

可磁回收的 $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{RGO}@\text{TiO}_2$ 催化剂制备及掺杂改性研究

冉 薇 刘 涛 王 辉 魏凤玉*

(合肥工业大学化学与化工学院,合肥 230009)

摘 要 采用蒸汽热法制得硫(S)、氮(N)共掺杂铁酸钴(CoFe_2O_4)、氧化石墨烯(GO)、二氧化钛(TiO_2)($\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{RGO}@\text{TiO}_2\text{-S/N}$)催化剂,研究了 GO、钛酸四丁酯(TBOT)的用量、反应时间与温度以及 S、N 掺杂量等对催化剂光催化性能的影响。研究表明,在 $\text{CoFe}_2\text{O}_4:\text{GO}$ 的质量配合比为 5:1、TBOT:水(H_2O)的体积配合比为 1:25、S:N 的摩尔配合比为 1:2、180℃ 反应 36h 条件下,制得的 $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{RGO}@\text{TiO}_2\text{-S/N}$ 在紫外光照射 2h 和可见光照射 6h 对甲基橙(MO)的降解率均达到 100%。催化剂磁分离回收循环使用 5 次后,在紫外光和可见光条件下对 MO 的降解率仍能达到 96.1%和 93.1%。该催化剂不仅具备优异的紫外光和可见光光催化活性,还可回收再利用。

关键词 S,N 共掺杂 TiO_2 ,铁酸钴,甲基橙,紫外-可见光催化活性

Preparation and modification of $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{RGO}@\text{TiO}_2$ as a magnetic recovery catalyst

Ran Wei Liu Tao Wang Hui Wei Fengyu

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009)

Abstract S, N co-doped $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{RGO}@\text{TiO}_2\text{-S/N}$ composites as a magnetic recovery catalyst was synthesized by a facile vapor-thermal method. The dosages of GO and TBOT, reaction temperature, reaction time and S, N doping amount were investigated. The results showed that the prepared $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{RGO}@\text{TiO}_2\text{-S/N}$ exhibited superior photocatalytic activity, when the ratios of CoFe_2O_4 to GO, TBOT to H_2O , S to N were 5:1, 1:25, 1:2, at 180℃ reaction 36h. The degradation rate of methyl orange was 100% both under UV irradiation for 2h and visible light for 6h. Furthermore, after the catalyst was recycled five times, the removal rate of MO was up to 96.1% and 93.1% under UV and visible light illumination, respectively. $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{RGO}@\text{TiO}_2\text{-S/N}$ possessed excellent photocatalytic activity under UV and visible light, and can be recycled by an external magnetic field.

Key words S, N co-doping TiO_2 , CoFe_2O_4 , methyl orange, UV-Vis photocatalytic activity

纳米二氧化钛(TiO_2)是一种绿色环保型光催化剂,由于其带隙较宽^[1]仅能被紫外光激发以及难以回收重复使用,严重限制了其的应用。为解决 TiO_2 分离回收问题,研究者将 TiO_2 包覆在 γ -三氧化二铁($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)^[2]、铁酸钴(CoFe_2O_4)^[3]等磁性纳米材料的表面,既保留了粉末态 TiO_2 高催化活性的优点,又能利用磁场回收。然而磁性材料与 TiO_2 直接接触会产生光溶解^[4],降低其光催化活性。因此,研究者通常在磁核与 TiO_2 之间引入碳(C)^[5]、二氧化硅(SiO_2)^[2]等中间层,以减少光生电子和空

穴的复合。但该类催化剂存在制备工艺复杂、光催化活性不高特别是可见光光催化活性差等问题。本课题组已采用硫-硼(S-B)^[6]、硫-氮(S-N)^[7]、氟-氮(F-N)^[8]等共掺杂有效提高了 TiO_2 可见光催化活性,且不影响其紫外光活性。因此,本研究以 CoFe_2O_4 为磁核,氧化石墨烯(GO)为中间层,采用蒸汽热法制备 S、N 共掺杂制得 $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{RGO}@\text{TiO}_2\text{-S/N}$ 催化剂。探究合成过程中 GO 与钛酸四丁酯(TBOT)用量、反应温度与时间以及 S、N 掺杂量等因素对催化剂光催化活性的影响,优化催化剂

基金项目:国家自然科学基金项目(51372062)

作者简介:冉薇(1990-),女,硕士,主要从事 TiO_2 复合材料的研究。

联系人:魏凤玉(1963-),女,博士,教授,从事化工传质与分离技术,化工环保及新材料开发, TiO_2 复合材料的研究。

的制备工艺,使得该催化剂不仅具备优异的紫外光和可见光光催化性能,还可以通过外部磁场回收再利用。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

石墨粉、乙二醇(EG)、聚乙烯 2000(PEG 2000)、无水氯化铁(FeCl_3)、六水合氯化钴($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、乙酸钠(NaAc)、TBOT、硫脲、甲基橙(MO),均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

X 射线衍射仪(XRD, D/max2500V 型),日本理学公司;紫外-可见分光光度计(UV-Vis, 722E 型),上海光谱仪器有限公司;聚四氟乙烯高压反应釜(100mL 型),上海志泽生物科技发展有限公司;紫外光、可见光催化反应装置,实验室自制;氙气灯(CEL-HXF300 型, 300W, $\lambda = 350 \sim 760\text{nm}$),北京中教金源科技有限公司;超声震荡仪(SK2200HP 型),上海科导超声仪器有限公司;真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司。

1.2 $\text{CoFe}_2\text{O}_4 @ \text{RGO} @ \text{TiO}_2$ 的制备

采用改进的 Hummers 方法^[9]制得 GO。将制得的 GO 与 CoFe_2O_4 采用本课题组的一步水热法^[10]制得 GO 的二元核壳复合物 $\text{CoFe}_2\text{O}_4 @ \text{RGO}$ 。采用改进的蒸汽热法^[11]制备 $\text{CoFe}_2\text{O}_4 @ \text{RGO} @ \text{TiO}_2$ 三元复合物。首先,将一定量的 TBOT,以及 50mg 制得的 $\text{CoFe}_2\text{O}_4 @ \text{RGO}$ 和 10mL 乙醇加入到特制的 25mL 小烧杯中,采用超声震荡仪(SK2200HP 型,上海科导超声仪器有限公司)超声分散 2h;然后将小烧杯置入 100mL 不锈钢高压反应釜中,在高压釜与烧杯之间加入适量去离子水反应 14h,磁分离产物用乙醇和去离子水反复洗涤,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)60℃真空干燥 8h。在蒸汽热反应的起始溶液中加入硫脲作为掺杂剂,采用上述相同的方法,在一步水热法中不加 GO 可制得纯 CoFe_2O_4 ,再通过蒸汽热法可制得 $\text{CoFe}_2\text{O}_4 @ \text{TiO}_2$ 复合物,以 S、N 为添加剂共掺杂即制得 $\text{CoFe}_2\text{O}_4 @ \text{RGO} @ \text{TiO}_2$ -S/N 催化剂。

1.3 样品的光催化性能测试

先将配制好的 MO 溶液(5mg/L)与制得的 $\text{CoFe}_2\text{O}_4 @ \text{RGO} @ \text{TiO}_2$ -S/N 催化剂混合,倒入自制夹套光催化反应器中,暗箱中搅拌吸附 30min 以达到平衡,在 25W 低压汞灯照射下进行紫外光催化反应(催化剂用量 0.2g/L),采用氙气灯(CEL-

HXF300 型, 300W, 北京中教金源科技有限公司)光源照射下进行可见光催化反应(催化剂用量 0.8g/L),隔一定时间取样,用 0.45 μm 滤膜过滤,清液采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis, 722E 型,上海光谱仪器有限公司)测定其在 464nm 波长下的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 不同材料配合比、反应温度对催化剂催化性能的影响

探究 GO 用量、TBOT 与 H_2O 配合比、S 与 N 的配合比、水热反应温度等条件下,催化剂对 MO 的降解效果。GO 的加入,能有效抑制电子-空穴对的复合,并为 MO 提供了吸附位点,但过多的 GO 会成为电荷载体的复合中心,导致光催化效率降低^[12]。 $\text{CoFe}_2\text{O}_4 : \text{GO}$ 的质量配合比为 5:1 条件下,催化剂对 MO 的降解效果最佳。随着 H_2O 用量增加,催化剂光催化活性呈先升后降的态势,这是因为 H_2O 用量增加后, TBOT 水解速率呈增长态势,但是 H_2O 用量过多,导致 TBOT 成核速率越快,使得一部分核来不及扩散到材料的表面,便相互结合形成不含内核的 TiO_2 小颗粒^[13],导致 TiO_2 包覆率下降,光催化活性降低。研究表明: TBOT : H_2O 的体积配合比为 1:25 条件下,催化剂降解 MO 的性能最佳。S、N 共掺杂能有效提高 TiO_2 可见光催化活性,且不影响其紫外光活性。S、N 掺杂后 TiO_2 的带隙减小,对可见光吸收增强,产生更多的氧空位来捕获光致空穴,促进光致电子-空穴对的分离,进而提高催化剂的紫外-可见光催化活性。但是,过量的掺杂剂又会充当电子/空穴对的复合中心,导致光催化活性降低,同时也会降低催化剂的磁性, S:N 的摩尔配合比为 1:2 条件下,催化剂降解 MO 的性能最佳。蒸汽热反应温度会影响 TiO_2 晶粒的成核生长,进而影响其光催化性能。随着水热温度的升高,催化剂紫外光催化活性逐渐增强。其原因是温度升高,晶体碰撞机率增加, TiO_2 晶格生长发育完善、缺陷减少^[14],光催化性能随之提高。继续升高反应温度,成本增加,但催化剂的光催化性能增加不多。综合考虑,选择反应温度为 180℃。

2.2 反应时间对催化剂光催化性能的影响

催化剂 $\text{CoFe}_2\text{O}_4 @ \text{RGO} @ \text{TiO}_2$ -S/N 投入到 MO 溶液中,不同的反应时间有不同的降解效果,在紫外光和可见光条件下对 MO 的降解率也不同。反应时间对 $\text{CoFe}_2\text{O}_4 @ \text{RGO} @ \text{TiO}_2$ -S/N 光催化性

能的影响见图1。从图可以看出,在紫外光和可见光条件下,随着反应时间的增加, $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{RGO}@\text{TiO}_2\text{-S/N}$ 的结晶度逐渐增大,光催化活性有了明显的改善,当反应时间为36h时, $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{RGO}@\text{TiO}_2\text{-S/N}$ 在可见光下照射6h对MO的降解率达到100%,在紫外光照射下仅2h对MO的降解率就可以达到100%。

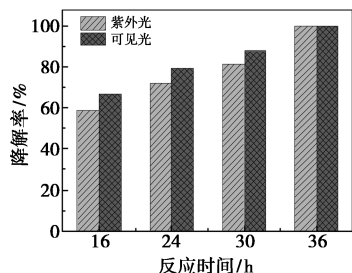


图1 反应时间对 $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{RGO}@\text{TiO}_2\text{-S/N}$ 光催化性能的影响
(紫外光照射2h,可见光照射6h)

2.3 降解性能分析

在紫外光、可见光条件下, $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{RGO}@\text{TiO}_2\text{-S/N}$ 、商品锐钛矿晶和金红石晶混合相纳米 TiO_2 (P25)对MO的降解率,见图2。从图可以看出,在紫外光照射2h条件下, $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{RGO}@\text{TiO}_2\text{-S/N}$ 与P25均能完全降解MO;而在可见光照射6h条件下, $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{RGO}@\text{TiO}_2\text{-S/N}$ 对MO的降解率达到100%,P25对MO的降解率仅为73.1%,研究结果表明 $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{RGO}@\text{TiO}_2\text{-S/N}$ 具有优越的可见光光催化性能。

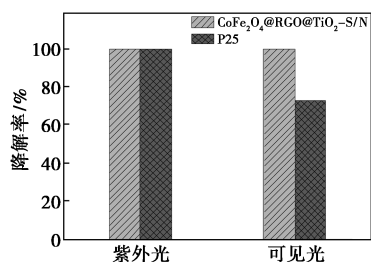


图2 $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{RGO}@\text{TiO}_2\text{-S/N}$ 、P25对MO的降解率

2.4 循环使用效果分析

将反应后的 $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{RGO}@\text{TiO}_2\text{-S/N}$ 通过磁回收、洗涤干燥后,在紫外光和可见光条件下进行循环光催化实验,结果见图3。从图可以看出,在紫外光和可见光条件下, $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{RGO}@\text{TiO}_2\text{-S/N}$ 循环使用5次后,对MO的降解率分别为96.1%和93.1%,表明制得的催化剂具有优异的化学稳定性,可以在废水处理中循环使用。

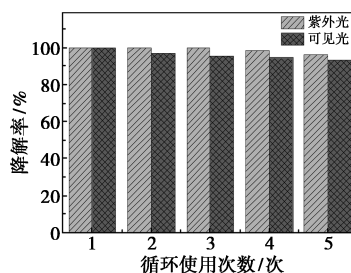


图3 $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{RGO}@\text{TiO}_2\text{-S/N}$ 降解MO的循环使用效果

3 结论

采用蒸汽热法制得 $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{RGO}@\text{TiO}_2\text{-S/N}$ 催化剂。S、N掺杂后 TiO_2 的带隙减小,对可见光吸收增强,产生更多的氧空位来捕获光致空穴,促进光致电子-空穴对的分离,进而提高催化剂的紫外-可见光催化活性。研究结果表明:Go与 CoFe_2O_4 的质量配合比为1:5、TBOT与 H_2O 的体积配合比为1:25、S与N的摩尔配合比为1:2、180℃条件下制得的 $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{RGO}@\text{TiO}_2\text{-S/N}$ 与MO反应36h后,在紫外光照射2h、可见光照射6h对MO的降解率达到100%, $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{RGO}@\text{TiO}_2\text{-S/N}$ 循环使用5次后,仍能保持较高的光催化性能,紫外光和可见光条件下对MO的降解率分别达到96.1%和93.1%,具有较优的光催化性能。

参考文献

- [1] Chen J F, Zhong J B, Li J Z, et al. Enhanced sunlight photocatalytic performance of N, S-codoped TiO_2 prepared by sol-gel method using ammonium thiocyanate[J]. Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry, 2016, 46(11): 1596-1604.
- [2] Yu X, Liu S, Yu J. Superparamagnetic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ composite microspheres with superior photocatalytic properties[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2011, 104(1): 12-20.
- [3] Seyed M M, Payam M A, Zahra H A. Photo-catalyst $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$: application in photo-degradation of organic dyes and magnetic nanocomposite preparation[J]. Journal of Materials Science-Materials in Electron, 2016, 27(5): 4879-4886.
- [4] Beydoun D, Amal R, Low G, et al. Occurrence and prevention of photodissolution at the phase junction of magnetite and titanium dioxide[J]. Journal of Molecular Catalysis A-Chemical, 2002, 180(1/2): 193-200.
- [5] Zhang Q, Meng G, Wu J, et al. Study on enhanced photocatalytic activity of magnetically recoverable $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}@\text{TiO}_2$ nanocomposites with core-shell nanostructure[J]. Optical Materials, 2015, 46: 52-58.

(下转第193页)