

参赛队员姓名： 郝峻一

中 学： 长春吉大附中实验学校

省 份： 吉林省

国 家/地 区： 中国

指导教师姓名： 李金华 冯威

论 文 题 目： 基于生物模板法制备的可见光响应
ZnFe₂O₄/TiO₂催化剂的表征及对高效
氯氰菊酯农药的降解性能研究

基于生物模板法制备的可见光响应 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 催化剂的表征及 对高效氯氰菊酯农药的降解性能研究

摘 要

本项目针对果蔬农药残留问题, 利用常见的玉米秸秆作为生物模板, 制备具有玉米秸秆分级多孔结构的二氧化钛。并将该材料与铁酸锌(光敏化剂)相结合, 合成了对可见光响应的 TiO_2 基光催化材料。利用X-ray Diffraction (XRD)、Scanning Electron Microscope (SEM)、Transmission Electron Microscope (TEM)、Ultraviolet-visible spectroscopy (UV-vis)、X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) 手段对催化剂组成和微观结构进行了研究。结果表明复合催化剂均为纯相材料, 没有杂质项出现。制备的 TiO_2 具备秸秆的分级多孔结构, 球形纳米结构 ZnFe_2O_4 平均粒径为50nm, 并均匀的分布在 TiO_2 光催化剂表面。以高效氯氰菊酯为目标污染物, 利用制备的可见光响应 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合催化剂, 研究其降解高效氯氰菊酯的影响因素和降解的机制。结果显示, 不同掺杂比的复合催化剂对降解高效氯氰菊酯农药都显示出较高的光催化活性。当掺杂量为5%时, 制备的 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合催化剂在高效氯氰菊酯农药浓度为30mg/L时的光催化降解效果最好, 在光照条件下降解15min去除效率达到90%, 光照降解30min去除效率达99.5%。经研究, 高效氯氰菊酯农药的初始浓度和材料的光降解效果有一定的相关性。随着初始浓度的增加, 光降解速率逐渐降低。当添加量为0.2g/L时, 5% $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 对高效氯氰菊酯农药的光降解效果最佳。研究了 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合催化剂对高效氯氰菊酯农药的降解原理和途径。其简单机理为高效氯氰菊酯农药均匀吸附在复合材料表面, 在光照条件下发生光氧化反应, 反应结果导致以脂肪酸为主的中间产物生成, 并且中间产物被氧化成为小分子, 其最终结果是完全矿化为二氧化碳和无机离子, 如硝酸根、硫酸根和铵根等。 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合物在该催化过程中吸附和光催化的协同作用并存, 分级多孔结构直接导致大的比表面积, 从而增强复合物的吸附能力, 使光催化效果增强。

关键词: 玉米秸秆, ZnFe_2O_4 , TiO_2 光催化, 农残去除

Preparation of photocatalyst and application of removal equipment based on visible light response of ZnFe₂O₄/TiO₂ catalyst for removal of pesticide residue

Abstract

The essay aimed at solving the residue problem of pesticide in the surface of fruits and vegetables. Titanium dioxide with porous structure was prepared using corn stalk as template. Besides, A TiO₂ - based photocatalytic material for visible-light was synthesized by combining the material with zinc ferrite (photosensitizing agent). The catalyst and microstructure of the composite were measured by X-ray Diffraction (XRD)、Scanning Electron Microscope (SEM)、Transmission Electron Microscope(TEM)、Ultraviolet-visible spectroscopy (UV-vis)、X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) . The results showed that the composite catalyst was in pure phase and without impurities. The preparation of TiO₂ has the hierarchical porous structure of straw, and the spherical ZnFe₂O₄ nanoparticles had an average diameter of 50nm and evenly distributed on the surface of the TiO₂. The influence factors and degradation mechanism were studied by using ZnFe₂O₄/TiO₂ composite catalyst and using beta-cypermethrin as targeted pollutant. The results showed that the compound catalyst with different doping ratio showed high photocatalytic activity for the degradation of beta-cypermethrin. The photocatalytic degradation of the composite catalyst was best in the condition of 5% doping ratio when concentration of the beta-cypermethrin was 30mg/L. The removal efficiency was 90% illuminated for 15minutes, and the removal efficiency reached 99.5% illuminated for 30 minutes. In this study, the initial concentration of the beta-cypermethrin and the photodegradation of the materials have a certain correlation. As the initial concentration of substrate increasesd, the degradation rate of composite decreasesd. With the concentration of substrate 0.2g/L, 5%ZnFe₂O₄/TiO₂ had best photodegradation.

The degradation mechanism and approach of the composite beta-cypermethrin were studied. Its simple mechanism for beta-cypermethrin uniform adsorption on the surface of composite materials. Then, beta-cypermethrin was oxidized under light conditions, which is mainly composed of intermediate(fatty acid), and the intermediate was oxidized into small molecules. the final result was entirely turned into carbon dioxide and inorganic ions, such as nitrate, ammonium sulfate and the root. ZnFe₂O₄/TiO₂ compounds in the process of the catalytic had adsorption and catalytic synergy in the process of the catalytic. Hierarchical porous structure led directly to the large specific surface area, which increased adsorption ability and made the photocatalytic effect is enhanced.

Key Words: maize straw; ZnFe₂O₄/TiO₂ photocatalysis; Remove pesticide residues

创新性声明

本参赛团队声明所提交的论文是在指导老师下进行的研究工作和取得的研究成果。尽本团队所知,除了文中特别加以标注和致谢中所罗列的内容以外,论文中不包含其他人或本团队已经发表或撰写过的研究成果。若有不实之处,本人愿意承担一切相关责任。

参赛团队签名:

日 期:

目 录

1 引言	1
1.1 农药残留问题及处理方法.....	1
1.2 光催化氧化降解农药残余物.....	1
1.3 影响TiO ₂ 光催化氧化性能的因素.....	2
1.3.1 晶体结构对光催化性能的影响.....	2
1.3.2 晶粒大小对光催化性能的影响.....	3
1.4 提高光催化氧化性能的方法.....	3
1.4.1 贵金属沉积.....	3
1.4.2 过渡金属离子掺杂.....	3
1.4.3 表面光敏化.....	3
1.4.4 半导体复合.....	4
1.5 研究内容及技术路线.....	4
2 铁酸锌修饰的TiO₂可见光响应催化剂的制备和结构表征研究	6
2.1 实验试剂.....	6
2.2 实验设备及测试仪器.....	6
2.3 铁酸锌修饰的TiO ₂ 可见光响应催化剂的制备.....	6
2.4 实验制备过程.....	6
3 ZNFe₂O₄/TiO₂复合催化剂的形貌结构表征	7
4 ZNFe₂O₄/TiO₂复合催化剂降解高效氯氰菊酯的性能研究	10
5 ZNFe₂O₄/TiO₂复合催化剂降解高效氯氰菊酯的降解机制研究	13
6 结论与展望	14
6.1 结论.....	14
6.2 展望.....	15
7 致谢	15
参考文献	16

基于生物模板法制备的可见光响应 $ZnFe_2O_4/TiO_2$ 催化剂的表征及 对高效氯氰菊酯农药的降解性能研究

1 引言

1.1 农药残留问题及处理方法

“果农不食果，菜农不吃菜”是当前果蔬农药残留问题的真实写照。病虫害肆虐，农民为了效益，只得频繁喷洒农药，国家禁止使用的高毒农药也被使用，否则粮食减产，作物绝收。由此许多的果蔬的农药残留都会超标，再经过蔬菜交易市场、路边摊贩或超市之类的方式进入家家户户。甚至国内的一、二线城市中，果蔬农药的残留超过标准47%。农药的施用也是全球普遍存在的现象，根据WTO的统计数据，全世界每年农药致中毒的事故都有超过50万例，中毒致死的人数甚至达到11.5万，远高于联合国报告的死于自然灾害人数（6万人/年），而且85%以上的癌症、80余种疾病与农药残留有关。近年来，因农药残留引发的食品安全事件屡有发生，诸如海南“毒豇豆”、青岛“毒韭菜”和草莓“乙草胺”残留风波等事件，每个事件都触目惊心，轻者引发各种疾病，重者导致死亡。果蔬农药残留已成为人类健康的主要杀手！

人们日常去除果蔬农药残留的方法有很多，如简单的冲洗、浸泡、削皮等方法。近些年来，人们又采用不同技术研究了果蔬农药残留的处理方法，如臭氧和超声波法等等，这些方法主要是从把农药残留从果蔬表面剥离为出发点，虽然有一定的成果，但也存在着不足。浸泡、冲洗、甚至加贝壳粉、小苏打，虽然能够去除部分农残，但新鲜、诱人的水果被蹂躏的惨不忍睹，同时大量水溶性的营养成分丧失了。采用去皮或水煮的方法即丧失了大量营养物质，又改变了水果原有的口感和视觉诱惑。臭氧、超声波这样的方法去除农残的效果要比简单的浸泡冲洗好一些，但同时造成了二次污染，且成本较高，是普通家庭所无法承受的。而且上述方法仅仅减少的水果入口的农药残留，同时却使大量的农药进入生活下水，超过水体自净能力，成为水污染的源头。光催化氧化法的高级氧化技术中的一种重要技术，该方法优点众多，如反应速度快、氧化效率高、无二次污染、反应条件温和、氧化能力强等优点，这也导致了该技术具有优良的发展前景^[1]。传统的光催化氧化催化剂大多数是半导体催化剂，如 TiO_2 、 WO_3 、 Fe_2O_3 、 SnO_2 等，其中锐钛型 TiO_2 具有价格低廉、活性高、稳定性强、优良的抗化学和光腐蚀性、对人体无害等一系列优点而成为最有发展前景的处理有机污染物的材料之一。

1.2 光催化氧化降解农药残余物

光催化法是基于n型半导体能带理论而产生的一种方法，现阶段研究较多的把n型半导体作为敏化剂的光敏氧化法趋于成熟。被研究过的n型半导体有 Fe_2O_3 、 ZnO 、 CdS 、 SnO_2 、 TiO_2 、 WO_3 等等。现举 TiO_2 的例子来对光催化法氧化降解有机物的污染物的具体过程进行说明^[2,3]，当照射 TiO_2 悬浊液的光其能量超过了物质的VB即3.2 eV时，价带中的电子（ e^- ）会为其激发，发

生跃迁，跃迁至导带上，而价带上的原位留下电子的空穴（ h^+ ），在此过程中空穴会在电场的作用下迁移到表面上。在 TiO_2 的表面分布的 h^+ 氧化性极强， TiO_2 颗粒表面上吸附的 H_2O 和 OH^- 被氧化产生羟基自由基。 $OH\cdot$ 的强氧化性会无差别的将大多数的有机物甚至一些无机物氧化，最终生成物为无害的小分子；同时，光生电子与 TiO_2 表面的吸附氧气会进行反应，一些活性氧类，如 $OH\cdot$ ， $HOO\cdot$ 在此过程生成，活性氧类自由基与有机物可以发生作用，有机物由此也会矿化或降解。

目前商业化纯P25型纳米 TiO_2 是比较成熟的催化剂，但是因其结构和形貌限制，存在催化活性不足的缺陷。为了提高纳米二氧化钛的催化活性，通过科学家的不断努力和追求，纳米 TiO_2 材料及其在光催化方面的研究取得了丰硕的研究成果，积累了许多宝贵的研究经验，具有里程碑意义的研究成果是一系列对纳米 TiO_2 表面修饰，使得纳米 TiO_2 的光催化效率较商业化纯P25型纳米 TiO_2 具有显著的提高，但是也暴露了一定的不足：修饰的制备工艺复杂，制备过程因为有毒的有机试剂的添加，对环境造成二次污染；纳米 TiO_2 光催化仅在紫外光波长范围内激发，对可见光的利用效率低，降解时间过长；添加强氧化剂的增强型高级氧化技术需要引入特殊工艺去除杂质离子，造成废水处理成本的提高；现有的纳米 TiO_2 材料在光催化方面均没有实现自身的循环利用。

1.3 影响 TiO_2 光催化氧化性能的因素

1.3.1 晶体结构对光催化性能的影响

1	晶型的影响	二氧化钛有金红石、锐钛矿和板钛矿三种晶型，有催化作用的主要是锐钛矿相和金红石相，锐钛矿相和金红石相或者锐钛矿相和板钛矿相组成的混晶比单一晶体的活性高，相当于两种半导体构成了复合半导体，这种混晶的形成能有效的提高 TiO_2 中光生电子-空穴的分离效果，这种效应被称为混晶效应。
2	晶格缺陷的影响	根据热力学第三定律，除了在绝对零度，所有的物理系统都存在不同程度的不规则分布，实际的晶体都是近似的空间点阵式结构，总有一种或几种结构上的缺陷。当有微量杂质元素掺入晶体中时，也可能形成杂质置换缺陷。这些缺陷对催化活性起着重要作用。
3	晶面的影响	在 TiO_2 的不同晶面上，物质的光催化活性和选择性有很大区别。研究较多的是金红石型单晶 TiO_2 (110)，该晶面结构是热力学上最稳定的。最近报道，锐钛矿型单晶 TiO_2 (101)面及多晶锐钛矿薄膜具有与金红石型相类似的光生电子行为。

1.3.2 晶粒大小对光催化性能的影响

1	粒径的影响	与体相TiO ₂ 相比, TiO ₂ 纳米晶体有更高的光催化氧化还原能力, 这与纳米材料量子尺寸效应的有关。对于纳米尺寸的TiO ₂ 微粒, 其粒径通常小于空间电荷层厚度, 电子从体相向表面扩散的时间会随粒径的减小而缩短, 电子与空穴的复合几率就减小, 电荷的分离效率就高。其禁带宽度增大, 导带电位变负, 价带的电位变正, 纳米晶体TiO ₂ 半导体的氧化还原能力增强。纳米晶体TiO ₂ 具有大的比表面积, 其催化活性大于相应的块体TiO ₂ 材料。
2	表面羟基的影响	二氧化钛表面存在着两种类型的OH·, 在Ti (IV)上弱键结合的呈碱性, 易被加热脱除, 一般不会影响光催化活性, 而桥连在两个相邻Ti (IV)离子上的OH·为Bronsted酸中心, 对光催化活性有重要影响。研究表明, 随着焙烧温度的提高, 光催化剂表面OH·的密度迅速下降, 光催化活性逐渐减弱。

1.4 提高光催化氧化性能的方法

1.4.1 贵金属沉积^[4]

光催化效率降低的主要原因是e⁻和h⁺的复合。因此, 降低复合几率成为关键。通过在二氧化钛表面附着沉积如Ag、Ni、Pd、Cu、Au、Rh及Pt等其他贵金属可使二氧化钛的催化活性得到有效提高。当金属表面和半导体表面接触时, 载流子会发生迁移使半导体和金属表面的费米能级相同, 从而产生肖特基势垒, 光生载流子发生分离, 从而有效抑制了e⁻和h⁺的复合。

1.4.2 过渡金属离子掺杂^[5]

金属离子掺杂可以使结晶度发生改变或在半导体表面引入缺陷位置等方式, 使金属离子成为有效的电子体。通过捕获导带中的电子来抑制TiO₂表面的光生电子e⁻与光生空穴h⁺的复合, 促进TiO₂表面产生更多羟基和超氧自由基, 提高材料的催化活性。

1.4.3 表面光敏化^[6]

通常利用紫菜碱、玫瑰红、劳氏紫、酞菁、曙红等作为光敏化剂, 主要是因为它们在可见光下通常有较大的激发因子, 具有好的稳定性和较高的光敏化效率等特点。将上述光敏化物质对二氧化钛的表面进行处理, 主要是利用了活性物质的激发态电势比半导体的电势负, 在可见光的激发下, 便能够有效的把光生电子注入进半导体导带, 就可以增加激发的波长的范围, 使大量的太阳光得到了利用, 这样就可以增强光催化反应的效率。

1.4.4 半导体复合^[7]

半导体复合是使用一类半导体颗粒对另一类半导体颗粒的装饰,其装饰方式主要为组合、掺杂、多层结构和异相组合。少量具有较大的比表面积且有高度发达孔结构的绝缘体与半导体复合,载体可以从溶液中吸附大量的有机物分子,为生成二氧化钛提供高浓度的有机环境,使光生空穴和自由基与有机分子的撞击概率增大,从而提高光催化的效率^[7]。

不难看出,设计并制备具有纳米形貌和粒径的TiO₂光催化剂,并利用半导体复合方法对TiO₂光催化剂进行表面修饰是可以提高TiO₂光催化剂的可见光响应催化效率的。近几年来,通过生物接触模板的方法去合成多种精确细致且结构相对繁琐复杂的功能材料,这一阶段的研究是我国新兴的研究领域,利用生物材料特性的不同多种类性,而且利用其独有的化学组成和不同的组织结构为合成具有优良性能的分级结构材料注入了无限潜力^[8,9]。天然的生物模板对于我们研究者而言非常重要,有着很多的优良的性质,种类特别多,不会污染环境,价格相对于其他研究对象偏低同时来源非常丰富。吉林省是吉林的省会城市,因为其独特的地理位置,粮食需求量极大,从而导致高产量的结果,而对此秸秆的量与来源及其繁多。近年来,随着农村能源结构的调整,开始出现了秸秆随意丢弃、焚烧等现象,不仅浪费了资源,还成为雾霾天气的成因之一。这些数量巨大、方便易得的秸秆正好可以作为我们制备金属氧化物气敏材料的生物模板,保留秸秆的结构而改变它们的成分,变废为宝。

在本实验中,我尝试利用玉米秸秆作为生物模板制备TiO₂光催化剂,在考虑催化剂回收的前提下考虑TiO₂光催化剂的表面修饰问题。也就是说,可以在修饰改性的同时,完成催化剂的易回收性能。本实验运用半导体复合的方式将铁酸锌材料对制备的TiO₂光催化剂进行表面修饰,从而完成其响应可见光的目的。

1.5 研究内容及技术路线

在理论学习和资料检索的基础上,尝试使用玉米秸秆作为生物模板制备TiO₂光催化剂。然后利用纳米铁酸锌磁性材料制备铁酸锌修饰的TiO₂可见光响应催化剂,并将其应用于高效氯氰菊酯的去除。

研究分为两个部分:

第一部分是铁酸锌修饰的TiO₂可见光响应催化剂的制备和表征。选取玉米秸秆为生物模板制备具有秸秆分级多孔结构的TiO₂材料。利用水热合成方法制备球形纳米铁酸锌磁性材料,利用半导体复合方法制备铁酸锌修饰的TiO₂可见光响应催化剂。通过交叉配比实验,分析该类材料的组成和添加量对可见光催化降解农残性能的影响。研究催化剂结构与其性能之间的

内在联系，确定最佳配比的新型催化材料体系。透射电子显微镜（TEM）、扫描电子显微镜（SEM）、X射线衍射（XRD）等设备对其材料进行详细的研究与观察并且最后对所研究的结果进行划分与表征。

第二部分是铁酸锌修饰的TiO₂可见光响应催化剂降解高效氯氰菊酯性能及其机制研究

以高效氯氰菊酯为目标污染物，利用制备的可见光响应ZnFe₂O₄/TiO₂复合催化剂，研究其降解高效氯氰菊酯的影响因素和降解的机制。

为了展示整个研究过程，研究工作的技术路线如图1所示：

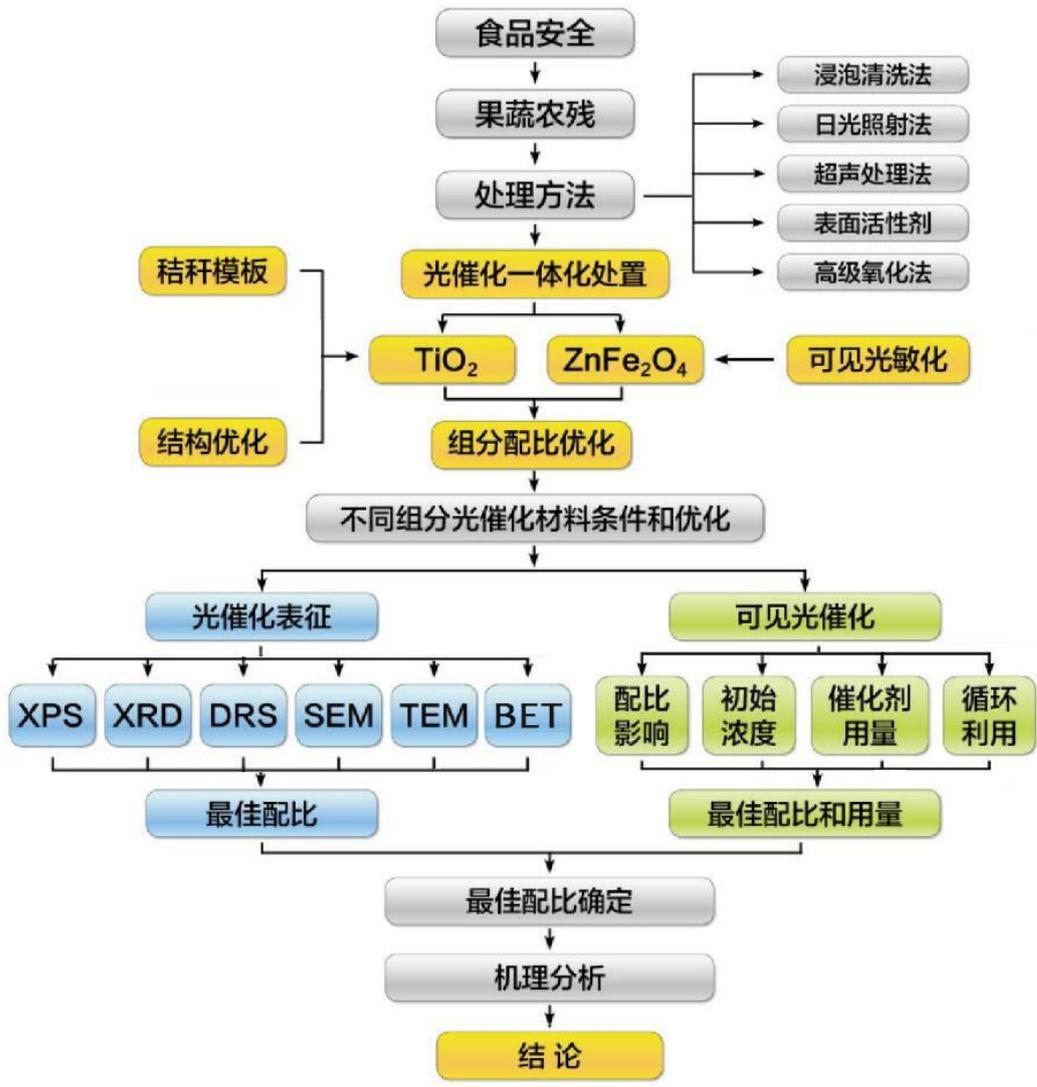


图 1 技术路线图

2 铁酸锌修饰的 TiO₂可见光响应催化剂的制备和结构表征研究

2.1 实验试剂

C₁₆H₃₆O₄Ti (钛酸四丁酯), AR, 北京化工厂; NaOH, AR, 北京化工厂; HCl (盐酸), AR, 北京化工厂; FeSO₄, CP, 天津市化学试剂厂; ZnCl₂, CP, 天津市化学试剂厂; 无水乙醇, CP, 天津市化学试剂厂; 去离子水, 自制, 玉米秸秆 (取自长春) 等。

2.2 实验设备及测试仪器

搅拌器、电子天平、分光光度计、恒温烘箱、不锈钢反应釜、pH计、恒温水浴锅、光催化反应装置、烧杯、玻璃棒、四口烧瓶、托盘、索氏提取器、管式炉。

2.3 铁酸锌修饰的 TiO₂可见光响应催化剂的制备

生物模板的分子打印方法: 通过钛源、表面活性剂、溶剂、去除木质素和油脂等杂质的秸秆等不同反应原料的投放组合, 结合反应物浓度、焙烧温度、焙烧时间等不同反应参数, 制备具有秸秆多孔分级结构的TiO₂。

水热法: 在高温高压下, 物质在水中的溶解度逐渐提高, 离子活性逐渐增强, 晶体结构就会慢慢发生转变。而利用水热法中的高温通过温度的升高使水溶液蒸发起到加热的过程并且创造一个反应环境, 因为温度升高的原因产生了密闭压, 使物质溶解并发生复杂的氧化还原反应, 然后得到需要的相应的纳米晶体。

2.4 实验制备过程

本实验于2016年12月至2017年8月, 在吉林大学环境资源学院开放实验室完成。

通过氨提预处理玉米秸秆4小时, 氨提后的秸秆放在90摄氏度的烘箱中干燥10小时。将50毫升钛酸四丁酯和150毫升的无水乙醇用5克氨提好的秸秆浸渍两次, 每次24小时。将浸渍好的秸秆在90摄氏度的烘箱中干燥10小时, 将干燥后的秸秆在400摄氏度的管式炉中焙烧10小时, 得到秸秆为生物模板的分级多孔TiO₂。

秸秆生物模板法制备的TiO₂按不同比例与Zn²⁺Fe²⁺溶液混合, TiO₂在超声作用下使体系均匀稳定, 利用水热合成方法制备ZnFe₂O₄球形纳米粒子与TiO₂复合的可见光催化体系, 分别制成2% ZnFe₂O₄与TiO₂复合催化剂, 3% ZnFe₂O₄与TiO₂复合催化剂, 5% ZnFe₂O₄与TiO₂复合催化剂, 10% ZnFe₂O₄与TiO₂复合催化剂, 100% ZnFe₂O₄与TiO₂复合催化剂。利用X-射线粉末衍射、扫描电镜、X射线光电子能谱、光学吸收和漫反射、催化剂表面元素化学形态、透射电镜以及红外光谱等技术测定分析催化剂的微观形貌、晶体结构、比表面积、光吸收性能。利用分光光度计研究了其可见光催化高效氯氰菊酯农药污染物的性能。

3 ZnFe₂O₄/TiO₂ 复合催化剂的形貌结构表征

图 2 为不同 ZnFe₂O₄ 掺杂比例的 ZnFe₂O₄/TiO₂ 复合催化剂 XRD 图谱。由图可见, 制备的复合催化剂均为纯相材料, 没有杂质项出现。在 2θ 值为 36.6°、36.2°、58.3° 处出现的特征衍射峰归属为金红石型 TiO₂, 在 38.3°、41.8°、43.9 和 67.9° 处出现特征衍射峰归属为锐钛矿结构的 TiO₂。随着 ZnFe₂O₄ 的掺杂, TiO₂ 衍射峰的强度变低, 说明 ZnFe₂O₄ 的掺杂导致 TiO₂ 结晶度降低。因 ZnFe₂O₄ 和 TiO₂ 是非共价键结合, 并未破坏各自的晶型结构。

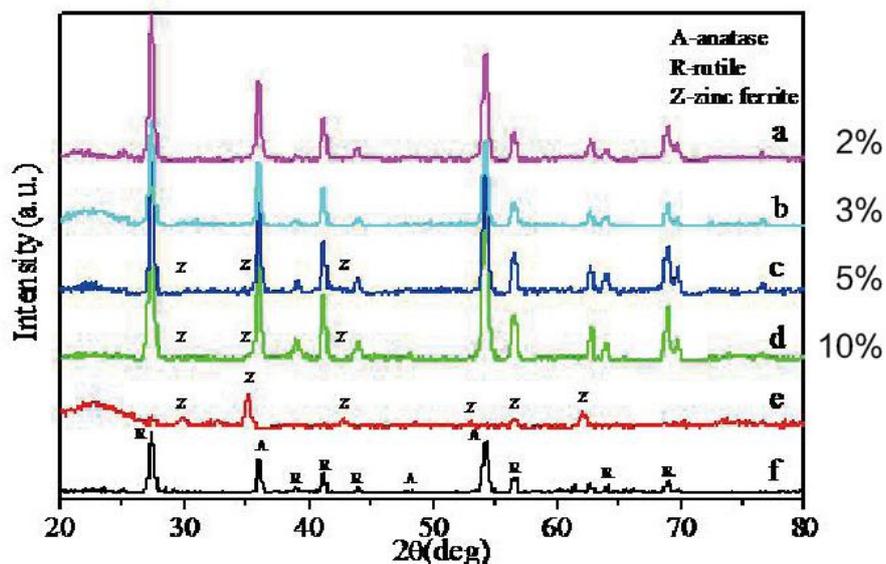


图 2 不同掺杂比例 ZnFe₂O₄/TiO₂ 催化剂的 XRD 图谱
(a) 2%, (b) 3%, (c) 5%, (d) 10%, (e) 100%, (f) 纯相 TiO₂

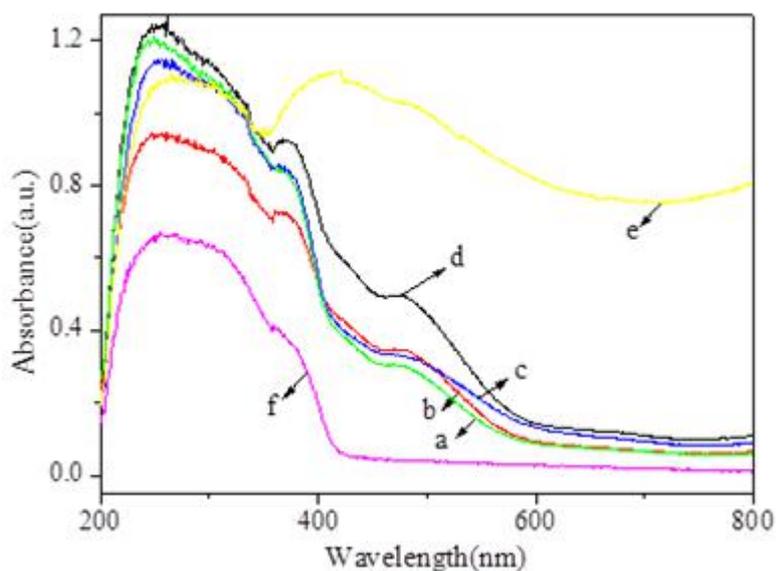


图 3 不同掺杂比的 ZnFe₂O₄/TiO₂ 催化剂的紫外漫反射谱 (DRS)
(a) 2%, (b) 3%, (c) 5%, (d) 10%, (e) 100%, (f) 纯相 TiO₂

不同 ZnFe_2O_4 掺杂比的 TiO_2 复合催化剂在 200~800nm 范围的紫外漫反射光谱见图 3 所示。由图可见, 全部样品测试光谱范围内普遍存在光吸收现象, 说明这些样品都可以对可见光和紫外光进行有效的吸收, 这为催化剂在可见光下进行光催化作用打下了基础, 掺杂比是 5% 时, 复合催化剂就能满足可见光催化的基本要求。

图 4 为 5% $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合催化剂的 SEM 和 TEM 图。SEM 结果表明制备的 TiO_2 具备秸秆原有的分级多孔结构 (见图 3a)。从复合催化剂的 SEM 照片 (图 3b) 可以看出, 球形纳米结构 ZnFe_2O_4 平均粒径为 50nm, 并均匀的分布在 TiO_2 光催化剂表面。从复合催化剂的 TEM 照片可以看出 (图 3c), 制备的复合催化剂具有分级多孔结构, TiO_2 和 ZnFe_2O_4 两种晶体均具有高度的结晶性能 (见图 3d)。

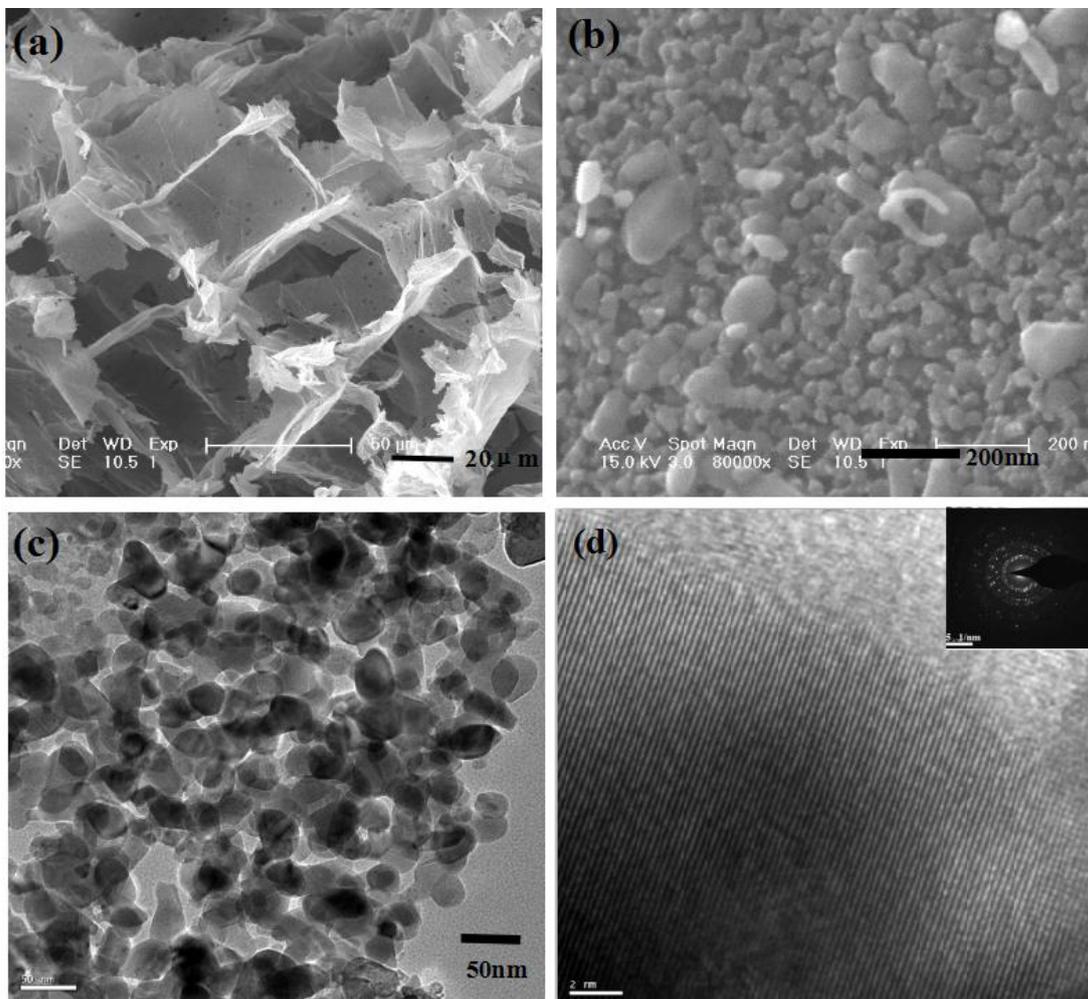


图 4 (a) 模板法制备 TiO_2 的扫描电子显微镜照片; (b) 5% $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合催化剂的扫描电子显微镜照片; (c) 5% $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合催化剂的透射电子显微镜照片; (d) 5% $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合催化剂的高分辨透射电子显微镜照片

为了证实玉米秸秆生物模板法制备的催化材料具有优异的比表面积和孔结构，图 4 给出了 5% ZnFe₂O₄/TiO₂复合催化剂的 BET 图谱。由图可见，制备的复合催化剂 N₂ 吸附-脱附曲线归属于 IV 型孔结构，其平均孔径约为 15-45nm。说明制备的复合催化剂具备生物模板的分级多孔结构，其比表面积达到 48.6m²/g。该方法制备 TiO₂复合催化剂比传统方法制备的 TiO₂复合催化剂的比表面积增加了十倍以上，验证运用生物模板法制备出的复合催化剂是具有优异的比表面积和吸附性能的催化材料。

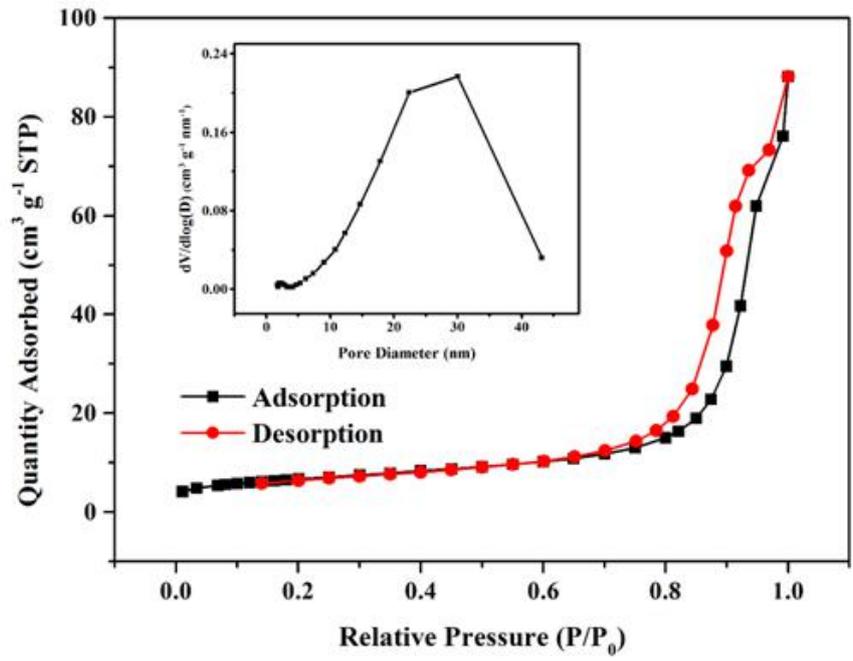


图 5 5% ZnFe₂O₄/TiO₂ 复合催化剂的 BET 图

X 射线光电子能谱 (XPS) 可以给出两种材料间的微观尺度的相互作用关系。图 6 给出了 5% ZnFe₂O₄/TiO₂复合催化剂的 XPS 图谱。与纯相 TiO₂的 Ti2p 谱图相比较，复合后的 Ti2p 仍保留两个特征谱峰，且谱峰间距没有发生变化，说明半导体复合过程没有改变 TiO₂的微观电子结构。但是两个特征谱峰均红移 0.4eV，说明在两相界面发生了相互作用关系，这种相互作用使 Ti-O 键作用减弱。与纯相的 ZnFe₂O₄相比，Zn2p 和 Fe2p 的特征峰在保持峰位间距不变的情况下，均出现一定程度的蓝移，说明在复合过程中存在强的界面相互作用，这种相互作用使 Zn-O 和 Fe-O 键作用增强。对 O1s 谱峰而言，复合过程使晶格氧的峰位发生一定程度的位移，表明复合过程存在强的界面相互作用。而位于 533eV 附近的吸附氧强度的增加则说明半导体复合导致 TiO₂表面出现晶格缺位，提供了大量的吸附氧空间，保障催化性能的提高。

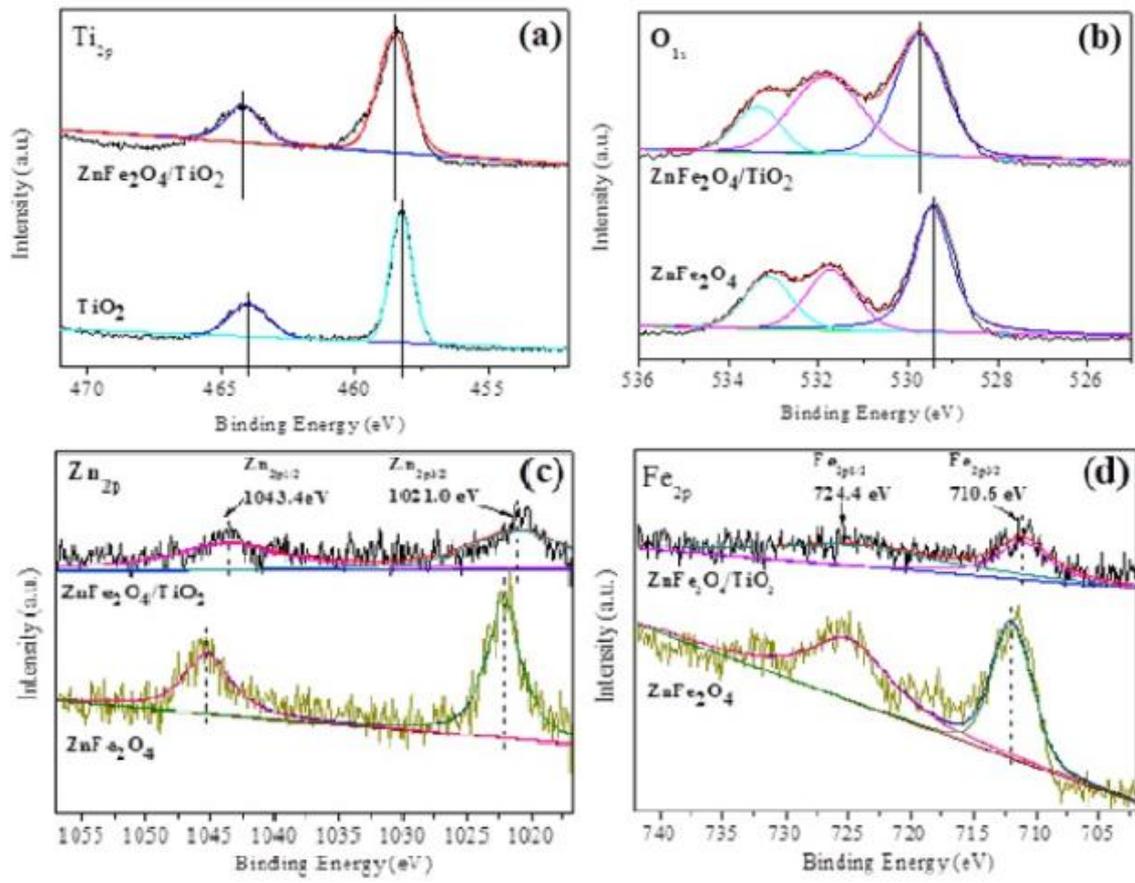


图 6 5% ZnFe₂O₄/TiO₂ 复合催化剂的 XPS 谱图

4 ZnFe₂O₄/TiO₂ 复合催化剂降解高效氯氰菊酯的性能研究

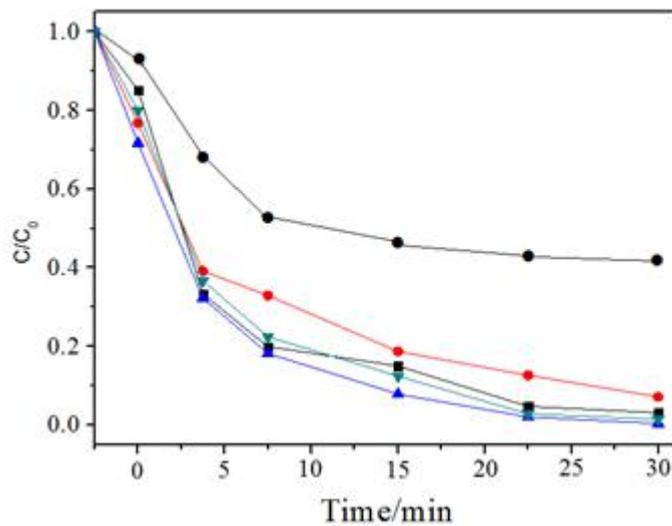


图 7 不同掺杂比的复合催化剂可见光催化降解高效氯氰菊酯农药污染物的效果

(●)2%; (■)3%; (▲)5%; (▼)10%(●)5%无模板

图 7 为不同掺杂比的 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合催化剂降解高效氯氰菊酯农药污染物的效果图。由图可见, 在可见光激发下, 采用生物模板法制备的 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合催化剂降解效果要比常规方法制备的 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合催化剂的效果大得多。在可见光照射 30min 后, 所有模板法制备的 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合催化剂对高效氯氰菊酯农药均表现出较高的光催化活性。不同掺杂比例的复合催化剂对初始浓度 30mg/L 高效氯氰菊酯农药的去除率均在 90% 以上。随着掺杂比例的增加, 复合催化剂对农药的去除率逐渐提高。当掺杂量为 5% 时, 制备的 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合材料在农药浓度为 30mg/L 时光催化降解效果最理想, 光照降解 15min 去除效率达到 90%, 光照降解 30min 去除效率达 99.5%。随着掺杂比例的进一步增加, 其去除率基本不再提高, 说明该复合体系催化剂的最佳掺杂比例为 5%。

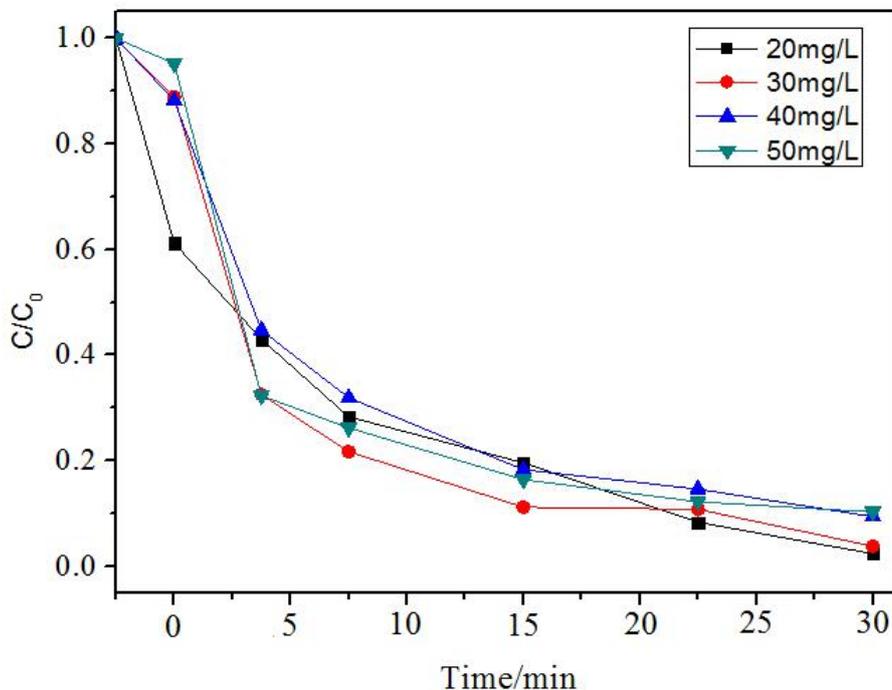


图 8 不同污染物初始浓度对 5% $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 催化剂去除效果影响图

图 8 为不同污染物浓度对 5% $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合催化剂光降解效率的影响结果图。由图可知, 对复合催化剂光降解效果存在显著影响的是高效氯氰菊酯农药的初始浓度。在初始浓度为 20mg/L 时, 复合催化剂可见光照 30min 后, 去除率达到 95% 以上。随着初始浓度的增加, 光降解速率逐渐降低, 当初始浓度为 50mg/L 时, 去除率仍能达到 90%。

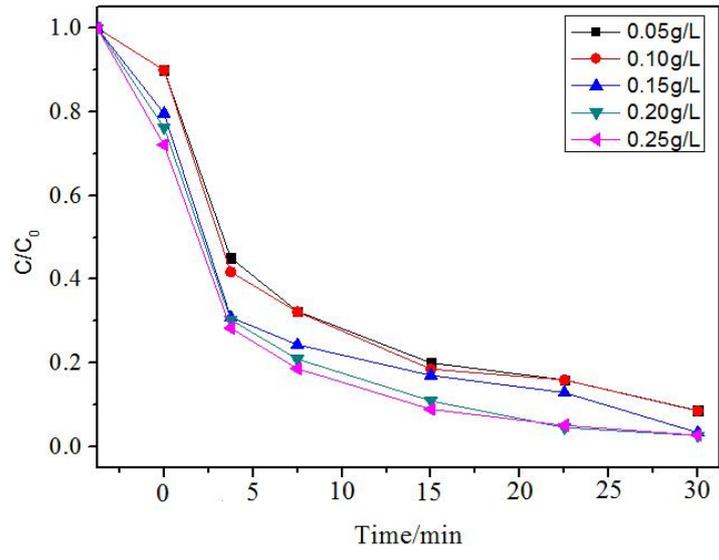


图 9 5% ZnFe₂O₄/TiO₂催化剂用量对高效氯氰菊酯农药降解的影响图

图 9 为 5% ZnFe₂O₄/TiO₂催化剂用量对高效氯氰菊酯农药降解的影响结果图。实验结果表明，当添加量为 0.05g/L 时，复合催化剂在可见光照 30min 后，对高效氯氰菊酯农药的降解效率仅为 88%。随着催化剂用量的增加，其去除率逐渐升高。当 5% ZnFe₂O₄/TiO₂复合催化剂用量为 0.2g/L 时，其对高效氯氰菊酯农药的光降解效果最佳。随着催化剂用量的逐渐增加，其去除率始终保持不变。这跟催化剂活性中心的数量的关系很重要，随着催化剂用量的增大，其活性中心的数量也逐渐增多，当催化剂的用量达到最佳时，其活性中心的数量最多。在此污染物数量的条件下，继续增加大催化剂的用量并不会增加去除效率，仅对去除速率存在极小的影响。

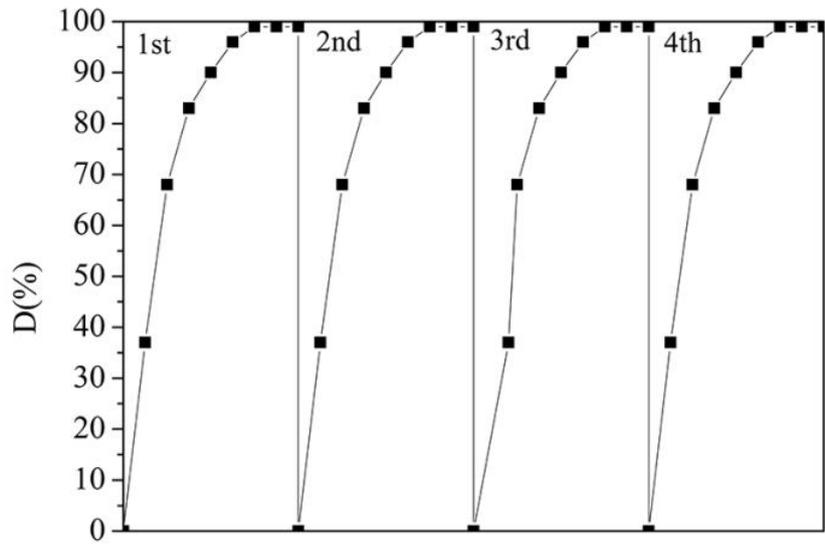


图 10 5% ZnFe₂O₄/TiO₂催化剂对高效氯氰菊酯农药降解的循环使用效果图

图 10 为 5%ZnFe₂O₄/TiO₂复合催化剂对高效氯氰菊酯农药降解的循环使用效果图。由图可见，复合催化剂具有多次重复性使用的特性，反复使用四次仍然没有出现降解效果的降低的现象，在可见光持续照射 30min 后，依然保持着 95%以上的有效的降解效率。

5 ZnFe₂O₄/TiO₂复合催化剂降解高效氯氰菊酯的降解机制研究

传统 TiO₂光催化降解有机污染物的过程主要是当能量大于 TiO₂禁带宽度 (3.2 eV) 的紫外光照射 TiO₂悬浮溶液时，通过激发被跃迁至导带的价带上的 e⁻在价带上留下了空穴 h⁺，并分解迁移至表面。最后形成羟基是由自由基吸附在 TiO₂表面的 OH⁻和 H₂O 分子被游离在 TiO₂表面的 h⁺氧化而成的。OH[·]具有较高的氧化性，能氧化绝大部分的有机染料及少数的无机污染物，使污染物被降解为二氧化碳和水等无毒无害物质；与此同时，e⁻能够与 TiO₂表面吸附的 O₂通过化学反应生成多种活性较高的活性氧类(OH[·]，HOO[·]，OH⁻)，该活性氧类自由基依然能够攻击此类有机污染物，最终致其矿化和降解。

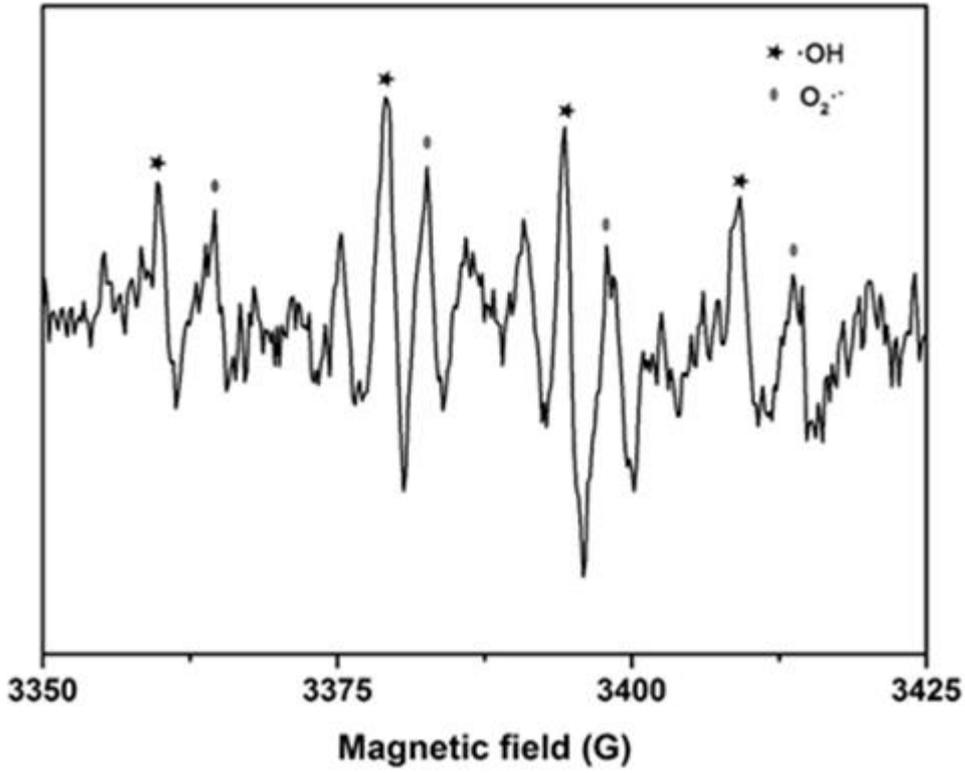


图 11 5% ZnFe₂O₄/TiO₂催化剂对高效氯氰菊酯农药降解过程的 ESR 图

针对可见光响应的 ZnFe₂O₄/TiO₂复合催化剂，在可见光照射下，ZnFe₂O₄吸收光子形成激发单重态或激发三重态，激发态的 ZnFe₂O₄可以往 TiO₂导带注入一个电子，该电子与吸附在 TiO₂表面的 O₂反应后生成 O₂^{·-}，并进一步形成 HO[·]等活性氧自由基。我们对降解过程中的高效氯氰菊酯农药废水进行了 ESR 测试分析（见图 11），结果表明在降解体系中存在大量的

羟基自由基和超氧自由基。在这些农药污染物被活性很强的活性氧自由基进攻后，逐渐形成羟基化中间产物，再通过繁琐而复杂且多重的氧化还原反应，使农药分子降解成较小的有机物及矿化产物，最终通过该反应过程，降解成 CO_2 和 H_2O 等无机小分子。基于这个过程，在 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合催化剂存在下，高效氯氰菊酯农药的可能的光降解过程见图 12。

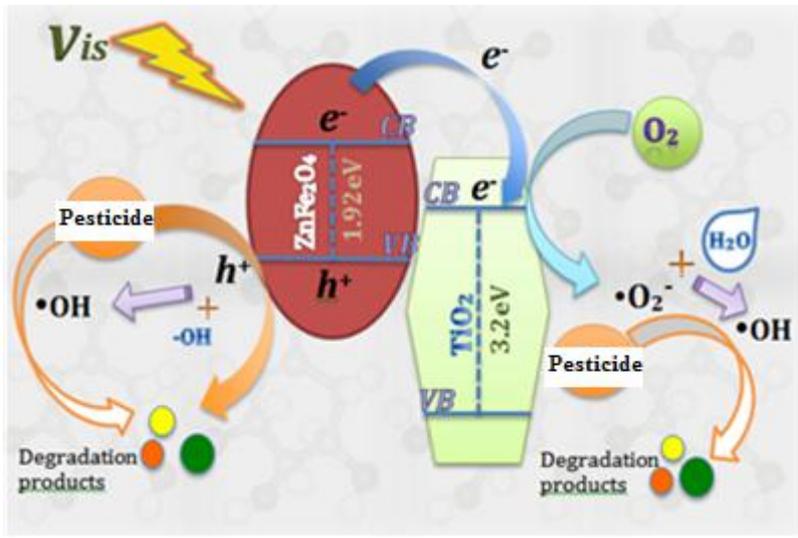


图 12 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 催化剂降解农药过程示意图

6 结论与展望

6.1 结论

本文利用玉米秸秆作为生物模板，制备了具有玉米秸秆分级多孔结构的二氧化钛。利用水热合成法使之与铁酸锌相结合，制备出了对可见光响应的 TiO_2 光催化材料。制备的 TiO_2 具备秸秆的分级多孔结构，球形纳米结构 ZnFe_2O_4 平均粒径为 50nm，均匀的分布在 TiO_2 光催化剂表面。利用制备的可见光响应 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合催化剂，研究其降解高效氯氰菊酯模拟农残的影响因素和降解的机制。掺杂量为 5% 是 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合催化剂最佳掺杂比例，该催化剂在光照降解 15min 去除效率达到 90%，光照降解 30min 去除效率达 99.5%。在此之后仍然对光降解效果的影响因素进行了研究，其中包括初始浓度和催化剂用量。 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合催化剂通过吸附和光催化的协同作用降解高效氯氰菊酯农药，分级多孔结构使复合催化剂的吸附能力增强，提高了光催化降解速率。

创新点：

新方法：优化制备出具有秸秆分级多孔结构的可见光响应纳米 TiO_2 光催化剂的新方法；

新材料：制备出新型结构 TiO_2 复合材料；

新效果： 1) 新型秸秆分级多孔材料具有可见光响应催化性能，可以快速去除农药残

留;

2) 材料本身不造成环境的二次污染, 具有环境友好的特点。

6.2 展望

针对本课题, 下一步将主要围绕利用其它生物模板方法制备复合催化剂, 研究新催化体系的催化性能及作用机制。

7 致谢

在此非常感谢吉林大学环境与资源学院冯威教授对本课题的悉心指导。感谢长春吉大附中实验学校的于方唯同学和东北师范大学附属中学的夏海育同学在材料制备过程的帮助。感谢中科院长春应用化学研究所李兴林研究员、李梅焜研究员和郑大方研究员在 XPS、SEM、TEM 和 ESR 等测试上的支持。

参考文献

- [1] Du, D., Shi, W., Wang, L., Zhang, J., Yolk-shell structured Fe₃O₄@void@TiO₂ as a photo-Fenton-like catalyst for the extremely efficient elimination of tetracycline. *Applied Catalysis B Environmental*, 200(2016), 484-492.
- [2] K. P. Musselman, A. Wisnet, D. C. Iza, H. C. Hesse, C. Scheu, J. L. MacManus-Driscoll and L. Schmidt-Mende. Strong Efficiency Improvements in Ultra-low-Cost Inorganic Nanowire Solar Cells. *Advanced Materials*, 2010, 22(58): E254.
- [3] Jeong, J.S., Song, W.H., Cooper, W.J., Jinyoung, J., Greaves, J., Degradation of tetracycline antibiotics: mechanisms and kinetic studies for advanced oxidation/reduction processes. *Chemosphere* 78(2010), 533-540.
- [4] M. Mrowetz, W. Balcerski, A J Colussi, M R Hoffmann. Oxidative Power of Nitrogen-Doped TiO₂ Photocatalysts under Visible Illumination. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(153): 17269-17273.
- [5] Dvoranova D, Brezova V, Mazur M, Malati M. Investigations of metal-doped titanium dioxide photocatalysts. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2002, 37: 91-105.
- [6] Xu JC, Shi YL, Huang JE, Wang B, Li HL. Doping metal ions only onto the catalyst surface. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2004, 219: 351-355.
- [7] Lan, Q., Li, F.B., Sun, C.X., Liu, C.S., Li, X.Z., Heterogeneous photodegradation of pentachlorophenol and iron cycling with goethite, hematite and oxalate under UVA illumination. *Journal of Hazardous Materials* 174 (2010), 64-70.
- [8] A. Ahamed Fazil a, J. Udaya Bhanu a, A. Amutha a, S. Joicy a, A facile bio-replicated synthesis of SnO₂ motifs with porous surface by using pollen grains of *Peltophorum pterocarpum* as a template, *Microporous and Mesoporous Materials* 212 (2015) 91-99.
- [9] Peng Song, Huihui Zhang, Dan Han, Jia Li, Zhongxi Yang, Preparation of biomorphic porous LaFeO₃ by sorghum straw biotemplate method and its acetone sensing properties, *Sensors and Actuators B* 196 (2014) 140 - 146.

郝峻一简历

一、学习经历

2007.9-2013.6	东北师范大学附属小学
2007.9-2008.5	美国南卡 DRAYTON HALL 小学
2013.9-2016.6	东北师范大学附属中学
2016.9-至今	长春吉大附中实验中学

二、曾经获得奖励

优秀学生	小学优秀毕业生
校长奖奖金	获得学校奖学金 三等 2 次
发表文章《我的理想》	《好学生是这样成长的》 吉林摄影出版社
发表文章《我的作文史》	《风旗如簇》 东北师大出版社
全国高校科学营	优秀营员称号
全国 STEM 杰出项目奖	杰出项目奖
宋庆龄少年儿童发明奖	铜牌
第 32 届吉林省青少年科技创新大赛	金奖
第 32 届全国青少年科技创新大赛	银奖