

镍离子掺杂CuFeO₂材料的制备以及光催化性能研究

石柳, 卢坤, 邓泉荣, 张义强*

武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉

收稿日期: 2023年1月15日; 录用日期: 2023年2月14日; 发布日期: 2023年2月22日

摘要

为了降低存在于污水中的重金属离子对自然界以及人体的危害, 选用铜铁矿材料CuFeO₂作为催化剂光催化降解水溶液中的六价铬。使用水热法, 通过改变加入的铜盐与铁盐间摩尔比, 获得最佳比例的CuFeO₂ (2H相), 并对其微观结构和表面形貌进行了表征。同时制备了Ni²⁺浓度为1%~2%的掺杂样品, 其中2% Ni-CuFeO₂可在80分钟内完全降解Cr (VI)。

关键词

镍, 铜铁矿, 光催化, 铬

Preparation and Photocatalytic Performance of Ni²⁺-Doped CuFeO₂ Materials

Liu Shi, Kun Lu, Quanrong Deng, Yiqiang Zhang*

School of Materials and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan Hubei

Received: Jan. 15th, 2023; accepted: Feb. 14th, 2023; published: Feb. 22nd, 2023

Abstract

In order to reduce the harm of heavy metal ions in sewage to nature and human body, CuFeO₂ was selected as the catalyst for photocatalytic degradation of hexavalent chromium in aqueous solution. The optimal CuFeO₂ (2H phase) was obtained by changing the molar ratio of copper salt to iron salt by hydrothermal method, and its microstructure and surface morphology were character-

*通讯作者。

rized. At the same time, the doped samples with Ni²⁺ concentration of 1%~2% were prepared, in which 2% Ni-CuFeO₂ could completely degrade Cr (VI) within 80 minutes.

Keywords

Nickel, Delafossite, Photocatalytic, Chromium

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

众所周知, Cr (VI)作为一种重金属离子家族中的一员, 毒性显著。广泛的工业应用如皮革鞣制、煤炭制造、颜料合成、电镀[1] [2] [3]等成为其主要来源。工厂通过大肆空气排放, 废水排泄等途径造成空气、水、以及土壤等珍贵资源的严重污染。而凭借其自身在水溶液中优异的溶解度以及高迁移率, Cr (VI)轻易便可被动植物或人体吸收从而进入食物链并循环累积, 继而引发生物体多器官产生不可逆损害, 例如皮肤炎症、呼吸道癌症、肝肾脏器损伤、神经系统麻痹以及威胁生殖系统正常运作等, 严重可危及生命[4] [5] [6]。

Cr (VI)无疑对于生态系统的恶化负有不可推卸的责任。为了维护清新绿色的自然环境, 从源头解决问题, 必须在废水排放前对其进行净化处理而非放任污水直接泄入河流。几种常规方法包括催化还原、吸附、沉淀、膜分离、电化学处理等[7] [8] [9], 去除方式主要通过固定 Cr (VI)或将其还原为 Cr (III)。由于一些方法体现出的运行成本昂贵、操作流程复杂、产生大量淤泥等一系列限制, 本文选择环境友好的光催化技术用以处理水溶液中的 Cr (VI), 并选用 CuFeO₂ 作为催化剂。CuFeO₂ 是一种铜铁矿三元化合物, 其 p 型导电性使之具有较小的带隙和较大的光吸收系数[10], 且成本低、易制备、无毒无害等优点也使其跻身于众多光催化剂成为具有潜力的候选者。本文通过调控铜盐与铁盐间摩尔比得到了最佳比例的样品, 并通过掺杂镍离子获得具有更理想光催化效果的 2% Ni-CuFeO₂, 在 80 分钟内可将 Cr (VI)完全催化还原。

2. 实验部分

2.1. 原料

制备 Ni-CuFeO₂ 所需主要化学试剂见表 1。

Table 1. Main chemical reagents

表 1. 主要化学试剂

试剂名称	化学式	纯度	厂家
碘化亚铜	CuI	AR	阿拉丁试剂
硝酸铁	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	AR	国药集团化学试剂有限公司
硝酸镍	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	AR	国药集团化学试剂有限公司
氢氧化钾	KOH	AR	国药集团化学试剂有限公司

2.2. 实验方法

铜铁矿制备方法多种多样, 其中粉末样品制备方法包括水热法、溶胶-凝胶法等, 薄膜样品制备方法包括磁控溅射法, 脉冲激光沉积法等[11][12][13][14]。由于本文所制备样品用于探讨对水溶液中重金属污染物的去除性能, 粉末样品更为适宜。而通过溶胶-凝胶法、高温固相法制备出的 CuFeO_2 多为 3R 相或以 3R 相为主的 3R 和 2H 混合相, 使得目前研究主要围绕 3R 相 CuFeO_2 展开。为了弥补 2H 相 CuFeO_2 相关研究的缺失, 参考 Y. Jin 等人使用水热法通过调控碱的添加量制备 2H 相 CuFeO_2 的成功案例[15], 本文使用具备化学计量比易调控、所生长晶粒分散性好、低温等优点的水热法制备 CuFeO_2 粉末样品。具体步骤如下:

向盛有 70 mL 去离子水的烧杯中依次投入一定量 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 CuI 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 KOH 。其中 KOH 加入量固定为 1.11 mol 不变, 当所需样品 $\text{Cu}^{1+}:\text{Fe}^{3+} = 1:1$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 CuI 投加量均为 20 mmol, 当 $\text{Cu}^{1+}:\text{Fe}^{3+} = 1.2:1$ 时, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 CuI 投加量分别为 20 mmol 和 24 mmol, 当 $\text{Cu}^{1+}:\text{Fe}^{3+} = 0:1$ 时, 只添加 20 mmol $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 。制备 Ni-CuFeO_2 的药品用量如下: CuI 投加量为 20 mmol, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分别为 20 (1-x) mmol 和 20 x mmol ($x = 0.01 \sim 0.02$)。前驱体制备期间使用磁力搅拌器不断搅拌, 当药品添加完毕后继续搅拌 40 分钟直至形成均匀的前驱体溶液。将前驱体反应物移入反应釜并放置烘箱中, 在 120°C 温度条件下反应 6 h 后关闭烘箱, 等待其冷却至室温后取出。撇去上层清液后将所得产物置于离心机, 使用去离子水和无水乙醇交替反复离心清洗, 最后放入 80°C 烘箱干燥, 研磨即得所需样品。影响最终效果的关键因素可归纳为: 1) 铜盐与铁盐的摩尔比, 这影响最终生成产物是否为 CuFeO_2 , 比例失衡将导致内部结构缺陷或产生不必要的杂相。2) 镍盐的掺杂量, 掺杂有利于在 CuFeO_2 内部形成杂质能级, 改善带隙, 利于电子跃迁, 而过量掺杂易达到固溶度引起晶格畸变。3) 碱的投加量, KOH 加入量是 CuFeO_2 相结构的主要控制因素, 当加入量较少时, 样品主要呈现 3R 相, 随着碱浓度增大, 逐渐出现 3R 和 2H 混合相, 当 KOH 浓度高达一定值, 样品则主要以 2H 相形式存在。4) 水热反应的温度和时间, 反应温度高低和时间长短直接影响生成样品的晶粒大小、内部缺陷、相结构等。本文使用较低的反应温度和较短的反应时间在高碱浓度下通过调控铜盐, 铁盐的比例及镍盐的掺入量制备出一系列样品。

2.3. 性能测试

使用 D8 Advance 型 X 射线衍射仪检测样品晶体结构和组成成分; 使用 SU-8010 型扫描电子显微镜观察样品的表面形貌; 使用 UV756CRT 型紫外可见分光光度计分析溶液中残余 $\text{Cr}(\text{VI})$ 浓度。光催化降解 $\text{Cr}(\text{VI})$ 步骤可概述为 $\text{Cr}(\text{VI})$ 模拟污染物溶液的配制、催化剂在光照下降解 $\text{Cr}(\text{VI})$ 以及 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的浓度检测。详细流程如下:

首先称取一定量重铬酸钾粉末并加入去离子水稀释得到所需初始浓度的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 污染物溶液, 加入甲酸使其浓度为 0.02 M 后使用稀硫酸或氢氧化钠溶液调节 pH 值为 3。然后称取 20 mg 催化剂样品放入 100 mL $\text{Cr}(\text{VI})$ 溶液中, 超声均匀后进行暗态吸附直至达到吸附-脱附平衡, 打开氙灯(300 W, 带有 400 nm 截止滤光片), 在可见光照下继续还原 $\text{Cr}(\text{VI})$ 。整个降解过程在磁力搅拌器辅助下完成, 并在预先拟定时间点留存少量经 $0.45 \mu\text{m}$ 滤头过滤后的反应溶液以便后续浓度检测, 最后使用二苯碳酰二肼法检测 $\text{Cr}(\text{VI})$ 浓度。

3. 实验结果与分析

3.1. 镍掺杂 CuFeO_2 材料的微结构

由于水热反应机制复杂, 当按照理想比例分别投入药品时, 可能存在某些元素离子反应不完全等情况而造成生成产物出现晶格缺陷或生成其他杂相甚至产生相变。为了得到适宜的铜盐与铁盐投入比, 本

文制备了不同 $\text{Cu}^{1+}/\text{Fe}^{3+}$ 的样品, 如图 1。这也为后续确定样品中可能存在的杂相种类提供了依据。图 1 中正方形对应于 CuFeO_2 标准衍射图谱中的 JSPDF No. 79-1546 (2H), 圆形对应于 Cu_2O 标准衍射图谱中的 JSPDF No. 05-0667。 $\text{Cu}^{1+}/\text{Fe}^{3+} = 1:1$ 时, CuFeO_2 的衍射峰相对于比例为 1.2:1 和 1:1.2 的样品峰强更强, 表明在理想比例下制备出的样品结晶性更好。且在这三个比例范围内样品的主要衍射峰均归属 2H 相 CuFeO_2 , 表明纯度较高。极端情况例如 $\text{Cu}^{1+}/\text{Fe}^{3+} = 1:0$ 时, 其显著的衍射峰强度表明所制备样品为 Cu_2O , 而在只加入铁盐的情况下未观察到任何晶体的存在。

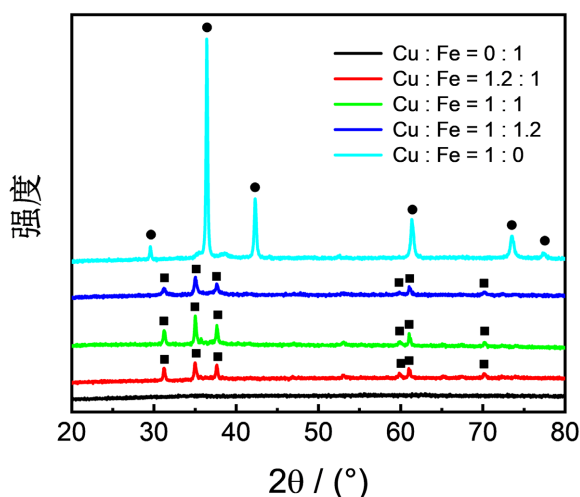


Figure 1. XRD patterns of samples with different ratios of $\text{Cu}^{1+}/\text{Fe}^{3+}$

图 1. 不同 $\text{Cu}^{1+}/\text{Fe}^{3+}$ 比例下样品的 XRD 谱图

图 2 为 $\text{Cu}^{1+}/\text{Fe}^{3+} = 1:1$ 时所制备出的 2H 相 CuFeO_2 的 SEM 形貌图, 晶体尺寸范围为 300~800 nm, 呈光滑的六边形薄片状, 并相互堆叠。这种六边形层状堆叠特征符合之前的研究[15], 可提供较大的比表面积用以吸附更多的污染物离子。

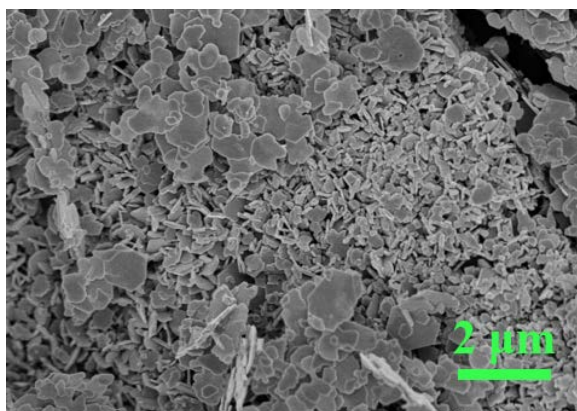


Figure 2. SEM image of 2H phase CuFeO_2 with $\text{Cu}^{1+}/\text{Fe}^{3+} = 1:1$

图 2. $\text{Cu}^{1+}/\text{Fe}^{3+} = 1:1$ 的 2H 相 CuFeO_2 的 SEM 形貌图片

3.2. 光催化性能测试

不同浓度镍掺杂 CuFeO_2 对 Cr(VI) 模拟污染物溶液的吸附以及光催化性能如图 3。由图可见, 吸附和光催化效率均随着 Ni^{2+} 浓度的增大而提高, 表明 Ni^{2+} 有效改善了 CuFeO_2 作为催化剂的降解性能。作为一

种 p 型半导体, CuFeO_2 价带中电子受光照激发跃迁至导带成为自由电子, 同价带中空穴各自扩散到材料表面参与氧化还原反应。其中电子可直接还原 Cr(VI) , 空穴被甲酸捕获生成自由基参与反应[16]。

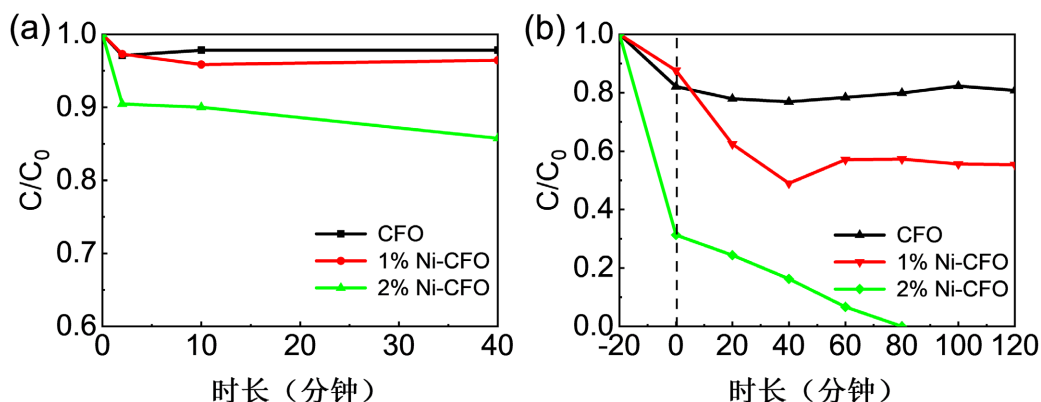


Figure 3. (a) Adsorption curves of Ni-CuFeO₂ on Cr(VI) solution with an initial concentration of 20 mg/L, a volume of 100 mL, and a pH value of 2, where the adsorbent dosage is 20 mg, (b) Photocatalytic curves of Ni-CuFeO₂ on Cr(VI) solution with an initial concentration of 10 mg/L, a volume of 50 mL, and a pH value of 3, where the catalyst dosage is 20 mg

图 3. (a) 20 mg Ni-CuFeO₂ 对初始浓度为 20 mg/L、体积为 100 mL、pH 为 2 的 Cr(VI) 溶液的吸附曲线图, (b) 20 mg Ni-CuFeO₂ 对初始浓度为 10 mg/L、体积为 50 mL、pH 为 3 的 Cr(VI) 溶液的光催化曲线图

实验影响因素众多, 包括溶液初始浓度、体积、酸碱度、催化剂添加量、牺牲剂浓度、光强、温度等。其中重要因素例如酸碱度, 由于 H^+ 的存在有利于提高催化剂表面 zeta 电位, 使更多的六价铬阴离子通过静电吸附的方式被束缚在催化剂表面, 且在酸溶液中, Cr(VI) 接受电子被还原为 Cr(III) 遵从热力学, 因此低 pH 值在催化还原 Cr(VI) 中占据优势。考虑到催化剂中重金属离子的过度溶解易造成二次污染, 从图 3(a) 至图 3(b), pH 值由 2 提升至 3。而即使在拥有更低 pH 值的情况下, 吸附图谱图 3(a) 中各样品吸附率仍不及图 3(b) 中前 20 分钟的暗态吸附率, 这主要是因为图 3(b) 中减半的溶液体积和初始浓度。溶液中 Cr(VI) 数量较多, 争相吸附于催化剂表面, 而 CuFeO_2 表面活性位点有限, 造成十分有限的吸附。再者, 水溶液中过多的 Cr(VI) 使催化剂中元素离子在溶液中溶解度降低, 抑制了 Cu^{1+} 的析出, 从而造成更低的降解率。总体来看, 2% Ni-CuFeO₂ 在 80 分钟内实现了 Cr(VI) 的完全降解, 相比于掺杂前的样品在 120 分钟内实现的 20% 的降解率, 有了较为显著的改善。

4. 结论

1) 本文根据 XRD 结果来看, $\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 CuI 之间摩尔比为 1:1 时, 生成的样品晶粒发育更完整, 结晶性越好。水热法中通过增加碱的量可制备纯度较高的 2H 相 CuFeO_2 , 晶粒呈光滑的六边形薄片状。

2) 相较于之前的研究, 本文通过调控铜盐和铁盐间摩尔比, 进一步探索了制备 CuFeO_2 最适宜的比例。根据 XRD 结果来看, $\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 CuI 之间摩尔比为 1:1 时, 生成的样品晶粒发育更完整, 结晶性越好。

3) 受 Cr(VI) 在水溶液中的存在形式以及 CuFeO_2 表面 zeta 电位的影响, 更低的 pH 值有利于反应的进行。较低初始浓度的 Cr(VI) 由于 CuFeO_2 表面有限数量的反应位点和不过多影响催化剂中其他元素离子的溶解也对 Cr(VI) 的降解起到积极作用。

4) Ni^{2+} 的引入整体提升了催化效率, 2% Ni-CuFeO₂ 在 80 分钟内将 Cr(VI) 的浓度降为 0, 对 CuFeO_2 的光催化性能做出了一定程度的改善。

参考文献

- [1] Davis, S.J., Wise, W.R., Recchia, S., Spinazzè, A. and Masi, M. (2021) The Evaluation of the Detection of Cr(VI) in Leather. *Analytica*, **3**, 1-13. <https://doi.org/10.3390/analytica3010001>
- [2] Zheng, J., Lv, J., Liu, W., Dai, Z., Liao, H., Deng, H. and Lin, Z. (2020) Selective Recovery of Cr from Electroplating Nanosludge via Crystal Modification and Dilute Acid Leaching. *Environmental Science: Nano*, **7**, 1593-1601. <https://doi.org/10.1039/D0EN00196A>
- [3] Ukhurebor, K.E., Aigbe, U.O., Onyancha, R.B., Nwankwo, W., Osibote, O.A., Paumo, H.K., Ama, O.M., Adetunji, C.O. and Siloko, I.U. (2021) Effect of Hexavalent Chromium on the Environment and Removal Techniques: A Review. *Journal of Environmental Management*, **280**, Article ID: 111809. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111809>
- [4] Mahiout, S., Kiilunen, M., Vermeire, T., Viegas, S., Woutersen, M. and Santonen, T. (2022) Occupational Exposure to Cr(VI) in Finland in 1980-2016 and Related Lung Cancer Risk Assessment. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, **136**, Article ID: 105276. <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2022.105276>
- [5] Mishra, S. and Bharagava, R.N. (2016) Toxic and Genotoxic Effects of Hexavalent Chromium in Environment and Its Bioremediation Strategies. *Journal of Environmental Science and Health, Part C*, **34**, 1-32. <https://doi.org/10.1080/10590501.2015.1096883>
- [6] Chen, H., Mu, L., Cao, J., Mu, J., Klerks, P.L., Luo, Y., Guo, Z. and Xie, L. (2016) Accumulation and Effects of Cr(VI) in Japanese Medaka (*Oryzias Latipes*) during Chronic Dissolved and Dietary Exposures. *Aquatic Toxicology*, **176**, 208-216. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2016.05.002>
- [7] Lu, S., Hu, J., Gao, Y., Zhao, Y. and Ma, J. (2022) The Removal Mechanism of Cr(VI) by Calcium Titanate: Insight into the Role of Surface Reduced Cr(III) in Removal Process. *Applied Surface Science*, **601**, Article ID: 154235. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154235>
- [8] Sessarego, S., Rodrigues, S.C.G., Xiao, Y., Lu, Q. and Hill, J.M. (2019) Phosphonium-Enhanced Chitosan for Cr(VI) Adsorption in Wastewater Treatment. *Carbohydrate Polymers*, **211**, 249-256. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.02.003>
- [9] Peng, H. and Guo, J. (2020) Removal of Chromium from Wastewater by Membrane Filtration, Chemical Precipitation, Ion Exchange, Adsorption Electrocoagulation, Electrochemical Reduction, Electrodialysis, Electrodeionization, Photocatalysis and Nanotechnology: A Review. *Environmental Chemistry Letters*, **18**, 2055-2068. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01058-x>
- [10] Tablero Crespo, C. (2018) Potentiality of CuFeO₂-Delafossite as a Solar Energy Converter. *Solar Energy*, **163**, 162-166. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.01.091>
- [11] Schmachtenberg, N., Silvestri, S., da Silveira Salla, J., Dotto, G.L., Hotza, D., Jahn, S.L. and Foletto, E.L. (2019) Preparation of Delafossite-Type CuFeO₂ Powders by Conventional and Microwave-Assisted Hydrothermal Routes for Use as Photo-Fenton Catalysts. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **7**, Article ID: 102954. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102954>
- [12] Deng, Z., Fang, X., Wu, S., Dong, W., Shao, J., Wang, S. and Lei, M. (2014) The Morphologies and Optoelectronic Properties of Delafossite CuFeO₂ Thin Films Prepared by PEG Assisted Sol-Gel Method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **71**, 297-302. <https://doi.org/10.1007/s10971-014-3369-6>
- [13] Deng, Z., Fang, X., Wu, S., Wang, S., Dong, W., Shao, J. and Tao, R. (2015) The Effect of Oxygen Partial Pressure on the Properties of CuFeO₂ Thin Films Prepared by RF Sputtering. *Vacuum*, **115**, 1-5. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2015.01.025>
- [14] Luo, S., Fluri, A., Zhang, S., Liu, X., Döbeli, M., Harrington, G.F., Tu, R., Pergolesi, D., Ishihara, T. and Lippert, T. (2020) Thickness-Dependent Microstructural Properties of Heteroepitaxial (00.1) CuFeO₂ Thin Films on (00.1) Sapphire by Pulsed Laser Deposition. *Journal of Applied Physics*, **127**, Article ID: 065301. <https://doi.org/10.1063/1.5140451>
- [15] Jin, Y. and Chumanov, G. (2016) Solution Synthesis of Pure 2H CuFeO₂ at Low Temperatures. *RSC Advances*, **6**, 26392-26397. <https://doi.org/10.1039/C6RA01901C>
- [16] Soares, O.S.G.P., Pereira, M.F.R., Órfão, J.J.M., Faria, J.L. and Silva, C.G. (2014) Photocatalytic Nitrate Reduction over Pd-Cu/TiO₂. *Chemical Engineering Journal*, **251**, 123-130. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.04.030>