

ZnFe₂O₄/TiO₂光催化剂制备及乙酰甲胺磷降解性能研究

王淑伟, 何炽, 赵景联*

(西安交通大学环境工程系动力工程多相流国家重点实验室, 陕西 西安 710049)

摘要:分别采用共沉淀法和溶胶-凝胶法制备了 ZnFe₂O₄ 和掺杂 ZnFe₂O₄ 的纳米级 TiO₂ 光催化剂, 进行了 XRD、TEM 和 UV-visDRS 表征, 以卤素灯为光源对纳米 TiO₂ 降解水溶液中乙酰甲胺磷农药进行了研究。考察了反应液初始 pH 值、催化剂用量、H₂O₂ 用量对降解率的影响。实验结果表明, 焙烧温度为 400℃、掺杂量为 0.5% 的 ZnFe₂O₄/TiO₂ 纳米粉体降解效果最佳, 在相同条件下, 反应 2h 后农药降解率可比纯 TiO₂ 提高 20% 左右。正交实验优化了降解反应条件, 在常温常压下, 起始 pH 值为 12、H₂O₂ 浓度为 12mmol/L、催化剂浓度为 0.5g/L、反应 3h 后, 初始浓度为 1.0×10⁻⁴mol/L 的乙酰甲胺磷农药降解率可达 61.2%。

关键词:光催化降解; 乙酰甲胺磷; TiO₂ 光催化剂

中图分类号:X131.2 **文献标志码:**A **doi:**10.3969/j.issn.1003-6504.2010.01.010 **文章编号:**1003-6504(2010)01-0039-04

Preparation and Photodegradation of Acephate Pesticide of Visible Light Nano-sized TiO₂ Photocatalyst

WANG Shu-wei, HE Chi, ZHAO Jing-lian*

(State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Department of Environment Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: ZnFe₂O₄ and ZnFe₂O₄ doped TiO₂ nanoparticles were prepared by coprecipitation and sol-gel methods respectively, characterized by means of XRD, TEM and UV-visDRS. Photodegradation of acephate pesticide in aqueous solution by nano-sized TiO₂ process was studied, which was irradiated by a 500w halogen lamp. The effect of factors including initial pH value, catalyst dosage and concentration of H₂O₂ were investigated. Results showed that TiO₂ nanoparticles which was baked under 400℃ and intermingled with 0.5% ZnFe₂O₄ had the best degradation effect, degradation efficiency of pesticide can be improved about 20% relative to pure TiO₂ nanomaterials after 2h under the same conditions. Conditions that affect the degradation efficiency of organophosphorus pesticide were optimized by orthogonal experiment. In the optimal conditions with the initial pH 12, concentration of H₂O₂ 12mmol/L and concentration of catalyst 0.5g/L, degradation rate of acephate pesticide with the initial concentration of 1.0×10⁻⁴mol/L can reach up to 61.2%.

Key words: photocatalytic degradation; acephate; TiO₂ photocatalyst

有机磷农药是世界上生产和使用最广泛的农药品种,对农业生产起到了积极的作用,但其大量的生产和使用对生态环境产生巨大的破坏。因此,研究农药的处理方法、控制污染、保护生态环境已成为当今社会关注的焦点。研究表明,光催化氧化可以有效的降解有机磷农药^[1-3],其中 TiO₂ 因其活性高、稳定性好、对人体无害而成为最受欢迎的一种催化剂^[4],但是由于 TiO₂ 光催化剂效率低等因素,一直制约着其光催化活性的进一步提高。众多对 TiO₂ 改性的研究发现,金属离子掺杂是提高 TiO₂ 光催化活性的一种有

效手段^[5-6],从化学观点看,金属离子的掺入可以在 TiO₂ 晶格中引入缺陷位置或改变结晶度等,从而抑制电子与空穴的复合或延长 TiO₂ 的激发波长,提高 TiO₂ 的光催化活性。

铁酸锌是一种具有较高光催化活性及对可见光敏感的半导体光催化剂^[7],本研究通过共沉淀法和溶胶-凝胶法分别制备了 ZnFe₂O₄ 及掺杂 ZnFe₂O₄ 的纳米级 TiO₂,并用 XRD、TEM 及 UV VisDRS 进行了表征,以卤素灯为光源对纳米 TiO₂ 降解水溶液中乙酰甲胺磷农药进行了研究,旨在拓展 TiO₂ 在光催化领

收稿日期:2008-10-02;修回 2009-03-05

基金项目:国家自然科学基金项目资助(20377034)

作者简介:王淑伟(1984-),男,硕士研究生,研究方向为环境化学,(手机)13759876914(电子信箱)wswei1984@stu.xjtu.edu.cn;* 通讯作者,教授,(电子信箱)jlzhao@xjtu.edu.cn。

域的应用,为有机磷农药降解提供一条新途径。

1 材料与方法

1.1 实验试剂与仪器

试验所用试剂主要包括:30%(质量分数) 乙酰甲胺磷农药,化学纯钛酸丁酯,化学纯硝酸铁、硝酸锌,化学纯异丙醇,其他药品均为市售分析纯。

实验仪器主要包括:500W 卤素灯,PHS-3B 型精密 pH 计,JCX-500W 型超声波清洗机,XL-1 型马弗炉,UV/VIS 7501 型分光光度计,ZK-82A 型真空干燥箱,GJ-1 型红外干燥箱,LD5-0B 型低速离心机,X 射线衍射仪,JEM-200CX 型透射电镜,HITACHI UV-4100 型紫外可见漫反射光谱分析仪。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 纳米 ZnFe_2O_4 的制备

采用共沉淀法制备纳米 ZnFe_2O_4 [8-9]。分别将 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 按摩尔比 1:2 充分混合,加入 6mol/L 的 NaOH 溶液调节 pH 为 13,得到包括化学沉淀在内的溶液,在 100℃ 沸腾 1h,得到褐红色沉淀,经离心、去离子水洗涤数次,用红外灯下烘干,即得到 ZnFe_2O_4 粉末。再将其放入马弗炉中于 300℃ 焙烧 1h,可得到纳米 ZnFe_2O_4 。

1.2.2 掺杂 ZnFe_2O_4 纳米 TiO_2 光催化剂的制备 [10]

将用浓 HCl 溶解过的 ZnFe_2O_4 与去离子水在剧烈搅拌下缓慢滴入钛酸丁酯与异丙醇的混合液中,控制各组分的比例为: n (钛酸丁酯): n (异丙醇): n (去离子水): n (掺杂物质)=1:22:4:0.005。停止搅拌,静置几分钟后形成乳白色半透明凝胶,80℃ 下真空干燥一段时间后得到干凝胶粉末,在马弗炉中分别于 300℃,400℃,500℃ 下煅烧 2h,自然冷却后在研钵中研磨得到掺杂 ZnFe_2O_4 摩尔分数为 0.5% 的 TiO_2 纳米粉末。其它掺杂量的样品制备方法同上。

1.3 降解实验

以 500W 卤素灯为光源,在反应器中(实验装置如图 1 所示)加入一定体积一定浓度的乙酰甲胺磷溶液和一定量的掺杂不同量 ZnFe_2O_4 的纳米 TiO_2 ,调节其 pH 值等因素,在一定温度下,反应一段时间后取样分析。采用钼锑抗分光光度法 [11] 测定反应后 PO_4^{3-} 的含量(无机磷含量),按下式计算农药的降解率 η 。

$$\eta = P_t / P_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中, P_t 为光照 t 时间后反应液中无机磷的含量, P_0 为光照前反应液中总有机磷的含量。

2 结果与讨论

2.1 不同 ZnFe_2O_4 掺杂量对催化活性的影响

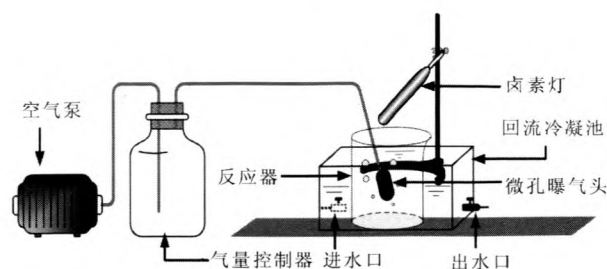


图1 实验装置图

Fig.1 Schematic structure of the experimental equipment

ZnFe_2O_4 掺杂量为 0.5%, 农药初始浓度为 $1.0 \times 10^{-4} \text{mol/L}$, 调节反应初始 pH 值为 12, H_2O_2 浓度为 8mmol/L, 催化剂用量为 1g/L, 光照高度为 12cm, 反应 2h 后取样分析。实验结果如表 1。其他降解条件同上。

表 1 ZnFe_2O_4 掺杂量对催化活性的影响
Table 1 Effect of different ZnFe_2O_4 on catalytic activity

掺杂量(%)	无	0.5	1.0	2.0	3.0
η (%)	18.8	35.8	27.9	24.3	19.7

由表 1 可知,在可见光下,掺杂 ZnFe_2O_4 的纳米 TiO_2 光催化剂的催化活性比纯 TiO_2 普遍有所提高,其中掺杂量为 0.5% 的 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 降解活性比纯 TiO_2 降解率约提高了 20%。因为掺杂的 ZnFe_2O_4 纳米粒子作为光生电子和空穴的俘获中心 [12], 可以抑制光生载流子之间的复合,提高催化剂的光催化活性,并且带隙较小纳米 ZnFe_2O_4 粒子可以利用可见光部分激发,产生电子注入导带,扩大激发波长范围,提高光催化剂的反应效率。随着 ZnFe_2O_4 掺杂量的增大,过量的掺杂剂分散在反应液中,促进了空穴-电子对的复合,降低了光子的利用率,使光催化效率降低,但是由于 ZnFe_2O_4 本身也具有光催化活性,所以其光催化效率仍然要高于纯 TiO_2 。在以后的实验中对掺杂量为 0.5% 的 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 光催化剂进行了研究。

2.2 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 光催化剂 XRD 和 TEM 测试

从图 2 可以看出,300℃ 煅烧后得到锐钛型 TiO_2 , 400℃ 煅烧得到锐钛型和金红石型的混合晶型(500℃

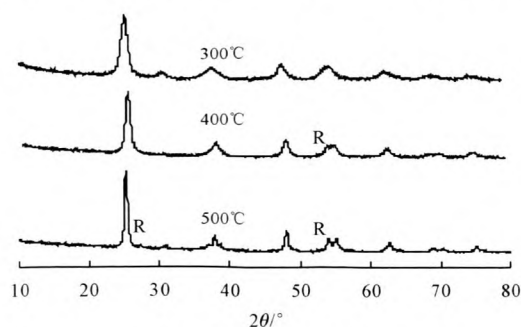


图2 光催化剂XRD图

Fig.2 XRD pattern of photocatalyst

金红石相含量明显增加),温度升高衍射峰更尖锐,因此晶型更完美。研究发现,光催化降解水中有机污染物时锐钛矿和少量金红石的混晶催化性能要好于纯锐钛矿,本实验催化剂的热处理温度为 400°C 时降解效果较好。

400°C 下纳米 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 催化剂 TEM 图(图 3),可以看出, 400°C 下纳米 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 催化剂基本呈球形,粒径大约在 15nm 左右,有少量的团聚现象。

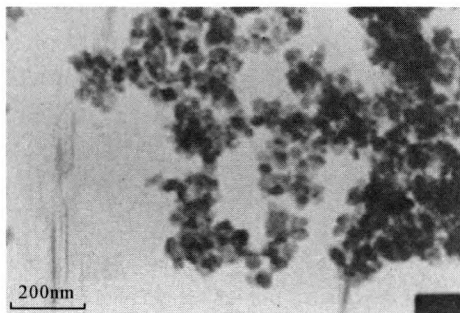


图3 放大14万倍后光催化剂的TEM图
Fig.3 TEM pattern of photocatalyst by 140,000 times magnification

2.3 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 光催化剂的漫反射分析

从图 4 可见,纳米 ZnFe_2O_4 和 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 催化剂在 $240\sim 800\text{nm}$ 的吸收峰均高于纯 TiO_2 相的吸收峰, TiO_2 只有在 $240\sim 400\text{nm}$ 范围内有较强吸收峰。另外,可以看到 ZnFe_2O_4 在可见光区域(约 $400\sim 650\text{nm}$)有很高的光敏性,掺杂 $0.5\%\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 的纳米 TiO_2 催化剂也将吸收波长拓展到了可见光区域(约 460nm),大大提高对可见光的利用率,提高了催化效率。

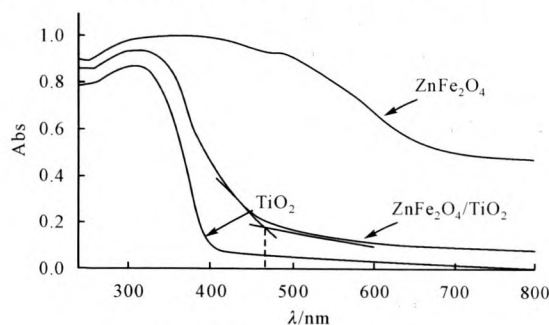


图4 光催化剂Uv-visDRS图
Fig.4 Uv-visDRS pattern of photocatalyst

2.4 乙酰甲胺磷农药降解实验

2.4.1 溶液初始 pH 的影响

选用 400°C , ZnFe_2O_4 掺杂量 0.5% 的 TiO_2 纳米光催化剂,改变溶液 pH 值,其他反应条件同上,降解结果如图 5 所示。在碱性的环境下,农药降解率明显大于酸性环境下,并且当 pH 在 3 左右时降解率出现一个最低值,可以从两方面来看:其一,当溶液 pH 值接近 TiO_2 等电点($\text{pH}=3.0$)时,由于范德华力的作用, TiO_2 颗粒之间容易团聚而形成大颗粒,致使颗粒表面

积减小,从而减小了农药的吸附面积;而当溶液 pH 值远离等电点时,由于颗粒间的相互排斥力,其在溶液中的分散较好,增大了其表面积。另一方面, TiO_2 在光照条件下产生的电子-空穴对与溶解氧和水作用,生成具有高度化学活性的 $\cdot\text{OH}$ 自由基的同时,还伴有 H^+ 与 OH^- 产生,溶液中的 pH 值会影响到 H^+ 和 OH^- 的生成,从而影响与之相伴的 $\cdot\text{OH}$ 自由基数目,最终影响光解效率,溶液呈碱性时, OH^- 增多,有助于反应 $\text{h}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \cdot\text{OH}$ 的发生。因此,碱性环境有利于农药的降解。

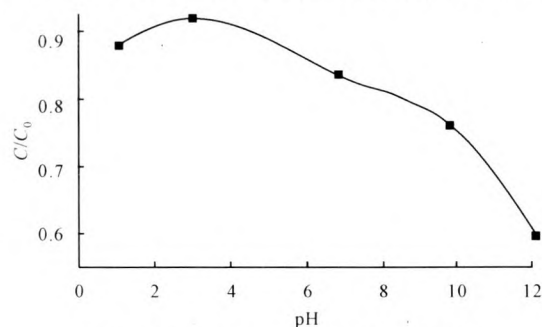


图5 120min时不同初始pH的降解效率
Fig.5 Degradation efficiency by different pH in 120 minutes

2.4.2 催化剂用量的影响

调节溶液 pH 为 12,改变反应液中催化剂的投加量,其他反应条件同上,降解结果如图 6 所示。在不使用催化剂时农药几乎没有降解,催化剂用量约为 1.5g/L 时光催化降解效果最好。其原因可能为,一定范围内,随反应体系中 TiO_2 量的增多, TiO_2 吸收光子的机率增大,光生电子-空穴对增加,从而加快反应的进行,但当 TiO_2 加入量达到一定值(本研究中 TiO_2 用量为 2.0g/L) 时, TiO_2 吸收光子的能力接近或达到饱和,降解率不再增加,继续加大催化剂的用量,则会因为 TiO_2 催化剂浓度过大,对入射光产生一定的散射作用,降低了光能的利用率,导致光降解率的下降。

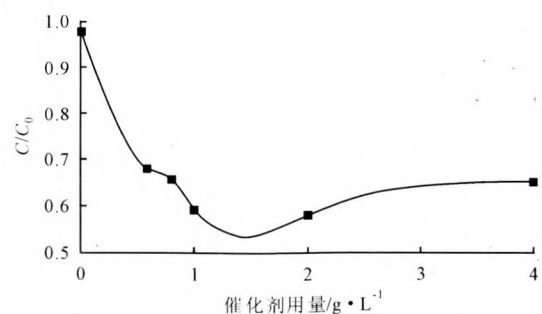


图6 120min时不同催化剂用量的降解效率
Fig.6 Degradation efficiency by different catalyst dosage in 120 minutes

2.4.3 外加 H_2O_2 的影响

催化剂的用量 1.0g/L , 改变溶液中外加 H_2O_2 浓度,其他条件不变,实验结果如图 7 所示。随着反应液

中 H_2O_2 浓度的增加, 农药的光催化降解率有一定的增加, 但当 H_2O_2 浓度超过 8.0mmol/L 时, 光降解率又开始下降。因为 H_2O_2 加入到溶液中时利用电子可产生 $\cdot\text{OH}$ 自由基, 降低了光生电子空穴对的重新复合, 从而增大光降解率, 但 H_2O_2 浓度过高时, 又成为 $\cdot\text{OH}$ 的清除剂^[13], $\text{H}_2\text{O}_2 + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2\cdot$, $\text{HO}_2\cdot + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ 。另外, H_2O_2 浓度过高会吸附在 TiO_2 表面, 从而阻止了农药的吸附。因此, H_2O_2 的加入量有一个最佳值, 本实验最佳值为 8.0mmol/L 。

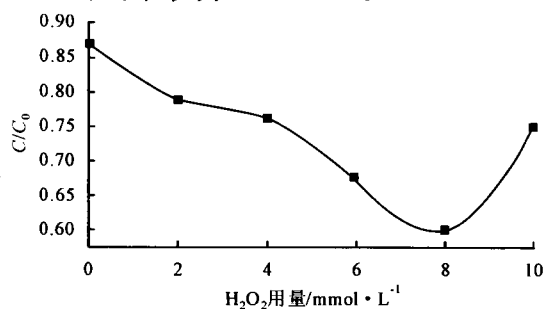


图7 120min时不同 H_2O_2 浓度的降解效率
Fig.7 Degradation efficiency by different concentrations of H_2O_2 in 120 minutes

研究对以上各因素进行了正交实验, 结果表明各因素对光催化降解率影响的主次顺序依次为: 初始 pH 值 > 催化剂用量 > H_2O_2 用量。最佳降解条件为 pH 值为 12、催化剂用量为 0.5g/L , H_2O_2 用量为 12mmol/L , 反应 3h 后初始浓度为 $1.0 \times 10^{-4}\text{mol/L}$ 的乙酰甲胺磷农药降解率可达 61.2%。

3 结论

(1) 焙烧温度 400°C 、掺杂量为 0.5% 的 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 纳米催化剂光催化活性最佳, 平均粒径约 15nm , 催化剂在 400°C 就出现金红石相, ZnFe_2O_4 掺杂使纯 TiO_2 相转化温度 ($550\sim 800^\circ\text{C}$) 有所降低, 掺杂将催化剂吸收波长拓展到约 460nm , 对可见光敏感。

(2) 乙酰甲胺磷农药降解实验表明, 初始 pH 值、催化剂用量、 H_2O_2 用量对反应都有较大影响, 其中初始 pH 值影响最大; 在最佳反应条件 pH 值为 12、催化剂用量为 0.5g/L , H_2O_2 用量为 12mmol/L , 此时初始浓度为 $1.0 \times 10^{-4}\text{mol/L}$ 的乙酰甲胺磷农药降解率可达 61.2%。

[参考文献]

- [1] Harada K, Hisanaga T, Tanaka K. Photocatalytic degradation organophosphorous insecticides in aqueous semiconductor suspensions[J]. Wat Res, 1990, 24(11):1415-1417.
- [2] Mark M R S, Hung S T. Deradation of neat and commercial samples of organophosphate pesticides in illuminated suspensions[J]. Toxic Environ Chem, 1992, 36:155-168.
- [3] Malato S, Blanco J, Richter C, et al. Preindustrial experience in solar photocatalytic mineralization of wastewater. Application to pesticide container recycling[J]. Wat Sci Tech, 1999,

40(45):123-130.

- [4] Hidak H, Zhao J. Photodegradation of surfactants catalyzed by a TiO_2 semiconductor[J]. Colloids and Surfaces, 1992, 67: 165-182.
- [5] Choi W, Termin A, Hoffmann M R. The role of metal ion dopants in quantum sized TiO_2 : correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics[J]. Phys Chem, 1994, 98:1369-1379.
- [6] Gratzel M, Russell F H. Electron paramagnetic resonance studies of doped TiO_2 colloids[J]. Phys Chem, 1990, 94(6): 2566-2572.
- [7] Shuben Li, Gongxuan Lu. Hydrogen production by H_2S photocatalytic decomposition[J]. Chem, 1992, 16: 517-519.
- [8] 李新勇, 冯良波, 吕功煊, 等. ZnFe_2O_4 纳米材料的制备及其顺磁特性研究[J]. 高等学校化学学报, 1995, 16(10):1495-1499.
- Li Xin-yong, Feng Liang-bo, Lu Gong-xuan, et al. Preparation and characterization of nanocrystalline ZnFe_2O_4 particles and EPR study on their properties[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 1995, 16 (10):1495-1499. (in Chinese)
- [9] 田庆华, 黄凯, 郭学益. 纳米铁酸锌粉末制备的研究进展[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2005, 10(4):200-204.
- Tian Qing-hua, Huang Kai, Guo Xue-yi. Research progress on preparation of nano sized zinc ferrite powders[J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2005, 10(4):200-204. (in Chinese)
- [10] 牛新书, 李红花, 蒋凯, 等. 铁酸锌掺杂纳米二氧化钛的制备及其光催化活性[J]. 云南大学学报(自然科学版), 2004, 26(5):434-437.
- Niu Xin-shu, Li Hong-hua, Jiang Kai, et al. Preparation and the photocatalytic property of nano sized ZnFe_2O_4 -doped TiO_2 [J]. Journal of Yunnan University (Natural Sciences Edition), 2004, 26(5):434-437. (in Chinese)
- [11] 魏复盛. 水和废水检测分析方法[M]. 第四版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002:244-250.
- Wei Fu-sheng, Methods of Detection and Analysis of Water and Wastewater[M]. 4th ed. Beijing: China Environmental Science Press, 2002:244-250. (in Chinese)
- [12] 袁志好, 孙永昌, 王玉红, 等. 铁酸锌掺杂对二氧化钛结构相变及光催化性能的影响[J]. 高等学校化学学报, 2004, 10:1875-1878.
- Yuan Zhi-hao, Sun Yong-chang, Wang Yu-hong, et al. Effect of ZnFe_2O_4 dopant on structural phase transformation and photocatalytic activity of TiO_2 nanopowders[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2004, 10:1875-1878. (in Chinese)
- [13] Peterson M W, J A Turner, A J Nozik. Mechanistic studies of the photocatalytic behavior of titania: particles in a photoelectrochemical slurry cell and the relevance to photodegradation reactions[J]. Phys Chem, 1991, 95(1): 221-225.