

TiO₂ 借自然光催化罗丹明 B 溶液降解脱色的研究

杨水金 王 敏 杨 赞

(湖北师范学院 化学与环境工程学院, 湖北 黄石 435002)

摘 要: 研究了以 TiO₂ 为光催化剂,在可见光照条件下模拟染料废水罗丹明 B 溶液的光催化脱色性能。实验结果表明:催化剂的投入量,罗丹明 B 的初始质量浓度,光照时间是影响罗丹明 B 溶液脱色率的重要因素;当 TiO₂ 催化剂用量为 4.0 g/L,罗丹明 B 的初始质量浓度为 10 mg/L,光照时间为 2.5 h 时,罗丹明 B 溶液的脱色率可达 99.2%。

关键词: TiO₂; 可见光催化; 降解; 罗丹明 B

中图分类号: TK065

引 言

随着染料工业的迅速发展,染料品种和数量的日益增加,由各种途径进入周围环境的染料废水直接或间接地危害人类的健康。据统计,全世界每年以废弃物形式向环境中排放的染料约为 6 万 t 左右。印染废水是目前公认的有害工业废水,由于其组成复杂、水量和水质变化大、色度和有机物浓度较高、难以进行生物降解,故对环境危害较大,因此,在排放前需进行降解脱色处理^[1]。目前较为成熟的方法主要有活性污泥法、生物膜法和物理化学方法。进入上世纪 80 年代,印染工业中染料逐渐采用难以生物降解的高分子化合物,使得对印染废水的深度处理更难以达到理想的效果。

自从 1972 年 Fujishima 和 Honda^[2]发现 *n*-型半导体 TiO₂ 电极对水的光电催化分解作用,继而 1977 年, Frank 和 Bard^[3]首次报道了 TiO₂ 粉末光催化降解含 CN⁻的溶液,由于光照使 TiO₂ 的导带和价带分别产生高能电子和带正电荷的空穴,因而使溶液中的有机物发生了一系列的化学反应而降解。这一发现带来了污水治理的技术革命,引起了国内外对此领域的广泛而系统的研究^[4-8]。TiO₂ 光催化处理印染废水则是近年来新兴发展的一种方法,它具有催

化活性高、氧化能力强、稳定性好,降解速度快、降解无选择性,氧化反应条件温和,投资少、能耗低,用紫外光照射或暴露在阳光下即可发生光催化氧化反应、无二次污染等优点^[9-12]。TiO₂ 化学性质稳定、难溶无毒、成本低,其禁带宽度为 3.2 eV,在波长小于 387 nm 的紫外光辐射激发下,其价带电子跃迁到导带上,形成光生电子和空穴的分离,光生空穴能使 H₂O 分子氧化,生成氧化能力很强的羟基自由基($\cdot\text{OH}$),从而使水溶液中的有机物能被 $\cdot\text{OH}$ 氧化分解,达到光催化降解的目的^[11],因而是极为理想的光催化剂^[13-15],而且其光催化降解有机污染物的最终产物可能是 CO₂、H₂O 和相关的各种无机离子(如 Cl⁻、NO₃⁻等)。此外,自然光条件下的光催化降解国内还很少见有报道^[16]。

溶胶-凝胶法是制备 TiO₂ 的重要方法之一,本文采用溶胶-凝胶法制备的 TiO₂ 作为光催化剂,研究了其在自然光照条件下对模拟染料废水罗丹明 B 溶液的脱色降解效果。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

UV-4802 型紫外-可见分光光度计,上海尤尼柯仪器有限公司;TG328B 型光学读数分析天平,湘仪天平仪器厂;SK2200H 型超声波清洗仪,上海科导超声仪器有限公司;电热恒温鼓风干燥箱,黄石市恒丰医疗器械有限公司;85-2 控温磁力搅拌器,余姚市肖东仪表厂;XYJ80-1 电动离心机,金坛市恒丰仪器厂;粉末衍射分析用 D8 ADVANCE 型 X-射线衍射仪,德国布鲁克公司,由石墨单色器滤波,用铜

收稿日期: 2010-02-28

基金项目: 湖北省自然科学基金(2005ABA053);污染物分析与资源化技术湖北省重点实验室基金

第一作者: 男,1964 年生,教授,博士

E-mail: yangshuijin@163.com

靶 $K\alpha_1$ 辐射,在管电压 40 kV,管电流 40 mA 的条件下测定,扫描范围 2θ $20^\circ \sim 60^\circ$; Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪,美国尼高力公司, KBr 液膜法; 罗丹明 B (AR); QRT1 型光量子/温度测定仪,英国汉莎 (Hansatech) 科学仪器公司。

1.2 溶胶-凝胶法制备 TiO_2

室温下将 37.5 mL 钛酸四丁酯在剧烈搅拌下缓慢滴加到 450 mL 去离子水中,继续搅拌 1~2 h,滴加硝酸调节溶液 pH 值在 1~2 之间,持续搅拌直至形成透明溶胶。在 60°C 烘干溶胶得到 TiO_2 干胶,然后以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率加热到 400°C ,并在该温度下焙烧 2 h,即得 TiO_2 粉末催化剂。

$TiCl_4$ 水解制备得到的金红石相 TiO_2 、 TiO_2 混晶:在冰水浴下,将 $TiCl_4$ 缓慢滴加到去离子水中,配制 200 g 质量分数为 15% 的 $TiCl_4$ 溶液,加入 2 g NH_4Cl 和 2 mL 浓硫酸,再将适量尿素配成水溶液,加到 $TiCl_4$ 水溶液中,混合均匀并强力搅拌 5 min,静置 30 min 后逐渐升温到 98°C ,保温 1.5 h,然后自然冷却至室温。陈化 12 h 后过滤,用去离子水充分洗涤,之后将产物用无水乙醇浸泡 30 min,再过滤、无水乙醇洗涤,最后将得到的白色沉淀物在 60°C 下干燥 6 h,得到粉状前驱体。以上所用试剂均为分析纯。将前驱体分别在 800°C 、 1000°C 下煅烧 2 h,即得 TiO_2 混晶和金红石相 TiO_2 。

1.3 光解实验

本实验采用罗丹明 B 溶液模拟染料废水,研究了自然光照条件下 TiO_2 对罗丹明 B 溶液的催化降解效果,通过测定溶液的吸光度,来观察溶液色度的变化,进而得出脱色率。在 50 mL 烧杯中加入一定浓度的罗丹明 B 溶液和一定量的 TiO_2 ,自然光照下光解,通过电磁搅拌使溶液受光均匀,间隔一定时间取样,进行光度分析。在确定 TiO_2 对罗丹明 B 溶液的光降解具有催化作用后,进一步研究了催化剂用量,罗丹明 B 溶液的初始浓度,光照强度以及光照时间对催化剂活性的影响,从而得出最佳光催化降解条件。

1.4 光催化降解效果的分析方法

试样分析采用分光光度法。首先用紫外-可见分光光度计对各样品进行全波段 (190~700 nm) 扫描,确定罗丹明 B 溶液的最大吸收波长,然后在最大波长处测定样品的吸光度。衡量光催化降解的效果是以试样的脱色率为标准的。试样脱色率 (R_D) 依下式计算:

$$R_D = [(A_0 - A)/A_0] \times 100\%$$

式中: A_0 为光照前试样的吸光度; A 是光照时间为 t 时试样的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 TiO_2 的 XRD 表征结果

图 1 示出了溶胶-凝胶法制备的 TiO_2 及 $TiCl_4$ 水解制备得到的金红石相 TiO_2 、 TiO_2 混晶的 XRD 图谱。

由图 1 XRD 图谱可知, 400°C 下焙烧制得的 TiO_2 粉末催化剂在 25.78° , 38.08° , 48.76° , 54.76° 处有特征衍射峰,说明制得的 TiO_2 具有锐钛矿晶型结构。在 800°C 下煅烧制得的 TiO_2 粉末催化剂具有混晶结构,在 1000°C 下煅烧制得的 TiO_2 粉末催化剂具有金红石相结构。

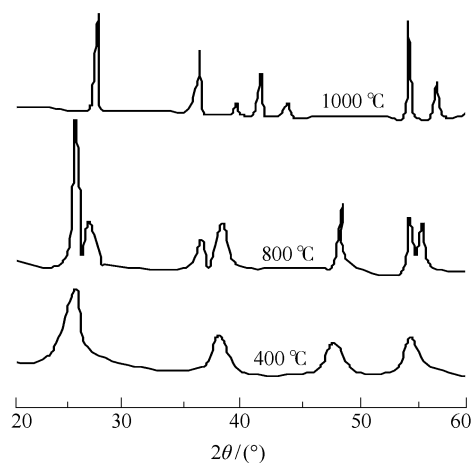


图 1 TiO_2 的 XRD 图谱

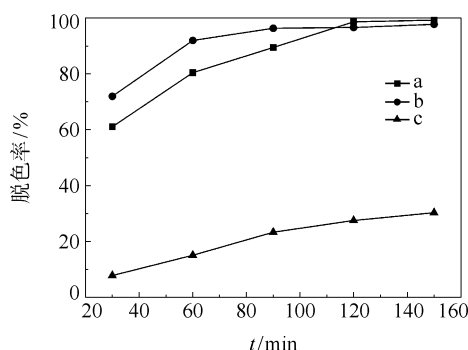
Fig. 1 XRD patterns of TiO_2

2.2 不同制备方法所得 TiO_2 光催化剂对罗丹明 B 的催化效果

取 50 mL, 10 mg/L 罗丹明 B 溶液 3 份, 分别加入溶胶-凝胶法制备的 TiO_2 和 $TiCl_4$ 水解制备得到的金红石相 TiO_2 、 TiO_2 混晶各 0.2000 g, 进行光解 3.0 h。观察脱色率变化情况, 由图 2 可知, 溶胶-凝胶法制备的 TiO_2 的光催化活性明显优于 $TiCl_4$ 水解制备得到的金红石相 TiO_2 、 TiO_2 混晶。故本实验采用溶胶-凝胶法制备的 TiO_2 进行光催化活性实验。

2.3 TiO_2 分别在避光和自然光照条件下对罗丹明 B 光催化效果

为了研究 TiO_2 分别在避光和自然光照条件下对罗丹明 B 溶液的光催化脱色作用, 做以下对照实



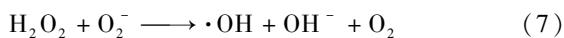
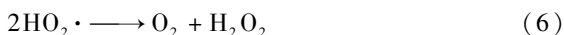
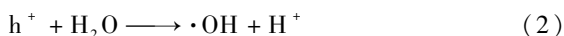
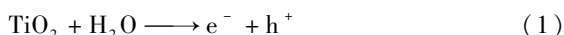
a—溶胶-凝胶法制备的 TiO_2 ; b— TiCl_4 水解所得 TiO_2 混晶;
c— TiCl_4 水解所得金红石相 TiO_2

图 2 不同催化剂下罗丹明 B 溶液的脱色率与光照时间关系

Fig. 2 Photocatalytic degradation curves of rhodamine B with different photocatalysts

验,取 50 mL, 10 mg/L 罗丹明 B 溶液 100 mL 小烧杯中,电磁搅拌 3 h: (1) 不加 TiO_2 , 避光, 溶液色度不变; (2) 不加 TiO_2 , 自然光解, 溶液色度下降 14.5%; (3) 加 TiO_2 , 使其在溶液中质量浓度为 4.0 g/L, 避光, 溶液色度下降 9.5%; (4) 加 TiO_2 , 使其在溶液中质量浓度为 4.0 g/L, 自然光解, 溶液脱色率高达 99.2%。

由上可知, TiO_2 和自然光的同时存在是罗丹明 B 脱色的必要条件。这是因为 TiO_2 在紫外-可见光区有光吸收, 它吸光后可能发生下列反应:



从式(1)~(7)可知, 在有氧条件下, 水溶液中 TiO_2 受自然光照能产生羟基自由基 $\cdot\text{OH}$, 其氧化能力很强, 能将大多数有机污染物及部分无机污染物氧化降解为 CO_2 、 H_2O 等无害物质, 且 $\cdot\text{OH}$ 对反应物无选择性, 在光催化氧化中起着决定性作用。

2.4 罗丹明 B 脱色率的影响因素

2.4.1 催化剂用量

取 50 mL, 10 mg/L 罗丹明 B 溶液 4 份, 分别加入不同量的 TiO_2 , 自然光解 2.5 h, 观察脱色率的变化情况。由图 3 可见, 罗丹明 B 溶液的脱色率随光照时间的增长而增大。由图 4 可见, 随着 TiO_2 催化

剂用量的增加, 溶液的脱色率逐渐上升, 但到一定的程度后就呈下降趋势。从实验结果看, TiO_2 为 4.0 g/L 时催化效果较好, 主要原因在于: 在一定催化剂投加量范围内, 随液相体系中 TiO_2 的增多, 吸收光子的几率增大, TiO_2 的禁带宽度为 3.2 eV, 当它吸收了波长小于或等于 387.5 nm 的光子后, 价带中的电子就会激发到导带, 形成带负电的高活性电子, 同时价带上产生带正电的空穴, 在电场作用下, 电子和空穴发生分离, 迁移到粒子表面不同位置, 分布在表面的带正电的空穴可以将吸附 TiO_2 表面的 OH^- 和 H_2O 分子并氧化成羟基自由基 $\cdot\text{OH}$, 而羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 的氧化能力是水体中存在的氧化剂中最强的, 能氧化大多数的有机污染物及部分无机污染物。但当投加量达到一定值时, 催化剂吸收光子的能力接近或达到饱和, 降解效率不再增加, 再继续增加 TiO_2 的浓度, 则会因为半导体催化剂颗粒浓度过大, 对入射光产生一定的遮蔽作用, 使光不能充分透射到溶液中, 影响了光能的充分利用, 使得降解效率下降。因此, 催化剂有一个最佳用量为 4.0 g/L, 此时, 罗丹明 B 溶液的脱色率为 99.2%。

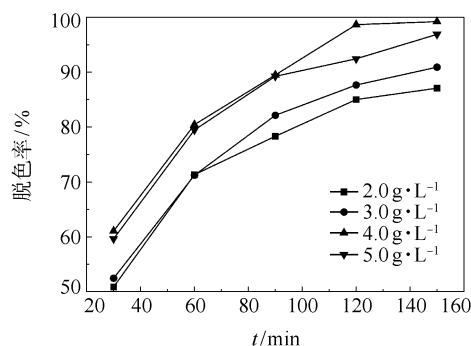


图 3 不同催化剂用量下罗丹明 B 溶液的脱色率与光照时间的关系

Fig. 3 Variation of photocatalytic degradation curves of rhodamine B with the concentration of photocatalyst

2.4.2 罗丹明 B 初始质量浓度

分别配制 7.5、10、12.5、15 mg/L 的罗丹明 B 溶液, 固定 TiO_2 质量浓度为 4.0 g/L, 光解 2.5 h。实验结果如图 5、6 所示, 可见, 当罗丹明 B 溶液的初始质量浓度为 10 mg/L 时, TiO_2 的光催化活性最高, 且脱色率可达 99.2%。

2.4.3 光强

在最佳的催化剂用量条件下, 取 50 mL, 10 mg/L 罗丹明 B 溶液分别在 $330 \mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ (15 °C 阴天) 和 $1530 \mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ (30 °C 晴天) 不同的自然光照

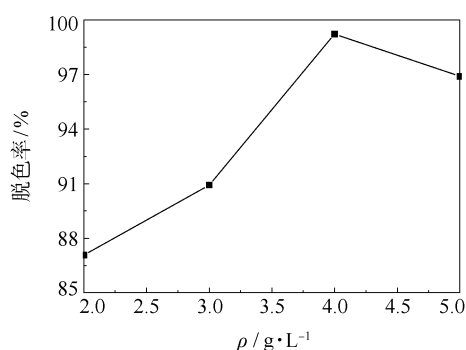


图4 罗丹明 B 溶液的脱色率与催化剂用量的关系

Fig. 4 Variation of photocatalytic degradation curves of rhodamine B with the mass of photocatalysts

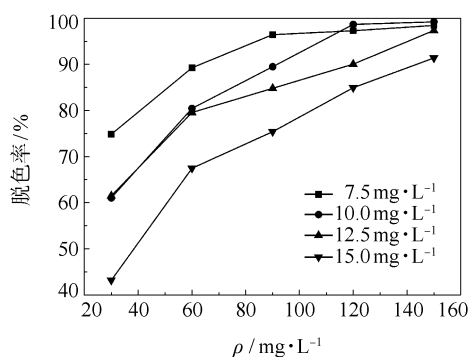


图5 不同起始质量浓度的罗丹明 B 溶液脱色率与光照时间的关系

Fig. 5 Variation of photocatalytic degradation curves with the concentration of rhodamine B

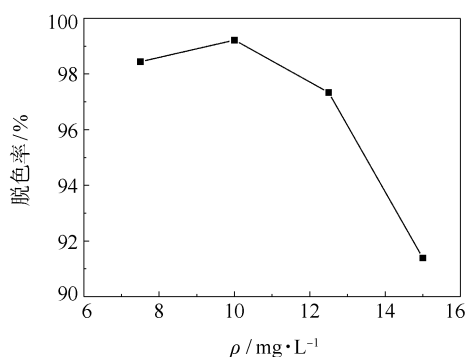


图6 罗丹明 B 溶液的脱色率与溶液起始质量浓度的关系

Fig. 6 Variation of photocatalytic degradation curves with the initial concentration of rhodamine B

强度下光解 2.5 h。其光催化活性由图 7 可知, 光强越强催化剂的活性越高。

3 结论

(1) TiO_2 对罗丹明 B 溶液具有光催化脱色降解作用, 其光催化活性与催化剂用量、罗丹明 B 溶

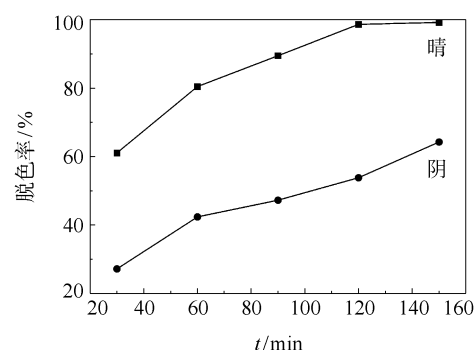


图7 不同光强下脱色率与光照时间的关系

Fig. 7 Variation of photocatalytic degradation curves of rhodamine B with light intensity

液的初始质量浓度、光照强度和光照时间有关。

(2) 10 mg/L 的罗丹明 B 溶液在 $330 \mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 自然光照条件下, 当催化剂浓度为 4.0 g/L, 光照 2.5 h 时, 溶液的脱色率可达 99.2%。

参考文献:

- [1] 王文保, 丁亚军, 李学德, 等. 碱性染料的半导体光催化降解研究[J]. 农业环境保护, 1997, 16(4): 162-164.
Wang W B, Ding Y J, Li X D, et al. Photocatalytic degradation of alkaline dyes by semiconductor [J]. Agro-environmental Protection, 1997, 16(4): 162-164. (in Chinese)
- [2] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238: 37-38.
- [3] Frank S N, Bard A J. Semiconductor electrodes photoassisted oxidation and photoelectrosynthesis at polycrystalline TiO_2 electrodes [J]. J Am Chem Soc, 1977, 99(14): 4467-4475.
- [4] Karunakaran C, Dhanalakshmi R. Selectivity in photocatalysis by particulate semiconductors [J]. Cent Eur J Chem, 2009, 7(1): 134-137.
- [5] Elmolla E S, Chaudhuri M. Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/ TiO_2 and UV/ H_2O_2 / TiO_2 photocatalysis[J]. Desalination, 2010, 252: 46-52.
- [6] Khan U, Benabderrazik N, Bourdelais A J, et al. UV and solar TiO_2 photocatalysis of brevetoxins (PbTx) [J]. Toxicon, 2010, 55: 1008-1016.
- [7] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis [J]. Chem Rev, 1995, 95: 69-96.
- [8] 吴树新, 尹燕华, 马智, 等. 超声水解法制备的纳米

- 二氧化钛光催化性能的研究[J]. 分子催化, 2005, 19(3): 167-171.
- Wu S X, Yin Y H, Ma Z, et al. Photocatalytic activity of TiO_2 prepared by ultrasonic hydrolytic methods[J]. Journal of Molecular Catalysis, 2005, 19(3): 167-171. (in Chinese)
- [9] Wong C C, Chu W. The direct photolysis and photocatalytic degradation of alachlor at different TiO_2 and UV sources[J]. Chemosphere, 2003, 50: 981-987.
- [10] Doll T E, Frimmel F H. Kinetic study of photocatalytic degradation of carbamazepine, clofibric acid, iomeprol and iopromide assisted by different TiO_2 materials-determination of intermediates and reaction pathways[J]. Water Research, 2004, 38: 955-964.
- [11] 营盘铭, 夏亚穆, 李德宏, 等. 掺杂 TiO_2 纳米粉的合成、表征及催化性能研究[J]. 催化学报, 2001, 22(2): 161-164.
- Jian P M, Xia Y M, Li D H, et al. Preparation, characterization and photocatalytic activity of doped TiO_2 nanopowder [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2001, 22(2): 161-164. (in Chinese)
- [12] Lee S K, Robertson P K J, Mills A, et al. Modification and enhanced photocatalytic activity of TiO_2 following exposure to non-linear irradiation sources [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1999, 122: 69-71.
- [13] 黄婉霞, 孙作凤, 吴建春, 等. 纳米二氧化钛光催化作用降解甲醛的研究[J]. 稀有金属, 2005, 29(1): 34-38.
- Huang W X, Sun Z F, Wu J C, et al. Photocatalytic degradation of formaldehyde by nanometer TiO_2 [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2005, 29(1): 34-38. (in Chinese)
- [14] 石建敏, 李巧玲, 周仁贤, 等. 二氧化钛光催化降解水溶性分散染料的研究[J]. 水处理技术, 2002, 28(2): 105-107.
- Shi J M, Li Q L, Zhou R X, et al. A study of photocatalytic degradation of dispersive dye in aqueous solution [J]. Technology of Water Treatment, 2002, 28(2): 105-107. (in Chinese)
- [15] Wu R J, Chen C C, Lu C S, et al. Phorate degradation by TiO_2 photocatalysis: Parameter and reaction pathway investigations[J]. Desalination, 2010, 250: 869-875.
- [16] 陈益宾, 王绪绪, 付贤智, 等. 偶氮染料刚果红在水中的光催化降解过程[J]. 催化学报, 2005, 26(1): 37-42.
- Chen Y B, Wang X X, Fu X Z, et al. Photocatalytic degradation process of azo dye Congo red in aqueous solution [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2005, 26(1): 37-42. (in Chinese)

Photocatalytic degradation of the rhodamine B solution with titanium dioxide under visible-light irradiation

YANG ShuiJin WANG Min YANG Yun

(College of Chemistry and Environmental Engineering, Hubei Normal University, Huangshi, Hubei 435002, China)

Abstract: Titanium dioxide has been used as the photocatalyst for the degradation of rhodamine B solution under visible-light irradiation. The catalyst dosage, the initial concentration of rhodamine B, the irradiation intensity and the irradiation time were found to be the important factors affecting the extent of decolorization. The optimum reaction conditions were as follows: concentration of rhodamine B of 10 mg/L, dosage of TiO_2 of 4.0 g/L, irradiation time of 2.5 h. Under these conditions, the extent of color removal reached as high as 99.2%.

Key words: titanium dioxide; photocatalytic; degradation; rhodamine B