离的杂质中间能级, 这些分离的杂质中间能级将合并成杂质能带并与 TiO₂ 的导带重迭^[11], 这时半导体光生电子跃迁到导带所需的能量比本征吸收带小, 能量较小的光子可以激发光生电子发生跃迁, 即能吸收波长较长的波, 光谱红移, 拓宽光响应范围, 提高了量子效率, 从而有助于光催化效率的提高.

2.5 荧光光谱

通常, 半导体的荧光峰反映受激发的电荷分离和表面电子转移的数量, 电荷分离越多, 则样品的荧光峰越强, 同时样品产生的电子-空穴对就越多^[12]. 图 5 为光催化剂的荧光光谱.

由图 5 可见, 在波长为 400 ~ 550 nm 范围内掺杂 TiO₂ 纳米粒子表现出既强又宽的发光信号, 406 nm 的荧光峰归属于带边自由激子发光, 488 nm 的荧光峰为束缚激子发光, 均主要源于纳米粒子表面的氧空位和缺陷等^[13]. 而在光催化氧化反应过程中, 氧空位或缺陷能够成为光生电子的捕获中心, 从而有效地抑制了光生电子和空穴的复合. 而氧空位的存在又能够促进样品对氧气的吸附, 并且氧空位束缚或捕获的光生电子与吸附氧间存在较强的相

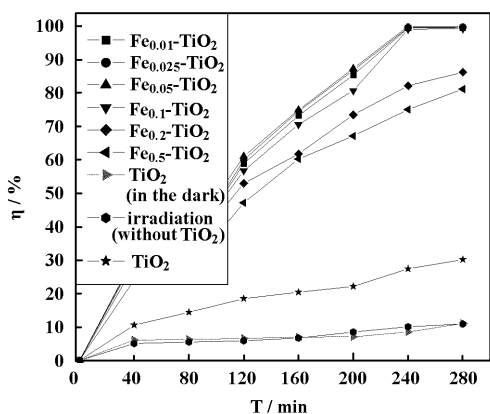
图5 $\text{Fe}_y\text{-TiO}_{2+x}$ 荧光光谱Fig. 5 Fluorescence spectra of $\text{Fe}_y\text{-TiO}_{2+x}$

相互作用,这意味着氧空位对光生电子的束缚可能会有利于吸附氧对光生电子的捕获,从而提高了光生电子向吸附氧的传输速率;同时进一步生成活性组分过氧自由基 $\cdot\text{O}_2$,加速了有机物的氧化^[11].

2.6 光催化性能

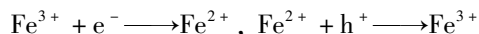
在有关报道中大多使用 200 W ~ 400 W 的大功率高压汞灯或紫外灯作光源来研究光催化剂的性能,本研究选择太阳光作光源,可更接近于水处理实际应用,研究了其对甲基橙的光催化降解性能.

2.6.1 掺 Fe_3O_4 量对降解性能的影响 Fe_3O_4 掺入量对 TiO_2 的光催化降解甲基橙的影响如图 6 所示.

图6 Fe_3O_4 掺入量对甲基橙降解的影响Fig. 6 Effect of Fe_3O_4 amount on degradation rate of methyl orange

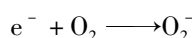
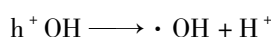
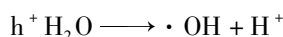
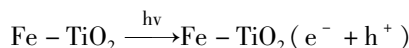
由图 6 可见:不加光催化剂而只有光照时,太阳光对甲基橙有降解作用,280 分钟总的降解率约为 10.9%; TiO_2 在无光照条件下,对甲基橙具有吸附作用,平衡吸附率约为 11.1%.光照及掺入 Fe_3O_4 均能显著提高 TiO_2 纳米粒子的光催化性能,当 Fe_3O_4 掺入量为 0.05% 时,性能最佳,在光照条件下 240 min 内对甲基橙的降解率接近 100%.普

遍认为^[5,14]这是由于 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的离子半径和电负性与 Ti^{4+} 比较接近,因此 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 可能取代 TiO_2 中的 Ti^{4+} ,由于 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的价态低于 Ti^{4+} 的价态,因此 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的取代在 TiO_2 晶体中形成电荷不平衡,为保持电中性,在掺杂体上形成空穴的束缚,可减少电子-空穴的复合,延长 $\cdot\text{OH}$ 的寿命,从而能有效地提高光催化效率.空穴浓度的增加导致导带电子的减少,减弱 TiO_2 的 n 型光响应.另外,由于 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的氧化还原电势分别接近于 TiO_2 的价带和导带, Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的 d 电子跃迁到 TiO_2 价带(或导带)而发生电荷转移,即在 TiO_2 禁带中引进了 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的 d 电子的 t_{2g} 电子能级,结果使 TiO_2 光催化剂吸收光谱红移,随着离子掺杂量的增加而红移程度增大^[5],所以,掺铁后 TiO_2 纳米粒的光谱响应范围向可见光区拓展,有利于增强催化剂对可见光的吸收,有利于电荷载流子的产生,进而提高光催化活性.但当掺 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 质量分数超过一定程度时, Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 不再以掺杂形式进入晶格内部而是以 Fe_3O_4 的形式覆盖在 TiO_2 表面,因而主要表现为 Fe_3O_4 的光催化性能,光催化活性降低.此外,由于 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的 4d 轨道未充满,既能俘获空穴,也能俘获电子:



掺 Fe_3O_4 量过多时,光生电子与空穴符合的几率增多,使催化性能下降.

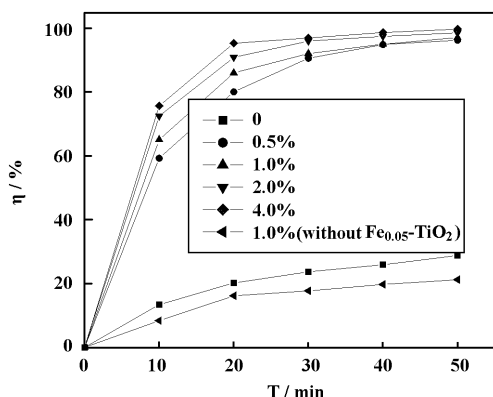
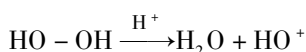
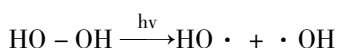
2.6.2 H_2O_2 对 TiO_2 催化作用的影响 TiO_2 的光催化机理是产生 $\cdot\text{OH}$ 等活性基团,活泼的 $\cdot\text{OH}$ 夺取有机物中氢,从而实现对有机物的降解:



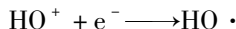
式中 h^+ 和 e^- 分别为催化剂表面带正电荷的空穴和带负电荷的电子.

为了进一步提高 $\text{Fe}_y\text{-TiO}_{2+x}$ 的光催化性能,根据 TiO_2 的光催化氧化机理,在反应体系中加入 H_2O_2 ,研究了 H_2O_2 对 $\text{Fe}_{0.05}\text{-TiO}_2$ 光催化降解甲基橙的影响,如图 7 所示.

图 7 表明,没有 $\text{Fe}_{0.05}\text{-TiO}_2$ 时,1.0% 的 H_2O_2 在光照条件下,对甲基橙也有降解作用.这是因为 H_2O_2 在光的作用下分解为羟基自由基($\cdot\text{OH}$),机理为:

图7 H₂O₂浓度对甲基橙降解的影响Fig. 7 Effect of H₂O₂ concentration on degradation rate of methyl orange

在 Fe_{0.05}-TiO₂ 催化体系中, 加入 H₂O₂ 显著提高了其催化性能, 在 20 min 内对甲基橙的降解率即接近 100%. 这是因为二者都能产生活泼的 ·OH. 而且 H₂O₂ 产生的 HO⁺ 能与 e⁻ 复合:



因此, H₂O₂ 不仅可分解产生活泼的 ·OH, 起到氧化剂的作用, 还可消耗催化剂表面的电子, 减少电子与空穴的复合几率^[15, 16], 从而显著提高 Fe_{0.05}-TiO₂ 的光催化性能. 产生的 ·OH 等活性基团进攻甲基橙产生有机自由基和其它中间体, 并最终被氧化为 CO₂、SO₃²⁻、NO₃⁻ 和 H₂O 等无机小分子, 从而消除环境污染.

3 结 论

1) 采用共沉淀法, 制备了 Fe₃O₄ 掺杂的 TiO₂ 纳米粒子, 粒子晶型为锐钛型, 粒径约 12 nm, 具有较好的磁响应性;

2) 掺杂 Fe₃O₄ 能提高 TiO₂ 纳米粒子的光催化性能, Fe₃O₄ 的最佳掺杂量为 0.05%; 在太阳光下, 240 min 时 Fe_{0.05}-TiO₂ 对甲基橙的光催化降解率接近 100%;

3) H₂O₂ 能显著提高 Fe_{0.05}-TiO₂ 的光催化活性, 20 min 内对甲基橙的降解率即接近 100%.

参考文献:

[1] a. Fujishima A, Rao T N, Tryk D A. *Photochem. Rev.* [J] 2000, 1: 1

b. Li Qiu-ye (李秋叶), Lu Gong-xuan (吕功煊). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2007, 21(6): 590 ~ 598

c. Zhang Jian-hong (张建宏), Guo Nan (郭楠), Xi Hai-ling (习海玲). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2007, 21(6): 585 ~ 589

[2] a. Jun H K, Won Y J, Seung H B, et al. *Chemical Engineering Science* [J], 2007, 62(18-20): 5 154

b. Zhang Xiao-jie (张晓杰), Chu guo-hai (储国海), Li Shu-ben (李树本), et al. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2007, 21(3): 239 ~ 244

[3] Zou J, He H, Cui L, et al. *International Journal of Hydrogen Energy* [J], 2007, 32(12): 1 762

[4] Zhang X, Luo L, Duan Z. *Journal of Rare Earths* [J], 2005, 23(3): 340 ~ 349

[5] a. Li He-ping (李和平), Yuan Cao-long (袁曹龙), Zhang Yu-qiang (张玉强), et al. *Dyeing and Finishing* (印染) [J], 2006, 32(24): 9

b. Shan Zhi-qiang (单志强), Wang Xiao-lin (王晓林), Shen Xiao-jun (沈笑君). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2006, 20(1): 62 ~ 66

[6] Wu J C, Chen C. *J Photochem Photobiol A: Chemistry* [J], 2004, 163: 509

[7] Li Hong (李鸿), Zhu Bao-lin (朱宝林), Zheng Xiu-chen (郑修成). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2006, 20(5): 429

[8] Sun Xiu-yun (孙秀云), Wang Lian-jun (王连军), Wang Jian (王见), et al. *Spectroscopy and Spectral Analysis* (光谱学与光谱分析) [J], 2007, 27(4): 777

[9] Bao Shu-juan (包淑娟), Zhang Xiao-gang (张校刚), Liu Xian-ming (刘献明), et al. *Applied Chemistry* (应用化学) [J], 2004, 21(3): 261

[10] Chen Jin-yuan (陈金媛), Peng Tu-zhi (彭图治). *Acta Chimica Sinica* (化学学报) [J], 2004, 62(20): 2 093

[11] Kimad H, Honga H S, Kimb S J, et al. *J Alloys and Compounds* [J], 2004, 375: 259

[12] Yuan Wei (袁伟), Dai Xia-ming (戴遐明), Ai De-sheng (艾德生), et al. *Journal of the Chinese Ceramic Society* (硅酸盐学报) [J], 2002, 30: 31

[13] Zhang Li-de (张立德), Mou Ji-mei (牟季美). *Nanomaterial and Nanostructure* (纳米材料和纳米结构). Beijing: Science Press (北京: 科学出版社) [M], 2001, 310

[14] Chen Xiao-qing (陈晓青), Yang Juan-yu (杨娟玉), Jiang Xin-yu (蒋新宇), et al. *Applied Chemistry* (应用化学) [J], 2003, 20(1): 73

[15] Arana J, Cabo C G, Dona-Rodriguez J M, et al. *Applied*

Surface Science[J], 2004, **239**: 60

Chemistry and Physics[J], 2004, **85**: 52

[16] Sonawane R S, Kale B B, Dongare M K. *Materials*

Preparation of Magnetic Titanium Dioxide Nanoparticles and Its Photocatalytic Activity

LI He-ping^{1*}, WANG Zhou-dong¹, ZOU Gui-rong²

(1. *College of Chemical and Environmental Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410076, China;*

2. *Dalian Training Center, Northeast Electric Power Networks, Dalian 116023, China*)

Abstract: $\text{Fe}_y\text{-TiO}_{2+x}$ nanoparticles were prepared by co-precipitation method from $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ and Fe_3O_4 . The crystal types, the property of absorption spectrum and magnetic response of $\text{Fe}_y\text{-TiO}_{2+x}$ were examined by XRD, TG-DSC, UV-Vis and fluorescence spectra. Using the photocatalytic degradation of methyl orange as a model reaction, activity of prepared photocatalysts was investigated in TiO_2 and $\text{Fe}_y\text{-TiO}_{2+x}$ nanoparticles suspension irradiated by sun. The results indicate that the diameter of $\text{Fe}_y\text{-TiO}_{2+x}$ particles are 12 nm, the mainly crystal phase is anatase. The absorbency of the particles aqueous suspension under 8 mT magnetic field can decrease 70% for 12 min, contrast to that of 25% under natural deposition. It is concluded that the particles are responsive to the magnetic field. The doped Fe^{2+} and Fe^{3+} ions could mainly substitute the Ti^{4+} ions of TiO_2 , which increasing the visible light absorption of TiO_2 . The original absorption edge (about 380 nm) of TiO_2 moves to the longer wave (about 460 nm). The optimum doping amount of Fe is 0.05% of Ti (molar ratio), the degradation efficiency of methyl orange is access to 100% for 240 min. The addition of H_2O_2 can notably enhanced the photocatalytic activity of $\text{Fe}_{0.05}\text{-TiO}_2$, the degradation efficiency of methyl orange is access to 100% for 20 min.

Key words: photocatalysis; Titanium dioxide; magnetic; doping