

紫外光照下锐钛型 Fe-TiO₂ 粉末 对甲基蓝的催化降解

张一兵, 龙彩凤, 李 璟

(上饶师范学院化学化工学院, 江西 上饶 334001)

摘 要:采用水热法自制的锐钛型 Fe-TiO₂ 粉末在紫外光($\lambda = 254$ nm)照射下,对有机污染物甲基蓝进行光催化降解,研究了甲基蓝溶液的初始浓度、溶液的 pH、TiO₂ 掺杂量、TiO₂ 用量、反应时间等因素对甲基蓝降解率的影响。结果表明:在甲基蓝溶液初始浓度为 50 mg/L (pH=6)、TiO₂ 掺铁量 3% (摩尔分数)、TiO₂ 粉末用量为 1.00 g/L、室温 18℃ 下经紫外光照射反应 105 min,甲基蓝的降解率达到 97.3%。

关键词:锐钛型 Fe-TiO₂; 甲基蓝; 紫外光; 催化降解

中图分类号: X131.2

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2015)01-0062-05

引 言

当今社会人类所面临的水污染问题日益严重,污水中有毒有害有机污染物难以去除,已成为了人类面临的共同难题,其中甲基蓝就是有毒有害有机污染物之一,它对人们的日常生活和身体健康造成严重危害^[1]。目前使用吸附法、沉淀法等传统的方法不能根除污染物^[2]。光催化氧化降解有机污染物是目前研究较多的新技术^[1-12],金属氧化物半导体是常见光催化剂。TiO₂ 半导体因其催化活性高、化学性能稳定、无毒、价廉,被广泛地作为首选光催化剂。在紫外线照射下, TiO₂ 能在表面上产生羟基自由基·OH 等强氧化剂,几乎能降解消除所有的有机物污染物,最终生成对环境无害的 CO₂ 和 H₂O。TiO₂ 有 3 种不同的晶形(锐钛型、金红石型、板钛型),不同晶形各具特性,其中锐钛型拥有最好的光催化活性,被广泛用于液相有机污染物的降解处理^[2-12]。但是 TiO₂ 的禁带宽度较大($E_g = 3.2$ eV),光响应范围窄,光生电子 e⁻ 与空穴 h⁺ 易复合,催化效率低,因此需对 TiO₂ 进行改性以提高其光催化能力。过渡金属离

子掺杂能改善上述缺陷,且以 Fe³⁺ 的效果最好^[9-10]。由于 Fe³⁺ 半径(0.064 nm) 近于 Ti⁴⁺ 半径(0.064 5 nm),故它容易进入 TiO₂ 晶格中替代 Ti⁴⁺,增加 TiO₂ 晶格内部和表面氧空位 h⁺,有利于提高 TiO₂ 的光催化性能。另外,由于 Fe³⁺/Fe⁴⁺ 能级近于 TiO₂ 价带, Fe³⁺/Fe²⁺ 能级近于 TiO₂ 导带,故 Fe³⁺ 既能作空穴 h⁺ 的捕获中心,也能作为电子 e⁻ 的捕获中心,结果抑制空穴 h⁺—电子对 e⁻ 的复合,提高 TiO₂ 的光催化性能^[9]。基于 Fe³⁺ 的掺杂效果最为显著且成本也较低,作者近年来一直致力于从事水热法自制掺 Fe³⁺ 的锐钛型 TiO₂ (该法能使 Fe³⁺ 均匀而深入地掺入)光催化降解有机污染物的研究,包括光催化剂制备与性能、光催化条件优化及光催化过程的动力学行为等方面的研究^[4,8]。本工作以自制的锐钛型 Fe-TiO₂ 半导体作光催化剂,研究用它在紫外光照射下催化降解甲基蓝的最佳条件。

1 实验部分

1.1 主要药品和仪器

甲基蓝 (AR, 天津布巴斯夫化工有限公司)

收稿日期: 2014-07-21; 修回日期: 2014-09-22

基金项目: 教育部第四批高等学校特色专业建设点资助项目 (TS11524)

作者简介: 张一兵 (1963-), 男, 硕士, 教授, 主要从事无机化学与无机材料研究。Email: srxh@sina.com。

司),硫酸钛和氯化铁(AR,SCRC 国药集团化学试剂有限公司)。UV-1201 单光束紫外可见分光光度计(北京瑞利分析仪器公司),内衬聚四氟乙烯内杯的高压反应釜(240℃,RD-100 型,中国石化科研院)。

1.2 Fe-TiO₂ 的制备

按有关文献^[8]方法,通过水热法制备锐钛型 Fe-TiO₂ 光催化剂粉体。

1.3 测定甲基蓝的降解率方法

配制适合浓度的甲基蓝溶液。先测溶液的原始光度 A_0 和 pH,移取一定体积的该溶液到一干燥洁净的烧杯中,加适量自制的不同掺铁量的 Fe-TiO₂ 光催化剂粉体,密封杯口后置于暗箱中,室温 18℃ 下快速搅拌的同时,用紫外光($\lambda = 254 \text{ nm}$)照射一定时间,测定溶液中余下的甲基蓝的吸光度 A_t 。由于甲基蓝的吸光度正比于其浓度,故其降解率 $D\%$ 为,

$$D\% = [(A_0 - A_t) / A_0] \times 100 = [(C_0 - C_t) / C_0] \times 100.$$

2 结果与讨论

2.1 甲基蓝溶液的最大吸收波长 λ 测定

配制 50 mg/L 的甲基蓝溶液,于不同波长 λ 下测溶液的吸光度 A_0 (以蒸馏水为参比液),结果如图 1 所示。

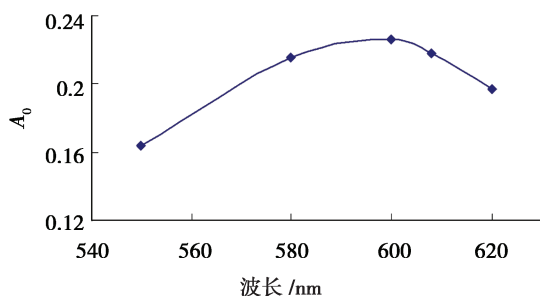


图1 甲基蓝溶液的最大吸收波长的测定

Fig. 1 Maximum absorption wavelengths of methyl blue

图1显示,甲基蓝溶液的最大吸光度为

0.226,对应的最大吸收波长为 600 nm,本工作所有的吸光度测试实验均在此最大波长下测定。

2.2 溶液初始 pH 的优化

取 50 mg/L 甲基蓝原始溶液(pH = 6,下同)5 份,分别用 H₂SO₄ 或 NaOH 调节溶液的 pH 值,使其数值分别等于 4、5、6、8 和 9。先测定各溶液的原初吸光度 A_0 后,各加自制的掺铁 3% (摩尔分数,下同)的 Fe-TiO₂ 粉末使其用量 1.0 g/L,室温下经紫外光($\lambda = 254 \text{ nm}$)光催化降解反应 105 min 后,测剩余甲基蓝溶液的吸光度 A_t ,结果见图 2。

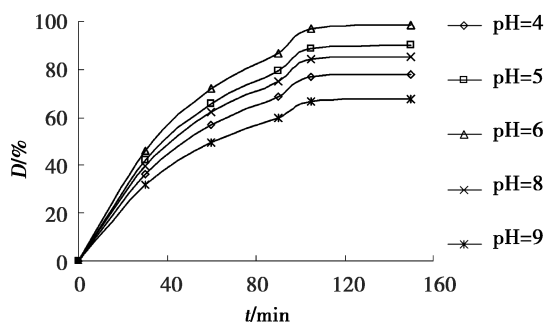


图2 甲基蓝降解率随溶液初始 pH 的变化

Fig. 2 Change of degradation rate of methyl blue with solution initial pH

由图 2 可知,随着溶液的初始 pH 值的增加,甲基蓝降解率增加,到 pH 增加到 6 时,降解率达到最大值 97.3%;随后 pH 值再增加,降解率反而降低。上述变化可解释为,溶液 pH 值变化会改变 TiO₂ 表面的带电状态、能级位置和甲基蓝的存在形式(结构式发生变化),而 TiO₂ 表面的带电状态直接影响 TiO₂ 颗粒的分散程度、甲基蓝在催化剂表面上的吸附程度以及光生电子 e^- 向 TiO₂ 表面的迁移状况。由于 TiO₂ 纳米粒子的比表面积很大,导致它有很多活泼的不饱和悬键,它们吸引或排斥电子使得纳米粒子带上不同性质的电荷。当溶液的 pH 低于 TiO₂ 等电点(约等于 6)时, TiO₂ 表面带正电,这利于光生电子 e^- 向其表面迁移并结合吸附在表面上的氧气而生成羟基自由基 $\cdot\text{OH}$,提高 TiO₂ 光催化效率;当反应溶液 pH 高于 6 时,

TiO_2 表面带负电, 利于空穴 h^+ 向表面迁移并结合 H_2O 生成 $\cdot\text{OH}$ 。但是, 过高或过低的 pH 均会抑制羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 的生成。此外, 在酸性条件下, 甲基蓝的酮式结构比其在中性、碱性条件下的偶氮结构更容易被光催化降解^[5]。因此本实验甲基蓝溶液的最佳 pH = 6。

2.3 掺铁量的优化

分别移取 50 mL、50 mg/L 的甲基蓝溶液于 5 个烧杯中, 测其最初吸光度 A_0 后, 各加入自制的掺铁 0%、1%、3%、4%、5% 的 Fe-TiO₂ 粉末使其用量等于 1.0 g/L, 室温下经紫外光 ($\lambda = 254 \text{ nm}$) 光催化降解反应 105 min 后, 测剩余甲基蓝溶液的吸光度 A_t , 结果见图 3。

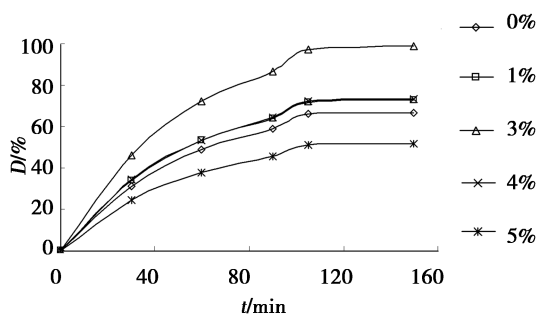


图 3 甲基蓝降解率随 Fe-TiO₂ 中掺铁量的变化
Fig. 3 Change of degradation rate of methyl blue with amount of Fe-doping in Fe-TiO₂

从图 3 可以看出, 随着 Fe-TiO₂ 中的掺铁量增加甲基蓝的降解率随之增加, 当掺铁量增加到 3% 时降解率为最高值 97.3%; 继续增加掺铁量甲基蓝的降解率表现下降。究其原因, 当催化剂中的掺铁量较小时, 电子构型为 $3d^5$ 的 Fe^{3+} 形成的浅势捕获能捕获光生电子 e^- , 抑制了光生电子 e^- 和空穴 h^+ 复合几率, 使得更多的空穴 h^+ 到达 Fe-TiO₂ 晶体表面。当 Fe^{3+} 捕获光生电子 e^- 还原为 Fe^{2+} , 其电子构型由 d^5 变为 d^6 , 即由相应的稳定态变成亚稳定态, 有重返 Fe^{3+} 的趋势, 即易释放所捕获的 e^- 。另外, 如前所述, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 能级低于且近于 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 能级, 这造成它所捕获 e^- 易转致临近的 Ti^{4+} 表面而与催化剂表面所吸附的 O_2 结合形成 O_2^- , 继而最终生成 $\cdot\text{OH}$ 。强氧化剂 $\cdot\text{OH}$ 数

量增加的结果导致 TiO_2 光催化活性的提高。当掺铁量低于最佳值时, TiO_2 的催化活性随掺铁量的增加而增大; 当掺铁量大于最佳值时, 一是大量的 3 价铁离子无法有效地掺入 TiO_2 晶格中, 造成在 TiO_2 晶体表面上的堆积, 二是多余的 Fe^{3+} 本身充当了电子 e^- 和空穴 h^+ 的复合中心, 使得光生电子 e^- 与空穴 h^+ 的量子效率下降, 结果双重负面影响致使 Fe-TiO₂ 粉末的光催化活性降低^[10]。因此, 本实验 Fe-TiO₂ 晶体的最佳掺铁量确定为 3%。

2.4 催化剂用量的优化

分别移取 50 mL、50 mg/L 甲基蓝溶液于 5 个烧杯中, 测其最初吸光度 A_0 后, 加入不同量自制的掺铁 3% Fe-TiO₂ 粉末, 使其用量各为 0.4 g/L、0.8 g/L、1.0 g/L、1.2 g/L 和 1.6 g/L, 室温下经紫外光 ($\lambda = 254 \text{ nm}$) 光催化降解反应 105 min 后, 测剩余甲基蓝溶液的吸光度 A_t , 结果见图 4。

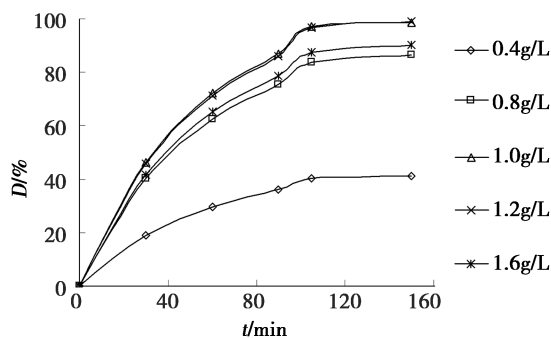


图 4 甲基蓝降解率随 Fe-TiO₂ 用量的变化
Fig. 4 Change of degradation rate of methyl blue with Fe-TiO₂ dosage

分析图 4 可知, 随着催化剂用量的增加甲基蓝降解率逐渐增加, 当 Fe-TiO₂ 粉末用量达到 1.0 g/L 时, 甲基蓝的降解率最大达到 97.3%, 随后缓慢降低。原因可能是, 当 Fe-TiO₂ 粉末用量适当时, 增加了甲基蓝与催化剂颗粒的接触面, 反应后所产生活性基团 $\cdot\text{OH}$ 的数目较多, 导致甲基蓝的降解率上升; 当加入 Fe-TiO₂ 粉末过量时, 会造成较强的光散射(丁达尔现象), 使得催化剂的吸收光的效率下降, 光生电子 e^- 的捕获率减小, 导致活性自由基生

成的量减少,降解率下降^[11]。由此可见,不同光催化反应体系均存在最佳用量^[11]。本实验 Fe-TiO₂ 粉末的最佳用量确定为 1.0 g/L。

2.5 甲基蓝初始浓度的优化

分别移取初始浓度 10 mg/L、30 mg/L、45 mg/L、50 mg/L 和 60 mg/L 甲基蓝溶液,测其最初吸光度 A_0 后,各加入自制的掺铁 3% 的 Fe-TiO₂ 粉末使其用量 1.0 g/L,室温下经紫外光($\lambda = 254$ nm)光催化降解反应 105 min 后,测剩余甲基蓝溶液的吸光度 A_1 ,结果见图 5。

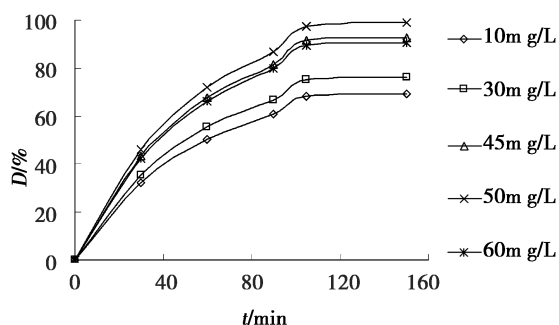


图5 甲基蓝降解率随其初始浓度的变化

Fig. 5 Change of degradation rate of methyl blue with its initial concentration

图5表明,随着甲基蓝初始浓度由10 mg/L的逐步增加,其降解率随之平缓增加,当浓度增加到 50 mg/L,降解率呈现最大值等于 97.3%;如果再增加初始浓度,其甲基蓝降解率出现缓慢下降。产生上述变化的原因解释为,当甲基蓝初始浓度位于较低值时,随着初始浓度的增大,催化剂对降解物的吸附量也随之增大,发生催化降解的底物量也增多,即降解率增大;当甲基蓝的初始浓度达到一定值时(50 mg/L)其吸附趋向饱和,此时若继续增加初始浓度,超量的甲基蓝被吸附在催化剂颗粒的表面,致使 Fe-TiO₂ 粉末的催化活性部位数量减小,结果反而导致甲基蓝降解率下降^[12]。本工作所确定甲基蓝的最佳初始浓度为 50 mg/L。

3 结 论

采用水热法制备的锐钛型 Fe-TiO₂ 粉末

光催化剂,在紫外光照射下对甲基蓝进行催化降解。研究了光催化降解反应的最佳条件:在初始浓度为 50 mg/L 的甲基蓝原始溶液中($\text{pH} = 6$),加入掺铁量 3% (摩尔分数)的自制掺铁 Fe-TiO₂ 粉末使其用量为 1.0 g/L 时,室温 18℃ 下紫外光照($\lambda = 254$ nm)反应 105 min,甲基蓝的降解率达到 97.3%。

参考文献:

- [1] 张伟. 纳米 CeO₂ 的制备及光催化降解甲基蓝目[D]. 成都:成都理工大学材料学专业, 2008.
- [2] 关鲁雄,秦旭阳,丁萍,等. 光催化降解甲基蓝溶液[J]. 中南大学学报, 2004, 35(6): 970-973.
- [3] 崔云涛,王金淑,李洪义. 原位合成 TiO₂ 纳米管阵列及其光催化性能研究[J]. 无机材料学报, 2008, 23(6): 1259-1262.
- [4] 张一兵,杨燕平. Fe-TiO₂ 的制备及在可见光下催化降解对硝基苯胺[J]. 盐湖研究, 2013, 21(4): 37-41.
- [5] 张秀芳,董晓丽,马春,等. 氮掺杂的二氧化钛可见光催化降解亚甲基蓝[J]. 大连工业大学学报, 2010, 29(1): 36-38.
- [6] Gupta V K, Jain R, Mittal A, et al. Photo-catalytic degradation of toxic dye amaranth on TiO₂/UV in aqueous suspensions[J]. Mat. Sci. Eng. C, 2012, 32(1): 12-17.
- [7] 易均辉,莫惠媚,易灵红,等. 金属离子掺杂改性 TiO₂ 的研究进展与应用[J]. 化工技术与开发, 2011, 40(8): 35-38.
- [8] 张一兵,周天祥,江雷. 掺 Fe³⁺ 的 A-TiO₂ 的水热法制备及光催化性能研究[J]. 材料导报, 2010, 24(12): 56-58.
- [9] Zhu J F, Zheng W, He B, et al. Characterization of Fe-TiO₂ photocatalysts synthesized by hydrothermal method and their photocatalytic reactivity for photodegradation of XRG dye diluted in water[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2004, 216(1): 35-43.
- [10] Choi W, Termin A, Hoffmann M R. The role of metal ion dopant quantum-sized TiO₂: correlation between photoreactivity and charge-carried recombination dynamics[J]. Phys Chem, 1994, 98(5): 13669-13679.
- [11] 姜萍华,高莉莉,陈东辉,等. 沸石负载 N、Fe³⁺ 共掺杂 TiO₂ 催化剂制备及表征[J]. 环境污染与防治, 2008, 30(12): 55-59.
- [12] 吴忠杰,张国庆,傅李鹏,等. 镍网负载纳米 TiO₂ 光催化反应器对酸性品红脱色效果实验研究[J]. 环境工程学报, 2010, 4(2): 342-346.

Catalytic Degeneration of Methyl Blue with Anatase Fe-TiO₂ Powders under UV Light ($\lambda = 254 \text{ nm}$)

ZHANG Yi-bing, LONG Cai-feng, LI Jing

(School of chemistry and chemical engineering, Shangrao Normal University,
Shangrao Jiangxi 334001, China)

Abstract: Anatase Fe-doping TiO₂ powders prepared via hydrothermal method was used for photo-catalytic degradation of methyl blue. The influences of initial methyl blue concentration, solution pH, amount of Fe-doping, dosage of TiO₂ and irradiation time were investigated. The results indicate that under the conditions of initial methyl blue concentration of 50 mg/L ($\text{pH} = 6$), amount of Fe-doping 3% (mole fraction), TiO₂ powders dosage of 1.00 g/L, room temperature of 18°C, the degradation rate of methyl blue can achieve 97.3% when the irradiation time under UV ($\lambda = 254 \text{ nm}$) is 105 min.

Key words: Anatase Fe - TiO₂; Methyl blue; UV light; Catalytic degradation

(上接第 50 页)

[10] Casteel J F, Amis E S. Specific conductance of concentrated solutions of magnesium salts in water - ethanol system[J]. J. Chem. Eng. Data, 1972, 17(1): 55 - 59.

[11] Wahab A, Mahiuddin S. Density, ultrasonic velocity, electrical conductivity, viscosity, and raman spectra of methanolic Mg (ClO₄)₂, Mg(NO₃)₂, and Mg(OAc)₂ solutions[J]. J. Chem. Eng. Data, 2009, 54(2): 436 - 443.

[12] Spessard J E. Investigations of borate equilibria in neutral

salt solutions[J]. J. Inorg. Nucl. Chem., 1970, 32: 2607 - 2613.

[13] Weres O. Vapor pressure, speciation, and chemical activities in highly concentrated sodium borate solutions at 277 and 317°C[J]. J. Solution Chem., 1995, 24(5): 409 - 438.

[14] Zhou Y Q, Fang C H, Fang Y, *et al*, Polyborates in aqueous borate solution: A Raman and DFT theory investigation[J]. J. Spectrochim. Acta. A., 2011, 83(1), 82 - 87.

Physical Properties of Aqueous LiB₅O₈ Solution: Density, Viscosity, Conductivity and pH

GE Hai-wen¹, FANG Chun-hui¹, FANG Yan¹, ZHOU Yong-quan¹, LIU Hong-yan^{1,2}

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

Abstract: The crystal of LiB₅O₈ · 5H₂O was synthesized according to the phase diagram of Li₂O - B₂O₃ - H₂O. Density, conductivity, viscosity, and pH of LiB₅O₈ solutions were measured as functions of concentration from dilute to saturated at 40, 50°C, and were analyzed according to the corresponding models. The mole fractions of the B(OH)₃, B(OH)₄⁻, B₃O₃(OH)₄⁻, B₄O₅(OH)₄²⁻ and B₅O₆(OH)₄⁻ were calculated according to the literature equilibrium constants of borates and pH, and relevant chemical reaction and mechanism were also suggested.

Key words: LiB₅O₈ · 5H₂O; Physical Properties; Species distributions