



Ca₂Fe₂O₅ 的制备及其光催化性能

张淑娟¹, 宋立民², 陈斌², 孙冬兰¹

(1.天津科技大学理学院, 天津 300457; 2.天津工业大学材料科学与化学工程学院, 天津 300160)

摘要: 采用共沉淀法制备 Ca₂Fe₂O₅ 光催化剂, 通过 X 射线粉末衍射、透射电子显微镜和紫外可见分光光度计对样品进行了表征, 并以亚甲基蓝为目标污染物, 研究 Ca₂Fe₂O₅ 在不同条件下对亚甲基蓝的光催化氧化活性. 结果表明: Ca₂Fe₂O₅ 在 250~350 nm 和 400~600 nm 范围对光均有很好的吸收; 在实验条件下, Ca₂Fe₂O₅ 具有一定的光催化氧化活性, 在 150 min 左右亚甲基蓝的分解率可以达到 94%; 焙烧温度和制备方法对催化剂的光催化活性影响很大, 而催化剂用量对催化剂的光催化活性没有显著影响.

关键词: Ca₂Fe₂O₅; 光催化剂; 光催化氧化; 亚甲基蓝

中图分类号: O611.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6510(2009)01-0030-04

Preparation and Photocatalytic Activities of Ca₂Fe₂O₅

ZHANG Shu-juan¹, SONG Li-min², CHEN Bin², SUN Dong-lan¹

(1.College of Science, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China; 2.College of Materials Science and Chemical Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160, China)

Abstract: A series of Ca₂Fe₂O₅ photocatalysts have been prepared by a precipitation-calcination method. The specimen was characterized by powder X-ray diffraction, transmission electron microscopy (TEM) and UV-vis diffuse reflectance spectra. UV-vis diffuse reflectance spectra revealed that Ca₂Fe₂O₅ samples exhibited absorptions in a range of 250–300 and 400–600 nm. By using photocatalytic degrading methyl blue as the model reaction, the degradable ratio of Ca₂Fe₂O₅ has reached 94% within 150 min, and the Ca₂Fe₂O₅ photocatalyst showed a certain degree of catalytic activity. In addition, the calcined temperature and preparation method has great effect on the activity of Ca₂Fe₂O₅. However, the Ca₂Fe₂O₅ concentration effect on the activity is not obvious.

Keywords: Ca₂Fe₂O₅; photocatalyst; photocatalytic oxidation; methyl blue

自从 1972 年 Fujishina 和 Honda 发现在光照的条件下 TiO₂ 能够分解 H₂O 以来, 多相光催化氧化反应以其节约能源、反应条件温和、可减少二次污染等突出优点日益受到学者们的重视. 由于在自然环境中有一部分近紫外光 290~400 nm 极易被有机污染物吸收, 有活性物质存在时就发生强烈的光化学反应, 使有机物发生降解. 因此, 光催化氧化反应在处理水中的有机污染物方面具有良好的应用前景^[1-3]. 近几年来, 人们研究发现除了单一的半导体, 许多复合氧化物, 尤其是碱土金属复合氧化物, 也具有优秀的光催化活性, 如: 钴酸盐、铋酸盐、钛酸盐、铁酸盐、钼酸

盐和钨酸盐等^[4-9]. 对于铁酸盐光催化剂的研究, 铁酸钙光催化剂还鲜为报道. 本文通过共沉淀法制备了 Ca₂Fe₂O₅ 光催化剂, 并考察了它对有机污染物——亚甲基蓝的光催化氧化活性.

1 实验

1.1 试剂与仪器

Ca(NO₃)₂·4H₂O、Fe(NO₃)₃·6H₂O 和亚甲基蓝 (MB) 均为分析纯, 天津市科密欧化学试剂公司.

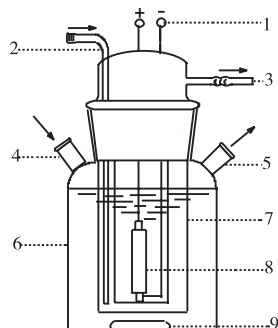
自制光催化反应器 (如图 1 所示); 日立 H-7650

收稿日期: 2008-07-22; 修回日期: 2008-10-16

基金项目: 天津市自然科学基金资助项目 (06YFJMJC14900); 天津科技大学引进人才科研启动基金资助项目 (20060406)

作者简介: 张淑娟 (1976—), 女, 石家庄人, 讲师, 博士.

型透射电子显微镜(TEM);日本理学 D/MAX-2500 型 X 射线衍射仪(XRD), $\text{Cu K}\alpha$ 射线,管电压 40 kV,管电流 100 mA,扫描速率 $8^\circ/\text{min}$;美国 Varian Cary 100 型紫外-可见分光光度计。



1.电源; 2.冷却水进口; 3.冷却水出口; 4.气体进口; 5.气体出口;
6.玻璃反应器; 7.冷阱; 8.光源灯; 9.搅拌磁子

图1 光催化反应器

Fig.1 Photocatalytic reactor

1.2 光催化剂的制备

采用共沉淀法:将一定量的 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 100 mL 蒸馏水中,然后加入一定量的 NaOH ,剧烈搅拌 10 min 后,将产生的白色沉淀抽滤,依次用蒸馏水和无水乙醇洗涤,然后 120°C 干燥 3 h 得到前驱体。最后将前驱体在 $650 \sim 800^\circ\text{C}$ 焙烧 6 h 得到最终产品。

1.3 光催化剂的活性测试

催化剂的光催化氧化活性在自制的光催化反应器中进行。采用 125 W 碘钨灯($\lambda > 420 \text{ nm}$)为光源,反应液为 250 mL 10 mg/L 的亚甲基蓝水溶液,催化剂为研磨后的粉末样品,加入量为 1~3 g,反应温度为室温。具体过程如下:催化剂加入到反应液中后,先在暗处超声一定时间直到催化剂达到吸附平衡。然后开灯,在剧烈的搅拌下每隔 30 min 抽取少量反应液,在 665 nm 处测定溶液吸光度。为了对比催化剂在不同光源下的光催化活性,部分实验也采用 300 W 氙灯($\lambda > 500 \text{ nm}$)为辐射光源。

1.4 化学耗氧量(COD)的测定

化学耗氧量的测定采用重铬酸钾 2 h 回流法,参照 GB 11914—1989《水质化学需氧量的测定重铬酸盐法》。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

图 2 是 800°C 焙烧前驱体所得样品的 XRD

谱。从图上看, $2\theta = 33.28^\circ$ 、 32.94° 和 31.88° 处的三强峰可以归属于正交晶系的 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 的衍射峰;因此,可以判断此样品主要成分为 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 。但如果仔细观察,图 2 的衍射峰中还有少量杂质峰存在。

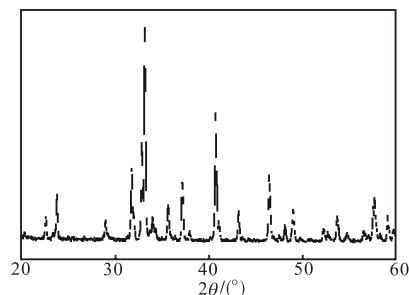


图2 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 的 XRD 谱图(800°C 焙烧)

Fig.2 XRD patterns of $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ calcined at 800°C

样品的 TEM 照片如图 3 所示。样品的粒子为类球形,大小约为 10 nm,并且分散得很好,没有团聚的倾向,这有利于催化剂活性的充分发挥。

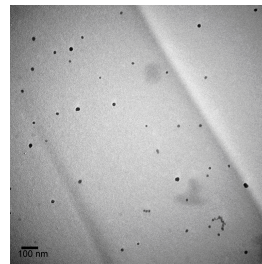


图3 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 的 TEM 照片(800°C 焙烧)

Fig.3 TEM image of $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ calcined at 800°C

图 4 是样品的 UV-vis 光谱。样品在 250~350 nm 和 400~600 nm 范围均有很好的光吸收。这意味着催化剂在紫外和可见光区都可能有很好的光催化活性。

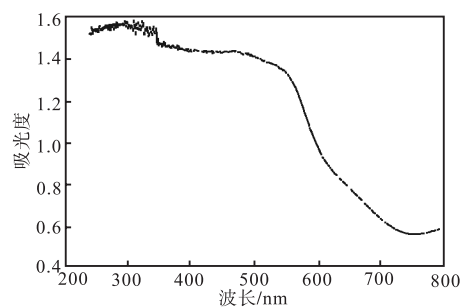


图4 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 的 UV-vis 谱(800°C 焙烧)

Fig.4 UV-vis diffuse reflectance spectra of $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ calcined at 800°C

2.2 催化剂的活性评价结果

2.2.1 焙烧温度对催化剂活性的影响

图 5 给出了不同焙烧温度下得到的样品对亚甲基蓝催化活性的影响。为了比较方便,图 5 也给出了

没有催化剂存在下亚甲基蓝的自分解率(MB 自分解, 250 mL 的 10 mg/L MB 水溶液). 它的自分解率随着时间的延长始终维持在 10% 左右, 没有明显变化. 因此可以判断亚甲基蓝的自分解并不会影响实验. 根据图 5 的数据, 随着前驱体处理温度的增加, 样品对于亚甲基蓝的分解率有明显变化. 当焙烧温度为 650 °C 和 700 °C 时, 亚甲基蓝的最高分解率(150 min) 仅为 23% 和 57%. 当焙烧温度升高到 800 °C 后, 亚甲基蓝的活性有很大提升, 150 min 时的分解率已经达到 94%. 分析其原因, 主要是随着前驱体焙烧温度的增加, 最终产物中 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 的含量逐渐提高^[10], 最终导致催化剂光催化活性有明显升高趋势.

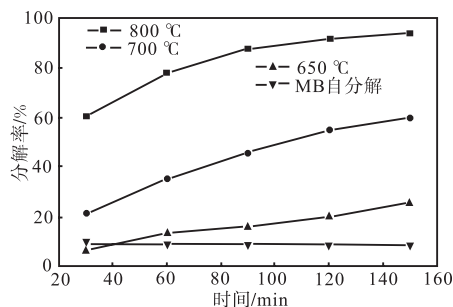


图 5 不同煅烧温度对 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 光催化活性的影响

Fig.5 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ photocatalytic activity at different calcined temperature

2.2.2 催化剂用量对光催化活性的影响

图 6 给出了催化剂用量对催化剂活性的影响. 从图 6 可见, 催化剂加入量分别为 1、2 和 3 g/L 时, 亚甲基蓝在 150 min 时的分解率分别为 94%、99.5% 和 99.8%. 随着催化剂加入量的增加, 催化剂活性虽然有些提高, 但变化基本维持在 2% ~ 5%, 并没有明显改变. 因此, 可以明确在实验范围内催化剂用量的增加对于 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 光催化活性的提升没有显著影响.

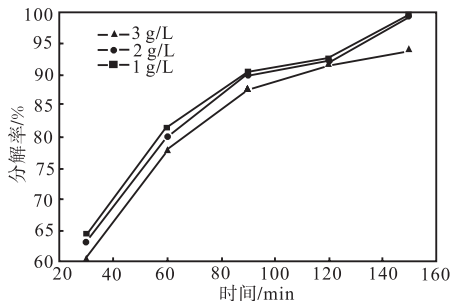


图 6 催化剂量对 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 光催化活性的影响

Fig.6 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ photocatalytic activity in the different concentration of $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ photocatalyst powder

2.2.3 不同辐射光源对催化剂活性的影响

由于样品的 UV-vis 光谱显示 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 在紫外光

区 (250 ~ 350 nm) 和可见光区 (400 ~ 600 nm) 均有很好的吸收. 因此采用不同的光源对催化剂进行评价. 实验数据如图 7 所示. 在相同的实验条件下, 催化剂在碘镓灯 (包含紫外光) 的照射下亚甲基蓝的分解率高达 94%, 而在氙灯 (仅含可见光) 的辐射下, 亚甲基蓝在 150 min 时的最高分解率仅为 21%. 这说明催化剂在可见光区的吸收可能是样品本身的颜色吸收所致 (样品颜色为深棕色), 并不能真正引发光催化反应, 而紫外光区的吸收才能为催化反应提供能量.

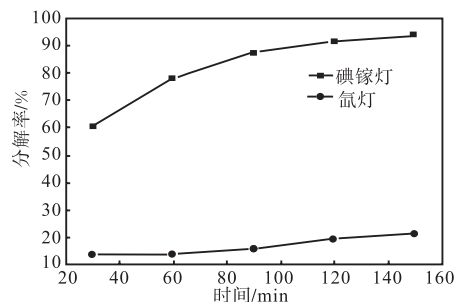


图 7 不同光源对 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 光催化活性的影响 (800 °C 焙烧)

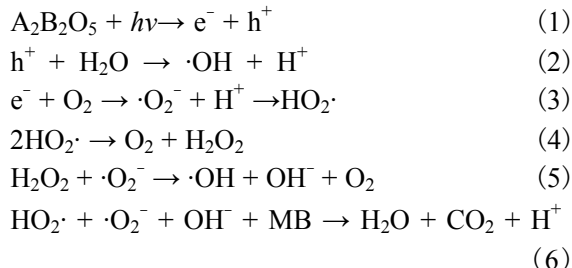
Fig.7 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ photocatalytic activity under different light irradiation (calcined at 800 °C)

2.2.4 COD 测定结果

为了进一步评价 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 对染料 MB 的降解程度, 对 MB 在 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 上脱色后的溶液进行了 COD_{Cr} 测定. 测定条件: 焙烧温度 800 °C, 催化剂用量为 2 g/L, 碘镓灯, 反应时间为 150 min. 在无催化剂时 MB 溶液的 COD 值为 42.8 mg/L, 在碘镓灯的照射下, $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 在 150 min 内可使 MB 的 COD 值降至 9.5 mg/L, 即 COD 去除率达到 77.8%, 这说明 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 能够在较短的时间内使 MB 基本完全脱色并大部分矿化为无机小分子, 且对无机分子也有强的吸收.

2.2.5 光催化反应机理

根据文献[11], $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 的光催化过程如下:



反应(1)是钙钛矿型氧化物受到紫外光的照射产生电子-空穴对的过程, 反应(2)至(5)都是描述由电子-空穴对产生氧化性基团 OH^- 、 $\text{HO}_2\cdot$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 的过

程,这些过程更可以简化为 $e^- + h^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HO}_2\cdot + \cdot\text{O}_2^- + \text{OH}^-$, 反应(6)反映了由氧化性基团对亚甲基蓝的光催化氧化降解过程。

3 结 论

采用共沉淀法制备的 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 光催化剂在紫外光区具有一定的光催化氧化活性。随着前体焙烧温度的升高, $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 光催化剂活性明显提升。在实验范围内, 催化剂用量对 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 光催化剂活性没有显著影响。

参考文献:

- [1] 樊彩梅,孙彦平. 二氧化钛光催化自然水脱色的研究[J]. 高校化学工程学报,2001,15(6):591-595.
- [2] 种法国,赵景联. 微波水热晶化制备纳米二氧化钛光催化剂及其性能研究[J]. 高校化学工程学报,2006,20(1):138-141.
- [3] 刘自力,刘宏伟,李茹. Cu_2O 光催化还原含 Cr(VI) 废水的研究[J]. 高校化学工程学报,2007,21(1):88-92.
- [4] Shinya Otsuka-Yao-Matsuo, Takahisa Omata, Shin Ueno, et al. Photobleaching of methylene blue aqueous solution sensitized by composite powders of titanium oxide with SrTiO_3 , BaTiO_3 , and CaTiO_3 [J]. Materials Transactions,2003,44(10):2124-2129.
- [5] Niu X S, Li H H, Liu G G. Preparation, characterization and photocatalytic properties REFeO_3 (RE = Sm, Eu, Gd) [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2005,232(1/2):89-93.
- [6] Zhou L, Wang W Z, Zhang L S. Ultrasonic-assisted synthesis of visible-light-induced Bi_2MO_6 (M=W, Mo) photocatalysts [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical,2007,268(1/2):195-200.
- [7] Compton O C, Carroll E C, Kim J Y, et al. Calcium niobate semiconductor nanosheets as catalysts for photochemical hydrogen evolution from water [J]. Journal of Physics Chemistry C,2007,111(40):14589-14592.
- [8] Fu X X, Yang Q H, Wang J Z, et al. Photocatalytic degradation of water-soluble dyes by LaCoO_3 [J]. Journal of Rare Earth,2003,21(4):424-426.
- [9] 郭健,胡学香,王爱民,等. $\text{NiO/SrBi}_2\text{O}_4$ 可见光催化杀菌的研究[J]. 环境化学,2007,26(2):207-209.
- [10] Zhang D E, Zhang X J, Ni X M, et al. Low-temperature fabrication of MnFe_2O_4 octahedrons: Magnetic and electrochemical properties [J]. Chemical Physics Letters, 2006,426:120-125.
- [11] 杨阳. 钙钛矿结构氧化物的光催化性能与机理探讨[D]. 长春:吉林大学,2006.
- [10] Nienow A W. The effect of agitation and scale-up on crystal growth rate and on secondary nucleation[J]. Trans Instn Chem,1976,54:205-207.
- [11] Qian R Y, Chen Z D, Ni H G, et al. Crystallization kinetics of potassium chloride from brine and scale-up criterion[J]. AIChE Journal,1987,33(10):1690-1697.
- [12] Sha Z L, Palosaari S. Modeling and simulation of crystal size distribution in imperfectly mixed suspension crystallization[J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 2002, 35(11):1188-1195.
- [13] Sha Z L, Palosaari S, Oinas P, et al. CFD simulation of solid suspension in a stirred tank[J]. Journal of Chemical Engineering of Japan,2001,34(5):621-626.
- [14] Sha Z L, Palosaari S. Mixing and crystallization in suspensions [J]. Chemical Engineering Science, 2000, 55(10):1797-1806.
- [15] Sha Z L, Palosaari S. Crystallization Kinetics in Imperfectly Mixed Suspensions[C]//Proceedings of International Symposium on Industrial Crystallization. Tianjin China:Chemical Industry press,1998:342-348.
- [16] Ayazi Shamlou P, Koutsakos E. Solids suspension and distribution in liquids under turbulent agitation [J]. Chemical Engineering Science,1989,44(3):529-542.
- [17] Chianese A, Di Berardino F, Jones A G. On the effect of secondary nucleation on the crystal size distribution from a seeded batch crystallizer [J]. Chemical Engineering Science,1993,48(3):551-560.

(上接第 29 页)