

α -Fe₂O₃/H₃PW₁₂O₄₀/TiO₂ 催化剂的制备 及光催化降解罗丹明 B 的研究

邹继颖 刘 辉 权佳惠 李万海 孙大志* 孙彩云 吕逸寒

(吉林化工学院资源与环境工程学院, 吉林 132022)

摘 要 采用溶胶-凝胶法, 结合程序升温水热技术将制备的 α -Fe₂O₃ 粉末加入磷钨酸(H₃PW₁₂O₄₀)/TiO₂ 体系中, 制备出 α -Fe₂O₃/H₃PW₁₂O₄₀/TiO₂ 光催化剂, 用 WKL 颗粒图像分析系统对催化剂颗粒进行分析, 并用该催化剂光催化降解罗丹明 B 溶液。结果显示: α -Fe₂O₃/H₃PW₁₂O₄₀/TiO₂ 复合催化剂光催化降解罗丹明 B 的最佳条件为温度 25℃、时间 1h、光催化剂用量 10mg、罗丹明 B 溶液 50mL。在此条件下, 罗丹明 B 的光催化降解率达到 98.24%。

关键词 α -Fe₂O₃/H₃PW₁₂O₄₀/TiO₂, 溶胶-凝胶法, 光催化, 罗丹明 B

Preparation of α -Fe₂O₃/H₃PW₁₂O₄₀/TiO₂ and study on photocatalytic degradation for rhodamine B

Zou Jiying Liu Hui Quan Jiahui Li Wanhai Sun Dazhi Sun Caiyun Lv Yihan

(College of Resource and Environmental Engineering, Jilin Institute of Chemical Technology,
Jilin 132022)

Abstract First of all, α -Fe₂O₃ powder was prepared by hydrothermal method, afterward by means of sol-gel method, and combined with temperature programmed hydrothermal technology. The prepared α -Fe₂O₃ powders were added to H₃PW₁₂O₄₀/TiO₂ system. α -Fe₂O₃/H₃PW₁₂O₄₀/TiO₂ photocatalyst powders were prepared. The particle surface was analyzed using WKL particle image analysis system, after, photocatalytic degradation of rhodamine B solution. The results demonstrated that the optimum conditions for photocatalytic degradation of rhodamine B by composite powders were 25℃, 1h, with the amount of photocatalyst was 10mg. The reaction volume was 50mL, and the degradation rate was 98.24%.

Key words α -Fe₂O₃/H₃PW₁₂O₄₀/TiO₂, sol-gel method, photocatalysis, rhodamine B

纳米二氧化钛(TiO₂)光催化反应污染治理技术具有能耗低、反应条件温和、操作简单、可减少二次污染且自身无生物毒性等突出优点, 在环境保护中的应用备受关注^[1]。通过改性 TiO₂ 光催化剂扩大光响应范围, 促进 TiO₂ 微粒发生光电子-空穴的有效分离, 提高催化剂的光催化活性是研究热点^[2]。溶胶-凝胶法是合成纳米 TiO₂ 材料的常用方法之一, 具有分布均匀、分散性好、纯度高、煅烧温度低、反应易控制、副反应少、工艺操作简单等优点^[3]。然而, 由于 TiO₂ 的禁带宽度较宽, 其响应只在紫外区域, 而紫外光仅占太阳光谱 5%, 导致光能利用率低, 并且紫外辐射下的光生载流子容易复合^[4]。因

此提高光催化效率是 TiO₂ 改性的主要目的。利用化合物半导体复合是提高 TiO₂ 光催化活性的常用方法^[5]。利用氧化物、硫化物和硒化物等化合物半导体复合 TiO₂ 是提高其光催化活性的常用方法^[6]。Fe₂O₃ 是典型的窄禁带半导体(能带间隙约为 2.2eV), 特点是光敏性好、氧化性强、材料体系稳定, 在光催化领域引起广泛的研究兴趣^[7-10]。

本研究采用溶胶-凝胶法, 结合程序升温水热技术, 制备 α -Fe₂O₃/磷钨酸(H₃PW₁₂O₄₀)/TiO₂ 复合光催化剂。对复合光催化剂颗粒进行表征分析, 评价该催化剂对罗丹明 B 溶液的光催化降解性能, 研究合成过程中添加的 α -Fe₂O₃ 对最终形成的复合光

基金项目: 科技部、环保部项目(2014ZX07201-011); 吉林化工学院重点科学研究项目; 吉林市科技创新发展计划项目(201750257)

作者简介: 邹继颖(1978-), 女, 硕士, 副教授, 从事水土污染修复研究工作。

联系人: 孙大志(1970-), 男, 博士, 教授, 从事环境工程研究工作。

催化剂结构和催化性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂

四异丙氧基钛(TTIP),美国 New Jersey 公司; $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$,北联精细化学品开发有限公司;无水乙醇、冰乙酸、罗丹明 B、六水合氯化铁、碳酸钠、氢氧化钠,均由天津市大茂化学试剂厂生产;异丙醇、盐酸,均由北京化工厂生产。所用试剂均为分析纯。

1.2 仪器

集热式恒温加热磁力搅拌器(DF101S 型),巩义市予华仪器有限责任公司;台式离心机(TDL-50B 型),上海安亭科学仪器厂;电子天平(FA2004B 型),上海越平科学仪器有限公司;箱型电阻炉(9SX-4-10 型),山东先科仪器公司;电热鼓风烘干箱(CS101-AB 型),重庆实验设备厂;磁力加热搅拌器(78-1 型),金坛市鑫鑫实验仪器有限公司;颗粒图像分析系统(WKL-702 型),上海仪电物理光学仪器有限公司;紫外-可见分光光度计(UVmini-1240 型),日本岛津公司;光化学反应仪(BL-GHX-V 型),上海比郎公司。

1.3 实验方法

1.3.1 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉末的制备

配制一定体积的 0.05mol/L 硫酸铁水溶液,搅拌并逐滴加入 0.15mol/L 碳酸钠水溶液,然后滴入 0.30mol/L 氢氧化钠溶液,继续搅拌 20min。将反应体系转移到 25mL 反应釜中,密封、放入烘箱,180℃ 持续反应 6h,然后自然冷却到室温。以 4000r/min 转速离心 10min,用去离子水冲洗 3 次,超声分散;再次离心分离,用去离子水反复冲洗 3 次,常压 60℃ 烘干,制得 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉末。

1.3.2 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ 复合催化剂的制备^[6-9]

将 TTIP 与异丙醇混合均匀、超声溶解 5min,反应 0.5h 后加入质量分数 0.2% 的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉末,制得 A 溶液。将质量分数 1% 的 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 溶于 2.0mL 异丙醇中,超声溶解制得 B 溶液,将 B 溶液逐滴加入到 A 溶液中,搅拌均匀,加入 1.0mL 冰乙酸作为水解抑制剂,继续搅拌,用 HCl 调控 pH=2~3,然后加入 0.2mL 蒸馏水,搅拌直至出现透明溶胶;将溶胶转移到高压反应釜中,放入烘箱,从 20℃ 升温到 200℃,于 200℃ 恒温 2h,自然冷却至室温;将生成的透明溶胶从反应釜转移出来,继续搅拌 4h,然后放置在烘箱中,于 60℃ 烘 5h。取出固体,冷却

至室温,用玛瑙研钵研磨,得到 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ 复合催化剂。

1.3.3 光催化降解实验

配制质量浓度分别为 6.25, 12.50, 25.00, 37.50, 50.00mg/L 的罗丹明 B 溶液,取 50mL 溶液,将溶液和搅拌子放入石英管,加入 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ 复合催化剂,放入光化学反应仪反应 1h;然后关闭反应器,待溶液冷却后,以 4000 r/min 转速离心 5min,取上清液,用紫外-可见分光光度计测定罗丹明 B 溶液浓度。

2 结果与讨论

2.1 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ 催化剂颗粒参数分析

使用 WKL 颗粒图像分析系统对 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ 催化剂颗粒参数进行分析,对颗粒周长径、面积径、长径、短径、0 度费雷特(Feret)径、90 度 Feret 径和球形度进行了统计,结果如表 1 所示。图 1—图 5 是 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ 催化剂颗粒长径、短径、0 度 Feret 径、90 度 Feret 径和颗粒周长分布统计。

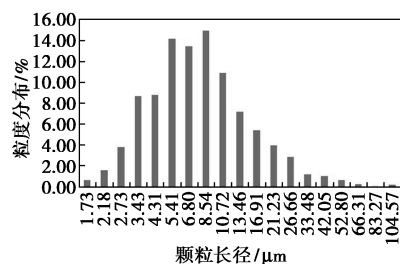


图 1 催化剂颗粒长径分布

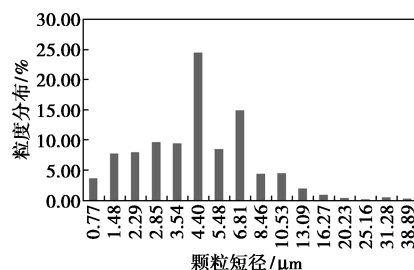


图 2 催化剂颗粒短径分布

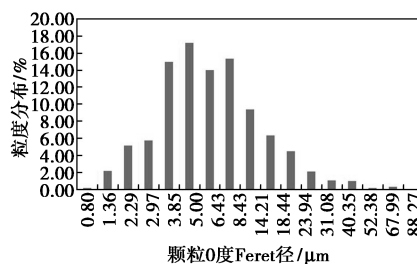


图 3 催化剂颗粒 0 度 Feret 径

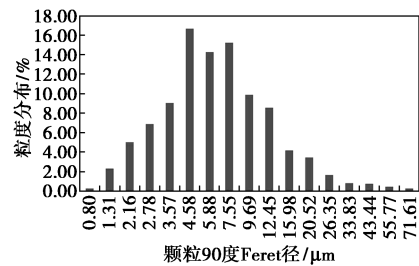


图 4 催化剂颗粒 90 度 Feret 径

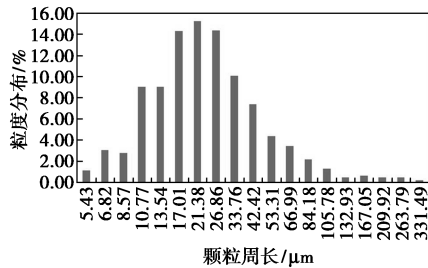


图 5 催化剂颗粒周长

从图可知:α-Fe₂O₃/H₃PW₁₂O₄₀/TiO₂ 催化剂颗粒长径范围在 1.73~104.57μm,多数集中在粒径 3.43~13.46μm 范围内;催化剂颗粒短径范围在 0.77~38.89μm,多数集中在粒径 2.29~6.81μm 范围内;催化剂颗粒 0 度 Feret 径粒径范围在 0.80~88.27μm,多数集中在粒径 3.85~8.43μm 范围内;催化剂颗粒 90 度 Feret 径粒径范围为 0.80~71.61μm,多数集中在粒径 3.57~12.45μm 范围内。

球形度为等效圆的周长除以颗粒实际周长。球形度值介于 0~1 之间,数值越小,颗粒形状越不规则。统计结果表明,颗粒形状越不规则,实际周长越大^[11]。从表 1 可以看出,α-Fe₂O₃/H₃PW₁₂O₄₀/TiO₂ 催化剂颗粒的球形度大于 0.5,颗粒形状较规则。

表 1 α-Fe₂O₃/H₃PW₁₂O₄₀/TiO₂ 催化剂颗粒参数

项目	周长/ 径/ μm	面积/ 径/ μm	长径/ μm	短径/ μm	0 度 Feret 径/μm	90 度 Feret 径/μm	球形度
D5(限定粒径)	2.34	1.7	2.57	1.23	2	1.91	0.520
D10(有效粒径)	2.95	2.19	3.02	1.41	2.51	2.34	0.600
D30(限定粒径)	4.68	3.8	4.68	2.88	3.89	3.89	0.740
D50(中间粒径)	6.31	5.13	6.61	3.89	5.37	5.37	0.810
D60(限定粒径)	7.24	5.89	7.76	4.17	6.46	6.31	0.830
D90(限定粒径)	15.85	11.48	17.38	7.94	13.8	13.49	0.870
D97(限定粒径)	28.84	18.2	28.84	12.3	23.99	23.99	0.910
不均匀系数	2.454	2.689	2.57	2.957	2.574	2.697	1.383
曲率系数	1.025	1.119	0.935	1.411	0.933	1.025	1.100

不均匀系数是限定粒径(D60)与有效粒径(D10)的比值,是反映颗粒均匀程度的一个指标。不均匀系数一般大于 1,愈接近于 1,表明颗粒愈均匀。不均匀系数<5 时,颗粒较均匀;不均匀系数越大,表示颗粒组分布越广,但不均匀系数过大,表示可能缺失中间粒径,属不连续级配,故需同时用曲率系数来评价。曲率系数则是描述累积曲线整体形状的指标,是反映颗粒粒径级配累积曲线的斜率是否连续的指标系数。经验表明,当级配连续时,曲率系数的范围约为 1~3。由表 1 可知,α-Fe₂O₃/H₃PW₁₂O₄₀/TiO₂ 催化剂颗粒较均匀,颗粒粒径级配累积曲线的斜率连续。

2.2 α-Fe₂O₃/H₃PW₁₂O₄₀/TiO₂ 催化剂光催化条件

通过实验考察了光催化反应温度、反应时间、催化剂用量、反应体系的体积对罗丹明 B 光催化降解性能的影响,最终确定光催化降解最佳条件为温度 25℃、时间 1h、光催化剂用量 10mg、参与反应罗丹明 B 溶液 50mL。

2.3 催化剂用量的影响

在罗丹明 B 溶液质量浓度为 25.00mg/L 的条件下,考察 α-Fe₂O₃/H₃PW₁₂O₄₀/TiO₂ 催化剂用量对罗丹明 B 的光催化降解效果。从图 6 可以看出:随着催化剂用量的增加,罗丹明 B 的降解率下降;催化剂用量为 10mg 时降解率最好,为 98.24%。从图 7 可以看出:罗丹明 B 质量浓度在 6.25~25.00mg/L 时,降解率都在 98% 以上;罗丹明 B 质量浓度为 6.25mg/L 时,降解率最高,为 99.82%;罗丹明 B 质量浓度为 37.50~50.00mg/L 时,降解

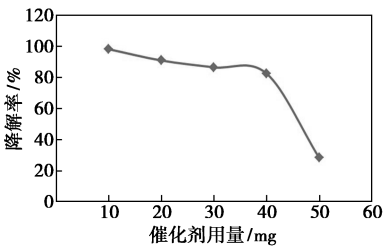


图 6 催化剂用量对罗丹明 B 降解率的影响

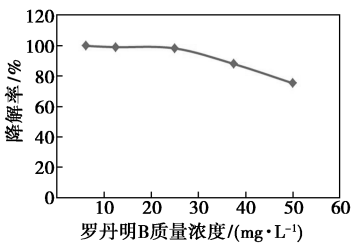


图 7 不同质量浓度罗丹明 B 的降解率

率急剧下降。而同等条件下的暗反应, 催化剂用量为 10mg 时, 降解率仅为 6.78%。可以看出, 相比于暗反应, 在光催化条件下 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ 催化效率更高。

对比了单一 TiO_2 粉末光催化降解性能^[12], 发现 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ 复合催化剂光催化活性高于单一 TiO_2 粉末。从理论上讲, Fe_2O_3 与 TiO_2 形成的复合纳米结构能有效地将吸收光谱从紫外光扩展到可见光, 同时能有效地抑制光生电子和空穴的复合, 从而提高 TiO_2 的光催化性能。

由于 TiO_2 的导带位置比 Fe_2O_3 更负, 价带位置比 Fe_2O_3 更正, 在可见光照射下, TiO_2 价带上的电子受到激发跃迁至导带, TiO_2 导带上的电子会瞬间转移至 Fe_2O_3 导带上, 电子会从 TiO_2 转移到 Fe_2O_3 并沿着纳米管迁移, 同时光生空穴也会从 TiO_2 价带转移到 Fe_2O_3 的价带, 从而促进了光生电子和空穴的有效分离, 降低了电子空穴对的复合几率^[8,13-14]。

3 结论

通过溶胶-凝胶法制备 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ 光催化剂, 该方法操作方便, 制备的颗粒球形度大于 0.5, 形状较规则、均匀。通过实验确定了光催化降解最佳条件, 在催化剂用量为 10mg 时, 罗丹明 B 的光催化降解性能最佳, 降解率达到 98.24%。

参考文献

- [1] 王静静. 金属离子改性二氧化钛光催化剂性质的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2011.
- [2] 马欢, 鞠剑峰, 徐山青. 静电纺丝制备 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 纳米纤维及

光催化性能研究[J]. 化工新材料, 2013, 41(8): 59-61; 69.

- [3] 刘辉, 邹继颖, 武双双, 等. CdS/TiO_2 复合膜制备及光催化降解罗丹明 B 的研究[J]. 化工新材料, 2017, 45(11): 102-105.
- [4] Wang S C, Yun J H, Luo B, et al. Recent progress on visible light responsive heterojunctions for photocatalytic applications[J]. Journal of Materials Science and Technology, 2017, 33(1): 1-22.
- [5] Poorali M S, Bagheri-Mohagheghi M M. Synthesis and physical properties of multi-layered graphene sheets by arc-discharge method with TiO_2 and ZnO catalytic[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2017, 28(8): 6186-6193.
- [6] 李静萍, 姜艳玲, 韩迪, 等. 固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 光催化降解含酚废水[J]. 化工新材料, 2010, 38(3): 109-111.
- [7] Wang L L, Lou Z, Deng J, et al. Ethanol gas detection using a yolk-shell(core-shell) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanospheres as sensing material[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2015, 7(23): 13098-13104.
- [8] 雷锐, 陈荣生, 张博威, 等. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合纳米管阵列的制备及其可见光催化性能研究[J]. 武汉科技大学学报, 2017, 40(4): 251-257.
- [9] 田院, 汪琨, 王凯, 等. Fe_2O_3 阵列薄膜的制备及润湿性能研究[J]. 化工新材料, 2017, 45(8): 184-186.
- [10] 赵慧慧, 沈晓凤, 王焕丽, 等. $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-AgBr}$ 纳米纤维光催化剂的制备及其光催化性能研究[J]. 化工新材料, 2016, 44(3): 70-72.
- [11] 刘俊峰, 金瑞琴, 李静. QICPIC 粒度粒形分析仪及其在黄河泥沙测试中的应用研究[J]. 水利信息化, 2013(5): 40-44.
- [12] 邹继颖, 刘辉. TiO_2 作为光催化剂的制备与表征研究[J]. 化工新材料, 2014, 42(12): 172-173; 177.
- [13] Chaguetmi S, Sobti N, Decorse P, et al. Visiblelight photocatalytic performances of TiO_2 nanobelts decorated with iron oxide nanocrystals[J]. RSC Advances, 2016, 6: 114843-114851.
- [14] Sobti N, Bensouici A, Coloma F, et al. Structural and photoelectrochemical properties of porous TiO_2 nanodibers decorated with Fe_2O_3 by sol-dlame[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2014, 16(8): 2577.

收稿日期: 2018-02-24

修稿日期: 2018-06-16

(上接第 182 页)

- [5] Zhou J, Yang L, Wang X, et al. Microencapsulation of APP- I and influence of microencapsulated APP- I on microstructure and flame retardancy of PP/APP- I /PER composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 129(1): 36-46.
- [6] Su X, Yi Y, Tao J, et al. Synergistic effect between a novel triazine charring agent and ammonium polyphosphate on flame retardancy and thermal behavior of polypropylene[J]. Polymer Degradation & Stability, 2014, 105(1): 12-20.
- [7] Feng C, Zhang Y, Liu S, et al. Synthesis of novel triazine charring agent and its effect in intumescent flame-retardant polypropylene[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 123(6): 3208-3216.
- [8] Li B, Xu M. Effect of a novel charring-foaming agent on flame retardancy and thermal degradation of intumescent flame retardant polypropylene[J]. Polymer Degradation and Stability,

2006, 91(6): 1380-1386.

- [9] 胡亚鹏, 王香梅, 李娟. 多羟基结构三嗪成炭剂在膨胀阻燃 PP 中的应用[J]. 工程塑料应用, 2016, 44(6): 99-103.
- [10] Yang K, Xu M J, Li B. Synthesis of N-ethyl triazine-piperazine copolymer and flame retardancy and water resistance of intumescent flame retardant polypropylene[J]. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98(7): 1397-1406.
- [11] Ke C, Li J, Fang K, et al. Enhancement of a hyperbranched charring and foaming agent on flame retardancy of polyamide 6[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2011, 22(12): 2237-2243.
- [12] Yi J, Liu Y, Cai X. The synergistic effect of adjuvant on the intumescent flame-retardant ABS with a novel charring agent[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2013, 113(2): 753-761.

收稿日期: 2017-06-02

修稿日期: 2018-06-07