

Zn 掺杂改性 TiO₂ 的制备及其光催化性能研究

赵秀琴 向乾坤*

(武汉生物工程学院化学与环境工程系, 武汉 430415)

摘 要 利用溶胶-凝胶法制备了 Zn 掺杂改性 TiO₂ 催化剂。通过 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜对制备的光催化剂进行表征,考察了该催化剂对亚甲基蓝废水的光催化降解性能。结果表明,Zn 成功掺入 TiO₂ 中,Zn 掺杂改性 TiO₂ 和纯 TiO₂ 均属于锐钛矿 TiO₂ 晶型。在催化剂投入量为 1.5g/L、亚甲基蓝质量浓度为 10mg/L、降解时间为 0~2h 条件下,Zn 掺杂改性 TiO₂ 催化剂对亚甲基蓝溶液的降解率超过 60%,明显高于纯 TiO₂ 的降解率。

关键词 溶胶-凝胶法,Zn 掺杂改性 TiO₂,光催化

Preparation of TiO₂ doped with Zn and their photocatalytic activity

Zhao Xiuqin Xiang Qiankun

(Department of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Bioengineering Institute,
Wuhan 430415)

Abstract Zn-doped TiO₂ catalysts were successfully prepared by sol-gel method. The products were characterized by X-ray and SEM, respectively. The photocatalytic performances of samples were investigated by photocatalytic degradation of methylene blue (MB). The results showed that Zn was successfully doped into titanium dioxide, and both Zn-doped modified titanium dioxide and pure titanium dioxide belonged to a the crystal form of anatase titanium dioxide. The degradation rate of MB solution by the catalyst exceeded 60% as the additive amount of Zn-doped TiO₂ catalyst was 1.5g/L, the mass concentration of MB was 10 mg/L and degradation time of 0~2 h, which was significantly higher than that of pure titanium dioxide.

Key words sol-gel method, Zn-doped TiO₂, photocatalysis

自 1972 年 Fujishima 和 Honda 首次报道 TiO₂ 作为光催化剂可用于分解水制备氢气^[1]以来,TiO₂ 光催化材料的制备和应用得到了快速发展。TiO₂ 具有绿色环保和光催化活性等特点,在环保、化工和医疗等领域有着广阔的应用前景。TiO₂ 有 3 种晶型,但只有锐钛矿型具有催化活性,而锐钛矿型对光的吸收有一定局限性,而且锐钛矿型 TiO₂ 在发生光催化反应时复合速率较快,因此需要对其进行改性^[2-3]。本研究利用溶胶-凝胶法制备了 Zn 改性 TiO₂ 催化剂,考察了其对于亚甲基蓝模拟废水的光催化降解活性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硫酸锌,天津市福晨化学试剂厂;钛酸丁酯,天

津市科密欧化学试剂有限公司;冰乙酸,天津市恒兴化学试剂制造有限公司;乙醇,上海振兴化工一厂。

磁力加热搅拌器(78-1 型),江苏金坛市中大仪器有限公司;电热鼓风干燥箱(101-1AB 型),天津市泰斯特仪器有限公司;箱式电阻炉(SX-4-10 型),天津市泰斯特仪器有限公司;X 射线衍射仪(XRD, D8 ADVAN 型),德国布鲁克公司;高分辨场发射电子显微镜(SEM, HITACHI SU801 型),日立高新。

1.2 样品制备

用量筒量取 5.00mL 冰乙酸、10.00mL 乙醇、10.00mL 水倒入放有磁子的烧杯中,准确称取 0.12g 硫酸锌,再将硫酸锌(制备纯 TiO₂ 不加硫酸锌)倒入烧杯中,将烧杯放在磁力加热搅拌器上搅拌至硫酸锌完全溶解,配置成 A 溶液;取 40.00mL 无水乙醇和 20.00mL 钛酸丁酯,倒入放有磁子的烧杯

基金项目:武汉市教育局重点项目(2015028)

作者简介:赵秀琴(1979-),女,副教授,研究方向为材料合成与改性。

联系人:向乾坤(1980-),男,副教授,从事纳米材料的水处理应用研究。

中,放在磁力加热搅拌器上搅拌 10min 配置成 B 溶液。将 A 溶液用胶头滴管在 30min 内缓慢滴加到 B 溶液中,滴加完毕后得到果冻样的湿凝胶;将湿凝胶在室温下陈化 12h 使其稳定;将凝胶置于 80°C 电热鼓风干燥箱中干燥,直至凝胶完全烘干;然后将干燥的产物用研钵碾碎,放入箱式电阻炉于 550°C 煅烧 2.5h,用研钵碾碎得到 Zn 掺杂的改性 TiO_2 (Zn-TiO_2) 粉体。

1.3 光催化降解实验

分别用纯 TiO_2 和 Zn-TiO_2 对质量浓度为 10mg/L 的亚甲基蓝溶液进行光催化降解实验。在波长为 664nm 处测定反应前后亚甲基蓝溶液的吸光度,计算降解率。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为纯 TiO_2 和 Zn-TiO_2 的 XRD 谱图。将样品 XRD 谱图与标准谱图进行对比,从图可以看出: Zn-TiO_2 衍射峰晶面特征清晰,分别对应 TiO_2 锐钛矿型的 (101)、(004)、(200)、(105) 和 (204) 特征峰,在煅烧过程中 TiO_2 较完整地转变为锐钛矿型^[4];Zn 掺杂后 TiO_2 (101) 峰强度降低,半峰宽变大,说明其结晶度降低^[5];少量 Zn 离子的加入并没有明显改变 TiO_2 晶体粒径^[6];图中未见 ZnO 晶相,可能是 Zn 掺杂较少且沉积在 TiO_2 表面。

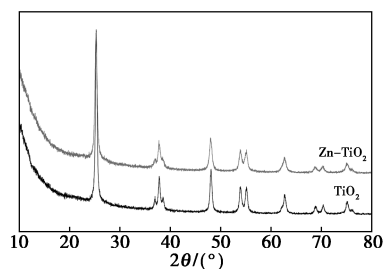


图 1 纯 TiO_2 和 Zn-TiO_2 的 XRD 谱图

2.2 SEM 分析

图 2 和图 3 分别为纯 TiO_2 和 Zn-TiO_2 的 SEM

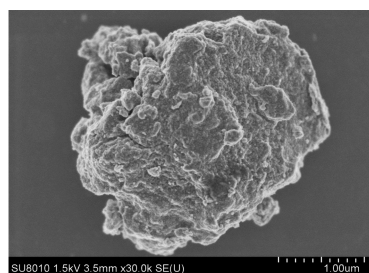


图 2 纯 TiO_2 的 SEM 图

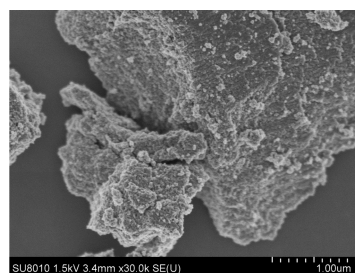


图 3 Zn-TiO_2 的 SEM 图

图。由图 2 和图 3 可以看出, TiO_2 颗粒较小, 易发生团聚^[7]。通过对比可以看出, 掺杂 Zn 后催化剂颗粒变小^[8], 颗粒变小则比表面积增大, 因此 TiO_2 表面可以吸附更多有机污染物分子, 提高了 TiO_2 的光催化效率。

2.3 光催化降解性能分析

在紫外光照射下使用 Zn-TiO_2 催化剂样品对亚甲基蓝进行降解实验, 催化剂投入量为 1.5g/L, 亚甲基蓝质量浓度为 10mg/L, 降解时间为 0~2h, 每隔 30min 取样分析, 实验结果见图 4。从图可以看出: 在 0~0.5h 内 Zn-TiO_2 与纯 TiO_2 降解率几乎一致, Zn-TiO_2 并没有表现出较好的光催化活性; 随着降解时间的延长, Zn-TiO_2 催化降解效果明显优于纯 Zn-TiO_2 , 当光催化时间达到 2.0h 时, Zn-TiO_2 对亚甲基蓝的降解率达到 61.31%, 比纯 TiO_2 的降解率 (51.92%) 提高了 9.39%。说明对 TiO_2 进行改性后, Zn^{2+} 离子进入 TiO_2 的晶格之中, 放大了 TiO_2 的晶体缺陷, 从而提高了 TiO_2 对紫外光的利用率, 使降解效率明显提高。

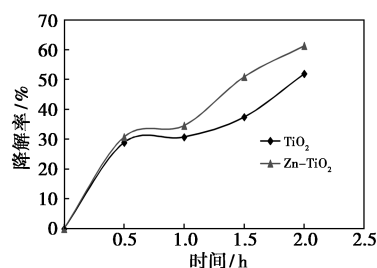


图 4 Zn-TiO_2 和 TiO_2 对亚甲基蓝的降解率

3 结论

(1) 利用溶胶-凝胶法制备了 Zn-TiO_2 催化剂, XRD 分析表明制备的改性 TiO_2 为锐钛矿型晶型。

(2) 光催化降解实验结果表明, Zn-TiO_2 催化剂对亚甲基蓝模拟废水的降解率比纯 TiO_2 的降解率提高了 9.39%。金属离子掺杂改性 TiO_2 处理污染

(下转第 199 页)