

Mn-TiO₂ 粉体的制备及催化降解 孔雀石绿废水的研究

李 兆¹ 曹 静¹ 王永锋¹ 刘 薇²

(1.西安航空学院材料工程学院,西安 710077;2.西安建筑科技大学冶金工程学院,西安 710055)

摘 要 采用溶胶-凝胶法制备了纳米 Mn-TiO₂ 粉体,通过 X 射线衍射(XRD)和扫描电镜(SEM)对其结构和形貌进行表征,研究了 Mn-TiO₂ 粉体对孔雀石绿染料废水的光催化降解性能。探讨了孔雀石绿初始浓度、Mn-TiO₂ 催化剂投加量、体系 pH 等条件对催化效果的影响。结果表明:溶胶-凝胶法合成的 Mn-TiO₂ 粉体为锐钛矿型结构,物相纯净,当孔雀石绿初始浓度为 10mg/L,Mn-TiO₂ 催化剂添加量为 1.0g/L,pH=7.0 时,紫外光照射 120min 后 Mn-TiO₂ 粉体对孔雀石绿的降解率可达 87%。

关键词 Mn-TiO₂,溶胶-凝胶法,催化降解,孔雀石绿

Study on preparation of Mn-TiO₂ powder catalyst and degradation of malachite green wastewater

Li Zhao¹ Cao Jing¹ Wang Yongfeng¹ Liu Wei²

(1.School of Materials Engineering,Xi'an Aeronautical University,Xi'an 710077;2 College of Metallurgical Engineering,Xi'an University of Architecture And Technology,Xi'an 710055)

Abstract The Mn-TiO₂ powders were prepared by sol-gel method and characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM),including the structure,morphology and its catalytic activity for oxidation of malachite green.Under the same conditions,the influence of catalyst amount,the addition amount and pH was examined.The results shown that the Mn-TiO₂ prepared by sol-gel method was anatase structure and pure phase,and the rate of degradation reached 87% when the catalyst amount was 10mg/L,addition amount was 1.0g/L,pH=7.0.

Key words Mn-TiO₂,sol-gel method,degradation,malachite green

孔雀石绿是一种三苯甲烷类染料,广泛用于纺织业,此外也被用作水产养殖中的灭菌杀虫剂^[1]。近年来,孔雀石绿因具有高残留性、致癌及致突变等副作用而备受关注。目前,孔雀石绿废水的降解方法主要有 Fenton 法^[2]、微波辅助降解法^[3]以及光催化氧化法等。综合考虑工艺条件、生产成本及脱色效果等因素,光催化氧化法具有操作简便高效、可避免二次污染且对环境友好等优点。TiO₂ 粉体具有活性高、热稳定性好、性价合适、无害性等优点而受到科研人员的关注,比如将其用于处理水或空气中难以降解的有机污染物、太阳能电池电极、分解水制氢光催化材料等^[4-5]。在光催化技术中,TiO₂ 因其折光系数高和物理化学性质稳定而被用作良好的催化剂^[6-8]。然而 TiO₂ 的禁带宽度为 3.2eV,光催化吸收仅限于紫外光区,而紫外光仅占太阳光的 5%,

因此如何高效利用太阳能解决环境和能源问题已成为 TiO₂ 光催化研究的热点之一。Gupta 等^[9]通过金属掺杂在 TiO₂ 表面引入缺陷位置或改变结晶度,影响电子与空穴的复合或拓展光的吸收波^[10],从而提高 TiO₂ 的光催化效率。本实验通过溶胶-凝胶法制备了掺杂金属 Mn 离子的 Mn-TiO₂ 催化剂,考察了模拟染料废水初始浓度、催化剂添加量、pH 及循环使用等条件对孔雀石绿废水催化降解的影响。

1 实验部分

1.1 Mn-TiO₂ 粉体的制备

在室温条件下,取适量无水乙醇和钛酸丁酯搅拌得到均匀溶液;将浓盐酸和 MnSO₄ (Mn/Ti 的摩尔比为 10%) 在剧烈搅拌条件下加入溶液中;量取

基金项目:国家自然科学基金(51474170);国家高技术研究发展计划 863 项目(2011AA05A202);陕西省教育厅项目(17JK0395)资助

作者简介:李兆(1986-),男,博士,副教授,主要研究方向为光催化材料的制备及性能研究。

10mL 无水乙醇逐滴加至均匀溶液中,搅拌条件下获得均匀的透明溶胶;将所得溶胶用保鲜膜封住(打几个孔,以便于无水乙醇的挥发)在室温下放置 6d 使其形成凝胶;于 80℃ 烘箱中烘干 2h,取出自然冷却,继而放入玛瑙研钵中研碎为粉末状;将上述所得粉末置于刚玉坩埚中 500℃ 恒温煅烧 1h,将样品冷却至室温后取出,得到 Mn/TiO₂ 催化剂粉体。

1.2 Mn-TiO₂ 粉体的表征

Mn-TiO₂ 粉体采用 X 射线衍射仪(XRD, D8 Advance 型,德国布鲁克公司)对样品进行物相分析;样品表面形貌采用场发射扫描电镜(SEM, Quanta 600F 型,美国 FEI 公司)分析;采用紫外-可见光谱仪(NE-300 型)检测样品的光学性能,扫描范围为 200~1000nm。

1.3 催化降解实验

在室温下,量取 100mL 10.00mg/L 孔雀石绿溶液置于 500mL 烧杯中,再将 0.100mol/L 浓 HCl 加入烧杯中,调节 pH 使其呈酸性,然后加入一定量的 Mn-TiO₂ 粉体催化剂,在光催化反应器下进行催化降解,将所得试样放入紫外-可见分光光度仪内,继而观察其脱色效果并测定吸光度。

2 结果与讨论

2.1 孔雀石绿特征吸收峰及标准工作曲线

10.00mg/L 孔雀石绿溶液的紫外-可见光谱图见图 1。由图可知,孔雀石绿的吸收波长为 616nm。所以使用 616nm 处的吸光度来表征其浓度变化。溶液浓度 C 与吸光度 A 可表现出良好的线性关系,因此,孔雀石绿溶液的脱色率可由式(1)计算。

$$D = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100\% = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, D 为降解率,%; C_0 和 C_1 为催化降解前后 616nm 下孔雀石绿溶液的浓度,mg/L; A_0 和 A_1 为催化降解前后 616nm 下孔雀石绿溶液的吸光度。

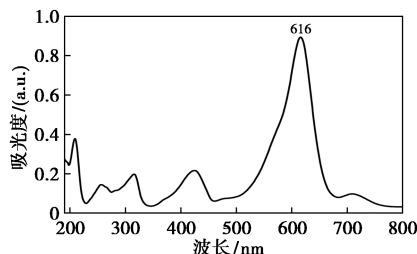


图 1 孔雀石绿的特征吸收峰图

2.2 Mn-TiO₂ 粉体的表征分析

图 2 为纯 TiO₂ 和 Mn-TiO₂ 粉体的 XRD 谱图。由图可知,实验中制备的 Mn 掺杂纳米 TiO₂ 和单纯 TiO₂ 均为高纯锐钛矿型。由此可知,Mn⁴⁺

成功掺杂进入到了 TiO₂ 晶格中。

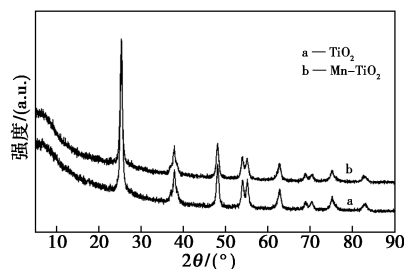


图 2 Mn-TiO₂ 粉体的 XRD 谱图

图 3 为 Mn/TiO₂ 粉体的 SEM 图。由图可见,Mn/TiO₂ 粉体晶粒为纳米颗粒,粉体由球形及片状结构组成,粉体表面出现孔洞,分散性较好。

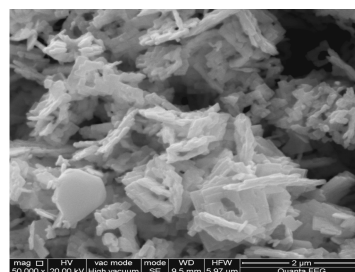


图 3 Mn-TiO₂ 粉体的 SEM 图

2.3 孔雀石绿初始浓度对孔雀石绿降解的影响

分别配制不同浓度的孔雀石绿溶液进行光催化降解反应,结果见图 4。由图可知,相同催化降解时间条件下,当孔雀石绿初始浓度由 5mg/L 增加 10mg/L 时,降解率得到了有效提高,继续增加初始浓度至 20mg/L 时,降解率重现下降趋势,因此初始浓度为 10mg/L 时降解效果最好。所以光催化时间相同时,孔雀石绿溶液的初始浓度为 10mg/L 时,光催化降解效果最好。

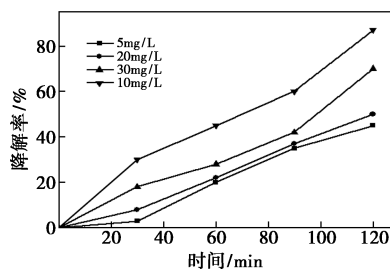


图 4 孔雀石绿初始浓度对其光催化降解反应的影响

2.4 Mn-TiO₂ 粉体添加量对孔雀石绿降解率的影响

Mn-TiO₂ 粉体添加量对孔雀石绿降解率的影响见图 5。由图可知,随着 Mn-TiO₂ 粉体添加量的增加,孔雀石绿溶液的降解率提高,当 Mn-TiO₂ 粉体添加量为 1.0g/L 时,孔雀石绿溶液的降解率达到 87%,这是由于当溶液的初始浓度越高,溶液的透光率越小,使得孔雀石绿的降解率下降。因此,选

择 Mn-TiO₂ 粉体的添加量为 1.0 g/L。

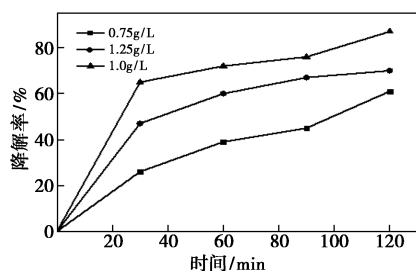


图 5 Mn-TiO₂ 粉体添加量对孔雀石绿降解率的影响

2.5 初始 pH 对孔雀石绿降解率的影响

pH=3.0、5.0、7.0、9.0 这 4 种条件下对孔雀石绿溶液的降解曲线见图 6。由图可知, pH=7.0 时的降解效果比 pH=3.0、5.0 时有了很大提高, 在光照 120min 左右时, 降解率可达 87%, 继续提高溶液的 pH 至 9.0 时, 降解效果与 pH=7.0 时相差不大, 出现平台。因此调节 pH=7.0 为弱碱条件下进行降解效果最好。

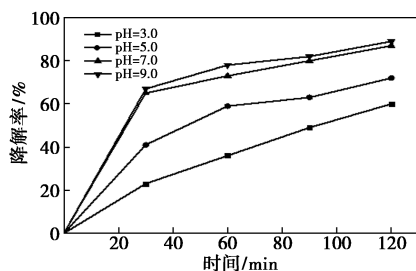


图 6 初始 pH 对孔雀石绿降解率的影响

2.6 催化剂的稳定性研究

在 Mn-TiO₂ 粉体催化剂投加量为 1. g/L、pH=7.0、光照辐射时间为 120min, 催化剂循环使用 5 次的条件下, 考察 Mn-TiO₂ 粉体对 100mL 10mg/L 孔雀石绿模拟燃料废水降解率的影响, 见图 7。由图可知, Mn-TiO₂ 粉体对孔雀石绿的降解率 5 次均保持在 87% 左右, 由此可知, Mn-TiO₂ 催化剂具有很好的稳定性。

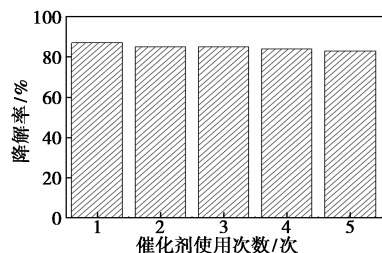


图 7 催化剂重复使用实验图

3 结论

(1) 采用溶胶-凝胶法制备了物相纯净的锐钛矿相 Mn-TiO₂ 粉体。

(2) 在纳米 TiO₂ 颗粒中掺杂锰离子, 使得电子-空穴对的复合率降低, 而且掺杂锰元素的 TiO₂ 具有比纯 TiO₂ 更宽的光吸收范围, 增加了光的利用率, 提高了光催化降解率。

(3) 以孔雀石绿的脱色降解为反应模型, 讨论了催化剂添加量、孔雀石绿的初始浓度、pH 等不同条件对 Mn-TiO₂ 粉体光催化活性的影响。在孔雀石绿初始浓度为 10mg/L, Mn-TiO₂ 催化剂的添加量为 1.0g/L, pH=7.0 的弱碱条件下, 紫外光照射 120min 后 Mn-TiO₂ 粉体对孔雀石绿的降解率为 87%。

(4) Mn-TiO₂ 粉体循环使用 5 次, 对孔雀石绿的降解率均保持在 87% 左右, Mn-TiO₂ 催化剂具有很好的稳定性。

参考文献

- [1] 张一兵, 王亚玲. 用 Fe³⁺ 掺杂锐钛矿型 TiO₂ 光催化剂降解孔雀石绿[J]. 化工环保, 2011, 31(2): 160-163.
- [2] 余丽胜, 李晓霞, 焦伟洲, 等. 超声协同 Fenton 法处理有机废水的研究进展[J]. 化工环保, 2017, 37(1): 38-42.
- [3] 李兆, 赵西成, 江元汝, 等. 微波强化类 Fenton 反应催化氧化脱色降解孔雀石绿废水[J]. 水处理技术, 2013, 39(9): 20-23.
- [4] Bojinova A, Kaneva N, Papazova K, et al. Green synthesis of UV and visible light active TiO₂/WO₃ powders and films for malachite green and ethylene photodegradation[J]. Reaction Kinetics Mechanisms & Catalysis, 2017, 120(2): 821-832.
- [5] Perez-Alvarez J, Solis Casados D A, Romero S, et al. Photocatalytic degradation of malachite green dye and pharmaceuticals using Co: TiO₂ thin films[J]. Advanced Materials Research, 2014, 976: 212-216.
- [6] Xin L, Sun Y, Feng J. Ag₃PO₄/TiO₂-assisted degradation of malachite green in aqueous solution treated by dielectric barrier discharge plasma[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2016, 91(7): 2131-2142.
- [7] Saha S, Wang J M, Pal A. Nano silver impregnation on commercial TiO₂ and a comparative photocatalytic account to degrade malachite green[J]. Separation & Purification Technology, 2012, 89(2): 147-159.
- [8] Huang W, Liu R, Wang J, et al. Photocatalytic degradation of malachite green by H₃PW₁₂O₄₀/TiO₂ under visible-light irradiation[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2010, 30(8): 1642-1648.
- [9] Gupta N, Bansal P, Pal B. Metal ion-TiO₂ nanocomposites for the selective photooxidation of benzene to phenol and cycloalkanol to cycloalkanone[J]. Journal of Experimental Nanoscience, 2015, 10(2): 148-160.
- [10] 张渝, 李换英, 白书立, 等. 钎掺杂二氧化钛纳米管光催化降解孔雀石绿废水[J]. 扬州大学学报(自然科学版), 2015, 18(2): 53-56.

收稿日期: 2019-03-29

修稿日期: 2019-05-14