



CaFe₂O₄基复合光催化剂的制备及性能研究

张春燕^{1,2}, 刘哲语²

(1. 山西铁道职业技术学院, 山西太原 030013; 2. 中国科学院山西煤炭化学研究所, 山西太原 030128)

[摘要] 采用一步水热法合成了 CaFe₂O₄/CaSO₄/Fe₂O₃ 三元复合光催化剂。样品中仅含有 CaFe₂O₄、CaSO₄ 和 Fe₂O₃, 无其他杂质存在。CaFe₂O₄/CaSO₄/Fe₂O₃ 三元复合光催化剂呈花状, 主要由一些细颗粒黏连而成。结果表明, Fe₂O₃、CaFe₂O₄、CaSO₄ 和 CaFe₂O₄/CaSO₄/Fe₂O₃ 三元复合光催化剂的带隙能(E_g)分别为 1.83、1.85、3.69/4.29、1.35/2.64 eV; CaFe₂O₄/CaSO₄/Fe₂O₃ 具有较强的紫外可见光吸收能力、较强的电荷转移能力及较高的分离效率, 是一种潜在的紫外可见光催化剂。光催化对比实验表明, CaFe₂O₄/CaSO₄/Fe₂O₃ 三元复合光催化剂在降解甲基橙有机染料方面具有较强的紫外可见光催化活性。循环降解实验表明, CaFe₂O₄/CaSO₄/Fe₂O₃ 三元复合光催化剂具有高的稳定性。在光催化降解过程中, 空穴、羟基自由基和超氧自由基的协同作用使该催化剂具有高的光催化活性。

[关键词] 水热法; 光催化剂; 光吸收能力; 甲基橙; 羟基自由基

[中图分类号] O643.36; X703 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)02-0104-07

Preparation and performance study of CaFe₂O₄-based composite photocatalysts

ZHANG Chunyan^{1,2}, LIU Zheyu²

(1. Shanxi Railway Vocational and Technical College, Taiyuan 030013, China;

2. Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030128, China)

Abstract: CaFe₂O₄/CaSO₄/Fe₂O₃ ternary composite photocatalyst was synthesized by one-step hydrothermal method. The sample only contained CaFe₂O₄, CaSO₄ and Fe₂O₃, without other impurities. CaFe₂O₄/CaSO₄/Fe₂O₃ ternary composite photocatalyst was flower-like, mainly composed of some fine particles bonding together. The band gap(E_g) of Fe₂O₃, CaFe₂O₄, CaSO₄, and ternary composite CaFe₂O₄/CaSO₄/Fe₂O₃ photocatalyst were 1.83, 1.85, 3.69/4.29 and 1.35/2.64 eV, respectively. Compare with Fe₂O₃, CaFe₂O₄ and CaSO₄, the ternary composite CaFe₂O₄/CaSO₄/Fe₂O₃ photocatalyst had strong absorption capacity of UV-visible light, strong charge transfer ability and high separation efficiency, and was a potential UV-visible photocatalyst. The comparative study of photocatalytic experiment showed that ternary composite CaFe₂O₄/CaSO₄/Fe₂O₃ photocatalyst had strong UV-visible photocatalytic activity in the degradation of methyl orange organic dyes. Cyclic degradation experiments showed that CaFe₂O₄/CaSO₄/Fe₂O₃ ternary composite photocatalyst had high stability. In the photocatalytic degradation process, the synergistic effects of hole, hydroxyl radical and superoxide radical made the ternary composite CaFe₂O₄/CaSO₄/Fe₂O₃ photocatalyst had high photocatalytic activity.

Key words: hydrothermal method; photocatalyst; light absorption capacity; methyl orange; hydroxyl radical

工业现代化给人类带来了巨大进步,但也给环境造成了巨大影响。尤其是江河两岸的印染厂、纺织厂等的染料废水若直接排放到江河内,将对水环境造成严重污染。因此,对染料废水进行处理并再

利用对减少水环境污染极为重要。近年来,有效的办法是采用半导体光催化技术降解有机染料,从而实现水环境污染治理^[1]。目前,可实现工业应用的半导体光催化剂主要为二氧化钛和钛酸锶,但带隙

宽、仅能响应紫外光的缺点限制了这2种催化剂在光催化领域的应用^[2-3]。铁酸钙(CaFe₂O₄)是一种潜在的光催化剂,它具有带隙窄的优点,在光催化降解有机染料领域具有潜在的应用前景。但该催化剂太阳光利用率较低、电荷迁移和分离效率低,严重限制了它在降解有机废水方面的应用^[4-7]。

基于能带排列理论构建异质结光催化剂是提高单相光催化剂太阳光利用率、电荷迁移能力和分离效率的有效方法^[8-11]。构建的异质结光催化剂具有3种能带排列方式:一种是I型能带排列,即一种半导体的导带和价带均位于另一种半导体的内部;另一种是II型能带排列,即一种半导体的价带或导带在另一种半导体内部;第三种是III型能带排列,即2种半导体的导带和价带均无交叠。在这3种排列方式中,I型能带排列的异质结光催化剂因电荷载流子迁移速率和分离效率高而越来越受到人们的重视。硫酸钙(CaSO₄)和三氧化二铁(Fe₂O₃)是2种不同类型的半导体,可用于同CaFe₂O₄一起构建双异质结CaFe₂O₄/CaSO₄/Fe₂O₃三元复合光催化剂,提高CaFe₂O₄的太阳光利用率、电荷迁移能力和分离效率,进而提高体系的光催化活性。然而,目前尚未有科研人员制备CaFe₂O₄/CaSO₄/Fe₂O₃三元复合光催化剂并研究其光催化活性。

本研究采用一步水热法合成CaFe₂O₄/CaSO₄/Fe₂O₃三元复合光催化剂,研究该催化剂的相纯度、形貌、光吸收能力、电荷转移能力和分离效率以及光催化活性。基于能带排列理论和光催化实验结果,探讨该复合光催化剂的催化机理。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

按物质的量比为 $n(\text{Ca}):n(\text{Fe})=1:2$ 的比例称取适量硝酸钙和硫酸铁,依次缓慢溶解在20 mL去离子水中,在磁力搅拌器的连续搅拌下,将试剂完全溶解。随后,加入适量硫酸调节溶液酸度。将70 mL配制好的溶液转移至反应釜中,随即密封好反应釜。将反应釜置于干燥箱中,以10 °C/min的升温速率升至180 °C,待温度稳定后恒温48 h。然后以10 °C/min的降温速率降至室温。打开反应釜,取出内胆,将上层清液倒掉。再用去离子水反复清洗产物数次后,在150 °C干燥24 h,获得CaFe₂O₄/CaSO₄/

Fe₂O₃三元复合光催化剂。

1.2 催化剂的表征

采用Bruker D8型X射线衍射仪(XRD)分析催化剂的相纯度和晶体结构。采用JEOL 6335F型场发射扫描电子显微镜(SEM)观察催化剂的表面形貌。采用UV-2500型紫外可见分光光度计测量催化剂的紫外可见吸收光谱。采用CST 350型电化学工作站测量催化剂的阻抗谱和光电流密度。

1.3 光催化实验

采用721分光光度计测量CaFe₂O₄/CaSO₄/Fe₂O₃三元复合光催化剂降解甲基橙前后的浓度。甲基橙初始质量浓度为20 mg/L,光催化剂的投加量为15 mg/L,每隔30 min取一次样,经离心后取上层清液测量甲基橙的质量浓度。

采用酒精、苯醌(BQ)和草酸铵(AO)作为猝灭剂,研究它们对甲基橙降解率的影响,进而洞察羟基自由基、空穴和超氧自由基在光催化反应过程中的作用。

2 结果与讨论

2.1 相纯度分析

相结构和纯度是影响光催化剂光催化活性的一个重要因素,通过XRD可表征分析光催化剂的纯度和相结构。为了对比CaFe₂O₄/CaSO₄/Fe₂O₃三元复合光催化剂与Fe₂O₃、CaFe₂O₄和CaSO₄晶体结构的区别,采用类似的方法合成了Fe₂O₃、CaFe₂O₄(CaSO₄外购)。4种物质的XRD见图1。

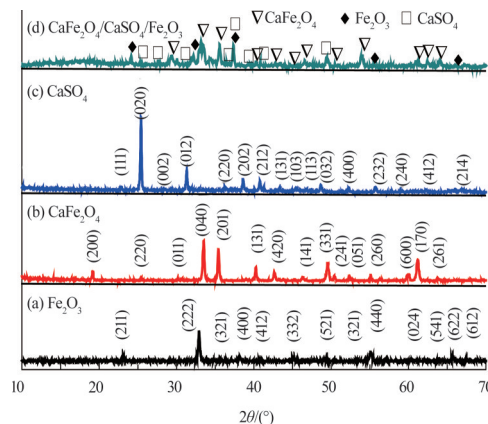


图1 光催化剂XRD

Fig. 1 XRD of photocatalysts

图1(a)~(c)分别为Fe₂O₃、CaFe₂O₄和CaSO₄的XRD图,3种物质均为相应的纯相化合物,不含其他

杂质,对应的标准PDF卡片号分别为33-0664、32-0168、37-0184。图1(d)是 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{CaSO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 三元复合光催化剂的XRD图, CaFe_2O_4 的XRD衍射峰主要集中在(040)、(201)、(131)、(331)和(170)晶面;除了 CaFe_2O_4 的衍射峰外,图1(d)还存在 Fe_2O_3 和 CaSO_4 的衍射峰,且该样品不含其他杂质元素。结果表明,采用一步水热法可成功合成 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{CaSO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 三元复合光催化剂。

2.2 形貌分析

采用SEM观察光催化剂的表面形貌,可大致推断光催化剂的比表面积。图2(a)是 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{CaSO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 三元复合光催化剂的SEM照片。采用一步水热法合成的 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{CaSO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 三元复合光催化剂呈花状,主要由一些细颗粒黏连而成。花状的细颗粒表明 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{CaSO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 三元复合光催化剂具有高的比表面积,是潜在的高效光催化剂。

为进一步证实合成了 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{CaSO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 三元复合光催化剂,图2(b)给出了 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{CaSO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 三元复合光催化剂的高分辨TEM(HRTEM)照片。晶面间距0.241 2 nm和0.147 6 nm分别对应 Fe_2O_3 的(222)和(440)晶面;0.349 9 nm对应 CaSO_4 的(020)晶面;0.267 5 nm和0.243 3 nm分别对应 CaFe_2O_4 的(040)和(121)晶面。HRTEM结果进一步确认了采用一步水热法可成功合成 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{CaSO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 三元复合光催化剂。

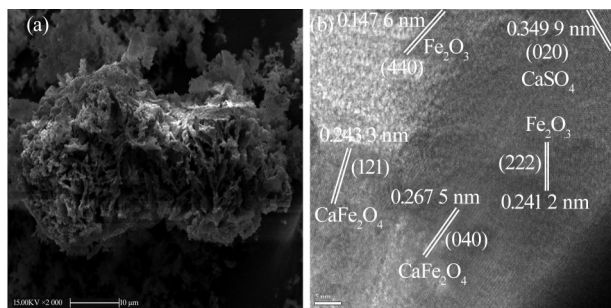


图2 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{CaSO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的SEM(a)和HRTEM(b)

Fig. 2 SEM(a) and HRTEM(b) of $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{CaSO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$

2.3 光学性质分析

半导体光催化剂的光学性质可预估它在降解有机废水方面的光催化能力。图3(a)是 Fe_2O_3 、 CaFe_2O_4 、 CaSO_4 和 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{CaSO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 三元复合光催化剂的紫外可见吸收谱图。由图3(a)可知, Fe_2O_3 、 CaFe_2O_4 、 CaSO_4 和 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{CaSO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 三元复合光催

剂在紫外区域差异较大。 Fe_2O_3 和 CaFe_2O_4 的紫外吸收峰截止于350 nm,且 CaFe_2O_4 的吸收峰最高。 CaSO_4 在200~420 nm范围内出现了2个明显的吸收峰。当三者复合后, $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{CaSO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 三元复合光催化剂在200~450 nm范围内出现了强的吸收带,且吸收峰已拓展到可见光区域;在550~800 nm处, $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{CaSO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 三元复合光催化剂也具有一定的可见光吸收能力。结果表明, $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{CaSO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 三元复合光催化剂具有潜在的紫外可见光催化降解能力。

根据Tauc关系,可将吸收光谱转换为 $(\alpha h\nu)^2-h\nu$ 的关系曲线图,如图3(b)~(c)所示。该曲线最陡处的斜率外延至与横坐标的交点的值为光催化剂的带隙能(E_g)。基于此, Fe_2O_3 、 CaFe_2O_4 、 CaSO_4 和 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{CaSO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 三元复合光催化剂的 E_g 分别为1.83、1.85、3.69/4.29、1.35/2.64 eV。从 CaSO_4 和 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{CaSO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 三元复合光催化剂的 $(\alpha h\nu)^2-h\nu$ 的关系曲线图中可以看到这2种物质均具有2个 E_g ,在后续光催化机理分析时需与文献对比,确定 CaSO_4 的 E_g 。

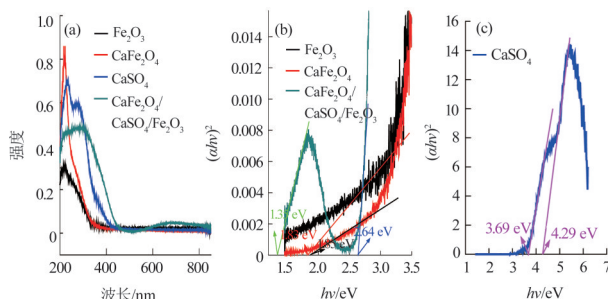


图3 紫外可见吸收谱(a)和 $(\alpha h\nu)^2-h\nu$ 的关系曲线(b~c)

Fig. 3 UV-Vis absorption spectrum (a) and the relation curve of $(\alpha h\nu)^2-h\nu$ (b~c)

2.4 电化学性质分析

电化学工作站可测量半导体光催化剂的阻抗谱和光电流密度,通过阻抗谱和光电流密度可分析光催化剂的电荷转移和分离效率。图4(a)是 CaFe_2O_4 和 $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{CaSO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 三元复合光催化剂的阻抗谱。从图中可以看出,阻抗谱由一个小的半圆和一条直线组成,高频区的半圆可归因于电极/电解液界面的电荷转移阻抗^[12],低频区的直线则可归因于瓦尔堡阻抗^[13]。与纯的 CaFe_2O_4 相比, $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{CaSO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 三元复合光催化剂的半圆半径几乎可以忽略,

可见CaFe₂O₄/CaSO₄/Fe₂O₃三元复合光催化剂具有更高的电荷转移能力和分离效率^[13-15]。

图4(b)是CaFe₂O₄和CaFe₂O₄/CaSO₄/Fe₂O₃三元复合光催化剂的光电流密度。当氙灯打开时,光电流密度瞬间达到最大值并趋于稳定。当氙灯关闭时,光电流密度瞬间下降到最初值。CaFe₂O₄/CaSO₄/Fe₂O₃的光电流密度的绝对值接近于0.4 μA/cm²,比纯CaFe₂O₄大了2倍多^[13]。该结果也证明CaFe₂O₄/CaSO₄/Fe₂O₃三元复合光催化剂具有高的电荷转移能力和分离效率,可响应可见光。

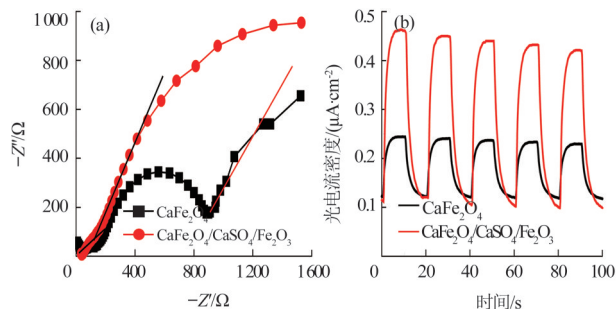


图4 阻抗谱(a)和光电流密度(b)

Fig. 4 Impedance spectroscopy(a) and photocurrent density(b)

2.5 光催化活性分析

选择甲基橙作为目标降解染料,研究CaFe₂O₄/CaSO₄/Fe₂O₃三元复合光催化剂对有机废水的降解性能。图5(a)是Fe₂O₃、CaFe₂O₄、CaSO₄和CaFe₂O₄/CaSO₄/Fe₂O₃三元复合光催化剂在紫外光照射下催化甲基橙降解的曲线。当甲基橙废水在仅紫外光照射而不添加光催化剂条件下辐照120 min时,甲基橙染料几乎没有降解,表明该染料在自然条件下非常稳定。加入Fe₂O₃作为光催化剂,120 min时甲基橙染料的降解率约为39.7%。加入CaFe₂O₄或CaSO₄作为光催化剂,90 min时甲基橙染料几乎被完全降解。加入CaFe₂O₄/CaSO₄/Fe₂O₃三元复合光催化剂,甲基橙染料的降解率随光照时间的延长而增加,光照时间达到90 min时,甲基橙染料的降解率达到了97.85%。

一级动力学曲线可更直接地反映光催化剂的降解能力,图5(b)给出了Fe₂O₃、CaFe₂O₄、CaSO₄和CaFe₂O₄/CaSO₄/Fe₂O₃三元复合光催化剂在紫外光照射条件下的一级动力学曲线。Fe₂O₃、CaFe₂O₄、CaSO₄和CaFe₂O₄/CaSO₄/Fe₂O₃的一级动力学常数 k 分别为

0.003 6、0.024 1、0.032 9、0.018 3 min⁻¹,CaSO₄的 k 约为CaFe₂O₄/CaSO₄/Fe₂O₃三元复合光催化剂的1.8倍。对比几种光催化剂,尽管CaFe₂O₄/CaSO₄/Fe₂O₃三元复合光催化剂的紫外光催化活性不如CaFe₂O₄和CaSO₄,但CaFe₂O₄/CaSO₄/Fe₂O₃三元复合光催化剂仍是一种高效的紫外光催化剂。

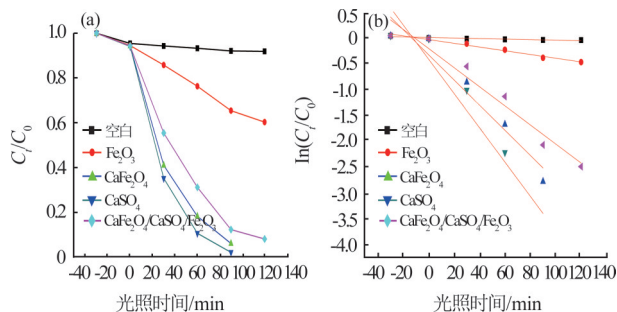


图5 紫外光照射下的光催化降解曲线(a)和一级动力学曲线(b)

Fig. 5 Photocatalytic degradation curves(a) and first-order kinetics curves(b) under UV irradiation

在紫外光照射下可降解有机染料废水的光催化剂有很多,但如果只能在紫外光照射下才降解的话,对太阳光的利用率非常低。根据CaFe₂O₄/CaSO₄/Fe₂O₃三元复合光催化剂的紫外可见吸收光谱和光电流密度分析可知,该光催化剂具有可见光降解活性。图6(a)给出了Fe₂O₃、CaFe₂O₄、CaSO₄和CaFe₂O₄/CaSO₄/Fe₂O₃三元复合光催化剂在可见光照射条件下催化甲基橙降解的曲线。在未添加光催化剂条件下,甲基橙染料在可见光照射下很难降解。当添加Fe₂O₃、CaFe₂O₄、CaSO₄和CaFe₂O₄/CaSO₄/Fe₂O₃三元复合光催化剂后,经180 min可见光照射后,甲基橙染料的降解率分别为37.88%、47.88%、79.89%和94.33%,CaFe₂O₄/CaSO₄/Fe₂O₃三元复合光催化剂对甲基橙的降解率最高。

图6(b)给出了Fe₂O₃、CaFe₂O₄、CaSO₄和CaFe₂O₄/CaSO₄/Fe₂O₃三元复合光催化剂在可见光照射条件下的一级动力学曲线。Fe₂O₃、CaFe₂O₄、CaSO₄和CaFe₂O₄/CaSO₄/Fe₂O₃三元复合光催化剂的一级动力学常数 k 分别为0.002 4、0.003 4、0.008 2、0.014 4 min⁻¹。CaFe₂O₄/CaSO₄/Fe₂O₃三元复合光催化剂的 k 约为CaSO₄的1.8倍。由此可知,CaFe₂O₄/CaSO₄/Fe₂O₃三元复合光催化剂是一种可高效利用可见光的光催化剂。

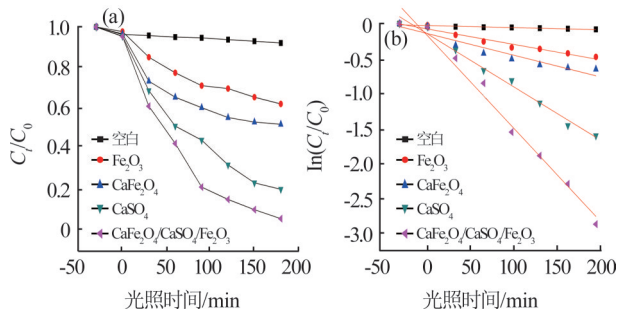


图6 可见光照射下的光催化降解曲线(a)和一级动力学曲线(b)

Fig. 6 Photocatalytic degradation curves (a) and first-order kinetics curves (b) under visible light irradiation

2.6 循环稳定性分析

图7(a)给出了CaFe₂O₄/CaSO₄/Fe₂O₃三元复合光催化剂的稳定性实验结果。每次光催化实验结束后,光催化剂需经离心、过滤、干燥等步骤后再进行下一次光催化降解实验。经过5次光催化降解实验后,甲基橙染料降解率仅下降了3.8%。

图7(b)是CaFe₂O₄/CaSO₄/Fe₂O₃三元复合光催化剂在光催化前以及光催化循环5次后的XRD对比图。光催化前后的XRD衍射峰除了强度有变化外,峰的位置几乎没有变化。此外,光催化后半峰宽略微变窄,可能是由于吸附了少量降解产物所致。可见,CaFe₂O₄/CaSO₄/Fe₂O₃复合光催化剂是一种稳定性好且重复使用效率高的光催化剂。

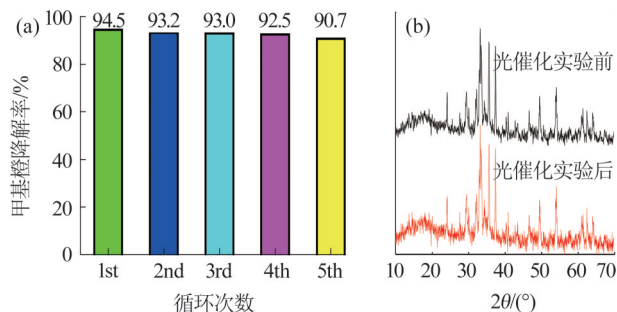


图7 循环实验中CaFe₂O₄/CaSO₄/Fe₂O₃的稳定性(a)和XRD图(b)

Fig. 7 Stability (a) and XRD patterns (b) of CaFe₂O₄/CaSO₄/Fe₂O₃ in cycle experiment

2.7 光催化机理研究

CaFe₂O₄/CaSO₄/Fe₂O₃三元复合光催化剂具有高的紫外可见光催化降解活性,需通过能带排列理论对其进行分析,洞察电子、空穴、羟基自由基和超氧自由基在光催化降解过程中所起的关键作用。基于

式(1)和式(2),可获得CaFe₂O₄、CaSO₄和Fe₂O₃的导带电位(E_{CB})和价带电位(E_{VB})。

$$E_{CB} = X - E_e - 0.5E_g \quad (1)$$

$$E_{VB} = E_{CB} + E_g \quad (2)$$

式中, $E_e=4.5$ eV, X 是不同金属氧化物的电负性,CaFe₂O₄、CaSO₄和Fe₂O₃的 E_g 分别为1.85^[16]、3.94^[17]、1.83 eV^[18]。本实验获得了上述3种半导体的 E_g ,CaFe₂O₄和Fe₂O₃的 E_g 值与文献一致,但CaSO₄具有2个 E_g ,与文献对比,选用前人报道的结果对其光催化机理进行分析。CaFe₂O₄、CaSO₄和Fe₂O₃的电负性可由式(3)~(5)计算获得。

$$X_{CaFe_2O_4} = \sqrt[7]{X_{Ca} \times X_{Fe}^2 \times X_O^4} \quad (3)$$

$$X_{CaSO_4} = \sqrt[6]{X_{Ca} \times X_S \times X_O^4} \quad (4)$$

$$X_{Fe_2O_3} = \sqrt[5]{X_{Fe}^2 \times X_O^3} \quad (5)$$

式中, $X_{Ca}=2.2$ eV, $X_{Fe}=4.06$ eV, $X_S=6.22$ eV, $X_O=7.54$ eV。根据计算,CaFe₂O₄、CaSO₄和Fe₂O₃的电负性、 E_g 、导带和价带电位见表1。

表1 CaFe₂O₄、CaSO₄和Fe₂O₃的 E_g 、电负性和导带、价带电位

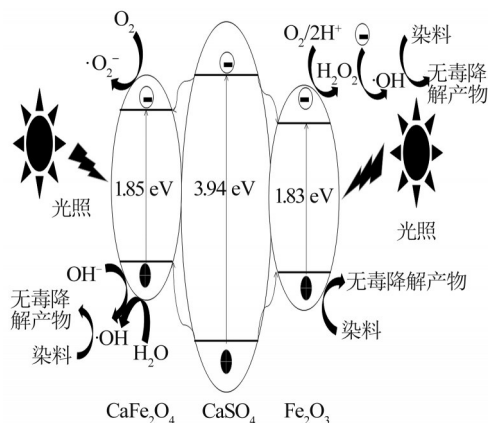
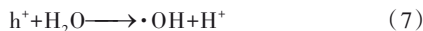
Table 1 E_g , electronegativity, E_{CB} and E_{VB} of CaFe₂O₄, CaSO₄ and Fe₂O₃

样品	E_g /eV	X /eV	E_{CB} /eV	E_{VB} /eV
CaFe ₂ O ₄	1.85	5.30	-0.30	1.90
CaSO ₄	3.94	5.95	-0.52	3.42
Fe ₂ O ₃	1.83	5.89	0.475	2.305

根据计算获得的导带和价带电位,图8给出了CaFe₂O₄/CaSO₄/Fe₂O₃三元复合光催化剂的光催化机理。根据能带排列理论,CaFe₂O₄与CaSO₄、CaSO₄与Fe₂O₃之间构成I型能带排列。当光辐照到CaFe₂O₄/CaSO₄/Fe₂O₃三元复合光催化剂表面时,位于CaFe₂O₄、CaSO₄和Fe₂O₃价带上的电子被激发跃迁到导带,在价带留下空穴。

由于CaSO₄的价带电位比CaFe₂O₄和Fe₂O₃更正,位于CaSO₄价带上的空穴将会转移到CaFe₂O₄和Fe₂O₃的价带,同时由于H₂O/·OH和OH⁻/·OH的氧化还原电位分别为+2.72 V和+1.89 V,价带上的空穴能与H₂O或OH⁻反应生成羟基自由基(·OH)^[19],见式(6)和式(7)。价带的空穴也会直接与染料作用,生成无毒无害的产物。

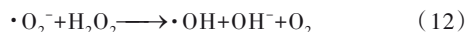


图8 CaFe₂O₄/CaSO₄/Fe₂O₃的光催化机理Fig. 8 Photocatalytic mechanism of CaFe₂O₄/CaSO₄/Fe₂O₃

值得注意的是, CaSO₄的导带能级最低,在三者形成异质结后, CaSO₄导带上的电子会转移到CaFe₂O₄和Fe₂O₃的导带上。同时,由于O₂/·O₂⁻的氧化还原电位为-0.13 V^[20],位于CaFe₂O₄和Fe₂O₃导带的电子将与O₂反应生成超氧自由基(·O₂⁻),如式(8)所示。



同时,在CaFe₂O₄和Fe₂O₃导带将发生如下反应:



无论导带还是价带生成的·OH均会与染料作用,生成无毒无害的降解产物。

酒精、苯醌和草酸铵被用作猝灭剂来分别研究光催化反应液中·OH、·O₂⁻和空穴扮演的角色。图9给出了不同猝灭剂对甲基橙降解率的影响曲线。酒精对光催化活性的抑制作用较大,说明在光催化反应过程中,电子与溶液中的H₂O₂反应生成·OH活性物种^[21]。与酒精相比,苯醌对光催化活性的抑制作用较小,说明在反应过程中电子与O₂作用生成了·O₂⁻活性物种。而草酸铵加入后,对甲基橙光催化活性的抑制作用最弱,表明空穴在整个光催化反应过程中占据的作用要较·OH和·O₂⁻小。

根据文献[21-23], H₂O₂容易吸附在Fe₂O₃的表面,进而发生如下反应:

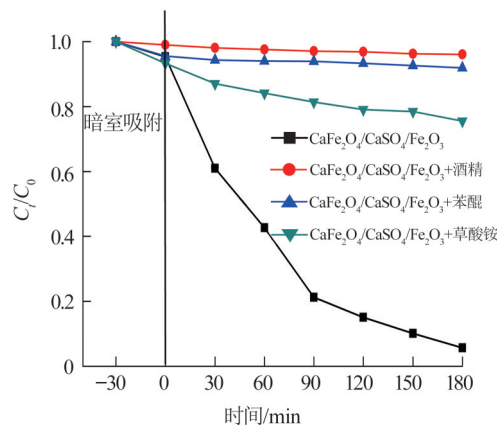
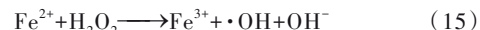
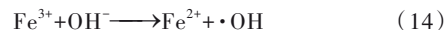


图9 不同猝灭剂对甲基橙降解率的影响

Fig. 9 Effect of different quenching agents on degradation rate of methyl orange



反应式(13)~(15)表明,除了空穴经一系列反应可生成·OH外,铁离子间的反应也能产生大量·OH,故而出现上述现象。由此可知,空穴、·OH和·O₂⁻的协同作用使得CaFe₂O₄/CaSO₄/Fe₂O₃三元复合光催化剂在降解甲基橙方面具有高的光催化活性。

3 结论

采用一步水热法成功地制备了CaFe₂O₄/CaSO₄/Fe₂O₃三元复合光催化剂。物相结构分析表明,XRD衍射谱中除CaFe₂O₄、CaSO₄和Fe₂O₃的衍射峰外,不含其它任何杂质。该复合光催化剂呈花状,主要由细颗粒团聚堆积而成,具有较高的比表面积。在200~450 nm波长范围具有较高的光吸收能力,其E_g约为2.64 eV。阻抗谱和光电流密度曲线分析表明,CaFe₂O₄/CaSO₄/Fe₂O₃三元复合光催化剂具有较高的电荷转移能力和分离效率。通过对比研究,光催化实验证明了该催化剂在降解甲基橙染料方面具有较强的紫外可见光催化活性。降解机理主要是空穴、·OH和·O₂⁻的协同作用。

参考文献

- [1] 申玉芳,龙飞,邹正光. 半导体光催化技术研究进展[J]. 材料导报, 2006, 20(6): 28-31.
SHEN Yufang, LONG Fei, ZOU Zhengguang. Developments of photocatalytic semiconductors [J]. Materials Reports, 2006, 20(6): 28-31.

- [2] 李金火, 朱德贵, 薛宗岳, 等. 二氧化钛-活性炭复合光催化材料的制备及表征[J]. 无机盐工业, 2008, 40(11): 28-30.
LI Jinhua, ZHU Degui, XUE Zongyue, et al. Preparation and characterization of photocatalytic material of TiO_2 -active carbon composite[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2008, 40(11): 28-30.
- [3] 李跃军, 曹铁平, 梅泽民, 等. Gd-N 共掺杂 $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ 复合纳米纤维制备及光催化性能[J]. 无机化学学报, 2019, 35(1): 82-88.
LI Yuejun, CAO Tieping, MEI Zhemín, et al. Preparation and photocatalytic activity of Gd-N co-doped $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ composite nanofibers[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2019, 35(1): 82-88.
- [4] 薛红艳. 纳米铁酸钙的光催化活性与催化机理研究[J]. 无机盐工业, 2017, 49(9): 85-88.
XUE Hongyan. Photocatalytic activity and mechanism of nano- CaFe_2O_4 [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2017, 49(9): 85-88.
- [5] 马富, 赵建红. 一种合成超顺磁 CaFe_2O_4 纳米颗粒的新方法及其络合机理[J]. 无机盐工业, 2018, 50(11): 67-71.
MA Fu, ZHAO Hongjian. A novel method for synthesis of superparamagnetic CaFe_2O_4 nanoparticles and its chelation mechanisms[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2018, 50(11): 67-71.
- [6] ZHANG Zhijie, WANG Wenzhong. Solution combustion synthesis of CaFe_2O_4 nanocrystal as a magnetically separable photocatalyst[J]. Materials Letter, 2014, 133: 212-215.
- [7] DOM R, SUBASRI R, RADHA K, et al. Synthesis of solar active nanocrystalline ferrite, MFe_2O_4 (M: Ca, Zn, Mg) photocatalyst by microwave irradiation[J]. Solid State Communications, 2011, 151(6): 470-473.
- [8] WANG Yujuan, SONG Jingjing. Synthesized and photocatalytic mechanism of the NiO supported YMnO_3 nanoparticles for photocatalytic degradation of the methyl orange dye[J]. Zeitschrift Für Physikalische Chemie, 2020, 234: 153-170.
- [9] 元峰. 碳酸钙/铁酸钙复合催化剂制备及其催化性能[J]. 无机盐工业, 2018, 50(3): 77-80.
QI Feng. Preparation and catalytic performance of composite $\text{CaCO}_3/\text{CaFe}_2\text{O}_4$ catalyst[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2018, 50(3): 77-80.
- [10] CAO Zhengheng, WANG Caiqin, CHEN Jun. Synthesis and photocatalytic property of p-n junction $\text{YMnO}_3/\text{SrTiO}_3$ composites[J]. Materials Research Express, 2018, 5: 115512.
- [11] WU Yizhang, ZHOU Xuan, LI Mengmeng, et al. 2D/3D interface engineering: Direct Z-scheme $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{YMnO}_3$ heterojunction for reinforced visible-light photocatalytic oxidation[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2019, 30: 17601-17611.
- [12] WANG Xixin, LI Yang, LIU Maocheng, et al. Fabrication and electrochemical investigation of MWO_4 (M=Co, Ni) nanoparticles as high-performance anode materials for lithium-ion batteries[J]. Ionics, 2018, 24(2): 363-372.
- [13] GAO Huajing, YANG Hua, WANG Shifa. Comparative study on optical and electrochemical properties of MFe_2O_4 (M=Mg, Ca, Ba) nanoparticles[J]. Transactions of Indian Ceramic Society, 2018, 77(3): 150-160.
- [14] LIN Jie, ZONG Ruilong, ZHOU Mi, et al. Photoelectric catalytic degradation of methylene blue by C_{60} -modified TiO_2 nanotube array[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 89(3/4): 425-431.
- [15] ZHU Shengbao, XU Tongguang, FU Hongbo, et al. Synergetic effect of Bi_2WO_6 photocatalyst with C_{60} and enhanced photoactivity under visible irradiation[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(17): 6234-6239.
- [16] LIU Zhifu, ZHAO Zhigang, MIYAUCHI M. Efficient visible light active $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{WO}_3$ based composite photocatalysts: Effect of interfacial modification[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(39): 17132-17137.
- [17] KADARI A, MAHI K, MOSTEFA R, et al. Optical and structural properties of Mn doped CaSO_4 powders synthesized by sol-gel process[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 688(Part A): 32-36.
- [18] MEHRAJ O, PIRZADA B M, MIR N A, et al. A highly efficient visible-light-driven novel p-n junction $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$ photocatalyst: Surface decoration of BiOI nanosheets with Fe_2O_3 nanoparticles[J]. Applied Surface Science, 2016, 387: 642-651.
- [19] TACHIKAWA T, FUJITSUKA M, MAJIMA T. Mechanistic insight into the TiO_2 photocatalytic reactions: Design of new photocatalysts[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(14): 5259-5275.
- [20] ARAI T, YANAGIDA M, KONISHI Y, et al. Efficient complete oxidation of acetaldehyde into CO_2 over $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{WO}_3$ composite photocatalyst under visible and UV light irradiation[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(21): 7574-7577.
- [21] 胡金山, 王欢, 刘利, 等. 高效 $\text{Ag}@\text{AgBr}$ 等离子体光催化剂的制备及可见光活性研究[J]. 分子催化, 2013, 27(5): 452-458.
HU Jinshan, WANG Huan, LIU Li, et al. Preparation of highly efficient $\text{Ag}@\text{AgBr}$ plasmonic photocatalyst and its photocatalytic performance under visible light[J]. Journal of Molecular Catalysis, 2013, 27(5): 452-458.
- [22] ZHANG Hanzhuo, XUE Junsheng, HAN Jinxun, et al. Photo-assisted Fenton reactions and growth evolution of crack-urchined CuBi_2O_4 microspheres assembled by nanorods[J]. Ceramics International, 2020, 46(15): 23742-23748.
- [23] 刘晓艳, 刘莲, 吴俊峰, 等. Fenton/过硫酸盐降解水中的4-乙酰氨基酚[J]. 工业水处理, 2018, 38(10): 25-28.
LIU Xiaoyan, LIU Lian, WU Junfeng, et al. Degradation of acetaminophen in water by Fenton/persulfate system[J]. Industrial Water Treatment, 2018, 38(10): 25-28.

[作者简介] 张春燕(1983—), 硕士, 副教授。E-mail: p5b0kr@163.com。

[收稿日期] 2021-11-23(修改稿)