

引文格式: 彭文静, 吴恩辉, 李军, 等. 钛铁矿基钛铁酸钾复合材料的原位合成及其光催化性能研究[J]. 中国有色冶金, 2024, 53(6): 41-49.

PENG Wenjing, WU Enhui, LI Jun, et al. In-situ synthesis and photocatalytic properties of ilmenite-based potassium titanate composites[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024, 53(6): 41-49.

# 钛铁矿基钛铁酸钾复合材料的原位合成及其光催化性能研究

彭文静<sup>1</sup>, 吴恩辉<sup>1,2,3,4</sup>, 李军<sup>1,2,3,4</sup>, 李湘<sup>1</sup>, 马兰<sup>1,2</sup>, 侯静<sup>1,2,3</sup>,  
徐众<sup>1,3</sup>, 李宏<sup>1</sup>, 张远<sup>1,2</sup>, 刘鹏<sup>1,2</sup>

(1. 攀枝花学院钒钛学院, 四川 攀枝花 617000; 2. 钒钛资源综合利用四川省重点实验室, 四川 攀枝花 617000;  
3. 四川省太阳能利用技术集成工程实验室, 四川 攀枝花 617000; 4. 国家钒钛检测重点实验室, 四川 攀枝花 617000)

[摘要] 本文以钛精矿和无水碳酸钾为原料, 通过氧化焙烧工艺原位合成钛铁酸钾复合材料, 并对不同焙烧温度条件下制备出的焙烧产物进行表征和光催化降解性能评价。通过 XRD、XPS、UV-Vis 和 SEM 对焙烧产物的物相组成、价态、光谱吸收和微观形貌进行表征。结果表明, 氧化焙烧后焙烧产物主要由铁酸钾、钛酸钾和钛铁酸钾组成, 铁酸钾和钛酸钾不均匀附着在钛铁酸钾晶体表面; 铁和钛元素分别以  $Fe^{3+}$  和  $Ti^{4+}$  的形式存在。焙烧温度为 750 °C、850 °C 和 950 °C 时, 所合成的钛铁酸钾复合材料的能带间隙分别为 1.25 eV、1.15 eV 和 1.45 eV。光催化性能测试结果显示, 随着焙烧温度的增加, 焙烧产物对亚甲基蓝的光催化降解性能先升高后降低, 在 850 °C 的焙烧获得的钛铁酸钾复合材料达到最优, 其降解率值可达 98.3%; 甲基橙作为污染物时, 随着焙烧温度增加, 焙烧产物降解效果越好, 1000 °C 时其降解率值为 56.6%。

[关键词] 钛精矿; 钛铁酸钾; 原位氧化; 钛铁矿基钛铁酸钾复合材料; 光催化降解

[中图分类号] TF125; TF823 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2024)06-0041-09

DOI: 10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2024.06.005

## 0 引言

二氧化钛凭借其优异的理化稳定性、良好的电

荷转移能力, 以及低生产成本、环保性和高重复利用率, 在化妆品、涂料等诸多领域都有广泛的应用前景<sup>[1-2]</sup>, 尤其是作为光催化剂在处理污染物和分解水制氢方面有突出的效果<sup>[3-4]</sup>。然而, 由于其较大的二氧化钛的禁带宽度(3.2 eV) 以及光生电子与空穴的快速复合, 二氧化钛对太阳光的利用率较低, 光催化效率受到限制<sup>[5-7]</sup>。近年来, 利用掺杂<sup>[8]</sup>、引入缺陷<sup>[9-10]</sup>、构建异质结<sup>[11-12]</sup> 和光催化材料复合集成<sup>[13-14]</sup> 等多种途径可以提高二氧化钛及二氧化钛基材料的光催化降解性能<sup>[15-16]</sup>。此外, 二氧化钛还能与不同的阳离子结合形成钛酸盐, 钛酸盐也因其良好的光催化性能受到关注<sup>[17-18]</sup>, 如钛酸盐负载 Ag 型光催化剂<sup>[19]</sup> 和铁掺杂钛酸钴<sup>[20]</sup> 在有机污染物降解中效果显著。

钾离子与二氧化钛结合可形成钛酸钾, 其独特

[收稿日期] 2024-09-16

[第一作者] 彭文静(2001—), 女, 四川犍为人, 硕士, 研究方向为无机非金属材料。

[通信作者] 李军(1986—), 男, 博士, 副研究员, 研究领域为钒钛合金材料及钒钛功能材料。

[基金项目] 2022年攀西战略资源创新开发项目(LB-SK-HT23-0432); 材料腐蚀与防护四川省重点实验室开放基金项目(2022CL31); 绿色催化四川省高校重点实验室开放基金项目(LYJ2102); 精细化工助剂及表面活性剂四川省重点实验室项目(2023JXY01); 绿色催化四川省高校重点实验室开放基金项目(LYJ2102); 太阳能利用技术集成及应用推广四川省高校实验室项目(SN240104)。

的晶体结构和层状、纤维状和晶须状形态赋予其较大的离子交换容量、较好的表面电荷密度和较快的电荷转移速度,从而增强了其光学性质和光催化性能<sup>[21]</sup>。此外,研究发现,含  $\text{Fe}^{3+}$  的半导体或者 Fe 掺杂的半导体,可以缩小禁带宽度,同时促进光生电子-空穴的迁移,并且有利于光催化过程中的氧化还原过程,能大幅度提高原半导体的光催化性能<sup>[22-24]</sup>。因此,钛铁酸盐的合成制备与性能评价成为了研究热点之一,但是其制备方法以纯物质为原料,采用溶胶-凝胶法合成,成本高且工艺复杂。

鉴于钛精矿中同时含有钛元素和铁元素,且其价格低廉、来源广泛,本文尝试以钛精矿和无水碳酸

钾作为原料,通过氧化焙烧工艺原位合成钛铁酸钾复合材料,并对不同温度焙烧条件下所得材料的物理性质和光催化降解性能进行表征和研究,为光催化领域提供一种新型钛基功能性复合材料。

## 1 试验

### 1.1 试验原料

钛精矿来源于攀枝花市龙蟒矿产品有限责任公司,成分分析结果见表 1;无水碳酸钾 ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 纯度为 99.9%),来源于国药集团化学试剂有限公司;亚甲基蓝和甲基橙均为分析纯,分别来源于广东光华科技有限公司和天津市科密欧化学试剂有限公司。

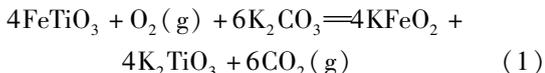
表 1 钛精矿原料成分(质量比)

Table 1 Vanadium iron ore concentrate composition (mass percent)

成分	TiO <sub>2</sub>	TFe	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	MnO
含量	45.20	32.13	0.47	2.94	1.96	0.82	1.16	1.12

### 1.2 试验原理

钛精矿在焙烧氧化过程中与氧气发生反应的同时也与碳酸钾反应,最后生成铁酸钾、钛酸钾和二氧化碳,化学反应见式(1),其反应吉布斯自由能与温度关系见图 1。由图 1 可知,反应(1)为吸热反应,随着温度升高,吉布斯自由能降低,在 100 °C 以上,反应就能进行。随着氧化焙烧的继续进行,本试验最终的反应如式(2)所示,生成的铁酸钾与钛酸钾结合反应生成新的固溶体。



### 1.3 钛铁酸钾复合材料的制备

先将原料钛精矿烘干(120 °C、2 h),将无水碳酸钾放入刚玉坩埚中研磨;按质量比 2:1 比例取精制钛精矿和无水碳酸钾混合均匀。

称取 1.5 g 混合料放到普通圆柱形模具,用台式粉末压片机压片;压片完成后,放入烘箱 120 °C 烘干 4 h 后取出;将烘干取出的生料片放进高温电炉,分别在 700 °C、750 °C、800 °C、850 °C、900 °C、950 °C、1 000 °C 温度下保温 6 h,然后降温 2 h 冷却得到焙烧产物;将焙烧好后熟料片进行球磨(球料比 1:10,加入 20 mL 75% 的酒精湿磨,球磨时间 4 h,球磨机转速 200 r/min),球磨完成后得到钛铁酸钾

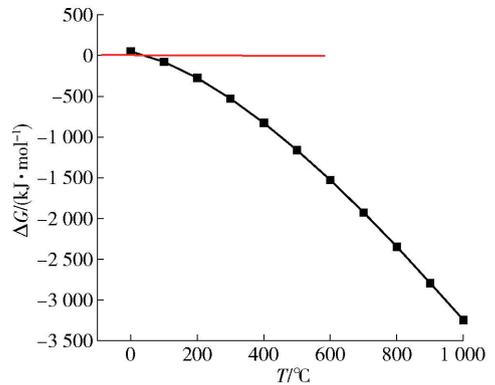


图 1 不同反应温度下式(1)的吉布斯自由能

Fig. 1 Gibbs free energy of Eq. (1) at different reaction temperatures

复合材料。采用氧化焙烧原位合成工艺制备钛铁酸钾复合材料的工艺路线见图 2,升降温制度见图 3。

### 1.4 分析测试与表征

采用 D8 Advance 型 XRD 衍射仪对制备的光催化剂进行了物相表征,使用 Regulus8100 型场发射扫描电镜(SEM)对样品的表面显微形貌进行观察,使用 ESCALAB 250Xi 光电子能谱仪(XPS)对光催化剂成分分析,采用 UV-Vis 分光光度计(D-8PC)测定样品的紫外-可见吸收光谱。

### 1.5 光催化性能试验

分别将 0.1 g 钛铁酸钾复合材料分散于 100 mL

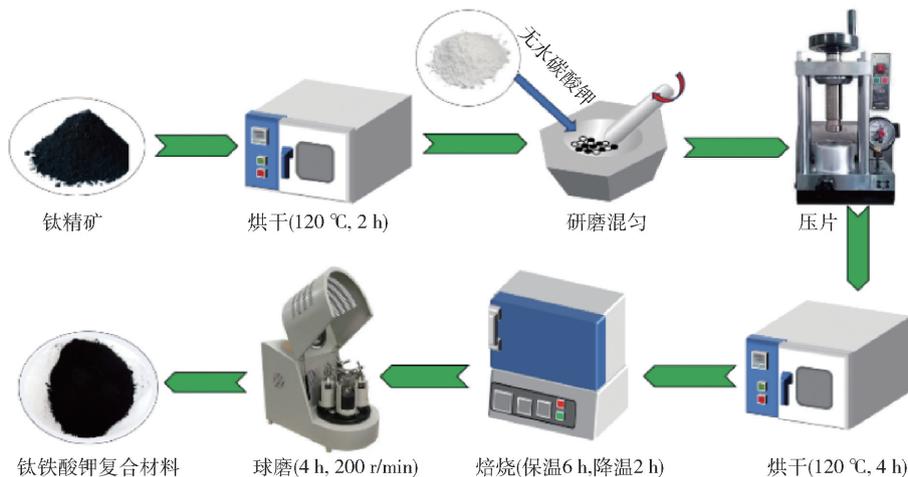


图2 钛铁酸钾复合材料制备流程

Fig. 2 Preparation process of potassium titanoferrate composites

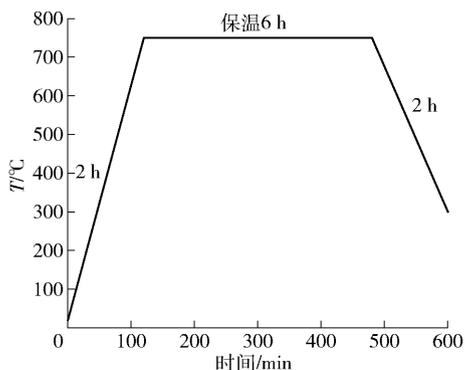


图3 焙烧温度与时间示意图

Fig. 3 Schematic diagram of roasting temperature and time

浓度 10 mg/L 的亚甲基蓝 (MB) 溶液和甲基橙溶液中,通过对亚甲基蓝和甲基橙的降解来判定钛铁酸钾复合材料的光催化性能。

采用氙气灯作为模拟太阳光源;将配置好的含有钛铁酸钾复合材料的溶液置于暗室放置 40 min,待其吸附降解后,打开氙气灯光源,通入循环水;每 20 min 用吸管取 5 mL 的溶液装入试管中,将其放到离心机 (TGL-16G) 内以 8 000 r/min 进行离心操作,3 min 后取出;将钛铁酸钾复合材料与降解后的溶液分离开;将溶液放入紫外可见分光光度计测定各组溶液的吸光度,根据其来计算降解率。光催化降解率计算公式见式(3)。

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中: $\eta$  为降解率,%; $C_0$  为光照前的吸光度; $C_t$  为光照后的吸光度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品表征

#### 2.1.1 XRD 结果与分析

在钛铁矿与碳酸钾质量比 2:1 和焙烧时间 6 h 的条件下,焙烧温度对焙烧产物的物相组成的影响见图 4。从图 4 可知,在焙烧温度为 700 °C 时,焙烧产物主要由  $\text{KFeO}_2$ 、 $\text{K}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$  和  $\text{K}_{2.3}\text{Fe}_{2.3}\text{Ti}_{5.7}\text{O}_{16}$  组成,并含有少量的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ,说明在此焙烧温度条件下,原料中  $\text{FeTiO}_3$  与  $\text{K}_2\text{CO}_3$  发生了化学反应。随着焙烧温度升高至 850 °C,  $\text{KFeO}_2$  物相峰强显著降低,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  物相显著增强;继续升高温度至 1 000 °C,焙烧产物中  $\text{KFeO}_2$ 、 $\text{K}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$  和  $\text{K}_{2.3}\text{Fe}_{2.3}\text{Ti}_{5.7}\text{O}_{16}$  峰强明显减弱,出现新相  $\text{Fe}_{2.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$ ,主要原因是随着温度升高,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  分解产生的  $\text{K}_2\text{O}$  挥发速率加快,进而导致焙烧产物中含钾的物相难以生成。

#### 2.1.2 SEM 结果与分析

分别对在焙烧温度为 750 °C、850 °C 和 950 °C 的条件下所得到的焙烧产物进行 SEM-EDS 分析,结果见图 5。由图 5 可知,在 750 °C 条件下,焙烧产物存在表面覆盖不规则颗粒形态和光滑晶体形态两种状态,部分表面颗粒存在相互粘接。随着焙烧温度升高到 850 °C,光滑晶体形态的颗粒增多,而表面覆盖不规则颗粒形态减少,且覆盖在晶体表面的颗粒

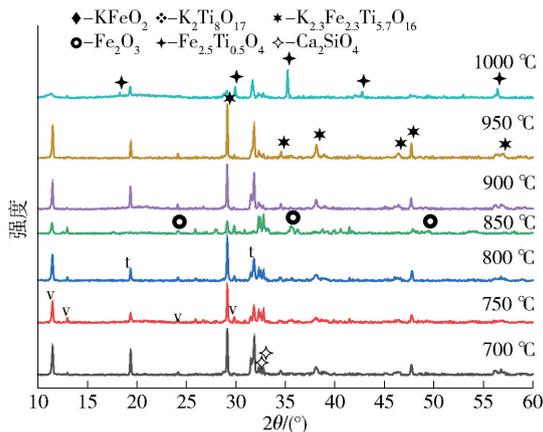


图4 不同温度对钛铁酸钾复合材料影响的物相组成图

Fig.4 Phase composition of potassium titanoferrate composites with different temperatures

变得细小,并形成多孔结构,这使得材料的比表面积增加,提高光的吸收效率以及光催化反应活性。当温度升到950 °C时,焙烧产物中光滑晶体形态的产物增多,且表面出现晶须。通过EDS分析表明,焙烧温度为750 °C、850 °C和950 °C时,Fe:K:Ti:O原子比分别为1:4.8:1:14.8、1:2.3:0.6:13.6和1:1:

1.3:6.2,随着温度升高,钾离子占比越来越少,与XRD分析结果一致。

2.1.3 XPS结果与分析

焙烧温度为750 °C、850 °C和950 °C的钛铁酸钾复合材料XPS谱线如图6所示。图6(a)XPS全谱图显示,钛铁酸钾复合材料表面由K、O、Fe和Ti四种元素组成,这与EDS分析结果一致。图6(b)为不同温度钛铁酸钾复合材料的O 1s高分辨率光谱图,其呈现宽频带和宽肩,经高斯分解为三个峰,图中529.35 eV、530.32 eV和531.29 eV处出现三个峰值,在531.29 eV处的峰归因于晶格氧的特征信号,其余两个峰归因于缺陷氧,例如氧空位和各种吸收氧<sup>[25]</sup>。图6(c)是不同温度焙烧制备的产物Fe 2p高分辨率谱图,750 °C条件下的710.79 eV处的峰对应Fe 2p<sub>3/2</sub>,724.36 eV的特征峰对应Fe 2p<sub>1/2</sub>,铁元素主要是以三价铁的形式存在的<sup>[26]</sup>;此外,Fe 2p<sub>3/2</sub>的强卫星峰出现在718.2~718.5 eV处,表明钛铁酸钾复合材料存在高自旋三价铁<sup>[27-28]</sup>,850 °C和950 °C的铁元素谱与750 °C没有明显差别。从整体来看Fe元素的峰没有发生偏移,说明钛精矿中的Fe在750 °C时全部被氧化为三价铁。图6(d)是不

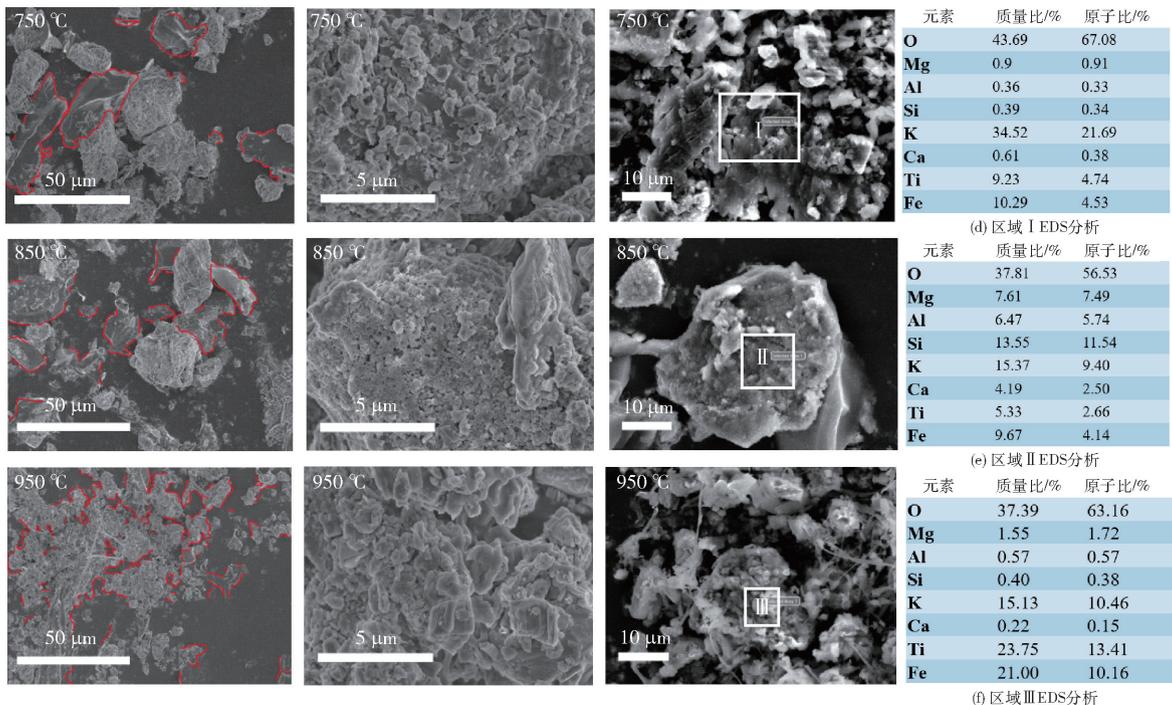


图5 焙烧温度750 °C、850 °C、950 °C钛铁酸钾复合材料扫描电镜图

Fig.5 Scanning electron microscopy of potassium titanoferrate composites calcined at 750 °C、850 °C and 950 °C

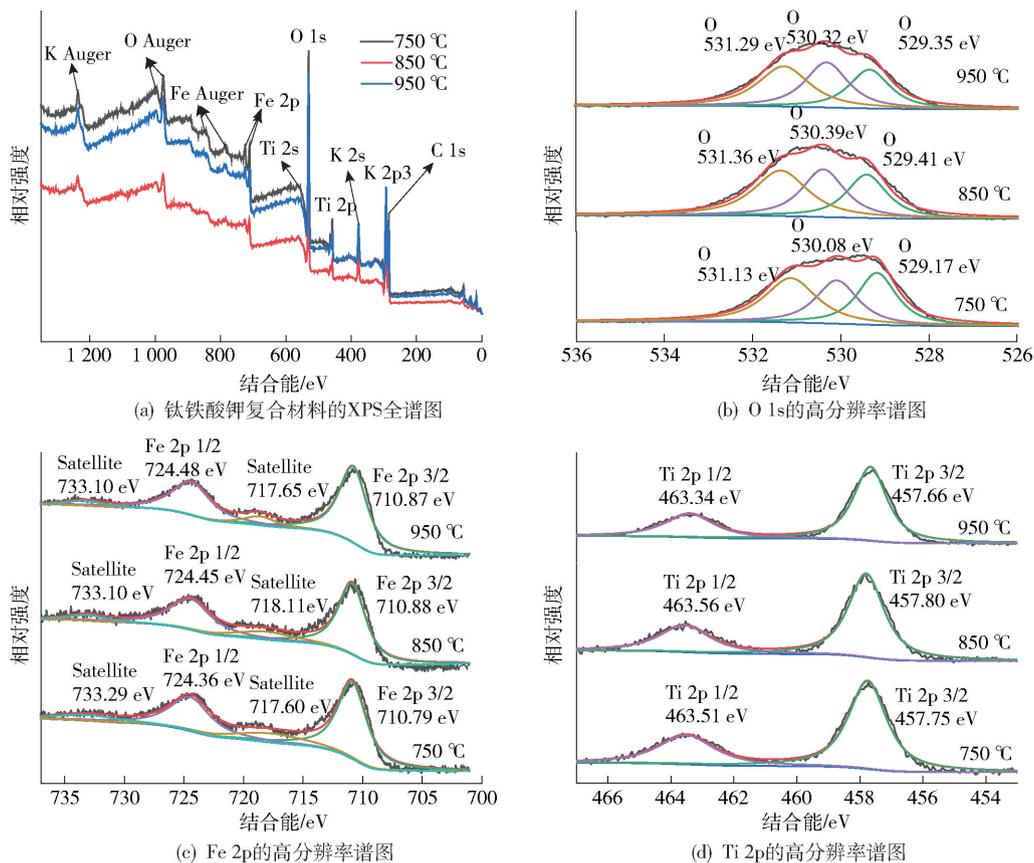


图6 不同焙烧温度的钛铁酸钾复合材料的 XPS 图像

Fig. 6 XPS images of potassium titanoferrate composites at different roasting temperatures

同温度焙烧制备产物的 Ti 2p 高分辨率光谱图。457.75 eV、457.80 eV 和 457.66 eV 特征峰分别对应 750 °C、850 °C 和 950 °C 条件下焙烧产物的 Ti 2p<sub>3/2</sub>；463.51 eV、463.56 eV 和 463.34 eV 特征峰对应 Ti 2p<sub>1/2</sub>，两个主峰的结合能相差 5.76 eV，证实钛元素是以 Ti<sup>4+</sup> 的形式存在<sup>[29-30]</sup>。

#### 2.1.4 UV-Vis 结果与分析

图 7(a) 和图 7(b) 分别为不同焙烧温度条件下钛铁酸钾复合材料的 UV-Vis 吸收谱和禁带宽度图。从图 7(a) 中可以看出在紫外-可见近红外光范围内，都存在光的吸收，整体光吸收性提高，增加对太阳光的利用率。依据 Tauc 公式 ( $\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2}$ ,  $\alpha$  为吸收系数,  $A$  为与材料有关的比例常数,  $E_g$  为禁带宽度,  $h\nu$  是光子能量) 转换可以计算复合材料的禁带宽度<sup>[31]</sup>。由图 7(b) 可知, 焙烧温度 950 °C 所得钛铁酸钾复合材料能带间隙最大, 禁带宽度为 1.45 eV; 850 °C 焙烧产物复合材料能带间隙最小, 禁带宽度为 1.15 eV。低禁带宽度使价带上的电

子更容易被激发发生跃迁, 产生光生电子-空穴对, 从而增加光催化降解性能。

## 2.2 光催化性能分析

### 2.2.1 光催化降解亚甲基蓝

不同焙烧温度条件下所得钛铁酸钾复合材料对亚甲基蓝的光催化降解情况如图 8 所示。

由图 8(a) 可知, 在降解 40 min 内, 复合材料对亚甲基蓝呈现较好的吸附效果, 加入了复合材料的亚甲基蓝的降解率都在 70% 以上, 比其自降解的降解率高; 随着焙烧温度的增加, 焙烧产物对亚甲基蓝的光催化降解性能先升高后降低, 850 °C 焙烧产物降解性能最优。在光降解 80 min 后, 700 °C、750 °C、850 °C 和 900 °C 焙烧产物对应的降解率相近, 介于 90.1% ~ 93.6% 之间, 而 800 °C、950 °C 和 1000 °C 焙烧产物对应的降解率分别为 59%、74% 和 78%。在降解处理 140 min 后, 850 °C 焙烧产物对应降解率达到了 99%。

优良光降解能力与制备钛铁酸钾复合材料的带

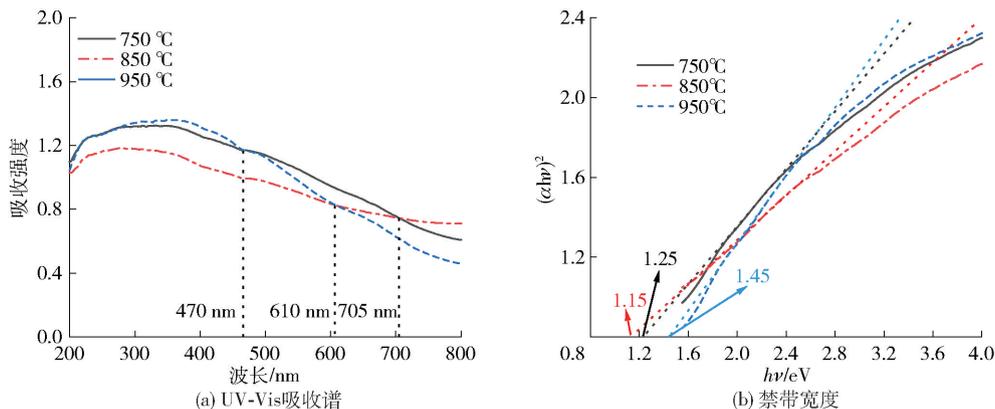


图7 钛铁酸钾复合材料的 UV-Vis 吸收谱和禁带宽度

Fig.7 UV-Vis absorption spectra and bandgap of the potassium titanoferrate composites

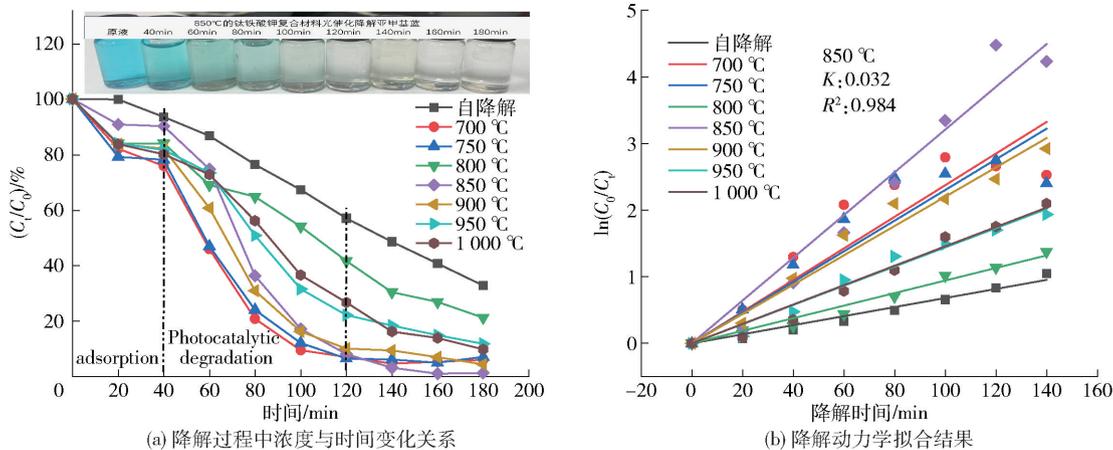


图8 不同焙烧温度的钛铁酸钾复合材料对亚甲基蓝溶液的光催化降解

Fig.8 Photocatalytic degradation of methylene blue solution by Potassium Titanoferrate Composites at different roasting temperatures

隙能有关,850 °C 焙烧材料的禁带宽度为 1.15 eV,使得光激发电子形成空位更加容易。Li 等<sup>[32]</sup>采用溶胶-凝胶柠檬酸盐络合法制备的钛铁酸钠粉体能带间隙为 2.12,在光催化降解试验中表现良好;本研究中 850 °C 的复合材料能带间隙更低。在降解亚甲基蓝溶液的试验中,暗室吸附后亚甲基蓝的颜色从蓝色变为浅蓝色,光照 20 min 后颜色明显变淡,光照 80 min 后颜色与纯水一样,说明本研究所制备的复合材料对亚甲基蓝的降解效果优异。

对不同焙烧温度下的钛铁酸钾复合材料对亚甲基蓝的光催化降解动力学进行研究,拟合结果如图 8(b)所示。随着焙烧温度的升高,所制备复合材料所对应的光催化降解速率呈先升高再降低的变化趋势,在焙烧温度 850 °C 时,焙烧产物降解性能达到最

高,表现反应速率常数  $K$  为  $3.2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ,光催化速率最快。

### 2.2.2 光催化降解甲基橙

考察在不同焙烧温度 700 °C、750 °C、800 °C、850 °C、900 °C、950 °C、1 000 °C 条件下,所制备钛铁酸钾复合材料对甲基橙的光催化降解情况。

由图 9(a)可知,在降解 40 min 内,复合材料对甲基橙具有一定的吸附效果,且随着焙烧温度的升高,吸附效果显著增强;吸附强化了催化剂与目标降解物甲基橙的有效接触,从而提升了光催化效率<sup>[33]</sup>。在经过 140 min 的光照后,1 000 °C 焙烧产物对应的降解率达到 56.6%;850 °C 焙烧产物在暗室中溶液颜色无明显变化,但经过 140 min 光照后颜色变浅,表明了光照条件下的降解效果更强。

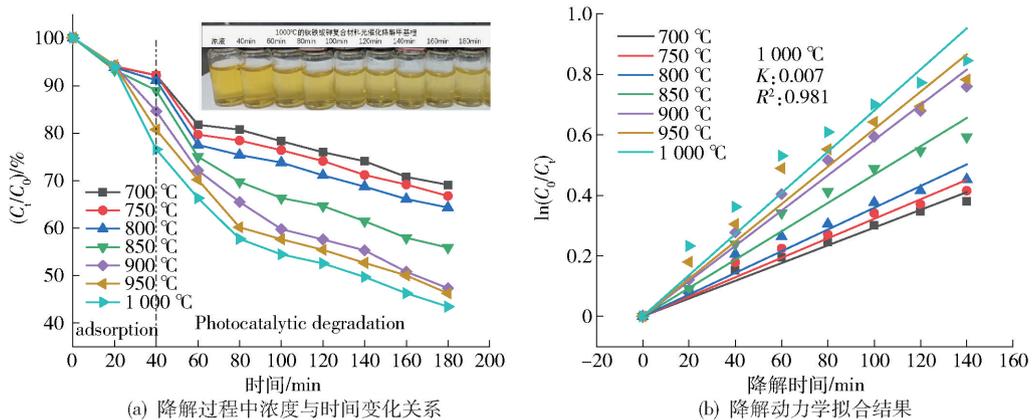


图9 不同焙烧温度的钛铁酸钾复合材料对甲基橙溶液的光催化降解

Fig. 9 Photocatalytic degradation of methyl orange solution by Potassium Titanoferrate Composites at different roasting temperatures

对不同焙烧温度下所得钛铁酸钾复合材料对甲基橙的光催化降解动力学进行研究,拟合结果如图9(b)所示。随着焙烧温度的升高,复合材料的光催化降解速率随之升高,焙烧温度1000℃时,其表现反应速率常数 $K$ 为 $7.0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ,光催化速率最快。根据溶液降解速率,可以合理推测,适当延长光催化时间对亚基橙的降解呈现较好效果。

### 3 结论

针对钛铁酸盐制备复杂、成本高的问题,本文以钛精矿和无水碳酸钾为原料,通过氧化焙烧原位合成工艺成功制备出钛铁酸钾复合材料,并对其表征与光催化性能测试,得到以下主要结论。

1) 钛精矿和无水碳酸钾在700~950℃下焙烧6h、降温2h后成功获得钛铁酸钾复合材料。焙烧后的复合材料主要物相为 $\text{KFeO}_2$ 、 $\text{K}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ 和 $\text{K}_{2.3}\text{Fe}_{2.3}\text{Ti}_{5.7}\text{O}_{16}$ ,并含有少量的 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ;钛铁酸钾复合材料由表面覆盖不规则颗粒形态和光滑晶体形态两种状态组成,随着焙烧温度升高,表面颗粒逐步向晶体转化;复合材料在紫外-可见近红外范围内均表现出较强吸光性;复合材料的禁带宽度先降低后升高,850℃时达到最小值1.15 eV。

2) 随着焙烧温度的升高,所制备的钛铁酸钾复合材料对亚甲基蓝的降解效果先升高后降低,在850℃时制备的钛铁酸钾复合材料降解效果最好,降解率达到98.3%。在降解甲基橙试验时,降解率随着钛铁酸钾复合材料制备温度的升高而增大,1000℃焙烧温度制备的复合材料对应的降解效果

最好,降解率为56.6%。

[参考文献]

- [1] VILD Andrew, TEIXEIRA Sara, KÜHN Klaus, et al. Orthogonal experimental design of titanium dioxide—Poly (methyl methacrylate) electrospun nanocomposite membranes for photocatalytic applications[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016, 4(3): 3151–3158.
- [2] MIZUNO Rei, TSUCHIHASHI Reina, FURUKAWA Shingo, et al. Preparation of concentrated multilayer graphene dispersions and  $\text{TiO}_2$ -graphene composites for enhanced hydrogen production[J]. Diamond and Related Materials, 2019, 98: 107516–107516.
- [3] LIANG Ying, HUANG Guohe, XIN Xiaying, et al. Black titanium dioxide nanomaterials for photocatalytic removal of pollutants: A review [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 112: 239–262.
- [4] YANG Longxiao, FENG Na, WANG Qiang, et al. Surface Water Loading on Titanium Dioxide Modulates Photocatalytic Water Splitting[J]. Cell Reports Physical Science, 2020, 1(2): 100013–100013.
- [5] 巩云, 王龙龙, 徐亚琪, 等. 二氧化钛光催化材料的改性研究进展[J]. 材料导报, 2020, 34(S2): 1037–1040, 1066. GONG Yun, WANG Nongong, XU Yaqi, et al. Research Progress on Photocatalytic Modification of Titanium Dioxide[J]. Materials Reports, 2020, 34(S2): 1037–1040, 1066.
- [6] 丁志颖, 田林, 杨青宏, 等. 用于析氢反应的 $\text{TiO}_2$ 基光催化剂的研究进展[J]. 中国有色冶金, 2023, 52(5): 153–159. DING Zhiying, TIAN Lin, YANG Qinghong, et al. Research progress of  $\text{TiO}_2$ -based photocatalysts for hydrogen evolution reaction[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2023, 52(5): 153–159.
- [7] 张伟, 罗海南, 张宝营, 等. 二氧化钛光催化剂改性及制氢的研究进展[J]. 化工技术与开发, 2022, 51(8): 44–51.

- ZHANG Wei, LUO Hainan, ZHANG Baoying, et al. Research Progress of Modification of Titanium Dioxide Photocatalyst and Hydrogen Production[J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2022, 51(8): 44-51.
- [8] 王有杰, 赵显一. 金属掺杂改性 TiO<sub>2</sub> 光催化的研究[J]. 当代化工, 2023, 52(10): 2275-2279.
- WANG Youjie, ZHAO Xianyi. Metal-doped Modified TiO<sub>2</sub> Photocatalysis[J]. Contemporary Chemical Industry, 2023, 52(10): 2275-2279.
- [9] DI Yanwei, LIU Lu, MA Hongchao, et al. Bi doping into Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NWs (nanowires) for improved photoelectrochemical decolorization of dyeing wastewater (reactive brilliant blue KN-R)[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2020, 31(0957-4522): 9504-9613.
- [10] KUDO Akihiko, MISEKI Yugo. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting[J]. Chemical Society Reviews, 2009, 38(0306-0012): 253-278.
- [11] WANG Zongpeng, LIN Zhiping, SHEN Shijie, et al. Advances in designing heterojunction photocatalytic materials[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2021, 42(0253-9837): 710-730.
- [12] LOW Jiangxiang, YU Jianguo, JARONIEC Mietek, et al. Heterojunction photocatalysts[J]. Advanced Materials, 2017, 29(20): 1601694-1601694.
- [13] PAUŠOVÁ Šárka, MAITHEYA Riva, MICHAL Baudys, et al. Composite materials based on active carbon/TiO<sub>2</sub> for photocatalytic water purification[J]. Catalysis Today, 2019, 328(0): 178-182.
- [14] JALIL Aishah Abd, ISMAIL Khudzir, ISHAK Mohd Azlan Mohd, et al. Formation of an amorphous carbon nitride/titania composite for photocatalytic degradation of RR4 dye[J]. Journal of water process engineering, 2020; 35: 101209-101209.
- [15] 姬文慧, 毛晓宁, 王志鸽, 等. 纳米二氧化钛光催化剂的制备及其表面改性的研究进展[J]. 河南化工, 2020, 37(9): 5-8.
- JI Wenhui, MAO Xiaoning, WANG Zhige, et al. Research progress of preparation and surface modification of nano-meter titanium dioxide photocatalyst[J]. Henan Chemical Industry, 2020, 37(9): 5-8.
- [16] 马沼雁, 季琳, 王俊斐, 等. TiO<sub>2</sub>-ZnO 复合光催化剂制备与改性研究进展[J]. 环境化学, 2024, 43(8): 1-15.
- MA Zhaoyan, JI Lin, WANG Junfei, et al. Advances in synthesis and modification of TiO<sub>2</sub>-ZnO composite photocatalysts[J]. Environmental Chemistry, 2024, 43(8): 1-15.
- [17] 李佳艺, 何银宁, 陈怡, 等. 钛酸铁催化臭氧氧化降解水中莠去津[J]. 环境科学学报, 2024, 44(5): 102-111.
- LI Jiayi, HE Yingning, CHEN Yi, et al. Catalytic ozonation for atrazine degradation by Ilmenite FeTiO<sub>3</sub> [J]. Journal of Environmental Sciences, 2024, 44(5): 102-111.
- [18] 王小艳, 杨玲, 田书宁, 等. 水热法制备掺杂钛酸铈及其光催化降解染料废水研究[J]. 绿色科技, 2023, 25(8): 178-181.
- WANG Xiaoyan, YANG Ling, TIAN Shuning, et al. Preparation of Doped Strontium Titanate by Hydrothermal Method and Its Photocatalytic Degradation of Dye Wastewater[J]. Journal of Green Science and Technology, 2023, 25(8): 178-181.
- [19] 郭粟村, 烟征, 可欣. 钛酸盐负载 Ag 型光催化剂降解罗丹明 B[J]. 生态学杂志, 2023, 42(7): 1749-1754.
- GUO Licun, YAN Zhen, KE Xin. Photocatalytic degradation of rhodamine B by titanate loaded Ag [J]. Chinese Journal of Ecology, 2023, 42(7): 1749-1754.
- [20] 魏家豪. 铁掺杂钛酸钴催化活化过一硫酸盐降解有机污染物的研究[D]. 天津大学, 2021.
- WEI Jiahao. Study on catalytic activation of peroxymonosulfate for organic pollutants degradation by iron doped cobalt titanate [D]. Tianjin University, 2021.
- [21] 王锋. K<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 光催化剂的制备、改性及光催化性能研究[D]. 湘潭大学, 2017.
- WANG Feng. Preparation and modification of tetratitanate for efficient photocatalysis[D]. Xiangtan University, 2017.
- [22] 荆倩, 曹晗, 刘方园, 等. 铁离子掺杂 TiO<sub>2</sub> 的制备及其光催化性能[J]. 材料研究学报, 2022, 36(11): 862-870.
- JING Qian, CAO Han, LIU Fangyuan, et al. Preparation and photocatalytic properties of iron-doped titanium dioxide nanomaterials[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2022, 36(11): 862-870.
- [23] 任小赛. 铁掺杂二氧化钛光催化剂的性能探讨[J]. 江西化工, 2021, 37(3): 40-42.
- REN Xiaosai. Study on the performance of Fe Doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst[J]. Jiangxi Chemical Industry, 2021, 37(3): 40-42.
- [24] 王松, 徐立新, 郭庆, 等. 纳米 Fe-TiO<sub>2</sub> 可见光下光催化降解罗丹明 B[J]. 功能材料, 2023, 54(4): 4150-4156.
- WANG Song, XU Lixin, GUO Qing, et al. Photocatalytic degradation of rhodamine B by nano Fe-TiO<sub>2</sub> under visible light [J]. Journal of Functional Materials, 2023, 54(4): 4150-4156.
- [25] Qi-Hui W, Andreas T, Wolfram J, et al. Photoelectron spectroscopy study of oxygen vacancy on vanadium oxides surface [J]. Applied Surface Science, 2004, 236(1-4): 473-478.
- [26] 李晨曦. 功能化铁基复合材料的制备及其光催化去除 Cr(VI) 和有机物的性能研究[D]. 东华理工大学, 2024.
- LI Chenxi. Preparation and removal of Cr(VI) and organic compounds by functionalized composite photocatalytic materials containing[D]. East China University of Technology, 2024.
- [27] TANG Dandan, ZHANG Gaoke. Ultrasonic-assistant fabrication of cocoon-like Ag/AgFeO<sub>2</sub> nanocatalyst with excellent plasmon enhanced visible-light photocatalytic activity [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2017, 37(0): 208-215.
- [28] GUO Jiayin, JIANG Longbo, LIANG Jie, et al. Photocatalytic degradation of tetracycline antibiotics using delafossite silver

- ferrite-based Z-scheme photocatalyst: Pathways and mechanism insight [J]. *Chemosphere*, 2021, 270: 128651 – 128651.
- [29] HOANG Huy N, TRAN Thi Kim Chi, UNG Thi Dieu Thuy, et al. Controllable fabrication of photocatalytic TiO<sub>2</sub> brookite thin film by 3D-printing approach for dyes decomposition[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2021, 43: 102319 – 102319.
- [30] 王涛, 张恒阳. TiO<sub>2</sub>/Fe/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 复合光催化剂降解 RhB[J]. *兰州交通大学学报*, 2024, 43(1): 134 – 139.
- WANG Tao, ZHANG Hengyang. TiO<sub>2</sub>/Fe/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> Composite Photocatalyst for the Degradation of RhB[J]. *Journal of Lanzhou Jiaotong University*, 2024, 43(1): 134 – 139.
- [31] LI Xiazhang, HE Chengli, ZUO Shixiang, et al. Photocatalytic nitrogen fixation over fluoride/attapulgite nanocomposite: Effect of upconversion and fluorine vacancy[J]. *Solar Energy*, 2019, 191: 251 – 262.
- [32] LIU Xuanxuan, XU Lei, HUANG Yanlin, et al. Preparation and photochemical properties of ferrotitanate NaFeTi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> nanoparticles [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017, 76: 126 – 131.
- [33] ZHANG Benyin, XU Hao, WANG Mingming, et al. Bismuth (III)-based metal-organic framework for tetracycline removal via adsorption and visible light catalysis processes [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(5): 108469 – 108469.

## In-situ synthesis and photocatalytic properties of ilmenite-based potassium titanate composites

PENG Wenjing<sup>1</sup>, WU Enhui<sup>1,2,3,4</sup>, LI Jun<sup>1,2,3,4</sup>, LI Xiang<sup>1</sup>, MA Lan<sup>1,2</sup>, HOU Jing<sup>1,2,3</sup>, XU Zhong<sup>1,3</sup>, LI Hong<sup>1</sup>, ZHANG Yuan<sup>1,2</sup>, LIU Peng<sup>1,2</sup>

(1. College of Vanadium and Titanium, Panzhihua University, Panzhihua 617000, China;

2. Vanadium and Ti-tanium Resource Comprehensive Utilization Key Laboratory of Sichuan Province, Panzhihua 617000, China;

3. Sichuan Provincial Engineering Laboratory of Solar Technology Integration, Panzhihua 617000, China;

4. State Key Testing Laboratory of Vanadium & Titanium, Panzhihua 617000, China)

**Abstract:** In this paper, titanium concentrate and anhydrous potassium carbonate were used as raw materials to synthesize potassium ferrite composites in situ by oxidation roasting process. The roasted products prepared at different roasting temperatures were characterized and their photocatalytic degradation performance was evaluated. The phase composition, valence state, spectral absorption and microscopic morphology of the roasted products were characterized by XRD, XPS, UV-Vis and SEM. The results show that the calcined product after oxidation roasting is mainly composed of potassium ferrite, potassium titanate and potassium titanium ferrite. Potassium ferrite and potassium titanate are unevenly attached to the surface of potassium titanium ferrite crystal; iron and titanium exist in the form of Fe<sup>3+</sup> and Ti<sup>4+</sup>, respectively; When the calcination temperature is 750 °C, 850 °C and 950 °C, the band gaps of the synthesized potassium titanate composites are 1.25 eV, 1.15 eV and 1.45 eV, respectively; photocatalytic performance test results show that with the increase of calcination temperature, the photocatalytic degradation performance of calcined products for methylene blue first increases and then decreases, and the potassium titanoferrite composites at 850 °C reach the optimum, up to 98.3%; when methyl orange is used as a pollutant, the degradation effect of calcined products is better with the increase of calcination temperature, and the degradation rate can reach 56.6% at 1 000 °C.

**Key words:** titanium concentrate; potassium titanium ferrite; in-situ oxidation; ilmenite-based potassium titanate ferrite composite material; photocatalytic degradation