

可磁分离缺陷型TiO₂复合材料在环保中的研究

周世龙 刘 涵 刘正汉 李晨阳 唐东东 姚一凡 辛 璐 张宏露
 西北民族大学化工学院 甘肃兰州 730124

摘 要: 绿水青山就是金山银山, 环境污染治理问题迫在眉睫, 水体中抗生素含量过多, 会导致水体污染, 采用水热-真空煅烧法调控纳米级TiO₂的氧空位, 制备可磁分离缺陷型纳米级TiO₂复合材料, 使磁性纳米颗粒和氧空位缺陷型TiO₂同步生成, 相互牵制而保持均匀分散的状态, 有效地限制了纳米粒子的团聚和生长。提高纳米复合材料的电子和空穴分离效率, 拓展可见光响应范围, 进而提高可见光催化活性, 同时解决光催化剂回收困难的难题, 有助于纳米级TiO₂光催化技术推广和应用, 使其更好的降解抗生素, 从而达到治理与保护环境的目的。

关键词: 纳米TiO₂ Fe₃O₄ 复合材料 光催化 吸附性能

1. 研究背景:

当前的国内外环境问题是当前急需解决的问题, 环境问题又分为好几个方面, 空气污染问题, 水体污染问题等, 特别是水体污染问题, 水是生命之源, 水体污染已经直接影响到了人类的生存环境, 环境治理研究迫在眉睫。抗生素大量使用甚至滥用带来了一系列环境问题, 对人类的生活质量甚至身体健康等方面起到了严重的影响作用, 抗生素是一类具有抵抗微生物活性的化合物, 抗生素在我们日常生活中的应用十分广泛, 特别是抗生素在治疗疾病和促进畜牧生产方面做出了突出贡献, 抗生素的大量使用同时也带来了一系列环境污染的问题。抗生素在水中大多具有一定的水溶性, 抗生素在环境中的浓度高于一般的持久性有机污染物。环境中的污染物主要源于医疗、畜牧、污水处理厂等, 最终进入地表水或地下水中, 并逐渐进入环境的生物体中, 这些有机污染物不仅具有不同程度的毒性, 而且这些有机污染物难于生物降解, 对生态生物和生态环境产生不利的影响, 如何消除环境中抗生素的污染是目前亟待解决的问题。

2. 研究现状:

通过查阅相关文献可得, 目前, 光催化氧化法在光催化剂作用下直接利用太阳能有效分解抗生素, 使其逐渐降解为二氧化碳和水及小分子化合物, 光催化剂不仅对抗生素具有良好的去除效果, 其光催化剂同时还可以重复利用, 其材料被认为是极具前景的绿色环境治理技术之一, 在空气净化、污水治理等方面具有广阔的应用前景。在提高纳米级TiO₂光催化活性方面作了大量的工作, 但光催化剂太阳能利用率低、可见光催化活性差以及回收和固液分离的困难是制约纳米级TiO₂光催化技术开发应用主要因素。提高纳米级TiO₂的太阳能利用率及

可见光催化活性和实现固液分离重复使用, 可大幅降低光催化剂的成本, 推动光催化技术的应用与发展。

3. 研究内容及目标:

3.1 项目内容: 本项目研究水热-真空煅烧法调控纳米级TiO₂的氧空位, 研究可磁分离缺陷型纳米级TiO₂复合材料的制备方法及其条件, 分析可磁分离缺陷型纳米级TiO₂复合材料制备机制、光响应范围、光催化活性、磁分离性; 解决在液相反应中复合材料的光催化剂的负载技术和固液分离回收技术以及复合材料的重复利用受到一系列限制的问题; 研究可磁分离缺陷型复合光催化材料磁性材料和缺陷型纳米级TiO₂的共同协同效应, 以及光催化材料降解抗生素的性能、影响因素及相关降解的机理。主要研究内容包括3个方面: 可磁分离缺陷型纳米级TiO₂复合光催化材料的研究; 磁性粒子和缺陷型纳米级TiO₂的协同作用研究; 可磁分离缺陷型纳米级TiO₂复合材料在光催化降解抗生素的应用研究。

3.2 项目实施目标:

3.2.1 目标概括:

研究复合光催化材料的可见光响应能力、可见光催化活性的影响机制及协同作用, 研究可磁分离缺陷型纳米级TiO₂复合光催化材料对水中抗生素的光催化降解性能及机理。为实现磁性光催化材料产业化开发提供基础数据及理论指导, 促进光催化技术在水质净化领域的推广和产业化应用。^[5]

(1) 可磁分离缺陷型纳米级TiO₂复合光催化材料的研究

考察各组分比例、反应温度及时间等制备条件对磁分离缺陷型纳米级TiO₂复合光催化材料的结构、晶型、可见响应能力、可见光催化活性的影响、磁性的影响,

得出具有较好可见光响应能力、光催化活性且可磁分离缺陷型纳米级TiO₂复合光催化材料的最佳制备方法及其条件,探索可磁分离缺陷型纳米级TiO₂复合光催化材料的合成机制。

(2) 磁性粒子和缺陷型纳米级TiO₂的协同作用研究

本项目拟采用水热-煅烧法制备可磁分离缺陷型纳米级TiO₂复合材料,使磁性纳米颗粒和纳米级TiO₂在制备过程中同步生成,其两种材料相互牵制而保持均匀分散的状态,有效地限制了磁性TiO₂纳米粒子的团聚和生长。通过对可磁分离缺陷型纳米级TiO₂复合光催化材料的各项结构表征、光催化性能的研究、磁性强度的研究、稳定性重复性的研究、及其理论计算等数据相比较分析,研究可磁分离缺陷型复合光催化材料的磁性粒子和缺陷型纳米级TiO₂的协同作用对可见光响应能力的影响、能带结构的影响、光催化活性的影响及规律。

(3) 光催化降解抗生素的研究

选择β内酰胺类抗生素头孢拉定当做水中的污染物,也就是我们复合材料所需要降解的目标降解物,依据什么参数来表达我们复合材料降解性能呢?也就是我们所研究的测试光催化过程中水中的β内酰胺类抗生素的浓度、和其降解过程中的中间产物的含量、和水中有机碳含量的变化,综合评价光催化材料对各类抗生素的降解性能及其复合材料对水中各类抗生素的催化性能,并考察其响光催化性能的因素,得到处理各类抗生素的最佳实验条件,分析光催化降解抗生素的过程、矿化程度,探索β内酰胺类抗生素的降解路径,探索可磁分离缺陷型纳米级TiO₂复合光催化材料降解抗生素的机理。

4. 设计思路:

首先以P25、NaOH和水溶性铁盐为实验所需要的原料,通过水热法制备出负载氢氧化铁的钛酸纳米管,采用真空煅烧法调控纳米级TiO₂的氧空位数量及位置,制备可磁分离缺陷型纳米级TiO₂的复合材料。由于上述方法制备的纳米级TiO₂具有较多氧空位的缺陷,易于与具有磁性的Fe₃O₄纳米粒子进行复合,形成稳定的可磁分离缺陷型纳米级TiO₂复合材料。该材料利用其缺陷控制有效提高其可见光响应能力及光催化降解水中有机污染物的性能,平行拓展可见光响应的范围,及其有效提高太阳能的利用率,同时具有良好的磁性,可解决光催化剂难于固液分离和回收的难题。

5. 项目特色

(一) 实现了可磁分离缺陷型纳米级TiO₂复合光催化材料的制备

为了充分发挥缺陷型纳米级TiO₂和磁性粒子的协同作用,拟采用水热-煅烧法制备可磁分离缺陷型纳米级TiO₂复合材料,首先通过水热法制出掺杂铁原子的钛酸纳米片作为前驱体,采用真空煅烧法制备磁性粒子和较多氧空位的缺陷型纳米级TiO₂,使磁性粒子和缺陷型纳米级TiO₂有效复合,该材料制备过程同时实现了磁性离子和光催化材料两种纳米粒子的同步复合。

(二) 磁性粒子和缺陷型纳米级TiO₂协同作用提高可见光响应及光催化活性

磁性粒子的复合,可解决光催化剂难于固液分离和回收的难题,同时拓展了可见光吸收范围,提高了材料的稳定性提高光生电子和空穴的分离能力。采用真空煅烧法制备磁性粒子和较多氧空位的缺陷型纳米级TiO₂,使纳米级TiO₂表面的原子晶格发生严重畸变,使得晶格原子呈现无序化,这些无序化的表面原子形成了一个连续的、能够由价带拓展至导带区域的中间能带,并成为光学活性中心,阻止光生电子空穴的复合,进而加快电子的转移,提高光催化反应效率。利用缺陷控制有效提高纳米级TiO₂的可见光响应能力及光催化降解水中有机污染物的性能,平行拓展可见光响应范围,有效提高太阳能的利用率。

6. 项目创新点

以掺杂铁原子的钛酸纳米片作为本实验的前驱体,采用的实验方法为真空煅烧法制备磁性Fe₃O₄粒子和较多氧空位的缺陷型纳米级TiO₂材料。使磁性纳米颗粒和纳米级TiO₂在协同作用下同步生成,其两种相关的材料同时相互牵制而保持均匀分散的结构状态,有效地限制了磁性纳米粒子的团聚现象和生长。磁性Fe₃O₄粒子的均匀掺杂拓展了可见光吸收的范围,提高了材料的相对稳定性,而且通过真空煅烧的实验方法所形成得纳米级TiO₂氧空位的能级效应提高了光生电子和空穴的分离能力,利用其缺陷的控制有效的提高了纳米级TiO₂的可见光响应能力及光催化降解水中相对有机污染物的性能,平行拓展可见光相对响应范围,有效提高太阳能的综合利用率。拟采用水热-煅烧的实验方法制备可磁分离缺陷型纳米级TiO₂复合光的催化材料。复合光催化材料可提高太阳能的综合利用率,同时磁性粒子的引入可有效解决在液相反应中光催化剂回收和固液分离技术以及重复利用受到制约问题。使制备出的可磁分离缺陷型纳米级TiO₂复合材料具有良好的光催化性能,且可通过相对外加的磁场进行磁分离后进行次数较对的反复使用。采用可磁分离缺陷型纳米级TiO₂复合光催化材料降解水中的

抗生素, 研究光催化降解抗生素的机理及抗生素的降解路径。

7. 项目总结与展望

可磁分离的光催化剂不仅要有较高的光催化活性, 而且在外加磁场作用下, 要很容易分离回收和再生循环使用。因此, 可磁分离的光催化剂的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降低产品成本。目前磁载光催化材料研究应解决的问题主要是: 如何制备低密度型的、性能优越的磁载体、结合层和催化组分使三者之间能更好地协同工作以便于在使用过程中易于高度分散从而使磁载光催化达到分散体系应该具有的理想的的光催化效率。另一方面, 当前环境问题越发严峻, 环境治理问题迫在眉睫, 例如水体污染, 水体污染中既有一些宏观固体污染物, 也有一些具有水溶性的污染物, 例如水体中含有一定含量的抗生素, 虽然抗生素在我们日常生活中的用处非常广泛, 但是抗生素对环境的污染问题同时也不容忽视, 但研究得二氧化钛纳米管对水体中的抗生素有降解作用, 但是其溶于水后难以回收, 设法将磁性氧化铁与纳米级二氧化钛进行复合, 这样在使用完之后便可以在外加磁场的存在下, 更加便捷的将其回收以便进行再次利用, 达到可持续利用的目的, 将二氧化钛与磁性氧化铁进行复合并制备成多孔型纳米管的目的是为了提高其比表面积增大其降解水中抗生素的能力, 增加其降解性能, 以便更好地实现光催化复合材料的发展, 今后可以将其复合材料进一步工业化生产, 在遇到其抗生素污染严重的水源中, 加入此复合材料, 然后将其超标的抗生素降解到一定水平之后, 再用其磁相应分离器对其复合材料进行分离, 分离出来的复合材料可以再次利用, 这样既减少了处理废水的成本, 有可以减少材料的浪费。此复合材料可以在今后进行大规模工业化生产。在前期做了相关的市场调研与相应的市场需求分析发现: 随着环境保护的观念深入人心, 人们越来越对环境保护的问题关心, 由此带动了环境保护材料市场的新兴, 环境保护涉及多个方面, 包括水、大气、土壤等。但是废水处理方面仍具有少量的高效环保可循环使用的新型复合材料。研制出一种高效环保可循环使用的新型复合材料便显得尤为重要。目前发现市场对废水处理材料的需求量较大, 但是在处理废水中抗生素方面的仍然没有较好使用的复合材料, 因此, 此复合材料的生产正好会补齐这方面的短板, 如果此复

合材料投产市场将会带来很好的经济效益, 虽然对复合材料有一定程度上的研究, 但是距离其工业化生产, 仍然有一定的距离, 仍然需要不断地努力, 去实现其进一步工业化生产。

参考文献:

- [1] 李佳乐, 王萌, 胡发旺, 董一慧, 孙占学, 等. 江西锦河流域抗生素污染特征与生态风险评价[J], 环境科学, 工程科技1辑, 2-3
- [2] 胡继康, TiO₂光催化氧化技术治理抗生素废水研究[D], 武汉科技大学, 2021(1), 6-9
- [3] 陆祥坤, 水热法制备纳米二氧化钛的形貌调控及其光催化性能研究[D], 吉林大学, 2019(1), 2-17
- [4] 李春晓, 黄茹婷, 石先阳, 等. Fe₂O₃/TNTs 纳米复合材料的生物合成及其光催化性能研究[J], 化工新型材料, 工程科技1辑, 169-172
- [5] 徐程程, 可磁分离二氧化钛光催化剂的制备及其光催化活性的研究[D], 华东理工大学, 2013(6), 16-44
- [6] 孙玉伟, 赵爽, 刘锐涵, 陈晓玉, 等. 可磁分离 ZnFe₂O₄-TiO₂/还原氧化石墨烯复合材料的制备及光催化性能[J], 复合材料学报, 工程科技1辑, 45-66
- [7] 孙玉伟, 赵爽, 刘锐涵, 陈晓玉, 汤茜, 等. 可磁分离 ZnFe₂O₄-TiO₂/还原氧化石墨烯复合材料的制备及光催化性能[J], 复合材料学报, 工程科技1辑, 758-764
- [8] 赵芬芬, 基于二氧化钛纳米管复合材料的制备及光催化性能研究[D], 浙江理工大学, 2019(1), 14-49
- [9] 包淑娟, 张校刚, 刘献明. 磁载光催化剂 TiO₂ / SiO₂ / Ni_{0.5}Fe_{2.5}O₄ 的制备及其催化氧化性能[J], 无机化学学报, 2003 19(9): 925 - 928.
- [10] 刘子全, 高原, 张尚洲, 李海红, 任帅, 朱波. 可磁分离光催化剂的磁载材料的研究进展[J], 可磁分离光催化剂的磁载材料的研究进展, 2008(05), 9-12

作者简介:

周世龙(2000-), 男, 汉族, 安徽宿州人, 本科在读, 西北民族大学。

基金项目:

本文系西北民族大学本科科研创新项目“可磁分离缺陷型纳米管复合材料在环境保护中的应用研究”(项目编号: XBMU21017)