

# 纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化降解亚甲基蓝的研究

樊卫平<sup>1</sup>, 赵鹏<sup>2</sup>, 向汉忠<sup>1</sup>, 应红霞<sup>1</sup>

(1. 西安科技学院 机械系, 陕西 西安 710054; 2. 西安建筑科技大学 材料系, 陕西 西安 710054)

**摘要:**在封闭的光催化反应器中,以紫外光为光源,γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为载体,纳米 TiO<sub>2</sub> 为催化剂,进行了亚甲基蓝溶液降解脱色研究,分别从催化剂用量、反应初始浓度、光源强度及 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的添加量等方面考查了亚甲基蓝的降解率。结果表明,能够有效地完成亚甲基蓝等有机物降解脱色和降解,降解率可达 95% 以上。

**关键词:**纳米 TiO<sub>2</sub>; 光催化反应; 紫光催化反应器; 亚甲基蓝

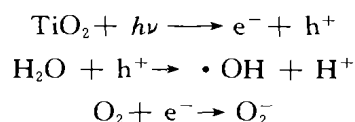
**中图分类号:**O655; X132.2 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-274X(2002)06-0641-03

工业污水中会有大量难以溶解的有机物,对生态环境和人类健康带来很大的危害。自 1972 年日本的 Fujishima 和 Honda 发现 TiO<sub>2</sub> 单晶电极分解水后,揭开了光催化反应的序幕。目前,研究最多的是 TiO<sub>2</sub>, 它的化学性质稳定,难溶无毒,成本低,是理想的催化剂。据研究,卤代烃、有机酸类、染料、苯的衍生物、酚类、烃类、表面活性剂、农药等可被 TiO<sub>2</sub> 光催化有效地降解,生成无机小分子,清除对环境的污染<sup>[1]</sup>。在治理环境污染方面,光催化降解技术可在常温常压下进行,能彻底分解污染物,无二次污染且费用较低等优点<sup>[2]</sup>。纳米 TiO<sub>2</sub> 以其高表面原子比例、比表面积和表面能,比普通级 TiO<sub>2</sub> 光催化活性高。但是,由于在悬浮体系中纳米 TiO<sub>2</sub> 微粒细小,给催化剂的分离和回收带来了极大的困难,所以光催化剂的固定化研究具有重要意义。已报道的有用化学偶联法、溶胶凝胶法、粉体浆料等涂层法将粉体固定,选用的载体有硅铝球、陶瓷小球、沙子、玻璃纤维布、玻璃片等<sup>[3,4]</sup>。

本文首先用自制的 TiO<sub>2</sub> 分散液,而后利用光催化剂锐钛型 TiO<sub>2</sub> 在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上的附载技术,制备了负载纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化剂,选用亚甲基蓝等为处理体系,对光催化剂的催化效果进行了实验评价,对催化剂用量、亚甲基蓝初始浓度、光照强度、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的加入量对降解率的影响作了定性的分析,并取得了良好的降解效果。

## 1 TiO<sub>2</sub> 光催化反应的基本原理

半导体 TiO<sub>2</sub> 的禁带宽度为 3.2 eV,当用能量大于或等于禁带宽度的光照射 TiO<sub>2</sub> 时,价带上的电子(e<sup>-</sup>)被激发跃迁到导带上,并在价带上产生相应的空穴(h<sup>+</sup>)。e<sup>-</sup> 在电场的作用下分离并迁移到离子表面,光生空穴的得电子能力很强,具有很强的氧化性。在水溶液中通过一系列的作用产生·OH 和 O<sub>2</sub><sup>-</sup>,其反应式如下。



由于·OH 和 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 都具有很强的氧化性,因而促进了有机物的降解,最终分解为 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub> 等无机物。普通 TiO<sub>2</sub> 的光催化能力很弱,而纳米级锐钛型 TiO<sub>2</sub> 晶体具有很强的光催化能力。因为当微粒减小到 10~100 nm 时,出现费米能级附近的电子由连续能级变化为分立能级,吸收光波阈值向短波方向移动的量子尺寸效应现象,使禁带宽度变宽,并使能带蓝移,其荧光光谱也随颗粒减小而蓝移。TiO<sub>2</sub> 微粒中处于量子分立能级中的电子的波动性,使得 TiO<sub>2</sub> 出现特异的光催化性能——强氧化性和强还原性。这是由于,随着晶粒粒径的减小使分立能级增大,吸收光的波长变短,光生电子比宏观晶体具

**收稿日期:**2001-10-12

**基金项目:**陕西省自然科学基金资助项目(2001C37)

**作者简介:**樊卫平(1965-),男,甘肃平凉人,西安科技学院讲师,从事纳米技术开发与研究。

有更高的负电位,相应地表现出更强的还原性,而光生空穴因具有更高的正电位,而表现出更强的氧化性。

另一机理为,某些高敏化的化合物首先吸附在  $\text{TiO}_2$  的表面,当受光照射后该化合物被激活,处于激发态的化合物可给出一电子到  $\text{TiO}_2$  的导带上形成电子( $e^-$ ),自身通过一系列光解反应而降解。通常认为,染料光催化降解途径是通过该机理发生的<sup>[5]</sup>。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂和仪器

试剂:亚甲基蓝( $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ )(A. R); 无水乙醇( $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ )(A. R); 纳米二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )锐钛型(自制)。

仪器设备:3×20 W 紫外杀菌灯(医用 254 nm 波长),721B 型分光光度计(上海分析仪器厂),紫光催化反应器(自制),GSP-80-04 磁力搅拌器。

### 2.2 催化剂制备实验

2.2.1  $\text{TiO}_2$  分散液的制备 将自制的纳米  $\text{TiO}_2$  置于烧杯中,分散于去离子水中,得到  $\text{TiO}_2$  分散液。

2.2.2  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  载体的制备 将  $\text{Al}(\text{OH})_3$  溶于去离子水中形成铝溶胶,按  $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{TiO}_2=1:1$  (质量比)混合干燥,在  $400^\circ\text{C}$  下热处理 30 min 后,研细,过筛,取 0.150~0.355 mm 的颗粒待用。

### 2.3 光催化性能测试实验

将纳米  $\text{TiO}_2$  悬浮于反应器中, $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体则置于固定床反应器中。反应器内装入一定浓度亚甲基蓝溶液,在常温环境中控制一定反应条件,反应一定时间后,取样,用 721B 型分光光度计测定其吸光度。

紫光催化反应器(见图 1)有效容积 5 L,反应器中部以紫光灯为光源控制光的强度,用石英玻璃管与亚甲基蓝水溶液隔离,反应器底部装有环形氧气冒泡管供氧以加快反应速度。在  $\text{TiO}_2$ 、紫光等作用下,可观察到亚甲基蓝溶液脱色过程,达到降解亚甲基蓝溶液的目的。

### 2.4 分析表征

在  $30^\circ\text{C}$  的常温下,用分光光度计测定溶液浓度的变化,光催化效率  $D$  按下式计算

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

式中: $A_0$  为光催化前的吸光度, $A$  为光照时间  $t$  后溶液的吸光度

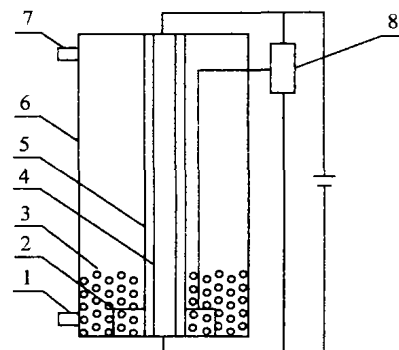


图 1 催化装置简图

Fig. 1 Illustration of violet photocatalytic reactor

1 出水口 2 环形冒泡管 3 催化剂载体 4 紫光灯  
5 石英玻璃管 6 玻璃容器 7 进水口 8 供氧器

## 3 实验结果及讨论

### 3.1 $\text{TiO}_2$ 催化剂投加量对反应效率的影响

当温度  $30^\circ\text{C}$ ,亚甲基蓝初始浓度  $1\text{ mg/L}$ ,用  $3 \times 20\text{ W}$  紫外杀菌灯光照,供氧量  $1\text{ L/min}$ ,反应容积  $3\text{ L}$ ,加入不同量的  $\text{TiO}_2$  进行反应,结果见图 2。

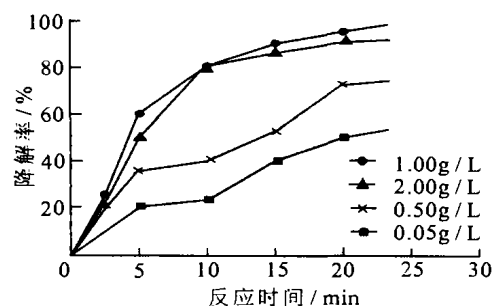


图 2 催化剂用量对降解率的影响

Fig. 2 Effect of catalyst amount on the photocatalytic efficiency

从图 2 可看出,随着  $\text{TiO}_2$  用量的增加,亚甲基蓝溶液脱色的表观反应速度加快,但当  $\text{TiO}_2$  的质量浓度超过  $1\text{ g/L}$  时,其表观反应速度常数几乎不再增加。这由于,当  $\text{TiO}_2$  浓度较低时,随着  $\text{TiO}_2$  浓度的增加,参与光解反应的  $\text{TiO}_2$  颗粒数增多,因而反应速度增加;当  $\text{TiO}_2$  达到一定浓度时,溶液中  $\text{TiO}_2$  颗粒对光的散射增强,光的利用率下降,光生电子和空穴的数量减少,导致反应速率降低,甚至有可能下降。本实验  $\text{TiO}_2$  的最佳浓度为  $1\text{ g/L}$ 。

### 3.2 亚甲基蓝初始浓度对反应效率的影响

为了确定在反应体系中亚甲基蓝的最佳初始浓度。实验中其他反应条件相同,只改变亚甲基蓝溶液初始浓度来考察其脱色降解率(见图 3)。

从图 3 可看出, 亚甲基蓝溶液初始浓度越高, 达到相同降解率所需要反应的时间越长, 即其降解效率较低。这因为初始浓度过高会影响透光率, 浓度过低则降低光子的利用率。实际应用中应从经济角度考虑选择适当的初始浓度, 若初始浓度过低, 尽管溶液色度去除快, 但污染物去除总量低, 不能充分发挥该体系的光催化降解能力; 若初始浓度过高, 反应时间则太长。

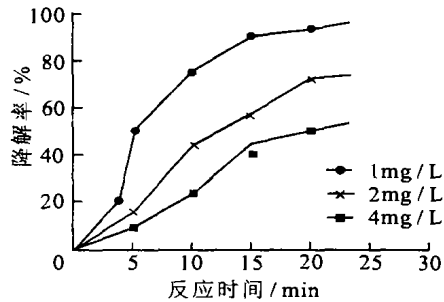


图 3 亚甲基蓝初始深度对降解率的影响

Fig. 3 Effect of initial concentration of methylene blue on the photocatalytic efficiency

### 3.3 光照强度对反应效率的影响

光照强度是决定光催化反应速率的重要因素。在其他条件不变的情况下, 分别用 20, 40, 60W 紫光作光源进行同样反应过程(见图 4), 可以看出, 紫光强度越高反应器的降解效率越高, 这与理论推测相符。

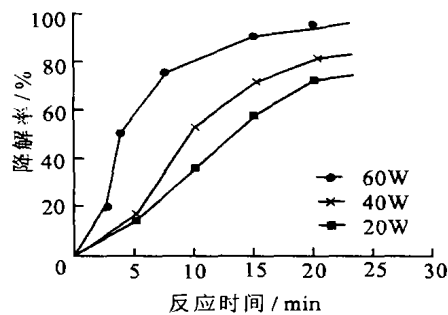


图 4 光照强度对降解率的影响

Fig. 4 Effect of violet irradiation intensity on the photocatalytic efficiency

### 3.4 加入 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 对反应效率的影响

在其他条件不变的情况下, 加入 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 对光催化反应促进作用极为明显(见图 5), 极少量的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 即能明显地提高反应器的效率。随着 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 加入量的增加, 亚甲基蓝降解率逐步增加, 加入量 2% 时最佳, 超过 4% 时降解速率的增加已不明显。从光催化机理方面分析, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 在光催化中所起作用可能一方面增加了 ·OH 自由基浓度, 另一方面作为电子的消除剂可有效地抑制电子-空穴对的复合<sup>[2]</sup>。

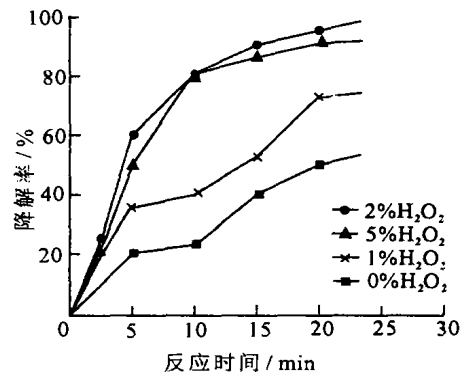


图 5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的加入量对降解率的影响

Fig. 5 Effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration on the photocatalytic efficiency

## 4 结 论

1) 以纳米 TiO<sub>2</sub> 为催化剂, γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为载体的悬浮液, 能有效完成对难降解有机物亚甲基蓝的降解, 降解率可达 95% 以上。

2) 光催化反应器最佳工艺条件为, 催化剂 TiO<sub>2</sub> 加入量 1 g/L, 亚甲基蓝初始浓度 1 mg/L, 供氧量 1 L/min, 在常温下光照 20 min 就能使降解率达到 95% 以上。如加少量的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 即能明显增加反应器的降解效率。

3) 用 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固定 TiO<sub>2</sub> 载体, 其活性寿命和牢固性均稳定, 在工业中具有应用价值。

## 参考文献:

- [1] 郑红, 汤鸿霄, 王怡中, 等. 有机污染物半导体多相光催化氧化机理及动力学研究进展[J]. 环境科学进展 1999, 4(3): 1-15.
- [2] 王怡中, 符雁, 汤鸿霄. 二氧化钛悬浆体系太阳光催化降解甲基橙研究[J]. 环境科学学报, 1999, 19(1): 63-67.
- [3] 方佑龄, 赵文宽, 张国华, 等. 用浸涂法制备浮型 TiO<sub>2</sub> 膜光催化降解辛烷[J]. 环境化学, 1997, 16(5): 413-417.
- [4] 李丽洁, 华兆哲, 陈坚, 等. 新型光催化固定膜反应器对 2,4-二硝基苯酚的降解研究[J]. 水处理技术, 1999, 25(3): 151-154.
- [5] 李晓娥, 邓红, 樊安. 纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化性能的研究[J]. 西北大学学报(自然科学版), 1999, 29(6): 547-550.
- [6] 郑巍, 刘维屏, 宣日成, 等. 附载 TiO<sub>2</sub> 光催化降解咪蚜胺农药[J]. 环境科学, 1999, 25(3): 151-154.

## 4 结果与讨论

1) 化合物  $\text{I}_{a-h}$ ,  $\text{IV}_e$ ,  $\text{IV}_h$  均为固体, 不溶于水、乙醇、甲醇、氯仿, 微溶于丙酮, 溶于二甲基亚砷。所有化合物均稳定, 长时间放置无明显变化。

2)  $^1\text{H}$  NMR 谱显示, 所有的化合物有醛亚胺结

构 ( $-\text{CH}=\text{N}-$ ) 中的氢 ( $\delta=9\sim 10$ ), 并且无三唑酮中的  $4-\text{NH}_2$  的信号 ( $\delta=5.8\sim 6.2$ )。

3) 从活性测试结果来看: 这类化合物对金黄色葡萄球菌的作用大于对大肠杆菌的作用;  $\text{I}_a$ ,  $\text{I}_b$ ,  $\text{I}_c$ ,  $\text{IV}_e$  化合物的杀菌作用优于其他化合物; 三唑硫酮类化合物优于三唑酮类化合物。进一步的活性测试正在进行之中。

## 参考文献:

- [1] EWEISS N F, BAHAJAJ A A, ELSHERBINI E A. Synthesis and antimicrobial activity of some 4-amino-5-aryl-1,2,4-triazole-3-thiones and their derivatives[J]. *Synthesis of Heterocycles*, 1986, 23: 1 451-1 458.
- [2] EWEISS N F. The synthesis of substituted indenopyridines[J]. *Heterocyclic Chem*, 1982, 19: 273-277.
- [3] 侯宁, 徐丽君. 新型缩氨基硫脲衍生物——氨基硫三唑 Schiff 碱的合成与抗菌活性[J]. *药学报*, 1992, 27: 738.
- [4] 吴太兴, 李仲杰, 赵进才. 4-氨基-2,4-二氢-3H-1,2,4-三唑-3-硫酮席夫碱的简便合成[J]. *高等学校化学学报*, 1998, 19(10): 1 617-1 619.
- [5] FROGER C F, MANFRED M, UND B H. Synthesen und reaktionen von 4-Amino-1,2,4-triazolonen-(5)[J]. *Chem Ber*, 1965, 98: 3 025-3 027.

(编辑 张银玲)

## Synthesis and biological activity of 4-Amino-1,2,4-triazole-3-one schiff bases

SUN Guo-feng<sup>1</sup>, SUN Xiao-hong<sup>2</sup>, CHEN Bang<sup>1</sup>, GAO Run-li<sup>1</sup>, LIU Yuan-fa<sup>1</sup>

(1. Department of Chemistry, Northwest University; 2. Chemical Research Institute, Chemistry Engineering, Northwest University, Xi'an 710069, China)

**Abstract:** Eight 4-amino-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazole-3-thiones and two 4-amino-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazole-3-ones schiff bases derivatives have been synthesized by using glacial acetic acid as solvent. Their structure were confirmed by IR,  $^1\text{H}$  NMR and elementary analysis. The preliminary tests indicated that some of them had strong biological activities to *S. Aureus*.

**Key words:** schiff bases; triazolethione; triazoleone; biological activity

(上接第 643 页)

## A study on the photocatalytic oxidation of methylene blue using adherent $\text{TiO}_2$ catalysts

FAN Wei-ping<sup>1</sup>, ZHAO Peng<sup>2</sup>, XIANG Han-zhong<sup>1</sup>, YING Hong-xia<sup>1</sup>

(1. Department of Mechanical Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China; 2. Department of Material Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710054, China)

**Abstract:** The photocatalytic degradation of methylene blue in violet irradiation with adherent  $\text{TiO}_2$  catalysts was investigated intensively. The quality and quantity examination of the decolorization effect and testing of the organic methylene blue show that violet reactor with adherent  $\text{TiO}_2$  catalysts can decolorize methylene blue and remove organic carbon effectively.

**Key words:** nanometer  $\text{TiO}_2$ ; photocatalytic; violet photocatalytic reactor; methylene blue