

掺铜纳米二氧化钛光催化降解偏二甲肼废水

Study of Doped-copper TiO_2 Photocatalytic Degradation of Unsymmetrical Dimethyl-hydrazine

郑伟双/ZHENG Wei-shuang, 张光友/ZHANG Guang-you, 卢士香/LU Shi-xiang, 徐文国/XU Wen-guo

北京理工大学理学院, 北京 100081

School of Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China

[摘要] 为了对航天废水中的偏二甲肼进行催化氧化降解研究, 利用溶胶-凝胶法制备了纯纳米 TiO_2 和掺铜纳米 TiO_2 粉体, 并用 XRD、IR 等手段对其进行表征, 测得 TiO_2 和 Cu/TiO_2 粒径分别为 29 nm 和 24~25 nm。用这几种 TiO_2 对偏二甲肼废水进行光催化氧化降解实验, 实验表明最佳铜离子掺杂量为 2.0%, 其 1 h 光催化降解率为 57.5%, 与纯 TiO_2 相比其降解效率提高约 1 倍。同时研究了温度、 TiO_2 浓度对光催化降解效率的影响规律, 结果表明, 温度为 25℃且 TiO_2 质量浓度为 0.6 g/L 时, 降解效率最好。

[关键词] 溶胶-凝胶; 二氧化钛; 铜离子掺杂; 偏二甲肼; 光催化降解

[中图分类号] O643

[文献标识码] A

[文章编号] 1000-7857(2006)07-0021-03

Abstract: To degrade sol-gel in aerospace wastewater, nano particles of titanium dioxide both pure and doped with Cu^{2+} were prepared using the sol-gel method and characterized by means of X-ray diffraction (XRD) and infrared absorption spectroscopy (IR). The particle sizes of TiO_2 and Cu/TiO_2 were uniform and the average diameters were approximately 29 nm and 24~25 nm, respectively. The optimum content of doped-copper is 2.0%, the degradation rate of which is 57.5% following 1 h of UV illumination. The degradation rate is about 2 times higher than those of sol-gel TiO_2 . Influences of unsymmetrical dimethyl-hydrazine (UDMH) such as temperature, catalyst concentration on the degradation rate were studied. Experimental results indicate that when the temperature is 25 °C and TiO_2 concentration is 0.6 g/L, the degradation rate of UDMH is best.

Key Words: sol-gel; titanium dioxide; doped-copper; unsymmetrical dimethyl-hydrazine; photocatalytic degradation

CLC Number: O643

Document Code: A

Article ID: 1000-7857(2006)07-0021-03

半导体催化剂进行有机物氧化的光催化氧化是高级氧化技术(Advanced Oxidation process, AOP)的一种。目前, 利用光催化降解污染物越来越受到人们重视。 TiO_2 等半导体材料之所以能作为催化剂, 与它们自身的光电特性有关, TiO_2 能带是不连续的, 在充满电子的低能价带(VB)和空的高能价带(CB)之间存在一个禁带。对于 TiO_2 来说, 当用波长小于 387 nm 光照射 TiO_2 时, 其价带上的电子(e^-)被激发, 越过禁带进入导带, 同时在价带上产生相应的空穴(h^+), 在半导体表面形成氧化还原体系。在 TiO_2 水体系中, 就会在 TiO_2 表面发生一系列反应, 最终产生具有很强氧化特性的 OH 自由基和 O_2^- , 因而可用来氧化水中的有机污染物^[1-2]。

偏二甲肼由于具有良好的能量性能被广泛地用作航天和导弹燃料, 主要用于航天领域内运载火箭、导弹和卫星的推进剂。近年以来, 随着我国航天事业的不断发展, 偏二甲肼的用量增大, 由此在偏二甲肼贮库中贮罐和管道的跑、冒、滴、漏, 贮罐和管道的冲洗, 检修槽罐的洗消以及火箭发射等过程中所产生的污水也大大增加。因而对偏二甲肼废水进行处理, 并寻求处理能力好且成

本低的方法, 已成为迫切的需要。

本文采用溶胶-凝胶法自制的掺铜纳米 TiO_2 为催化剂, 对偏二甲肼废水进行光催化氧化降解研究; 考察了 Cu/TiO_2 的光催化氧化性能, 并对反应机理进行探讨。

1 实验

1.1 催化剂的制备

取 10 ml 钛酸四丁酯, 在磁力搅拌下与 8.6 ml 无水乙醇和 0.3 ml 乙酰丙酮混合得溶液 A; 在磁力搅拌下将 8.6 ml 无水乙醇、1.3 ml 不同质量浓度的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液和 0.1 ml 浓 HCl 混合均匀, 配得溶液 B; 将溶液 B 滴加到溶液 A 中, 得绿色溶胶; 磁力搅拌 1 h 使其充分混匀后, 在室温下静置, 陈化得湿凝胶, 并于 100 °C 下干燥约 10~12 h 后研磨成干凝胶粉末。将凝胶粉末在 300 °C 下焙烧 1 h 以驱除有机物, 然后在 600 °C 下焙烧 2 h 并自然冷却至室温, 得到不同掺铜含量的纳米 TiO_2 粉末。在不加 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 的情况下, 采用上述同样实验步骤可制备纯纳米 TiO_2 粉

收稿日期: 2006-05-10

作者简介: 郑伟双, 男, 北京中关村南大街 5 号北京理工大学化工与环境学院, 硕士生, 研究方向为水污染治理技术与应用;

E-mail: zws200040520@163.com

徐文国(通讯作者), 男, 北京中关村南大街 5 号北京理工大学理学院, 教授, 主要研究方向为水污染治理技术与应用;

E-mail: xuwg60@bit.edu.cn

末。

1.2 催化剂的表征

采用 X 射线衍射法对 TiO₂ 粉末进行表征, 确定其晶型及粒径, 衍射仪为岛津 XRD-6000 型 X 射线衍射仪, 由石墨单色器滤波, 用铜靶 K α 辐射, 在管电压 40 kV, 管电流 30 mA 的条件下测定, 扫描范围 2 θ 为 15°~80°; 使用 Nicolet 5 DX 型傅里叶变换红外光谱 (KBr 压片), 在 400~4 000 cm⁻¹ 范围内测量粉体的 FT-IR 光谱。

1.3 光催化反应

光催化氧化反应在 250 ml 敞口烧杯中进行。以 15 W 紫外灯为激发光源, 光源距液面约 10 cm。反应液为 100 ml, 质量浓度为 120 mg/L, TiO₂ 用量为 0.2~1 g/L。光催化降解 1 h 后进行降解率测定。根据下式求得降解率 (η):

$$\eta = (A_0 - A) / A_0 \times 100\%$$

式中: A_0 为偏二甲肼光照前的吸光度值, A 为偏二甲肼光照后的吸光度值。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的性质

图 1 是所制备的纯 TiO₂ 和 Cu/TiO₂ 的 XRD 图。TiO₂ 和 Cu/TiO₂ 的粒径按谢乐公式计算, 分别为 29 nm 和 24~25 nm。从掺铜 TiO₂ 的 XRD 图与纯 TiO₂ 的 XRD 图可以看出, 掺铜 TiO₂ 的 XRD 图中衍射峰半峰宽变宽并且峰位发生偏移, 说明铜离子已经掺入 TiO₂ 晶格中。在其衍射图中并未观察到属于 Cu 的衍射峰, 这与 K. Chiang 等人^[3]观察到的结果是一致的。李俊华等人^[4]认为, 可能是因为掺杂量太少或铜离子高度分散于 TiO₂。

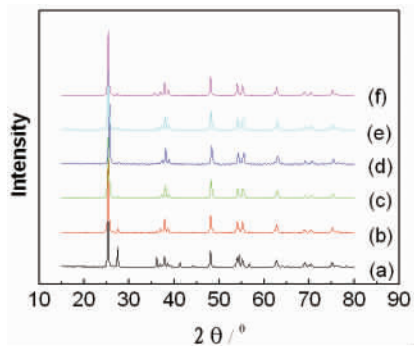


图 1 不同铜离子掺杂物质的量百分数 (x) 的 TiO₂(Cu) 样品 X 射线衍射图

注: (a) $x=0$; (b) $x=0.5\%$; (c) $x=1.0\%$; (d) $x=2.0\%$; (e) $x=3.0\%$; (f) $x=5.0\%$

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of doped-copper titanium dioxide

(a) $x=0$; (b) $x=0.5\%$; (c) $x=1.0\%$; (d) $x=2.0\%$; (e) $x=3.0\%$; (f) $x=5.0\%$

图 2 是所制备的纯 TiO₂ 和 Cu/TiO₂ 的红外图。由图可以看出, 不同掺铜含量的 TiO₂ 的吸收振动峰值位于 500~520 cm⁻¹ 之间, 此区间内的振动峰为 Ti-O 键振动峰, 与 XRD 图相印证说明所得到的粉体为二氧化钛粉末。除此区间外不存在其他的有机物的吸收峰, 说明在 600 °C 下有机物已完全分解, 所得到的二氧化钛较为纯净。

2.2 光催化降解偏二甲肼

图 3 为 25°C 时 0.6 g/L 的不同铜离子掺杂量的 TiO₂ 对偏二甲肼水溶液 1 h 降解曲线。从图中可以看出掺杂量为 2.0% 的 Cu/TiO₂ 光催化降解效率最好, 其降解率为 57.5%, 是纯 TiO₂ 的 2 倍。铜的掺入使其成为电子或空穴的捕获阱, 可以减少电子-空穴的简单复合, 延长 OH· 的寿命, 因此可以提高 TiO₂ 光催化降解效率。由图 3 可知, 掺杂量存在一最佳值, 大于或小于此最佳值降解

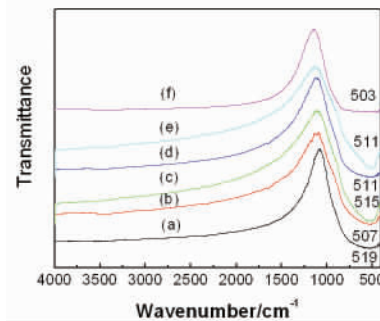


图 2 不同铜离子掺杂浓度的 TiO₂(Cu) 样品红外光谱

注: (a) $x=0$; (b) $x=0.5\%$; (c) $x=1.0\%$; (d) $x=2.0\%$; (e) $x=3.0\%$; (f) $x=5.0\%$

Fig. 2 Infrared absorption spectroscopy patterns of doped-copper titanium dioxide

(a) $x=0$; (b) $x=0.5\%$; (c) $x=1.0\%$; (d) $x=2.0\%$; (e) $x=3.0\%$; (f) $x=5.0\%$

效率都降低。这可能是由于掺杂量小于最佳量时, 随着掺杂量的增加, 掺杂离子提供的捕获陷阱数随之增加, 对电子-空穴复合的抑制能力增强, 光催化性能随之改善。当掺杂量大于最佳量时, 由于捕获载流子的捕获位间距离变小, 掺杂离子演变为电子和空穴的复合中心, 而且过大的掺杂浓度也可能使掺杂离子在二氧化钛中达到饱和而产生新相, 减小二氧化钛的有效表面积, 从而降低光催化效率^[5]。

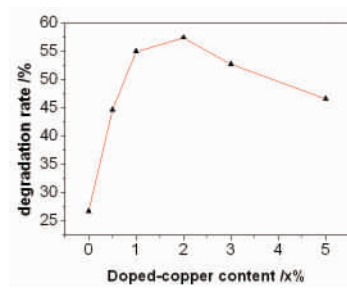


图 3 偏二甲肼水溶液降解率 (D) 随铜离子掺杂量 (x) 的变化

Fig. 3 UDMH degradation rate under different doped-copper in Cu/TiO₂

图 4 是 0.6 g/L 的 2.0% Cu/TiO₂ 在不同温度下对偏二甲肼水溶液 1 h 降解曲线。在较低温度时催化剂对偏二甲肼水溶液降解率变化不大, 当温度超过 30 °C 时降解率急剧减小。这可能是由于随着温度的增加, 催化剂中的铜离子渗透到溶液中的量会增加, 以及有一部分偏二甲肼挥发所致。大量渗透到溶液中的铜离子会成为光生电子和空穴的复合中心, 加速电子和空穴的复合从而降低催化剂的降解效率。

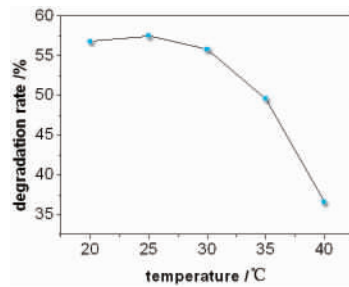


图 4 偏二甲肼水溶液降解率随温度的变化

Fig. 4 UDMH degradation rate under different temperatures

图5是25℃时不同催化剂质量浓度下催化剂的光催化降解效率曲线。从图中可以看出,随着催化剂浓度的增加降解率先增大后减小。孟耀斌等人^[6]认为,当催化剂投加量不足时,就会使紫外光子不能被充分用于反应,而是被散射到水中转化为热量而被消耗掉;同时羟基的浓度太低不足以使污染物充分降解。高催化剂浓度下催化剂颗粒对光子的散射作用也随之增加,就会有较多光子被散射出反应器,从而减少光子的入射量,导致反应速率的减小。I-Hsiang Tseng等人^[7]认为,当催化剂浓度较大时,催化剂会对紫外光线产生遮挡作用,使底层的催化剂可吸收的紫外光线减少,从而降低催化剂的光催化降解效率。

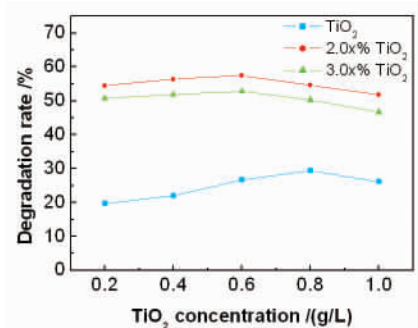


图5 偏二甲胍水溶液降解率随催化剂质量浓度的变化
Fig. 5 Effect of catalyst charged on UDMH degradation rate

3 结论

1) 采用溶胶-凝胶法自制的掺铜纳米 TiO₂ 颗粒, 用 XRD 对其进行表征, 其粒径为 24~25 nm, 且其衍射峰半峰宽变宽并且峰位发生偏移, 说明铜离子已经掺入 TiO₂ 晶格中。用 IR 对其进行表征, 结果表明铜离子的掺入使得 TiO₂ 峰位发生偏移, 波数变小。

2) Cu/TiO₂ 的铜离子掺杂量的百分数的最佳值为 2.0%, 大于或小于此最佳值降解效率都降低。掺杂量小于最佳值时, 随着掺杂量的增加, 掺杂离子提供的捕获陷阱数随之增加, 对电子-空穴复合的抑制能力增强, 光催化性能随之改善。当掺杂量大于最佳值时, 由于捕获载流子的捕获位间距离变小, 掺杂离子演变为电子和空穴的复合中心, 从而降低光催化效率。

3) 实验表明, 2.0% Cu/TiO₂ 在较低温度时有较好的光催化降解效率, 当温度大于 30℃ 时降解效率急剧减小。当质量浓度为 0.6 g/L 时光催化降解偏二甲胍水溶液的效率最好, 光照 1 h 降解率为 57.5%。催化剂质量浓度过大或过小都会使其降解效率减小。

参考文献 (References)

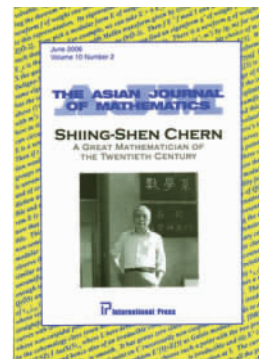
- [1] 孙德智, 于秀娟, 冯玉杰. 环境工程中的高级氧化技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 212-214.
- [2] 周波, 鲍长利, 冯志兵, 等. 天然沸石负载 TiO₂ 光催化降解敌敌畏和对硫磷[J]. 环境污染治理技术与设备, 2004, 5(6): 33-35.
- [3] CHIANG K, AMAL R, RAN T. Photocatalytic degradation of cyanide using titanium dioxide modified with copper oxide [J]. Advances in Environmental Research, 2002, 6: 471-485.
- [4] 李俊华, 傅慧静, 傅立新, 等. 金属离子掺杂的 TiO₂ 薄膜的制备及其光催化降解甲苯的性能[J]. 催化学报, 2005, 26(6): 503-507.
- [5] 张彭义, 余刚, 蒋展鹏. 半导体光催化剂及其改性技术进展[J]. 环境科学进展, 1997, 5(3): 1-10.
- [6] 孟耀斌, 黄霞, 施汉昌, 等. 4-氯苯甲酸的光催化氧化降解及其影响因素[J]. 重庆环境科学, 2001, 23(3): 33-37.
- [7] TSENG I H, CHANG WAN-CHEN, JEFFREY C S. Photoreduction of CO₂ using sol-gel derived titania and titania-supported copper catalysts [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2002, 37: 37-48.

(责任编辑 李向荣)

· 图片科技新闻 ·



法国数学家亨利·庞加莱



《亚洲数学期刊》
2006年6月号

华人数学家声称已证明庞加莱猜想

6月3日, 哈佛大学教授、著名数学家丘成桐院士在中科院晨兴数学中心宣布, 中山大学教授朱熹平和清华大学兼职教授曹怀东完成了证明庞加莱猜想(Poincaré Conjecture)的“封顶”工作。

庞加莱猜想是被誉为“最后的数学全才”的法国数学家亨利·庞加莱(Henri Poincaré)在1904年提出的。这个猜想是: 单连通的三维闭流形同胚于三维球面。后来, 这一命题被推广为: 任何与 n 维球面同伦的 n 维闭流形必定同胚于 n

维球面。

100多年来, 许多数学家为证明这个猜想做出了努力。俄罗斯数学家佩雷尔曼(Grisha Perelman)自2002年发表的一组论文为朱熹平和曹怀东的证明提供了思路。由于他开创性的贡献, 今年8月在西班牙举行的国际数学家大会可能会授予佩雷尔曼数学界的最高奖——菲尔兹奖。

朱熹平和曹怀东基于佩雷尔曼和另一位数学家汉密尔顿(Richard

Hamilton)的开创性理论而做出的证明, 发表在了《亚洲数学期刊》2006年6月1日出版的专刊上, 长达300多页, 论文的题目为“庞加莱猜想暨几何化猜想的完全证明: 汉密尔顿-佩雷尔曼理论的应用”。朱熹平从2005年9月份就开始在哈佛大学数学系为一组数学家讲解他们的证明, 在半年的时间里累计讲解了70个小时。朱熹平对公众表示, 庞加莱猜想的证明完全是国际数学界同行一步一步做出来的, 他和曹怀东只是比较幸运地完成了“临门一脚”。

丘成桐6月21日在参加2006年国际弦论会议期间表示, 朱熹平和曹怀东的证明还有待整个数学界评审和认同。美国麻省的黑莱数学研究所曾为庞加莱猜想的破解设立100万美元的奖金, 该奖要求论文发表后至少要等上2年, 以便数学界做出评判。

(本刊记者 黄永明)



朱熹平教授(左)与曹怀东教授合影



丘成桐院士向媒体记者讲解
庞加莱猜想的证明