

磁性光催化材料的研究与进展

闫安 卜晓东 晏楚贤 丁秋宇 吕晓娟
西北民族大学化工学院 甘肃兰州 730124

摘要: 随着我国工业的发展,在经济效益的后边随之带来是大量的环境污染灾害问题,其中主要的是工业废水,工业废水中最主要的污染物是有机物,有机污染物种类多且降解处理比较困难,若用传统的旧工艺和方法处理,存在着效率不高、适用范围窄、费时、费力、成本较高、回收困难、并且容易造成催化剂的二次污染等缺陷,磁性光催化剂技术可利用半导体材料及载体通过太阳光的作用,对废水中的有机污染物进行降解处理,使有机污染物转变成无毒无害的无机物,从而得以实现将有得水中有机物的目的。因此,磁性光催化材料降解有机废水技术已经成为当前废水中有机物处理的研究热点之一。

关键词: 磁性;光催化剂;可回收;绿色环保

1. 引言

近年来,传统的磁性光催化材料已经不能满足现代工业废水中有机物的处理和降解,所以研究人员开发了更好更先进的磁性光催化剂。光催化材料中,研究比较多且性能比较好的氧化物有二氧化钛、氧化锌等,碳材料有碳纳米管和石墨烯等。通过大量的研究表明,二氧化钛作为光催化剂材料具有一定的局限性,吸收太阳光的范围有限、在水中的分散性差、比表面积较小且不易回收利用。^[1]从而大量的实验证明,通过催化剂的负载等办法对催化剂本身进行改性来提高其催化性能,其中四氧化三铁作为负载材料是一个不错的选择,通过外加磁场可以进行回收,可以提高催化剂的活性、光催化性能和再利用性能。通过以上的论述,本文主要介绍了目前的光催化剂负载的主要方法。^[2]

2. 磁性光催化剂的制备

2.1 磁性TiO₂/Fe₃O₄/NiSiO₃催化剂的制备

在磁力搅拌下,将适量的FeCl₃·6H₂O与适量的乙二醇进行混合,当溶液呈现清澈时向其中加入适量的Na₃Cit,通过搅拌形成均一的混合溶液,待体系温度达到设定值时,向溶液中滴加一定浓度的氢氧化钠溶液,直至体系在磁铁吸附下黑色物质全部沉淀,溶液几乎变成透明,并且30s内溶液pH不再变化。晶化一定时间后,将沉淀物水洗、抽滤,真空冻干,得到Fe₃O₄纳米粒子。^[3]

取一定量的上述制得的Fe₃O₄粉末,加入到盛有环己烷、无水乙醇和去离子水的500ml烧杯中,磁力搅拌至

全部溶解,再加入适量的正硅酸乙酯,在继续磁力搅拌1500rpm下6h,然后加入适量的氨水,继续搅拌,然后利用外加磁场收集得到目标产品Fe₃O₄/SiO₂粉末。

取一定量的上述粉末置于一定量的无水乙醇中,超声形成稳定溶液,再称取一定量的NiCl₂·6H₂O和NH₄Cl于水中混合成稳定溶液。将无水乙醇和氨水置于烧杯中搅拌至形成稳定溶液。在高温下反应一段时间合成目标产品Fe₃O₄/NiSiO₃粒子。

最后量取适量的TiO₂置于丙酮中超声分散,再将上述所制得粒子加入其中,恒温水浴加热,烘干,最后进行500℃煅烧得到目标产物磁性TiO₂/Fe₃O₄/NiSiO₃催化剂。^[3]

2.2 磁性AgBr/NiFe₂O₄复合材料

利用水热法制备磁性的NiFe₂O₄,将一定量的NiSO₄·6H₂O和FeCl₃·6H₂O溶于一定量的蒸馏水中,匀速加入NaOH溶液,反应一段时间后,将悬浮液转移到高压釜中在进行下一步反应,最后用磁铁收集沉淀物,用蒸馏水和无水乙醇多次冲洗并烘干得到磁性的NiFe₂O₄纳米粒子。^[4]

称取一定量的NaBr溶于蒸馏水中,然后再加入上述反应制得的NiFe₂O₄纳米粒子,进行一定时间的超声分散,称取一定量的AgNO₃溶于蒸馏水中,在搅拌的操作下将混合溶液缓慢的加入到超声分散后的混合稳定溶液中,静置收集产物并80℃烘干,获得磁目标产物性AgBr/NiFe₂O₄复合光催化材料。^[4]

2.3 磁载WO₃/TiO₂/SiO₂/Fe₃O₄复合光催化剂的制备

取一定量的磁基体移到三颈烧瓶之中,在慢速搅拌600rpm的情况下,缓慢的滴加一定量的十二烷基硫酸钠溶液,从而改善四氧化三铁在溶液中的分散性,

作者简介: 闫安(2000年—),男,承德市人,本科,学生,主要研究方向为磁性光催化材料。

然后在其中加入一定量的正硅酸乙酯溶液,快速搅拌1500rpm,同时向混合溶液中加入一定量氨水,待反应完全后,磁力沉降,用无水乙醇和去离子水进行多次洗涤,经80℃干燥,焙烧后得到 $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合物。

称取一定量的上述复合物移入到钛酸正丁酯中加入一定量的无水乙醇和二己醇胺溶液,超声分散后磁力搅拌,再向其中加入蒸馏水,浓盐酸和无水EtOH混合溶液,在强力搅拌的情况下,加入钨酸钠溶液,继续搅拌,蒸出杂质,进行80℃干燥和600℃煅烧,从而得到目标产物磁载 $\text{WO}_3-\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合光催化剂。^[5]

2.4 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 磁性催化剂的制备

在磁力搅拌下,将适量的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与适量的乙二醇进行混合,当溶液呈现清澈时向其中加入适量的 Na_3Cit ,通过搅拌形成均一的混合溶液,待体系温度达到设定值60℃时,向溶液中滴加一定浓度的氢氧化钠溶液,直至体系在磁铁吸附下黑色物质全部沉淀,溶液几乎变成透明,并且30s内溶液pH不再变化。晶化一定时间后,将沉淀物水洗、抽滤,真空冻干,得到 Fe_3O_4 纳米粒子。^[3]

称取一定量上述制得的纳米 Fe_3O_4 粒子,溶于蒸馏水中,磁力搅拌1500rpm,然后进行超声分散,向其中加入已有的二氧化钛粉末,在持续搅拌的情况下,再次进行超声分散,然后用蒸馏水和无水乙醇多次冲洗,最后在磁力分离,得到目标产物 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 磁性光催化剂。^[6]

2.5 磁响应性 TiO_2 /石墨烯纳米复合材料的合成

在碱性条件下,将 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 浓度比为1.00 : 1.50、铁盐浓度为 $0.30\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和50mL蒸馏水及20mL的聚乙二醇分别加到三颈烧瓶中,再将三颈烧瓶置于恒温60℃水浴箱中,在搅拌条件下混合均匀,待体系温度达到设定值60℃时,向三颈烧瓶中匀速滴加 $0.25\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠溶液,直至体系在磁铁吸附下黑色物质全部沉淀,继续搅拌30min,晶化一定时间后,将沉淀物用蒸馏水和无水乙醇多次冲洗、抽滤,真空冻干,得到磁性的 Fe_3O_4 纳米粒子。^[7]

称取一定量的石墨烯,加入到无水乙醇中并超声分散,在将上述制得的纳米 Fe_3O_4 粒子缓慢的加入到上述

无水乙醇的混合溶液中超声分散,在此过程中,加入一定量的钛酸丁酯,待上述溶液形成乳浊液时,在磁力搅拌1500rpm的情况下,向混合溶液中加入一定量的乙酸,最后磁吸提取产物,80℃干燥,500℃煅烧后得到磁响应性 TiO_2 /石墨烯光催化纳米复合材料。^[7]

3. 结论

根据以上的实验方法,因为半导体优良的光催化性能可以充分利用可见光进行有机工业废水的处理和降解,利用 Fe_3O_4 的磁性,可以实现光催化剂的回收和循环利用,通过加入二氧化钛或碳材料对光催化剂进行改性,提高催化剂的活性和光催化性能,使得光催化剂技术在工业有机废水处理领域能够得到有效的发展,复合材料在有机水污染领域有着广泛的应用前景,对于有机废水的光催化处理领域深入研究有着重要的意义,可以促进光催化技术在有机废水领域的推广和产业化。

参考文献:

- [1]郑永杰,卢致瑞,田景芝等. TiO_2/MOFs 的制备及污染物降解现状[J].精细化工,2021,38(11):2208-2218.
- [2]焦玉荣,弓莹,张亚等. $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 磁性纳米材料的制备及其性能研究[J].非金属矿,2020,43(05):91-94.
- [3]焦玉荣,唐天骄,高续春等.磁性 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{NiSiO}_3$ 催化剂的制备及光催化性能研究[J].榆林学院学报,2021,31(06):20-24.
- [4]耿怡斐,王芳,邓晴晴等.磁性 $\text{AgBr}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 复合材料可见光催化降解水中四环素研究[J].河北能源职业技术学院学报,2021,21(03):68-71.
- [5]包淑娟,张校刚,刘献明等.磁载 $\text{WO}_3/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合光催化剂的制备及其光催化活性[J].催化学报,2003(12):909-913.
- [6]宋海南,李国喜,周建庆等. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 磁性催化剂的制备及在污水治理中的应用[J].分子催化,2011,25(06):557-562.
- [7]张平,莫尊理,张春,韩立娟,等.磁响应性 TiO_2 /石墨烯纳米复合材料的合成及光催化性能[J].材料工程,2015,43(03):72-77.