

外界条件对纳米 TiO_2 光催化性能的影响

赵淑梅^{1,2}, 李玉胶², 朱春城², 周育红³

(1. 黑龙江省教育学院 化学系, 哈尔滨 150080; 2. 哈尔滨师范大学 化学化工学院, 哈尔滨 150025;
3. 哈尔滨工业大学 化学系, 哈尔滨 150001, yuhong806@yahoo.com.cn)

摘 要: 为找到纳米 TiO_2 的最佳催化条件, 以钛酸丁酯为原料, 采用溶胶-凝胶法制备纳米级的掺杂 Fe^{3+} 的 TiO_2 粉末. 通过 XRD 确定其相组成, 利用紫外可见分光光度计测定光催化活性, 研究外界条件包括光强度、溶液的 pH 值及环境温度对光催化反应的影响. 结果表明: 光强度在一定范围内越大光催化活性越高; pH 值在 4 时光催化活性最大; 环境温度对光催化反应无太大影响. 在较高的光强度、pH = 4 的条件下光催化活性最好.

关键词: 溶胶凝胶; 光强度; TiO_2 ; 光催化性能

中图分类号: TQ174

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2010)02-0333-04

Effect of external conditions on photocatalytic properties of nano- TiO_2

ZHAO Shu-mei^{1,2}, LI Yu-jiao², ZHU Chun-cheng², ZHOU Yu-hong³

(1. Chemistry Department, Heilongjiang College of Education, Harbin 150080, China; 2. Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Normal University, Harbin 150025, China; 3. Department of Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China, yuhong806@yahoo.com.cn)

Abstract: In order to find the optimal photocatalytic conditions for nano- TiO_2 , the Fe^{3+} -doped nano- TiO_2 powder was prepared by sol-gel method using butyl titanate as raw material. Its composition was determined by XRD. Its photocatalytic properties were examined by UV-Vis, and the effect of external conditions including light intensity, pH value and surrounding temperature was discussed. Results indicate that in a certain range, the photocatalytic activity is enhanced with the increased light intensity, and the highest photocatalytic activity is achieved when pH = 4, while the ambient temperature has little effect on photocatalytic reaction.

Key words: sol-gel; light intensity; TiO_2 ; photocatalytic properties

随着工业的迅猛发展, 其中排放出来的一些难以降解的污染物成为环境污染问题之一, 所以, 研究一些新型的催化剂来降解这些污染物已成为目前研究的热点之一^[1-4]. TiO_2 半导体因其无毒、成本较低, 具有良好的光催化性能, 越来越受到关注, TiO_2 半导体多相光催化在有机和无机污染物的应用上得到了肯定, 在环境治理方面有着不可估量的应用前景. 但在实际应用中还存在着许多弊端, 由于 TiO_2 的光催化降解不仅受制于自身的光催化活性, 也受环境因素影响, 实际应用中存在

局限. 目前关于 TiO_2 光催化活性方面研究较多的是就催化剂本身性质的影响因素进行研究, 比如通过掺杂一些元素等改善催化剂本身的活性来提高光催化性能. 而除了催化剂本身性质外, 一些外界条件也影响着其催化活性, 其中环境因素包括光照强度、pH 值及温度都会对光催化降解造成影响^[6-10], 本文就这几个影响因素进行讨论, 通过改善外界条件来进一步提高光催化活性.

1 实 验

1.1 样品的制备

TiO_2 的制备: A 液, 取 10 mL 钛酸丁酯于 35 mL 无水乙醇中, 在磁力搅拌下搅拌 30 min, 再超声 30 min 使其完全溶解, 分散均匀. B 液, 取 1.7 mL

收稿日期: 2009-11-06.

基金项目: 哈尔滨师范大学国家预研基金资助项目(2008XYG-03); 黑龙江省自然科学基金资助项目(E2007-09).

作者简介: 赵淑梅(1965—), 女, 硕士, 副教授.

的盐酸和 4 mL 去离子水混合均匀,超声20 min.

在磁力搅拌下,将 B 液缓慢滴入到 A 液中,再在磁力搅拌器下搅拌 3 h,形成浅黄色透明溶胶.将所得溶胶超声 30 min,然后于室温下静置,陈化后得到湿凝胶,将所得湿凝胶放入 80 ℃烘箱中干燥 12 h,干燥后的干凝胶经研磨后置于 500 ℃的马弗炉中煅烧 2 h,随炉冷却至室温得 TiO₂ 粉末.

掺铁 TiO₂ 的制备:按上述步骤制备 A 液,将上述 B 液中的去离子水换成硝酸铁溶液(与钛酸丁酯的摩尔比为 0.002:1),其他过程同上,制备掺杂 Fe³⁺ 的 TiO₂ 粉末.

1.2 光催化降解实验

称取 50 mg 样品,加入到甲基橙溶液(20 mg/L)中,在不同光源、pH 值及环境温度下降解甲基橙,每隔 10 min 取样,样品经过离心分离后在 UV2600 紫外-可见分光光度计上测定在 460 nm 处的吸收光谱的变化,根据吸光度 A 计算样品对甲基橙的降解率,得出光催化反应的最佳条件.

$$\text{降解率}(\eta)=\frac{A_0-A}{A_0}\times 100\%.$$

式中: A₀ 为起始吸光度;A 为吸光度.

2 结果及讨论

2.1 催化剂的 XRD 表征

X 射线粉末衍射采用荷兰飞利浦 PW1700 X 光衍射仪,测定条件是 Cu 靶,40 kV/40 mA,石墨单色器.研究证明,在受同样外界条件下,锐钛矿型 TiO₂ 的光催化活性明显高于金红石型,二者价带位置相同而导带位置不同.从 XRD 谱图上可以看出(图 1),实验所得粉末分别在衍射角 2θ 为 25.27°,37.8°,48°出现了较强衍射峰,这正是锐钛矿(101)、(004)、(200)面的衍射峰,显示了得到的样品主要是锐钛矿型,没有金红石相的出现.

从谱图上也可以看出,XRD 衍射峰窄而尖锐,表明晶粒生长较完全.另外,可以看到 Fe³⁺ 的特征峰并没有出现,这说明少量掺杂的 Fe³⁺ 已经均匀地分散在 TiO₂ 之中了,并没有改变催化剂的晶体结构.

2.2 扫描电镜分析

SEM 通过北京中科科仪技术公司的 KYKY-EM3900 型高性能扫描电子显微镜测得,图 2 为 TiO₂ 与掺 Fe³⁺ TiO₂ 的 SEM 图对比,可以看出用溶胶凝胶法制备的 TiO₂ 粉体的颗粒粒径大小约是 20~50 nm,都已达到了纳米级.而从图对比来看掺 Fe³⁺ 样品的颗粒更加细小、均匀,这是由于

Fe³⁺ (0.64 Å) 的离子半径与 Ti⁴⁺ (0.61 Å) 的离子半径十分接近,Fe³⁺ 很容易进入 TiO₂ 的晶格中,取代了其中的一些 Ti⁴⁺ 而引起 TiO₂ 晶格的畸变,这就降低了结晶度,抑制了晶粒的生长,使晶体颗粒得到细化,光催化活性进一步提高.

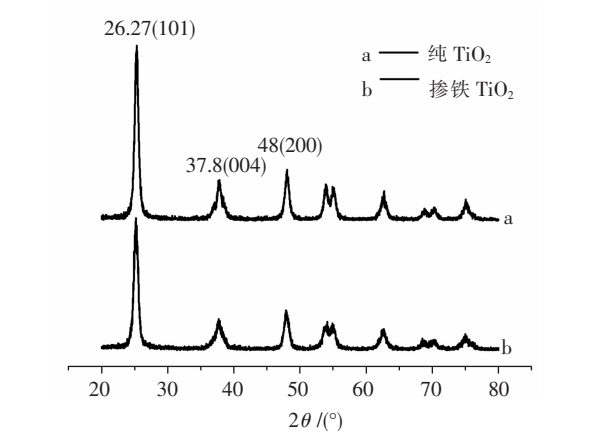


图 1 纯 TiO₂ 与掺铁 TiO₂ 粉末的 X 射线衍射图

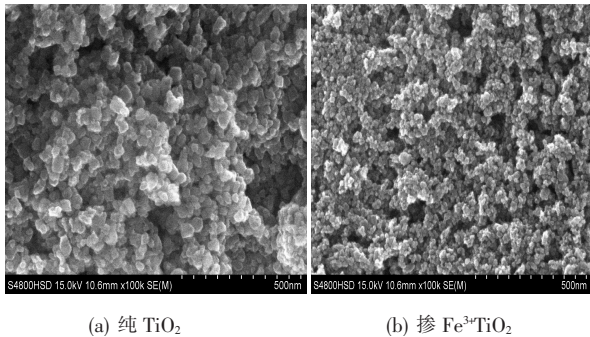
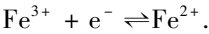


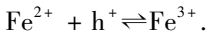
图 2 样品的 SEM 照片

2.3 光照强度对光催化反应的影响

图 3 为光强度对光催化活性的影响,主要讨论紫外光范围内的强度大小,同等条件下,3 种光源紫外光强度的大小顺序为:高压汞灯>日光灯>太阳光.从图 3 可以看出,随着光照强度的增加,光催化活性也逐渐增强,甲基橙的降解率逐渐升高,这是由于光催化反应的活化能来源于光子的能量,光强越大,光激发产生的电子(e⁻)和空穴(h⁺)也就越多,相对地,产生的活化电子和空穴也就越多,而这些活化的电子和空穴穿过界面时可以各自还原和氧化吸附在表面上的物质,在 TiO₂ 半导体上形成氧化了的电子给体和还原了的电子受体,电子给体于 Fe³⁺ 发生还原反应:



而电子受体又会与 Fe²⁺ 发生氧化反应:



在光强度较大时,光催化反应速率进行较快,甲基橙的降解速率也较快.

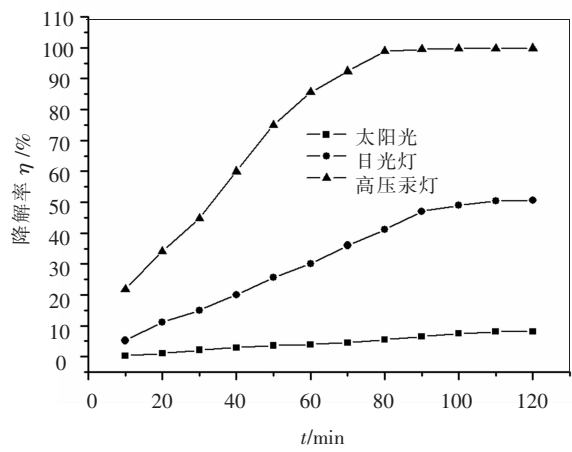


图 3 光强度对光催化活性的影响

2.4 pH 的影响

图 4 为 pH 值对光催化性能的影响,溶液的 pH 值在一定范围内对降解率有较大影响. 在水中 TiO₂ 的等电点约为 pH = 6, pH 值接近 TiO₂ 的等电点时,由于范德华力的作用,颗粒之间容易团聚形成大颗粒. 可以看出,当 pH 为 6 时, TiO₂ 的光催化活性不高,而在较低 pH 值下光催化效果较好. 在 pH 值较低条件下, OH· 易通过 H⁺ 与被吸附 O₂⁻ 系列结合,在形成 H₂O₂ 的基础上进一步反应生成 OH·, 而羟基自由基在光催化反应中做氧化剂,它的作用与光生空穴的作用是等同的,由于羟基自由基的增多会加速氧化还原反应的进程,所以,光催化反应速率会提高.

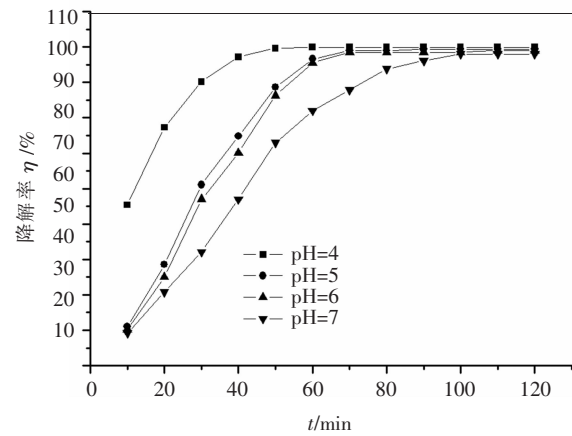


图 4 pH 值对光催化性能的影响

图 5 为几种不同 pH 值条件下降解 0.5 h 时甲基橙的降解率变化,可以看出,随着 pH 值的降低,甲基橙溶液在 460 nm 处的吸光度大大降低,这就表明甲基橙的降解率明显提高了.

2.5 温度的影响

光催化降解受温度的影响并不大,受温度影响的反应步骤主要是吸附、脱附、表面迁移和重拍,这些都不是光催化反应的决定步骤. 但是在光

催化反应过程中发生的一系列氧化还原反应,一般都伴随着吸热和放热效应,这就使得温度也会影响其速率. 本实验在降解甲基橙的反应过程中反应速率在一定范围内随着温度的升高而升高,但升高的变化率不太显著. 图 6 为几个不同温度段掺杂催化剂对甲基橙降解率的影响,但温度影响程度都不大.

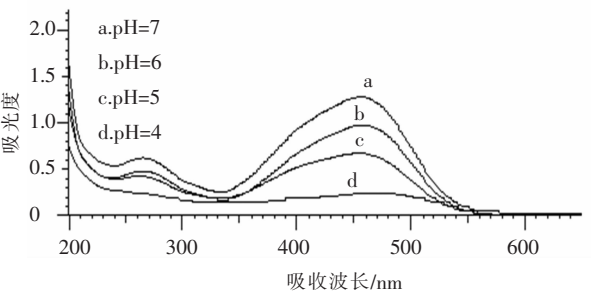


图 5 不同 pH 值光照 0.5 h 时吸光度变化

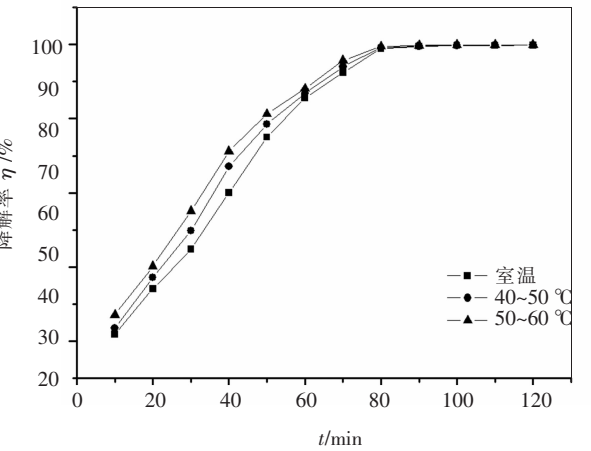


图 6 温度对光催化性能的影响

3 结 论

1) 掺杂一定量的 Fe³⁺ 没有改变 TiO₂ 锐钛矿型的结构,能够对 TiO₂ 的光催化活性起到改善作用.

2) 在光催化降解过程中,外界条件在一定程度上也有很大影响. 在降解甲基橙的研究中,降解率的对比表明:在一定范围内,光强度越大,光催化活性越大;pH 值较低时,光催化活性较高;温度越高,光催化活性增大幅度较小.

参考文献:

[1] NAHAR M S, HASEGAWA K, KAGAYA S. Adsorption and aggregation of Fe (III) - hydroxy complexes during the photodegradation of phenol using the iron - added - TiO₂ combined system[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 162: 351 - 355.

[2] ARCONADA N, DURAN A, SUAREZ S. Synthesis and

- photocatalytic properties of dense and porous TiO_2 - anatase thin films prepared by sol - gel [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 86: 1 - 7.
- [3] SAYILKAN F, ASILTURK M, KIRAZ N. Photocatalytic antibacterial performance of Sn^{4+} - doped TiO_2 thin films on glass substrate [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 162: 1309 - 1316.
- [4] 郭中权, 周如禄. 纳米光触媒在煤矿生活污水处理中的实验研究 [J]. 能源环境保护, 2007, 21(1): 14 - 17.
- [5] GAO B, PENG C, CHEN G Z. Photo - electro - catalysis enhancement on carbon nanotubes/titanium dioxide (CNTs/ TiO_2) composite prepared by a novel surfactant wrapping sol - gel method [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 85: 17 - 23.
- [6] ZHANG Sen, LIU Chunyan, LIU Yun. Room temperature synthesis of nearly monodisperse rodlike rutile TiO_2 nanocrystals [J]. Materials Letters, 2009, 63: 127 - 129.
- [7] SAYILKAN F, ASILTURK M. Photocatalytic antibacterial performance of Sn^{4+} - doped TiO_2 thin films on glass substrate [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 162: 1309 - 1316.
- [8] LIANG Haichao, LI Xiangzhong. Effects of structure of anodic TiO_2 nanotube arrays on photocatalytic activity for the degradation of 2,3 - dichlorophenol in aqueous solution [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 162: 1415 - 1422.
- [9] MOZIA S, TOYODA M. Application of carbon - coated TiO_2 for decomposition of methylene blue in a photocatalytic membrane reactor [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 140: 369 - 375.
- [10] TRYBA B. Immobilization of TiO_2 and Fe—C— TiO_2 photocatalysts on the material for application in a flow photocatalytic reactor for decomposition of phenol in water [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 151: 623 - 627.

(编辑 刘 彤)

(上接第 332 页)

- [3] CINZIA A, FRANCESCA B, ROBERTA F, *et al.* Effects of exposure to sublethal copper concentration on glyoxalase system enzymes in specimens of *Scapharca inaequivalvis* [J]. Biochem Sys Ecol, 2006, 34: 275 - 281.
- [4] TOMICIC C, DROZ P O. Age differences in biological monitoring of chemical exposure: A tentative description using a toxicokinetic model [J]. Int Arch Occup Environ Health, 2009, 82: 669 - 676.
- [5] CAIHUAN K, WANG W X. Trace metal ingestion and assimilation by the green mussel *Perna viridis* in a phytoplankton and sediment mixture [J]. Marine Biology, 2002, 140 (2): 327 - 335.
- [6] 李学鹏, 励建荣, 段青源, 等. 泥蚶对重金属铜、铅、镉的生物富集动力学 [J]. 水产学报, 2008, 32(4): 592 - 600.
- [7] 励建荣, 李学鹏, 王丽, 等. 贝类对重金属的吸收转运与累积规律研究进展 [J]. 水产科学, 2007, 26(1): 51 - 55.
- [8] BAINES S B, FISHER N S, KINNEY E L. Effects of temperature on uptake of aqueous metals by blue mussels *Mytilus edulis* from Arctic and temperate waters [J]. Marine Ecology - Progress Series, 2006, 308: 117 - 128.
- [9] 王亚伟, 魏源送, 刘俊新. 水生生物重金属富集模型研究进展 [J]. 环境科学学报, 2008, 28(1): 12 - 20.
- [10] CROISIETIERE L, HARE L, TESSIER A, *et al.* Modeling cadmium exchange by an aquatic moss (*Fontinalis alecarlica*) [J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39 (9): 3056 - 3060.
- [11] 孙琪, 金恩汝, 沈明飞. 上海地区罗氏沼虾常量、微量元素及蛋白质测定 [J]. 上海预防医学杂志, 1996, 8(5): 215.
- [12] 刘发义, 吴玉霖. 重金属污染物在海洋生物体内的积累和解毒机理 [J]. 海洋科学, 1988, 5(3): 299.
- [13] 李春娣, 颜文, 龙爱民, 等. Cu 暴露条件下翡翠贻贝 (*Perna viridis*) 消化腺内金属和类金属硫蛋白的变化 [J]. 环境科学, 2007, 28(8): 1788 - 1795.
- [14] 乌兰, 谢骏, 王广军, 等. 金属蛋白酶对奥尼罗非鱼生长、消化率及非特异性免疫功能的影响 [J]. 南方水产, 2007, 3(3): 8 - 13.
- [15] CHANDRAN R, SIVAKUMAR A A, MOHANDASS S, *et al.* Effect of cadmium and zinc on antioxidant enzyme activity in the gastropod, *Achatina fulica* [J]. Comp Biochem Physiol Part C, 2005, 140: 422 - 426.
- [16] BEBIANNO M J, COMPANY R, SERAFI A, *et al.* Antioxidant systems and lipid peroxidation in *Bathymodiolus azoricus* from Mid - Atlantic Ridge hydrothermal vent fields [J]. Ecotoxicol Environ Saf, 2005, 75: 354 - 373.
- [17] ZAUKE G P. Toxicokinetic models as predictive tools in biomonitoring metals in zooplankton: A synthesis of ideas [J]. Hydrobiologia, 2008, 614: 3 - 18.
- [18] DALLINGER R, RAINBOW P S. Ecotoxicology of Metals in Invertebrates [M]. Boca Raton: Lewis Publisher, 1993.

(编辑 刘 彤)