

核壳型磁载二氧化钛光催化剂研究进展

高俊宁, 黄英, 黄飞, 秦秀兰, 杜朝锋

(西北工业大学理学院应用化学系, 西安 710072)

摘要 核壳型磁载 TiO_2 光催化剂是将 TiO_2 沉积在磁性物质上所得到的核壳结构的复合粒子, 可以在外加磁场作用下快速、高效地回收, 是解决纳米颗粒 TiO_2 分离回收难问题的一个有效途径。总结了近年来在磁载 TiO_2 光催化剂的研究方面科研工作的进展, 并提出了对其今后发展趋势的看法。对引入磁核后催化活性的变化及其诱因、在磁核与 TiO_2 之间引入 SiO_2 隔离层的作用以及热处理对体系产生的影响进行了较为详细的阐述, 同时还介绍了以避免较高温度热处理为目标的低温制备工艺。

关键词 磁载 TiO_2 光催化剂 核壳结构 热处理

中图分类号: X506

Progress in Study on Core-shell Magnetic TiO_2 Photocatalyst

GAO Junning, HUANG Ying, HUANG Fei, QIN Xiulan, DU Zhaofeng

(Dept. of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

Abstract Core-shell magnetic titania photocatalyst is a composite produced by depositing titania on magnetic materials, which is quite easy to recover from a slurry system under an applied magnetic field. In this paper recent progress and perspective in future about this novel kind of photocatalyst are reviewed. Along with the introduction of magnetic core, the properties of TiO_2 varies. The reasons for the variational photoactivity, the influence induced by the introduction of SiO_2 between TiO_2 shell and magnetic core, and the effect of heat treatment on the composite are presented. And the preparation methods aimed at avoiding high temperature calcination are also stated.

Key words magnetic TiO_2 , photocatalyst, core-shell structure, heat treatment

近年来, 二氧化钛光催化作为一种高效的高级氧化技术得到了科研工作者普遍的关注与重视, 人们对此进行了大量的探索。 TiO_2 光催化剂因为其具有以下优越性而备受青睐: ①高羟基自由基产率; ②能在包括太阳光在内的较宽的能谱范围内激发; ③耐酸碱, 具有生物化学惰性; ④对环境和人体无毒副作用; ⑤成本相对较低; ⑥实验室易满足制备条件^[1]。

TiO_2 在国民经济生活中的应用十分广泛。除在光催化领域的应用外(降解有机污染物、有机合成、氮固定、从水中解离氢、还原金属离子等), TiO_2 还是一种重要的白色颜料; 由于其高折光率, 在薄膜光学元件中得到了广泛的应用; 利用其导电性依赖于环境气体成分的特性, 被用作气体传感器; 由于其与人体血液的高相容性而被用作生物材料, 可作骨骼的替代物和增强材料; 作为遮盖剂应用于化妆品行业; 制造光电电池等^[2]。

TiO_2 光催化剂的活性与尺寸呈反比, 而纳米尺寸的 TiO_2 更是由于其高比表面积、小尺寸所赋予的高催化活性而成为难降解有机物的克星。关于纳米 TiO_2 的光催化国内外刊物有大量报道。至今已发现有 3000 多种难降解有机化合物可在紫外光的照射下通过 TiO_2 迅速降解。然而纳米 TiO_2 在完成催化使命后从反应体系中分离困难, 极易流失且分离成本较高。这样一来, 如何在保持 TiO_2 高催化活性的同时赋予粒子一些特性使其易于分离的问题就成为科研人员关注的焦点。

目前, 科学工作者研究的一种思路是选择一种载体, 如活性

炭、沸石、玻璃纤维、活性 Al_2O_3 以及聚乙烯、聚丙烯等高分子聚合物等多孔性物质, 将 TiO_2 固定, 制备固定型复合 TiO_2 光催化剂, 或者制备 TiO_2 薄膜。通过科研工作者的努力, 现已制备出了许多性能优异的催化剂, 取得了较好的效果, 文献[3]有较为详细的阐述。但是固定型 TiO_2 造成了传质效率和有效比表面积一定程度上的降低, 且热处理过程中进入 TiO_2 中的杂离子(Si^{4+} 、 Al^{3+} 等)提高了光生电子-空穴的复合几率, 从而降低了催化剂的活性。另一种思路是赋予纳米 TiO_2 磁性, 在反应完成后借助外加磁场的作用加以分离回收。即制备一种核壳型复合粒子, 这种粒子包括一个赋予体系磁性的磁核和一个具有催化活性的 TiO_2 外壳。这样制备出来的 TiO_2 既保持了纳米粒子的高比表面积和传质效率, 又易于从体系中分离回收, 便于循环使用。目前在这一探索上科研人员已取得了相当大的进展^[4~6]。在制备工艺方面, 人们较多地利用了超声分散技术, 有时还通过加入表面活性剂等分散剂来提高分散效率, 应用实验室常用的溶胶-凝胶、化学共沉淀以及微乳液等方法来制备核壳型复合粒子。

引入磁核后复合粒子的催化性能有怎样的变化, 是否能满足应用要求以及该复合粒子是否易于分离回收、是否利于循环使用, 换言之, 催化剂的催化效率和磁性能如何, 将是人们首要关注的问题。本文将着重从这几个方面叙述。此外, 本文还论述了热处理在催化剂制备过程中的作用及其带来的不利影响,

并由此引出了低温制备工艺。

1 磁载光催化剂的催化性能

为了得到高活性且易于分离和循环使用的催化剂,科研人员进行了多方面的努力,通过改进制备工艺来控制产物的粒径、表面羟基数及有效比表面积等以求控制催化剂的活性,通过创造更有利的催化条件来提高催化效率。例如,W. Y. Fu等^[7]以聚乙烯亚胺(PEI)对磁核进行前处理,使磁核表面的等电点由3提高到10.5,实现了均匀包覆,使得体系中不存在单独的TiO₂颗粒;M. W. Xu^[8]等制备了掺Ag的TiO₂/SiO₂/Fe₃O₄催化剂,在降解orange II时发现掺杂以后催化剂的活性略高于P-25(德国Degussa公司生产,已商业化,一般作为催化剂活性的参比);Sarah S Watson等^[9]在洗涤产物时分别以渗析和离心两种方式对产物进行分离,发现无论反应温度如何,渗析后的产物均主要为锐钛相,且渗析得到的催化剂相较于离心分离其催化活性更高,原因为透析提供了更有效的清洗,对粒子表面的有机物洗脱更完全,从而得出了表面清洁度对催化剂的活性有很大的影响以及所选择的洗涤类型及洗涤程度可影响到粒子的表面特性的结论;Y. S. Chung等^[10]以连续多步喷射高温分解法(Continuous multi-step spray pyrolysis)制备TiO₂/NiFe₂O₄时发现,由纯钛酸异丙酯制备出的催化剂活性仅为P-25的16%,而以乙醇稀释过的钛酸异丙酯作为前驱体其活性得到了极大的提高,可接近P-25,作者认为是钛酸四丁酯被稀释后在包覆的时候使团聚减少导致了这一现象的产生。二氧化钛有锐钛型、板钛型以及金红石3种晶型,其中锐钛型被认为是催化活性最高的晶相,一般均以制备富锐钛型的二氧化钛为目标,但是P. Gao等^[11]在脉冲阻碍管式光化学反应器(Pulsed baffed tubular photochemical reactor)中降解水杨酸时发现,过量双氧水存在的情况下,100%金红石比富锐钛型二氧化钛的P-25活性要高。

1.1 磁载催化剂的催化效率

引入磁核后催化剂的效率有什么样的变化以及是否能满足使用的要求是科研人员考察的一项重要指标。

包淑娟等^[12]发现由于磁核Fe₃O₄的引入,使复合光催化剂TiO₂/SiO₂/Fe₃O₄的光吸收带发生了较大幅度的红移,进入可见光区,吸收光强度也明显增大,从而使TiO₂/SiO₂/Fe₃O₄在太阳光照射下就可以被激发,发生光催化反应,且TiO₂/SiO₂/Fe₃O₄的脱色能力远高于纯相TiO₂。作者认为这是因为SiO₂隔膜在一定程度上阻止了Fe₃O₄与TiO₂的不利结合,且无定形SiO₂的结构有利于增加TiO₂/SiO₂/Fe₃O₄的比表面积,使TiO₂/SiO₂/Fe₃O₄对染料的吸附能力大大增强,从而使染料在催化剂表面富集,大大加快了光催化降解反应的速率。陈金媛等在考察TiO₂/Fe₃O₄对活性艳红的降解时发现,当TiO₂与Fe₃O₄比例在20:1~30:1时复合材料对模拟染料废水的降解脱色率与纳米TiO₂降解率相近。这是由于溶液中微量Fe³⁺进入TiO₂晶格内,使TiO₂/Fe₃O₄的光催化活性提高,且使其吸收带发生红移,从而使得催化剂在太阳光照射下亦有良好的降解效果。

但是这一活性提高的结论并不与大多数研究者的结论相吻合。实际上,更多的研究发现,引入磁核后催化剂体系的活性都有所下降。W. Y. Fu等^[7,13,14]在TiO₂/CoFe₂O₄、TiO₂/SrFe₁₂O₁₉和TiO₂/BaFe₁₂O₁₉(见图1,C₀为Procion Red MX-5B初始

浓度;C为Procion Red MX-5B当前浓度)降解Procion Red MX-5B的实验中发现该催化剂的催化活性随复合粒子中TiO₂重量百分比的升高而增大;S. Watson等^[15]考察TiO₂/SiO₂/Fe₃O₄的催化性能时发现其活性要低于P-25(目标降解物为蔗糖);F. Chen等^[16]发现尽管复合催化剂的活性要低于纯相的锐钛型TiO₂,但在紫外光照射下时若除去磁核的吸光,所制备催化剂的活性却要高于P-25,不过在可见光区这一结论不被接受;Y. Gao等^[17]分别以TiO₂与γ-Fe₂O₃的比例为3:7,1:1以及7:3制备催化剂,也发现其活性随TiO₂含量增加而增加,尽管循环使用3次以后比例为7:3的复合粒子的活性下降了近30%,但是其它2种则基本无变化。

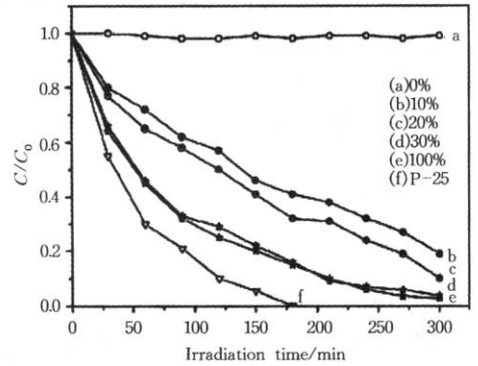


图1 不同TiO₂含量TiO₂/BaFe₁₂O₁₉催化剂催化下Procion Red MX-5B浓度随紫外光照时间的变化曲线^[15]

Fig. 1 Concentration changes of Procion Red MX-5B vs. UV irradiation time with different photocatalysts

造成结论迥异的原因是多方面的。首先是不同研究者选择的制备工艺与后处理手段不同,因而产物的性质也就有很大的差别;其次是各研究者选取的参照物(即纯相TiO₂)有差异,有的即为实验室自制的产品,使用较多也相对更有参考价值的是由德国Degussa公司生产的锐钛型TiO₂,即前文曾提及的P-25;此外,目标降解物的选择也很关键,不同的目标降解物存在显著的个体差异。活性提高的原因认为主要是由铁离子的掺杂提高了TiO₂的光量子效率引起的。鉴于磁载光催化剂相对比较一致的结论是活性有所下降,将对相关文献中活性下降的原因作简单的归纳。

1.2 催化剂活性下降的原因

在以铁氧化物(Fe₃O₄、α-Fe₂O₃、γ-Fe₂O₃)为磁核的体系中,D. Beydoun等^[18]认为磁核与TiO₂的直接接触是低催化活性和光溶解(Photodissolution)现象产生的肇因,因为磁核/TiO₂核壳结构导致了电子反应的发生。电子反应一般发生在不同半导体间的结合点即异质结(Heterojunction)上,可使电荷通过结点转移,只要这一转移在热力学上可行即可。而铁氧化物的导带较之TiO₂要低,因而电荷转移在热力学上是有利的,从而使得具有较窄能带的铁氧化物成为空穴-电子复合中心。此外,光溶解反应发生后溶解到液相中的Fe²⁺向Fe³⁺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TiO₂中的铁离子的溶解和磁核自身,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,作者认为它是光溶解现象产生的主要诱因。

另一个重要的原因就是磁核无论在紫外区或可见光区的强吸光性^[16,17]。为了阻止这种负面效应,包括前面所说的光溶解反应,可在磁核与 TiO₂ 之间引入一个惰性隔离层,一般选择二氧化硅为中间层,也有人选择光化学惰性的 Al₂O₃ 为隔离层^[19]。

此外,引入磁核后体系颜色加深也被认为造成了复合催化剂活性的降低。廖振华等^[20]在研究 TiO₂/SiO₂/Fe₃O₄ 的催化活性后认为,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。

1.3 二氧化硅惰性隔离层的作用

二氧化硅中间层的引入不仅可避免电子反应、光溶解反应以及磁核的吸光,阻止热处理过程中磁核被氧化,还可增大 TiO₂ 与基体的附着力,增加循环使用时催化剂的回收率。图 2 为 BaFe₂O₄/TiO₂ 和 BaFe₂O₄/SiO₂/TiO₂ 的透射电镜(TEM)图。

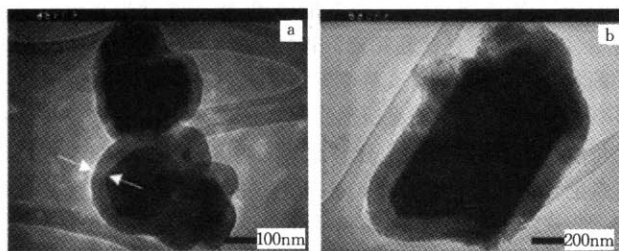


图 2 BaFe₂O₄/TiO₂ (a)和 BaFe₂O₄/SiO₂/TiO₂ (b)的 TEM 图^[21]
Fig. 2 TEM images of BaFe₂O₄/TiO₂ (a)and BaFe₂O₄/SiO₂/TiO₂ (b)

F. Chen 等^[16,21]尝试在 TiO₂ 与 γ -Fe₂O₃ 之间引入 SiO₂ 隔离层时,尽管未能实现 SiO₂ 在磁核上的均匀包覆,较之 TiO₂/ γ -Fe₂O₃ 体系,磁核的负面效应还是得到了很大的抑制。同时,他们还发现 SiO₂ 的引入会使粒子的物理性质发生变化。

Y. S. Chung 等^[10]在磁核与二氧化钛之间沉积隔离层以后,复合粒子的活性得到了极大的增强,其初始降解速率可达到 P-25 的 3.5 倍,且二氧化钛与 SiO₂/磁核附着牢固,循环使用后活性保持不变;直接将 TiO₂ 沉积在磁核上则结合力较差,第一次循环后催化活性就损失了 30%。为了探索这一现象的产生是否由二氧化硅膜的存在引起的,他们还考察了 TiO₂ 与 SiO₂ 混合物包覆磁核的催化剂的活性,发现较之于 TiO₂/磁核体系催化效率并没有显著的提高,由此也证明了二氧化硅中间层起到了钝化磁核光溶解现象的作用。他们还发现二氧化硅隔离层可阻碍二氧化钛晶体的增长。

此外,沉积 SiO₂ 隔离层还可增加催化剂的比表面积,这也是其存在可使催化活性提高的一个重要原因^[22]。

2 热处理

一般在低温下得到的二氧化钛为无定形态,为了得到高催化活性的锐钛相须在一定温度下烧结,以促进其转晶。

2.1 热处理温度及环境对催化剂活性的影响

不同制备工艺的转晶温度略有不同,而且若二氧化钛中含有杂相也会影响到相转化温度,但一般不宜超过 600~800℃,否则将发生锐钛相向金红石相的不可逆转变。一般比表面积随

煅烧温度的升高而降低,粒径则增大,而大的比表面积与小的粒径意味着较高的催化活性,因而存在一个最佳温度段,在此点煅烧所得催化剂的活性最高。表 1 为 D. Beydoun 等^[23]以溶胶-凝胶法制备的 TiO₂/Fe₃O₄ 在不同温度灼烧后复合粒子的性质。

表 1 不同热处理条件下 TiO₂/Fe₃O₄ 样品的性质

Table 1 Description of TiO₂/Fe₃O₄ particles samples heat treated under different conditions

温度 ℃	时间	晶体结构	比表面积 m ² /g	催化活性
450	20min	无定形	—	无
450	3h	锐钛型	60	最高
550	3h	锐钛型	31	次之
550	5h	锐钛型,痕量赤铁矿	22	次之

Y. Gao 等^[18]将 TiO₂/ γ -Fe₂O₃ 在空气中分别于 200℃、500℃、700℃以及 900℃灼烧 5h 后发现,复合粒子的形态分别为无定形态-磁赤铁矿-锐钛矿-磁赤铁矿-锐钛矿-金红石-赤铁矿以及金红石-赤铁矿-铁板钛矿(Fe₂TiO₅),从而得出高温灼烧会产生杂相的结论。他们认为 900℃下产生 Fe₂TiO₅ 的原因可能是存在于磁核表面的铁离子扩散到 TiO₂ 中形成了固溶体,而铁离子半径又与钛离子相近,因而铁离子将部分取代晶格中钛离子的位置,形成 Fe₂TiO₅。

此外,灼烧环境对二氧化钛的活性也有较大的影响。N. L. Wu 等^[24]比较了在 Ar、空气、N₂、真空以及 H₂ 中灼烧后催化剂活性的差异,得出活性顺序按上述顺序递减的结论。他们将真空和 H₂ 中灼烧活性低归因于表面羟基数目的减少和高的体相缺陷密度,而 Ar 中灼烧活性高是由于如此处理加强了可见光领域的激发。

2.2 热处理的弊端

热处理易造成比表面积降低和表面羟基的遗失,对于二氧化钛直接沉积在磁核上的体系热处理可使磁核与 TiO₂ 发生反应,同时由于 TiO₂ 壳层的多孔性结构使得磁核部分被氧化,导致磁性能的降低^[23~26]。

Donia 等^[23]认为:磁核的存在对二氧化钛的相转化(无定形、锐钛相、金红石相)温度没有影响(这与常见报道的铁掺杂后会降低锐钛型 TiO₂ 的转晶温度的结论不同);热处理时间的延长和温度的升高会使 TiO₂ 表面 z 电势升高,这就意味着表面羟基数的减少,而 Martra 等^[27]已证明表面羟基对二氧化钛的光活性是至关重要的影响因素,随表面羟基数的减少,催化活性降低;热处理可导致磁核的氧化,发生磁铁矿(Fe₃O₄)、磁赤铁矿和赤铁矿(Fe₂O₃)的转化,从而降低饱和磁化率,Fe₃O₄ 较之 Fe₂O₃ 更易于从磁场中分离出来,前者只要一个中等强度的磁场即可沉积;热处理使磁核与 TiO₂ 包覆层发生反应,在磁核与 TiO₂ 之间形成不纯相;此外,热处理过程中还可能发生缺陷和断层,使粒子团聚从而增大粒径。

为了避免热处理对催化剂体系所产生的副作用,人们探索了低温制备锐钛型 TiO₂ 的工艺。

2.3 低温制备工艺

低温制备工艺的开发主要是为了防止热处理带来的危害,

且在节能方面也是一个很好的选择。为了在低温下得到锐钛型的晶相,人们考察了微乳液法^[27]、改性溶胶-凝胶法等^[15]工艺,利用超声分散、微波加热等技术,主要通过控制体系的 pH 值、前驱体的浓度以及工艺过程等手段来达到这一目标。

S. S. Watson 等^[10]以钛酸异丙酯为前驱体、硝酸为催化剂,用传统的钛酸盐水解法制备 TiO₂。由于金红石八面体为边共享和角氧原子共享同时存在,而角原子共享键形成较为困难,因而得到金红石需要较低的反应速率,而锐钛型为边共享,因而需要较高的温度来形成目标产物,最终他们在 90℃ 得到了锐钛型 TiO₂, 60℃ 得到了金红石型 TiO₂。

S. W. Lee 等^[22]发现水与醇盐的比值较大、酸浓度较低的环境有利于锐态矿晶相的生成,他们以钛酸丁酯为钛源,使水/醇盐比为 130:1,在 90℃ 下得到了目标产物。但他们也发现,尽管 90℃ 下得到了锐钛相的 TiO₂, 但将催化剂在 500℃ 下烧结 1h 还是可使催化剂的活性升高,并且无论是复合催化剂体系还是纯相的二氧化钛均观察到了相似的结论。

S. Watson 等^[29]将自制的 Fe₃O₄/SiO₂ 超声分散到水中后加入水、丙醇和硝酸组成的混合液,然后将所得溶液 90℃ 超声,同时逐滴加入钛酸异丙酯,陈化 0.5h 后将沉淀分离、洗涤,60℃ 干燥 2 天后 100℃ 处理 5h 所得的催化剂活性与以传统烧结工艺制备的催化剂活性相当。

3 磁性能

由于二氧化钛的体积效应,复合体系的磁性能都有所下降^[29](见表 2)。实际上,二氧化钛可被看作是包覆在磁核上的无磁性的覆盖层。核壳型复合催化剂有较好的循环利用性能。吴自清等^[30]制备的 TiO₂/SiO₂/Fe₃O₄ 复合粒子循环使用 4 次以后仍能保持 84.2% 的催化效率;而尹小红等^[19]制备的 TiO₂/Al₂O₃/γ-Fe₂O₃ 在没有外加磁场的情况下可稳定存在数小时,但在施加外加磁场后数秒钟即可分层。

表 2 NiFe₂O₄ 及 NiFe₂O₄/TiO₂ 磁性能的比较^[31]

Table 2 A comparison of magnetic properties of uncoated NiFe₂O₄ and TiO₂ coated NiFe₂O₄ nanoparticles

样品	T _{max} K	T _{irr} K	饱和磁化强度/(emu/g)			剩磁 2K emu/g
			2K	300K	矫顽力 2K kOe	
NiFe ₂ O ₄	16.0	40.0	35.5	25.4	0.40	8.8
NiFe ₂ O ₄ /TiO ₂	8.0	18.0	15.5	3.8	0.55	1.3

注: T_{max} 为平均模块化温度, T_{irr} 为不可逆温度, 表中所示温度均为热力学温度

在以铁的氧化物为磁核时, 根据灼烧温度的不同, 磁核将以磁铁矿、磁赤铁矿、赤铁矿或者这些相的混合物的形式存在。其中, 磁铁矿分离时所需外加磁场最小。

磁核在 X 射线衍射图谱中是否有较为明显的特征峰与制备工艺和磁核在复合粒子中所占的比例有关。陈金媛等^[32]以 Ti(SO₄)₂ 作钛源, 用均匀沉淀法制备磁性纳米 TiO₂/Fe₃O₄ 光催化剂时, 加入溶液的沉淀剂(尿素)不立刻与 Ti(SO₄)₂ 发生反应, 而是通过化学反应使 TiO₂ 缓慢地产生并包覆在磁性 Fe₃O₄ 表面。用该法制备的光催化剂 TiO₂ 在磁核上包覆均匀, 在

XRD 图中没有观察到明显的 Fe₃O₄ 特征峰, 而用溶胶-凝胶法制备的复合材料则在比例为 20:1 时仍有较明显的 Fe₃O₄ 特征峰^[33]。而 S. Watson 等^[15]发现尽管在包覆二氧化钛之前磁核已被二氧化硅均匀包覆, 在 XRD 图谱中仍然可以看到 Fe₃O₄ 的特征峰, 其它以 CoFe₂O₄^[7]、NiFe₂O₄^[10]、BaFe₂O₄^[21] 和 Mn_xZn_{1-x}Fe₂O₄^[28] 等为磁核的体系中 XRD 图中也观察到了明显的磁核衍射峰, 这也从侧面反映了包覆后体系仍保留有较好的磁性能。

4 结语

磁载 TiO₂ 光催化剂在水相中不仅分散良好, 保持了颗粒状 TiO₂ 高的流动性和有效比表面积, 且反应完成后还可借助外加磁场的作用实现快速的分离回收, 为推进 TiO₂ 光催化处理难降解有机物的工业化进程提供了实验室依据。

由于将 TiO₂ 直接沉积在磁核上其催化活性会受到磁核负面作用的影响, 科研人员尝试在磁核与 TiO₂ 之间引入一个惰性的 SiO₂ 隔离层, 取得了较好的效果; 鉴于热处理在催化剂的制备过程中尽管是保证其高活性的必要手段, 但同时也会带来一些不利的影 响, 科研人员开发了低温制备工艺, 尽管目前效果还不十分理想, 但从提高产品性能、简化制备工艺以及降低能耗的角度来讲, 将是一项十分有意义的工作; 虽然, 该核壳结构的复合催化剂的磁性能较之纯相的磁核有所下降, 但从大多数研究者报道的结果来看, 已能满足分离回收的要求。

但是正如前述, 目前研究工作还停留在实验室阶段。由于引入磁核后体系的复杂性大大提升, 要实现均匀牢固的包覆对制备工艺要求更为严苛, 且步骤繁杂, 对其大量生产也是一个挑战。从笔者课题组对铁氧体进行 TiO₂ 包覆的工作来看, 磁核的表面处理对实现均匀包覆十分重要。对两个无机相各自的表面态(如表面电荷状况和表面结构等)及其两相结合机理的深入了解将有助于制备出附着均匀牢固的核壳型催化剂。然而, 目前这方面的工作还很缺乏。另外, 由于磁核的体积效应和光吸收等负面作用, 磁载 TiO₂ 的催化活性一般都 有所下降。高性价比的磁核的选择目前还缺乏系统性的工作, 各研究者选择的体系之间还无法进行有效的对比。尽管如此, 磁载二氧化钛光催化剂的研究仍然是一项卓有成效的工作。

参考文献

- 1 Rana S, Srivastava R S, Sorensson M M, et al. Synthesis and characterization of nanoparticles with magnetic core and photocatalytic shell: Anatase TiO₂-NiFe₂O₄ system [J]. Mater Sci Eng, 2005, (119): 144
- 2 Sixto Malato, Julián Blanco, Alfonso Vidal, et al. Applied studies in solar photocatalytic detoxification: an overview [J]. Solar Energy, 2003, (75): 329
- 3 Carp O, Huisman C L, Reller A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide [J]. Prog Solid State Chem, 2004, (32): 33
- 4 王见. 磁性复合光催化剂的制备及其光催化性能的研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2004
- 5 黄河, 蒋展鹏, 杨宏伟, 等. 溶胶-凝胶法制备磁载光催化剂 [J]. 环境污染治理技术与设备, 2004, (5): 65
- 6 李新军, 李芳柏, 古国榜, 等. 磁性纳米光催化剂的制备及其

- 光催化性能[J]. 中国有色金属学报, 2001, (11): 971
- 7 Fu Wuyou, Yang Haibin, Li Minghua, et al. Anatase TiO₂ nanolayer coating on cobalt ferrite nanoparticles for magnetic photocatalyst [J]. Mater Lett, 2005, (59): 3530
 - 8 Xu Maowen, Bao Shujuan, Zhang Xiaogang, et al. Enhanced photocatalytic activity of magnetic TiO₂ photocatalyst by silver deposition [J]. Mater Lett, 2005, (59): 2194
 - 9 Sarah S Watson, et al. The effect of preparation method on the photoactivity of crystalline titanium dioxide particles [J]. Chem Eng J, 2003, (95): 213
 - 10 Chung Yun Seup, Park Seung Bin, Kang Duk-Won. Magnetically separable titania-coated nickel ferrite photocatalyst [J]. Mater Chem Phys, 2004, (86): 375
 - 11 Gao Ping, Wing Han Ching, Mark Herrmann, et al. Photooxidation of a model pollutant in an oscillatory flow reactor with baffles [J]. Chem Eng Sci, 2003, (58): 1013
 - 12 包淑娟, 张校刚, 刘献明, 等. TiO₂/SiO₂/Fe₃O₄ 的制备及其光催化性能[J]. 应用化学, 2004, (21): 261
 - 13 Fu Wuyou, Yang Haibin, Chang Lianxia, et al. Anatase TiO₂ nanolayer coating on strontium ferrite nanoparticles for magnetic photocatalyst [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2006, 289(1-3): 47
 - 14 Fu Wuyou, Yang Haibin, Li Minghua, et al. Preparation and photocatalytic characteristics of core-shell structure TiO₂/BaFe₁₂O₁₉ nanoparticles [J]. Mater Lett, 2006, 60(21-22): 2723
 - 15 Watson S, Beydoun D, Amal R. Synthesis of a novel magnetic photocatalyst by direct deposition of nanosized TiO₂ crystals onto a magnetic core [J]. J Photochem Photobio A: Chem, 2002, 148: 303
 - 16 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): 1159
 - 17 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
 - 18 Donia Beydoun, Rose Amal, Gary Low, et al. Occurrence and prevention of photodissolution at the phase junction of magnetite and titanium dioxide [J]. J Molec Catalys A: Chem, 2002, (180): 193
 - 19 尹晓红, 辛峰, 张凤宝, 等. 含磁性 γ -Fe₂O₃ 核的 TiO₂/Al₂O₃ 催化剂的制备及光催化性能[J]. 精细化工, 2006, (23): 58
 - 20 廖振华, 陈建军, 姚可夫, 等. 磁性纳米 TiO₂/SiO₂/Fe₃O₄ 光催化剂的制备及表征[J]. 无机材料学报, 2004, (19): 749
 - 21 Chen Fen, Zhao Jincai. Preparation and photocatalytic properties of a novel kind of loaded photocatalyst of TiO₂/SiO₂/ γ -Fe₂O₃ [J]. Catalys Lett, 1999, (58): 245
 - 22 Lee SeungWoo, Jack Drwieg, David Mazyck, et al. Synthesis and characterization of hard magnetic composite photocatalyst Barium ferrite/silica/titania [J]. Mater Chem Phys, 2006, 96(2-3): 483
 - 23 Donia Beydoun, Rose Amal. Implications of heat treatment on the properties of a magnetic iron oxide/titanium dioxide photocatalyst [J]. Mater Sci Eng, 2002, (94): 71
 - 24 Wu Nae Lih, Lee Min Shuei, Pon Zern Jin, et al. Effect of calcination atmosphere on TiO₂ photocatalysis in hydrogen production from methanol/water solution [J]. J Photochem Photobio A: Chem, 2004, (163): 277
 - 25 Donia Beydoun, Rose Amal, Gary Low, et al. Role of nanoparticles in photocatalysis [J]. Nanoparticle Res, 1999, (4): 439
 - 26 Donia Beydoun, Rose Amal, Gary Low, et al. Novel photocatalyst: titania-coated magnetite-activity and photodissolution [J]. J Phys Chem, 2000, (18): 4387
 - 27 Martra G, Coluccia S, Marchese L, et al. The role of H₂O in the photocatalytic oxidation of toluene in vapour phase on anatase TiO₂ catalyst A FTIR study [J]. Catalysis Today 1999, (53): 695
 - 28 Ma Ming, Zhang Yu, Li Xiaobo, et al. Synthesis and characterization of titania-coated Mn/Zn ferrite nanoparticles [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2003, (224): 207
 - 29 Rana S, Rawat J, Misra R D K, et al. Anti-microbial active composite nanoparticles with magnetic core and photocatalytic shell: TiO₂-NiFe₂O₄ biomaterial system [J]. Acta Biomater, 2005, (1): 691
 - 30 吴自清, 金名惠, 邱于兵. TiO₂/SiO₂/Fe₃O₄ 的光催化性能及动力学[J]. 化工进展, 2006, (25): 69
 - 31 Jagdish Rawat, Subhasis Rana, Radhey Srivastava, et al. Antimicrobial activity of composite nanoparticles consisting of titania photocatalytic shell and nickel ferrite magnetic core [J]. Mater Sci Eng C, 2007, 27(3): 540
 - 32 陈金媛, 高鹏飞. 磁性纳米 TiO₂/Fe₃O₄ 复合材料的制备及光催化降解性能[J]. 浙江工业大学学报, 2003, (33): 78
 - 33 陈金媛, 彭图治. 磁性纳米 TiO₂/Fe₃O₄ 光催化复合材料的制备及性能[J]. 化学学报, 2004, (62): 2093

(责任编辑 张明)