

文章编号: 1005- 8893 (2006) 02- 0019- 03

# $\text{Fe}^{3+}$ 改性 $\text{TiO}_2$ 光催化降解甲醛废水试验研究<sup>①</sup>

李英柳<sup>1</sup>, 李爱莲<sup>2</sup>, 吴凤丽<sup>2</sup>

(1. 江苏工业学院 环境与安全工程系, 江苏 常州 213164; 2. 江苏工业学院; 3. 解放军理工大学, 江苏 南京)

**摘要:** 采用溶胶凝胶法和掺杂子  $\text{Fe}^{3+}$  修饰技术, 制备高活性光催化剂  $\text{TiO}_2$  用以降解苯酚废水。试验考察了催化剂制备条件如  $R$  值、 $\text{Fe}^{3+}$  含量、焙烧温度和焙烧时间等因素对催化剂活性的影响。结果表明  $\text{TiO}_2$  焙烧温度为  $650\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $R=10$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  质量分数为 3.5%, 焙烧时间为 2 h 时, 催化剂的活性最高。将在此条件下制得的  $\text{TiO}_2$  光催化降解甲醛废水, 试验发现催化剂长期使用后有失活现象, 经再生处理后催化活性得到较大程度的恢复。

**关键词:**  $\text{TiO}_2$  改性; 光催化降解; 甲醛; 失活; 再生

中图分类号: X 7

文献标识码: A

## Experimental Study of Photocatalytic Oxidation of Formaldehyde over $\text{TiO}_2$ modified with $\text{Fe}^{3+}$

LI Ying-liu<sup>1</sup>, LI Ai-lian<sup>2</sup>, WU Feng-li<sup>3</sup>

(1. Department of Environmental and Safety Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China; 2. Jiangsu Polytechnic University; 3. P. L. A. of Science and Technology University, Nanjing, China)

**Abstract:** The photocatalyst was prepared with sol- gel method and modified with  $\text{Fe}^{3+}$ . It was used to decompose formaldehyde. Some preparation conditions that have effects on titanium dioxide's activity have been studied. It indicated that the photocatalyst performed a relative higher activity and longer lifetime when  $R=50$  and the doping  $\text{Fe}^{3+}$  was at 3.5wt% and it was sintered at  $650\text{ }^\circ\text{C}$  for 2 hours.  $\text{TiO}_2$  was found deactivation after long- term use in oxidation of formaldehyde. The activated photocatalyst was treated in NaOH solution and its activity could almost completely recover.

**Key words:**  $\text{TiO}_2$  modifying; photocatalytic oxidation; formaldehyde; deactivation; regeneration

由于光催化氧化高效节能, 不产生二次污染, 近年来在处理水体中有机污染物污染方面的报道很多。但是到目前为止, 光催化氧化技术并未在环境污染治理实践中得到广泛应用, 主要限制因素在于催化剂的活性和寿命不能完全满足实际需求, 亟待进一步提高, 对此本实验进行了  $\text{Fe}^{3+}$  表面修饰提高  $\text{TiO}_2$  光催化活性及延长其寿命的探索。

## 1 实验部分

### 1.1 试验药品与仪器

主要仪器有可见- 紫外分光光度计、马弗炉、离心机、磁力搅拌器、20 W 紫光灯 (主波长为 254 nm)。钛酸四丁酯、无水乙醇、三氯化铁、甲

① 收稿日期: 2006- 04- 07

作者简介: 李英柳 (1977- ), 女, 湖北京山人, 硕士。

醛、变色酸等均为国产分析纯试剂。

## 1.2 TiO<sub>2</sub> 的制备

配制含 Fe<sup>3+</sup> 的无水乙醇-水混合溶液, 加入少量硝酸, 再快速倒入钛酸丁酯的无水乙醇溶液, 置于磁力搅拌器上搅拌。待胶体凝胶后在室温下老化 12 h, 于 80 °C 的温度下烘 3 h, 最后置于马弗炉中在指定的温度下焙烧。将制得的催化剂颗粒研磨为粉末备用。

## 1.3 TiO<sub>2</sub> 光催化活性检测方法

各催化剂样品的活性采用对同一质量浓度甲醛废水在相同条件下的降解率进行对比。采用变色分光光度法在 580 nm 处测定废水中甲醛的质量浓度。每次取 100 mL 质量浓度为 6.72 mg/L 的甲醛废水, 加入 0.5 g TiO<sub>2</sub>, 置于 200 mL 玻璃杯中于磁力搅拌器上搅拌, 紫外光照反应 2 h, 离心过滤, 测其降解率。另取一份同体积的甲醛废水不加催化剂作为参照。

## 2 结果与讨论

### 2.1 焙烧温度和 R 值

据文献 [1, 2] 报道, TiO<sub>2</sub> 的晶型结构和粒径大小对其光催化活性起决定作用, 而焙烧温度和 R 值 (水和钛酸四丁酯的物质的量比) 又直接影响催化剂的晶型结构和粒径大小, 图 1 是不同 R 值的 TiO<sub>2</sub> 掺杂质量含量为 3.5% 铁离子经 2 h 焙烧后的活性。

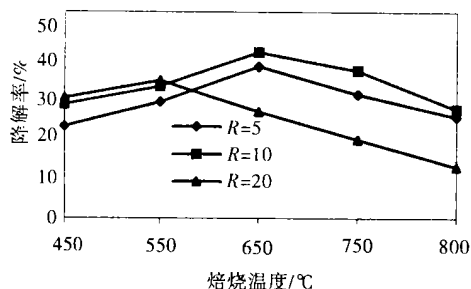


图 1 R 值和焙烧温度对 TiO<sub>2</sub> 活性的影响

Fig. 1 Influence of R value and sintered temperature on TiO<sub>2</sub>'s activity

从图 1 可以看出焙烧温度和 R 值对催化剂的活性有很大的影响。众所周知, TiO<sub>2</sub> 有 3 种晶型, 即金红石型、锐钛矿型和板钛矿型, 只有前两者具有光催化活性。焙烧温度不仅对催化剂的晶型转变

起决定作用, 而且温度过高还会引起粒子烧结从而影响材料表面性质。已有的研究表明金红石型和锐钛矿型以一定的比例混合时催化活性比单一晶型的二氧化钛活性都要高<sup>[3]</sup>。随着处理温度的升高, TiO<sub>2</sub> 由无定型 → 锐钛矿 → 锐钛矿和金红石混合体 → 金红石转变, 因此上述现象可以解释为曲线上拐点即为两种晶型最佳组合比和最适宜的烧结度。本试验中当 R = 10, 焙烧温度为 650 °C 时, TiO<sub>2</sub> 活性较高。

### 2.2 焙烧时间

其它制备条件不变, 催化剂样品 R = 10, 焙烧温度为 650 °C, 经过不同的焙烧时间后检测其活性。试验结果见图 2, 焙烧时间为 2 h 时, 活性较高; 焙烧时间进一步延长时, 催化剂的活性呈现下降的趋势。这可能是因为热处理时间过长, 晶粒长大所致。因为晶体粒径越小, 体系的比表面积就越大, 表面键态和电子态与颗粒内部的不同导致表面活性位的增多, 因而反应速度和效率也就越高。

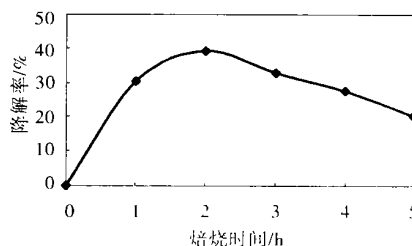


图 2 焙烧时间对 TiO<sub>2</sub> 活性的影响

Fig. 2 Influence of sintered time on TiO<sub>2</sub>'s activity

### 2.3 Fe<sup>3+</sup> 含量

催化剂的制备条件为 R = 10, 在 650 °C 温度下焙烧 2 h, 改变掺杂 Fe<sup>3+</sup> 浓度, 分别考察各样品的活性, 结果见图 3。

实验结果表明 TiO<sub>2</sub> 掺杂适量的 Fe<sup>3+</sup> 时, 可大幅提高催化活性。Fe<sup>3+</sup> 质量含量为 3.5% 时催化剂的活性最高, 此后随着 Fe<sup>3+</sup> 含量的增加其活性迅速下降。Fe<sup>3+</sup> 含量越高催化剂颜色越深, 这可能是因为 Fe<sup>3+</sup> 在高温下与氧气作用生成 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的缘故。TiO<sub>2</sub> 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 两种能带结构不同的半导体, 其导带电势差使低电势半导体中的光生电子移向电势较高的半导体, 空穴则向相反的方向移动。当少量 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 分散于大量的 TiO<sub>2</sub> 中时, 可使电子空穴有效分离, 且随着其含量的增加分离效率会提高, 但若超过一定限度后反而下降。这可能是由于

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  量的增加引起了两种半导体组合结构的变化,使得带相异电荷离子的接触机会增大,从而导致电子和空穴的复合。

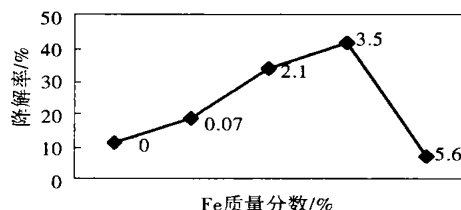


图 3 不同  $\text{Fe}^{3+}$  离子含量的  $\text{TiO}_2$  的活性

Fig. 3 Activities of  $\text{TiO}_2$  when containing different concentration of  $\text{Fe}^{3+}$

## 2.4 $\text{TiO}_2$ 失活研究

Ren- De Sun 等人<sup>[4]</sup>报道  $\text{TiO}_2$  光催化剂在使用中有失活现象。试验分别将纯  $\text{TiO}_2$  和经掺杂  $\text{Fe}^{3+}$  修饰的  $\text{TiO}_2$  浸泡在甲醛水溶液中,瓶口用玻璃片密封,定期补充新鲜甲醛废水,打开紫光灯照射两悬浆体系进行连续光降解反应。经过不同的反应时间后,在与上述测试  $\text{TiO}_2$  活性相同的条件下比较二者的失活情况,结果见图 4。

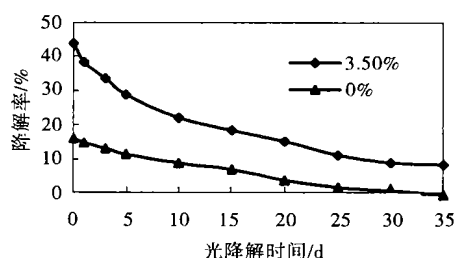


图 4 不同反应阶段  $\text{TiO}_2$  的活性

Fig. 4 Activity of  $\text{TiO}_2$  after different reaction time

试验发现两种  $\text{TiO}_2$  样品重复使用或长期使用后,催化活性均下降。反应 35 d 后纯  $\text{TiO}_2$  活性完全丧失,掺杂  $\text{Fe}^{3+}$  的  $\text{TiO}_2$  仍具有一定的活性,到 65 d 时完全失去催化功能。试验结果表明掺铁修饰的催化剂不仅初始活性较高,而且持久性也较好。造成光催化剂失活的原因可能是光催化降解中间产物在催化剂表面竞争吸附或累积,或是由于光降解的最终产物引起碳沉积,占据表面活性位,甲醛的吸附-氧化循环中止,致使催化剂最终失活。

## 2.5 $\text{TiO}_2$ 再生

将新鲜催化剂置于甲醛废水中光催化反应,直至废水浓度不再下降时,表明催化剂已经失活,分

别用  $\text{pH} = 11$  的  $\text{NaOH}$  溶液、5% 的稀硝酸、蒸馏水浸泡失活的纯  $\text{TiO}_2$  和掺铁修饰的  $\text{TiO}_2$ ,在紫外光照射下再生。试验结果见图 5 (图中横轴上 0、1、2、3 分别表示新鲜催化剂及用  $\text{NaOH} + \text{UV}$ 、 $\text{HNO}_3 + \text{UV}$ 、 $\text{H}_2\text{O} + \text{UV}$  再生的催化剂)。图 5 表明 3 种再生方法能够不同程度地恢复  $\text{TiO}_2$  的活性。采用  $\text{NaOH} + \text{UV}$  再生效果较好,这可能是在光降解过程中形成了酸性中间产物富集在催化剂表面,因而用碱浸泡时清除效果较好。

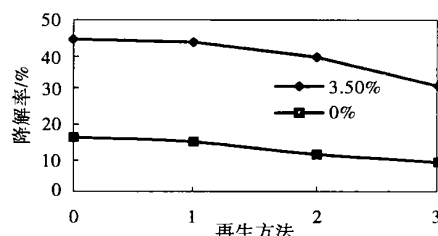


图 5 采用不同再生方法处理  $\text{TiO}_2$  后的活性

Fig. 5 Activity of regenerated  $\text{TiO}_2$  treated with different methods

## 3 结论

在用溶胶凝胶法制备光催化剂  $\text{TiO}_2$  的过程中,当的焙烧温度为  $650^\circ\text{C}$ ,  $R = 10$ , 焙烧时间为 2 h, 催化剂的活性较高。向其中掺杂质量含量为 3.5% 的  $\text{Fe}^{3+}$  能明显提高催化剂的活性和抗失活能力。该催化剂长期使用后有失活现象,采用  $\text{pH} = 11$  的  $\text{NaOH}$  溶液在紫外光照射下处理失活的催化剂,可以很大程度上恢复其活性。

## 参考文献:

- [1] 张颖, 李朝辉, 杨凌霄, 等. 过渡金属离子调变对光催化氧化的影响 [J]. 环境科学研究, 2000, 13 (6): 40- 42.
- [2] 杨建军, 李冬旭, 张治军, 等.  $\text{Pt}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  的制备、表征及光催化活性 [J]. 真空科学与技术, 2001, 21 (4): 277- 230.
- [3] 席北斗, 刘洪亮. 高效负载型光催化剂制备及其加铂修饰技术 [J]. 环境科学, 2002, 23 (1): 66- 69.
- [4] Ren- De Sun, Akira Nakajima, Toshiya Watanabe, et al. Decomposition of Gas - Phase Octamethyltrisiloxane on  $\text{TiO}_2$  Thin Film Photocatalysis- Catalytic Activity, Deactivation, and Regeneration [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2003, (154): 203- 209.