

核壳结构 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 光催化剂的制备及光催化去除水体抗生素的研究

李鹏程

淮北职业技术学院, 安徽省淮北市, 235000;

摘要: 随着抗生素在医疗、畜牧及水产养殖领域的广泛应用, 水体抗生素残留问题愈发突出, 对生态环境与人类健康构成严重威胁。光催化技术因高效、绿色的特性, 在水体污染物降解中前景广阔。核壳结构 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 光催化剂融合 Fe_3O_4 的磁分离性能与 TiO_2 的光催化活性, 既解决传统 TiO_2 难回收、易团聚的问题, 又借核壳界面作用优化光生载流子分离效率, 提升光催化性能。本文综述该催化剂的制备方法, 分析制备工艺对其微观结构、晶体相及磁学性能的影响, 探讨其去除水体抗生素的光催化机制, 总结研究问题并展望优化方向, 为其实际应用提供理论参考。

关键词: 核壳结构; $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$; 光催化剂; 水体抗生素; 制备工艺

DOI: 10.64216/3080-1508.26.01.063

引言

抗生素在医疗、养殖领域应用广泛, 但其不合理使用与排放导致水体残留突出, 不仅诱导细菌耐药性、破坏水生生态, 还可能经食物链危害人类健康。传统吸附、生物降解等技术对低浓度抗生素去除效率低, 难以满足水质要求, 开发高效易回收的去除技术成为研究热点^[1]。光催化技术可将有机污染物氧化为无害物质, TiO_2 虽稳定高效但仅响应紫外光、难回收, Fe_3O_4 的超顺磁性可解决回收问题。核壳结构 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 能抑制光生载流子复合、拓宽光谱响应, 深入研究其制备与性能对推动水体污染治理意义重大。

1 核壳结构 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 光催化剂的制备方法

1.1 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是制备核壳结构 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 光催化剂的常用方法, 原理是钛源在乙醇、异丙醇等溶剂中水解生成 TiO_2 溶胶, 将预处理的 Fe_3O_4 颗粒分散其中, 经溶胶凝胶化、干燥及焙烧得到核壳催化剂。该方法操作简便、成本低, 易实现 TiO_2 壳层均匀包覆, 调节钛源用量、水解温度、pH 值及焙烧温度可精准控制壳层厚度与晶体相。 Fe_3O_4 核表面预处理至关重要, 其颗粒亲水性强易团聚, 需用硅烷偶联剂修饰引入氨基等官能团, 增强与 TiO_2 溶胶作用以抑制团聚。焙烧温度影响显著, 300-400℃时 TiO_2 多为无定形或锐钛矿相, 500-600℃时形成混晶结构提升光催化活性, 超 700℃则

TiO_2 晶粒长大、 Fe_3O_4 核结构受损, 降低磁分离性能^[2]。

1.2 水热/溶剂热法

水热/溶剂热法是在密闭反应釜中, 以水或有机溶剂为介质, 通过加热使体系达到高温高压状态, 推动钛源与 Fe_3O_4 核反应结晶, 在 Fe_3O_4 表面形成 TiO_2 壳层。相较溶胶-凝胶法, 该方法反应条件温和、晶体生长均匀, 且无需高温焙烧, 能避免 TiO_2 壳层开裂与 Fe_3O_4 核氧化, 利于制备核壳结构完整、分散性好的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 光催化剂^[3]。反应温度、时间、钛源浓度及溶剂类型影响壳层结构性能: 120-160℃时 TiO_2 结晶度低, 多为无定形或低结晶度锐钛矿相, 180-220℃时结晶度提高且可实现锐钛矿相向金红石相转化; 反应 4~8 小时壳层易包覆不完整, 12~24 小时壳层增厚致密, 超过 36 小时则 TiO_2 颗粒团聚; 水作溶剂时壳层呈不规则块状, 乙二醇、乙醇等有机溶剂作溶剂时, 壳层易成纳米片状或球状, 增大比表面积以提供更多活性位点。

1.3 原子层沉积法

原子层沉积法是基于自限制表面反应的薄膜制备技术, 通过交替通入钛源与氧源等反应前驱体, 使前驱体在 Fe_3O_4 核表面逐层反应, 形成均匀致密的 TiO_2 壳层。该方法壳层厚度可控性高、包覆均匀、核壳界面结合紧密, 能实现 TiO_2 壳层原子级厚度调控, 适合制备高性能核壳结构 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 光催化剂。过程中,

前驱体选择与反应温度控制是关键,常用钛源为四氯化钛、三甲基铝与钛酸酯类,氧源多为水、氧气或臭氧,以四氯化钛为钛源时,其与氧源反应生成 TiO_2 ,产生的 HCl 可通过惰性气体吹扫去除^[4]。反应温度需适配前驱体蒸汽压与活性,低于 100°C 易导致前驱体反应不充分,难成连续壳层;高于 300°C 则会使前驱体分解产生杂质。循环次数直接决定壳层厚度,每次循环形成约 $0.1\text{--}0.2\text{nm}$ 薄膜,厚度 $1\text{--}2\text{nm}$ 时 Fe_3O_4 核磁性强但壳层易有缺陷, $3\text{--}5\text{nm}$ 时光催化活性高,超过 10nm 则磁性减弱。

2 核壳结构 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 光催化剂的结构调控

2.1 Fe_3O_4 核的形貌调控

Fe_3O_4 核的形貌直接影响核壳结构 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 光催化剂的比表面积、磁学性能与分散性,常用形貌有纳米颗粒、纳米立方体、纳米棒及纳米片,可通过水热法、共沉淀法调控。纳米颗粒状 Fe_3O_4 核制备简单、比表面积大,但易团聚影响壳层包覆与催化剂性能,加表面活性剂可抑制团聚提升分散性。纳米立方体 Fe_3O_4 核晶体结构规则、比表面积大且表面能高,与 TiO_2 壳层作用强,利于形成紧密核壳界面以促进载流子转移、提升光催化活性。纳米棒状 Fe_3O_4 核具一维结构,能增大比表面积且磁性各向异性,磁场分离效率高,适用于大规模水体抗生素去除。纳米片状 Fe_3O_4 核片状表面积大,可为 TiO_2 壳层提供充足包覆空间,且表面活性位点丰富,可与 TiO_2 协同提升光催化性能^[5]。

2.2 TiO_2 壳层的晶体相调控

TiO_2 有无定形、锐钛矿、金红石及板钛矿四种晶体相,仅锐钛矿相和金红石相光催化活性良好,无定形活性低,板钛矿相稳定性差难于光催化。核壳结构 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 中, TiO_2 壳层晶体相组成决定光催化性能,可通过制备工艺参数精准调控。锐钛矿相 TiO_2 禁带宽度约 3.2eV ,光生空穴氧化能力与吸附能力强、比表面积大,但光生电子一空穴对易复合;金红石相禁带宽度约 3.0eV ,光生电子迁移快,却比表面积小、氧化能力弱。二者形成混晶结构时,借异质结抑制载流子复合并结合两相优势,提升光催化活性。此外,掺杂 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 等金属离子或 N 、 C 等非金属离子,可调控晶体相

结构与禁带宽度,如 Fe^{3+} 缩小禁带并捕获电子, N 掺杂形成 N-Ti-O 键提升可见光吸收。

2.3 核壳界面结构调控

核壳界面结构是影响核壳结构 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 光催化剂光生载流子分离效率的关键,良好界面需紧密结合且有有效电子转移通道,以促进 Fe_3O_4 核与 TiO_2 壳层间电子转移,抑制载流子复合。制备中, Fe_3O_4 核表面预处理是重要调控手段,用硅烷偶联剂修饰可引入羟基、氨基等官能团,这些官能团与 TiO_2 溶胶中钛羟基反应形成共价键,让壳核紧密结合,减少界面缺陷并提升电子转移效率。水热/溶剂热法中,调控反应体系 pH 值可改变 Fe_3O_4 核表面电荷状态与 TiO_2 水解速率,如中性或弱碱性条件下, Fe_3O_4 核表面带负电,与带正电的钛羟基静电吸引,助 TiO_2 均匀生长形成无间隙核壳结构。界面电子转移机制主要有两种:一是 Fe_3O_4 核导带能级高于 TiO_2 壳层,光照下 TiO_2 光生电子转移至 Fe_3O_4 核导带;二是 Fe_3O_4 核中 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 对捕获 TiO_2 光生电子,自身氧化为 Fe^{3+} 后又还原为 Fe^{2+} 形成循环,二者均能抑制载流子复合,调控界面结构可优化电子转移路径,提升分离效率与光催化活性。

3 核壳结构 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 光催化剂去除水体抗生素的光催化机制

3.1 光生载流子的产生与分离

核壳结构 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 光催化剂在得到能量大于其禁带宽度的光照时, TiO_2 壳层价带中的电子吸收光子能量跃迁到导带,并在价带留下空穴,形成光生电子一空穴对。因 Fe_3O_4 核与 TiO_2 壳层的能级不同,光生载流子有定向转移,能有效地抑制复合。从能级结构来看, Fe_3O_4 导带能级(大约 -0.4eV)要高于 TiO_2 锐钛矿相的导带能级,当 TiO_2 光生电子出现时,电子自动从 TiO_2 导带转移到 Fe_3O_4 导带,价带空穴仍在 TiO_2 价带,形成电子与空穴的空间分离。另外, Fe_3O_4 中的 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 对电子具有独特的捕获能力,进一步捕获 TiO_2 导带中光生电子,减少电子与空穴的重新结合概率。这种“能级差异转移+redox对捕获”的双重作用机制显著提高了光生载流子的分离效率,为后续活性物种的生成提供了足够的电子与空穴来源。

3.2 活性物种的生成与作用

分离后的光生电子与空穴分别参与氧化还原反应,

生成一大批氧化性很强的活性物种,它是降解水体抗生素的核心作用单元。 Fe_3O_4 导带中积累的光生电子会与水体中的溶解氧产生反应,使 O_2 还原为 $\cdot\text{O}_2^-$, $\cdot\text{O}_2^-$ 能进一步质子化生成 $\cdot\text{HO}_2$, $\cdot\text{HO}_2$ 再与电子反应生成 H_2O_2 , H_2O_2 在电子或光照作用下又可分解为 $\cdot\text{OH}$ 。而滞留在 TiO_2 价带中的光生空穴,其氧化电位较高(约 27 eV),能够直接氧化吸附在催化剂表面的抗生素分子,或氧化水体中的 OH^- 、 H_2O 生成 $\cdot\text{OH}$ 。在这些活性物种中, $\cdot\text{OH}$ 具有最强的氧化能力(氧化电位约为 2.8 eV),能选择性地攻击抗生素分子中的氨基,醚键,苯环等化学键并使其分解; $\cdot\text{O}_2^-$ 虽然氧化能力较弱(氧化电位约为 -0.33 eV),但能参与抗生素分子中的不饱和键的加成反应,破坏分子结构稳定性;光生空穴主要是针对吸附在催化剂表面的不同抗生素的分子结构不同会导致活性物种作用的优先级不同,如对于含有较多羟基的四环素类抗生素, $\cdot\text{OH}$ 的攻击作用较强,而对于含有共轭双键的大环内酯类抗生素, $\cdot\text{O}_2^-$ 的加成反应贡献更大。从活性物种捕获实验可以验证各物种的贡献程度,比如异丙醇 $\cdot\text{OH}$ 捕获剂加入抗生素降解率显著降低说明 $\cdot\text{OH}$ 是主要活性物种。

3.3 抗生素的降解路径与产物

核壳结构 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @\text{TiO}_2$ 光催化剂对水体抗生素的降解过程遵循“吸附—氧化—矿化”的三步路径,且降解产物的毒性显著降低。首先,抗生素分子通过范德华力、氢键或静电作用吸附在催化剂表面,催化剂的高比表面积与表面官能团(如羟基)可增强吸附能力,将抗生素分子富集在活性位点周围,为后续氧化反应创造条件。随后,活性物种($\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 h^+)对吸附的抗生素分子进行逐步氧化:第一步是破坏抗生素的官能团,如四环素类抗生素中的二甲氨基、酚羟基被氧化为羰基、羧基,大环内酯类抗生素中的内酯环被打开;第二步是断裂分子主链,将大分子抗生素分解为小分子有机物,如脂肪酸、酰胺类化合物;第三步是小分子有机物进一步被氧化为 CO_2 、 H_2O 及无机离子(如 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 等),实现完全矿化。

4 核壳结构 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @\text{TiO}_2$ 光催化剂的性能优化与挑战

4.1 性能优化策略

针对当前催化剂存在的可见光响应弱、循环稳定性

不足等问题,可通过多种改性手段实现性能提升。一是非金属/金属离子共掺杂,例如 N 与 S 共掺杂 TiO_2 壳层, N 可缩小禁带宽度, S 可抑制晶粒长大,二者协同作用使催化剂在可见光区的吸收强度显著增强,光催化活性提升 30%~50%;二是构建多元异质结,在 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @\text{TiO}_2$ 基础上引入 g- C_3N_4 (石墨相氮化碳),形成 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @\text{TiO}_2/\text{g-}\text{C}_3\text{N}_4$ 三元异质结,利用三者的能级匹配实现光生载流子的多重转移,进一步抑制复合;三是表面修饰,通过在 TiO_2 壳层表面负载贵金属纳米颗粒(如 Ag、Au),利用表面等离子共振效应增强可见光吸收,同时贵金属作为电子捕获中心,提升载流子分离效率。此外,优化反应条件也可提升抗生素去除效率。在 pH 值调控方面,酸性条件(pH 3~5)有利于光生空穴生成 $\cdot\text{OH}$,且抗生素分子(如四环素)在酸性条件下带正电,与带负电的催化剂表面形成静电吸引,增强吸附;中性或弱碱性条件(pH 6~8)则有利于 $\cdot\text{O}_2^-$ 生成,适合降解带负电的抗生素。在催化剂投加量方面,适量增加投加量可增加活性位点数量,但过量投加会导致光线散射,降低光利用率,通常最佳投加量为 0.5~1.0 g/L。

4.2 面临的挑战与未来方向

当前核壳结构 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @\text{TiO}_2$ 光催化剂的研究仍面临三大挑战:一是规模化制备难度大,现有原子层沉积法等精密制备技术成本高、产量低,难以满足实际水体处理的大规模需求;二是复杂水体基质的干扰,自然水体中的腐殖质、离子(如 Cl^- 、 HCO_3^-)会与抗生素竞争吸附位点,或消耗活性物种,导致降解效率下降;三是长期循环稳定性不足,多次使用后 TiO_2 壳层易脱落, Fe_3O_4 核易氧化,导致磁分离性能与光催化活性衰减。未来的研究方向应围绕解决这些挑战展开:一是开发低成本规模化制备技术,如改进溶胶-凝胶法,通过连续流反应实现催化剂的批量生产;二是设计抗干扰型催化剂,通过表面包覆抗污染涂层(如聚多巴胺),减少腐殖质吸附,或引入特定官能团(如季铵盐)增强对抗生素的选择性吸附;三是强化核壳结构稳定性,通过在 Fe_3O_4 核与 TiO_2 壳层间引入过渡层(如 SiO_2),增强界面结合力,抑制壳层脱落,同时对 Fe_3O_4 核进行抗氧化处理(如包覆碳层),提升长期稳定性。此外,结合膜分离技术,将 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @\text{TiO}_2$ 催化剂与超滤膜结合,构建“催化—分离”一体化装置,可进一步提升实

实际应用效率。

5 结论

核壳结构 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 光催化剂凭借“磁核—光催化壳”协同设计,既解决传统 TiO_2 难回收问题,又借核壳界面作用提升光生载流子分离效率,在水体抗生素去除中优势显著。溶胶-凝胶法、水热/溶剂热法、原子层沉积法可调控其微观结构,其中溶胶-凝胶法成本低易操作适合基础研究,原子层沉积法可原子级控壳层适合高性能制备。调控 Fe_3O_4 核形貌、 TiO_2 壳层晶体相及核壳界面结构,能优化磁学与光催化性能。其通过“能级差异+redox 对”实现载流子高效分离, $\cdot\text{OH}$ 是降解抗生素主要活性物种,抗生素经“吸附—氧化—矿化”成无害产物。当前面临规模化制备、抗干扰与稳定性挑战,可通过掺杂改性、表面修饰及装置集成解决。

参考文献

[1] 于正坤. 钛基复合材料的制备及其光催化去除抗生

素、抗生素抗性细菌及抗性基因的性能研究[D]. 山东农业大学, 2025.

[2] 于江波, 于婧, 刘杰, 吴占超, 匡少平. 光催化去除水体中的抗生素[J]. 化学进展, 2024, 36(01): 95-105.

[3] 朱晨曦. 高效去除水体抗生素的碳基复合材料的制备及性能研究[D]. 中国矿业大学, 2023.

[4] 杨尚武. FeVO_4 基声光催化剂制备及其去除氟喹诺酮类抗生素研究[D]. 福州大学, 2022.

[5] 邵彬彬. 高效三元复合光催化剂的制备及其去除水体中抗生素污染物的机理研究[D]. 湖南大学, 2020.

作者简介: 李鹏程 (1995.06-) 男, 汉族, 安徽省淮北市人, 工学硕士, 淮北职业技术学院助教, 研究方向: 材料物理与化学。

项目来源: 院级自然科学项目; 项目名称: 可回收 Fe 304 基金属氧化物半导体光催化剂功能性研究。