

自制掺 Fe^{3+} 锐钛矿型- TiO_2 复合材料的光催化反应动力学研究

张一兵^{1,2} 王国美¹ 韩军燕¹ 徐蒙蒙¹ 刘 霞¹

(1.上饶师范学院化学与环境科学学院,上饶 334001;

2.江西省塑料制备成型重点实验室,上饶 334001)

摘 要 以自制的掺 Fe^{3+} 锐钛矿型 TiO_2 (A- TiO_2) 为光催化剂,以酸性刚果红为降解对象,研究酸性刚果红的初始浓度 C_0 、催化剂用量 m 和掺铁量 χ 等因素对自制 A- TiO_2 可见光催化降解反应动力学方程的影响和光催化剂对酸性刚果红的吸附性能。结果表明:在 40W 白炽灯照射下,当 $C_0 = 20\text{mg/L}$ 、 $m = 0.6\text{g/L}$ ($\text{pH} = 6$)、 $\chi = 1.2\%$ (摩尔分数)、室温 (18°C) 下反应 $t = 56\text{min}$ 时,酸性刚果红的降解率最大 $D = 92.7\%$ 。酸性刚果红的光催化降解过程符合一级反应动力学方程,于上述最佳条件下其表观反应速率常数 k 达到最大,为 0.0404min^{-1} 。自制的光催化剂对 C_0 分别为 20、30 和 40mg/L 的酸性刚果红吸附率 E 随 C_0 增大而减小,110min 达到吸附平衡,对 20mg/L 酸性刚果红的吸附率 E 达 94.6% 。 D 和 E 成正比。

关键词 掺 Fe^{3+} 锐钛矿型- TiO_2 , 可见光,光催化降解,酸性刚果红,动力学,吸附

Photo-catalysis degradation kinetics of as-prepared Fe^{3+} -doping A- TiO_2 to acid Congo red

Zhang Yibing^{1,2} Wang Yuanmei¹ Han Junyan¹ Xu Mengmeng¹ Liu Xia¹

(1.School of Chemistry and Environmental Science, Shangrao Normal University, Shangrao 334001; 2.Jiangxi Province Key Laboratory of Polymer Preparation and Processing, Shangrao 334001)

Abstract Fe^{3+} -doping anatase TiO_2 (i. e. A- TiO_2) photo-catalyst was prepared via hydrothermal method. The main influence factors including the acid Congo red's initial concentration C_0 , TiO_2 dosage m , amount χ of Fe^{3+} -doping in A- TiO_2 were investigated for the kinetic equation of Fe^{3+} -doping A- TiO_2 under visible light, and the adsorption property was also studied under dark condition. The results showed that the degradation rate $D = 92.7\%$ of acid Congo red was the maximum under follow optimal conditions: acid Congo red's initial concentration $C_0 = 0\text{mg/L}$ ($\text{pH} = 6$), catalyst dosage $m = 0.6\text{g/L}$, amount of Fe^{3+} -doping $\chi = 1.2\%$ (molar fraction), and irradiated by 40W filament lamp for $t = 56\text{min}$ at room temperature (18°C). The kinetic procedure of photo-catalytic degradation of acid Congo red was corresponded to the first-order kinetics equation, the degradation observed rate constant k (0.0404min^{-1}) achieved the maximum under the above optimum condition. The adsorption rate E of as-prepared photo-catalyst on acid Congo red was decreased with the increase of C_0 , when $t = 110\text{min}$, the adsorption equilibrium was reached, and for 20mg/L acid Congo red solution, the adsorption rate E was 94.6% . D was proportional to E .

Key words Fe^{3+} -doping A- TiO_2 , visible light, photo-catalytic degradation, acid Congo red, kinetics, adsorption

化学工业发展不断造福人类的同时,也给环境带来了严重的污染,而这些污染尤其是有机染料的污染,呈现出的高色度、高浓度、高生化需氧量(BOD)和高化学需氧量(COD),降解很难,对环境

威胁很大^[1-2]。酸性刚果红作为染料废水的一种,由于分子结构中具有多苯环共轭体系而难降解。目前为止,报道的降解有机染料方法主要有:吸附法、絮凝沉淀法、化学氧化法、生物处理法和光催化

基金项目:教育部第四批高等学校特色专业建设点资助项目(TS11524);江西省精品课程(赣教高字[2011]74号);江西省精品资源共享课(赣教高字[2015]79号)

作者简介:张一兵(1963-),男,硕士,教授,主要从事无机化学与无机材料的研究。

等^[1-13],其中光催化是近些年来使用最多、效果最好的降解技术^[3-7,10,12-13]。该技术所用的光催化剂主要是金属氧化物,其中又以 TiO_2 应用最为广泛,原因是它高效、无毒、性能稳定、价廉并可循环利用。在 TiO_2 的 3 种晶型中:锐钛矿型、金红石型和板钛矿型,以锐钛矿型(A- TiO_2)光催化性能最好。然而由于 TiO_2 半导体的宽带($E_g = 3.2\text{eV}$)较大,只能为不足 5% 阳光的紫外线激活方显催化活性,即对阳光利用率很低。为此人们在 Frank 等^[3]实验基础上,研究对 TiO_2 晶格掺杂以降低 TiO_2 能隙,达到提高对可见光吸收的目的^[4-9]。研究发现,掺 Fe^{3+} 提高光催化性能的效果最好^[4]。对 TiO_2 光催化降解污染物过程的动力学相关研究虽有报道^[5-6],但不是很多。

本研究用自制的掺 Fe^{3+} A- TiO_2 在可见光(40W)下对酸性刚果红进行降解,考察酸性刚果红的初始浓度 C_0 、催化剂用量 m 和掺铁量 χ 等因素对自制 A- TiO_2 可见光催化降解反应动力学方程的影响和光催化剂对酸性刚果红的吸附性能。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

酸性刚果红(AR),上海远航试剂厂;水,自制蒸馏水。

722-可见分光光度计(2C50502085 型),上海欣茂仪器有限公司。

1.2 掺 Fe^{3+} A- TiO_2 的制备

按照文献方法^[10]制备掺 Fe^{3+} A- TiO_2 。

1.3 光催化降解酸性刚果红的实验方法

称一定质量的酸性刚果红粉末加蒸馏水溶解后配成所需浓度的溶液($\text{pH}=6$),以蒸馏水作参比液,测其初始吸光度 A_0 。在适量的酸性刚果红溶液中加一定量自制的掺 Fe^{3+} A- TiO_2 粉末,密封烧杯口后放入自制暗箱里,室温(18°C)下磁力搅拌,用可见光(40W)照射一定时间,光催化降解后的溶液经两次离心后,用可见分光光度计测其吸光度 A_t 。光催化降解率 $D(\%)$ 的计算公式见式(1):

$$D = [(A_0 - A_t)/A_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中, A_0 为酸性刚果红溶液原始的吸光度; A_t 为酸性刚果红溶液降解后的吸光度。

1.4 自制光催化剂对酸性刚果红的吸附实验方法

取一定量自制的掺 Fe^{3+} A- TiO_2 粉末分别分散在一定体积的 20、30 和 40mg/L 的酸性刚果红溶液中($\text{pH}=6$),置入暗箱中,室温(18°C)磁力搅拌下进

行暗吸附实验,适时取上清液溶液离心后测定溶液吸光度 A_t 。吸附率 $E(\%)$ 和吸附量值 $Q(\text{mg/g})$ 的计算公式分别见式(2)和式(3):

$$E = [(A_0 - A_t)/A_0] \times 100\% \quad (2)$$

$$Q = \Delta C \times V/m \quad (3)$$

式中, A_0 为酸性刚果红原始溶液的吸光度; A_t 为被吸附后酸性刚果红溶液的吸光度; ΔC 为起始浓度与吸附平衡浓度之差,mg/L; V 为溶液体积,L; m 为光催化剂质量,g。

2 结果与讨论

2.1 酸性刚果红溶液最大吸收波长的确定

配制一定浓度的酸性刚果红溶液,对其在可见分光光度计上进行 600~625nm 范围扫描,测定溶液吸光度,结果发现溶液的最大吸收波长是 446nm。在接下来的实验中,可见分光光度计恒定在 446nm 测不同条件下溶液的吸光度。

2.2 不同初始浓度 C_0 下酸性刚果红降解反应的动力学

配取初始浓度 C_0 分别为 10、20、30、40 和 50mg/L 酸性刚果红溶液($\text{pH}=6$,下同),加入自制掺 Fe^{3+} 量 1.2%(摩尔分数,下同)的催化剂(用量 0.6g/L),光催化反应 56min,得到降解反应的 $\ln(C_0/C_t)-t$ 关系图,见图 1。由图可知, $\ln(C_0/C_t)-t$ 间良好的线性关系说明本降解反应符合一级动力学反应规律,速率方程可表述为 $\ln(C_0/C) = kt + B$, k 为表观反应速率常数,也是方程直线的斜率。由速率方程回归不同 C_0 的一级反应动力学方程及 k 数据见表 1(表中的 $t_{1/2}$:半衰期,等于 $0.693/k$)。

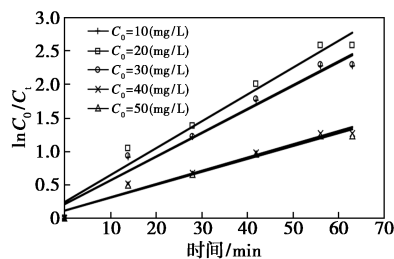


图 1 各初始浓度 C_0 下酸性刚果红的光催化降解曲线图

通过公式 $r_0 = kC_0$ (r_0 为初始光催化降解速率)计算,绘制出酸性刚果红的 r_0-C_0 关系图,见图 2。由图 1、图 2 和表 1 可知, k 和降解率 D 随着 C_0 的增大而增大,当 $C_0 = 20\text{mg/L}$ 时达到最大,分别为 0.0404min^{-1} 和 92.7%;继续增大 C_0 ,酸性刚果红光催化降解反应的 k 、 D 均变小。这是由于催化剂表面载流子被俘获的速率($10^{-8} \sim 10^{-7}\text{s}$)比光生电

子和空穴的复合速率慢(小于 10⁻⁹ s),所以有机污染物只有被吸附在催化剂表面时才可能发生降解反应^[11]。当催化剂用量一定时,其吸附量也就一定,故随着 C₀ 的增大,催化剂对酸性刚果红的吸附量随之增大,催化降解效率增大,即 k、D 也就增大;当 C₀ 逐渐增加且至饱和吸附状态时,k、D 就达到最大;若继续增加溶液的 C₀,A-TiO₂ 被过量的酸性刚果红所覆盖,导致反应体系的透光性变差,到达催化剂表面的光子数量减少,不能充分提供激发 A-TiO₂ 价带上的电子跃迁到导带上所需的能量,光子的有效利用率降低,产生 TiO₂ 的活性中心数量下降,加上中间产物的吸附竞争,协同结果使得光催化剂的活性部位减少,导致 k、D 相应减小或光催化剂失活^[8]。

表 1 不同初始浓度 C₀ 下酸性刚果红的动力学方程及参数

C ₀ / (mg·L ⁻¹)	一级反应动力学方程	k/ min ⁻¹	R ²	t _{1/2} / min
10	y=0.0355x+0.2055	0.0350	0.967	19.80
20	y=0.0404x+0.2335	0.0404	0.9671	17.15
30	y=0.0358x+0.2069	0.0358	0.9671	19.36
40	y=0.0198x+0.1145	0.0198	0.9671	35.00
50	y=0.0193x+0.1112	0.0193	0.9673	35.91

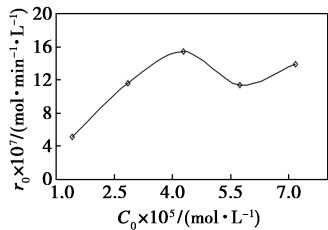


图 2 光催化降解速率 r₀ 与 C₀ 的关系图

2.3 不同催化剂用量 m 下酸性刚果红降解反应的动力学

配取 20mg/L 酸性刚果红溶液,加入自制掺 Fe³⁺ 量 1.2% 的催化剂使其用量分别为 0.2、0.4、0.6、0.8 和 1.0g/L,光催化反应 56min,得到降解反应的 ln(C₀/C_t)-t 关系图,见图 3。由图可知,ln(C₀/C)-t 间呈良好的线性关系,说明本降解反应符合一级动力学反应规律,速率方程可表述为 ln(C₀/C)=kt+B。由速率方程回归不同催化剂用量 m 的一级反应动力学方程及 k 数据见表 2。

从图 3 和表 2 可知,在 m 小于 0.6g/L 阶段,随着 m 的增加酸性刚果红的 k、D 值均上升,继续增加 m 到 0.6g/L 时,k 和 D 值分别为 0.0404min⁻¹ 和 92.7%,为最大值。当 m 大于 0.6g/L 后,k、D

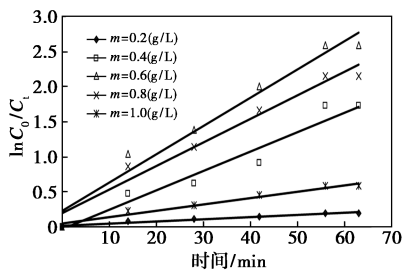


图 3 不同 TiO₂ 用量 m 下酸性刚果红光催化降解曲线图

表 2 不同催化剂用量 m 下酸性刚果红动力学方程及参数

m/ (g·L ⁻¹)	一级反应动力学方程	k/ min ⁻¹	R ²	t _{1/2} / min
0.2	y=0.0031x+0.0177	0.0031	0.9681	223.50
0.4	y=0.0278x-0.0313	0.0278	0.9505	24.93
0.6	y=0.0404x+0.2335	0.0404	0.9671	17.15
0.8	y=0.0336x+0.193	0.0336	0.9673	20.63
1.0	y=0.0091x+0.0523	0.0091	0.9673	76.15

值均下降。在染料的光催化降解过程中,催化剂作为半导体光催化反应的核心,对光催化效率起着很大的作用^[12],但并不是越多越好。催化剂过量会造成催化剂之间相互阻挡和引起光的散射,降低催化剂对光子的吸收,光子利用率减小^[12]。另外,A-TiO₂ 粉末过量会团聚而减低催化剂表面活性点位对有机污染物和可见光的吸附,导致降解效率下降。

2.4 不同掺 Fe³⁺ 量 χ 下酸性刚果红降解反应的动力学

配取 20mg/L 酸性刚果红溶液,加入 Fe³⁺ 量 χ 分别为 0%、0.1%、0.4%、0.6%、1.2%、1.6% 和 2.0% 的催化剂使其用量均为 0.6g/L,光催化反应 56min,得光催化降解反应的 ln(C₀/C_t)-t 关系图,见图 4。由图可知,ln(C₀/C)-t 间良好的线性关系说明本降解反应符合一级动力学反应规律,速率方程可表述为 ln(C₀/C)=kt+B。由速率方程回归不同催化剂用量 m 的一级反应动力学方程及表观速率常数 k 数据见表 3。

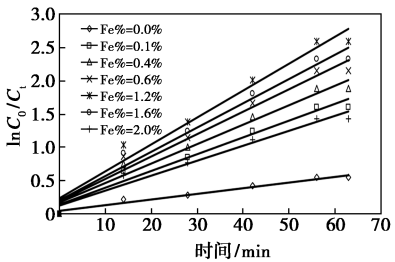


图 4 不同掺 Fe³⁺ 量 χ 下酸性刚果红的光催化降解曲线图

表 3 不同掺 Fe 量 χ 下酸性刚果红动力学方程及参数

$\chi/\%$	一级反应动力学方程	k/min^{-1}	R^2	$t_{1/2}/\text{min}$
0.0	$y=0.0085x+0.0493$	0.0085	0.9668	81.52
0.1	$y=0.0250x+0.1454$	0.0250	0.9669	27.72
0.4	$y=0.0293x+0.1693$	0.0293	0.9672	23.65
0.6	$y=0.0336x+0.1936$	0.0336	0.9672	20.63
1.2	$y=0.0404x+0.2335$	0.0404	0.9671	17.15
1.6	$y=0.0364x+0.1991$	0.0364	0.9750	19.04
2.0	$y=0.0224x+0.1296$	0.0224	0.9671	30.94

由图 4 和表 3 可知,掺 Fe^{3+} TiO_2 提高了催化活性,随着 χ 的增加, k 、 D 值先增大后减少,当掺铁量等于 1.2% 时 k 、 D 值达到最大,分别为 0.0404min^{-1} 和 92.7%。继续增加掺 Fe^{3+} 量 χ , k 和 D 又开始下降了。 Fe^{3+} 的掺入为 TiO_2 引入电子空穴捕获阱,大大提高了电子-空穴对的分离效率,从而提高了光催化降解效率。当掺 Fe^{3+} 量过少时捕获阱的引入较少,不能很有效地提高降解率;掺 Fe^{3+} 量过多会因为引入的能级多而复杂,阻碍载流子的迁移,还可能在催化剂表面形成铁的化合物,形成电子空穴对的复合中心,导致光催化性能下降^[9]。

2.5 自制掺 Fe^{3+} A- TiO_2 的吸附性能和光催化活性关系

图 5 和图 6 分别为优化条件下自制掺 Fe^{3+} A- TiO_2 粉末对酸性刚果红溶液吸附性能和平衡吸附量 Q 的变化曲线。由图可知,虽然酸性刚果红的初始浓度不同,但经一段时间吸附后,它的总体吸附规

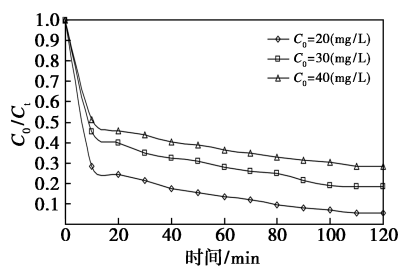


图 5 自制催化剂对酸性刚果红的吸附动力学曲线图

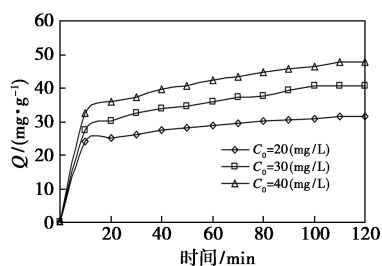


图 6 自制催化剂对酸性刚果红的吸附量曲线图

律却很相似。这说明自制催化剂具有表面均一性,同一位点溶剂与酸性刚果红溶液没有强烈的竞争。当浓度较低时,吸附剂表面活性吸附位点相对较多,故吸附量迅速增大;随着浓度增加单位质量的吸附剂所接触的酸性刚果红分子数增多,而有限的吸附位点不能完全结合底物分子,导致吸附量增加缓慢直至 110min 达到吸附平衡^[13]。

图 7 和 8 分别为优化条件下自制掺 Fe^{3+} A- TiO_2 粉末对酸性刚果红光催化降解率 D 和吸附率 E 的变化曲线。由图可知,自制的光催化剂对 C_0 分别等于 20、30 和 40mg/L 的酸性刚果红溶液的吸附率 E 随 C_0 增大而减小,110min 均达到吸附平衡,三者的饱和吸附率 E 分别为 94.6%、81.6% 和 71.8%; D 和 E 成正比,即吸附率大的催化剂相应的降解率也大。随着光催化降解反应的持续,掺 Fe^{3+} A- TiO_2 粉末使被吸附的酸性刚果红快速催化分解,由于有机污染物的量迅速减少,导致吸附平衡破坏,吸附剂进一步吸附酸性刚果红继而被降解,所以降解率与吸附率成正比。

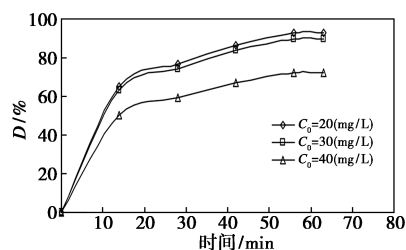


图 7 自制催化剂对酸性刚果红的降解率曲线图

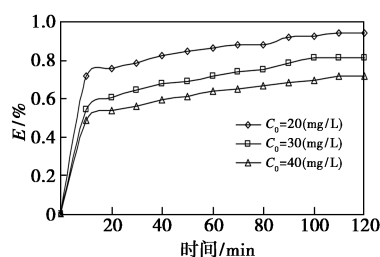


图 8 自制催化剂对酸性刚果红的吸附率曲线图

3 结论

(1)自制的掺 Fe^{3+} A- TiO_2 在可见光照射下催化降解酸性刚果红的最佳条件:酸性刚果红初始浓度 C_0 20mg/L (pH=6)、催化剂用量 m 0.6g/L,掺 Fe 量 χ 1.2% (摩尔分数)、置于暗箱中,室温 (18℃) 搅拌下用 40W 白炽灯照射 56min,酸性刚果红的降解率 D 达最大为 92.7%。

(下转第 90 页)