

·环境矿物学·

# Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 复合光催化剂的制备及其对染料 酸性大红降解的光催化活性研究

彭书传, 袁君, 庆承松, 陈菊霞, 高薇, 龚潇, 陈天虎

(合肥工业大学 资源与环境工程学院, 安徽 合肥 230009)

**摘要:**以氧化铁红粉末为载体, 钛酸四丁酯为前驱体, 无水乙醇为溶剂, 制备了 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 光催化剂。用 XRD、TEM 等对催化剂的物相、形貌进行了表征, 并通过对酸性大红 GR 染料废水进行光催化降解实验, 研究了催化剂的投加量、光照时间以及起始浓度、pH 值、回收方法及催化剂重复使用次数对酸性大红染料废水光降解作用的影响。实验结果表明, 氧化铁红粉末负载 TiO<sub>2</sub> 催化剂有很好的吸附和光催化性能, 并可以多次回收重复使用, 在投加量为 0.4 g/L 的条件下, 光催化效果最好, 1 h 后的脱色率可达 95% 以上。

**关键词:**光催化剂; 纳米 TiO<sub>2</sub>; 光催化降解; 酸性大红

中图分类号: P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2007)05-0462-05

## The treatment of acid scarlet dyestuff wastewater by Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> heterogeneous photocatalysis oxidation process

PENG Shu-chuan, YUAN Jun, QING Cheng-song, CHEN Ju-xia, GAO Wei, GONG Xiao and CHEN Tian-hu  
(School of Natural Resource and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

**Abstract:** The effective practical photocatalyst was prepared by the ferric oxide and butyl titanate. Photocatalysis of the acid brilliant scarlet dyestuff wastewater was carried out by using TiO<sub>2</sub>-coated ferric oxide. The effects of some factors, such as dosage of catalyst, illumination time and initial concentration of the dyestuff wastewater, are discussed in this paper. The experimental results show that TiO<sub>2</sub> film immobilized on ferric oxide has a very efficient catalytic activity and absorption capability. The removal rate reaches the highest under the condition of 0.4 g/L TiO<sub>2</sub>-coated ferric oxide catalyst, the photocatalysis reaction has higher decoloring rate in a shorter time, and the average decoloring rate can reach 95% after 1 hour's reaction.

**Key words:** photocatalyst; nano titanium dioxide; photocatalytic degradation; acid brilliant scarlet

利用半导体作为光催化剂降解各类有机及无机污染物废水, 目前已发展成为最有开发利用前景的水处理技术。半导体 TiO<sub>2</sub> 以其无毒、催化能力高、氧化能力强、稳定性好的特点, 一直被人们认为是最为有效的光催化剂。采用光催化氧化法处理废水, 具有无化学污泥产生、能提高废水的可生化性及降

低废水毒性的特点(Chu and Ma, 1998)。染料废水属于难治理的工业废水之一, 其特点主要有色度高、臭味大、化学成分复杂、难生化降解等, 有一些染料废水还具有致癌作用。由于纳米级 TiO<sub>2</sub> 半导体催化剂颗粒具有较大的表面积、特殊的光吸收性及对难生化降解的有机污染物具有高效降解作用(Hoff-

收稿日期: 2007-01-29; 修订日期: 2007-03-27

基金项目: 国家自然科学基金项目(40672027); 安徽省 2006 年度重点研究项目(06022019)

作者简介: 彭书传(1964-), 男, 教授, E-mail: scpeng@vip.sina.com。

mann *et al.*, 1994; 王怡中等, 1998), 其催化效果非常显著, 但纳米颗粒 TiO<sub>2</sub> 难与水分分离而造成催化剂回收困难, 限制了它的应用和发展。近年来以强吸附性材料作为载体与纳米 TiO<sub>2</sub> 复合制备催化剂, 成为了 TiO<sub>2</sub> 光催化研究领域中的一个重要的发展趋势和方向。常用的与纳米 TiO<sub>2</sub> 复合吸附活性载体材料包括合成凹凸棒石、分子筛、活性炭、沸石、海泡石、各种合成纳米孔材料以及有机纳米钛交联蒙脱石复合材料(Hsien *et al.*, 2001; Matos *et al.*, 2001; Dai *et al.*, 2002; Reddy *et al.*, 2003; 王长平等, 2004; 彭书传等, 2006)。

氧化铁红是一种有较强吸附能力的多孔材料, 不仅比表面积大, 耐磨耐冲击性较强, 而且铁红的价格也很低, 有利于降低处理成本。再者, TiO<sub>2</sub> 的禁带宽度为 3.2 eV, 对太阳光的光能仅吸收约 3%~4% 左右; 而 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的禁带宽度为 2.2 eV, 可吸收可见光, 但通常催化活性不高。通过半导体的复合可提高光催化剂的效率, 同时可扩展光催化剂的光吸收范围(Henglein, 1989; Bedja and Kamat, 1995; Dhananjeyan *et al.*, 2001), 有利于使用太阳光进行光催化, 进一步降低成本。本文制备了 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 复合光催化剂并对其催化降解染料酸性大红进行了实验研究。

## 1 实验

### 1.1 实验材料及试剂

氧化铁黄粉末为化学纯, 无水乙醇溶液为分析纯, 钛酸四丁酯(AR, 上海凌峰化学试剂有限公司)为化学纯, 酸性大红(GR)为分析纯。

### 1.2 实验仪器及测定方法

用日本理学 D/max-rB 型 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)分析样品的物相成分, 铜靶, 电压 40 kV, 电流 100 mA, 扫描速度 4°/min; 用日立公司 H-800 透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)观察样品的形貌; TGL-16G 台式离心分离机; 722E 型可见分光光度计; XPA 系列光催化反应仪(南京胥江机电厂); 1 000 W 直管氙灯(南京胥江机电厂, 主要工作波长 290~900 nm, 平均辐射强度 4.81 mW/cm<sup>2</sup>); 采用文献(马秀艳等, 2000)所述的方法测定复合材料中 TiO<sub>2</sub> 的负载量。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 催化剂制备

将一定量氧化铁黄粉末置于马弗炉 300℃ 煅烧 2 h, 作为载体, 冷却后备用, XRD 谱显示氧化铁红载体样品基本不含其他杂质, 为纯 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

将一定量无水乙醇置于烧杯中在磁力搅拌器上进行搅拌, 按照 1:10 将钛酸四丁酯溶解在无水乙醇中, 将烧杯口用塑料膜密封, 充分搅拌 1 h, 形成淡黄色透明溶胶。将 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末缓慢加入溶胶中, 杯口密封, 充分搅拌 2 h 后静置分层, 再加少许无水乙醇, 继续搅拌 10 min, 搅拌完毕将烧杯放入 70℃ 烘箱中待乙醇挥发, 氧化铁红干燥, 此时氧化铁红表面吸附钛酸四丁酯。用玛瑙研磨充分碾细后放入小烧杯中, 再把小烧杯放入盛有少量水的大烧杯中, 大烧杯口用胶膜密封, 放入烘箱中 70℃ 加热, 大烧杯中充满水蒸气, 使吸附在氧化铁红表面的钛酸四丁酯水解成钛氢氧化物, 待水解完全, 取一定量的粉末在 300℃ 条件下煅烧 2 h, 冷却备用。

#### 1.3.2 光催化降解酸性大红废水实验

在反应器中, 放入一定量光催化剂, 加入 250 mL 酸性大红溶液, 将反应装置置于磁力搅拌器上搅拌, 使催化剂悬浮, 将 1 000 W 氙灯置于石英冷凝套管内光照时用水冷凝保持反应体系维持在 30℃ 左右。分别于 10、20、30、40、60、90、120 min 定时取样后在 16 000 r/min 条件下离心分离 8 min, 取上层清液在 λ=500 nm 处测定其吸光度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 粉体 XRD 及透射电镜表征

处理前的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品的 TEM 照片见图 1a, 负载 TiO<sub>2</sub> 的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品的 TEM 照片见图 1b。由图 1 可知处理前后的物质均有较强的团聚性, 处理前的载体 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是明显的针状, 所制得复合材料中 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒均匀地包覆在 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面, 且制得的复合材料内部存在明显的纳米孔, XRD 图谱(图 2)显示处理后的复合材料在 2θ=25.4°、37.9°、48.2° 出现明显的锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 特征衍射峰。用分光光度法测定复合材料的 TiO<sub>2</sub> 质量分数为 19.54%。

### 2.2 染料的光催化降解反应

#### 2.2.1 反应时间对光解效率的影响

在其他条件相同的情况下, 分别取 5、10、20、30 mg/L 的染料溶液, 考察时间对光降解的影响, 结果如图 3 所示。从图 3 中可以看出, 光催化剂在实验条件下对高浓度的废水处理效果较低浓度的差, 对

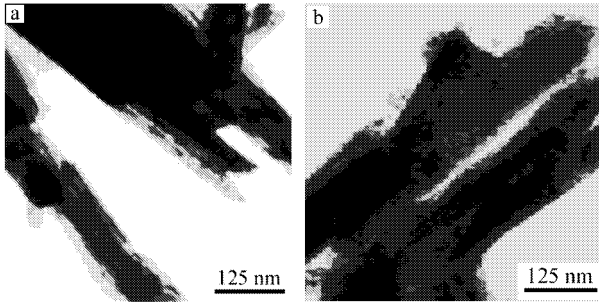


图1 粉体的TEM照片

Fig. 1 Transmission electron microscope (TEM) photographs of the powder mass

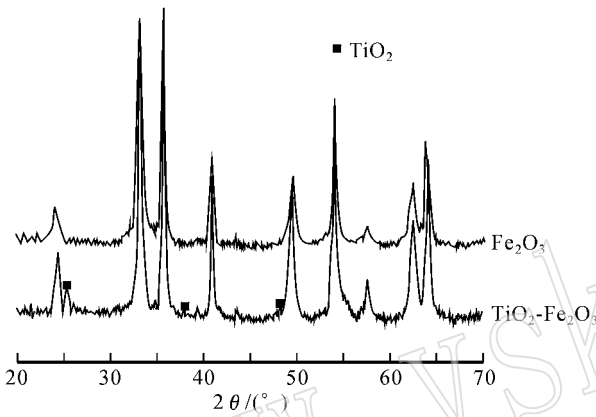


图2 粉体XRD图谱

Fig. 2 X-ray diffraction (XRD) patterns of the powder mass

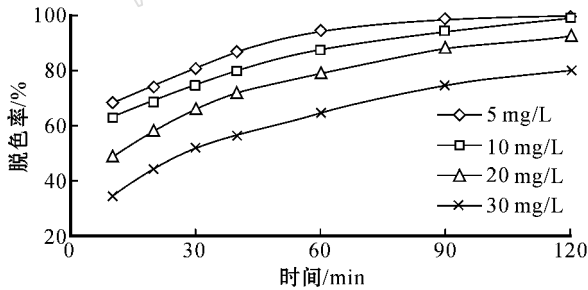


图3 反应时间对光解影响

Fig. 3 Effect of reaction time on photocatalysis

于5、10、20 mg/L 较低浓度的溶液,去除效率都很高,达到90%以上,对于较高浓度30 mg/L 溶液,去除效率相对较低,为80.4%。从图3中还可以看出,对于各种浓度的溶液,在于很短的时间内就可以达到很高的去除率,这是由于吸附和光催化氧化的存在,共同使染料在较短时间内达到较高的脱色率,在1.5 h以后负载型催化剂对染料的脱色率已接近最大值。

### 2.2.2 催化剂投加量与光解效果的影响

由图4可以看出,催化剂投加量对光催化存在一个最佳值。在低剂量时,去除率随投加量的增加而增加,但当催化剂过高时,反而使去除率降低。对于250 mL染料而言,投加量在0.1 g 即0.4 g/L 时效果最好。这是由于过低的催化剂颗粒不能完全分散到整个溶液中,对溶液的光催化反应不完全,而过高的悬浮态催化剂颗粒阻挡了光的照射,使光的投射深度减小,从而使物质溶液脱色率下降,光催化效率降低。

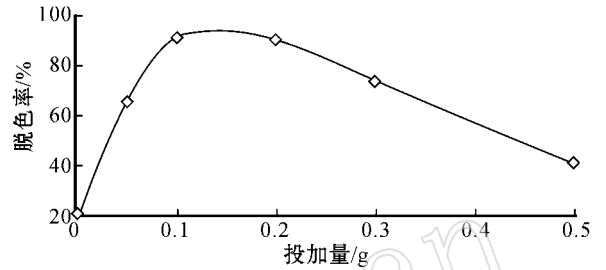


图4 催化剂投加量对光解的影响

Fig. 4 Effect of the catalyst amount on photocatalysis

### 2.2.3 酸碱性和对光解效果的影响

由图5可以看出,溶液的酸碱性对酸性大红光催化降解反应影响很大,低pH值的酸性范围有利于提高光催化剂的催化性能。这是因为随着pH值的增加,半导体的价带会向负方向漂移,从而导致在碱性条件下光生空穴的氧化电位下降(李仕平等,2004),起光催化作用的TiO<sub>2</sub>的活性降低,不利于溶液的光催化反应。从图5中还可以看出溶液pH=2 较pH=4 时催化效果提高的并不明显,从经济效益方面考虑溶液调为pH=4 较为理想。

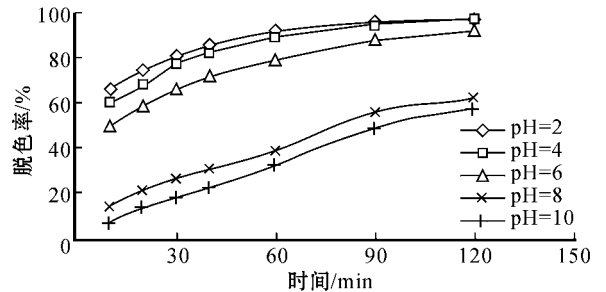


图5 不同pH值对光解的影响

Fig. 5 Effect of pH value on photocatalysis

### 2.2.4 自制复合光催化剂对照实验及吸附性能的研究

为考察负载型催化剂的催化活性优劣,观察了在pH=4.0、催化剂投加量为0.4 g/L 时,酸性大红GR(20 mg/L)水样在氙灯光源下光解、光催化剂暗

态吸附和催化剂的光催化降解 3 种体系的处理效果。结果发现经 2 h 反应后酸性大红的光催化, 光催化剂的吸附及氙灯光解去除率分别为 23.2%、47.8% 和 92.9%。

由图 6 可以看出, 染料废水在没有催化剂的条件下, 氙灯光照射光解速度十分缓慢。负载  $\text{TiO}_2$  催化剂在无光照时由于吸附作用, 表现出对染料较高的吸附去除率, 说明制备的复合材料有很好的吸附性能。在有氙灯光照射的条件下, 光催化剂对染料的脱色率比无光照时有大幅度提高, 说明负载  $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  光催化剂在具有良好吸附性能的同时还存在很好的光催化性能。图 6 中还可以看出, 在最初 40 min 内催化剂对染料的吸附和光解脱色率均逐渐增加, 随后催化剂对染料的吸附达到平衡维持在 47% 左右, 而在光催化作用下脱色率仍然逐渐增加, 2 h 后达到 92.9%。由此得出催化剂在吸附平衡后, 复合光催化剂良好的光催化性能使染料在 2 h 后基本降解完全。

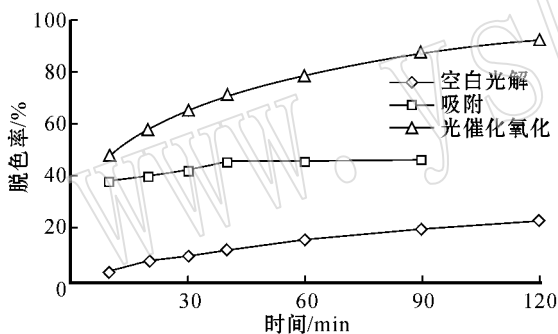


图 6 空白光解、吸附、光催化氧化对比

Fig. 6 Comparison between the effects of photodegradation, absorption and photocatalysis

### 2.2.5 催化剂的重复使用

将 20 mg/L 染料和 0.2 g 复合光催化剂于反应容器内进行反应 40 min 后取样、离心、测吸光度, 再将剩余悬浮液离心, 100℃ 干燥, 将干燥后的催化剂经 300℃ 煅烧 2 h, 冷却后备用, 对染料进行光催化, 分别重复两次, 结果见表 1。

表 1 重复使用次数对光解效果的影响

Table 1 Effect of reuse ability on photocatalysis

使用次数	干燥回收			焙烧回收		
	1	2	3	1	2	3
去除率/%	80.7	74.2	46.3	80.7	78.2	74.0

负载  $\text{TiO}_2$  光催化剂在使用过程中, 对染料去除率在重复使用过程中呈逐渐下降趋势, 这主要是由重复使用过程中催化剂的损失以及吸附能力下降造成的。干燥回收后, 利用 1 次催化剂的催化活性为 74.2%, 未见明显下降, 重复使用第 2 次其催化效果则不理想, 但经 300℃ 焙烧 2 h 后, 重复使用 1 次去除率高达 78.2%, 再次焙烧重复使用第 2 次的去除率仍高达 74.0%。催化剂再生催化活性降低的原因是催化剂负载的  $\text{TiO}_2$  膜在水流的冲洗下部分脱落, 随着反应的进行, 催化剂的表面会吸附有染料物质, 影响了催化剂自身的吸附性能, 并且一定程度上阻碍了  $\text{TiO}_2$  对染料的光催化反应。

## 3 结论

(1) 用钛酸四丁酯-乙醇溶液浸渍  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 干燥后在水蒸气作用下使钛酸四丁酯水解, 低温煅烧, 该方法制备过程简单, 可以得到表面有锐钛矿  $\text{TiO}_2$  均匀分布的  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  纳米复合材料, 而且通过实验证明所制得的负载样品有较高的吸附性、很高的催化活性和较高的回收利用价值, 焙烧后回收重复利用 3 次催化剂催化活性仅降低不到 6%。

(2) 通过对负载样品不同投加量条件下的光催化的试验, 确定催化剂的投加量有一个最佳值, 即在 0.4 g/L 投加量的条件下, 光催化效果最好。通过对不同 pH 值和染料浓度的溶液在不同时间下的光催化的研究, 确定了酸性较碱性条件下更有利于光催化反应, 随着时间的增加, 光催化的效果也随之增加, 2 h 后各个浓度的染料均能达到较高的去除效率。由于吸附的存在, 2 h 的吸附率为 50% 左右, 而光催化的平均去除率可达 95% 左右。

## References

- Bedja I and Kamat P V. 1995. Capped semiconductor colloids synthesis and photoelectrochemical behavior of  $\text{TiO}_2$ -capped  $\text{SnO}_2$  nanocrystallites [J]. *J. Phys. Chem.*, 99(22): 9182~9188.
- Chu W and Ma C W. 1998. Reaction kinetics of UV-decolourization for dyematerials [J]. *Chemosphere*, 37(5): 961~974.
- Dai Q, Shi L Y and Luo Y G. 2002. Effects of templates on the structure, stability and photocatalytic activity of mesostructured  $\text{TiO}_2$  [J]. *J. Photochem. Photobiol. A.*, 148(1~3): 295~301.
- Dhananjeyan M R, Mielczarski E, Thampi K R, *et al.* 2001. Photodynamics and surface characterization of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  photocatalysis immobilized on modified polyethylene films [J]. *J. Phys. Chem.*

- B. , 105 : 12 046~12 055.
- Henglein A. 1989. Small-particle research : physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles [ J ]. Chem. Rev. , 89 : 1 861~1 873.
- Hoffmann A J , Carraway E R and Hoffmann M R. 1994. Photocatalytic production of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> organic peroxides on quantum-sized semiconductor colloid[ J ]. Environ Sci. Technol. , 28( 5 ): 776~785.
- Hsien Y H , Chang C F , Chen Y H , *et al.* 2001. Photodegradation of aromatic pollutants in water over TiO<sub>2</sub> supported on molecular sieves [ J ]. Appl. Catal. B. , 31( 4 ): 241~249.
- Li Shiping , Tian Yu and Yao Lei. 2004. Photocatalytic degradation of acid red G. by titanium dioxide[ J ]. Chemical Engineer , 11( 11 ) : 19~21( in Chinese with English abstract ).
- Matos J , Laine J and Herrmann J M. 2001. Effect of the type of activated carbons on the photocatalytic degradation of aqueous organic pollutants by UV-irradiated titania [ J ]. J. Catal. , 200( 1 ): 10~20.
- Ma Xiuyan and Yin Qin. 2000. Analysis on TiO<sub>2</sub> in vinado-titano-magnetite[ J ]. Southern Iron and Steel , 116 : 20~22( in Chinese ).
- Peng Shuchuan , Xie Jingjing , Qing Chengsong , *et al.* 2006. Photocatalysis oxidation process of acid fuchsine dyestuff wastewater by titania coated palygorskite[ J ]. Journal of the Chinese Ceramic Society , 34( 10 ): 1 208~1 212( in Chinese with English abstract ).
- Reddy E P , Davydov L and Smirniotis P. 2003. TiO<sub>2</sub>-loaded zeolites and mesoporous materials in the sonophotocatalytic decomposition of aqueous organic pollutants : the role of the support [ J ]. Appl. Catal. B. , 42( 1 ): 1~11.
- Wang Changping , Wang Qi , Dong Hao , *et al.* 2004. Development of Sepiolite with loading TiO<sub>2</sub> [ J ]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society , 23( 1 ): 31~34( in Chinese ).
- Wang Yizhong , Fu Yan and Tang Hongxiao. 1998. Photocatalytic degradation of Methl Orange in TiO<sub>2</sub> Suspension[ J ]. Chinese Journal of Environmental Science , 19( 1 ): 1~4( in Chinese with English abstract ).

## 附中文参考文献

- 李仕平 , 田雨 , 姚磊. 2004. 二氧化钛光催化降解酸性大红 GR [ J ]. 化学工程师 , 11( 11 ) : 19~21.
- 马秀艳 , 尹琴. 2000. 钒钛磁铁矿中二氧化钛的测定 [ J ]. 南方钢铁 , 116 : 20~22.
- 彭书传 , 谢晶晶 , 庆承松 等. 2006. 负载 TiO<sub>2</sub> 凹凸棒石光催化氧化法处理酸性品红染料废水 [ J ]. 硅酸盐学报 , 34( 10 ): 1 208~1 212.
- 王长平 , 王琪 , 董浩 等. 2004. 载 TiO<sub>2</sub> 海泡石粉体的制备 [ J ]. 硅酸盐通报 , 23( 1 ): 31~34.
- 王怡中 , 符雁 , 汤鸿霄. 1998. 甲基橙溶液多相光催化降解研究 [ J ]. 环境科学 , 19( 1 ): 1~4.