

# 不同磁载体对磁载光催化剂活性影响的研究进展

刘子全,高原,姜付义,张尚洲,李海红,蒋润乾  
(1.烟台大学环境与材料工程学院,山东烟台 264005;  
2.长春理工大学应用技术学院,吉林 长春 130022)

**摘要:**在参考近年来国内外光催化领域研究的基础上,概述了磁载光催化剂的内部结构、磁载光催化材料的研究范围等内容。从不同的磁载体种类对以其为核心制备的复合光催化剂的光催化性能影响不同出发,重点综述了近年来不同磁载体对磁载光催化剂活性影响的研究进展,同时提出了目前磁载光催化剂研究的热点和发展趋势。

**关键词:**磁载体;二氧化钛;光催化剂;隔离层

**中图分类号:**TQ426

**文献标识码:**A

**文章编号:**0253-4320(2008)12-0025-03

## Research progress in effects of magnetic cores on photocatalyst's performance

LIU Zi-quan, GAO Yuan, JIANG Fu-yi, ZHANG Shang-zhou, LI Hai-hong, JIANG Run-qian

(1. School of Environmental and Material Engineering, Yantai University, Yantai 264005, China;

2. School of Applied Techniques, Changchun University of Technology, Changchun 130022, China)

**Abstract:** Based on the findings reported in the present literatures, the inner structure of magnetic photocatalyst and the researching scope of magnetically separable photocatalysts *etc.* are introduced in this paper. Focused on the research progress in the effects of magnetic cores on photocatalyst's photocatalytic activity, every kind of magnetic core has different effect on the performance of composite photocatalyst. Finally, the research hotspot and development trends of magnetic photocatalysts are also discussed.

**Key words:** magnetic core; TiO<sub>2</sub>; photocatalyst; isolated layer

根据光催化剂在废水处理体系中所处的状态,可将其分为悬浮状和固定状 2 种形式。磁载 TiO<sub>2</sub> 光催化剂在水相中分散良好,不仅保持了颗粒状 TiO<sub>2</sub> 的高流动性和较大的有效比表面积,且反应完成后还可借助外加磁场的作用实现快速分离回收。磁载光催化剂是核壳结构,即磁基体作内核,而具有光催化作用的部分作为外部壳层。根据磁载光催化剂的核壳之间是否引入隔离层,它又可分为直接包覆的磁载光催化剂和非直接包覆磁载光催化剂 2 种。直接包覆是指在磁载材料上直接包覆具有光催化作用部分的结构。而非直接包覆则是指在磁基体上首先包覆了隔离层,光催化部分则是包覆在隔离层之上,形成了多层结构。磁载光催化剂的研究主要是两方面:合适的可磁分离的载体材料即磁基体的选择、制备和表征;光催化剂本身的研究(包括制备工艺、表征方法、催化性能、光催化效率、吸收光谱的拓展等的研究)。另外,随着研究工作的深入,光催化剂与载体材料的协同工作的研究也必将引起人们的足够重视<sup>[1]</sup>。

磁载 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的研发对更好地实现 TiO<sub>2</sub> 光催化处理难降解有机物的工业化是一个促进。但不少学者在对磁载光催化剂的光催化活性研究后认为,磁载光催化剂的光催化活性与添加磁载之前相比有所下降<sup>[2-3]</sup>。对此,不少研究者在制备磁载光催化剂时都进行了探索,笔者主要针对不同磁载体对磁载光催化剂的光催化性能影响的研究进展进行了综述。

## 1 不同磁载体对光催化材料性能影响的研究进展

### 1.1 纯 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为磁载核的体系

磁载体是磁载光催化剂能否成功分离回收的关键。由于  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 等铁的氧化物磁性能较好和成本低廉,所以常被用作这类复合光催化剂的磁载体材料。不少研究者通过各种方法尝试在 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 或  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面直接包覆 TiO<sub>2</sub> 光催化剂而得到复合光催化剂 TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 或 TiO<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

Bydoun 等<sup>[3]</sup>用湿化学法制备出了具有可磁分

离特征的复合光催化剂  $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。陈金媛等<sup>[4]</sup>采用溶胶-凝胶法在磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面包覆  $\text{TiO}_2$ , 制备出了纳米  $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  光催化复合材料。孙秀云等<sup>[5]</sup>则通过高速球磨法在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面包覆一层  $\text{TiO}_2$ , 制得磁性光催化剂  $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。

然而纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  很容易被氧化, 一旦被氧化就失去了磁分离的意义, 所以有学者尝试制备了具有超顺磁性的  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。刘惠涛等<sup>[6]</sup>用溶胶-凝胶法和超声波技术, 以纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子为载体, 通过焙烧制备了  $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁分离催化剂。Chen Feng 等<sup>[7]</sup>和 Gao Yuan 等<sup>[8]</sup>也报道了以  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  作为  $\text{TiO}_2$  的载体通过溶胶-凝胶法制备磁载光催化剂的研究。

多数研究一般都采用常规的溶胶-凝胶法使  $\text{TiO}_2$  直接沉积在被包覆磁载核的表面, 这时的包覆层多以无定形态存在, 并不具有光催化活性, 必须通过热处理使其转变为锐钛矿晶型。但研究发现, 当温度超过  $400^\circ\text{C}$  时,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  会迅速地相变为  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。因此, 人们便从 2 条不同的路径来解决这个问题: 一个是研究开发了  $\text{TiO}_2$  纳米晶的低温制备技术。Watson 等<sup>[9]</sup>在  $90^\circ\text{C}$  条件下直接将  $\text{TiO}_2$  纳米晶包覆在磁载体表面上, 制备了  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。另一个是研究制备热稳定性好的非纯  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  为磁载体材料。后者研究较多, 也是下面要讨论的。

### 1.2 以非纯 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为磁核的体系

由于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  等的热稳定性较差, 为此研究者们采用了离子掺杂或与其他氧化物相复合的方法以抑制光催化剂热处理过程中的  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  向  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的晶型转变, 研究制备了成分不同于纯  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  或  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的磁性内核。有的研究是在磁核心本身做文章, 有的则是在磁核心与  $\text{TiO}_2$  光催化壳层之间引入了新的结构组成, 即中间层或称为隔离层。

Rana 等<sup>[10]</sup>采用反胶束法和水解法相结合制备得到了具有磁性核的纳米复合光催化剂颗粒  $\text{TiO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 。Chung 等<sup>[11]</sup>通过多步超声喷射的方法在高温下制备了以  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  为载体的光催化剂。包淑娟等<sup>[12]</sup>采用固相反应法制备磁载体 ( $\text{SiO}_2/\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ )。Fu 等<sup>[13]</sup>以  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  为载体, 制备了  $\text{TiO}_2/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 。王松威等<sup>[14]</sup>以正硅酸乙酯、钛酸四丁酯、硝酸铁等为主要原料, 采用溶胶-凝胶法制备了  $\text{SiO}_2/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  磁载体。另外也有学者研究制备了  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  等磁载体。

### 1.3 磁载体对光催化剂活性的影响及对策

一般说来, 研究制备的磁载光催化剂不仅要在外加磁场作用下很容易分离回收和再生循环使用, 而且还要有较高的光催化活性。不少学者在对磁载光催化剂的光催化活性的研究后都得出了这样的结论, 即磁载光催化剂的光催化活性与添加磁载之前相比都有不同程度的下降。也有文献报道制备的磁载光催化剂的光催化活性比纯的催化剂要高一些。笔者认为可能是比较基准的不同所致, 即可能是采用的照射光波长的不同, 或者采用的纯的光催化剂量的不同, 或者是采用的载体材料存在一定的吸附性, 或者是光催化剂本身是否掺杂等。的确目前还没有真正形成大家公认的比较光催化活性的基准和办法, 不同的研究者多是根据自己课题组的理解和研究思路在进行比较研究, 各研究者选择的体系之间也还无法进行有效的对比。尽管如此, 磁载光催化剂的研究仍然是一项卓有成效的工作。

Beydoun 等<sup>[3]</sup>认为, 由于磁性载体与  $\text{TiO}_2$  直接复合在一起, 两者之间的直接接触对光催化活性产生不利影响。因为  $\text{TiO}_2$  在与磁载材料复合制备的过程中, 为了获得高光敏性能, 需对光催化剂进行热处理, 这样也带来了一些负面影响。例如, 以镍或镍钴合金或磁铁矿作为磁载材料时, 由于它们很容易氧化, 影响了其磁分离性能。而且这些化合物的氧化还原性质以及沉积在外层的  $\text{TiO}_2$  涂层的不连续性, 使磁载部分成为(非平衡状态下)来自壳层的光生空穴和电子的捕捉剂, 使得空穴和电子的复合速率急剧增加。此外, 光溶解反应发生后溶解到液相中的  $\text{Fe}^{2+}$  向  $\text{Fe}^{3+}$  转化的反应与有机物的降解发生竞争, 也在一定程度上降低了催化活性。光溶解产生于热处理过程中扩散到  $\text{TiO}_2$  中的铁离子的溶解和磁核自身溶解, 磁核自身的光溶解也可叫作诱导光溶解, 是由电子反应引起的, 认为它是光溶解现象产生的主要诱因。为消除这种现象, 学者们在磁载光催化剂核壳结构的包覆层和磁核之间加了一个过渡层。用这个中间层对光催化剂的外壳与磁核之间进行隔离, 防止加热过程中过渡金属离子从磁载部分扩散到具有光催化作用的外层, 从而减少了由掺杂引起的空穴-电子的复合。Beydoun 等<sup>[3]</sup>通过在  $\text{TiO}_2$  相和铁氧化物  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  或  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  相之间引入惰性的  $\text{SiO}_2$  隔离层, 制备了新型的复合光催化剂。 $\text{SiO}_2$  隔离层阻止了它们之间的直接“电接触”, 防止了氧化铁相的光溶解。Chen 等<sup>[7]</sup>制备得到了具有可磁分离性能的  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  光催化剂。廖

振华等<sup>[15]</sup>在研究  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  的催化活性后认为,(引入磁核后体系颜色加深)复合粒子进行光催化时反应体系透光性较差,离中心光源较远的催化剂微粒受光照效果不够好,因而光催化效率受到一定影响。

$\text{SiO}_2$  隔离层可避免电子反应、光溶解反应以及磁核的吸光,可阻止热处理过程中磁核被氧化,还可增大  $\text{TiO}_2$  与基体的附着力。Chung 等<sup>[11]</sup>在磁核与  $\text{TiO}_2$  之间沉积隔离层以后,复合粒子的活性得到了极大的增强,且  $\text{TiO}_2$  与  $\text{SiO}_2$ /磁核附着牢固。他们考察了  $\text{TiO}_2$  与  $\text{SiO}_2$  混合物包覆磁核的催化剂的活性,发现较之于  $\text{TiO}_2$ /磁核体系催化效率并没有显著的提高,由此也证明了  $\text{SiO}_2$  中间层起到了钝化磁核光溶解现象的作用;还发现  $\text{SiO}_2$  隔离层可抑制  $\text{TiO}_2$  晶体的增长;此外,沉积  $\text{SiO}_2$  隔离层还可增加催化剂的比表面积,这也是其可使催化剂活性提高的一个重要原因。有的学者也发现,引入隔离层的光催化剂的活性要比先前的好很多<sup>[2,7-8,14-15]</sup>。认为  $\text{SiO}_2$  隔离层的引入由于阻止了  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$  之间的相互穿插渗透反应,从而提高了  $\text{TiO}_2$  的光催化活性。 $\text{SiO}_2$  是一种宽禁带的半导体,它的导带位置比  $\text{TiO}_2$  的导带位置高,它的价带位置比  $\text{TiO}_2$  的价带位置低。 $\text{SiO}_2$  的这种能带结构能够有效地阻止光致电子和空穴转移到  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  等的磁性核心纳米粒子中复合,从而提高了有隔离层的光催化剂的光催化性能<sup>[2-3,7]</sup>。然而,引入隔离层的磁载光催化剂的光催化性能仍然要比 P-25 的光催化性能差,这可能有 2 方面的原因:①在磁核心纳米粒子周围并没有形成非常完整致密的  $\text{SiO}_2$  膜,导致光致电子和空穴在一定程度上还存在复合;②磁载体本身吸收了一定比例的光辐射,导致了  $\text{TiO}_2$  吸收的有效光辐射减少<sup>[2]</sup>。

综上所述,隔离层的作用很大,不可替代。关于隔离层的材料一般选择  $\text{SiO}_2$ ,也有人选择  $\text{Al}_2\text{O}_3$  或  $\text{SnO}_2$  等。

#### 1.4 磁载体材料的选择

磁载光催化剂的制备研究主要是追求其较高的光催化活性和较稳定的磁性以及简化制备工艺条件,以期降低产品和环保生产运行的成本。

纯光催化剂的制备和性能的研究工作和成果要比磁载体材料多得多。关于磁载体的材料的选择部分的相关报道很少。根据诸多研究报道,笔者认为可以用作光催化剂磁载体的材料一般应具备以下

特性:

(1)要有较好的顺磁性。作为磁载材料的磁性是它的基础,但不是所有的磁性材料都适合作光催化剂的载体。用作光催化剂磁载体的材料一般应具有超顺磁性特点。超顺磁性,即当外加磁场强度降到零时,所制备粒子的剩磁也几乎降到零。因此,当赋予悬浆反应体系外加磁场时,能够方便地回收催化剂;当撤去外磁场时,催化剂能够很容易地重新分散在反应体系中,这为复合光催化剂的分离回收和重复使用提供了可能<sup>[2]</sup>。

(2)不能对光催化剂的光催化活性构成较大不利影响。当然,研究者可以通过掺杂或复合等手段对材料加以改性处理,或通过添加惰性隔离层的办法进行改良化处理。

(3)性质稳定、无毒、无害和无污染。这是由环境保护研究工作的基本要求所决定的,也是环境保护研究工作的出发点和最终归宿。

(4)原料易得、制备工艺简单等。原料宜用成本低廉的本地生产的材料,最好是工业废料。刘忠文等<sup>[16]</sup>利用电镀镍、电镀铜、电镀锌及钢板酸洗废液以化学共沉法制成 8~20 nm 的 Ni-Cu-Zn ferrite 磁载体。改进制备工艺是磁载体材料研究和合成工作中永恒的课题,目的是在改进性能的同时尽量降低产品成本。

## 2 结语

(1)由于磁载核本身的体积效应和其对光吸收等方面的作用,磁载  $\text{TiO}_2$  的催化活性一般都有所下降,关键是采取什么类型的材料或工艺如何使其活性不致下降过多而影响其使用。

(2)可用作磁载体的材料一般应具备以下特点:较好的顺磁性、对催化剂活性无明显不利影响、性质稳定、无毒、原料易得、制备工艺简单等。

(3)磁载光催化剂研究应主要解决以下问题:如何制备低密度型的、性能优越的磁载体、隔离层和催化剂,使三者很好地协同工作,以利于催化剂的分散,从而使磁载光催化剂达到分散体系应该具有的理想的光催化效率。

综观国内外的磁载光催化剂方面的报道,不同磁载体种类对磁载光催化剂的光催化性能影响的专门研究还不多,主要散见于磁载光催化剂的制备和表征工作方面。尽管如此,不同磁载体种类对磁载光催化剂的光催化性能影响的研究应该值得期待。

(下转第 29 页)

温度范围内进行双轴拉伸或单轴拉伸,使原来的层状结构变形成为相互交织的缝状结构。此法用的较多,但孔的形状不规则。

对半结晶聚合物进行控制拉伸,能够在聚合物基体中形成微孔。经过一定数量的拉伸过程,结晶区域之间的无定型相由于变形而产生空隙,其几何尺度为 20 ~ 250 nm,微孔尺寸的控制可以通过调整拉伸程度来实现。这种工艺可生产平片或纤维类材料,但对于材料的选择有比较严格的限制,通常只适用于半结晶型聚合物材料,如聚四氟乙烯 (PTFE) 或 PP。而一般结晶高聚物在常压时从溶液和熔融状态下结晶,是由约 10 nm 的分子链堆砌成折叠片晶或者微细的片状晶体。进一步说,结晶高聚物在凝固过程中如果在温度梯度和剪切应力的作用下,在其表面就能形成机械堆砌的片状晶体,这时适当地进行拉伸变形再使之热定型就能得到无数微细孔的薄膜(在 1 ~ 100 nm)<sup>[4]</sup>。

#### 1.4 核径迹微孔法

核径迹微孔法又称径迹蚀刻法。此法常用于制取以聚碳酸酯或聚酯薄膜为基材的微孔材料。首先使其接受荷电粒子的照射形成径迹,通过照射时间来控制孔密度。再将获得的径迹进行侵蚀处理,在酸碱的作用下形成垂直通孔,通过时间和温度的变

化来制取所需的孔径。但由于核分裂碎片的能量有限,限制了材料的最大厚度(几十纳米左右);而且孔隙率较低,因其技术过程较为复杂而使得使用范围较小<sup>[5]</sup>。核孔膜的关键之处在于膜上具有核径迹所形成的微米级微孔。这些微孔的孔径大小均匀,孔形圆整光滑,基本呈圆柱形直通孔。微孔方向呈不规则状,孔密度为几十万个/cm<sup>2</sup>,甚至上百万个/cm<sup>2</sup>。

核孔膜技术可以广泛应用于多种领域,如生物、医学、制药、食品饮料、精细化工、微电子工业等。在商业领域中,核孔膜可用于核径迹防伪技术,这种防伪技术可用于制作证卡、商标、票证等。

## 2 新型致孔技术

进入 20 世纪 90 年代以来,一些新的聚合和加工方法被开发出来制备微孔材料,它们都具有高效、可控、相对环保等多种优点,大大扩展了致孔技术的应用范围。

### 2.1 热致相分离法

前面介绍的是传统制备微孔膜的方法,由于它们对溶剂、材料自身性能的要求,应用范围有很大的局限性。近几年发展了一种制备微孔结构材料的新方法,即热致相分离法(简称 TIPS),采用该方法可以将常温下缺少合适溶剂的高聚物制成多孔材料<sup>[6-7]</sup>。

(上接第 27 页)

### 参考文献

- [1] 刘子全,高原,张尚洲,等. 可磁分离光催化剂的磁载材料的研究进展[J]. 无机盐工业, 2008, 40(5): 9 - 12.
- [2] Xu Shihong, Shangguan Wenfeng, Yuan Jian, *et al.* Preparations and photocatalytic properties of magnetically separable nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> supported on nickel ferrite[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, 71: 177 - 184.
- [3] Beydoun D, Amal R, Gary K, *et al.* Novel photocatalyst: Titania-coated magnetite activity and photodissolution[J]. J Phys Chem B, 2000, 104(18): 4387 - 4396.
- [4] 陈金媛,彭图治. 磁性纳米 TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 光催化复合材料的制备及性能[J]. 化学学报, 2004, 62(20): 2093 - 2097.
- [5] 孙秀云,王连军,王见,等. 磁性光催化剂 TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的制备和表征[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(4): 777 - 780.
- [6] 刘惠涛,高原. TiO<sub>2</sub>/γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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.
- [7] Chen Feng, Xie Yinde, Zhao Jincai, *et al.* Photocatalytic degradation of dyes on a magnetically separated photocatalyst under visible and UV irradiation[J]. Chemosphere, 2001, 44: 1168 - 1189.
- [8] Gao Yuan, Chen Baohua, Li Hulin, *et al.* Preparation and characterization of a magnetically separated photocatalyst and its catalytic properties [J]. Mater Chem Phys, 2003, 80: 348 - 355.
- [9] Watson S, Beydoun D, Amal R. Synthesis of a novel magnetic photocatalyst by direct deposition of nanosized crystals onto a magnetic core[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2002, 148: 303 - 313.
- [10] Rana S, Srivastava R S, Sorensson M M. Synthesis and characterization of nanoparticles with magnetic core and photocatalytic shell: Anatase TiO<sub>2</sub>-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> system[J]. Materials Science and Engineering B, 2005, 119: 144 - 151.
- [11] Chung Y S, Park S B, Kang D. Magnetically separable titania-coated nickel ferrite photocatalyst[J]. Mater Chem Phys, 2004, 86: 375 - 381.
- [12] 包淑娟,张晓明,刘献明. 磁载光催化剂 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Ni<sub>0.5</sub>Fe<sub>2.5</sub>O<sub>4</sub> 的制备及其催化氧化性能[J]. 无机化学学报, 2003, 19(9): 925 - 928.
- [13] Fu Wuyou, Yang Haibin, Li Minghua, *et al.* Preparations and photocatalytic characteristics of core-shell structure nanoparticles[J]. Materials Letters, 2006, 60: 2723 - 2727.
- [14] 王松威,徐盛明,陈松哲,等. TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 磁性光催化剂的制备与表征[J]. 催化学报, 2005, 26(11): 938 - 940.
- [15] 廖振华,陈建军,姚可夫,等. 磁性纳米 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 光催化剂的制备及表征[J]. 无机材料学报, 2004, 19(4): 749 - 754.
- [16] 刘忠文,傅彦培,林正雄. 可磁性分离光催化剂的制作[J]. 武汉理工大学学报, 2007, 29(10): 116 - 120. ■