

文章编号:1672-058X(2009)02-0109-04

铁氮共掺杂纳米 TiO₂ 的制备及其光催化性能的研究

高 堃, 傅 敏*

(重庆工商大学 环境与生物工程学院, 重庆 400067)

摘 要:以钛酸四丁酯为原料,采用溶胶-凝胶法制备了 TiO₂ 和不同含铁量的铁氮共掺 TiO₂,并用荧光光谱对其进行表征;研究了紫外光照射下对孔雀石绿的降解,对比考察了不同掺杂的 TiO₂、不同比例掺铁量的共掺杂 TiO₂,以及催化剂的用量和不同浓度下的降解;结果表明:当 Fe/Ti 的质量分数为 0.9%,用量在 2 g/L 时,孔雀石绿的降解效果最好,孔雀石绿的最佳降解质量浓度为 50 mg/L,150 min 的降解率可达 98.96%;而且荧光表征显示:样品的荧光强度越小,催化效果越好。

关键词:纳米 TiO₂;共掺杂;光催化;孔雀石绿

中图分类号:O 643.3

文献标识码:A

自日本学者 Honda 和 Fujishima^[1]20 世纪发现 TiO₂ 能够分解水以来,光催化材料引起人们的极大兴趣。研究表明:光催化材料,尤其是 TiO₂ 作光催化剂能将有机污染物完全转化成 CO₂、H₂O、酸根、卤素离子等物质^[2],且无二次污染,能耗低,安全无毒,操作简便,条件温和,是一种理想的新型绿色环保光催化材料。缺陷是:带隙较宽(3.2 eV),只能被波长较短(小于 387.5 nm)的紫外光激发,在可见光范围没有响应,对太阳光利用率低(约 3%~5%)^[3];光生电子与空穴的复合率高,光量子效率差。为此,人们对 TiO₂ 进行改性,掺杂以弥补其对光吸收存在的不足。而共掺杂比单一元素掺杂的光催化性能更高^[4]。孔雀石绿(Malachite Green, MG)是一种三苯甲烷类工业染料,曾被用于制陶业、纺织业、食品颜色剂和细胞化学染色剂等^[5]。而孔雀石绿的抗菌、杀虫等药效,使其广泛用作驱虫剂和杀菌剂^[6]。自 19 世纪 90 年代开始,国内外学者陆续研究发现,孔雀石绿及其代谢产物无色孔雀石绿在鱼体内和环境中的残留时间长,其化学官能团—三苯甲烷被确证具有高毒、高残留、“三致”等毒副作用^[7]。以孔雀石绿的光催化降解为对象,研究了铁、氮共掺杂 TiO₂ 在紫外光下对孔雀石绿以降解性能。

1 实 验

1.1 仪器药品

1.1.1 实验仪器

79-1 磁力加热搅拌器、UV754 紫外可见分光光度计、F-2500 荧光分光光度计、箱式电炉、HH-S 恒温水浴锅、TDZ4-WS 低速台式离心机、岛津 IRPrestige-21 型红外光谱仪、40 W 紫外灯、电子天平、马弗炉。

1.1.2 试 剂

钛酸四丁酯(CP)、无水乙醇、冰醋酸、硝酸铁、尿素、孔雀石绿、硝酸。

1.2 制 备

1.2.1 TiO₂ 的制备

取一只 250 mL 的烧杯,量取 100 mL 的无水乙醇倒入到烧杯中并加入 5 mL 的冰醋酸,用硝酸调节 pH = 2,

收稿日期:2008-12-22;修回日期:2009-03-02。

作者简介:高 堃(1983-),男,河北沧州人,硕士研究生,从事环境功能材料方面的研究。

* 通讯作者:傅敏(1963-),男,重庆人,教授,博士,硕士生导师,从事环境功能材料和环境化学的研究。Email: fumin1022@126.com。

搅拌 30 min,再量取 20 mL 钛酸四丁酯,在强烈的搅拌下滴加到上述的混合液中,封闭搅拌 2 h 后,在强烈搅拌下滴加 5 mL 蒸馏水于上述溶液中,继续搅拌 4 h,将其密封陈化 2 d。再将所得的白色透明溶胶放入 90 °C 的恒温水浴锅中烘干,然后在干燥箱 100 °C 中干燥直至成颗粒状固体,将所得的固体颗粒研磨,将研磨后的样品放入马弗炉中于 500 °C 煅烧 2 h,待冷却后取出研磨得到白色粉末状 TiO₂,将粉末研磨后密闭保存。

1.2.2 掺铁 TiO₂ 的制备

量取 15 mL 的无水乙醇倒入到烧杯中并加入一定质量的 Fe(NO₃)₃·9H₂O,使其溶解得溶液 A。再把上述所得的溶液 A 加入到已经调节好 pH 值的乙醇溶液中,后同前面制备的纯 TiO₂^[8]。

1.2.3 掺氮 TiO₂ 的制备

计算并称取一定质量(N、Ti 元素摩尔比为 1:2)的尿素溶于 5 mL 蒸馏水中记为 B 液,将制备纯 TiO₂ 过程中滴加的蒸馏水换成 B 液,以便掺入 N 元素,在 400 °C 煅烧 2 h^[9]。

1.2.4 共掺杂 TiO₂ 的制备

计算并称取不同质量的九水硝酸铁,分别制备 Fe、Ti 元素比各为 0.1%、0.3%、0.5%、0.7%、0.9% 和 1.1% 的铁、氮共掺杂 TiO₂ 样品,同上述制备掺铁 TiO₂ 的过程,将制备过程中滴加的蒸馏水换成尿素溶液。

1.3 光活性的评价与测试

样品的光催化活性评价在自制的封闭式光催化反应器中进行,紫外灯功率为 40 W,用 1 cm 的玻璃比色皿在 754 分光光度计上,在波长 615 nm 处测定吸光度,计算降解率,并在 F-2500 分子荧光光度计上进行光催化剂的荧光光谱表试分析。

孔雀石绿的降解率 D 则为:

$$D = [(C_0 - C)/C_0] \times 100\%$$

C₀ 为初始质量浓度(mg/L),C 为降解后的质量浓度(mg/L)。

2 结果与讨论

2.1 掺杂元素对降解率的影响

将 100 mL 的 50 mg/L 孔雀石绿溶液分别加入 5 个同样容器中,在分别称取相同质量的不同催化剂(纯 TiO₂、50% 氮掺杂 TiO₂、0.9% 铁掺杂 TiO₂、0.9% 铁、50% 氮共掺杂 TiO₂),其中一个不加任何催化剂作为空白,做好标记。将其放入避光处在搅拌 30 min,然后用 40 W 的紫外灯照射,并保持溶液液面与紫外灯的距离在 10 cm,每间隔 30 min 取一次样,连续照射 150 min。将每次取出的样品用离心机离心 10 min(4 000 r/min),取上清液测定吸光度,并计算降解率,绘制降解曲线(图 1)。并对各个样品做荧光测试(图 2)。

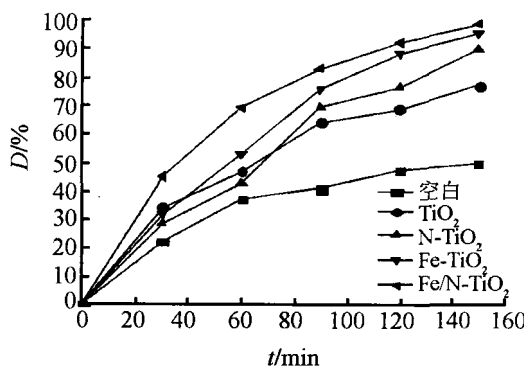


图 1 紫外光降解率与时间曲线

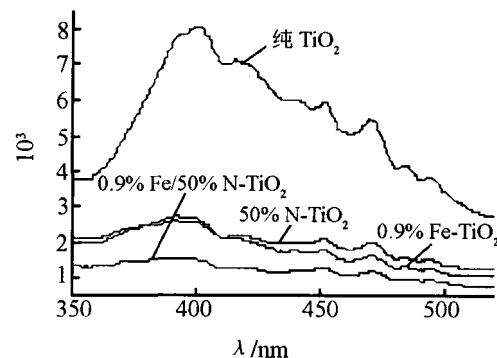


图 2 不同元素掺杂 TiO₂ 的的荧光光谱

从图 1 中可看出共掺杂 TiO₂ 的降解效果最好,其次是 0.9% 铁掺杂 TiO₂,然后是 50% 氮掺杂 TiO₂,纯 TiO₂ 效果最差。比较而言,可以看出非金属与金属的共掺杂协同作用能够更好的提高了 TiO₂ 的光催化效率。比较图 1 和图 2 可以看出:在所给实验条件下,荧光强度越强,光催化活性越低,这与孙明^[8]等的研究结果一致。究其原因,可能是荧光越强,光生载流子的复合几率越高,导致光催化活性越低。

2.2 铁掺杂量对降解率的影响

操作同上,分别称取 0.200 0 g 含 Fe、Ti 元素比分别是 0.5%、0.7%、0.9%、1.1% 的铁、氮共掺杂 TiO₂, 测试降解率,绘制降解曲线(图 3)。并对各个样品做了荧光测试(图 4)。

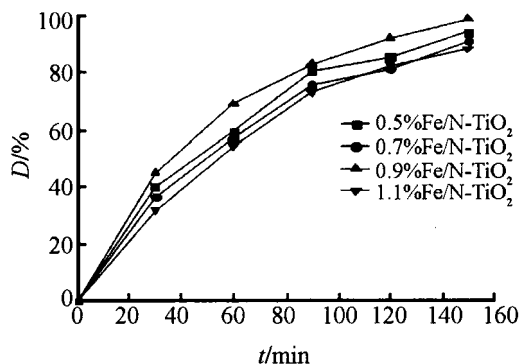
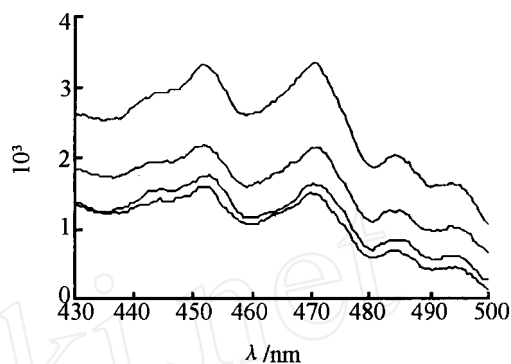


图 3 紫外光降解率与时间曲线



由上至下依次为 Fe、Ti 元素质量分数分别是 1.1%、0.7%、0.5%、0.9% 的共掺杂样品

图 4 不同掺铁量的共掺杂 TiO₂ 荧光光谱

从图 3 中可看出共掺杂 TiO₂ 中掺铁量为 0.9% 的降解效果最好,其余依次是 Fe/Ti 质量分数为 0.5%、0.7% 和 1.1%,比较催化效果可以看出,在掺杂量上有最佳值,这与一些研究人员的研究结果一致。比较图 3 和图 4,可以看出:荧光强度越强,光催化活性越低的规律在不同的共掺杂样品中也是成立的。究其原因,可能是在光致发光过程中,作为浅俘获位的 Fe³⁺ 成为光生电子的捕获中心,能够有效地抑制光生电子和空穴的复合,有利于样品光催化活性的提高。但当 Fe 掺杂量过大时,Fe³⁺ 捕获光生电子生成的大量 Fe²⁺ 又可能成为光生空穴的捕获剂而生成 Fe³⁺,从而间接地使光生电子和空穴发生复合,并发出荧光,导致样品的荧光强度有所增大,而光催化活性却有所下降^[10]。

2.3 用量对降解率的影响

在与上述操作相同的情况下,分别称取 0.010 0、0.100 0、0.200 0、0.500 0、1.000 0 g 的共掺杂样品与质量浓度为 50 mg/L、100 mL 的溶液混合,做上标记后,测定吸光度,并计算降解率。降解率随时间的变化如图 5 所示。

由图 5 可看出:催化剂在用量上存在最佳值,当用量为 2 g/L 时光催化效果最好,降解率最高。用量较少时,光催化效果不好,这可能是因为尽可能多的催化剂意味着有更多的有效光生电子的生成,从而加速了光催化的反应。但是当催化剂用量增加到一定程度,即催化剂过量时反而会造成光的散射,不能有效地利用光源,导致光催化反应速率的下降^[11]。

2.4 初始浓度对降解率的影响

操作同上,分别配制质量浓度为 30、50、70、90、110 mg/L 的孔雀石绿溶液,各取 100 mL 分别加入到容器中,再分别称取相同质量(2 g/L)的共掺杂样品加入,做好标记。测定吸光度,并计算降解率,降解率随时间的变化如图 6 所示。

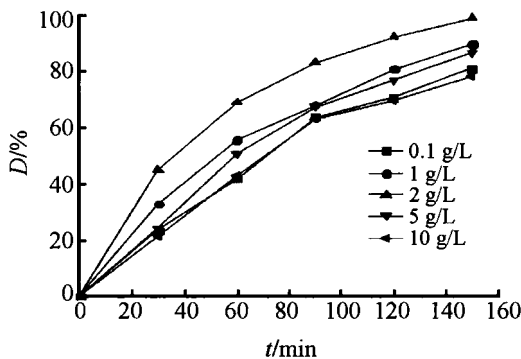


图 5 紫外光降解率与时间曲线

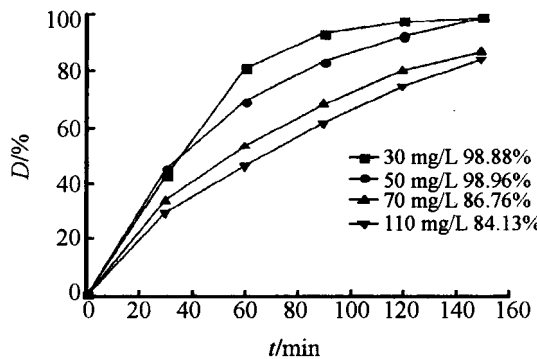


图 6 紫外光降解率与时间曲线

从图6可以看出,当孔雀石绿的质量浓度为50 mg/L时降解效果最好,可以达到98.96%。原因可能是较高的反应物浓度会导致光穿透能力减弱,参与反应的光子数量减少,使反应速率减慢,较低的反应物浓度不能充分利用催化剂的表面活性,从而反应速率减慢。因而在实际应用时应考虑经济效益,选择合适的初始浓度。

3 结 论

(1) 制备的铁氮共掺杂TiO₂的光催化效果高于单独掺杂及纯的TiO₂;当Fe/Ti的元素比为0.9%时的共掺杂样品的催化效果最好,催化剂用量为0.2 g/L时最佳,处理物孔雀石绿的初始质量浓度为50 mg/L时的降解率最高,150 min的降解率可达98.96%。

(2) 不同光催化剂的荧光强度与光催化能力有相关性,荧光强度越大,光催化活性越低。

(3) 不同铁掺杂量共掺杂样品的的荧光强度与光催化能力也有相关性,符合荧光强度越大,光催化活性越低的结论。

参考文献:

- [1] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. *Nature*, 1972, 237: 37 - 38
- [2] 周林, 郭秀生. 掺铁纳米TiO₂的制备及光催化性能的研究 [J]. *工业催化*, 2004, 12(4): 12 - 13
- [3] GOLEGL W, STOUT J, BURDA C, et al. Highly Efficient Formation of Visible Light Tunable TiO₂ - xNx Photocatalysts and Their Transformation at the Nanoscale [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(4): 1230 - 1240
- [4] 魏凤玉, 祝童. S, Fe共掺杂纳米TiO₂的制备及其光催化性能 [J]. *应用化工*, 2007, 36(5): 421 - 424
- [5] CULP S, BELAND F. Malachite green: a toxicological review [J]. *Am Coll Toxicol*, 1996, 15: 219 - 238
- [6] SRIVASTAVA S, SINHA R, ROY D. Toxicological effects of malachite green [J]. *Aquatic Toxicology*, 2004, 66(5): 319 - 329
- [7] 张彤晴, 周刚, 林海, 等. 孔雀石绿溶液水体自然降解初步研究 [J]. *江苏农业科学*, 2007(1): 211 - 213
- [8] 孙明, 魏锡文, 胡小华. 铁掺杂TiO₂纳米粉的制备、表征及其光催化活性 [J]. *材料导报*, 2007, 21(3): 153 - 155
- [9] 王岳俊, 唐建军, 周康根. N掺杂TiO₂光催化剂的制备与表征 [J]. *应用化工*, 2007, 36(4): 348 - 351
- [10] 李德松, 黄乔松. Fe³⁺掺杂影响TiO₂光催化性能研究进展 [J]. *中国水运*, 2008, 6(1): 76 - 77
- [11] 李乐, 袁亚莉, 许金生, 等. Fe³⁺/TiO₂ - xNx太阳光下降解亚甲基蓝的研究 [J]. *中国卫生检疫杂志*, 2008, 18(3): 4 - 7

Preparation and characterization of nanoparticle TiO₂ doped with iron and nitrogen and the photocatalytic activity

GAO Kun, FU Min

(College of Environment and Bioengineering, Chongqing Technology and
Business University, Chongqing 400067, China)

Abstract: Nano-particles, different iron content in the iron and nitrogen codoped TiO₂ were prepared by sol-gel method with C₁₆H₃₆O₄Ti as raw materials, and fluorescence spectrum was used to study the structural characterization. The catalyses in the ultraviolet irradiation effects on the degradation of malachite green was studied, the influence of different impure TiO₂, different iron codoped TiO₂, dosage of the activators and concentration of malachite green were compared. The results indicated that when the Fe/T molar ratio of 0.9% and the dosage is 2 g/L, the photocatalytic degradation of malachite green is the best. The best concentration for degradation of malachite green is 50 mg/L, the rate in 150 min can reach 98.96%. And the fluorescence spectrum showed that the less fluorescence intensity, the better catalytic effect of the specimen.

Key words: nano-sized TiO₂; co-doping; photocatalysis; Malachite green

责任编辑:田 静