

带状 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 异质结光催化剂 光催化降解四环素



分享本文

罗灵芝^{1,4}, 俞俊^{1,2}, 罗豪^{1,2}, 吴慧^{1,2}, 肖禾^{*1,2,3}, 陈礼辉^{1,2}, 黄六莲^{1,2}

(1. 福建农林大学 材料工程学院, 福州 350108; 2. 福建农林大学 植物纤维功能材料国家林业与草原局重点实验室, 福州 350108; 3. 山东华泰集团, 东营 257335; 4. 宁夏工商职业技术学院, 银川 750021)

摘要: 针对传统 ZnO 光催化活性不高的问题, 采用 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 和 FeCl_3 作为 ZnO 和 Fe_2O_3 的前驱体, 水热条件下采用“一锅法”制备带状 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 异质结光催化剂, 采用 XRD、BET 比表面积测量仪、TEM、紫外-可见漫反射、电子顺磁共振 (EPR) 等对其晶体化学结构进行表征。在可见光光源下, 探究了不同 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 负载量时 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 异质结光催化剂对四环素的光催化降解的效果。研究表明, ZnO 负载 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 后比表面积和光照吸收显著改善, 禁带宽度有所减小, 可见光光照 120 min, $n(\text{Zn}) : n(\text{Fe})$ (原子比) 为 20 : 1 的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 异质结光催化剂对四环素的降解率高达 97.2%, 多次重复使用后四环素的降解率保持在 95% 以上。

关键词: ZnO ; Fe_2O_3 ; 异质结; 光降解; 四环素

中图分类号: O643.36

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2021)05-1535-08

Photocatalytic degradation of tetracycline by band-like $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ heterojunction photocatalyst

LUO Lingzhi^{1,4}, YU Jun^{1,2}, LUO Hao^{1,2}, WU Hui^{1,2}, XIAO He^{*1,2,3}, CHEN Lihui^{1,2}, HUANG Liulian^{1,2}

(1. College of Materials Engineering, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350108, China; 2. National Forestry & Grassland Bureau Key Laboratory of Plant Fiber Functional Materials, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350108, China; 3. Shandong HuaTai Group, Dongying 257335, China; 4. Ningxia Vocational Technical College of Industry and Commerce, Yinchuan 750021, China)

Abstract: In order to solve the problem of poor photocatalytic activity of traditional ZnO , band-like $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ heterojunction photocatalyst was prepared by an one-pot method under hydrothermal conditions using $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ and FeCl_3 as precursors in this paper. The chemical structure of as-prepared $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ heterojunction photocatalyst was characterized by XRD, BET specific surface area tester, TEM, UV-Vis diffuse reflection and electron paramagnetic resonance (EPR). The tetracycline photodegradation by the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ heterojunction photocatalyst with different loading of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ was explored under visible light. The results show that due to $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ loading onto the ZnO , the specific surface area and light absorption significantly increase, while the band gap reduces. After visible light illumination about 120 minutes, the photodegradation ratio of tetracycline is up to 97.2% by $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ heterojunction photocatalyst when $n(\text{Zn}) : n(\text{Fe})$ (atomic ratio) is 20 : 1, and the tetracycline photodegradation ratio remains above 95% after repeated use.

Keywords: ZnO ; Fe_2O_3 ; heterostructure; photodegradation; tetracycline

收稿日期: 2020-06-18; 录用日期: 2020-08-10; 网络首发时间: 2020-08-26 10:51:48

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200826.001>

基金项目: “十三五”国家重点研发计划 (2017YFD601005); 国家自然科学基金 (31700519); 中国博士后科学基金资助项目 (2020T130215)

通信作者: 肖禾, 博士, 讲师, 硕士生导师, 研究方向为光催化环境和能源材料 E-mail: xiaohe_river@163.com

引用格式: 罗灵芝, 俞俊, 罗豪, 等. 带状 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 异质结光催化剂光催化降解四环素 [J]. 复合材料学报, 2021, 38(5): 1535-1542.

LUO Lingzhi, YU Jun, LUO Hao, et al. Photocatalytic degradation of tetracycline by band-like $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ heterojunction photocatalyst [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(5): 1535-1542(in Chinese).

目前,四环素已被广泛应用于医疗、畜牧、水产等领域。但由于其大量的使用增加了对环境的污染。当四环素进入人体后,经过代谢,会以尿液和粪便形式排泄到环境中,造成土壤和水源的污染^[1]。当人们饮用含有四环素的水,可能会导致胃肠道刺激、呕吐、腹泻和肾功能衰竭。四环素如果被骨骼吸收,其将会形成一个稳定的复杂骨钙,导致骨骼生长速率下降^[2],四环素对胎儿还具有毒副作用。鉴于四环素所带来的危害,如何实现四环素的高效去除值得人们密切关注^[3]。

常见的去除四环素方法包括水解法、电化学氧化法、微生物降解法等。水解法容易受到环境pH值和温度的影响,且降解时间较长,效率不高^[4];电化学氧化法处理费用较高,反应复杂,容易产生其他副产物,造成二次污染;微生物降解法在处理过程中会产生臭味,影响人居环境。近年,光催化技术已被成功应用于四环素的降解去除。光催化作用原理是利用半导体材料在光照条件下分别从价带和导带的位置形成空穴和电子,再分别生成氢氧自由基($\cdot\text{OH}$)和超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$),进而氧化降解污染物分子,将其降解成 H_2O 和 CO_2 ^[5]。目前,常用的光催化材料主要是一些半导体,如 CdS 、 Ag_2O 、 ZnO 等。窄带隙的 CdS 虽然光催化活性较高,但具有一定的毒性,在降解过程中容易造成二次污染;窄带隙的 Ag_2O 则成本较高; ZnO 具有较高的稳定性、较强的光催化能力、无毒廉价等优点,但 ZnO 的能带宽度较大,不能充分利用太阳光,光照利用率较低。此外, ZnO 的电子和空穴复合率较高,导致 ZnO 光量子效率偏低^[6]。 Fe_2O_3 具有良好的化学稳定性和廉价等优势。纳米 Fe_2O_3 具有更大的比表面积,较窄的能带宽度,较高的光照利用率^[7]。将 Fe_2O_3 与 ZnO 复合形成异质结结构,窄带隙的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 经光照后产生光生电子和空穴,电子易于迁移到宽带隙的 ZnO 上,延长了光生载流子的寿命,抑制了载流子的复合率,利于激发更多的光生自由基,实现光催化降解性能的提高^[8-9]。

本文以 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 和 FeCl_3 为原料,通过水热法制得带状 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 复合催化剂。将 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 ZnO 复合,不仅可以降低能带宽度,且可以增大比表面积,暴露更多活性位点,有利于光催化反应的进行。以可见光作为光源,四环素作为光催化反应的底物,分别研究了不同 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 含量的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 异质结对四环素光催化

降解的效果^[8-9]。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

二水合醋酸锌($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、六水合三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),化学纯,国药集团化学试剂有限公司; KOH 、无水乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)、四环素,分析纯,阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 异质结光催化剂的制备

首先,将40 mL $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0.2 mol/L)和4.0 mL FeCl_3 (0.1 mol/L)加入到100 mL烧杯中,磁力搅拌10 min。然后,向混合溶液中滴加16 mL KOH (2 mol/L),搅拌30 min后,将形成的混合溶液转移到聚四氟乙烯的水热釜里,放入鼓风干燥箱中,200℃下反应12 h。反应结束后,待冷却至室温时,取出水热釜。对产物进行离心洗涤(分别用去离子水和乙醇对产物进行洗涤)。最后,将产品放入真空干燥箱中,50℃干燥24 h,即可得到土黄色的产物^[10]。当 $n(\text{Zn}) : n(\text{Fe})=100 : 1$ 、 $n(\text{Zn}) : n(\text{Fe})=50 : 1$ 、 $n(\text{Zn}) : n(\text{Fe})=20 : 1$ (原子比)时, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 异质结光催化剂分别记为 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ -1、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ -2、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ -3。另取40 mL $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0.2 mol/L)和16 mL KOH (2 mol/L)水热反应制备纯 ZnO ,操作步骤同 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 的复合物,离心洗涤、干燥后得到白色产物。

1.3 表征与测试

采用XRD (Rigaku, Ultima IV, 日本)对样品进行化学成分分析,扫描范围为20°~80°,扫描速度为10°/min。采用TEM (Hitachi, HF5000, 日本)对催化剂表面形貌进行观测。采用微孔吸附仪 (ASAP2020 美国)测量孔隙体积和孔隙直径的大小。采用紫外-可见分光光度计 (Shimadzu Uvmini-1240 日本岛津)测量样品的吸光度。采用比表面积分析仪 (JW-BK200C)分析样品的比表面积。利用电子顺磁共振 (EMXnano 德国 Bruker)测定催化剂光生氢氧自由基和超氧自由基。采用紫外-可见漫反射光谱仪 (UV-2550PC 日本岛津)研究样品的光吸收性能。

1.4 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 异质结光催化降解四环素

分别取50 mg制备的 ZnO 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 异质结光催化剂放入石英玻璃的圆柱形光催化反应容器(体积为300 mL,顶部光源照射)中,然后向反应器中加入100 mL 25 mg/L的四环素溶液,盖

上纸箱，黑暗中反应 30 min。反应结束后，打开可见光光源设备 (功率为 300 W, $\lambda>420\text{ nm}$)，分别在 15 min、30 min、60 min、90 min、120 min 取一次样，共取 5 次，每次取 4 mL，过滤后放入锡箔纸包裹的离心管中。放置于暗处，以待检测。将净化好的反应液带至检测室，用紫外设备在 356 nm 下测试四环素溶液吸光度^[11-14]。

由于四环素溶液是无色的，因此没法根据溶液的颜色变化来判断实验的降解效果。首先，分别配制 1 mg/L、2 mg/L、5 mg/L、10 mg/L、25 mg/L 的四环素水溶液，以去离子水为参比液，在最大吸收波长为 356 nm 下绘制四环素标准曲线 ($A=0.0417c-0.0291$ ($R^2=0.9998$), 其中 A 为四环素的吸光度, c 为四环素的浓度), 采用紫外分光光度计测定反应后各样液在 356 nm 的吸收强度, 求出四环素溶液的浓度, 以确定各个时间下的降解效果。

1.5 催化剂稳定性评价

分别取 50 mg 的 ZnO 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 异质结光催化剂置于光催化反应器中，然后倒入 100 mL 四环素溶液 (25 mg/L)，将反应器放入光催化反应装置中，黑暗中反应 30 min，吸附平衡后取样 4 mL，取样后开启可见光灯 (300 W 氙灯) 对四环素溶液进行 120 min 的可见光照射，取样 4 mL 用于测试四环素吸光度，剩余悬浮液多次离心分离 (6 000 r/min)，并用去离子水洗涤，将经过多次离心洗涤后的催化剂放入反应器中，加入 96 mL 25 mg/L 的四环素溶液，重复上述光催化过程操作，重复 5 次实验，并计算相应的四环素降解率 ($\eta=1-C_t/C_0$ ，其中 C_t 为某时间下四环素浓度, C_0 为初始四环素的浓度)。

2 结果与讨论

2.1 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 异质结光催化剂的性能

ZnO 的晶体结构主要有三种类型，分别是闪锌矿结构、立方盐矿结构和纤锌矿结构，其中纤锌矿型结构相对稳定。图 1 为纯 ZnO 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 异质结光催化剂的 XRD 图谱。可以看出，在 $2\theta=31.7^\circ$ 、 34.4° 、 36.2° 、 47.6° 、 56.6° 、 62.9° 、 66.4° 、 68.0° 、 69.1° 处 ZnO 存在明显的衍射峰，其分别对应 (100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(200)、(112) 和 (201) 晶面，属于典型的纤锌矿晶型结构 (JCPDS: 36-1451)^[15]。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 异质结光催化剂的 XRD 图谱中出现新的衍射峰，在 $2\theta=30.0^\circ$ 、 35.2° 、 42.7° 、 53.1° 处的衍射峰分别对应 Fe_2O_3 晶

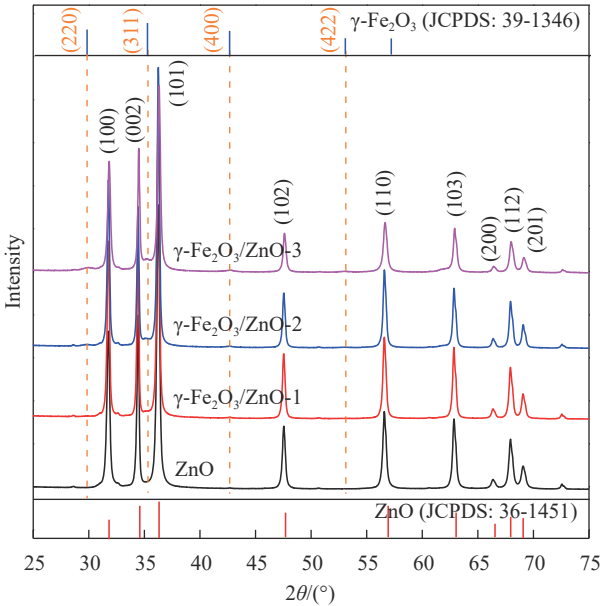


图 1 ZnO 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 异质结光催化剂的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of ZnO and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ heterojunction photocatalysts

体的 (220)、(311)、(400) 和 (422) 晶面，属于典型的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶型 (JCPDS: 39-1346)。随着 FeCl_3 前驱体用量的增加，(220) 主晶面逐渐变强，(311) 晶面逐渐与 ZnO 的 (002) 和 (101) 两晶面重叠，负载 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 后，ZnO 的晶面位置没有发生改变^[16-17]。

图 2 为 ZnO 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 异质结光催化剂的 TEM 图谱及 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ -2 异质结光催化剂的 TEM 元素图像。可以看出，纯 ZnO 呈片状，长宽约为 0.5~1 μm 左右；醋酸锌前驱体遇碱形成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 中间体，其表面含有大量的羟基基团，容易与 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (FeCl_3 遇碱) 中 Fe^{3+} 通过氢键作用形成键合，经水热反应生成 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 负载于 ZnO 表面，构建 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 异质结结构， $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 异质结光催化剂呈长条状^[17]，长度为 0.5~2 μm ，宽度为 40~120 nm，且随着 Fe^{3+} 比例的增加， $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 异质结光催化剂表面负载的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 含量增多。由图 2(e) 可以看出，Zn、O 为 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 异质结光催化剂的主要组成元素，少量 Fe 元素均匀分布在 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 异质结光催化剂上。但当 ZnO 负载 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 后， $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 生长在 ZnO 表面，形成异质结结构，有利于活性 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的充分暴露，促进光生载流子分离^[18]。此外，纯 ZnO 纳米片出现团聚现象，负载 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 后，团聚现象明显改善^[19-20]，有助于催化剂活性位点暴露。

图 3 为纯 ZnO 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 异质结光催化

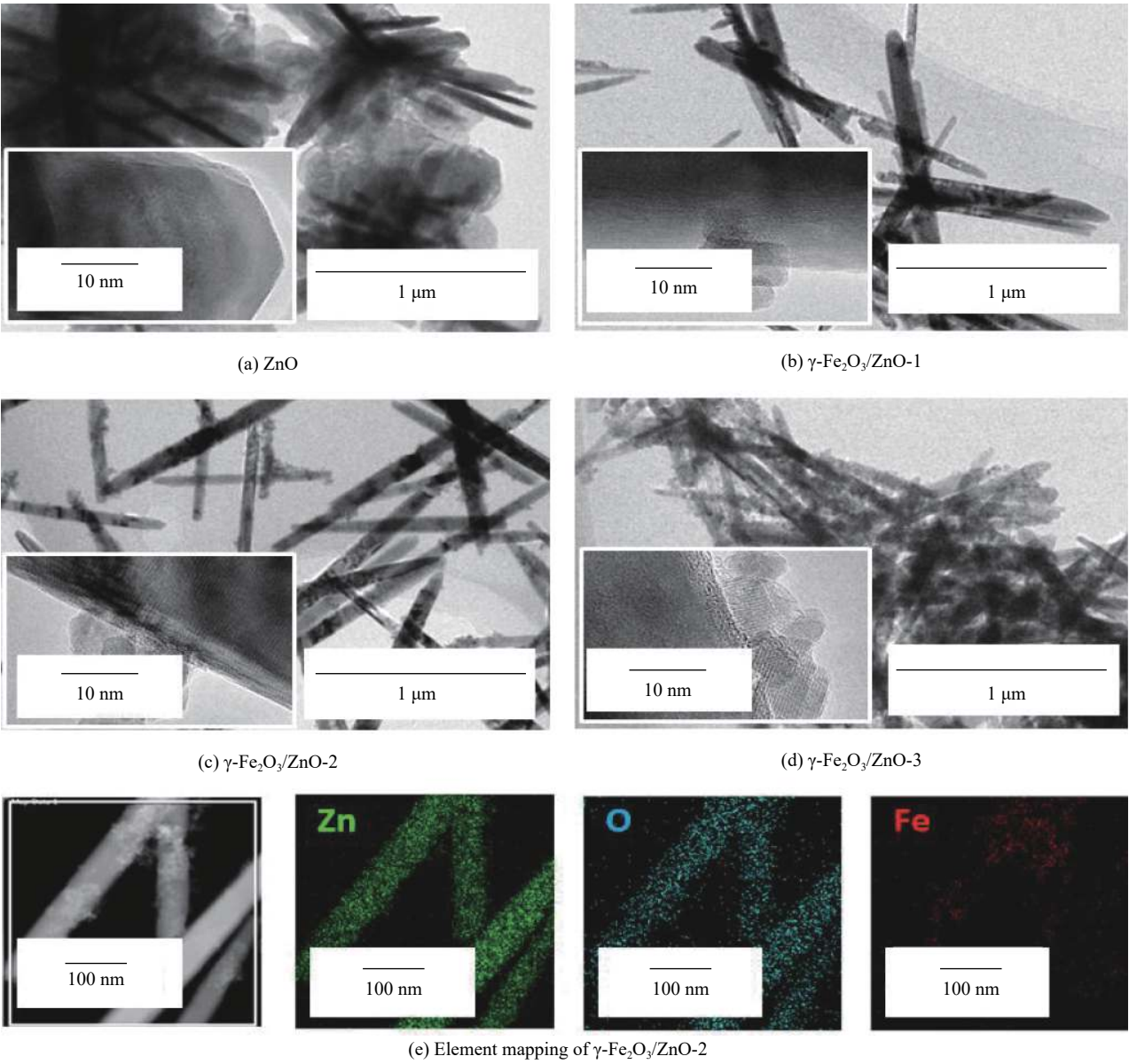


图2 ZnO 和 γ -Fe₂O₃/ZnO 异质结光催化剂的 TEM 图像 ((a)~(d)) 及 γ -Fe₂O₃/ZnO-2 异质结光催化剂的 TEM 元素图像 (e)

Fig. 2 TEM images of ZnO and γ -Fe₂O₃/ZnO heterojunction photocatalysts ((a)~(d)) and TEM element mapping of γ -Fe₂O₃/ZnO-2 heterojunction photocatalyst (e)

剂的 N₂ 吸附-脱附等温曲线和孔径分布。由图 3(a) 可以看出, ZnO 和 γ -Fe₂O₃/ZnO 异质结光催化剂的吸附等温曲线在低 P/P_0 区曲线呈凸起向上, 在较高的 0.8~1.0 P/P_0 区, 由于毛细凝聚作用, 等温曲线上升迅速, 属于 IV 型吸附等温曲线, 表明制备的催化剂表面有丰富的介孔结构^[20]。此外, 由图 3(b) 可以看出, γ -Fe₂O₃/ZnO 异质结光催化剂的孔容从初始 0.093 cm³/g (ZnO) 增加到 0.174 cm³/g (γ -Fe₂O₃/ZnO-3), 有利于催化剂对降解目标物的高效吸附及催化作用。

图 4 为 ZnO 和 γ -Fe₂O₃/ZnO 异质结光催化剂

的紫外-可见漫反射图谱。由图 4(a) 可知, ZnO 和 γ -Fe₂O₃/ZnO 异质结光催化剂在 380 nm 处具有最大吸收峰, 随着波长的增加, 吸光强度均呈下降趋势, 其中纯 ZnO 的吸光度下降最为明显, γ -Fe₂O₃/ZnO 异质结光催化剂在 >380 nm 的波长下, 吸光度下降较为缓和, 且随着 γ -Fe₂O₃ 负载量的增加, γ -Fe₂O₃/ZnO 异质结光催化剂对长波长的吸光度越高, 有利于 γ -Fe₂O₃/ZnO 异质结光催化剂对入射光的吸收, 激发更多的光生载流子^[21-22]。由图 4(a) 还可以看出, 纯 ZnO 呈白色, γ -Fe₂O₃/ZnO 异质结光催化剂颜色逐渐变黄, 加入的 γ -

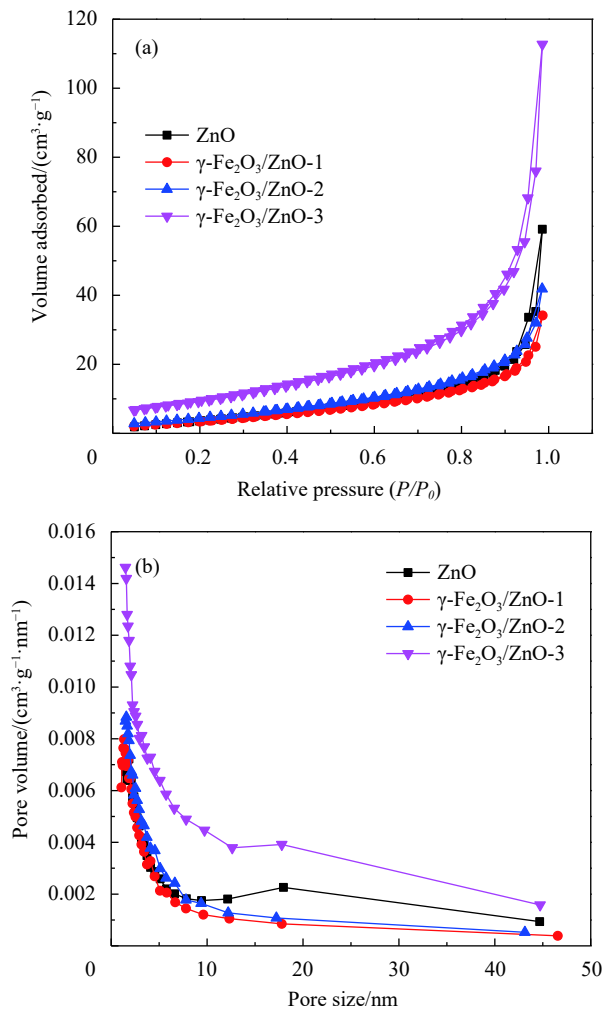


图3 ZnO 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 异质结催化剂的 N_2 吸附-脱附等温曲线 (a) 和孔径分布 (b) of ZnO and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ heterojunction photocatalysts

Fe_2O_3 越多, 颜色逐渐加深, 有利于吸收更多的入射光。由图 4(b) 可知, ZnO、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ -1、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ -2 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ -3 异质结光催化剂的能带宽度分别为 3.21 eV、3.19 eV、3.17 eV 和 3.08 eV, 表明 ZnO 表面负载 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 后, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 异质结光催化剂的能带宽度逐渐减小, 光生电子从价带跃迁到导带的能垒有所降低, 有助于光生电子的传导, 改善其光催化活性。

图 5 为纯 ZnO 及 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 异质结光催化剂对四环素的光催化降解过程。可以看到, 经过 30 min 的暗吸附, 纯 ZnO 对四环素的物理吸附仅为 5%, 而 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ -3 异质结光催化剂对四环素的吸附量提高至 9.83%, 这主要得益于 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 异质结光催化剂较高的比表面积^[23]。暗反应结束后, 打开光源, 开始光催化降解阶段, 四环

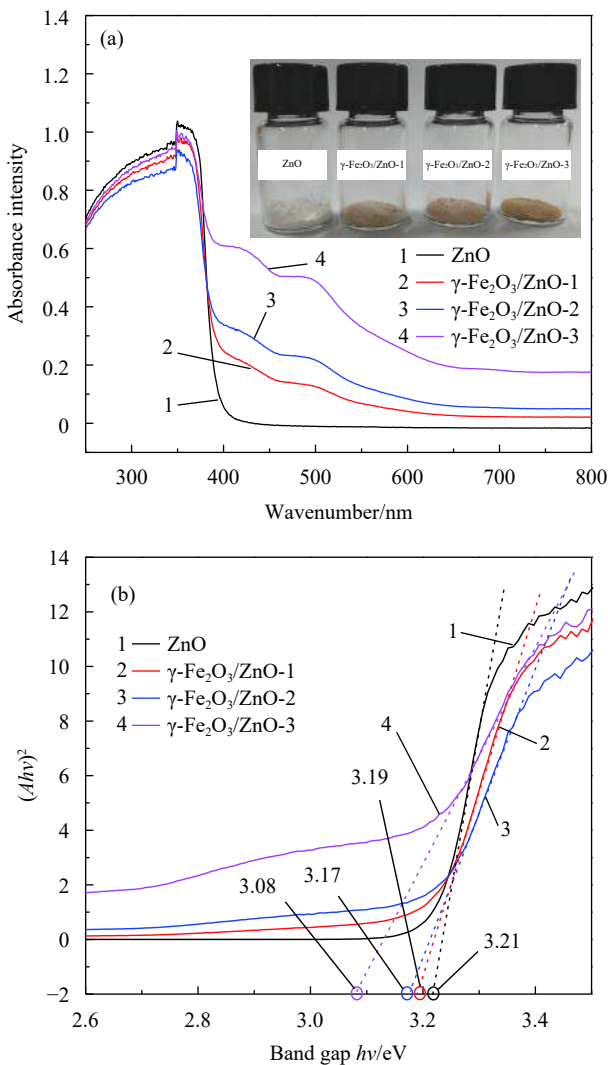


图4 ZnO 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 异质结催化剂的紫外-可见漫反射图谱
Fig. 4 UV-Vis diffuse reflection spectra of ZnO and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ heterojunction photocatalysts

素的残留浓度迅速降低, 表明光生氧化性的氢氧自由基和超氧自由基对四环素的降解作用明显。光照 120 min 后, 纯 ZnO 对四环素的降解率达 87.6%, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 异质结光催化剂对四环素的光催化降解效果均优于纯 ZnO, 其中 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ -3 异质结光催化剂的光催化降解效果最佳, 降解率高达 97.2%。这可能是由于 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 增加了 ZnO 的比表面积, 相应提高了其表面活性位点的数量, 形成异质结结构, 促进氢氧自由基和超氧自由基的生成, 提高了对四环素的光降解作用^[24-25]。

图 6 为 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ -3 异质结光催化剂光催化降解四环素的重复性降解实验结果。可以看出, 随着循环次数的增加, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ -3 异质结光催化剂对四环素的光催化降解率基本保持不变, 四

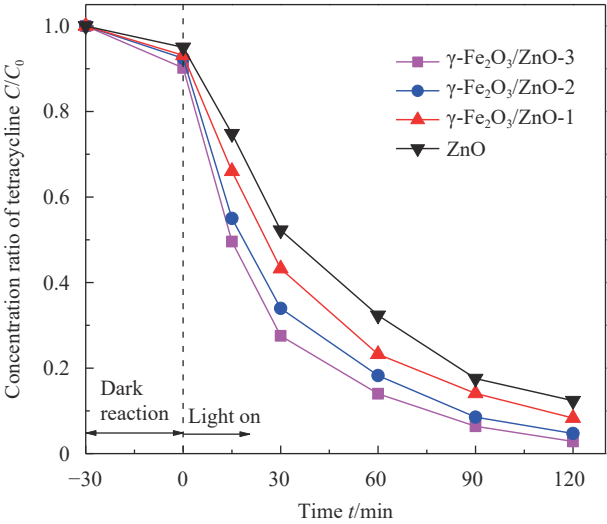


图 5 ZnO 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 异质结光催化剂的暗吸附和光催化降解四环素过程

Fig. 5 Dark adsorption and photocatalytic process of tetracycline by ZnO and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ heterojunction photocatalysts

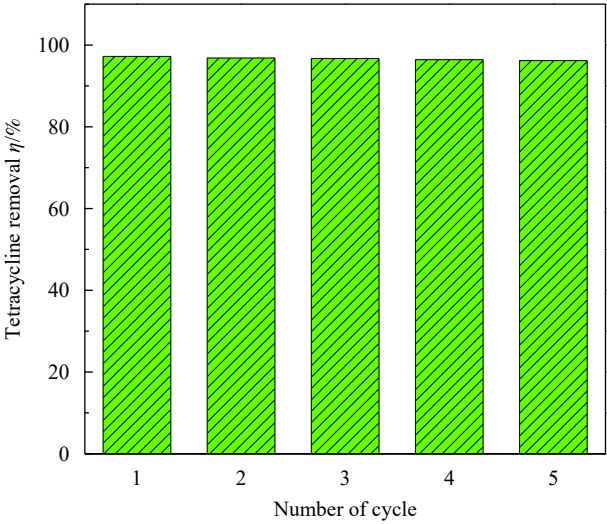


图 6 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ -3 异质结光催化剂的光降解四环素重复使用性

Fig. 6 Photocatalytic reusability of tetracycline by $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ -3 heterojunction photocatalyst

环素的光催化降解率均保持在 95% 以上。结果表明，负载少量 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ -3 异质结光催化剂不仅具有较高的光催化降解四环素效率，且可以保持较好的光催化稳定性，实现多次重复使用。

2.2 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 异质结光催化降解四环素作用机制

ZnO 由于能带较宽，对光照吸收主要集中在紫外光区，吸收可见光较少，光生电子和空穴的激发量偏少，影响羟基自由基和超氧自由基的产生及光催化活性。催化剂的光生羟基自由基和超氧自由基决定了催化剂光降解性能的高低，图 7

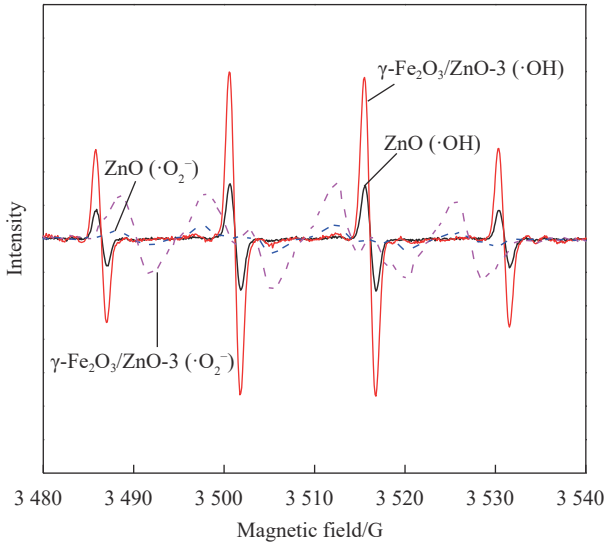


图 7 ZnO 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ -3 异质结光催化剂光催化时的光生羟基自由基和超氧自由基

Fig. 7 Photo-generated hydroxyl radicals and superoxide radicals of ZnO and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ -3 heterojunction photocatalyst in process of photocatalysis

为 ZnO 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ -3 异质结光催化剂光催化时的光生羟基自由基和超氧自由基。可以看出， $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ -3 异质结光催化剂的羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 和超氧自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$) 的强度均高于 ZnO 产生的 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ ，说明 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 与 ZnO 形成异质结结构有利于激发更多的光生自由基，有利于促进四环素光降解。

图 8 为 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 异质结光催化剂光催化降解四环素的作用机制。可知，由于 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的能

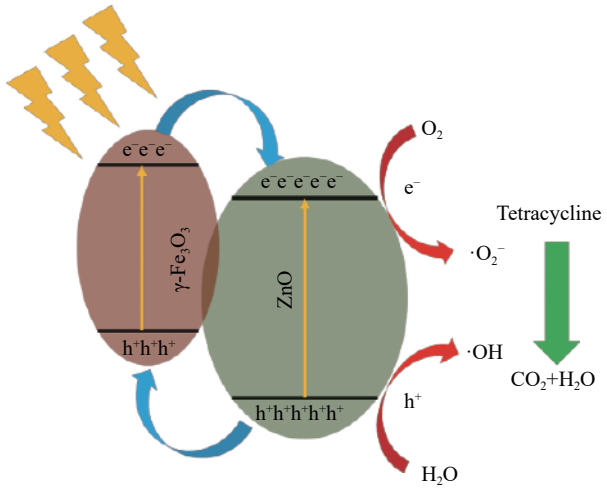


图 8 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 异质结光催化剂光催化降解四环素的作用机制示意图

Fig. 8 Mechanism schematic of photocatalytic degradation of tetracycline by $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ heterojunction photocatalysts

带宽度比 ZnO 小, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 ZnO 导带能级差异使 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 与 ZnO 接触后在可见光光照下 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 产生光生电子和空穴, 电子很容易从 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 导带转移到 ZnO 导带上, 价带较正的空穴容易从 ZnO 迁移到 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 价带上, 显著降低了光生载流子的跃迁能垒^[26], 实现了电子与空穴的分离, 减少了电子-空穴在 ZnO 表面的复合几率, 从而显著提高 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 异质结光催化剂的光催化活性。电子与 O_2 形成 $\cdot\text{O}_2^-$, 空穴与水形成 $\cdot\text{OH}$, 在两者作用下将四环素氧化降解成无污染的 H_2O 和 CO_2 ^[27]。

3 结论

(1) 水热条件下采用“一锅法”制备了表面负载有稳定 γ 相 Fe_2O_3 的带状 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 异质结光催化剂。

(2) γ 相 Fe_2O_3 为 ZnO 提供更多的反应活性位点, 增加了 ZnO 的比表面积和光照吸收, 有效减小了能带宽度, 提高了其光催化反应活性。

(3) ZnO 表面负载少量的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 可以实现对四环素的高效光降解, 当醋酸锌和 FeCl_3 前驱体按照 $n(\text{Zn}) : n(\text{Fe})=20 : 1$ (原子比) 时, 光照 120 min 后, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 异质结光催化剂对四环素的降解率高达 97.2%, 多次重复使用后仍可保持较高的光降解性能。

参考文献:

[1] 陈艺兰, 肖良建, 李海燕, 等. 大豆秸秆改性 TiO_2 光催化降解盐酸四环素研究[J]. 福建师范大学学报, 2020, 36(2): 76-84.
CHEN Yilan, XIAO Liangjian, LI Haiyan, et al. Photocatalytic-degradation performance of tetracycline hydrochloride with soybean straw modified TiO_2 [J]. Journal of Fujian Normal University, 2020, 36(2): 76-84(in Chinese).

[2] 徐向月, 马文瑾, 安博宇, 等. 四环素类抗生素在环境中的风险评估研究进展[J]. 中国畜牧兽医, 2020, 47(3): 948-957.
XU Xiangyue, MA Wenjin, AN Boyu, et al. Advances on risk assessment of tetracycline antibiotics in the environment[J]. China Animal Husbandry and Veterinary, 2020, 47(3): 948-957(in Chinese).

[3] 张睿宸, 杨汉培, 高照, 等. $\text{MoO}_{(3-x)}/\text{BiOCl}$ 异质结光催化剂的制备及其可见光降解盐酸四环素的研究[J]. 环境科技, 2020, 33(1): 1-6.
ZHANG Ruichen, YANG Hanpei, GAO Zhao, et al. $\text{MoO}_{(3-x)}/\text{BiOCl}$ heterojunction photocatalyst: Preparation and visible-light photocatalytic performance in degradation of tetracycline hydrochloride[J]. Environmental Science and

Technology, 2020, 33(1): 1-6(in Chinese).

[4] 吴树国, 段永正. 一种类芬顿催化剂的制备及其降解废水的应用[J]. 广州化工, 2020, 48(2): 59-60.
WU Shuguo, DUAN Yongzheng. Preparation of a kind of fenton catalyst and its application in degrading wastewater[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2020, 48(2): 59-60(in Chinese).

[5] 谭万春, 谢晟盛, 彭诗梦, 等. TiO_2 /沸石复合光催化剂的制备及其对盐酸四环素的光降解[J]. 环境监测管理和技术, 2019, 31(6): 49-52.
TAN Wanchun, XIE Shengsheng, PENG Shimeng, et al. Photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride in water by TiO_2 /zeolite[J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2019, 31(6): 49-52(in Chinese).

[6] 骆俊鹏, 孟洋洋, 凌散之, 等. ZnO 光催化降解四环素的影响因素[J]. 净水技术, 2019, 38(11): 106-111.
LUO Junpeng, MENG Yangyang, LING Sanzhi, et al. Influence factors of photocatalytic degradation of tetracycline by ZnO [J]. Water Purification Technology, 2019, 38(11): 106-111(in Chinese).

[7] 朱正如, 张竣蛟, 姜俊超. $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 基可见光催化材料的制备及其降解四环素研究[J]. 辽宁师范大学学报(自然科学版), 2019, 42(3): 363-372.
ZHU Zhengru, ZHANG Junjiao, JIANG Junchao. Synthesis of $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ based photocatalysts and study on the photocatalytic degradation on tetracycline[J]. Journal of Liaoning Normal University (Natural Science Edition), 2019, 42(3): 363-372(in Chinese).

[8] XIE J, ZHOU Z, LIAN Y W. Synthesis of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ composites for photocatalytic degradation of pentachlorophenol under UV-Vis light irradiation[J]. *Ceramics International*, 2015, 41(2): 2622-2625.

[9] JAYALAKSHMI M, BALASUBRAMANIAN K. Solution combustion synthesis of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2/\text{C}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}/\text{C}$ composites and their electrochemical characterization in non-aqueous electrolyte for supercapacitor application[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2009, 4(6): 878-886.

[10] HUANG K J, MA S W, YUAN F L. High ethanol gas sensitivity of nano $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ double-layer films prepared by the screen printing technology and the hydrothermal method[J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2012, 151: 350-354.

[11] 张宇晴, 曾雪玉, 于凯, 等. 水热合成具有分级结构的钨酸铋纳米花及其光催化降解四环素性能[J]. 无机化学学报, 2019, 35(11): 2185-2191.
ZHANG Yuqing, ZENG Xueyu, YU Kai, et al. Hydrothermal synthesis of hierarchically structured flower-like bismuth

- tungstate for photocatalytic tetracycline degradation[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2019, 35(11): 2185-2191(in Chinese).
- [12] SHAH P, SIDDHAPARA K S, SHAH D V, et al. Synthesis and photocatalytic application of α -Fe₂O₃/ZnO fine particles prepared by two-step chemical method[J]. Carbon Science and Technology, 2013, 5(2): 265-268.
- [13] 张帆, 单国庆, 柴凤兰, 等. 酞菁类复合催化剂制备及光催化降解四环素性能[J]. 工业催化, 2020, 28(1): 64-69.
ZHANG Fan, SHAN Guoqing, CHAI Fenglan, et al. Preparation and photocatalytic degradation performance of phthalocyanine composited catalyst for tetracycline[J]. Industrial Catalysis, 2020, 28(1): 64-69(in Chinese).
- [14] 滕敏, 姜晓娜, 胡梦琴, 等. 生物质碳点敏化超薄g-C₃N₄的表征及其对四环素的光催化降解[J]. 东北林业大学学报, 2020, 48(2): 98-103.
TENG Min, JIANG Xiaona, HU Mengqin, et al. Photocatalytic degradation of tetracycline by carbon point sensitized ultrathin g-C₃N₄[J]. Journal of Northeast Forestry University, 2020, 48(2): 98-103(in Chinese).
- [15] WU P, DU N, ZHANG H. Functionalization of ZnO nanorods with γ -Fe₂O₃ nanoparticles: Layer-by-layer synthesis, optical and magnetic properties[J]. Materials Chemistry & Physics, 2010, 124(2): 908-911.
- [16] HONG J S, WATANABE T, WAGATA H, et al. Fabrication of heterostructured α -Fe₂O₃/ZnO film for photoelectrode by aqueous solution process[J]. Journal of the Japan Society of Powder & Powder Metallurgy, 2014, 61(s1): 324-326.
- [17] ZHU D, FU Y, ZANG W, et al. Room-temperature self-powered ethanol sensor based on the piezo-surface coupling effect of heterostructured α -Fe₂O₃/ZnO nanowires[J]. Materials Letters, 2016, 166: 288-291.
- [18] QU J, LUO C, CONG Q. Synthesis of carbon nanotube/ZnO nanocomposites using absorbent cotton and their photocatalytic activity[J]. Micro & Nano Letters, 2012, 7(10): 1064-1068.
- [19] ZUO D, ZHANG L, TONG H X, et al. Preparation and application of electro-catalytic material Fe₂O₃-ZnO/C[J]. Journal of Central South University, 2013, 20(6): 1496-1501.
- [20] FU R P, WANG W, HAN R J. Preparation and characterization of γ -Fe₂O₃/ZnO composite particles[J]. Materials Letters, 2008, 62(25): 4066-4068.
- [21] BENNETT S W, KELLER A A. Comparative photoactivity of CeO₂, γ -Fe₂O₃, TiO₂ and ZnO in various aqueous systems[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2011, 102(3-4): 600-607.
- [22] LIU Y, YU L, HU Y, et al. A magnetically separable photocatalyst based on nest-like γ -Fe₂O₃/ZnO double-shelled hollow structures with enhanced photocatalytic activity[J]. Nanoscale, 2012, 4(1): 183-187.
- [23] ADAK D, SHOW B, MONDAL A, et al. ZnO/ γ -Fe₂O₃ charge transfer interface in zinc-iron oxide hollow cages towards efficient photodegradation of industrial dyes and methanol electrooxidation[J]. Journal of Catalysis, 2017, 355: 63-72.
- [24] AHMADI M, MOTLAGH H R, JAAFARZADEH N, et al. Enhanced photocatalytic degradation of tetracycline and real pharmaceutical wastewater using MWCNT/TiO₂ nanocomposite[J]. Journal of Environmental Management, 2017, 186: 55-63.
- [25] MAO W, WANG T, WANG H, et al. Novel Bi₂WO₆ loaded g-C₃N₄ composites with enhanced photocatalytic degradation of dye and pharmaceutical wastewater under visible light irradiation[J]. Journal of Materials Science Materials in Electronics, 2018, 29(17): 15174-15182.
- [26] QAMAR M T, ASLAM M, ISMAIL I M I, et al. The assessment of the photocatalytic activity of magnetically retrievable ZnO coated γ -Fe₂O₃ in sunlight exposure[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 283: 656-667.
- [27] KATOCH A, CHOI S W, SUN G J, et al. Ptnanoparticle-decorated ZnO nanowire sensors for detecting benzene at room temperature[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2013, 13(10): 7097-7099.