文章编号: 1001-3555(2017)06-0523-11

TiO₂ / Fe-杭锦 2[#] 土催化剂光催化 降解废水中乙酸的研究

萨仁其其格,萨嘎拉*,贾美林,照日格图

(内蒙古自治区绿色催化重点实验室内蒙古师范大学化学与环境科学学院,内蒙古 呼和浩特 010022)

摘要:首先采用离子交换法制得 Fe-杭锦 2^{*}±,以其为载体使用溶胶-凝胶法制备了 TiO₂/Fe-杭锦 2^{*}±负载型光催 化剂,并通过 X 射线粉末衍射(XRD)、氮气吸附脱附(N₂-BET)、固体紫外可见漫反射(UV-Vis DRS)、X 射线光 电能谱(XPS)和扫描电子显微镜(SEM)分析等对催化剂进行了表征.以光催化降解乙酸为探针反应,考察了 Ti 的 负载量、光源、光照时间、催化剂用量和反应温度等反应条件对催化剂催化性能的影响.实验结果表明,对于浓 度为 100 mg·L⁻¹ 的乙酸溶液,选用氧化钛负载量为 20% 的光催化剂、300 W 汞灯为光源、反应温度为 50 ℃、反应时间为 6 h、催化剂用量为 50 g·L⁻¹时,对乙酸的光催化降解效果相对最优,降解率达到 78.30%.

关键词: TiO₂/Fe; 光催化; 降解; 乙酸; 杭锦 2*土

中图分类号: 0643.32 文献标志码: A

随着世界工业的飞速发展和人口的迅速增长, 大量的工业和生活废水被排放到水体环境中,使水 体中的化学合成有机物的种类及数量急剧增加,且 毒性大、成分复杂、难以处理等导致对水环境造成 了严重的污染,直接威胁着人类的健康及动植物的 生存,并且制约人类社会生存与发展问题从而引起 人们越来越多的关注.

1972年 Fu-jishima 等^[1]发现受光辐射的 TiO₂ 上可以持续发生水的氧化还原反应产生 · OH, 1976年, Carey 首次采用光催化氧化法处理水中的 有机污染物,这两大发现揭开了人们对光催化氧化 作用进行深入研究的序幕.光催化氧化技术是一种 利用自然界太阳光实现清洁去污的环境友好技 术^[2],目前已成为人们关注较多的废水处理方法. 光催化降解法可以有效地降解多种有机污染物,且 反应条件温和、无二次污染,可将有机物全部矿化 为 CO,、H,O 或毒性较小的有机物,达到无害处理 的要求[3]. 在众多光催化材料中常见的氧化物类催 化剂有 TiO,、ZnO、SnO, 和 Fe,O, 等 n 型半导体材 料,具有廉价、无污染、抗光腐蚀等优点,对水中 绝大多数的污染物处理效果较好. 但这些氧化物光 催化剂如TiO,,本身存在着光生电子-空穴复合快、 光催化效率不高、废水处理能力低等的局限性[4]. 因此,对该类氧化物催化剂实施表面修饰以降低其 禁带宽度,阻止光生电子-空穴对的复合来提高催 化剂的光催化效率以及可见光的光响应能力尤为重 要. Liu 等^[5]用溶胶-凝胶法合成 α-Fe₂O₃-TiO₅/粉煤 灰,结果表明,1h后光催化降解罗丹明 B 的效率 接近100%. 黄益操等^[6]利用阳极氧化-化学浴法制 备了 Fe,O₃/TiO, 纳米管阵列, 发现其对亚甲基蓝 的最高光降解率可达80%,比未修饰的TiO,纳米 管阵列高出 30%. Mahadik 等^[7]使用喷雾沉积法分

收稿日期: 2017-08-25; 修回日期: 2017-09-30.

作者简介: 萨仁其其格 (1993-), 女, 硕士研究生, E-mail: 987941546 @ qq. com (Sarenqiqige (1993-) , Female, Master candidate, E-mail: 987941546@ qq. com).

* 通讯联系人, sagala1502@126.com.

基金项目:内蒙古自然科学基金(2014MS0213);内蒙古自治区重点实验室能力建设资助项目;内蒙古师范大学研究生科研创新基金 (CXJJS16093);内蒙古自治区水环境安全协同创新培育中心(XTCX003);内蒙古自治区科技创新引导项目(21090147)(The Natural Science Foundation of Inner Mongolia (2014MS0213), Inner Mongolia key laboratory project on capacity-building 2015, Graduate Innovation Fund of Inner Mongolia Normal University(CXJJS16093), The Collaborative Innovation Center for Water Environmental Security of Inner Mongolia Autonomous Region, China(XTCX003), Science and Technology Innovation Guide Project of Inner Mongolia Autonomous Region (21090147)).

別将 Fe_2O_3 、TiO₂ 及 Fe_2O_3 /TiO₂ 沉积在 FTO 涂层基 质上并进行光催化降解罗丹明 B 的实验,发现 Fe_2O_3 /TiO₂ 薄膜的效果优于其他二者,20 min 后去 除效率达 98%. Zhang 等^[8]将 Fe_2O_3 纳米线与 TiO₂ 纳米线复合,发现在 12 h 后其对腐殖酸的降解率可 达 98%,而 TiO₂ 纳米线对腐殖酸的降解率仅为 55%.

众所周知,药物合成和石油化工工业所排放的 有机污染物中含有苯类、酚类及有机酸类,由于常 规废水处理效果的局限性导致大多数有机污染物最 终降解为稳定性强的低分子有机酸如乙酸^[9],由于 羧基上α位甲基很难氧化导致乙酸难以进一步被 氧化^[10].但若水中乙酸的浓度过高.不仅使水体遭 到酸性污染,破坏环境,而且会影响呼吸系统和感 觉器官并对人体健康造成不良影响,对饮用污染水 体的禽畜及污染水体灌溉的农作物造成极大的危 害. 因此目前利用光催化氧化法降解乙酸的研究也 很广泛, Ying 等^[11]利用通过超声波还原合成 Ag/ TiO2 催化剂,对乙酸进行了紫外光催化降解研究. Tezuka 等^[12]使用尖晶石 Fe 氧化物对乙酸进行光催 化降解, Pérez 等^[13]将 Cu/TiO₂ 光催化剂用于将乙 酸转化为生物气和氢气的研究, Morawskia 等^[14]利 用 TiO, 还原石墨烯氧化物在可见光下光催化降解 乙酸.

由于蒙脱土、高岭土等黏土矿物具有廉价易得 且机械稳定性强等优点,可作为催化剂载体.内蒙 古自治区的杭锦 2*土自然粒度小,比表面积大,具 有良好的热稳定性和机械强度,在催化剂载体^[15]、 分子筛^[16]及其新型复合材料等方面有非常广泛的 应用前景和经济价值.我们利用廉价且易得的过渡 金属铁与杭锦 2*土经离子交换法制得结构较稳定 的 Fe-杭锦 2*土,以其为载体制备了 TiO₂/Fe-杭锦 2*土的负载型光催化剂,研究了该催化剂对难降解 的低分子量有机酸乙酸降解的活性,通过对不同初 始浓度乙酸的光催化降解实验导出乙酸光催化降解 反应动力学模型.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

 1.1.1 活性白土的制备 将6 mol·L⁻¹ 盐酸溶液 与杭锦2[#]土按固液比为1:10(质量g:体积mL) 混合加热回流1h,冷却,洗涤至中性,80 ℃烘干 制得活性白土,标记;HJ. 1.1.2 铁-杭锦 2[#]土载体的制备 室温,搅拌条件下,将无水碳酸钠溶液缓慢滴加到六水氯化铁溶液中,控制钠离子与铁离子的物质的量之比为 1.25 : 1,待完全溶解后陈化 24 h 得到红褐色透明羟基铁溶液.搅拌状态下将羟基铁溶液与 HJ 相混合,并控制铁离子浓度与活性白土的比例为 10 mmol · L⁻¹ · g⁻¹, 70 ℃水浴中搅拌 6 h,静置 15 h,用去离子水洗涤、离心至无 Cl⁻(AgNO₃ 检测无白色沉淀),100 ℃烘干,400 ℃焙烧 2 h,即得到铁-杭锦 2[#]土载体,标记; Fe-HJ.

1.1.3 氧化钛/铁-杭锦 2^* 土催化剂制备 根据文 献[17],采用溶胶-凝胶法制备钛负载铁-杭锦 2^* 土 催化剂,首先将 0.5 g上述载体搅拌于一定比例的 钛酸四丁酯和无水乙醇溶液中,边搅拌边逐滴加入 无水乙醇水溶液(水醇体积比 5:1)溶液,密封 搅拌 1 h,陈化 1 h,100 ℃下烘干 4 h,400 ℃焙 烧 4 h,即制备出理论负载量分别为 5%、10%、 15%、20%、25%的负载型钛/铁-杭锦 2^* 土光催化 剂,表示为:5%、10%、15%、20%、25% TiO₂/ Fe-HJ.

1.2 催化剂表征

X 射线粉末衍射(XRD)分析采用日本理学公司 UltimalV 型 X 射线粉末衍射仪,使用 Cu Kα 辐射源(λ=0.1540 nm),管电压 40 kV,管电流 40 mA, 扫描范围为 5°~80°,扫描速率为 10°・min⁻¹.

N₂ 吸附脱附(BET)分析采用美国 Micromeritics 公司 ASAP2020 比表面及孔隙度分析仪,样品在 200 ℃真空预处理 2 h,在 77 K 进行静态吸附,比 表面积采用 BET 法计算,孔径分布和孔体积采用 BJH 法计算.

紫外可见漫反射(UV-Vis DRS)采用日本岛津 公司 UV-3600plus 型紫外可见漫反射光谱仪表征催 化剂的光吸收性质,参比标准白板为 BaSO₄,检测 波长范围为 220 ~ 800 nm.

扫描电子显微镜分析(SEM-EDXs)采用日本日 立公司 S-3400N 扫描电子显微镜和 SU8010 场发射 扫描电子显微镜观察催化剂的表面形态.加速电压: 0.3~30 kV,放大倍率:5~300 K,工作距离:5~ 65 nm.

X射线光电能谱(XPS)分析样品的 X射线光 电子能谱测试(XPS)采用英国生产的 Kratos Axis Ultra DLD型多功能电子能谱仪进行测定.全谱扫描 的能量范围为0~1200 eV,扫描步长为1 eV,通能 为80 eV; 窄谱扫描的步长为100 meV, 通能为40 eV, 扫描次数1次, 工作电压为15 kV, 功率为150 W, 分析面积为0.7×0.3 mm²; 真空室的真空度为1×10⁻⁹托; 分辨率为0.2 eV.

1.3 催化剂性能测试

1.3.1 催化剂性能评价 催化剂的性能评价是在 南京胥江机电厂生产的 XPA 光化学反应仪里进行 的,该反应装置由 XPA 反应器和光源控制器两部 分组成. 该反应仪具有冷却,旋转和搅拌等功能, 使得反应在同样的条件下进行. 活性评价是在室温 下,10 mL 石英管中依次加入 50 mg 催化剂和 10 mL 一定浓度的乙酸溶液,在暗光下搅拌 30 min 后 以 300 W 汞灯(365 nm)为光源的条件下进行反应, 并在一定时间后取出反应管,过滤反应液进行定量 测试.

 1.3.2 反应物的定量分析 乙酸的浓度由日本岛 津公司的 LC-20A 高效液相色谱仪测定,配有 SPD-20A(UV-Vis Spectrophotometric Detector)紫外可变 波长检测器、LC-20AD(Liquid Chromatograph)高压 输液泵、SIL-20A (Auto sampler)自动进样器、CTO-10AS VP(Column Oven)柱箱、CBM-20A(System Controller)系统控制器; LabSolutions 岛津色谱工作 站; Inertsil ODS-SP 柱子(250 mm×4.6 mm, 5 μm) (日本岛津公司). 流动相为去离子水溶液, 流速为 1.0 mL·min⁻¹, 检测波长为 210 nm, 柱箱温度为 30 ℃, 采用外标法测定反应物浓度, 使用连华科技 的 5B-3(C)型 COD 快速测定仪测定乙酸溶液中的 化学需氧量.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 X 射线粉末衍射(XRD)分析 图1为样品 的 X 射线粉末衍射分析图,从载体及催化剂的谱图 可看出,经活化后的杭锦2*土,只有方解石(主要 成分为 CaCO₃) 矿物的特征衍射峰消失,并未破坏 杭锦 2[#] 土的基本物相结构^[18], Fe-HJ 在 2 θ = 19.7°、26.7°、40.2°处出现了 Fe₂O₃ · H₂O(JCPDS No. 02-0282)的特征衍射峰. 负载 TiO, 后的催化剂, 在 2θ = 25.2°和 48.1°的位置出现锐钛矿衍射 峰^[19],并随着催化剂中 TiO,负载量的增大,锐钛 矿衍射峰增强,说明 TiO,已负载在载体表面上;重 复使用后的 20% TiO₂/Fe-HJ 催化剂 XRD 结果显 示, 20% TiO₂/Fe-HJ 光催化剂中 2θ = 27.4°、61.6° 处的红钛铁矿 (JCPDS No. 06-0227, Fe-Ti-O)的衍 射峰消失.可见在催化剂的反复使用过程中含钛氧 化物和铁氧化物等活性组分均有所流失.





2.1.2 N₂ 吸附脱附(BET)分析 表 1 为载体、催 化剂和重复使用后催化剂的比表面积.由表可知, 对活性白土进行 Fe 离子交换,载体比表面积从114 $m^2 \cdot g^{-1}$ 增加到了141 $m^2 \cdot g^{-1}$. 而负载 TiO₂ 后比表 面积有所下降,可能是由于活性组分 Ti 颗粒堵塞 载体的孔道结构^[20].催化剂重复使用 4 次后的比 表面积大于催化剂使用前的比表面积,结合催化剂 重复使用后的 XRD 结果分析推测原因可能是由于 催化剂参与反应后负载在表面的氧化钛和载体中的 铁氧化物有所流失导致.

Table 1 Surface area of samples		
Samples	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	
HJ	114	
Fe-HJ	141	
20% TiO ₂ /Fe-HJ	92	
20% TiO ₂ /Fe-HJ after 4	98	

表1 样品的比表面积

图 2 为载体、催化剂及催化剂重复使用后的 N₂ 吸附-脱附等温线图.从图可知,HJ、Fe-HJ和 TiO₂/Fe-HJ系列催化剂的 N₂吸附-脱附等温线均为 IV 型等温线^[21],并且有 H3 型回滞环出现,由于此 回滞环是由片状颗粒材料或由裂隙孔材料给出,所 以推测载体及催化剂中可能含有介孔包括平板狭缝 结构、裂缝和楔形结构等存在.随着氧化钛负载量 的增加,催化剂的 N₂吸附-脱附等温线无明显变 化,表明氧化钛负载量对催化剂的介孔性质无明显 影响.从催化剂重复使用后的 N₂吸附-脱附等温线 与使用前的无明显变化.





Fig. 2 N₂ Adsorption-Desorption of samples (a) Supported Catalyst, (b) Reuse Catalyst

由图 3 的样品的孔径分布图可知, HJ、Fe-HJ 以及系列 TiO₂ 负载型光催化剂的孔径分布较为均





图 3 样品的孔径分布图 Fig. 3 distribution of pore size of samples (a) Supported Catalyst, (b) Reuse Catalyst 2.1.3 固体紫外可见漫反射(UV-Vis DRS) 图 4 为样品的固体紫外可见漫反射谱图.可知,与

 TiO_2 、HJ及 Fe_2O_3 相比, 20% TiO_2 /Fe-HJ光催化剂 的吸收边带红移,在可见光区吸收增强. 当光催化





剂中 TiO₂ 含量过低或过高时都会引起催化剂边缘 吸收波长变小,禁带宽度变大,对光响应减弱.随 着催化剂参加反应次数的增加,催化剂的吸收阈值 出现一定的蓝移现象,同样降低催化剂光响应



图 5 样品的 SEM 图 Fig. 5 SEM images of samples (a)HJ; (b)Fe-HJ; (c)5% TiO₂/Fe-HJ; (d)20% TiO₂/Fe-HJ

较规则的针状结构,孔道更均匀.负载 TiO₂ 后,表 面均匀分散了形状、大小均一的颗粒物,且随负载 量增加,表面颗粒物直径变小,且更加密集^[23].由 元素含量分析表可知,HJ 和 Fe-HJ 中的大部分是 由 O、Si 和 Al 等元素构成,Fe-HJ 的 Fe 含量明显高 于 HJ,催化剂 5% TiO₂/Fe-HJ 和 20% TiO₂/Fe-HJ 中的 Ti 元素含量与理论值基本接近. 能力^[22].

2.1.4 扫描电子显微镜(SEM-EDS)分析 从图 5 样品的扫描电子显微镜图可以看出,进行 Fe 离子 交换后的活性白土表面从不规则的块状结构转变为

表2样品中元素含量表

Table 2 Element contents of samples						
Elt.	(a)	(b)	(c)	(d)		
0 (wt.%)	67.53	68.48	64.61	69.72		
Si (wt.%)	28.89	24.14	26.07	7.41		
Al (wt. %)	2.64	4.98	2.76	2.04		
Fe (wt.%)	0.52	1.60	0.87	0.40		
Ti (wt.%)	0.00	0.37	5.04	20.36		
Mg (wt.%)	0.37	0.41	0.56	0.02		
Ca (wt.%)	0.05	0.03	0.00	0.05		

2.1.5 X 射线光电能谱(XPS)分析 图 6 为 20% $TiO_2/Fe-HJ$ 催化剂参加反应前及重复使用 4 次后 $Fe 2p (a \pi b)$ 、 $Ti 2p (c \pi d) \pi O 1s (e \pi f)$ 的 X 射线光电子能谱图. 从图可看出, Fe 2p 的反应前 后的 XPS 图谱中除了光电子强度有所下降外结合 能位基本无变化,可说明 Fe 元素在催化剂表面的 含量有所下降,除此之外,其化学环境无变化^[24].



图 6 20 % TiO₂/Fe-HJ6 催化剂参加反应前后的 XPS 谱图 Fe 2p (a 和 b); Ti 2p (c 和 d); O 1s (e 和 f) Fig. 6 XPS spectra of Fe 2p (a and b), Ti 2p (c and d) and O 1s (e and f) of fresh and used catalyst

466.4 eV(Ti 2*p*_{1/2})和460.7 eV(Ti 2*p*_{3/2})为20% TiO₂/Fe-HJ催化剂TiO₂中Ti⁴⁺的结合能,反应后Ti 2*p*_{3/2}的结合能移向较低能量,说明有效正电荷减 少,并且光电子强度降低.O1s 谱峰由化学吸附氧 (534.3 eV)和晶格氧(532.0 eV)等两种表面氧化 物种组成^[25],反应后化学吸附氧的结合能增大,谱 图光电子强度降低,可知催化剂表面O元素含量也 有所减少. 由此可知催化剂反应后 TiO₂ 和 Fe₂O₃ 含 量均有所降低^[26].

2.2 催化剂的活性评价

2.2.1 不同催化剂的性能比较 由表 3 可看出, Fe₂O₃上乙酸无光催化降解效果.在相同条件下,氧 化钛负载量仅为 5% 的光催化剂 5% TiO₂/Fe-HJ 上乙 酸降解率大于 HJ、Fe-HJ 和 TiO₂ 上乙酸的降解率,

表 3 不同催化剂光催化降解乙酸效果对比表

Catalyst	Degradation rate/%	Catalyst	Degradation rate/%
TiO ₂	12.33	5% TiO ₂ /Fe-HJ	16.23
$\operatorname{Fe}_2\operatorname{O}_3$, $\operatorname{Fe}_2\operatorname{O}_3$ + TiO_2	None	$10\% {\rm TiO_2/Fe-HJ}$	32.74
HJ	6.02	$15\% {\rm TiO_2/Fe-HJ}$	43.68
Fe-HJ	9.77	$20\% \mathrm{TiO_2/Fe-HJ}$	49.40
$20\%{\rm TiO_2/HJ}$	31.72	$25\% {\rm TiO_2/Fe-HJ}$	27.88

Degradation rate of the acetic acid of Blank test: $1.\,63\%$;

Reaction conditions: Light source: 300 W mercury lamp (365 nm UV-light), Temperature: 30 %, The dosage of catalyst: 50 g

 \cdot L⁻¹, The concentration of acetic acid: 100 mg \cdot L⁻¹, The amount of reaction solution: 10 mL, Reaction time: 6 h

10% TiO₂/Fe-HJ 光催化剂上乙酸降解率与 20% TiO₂/HJ 催化剂上乙酸的降解率相当,结合固体 紫外可见漫反射谱图可知,负载羟基铁后活性白 土的吸收波长变大,禁带宽度变小,进而有助于 提高光催化剂的光催化效率.由此可以说明,制 备得到的负载型 TiO₂/Fe-HJ 光催化剂上乙酸光降 解效果不仅仅是 TiO₂ 和 Fe₂O₃ 的机械混合作用, 而是由于载体及活性组分间有着一定的相互作用 引起.随着催化剂中氧化钛负载量的增加,催化 剂上乙酸的光催化降解率呈先增大后减小的趋 势,乙酸降解率下降的原因可能是由于 TiO₂ 的负 载量过多导致阻止了载体中的 Fe₂O₃ 与活性组分 TiO₂的协同作用而引起.因此,在之后的催化剂活性评价试验中使用了 20% TiO₂/Fe-HJ 催化剂进行探讨.

2.2.2 反应时间对光催化降解乙酸的影响 从图 7 的 20% TiO₂/Fe-HJ 光催化剂上乙酸的光催化降解 率及 COD 值随时间的变化趋势图可见,随着光催 化降解乙酸反应的进行,乙酸降解率起初增加较 快,后逐渐减缓,反应时间为 6 h 时,乙酸降解率 及 COD 值分别达到 49.4% 和 34.87%,反应时间为 12 h 时,乙酸的降解率及 COD 值分别达到 56.9% 和 48.71%,因此在以下的实验中反应时间选为 6 h 进行反应条件的优化实验.



图 7 反应时间对光催化降解乙酸及 COD 去除率的影响图 Fig. 7 Effect of time on the degradation rate and removal rate of the acetic acid

Reaction conditions: Light source: 300 W mercury lamp (365 nm UV-light), Temperature: 20 °C, The dosage of catalyst: 50 g · L⁻¹, Catalyst: 20% TiO₂/Fe-HJ, The concentration of acetic acid: 100 mg · L⁻¹, The amount of reaction solution: 10 mL

2.2.3 不同光源对光催化降解乙酸的影响 表 4 为不同光源对光催化降解乙酸效果对比结果,采用

表 4 不同光源对光催化降解乙酸的效果对比表

Table 4 Effect of Light source on the degradation rate of the acetic acid

Light	Degradation rate of the acetic acid/%
500 W Xenon lamp	8.82
500 W Halogen lamp	18.18
300 W Mercury lamp	49.40

Reaction conditions: Temperature: 30 °C, Catalyst: 20% TiO_2 /Fe-HJ, The dosage of catalyst: 50 g · L⁻¹, The concentration of acetic acid: 100 mg · L⁻¹, The amount of reaction solution: 10 mL, Reaction time: 6 h

500 W 氙灯为光源时乙酸降解率为 8.82%,由于氙 灯是模拟太阳光,所以此光催化剂在可见光区基本 没有吸收;用 500 W 金卤灯为光源时乙酸降解率 为 18.18%,相对氙灯的乙酸降解率略有增加,因 金卤灯的主要吸收波长在 600 nm,而由催化剂表征 可知,该光催化剂在此波长范围内有所吸收;以 300 W 汞灯为光源时乙酸的降解率显著增加,达到 49.40%,因汞灯吸收波长为 365 nm,结合 UV-vis DRS 的表征可以证明,紫外光是驱动乙酸光催化降 解实验的最优光源.

2.2.4 催化剂用量对光催化降解乙酸的影响 由 图8催化剂用量对光催化降解乙酸影响可知,当催



图 8 不同催化剂用量对光催化降解乙酸的效果对比图 Fig. 8 Effect of catalyst dosage on the degradation rate of the acetic acid

Reaction conditions: Light source: 300 W mercury lamp (365 nm UV-light), Temperature: 20 °C, The concentration of acetic acid: 100 mg \cdot L⁻¹, Catalyst: 20% TiO₂/Fe-HJ, The amount of reaction solution: 10 mL, Reaction time: 6 h

化剂用量从 $10 g \cdot L^{-1}$ 的增加到 $50 g \cdot L^{-1}$, 乙酸的降 解率增加较快, 从 31.02% 达到 53.40%, 再继续增 加催化剂用量时乙酸降解率增加缓慢, 当增加催化 剂用量到 $110 g \cdot L^{-1}$ 时, 乙酸降解率仅为 62.17%. 考虑到经济效益问题, 在之后的催化活性评价实验 中使用了 $50 g \cdot L^{-1}$ 用量的催化剂进行研究.

2.2.5 反应温度对光催化降解乙酸的影响 由图 9 反应温度对光催化降解乙酸的对比表明,升高温 度可增大乙酸光催化降解率.当反应温度为 30 和 40 ℃时,乙酸降解率分别为 49.40% 和 53.55%, 当温度升高至 50 ℃时,乙酸的降解率急剧增到 78.30%.

2.2.6 催化剂的稳定性 从图 10 中可以看出,随 着催化剂重复使用次数的增加,乙酸的光催化降解 率及 COD 值均有所降低.结合催化剂使用前后的 XRD、BET 和 XPS 表征结果,可以推测,催化剂在 水溶液反应体系中容易发生团聚、被反应副产物覆 盖,以及固体催化剂中含铁氧化物和钛氧化物等活 性组分的流失导致催化剂重复使用后活性下降.

2.3 催化剂对乙酸光催化降解动力学研究

图 11 是在乙酸初始浓度分别为 100、150、





Reaction conditions: Light source: 300 W mercury lamp (365 nm UV-light), Catalyst: 20% TiO_2/Fe -HJ, The dosage of catalyst: 50 g · L⁻¹, The concentration of acetic acid: 100 mg · L⁻¹, The amount of reaction solution: 10 mL, Reaction time: 6 h





Fig. 10 Reuse of 20% TiO₂/Fe-HJ catalyst

Reaction conditions: Light source: 300 W mercury lamp (365 nm UV-light), Temperature: 20 °C, The dosage of catalyst: 50 g \cdot L⁻¹, Catalyst: 20% TiO₂/Fe-HJ, The concentration of acetic acid: 100 mg \cdot L⁻¹, The amount of reaction solution: 10 mL, Reaction time: 6 h

200、250 和 300 mg/L 的光催化降解率随时间的变化曲线,可见初始浓度低时相应的降解率高.

根据一级反应的动力学方程式-ln(C_t/C_0)= Kt, 代入实验所得数据,以-ln(C_t/C_0)对光照时间 t 作图 得一趋势线,如图 12 所示(其中 C_0 为乙酸溶液的初 始质量浓度, C_t 为时刻对应的乙酸溶液的质量浓



Fig. 11 Effect of the acetic acid concentration on the

degradation rate

Reaction conditions: Light source: 300 W mercury lamp (365 nm UV-light), Temperature: 20 °C, The dosage of catalyst: 50 g \cdot L⁻¹, Catalyst: 20% TiO₂/Fe-HJ, The amount of reaction solution: 10 mL, Reaction time: 8 h



图 12 不同初始浓度乙酸的-ln(C_t/C₀)与 t 之间的关系 Fig. 12 Relationship between -ln(C_t/C₀) and t for different initial concentrations of acetic acid

度),从图中良好的线性关系可说明在该条件下,乙酸的光催化降解过程是符合一级动力学反应^[27-28].

3 结论

3.1 以 Fe 交换的杭锦 2[#]土为载体制备的 TiO₂/Fe-HJ 具有较大的比表面积,TiO₂ 颗粒均为的分散在 催化剂表面,与载体及活性组分 TiO₂ 相比,光催化 剂的吸收边带红移,可见光区的吸收有所增强.

3.2 在室温、300 W 汞灯(365 nm 紫外光)下进行乙酸的光催化降解实验可知,20% TiO₂/Fe-HJ 光催

化剂、在反应时间 6 h、催化剂用量为 50 g·L⁻¹ 时 对乙酸的光催化降解效果相对最优.催化剂具有较 好的稳定性,回收利用 4 次后仍然保持 50% 的活 性,催化剂的失活与催化剂中含铁氧化物和钛氧化 物等活性组分流失有关.

3.3 通过对不同初始浓度乙酸的光催化降解实验结果得知,20% TiO₂/Fe-HJ 催化剂的光催化降解乙酸 实验符合一级反应动力学.

参考文献:

- Fujishima Ahonda K. Electrochemical photocatalysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 37 (1): 238-245.
- [2] a. Yee K O, Leny Y, Siew L L, et al. Phenol photocatalytic degradation over mesoporous TUD-1-supported chromium oxide-doped titania photocatalyst [J]. Chin J Catal, 2016, 37(11): 1871-1881.

b. Wu Chun-hong(吴春红), Fang Yan-fen(方艳芬), Zhao Ping(赵萍), et al. Preparation of Ag-BiVO₄ composite and its photocatalytic oxidation mechanism(Ag-Bi-VO₄复合光催化剂的制备及其可见光光催化机理的 研究)[J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催化), 2015, **29**(4): 369–381.

c. Zhang Jian-qi(张剑琦), Li Li(李 莉), Liu Di(柳 迪), et al. Preparation of three-dimensionally ordered macroporous composite ZrO₂-TiO₂ and its photocatalytic degradation of organic pollutantsunder multiple modes 3DOM(TiO₂-ZrO₂ 复合材料制备与多模式 光催化降解 有机污染物) [J]. J Mol Catal(China)(分子催化), 2015, **29**(4): 348-358.

d. Ma Lin (马琳), Kang Xiao-xue (康晓雪)), Hu Shao-zheng(胡绍争), *et al.* Preparation of Fe, P Co-dopedGraphitic carbon nitride with enhanced visible-light photocatalytic activity(Fe-P 共掺杂石墨相氮化碳催化剂可见光下催化性能研究) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2015, **29**(4): 359-368.

e. Ma Zhan-Ying(马占营), Li Xiao-Bo(李小博), Deng Ling-Juan(邓玲娟), et al. Preparation and visible-light-driven photocatalytic performance of TiO₂/ Bi₂WO₆ nano-heterostructure(TiO₂/Bi₂WO₆ 纳米异质结 的制备及其可见光光催化性能) [J]. J Mol Catal (China)(分子催化), 2016, **30**(6): 575-582.

[3] a. Matthews R W, Stephen R M, Olliis D F. Photocatalytic Degradation of phenol in the presence of near-UV illuminated titanium dioxide [J]. J Photochem Photobiol, A: Chem, 1992, 64(2): 231-246. b. Sun Sheng-nan(孙圣楠), Li Chun-hu(李春虎), Yang Wei-wei(杨微微), et al. Photocatalytic removal of NO from flue gas by TiO₂ loaded on semi-coke prepared by sol-gel method(溶胶-凝胶法制备 TiO₂ 负载活化半 焦光催化烟气脱硝) [J]. J Mol Catal(China)(分子 催化), 2015, **29**(2): 188-196.

c. Zhang Li-na(张丽娜), Deng You-quan(邓友全), Shi Feng(石峰). Preparation of Fe-doped TiO₂ for the selective oxidation of aromatic alcohols with oxygen under visible light irradiation(Fe 掺杂改性 TiO₂ 的制备及其 可见光催化醇氧化性能研究) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2015, **29**(2): 179–187.

d. Wang Xu(王旭), Bai Sagala(萨嘎拉), Bao Zhaorigetu(照日格图). Hydroxylation of benzene to phenol by photocatalysis on NiO_x/meso hangjin2# clay (NiO_x/介孔 杭锦 2#土的制备及其对苯羟基化光催化性能研究) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2015, **29**(3): 266-274.

e. Lu Qiang(卢强), Li Cao-long(李曹龙), Wang Fei (王飞), et al. Synthesis of novel flower-like Cu₂O photocatalysts for hydrogen evolution under visible light(新型 花状 Cu₂O 制备及其可见光分解水产氢性能) [J]. J Mol Catal(China)(分子催化), 2016, **30**(6): 557-565.

[4] a. Jia Jin-yi(贾进义), Liu Jing-bing (刘晶冰), Chang Wen-xiong (张文熊), et al. Synthesis and photocatalytic activity of vanadium doped titania hollow microsphere(掺 钒二氧化钛中空微球的制备和光催化性能研究)[J]. J Inorg Mater (无机材料学报), 2009, 24(4): 671-674.

b. Li Ling(李 灵), Huang Ying-ping(黄应平), Zhang Ai-qing(张爱清), *et al.* Synthesis and visible-light photocatalysis performance research of $BiVO_4/Bi_6O_6(OH)_3$ (NO_3)₃ composite photocatalyst ($BiVO_4/Bi_6O_6(OH)_3$ (NO_3)₃ 复合光催化剂的制备及光催化性能研究) [J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催化), 2016, **30**(5): 470-479.

c. Tian Chang-shui(田长水), Liu Ya-ting(刘雅婷), Sheng Wen-long(盛文龙), et al. Preparation of TiO₂ nanofibers templated with mesoporous SiO₂ spheres and photocatalytic synthesis of ammonia(介孔 SiO₂ 球为模板 制备 TiO₂ 纳米纤维及光催化合成氨)[J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催化), 2016, **30**(6): 566-574. d. Shen Zhong(沈忠), Zhong Jin-yi(钟近艺), Wang Ling-yun(王泠沄), et al. In-situ FTIR and SSNMR study of photocatalytic degradation of 2-CEES and DMMP on zirconium-doped TiO₂(错掺杂 TiO₂ 光催化降解 2CEES 和 DMMP 的原位红外与固体核磁研究)[J]. J Mol Catal(China)(分子催化), 2016, **30**(3): 260-268.

e. Lu Guang(陆光), Zhang Shuang(张爽), Lun Zishuai(伦子帅), *et al.* Effect of solvents on structural performance and photocatalytic degradation of RhB over BiOBr samples(溶剂对 BiOBr 结构和光催化降解 RhB 的影响) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2016, **30**(4): 383-390.

f. He Ping(何平), Chen Yong(陈勇), Fu Wen-fu(傅 文甫). Study of visible-light driven preparation of Fe/g- C_3N_4 composite catalyst with simultaneous hydrogen evolution(可见光驱动制备 Fe/g- C_3N_4 复合催化剂及其产 氢研究) [J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催化), 2016, **30**(3): 269–275.

- [5] Liu Shaomin, Zhu Jinglin, Guo Xuetao, et al. Preparation of α-Fe₂O₃-TiO₂/fly ash cenospheres photocatalytic degradation [J]. Coll Surf A: Physicochem Eng Asp, 2015, 484: 434-440.
- [6] Huang Yi-cao(黄益操), Zhao Zhe-fei(赵浙菲), Li Shi-xiong(李世雄), et al. Preparation and photocatalytic properties of Fe₂O₃/TiO₂ nanotube arrays (Fe₂O₃/TiO₂ 纳米管阵列的制备及其光催化性能)[J]. Chin J Inorg Chem (无机化学学报), 2015, **31**(1): 132-136.
- [7] Mahadik M A, Shinde S S, Mohite V S, et al. Visible light catalysis of rhodamine B using nanostructure Fe₂O₃, TiO₂ and Fe₂O₃/TiO₂ thin films[J]. J Photochem Photobiol B: Biol, 2014, 133: 89–93.
- [8] Zhang Qianyi, Rao Guiyiing, Rogers Jordan, et al. Novel anti-fouling Fe₂O₃/TiO₂nanowire membranes for humic acid removal from water [J]. Chem Eng J, 2015, 271; 180-187.
- [9] Kang Chun-li(康春莉), Sui Hai-qing(隋海清), Gao Hong-jie(高红杰), et al. Study on photodegradation of acetic acid by UV/H₂O₂ Processes(UV/H₂O₂ 法降解乙 酸影响因素的研究)[J]. J Jilin Unvier: Earth Sci Ed (吉林大学学报(地球科学版)), 2007, 37(2): 371-379.
- [10] Centi G, Perathoner S, Torre T, et al. Catalytic wet oxidation with H₂O₂ of carboxylic acids on homogeneous and heterogeneous Fenton-type catalysts [J]. Catal Today, 2000, 55(1): 61-69.
- [11] Ying cao Xu, Hong You. TiO₂ modified with Ag nanoparticles synthesized via ultrasonic atomization - UV reduction and the use of kinetic models to determine acetic acid photocatalytic degradation [J]. Appl Surf Sci, 2014, 321: 481-487.

- [12] Tezuka K, Kogure M, Shan Y J, et al. Photocatalytic degradation of acetic acid on spinel ferrites MFe₂O₄(M = Mg, Zn and Cd) [J]. Catal Commun, 2014, 48: 11-14.
- [13] Pérez A A, Casanova L C, Ródenas M ÁL, et al. Cu/ TiO₂ photocatalysts for the conversion of acetic acid into biogas and hydrogen [J]. Catal Today, 2017, 287: 78-84.
- [14] Morawskia A W, Nejmana E K, Wanaga A, et al. Photocatalytic degradation of acetic acid in the presence of visiblelight-active TiO₂-reduced graphene oxide photocatalysts[J]. Catal Today, 2017, 280(1): 108-113.
- [15] Wu Yun(乌云), Zhaorigetu(照日格图), Jia Mei-lin (贾美林), et al. Kinetics study on diphenylmethane synthesis catalyzed by ZnCl₂/Clay-SA₀₁(ZnCl₂/粘土-SA₀₁催化合成二苯甲烷反应动力学的研究)[J]. *Chem Res Chin Univer*(高等学校化学学报), 2005, 26 (12): 23-36.
- [16] Chen bing (陈 冰). Master dissertation of inner mongolia normal university (内蒙古师范大学硕士学位论文)
 [D]. 2011.
- [17] Sagara(萨嘎拉), Sang Zhiru(桑志茹), Zhang Yu(张 宇), et al. Study on preparation and photocatalytic performance of TiO₂/Fe₃O₄/modified hangjin 2[#] clay magnetic composite catalyst(磁性TiO₂/Fe₃O₄/黏土-SA₀₁复 合光催化剂的制备及其光催化性能)[J]. Non-metallic Mines(非金属矿), 2010, **33**(2): 66-69.
- [18] Zhang Yu(张 宇), Zhaorigetu(照日格图), Zhao Jin-Cai(赵进才), et al. FTIR Analysis of soil structure change Hangjin 2[#] acid treatment (酸处理杭锦 2[#]土结构变化的 FTIR 分析)[J]. Spectro Spect Anal (光谱学与光谱分析), 2008, 28(10): 11-12.
- [19] Zou Xue-jun(邹学军), Dong Yu-ying(董玉瑛), Cui Yu-bo(崔玉波), et al. Preparation of N, B, Fe-TiO₂ and its photocatalytic performance under visible light irradiation(N, B, Fe-TiO₂ 催化剂的制备及其可见光催化性 能)[J]. J Wuhan Univer (Nat Sci Ed)(武汉大学学报 (理学版)), 2015, 61(31): 234-238.
- [20] Yi Ru(意如), Sagala(萨嘎拉), Zhaorigetu(照日格图), et al. Preparation of Pd/MCM-41 and Its photocatalytic performance for benzene hydroxylation(Pd/MCM-41 催化剂的制备及其光催化苯羟基化的研究)[J]. J Mol Catal(China)(分子催化), 2016, 30(6): 583-593.
- [21] Lu Peng(吕鹏), Xu Ding(徐钉), Shen Dong-ming (申东明), et al. Preparation of Cu-based catalyst by solid-phase grinding method with citric acid assisting and performance research in methanol synthesis reaction from

CO₂ hydrogenation(柠檬酸辅助固相研磨法制备铜基 催化剂及在 CO₂ 加氢合成甲醇反应中的性能研究) [J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催化), 2017, **31**(2): 141-151.

- [22] Tang Chang-cun(唐长存), Li Yong-gang(李永刚), Huang Ying-ping(黄应平), et al. Effect of NaF soaking on photocatalytic degradation of organic dye RhB over BiOBr samples(NaF 浸泡处理对 BiOBr 光催化降解有 机染料罗丹明 B 的影响)[J]. J Mol Catal(China)(分 子催化), 2017, 31(2): 170-180.
- [23] Wang Ying-jun(汪颖军), Xi Hui-yao(席慧耀), Suo Yan-hua(所艳华), et al. Preparation methods of Ni-WO₃/TiO₂-ZrO₂ and study on their properties(不同方法 制备 Ni-WO₃/TiO₂-ZrO₂ 催化剂及其性能研究)[J]. J Mol Catal(China)(分子催化), 2015, 29(5): 414-421.
- [24] Braganza Celia F, Salker A V. Vapor phase met- hylation of phenol on Fe-substituted ZrO₂ catalyst[J]. Chin J Catal, 2016, 37(11): 1991–1996.
- [25] Jin Qi-jie(金奇杰), Sui Guo-rong(眭国荣), Liu Qing (刘青), et al. Compatibility optimization of Mn-Mo-W-

 O_x catalyst for selective catalytic reduction of NO by NH₃ (Mn-Mo-W-O_x 脱硝催化剂活性组分的配伍优化) [J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催化), 2017, **31**(2): 159–168.

- [26] PANG Shao-feng, YUAN Hang-kong, WU Ya-juan, et al. Co@ N-graphene/C catalyzed oxidative amination of toluene derivatives[J]. J Mol Catal (China), 2017, 31 (2): 105-120.
- [27] He Deng-liang(何登良), Tan Zi-xiang(谭自香), Tian Qi(田奇), et al. Characterization, photocatalytic property and kinetics of ZnO nanoparticles synthesized by one step solid state reaction(室温一步固相反应合成纳 米氧化锌的表征、光催化性能及动力学)[J]. Chin J Inorg Chem(无机化学学报), 2017, 33(6): 1065-1073.
- [28] Xiao Ming(肖明), Huang Zai-yin(黃在银), Tang Huan-feng(汤焕丰), et al. Facet effect on surface thermodynamic properties and in-situ photocatalytic thermokinetics of Ag₃PO₄(Ag₃PO₄ 表面热力学性质及光催化原 位过程热动力学的晶面效应)[J]. Acta Physico-Chim Sin(物理化学学报), 2017, **33**(2): 399-406.

Photocatalytic Degradation of Acetic Acid in Wastewater by TiO₂ /Fe-Hangjin 2[#] Catalyst

Sarenqiqige, BAI Sagala, JIA Meilin, BAO Zhaorigetu

(Inner Mongolia Key Laboratory of Green Catalysis, College of Chemistry and Environmental Science, Inner Mongolia Normal University, Hohhot 010022, China)

Abstract: TiO₂/Fe-Hangjin 2[#] supported catalysts were prepared by sol-gel method using Fe-Hangjin 2[#] as support, which was developed from Hangjin 2[#] clay by ion-exchange method under alkaline condition. XRD, BET, UV-Vis DRS, XPS, and SEM were used to characterize these photocatalysts and their photocatalytic performances for degradation of acetic acid were studied. The effects of Ti loading, amount of catalyst, reaction temperature, light source and irradiation time on the catalytic performance were investigated. For the acetic acid solution with concentration of 100 mg \cdot L⁻¹, at the optimum reaction conditions, 300 W mercury lamp as light source, 20% Ti loading, 50 g \cdot L⁻¹ catalyst, reaction temperature of 50 °C and the reaction time of 6 h, 78.3% of degradation of acetic acid were obtained.

Key words: TiO₂/Fe; photocatalytic; degradation; acetic acid; hangjin 2[#] clay