

二氧化钛光催化剂的改性及其对亚甲基蓝的降解性能研究

郭浩然¹, 赵调彬^{1,2*}, 李振亮^{1,2}, 徐强¹, 明小平¹

¹宁夏师范大学化学化工学院 宁夏固原

²宁夏回族自治区绿色催化材料与技术重点实验室 宁夏固原

【摘要】随着环境污染的问题越来越严重,光催化技术利用其绿色高效无污染的特点,成为了环境治理方面的研究热点。本研究通过铁掺杂以及聚乙二醇(PEG)表面修饰的方法对二氧化钛(TiO₂)进行改性,采用溶胶-凝胶法成功制备了光催化剂。随后,利用傅里叶变换红外光谱(FTIR)和紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)等技术对其结构与光学性能进行了表征分析,并以亚甲基蓝作为目标污染物,在常温常压条件下对其降解性能进行了检验。结果表明,铁掺杂有效减小 TiO₂ 禁带宽度,PEG 表面修饰增强了光催化剂的分散性,二者共同作用使光生载流子复合率显著降低。改性后的 TiO₂ 光催化剂在常温常压下对亚甲基蓝展现出优异的降解性能,为高效光催化材料的开发提供了新思路。

【关键词】二氧化钛;铁掺杂;PEG表面修饰;亚甲基蓝

【基金项目】宁夏师范大学 2025 年校级大学生创新创业训练计划项目

【收稿日期】2025 年 11 月 6 日

【出刊日期】2025 年 12 月 8 日

【DOI】10.12208/j.jccr.20250078

Synthesis experiment design and practice of modified silica/pp composites and their effects on properties

Haoran Guo¹, Tiaobin Zhao^{1,2*}, Zhenliang Li^{1,2}, Qiang Xu¹, Xiaoping Ming¹

¹School of Chemistry and Chemical Engineering, Ningxia Normal University, Guyuan, Ningxia

²Ningxia Key Laboratory of Green Catalytic Materials and Technology, College of Chemistry and Chemical Engineering, Ningxia Normal University, Guyuan, Ningxia

【Abstract】 With the increasingly severe environmental pollution, photocatalysis technology has become a research hotspot in environmental governance due to its green, efficient, and pollution-free characteristics. In this study, TiO₂ was modified through iron doping and polyethylene glycol (PEG) surface modification. We successfully prepared the photocatalyst via the sol-gel method. Subsequently, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS) were used to characterize their structural and optical properties. The degradation performance was evaluated using methylene blue as the target pollutant under normal temperature and pressure conditions. The results show that iron doping effectively reduces the bandgap of TiO₂, while PEG modification enhances the dispersibility of the photocatalyst. The combined effect significantly reduces the recombination rate of photogenerated carriers. The modified TiO₂ photocatalyst demonstrates excellent degradation performance toward methylene blue under normal temperature and pressure, providing new insights for the development of high-efficiency photocatalytic materials.

【Keywords】 Titanium Dioxide; Iron doping; PEG surface modification; Methylene blue

随着工业化快速发展,水污染问题日益严峻,印染、造纸等行业排放的含亚甲基蓝等有机污染物的废水,因其化学结构复杂、稳定性强、难降解,严重威胁水生生态平衡与人体健康^[1-3],长期接触可能引发中毒甚至致癌风险。传统污水处理方法存在成本高、降解效率低、易产生二次污染等弊端,而光催化氧化技术以操作简

便、条件温和、降解彻底、无二次污染等优势,为解决该问题的有效途径。

二氧化钛(TiO₂)因无毒、化学性质稳定、催化活性高且成本低廉,成为应用最广泛的光催化剂^[4,5]。但纯 TiO₂存在禁带宽度宽(锐钛矿型约 3.2 eV)、仅能响应紫外光(占太阳光不足 5%)、光生电子-空穴

*通讯作者: 赵调彬

复合率高导致量子效率低等缺陷, 限制了其实际应用。

国内外学者通过元素掺杂、半导体复合、表面修饰等改性方法优化 TiO₂性能^[6,7], 虽取得一定成效, 但仍面临工艺复杂、成本高昂、部分催化剂稳定性不足等问题, 且 TiO₂降解亚甲基蓝的反应机理尚未形成共识^[8,9]。目前, 铁(Fe)掺杂与聚乙二醇(PEG)表面修饰协同改性的研究相对较少。Fe掺杂可通过取代 Ti⁴⁺改变晶格结构^[10], 阻碍光生载流子复合; PEG表面修饰能改善 TiO₂表面性质^[11], 提高对有机污染物的吸附能力, 二者协同有望实现优势互补。

本研究旨在制备 Fe掺杂与 PEG表面修饰协同改性的高效 TiO₂光催化剂, 通过傅里叶变换近红外光谱、紫外可见光谱等表征方法分析改性前后 TiO₂的结构与性能变化, 探究其对亚甲基蓝的光催化降解性能, 明确不同因素对降解效果的影响规律, 确定最佳降解条件, 为 TiO₂光催化剂的实际应用及光催化反应机理完善提供理论与实践依据。

1 实验方法

1.1 实验准备

实验中所用到的主要试剂为钛酸四丁酯、九水合硝酸铁、聚乙二醇、无水乙醇、氢氧化钠溶液、亚甲基蓝、浓硝酸, 所用试剂均为分析纯级。

1.2 铁掺杂 TiO₂的制备

(1) 前驱体溶液配制: 采用溶胶-凝胶法制备铁掺杂二氧化钛。在通风橱中, 取 80 mL 无水乙醇于烧杯中, 以 200 r/min 速度搅拌, 同时将 20 mL 钛酸四丁酯缓慢匀速滴入其中, 充分混合均匀, 制得溶液 A。另取 30 mL 无水乙醇, 再加入适量浓硝酸(将 PH 值调节至 2-3), 逐滴加入上述溶液 A 中, 持续搅拌 1h, 形成透明溶胶 B。

(2) Fe掺杂过程: 根据不同的铁掺杂比例(1%、3%、5%摩尔分数)的实验要求, 通过精确计算得出相对应的硝酸铁的用量, 制备得到溶液 C。在剧烈搅拌下, 将溶液 C 逐滴加入溶液 B 中, 滴加速度控制在每秒 1-2 滴。滴加完成后, 60°C 水浴加热搅拌 4 h, 由于铁的掺杂, 会使溶液逐渐形成橙红色凝胶。

(3) 干燥与煅烧: 将凝胶放入烘箱中, 在 80°C 下烘干 12 h, 得到淡黄色块状物。将干燥凝胶研磨为粉末后, 置于马弗炉内, 以 5°C/min 升温速率加热至 450°C, 在此温度下煅烧 2 小时。煅烧结束后取出, 待其自然冷却至室温, 即得 Fe-TiO₂粉末。

1.3 PEG 表面修饰铁掺杂 TiO₂的制备

(1) PEG 修饰液配制: 称取 1.0 g PEG-4000, 溶

解于 50 mL 去离子水中, 为了加速 PEG-4000 的溶解并确保其完全溶解, 将其超声处理 30 min。

(2) 表面修饰处理: 1. 将制备好的 1.0 g Fe-TiO₂粉末加入上述 PEG 溶液中, 在 40°C 恒温水浴下搅拌 6 h, 使 PEG 分子均匀包覆在颗粒表面包覆操作完成后, 以 8000 rpm 转速离心 10 分钟收集沉淀, 用去离子水洗涤沉淀 3 次, 以除去未吸附的 PEG。2. 将沉淀置于真空干燥箱内, 在 60°C 下真空干燥 12 h, 得到最终产物 Fe-PEG/TiO₂。

1.4 光催化降解实验

我们分别考察了空白样 TiO₂、Fe-TiO₂(Fe 掺杂量分别为 1%、3%、5% (摩尔分数)) 以及 Fe-PEG/TiO₂(Fe 掺杂量分别为 1%、3%、5% (摩尔分数)) 七种催化剂的光催化活性及其降解能力。量取 100 ml 浓度为 10 mg/L 的亚甲基蓝溶液, 加入 0.1g 光催化剂, 倒入试管后移至光化学反应仪, 开启搅拌器并关闭箱门。先进行 30 分钟暗反应, 在 664 nm 波长处测定吸光度。

启动光化学反应仪光源, 将溶液置于功率 300 W (100 V、5 A) 的氙灯光源下开展 120 分钟光反应。每隔 30 分钟测定其吸光度, 共测 5 次。每次测定前, 先测同浓度亚甲基蓝溶液吸光度作为 A₀。实验数据整理分析时, 根据公式 $C / C_0 = A / A_0$ 计算剩余亚甲基蓝相对浓度 (C 为反应后浓度, C₀ 为初始浓度, A 为反应后吸光度, A₀ 为初始吸光度), 并依据公式 $m = 1 - A / A_0$ 计算降解率。通过比较不同催化剂在不同时间点的降解率, 分析其光催化活性与降解能力。

2 材料表征和分析

2.1 光催化降解性能分析

为探究不同催化剂对亚甲基蓝溶液的光催化降解效果, 称取三等份不同种类的催化剂, 分别置于盛有亚甲基蓝溶液的烧杯中。对各烧杯中的混合溶液依次开展 120 分钟的暗光条件下和 120 分钟的光照条件下实验, 并在相应反应阶段测定溶液的吸光度, 所测得的吸光度数据如图 1 所示。

在可见光照射下, 对不同含量样品对亚甲基蓝的降解性能进行比较, 由图可知样品的 C/C₀ (亚甲基蓝相对浓度) 都随光照时间延长而降低, 说明各催化剂均能在光照条件下对亚甲基蓝起到催化降解作用。但未改性的 TiO₂对亚甲基蓝的降解效果较差, 在 120 min 的反应时间内, 降解率仅为 30% 左右, 说明纯 TiO₂对亚甲基蓝的催化降解能力有限。而铁掺杂的 Fe-TiO₂(X) 样品的降解性总体有所提高, 其中 Fe 掺杂量为 3% 的催化剂降解性能最好, 降解率可达到 70% 以上。表明

适当增加 Fe 掺杂量可增强 TiO_2 的催化降解性能。但铁掺杂和 PEG 表面修饰的催化剂较单一铁掺杂的降解率均有所提高, 其中 Fe-PEG/ TiO_2 (3%) 样品的降解性能明显提高, 对亚甲基蓝的降解率高达 90% 左右, 这说明了铁掺杂与聚乙二醇 (PEG) 表面修饰的协同作用可以显著提升二氧化钛的光催化性能效果。对不同因素对降解性能影响的研究发现, 亚甲基蓝的降解率会随着催化剂含量增加而呈逐渐提升趋势, 但是, 若催化剂含量超过某一临界值后, 亚甲基蓝的降解率提升趋势逐渐趋缓。

2.2 傅里叶变换近红外光谱

傅里叶变换近红外光谱图波长范围为 500 cm^{-1} 到

4000 cm^{-1} 。波数与分子振动频率相关, 不同化学键或基团会在特定波数区域呈现特征吸收峰。由图 2 所示, 对于未改性的二氧化钛 (TiO_2) 分别在 1132 cm^{-1} 、 1385.2 cm^{-1} 、 2325 cm^{-1} 和 2358.5 cm^{-1} 的特征吸收峰反映了该官能团的特征以及对 TiO_2 自身化学键振动等情况。 1132 cm^{-1} 处的吸收峰是二氧化钛的特征吸收峰之一, 它可能与 TiO_2 晶格中 Ti-O 键的振动有关。 1385.2 cm^{-1} 处的吸收峰可能是因为二氧化钛表面吸附的杂质 (如碳酸根等) 而引起的振动吸收。约 2325 cm^{-1} 、 2358.5 cm^{-1} 处的吸收峰, 有可能是因为二氧化钛样品剩余的或者吸附的二氧化碳的伸缩振动吸收峰 (该峰在众多材料的红外光谱图中较为常见)。

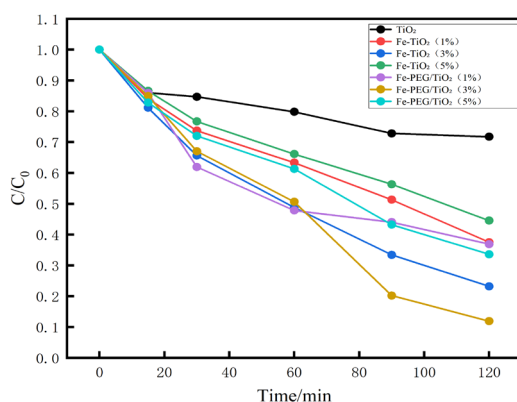


图 1 在光照条件下不同光催化剂对亚甲基蓝光催化降解效率图

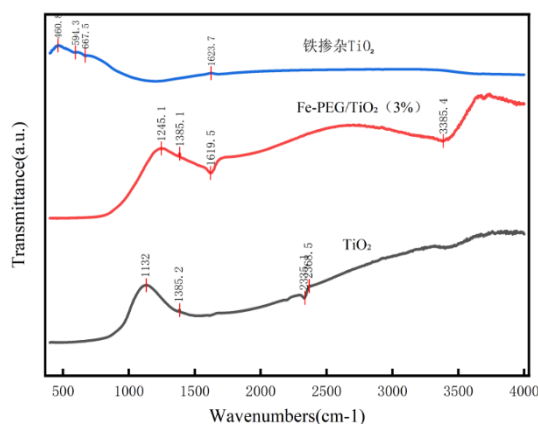


图 2 未改性的 TiO_2 、铁掺杂 TiO_2 和 Fe-PEG/ TiO_2 (3%) 的 FT-NIR

单独的铁掺杂二氧化钛与未改性的二氧化钛有着不同的光谱特征。第一, Ti-O-Ti 振动峰逐渐向低波方向移动, 这说明铁离子 (Fe^{3+}) 成功地掺杂到 TiO_2 晶格中, 导致了晶格畸变以及键长增长。第二, 在 1623.7 cm^{-1} 处生成了新的吸收峰, 可能是与 Fe-O 键的振动或

者是 Fe 掺杂引发的晶格缺陷有关。这些变化都与铁掺杂对 TiO_2 电子结构与晶格振动模式的改变有关, 也可能是铁掺杂可能引发新的电子跃迁或改变原有跃迁方式, 从而导致了光谱特征的变化。

铁掺杂与聚乙二醇 (PEG) 表面修饰两种相结合

制备成的 Fe-PEG/TiO₂(3%)样品(红线)分别在 1245.1 cm⁻¹、1385.1 cm⁻¹、1619.5 cm⁻¹ 和 3385.4 cm⁻¹ 出现了新的特征吸收峰。铁掺杂可能通过改变电子云分布影响钛-氧键的振动特征, 而聚乙二醇修饰则引入了 C-O、O-H 等官能团。其中, 1245.1 cm⁻¹ 和 1385.1 cm⁻¹ 处出现的吸收峰可能是与 PEG 中 C-O-C 或 C-O 键的振动有关, 证明了聚乙二醇成功地吸附在了二氧化钛的表面。大约在 1619.5 cm⁻¹ 处出现的吸收峰可能与水分子的弯曲振动(H-O-H 弯曲振动)有关或者是 PEG 官能团振动引起的, 具体机制需要进一步研究探究。在 3385.4 cm⁻¹ 处的吸收峰宽而强通常是 O-H 的伸缩振动造成的, 也可能是对应 PEG 中的羟基。与未改性的 TiO₂ 比较, Fe-PEG/TiO₂(3%)新的吸收峰和本来峰的强度、形状的变化证明, 铁和聚乙二醇改变了样品表面或者内部化学键的结构和种类, 从而证明了 Fe-PEG 对 TiO₂ 的成功改性和其对化学键振动特征和红外吸收造成的影响。

3 结论与展望

实验研究运用了溶胶-凝胶法和表面修饰法协同作用, 成功制备出了铁(Fe)掺杂与聚乙二醇(PEG)表面修饰协同改性二氧化钛(TiO₂)光催化剂。通过对亚甲基蓝光催化降解实验作图分析得出了最佳降解性能的最优条件。紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)的结果表明, 铁掺杂和 PEG 表面修饰能够更有效地改变 TiO₂ 的光吸收性能。傅里叶变换近红外光谱图的结果表明, Fe-PEG 对 TiO₂ 的成功改性及其对化学键振动特性和红外吸收行为的影响。亚甲基蓝光催化实验数据显示, 通过改性后的 TiO₂ 对亚甲基蓝降解方面有着巨大的优势。在可见光照射条件下, Fe-PEG/TiO₂(3%)样品在 120 分钟内对亚甲基蓝的降解率可达 90%。通过“Fe 掺杂+PEG 修饰”的共同改性对策, 首次实现 TiO₂ 光催化剂的可见光响应增强、表面吸附能力优化及光生载流子分离效率提升, 理论阐明了材料结构-性能关系, 为开发高效、低成本光催化材料提供理论依据和实验基础。

参考文献

- [1] MARÍA V, MIGUEL A. “Effect of calcination temperature of a copper ferrite synthesized by a sol-gel method on its structural characteristics and performance as Fenton catalyst to remove gallic acid from water”. *Journal of Colloid and Interface Science*, 511, 2018.
- [2] SHIVA T, FATEMEH D. “Preparation of γ -Al₂O₃ nanoparticles using modified sol-gel method and its use for the adsorption of lead and cadmium ions”. *Journal of Alloys and Compounds*, 730, 2018.
- [3] 黎成. 沸石固定的环境友好型二氧化钛光催化剂的制备及其光催化性能研究[D]. 青岛大学, 2023
- [4] 刘晓东. C3N5 基 S 型异质结构光催化剂的制备及性能研究[D]. 理工大学, 2024.
- [5] 彭家瑀. 球形介孔二氧化硅催化剂载体的制备及光催化应用研究[D]. 河南大学, 2024.
- [6] 梁轻. Nb 掺杂二氧化钛纳米管的电子结构及电催化性能的理论计算研究[D]. 杭州电子科技大学, 2024.
- [7] 李雪连. 负载型 TiO₂ 基光催化剂的制备及其对有机染料的光降解性能研究[D]. 深圳大学, 2022.
- [8] Aoyagi S, Iwama E, Matsumura K, et al. Ultra - Densified TiO(B) Anode With Fluid - Like Compressibility: Enhancing Volumetric Capacity for High - Performance Supercapacitors[J]. *Small*, 2025, 21(19).
- [9] Shinde V B, Sature K R, Indurkar S J, et al. Optimizing the Structural and Photocatalytic Properties of TiO Composites Synthesized via Sol-Gel Method[J]. *METALLURGICAL & MATERIALS ENGINEERING*, 2025, 31(3):11.
- [10] Kiguchi M, Hanada N. Suspension Type TiO₂ Photocatalysts for Water Treatment: Magnetic TiO₂/SiO₂/Fe₃O₄ Nanoparticles and Submillimeter TiO₂-Polystyrene Beads[J]. 2026.
- [11] Guijuan L I, Haiyang K, Lina M A, et al. PEG/ TiO₂ phase change materials[C]. *International Conference on Advanced Fibers and Polymer Materials*. 2011.

版权声明: ©2025 作者与开放获取期刊研究中心(OAJRC)所有。本文章按照知识共享署名许可条款发表。
<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



OPEN ACCESS