

炭吸附纳米铁酸铋粉体的制备及其光催化性能研究

黄 强, 郭贵宝*

(内蒙古科技大学化学与化工学院, 内蒙古 包头 014010)

摘要:采用炭吸附沉淀法制备铁酸铋(BiFeO_3)纳米粉体,通过 TG-DTA、XRD、UV-Vis、TEM 等仪器分析其结构和性能。在 1 000 W 镝灯的照射下,以降解甲基橙(MO)为探针反应考察其光催化性能。结果显示,活性炭在铁酸铋粉体制备过程中有效抑制了团聚和烧结现象。煅烧温度为 500℃ 下制备的铁酸铋粉体的晶化程度高、颗粒分布均匀、粒径小,在 120 min 内对甲基橙的降解率可达 91.2%。

关键词:铁酸铋;炭吸附法;共沉淀法;光催化性能;甲基橙

中图分类号:O644.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)S-0126-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.S.025

Preparation of activated carbon-supported nano-sized BiFeO_3 and study on its photocatalytic properties

HUANG Qiang, GUO Gui-bao*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, China)

Abstract: BiFeO_3 nano powders are prepared through carbon adsorption co-precipitation method, and their structure and properties are characterized by means of thermogravimetric analyzer, X-ray diffractometer, UV-Vis spectrophotometer and transmission electron microscope. The photocatalytic properties of BiFeO_3 nano powders are also evaluated with the degradation of methyl orange as the probe reaction under the irradiation of a 1,000 W dysprosium lamp. It is shown that activated carbon has effectively suppressed the agglomeration and sintering phenomena during the preparation of BiFeO_3 powder. BiFeO_3 powder calcined at 500℃ shows high crystallinity, uniform particle distribution and small particle size, over which the degradation rate of methyl orange can reach 91.2% within 120 min.

Key words: BiFeO_3 ; carbon adsorption; co-precipitation; photocatalytic properties; methyl orange

近年来,光催化技术逐步成为研究热点,在环境治理^[1]、有机合成^[2]、能源领域^[3]的应用越来越广泛,其核心在于催化剂的选择。目前, TiO_2 由于其价格低廉、性质稳定、无毒性,是研究最多的光催化剂,但其只能在紫外光下活化,而太阳光中的紫外光部分只占 4% 左右,对阳光的利用率太低^[4]。因此,寻求一种能在可见光下响应的半导体光催化材料或选择合适的制备方法提高光催化效率,成为光催化领域的研究热点。钙钛矿结构的 BiFeO_3 的禁带宽度较小(约 2.2 eV),具备铁电有序和反铁磁有序特性,可以响应紫外光和波长小于 560 nm 的可见光^[5],是一种潜在的新型半导体光催化材料。

溶胶-凝胶法^[6]、水热法^[7]、共沉淀法^[8]、微波辅助法^[9]等是 BiFeO_3 常见的制备方法,但制备过程

中颗粒分散性差,干燥和焙烧的过程中容易团聚、烧结^[10]。本文在制备过程中加入炭黑,及时吸附形成的沉淀,抑制沉淀的成长和烧结,并将甲基橙的降解反应作为探针反应,评价其光催化性能。

1 实验部分

1.1 材料

五水合硝酸铋 [$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$]、九水合硝酸铁 [$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$]、氨水 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、去离子水、无水乙醇、阿拉丁试剂;硝酸 (HNO_3),北京化工厂;甲基橙,北京染料厂。

1.2 纳米 BiFeO_3 粉体的制备

称取 10 mmol $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于适量 1 mol/L HNO_3 溶液中,充分搅拌使其溶解制得溶液 A。称

收稿日期:2021-03-26;修回日期:2021-06-03

基金项目:国家自然科学基金(21463026)

作者简介:黄强(1996-),男,硕士生,研究方向为光催化降解有机污染物,150247248738@163.com;郭贵宝(1970-),男,博士,教授,研究方向为光催化降解,通讯联系人,gg66733@sohu.com。

取 10 mmol $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于适量的去离子水中,搅拌,使其充分溶解,得到溶液 B。将 2.0 g 的炭黑均匀分散到 10 mL 去离子水和 40 mL 乙醇的混合液中,得到混合体系 C。将 A 与 C 充分混合后,在磁力搅拌下把 B 缓慢转移到 A 与 C 的混合体系中。用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液调整 $\text{pH}=5$,继续搅拌 30 min。待反应结束后,用去离子水和乙醇洗涤 3~5 次,60℃ 下干燥 2 h 后充分研磨,置入马弗炉中分别在 400、500、600℃ 下煅烧 2 h。

以共沉淀法制备 BiFeO_3 粉体作为对照。

1.3 催化剂表征

用 STA2500 型差热-热重分析仪(德国耐驰)对粉体进行测定。粉体的晶体结构用 D8Advance 型 X-射线粉末衍射仪(德国 Bruker)测定,测试条件: Cu K_α 射线辐射,扫描速率为 $10^\circ/\text{min}$,测试角度为 $10^\circ \sim 80^\circ$ 。由 Scherrer 公式计算粉体的平均粒径:

$$D = K\lambda / (\beta \cos\theta) \quad (1)$$

式中: K 为常数; λ 为 X 射线波长, nm; β 为衍射峰半高宽; θ 为衍射角, $^\circ$ 。

用 Autosorb-1 型比表面积和微孔分析仪(美国康塔公司)分析粉体的比表面积;采用 JEM-2010 型透射电镜对(日本电子光学公司)粉体的形貌进行表征;粉体的吸光性能测试采用 UV-3101PC 型紫外-可见分光光度计(日本岛津公司)。

1.4 光催化性能测试

BiFeO_3 的光催化性能是由甲基橙的降解反应作为探针反应来进行评价。在自制的光催化反应器中配制 20 mL 浓度为 20 g/L 的甲基橙溶液,并向其加入 15 mg 制备的粉体,得到反应混合液。将其避光搅拌 1 h 后,置于光反应釜中,1 000 W 的镝灯下进行光照,每隔 20 min 取样。将取出的样品置入 3 000 r/min 的离心机离心 5 min,取离心后液体的上清液用紫外-可见分光光度计测量甲基橙最大吸收波长处的吸光度,根据式(2)计算甲基橙的降解率 η 。

$$\eta = [(A_0 - A_1) / A_0] \times 100\% \quad (2)$$

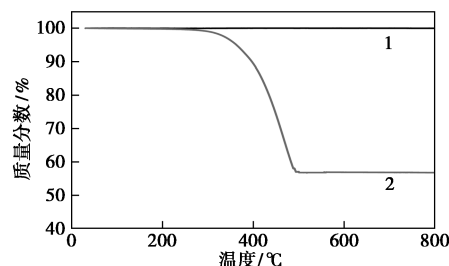
其中: A_0 为光照前的甲基橙吸光度; A_1 为光照后的甲基橙吸光度。

2 结果与讨论

2.1 前驱体煅烧温度的确定

图 1 为炭吸附法和共沉淀法制备的 BiFeO_3 粉体热重分析。从图 1 可看出共沉淀法制备的 BiFeO_3 基本没有质量损失,说明 BiFeO_3 的热稳定性

较好。而炭吸附法制备的 BiFeO_3 在 400~500℃ 范围内出现明显的质量损失,约为 45%,表明炭黑在 400℃ 开始燃烧,到 500℃ 燃烧完全,而失重过程较为缓慢,说明炭黑可有效抑制催化剂在煅烧过程中的烧结现象。

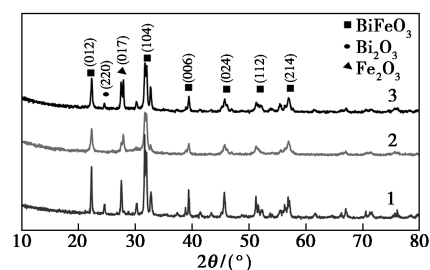


1—共沉淀法;2—炭吸附共沉淀法

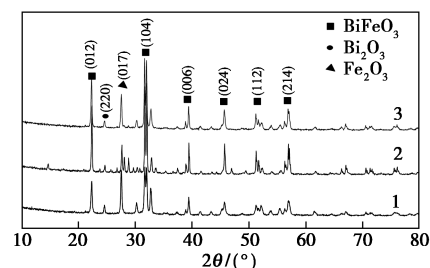
图 1 BiFeO_3 前驱体的 TG 曲线

2.2 XRD 分析

共沉淀法和炭吸附沉淀法制备的 BiFeO_3 粉体在不同煅烧温度下的 XRD 分析如图 2 所示。从图 2 中可看出,经过 400℃ 的煅烧,样品已经出现了明显的特征峰,与 PDF 标准卡片(14-0181)的六方晶型的峰对应。制备的 BiFeO_3 粉体随着温度的升高,晶面(104)的主衍射峰的半峰宽逐渐减小,表明晶化程度升高。表 1 是基于 XRD 数据,根据 Scherrer 公式计算得到的 BiFeO_3 粉体平均晶粒尺寸。共沉淀法制备的 BiFeO_3 粉体的粒径显然要大于炭吸附沉淀法制得的 BiFeO_3 粉体的粒径。



(a) 共沉淀法



(b) 炭吸附沉淀法

1—600℃;2—500℃;3—400℃

图 2 BiFeO_3 粉体的 XRD 图谱

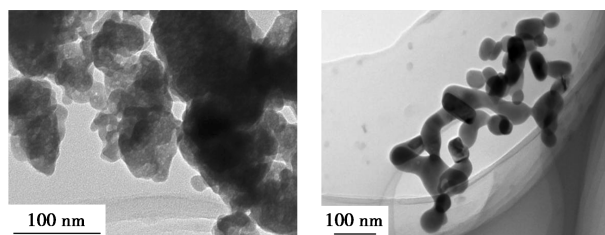
表 1 不同煅烧温度下 BiFeO₃ 粉体的平均粒径

煅烧温度/℃	400	500	600
共沉淀法/nm	90.8	85.7	99.1
炭吸附共沉淀法/nm	47.6	42.7	57.2

BiFeO₃ 形成时被吸附到活性炭上,在煅烧过程中,随着温度的升高,活性炭被完全氧化成 CO₂ 离开固相需要一定的时间,BiFeO₃ 颗粒间接触时间会大幅减少,抑制了晶粒的进一步长大。煅烧温度为 500℃ 时,活性炭的氧化时间最佳,制得的 BiFeO₃ 粉体颗粒粒径最小,比表面积相对于共沉淀法制备的 1.656 7 m²/g 更大,为 2.011 6 m²/g,故对其进行进一步的表征。

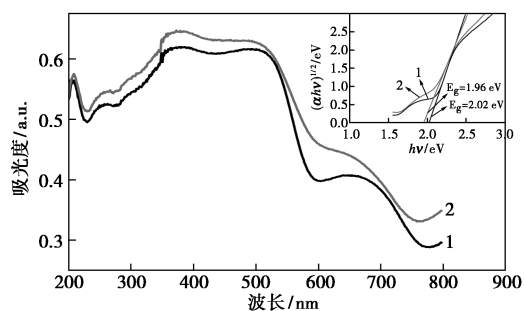
2.3 TEM 分析

图 3 为共沉淀法和炭吸附沉淀法制备的 BiFeO₃ 在 500℃ 煅烧下的 TEM 照片。从图中可以直观地看出共沉淀法制备的 BiFeO₃ 粉体出现明显的团聚现象,而炭吸附沉淀法制备的 BiFeO₃ 粉体团聚并不明显,颗粒分布较为均匀。从颗粒大小上看,基本符合 XRD 的粒径估算。

图 3 BiFeO₃ 粉体的 TEM 图

2.4 UV-Vis/DRS 分析

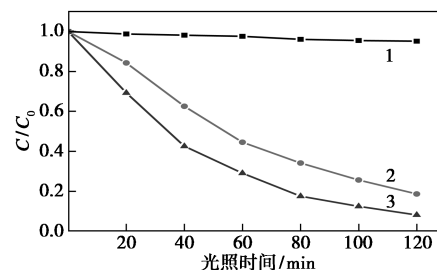
煅烧温度为 500℃ 制备的 BiFeO₃ 粉体的 UV-Vis/DRS 图光谱如图 4 所示。从图中可以得出,2 种方法制备的 BiFeO₃ 粉体在紫外和可见光区域均有吸收。共沉淀法制备的 BiFeO₃ 粉体最大吸收波长约为 580 nm,而炭吸附沉淀法制备的 BiFeO₃ 粉

图 4 BiFeO₃ 粉体的 UV-Vis/DRS 图谱

体最大吸收波长约为 600 nm,禁带宽度由共沉淀法的 2.02 eV 降低至 1.96 eV,表明炭吸附沉淀法制备的 BiFeO₃ 粉体更适合作光催化剂。

2.5 光催化性能分析

以甲基橙的降解为探针反应考察 BiFeO₃ 粉体的光催化性能。图 5 为降解甲基橙的对照实验。从图中可得,甲基橙自身会被光降解,但速率缓慢,120 min 内降解率仅为 4.8%,因此在研究光催化性能时可忽略不计^[11]。炭吸附沉淀法制备的 BiFeO₃ 粉体在 120 min 内几乎完成降解,降解率高达 91.2%,明显高于共沉淀法制备 BiFeO₃ 粉体的 81.3%。因粒径小、比表面积大,光激发后暴露在表面的活性点增多,反应速率加快,故炭吸附沉淀法制备的 BiFeO₃ 粉体光催化性能更好。

图 5 BiFeO₃ 粉体光催化甲基橙降解率随时间变化

3 结论

在 BiFeO₃ 粉体的共沉淀制备过程中加入吸附性强的活性炭可有效抑制在催化剂煅烧过程中的团聚和烧结现象。制备的纳米 BiFeO₃ 粉体的分散性好、颗粒分布均匀,煅烧温度为 500℃ 时制备的 BiFeO₃ 粉体平均晶粒尺寸为 42.7 nm,比表面积为 2.011 6 m²/g,最大吸收波长增大,吸收可见光的范围更大,禁带宽度从 2.02 eV 降至 1.96 eV。在 120 min 内可将甲基橙的降解率提升至 91.2%。

参考文献

- [1] 石双欣,卫静.光催化技术处理染料废水研究进展[J].绿色科技,2021,23(2):63-65.
- [2] 刘博,许瞳,李春萍,等.光催化 Suzuki 偶联反应的非均相催化剂研究进展[J].化学通报,2021,84(1):31-39.
- [3] Lin L,Hisatomi T,Chen S, et al. Visible-light-driven photocatalytic water splitting: Recent progress and challenges [J]. Trends in Chemistry,2020,2(9):813-824.

(下转第 133 页)

氨氮的吸附效率较高。沸石在 pH 7.0、投加量为 12 g/L、粒径为 0.6~0.9 mm、吸附时间为 60 min 的条件下对氨氮的去除率达到 80.38%, 满足地表 V 类水标准要求。

(3) 相比伪一阶模型, 伪二阶动力学模型可以更准确地描述沸石去除氨氮的动力学规律, 说明吸附过程以化学吸附为主; 且颗粒内扩散模型仅适用于上述两种吸附过程的某一阶段, 表明沸石对氨氮的吸附在前 60 min 内主要靠边界层内扩散, 此后的吸附主要靠粒子内扩散或小孔扩散进行。

参考文献

- [1] 李丹, 沈存花, 刘佛财, 等. 低浓度氨氮废水处理技术研究进展 [J]. 应用化工, 2018, 47(6): 1274-1280.
- [2] 张昕, 塔娜. 沸石在污水处理中的应用研究进展 [J]. 工业水处理, 2011, 31(7): 13-17.
- [3] Saltal K, Sar A, Aydın M. Removal of ammonium ion from aqueous solution by natural Turkish (Yıldızeli) zeolite for environmental quality [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 141(1): 258-263.
- [4] Khosravi A, Esmhosseini M, Khezri S. Removal of ammonium ion from aqueous solutions using natural zeolite: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies [J]. Research on Chemical Intermediates, 2014, 40(8): 2905-2917.
- [5] Qi D, Liu S, Cao Z, et al. Ammonia removal from aqueous solution using natural Chinese clinoptilolite [J]. Separation & Purification Technology, 2005, 44(3): 229-234.
- [6] Huang H, Xiao X, Bo Y, et al. Ammonium removal from aqueous solutions by using natural Chinese (Chende) zeolite as adsorbent [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 175(1/2/3): 247-252.
- [7] Wen D, Ho Y S, Tang X. Comparative sorption kinetic studies of ammonium onto zeolite [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 133(1/2/3): 252-256.
- [8] Dimova G, Mihailov G, Tzankov T. Combined filter for ammonia removal—Part I: Minimal zeolite contact time and requirements for desorption [J]. Water Science & Technology, 1999, 39(8): 123-129.
- [9] Vernadakis A. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe [J]. Zeitschrift Für Chemie Und Industrie Der Kolloide, 1907, 2(1): 15-15.
- [10] Ho Y S, McKay G. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood [J]. 1998, 76(2): 183-191.
- [11] Blanchard G, Maunaye M, Martin G. Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites [J]. Water Research, 1984, 18(12): 1501-1507.
- [12] Zhang M, Zhang H, Dan X, et al. Removal of ammonium from aqueous solutions using zeolite synthesized from fly ash by a fusion method [J]. Desalination, 2011, 271(1/2/3): 111-121.
- [13] Mohan S V, Karthikeyan J. Adsorptive removal of reactive azo dye from an aqueous phase onto charfines and activated carbon [J]. Clean Technologies & Environmental Policy, 2004, 6(3): 196-200.
- [14] Widiastuti N, Wu H, Ang H M, et al. Removal of ammonium from greywater using natural zeolite [J]. Desalination, 2011, 277(1/2/3): 15-23.
- [15] Booker N A, Cooney E L, Priestley A J. Ammonia removal from sewage using natural Australian zeolite [J]. Water Science & Technology, 1996, 34(9): 17-24.
- [16] Lei L, Li X, Zhang X. Ammonium removal from aqueous solutions using microwave-treated natural Chinese zeolite [J]. Separation & Purification Technology, 2008, 58(3): 359-366. ■

(上接第 128 页)

- [4] 李先学, 陈彰旭, 沈高扬, 等. TiO₂ 光催化降解染料废水的研究进展 [J]. 染料与染色, 2010, 47(2): 42-45, 36.
- [5] Bai X, Jie W, Tian B, et al. Size effect on optical and photocatalytic properties in BiFeO₃ nanoparticles [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(7): 3595-3601.
- [6] 王力, 周士旭, 张富臣, 等. 溶胶-凝胶法制备铁酸铋纳米颗粒及催化性能研究 [J]. 化工新型材料, 2016, 44(8): 81-83.
- [7] Chen X, Qiu Z, Zhou J, et al. Large-scale growth and shape evolution of bismuth ferrite particles with a hydrothermal method [J]. Materials Chemistry and Physics, 2011, 126: 560-567.
- [8] Safi R, Shokrollahi H. Physics, chemistry and synthesis methods of nanostructured bismuth ferrite (BiFeO₃) as a ferroelectro-magnetic material [J]. Progress in Solid State Chemistry, 2012, 40(1-2): 6-15.
- [9] Sun X, Liu Z, Yu H, et al. Facile synthesis of BiFeO₃ nanoparticles by modified microwave-assisted hydrothermal method as visible light driven photocatalysts [J]. Materials Letters, 2018, 219(15): 225-228.
- [10] 袁文俊, 周勇敏. 纳米颗粒团聚的原因及解决措施 [J]. 材料导报, 2008, 22(S3): 59-61.
- [11] Liao D L, Badour C A, Liao B Q. Preparation of nanosized TiO₂/ZnO composite catalyst and its photocatalytic activity for degradation of methyl orange [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A, 2008, 194: 11-19. ■