引用格式：张博，李雪梅，孔琪琪，等. 中空结构Fe_3O_4@介孔TiO_2光电极的制备及其光电催化降解阿莫西林[J]. 材料工程，2025，53(12)：154-162.
ZHANG Bo，LI Xuemei，KONG Qiqi，et al. Hollow-structured Fe_3O_4@mesoporous TiO_2 photoelectrode and its photoelectrocatalytic degradation of amoxicillin[J]. Journal of Materials Engineering，2025，53(12)：154-162.

中空结构Fe_3O_4@介孔TiO_2光电极的制备及其光电催化降解阿莫西林

Hollow-structured Fe_3O_4@mesoporous TiO_2 photoelectrode and its photoelectrocatalytic degradation of amoxicillin

张 博[1,2]，李雪梅[1*]，孔琪琪[1]，贺庆豪[1]，于理眉[1]
（1 山东建筑大学 市政与环境工程学院，济南 250101；
2 济南水务集团有限公司，济南 250101）
ZHANG Bo[1,2]，LI Xuemei[1*]，KONG Qiqi[1]，
HE Qinghao[1]，YU Limei[1]
（1 School of Municipal and Environmental Engineering，
Shandong Jianzhu University，Jinan 250101，China；
2 Jinan Water Group Co. Ltd.，Jinan 250101，China）

摘要：阿莫西林（amoxicillin，AMX）化学稳定性好、生物降解性低，为解决其导致的水体污染难题，制备了中空结构Fe_3O_4@介孔TiO_2（FT）光电催化材料，对阿莫西林废水进行了可见光光电催化降解研究。表征显示，FT为平均粒径400 nm的球形颗粒，具有典型介孔结构、锐钛矿型TiO_2晶相及良好磁响应性（饱和磁化强度24.90 emu·g^{-1}），可通过外磁场高效分离，经超声处理后能均匀再分散。电化学测试结果表明，ITO＋FT电活性表面积达2.39±0.01 cm^2，显著大于ITO与ITO＋FST，且电荷转移电阻更低、光生电子-空穴分离效率更高。可见光下光电催化降解AMX实验显示，FT光电极60 min内降解率达88.1%，100 min提升至98.3%；经8次循环后，降解率仍保持89%以上，稳定性优异。活性物种捕获实验证实·OH和h^+为反应关键活性物种，结合FT中空结构的限域催化作用，提出其光电催化降解机理。该研究在破坏AMX分子结构方面展现出良好的可行性，因此可作为处理AMX废水的一种有效预处理方法，为AMX废水高效预处理提供了新型可循环光电催化材料与技术方案。

关键词：Fe_3O_4；TiO_2；光电催化；阿莫西林；降解
doi：10.11868/j.issn.1001-4381.2023.000490 **CSTR**：32421.14.j.issn.1001-4381.2023.000490
中图分类号：TQ032.4；TB34 **文献标识码**：A **文章编号**：1001-4381(2025)12-0154-09

Abstract：Amoxicillin (AMX) exhibits good chemical stability but low biodegradability. To address the water pollution problem caused by AMX, hollow-structured Fe_3O_4@mesoporous TiO_2 (FT) photoelectrocatalytic materials are prepared, and the visible-light photoelectrocatalytic degradation of AMX wastewater is investigated. Characterizations show that FT consists of spherical particles with an average particle size of 400 nm, possessing a typical mesoporous structure, anatase TiO_2 crystal phase, and good magnetic responsiveness (saturation magnetization of 24.90 emu·g^{-1}). It can be efficiently separated by an external magnetic field and uniformly redispersed after ultrasonic treatment. Electrochemical test results indicate that the electroactive surface area of ITO＋FT reaches 2.39±0.01 cm^2, which is significantly larger than that of ITO and ITO＋FST. Meanwhile, ITO＋FT has lower charge transfer resistance and higher photogenerated electron-hole separation efficiency. Visible-light photoelectrocatalytic degradation experiments of AMX show that the degradation rate of the FT photoelectrode reaches 88.1% within 60 min and increases to 98.3% at 100 min. After 8 cycles, the degradation rate remains above 89%, demonstrating excellent stability. Active species trapping experiments confirm that ·OH and h^+ are the key active species

in the reaction. Combined with the confined catalytic effect of the hollow structure of FT, the photoelectrocatalytic degradation mechanism is proposed. This study demonstrates good feasibility in destroying the molecular structure of AMX, so it can serve as an effective pretreatment method for AMX wastewater and provides a new type of recyclable photoelectrocatalytic material and technical scheme for the efficient pretreatment of AMX wastewater.

Key words: Fe_3O_4; TiO_2; photoelectrocatalysis; amoxicillin; degradation

抗生素是用于人类和兽医学的最大类药物化合物之一。而人和动物摄入的抗生素中，有50%以上不能被有效吸收利用，这些抗生素会通过尿液和粪便排泄到环境中[1]，去除环境中的抗生素已成为全球性挑战[2-3]。抗生素能够对多种生物体产生毒性作用[4]，并在生态系统中引发细菌的耐药性问题[5-6]，严重威胁人类健康[7]。阿莫西林(amoxicillin，AMX)作为一种青霉素类广谱β-内酰胺抗生素，具有化学稳定性好、生物降解性低的特点，导致传统的生物降解废水处理技术难以完全分解。因此，开发高效且环保的AMX废水处理方法对于减少AMX污染至关重要。

高级氧化工艺(advanced oxidation processes，AOPs)因其反应速率快、氧化能力强的特点，在去除不可生物降解的污染物方面展现出了巨大潜力。其中，芬顿/类芬顿法[8-9]、光催化[10-11]、光电催化[12-14]等方法都能有效降解环境中的多种抗生素[15]。目前，关于高级氧化工艺降解AMX的研究已有大量报道[16]，其中光电催化技术因其羟基自由基生成效率高[17]且成本低，而在AMX废水的降解处理领域备受关注[18]。

TiO_2因其独特的光电性能，被视为废水处理领域中最具潜力的光催化剂之一[19]。当TiO_2与Fe_3O_4结合形成复合材料时，不仅展现出良好的磁响应性，还能显著提高光催化效率[20]。其中有一类中空结构的Fe_3O_4@介孔TiO_2材料，具有创新的核-空-壳(蛋黄壳)结构，近年来受到极大关注。可渗透性的TiO_2外壳能够有效防止Fe_3O_4核的团聚，并允许小分子在内部微环境中自由扩散[21]；中空结构促进了催化剂的光激发电子向内外表面的分离和迁移，进而降低了空穴-电子复合和反向反应的发生[22]。这类材料具有可移动的核心、间隙中空空间和多功能壳层等结构，在现代科学技术中扮演着重要的角色，在光催化[23]、纳米限域催化[24]、纳米反应器[25]等方面具有潜在的应用前景。有研究表明，蛋黄壳结构的Fe_3O_4@TiO_2微球可以作为一种高效的光芬顿降解四环素的多相催化剂[21]。实验表明蛋黄壳Fe_3O_4@TiO_2的降解反应动力学常数远高于Fe_3O_4@TiO_2、空心TiO_2、Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2和Fe_3O_4。利用Fe_3O_4@TiO_2作为光阳极构建光电催化体系已经展现出了显著的潜力和优势[26]。关于改性半导体材料光电催化降解AMX的研究有很多，但到目前为止，关于核壳中空结构半导体材料做光阳极降解AMX的相关研究较少。

本工作制备了具有中空结构的Fe_3O_4@介孔TiO_2(FT)复合材料。由于其独特的介孔、中空结构以及锐钛矿型TiO_2纳米粒子的存在，该材料具有较高的比表面积和出色的光电性能。将FT作为光阳极材料应用于抗生素污染物AMX的催化降解，其不仅具有极高的稳定性，还展现出优异的催化活性。这一发现为抗生素废水的有效处理提供了一种全新的、可行的策略。

1　实验材料与方法

1.1　材料与试剂

无水乙醇(C_2H_5OH)、聚丙二醇(PPG，分子量1000)、硫酸亚铁($FeSO_4·7H_2O$)、三氯化铁($FeCl_3·6H_2O$)、钛酸丁酯($C_{16}H_{36}O_4Ti$)、硅酸四乙酯(TEOS，$C_8H_{20}O_4Si$)、氨水($NH_3·H_2O$，28%(质量分数))、冰醋酸(CH_3COOH)及其他无机金属盐，均为分析纯，均购自上海化学试剂公司；阿莫西林(AMX，$C_{16}H_{19}N_3O_5S$，纯度≥99%)，购自上海麦克林生化科技股份有限公司；$K_3[Fe(CN)_6]$，购自湖北成丰化工有限公司；导电玻璃(ITO)等实验材料，购自华南湘城科技。

1.2　FT的制备

Fe_3O_4@介孔TiO_2(FT)的制备完整示意图见图1。本团队之前已采用溶胶凝胶法和水热法制得核壳结构Fe_3O_4@SiO_2@介孔TiO_2(FST)[12-14]，在此基础上以$NH_3·H_2O$为消解剂去除FST中的SiO_2，从而制备FT。具体步骤：称取0.18 g FST核壳材料，加入90 mL超纯水，超声分散均匀，加入一定量0.1 mol·L^{-1} $NH_3·H_2O$调节其pH值为9.0，之后装入反应釜，140 ℃加热12 h。冷却、离心、洗涤、干燥。

制备介孔TiO_2步骤：在剧烈搅拌的条件下，将4 g钛酸丁酯缓慢逐滴加入50 mL浓度为10%(体积分数)的醋酸水溶液中，随后将混合物密封并持续搅拌4 h，制得溶液A。在另一容器中剧烈搅拌下将PPG 1000溶解于45 mL乙醇中，形成含10%(体积分数)PPG的溶液B。将溶液B逐滴加入溶液A中，混合液

再次密封，并在 25 ℃下搅拌 24 h。随后，将混合液转移至聚四氟乙烯反应釜中，于 120 ℃下进行 48 h 的水热处理。处理完毕后，通过离心分离得到胶体，该胶体在 80 ℃下烘干 12 h，最后在马弗炉中 400 ℃煅烧 2 h，以去除模板剂 PPG 1000，最终获得介孔 TiO_2。

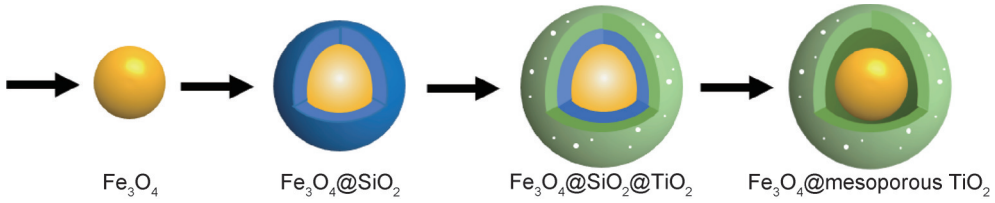


图 1 Fe_3O_4@介孔 TiO_2 的制备路径

Fig.1 Synthesis path of Fe_3O_4@mesoporous TiO_2

1.3 光电极的制备

负载 FT 的光电极（ITO+FT）：将 30 mg FT 溶解在 1 mL 乙醇中并进行超声处理，获得浓度为 30 mg·mL^{-1} 的 FT 悬浮液。将 ITO 导电玻璃片在丙酮、乙醇和蒸馏水中经过超声波清洗后，再使用导电银胶将其与一段电极线连接。随后，将制备好的 FT 悬浮液均匀涂布在 ITO 的工作面上，并在 25 ℃下进行干燥。将一块 Nd-Fe-B 磁铁固定于 ITO 玻璃的不导电面，利用磁力将具有磁性的 FT 固定在 ITO 表面。

负载 FST 的光电极（ITO+FST）：其流程与 ITO+FT 的制作过程基本相同，只需将负载材料由 FT 替换为 FST 即可。

负载 TiO_2 的光电极（ITO+TiO_2）：将 30 mg TiO_2 溶解在 1 mL 乙醇中并经过超声处理，得到 TiO_2 的悬浮液。随后，将此悬浮液滴涂到已清洗干净的 ITO 导电表面，并在 25 ℃下进行干燥。

1.4 光电催化降解实验

在 100 mL 石英光反应器中进行光电催化降解实验，H8XF300 氙灯光源作为光源，电化学三电极系统通过 CHI 电化学分析仪连接并测定。借助液相色谱-质谱系统（6550 iFunnel Q-TOF），对催化反应前后的 AMX 含量进行准确测定[27]。

2 结果与分析

2.1 FT 结构表征

采用扫描电镜（SEM）和透射电镜（TEM）对 FT 复合材料的形貌进行了表征。如图 2(a)，(b)结果所

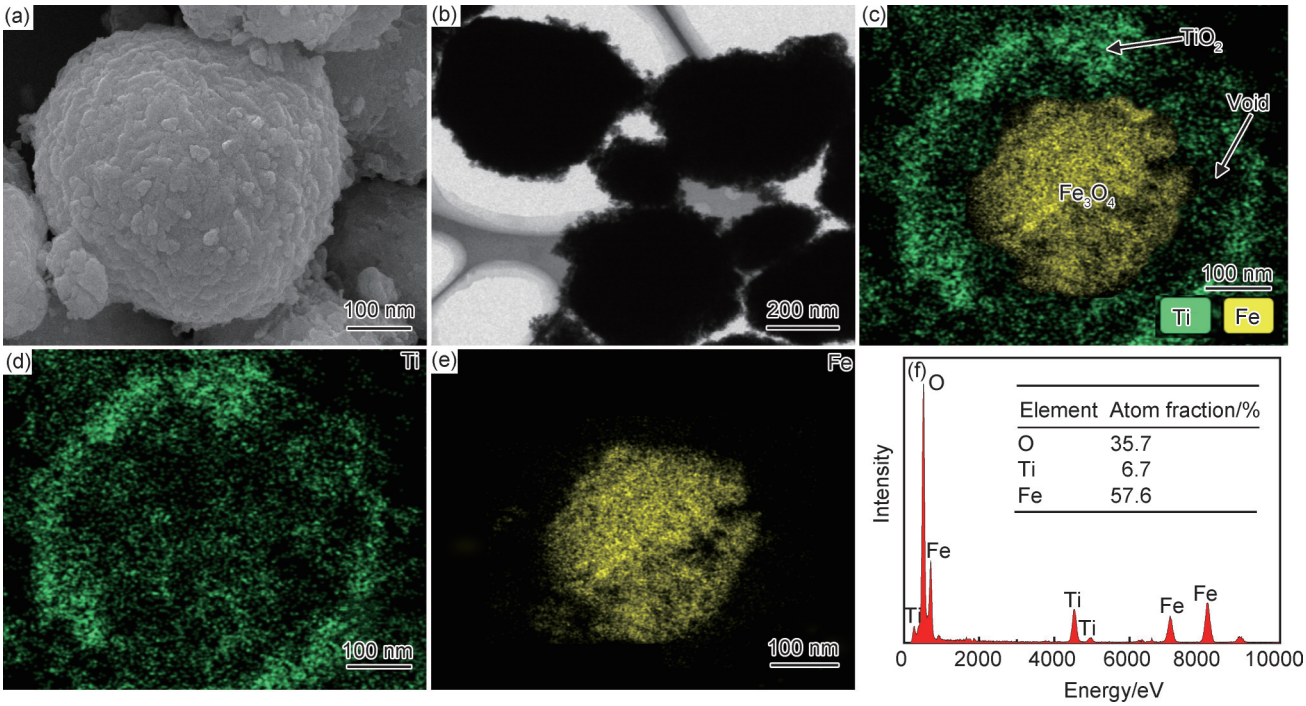


图 2 FT 的形貌表征 (a)SEM 图；(b)TEM 图；(c)～(e)元素面扫图；(f)EDS 谱

Fig.2 Morphological characterization of FT (a)SEM image; (b)TEM image; (c)-(e)HAADF images combined with mappings; (f)EDS spectrum

示，所制备的单分散纳米材料为平均直径约为400 nm的球形。图2(c)～(e)则揭示了复合材料选定区域的元素分布图谱。尤其图2(c)展示出Fe、Ti、O元素的分布状况，证实了Fe_3O_4核被TiO_2壳层成功包裹，而壳层与核心之间则形成了中空区域，构成了独特的中空核壳结构。此外，为了更准确地了解FT复合材料的元素组成，还进行了能量散射光谱(EDS)分析。图2(f)展示了由FT的EDS谱获得的元素组成结果，该结果进一步验证了FT复合材料中主要元素的存在及其相对原子分数(Fe 57.6%、Ti 6.7%、O 35.7%)。

在图3(a)所呈现的XRD图谱中，可以观察到Fe_3O_4、Fe_3O_4@SiO_2、FST、FT这4种纳米颗粒的图谱没有明显差别，表明了催化剂的晶体结构在制备过程中得到了良好的维持。Fe_3O_4纳米粒子在30.17°、35.44°、43.24°、57.11°、62.62°出现特征峰，对应(220)、(311)、(400)、(511)、(440)晶面[28]，这与文献[29]中Fe_3O_4的XRD谱图一致。对于Fe_3O_4@SiO_2颗粒，其XRD谱图与Fe_3O_4几乎一致，证明了Fe_3O_4的晶体结构在包裹SiO_2层后依然保持完整[30]。而FST样品在25.45°、37.88°、48.13°、54.16°、55.29°、68.80°显示的衍射峰，说明显示锐钛矿型TiO_2。至于FT样品，其XRD谱图中并未出现新的衍射峰，而是与FST具有相同的衍射峰位置。这一现象表明，在碱性条件下经过水热腐蚀去除SiO_2后，锐钛矿型TiO_2的结构依然完好无损。

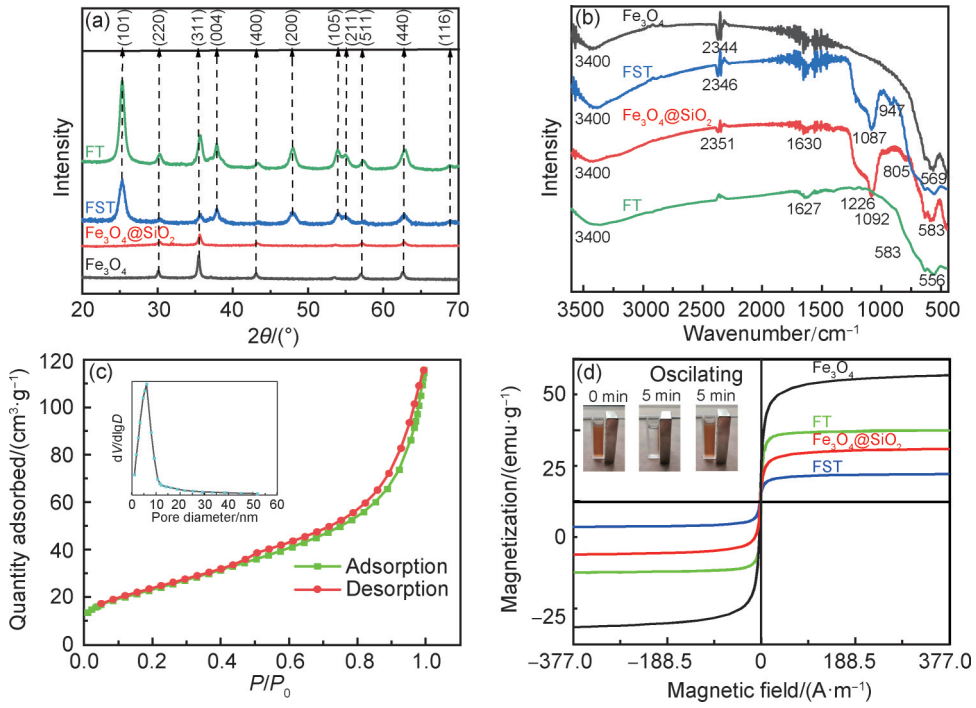


图3　FT的结构表征

(a)XRD谱；(b)FT-IR谱；(c)N_2吸附-脱附等温线；(d)磁滞回线

Fig.3　Structural characterization of FT

(a)XRD spectra; (b)FT-IR spectra; (c)N_2 adsorption-desorption isotherm; (d)hysteresis loop

在3600～450 cm^{-1}的波数范围内，记录了Fe_3O_4、Fe_3O_4@SiO_2、FST、FT的FT-IR光谱，结果如图3(b)所示。3400、1630 cm^{-1}附近的谱峰，主要与羟基O—H的弯曲振动以及材料吸附的空气中的水分有关[31]。对于纯Fe_3O_4样品，569 cm^{-1}处的吸收带是磁铁矿Fe—O振动的特征峰[32]。当观察Fe_3O_4@SiO_2样品时，在1092、805、470 cm^{-1}处发现了明显的吸收带。这些吸收带归因于Si—O—Si键的伸缩振动和形变振动，说明SiO_2已成功包覆在Fe_3O_4的表面[33]。对于FST样品，在900～500 cm^{-1}范围内观察到了与Ti—O—Ti键的伸缩振动相关的吸收带。此外，947 cm^{-1}处的吸收峰则与Ti—O—Si键的反对称伸缩振动相对应[34]，这表明FST样品中同时存在TiO_2和SiO_2的成分，并且它们之间形成了化学键合。对于FT样品，原本对应于Si—O—Si不对称伸缩振动的1200～1000 cm^{-1}范围内的吸收峰消失了。这一变化证明了SiO_2层在处理过程中已经被腐蚀掉。

2.2　介孔结构与磁性分析

FT纳米颗粒的N_2吸附-脱附曲线示于图3(c)，呈现典型的Ⅳ型特征，揭示了其介孔结构。此结构能增

强污染物的吸附能力，并为后续的催化降解过程提供更高的效率。

图 3(d)为所制备的 4 种纳米材料的磁滞回线，均展现出可逆且非线性的磁化特性。Fe_3O_4、Fe_3O_4@SiO_2、FST、FT 的饱和磁化强度分别达到了 44.24、19.02、9.27、24.90 emu·g^{-1}。相较于纯 Fe_3O_4，由于其他 3 种材料表面覆盖了非磁性的 SiO_2 和 TiO_2，它们的 M_s 值均有所下降，其中 FST 的 M_s 值更是降至最低。值得注意的是，通过施加外部磁场，FT 纳米颗粒能够轻松地从悬浮液中分离，如图 3(d)的插图所示。而当给予振荡和超声振动时，这些纳米颗粒又能重新均匀分散。更令人欣喜的是，FT 纳米颗粒可通过磁铁简便地固定于光电催化系统的工作电极上，且该电极可重复使用。固定过程仅需将材料分散在乙醇中并滴涂于 ITO 上，无需添加任何胶黏剂。此方法不仅保留了材料的有效工作面积，还避免了传统固定方法成本高、操作烦琐以及材料易脱落的弊端。

2.3 光吸收性质及带隙

在光催化技术领域，半导体的带隙是其光催化性能的关键特性之一。图 4(a)为 Fe_3O_4、Fe_3O_4@SiO_2、FST、TiO_2 以及 FT 纳米粒子的紫外-可见漫反射光谱图。在紫外光区域(200～400 nm)，这些材料展现出了相似的光吸收能力。然而，当波长进入可见光区域(400～700 nm)时，TiO_2 的光学吸收响应明显较弱。Fe_3O_4、Fe_3O_4@SiO_2 以及 FST 的光吸收强度依次递减。值得注意的是，尽管 FT 与 FST 的光学吸收响应相近，但与 TiO_2 相比，FT 在可见光区的吸收能力显著提升，这显然可以对本研究中可见光激发的光电催化性能产生积极的影响。

采用 Tauc 方程[35]计算了 Fe_3O_4、Fe_3O_4@SiO_2、FST、TiO_2 和 FT 的带隙，如式(1)所示：

$$[F(R)h\nu]^{1/2}=A^*(h\nu-E_g) \tag{1}$$

式中：$h\nu$ 为入射光子的能量；A^* 为常数；E_g 为带隙，eV。

Kubelka-Munk 函数表明 $F(R)$ 与吸收常数成正比，如式(2)所示：

$$F(R)=(1-R)^2/(2R) \tag{2}$$

图 4(b)为 $[F(R)h\nu]^{1/2}$ 对 $h\nu$ 的曲线图，Fe_3O_4、Fe_3O_4@SiO_2、FST、TiO_2、FT 的 E_g 值分别为 1.50、1.77、1.88、3.19、1.97 eV。结果表明，Fe_3O_4 的引入有效降低 TiO_2 的禁带宽度，使得 FT 复合材料的光吸收范围扩展至可见光区域。由此，FT 在催化降解过程中能够充分利用太阳光作为能量来源，显著增强其实用价值。

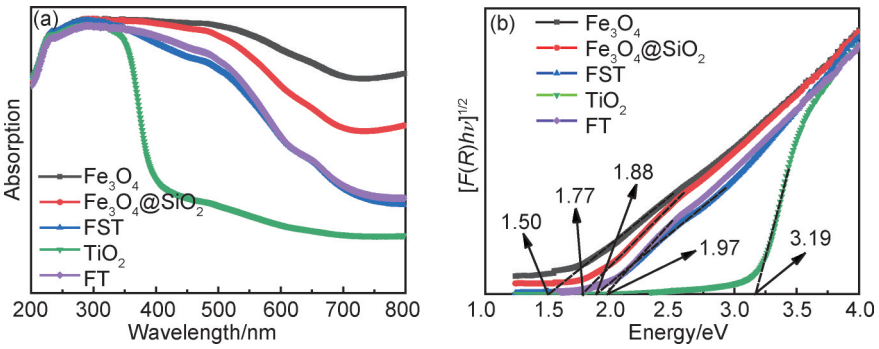


图 4 样品的光学性能 (a)紫外-可见漫反射光谱；(b)Tanc 曲线

Fig.4 Optical properties of samples (a)UV-vis diffuse reflection spectra；(b)Tanc plots

2.4 电化学性质

采用循环伏安法(CV)对 ITO、ITO+FST 及 ITO+FT 光阳极进行电化学性能评估。图 5(a)展示了各光阳极上 Fe^{3+}/Fe^{2+} 氧化还原电对的 CV 曲线。依据 Randles-Sevcik 方程[36]计算电极的电活性表面积(A，cm^2)，如式(3)所示：

$$I_p=2.99\times10^5 n^{3/2}ACD^{1/2}v^{1/2} \tag{3}$$

式中：I_p 为峰电流，mA；n 为参与反应的电子数，n=1；C 为 $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 的浓度，1.0×10^{-2} mol·cm^{-3}；D 为扩散系数，$cm^2\cdot s^{-1}$；v 是扫描速率，0.05 V·s^{-1}。计算得出 ITO、ITO+FST、ITO+FT 的电活性表面积依次为 1.91±0.01、2.10±0.01、2.39±0.01 cm^2。数据表明，ITO+FT 的电活性表面积最大，超越 ITO 与 ITO+FST。电活性表面积的增大，意味着光电催化氧化有机污染物的活性位点增多。

为探究光催化剂与溶液间的界面电荷迁移，进行了电化学交流阻抗测试。图 5(b)为 Nyquist 图，半径减小意味着电荷转移电阻(R_{ct})的降低[37]。对比发现，FT 光电极的 R_{ct} 较原始 ITO、ITO+TiO_2 及 ITO+FST 更低，证明了 FT 光电极表层与电解液间的电子传输动力学更为迅速。图 5(c)为原始 ITO、ITO+TiO_2、ITO+FST 和 ITO+FT 的 SPC 响应曲线。实

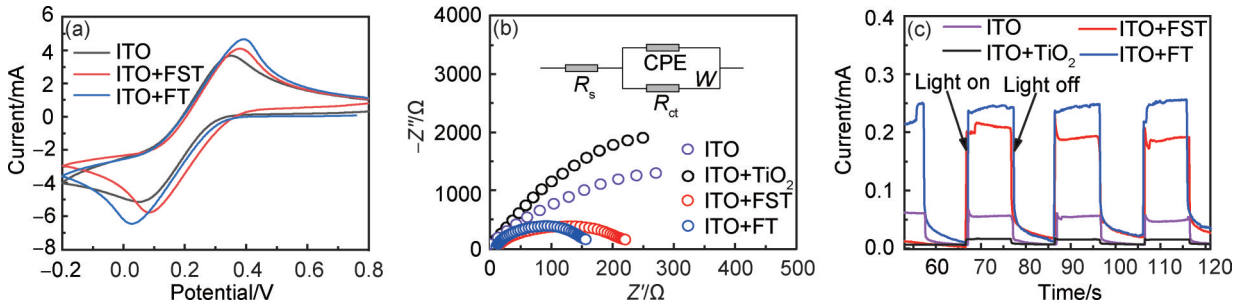


图 5　不同样品的电化学性质

(a)循环伏安曲线;(b)奈奎斯特谱;(c)表面光电流响应图

Fig.5　Electrochemical properties of different samples

(a)CV curves;(b)Nyquist plot;(c)surface photocurrent response diagram

验结果表明,FT 光电极的 SPC 值显著高于原始 ITO、ITO+TiO_2 和 ITO+FST 光电极,这证实了其界面处具有优异的光生电子-空穴对分离效率和较低的复合率[38]。值得注意的是,ITO+TiO_2 光电极的 SPC 值低于原始 ITO,这主要归因于 TiO_2 半导体材料固有的较低导电性,当其负载在 ITO 表面后,导致整体导电性能较原始 ITO 有所下降。

2.5　光电催化性能分析

图 6(a)展示了在可见光照射条件下,Fe_3O_4、Fe_3O_4@SiO_2、FST、FT 对 AMX 的光电催化降解性能。测试结果显示,经过 60 min 的反应,FST 对 AMX 的去除率约为 70%,而 Fe_3O_4@SiO_2 和 Fe_3O_4 的去除率分别仅为 20.7% 和 11.5%,而 FT 表现出最优异的催化性能,60 min 内的降解率达到 88.1%,并在 100 min 内进一步提升至 98.3%。此外,研究进一步揭示了 AMX 在光电催化反应中的降解过程遵循准一级动力学规律(图 6(b)所示),其动力学方程如式(4)所示:

$$\ln(C_t/C_0)=-kt \tag{4}$$

式中:C_t 为污染物在时间 t 时的浓度,mg·L^{-1};C_0 为初始浓度,mg·L^{-1};k 为动力学常数。实验测得 Fe_3O_4 的动力学常数为 0.0017 min^{-1},Fe_3O_4@SiO_2 的动力学常数为 0.0032 min^{-1},FST 的动力学常数为 0.0171 min^{-1},而 FT 的动力学常数最高,达到 0.0389 min^{-1}。这些结果表明,在可见光照射下,TiO_2 包覆 FS 后显著提升了催化活性,而进一步去除 SiO_2 后(FT),催化活性得到进一步提升。图 6(c)展示了 FT 光电催化降解 AMX 溶液的 UV-vis 光谱变化。可以观察到,228 nm 处的吸收峰随反应进行逐渐减弱并最终消失。该吸收峰对应于 AMX 分子中的 β-内酰胺键,其消失表明 AMX 的降解是通过断裂 β-内酰胺键并生成新产物实现的。

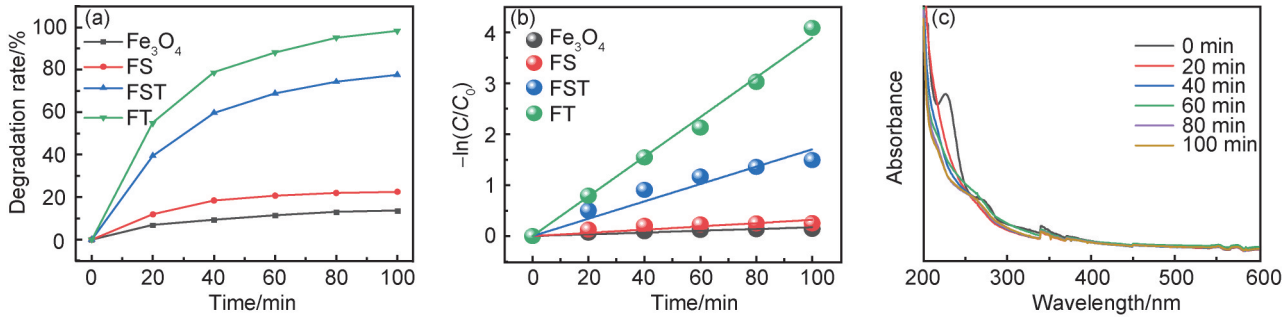


图 6　不同样品的光电催化活性

(a)FT 与其他样品催化活性对比;(b)动力学分析;(c)FT 降解 AMX 的 UV-vis 光谱随时间的变化

Fig.6　Photocatalytic activity of different samples

(a)comparison of catalytic activity between FT and other samples;(b)kinetic analysis;(c)UV-vis spectra of FT degradation of AMX variation over time

2.6　FT 催化剂的使用稳定性分析

将使用后的工作电极经过清洗和真空干燥(80 ℃)处理后,重复进行降解实验,循环使用 8 次。如图 7(a)所示,经过 8 次循环后,AMX 的降解率仍保持在 89% 以上,这表明催化剂具有优异的稳定性。

为了进一步明确反应体系中参与反应的活性组分并验证光电催化降解机理,采用了一系列猝灭剂进行活性物种捕获实验[12]。如图 7(b)所示,加入·OH 清除剂叔丁醇后,降解反应受到显著抑制,表明·OH 是该体系中的主要活性物种。当加入苯醌后,AMX 的

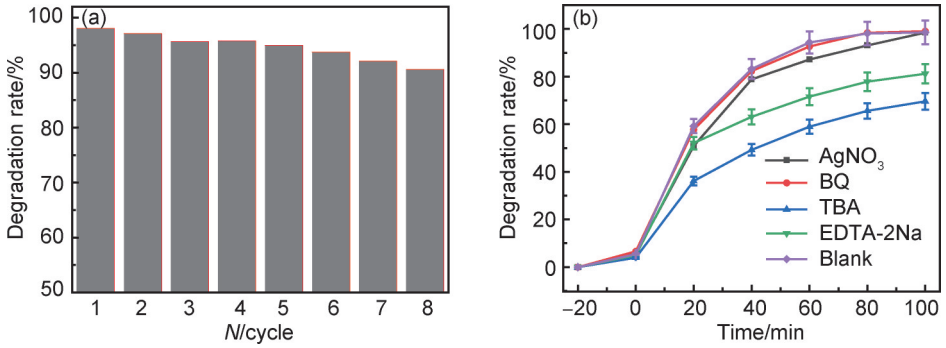


图7 FT的稳定性分析(a)及自由基抑制剂对FT催化活性的影响(b)

Fig.7 Stability analysis of FT(a),and effect of free radical inhibitors on FT catalytic activity(b)

降解率几乎未发生变化,说明·O_2^-并非体系中的主要活性物种,同时也表明导带上的电子(e^-)不会与溶解氧(O_2)反应生成·O_2^-,这一现象与常见的TiO_2光催化体系不同。加入EDTA-2Na后,AMX的降解效率显著降低,这是因为EDTA-2Na捕获了空穴(h^+),减少了通过反应生成的·OH,从而抑制了光电催化反应的进行。此外,引入$AgNO_3$作为光生电子(e^-)的清除剂后,AMX的降解效率未受影响,表明电子(e^-)并非该体系中的活性物种。

2.7 光电催化机理分析

图8展示了AMX可能的降解机理。在光照激发下,FT光催化剂表面产生空穴(h_{VB}^+)和电子(e_{CB}^+)(式(5))。由于生成羟基自由基(·OH)所需的最小价带电位(2.0 eV *vs.* NHE)低于FT的价带电位(2.74 eV),FT价带上的空穴(h^+)能够与H_2O反应生成·OH(式(6))。在工作电极上施加的偏置电压作用下,导带上的电子在外加电场驱动下迁移至对电极(Pt电极),这一过程不仅降低了电子-空穴对的复合率,还实现了光电协同效应,从而提升了污染物的降解效率;同时,Pt电极表面的电子与溶液中的O_2反应生成超氧自由基(·O_2^-)(式(7))和过氧化氢(H_2O_2)(式(8)),H_2O_2在电子的作用下进一步生成更多的·OH(式(9))。此外,FT的中空结构能够有效富集AMX分子至Fe_3O_4和TiO_2之间的空腔内,为反应物提供了一个限域催化的微环境[39]。最终,·OH自由基将AMX分子氧化为较小的中间产物,并进一步矿化为CO_2和H_2O。

$$FT+h\nu\rightarrow e_{CB}^-+h_{VB}^+ \quad (5)$$

$$h_{VB}^++H_2O\rightarrow\cdot OH+H^+ \quad (6)$$

$$e^-+O_2\rightarrow\cdot O_2^- \quad (7)$$

$$e^-+O_2+2H^+\rightarrow H_2O_2 \quad (8)$$

$$e^-+H_2O_2\rightarrow\cdot OH+OH^- \quad (9)$$

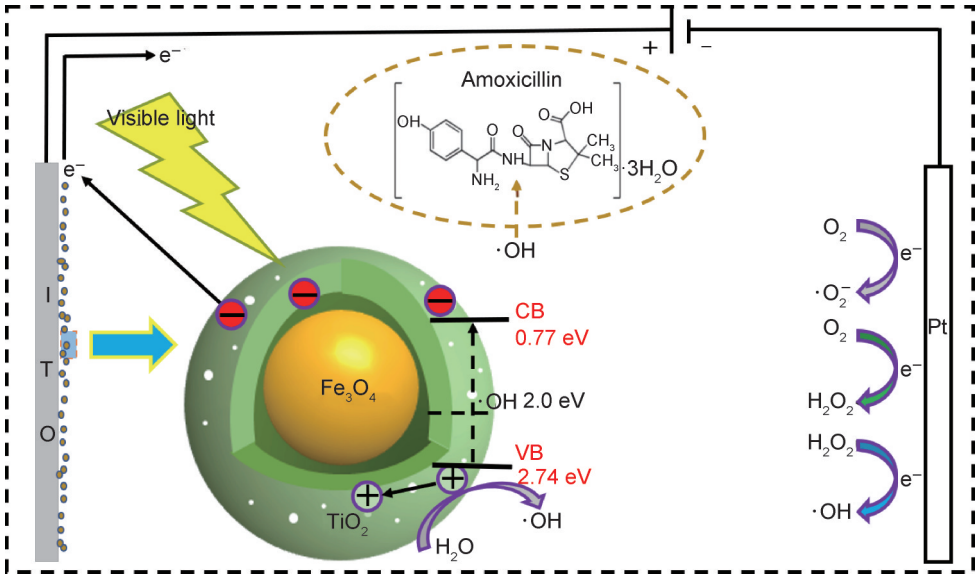


图8 FT光电催化反应机理

Fig.8 FT photocatalytic reaction mechanism

3　结论

(1)以Fe_3O_4@SiO_2@介孔TiO_2为前驱体,通过氨水腐蚀去除SiO_2层,成功制备了具有独特中空结构的Fe_3O_4@介孔TiO_2(FT)复合光电催化剂。FT光催化剂在外加磁场作用下能够高效地从悬浮液中分离,同时通过振动或超声处理可实现颗粒的均匀再分散。

(2)在可见光照射下,FT光电极对AMX表现出优异的光电催化降解性能,60 min内降解率达到88.1%,100 min内进一步提升至98.3%。经过8次循环使用后,催化剂的降解性能仍保持稳定,展现了其良好的循环稳定性。

(3)通过活性物种捕获实验,确定了·OH和h^+在该反应体系中起关键作用,并据此提出了FT光电催化降解AMX的机理。FT价带上的空穴(h^+)能够与H_2O反应生成·OH,中空结构能够富集AMX分子至Fe_3O_4和TiO_2之间的空腔内,为反应物提供了一个限域催化的微环境,最终·OH自由基将AMX分子氧化为较小的中间产物,并进一步矿化为CO_2和H_2O。

参考文献

[1] LI Y, WU Y, JIANG H, et al. *In situ* stable growth of Bi2WO6 on natural hematite for efficient antibiotic wastewater purification by photocatalytic activation of peroxymonosulfate [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 446: 136704.

[2] 葛玉杰,吴姣,何志强,等.g-C_3N_4基异质耦合光催化剂制备及在环境污染物去除领域的研究进展[J].材料工程,2021,49(4):23-33.
GE Y J, WU J, HE Z Q, et al. Research progress in preparation and application of g-C_3N_4-based heterogeneous photocatalyst for environmental pollutant removal[J]. Journal of Materials Engineering, 2021, 49(4): 23-33.

[3] 周锋, 任向红, 刘建友, 等. 光催化降解水体有机污染物的研究进展[J]. 材料工程, 2018, 46(10): 9-19.
ZHOU F, REN X H, LIU J Y, et al. Development of photocatalytic degradation of organic pollutants in water[J]. Journal of Materials Engineering, 2018, 46(10): 9-19.

[4] GUO N, WANG Y, TONG T, et al. The fate of antibiotic resistance genes and their potential hosts during bio-electrochemical treatment of high-salinity pharmaceutical wastewater [J]. Water Research, 2018, 133: 79-86.

[5] BIELEN A, ŠIMATOVIĆ A, KOSIĆ-VUKŠIĆ J, et al. Negative environmental impacts of antibiotic-contaminated effluents from pharmaceutical industries [J]. Water Research, 2017, 126: 79-87.

[6] ABDURAHMAN M H, ABDULLAH A Z, SHOPARWE N F. A comprehensive review on sonocatalytic, photocatalytic, and sonophotocatalytic processes for the degradation of antibiotics in water: synergistic mechanism and degradation pathway[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 413: 127412.

[7] ZHANG Q Q, YING G G, PAN C G, et al. Comprehensive evaluation of antibiotics emission and fate in the river basins of China: source analysis, multimedia modeling, and linkage to bacterial resistance[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(11): 6772-6782.

[8] PHAM V L, KIM D G, KO S O. Cu@Fe_3O_4 core-shell nanoparticle-catalyzed oxidative degradation of the antibiotic oxytetracycline in pre-treated landfill leachate [J]. Chemosphere, 2018, 191: 639-650.

[9] GUO R, XIE X, CHEN J. The degradation of antibiotic amoxicillin in the Fenton-activated sludge combined system[J]. Environmental Technology, 2015, 36(7): 844-851.

[10] 张铭泰, 余少彬, 李希成, 等. 新型复合纳米材料用于光催化降解染料废水的研究进展[J]. 材料工程, 2022, 50(7): 59-68.
ZHANG M T, YU S B, LI X C, et al. Research progress of new composite nanomaterials for photocatalytic degradation in dye wastewater[J]. Journal of Materials Engineering, 2022, 50(7): 59-68.

[11] 王宁, 邢锦娟, 赵振涛, 等. 白云母/TiO_2复合材料的制备及光催化性能[J]. 材料工程, 2023, 51(4): 57-66.
WANG N, XING J J, ZHAO Z T, et al. Preparation and photocatalytic performance of muscovite/TiO_2 composites[J]. Journal of Materials Engineering, 2023, 51(4): 57-66.

[12] ZHANG B, LI X M, MA Y S, et al. Visible-light photoelectrocatalysis/H_2O_2 synergistic degradation of organic pollutants by a magnetic Fe_3O_4@SiO_2@mesoporous TiO_2 catalyst-loaded photoelectrode[J]. RSC Advances, 2022, 12: 30577-30587.

[13] 张博, 李雪梅, 刘萍, 等. 核壳结构Fe_3O_4@SiO_2@介孔TiO_2的合成及其光电催化降解水中有机污染物[J]. 材料工程, 2024, 52(10): 160-169.
ZHANG B, LI X M, LIU P, et al. Synthesis of core-shell Fe_3O_4@SiO_2@mesoporous TiO_2 and its photoelectrocatalysis degradation of organic pollutants in water[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(10): 160-169.

[14] 张博. 磁性纳米材料光电催化降解水中有机污染物研究[D]. 济南: 山东建筑大学, 2023.
ZHANG B. Research on photoelectrocatalytic degradation of organic pollutants in water using magnetic nanomaterials [D]. Jinan: Shandong Jianzhu University, 2023.

[15] WANG J, ZHUAN R. Degradation of antibiotics by advanced oxidation processes: an overview[J]. Science of the Total Environment, 2020, 701: 135023.

[16] SOUZA F S, DA SILVA V V, ROSIN C K, et al. Comparison of different advanced oxidation processes for the removal of amoxicillin in aqueous solution[J]. Environmental Technology, 2018, 39(5): 549-557.

[17] FANG G D, ZHOU D M, DIONYSIOU D D. Superoxide mediated production of hydroxyl radicals by magnetite nanoparticles: demonstration in the degradation of 2-chlorobiphenyl[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 250: 68-75.

[18] PURBIA R, PARIA S. Yolk/shell nanoparticles: classifications, synthesis, properties, and applications [J]. Nanoscale,

2015, 7(47): 19789-19873.
[19] 李丹丹, 姚广铮, 梁桂琰, 等. 氧化石墨烯复合二氧化钛光催化剂的制备及模拟染料废水处理[J]. 材料工程, 2019, 47(12): 104-110.
LI D D, YAO G Z, LIANG G Y, et al. Preparation of GO/TiO_2 composite photocatalyst and treatment of synthetic dye wastewater[J]. Journal of Materials Engineering, 2019, 47(12): 104-110.
[20] SU W, ZHANG T, LI L, et al. Synthesis of small yolk-shell Fe_3O_4@TiO_2 nanoparticles with controllable thickness as recyclable photocatalysts[J]. RSC Advances, 2014, 4(17): 8901.
[21] DU D, SHI W, WANG L, et al. Yolk-shell structured Fe_3O_4@void@TiO_2 as a photo-Fenton-like catalyst for the extremely efficient elimination of tetracycline[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 200: 484-492.
[22] WANG D, HISATOMI T, TAKATA T, et al. Core/shell photocatalyst with spatially separated co-catalysts for efficient reduction and oxidation of water[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2013, 52(43): 11252-11256.
[23] QIU P, ZHAO T, ZHU X, et al. A confined micro-reactor with a movable Fe_3O_4 core and a mesoporous TiO_2 shell for a photocatalytic Fenton-like degradation of bisphenol A [J]. Chinese Chemical Letters, 2021, 32(4): 1456-1461.
[24] ZHANG Z, FANG Y, ZHUO L, et al. Reduced graphene oxide wrapped Fe_3O_4@TiO_2 yolk-shell nanostructures as a magnetic recyclable photocatalytic antibacterial agent[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 904:164001-164012.
[25] ZENG T, ZHANG X, WANG S, et al. Assembly of a nanoreactor system with confined magnetite core and shell for enhanced Fenton-like catalysis[J]. Chemistry-A European Journal, 2014, 20(21): 6474-6481.
[26] GARZA-CAMPOS B R, GUZMÁN-MAR J L, REYES L H, et al. Coupling of solar photoelectro-Fenton with a BDD anode and solar heterogeneous photocatalysis for the mineralization of the herbicide atrazine[J]. Chemosphere, 2014, 97: 26-33.
[27] WU S, HU Y H. A comprehensive review on catalysts for electrocatalytic and photoelectrocatalytic degradation of antibiotics [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 409: 127739.
[28] ZHANG J, SHANG X, REN H, et al. Modulation of inverse spinel Fe_3O_4 by phosphorus doping as an industrially promising electrocatalyst for hydrogen evolution[J]. Advanced Materials, 2019, 31(52): 1905107.
[29] LEI Z, PANG X, LI N, et al. A novel two-step modifying process for preparation of chitosan-coated Fe_3O_4/SiO_2 microspheres [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2009, 209(7): 3218-3225.
[30] WANG J, ZHENG S, SHAO Y, et al. Amino-functionalized Fe_3O_4@SiO_2 core-shell magnetic nanomaterial as a novel adsorbent for aqueous heavy metals removal[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 349(1): 293-299.
[31] LI X, LIU D, SONG S, et al. Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2@Pt hierarchical core-shell microspheres: controlled synthesis, enhanced degradation system, and rapid magnetic separation to recycle [J]. Crystal Growth & Design, 2014, 14(11): 5506-5511.
[32] LEI Z, LI Y, WEI X. A facile two-step modifying process for preparation of poly (SStNa)-grafted Fe_3O_4/SiO_2 particles [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2008, 181(3): 480-486.
[33] MIRZAHEDAYAT B, NOORISEPEHR M, DEHGHANIFARD E, et al. Evaluation of photocatalytic degradation of 2, 4-dinitrophenol from synthetic wastewater using Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2/rGO magnetic nanoparticles[J]. Journal of Molecular Liquids, 2018, 264(15):571-578.
[34] ZHANG C, CHEN L, WANG T J, et al. Synthesis and properties of a magnetic core-shell composite nano-adsorbent for fluoride removal from drinking water[J]. Applied Surface Science, 2014, 317: 552-559.
[35] ESHAGHI A, MORADI H. Optical and photocatalytic properties of the Fe-doped TiO_2 nanoparticles loaded on the activated carbon[J]. Advanced Powder Technology, 2018, 29(8): 1879-1885.
[36] XU J, OLVERA-VARGAS H, TEO F Y H, et al. A comparison of visible-light photocatalysts for solar photoelectrocatalysis coupled to solar photoelectro-Fenton: application to the degradation of the pesticide simazine [J]. Chemosphere, 2021, 276: 130138.
[37] KOMTCHOU S, DIRANY A, DROGUI P, et al. Removal of atrazine and its by-products from water using electrochemical advanced oxidation processes [J]. Water Research, 2017, 125: 91-103.
[38] MA Y, CUI J, YIN M, et al. Enhancement of visible light driven dye degradation and photocatalytic H_2 evolution over MoS_2 through combination with perylene diimide aggregates [J]. New Journal of Chemistry, 2021, 45(32): 14432-14443.
[39] BRILLAS E. A review on the degradation of organic pollutants in waters by UV photoelectro-fenton and solar photoelectro-Fenton[J]. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2014, 25: 393-417.

基金项目:山东省自然科学基金面上项目(ZR2020MD115);国家级大学生创新创业训练计划项目(202110430028);山东省大学生创新创业训练计划项目(S202210430014)
收稿日期:2023-07-25;**录用日期**:2023-09-04
通讯作者:李雪梅(1977—),女,教授,博士,主要从事纳米材料光电催化水处理等方面的研究,联系地址:济南市历城区凤鸣路1000号山东建筑大学市政与环境工程学院(250101),E-mail:ch1889l@sdjzu.edu.cn

(本文责编:齐 新)