

以钛铁矿制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 磁性复合材料及光催化性能

戴郑宵 胡小锋 高晓宇 郑诗雅 周燕楠 宫培军*

(浙江师范大学“先进催化材料”教育部重点实验室, 金华 321004)

摘要 采用硫酸法提取钛铁矿的产物制备纳米 TiO_2 和聚乙烯亚胺(PEI)修饰的 Fe_3O_4 ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}$), 进一步采用组装法制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合材料。表征复合材料的物相结构、化学组成、粒径、Zeta 电位和磁性能, 并以降解罗丹明 B 溶液的效果评价其光催化性能。结果表明, PEI 修饰增强了 Fe_3O_4 与 TiO_2 的结合力; 随着 TiO_2 与 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}$ 质量比的增大, 复合材料的 TiO_2 含量增多, 在紫外光下光催化活性增强; TiO_2 中的微量 Fe 离子赋予复合材料良好的可见光催化活性, 投料比为 20 时性能最佳。适中的尺寸、快速的磁响应能力, 以及在 5 次重复使用中良好的催化稳定性和高于 90% 的收率, 显示该复合材料具有良好的工业应用前景。

关键词 钛铁矿, TiO_2 , Fe_3O_4 , 磁分离, 光催化

Photocatalytic property of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ magnetic composite prepared from ilmenite

Dai Zhengxiao Hu Xiaofeng Gao Xiaoyu Zhen Shiya Zhou Yannan Gong Peijun

(Key Laboratory of the Ministry of Education for Advanced Catalysis Materials,
Zhejiang Normal University, Jinhua 321004)

Abstract $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ magnetic composites were fabricated by assembly method using nano-sized TiO_2 and poly(ethyleneimine)-modified Fe_3O_4 ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}$), which were prepared by using the products extracted from ilmenite with sulfuric acid. The phase structure, chemical composition, size, Zeta potential and magnetic property of the composite were characterized, and the degradation efficiency of Rhodamine B was used to evaluate the photocatalytic performance of the composites. The results showed that the interaction between Fe_3O_4 and TiO_2 was greatly enhanced by modification with PEI due to the electrostatic attraction. As the mass ratio of TiO_2 and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}$ enlarged, the composite had an elevated TiO_2 content and improved photocatalytic activity under UV irradiation. Also the composites exhibited high photocatalytic activity as exposed to visible light due to the doped Fe ions in TiO_2 , and the one with a mass ratio of 20 showed the best photocatalytic performance. The catalyst had a moderate size, quick response to the magnetite, good catalytic stability and recovery efficiency of over 90% in five recycle uses. All these features made the catalyst promising in industrial application.

Key words ilmenite, TiO_2 , Fe_3O_4 , magnetic separation, photocatalysis

TiO_2 是一种活性高、无毒、化学稳定性好的光催化剂, 因具有制备方法多、尺寸和形貌的可控性好、应用领域广等特点受到广泛关注^[1-3]。为了解决 TiO_2 的禁带宽度大、难以高效利用太阳光的不足, 人们通过掺杂金属离子、沉积贵金属、复合石墨烯或聚苯胺等可见光吸收剂等方法, 改进 TiO_2 催化剂

的可见光吸收性能, 提高其光催化降解有机污染物的活性^[4-8]。从应用操作角度看, TiO_2 光催化剂的尺寸普遍较小, 在溶液中高度分散, 过滤或离心等分离工艺耗时, 增加了配套设备和成本。如何简便回收催化剂以利于重复利用, 关系到工业废水光催化处理的经济性和工艺效率。

基金项目: 浙江师范大学“先进催化材料”教育部重点实验室和“固体表面反应化学”浙江省重点实验室开放课题基金(201715); 浙江师范大学实验技术开发项目(SJ201907); 国家级大学生创新创业训练计划项目(201710345018)

作者简介: 戴郑宵(1996-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为纳米复合材料。

联系人: 宫培军(1978-), 副教授, 硕士生导师。

TiO_2 与 Fe_3O_4 等磁粒构建的微/纳米磁性光催化剂具有比表面积较大、介质分散性好、可磁回收等特征,为解决上述技术问题提供了捷径^[9-10]。例如,Popa 等^[11]采用超声辅助溶胶-凝胶法在纳米 Fe_3O_4 表面直接包覆 Gd^{3+} 掺杂 TiO_2 ,当 Gd^{3+} 掺杂 0.5% 时,催化剂的饱和磁化强度较小、光催化活性最佳。然而,该方法通过高温煅烧提高 TiO_2 的结晶度和催化活性,导致产物中生成 FeTiO_3 杂相,且增大了 Fe_3O_4 氧化为无磁性 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的几率,进而导致催化剂的磁性能减弱或丧失的风险。尽管 Zheng 等^[3]采用先以惰性 SiO_2 包裹 Fe_3O_4 、再借助水解法包覆介孔 TiO_2 的方法克服上述问题,但制备工艺更加复杂。此外,当前制备 TiO_2 和 Fe_3O_4 的主要原料钛酸酯或无机钛盐、铁盐等商品试剂价格高,不利于光催化剂的成本控制和实用推广。

钛铁矿(FeTiO_3)的地域分布广、储量丰富,且价格低廉,传统的钛白粉生产仅利用了酸解法钛铁矿的主产物钛液^[12-13]。若将反应副产物亚铁盐作为制备 Fe_3O_4 的单一铁盐^[14],可以实现高效利用钛铁矿制备低成本的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合光催化剂的目的。本研究以钛铁矿为原料,通过硫酸法酸解得到硫酸亚铁和含 Fe^{2+} 的硫酸氧钛溶液为前体化合物,再采用沉淀氧化法和水解法制备出聚乙烯亚胺改性的 Fe_3O_4 ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}$) 和 Fe 掺杂的 TiO_2 纳米粒子,进一步借助组装法构建 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合材料,表征其结构、组成、Zeta 电位、粒径分布和磁学性能,研究复合材料光催化降解罗丹明 B(RhB) 的活性及其在重复使用中的催化稳定性,分析了催化剂的工业实际应用的可能性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

钛铁矿粉由攀枝花钢铁有限公司提供,其化学构成包括 FeTiO_3 (76.25%)、 TiO_2 (10.76%)、 Al_2O_3 (3.14%) 和 SiO_2 (9.85%)。PEI ($M_w = 70000$, 30% 水溶液) 购自百灵威化学试剂公司。其余试剂均为分析纯,购自国药集团化学试剂公司。氮气(N_2 , 99.9%) 作为磁性材料制备的保护气体。

X-射线粉末衍射仪(XRD, PW3040/60 X 型), 荷兰 Philip 公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, NEXUS 670 型), 美国 Nicolet 公司;纳米粒度和 Zeta 电位分析仪(DLS, Zeta 电位, Nano-ZS90), 英国 Maerween 公司;振动样品磁强计(VSM, 7404 型), 美国 Lakeshore 公司;紫外-可见分光光度计

(UV-Vis, Lambda 25), 美国 PerkinElmer 公司。

1.2 钛铁矿的浸取

向圆底烧瓶内加入 25g 钛铁矿粉和 30mL 70% H_2SO_4 溶液,加热至 160℃ 并搅拌;待反应物接近板结时停止加热,冷却,用 50mL 水在 50℃ 下浸取 1h;抽滤,并用 5mL 0.1mol/dm³ H_2SO_4 洗涤滤渣;以相同条件对滤渣再次酸解和浸取;然后合并 2 份滤液,加入 0.5g 铁粉缓慢搅拌至溶液为紫黑色,滤去残余铁粉;再将滤液放入冰箱中冷却析出硫酸亚铁晶体,过滤,并用无水乙醇洗涤晶体 2 次后留作 Fe_3O_4 的制备原料;所得滤液(含 Fe^{2+} 的硫酸氧钛溶液)用于 TiO_2 的制备。

1.3 纳米 TiO_2 的制备

采用水解法制备纳米 TiO_2 :将 20mL 上述制得的滤液滴入高速搅拌的 200mL 沸水中,继续煮沸 30min;抽滤,依次用 10% H_2SO_4 溶液和热水洗涤白色沉淀,直至滤出液中无法检出 Fe^{2+} ;将所得沉淀在 60℃ 下干燥,研磨后在 500℃ 下煅烧 2h,即得到纳米 TiO_2 。

1.4 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}$ 的合成

在三颈烧瓶中加入 0.20g KNO_3 、0.17g KOH 和 5mL 水,抽真空后充入 N_2 气;再将 0.28g 硫酸亚铁溶解于 5mL 水中,在 N_2 保护下用注射器快速加入三颈烧瓶内,振荡烧瓶使反应液充分混合;通 N_2 鼓泡 10min 后封闭瓶口,在 90℃ 下静置反应 4h;冷却,借助磁铁沉淀黑色 Fe_3O_4 颗粒,水洗至中性,加入 30mL 水和 2mL 30% PEI 水溶液超声分散,在 N_2 保护下加热至 90℃ 搅拌反应 30min;然后洗去过量 PEI,将磁性颗粒分散在 30mL 水中,即得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}$ 纳米粒子的分散液;采用干燥称重法测定分散液中 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}$ 的含量为 10mg/mL。

1.5 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合材料的制备和组成测定

向充满 N_2 的三颈烧瓶中加入上述制得的 5mL $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}$ 分散液(含 50mg 粒子)和 25mL 水,按 TiO_2 与 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}$ 质量比(n) = 20 的用量,将 1.00g TiO_2 超声分散于 20mL 水中,在 N_2 保护下滴入烧瓶,在 60℃ 下搅拌反应 3h;再用水洗去未结合的 TiO_2 ,将磁性产物在 60℃ 下真空干燥 12h,得到的复合材料记为 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ -20;改变反应物质量比(n)制备一系列的复合材料,记为 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ - n ;用稀盐酸溶解准确称量的样品,滤去未溶解的 TiO_2 ,采用 $\text{SnCl}_2\text{-TiCl}_3\text{-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法(无汞法)^[15]测定滤液中的 Fe 含量,计算样品中 Fe 的质量分数(ω_{Fe})以及组分的实际质量比 $n_{\text{(计算)}}$ 。

1.6 光催化性能测试

将 50mg 光催化剂超声分散在 50mL 1×10^{-5} mol/L 的 RhB 溶液中,避光搅拌 30min 达到吸附平衡;然后将反应液置于 3 支 8W 日光灯管下方进行可见光催化反应,在不同时间取样;用磁分离去除催化剂,借助分光光度计测试上清液在 554nm 处的吸光度 A ,依据 RhB 溶液的吸光度-浓度的标准曲线计算 RhB 的降解率(D),计算公式见式(1)。

$$D = [(C_0 - C)/C_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中, D 为 RhB 的降解率,%; C_0 和 C 分别为在光催化反应 0 和 t min 时 RhB 的浓度,mol/L。

在紫外光下光催化剂的活性测试方法同上,采用 3 支 8W 低压汞灯灯管(发射 254nm 紫外光)作为光源。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为制备的 TiO_2 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ -20 的 XRD 谱图。由图可见, TiO_2 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}$ 的衍射峰分别与锐钛矿相 TiO_2 (JCPDS, NO. 21-1272)和反尖晶石结构 Fe_3O_4 (JCPDS 89-2355)匹配,与目标物的结构一致。 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ -20 的 XRD 谱图出现 TiO_2 的特征衍射峰和 Fe_3O_4 的 (311)衍射峰,证实 TiO_2 与 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}$ 成功复合。其他 Fe_3O_4 衍射峰的缺失是由于复合材料中 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}$ 的含量很低^[16],以及磁粒外围 TiO_2 包裹层屏蔽了 X 射线的入射^[17]。

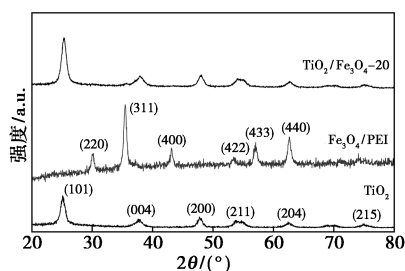


图 1 样品的 XRD 谱图

2.2 FT-IR 分析

TiO_2 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ -20 的 FT-IR 谱图见图 2。由图可见, TiO_2 在 $450 \sim 900\text{cm}^{-1}$ 处宽吸收带对应 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ 伸缩振动^[18],3430 和 1631cm^{-1} 对应吸附水的 $\text{O}-\text{H}$ 伸缩和弯曲振动。 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}$ 中 3413、1641 和 1114cm^{-1} 分别对应 PEI 的 $\text{N}-\text{H}$ 伸缩与弯曲振动及 $\text{C}-\text{N}-\text{C}$ 伸缩振动,2923 和 2854cm^{-1} 对应 PEI 的 $\text{C}-\text{H}$ 反对称和

对称伸缩振动, 584cm^{-1} 为 $\text{Fe}-\text{O}$ 振动吸收^[19]。 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ -20 在 $450 \sim 900\text{cm}^{-1}$ 和 1631cm^{-1} 处的 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ 振动和吸附水的 $\text{O}-\text{H}$ 伸缩振动证实其含有 TiO_2 ,由于 $\text{O}-\text{H}$ 与 $\text{N}-\text{H}$ 振动、 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ 与 $\text{Fe}-\text{O}$ 振动峰的位置临近或重合,且 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}$ 的含量很低, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}$ 的特征振动信号无法独立显示。

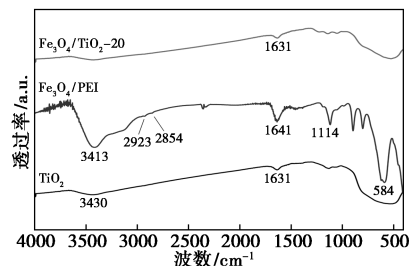


图 2 样品的 FT-IR 谱图

2.3 Zeta 电位和粒径分析

表 1 为各样品的 Zeta 电位和 DLS 结果。由表可见, TiO_2 和 Fe_3O_4 的 Zeta 电位分别为 -0.3mV 和 $+8.1\text{mV}$ 。 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}$ 的 Zeta 电位为 $+26.8\text{mV}$,显示 PEI 修饰增强了 Fe_3O_4 表面的正电性,表面负电性 TiO_2 与 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}$ 的静电结合力强于对 Fe_3O_4 ,而 PEI 的 N 原子与 TiO_2 表面 Ti^{IV} (路易斯酸中心)^[20] 的配位作用进一步强化磁粒与 TiO_2 的作用力。因此,本实验得到的复合材料在组成稳定性上有望优于 TiO_2 与 Fe_3O_4 组装产物。 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ -20 的 Zeta 电位($+3.1\text{mV}$)介于 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}$ 和 TiO_2 之间,间接证明两组分的成功复合。DLS 结果显示, TiO_2 和 Fe_3O_4 的平均粒径较小,且单峰分布较窄,亲水性 PEI 的修饰使磁粒增大至 63.1nm 。 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ -20 的平均粒径为 273.0nm ,较小的多分散系数(0.091)表明该复合材料的粒径分布较窄。磁粒的尺寸对磁响应性能有重要影响,当磁粒的饱和磁化强度一定时,较大尺寸磁粒更容易被快速磁分离。因此,适中的尺寸既有助于 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ -20 较好地悬浮在溶液中,又便于借助磁铁快速分离回收。

表 1 样品的 Zeta 电位和 DLS 结果

样品	Zeta 电位/mV	粒径/nm	多分散系数
TiO_2	-0.3	38.0	0.539
Fe_3O_4	8.1	47.4	0.248
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}$	26.8	63.1	0.298
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ -20	3.1	273.0	0.091

2.4 磁学性质研究

图 3 是 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ -20 的室温磁滞回线,由图可见,样品无明显的磁滞现象,剩余磁化强度和矫顽力接近于零,表明样品呈现超顺磁性。这是由于所含磁粒 Fe_3O_4 的尺寸小于 Fe_3O_4 由铁磁性向超顺磁性转变的临界尺寸^[21]。因为 TiO_2 的大量存在使磁核 Fe_3O_4 在复合材料中的体积分数显著降低, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ -20 的饱和磁化强度(1.6emu/g)远低于 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}$ (69.1emu/g,插图)。磁分离实验证实,借助磁铁可以在 5min 内从溶液中完全回收 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ -20,良好的磁响应性是催化剂走向工业化应用的重要保证。

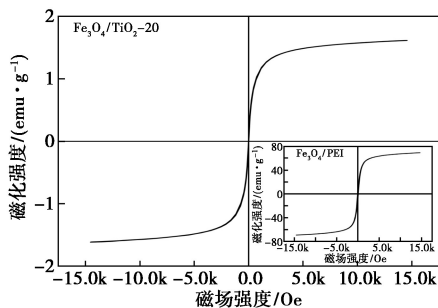


图 3 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ -20 的室温磁滞回线和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}$ 的室温磁滞回线(插图)

2.5 催化剂的化学组成对光催化性能的影响研究

采用无汞法测定了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}$ 、 TiO_2 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ - n 的 ω_{Fe} ,并计算出各样品的化学组分,结果见表 2。由表中 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}$ 的 ω_{Fe} (59.8%)计算可知,其中 Fe_3O_4 和 PEI 的质量分数分别为 82.6%和 17.4%。 TiO_2 含有的 0.3% Fe 元素是由于硫酸氧钛溶液中的 Fe^{2+} 经水解反应和高温煅烧后遗留在 TiO_2 粒子内部,此含量与杨珍等^[13]在 Fe-TiO_2 /粉煤灰复合光催化剂确定的最佳 Fe 掺杂浓度一致,预期复合材料具有较好的可见光催化活性。复合材料的 ω_{Fe} 随着投料比 n 的增大逐渐减小,说明复合物中 TiO_2 的相对数量逐渐增多。由 ω_{Fe} 计算所得的 $n_{\text{(计算)}}$ 均小于 n ,且差值增大,反映出当 n 增大时, TiO_2 的利用效率逐渐减小,磁粒复合 TiO_2 的能力逐渐趋于饱和。

表 2 磁性光催化剂的 Fe 含量和组成测定

n	0($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}$)	2.5	5	10	20	30	$\infty(\text{TiO}_2)$
$\omega_{\text{Fe}}/\%$	59.8	20.1	12.3	5.6	3.6	3.0	0.3
$n_{\text{(计算)}}$	—	2.0	3.9	9.7	15.6	18.9	—

图 4 为催化剂在紫外光和可见光下降解 RhB

的性能图。由图可见,在紫外光照射下(图 4a), n 值越大,复合材料对 RhB 的降解越快,其中 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ -30 的性能最佳,60min 时其对 RhB 的降解率达到 98%,与 TiO_2 接近。可能的原因是,当 TiO_2 与 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEI}$ 复合后, Fe_3O_4 对入射光的竞争性吸收,以及 PEI 链对 TiO_2 表面部分催化活性位点的封闭作用,都会使复合材料的活性较 TiO_2 有所降低;而随着 n 的增大,复合物中 TiO_2 相对数量增多,使 Fe_3O_4 吸收入射光的份额减小,单个 TiO_2 粒子表面的 PEI 链数量减少, TiO_2 表面的活性位点更容易暴露,因而复合物的催化活性增强。在可见光照射下(图 4b), TiO_2 仍有较好的催化活性,在 300min 时的解降率为 86%,这得益于 Fe 掺杂离子形成的杂质能级降低了 TiO_2 激发所需的光子能量,扩展了光谱响应范围;同时,适度掺杂产生的晶体缺陷抑制光生电子-空穴对的复合,提高了 TiO_2 的光催化活性^[4,22]。复合材料的活性则随 n 的增大先增大、后减小,其中 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ -20 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ -30 的性能最佳,对 RhB 的降解率均达到 98%。结合磁分离时间(分别为 5 和 10min)考虑, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ -20 作为日光驱动的光催化剂具有更好的应用前景。

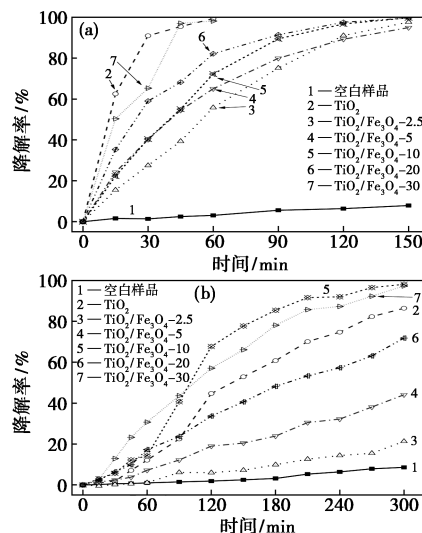


图 4 不同光催化剂降解 RhB 的性能
[(a)紫外光;(b)可见光]

2.6 重复使用性能研究

催化稳定性是评价光催化剂应用性能的一个重要因素。图 5 显示了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ -20 经过磁回收后重复用于 RhB 降解的效果。由图可见,催化剂在 5 次重复使用中均保持了良好的催化稳定性;各次磁回收的收率均在 90% 以上,这意味着 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ -20 具有良好的重复使用性能。

TiO₂-20 催化剂具有良好的组成稳定性, 显示出良好的应用性能。

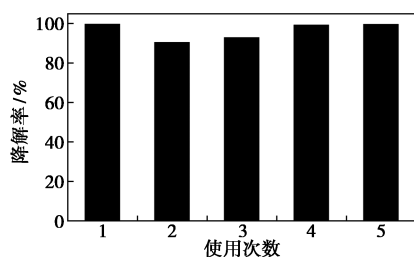


图 5 Fe₃O₄/TiO₂-20 降解 RhB 的重复使用性能

3 结论

本研究采用硫酸法提取钛铁矿, 综合运用沉淀法-水解法-组装法制备 Fe₃O₄/TiO₂ 复合材料。研究发现, 改变 TiO₂ 与 Fe₃O₄/PEI 的投料比可以调控复合材料的化学组分和光催化活性, Fe 离子对 TiO₂ 的掺杂使复合材料在紫外光和可见光下均具备良好的光催化活性。其中 Fe₃O₄/TiO₂-20 降解 RhB 的可见光催化活性最佳, 亚微米尺寸和良好的磁学性质使其能借助磁铁快速回收。PEI 对 Fe₃O₄ 的修饰有助于增强磁核与 TiO₂ 的结合力, 提高催化剂的组成稳定性。优良的催化稳定性和磁回收效率、低廉的制备成本, 以及简便的制备工艺, 使 Fe₃O₄/TiO₂ 复合材料具备良好的工业应用前景。

参考文献

- [1] Wang M, Iocozia J, Sun L, et al. Inorganic-modified semiconductor TiO₂ nanotube arrays for photocatalysis[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(7): 2182-2202.
- [2] Dong H R, Zeng G M, Tang L, et al. An overview on limitations of TiO₂-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures[J]. *Water Research*, 2015, 79: 128-146.
- [3] Zheng L L, Pi F W, Wang Y F, et al. Photocatalytic degradation of acephate, omethoate, and methylparathion by Fe₃O₄@SiO₂@mTiO₂ nanomicrospheres[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 315: 11-22.
- [4] Moradi V, Jun M, Blackburn A, et al. Significant improvement in visible light photocatalytic activity of Fe doped TiO₂ using an acid treatment process[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 427: 791-799.
- [5] 张一兵, 王园美, 韩军燕, 等. 自制掺 Fe³⁺ 锐钛矿型-TiO₂ 复合材料的光催化反应动力学研究[J]. *化工新型材料*, 2018, 46(5): 83-86+90.
- [6] 焦钰, 朱晓东, 文桂岚, 等. 不同形貌 Ag 修饰 TiO₂ 的制备及其光催化性能研究进展[J]. *化工新型材料*, 2018, 46(11): 59-62.
- [7] 齐齐, 王育乔, 王莎莎, 等. 还原氧化石墨烯/TiO₂ 纳米复合物制备及其光催化性能[J]. *物理化学学报*, 2015, 31(12): 2332-

2340.

- [8] Li C P, Wang J, Guo H, et al. Low temperature synthesis of polyaniline-crystalline TiO₂-halloysite composite nanotubes with enhanced visible light photocatalytic activity[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, 458: 1-13.
- [9] Xiong P, Wang L J, Sun X Q, et al. Ternary titania-cobalt ferrite-polyaniline nanocomposite: a magnetically recyclable hybrid for adsorption and photodegradation of dyes under visible light[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(30): 10105-10113.
- [10] Ding C F, Sun Y L, Lin Y N, et al. Magnetically separable functionalized TiO₂ nanotubes: synthesis, characterization, and photocatalysis[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2018, 356: 123-131.
- [11] Popa A, Stefana M, Toloman D, et al. Fe₃O₄-TiO₂:Gd nanoparticles with enhanced photocatalytic activity and magnetic recyclability[J]. *Powder Technology*, 2018, 325: 441-451.
- [12] Li Z H, Wang Z C, Ge Li. Preparation of nano-titanium dioxide from ilmenite using sulfuric acid-decomposition by liquid phase method[J]. *Powder Technology*, 2016, 287: 256-263.
- [13] 杨珍, 陈俊, 董延茂. 工业钛液制备 Fe-TiO₂/粉煤灰催化剂及性能研究[J]. *化工新型材料*, 2015, 43(10): 188-190.
- [14] 钟炳伟, 胡凯凯, 董烨, 等. 钛铁矿制备二氧化钛-四氧化三铁复合材料及其光催化应用[J]. *化学通报*, 2018, 81(7): 592-597.
- [15] 华中师范大学, 东北师范大学, 陕西师范大学, 等. 编. 分析化学实验[M]. 4 版. 北京: 高等教育出版社, 2015: 92-94.
- [16] 陈金媛, 彭图治. 磁性纳米 TiO₂/Fe₃O₄ 光催化复合材料的制备及性能[J]. *化学学报*, 2004, 62(20): 2093-2097.
- [17] Chen X Q, Zhang H X, Shen W H. Preparation and characterization of the magnetic Fe₃O₄@TiO₂ nanocomposite with the in-situ synthesis coating method[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2018, 216: 496-501.
- [18] Liu B T, Li P S. Preparation and characterization of high-refractive-index polymer/inorganic hybrid films containing TiO₂ nanoparticles prepared by 4-aminobenzoic acid[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2013, 231: 301-306.
- [19] Li W, Tian Y, Zhao C H, et al. Synthesis of magnetically separable Fe₃O₄@PANI/TiO₂ photocatalyst with fast charge migration for photodegradation of EDTA under visible-light irradiation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 303: 282-291.
- [20] Sakeye M, Smatt J H. Comparison of different amino-functionalization procedures on a selection of metal oxide microparticles-degree of modification and hydrolytic stability[J]. *Langmuir*, 2012, 28(49): 16941-16950.
- [21] Li L, Yang Y, Ding J, et al. Synthesis of magnetite nanooctahedra and their magnetic field-induced two-/three-dimensional superstructure[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(10): 3183-3191.
- [22] Sood S, Umar A, Mehta S K, et al. Highly effective Fe-doped TiO₂ nanoparticles photocatalysts for visible-light driven photocatalytic degradation of toxic organic compounds[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, 450: 213-223.

收稿日期: 2019-02-12