

N、S 共掺杂型二氧化钛光催化降解 有机污染物的性能研究

吕英英^{1,2}, 顾晓天¹, 周家宏¹, 黄鹤勇^{1,2}, 冯玉英¹

(1 南京师范大学分析测试中心, 江苏省生物功能材料重点实验室, 江苏 南京 210097)

(2 南京师范大学化学与环境科学学院, 江苏 南京 210097)

[摘要] 用自制 N、S 共掺杂的 TiO_2 纳米粉体降解亚甲基兰溶液, 同未掺杂、单掺 N 或单掺 S 的 TiO_2 纳米粉体做了比较, 系统地研究了影响 TiO_2 降解亚甲基兰溶液的因素. 结果显示, 无论是太阳光还是紫外光照射下, N、S 共掺杂的 TiO_2 纳米粉体具有比其它三种光催化剂更好的催化效果, 并且发现在煅烧温度为 450°C 、亚甲基兰溶液的 pH 值为中性条件下, N、S 共掺杂的 TiO_2 纳米粉体降解效果达到最佳.

[关键词] 掺杂, 光降解, 亚甲基兰, 太阳光

[中图分类号] TB383 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1001-4616(2008)04-0069-05

Photo Catalytic Activity for Degradation of Organic Dye of N, S-codoped TiO_2 Nanoparticles

Lü Yingying^{1,2}, Gu Xiaotian¹, Zhou Jiahong¹, Huang Heyong^{1,2}, Feng Yuying¹

(1 Analysis and Testing Center, Nanjing Normal University, Key Lab of Biofunctional Materials of Jiangsu Province, Nanjing 210097, China)

(2 Department of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

Abstract The organic contaminant methylene blue (MB) was degraded by N, S-codoped TiO_2 nanoparticles under mercury lamp or solar light irradiation whose degradation rate was compared with undoped, N-doped, and S-doped TiO_2 . As a result, N, S-codoped TiO_2 photocatalyst showed marked synergic effect and better photocatalytic activity than other three kinds of photocatalyst. And the photocatalytic activity of N, S-codoped TiO_2 nanoparticle was evaluated systematically including the different pH values of methylene blue solution and the different calcined temperature of photocatalyst. It was found that when the pH value of methylene blue solution was 7 and the calcined temperature of photocatalyst was 450°C , N, S-codoped TiO_2 owned optimal degradation rate.

Key words doping, photodegradation, methylene blue, solar light

随着现代印染工业和化学工业的快速发展, 国内外的水环境正面临着十分严峻的污染问题, 如我国每年大约就有 6~7 亿吨印染废水排入各类水环境. 因此, 废水的综合治理问题已成为国内外环境科学界迫切解决的一大难题. 目前, 国内废水处理手段还是以生化法为主, 也有的将化学法与之串联. 但生化法在脱色方面一直不能令人满意, 而传统的活性炭吸附脱色、气提等方法只是将有机污染物由水相转移到固相或气相中, 对于携带有机污染物的固相或气相还需进一步处理, 容易造成二次污染. 光催化氧化法则是一种较好的水处理方法, 国内外对此进行了大量的研究^[1-8]. 光催化氧化降解属于高级氧化技术, 又称为深度氧化技术, 其基础在于运用辐照、催化剂, 有时还与氧化剂结合, 于反应体系中产生活性极强的自由基, 再通过自由基与有机物之间的加合、取代、电子转移等一系列复杂的中间反应步骤, 破坏有机物污染使之转化为 CO_2 、 H_2O 和矿物酸, 以达到水质净化目的^[9-10].

TiO_2 是很好的光催化半导体材料. 但由于它有大的禁带宽度只能被紫外光激发从而不能很好地利用

收稿日期: 2008-07-02

基金项目: 国家自然科学基金 (20603018) 和江苏省科技发展计划 (BM 2007132) 资助项目.

通讯联系人: 冯玉英, 教授, 研究方向: 分析化学与功能材料. E-mail: yyfeng3@163.com

太阳光,为了拓展 TiO_2 的吸收光性能,人们采用了很多办法,如表面光敏化^[11-13],金属掺杂^[14-16],非金属掺杂^[17-18]等等.特别是非金属掺杂由于其具有比金属掺杂更多的优点,如设备简单、不会降低紫外光区的吸收而越来越受到人们的重视,而近年来非金属共掺杂^[19-22]由于两种元素协同作用使得光催化活性得到了更大的提高而引起了人们很大的兴趣.本文利用自制的共掺杂 N、S 的 TiO_2 来催化降解亚甲基兰,系统考察了不同光源,不同溶液 pH 值、光催化剂的不同焙烧温度以及有机物的初始浓度对光催化剂活性的影响.

1 实验部分

1.1 材料制备

按 $\text{Ti}:\text{N}:\text{S}=1:4:4$ 的摩尔比反应制得非金属元素共掺杂样品.按比例将尿素(分析纯)和硫脲(分析纯)溶解在用盐酸调节 pH 值为 2 的 25 mL 乙醇溶液中,该溶液为 A 溶液;再取 4 mL 钛酸丁酯(分析纯)加入到 20 mL 乙醇中混合,该混合溶液为 B 溶液.在磁力搅拌条件下将 B 溶液慢慢滴加到 A 溶液中,一般滴加 3 h 滴加完毕继续搅拌 5 h 旋转蒸发浓缩后在烘箱中 120°C 烘干,将所得固体粉末研细,最后于马弗炉中 450°C 焙烧 3 h 可得到 N、S 共掺杂 TiO_2 .对于未掺杂型、掺杂 N 以及掺杂 S 的 TiO_2 纳米粉体的制备过程与制备 N、S 共掺杂型 TiO_2 粉体方法相似,只是分别不加尿素或硫脲.

2 光催化剂的光催化活性评价

2.1 不同光源辐照下催化剂的催化活性

将制备好的粉体在马弗炉中 450°C 锻烧 3 h 自然降温至室温.取 25 mL 浓度为 8.9 mg/L pH 值为 7 的亚甲基兰(MB)溶液和 5 mg 催化剂置反应瓶中,避光超声振荡 30 min 使其达到吸附平衡,分别以 GGZ-500 高压汞灯和太阳光为光源,每隔 10 min(汞灯)或 1 h(太阳光)取样一次,然后用 Cay-5 000 型紫外/可见/近红外分光光度计测定其吸收光谱.

再根据下列公式计算 MB 溶液的光催化降解脱色率.相关数据见图 1 和表 1

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

式中: D 为脱色率, A_0 为 MB 溶液初始吸光度, A_t 为 MB 溶液反应后的吸光度.

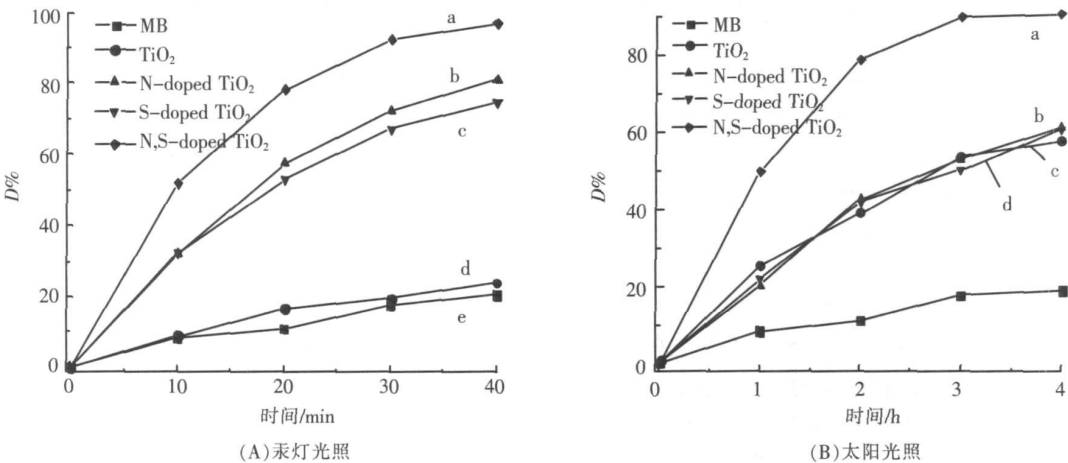


图 1 光催化剂降解亚甲基兰脱色率曲线图
Fig.1 Photocatalytic decomposition profiles of MB

表 1 不同催化剂降解亚甲基兰溶液的脱色率

Table 1 The decomposition efficiency ofMB over different catalysts

	空白	TiO_2	掺 N 的 TiO_2	掺 S 的 TiO_2	掺 N、S 的 TiO_2
高压汞灯	20.45	23.97	81.08	74.81	96.81
太阳光	18.37	57.56	61.43	60.82	90.61

表 2 未掺杂和掺杂样品的 BET测试结果
Table 2 The specific surface area of undoped and doped samples

催化剂	TiO ₂	掺 N 的 TiO ₂	掺 S 的 TiO ₂	掺 N、S 的 TiO ₂
S _{BET} /m ² · g ⁻¹	70.76	98.13	73.34	134.04

从图 1(A)中可以看出以高压汞灯为光源, 掺杂后的催化剂催化活性变大, 特别是双掺的催化剂, 它的催化活性大大的提高了. 从图 1(B)中可以看出单掺杂 N 的 TiO₂和单掺杂 S 的 TiO₂的催化活性与未掺杂的 TiO₂纳米粉体相比, 提高的不多, 而双掺的 TiO₂则明显地提高了. 从表 1 可以看出共掺 N 和 S 的 TiO₂的光催化活性要比单掺杂的 TiO₂的高, 这可能是因为共掺 N 和 S 的 TiO₂具有更好的可见光吸收, 太阳光利用率提高了, 且从表 2 可以看出共掺杂催化剂粒子比表面变大, 其接触染料 MB 的面积变大, 故其光催化活性增强的也多.

2.2 不同 pH 值条件下催化剂光催化降解亚甲基蓝性能

取 25m l不同 pH 值的 MB 溶液 (9.2 mg/L), 加入 5mg自制的催化剂, 避光超声振荡 30m in使其达到吸附平衡, 以太阳光为光源光照 4 h 每隔 1 h 取样一次, 用 Cary- 5000型紫外/可见/近红外分光光度计测定其吸收光谱. 再根据公式 (a)计算出 MB 溶液在光催化下的脱色率.

如图 2所示: 没有加催化剂的空白 MB 溶液在较强碱性条件下光照, 自身不太稳定, 也产生分解, 而在较强酸性条件下光照, 自身非常的稳定, 在弱酸、弱碱和中性条件下光照, MB 自身分解率几乎相同. 我们分别在不同 pH 值下考查了 4种光催化剂的光催化活性, 在 pH = 3的条件下掺杂 S 的纳米 TiO₂光催化活性最好, 在 pH = 5的条件下 TiO₂的光催化活性最好, 在 pH 为中性条件下共掺杂 N 和 S 的纳米 TiO₂的光催化活性最好.

这是因为改变 pH 值将改变溶液中界面电荷性质, 因而影响基质在表面上的吸附行为. MB 分子结构带正电荷, 在酸性环境中催化剂粒子表面的负电荷被中和且可能吸附 H⁺而带正电荷, 不利于 MB 的吸附和降解; 而在较高 pH 条件下, MB 容易吸附在催化剂表面被空穴和羟基自由基氧化. 且 N、S 共掺杂 TiO₂ 的比表面积比单掺的要大 (见表 2), 其光催化性能在较高 pH 值条件下影响更明显. 故 N、S 共掺杂纳米 TiO₂ 在 pH 值为 7条件下达到最佳催化降解效果.

2.3 焙烧温度对共掺杂 N、S 纳米 TiO₂ 光催化剂的性能影响

光催化剂在空气气氛下分别在 450℃、500℃、550℃、600℃下煅烧 3h 然后自然降温至室温. 以高压汞灯为光源, 其它实验条件同 2.1. 得到图 3所示不同温度焙烧的共掺杂纳米 TiO₂ 光催化降解 MB 的脱色率随时间的变化曲线.

二氧化钛有 3种不同的晶型, 锐钛矿、金红石、板钛矿. 由文献^[23]知在 450℃灼烧的是锐钛矿型, 而如果在更高温度灼烧则会转化为金红石型^[24]. 从图 3可以看出从 450℃开始随着催化剂焙烧温度的增加, 光催化活性逐渐降低, 这可能是因为随着焙烧温度的升高, TiO₂ 晶型由锐钛矿型逐渐转变为催化活性比较低的金红石型^[24-25]所导致.

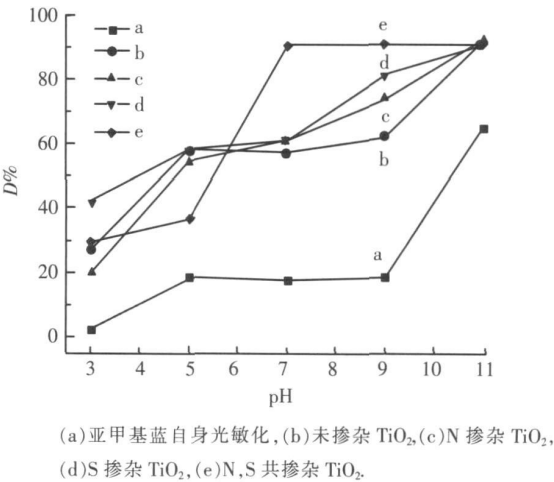


图 2 在太阳光下, 催化降解亚甲基蓝溶液的脱色率 (D%) 和 pH 值的曲线图

Fig.2 Photocatalytic decomposition profiles of MB in various pH value under solar light

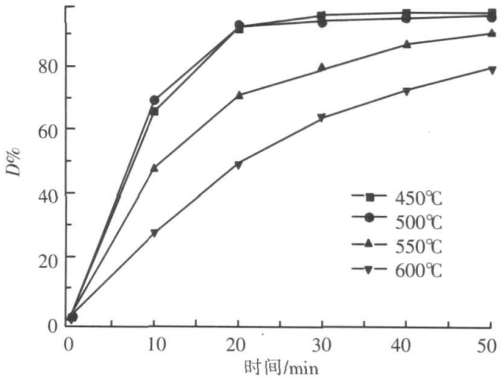


图 3 不同温度焙烧的共掺杂 N、S 纳米 TiO₂ 催化降解亚甲基蓝溶液的 (D%) 和时间 (t) 的曲线图

Fig.3 Photocatalytic decomposition profiles of MB over N,S-codoped TiO₂ calcinated at various temperature

2.4 亚甲基蓝初始浓度对光催化活性的影响

取 25 ml 不同浓度的 MB 溶液, 以高压汞灯为光源, 其它实验条件同 2.1 得到图 4 所示共掺杂纳米 TiO_2 光催化降解不同浓度的 MB 的脱色率随时间的变化曲线。

光催化降解 MB 溶液在不同初始浓度下的光催化效率如图 4 所示: 可以看出随着初始浓度的增大, 光催化效率降低。在光照时间, 光强以及催化剂浓度一定的情况下, 经过光激发后, 在掺杂 N 和 S 的纳米 TiO_2 表面产生的羟基自由基的数目是一定的。因此反应物分子越多, 受到空穴和羟基自由基攻击的几率就越小。另外当 MB 浓度增大时, 而催化剂的比表面积一定, 吸附在催化剂表面的有机物质的浓度必然降低, 从而降低了降解率。

3 结论

以 MB 为光催化降解对象, 研究了共掺杂 TiO_2 光催化降解性能并在同条件下比较了单独掺 N 或掺 S 的纳米 TiO_2 光催化活性。实验证明无论以高压汞灯为光源还是以太阳光为光源照射时, 共掺杂的 TiO_2 具有更好的光催化活性。在 450°C 焙烧过的共掺杂 N 和 S 的 TiO_2 光催化活性最高。pH 值为中性条件下降解 MB 时, 共掺杂 TiO_2 催化活性最佳。

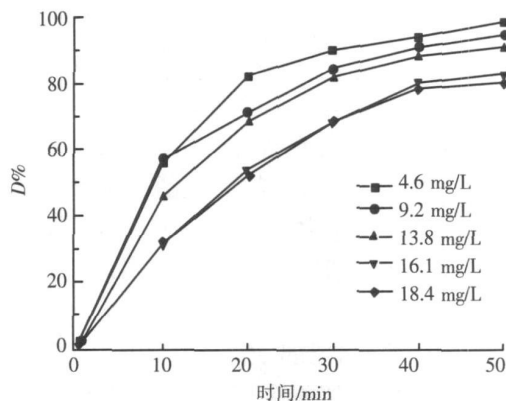


图 4 亚甲基蓝初始浓度对光催化活性的影响图

Fig.4 Effect of initial concentration of MB on the photocatalytic efficiency

[参考文献]

- [1] 董庆华, 董玉琳. 半导体悬浮体系光催化分解有机磷化合物 [J]. 感光科学与光化学, 1992, 10(1): 71-76
- [2] 王怡中, 符雁, 汤鸿霄. 甲基橙溶液多相光催化降解研究 [J]. 环境科学, 1998, 19(1): 1-4
- [3] 田春荣, 王怡中, 胡春. 染料化合物光催化氧化降解中氮元素行为分析 [J]. 环境化学, 2001, 20(1): 18-22
- [4] 胡春, 王怡中. 凹凸棒负载 TiO_2 对偶氮染料和纺织废水光催化脱污 [J]. 环境科学学报, 2001, 21(1): 123-126
- [5] 蒋伟川, 俞传明, 王琪全. 半导体光催化降解实际印染废水的研究 [J]. 工业水处理, 1994, 14(2): 25-27
- [6] Pruden A L, Ollis D E. Photoassisted heterogeneous catalysis the degradation of trichloroethylene in water [J]. J Catal, 1983, 82(2): 404-417.
- [7] Hsiao C Y, Lee C L, Ollis D E. Heterogeneous photoassisted catalysis conversions of perchloroethylene, dichloroethane, chloroacetic acids and chlorobenzenes [J]. J Catal, 1984, 88(1): 89-96
- [8] Ollis D E. Contaminant degradation in water [J]. Environ Sci Technol, 1985, 19(6): 480-484
- [9] Serpone N, Manthamathu P, Pichat P, et al. Exploiting the interparticle electron transfer process in the photocatalysed oxidation of phenol, 2-chlorophenol and pentachlorophenol: chemical evidence for electron and hole transfer between coupled semiconductors [J]. J Photochem Photobiol A, 1995, 85(3): 247-255.
- [10] Cheng S, Tsai S J, Lee Y F. Photocatalytic decomposition of phenol over titanium oxide of various structures [J]. Catal Today, 1995, 26(1): 87-96
- [11] Moon J, Yun C Y, Chung K, et al. Photocatalytic activation of TiO_2 under visible light using Acid Red 44 [J]. Catal Today, 2003, 87(1/4): 77-86
- [12] Iliev V, Tomova D, Bilyarska L, et al. Phthalocyanine modified TiO_2 or WO_3 -catalysts for photooxidation of sulfide and thiosulfate ions upon irradiation with visible light [J]. J Photochem Photobiol C, 2003, 159(3): 281-287.
- [13] Konstantinou I K, Albanis T A. TiO_2 -assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations [J]. Appl Catal B: Environmental, 2004, 49(1): 1-14.
- [14] Iwasaki M, Ham M, Kawada H, et al. Cobalt ion-doped TiO_2 photocatalyst response to visible light [J]. Journal of Colloid and Interface Sci, 2000, 224(1): 202-204.
- [15] Yamashita H, Harada M, Misaka J, et al. Photocatalytic degradation of organic compounds diluted in water using visible light responsive metal ion-implanted TiO_2 catalysts Fe ion-implanted TiO_2 [J]. Catal Today, 2003, 84(3/4): 191-196
- [16] Wang J, Uma S, Kalabunde K J. Visible light photocatalysis in transition metal incorporated titanium silica aerogels [J]. Appl Catal B: Environmental, 2004, 48(2): 151-154.
- [17] Asahi R, Morkawa T, Ohwak i T, et al. Visible light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides [J]. Science, 2001,

293 (5528): 269-271.

- [18] Umabayashi T, Yanaki T, Tanaka S, et al. Visible light induced degradation of methylene blue on S-doped TiO_2 [J]. Chem Lett 2003, 32(4): 310-311.
- [19] Cong Y, Chen F, Zhang J, et al. Carbon and nitrogen-codoped TiO_2 with high visible light photocatalytic activity [J]. Chem Lett 2006, 35(7): 800-801.
- [20] Gambac V, Rogatis L D, Gasparotto A, et al. TiO_2 nanopowders doped with boron and nitrogen for photocatalytic applications [J]. Chem Phys 2007, 339(1/3): 111-123.
- [21] Ohno T, Tsubota T, Toyofuku M, et al. Photocatalytic activity of a TiO_2 photocatalyst doped with C^{4+} and S^{4+} ions having a rutile phase under visible light [J]. Catal Lett 2004, 98(4): 255-258.
- [22] Reyes-Garcia E A, Sun Y P, Raftery D. Solid-state characterization of the nuclear and electronic environments in a boron fluoride codoped TiO_2 -visible light photocatalyst [J]. J Phys Chem C, 2007, 111(45): 17 146-17 154.
- [23] 肖文敏, 周家宏, 顾晓天, 等. 氮和硫共掺杂的纳米二氧化钛的制备及表征 [J]. 南京师大学报: 自然科学版, 2006, 29(4): 55-57.
- [24] Yu J G, Zhou M G, Cheng B, et al. Preparation, characterization and photocatalytic activity of in situ N, S-codoped TiO_2 powders [J]. J Mol Catal 2006, 246(1/2): 176-184.
- [25] Xu JH, Li JX, Dai W L, et al. Simple fabrication of twist like helix N, S codoped titania photocatalyst with visible light response [J]. Appl Catal B Environmental 2008, 79(1/2): 72-80.

[责任编辑: 顾晓天]