

[文章编号] 1004-0609(2001)06-0971-06

磁性纳米光催化剂的制备及其光催化性能^①

李新军¹, 李芳柏^{2, 3}, 古国榜⁴, 王良焱¹, 徐悦华⁴, 黄 琮¹

(1. 中国科学院 广州能源研究所, 广州 510070; 2. 广东省生态环境与土壤研究所, 广州 510640;

3. 广东省农业环境综合治理重点实验室, 广州 510650; 4. 华南理工大学 应用化学系, 广州 510640)

[摘 要] 以 Fe_3O_4 为载体, 制备了易于固液分离回收的磁性复合纳米光催化剂, 采用 SEM、元素分析、XRD 等方法表征催化剂的表面形貌、晶体结构。结果表明, 二氧化钛包裹在 Fe_3O_4 的表面, 其包裹量越大, 粒径越大, 锐钛矿峰越强。利用光催化降解甲基橙的效果来考察磁性复合光催化剂的活性, 直接包裹在 Fe_3O_4 表面的 TiO_2 活性低于纯 TiO_2 的, 而在 Fe_3O_4 与 TiO_2 之间包裹 SiO_2 , 可以有效地提高其光催化活性, 其活性与纯 TiO_2 接近。

[关键词] 磁性纳米催化剂; 光催化; 制备; 二氧化钛

[中图分类号] TQ 174

[文献标识码] A

光催化在降解水体或空气中的有机污染物等方面具有巨大的应用潜力^[1], 在难降解有毒有机物的矿化分解等方面比电催化、湿式催化氧化技术具有明显的优点^[2]。但光催化技术在水处理与废水处理上尚未工业化, 在工程应用上存在的主要问题是悬浮体系光催化剂粉末需要分离回收, 而且相当一部分催化剂流失, 回收的催化剂活性也有所降低^[3]。将光催化剂固定在玻璃等材料上可以解决光催化剂的分离回收问题, 但其光催化效率却明显低于悬浮体系^[4, 5]。因此, 在保证较高的光催化效率的前提下解决光催化剂的回收问题成了光催化废水处理工业化应用的关键。

作者的思路是以磁性纳米粉为载体, 制备磁性复合纳米光催化剂, 这样既可维持悬浮体系较高的光催化效率, 又可以利用磁性技术来回收光催化剂, 并探讨磁性粉体与光催化剂的协同效应。

1 实验

1.1 试剂与仪器

主要试剂: 正硅酸己酯, 化学纯, 广州化学试剂二厂; 钛酸丁酯, 化学纯, 上海新华活性材料研究所; 硫酸亚铁, 分析纯, 衢州化学工业公司试剂厂; 三氯化铁, 分析纯, 广州化学试剂二厂; 二甲基甲酰胺, 分析纯, 广州新港化工厂; 酞箐镍 (NiPc), 自制; 无水乙醇、冰醋酸等均为分析纯。

主要仪器包括: 电热干燥器, FN202 型, 长沙仪器仪表厂; 管状电炉, SRIK-1-9 型, 南京电炉厂; 高温电炉控制器, 南京电炉厂; 磁力加热搅拌器, 78-2 型, 深圳天南地北实业有限公司。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 NiPc/ Fe_3O_4 纳米复合粒子制备

Fe_3O_4 纳米粒子具有矫顽力、饱和磁化强度高特点, 可作为复合粒子中的磁性载体。但是, Fe_3O_4 纳米粒子极易氧化, 制备工艺复杂。文献[3]利用有机-无机纳米复合技术, 将酞箐镍与 Fe_3O_4 纳米粒子复合, 制备 NiPc- Fe_3O_4 纳米复合粒子可简化制备工艺。

Fe_3O_4 纳米粒子的制备 将 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 按 1:2 的摩尔比溶解于蒸馏水中, 搅拌均匀后, 用分液漏斗滴加 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 至溶有 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的烧杯中, 剧烈搅拌, 并控制 NaOH 的滴加速度, 调节溶液的 pH 值至 10~12 之间, 反应完成后, 静置溶液 30 min, 过滤, 并且用水反复洗涤 Fe_3O_4 纳米粒子, 除去残留的盐份, 直至溶液 pH=7, 反应式如下:



NiPc/ Fe_3O_4 纳米复合粒子的制备。用玻棒将 Fe_3O_4 纳米粒子从滤纸上移到无水乙醇中, 不断搅拌, 按 5:1 加至溶有 NiPc 的二甲基酰胺溶液, 再搅拌 30 min, 然后在 60 °C 搅拌并蒸发此溶液, 得到

① [基金项目] 广东省科技创新百项工程资助项目(99B06901G); 广东省自然科学基金资助项目(010151); 广东省科技计划资助项目(C31507) [收稿日期] 2001-05-11; [修订日期] 2001-07-04 [作者简介] 李新军(1967-), 男, 副研究员, 博士。

NiPc/Fe₃O₄ 纳米复合粒子。

1.2.2 溶胶-凝胶法制备磁性纳米光催化剂

1) 钛溶胶的制备 按照文献[6~9]的配比和方法制备均匀透明的溶胶。

2) 硅胶的制备 与制备钛胶方法相似,在室温下,将正硅酸己酯、 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCL 和无水乙醇按 4:1:10 的质量比混合制备硅胶。

3) TiO₂/NiPc/Fe₃O₄ 纳米复合粒子的制备 剧烈搅拌下,移取适量体积的溶胶,滴入 NiPc/Fe₃O₄ 纳米复合粒子悬浮液中,搅拌 60 min,让 TiO₂ 均匀包覆在 NiPc/Fe₃O₄ 上,反应完全,静置 3d,在 80 ℃下连续干燥溶液 3d,得到片状固体粉末。研磨,在 400 ℃下氮气气氛中灼烧,得到催化剂 TiO₂/NiPc/Fe₃O₄ 纳米复合粒子。

4) TiO₂/SiO₂/NiPc/Fe₃O₄ 纳米复合粒子的制备 与前述方法相似,按 TiO₂:SiO₂=1:1 摩尔比与 TiO₂:Fe₃O₄=15% 的质量比先制备 SiO₂/NiPc/Fe₃O₄ 纳米复合粒子(下同),然后再制备 TiO₂/SiO₂/NiPc/Fe₃O₄ 纳米复合粒子。

1.3 催化剂的表征

使用日本理学 D/MAX-III A 型 X 射线衍射仪进行衍射实验,Cu 石墨单色器,40 kV/35 mA, λ 为 0.154 18 nm。XPS 使用 Philips 公司 Quantum ESCA 型 XPS 仪,激发源为 MgK α ,能量为 1 253.6 eV,16 mA $\times$ 12.5 kV,分析器模式为 FRR,高分辨,分析室真空小于 2×10^{-8} Pa,以玷污 C1s 284.80 eV 作能量参考,数据使用 Mutipak6. A 软件分析。粉末形貌及元素分析使用 Leica Stereoscan 400i 型扫描电镜。

1.4 光催化活性验证

实验装置主要包括光源(高压汞灯,125 W)、恒温槽、容器、曝气装置(兼气体搅拌)。取 500 mL 的 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 甲基橙溶液放入容器中,并加入 $0.8\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ TiO₂。先充气搅拌 30 min,取样。开启高压汞灯预热 30 min,将高压汞灯放入容器中,光照,开始计时,每隔一定时间取样。将样品放入离心机(3.5 kr/m)分离 30 min,然后取其上清液,加入相应的酸碱中和至 pH 值为 7.0,稀释一定的倍数,再放入离心机(3.5 kr/m)分离 30 min,取其上清液,采用 XG-125 分光光度计在 464 nm 处测定甲基橙的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 纳米复合粒子的形貌表征

图 1(a) 所示为 TiO₂:Fe₃O₄=30% 的 TiO₂/NiPc/Fe₃O₄ 复合粉的 SEM 形貌,图 1(b) 所示为 TiO₂/SiO₂/NiPc/Fe₃O₄ 纳米复合粉的 SEM 形貌。SEM 形貌显示,纳米复合粒子的粒径随 TiO₂ 包裹量的增加而增大,尤其是 TiO₂:Fe₃O₄=30% 时的 TiO₂/NiPc/Fe₃O₄ 纳米复合粒子的粒径增加很明显,这表明 TiO₂ 包覆在 Fe₃O₄ 表面。而 TiO₂/SiO₂/NiPc/Fe₃O₄ 纳米复合粉的粒径比 TiO₂/NiPc/Fe₃O₄ 明显增大。

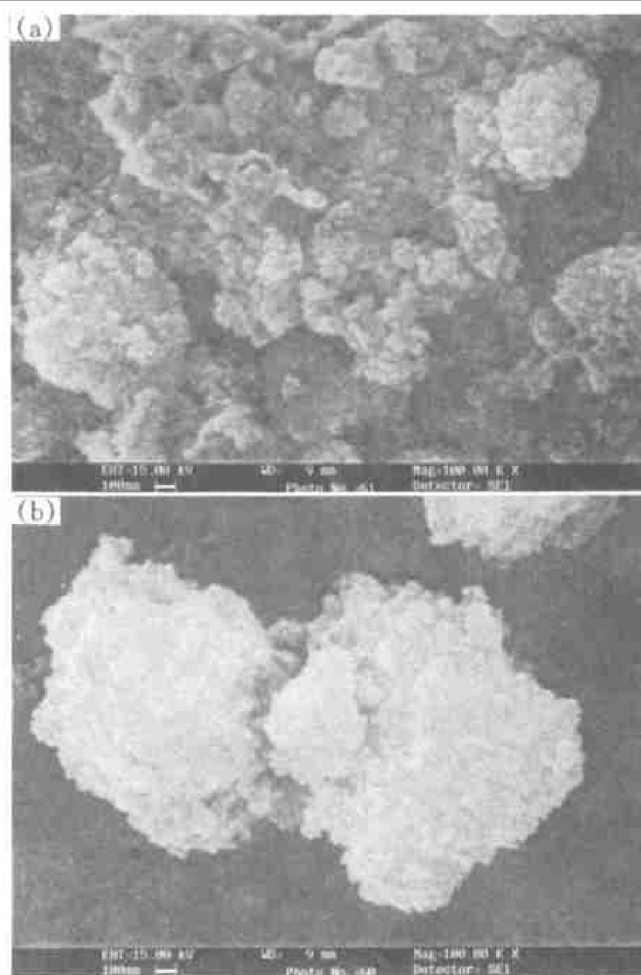


图 1 纳米复合粒子的 SEM 形貌

Fig. 1 Morphologies of quantum-sized composites particles under SEM

(a) —TiO₂/NiPc/Fe₃O₄(TiO₂:Fe₃O₄=30%);

(b) —TiO₂/SiO₂/NiPc/Fe₃O₄

2.2 纳米复合粒子的能谱分析

对 NiPc/Fe₃O₄ 的 TiO₂:Fe₃O₄ 分别为 15%, 30% 的 TiO₂/NiPc/Fe₃O₄, TiO₂/SiO₂/NiPc/Fe₃O₄ 纳米复合粉 3 个样品作能谱分析,结果表明,15%

和 30% 的 $\text{TiO}_2/\text{NiPc}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合粉的 Ti 和 Fe 的比例分别为: 12: 53 和 28: 42, 均高于其添加量之比, 因为能谱分析主要分析复合粒子表面元素组成, TiO_2 包覆在 Fe_3O_4 的表面, 造成表面 Ti 和 Fe 的比例高于体相的。 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{NiPc}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的 Ti, Si 和 Fe 的比例分别为 15: 24: 17, 而体相的 $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2=1:1$, $\text{TiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4=15\%$ 。与前 2 个样品相比, 表面 TiO_2 的含量更高。表面 SiO_2 的含量也高于体相的, 说明 SiO_2 包裹在 Fe_3O_4 的表面, TiO_2 又包裹在 SiO_2 的表面。

2.3 纳米复合粒子的晶体组成分析

图 2 所示是 $\text{TiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ 分别为 6%, 15%, 30% 的 $\text{TiO}_2/\text{NiPc}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合粉的 X 射线衍射 (XRD) 谱。随着粉末中 TiO_2 含量的增加, TiO_2 的衍射峰越来越明显, 特别是 30% 的 $\text{TiO}_2/\text{NiPc}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合粉的 XRD 谱, 已经较清晰地表明, 粉末中 TiO_2 的晶体结构为锐钛矿型, 对照锐钛矿的标准谱, 从左到右 4 个锐钛矿峰分别为 101, 004, 200, 105。与文献[8]报道的 400 °C 下锐钛矿峰的出现情况相似, 说明 Fe_3O_4 显著影响 TiO_2 从无定形向锐钛矿相的转化。

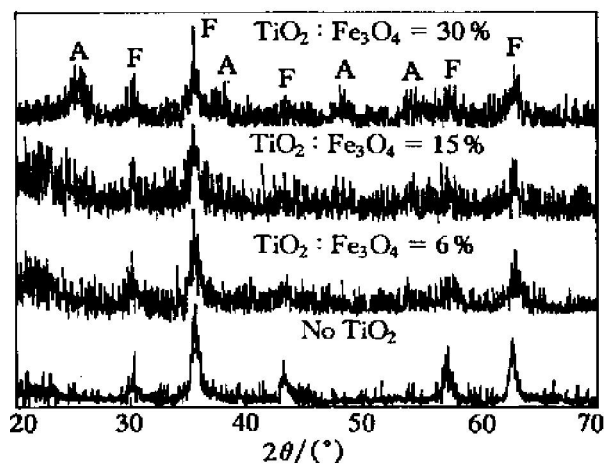


图 2 $\text{NiPc}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 和 $\text{TiO}_2/\text{NiPc}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合粉的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of quantum-sized composites particles
A— TiO_2 ; F— Fe_3O_4

图 3 所示为 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{NiPc}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米复合粒子的 X 射线衍射谱。除了 Fe_3O_4 的衍射峰外, 锐钛矿的 (101) 特征峰明显出现, 但与图 2 不同的是, (004), (200), (105) 3 个锐钛矿峰未出现, 这说明阻碍 TiO_2 从无定形向锐钛矿相的转化。这一现象在文献[10]中也有报道。另外, 在 $2\theta=48^\circ$ 时, 还有一个新的衍射峰, 该峰既不属于 TiO_2 , 又不属于

SiO_2 , 因为溶胶-凝胶法制备的 SiO_2 在 400 °C 下处理仍为无定型。该峰应为 TiO_2 与 SiO_2 之间形成 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}$ 新键所致, 文献[11]中已有详细报道。可见, TiO_2 包裹在 SiO_2 的表面, 并有一部分与 SiO_2 键合。

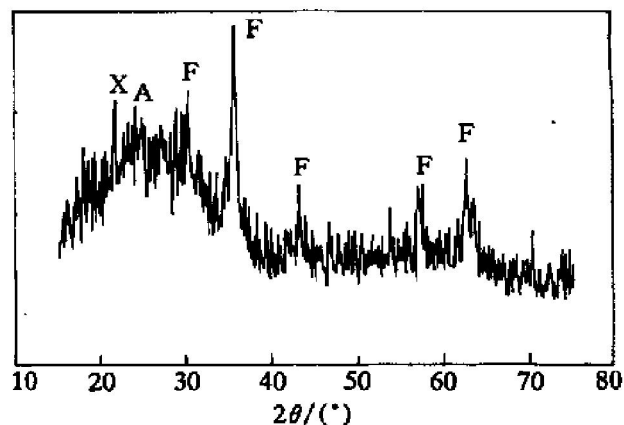


图 3 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{NiPc}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米复合粒子的 X 射线衍射谱

Fig. 3 XRD patterns of quantum-sized composites particles
X— $\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}$; A— TiO_2 ; F— Fe_3O_4

2.4 纳米复合粒子的化学结构分析

图 4 所示为 $\text{TiO}_2/\text{NiPc}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ($\text{TiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4=30\%$) 复合粉的 XPS 全谱分析, 说明复合粒子表面有 O, Ti, Fe 等元素。Ti 的 2p 中心电子的结合能为 458.73 eV, 其峰对称无形变, 说明 Ti 为 +4 价。图 5 所示为表面 O1s 的高分辨 XPS 拟合曲线。利用 XPS 专业分析软件 Multipak6.0A 解谱, O1s 的 XPS 谱可以分解为位于 530.28, 531.54, 532.34 eV 的 3 个小峰, 分别对应于 TiO_2 , FeOOH 和 —OH 键中的氧, 峰面积比例分别为 78.01%,

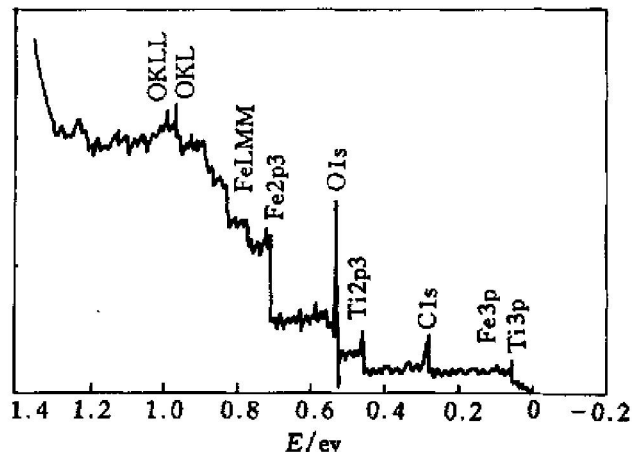


图 4 30% 的 $\text{TiO}_2/\text{NiPc}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合粉的 XPS 全谱

Fig. 4 Survey XPS data of $\text{TiO}_2/\text{NiPc}/\text{Fe}_3\text{O}_4$
($\text{TiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4=30\%$)

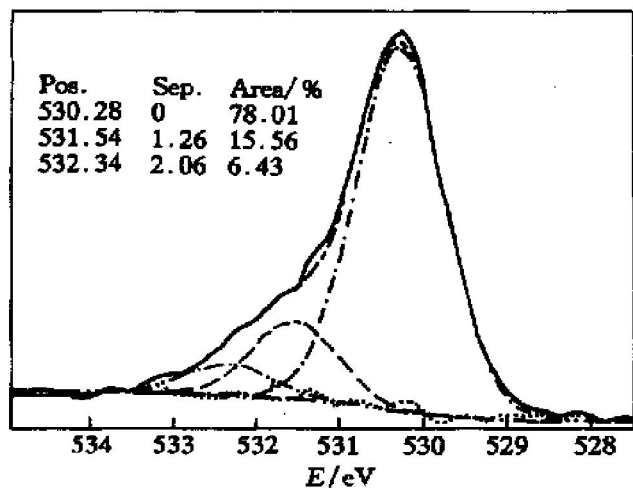


图 5 表面 O1s 的高分辨 XPS 拟合曲线

Fig. 5 XPS fitting curves of oxygen 1s electron of $\text{TiO}_2/\text{NiPc}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ($\text{TiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4=30\%$)

15.56%, 6.43%。可见, 粉末表面以 TiO_2 的氧为主。

图 6 所示为样品的价带能级谱图。Sanjinés 等^[12]报道, 锐钛矿 TiO_2 的价带能级相对于费米能级在 3~9 eV 之间, 在 6 eV 附近有 1 个宽峰, 8 eV 附近有 1 个窄峰, 分别对应于非键合的 $\pi\text{O}2\text{p}$ 轨道与键合的 $\sigma\text{O}2\text{p}$ 轨道。本研究的样品中 TiO_2 为锐钛矿, 3~9 eV 之间能级分裂为许多小峰, 在 1~3 eV 之间有 1.22, 2.08, 2.67 eV 等小能级, 这些小能级可能归属于铁氧化物的价带能级, 铁氧化物与 TiO_2 之间相互作用促使复合物的能级分裂。

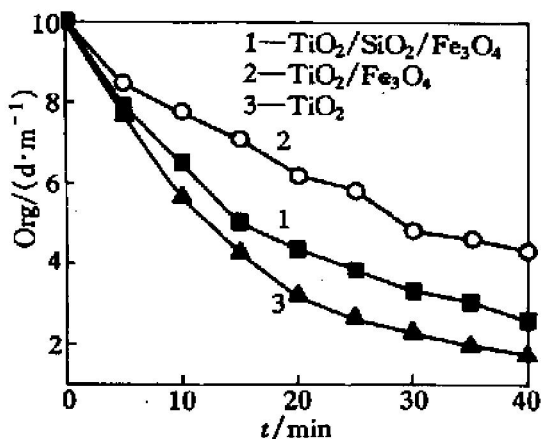


图 6 样品的价带能级谱

Fig. 6 Valence energy level of $\text{TiO}_2/\text{NiPc}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ($\text{TiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4=30\%$)

2.5 纳米复合粒子的光催化性能

图 7 表示甲基橙的初始浓度为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 在 500 mL 溶液中, 添加 1.5 mL $0.2975\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl, 催化剂添加量为 $0.8\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{NiPc}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 和

$\text{TiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ 分别为 6%, 15%, 30% 的 $\text{TiO}_2/\text{NiPc}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合粉的光催化动力学曲线。光催化效果以 $\text{NiPc}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 最差, 随着 $\text{TiO}_2/\text{NiPc}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合粉中 TiO_2 含量的增加, 光催化效果逐步增强。

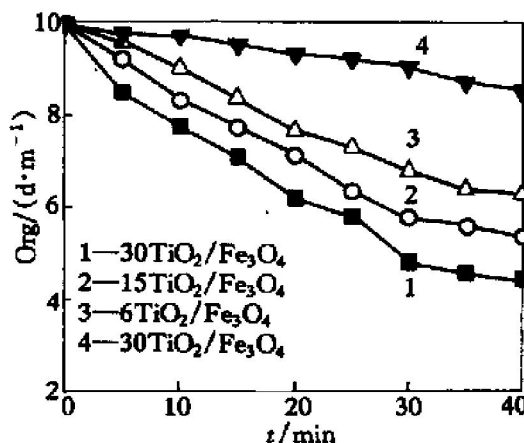


图 7 $\text{NiPc}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 和 $\text{TiO}_2/\text{NiPc}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 光催化降解甲基橙的动力学曲线

Fig. 7 Kinetic curves of photocatalytic oxidation of methyl orange by using $\text{NiPc}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ and $\text{TiO}_2/\text{NiPc}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ samples

图 8 表示甲基橙的初始浓度为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 在 500 mL 溶液中, 添加 1.5 mL $0.2975\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl, 催化剂添加量为 $0.8\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{NiPc}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 和 $\text{TiO}_2/\text{NiPc}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ($\text{TiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4=30\%$) 复合粉的光催化效果与纯 TiO_2 的比较。 $\text{TiO}_2/\text{NiPc}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的光催化效果最差, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{NiPc}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的光催化效果较好, 比较接近纯 TiO_2 的效果。

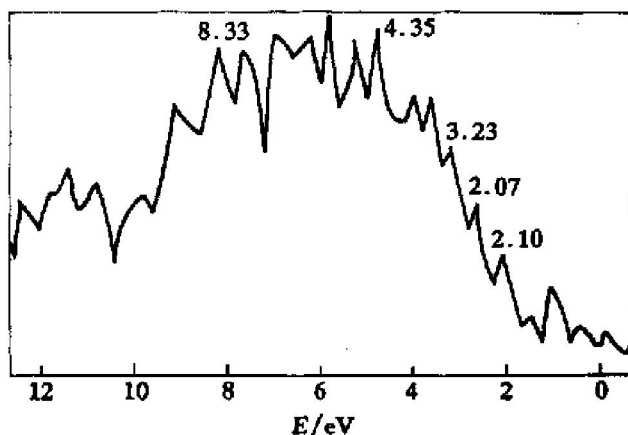


图 8 TiO_2 及磁性复合粉末光催化降解甲基橙的动力学曲线

Fig. 8 Kinetic curves of photocatalytic oxidation of methyl orange by using TiO_2 and magnetic compound powder

2.6 讨论

当 TiO_2 直接包裹在 Fe_3O_4 的表面时, 光催化降解甲基橙的效果均不如纯 TiO_2 的好, 其原因可能在于 Fe_3O_4 被包裹于 TiO_2 内部, 形成壳-核结构^[13], 其示意图见图 9。从图 6 可知, Fe_3O_4 的禁带宽度比 TiO_2 的小, 电子从 TiO_2 的价带跃迁至导带, 由于 Fe_3O_4 的导带低于 TiO_2 的, 激发电子从 TiO_2 的导带迁移至 Fe_3O_4 的导带, 与其价带上的空穴复合, 因此, 颗粒内部的 Fe_3O_4 成了空穴与电子的复合中心, 降低了其光催化活性。 Fe_3O_4 中有 2 价与 3 价两种价态, 可以用 (1), (2) 两式表示其在电子与空穴复合过程中的作用。而在 Fe_3O_4 与 TiO_2 之间包裹 SiO_2 层, 可以较有效地降低 TiO_2 与 Fe_3O_4 之间的相互作用, 抑制空穴与电子的复合, 进而提高光催化活性。另外, 表面包覆 SiO_2 也可能增加催化剂的比表面积, 这也是提高催化活性的原因之一。

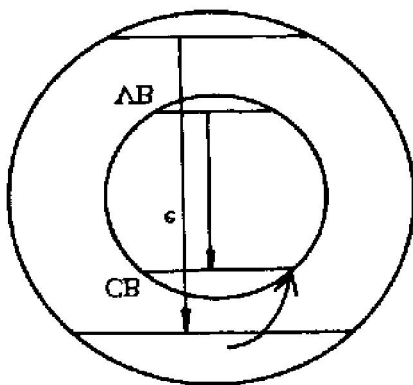


图 9 磁性复合粉的壳-核结构示意图

Fig. 9 Sketch map of capped semiconductor

3 结论

以 Fe_3O_4 为载体, 采用溶胶-凝胶法制备了复合磁性纳米光催化剂。当 TiO_2 直接包裹于 Fe_3O_4 的表面时, 由于形成光生电子-空穴复合中心, 其光催化降解甲基橙的效果低于纯 TiO_2 的。 TiO_2 的包裹量越大, 其锐钛矿峰越强, 光催化活性越强。在 Fe_3O_4 与 TiO_2 之间加入 SiO_2 层, 其光催化活性增强, 几乎接近纯 TiO_2 的。磁性复合纳米粒子比纯 TiO_2 明显易于分离回收, 用于废水处理时既可维持较高的光催化效率, 有可解决催化剂的分离回收问题。

[REFERENCES]

- [1] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W Y, et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis [J]. Chem Rev, 1995, 95(1): 69- 96.
- [2] ZOU Zhong(邹 忠), LI Jie(李 劼), DING Feng-qi(丁凤其), et al. 稀土 Eu 掺杂对金属氧化物涂层阳极电催化性能的影响 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 2001, 11(1): 91- 94.
- [3] Cassano A E, Alfano O M. Reaction engineering of suspended solid heterogeneous photocatalytic reactors [J]. Catalysis Today, 2000, 58: 167- 197.
- [4] Bideau M, Claudel B, Dubien C, et al. On the "immobilization" of titanium dioxide in the photocatalytic oxidation of spent waters [J]. J Photochem Photobio A, 1995, 91: 137- 144.
- [5] Mazzarino I, Piccinini P, Spinelli L. Degradation of organic pollutants in water by photochemical reactors [J]. Catalysis Today, 1999, 48: 315- 321.
- [6] HUANG Jun(黄 俊), GUAN Jian-guo(官建国), YUAN Run-zhang(袁润章). Fe_3O_4 纳米复合粒子研究 [J]. Acta Material Composite Sinica(复合材料学报), 1999, 16(4): 35- 38.
- [7] LI Fang-bai(李芳柏), GU Guo-bang(古国榜), LI Xin-jun(李新军), et al. WO_3/TiO_2 纳米材料的制备及光催化性能 [J]. Acta Physicochemical Sinica(物理化学学报), 2000, 16(11): 997- 1002.
- [8] LI Fang-bai(李芳柏), GU Guo-bang(古国榜), BO Sheng-wen(柏申文), et al. 纳米 TiO_2 晶体的制备及其光催化性能的研究 [J]. Journal of South China University of Technology(华南理工大学学报), 1999, 27(12): 38- 42.
- [9] Li X Z, Li F B. Study of $\text{Au}/\text{Au}^{3+}-\text{TiO}_2$ photocatalysts toward visible photo-oxidation for water and waste water treatment [J]. Environment Science and Technology, 2001, 35(11): 2381- 2387.
- [10] Fu X Z, Clark L A, Yang Q, et al. Enhanced photocatalytic performance of titanium-based binary metal oxides: $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ and $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ [J]. Environ Sci Technol, 1996, 30: 647- 653.
- [11] HU Chun(胡 春), WANG Yi-zhong(王怡中), TANG Hong-xiao(汤鸿霄). 表面键联型 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 固定化催化剂的结构及催化特性 [A]. 2000' 全国光催化学术会议(NCP- 2000) [C]. Fuzhou, 2000. 193 - 194.
- [12] Sanjinés R, Tang H, Berge H. Electronic structure of anatase TiO_2 oxide [J]. J Appl Phys, 1994, 75: 2945.

[13] ZHANG Xir-tong, CAO Yan, KAN Shi-hai, et al.
Study on the photo-induced interfacial charge transfer in

TiO₂/Fe₂O₃ heterostructured composite film [J]. Thin
Solid Films, 1998, 327– 329: 568– 570.

Preparation of nanometer-sized magnetic photo-catalysts and their photo-catalytic activity and properties

LI Xin-jun¹, LI Fang-bai^{2, 3}, GU Guo-bang⁴, WANG Liang-yan¹, XU Yue-hua⁴, HUANG Cong¹

(1. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences,
Guangzhou 510070, P. R. China;

2. Guangdong Institute of Eco-Environment and Soil Sciences, Guangzhou 510640, P. R. China;

3. Guangdong Key Laboratory of Agricultural Environment Integrated Control,
Guangzhou 510650, P. R. China;

4. Department of Applied Chemistry, South China University of Technology,
Guangzhou, 510640, P. R. China)

[Abstract] Innovative nanometer-sized magnetic photo-catalysts, which are named as TiO₂/NiPc/Fe₃O₄ or TiO₂/SiO₂/NiPc/Fe₃O₄ and are liable to be separated and recovered, were prepared using Fe₃O₄ as support. The surface morphology and crystal pattern were investigated by means of SEM, element analysis and XRD. The results showed that TiO₂ wraps on the surface of Fe₃O₄, and that the particle size and the intensity of anatase (101) peaks increased with the increase of TiO₂ content. As a probe reaction, the photo-catalytic activity is evaluated by methyl orange photo-oxidation. When TiO₂ directly wraps on the surface of Fe₃O₄, the photo-catalytic activity is lower than that of pure TiO₂. However, when SiO₂ wraps on the surface of Fe₃O₄ at first, and then TiO₂ wraps on the surface of SiO₂, the photo-catalytic activity of TiO₂/SiO₂/NiPc/Fe₃O₄ is near to that of pure TiO₂.

[Key words] nanometer-sized magnetic photo-catalysts; photo-catalysis; preparation; titanium dioxide

(编辑 黄劲松)