

# 纳米复合光催化剂制备及对 PAR 降解的研究

曾 翎,姜华昌,杨瑞芹,潜永胜

(浙江省农产品化学与生物加工技术重点实验室,浙江科技学院 生物与化学工程学院,杭州 310023)

**摘 要:** 以钛酸四正丁酯和无水乙醇为主要原料,另掺杂一定比例的  $\text{Fe}^{3+}$ ,以溶胶-凝胶法制备  $\text{Fe-TiO}_2$  复合光催化剂,并用 XRD 和 SEM 等手段进行表征。以 4-(2-吡啶偶氮)间苯二酚(PAR)光催化降解为模型反应,在可见光条件下对所制备的催化剂催化性能进行表征和评价。结果表明,掺铁比不掺杂  $\text{TiO}_2$  有更高的催化活性,同时也验证了锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  是催化活性最高的晶型。

**关键词:** PAR; 二氧化钛; 氧化铁; 锐钛矿; 降解

**中图分类号:** O643.36

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1671-8798(2010)01-0004-04

## Preparation of nanometer photocatalyst and photocatalytic degradation of PAR

ZENG Ling, JIANG Hua-chang, YANG Rui-qin, QIAN Yong-sheng

(Key Laboratory of Agricultural Products Chemical and Biological Processing Technology of Zhejiang Province, School of Biological and Chemical Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China)

**Abstract:** Nanometer  $\text{Fe-TiO}_2$  photocatalyst was prepared from  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  and in addition certain proportion of  $\text{Fe}^{3+}$  by sol-gel. The structural properties of the catalyst were characterized by means of XRD and TEM techniques. The catalytic activity was evaluated by photocatalytic degradation of PAR as a model reaction. The results indicated that the photocatalytic activity of the  $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  composite catalyst is improved greatly compared with  $\text{TiO}_2$ , and also confirmed that anatase  $\text{TiO}_2$  is the highest catalytic activity crystal.

**Key words:** PAR; titania; ferric oxide; anatase; degradation

目前,光催化消除和降解污染物已成为其中最为活跃的研究方向之一<sup>[1-9]</sup>。纳米级  $\text{TiO}_2$  光催化剂具有光催化效率高、无毒性和化学稳定性等特性,可应用于空气和水的净化和杀菌。但是,  $\text{TiO}_2$  也有其自身的局限性,其禁带宽度大,需在近紫外光下才能激发产生电子-空穴对,且易于复合。对太阳光利用率较低(4%)的光催化剂活性是由其光吸收能力、电荷分离及载流子向底物转移的效率等因素共同决定的<sup>[10]</sup>。因此,提高光催化剂的光吸收能力,促进其表面电荷分离,提高光生电子或空穴向底物转移的效率,以及提

**收稿日期:** 2009-09-15

**作者简介:** 曾 翎(1957—),女,江西泰和人,教授,主要从事催化氧化、材料科学等研究。

高其对底物的吸附能力等,均可使催化剂的性能得到改善<sup>[11]</sup>。掺杂金属离子被认为是提高  $\text{TiO}_2$  催化活性的一种有效而且可行性较高的手段。本研究采用溶胶-凝胶法制备掺入铁的纳米  $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  催化剂,将其在可见光下对 4-(2-吡啶偶氮)间苯二酚(PAR)溶液进行催化降解,考察其催化活性,并与同一条件下无掺杂的  $\text{TiO}_2$  进行比较。

## 1 实验部分

### 1.1 复合纳米光催化剂的制备

采用溶胶-凝胶方法制备  $\text{TiO}_2$  光催化剂。用 10 mL 钛酸丁酯为前驱体,20 mL 无水乙醇为溶剂,加入 HCl,控制其 pH 值为 3 左右。再将混合液(摩尔比为钛酸丁酯:无水乙醇:去离子水:硝酸铁=1:2:4:0.005)加入上述溶液中。磁力搅拌 30 min,最后得到均匀透明的淡黄色溶胶。

以上述方法,改变混合液硝酸铁的比例进行制备。硝酸铁的比例分别为:钛酸丁酯:无水乙醇:去离子水:硝酸铁=1:2:4:0.01(摩尔比),钛酸丁酯:无水乙醇:去离子水=1:2:4(摩尔比)。

将上述溶胶物质干燥后,分别以 400,500,600 °C 温度在马福炉焙烧 3 h。不同条件制备催化剂的表示为:掺铁的催化剂  $\text{TiO}_2\text{-}0.5\% \text{Fe}_2\text{O}_3$ ,在 400,500,600 °C 条件下焙烧的催化剂分别记作 A,B,C;掺铁的催化剂  $\text{TiO}_2\text{-}1\% \text{Fe}_2\text{O}_3$ ,在 400,500,600 °C 条件下焙烧的催化剂分别记作 E,F,G;不掺铁的  $\text{TiO}_2$ ,在 400,500,600 °C 条件下焙烧的催化剂分别记作 H,I,J。

### 1.2 催化剂的表征

#### 1.2.1 催化剂的晶型测试(XRD)

催化剂样品的物相结构测试用 D/max-RA 型 X-射线衍射仪。采用 Cu 靶 X 射线管, $\lambda=1.5406$ ,管压 40.0 kV,管流 80.0 MPa,扫描范围  $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$ ,扫描速度  $4^\circ/\text{min}$ ,步进  $0.02^\circ$ 。

#### 1.2.2 催化剂的形貌测试(SEM)

JEM200CX 型(加速电压从 100 kV 开始,逐档上升)透射电子显微镜观测催化剂样品的形貌和粒径。

#### 1.2.3 催化剂性能评价

用自行设计加工的光催化反应器评价催化剂的催化性能。光反应器为一个 50 mL 的烧杯,其中心悬有 400 W 金属卤化物灯(HQI-BT 400W/D),烧杯放在一个通循环冷却水的装置中。以 PAR 溶液( $2 \text{ mg}/\text{dm}^3$ )为降解液,催化剂质量浓度依次为 0.5,0.75,0.1 g/L,电磁搅拌,使催化剂均匀分散于反应液中。每个组分催化降解 30 min,取其反应液,分 2 次离心分离共 2 h,取上清液后用 UV/Vis Lambda 20,2 nm (PERKIN ELMER)测定甲基橙在 460 nm 处的吸收,用甲基橙的降解率来表征催化剂的光催化活性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米复合催化剂的物相分析(XRD)

图 1 是纳米光催化剂在不同温度煅烧下的 XRD 图谱。XRD 谱表明,在温度较低(400 °C)焙烧的组分 A,E 催化剂,只含有单一相的锐钛矿型  $\text{TiO}_2$ ,其衍射峰分别为  $25.2^\circ, 37.8^\circ, 48.1^\circ, 53.8^\circ, 62.7^\circ$ ,对应的晶面间距依次为  $3.51, 2.37, 1.90, 1.70, 1.48 \text{ \AA}$  ( $1 \text{ \AA}=10^{-10} \text{ m}$ ,全文同)。在掺杂  $\text{TiO}_2$  的 XRD 图谱上均未出现  $\text{Fe}^{3+}$  的衍射峰,表明掺杂离子已进入  $\text{TiO}_2$  的晶格,并且  $\text{TiO}_2$  为单一锐钛矿型,这证明较低温度热处理后的  $\text{TiO}_2$  并未发生锐钛矿型向金红石型转化,与文献[5]报道的结果完全相同。观察 500 °C 下煅烧所得 I 催化剂的 XRD 图谱,呈现部分较

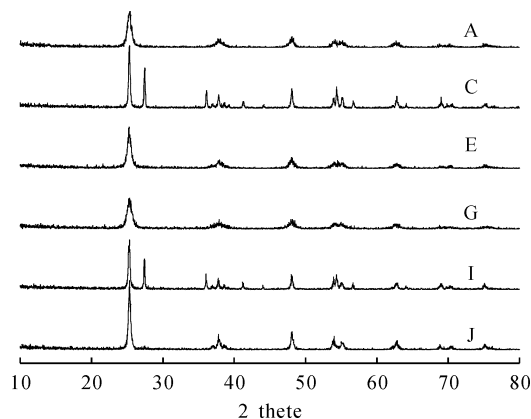


图 1 在不同温度下煅烧的催化剂  $\text{TiO}_2$  和  $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  sample calcined at different temperature

微弱的金红石衍射峰,其中最强一个出现在  $27.5^\circ$ ,晶面间距为  $3.2432 \text{ \AA}$ 。600  $^\circ\text{C}$ 下煅烧 3 h 的 C 和 J 催化剂出现了较强的金红石衍射峰, $27.5^\circ$ 时晶面间距分别为  $3.253 \text{ \AA}$  和  $3.2478 \text{ \AA}$ ,比 500  $^\circ\text{C}$  稍大,原因是随着热处理温度的升高,纳米  $\text{TiO}_2$  的晶型发生转变,出现了金红石相  $\text{TiO}_2$ 。金红石相  $\text{TiO}_2$  的晶粒度比锐钛矿相大得多,并且随着温度的升高,金红石相  $\text{TiO}_2$  的含量增加,因而也就导致了纳米  $\text{TiO}_2$  的晶粒度增长迅速。

## 2.2 纳米复合催化剂的形貌

图 2 分别是催化剂样品 A,C,E,G 的透射电镜照片。由图中看出,各催化剂呈球形,其粒径为  $15\sim 30 \text{ nm}$ ,由图 1 的 XRD 数据运用 Scherrer 公式计算样品的平均粒径为  $26.2 \text{ nm}$ ,与此处结果相同。低温 400  $^\circ\text{C}$  焙烧后,掺铁催化剂,粒径均匀,分散性好。经 600  $^\circ\text{C}$  焙烧后,其粒径进一步增大,其分散性差,粒子发生团聚,其粒径大小与干燥采用方法和金属物质的掺杂有关。

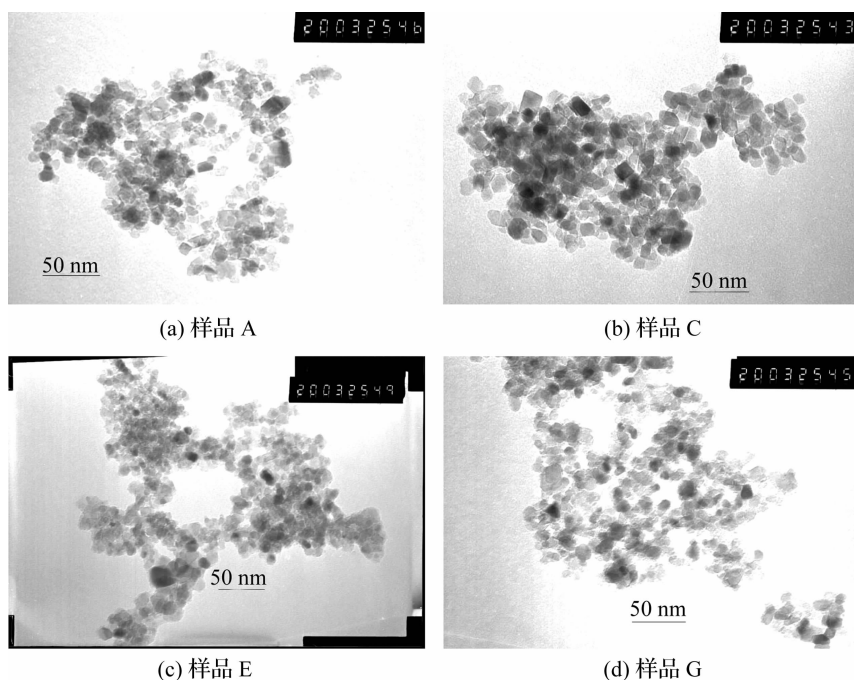


图 2 催化剂的 TEM 图谱

Fig. 2 TEM photographs catalyst samples

## 2.3 掺铁量对催化剂活性的影响

由图 3 可以看出,掺杂适量铁制备的  $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  复合光催化剂,其催化活性比纯  $\text{TiO}_2$  的催化活性有明显提高。这是由于掺杂铁后,在光照射下激发的电子由  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的导带向  $\text{TiO}_2$  的导带转移,而空穴由  $\text{TiO}_2$  的价带向  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的价带转移,结果使载流子的复合率低,达到电子和空穴的有效分离,从而提高了催化剂的催化活性。但是,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的加入量会影响催化剂的活性。不掺铁的催化剂捕获电子或空穴的能力不够,光生电子-空穴不能有效地分离,故催化剂的活性较低;当  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  质量分数 1% 时,催化剂表面的  $\text{TiO}_2$  活性中心减少,减少了对光的吸收,使催化活性有所降低;当  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  质量分数为 0.5% 时,催化活性最高。因此,要获得高活性  $\text{TiO}_2$  纳米光催化剂,严格控制铁的掺杂量也是有必要的。

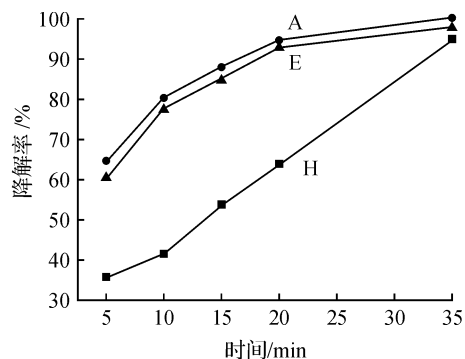


图 3 掺杂不同 Fe 含量的催化剂催化活性

Fig. 3 Catalytic activity of catalyst with different Fe contents

## 2.4 焙烧温度对催化剂活性的影响

图4为1% Fe-TiO<sub>2</sub> 复合光催化剂在不同温度下光降解率图。由图可看出,当焙烧温度超过一定温度时,由于催化剂的粒径增大,比表面积减少,导致催化活性降低。从图4可明显看出,催化剂从400℃到600℃,催化剂的催化性能在下降,这是因为400℃焙烧的产物为锐钛矿型 TiO<sub>2</sub>,其催化效率是最高的,500℃后会有部分锐钛矿向金红石型转变,催化活性会随之下降,600℃后会有大量的锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 转化为金红石型 TiO<sub>2</sub>,催化活性又会进一步下降。

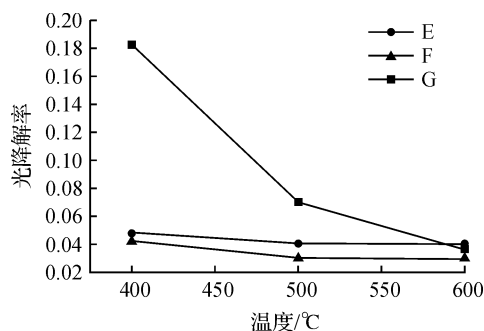


图4 1% Fe-TiO<sub>2</sub> 复合光催化剂在不同焙烧温度下光降解率图

Fig. 4 Catalytic activity of TiO<sub>2</sub>-1% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite by different torrefy temperature

## 3 结 语

综上所述,溶胶-凝胶法制备纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化剂,粒径为15~30 nm,400℃焙烧下的晶型为锐钛矿型,600℃后出现部分锐钛矿向金红石型转变。掺铁量在5%时,光催化活性最高。焙烧温度在400℃时,催化活性大,说明锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 是光催化的活性相。

## 参考文献:

- [1] 余家国,赵修建,赵青南. TiO<sub>2</sub> 光催化降解技术在废水污染物处理中的研究[J]. 应用化学,2004,15(5):15-23.
- [2] OREGAN B, GRATZEL M. Preparation of TiO<sub>2</sub> ultrafine particles by thermal decomposition of Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) at elevated temperature[J]. Nature,2005,25(24):29-35.
- [3] 高春华. 纳米氧化钛光催化材料及应用[J]. 电子元件与材料,2002,27(9):23-27.
- [4] 张敬畅,高伟. TiO<sub>2</sub> 薄膜制备条件对甲醛光催化降解性能的影响[J]. 材料科学与工艺,2002,10(3):251.
- [5] 冯良荣,谢卫国. 纳米 TiO<sub>2</sub> 催化剂微晶结构对光催化反应的影响[J]. 中国科学:B辑,2001,31(6):536-541.
- [6] HOIGNE J, BADER H. The Role of Hydroxyl Reactions in Ozonation Processes in Aqueous Solutions[J]. Water Res,2002,10(2):377.
- [7] 钟王景,邢卫红. 废水中有机污染物高级氧化过程的降解[J]. 化工进展,2001,45(4):51-53.
- [8] ANPO Masakazu. Utilization of TiO<sub>2</sub> photocatalysts in green chemistry[J]. Pure Appl Chem,2000,72(7):1265-1270.
- [9] 王九思,赵红花. 负载型纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化降解活性艳红 X-3B 染料[J]. 应用化学,2002,19(8):792-794.
- [10] MATTEWS R W. Photo Oxidation of Organic Material in Aqueous Suspensions of Titanium Dioxide[J]. Water Res, 2004,24(5):653.
- [11] 范少华,崔玉民. 光催化技术在污水处理方面的应用[J]. 化工进展,2002(5):345-348.