

监测与评价

卟啉铁敏化二氧化钛可见光降解甲基橙

张永¹, 周国勋², 胡益³, 牛朝霞¹, 乐晓妍¹

(1.宁波市环境保护科学研究设计院,浙江宁波 315012;2.浙江省工业环保设计研究院有限公司,浙江杭州 310005;3.慈溪市公用事业管理中心,浙江慈溪 315300)

摘要:以卟啉铁为敏化剂,P25 为二氧化钛载体,采用化学吸附合成了卟啉铁敏化二氧化钛复合催化剂:FePp/TiO₂。利用 SEM、XRD、DRS、对复合催化剂 FePp/TiO₂ 进行了表征和分析,分析结果表明,FePp 吸附于二氧化钛表面,未改变二氧化钛的形貌和晶型,卟啉铁使二氧化钛在可见光区($\lambda \geq 420$ nm)有显著的吸收。可见光降解甲基橙结果表明,与未敏化的 TiO₂ 相比,FePp/TiO₂ 在可见光区($\lambda \geq 420$ nm)能有效提高甲基橙溶液的降解率,3 h 降解达到 95.8%,并且催化性能稳定,可重复利用。

关键词:二氧化钛;卟啉铁;敏化;可见光

中图分类号:X821

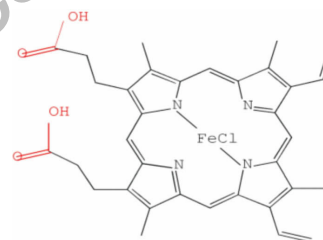
文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2014)05-0057-03

1 引言

二氧化钛光催化技术以其降解效率高、环境友好、经济成本低廉等特性受到研究者的关注。但是,二氧化钛只能吸收利用太阳能中的占 5% 紫外光区,对于占太阳能能量的 45% 的可见光谱区利用效率低下。为了更好的利用太阳能,拓展二氧化钛在可见光区的吸收范围成为人们的研究重点,并取得了一定进展。其中,染料敏化由于对可见光利用效率高,显示出了较好的应用前景^[6]。染料通过物理或化学状态吸附于二氧化钛表面,在可见光照射下,染料分子吸收光子,被激发产生自由电子,然后激发态染料分子将电子注入到 TiO₂ 的导带上,从而扩大了 TiO₂ 波长吸收的范围。

本研究工作中,以 P25 为二氧化钛原料,卟啉铁为敏化剂,通过羧酸键以化学吸附的方式使卟啉铁与 TiO₂ 表面紧密结合,实现了电子的有效转移和催化剂的性能稳定,合成了 FePp/TiO₂ 催化剂,以甲基橙溶液模拟有机污染物,考察了 FePp/TiO₂ 在可见光下对甲基橙光降解的催化活性,并对敏化剂吸附量对于光催活性的影响进行了初步探讨。卟啉铁的分子结构如下:



2 试验部分

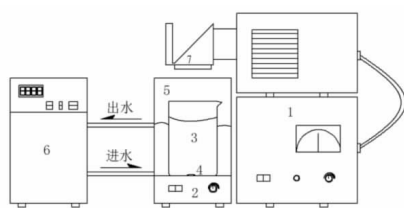
2.1 试剂与仪器

二氧化钛(德国 degussa P25);卟啉铁(阿拉丁,分析纯);甲基橙(杭州化学试剂有限公司,分析纯);丙酮(杭州化学试剂有限公司,分析纯)。

磁力搅拌器,氙灯,恒温水槽,XRD,SEM,DRS,紫外可见光分光光度计。

2.2 样品制备与实验装置

以 6 $\mu\text{mol/g}$ -FePp/TiO₂(1g TiO₂ 表面负载了 6 $\mu\text{mol/g}$ 的 FePp 所形成的催化剂)为例说明:向 10 mL 的丙酮中加入 6 μmol 的卟啉铁(FePp),待其溶解后向溶液中加入 1 g 的二氧化钛材料 P25,将混合液置于磁力搅拌器上搅拌 2 h,此时化学吸附达到平衡,将混合液置于真空干燥箱中,温度设定为 60 $^{\circ}\text{C}$,干燥 12 h,得到的样品记为 6 $\mu\text{mol/g}$ -FePp/TiO₂。采用同样的方法制备 FePp 负载量为 3 和 9 $\mu\text{mol/g}$ 的复合材料。光催化反应装置如图 1 所示。



1 氙气灯; 2 磁力搅拌器; 3 500mL烧杯; 4 转子; 5 恒温水槽;
6 恒温水槽控制器; 7 420nm截止滤光片

图1 实验装置示意图

氙气灯发出光经 420 nm 滤光片后, 波长小于 420 nm 的光被过滤掉, 可见光透过滤光片参与甲基橙溶液中的光催化反应。其中, 恒温水槽通过循环冷却水控制光催化反应的温度, 磁力搅拌器使悬浮液混合均匀, 促使光催化反应的条件温度、有机物浓度稳定。

2.3 可见光降解实验

配置 10 mg/L 的甲基橙溶液 500 mL, 向其中加入负载卟啉铁的 FePp/TiO_2 0.5 g, 在黑暗条件用磁力搅拌器搅拌 30 min, 使其吸附平衡。打开 300 W 氙气灯, 模拟可见光照射, 间隔 30 min 取样, 经离心, 0.45 μm 醋酸纤维膜过滤后, 采用紫外—可见分光光度计于最大波长(463 nm)测定其吸光度。根据吸光度求得光催化反应降解甲基橙溶液的降解率, 以未经敏化的 TiO_2 作为对照。

3 结果与讨论

3.1 TEM 分析

为了观察敏化前后二氧化钛表面形貌的变化, 选取未经敏化的和吸附量为 6 $\mu\text{mol/g}$ 的 FePp/TiO_2 进行了透射电镜分析, 结果如图 2 所示。由图 2 可知, 催化剂的为球形状颗粒, 粒径尺寸约为 25 nm 左右, 分散均匀, 没有团聚现象, 卟啉铁敏化二氧化钛的过程中, 没有改变了的催化剂的形貌。

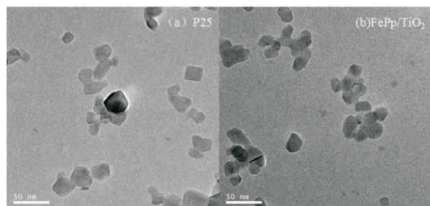


图2 光催化剂的 TEM 图

3.2 XRD 分析

P25 为锐钛型与金红石型的混晶, 其比例约为 80:20。将卟啉铁吸附量为 6 $\mu\text{mol/g}$ 的催化剂 FePp/TiO_2 与未加敏化剂的 TiO_2 进行晶型分析, 测试 XRD 谱, 结果如图 3 所示。结果表明, 催化剂 FePp/TiO_2 与 P25 相比具有相同的衍射峰, 都为金

红石和锐钛矿的混晶, 表明卟啉铁吸附于 TiO_2 之后, 并没有改变 TiO_2 的晶型。 FePp/TiO_2 衍射峰宽度与 P25 相比也没有变化, 表明铁卟啉敏化 TiO_2 后并未改变其晶粒大小。

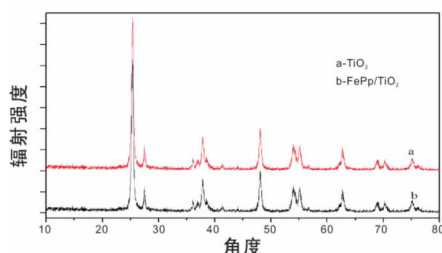


图3 催化剂的XRD光谱

3.3 催化剂的光谱性能

图 4 为 TiO_2 被铁卟啉敏化后紫外—可见漫反射图谱。由图 4 可知, 未经敏化的二氧化钛的固体紫外可见吸收曲线在可见光区域并未出现吸收带, 而卟啉铁的存在使复合催化剂在可见光区域的 546 nm 和 650 nm 波长出现了与铁卟啉吸收光谱相对应的两个吸收峰, 即卟啉铁的 Soret 带和 Q 带, 这表明卟啉铁已成功负载于 TiO_2 上, 并且卟啉铁的存在会使 TiO_2 对可见光的吸收能力大大增强。不同负载量制备的催化剂的光谱吸收曲线 b、c、d 相比较, 敏化剂量负载量增加到 9 $\mu\text{mol/g}$ 的过程中, FePp/TiO_2 在可见光区域的吸收强度越来越强。

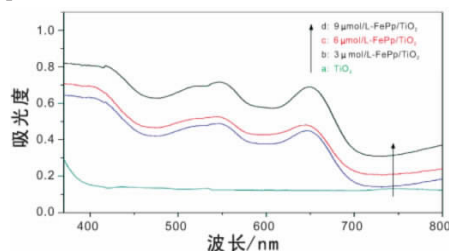


图4 催化剂紫外—可见漫反射光谱

3.4 光催化性能研究

从图 5 看, 在可见光照射下, 纯 TiO_2 的光催化性能很弱或几乎没有活性。经卟啉铁敏化后, TiO_2 的光催化效果得到了极显著的提高。经 3 h 可见光光照后, 对于甲基橙的降解率分别达到 95.8、73.1、65.2%。结果表明, 当卟啉铁吸附量小于 6 $\mu\text{mol/g}$, 随着 P25 对卟啉吸附量的增加, 其可见光催化活性逐渐增加。当负载量大于 6 $\mu\text{mol/g}$, 随着卟啉铁负载量的增加, 催化剂在可见光下催化活性逐渐减弱。原因可能是当卟啉铁吸附量较低时, 随着吸附量的增加, 敏化材料对于可见光的利用增强, 当吸附量增加到一定的限度时, 敏化材料对

(下转第 4 页)

征参数,因而至今 PAFC 尚无统一的国家标准。今后应加强对 PAFC 共聚机理的理论研究,充分发挥铝盐和铁盐的协同增效作用,使其能够针对矿井水中污染物的种类及含量作出不同铝铁配比的调整。同时要不断改进 PAFC 的制备方法和性质,为 PAFC 的生产和运输创造便利条件,促进其在矿井水处理领域得到更广泛和有效应用。

6 结语

由于矿井水特殊的行业特征,传统絮凝剂 PAC 在矿井水混凝处理过程中往往投加量大,生成的煤泥密实度低,对有机物和油类物质去除效果有限,并由此还带来了絮凝剂加药系统、煤泥水排放系统和煤泥水压滤系统等环节上管理及操作上的困难。PAFC 由于拥有了铝盐和铁盐各自的优点,能够很好的解决上述问题,并且在经济上 PAFC 处理矿井水的成本也优于 PAC。虽然受一些因素影响导致 PAFC 目前实际应用较少,但综合各方面分析,PAFC 从各方面都已具备在矿井水处理应用中取代传统 PAC 的条件。

参考文献

- [1] 高 亮.我国煤矿矿井水处理技术现状及其发展趋势 [J].煤炭科学技术,2007,35(9):1-5.
- [2] 郭中权,王守龙,朱留生.煤矿矿井水处理利用实用技术[J].煤炭科学技术,2008,36(7):3-5.
- [3] 吴 钧,周志浩,金云云.聚碱式氯化铝铁的结构及应用研究[J].华东化工学院学报,1992,18(1):119-126.
- [4] 高 亮,周如禄,徐楚良,等.煤种与煤矿矿井水水质特征之间的相关性[J].能源环境保护,2004,18(6):46-48.
- [5] 周如禄,高 亮,陈明智.煤矿含悬浮物矿井水净化处理技术探讨[J].煤矿环境保护,2000,14(1):10-12.
- [6] 宁寻安.新型混凝剂聚合氯化铝铁的研制及混凝作用机理[D].华南理工大学(硕士学位论文),1998,31.
- [7] 张立东,张 磊,惠远峰.低温低浊松花江原水的强化混凝生产性试验[J].哈尔滨商业大学学报(自然科学版),2012,28(6):668-670.
- [8] 陈芳艳.用聚合氯化铝铁混凝处理炼油废水研究[J].辽宁城乡环境科技,2000,4:35-38.
- [9] 高宝玉,于 慧.用煤矸石制备聚合氯化铝铁絮凝剂的研究[J].环境科学,1996,17(4):64-70.
- [10] 葛中巧,杜朝军.聚合氯化铝铁(PAFC)处理电镀废水的研究[J].南阳师范学院学报,2006,5(12):51-52.
- [11] 胡文慧,王 欣.聚合氯化铝铁在引用水处理中的生产试验研究[J].黑龙江水利科技,2004,2:52-53.
- [12] 戴 捷,吴 忠.聚合氯化铝铁处理工业废水的实验研究[J].环境科学与技术,2004,27:28-30.

(上接第 58 页)

于可见光的利用会增强,敏化材料对于甲基橙的吸附减弱,综合导致催化剂催化性能的下降。

为了测定光催化剂的稳定性,选取负载量为

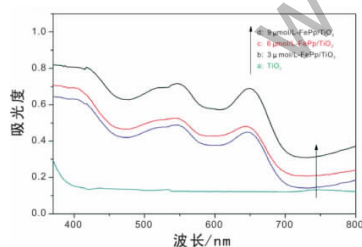


图 5 不同样品光催化降解甲基橙的降解率

6FePp/TiO₂ 重复使用降解甲基橙,图 6 为该光催化剂重复使用次数对甲基橙的降解率的影响。从图 6 中可以看出,催化剂重复使用 5 次,其催化降解效率几乎不变,第五次重复使用时 FePp/TiO₂ 降解效率能达到 87.6%,说明复合光催化剂性质稳定,TiO₂ 与铁卟啉之间化学吸附的结合很牢固,复合催化剂有较长的使用寿命。

4 结论

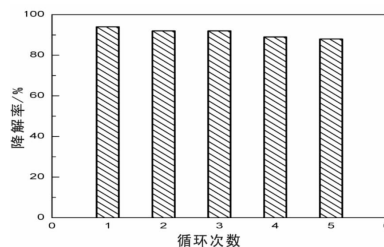


图 6 FePp/TiO₂ 对甲基橙光降解反应循环使用的稳定性

以卟啉铁为敏化剂,P25 为二氧化钛载体,采用化学吸附合成了卟啉铁敏化二氧化钛复合催化剂:FePp/TiO₂,制备方法简单。卟啉铁与 TiO₂ 复合后,并未改变二氧化钛的晶型、表面面貌、晶粒大小,而是以羧酸键的形式牢固的结合在 TiO₂ 表面,卟啉铁的存在使二氧化钛对可见光的吸收大大增强,拓展了二氧化钛的光响应范围。在可见光下光催化降解甲基橙的研究表明,卟啉铁在二氧化钛表面的负载量对光催化效果有着显著的影响,当负载量为 6 μmol/g 时其在可见光下光催化效果最为显著,并且卟啉铁复合催化剂性能稳定,可多次重复利用,未来可在实际的废水处理中得到应用。

参考文献(略)