

可回收 Fe_3O_4 基金属氧化物半导体光催化剂对有机污染物的降解机制剖析

陈娜

淮北职业技术学院, 安徽省淮北市, 235000;

摘要: 随着水体有机污染问题日益严峻, 光催化技术因绿色高效的特性成为污染治理领域的研究热点。可回收 Fe_3O_4 基金属氧化物半导体光催化剂凭借良好的磁响应性、优异的光催化活性及循环利用性能, 有效解决了传统光催化剂分离回收困难的问题, 在有机污染物降解中展现出广阔应用前景。本文从 Fe_3O_4 基金属氧化物半导体光催化剂的结构特性出发, 系统剖析其光生载流子的产生、分离与迁移机制, 深入探讨该类催化剂与有机污染物的作用路径, 包括表面吸附、光催化氧化还原反应及污染物矿化过程, 同时分析磁回收性能对催化剂循环利用效率的影响, 旨在为该催化剂的性能优化与实际应用提供理论支撑。

关键词: Fe_3O_4 基金属氧化物半导体; 光催化剂; 有机污染物; 降解机制

DOI: 10.64216/3080-1508.26.01.062

引言

工业快速发展使大量毒性强、难降解、易积累的有机污染物进入水体, 威胁生态与人类健康。传统水处理技术如吸附法、生物降解法存在效率低、易生二次污染等局限, 难适复杂污染治理。光催化技术借半导体产生活性物种降解污染物为无害物质, 符合环保理念, 但传统半导体催化剂光生载流子复合率高、难分离回收, 限制应用^[1]。 Fe_3O_4 基复合催化剂可抑制载流子复合、提升活性且易磁分离, 深入剖析其降解机制对推动光催化技术治污应用意义重大。

1 Fe_3O_4 基金属氧化物半导体光催化剂的结构特性

Fe_3O_4 基金属氧化物半导体光催化剂的结构特性是其具备优异光催化性能与可回收性的基础, 主要体现在晶体结构、表面形貌及异质结构造三个方面。

从晶体结构来看, Fe_3O_4 具有反尖晶石结构, 其中亚铁离子占据四面体间隙, 铁离子与亚铁离子共同占据八面体间隙, 这种独特的晶体结构使其具有良好的磁性, 为催化剂的磁分离回收提供了结构基础。与 Fe_3O_4 复合的金属氧化物半导体如二氧化钛、氧化锌等, 通常具有锐钛矿相、金红石相或纤锌矿相等稳定晶体结构, 这些晶体结构中存在的晶格缺陷与空位, 可作为光生载流子的捕获位点, 减少载流子复合。当 Fe_3O_4 与金属氧化物半导体复合时, 二者通过晶格匹配形成稳定的晶体结构, 避免了单一材料晶体结构不稳定导致的催化性能下降问题^[2]。

在表面形貌方面, Fe_3O_4 基金属氧化物半导体光催化剂多呈现纳米级颗粒、纳米片或核壳结构等形貌。

纳米级结构赋予催化剂较大的比表面积, 增加了表面活性位点数量, 有利于有机污染物在催化剂表面的吸附与后续反应。以核壳结构为例, 一般以 Fe_3O_4 为核, 金属氧化物半导体为壳, 这种结构既能保证 Fe_3O_4 核不被氧化, 保持其磁性能, 还能通过壳层的半导体材料来增强光吸收能力, 而且核与壳之间的界面作用可促进光生载流子的分离与迁移。另外, 催化剂表面羟基基团的多少也会影响其表面特性, 羟基基团是催化剂表面的活性位点, 可与光生空穴结合形成羟基自由基, 并提高催化剂对极性有机污染物的吸附能力。

异质结构造是 Fe_3O_4 基金属氧化物半导体光催化剂提升光催化活性的重要结构特征。 Fe_3O_4 与金属氧化物半导体之间由于禁带宽度的不同而形成类型-II型异质结或Z型异质结。在类型-II型异质结中, Fe_3O_4 的导带与价带位置分别高于或低于金属氧化物半导体的导带与价带, 光照下的光生电子由 Fe_3O_4 的导带转移至金属氧化物半导体的导带, 光生空穴由金属氧化物半导体的价带转移至 Fe_3O_4 的价带, 实现了光生电子一空穴对的空间分离, 减少了复合概率。而Z型异质结是通过特殊的电子转移路径, 实现了光生载流子高效分离的同时, 保留了强氧化还原能力的电子与空穴, 从而提高了催化剂对有机污染物的降解效率。

2 光生载流子的产生、分离与迁移机制

2.1 光生载流子的产生

在 Fe_3O_4 基金属氧化物半导体光催化剂中, 当光照能量大于其禁带宽度时, 半导体价带中的电子吸收光子能量后被激发到导带上, 同时在价带中留下空穴, 形成光生电子一空穴对, 这是光生载流子产生的基本过程。

禁带宽度调控Fe₃O₄基金属氧化物半导体的禁带宽度是影响光生载流子产生效率的关键因素。例如,二氧化钛等单一金属氧化物半导体其禁带宽度较大,只能吸收紫外光,而Fe₃O₄禁带宽度较窄,可吸收可见光。二者复合后,异质结的形成调整了催化剂的整体禁带宽度,使催化剂的光吸收范围由紫外光扩展到可见光区域,提高了太阳光的利用率,从而产生出更多的光生电子-空穴对^[3]。另外,催化剂表面的缺陷位点也能影响光生载流子的产生,缺陷位点可以作为光子吸收的辅助位点,强化催化剂吸收光的能力,进一步促进光生载流子的产生。

2.2 光生载流子的分离

光生载流子的分离效率直接决定了光催化剂的活性,Fe₃O₄与金属氧化物半导体的异质结合作用是光生载流子高效分离的核心机制。在类型II型异质结中,由于Fe₃O₄与金属氧化物半导体的导带和价带能级不同,光生电子从能级高的导带向能级低的导带转移,光生空穴则从能级低的价带向能级高的价带转移。对于Z型异质结,其电子转移路径较为特殊。对于Z型异质结,Fe₃O₄与金属氧化物半导体的导带和价带的能级排列,使得光生电子从金属氧化物半导体的导带转移到Fe₃O₄的价带,与Fe₃O₄价带中的空穴复合,而Fe₃O₄导带中的电子与金属氧化物半导体价带中的空穴得以保留^[4]。这种转移路径,不仅分离了光生载流子,而且还保存了Fe₃O₄强还原能力的导带电子和金属氧化物半导体强氧化能力价带空穴,这些活性物种对有机污染物的降解具有重要作用,可以有效地提高降解效率。另外,Fe₃O₄磁性性能也会对光生载流子分离有一定影响。磁场作用下,Fe₃O₄中的磁性离子产生自旋极化效应,此效应调整了光生载流子的自旋状态,减少了电子与空穴的复合概率。同时催化剂颗粒在磁场诱导下的有序排列,也会优化光生载流子的迁移路径,进一步提高分离效率。

2.3 光生载流子的迁移

成功分离的光生载流子必须迁移到催化剂表面的活性位点才能与有机污染物发生反应,因而载流子的迁移效率是影响光催化降解效果的重要环节。Fe₃O₄基金属氧化物半导体光催化剂中,载流子的迁移主要与异质结界面的电荷转移通道和催化剂的晶体结构特性有关。在异质结界面处,Fe₃O₄与金属氧化物半导体之间形成的化学键或界面偶极子,为光生载流子提供了快速迁移的通道。同时,催化剂的晶体结构完整性也会影响载流子迁移,晶体结构越完整,晶格缺陷越少,载流子在迁移过程中受到的散射作用越小,迁移速率越快。若晶体中存在较多缺陷,载流子易被缺陷位点捕获,导致迁移受阻,甚至发生复合^[5]。另外,催化剂表面的羟基基团也能辅助光生载流子的迁移。表面羟基基团可与光生

空穴结合形成羟基自由基前体,同时作为电荷转移中介,将光生电子或空穴传递给吸附在催化剂表面的有机污染物分子或氧气、水等物种,促进后续氧化还原反应的发生。

3 Fe₃O₄基金属氧化物半导体光催化剂与有机污染物的作用机制

3.1 有机污染物在催化剂表面的吸附

有机污染物在催化剂表面的吸附是降解反应的前提,只有污染物分子成功吸附在催化剂表面,才能与光生载流子及活性物种发生反应。Fe₃O₄基金属氧化物半导体光催化剂对有机污染物的吸附能力主要取决于催化剂的表面特性与污染物的分子结构。从催化剂表面特性来看,较大的比表面积为污染物分子提供了更多的吸附位点,而表面电荷性质则影响吸附作用的强弱。催化剂表面往往带有某种电荷,当污染物分子带有与其相反的电荷时,污染物分子是通过静电引力吸附的;若污染物分子为非极性分子,则主要通过范德华力或疏水作用吸附。此外,催化剂表面羟基基团还可与污染物分子中的官能团发生氢键作用,进一步增强吸附效果。比如,对含有酚羟基的有机污染物,其分子中的氧原子能与催化剂表面的羟基氢原子形成氢键,促进污染物在催化剂表面的吸附。此外,吸附过程也受污染物的分子结构的影响。分子体积较小,极性较强的有机污染物更易通过扩散作用到达催化剂表面,与表面活性位点结合;而分子体积较大,结构复杂的污染物,由于空间位阻效应,吸附难度较大。同时,污染物的浓度也会影响吸附量,在一定范围内,随着污染物浓度的增大,吸附量逐渐升高,达到饱和状态后,吸附量不再变化。

3.2 光催化氧化还原反应

有机污染物降解的核心阶段是光催化氧化还原反应,在此过程中,光生载流子及其产生的活性物种与有机污染物分子发生反应,破坏污染物的化学键,将污染物分解成小分子中间产物。Fe₃O₄基金属氧化物半导体光催化剂产生的活性物种主要有光生空穴,羟基自由基,超氧阴离子自由基等,这些活性物种可通过各种途径氧化还原有机污染物。光生空穴有较强的氧化性,可以直接与吸附在催化剂表面的有机污染物分子发生反应,夺取污染物分子中的电子,使污染物分子被氧化分解。比如,光生空穴对有机污染物分子中的碳-碳双键、碳-氧键等进行攻击,造成化学键断裂,产生小分子化合物。同时,光生空穴还可以与催化剂表面羟基基团或吸附的水分子反应生成羟基自由基。羟基自由基是氧化能力非常强的活性物种,它具有较高的氧化电位,可以无选择性地氧化有机污染物分子,将其分解为二氧化碳,水及其它无害小分子物质。光生电子还原性强,可与催化剂

表面吸附的氧气反应生成超氧阴离子自由基。超氧阴离子自由基虽然氧化能力弱于羟基自由基,但是它可以通过一系列反应转化为其他的活性物种如过氧化氢,过氧化氢在光生电子或光的作用下进一步分解为羟基自由基参与有机污染物的降解反应。另外,光生电子还能直接还原某些含硝基、偶氮基等强氧化性基团的有机污染物,使这些基团还原为氨基等相对稳定的基团,降低污染物的毒性。氧化还原反应过程中有机污染物分子的结构会发生较大变化。不同结构的有机污染物,其氧化还原反应的路径与速率存在差异,这主要取决于污染物分子中官能团的种类与活性。

3.3 有机污染物的矿化

有机污染物的矿化是降解过程的最终阶段,指有机污染物分子被彻底分解为二氧化碳、水及无机离子等无害物质,实现污染物的完全去除。在矿化过程中,光催化氧化还原反应产生的小分子中间产物继续与活性物种发生反应,逐步分解直至生成无机物质。小分子中间产物如羧酸类化合物,其分子中的羧基具有较强的反应活性,易被羟基自由基等活性物种攻击。羟基自由基可夺取羧酸分子中的氢原子,形成羧酸自由基,羧酸自由基进一步与氧气反应,生成二氧化碳和水。矿化过程的效率受多种因素影响,包括催化剂的活性、光照强度、反应时间等。催化剂活性越高,产生的活性物种数量越多,矿化效率越高;充足的光照可保证持续产生光生载流子,为矿化反应提供充足的活性物种;延长反应时间则有利于中间产物的充分降解,提高矿化率。此外,反应体系中的pH值也会影响矿化过程,不同pH值下活性物种的存在形态与反应活性不同,进而影响矿化效率。例如,在酸性条件下,羟基自由基的生成量较多,矿化效率较高;而在碱性条件下,超氧阴离子自由基的稳定性增强,可能通过不同路径参与矿化反应。

4 可回收性对 Fe_3O_4 基金属氧化物半导体光催化剂应用的影响

4.1 磁响应性

Fe_3O_4 的亚铁磁性是催化剂实现磁分离的关键,在外加磁场下,催化剂颗粒会沿磁场聚集形成磁性絮体,通过分离装置即可快速脱离反应体系。其磁响应性强弱取决于 Fe_3O_4 含量、晶体结构与分散性,含量过低则磁性不足,难以有效分离;含量过高会削弱半导体光吸收与催化活性,需精准调控含量以平衡磁性与活性。同时, Fe_3O_4 晶体结构越完整,磁性越强;颗粒团聚则会降低分离效率。

4.2 循环稳定性

循环稳定性决定催化剂实际应用价值,需保证多次使用后光催化活性与磁响应性稳定。循环中,催化剂性能易因表面污染物残留、晶体结构破坏或 Fe_3O_4 氧化而下降。通过表面包覆二氧化硅等惰性材料,可减少污染物残留并保护 Fe_3O_4 ;优化制备工艺提升晶体稳定性,也能增强循环性能。性能稳定的催化剂经多次循环后,活性仅轻微下降,磁响应性基本不变,可满足实际需求。

4.3 分离效率

分离效率直接关系回收成本,高效分离能减少催化剂损失。其主要受磁场强度、反应体系黏度与颗粒尺寸影响:适当提升磁场强度可加快颗粒聚集,缩短分离时间;体系黏度大会阻碍颗粒扩散,降低效率。颗粒尺寸需合理控制:过大易沉降影响反应均匀性,过小则磁场吸附力弱,增加分离难度,需兼顾分散性与分离效率。

5 结论

可回收 Fe_3O_4 基金属氧化物半导体光催化剂凭借独特的结构特性,实现了光生载流子的高效产生、分离与迁移,通过表面吸附—光催化氧化还原—矿化的完整路径,有效降解有机污染物,同时依托 Fe_3O_4 的磁响应性解决了催化剂分离回收难题。深入剖析其降解机制可知,晶体结构、异质结类型、表面特性及磁回收性能共同决定了催化剂的综合性能。当前虽面临光吸收范围有限、复杂环境抗干扰能力不足等挑战,但通过性能优化与技术创新,该类催化剂在水污染治理领域的实际应用潜力将进一步释放,为解决水体有机污染问题提供有力的技术支撑。

参考文献

- [1] 鲁永鑫. 金属氧化物复合材料的制备及光催化性能研究[D]. 齐鲁工业大学, 2025.
- [2] 韩青纯. 金属氧化物/ BiOX 复合材料的制备及光催化降解性能研究[D]. 长春工业大学, 2025.
- [3] 谭鑫. 基于光催化方法的有机污染物水处理实验及机理研究[D]. 山东大学, 2024.
- [4] 马守春. 铁系金属纳米复合物的构筑及类芬顿反应降解污染物研究[D]. 哈尔滨工业大学, 2024.
- [5] 师云欣. 铈系半导体复合 MOF 光催化剂的合成及其对有机污染物降解[D]. 内蒙古工业大学, 2023.

作者简介: 陈娜(1990.12-), 女, 汉族, 安徽濉溪人, 工学硕士, 淮北职业技术学院应用化工产业学院助教, 研究方向: 化工、食品检测等。

项目来源: 院级自然科学研究项目; 课题名称: 溶胶凝胶法制备纳米复合材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 及其性能探究。