

针铁矿光催化染料废水的表面状态与作用机制

孙振国¹, 黄秀艳², 方继敏², 沈晓斌²

(1. 安徽安庆技师学院, 安徽 安庆 246052; 2. 武汉理工大学 资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430070)

摘要:为了解光类芬顿反应时催化剂表面形态与可电离染料分子形态及相互作用, 通过实验测定, 结合 protfit2.1 表面络合模拟软件, 得到所制备的针铁矿表面位密度为 $N_t = 1.45 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$, $\text{pK}_{a1} = 4.41$ 和 $\text{pK}_{a2} = 6.86$, 零净质子电荷点 $\text{pHpzc} = 5.64$ 。针铁矿光催化降解模拟染料实验结果表明: 随 pH 值升高, 降解率下降, pH 值为 3 时针铁矿表面化合态 $>\text{FeOH}_2^+$ 份额为 96.25%、分子态份额为 61.31%, 脱色效率为 65%; pH 值为 7 时 $>\text{FeOH}_2^+$ 份额为 0.11%、分子态份额为 0.02%, 脱色效率为 20%, 脱色效率呈现与 $>\text{FeOH}_2^+$ 及分子态份额正相关。由吸附催化理论推测染料分子与催化剂生成络合物 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{R}_n$ 参与了催化反应的电子转移, 形成光化学反应循环。

关键词:光类芬顿; 催化剂; 染料分子; 可电离; 表面化合态

中图分类号:X788

文献标识码:A

文章编号:1671-5322(2014)02-0061-05

光类芬顿反应相对于均相芬顿法降解废水而备受重视, 是因为该反应能避免铁离子的二次污染, 减少双氧水用量, 催化剂可回收、提高催化能力和有效利用太阳能等显著特点。光类芬顿反应已成为近 10 年来环境治理技术中高级氧化技术的一个重要前沿研究方向^[1-3]。铁(氢)氧化物矿物因为价格低廉、环境相容性好、性能优良而成为此类催化剂的一个重要研究热点^[4,5]。铁(氢)氧化物光催化降解有机物的反应机制一直存在争议^[6,7], 目前主要有两种理论模式为大多研究者所接受: 一种认同非均相类 Fenton 反应降解污染物的机理与 Fenton 反应降解机理相似, 为“链式溶解”^[7,8]; 另外一种为界面吸附催化^[9,10]。探索光类芬顿反应中活性物种的产生及其影响因素, 研究该类反应催化剂与污染物界面作用模式对于阐明光类芬顿反应机制具有意义^[6,11]。本论文通过对所制备的针铁矿进行表面质子化常数测定, 确定其表面质子化常数以及表面位密度, 结合对模拟染料废水罗丹明-B 的吸附、催化实验数据, 采用界面吸附催化理论模式分析针铁矿表面化合态与催化之间的相互作用机制。

1 试验

1.1 原料、试剂及仪器设备

氢氧化钠、硝酸、30% 双氧水、罗丹明-B 均为分析纯。BS224S 电子天平, PHS-3C 酸度计, THZ-C 空气浴振荡器, DZF-6020 电热真空干燥箱, TDL-5 高速离心机, 85-2 恒温磁力搅拌机, SGY-1 多功能光化学反应仪, ZD-2A 自动电位滴定仪, Unico7200 分光光度计。

1.2 光催化剂的制备

针铁矿($\alpha\text{-FeOOH}$)制备采用文献[12]方法进行。

1.3 针铁矿对罗丹明-B 吸附试验

针铁矿对罗丹明-B 吸附试验采用文献[13]方法进行。

1.4 光催化脱色实验

配置 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 罗丹明-B 作为模拟可电离染料废水, 称取针铁矿 0.02 g 与 40 mL 废水摇匀并避光静置 6 h (达到吸附平衡), 用 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸或氢氧化钠调整 pH 值分别为 3.0、4.0、5.0、6.0、7.0, 然后加入 0.5 mL 30% 双氧水, 通入氮气流量控制在溶液处于悬浮状态, 反应温度通过循

收稿日期: 2013-12-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(1272189)

作者简介: 孙振国(1975-), 男, 安徽安庆人, 助教, 主要研究方向为数学模型、电子模型。

环冷却水控制在 293 K 左右,开始计时催化 20 min,停止反应后用移液管取样放入离心管,在 $4\,000\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速下离心 10 min,取上清液在分光光度计下(波长为 552 nm)测定其吸光度,通过标准曲线计算废水中罗丹明-B 浓度,最终计算出废水的脱色率:

$$q = (A_0 - A_t) / A_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中: A_0 为达到吸附平衡时的吸光度, A_t 为 t 时间取样测试的吸光度, q 为脱色率。

1.5 表面质子化常数测定

采用连续电位滴定法测定,称取 0.12 g 针铁矿于 4 mL 蒸馏水中,并 $0.05\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaNO_3 溶液定容到 25 mL,然后在磁力搅拌下用准确标定的 HNO_3 ($0.987\,2\text{ M}$) 或 NaOH ($0.105\,0\text{ M}$) 溶液连续滴定,记录消耗的酸碱体积和 pH 值变化。按文献[14]方法采用 profit2.1 表面络合模拟软件拟合,计算出针铁矿表面质子化常数以及表面位密度。

1.6 样品表征

X 射线衍射采用日本理学 Rigaku D/MAX-RB 转靶, X 射线衍射仪, Cu 靶, $K\alpha$ ($\lambda = 1.540\,56\text{ nm}$, 电压 40 kV, 电流 30 mA); 比表面积采用美国 ASAP2020 氮气吸附法。

2 结果与讨论

2.1 所制备针铁矿 XRD 分析

所制备针铁矿样品 XRD 见图 1。从图 1 可见,样品的衍射峰较弱,说明其结晶程度较低;其 d 值在 7.26 nm、4.19 nm、3.35 nm 和 2.48 nm 处出现明显的衍射峰,与粉末衍射标准卡上 (pdf: 001-0662) 的数据及文献[15]相一致,表明所制备样品为针铁矿。

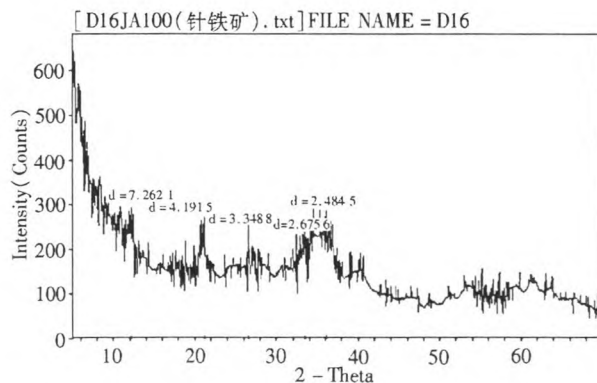


图 1 针铁矿的 X 射线衍射图

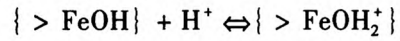
Fig. 1 X-ray diffraction diagram of goethite

2.2 针铁矿表面质子化常数分析

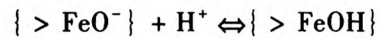
针铁矿表面总的位密度用 N_t , ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$) 表示,由文献[14]有

$$N_t = \{ > \text{FeOH}_2^+ \} + \{ > \text{FeOH} \} + \{ > \text{FeO}^- \} \quad (2)$$

根据表面络合平衡模式,



$$K_{a1} = \frac{\{ > \text{FeOH} \} [\text{H}^+]}{\{ > \text{FeOH}_2^+ \}} \quad (3)$$



$$K_{a2} = \frac{\{ > \text{FeO}^- \} [\text{H}^+]}{\{ > \text{FeOH} \}} \quad (4)$$

联立上式可得,用 Q_H 来表示针铁矿表面电荷有

$$Q_H = \{ > \text{FeOH}_2^+ \} - \{ > \text{FeO}^- \} = \frac{N_t ([\text{H}^+]^2 - K_{a1} K_{a2})}{([\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] K_{a1} + K_{a1} K_{a2})} \quad (5)$$

BET 测定结果为 $75.62\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,将滴定数据代入上式,采用 profit2.1 表面络合模拟软件拟合后得到拟合参数值及曲线见图 2。

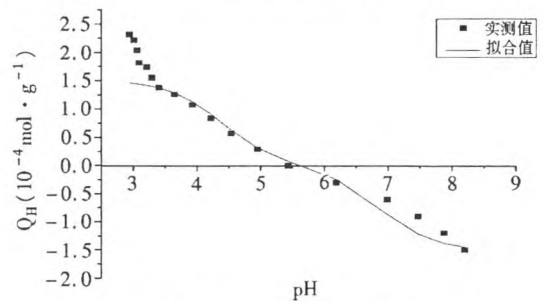


图 2 针铁矿表面电荷随 pH 的变化

Fig. 2 Goethite surface charge with pH changes

从图 2 可见, pH 值处于 3.5 ~ 6.5 之间的拟合效果较好,在 pH 值 < 3 时针铁矿在溶液中有溶解,引起矿物表面电位产生变化。针铁矿表面电荷与 pH 值的关系通过软件非线性拟合的结果为: $N_t = 1.45 \times 10^{-4}\text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$, $\text{p}K_{a1} = 4.41$ 和 $\text{p}K_{a2} = 6.86$, 针铁矿样品表面零净质子电荷点 $\text{pH}_{\text{pzc}} = 1/2(\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}) = 5.64$ 。由以上参数,得到针铁矿矿物表面化合态与 pH 值的关系见图 3。

由图 3 可见, pH 值 < 5.64 时 $> \text{FeOH}_2^+$ 份额随 pH 值的升高而增加, pH 值在 5.64 附近时表面化合态主要成分为 $> \text{FeOH}$, pH > 5.64 时在随 pH 值的升高逐渐增多。不同 pH 值下 3 种组分的份额计算公式如下:

$$> \text{FeOH}_2^+ \text{ 份额} = \frac{[\text{H}^+]^2}{([\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] K_{a1} + K_{a1} K_{a2})} \quad (6)$$

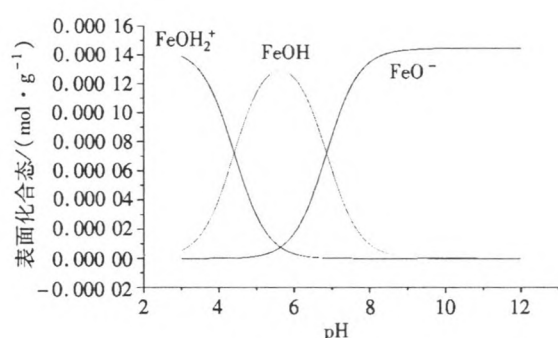


图3 针铁矿表面化合态的分布

Fig.3 Distribution of goethite superficial bound

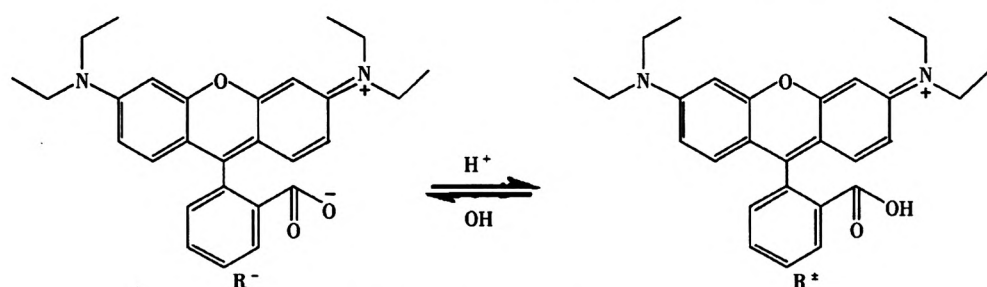


图4 不同 pH 条件下罗丹明-B 的存在形式

Fig.4 Exist form of Rhodamine-B under different pH conditions

罗丹明-B 的电离平衡常数 $pK_a = 3.2^{[15]}$, 化合态的分布与溶液 pH 值的关系见图 5。由图 5 可见, 在本实验 pH 值范围内 ($pH = 3 \sim 7$), 分子态的 R^+ 含量随 pH 值的升高而减少。通过计算得到, pH 值为 3.0 时, R^+ 含量为 61.31%、负离子态 R^- 含量为 38.69%; pH 值 7.0 时, R^+ 含量为 0.02%、 R^- 含量为 99.98%。

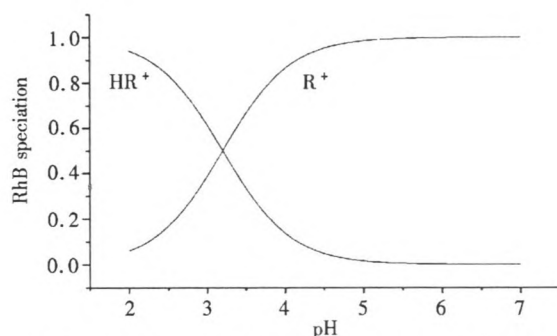


图5 罗丹明-B 化合态的分布与溶液 pH 的关系

Fig.5 Relationship between distribution of Rhodamine-B combining state and the solution pH

2.4 针铁矿光催化染料废水的表面状态与作用机制

2.4.1 pH 值对针铁矿吸附废水的影响

图 6 是不同 pH 值下, 针铁矿对罗丹明-B 的

$$>FeOH \text{ 份额} = \frac{[H^+]K_{a1}}{([H^+]^2 + [H^+]K_{a1} + K_{a1}K_{a2})} \quad (7)$$

$$>FeO^- \text{ 份额} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{([H^+]^2 + [H^+]K_{a1} + K_{a1}K_{a2})} \quad (8)$$

经计算, pH 值为 3.0 时, $>FeOH_2^+$ 份额为 96.25%、 $>FeOH$ 份额为 3.75%、 $>FeO^-$ 份额为 0%; pH 值 7 时, $>FeOH_2^+$ 份额为 0.11%、 $>FeOH$ 份额为 57.93%、 $>FeO^-$ 份额为 41.96%。

2.3 罗丹明-B 在不同 pH 值下的成分分布

罗丹明-B 为可电离弱碱性染料, pH 值会对其存在形式产生很大的影响。图 4 为不同 pH 条件下罗丹明-B 的存在形式。

吸附脱色情况。由图 6 可见, 随 pH 值增加, 脱色率下降, 在 pH=3 时针铁矿对罗丹明-B 的脱色率为 31.2%, 在 pH 值为 7 时脱色率仅为 17.7%。

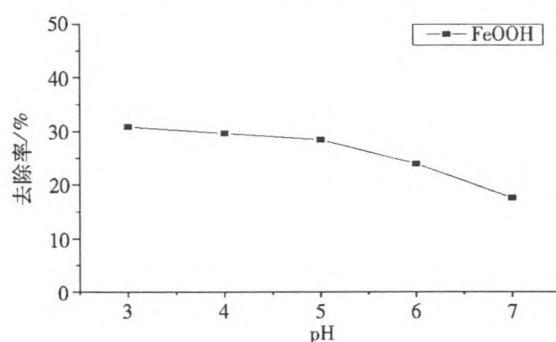


图6 pH 值对针铁矿吸附废水的影响

Fig.6 Influence of pH value to goethite adsorbed wastewater

2.4.2 针铁矿对罗丹明-B 的光催化脱色性能

图 7 是不同 pH 值条件下, 针铁矿对罗丹明-B 的催化脱色效果。由图 7 可见, pH 值对针铁矿催化降解罗丹明-B 的影响趋势与吸附影响趋势相近, 在 pH 值=3 时的降解效果最好达到 65% 左右, 随 pH 值增加到 7, 催化降解效率下降到 20%。关联针铁矿表面化合态与罗丹明-B

存在形态及吸附表现可见, $>FeOH_2^+$ 与 R^* 含量与光催化效率的高低表现出正相关性。

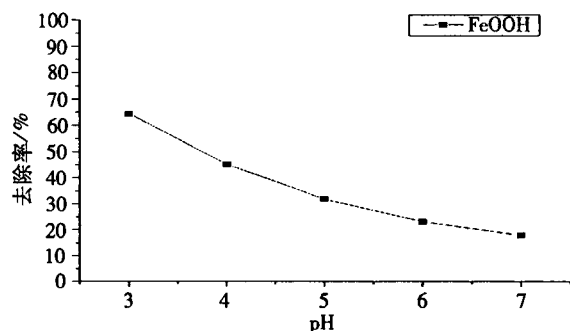
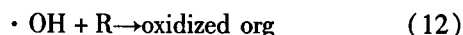
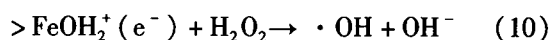
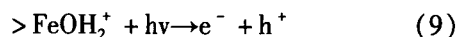


图 7 针铁矿在不同 pH 条件下对罗丹明-B 的催化脱色效果

Fig. 7 Effects of goethite catalytic bleaching of Rhodamine-B at different pH conditions

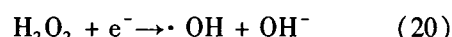
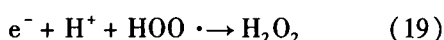
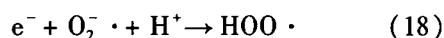
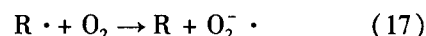
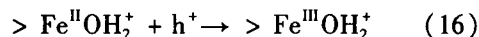
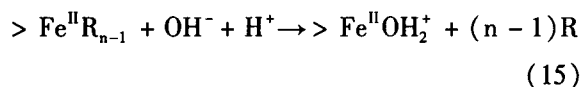
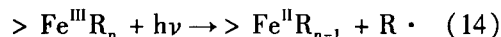
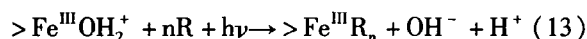
在光类芬顿反应中,加入 H_2O_2 能够有效提高对污染物的降解能力。结合以上分析及相关文献,我们分别用“界面吸附催化理论”和“链式溶解理论”来解释以上作用机制。

按照“界面吸附催化理论”,针铁矿催化剂主要以表面形态 $>FeOH_2^+$ 存在。降解反应的主要机制为紫外光激发下产生的电子(e^-)空穴(h^+)对, $>FeOH_2^+$ 吸附电子(e^-),与双氧水反应生成羟基自由基($\cdot OH$), h^+ 与 OH^- 反应也可形成羟基自由基, $\cdot OH$ 降解罗丹明-B,见式(9)~(12)。



链式溶解理论的光化学研究表明^[16-19],在针铁矿催化剂表面存在 $>FeOH_2^+$ 与罗丹明-B 的络合作用,罗丹明-B 通过生成络合物 $Fe^{III}R_n$ 参与了催化反应的电子转移,生成罗丹明-B 的过氧化形态 $R\cdot$,在染料分子氧化的同时发生铁的光溶解,生成 $>Fe^{II}OH_2^+$ 进入液相, $>Fe^{II}OH_2^+$

在液相为 h^+ 再氧化,又可形成高价铁的络合物从而使光化学反应循环,作用机制见式(13)~(20)。



3 结论

(1)通过对所制备的针铁矿的酸碱滴定与比表面积测定,辅助 profit2.1 表面络合模拟软件拟合,得到针铁矿表面络合常数为 $N_t = 1.45 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$, $pK_{a1} = 4.41$ 和 $pK_{a2} = 6.86$,零净质子电荷点 $pH_{pzc} = 5.64$;

(2)不同 pH 值对针铁矿催化、吸附罗丹明-B 脱色的影响趋势相近,在 pH 值为 3 时, $>FeOH_2^+$ 份额为 96.25%、 $>FeOH$ 份额为 3.75%、 $>FeO^-$ 份额为 0%;pH 值为 7 时, $>FeOH_2^+$ 份额为 0.11%、 $>FeOH$ 份额为 57.93%、 $>FeO^-$ 份额为 41.96%,罗丹明-B 分子态含量为 0.02%,离子态含量为 99.98%,光催化脱色率 20%。脱色率与 $>FeOH_2^+$ 份额及罗丹明-B 分子态含量呈现出明显的正相关性;

(3)按照界面吸附催化理论,反应的主要机制为紫外光激发下产生的电子(e^-)被 $>FeOH_2^+$ 吸附,在界面上与双氧水反应生成羟基自由基($\cdot OH$),由 $\cdot OH$ 降解罗丹明-B;“链式溶解理论”的解释是催化剂表面 $>FeOH_2^+$ 与罗丹明-B 产生络合作用,生成络合物 $Fe^{III}R_n$ 参与了催化反应的电子转移,从而使光化学反应循环。

参考文献:

- [1] Chen Qiuqiang, Wu Pingxiao, Li Yuanyuan, et al. Heterogeneous photo-Fenton photodegradation of reactive brilliant orange X-GN over iron-pillared montmorillonite under visible irradiation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 168(2-3): 901-908.
- [2] Tao X, Su J M. Confined photo reaction in nano-engineered multilayer microshells[J]. Current Nanoscience, 2009, 4(3): 308-313.
- [3] Kitsiou V, Filippidis N, Mantzavinos D, et al. Heterogeneous and homogeneous photocatalytic degradation of the insecticide imidacloprid in aqueous solutions[J]. Applied Catalysis B-environmental, 2009, 86(1-2): 27-35.
- [4] Niranjana Panda, Hrushikesh Sahoo, Sasmita Mohapatra. Decolourization of Methyl Orange using Fenton-like mesoporous

- Fe₂O₃ - SiO₂ composite[J]. Hazard Mater, 2011, 185(1): 359 - 365.
- [5] Aleksic M, Koprivanac N, Bozic A Loncaric, et al. The Potential of Fe - exchanged Y Zeolite as a Heterogeneous Fenton - type Catalyst for Oxidative Degradation of Reactive Dye in Water[J]. Chemical and biological engineering quarterly, 2010, 24(3): 209 - 319.
- [6] 许宜铭. 环境污染物的光催化降解. 活性物种与反应机理[J]. 化学进展, 2009, 21(2 - 3): 524 - 533.
- [7] Kevin Sivula, Radek Zboril, Florian Le Formal, et al. Photoelectrochemical water splitting with mesoporous hematite prepared by a solution - based colloidal approach[J]. Am. Chem. Soc. 2010, 9(132): 7 436 - 7 444.
- [8] Lin Yongjing, Zhou Sa, Sheehan Stafford W, et al. Nanonet - based hematite heteronanostructures for efficient solar water splitting[J]. J. Am. Chem. Soc. 2011, 9(133): 2 398 - 2 401.
- [9] Zhang J, Xu Q, Feng Z C, et al. Importance of the relationship between surface phases and photocatalytic activity of TiO₂ [J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2008, 47: 1 766 - 1 769.
- [10] Cheng X F, Leng W H, Liu D P, et al. Electrochemical preparation and characterization of surface - fluorinated TiO₂ nanoporous film and its enhanced photoelectrochemical and photocatalytic properties[J]. Phys. Chem. C, 2008, 112(23): 8 725 - 8 734.
- [11] Hanna K, Kone T, Medjahdi G. Synthesis of the mixed oxides of iron and quartz and their catalytic activities for the Fenton - like oxidation[J]. Catalysis communications, 2008, 9(5): 955 - 959.
- [12] 方胜强, 孙振亚, 黄江波. 葡聚糖及明胶对氢氧化铁凝胶矿化作用研究[J]. 云南师范大学学报, 2008, 28(5): 57 - 62.
- [13] 沈晓斌. 改性铁矿物界面在 Fenton - like 反应中的机理研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2010.
- [14] 吴大清, 刁桂仪, 袁鹏, 等. 五氯苯酚在矿物表面吸附实验、表面反应模式及其环境意义[J]. 岩石矿物学杂志, 2005, 24(6): 556 - 562.
- [15] 孙振亚, 牟善彬, 叶先贤. 一种显微管状构造的羟铁矿[J]. 科学通报, 1995, 40(23): 2 196 - 2 196.
- [16] Mchedlov - Petrossyan N O, Vodolazkaya N A, Doroshenko A. O. Iron (II) with hydrogen peroxide: the Photo - Fenton reaction[J]. Environ. Sci. Technol., 1992, 26: 313 - 319.
- [17] María Andrea León, Marta Sergio, Juan Bussi. Iron - pillared clays as catalysts for dye removal by the heterogeneous photo - Fenton technique[J]. Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis, 2013, 110(1): 101 - 117.
- [18] Lu M C, Chen J N, Huang H H. Role of goethite dissolution in the oxidation of 2 - chlorophenol with hydrogen peroxide [J]. Chemosphere, 2002, 46: 131 - 136.
- [19] Faust B C, Hoffmann M R. Photoinduced reductive dissolution of α - Fe₂O₃ by bisulfite[J]. Environ. Sci. Technol., 1986, 20: 943 - 948.

Surface State and Mechanism for Photocatalytic Degradation of Dye Wastewater by Goethite

SUN Zhenguo¹, HUANG Xiuyan², FANG Jimin², SHEN Xiaobin²

(1. Anhui Anqing Technician College, Anqing Anhui 246052, China;
 2. Wuhan University of Technology, Wuhan Hubei 430070, China)

Abstract: In order to understand the surface morphology of the catalyst and the form of ionizable dye molecules and their interaction in Photo Fenton reaction, fitting of experimental determination and the software of Surface complexation model of proftit2. 1. we know preparation goethite, the surface density of which is $N_s = 1.45 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$, $\text{pK}_{a1} = 4.41$ and $\text{pK}_{a2} = 6.86$, the Zero net proton charge point is $\text{pHpzc} = 5.64$. According to the experiment of photocatalytic degradation of dye goethite, with the increase of pH value, the degradation rate decreases. When the pH is 3, the surface speciation of goethite accounts for 96.25%, molecular state accounts for 61.31%, and decolonization efficiency is 65%. When the pH is 7, the surface speciation of goethite accounts for 0.11%, molecular state accounts for 0.02%, and decolonization efficiency is 20%. The decolorization efficiency is positive correlation to the molecular share of molecular state. According to the theory of adsorption and catalysis, it is deducted that dyes molecule and complexes $\text{Fe}^{\text{III}}\text{R}_n$ generated by catalyst involves in the catalytic reaction of electron transfer, and results in the formation of photochemical reaction cycle.

Keywords: Photo - Fenton - Like; catalyst; dyes molecule; ionization; surface speciation

(责任编辑: 张英健)