

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2014.11.017

磁载纳米 TiO_2 复合光催化材料的研究进展^{*}

杨 静^{1,2} 崔世海¹ 陈慧慧¹ 闵丹丹¹ 练鸿振^{2**}

(1. 江苏省生物功能材料协同创新中心, 南京师范大学化学与材料科学学院, 南京, 210023;
2. 生命分析化学国家重点实验室, 南京大学化学化工学院和现代分析中心, 南京, 210093)

摘 要 磁载纳米 TiO_2 复合光催化剂是一种无污染, 制备成本低, 催化活性高, 在外加磁场下可迅速分离回收和重复使用的光催化材料, 在废水的光催化降解中有着诱人的应用前景. 本文综述了不同类型磁载纳米 TiO_2 复合光催化材料的制备方法和光催化性能, 总结了其在染料、农药、芳香烃及其衍生物、有害无机离子和有毒气体等各种环境污染物处理中的应用, 并展望了磁载纳米 TiO_2 复合光催化剂的发展方向.

关键词 磁分离, 纳米二氧化钛, 光催化降解, 环境污染物.

Research progress on magnetic TiO_2 composite Nano-photocatalysts

YANG Jing^{1,2} CUI Shihai¹ CHEN Huihui¹ MIN Dandan¹ LIAN Hongzhen^{2**}

(1. Jiangsu Collaborative Innovation Center of Biomedical Functional Materials, College of Chemistry and Materials Science, Nanjing Normal University, Nanjing, 210023, China; 2. State Key Laboratory of Analytical Chemistry for Life Science, School of Chemistry & Chemical Engineering and Center of Materials Analysis, Nanjing University, Nanjing, 210093, China)

Abstract: Magnetic TiO_2 composite nanophotocatalyst is a type of important photocatalytic material, which not only has the merits of environmental friendliness, low-cost and high photocatalytic activity, but also can be separated by magnet and reused rapidly. It has wide and promising application prospect in the degradation of waste water contaminants. In this review, the preparation and photocatalytic performance of the magnetic TiO_2 composite nanomaterials are summarized, and the application of these nanophotocatalysts in the treatment of waste waters contaminated by dyes, pesticides, aromatic hydrocarbons and their derivatives, harmful inorganic ions, and poisonous gases is also summarized. Finally, the direction of future development of magnetic and composite TiO_2 nanoparticles is proposed.

Keywords: magnetic separation, nano titanium dioxide, photocatalytic degradation, environmental pollutant.

1972 年, Fujishima 等^[1] 利用 TiO_2 为光催化剂分解水产生了氢气, 这一发现引起了人们对半导体材料 TiO_2 用作光催化剂的极大关注. 20 世纪 90 年代, 随着纳米科技的兴起以及研究手段的日趋成熟, TiO_2 纳米材料以其降解无选择性、常温常压可用、无毒性、化学稳定性好和可利用太阳能等优点在有机污染物的降解中得到了非常广泛的应用. 大量研究表明, 纳米 TiO_2 的粒径小, 比表面积大, 比常规 TiO_2 颗粒具有更高的光催化活性^[2-5].

然而, 纳米 TiO_2 也受到活性组分流失较大, 且难以回收、不利于重复利用的困扰. 磁分离技术是一门新兴的绿色环境保护技术, 目前在废水处理领域中的应用非常广泛. 大量研究者采用不同的磁性材料作

2014 年 1 月 28 日收稿

^{*} 国家重点基础研究发展计划(973 计划)(2009CB421601, 2011CB911003); 国家自然科学基金(21275069, 21177061); 江苏高校优势学科建设工程资助.

^{**} 通讯联系人; Tel: 025-83686075; E-mail: hzlian@nju.edu.cn

为光催化剂的载体,制备了磁性悬浮负载型的复合光催化剂,又称为磁载光催化剂.它集光催化和磁分离的特点于一身,既具有良好的光催化性能,又对外加磁场有良好的响应.废水处理之后,在外加磁场的作用下,可以方便地将磁载光催化剂从反应系统中分离出来,实现催化剂的定量回收和重复使用,操作简单,成本低廉,无污染,而且催化效果好,因而成为研究者关注的新型催化剂.

1 磁载体的选择

1.1 光催化剂直接包覆磁载体

1.1.1 铁氧化物为磁载体

磁载体在外加磁场作用下是否具有超顺磁性,能否利用外加磁场有效分离是磁载光催化剂能否成功分离回收的关键.铁氧化物,如 Fe_3O_4 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$,因其磁性强、合成方便,常被用作磁载光催化剂的磁载体.宋海南等^[6]以磁性纳米 Fe_3O_4 为基体,以钛酸四丁酯为前驱体,通过共沉淀法在 Fe_3O_4 表面包覆一层 TiO_2 ,制得 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 磁性光催化材料;刘惠涛等^[7]利用溶胶-凝胶法和超声波技术,以纳米 Fe_3O_4 粒子为载体,通过焙烧制备了 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 磁分离催化剂.Xuan 等^[8]以聚苯乙烯丙烯酸(PSA)为模板分子利用模板法制备了可磁分离、可控结构的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 空心球.由此可见,铁氧化物是优良的磁载体.

1.1.2 铁酸盐类为磁载体

Fe_3O_4 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 作为磁载体具有较高的磁性,但热稳定性较差.有研究者采用铁酸盐类为磁载体,如 NiFe_2O_4 、 CoFe_2O_4 和 ZnFe_2O_4 .Yan 等^[9]分步合成了 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-NiFe}_2\text{O}_4$,并研究了其对甲基橙的光催化降解动力学过程.Mourão 等^[10]利用先驱体法合成了 $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 复合物,该材料既具有磁分离能力,又比 TiO_2 具有更大的表面积.左显维等^[11]以磁性 CoFe_2O_4 为核,采用改进的溶胶-凝胶法制备了磁性 $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 纳米复合光催化材料,利用振动样品磁强计(VSM)对其磁性能进行了研究.结果表明,该法所得的纳米复合光催化材料的饱和磁化强度虽稍弱于纯纳米材料,但其矫顽力要优于 CoFe_2O_4 .Yuan 等^[12]通过胶体化学合成方法制备了 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 纳米复合材料,该材料表现出比 TiO_2 更有效的光催化和光降解能力.

1.2 磁载体与光催化剂之间引入隔离层

Beydoun 和 Amal^[13]指出, TiO_2 虽可直接负载在磁性载体上,但是该复合材料不稳定,铁氧化物层在光照作用下会产生光溶解效应,导致光催化剂活性降低,在磁性氧化物和 TiO_2 之间引入隔离层可以较好地解决这一问题.Yu 课题组^[14]制备了多孔 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ 复合微球,有效地降解了罗丹明 B,并探讨了其降解机理,指出硅氧层不仅保护了 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁核,也有利于吸附有机物分子,使其在 TiO_2 表面达到最大程度的光催化分解.Yuan 等^[15]先用溶胶-凝胶法合成 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$,后用模板法合成了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{meso-TiO}_2$,并用于对罗丹明 B 的降解,该材料表现出比 TiO_2 更优的催化性能.王拯和张凤宝^[16]采用共沉淀结合固体粒子混合法,在 TiO_2 中引入三氧化二铝包埋磁性核,合成了 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$,可以有效地用于染料废水的降解.有研究者在 TiO_2 和铁酸盐类材料中加入惰性氧化层,如 Li 等^[17]利用反相微乳液法结合溶剂热法合成了 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 纳米颗粒,分析表明 TiO_2 可以均匀地包裹在 $\text{SiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 表面,比 TiO_2 和 $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 有更大的比表面积和更好的催化活性.碳材料也可以紧密地包裹在 Fe_3O_4 表面.最近,本课题组^[18]以 FeCl_3 为铁源,葡萄糖为碳源,钛酸四丁酯为钛源,采用水热法制备了磁载光催化剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{TiO}_2$,研究了该催化剂对三氯苯酚的降解性能,探讨了其重复使用的可能性,并用荧光光谱法推测了可能的反应机理.结果表明,该材料结合了光催化与可再生的优点,且稳定性好,磁性强. $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{TiO}_2$ 在 18 W 紫外灯下,50 min 内可将三氯苯酚降解 97.9% 以上,6 次循环使用后降解率仍保持在 95.1%,降解过程中有羟基自由基生成.

研究表明, SiO_2 、碳和 Al_2O_3 等材料常用作隔离层,既起到保护磁载体的作用,又利于吸附目标物,在磁载纳米 TiO_2 复合光催化材料中被广泛应用.

2 磁载纳米 TiO_2 光催化剂的性能研究

2.1 磁性

众所周知,磁载体 Fe_3O_4 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 CoFe_2O_4 、 MnFe_2O_4 、 NiFe_2O_4 和 ZnFe_2O_4 等自身具有良好的磁响

应,当表面包覆其他材料形成复合材料时,其磁性会比磁载体有所降低.Liu 等^[19]合成了 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性微球,由材料的磁滞回线可知, Fe_3O_4 、6% $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ 和 50% $\text{TiO}_2/6\%\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的饱和磁化强度最大值分别为 $83.0 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $60.5 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $48.6 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$,说明 TiO_2 和 SiO_2 包覆层会降低材料的磁性.但所有材料的磁化曲线和去磁曲线几乎重合,没有磁滞现象,剩磁和矫顽力为零,说明这些材料具有超顺磁性,即当外加磁场强度降到零时,合成材料的剩磁也几乎降到零,提示可通过磁分离达到回收使用的目的.张秀玲等^[20]合成了 $\text{TiO}_2\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ 磁性复合材料,由其磁性能曲线可以看出,在磁化过程中, $\text{TiO}_2\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ 复合光催化剂基本没有磁滞现象,矫顽力和剩磁几乎可以忽略,说明制备的光催化剂具有超顺磁性,因此,无外加磁场时,催化剂可分散在反应体系中,有外加磁场时,催化剂又可方便地被回收.由此可见,尽管复合光催化材料的磁性弱于磁载体,但仍然具有强磁性,可被磁铁分离,这一特性使磁载纳米 TiO_2 复合光催化材料可以方便地回收使用.

2.2 光催化性能

磁核的引入是否会影响光催化剂的催化效率?针对这个问题,研究者进行了大量的机理研究和分析,提出了各自的观点.有学者认为某些磁核的加入会降低光催化效率,例如,Xu 等^[21]认为 $\text{TiO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 纳米复合材料中, NiFe_2O_4 的含量越多,催化活性越弱,这可能由于 NiFe_2O_4 的禁带宽度为 2.19 eV,而锐钛矿 TiO_2 的禁带宽度为 3.2 eV,更低的导带和更高的价带可能刺激光生电子和空穴转移到 NiFe_2O_4 纳米颗粒上^[22-23],使其成为光生电子和空穴的复合中心,从而降低活性.但更多的研究则认为磁核的加入会提高光催化效率,Li 等^[24]比较了在 300 W 汞灯辐照下催化剂 $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 和 $\text{TiO}_2(\text{P}25)$ 对亚甲蓝的降解反应,结果表明,反应 1 h 内, $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 催化降解速率弱于 TiO_2 ,反应 5 h 后,降解速率与 TiO_2 类似,说明 CoFe_2O_4 可以加快降解速率.栾江月等^[25]发现 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 的催化效率略高于 TiO_2 ,可能是由于 Fe^{3+} 是过渡金属离子,易取代晶格位置上的 Ti^{4+} 或者进入晶格间隙,成为电子的有效受体,减少了光生电子和空穴的复合,延长了光生电子-空穴对的寿命,使光催化活性提高.Wang 等^[26]则认为粗糙多孔的表面使得 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 有更高的催化活性,以 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 作为光催化剂降解乙酸,经 100 W 紫外光(高压汞灯,波长为 365 nm)辐照 2 h 后,比 TiO_2 作为光催化剂产生了更多的 CO_2 .

磁核和 TiO_2 占复合光催化材料的比例不同也会影响光催化的效果.Jing 等^[27]合成了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 用于对喹啉的降解,当 $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{TiO}_2$ 摩尔比 = 1:1 时,紫外光照 2 h 后,喹啉降解了 73.45%,比商业 P25 的降解率(79.58%)还低,随着 $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{TiO}_2$ 摩尔比降低,降解率也逐渐提高.当 $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{TiO}_2 = 1:10$ 时,降解率为 80.32%,当 $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{TiO}_2 = 1:70$ 时,降解率提高到 89.88%.Yuan 等^[12]认为 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 降解苯酚的最佳锌铁摩尔比为 $\text{Zn}:\text{Ti} = 0.05$.侯林瑞等^[28]制备了 $\text{Ag-TiO}_2/\text{ZnO}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 复合磁载光催化剂,研究了 ZnO 的存在和不同 Ag 含量对复合光催化剂催化活性的影响及催化剂回收再利用的可行性.结果表明,0.5% (质量分数) $\text{Ag-TiO}_2/\text{ZnO}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (其中 $\text{TiO}_2:\text{ZnO}:\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 = 14:3:3$, $M/M/M$) 的复合光催化剂具有最高的光催化活性,在 3 次循环使用后仍能保持较好的光催化性能.

酸碱性也会影响光催化剂的催化效率.Wang 等^[29]发现,在酸性条件下 ($\text{pH} = 3$), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ 对染料分子的光催化效率明显高于中性 ($\text{pH} = 7$) 和碱性 ($\text{pH} = 12$).这是因为,在酸性条件下, TiO_2 表面带正电荷,可以吸附更多的带负电荷的染料分子而使其降解.

复合掺杂不但可以提高 TiO_2 对紫外光的吸光度,而且可以使 TiO_2 吸收光谱发生“红移”,提高对可见光的利用率,这对于开发日光型光催化剂十分有利.张秀玲等^[20]制备的 $\text{TiO}_2\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ 复合光催化剂在紫外光区域的吸收强度得到提高,并且吸收带发生了明显的红移,这可能是由于 Fe^{3+} 掺杂使 TiO_2 的价带位置向上移动,导带位置不变,从而使 TiO_2 禁带宽度变窄;另一方面, Co^{2+} 和 Ti^{4+} 的 6 配位离子半径比较接近,容易取代晶格位置上的 Ti^{4+} 而形成 CoTiO_3 或者进入晶格间隙,从而在晶格中产生了晶体缺陷.由于杂质能级或缺陷能级的出现,降低了带隙能,增强了对可见光的吸收.此外, $\text{TiO}_2\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ 复合光催化剂的可见光吸收性能是由于磁性部分 CoFe_2O_4 在可见光区表现出的吸收所致.

总有机碳 (TOC) 常作为有机污染物的矿化指标,也反映了材料的光催化性能.在磁载光催化剂的研究中,大量文献都重在探讨材料的合成、磁性、降解性能和重复使用性等,对污染物可否矿化的研究较少,Song 等^[30]将掺杂碘的 TiO_2 组装在二氧化硅包裹的 Fe_3O_4 材料上,制得 $\text{I-TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米复合材料并用于对苯酚的降解,当 I/Ti 的摩尔比为 10% 时,TOC 的去除率为 41.2%;Rey 等^[31]先合成了活性

炭包裹的 Fe₃O₄,再将其分散在 TiO₂纳米材料中,制得磁载光催化剂 TiFeC,其在光催化臭氧氧化作用下对药物美托洛尔的最高矿化率达 90%。

3 磁载纳米 TiO₂光催化剂在环境污染物处理中的应用

磁载纳米 TiO₂光催化剂能够降解多种类型的污染物,因而在废水和废气处理中有着广泛的应用,如染料、农药、芳香烃及其衍生物、有害无机离子、癌细胞和有毒气体等。

3.1 染料

染料是水体中的重要污染物之一,即使在水体中的浓度很低,也会对环境 and 人体健康带来不可挽回的危害。Yan 等^[9]将 TiO₂-SiO₂-NiFe₂O₄用于对甲基橙的降解,实验证明,该降解过程为零级反应,符合 Langmuir-Hinshelwood 吸附模型,反应速率为 0.035 mg·L⁻¹·min⁻¹。王拯等^[16]将磁载光催化剂 TiO₂/Al₂O₃/Fe₂O₃用于对模型污染物直接耐酸大红(4BS)的脱色氧化,并采用响应面方法建立了优化磁载光催化剂影响参数模型,得到最佳的初始 pH 值为 5.45,光强为 19.49×10⁻² mW·cm⁻²,光催化剂浓度为 0.86 mg·L⁻¹。Liu 等^[19]用溶胶-凝胶法合成了核壳结构的 TiO₂/SiO₂@Fe₃O₄纳米微球,研究发现,50% TiO₂/6%SiO₂@Fe₃O₄在紫外光照下对罗丹明 B 的降解率达 98.1%,反应速率常数为 0.05288 min⁻¹,8 次循环使用后仍具有较高的催化活性。Gong 等^[24]将 TiO₂/CoFe₂O₄用于亚甲蓝的降解,300 W 汞灯 5 h 降解率为 95.87%。栾江月等^[25]比较了 Fe₃O₄-TiO₂和 TiO₂对亚甲基蓝的降解,测试了磁性光催化剂的光催化性能,以 Fe₃O₄-TiO₂为光催化剂,光照 90 min 后,亚甲基蓝的脱色率可达到 96.6%,在外加磁场作用下,磁性光催化剂的平均回收率为 85.6%,相同条件下 TiO₂对亚甲基蓝的脱色率为 93.6%,离心作用下, TiO₂平均回收率为 62.7%,实验表明 Fe₃O₄-TiO₂磁性光催化剂在保证高催化活性的前提下实现了高效回收。

3.2 农药

农药在预防、消灭有害病虫和调节植物生长外,也给环境带来了安全隐患,如何减少和消除农药对环境的污染也成为研究者关心的课题之一。Xu 等^[32]研究了在太阳光照下 Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂对土壤中草甘膦的降解,考察了土壤湿度、土壤层厚度、催化剂投入量和光照强度对降解的影响。Mourão 等^[10]考察了 TiO₂/CoFe₂O₄对除草剂莠去津和罗丹明 B 的降解区别,对于莠去津的降解,光催化剂的表面电荷其决定作用,而对于罗丹明 B 的降解, TiO₂的量则起决定因素。Liu 等^[33]将 Fe₃O₄、TiO₂和石墨烯组装在一起,太阳光下对典型除草剂 2,4-二氯苯氧基乙酸(2,4-D)的降解去除率几乎达 100%,催化剂 8 次重复使用后,对 2,4-D 的去除率仍达到 97.7%。

3.3 芳香烃及其衍生物

芳香烃及其衍生物是典型的有机污染物,达到一定浓度时会对大气、土壤、动植物和人类等产生危害,有的具有致畸、致突变、致癌作用和生物累积性,因此对这类化合物的降解重要的研究工作之一。宋海南等^[6]用 Fe₃O₄/TiO₂光催化材料对工业上难处理的酚类废水进行处理,结果表明,催化剂的光催化降解活性和磁分离回收性能均较好,光照时间为 1.5 h, Fe₃O₄/TiO₂可使 4-硝基苯酚的降解率达 98.6%,重复利用 6 次后,催化效率仍能达到 86.3%。Yuan 等^[12]合成了 ZnFe₂O₄/TiO₂用于对苯酚的催化降解,苯酚在太阳光照射下降解 3 h 后降解率达 95%。Song 等^[30]合成的 I-TiO₂/SiO₂/Fe₃O₄纳米复合材料对苯酚的降解率为 73.5%。袁进等^[34]合成了介孔磁性光催化剂用于硝基苯的催化降解,考察了催化剂的活性和稳定性,还分析了硝基苯的降解路径。

3.4 砷

磁载光催化剂还可用于对含无机有毒离子的废水的处理。Yu 等^[35]研究了 γ-Fe₂O₃-TiO₂对水中砷(Ⅲ)的去除,指出此光催化材料在紫外光照下可通过溶解氧将砷(Ⅲ)氧化成砷(Ⅴ),并吸附砷(Ⅴ)。

3.5 有毒气体

少数研究者对有毒气体的降解消除进行了研究,Shchukin 等^[36]合成了 Zn_{0.35}Ni_{0.65}Fe₂O₄/SiO₂/TiO₂用于将有毒气体 SO₂氧化为硫酸根离子;Spivey 等则^[37]制备了 Fe₃O₄@Au/TiO₂纳米材料用于对 CO 的氧化消除。

4 展望

磁载 TiO_2 复合光催化材料的研究虽处于起步阶段,但已引起越来越多的关注.目前的研究大多集中在复合材料的构建和包覆、磁性和光催化活性的探究,为了使磁载 TiO_2 光催化剂在污染物降解和消除方面发挥更大的作用,笔者认为需要深入开展以下的工作:

(1) 合成环境友好、磁性强、成本低廉的磁载体,探索其与光催化材料的复合方法,尽管直接包覆磁载 TiO_2 光催化剂在污染物处理方面有一定的应用,但为了提高材料的稳定性、重复使用性和催化效率,常常在磁载体和 TiO_2 之间加入隔离层,因此,进一步研究不同磁载体、隔离层和 TiO_2 包覆层的作用机理,厘清材料的磁性、稳定性与催化效果之间的关系与矛盾,寻找最佳掺杂比例,增强材料的催化降解效果是研究者应着力解决的问题.

(2) 目前以磁载光催化剂对废水中污染物的降解研究居多,对固体和气体污染物的降解研究较少,因此可进一步拓宽其降解对象的范围,如在土壤污染物、固液混合污染物或有害气体的应用;在废水处理中,常见有机污染物的降解研究较多,持久性有机污染物的降解研究较少.

(3) 磁载光催化 TiO_2 催化剂为纳米材料,对污染物尤其是有机污染物不仅有降解作用也有吸附作用,在后续研究工作中还应该通过 TOC 数据,弄清污染物的矿化率.

(4) 进一步明确磁载纳米 TiO_2 复合光催化材料在污染物降解中的光催化机理,研究其动力学过程,降解速率、中间产物、降解机理等,为开发高效催化剂提供理论指导.

(5) 纳米材料已开始被认为是一类新型的潜在污染物,释放到环境中的人造纳米材料可通过各种机理(主要是生物渗透)对微生物和高等生物产生毒性风险从而影响它的应用^[38].虽然相对于普通纳米材料而言,磁性纳米材料具有特殊的性质,即它可以被磁铁回收重复使用,但生产过程中的跑冒滴漏和使用过程中的回收不完全是难以避免的^[25].对于磁载纳米 TiO_2 复合光催化材料,除了普遍关注的毒性效应外,要特别关注其在太阳光的照射下于自然水体中对生物体产生光致毒性效应.在大规模推广使用之前,还需对其光致毒机理进行深入研究.

磁载光催化剂的研究还仅限于实验室的研究与尝试,实际应用的案例报道较少.因此,充分发挥磁载光催化剂的优势,开发其在环境污染治理中的有效、安全应用,是一个长远而又艰巨的挑战.

参 考 文 献

- [1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238: 37-38
- [2] Rengaraj S, Li X. Enhanced photocatalytic activity of TiO_2 by doping with Ag for degradation of 2,4,6-trichlorophenol in aqueous suspension[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2006, 243: 60-67
- [3] Vijayan P, Mahendiran C, Suresh C, et al. Photocatalytic activity of iron doped nanocrystalline titania for the oxidative degradation of 2,4,6-trichlorophenol[J]. *Catal Today*, 2009, 141: 220-224
- [4] Wang Y, Zhang Y, Zhao G, et al. Design of a novel $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ /carbon aerogel electrode and its efficient electrosorption-assisted visible light photocatalytic degradation of 2,4,6-trichlorophenol[J]. *Appl Mater Interfaces*, 2012, 4: 3965-3972
- [5] 李向清, 康诗钊, 唐韵秋, 等. 碳掺杂的二氧化钛纳米管的制备及其可见光催化性能[J]. *应用化学*, 2013, 30(2): 178-184
- [6] 宋海南, 李国喜, 周建庆, 等. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 磁性催化剂的制备及在污水治理中的应用[J]. *分子催化*, 2011, 25(6): 557-562
- [7] 刘惠涛, 高原. $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁分离光催化剂的制备及其催化性能研究[J]. *兰州大学学报: 自然科学版*, 2003, 39(6): 49-53
- [8] Xuan S, Jiang W, Gong X, et al. Magnetically separable $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ hollow spheres: Fabrication and photocatalytic activity[J]. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 553-558
- [9] Yan L, Cheng Y, Yuan S, et al. Photocatalytic degradation kinetics of methyl orange in $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-NiFe}_2\text{O}_4$ aqueous suspensions[J]. *Res Chem Intermed*, 2013, 39: 1673-1684
- [10] Mourão H A J L, Malagutti A R, Ribeiro C. Synthesis of TiO_2 -coated CoFe_2O_4 photocatalysts applied to the photodegradation of atrazine and phodamine B in water[J]. *Appl Catal A: General*, 2010, 382: 284-292
- [11] 左显维, 费鹏, 胡常林, 等. 磁性 $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 纳米复合光催化材料的制备[J]. *无机化学学报*, 2009, 25(7): 1233-1237
- [12] Yuan Z H, Zhang L D. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ nanocomposite[J]. *J Mater Chem*, 2001, 11: 1265-1268
- [13] Beydoun D, Amal R. Novel photocatalyst: Titania-coated magnetite. Activity and photodissolution[J]. *J Phys Chem B*, 2000, 104: 4387-4396
- [14] 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]. *Appl Catal B*, 2011, 104: 12-20

- [15] Yuan Q, Li N, Geng W, et al. Preparation of magnetically recoverable Fe₃O₄@SiO₂ meso-TiO₂ nanocomposites with enhanced photocatalytic ability[J]. Mater Res Bull, 2012, 47: 2396-2402
- [16] 王拯, 张凤宝. 磁载光催化剂 TiO₂/Al₂O₃/γ-Fe₂O₃ 的制备与降解染料的优化模型[J]. 环境化学, 2008, 27(3): 283-287
- [17] Li H, Zhang Y, Wu Q, et al. Preparation and photocatalytic properties of nanometer-sized magnetic TiO₂/SiO₂/CoFe₂O₄ composites[J]. J Nanosci and Nanotechnol, 2011, 11(11): 10173-10181
- [18] 杨静, 崔世海, 练鸿振. 磁载光催化剂 Fe₃O₄/C/TiO₂ 的制备及对三氯苯酚的降解[J]. 无机化学学报, 2013, 29(10): 2043-2048
- [19] Liu H, Jia Z, Ji S, et al. Synthesis of TiO₂/SiO₂@Fe₃O₄ magnetic microspheres and their properties of photocatalytic degradation dye stuff [J]. Catal Today, 2011, 175: 293-298
- [20] 张秀玲, 孙东峰, 韩一丹, 等. TiO₂-CoFe₂O₄ 磁性复合材料制备及太阳光催化性能[J]. 无机化学学报, 2013, 27(7): 1373-1377
- [21] Xu S H, Tan D D, Bi D-F, et al. Effect of magnetic carrier NiFe₂O₄ nanoparticles on physicochemical and catalytic properties of magnetically separable photocatalyst TiO₂/NiFe₂O₄[J]. Chem Res Chin Univ, 2013, 29(1): 121-125
- [22] Balaji S, Selvan R K, Berchmans L J, et al. Combustion synthesis and characterization of Sn⁴⁺ substituted nanocrystalline NiFe₂O₄[J]. Mater Sci Eng B, 2005, 119: 119-124
- [23] Beydoun D, Amal R, Scott J, et al. Studies on the mineralization and separation efficiencies of a magnetic photocatalyst[J]. Chem Eng Technol, 2001, 24: 745-748
- [24] Li C J, Wang J N, Wang B, et al. A novel magnetically separable TiO₂/CoFe₂O₄ nanofiber with high photocatalytic activity under UV-vis light[J]. Mater Res Bull, 2012, 27: 333-337
- [25] 栾江月, 张秀芳, 董晓丽, 等. Fe₃O₄-TiO₂ 磁性光催化剂的制备与性能[J]. 大连工业大学学报, 2013, 32(1): 51-54
- [26] Wang R, Wang X, Xi X, et al. Preparation and photocatalytic activity of magnetic Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂ composites[J]. Adv Mater Sci Eng, 2012, 2012: 1-8
- [27] Jing J, Li J, Feng J, et al. Photodegradation of quinoline in water over magnetically separable Fe₃O₄/TiO₂ composite photocatalysts[J]. Chem Eng J, 2013, 219: 355-360
- [28] 侯林瑞, 原长洲, 彭秧. 磁载光催化剂 Ag-TiO₂/ZnO/γ-Fe₂O₃ 的制备及其光催化性能[J]. 应用化学, 2006, 23(11): 1278-1281
- [29] Wang Z, Shen L, Zhu S. Synthesis of core-shell Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ microspheres and their application as recyclable photocatalysts[J]. Int J Photoenergy, 2012, 2012: 1-6
- [30] He Z, Hong T, Chen J, et al. A magnetic TiO₂ photocatalyst doped with iodine for organic pollutant degradation[J]. Sep Purif Technol, 2012, 96: 50-57
- [31] Quiñones D H, Rey A, Álvarez P M Enhanced activity and reusability of TiO₂ loaded magnetic activated carbon for solar photocatalytic ozonation[J]. Appl Catal B: Environ, 2014, 144: 96-106
- [32] Xu X, Ji F, Fan Z, et al. Degradation of glyphosate in soil photocatalyzed by Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂ under solar light[J]. Int J Environ Res Pub Health, 2011, 8: 1258-1270
- [33] Tang Y, Zhang G, Liu C, et al. Magnetic TiO₂-graphene composite as a high-performance and recyclable platform for efficient photocatalytic removal of herbicides from water[J]. J Hazard Mater, 2013, 252-253: 115-122
- [34] 袁进, 吕永康, 李裕, 等. 介孔磁性光催化剂的制备及其催化降解硝基苯[J]. 催化学报, 2010, 31(5): 597-603
- [35] Yu L, Peng X J, Ni F, et al. Arsenite removal from aqueous solutions by γ-Fe₂O₃-TiO₂ magnetic nanoparticles through simultaneous photocatalytic oxidation and adsorption[J]. J Hazard Mater, 2013, 246-247: 10-17
- [36] Shchukin D G, Ustinovich E A, Sviridov D V, et al. Titanium and iron oxide-based magnetic photocatalysts for oxidation of organic compounds and sulfur dioxide[J]. High Energy Chem, 2004, 38: 167-173
- [37] Gaur S, Johansson S, Mohammad F, et al. Catalytic activity of titania-supported core-shell Fe₃O₄@Au nano-catalysts for CO oxidation[J]. J Phys Chem C, 2012, 116: 22319-22326
- [38] 陈安伟, 曾光明, 陈桂秋, 等. 金属纳米材料的生物毒性效应研究进展[J]. 环境化学, 2014, 33(4): 568-575