

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2019080302

刘显, 朱雷, 汪恂, 等. Ag/Zn-MIP-TiO₂ 的制备及其光催化性能[J]. 环境化学, 2020, 39(11): 3139-3144.

LIU Xian, ZHU Lei, WANG Xun, et al. Preparation of Ag/Zn-MIP-TiO₂ and its photocatalytic performance[J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(11): 3139-3144.

Ag/Zn-MIP-TiO₂ 的制备及其光催化性能*

刘显 朱雷 汪恂** 孟喜德 张明安 晏俊峰

(武汉科技大学, 武汉, 430065)

摘要 以对羟基苯甲酸乙酯(EP)为印迹分子,利用溶胶-凝胶法制备出 Ag/Zn-MIP-TiO₂,并对其光催化性能进行了研究.从3个方面研究了 Ag/Zn-MIP-TiO₂ 的选择性:UV-Vis 光谱的面积特定波长处吸光度以及浓度.3个角度的选择性因子分别为 4.12、1.02 与 4.81,表明 Ag/Zn-MIP-TiO₂ 具有较高的选择性,且其选择性并非只是针对污染物的特征基团,而是对整个目标污染物具有特异选择性.

关键词 TiO₂, 溶胶凝胶法, 选择性因子.

Preparation of Ag/Zn-MIP-TiO₂ and its photocatalytic performance

LIU Xian ZHU Lei WANG Xun** MENG Xide ZHANG Ming'an YAN Junfeng

(Wuhan University of Science and Technology, School of Urban Construction, Wuhan, 430065, China)

Abstract: Ag/Zn-MIP-TiO₂ was prepared by sol-gel method using EP as imprinted molecule, and its photocatalytic properties were studied. Moreover, the selectivity of Ag/Zn-MIP-TiO₂ was investigated from three aspects: the UV-Vis spectrum, absorbance at specific wavelengths, and concentration. The selectivity factors of the three angles were 4.12, 1.02 and 4.81, indicating that Ag/Zn-MIP-TiO₂ had high selectivity, and its selectivity was not only for the characteristic radical group of pollutants, but for the specific target pollutants.

Keywords: TiO₂, sol-gel method, selectivity factor.

随着文明的进步与生活条件的改善,药品和个人护理品(PPCPs)的使用率越来越高,其对环境的污染问题日益凸显^[1-3].对于这类污染物,传统的活性污泥法难以有效去除,采用光催化技术可以有效解决这个问题.就目前来说,TiO₂仍然是最好的光催化剂.在水处理应用上,TiO₂的一大特点就是能够无选择性的降解污染物废水^[4-5].有关研究表明,通过离子掺杂结合分子印迹技术可以显著提高 TiO₂ 的光催化选择性^[6-7].因此,本文希望通过掺杂的方式提高印迹型催化剂的光催化活性与选择性,为未来实现光催化选择性水处理技术提供理论指导.

1 实验部分(Experimental section)

1.1 催化剂的制备

先将 20 mL 钛酸正四丁酯、适量对羟基苯甲酸乙酯(简称为 EP,为印迹分子)与 10 mL 冰乙酸溶于

2019年8月3日收稿(Received: August 3, 2019).

* 国家自然科学基金(51672196)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (51672196).

** 通讯联系人;E-mail:867685846@qq.com

Corresponding author, E-mail:867685846@qq.com

40 mL 无水乙醇中,搅拌均匀形成 A 溶液.20 mL 无水乙醇、适量硝酸银、硝酸锌搅拌均匀形成 B 液;然后将 B 液装入滴液漏斗中在剧烈搅拌的条件下滴入 A 液中,滴速控制在一定范围内,待完全滴加后继续搅拌 2 h 后,静置陈化 2 d 形成湿凝胶(Ag/Zn-MIP-TiO₂前驱体),随后将其放入烘箱内 60 °C 干燥得到干凝胶,然后将其研磨成粉末后,再经马弗炉在 500 °C 下煅烧 2 h 后(印迹分子高温洗脱)得到 Ag/Zn-MIP-TiO₂.不加硝酸锌与硝酸银,也不加印迹分子,重复上述步骤,可得纯 TiO₂.

1.2 光催化性能研究

将 TiO₂ 与 Ag/Zn-MIP-TiO₂ 各 0.21 g 分别加入到 70 mL 浓度为 10 mg·L⁻¹ 的 EP 和苯酚溶液中,采用 500 W 的汞灯作为紫外光源对溶液进行照射,每间隔 0.5 h 取样 1 次,离心 10 min 后,取上层清液用紫外可见分光光度计测其上清液的吸光度,EP 与苯酚的吸光度分别在 256 nm 和 213 nm 特征波长处测.

经过掺杂改性的分子印迹聚合物(molecular imprinted polymers, MIPs)具有极佳的选择性及光催化性能,本研究中,采用选择性系数 R ^[8] 与选择性因子 α ^[9] 共同考察催化剂的选择性,其计算方式分别如下:

$$R = K_{\text{target}}/K_{\text{non-target}} \quad (1)$$

$$\alpha = R_{\text{MIP}}/R_{\text{NIP}} \quad (2)$$

式中, R 与 α 分别表示选择性系数与选择性因子, K_{target} 与 $K_{\text{non-target}}$ 分别表示降解目标污染物与非目标污染物的一级反应动力学参数, R_{MIP} 与 R_{NIP} 分别表示分子印迹(MIP)与非分子印迹(NIP)催化剂的选择性系数.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 印迹量的影响

不同印迹分子掺杂量的 Ag/Zn-MIP-TiO₂ 光催化降解苯酚与 EP 的效果如图 1(a) 与 1(b) 所示.由图 1 可知,在没有催化剂的条件下,污染物没有发生降解作用.图 1(a) 中,在光催化 2 h 内,EP 的降解率均在 90% 左右,说明 Ag/Zn-MIP-TiO₂ 能较好的去除目标污染物,其中降解效果最好的粉末是 Ti:MIP 为 5:1 的 Ag/Zn-MIP-TiO₂.图 1(c) 中,Ag、Zn 或分子印迹的加入均使得 TiO₂ 的催化活性有所提高,说明三者具有明显的协同增强效应.此外本实验还对 Ag/Zn-MIP-TiO₂ 的吸附性能进行了研究,结果如图 1(d) 所示.降解 EP 和苯酚时,溶液分别在 20 min 和 40 min 时达到吸附解吸平衡,可以看出催化剂对目标污染物的吸附性能并不强,对光催化效果影响也较少.

将催化试验持续 8 h,以重复利用 Ag/Zn-MIP-TiO₂ 粉末.每隔 2 h 添加 1 次原液重新测吸光度并隔 0.5 h 取样 1 次,结果如图 1(e) 所示,经过 4 次重复利用后,污染物的去除率仍然保持在 80% 以上,说明 Ag/Zn-MIP-TiO₂ 的稳定性较好,Ag/Zn 成功掺杂进 Ag/Zn-MIP-TiO₂ 的晶格之中.

2.2 FT-IR 表征分析

Ag/Zn-MIP-TiO₂ 的 FT-IR 表征结果如图 1(f) 所示.与标准官能团吸收区间对比可知,3430 cm⁻¹ 处为结晶水的伸缩振动峰,位于高频区的结晶水只参与金属的配位.2920、2860、2340 cm⁻¹ 处为羧酸二聚体 O—H 伸缩振动峰,这些峰说明有强氢键使 O—H 伸缩振动谱弥散.1620 cm⁻¹ 处出现的是羧酸根 COO 的反对称伸缩峰.图中并未出现印迹分子中特有的—C=O—的 1750—1735 cm⁻¹ 处吸收峰、芳环在 3100—3000 cm⁻¹ 之间的吸收峰,表明印迹分子被洗脱完全.

2.3 SEM 分析

图 2(a) 与 (b) 中两种催化剂颗粒均出现了一定的团聚现象,这与制备过程难以控制其形貌有关.图 2(b) 中 Ag/Zn-MIP-TiO₂ 的颗粒尺寸相对纯 TiO₂ 更小,且团聚现象并不明显,说明 Ag、Zn 的加入可以改善 TiO₂ 的团聚现象.

2.4 XRD 分析

对所合成催化剂进行了 XRD 表征,结果如图 2(c) 所示.Ag/Zn-MIP-TiO₂ 与纯 TiO₂ 的 XRD 衍射光谱所出现的 XRD 衍射峰与 PDF#21-1272 比色卡中的 (101)、(200) 等晶面的出现位置全部吻合,表明所合成的 Ag/Zn-MIP-TiO₂ 与纯 TiO₂ 均为锐钛矿^[11],说明在 500 °C 煅烧 2 h 的条件下,Ag/Zn-MIP-TiO₂ 能形

成高活性的锐钛矿. 经对比, (101) 晶面峰旁边出现了一个细小的峰 (ca. 28°) 与 Ag₂O₃ 中 27.690° 的 (400) 晶面较吻合, 证明粉末中含有 Ag. 图中未检测到 Zn 相关衍射峰, 可能是掺杂量过小被 TiO₂ 强衍射峰掩盖.

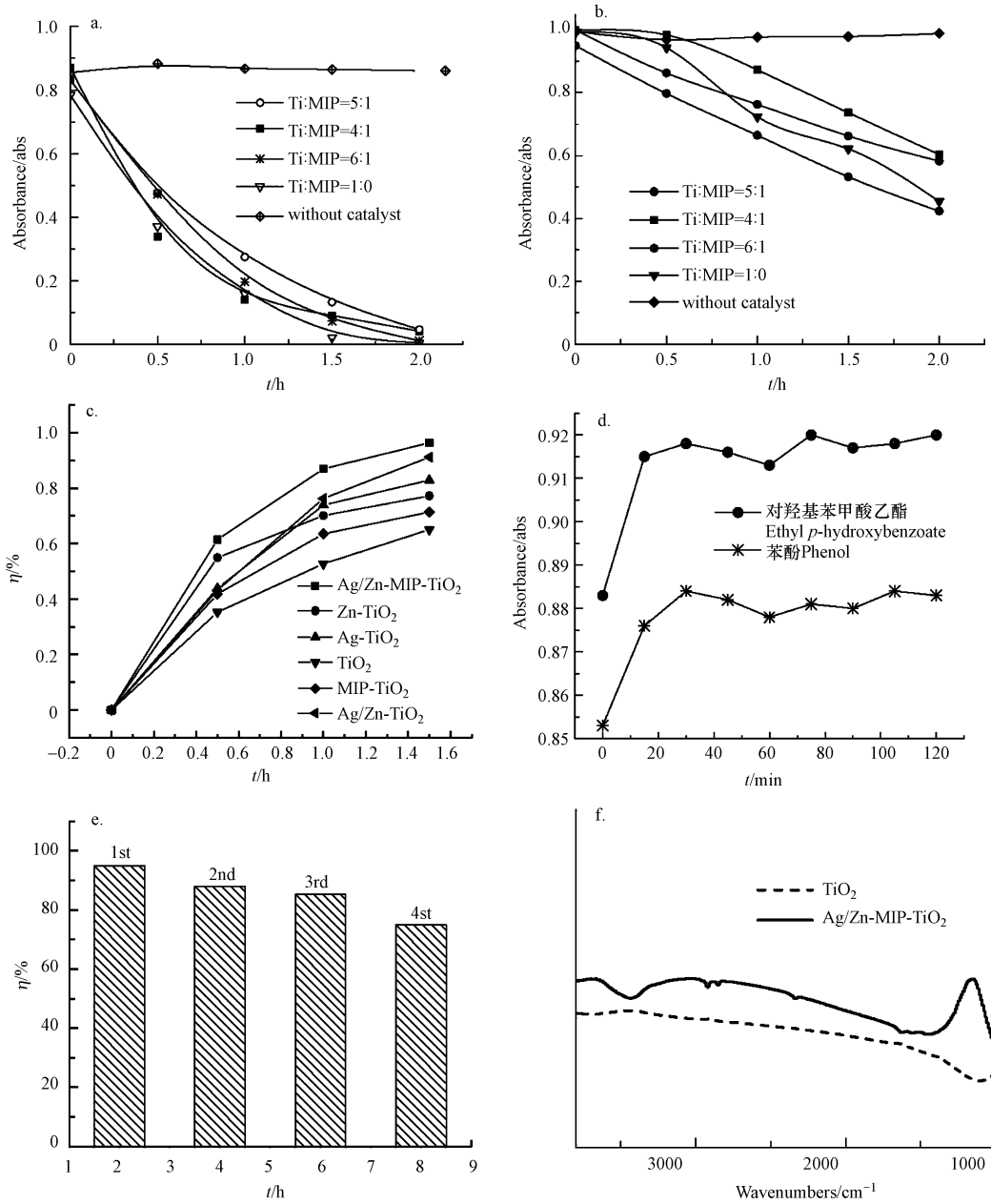


图 1 不同 Ag/Zn-MIP-TiO₂ 光催化降解 (a) EP 与 (b) 苯酚; (c) 共掺杂与单掺杂对比; (d) Ag/Zn-MIP-TiO₂ 对不同溶液的等温吸附效果 (30 °C); (e) 催化剂的重复利用; (f) FT-IR 分析

Fig.1 Photocatalytic degradation of (a) EP and (b) phenol by different Ag/Zn-MIP-TiO₂; (c) co-doping versus single doping; (d) isothermal adsorption of -Ag/Zn-MIP-TiO₂ on different solutions (30 °C); (e) catalyst reuse; (f) FT-IR analysis

采用谢乐公式计算晶粒尺寸^[12]:

$$d = \frac{0.89\lambda}{B \cos\theta} \quad (3)$$

式中, d 表示晶粒尺寸, 单位为 nm; λ 表示 X 射线波长, 为 0.154056 nm; θ 表示衍射角度; B 表示仅因晶粒度太小而引起的宽化度, 其单位为弧度, B 值可用下式计算,

$$B = B_M - B_S \quad (4)$$

式中, B_M 表示实测半高宽度, B_S 表示仪器宽化。

利用式(3)与(4)求得 TiO_2 、 Ag/Zn-MIP-TiO_2 的平均粒径分别为 16.7 nm 与 15.6 nm, 说明 Ag、Zn 和印迹分子的加入能使 TiO_2 的粒径减小, 从而提高其光催化活性。

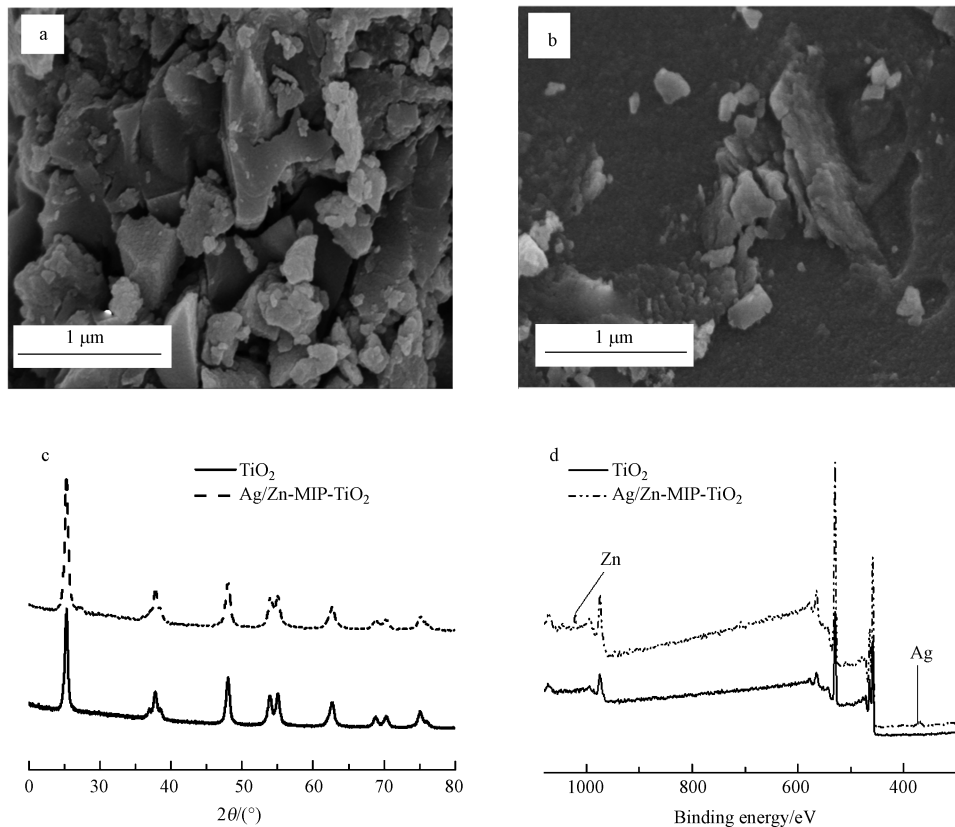


图 2 (a) TiO_2 , (b) Ag/Zn-MIP-TiO_2 的 SEM 图; (c) Ag/Zn-MIP-TiO_2 与 TiO_2 的 XRD 图; (d) XPS 图谱

Fig.2 (a) SEM image of TiO_2 , (b) Ag/Zn-MIP-TiO_2 ;

(c) XRD pattern of Ag/Zn-MIP-TiO_2 and TiO_2 ; (d) XPS spectrum

2.5 XPS 分析

如图 2(d) 所示, Ag/Zn-MIP-TiO_2 的 XPS 峰型只比纯 TiO_2 的多了 Ag、Zn 的吸收峰, 表明 Ag、Zn 元素成功掺杂到 Ag/Zn-MIP-TiO_2 之中. 两种催化剂 XPS 全谱中均出现了大量的 C 元素, 这是由于在测试时人为的加入了 C 元素进行仪器校准. Ag/Zn-MIP-TiO_2 与纯 TiO_2 的 Ti 元素结合能峰位分别为 458.04 eV 与 457.95 eV, 差值小于 0.1 eV, 表明 Ag、Zn 的加入并未改变 Ti 元素的结合能。

2.6 反应液 UV-Vis 图谱

对不同反应时间的反应液进行了多波长光谱扫描, 结果如图 3 所示. 可以看到, 溶液的吸光度曲线面积在逐渐下降, Ag/Zn-MIP-TiO_2 降解 EP 的多波长变化光谱面积下降最快. 将每条曲线与 X 轴之间的面积从 UV-Vis 光谱中剥离开来, 经过面积统计后计算出面积降解率变化的反应动力学参数对比结果, 可知 Ag/Zn-MIP-TiO_2 降解 EP 的选择性系数为 8.555, 是纯 TiO_2 的 4.18 倍, 表明 Ag/Zn-MIP-TiO_2 的光催化活性以及选择性得到了提高。

EP 分子与苯酚分子的特征波长分别为 256 nm 与 213 nm, 可知甲酸乙酯基团与羟基基团对 256 nm 与 213 nm 的光分别具有较大的吸收作用. 为了探明 Ag/Zn-MIP-TiO_2 是否对甲酸乙酯基团具有选择性, 本研究将图 3(a)、(b) 中 256 nm 与 213 nm 处吸光度变化抽离出来计算其反应动力学参数. Ag/Zn-MIP-TiO_2 与纯 TiO_2 对甲酸乙酯基团的选择性系数分别为 1.471 与 1.443, 两者基本相当, 没有对甲酸乙酯基团表现出明显的选择性, 说明 Ag/Zn-MIP-TiO_2 对甲酸乙酯基团降解更快的原因并不是分子印迹的选择

性,而是由于甲酸乙酯基团本身更容易被降解.

进一步对比 Ag/Zn-MIP-TiO₂ 的传统反应动力学参数变化角度的选择性因子,可知 Ti:MIP 为 5:1 的催化剂选择性因子最高达 4.806. Ag/Zn-MIP-TiO₂ 在多波长光谱积分面积变化、光谱中特定基团吸光度变化、传统反应动力学参数变化 3 个角度中的选择性因子分别为 4.12、1.02 与 4.81,表明 Ag/Zn-MIP-TiO₂ 具有较高的选择性,且其选择性并非只是针对污染物的特征基团,而是对整个目标污染物具有特异选择性.

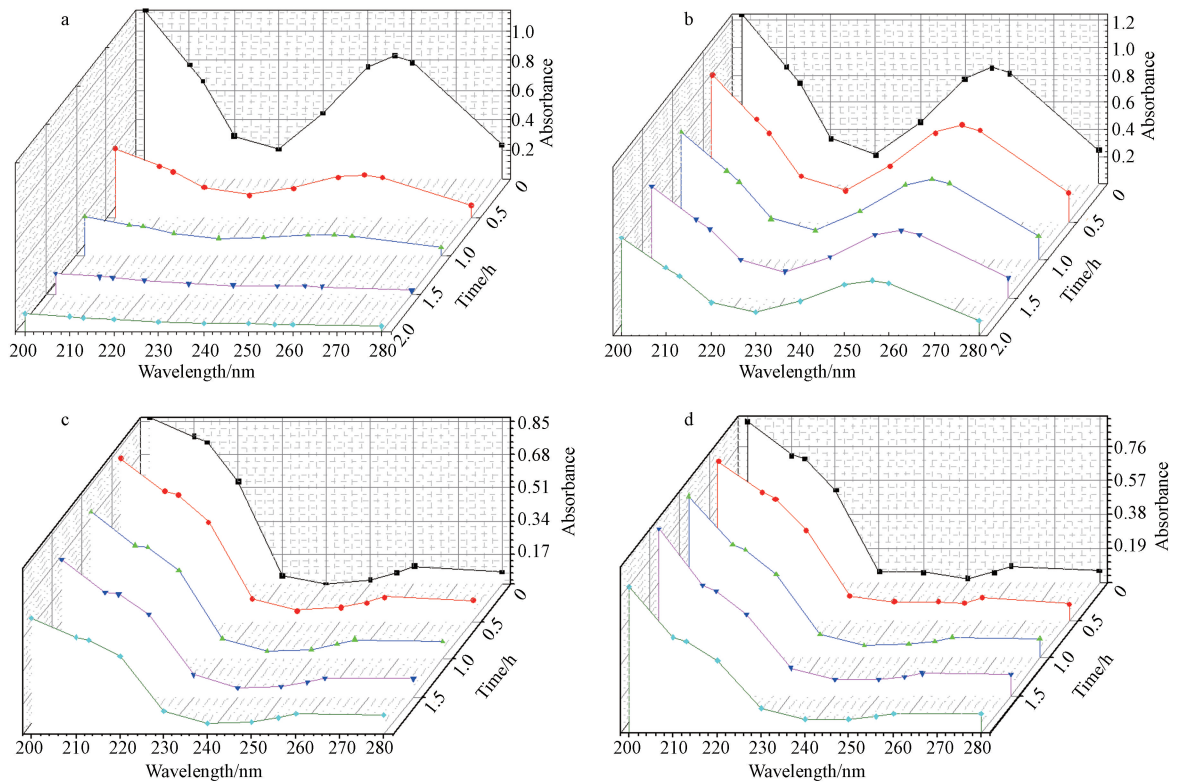


图 3 (a) Ag/Zn-MIP-TiO₂与(b) 纯 TiO₂降解 EP 的光谱;(c) Ag/Zn-MIP-TiO₂与(d) 纯 TiO₂降解苯酚的光谱

Fig.3 Spectrum of EP degradation by (a) Ag/Zn-MIP-TiO₂ and (b) pure TiO₂;
Spectrum of phenol degradation by (c) Ag/Zn-MIP-TiO₂ and (d) pure TiO₂

3 结论 (Conclusion)

(1) 所合成的 TiO₂ 与 Ag/Zn-MIP-TiO₂ 为高活性的锐钛矿,平均粒径分别为 16.7、15.6 nm,说明 Ag、Zn 和印迹分子的加入能使 TiO₂ 的粒径减小,从而提高其光催化活性.

(2) Ag/Zn-MIP-TiO₂ 的选择性并非只表现在最初完整的污染物分子存在时,当污染物特定官能团被破坏后,Ag/Zn-MIP-TiO₂ 对初分解后的产物将依然可以高选择性的去除直至矿化.如何做出对特定基团具有选择性识别降解功能的光催化剂,这需要进一步的研究并改进印迹方法.

参考文献 (References)

- [1] ELLIS J B. Pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in urban receiving waters[J]. Environmental Pollution, 2006, 144(1): 184-189.
- [2] LIU J L, WONG M H. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs): A review on environmental contamination in China[J]. Environment International, 2013, 59: 208-224.
- [3] SUAREZ S, LEMA J M, OMIL F. Removal of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) under nitrifying and denitrifying conditions[J]. Water Research, 2010, 44(10): 3214-3224.

- [4] 颜昭,朱雷,汪恂.分子印迹 TiO₂光催化降解水杨酸实验研究[J].水处理技术,2019,45(4):83-87.
YAN Z, ZHU L, WANG X. Experimental study on photocatalytic degradation of salicylic acid by molecularly imprinted TiO₂[J]. Water Treatment Technology, 2019, 45(4):83-87(in Chinese).
- [5] ANTONELLI D M, YING J Y. Synthesis of hexagonally packed mesoporous TiO₂ by a modified sol-gel method[J]. Angewandte Chemie International Edition in English, 1995, 34(18): 2014-2017.
- [6] CHEN L, WANG X, LU W, et al. Molecular imprinting: Perspectives and applications[J]. Chemical Society Reviews, 2016, 45(8): 2137-2211.
- [7] 张阳,安娅,魏声培,等.罗丹明 B 表面分子印迹 N-TiO₂的制备及其在可见光下的选择性光催化研究[J].化工新型材料,2018,46(6): 194-198.
ZHANG Y, AN Y, WEI S P, et al. Preparation of surface molecularly imprinted N-TiO₂ from Rhodamine B and its selective photocatalysis under visible light[J]. New Chemical Materials, 2018, 46(6): 194-198(in Chinese).
- [8] 占昌朝,曹小华,金文雄,等.以水杨酸为模板分子的 Nd 掺杂分子印迹 TiO₂的制备及光催化性能[J].材料导报,2019,33(6): 947-953.
ZHAN C C, CAO X H, JIN W X, et al. Preparation and photocatalytic activity of Nd-doped molecularly imprinted TiO₂ with salicylic acid as template molecule. [J]. Materials Reports, 2019, 33(6): 947-953 (in Chinese).
- [9] GADZEKPO V P Y, CHRISTIAN G D. Determination of selectivity coefficients of ion-selective electrodes by a matched-potential method [J]. Analytica Chimica Acta, 1984, 164: 279-282.
- [10] SHARABI D, PAZ Y. Preferential photodegradation of contaminants by molecular imprinting on titanium dioxide[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 95(1/2): 169-178.
- [11] 林春敬,胡芸,韦朝海.锐钛矿{001}面 TiO₂纳米片对 NO_x 的光催化氧化性能[J].环境化学,2013,32(8):1507-1512.
LIN C J, HU Y, WEI C H. Photocatalytic oxidation of NO_x on anatase titanium nanosheets with exposed {001} facets[J]. Environmental Chemistry, 2013, 32(8): 1507-1512 (in Chinese).
- [12] MONSHI A, FOROUGHI M R, MONSHI M R. Modified Scherrer equation to estimate more accurately nano-crystallite size using XRD[J]. World Journal of Nano Science and Engineering, 2012, 2(3): 154-160.