

Fe/BiVO₄ 光芬顿催化剂的制备及性能研究

纪东辉, 梁言, 李克艳*, 郭新闻

(大连理工大学化工学院, 辽宁大连 116024)

摘要:以硝酸铋、偏钒酸铵和硝酸铁为原料,通过水热法制备了不同铁摩尔分数的 Fe/BiVO₄ 光芬顿催化剂,以可见光条件下降解亚甲基蓝为模型反应考察其光芬顿反应性能。通过 XRD、SEM 分析了不同 Fe 摩尔分数以及水热反应 pH 对催化剂暴露晶面和形貌的影响。结果表明,当 Fe 与 Bi 的摩尔比为 0.5%、水热反应 pH 为 7 时,制备的 Fe/BiVO₄-0.5-7 催化剂在可见光下对亚甲基蓝 60 min 的最高移除效率约为 80%,是纯 BiVO₄ 的 2 倍。

关键词: Fe/BiVO₄; 降解有机物; 光芬顿反应; 可见光; 半导体。

中图分类号: TQ204.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)06-0155-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.06.032

Preparation of Fe/BiVO₄ photo-Fenton catalyst and study on its performance

Ji Dong-hui, LIANG Yan, LI Ke-yan*, GUO Xin-wen

(School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: A series of Fe/BiVO₄ photo-Fenton catalysts with different Fe contents are prepared through hydrothermal method by using bismuth nitrate, ammonium metavanadate and iron nitrate as raw materials. Their photo-Fenton reaction performance is evaluated through degrading methylene blue under visible light as a model reaction. The effects of Fe content of the catalysts and pH of the reaction solution on the exposed facet and morphology of the catalysts are investigated by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). It is indicated that the prepared catalyst Fe/BiVO₄-0.5-7 exhibits the best degradation performance to methylene blue under visible light when the molar ratio of Fe to Bi is 0.5% and pH of the reaction solution is 7. 80%. Over Fe/BiVO₄-0.5-7, the removal rate of methylene blue can reach 80% within 60 min, which is 2 times that over pure BiVO₄.

Key words: Fe/BiVO₄; degradation of organic; photo-Fenton reaction; visible light; semiconductor

高级氧化技术(Advanced oxidation processes, AOPs)是指在光、声、电、磁、催化剂等不同的条件下产生大量氧化性极强的自由基,从而将有机物降解的过程^[1-2]。活性自由基可以将有毒的大分子有机物降解为低毒或无毒的小分子物质,进而有效解决化学需氧量高、氨氮含量不达标等问题。根据产生自由基的方式、种类和反应条件的不同,可将高级氧化技术分为光催化氧化、湿式氧化、声化学氧化、臭氧氧化、电化学氧化、芬顿氧化等。芬顿氧化法具有反应条件温和、设备要求较低、操作简单^[3]、成本低廉、氧化速率快^[4]、对氧化对象无选择性等优点,因此在污水处理方面具有广泛的应用。其中,促进 Fe³⁺/Fe²⁺的转化是提高芬顿反应性能的有效方法^[6-10]。然而均相芬顿法在处理污水的工业应用中常常存在只能在酸性条件下进行、反应后产生大量铁污泥^[11]、H₂O₂ 利用率不高^[7]等问题。近年来,以

铁化合物为催化剂的异相芬顿反应成为废水处理领域的研究热点。异相芬顿法克服了均相芬顿反应存在的一些问题,如可以在中性条件下反应、催化剂易回收利用等,但是催化剂仍然存在活性低、铁离子易流失等问题。

将铁基芬顿催化剂和半导体光催化剂结合设计耦合型异相芬顿催化剂,则可同时利用芬顿反应和光催化反应降解有机物,提高对污染物的降解效率。钒酸铋(BiVO₄)是一种优良的可见光响应的半导体光催化材料,其在自然界中主要以 3 种晶相存在:单斜白钨矿、四方白钨矿和四方锆石矿,其禁带宽度分别为 2.41、2.34 eV 和 2.90 eV^[12]。3 种晶相在一定条件下可以相互转换,并且单斜白钨矿比其他 2 种类型表现出更高的光催化活性^[13]。原因在于单斜 BiVO₄ 中正负电荷的中心不在同一点,从而产生了内电场,有利于光生电子、空穴对的分离,而其他

收稿日期:2020-07-10;修回日期:2021-04-18

作者简介:纪东辉(1994-),男,硕士研究生,研究方向为芬顿催化剂的制备与性能研究,18342236575@163.com;李克艳(1979-),女,博士,副教授,研究方向为芬顿催化和光催化材料,通讯联系人,keyanli@dlut.edu.cn。

2 种晶相的结构是对称的^[14]。Du 等^[15]将纳米零价铁沉积在单斜相的 BiVO_4 十面体表面,将助催化剂 MnO_x 锚定在 (110) 晶面形成了光催化-芬顿耦合体系。光生电子和空穴分别传输到 Fe 和 MnO_x ,促进了电荷的分离,催化剂表现出优异的光芬顿反应性能。Gao 等^[16]合成了 $\text{FeOOH}/\text{BiVO}_4$ 复合物光芬顿催化剂,在可见光照射下可以有效降解抗生素和酚类污染物。

笔者利用水热法将不同摩尔分数的 Fe 离子掺杂入 BiVO_4 ,得到了 Fe/BiVO_4 光芬顿催化剂,并以可见光条件下降解亚甲基蓝为模型反应评价了催化剂的光芬顿反应性能。系统研究了不同铁摩尔分数和水热反应 pH 对催化剂形貌和光芬顿性能的影响,并探讨了 Fe/BiVO_4 的光芬顿反应机理。

1 实验部分

1.1 实验试剂

硝酸铋,分析纯;硝酸铁,分析纯;偏钒酸铵,分析纯;氢氧化钠,分析纯;硫酸钠,分析纯;过氧化氢,质量分数为 30%;亚甲基蓝(MB),分析纯;无水乙醇,分析纯。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 不同形貌 BiVO_4 的制备

将 5 mmol $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于 20 mL 硝酸(2 mol/L)形成溶液 A,5 mmol NH_4VO_3 溶于 10 mL NaOH (2 mol/L)形成溶液 B,将溶液 B 通过恒压滴液漏斗滴入溶液 A 中形成黄色沉淀,并且用 NaOH (1 mol/L)将溶液分别调节至 pH 分别为 5、6、7、8,搅拌 30 min 后转移至 100 mL 带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,在 180℃ 下静置晶化 12 h。将晶化后得到的悬浊液离心分离,去离子水洗涤至接近中性,烘干得到 BiVO_4 催化剂,分别命名为 BiVO_4 -5、 BiVO_4 -6、 BiVO_4 -7、 BiVO_4 -8。

1.2.2 不同 Fe 摩尔分数 Fe/BiVO_4 的制备

将 5 mmol $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于 20 mL 硝酸(2 mol/L),加入定量的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 形成溶液 A,保证 Fe 与 Bi 的摩尔比分别为 0.1%、0.2%、0.5%、1%。将 5 mmol NH_4VO_3 溶于 10 mL NaOH (2 mol/L)形成溶液 B,将溶液 B 通过恒压滴液漏斗滴入溶液 A 中形成黄色沉淀,并且用 NaOH (1 mol/L)将溶液调节至 pH=7,搅拌 30 min 后转移至 100 mL 带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,在 180℃ 下静置晶化 12 h。将晶化后得到的悬浊液

离心分离,去离子水洗涤至接近中性,烘干得到 Fe/BiVO_4 催化剂,分别命名为 Fe/BiVO_4 -0.1-7、 Fe/BiVO_4 -0.2-7、 Fe/BiVO_4 -0.5-7、 Fe/BiVO_4 -1-7。

1.2.3 不同形貌 Fe/BiVO_4 的制备

将 5 mmol $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于 20 mL 硝酸(2 mol/L),加入 0.025 mmol $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 形成溶液 A,Fe 与 Bi 的摩尔比为 0.5%。5 mmol NH_4VO_3 溶于 10 mL NaOH (2 mol/L)形成溶液 B,将溶液 B 通过恒压滴液漏斗滴入溶液 A 中形成黄色沉淀,并且用 NaOH (1 mol/L)将溶液分别调节至 pH 分别为 5、6、7、8,搅拌 30 min 后转移至 100 mL 带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,在 180℃ 下静置晶化 12 h。将晶化后得到的悬浊液离心分离,去离子水洗涤至接近中性,烘干得到 Fe/BiVO_4 催化剂,分别命名为 Fe/BiVO_4 -0.5-5、 Fe/BiVO_4 -0.5-6、 Fe/BiVO_4 -0.5-7、 Fe/BiVO_4 -0.5-8。

1.3 表征测试

1.3.1 晶体结构表征

利用日本 Rigaku Smartlab 型粉末 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)分析确定催化剂的晶体结构,Cu-K α ($\lambda = 1.54184$)射线进行连续扫描,扫描范围 2θ 为 5~80°,扫描速度为 8°/min,扫描步长为 0.02°,接收狭缝为 0.3 mm,管电压为 45 kV,管电流为 200 mA。

1.3.2 形貌表征

利用 NOVA NanoSEM 450 型场发射扫描电子显微镜表征样品的形貌和尺寸。将固体粉末分散在乙醇中超声处理,然后用毛细管将悬浊液滴到导电硅片上,使乙醇蒸发,拍摄 SEM 照片。

1.4 催化剂芬顿反应性能评价

通过降解亚甲基蓝评价催化剂的芬顿反应活性。在光芬顿反应实验中,首先将 50 mL 50 mg/L 亚甲基蓝溶液置于石英反应器中,在溶液中加入 25 mg 催化剂,然后将混合物超声处理 20 min、磁性搅拌 10 min,确保催化剂与亚甲基蓝之间达到吸附解吸平衡。用移液枪加入 0.2 mL 质量分数为 30% H_2O_2 ,并同时打开可见光源即开始反应。通过使用循环水将反应温度保持在 308 K。可见光源由 300 W Xe 灯(PLS-SXE,300CUV 型,北京泊菲莱科技有限公司)提供,利用 UV-CUT 滤光片将波长 <420 nm 的光过滤。反应在磁性搅拌下进行,每隔 10 min 取 1 mL 悬浮液,并用滤膜过滤催化剂以获得上清液。通过紫外-可见分光光度计(日本 JASCO

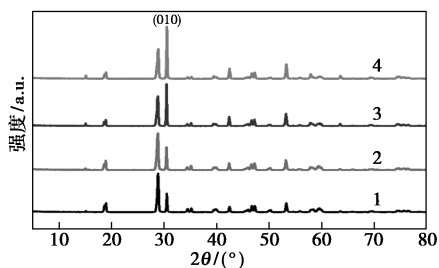
V570型)测量665 nm波长处的吸光度,根据吸光度(A/A_0)得到MB的浓度(C/C_0),从而计算催化剂对MB的移除效率,其中 C_0 和 A_0 分别是MB的初始浓度和吸光度, C 和 A 分别是某时刻MB的浓度和吸光度。对于暗芬顿反应,除了没有可见光照射,所有步骤与光芬顿反应相同。

2 结果与讨论

2.1 不同条件下催化剂晶相的制备

2.1.1 不同pH条件下BiVO₄晶相的制备

不同pH条件下得到BiVO₄粉体的XRD谱图如图1所示。单斜白钨矿相和四方锆石相BiVO₄衍射峰不同,单斜相BiVO₄在衍射角 2θ 为15.1、18.9、28.8、30.5、34.7°处有特征衍射峰,而四方相BiVO₄在24.4、32.7、48.4°出现特征衍射峰。由图1中可以看出,在pH为5、6、7、8时制备的BiVO₄粉体在衍射角 2θ 为15.1、18.9、28.8、30.5、34.7°出现特征衍射峰,表明样品是由单斜相BiVO₄组成。并且当pH逐渐升高时,30.5°处的特征峰逐渐增强,表明该单斜白钨矿晶型BiVO₄的(010)晶面暴露程度逐渐增加^[17]。综上所述,调节水热反应溶液的pH可以制备暴露高活性晶面的单斜白钨矿晶型的BiVO₄。



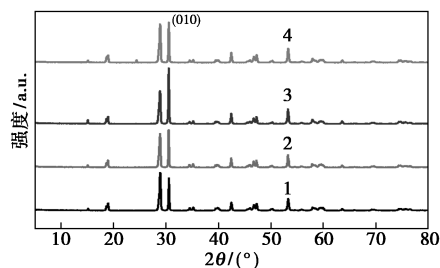
1—BiVO₄-5;2—BiVO₄-6;3—BiVO₄-7;4—BiVO₄-8

图1 不同pH条件下BiVO₄的XRD谱图

2.1.2 不同铁摩尔分数Fe/BiVO₄的晶相

不同Fe摩尔分数Fe/BiVO₄粉体的XRD谱图如图2所示。由图2中可以看出,Fe与Bi的摩尔比分别为0.1%、0.2%、0.5%、1.0%的4个谱图均在衍射角 2θ 为15.1、18.9、28.8、30.5、34.7°出现单斜相的特征衍射峰,表明该粉体为单斜白钨矿BiVO₄。并且当将Fe摩尔分数逐渐升高时,30.5°处的衍射峰逐渐增强后又减弱,表明该单斜白钨矿晶型BiVO₄在Fe与Bi的摩尔比为0.5%时高活性(010)晶面暴露程度最大。所有衍射谱图中均没有观察到铁物种的衍射峰,这是由于在铁摩尔分数较低时,Fe

离子以掺杂的形式进入BiVO₄晶格。综上所述,催化剂中Fe摩尔分数不同会得到不同(010)晶面暴露程度的Fe/BiVO₄。

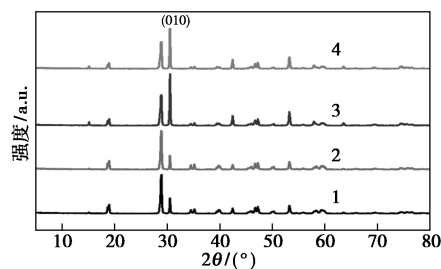


1—Fe-BiVO₄-0.1-7;2—Fe-BiVO₄-0.2-7;
3—Fe-BiVO₄-0.5-7;4—Fe-BiVO₄-1.0-7

图2 不同铁摩尔分数Fe/BiVO₄的XRD谱图

2.1.3 不同pH下制备Fe/BiVO₄的晶相

保持Fe与Bi的摩尔比为0.5%,不同pH(5、7、8)条件下得到Fe/BiVO₄粉体的XRD谱图如图3所示。其中代表高活性{010}晶面的30.5°的衍射峰,在反应溶液的pH为7时达到最强,说明在此条件下生成的单斜相BiVO₄粉体高活性(010)晶面暴露程度最高。所有衍射谱图中均没有观察到铁物种的衍射峰,这是由于在铁摩尔分数较低的情况下,Fe离子以掺杂的形式进入BiVO₄的晶格。综上所述,保持催化剂中Fe摩尔分数相同,调节反应溶液的pH会得到不同晶面暴露程度的Fe/BiVO₄。



1—Fe-BiVO₄-0.5-5;2—Fe-BiVO₄-0.5-7;
3—Fe-BiVO₄-0.5-7;4—Fe-BiVO₄-0.5-8

图3 不同pH条件下Fe/BiVO₄的XRD谱图

2.2 不同条件下制备BiVO₄的形貌

2.2.1 不同pH下得到BiVO₄的形貌

不同pH(5、6、7、8)条件下得到BiVO₄的SEM图如图4所示。从图4中可以看出,随着pH的增加,颗粒尺寸逐渐变大。当pH为5时,颗粒为边长1 μm的条形及小颗粒团聚体;当pH为6时,条形的宽度增加,仍有严重的团聚现象;当pH=7时,晶粒为边长1~2 μm、厚度约0.2 μm的片状形貌,晶粒尺寸较均匀,分散性较好;当pH=8时,晶粒为边长

约为 2~4 μm、厚度约为 0.5 μm 的块状形貌,尺寸不均匀且有团聚现象。综上所述,当反应溶液的 pH 逐渐升高时, BiVO₄ 的晶粒逐渐变大并产生均匀分散的片状形貌,当 pH 过高时又团聚并产生块状形貌。

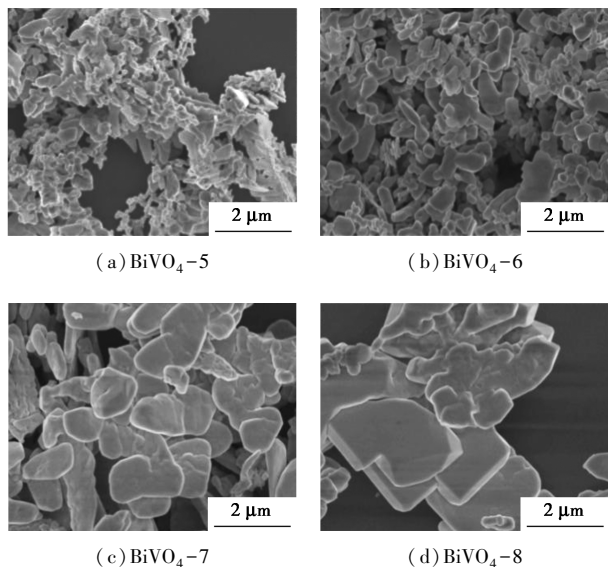


图 4 不同水热反应 pH 下得到 BiVO₄ 的 SEM 图

2.2.2 不同铁摩尔分数 Fe/BiVO₄ 的形貌

pH 为 7 条件下得到的不同铁摩尔分数 Fe/BiVO₄ 的 SEM 图如图 5 所示。由图 5 中可以看出,当 Fe/Bi 摩尔分数分别为 0.1%、0.2% 时,晶粒大部分为边长为 3~5 μm、厚度为 0.5 μm 形状不规则的大块状。当 Fe 与 Bi 的摩尔比为 0.5% 和 1.0% 时,晶粒尺寸变小,边长约为 0.5~1.0 μm,存在团聚现

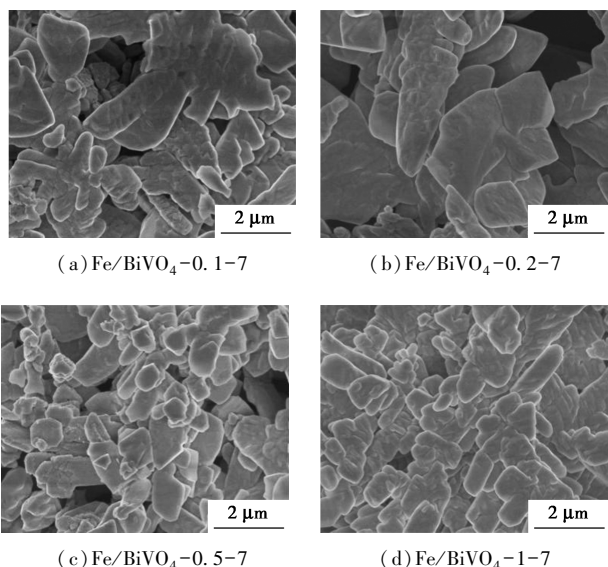


图 5 不同铁含量 Fe/BiVO₄ 的 SEM 图

象,其中 Fe/BiVO₄-0.5-7 分散性稍好, Fe/BiVO₄-1.0-7 则团聚较为严重。综上所述,铁摩尔分数可以很大程度上影响催化剂的晶粒尺寸和聚集状态,铁的加入抑制晶粒长大,随着铁摩尔分数的增加,颗粒尺寸逐渐减小。

2.2.3 不同 pH 下得到 Fe/BiVO₄ 的形貌

不同 pH(5、6、7、8) 条件下得到 Fe/BiVO₄ 粉体的 SEM 图如图 6 所示,其中 Fe 与 Bi 的摩尔比为 0.5%。由图 6 中可以看出,当 pH 为 5、6 时,形貌为严重团聚的小颗粒,颗粒尺寸不均匀,大多小于 1 μm;当 pH 为 7 时,晶粒尺寸约为 0.5~1.0 μm,厚度为 0.1 μm,呈现明显的片状结构;当 pH 为 8 时,晶粒形状为边长为 5~10 μm、厚度为 0.5 μm 的大块状结构。综上所述,随着反应溶液 pH 的增加, Fe/BiVO₄ 的颗粒尺寸逐渐增大, Fe/BiVO₄-0.5-7 呈现片状结构。

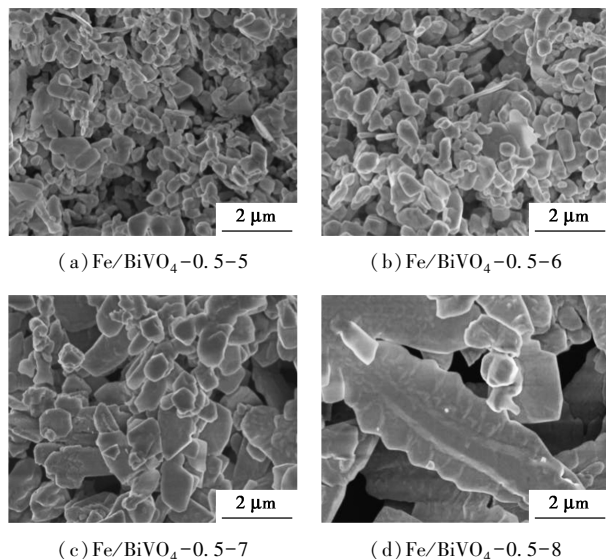


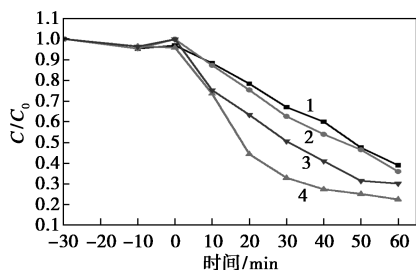
图 6 不同 pH 下得到 Fe/BiVO₄ 的 SEM 图

2.3 催化剂光芬顿性能与机理分析

2.3.1 光芬顿催化活性分析

以可见光条件下降解亚甲基蓝为模型反应评价催化剂的光芬顿反应性能。不同铁摩尔分数的 Fe/BiVO₄ 的光芬顿反应性能如图 7 所示。从图 7 中可以看出,当铁摩尔分数较低时,催化剂的活性较差, Fe/BiVO₄-0.1-7 和 Fe/BiVO₄-0.2-7 对亚甲基蓝的移除率仅 61% 和 64%。铁摩尔分数为 0.5% 时,催化剂的性能最佳,60 min 对亚甲基蓝的移除率约为 80%。继续增加铁的摩尔分数,反应性能降低, Fe/BiVO₄-1.0-7 在 60 min 内对亚甲基蓝的移除率约 70%。 Fe/BiVO₄-0.5-7 具有最优的光芬顿反应

性能的原因是其(010)晶面暴露程度最大,所以对可见光响应能力高于其他样品^[18],而且其晶粒尺寸较小且分散性较好,有利于MB与催化剂的活性位点接触。

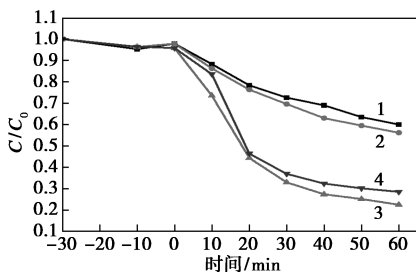


1—Fe-BiVO₄-0.1-7; 2—Fe-BiVO₄-0.2-7;
3—Fe-BiVO₄-0.5-7; 4—Fe-BiVO₄-1.0-7

图7 不同铁摩尔分数的Fe/BiVO₄的光芬顿反应性能

注:MB质量浓度为50 mg/L,催化剂质量浓度为0.5 g/L, H₂O₂用量为200 μL,可见光,反应温度为308 K。

不同pH条件下得到的Fe/BiVO₄的光芬顿反应性能如图8所示。从图8中可以看出,pH为5、6时得到的催化剂光芬顿反应性能较差,60 min对亚甲基蓝的移除率仅有40%和44%,这与XRD结果中低的{010}晶面暴露程度以及电镜图中严重的团聚现象相吻合。当pH为7时,催化剂的光芬顿反应性能最佳,继续升高反应溶液的pH为8,得到催化剂的光芬顿反应性能反而下降,这主要是由其较大的晶粒尺寸以及较低的{010}晶面暴露程度决定的。



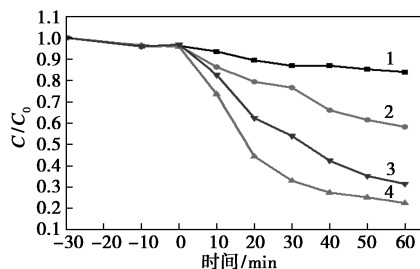
1—Fe-BiVO₄-0.5-5; 2—Fe-BiVO₄-0.5-6;
3—Fe-BiVO₄-0.5-7; 4—Fe-BiVO₄-0.5-8

图8 不同pH条件下得到Fe/BiVO₄的光芬顿反应性能

注:MB质量浓度为50 mg/L,催化剂质量浓度为0.5 g/L, H₂O₂用量为200 μL,可见光,反应温度为308 K。

不同条件下BiVO₄和Fe/BiVO₄移除亚甲基蓝的性能如图9所示。H₂O₂+Fe/BiVO₄-0.5-7、vis+BiVO₄-7、vis+Fe/BiVO₄-0.5-7、vis+H₂O₂+Fe/

BiVO₄-0.5-7在60 min内对亚甲基蓝的移除效率分别为16%、42%、69%、78%。vis+BiVO₄-7对亚甲基蓝有一定的降解效率是由于在可见光下BiVO₄的光催化作用。对比vis+Fe/BiVO₄-0.5-7和vis+BiVO₄-7,Fe/BiVO₄-0.5-7比BiVO₄-7的降解效率高27%,表明Fe³⁺掺入BiVO₄晶格后可作为电子受体接受光生电子,自身被还原为Fe²⁺,从而促进载流子的分离,提高催化剂的光催化活性。加入双氧水后,Fe/BiVO₄-0.5-7对亚甲基蓝的移除率提高了9%,这是由于除了发生光催化反应外,还发生了Fe与H₂O₂的芬顿反应。H₂O₂+Fe/BiVO₄-0.5-7对MB的移除率仅16%,主要原因是Fe的摩尔分数较低,导致暗芬顿体系产生的·OH量较少。对比Fe/BiVO₄的暗芬顿反应和光芬顿反应性能可知,可见光在铁掺杂半导体催化剂移除亚甲基蓝的过程中发挥了很重要的作用,光芬顿反应性能是光催化和芬顿反应的综合效果。



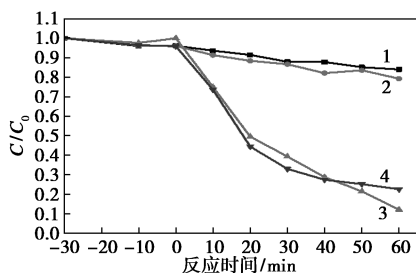
1—H₂O₂+Fe/BiVO₄-0.5-7; 2—vis+BiVO₄-7;
3—vis+Fe/BiVO₄-0.5-7; 4—vis+H₂O₂+Fe/BiVO₄-0.5-7

图9 不同条件下BiVO₄-7和Fe/BiVO₄-0.5-7催化剂性能测试

注:MB质量浓度为50 mg/L,催化剂质量浓度为0.5 g/L, H₂O₂用量为200 μL,反应温度为308 K。

2.3.2 光芬顿催化机理

为了确定光芬顿反应中发挥作用的自由基种类及其贡献,考察了不同自由基捕获剂对Fe/BiVO₄-0.5-7可见光条件下降解亚甲基蓝性能的影响,如图10所示。从图10中可以看出,当在反应体系中加入1 mmol/L的异丙醇(羟基自由基·OH捕获剂)或者1 mmol/L的对苯醌(超氧自由基·O₂捕获剂)后,MB的降解率均显著下降,而在反应体系中加入乙二胺四乙酸二钠(EDTA,空穴h⁺捕获剂)对MB的降解率几乎没有影响,说明在该光芬顿反应体系中·OH和·O₂在降解MB过程中发挥着重要的作用。



1—1 mmol 异丙醇;2—1 mmol 对苯醌;
3—1 mmol EDTA;4—无自由基清除剂

图 10 自由基清除剂对 Fe/BiVO₄-0.5-7 降解亚甲基蓝性能的影响

注:MB 质量浓度为 50 mg/L,催化剂质量浓度为 0.5 g/L, H₂O₂ 用量为 200 μL,可见光,反应温度为 308 K。

可见光下 Fe/BiVO₄ 光芬顿反应的机理如图 11 所示。在可见光照射条件下,BiVO₄ 半导体被激发使得电子从价带(VB)跃迁到导带(CB)。光生电子被催化剂表面 Fe³⁺ 捕获,发生 Fe³⁺ + e⁻ → Fe²⁺ 反应。一方面,对于芬顿反应来说,可以促进反应活性中心 Fe²⁺ 的再生,与 H₂O₂ 反应产生 ·OH;另一方面,对于光催化反应来说,光生电子转移到 Fe³⁺ 将促进电子空穴的分离,提高光催化性能,光生电子与体系中的 O₂ 反应产生 ·O₂⁻。两者的协同效应使得体系中产生更多的强氧化性自由基,从而高效地氧化降解有机污染物。

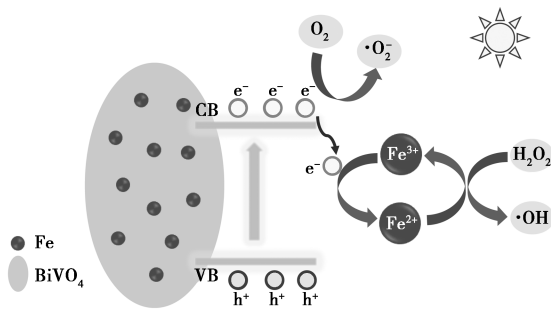


图 11 Fe/BiVO₄ 的光芬顿反应机理

3 结论

通过简便的水热法制备了 Fe/BiVO₄ 光芬顿催化剂,考察了不同 Fe 摩尔分数以及反应溶液 pH 对催化剂结构和光芬顿反应性能的影响。当 Fe 与 Bi 的摩尔比为 0.5%、反应溶液的 pH 为 7 时,得到的催化剂 Fe/BiVO₄-0.5-7 在可见光下对 MB 表现出最佳的光芬顿反应性能,60 min 对 MB 的移除率约 80%,为纯 BiVO₄ 的 2 倍。其较高的光芬顿催化活性主要归因于:

(1) 催化剂晶粒尺寸较小、分散性较好,暴露较多高活性的 {010} 晶面。

(2) Fe 离子可以作为光生电子的俘获中心,促进载流子分离,提高光催化活性。

(3) 光生电子对铁离子的还原促进了 Fe²⁺ 的再生,提高 ·OH 的产率。

参考文献

[1] 马健伟,任淑鹏,李根华,等.高级氧化技术处理石化废水的研究进展[J].当代化工,2017,46(4):752-754.

[2] Duan X, Sun H, Wang S. Metal-free carbocatalysis in advanced oxidation reactions[J]. Accounts of Chemical Research, 2018, 51(3): 678-687.

[3] Shen Y, Zhou Y, Zhang Z, et al. Cobalt-copper oxalate nanofibers mediated Fenton degradation of Congo red in aqueous solutions[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2017, 52: 153-61.

[4] Wang J, Wang S. Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: A review[J]. Journal of Environmental Management, 2016, 182: 620-40.

[5] Bokare A D, Choi W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 275: 121-35.

[6] 柴凡凡,李克艳,郭新闻.非均相 Fenton 催化剂的组成结构与性能优化[J].应用化学,2016,33(2):133-143.

[7] Shi J, Ai Z, Zhang L. Fe@Fe₂O₃ core-shell nanowires enhanced Fenton oxidation by accelerating the Fe(III)/Fe(II) cycles[J]. Water Research, 2014, 59: 145-53.

[8] Ma Z, Ren L, Xing S, et al. Sodium dodecyl sulfate modified Fe-Co₂O₄ with enhanced fenton-like activity at neutral pH [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119(40): 23068-23074.

[9] Xing M, Xu W, Dong C, et al. Metal sulfides as excellent Co-catalysts for H₂O₂ decomposition in advanced oxidation processes [J]. Chem, 2018, 4(6): 1359-1372.

[10] Zubir N A, Yacou C, Motuzas J, et al. Structural and functional investigation of graphene oxide-Fe₃O₄ nanocomposites for the heterogeneous Fenton-like reaction [J]. Scientific Reports, 2014, 4(1): 1-8.

[11] Hsuen C L, Huang Y H, Wang C C, et al. Degradation of azo dyes using low iron concentration of Fenton and Fenton-like system [J]. Chemosphere, 2005, 58(10): 1409-14.

[12] Yu Q, Tang Z R, Xu Y J. Synthesis of BiVO₄ nanosheets-graphene composites toward improved visible light photoactivity [J]. Journal of Energy Chemistry, 2014, 23(5): 564-574.

[13] Saimi T, Hideki K, Akihiko K. Selective preparation of monoclinic and tetragonal BiVO₄ with scheelite structure and their photocatalytic properties [J]. Chemistry of Materials, 2001, 13: 4624-4628.

1、活化时间为 87 min、改性剂质量比为 9:1 的最佳制备工艺条件下,AC 得率、总酸含量的预测值分别为 43.54%、0.86 mmol/g;验证试验 AC 得率、总酸含量分别为 44.32%、0.87 mmol/g,与模型预测值误差分别为 1.79%、1.04%。

(2) 红外光谱分析表明,AC 含有羟基、酚、醚键等亲水基团;AC 对甲基紫的吸附容量可达 182 mg/g。活性炭表面亲水基团的增加促进了其表面与碱性染料分子的接触,染料分子易进入介孔炭孔道内部,提高材料的吸附能力。

(3) 活性炭对甲基紫有较好的吸附效果,活性炭投加量为 0.5~2.5 g/L、染料质量浓度为 10~150 mg/L 时,活性炭对甲基紫去除率均能达到 90%,最高达 97% 以上。

(4) 等温吸附研究表明,AC 对甲基紫的吸附为多分子层吸附,根据 Freundlich 模型拟合,AC 理论最大吸附容量为 102.79 mg/g, $1/n < 1$, 本实验制备的活性炭和甲基紫亲和力较大,吸附效果较好。

参考文献

- [1] 申朋飞,朱颖颖,李信宝,等.植物基活性炭的制备及吸附应用研究进展[J].化工进展,2019,38(8):3763-3773.
- [2] Peng Hongbo, Gao Peng, Chu Gang, et al. Enhanced adsorption of Cu(II) and Cd(II) by phosphoric acid-modified biochars[J]. Environmental Pollution, 2017, 229(2): 846-853.
- [3] 周琴,邱国华,沈健,等.减压条件下氯化锌活化油茶果壳活性炭的制备工艺[J].精细化工,2015,32(5):500-504.
- [4] 张宾朋,韩秀丽,方书起,等.响应面法优化脱硅稻壳活性炭对恩诺沙星的吸附[J].郑州大学学报(工学版),2018,39(6):64-68.
- [5] 程琼.玉米秸秆活性炭的改性及处理对苯二酚废水的研究[D].太原:中北大学,2016.
- [6] 柴红梅,任宜霞,祝磊,等.新型吸附剂的制备、表征及对罗丹明 B 的吸附研究[J].离子交换与吸附,2019,35(3):251-259.
- [7] 李凤娟,安静,兰海鹏,等.农业废弃物棉秆活性炭的制备及其孔隙结构表征[J].塔里木大学学报,2016,28(4):95-98.
- [8] 郑梦桃,羊依金,谭显东,等.棉花秸秆制备活性炭及其吸附性能的研究[J].青岛科技大学学报(自然科学版),2016,37(1):18-22.
- [9] Li K Q, Zheng Z, Li Y. Characterization and lead adsorption properties of activated carbons prepared from cotton stalk by one-step H₃PO₄ activation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 181(1): 440-447.
- [10] 马培勇,武晋州,张贤文,等.聚丙烯塑料-锯末干混合制备高介孔率柱状活性炭[J].环境科学学报,2018,38(2):484-491.
- [11] 孔德国,陈明鸽,周岭,等.氯化锌活化法制备棉秆基活性炭及结构表征[J].洛阳师范学院学报,2017,36(8):14-17.
- [12] Kruk M, Jaroniec M. Gas adsorption characterization of ordered organic-inorganic nanocomposite materials[J]. Chemistry of Materials, 2001, 13(2): 3169-3183.
- [13] 牛志睿,刘羽,李大海,等.响应面法优化制备污泥基活性炭[J].环境科学学报,2014,34(12):3022-3029.
- [14] Choi Y S, Kim J J, Kim M J, et al. Optimization of bioleaching conditions for metal removal from CCA-treated wood by using an unknown Polyporales sp. KUC8959[J]. Journal of Environmental Management, 2013, 121: 6-12.
- [15] 项国梁,喻泽斌,陈颖,等.响应面法优化甘蔗渣-污泥复合活性炭的制备工艺[J].环境工程学报,2014,8(12):5475-5482.
- [16] 郜礼阳,邓金环,唐国强,等.不同温度桉树叶生物炭对 Cd²⁺ 的吸附特性及机制[J].中国环境科学,2018,38(3):1001-1009.
- [17] Das D D, Schnitzer M I, Monreal C M, et al. Chemical composition of acid-base fractions separated from biooil derived by fast pyrolysis of chicken manure[J]. Bioresource Technology, 2009, 100(24): 6524-6532.
- [18] Feng Y F, Zhou H, Liu G H, et al. Methylene blue adsorption onto swede rape straw (Brassica napus L.) modified by tartaric acid: Equilibrium, kinetic and adsorption mechanisms[J]. Bioresource Technology, 2012, 125: 138-144.
- [19] 李本盛,吴彩斌,倪帅男,等.柚皮残渣制备活性炭对 Cu²⁺ 吸附性能[J].有色金属科学与工程,2018,9(6):38-44. ■
- [14] Aron W, Yan Y, Huda M N, et al. Band edge electronic structure of BiVO₄: Elucidating the role of the Bi s and V d orbitals[J]. Chemistry of Materials, 2009, 21: 547-551.
- [15] Du X, Zhao T, Xiu Z, et al. Nano-zero-valent iron and MnO_x selective deposition on BiVO₄ decahedron superstructures for promoted spatial charge separation and exceptional catalytic activity in visible-light-driven photocatalysis-Fenton coupling system[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 377: 330-340.
- [16] Gao X, Ma C, Liu Y, et al. Self-induced Fenton reaction constructed by Fe(III) grafted BiVO₄ nanosheets with improved photocatalytic performance and mechanism insight[J]. Applied Surface Science, 2019, 467-468: 673-683.
- [17] Wang D, Jiang H, Xu Z, et al. Crystal facet dependence of water oxidation on BiVO₄ sheets under visible light irradiation[J]. Chem Eur J, 2011, 17: 1275-1282.
- [18] Li R, Zhang F X, Wang D, et al. Spatial separation of photogenerated electrons and holes among {010} and {110} crystal facets of BiVO₄[J]. Nature Communications, 2013, 4: 1432-.
- [19] Wang Y, Tan G Q, Liu T, et al. Photocatalytic properties of the g-C₃N₄/ {010} facets BiVO₄ interface Z-Scheme photocatalysts induced by BiVO₄ surface heterojunction[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 234: 37-49.
- [20] Zhu J, Fan F T, Chen R T, et al. Direct imaging of highly anisotropic photogenerated charge separations on different facets of a single BiVO₄ photocatalyst[J]. Angew Chem Int Ed, 2015, 54: 9111-9114. ■

(上接第 160 页)