

文章编号: 1000-5641(2013)05-0035-08

TiO₂ 光催化降解亚甲基蓝机理的研究

章丹¹, 徐斌², 朱培娟¹, 连正豪², 赵雅萍^{1,3}

(1. 华东师范大学环境科学系, 上海 200062; 2. 闵行区环境监测站, 上海 200240;
3. 华东师范大学上海市城市化生态过程与生态恢复重点实验室, 上海 200062)

摘要: 进行了亚甲基蓝光解、吸附及光催化对比实验, 以及·OH 清除剂叔丁醇、电子空穴对(e^- , h^+)结合抑制剂过氧化氢、空穴(h_{VB}^+)清除剂碘化钾、单线态氧(1O_2)清除剂叠氮钠、超氧自由基($O_2^{\cdot-}$)清除剂苯醌对 TiO₂ 光催化降解亚甲基蓝降解率的影响实验, 同时测定了光催化反应过程中 H₂O₂ 的生成, 证明了 TiO₂ 光催化降解亚甲基蓝体系中主要活性氧形态为·OH, $O_2^{\cdot-}$ 和 1O_2 .

关键词: 亚甲基蓝; 二氧化钛; 光催化降解; 自由基清除; 活性氧形态

中图分类号: X132 **文献标识码:** A **DOI:**10.3969/j.issn.1000-5641.2013.05.005

Study on the mechanism of methylene blue degradation by TiO₂ photocatalyst

ZHANG Dan¹, XU Bin², ZHU Pei-juan¹, LIAN Zheng-hao², ZHAO Ya-ping^{1,3}

(1. Department of Environmental Science, East China Normal University, Shanghai 200062, China;
2. Environmental Monitoring Station of Minhang, Shanghai 200240, China;
3. Shanghai Key Laboratory of Urbanization Ecological Restoration,
East China Normal University, Shanghai 200062, China)

Abstract: In order to carry out the study, the experiments of photodegradation of methylene blue under different conditions were conducted, using different kinds of free radical scavengers, such as (CH₃)₃OH, H₂O₂, KI, NaN₃ and C₆H₄O₂. The effects of these free radical scavengers were observed. The concentration of H₂O₂ generated during the photodegradation of methylene blue by TiO₂ was also reported. And the results of these experiments indicated that the main active oxygen substances in the reaction are ·OH, $O_2^{\cdot-}$ and 1O_2 .

Key words: methylene blue; TiO₂; photocatalytic degradation; free radical scavenging; ROS

收稿日期: 2012-05

基金项目: 国家自然科学基金(2070006)

第一作者: 章丹, 女, 硕士研究生.

通信作者: 连正豪, 男, 工程师, 研究方向环境监测. E-mail: lianzhenghao@snnmail.cn;

赵雅萍, 女, 副教授, 研究方向为环境化学. E-mail: ypzhaod@des.ecnu.edu.cn.

0 引 言

近年来光催化剂的研究一直是一个快速发展的领域,而光催化剂降解有机物更是光催化研究领域中的一个重要的分支^[1],已经成为一种理想的环境污染治理的方法.众所周知,随着工业技术的进步,印染废水也成为水污染现象中不可忽视的重要污染源.据统计,在纺织业印染过程中,总共有 15% 的染料被丢失,随着印染废水被排入水体中,水污染日趋严重^[2].而亚甲基蓝作为一种很普遍的染料可用于麻、蚕丝织物、纸张的染色和竹、木的着色,还可用于制造墨水和色淀及生物、细菌组织的染色等方面.生产过程中丢失的亚甲基蓝未经处理排入水体也会造成严重的水污染.

自 1972 年 Fujishima 和 Honda 在 Nature 杂志上报道,受辐照的 TiO_2 表面能持续发生水的氧化还原反应, TiO_2 就因其稳定性好、成本低、无毒、无二次污染、易掺杂改性等优点,而被认为是一种理想的光催化材料^[3],从而得到了广泛地研究^[4-8].近些年来,国内外学者对 TiO_2 的光催化进行了多方面的研究,基本集中在对 TiO_2 光催化的影响因素以及 TiO_2 的掺杂上,以期能提高光催化效率.关于 TiO_2 光催化的降解机理,目前还没有很深入地研究.本文主要通过通过对反应中各种自由基清除来研究亚甲基蓝降解过程的活性氧形态及作用.

1 实 验

1.1 实验仪器与试剂

仪器包括 725-N 紫外可见分光光度计(上海精密科学仪器有限公司);TG328-B 电光分析天平(上海天平仪器厂);81-2 型恒温磁力搅拌器(上海县曹行无线电元件厂);TDL-40B 离心机(上海安亭科学仪器厂).

试剂包括亚甲基蓝($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,分子质量是 373.90),分析纯,购自上海试剂公司.二氧化钛(P25,比表面积 50 m^2 ,粒径 21 nm)购自德国 Degussa 公司.实验用水皆为蒸馏水.

1.2 实验方法

该静态实验装置主要由紫外光灯、磁力搅拌器、光催化反应容器和遮光橱组成.在敞口反应容器(直径为 15 cm 的圆柱形玻璃容器)中加入 300 mL 新配置的亚甲基蓝溶液,再加入一定量的 P25 以及各种自由基清除剂搅拌反应,然后在 125 W HP Hg 灯照射下(主波长是 365 nm),每隔一段时间取样.样品经离心分离后取上层清液,在亚甲基蓝特征波长 665 nm 处用 725-N 紫外可见分光光度计测定吸光度 A ,亚甲基蓝降解率的计算公式为:

$$\eta = (A_0 - A_t) / A_0 \times 100\%$$

其中, η 为降解率; A_0 为降解前原亚甲基蓝溶液的吸光度; A_t 为光降解 t 时间后亚甲基蓝溶液的吸光度.

2 结果和讨论

2.1 亚甲基蓝光解、吸附及光催化对比试验

对照实验见图 1,可以看出在紫外光的照射下,亚甲基蓝(MB)会发生一定的分解,在 120 min 的时候,亚甲基蓝的去除率仅为 38.3%.而在 P25 的光催化作用下,亚甲基蓝的降解速度显著加快,在 40 min 的时候,MB 去除率已达到 98.3%,表明 P25 在紫外光灯的照射

下有很强的光催化性.同时还可以看出在无光照的情况下,P25 对亚甲基蓝有一定的吸附作用,但是在 120 min 时,亚甲基蓝的去除率仅为 4.0%.可以看出,在没有光照条件下,亚甲基蓝的吸附降解效率明显低于光照时的降解效果,这说明光催化降解在反应过程中起重要作用.同时,亚甲基蓝在没有催化剂的条件下,降解也非常缓慢,这是由于亚甲基蓝分子本身在某种程度上存在一定的抗紫外辐射性.

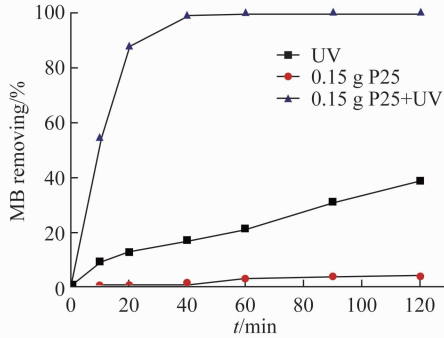


图 1 MB 光解,吸附及光催化

Fig. 1 Photodegradation of MB under different conditions

二氧化钛作为半导体光催化剂,其能带间隙为 3.2 eV,当受到波长小于 387.5 nm 的紫外光照射时,二氧化钛价带电子受到激发跃迁至导带,因而在价带产生空穴(h_{VB}^+)和在导带产生光生电子(e_{CB}^-)对.在水溶液中, h_{VB}^+ 和 e_{CB}^- 又可以与水和氧气发生一系列反应,进而生成羟基自由基($\cdot OH$)等强氧化自由基将有机物彻底氧化降解,矿化为无机小分子.其反应步骤如下所示^[8].

(1) 二氧化钛吸收有效光子($h\nu \geq E_G = 3.2 \text{ eV}$),产生导带电子和价带空穴,由于反应中有氧气的存在,所以产生的 e_{CB}^- 会与氧气发生反应产生 $O_2^{\cdot -}$:

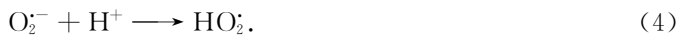


因此可以很明显地看出, e_{CB}^- 和 h_{VB}^+ 的再结合被阻止,这样就使得 h_{VB}^+ 去氧化染料分子.

(2) OH^- 被光生空穴中和产生羟基自由基



(3) $O_2^{\cdot -}$ 被质子中和



(4) 瞬态过氧化氢形成和歧化氧化



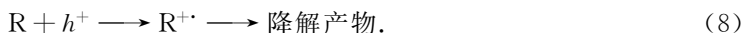
(5) H_2O_2 分解和第二次氧还原



(6) 有机反应物(R)被羟基自由基氧化

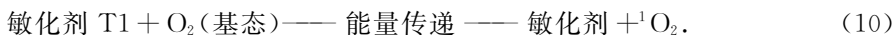
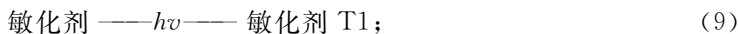


(7) 有机反应物被光生空穴直接氧化



在反应产物中会出现硝酸根离子、硫酸根离子和铵离子,这就表示着染料已经被受照射的 TiO_2 部分矿化.

另外,在 TiO_2 光降解亚甲基蓝体系中,亚甲基蓝可以作为光敏化剂,在紫外光照射下,体系发生光敏化,基态氧受到辐照会产生单线态氧($^1\text{O}_2$). 即



由以上反应步骤也可以看出,在 TiO_2 光催化降解亚甲基蓝过程中,参与降解亚甲基蓝的主要活性物种有 e_{CB}^- , h_{VB}^+ , $\cdot\text{OH}$, $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 $^1\text{O}_2$ 等,通过一下实验来进一步验证光催化降解过程的原理.

2.2 叔丁醇对亚甲基蓝降解的影响

叔丁醇对亚甲基蓝降解影响结果如图 2. 加入叔丁醇后,染料的降解受到抑制,且随着加入的叔丁醇浓度的增加,抑制程度也更加严重,即亚甲基蓝降解速率逐渐降低. 在反应进行到 40 min 的时候,未加叔丁醇的溶液中亚甲基蓝的降解率已达到 98.3%,而分别加入浓度为 1, 4 和 12 mmol/L 的叔丁醇溶液中,亚甲基蓝的降解率分别为 94.1%, 70.5% 和 60.0%,抑制效果显而易见. 这是由于叔丁醇是常见的 $\cdot\text{OH}$ 自由基抑制剂,在水溶液中与 $\cdot\text{OH}$ 将以很快的速度发生反应,从而中断整个自由基链反应. 因此,可以判断 $\cdot\text{OH}$ 为 P25 光催化体系中的主要活性物质之一.

反应过程中叔丁醇与 $\cdot\text{OH}$ 自由基反应为:

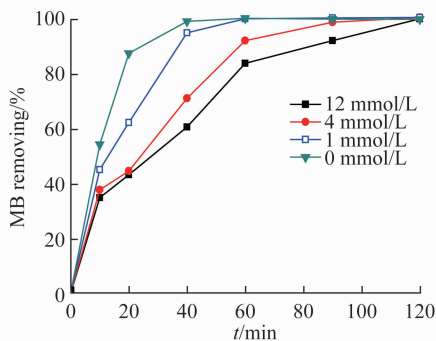
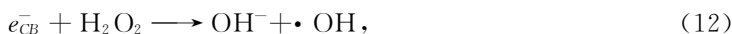


图 2 叔丁醇对亚甲基蓝降解的影响

Fig. 2 Effect of t-BuOH on the degradation of MB using UV-light

2.3 过氧化氢对亚甲基蓝降解的影响

过氧化氢对亚甲基蓝降解的影响见图 3. 过氧化氢的加入,加快了亚甲基蓝染料的降解速率. H_2O_2 吸附在 TiO_2 表面经过一系列复杂反应可以生成 $\cdot\text{OH}$ 等活性物质.



这是因为 H_2O_2 是一种优良的电子俘获剂,在 TiO_2 光催化反应中,加入适量的 H_2O_2 可以抑制电子空穴对(e^- , h^+)的复合^[9],使得 e^- , h^+ 可以参与到氧化降解亚甲基蓝过程

中,从而获得更高的染料降解效能.这样随着 H₂O₂ 加入量的增加,溶液中的 ·OH 增多,亚甲基蓝的降解率增大.

另外,丁敦煌等也对 TiO₂ 和 H₂O₂ 光催化降解亚甲基蓝进行了动力学研究^[10],其结果表明,TiO₂ 和 H₂O₂ 的复合催化能提高降解速度,具有协同作用,一方面 TiO₂ 晶体的能级差为 308.8 kJ/mol(3.2 eV),可接受小于 387.5 nm 光的激发,H₂O₂ 的 O-O 键键能为 142 kJ/mol,可以接受波长小于 800 nm 的光,两种催化剂可以同时接受不同光量子的作用,能提高光的利用率,产生更多的 ·OH;另一方面,由于 H₂O₂ 的均相分布以及分解产生的 ·OH 的可传递性,有利于反应速度的提高.如此也证明了, e_{CB}^- , h_{VB}^+ , ·OH 均为 TiO₂ 光催化降解亚甲基蓝体系中的主要活性物质.

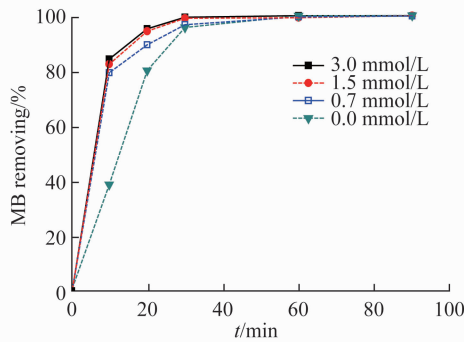
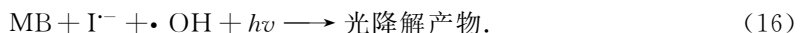
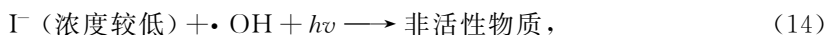


图 3 H₂O₂ 对亚甲基蓝降解的影响

Fig. 3 Effect of H₂O₂ on the degradation of MB using UV-light

2.4 碘化钾对亚甲基蓝降解的影响

碘化钾对亚甲基蓝降解效果如图 4 所示.当加入碘化钾的量为 0.2,0.5 和 1 mmol/L 时,亚甲基蓝的降解受到抑制,降解率下降非常明显.当反应进行到 30 min 时,未加碘化钾的亚甲基蓝光催化降解率为 95.6%,加入 0.2,0.5 和 1 mmol/L 碘化钾时,降解率分别降低至 25.0%,66.5%以及 88%,随 KI 浓度的提高,抑制率整体呈现下降趋势.然而,当加入碘化钾的量为 2,4 和 10 mmol/L 时,亚甲基蓝的降解速率显著加快,在 30 min 时,光催化降解率分别提高到 98.9%,99.4%和 99.2%,光催化效率明显提高.这说明 I⁻ 在浓度较低时能够抑制亚甲基蓝降解,随着 I⁻ 浓度增大,继而能够加速亚甲基蓝降解.这是因为 H₂O₂ 产生的活性物种 ·OH 进攻亚甲基蓝使其浓度降低,而 I⁻ 在浓度较低时与 H₂O₂ 产生的 ·OH 作用导致 ·OH 量减少,从而抑制亚甲基蓝的光催化降解,同时, I⁻ 会捕获空穴 (h_{VB}^+)^[11],从而影响光催化效率.当碘离子浓度较高时,被氧化后所产生的活性物质 I[·] 与 H₂O₂ 产生的 ·OH 一起进攻亚甲基蓝,从而加速亚甲基蓝降解^[12].因此, h_{VB}^+ 也是 P25 光催化降解亚甲基蓝体系中的主要活性物质之一.



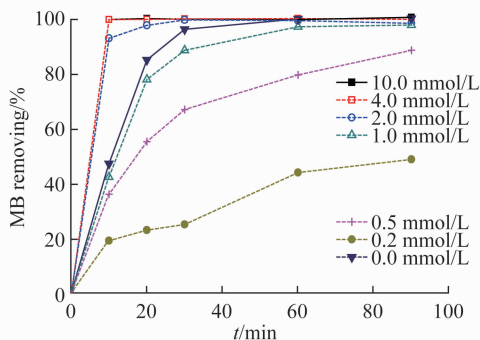


图 4 碘化钾对亚甲基蓝降解的影响

Fig. 4 Effect of KI on the degradation of MB using UV-light

2.5 叠氮钠对 MB 降解的影响

叠氮钠对亚甲基蓝降解效果如图 5 所示. 叠氮钠对亚甲基蓝的光催化降解有着明显的抑制作用. 当反应进行到 120 min 的时候, 只有 P25 的溶液中亚甲基蓝去除率高达 99%, 加入 4 mmol/L 的叠氮钠时亚甲基蓝去除率降低到 86%, 而当叠氮钠的投加量增加到 10 mmol/L 时, 溶液中的亚甲基蓝仅有 66.8% 被降解. 这是因为叠氮钠可以作为单线态氧 ($^1\text{O}_2$) 的清除剂, 清除光催化体系中的单线态氧, 从而导致体系的氧化能力下降, 进而导致亚甲基蓝的光催化降解率降低. 从图 5 中可以很明显地看出, 加入叠氮钠之后, 亚甲基蓝降解速度下降的非常明显. 这就说明了, 单线态氧也是 P25 光催化降解亚甲基蓝体系中发挥重要作用的主要活性物质之一.

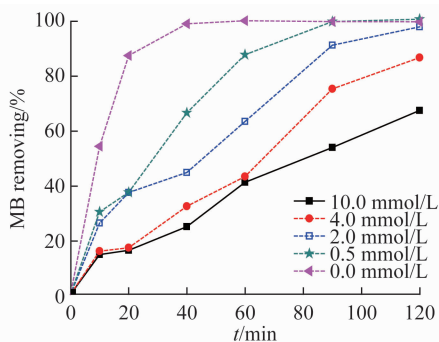


图 5 叠氮钠对 MB 降解的影响

Fig. 5 Effect of NaN_3 on the degradation of MB using UV-light

2.6 苯醌对亚甲基蓝降解的影响

苯醌对亚甲基蓝降解效果见图 6 所示. 在反应进行到 40 min 时, 未加苯醌的亚甲基蓝降解率为 98.3%, 在加入 0.5 mmol/L 苯醌后, 亚甲基蓝的光催化降解率明显下降到 65.5%. 因为苯醌可以清除光催化反应体系中的超氧自由基 ($\text{O}_2^{\cdot-}$), 进而阻止了超氧自由基去氧化降解亚甲基蓝染料, 导致亚甲基蓝的降解率下降. 苯醌与超氧自由基的反应^[13]如下:



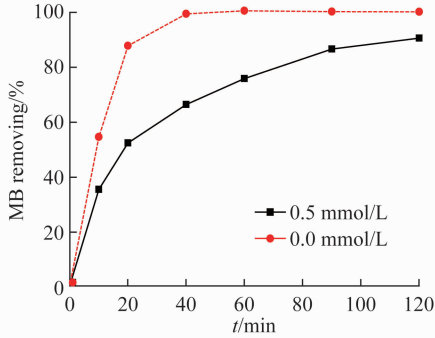
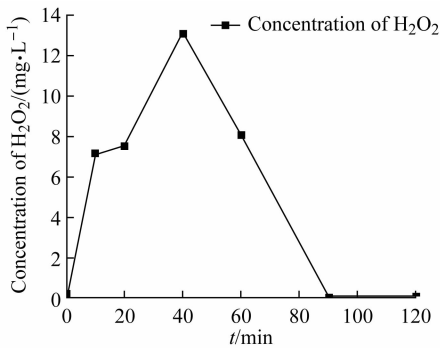


图 6 苯醌对 MB 降解的影响

Fig. 6 Effect of C₆H₄O₂ on the degradation of MB using UV-light

由该反应式(17)可以看出,苯醌将 O₂⁻ 自由基转变为氧气,从而使 O₂⁻ 自由基失去氧化作用. 本文还测定了反应体系中过氧化氢的生成量,如图 7 所示. 基本呈现出先增加后减少的趋势. 在 P25 光催化降解亚甲基蓝体系中,过氧化氢的最大生成量为 13.1 mg/L. 体系中检测到产生的过氧化氢,进一步证明了实验原理当中第 3 和第 4 步骤的存在. 正是由于 P25 光催化 MB 体系中产生 O₂⁻ 自由基,通过实验原理当中第 3 和第 4 步骤进一步形成过氧化氢. 这也就说明了,超氧自由基也是 P25 光催化降解亚甲基蓝体系中起主要氧化作用的活性物质之一.

图 7 P25 降解 MB 反应过程中生成的 H₂O₂ 的浓度Fig. 7 Concentrations of H₂O₂ generated during the photodegradation of MB by P25

3 结 论

通过对二氧化钛光催化降解亚甲基蓝的研究,发现二氧化钛对亚甲基蓝表现出较高的光催化效率. 从叔丁醇、过氧化氢、碘化钾、叠氮钠和苯醌这几种自由基清除剂对二氧化钛降解亚甲基蓝速率的影响,以及检测 P25 降解 MB 过程中 H₂O₂ 的生成,初步探索了二氧化钛光催化降解亚甲基蓝的反应机理,给出了二氧化钛光催化降解亚甲基蓝体系中主要活性物质为 e_{CB}⁻, h_{VB}⁺, ·OH, O₂⁻ 和 ¹O₂ 的结论.

[参 考 文 献]

- [1] LAKSHMI S, RENGANATHAN R, FUJITA S. Journal of photochemistry and photobiology A[J]. Chemistry, 1995, 88:163-167.
- [2] HEINRICH ZOLLINGER. Color Chemistry: Synthesis, Properties and Application of Organic Dyes and Pigments [M]. 3rd ed. Wiley-veh, 2003.
- [3] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238(5338): 37-38.
- [4] 倪广红, 丰平. 纳米二氧化钛光催化的研究进展及应用[J]. 纳米科技, 2010, 7(2): 81-86.
- [5] 姚俊, 王潮霞. TiO₂ 薄膜的低温制备及紫外光催化降解亚甲基蓝[J]. 水处理技术, 2010, 36(5): 85-88.
- [6] 王景芸. 掺杂型纳米 TiO₂ 光催化降解亚甲基蓝[J]. 矿冶, 2010, 19(2): 84-87.
- [7] 张卫华, 李晓彤, 徐松, 等. 二氧化钛光催化效率影响因素的研究[J]. 吉林化工学院学报, 2009, 26(2): 43-49.
- [8] AMMAR H, HINDA L, MOHAMED K, et al. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2001, 31(2): 145-157.
- [9] BENJAMIN J P A C, LINDA A L, PETER K R. Hydrogen peroxide enhanced photocatalytic oxidation of microcystin-LR using titanium dioxide[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2000, 25: 59-67.
- [10] 丁敦煌, 关鲁雄, 杨松青, 等. TiO₂/H₂O₂ 光催化体系降解亚甲基蓝的动力学研究[J]. 中南工业大学学报: 自然科学版, 2003, 34(5): 513-515.
- [11] 安继斌, 冯辉霞, 阳海, 等. 不同活性物质对光催化降解水中邻苯二甲酸二甲酯动力学的贡献研究[J]. 生态环境学报, 2010, 19(6): 1369-1373.
- [12] 朱燕, 郁志勇, 孙震, 等. 过氧化氢和卤离子对亚甲基蓝光学降解的影响[J]. 安徽大学学报: 自然科学版, 2004, 28(3): 75-78.
- [13] PATEL K B, WILLSON R L. Semiquinone free radicals and oxygen; Pulse radiolysis study of one electron transfer equilibria[J]. Journal of Chemistry Society, 1973, 69: 814-825.