

针铁矿 (α -FeOOH) 制备及其市场化应用于前景分析

屠 儒 (遵义市应急管理局, 贵州 遵义 563099)

摘 要: α -FeOOH 是近年来研究较为广泛的一类铁基材料, 因表面性质独特、比表面积大和颗粒尺寸小等特点, 在水污染治理中作为吸附剂、Fenton 催化、光催化等领域发挥的作用也日益增大。本文阐述了针铁矿 (α -FeOOH) 的结构特点、制备方法、表征分析和应用领域等, 介绍了相关复合材料的制备, 并对 α -FeOOH 应用在污水处理、光催化半导体材料领域的市场应用和前景进行了分析。

关键词: α -FeOOH; 光催化; 吸附; 半导体; 市场分析

1 引言

随着近年来世界经济的不断增长, 水污染问题也随之浮现, 大量未经处理的工业废水排入水体, 水中有机化合物的量和种类不断增加, 导致水污染现象日趋严重, 水体水质日益恶化, 为了缓解水体中有机物对环境污染造成的巨大压力, 开发一种高效的污水处理技术已迫在眉睫。

1.1 针铁矿研究与应用

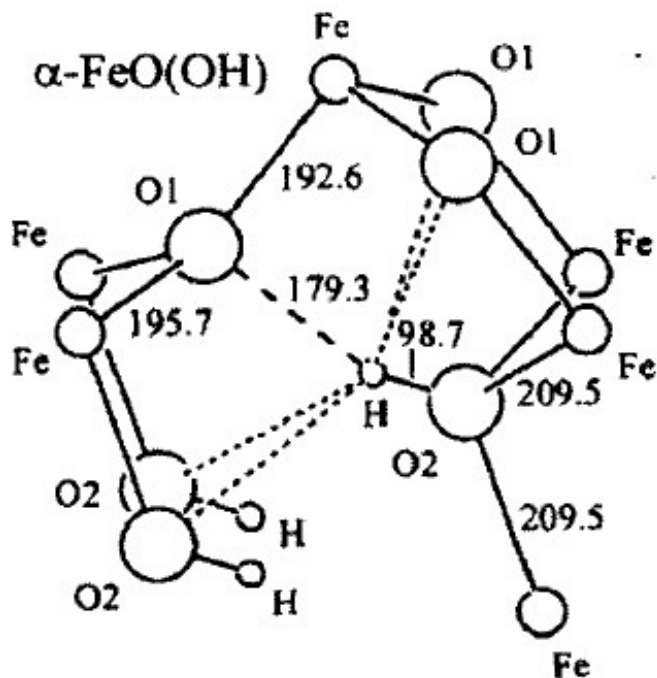


图1 α -FeOOH 的结构示意图

α -FeOOH, 俗称针铁矿, 每个晶胞中有四个 α -FeOOH, 属正交晶系。 α -FeOOH 的结构中包含着由 O^{2-} 和 OH^- 按六方紧密堆积排列的结构。每一个 Fe 离子被三个 O^{2-} 和三个 OH^- 包围, 构成了 $FeO_3(OH)_3$ 八面体, 八面体之间以共用边连接形成了双链八面体

结构, 双链八面体与双链空位交错排列形成如图1所示的结构, 通过 α -FeOOH 中阳离子空位由非线性的氢键交叉地将这些八面体连接起来。

1.2 芬顿反应催化原理

Fenton 氧化法是一种高级氧化技术, 芬顿法处理难降解有机污染物的反应机理主要是: 酸性条件下, Fe^{2+} 与 H_2O_2 发生反应生成强氧化性的羟基自由基 ($\cdot OH$), 破坏有机污染物的结构, 将它们降解成小分子或者矿化成 CO_2 和 H_2O , 从而使有机污染物被去除。

芬顿反应可分为两类, 一种是采用可溶性 $Fe(II)$ 作为催化剂的标准芬顿反应, 而另一种是称为类 Fenton 过程, 包括采用利用 $Fe(III)$, 例如 α -FeOOH 和铁螯合物。目前, 单一的铁氧化物固体催化剂在利用过程中容易出现化学性质不稳定、分散性差、比表面积小、难以重复利用、催化活性低等缺点, 为了改进催化剂的这些缺点, 使这类催化剂的活性得到提升, 人们常常将铁氧化物与其他材料复合形成负载型非均相 Fenton 催化剂。

2 α -FeOOH 的制备方法

α -FeOOH 的制备依赖于反应过程中 pH、温度、反应物浓度、氧化剂的活性、氧化速率及阴离子种类等很多因素, 目前 α -FeOOH 常用的合成方法有水热合成法、空气氧化法、化学沉淀法等。水热合成法因反应体系的温度、压力和反应时间等很多因素调控方便, 广受各界研究学者采用。水热合成法是指反应在高温、高压体系中, 以水或有机物为溶剂, 利用晶体的高度各相同性或各相异性生长方式, 制得多种形貌纳米材料的方法。Wang 等人采用水热法制得海胆状 α -FeOOH, 首先将 $Fe_2(SO_4)_3$ 和 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 在去离子水中, 搅拌 5min 得到透明溶液, 然后转移到聚四氟乙烯内衬的水热反应釜中, 将反应釜移至烘箱中,

在 160℃ 下反应 3h。反应完毕冷却到室温,将棕黄色沉淀物用去离子水和无水乙醇洗涤至中性,并在 55℃ 真空干燥箱里干燥 6h,得到黄色 α -FeOOH 粉末。通过反应制得空心海胆状 α -FeOOH,并用于吸附重金属离子 Cr(VI),对 Cr(VI) 最大吸附量为 $58.97\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

3 α -FeOOH 及其复合材料的制备表征

3.1 α -FeOOH 常用的表征方法

α -FeOOH 的晶体结构采用 X 射线衍射 (XRD) 进行表征分析,将样品 XRD 测试结果与 α -FeOOH 标准谱图 (JCPDS card no.19-0629) 进行对比, α -FeOOH 在 21.04° 、 33.39° 、 34.70° 、 36.75° 、 39.88° 、 41.13° 、 53.14° 等处有明显的吸收峰,此为 α -FeOOH 的特征吸收峰,分别代表着 α -FeOOH 的 (110)、(130)、(021)、(111)、(121)、(140)、(221) 晶面。

通过傅立叶变换红外光谱 (FT-IR) 可以测定 α -FeOOH 吸收带的波长位置和强度,以此来分析其分子结构,并对其相关复合物负载前后中存在的化学基团进行分析并比较。 α -FeOOH 在波数为 890、795、 690cm^{-1} 左右会出现 Fe-O、Fe-OH-Fe 特征吸收峰。

α -FeOOH 在用来做吸附剂时,还需对其比表面积、孔径分布以及孔容大小进行表征分析, α -FeOOH 的比表面积及孔容孔径采用氮气吸附-脱附等温线的方法测定,通过气体吸附法 (BET) 可以计算得到 α -FeOOH 和相关复合材料的比表面积、氮气吸附-脱附等温线类型,通过 BJH 方法计算可以得到孔径大小。

XPS 分析可以确定样品表面存在的元素种类、化学价态和分子结构等信息,根据图谱的峰位、峰形和某种能量的光电子强度确定元素在表面的元素含量,也可以根据元素光电子动能的位移推测元素所处的化学价态。

采用扫描电子显微镜来分析材料的微观形貌变化是最直观的表征分析方法,不同制备方法和实验条件下制备的 α -FeOOH 形状结构等会大不相同,通过扫描电镜可以表征样品晶体尺寸、形貌等。

3.2 复合材料制备方法

因 α -FeOOH 的结构特点和特性,单一的 α -FeOOH 效率往往较低,多种材料复合后 α -FeOOH 的相关性能通常都能得到巨大提升。一般复合材料通常是选取合适的目标物作为载体,将其成品直接放入 α -FeOOH 反应过程中,让 α -FeOOH 在目标载体的空隙或表面

直接生长成型,同时需要注意因目标载体的投入对反应条件的影响,复合材料的制备前提是通过反应条件调控和表征分析方法确定复合材料的最佳制备条件。

YuyangLiu 等人将 $7.228\text{g FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 加入均匀的 GO-CNT 分散体混合物中,超声处理 30min,将获得的混合物在 95℃ 水浴条件下持续水解 6h 形成 α -FeOOH @GCA 水凝胶,将水凝胶用去离子水洗涤,随后放入冷冻干燥器制得 α -FeOOH@GCA 气凝胶。经过 xrd、sem、xps 和红外等表征方法分析,YuyangLiu 通过原位 Fe^{2+} 还原诱导的自组装成功合成了 GOCNTs 和 α -FeOOH 纳米颗粒,并将 α -FeOOH @GCA 用于构建光-芬顿催化体系,用于降解水中的各种有机物。实验结果显示在特定条件下 α -FeOOH @GCA+ H_2O_2 +UV 体系对酸碱指示剂橙黄 II 脱色率达 90.1%,相比单独 α -FeOOH @GCA 体系的 20.1% 脱色率有了很大提高。

4 α -FeOOH 市场应用和市场前景分析

α -FeOOH 常作为吸附剂、光催化剂、新功能材料、着色剂等,特别是在环境保护领域的研究和应用逐年受到学者的重视。有研究用于光 Fenton 反应,研究发现该反应中产生的 $\cdot\text{OH}$ 具有极强的氧化性,且对大部分机物的氧化无选择性。还有研究利用针铁矿优良的吸附性质制备出高效的吸附剂,用于吸附水中的 As^{3+} 、 As^{5+} 、 Se^{4+} 、 Cr^{6+} 等金属离子及有机污染物。利用针铁矿吸附、光催化性能可应用于水处理和半导体材料等领域,工业上可用于塑料、石棉、人造革、皮革揩光浆等的着色剂和填充剂,精密仪器、光学玻璃的抛光剂及制造磁性材料铁氧体元件的原料等,市场应用发展比较成熟。

4.1 用于水处理吸附剂领域

吸附分离材料是一种功能高分子材料,属于新材料高新技术,属于国家战略重点支持发展的重要领域。近年来全国工业废水处理市场规模高速增长,2022 年全国工业废水处理市场规模约为 1234.1 亿元,按照 2022 年约 10% 的增长率,预计 2023 年市场规模将达 1357.5 亿元。历年来, α -FeOOH 相关复合材料作为吸附剂广泛受到各界科研人员深入研究和应用,在我国“碳达峰”、“碳中和”背景下,吸附剂在工业废水有机污染物脱除、重金属污染治理及资源化等环保领域将发挥更大作用,市场化应用将更加广泛更加全面。

4.2 用于光催化半导体材料领域

α -FeOOH 是新型光催化材料,在一定光照条件

下将水分解成氢气和氧气等无害物质,有效地减少污染物的排放,发展前景非常广阔。在光催化半导体材料领域也同样属于国家战略重点支持发展新型材料,在光催化降解方面可以用于工业废水、城市污水、农业废水等污水处理领域,前文也有叙述在光催化降解领域的应用;在新材料制造方面可用于制造太阳能电池、燃料电池、水处理设备、空气净化器等产品,如:日本科研人员发现 α -FeOOH 在氙气灯光照和水-甲醇溶液条件下制备氢气,其产氢量是 TiO_2 催化剂的 25 倍,大大提升了工业生产效率。并且大多数光催化材料的生产成本普遍较高, α -FeOOH 廉价易得这一属性使得其发展前景非常广阔。

4.3 市场化应用展望

对于 α -FeOOH 及其复合材料市场化成果运用和转化方面,想要进一步突破工业化上更多领域运用,还需从以下几个方面有待深入研究:

研究催化降解目标模型过程产生的中间产物;

深入研究 α -FeOOH 及其相关复合材料对目标模型的降解机理;

研究优化 α -FeOOH 及其相关复合材料对目标模型最佳条件;

研究 α -FeOOH 对目标模型和实际目标物应用效果区别。

参考文献:

- [1] 刘兵,周益名,吴清珍,等.纤维素水凝胶包覆 Fe_3O_4 类 Fenton 纳米催化剂的制备及其催化降解性能[J].材料科学与工程学报,2017,35(1):6.
- [2] 刘柳.纳米 FeOOH/Mmt 复合材料的制备和光催化氧化有机污染物研究[D].武汉:武汉理工大学,2009.
- [3] 陈汝芬.可见光催化氧化纳米铁氧化物的生成、转化及机理研究[D].石家庄:河北师范大学,2008.
- [4] 王倩.二茂铁和铁类水滑石催化的非均相 Fenton 反应机理及其降解亚甲基蓝基础研究[D].昆明:昆明理工大学,2014.
- [5] 熊慧欣.不同晶型羟基氧化铁(FeOOH)的形成及其吸附去除 Cr(VI) 的作用[D].南京:南京工业大学,2008.
- [6] 朱晓萌.纳米改性 α -FeOOH 的制备及其吸附、Fenton 降解水中亚甲基蓝的研究[D].南京:南京理工大学,2014.
- [7] 沈致隆. α -FeOOH 制备方法的改进[J].化学通报,1994(7):56-57.
- [8] 苗华. α -FeOOH 纳米微粒及胶体的制备与性质研究[D].重庆:西南大学,2011.
- [9] 杜卫平.(羟基)氧化铁光解催化降解有机物的反应机理[D].杭州:浙江大学,2007.
- [10] Yong W, Ji M, Kezheng C. Adsorptive removal of Cr(VI) from wastewater by α -FeOOH hierarchical structure: kinetics, equilibrium and thermodynamics[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013, 15(44): 19415-19421.
- [11] Malathi A, Arunachalam P, Madhavan J, et al. Rod-on-flake α -FeOOH/BiOI nanocomposite: Facile synthesis, characterization and enhanced photocatalytic performance[J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2018, 537(2018): 435-445.
- [12] 许俊鸽,李云琴,黄华山,等.三维花状结构 α -FeOOH 协同 H_2O_2 可见光催化降解双氯芬酸钠[J].环境科学,2015,000(006):2122-2128.
- [13] 李甜.草酸促进光助 Fenton 催化氧化深度处理炼化废水工艺研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2015.
- [14] Liu Y D D D. Aligned α -FeOOH nanorods anchored on a graphene oxide-carbon nanotubes aerogel can serve as an effective Fenton-like oxidation catalyst[J]. Applied Catalysis, B. Environmental: An International Journal Devoted to Catalytic Science and Its Applications, 2017, 213.
- [15] 熊慧欣,周立祥. α -FeOOH 纳米微粒的凝胶网络沉淀法制备及光谱性质[J].光谱学与光谱分析,2009,29(6):1590-1594.
- [16] 谢伟森,陈辉,张炫辉,等.二氧化钛与针铁矿复合光催化材料的制备与光催化性能[J].催化学报,2013,34(6):1076-1086.
- [17] 罗妮,吴亚东,张方书,等.机械力固相法制备纳米 α -FeOOH 及其光催化性能研究[J].人工晶体学报,2019,48(6):1078-1082,1088.
- [18] 梁凯,唐丽永,李国华. $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{TiO}_2/\text{FeOOH}$ 纳米复合材料的制备与表征[J].人工晶体学报,2011,40(4):1011-1016.
- [19] 龚潇,陈天虎,庆承松,等. $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 复合光催化剂的制备及表征[J].硅酸盐学报,2008,36(6):838-843.
- [20] 吴亚东.针铁矿基可见光光催化剂的构建及其光催化性能研究[D].四川:西南科技大学,2019.