

α -Fe₂O₃-ZnO/煤矸石复合光催化剂的制备 及其降解五氯酚性能的研究

谢 娟¹ 夏润南² 杜红霞¹ 赵树春¹ 许 红¹ 康文通¹

(1.河北科技大学化学与制药工程学院,石家庄 050018;
2.北京化工大学材料科学与工程学院,北京 102200)

摘 要 以氯化铁(FeCl₃)、氯化锌(ZnCl₂)、煤矸石和氢氧化钠(NaOH)为原料,采用沸腾回流法制得了一系列纳米三氧化二铁(α -Fe₂O₃)和氧化锌(ZnO)不同摩尔配合比的纳米三氧化二铁-氧化锌/煤矸石复合光催化剂(α -Fe₂O₃-ZnO/煤矸石复合光催化剂),并对产物进行了表征。以五氯酚(PCP)为目标降解物,考察了模拟太阳光照条件下样品的光催化降解效果。结果表明,将球形 α -Fe₂O₃-ZnO 复合物负载于改性煤矸石表面可有效提高其光催化活性,且 α -Fe₂O₃-ZnO/煤矸石复合光催化剂的性能与 α -Fe₂O₃ 和 ZnO 的摩尔配合比有关,在 α -Fe₂O₃ 与 ZnO 的摩尔配合比为 1:5,光照 4h 条件下, α -Fe₂O₃-ZnO/煤矸石复合光催化剂对 PCP 的降解率达到 100%,具有最佳的光催化降解效果,此外还具有可重复使用的特点。

关键词 纳米三氧化二铁-氧化锌,煤矸石,制备,光催化性能,五氯酚

Preparation of α -Fe₂O₃-ZnO/coal gangue composite photocatalyst and their application in PCP degradation

Xie Juan¹ Xia Runnan² Du Hongxia¹ Zhao Shuchun¹ Xu Hong¹ Kang Wentong¹

(1.College of Chemistry and Pharmaceutical Engineering,Hebei University of Science and Technology,Shijiazhuang 050018;2.College of Material Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology,Beijing 102200)

Abstract Using ferric chloride,zinc chloride,coal gangue and sodium hydroxide as the reactants, α -Fe₂O₃-ZnO/coal gangue composite photocatalysts with different mole ratios of α -Fe₂O₃ to ZnO were successfully prepared by boiling reflux method.Field emission scanning electron microscopy (FESEM),X-ray powder diffraction (XRD) and UV-Vis diffuse reflectance spectra (UV-Vis DRS) were used to characterize the products.The photocatalytic activity of samples was investigated for degradation of pentachlorophenol (PCP) under simulated sunlight.The results indicated that loading spherical α -Fe₂O₃-ZnO composite on the surface of modified coal gangue can effectively improve its catalytic activity,and there was a close relationship between the photocatalytic performance of the composites and the mole ratios of α -Fe₂O₃ to ZnO.When the molar ratio of α -Fe₂O₃ to ZnO was 1:5,the photocatalyst shown the highest performance and the degradation rate of PCP was up to 100% within 4h.In addition, this catalysts can be used repeatedly.

Key words α -Fe₂O₃-ZnO,coal gangue,preparation,photocatalytic performance,pentachlorophenol

作为一种安全、高效的环境净化技术,半导体光催化氧化技术能够直接利用光能在常温常压条件下,将有机污染物降解为无机小分子,并具有能耗低、操作简便、反应条件温和以及二次污染小的优点。在当今化石能源日趋紧张、环境污染日益严重

的形势下,其重要性不言而喻。

尽管氧化锌(ZnO)拥有与二氧化钛(TiO₂)相近的禁带宽度($E_g = 3.2\text{eV}$)、类似的价带能级位置及完全相同的光催化降解机理^[1],本质上属于一种优良的光催化材料,但它同时也和 TiO₂ 一样存在

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21206026);河北省自然科学基金资助项目(E2016208144、E2019208211);河北科技大学引进人才科研启动基金资助项目(1181264)

作者简介:谢娟(1981-),女,博士,副教授,主要从事无机微/纳米复合物的合成与应用研究。

光生电子-空穴易复合、仅对紫外光有响应的问题。半导体复合是改善半导体光催化剂性能的一种重要方式,复合半导体一般都表现出了好于单一半导体的稳定性和光催化活性。纳米三氧化二铁($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)不仅禁带宽度较窄($E_g=2.2\text{eV}$),光吸收范围扩展到了可见光区,还具有化学稳定性高、耐酸碱和耐光腐蚀等特点。然而,有关纳米三氧化二铁-氧化锌($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$)复合光催化剂的研究还不多,且制备方法普遍存在步骤繁琐、成本高和不易工业化等问题^[2-6]。

由于光催化剂的活性与其粒度大小关系密切,粒度越小,比表面积越大,光催化活性越高,所以半导体光催化剂大多是微/纳米颗粒。可是光催化降解有机污染物的过程中,微/纳米颗粒也会因粒度过小引发二次团聚,并存在使用后难回收,易形成二次污染的弊病。固载化是解决上述问题的一种有效方法,主要途径为成膜固载化和载体固载化,后者多选用具有发达孔隙结构和较大比表面积的活性炭、碳纳米管等做载体。

煤矸石是煤炭开采、洗选和加工过程中排放的固体废弃物,约占煤炭产量的 15%~20%。天然煤矸石经酸或碱深度改性后,其吸附性能得到显著改善,物化性质与活性炭及碳纳米管相似,可用作吸附载体^[7]。迄今,仅国内的李燕等^[8-9]采用超声化学法成功制备了三组分复合光催化剂,尚未见有关 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ /煤矸石复合光催化剂的报道。

本研究以氯化铁(FeCl_3)、氯化锌(ZnCl_2)、煤矸石和氢氧化钠(NaOH)为原料,采用简单的沸腾回流法,通过控制反应物配合比制得了一系列 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 与 ZnO 不同摩尔配合比的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ /煤矸石复合光催化剂,并在模拟太阳光照条件下,考察了它们催化降解污染物五氯酚(PCP)的效果。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

煤矸石,山西平朔矿区; FeCl_3 (分析纯),国药集团化学试剂有限公司; ZnCl_2 (分析纯),天津市鼎盛鑫化工有限公司; NaOH (分析纯),天津市化学试剂三厂;PCP(分析纯),美国西格玛化学品公司。

密封式制样机(GJ-50 型),宏邦科技有限公司;箱式电阻炉(Sx2-4-10 型),上海力辰邦西仪器科技有限公司;酸度计(PHS-3C 型),上海仪电科学仪器股份有限公司;磁力加热搅拌器(79-1 型),江苏省金坛市宏华仪器厂;氙气灯(CEL-HXF300 型,

500W),北京中教金源科技有限公司;场发射扫描电子显微镜(FESEM,S-4800 型),日本日立公司;X 射线衍射仪(XRD,D8 Advance 型),德国布鲁克公司;紫外-可见分光光度计(UV-Vis,UV-3010 型),日本日立公司。

1.2 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ /煤矸石复合光催化剂的制备

采用密封式制样机(GJ-50 型,宏邦科技有限公司)将天然煤矸石粉碎和充分研磨,过 200 目筛,采用箱式电阻炉(Sx2-4-10 型,上海力辰邦西仪器科技有限公司)800℃ 煅烧 2h,即制得天然煤矸石粉,备用。

先量取 20mL ZnCl_2 水溶液(0.1mol/L)和计算量的 FeCl_3 水溶液(0.2mol/L)引入三口烧瓶中,用蒸馏水定容 100mL,而后加入 5g 天然煤矸石粉,并向瓶中缓慢滴加 6mol/L 和 0.1mol/L NaOH 水溶液,通过控制 NaOH 水溶液的加入量调节反应体系的 pH 为 9,采用磁力加热搅拌器(79-1 型,江苏省金坛市宏华仪器厂)磁力搅拌 1h 后,沸腾回流 3h。经抽滤、洗涤、自然晾干,得到一系列 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 与 ZnO 不同摩尔配合比的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ /煤矸石复合光催化剂(样品编号分别为 c、d、e、f、g、h)。采用相同的方法,不添加天然煤矸石粉,制得 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 复合物(样品编号 b)。对仅含天然煤矸石粉的 pH=9 的水溶液进行沸腾回流,得到的是改性煤矸石(样品编号 a)。样品不同编号所对应的反应物用量见表 1。

表 1 样品不同编号所对应的反应物用量

项目	样品编号							
	a	b	c	d	e	f	g	h
FeCl_3 水溶液用量/mL	—	4	20	10	5	4	2.5	2
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 与 ZnO 摩尔配合比	—	1:5	1:1	1:2	1:4	1:5	1:8	1:10
天然煤矸石粉用量/g	5	—	5	5	5	5	5	5

1.3 样品的测试

采用场发射扫描电子显微镜(FESEM,S-4800 型,日本日立公司)观察样品的形貌和粒度。采用 X 射线衍射仪(XRD,D8 Advance 型,德国布鲁克公司)对样品的物相进行测试。采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis,UV-3010 型,日本日立公司)对样品的紫外-可见漫反射光谱进行测试分析。

1.4 光催化性能评价

在烧杯中加入 100mL PCP 溶液(10mg/L, pH 为 9~10)和 0.1g $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ /煤矸石复合物粉体,避光采用磁力加热搅拌器(79-1 型,江苏省金坛

市宏华仪器厂)强力搅拌 30min,使 PCP 在催化剂表面达到吸附-脱附平衡,然后在磁力搅拌条件下,采用氙气灯(CEL-HXF300 型,500W,北京中教金源科技有限公司)照射(灯与液面距离 10cm)并开始计时。间隔取样,离心分离,取上清液经微孔滤膜过滤,采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis,UV-3010 型,日本日立公司)测定其在 PCP 最大吸收波长($\lambda_{\max}=220\text{nm}$)处的吸光度^[10],并依式(1)计算对 PCP 的降解率(η)。

$$\eta = [(A_0 - A_t)/A_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中, η 为降解率,%; A_0 为光照前 PCP 溶液的吸光度; A_t 为光照时间 t 后 PCP 溶液的吸光度。

为了评估 α -Fe₂O₃-ZnO/煤矸石复合物的光催化稳定性,对 α -Fe₂O₃ 与 ZnO 摩尔配合比为 1:5 的样品 f 进行循环光催化实验。即反应结束后,催化剂经过滤回收、乙醇充分洗涤、自然晾干,在相同条件下再次进行光催化反应测试。

2 结果与讨论

2.1 FESEM 分析

样品的 FESEM 图见图 1。从图 1(a)可以看出,片状改性煤矸石表面粗糙,遍布微小坑洞,正是这些小坑洞使之具有了良好的吸附性能。从图 1(b)可以看出, α -Fe₂O₃-ZnO 为球形,直径约 64nm。从图 1(c)可以看出,块状 α -Fe₂O₃-ZnO/煤矸石复合物与改性煤矸石的颗粒表面形貌差别巨大,附着在改性煤矸石表面上的球形 α -Fe₂O₃-ZnO 使颗粒整体较为平滑、致密。

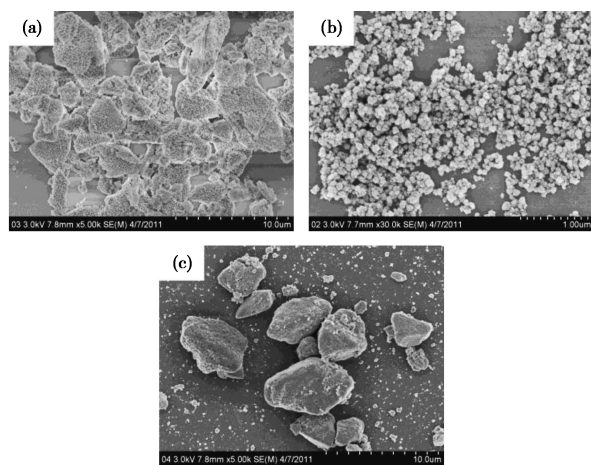


图 1 样品的 FESEM 图

[(a)样品 a;(b)样品 b;(c)样品 f]

有研究证实,天然煤矸石需通过酸或碱等物质进行改性处理才能作为性能优良的吸附剂使用^[11],

且改性煤矸石可有效吸附溶液中的多种离子,如铬离子(Cr^{6+})、铁离子(Fe^{2+})、锰离子(Mn^{2+})、铅离子(Pb^{2+})、锌离子(Zn^{2+})等^[12-15],因此推断,该反应体系中的碱不但能实现对天然煤矸石的改性,还能通过与吸附在改性煤矸石表面上的 Fe^{3+} 和 Zn^{2+} 发生反应,生成 α -Fe₂O₃-ZnO 复合物^[16-17],即在同一碱性反应体系中同时完成了对天然煤矸石的改性及 α -Fe₂O₃-ZnO 在改性煤矸石上的负载,从而得到 α -Fe₂O₃-ZnO/煤矸石复合物。

2.2 XRD 分析

样品的 XRD 谱图见图 2。从图可以看出, α -Fe₂O₃-ZnO/煤矸石复合物(样品 f)的谱线[见谱线 c]中同时出现了 $2\theta=26.64^\circ$ 处改性煤矸石的衍射峰(见谱线 a,样品 a),以及 $2\theta=31.73^\circ$ 、 34.42° 、 36.23° 、 47.44° 、 56.56° 、 62.84° 、 66.33° 、 67.90° 、 69.02° 处 ZnO(JCPDS 36—1451)的衍射峰和 $2\theta=24.08^\circ$ 、 33.19° 、 35.67° 、 40.84° 、 49.47° 、 53.97° 、 62.39° 、 63.96° 处 α -Fe₂O₃(JCPDS 33—0664)的衍射峰(见谱线 b,样品 b),证明产物确为 α -Fe₂O₃-ZnO/煤矸石复合物。因为 α -Fe₂O₃-ZnO 覆盖在改性煤矸石的表面上,所以属于改性煤矸石的衍射峰强度较未负载 α -Fe₂O₃-ZnO 之前显著降低。同时,较少的 α -Fe₂O₃ 含量(α -Fe₂O₃ 与 ZnO 的摩尔配合比为 1:5)也使得 α -Fe₂O₃ 的衍射峰强度较 ZnO 的衍射峰强度低了许多。

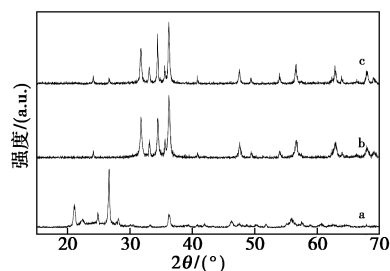


图 2 样品的 XRD 谱图

(a:样品 a;b:样品 b;c:样品 f)

2.3 UV-Vis 分析

样品的 UV-Vis 谱图见图 3。从图可以看出,改性煤矸石(见图中样品 a)对紫外-可见光的吸收较弱, α -Fe₂O₃-ZnO 复合物(见图中样品 b)对紫外-可见光的吸收较强, α -Fe₂O₃-ZnO/煤矸石复合物(见样品 c、样品 d、样品 e、样品 f、样品 g、样品 h)则对紫外光和可见光的吸收能力适中,其紫外光区出现的是 ZnO 的特征吸收峰,可见光区出现的是 α -Fe₂O₃ 的特征吸收峰,随着 α -Fe₂O₃ 含量的不断提高, α -Fe₂O₃-ZnO/煤矸石复合物的吸收边带较改性煤

矸石发生红移的程度越来越大,对可见光的吸收能力也逐渐增强。

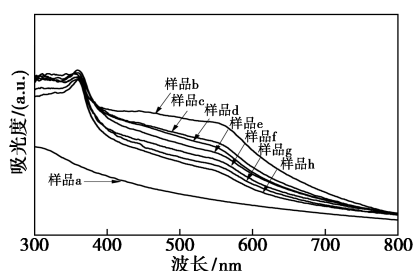


图 3 样品的 UV-Vis 谱图

2.4 光催化性能分析

降解时间对样品光催化降解 PCP 的影响见图 4。从图可以看出,在光照 4h 条件下,PCP 的降解率仅为 22.06%,该现象为 PCP 的自分解,投入 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 复合物或 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ /煤矸石复合物,PCP 的降解率显著提高,且所有 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ /煤矸石复合物的光催化效果均好于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 复合物(对 PCP 的降解率为 62.74%),这说明所制得的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ /煤矸石复合物中 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 与煤矸石之间存在协同效应,值得注意的是, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ /煤矸石复合物中 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的含量并不是越高越好,在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 与 ZnO 摩尔配合比为 1:5 条件下, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ /煤矸石复合物表现出了最高的光催化活性,4h 内 PCP 几乎被完全降解,降解率达到 100%。

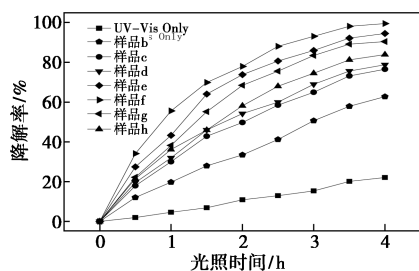


图 4 降解时间对样品光催化降解 PCP 的影响

由于 ZnO 的导带高于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$,且 Fe(III) 易接受电子被还原成 Fe(II) , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 复合物中 ZnO 产生的光生电子会迅速转移到 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的导带中去,使电子和空穴处于不同物相中,从而延长了电子-空穴对寿命,提高了 ZnO 的光催化活性。本研究采用的改性煤矸石具有比表面积大、多微孔和吸附性良好的特点,通过化学方法将 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 光催化剂负载于改性煤矸石上,可实现 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、ZnO、煤矸石三者间的协同作用,不仅能让催化剂表面始终保持较高的污染物浓度,还有助于促进 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 复合物与被降解物分子之间的电子转

移,进一步提高其光催化效率。显然,研究结果与理论分析相一致。

降解率与稳定性是影响催化剂性能的两个关键因素。在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 与 ZnO 摩尔配合比为 1:5 条件下, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ /煤矸石的重复使用效果图见图 5。从图可以看出, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ /煤矸石复合光催化剂的活性随着重复使用次数的增加呈缓慢下降态势,重复使用第一次和第二次时,PCP 的降解率分别为 91.65%、85.47%,重复使用第三次,PCP 降解率仍高于 75%。这一现象说明, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 与煤矸石的结合较为牢固, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ /煤矸石的光催化稳定性良好。

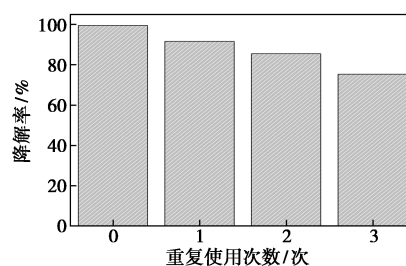


图 5 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ /煤矸石的重复使用效果图

3 结论

采用简单的沸腾回流法,以铁盐、锌盐、煤矸石和碱为原料,在同一反应体系中同时完成了天然煤矸石的碱改性及 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 在改性煤矸石上的负载,成功制得 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ /煤矸石复合光催化剂。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 与 ZnO 的摩尔配合比为 1:5 条件下,制得的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ /煤矸石复合光催化剂,在模拟太阳光照条件下,对严重污染水环境,及威胁人类健康的有机化合物 PCP 具有良好的降解效果,4h 内即可将 PCP 降解完全,降解率达到 100%,而且该催化剂光催化稳定性良好,可重复使用多次。

参考文献

- [1] Hariharan C. Photocatalytic degradation of organic contaminants in water by ZnO nanoparticles; revisited[J]. Applied Catalysis A, 2006, 304: 55-61.
- [2] Sakthivel S, Geissen S U, Bahnemann D W, et al. Enhancement of photocatalytic activity by semiconductor heterojunctions; $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, WO_3 and CdS deposited on ZnO[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A, 2002, 148 (1/3): 283-293.
- [3] Yan W, Fan H Q, Yang C. Ultra-fast synthesis and enhanced photocatalytic properties of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ core-shell structure[J]. Materials Letters, 2011, 65(11): 1595-1597.

(下转第 172 页)