

纳米 Fe_2O_3 复合光催化剂的制备及催化降解 有机染料污水性能测试

王 妍

(安徽建筑大学 城市建设学院, 安徽 合肥 230000)

摘 要: 研究纳米 Fe_2O_3 复合光催化剂的制备及催化降解有机染料污水性能测试, 解决水体污染日益严重的问题. 以磁性纳米 Fe_2O_3 作为载体, 将去离子水作为溶剂, 与 BiOBr 复合制备纳米 Fe_2O_3 复合光催化剂. 使用电镜分析描述其物相、形貌结构等特征, 通过活性蓝艳 X-BR 有机染料污水的催化降解实验, 研究该催化剂的光吸收性能、吸附性能、催化降解性能及其影响因素. 实验结果表明: 纳米 Fe_2O_3 复合光催化剂的复合效果优异, 且该催化剂较低的能带隙值可提高可见光吸收范围, 光吸收性能良好; 该催化剂对有机染料污水具有极好的催化降解及吸附能力; 选取焙烧回收方式能降低该催化剂重复使用次数对有机染料污水的催化降解性能的影响; 反应时间与催化剂溶液的酸碱性对有机染料污水催化降解性能影响较大.

关键词: 纳米 Fe_2O_3 ; 复合光催化剂; 催化降解; 有机染料污水; 性能测试; 活性蓝艳 X-BR

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

文章编号: 1673-1670(2021)05-0048-06

0 引言

地球上的一切生物都离不开水资源, 它是维持生命活动的重要条件之一. 但经济和工业技术的逐渐成熟, 导致水体污染问题日益突出, 水环境中不仅含有传统的污染物, 还出现大量的化工废物、药物等污染物, 给水生态系统造成影响的同时, 还严重威胁着人类与水生动植物的生命健康^[1-2]. 化工废物产生的有机染料污水是当前治理较困难的一种废水, 它有味道刺鼻、化学成分繁杂、色度高等特点, 不仅难以催化降解, 有些甚至存在致癌的风险. 光催化氧化法的低耗、高效等优势, 使其逐步发展为极具应用前景的污水处理技术, 它通过光催化剂使污水中的有机染料降解, 实现污水净化^[3-4]. 半导体是近几年最常用的光催化剂, 它使用太阳能分解污水中的有机染料, 不仅对污水治理意义重大, 还能有效促进新能源的开发. 铋系光催化材料 BiOBr 是一种稳定性高、催化活性强的光催化剂, 在各类有机染料污水净化中应用广泛, 但该催化剂难以回收, 循环利用率较低, 主要是因为 BiOBr 与水的分离难度较大. 因此, 将吸附性较好的材料添

加至 BiOBr 中制备复合催化剂成为相关领域的研究热点^[5].

纳米 Fe_2O_3 具有比表面积大、成本低等优点, 是一种多孔、吸附性较好的材料. 笔者研究纳米 Fe_2O_3 复合光催化剂的制备.

1 材料方法

1.1 实验仪器

样本的物相成分可以使用粉末 X 射线衍射仪 (XRD, D8 Advance) 分析得到. 将扫描速率设定成 $5^\circ/\text{min}$, 电流值与电压值分别为 105 mA、50 kV. 样品形貌可以通过高分辨率透射电镜 (HRTEM, FEI Tecnai G2 F30) 观察得到. 光催化反应仪需要选取 XPA-7 系列的仪器, 包括紫外可见吸收光谱仪 (UV-Vis Absorption Spectrometer, Unico 2012)、紫外-可见漫反射光谱仪 (UV-vis, UV-2550PC) (以 BiOBr 为参比对催化剂样品在 200 nm ~ 1 000 nm 波长范围内进行紫外-可见漫反射光谱测定)、扫描电镜 (SEM, SU3900)、磁力搅拌器 (IT-09B15)、氮气吸附脱附机 (JW-BK224)、真空干燥箱 (DZF-6055) 等.



收稿日期: 2021-07-01

基金项目: 安徽省高等学校省级质量工程项目 (2019sjjd80); 安徽省高等学校自然科学研究项目 (KJ2019A0928)

作者简介: 王妍 (1989—), 女, 河南省开封市人, 工程硕士, 安徽建筑大学城市建设学院讲师, 主要从事水污染控制研究.

1.2 化学试剂

实验所需主要化学试剂为氯化高铁 (FeCl₃ · 6H₂O, 分析纯)、乙醇 (C₂H₅OH, 分析纯)、磷酸二氢钠 (NaH₂PO₄, 化学纯)、氢氧化钠 (NaOH, 分析纯)、无水乙酸钠 (NaAc, 分析纯)、溴化钾 (KBr, 分析纯)、浓硫酸 (H₂SO₄, 化学纯)、五水硝酸铋 (Bi(NO₃)₃ · 5H₂O, 化学纯)。

1.3 磁性纳米 Fe₂O₃ 及 BiOBr@Fe₂O₃ 复合光催化剂的制备

1.3.1 磁性纳米 Fe₂O₃ 的制备

分别取 5.1 g FeCl₃ · 6H₂O 固体和 2.2 g FeCl₂ · 4H₂O 固体加入 0.53 mL HCL 溶液得到混合溶液,放入 30 mL 去离子水中,加热至 75 °C,使用搅拌棒搅拌混合溶液,直到混合溶液变为澄清液。在 75 °C 下,搅拌澄清液时缓慢加入 300 mL NaOH 水溶液,直至 NaOH 水溶液全部加入澄清液后停止搅拌。分离澄清液得到沉淀物,使用去离子水洗涤沉淀物数次后,在 65 °C 真空干燥的环境下放置 12 h,得到 45 mg 磁性纳米 Fe₂O₃。

1.3.2 BiOBr@Fe₂O₃ 复合光催化剂的制备

将 0.55 g KBr 固体和 0.68 g Bi(NO₃)₃ · 5H₂O 固体加入 35 mL 乙二醇溶液进行反应,得到浑浊溶液。在浑浊溶液中加入 45 mg 磁性纳米 Fe₂O₃,搅拌大约 2 h,得到澄清液体。将得到的澄清液放入反应釜中,升温至 180 °C,放置 12 h,得到反应溶液。将反应溶液冷却至 55 °C,分离反应溶液得到沉淀物,使用去离子水洗涤沉淀物数次后,在真空干燥的环境下放置 12 h,得到 BiOBr@Fe₂O₃ 复合光催化剂。

1.4 样本分析

1.4.1 电镜分析

为便于分析纳米 Fe₂O₃ 复合光催化剂的晶体生长及分散状态^[6-7],并对其形貌结构进行观察,可通过透射电子显微镜 (TEM) 将该催化剂的电子图像与衍射花样放大数倍后实现^[8-9]。于无水乙醇内添加制备好的样本,并实施超声处理,使用涂碳铜网作为风干处理后样本的容器,即 TEM 技术的制备过程。

纳米 Fe₂O₃ 复合光催化剂的组成、磁场等化学和物理信息可通过扫描电子显微镜 (SEM) 获取^[10-11]。将样本粉末均匀地分散于含有双面胶或

者导电胶的样本座中,没有被黏住的粉末可利用洗耳球进行清理,并铺设一层导电薄膜,即 SEM 技术的制备过程。

1.4.2 光吸收性能分析

纳米 Fe₂O₃ 复合光催化剂是一种半导体催化剂,可利用公式(1)描述其在光吸收边带周围的吸收表达式:

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^{n/2}. \quad (1)$$

式中:光频率用 ν 描述,吸收系数用 α 描述,能带隙用 E_g 描述,普朗克常数用 h 描述, n 通常设定成 4,常数用 A 描述。通过 $(\alpha hv)^{1/2}$ 对 $h\nu$ 作图,求 x 轴切线的正切值,即可获得 E_g 。BiOBr 的能带隙值为 2.45 eV。

1.4.3 紫外-可见吸收光谱分析

该技术可用于分析、预测物质的结构、含量等,主要通过物质吸收紫外线与可见光而形成的光谱及吸收程度实现,它由价电子跃迁生成。

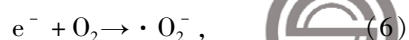
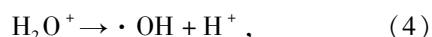
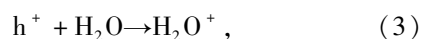
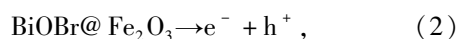
1.4.4 BET 比表面积分析

使用 BET 比表面对纳米 Fe₂O₃ 复合光催化剂颗粒的孔容、氮气吸附脱附曲线等进行分析^[12],该测试能很好地获取颗粒性质。

1.4.5 BiOBr@Fe₂O₃ 复合光催化剂的降解机理

有机物的降解是通过催化氧化来实现的,催化氧化分生物氧化和物化氧化,笔者采用的是物化氧化来降解有机染料污水。

BiOBr@Fe₂O₃ 可以当作催化剂与它自身结构有关,当入射光照大于催化剂 BiOBr@Fe₂O₃ 禁带宽度时,催化剂 BiOBr@Fe₂O₃ 将会分离出电子 e⁻ 和空穴 h⁺,电子具有较强的还原性,空穴具有较强的氧化性。这些电子和空穴会与水中的 OH⁻ 和 H⁺ 结合,形成具有更高反应活性和氧化活性的自由基基团,这些基团可以氧化有机染料污水,达到降解效果,具体如下:



1.4.6 活性蓝艳 X-BR 去除率的测定

活性蓝艳 X-BR 是可溶性有机染料,使用 110



mg/L 纯度的 250 mL 活性蓝艳 X-BR 完成纳米 Fe_2O_3 复合光催化剂的催化降解和吸附性能测试, 该催化剂的含量为 45 mg/250 mL. 在无光照条件下搅拌 30 min, 达到吸附/脱附平衡状态. 30 min 后进行光照, 超高压氙灯 (300 W) 提供光照条件, 将光照强度和取样时间分别设置为 $14.6 \mu W/cm^2$ 、10 min, 将顶层 5 mL 清液在完成离心分离后取出^[13-15], 对其吸光度进行计算, 从而获取活性蓝艳 X-BR 的去除率.

2 结果分析

2.1 纳米 Fe_2O_3 复合光催化剂的复合效果

通过不同电镜技术获取的物质电镜图如图 1 所示. 其中, 使用扫描电子显微镜得到的 Fe_2O_3 、BiOBr 以及 BiOBr@ Fe_2O_3 复合光催化剂的电镜图分别用图 (a) - (c) 描述, 使用透射电子显微镜获得的 BiOBr@ Fe_2O_3 复合光催化剂的电镜图用图 (d) 描述.

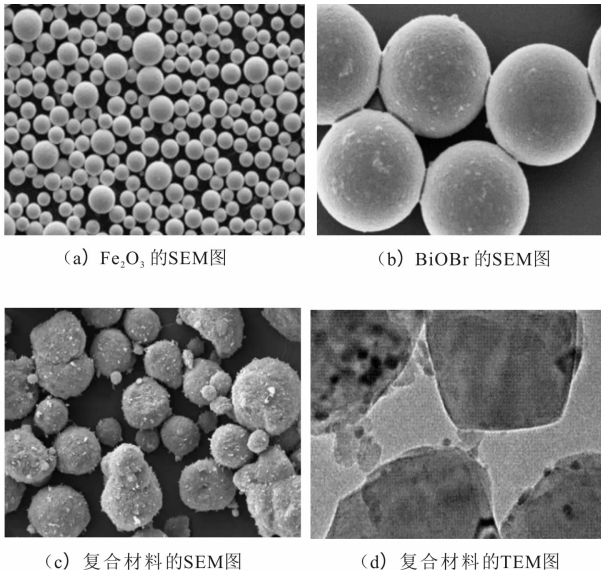


图 1 纳米 Fe_2O_3 复合光催化剂的电镜图

分析图 1 可以看出: 通过扫描电子显微镜获得的电镜图中, Fe_2O_3 、BiOBr 及 BiOBr@ Fe_2O_3 复合光催化剂均呈现出球形状态, Fe_2O_3 和 BiOBr 的粒径分别介于 100 ~ 400 nm、2 ~ 5 μm 范围内; 两者复合后的形貌特征无显著变化, 依旧呈球状分布, 有些规模较小的 Fe_2O_3 颗粒附着在 BiOBr 之上; 通过透射电子显微镜获得的电镜图中, 两种颗粒能够紧密结合, 间距处在极小的数值. 实验结果说明, 制备出的 BiOBr@ Fe_2O_3 复合光催化剂具有较优异的

复合效果, 可为后续催化降解有机染料污水性能测试提供良好的技术支持.

2.2 纳米 Fe_2O_3 复合光催化剂的光吸收性能

光吸收性能直接影响着纳米 Fe_2O_3 复合光催化剂的催化降解效果, 测试该催化剂的紫外-可见漫反射光谱, 吸光度随波长变化的曲线用图 2 描述, 相应的能带隙图用图 3 描述.

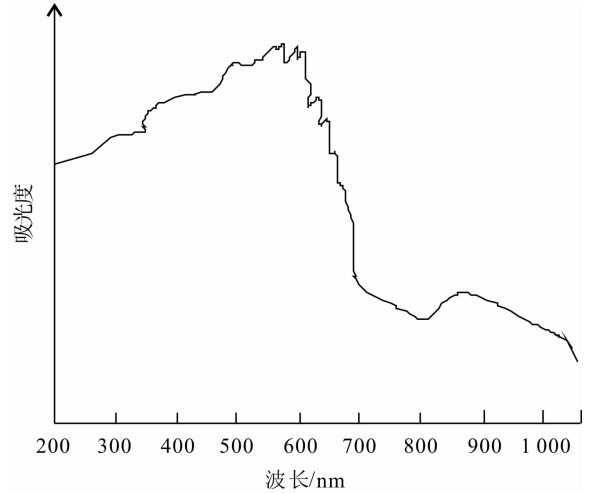


图 2 紫外 - 可见漫反射光谱

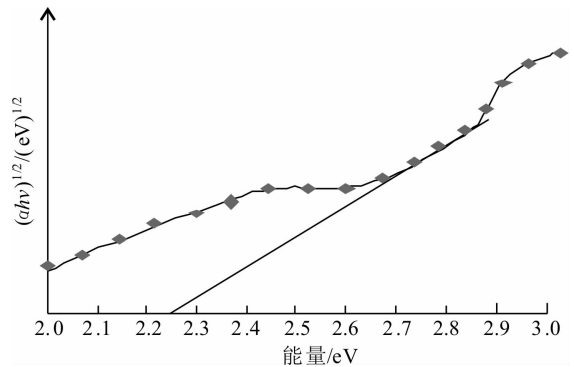


图 3 能带隙图

分析图 2 可以看出, 随着波长增加, 纳米 Fe_2O_3 复合光催化剂的吸光度表现出先波动上升, 再迅速下降, 之后逐渐趋向平稳的特点. 当波长增加至 610 nm 左右时, 该催化剂含有显著的可见光吸收边带. 分析图 3 可得, 纳米 Fe_2O_3 复合光催化剂的能带隙值为 2.25 eV, 低于 BiOBr 的能带隙值. 因此, 纳米 Fe_2O_3 复合光催化剂较低的能带隙值可极大地提高可见光吸收范围, 光吸收性能良好, 具有理想的催化降解效果.

2.3 纳米 Fe_2O_3 复合光催化剂的反应效果

通过 BET 比表面积测试总结的氮气吸附脱附曲线结果用表 1 描述.

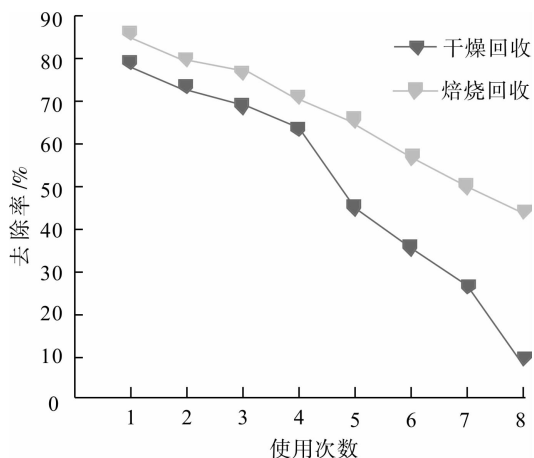
表1 氮气吸附脱附曲线结果

结果	Fe ₂ O ₃	BiOBr	BiOBr@Fe ₂ O ₃
比表面积/(m ² /g)	25.30	19.25	31.28
比体积/(cm ³ /g)	0.067	0.051	0.098
孔径/nm	13.66	12.57	15.86
总孔容 V/(cm ³ /g)	0.256	0.321	0.426

从表1可以看出,Fe₂O₃和BiOBr的比表面积分别为25.30、19.25,复合后的纳米Fe₂O₃复合光催化剂的比表面积增加了23.6%~62.5%,且比体积、孔径及总孔容也明显升高,表明有许多小孔隙分布在纳米Fe₂O₃复合光催化剂表面,便于反应物进入颗粒,从而可获得更加彻底的反应效果。

2.4 纳米 Fe₂O₃ 复合光催化剂的重复使用分析

测试纳米Fe₂O₃复合光催化剂的重复使用次数对活性蓝艳X-BR有机染料催化降解性能的影响,所得去除率结果用图4描述。

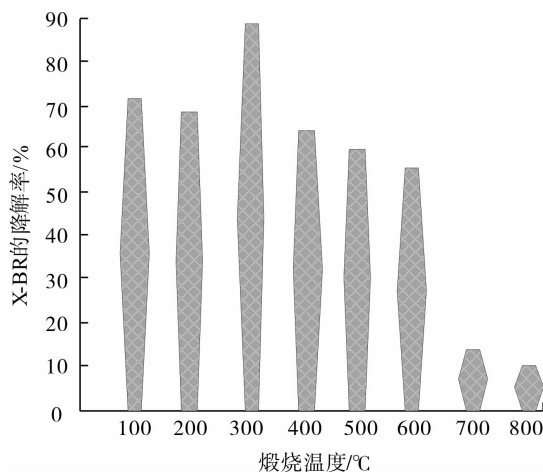
图4 纳米 Fe₂O₃ 复合光催化剂的重复使用分析

分析图4可以看出:随着使用次数增加,干燥回收与焙烧回收的纳米Fe₂O₃复合光催化剂对活性蓝艳X-BR有机染料的去除率均随之降低。原因是该催化剂的重复使用导致其有所损失,吸附性能逐渐减弱。当使用次数低于4次时,两种回收方式的纳米Fe₂O₃复合光催化剂的去除率较为接近;当使用次数高于4次时,干燥回收的纳米Fe₂O₃复合光催化剂的去除率迅速下降;当使用次数增加至8次时,其基本失去对活性蓝艳X-BR有机染料的催化降解能力。焙烧回收的纳米Fe₂O₃复合光催化剂的去除率呈缓慢下降趋势,且始终保持最高。当使用次数增加至8次时,去除率约为46%。实验结果表明,纳米Fe₂O₃复合光催化剂的重复使用会降低其对有机染料污水的催化降解效果,在进行回收处

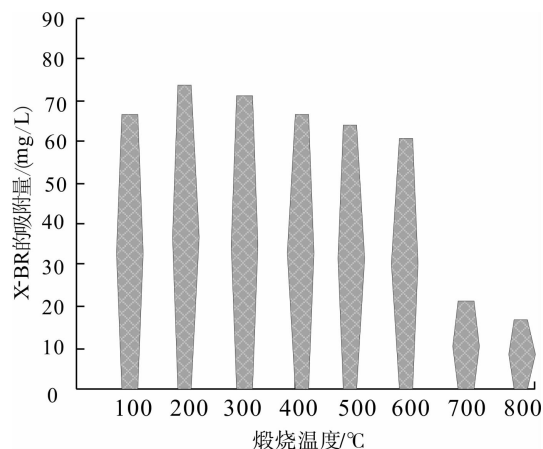
理时,最好选取焙烧回收方式。

2.5 活性蓝艳 X-BR 的催化降解及吸附性能分析

在2 h内,不同煅烧温度下,纳米Fe₂O₃复合光催化剂对活性蓝艳X-BR有机染料的催化降解和吸附结果分别用图5、图6描述。

图5 纳米 Fe₂O₃ 复合光催化剂对活性蓝艳 X-BR

有机染料的催化降解性能

图6 纳米 Fe₂O₃ 复合光催化剂对活性蓝艳 X-BR

有机染料的吸附性能

从图5和图6可以发现:在煅烧温度处于100~600℃的情况下,纳米Fe₂O₃复合光催化剂对活性蓝艳X-BR有机染料的降解率与吸附量均达到较高数值,呈现出较理想的催化降解性能及吸附性能,两者的最大值分别为88%、74 mg/L左右,对应煅烧温度分别在300℃和200℃。当煅烧温度升高至700℃时,由于样本粒径逐渐扩大,该催化剂对活性蓝艳X-BR有机染料的降解率与吸附量大大降低。因此,笔者制备的纳米Fe₂O₃复合光催化剂对有机染料污水催化降解及吸附具有重要作用,为提升催化降解与吸附性能,不宜采用较高的煅烧温度,应将其控制在700℃以下。

2.6 活性蓝艳 X-BR 的催化降解影响分析

先测定活性蓝艳 X-BR 有机染料污水的色度,再测定加入纳米 Fe_2O_3 复合光催化剂处理后的色度,从而计算脱色率.分别选择 10,20,30 mg/L 的活性蓝艳 X-BR 有机染料污水进行测试,不同反应时间下,纳米 Fe_2O_3 复合光催化剂对测试对象的催化降解效果用图 7 描述.

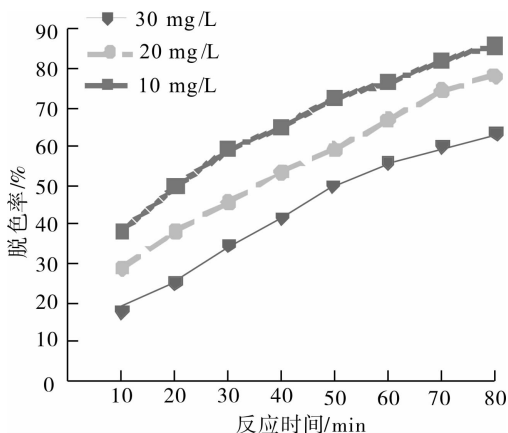


图 7 反应时间对催化降解性能的影响

分析图 7 可得,随着反应时间增加,纳米 Fe_2O_3 复合光催化剂对低浓度活性蓝艳 X-BR 有机染料污水的脱色率始终高于高浓度的脱色率,且该催化剂在较短时间内便能获得不同浓度有机染料污水的较高脱色率.当反应时间增加至 80 min 时,该催化剂对有机染料污水的脱色率已开始逼近最大值.因此可以说明,反应时间直接关系着纳米 Fe_2O_3 复合光催化剂对有机染料污水的催化降解性能,反应时间越长,催化降解性能越显著.

先测定加入纳米 Fe_2O_3 复合光催化剂前的色度,再测定加入催化剂处理后的色度,从而计算脱色率.测试不同纳米 Fe_2O_3 复合光催化剂溶液酸碱活性对活性蓝艳 X-BR 有机染料污水催化降解性能的影响,结果用图 8 描述.

分析图 8 可得,随着反应时间增加,pH 值较低的纳米 Fe_2O_3 复合光催化剂溶液对活性蓝艳 X-BR 有机染料污水的脱色率始终高于 pH 值较高的催化剂所得脱色率.当 pH 值为 2 或 4 时,获得的脱色率上升速率较快,且更早地接近于最大值.因此,纳米 Fe_2O_3 复合光催化剂溶液的酸碱活性对有机染料污水催化降解性能影响较大,应选择 pH 值较低的催化剂溶液完成污水治理.

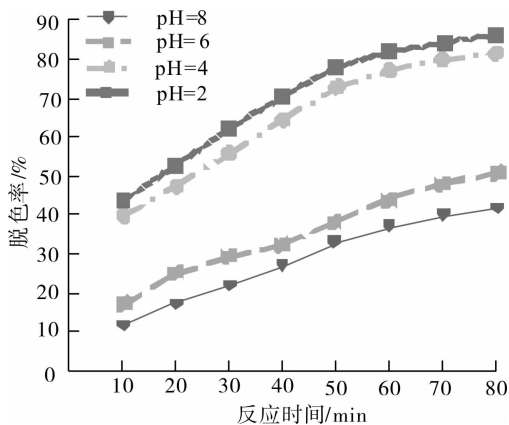


图 8 酸碱性对催化降解性能的影响

3 结论

通过对纳米 Fe_2O_3 复合光催化剂制备的研究,以及催化降解污水实验,可获得以下结果:

1) 制备的纳米 Fe_2O_3 复合光催化剂具有较优异的复合效果,且该催化剂较低的能带隙值可极大地提高可见光吸收范围,光吸收性能良好.

2) 制备的纳米 Fe_2O_3 复合光催化剂对有机染料污水催化降解及吸附具有重要作用,为获得更优效果,应将煅烧温度控制在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 以下,但该催化剂的重复使用会降低其对有机染料污水的催化降解能力,在进行回收处理时,最好选取焙烧回收方式.

3) 反应时间与纳米 Fe_2O_3 复合光催化剂溶液的酸碱活性对有机染料污水催化降解性能影响较大.

参考文献:

- [1] 谢娟,夏润南,杜红霞,等. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /煤矸石复合光催化剂的制备及其降解五氯酚性能的研究[J]. 无机盐工业,2019,51(5):74-77.
- [2] 徐家通,陈小泉,朱红玲,等. 纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 光催化剂的制备及其光催化性能研究[J]. 化工新型材料,2020,48(3):197-202.
- [3] 丛日敏,于怀清,罗运军,等. $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 复合纳米颗粒光催化剂的制备与性能[J]. 高等学校化学学报,2018,39(4):629-635.
- [4] 尹锦锋. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 复合材料的制备及光催化降解印染废水研究[J]. 印染助剂,2019,36(5):33-36.
- [5] 李磊,程博闻,康卫民,等. 静电溶液喷射 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

- 超细纤维负载型光催化剂的制备及催化性能研究[J]. 材料导报, 2018, 32(2): 207-212.
- [6] 陈双影, 慕志远, 李志君, 等. 酞菁铜对纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 光催化剂的表面改性[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2020, 52(6): 134-139.
- [7] 张明, 赵凤起, 杨燕京, 等. 两种形貌纳米 Fe_2O_3 对TKX-50热分解的催化性能研究(英文)[J]. 物理化学学报, 2020, 36(6): 41-46.
- [8] 王福海, 付文娣, 胡玉婷, 等. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 光催化剂的制备及可见光催化降解罗丹明B的研究[J]. 人工晶体学报, 2018, 47(7): 1444-1449, 1462.
- [9] 鲍站霞, 王淑花, 高银东, 等. TiO_2/C 复合光催化剂的制备及降解染料性能的研究[J]. 应用化工, 2020, 49(1): 130-134.
- [10] 廖劲松. $\text{CaCO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaFeO}_3$ 建筑材料复合催化剂的合成与性能研究[J]. 无机盐工业, 2018, 50(8): 82-86.
- [11] 金晓杰, 刘继晨, 张涛, 等. 纳米 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ 光催化降解海水养殖废水中的氨氮[J]. 应用海洋学学报, 2018, 37(1): 77-83.
- [12] 钱婷婷, 钱露伊, 杜义佳, 等. 磁性 $\text{CuS}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 复合材料光催化处理染料废水[J]. 化工环保, 2019, 39(3): 310-314.
- [13] 胡秀虹, 吴林冬, 张廷辉, 等. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 异质结材料的制备及其可见光降解阿莫西林研究[J]. 安全与环境学报, 2018, 18(3): 1070-1075.
- [14] 蒋海燕, 夏云生, 李育珍. 多孔棒状 FeVO_4 的制备及可见光催化性能研究[J]. 无机材料学报, 2018, 33(9): 949-955.
- [15] 郭桂全, 何圆圆, 王承林, 等. $\text{Ag}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合微纳米光催化剂的合成及其降解性能[J]. 化学研究与应用, 2019, 31(6): 1001-1005.

(责任编辑:王彦江)

Preparation of Nano- Fe_2O_3 Composite Photocatalyst and Its Catalytic Performance for Degradation of Organic Dye Wastewater

WANG Yan

(School of Urban Construction, Anhui Jianzhu University, Hefei, Anhui 230000, China)

Abstract: This paper studies the preparation of nano- Fe_2O_3 composite photocatalyst and the performance test of catalytic degradation of organic dye wastewater, to solve the growing problem of water pollution. Nano- Fe_2O_3 composite photocatalyst was prepared by using magnetic nano- Fe_2O_3 as a carrier and deionized water as a solvent to compound with BiOBr . The characteristics of phase, morphology and structure were analyzed and described by electron microscopy. The catalytic degradation of reactive blue X-BR organic dye wastewater was carried out to study the light absorption performance, adsorption performance, catalytic degradation performance and its influencing factors. The experimental results show that nano- Fe_2O_3 composite photocatalyst has excellent composite effect. The lower band gap value of the catalyst can improve the visible light absorption range, and the light absorption performance is good. The catalyst has excellent catalytic degradation and adsorption capacity for organic dye wastewater. The selection of roasting recovery method can reduce the influence of reuse of the catalyst on the catalytic degradation performance of organic dye wastewater. The reaction time and the acidity and basicity of catalyst solution have greater influence on the catalytic degradation performance of organic dye wastewater.

Key words: nano Fe_2O_3 ; composite photocatalyst; catalytic degradation; organic dye wastewater; performance test; reactive blue X-BR

