

硅藻土负载铁锰二元金属氧化物复合材料的制备及其光催化性能研究

梁欢^{1*}, 代典¹, 蒋平², 潘志权¹, 方晓磊¹

(1. 武汉工程大学, 国家磷资源开发利用工程技术研究中心, 湖北 武汉 430073;

2. 湖南绿鸿环境科技责任公司武汉分公司, 湖北 武汉 430070)

摘要:选择硅藻土为研究对象, 将硝酸铁与硝酸锰在缓冲溶液中共沉淀于硅藻壳体上, 制备新型非均相 Fenton 复合材料。利用 XRD 及 SEM 等分析手段表征了双活性位点 Fe_2O_3 与 MnO_2 在硅藻壳体上的微观形貌及负载形式。通过非均相 Fenton 反应处理模拟罗丹明 B 废水来检验复合材料的催化活性, 考察不同 pH、温度、催化剂用量及染料初始浓度等反应条件下拟合硅藻土- $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$ 复合材料对罗丹明 B 降解的动力学参数。结果表明, 负载在硅藻壳体上的双活性位点 Fe_2O_3 与 MnO_2 通过协同作用完成了一个价态循环来催化 H_2O_2 生成的 $\cdot\text{OH}$ 。

关键词:硅藻土; 动力学; 双活性位点; 协同机理

中图分类号: V254.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)10-0150-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.10.031

Preparation of diatomite supported Fe-Mn binary metal oxides composites and study on photocatalytic properties

LIANG Huan^{1*}, DAI Dian¹, JIANG Ping², PAN Zhi-quan¹, FANG Xiao-lei¹

(1. State Engineering and Technical Research Center for Development and Utilization of Phosphorus Resources,

Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China; 2. Wuhan Branch of Hunan Lvhong Environmental

Technology Co., Ltd., Wuhan 430070, China)

Abstract: Taking diatomite as the research object, a novel heterogeneous Fenton composite material is prepared through co-precipitating iron nitrate and manganese nitrate together on diatom shell in a buffer solution environment. The loading form and microscopic morphology of Fe_2O_3 and MnO_2 on diatom shell are reflected by XRD, SEM and other means. Heterogeneous Fenton reaction is used to treat simulated RhB wastewater to evaluate the catalytic activity of the composite. Comparison of removal efficiency of RhB is investigated under different pH, temperature, catalyst dosage and initial concentration to test the catalytic activity of the composite and its degradation kinetic parameters against RhB. It is found that Fe_2O_3 and MnO_2 , two active sites on diatom shell, cooperate to complete a valence state cycle to catalyze $\cdot\text{OH}$ generated from H_2O_2 .

Key words: diatomite; dynamics; double active site; synergy mechanism

染料及染料中间体给水环境和水生态带来了日趋严重的危害^[1]。染料废水具有成分复杂、COD_{Cr}值和含盐量高等特点^[2], 同时染料向抗光解、抗生物降解方向发展^[3], 其中不乏高毒有机物及重金属离子, 破坏了水生动植物的生存环境, 存在着通过食物链将毒素传给人类的潜在可能性。

Fenton 技术作为治理染料废水最有前景的高级氧化技术之一, 具有快速高效、设备简单、成本低和技术要求不高等优点。但均相 Fenton 技术体系存在 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 的效率不高, 限制了 Fenton 反应的循环, 导致 H_2O_2 的利用率低。通过固定铁源在载体上制备成非均相 Fenton 的固体催化剂, 可以有

效阻止铁离子的流失, 加速 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的 Fenton 反应循环, 提高 Fenton 反应效率。非均相 Fenton 催化氧化反应体系中, 寻找一种既能耐受羟基自由基又能提高催化活性的载体材料对染料废水的治理具有十分重要的意义。

硅藻土是海洋或湖泊中的硅藻类残骸经过矿化作用所形成的硅酸盐沉积岩, 硅藻土保留了硅藻细胞丰富的孔道结构, 其孔隙度可达到 80%~90%, 其独特的形貌与孔道结构决定了其作为催化材料具有比表面积大的先天优势, 更重要的其壳体表面丰富的功能基团硅羟基赋予硅藻土独特而多样的界面反应性, 使其能够得到诸多功能化应用。因此, 笔者以

收稿日期: 2019-12-30; 修回日期: 2020-08-08

基金项目: 湖北省教育厅科学技术研究计划指导性项目 (B2019054); 自然资源部稀土稀有稀散矿产重点实验室开放基金资助项目 (KLRM-KF201905)

作者简介: 梁欢 (1986-), 男, 博士, 讲师, 研究方向为矿物材料, 通讯联系人, Zfslianghuan@163.com。

硅藻精土为研究对象,引入铁锰二元金属氧化物进行双活性位点负载,制备一种新型非均相 Fenton 复合材料,分析表征了硅藻土与 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$ 纳米颗粒的界面结合形式;同时以罗丹明 B 为模拟染料废水,硅藻土- $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$ 复合材料为高效 Fenton 催化剂,在不同反应条件下拟合其反应动力学参数来检验催化剂活性。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

天然硅藻土,长白硅藻土有限责任公司生产;无水乙醇、盐酸、氢氧化钠、九水硝酸铁、四水硝酸锰、过氧化氢、罗丹明 B,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;去离子水,实验室自制。

DF-1 型数显恒温水浴锅;SX2-1-10 型实验室电炉;KH500 型超声波清洗器;SG-XL1200 型马弗炉 SG-XL1200;300 W 钨丝灯。

1.2 硅藻土- $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$ 复合材料的制备

1.2.1 天然硅藻土预处理

称取适量天然硅藻土于玛瑙研钵中充分研磨之后,过 500 目筛,取筛下物 20 g 于三口烧瓶中,100 mL HCl(质量分数为 20%)溶液酸浸,温度控制在 100℃ 左右,反应 3 h,充分去除铁、铝等杂质,趁热过滤,去离子水反复漂洗过滤物,直到滤液 pH 接近中性,烘干过滤固体恒重后得到的白色固体粉末为硅藻精土。

1.2.2 铁锰双活性位点共沉淀

称取 1.0 g 硅藻精土置于圆口烧瓶中,加入 50 mL 离子水常温超声分散 2 h 至硅藻精土分散均匀,再将圆口烧瓶置于 60℃ 恒温水浴锅中搅拌,依次倒入 0.02 mol/L 的硝酸铁溶液和 0.03 mol/L 的硝酸锰溶液各 25 mL,搅拌 30 min 后逐滴加入 0.06 mol/L 的氢氧化钠溶液至过量,于 60℃ 下继续搅拌 5 h 后关闭搅拌,静置 36 h,过滤,去离子水漂洗固体至滤液为中性,移入 40℃ 干燥箱中烘干,得到棕黄色固体粉末。

1.2.3 硅藻土- $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$ 复合材料的制备

将上述棕黄色固体粉末置于高温马弗炉中 N_2 气氛下 450℃ 焙烧 3 h,冷却至室温后移入干燥器中,所得材料即为硅藻土- $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$ 复合材料。

1.3 光催化性能测试

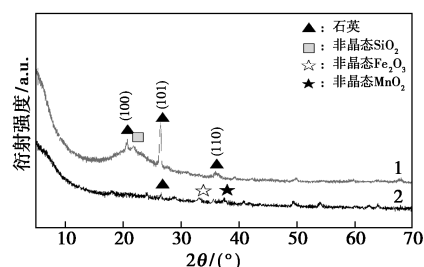
称取一定量的硅藻土- $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$ 催化剂,加入 100 mL 一定浓度的罗丹明 B 溶液,缓慢搅拌,同

时调节至实验设定的 pH,于黑暗条件下搅拌 15 min 至反应平衡;向混合均匀的溶液中加入实验用量 H_2O_2 溶液的同时立刻打开钨丝灯光照,此时作为反应的起点,在光照 10、20、40、60、80 min 时分别取样离心分离,取上清液用分光光度计测定最大吸收波长的吸光值。

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析

硅藻精土样品和硅藻土负载 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$ 样品的 XRD 图谱如图 1 所示。由图 1 中谱线 1 可以看出,衍射角 2θ 为 21.36° 处呈现 1 个非晶态 SiO_2 的衍射宽峰, 2θ 为 26.65° 处呈现石英晶体(101)晶面的衍射峰,未见杂质矿物衍射峰,由此验证硅藻精土样品纯净度高。而由图 1 中谱线 2 可以看出, 2θ 为 32.77° 和 37.53° 处新出现 2 个宽峰,但衍射强度很弱,衍射峰严重宽化,说明 Fe_2O_3 和 MnO_2 晶化程度很小, Fe_2O_3 和 MnO_2 颗粒都是以非晶态的形式存在;同时非晶态 SiO_2 的衍射宽峰强度显著减弱,由此可以推断, Fe_2O_3 和 MnO_2 颗粒密集生长在硅藻壳体表面,硅藻土的晶体结构受到了挤压,导致晶格参数发生变化。



1—硅藻精土;2—硅藻土- $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$ 复合材料

图 1 硅藻精土和硅藻土- $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$ 复合材料 XRD 图

2.2 扫描电子显微镜分析

硅藻精土样品和硅藻土- $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$ 样品的 SEM 图及 EDX 能谱图如图 2 所示。由图 2(a) 可知,硅藻土经过提纯活化后,硅藻壳体的孔道结构清晰,孔径约为 400 nm,同时未见杂质堵塞孔道。由图 2(b) 可知,负载 Fe_2O_3 和 MnO_2 双活性位点后的硅藻土光滑洁净,硅藻壳体上附着一层致密金属纳米颗粒膜,纳米颗粒的粒径约为 50 nm,同时孔道结构依旧清晰未被堵塞。需要注意的是,金属纳米颗粒的生长形式可划分为 2 种:一种以轻微团聚的形式分布在孔径四周;另外一种以较分散的形式散布

在硅藻壳体上。由图 2(c) 中可以看出,主要元素为 Fe 和 O,质量分数分别为 53.85% 和 29.02%,满足 Fe_2O_3 的化学结构式。由图 2(d) 中可以看出,主要元素为 Mn 和 O,质量分数分别为 47.32% 和 22.70%,满足 MnO_2 的化学结构式,验证了在负载双活性位点的硅藻土中, Fe_2O_3 是以粒径为 50 nm 的微小颗粒形式生长在硅藻壳体表面, MnO_2 是以粒径为 300 nm 的球形颗粒的形式吸附在硅藻壳体表面。

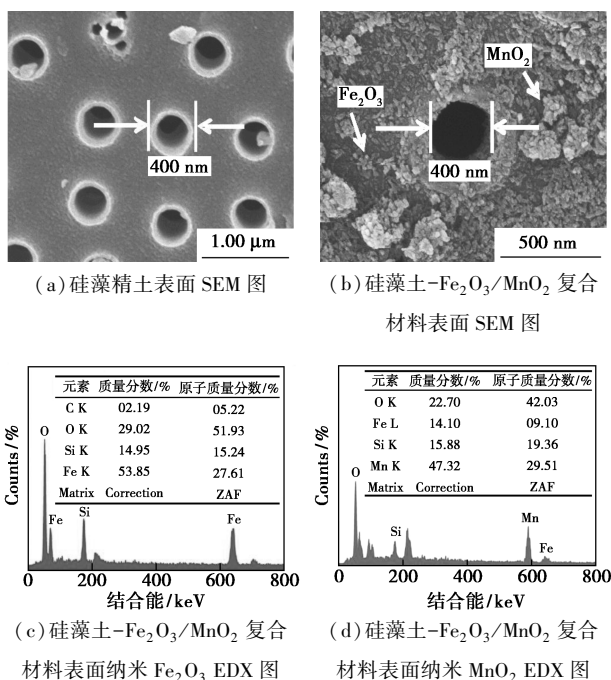
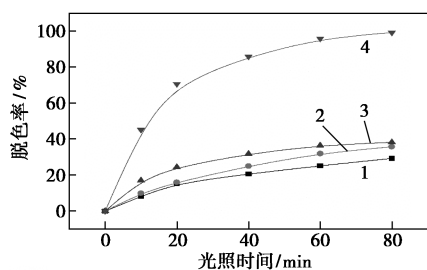


图 2 硅藻土精土和硅藻土- $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$ 复合材料的 SEM 和 EDX 图

2.3 不同反应体系下对罗丹明 B 降解率的影响

不同的反应体系对罗丹明 B 脱色率的影响如图 3 所示。反应体系中罗丹明 B 溶液初始质量浓度为 50.0 mg/L、 H_2O_2 浓度为 5.0 mmol/L、催化剂的质量浓度为 0.10 g/L。



1—硅藻精土/vis; 2—硅藻土- $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{dark}$;
3—硅藻土- $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2/\text{vis}$; 4—硅藻土- $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{vis}$

图 3 不同反应体系对罗丹明 B 脱色率影响

由图 3 可知,同样光照条件下,不加入 H_2O_2 溶液的硅藻土- $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$ 复合材料对罗丹明 B 的脱色率为 32.55%,略高于硅藻精土对罗丹明 B 的脱色率,说明具有多孔结构的硅藻精土对罗丹明 B 有一定的吸附作用,而硅藻精土负载双活性位点后,由于金属纳米颗粒膜增加了其比表面积,一定程度上强化了对罗丹明 B 的吸附效果,从而推动催化降解反应进行的速率;避光环境下加入硅藻土- $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$ 复合材料和 H_2O_2 ,罗丹明 B 的脱色效率为 30.29%,避光环境下硅藻土- $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$ 复合材料无法激发分解产生 $\cdot\text{OH}$,而给予一定光照后,罗丹明 B 的脱色率显著提高,为 99.14%。由此可推测,降解过程为 H_2O_2 首先被硅藻壳体表面的羟基引导团聚在催化剂表面形成膜或者簇,给予光照后加速产生 $\cdot\text{OH}$,硅藻壳体表面活性的羟基与负载的活性位点 Fe_2O_3 和 MnO_2 发生反应,协同作用降解了罗丹明 B。

2.4 硅藻土负载 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$ 复合材料降解动力学研究

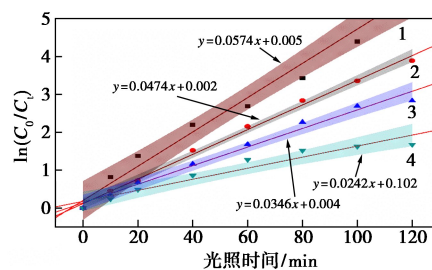
对罗丹明 B 降解过程进行动力学探讨,实验数据通过一阶模型拟合 (Langmuir-Hinshelwood 模型),其表达式为:

$$\ln(C_0/C_t) = k \times t$$

其中: C_0 为溶液中罗丹明 B 的初始浓度; C_t 为光照时间 t 时溶液中罗丹明 B 的瞬时浓度; k 为速率常数。

2.4.1 pH 对降解罗丹明 B 的动力学分析

溶液的 pH 对负载的 Fe_2O_3 和 MnO_2 颗粒催化活性有着不同程度的影响,直接或者间接影响非均相 Fenton 反应的催化速率。反应体系不同初始 pH 下,硅藻土- $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$ 复合材料对罗丹明 B 降解的动为学曲线如图 4 所示。由图 4 中可以看出,当体系 pH 为 3.0 时,速率常数 k 值最大,40 min 时罗丹明 B 去除率就达 90% 左右;当体系 pH 为 9 时,速



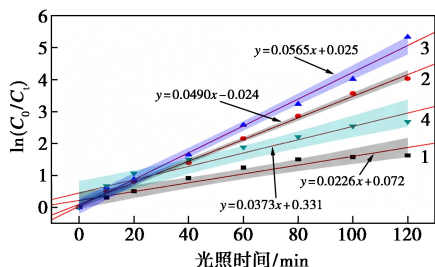
1—pH=3.0; 2—pH=5.0; 3—pH=7.0; 4—pH=9.0

图 4 pH 对降解罗丹明 B 动力学影响及拟合曲线

率常数 k 仅为 pH 为 3 的一半。上述变化趋势的原因是:随着 pH 的增大,一方面活性位点 Fe_2O_3 产生的 Fe 离子形式受到限制,催化产生自由基性能降低;另一方面 H_2O_2 在 pH 较高的环境内自分解速率加快,降低了体系中 H_2O_2 的浓度,间接影响了催化降解速率。因此 pH 越低对罗丹明 B 的降解越有利。

2.4.2 催化剂质量浓度对降解罗丹明 B 的动力学分析

催化剂质量浓度对降解罗丹明 B 动力学影响及拟合曲线如图 5 所示。由图 5 可以看出,随着催化剂质量浓度的增大,速率常数 k 呈先增大后减小的趋势,说明催化剂质量浓度过高或过低都会干预反应的正常进行。当催化剂质量浓度过低时, $[\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ 较小,活性位点无法迅速将产生的活性羟基同罗丹明 B 反应,导致降解速率的降低,直至催化剂质量浓度达到一个适宜值之后,催化效率达到峰值;相反当催化剂质量浓度过高时,催化剂质量浓度过大本会发生絮凝并相互掩蔽一部分活性位点,减小了反应比表面积,吸附的罗丹明 B 同 H_2O_2 溶液接触面积减小,从而影响了二者之前的传质速率,引起催化速率减慢。



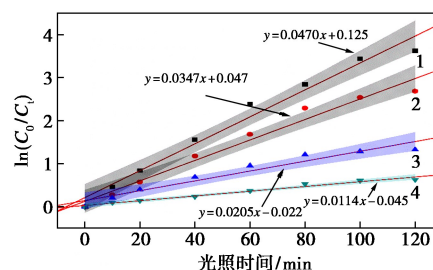
1—0.05 g/L; 2—0.10 g/L; 3—0.15 g/L; 4—0.20 g/L

图 5 催化剂质量浓度对降解罗丹明 B 动力学影响及拟合曲线

2.4.3 染料起始浓度对降解罗丹明 B 的动力学分析

染料初始浓度对降解罗丹明 B 动力学影响及拟合曲线如图 6 所示。由图 6 中可以看出,随着染料起始浓度的不断增加,反应速率常数不断减小,说明染料浓度过高对催化剂活性有抑制作用。其原因是催化剂对罗丹明 B 的催化降解能力有一定的限值,即当投入的硅藻土- $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$ 复合材料浓度一定时,表面上来看催化剂的活性位点有限,无法将过量的染料进行催化氧化,本质上是 $[\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ 一定时,有机染料浓度过高对 Fe、Mn 催化

H_2O_2 有较强的抑制作用,限制了催化剂的降解速率。

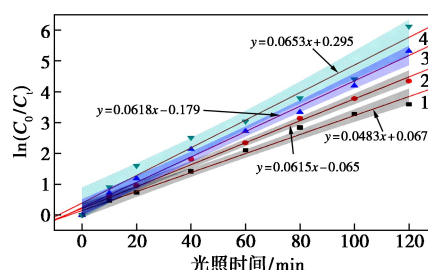


1—50.0 mol/L; 2—100.0 mol/L; 3—150.0 mol/L; 4—200.0 mol/L

图 6 染料初始浓度对降解罗丹明 B 动力学影响及拟合曲线

2.4.4 反应温度对降解罗丹明 B 的动力学分析

对于非均相 Fenton 复杂体系,升高温度不仅会加快催化降解的反应速率,也会增加副反应速率,同时也会影响 H_2O_2 自分解速率,所以温度对处理染料废水影响复杂。反应温度对降解罗丹明 B 动力学影响及拟合曲线如图 7 所示。从图 7 中可以看出,催化剂活性随着温度的升高而增大,说明在适当的温度范围内,温度越高,活性位点同自由基之间的反应速率加快,进而加快了降解的速率,使得催化降解反应占据主导地位,掩蔽了副反应带来的负面效果,使得降解速率加快。



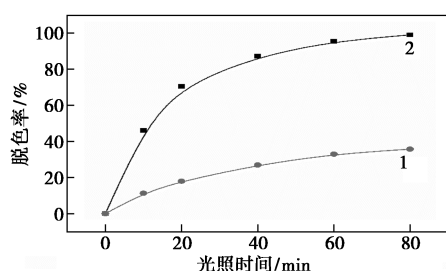
1—25°C; 2—35°C; 3—45°C; 4—55°C

图 7 反应温度对降解罗丹明 B 动力学影响及拟合曲线

2.5 反应机理分析

非均相 Fenton 催化反应体系中,通过投加自由基捕获剂可以验证催化反应产生的自由基种类和其在分解目标物中发挥的作用。自由基淬灭实验中,向最佳反应体系投加 2 mmol/L 的正丁醇,探究自由基捕获剂干扰罗丹明 B 的脱色率情况,结果如图 8 所示。由图 8 可知,当投加正丁醇后,脱色率随时间变化较为缓慢,当反应结束后,罗丹明 B 的脱色率仅为 32.12%,罗丹明 B 脱色率的显著下降说明自由基的大量淬灭影响了催化剂降解的推动力,起决定性作用的物质是体系中产生的羟基自由基,同时

催化剂也是依赖于活性羟基来发挥作用进而氧化罗丹明 B。



1—正丁醇/硅藻土-Fe₂O₃/MnO₂/H₂O₂/vis;
2—硅藻土-Fe₂O₃/MnO₂/H₂O₂/vis

图 8 自由基捕获剂干扰罗丹明 B 的脱色率

基于上述反应动力学参数和自由基淬灭实验结果,推测反应体系中的 H₂O₂ 在给予光照后会优先与 MnO₂ 发生反应,将其中的 Mn⁴⁺ 还原为 Mn³⁺,发生电子转移的同时生产·OOH; Mn³⁺ 再继续被 H₂O₂ 重新氧化为 Mn⁴⁺,从而生成·OH。此外 H₂O₂ 还会与 Fe₂O₃ 中的 Fe³⁺ 发生电子交换, Fe³⁺ 会被还原为 Fe²⁺,同时,新生的 Fe²⁺ 会被 H₂O₂ 重新氧化为 Fe³⁺,完成一个价态循环,协同效应机理如图 9 所示。

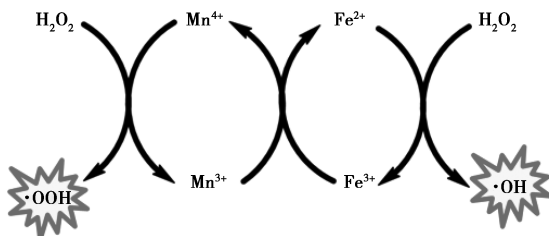


图 9 硅藻土 Fe₂O₃/MnO₂ 复合材料
催化生成自由基机理示意图

3 结论

(1) XRD 及 SEM 分析结果表明,双活性位点 Fe₂O₃ 与 MnO₂ 均以非晶态的形式负载到硅藻土表面,其中活性位点 Fe₂O₃ 以粒径约为 50 nm 致密细小颗粒形式均匀生长于硅藻土表面, MnO₂ 以粒径约 300 nm 的球形颗粒零星附着于硅藻土表面,双活性位点除了对硅藻土晶格有所挤压之外,并未对硅藻土孔道有所堵塞,最终硅藻土基多孔道结构保留完好。

(2) 通过 Langmuir-Hinshelwood 模型拟合了硅藻土-Fe₂O₃/MnO₂ 在降解罗丹明 B 过程中体系 pH、催化剂质量浓度、染料初始浓度、降解温度的动力学相关参数。这些因素通过影响活性位点或

H₂O₂ 的方式直接或间接地改变了降解速率。

(3) 降解过程中,负载于硅藻土表面的双活性位点 Fe₂O₃ 与 MnO₂ 通过 Fe/Mn 离子内部的一个价态循环,催化 H₂O₂ 反应生成高活性·OH 和·OOH 来降解罗丹明 B,同时以正丁醇为羟基捕获剂,证明了·OH 才是降解催化罗丹明 B 的关键物质。

参考文献

- [1] 董艳玲,赵文胜,李雄建.纳米片状 B 与 M 相 VO₂ 催化二氯甲苯氨氧化反应研究[J].现代化工,2019,39(8):191-196.
- [2] 程爱华,张佳宝.高级还原技术处理偶氮染料废水的研究[J].现代化工,2019,39(4):112-115.
- [3] 杨文彪,丁耀彬,唐和清.微米级 CuFe/CuFeO₂ 的制备及其类 Fenton 催化性能[J].武汉工程大学学报,2017,39(2):147-152.
- [4] Yao H, Peng J, Yu Q, *et al.* Preparation and phosphorous removal performance of FeOOH coated diatomite [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2011, 43(5):24-27.
- [5] Macarena Munoz, Zahara M De Pedro, Jose A Casas, *et al.* Rodriguez. Preparation of magnetite-based catalysts and their application in heterogeneous Fenton oxidation-A review [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 176:249-265.
- [6] Du Y, Zheng G, Wang J, *et al.* MnO₂ nanowires in situ grown on diatomite: Highly efficient adsorbents for the removal of Cr(VI) and As(V) [J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2014, 200:27-34.
- [7] Liang H, Zhou S, Chen Y, *et al.* Diatomite coated with Fe₂O₃, as an efficient heterogeneous catalyst for degradation of organic pollutant [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2015, 49:105-112.
- [8] Yuan W, Peng Y, Dong L, *et al.* In situ, hydrothermal synthesis of a novel hierarchically porous TS-1/modified-diatomite composite for methylene blue (MB) removal by the synergistic effect of adsorption and photocatalysis [J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2015, 462:191-199.
- [9] Zhang Y X, Huang M, Li F, *et al.* One-pot synthesis of hierarchical MnO₂-modified diatomites for electrochemical capacitor electrodes [J]. Journal of Power Sources, 2014, 246:449-456.
- [10] 梁欢,张华丽,杨成,等.硅藻土负载纳米 Fe₂O₃ 复合材料的催化性能研究[J].非金属矿,2017,40(6):98-100.
- [11] Guo S, Zhang G, Yu J C. Enhanced photo-Fenton degradation of rhodamine B using graphene oxide-amorphous FePO₄ as effective and stable heterogeneous catalyst [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2015, 448:460-466.
- [12] Tang W, Qiu K, Zhang P, *et al.* Synthesis and photocatalytic activity of ytterbium-doped titania/diatomite composite photocatalysts [J]. Applied Surface Science, 2015, 362:545-550.
- [13] Wang B, Godoi F C D, Sun Z, *et al.* Synthesis, characterization and activity of an immobilized photocatalyst: Natural porous diatomite supported titaniananoparticles [J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2015, 438(438):204-211.
- [14] 袁鹏.纳米结构矿物的特殊结构和表-界面反应性[J].地球科学,2018,43(5):1384-1407. ■