

Fe-TiO₂ 的制备及在可见光下催化降解对硝基苯胺

张一兵 杨燕平

(上饶师范学院化学化工学院, 江西 上饶 334001)

摘 要: 采用水热法自制了铁掺杂的锐钛矿型二氧化钛光催化剂 Fe-TiO₂。通过分析对硝基苯胺溶液的初始浓度、二氧化钛掺铁量、TiO₂ 用量和溶液的 pH 值对光催化速率的影响, 研究了 Fe-TiO₂ 光催化对硝基苯胺动力学行为。结果表明, 在对硝基苯胺的初始浓度为 25 mg/L, TiO₂ 掺铁量为 0.2% (摩尔分数), TiO₂ 用量为 0.1 g/L, 溶液 pH = 6, 室温下可见光照反应 10 h, 对硝基苯胺的降解率 D 和表观反应速率常数 k 达到最大。光催化反应符合 L-H 动力学规律, 对硝基苯胺的降解过程为拟一级反应, k 为 0.031 4 h⁻¹。

关键词: 光催化; Fe-TiO₂; 对硝基苯胺; 降解; 动力学

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2013)04-0037-05

对硝基苯胺(PNA) 是重要的染料中间体, 其废水毒性大。由于分子中的大共轭效应使其稳定性好, 从而造成降解困难, 故有效治理含对硝基苯胺的废水成为关注热点^[1-3]。利用 TiO₂ 光催化降解废水极具前景^[4-11], 尽管在 3 种二氧化钛晶体中以锐钛矿型的活性最好, 因其带隙较宽 ($E_g = 3.2$ eV) 只能吸收紫外光, 故可通过掺杂改性使其能吸收可见光以提高光催化效率。金属离子的掺杂能在二氧化钛表面上产生缺陷结构, 成为空穴或电子的捕获阱并延长 $\cdot\text{OH}$ (由二氧化钛氧化 H₂O 产生) 的寿命, 从而提高二氧化钛的光催化效率^[5]。有关文献^[6]系统研究了 21 种金属离子对二氧化钛的掺杂结果, 发现以 Fe(III) 效果最佳。本工作采用水热法制备了锐钛矿型 Fe-TiO₂, 用对硝基苯胺作降解对象, 研究在可见光照射下, 对硝基苯胺溶液的初始浓度、二氧化钛掺铁量、二氧化钛用量和溶液的 pH 值等因素对光催化降解对硝基苯胺的影响, 并拟合催化反应速率, 解释了降解反应机理。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

对硝基苯胺, AR, 上海试剂三厂; 硫酸钛和 FeCl₃·6H₂O, AR, 上海市试剂厂综合经营公司; 无水乙醇, AR, SCRC 国药集团化学试剂有限公司。高压釜, 240 °C, RD-100 型, 中国石油化工科学研究院; UV-1201 紫外可见分光光度仪, 上海普天分析仪器有限公司; 电热恒温干燥箱, GZX-DH-40X45-4090689, 上海跃进医疗器械厂; pH 酸度计, 上海大众分析仪器厂。

1.2 Fe-TiO₂ 光催化剂的制备

参照有关文献^[8] 用水热法制备铁 Fe-TiO₂ 光催化剂, 用 XRD 表征以确保其为锐钛矿型。

1.3 对硝基苯胺降解率的计算

配制一定浓度的对硝基苯胺溶液, 于其最大吸收波长 380 nm 处测定其初始吸光度 A_0 。

收稿日期: 2013-03-15; 修回日期: 2013-04-03

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); 江西省省级精品课程资助项目(赣教高字[2011]74号); 江西省高校教学团队资助项目(赣教高字[2008]100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研究。Email: srxlb@sina.com。

取一定量母液加适量自制的催化剂粉体后置于暗箱中,快速搅拌下以可见光(40 W 白炽灯)照射,每隔一段时间 t 后取出少量溶液测定其吸光度 A_t 。因吸光度与对硝基苯胺浓度成正比,故降解率计算如下,

$$D\% = [(A_0 - A_t) / A_0] \times 100 = [(C_0 - C_t) / C_0] \times 100。$$

D 为降解率; A_0 、 A_t 分别为对硝基苯胺的初时、 t 时吸光度; C_0 、 C_t 分别为其初时、 t 时浓度。

2 结果与讨论

2.1 对硝基苯胺初始浓度的影响

配制不同初始浓度的对硝基苯胺溶液,分别加入掺铁量 0.2% (摩尔分数,下同) Fe-TiO₂ 使其用量达到 0.1 g/L,可见光照下催化降解反应 10 h。结果如表 1 和图 1 所示,表 1 中的 k 是催化降解对硝基苯胺的表观反应速率常数。由图 1 发现 $\ln C_0/C_t - t$ 有较好的线性关系,光催化反应符合一级动力学规律。随着对硝基苯胺浓度的增加其降解率 D 和表观速率常数 k 增大,当对硝基苯胺溶液的初始浓度达到 25 mg/L 时,其降解率 D 和 k 最大分别为 30.89% 和 0.031 4 h⁻¹,继续增大初始浓度它们均反而减小。其原因是随着对硝基苯胺初始浓度的增大,其吸附量随之增大,结果使对硝基苯胺的 D 和 k 增大;当初始浓度增加到一定值后,其吸附达到饱和,剩余的对硝基苯胺被吸附在二氧化钛晶体的表面而造成催化剂表面的活性部位数量下降 D 和 k 反而减小。故本工作的最佳初始浓度为 25 mg/L。

目前公认的非均相催化降解反应的速率方程符合 Langmuir-Hinshelwood (L-H) 公式^[12],

$$r = -dC/dt = k_1 k_2 C / (1 + k_2 C)。$$

从上述实验结果可知光催化降解对硝基苯胺的反应遵循拟一级动力学规律,其 L-H 方程是,

$$r = -dC/dt = kC = k_1 k_2 C / (1 + k_2 C)。$$

式中 r 为对硝基苯胺总反应速率; C 为对硝基苯胺浓度; k 为表观反应速率常数; k_1 为反应速率常数; k_2 为表观吸附常数。由于对硝基苯胺的初始浓度很低 ($k_2 C \ll 1$) 简化该式得,

$$r = -dC/dt = kC \approx k_1 k_2 C。$$

即对硝基苯胺的降解速率与其浓度成正比,反应动力学表现为拟一级反应。对该式积分得,

$$\ln(C_0/C_t) = kt = k_1 k_2 t。$$

可知 $\ln(C_0/C_t)$ 与 t 呈直线关系,与上述的实验结果吻合 $k \approx k_1 k_2$ k 为表观反应速率常数。

表 1 对硝基苯胺在不同初始浓度下的动力学方程及参数

Table 1 Kinetics equations and parameters of different initial concentrations of p-nitroaniline

$C_0 / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	动力学方程	k / h^{-1}	R^2
15	$y = 0.0029x + 0.0015$	0.0029	0.9333
20	$y = 0.0097x + 0.005$	0.0097	0.9349
25	$y = 0.0314x + 0.0163$	0.0314	0.9331
30	$y = 0.0179x + 0.0093$	0.0179	0.9329
35	$y = 0.0166x + 0.0086$	0.0166	0.9329

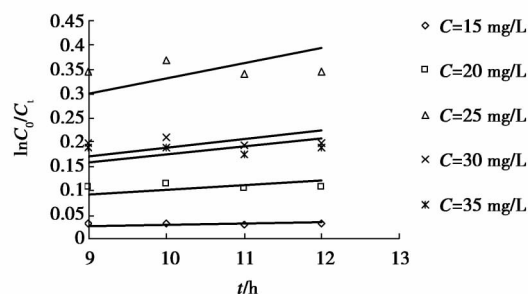


图 1 不同初始浓度下对硝基苯胺光催化降解曲线

Fig. 1 Degradative curve of p-nitroaniline by different initial concentrations

2.2 掺铁量的影响

在 25 mg/L 的对硝基苯胺溶液中加入不同掺铁量的二氧化钛使其用量达 0.1 g/L,可见光照下催化降解 10 h 后结果见表 2 和图 2。可以看出,当催化剂中掺铁量为 0.2% 时,对硝基苯胺降解率 D 和 k 最大,分别为 30.89% 和 0.031 4 h⁻¹。铁离子掺杂量有一个最佳值,当掺杂量小于最佳值时,二氧化钛中没有足够俘获载流子的陷阱,而大于最佳值时,由于随掺杂物浓度的增加,电子陷阱点和空穴陷阱点之间平均距离降低,电子-空穴的复合速度加快,造成催化效率反而下降^[10]。本工作的最佳掺铁量为 0.2%。

表2 对硝基苯胺在不同掺铁量下的动力学方程及参数

Table 2 Kinetics equations and parameters of different amount of iron-doping in TiO₂

$C_0 / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	动力学方程	k / h^{-1}	R^2
0.1	$y = 0.0168x + 0.0087$	0.0168	0.9329
0.2	$y = 0.0314x + 0.0163$	0.0314	0.9331
0.4	$y = 0.0271x + 0.014$	0.0271	0.9331
0.6	$y = 0.0247x + 0.0128$	0.0247	0.9331
0.8	$y = 0.0151x + 0.0078$	0.0151	0.9325

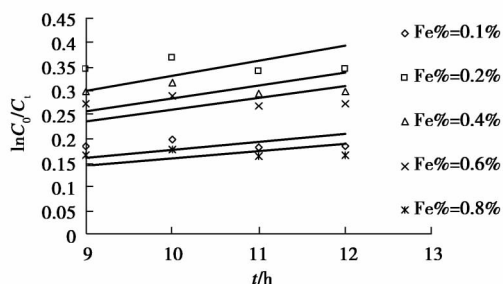


图2 不同掺铁量下对硝基苯胺在的光催化降解曲线

Fig. 2 Degradative curve of p-nitroaniline by different amount of iron-doping in TiO₂

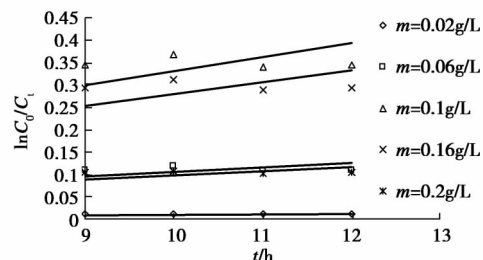
2.3 Fe-TiO₂ 用量的影响

在 25 mg/L 的对硝基苯胺溶液中,加不同用量的掺铁 0.2% 的二氧化钛,可见光照下催化降解 10 h,结果见表 3 与图 3。

表3 对硝基苯胺在各 Fe-TiO₂ 用量下的动力学方程及参数**Table 3** Kinetics equations and parameters of different amount of Fe-TiO₂

$C_0 / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	动力学方程	k / h^{-1}	R^2
0.02	$y = 0.001x + 0.0005$	0.001	0.935
0.06	$y = 0.01x + 0.0052$	0.01	0.9329
0.1	$y = 0.0314x + 0.0163$	0.0314	0.9331
0.16	$y = 0.0266x + 0.0138$	0.0266	0.9331
0.2	$y = 0.0094x + 0.0047$	0.0094	0.9402

随着催化剂用量的增加,对硝基苯胺的降解率 D 和 k 增大,当二氧化钛用量等于 0.1 g/L 时, D 和 k 最大分别为 30.89% 和 0.0314 h⁻¹,继续增加催化剂用量它们反而下降。这是因为适当增加催化剂用量能够产生更多的羟基自由基等强氧化剂成分,加快反应速度;当催化剂用量过少,有效光子不能被完全转化为化学能;而用量过多,体系透光性变差,影响了对可

图3 对硝基苯胺在各 Fe-TiO₂ 用量下的光催化降解曲线**Fig. 3** Degradative curve of p-nitroaniline by the different amount of titanium dioxide

见光的充分利用,导致降解率下降^[11]。本工作的催化剂最佳用量为 0.1 g/L。

2.4 pH 值的影响

在 25 mg/L 的对硝基苯胺溶液中,加掺铁 0.2% 的 Fe-TiO₂ 使其用量为 0.1 g/L,调节溶液的 pH 值分别为 4、6 和 8,可见光照下催化降解反应 10 h,结果见表 4 和图 4。随着溶液的 pH 值增大,对硝基苯胺的 D 和 k 先增大后减小,且当 pH=6 时达到最大分别为 30.89% 和 0.0314 h⁻¹。上述变化可解释为,在酸性条件下催化剂表面带正电荷,有利于光生电子 e⁻ 向 TiO₂ 表面迁移,抑制了电子 e⁻ 与空穴 h⁺ 的复合,从而提高对硝基苯胺 D 和 k ; 当溶液的 pH 值继续增大时(pH 超过 6),溶液中较高浓度的 OH⁻ 捕获降解所产生的 CO₂ 而生成重碳酸盐和碳酸盐,由于它们对羟基自由基·OH 清除,结果造成对硝基苯胺 D 和 k 的减少^[12]。本工作的溶液最佳 pH 值为 6。

表4 对硝基苯胺在不同 pH 下动力学方程及参数

Table 4 Kinetics equations and parameters of different pH of p-nitroaniline solution

$C_0 / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	动力学方程	k / h^{-1}	R^2
4	$y = 0.0076x + 0.0039$	0.0076	0.9329
6	$y = 0.0314x + 0.0163$	0.0314	0.9331
8	$y = 0.009x + 0.0034$	0.009	0.9345

3 光催化降解机理^[13-15]

掺入二氧化钛中的 Fe³⁺ 有可能取代 Ti⁴⁺

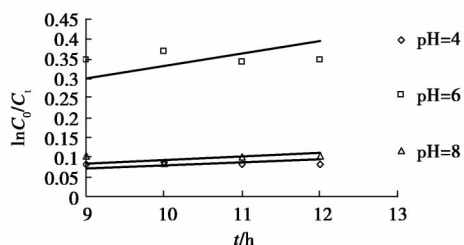


图 4 对硝基苯胺在不同 pH 下的光催化降解曲线
Fig. 4 Degradative curve of p-nitroaniline by the pH value

的晶格位置或者进入其晶格的间隙,极少量的剩余 Fe^{3+} 因处于高度分散状态(水热法制备的特性)而形成粒径微小的氧化物。如图 5 所示,掺杂 Fe^{3+} 离子能在二氧化钛中禁带内产生一个内禁带,因它与 TiO_2 的导带 CB 或价带 VB 距离近,故能诱导吸收可见光。掺入二氧化钛晶格中的 Fe^{3+} 与二氧化钛中光生电子 e^- 和空穴 h^+ 的反应机理如下式表示。

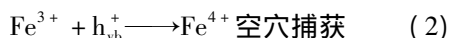
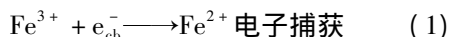


图 5 展示了 Fe^{3+} 在二氧化钛中的位置,由于 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ 的能级高于 TiO_2 价带 VB,故能产生空穴 h^+ 的捕获剂;虽然 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的能级位于 TiO_2 导带 CB 之上,但二者相差很小只有 0.08 eV,所以掺杂 Fe^{3+} 有可能捕获光生电子 e^- 。另外,分析电极电势 $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.771 \text{ V}$ 和 $E_{\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}} = 0.1 \text{ V}$ 可知,相对于 Ti^{4+} 和 Ti^{3+} , Fe^{3+} 具有更高的氧化还原势能,它容易接受电子 e^- 被还原,更易成为光生电子 e^- 的捕获位,从而有利于有效分离电荷而降低电子 e^- 和空穴 h^+ 的复合几率。

二氧化钛的光催化反应属于表面反应,光催化效应既与电子 e^- 和空穴 h^+ 的捕获(即电荷载流子的局部分离)相关,也取决于被捕获的电子 e^- 和空穴 h^+ 在捕获位的释放及其向表面的迁移,后者决定被捕获的电荷是否能有效地迁移到二氧化钛表面参与光催化反应。换言之,就二氧化钛光催化反应而言,电子 e^- 和空穴 h^+ 在 TiO_2 晶格中的释放及其向表面的迁移与它们的局部分离同等重要。在二氧化钛的光催化反应中,较理想的效应是电子 e^- 和空穴

h^+ 的一个电荷载流子被暂时捕获,而另一个则到达表面转变为被吸收的物质(氧化 e^- 和还原 h^+)。被暂时捕获的电荷载流子在上述反应完成后不久就迁移到二氧化钛晶体表面。由此可见,浅能级的捕获相当重要,被捕获的电荷载流子应能在捕获位被激活即能变得可动。深能级捕获的电荷载流子可能在相同的粒子内部产生下一个电子 e^- 和空穴 h^+ 对前,重新与它的相对物合并(随后产生的光子)而成为电荷载流子的重新合并中心,这不利于整个光催化反应。 Fe^{3+} 掺杂能作为电荷载流子的浅捕获位,它不仅能捕获电子 e^- 和空穴 h^+ ,而且被捕获的电子 e^- 和空穴 h^+ 易被释放和迁移,结果能提高二氧化钛光催化活性。

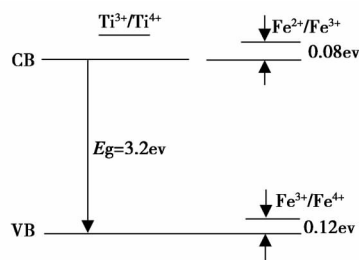


图 5 Fe^{3+} 在 TiO_2 中的能级图
Fig. 5 Energy level diagram of Fe^{3+} in TiO_2

此外,由于 Fe^{3+} 半径(0.064 nm)略小于 Fe^{4+} 半径(0.068 nm),它能进入二氧化钛的晶格内替代 Ti^{4+} ,所以提高了二氧化钛晶格内部和表面氧空位 h^+ 。由于氧空位 h^+ 带正电荷,氧空位 h^+ 含量增多相应地就减少了自由电子 e^- 的含量(电荷平衡原理)。同时表面氧空位含量 h^+ 的增加有利于氧在表面的吸附,结果增加电子与表面吸附的氧化反应(即增加界面电子的迁移速率),从而提高二氧化钛的光催化效率。

4 结 论

可见光照射下,以自制的锐钛矿型 Fe-TiO_2 对于对硝基苯胺的光催化降解反应符合 L-H 动力学规律,降解反应表现为拟一级反应;优化了光催化降解对硝基苯胺溶液的条件。对硝基苯胺溶液的初始浓度 25 mg/L,掺铁量 0.2%

(摩尔分数), Fe-TiO₂ 用量为 0.1 g/L, 溶液 pH=6, 室温下可见光照反应 10 h, 对硝基苯胺的降解率和表观反应速率常数 k 达到最大, 分别为 30.89% 和 0.0314 h⁻¹, 并解释了降解反应机理。

参考文献:

- [1] Sun J H, Fan M H, Guo M H, *et al.* A kinetic study on the degradation of p-nitroaniline by Fenton oxidation process [J]. Hazard Mater 2007, 148(1-2): 172-177.
- [2] Satyen G, Sanjay P K, Sudhir B S, *et al.* Photocatalytic degradation of 4-nitroaniline using solar and artificial UV radiation [J]. Chem. Eng. J., 2005, 110(1-3): 129-137.
- [3] 谭江月. 双频超声-臭氧氧化处理含对硝基苯胺和硝基苯的废水[J]. 化工环保, 2011, 31(1): 10-12.
- [4] 张莹, 龚昌杰, 燕宁宁, 等. 贵金属改性 TiO₂ 的机理及研究进展[J]. 材料导报, 2011, 25(15): 35-37.
- [5] Navio J A, Testa J J, Djedjeian P. Iron-doped titania powders prepared by a sol-gel method. part II: photocatalytic properties [J]. Appl. catal. A., 1999, 178(2): 191-203.
- [6] Zhu J F, Zheng W, He B, *et al.* Characterization of Fe-TiO₂ photocatalysts synthesized by hydrothermal method and their photocatalytic reactivity for photodegradation of XRG dye diluted in water [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 2004, 216(1): 35-43.
- [7] Choi W, Termin A, Hoffmann M R. The role of metal iron dopants in quantum-sized TiO₂: correlation between photo-reactivity and charge carrier recombination dynamics [J]. J Phys. Chem., 1994, 98(51): 13669-13679.
- [8] 张一兵, 周天祥, 江雷. 掺 Fe³⁺ 的 A-TiO₂ 的水热法制备及光催化性能研究[J]. 材料导报, 2010, 24(12): 56-58.
- [9] 翦立新, 殷小秋, 向建南, 等. Fe³⁺-N 改性二氧化钛光催化剂的研制[J]. 湖南大学学报(自然科学学报), 2006, 33(1): 79-82.
- [10] Kaneco S, Katsumata H, Suzuki T *et al.* Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of dibutyl phthalate in aqueous solution-kinetics, mineralization and reaction mechanism [J]. J Chem. Eng., 2006, 51(21): 59-66.
- [11] Chiou C S, Shie J L, Chang C Y, *et al.* Degradation of di-n-butyl phthalate using photoreactor packed with TiO₂ immobilized on glass beads [J]. J. Hazard Mater., 2006, 137: 1123-1129.
- [12] Chen C L, Li X L, Zhao D B, *et al.* Adsorption kinetic, thermodynamic and desorption studies of Th(IV) on oxidized multi-wall carbon nanotubes [J]. Colloid and Surfaces A: Physicochem Eng. Aspects, 2007, 302(1-3): 449-454.
- [13] 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构 [M]. 北京: 科学出版社, 2001: 135-138.
- [14] 石必刚. 掺铁二氧化钛光催化剂制备及其光催化性质的研究 [D]. 湖北: 武汉科技大学, 2006.
- [15] 张一兵, 张文彦. TiO₂ 可见光光催化的研究进展 [J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(7): 1299-1303.

Preparation of Fe-TiO₂ and Photo-catalytic Degradation of P-nitroaniline under Visible Irradiation

ZHANG Yi-bing, YANG Yan-ping

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Shangrao 334001, China)

Abstract: Anatase Fe-TiO₂ photo-catalyst is prepared via hydrothermal method. Kinetics of Fe-TiO₂ catalyzing p-nitroaniline is studied by analysis of the influence of the p-nitroaniline initial concentration, the amount of Fe-doping, the Fe-TiO₂ amount, and the pH value on photochemical catalysis speed. The results show that the decolorization rate D and degradation observed rate constant k of p-nitroaniline achieve maximum under the conditions: a p-nitroaniline's initial concentration 25 mg/L (pH=6), an amount of iron-doping 0.2% (mole fraction), a catalyst dosage 0.1 g/L, and an illumination (visible light) time 10 h at room temperature. The photocatalytic process of p-nitroaniline conforms to the rule of Langmuir-Hinshelwood kinetics, which follows the first-order reaction and the degradation observed rate constant k is 0.0314 h⁻¹.

Key words: Photocatalysis; Fe-TiO₂; P-nitroaniline; Degradation; Kinetics