

文章编号:1004-1656(2022)08-1803-10

Fe₃O₄@TiO₂ 核壳微球吸附-光催化联合去除四环素性能

陈杰^{1*}, 李明明¹, 刘治刚¹, 姜海峰², 金华¹, 连丽丽¹

(1. 吉林化工学院分析测试中心, 吉林 吉林 132022;

2. 东北电力大学能源与动力工程学院, 吉林 吉林 132012)

摘要:针对传统光催化技术降解四环素废水周期长且催化剂难回收的问题,制备了集吸附-光催化-磁分离于一体的 Fe₃O₄@TiO₂ 核壳微球,并探究了不同核壳组成的 Fe₃O₄@TiO₂ 对四环素溶液的吸附和光催化双效去除性能。结果表明,所制备 Fe₃O₄@TiO₂ 具有良好的核壳微球形貌,孔隙结构丰富,比表面积高达 159.62 m²·g⁻¹。当 n(TiO₂):n(Fe₃O₄) 为 4:1 时,Fe₃O₄@TiO₂ 对四环素的去除效果最佳,其中,暗室吸附 2 h 去除率为 63%,继续光降解 3 h 后,四环素整体去除率达到 98%。机理研究表明,四环素在 Fe₃O₄@TiO₂ 表面的吸附过程符合伪二级动力学模型,以化学吸附为主,光催化过程中 h⁺ 和 ·O²⁻ 是主要活性物质,将吸附到表面的四环素分子有效降解,从而实现四环素的彻底去除。同时,反应结束后通过磁分离即可将 Fe₃O₄@TiO₂ 催化剂回收,在废水治理领域展现了良好的应用前景。

关键词: Fe₃O₄@TiO₂; 吸附; 光催化; 四环素; 磁性

中图分类号: O614.8 **文献标志码:** A

Removal of tetracycline by Fe₃O₄@TiO₂ core-shell microsphere combined with adsorption-photocatalysis

CHEN Jie^{1*}, LI Ming-ming¹, LIU Zhi-gang¹, JIANG Hai-feng², JIN Hua¹, LIAN Li-li¹

(1. Characterization and Analysis Center of Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin 132022, China;

2. School of Energy and Power Engineering, Northeast Electric Power University, Jilin 132012, China)

Abstract: In view of the long cycle and difficult recovery of catalyst in the degradation of tetracycline wastewater by traditional photocatalytic technology, the adsorption-photocatalytic-magnetic separation Fe₃O₄@TiO₂ core-shell microspheres were prepared, and the adsorption and photocatalytic dual-effect removal of tetracycline solution by Fe₃O₄@TiO₂ microspheres with different core-shell compositions were investigated. The results showed that the prepared Fe₃O₄@TiO₂ sample presented obvious core-shell microsphere morphology, rich mesoporous structure, and the specific surface area was up to 159.62 m²·g⁻¹. When n(TiO₂):n(Fe₃O₄) was 4:1, the removal efficiency of tetracycline was the best. After dark room adsorption for 2 h, the removal rate was 63% and then after photodegradation for 3 h, the overall removal rate of tetracycline was 98%. The mechanism study showed that the adsorption process of tetracycline on Fe₃O₄@TiO₂ surface conforms to the pseudo-second-order kinetics model and is dominated by chemical adsorp-

收稿日期:2022-02-16;修回日期:2022-03-19

基金项目:吉林省科技发展计划项目(YDZJ202101ZYTS029)资助;国家自然科学基金(51902125)资助;吉林市科技发展计划项目(20210103092)资助;吉林省中青年科技创新创业卓越人才团队项目(20210509063RQ)资助

联系人简介:陈杰(1990-),女,副教授,主要从事复合材料制备及水环境应用。E-mail:jiechendr@163.com

tion, while h^+ and $\cdot O_2^-$ were the main active substances in the photocatalytic process, which can further effectively degrade the tetracycline molecules adsorbed on the surface and achieve the complete removal of tetracycline. At the same time, the $Fe_3O_4@TiO_2$ catalyst can be recovered by magnetic separation after the reaction, which has a good application prospect in the field of wastewater treatment.

Key words: $Fe_3O_4@TiO_2$; adsorption; photocatalysis; tetracycline; magnetic

自抗生素发现以来,因其对病菌有良好的抑制作用,在生物医疗以及预防病虫害方面得到了广泛应用。然而,近年来随着人口的快速增长,抗生素滥用现象日益严重。虽然,2016年我国提出了《遏制细菌耐药国家行动计划》来控制抗生素使用,但是目前环境中抗生素的残留问题仍不容乐观^[1]。其中,四环素废水因生物降解难、成分复杂且具有生物毒性,对动植物和人体健康均存在一定的危害。因此,污水中四环素的去除已成为我国生态环境领域亟需解决的问题。

目前,国内对污水中四环素处理方法主要包括物理/化学吸附法^[2]、光催化法^[3]和微生物降解法^[4]等。其中,光催化技术因绿色安全、去除彻底、可持续利用率高等优点成为此领域的研究热点。纳米 TiO_2 作为典型的半导体材料,是近年来研究最多的光催化剂之一,在污水处理领域已得到了广泛应用^[5]。目前,纳米 TiO_2 对低浓度四环素废水的降解已表现出了明显的优势和潜力,但是普遍存在降解时间较长、降解能力有限、催化剂难以回收等弊端^[6]。因此,寻找一种高效且易回收的催化剂迫在眉睫。磁性氧化铁(Fe_3O_4)是一种常见的超顺磁性材料,合成简单且生物毒性低,常常作为载体与其他无机功能材料相结合制备磁性复合材料,从而实现外加磁场作用下的快速分离回收,达到循环利用的目的。

在本研究工作中,将具有磁性的 Fe_3O_4 和具有光催化性能的 TiO_2 相结合,成功制备了磁性 $Fe_3O_4@TiO_2$ 核壳复合材料,并考察了其对于四环素模拟废水($50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)的去除能力,发现 $Fe_3O_4@TiO_2$ 核壳复合材料同时具有吸附和光催化双效性能,有效提升了对四环素去除效果。同时,利用磁分离技术实现了复合催化剂的快速回收,本研究工作对其他高浓度抗生素废水的处理具有重要的

参考价值。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

六水合氯化铁($FeCl_3\cdot 6H_2O$)、无水乙酸钠($NaAc$)、钛酸四丁酯(TBOT)、聚乙二醇(PEG 10000)、四环素盐酸盐(TC)、异丙醇(IPA)、乙二胺四乙酸二钠盐(EDTA)、对苯醌(BQ),购自阿拉丁化学试剂网。无水乙醇、乙二醇购于国药集团化学试剂有限公司。以上试剂均为分析纯级别。实验用水为去离子水,电阻率为 $17.6\text{ M}\Omega$ 。

NicoLet6700 型傅里叶变换红外光谱仪,美国 PerkinElmer 公司;D8 型 X-射线衍射仪,德国 Bruker 公司;JSM-7610F Plus 型扫描电子显微镜,日本电子;ASAP2020HD88 型全自动比表面和孔径分布分析仪,美国 Micromeritics 公司;JEM-F200 型透射电子显微镜,日本电子;UV-2550 型紫外分光光度计,日本 Shimadzu 公司。CHI760E 电化学工作站,上海辰华。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 Fe_3O_4 纳米粒子的制备 首先,将 7.2 g $NaAc$ 溶解在 80 mL 乙二醇溶液中,随后加入 2.7 g $FeCl_3\cdot 6H_2O$ 和 1.0 g 聚乙二醇。将混合溶液搅拌 30 min 后,移入 100 mL 聚四氟乙烯反应釜中, $200\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 10 h 。待产物冷却至室温后,使用乙醇和水各洗涤 3 次, $60\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干后留置备用。

1.2.2 $Fe_3O_4@TiO_2$ 复合材料的制备 将 0.15 g Fe_3O_4 粉末均匀分散在 37.5 mL 乙醇和 0.75 mL H_2O 的混合溶液中,随后滴入不同量的钛酸四丁酯,超声分散 5 min 后,将混合液移入 100 mL 聚四氟乙烯反应釜中, $140\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 3 h 。待产物冷却至室温后,使用乙醇和水各洗 3 次, $60\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干 12

h,即得到 Fe₃O₄@TiO₂ 复合材料。其中,将 n(TiO₂):n(Fe₃O₄)=1.0,2.0,4.0,6.0 时所制备的 Fe₃O₄@TiO₂ 样品,分别记作 FT-1、FT-2、FT-4、FT-6。

1.3 性能测试

首先,配制浓度分别为 2、4、6、8、10 mg·L⁻¹ 的四环素水溶液,用紫外分光光度计在 359 nm 处测定其吸光度并绘制浓度与吸光度的标准曲线,得出四环素标准回归方程为 $A = 0.0065C + 0.0012$,相关系数 $R^2 = 0.9991$ 。

吸附-光催化降解实验在室温下进行,实验用 250 W 氙灯作为辐射光源。实验具体操作如下:首先,将 50 mg 所制备的 Fe₃O₄@TiO₂ 粉末均匀分散于 50 mL 的 TC($C_0 = 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 模拟废水体系中,在避光条件下搅拌 2 h,达到吸附-脱附平衡。随后,打开氙灯光源,继续搅拌进行光催化降解实验。在吸附和光催化过程中每隔 10 min 磁分离取上层清液,采用紫外可见分光光度计测定 359 nm 处的吸光度,记录四环素分子的浓度变化过程。按公式(1)和(2)计算 Fe₃O₄@TiO₂ 对四环素的去除率(P)和吸附量(Q_e)^[7]:

$$P = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2)$$

式中, C_0 为四环素初始浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), C_e 为平衡浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), m 为催化剂固体质量(g), V 为四环素溶液体积(L), Q_e 为吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), P 为去除率。

莫特-肖特基曲线测定在 CHI760E 电化学工作站上进行,采用标准的三电极体系,以制备的玻璃电极为工作电极,Pt 电极为对电极,Ag/AgCl 为参比电极,Na₂SO₄(0.5 M)溶液为电解质,振幅为 50 mV,测定范围-1.0~0.6 eV,电位间隔 50 mV,室温下测量。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 为 Fe₃O₄ 和 Fe₃O₄@TiO₂ 样品的 XRD 谱

图。从图中可以看出,Fe₃O₄ 样品在 $2\theta = 30.0^\circ$, 35.5° , 43.1° , 56.9° , 62.6° 处存在明显的衍射峰,分别对应于 Fe₃O₄ 的 (220)、(311)、(400)、(511) 和 (440) 晶面^[8]。通过对比可以发现,Fe₃O₄@TiO₂ 复合样品的 XRD 谱图中不仅包含了 Fe₃O₄ 的特征晶面衍射峰,在 25.3° , 37.9° , 47.9° , 54.9° 和 62.8° 处出现了一系列新的衍射峰,分别归属于锐钛矿 TiO₂ (JCPDS, 21-1272) 的 (101)、(004)、(200)、(211) 和 (204) 晶面^[9],说明锐钛矿相 TiO₂ 成功沉积在了 Fe₃O₄ 颗粒表面,得到了 Fe₃O₄@TiO₂ 复合材料。并且,与纯的 Fe₃O₄ 和 TiO₂ 谱图相比,二元复合样品中各衍射峰的位置均没有发生明显变化,表明在合成过程中 Fe₃O₄ 核与 TiO₂ 外壳主要以物理作用相结合。

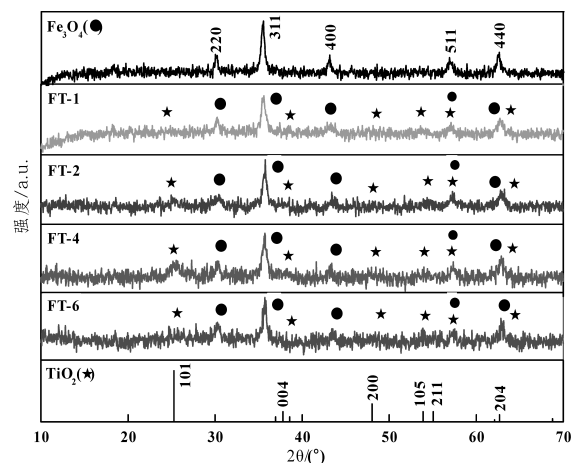


图 1 Fe₃O₄ 和 Fe₃O₄@TiO₂ 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of Fe₃O₄ and Fe₃O₄@TiO₂

2.2 形貌和组成分析

图 2 为 Fe₃O₄ 和 FT-4 样品的 SEM 和 TEM 图。从图 2a 中可以看出,制备的 Fe₃O₄ 样品呈现出较规则的球形形貌,尺寸为 200~400 nm 左右,表面粗糙且分散性良好,区域放大图可清晰的看到微球表面布满均匀的小颗粒。从图 2b 中可以发现,经 TiO₂ 负载后制备的 FT-4 复合样品表面略光滑,颗粒间有粘连,局部放大后与图 2a 相比变化显著,FT-4 复合样品表面更加平整。此外,从 TEM 图片(图 2c)中可以看出,FT-4 样品具有明显的核壳微球结构,壳层厚度约为 20 nm 左右,进一步说明 TiO₂ 均匀包覆在 Fe₃O₄ 颗粒的表面,与 XRD 分析结果相一致。

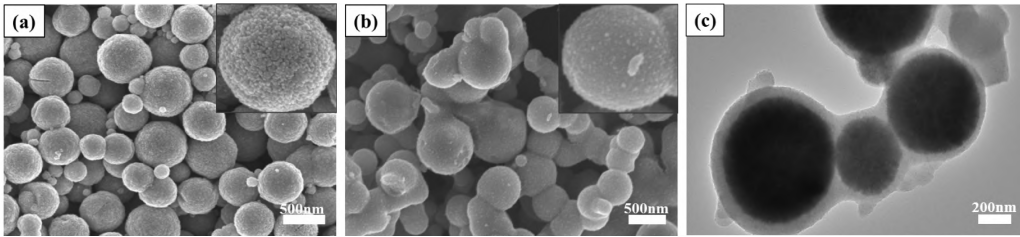


图 2 Fe_3O_4 (a), FT-4(b)样品的 SEM 和 FT-4(c)样品的 TEM 照片
Fig. 2 SEM images of Fe_3O_4 (a), FT-4(b) and TEM image of FT-4(c)

2.3 比表面积和孔径分析

一般,材料的比表面积和孔径结构等参数直接影响着吸附和光催化性能。图 3 为所制备不同比例 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{TiO}_2$ 样品的 N_2 吸附-脱附曲线和孔径分布图。从图 3a 中可以看出,不同比例 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{TiO}_2$ 样品的 N_2 吸附-脱附曲线均符合 II 型吸附,并且在 $P/P_0 = 0.4\text{--}1.0$ 之间出现了明显的 H_3 滞后环,说明材料表面存在大量的狭窄孔道^[10],与图 3b 显示的样品中存在大量孔径为 2~10 nm 的介孔孔道相一致。同时,从表 1 中可以看出, $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{TiO}_2$ 样品的孔体积随着 TiO_2 比例的增加

呈现出先增大后减小的趋势,这可能是由于少量 TiO_2 可以在 Fe_3O_4 微球表面堆叠形成大量孔隙结构,使孔体积增大。但当 TiO_2 过量时,部分原有孔道会被掩蔽,反而导致孔体积减小。在不同组成的 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{TiO}_2$ 材料中,可以发现 FT-4 样品的比表面积(S_{BET})最大,高达 $159.62 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,孔体积为 $0.129 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,平均孔径为 3.023 nm,较大的比表面积和丰富的孔道结构有利于增加其与污染物的接触面积,从而增强其对目标污染物的吸附和催化降解性能。

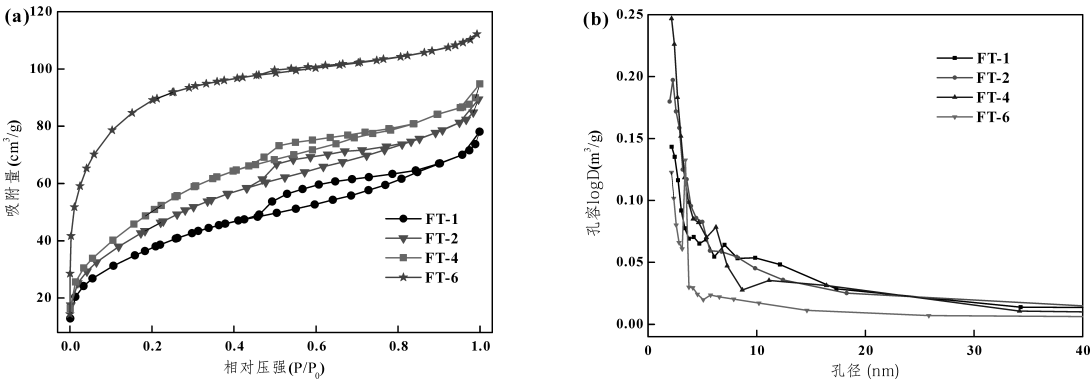


图 3 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{TiO}_2$ 样品的 N_2 吸附-脱附等温线(a)和孔径分布图(b)

Fig. 3 N_2 adsorption-desorption isotherms(a) and pore size distributions(b) of $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{TiO}_2$ samples

表 1 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{TiO}_2$ 复合材料比表面积、孔体积和平均孔径

Table 1 S_{BET} , pore volume and the average pore of $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{TiO}_2$ composites

Sample	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	总孔容 / $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	平均孔径 / nm
FT-1	104.36	0.102	3.528
FT-2	128.47	0.117	3.367
FT-4	159.62	0.129	3.023
FT-6	130.18	0.087	2.604

2.4 红外光谱分析

图 4 为 FT-4 以及 FT-4 吸附和光催化四环素

后样品的红外光谱图。如图 4a 所示,FT-4 样品的红外光谱图中位于 3427 cm^{-1} 和 1637 cm^{-1} 处的吸

收峰归属于表面 O-H 的伸缩和弯曲振动,位于 582 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于 Fe-O 的伸缩振动^[11]。一般, Ti-O 伸缩振动主要是出现在 400~750 cm⁻¹ 范围内的宽带吸收峰^[12],与 Fe-O 振动峰位置发生部分重叠。因此,谱图中位于 400~750 cm⁻¹ 范围内宽且强的吸收峰为 Fe-O 和 Ti-O 伸缩振动的叠加峰。图 4b 为 FT-4 样品吸附四环素达到饱和时的红外谱图,从图中可以发现在 800~1550 cm⁻¹ 范围内新出现了许多小的振动峰,归属于吸附在 FT-4 表面四环素分子的吸收振动峰^[13],说明 FT-4 材料对四环素存在有效的吸附作用。图 4c 为 FT-4 光催化反应平衡时的红外光谱图,与图 4b 对比可以明显看出,光催化反应结束后四环素分子的特征峰消失了,并且与图 4a 中纯 FT-4 样品的红外谱图基本吻合,说明光催化反应结束后废水中的四环素得到了有效的去除。

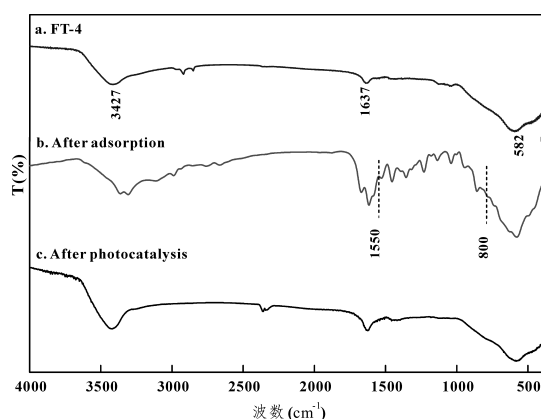


图4 FT-4、FT-4 吸附和光催化四环素后的 FT-IR 光谱图

Fig. 4 FT-IR spectra of FT-4, FT-4 after adsorption and photocatalytic of TC

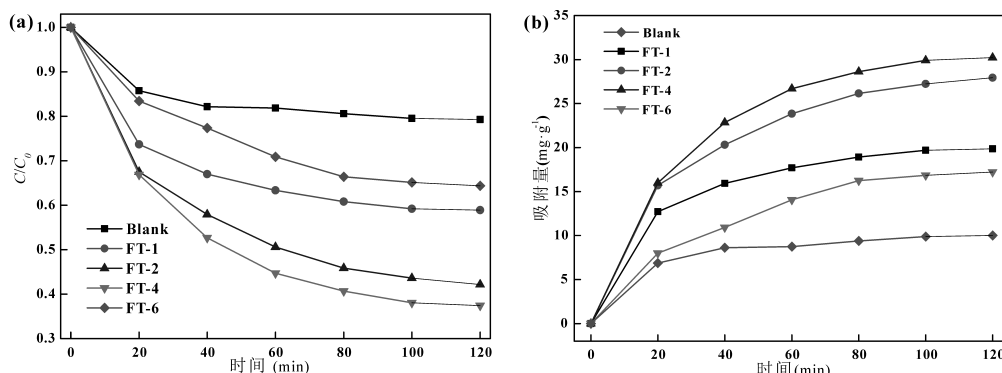


图5 不同组成 Fe₃O₄@TiO₂ 吸附四环素过程中四环素浓度(a)和吸附量(b)随时间变化曲线

Fig. 5 Curves of TC concentration(a), adsorption capacity(b) and removal rate(c) versus time during the adsorption of TC by different compositions of Fe₃O₄@TiO₂

2.5 吸附性能分析

2.5.1 吸附降解实验 为了研究不同组成 Fe₃O₄@TiO₂ 核壳材料对四环素的吸附性能,测试了不同吸附时间下 Fe₃O₄@TiO₂ 对四环素模拟废水(50 mg·L⁻¹)的吸附等温线。从图 5a 中可以看出,当无吸附剂存在时,四环素的浓度变化非常小。随着 Fe₃O₄@TiO₂ 核壳材料的加入,四环素水溶液的浓度快速下降,说明 Fe₃O₄@TiO₂ 对四环素存在明显的吸附作用。如图 5b 所示,对比不同组成的 Fe₃O₄@TiO₂ 核壳材料对四环素的吸附量随时间变化曲线,可以看出 FT-4 对四环素溶液的吸附效果最佳,在 0~40 min 内随着吸附时间的延长,吸附量快速增长。在 40 min 时,FT-4 样品吸附量达 22.58 mg·g⁻¹。接着,随着吸附时间的进一步增加,吸附量增长逐渐缓慢,120 min 时达到吸附平衡。FT-4 样品的最大吸附量为 31.52 mg·g⁻¹,吸附去除率为 63%,吸附效果良好。

2.5.2 吸附动力学分析 为进一步研究不同组成的 Fe₃O₄@TiO₂ 对四环素废水的吸附动力学过程,分别采用伪一级动力学模型和伪二级动力学模型对吸附数据进行拟合。伪一级动力学方程和伪二级动力学方程如式(3)和(4)所示^[14]。

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \quad (3)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{Q_e^2 K_2} + \frac{t}{Q_e} \quad (4)$$

其中, K_1 为伪一级动力学速率常数, min⁻¹; K_2 为伪二级动力学速率常数, g·mg⁻¹·min⁻¹; t 为接触时间, min。

图 6 和表 2 为不同组成 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 核壳材料吸附四环素的动力学拟合曲线和相关动力学参数。通过对比图 6a 和 b 可以发现,四个不同组成样品的伪二级动力学拟合的相关系数 R_2^2 均高于伪一级拟合的相关系数 R_1^2 ,其线性关系也明显优于伪一级动力学拟合曲线。表 2 中动力学参数拟

合结果也表明,利用伪二级动力学拟合计算出的 FT-4 样品对四环素溶液的平衡吸附量 ($32.03\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 与实验获得的平衡吸附量 ($31.52\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 较接近,表明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 对四环素的吸附更符合伪二级动力学吸附模型,该过程以化学吸附为主^[15]。

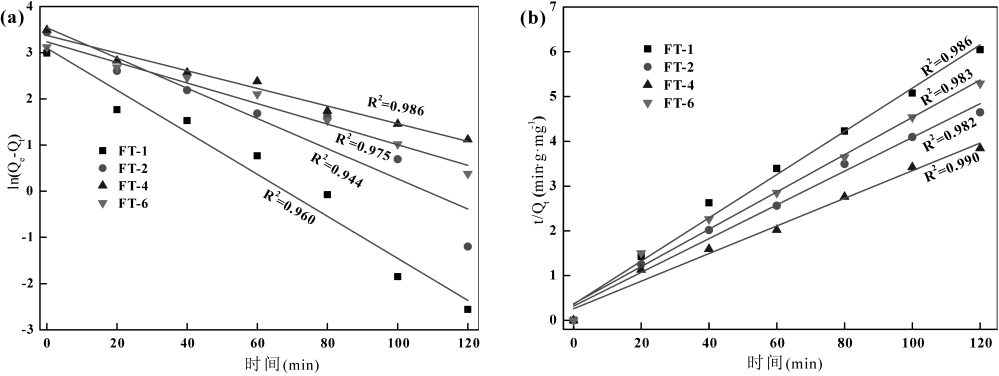


图 6 不同组成 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 吸附四环素的伪一级动力学拟合(a)和伪二级动力学拟合(b)
Fig. 6 Pseudo first order kinetic fitting(a) and pseudo second order kinetic fitting(b) of TC adsorption on $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ with different composition

表 2 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 吸附四环素的动力学参数
Table 2 Kinetic parameters of TC adsorption on $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$

动力学模型	伪一级动力学模型			伪二级动力学模型		
	R_1^2	$K_1(\text{min}^{-1})$	$Q_1(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	R_2^2	$K_2(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	$Q_2(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$
FT-1	0.960	-0.0616	37.82	0.986	0.0065	20.70
FT-2	0.944	-0.0531	33.51	0.982	0.0055	26.53
FT-4	0.986	-0.0201	28.43	0.990	0.0031	32.03
FT-6	0.975	-0.0246	26.05	0.983	0.0047	23.98

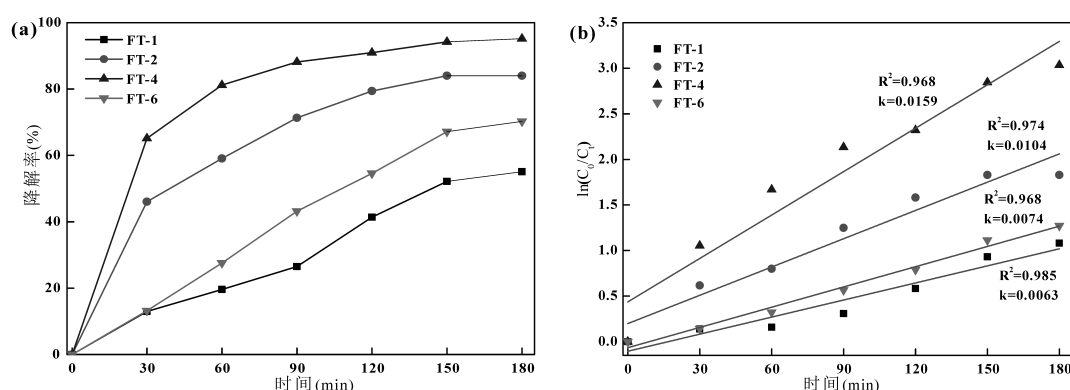
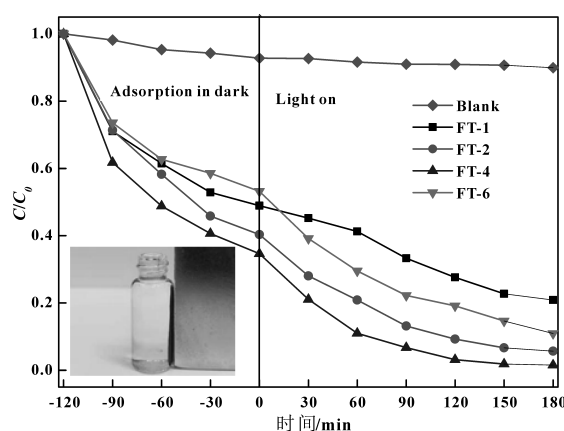
2.6 光催化性能分析

为了研究 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 对四环素废水的光催化性能,取上一步达到吸附饱和的四环素废水继续进行光催化降解实验。图 7 为不同组成 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 样品光催化降解四环素的去除率曲线和表观一级动力学拟合曲线。如图 7a 所示,随着光催化时间的延长,四环素的去除率逐渐升高,在 180 min 时达到平衡,其中,FT-4 对四环素废水的降解性能最好。从光催化降解四环素的表观一级动力学拟合结果(图 7b)可以看出,不同组成 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 样品的光催化过程均符合一级反应动力学特征,其中,FT-4 催化剂的一级动力学常数 k 值最大,达到 0.0159,与图 7a 所展现的降解优势相吻

合,表明不同组成的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 处理四环素废水过程中,FT-4 催化剂的比例最理想。

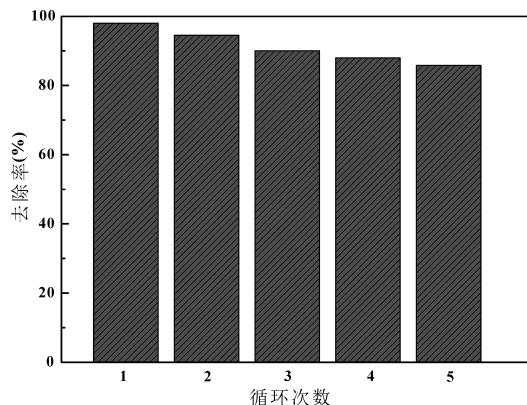
2.7 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 降解四环素整体性能分析

图 8 显示了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 吸附-光催化联合去除四环素过程中四环素浓度的变化曲线。从图中可以发现,随着反应时间的延长,四环素的浓度逐渐降低。其中,FT-4 样品去除四环素的效果最佳,暗反应搅拌 120 min 时,四环素的吸附去除率约为 63%,随后继续光催化 180 min 后,四环素的整体去除率达到 98%,实现了四环素的有效去除。插图表明在外加磁场作用下, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 样品具有良好磁分离性能,可以避免水体的二次污染,在抗生素废水去除领域具有良好的应用前景。

图 7 Fe₃O₄@TiO₂ 光催化降解四环素曲线(a)及其表观一级动力学拟合曲线(b)Fig. 7 Photocatalytic degradation of TC curve(a) and its apparent first-order kinetic fitting curve(b) on Fe₃O₄@TiO₂图 8 Fe₃O₄@TiO₂ 吸附-光催化联合去除四环素过程浓度变化曲线Fig. 8 Concentration change curve in the process of adsorption-photocatalysis removal of TC on Fe₃O₄@TiO₂

2.8 Fe₃O₄@TiO₂ 的稳定性分析

最后,在 FT-4 样品投加量为 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,四环素初始浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,吸附-光催化整体反应时间为 300 min 的条件下,将 FT-4 循环使用 5 次(每次循环前经去离子水彻底清洗),探究其重复利用性能。从图 9 可以看出,FT-4 对四环素的首次去

图 9 Fe₃O₄@TiO₂ 复合材料的循环使用Fig. 9 Recycling use of Fe₃O₄@TiO₂ composite

除率为 98%,而后随着吸附-光催化次数的增加,去除率略有降低。但是,经 5 次循环后,FT-4 对于四环素的去除率仍能保持 85%以上,说明 Fe₃O₄@TiO₂ 具有良好的稳定性。

2.9 紫外可见漫反射光谱

通过 UV-DRS 证实了 Fe₃O₄@TiO₂ 复合材料的可见光吸收性能,如图 10a 所示。纯 TiO₂ 吸收边缘在 350 nm 处,而 Fe₃O₄@TiO₂ 复合材料形成后,吸收边缘发生明显红移,光吸收增强。材料的能隙(E_g)根据 Kubelka-Munk 方程(公式 5)^[16]来计算:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (5)$$

其中, α 为吸收系数, ν 为光频, E_g 为能隙, A 为比例常数, h 为普朗克常数。如图 10b 所示,FT-1、FT-2、FT-4、FT-6 和 TiO₂ 的能隙计算值分别为 2.94、2.84、2.78、2.89 和 3.20 eV。其中,复合材料的带隙均小于纯 TiO₂ 的带隙,其中,FT-4 的能隙最小,说明对可见光响应最强。

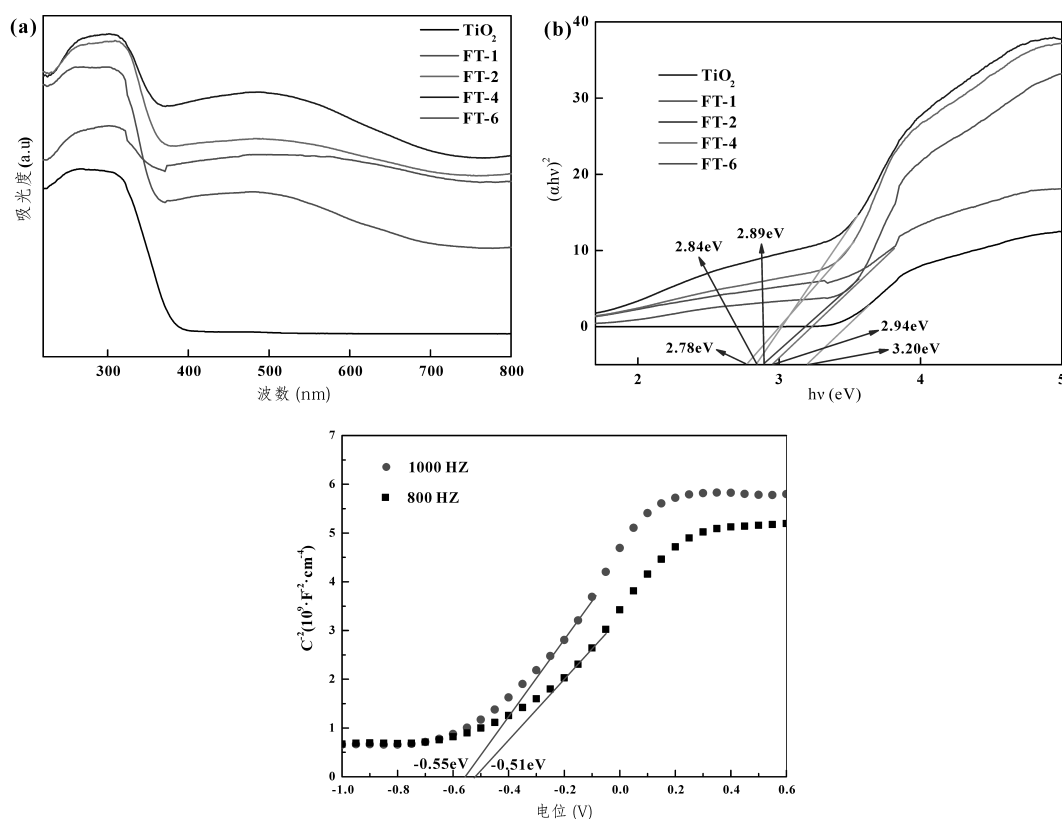


图 10 紫外-可见漫反射光谱(a), $(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 的曲线(b) FT-4 样品的莫特-肖特基曲线(c)

Fig. 10 UV-vis reflectance spectra(a), the curves of $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ (b), Mott-Schottky plot of FT-4(c)

此外,测试了 FT-4 样品的莫特-肖特基曲线,如图 10c 所示。FT-4 样品线性部分斜率为正,表现出 n 型半导体的特征^[17]。从莫特-肖特基曲线的切线截距出发,计算出不同频率下 FT-4 的导带电势为 -0.55 eV 和 -0.51 eV,相接近。取其平均值 -0.53 eV,根据公式(6)^[18]计算得到 FT-4 价带电位为 2.25 V。

$$E_{VB} = E_{CB} + E_g \quad (6)$$

2.10 活性物种捕获实验

为了确定 Fe₃O₄@TiO₂ 光催化降解四环素的反应机理,针对光催化反应中主要的三种活性物种: h^+ 、 $\cdot O_2^-$ 和 $\cdot OH$,分别以乙二胺四乙酸二钠盐(EDTA)作为 h^+ 的捕获剂,对苯醌(BQ)作为 $\cdot O_2^-$ 的捕获剂,异丙醇(IPA)作为 $\cdot OH$ 的捕获剂^[19],探究 FT-4 降解四环素过程中起关键作用的活性物种。如图 11 所示。加入 IPA 清除剂后,四环素的降解率与未加 IPA 相比变化微小,表明 $\cdot OH$ 并不是光催化反应的主要活性物质。然而,加入

EDTA 和 BQ 后,FT-4 的光催化功能大大抑制,四环素的降解率显著下降,而且, BQ 下降的更多,说明 $\cdot O_2^-$ 的功能比 h^+ 更为关键。因此, h^+ 和 $\cdot O_2^-$ 是 Fe₃O₄@TiO₂ 光催化降解四环素过程中的有效活性物质,且 $\cdot O_2^-$ 物种起主要作用, h^+ 是第二活性物种。

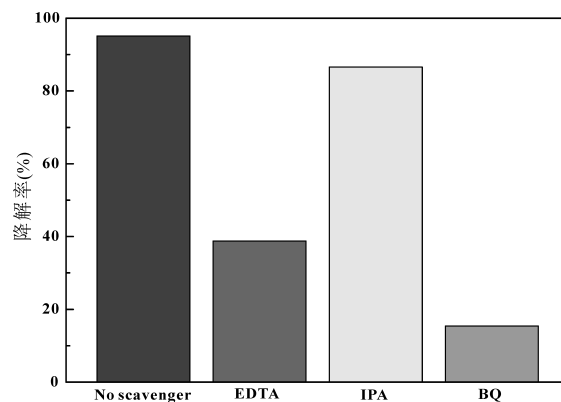


图 11 不同清除剂存在下 FT-4 对四环素的降解率

Fig. 11 Degradation rate of TC by FT-4 in the presence of different scavengers

2.11 吸附-光催化联合去除四环素机理分析

综合上述实验结果,推测了 Fe₃O₄@TiO₂ 复合材料吸附-光催化联合去除四环素的机理,如图 12 所示。首先,Fe₃O₄@TiO₂ 复合材料具有较大的比

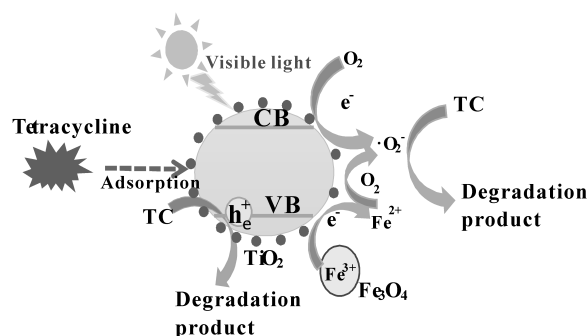


图 12 Fe₃O₄@TiO₂ 吸附-光催化联合去除四环素机理

Fig. 12 Mechanism of Fe₃O₄@TiO₂ adsorption-photocatalytic combined removal of TC

表面积、丰富的孔道结构和大量的 O-H 基团,为四环素分子提供了大量的吸附位点。当 Fe₃O₄@TiO₂ 复合材料与四环素分子相接触时,大量的四环素分子不断进入到催化剂孔隙中,并通过化学吸附作用聚集在 Fe₃O₄@TiO₂ 核壳微球表面,大幅降低了溶液中四环素分子的浓度。随后,在可见光照射下,壳层 TiO₂ 的电子接受能量,从较低能量的价带跃迁至较高能量的导带上,形成光生电子 (e⁻) 和空穴 (h⁺)。其中,电子可与 O₂ 分子结合形成 ·O₂⁻。由于 h⁺ 和 ·O₂⁻ 均具有强氧化性,可将吸附到 Fe₃O₄@TiO₂ 复合材料表面的四环素分子有效降解。此外,内核 Fe₃O₄ 中的 Fe³⁺ 也可捕获

TiO₂ 表面的电子发生还原反应生成 Fe²⁺,一方面抑制了光生电子和空穴的复合,提高电荷分离效率;另一方面,Fe²⁺ 还可进一步与 O₂ 反应生成 ·O₂⁻,促进了四环素分子的降解,显著提高了光催化性能^[20]。最后,在吸附与光催化降解双重作用下,彻底实现了四环素分子的有效去除。

3 结论

本文通过溶剂热法成功制备了磁性 Fe₃O₄@TiO₂ 复合材料,SEM、TEM 和 XRD 结果表明锐钛矿相 TiO₂ 均匀地包覆在磁性 Fe₃O₄ 微球表面,形成明显的核壳微球结构。同时,Fe₃O₄@TiO₂ 复合材料具有丰富的孔道结构和较大的比表面积,其中 FT-4 样品的比表面积高达 159.62 m²·g⁻¹,有效增强了 Fe₃O₄@TiO₂ 与有机污染物的接触面积。

以四环素溶液 (50 mg·g⁻¹) 模拟抗生素废水,评价了所制备不同组成 Fe₃O₄@TiO₂ 复合材料的吸附和光催化双效去除性能。实验结果表明,当 n(TiO₂):n(Fe₃O₄) 为 4:1 时,Fe₃O₄@TiO₂ 复合材料对四环素的去除效果最为理想,其中,吸附过程符合伪二级动力学方程,主要以化学吸附为主,光催化过程中 h⁺ 和 ·O₂⁻ 是有效活性物种,吸附和光催化联合去除率可达 98%。所制备 Fe₃O₄@TiO₂ 复合材料同时兼具优异的吸附和光催化性能以及良好的磁性,在抗生素废水去除领域具有重要的应用前景。

参考文献:

- [1] 胡波. 抗生素残留的危害及防控措施研究[J]. 饮食保健, 2019, 006(012): 277.
- [2] Chi H N, Fu C C, Kao D Y, et al. Adsorption removal of tetracycline from water using poly(vinylidene fluoride)/ polyaniline-montmorillonite mixed matrix membranes[J]. *J Taiwan Inst Chem E*, 2020, 112: 259-270.
- [3] Hong Y Z, Li C S, Zhang G Y, et al. Efficient and stable Nb₂O₅ modified g-C₃N₄ photocatalyst for removal of antibiotic pollutant[J]. *Chem Eng J*, 2016, 299: 74-84.
- [4] Huang L, Liu G, Dong G, et al. Reaction mechanism of zero-valent iron coupling with microbe to degrade tetracycline in permeable reactive barrier (PRB) [J]. *Chem Eng J*, 2017, 316: 525-533.
- [5] Wu S, Li X, Tian Y, et al. Excellent photocatalytic degradation of tetracycline over black anatase-TiO₂ under visible light[J]. *Chem Eng J*, 2020, 406: 126747.
- [6] 黄璐, 常薇, 郑丹丹, 等. 不同溶剂对 TiO₂/SiO₂ 结构及光催化性能的影响[J]. 化学研究与应用, 2020, 32(04): 632-636.
- [7] Li S, Zeng Z, Xue W. Kinetic and equilibrium study of the removal of reactive dye using modified walnut shell[J]. *Water Sci Technol*, 2019, 80(5): 874-883.
- [8] Chen Y, Li S, Wei X, et al. Infrared extinction and microwave absorption properties of hybrid Fe₃O₄@SiO₂@Ag

- nanospheres synthesized via a facile seed-mediated growth route[J]. *Nanotechnology*, 2018, 29: 375703.
- [9] Ma J, Guo X, Ge H, *et al.* Seed-mediated photodeposition route to Ag-decorated $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ microspheres with ideal core-shell structure and enhanced photocatalytic activity[J]. *Appl Surf Sci*, 2017, 434: 1007-1014.
- [10] Bao H, Yang J, Huang Y, *et al.* Synthesis of well-dispersed layered double hydroxide core@ ordered mesoporous silica shell nanostructure(LDH@mSiO₂) and its application in drug delivery[J]. *Nanoscale*, 2011, 3(10): 4069-4073.
- [11] Guo X, Mao F, Wang W, *et al.* Sulfhydryl-Modified Fe_3O_4 @ SiO_2 Core/Shell Nanocomposite; Synthesis and Toxicity Assessment in Vitro[J]. *Acs Appl Mater Inter*, 2015, 7(27): 14983-14991.
- [12] 赵黎明, 张映娇, 郭丽君, 等. $\text{C}/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合材料的制备及其光催化性能研究[J]. 化学研究与应用, 2022, 34(01): 134-140.
- [13] 张志旭, 吴根义, 许振成. 粘土矿吸附过程中四环素基团变化研究[J]. 农业资源与环境学报, 2017, 34(02): 115-120.
- [14] Santhosh C, Daneshvar E, Tripathi K M, *et al.* Synthesis and characterization of magnetic biochar adsorbents for the removal of Cr(VI) and Acid orange 7 dye from aqueous solution[J]. *Environ Sci Pollut R*, 2020, 27(2): 1-14.
- [15] Davamejad R, Afshar S, Etehadfar P. Activated carbon blended with grape stalks powder: Properties modification and its application in a dye adsorption[J]. *Arab J Chem*, 2020, 13(5): 5463-5473.
- [16] Xin X, Lang J, Wang T, *et al.* Construction of novel ternary component photocatalyst $\text{Sr}_{0.25}\text{H}_{1.5}\text{Ta}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Coupled with g- C_3N_4 and Ag toward efficient visible light photocatalytic activity for environmental remediation[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2016, 181: 197-209.
- [17] Cao S W, Shen B J, Tong T, *et al.* 2D/2D Heterojunction of ultrathin MXene/ Bi_2WO_6 nanosheets for improved photocatalytic CO_2 reduction[J]. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1800136.
- [18] Chen F, Yang Q, Sun J, *et al.* Enhanced photocatalytic degradation of tetracycline by AgI/ BiVO_4 heterojunction under visible-light irradiation: mineralization efficiency and mechanism[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 32887-32900.
- [19] Wei W, Fang J, Shao S, *et al.* Compact and uniform TiO_2 @g- C_3N_4 core-shell quantum heterojunction for photocatalytic degradation of tetracycline antibiotics[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 217: 57-64.
- [20] 陈凤华, 梁妮妮, 石向东, 等. Ag@AgCl- Fe_3O_4 /rGO 复合材料对印染废水中染料和重金属离子的吸附和光催化降解性能[J]. 复合材料学报, 2021, 38(07): 2295-2304.

(责任编辑 曾红梅)