复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第24卷 第3期 6月 2007年
Vol. 24 No. 3 June 2007

文章编号：1000-3851(2007)03-0136-05

锐钛矿型 $TiO_2/MnFe_2O_4$ 核壳结构复合纳米颗粒的制备及其光催化特性

付乌有*，杨海滨，刘冰冰，邹广田
(吉林大学 超硬材料国家重点实验室，长春 130012)

摘 要：采用柠檬酸盐前驱体技术，合成了粒径约为20～70 nm的尖晶石结构 $MnFe_2O_4$ 纳米颗粒，用聚乙烯亚胺(PEI)对 $MnFe_2O_4$ 纳米颗粒进行表面处理后，以异丙醇钛为前驱物，采用sol-gel法在纳米 $MnFe_2O_4$ 表面包覆锐钛矿型 TiO_2 纳米层形成核壳结构。利用透射电子显微镜(TEM)、X射线衍射仪(XRD)和振动样品磁强计等测试手段对样品的结构、形貌、粒径以及磁学性能等进行了表征。采用罗丹明B的光催化降解反应对所制催化剂的活性进行了评价。结果表明，核壳结构 $TiO_2/MnFe_2O_4$ 复合纳米颗粒的光催化活性随着壳层厚度的增加而增强，当达到一定厚度以后，其催化活性不随壳层厚度的增加而改变。复合颗粒中 TiO_2 含量达到30 wt %，反应时间4 h时，$TiO_2/MnFe_2O_4$ 磁性光催化剂对罗丹明B的光降解率达到100 %，与纯 TiO_2 纳米粉体的催化活性相当，且光催化活性稳定，是一种便于回收、可重复使用的高效光催化剂。

关键词：$MnFe_2O_4/TiO_2$；核壳结构；复合纳米颗粒；磁性光催化剂
中图分类号：V257；TB332 **文献标识码**：A

Preparation and photocatalytic property of anatase $TiO_2/MnFe_2O_4$ core-shell structure nanoparticles

FU Wuyou*, YANG Haibin, LIU Bingbing, ZOU Guangtian
(National Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract: The anatase $TiO_2/MnFe_2O_4$ composite nanoparticles with a core-shell structure have been obtained. The core $MnFe_2O_4$ nanoparticles were synthesized by the co-precipitation method, and the shell TiO_2 nanocrystals were derived using the sol-gel technology followed by a heat-treatment at 450 ℃. The $TiO_2/MnFe_2O_4$ samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). The $TiO_2/MnFe_2O_4$ composite particles can be used as a magnetic photocatalyst, which can be fluidized and recovered by an applied magnetic field enhancing both the separation and mixing efficiency for recyclable fluids. When the mass fraction of TiO_2 is 30 % and there is enough UV illumination (4 h in our experiments), the photodegradation ratio of Rhodamine B by the composite of $TiO_2/MnFe_2O_4$ is 100 %, similar to that of the pure TiO_2.

Keywords: $MnFe_2O_4/TiO_2$; core-shell structure; composite nanoparticles; magnetic photocatalyst

近年来，随着材料科学的发展，纳米材料的研究引起了人们浓厚的兴趣，特别是具有核壳结构的复合材料因其可调的光、电、磁等特性而备受关注，已经成为材料科学研究的热点[1-3]。核壳结构的复合材料与相应的单一材料相比，常常体现出协同效应，因而具有更优越的物理与化学特性[4]。

TiO_2 无毒、性能稳定，具有抗化学和抗光腐蚀性、光催化活性高、对水污染中有机物降解无选择性、矿化彻底、无二次污染等优点，是当前最受重视的光催化氧化剂，具有广阔应用前景[5-7]。在水溶液光催化氧化研究中应用的反应器，按催化剂的存在形态分，主要有悬浮态光催化反应器和固载型光催化反应器[8]。由于固载型光催化剂可以较好地解决反应后光催化剂与水分离的问题，以玻璃片[9]、不锈钢金属丝网[10]、活性炭[11]等作为载体形成固载型光催化剂的报道很多。但许多研究表

收稿日期：2006-10-16；收修改稿日期：2007-01-26
基金项目：国家重点基础研究发展计划(973计划)(2005CB724400)
通讯作者：付乌有，博士，副教授，主要从事纳米复合材料研究 E-mail: fuwy@jlu.edu.cn

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

明, 在水处理中, 由于悬浮态 TiO_2 具有更高的比表面和分散性, 悬浮态光催化反应器的催化效果明显优于固载型光催化反应器[8], 然而, 反应后悬浮态光催化剂与水难以分离。

将 TiO_2 与磁性物质很好地组装成核壳结构复合纳米颗粒的磁性光催化剂, 既可保持较好的悬浮性而具有较高的光催化活性, 又可利用磁分离技术方便迅速地回收磁性光催化剂, 达到多次再生利用的目的。本文中利用共沉淀法制备出粒径约为 20～70 nm 的 $MnFe_2O_4$ 纳米微粒, 用聚乙烯亚胺(PEI)对 $MnFe_2O_4$ 纳米微粒进行表面改性后, 采用 sol-gel 法在纳米 $MnFe_2O_4$ 表面包覆锐钛矿型 TiO_2 纳米层, 获得具有核壳结构的磁性光催化剂, 并对这种新型磁性光催化剂的催化性能进行了表征。

1 试验部分

1.1 试验原料

六水合氯化铁($FeCl_3 \cdot 6H_2O$), 分析纯, 汕头西陇化工厂; 氢氧化钠(NaOH), 分析纯, 北京化工厂; 聚乙烯亚胺(PEI, M_w = 1800), 化学纯, 上海海曲化工有限公司; 钛酸四丁酯($Ti(OC_4H_9)_4$), 纯度 > 98 wt %, 上海惠世生物试剂有限公司; 无水乙醇(EtOH), 分析纯, 北京化工厂产品; 七水硫酸锰($MnSO_4 \cdot 7H_2O$), 分析纯, 北京化工厂; 盐酸(HCl), 分析纯, 北京化工厂产品。

1.2 样品的制备

先按文献[12]以氯化铁($FeCl_3 \cdot 6H_2O$), 硫酸锰($MnSO_4 \cdot 7H_2O$)为原料在碱性条件下, 采用共沉淀法制备 $MnFe_2O_4$ 纳米微粒。然后将 3 g $MnFe_2O_4$ 分散在 100 mL 含有 1 wt % PEI 的水溶液中, 超声分散 10 min 后强烈搅拌 1 h。将得到的悬浮液静置 6～7 h, 确保 PEI 完全吸附在 $MnFe_2O_4$ 纳米颗粒表面, 然后除去上清液, 即得到表面改性 $MnFe_2O_4$ 粉体(以下均记为 PEI-$MnFe_2O_4$)。将新制得的 PEI-$MnFe_2O_4$ 分散在乙醇水(C_2H_5OH : H_2O = 7 ∶3)溶液中, 以 0.5 mol/L 的稀盐酸来调节溶液的 pH 达到 5～6, 超声 30 min, 之后强烈搅拌得到分散均匀的悬浮液。在搅拌条件下, 将一定浓度的 $Ti(OC_3H_7)_4$ 乙醇溶液缓慢滴入上述悬浮液中, 使无定形 $Ti(OH)_4$ 缓慢形成, 并且均匀沉积在 PEI-$MnFe_2O_4$ 纳米颗粒表面。$Ti(OC_3H_7)_4$ 的乙醇溶液滴入过程结束后, 继续搅拌 6 h, 达到完全、均匀包覆。将得到的沉淀物进行离心分离, 并用蒸馏水、无水乙醇分别洗涤 2 次。对所得沉淀物在 60 ℃下真空干燥 48 h, 然后在不同温度下焙烧 2 h, 得到 TiO_2/$MnFe_2O_4$ 核壳结构纳米微粒。

1.3 样品表征

样品的颗粒尺寸和形貌通过透射电子显微镜(TEM, JEOL 2000CX)检测; 用日本 Rigaku X 射线粉末衍射仪(XRD, Cu K_α, λ = 1.54184 Å)测定样品的晶体结构; Zeta 电位值用英国 Zetasizer 3000HSA (MALVERN)型分析仪测定; 以 GGZ-300W 高压汞灯(主波长为 365 nm, 上海亚明灯泡厂产品)作为光降解辐射光源; 以 HITACHI 公司的 U-2000 紫外-可见分光光度计测定溶液的吸光度(λ_{max} = 553 nm); 在室温下利用 JDM-13 型振动样品磁力计测试样品磁性。

1.4 对罗丹明 B 染料的光降解研究

在耐热玻璃容器中, 将不同质量但含 TiO_2 量相同(2.8 mg)的 TiO_2/$MnFe_2O_4$ 复合光催化剂分别与 100 mL 浓度 10 mg/L 的罗丹明 B(Rhodamine B)染料水溶液混合。以 300 W 高压汞灯作照射光源, 主要辐射波长为 365 nm。照射期间不断进行搅拌, 间隔一定时间磁性分离取样, 在分光光度计上测定溶液的吸光度。分别以 2.8 mg 纯锐钛矿型 TiO_2 和 2.8 mg 市售 P25 (性能最好的 TiO_2 光催化剂)作光催化剂重复以上实验。根据所测定的吸光度与工作曲线对比, 得到上述几种光催化剂对罗丹明 B 染料的光降解规律。

2 结果与讨论

为了在磁性核表面得到较好的 TiO_2 包覆层。首先在 $MnFe_2O_4$ 表面吸附适量的 PEI, 改变其表面荷电性质, 使 TiO_2 的前驱物 $Ti(OH)_4$ 在静电力引力作用下易于均匀附着在 $MnFe_2O_4$ 颗粒的表面。众所周知, 当悬浮液的 pH 值小于颗粒表面的等电点时, 颗粒表面带有大量的正电荷; 当悬浮液的 pH 值大于颗粒的等电点时, 颗粒表面带有大量的负电荷。纯 $MnFe_2O_4$ 和 PEI-$MnFe_2O_4$ 纳米颗粒的 Zeta 电位随 pH 值的变化关系如图 1 所示。可看出, 未改性 $MnFe_2O_4$ 和 PEI 改性的 $MnFe_2O_4$ (PEI-$MnFe_2O_4$)纳米颗粒的等电点分别为 pH ≈ 3.9 和 pH ≈ 10.3。因此, 当悬浮液的 pH 值 < 10.3 时, PEI-$MnFe_2O_4$ 纳米颗粒表面就带有正电荷。试验中, 采用稀盐酸溶液来调节 PEI-$MnFe_2O_4$ 悬浮液的 pH 值约 5～6。在将异丙醇钛的乙醇溶液缓慢

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

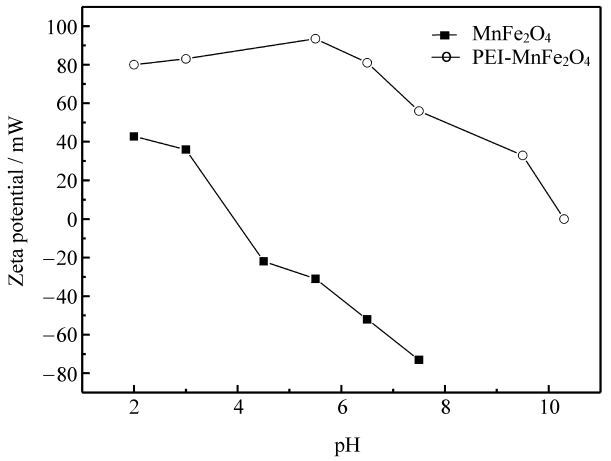

图 1　$MnFe_2O_4$ 和 PEI-$MnFe_2O_4$ 纳米颗粒在水溶液中的 Zeta 电位与 pH 的关系

Fig. 1　Zeta potential of $MnFe_2O_4$ and PEI-$MnFe_2O_4$ nanoparticles in deionized water as a function of pH

滴入上述悬浮液时，快速成核的 $Ti(OH)_4$ 表面带负电，由于静电作用，$Ti(OH)_4$ 会快速地移向 PEI-$MnFe_2O_4$ 纳米颗粒表面，并形成均匀连续的包覆层。

图 2 为所得 TiO_2/$MnFe_2O_4$ 样品代表性的 TEM 照片。从图中可清楚看到 TiO_2/$MnFe_2O_4$ 复合纳米颗粒形成了核壳结构。由于 $MnFe_2O_4$ 是磁性材料，对电子的吸收能力远大于 TiO_2，因此位于核部分的 $MnFe_2O_4$ 呈深暗色，而壳层 TiO_2 呈浅色。其中 $MnFe_2O_4$ 纳米颗粒呈类球形，直径约 20～70 nm，周围均匀而连续地包覆着一层厚度约 5～12 nm 的 TiO_2 壳。

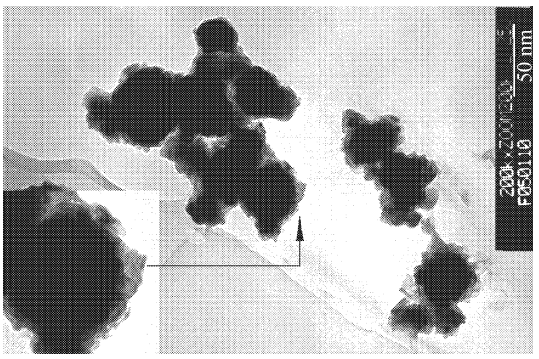

图 2　TiO_2/$MnFe_2O_4$ 核壳结构复合纳米颗粒的 TEM 照片(插图为高放大倍数的颗粒)

Fig. 2　TEM micrograph of the TiO_2/$MnFe_2O_4$ composite nanoparticles (the inset is the particle in high amplification)

图 3 为核壳结构 TiO_2/$MnFe_2O_4$ 复合纳米颗粒在不同温度条件下焙烧后得到的 X 射线衍射谱

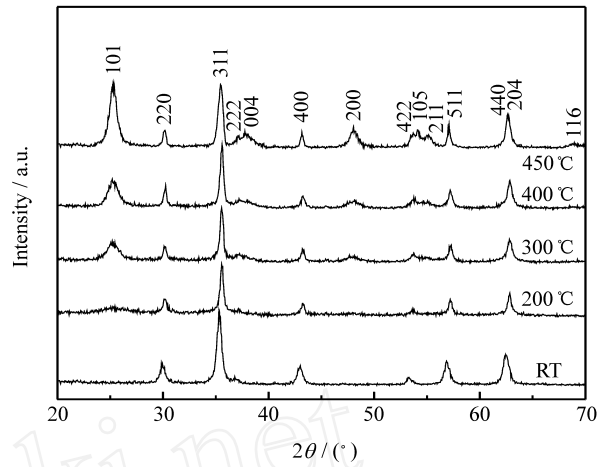

图 3　TiO_2/$MnFe_2O_4$ 复合纳米颗粒的前驱物在不同温度下焙烧后的 X 射线衍射谱图

Fig. 3　XRD patterns of composite precursors of TiO_2/$MnFe_2O_4$ nanoparticles after calcined at various temperatures

图。由图 3 可以看出，当样品在未经过热处理之前，X 射线衍射峰均归属于尖晶石结构铁氧体 $MnFe_2O_4$ 的(220)、(311)、(222)、(400)、(422)、(511)和(440)衍射峰(与 JCPDS 10-0319 卡片数据符合)，说明这时 $MnFe_2O_4$ 表面包覆着的是无定形 $Ti(OH)_4$。当焙烧温度为 200 ℃时，可以看到除了 $MnFe_2O_4$ 的衍射峰外，在 25.4°(101)周围出现了很弱的波包，说明壳层仍为无定形。当样品焙烧温度为 300 ℃时，观察到属于 $MnFe_2O_4$ 的衍射峰的同时，也观察到了较强的 TiO_2 (101)衍射峰，以及其他几个微弱的(004)、(200)、(105)、(211)、(204)和(116)等衍射峰，说明 $MnFe_2O_4$ 的表面壳层 $Ti(OH)_4$ 开始向锐钛矿型转化。随着焙烧温度的提高，TiO_2 的衍射峰强度明显增强，当焙烧温度达到 450 ℃时，TiO_2 衍射峰的强度因增强而尖锐化，说明在此温度下，磁性 $MnFe_2O_4$ 纳米颗粒表面包覆的 TiO_2 壳层完全转化为锐钛矿型。此外，除锐钛矿型 TiO_2 和 $MnFe_2O_4$ 的衍射峰之外没有观察到第三相的衍射峰，表明在此温度下，核 $MnFe_2O_4$ 和壳 TiO_2 的界面上没有发生固相反应。

图 4 为具有不同 TiO_2 含量的核壳结构 TiO_2/$MnFe_2O_4$ 纳米颗粒在室温条件下的磁滞回线。从图中可以看到，复合纳米颗粒的饱和磁化强度(M_s)随着 TiO_2 在 TiO_2/$MnFe_2O_4$ 中含量的增加(即壳层厚度的增加)而减小，并且均小于纯的 $MnFe_2O_4$ 纳米颗粒的磁饱和强度值。这是因为复合颗粒中存在无磁性的 TiO_2，TiO_2 所占比例越大，复

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

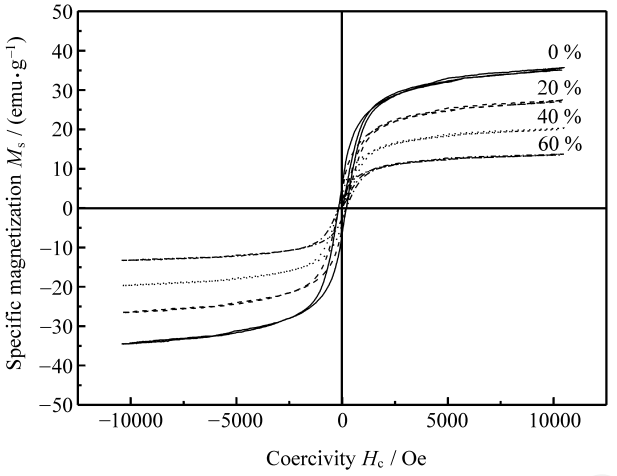

图 4　不同 TiO_2 质量含量的 TiO_2/ $MnFe_2O_4$ 复合纳米颗粒在常温下的磁滞回线

Fig. 4　Hysteresis loop of TiO_2/ $MnFe_2O_4$ nanoparticles coated with different mass fractions of TiO_2 at room temperature

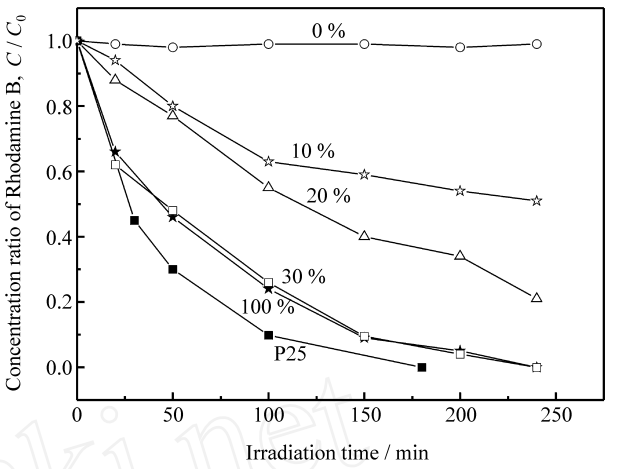

图 5　催化剂对罗丹明 B 水溶液的光催化特性比较

Fig. 5　Concentration changes of Rhodamine B with different photocatalysts vs UV irradiation time

合颗粒的 M_s 就越小。同时也发现 TiO_2/ $MnFe_2O_4$ 复合纳米颗粒的矫顽力并没有因为 TiO_2 壳层的存在而改变。这是因为矫顽力反映的是磁性材料的内秉特性，并取决于磁畴内磁偶极子的强度、数量以及相邻畴间的偶合关系。磁性测试结果表明，在 $MnFe_2O_4$ 颗粒表面所包覆的 TiO_2 没有影响到 $MnFe_2O_4$ 颗粒的磁性质。

图 5 为 TiO_2 质量含量分别为 0 %、10 %、20 %、30 %的 TiO_2/ $MnFe_2O_4$ 催化剂、纯 TiO_2、P25(实验中用的 TiO_2 量都相等，均为 2.8 mg)在高压汞灯照射下对罗丹明 B 的光降解曲线。从图中可看出，纯 $MnFe_2O_4$ 几乎没有光催化活性。$MnFe_2O_4$ 表面包有 TiO_2 时，对罗丹明 B 的光降解反应有显著的催化活性。随着 TiO_2 在核壳结构复合光催化剂 TiO_2/ $MnFe_2O_4$ 中的含量增加，即 TiO_2 壳层厚度的增加，TiO_2/ $MnFe_2O_4$ 复合光催化剂的催化活性增强。TiO_2 含量达到 30 %，并且有足够长的反应时间时，本实验中反应时间为 4 h 时，TiO_2/ $MnFe_2O_4$ 磁性光催化剂对罗丹明 B 的光降解率达到 100 %，与纯 TiO_2 纳米粉体的催化活性相当。这可能是因为 TiO_2/ $MnFe_2O_4$ 中的 $MnFe_2O_4$ 对处于界面附近的 TiO_2 在光照中产生的电子与空穴的复合有促进作用，从而使处于 $MnFe_2O_4$ 颗粒表面的 TiO_2 光催化效率降低。当达到一定厚度以后，$MnFe_2O_4$ 磁性颗粒对外层 TiO_2 的影响迅速减弱，其催化活性不再随壳层厚度的增加而改变。另外，这些复合光催化剂的催化活性与 P25 相比略差一些，但结果非常接近。所制备的核壳结构复合光催化剂在外加磁场作用下可以快速实现固液分离，有利于回收。将回收的催化剂经再生处理后可以重复循环使用，从而大大降低了催化剂使用成本。相比之下，P25 光催化剂由于回收困难，使用成本过高，从而难以广泛应用。

3　结　论

本文中成功地制备了一种具有核壳结构的新型磁性光催化剂 TiO_2/ $MnFe_2O_4$。经过对罗丹明 B 的光催化反应试验研究发现，磁性光催化剂 TiO_2/ $MnFe_2O_4$ 的光催化活性随着壳层厚度的增加而增强，当达到一定厚度以后，其催化活性不随壳层厚度的增加而改变。复合颗粒中 TiO_2 质量含量达到 30 %，反应时间 4 h 时，TiO_2/ $MnFe_2O_4$ 磁性光催化剂对罗丹明 B 的光降解率达到 100 %，与纯 TiO_2 纳米粉体的催化活性相当。磁性光催化剂 TiO_2/ $MnFe_2O_4$ 的磁饱和强度随着壳层厚度增加而明显减弱，但复合纳米颗粒的矫顽力并没有因为 TiO_2 壳层的存在而改变。TiO_2/ $MnFe_2O_4$ 磁性光催化剂是一种通过外加磁场作用实现回收、可重复使用的高效光催化剂。

参考文献：

[1]　Mayya K S, Gittins D I, Caruso F. Gold-titania core-shell nanoparticles by polyelectrolyte complexation with a titania precursor [J]. Chem Mater, 2001, 13: 3833-3836.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

[2] Teng F, Tian Z J, Xiong G X, Xu Z S. Preparation of CdS-SiO_2 core-shell particles and hollow SiO_2 spheres ranging from nanometers to microns in the nonionic reverse microemulsions [J]. Catalysis Today, 2004, 95: 93-95.

[3] **孙聆东, 付雪峰, 钱 程, 等. 水热法合成** CdS/ ZnO **核壳结构纳米微粒** [J]. **高等学校化学学报**, 2001, 22(6): 879-882.
Sun Lingdong, Fu Xuefeng, Qian Cheng, et al. Synthesis of core/ shell structural CdS/ ZnO nanoparticles by hydrothermal method [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2001, 22(6): 879-882.

[4] Ocana M, Hsu W P, Matijevic E. Preparation and properties of uniform-coated colloidal particles 6: Titania on zinc oxide [J]. Langmuir, 1991, 7: 2911-2916.

[5] **张敬畅, 李 青, 曹维良. 超临界流动干燥法** TiO_2/ Fe_2O_3 **和** TiO_2/ Fe_2O_3/ SiO_2 **复合纳米粒子及光催化性能** [J]. **复合材料学报**, 2005, 22(1): 79-81.
Zhang Jingchang, Li Qing, Cao Weiliang. Preparation and photocatalytic properties of TiO_2/ Fe_2O_3 and TiO_2/ Fe_2O_3/ SiO_2 nano-composite photocatalyst by supercritical fluid drying [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2005, 22(1): 79-81.

[6] **余家国, 赵修建, 赵青南. 掺锡** TiO_2 **复合薄膜的制备和光催化性能的研究** [J]. **复合材料学报**, 2001, 18(1): 79-82.
Yu Jiaguo, Zhao Xiujian, Zhao Qingnan. Preparation of Sn-doped TiO_2 composite thin films by sol-gel processing and their photo-catalytic properties [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2001, 18(1): 79-82.

[7] Fujishima A, Rao T N, Truk D A. Titanium dioxide photocatalysis [J]. J Photochem Photobiol C: Photochem Rev, 2000, 1: 1-21.

[8] Modestov A D, Lev O. Photocatalytic oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid with titania photocatalyst: Comparison of supported and suspended TiO_2 [J]. J Photochem Photobiol A: Chem, 1998, 112: 261-270.

[9] Wang R, Hashimoto K, Fujishima A, et al. Photogeneration of highly amphiphilic TiO_2 surfaces [J]. Adv Mater, 1998, 10: 135-138.

[10] **朱永法, 李 巍, 何 俣, 等. 不锈钢金属丝网上** TiO_2 **纳米薄膜光催化剂的研究** [J]. **高等学校化学学报**, 2003, 24(3): 465-468.
Zhu Yongfa, Li Wei, He Yu, et al. Studies on nanometer TiO_2 film photocatalyst supported on stainless steel wire gauze [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2003, 24(3): 465-468.

[11] Yuan R, Fu X, Wang X, et al. Template synthesis of hollow metal oxide fibers with hierarchical architecture [J]. Chem Mater, 2006, 19: 4700-4705.

[12] **王秀宇, 杨桂琴, 严乐美, 等. 纳米晶** $MnFe_2O_4$ **的低温共沉淀法合成及表征** [J]. **化学研究与应用**, 2004, 16(1): 115-116.
Wang Xiuyu, Yang Guiqin, Yan Lemei, et al. Preparation of $MnFe_2O_4$ nanocrystals by coprecipitation at low temperature and their characterization [J]. Chemical Research and Application, 2004, 16(1): 115-116.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net