

纳米 Fe_2O_3 / 膨润土复合催化剂的制备及光催化活性*

刘颖^a, 李益民^{a,c}, 李海洋^{a,b,**}

(a. 中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光谱学实验室, 合肥 230031 ;

b. 中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023 ; c. 绍兴文理学院化学系, 绍兴 312000)

摘要: 在合成过程中使用表面活性剂聚乙烯醇(PVA), 通过铁盐与膨润土浆液反应制备纳米 Fe_2O_3 / 膨润土复合催化剂. XRD 分析结果表明, 该复合物主要是由 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 构成, 并以橙二为目标污染物, 对催化剂的催化活性进行了比较, 复合催化剂的催化活性要远大于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的催化活性. 不同催化剂(含有相同质量的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 的催化活性为: Fe-A > Fe-B > Fe-C > Fe-D. 此外, 对于复相光催化反应和均相光催化反应进行了比较, 结果表明, 复相光催化降解速率要远大于均相光催化降解速率.

关键词: 光催化活性; 橙二; 聚乙烯醇; 纳米 Fe_2O_3 / 膨润土

中图分类号: O643 文献标识码: A

Preparation and Photo-catalytic Activity of Nano-Iron Oxide/Bentonites*

Liu Ying^a, Li Yimin^{a,c}, Li Haiyang^{a,b,**}

(a. Laboratory of Environment Spectroscopy, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031 ;

b. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023 ;

c. Department of Chemistry, Shaoxing College of Arts and Sciences, Shaoxing 312000)

Abstract Using the surfactant (PVA) in the preparation process, the nano-iron oxide/Bentonites were prepared through a reaction between a solution of iron salt and a dispersion of Bentonite clay. The X-ray diffraction (XRD) results reveal that the catalysts mainly consist of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. The photo-catalytic activity of iron oxide/Bentonites was examined in the photo-assisted degradation of an organic azo-dye Orange II. It is found that the photo-catalytic activity of the catalysts is much higher than that of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. The experimental results (using the different catalysts in which the quantities of Fe_2O_3 are equal) demonstrate that the photo-catalytic activity of catalysts is as follows: Fe-A > Fe-B > Fe-C > Fe-D. In addition, the research shows that Orange II degradation ratio of heterogeneous photo-Fenton process is higher than that of homogeneous one.

Keywords Photo-catalytic activity, Orange II, Polyvinyl alcohol, Nano- Fe_2O_3 /Bentonites

1 引言

高级氧化技术具有环境友好、适用范围广、氧化能力强等优点, 可以有效地处理许多难降解污染

物^[1-5]. 利用操作简单、反应快速的 Fenton 或光助 Fenton 反应, 用以处理有毒有害污染物已有许多成功的报道^[6-8]. 但是, 对于均相光助 Fenton 反应, 在污染物处理后, 还需要清除相当量的含 Fe^{2+} 或 Fe^{3+}

* Dedicated to the 80th birthday of Professor Qihe Zhu. Project supported by the National Natural Science Foundation of China (20073042) and the Natural Science Foundation of Zhejiang province (202018).

** Corresponding author, E-mail: hli@aiofm.ac.cn Received 23 February 2004; in final form 29 March 2004.

的泥浆,这成为制约其实际应用的两大不足之一.因此,不少学者近年来致力于复相光助 Fenton 反应的研究^[9-12].然而已报道的一些复相催化剂,如主要成分为 Fe_2O_3 的铁/Nafion 膜,不仅催化活性低,而且实际应用中成本仍然很高^[10],因此,需要发展高活性、低成本的复相光助 Fenton 催化剂.膨润土是一种 2:1 型粘土矿物,具有大的比表面积和良好的离子交换能力(CEC).改性后的膨润土,特别是通过阳离子表面活性剂改性的膨润土^[13-15],能够有效去除水中的非极性有机化合物和含氧酸阴离子,可大大提高其对水中污染物的去除能力.迄今为止,与做为污染物的吸附剂用途相比,膨润土作为载体应用于复相光催化降解污染物的报道很少^[16].

本工作通过铁盐与膨润土浆液反应制备纳米 Fe_2O_3 /膨润土复合催化剂,并且尝试在合成过程中使用表面活性剂聚乙烯醇(PVA);对纳米复合催化剂进行表征,并以橙二为目标污染物,对催化剂的光催化活性进行了对比研究.

2 实 验

2.1 材 料

钠基膨润土系浙江临安产的钙基膨润土经 NaCl 溶液处理制得,其阳离子交换容量(CEC)是 60 meq/100 g.橙二由美国 Acros Organic 化学试剂公司提供,实验所用试剂:聚乙烯醇(1750 ± 50)、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 H_2O_2 (30%)和 Na_2CO_3 均为分析纯,实验用水为去离子水.

2.2 催化剂的制备

将 Na_2CO_3 溶液逐滴滴入到 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中,使其 $[\text{Na}^+]:[\text{Fe}^{3+}] = 1:1$,且最终 $[\text{Fe}^{3+}] = 0.2 \text{ mol/L}$.按 $\text{Fe}: \text{粘土} = 10 \text{ mmol/g}$ 的比例逐滴滴入到含有不同浓度 PVA 的 2% 的粘土液中,继续搅拌 2 h.离子交换后的粘土浆液置于 100℃ 水浴中老化 2 天,离心分离并用去离子水洗涤数次.湿饼在 80℃ 干燥,研磨过孔径为 0.15 mm 筛后,以 2℃/min 的升温速度加热到一定温度,并在该温度下焙烧 10 h 得样品.样品 Fe-A、Fe-B 和 Fe-C 在制备过程中 PVA 与粘土质量比分别为 0.5、0.25 和 0;样品 Fe-D 的制备过程中不加入 PVA 和粘土浆液.

2.3 催化剂的表征

催化剂的 X 射线衍射分析(XRD)是在 Philips X'Pert PRO X 射线衍射仪上进行的, Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 线. Scherre 公式和衍射峰宽来计算晶粒尺寸大小.

比表面积(BET)分析是在美国 Coulter 公司 Omnisorp100 CX 比表面孔隙分析仪上进行测量的,测量条件,以氦气作载气,300℃ 脱气,采用 N_2 吸附法测定催化剂比表面积.

2.4 光催化性能的评价

光源为一只 125 W 高压汞灯(主波长为 254nm,上海亚明灯具有限公司),被置于一个圆柱体石英冷凝套管中,通水冷却.将放于灯前 10 cm 处的 pyrex 瓶中加入 100 mL pH = 3.0、 $5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的橙二溶液和一定量的催化剂(含有 10 mg Fe_2O_3)暗处搅拌 0.5 h,使达吸附解析平衡.然后在其中加入一定量的 H_2O_2 溶液,使整个溶液的 H_2O_2 达到 1 mmol/L,同时开始光照,以此为计时零点.此后隔一定时间取样,离心,在 486 nm 处测定橙二的吸光度,以测定降解率.溶液中铁离子的溶出量用邻菲罗啉显色法测定^[17].化学耗氧量 COD_{Cr} 用重铬酸钾法测定^[18].

3 结果与讨论

3.1 催化剂的表征

图 1 给出了经 450℃ 焙烧的各种催化剂的 XRD 图谱.样品衍射图中 $2\theta = 33.3^\circ$ 、 35.8° 、 54.3° 和 62.6° 处出现了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶型的特征峰.三个样品的特征峰位置一致,表明他们有相同的化学组成,在加热焙烧过程中 PVA 已经完全挥发.

通过衍射峰宽和 Scherre 公式:

$$L = K\lambda/\beta\cos\theta$$

L 为晶粒尺寸; K 为谢洛常数 0.89; λ 为 $\text{CuK}\alpha$ 的波长 0.15418 nm; β 为半峰宽; θ 为衍射角度.计算

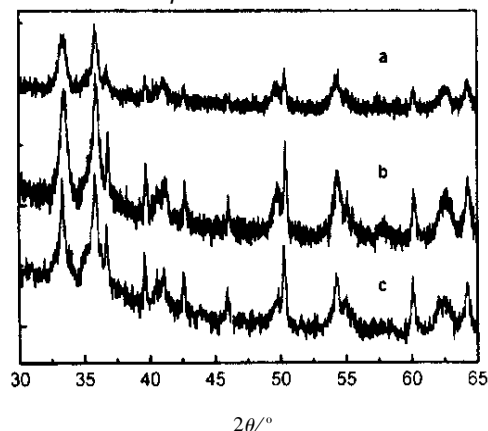


图 1 样品的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of samples

a. Fe-A, b. Fe-B, c. Fe-C

Fe₂O₃ 粒子大小的结果是 : Fe-A、Fe-B 和 Fe-C 的平均粒子尺寸分别为 20、40 和 50 nm. 这种现象主要是因为 PVA 具有很好的水溶性和化学稳定性, 当加入到制备溶液中, 它一端吸附在胶体粒子表面, 另一端伸向溶液中, 将粒子架桥羟基“遮蔽”, 使粒子间的吸引力大大降低, 形成微胞状态, 溶胶微粒处于高分散状态, 固相成核、生长、聚结等过程局限在微小的微胞中, 生成球形颗粒, 使得粒子尺寸降低.

表 1 给出了样品的比表面积和铁含量. 可以看出铁含量增加, 比表面积减少. 铁盐的聚合物是低价的聚阳离子, 在制备过程中, 大量的聚阳离子插入到粘土的硅酸盐层中和层间的负电荷, 从而导致粘土当中部分可利用的孔空间被聚阳离子填充, 使得随着铁含量的增加, 催化剂的比表面积下降, 这个现象与报道^[19]一致.

表 1 样品的比表面积(焙烧温度 : 450℃)

Table 1 BET surface areas of samples(calcined at 450℃)

Catalysts	S _{BET} /(m ² /g)	Fe ₂ O ₃ %
Fe-A	98.5	19.4
Fe-B	100.8	17.0
Fe-C	114.0	16.0
Fe-D	38.0	

3.2 催化剂的光催化活性

3.2.1 不同浓度的 PVA 对光催化活性的影响 : 图 2 给出了不同催化剂在一定实验条件下对橙二的降解情况, 考察了有相同含量 α-Fe₂O₃ 的催化剂的催化活性. 结果表明, 复合型含铁催化剂其催化性能远优于 α-Fe₂O₃, 有 PVA 参与合成的催化剂的催化活性要高于没有 PVA 参与合成的催化剂. 光催化活性为 : Fe-A > Fe-B > Fe-C > Fe-D. 催化剂的吸附性能和晶粒尺寸大小都是影响光催化活性的重要因素, 复合型催化剂比表面积大, 催化剂的吸附性能强, 催化活性高; 晶粒尺寸大小对光生载流子的复合率有很大影响, 粒子越小, 电子与空穴在体内的本体复合几率越小, 光催化活性越高. 有 PVA 参与合成的催化剂的粒子尺寸比没有 PVA 参与合成的催化剂要小, 光催化活性高.

3.2.2 不同的实验条件对光催化活性的影响 : 图 3 描述了不同实验条件下 Fe-A 降解橙二的情况. 显然, 橙二的脱色与实验条件有很大关系. 在催化剂、H₂O₂ 和紫外光同时存在下, 橙二的降解速率是最快

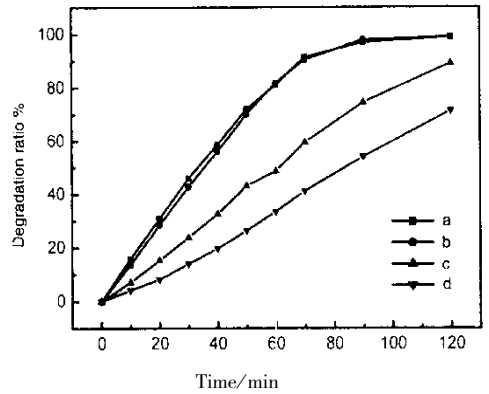


图 2 不同催化剂(Fe₂O₃ 的含量为 10 mg)对橙二的降解率
Fig. 2 Degradation ratio of Orange II under different catalysts (the quantities of Fe₂O₃ are 10 mg in all catalysts)
a : Fe-A b : Fe-B c : Fe-C d : Fe-D

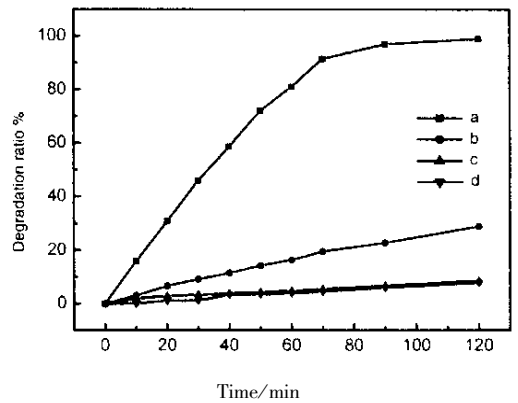


图 3 在不同实验条件下, 486 nm 下橙二(初始浓度 : 5 × 10⁻⁵ mol/L, pH = 3)的降解率
Fig. 3 Degradation ratio of Orange II (initial concentration : 5 × 10⁻⁵ mol/L, pH = 3) at 486 nm as a function of time under different conditions
a : Catalyst , H₂O₂ and UV , b : Catalyst and UV , c : H₂O₂ and UV , d : Catalyst and H₂O₂.

的, 120 min 后橙二几乎全部脱色(曲线 a); 有催化剂、紫外光但无 H₂O₂ 时, 降解过程中催化剂能够产生一定数量的 ·OH, 2 h 橙二降解达 29%(曲线 b); 在没有催化剂存在条件下, H₂O₂ 和紫外光协同作用, H₂O₂ 产生有限的 ·OH 使橙二的降解很慢(曲线 c); 在有催化剂、H₂O₂, 无紫外光照情况下, 催化剂溶出微量的 Fe³⁺ 与 H₂O₂ 形成有限的 Fenton 试剂, 使得橙二降解程度很低(曲线 d).

在 H₂O₂ 和紫外光同时存在下, 对不同焙烧温度(400、450 和 500℃)制备的催化剂对橙二光催化活性的影响进行了考察, 结果表明, 焙烧温度为 450℃ 时制备的催化剂的光催化活性最高. 使用

Fe-A、 H_2O_2 和 UV 条件下, 120 min 之后, 100 mL 的 5×10^{-5} mol/L 橙二脱色近完全, COD_{Cr} 的去除率为 84.6%, 表明该复相催化剂对处理实验浓度的橙二废液脱色和矿化都可以达到比较满意的结果. 此外, 我们将降解 2 h 后的催化剂经微孔滤膜分离、去离子水浸泡、烘干处理后重复使用以考察其循环使用性. 实验结果表明, 该催化剂对橙二降解 2 h 后第一次降解率达 99%, 第二次与第三次分别为 90% 和 87%, 可见此催化剂可以重复使用.

3.2.3 复相光助与均相光助 Fenton 过程的比较: 为了考察含铁/膨润土复合催化剂在反应过程中溶出铁离子对橙二降解的影响, 我们进行了复相光助 Fenton 与均相光助 Fenton 的比较. 在用复相催化剂降解橙二 2h 后, 测定溶液中铁离子的含量: Fe-A 中铁离子的溶出量为 0.8 mg/L, 用该浓度的铁离子进行均相 Fenton 试验, 结果见图 4. 从图 4 可见, 复相催化剂的催化性能明显大于均相反应, 这说明复合催化剂的表面贡献起着重要作用, 其高的催化活性应是表面作用与 Fenton 反应协同作用的结果.

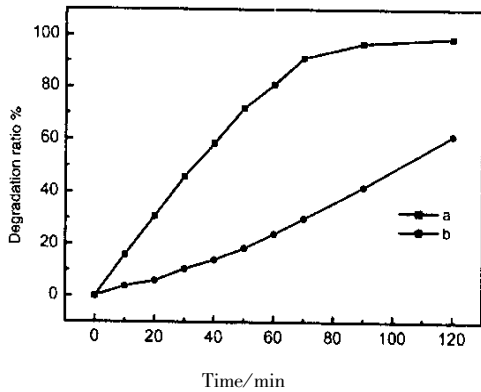


图 4 (a)复相与(b)均相光助 Fenton 过程

Fig. 4 (a) Heterogeneous and (b) homogeneous of photo-Fenton process

4 结 论

在合成过程中使用表面活性剂聚乙烯醇 (PVA), 通过铁盐与膨润土浆液反应制备纳米 Fe_2O_3 /膨润土复合催化剂. 并以橙二为目标污染物, 对催化剂的催化活性进行了比较: 复合催化剂的催化活性要远大于 $\alpha-Fe_2O_3$ 的催化活性; 在合成过程中使用表面活性剂聚乙烯醇, 使得复合催化剂的晶粒尺寸减小, 光催化活性有很大的提高. 此外, 对于复相光催化反应和均相光催化反应进行了比较, 复合催化剂的催化性能是表面作用与 Fenton 反应协同作用的结果, 复相光催化降解速率要远大于均相

光催化降解速率. 在使用 Fe-A、 H_2O_2 和 UV 条件下, 120 min 之后, 100 mL 的 5×10^{-5} mol/L 橙二脱色率和矿化程度都可以达到比较满意的效果, 且可以重复使用.

参 考 文 献

- [1] Legrini O, Oliveros E, Braun A M. *Chem. Rev.*, 1993, **93**: 671
- [2] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, et al. *Chem. Rev.*, 1995, **95**: 69
- [3] Andreozzi R, Caprio V, Insola A, et al. *Catal. Today*, 1999, **53**: 51
- [4] Ding Yanwei (丁延伟), Wu Ying (吴纓), Fan Chongzheng (范崇政). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2002, **15**: 465
- [5] Shi Liyi (施利毅), Li Chunzhong (李春忠), Gu Hongchen (古宏晨), et al. *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000, **13**: 336
- [6] Goi A, Trapido M. *Chemosphere*, 2002, **46**: 913
- [7] Spadaro J T, Isabelle L, Renganathan V. *Environ. Sci. Technol.*, 1994, **28**: 1389
- [8] Chen F, Ma W, He J, et al. *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**: 9485
- [9] Fernandez J, Dhananjeyan M R, Kiwi J, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**: 5298
- [10] Fernandez J, Bandara J, Lopez A, et al. *Chem. Commun.*, 1998, (14): 1493
- [11] He J, Tao X, Ma W, et al. *Chem. Lett.*, 2002, **31**: 86
- [12] Feng J, Hu X, Yue P L, et al. *Chem. Eng. Sci.*, 2003, **58**: 679
- [13] Smith J A, Jaffé P R, Chiou C T. *Environ. Sci. Technol.*, 1990, **24**: 1167
- [14] Meier L P, Nueesch R, Madsen F T. *J. Colloid. Interf. Sci.*, 2001, **238**: 24
- [15] Zhu L, Li Y, Zhang J. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, **31**: 1407
- [16] Chirchi L, Ghorbel A. *Appl. Clay. Sci.*, 2002, **21**: 271
- [17] Wei Fusheng (魏复盛). *The Instruction of Analysis Method on the Water and Waste Water Inspection (水和废水监测分析方法指南(中册))*, Beijing (北京): China Environmental Science Press (中国环境科学出版社), 1994.
- [18] Xi Danli (奚旦立), Sun Yusheng (孙裕生), Liu Xiuying (刘秀英). *Environment Inspection (环境监测)*, Beijing (北京): Higher Education Press (高等教育出版社), 1995.
- [19] Heylen I, Vanhoof C, Vansant E F. *Micro. Mater.*, 1995, **5**: 53