



掺杂 Zn^{2+} 纳米 TiO_2 光催化降解亚甲基蓝

王景芸, 钟 忻

辽宁石油化工大学职业技术学院, 辽宁抚顺 113001

摘要 印染废水治理是水系环境治理的重点, 而亚甲基蓝是印染废水中典型的有机污染物。本研究选用掺杂 Zn^{2+} 的纳米 TiO_2 作为光催化剂对亚甲基蓝进行降解研究。XRD 谱图分析表明, Zn^{2+} 的掺入可改变纳米 TiO_2 锐钛矿型和金红石型的组成。制备工艺参数对样品光催化降解亚甲基蓝的活性具有很大影响, 纯 TiO_2 样品在 450°C 焙烧时的活性较其他温度的高; 而掺杂 Zn^{2+} 的样品则在 500°C 焙烧时的光催化活性相对最佳。催化剂的加入量过高或过低都不利于光催化活性的提高, 催化剂的加入量为 1 g/L 时, 光催化剂对亚甲基蓝的降解效果最好; Zn^{2+} 掺入量为 0.5% 时, 掺杂粉体的光催化活性相对较高。随着掺杂量的进一步增加, 光催化活性降低。被降解有机物浓度过高时, 紫外光较难到达催化剂表面, 光的利用率降低, 导致催化剂活性降低。亚甲基蓝的初始浓度为 5 mg/L 时的降解速率较快。

关键词 掺杂 Zn^{2+} ; 纳米 TiO_2 ; 光催化降解; 亚甲基蓝

中图分类号 O626.41

文献标识码 A

文章编号 1000-7857(2009)19-0104-04

Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Solution by TiO_2 Particles Doped Zn^{2+}

WANG Jingyun, ZHONG Xin

Vocational and Technical College, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, Liaoning Province, China

Abstract Printing and dyeing waste water is one of the key concerns of sewage treatment. The methylene blue is the typical organic pollutant in dyeing waste water. The methylene blue solution will be degraded by TiO_2 particles doped Zn^{2+} as the photocatalyst. The XRD pattern analysis shows that the doped ion Zn^{2+} has changed the ratio of anatase to rutile. Parameters during the preparation of the catalyst affect the photocatalytic degradation rate of methylene blue greatly. The pure TiO_2 calcined performs the best at 450°C . The TiO_2 doped Zn^{2+} calcined performs the best at 500°C . That catalyst dosage should be neither too high nor too low, which is not conducive to the improvement of photocatalytic activity. The degradation ratio of methylene blue is the highest when the concentration of catalyst is 1 g/L . The photocatalytic activity of catalyst is relatively high when the concentration of Zn^{2+} is 0.5% . As the doping amount of Zn^{2+} further increases, the photocatalytic

activity is decreased. It becomes more difficult for ultraviolet light to reach the catalyst surface when the concentration of organic compounds is high. The utilization efficiency of light, is reduced, so the catalyst activity is getting lower. The degradation is relatively fast when the methylene blue initial concentration is 5 mg/L .

Keywords doped- Zn^{2+} ; nano- TiO_2 ; photocatalytic degradation; methylene blue

随着染料纺织工业的迅速发展, 印染废水已成为水系环境的重点污染源之一。印染废水的水质成分复杂、颜色深、排放量大, 常含有难降解、有毒有机污染物, 有些甚至是致癌、致突变、致畸的有机物, 如苯环、氨基、偶氮基等, 对生态环境和饮用水危害极大。亚甲基蓝是印染废水中典型的有机污染物, 对其进行降解和脱色是印染污水治理的重要工作之一。自 1972 年 A. Fujishima 等^[1]在 n 型半导体 TiO_2 电极上发现水的光催化分解作用以来, 将 TiO_2 作为光催化剂用于污水处理等研究引起了高度重视。 TiO_2 对水体中的各种污染物, 如染料、农药、表面活性剂、含氯有机物等的催化降解已有大量报道^[2-3]。作为一种深度的氧化过程, 光催化氧化反应应具有如下优点: ① 能使有机物完全分解而不产生二次污染; ② 可在常压下操作, 减少操作困难; ③ 可降低能耗和原材料的消耗。 TiO_2 以其廉价无毒、腐蚀性小、无二次污染等诸多优点, 成为多相光催化领域的研究热点, 被认为是当前最具有开发前景的绿色环保型光催化剂, 并已广泛用于处理有机污染物^[4-5]。

收稿日期: 2009-08-10

作者简介: 王景芸, 讲师, 研究方向为石蜡改性和固体超强酸, 电子信箱: wangjingyun0713@tom.com

但其催化效率仍然较低,提高催化活性是 TiO_2 成功应用的难点,该方法目前主要处于实验室试验阶段,用该法处理实际染料废水的研究尚不多^[6-7]。

本研究以钛酸丁酯为钛源,采用溶胶-凝胶法制备掺锌纳米 TiO_2 催化剂,并将其用于光催化降解亚甲基蓝溶液,探究掺锌纳米 TiO_2 光催化剂在实际印染废水处理中的应用效果及其影响因素,为处理实际的印染废水提供一种高效且经济可行的方法。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

钛酸丁酯(化学纯);无水乙醇(分析纯);硝酸锌(分析纯);正硅酸乙酯(分析纯);亚甲基蓝(分析纯)。

78-1 型磁力加热搅拌器(金坛富华仪器有限公司);BS 110S 型电子天平(北京赛多利斯天平有限公司);202 型干燥箱(北京中兴伟业仪器有限公司);DZKW 型电热恒温水浴锅(北京中兴伟业仪器有限公司);B-5 型笔式 pH 计(上海康仪仪器有限公司);KSW-4-U 型马弗炉(北京电炉厂);800 型离心机(上海手术器械厂);UV-2100 型分光光度计(尤尼柯(上海)仪器有限公司)。

1.2 纳米 TiO_2 /掺杂 Zn^{2+} 纳米 TiO_2 的制备

将一定量的钛酸丁酯在剧烈搅拌条件下缓慢滴加到无水乙醇中,搅拌 10 min 后,得到均匀亮黄色的溶液。将一定比例的蒸馏水、无水乙醇、盐酸(掺杂 Zn^{2+} 纳米 TiO_2 加入硝酸锌)的混合溶液在剧烈搅拌下缓慢滴加到上述亮黄色溶液中,在此过程中严格控制溶液的 pH 值于合适范围。剧烈搅拌 40 min 后,得到半透明溶胶。溶胶在自然条件下老化至凝胶形成。然后将凝胶放入烘箱(恒温 80°C)烘干,再进行焙烧,样品取出自然冷却即为所需样品。

1.3 光催化降解亚甲基蓝

将纳米 TiO_2 /掺杂 Zn^{2+} 纳米 TiO_2 粉体加入到一定质量浓度的 100 mL 亚甲基蓝溶液中,再将装有反应液的烧杯放在紫外光源下进行光催化实验。溶液面距紫外光源约 10 cm,溶液深度约 5 cm;反应过程中,水溶液经磁力搅拌器不断搅拌,反应 6 h 后取 9 mL 样品溶液,离心分离后取上层清液,在亚甲基蓝特征波长 665 nm 处,测其吸光度。降解率为

$$\eta = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\%$$

式中, A_0 为降解前原亚甲基蓝溶液的吸光度, A_t 为光降解 t 时间后亚甲基蓝溶液的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 焙烧温度对降解率的影响

2.1.1 纳米 TiO_2 对亚甲基蓝的降解

焙烧温度是决定制备出的催化剂是否具有良好活性的关键因素之一。焙烧温度过低,催化剂达不到活化目的;焙烧温度过高,会造成催化剂的烧结,使催化活性下降^[8]。

当催化剂用量为 1 g/L, 亚甲基蓝初始浓度为 5 mg/L, 降解时间为 6 h 时,考查催化剂纳米 TiO_2 焙烧温度对亚甲基蓝降解率的影响,结果如图 1 所示。可以看出, 450°C 焙烧的 TiO_2 光催化活性最大, 其次是 500°C , 400°C 焙烧的 TiO_2 光催化活性较小。由不同焙烧温度时的 TiO_2 XRD 谱图(图 2)可知, 400°C 焙烧的 TiO_2 晶相均为锐钛矿型, 700°C 焙烧的 TiO_2 晶相均为金红石型, 其催化活性都较 450 和 500°C 焙烧处理所得样品的光催化活性低; 450°C 和 500°C 焙烧样品为锐钛矿型与金红石型混晶组成, 锐钛矿型组成分别为 65.66% 和 6.15%。表明锐钛矿型与金红石型混晶样品比由锐钛矿型或金红石型的单一晶相样品的活性高。

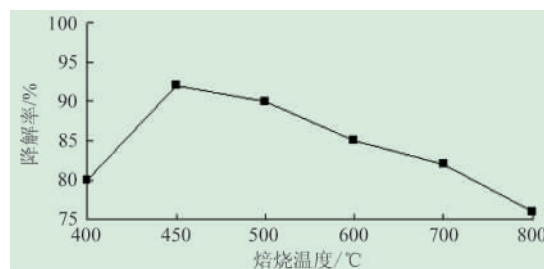


图 1 纳米 TiO_2 焙烧温度对降解率的影响

Fig. 1 Influence of calcining temperature of TiO_2 on degradation ratio

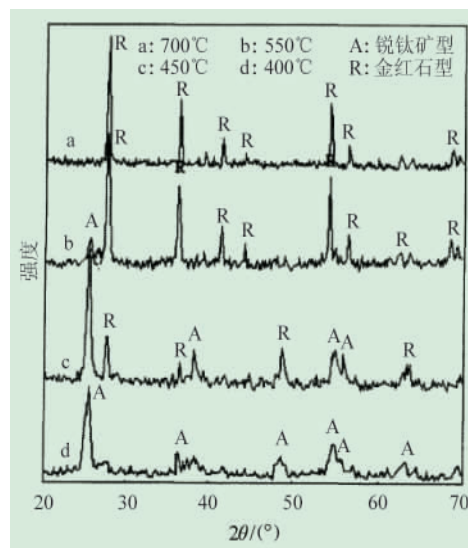


图 2 不同焙烧温度 TiO_2 的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD of nano- TiO_2 calcined in different temperature for 2 hours

2.1.2 掺杂 Zn^{2+} 纳米 TiO_2 对亚甲基蓝的降解

分别于 $400, 450, 500, 600, 700^\circ\text{C}$ 下焙烧 2 h, 制得掺杂 0.5% Zn^{2+} 的 TiO_2 纳米粉体, 催化剂用量为 1 g/L, 对 5 mg/L 亚甲基蓝进行降解, 反应 6 h 后这些样品的光催化活性如图 3 所示。结果表明, 在 500°C 下焙烧所得粉体的光催化活性相对较高, 对亚甲基蓝溶液的光催化降解率达 99.32%。这可能是由于锌的掺入使 TiO_2 纳米粉体锐钛矿与金红石比例得到改善, 焙烧温度为 500°C 时, 锐钛矿晶体的含量为 54.17(图 4)。

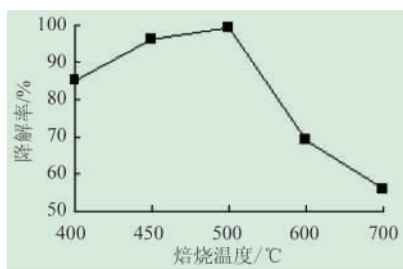


图3 掺杂 Zn^{2+} 纳米 TiO_2 焙烧温度对降解率的影响

Fig. 3 Influence of calcining temperature of Zn^{2+} -doped TiO_2 on degradation ratio

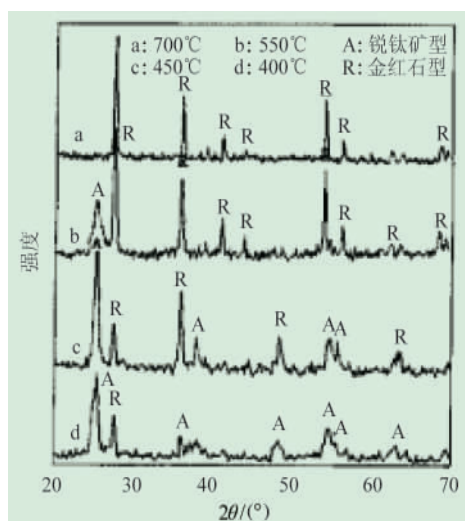


图4 不同焙烧温度掺杂 Zn^{2+} 纳米 TiO_2 的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD of Zn^{2+} -doped TiO_2 calcined in different temperature for 2 hours

2.2 光催化剂用量的影响

当焙烧温度为 $500^{\circ}C$ 、 Zn^{2+} 的掺杂量为 0.5% 时, 考查掺杂 Zn^{2+} 的 TiO_2 纳米粉体不同加入量对亚甲基蓝溶液 (100 mL, 5 mg/L) 光催化活性的影响, 反应 6 h 后结果如图 5 所示。可以看出, 降解率随催化剂加入量的增加而升高, 但当催化剂加入量超过 0.1 g 后, 催化效率反而有下降的趋势。这可能是由于是较低浓度的催化剂, 光能利用不充分, 光激发产生的光生电子少, 而较高浓度的悬浮颗粒会对入射光起到遮蔽的作用, 降低了光源发射的光子效率^[9]。因此, 催化剂浓度存在一

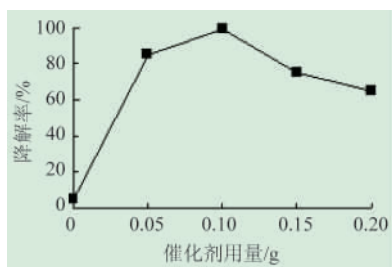


图5 催化剂用量对降解率的影响

Fig. 5 Influence of TiO_2 concentration on degradation ratio

个相对最佳值, 实验中催化剂浓度为 1 g/L 时, 降解率相对较高。用掺杂 Zn^{2+} 的后的纳米 TiO_2 降解亚甲基蓝, 与使用纯纳米 TiO_2 相比^[10], 在一定程度上降低了催化剂使用量。

2.3 掺杂 Zn^{2+} 浓度对亚甲基蓝降解率的影响

在焙烧温度为 $500^{\circ}C$ 条件下制得掺杂量 (以 Zn/TiO_2 物质的量比计) 分别为 0.5%, 1%, 2%, 3%, 4%, 5% 的 Zn^{2+} 掺杂 TiO_2 纳米粉体, 使用量均为 1 g/L, 考查这些样品对 5 mg/L 亚甲基蓝的催化活性, 反应 6 h 后结果如图 6 所示。可以看出, 当 Zn^{2+} 掺杂量为 0.5% 时, 掺杂粉体的光催化活性相对较高。随着掺杂量进一步增加, Zn^{2+} 成为电子-空穴的复合中心, 增大了电子-空穴的复合概率, 导致光催化活性降低。

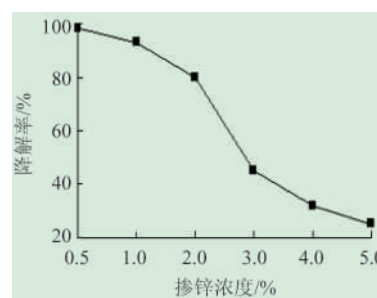


图6 Zn^{2+} 掺杂浓度对降解率的影响

Fig. 6 Influence of Zn^{2+} concentration doped in TiO_2 on degradation ratio

2.4 亚甲基蓝初始浓度的影响

固定催化剂焙烧温度为 $500^{\circ}C$, 催化剂的用量为 1 g/L, 掺杂浓度为 0.5%, 考查亚甲基蓝初始浓度对光催化降解效率的影响。配制亚甲基蓝初始浓度分别为 5, 10, 15, 20, 25 mg/L 进行光催化降解亚甲基蓝实验, 反应 6 h 后其结果如图 7 所示。可以看出, 当初始浓度为 5 mg/L, 光催化降解活性相对最好; 随初始浓度增大, 降解率降低, 原因可能是染料浓度过高, 紫外光较难透过溶液到达 TiO_2 表面, 降低光的利用率。

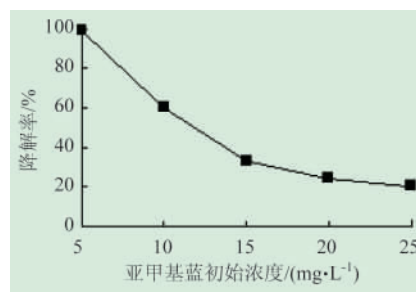


图7 亚甲基蓝初始浓度与降解率的关系

Fig. 7 Influence of initial concentration of methylene blue Trihydrate on degradation ratio

3 结论

掺杂 Zn^{2+} 的纳米 TiO_2 对亚甲基蓝的降解效果较好。焙烧温度、催化剂的加入量和 Zn^{2+} 掺杂浓度对亚甲基蓝的降解率

影响很大。当焙烧温度为 500℃, 催化剂浓度为 1 g/L, 掺杂量 (以 Zn/TiO₂ 物质的量比计) 为 0.5% 时光催化效果相对较好; 被降解有机物浓度过高时, 紫外光较难到达催化剂表面, 光的利用率降低, 导致催化活性降低, 亚甲基蓝的初始浓度为 5 mg/L 时降解速率较快。

参考文献 (References)

- [1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238: 37-38.
- [2] Kurinobu S, Surusaki K T, Natui Y, et al. Decomposition of pollutants in wastewater using magnetic photocatalyst particles [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2007, 310: e1025-e1027.
- [3] Mozia S, Toyoda M, Inagaki M, et al. Application of carbon-coated TiO₂ for decomposition of methylene blue in a photocatalytic membrane reactor[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 140(1-2): 369-375.
- [4] Hoffinan M R, Martin S T, Choi W, et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis[J]. *Chemical Reviews*, 1995(1): 95-96.
- [5] Glaze W, Kermeke J, Ferry J L. Chlorinated by products from the TiO₂-mediated photodegradation of tri-chloroethylene and tetrachloroethylene in water[J]. *Environmental Science & Technology*, 1993(27): 177.

- [6] 曹广秀, 马淮凌, 姜芳婷, 等. 掺杂 Fe₂O₃ 纳米 TiO₂ 膜光催化降解有机染料废水中甲基橙[J]. *工业水处理*, 2006, 26(12): 45-47.
Cao Guangxiu, Ma Huailong, Jiang Fangting, et al. *Industrial Water Treatment*, 2006, 26(12): 45-47.
- [7] 韩天熙, 刘宇, 安文佳, 等. POMs/TiO₂ 复合催化剂光催化降解染料废水的研究[J]. *东北师大学报: 自然科学版*, 2006, 38(4): 73-76.
Han Tianxi, Liu Yu, An Wenjia, et al. *Journal of Northeast Normal University: Natural Science Edition*, 2006, 38(4): 73-76.
- [8] Kozhukharov V, Trapalis C, Samu -Peva B. Sol -Gel processing of titanium-containing thin coatings [J]. *Journal of Materials Science*, 1993, 28: 1283-1288.
- [9] 刘守新, 刘鸿. 光催化及光电催化基础与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 59-69.
Liu Shouxin, Liu Hong. *Base and application of photocatalysis and photoelectricity catalysis*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 59-69.
- [10] 邱克辉, 邹璇, 张佩聪, 等. 纳米 TiO₂ 光催化降解亚甲基蓝[J]. *矿物岩石*, 2007, 27(4): 13-16.
Qiu Kehui, Zou Xuan, Zhang Peicong, et al. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 2007, 27(4): 13-16.

(责任编辑 陈广仁)

·学术动态·



“第 10 届人-机-环境系统工程大会”征文

为了极大推动我国人-机-环境系统工程研究的进一步繁荣和发展,“第 10 届人-机-环境系统工程大会”定于 2010 年 10 月在海南省三亚市召开。本届大会旨在广泛交流人-机-环境系统工程理论及应用方面的研究成果和实践经验,并为生产力的发展出谋划策。本届大会由中国系统工程学会人-机-环境系统工程专业委员会主办,美国科研出版社 (Scientific Research Publishing, SRP) 协办,北京市海淀区人-机-环境系统工程研究会承办。征集论文范围如下。

- 1) 人的特性研究: 人的工作能力, 人的基本素质的测试与评价, 人的体力负荷、脑力负荷和心理负荷, 人的可靠性, 人的数学模型 (控制模型和决策模型), 人体测量技术, 人员的选拔和训练等。
- 2) 机的特性研究: 被控对象动力学的建模技术, 机的可操作性, 机的可维护性, 机的本质安全性 (防错设计) 等。
- 3) 环境特性研究: 环境检测技术, 环境控制技术, 环境建模技术等研究。
- 4) 人-机关系研究: 静态人-机关系 (作业域的布局与设计), 动态人-机关系 (人-机界面研究, 显示和控制技术, 人-机界面设计及评价技术, 人、机功能分配, 人、机功能比较, 人、机功能分配方法, 人工智能), 多媒体技术在人-机关系研究中的应用, 数字人体在人-机关系研究中的应用等。
- 5) 人-环关系研究: 环境对人影响, 人对环境影响, 个体防护措施等。
- 6) 机-环关系研究: 环境对机器性能影响, 机器对环境影响等。
- 7) 人-机-环境系统总体性能 (安全、高效、经济): 人-机-环境系统总体数学模型, 人-机-环境系统模拟 (数学模拟、半物理模拟和全物理模拟) 技术, 人-机-环境系统总体性能 (安全、高效、经济) 的分析和评价, 虚拟技术 (Virtual Reality) 在系统总体性能研究中的应用等。

8) 人-机-环境系统工程理论及应用研究: 人-机-环境系统工程理论, 人-机-环境系统工程在国民经济各部门 (如航空、航天、航海、武器装备、核工业、能源、交通、运输、管理、企业生产等) 中的应用等。

论文截稿日期: 2010 年 2 月 28 日。

联系方式: 北京市海淀区圆明园西路 1 号航天医学工程研究所四室 (100193) 龙升照; 电话: 010-66362271, 13717629258; 电子信箱: mmese@sina.com。