

# 紫外光照射下染料污染物在二氧化钛柱状膨润土上的光降解\*

李静谊 陈春城 赵进才\*\*

(中国科学院化学研究所分子科学中心, 北京 100080)

朱怀勇 丁 哲

(澳大利亚昆士兰大学化学工程系)

**摘要** 在紫外光下, 用不同条件下干燥的二氧化钛柱状膨润土降解二氯酚和橙二. 超临界条件下干燥的样品由于它的结构特点对二氯酚和橙二的降解有高活性. 使用 P25 和不同条件下干燥的二氧化钛柱状膨润土测定了二氯酚降解过程中 TOC 和 COD 的变化. 黏土催化剂易于通过过滤或沉降分离.

**关键词** 二氧化钛柱状膨润土 二氯酚 橙二 紫外光

用半导体粉末能有效降解许多有机污染物, 甚至完全矿化这些物质<sup>[1-6]</sup>. 但是分离 P25 等商品二氧化钛是很难的. 解决这个问题一个办法是分散二氧化钛纳晶于无机介质中(比如层状黏土中).

我们使用空气和超临界条件下干燥的二氧化钛柱状膨润土降解二氯酚和橙二. 在这些样品里, 几纳米的二氧化钛粒子被分散在硅酸盐片晶中, 因此获得了大表面积的二氧化钛. 另一方面, 黏土层连接着二氧化钛粒子, 反应后易于过滤和沉降. 二氧化钛柱状膨润土的制备方法和结构在我们以前的论文里<sup>[7, 1]</sup>有所描述. 在空气和超临界条件下干燥的样品分别标记为 Ti-pilb 和 Ti-pilb.SCD. 这些样品的主要化学组成为 57%TiO<sub>2</sub>, 29%SiO<sub>2</sub>, 10%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1.3%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 0.94%Na<sub>2</sub>O.P25(80%锐钛矿, 20%金红石, 粒子尺寸约 35 nm)也被用于比较. 在紫外光下, 用一个汞灯(波长大于 330 nm)降解了二氯酚和橙二. 通常 25 mL 污染物水溶液里加 25 mg 催化剂. 空白实验表明没有紫外光或二氧化钛, 污染物的降解是可忽略的. 图 1 表示使用 P25, Ti-pilb 和 Ti-pilb.SCD 催化剂二氯酚的降解. 我们可以看到 P25 的降解速率比 Ti-pilb.SCD 快, Ti-pilb 的降解是可忽略的. 70 min 光照后, P25, Ti-pilb.SCD 和 Ti-pilb 催化剂分别降解二氯酚 90%, 22%和 0%. 二氯酚在这些催化剂上的吸附是可忽略的. 在图 2 橙二的降解中可以看到相似的趋势. 橙二在 P25, Ti-pilb. SCD 和 Ti-pilb 催化剂上的吸附分别为 10%, 9%和 4%. 光照 35 min, P25, Ti-pilb.SCD 和 Ti-pilb 催化剂分别降解橙二 91%, 51%和 9%. 按照 EPR 光谱结果, P25

2002-01-24 收稿, 2002-03-11 收修改稿

\* 中国科学院和国家自然科学基金 (批准号: 20133010, 4001161947 和 20077027) 资助项目

\*\* 联系人

1) Zhu H Y, Orthman J, Lu G Q. Composites of anatase nano-particles in exfoliated silicate

产生的羟基多于 Ti-pilb.SCD 和 Ti-pilb. 这可能是因为污染物被吸附在硅酸盐层, 从而阻碍了其在二氧化钛上的反应. 在 Ti-pilb.SCD 上的降解速率比 Ti-pilb 快. Ti-pilb.SCD 比 Ti-pilb 产生更多的羟基. 羟基是活性基团, 羟基越多反应越快. Ti-pilb 催化剂活性低是由于其结构. 首先, 二氧化钛的结晶形式对有效的光催化剂是很重要的<sup>[8]</sup>. 但是, Ti-pilb 催化剂以无定型相存在, 因此其有机物降解活性低. 作为对比, Ti-pilb.SCD 催化剂有 6~7 nm 的锐钛矿粒子. 其次, Ti-pilb.SCD 催化剂有更大的比表面积和平均孔径<sup>[7]</sup>并且污染物分子更容易到达锐钛矿表面. 因此 Ti-pilb.SCD 催化剂有更高的活性.

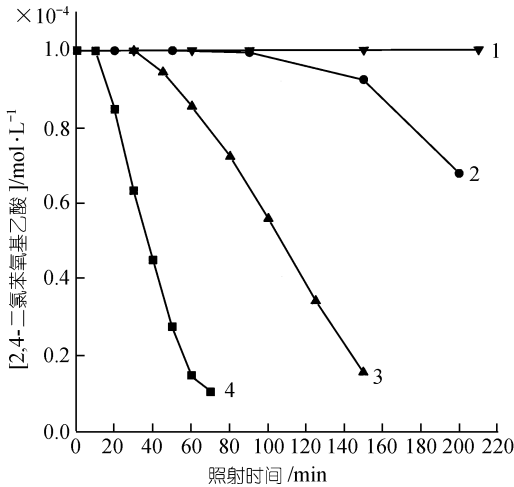


图 1 二氯酚浓度随光照时间的改变

1~4 分别代表空白实验, Ti-pilb, Ti-pilb.SCD 和 P25

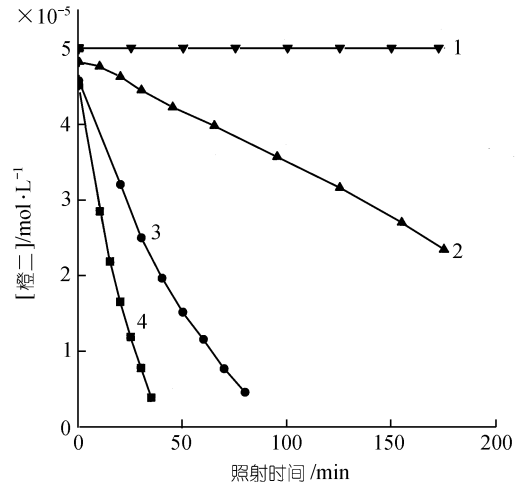


图 2 橙二浓度随光照时间的改变

1~4 分别代表空白实验, Ti-pilb, Ti-pilb.SCD 和 P25

图 3 表示在二氯酚降解过程中 TOC 的改变. 当使用 P25 和 Ti-pilb.SCD 作为催化剂时, TOC 值在 300 和 550 min 内化学位移接近 0. 当使用 Ti-pilb 作为催化剂时, TOC 值在 800 min 后位移从 15 降到了 10. TOC 的改变类似于以前的动力学研究.

二氯酚降解过程中 COD 的改变列在表 1 中. 光照 300 min, P25, Ti-pilb.SCD 和 Ti-pilb 的 COD 改变分别为 100%, 84% 和 17%. 这个现象表明 P25 的降解是最快的, Ti-pilb.SCD 其次, Ti-pilb 最慢. 虽然 Ti-pilb.SCD 催化活性比 P25 低, 但是其二氧化钛的含量仅为 P25 的一半. 更重要的是, Ti-pilb.SCD 和 Ti-pilb 催化剂易于分离. 在催化剂循环使用时, 这一特点很有意义.

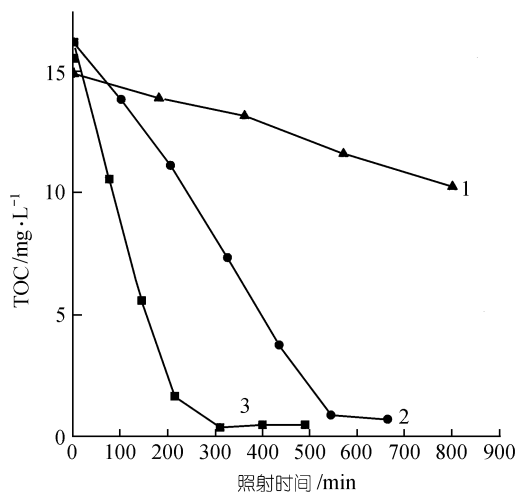


图 3 二氯酚降解过程中 TOC 改变

1~3 代表 Ti-pilb, Ti-pilb.SCD 和 P25

表 1 二氯酚降解过程中 COD 的改变

照射时间/min	P25	Ti-pilb.SCD	Ti-pilb
0	0	0	0
120	59	51	9
300	100	84	17

## 参 考 文 献

- 1 Fujishima A, Tata N R, Donald A T. Titanium dioxide photocatalysis. *J Photochem Photobiol C: Photochemistry Reviews*, 2000, 1: 1 ~ 21
- 2 Wu T, Liu G, Zhao J, et al. Evidence for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> generation during the TiO<sub>2</sub>-assisted photodegradation of dyes in aqueous dispersions under visible light illumination. *J Phys Chem*, 1999, 103: 4862 ~ 4867
- 3 Liu G, Wu T, Zhao J, et al. Photo-assisted degradation of dye pollutants VIII: Irreversible degradation of alizarin red under visible light irradiation in airequilibrated aqueous TiO<sub>2</sub> dispersions. *Environ Sci Technol*, 1999, 33: 2081 ~ 2087
- 4 Liu G, Li X, Zhao J, et al. Photooxidation pathway of sulforhodamine B-dependence on the adsorption mode on TiO<sub>2</sub> exposed to visible light radiation. *Environ Sci Technol*, 2000, 34: 3982 ~ 3990
- 5 Mills A, Le Hunte S. An overview of semiconductor photocatalysis. *J Photochem Photobiol A*, 1997, 108: 1 ~ 36
- 6 Hidaka H, Horikoshi S, Ajiaka K, et al. Fate of amino acids upon exposure to aqueous titania irradiated with UV-A and UV-B radiation photocatalyzed formation of NH<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, and CO<sub>2</sub>. *J Photochem Photobiol A*, 1997, 108: 197 ~ 205
- 7 Ding Z, Zhu H Y, Lu G Q, et al. Photocatalytic properties of titania pillared clays by different drying methods. *J Colloid & Interface Sci*, 1999, 209: 193 ~ 199
- 8 Fujishima A, Hashimoto K, Watanabe T. *TiO<sub>2</sub> Photocatalysis Fundamentals and Applications*. Tokyo: BKC Inc, 1999