

DOI: 10.3969/j.issn.1671-024x.2024.04.004

玻纤负载 α -Fe₂O₃/CuFe₂O₄ 异质结薄膜的制备及其催化性能

赵永男^{1,2,3}, 郑翔云¹, 孙红玉³, 高海燕¹

(1. 天津工业大学 材料科学与工程学院, 天津 300387; 2. 武夷学院 生态与资源工程学院, 福建 武夷山 354300; 3. 华纺工程技术研究院有限公司, 山东 滨州 256600)

摘要: 为了克服传统芬顿催化剂的降解速率慢、pH适用范围窄、难回收等缺点,采用浸涂溶胶-凝胶法制备了玻璃纤维负载的 α -Fe₂O₃/CuFe₂O₄ 异质结薄膜(FCGF),对其结构、形态和化学组成进行表征,并将其用于亚甲基蓝的光芬顿催化降解,考察其催化活性、pH值适用性和重复使用稳定性。结果表明:CuFe₂O₄ 颗粒生长在 α -Fe₂O₃ 颗粒表面,形成 α -Fe₂O₃/CuFe₂O₄ 异质结;在模拟太阳光辐射条件下,加入 2 g FCGF 和 20 mmol/L 的 H₂O₂, 50 mL 质量浓度为 30 mg/L 的 MB 溶液在 40 min 后降解率达到 97%,而在相同条件下加入 α -Fe₂O₃ 与 CuFe₂O₄ 降解率分别为 20%和 30%,其催化活性的增强可归因于异质结光催化剂产生的光诱导电位差驱动的光生载流子的有效分离;同时,FCGF 在宽 pH 范围显示出较高活性,pH=10 时,MB 溶液 40 min 后降解效率仍达到 63%;FCGF 具有良好的稳定性,5 次循环后其催化性能没有衰减,反应 40 min 后 MB 降解率仍可达 97%。

关键词: α -Fe₂O₃/CuFe₂O₄; 玻璃纤维支架; 光芬顿反应; MB 降解

中图分类号: O646.1

文献标志码: A

文章编号: 1671-024X(2024)04-0019-05

Fabrication and catalytic performances of glass fiber supported α -Fe₂O₃/CuFe₂O₄ heterojunction film

ZHAO Yongnan^{1,2,3}, ZHENG Xiangyun¹, SUN Hongyu³, GAO Haiyan¹

(1. School of Material Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 2. College of Ecology and Resource Engineering, Wuyi University, Wuyishan 354300, Fujian Province, China; 3. Huafang Engineering Technology Research Institute Co., Ltd., Binzhou 256600, Shandong Province, China)

Abstract: In order to overcome the disadvantages of the traditional Fenton catalyst, such as slow degradation rate, small pH range and difficulty in recovery, glass fiber supported α -Fe₂O₃/CuFe₂O₄ heterojunction films (FCGF) were prepared by dip coating sol-gel method. The structure, morphology, and chemical composition of FCCF were characterized. And FCGF was used for photocatalytic degradation of methylene blue (MB) by Fenton, investigating its catalytic activity, pH adaptability, and stability for repeated use. The results show that CuFe₂O₄ particles grow on the surface of α -Fe₂O₃ particles and form α -Fe₂O₃/CuFe₂O₄ heterojunction; under simulated solar radiation conditions, adding 2 g of FCGF and 20 mmol/L of H₂O₂, 50 mL of MB solution with a concentration of 30 mg/L achieved a degradation rate of 97% after 40 min, while adding α -Fe₂O₃ and CuFe₂O₄ under the same conditions had a degradation rate of 20% and 30%, respectively. The enhanced catalytic activity could be attributed to the effective separation of photo generated carriers driven by the photo induced potential difference generated by heterojunction photocatalysts. At the same time, FCGF showed high activity in a wide pH range. At pH=10, the degradation efficiency of MB solution still reached 63% after 40 min. FCGF has good stability, and its catalytic performance does not deteriorate after 5 cycles, the degradation rate of MB can still reach 97% after reaction for 40 min.

Key words: α -Fe₂O₃/CuFe₂O₄; glassfiber support; photo-Fenton reaction; MB degradation

收稿日期: 2023-03-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21703152);天津市青年科学基金资助项目(17JCQNJC06100)

通信作者: 赵永男(1970—),男,教授,博士生导师,主要研究方向为纳米材料。E-mail: zhaoyan@263.net

水污染和短缺已成为严重制约经济可持续发展的热点问题^[1]。在生产和使用过程中,约 20%的染料和颜料会被排放导致水体污染^[2]。吸附、混凝、生物处理及其组合被广泛用于染料废水处理^[3],而一些难降解的染料很难用传统的方法去除。高级氧化工艺(AOPs)中的芬顿氧化技术,利用羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的强氧化能力降解有机污染物^[4],已被广泛用于废水处理。然而,均相芬顿反应存在苛刻的 pH 限制和铁污泥固体废弃物等问题。非均相芬顿法可成为解决上述问题的有效途径,但依然存在活性低和金属组分溶出等问题。近年来,对催化剂的组成和结构进行设计并借助光、电辅助成为改善非均相芬顿反应活性的重要手段^[5]。赤铁矿($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)具有化学和热稳定性高、廉价、环保等特点^[6],但表面动力学迟缓、导电性差、电子-空穴复合速率快和迁移率低等不足限制了其应用^[7]。构筑半导体异质结可提高其催化性能^[8]。 CuFe_2O_4 因其化学稳定性好、合成简单低毒等优点而备受关注^[9-11]。

基于此,本文以化学稳定性良好、柔韧透光的玻璃纤维为载体,采用溶胶凝胶法制备了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 异质结薄膜,并将其应用于亚甲基蓝(MB)的光芬顿降解,考察催化活性、pH 值适应性和稳定性^[12]。

1 实验部分

1.1 实验试剂与仪器

试剂:三水合硝酸铜($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、乙二醇、甲醇、30%过氧化氢、异丙醇、盐酸、无水乙醇、氢氧化钠、亚甲基蓝,均为分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;九水合硝酸铁($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、柠檬酸、对苯醌、硝酸银,均为分析纯,上海阿拉丁试剂有限公司。

仪器:CEL-G07103 型光化学反应器,北京中教金源科技有限公司;HitachiS4800 型冷场发射扫描电子显微镜(SEM),日本 Hitachi 公司;D8-DISCOVER 型 X 射线衍射仪(XRD),德国 Bruker 公司;JEM-2100F 型高分辨透射电子显微镜(HRTEM),日本电子株式会社;MI-100 型多功能水质分析仪,天津众创科普科技有限公司。

1.2 催化剂制备

采用溶胶-凝胶法制备了玻璃纤维负载 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 薄膜。首先,将 0.01 mol $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 0.005 mol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分散在 20 mL 乙二醇中,搅拌下加热至 100 °C 得到澄清溶液;然后加入柠檬酸(金属离子含量为 1:1),继续于 100 °C 保温 4 h 后,在 120 °C 下保温 12 h,得到粘稠状态 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 溶胶。将清洁的玻璃纤维在 60 °C 溶胶中浸泡 10 h 后,600 °C 下

煅烧 2 h,最终得到产物玻璃纤维负载 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 薄膜(FCGF)。为便于对比,本文制备了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜和 CuFe_2O_4 薄膜。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜是只将 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 作为前驱体,其他条件不变,重复上述步骤负载在玻璃纤维上。 CuFe_2O_4 薄膜则是将上述乙二醇换成水,其他条件不变,重复上述步骤负载在玻璃纤维上。

1.3 光催化测试

光催化降解 MB 在光化学反应系统中进行。MB 溶液的初始质量浓度为 30 mg/L。将催化剂加入 50 mL MB 溶液中,用 0.1 mol/L HCL 和 0.1 mol/L NaOH 调节 pH 值;然后向反应器中加入 0.1 mL 30% H_2O_2 溶液,在 300 W 氙灯照射下进行反应;每隔 10 min 取 4 mL 反应液,使用紫外-可见分光光度计在 664 nm 测量 MB 的浓度。降解率 D 的计算公式为:

$$D = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

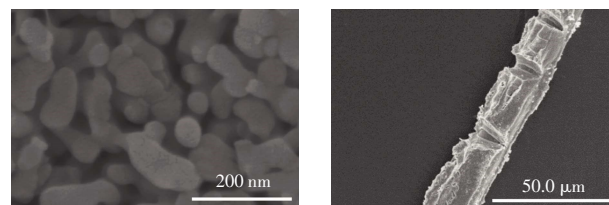
式中: D 为反应 t 时间 MB 的降解率; C_0 为 MB 初始质量浓度; C_t 为 t 时刻 MB 的质量浓度。

为了探究 FCGF 的稳定性,以 60 min 为 1 个降解周期,用同一组 FCGF 进行多次实验。每次反应结束后,将 FCGF 取出后进行烘干,然后在相同条件下对新配置的染料溶液进行降解,通过每次反应的降解效果来评价其稳定性。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 纳米颗粒以及 FCGF 的 SEM 图像如图 1 所示。由图 1 可见,纳米颗粒呈不规则形状,由大量细小的纳米颗粒聚集而成。负载后,玻璃纤维上形成表面粗糙的纳米颗粒膜。



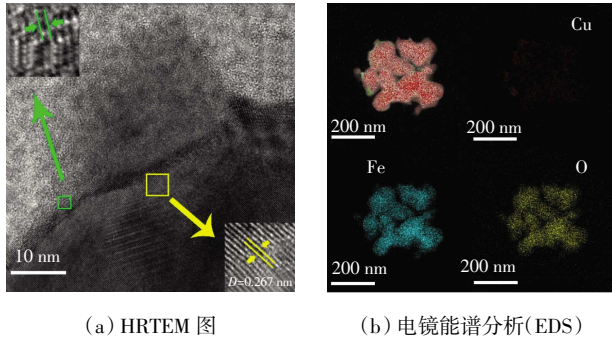
(a) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 纳米颗粒

(b) FCGF

图 1 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 纳米颗粒和 FCGF 的 SEM 图
Fig.1 SEM diagram of FCGF and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ nanoparticles

采用 HRTEM 和 EDS 进一步研究了样品的微观结构,如图 2 所示。如图 2(a)所示,样品有一条明显的晶界,在晶界两边有两组晶格条纹,晶面间距为 0.267 nm 和 0.288 nm,分别对应 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 (104) 面和 CuFe_2O_4 的 (220) 面。O、Fe 和 Cu 在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 微

米颗粒中均匀分布。通过图 2(b)所示元素分布可以看出,O、Fe 和 Cu 元素在 α -Fe₂O₃/CuFe₂O₄ 微米颗粒中均匀分布。Fe 的元素含量明显大于 Cu,Cu 信号部分显示在 Fe 信号中,这些都进一步证明了 α -Fe₂O₃ 与 CuFe₂O₄ 之间存在异质结态。



(a) HRTEM 图

(b) 电镜能谱分析(EDS)

图 2 α -Fe₂O₃/CuFe₂O₄ 的 HRTEM 图和电镜能谱分析(EDS)Fig.2 HRTEM and EDS diagram of α -Fe₂O₃/CuFe₂O₄

图 3 显示了纯 CuFe₂O₄、纯 α -Fe₂O₃ 和 α -Fe₂O₃/CuFe₂O₄ 催化剂的 XRD 衍射图。纯 CuFe₂O₄ 的 XRD 图与 PDF #34-7710 (CuFe₂O₄) 相匹配,在 37.54°、62.74°、67.03°、74.24° 出现衍射峰,对应(222)、(440)、(442)、(533)晶面。纯 α -Fe₂O₃ 的 XRD 图与 PDF#72-0469 一致,在 24.14°、33.15°、35.61°、40.85°、49.48°、54.09°、57.59°、62.45°、63.99° 和 75.43° 出现衍射峰,对应(012)、(104)、(110)、(113)、(024)、(116)、(018)、(214)和(300)晶面。 α -Fe₂O₃/CuFe₂O₄ 的 XRD 图谱同时出现了 α -Fe₂O₃ 与 CuFe₂O₄ 的主要衍射峰,表明其存在 α -Fe₂O₃ 与 CuFe₂O₄ 这 2 种物质。

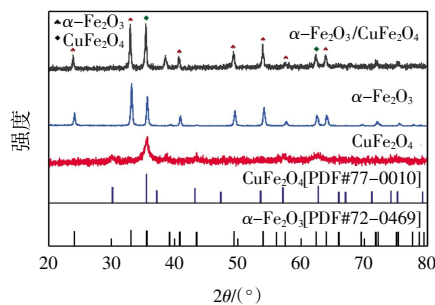


图 3 不同样品的 XRD 图

Fig.3 XRD of different samples

2.2 光照条件对 MB 降解效果的影响

H₂O₂ 初始浓度为 20 mmol/L,FCGF 和 MB 初始质量浓度分别为 2 和 0.03 g/L 时,不同光照条件下 MB 的降解效果如图 4 所示。由图 4 可见,光照环境下,MB 浓度无明显变化。光照下添加 FCGF 后,降解率提高到 17%。加入 H₂O₂ 即氧化剂^[10],在暗环境和加入 FCGF 的情况下,MB 的降解率为 0.8%,可能是由于表面吸附。光照

下只加入 H₂O₂ 时 MB 溶液的脱色率为 53%。光照下同时加入 FCGF 和 H₂O₂ 时,MB 溶液在 40 min 内降解 97%。由此表明, α -Fe₂O₃/CuFe₂O₄ 在可见光照射下,表面产生电子/空穴(E⁻/H⁺)对,H₂O₂ 抑制了电子-空穴对的复合,同时进一步提供额外的·OH 自由基^[13-14]。H_{vb}⁺与水反应生成羟基离子,同时 Fe²⁺和 Cu²⁺也会与过氧化氢反应生成一定量的·OH^[15-16]。实验表明,光照加速了 H₂O₂ 的催化分解,促使 MB 氧化分解为 CO₂ 和 H₂O。

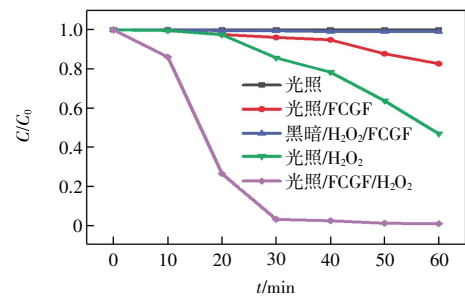


图 4 不同反应体系中 MB 的降解效果

Fig.4 Degradation efficiency of MB in different reaction systems

2.3 不同类型催化剂对 MB 降解效果的影响

在相同的环境条件下来评价 α -Fe₂O₃、CuFe₂O₄ 与 FCGF 的光芬顿活性。pH 值为 7、H₂O₂ 初始浓度为 2.5 mmol/L、MB 和催化剂初始质量浓度分别为 0.03 和 2 g/L 的条件下,不同催化剂对 MB 的降解效果如图 5 所示。

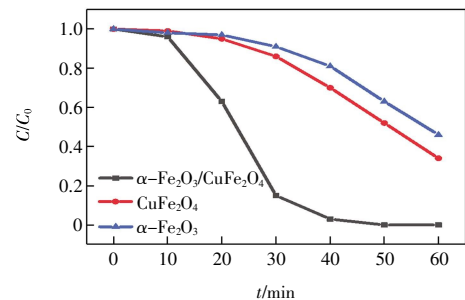


图 5 不同催化剂条件下 MB 的降解效果

Fig.5 Degradation efficiency of MB by different catalysts

由图 5 可知,单独使用 α -Fe₂O₃ 和 CuFe₂O₄ 催化剂在 60 min 下分别只能达到 54% 和 66% 的 MB 去除率。这可能是由于 2 种物质的带隙较窄。FCGF 异质结表现出优异的光芬顿降解性能。在 FCGF 存在的条件下,杂化产物的光催化活性提高到 100%。这可能是由于可见光响应以及 α -Fe₂O₃ 与 CuFe₂O₄ 之间形成异质结光催化系统,来自内部电场的驱动力可以有效地分离电子-空穴对,从而使电子和空穴向不同的方向被驱动,从而减少复合^[17-18]。

2.4 初始 pH 值对 MB 降解效果的影响

pH 值通常被认为是最关键的参数^[12]。大量文献研究表明,酸性条件有利于 H_2O_2 在类芬顿反应中分解为羟基自由基^[13]。FCGF 和 MB 初始质量浓度分别为 2 和 0.03 mg/L、 H_2O_2 初始浓度为 20 mmol/L 条件下,不同 pH 值对 MB 降解效果的影响如图 6 所示。在本研究中,考虑到 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 的化学稳定性,光芬顿反应可以在 3~11 的较宽 pH 值范围内进行。

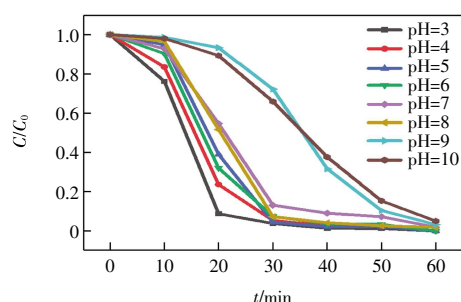


图 6 不同 pH 值条件下 MB 的降解效果

Fig.6 Degradation efficiency of MB by FCGF in different initial pH

由图 6 可知,pH =3、4、5、6、7、8、9、10 和 11 条件下 60 min 降解效率分别为 99.0%、97.8%、99.1%、99.1%、98.1%、98.2%、96.8%、95.0%和 96.8%。光照射可能使表面的 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 转变为 Fe^{2+} 和 Cu^{+} ,催化 H_2O_2 分子分裂为氧化基自由基。虽然 pH 值的增加促进了 Fe^{2+} 和 Cu^{+} 氧化为 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} ,但残余的 Fe^{2+} 和 Cu^{+} 阳离子会催化 H_2O_2 分解产生一些自由基,降解 MB 分子。同时 H_2O_2 分解为 $\cdot\text{OH}$ ^[19-20]。结果表明,该催化剂具有较宽的 pH 值相容性,打破了传统芬顿 pH 值的限制。

2.5 FCGF 的稳定性

催化寿命和稳定性是评价非均相催化剂的重要参数。pH 值为 7、FCGF 和 MB 初始质量浓度分别为 2 和 0.03 g/L、 H_2O_2 初始浓度为 20 mmol/L 条件下,重复使用 FCGF 催化降解 MB 的降解效果如图 7 所示。

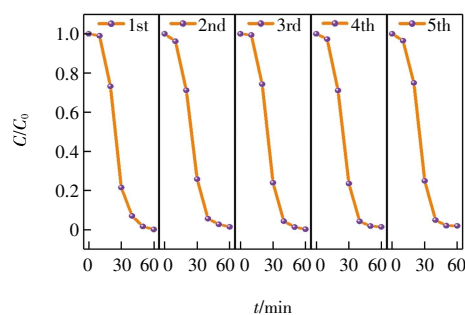


图 7 重复使用 FCGF 降解 MB 的催化性能

Fig.7 Catalytic performance of reusing FCGF to degrade MB

FCGF 经过 5 次循环后催化性能没有发生衰减,反应 40 min 后 MB 溶液的降解率仍可达 97%,说明 FCGF 具有良好的长期稳定性和应用潜力。

3 结 论

采用浸渍溶胶-凝胶法制备了玻璃纤维负载 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 异质结催化膜,表征其结构,研究其在可见光条件下催化芬顿反应降解亚甲基蓝的性能,结果表明:

(1) CuFe_2O_4 小颗粒生长在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒表面形成异质结结构,这些异质结结构均匀生长在玻璃纤维表面,加速了电子与空穴的分离,提高了催化活性。

(2) 该催化膜具有宽 pH 值适应性和良好的稳定性。在 pH = 7 的光照/FCGF/ H_2O_2 体系中,反应 40 min 后亚甲基蓝的降解率达到 97%。弱碱性条件下也表现出较高的降解率。

参考文献:

- [1] SUN H Y, SHI X, MAO J D, et al. Tetracycline sorption to coal and soil humic acids: An examination of humic structural heterogeneity[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2010, 29(9): 1934-1942.
- [2] JIANG C C, PANG S Y, OUYANG F, et al. A new insight into Fenton and Fenton-like processes for water treatment[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 174(1/2/3): 813-817.
- [3] WU J J, MURUGANANDHAM M, YANG J S, et al. Oxidation of DMSO on goethite catalyst in the presence of H_2O_2 at neutral pH[J]. Catalysis Communications, 2006, 7(11): 901-906.
- [4] NEYENS E, BAEYENS J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique[J]. Journal of Hazardous Materials, 2003, 98(1/2/3): 33-50.
- [5] SUM O S N, FENG J Y, HU X J, et al. Pillared laponite clay-based Fe nanocomposites as heterogeneous catalysts for photo-Fenton degradation of acid black 1[J]. Chemical Engineering Science, 2004, 59(22): 5269-5275.
- [6] MOHAPATRA S K, JOHN S E, BANERJEE S, et al. Water photooxidation by smooth and ultrathin $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanotube arrays[J]. Chemistry of Materials, 2009, 21(14): 3048-3055.
- [7] MICHAEL I, RIZZO L, MCADRDELL CS, et al. Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: A review[J]. Water Research, 2013, 47(3): 957-995.
- [8] REN C, PENG H, HUANG W, et al. Speciation of inorganic As(V)/As(III) in water and soil by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry[J]. Fresenius Environmental Bulletin, 2011, 20: 1069-1074.

- [9] WANG N N, ZHENG T, ZHANG G S, et al. A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, 4(1): 762-787.
- [10] AHMED M B, ZHOU J L, NGO H H, et al. Adsorptive removal of antibiotics from water and wastewater: Progress and challenges[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 532: 112-126.
- [11] ZHENG X G, FU W D, KANG F Y, et al. Enhanced photo-Fenton degradation of tetracycline using TiO_2 -coated $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ core-shell heterojunction[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018, 68: 14-23.
- [12] WANG Q, TIAN S L, NING P. Degradation mechanism of methylene blue in a heterogeneous Fenton-like reaction catalyzed by ferrocene[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(2): 643-649.
- [13] AHMADI M, RAMEZANI MOTLAGH H, JAAFARZADEH N, et al. Enhanced photocatalytic degradation of tetracycline and real pharmaceutical wastewater using MWCNT/ TiO_2 nanocomposite[J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 186: 55-63.
- [14] 肖羽堂, 陈苑媚, 王冠平, 等. 难降解废水电催化处理研究进展[J]. *工业水处理*, 2020, 40(6): 1-6.
XIAO Y T, CHEN Y M, WANG G P, et al. Advances in electrocatalytic treatment of refractory wastewater[J]. *Industrial Water Treatment*, 2020, 40(6): 1-6 (in Chinese).
- [15] ZHANG X L, HE M L, LIU J H, et al. Fe_3O_4 @C nanoparticles as high-performance Fenton-like catalyst for dye decoloration[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2014, 59(27): 3406-3412.
- [16] FU X J, LI S J, WEN J, et al. Visible light-induced photo-Fenton dehydration of fructose into 5-hydroxymethylfurfural over ZnFe_2O_4 -coated Ag nanowires[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 609: 125685.
- [17] 贾建丽, 李凯, 周岳溪, 等. 新型负载型光催化剂及其4BS降解研究[J]. *中国环境科学*, 2001, 21(4): 293-296.
JIA J L, LI K, ZHOU Y X, et al. New immobilized photocatalysts and study on degradation of 4BS[J]. *China Environmental Science*, 2001, 21(4): 293-296(in Chinese).
- [18] YIN M C, LI Z S, KOU J H, et al. Mechanism investigation of visible light-induced degradation in a heterogeneous TiO_2 /eosin Y/rhodamine B system[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(21): 8361-8366.
- [19] REN C, PENG H, HUANG W, et al. Speciation of inorganic As(V)/As(III) in water and soil by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry [J]. *Fresenius Environmental Bulletin*, 2011, 20(4): 1069-1074.
- [20] YU J, LIU D F, LI K X. Influence of tetracycline on tetracycline-resistant heterotrophs and Tet genes in activated sludge process[J]. *Current Microbiology*, 2015, 70(3): 415-42.

本文引文格式:

赵永男, 郑翔云, 孙红玉, 等. 玻纤负载 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 异质结薄膜的制备及其催化性能[J]. *天津工业大学学报*, 2024, 43(4): 19-23.

ZHAO Y N, ZHENG X Y, SUN H Y, et al. Fabrication and catalytic performances of glass fiber supported $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ heterojunction film[J]. *Journal of Tiangong University*, 2024, 43(4): 19-23(in Chinese).