

高纯铁铝尖晶石制备及其光芬顿催化性能

张佳钰^{1,2}, 闫明伟¹, 孙广超^{1,2}, 李 想^{1,2}, 刘开琪^{1,2}

(1. 中国科学院过程工程研究所, 多相复杂系统国家重点研究室, 北京 100190; 2. 中国科学院大学, 北京 100086)

摘 要: 为进一步开发新型环境友好型光芬顿催化剂, 基于反应烧结法制备了铁铝尖晶石, 探究了铁铝尖晶石对罗丹明 B 染料的光芬顿催化性能和降解机理。结果表明: 试样中物相组成为具有 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 复合价态的高纯铁铝尖晶石。通过调整 pH 值、催化剂质量浓度和 H_2O_2 剂量, 铁铝尖晶石催化罗丹明 B 呈现不同的降解效率。当工艺条件为 $\text{pH}=3.14$ 、 $1.0 \text{ g/L FeAl}_2\text{O}_4$ 和 $2\% \text{ H}_2\text{O}_2$ 时, 降解效率达到 90.71%, TOC 去除率达 76.46%。经过 4 次循环使用后, 铁铝尖晶石仍然保持良好的稳定性。反应烧结法合成的铁铝尖晶石是一种具有潜在价值的光芬顿催化剂, 在染料废水处理中具有应用前景。

关键词: 铁铝尖晶石; 光芬顿催化; 反应烧结; 染料降解

中图分类号: TQ175 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)06-1669-08

网络出版时间: 2022-05-30



Preparation and Photo-Fenton Catalytic Properties of High-Purity Hercynite

ZHANG Jiayu^{1,2}, YAN Mingwei¹, SUN Guangchao^{1,2}, LI Xiang^{1,2}, LIU Kaiqi^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Multi-phase Complex Systems, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: To develop novel environmental-friendly photo-Fenton catalysts, hercynite (FeAl_2O_4) was prepared via reaction sintering. The catalytic performance in photo-Fenton and the degradation of hercynite for rhodamine B dye was investigated. The results show that the phase composition in the samples is a high-purity hercynite with Fe^{2+} and Fe^{3+} complex valence states. The optimal degradation efficiency and TOC removal efficiency are 90.71% and 76.46%, respectively at pH value of 3.14, FeAl_2O_4 of 1.0 g/L and H_2O_2 of 2% (in volume fraction). After four cycles, hercynite still maintains a good stability. The synthesized hercynite as an optical photo-Fenton catalyst can be recycled and reused for times. The synthesized hercynite which has a potential application prospect in dye wastewater treatment.

Keywords: hercynite; photo-Fenton; reaction sintering; dye degradation

芬顿反应是指反应过程产生的高活性氧化物将难降解有机污染物转化为小分子有机物或无机物, 其作为高效经济的先进氧化技术(AOPs)被广泛应用于有机物的降解处理^[1-2]。芬顿反应可以分为均相芬顿反应和非均相芬顿反应。均相芬顿反应通过 H_2O_2 和 Fe^{2+} 反应生成强氧化性的活性氧化物—羟基自由基, 氧化降解有机物^[3]。然而, 均相芬顿反应存在

成本高、反应生成的污泥量大等缺点, 使得研究者将目光转向非均相芬顿体系研究。引入固相含铁催化剂具有减少 H_2O_2 添加量和污泥产生量及降低工艺成本优点^[4]。铁尖晶石氧化物材料(ZnFe_2O_4 、 CuFe_2O_4 和 MgFe_2O_4)具有合适的能带结构、良好的可见光响应、稳定的理化性能及独特的光磁学性能特点, 被广泛用于非均相芬顿反应中固相含铁催化

收稿日期: 2021-08-19。 修订日期: 2021-10-22。

基金项目: 国家自然科学基金(22005309); 多相复杂系统国家重点实验室自主研究课题(MPCS-2021-C-01); 中科院南京绿色制造产业创新研究院关键研究项目(E0010717)。

第一作者: 张佳钰(1995—), 女, 博士研究生。

通信作者: 刘开琪(1969—), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2021-08-19. Revised date: 2021-10-22.

First author: ZHANG Jiayu (1995—), female, Doctoral candidate.

E-mail: jy Zhang19@ipe.ac.cn

Correspondent author: LIU Kaiqi (1969—), male, Professor.

E-mail: kqliu@ipe.ac.cn

剂^[5-8]。ZnFe₂O₄、CuFe₂O₄ 和 MgFe₂O₄ 催化剂中, 铁元素以 Fe³⁺形式存在。在非均相芬顿体系催化过程中, ZnFe₂O₄、CuFe₂O₄ 和 MgFe₂O₄ 催化剂表面浸出形成的 Fe³⁺活性位点与 H₂O₂ 的反应存在着反应速率慢且产物氢过氧自由基氧化能力弱现象, 成为限制非均相芬顿反应的关键^[1, 9]。晶体结构不同致使铁元素在氧化物尖晶石中的存在价态不同。

铁铝尖晶石(FeAl₂O₄)是一种典型的含有亚铁离子的尖晶石, Fe²⁺占据四面体中心位置, Al³⁺则占据八面体中心^[10]。基于其制备的铁铝尖晶石耐火砖在水泥回转窑烧成带被广泛使用^[11]。近年来, 研究人员在光催化降解有机物和催化光解水产氢领域已经证明 FeAl₂O₄ 具有一定的应用潜力^[12-13]。然而, 在可见光光芬顿催化领域, 有关 FeAl₂O₄ 的研究鲜有报道。考虑到 Fe²⁺与 H₂O₂ 反应速率快, 产生高氧化性羟基自由基可以直接氧化降解有机物。因此, 有必要开展 FeAl₂O₄ 在光芬顿催化领域的进一步研究。

基于反应烧结法, 本工作于高纯氮气气氛下合成了 FeAl₂O₄, 借助 SEM、TEM、XRD、BET 等手段对其性能进行了表征与分析。以罗丹明 B(RhB) 为目标降解物, 进一步探究了 FeAl₂O₄ 添加量、H₂O₂ 剂量和 pH 值对光芬顿反应活性的影响, 揭示了 FeAl₂O₄ 催化光芬顿反应的机理, 以期开发高效稳定可见光响应的 FeAl₂O₄ 光芬顿催化剂。

1 实验

1.1 样品制备

将 α -氧化铁($w(\text{Fe}_2\text{O}_3) \geq 99\%$, 粒径为 $< 5 \mu\text{m}$, w 为质量分数)和氧化铝($w(\text{Al}_2\text{O}_3) \geq 99.07\%$, 粒径为 $< 5 \mu\text{m}$)按照摩尔比 1:2 的比例精确称量后, 放入行星球磨机中在 300 r/min 的转速下球磨 4 h 得到混合均匀的粉末。将混合物在流动的高纯 N₂ 气氛(99.999%, 0.001%, 体积分数)下采用阶段式升温升至 1 600 °C 后自然冷却至室温。

1.2 样品表征

用 Model X'pert Pro MPD 型 X 射线衍射仪(XRD)表征了样品的物相组成信息, 扫描范围为 10°~90°, 扫描速率为 10(°)/min。用 JSM-7 001F 型扫描电子显微镜(SEM)及配备的能谱仪(EDS)表征了微观形貌和元素组成, 样品测试前进行喷金处理。用 Phi5 300 型 X-射线光电子能谱(XPS)测试样品的元素的价态和带边, 测试条件为真空: $p < 10^{-6}$ Pa, 通电: 1.0 eV, 源能量 E_{He} : 21.2 eV, 样

品偏压: -10 V。

将制备得到的 FeAl₂O₄ 作为催化剂在室温下进行光芬顿反应降解染料罗丹明 B (RhB)。被降解的 RhB 初始质量浓度为 10 mg/L。光芬顿反应前先将 FeAl₂O₄ 放入 100 mL RhB 中, 后置于黑暗的环境下搅拌 30 min 以达到吸附平衡。按照染料溶液体积比加入一定量 10 mmol/L 的 H₂O₂ 后, 开启光源 8 W LED 白光灯, 外加滤光片(其光源范围为 200~1 000 nm)进行光芬顿反应。在实验过程中, 每隔 30 min 经过滤处理后取出 4 mL 溶液。溶液的吸光度用 UV-3 600 紫外可见光光度计(UV-Vis)测量并通过吸光度和浓度比值得到其浓度。所有的实验重复 3 次以减少实验误差。降解效率通过式(1)进行计算。

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

其中: $C_0/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ 和 $C_t/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ 分别为溶液初始的浓度和反应后 t min 的浓度; $\eta/\%$ 为经过 t min 反应后的 RhB 降解效率。

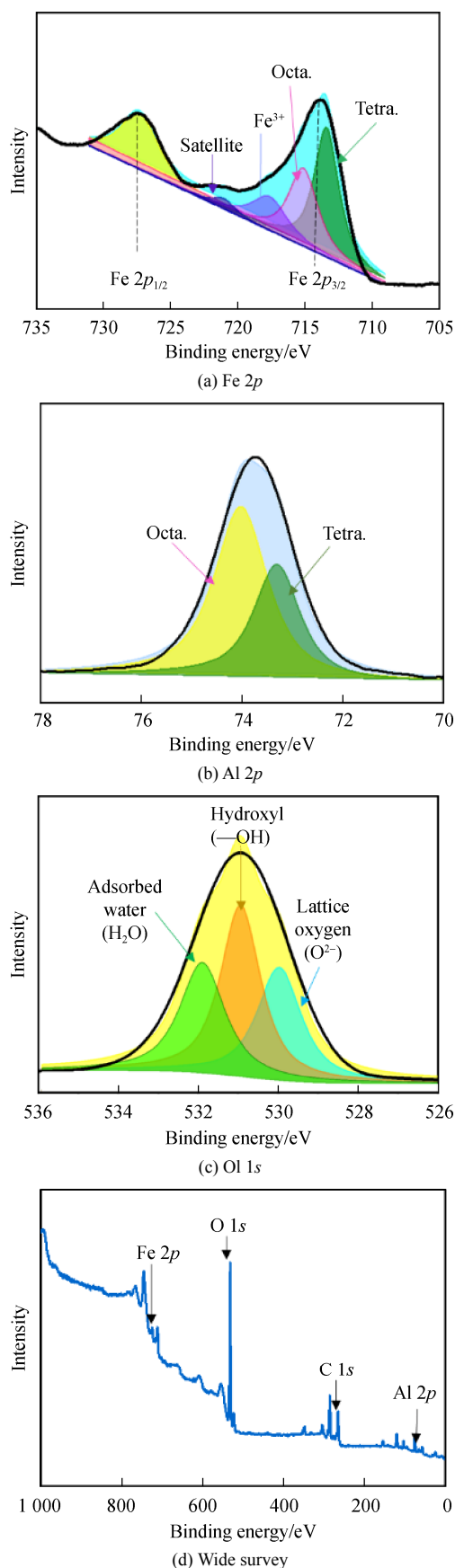
描述 RhB 降解过程的一级反应动力学为:

$$kt = \ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 合成 FeAl₂O₄ 的分析表征

为进一步了解合成 FeAl₂O₄ 的表面化学环境和组成元素的状态, 利用 XPS 对其进行测试。Fe 2p 的光谱如图 1a 所示。Fe 2p_{3/2} 主要由 711.60 eV 处的四面体中心 Fe_A²⁺ 及 714.90 eV 处的八面体中心 Fe_B³⁺ 组成^[14]。位于 716.83 eV 和 719.39 eV 的峰是由 Fe_B 产生的卫星峰^[15]。726.39 eV 为 Fe 2p_{1/2} 的峰。与 Fe 相对应的是, Al 2p 的高分辨光谱在 74.02 eV 和 73.50 eV 处显示了 2 个不同峰(图 1b), 分别对应于八面体中心和四面体中心。根据 XPS 的峰面积可知, Fe²⁺以四面体中心为主, Al³⁺占位以八面体中心为主。由此可以推测, FeAl₂O₄ 存在无序性构型分布, 结构式为(Fe_{1-x}Al_x)(Fe_xAl_{2-x})O₄, 其中, x 为反演参数。在理想铁铝尖晶石中 Fe²⁺占据四面体位置(A 配位), Al³⁺占据八面体位置(B 配位)。在高温条件下(1 600 °C)合成了 FeAl₂O₄, 从而导致阳离子(Fe²⁺、Al³⁺)分布呈现无序性, 使得 Fe²⁺、Al³⁺均可分布于四面体位置和八面体位置。处于八面体位置的 Fe²⁺更容易向表面扩散, 使其容易被氧化成为 Fe³⁺^[16]。由此推测合成的 FeAl₂O₄ 中呈现 Fe²⁺和 Fe³⁺共存的状态。图 1c 表明 FeAl₂O₄ 中存在



B.E. is binding energy.

图 1 FeAl_2O_4 的 XPS 光谱

Fig. 1 XPS spectras of synthesized FeAl_2O_4

3 种不同的氧物种。530.09 eV 左右的第 1 个峰归因于晶格中的氧阴离子,即 FeAl_2O_4 中的氧。在 532 eV 附近的 2 个峰是由于表面吸附氧物种而产生的,分别是位于 511.80 eV 处的羟基吸附和 533.13 eV 处的吸附水。

采用 XRD 对合成的 FeAl_2O_4 进行物相表征,如图 2 所示。样品衍射峰强度大而尖锐,说明合成的 FeAl_2O_4 具有良好的结晶性。其三强衍射特征峰位于 31.02° 、 36.55° 和 64.67° 处,分别对应(220)、(311)和(440)晶面,与标准卡片 ICOD 01-089-1679 相符合。样品属于立方晶相, $\text{Fd-}3m$ 空间群。没有明显的杂质晶相衍射峰,从而表明合成的 FeAl_2O_4 具有单一物相,纯度高。

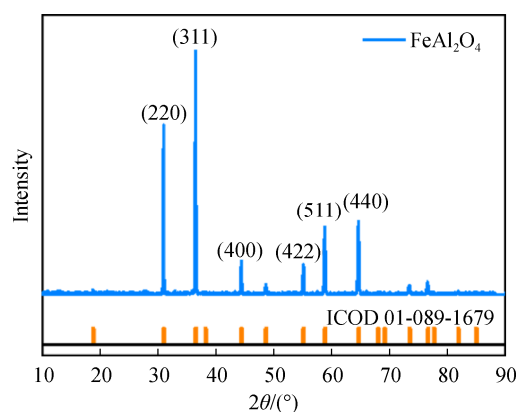


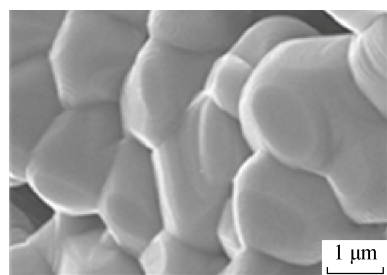
图 2 FeAl_2O_4 的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of synthesized FeAl_2O_4

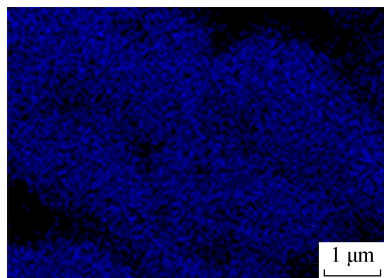
图 3 为具有明显晶界的 FeAl_2O_4 晶粒,其中,包含铁(Fe)、铝(Al)和氧(O)元素。图 4 为 FeAl_2O_4 的 HR-TEM 照片。由图 4 可见,晶格条纹明显,间距为 0.288 nm,对应于(220)晶面。以上结果进一步证明了合成试样呈现均一物相分布,无其他物相存在。BET 比表面积为 $13.81 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

根据 Tauc-plot 方法,可以估算出 FeAl_2O_4 的光学带隙 E_g 为 1.75 eV,这与 Mu 等^[13]报道使用溶液燃烧合成法制备得到的 FeAl_2O_4 带隙大小(1.78 eV)相近。 FeAl_2O_4 的吸收带位于 708 nm 附近,包括了大部分可见光范围(390~780 nm),表现出良好的可见光响应。如图 5c 所示, FeAl_2O_4 的功函数为 4.14 eV (由 $E_{\text{He-I}} - E_c$ 得出,其中: $E_{\text{He-I}}$ 为 21.22 eV; E_c 为图 5c 中的截止结合能)。价带顶位置 E_{VB} (相对真空度)为 5.71 eV(根据 $E_{\text{He-I}} - \Delta E$ 得到,其中, ΔE : 图 5c 中 UPS 谱的宽度)。之前通过 UV-Vis 测试得到能带为 1.75 eV,据此可以得到导带底 E_{CB} 为 3.96 eV。根据相对于真空度转换标准电子伏的换

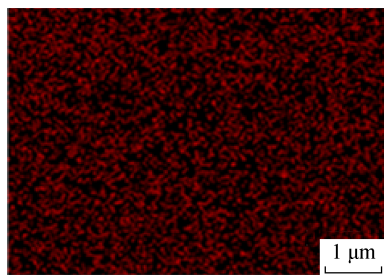
算, E_{VB} 和 E_{CB} 分别为(1.21 V vs. NHE)和(-0.54 V vs. NHE)。



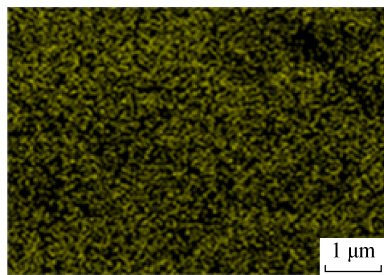
(a) Micromorphology



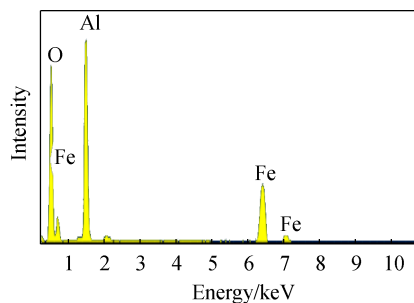
(b) O



(c) Fe



(d) Al



(e) EDS spectrum

图3 FeAl_2O_4 的微观形貌和元素分布

Fig. 3 SEM micrographs and element analysis of synthesized FeAl_2O_4

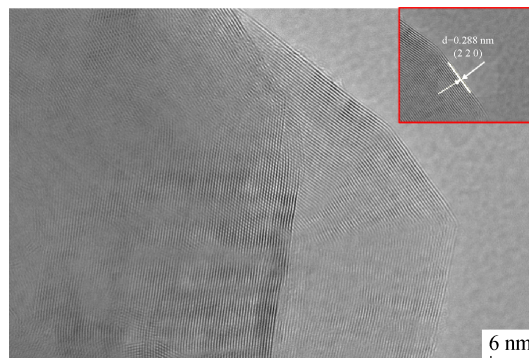
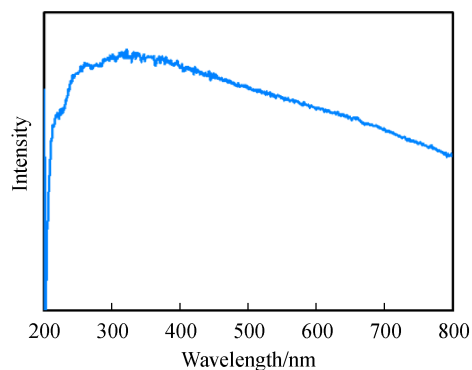
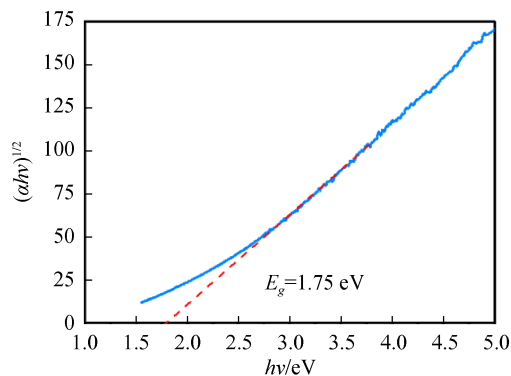


图4 FeAl_2O_4 的 HR-TEM 照片

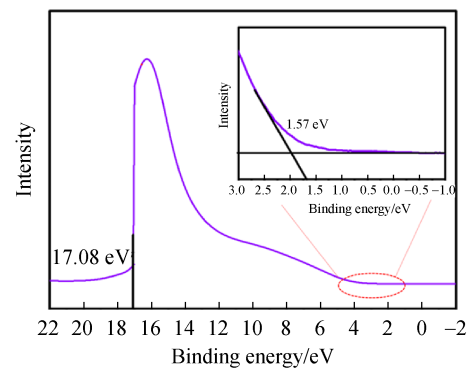
Fig. 4 HE-TEM images of synthesized FeAl_2O_4



(a) Adsorption spectrum



(b) Plot of $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs. $h\nu$



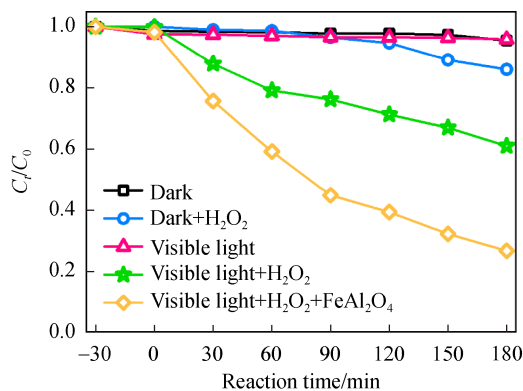
(c) UPS spectra

图5 FeAl_2O_4 的紫外可见光漫反射光谱

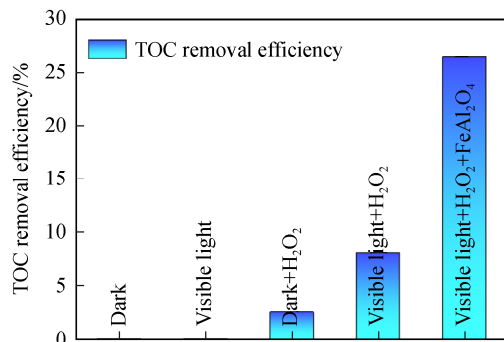
Fig. 5 UV-Vis diffuse reflectance spectra of synthesized FeAl_2O_4

2.2 可见光芬顿反应降解 RhB

图 6 对比了不同反应条件下合成的 FeAl_2O_4 对 RhB 的降解效率。作为一种典型的难降解有机物, 黑暗中 RhB 十分稳定, 几乎不会被降解。此外, 在黑暗条件下, 即使加入 H_2O_2 , RhB 的降解效率也仅有 10.88%。原因在于 H_2O_2 自身氧化能力 ($E_0=1.76 \text{ V/SHE}$) 有限, 无法直接氧化分解 RhB, 且在黑暗条件下无法分解产生氧化性更强的羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 。而在光照条件下, 可见光本身对 RhB 有一定的脱色作用, 更主要的是光照可以促进 H_2O_2 分解产生羟基自由基, 从而使得 RhB 降解效率提高到了 39.05%。如图 6b 所示, 光照和黑暗条件下 TOC 去除率都为 0%。由此说明光照仅能使 RhB 脱色, 但是无法使其矿化分解为 CO_2 。只有当羟基自由基存在时, 其 TOC 含量才能降低。通过添加 1 g/L FeAl_2O_4 和 1% 10 mmol/L H_2O_2 构建非均相光芬顿体系, 对 RhB 的降解效率大幅提高, 达到了 73.32%, TOC 去除率达到了 26.44%。经过对比不同条件下 RhB 的脱色效率, 证明 FeAl_2O_4 催化可见光非均相光芬顿体系更适合于 RhB 的降解。



(a) Degradation efficiency of RhB



(b) Total organic carbon (TOC) removal efficiency

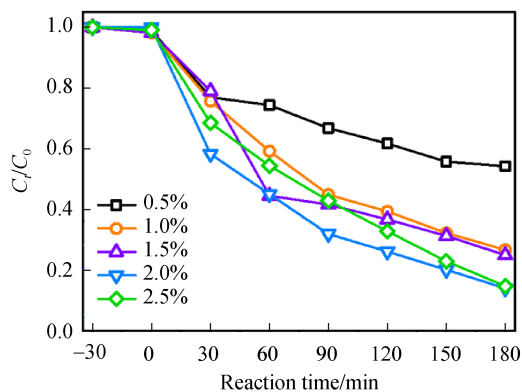
图 6 不同反应条件下 RhB 的降解效率

Fig. 6 Degradation efficiency of RhB under different reaction conditions

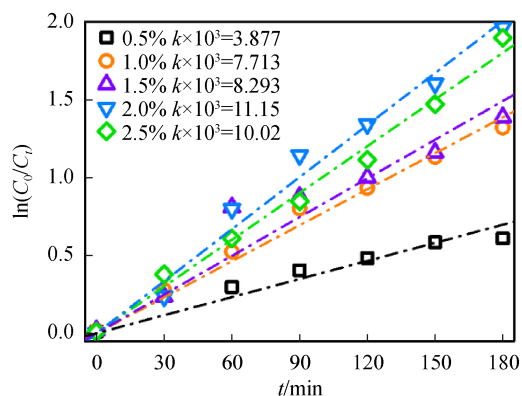
2.3 不同反应条件对光芬顿反应活性的影响

芬顿反应的机理是基于铁离子与 H_2O_2 反应生成了活性氧物种在一定的 pH 下氧化降解 RhB。本工作建立的是非均相反应体系, 铁源主要来自于催化剂表面铁离子浸出形成的活性位点。

图 7 为不同 H_2O_2 用量在未调节 pH(6.80)、催化剂浓度为 1.0 g/L FeAl_2O_4 时降解 RhB 活性的影响。不同 H_2O_2 用量下 RhB 的降解遵循伪一级动力学模型。 $k \times 10^3$ 和 η 随着 H_2O_2 用量从 0.5% 增加到 2.0%, 分别从 3.877 min^{-1} 增加到 11.150 min^{-1} 及从 45.77% 增加到 84.02%。 H_2O_2 用量增加主要在于提高了 $\cdot\text{OH}$ 产生量从而提高降解效率。然而当 H_2O_2 含量增加到 2.5% 时, k 和 η 略微下降, 分别为 10.020 min^{-1} 和 85.29%, 这是由于芬顿体系中复杂的副反应抑制了 RhB 的降解。 H_2O_2 可以与 $\cdot\text{OH}$ 反应生成 $\cdot\text{OOH}$, 如反应(1)所示。当 H_2O_2 过量时, 未与铁离子反应的 H_2O_2 , 会直接消耗 $\cdot\text{OH}$ 。而生成的 $\cdot\text{OOH}$ 具有弱氧化性, 很难氧化 RhB, 但是会和 $\cdot\text{OH}$ 反应生成氧气



(a) Effect of H_2O_2

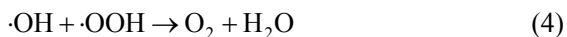
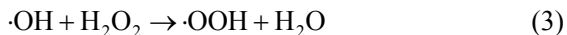


(b) Corresponding kinetics curves

图 7 不同 H_2O_2 用量在未调节 pH(6.80)、1.0 g/L FeAl_2O_4 时对降解 RhB 活性的影响

Fig. 7 Effect of H_2O_2 addition (volume fraction) on degradation of RhB with 1.0 g/L FeAl_2O_4 at natural pH (6.80)

和水, 如式(2)所示, 从而进一步消耗 $\cdot\text{OH}$, 而使得 RhB 的降解受到抑制。另一方面, 在芬顿体系中 H_2O_2 的投加量是影响工艺成本的重要因素之一。因此, 综合考虑在该体系中选择 2.0% 作为 H_2O_2 的最佳添加量。



考察了不同催化剂浓度在未调节 pH(6.80)、 H_2O_2 用量为 2% 时对光芬顿反应活性的影响, 结果如图 8 所示。不同催化剂浓度下, RhB 的降解同样遵循伪一级动力学模型。催化剂浓度从 0.5 g/L 增加到 1.0 g/L, 使得 $k(\times 10^3)$ 从 8.247 min^{-1} 增加到 11.15 min^{-1} , η 从 75.93% 增加到 84.02%。这是由于催化剂浓度的增加提供了更多的反应活性中心, 有利于产生 $\cdot\text{OH}$ 从而使得去除率和反应速率上升。然而随着催化剂浓度继续从 1.0 g/L 增加到 1.5 g/L, $k(\times 10^3)$ 和 η 反而降低, $k(\times 10^3)$ 从 11.15 min^{-1} 降至 9.230 min^{-1} , η 从 84.02% 降至 81.92%。去除率和反

应速率下降是芬顿体系中复杂的副反应引起的。当催化剂用量高时, 表面产生了过量的 $\equiv\text{Fe}^{2+}$ 。如式(3)所示。 $\equiv\text{Fe}^{2+}$ 会消耗 $\cdot\text{OH}$, 导致 RhB 的降解受到抑制。当 $\equiv\text{Fe}^{2+}$ 过多时, 使得 RhB 的降解效率明显下降; 另一方面, 过多的催化剂在搅拌下会悬浮在液体中使得溶液浑浊度上升, 影响了可见光的吸收。基于该实验结果, 在该体系中 1.0 g/L 为最佳催化剂浓度

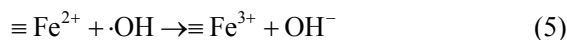
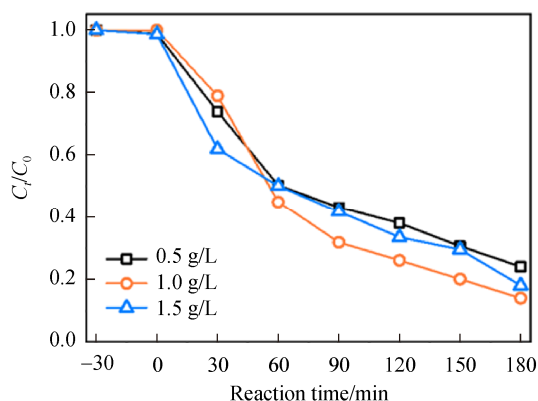
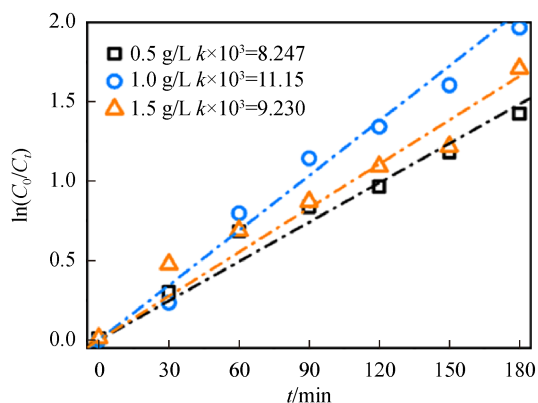


图 9 为在 1.0 g/L FeAl_2O_4 、2 vol% H_2O_2 时不同 pH 值对光芬顿反应活性的影响。当 pH 为 3.14 时的催化活性最高, 反应速率最快, 去除率达到了 90.71%, $k(\times 10^3)$ 为 12.94 min^{-1} 。当 pH 从 3.14 增大到 9.25 时, 去除率由 90.71% 降到 67.32%, $k(\times 10^3)$ 降低至 6.479 min^{-1} 。对比发现, 在酸性条件下, 反应活性最高, 碱性条件下反应活性下降。pH 值的降低影响了 FeAl_2O_4 表面铁离子的浸出, 使得活性位点的增加, 反应速度加快。更重要的是, pH 的变化



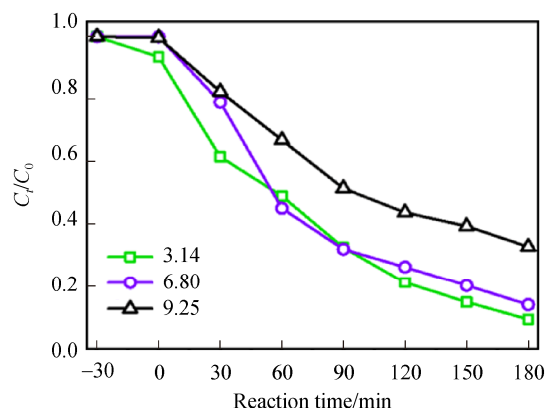
(a) Effect of catalyst dosage



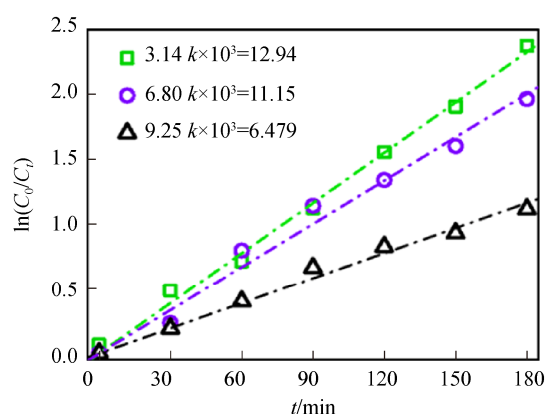
(b) Corresponding kinetics curves

图 8 不同催化剂浓度未调节 pH(6.80)、 H_2O_2 用量为 2% 时对降解 RhB 活性的影响

Fig. 8 Effect of catalyst dosage on degradation of RhB with 2% H_2O_2 at natural pH (6.80)



(a) Effect of pH



(b) Corresponding kinetics curves

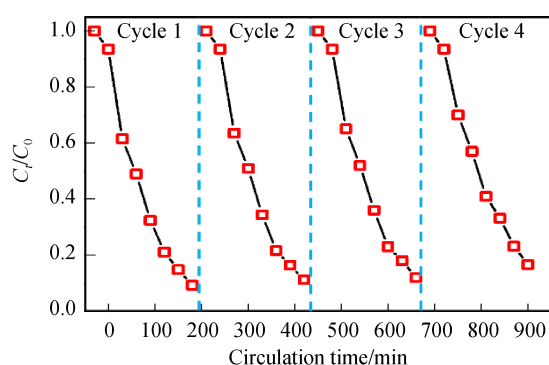
图 9 不同 pH 在 1.0 g/L FeAl_2O_4 、 H_2O_2 用量为 2% 时对降解 RhB 活性的影响

Fig. 9 Effect of pH on degradation of RhB with 1.0 g/L FeAl_2O_4 and 2% H_2O_2

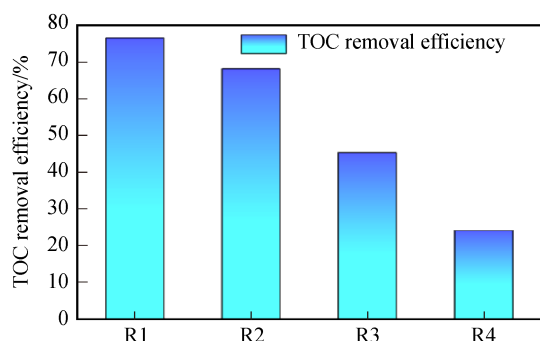
会影响 $\cdot\text{OH}$ 的氧化能力。根据文献[17–18]报道, 当 pH 等于 3 时, $\cdot\text{OH}$ 的氧化电势可以达到 2.80 eV, 但是随着 pH 上升到 7 时, $\cdot\text{OH}$ 的氧化电势会下降到 1.90 eV。由此可以看出, 在酸性条件下, $\cdot\text{OH}$ 具有更强的氧化能力, 更有利于 RhB 的降解。尽管碱性条件下 $\cdot\text{OH}$ 的氧化电势会下降, 但是在 pH 为 9.25 时去除效率仍有为 67.32%。在碱性环境 FeAl_2O_4 仍然具有一定的催化活性, 证明其适应的 pH 范围广, 具有实际利用价值。

2.4 合成 FeAl_2O_4 的回收再利用

催化剂的循环再利用性反应了催化剂的稳定性, 有利于降低其工艺成本, 是评价催化剂性能的一项重要指标。在最佳实验条件下 (1.0 g/L, 2% H_2O_2 , pH=3.14), 将合成的 FeAl_2O_4 回收循环 4 次以考察其稳定性。每轮循环过滤回收 FeAl_2O_4 后, 使用去离子水和乙醇各洗涤 3 次于 80 °C 干燥 12 h 后, 再开始下一轮循环。如图 10 所示, 在 4 次循环中, 对于 RhB 的去除率均在 83% 以上, TOC 去除率最高可达 76.46%, 说明反应烧结法合成的 FeAl_2O_4 具有良好的催化效果, 多次回收循环使用后仍保持良好的性能稳定性。



(a) Recycled degradation of RhB



(b) Recycled TOC removal efficiency

TOC is total organic carbon.

图 10 FeAl_2O_4 的循环使用

Fig. 10 Recycled degradation of RhB for 4 cycles

2.5 反应机理

根据表征结果和光芬顿降解 RhB 实验, FeAl_2O_4 催化光芬顿反应过程机理应为图 11。 FeAl_2O_4 的光学带隙为 1.75 eV, 可以被可见光激发后在导带中产生电子, 在价带中产生空穴, 如反应 4 所示。 FeAl_2O_4 的价带顶位置在 (1.21 V vs. NHE) 比 $\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (2.28 V vs. NHE) 和 $\cdot\text{OH}/\text{OH}^-$ (1.99 V vs. NHE) 的氧化还原电势低, 由此导致无法直接产生 $\cdot\text{OH}$ 去降解 RhB。加入 H_2O_2 后, H_2O_2 成为电子受体, 在表面产生 $\cdot\text{OH}$ [式(5)], 而更多的 H_2O_2 与 FeAl_2O_4 表面浸出的 Fe^{2+} 直接生成 $\cdot\text{OH}$, 如式(6)所示。 $\cdot\text{OH}$ 的强氧化性可以将 RhB 分解为水, 小分子有机物或者二氧化碳 [式(9)]。根据 XPS 的测试结果, FeAl_2O_4 含有 Fe^{3+} , 同样可以直接和 H_2O_2 反应生成氧化性稍弱的 $\cdot\text{OOH}$ [式(7)]; 另一方面, FeAl_2O_4 的导带底位置在 (-0.54 V vs. NHE)。 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (0.77 V vs. NHE) 的电位高于导带底的电子电位。因此表面的 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , 如式 8 所示, 从而可以继续与 H_2O_2 发生反应产生 $\cdot\text{OH}$, 进一步促进 RhB 的氧化。 $\cdot\text{OH}$ 的循环生成使得 FeAl_2O_4 催化光芬顿反应具有高氧化活性, 对 RhB 的降解效率达 90.71%, TOC 去除率达 76.46%。

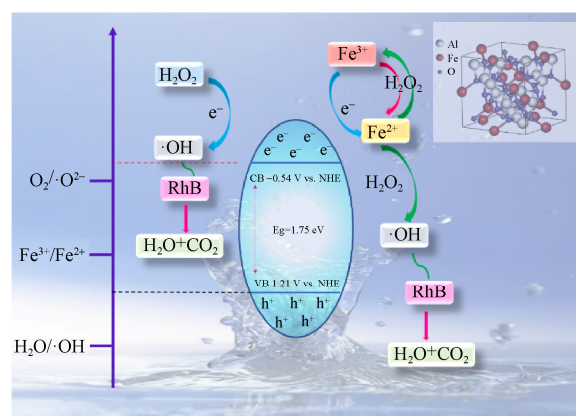
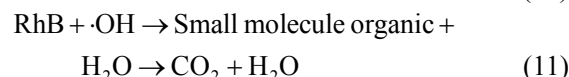
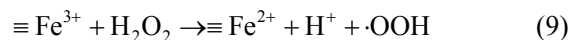
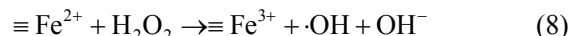


图 11 FeAl_2O_4 催化光芬顿反应机理

Fig. 11 Mechanism diagram of the photo-Fenton process

3 结论

1) 在高纯氮气气氛下, 通过反应烧结法制备了

Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 共存的高纯 FeAl_2O_4 ，在可见光范围表现良好的响应

2) 通过调整 pH 值，催化剂浓度和 H_2O_2 用量发现，过量添加催化剂和 H_2O_2 会抑制 RhB 的降解，使得反应速率下降，且在碱性条件下，会进一步抑制 RhB 的降解。最终得到最佳工艺条件为 pH 3.14，1.0 g/L FeAl_2O_4 ，2% H_2O_2 时，对 RhB 降解效率达到 90.71%，TOC 去除率达 76.46%。

3) 对合成的 FeAl_2O_4 经过 4 次循环再利用后发现，其仍然保持良好的性能稳定性，在染料废水处理中具有实际应用前景。

参考文献:

- [1] WANG Nannan, ZHENG Tong, ZHANG Guangshan, et al. A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment[J]. J Environ Chem Eng, 2016, 4(1): 762–87.
- [2] BRILLAS Enric. A review on the photoelectro-Fenton process as efficient electrochemical advanced oxidation for wastewater remediation. Treatment with UV light, sunlight, and coupling with conventional and other photo-assisted advanced technologies[J]. Chemosphere, 2020, 250: 126198.
- [3] KUMAR Sahoo. Degradation and mineralization of organic contaminants by Fenton and photo-Fenton processes: Review of mechanisms and effects of organic and inorganic additives[J]. Res J Chem Environ, 2011, 15(2): 96–112.
- [4] JAIN Bhawana, SINGH Ajaya, KIM Hyunook, et al. Treatment of organic pollutants by homogeneous and heterogeneous Fenton reaction processes[J]. Environ Chem Lett, 2018, 16: 947–967.
- [5] CAO Zhiqin, ZUO Chenyang, WU Haoyang. One step for synthesis of magnetic CuFe_2O_4 composites as photo-fenton catalyst for degradation organics[J]. Mater Chem Phys, 2019, 237: 121842.
- [6] XIANG Yanbin, HUANG Yanhong, XIAO Bing, et al. Magnetic yolk-shell structure of ZnFe_2O_4 nanoparticles for enhanced visible light photo-Fenton degradation towards antibiotics and mechanism study[J]. Appl Surf Sci, 2020, 513: 145820.
- [7] WANG Shuobo, HAN Xu, ZHANG Yihe, et al. Inside-and-out semiconductor engineering for CO_2 photoreduction: from recent advances to new trends[J]. Small Struct, 2021, 2(1): 2000061.
- [8] LIU Lizhen, HUANG Hongwei, CHEN Zhensheng, et al. Synergistic polarization engineering on bulk and surface for boosting CO_2 photoreduction[J]. Angew Chem Int Ed, 2021, 60(33): 18303–18308.
- [9] ZHU Yanping, ZHU Runliang, XI Yunfei, et al. Strategies for enhancing the heterogeneous Fenton catalytic reactivity: A review[J]. Appl Catal B, 2019, 255: 117739.
- [10] CHEN Junhong, YAN Mingwei, SU Jindong, et al. The kiln coating formation mechanism of $\text{MgO-FeAl}_2\text{O}_4$ brick[J]. Ceram Inter, 2016, 42(1, Part A): 569–575.
- [11] 陈俊红, 闫明伟, 宿金栋, 等. MgO含量对铁铝尖晶石晶体结构的影响[J]. 硅酸盐学报, 2015, 43(9): 1284–1288.
CHEN Junhong, YAN Mingwei, SU Jindong, et al. J Chin Ceram Soc, 2015, 43(9): 1284–1288.
- [12] SCHEFFE Jonathan, LI Jianhua, WEIMER Aalan. A spinel ferrite/hercynite water-splitting redox cycle[J]. Int J Hydrogen Energy, 2010, 35(8): 3333–3340.
- [13] MU Huiying, LI Fatang, AN Xingtao, et al. One-step synthesis, electronic structure, and photocatalytic activity of earth-abundant visible-light-driven FeAl_2O_4 [J]. Phys Chem Chem Phys, 2017, 19(14): 9392–9401.
- [14] WANG Jiakang, YAO Zhongping, YANG Min, et al. A $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeAl}_2\text{O}_4$ composite coating via plasma electrolytic oxidation on Q235 carbon steel for Fenton-like degradation of phenol[J]. Environ Sci Pollut Res, 2016, 23(15): 14927–14936.
- [15] YAMASHITA Toru, HAYES Peter. Analysis of XPS spectra of Fe^{2+} and Fe^{3+} ions in oxide materials[J]. Appl Surf Sci, 2008, 254(8): 2441–2449.
- [16] FREER Robery. The diffusion of Fe^{2+} ions in spinels with relevance to the process of maghemitization[J]. Miner Mag, 1980, 43(331): 889–899.
- [17] BUXTON George, GREENSTOCK Clive, HELMAN Wphillips, et al. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$ in Aqueous Solution[J]. J Phys Chem Ref Data, 1988, 17(2): 513–886.
- [18] CHEN Fang, MA Zhaoyu, YE Liqun, et al. Macroscopic spontaneous polarization and surface oxygen vacancies collaboratively boosting CO_2 Photoreduction on BiOIO_3 Single Crystals[J]. Adv Mater, 2020, 32(11): 1908350.