

TiO₂/PPY/Fe₃O₄ 的水热法制备及其光催化与磁回收性能

任学昌*, 念娟妮, 王雪姣, 王 拯, 刘鹏宇, 常 青 (兰州交通大学环境与市政工程学院, 寒旱地区水资源综合利用教育部工程研究中心, 甘肃 兰州 730070)

摘要: 以化学氧化法制备的聚吡咯(PPY)包覆 Fe₃O₄ 复合材料为磁核, 用水热反应法(170℃, pH=7±0.2)在其表面负载了纳米 TiO₂, 制成壳/壳/核结构的磁载二氧化钛光催化剂. 并用 X 射线衍射仪(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、傅里叶红外分光光度计(FT-IR)、振动样品磁强计(VSM)、Zeta 电位仪对催化剂的物相组成、形貌、表面性质、磁学性质以及磁核的表面电位进行了表征分析. 以初始浓度为 25mg/L 的苯酚溶液为模拟污染物, 对其进行光催化降解以考察其催化活性; 并以自制的磁回收装置考察其磁回收率. 结果表明, 所制备的 TiO₂ 粒径在 4~7nm, 具有混晶结构, 其中锐钛矿占 95.2%, 金红石占 4.8%; PPY 对 TiO₂ 在磁核表面的负载具有促进作用, TiO₂ 在 PPY/Fe₃O₄ 表面负载牢固; 催化剂 TPF(nTiO₂:n PPY:nFe₃O₄=30:2.1:1)具有良好的壳/壳/核结构, 其磁感应强度为 40emu/g, 具有超顺磁性; 所制备的催化剂光催化降解苯酚符合假一级反应动力学方程, 其中纯 TiO₂、P25、TPF 反应速率常数 *K* 值分别为 0.0279、0.0264、0.0252, TPF 循环使用 5 次后 *K* 值为 0.020, 催化活性略有降低, 循环使用平均回收率可达到 90.35%. 该法制备的磁载 TiO₂ 光催化剂具有优良的催化活性和磁回收性能, 具有良好的应用前景.

关键词: 二氧化钛; 聚吡咯; 水热法; 催化活性; 磁回收性能

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2012)05-0863-06

Hydrothermal synthesis of TiO₂/PPY/Fe₃O₄ and its photocatalytic activity and magnetic recovery. REN Xue-chang*, NIAN Juan-ni, WANG Xue-jiao, WANG Zheng, LIU Peng-yu, CHANG Qing (Engineering Research Center for Cold and Arid Regions Water Resource Comprehensive Utilization, Ministry of Education, School of Environmental and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China). *China Environmental Science*, 2012, 32(5): 863-868

Abstract: Hard magnetic composite photocatalytic particles—titania (photoactive shell)/polypyrrole (intermediate layer)/ferroferric oxide (magnetic core) (TiO₂/PPY/Fe₃O₄/TPF) were prepared by hydrothermal methods. The prepared composite particles were characterized with X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), vibrating sample magnetometer (VSM) and Zetasizer. The photocatalytic activity of the catalysts were evaluated by photocatalytic degradation of phenol, and the magnetic recovery rate were studied by self-made recovery equipment. The results indicated that the samples were mix-crystal TiO₂ with anatase phase (95.2%) and rutile phase (4.8%), and its particle size was 4~7nm; PPY could promote TiO₂ loading on the surface of the magnetic core, as a result, TiO₂ was strongly loaded on the surface of PPY/Fe₃O₄. The catalyst TPF with the mass ratio of TiO₂:PPY:Fe₃O₄ of 30:2.1:1 exhibited good shell/shell/core structure and superparamagnetism, and its magnetic induction intensity was 40emu/g. The degradation of phenol followed pseudo-first-order reaction kinetics and the reaction rate constants (*K*) of pure TiO₂, P25, TPF were 0.0279, 0.0264, 0.0252, respectively, after recycling for 5 times, the activity of TPF reduced a little (*K*=0.020), and the average recovery was 90.35%. The magnetic composite photocatalyst had high activity and magnetic recyclability, which showed good application foreground.

Key words: titanium dioxide; polypyrrole; hydrothermal method; photocatalytic activity; magnetic recovery

目前 TiO₂ 光催化降解污染物引起了国内外广泛学者的关注^[1-2]. 由于粉末态光催化剂存在着分离困难, 不能重复利用的缺点, 有学者将 TiO₂ 负载在块体材料(玻璃、陶瓷、金属等)以及粉体材料^[3](玻璃微珠、活性炭、膨润土等)上加以回

收稿日期: 2011-10-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51068016); 长江学者和创新团队发展计划资助(IRT0966); 兰州交通大学第四批“青蓝”人才基金资助项目(OL-06-04-A)

* 责任作者, 副教授, rxchang1698@hotmail.com

收利用,但均引起光催化活性的降低^[4-5]及回收困难等问题^[6-7].

将 TiO_2 包覆在软磁性纳米材料表面将使其既具有粉末态高催化活性的优点,又能利用磁场进行回收利用.目前磁载 TiO_2 光催化剂的制备主要有在磁核的表面直接负载 TiO_2 ^[8-10]和在磁核表面先负载惰性隔离层后再负载 TiO_2 ,制成壳/壳/核结构的光催化剂^[11-12]两种形式.上述方法制备磁载 TiO_2 光催化剂,目前大多采用热处理的方法,然而热处理存在诸多缺点:(1)导致磁核的氧化,降低饱和磁化率,使回收性能下降^[13-14];(2)降低比表面积和表面羟基遗失,使催化活性降低^[15];另外,第二种方法大多采用 SiO_2 和 Al_2O_3 等无机物物质作为惰性隔离层,形成磁屏蔽,降低了磁回收性能.

聚吡咯(PPY)具有不溶不熔、易聚合、耐酸、耐碱、耐腐蚀、稳定性好等优点,已有众多学者制备了 PPY/铁氧体磁性微球并进行了表面修饰^[16-17].因此在铁氧体表面包覆 PPY 使其形成一层致密的薄层保护层,再在其表面以低温法负载 TiO_2 光催化剂,将能克服上述两种方法的缺点.

本研究以化学氧化法制备了 PPY 负载的纳米 Fe_3O_4 粒子,并以水热法在其表面负载了 TiO_2 光催化剂.以 XRD、TEM、FT-IR、Zeta 电位仪、VSM 研究了磁核的表面电位、催化剂的表面性质、晶粒大小、晶型结构和磁学特性,并进行了光催化活性和磁回收性能的测试.

1 材料与方法

1.1 纳米 Fe_3O_4 粒子的制备

纳米 Fe_3O_4 粒子的制备方法参考文献[18].

1.2 PPY/ Fe_3O_4 粒子的制备

室温下称取 0.5g 纳米 Fe_3O_4 粒子、2g 十二烷基苯磺酸钠(NaDBS)加入到 200mL 去离子水中进行搅拌,搅拌均匀后注入 3mL 吡咯单体,而后滴入一定量的氧化剂 FeCl_3 溶液,体系迅速变黑,继续搅拌反应 12h.产物用水和无水乙醇洗涤 5 次后,在 60℃下真空干燥,得到表面包覆 PPY 的纳米 Fe_3O_4 粒子,记为 PPY/ Fe_3O_4 .

1.3 TiO_2 /PPY/ Fe_3O_4 光催化剂的制备

在磁力搅拌下,向无水乙醇中缓慢滴入钛酸四正丁酯使其充分混匀,得到溶液 A.将 PPY/ Fe_3O_4 置于蒸馏水中,超声振荡 30min,形成 B 液.将 A 液缓慢滴入 B 液并同时磁力搅拌,直到钛酸四正丁酯完全水解.将混合液置于水热反应釜中,加热至 170℃并保温 18h 后室温冷却,用无水乙醇和蒸馏水反复洗涤抽滤 5 次,最终产物在 90℃烘干后即得到 TiO_2 /PPY/ Fe_3O_4 磁载催化剂,记为 TPF.在 B 液中直接 Fe_3O_4 加入或者不加磁性粒子,用相同的方法制备 TiO_2 / Fe_3O_4 (记为 TF)以及纯 TiO_2 .制备过程中钛酸四正丁酯、蒸馏水和乙醇的物质的量比为 1:10:40, TiO_2 、PPY、 Fe_3O_4 的物质的量比为 30:2.1:1.

1.4 样品表征

样品物相分析用 RigakuX 射线粉末衍射仪表征,Cu 靶,波长 0.15418nm,管电压 40.0kV,管电流 30.0mA,扫描范围 20°~80°,扫描速度为 8°/min;样品的形貌用 JEM-1200EX 型透射电镜观察,工作电压 120kV;IRprestige-21 傅里叶红外分光光度计来表征样品的表面性质,KBr 压片,扫描范围为 500~4600nm;Zeta 电位值用 Zetaplus 型 Zeta 电位仪分析测定;样品磁性能用 VSM-15-5 型振动样品磁强计在室温下测定.

1.5 光催化剂活性磁回收性能实验

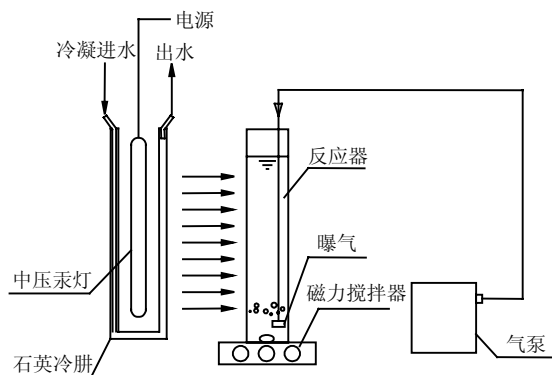


图 1 光催化实验装置

Fig.1 The experiment device for photocatalysis

采用如图 1 所示的装置进行光催化实验,以 500W 高压汞灯(主波长=365nm)为光源,置于石英冷阱内.以浓度为 25mg/L 的 500mL 苯酚作为

模拟污染物,反应在玻璃反应器(过滤波长 300nm 以下的紫外光)中进行,降解 120min,以其反应速率来评价样品的光催化活性. 每次催化剂的投加量计 TiO_2 为 0.5g,也就是纯 TiO_2 0.5g,MT0.65g,同时搅拌,曝气.

样品的磁回收性能采用自制的回收装置^[19]进行评价.

1.6 分析方法

苯酚浓度的测定采用 4-氨基安替比林直接光度法^[20].

2 结果与讨论

2.1 Zeta 电位分析

从图 2 可以看出, Fe_3O_4 和 $\text{PPY}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒的等电点分别为 $\text{pH} \approx 5.9$ 和 $\text{pH} \approx 8.5$. 当悬浮液的 pH 值 < 8.5 时, $\text{PPY}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒表面就会带有正电荷. 在 $\text{PPY}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 表面负载 TiO_2 的过程中, 过氧钛酸不断缩聚, 形成 pH 值约为 7 的稳定基质, 带负电的多聚体快速移向带正电的 $\text{PPY}/\text{Fe}_3\text{O}_4$, 并吸附在其表面, 增大了 TiO_2 在 Fe_3O_4 表面的成核几率和结晶度, 使 TiO_2 的包覆层更致密. 该理论分析与 XRD 和 TEM 的结果是相一致的.

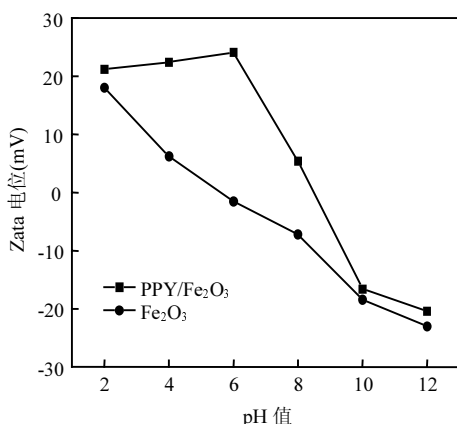


图 2 两种磁核的 Zeta 电位与 pH 的关系

Fig.2 Zeta potential of the samples as a function of pH

2.2 X 射线分析

图 3 是 Fe_3O_4 、 $\text{PPY}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 TiO_2 和 TPF 的 XRD 谱图. 由图 3 可知, 用该方法在 Fe_3O_4 表面负载的 TiO_2 是以锐钛矿型 (Anatase) 和金红石型

(Rutile) 存在. 它们在 2θ 值为 25.4° , 37.9° , 48.2° , 54.1° 处出现的峰属锐钛矿型 TiO_2 特征峰, 在 70.5° , 77.3° 出现的峰属金红石型 TiO_2 特征峰, 说明水热反应在 170°C 时产生的 TiO_2 为混晶型, 这与 Shi Lei^[21] 等的结果是相一致的. 经公式^[22] $W_R = A_R / (0.884A_A + A_R)$ 计算, 锐钛矿型含量为 95.2%, 金红石型含量为 4.8%, 其中, A_A 和 A_R 分别为样品衍射图形在锐钛矿晶面和金红石晶面最强衍射峰的积分面积. 观察图 3(d) 在 43.5° , 57.4° , 62.6° 处没有出现 Fe_3O_4 的特征吸收峰, 在 30.4° , 35.7° 处出现了 Fe_3O_4 的特征吸收峰, 但峰值明显降低, 说明经过负载后, Fe_3O_4 完全被 TiO_2 覆盖. 由谢乐方程计算样品的晶粒尺寸, Fe_3O_4 为 4.12nm, $\text{PPY}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 中 Fe_3O_4 粒径为 4.36nm, 纯 TiO_2 为 4.57nm, TPF 中 TiO_2 粒径为 6.65nm. 所制备的催化剂粒径小于 10nm, 原因是催化剂是在水热反应条件制备, 有效地避免了高温条件晶体的长大.

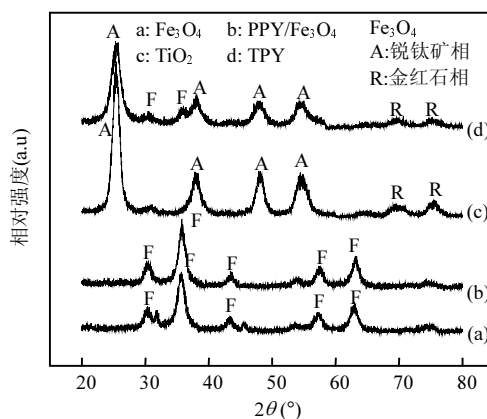


图 3 样品的 XRD 图谱

Fig.3 XRD pattern of the samples

2.3 催化剂形貌

图 4 是 Fe_3O_4 、 $\text{PPY}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 TiO_2 和 TPF 的透射电镜图 (TEM). 从图 4(a) 可知, Fe_3O_4 粒子外观近似球形. 根据公式 $d = K/r$, K 为常数, r 为圆环半径, d 为晶面指数, 与 JCPDF 卡 (多晶粉末衍射卡) 对照比较, 可得到选区电子衍射图 (SAED) 的衍射环指数. 图 4(a) 的 SAED 衍射环指数 (220), (311), (400), (440) 为 Fe_3O_4 晶体的几个晶面; 从图 4(b) 可知, 深色的 Fe_3O_4 核心周围包裹一层浅色

的 PPY,而且 Fe_3O_4 纳米粒子分散均匀,说明本实验中 Fe_3O_4 纳米粒子与聚吡咯不是简单的共混,而是被包覆在聚吡咯内部;从图 4(c)可以看出, TiO_2 颗粒分布均匀;从图 4(d)中明显观察到, TiO_2 均匀地包覆在 Fe_3O_4 周围,并且它们之间有 PPY 存在;图 4(c)、(d)中的 SAED 图,其电子衍射环指数为(101), (200), (202)说明催化剂表面为锐钛矿 TiO_2 ,电子衍射环指数为(301)说明催化剂表面还有金红石相 TiO_2 ,这与 XRD 物相分析结果是一致的。

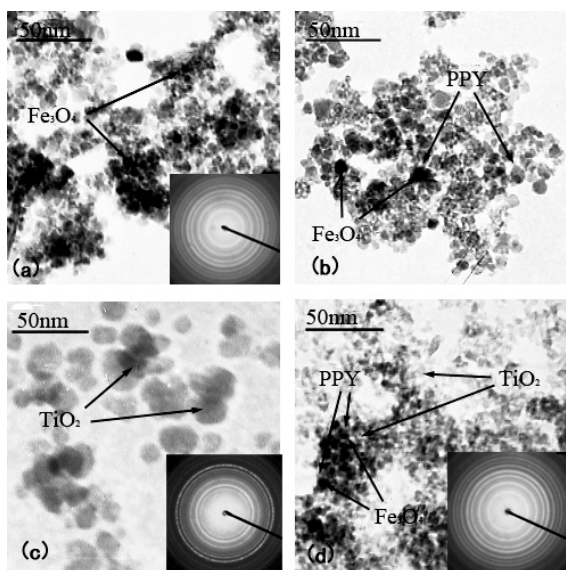


图4 样品的透射电镜及对应的电子衍射图

Fig.4 The TEM and the selected area electron diffraction of the samples

2.4 红外光谱图分析

图 5 是 Fe_3O_4 、 $\text{PPY}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 TiO_2 、TPF 和 PPY 样品的红外谱图。图 5(a)在 585.2cm^{-1} 处出现了 $\text{Fe}-\text{O}$ 键的弯曲振动吸收峰,是 Fe_3O_4 主要特征吸收峰,这与 XRD 的分析结果是相一致的;(b)谱线在 $680\sim 880\text{cm}^{-1}$, $1265\sim 1300\text{cm}^{-1}$, $1400\sim 1500\text{cm}^{-1}$ 处出现了 PPY 的特征吸收谱线,它们对应的化学键分别为 $\text{C}-\text{H}$ 、 CH_3 和 $\text{C}=\text{C}$,谱线在 585.2cm^{-1} 没有出现 Fe_3O_4 的特征吸收峰,说明 Fe_3O_4 完全被 PPY 包覆,这与 XRD 以及 TEM 的分析结果相一致;(c)、(d)谱线在 1140cm^{-1} 附近为

$\text{Ti}-\text{O}$ 的弯曲振动峰。图 5(d)谱线在 585.2cm^{-1} 处没有出现 Fe_3O_4 特征吸收峰,原因是 TiO_2 包覆在 Fe_3O_4 表面,掩盖了 Fe_3O_4 的特征吸收峰,并且图 5(c)与图 5(d)图形基本一致,也可以证明上述结论。图 5(b)与图 5(e)图形相比较,由于 Fe_3O_4 的介入,PPY/ Fe_3O_4 的吸收谱线出现一些移动^[23,24]。

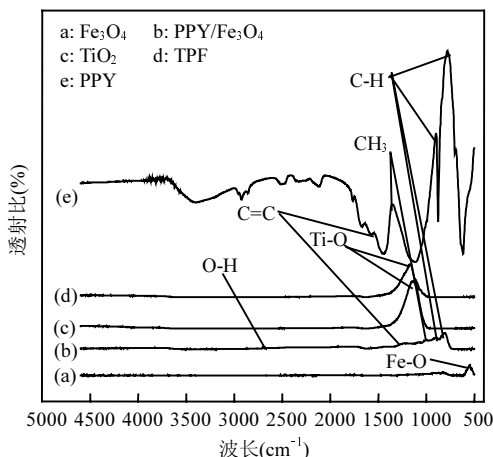


图5 样品的红外图谱

Fig.5 FT-IR of the samples

2.5 VSM 分析

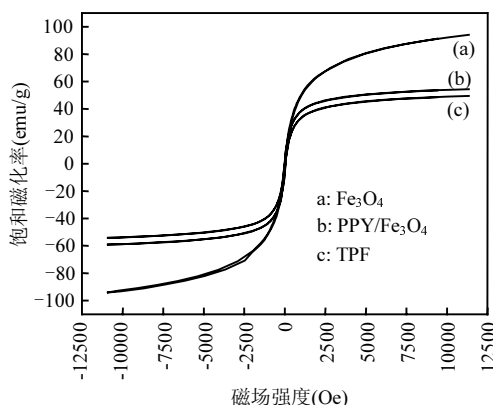


图6 不同样品的磁性能

Fig.6 Magnetic properties of the samples

由图 6 可以看出,所有样品均没有观察到磁滞回线的环状结构,剩磁和矫顽力均接近于 0,说明它们具有超顺磁性,这与 Fe_3O_4 粒子在一定纳米尺寸范围内表现出超顺磁性的结论相符合^[25]。

$\text{PPY}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的磁感应强度比 Fe_3O_4 的弱,原因是由于 PPY 的作用,使得包覆层均匀且致密,对磁场具有一定的屏蔽效应.由于 TiO_2 对 Fe_3O_4 磁性有一定屏蔽作用,所以负载后,磁感应强度进一步减弱,但其磁感应强度仍然保持在 40emu/g ,可以通过外加磁场对催化剂进行循环利用.

2.6 催化剂光催化活性与磁回收性能的评价

图 7 是不同催化剂光催化降解苯酚 $\ln(C_0/C_t)$ 和反应时间关系图,从图中可以看出,两者之间存在很好的线性关系,说明各种催化剂光降解苯酚反应遵循 L-H 动力学方程.其中纯 TiO_2 、P25、TPF、TPF 循环 5 次、TF、TF 循环 5 次以及直接光照的 K 值分别 0.0279,0.0264,0.0252,0.0198,0.0168,0.0103,0.001.该实验中,用硼硅酸盐玻璃装载反应液,不能透过 300nm 以下的紫外光,几乎对苯酚没有直接的光降解作用.上述数据也说明纯的 TiO_2 光催化活性略高于 P25 和其他催化剂略低于 P25,说明所制备的磁载光催化剂具有优良的催化活性.

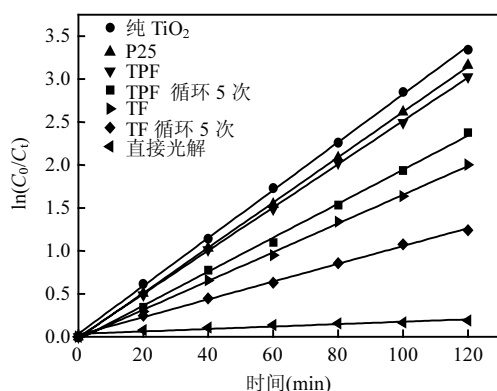


图 7 不同催化剂的催化活性

Fig.7 The catalytic activity of different catalysts

从图 7 也可以看出,TF 的活性要远低于 TPF,说明增加 PPY 层时,催化剂的活性得到了显著提高,其主要原因有以下两方面:(1)磁核和 TiO_2 直接接触,导致了不同半导体之间的电子相互作用,使得他们之间的结合点上的电子发生反应,光生载流子可以从活跃的 TiO_2 转移到 Fe_3O_4 相上, Fe_3O_4 窄的禁带导致了其成为电子-空穴复合中心,降低了 TF 的催化活性了^[26-27];(2)磁核物质

在 TiO_2 的扩散及与 TiO_2 直接接触,在催化反应中产生诱导光溶解^[28],也使 TF 的催化活性下降.

从图 7 可以看出,经过 5 次循环利用后,催化剂 TPF 催化活性略有下降,说明 TiO_2 在 $\text{PPY}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 表面负载牢固.用自制的磁回收装置^[19]进行磁回收实验,平均回收率可达到 90.35%.说明所制催化剂具有良好的磁回收性能.

3 结论

3.1 采用水热法制备的 TiO_2 粒径在 $4\text{--}7\text{nm}$,具有混晶结构,其中锐钛矿占 95.2%,金红石占 4.8%.

3.2 PPY 对 TiO_2 在磁核表面的负载具有促进作用, TiO_2 在 $\text{PPY}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 表面负载牢固;催化剂 $\text{MT}(\text{nTiO}_2:\text{nPPY}:\text{nFe}_3\text{O}_4 = 30:2.1:1)$ 具有良好的壳/壳/核结构.

3.3 催化剂 MT 的催化活性与 P25 相当,循环使用 5 次后催化活性略有降低;其磁感应强度为 40emu/g ,具有超顺磁性,循环使用平均回收率可达到 90.35%.

参考文献:

- [1] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, et al. Environmental application of semiconductor photocatalysis [J]. Chem. Rev., 1995,95:69-96.
- [2] 张彭义,余刚,蒋展鹏.固定化 TiO_2 的制备及其光催化性能 [J]. 中国环境科学, 2002,20(5):436-440.
- [3] Carp O, Huisman C L, Reller A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide [J]. Prog Solid State Chem., 2004,32:33-38.
- [4] Modestov A D, Lev O. Photocatalytic oxidation of 2,4-dichlorophenyl-acetic acid with titania photocatalyst: Comparison of supported and suspended O_2 [J]. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 1998,112:261-270.
- [5] Rachel A, Subrahmanyam M, Boule P. Comparison of photocatalytic Efficiencies of TiO_2 in suspended and immobilised form for the photocatalytic degradation of nitrobenzenesulfonic acids [J]. Applied Catalysis B:Environmental, 2002,37(4):301-308.
- [6] 徐晶晶,林义华,敖燕辉,等.基于弥散光纤的二氧化钛光催化反应器 [J]. 环境化学, 2007,26(1):89-91.
- [7] 呼爱妮,高原,刘惠涛.负载型二氧化钛纳米晶薄膜低温制备方法研究进展 [J]. 材料导报, 2007,21(7):40-43.
- [8] 李佳,傅平丰,张彭义.纳米 Au/TiO_2 薄膜真空紫外光催化降解甲醛 [J]. 中国环境科学, 2010,30(11):1441-1445.

- [9] Chen Yi Hung, Liu Yi You, Lin Rong Hsien, et al. Photocatalytic degradation of p-phenylenediamine with TiO_2 -coated magnetic PMMA microspheres in an aqueous solution [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009,163(2/3):973-981.
- [10] 储金字,于琦,吴春笃,等. TiO_2 负载锶铁氧体磁性材料光催化性能及表征 [J]. *无机材料学报*, 2008,23(4):652-656.
- [11] 包淑娟,张校刚,刘献明.磁载光催化剂 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ 的制备及其催化氧化性能 [J]. *无机化学学报*, 2003,19(9):925-928.
- [12] Lee S W, Drieg J, Mazyck D, et al. Synthesis and characterization of hard magnetic composite photocatalyst-barium ferrite/silica/titania [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2006,96:483-488.
- [13] Nae Lih W, Min Shuei L, Zern Jin P, et al. Effect of calcination atmosphere on TiO_2 photocatalysis in hydrogen production from methanol/water solution [J]. *J. Photobiol. A*, 163:277-280.
- [14] Beydoun D, Amal R, Low G, et al. Novel photocatalyst: Titania-coated magnetite. Activity and photodissolution [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2000,104(18):4387-4396.
- [15] Martra G, Coluccia S, Marchese L, et al. The role of H_2O in the photocatalytic oxidation of toluene in vapour phase on anatase TiO_2 Catalyst A FTIR study [J]. *Catalysis Today*, 1999,53:695-699.
- [16] Yuvaraj H, Woo M H, Park E J, et al. Polypyrrole/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ magnetic nanocomposites synthesized in supercritical fluid [J]. *European Polymer Journal*, 2008,44:637-644.
- [17] Liu J, Wan M X. Composites of polypyrrole with conducting and ferromagnetic behaviors [J]. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2000,38:2734-2739.
- [18] Theppaleak T, Tumcharern G, Wichai U, et al. Synthesis of water dispersible magnetite nanoparticles in the presence of hydrophilic polymers [J]. *Polymer Bulletin*, 2009,63:79-90.
- [19] 展宗城,任学昌,陈学民,等. Mn-Fe 氧体/ $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 磁载光催化剂的制备及性能 [J]. *环境科学与技术*, 2009,32(4):62-66.
- [20] 水和废水监测分析方法编委会.水和废水监测分析方法 [M]. 4版.北京:中国环境科学出版社,2002:460-462.
- [21] Shi Lei, Weng Duan. Highly active mixed-phase TiO_2 photocatalysts fabricated at low temperature and the correlation between phase composition and photocatalytic activity [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2008,20:1263-1267.
- [22] Zhang Hengzhong, Banfield Jillian F. Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: Insights from TiO_2 [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2000,104:3481-3487.
- [23] Qiu G, Wang Qi, Nie M. Polypyrrole- Fe_3O_4 magnetic nanocomposite prepared by ultrasonic irradiation [J]. *Macromol. Mater. Eng.*, 2006,291:68-74.
- [24] Sharma R, Lamba S, Annapoorni S. Magnetic properties of polypyrrole-coated iron oxide nanoparticles [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2005,38(18):3354-3359.
- [25] Yang H, Jiang W, Lu Y. Fabrication and characteristic of conductive and ferromagnetic hollow composite microcapsules [J]. *Mater. Lett.*, 2007,61(13):2789-2793.
- [26] Beydoun D, Amal R. Implications of heat treatment on the properties of magnetic iron oxide/titanium dioxide photocatalyst [J]. *Mater. Sci. Eng. B*, 2002,94(1):71-81.
- [27] Xu Jingjing, Ao Yanhui, Fu Degang, et al. Chunwei Yuan. Low-temperature preparation of anatase titania-coated magnetite. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* [J]. 2008,69(8):1980-1984.
- [28] Litter M I, Navio J A. Photocatalytic properties of iron-doped titania semiconductors [J]. *J. Photo. Chem. Photobiol. A*, 1996, 98(3):171-181.

作者简介: 任学昌(1970-),男,甘肃武威人,副教授,博士,主要从事水处理高级氧化技术方面的研究工作.发表论文 20 余篇.