$CaFe_2O_4$ 光催化材料的制备及改性研究

王美琪 杨 帆 黄腾腾 关卫省*

(长安大学环境科学与工程学院,旱区地下水文与生态效应教育部重点实验室,西安 710054)

摘 要 $CaFe_2O_4$ 是禁带宽度在 1.9eV 的 p 型半导体光催化材料,由于其具有稳定结构和独特催化性能,近几年在水处理方面得到了一定发展。分析了 $CaFe_2O_4$ 的结构特点、几种主要制备方法和改性方法,并针对 $CaFe_2O_4$ 的优缺点,对材料未来的发展趋势进行了展望。

关键词 $CaFe_2O_4$,制备,改性,光催化

Preparation and modification of $CaFe_2O_4$photocatalytic material

Wang Meiqi Yang Fan Huang Tengteng Guan Weisheng

(Key Laboratory of Subsurface Hydrology and Ecological Effects in Arid Region, School of Environmental Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710054)

Abstract $CaFe_2O_4$ is a p-type semiconductor photocatalytic material with a band gap of 1.9eV. Due to its stable structure and unique catalytic properties, it has been developed in water treatment in recent years. The structural characteristics, the main preparation methods and modification methods of $CaFe_2O_4$, were analyzed. The future development of the materials was prospected from the advantages and disadvantages of $CaFe_2O_4$.

Key words $CaFe_2O_4$, preparation, modification, photocatalysis

近年来,随着工业和科学技术的快速发展,环境污染问题和能源危机问题日益严重[1],威胁着人类和社会的可持续发展。工业废水和生活污水的大量排放,使水体环境污染不断加剧,严重威胁着人类的生命安全。解决水污染问题为众多环境问题的重中之重。光催化技术因具有高效、低成本和无二次污染等优点,在一定程度上已被应用于解决水污染问题。

光催化技术,是利用光催化材料在太阳光的照射下,能与水中氧气或空气中的氧气发生反应,在其内部产生具有强氧化性的活性物质,这些活性物质能与污染物发生氧化还原反应,使污染物得到降解。其中光催化材料的选择直接影响污染物的降解效果。TiO_2 是最早发现的光催化材料,源自于 1972 年日本 Fujishima 和 Honda[2] 在 TiO_2 电极发现的水的光解实验,从此 TiO_2 作为光催化材料得到了广泛应用。目前,常见的光催化材料还包括 ZnO、CdS、ZnS 等半导体材料[3]。但是,传统半导体材料由于过宽或是过窄的禁带宽度,对光的利用率比较小,而且具有高的电子空穴复合率等缺点,导致污染物的降解效率比较低。因此,寻找一种稳定、高催化效率的光催化剂迫在眉睫。

$CaFe_2O_4$ 在电子材料领域应用比较广泛[4],但近几年来,由于其具有一定的磁性,低带隙能可实现对可见光的吸收,以及光致腐蚀稳定性和结构稳定性[5],在光催化氧化方面有了一定的应用。$CaFe_2O_4$ 属于 p 型半导体,常见的晶体结构包括等轴晶系(尖晶石结构)和斜方晶系,禁带宽度在 1.9eV 左右,价带由 Fe 3d 和 O 2p 电子构成,导带由 Ca 3d 电子构成[6],对可见光的吸收在 600nm 左右,Fe 的 d 轨道电子使得 $CaFe_2O_4$ 具有一定磁性。良好的可见光吸收性能、稳定的晶体结构、可回收利用的磁性、价格低廉和无毒性等一系列优点[7]使 $CaFe_2O_4$ 在光催化净化染料废水、有机物废水方面有了一定的发展。

1 $CaFe_2O_4$ 的制备

目前,$CaFe_2O_4$ 的制备方法有水热合成法、湿化

基金项目:国家自然基金面上项目(41472220);陕西省自然科学基金(2017JM2014)

作者简介:王美琪(1995-),女,硕士研究生,主要研究方向为水污染处理。

联 系 人:关卫省。

学法(溶胶-凝胶法、共沉淀法)、微波烧结法、静电纺丝法(ES)和溶液燃烧法等[8]。

1.1 水热合成法

水热合成法目前已经被广泛应用于催化材料的制备。水热合成法是以水为溶剂,将反应前驱体物质充分溶解,转移至密闭反应器(高压釜)中,再经高温高压反应,使一些难溶或不溶的物质充分溶解并结晶。相比于溶胶-凝胶法、共沉淀法,得到的微粒物质纯度高,微粒不容易团聚,分散性好,也可避免研磨等繁杂步骤。

亓峰[9]以 $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 和 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 为反应物,蒸馏水为溶剂,采用 KOH 调节酸度,在 250℃ 下反应 32h 后并洗涤干燥,得到 $CaFe_2O_4$ 产物,再用超声浸渍法合成 $CaCO_3/CaFe_2O_4$ 复合催化剂,复合催化剂对模拟汽油的脱硫率 3h 可达 96%,相比于纯相 $CaFe_2O_4$ 的降解率(62%),催化活性提高了很多。除此之外,由于 $CaFe_2O_4$ 的磁性特点,复合催化剂可进行回收利用,具有良好的稳定性。

1.2 湿化学法

湿化学法是指有液相参加,通过化学反应制备材料的方法。一般包括溶胶-凝胶法和共沉淀法。

1.2.1 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法以无机物、金属醇盐为前驱体,在液相中进行水解、缩合反应,经过溶液、溶胶、凝胶从而固化,最后进行烧结等热处理形成化合物固体。其反应条件一般比较温和。

Vijayaraghavan 等[8]采用溶胶-凝胶法合成了不同的碱土金属铁氧体 AFe_2O(A=Ca、Ba、Sr),研究了不同光源下对染料刚果红(CR)的降解率。形成的片状铁氧体的带隙都在 2.1eV 左右,$CaFe_2O_4$ 具有最大的比表面积,无论在自然光还是人造光下,对 CR 的降解率都在 70%以上。

1.2.2 共沉淀法

共沉淀法属于传统的合成催化剂方法,一般将含有两种或两种以上的阳离子溶液,加入沉淀剂后进行沉淀反应,生成复合氧化物粉体。化学共沉淀法具有制备工艺简单、耗时短、成本低及易于大量工业化生产的优点[10]。

Sulaiman 等[11]采用共沉淀法制备了具有斜方晶结构的球形 $CaFe_2O_4$,纳米颗粒的尺寸为 10~20nm,饱和磁化强度 Ms 为 47.279emu/g,说明了共沉淀法是合成纳米 $CaFe_2O_4$ 的有效途径之一。

1.3 微波烧结法

微波烧结法是指在微波炉的一定功率、温度和时间下,对反应物进行微波辐射,使物质充分反应。微波辐射中微波能深入物质内部,加热均匀性比较好,所以比常规的合成方法节省时间和能源,且无污染。目前,微波烧结法已被广泛应用于材料合成及加工领域。

Kim 等[12]采用固相反应、聚合物复合、微波烧结和自蔓延燃烧方法合成了正交相的 $CaFe_2O_4$ 纳米颗粒,发现微波烧结法合成的 $CaFe_2O_4$ 量子产率最高,结晶度也较好,在 420nm 光照下显示出最大的析氢光活性,相比于固相反应制备的 $CaFe_2O_4$,不仅在制备时间上缩短 60 倍,在产氢量上也高出近 6 倍。

1.4 静电纺丝法

静电纺丝技术一般用于制作纳米纤维级材料。它是使用高电压为聚合物液滴表面充电,当施加的电场克服液滴的表面张力时,引起液体射流通过喷丝头喷射,形成纳米纤维。聚合物溶液性质,如黏度、电导率、介电常数、表面张力分子以及聚合物质量都会对纳米纤维的晶粒尺寸及形态等方面产生影响[13]。此外,静电纺丝法还具有单步合成、可进行连续纤维的合成,并产生均匀的纳米纤维材料的优点[14]。

El-Rafei 等[14]采用静电纺丝法合成了 $CaFe_2O_4$ 纳米纤维,并在不同温度下进行煅烧,其中 700℃ 下合成的 $CaFe_2O_4$ 具有完美的纤维形态和颗粒尺寸,带隙宽度在 1.6eV 左右,吸收带可达 780nm 左右,而且能产生大量的·OH,被认为是用于水净化的最佳样品,磁性特点使其易与流出物分离,进行循环利用。

1.5 溶液燃烧法

溶液燃烧法一般是金属盐(氧化剂)和有机燃料(还原剂)发生放热的氧化还原反应,常见的燃料有甘氨酸、尿素、乙二醇等,燃料的种类、助剂的加入以及溶液的 pH 都会对产物的形貌有所影响。这种燃烧反应在数秒内发生,制备过程简便,一般用于生成荧光材料、催化材料、电池材料和染料等[15]。

Zhang 等[16]采用溶液燃烧法,以甘氨酸为燃料,合成了海绵多孔状的 $CaFe_2O_4$ 纳米晶体,和传统固相合成法相比,颗粒尺寸减小,使得光诱导电荷载体更容易转移到表面,比表面积增大,为反应提供大量活性位点,再加上其对紫外光至小于 700nm 的可见光具有良好吸收,致使对亚甲基蓝(MB)的降

解率几乎可达 100%。

2　$CaFe_2O_4$ 的改性研究

$CaFe_2O_4$ 是禁带宽度在 1.9eV 左右的 p 型半导体，窄带隙使得其对可见光具有良好响应，但由光激发的电子空穴容易跨越禁带复合，降低活性物质·OH 和·O^{2-} 的产生，从而降低光催化活性。因此，需要对其进行改性，可通过改变形貌、离子掺杂等方式提高降解污染物的效率。

2.1　形貌调控

常见的 $CaFe_2O_4$ 有片状、棒状、纳米球形颗粒、纳米纤维等。形貌的不同主要是制备方法不同造成的。但在制备 $CaFe_2O_4$ 的同种方法中，溶剂的选择、pH、煅烧温度、加热时间等因素[17]也会对 $CaFe_2O_4$ 的形貌产生一定影响，间接影响其光催化性能。

El-Rafei 等[14]采用静电纺丝法合成了初纺 $CaFe_2O_4$ 纳米纤维(NFs)，在不同温度下进行煅烧，形成不同直径、饱和磁化强度的纳米纤维，综合光催化效率和回收利用率，表明 700℃ 下合成的 $CaFe_2O_4$ 性能最优。

Liu 等[7]以硝酸钙和硝酸铁的水合物以及柠檬酸为原料，以乙二醇为表面活性剂，制备出 $CaFe_2O_4$ 前体，再与 NaCl、KCl 混合研磨并煅烧，得到纳米棒状的 $CaFe_2O_4$，对 MB 的降解率很低。而 Vijayaraghavan 等[8]以硝酸钙、硝酸亚铁为前体物质，加入柠檬酸，再以聚乙醇为表面活性剂，制备出了纳米片状的 $CaFe_2O_4$，15min 内快速降解了 70%的刚果红染料。

2.2　离子掺杂

离子掺杂包括金属和非金属元素的掺杂，掺杂的离子会在半导体内部形成施主或是受主能级，减少电子空穴的复合，增加载流子迁移速率，或是通过扩展吸收波长和等离子共振，来提高光催化性能。Borse 等[18]将 Ti 掺杂到 $CaFe_2O_4/MgFe_2O_4$ 异质结中，一部分 Ti^{4+} 取代了 Fe^{3+} 的位置，形成 $CaFe_{2-x}Ti_xO_4/MgFe_{2-x}Ti_xO_4$ 复合物，当 $x=0.03$ 时，在 500nm 处显示出最强的吸光度，Ti/$CaFe_2O_4/MgFe_2O_4$ 体系以 Pt 和 RuO_2 作助催化剂，光催化水解产氢，量子产率可达 13.3%，产氢效率达到最高。Sekizawa 等[19]通过射频电流(RF)磁控管共溅射方式将 CuO、Au 和 Ag 分别掺杂到 $CaFe_2O_4$ 中，其中 Ag 的加入使 $CaFe_2O_4$ 原本扭曲的晶体结构松弛，又使吸收带发生红移，光电流提高了 23 倍，可作为理想的环境净化和超亲水反应的光催化剂。

2.3　复合改性

2.3.1　与半导体复合

将不同带隙位置的两个或 3 个半导体材料采用水热合成法、湿化学法等方法复合，会在半导体表面产生自由电场，光激发的电子空穴会在电场作用下分别移动到不同的半导体表面，降低电子和空穴的复合率，从而提高强氧化性活性物质的产生，相比原本的半导体材料，复合材料的光催化效率会有所提高。

Luo 等[20]采用研磨和煅烧的方法合成了 $CaFe_2O_4/Bi_2O_3$ 复合材料，复合物的带隙减小到 2.05eV 左右，在 697nm 处对可见光仍具有一定的吸收率，增加了光生电荷载体的产生，而且形成的 p-n 异质结，降低了电子空穴的复合率，在可见光下对染料孔雀石绿(MG)进行吸附和降解，降解率达到 86.9%。

2.3.2　与碳基材料复合

与 $CaFe_2O_4$ 复合的碳基材料比如还原氧化石墨烯(rGO)、石墨相氮化碳(g-C_3N_4)等，对有机污染物有一定的吸附能力，而且大的比表面积、良好的电子传导性和化学稳定性[21]都是进一步提高 $CaFe_2O_4$ 光催化性能的关键。Vadivel 等[22]将聚合物半导体 g-C_3N_4 和纳米 $CaFe_2O_4$ 进行复合，呈不规则球体的 $CaFe_2O_4$ 纳米颗粒装饰在 g-C_3N_4 纳米片上，当 $CaFe_2O_4$ 质量分数为 30%时，在可见光照射下对 MB 的降解率最高，120min 内可达 94%。光催化活性的提高主要是两种物质形成的异质结，由于电势差异，使 $CaFe_2O_4$ 价带的空穴转移到 g-C_3N_4 的价带，g-C_3N_4 导带的电子转移到 $CaFe_2O_4$ 的导带，降低了电子空穴的复合率，从而产生更多的活性物(·OH、·O^{2-})对污染物进行降解。而且，在 3 个光催化循环实验后，复合光催化剂依然显示出高的稳定性。Bagherzadeh 等[23]合成了 Ag_3PO_4/MFe_2O_4 (M = Ca，Mg)、$rGO/Ag_3PO_4/MFe_2O_4$ (M= Ca，Mg)，其中质量比为 1∶3∶9 的 rGO/$CaFe_2O_4/Ag_3PO_4$ 对亚甲基蓝(MB)、甲基橙(MO)和 4-氯苯酚(4-CP)具有最高的降解效率，而且在 5 个循环实验后仍具有一定的稳定性。这主要得益于 MFe_2O_4(M = Ca、Mg)/Ag_3PO_4 形成的 p-n 异质结，以及 rGO 片材的加入加速了电子空穴的传导速率，减少了纳米颗粒的聚集，以及进一步降低了载流子的复合率。

3 结语

目前 $CaFe_2O_4$ 的研究已经涉及高温传感器、颜料、气体吸收剂和光催化剂等方面[24]。在光催化的应用领域，包括光催化降解染料废水、光催化水制氢等，但相对于 TiO_2、ZnO、Bi_2WO_6 等这些常见的光催化材料，$CaFe_2O_4$ 的研究在国内还是较少。基于 $CaFe_2O_4$ 的可磁性分离、对可见光的良好吸收以及成本低廉等优点，在今后的研究中，应该尝试将其产业化、批量化应用于污水处理方面。针对电子空穴易复合导致催化效率降低的缺点，改性研究不容忽视，除了离子掺杂、与半导体复合等改性方法，还可深入研究其他方式，比如贵金属沉积、助催化剂的加入、模板剂的选择等，使 $CaFe_2O_4$ 成为绿色、高效、经济的水净化材料。

参考文献

[1] 周锋，任向红，刘建友，等.光催化降解水体有机污染物的研究进展[J].材料工程，2018，46(10)：9-19.

[2] Fujishima A，Honda K.Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature，1972，238(5358)：37-38.

[3] Umar M，Aziz H A.Photocatalytic degradation of organic pollutants in water[J].Zeitschrift Naturforschung Teil A，2013，57(12)：919-924.

[4] Dom R，Subasri R，Radha K，et al. Synthesis of solar active nanocrystalline ferrite，MFe_2O_4 (M：Ca，Zn，Mg) photocatalyst by microwave irradiation[J]. Solid State Communications，2011，151(6)：470-473.

[5] Sutka A，Millers M，Vanags M，et al.Comparison of photocatalytic activity for different co-precipitated spinel ferrites[J]. Research on Chemical Intermediates，2015，41(12)：9439-9449.

[6] Obata K，Obukuro Y，Matsushima S，et al. Electronic structure of $CaFe_2O_4$ with antiferromagnetic spin ordering[J]. Journal of the Ceramic Society of Japan，2013，121(9)：766-769.

[7] Liu X，Zhang Y，Jia Y，et al. Visible light-responsive carbon-decorated p-type semiconductor $CaFe_2O_4$，nanorod photocatalyst for efficient remediation of organic pollutants[J].Chinese Journal of Catalysis，2017，38(10)：1770-1779.

[8] Vijayaraghavan T，Suriyaraj S P，Selvakumar R，et al. Rapid and efficient visible light photocatalytic dye degradation using AFe_2O_4 (A＝Ba，Ca and Sr) complex oxides[J].Materials Science & Engineering B，2016，210：43-50.

[9] 亓峰.碳酸钙/铁酸钙复合催化剂制备及其催化性能[J].无机盐工业，2018，50(3)：77-80.

[10] 张晶，苏玉长，谭江，等.共沉淀制备 $CoFe_2O_4$ 纳米晶及其表征[J].中南大学学报(自然科学版)，2018，49(8)：1900-1906.

[11] Sulaiman N H，Ghazali M J，Yunas J，et al. Synthesis and characterization of $CaFe_2O_4$ nanoparticles via co-precipitation and auto-combustion methods[J]. Ceramics International，2018，44：46-50.

[12] Dom R，Kim H G，Borse P H.Photo chemical hydrogen generation from orthorhombic $CaFe_2O_4$ nanoparticles synthesized by different methods[J]. Chemistry Select，2017，2：2556-2564.

[13] Davood G，Masoud S N，Farshad B，et al. Electro-spinning of cellulose acetate nanofibers：microwave synthesize of calcium ferrite nanoparticles and CA-Ag-$CaFe_2O_4$ nanocomposites[J]. J Mater Sci：Mater Electron，2015，26(11)：8358-8366.

[14] El-Rafei A M，El-Kalliny A S，Gad-Allah T A. Electrospun magnetically separable calcium ferrite nanofibers for photocatalytic water purification[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials，2017，428：92-98.

[15] 吉可明，孟凡会，李忠.溶液燃烧法制备无机材料研究进展[J].现代化工，2014，34(5)：22-25.

[16] Zhang Z，Wang W.Solution combustion synthesis of $CaFe_2O_4$ nanocrystal as a magnetically separable photocatalyst[J].Materials Letters，2014，133：212-215.

[17] 黄晓君，杜亚洁，张中杰.氧化镓光催化剂的制备及其在水处理应用的研究进展[J].应用化工，2018，47(8)：1715-1718.

[18] Borse P H，Kim J Y，Lee J S，et al. Ti-dopant-enhanced photocatalytic activity of a $CaFe_2O_4/MgFe_2O_4$ bulk heterojunction under visible-light irradiation[J].Journal of the Korean Physical Society，2012，61(1)：73-79.

[19] Sekizawa K，Nonaka T，Arai T，et al.Structural improvement of $CaFe_2O_4$ by metal doping toward enhanced cathodic photocurrent[J]. ACS Applied Materials & Interfaces，2014，6(14)：10969-10973.

[20] Luo D，Kang Y. Synthesis and characterization of novel $CaFe_2O_4/Bi_2O_3$，composite photocatalysts[J]. Materials Letters，2018，225：17-20.

[21] 蔡漪，郭峰，赵子龙，等.Ag/g-C_3N_4/ZnO 复合光催化剂的制备及光催化性能[J].应用化工，2016，45(11)：2029-2033.

[22] Vadivel S，Maruthamani D，Habibi-Yangjeh A，et al. Facile synthesis of novel $CaFe_2O_4$/g-C_3N_4 nanocomposites for degradation of methylene blue under visible-light irradiation[J]. Journal of Colloid and Interface Science，2016，480：126-136.

[23] Bagherzadeh M，Kaveh R. New magnetically recyclable reduced graphene oxide rGO/MFe_2O_4 (M＝Ca，Mg)/Ag_3PO_4 nanocomposites with remarkably enhanced visible-light photocatalytic activity and stability[J].Photochemistry and Photobiology，2018，94(6)：1210-1224.

[24] Wan R，Jia C，Zhang W.Preparation and photoelectric properties of p-$CaFe_2O_4$/n-WO_3，composites[J].Journal of Alloys & Compounds，2012，544：1-5.

收稿日期：2019-01-21